

# 研究報告集 15

科学技術庁  
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 研究報告集15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3年度に終了した研究課題（プロジェクト研究22テーマ，経常研究16テーマ，その他技術報告1テーマ，計39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、その時々の学協会に口頭又は誌上で発表しておりますが、本報告集で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が皆様に十分ご理解いただけ、広く活用されるようにな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、今後とも各位のご期待に沿うべく一層の努力を払う所存でありますので、なお一層のご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成6年3月

金属材料技術研究所  
所長 新居 和嘉

# 研究報告集 15

## 目 次

### 特 別 研 究

レーザービームによる材料の非接触評価法に関する基礎研究.....	1
----------------------------------	---

### 原 子 力 研 究

原子力用高性能金属間化合物材料の開発に関する研究.....	15
低誘導放射能材料に関する研究.....	35

### 科学技術振興調整費

#### (総 合 研 究)

新材料の試験評価技術に関する国際共同研究.....	63
物質・材料の極微小領域における素機能の計測・評価・制御に関する研究.....	85
超電導材料研究開発のためのデータベース構築に関する研究.....	97
熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究.....	111
レアメタルの高純度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究.....	123
国際協力による微小重力環境下での物理、化学及び生体現象の解明に関する研究.....	135

#### (重点基礎研究)

金属薄膜中における高速拡散現象に関する基礎的研究.....	151
高温連続変形体の動的歪のその場測定に関する基礎的研究.....	163
微小電極反応のその場定量測定に関する研究.....	173
金属間化合物単結晶表面における結晶成長の研究.....	179
光励起エキソ電子法による表面酸化損傷の基礎的研究.....	183
マイクロアクチュエータ用形状記憶薄膜に関する基礎的研究.....	187

#### (個別重要国際共同研究)

ビスマス系酸化物超電導材料の導体化に関する基礎的研究.....	193
超電導材料の測定評価法に関する研究.....	199
超高温熱源による表面改質における溶融金属流動に関する研究.....	203

(省際基礎研究)	
微細な秩序構造を有する金属物質の人工組織体の創製と新機能発現に関する研究	211
官民特定共同研究	
燃焼合成法による金属間化合物の製造技術に関する研究	225
特 定 研 究	
金属磁性流体などのメガスコピック系金属材料の特性とそれらの利用技術に関する研究	235
ガリウム等有価金属抽出技術に関する研究	243
経 常 研 究	
低次元遷移金属化合物の構造と電子物性に関する研究	253
鉄合金の組織形成に関する界面の動力学的研究	265
鉄基形状記憶合金における相境界の移動速度に関する研究	271
高強度・高性能制振合金と双晶組織に関する研究	279
色記憶合金に関する研究	287
金属系バイオマテリアルの特性向上に関する研究	293
耐熱材料の液体金属中の共存性に関する基礎的研究	301
脆性物質の力学的損傷累積機構に関する研究	309
層状複合組織の制御に関する研究	321
応力誘起変態によるバリアント選択過程の解析に関する研究	329
高密度エネルギー熱源による異種表面層の形成に関する基礎研究	335
マイクロX線CT法の基礎技術に関する研究	345
複合コンピューター・システムを用いた画像計測に関する研究	353
微小欠陥の非破壊定量評価に関する基礎研究	359
疲労損傷のその場観察技術に関する研究	373
低温高速環境下の破壊評価の高度化に関する研究	381
技 術 報 告	
クリープ試験監視装置によるクリープデータシート作成業務の統合化	389

# レーザービームによる材料の非接触評価法に関する基礎研究

特別研究

損傷機構研究部

斎藤鉄哉<sup>\*1</sup>, 福原熙明, 増田千利, 山脇 寿,

伊藤秀之<sup>\*2</sup>, 植竹一蔵

昭和62年～平成3年

## 要 約

新しい非破壊的計測技術としての可能性が期待されているレーザーを用いた非接触超音波送受信技術、すなわちレーザー超音波について、技術的基礎を確立し、さらに、新しい材料評価技術としての可能性を明らかにし、高温中の材料や新材料の非破壊評価技術としての基礎を確立することを目的として、基礎的研究開発を実施した。

本研究では、まず、①パルスレーザーによる非接触超音波発生のメカニズムと発生する超音波波形についての技術的基礎の確立、②レーザー干渉法による非接触超音波振動計測技術の技術的基礎の確立を図った。さらに、材料評価法としての基礎的研究として、③高温中の材料での超音波送受信、④非接触超音波受信による微小領域超音波画像化技術について実験および開発を行い、高温中での材料評価や非接触超音波顕微鏡への可能性を明らかにした。また、副次的成果として、パルスレーザーによる非接触超音波発生の超音波波形シミュレーションを目的としてシミュレーション法の開発を行い、⑤差分法に基づいた新しい弾性波シミュレーション法の開発に成功した。

## 1 緒 言

従来より、構造物や製造物の安全性、信頼性、あるいは品質確保を目的として、超音波探傷やX線探傷、電磁気探傷を始めとした各種非破壊検査技術が用いられてきた。非破壊検査技術は、製造されたものの欠陥あるいは材質を検査・評価する方法として、目立たないものの、人命に関わる分野をはじめとして広く用いられている。特に超音波を用いて材料中の欠陥や材質変化を調べる方法は、鋼構造物のような大きな材料への適応性や内部欠陥検出能力の高さなどから供用中の構造物の検査を始めとして広く用いられている。

超音波を送受信する方法としては、一般には圧電素子を用いる方法が広く用いられているが、従来法では対応が難しい高温の材料や新材料の非破壊検査を目的として、非接触超音波計測法の研究開発も行われている。その中にレーザーを用いた非接触超音波送受信法、すなわちレーザー超音波がある。これは、超音波送信にレーザーパルス光の照射による加熱膨張を利用し、受信にはレーザー光の干渉などを利用して超音波振動を検出する技術で、遠隔から非接

触で超音波を送受でき、しかも微小領域に適用可能であるという特徴がある。

本研究では、従来より国内ではほとんど検討されていないレーザー超音波技術の基礎研究をとおして、非接触超音波送受信技術としての基礎確立を目指し、さらに、新しい非破壊検査・評価技術として非接触材料評価法の可能性をさぐることを目的とした。

研究方法としては、まず、レーザー超音波を構成する要素技術である、パルスレーザーを用いた超音波発生現象と、レーザー干渉法を用いた超音波受信技術について検討を行い基礎技術の確立を図った。さらに、レーザー超音波技術を用いた材料評価法について検討を行い、非接触材料評価法としての可能性を明らかにした。

## 2 パルスレーザー照射による非接触弾性波発生

レーザーによる超音波すなわち弾性波の発生は、試料表面へのパルスレーザーの照射によって行われる。弾性波の発生には通常コヒーレント光は必要ではないが、発生する弾性波の周波数は光照射の時間と関係し、パルス幅が十分短い必要があるため、通常、パルス幅10 ns程度以下の、YAGなどのQスイッチパルスレーザーを使用する。レーザー超音波における弾性波発生についてはそのメカニズムや発生する波形について、すでにカナダや米国で研究が行

\*1現在：計測解析研究部

\*2退官

われてきた。しかしながら、発生する超音波波形の複雑さや、レーザー強度とともに変化する性質などにより、材料評価へそのまま適用するには不明瞭な点が残されていた。そこでより詳細な検討、特に波形の発生・伝播の様子を詳細に知ることを目的として、超音波発生実験を行うとともに、発生・伝播のシミュレーションを試みた。

## 2.1 非接触弾性波発生実験

弾性波発生のメカニズムは主として熱応力と溶融蒸発(アブレーション)の2つのモードに分けられる。図1にその模式図を示す。レーザー光のエネルギー密度が低い場合、光吸収により材料表面は急加熱され熱応力が生じる。加熱部分はごく表面に限られるため熱応力による膨張は表面にたいし平行な方向に生じるのが主となり、これが弾性波の発生源となる。一方、エネルギー密度が高い場合、表面の溶融蒸発が起こり、表面物質の気化膨張に伴う圧力が表面に対し垂直方向に生じ、これが発生源となる。

図2は、試料に厚さ10mmのステンレス板を用いて、ルビーレーザーのパルス光の照射によって発生した弾性波の振動変位を、試料裏面において、後述するマイケルソン型レーザー干渉計を用いて受信した波形である。試料表面でのパルスレーザー光のビーム径を変えることにより単位面積あたりの光強度を変化させ、2つのモードを実現した。モードにより全く異なる波形となり、いずれも縦波(L)と横波(S)が同時に発生しているのが確認できる。

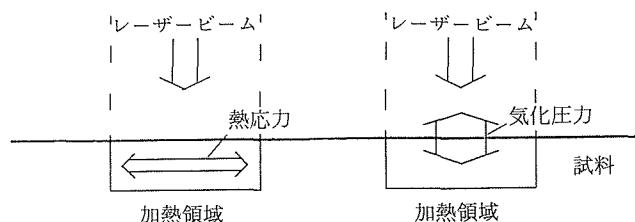


図1 パルスレーザー照射による超音波発生モードの原理

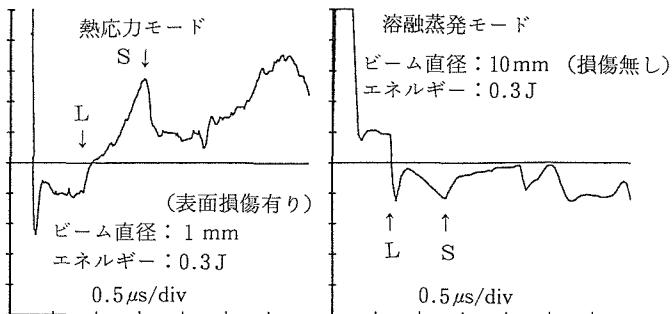


図2 パルスレーザー照射によって発生した超音波変位波形

## 2.2 パルスレーザー誘起弾性波の計算機シミュレーション

材料内部を伝播する超音波のシミュレーション法には、差分法や質点モデルを用いた二次元弾性波シミュレーションがあり、超音波の伝播反射等の挙動を探るのに成果を挙

げている。ここでは、後述する、差分法を基礎に著者らが考案した節点方程式を用いた二次元弾性波シミュレーションに、図1に示した熱応力と気化圧力を導入することにより、レーザー誘起超音波の再現と材料内部の超音波伝播の可視化を試みた。図3に、そのシミュレーションモデルの概略を示す。レーザーパルス時間波形の積分波形に相当する熱応力と気化圧力を試料表面の質点に作用させ、振動を発生させ、材料内部での質点の動きを観察している。計算条件は、試料材質を鋼と仮定し、試料の厚さを10mm、縦波音速5900m/s、横波音速3230m/s、レーザーパルス半値幅50ns、加熱領域5mmとした。

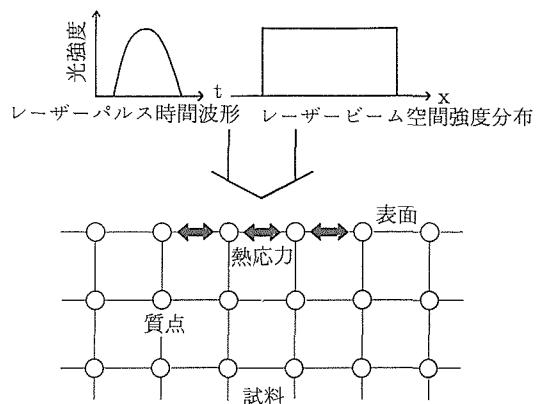


図3 レーザー誘起超音波のシミュレーションモデル

図4にレーザーエネルギーの増加に伴う超音波変位波形の変化の様子の計算結果を示す。レーザーエネルギーの増加による超音波発生モードの移行を、熱応力と気化圧力の大きさの比を変化させて模擬している。エネルギーの増加とともに熱応力から溶融蒸発へのモードの移行が再現されている。波形の上下が逆であるが、図2の各モードの実験結果の変位波形ともよく一致しており、シミュレーションの妥当性が検証できる。

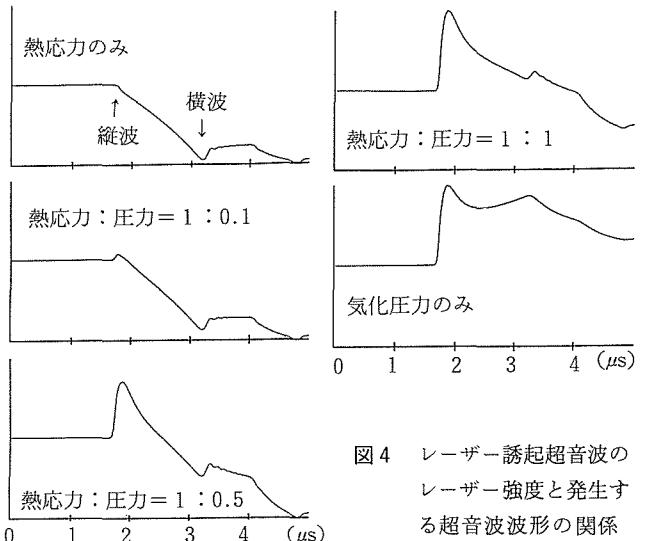


図4 レーザー誘起超音波のレーザー強度と発生する超音波波形の関係

本シミュレーションの利点は波形だけでなく材料中の超音波の様子を観察できることである。図5は、レーザー照射後の固体中での超音波の伝播の様子を明暗表示したものである。変位分布では明るい部分が変位の大きい領域であるが、これでは縦波や横波との対応が不明である。一方、計算結果を体積歪と剪断歪分布として表示することにより、縦波と横波の波面の様子がわかる。熱応力モードでは超音波は、熱勾配の急峻な部分、すなわちレーザー照射域の境界から生じ円弧状に広がっているのがわかる。一方、溶融蒸発モードでは、照射域全面に加えられた気化応力により、照射域全面から強い圧縮歪の縦波が平面波状に伝播しているのが分かる。従来、レーザー超音波の発生波形についてはシミュレーションの例があったが、材料内部の様子については、このシミュレーションによって初めて明らかにされたもので、直感的に超音波の様子が把握でき極めて有用な手法であると考えられる。

図6には、試料裏面での伝播波形の、受信位置による変化を示している。熱応力と気化応力だけでなく、レーザー照射域の大きさによる変化も示した。レーザー超音波では、超音波の波形が、受信点がずれるだけで変化することがわかり、超音波の指向性が単純でないことが明かである。レーザー超音波を用いて実際の超音波計測を行うためには、これらの特性を良く把握しておくことが特に重要である。

ここで示したシミュレーションは2次元における計算であり、実際のレーザー照射実験のような3次元ではないにも関わらず、実験と計算は少なくとも定性的には非常に良い一致が得られており、レーザー超音波の実際の応用においても役立つことが期待される。また、シミュレーションによって得られた知識はこれだけではなく、例えば、レーザーパルスの時間幅の短縮により、超音波波形が変化し、より高周波の信号成分が得られることが明らかになるなど、今後の研究に役立つ色々な知識を得ることができた。

また、ここでは材料内部を伝わる波だけを示したが、レーザーによる表面波の発生にも注目しなければならない。表面波は固体表面に沿って伝播する弾性波であり表面近傍の欠陥検査などに有効である。レーザーにより発生する表面波はビーム幅を変えることによりパルス幅を制御でき、しかも照射スポット形状を変えることにより指向性や集束度を変えることができることが明らかになっており、材料表層の評価への応用面で有用である。

### 3 レーザー干渉法を用いた非接触弹性波受信

レーザーによる超音波検出技術はレーザーの干渉を用いる方法とその他の方法に大別される。干渉を用いない方法としてはレーザー走査超音波顕微鏡（SLAM）で用いられているナイフエッジ法が代表的であるが、計測対象が鏡面試料でなければならないなど、原理上の制限により、干渉

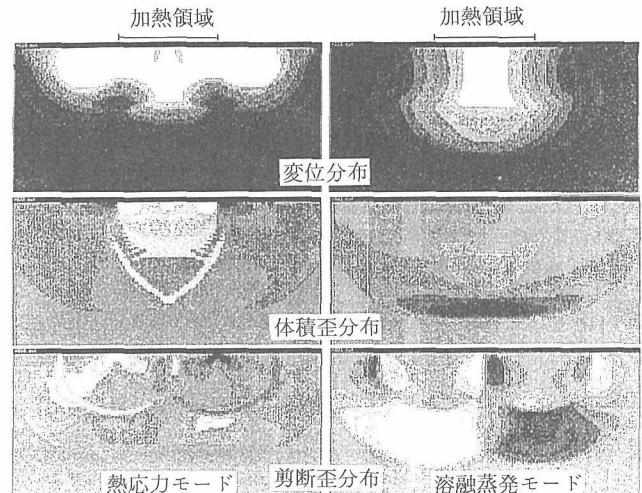


図5 固体内部でのレーザー誘起超音波の伝播の可視化のシミュレーション

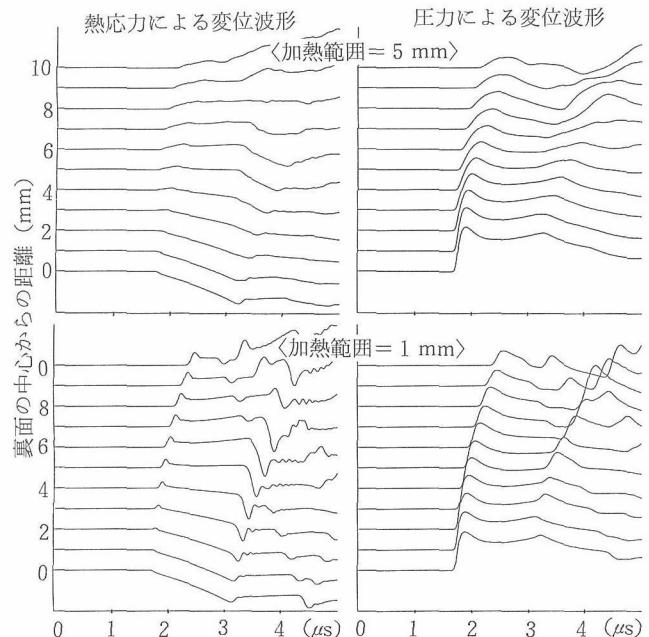


図6 レーザー誘起超音波での試料裏面での超音波受信位置と変位波形との関係のシミュレーション

を用いる方法が超音波検出の主流をしめている。本研究では、レーザー干渉法による各手法について、超音波検出装置を構成し超音波検出特性を実験的に検証し、さらに光ヘテロダイン干渉法については、新たにヘテロダイン干渉のピート信号の復調回路を考案することにより超音波振動を高周波まで検出可能な装置を試作した。

#### 3.1 ホモダイン干渉法による超音波受信

レーザー干渉法でもっとも一般的なホモダイン干渉法を用いることにより、超音波の微小振動を検出することができる。図7に、その光学系を示す。ここではマイケルソン型干渉計を用いている。この方法では、レーザー光をブ

ローブ光と参照光に分け、試料表面で反射したプローブ光を参照光と重ね干渉させ、その干渉光の強度変化から超音波振動波形を得る方法である。原理は極めて簡単であるが、安定に超音波波形を得るためにには、プローブ光と参照光の光路差の変化によって正弦波の周期変化する干渉光の強度が明暗のほぼ中間になるように参照光用ミラーを位置調節する必要があり、圧電アクチュエータなどを用いた極めて微妙な位置制御が要求される。とくに、超音波振動に比較し、周囲の機械的振動は振幅が大きく、除振などを施した環境でなければ、超音波信号の安定的受信は困難である。しかしながら、本手法の大きな特長は、通常の超音波探触子では不可能な、振動変位波形が直接に、しかも、原理的には受信周波数帯域の制限無しに検出できることである。図2のパルスレーザー照射によって発生した超音波はこの方法を用いて検出しており、変位波形を得られることは、研究的には極めて重要なことである。

図8は、図7の干渉計の欠点である、外部振動の影響を排除できることを特長とした、時間差干渉法の光学系である。光学系の特長は、最初にレーザー光を試料表面で反射させた後、反射光を干渉計に導いていることであり、また、干渉計内で2分したレーザー光の一方を長距離引き回すことにより、2つのビームを重ねあわせ干渉させる時に2つのビームの間に時間差を持たせていることである。このような構成をとることにより、本装置では2つのビームの時間差に対応した変位波形の時間の差分波形を得ることができる。この方法では時間差  $t$  に対して周波数  $f = 1/(2t)$  においてもっとも振動検出感度が高くなり、それより低い周波数帯域では振動速度に対応した信号が得られる。外部振動は超音波振動に比較し周波数が低く、従って一般に振動速度は小さいため、本干渉法では高周波の超音

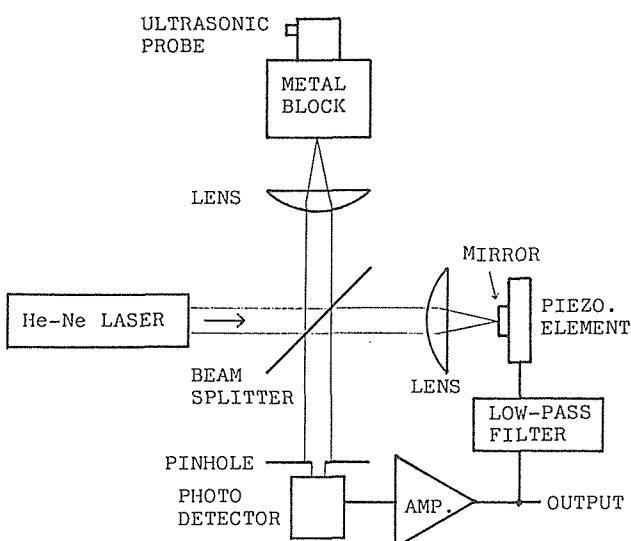


図7 超音波受信用ホモダイン(マイケルソン)干渉計

波振動が大きく受信でき、外部振動信号を軽減できる。参照光の位置調節は図7と同様に必要であるが、同じ理由により、より容易になっている。技術的問題点としては、例えば10MHzの振動を測定する場合15mもの光路差が必要となるため光学系の構築が難しくなることであり、光ファイバーなどの採用が考慮される。

図9に、図7と図8の光学系で受信した超音波探触子の信号波形と、その周波数特性を示す。超音波探触子で受信した信号と比較し図7のマイケルソン干渉計では低周波域の信号強度が高く、一方、時間差干渉法では、高周波域の信号が高く受信されており、変位および振動速度検出の特長が見られる。

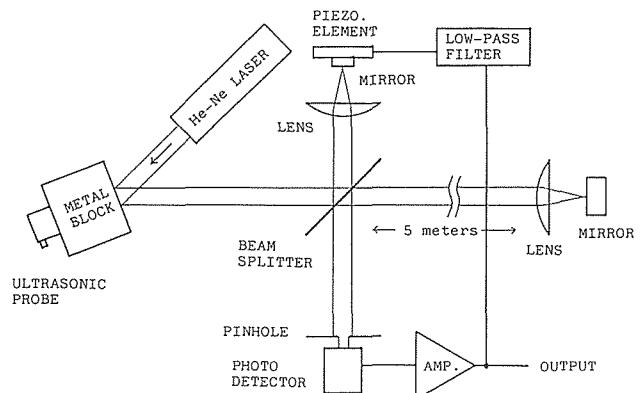


図8 超音波受信用ホモダイン(時間差)干渉計

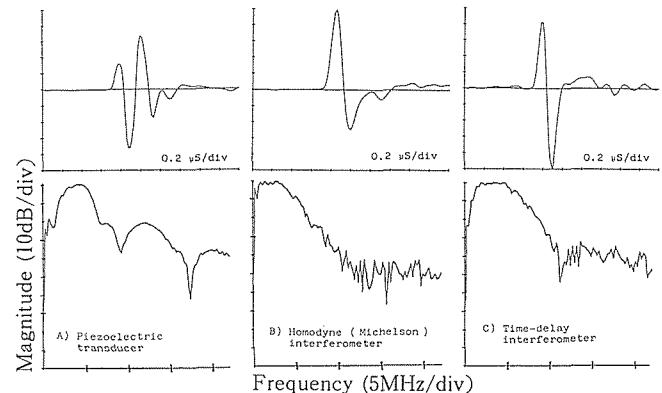


図9 超音波検出用各干渉法と受信波形および周波数特性との関係

### 3.2 光ヘテロダイン干渉法による超音波受信

レーザー干渉を用いた超音波受信法では、一般に干渉光の強度変化で振動を検出するため、試料表面での反射光量の変化がそのまま感度変動につながる。そこで考えられるのが光ヘテロダイン干渉法の採用である。光ヘテロダイン法は、異なる光周波数を有する2つのレーザー光の重ね合わせにより生じるうなり信号の周波数変化から超音波振

動をとらえるため、原理的に光量の変化に依存せずに振動計測が可能であり、定量的な振動計測を必要とする場合は好都合である。以下に、光ヘテロダイン法の原理を示す。

光ヘテロダイン干渉法で用いる二つのレーザー光の波動の振幅Eを次のように表す。

$$E_1 = a_1 \exp(j2\pi f_1(t - X_1/c)) \quad \dots \quad (3.1)$$

$$E_2 = a_2 \exp(j2\pi f_2(t - X_2/c)) \quad \dots \quad (3.2)$$

$a_1, a_2$ は振幅係数、 $f_1, f_2$ は光周波数、 $t$ は時間、 $X_1, X_2$ は光路長、 $c$ は光の速度である。

この二つのレーザー光を重ね合わせて得られる干渉光の強度Iは次のようなになる。

$$I = |E_1 + E_2|^2$$

$$\approx a_1^2 + a_2^2 + 2a_1a_2 \cos(2\pi f_{st}t - 2\pi(X_1 - X_2)/\lambda) \quad \dots \quad (3.3)$$

但し、 $f_{st} = f_1 - f_2$ 、 $\lambda$ は二つのレーザー光の平均波長である。

この式から明らかなように、干渉光強度Iはレーザー光の差周波数 $f_{st}$ で正弦波状に変化し、うなりの現象が生じる。ここで、一方のレーザー光を試料表面で反射させたのち、もう一方のレーザー光と干渉させると光路差( $X_1 - X_2$ )は振動変位dによって $2d$ の大きさだけ変化する。すなわち、振動変位に比例してうなりの信号の位相が変化するので、その変化から振動変位を検出できることがわかる。

光ヘテロダイン干渉計から得られるうなり信号に含まれる、超音波振動による変調周波数は数MHz以上の高周波であり、復調に技術的困難が伴う。そこで高周波まで用いることができ、構成も簡単な、図10の光ヘテロダイン干渉計に示すような基本構成の復調回路を考案した。

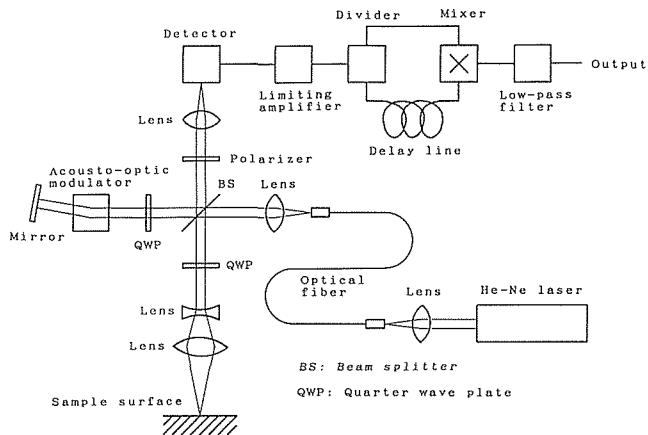


図10 超音波検出用光ヘテロダイン干渉計

光検出器より得られたうなりの正弦波信号はリミッタアンプへ入力され、振幅が一定になって出力される。その信号を分配器で振幅の等しい二つの信号に分け、一方は遅延時間 $t_D$ の遅延回路を通し、他方はそのまま乗算器へ入力

し掛け合わせる。式(3)より、光検出器のうなり信号Vを次のように表す。

$$V = A \cos(2\pi f_{st}t - 4\pi D(t)/\lambda) \quad \dots \quad (3.4)$$

ここでAは振幅、D(t)は試料表面に垂直な振動変位で、時間の関数である。

乗算器の出力 $V_o$ は次のようなになる。

$$V_o = (A^2/2) \{ \cos(4\pi f_{st}t - 2\pi f_{st}t_D - 4\pi(D(t) + D(t - t_D))/\lambda) + \cos(2\pi f_{st}t_D - 4\pi(D(t) - D(t - t_D))/\lambda) \} \quad \dots \quad (3.5)$$

式から明らかなように、 $V_o$ は周波数 $2f_{st}$ の高周波成分と、変位の時間差分( $D(t) - D(t - t_D)$ )の関数である成分の和となるので、ローパスフィルタを通すことにより高周波信号成分の除かれた信号 $V_D$ が得られる。ここで、遅延時間 $t_D$ をうなりの周期( $1/f_{st}$ )に対して次の条件を満たすよう決める。

$$t_D = (n \pm 1/4)/f_{st} \quad \dots \quad (3.6)$$

ここで、nは整数である。また、 $D(t) - D(t - t_D)$ の値が十分小さく、次の条件を満足するとする。

$$|D(t) - D(t - t_D)| << \lambda/8 \quad \dots \quad (3.7)$$

これによって $V_D$ は近似的に次のように表せる。

$$V_D \approx \pm 2\pi A^2(D(t) - D(t - t_D))/\lambda \quad \dots \quad (3.8)$$

また、このとき、変位検出感度の周波数特性G(f)は次式で表せる。

$$G(f) = 4\pi A^2 \sin(\pi f t_D)$$

$$\approx 4\pi^2 A^2 f t_D \quad (\text{ただし } f << 1/2t_D) \quad \dots \quad (3.9)$$

これから明らかなように、感度は周波数 $f = 1/2t_D$ において最大となる。また、実際に検出する超音波振動の周波数が、それより十分小さい場合は、変位検出感度が周波数に比例することになり、振動速度信号が得られることがわかる。

以上のように、ここで提案した復調方法によれば、遅延時間の調節により目的とする周波数成分を感度良く検出することが可能であり、同時に、振動速度信号の検出感度の周波数特性を制御することができる。また、位相比較用の基準信号も必要なく回路構成が簡単になる。

ここに示した復調回路で得られる信号受信特性は、原理的には、時間差干渉法と同じであるが、ここでは、時間差を光路差ではなくケーブルの遅延線で与えているため、技術的には極めて簡単なものになっている。本研究中の、後述する微小欠陥の画像化実験ではこの光ヘテロダイン干渉法を用いている。

### 3.3 ファブリペロー干渉法による超音波受信

ファブリペロー干渉法とはその名のように光学計にファブリペロー干渉計を用いた超音波検出法である。ファブリペロー干渉計は一定の透過率の2つの反射鏡を対向させた構造になっており、その反射鏡の間をレーザー光が多重反射する事により、きわめて狭帯域の光のバンドパスフィルタとしてはたらき、分光器や、フィルタとして用いられて

いる光学装置である。超音波検出には図11に示すような球面の反射鏡を焦点を共有するように配置した共焦点型ファブリペロー干渉計を用いる。反射鏡の間隔を微調節することにより透過する光周波数域を調節することができ、振動のドップラー効果によるレーザー光の周波数変調を、透過光量変化として得て超音波振動の検出を行う。

この方法では共焦点型の干渉計を用いるため、レーザー光の波面の乱れに関わらず干渉性が保たれ、試料からの反射光量や散乱光量が有効に利用でき、実用性の面で優れている。超音波探触子で発生した超音波の受信波形を図12に示すが、図9の超音波探触子受信波形と類似の受信特性が得られている。またマルチモードファイバを用いて導いたレーザー光を用いた実験でも超音波受信が可能であり、光波面の乱れに対し有効であることを確認した。

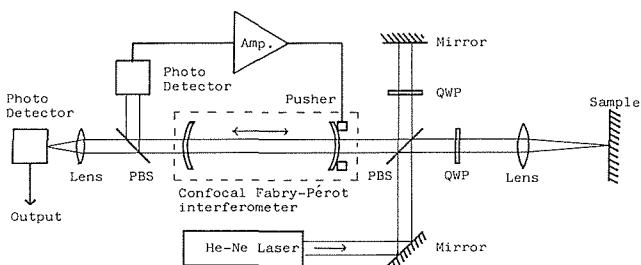


図11 超音波検出用ファブリペロー干渉法

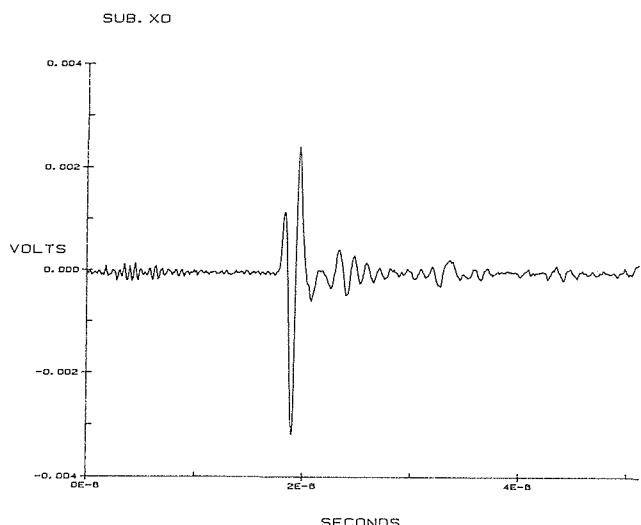


図12 ファブリペロー干渉法による超音波探触子送信超音波の受信波形

### 3.4 光ヘテロダイン干渉法による縦波・横波超音波の同時検出

レーザー光の干渉を用いた非接触超音波受信法は、一般に試料表面に垂直な振動成分の検出に用いられている。一方通常の超音波探触子を用いた超音波計測では横波も盛んに用いられており、特に材質評価や超音波による応力計測

などでは、横波の偏波方向を用いた音速異方性を利用した計測が行われている。レーザー超音波でも表面に平行な振動も非接触で検出できれば、材質や応力計測などの高温中材料への適用が可能になり、レーザー超音波の応用に大いに役立つと考えられる。光ヘテロダイン干渉法の場合、水平方向の振動成分も原理的に検出可能であり、物体の速度計測や超音波計測に適用されている例もある。そこで、横波の検出可能な光ヘテロダイン干渉法による超音波受信法を検討し、垂直及び水平の振動成分を同時に計測可能で、しかも簡便な光干渉計を考案・試作し、横波と縦波の超音波検出を行うことに成功した。

図13に、干渉計の構成を示す。He-Ne レーザーからのビームは光音響変調器に入射し光周波数の異なる2つのビームを得る。これらのビームは偏光ビームスプリッタとレンズを経て試料表面上で焦点が一致するよう集光される。表面で反射や散乱されたビームは再びビームスプリッタに戻り、縦波用と横波用の2つの干渉光を各々光検出器で受信し、2つのレーザービームの光周波数差に等しいうなりの正弦波信号を得る。この信号から検波復調回路によって超音波振動速度波形を得る。

図14に、試料表面での垂直・水平振動検出のレーザービームの幾何学配置を示す。表面に垂直な超音波振動を検出するためには、表面に斜めに入射したビームの反射光を他方の周波数の参照光と偏光ビームスプリッタ上で重ね合わせ、光検出器でそのうなり信号を検出する。表面に平行な超音波振動の検出は、表面に斜めに入射し同一点に集光された2つのレーザービームの表面に垂直な方向の散乱光の干渉によるうなり信号を光検出器で検出することにより行う。本装置では2つのビームの試料表面での焦点の一致を容易に行えるように、光音響変調器内のビームの回折位置を焦点として、2つのビームの表面への集光を一つの対物レンズ系で行っている。これにより、計測時の調整は焦点位置を試料表面に合わせるだけとなっており、従来の光学系より大幅に簡便化されている。

垂直振動変位を  $d_v$ 、水平振動変位を  $d_p$  とすると、ビート信号の位相変化  $\delta$  は次のような比例関係になる。

$$\text{縦波の場合: } \delta = 2d_t \cos \theta$$

$$\text{横波の場合: } \delta = 2d_p \sin \theta$$

図15に縦波垂直探触子での試料表面の垂直振動と、横波垂直探触子での超音波偏波面に平行な方向の振動を検出した波形を示す。試料表面へのビームの入射角は  $\theta \approx 5^\circ$  で、試料には、表面粗さ  $7.2 \mu\text{mRz}$ 、厚さ  $10 \text{ mm}$  のステンレス板を用いている。横波検出では試料が粗面の必要があり、散乱光を干渉に用いている。その結果検出信号の S/N が極めて悪いため、波形観察のためにデジタルオシロにより 1000 回の加算平均処理を行う必要があったが、図より横波の検出が可能であることが判る。超音波の発生に垂直探触子を用い、また加算平均に時間を要するため、縦波と横波の同

時検出の利点が明かでないが、双方の測定で光学系の変更や再調整が必要なことが利点と考えられる。ビームの入射角が小さいため横波に対する感度が縦波の10%程度しかなく、実際の横波の振幅も小さくなってしまっており、本装置ではレンズの径などが問題となる。

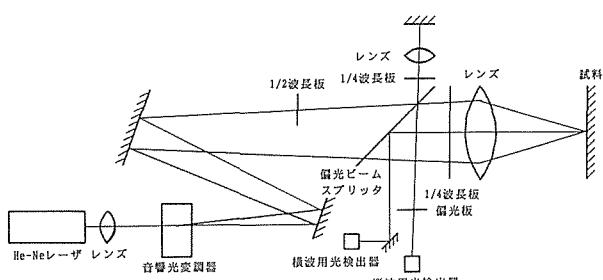


図13 縦波・横波受信用光ヘテロダイン干渉法

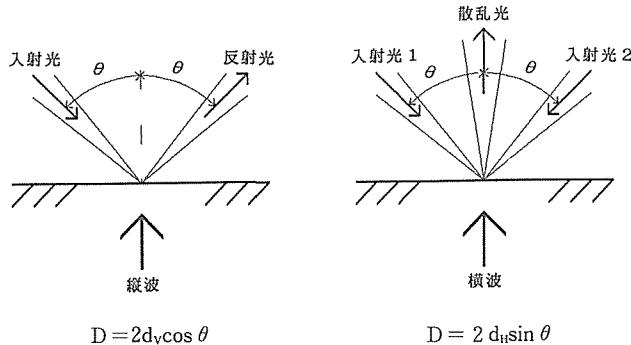


図14 試料表面での縦波・横波受信のビームの構成

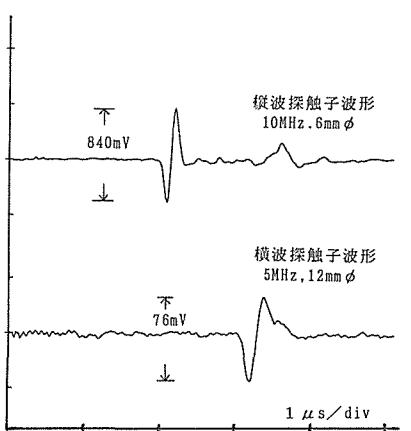


図15 縦波受信法と横波受信法で受信した探触子送信超音波の波形

#### 4 レーザー超音波技術を用いた非接触材料評価

##### 4.1 非接触超音波送受信による高温中の材料評価

レーザー超音波の第一の特長である非接触計測という点

で、高温の材料への適用は極めて重要な応用分野である。従来より、高温中の材料の超音波計測すなわち音速測定などが行われてはいるが、導波用の棒を使うなど容易ではなく、このような実験がレーザー超音波で行うことができれば、材料物性の研究の有力な計測技術となることが期待できる。

図16に、高温中の試料に対して超音波送受信を行った実験の概要を、図17に、実験で得られた超音波変位波形の温度による変化の様子を示す。炉中に試料をおき、試料温度を上げながら試料の両面より超音波送受信を行い、超音波変位波形を観察した。試料には、厚さが10mmのステンレス鋼と $\text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックを用いた。いずれの試料も縦波と横波のパルス波形が観察できるが、ステンレス試料では温度とともにその伝播時間が大きくなっている。試料の膨張などを考慮しても大きな変化が起こっており、弾性特性の温度依存性が大きいことがわかる。特に600~700°Cで変化に段差が見られ、この温度域で金属組織の相変態が起こっていることが推定できる。一方、セラミックでは波形を見る限りでは変化が見られない。この実験では、加熱炉の性能から900°Cを越えて実験を行うことはできなかったが、高温ゆえの計測上の問題はほとんど無く、ステンレス試料の表面に生じた酸化膜のはがれが超音波受信上の問題となっただけであった。超音波発生強度を大きくするためアブレーションモードで実験を行ったが、表面のへこみは僅かであり、高温中での音速測定が可能であることが確認できた。また、縦波だけでなく横波の信号も同時に得られるため、探触子を用いた場合には縦波・横波同時測定の利点も確認できた。

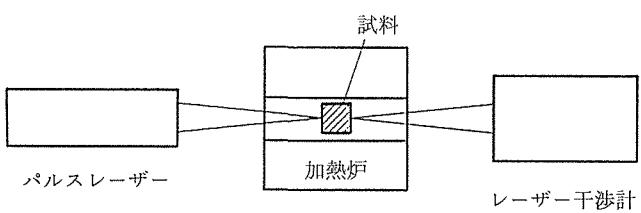


図16 高温中の試料に対する非接触超音波送受信の構成

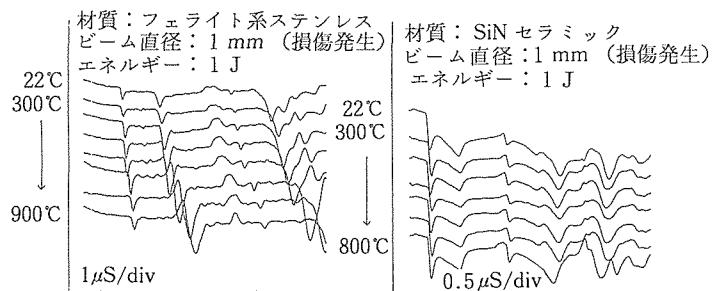


図17 試料温度上昇によるレーザー超音波受信波形の変化

#### 4.2 微小領域での超音波送受信による微小欠陥の超音波画像計測

最近の材料評価の流れのひとつとして、微小欠陥の非破壊評価があげられる。セラミックを代表とする先端材料においては、微小欠陥が性能を損なう原因となり、微小欠陥の検査評価技術の確立が望まれている。そのような技術に、超音波顕微鏡とレーザー走査型超音波顕微鏡(SLAM)がある。いずれも高周波の超音波を用いて高い分解能を得ており、材料内部や表層の顕微鏡的評価方法として用いられている。

本研究では、微小領域への適用を特徴とするレーザー超音波を応用することによって、非接触で、しかも超音波顕微鏡と同様に微小欠陥の評価が可能な新しい材料評価法の開発の可能性を検討した。ここでは、その基礎研究として行った、光ヘテロダイン干渉法による超音波受信技術を用いた、微小モデル欠陥の超音波顕微鏡的画像化の実験について報告する。

##### 4.2.1 画像化の実験方法

実験では、超音波の送信には通常の圧電素子の超音波探触子を用いており、受信のみが非接触であるが、表面の超音波振動を直接検出するため、超音波顕微鏡等の接触媒体を必要とする手法に対し、表面の凹凸による超音波の屈折や回折の影響を受けないことや、試料面の傾きによる画像の変化が無いことなどの長所が考えられる。さらに、将来、超音波送信もレーザーにより非接触で行うようすれば、完全な非接触での計測が可能になるため、高温中の試料の顕微鏡的超音波評価技術としての発展が期待できる。

実験に用いた超音波受信装置は、図10に示した光ヘテロダイン干渉計である。顕微鏡的な使用を考慮して、実験装置はできるだけ小型化されており、そのため、レーザー光源と干渉計本体とは光ファイバを用いて分離し、また干渉計にはマイケルソン型を採用し光学系を簡素化した。レーザー光量の減少は検出超音波信号のS/Nの劣化をもたらすため、干渉計中に波長板を設置して偏光型の構成とし、レーザー光の有効利用を図っている。レーザー光源には、出力5mWの直線偏光のHe-Neレーザーを用いた。なお、試料へ照射されるビームは凹レンズで拡大され、ビーム直径約4mmとなり、対物レンズより約40mm離れた試料表面へ集光される。ビームの光強度分布がガウス分布に従うとすれば、焦点でのビーム直径Wは、レーザー光の波長λと集光角θ(=ビーム半径/焦点までの距離)より、 $W = \lambda / (\pi \tan \theta)$  の式により約2μmと計算される。

図18は、超音波信号計測と画像化のシステムのブロック構成図である。干渉計より得られた超音波信号は、ゲートドピーカディテクタに入力され、超音波波形の振幅強度に比例した直流信号を得る。この信号はデジタルマルチメータでAD変換され、コンピュータに入力される。超音波波形は、同時にオシロスコープへ入力され、遅延同期機

能を用いて、超音波パルス波形の立ち上がりあるいは立ち下がりに同期したタイミング信号を発生させる。このタイミング信号はタイムインターバルカウンタに入力されて、超音波の発生から試料表面到達までの伝播時間が測られ、コンピュータに入力されるようにした。

図19に実験に用いた微小モデル欠陥試料を示す。試料表面はステンレス板を、裏面にはアクリル板を用い、その間にモデル欠陥として直径0.1mmの銅線を挟みワックスで接着した。モデル欠陥の様子はアクリル板側から観察可能であり、接着の確認を行った。試料の裏面すなわちアクリル板に、直径約6mmの圧電素子を用いた公称周波数10MHzの高分解能の綱波超音波探傷用センサーを張り付けて超音波送信に用いた。試料は精密XYステージ上に取り付けられ、試料を2次元走査しながら超音波パルスの強度と伝播時間を非接触計測し、その2次元分布を、コンピュータの画面に濃淡表示する。また同時に、その表示を濃淡表示でハードコピーにとることができるようにした。

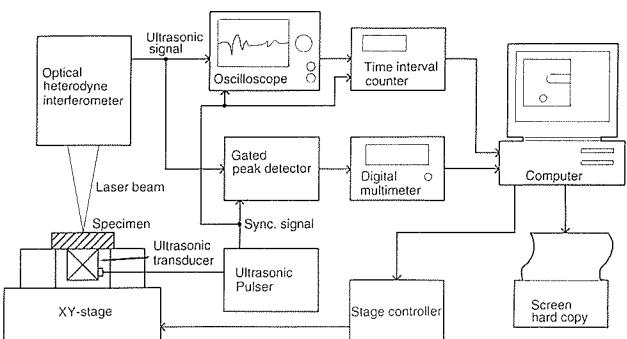


図18 非接触超音波受信法による超音波画像化システムの構成

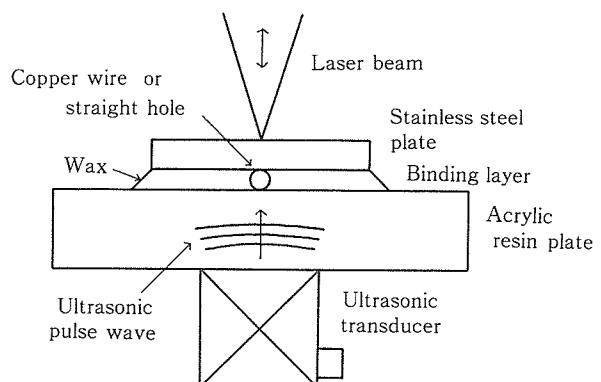


図19 非接触超音波受信による画像化に用いたモデル欠陥試料の構成

##### 4.2.2 実験結果

図20に、モデル欠陥試料を透過して試料表面で検出された超音波信号の代表的な例を示す。ビート信号の位相復調回路の遅延時間により受信周波数帯域を50MHz, 10MHz, 2MHzに変化させて波形を得た。超音波

減衰の大きいアクリルを透過したため、超音波の周期が低周波になっているが、50MHzの帯域では鋭い立ち下がりの先頭パルスが観察される。画像化のためのピーク強度にはパルスの先頭部分を用いており、50MHz帯域では立ち下がりパルス、それ以外では立ち上がりパルスのピーク強度を計測した。

図21に、モデル欠陥の超音波強度画像を示す。銅線の端部を画像化している。画像化の領域は $2.5 \times 2.5$ mm、サンプリング点数は $256 \times 256$ 点である。受信帯域が高いほど、また欠陥深さが浅いほど、欠陥像は明瞭になることが明かである。なお、欠陥深さは表面のステンレス板の厚さを変えることによって調整した。また、粗面試料への適応性を調べるために、ステンレス板表面を#180のサンドペーパーでこすって粗面にした試料についても画像化して示した。粗面試料では、干渉信号の大幅な劣化によって超音波受信波形のS/Nがやはり劣化し、画像も図に示すような劣化を示すが、S/Nの悪化をのぞけば鏡面試料の場合とほぼ同じ形状の欠陥像が得られている。

図22に、受信超音波の強度と伝播時間を図20の50MHz帯域の波形の、先頭の負パルスと第2の正パルスで計測して画像化した場合の画像を示す。伝播時間を画像化した場合については超音波強度を画像化した場合に比較してシンプルな画像がえられており、伝播時間を画像化に用いることが有効であることが分かる。ここでは示していないが、欠陥深さを変化させて得た伝播時間画像でも一般に強度画像より単純で、しかも比較的高分解能の画像が得られてお

り、通常用超音波の画像化に用いられることのない伝播時間を利用することも検討すべきであることがわかる。超音波波形の第2パルスを用いた画像では、明らかに超音波の干渉により生じたと思われる干渉縞が欠陥像に生じている。超音波顕微鏡などでは一般にバースト波のような干渉やすい波を用いているが、欠陥の画像化に限るならば、インパルスのような単一パルス超音波を用いる方が実際の欠陥形状に近い画像を得られるものと考えられる。

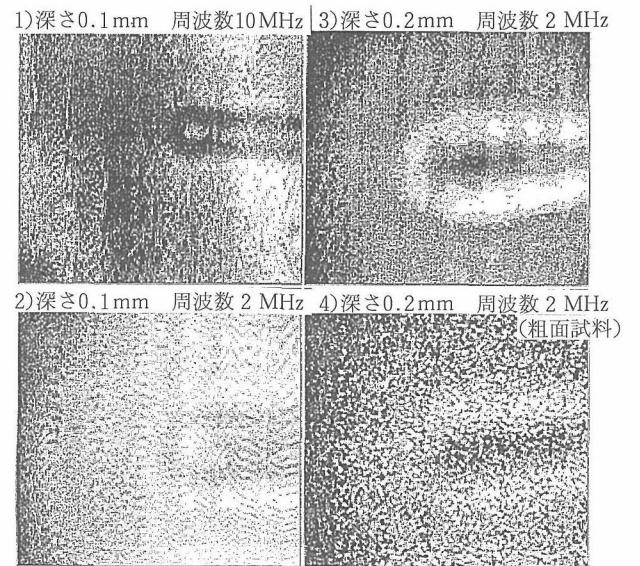


図21 非接触超音波受信によるモデル欠陥の超音波画像

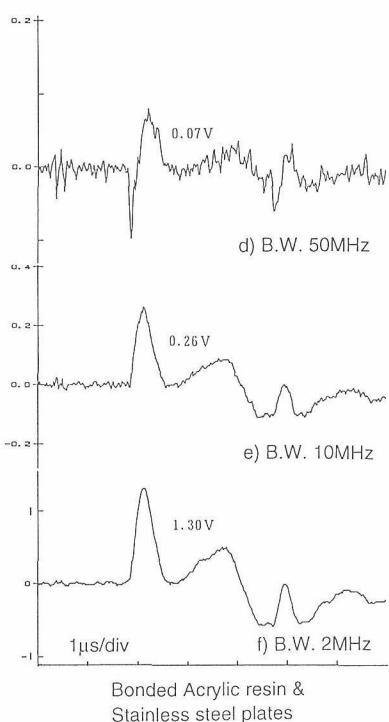


図20 探触子で送信しモデル欠陥試料を透過した超音波の受信波形

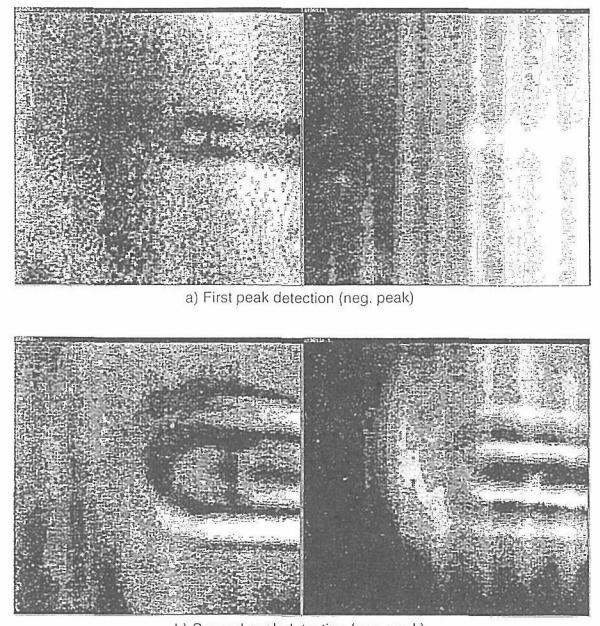


図22 非接触超音波受信によるモデル欠陥の超音波画像と測定した超音波パルスピーク位置との関係

#### 4. 2. 3 微小欠陥評価法としての検討

超音波を用いて材料中の微小な欠陥や材質変化を画像化しようとする技術として、SLAMや超音波顕微鏡がある。本実験の光ヘテロダイン干渉計を用いた超音波受信法について、微小欠陥評価法としての他手法との比較検討を行う。

本手法の特徴の第1は、試料表面での超音波の直接計測である。SLAMや、特に超音波顕微鏡では、試料と超音波検出部との間に液体の伝播媒体を必要とし、試料界面で屈折や反射などの現象が生じ、現象が複雑となる。本手法では、表面での直接検出であるため、解析が極めて単純である。超音波の伝播は試料内部のみを考えればよい。

第2の特徴は分解能である。実験においては周波数10 MHzと他の手法に比べれば極めて低周波の超音波を用いており、試料内部の欠陥に対する分解能は極めて低い。しかし表面直下の欠陥の場合は異なってくる。超音波の波長に比べ欠陥深さが十分浅い場合、気泡のような欠陥では、伝播してきた超音波は欠陥に遮られ、欠陥の反対側に超音波の影ができる。欠陥深さが深くなれば、影は欠陥周囲からの回折波によって埋められ、コントラストが弱くなると思われる。レーザーを用いた場合、超音波受信点の大きさは集光したレーザーのスポット直径であり超音波波長に対し非常に小さい。したがって、レーザー光を用いてこの影を検出することにより、超音波波長を越えて分解能を上げることが可能になると考えられる。実験で得た超音波画像もこのような効果が反映されていると考えられる。伝播媒体を用いた場合は、集束超音波を用いても、分解能は超音波の波長に制限されることは明かである。この特徴の結果、本手法は薄膜の評価などに有効に適用できることが期待される。

第3の特徴として、伝播時間の画像化を試みたことである。これは本手法に限ったことではないが、伝播時間の画像化により通常の強度画像だけでは得られない情報が得られる。特に、欠陥の判別においては、空洞と銅線で代表される介在物との判別には有力な情報が得られており、欠陥判別法として期待できる。

他の手法と比較した場合の本手法の問題点は、深さに関する情報が得られないことである。超音波顕微鏡では集束超音波を用いているため、集束深さを移動させて得た欠陥画像より、欠陥の深さを推測することが可能である。この問題点の改善策としては、超音波波形の周波数と位相情報を用いたホログラフィ的な画像処理技術の適用が考えられる。今後の検討課題としたい。

#### 5 超音波伝播の可視化のための超音波シミュレーション法の開発

差分法や質点モデルに代表される、節点方程式を用いたシミュレーション法は、従来より弾性波の固体中での挙動の視覚化を中心として盛んに用いられてきたが、これらの

弾性波シミュレーション法において問題となる点に、固体の表面や角などの境界部での計算の不正確さがあった。節点方程式による方法では、境界部における仮想計算点の導入や、モデルを基にした計算式の拡張などにより境界部の計算を行っているが、境界部の代表的な現象である表面波（レーリー波）のシミュレーションにおいては、固体内部の場合と異なり、手法により差異があり、しかも理論解とも異なる結果しか得られていなかった。

本研究では、パルスレーザー照射によって発生する超音波を忠実にシミュレーションするため、上記の従来法の欠点を改善し、物理的に明確なモデルに基づいた新しい節点方程式の導出に成功し、これにより従来問題であった表面波のシミュレーションが正確に行えることを明らかにした。また前述したように、これを用いてレーザー誘起超音波のシミュレーションを行い成果をあげた。ここでは、新たに開発された節点方程式の原理と、それを用いて行った表面波のシミュレーションについて述べる

##### 5. 1 シミュレーションモデル

節点方程式導出の基本式である2次元弾性体の弾性波動方程式を次に示す。

$$\rho (\partial^2 U / \partial t^2) = \partial T_{xx} / \partial x + \partial T_{xy} / \partial y + F_x \quad \dots \dots \quad (5. 1)$$

$$\rho (\partial^2 V / \partial t^2) = \partial T_{yy} / \partial y + \partial T_{xy} / \partial x + F_y, \quad \dots \dots \quad (5. 2)$$

$\rho$  : 密度 (kg/m<sup>3</sup>)

$U, V$  :  $x$  および  $y$  方向の粒子変位 (m)

$F_x, F_y$  :  $x$  および  $y$  方向の体積力 (N/m<sup>3</sup>)

$T_{xx}, T_{yy}, T_{xy}$  : 応力 (N/m<sup>2</sup>)

波動方程式は無限微小体積に働く力を記述した運動方程式であり、これを図23に示す微小正方形領域に適用することを考える。まず、この領域に働く力を考えると、領域に接する4つの正方形より、それぞれ、辺に垂直に働く引っ張り応力と辺に平行に働くせん断応力が働く。式(5. 1)より、例えば  $x$  軸方向に正方形領域を動かそうとする力は次のようになる。

$$\rho (\partial^2 U / \partial t^2) = (T_{xx+x} - T_{xx-x} + T_{xy+y} - T_{xy-y}) / 2L + F_x \quad \dots \dots \quad (5. 3)$$

ただし、 $L$  : 正方形領域の辺の長さ、応力の添え字の  $+x, -x, +y, -y$  は中心の正方形領域の  $x$  軸、 $y$  軸の正と負の方向に位置する領域を示す。

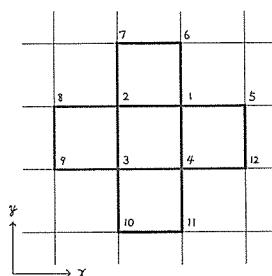


図23 2次元固体正方形モデル

各正方領域の応力は弾性定数（スティフネス）と正方領域のひずみより求められ、さらにひずみは正方領域の各頂点の変位より求められる。例えば、中心の正方領域の各ひずみは次のようになる。

$$S_{xx} = \partial U / \partial x \approx (U_1 + U_4 - U_2 - U_3) / 2L \quad \dots (5.4)$$

$$S_{yy} = \partial V / \partial y \approx (V_1 + V_2 - V_4 - V_3) / 2L \quad \dots (5.5)$$

$$S_{xy} = \partial U / \partial y + \partial V / \partial x \approx (U_1 + U_2 - U_4 - U_3) / 2L \\ + (V_1 + V_4 - V_2 - V_3) / 2L \quad \dots \dots \dots (5.6)$$

$U, V$  :  $x$  及び  $y$  方向の粒子変位、添字は格子点位置を示す。(m)

$S_{xx}, S_{yy}$  : 正方領域の  $x$  及び  $y$  方向の伸びひずみ。

$S_{xy}$  : 正方領域のせん断ひずみ。

以上より、シミュレーションでは頂点の変位から、ひずみを、さらに応力を求め、式(5.1)(5.2)の右辺より正方領域に働く力を求め、また左辺の項の時間差分化した式より、シミュレーションの時間ステップごとの新しい変位を計算することができる。ただし、式(5.1)(5.2)で求めるのは正方領域の中心（重心）の変位であるので、時間ステップを進めるには、さらに頂点の新しい変位を求めなければならない。ここでは、頂点を共有する4つの正方領域の新しい変位の平均を頂点の変位として用いる。

以上が本シミュレーションの基本原理であり、実際は上記の手続きをまとめて、頂点の変位を計算する節点方程式を求めて用いる。しかしながらこの原理をそのまま用いると差分式に良くみられる計算値の振動・発散現象が生じる。そこで実際の計算では、図23の正方領域をそのまま計算に用いるのではなく、その正方領域をさらに4分割した仮想正方領域を計算単位として用いる。仮想正方領域の頂点の変位は実際の頂点の変位を用いて一次補間式によって求める。こうすることにより計算原理はたもったままで、安定な計算を行うことが可能になる。ここでは、煩雑になるため節点方程式は直接示さないが、以上の原理に従うことにより、方程式を求めることが無く、計算も可能である。

本シミュレーション法の特長は表面などの境界部の計算を行う場合にある。本方法では弾性波動方程式を忠実に運動方程式としてモデル化している。したがって、例えば、表面に面した正方領域の計算では、この正方領域の表面に面した辺に働く応力を0にすれば良いだけである。また、表面に働く熱応力や気化圧力は

表面に働く圧力や摩擦力  $P_x, P_y$  として次式のように正方領域に働く体積力として扱える。

$$F_x = P_x / L \quad \dots \dots \dots (5.7)$$

$$F_y = P_y / L \quad \dots \dots \dots (5.8)$$

ここで注意しなければならないのは、表面では、表面の点そのものの変位が計算できるわけではないことである。表面に接する頂点の変位はその頂点を共有する2つの仮想正方領域の変位の平均値であり、従って、幾何学的に考えるならば、計算される表面の頂点の変位は表面より内部に

入った2つの仮想正方領域の中間位置での値に相当する。

## 5.2 表面波のシミュレーション

表面波（レーリー波）は固体表面に沿って弾性波が伝わる現象であり、表面付近の点が特定の橈円率の橈円を描くように振動することが特徴となっている。本シミュレーション法を表面波に適用した結果、理論によって明らかにされている表面波の挙動を正確にシミュレーションできることが明らかになった。

シミュレーションにおいて表面波のみを誘起することは容易ではない。局所的に力を加えて弾性波を発生させると縦波、横波、表面波が同時に発生する。そこで、固体表面に垂直に、正弦波よりなるバースト状の圧力波形を局所的に加えることにより弾性波を固体中に発生させ、音速の違いにより縦波、横波、表面波が分離されるまで弾性波を伝播させた後、表面波を観察した。計算条件は鉄鋼中での弾性波伝播を想定している。

図24は、固体表面に2周期の正弦波応力を加えて発生した弾性波の固体中での伝播の様子を表示したものである。固体の右半分のみを表示している。縦波、横波とともに表面波が固体表面に生じているのが明瞭に観察できる。

図25は、正弦波応力の周期を  $1.6\mu s, 0.8\mu s, 0.4\mu s$  と変化させたときの固体表面の節点（計算点）の運動の変化の様子をリサージュ波形として表示したものである。表面波の特徴である橈円運動が観察できるが、橈円率が周期とともに変化している。通常、橈円運動の橈円率は材料固有の値となり、周期によっては変化しないものである。そこで、図26に、表面近傍の節点の橈円運動の振幅を表面に垂直と水平成分にわけてグラフにしたものを見ます。振幅はそれぞれの周期の振動振幅の最大値で規格化しており、また横軸の表面からの深さは表面波波長で規格化してある。ここで注意しなければならないのは、表面での振動振幅を深さが0のところにとらずに、ある深さのところにプロットしていることである。これは、本シミュレーションが正方領域の変位を計算しているためであり、基本的には表面上の計算はすべて表面直下の変位を求めることがある。図26について、得られた振動振幅曲線を外挿して表面本来の橈円振動振幅を調べると、ほぼ  $1:1.5$  の振幅比が得られ、理論と良く一致していることがわかる。

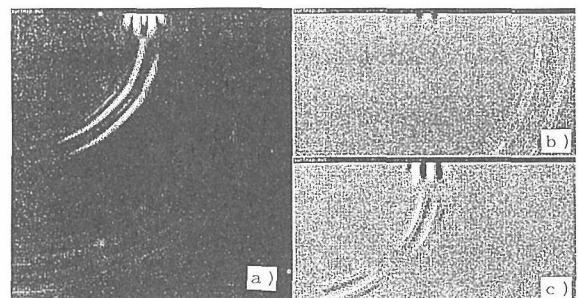


図24 2次元超音波シミュレーションによる表面波伝播の様子、  
a：変位、b：体積ひずみ、c：せん断ひずみ。

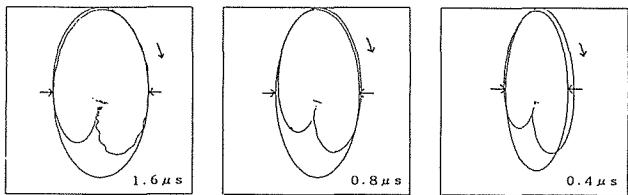


図25 表面波リサーチュ波形の超音波周期による変化

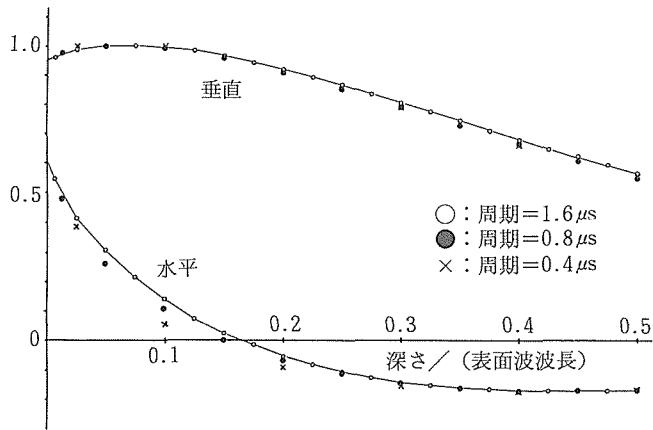


図26 表面近傍での表面波の垂直および水平振幅の変化

### 5.3 考 察

本シミュレーション法の考案にあたっては、波動方程式を物理に忠実にコンピュータ上に再現することを指針とした。その結果、表面波の計算において良好な結果が得られた。表面波現象が良く再現できた理由として、次のような点が重要である。

節点方程式を用いる弾性波シミュレーションにおいては、連続体を細分化し、その量子化された固体の波動方程式、すなわち節点方程式を用いて計算を行う。従って変位の計算点すなわち節点は、実際には点ではなく、空間的広がりを持った微小領域を代表している。従って、節点方程式で計算される表面の節点の変位は決して表面そのものの変位を表さず、表面に接した微小領域の運動を示している。従って、図26に示すように、表面近傍で急激な変位の変化を示す表面波に対しては、本法で行ったように、表面近傍の節点の運動から外挿計算によって表面の変位を求める必要があると思われる。

本法では、波動方程式を微小領域の運動方程式として捉え、物理的に具体的かつ明確なモデルを考えて、方程式の導出を行った。その結果、特に、境界部での方程式の導出が容易かつ明解に行うことができた。また境界部の節点の計算結果の解釈も明確なものとなり、外挿による表面波の運動の再現が可能となった。このように、節点方程式の導出にあたって、単純に波動方程式を差分化するのではなく、物理的に明確なモデル化を行うことが有効であることを示した。

### 6 結 言

本研究では、非接触超音波受信法としてのレーザー超音波技術に着目し、新しい非破壊的材料評価法としての可能性を明らかにするため、レーザー超音波の基本技術であるパルスレーザーによる超音波発生とレーザー干渉による超音波振動検出について基礎的技術の検討を行い、さらに研究によって得られた技術を基に、高温中材料の評価や微小欠陥の画像化技術について実験と技術開発を実施した。その結果得られた成果は基礎的なものではあるが、従来、国内ではほとんど研究されていなかった、レーザー超音波技術の可能性を技術的に実証し、その有用性の認識を高めた点で有意義であったと考える。

また、得られた成果のうち、特に、レーザー誘起超音波のシミュレーションによる可視化、光ヘテロダイン干渉法による縦波・横波受信装置、さらに、副次的成果である弾性波シミュレーション法の技術については、その技術的、学術的有用性・汎用性は高いと考えられ、今後のレーザー超音波をはじめとした各種超音波計測の研究においても、活用されることが望まれる。

研究を進めていく上で重要な技術的課題は、レーザー超音波技術そのものより、レーザー超音波技術を構成する要素技術や周辺技術である。レーザー超音波における超音波受信感度を決める重要な要因の一つがレーザー干渉に用いるレーザー光の性能であり、その光周波数スペクトルの純度、光強度の安定性、さらに光量が問題となる。レーザー超音波の感度は最終的にはこの性能で決定される。また実用上問題となるのは、レーザー干渉計を構成する光学部品や調節機構の精度や性能などである。他の研究的技術も同様であろうが、レーザー超音波技術の実際の性能を左右するのはこの様な要素／周辺技術である。

近年、広範なレーザー関連技術のうち注目される技術として、非線形光学素子を用いた光共役技術の発展がある。本技術はレーザー干渉で問題となる、粗面での反射による光波面の乱れによる干渉信号の劣化を防ぐことのできる可能性のある技術である。また、レーザー光源として、高性能半導体レーザーの発達も注目される。現在、すでに单一スペクトルを有する1W以上の高出力半導体レーザーが実用化されており、レーザー干渉計の高性能化や小型化に有効である。パルスレーザー光源としても、半導体励起固体レーザーとして小型のものが開発されている。本研究での主要な技術的問題の一つであった、レーザー超音波の超音波受信感度もこれらの技術により改善される可能性がある。

現在、当所では、本研究の成果の基に、高温中での欠陥検出を目的とした完全非接触の超音波画像化システムの研究開発を実施しており、画像化技術としての周辺技術開発も含めたシステム化をめざしている。国内の他の研究機関や企業でも、上記の光共役技術を用いたレーザー干渉によ

る超音波受信の研究や、非接触超音波送受信による材料評価のシステム開発、超高周波レーザー超音波技術の研究などが、本研究の終了と前後して行われ、成果が発表されつつあり、レーザー超音波に関する研究開発が盛んになりつつある。今後のレーザー超音波の発展とともに、新しい材料評価法への展開が期待される。

## 参考文献

- 1) J.-P. Monchalin: Optical detection of ultrasound, IEEE Trans. on Ultrason., Ferroelectrics, and Freq. Contr., UFFC-33(5), 485-499, (1986)
- 2) D.A. Hutchins: Mechanisms of pulsed photoacoustic generation, Can. J. Phys., 64, 1247-1264, (1986)
- 3) R.S. Sharpe: Research techniques in nondestructive testing, Vol.7, 259-365, (1984)
- 4) R.S. Sharpe: Research techniques in nondestructive testing, Vol.5, 281-327, (1982)
- 5) 山中一司: 超音波顕微鏡による材料の機械的性質の研究, 機械技術研究所報告, 第141号, (1987)
- 6) 高木堅志郎: 超音波スペクトロスコピー, 応用物理, 58(3), 52-365, (1989)
- 7) 俵口隆雄, 川島捷宏: レーザー走査型超音波顕微鏡を用いたホログラフィ, 非破壊検査, 38(2), 171-172, (1989)
- 8) 中鉢憲賢, 柳引淳一: 超音波顕微鏡による材料・生体組織の評価技術, 応用物理, 55(1), 51-55, (1986)
- 9) 末元好郎: レーザー-ヘテロダイン振動測定の広帯域校正法, レーザー研究, 11(2), 138-144, (1983)
- 10) 桑原五郎: 光学技術, 共立出版(株), 143-150, (1984)
- 11) 春海佳三郎, 五十嵐高, 斎藤鉄夫; ポテンシャルを持つ質点系モデルによる弾性波の数値実験, 非破壊検査, 27(12), 807-816 (1978)
- 12) 佐藤泰雄: 割目・角等における反射・回折, 非破壊検査, 27(3), 180-185, (1978)
- 13) 福永芳子, 横学, 岸輝雄: 差分法による媒体の動的グリーン関数の導出, 非破壊検査, 36(11), 817-824, (1987)
- 14) B.A. Auld: Acoustic Fields and Waves in Solid. Vol.2. 2nd ed., Robert E.Krieger Publishing Company, Florida, 88-94, (1990)

## 研究発表

## (口頭)

- 1) 山脇寿, 斎藤鉄哉: ヘテロダイン干渉法による超音波受信, 日本非破壊検査協会, 広島, 1987/10.
- 2) 山脇寿, 斎藤鉄哉: 弹性波シミュレーションにおける発展方程式の導出, 日本非破壊検査協会, 第2分科会, 名古屋, 1989年5月。
- 3) 山脇寿, 斎藤鉄哉: レーザーによる超音波受信の顕微鏡的応用, 日本非破壊検査協会, 北九州市, 1989/10
- 4) 山脇寿, 斎藤鉄哉: 光-ヘテロダイン干渉法による超音波受信法の顕微鏡的応用, 日本非破壊検査協会第2分科会, 沖縄, 1990/11.
- 5) 山脇寿, 斎藤鉄哉: 光-ヘテロダイン干渉法による超音波の縦波と横波の検出, 日本非破壊検査協会, (1991/3)
- 6) H. Yamawaki, T. Saito: Numerical Calculation of Surface Waves Using New Nodal Equations, 5th Int. Sym. of Nondest. Character. of Materials. 1991, 5, 軽井沢.
- 7) H. Yamawaki, T. Saito: Computer Simulation of Laser-Generated Elastic Waves in Solid, 5th Int. Sym. of Nondest. Character. of Materials. 1991, 5, 軽井沢.

## (誌上)

- 1) 山脇寿, 斎藤鉄哉: 光-ヘテロダイン干渉法による超音波受信の顕微鏡的応用, 非破壊検査, 40(9), 1991, p616-623
- 2) 山脇寿, 斎藤鉄哉: 弹性波シミュレーションのための新しい節点方程式の導出と表面波への応用, 非破壊検査, 40(12), 1991, p791-797
- 3) H. Yamawaki, T. Saito: Numerical Calculation of Surface Waves Using New Nodal Equations, NDT and Eval. 8-9 (1992) p379-389.
- 4) H. Yamawaki, T. Saito: Computer Simulation of Laser-Generated Elastic Waves in Solid, NDT and Eval. 7(1992) p165-177.

## (特許)

- 1) 山脇寿, 斎藤鉄哉: 非接触微小振動測定装置, 特許登録第1748459号, 5. 4. 8,

# 原子力用高性能金属間化合物材料の開発に関する研究

原子力研究

強力材料研究部

平野敏幸<sup>\*1</sup>, 中村森彦<sup>\*2</sup>, 木村一弘<sup>\*3</sup>,  
堀部 進<sup>\*4</sup>

原子炉材料研究部

長谷川晃<sup>\*5</sup>, 永川城正<sup>\*6</sup>, 岸本直樹<sup>\*7</sup>,  
山本徳和<sup>\*6</sup>, 白石春樹<sup>\*6</sup>

金属加工研究部

古林英一<sup>\*1</sup>

反応制御研究部

廻 俊夫, 今井基晴

材料物性研究部

松本武彦<sup>\*8</sup>

昭和62年度～平成3年度

## 要 約

原子力用新材料としてシリサイド, アルミナイトなど金属間化合物は期待されている。しかし、良質の材料を作製することが困難なものが多く、また、金属間化合物に共通する脆さのため、電気的性質、力学的性質、機械的性質など基本的な性質は良く分かっていない。本研究ではこれら金属間化合物の基本的性質を明らかにするため、単結晶合成技術を確立し、構造解析・状態分析を行うとともに、電気的性質、力学的性質、機械的性質の測定と照射特性の評価を行った。

その結果、フローティングゾーン法により、直径10 mm以上、長さ80 mm以上のTiSi<sub>2</sub>, VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, αFeSi<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>の7種類のシリサイド単結晶と直径8 mm以上、長さ20～50 mmのTiAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub>のアルミナイト単結晶を育成することができた。これらの単結晶を用いて、電気的性質の結晶方位依存性、温度依存性を明らかにした。また、これら化合物の弾性定数を測定し、各種弾性係数の結晶方位依存性を求めるとともに、転位の弾性的性質、多結晶体の弾性定数を評価した。さらに、MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>, TiAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub>の機械的性質の測定、塑性変形モードの観察を行った。

Ni<sub>3</sub>Al 単結晶を育成する過程で、一方向凝固によってNi<sub>3</sub>Alの室温延性を飛躍的に改善できることを見だし、この方法をFZ-UDS法と名付けた。FZ-UDS法は微量B添加法にはない優れた特徴を持っているとともに、耐照射性に優れていることが明らかになった。

## 1 緒 言

金属間化合物は2種以上の原子が長範囲にわたって規則正しく配列した結晶構造を持っている。このような規則結構構造はエネルギー的に安定な状態であり、規則配列を乱すためには大きなエネルギーが必要となる。このため、金属間化合物は高融点、高強度のものが多い。いくつかの金属間化合物では温度の上昇とともに強度が増大するという通常の固溶体金属にはない異常な現象も報告されている<sup>1)</sup>。また、耐酸化性に優れたものも多く、それ故に金属間化

合物は耐熱構造用新材料として期待され、現在、精力的に研究・開発が進められている。金属間化合物には、また、半導体など機能材料としても優れた性質を持つものがあり、この分野でも研究が行われている。

原子力用材料としても金属間化合物は魅力的な性質を

<sup>\*1</sup>現在：反応制御研究部 <sup>\*2</sup>現在：第3研究グループ

<sup>\*3</sup>現在：環境性能研究部 <sup>\*4</sup>現在：早稲田大学 <sup>\*5</sup>現在：東北大学

<sup>\*6</sup>現在：第2研究グループ <sup>\*7</sup>現在：計測解析研究部

<sup>\*8</sup>現在：基礎物性研究部

持っている。規則状態の金属間化合物では原子の拡散が不規則状態に比べて遅いことである。このためであろう、放射線照射によって作られた原子空孔の集積・成長が抑制され、結果としてボイドスウェーリングが抑制されるという報告がなされている<sup>2)</sup>。耐照射相安定性や耐照射クリープ特性も期待される。

しかし、このような長所があるにもかかわらず、金属間化合物には著しく脆い、特に室温で脆いという短所があるため、最近まで、原子力、非原子力を問わず、材料として顧みられることは極めて希であった。従って、その性質は不明なものが多い。

本研究では新しい原子力用金属材料の開発を目的として、シリサイド系、アルミナイト系の2つの金属間化合物群に着目し、合成技術の確立、構造解析・状態分析と特性評価を行った。これら2つの金属間化合物群に着目した理由はいずれも(1)高融点であり、高強度、高耐酸化性、高耐照射性が期待できること、(2)多くの金属がシリサイド、アルミナイトを作るため、系統的な研究ができること、(3)合成が難しいため、基本的性質が不明なものが多いこと、(4)立方晶以外の結晶構造を持つものが多く、異方性が期待できること、など新材料の開発や物性研究にとって多くの魅力を持っているためである。

本研究ではこれら金属間化合物の基本的性質を明らかにするため、単結晶合成技術を確立し、構造解析・状態分析を行うとともに、電気的性質、力学的性質、機械的性質の測定と照射特性の評価を行った。

## 2 金属間化合物の合成

### 2.1 はじめに

基本的性質の測定には不純物や欠陥の少ない高品位の単結晶が必要である。特に、性質の結晶方位依存性は単結晶なくしては不可能である。これまで、シリサイド、アルミナイトとも(1)融点が高い、(2)シリコン、アルミニウムが合成時に蒸発し易い、(3)酸素、窒素、炭素などが不純物として混入し易い、等の理由で単結晶育成は困難であった。本研究ではこの問題を克服し、高品位単結晶育成条件を見いだした。また、この過程でNi<sub>3</sub>Alは単結晶とならず、柱状晶組織となって脆性が顕著に改善されることを見いだした。

### 2.2 単結晶育成装置の試作と原料棒の作製

温度調節が容易に行える光学式フローティングゾーン法(FZ法)を採用した。熱源は2つのハロゲンランプから発する近赤外線を集光したものである。シリコン、アルミニウムの蒸発を抑制するために大気圧アルゴン雰囲気を用いた。不純物の混入は成長室の到達真密度を高めることと高純度の原料棒を用いることにより抑制できる。既存のFZ炉のシャフト回転部に磁性流体シールを、移動部に溶接ベローズを採用することによって可動部からのリークを抑制でき、成長室の到達真密度は大幅に改善された。原料棒は

アルゴンアーカ溶解により作製した。通常、用いられている粉末冶金法は不純物が混入し易いため用いない。

### 2.3 単結晶育成結果

ほとんどの遷移金属はダイシリサイドを作る。FZ法を用いて4a族から8族までの遷移金属ダイシリサイドの単結晶育成を試みた。TiSi<sub>2</sub>、VSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>、αFeSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub>の7種類の単結晶の育成に成功した。単結晶の大きさはいずれも直径10mm以上、長さ80mm以上の大型単結晶である。これらの化学組成をX線マイクロアナライザーで調べた結果を表1に示す。Feサイトが多くの空孔を持つために化学量論組成から偏っているαFeSi<sub>2</sub>をのぞき、他は所定の化学量論組成単結晶が育成できた。試作ったFZ炉で育成したMoSi<sub>2</sub>単結晶中の不純物濃度は表2に示すように低く、また、酸素、窒素、炭素濃度も既存のFZ炉で育成したものに比べて約1/2と低いものであった。MoSi<sub>2</sub>の残留電気抵抗比は100以上であった。

表1 育成した遷移金属ダイシリサイド単結晶の化学組成

化 合 物	化学組成 (wt%)	
	遷移金属	Si
TiSi <sub>2</sub>	34.0 (0.7)	66.0 (0.5)
VSi <sub>2</sub>	34.0 (0.4)	66.0 (0.4)
CrSi <sub>2</sub>	33.3 (0.5)	66.7 (0.4)
MoSi <sub>2</sub>	34.0 (0.5)	66.0 (0.4)
αFeSi <sub>2</sub>	30.1 (0.5)	69.9 (0.4)
CoSi <sub>2</sub>	34.0 (0.5)	66.0 (0.4)

( ) 内は標準偏差

表2 単結晶 MoSi<sub>2</sub> 中の不純物濃度分析結果

不純物元素	不純物濃度 (wtppm)	
	MoSi <sub>2</sub> 単結晶	市販 MoSi <sub>2</sub> 多結晶
Al	2.59	10.8
Be	<0.1	<0.1
Bi	<0.1	<0.1
Cd	<0.1	0.012
Co	0.43	0.65
Cu	0.38	4.0
Fe	6.02	165
Ga	<0.1	<0.5
In	<0.1	<0.1
K	0.1	3.9
Mg	0.03	0.94
Mn	<0.1	0.98
Na	0.12	3.0
Ni	0.37	4.7
Tl	<0.1	<0.1
Zn	<0.1	2.52

Alを多く含む遷移金属トリアルミナイドの場合は直径8 mm以上、長さ20~50 mmの $TiAl_3$ ,  $ZrAl_3$ 単結晶を育成した。

表3にダイシリサイド、アルミナイドの結晶構造と単結晶育成に成功した化合物(ハッチで示す)をまとめた。

化学量論組成 $Ni_3Al$ は凝固中に包晶反応( $L + NiAl \rightarrow Ni_3Al$ )を伴う分解溶融型化合物であるため、大型単結晶の育成は非常に難しく、これまで成功例はない。化学量論組成 $Ni_3Al$ の単結晶育成を試みると、図1(a)に示すように凝固速度が13 mm/h以上の時、 $Ni_3Al$ 単相柱状晶組織とな

表3 ダイシリサイド、トリアルミナイドの結晶構造と単結晶育成に成功した化合物をハッチで示す。  
ダイシリサイド

	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII		
4	$TiSi_2$ ~1530°C (斜方晶)	$VSi_2$ 1677°C (六方晶)	$CrSi_2$ ~1450°C (六方晶)	... (Mn) $MnSi_{2-x}$	$FeSi_2$ ~1200°C	$CoSi_2$ ~1330°C	$NiSi_2$ ~1140°C (~990°C) (立方晶)
5	$ZrSi_2$ ~1700°C (~1520°C) (斜方晶)	$NbSi_2$ ~1920°C (六方晶)	$MoSi_2$ ~2020°C (正方晶)				
6	? (Hf) $HfSi_2$ ?	$TaSi_2$ ~2200°C (六方晶)	$WSi_2$ 2164°C (正方晶)	$ReSi_2$ ~1950°C (正方晶)			

## トリアルミナ

	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	
4	$TiAl_3$ ~1360°C (~1350°C) (正方晶)	$VAl_3$ ~1500°C (~1370°C) (正方晶)		$MnAl_3$ ~1030°C (~990°C) (斜方晶)	$FeAl_3$ ~1190°C (~1170°C) (单斜晶)	$NiAl_3$ ~1100°C (~850°C) (斜方晶)
5	$ZrAl_3$ ~1580°C (正方晶)	$NbAl_3$ 1680°C (正方晶)				$PdAl_3$ ? ~900°C (~780°C) (?)
6	$HfAl_3$ ~1590°C (正方晶)	$TaAl_3$ ~1550°C (正方晶)				

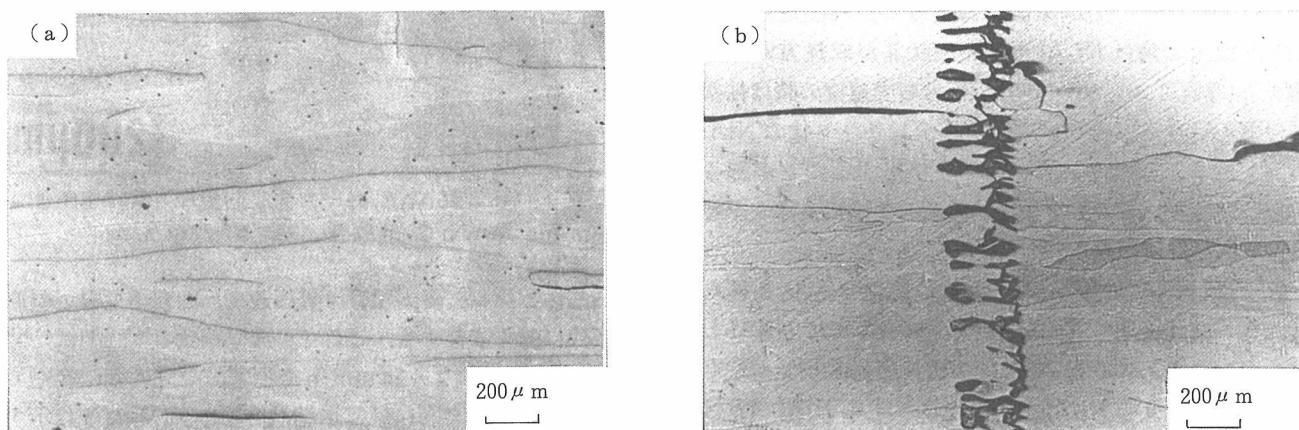


図1 一方向凝固 $Ni_3Al$ の凝固組織に及ぼす成長速度の影響 (a)25 mm/h, (b)13 mm/h

る。この一方向凝固組織を持つ材料は後述するように、非常に大きな室温延性を示す。この一方向凝固による延性改善は、従来の金属間化合物の機械的性質改善法とは全く異なる新しい方法であり、FZ-UDS 法と呼んでいる。図 1(a)に示す組織の縦断面の X 線回折結果を図 2 に示す。一方向凝固組織は成長方向に <111> 方位の結晶粒が強配向した組織 (texture) であることを示しており、これが一方向凝固材の特徴である。凝固速度が 2 mm/h 以上、13 mm/h 以下の時は図 1(b)に示すように柱状晶が成長するが、間欠的にマルテンサイト状の第 2 相が塊状に析出する。また、成長速度が 50 mm/h 以上になると、Ni<sub>3</sub>Al 柱状晶は発達し、径は細くなるが、NiAl (黒い相) がデンドライト状にかつ、連続的に析出する。微細均一な柱状晶組織の Ni<sub>3</sub>Al を作製する条件は成長速度 13 mm/h から 50 mm/h の範囲であり、この組織が最も大きな延性を示す。

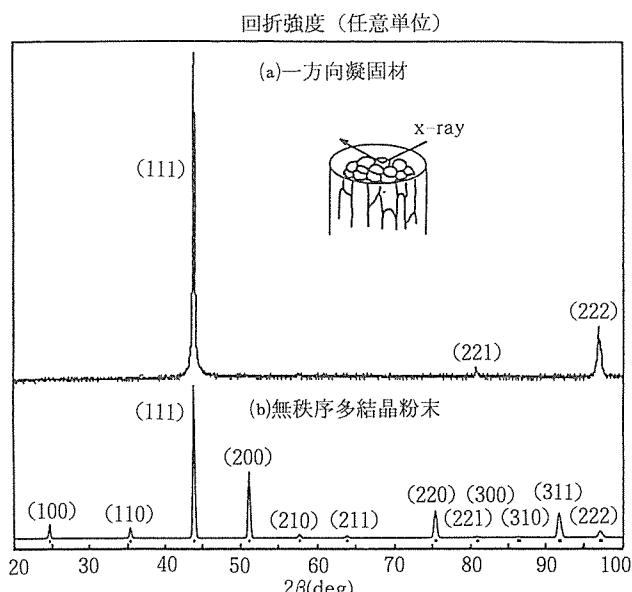


図 2 (a) 25 mm/h の成長速度で一方向凝固した Ni<sub>3</sub>Al の縦断面の X 線回折图形、(b) 結晶粒が完全に無秩序な結晶方位を持つ仮定した場合の X 線回折图形シミュレーション結果。

#### 2.4 小括

既存の FZ 炉の改良により、高純度で化学量論組成の単結晶を育成することが可能となり、以下の実験に供することができた。一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Al については金属間化合物の新しい延性改善法として期待される。

### 3 金属間化合物の結晶構造解析・状態分析

#### 3.1 はじめに

育成した単結晶はほぼ化学量論組成であり、また不純物濃度が低い結晶であることが分かった。ここでは結晶構造

や結合状態に関するキャラクタリゼーションを行う。

#### 3.2 実験方法

4 軸ゴニオメーターをもつ単結晶自動 X 線回折装置を用いて MoSi<sub>2</sub> 単結晶の構造解析を行った。また、MoSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub> 単結晶について XPS、シンクロトロン放射光を用いた UPS による光電子分光を行い、化学結合状態を調べた。

#### 3.3 結果と考察

MoSi<sub>2</sub> は Mo 原子面 1 層と Si 原子面 2 層が交互に積層した層状構造をとる化合物と報告されている。また、空間群 I/4mmm、格子常数  $a = 3.198(\text{Å})$ 、 $c = 7.826(\text{Å})$  の結晶であるが、精密解析の結果、Si の原子位置は (0.5, 0.5, 0.335)、Mo の原子位置は (0, 0, 0) となり、2 つの Si 原子面の間隔は隣接する Mo 原子面との間隔よりもわずかに広いことが分かった。この結果はバンド計算による MoSi<sub>2</sub> の原子位置<sup>3)</sup>とよく一致する。言い換えれば 2 つの Si 原子面の間で化学結合が弱いと予測される。事実、へき開した MoSi<sub>2</sub> (001) 面をシンクロトロン放射光を用いた光電子分光 (UPS) を行った結果、このへき開面は Si 原子面が最外層になっており、へき開は 2 つの Si 原子面間で起こることを示している。

MoSi<sub>2</sub> 単結晶と CoSi<sub>2</sub> 単結晶について XPS、シンクロトロン放射光 UPS を用いて、化学結合を調べた。図 3 は AlK $\alpha$  (1486.6 eV) を用いて測定した MoSi<sub>2</sub> 単結晶の光電子スペクトルである。フェルミエネルギー  $E_F$  以下に 5 つのピークが観察される。このスペクトルはバンド計算結果<sup>4)</sup>とよく一致しており、MoSi<sub>2</sub> の化学結合状態がわかる。すなわち、-2 eV 近傍 (図 3 のピーク 2) で Mo-4d 電子と Si-3p 電子が重なりあって (p-d 混成軌道) 結晶を作る。Mo-4d 電子の一部は -0.6 eV 近傍 (図 3 のピーク 1) で非結合状態を形成する。純 Si で見られる sp<sup>3</sup> 混成結合は認められない。

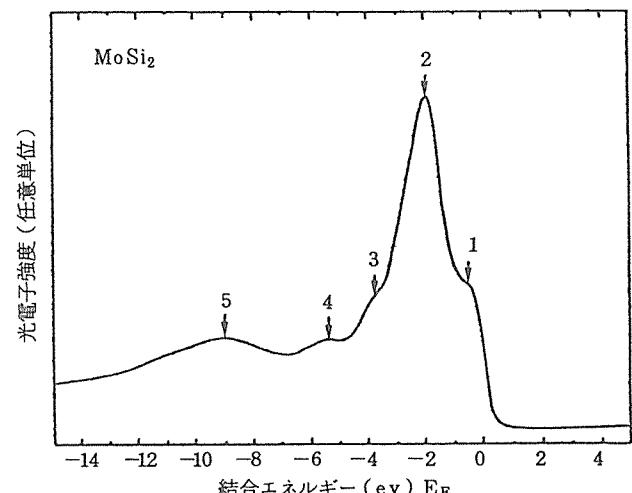


図 3 AlK $\alpha$  による MoSi<sub>2</sub> 単結晶の光電子スペクトル

このように  $\text{MoSi}_2$  に特徴的な  $E_F$  近傍の p-d 混成結合と  $\text{Mo}-4d$  非結合状態はシンクロトロン放射放光 UPS の波長可変性と電子の光励起断面積のエネルギー依存性を利用して確認することができた。 $\text{MoSi}_2$  に見られる電子構造の特徴は  $\text{CoSi}_2$ についてもおおよそ同じで、p-d 混成結合と非結合 Co-3d 電子からなる光電子スペクトルが観察された。 $\text{MoSi}_2$  との違いは p-d 混成結合よりも非結合 Co-3d 電子の割合が大きいことである。

### 3.4 小括

X線結晶構造解析と光電子分光により、育成したシリサイド単結晶のキャラクタリゼーションを行った。

## 4 金属間化合物の特性評価

### 4.1 はじめに

基本的物性として非照射材の電気抵抗、弾性定数、機械的性質を測定した。シリサイド、アルミニайдとも非等方的な結晶構造を持つものが多いので、測定にあたっては結晶方位依存性に注目した。次に照射材の組織観察と機械的性質の測定を行った。

### 4.2 非照射材の特性評価

#### 4.2.1 電気的性質

##### (1) 実験方法

単結晶から  $0.2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  の試験片を所定の結晶方位に沿って切り出し、直流 4 端子法を用いて液体ヘリウム温度から室温の温度範囲で電気抵抗を測定した。

##### (2) 結果と考察

図 4 に実験結果を示す。 $\text{CoSi}_2$  をのぞき、非等方的な結晶構造から予測されるように電気抵抗は方位依存性を示し、特に  $\text{VSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$  で 1.5 以上の異方性を示す。また、正の温度依存性を示す。多くの金属の電気抵抗  $\rho$  は、格子振動による電子の散乱に基づいた Bloch-Gruneisen の式

$$\rho = \rho_0 + A \left( T / \Theta_D \right)^n \int_0^{T / \Theta_D} \frac{Z^n dZ}{(e^Z - 1)(1 - e^{-Z})} \quad (1)$$

で表され、指数  $n$  は 3 または 5 の値を示す。ここで  $T$  は温度 (K)、 $\Theta_D$  はデバイ温度 (K)、 $\rho_0$  は残留抵抗、 $A$  は定数である。本研究で用いたダイシリサイドの場合、表 4 にまとめるように  $\text{TiSi}_2$ 、 $\alpha\text{FeSi}_2$  は  $n = 5$  のとき、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$  は  $n = 3$  のとき式(1)に最も良く一致する。すなわちこれらの結晶では通常の金属と同様に格子振動による電子の散乱が電気抵抗の温度依存項を支配していると考えられる。しかし、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$  では  $n = 3$  のとき、式(1)に一致せず；単純な格子振動による電子の散乱では電気抵抗の温度依存項は説明できない。

電気抵抗の温度依存項 ( $\rho_{273K} - \rho_{42K}$ ) はダイシリサイドを形成する金属元素を周期律表に従って整理し、光電子分光分析の結果<sup>5)</sup>と比べると、ダイシリサイド間の差異が系統的に理解できる。温度依存項は図 5 に示すように 5 a 族

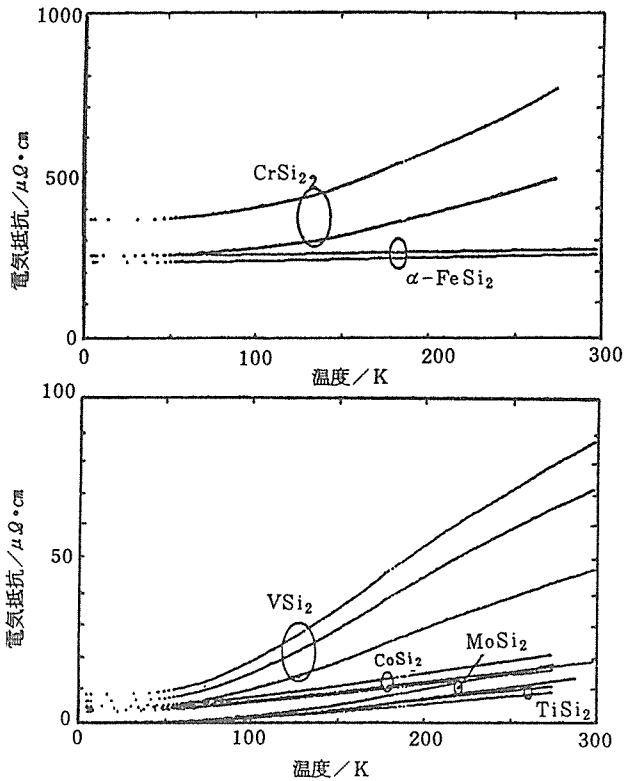


図 4 遷移金属ダイシリサイド単結晶の電気抵抗 (○は結晶方位依存性を示す)

表 4 Bloch-Gruneisen の関係式を用いて整理した遷移金属ダイシリサイドの電気抵抗測定結果。

化合物と 結晶方位	$n$	$\rho_0$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$A$ ( $\mu\Omega\text{cm}$ )	$\Theta_D$ (K)	残差 2乗和
$\text{TiSi}_2$	[001]	5	0.08	127	535
	[100]		0.13	115	560
	[010]		0.16	111	561
$\text{VSi}_2$	[2110]	3	5.87	327	527
	[0001]		4.58	219	634
$\text{CrSi}_2$	[2110]	3	302	1745	$519 \times 10^6$
	[0001]		229	1091	$549 \times 10^4$
$\text{MoSi}_2$	[100]	3	0.07	143	803
	[001]		0.19	105	823
$\alpha\text{FeSi}_2$	[001]	5	250	157	538
	[100]		230	164	468
$\text{CoSi}_2$	[111]	3	4.63	68.1	505
	[100]		4.17	59.4	536
	[112]		3.60	55.6	526

の  $\text{CrSi}_2$  で極大となり、 $\text{CrSi}_2$  から離れるに従って小さくなる。この傾向はダイシリサイド中の非結合 d 電子の挙動と良く一致する。すなわち、温度依存項が極大になる  $\text{CrSi}_2$

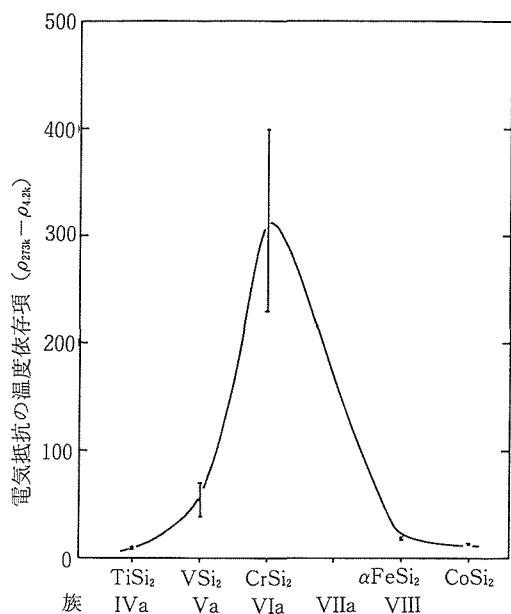


図5 遷移金属ダイシリサイドにおける電気抵抗の温度依存項と  
金属元素の周期律表の族番号との関係

で  $E_F$  近傍の非結合 d 電子の状態密度が大きく、  $\text{CrSi}_2$  から離れるに従って小さくなる。このことは遷移金属ダイシリサイドでは電気抵抗の温度依存項は主に  $E_F$  近傍の非結合 d 電子に支配されることを示している。

#### 4. 2. 2 単結晶の力学的性質

##### (1) 実験方法

用いた金属間化合物は体心正方格子構造 (C11<sub>b</sub>型) の  $\text{MoSi}_2$  と  $\text{WSi}_2$ 、六方格子構造 (C40型) の  $\text{VSi}_2$  と  $\text{CrSi}_2$ 、斜方格子構造 (C54型) の  $\text{TiSi}_2$ 、立方晶構造 (C1型) の  $\text{CoSi}_2$ 、正方格子構造 (D0<sub>22</sub>型) の  $\text{TiAl}_3$ 、同じく正方格子構造 (D0<sub>23</sub>) 型の  $\text{ZrAl}_3$  の 6種類のダイシリサイドおよび 2種類のトリアルミナイトの単結晶である。同一単結晶より所定の結晶方位を持つ試験片を放電加工機により切りだした。必要な方位を持つ試験片の数は結晶構造により異なり、正方格子構造では 4 方位、六方格子構造では 4 方位、斜方格子構造では 6 方位、立方格子構造では 2 方位である。試験片は 3.4~6 mm の厚さを持ち、金属間化合物の種類により 1273~1623K (86~18ks) で焼鈍した後、厚さに垂直方向に超音波速度を測定した。

また比較のため、上記の化合物とは異なり、室温でも塑性変形の可能な六方格子構造金属間化合物  $\text{Ti}_3\text{Sn}$  (D0<sub>19</sub>型) 単結晶を同様に育成して、同様に超音波速度を測定し、弾性定数を決定した。

弾性定数はパルスエコー法で測定した縦波および横波の超音波速度から計算によって求めた。用いたトランスデューサー (直径約 6 mm) は米国パナメリック社製で、縦波では共振周波数 10 MHz (model V112)，横波では共振

周波数 5 MHz (model V156) のものである。パルサー／レシーバーはパナメリック社製 (model 5052PR)，オシロスコープは YHP 製 (model 1740A, 100MHz) あるいは岩崎通信機製 (model SS7611, 100MHz) である。試料とトランスデューサーの間に用いたカプラントは、縦波に対してはスピンドル油系、横波に対しては水ガラス系である。超音波速度の測定は、第 1 反射波と第 2 反射波の第 1 ピークの時間間隔をオシロスコープにより測定することにより求めた。7~25回の測定の平均値を超音波速度とした。超音波速度測定はすべて室温で行った。金属間化合物の密度は、構成元素の量比および格子定数から計算により求めた。

##### (2) 実験結果

表 5 に、本研究で測定した各種金属間化合物単結晶の弾性スティフェス定数  $c_{ij}$  の値を構成元素の値と比較して示す。弾性コンプライアンス定数  $s_{ij}$  はスティフェス定数行列  $c_{ij}$  の逆行列として求めることができる。

一般に金属間化合物のスティフェス定数は構成元素に比べて大きな値を持つ。たとえば  $\text{TiAl}_3$  や  $\text{ZrAl}_3$  の  $c_{11}$ ,  $c_{33}$ ,  $c_{44}$  は Ti, Zr, Al の値に比べて大きいことはヤング率や剛性率が大きいことを示唆する。一方  $c_{12}$ ,  $c_{13}$  の値は  $\text{TiAl}_3$  や  $\text{ZrAl}_3$  の方が小さく、これはポアソン比が小さいことを示唆する。

$\text{MoSi}_2$  や  $\text{WSi}_2$  の  $c_{11}$  は構成元素である Mo, W, Si の  $c_{11}$  よりもいくらくか小さいが、 $c_{33}$  は若干大きな値を持つ。Si の  $c_{11}$  はこれら化合物の  $c_{11}$ ,  $c_{33}$  よりかなり小さい。また、これら化合物の  $c_{44}$ ,  $c_{66}$  は構成元素の  $c_{44}$  より大きく、大きな剛性率を持つことを示している。 $c_{12}$  や  $c_{13}$  を比較することにより  $\text{TiAl}_3$ ,  $\text{ZrAl}_3$  と同様にポアソン比は小さいと考えられる。

$\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$  もこれらの化合物と同様な傾向を示すことが認められるが、 $\text{CoSi}_2$  ではスティフェス定数は Co に近い値を持ち、ポアソン比は他のダイシリサイドに比較して大きいことが予想される。こうした特徴は室温で塑性変形を生じる  $\text{Ti}_3\text{Sn}$  にも認められる。

格子原子間に働く力が中心力である場合には、弾性スティフェス定数の間にコーリーの関係が成り立つことが知られている。一般にコーリーの関係は次の式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$c_{23} = c_{44}, c_{31} = c_{55}, c_{12} = c_{66}$$

$$c_{14} = c_{56}, c_{25} = c_{45}, c_{45} = c_{36}$$

こうした関係はいずれの金属間化合物でも成立しないから、原子間ポテンシャルを考える場合には注意が必要である。

##### (3) 考察

###### (3-1) 弹性係数の結晶方位依存性

コンプライアンス定数行列  $\{s_{ij}\}$  を座標変換して  $s_{11}$ ,  $s_{66}$  の逆数および  $(-s_{12}/s_{11})$  を求めれば、種々の方位の単結晶のヤング率、剛性率、ポアソン比を求めることができる。

表5 測定した各種金属間化合物単結晶と構成元素の弾性定数  $c_{ij}$ 

	$C_{11}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{22}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{33}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{44}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{55}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{66}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{12}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{13}$ (10 <sup>2</sup> GPa)	$C_{23}$ (10 <sup>2</sup> GPa)
MoSi <sub>2</sub>	4.170	$C_{11}$	5.145	2.042	$C_{44}$	1.936	1.042	0.838	$C_{13}$
WSi <sub>2</sub>	4.428	$C_{11}$	5.523	2.116	$C_{44}$	2.175	1.217	0.810	$C_{13}$
CrSi <sub>2</sub>	3.722	$C_{11}$	3.852	1.491	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	0.453	0.826	$C_{13}$
VSi <sub>2</sub>	3.578	$C_{11}$	4.223	1.357	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	0.506	0.681	$C_{13}$
TiSi <sub>2</sub>	3.175	3.204	4.132	1.113	0.758	1.1735	0.2935	0.3845	0.8600
CoSi <sub>2</sub>	2.770	$C_{11}$	$C_{11}$	0.823	$C_{44}$	$C_{44}$	1.766	$C_{12}$	$C_{12}$
TiAl <sub>3</sub>	2.177	$C_{11}$	2.175	0.920	$C_{44}$	1.165	0.577	0.455	$C_{13}$
ZrAl <sub>3</sub>	2.088	$C_{11}$	2.083	0.872	$C_{44}$	1.022	0.705	0.491	$C_{13}$
Ti <sub>3</sub> Sn	1.390	$C_{11}$	2.086	0.398	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	0.612	0.721	$C_{13}$
Mo	4.550	$C_{11}$	$C_{11}$	1.100	$C_{44}$	$C_{44}$	1.760	$C_{12}$	$C_{12}$
W	5.010	$C_{11}$	$C_{11}$	1.510	$C_{44}$	$C_{44}$	1.980	$C_{12}$	$C_{12}$
Cr <sup>*3</sup>	3.50	$C_{11}$	$C_{11}$	1.008	$C_{44}$	$C_{44}$	0.678	$C_{12}$	$C_{12}$
V <sup>*2</sup>	2.290	$C_{11}$	$C_{11}$	0.438	$C_{44}$	$C_{44}$	1.170	$C_{12}$	$C_{12}$
Ti <sup>*</sup>	1.624	$C_{11}$	1.807	0.467	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	0.920	0.690	$C_{13}$
Co <sup>*</sup>	3.070	$C_{11}$	3.581	0.783	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	1.650	1.030	$C_{13}$
<sup>*2</sup>	2.630	$C_{11}$	2.830	0.520	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	1.520	1.330	$C_{13}$
Zr <sup>*</sup>	1.434	$C_{11}$	1.648	0.320	$C_{44}$	$C_{66}^{*4}$	0.728	0.653	$C_{13}$
Al <sup>*</sup>	1.082	$C_{11}$	$C_{11}$	0.285	$C_{44}$	$C_{44}$	0.613	$C_{12}$	$C_{12}$
Si <sup>*</sup>	1.68	$C_{11}$	$C_{11}$	0.84	$C_{44}$	$C_{44}$	0.66	$C_{12}$	$C_{12}$
Sn <sup>*2</sup>	0.839	$C_{11}$	0.967	0.175	$C_{44}$	0.740	0.487	0.281	$C_{13}$

\* : E.Nadgorny: Prog. in Mater. Sci., 31(1988), 1-530.

\*2 : C.J.Smithells ed.: Metals Reference Book (5th edition), (1976), p.975, Butterworths, London & Boston.

\*3 : Japanse Inst. Metal ed.: Metals Data Book, p.35 (1974), Maruzen, Tokyo

\*4 :  $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$

こうした方法で金属間化合物単結晶における弾性係数の結晶方位依存性を計算した。いくつかの例を以下に示す。

図6は表5に示したWSi<sub>2</sub> (C11b型) 単結晶のスティフネス定数  $c_{ij}$  の値を用いて計算したヤング率の逆数 ( $s_{11}$ )、剛性率の逆数 ( $s_{66}$ ) およびポアソン比の結晶方位依存性を示す。図6(a)において、たとえば、結晶が [001] 軸のまわりに90度回転するとき、 $x_1$  軸は [100] から [110] を通り [010] まで変化する。また図6(b)において、たとえば、結

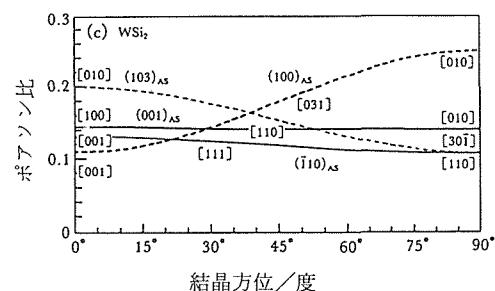
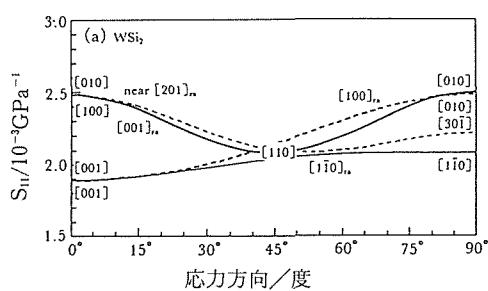
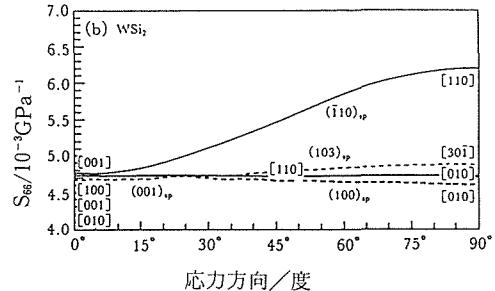


図6 WSi<sub>2</sub> (C11b型) 単結晶の(a)ヤング率の逆数 ( $s_{11}$ )、(b)剛性率の逆数 ( $s_{66}$ ) および(c)ポアソン比の結晶方位依存性。ここで  $[hkl]_{ra}$  は回転軸、 $(hkl)_{sp}$  はせん断面、 $(hkl)_{AS}$  は  $(hkl)$  面に垂直な応力軸をあらわす。

晶が $(\bar{1}10)$ 面に垂直軸のまわりに回転するとき、 $(\bar{1}10)$ 面上の $x_1$ 方向は $[001]$ から $[110]$ 方向へ変化する。さらに図6(c)では1軸応力軸である $x_2$ 軸のまわりで回転したときのポアソン比 $\nu_{21}$ ( $-s_{12}/s_{22}$ )の結晶方位依存性を示している。たとえば、結晶が応力軸すなわち $(100)$ 面に垂直軸のまわりに回転するとき、 $x_1$ 軸は $[001]$ から $[010]$ まで変化する。

$WSi_2$ の場合には、W原子とSi原子が規則的に密にならんでいる $[331]$ 方向のヤング率( $1/s_{11}$ )は $[001]$ 方向よりも小さいことが分かる。ヤング率は $[001]$ 方位で最高で、 $[001]$ に直角な $[100]$ および $[010]$ 方位で最低である。剛性率( $1/s_{66}$ )は $(001)$ 面上での応力方向に依存せず、 $(100)$ 面、 $(103)$ 面では若干の方位依存性が認められる。しかしながら、 $(110)$ 面上での剛性率は著しい方位依存性を示し、 $[110]$ 方向で最も小さい。このことは、剛性率が必ずしも原子間隔が小さい原子列方向に低い値を持たないことを示している。応力が $(001)$ あるいは $(\bar{1}10)$ 面に垂直に付加されたとき、ポアソン比は結晶方位にはほとんど依存しないが、 $(100)$ 面に垂直に応力付加すると方位依存性が大きくなり、 $[001]$ 方向で小さく、 $[010]$ 方向で大きい。したがって、 $[001]$ あるいは $[110]$ 方向に応力付加軸をもつ丸棒 $WSi_2$ 単結晶を引張変形するとき、丸棒試験片の断面形状はほとんど変化しないが、応力軸が $[100]$ 方向の場合、断面形状は $[001]$ 方向に長軸、 $[100]$ 方向を短軸とする橢円形に変わることを意味する。

図7に $TiAl_3$ (D0<sub>22</sub>型)単結晶について図6と同様な関係を示す。応力方向が $[001]$ 軸のまわりに回転するとき、 $s_{11}$ は結晶方位に強く依存して、 $[110]$ 方位で非常に小さい、すなわちヤング率は非常に高い。 $[110]$ 方位はTiとAl原子が交互に密に並んだ方向である。また、 $s_{11}$ は $[001]$ 方向よりも $[100]$ 方向で高い。これは $[001]$ 方向の原子間距離(0.4296 nm)が $[100]$ 方向(0.3848 nm)よりも大きいという事実から予想しがたい。 $[110]$ 方向と同様TiとAlが規則性を持って密に並んでいる $[021]$ 方向では、 $s_{11}$ は $[110]$ 方向に比較して著しく大きい。すなわちヤング率は $[021]$ 方向ではそれほど大きくなく、 $[001]$ 方向の値に近い。 $[021]$ 方向の原子間距離(0.2884 nm)は $[001]$ 方向(0.4298 nm)より著しく小さく、 $[110]$ 方向(0.4298 nm)に近いという事実は、ヤング率がTi原子とAl原子の並び方によって強く影響されることを示している。

コンプライアンス $s_{66}$ は $(100)$ 面、特に $[010]$ 方向に低い。また $s_{66}$ は $(110)$ 面、特に $[110]$ 方向で高く、一般に稠密面 $(1\bar{1}\bar{2})$ 面上におけるよりも高い。すなわち、 $TiAl_3$ の剛性率は $(\bar{1}10)$ 面上 $[110]$ 方向が稠密面の密な原子列方向よりも小さいことが分かる。これは $WSi_2$ の場合と同様である。

図7(c)に示すように1軸応力を $[100]$ 方向に加えたと

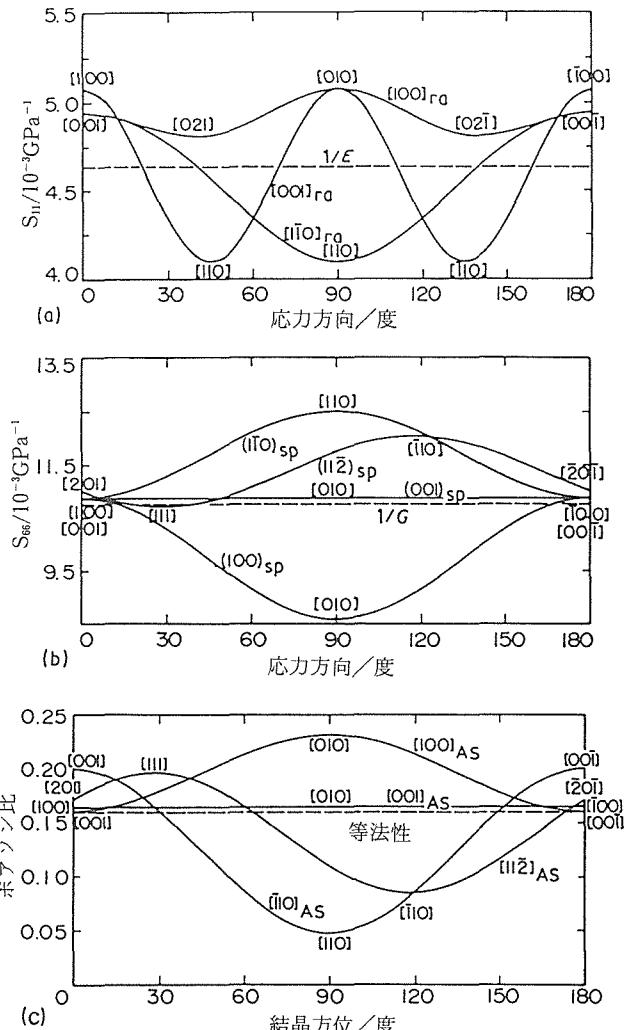


図7  $TiAl_3$  (D0<sub>22</sub>型) 単結晶(a)ヤング率の逆数( $s_{11}$ )、(b)剛性率の逆数( $s_{66}$ )および(c)ポアソン比の結晶方位依存性。ここで $1/E$ 、 $1/G$ は多結晶のヤング率および剛性率の逆数をあらわす。

き、 $[010]$ 方向に大きなひずみ、また $[001]$ 方向に小さなひずみを生じる。 $(\bar{1}10)$ 面に垂直に応力を加えたとき、ポアソン比は結晶方位に依存して、 $[001]$ 方向で最大値を持ち、 $[110]$ 方向で得られる最小値の4倍大きい。

図8は $VSi_2$ および $CrSi_2$ 単結晶のコンプライアンス $s_{11}$ の結晶方位依存性を示す。ここで(hkil) $\perp ra$ は(hkil)面に垂直な軸のまわりに応力方向を回転させることを意味する。図8(a)に示すように $VSi_2$ では、特に $(1\bar{1}\bar{2}0)$ 面に垂直軸のまわりに回転する場合に結晶方位に強く依存して、0度と60度の間で最大値を示す。 $(0001)$ 面に垂直軸のまわりの回転に対しては $s_{11}$ は変化しない。 $CrSi_2$ 単結晶の $s_{11}$ は図8(b)に示すようにほとんど結晶方位依存性を示さない。図9に $VSi_2$ 、 $CrSi_2$ 単結晶のコンプライアンス $s_{66}$ の結晶方位依存性を示す。ここで(hkil)spはせん断面を示し、せん断

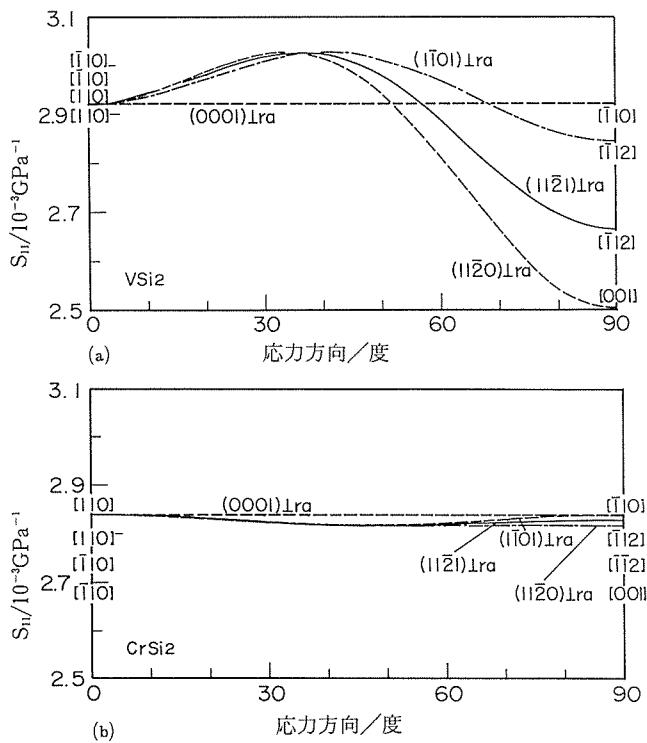


図8  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  単結晶のコンプライアンス  $S_{11}$  の結晶方位依存性。ここで  $(\text{hkil}) \perp \text{ra}$  は  $(\text{hkil})$  面に垂直な軸のまわりに応力方向を回転させることを意味する。

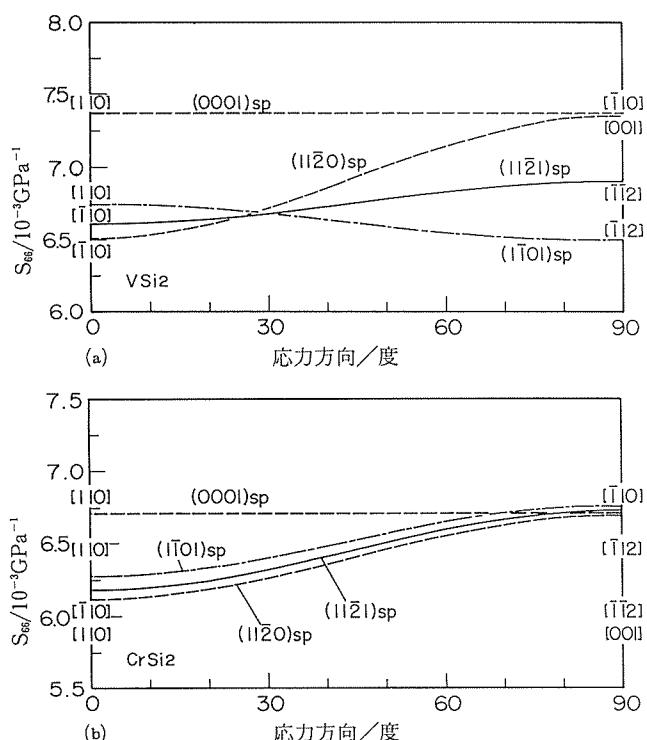


図9  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  単結晶のコンプライアンス  $S_{66}$  の結晶方位依存性。ここで  $(\text{hkil}) \text{ sp}$  はせん断面を示し、せん断応力方向をせん断面に垂直軸のまわりに回転させ、結晶方位依存性を求めている。

応力方向を剪断面に垂直軸のまわりに回転させ、結晶方位依存性を求めている。図9(a)に示すように  $\text{VSi}_2$  では、 $s_{66}$  は  $(11\bar{2}0)$  せん断面上で  $[\bar{1}10]$  方向から  $[001]$  方向に向かって角度を増すにつれて大きくなり、 $(1\bar{1}01)$  面上で  $[\bar{1}10]$  方向から  $[\bar{1}12]$  方向へ角度が増すにつれて小さくなる。 $(11\bar{2}1)$  面がせん断面の場合には、 $s_{66}$  は方位にはほとんど依存しない。 $\text{CrSi}_2$  では  $s_{66}$  は、図9(b)に示すように、せん断面が  $(0001)$  面以外は種々のせん断面上で同じような結晶方位依存性を示し、 $\text{VSi}_2$  における  $s_{66}$  の結晶方位依存性とは大きく異なる。ただし、多結晶の剛性率は、後で示すように、両化合物では同様な値を持つと推定される。

図10に  $\text{VSi}_2$  および  $\text{CrSi}_2$  単結晶のポアソン比の方位依存性を示す。ここで  $(\text{hkil}) \perp \text{ra}$  は応力方向が  $(\text{hkil})$  面に垂直であることを示し、ポアソン比は  $(\text{hkil})$  面と平行な方向で、応力方向のまわりに回転して計算した。六方晶結晶では  $(0001)$  面に垂直な応力方向ではポアソン比は方位に依存しない。 $\text{VSi}_2$  ではポアソン比の方位依存性は  $(11\bar{2}0)$  面、 $(11\bar{2}1)$  面、 $(1\bar{1}01)$  面に垂直な応力方向の順に大きくなる。 $\text{CrSi}_2$  では  $(1\bar{1}01)$  面、 $(11\bar{2}1)$  面、 $(11\bar{2}0)$  面に垂直な応力方向で同様な方位依存性を示す。

以上のように単結晶の弾性係数の結晶方位依存性は、結晶構造によっておおよそ類似の挙動を示すが、金属間化合

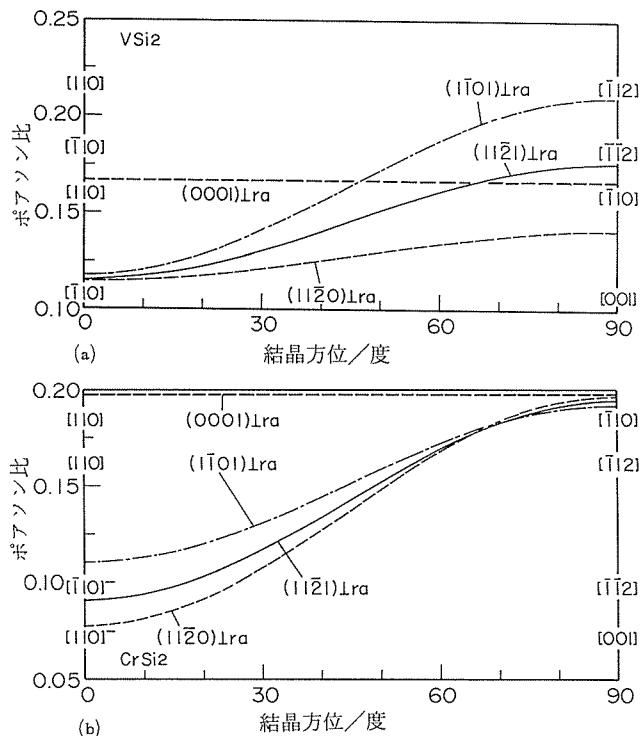


図10  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$  単結晶のポアソン比の結晶方位依存性。ここで  $(\text{hkil}) \perp \text{ra}$  は応力方向が  $(\text{hkil})$  面に垂直であることを示し、ポアソン比は  $(\text{hkil})$  面と平行な方向で、応力方向のまわりに回転して計算した。

物により異なっており、これが金属間化合物の力学特性に影響を及ぼすことが考えられる。

### (3-2) 転位の弾性的性質

弾性定数の異方性は金属間化合物における転位の弾性的性質に影響を与える<sup>7)</sup>。

図11にMoSi<sub>2</sub>における(103)面上の1/3[3̄31]バーガースペクトルを持つらせん転位のまわりの弾性応力場の例を示す。x<sub>3</sub>軸は紙面に垂直方向で転位線を表し、x<sub>2</sub>軸は(103)面に垂直である。 $\sigma_{12}$ の応力場は等方性材料に場合から若干のゆがみがみられ、また等方性材料では存在しない静水圧応力場 $\sigma_{11}$ が存在する。刃状転位のまわりの応力場にもまた若干のゆがみが認められる。こうした転位における応力場の変化は転位同士の相互作用に影響を与え、金属間化合物の強度・変形挙動に影響をもたらすと考えられる。

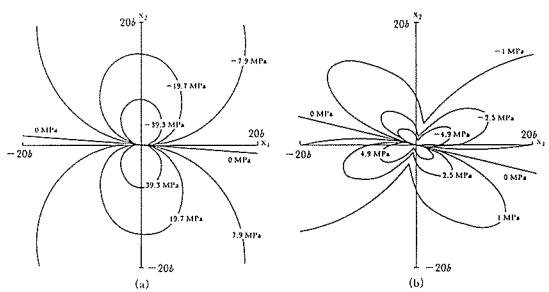


図11 MoSi<sub>2</sub>における(103)面上の1/3[3̄31]バーガースペクトルを持つらせん転位のまわりの弾性応力場の例。(a)  $\sigma_{11}$ , (b)  $\sigma_{12}$ 。x<sub>3</sub>軸は紙面に垂直方向で転位線を表し、x<sub>2</sub>軸は(103)面に垂直である。

転位のまわりの応力場の変化は転位の弾性エネルギーに影響を与える。直線転位線のまわりの半径 $r_0$ とRの間の弾性エネルギーは、単位長さ当たり

$$Kb^2/(4\pi) \cdot \log(R/r_0)$$

で与えられる。ここでbはバーガースペクトルの大きさ、Kはエネルギー因子であり、等方性材料ではらせん転位に対して $K = G$  ( $G$ :剛性率), 刃状転位では $K = G/(1-\nu)$  ( $\nu$ :ポアソン比) である。異方性材料に対してはKはスティーフネス定数 $c_{ij}$ から計算出来る。図12にMoSi<sub>2</sub>における1/3[3̄31]転位および1/3[001]転位のエネルギー因子Kを示す。ここで転位線の方向は、後の節に示す様に本化合物のすべり面である(110)面あるいは(103)面上でバーガースペクトルの方向から変化させている。1/3[001]転位線は1/3[3̄31]転位線よりいずれの方針でも高いエネルギー因子Kを持つ。両方のバーガースペクトルの大きさはほとんど等しい(3/1[3̄31]: 0.2616 nm, 1/3[001]: 0.2615 nm)から転位の弾性エネルギーは前者の方が高いことを表している。このことは、1/3[001]転位が塑性変形したMoSi<sub>2</sub>では観察されにくいことを予想させる。

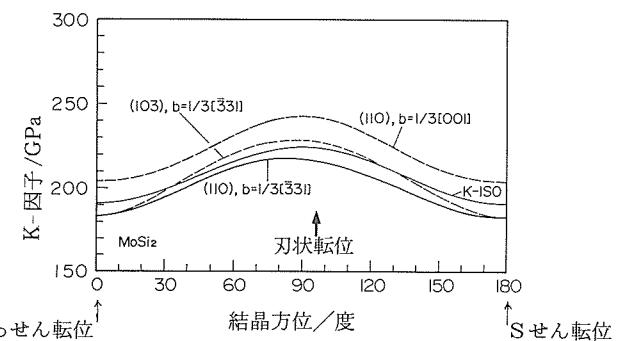


図12 MoSi<sub>2</sub>における1/3[3̄31]転位および1/3[001]転位のエネルギー因子K。ここで転位線の方向はすべり面(110)面あるいは(103)面上でバーガースペクトルの方向から変化させている。

### (3-3) 多結晶金属間化合物の弾性係数

複合則的な考え方を用いて多結晶のヤング率E, 剛性率G, ポアソン比ν, 体積弾性率Kを、単結晶のスティーフネス定数およびコンプライアンス定数から近似的に推定することが出来る。Voigt近似は最大値を、またReuss近似は最小値を与える、これらの算術平均は実測値とよく一致することが報告されていてHill近似と呼ばれる<sup>8)</sup>。また、多結晶体中の弾性波の伝ば速度は次式で与えられる。縦波に対しては

$$V_i = \sqrt{(K + 4G/3)/\rho_0}$$

横波に対しては

$$V_s = \sqrt{(G/\rho_0)}$$

ここで、 $\rho_0$ は材料の密度である。したがって、平均弾性波速度 $V_m$ は次式で与えられる。

$$V_m = \{(1/3)(2/V_s^3 + 1/V_i^3)\}^{-1/3}$$

平均弾性波速度からDebye温度が次式によって求めることができる<sup>3-6)</sup>。

$$\theta_D = (h/k) \{(3/4)(q/\pi)(N\rho_0/M)\}^{1/3} V_m$$

ここでhはPlanck定数、kはBoltzmann定数、NはAvogadro数、Mは分子量、qは1分子当たりの原子の数である。

表6にHill近似によって単結晶の弾性定数から推定された多結晶金属間化合物の弾性係数およびDebye温度を示す。ここでVSi<sub>2</sub>で推定された弾性係数は実験値と比較的よい一致を示す。

TiAl<sub>3</sub>やZrAl<sub>3</sub>のヤング率や剛性率は、構成元素Ti, Zr, Alの値の2倍以上であり、MoSi<sub>2</sub>やWSi<sub>2</sub>の場合も構成元素よりも大きなヤング率や剛性率を示す。通常のマルエージ鋼や7000系アルミ合金など高強度な構造材料でも、比弾性率は同様であるから、金属間化合物の高弾性率は機械部品などにとって有用であるかもしれない。

本研究で取り上げた遷移金属化合物は、軽量であることが特徴の一つである。したがってこれらの化合物の比弾性率は構成元素に比較して大きな値を示し、高比弾性率材料

表6 Hill近似によって単結晶の弾性定数から推定した多結晶金属間化合物の弾性係数およびDebye温度。

	Bulk modulus (K/10 <sup>2</sup> GPa)	Young's modulus (10 <sup>2</sup> GPa)	shear modulus (10 <sup>2</sup> GPa)	Poisson's ratio( $\nu$ )	Debye temperature (θ/K)
MoSi <sub>2</sub> *	2.097	4.397	1.911	0.151	759
WSi <sub>2</sub> *	2.224	4.679	2.036	0.149	625
VSi <sub>2</sub> *	1.672	3.426	1.479	0.158	791
	1.66* <sup>3</sup>	3.31* <sup>3</sup>	1.42* <sup>3</sup>	0.167* <sup>3</sup>	
CrSi <sub>2</sub> *	1.720	3.546	1.533	0.156	793
TiSi <sub>2</sub>	1.489	2.778	1.167	0.189	726
CoSi <sub>2</sub>	2.101	1.829	0.675	0.355	528
TiAl <sub>3</sub> *	1.056	2.157	0.930	0.160	681
ZrAl <sub>3</sub> *	1.069	2.018	0.851	0.185	577
Ti <sub>3</sub> Sn*	0.975	1.100	0.419	0.312	335
Mo	2.612	3.248	1.256	0.293	
W	3.110	4.110	1.600	0.280	
Cr* <sup>2</sup>	1.602	2.790	1.153	0.210	
V* <sup>2</sup>	1.580	1.279	0.467	0.365	
Ti* <sup>2</sup>	1.072	1.08	0.401	0.345	
			0.441*	0.319*	380*
Co*	1.904	2.185	0.835	0.309	460
*	1.828	1.560	0.574	0.358	384
Zr* <sup>2</sup>	0.8496	0.939	0.358	0.34	
			0.364*	0.331*	250*
Si*	0.550	0.941	0.387	0.215	
Al* <sup>2</sup>	0.7358	0.724	0.271	0.34	
			0.265*	0.347*	214*
Sn* <sup>2</sup>	0.0582	0.499	0.184	0.357	

\* : estimated from elastic stiffness constants  $c_{ij}$

\*<sup>2</sup> : C.J.Smithells ed.: Metals Reference Book (5th edition), (1976), p.975, Butterworths, London & Boston.

\*<sup>3</sup> : R.L.Fleischer, R.S.Gilmore, R.J.Zabala: Acta Met. 37 (1989) 2801.

としての特性をもつ。図13にダイシリサイドの比ヤング率を構成元素と比較して示す。

#### (4) 小括

遷移金属ダイシリサイドおよびトリアルミナイト単結晶の基本的力学特性である弾性定数を、超音波速度を室温で測定することにより決定し、単結晶の弾性的挙動を検討した。また、弾性異方性に基づき転位の弾性的性質についても検討した。さらに単結晶の弾性定数から多結晶のヤング率、剛性率など弾性係数を推定し、これら金属間化合物が大きな比弾性率を持つことを示した。

#### 4. 2. 3 単結晶の機械的性質

##### (1) 実験方法

育成したMoSi<sub>2</sub>およびWSi<sub>2</sub>単結晶を各々1573K, 1623Kで5時間焼鈍後、圧縮方位を<001>に近い方位をもつ試験片および<100>方位に近い方位の試験片を放電加工により切り出した。圧縮試験片寸法は2×2×6 mmである。

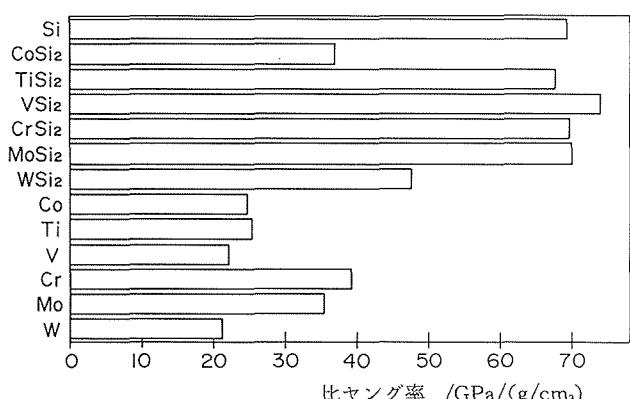
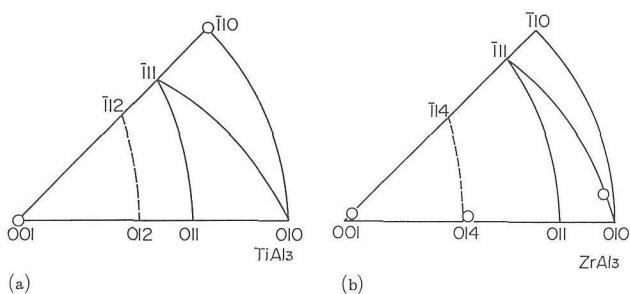


図13 ダイシリサイドの比ヤング率。構成元素と比較して示す。

る。圧縮試験は島津サーボパルサーを用い、真空中、定ひずみ速度で行った。用いたひずみ速度は $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ および

$5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  であり、試験温度は1373K～1773Kである。TiAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub>単結晶の圧縮試験はひずみ速度  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , 試験温度873K～1673Kで真空中で行った。用いた単結晶の圧縮方位を図14に示す。

図14 TiAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub> 単結晶の圧縮方位

## (2) 実験結果と考察

図15にMoSi<sub>2</sub>およびWSi<sub>2</sub>単結晶の圧縮降伏強度の温度依存性を示す。MoSi<sub>2</sub>は1373K以上で、WSi<sub>2</sub>は1473K以上で塑性変形が可能となる。両化合物とも温度上昇に伴って強度は低下するが、強度の温度依存性には結晶方位による違いが認められる。MoSi<sub>2</sub>では<100>に近い方位に圧縮すると変形が起こり易く、強度も低いが、<001>方位の圧縮では変形は困難となり、強度も高い。高温になるほど強度は低下して、1773Kでは両方とも同様な強度になる。一方WSi<sub>2</sub>では強度の温度依存性は逆になる。すなわち<100>方位に圧縮すると強度は高く、<001>方位では強度は低くなり、高温になるほど両者の差は大きくなる。試料表面の観察によれば、両化合物とも<001>方位での圧縮では主に{013}面の、<100>方位では{110}面のすべりが認められた。ただしMoSi<sub>2</sub>では<001>方位圧縮した場合{110}面すべりも認められた。透過電顕観察によれば、変形によって導入された転位は、両化合物とも<331>方位のバーガースペクトルを持つ。したがって、これら化合物の主なすべり系は<001>方位圧縮に対しては{013}<331>であり、<100>方位の圧縮に対しては{110}<331>である。すべり系を考慮した臨界せん断応力は0.2%耐力のおよそ1/2であり、温度依存性は図15と同様な傾向を示し、WSi<sub>2</sub>では{013}<331>すべりが、またMoSi<sub>2</sub>では{110}<331>すべりが他のすべり系より低いせん断応力で活動することが認められた。

また透過電顕観察によれば、<100>方位に圧縮されたMoSi<sub>2</sub>では{110}面上の積層欠陥が観察された(図16)。同様な{110}面上の積層欠陥はWSi<sub>2</sub>ではMoSi<sub>2</sub>に比べて数多く観察され、また<100>方位の圧縮変形において観察されるばかりでなく、<001>方位の圧縮変形によっても形成される(図17)。本化合物の結晶構造であるC11<sub>b</sub>構造の{110}面における原子面の積層を考えると、{110}面上

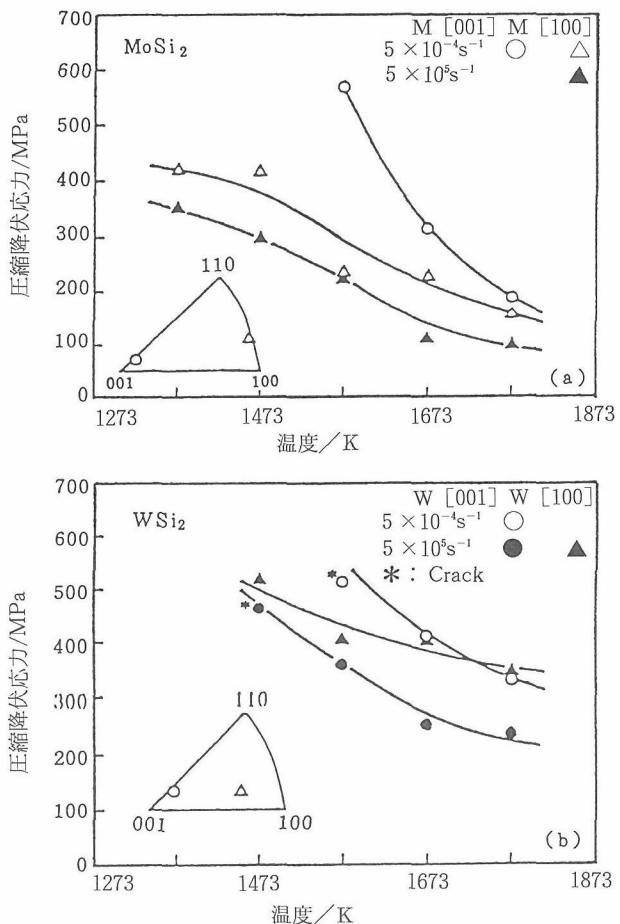
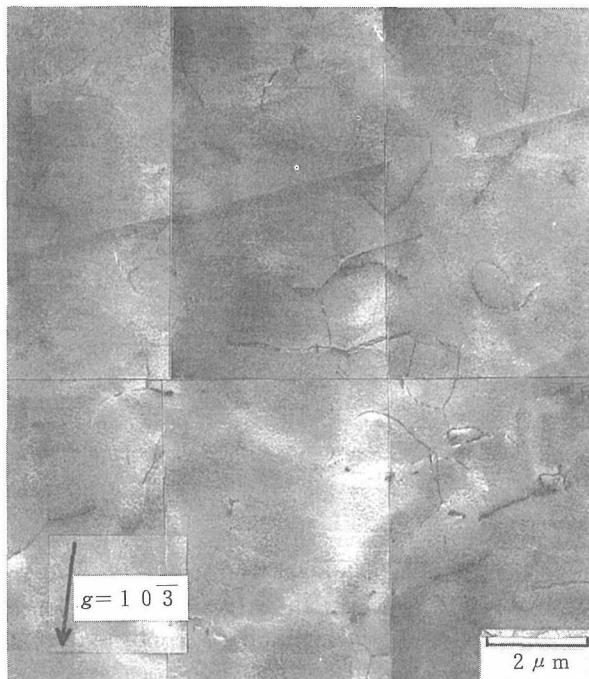
図15 (a) MoSi<sub>2</sub> および(b) WSi<sub>2</sub> 単結晶の圧縮降伏強度の温度依存性。図16 1673Kで<100>方位に3.8%圧縮変形されたMoSi<sub>2</sub>の透過電顕で観察された{110}面上の積層欠陥。



図17 1673Kで<001>方位に1.6%圧縮変形されたWSi<sub>2</sub>の透過電顕で観察された{110}面上の積層欠陥。

で<111>方向のすべりを生じることによって六方晶構造を持つC40型化合物の底面、(0001)面の原子の積層と同様になる（図18）。C40型六方晶構造を持つ $\beta$ -MoSi<sub>2</sub>は2173K以上で存在することが知られており、また $\beta$ -MoSi<sub>2</sub>と同じ結晶構造をもつMoSi<sub>2</sub>とWSi<sub>2</sub>の低温相がおよそ823K以下で形成されることが、シリコン基板上の薄膜で知られている。したがって塑性変形時における{110}面上での積層欠陥の生成が、MoSi<sub>2</sub>とWSi<sub>2</sub>の間の結晶方位による強度の温度依存性の違いに影響していると考えられる。

TiAl<sub>3</sub>では<001>方位に圧縮すると、比較的低い応力から不連続な変形を生じ、巨視的に降伏する前に破壊するが、温度が高くなると、特に1073K以上では不連続変形によって大きな塑性変形が観察される（図19(a)）。973K以下では破壊強度は高いが、973K以上では見かけ上の降伏強度は著しく低下するが、1473Kまであまり大きな変化はみられない。TiAl<sub>3</sub>では{112}面に双晶変形が生じ易いことが知られている<sup>10)</sup>から、試験片表面にあらわされた変形帯から考えて、これらの不連続変形は双晶変形によって生じたものと考えられる。TiAl<sub>3</sub>を<110>方向に圧縮変形すると、不連続変形は観察されない。873K～1123Kではわずかに塑性変形が認められ、1173K以上では大きな塑性変形が観察される（図19(b)）。これに対応して降伏強度は1173K以上で急激に低下する。こうした大きな塑性変形には不連続変形が認められないから、転位によって生じた可能性も考えられる。

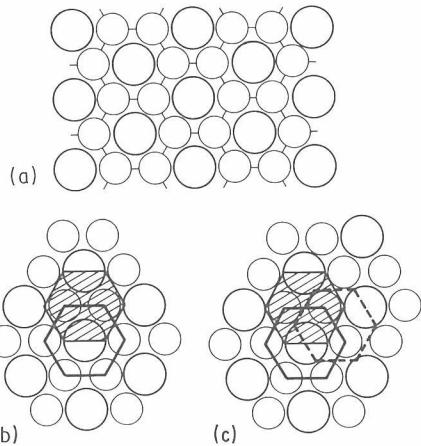


図18 (a) C11<sub>b</sub>型 MoSi<sub>2</sub> の {110} 面における原子面。(b) C11<sub>b</sub> 型 MoSi<sub>2</sub> の {110} 面の積層。(c) C40 型 MoSi<sub>2</sub> の (0001) 面の積層。{110} 面上で<111>方向のすべりを生じることにより六方晶構造を持つC40型化合物の底面、(0001)面の原子の積層と同様になる。

(○：Mo, o：Si, A層，B層，C層)

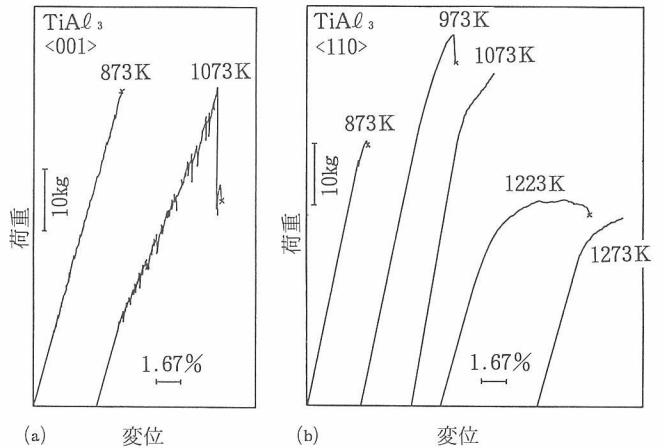


図19 TiAl<sub>3</sub> の(a)<001>および(b)<110>方位試験片の圧縮変形挙動

図20のにすべり系を{112}<111>と仮定したときの臨界せん断応力の温度依存性を示す。{112}<111>は本化合物における双晶系を表している。双晶変形によって大きな変形を生じると考えられる<001>方位圧縮変形では、塑性変形が可能な973K以上の臨界せん断応力は温度によって大きくは変化しない。一方不連続変形が現れない<110>方位圧縮変形では1123K以下の温度で臨界せん断応力が大きく、これはこの温度範囲の変形は双晶によって生じたのではないことを意味している。1173K以上では臨界せん断応力は<001>方位圧縮変形の場合に近い値を示すから、こうした温度範囲では不連続変形は認められないものの双晶変形を生じている可能性がある。

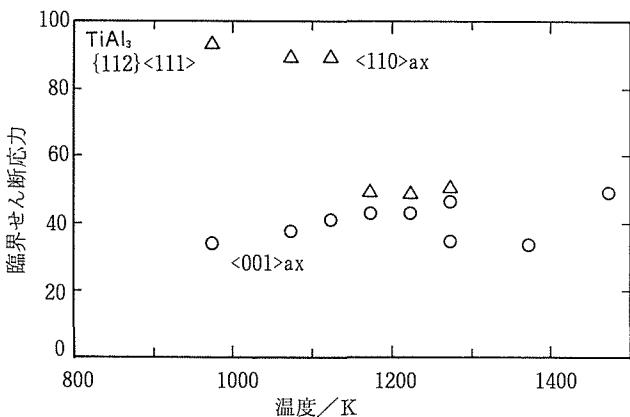


図20 TiAl<sub>3</sub>における臨界せん断応力の温度依存性。<hkl><sub>ax</sub>は圧縮軸方位をあらわす。すべり系を {112} <111>と仮定している。

ZrAl<sub>3</sub>では<001>, <010>, <041>の3方位を圧縮軸にして応力を加えると、いずれの方位でもおよそ1273K以下ではわずかな塑性変形を生じるもの、降伏以前に割れが生じてやがて破壊する。1273K以上では大きな塑性変形を生じ、温度の上昇に伴って強度は大きく低下する(図21)。降伏強度は<001>方位で高く、<010>, <041>の順に低くなる。試験片表面に現れた1273K以下の変形帯から推定すると、いずれの方位の変形も稠密面である{114}面でのすべり変形ではないと思われる。

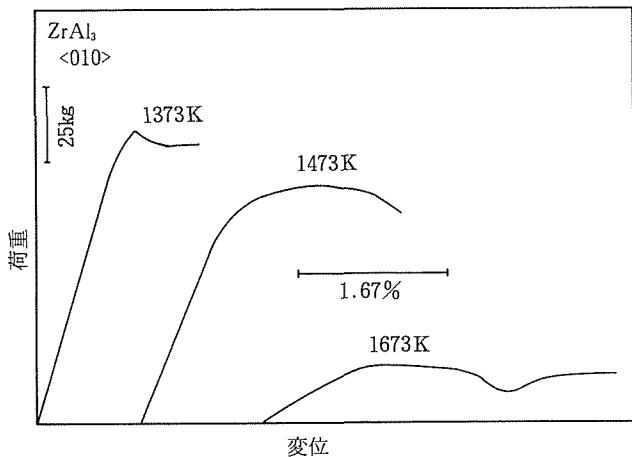


図21 ZrAl<sub>3</sub>の<010>方位試験片の圧縮変形挙動

試験片表面の変形帯から推定されるすべり面とすべり面上の最密原子列方向をすべり方向と仮定した各圧縮方位の臨界せん断応力の温度依存性を図22に示す。{104}面すべりが最も生じ難く、{001}面すべりが低応力ですべりを生じると考えられる。すなわち、ZrAl<sub>3</sub>ではすべり系は色々あるが、臨界せん断応力に差があるため、多結晶での変形は困難であることが予想される。

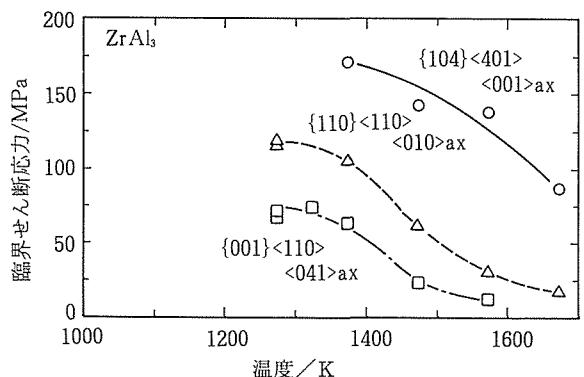


図22 ZrAl<sub>3</sub>における臨界せん断応力の温度依存性。<hkl><sub>ax</sub>は圧縮軸方位をあらわす。試験片表面の変形帯から推定されるすべり面とすべり面上の最密原子列方向をすべり方向と仮定している。

### (3) 小括

高融点金属間化合物であるC11<sub>1</sub>型正方晶構造化合物MoSi<sub>2</sub>とWSi<sub>2</sub>単結晶の強度・変形挙動を圧縮変形により調べた。MoSi<sub>2</sub>では1373K以上、WSi<sub>2</sub>では1473K以上で塑性変形が可能となり、WSi<sub>2</sub>では{013}<331>すべりが{110}<331>すべりより、またMoSi<sub>2</sub>では{110}<331>すべりが{013}<331>すべりより低いせん断応力で活動することが認められた。この様な化合物による強度の結晶方位による違いは、変形後に両化合物で観察される{110}面上の積層欠陥の量の大きな違いによってもたらされるのかも知れない。

軽量で耐酸化性が期待されるD0<sub>22</sub>型およびD0<sub>23</sub>型正方晶金属間化合物TiAl<sub>3</sub>およびZrAl<sub>3</sub>単結晶の強度、変形挙動を圧縮変形により調べた。TiAl<sub>3</sub>では、<001>方位圧縮により変形双晶による不連続変形が生じて973K以上で塑性変形が可能であった。また<110>方位圧縮では973K以上で塑性変形が可能であったが、不連続変形は生じず、転位による塑性変形の可能性も考えられる。両方位とも1173K以上では変形が容易になり大きな塑性変形が認められた。ZrAl<sub>3</sub>では1273K以上で塑性変形が可能となり、降伏強度は温度上昇と共に低下した。すべり系は圧縮方位によって異なり、いずれの方位でも稠密面{114}面でのすべりは認められなかった。

#### 4. 2. 4 一方向凝固Ni<sub>3</sub>Alの機械的性質

##### (1) はじめに

Ni<sub>3</sub>Alは高温になるほど強度が増大するという、通常の金属材料とは異なる機械的性質を示す。また、この化合物は耐酸化性も優れているため、耐熱構造材料として期待されている。しかし、多くの金属間化合物が抱える室温延性、特に引っ張り延性の欠如は成形加工、材料の信頼性の点で大きな問題で多くの延性改善の研究がされている。な

かでも、東北大学の青木、和泉によって見い出されたBの微量添加による室温延性の改善効果は画期的なものであり、約40%の引っ張り延性が可能になった<sup>11)</sup>。しかし、Bの微量添加は高温環境脆性、耐酸化性の劣化などの弊害を引き起こしており、さらに原子力材料としては中性子吸収断面積の大きいBの添加は好ましくないなど問題は多く残されている。さらに、Bの微量添加はNi-rich Ni<sub>3</sub>Alに対して延性改善効果が顕著であるが、より高温強度、耐酸化性に優れた<sup>12)</sup>化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al、Al-rich Ni<sub>3</sub>Alに対しては効果がないという問題がある<sup>13)</sup>。これに比べてFZ-UDS法は以下に示すように化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al、Al-rich Ni<sub>3</sub>Alの室温延性も顕著に改善できる。

## (2) 実験方法

FZ-UDS法を用いて作製した化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al、Al-rich Ni<sub>3</sub>Al(直径約12mm、長さ約15cm)から成長方向にゲージ部0.7×2.7×10mmの引っ張り試験片を切り出し、室温で $1.7 \times 10^{-3}$ sec<sup>-1</sup>のひずみ速度で引っ張り試験を行った。

## (3) 結果と考察

図23に一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Alの室温における引っ張り試験結果を通常の凝固材(等軸晶組織)と比較して示す。一方向凝固材は室温でも引っ張り延性を示し、通常の等軸晶組織材が全く延性がないと比べると、室温延性は飛躍的に改善されたと言える。また、凝固組織は凝固速度に強く依存し、13mm/h以上の速度では組織がNi<sub>3</sub>Al単相に、13mm/h以下の速度ではマルテンサイト状の第2相が塊状に析出することを述べたが、機械的性質もこれに対応して差が認められる。24mm/hの速度で凝固した材料では17%の大きな伸びが得られるが、8mm/hの速度で凝固した材料では7%と小さな伸びとなる。従って、材料としてはNi<sub>3</sub>Al単相が析出するような13mm/h以上の凝固速度条件が望ましいと言える。

引っ張り試験後の試験片表面には多くのすべり線が結晶

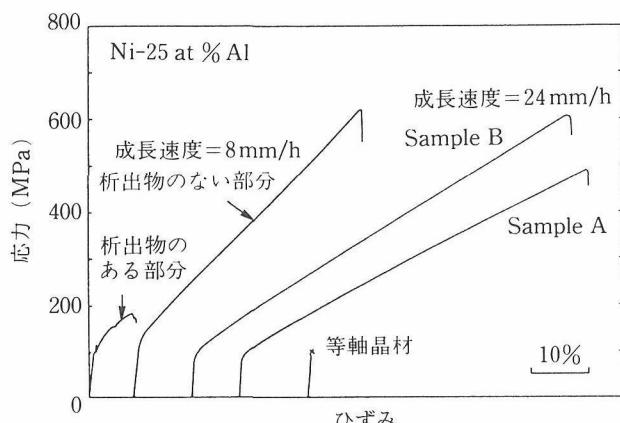


図23 一方向凝固した化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Alの引っ張り試験結果

粒界を通過しているのが観察される。破面を観察すると図24に示すように凝固速度24mm/hで作製した試料の破壊様式は粒内破壊型で、破面には結晶すべりの形跡が見られる。変形によって導入された転位は結晶粒内で堆積してき裂に成長し、破壊が起こったと考えられる。Ni<sub>3</sub>Al多結晶体の脆さの原因である粒界破壊が完全に抑制されていることがわかる。これらからFZ-UDS法によって作製されたNi<sub>3</sub>Al多結晶体では結晶粒界におけるき裂の発生・伝播が抑制されるため、粒界破壊が起こらず、その結果として大きな延性が生じると考えられる。

Al-rich Ni<sub>3</sub>Alの引っ張り試験結果を図25に示す。Al濃度



図24 成長速度24mm/hで一方向凝固した化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al の破断面のSEM観察

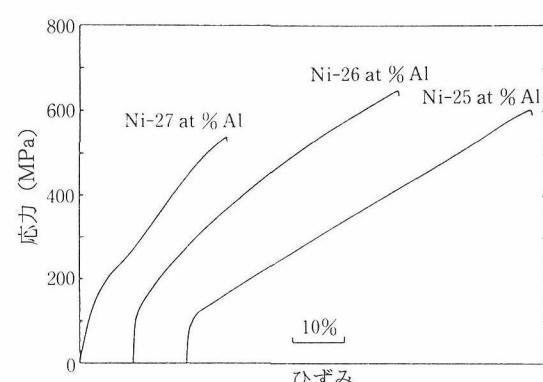


図25 一方向凝固したAl-rich Ni<sub>3</sub>Alの引っ張り試験結果

が高くなるにつれて一方向凝固材の延性は低下するが、注目すべきは Ni-26.5at%Al でも 20% 以上の引っ張り伸びを示すことである。これが微量 B 添加法との大きな違いである。ボロン添加法の効果は詳細な研究により、Al 濃度に強く依存することが知られている。図26に示すように B 添加法は化学量論組成よりも Ni 過剰組成で延性改善効果があるが Al 過剰組成では効果がない<sup>13)</sup>。Al-rich Ni<sub>3</sub>Al の室温延性が改善されたのは本 FZ-UDS 法が最初である。Ni<sub>3</sub>Al の実用化を考えるとこの特徴は意義がある。高温強度、耐酸化性は Alrich Ni<sub>3</sub>Al の方が Ni-rich Ni<sub>3</sub>Al よりもはるかに優れているからである<sup>12)</sup>。

FZ-UDS 法により作製した Ni<sub>3</sub>Al は成長方向に対して直角方向にも 15% 程の引っ張り延性を示す。さらに、中間焼鈍無しで約 25% の冷間圧延も可能である。

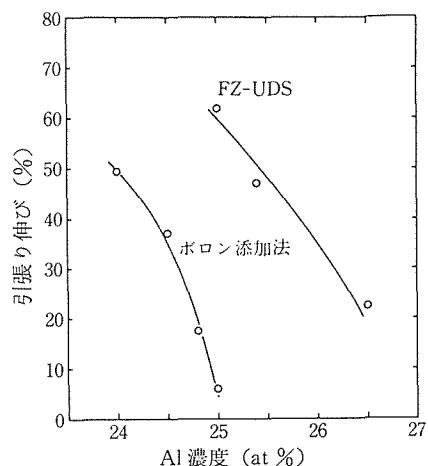


図26 引張り伸びにおよぼす Al 濃度の影響  
(FZ-UDS 法とボロン添加法との比較)

#### (4) 小括

化学量論組成 Ni<sub>3</sub>Al, Al-rich Ni<sub>3</sub>Al が耐熱構造材料として Ni 過剰 Ni<sub>3</sub>Al よりも優れていることは既に述べたとおりであり、本研究結果は FZ-UDS 法は Ni<sub>3</sub>Al 開発にとって実用上意義深い方法と考えられる。さらに、化学組成を変えずに金属組織を制御するだけで金属間化合物の機械的性質を改善するという例は非常に希であり、FZ-UDS 法は新しい金属間化合物開発法であると考えられる。

#### 4.3 照射材の特性評価

##### 4.3.1 はじめに

これまで規則構造を持つ金属間化合物について照射材の機械的性質は (Fe, Ni)<sub>3</sub>V 以外、脆性材料であるためほとんど調べられていない<sup>2)</sup>。しかし、将来の核融合炉材料として金属間化合物の高温強度、耐酸化性は魅力であり、照射特性を調べておく必要がある。特に、FZ-UDS 法で作製した Ni<sub>3</sub>Al は高い高温強度と室温で十分な延性を持つ有望

な材料であり、イオン照射組織の観察と機械的性質の測定を行った。

##### 4.3.2 実験方法

FZ-UDS 法により作製した Ni<sub>3</sub>Al を金材技研のサイクロトロンを用いて、ヘリウムイオン照射し、TEM による組織観察と引っ張り試験による機械的性質の測定を行った。照射条件は He3, 加速電圧 26 MeV で 500 ppm 均一照射である。

##### 4.3.3 結果と考察

図27は照射材を 873K で引っ張り試験を行った結果を示す。降伏後、応力の急激な低下がみられるが、これは注入されたヘリウムイオンによる粒界破壊が起こるためである。このような局部的な粒界破壊時には図に示すようにヘリウムを放出する。ステンレス鋼等、通常の金属材料と大きく異なるのは、このような局所的な微少破壊が起こっても、試験片全体に破壊が進展しないことである。粒界破壊の伝ばが抑制された材料といえ、原子炉用構造材料として好ましい性質を持っていると考えられる。また、ヘリウム放出量もステンレス鋼よりも 10 倍以上大きい。図28は照射直後および引っ張り試験後の透過電子顕微鏡観察結果である。照射直後では規則度の変化は小さく、ヘリウムバブル（直径は約 8.6 nm）が、粒内とともに粒界に偏析する。引っ張り変形を行うと超転位がこのバブルを掃引する現象が観察される。バブルに絡む転位の形状から、転位はバブルを捕獲し易く、そのため変形時に非常に多くのヘリウムが放出されると考えられる。

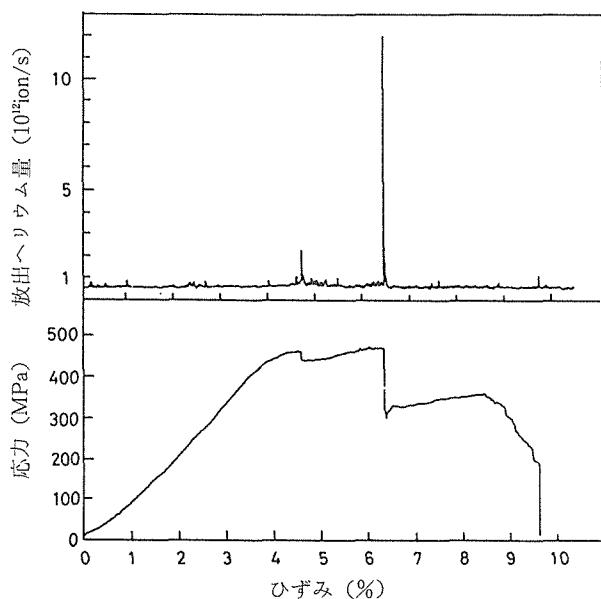


図27 ヘリウムイオン照射した Ni<sub>3</sub>Al の 873K における応力-ひずみ曲線（下図）と放出ヘリウム量

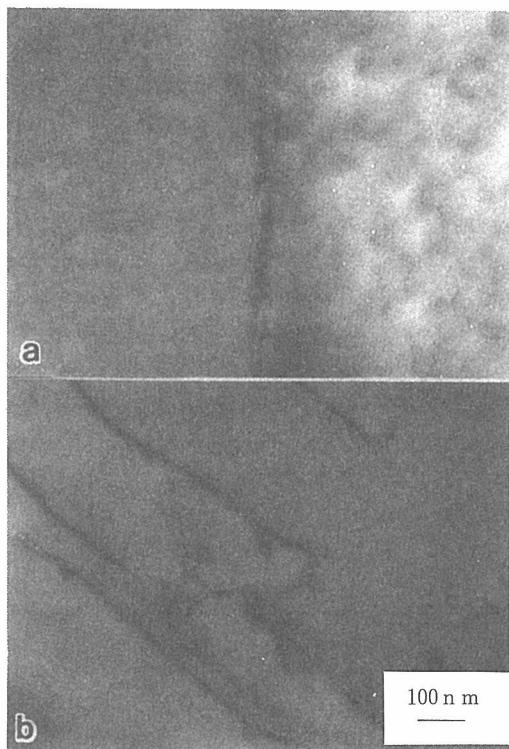


図28 Ni<sub>3</sub>Al の(a)照射直後および(b)873Kにおける引っ張り試験後の透過電子顕微鏡観察結果

#### 4. 3. 4 小括

FZ-UDS 法により作製した Ni<sub>3</sub>Al のヘリウムイオン照射を行い、微視的組織変化の観察と機械的性質の測定を行った。この材料はステンレス鋼に比べて照射脆化現象は抑制されており、原子炉構造材料として有望と考えられる。

### 5 結 言

本研究では新しい原子力用金属材料の開発を目的として、シリサイド系、アルミナイト系の2つの金属間化合物群に着目し、基本的性質を明らかにするため、単結晶合成技術を確立し、構造解析・状態分析を行うとともに、電気的性質、力学的性質、機械的性質の測定と照射特性の評価を行った。

耐放射線性材料、耐熱材料としてシリコン化合物、アルミニウム化合物の単結晶の育成が可能になり、高温機械的性質、力学的・電気的性質が明らかになった。特に MoSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>はこれまで超耐熱材料として有望視されていたが、良質の試料を作製することが難しいため、電気的性質、力学的性質はもとより機械的性質も不明であった。本研究により、これらの化合物の高品位単結晶の育成が可能となり、その基本的性質が解明された。

また、フローティングゾーン法により、Ni<sub>3</sub>Alの単結晶育成を試みる過程で、単結晶育成は不可能であったが代わりに非常に室温延性のある多結晶材料を作製できた。

Ni<sub>3</sub>Al は通常の材料と異なり、温度の上昇とともに強度が増大するので、耐熱材料として期待されていたが、室温で脆いという欠点を持っていました。この欠点が一方向凝固することにより、改善できることが分かった。この材料は耐放射線性があることも確認された。

フローティングゾーン法による一方向凝固は従来の金属間化合物の延性改善法にはみられない長所をもち、有望な材料開発法として研究を継続・発展させている。

### 参 考 文 献

- 1) Pope, D.P. and Ezz, S.S.: Int. Met. Rev., 29(1984), 136.
- 2) Liu, C.T.: Int. Met. Rev., 29(1984), 168.
- 3) Bhattacharyya, B.K., Bylander, D.M., and Keinman, L.: Phys. Rev. B, 32(1985), 7973.
- 4) Speier, W., Leuken, E.V., Fuggle, J.C., Sarma, D.D., Kumar, L., Dauth, B., Buschow, K.H.L.: Phys. Rev. B, 39 (1989), 6008.
- 5) Weaver, J.H., Franciosi, A., Moruzzi, V.L.: Phys. Rev. B 29(1984), 3293.
- 6) Love, A.E.: "A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity", fourth edition, p.100, Dover, New York (1944).
- 7) Hirth, J.R. and Lothe, J.: "Theory of Dislocations", McGraw-Hill, New York (1968).
- 8) Hearmon, R.F.S.: Adv. Phys., 5(1956), 323.
- 9) Anderson, O.N.: J. Phys. Chem. Solids, 24(1963), 909.
- 10) Yamaguchi, M., Shirai, Y. and Umakoshi, Y.: Proc. 'Dispersion Strengthened Aluminum Alloys' Symp., 1988, TMS Annual Meeting, Phoenix, Arizona.
- 11) 青木清、和泉修：日本金属学会誌, 41(1975) 170.
- 12) C.T.Liu, C.L.White, and J.A.Horton: Acta metall., 33 (1985) 213.
- 13) O.Noguchi, Y.Oya, and T.Suzuki: Met. Trans. A, 12A (1981) 1647.

### 研 究 発 表

#### (口頭)

- 1) MoSi<sub>2</sub> 単結晶の作製, 田畠裕之, 平野敏幸, 中村森彦, 日本国金属学会, 1987. 4
- 2) MoSi<sub>2</sub> 単結晶の電気抵抗, 平野敏幸, 田畠裕之, 浅田雄司, 中村森彦, 日本国金属学会, 1987. 4
- 3) Riedveld 法による MoSi<sub>2</sub> の X 線結晶構造解析, 平野敏幸, 松本武彦, 中村森彦, 日本国金属学会, 1987. 4
- 4) MoSi<sub>2</sub> の X 線結晶解析, 平野敏幸, 田畠裕之, 日本国金属学会, 1987. 10
- 5) MoSi<sub>2</sub> 単結晶の電気抵抗とホール係数, 平野敏幸, 中村森彦, 日本国金属学会, 1988. 4
- 6) MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub> 単結晶の弾性定数, 中村森彦, 松本庄次郎, 平野敏幸, 日本国金属学会, 1988. 4.
- 7) MoSi<sub>2</sub> 単結晶の高温圧縮変形, 木村一弘, 平野敏幸, 中村森彦, 日本国金属学会, 1988. 10.

- 8) 一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Al の室温延性, 平野敏幸, 1989. 4
- 9) 正方晶金属間化合物 TiAl<sub>3</sub>, ZrAl<sub>3</sub> 単結晶の弾性定数, 中村森彦, 木村一弘, 日本金属学会, 1989. 4.
- 10) 遷移金属ダイシリサイドの電気抵抗, 平野敏幸, 日本金属学会, 1989. 9
- 11) 一方向凝固による Al-rich Ni<sub>3</sub>Al 多結晶の室温引張延性の改善, 平野敏幸, 鈴木朝夫, 日本金属学会, 1990. 9
- 12) AES による CaSi<sub>2</sub> 単結晶へき開面の解析, 平野敏幸, 藤原純, 日本金属学会, 1990. 9
- 13) Improvement of Room Temperature Tensile Ductility of Al-rich Ni<sub>3</sub>Al by Unidirectional Solidification, MRS Fall Meeting, Hirano, T., Chung, S.S., Mishima, Y., and Suzuki, T., 1990. 11, Boston
- 14) Single Crystal Growth and Mechanical Properties of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub>, Hirano, T., Nakamura, M., Kimura, K., and Umakoshi, Y., 15th Ann. Conf. on Composites and Ceramics, American Ceramic Society, 1991. 1, Cocoa Beach
- 15) Ni<sub>3</sub>Al の一方向凝固組織, 平野敏幸, 日本金属学会, 1991. 4
- 16) 六方晶金属間化合物 VSi<sub>2</sub>, CrSi<sub>2</sub> 単結晶の弾性定数, 中村森彦, 日本金属学会, 1991. 4.
- 17) 一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Al の機械的性質に及ぼす熱処理の影響, 平野敏幸, 岸俊夫, 日本金属学会, 1991. 10
- 18) 冷間圧延した一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Al の機械的性質, 平野敏幸, 岸俊夫, 日本金属学会, 1991. 10
- 19) 一方向凝固 Ni<sub>3</sub>Al の室温変形挙動, 平野敏幸, 岸俊夫, 渡辺忠雄, 日本金属学会, 1992. 4
- 20) Elastic Properties of Transition Metal-Disilicides and Trialuminides, M. Nakamura, Sixth JIM Int. Symp., JIM, 1992. 6, Sendai.
- 21) He イオン照射した Ni<sub>3</sub>Al の微細組織と力学特性, 長谷川晃, 山本徳和, 平野敏幸, 松井秀樹, 1992. 4  
(誌上)
- 1) フローティングゾーン法による MoSi<sub>2</sub> 単結晶の育成, 田畠裕之, 平野敏幸, 日本金属学会誌, 52(1988), 1154.
- 2) Planar faults in MoSi<sub>2</sub> single crystals deformed at high temperatures, Umakoshi, Y., Sakagami, T., Yamane, T. and Hirano, T., Phil. Mag. Lett., 59(1989), 159.
- 3) Slip systems and hardness in MoSi<sub>2</sub> single crystals, Umakoshi, Y., Hirano, T., Sakagami, T., and Yamane, T., Scripta metall., 23(1989), 87.
- 4) Improvement of room temperature ductility of stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al by unidirectional solidification, T. Hirano, Acta metall. mater., 38(1990), 2667.
- 5) Electrical resistivities of single crystalline transition-metal disilicides, T. Hirano and M. Kaise, J. Appl. Phys., 68(1990), 627.
- 6) High temperature deformation behaviour of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub> single crystals, Kimura, K., Nakamura, M., and Hirano, T., J. Mater. Sci., 25(1990), 2487.
- 7) Elastic constants of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub> single crystals, Nakamura, M., Matsumoto, S., and Hirano, T., J. Mater. Sci., 25(1990), 3309.
- 8) High temperature deformation of MoSi<sub>2</sub> single crystals with the C11b structure, Umakoshi, Y., Sakagami, T. Hirano, T., and Yamane, T., Acta metall. mater., 38(1990), 909.
- 9) Reaction and stability of metal/silicide interfaces : Ti/Mo-Si<sub>2</sub>(001), Sullivan, J.P., Hirano, T., Komeda, T., Meyer, H.M., Trafas, B.M., Waddill, G.D., and Weaver, J.H., Appl. Phys. Lett., 56(1990), 671.
- 10) CoSi<sub>2</sub>(111), FeSi<sub>2</sub>(001), and MoSi<sub>2</sub>(001) surface and interfaces with Ti, Komeda, T., Hirano, T., Waddill, G.D., Anderson, S.G., Sullivan, S.G., and Weaver, J.H., Phys. Rev.B, 41 (1990), 8345.
- 11) Improvement of room temperature ductility of stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al by unidirectional solidification, Hirano, T., Chung, S.S., Mishima, Y., and Suzuki, T., MRS Symp. Proc., 213 (1991), 635.
- 12) Tensile ductility of stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al grown by unidirectional solidification, Hirano, T., Scripta metall. et mater., 25 (1991), 1747.
- 13) Improvement of room temperature ductility of stoichiometric Ni<sub>3</sub>Al by unidirectional solidification, Hirano, T. and Kainuma, T., ISIJ International, 10(1991), 1133.
- 14) Single crystal growth and mechanical properties of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub>, Hirano, T., Nakamura, M., Kimura, K. and Umakoshi, Y., Ceram. Eng. Sci. Proc., 12(1991), 1619.
- 15) Single-crystal growth and electrical properties of CaSi<sub>2</sub>, Hirano, T., J. Less-Common Met., 167 (1991), 329.
- 16) Surface analysis of cleaved single-crystalline CaSi<sub>2</sub> by Auger electron spectroscopy, Hirano, T. and Fujiwara, T., Phys. Rev.B, 43(1991), 7442.
- 17) Elastic constants of TiAl<sub>3</sub> and ZrAl<sub>3</sub> single crystals, Nakamura, M. and Kimura, K., J. Mater. Sci., 26(1991), 2208.
- 18) Elastic Properties of Transition Metal-Disilicides and Trialuminides, Nakamura, M., Proc. Inter. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), pp.635-659, (1991), JIM.
- 19) 金属間化合物の弾性的性質, 中村森彦, 日本金属学会会報, 30(1991), 404.
- 20) Cold rolling of boron-free polycrystalline Ni<sub>3</sub>Al grown by unidirectional solidification, Hirano, T. and Mawari, T., Scripta metall. mater., 26(1992), 1747.
- 21) Microstructure and Room-Temperature Ductility of Unidirectionally Grown Ni<sub>3</sub>Al, Hirano, T. and Mawari, T., MRS Symp. Proc., 288(1993), 691.
- 22) Unidirectional Solidification of Ni<sub>3</sub>Al by a Floating Zone Method, Hirano, T. and Mawari, T., Acta metall. mater., 41(1993), 1783.
- 23) Elastic properties of intermetallic compounds, Nakamura, M. "Intermetallic compounds-Principle and Practice" ed. by

原子力用高性能金属間化合物材料の開発に関する研究

Westbrook and Fleischer, Wiley & Sons, 1993年出版予定.

特許

- 24) Elastic constants of some transition-metal-disilicide single crystals, Nakamura, M., Met. Trans. A, 投稿中.

1. 大型 CaSi<sub>2</sub> 単結晶の製造法, 平野敏幸, 特願1-320520  
2. 耐熱性 Ni<sub>3</sub>Al 金属間化合物, 平野敏幸, 特開03-243733

# 低誘導放射能材料に関する研究

第2研究グループ

野田哲二, 阿部富士雄<sup>\*1</sup>, 荒木 弘, 鈴木 裕,  
古屋一夫<sup>\*2</sup>, 長谷川晃<sup>\*3</sup>, 白石春樹, 岡田雅年  
福富勝夫<sup>\*4</sup>, 塩田一路<sup>\*5</sup>

昭和62年度～平成3年度

## 1 緒 言

核融合をはじめとする原子力環境において、材料にとって最も厳しい状況は、中性子照射によって、はじき出し損傷並びに核変換反応を受けることである。近年、核変換反応によって生じる材料の誘導放射能化を低減することは、装置保守・点検時の被爆低減化、異常時の外部汚染の低減化、材料の廃棄処理の容易さ等から重要な材料開発課題となっている<sup>1)</sup>。材料の放射化は、照射される粒子の種類及びそのエネルギーに依存し、加速器、軽水炉、核融合炉と照射環境が厳しくなるにつれてより促進される。特に核融合炉のD-T反応で発生する14MeV中性子では、(n, r)反応に加えて(n, α), (n, p), (n, 2n)等の反応が起こるため、多くの放射性核種が生ずる。核融合炉の炉停止直後の誘導放射能は1MW(th)当たり $10^6$ – $10^7$ Ci<sup>2)</sup>にもなることが予想されている。もっとも核融合炉の放射能の大部分は、材料の放射化に起因するものであり、核分裂炉のそれが燃料からの核分裂物質によるものであるとの質的に異なっている。高エネルギーの中性子照射にさらされる核融合炉の構造材料では、したがって、低放射化材料を使用することにより放射能の問題を大幅に解決できる。1982年の米国原子力学会では、核融合炉開発において低放射化材料をキーテクノロジーの一つとして位置づけている<sup>2)</sup>。

このため、本研究では、高速中性子照射による材料放射

化を低減するために材料放射化シミュレーションによる低放射化材料の選定と、これに基づく構造用低放射化鉄基合金の研究開発並びに低放射化複合材料の製造技術基盤の確立を目的とした。

## 2 低放射化材料の選定

低放射化材料を選定するためには、まず、材料として使用される元素について、中性子照射環境下でどのような核変換挙動をするかを把握しなければならない。このため、元素を構成している安定同位体それぞれについて、想定されるエネルギーの中性子照射に対して考えられるすべての反応をシミュレーションする計算コードを開発した。以下にその計算コードの概要および、それにに基づく材料の放射化評価を述べる。

### 2.1 誘導放射能計算コード

表1に本計算で対象とした元素を示す。アクチナイトを除いて合金あるいは材料中の不純物として考えられる約60の元素を取扱っている。

図1に計算コードの流れ図を示す。入力データとして材料組成、中性子スペクトル、中性子束、照射量を与える。一方、内部ファイルとして熱中性子から15MeVまでの高速中性子について42エネルギー群の中性子断面積、各放射性核種の崩壊定数データを備えている。これらのデータを基に、材料の核変換計算を行う。核変換反応として例えば

表1 核変換計算で対象としている元素

H	Be													He			
Li	Mg													Ne			
Na	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
K	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

ランタノイド	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
--------	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

\*<sup>1</sup>現在：第3研究グループ \*<sup>2</sup>現在：計測解析研究部 \*<sup>3</sup>現在：東北大学 \*<sup>4</sup>現在：第1研究グループ \*<sup>5</sup>現在：工学院大学

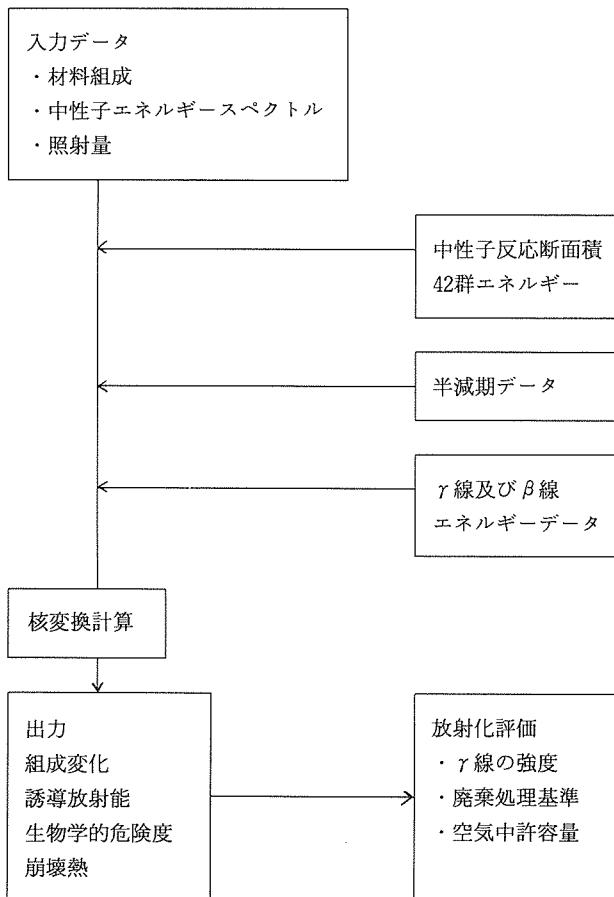
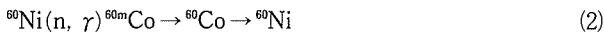


図1 核変換計算の流れ図

Ni 中の  $^{60}\text{Ni}$  については、



のような反応が考えられる。上記の連鎖反応による生成物の時間に対する変化量は線形連立方程式を解くことによって求められる。本研究では Gear 法<sup>3)</sup>を用いて多段逐次積分によってこれらの問題を解いた。

ある照射時間または照射停止後のある冷却時間における誘導放射能は、関連するすべての放射性核種の崩壊速度を足し合わせたものである。すなわち、

$$I_a(\text{Bq}) = \sum \lambda_i \cdot N_i \quad (8)$$

ここで  $I_a$  は放射能、 $\lambda_i$  は核種  $i$  の崩壊定数、 $N_i$  はその個数である。

$\gamma$  線の強度  $I_g$  は、

$$I_g(\mu\text{Sv}\text{h}^{-1} \text{ at } 1\text{ m}) = \sum I_a \cdot \Gamma_i \quad (9)$$

で与えられる。 $\Gamma_i$  は、線量率である。

また、本計算コードでは生物学的危険度、BHP、及び崩壊熱なども求められる。すでに述べたように、核データとして熱中性子から高エネルギー中性子までを対象としているので中性子スペクトルと中性子束が与えられれば軽水炉、高速炉、及び核融合炉までの材料の放射化計算を行うことができる。この計算コードは IRAC (Induced Radio-Activity Calculation) とよばれる<sup>4)</sup>。

材料の放射化の程度の最も厳しいのは高エネルギー中性子照射にさらされる核融合炉の第1壁、ブランケット構造材等である。ここでは、これらの材料について放射化のシミュレーションを行った。

照射モデルとして FER<sup>5)</sup>の第1壁を想定した。

図2に第1壁での中性子スペクトルを示す。また、誘導放射能評価を行うために壁の厚さを1 cm、照射表面積を1 m × 1 mとした。中性子束については1 MW/m<sup>2</sup>とし、最大10 MW·y/m<sup>2</sup>の照射量を考慮した。照射中及び照射後の放射能を計算した。

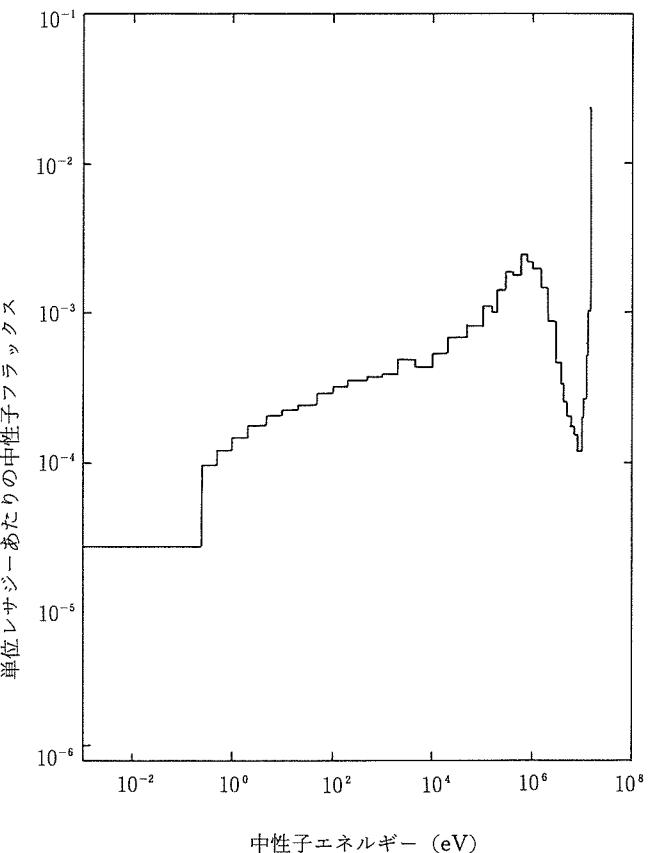
図2 核融合実験炉第1壁における中性子スペクトル<sup>5)</sup>

図3に各種の材料について10 MW·y/m<sup>2</sup>照射後の  $\gamma$  線強度の減衰を求めた結果を示す。材料の中で Mo, Al 等が長期間にわたって  $\gamma$  線を出し続けることがわかる。これは、

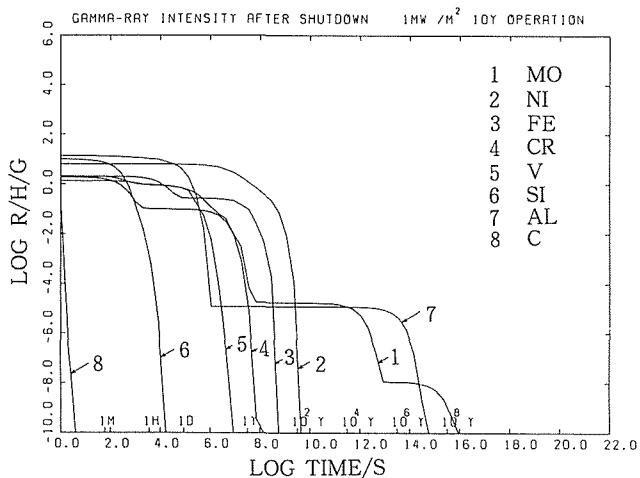


図3 各種核融合炉第1壁材料の10MW.y/cm<sup>2</sup>照射後の $\gamma$ 線強度の減衰

Alは通常は低放射化材料と考えられているが、核融合炉のような14MeV中性子が照射される環境では長半減期の26Alが生成し、容易に冷えないためである。一方、C, Si, V等は短時間で放射能が減衰する。このほか図には示されていないが、Nb, Coなども長寿命放射性核種を生成する。Feは炉停止直後には<sup>54</sup>Mn, <sup>55</sup>Fe等の生成により放射能レベルが高いが、冷却後数十年で接近可能となる。

誘導放射能がどのくらいの材料が照射された時にどのような挙動を示すかを明らかにするため照射量と安全なレベルまで冷却するに必要な時間との関係を次に検討した。

図4は安全レベルを25 $\mu$ Sv/hとして各材料に対して求めた冷却時間と照射量との関係を示している。Mo, Alを除いてたいていの材料は、照射量に無関係に一定の冷却時間を必要とする。Mo, Alについては前にも述べたように、長半減期の核種の生成量が規定量を越えると容易に近づくなることを示している。しかし、照射量がある値以下では、減衰時間は極めて速く、Alの場合、1 MW.y/m<sup>2</sup>以下では1週間位の冷却で安全レベルとなる。ちなみにMoで生成する長半減期の核種は、<sup>94</sup>Nb, <sup>92</sup>Nb, Nbでは<sup>91</sup>Nbである。図3では、おもに $\gamma$ 線を出す核種を対象に検討を行ったが、材料の廃棄しやすさ、あるいは再利用のしやすさの観点からの材料評価もを行うことができる。この場合には、数十年から100年以内位での放射能減衰がほぼ目標となる。1例として米国NRCの10CFR61規制<sup>⑥</sup>を参考にして材料の放射化評価を調べてみる。

図5は10CFR61のClass Cを基準にして照射停止直後に要求される許容濃度と照射量との関係を示している。図中の濃度は比率で与えられており、1は100%許容されることを意味する。また濃度規制される元素については最も問題となる放射性核種を括弧書きで示した。この図からわかるように規制される元素は限られている。特に、Nb, Mo, Cu, N等が濃度の制約を受ける。Nについては、 $\gamma$ 線は放

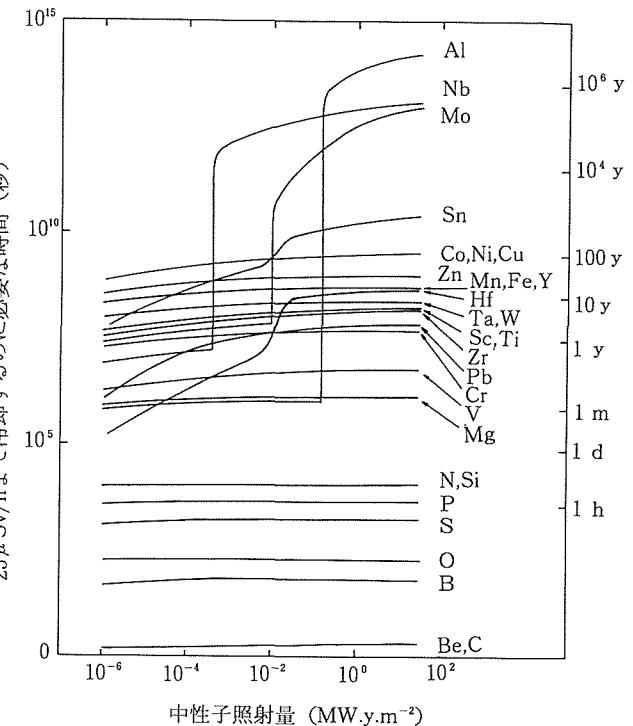


図4 安全レベルまでの $\gamma$ 線強度減衰に必要な冷却時間と照射量との関係

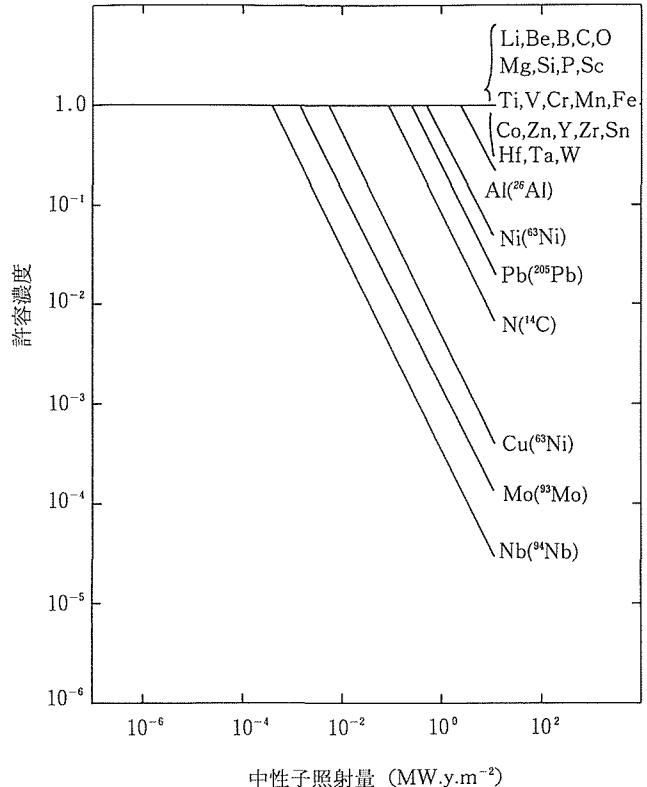


図5 米国の廃棄基準に許容される濃度と照射量との関係

出しないが長半減期である<sup>14</sup>Cが生じるため、危険度が高いとみなされている。規制される元素についてはその許容濃度が照射量に依存している。特にNbについて、10MW.y/m<sup>2</sup>以上の高照射量ではppmオーダーにまで材料中の濃度を下げる必要がある。

次に材料の再利用という観点から、許容基準値を自然ウランのレベルとして100年以内にこのレベルまで下がるかどうかを検討した。図6にその結果を示す。自然ウランレベルは24Bq/kg(6.5×10<sup>-7</sup>Ci/g)とした。この場合、Be, B, N, Al, Ni, Cu, Nb, Mo, Sn, Pb等の濃度が制約される。図5と同様、許容濃度は照射量とともに低くなる。

## 2.2 低放射化材料の選定

前節の結果を基に、放射化からみた材料の分類を行うことができる。

表2には $\gamma$ 線強度の減衰及び廃棄あるいは再利用といった観点から材料の分類を行った結果を示す。この表では冷却時間の長さから数週間以内、1ヶ月から10年以内、100年以内、並びに100年以上に属するものと分けた。なおこの表では照射量を10MW.y/m<sup>2</sup>以上とした。一般に軽い元素は放射能減衰が極めて速く、低放射化材料として最も優れていると考えられる。一方、材料接近性及び廃棄可能までの冷却時間が100年以上のNb, Mo, Sn, Co, Ni, Cuのような元素は図2に示した高エネルギー中性子を含む照射環境下では、できるだけ避ける必要があると思われる。Alについては低照射量では極めて低放射化であるため、材料として適用する場所によっては必ずしも不利な材料とは言えない。

表2 放射化からみた元素の分類、照射量は10MW.y/m<sup>2</sup>

		25μSv/hまで冷却するに必要な時間			
		数週間以内	1月～10年	100年未満	100年以上
廃棄処理又は再利用可能な冷却時間	数週間以内	Li, Be, B*, C O, Mg, Si, P	Sc*, Ti*, V*, Cr*, Y*, Ta*, W*	Mn*, Fe*, Hf*	Co*
	1月～10年	S	Sc, Ti, V, Cr, Y		
	100年未満		Ta( <sup>179</sup> Ta) W( <sup>181</sup> W)	Mn( <sup>54</sup> Mn) Fe( <sup>55</sup> Fe)	
	100年以上	B( <sup>10</sup> Be) N( <sup>14</sup> C)	Zr( <sup>93</sup> Zr) Pb( <sup>205</sup> Pb)	Zn( <sup>63</sup> Ni)	Al( <sup>26</sup> Al), Nb( <sup>94</sup> Nb) Mo( <sup>94</sup> Nb, <sup>99</sup> Tc) Sn( <sup>121m</sup> Sn), Co( <sup>60</sup> Co) Ni( <sup>60</sup> Co, <sup>63</sup> Ni) Cu( <sup>60</sup> Co, <sup>63</sup> Ni)

\* : 10CFR61 Class C基準で計算した場合、括弧内は最も半減期の長い核種

表2の材料分類は低放射化のみの見方からの評価結果であるが、実際の材料として考える場合には、さらに材料としての諸特性の評価を加味する必要がある。

表3には表2の結果を基に、低放射化材料として考えら

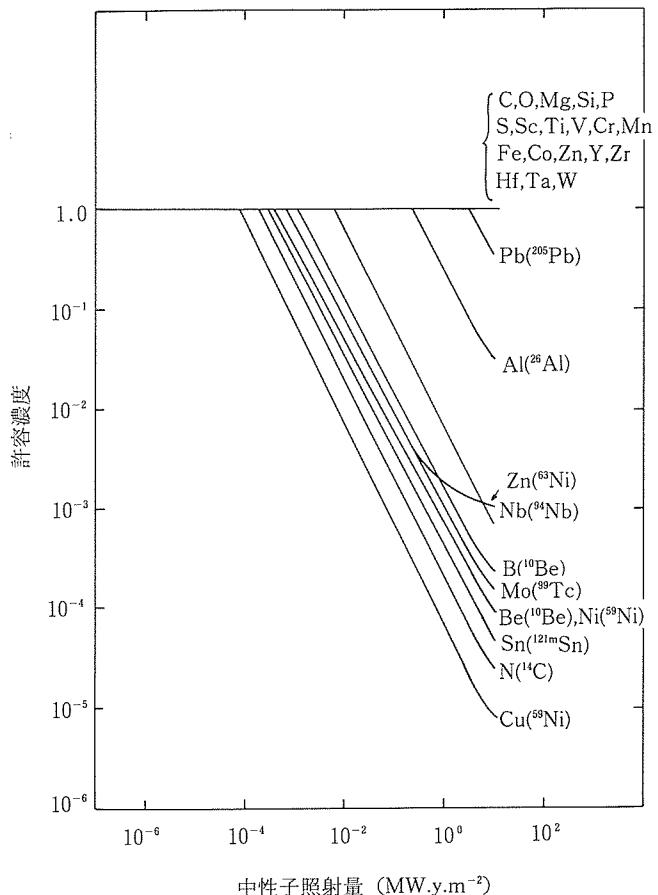


図6 100年冷却後の自然ウランレベル基準に許容される濃度と照射量との関係

れ得る材料の提案をおこなったものである。表2において、100年以内に冷却する鉄基材料までを低放射化材料に含むことができると考えられる。鉄は廃棄及び再利用が可能であるが、接近性の点ではやや難しい。しかし鉄基材料

表3 候補低放射化材料の分類と材料課題

放射化から見た材料の分類	候補材料	材料課題
減衰時間<数十年	鉄基合金	実用材料としての課題
安全性, 廃棄, 再利用 Fe, Mn, Ta, Zr	Fe-Cr-W-V Fe-Cr-Mn	相安定性, 韧性 照射下安定性
減衰時間<数年 V, W, Cr, Ti	高融点金属 V合金 W合金	脆性, 材料製造性
減衰時間<数週間 C, Si, Mg, O, B	セラミックス SiC/SiC C/SiC	脆性, 高純度化 界面接合性

は構造材料としての応用を考えると最も信頼性が高い。鉄中の合金元素を選ぶことによって低誘導放射能化を図ることができる。Fe-Cr-W-V フェライト鋼, Fe-Cr-Mn オーステナイト鋼が候補材料として考えられる。これらの材料での開発課題は材料としての相安定性, 高温強度, 照射下特性の向上である。放射化の観点でより有利な材料として V, W 合金等が考えられる。これらの材料は, 脆性など基本的な材料特性の改善の余地が残っている。さらに低放射化材料としてもっとも優れているのは, 軽元素材料である。SiC 系の複合材料は金属合金に比べて韌性など材料特性に大きな課題があり, 構造材料としての道のりは遠い。しかし, 中性子照射環境での材料としての魅力は非常に大きい。

### 2.3 小括

低誘導放射能材料開発のために, 放射化計算コードを開発し, これを基に核融合材料を対象として低放射化材料の選定を行った。

得られた結果を要約すると以下のようになる。

1) 約60の元素を対象として熱中性子から高速中性子までの中性子照射下での各種材料の誘導放射能評価を行うことの出来る計算コード, IRAC (Induced Radio-activity Calculation) を開発した。

2) 材料の中で, Co, Ni, Cu, Nb, Mo 等が放射化の観点から好ましくないことが見いだされた。

3) 低放射化材料として Fe-Cr-W-V, Fe-Cr-Mn 系の材料, より低放射化を図る事のできる V, W 系材料, さらに SiC 系複合材料を提案した。

次節では, 低放射化材料として開発研究を行った鉄基合金並びに SiC 複合材料の研究結果を述べる。

## 3 低放射化鉄鋼材料の研究

### 3.1 はじめに

従来の高温構造用鉄鋼材料は Cr-Mo-V-Nb フェライト系耐熱鋼と Ni-Cr オーステナイト系ステンレス鋼に大別されるが, これらを核融合炉のようにエネルギーの高い中性子環境で使用すると, 合金元素の Mo, Nb, Ni から長寿命の放射性核種が生じるので, 材料の放射能減衰は非常に遅い

(図7)。これらの合金元素を含まず, 表4に示す放射能の減衰が溶媒元素の鉄よりも速い合金元素を添加した鉄鋼材料を低放射化鉄鋼材料と呼んでいる。図7で, 核融合炉を停止した後に  $\gamma$  線強度が安全なレベルの  $25 \mu\text{Sv}/\text{h}$  まで減衰するのに要する時間は, 9Cr-1MoVNb 鋼や316ステンレス鋼のような従来鋼では10万年程度であるのに対し低放射化 9Cr-1WVTa 鋼や10Cr-30Mn オーステナイト鋼では10年程度と減衰が非常に速い。

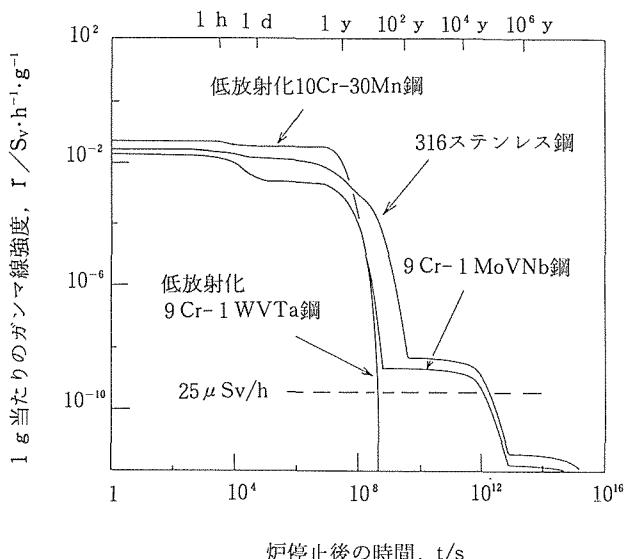


図7 核融合炉を  $10 \text{ MWy/m}^2$  の中性子フルエンスで運転して, 炉を停止した後のガンマ線強度の減衰.

表4 鉄鋼材料の低放射化元素と放射能の観点から制限される合金元素

低放射化元素	C, Cr, W, V, Ta, Ti, Mn, Si, B
制限される元素	Nb, Mo, Ni, Cu

本研究では, 低放射化元素からなる鉄鋼材料について, 析出物や母相の安定性そしてそれが機械的性質にどのように影響するかといった, 材料開発を行う上で基礎となる問題点を明らかにすることを主たる目的とした。また, 相安定性, 韧性, 高温強度の観点から合金組成の最適化を試みた。

### 3.2 フェライト/マルテンサイト鋼

#### 3.2.1 実験方法

表5に供試鋼の化学組成を示す。9Cr-1MoVNb 鋼以外は, 真空高周波溶解した17kg インゴットを1473Kで24h 均一化焼鈍し, 熱間鍛造と溝ロール圧延により断面が13×13mm の棒材に加工し, 表6に示す焼入-焼戻の熱処理を施した。Cr-Mo 系の 9Cr-2Mo 鋼と 9Cr-1MoVNb 鋼は比較材として用いた。9Cr-1MoVNb 鋼は米国で開発された代表

表5 用いたフェライト／マルテンサイト鋼の化学組成 (wt%).

鋼種名	C	Cr	W	Mo	V	Ta	Nb	B	Mn	Si	P	S	O	N
2Cr-2W	0.099	2.06	1.96	—	—	—	—	—	0.50	0.29	<0.002	0.004	0.006	0.001
5Cr-2W	0.102	4.84	1.98	—	—	—	—	—	0.50	0.30	<0.002	0.004	0.007	0.002
9Cr-2W	0.100	8.92	1.92	—	—	—	—	—	0.48	0.28	<0.002	0.003	0.012	0.002
12Cr-2W	0.101	11.56	1.96	—	—	—	—	—	0.49	0.32	<0.002	0.003	0.010	0.001
15Cr-2W	0.107	14.72	1.94	—	—	—	—	—	0.49	0.30	<0.002	0.003	0.010	0.001
9Cr	0.104	8.96	—	—	—	—	—	—	0.48	0.30	<0.002	0.003	0.009	0.001
9Cr-1W	0.101	9.01	0.99	—	—	—	—	—	0.48	0.29	<0.002	0.004	0.011	0.002
9Cr-2W	0.100	8.92	1.92	—	—	—	—	—	0.48	0.28	<0.002	0.003	0.012	0.002
9Cr-4W	0.101	9.09	3.93	—	—	—	—	—	0.50	0.29	<0.002	0.002	0.006	0.002
9Cr-0.25V	0.128	8.82	—	—	0.26	—	—	—	0.46	0.30	<0.002	0.002	0.004	0.019
9Cr-0.5V	0.112	8.86	—	—	0.53	—	—	—	0.48	0.29	<0.002	0.002	0.005	0.020
9Cr-1V	0.118	8.72	—	—	1.03	—	—	—	0.51	0.31	<0.002	0.002	0.003	0.002
9Cr-2Mo	0.118	8.85	—	2.00	—	—	—	—	0.46	0.30	<0.002	0.002	0.003	0.018
9Cr-1WVTa	0.125	9.24	1.06	—	0.18	0.10	—	0.005	—	—	<0.002	0.002	0.003	0.003
9Cr-3WVTa	0.167	9.16	3.08	—	0.16	0.10	—	0.007	—	—	<0.002	0.002	0.003	0.003
9Cr-1MoVNb	0.085	8.44	—	0.98	0.20	—	0.07	—	0.33	0.26	0.006	0.002	—	0.04

表6 用いたフェライト／マルテンサイト鋼の熱処理条件、母相、析出物

鋼種名	A (K)	T (K)	母相	δ-フェライトの体積割合	焼戻し状態での析出物
2Cr-2W	1203	1003	ベイナイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>6</sub> C, M <sub>2</sub> C
5Cr-2W	1203	1023	ベイナイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9Cr-2W	1223	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
12Cr-2W	1273	1023	マルテンサイト + δ-フェライト	0.16	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
15Cr-2W	1323	1023	マルテンサイト + δ-フェライト	0.60	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9Cr	1203	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>7</sub> C <sub>3</sub>
9Cr-1W	1223	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9Cr-2W	1223	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>
9Cr-4W	1273	1073	マルテンサイト + δ-フェライト	0.10	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>6</sub> C
9Cr-0.25V	1253	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
9Cr-0.5V	1253	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
9Cr-1V	1323	1023	マルテンサイト + δ-フェライト	0.07	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , V <sub>4</sub> C <sub>3</sub>
9Cr-2Mo	1223	1023	マルテンサイト + δ-フェライト	0.03	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , M <sub>6</sub> C
9Cr-1WVTa	1373	1023	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , MC
9Cr-3WVTa	1373	1073	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , MC
9Cr-1MoVNb	1323	1033	マルテンサイト	0	M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , MC

A (K) : オーステナイト化温度 T (K) : 焼戻し温度

的な核融合炉用フェライト／マルテンサイト鋼の一つで、厚さ13mmの熱処理済み板材がNKKより提供された。

組織観察は、日本電子製200CX型200kV透過電顕によった。析出物の同定は、透過電顕の制限視野電子線回折、及び電解抽出残渣のX線回折によった。韌性は、シャルピー衝撃試験によって延性－脆性遷移温度(DBTT)を求めて検討した。試験片は、標準サイズのJIS 4号試験片(10×

10×55mm, 深さ2mmの45°Vノッチ, 切欠先端の曲率半径0.25mm)を用いた。DBTTは、吸収エネルギーが上部棚エネルギーの1/2になる温度と定義して求めた。クリープ破断試験は、平行部直径6mm, 平行部長さ30mmの丸棒型試験片を用いて、823, 873, 923Kで最長2万時間(72Ms)程度まで行った。引張試験は、平行部幅5mm, 平行部長さ17mm, 厚さ0.5mmの板状試験片を用いて、

77~873Kの温度範囲でひずみ速度 $4 \times 10^{-4}/\text{s}$ の条件で行った。

中性子照射実験は東北大との共同研究として行った。日本材料試験炉(JMTR)で照射した後、東北大金研・大洗施設で照射後引張試験並びに透過電顕観察を行った。

### 3. 2. 2 Cr-W鋼の相安定性

Cr濃度を変えた(2, 5, 9, 12, 15)Cr-2W-0.1C(wt%)鋼、及びW濃度を変えた9Cr-(0, 1, 2, 4)W-0.1C鋼について、熱間加工した後1203~1323Kでオーステナイト化して焼入した場合、焼入後1003~1073Kで焼戻した場合、さらに873Kで3600ks時効した場合の母相と折出物の同定結果を基にCr-W-0.1C鋼の相安定図を作成したのが図8である。フェライト形成元素のCr, W濃度が

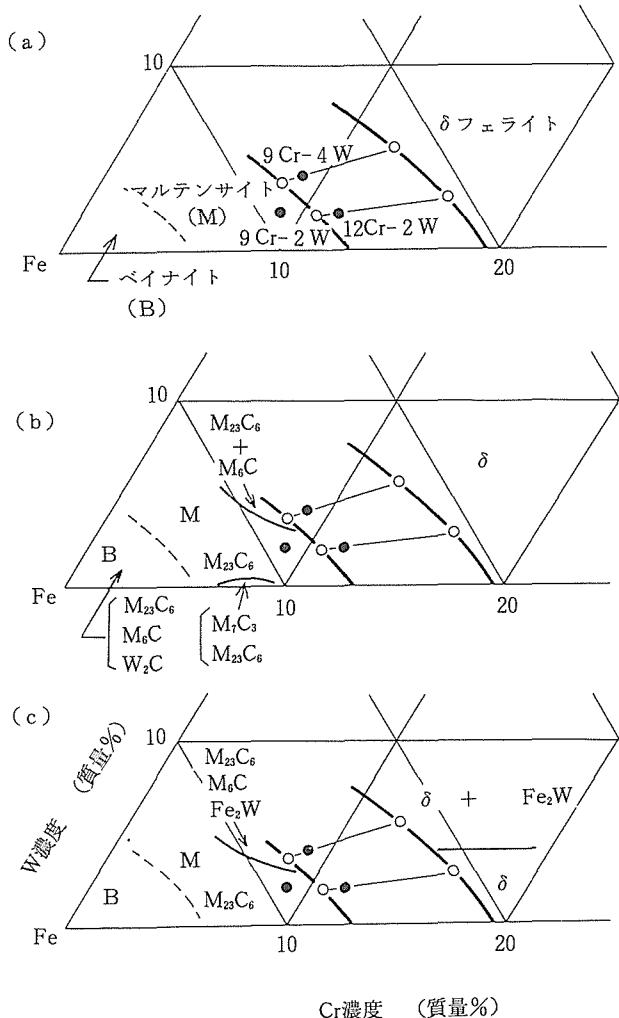


図8 Cr-W-0.1C鋼の相安定図。(a)焼入後、(b)焼戻後、(c)873K-3600ks時効後。

高くなると $\delta$ フェライトが生じるが、W濃度が2%の場合はCr濃度が10.2%以上で、Cr濃度が9%の場合はW濃度が3%以上で $\delta$ フェライトが生じる。また、W濃度を零に外挿すると、マルテンサイト中のCrの固溶限は13%となる。図9はCr-W-0.1C鋼のマルテンサイト/(マルテンサイト+ $\delta$ フェライト)相境界のCr, W濃度を森永ら<sup>7</sup>のd電子合金設計法に基づいて求めたもので、本実験結果と良く一致している<sup>8</sup>。シェフラーの状態図からも相境界濃度を求めたが、実験結果との一致は良くなかった。

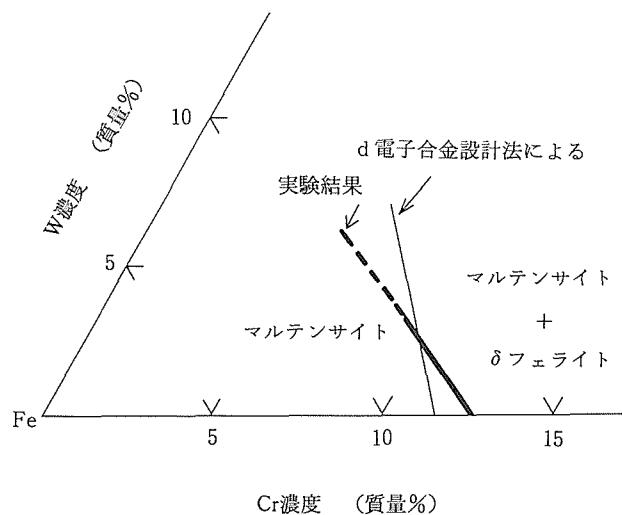


図9 マルテンサイト/(マルテンサイト+ $\delta$ フェライト)相境界の実験結果とd電子合金設計法に基づく推定値の比較。

図10に、ベイナイト組織の2Cr-2W-0.1C鋼、マルテンサイト組織の9Cr-2W-0.1C鋼、2相組織の12Cr-2W-0.1C鋼の焼戻熱処理後の組織を示す。各鋼とも旧オーステナイト粒径は約50μmであったが、ベイナイトとマルテンサイト組織は厚さ約0.5μmのラス状のサブグレインから成り、焼入れ中のベイナイト変態やマルテンサイト変態によって生じた高密度の転位がまだかなり残存している。焼戻中に固溶炭素の大部分が炭化物を形成するが、各鋼とも主体はM23C6であった。マルテンサイト中では約0.1μmの大きさの炭化物がラス境界に沿って分布しているのに対し、ベイナイト中では粗大化した炭化物が粒内にも分布している。一方、2相組織の12Cr-2W-0.1C鋼では、マルテンサイト相の組織は9Cr-2W-0.1C鋼と同様であるが、 $\delta$ フェライト中には炭化物は認められず転位密度も非常に低い。炭素との親和力の大きいVa族元素を添加すると、 $\delta$ フェライト中にも微細なMC型炭化物が高密度に析出する。さらに873Kで長時間時効すると、炭化物が凝集粗大化し、図8に示すようにW濃度の高い合金では金属間化合物のFe<sub>2</sub>Wラーベス相が析出する。

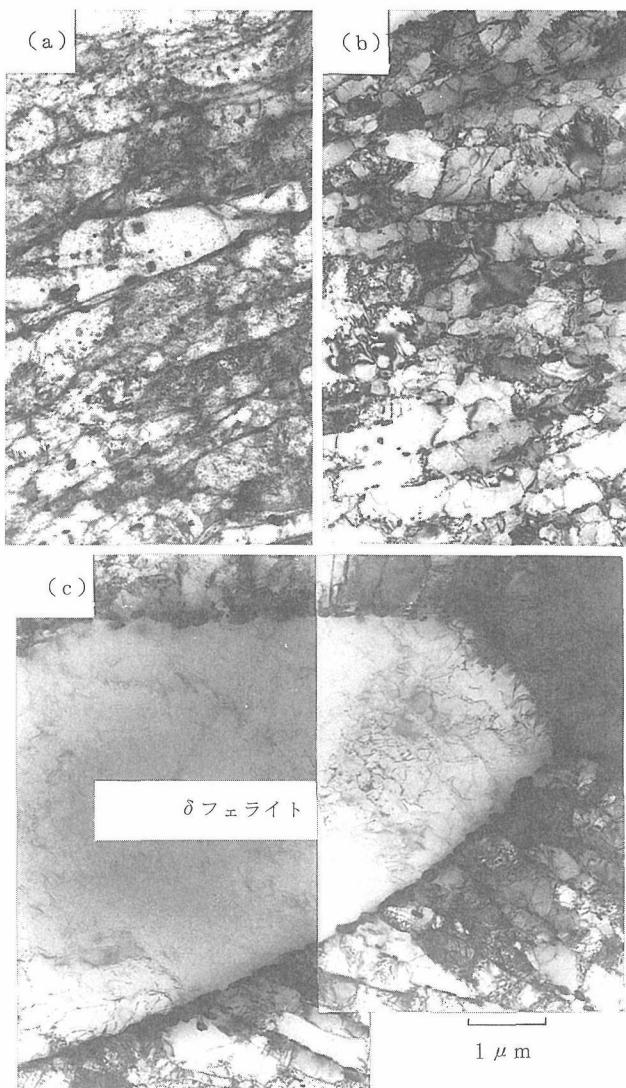


図10 焼戻熱処理後の組織。  
(a) 2Cr-2W-0.1C, (b) 9Cr-2W-0.1C, (c) 12Cr-2W-0.1C 鋼。

### 3. 2. 3 鞣性

(2~15) Cr-2W-0.1C 鋼のDBTTを図11にCr濃度の関数として示す。DBTTは母相がベイナイトあるいはマルテンサイト組織を呈する約10%Crまでは極くわずか上昇する程度であるが、 $\delta$ フェライトが生じる10%Cr以上では急激に上昇 ( $\Delta DBTT / \Delta Cr = 20K/wt\%Cr$ ) する。 $\delta$ フェライトが生じるとDBTTが急上昇すること自体は従来のCr-Mo系鋼でも知られている。脆性破面形態を観察したところ、ベイナイトやマルテンサイト中ではへき開破面に類似しているが微細な凹凸の多い擬へき開の形態をとるのに対し、 $\delta$ フェライト中ではき裂先端でへき開が双晶と交差してできるヘリングボーンパターン状の形態をしていた。ヘリングボーンパターンはフェライト組織の材料でしばし

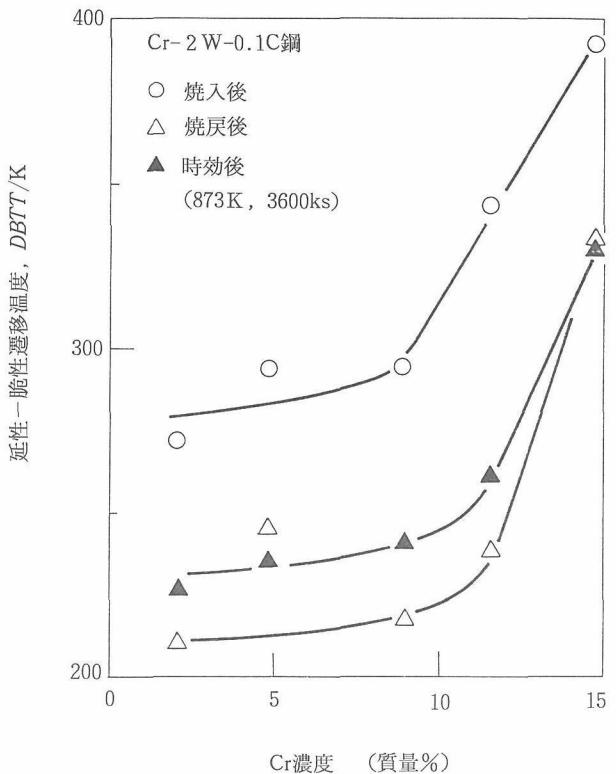


図11 (2~15)Cr-2W-0.1C 鋼の延性-脆性遷移温度のCr濃度依存性。

ば観察されている。 $\delta$ フェライトは組織が微細でないため、擬へき開にならないものと思われる。

時効に伴う脆化に関しては、 $Fe_2W$ の析出の効果に注目した。図12に9Cr-(1, 2, 4)W-0.1C鋼の時効脆化曲線を示すが、W濃度が高い合金ほど $Fe_2W$ が析出しやすく時効脆化が大きい。9Cr-4W-0.1C鋼は10vol.%の $\delta$ フェライトを含む2相組織を呈するが、Wが濃縮している $\delta$ フェライト中では特に $Fe_2W$ の顕著な析出が見られた。9Cr-4W-0.1C鋼の時効脆化曲線の温度依存性から、脆化過程の見かけの活性化エネルギーを求めたところ145kJ/molとなった。この値は、973~1173Kで測定された $\alpha$ 鉄中のWの拡散の活性化エネルギー266~293kJ/mol<sup>9</sup>の約1/2である。 $Fe_2W$ の析出にWの短回路拡散が関与している可能性が挙げられる。また、時効すると室温での降伏応力はほとんど変化しなかったがへき開破壊応力が低下したことから、時効脆化の原因は析出硬化によるのではなく、 $Fe_2W$ が析出したり炭化物の析出量が増大して合金のへき開破壊応力が低下したことによる。

Wを含まない9Cr-V鋼の時効脆化は特に大きかった。図13に示すように、873K, 3600ks時効による $\Delta DBTT$ は約100Kで、9Cr-W鋼に比べるとかなり大きい。これは、9Cr-V鋼では自己拡散速度が大きいため時効中のM23C6の凝集粗大化が大きかったことによる。

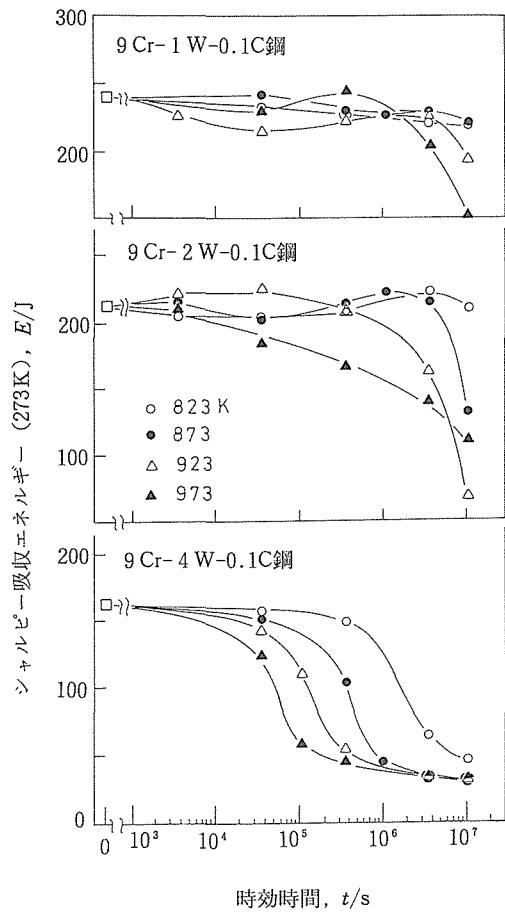


図12 9Cr-(1~4)W-0.1C 鋼の時効脆化曲線.

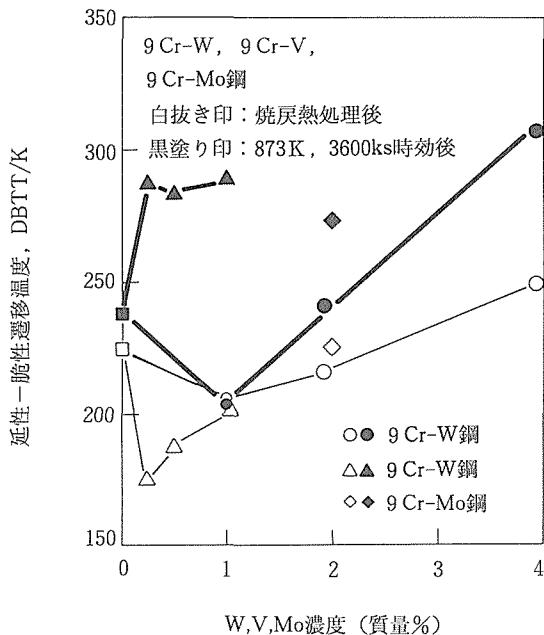


図13 9Cr-W 鋼及び 9Cr-V 鋼の焼成熱処理後と 873K, 3600ks 時効後の延性-脆性遷移温度.

## 3. 2. 4 高温强度

図14に、(2~15) Cr-2W-0.1C 鋼の873Kにおける破断時間( $t_r$ )と最小クリープ速度( $\varepsilon_{min}$ )をCr濃度の関数として示す。 $\varepsilon_{min}$ は $t_r$ と逆比例の関係 ( $\varepsilon_{min} \propto 1/t_r$ : Monkman-Grant 則)にあり、約10% CrまではCr濃度とともに $\varepsilon_{min}$ は減少( $t_r$ は増大)するが、 $\delta$ フェライトが生じる10% Cr以上では $\varepsilon_{min}$ は逆にCr濃度とともに増大( $t_r$ は減少)する。 $\varepsilon_{min}$ は一般に、

$$\varepsilon_{min} = \varepsilon_0 (\sigma/E)^n D \quad (10)$$

と表わされる。ここで、 $\varepsilon_0$ は応力や温度によらない係数、 $\sigma$ は応力、Eはヤング率、nは応力指数、Dは合金の拡散係数である。 $\alpha$ Fe-Cr2元合金の873Kでの自己拡散係数はCr濃度が増加するとわずかながら単調に減少する<sup>10)</sup>のに対し、本実験では10% Cr以上で $\delta$ フェライトが生成すると $\varepsilon_{min}$ が増大したように $\varepsilon_{min}$ は拡散係数だけでなく微細組織に大きく関係している。 $\delta$ フェライトの生成によって $\varepsilon_{min}$ が増大するのは、 $\delta$ フェライトは熱処理時の組織がベイナイトやマルテンサイトのように過剰の転位や炭化物を含んだ微細な組織でないためクリープ抵抗が小さいことによる。一方、10% Cr以下の $\varepsilon_{min}$ の合金による違いはクリープ中の組織安定性に関係している。クリープ中の組織変化を観察したところ、過剰転位の回復、炭化物の粗大化、ラスの成長等組織の回復が起こり、合金の強度レベルが低下するわち弱化していった。クリープ初期は合金間でクリープ速度はほぼ同一であったので熱処理時の組織であれば合金間でクリープ抵抗はほぼ同じと見なせるが、Cr濃度が低いと

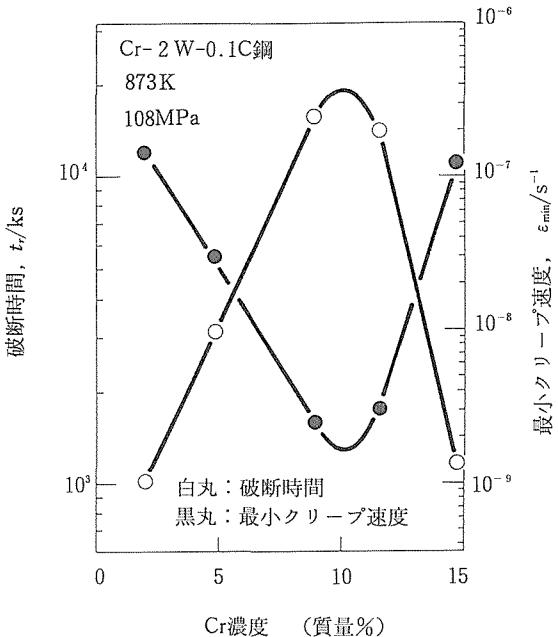


図14 (2~15)Cr-2W-0.1C(mass %) 鋼の873Kにおける破断時間と最小クリープ速度のCr濃度依存性.

組織の回復速度が大きいため強度レベルの低下も大きく  $\varepsilon_{\min}$  が大きくなつたものと思われる。図10に示したように、高Crマルテンサイト鋼では大部分の炭化物はサブグレイン境界に分布しているのに対し、低Crベイナイト鋼では熱処理状態すでに炭化物が粗大化しておりサブグレイン境界の固着力は弱いと思われる。

図15に9Cr-(0, 1, 2, 4)W-0.1C鋼及び9Cr-(0, 0.25, 0.5, 1)V-0.1C鋼の873K, 3600ksにおけるクリープ破断強度を示す。9Cr-W鋼のクリープ破断強度は、マルテンサイト単相領域の3%WまではW濃度とともに直線的に増大 ( $\Delta \sigma / \Delta C_w = 32 \text{ MPa/wt\%W}$ ) するが、 $\delta$ フェライトが生じる3%W以上では強度増大はほとんど見られない。一方、9Cr-V鋼のクリープ破断強度は9Cr-W鋼より非常に小さい上に、0.25%Vで極大を示しこれより高濃度になると強度が低下する。Wは鉄の自己拡散速度を低下させるが、Vは逆に増大させる<sup>9</sup>。0.25%Vで極大を示したのは、低濃度側では $V_4C_3$ の析出強化が、高濃度側では自己拡散速度の増大の効果によると思われる。9Cr-W鋼について823~923Kで測定した $\varepsilon_{\min}$ の見かけの活性化エネルギーQAは、図16に示すようにマルテンサイト単相の3%WまではW濃度とともに直線的に増大するが、 $\delta$ フェライトが生成する2相領域ではほぼ一定となる。 $\alpha Fe-Cr_2$ 元合金の自己拡散の活性化エネルギーQ<sub>D</sub>は20at%CrまではCrによってほとんど変化しないので<sup>9</sup>、9Cr-W鋼のQAはW濃度によって決まると言なせる。図16でW濃度が1%以下ではQAはQ<sub>D</sub>とほぼ一致するが、1%以上ではQA>Q<sub>D</sub>となり

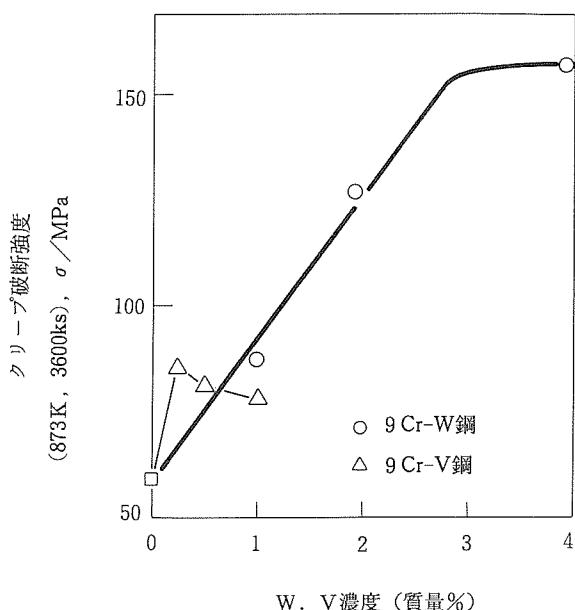


図15 9Cr-W鋼及び9Cr-V鋼の873K, 3600ksにおけるクリープ破断強度。

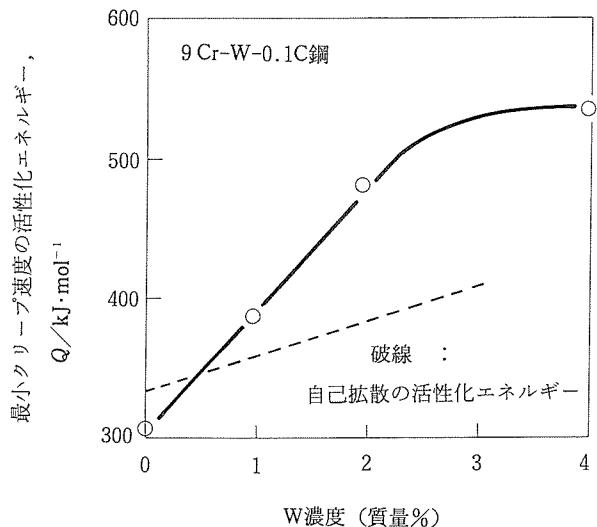


図16 9Cr-W鋼の最小クリープ速度の見かけの活性化エネルギーと $\alpha Fe-Cr_2$ 元合金の自己拡散の活性化エネルギー。

W濃度が高くなるにつれ差が大きくなる。QAとQ<sub>D</sub>の差は組織回復の活性化エネルギーに関係し、W濃度が低いときは組織の安定性が低く組織回復速度の温度依存性が非常に小さいためQA=Q<sub>D</sub>となるが、W濃度が高くなるにつれ組織安定性が高くなる。

### 3.2.5 相安定性、韌性、高温強度の観点からの合金組成最適化

上述のように、韌性と高温強度を向上させるには熱処理時に $\delta$ フェライトの生成を抑制し組織を微細化することに加え、高温での組織回復の抑制すなわち組織安定性が重要である。組織回復の抑制には母相の拡散の抑制や炭化物による転位やラス境界の固着が有効である。本研究では、高Crマルテンサイト鋼のほうが低Crベイナイト鋼より組織安定性が高くクリープ抵抗も大きいこと、しかしCr濃度が10%より高くなると $\delta$ フェライトが生じ易くなることを考慮して、9Cr鋼の析出相安定性制御に注目した。低放射元素の内、母相の拡散を抑制するにはマルテンサイト中の固溶度も大きいWが有効である。炭化物による転位やラス境界の固着力は炭化物の種類によって異なるが、Cr-Mo系従来鋼の結果からMC<sup>10</sup>が有効であると想像される。周期律表でVa族のVやTaはMCを形成する。この他、Bも炭化物を微細化したりラス境界に偏析したりして組織安定化に寄与することが期待できる<sup>11</sup>。このようにして、Wによる母相の拡散の抑制効果並びにMCやBによる転位やラス境界の固着効果の両方とも考慮すると、合金組成は9Cr-3W-0.2V-0.1Ta-0.005B-0.15C鋼となった。この合金にはWが固溶限まで添加されているので、 $\delta$ フェライトの生成を抑制するために炭素濃度を若干高くしている。一

方、図12で示したようにW濃度が高くなると $\text{Fe}_2\text{W}$ が析出して韌性を低下させるので、 $\text{Fe}_2\text{W}$ の析出を抑制するためW濃度を1%まで低め、MCやBによる転位やラス境界の固着効果のみを考慮すると、9Cr-1W-0.2V-0.1Ta-0.005B-0.1C鋼となる。以下では、この二つの合金をおのおの9Cr-3WVTa鋼及び9Cr-1WVTa鋼と呼ぶ。両合金とも、焼戻熱処理後の組織はマルテンサイト単相で、炭化物は $\text{M}_{23}\text{C}_6$ とMCであった。

図17に、焼戻熱処理後のDBTTと873K, 3600ksにおけるクリープ破断強度の関係を示す。9Cr-1WVTa鋼と9Cr-3WVTa鋼は、単純な組成の9Cr-(0~4)W-0.1C鋼と比べて韌性が若干向上する上にクリープ破断強度がかなり増大している。従来の核融合炉用Cr-Mo系鋼の9Cr-1MoVNb鋼や12Cr-1MoVW鋼と比べても韌性とクリープ破断強度が増大している。高韌性化は、熱処理時におけるラス状サブグレインや炭化物の微細化によっており、高強度化はクリープ中の組織回復の抑制によっている。9Cr-1WVTa鋼の $\varepsilon_{\min}$ の見かけの活性化エネルギー $Q_A$ は同じW濃度の9Cr-1W-0.1C鋼(図16)より150 kJ/molも大きく9Cr-4W-0.1C鋼とほぼ同じであった。V, Ta, Bの微量添加で合金の拡散の活性化エネルギーがこのように大きくなることは考え難く、炭化物による転位やラス境界の固着を通して組織回復の活性化エネルギーが大きくなったものと思われる。図18に9Cr-1W-0.1C鋼と9Cr-1WVTa鋼のクリープ破断材の組織を示すが、後者ではクリープ中の組織の回

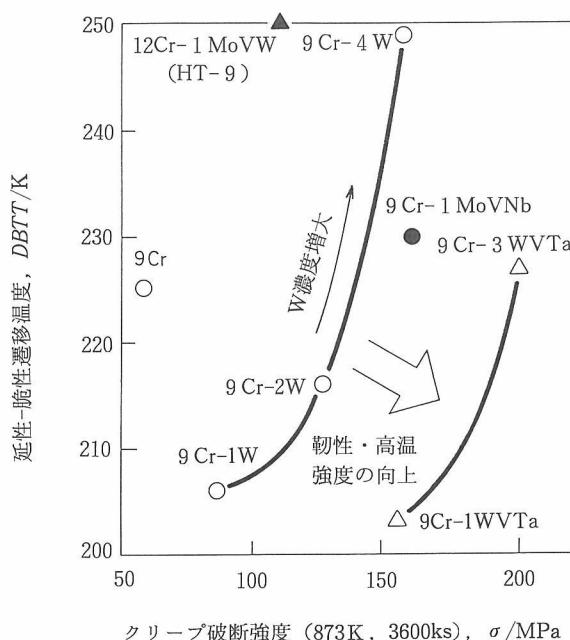


図17 焼戻熱処理後の延性-脆性遷移温度と873K, 3600ksにおけるクリープ破断強度の関係。

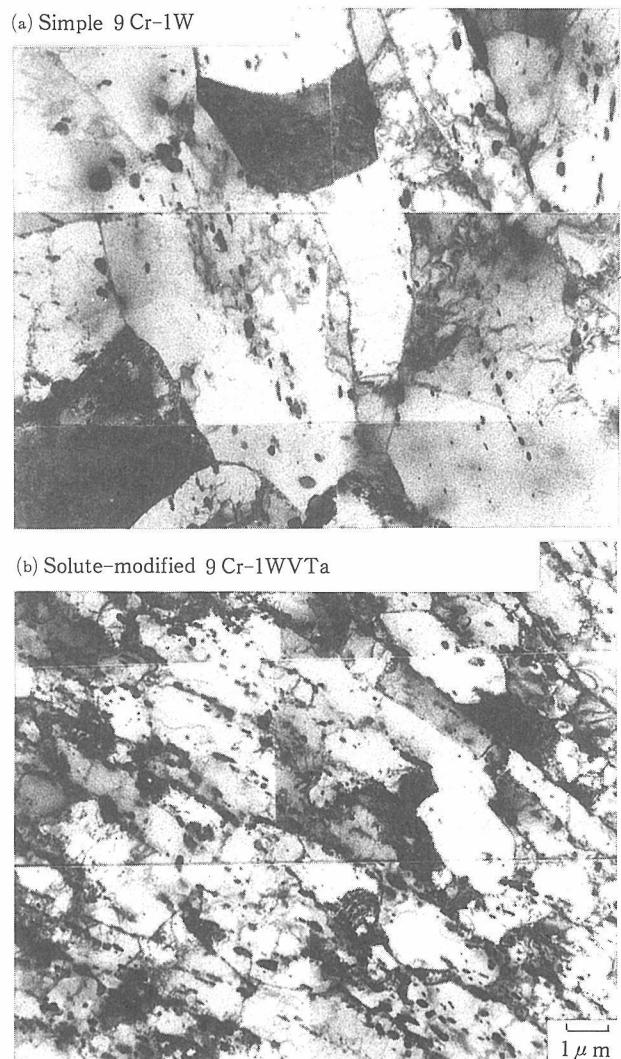


図18 873Kで7200ks(2000h)程度クリープ破断試験した  
(a)9Cr-1W-0.1C鋼と(b)9Cr-1WVTa鋼の組織の比較。

復が非常に抑制されている。また、W濃度の高い9Cr-3WVTa鋼は、核融合炉用のCr-Mo系従来鋼や最近開発された低放射化鋼(8Cr-2WVTa<sup>12</sup>, 9Cr-2WVTa<sup>13</sup>)の中で最も高い高温強度を有する(図19)。

時効脆化に関しては、図20に示すように9Cr-3WVTa鋼では873~923Kで $\text{Fe}_2\text{W}$ が析出してDBTTが上昇したが、 $\text{Fe}_2\text{W}$ が析出しなかった9Cr-1WVTa鋼のDBTT上昇は少ない。高温強度と韌性のどちらを重視するかは材料の使用条件によるので一概には言えないが、高温強度を重視する場合はW濃度を高めた9Cr-3WVTa鋼が、韌性を重視する場合はW濃度を低くした9Cr-1WVTa鋼が適していると結論できる。現在、核融合炉用低放射化フェライト鋼としては世界的にみてもマルテンサイト組織の(7-9)Cr-(1-3)WVTa鋼が注目されている<sup>14</sup>。

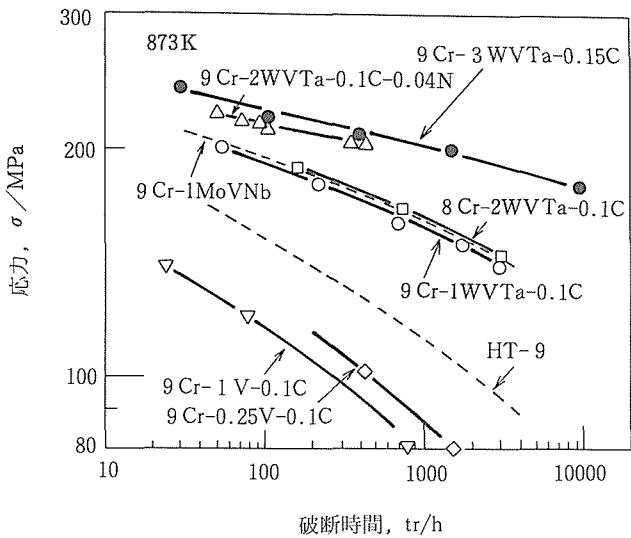


図19 核融合炉用フェライト／マルテンサイト鋼の873Kにおけるクリープ破断データ。

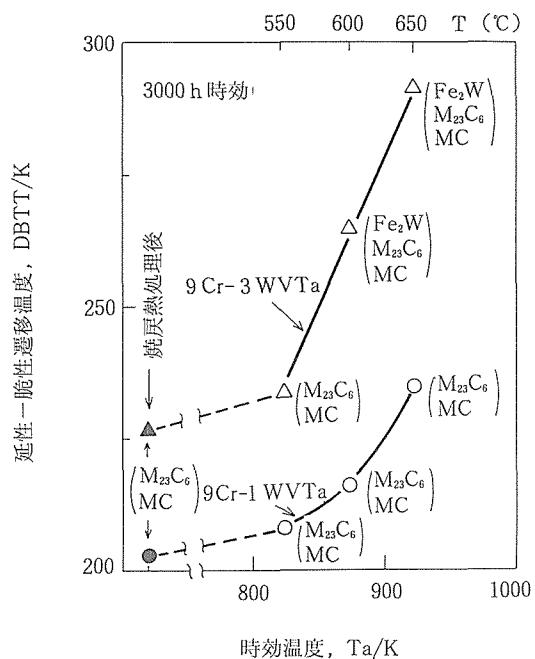
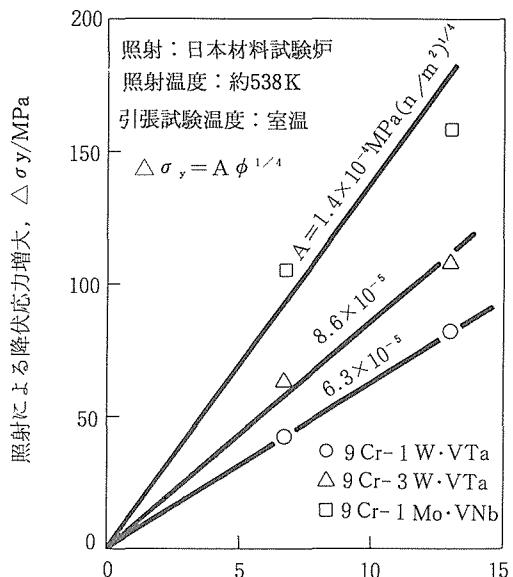


図20 9Cr-1WVTA 及び 9Cr-3WVTA 鋼の時効による延性一脆性遷移温度の変化。

### 3. 2. 6 中性子照射硬化

中性子照射による降伏応力の増大  $\Delta\sigma_y$  は高速中性子フルエンスの  $1/4$  乗に比例した (図21) が、照射欠陥は透過電顕観察では確認できなかった。この結果は比較的低温で照射した軽水炉圧力容器鋼の場合と同様である。照射硬化の原因は、透過電顕で観察できないくらい微小な欠陥、おそらく数 nm の大きさのマイクロボイドと推定される。照射硬



中性子フルエンスの  $1/4$  乗、  
 $\phi^{1/4} \times 10^6 n^{1/4} m^{-1/2}$

図21 中性子照射による降伏応力増大の中性子フルエンス依存性。

化  $\Delta\sigma_y$  は、低放射化 9Cr-(1, 3)WVTA 鋼のほうが従来鋼の 9Cr-1MoVNb 鋼より小さく、低放射化鋼の中では低 W 鋼 (1%W) のほうが高 W 鋼 (3%W) より小さかった。従って、硬化に起因する照射脆化は、低放射化鋼のほうが従来鋼より小さく、また低放射化鋼の中では低 W 濃度鋼のほうが高 W 濃度鋼より小さいと予想される。引張試験温度を高くすると、 $\Delta\sigma_y$  は 673K から 873K にかけてほぼ完全に回復した。

### 3. 3 高 Mn オーステナイト鋼

#### 3. 3. 1 実験方法

表 7 に高 Mn オーステナイト鋼の化学組成を、表 8 に溶体化熱処理条件を示す。フェライト／マルテンサイト鋼と同様に、17kg インゴットを断面が  $13 \times 13$  mm の棒材に熱間加工して溶体化処理をした。シャルピー衝撃試験、高温クリープ破断試験、引張試験も、フェライト／マルテンサイト鋼と同様に行った。

#### 3. 3. 2 オーステナイト相安定性

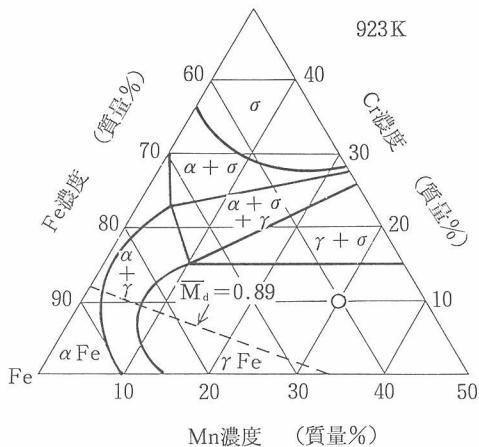
304や316ステンレス鋼を873K近傍で使用すると、短時間では炭化物が長時間になると  $\sigma$  相が析出する。Mn は Ni に比べてオーステナイト安定化能が低いので、Fe-Cr-Mn を基本とする低放射化オーステナイト鋼では使用中に  $\sigma$  相のような脆化相が生じやすいのではないかと当初懸念された。1930年代に既に Burgess ら<sup>15</sup>が 923K での Fe-Cr-Mn 3 元合金状態図 (図22) を報告しているが、この状態図は古いこともあるって疑問視されていた。最近、低放射化オーステナイト鋼の研究でこの状態図が再検討され

表7 用いた高Mnオーステナイト鋼の化学組成(wt%).

鋼種名	C	Cr	Mn	Si	W	V	Ti	B	P	O	N
10Cr-30Mn-0.003C	0.003	10.09	28.40	0.46	—	—	—	—	<0.002	0.006	0.005
10Cr-30Mn-0.07C	0.069	9.84	30.10	0.51	—	—	—	—	<0.002	0.007	0.002
10Cr-30Mn-0.11C	0.110	9.81	29.94	0.49	—	—	—	—	<0.002	0.005	0.001
10Cr-30Mn-0.26C	0.263	9.86	30.09	0.48	—	—	—	—	<0.002	0.003	0.001
10Cr-30Mn-0.55C	0.546	9.92	30.77	0.46	—	—	—	—	<0.002	0.002	0.002
10Cr-30Mn-2WVTiPB-0.15C	0.160	10.10	28.24	—	1.85	0.20	0.20	0.008	0.037	0.002	0.005

表8 用いた高Mnオーステナイト鋼の熱処理条件.

鋼種名	溶体化条件
10Cr-30Mn-0.003C	1273K × 3.6ks → WQ
10Cr-30Mn-0.07C	1273K × 3.6ks → WQ
10Cr-30Mn-0.11C	1273K × 3.6ks → WQ
10Cr-30Mn-0.26C	1323K × 3.6ks → WQ
10Cr-30Mn-0.55C	1373K × 3.6ks → WQ
10Cr-30Mn-2WVTiPB-0.15C	1423K × 3.6ks → WQ

図22 Fe-Cr-Mn 3元合金の923Kの状態図(Burgessら<sup>9)</sup>による). 破線はd電子合金設計法から求めたγ/γ+σ相境界.

たのを契機にFe-Cr-Mn合金のオーステナイト安定性が注目されるようになった。図22で破線はd電子合金設計法に基づいて求めたオーステナイト／(オーステナイト+σ相)相境界で、Burgessらの結果に比べてオーステナイト組成域が非常に狭い。本研究では、Fe-Cr-Mn合金のオーステナイト安定性を検討する目的で、図22に丸印で示したFe-10Cr-30Mn合金を923Kで時効してσ相の析出挙動を調べた。

ところで、溶体化処理した316ステンレス鋼ではσ相の析出は非常に遅く、温度-時間-析出曲線のnose温度の923Kでも2万時間以上を要する<sup>16)</sup>。我々は、Fe-10Cr-30Mn合金を溶体化処理によってオーステナイト単相とした後、析出を加速するために室温で冷間圧延してから時効を行った。30%冷間圧延材の923Kでの組織変化を図23に示

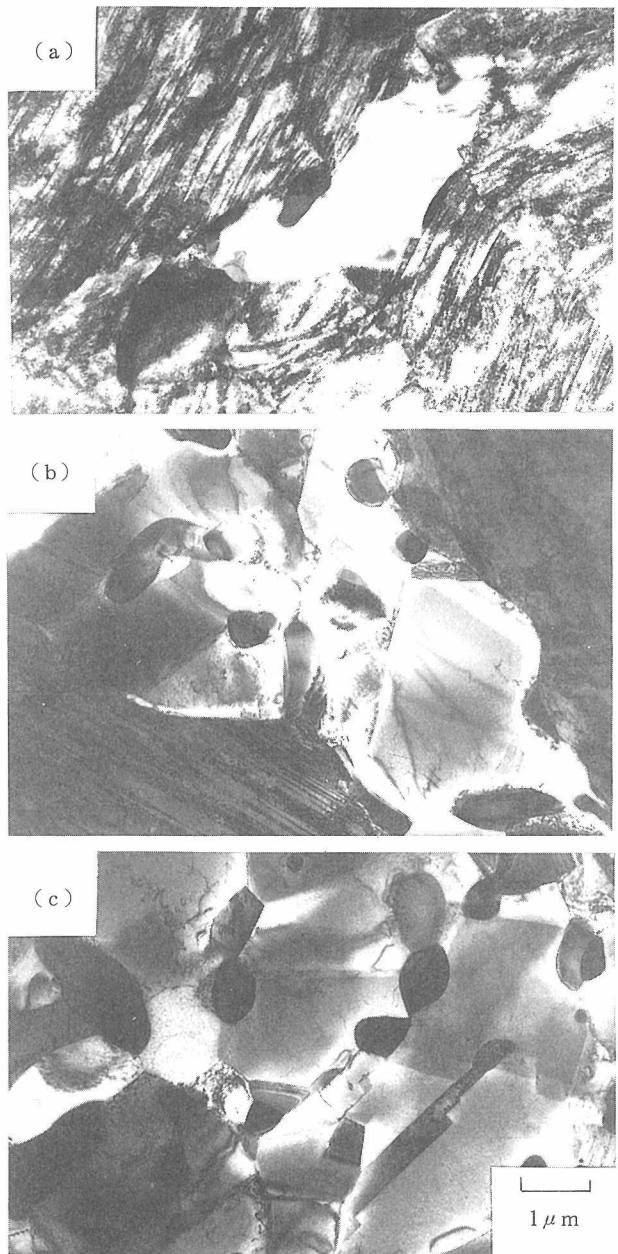


図23 30%冷間圧延したFe-10Cr-30Mn合金の923Kにおける時効組織。(a)3.6, (b)36, (c)360ks.

す。時間とともに $\sigma$ 相の析出量が増大するが再結晶も同時に進行する。 $\sigma$ 相が析出することは、Fe-10Cr-30Mn合金が923Kで(オーステナイト+ $\sigma$ 相)2相域にあること、従ってBurgessらの状態図ではオーステナイト領域が30%Mnのとき15%Crまで広がっているが、10%Cr以下の狭い領域に限ることを示している。d電子合金設計法による予測では、30%Mnのときのオーステナイト領域は2%Cr以下と見積もられるので、本実験結果と矛盾しない。その後、同様に冷間圧延材を用いたFe-Cr-Mn合金の時効実験が日・米の数グループによって広い組成範囲にわたって行われ、オーステナイト領域はBurgessらの状態図よりかなり狭いことが示された。Murataら<sup>17)</sup>は923Kにおける状態図を作成したが、オーステナイト/(オーステナイト+ $\sigma$ 相)相境界のCr濃度は15~38%Mnの範囲では約5%と一定で、38~50%Mnで0まで低下する。また、相境界線は10~20%Mnの範囲ではd電子合金設計法によるMd=0.89の線とほぼ一致するが、Mn濃度が25%以上ではMd=0.89の等Md線のほうが実験結果より低Cr側にずれる。不一致の原因はMdを計算する際にMn原子の磁気的効果が考慮されていないためとされている。

$\sigma$ 相の析出で特徴的な点は、時効中に再結晶が進行すると $\sigma$ 相の核生成、成長が変形組織と再結晶粒の界面で加速されることである。 $\sigma$ 相の析出は再結晶界面で進行し、界面が変形組織に向かって前進し $\sigma$ 相が再結晶粒内に取り残されると、その後の成長はほとんど止まってしまう。 $\sigma$ 相の析出にはCrの拡散を伴うが、体拡散による拡散距離は無視できるほどわずかである(図24)。静止粒界に沿った拡散速度は十分であるが、析出物が成長するにはCrを母相から粒界へ補給する必要があり、体拡散が不十分のときは析

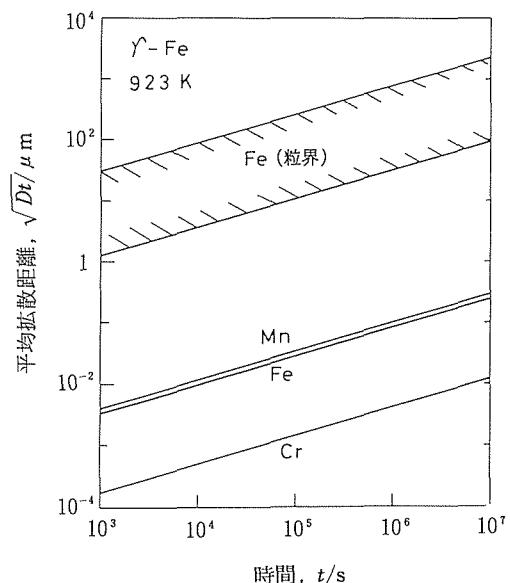


図24  $\gamma$ 鉄中のFe, Cr, Mnの923Kにおける平均拡散距離。

出物の成長は困難である。移動する粒界の場合は静止粒界に沿った拡散係数よりさらに2~3桁大きく、しかも再結晶粒界はまだ析出が起きていない過飽和な変形組織に向かって移動し母相中のCrを吸収するので、析出物の成長は容易であると考えられる。核生成に関しても、移動粒界は核生成に伴うひずみを容易に緩和できると思われる。

炭素を添加すると、 $\sigma$ 相の析出に先だって $M_{23}C_6$ が変形組織の転位上に優先析出し転位の回復や再結晶界面の移動を抑制するので、再結晶界面の移動に伴う $\sigma$ 相の析出も抑制される。しかし、加工度を増すと再結晶の進行と競合しながら $\sigma$ 相の析出が起こるようになる。再結晶と析出の競合関係に関するHornbogen<sup>18)</sup>の分類に従うと、 $\sigma$ 相の析出は再結晶と析出が競合しながら進行するType IIIに、炭化物の析出は再結晶に先だって析出し再結晶を抑制するType IVに相当する。冷間圧延しないで時効すると、 $M_{23}C_6$ が母相および粒界にほぼ均一に析出し時間とともに粒界析出物が凝集粗大化する。炭素濃度が0.1%以上では、粒界は $M_{23}C_6$ で覆われるので $\sigma$ 相の析出は非常に抑制されることがわかった。

### 3. 3. 3 韧性、高温強度に及ぼす析出相安定性の影響

図25に、溶体化処理した10Cr-30Mn-(0.069, 0.11, 0.26,

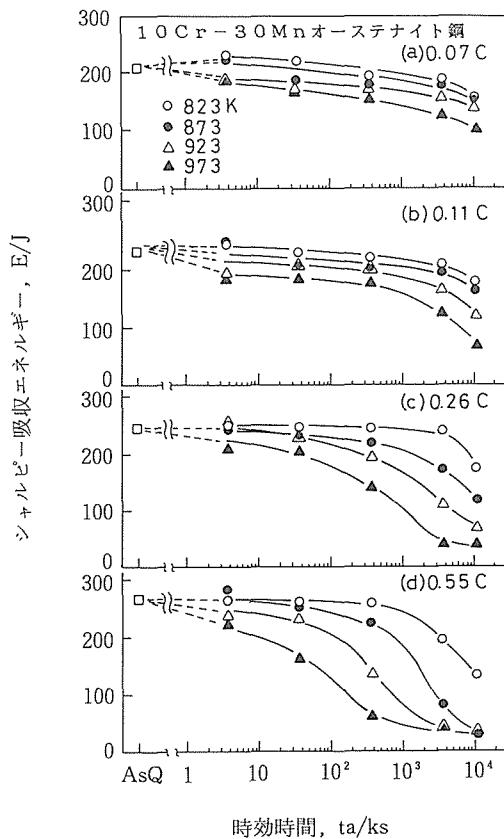


図25 10Cr-30Mnオーステナイト鋼の時効脆化曲線。  
シャルピー試験温度は室温。

0.55)C鋼の時効脆化曲線を示す。溶体化材は各合金ともディンプルを伴った延性破壊であったが、時効すると高炭素濃度・長時間になるほど粒界破壊の割合が増大した。時効脆化の原因は、 $M_{23}C_6$ の粒界析出に伴う粒界破壊の促進による。粒界析出の速度過程を検討した結果、時効脆化の活性化エネルギーとして0.26C及び0.55C合金について233~237 kJ/molを得た。この値は $\gamma$ Fe中のCrの拡散の活性化エネルギーに対応することから、時効脆化の律速過程は母相中のCrの拡散であると結論した。

韌性の炭素濃度依存性を図26に示す。溶体化材では炭素濃度が高いほど韌性が大きくなるが、時効すると炭素濃度の高い合金ほど脆化が大きいため、長時間時効後は炭素濃度が高いほど韌性は小さくなり溶体化材と逆の炭素濃度依存性を示した。

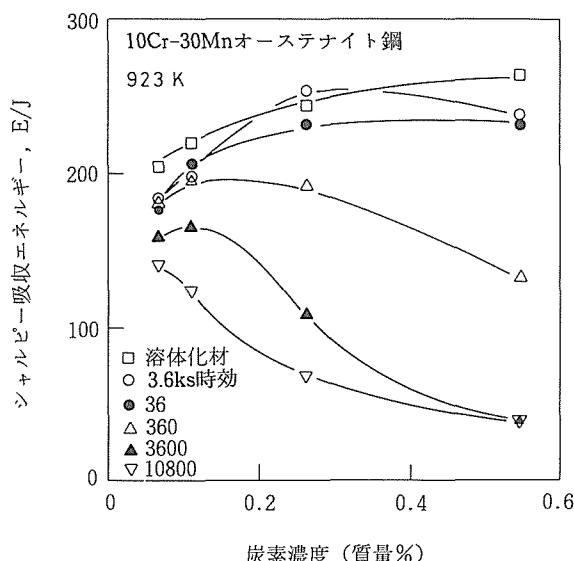


図26 10Cr-30Mnオーステナイト鋼の時効脆化の炭素濃度依存性。シャルピー試験温度は室温。

図27に、溶体化処理した10Cr-30Mnオーステナイト鋼を873Kでクリープ破断試験して、全伸びの試験時間による変化を求めた結果を炭素濃度の関数として示す。全伸びは約0.1%Cで極大を示す。低炭素側ではオーステナイトが不安定で $\sigma$ 相が粒界に沿って析出し、高炭素側ではオーステナイトは安定化するが $M_{23}C_6$ の粒界析出量が多くなり(図28) 加速クリープ域の早期で粒界破壊するようになるため全伸びが低下する。 $\sigma$ 相の析出量は試験時間によってあまり変わらないが、 $M_{23}C_6$ の析出量は試験時間のはほぼ1/2乗に比例して増大するので、高炭素長時間側での全伸びの低下は著しい。このため、炭素は数百時間程度まではクリープ破断強度への寄与は $\Delta\sigma/\Delta C = 380 \text{ MPa}/\text{wt\%C}$ とかなり大きいが、3600ks以上では次第に寄与が小さくなる(図29)。構造材料は長時間使用を前提とするので $M_{23}C_6$ の

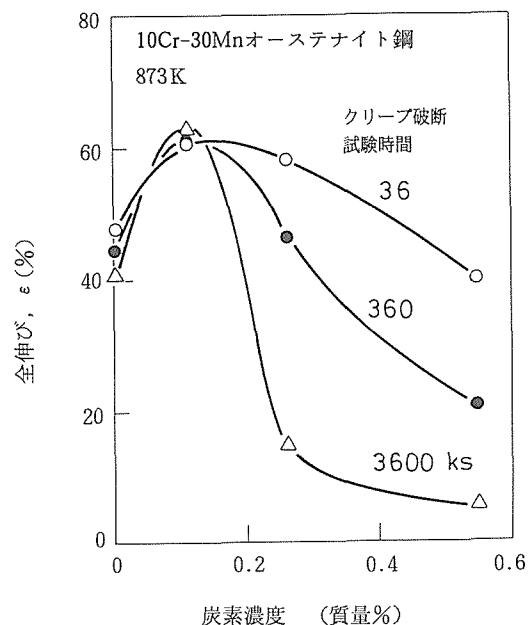


図27 873Kでクリープ破断試験した10Cr-30Mnオーステナイト鋼の全伸びの炭素濃度依存性。

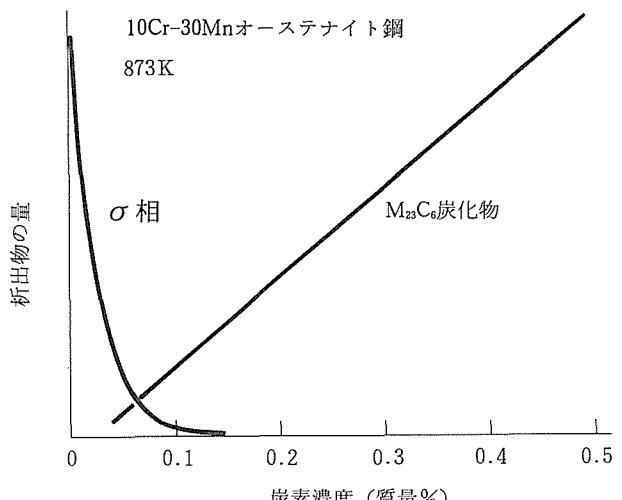


図28 873Kで3600ks(1000h)程度クリープ破断試験した10Cr-30Mnオーステナイト鋼中の析出物。

過剰析出を抑制するには炭素濃度を低く抑える必要があるが、炭素濃度が低すぎると $\sigma$ 相が析出する。0.1~0.2 mass%が最適炭素濃度と思われる。相安定性の観点から高Mnオーステナイト鋼の基本組成をFe-10Cr-30Mn-0.15Cとし、さらに固溶強化や析出強化を施すために2%W, 0.2%V, 0.2%Tiを加えた合金(10Cr-30Mn-WVTi鋼)は図28に示すように強度レベルが非常に上昇し、316ステンレス鋼の改良鋼のPCAや304ステンレス鋼よりも優れたクリープ破断強度を示した(図30)。

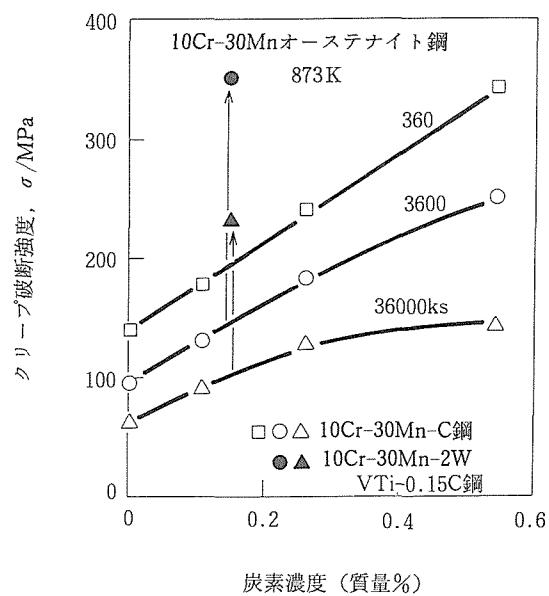


図29 873Kにおける10Cr-30Mnオーステナイト鋼のクリープ破断強度の炭素濃度依存性。

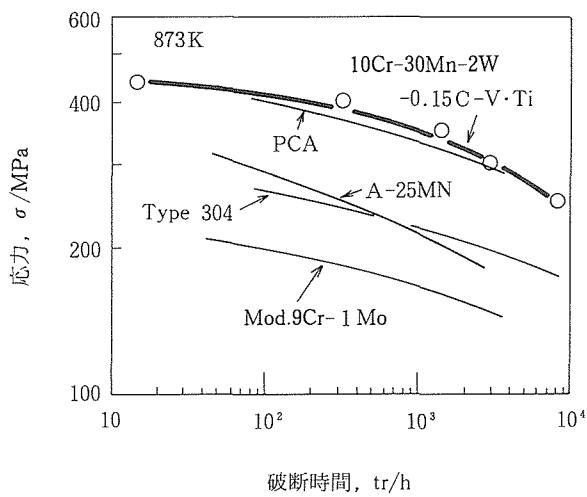


図30 核融合炉用高Mnオーステナイト鋼およびFe-Ni-Crステンレス鋼の873Kにおけるクリープ破断データ。

### 3.4 小括

低放射化元素からなるCr-W-V-Ta系フェライト／マルテンサイト鋼及びCr-Mn系オーステナイト鋼について、相安定性及びその機械的性質への影響を明らかにした。また、合金元素が低放射化元素に限られるとしても、析出・相安定性をきちんと制御すれば韌性や高温強度は従来鋼よりもむしろ向上することを示した。

## 4 低放射化複合材料の研究

### 4.1 低放射化炭素繊維/SiC複合材料

表2及び表3に示したように、SiCは低放射化材料として各種材料の中でも特に優れている。

表9に各種材料の生物学的危険度(BHP: Biological Hazard Potential)を示す。照射後、BHPは低下していくが、SiCは短時間の冷却で極めて低い値となる。

低放射化特性の他に、SiCは熱伝導性が良く、耐熱性と耐摩耗性があるなど、高温材料として優れた材料である。また、立方晶の $\beta$ -SiCは等方性であるため耐照射損傷にも優れている。このため極低放射化の構造材料あるいはデバイス材料として有望である。しかし、低放射化材料としての適用を考えると、不純物のない高純度材料でなければならず、さらに、構造材料としては、本来脆性材料であるため、機械的特性の大幅な改善が必要である。また、デバイス材料としては低欠陥であることが必要である。これらの欠点を改善するため、構造材料としては気相反応浸透法<sup>[19,20]</sup>による高純度・高韌性C繊維/SiC複合材料、また高純度・低欠陥材料として光CVDによるSiCの低温合成の開発研究を行った。

#### 4.1.1 C繊維/SiC複合材料の合成

SiCは、一般に焼結法で作られているが、焼結助材を用いるため高純度材料を得られにくい。これに対して気相反応で作製すると極めて高純度となる。そこで浸透反応(CVI)による複合材製造を試みた。基材のC繊維にはフェルト状と平織りのものを用いた。あらかじめ直径約40mm厚さ約1mmの円盤状または直径10mm、長さ100mmの円筒状に前成形した試料に水素をキャリヤーとしてトリエチルクロロシラン(ETS)あるいはトリクロロメチルシランガス(MTS)の熱分解を利用してSiCを含浸析出させた。反応温度は1173～1623K、圧力は約17kPaである。

表9 各種材料の生物学的危険度と冷却時間の関係

冷却時間	PCA	9Cr-2Mo	9Cr-2W	30Mn-10Cr	V-20Ti	Al/SiC	SiC
0 s	32	12	13	57	29	41	10
1 d	12	4.0	4.0	25	3.6	19	$1.4 \times 10^{-6}$
1 y	4.0	2.0	2.0	15	0.6	5.9	$1.4 \times 10^{-6}$
10 y	0.3	$1.3 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$9.6 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-6}$

注：中性子照射量は  $10\text{MW} \cdot \text{y} \cdot \text{m}^{-2}$

る。含浸反応を効果的に行うために、図31に示すようにガスの流れ方向に圧力差をつけると同時に供給側のガスを冷却して試料厚み方向に温度勾配を設けるようにした。

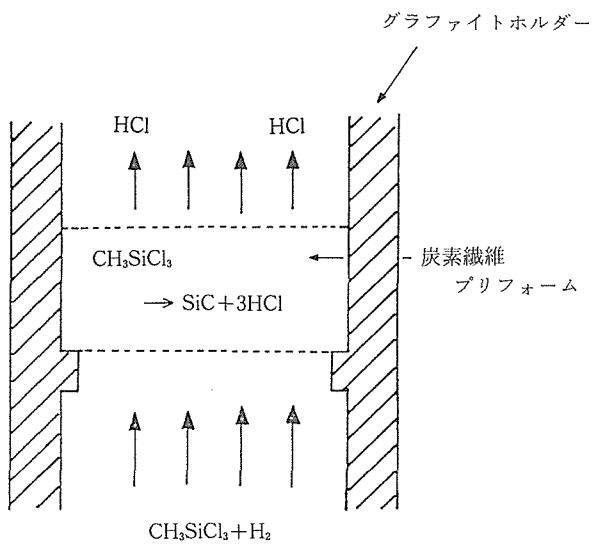


図31 CVI 試料部の概略図

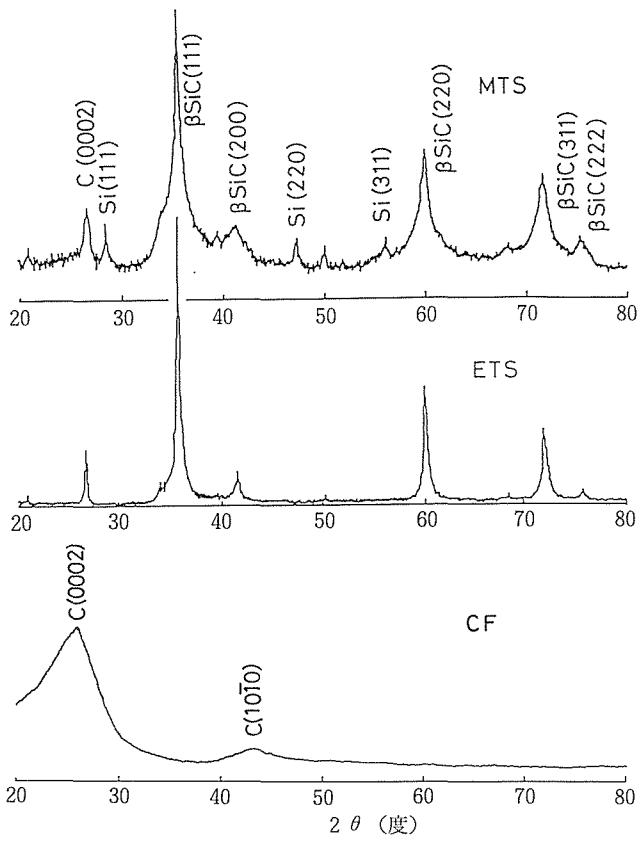


図32 MTS 及び ETS で作製した複合材料のX線回折結果, CF は炭素纖維

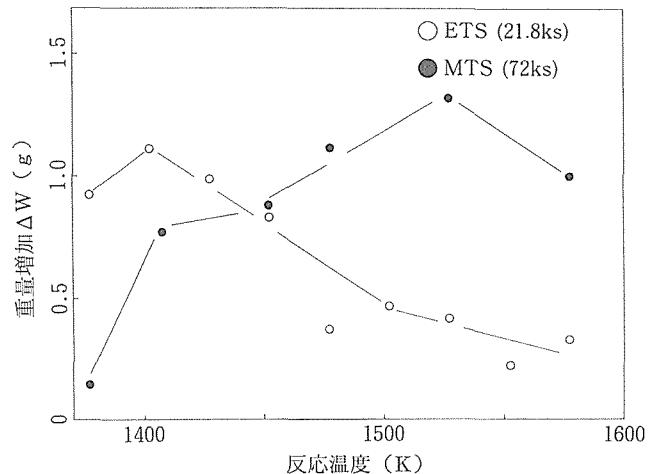
図32はETS及びMTSで作製した複合材料のX線回折結果を示す。いずれの反応ガスの場合も生成したマトリックスの大部分は $\beta$ SiCである。しかし、MTSではSiの析出も同時に起こった。表10には各反応温度で作製した材料のX線回折結果をまとめてある。温度によって生成物の種類の違いはない。なお、グラファイトの存在が認められるが、これはプリフォームの炭素纖維によると考えられる。図33は反応温度とSiC析出量との関係を示している。析出量は、ETSでは、1323～1423K、MTSでは1500～1523Kで最も高く、また、含浸量は70%を越えた。作成した材料の純度は放射化分析並びに化学分析により求めた。放射化分析はJRR-4を用いて中性子照射密度 $3.7 \times 10^{13} \text{n.s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、照射時間6 hの条件で行った。照射後、 $\gamma$ 線スペクトロメータにより不純物を定量分析した。

図34に $\gamma$ 線スペクトルの一例を示す。複合材料には数多くの不純物が含まれていることがわかる。

表10 各温度で作製した複合材料の同定結果

生成温度 (K)	反応ガス	
	ETS	MTS
1323	$\beta$ SiC(s),Gr(w)	$\beta$ SiC,Gr(w),Si(m)
1373	$\beta$ SiC(s),Gr(w)	$\beta$ SiC,Gr(w),Si(m)
1423	$\beta$ SiC(s),Gr(w)	$\beta$ SiC,Gr(w),Si(w)
1448	$\beta$ SiC(s),Gr(w)	$\beta$ SiC,Gr(w),Si(w)
1473	$\beta$ SiC(s),Gr(w)	$\beta$ SiC,Gr(w),Si(w)
1523		$\beta$ SiC,Gr(w),Si(w)
1573		$\beta$ SiC,Gr(w),Si(w)

Gr : グラファイト, s : 強い, m : 中程度, w : 弱い

図33 反応温度と SiC 析出量  $\Delta W$  と反応温度の関係

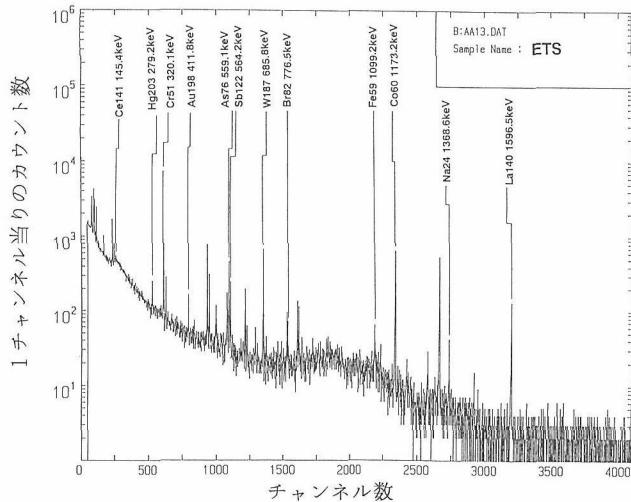
図34 放射化分析による $\gamma$ 線スペクトルメトリーの例

表11には作製した複合材料中の不純物測定結果を示す。なお、Alについては化学分析の結果である。複合材料の純度は極めて高く、99.99%以上であった。主な不純物はAl, Cr, Feで数 ppm 含まれている。これらの大部分はプリフォーム中の炭素繊維に含まれているものと考えられる。

表11 複合材料中の不純物量 (wppm)

	ETS	MTS	C fiber
Al	6.2		<10
Na	0.041	0.0092	19
K	<0.7	<0.1	20
Sc	<0.00025	0.0014	<0.004
Cr	4.5	1.5	6.9
Fe	7.5	11	120
Co	0.30	0.105	0.24
Cu	<0.1	<0.2	24
As	0.025	<0.0005	0.012
Br	0.0043	<0.001	0.1
Cd	<0.03	<0.02	1.0
Sb	0.0064	0.0016	0.033
La	0.0069	0.0038	0.01
Ce	0.018	<0.01	<0.3
Ta	<0.005	0.55	0.26
W	0.10	0.12	0.12
Au	0.00013	0.00013	0.0027
Hg	0.032	<0.005	0.84

#### 4. 1. 2 C 繊維/SiC 複合材料のミクロ組織

複合材料の断面組織の一例を図35に示す。SiCの析出はシランガスの流れに対して下流側から上流側に向けて起こり、この写真に見られるように、最終的に上流側表面に

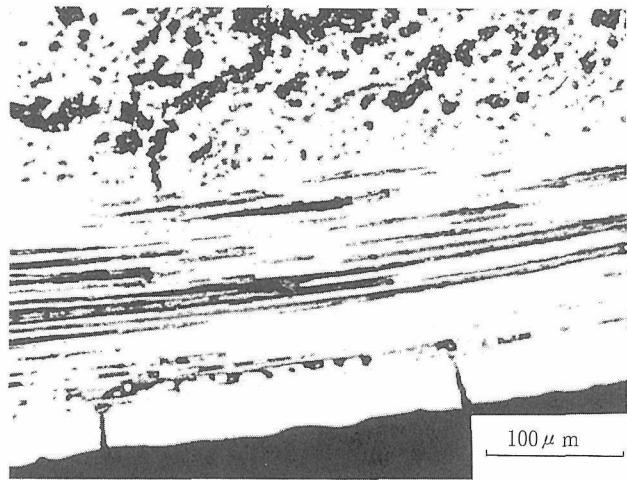


図35 MTS を用い、1448K, 108ks で作製した複合材料の表面近傍の断面組織

SiC層を形成する。図36には、炭素繊維の周りのSiCの析出状態を示している。SiCは炭素繊維の周りに放射状に成長している。SiCの含浸には長時間要するので、一挙に行うのではなく、ステップ状に炭素プリフォーム内にSiCを析出させた。各ステップごとの界面には、図37に示すよう

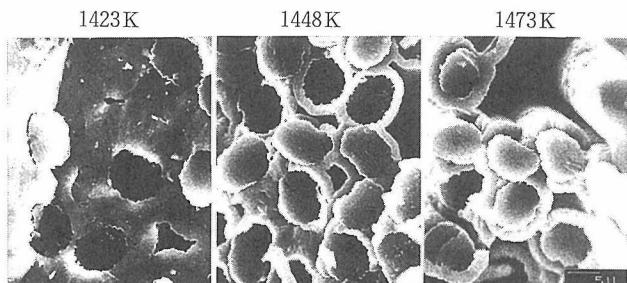


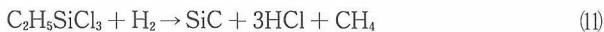
図36 各温度で作製した複合材料の炭素繊維の周りのミクロ組織



図37 炭素繊維の周りのSiCの析出状態。繊維の直径は5 μm。

にリングが認められた。そのリングを拡大すると、図38のような約500 nmの厚さの組織からなることがわかった。

図39は炭素繊維とSiC界面、図40は図38のSiCとSiCの界面の微細組織と電子線回折結果を示している。炭素繊維とSiC界面には4Hのグラファイト組織が観察される。また、図39ではSiC組織は(110)原子配列の $\beta$ -SiCであった。一方、SiCとSiCの界面の組織は電子顕微鏡回折結果よりグラファイトであることがわかった。従って、クロロシリランを熱分解する際に、まずグラファイトが次式に従って生成するものと考えられた。



SiCがグラファイト上に析出する理由として構造上の整合性によることも考えられる。グラファイトでは、Cは(0001)面上にリング状に配列している。それぞれのCは $\text{sp}^2$ 混成軌道により他の3つのCと互いに結合している。一方、

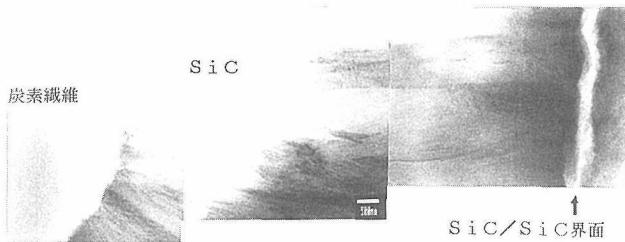


図38 炭素繊維/SiC及びSiC/SiC界面の組織。界面組織の厚さは約500 nm

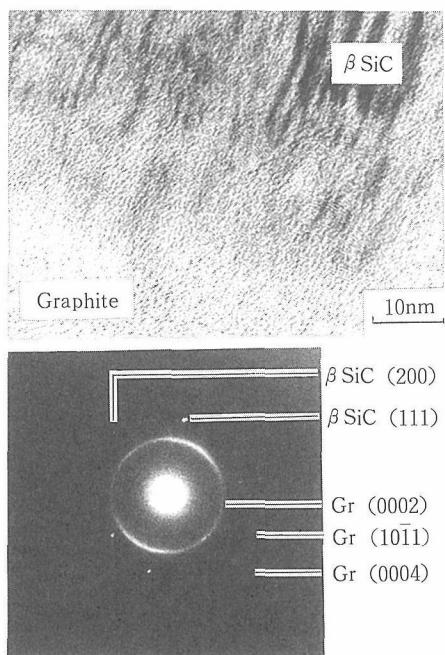


図39 炭素繊維/SiC界面の高分解能組織と制限視野回折結果

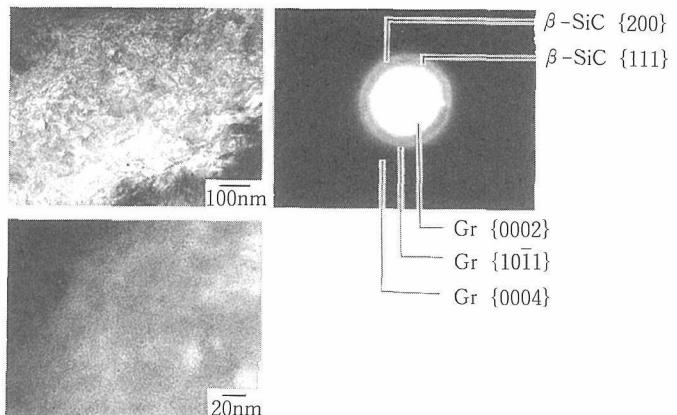


図40 SiC/SiC界面の微細組織と電子線回折像

SiCではSiとCは $\text{sp}^3$ 混成軌道を形成し、強い共有結合により結びついている。Si-C結合距離は、 $\beta$ -SiCでは0.18 nmで、これはグラファイトのC-C距離、0.14 nmとそれほど大きな差はない。従って、おそらく $\beta$ -SiCは(0001)グラファイト面上に<111>方向に成長するものと考えられる。このようなグラファイト組織は炭素繊維/SiCの機械的性質にも影響を与えるものと思われる。

なお、MTSではSiC層間にSiの析出が不均一に起こっていた。MTSの場合には、



の反応の他に、



の反応も同時に起こるものと考えられる。

#### 4. 1. 3 C繊維/SiC複合材料の曲げ特性

作製した試料より幅5 mmの短冊型の試験片を切り出し、室温での曲げ試験を行った。図41に示すように、繊維との複合化によって瞬時破断は起こらず、見かけ上延性を示している。炭素繊維のSiCに対する体積割合の小さいフェルト基板では、SiC単体と同様に破壊限界応力を越すと、瞬間に試料全体割れが進行する。これに対して炭素繊維が長繊維かつSiCとの割合が1:1の平織り基板では、破壊応力が高く、また破断してもクラックの進展は繊維によって妨げられるため、急激な破断には至らない。

平織り基板の複合材料の破断強度と反応温度の関係を図42に示す。強度は反応温度が高い程増加する傾向にある。現在のところ最大強度として約800 MPa以上の材料が得られた。しかしこの図に見られるように、反応時間が長いとかえって強度が低下する傾向も認められる。これは、時間とともにSiCが繊維内部での含浸に加えて基板表面にも析出し、表面析出層が、かえってノッチ効果となって強度を低める結果となったものである。図43には表面析出層の厚さと破断強度との関係を示す。この図より高強度を得るには、なるべく基板表面での析出はなるべく避けた方がよいことがわかる。SiC単体に比べて強度を高めるには表面析

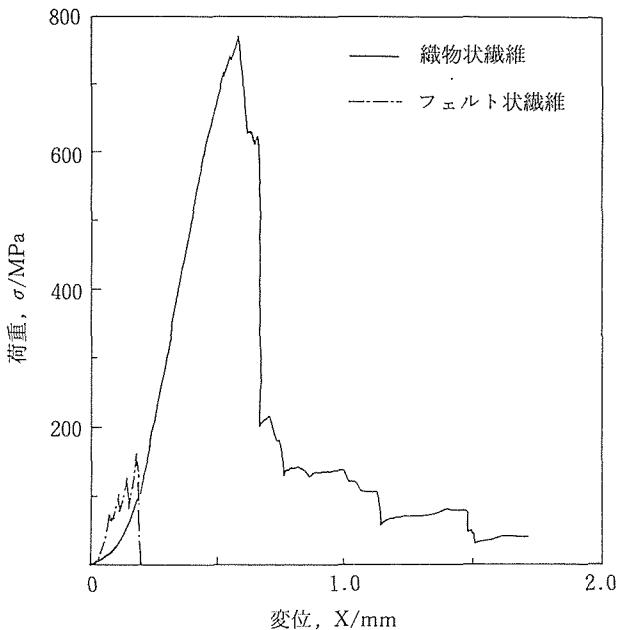


図41 炭素繊維/SiC複合材料の室温曲げ特性

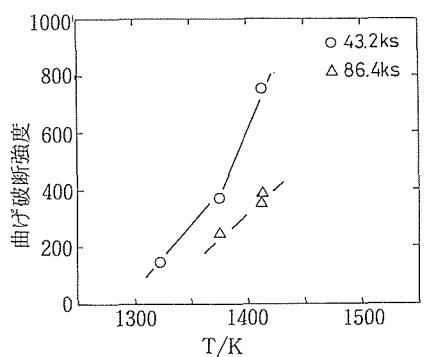


図42 複合材料(原料はETS)の破断強度と作製温度との関係

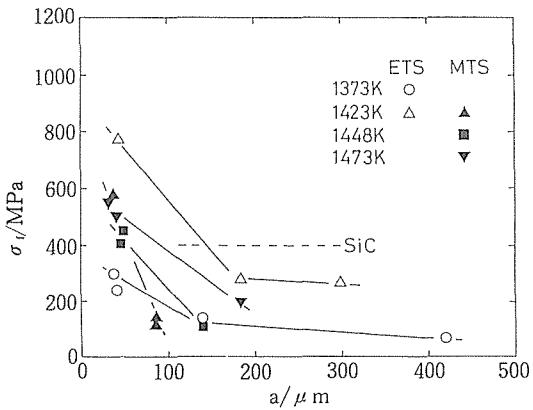


図43 破断強度と表面析出層厚さ、aとの関係

出層の厚さは100 μm以下であることが望ましい。破断強度は表面析出層の厚さとともに内部の空隙によっても影響される。図44は空隙率と破断強度との関係を示している。空隙率が下がるほど強度は増す。

破断強度が表面SiC析出層の厚さに影響されることから、破断は複合材料の破壊進展の抵抗の強さを表しているものと考えられる。即ち、表面析出層が破壊の起点と考えると、析出層の厚さはノッチ長さに相当する。この場合見かけの破壊靭性値とノッチ長さ、a、との間には次式の関係が成り立つ。

$$K_q = Y \cdot \{3PL/(2bW^2)\}^{1/2} \cdot a^{0.5} \quad (15)$$

ここでPは破断強度、Lは曲げ試験の支点間距離、bは試料幅、Wは試料厚み、Yは補正係数である。

図45は見かけの破壊靭性値と空隙率との関係を示している。ここでも空隙率が低下すると破壊靭性値は増加する。ETSの場合空隙率約20%で破壊靭性値は約10 MPa·m<sup>1/2</sup>となつた。この値はSiC単体に比べて約3倍大きい。本実験

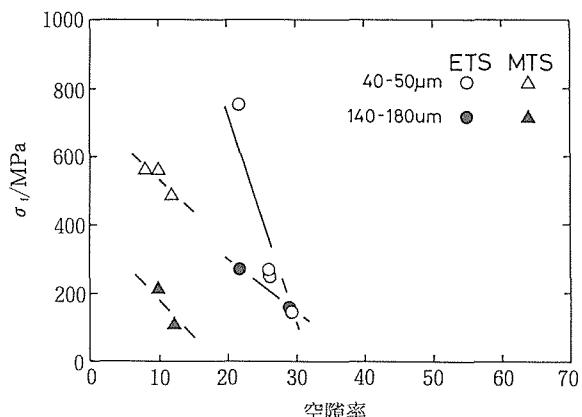


図44 破断強度と空隙率との関係

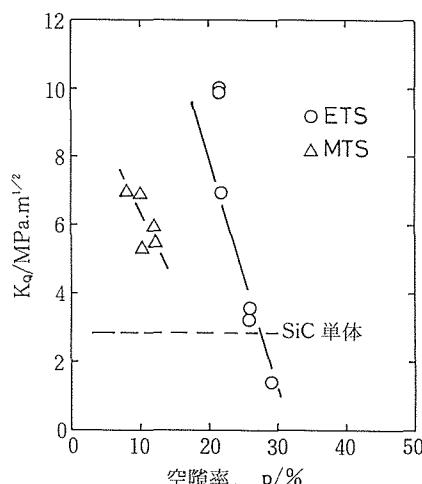


図45 見かけの破壊靭性値と空隙率との関係

で得られたC繊維/SiC複合材料が高強度でかつ高韌性を示したこととは、炭素繊維の寄与が大きいものと考えられる。なお、MTSのほうが強度、破壊韌性値とも低くなつたが、これはMTSではSiの析出も起こり、マトリックスが不均一組成になっているためと考えられる。

#### 4. 1. 4 C繊維/SiC複合材料の放射化特性

本実験で得られた材料の純度は99.99%以上であった。しかし、数ppmであるが、多種の微量不純物元素が含まれている。そこで放射化の観点から最も厳しい核融合中性子照射条件での放射化評価を試みた。中性子照射条件として核融合実験炉FERの第1壁中性子スペクトルを用いて10MW.a.m<sup>-2</sup>まで照射したとして表3の各不純物濃度をもとに誘導放射能を計算した。核融合中性子では、(n, γ)の他に(n, p), (n, α), (n, n'), (n, 2n)等の反応が優勢になってくる。図46は炭素繊維/SiC複合材料の照射停止後の誘導放射能の減衰を示したものである。γ線強度は炉停止後1日で約7桁減衰することが予測された。炉停止直後の誘導放射能は1MW(th)の炉で約10°Ciになることが予想されるため、接触に安全なためには9桁の低下が必要である。本材料では約10数年の冷却期間が要求される。この冷却期間の誘導放射能に主に寄与している不純物はCo, Feで、他の元素はそれほど問題ないことがわかった。プリフォームの炭素繊維の純度管理をより厳密に行えば、さらに低放射化が図られると考えられる。

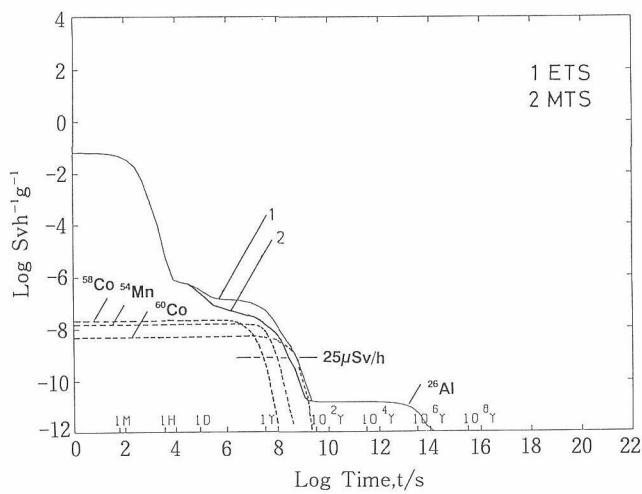


図46 炭素繊維/SiC複合材料の誘導放射能の減衰

#### 4. 2 SiC膜の低温合成

SiCの合成には一般に1000°C以上の高温が必要とされる。低放射化でかつ耐照射性に優れたSiCをデバイスとして用いるには作製方法に制約を受ける。このため、各種の低温合成が試みられている<sup>21)</sup>。しかし、従来のスパッタあるいはプラズマCVD法では、膜中には欠陥の発生ならびに不純物の混入を避けることはできない。本研究では、そ

のため光CVDによる結晶性SiC膜の合成を試みた。

反応ガスにはSi<sub>2</sub>H<sub>6</sub>並びにC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを用いた。流量はそれぞれ2~10SCCMとし、全圧は1.33kPaの一定とした。基板には石英、Mo、Cu並びにポリエチレン膜を使用した。基板温度は500~600Kの所定の温度とした。ArFエキシマーレーザ光を基板に対して照射することにより基板表面上に膜を合成した。ArFの光子密度は4×10<sup>16</sup>/cm<sup>2</sup>/パルスの一定で、発光時間15ns、繰り返し数25Hzの条件で光CVDを行った。

作成した膜はTEM、SEM、AES及び赤外分光により観察並びに同定を行った。また、膜厚は、触針型の膜厚計により求めた。

図47は518KでMo上に作成したSiC膜の表面形態を示す。膜厚は0.6μmである。表面は0.1~0.2μmφの粒子で覆われている。このような膜をTEMで観察した結果が図48である。膜は炭素膜上に成長させたものである。電子線回折よりβ-SiC結晶の回折パターンが明瞭に認められる。各SiC結晶の大きさは、(111)暗視野像から5~50nmφである。しかし、Cu上に生成した膜ではこの図のように非晶質である。

図49は膜の赤外分光分析結果を示している。図の(c)は参照として熱CVDにより作成したSiCのスペクトルを示したものである。Mo基板上の膜ではSiCの明確な吸収スペクトルが認められないが、炭素基板上に生成した膜では、850cm<sup>-1</sup>にSi-Cの伸縮運動に基づく強い吸収が観察される。したがって赤外吸収スペクトルからもレーザCVDによりSiCが合成できることがわかった。

図50はAESから測定された膜中のSi原子比を示す。Si量は既知のCVDSiC結晶を標準として求めた。ジンランとアセチレンの比に関係なくほぼ化学量論組成に近い値となっている。

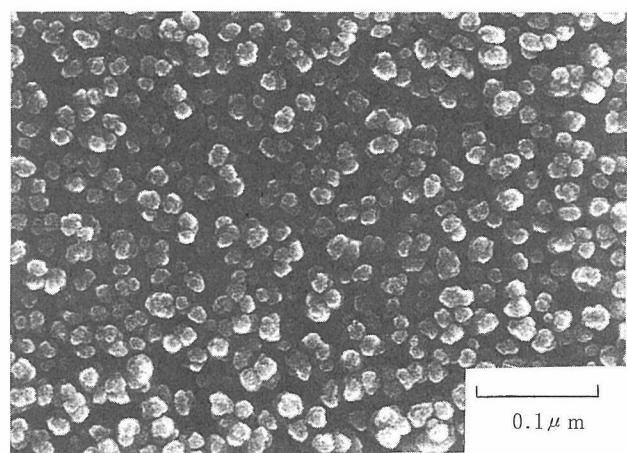


図47 ジンラン/アセチレン圧力比、0.12、温度518Kで作製したSiC膜の表面形態

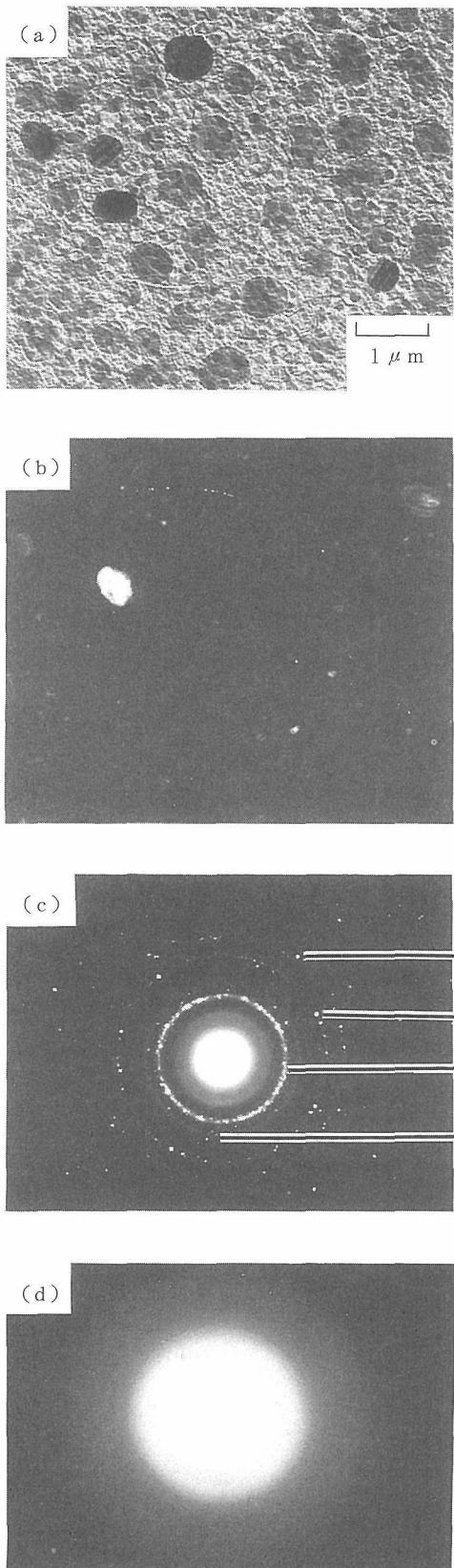


図48 炭素膜(a, b, c)及びCu(d)上に作製したSiC膜の電子顕微鏡観察結果。c)及びd)は電子線回折像、b)はc)の(111)ビーム暗視野像

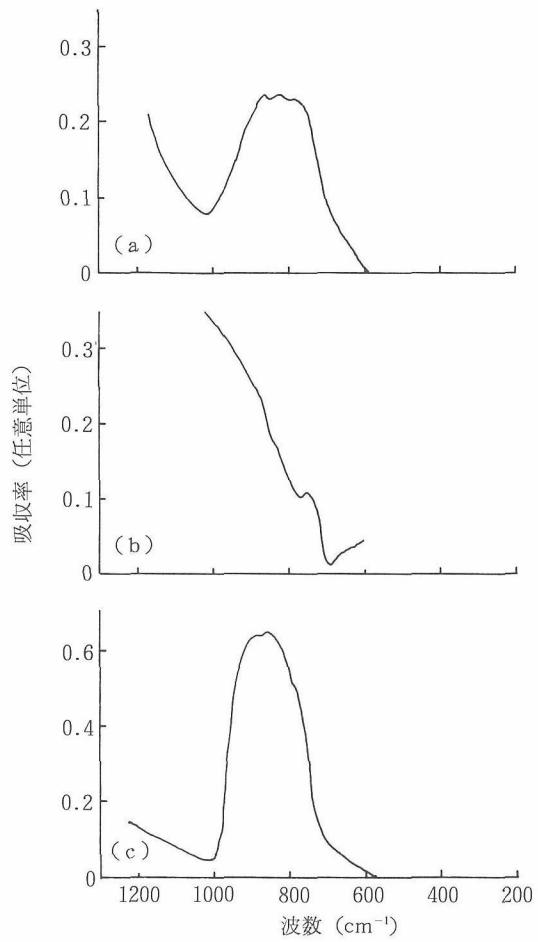


図49 炭素(a)上及びMo(b)上のSiC膜、並びに熱CVDによる $\beta$ -SiCの赤外分光

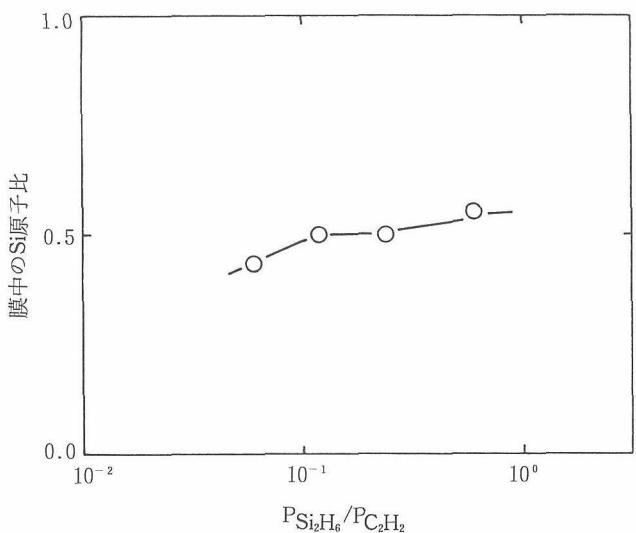


図50 AESによる膜中のSi原子比とジシラン／アセチレンガス比の関係。作製温度は518K。

炭素基板上でSiCの結晶化が起こる原因として、レーザによる炭素の直接励起が考えられる。ArFレーザのエネルギーは6.4eVである。一方C-Cの結合エネルギーはダイヤモンドで3.67eV<sup>22)</sup>であるため、容易に炭素基板を励起することができる。

膜成長に関しては、膜成長速度に及ぼす基板温度、ジシラン及びアセチレン圧力依存性を調べた。膜厚はレーザ照射時間に対して図51に示すように直線関係にあり、その傾きより速度が求められる。図52はジシラン、図53はアセチレン、図54は温度依存性を示す。成長速度はアセチレン圧

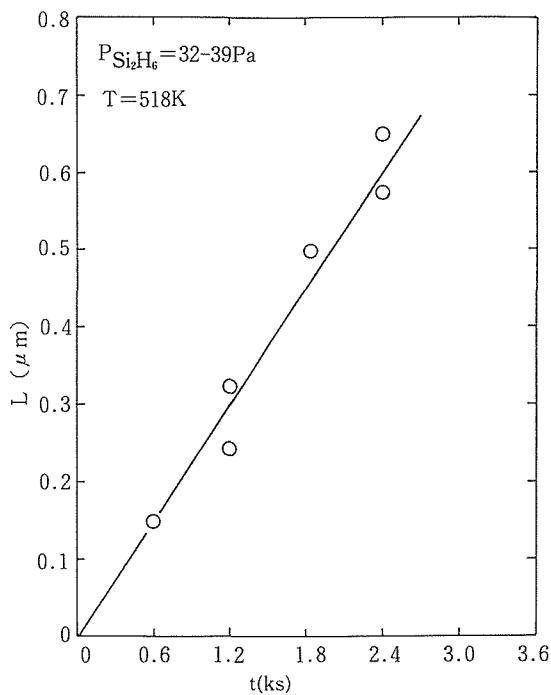


図51 基板温度518Kにおける膜厚とレーザ照射時間との関係

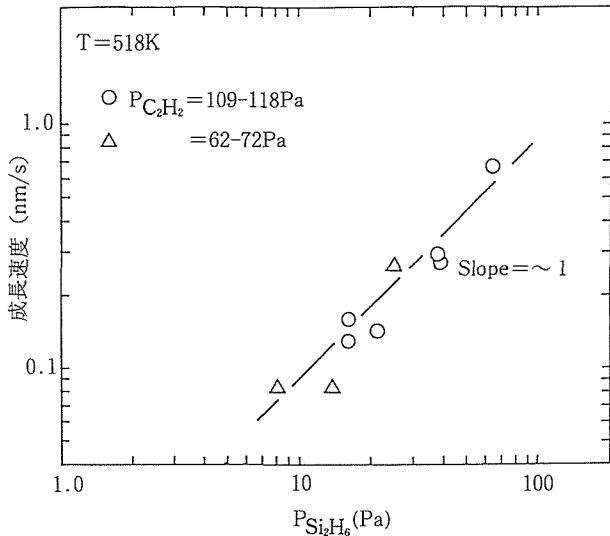


図52 膜成長速度とジシラン圧力との関係

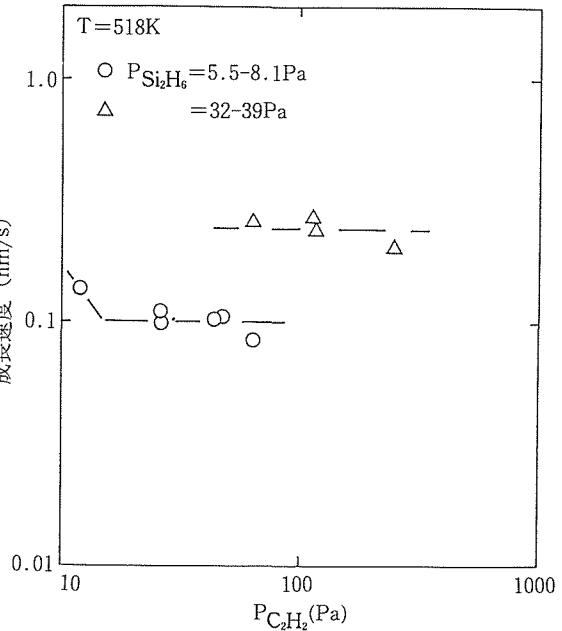


図53 膜成長速度とアセチレン圧力との関係

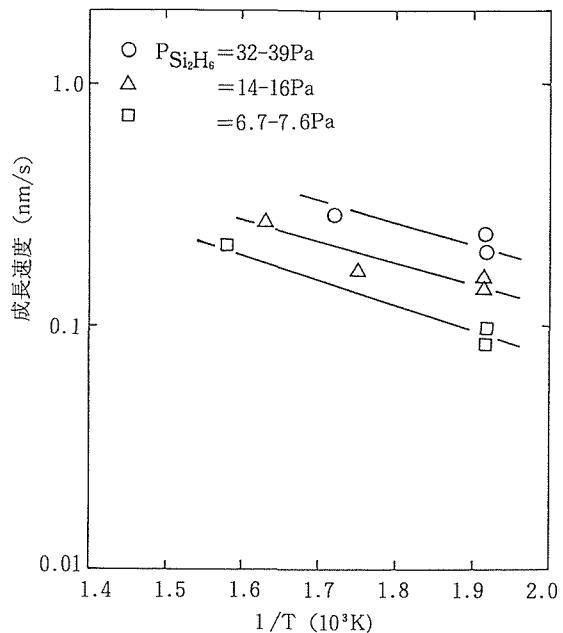


図54 膜成長速度の基板温度依存性

力にはほぼ無関係であり、また基板温度に対しても本実験温度域では、依存性は小さい。これらの結果より成長速度は次式のように表せる。

$$\frac{\delta L}{\delta t} = \sigma \cdot v_p [Si_2H_6] \quad (16)$$

ここで、Lは膜厚、Nは励起されたジシランラジカル濃度、 $\sigma$ は光子吸収断面積、 $v_p$ は光子密度、 $[Si_2H_6]$ はジシ

ン濃度である。シランラジカルの寿命は0.2ms程度であるので、(6)式より $\sigma$ を求めてみると、約 $1 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ となつた。この値は、193nmの波長の光に対するジシランの吸収断面積値、 $4 \times 10^{-18} \text{cm}^2$ と良い一致を示した。

以上の結果より、レーザCVDにより、518Kという低温度でもSiC結晶膜が得られたのは、ArFレーザにより生成したジシランラジカルが、励起された炭素基板上でアセチレンと反応して結晶核を形成し、それらを中心として結晶が成長したものと、判断された。

#### 4.3 小括

SiC複合材料並びにSiCの低温合成を試みた結果をまとめると次のようになる。

- (1) 気相含浸法により高純度・高強度C/SiC複合材料の製造を試みた。その結果、純度99.99%以上で約800MPaの強度、さらに、SiC単体に比べて約3倍の10MPa.m<sup>1/2</sup>の破壊靭性値を有する材料の製造が可能であることがわかった。放射化評価の観点からは、この材料は商用核融合炉の第1壁照射環境でも誘導放射能は炉停止後1日で約6桁下がることが予想された。
- (2) 低放射化・耐照射性SiCとして光CVDによるSiCの低温合成を試みた結果、微結晶SiC膜を518Kという低温でも合成することができた。また、膜合成反応は、基板の温度に無関係にシランガスの光励起過程に律速されることがわかった。

#### 5 結 言

低誘導放射能材料開発のために、放射化計算コードを開発し、これに基づいて特に核融合環境を想定した低放射化鋼、低放射化複合材料の開発研究を行った。得られた結果を要約すると以下のようになる。

- 1) 開発した核変換計算コード、IRACでは、50の元素を対象にして、熱中性子から15MeVの高速中性子までの中性子照射に対して核変換計算を行い、組成変化、誘導放射能、生物学的危険度及び核熱を計算できる。このコードにより低放射化鋼及びSiC基複合材料の提案を行った。
- 2) 低放射化鋼

Mo, Nb, NiをW, V及びMnで置き換えたCr-W-Vフェライト鋼及びCr-Mnオーステナイト鋼について相安定性、靭性並びに高温強度の観点から合金因子の効果を明らかにし、これをもとに組成の最適化を行った。低放射化を図った9Cr-3WVTA鋼及び9Cr-1WVTA鋼は、材料特性においても従来鋼よりも優れた特性を有している。また、Mnでオーステナイト相を安定化した低放射化10Cr-30Mn-W-VTi鋼は、316鋼よりも優れたクリープ破断強度を示す。

#### 3) SiC複合材料

優れた低放射化特性を示すことが期待されるSiC複合材料に関して、気相含浸法により高純度・高強度C/SiC複合材の製造を試みた。その結果、純度99.99%以上でSiC單

体に比べて約3倍の破壊靭性を有する材料の製造が可能であることがわかった。

さらに、低損傷のSiCの低温合成を試み、レーザCVDにより518K以下の低温でも結晶性のSiC膜を合成できることを明らかにした。

これらの成果は、厳しい中性子照射にさらされる核融合炉材料のみならず、照射環境下で優れた諸特性を有する低放射化材料開発の指針を与えるものである。

#### 参 考 文 献

- 1) 野田哲二：熱処理，28，(1988)，100.
- 2) Conn, R.W.: Trans. Am. Nucl. Soc., 43(1982), 300.
- 3) Hindmarsh, A.C.: UCID-30001 (1974).
- 4) Noda, T., Araki, H., Abe, F., and Okada, M.: Trans. NRIM, 30, No.4, (1988) 185.
- 5) Seki, Y. et al.: J. Fusion Energy, 3(1984), 241.
- 6) Mann, F.M.: J. Nucl. Mater. 122 & 123(1984), 1053.
- 7) Morinaga, M., Yukawa, N., Ezaki, H. and Adachi, H.: Philos. Mag. A, 51(1985), 223.
- 8) 阿部富士雄、野田哲二、岡田雅年：日本金属学会報，32 (1993), 543.
- 9) Oikawa, H.: Technol. Rep. Tohoku Uni., 48(1983), 7.
- 10) Fujita, T. and Takahashi, N.: Trans. ISIJ, 18(1978), 269.
- 11) 田辺龍彦、阿部富士雄、岡田雅年、浜野隆一、平賀啓二郎：鉄と鋼，75(1989), 167.
- 12) Tamura, M., Hayakawa, H., Tanimura, M., Hishinuma, A. and Kondo, T.: J. Nucl. Mater., 141-143(1986), 1067.
- 13) Asakura, K., Yamashita, Y., Yamada, T. and Shibata, K.: ISIJ Intern., 30(1990), 937.
- 14) Proc. Workshop on Ferritic/Martensitic Steels, Tokyo, Vol. II (1992), 1.
- 15) Burgess, C.O. and Forgeng, W.D.: Trans. AIME, 131(1938), 277.
- 16) Lai, J.K.L.: Mater. Sci. Eng., 58(1983), 195.
- 17) Murata, Y., Koyama, K., Matsumoto, Y., Morinaga, M. and Yukawa, N.: ISIJ Intern., 30(1990), 927.
- 18) Hornbogen, E.: Z. Metallk., 69(1978), 735.
- 19) Hopkins, G.R. and Cheng, E.T.: Nucl. Technol./Fusion, 4, (1983), 528.
- 20) Stinton, D.P., Caputo, A.J. and Lowden, R.A.: Am. Ceram. Soc. Bull., 65, (1986), 347.
- 21) Murahara, M., Takahashi, N., and Toyoda, K., Rev. Laser Engng, 16, (1988), 75.
- 22) Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Halow, I., Bailey, S.M., and Schumm, R.H., NBS Technical Note 270-3 (US Government Printing Offices Washington, DC, 1968).

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 高Mnオーステナイト鋼の相安定性に及ぼす冷間加工の影響,

## 低誘導放射能材料に関する研究

- 荒木弘, 阿部富士雄, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会, 1987. 4
- 2) 低放射化 Cr-W, Cr-V フェライト鋼の時効脆化に及ぼす Cr, W, V の効果, 阿部富士雄, 荒木 弘, 野田哲二, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 1987. 7
  - 3) 低放射化高Mnオーステナイト鋼中の炭化物及び $\sigma$ 相の析出, 阿部富士雄, 荒木 弘, 野田哲二, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 1987. 7
  - 4) Development of Low Activation Al Base Alloys for Fusion, Kamada, K., Sato, T., Noda, T., Odani, Y., Takeda, Y., Kakihana, K., SOFT-14, 1987. 9
  - 5) Materials Selection for Reduced Activation of Fusion Reactors, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Okada, M., 3rd Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, 1987. 10
  - 6) Microstructure and Toughness of Cr-W and Cr-V Ferritic Steels, Abe, F., Araki, H., Noda, T. and Okada, M. 3rd Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Karlsruhe, West Germany, 1987. 10
  - 7) Potential of High Manganese Alloys for Fusion Service, Garner, F.A., Abe, F. and Noda, T. 3rd Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Karlsruhe, West Germany, 1987. 10
  - 8) 核融合炉用低放射化高Mnオーステナイト鋼の相安定性, 阿部富士雄, 野田哲二, 荒木 弘, Garner, F.A. 日本金属学会, 63. 3
  - 9) 核融合炉用低放射化9Cr鋼の時効脆化に及ぼすWの効果, 阿部富士雄, 荒木 弘, 野田哲二, 日本鉄鋼協会, 63. 3
  - 10) 核融合炉用低放射化9Cr鋼のクリープ破壊特性に及ぼすWの効果, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本鉄鋼協会, 63. 3
  - 11) 核融合炉用低放射化複合材料, 野田哲二, 荒木弘, 阿部富士雄, 平岡裕, 日本原子力学会, 63. 4
  - 12) 核融合炉用低放射化鐵鋼材料, 野田哲二, 荒木弘, 阿部富士雄, 岡田雅年, プラズマ核融合学会, 63. 3
  - 13) Optimization of Reduced-activation Ferritic Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H. and Okada, M. TMS-AIME Symposium on Low Activation Materials, Andover, USA, 1988. 6
  - 14) EB Welding of Low-Activation Vanadium-Binary Alloys, Hiraoka, Y., Noda, T., Okada, M., TMS-AIME Symposium on Low Activation Materials, Andover, USA, 1988. 6
  - 15) Recrystallization Enhanced Precipitation of  $\sigma$  Phase in Cold-rolled 10%Cr-30%Mn Austenitic Steels, Abe, F., Araki, H., and Noda, T. THERMEC-88, Tokyo, 1988. 6
  - 16) Low Activation Materials for Fusion Reactors, Noda, T., Abe, F., Hiraoka, Y., Araki, H., Fujii, T., Okada, M., 1st ISFNT, 1988. 4
  - 17) Ceramics as Low Activation Material, Noda, T., Abe, F., US-Japan WS, 1988. 6
  - 18) Basis for Designing Low and Reduced Activation Materials, Noda, T., US-Japan WS, 1988. 6
  - 19) 核融合炉用低放射化9Cr-W鋼の高温クリープ, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本金属学会, 高温強化研究会, 63. 7
  - 20) 低放射化高Cr鋼のクリープ破壊特性に及ぼすCr, W, Vの効果, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本鉄鋼協会, 63. 11
  - 21) 低放射化高Cr耐熱鋼の微細組織変化と高温クリープ, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本金属学会, 63. 11
  - 22) 低放射化9Cr-V鋼の低温引張特性に及ぼす中性子照射の効果, 阿部富士雄, 野田哲二, 荒木 弘, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会, 63. 11
  - 23) 低放射化Al-4Li-12Si-3Mg合金の時効硬化, 阿部富士雄, 荒木 弘, 野田哲二, 鎌田耕治, 日本金属学会, 63. 11
  - 24) 核融合用Al-Li合金の諸特性, 野田哲二, 阿部富士雄, 荒木 弘, 鎌田耕治, 第3回核融合連合講演会, 63. 11
  - 25) 9Cr-2W鋼のクリープ中の微細組織変化, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 1. 3
  - 26) High Energy Neutron Source in Development of Low Activation Materials, JAERI Sym. 1989. 1
  - 27) Cr-2W鋼のクリープ破壊特性に及ぼすCrの効果, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本鉄鋼協会, 1. 4
  - 28) 高Mnオーステナイト鋼の引張特性に及ぼす中性子照射効果, 阿部富士雄, 野田哲二, 荒木 弘, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会, 1. 4
  - 29) 電子ビーム溶接した低放射化バナジウム合金の引張特性, 平岡 裕, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会, 1. 4
  - 30) P/M Al-Li-Si合金の組織, 荒木 弘, 阿部富士雄, 野田哲二, 北島正弘, 鎌田耕治, 日本金属学会, 1. 4
  - 31) 粉末冶金Al-Li系合金の材料諸特性, 野田哲二, 阿部富士雄, 荒木 弘, 鎌田耕治, 日本原子力学会, 1. 4
  - 32) CVI法による複合材料の製造, 荒木 弘, 野田哲二, 阿部富士雄, 平岡 裕, 日本金属学会, 2. 9
  - 33) Alloy Composition Selection for Improving Strength and Toughness of Reduced Activation 9Cr-W Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H. and Nakazawa, S. 4th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Kyoto, 1989. 12
  - 34) Carbon fiber/SiC Composite for Reduced Activation, ICFRM-4, Kyoto, 1989. 12
  - 35) Requirement of Materials with Low Induced Activity, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Okada, M., Japan 1st SAMPE 1989. 12
  - 36) 核融合炉材料研究の現状と将来, 野田哲二, 核融合フォーラム1, 2. 5
  - 37) 9Cr-W鋼のクリープ曲線への $\theta$ 投影法の応用, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本金属学会, 高温強化研究会, 2. 7
  - 38)  $\theta$ 投影法による9Cr-W鋼のクリープ曲線解析, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本鉄鋼協会, 2. 9
  - 39) 高Mnオーステナイト鋼のクリープ破壊強度と延性に及ぼす炭素の効果, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二,

- 日本鉄鋼協会, 2. 9
- 40) 高 Mn オーステナイト鋼の引張特性に及ぼす中性子照射効果  
(II), 阿部富士雄, 野田哲二, 荒木 弘, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会, 2. 9
- 41) フェライト鋼の高温強化因子について, 阿部富士雄, 核融合炉材料フォーラム, 2. 9
- 42) バナジウム合金開発の現状, 野田哲二, 核融合炉材料フォーラム, 2. 9
- 43) 紫外レーザ CVD による SiC 膜の合成, 野田哲二, 荒木 弘, 阿部富士雄, 北島正弘, 岡田雅年, 日本金属学会, 2. 9
- 44) CVI 法によって作製した C/SiC 複合材料の組織, 荒木 弘, 野田哲二, 阿部富士雄, 日本金属学会, 2. 9
- 45) 核融合炉用 9Cr-W 鋼のクリープ破断強度, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 2. 11
- 46) 高炭素・高 Mn オーステナイト鋼は高温用にも適しているか, 阿部富士雄, 核融合炉材料フォーラム, 3. 1
- 47) 低放射化高オーステナイト鋼の開発, 阿部富士雄, 核融合科学研究所ワークショップ, 3. 3
- 48) Merits and Problems Of Reduced Activation Ferritic Steels for Application to Fusion Devices, Abe, F.IEA WORKSHOP ON LOW ACTIVATION MATERIALS, Culham, UK, 1991. 4
- 49) Merits and Problems Of Reduced Activation Austenitic Steels for Application to Fusion Devices, Abe, F.IEA WORKSHOP ON LOW ACTIVATION MATERIALS, Culham, UK, 1991. 4
- 50) 低放射化炭素繊維/SiC 複合材料の開発, 野田哲二, 荒木 弘, 阿部富士雄, 岡田雅年, 日本原子力学会, 3. 3
- 51) Effect of Carbon on Creep Rupture Strength and Ductility of a 10%Cr-30%Mn Austenitic Steel, ABE, F., NAKAZAWA, S., ARAKI, H. and NODA, T. Intern. Conf. on Stainless Steels (STAINLESS STEELS'91), Chiba, 1991. 6
- 52) 低放射化材料の可能性, 野田哲二, 日本原子力学会夏期セミナー, 3. 7
- 53) 核変換環境材料, 野田哲二, レアメタル研究会, 3. 9
- 54) 9Cr-W 鋼の引張特性に及ぼす中性子照射効果, 阿部富士雄, 野田哲二, 荒木 弘, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会, 3. 10
- 55) 核融合炉用低放射化 9Cr-WVTa 鋼の高温強度と韌性, 阿部富士雄, 中沢静夫, 荒木 弘, 野田哲二, 日本鉄鋼協会, 3. 10
- 56) CVI 法による炭素繊維/SiC 複合材料の製造, 荒木 弘, 野田哲二, 鈴木裕, 阿部富士雄, 日本金属学会, 3. 10
- 57) 紫外レーザ CVD により作製した SiC 膜の結晶性, 鈴木 裕, 野田哲二, 荒木 弘, 阿部富士雄, 日本金属学会, 3. 10
- 58) トリウム溶融塩核エネルギー協働システムにおける廃棄物量の推定, 古川和男, 野田哲二, 日本原子力学会, 3. 10
- 59) Tensile Properties of Neutron Irradiated 9Cr-WVTa Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H., Narui, M. and Kayano, H. 5th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Clearwater, USA, 1991. 11
- 60) High temperature Strength of Simpla and Solute-modified 10Cr-30Mn Austenitic Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H. and Nakazawa, S. 5th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Clearwater, USA, 1991. 11
- 61) Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Reactor Applications, Klueh, R.L., Ehrlich K. and Abe, F. 5th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, Clearwater, USA, 1991. 11
- 62) Microstructure and Mechanical Properties of CVI Carbon fiber/SiC Composites, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Okada, M., ICFRM-5 1991. 11
- 63) Irradiation Behavior of Carbon-Boron Compounds and Carbide Composites Developed as Fusion Reactor Materials, Fujitsuka, M., Araki, H., Shinno, H., Tanabe, T., Noda, T., ICFRM-5 1991. 11
- 64) Low Temperature Synthesis of SiC by UV Laser CVD, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Suzuki, H., Okada, M., Japan 2nd SAMPE 1991. 12
- 65) Prospect of Material Process for Low Activation, Noda, T., Abe, F., Araki, H., Suzuki, H., Okada, M., 4th JAERI Sym. 1992. 2
- 66) 低放射化材料開発と炉材料, 野田哲二, 核融合材料フォーラム 5, 4. 2
- 67) 低放射化材料開発の現状, 野田哲二, 学振122委員会, 4. 2 (誌上)
- 1) The Effect of Neutron Fluence on the Gamma-ray Decay Behavior of Elements in a Fusion Reactor Environment, Noda, T., Abe, F., Araki, H., Okada, M., J.Nucl. Mat., 139 (1986), 70.
  - 2) Development of Low Activation Ferritic Steels, Noda, T., Abe, F., Araki, H., Okada, M., J.Nucl. Mat., 141-143(1986), 1102.
  - 3) Effect of Specimen Size on the Ductile-brittle Transition Behavior and the Fracture Sequence of 9Cr-W Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H., Okada, M., Narui, M. and Kayano, H. J.Nucl. Mater., 150(1987), 292.
  - 4) Induced Activity of First Wall Materials of Fusion Reactors, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Okada, M., Trans. NRIM, 30(1988) 185.
  - 5) Materials Selection for Reduced Activation of Fusion Reactors, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Okada, M., J.Nucl. Mat., 155-157(1988), 581.
  - 6) Microstructure and Toughness of Cr-W and Cr-V Ferritic Steels, Abe, F., Araki, H., Noda, T. and Okada, M. J.Nuclear Materials, 155-157(1988), 656.
  - 7) Response of Fe-Cr-Mn Austenitic Alloys to Thermal Aging and Neutron Irradiation, Garner, F.A., Abe, F. and Noda, T. J.Nucl. Mater., 155-157(1988), 870.
  - 8) Discontinuous Precipitation of  $\sigma$  Phase During Recrystallization in a Cold-rolled Fe-10%Cr-30% Mn Austenite, Abe, F., Araki, H. and Noda, T. Mater. Sci. Technol., 4(1988),

- 885.
- 9) Recrystallization Enhanced Precipitation of  $\sigma$  Phase, Abe, F., Araki, H. and Noda, T. Proc. Inter. Conf. on Physical Metallurgy of Thermomechanical Processing of Steels and Other Metals, (THERMECH-88), Tokyo, (1988) 253.
  - 10) Phase Stability of High-Mn Austenitic Steels, Abe, F., Noda, T. and Garner, F.A. Annual Progress Report for Fusion Year (1988), 173.
  - 11) 照射を利用した新材料開発, 野田哲二, 核融合反応の多角的利用を目指して, 原産会議, (1988), 200.
  - 12) 低誘導放射能材料への期待, 野田哲二, 熱処理技術, 28 (1988), 100.
  - 13) Irradiation Hardening and Ductility Loss of A Low-Activation 9Cr-1V Ferritic Steel at Low Temperatures, Abe, F., Noda, T., Araki, H., Narui, M. and Kayano, H.J.Nuclear Materials, 166(1989), 265.
  - 14) Low Activation Materials for Fusion Reactors, Noda, T., Abe, F., Hiraoka, Y., Araki, F., Fujii, T., Okada, M., Fusion Eng. & Design, 10(1989), 463.
  - 15) 核融合炉用高Mnオーステナイト鋼の炭化物析出による粒界脆化, 荒木 弘, 阿部富士雄, 野田哲二, 日本金属学会誌, 53(1989), 964.
  - 16) Requirement of Materials with Low Induced Radio-Activity, Noda, T., Araki, F., Abe, F., Okada, M., Proc. Japan 1st SAMPE, (1989), 1628.
  - 17) On the Development of Low-Activation Materials for Fusion Reactors, Okada, M., Noda, T., Abe, F., J.Nucl. Mat., 169(1989), 249.
  - 18) Optimization of Reduced-activation Ferritic Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H. and Okada, M. ASTM STP 1047 (1990), 130.
  - 19) EB Welding of Low-Activation Vanadium-Binary Alloys, Hiraoka, Y., Noda, T., Okada, M., ASTM STP 1047(1990), 210.
  - 20) Microstructural Evolution in Bainite, Martensite and  $\delta$ -ferrite of Low Activation Cr-2W ferritic Steels, Abe, F., Araki, H. and Noda, T. Mater. Sci. Technol., 6(1990), 714.
  - 21) Precipitation Hardening due to  $Al_3Li-\delta'$  in Low Activation Al-3wt%Li-12wt%Si-3wt%Mg Alloy, Abe, F., Araki, H., Noda, T. and Kamada, K. Mater. Sci. Technol., 6(1990), 829.
  - 22) 原子力用新構造材料, 野田哲二, 防食技術, 39(1990), 366.
  - 23) Effect of Carbon on Creep Rupture Strength and Ductility of a 10%Cr-30%Mn Austenitic Steel, Abe, F., Nakazawa, S., Araki, H. and Noda, T. Proc. Intern. Conf. on Stainless Steels (STAINLESS STEELS'91) (1991), 610.
  - 24) Alloy Composition Selection for Improving Strength and Toughness of Reduced Activation 9Cr-W Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H. and Nakazawa, S.J.Nuclear Materials, 179-181(1991), 663.
  - 25) The Effect of W on Dislocation Recovery and Precipitation Behavior of Low Radioactivation Martensitic 9Cr Steels, Abe, F., Araki, H. and Noda, T. Metall. Trans. 22A, (1991), 2225.
  - 26) Low Temperature Synthesis of SiC by UV Laser CVD, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Suzuki, H., Okada, M., Proc. 2nd Japan SAMPE, (1991), 2225.
  - 27) Prospect of Material Process for Low Activation, Noda, T., Abe, F., Araki, H., Suzuki, H., Okada, M., JAERI-M 92-207(1992), 567.
  - 28) The Role of Microstructural Instability on Creep Behavior of a Low Radioactivation Martensitic 9Cr-2W Steel, Abe, F., Nakazawa, S., Araki, H. and Noda, T. Metall. Trans. 23A, (1992), 469.
  - 29) Tensile Properties of Neutron Irradiated 9Cr-WVTa Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H., Narui, M. and Kayano, H.J.Nucl. Mater., 191-194(1992), 845.
  - 30) High-temperature Strength of Simple and Solute-modified 10Cr-30Mn Austenitic Steels, Abe, F., Noda, T., Araki, H. and Nakazawa, S.J.Nucl. Mater., 191-194(1992), 668.
  - 31) Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Reactor Applications, Klueh, R.L., Ehrlich, K. and Abe, F.J.Nucl. Mater., 191-194(1992), 116.
  - 32) Microstructure and Mechanical Properties of CVI Carbon fiber/SiC Composites, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Okada, M., J.Nucl. Mat., 191-194(1992), 539.
  - 33) Irradiation Behavior of Carbon-boron Compounds and Silicon Carbide Composites Developed as Fusion Reactor Materials, Shikama, T., Fujitsuka, M., Araki, H., Noda, T., Tanabe, T., Shinnno, H., J.Nucl. Mat., 191-194(1992), 611.
  - 34) Preparation of Carbon fiber/SiC Composites by Chemical Vapor Infiltration, Noda, T., Araki, H., Abe, F., Suzuki, H., ISIJ Int'l 32(1992), 926.
  - 35) Interfacial Structure of CVI Carbon fiber/SiC Composites, Araki, H., Noda, T., Abe, F., Suzuki, H., J.Mat. Sci. Letters, 28(1992) 2763.
  - 36) The Effect of Microstructural Evolution in Bainite, Martensite and  $\delta$ -ferrite on the Toughness of Cr-2W steels, Abe, F., Araki, H. and Noda, T. Mater. Sci. Technol., 8(1992), 767.
  - 37) The Microstructural Evolution and Creep Behaviour of Bainitic, Martensitic and Martensite/Ferrite Dual Phase Cr-2W Steels, Abe, F. and Nakazawa, S. Mater. Sci. Technol., 8(1992), 1063
  - 38) Optimum Alloy Compositions in Reduced-Activation Martensitic 9Cr Steels for Fusion Reactor, Abe, F., Noda, T. and Okada, M. J.Nucl. Mater., 195(1992), 51
  - 39) The Effect of Tungsten on Creep Behavior of Tempered Martensitic 9Cr Steels, Abe, F. and Nakazawa, S. Metall. Tran. 23A(1992), 3025
  - 40) Formation of Polycrystalline SiC Film by Excimer Laser Chemical Vapor Deposition, Noda, T., Suzuki, H., Araki,

H., Abe, F., Okada, M., J.Mat. Sci. Letters, 11(1992), 477.

特 許

1) 高強度SiC・炭素繊維複合材とその製造法, 荒木 弘, 野田哲

二, 阿部富士雄, 特出願平2-198001, 1990

2) 結晶性SiC膜の製造法, 野田哲二, 荒木 弘, 阿部富士雄,  
鈴木 裕, 特出願平3-211421, 1991

## 新材料の試験評価技術に関する国際共同研究(Ⅱ)

科学技術振興調査費研究総合研究

### 第1研究グループ

前田 弘<sup>\*1</sup>, 和田 仁<sup>\*1</sup>, 伊藤喜久男<sup>\*1</sup>,  
黒田恒生<sup>\*1</sup>, 湯山道也<sup>\*1</sup>,  
井上 廉<sup>\*1</sup>, 太刀川恭治<sup>\*2</sup>,

緒形俊夫<sup>\*3</sup>, 長井 寿<sup>\*3</sup>, 梅沢 修<sup>\*3</sup>, 由利哲美<sup>\*3</sup>, 石川圭介<sup>\*4</sup>,

### 第4研究グループ

吉原一紘, 吉武道子

### 環境性能研究部

田中千秋<sup>\*5</sup>, 八木晃一, 田淵正明, 久保 清, 大場敏夫, 金澤健二, 木村 恵  
損傷機構研究部

西島 敏

### 第5研究グループ

門馬義雄, 坂本正雄, 芳須 弘

平成元年度～平成3年度

### 要 約

第Ⅰ期に引き続き、多くの先端科学技術の発展にとって不可欠な各種の試験評価技術の開発を国際共同研究により推進した。

- (1) 臨界電流及び交流損失試験評価法の標準化に関する国際的な合意を得るために、ラウンドロビンテスト(RRT)を中心とする研究を実施した。臨界電流試験評価法では、Nb<sub>3</sub>Sn線材を対象とした第2回RRTを実施し、試料歪に関する測定条件を厳密に統一した結果、測定値の機関差を許容限度内におさめることに成功した。さらに、第2回RRTでの測定法を基礎にした標準的な試験評価法を提示した。NbTi線材を対象とした交流損失試験評価法においても、より厳密な試験条件下での第2回RRTを実施した。その結果は現在取りまとめ中であるが、測定誤差要因のより定量的な理解が期待される。
- (2) 極低温における引張試験及び破壊靶性試験の標準試験法を確立する目的で、SUS316LNとTi-5Al-2.5SnELIについて第2回RRTを行った。今回の改善された試験条件のもとでは引張・破壊靶性試験とも非常によく結果が一致し、同一の結果を得るための条件をほぼ把握した。さらに歪みゲージの室温と液体ヘリウム温度間で見かけ歪みの測定、共通の治具を用いて各温度でのゲージ率測定RRTを行い、測定者間のバラツキ、歪みゲージの信頼性の検討を行った。
- (3) 第Ⅰ期に行ったAu-Cu合金を用いたAES RRTに引き続き、同じAu-Cu合金を試料を用いたXPSラウンドロビン試験を行った結果、定量値のバラツキは2%～6%であり、AESの場合よりも定量精度は優れていた。また、異なる表面化学分析機種から得られたスペクトルデータでも共通でデータ処理できる環境(C-COMMON DATA PROCESSING SYSTEM)を開発した。このシステムの中で、共通試料として作製したCo-Ni合金を用いたオージェ電子分光法によるラウンドロビン試験のデータを処理した結果、Co-Ni合金の表面組成をカーブフィッティング法では2.5%～9.0%の精度(変動係数として)で求めることができる事が分かった。このことは、今後の表面定量分析の方向としては、スペクトルの形状を正確に捉えることであることを示唆している。
- (4) クリープき裂成長に関する試験方法、評価方法の標準化を図ることを目的として共同研究を行った。第Ⅱ

\*<sup>1</sup>現在：強磁場ステーション \*<sup>2</sup>客員研究官（東海大学） \*<sup>3</sup>現在：力学特性研究部 \*<sup>4</sup>現在：東洋大学

\*<sup>5</sup>現在：材料設計研究部

期では、第Ⅰ期の延性材料1Cr-Mo-V鋼に続き、高温で脆性なIN100超耐熱合金についてラウンドロビン試験を実施した。加速域のき裂成長速度について機関差の少ないデータを得ることができ、C\*で評価できた。しかし、き裂発生時間、初期成長速度の評価結果はばらつきが大きく、特に低延性材料の寿命評価においては、この点に関する評価方法の確立が重要であることが明らかになった。

(5) 材料データベースの相互利用を促進させるための基盤技術として、中立的データコンピュータ機種に依存しない材料データ交換フォーマットの検討と材料特性評価モデルの目録作成を国際協力により実施した。材料データ交換フォーマットについては、本質的な困難性があり、国際的な合意を形成するに至らなかったが、材料特性評価モデルの目録については12ヶ国、23研究機関から80を超すモデルの詳細情報が寄せられており、材料データベース関係者の共通財産として、これを取りまとめて公表することができた。

### 1 まえがき

新材料の研究開発は、今後の科学技術の発展を左右するものとして、国内外で精力的に取り組まれている。この材料研究開発を実用化するためには、試験と評価が不可欠であり、そのための技術の確立が緊急の課題となっている。このような観点から、多くの先端技術分野の発展にとって不可欠な、①重要新材料の試験評価技術、②共通基盤の試験評価技術、③材料データベースの相互利用の促進、を3本柱とした各種の試験評価技術について国際的合意(VAMAS: Versaille Project on Advanced Materials and Standards)に基づき、ラウンドロビンテストを中心に国際共同研究(I, II)が推進された。この研究には国内外の多くの研究機関が参画した。

以下、当研究所が参画した分野の第Ⅱ期の成果について記述する。

### 2 超電導材料の試験評価技術

#### 2.1 緒言

近年、優れた超電導特性をもつ超電導材料や、それを用いた超電導利用技術の進歩に伴い、科学技術、産業の広範な分野において超電導の応用が進められている。それとともに基盤となる超電導材料に関して標準的な試験評価技術を確立する必要性が急速に高まってきた。試験評価の対象となる超電導特性には、超電導臨界特性〔臨界温度、臨界磁界、臨界電流(密度)〕、交流損失、安定性、機械的性質、絶縁特性等があるが、このうち臨界電流及び交流損失は実用上特に重要である。

本研究は、国際ラウンドロビンテスト(RRT)やデータの交換を通じて、臨界電流や交流損失特性の試験評価技術に関する国際的共通基盤を確立することを目的とし、VAMASとの連携の下に実施された。VAMASでは、日本を議長国(議長: 太刀川恭治客員研究官)とする超電導・極低温構造材料専門部会(TWP, 事務局: 当研究所)を中心で国際RRTの企画や結果の検討に当たった。

第Ⅰ期では、できるだけ多くの機関の参加を得るために、測定法や測定条件をゆるく設定した第Ⅰ回RRTを実施し、測定誤差の要因を明らかにした。第Ⅱ期では、第Ⅰ

期での成果をもとに、より厳密な条件下での第Ⅱ回RRTを実施し、測定誤差の定量的評価を行った。さらに臨界電流測定では、第Ⅱ回RRTでの成果に基づいて、標準的な試験法を提案した。

#### 2.2 臨界電流測定技術

第Ⅰ回RRTでは、実用に供されているNb<sub>3</sub>Sn極細多芯線材の中より3種(試料A, B, C)を選定し、RRT試料とした。試料の仕様を表2.1に示す。24研究機関(9ヶ国)の参加があった。各参加機関における測定条件及び測定結果は、指定された標準データフォーマットに記入された後、中央機関(当研究所)に報告された。測定条件をゆるく設定したために、参加機関の間には、測定試料の長さ、コイル径やピッチ、電圧端子間距離、試料ホルダーの材質、試料ホルダーへの固定方法などの測定条件に大きな差異が認められた。

表2.1 RRT 線材仕様

対象特性	線材名称	線径(mm)	超電導芯材質	マトリックス材質	芯数	芯径(μm)
臨界電流	A	0.8	Nb <sub>3</sub> Sn	Cu + CuSn	10,000	3.6
	B	1.0	"	"	5,047	4.5
	C	0.68	"	"	5,550	2.7
交流	D	0.74	NbTi	Cu	10,980	4.6
	E	0.35	"	Cu + CuNi	760	6.3
	F	0.14	"	Cu + CuNi	14,280	0.5
	G	0.2	"	Cu + CuNi	242,892	0.175
	H-1	0.50	"	Cu	931	11.2
	H-2	0.50	"	Cu	6,517	3.1
損失	H-3	0.50	"	Cu	56,791	1.2
	H-4	0.50	"	Cu	336,091	0.53
	I-1	0.50	"	CuNi	56,791	1.2
	I-2	0.50	"	CuNi	336,091	0.51
	I-3	0.50	"	CuNi	866,761	0.33

各機関で得られた臨界電流測定値の磁界依存性を図2.1に示す。測定値のバラツキ(標準偏差/平均値)は、試料A, B, Cでそれぞれ16%, 8%, 29% (12T(テスラ)の磁界中)に達した。これは均一性試験で得られた線

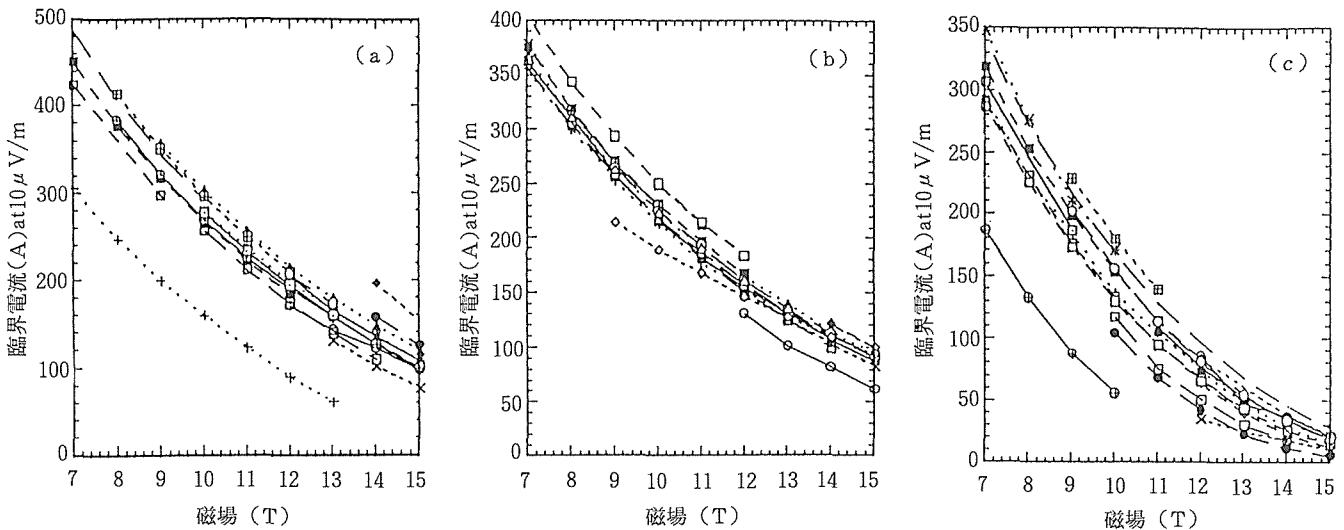


図2.1 第1回臨界電流RRT結果。(a)試料A, (b)試料B, (c)試料C。

材固有のバラツキ（試料A, Bでそれぞれ約2%）に比べて著しく大きく、また、高磁界になるほど増大した。試料ホルダーの材質（FRP, ステンレス鋼, ハスティロイ, アルミナなどが使われた）や試料ホルダーへの固定方法（ハンダやエポキシ系接着剤による強い固定やグリースなどによる弱い固定）との強い相関関係から、参加機関間の測定値のバラツキは、主として、Nb<sub>3</sub>Sn線材の臨界電流値の試料歪敏感性に起因することが判明した。

第2回RRTでは、第1回RRTの結論を踏まえて、試料ホルダーとしてテスト線材とほぼ等しい熱収縮率をもつFRP(G-10CR材)を使用し、コイル径やピッチ、シリコングリースによる試料固定、試料通電方向など、特に試料歪に関連する事項を中心に測定条件を統一して実施された。試料は第1回RRTで使われた試料Bであったが、そのほかに、Nb<sub>3</sub>Sn線材に比べて応力敏感性のきわめて小さい、NbTi極細多芯線（米国標準研究所(NIST)標準試料1457番）を併用することにした。また、RRTを補完するため、臨界電流の歪、温度依存性や試料ホルダーの材質、寸法効果などが調べられた。13機関（6ヶ国）の参加があった。

第2回RRTの測定結果を図2.2に掲げる。第1回RRTで8%あった測定値のバラツキは、第2回RRTでは2.2%へと大幅に減少した。NbTi極細多芯線での測定結果比較や、補完測定結果などから、残された2.2%のバラツキの大半は測定磁界強度の較正誤差、及び、抑制しきれなかった試料歪に起因することが明らかとなった。

TWPでは、これらの結果を基礎として、ブロンズ法及び内部拡散法で作られた中容量（臨界電流1000A以下）のNb<sub>3</sub>Sn極細多芯丸線材を対象とする標準的な臨界電流測定法を作成し承認された。この方法に依れば、測定精度2%という実用的に十分な精度を確保できる。

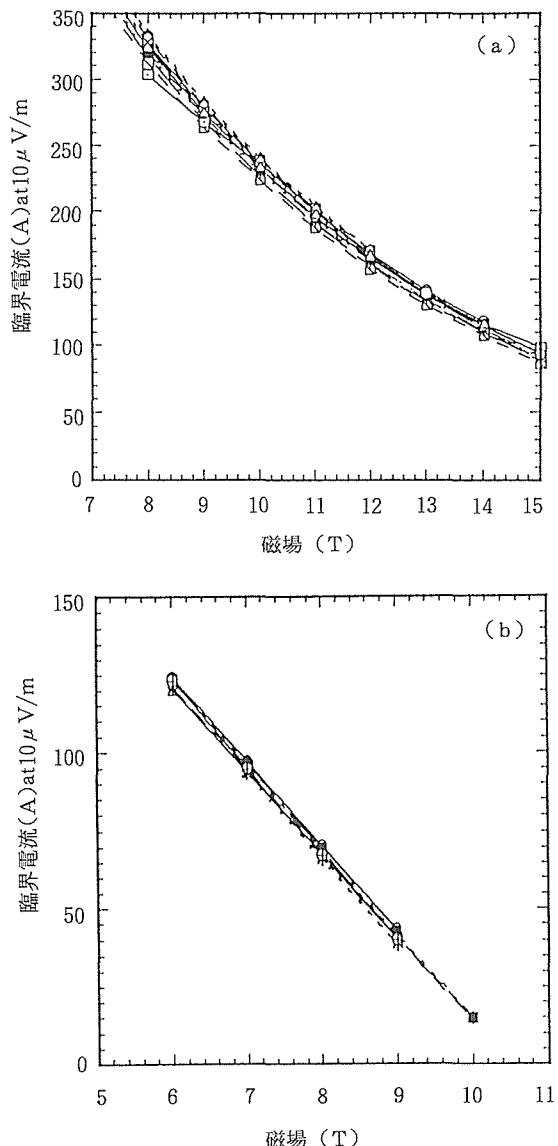


図2.2 第2回臨界電流RRT結果。(a)試料B, (b)NbTi試料。

### 2.3 交流損失測定技術

交流損失特性の試験評価技術の標準化を目的として前後2回にわたり国際RRTを実施した。第1回RRTは測定法や測定条件をゆるく設定して実施し、測定誤差の要因を明らかにすることを目的とした。第2回RRTでは測定方法や条件をより厳密にして、測定誤差の要因をより定量的に把握することにした。第1回RRTには15(5ヶ国)、第2回RRTには18(6ヶ国)の研究機関の参加があった。

第1回RRTでは、比較的損失の大きいNbTi線材2種(試料D, E)と損失の小さいNbTi線材2種(試料F, G)を試料として選定した。各試料の仕様を表2.1に示す。前者は磁界0~1T間でのヒステレシス損失と1T附近での結合時定数(結合損失を特徴づける時定数)を測定し、研究所間で比較した。後者は、長さ約160mm、外径約20mmのボビンに数1000ターン巻いたコイルをテスト試料とし、50Hzの交流通電により生じる交流損失(コイル損失)を測定し、その結果を比較した。

第1回RRTの主な結果を図2.3に示す。ヒステレシス損失の研究所間バラツキは試料D, Eとともに約12%であった。試料Dで高目の測定値を出した機関は、試料Eでも高目の測定値を出すという相関関係にあることから、バラツキの主因は、磁化の較正方法やその精度にあることが推論された。試料F, Gのコイル損失では、同一コイルの持回り測定であるにもかかわらず、研究所間のバラツキは極めて大きかった。交流損失量の較正方法の他に、無通電時の損失(バックグラウンド)の取り方に問題があることが指摘された。

第2回RRTは第1回テストに比べ、測定方法や条件をより厳密にして、測定誤差の要因をより定量的に把握することにした。4つのサブワーキンググループ(SWG)制を採用し、SWG-1では交流磁化法による結合損失測定法の、SWG-2では振動試料型磁力計など直流損失(ヒステレシス損失)測定法の標準化を目指して、RRTや補完測定を実施した。また、SWG-3では試験線材のキャラクタリゼーションを、SWG-4では線材仕様、測定法や交流損失理論などに関する調査を実施した。テスト線材は、当研究所で用意した、外径0.5mm、捻りピッチ9mmで、芯径(0.3~12μm)やマトリックスの材質(銅、キュプロニッケル)の異なる7種類のNbTi極細多芯線であった(表2.1, H-1~H-4, I-1~I-3)。

第2回RRTは各研究機関での測定を終え、現在、SWG内でRRT結果の取りまとめを行っている。一例として、SWG-2で実施したヒステレシス損失の測定結果の比較例を図2.4に示す。測定値のバラツキは約10%(試料H-4やI-3では約20%)に達しており、第1回RRTの結果(図2.3a)と同程度であった。今後、補完測定の結果を援用しながら解析をすすめ、バラツキの諸原因を明らかにしていく予定である。

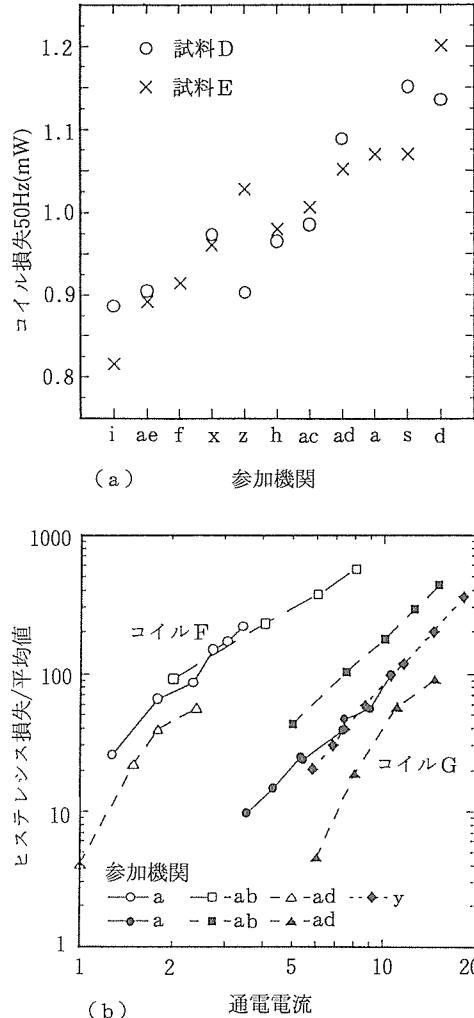


図2.3 第1回交流損失RRT結果。(a)ヒステレシス損失、(b)コイル損失。

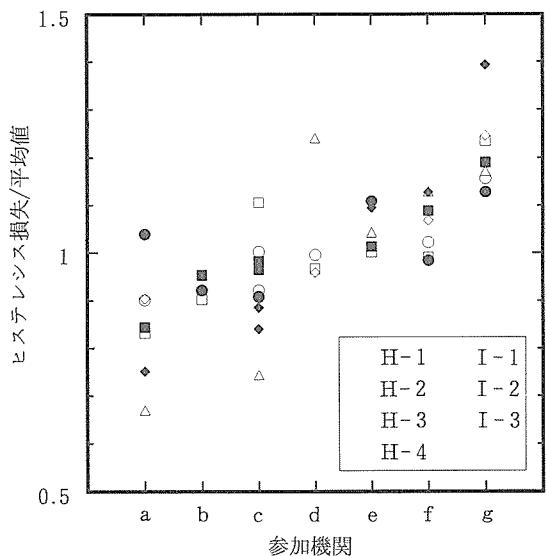


図2.4 第2回交流損失RRT結果(SWG-2)。ヒステレシス損失

## 2. 4 小 括

臨界電流及び交流損失試験評価法の標準化に関する国際的な合意を得るためRRTを実施した。Nb<sub>3</sub>Snを対象とした臨界電流試験評価法では前後2回にわたってRRTを実施した。第1回RRTでは、試料に加わる歪が測定値バラツキの主因であることを見いだし、第2回RRTでは試料歪に関連する測定条件を厳密に統一することによって、測定値の機関差を許容限度内におさめることができた。第2回RRTでの測定法を基礎にした標準的な試験評価法を提示した。

NbTi線材を対象とした交流損失試験評価法においても、臨界電流と同様に前後2回にわたってRRTを実施した。第1回RRTでは測定法や測定条件をゆるく設定して実施し、測定誤差の要因を一部明らかに出来た。第2回RRTでは測定方法や条件をより厳密にして実施した。その結果は現在取りまとめ中であるが、測定誤差要因のより定量的な理解が期待される。今後ISOあるいはIECなどの国際機関と連携しつつ標準化を図る予定である。

本研究は、超電導材料の基本要素である線材のレベルを対象とした。超電導材料は実際には、線材よりもはるかに複雑かつ大型の複合体である導体として使用される。従って、超電導材料の実用に直接強いインパクトを与えるためには、今後、さらに導体レベルで試験評価技術の国際的共通基盤を確立する必要があろう。

## 3 極低温構造材料の試験評価技術

### 3. 1 緒 言

超電導・極低温利用技術の発展のためには、各種用途の極低温構造材料の開発とその信頼性評価技術の確立が不可欠である。しかしそれらの材料使用環境は極限的であり、技術及び材料の歴史も浅い。したがって極低温構造材料の関わる試験評価法は国際的に未確立の段階にある。本研究では、国際的なラウンドロビンテスト(RRT)の実施を通じて、基本的な機械的特性である引張、破壊靭性を中心と

した諸極低温特性の試験評価技術の標準化の国際的共通基盤の確立を図ることを目的としている。そのため第Ⅱ期においては、オーステナイト鋼に対象を限定して行われた第Ⅰ期の研究成果を生かし、さらに高度化、一般化した試験評価技術の確立を図った。また、第Ⅰ期の中で新たに問題となった変位計測、歪み計測、き裂長さ計測などの測定要素技術の標準化のための基礎研究も行った。

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 引張、破壊靭性試験国際ラウンドロビン テスト

第Ⅰ期におけるSUS316LN及びYUS170両鋼についての引張試験・破壊靭性試験のラウンドロビンテストの結果<sup>1,2)</sup>から、それぞれの液体ヘリウム中の試験の標準化にあたって考慮すべき問題点を抽出し試験諸条件の改善をTWP(技術作業部会)に報告し基本的に了承された。これに基づき、新材料による第2回の国際RRTを、鉄基合金、チタン合金について行うこととし、材料の選定及び試験片の準備を開始した。

##### (1) 参加研究機関

今回のRRT参加機関は、日本6、米1、欧4、計11機関である。表3. 1に引張試験及び破壊靭性試験それぞれの参加機関及びコンタクトパーソンを示す。

##### (2) 共通試験材料

中核機関(当研究所、NIST、カールスルーエ原子核研究所(KfK)の3機関)、事務局(当研究所)による検討を経て共通試験材料として、第1回で用いたステンレス鋼のSUS316LNを共通試験材料とした。またTi-5Al-2.5SnELI合金についても、引張試験の対象材料を広げること及びASTM E399による破壊靭性試験を行う目的で試験材料とした。用いたSUS316LN及びTi-5Al-2.5SnELIの化学成分を表3. 2に示す。供試材のSUS316LNは前回のラウンドロビンテストと同じロットであり、市販品で極低温構造材料として良好な靭性を有している。各機関の図面に基づいて試験片を当研究所が加工し参加機関に配布した。

表3. 1 第2回国際ラウンドロビンテスト(RRT) 参加研究機関

Institute	Nation	Key Person	Tensile test	Fracture toughness
NIST	U.S.A.	R.P. Reed	○	○
KfK	F.R.G.	A.Nyilas	○	○
EMPA	Switzerland	W.Muster	○	○
Techn. University of Vienna	Austria	E.Tschegg	○	
sep	France	J.M. De Monicauit	○	
The University of Tokyo	Japan	K.Shibata	○	○
Kobe Steel, Ltd.	Japan	M.Shimada	○	○
Toshiba Corp.	Japan	S.Murase		○
Mitsubishi Heavy Industry, Ltd	Japan	M.Satoh	○	○
Mechanical Engineering Lab.	Japan	K.Hirano		○
Nat'l Res. Inst. for Metals	Japan	K.Ishikawa	○	○

表 3. 2 試験材料の化学成分 (重量%)

	C	Si	Mn	P	N	S	Ni	Cr	Mo
SUS 316LN	0.019	0.50	0.84	0.025	0.18	0.001	11.16	17.88	2.62
	Al	Sn	Fe	N	O	H			
Ti-5Al-2.5Sn ELI	4.89	2.32	0.204	0.005	0.050	0.0095			

## (3) 試験条件

試験実施細目について第1回のRRTでは意図的に特に制限を定めなかったが、そこで得られた成果に基づきそれぞれ個別に特定の試験条件に着目して共通試験を行うことにした。第1回と第2回のラウンドロビンテストの試験条件の違いを表3.3に示す。引張試験における主な試験条件は、(1)歪み速度は $1 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ 以下とし、現在の試験法に準拠する。(2)各試験機関の手法に基づき、ロードセルと伸び計の較正試験を行い、試験結果の報告書に較正試験の結果も添付する。

表 3. 3 第1回と第2回国際ラウンドロビンテスト (RRT) の試験条件の比較

	第1回 RRT	第2回 RRT
参加機関数	18 (5カ国)	11 (6カ国)
材 料	SUS316LN YUS170	SUS316LN Ti-5Al-2.5Sn ELI
制御方式	任意	変位制御または歪み制御 (荷重制御を除く)
歪み速度	任意	$<1 \times 10^{-3}\text{s}^{-1}$ (引張試験) $<1\text{mm/min}$ (破壊非性試験)
較正の報告		ロードセルと伸び計の較正 データとチャート
参照試験方法	ASTM E813-81 (破壊非性試験)	ASTM 草案 or JIS (引張試験) ASTM E813-87 (破壊非性試験)

破壊非性試験の多くは、き裂長さを試験中に計算によって求めるコンピュータ制御の除荷コンプライアンス法によって行われた。試験条件及び手順は主に改訂されたASTM E813-87<sup>3)</sup>及びE813-88ANNEXによった。さらに変位速度は1mm/min以下に制限された。破壊非性値 $K_{Ic}(J)$ は $J_{Ic}$ とヤング率Eから $K_{Ic}(J)=(J_{Ic} \cdot E)^{1/2}$ によって算出する。E813-81とE813-87の主な違いは、a)き裂の進展に要するエネルギーの計算方法が、塑性変形分と弾性変形分を別々に計算する、b)R-曲線の近似方法を直線近似から幕乗近似にする、c)0.2mmオフセットラインとR-曲線の交点から $J_{Ic}$ を求める、点である。ASTME813-81で求めたデータ(除荷する際のC, da, A, P)からもE813-87の $J_{Ic}$ を算出することも確認した。

なお、Ti-5Al-2.5Sn ELIについては、ASTM E399による破壊非性試験を行った。

## 3. 2. 2 歪みゲージ較正国際ラウンドロビンテスト

イタリア提案によるこの試験は第1段階の歪みゲージの見かけ歪み測定と第2段階のゲージ率の測定からなる。歪みゲージ見かけ歪み測定RRTには、8カ国から14機関が参加した。共通試料は、3種類の歪みゲージ—KFL-5-350-C1-16 (KYOWA, Japan), WK-09-250BG (MM, USA), HBM6/350LC11/S (HBM, Germany)—と3種類の試験板(316LNステンレス鋼、無酸素銅、2024 Al合金)である。試験板の大きさは、40mm角の10mm厚である。それぞれの歪みゲージを3枚ずつ各々の試験板に貼り、3線式の結線をし、試験板の温度を変化させ、室温と液体ヘリウム温度間で歪みゲージの見かけ歪みの測定を行った。測定結果の相互比較を行い、測定者間のバラツキ、歪ゲージの信頼性の検討を行った。

第2段階のゲージ率の測定では、配布されたSUS316LNの三角形状の板を用いて、室温、液体窒素温度、及び液体ヘリウム温度における各ゲージのゲージ率及びその温度による変化を調べた。歪みゲージは各2枚ずつ三角板の表と裏に計12枚貼り、各国試験機関の持ち回りで送られた治具により、ゲージ出力を各温度において測定した。

## 3. 3 試験結果

## 3. 3. 1 引張、破壊非性試験国際ラウンドロビンテスト

## 1) SUS316LNの引張試験

図3.1に引張試験の結果を示す。参加機関ごとに降伏応力YSと引張強さUTSがプロットされている。参加機関は白丸で示される第1回のRRTの結果の引張強さ平均値の小さい順に並んでおり、第2回の結果は黒塗りの三角で示される。第2回のRRTではデータのバラツキは明らかに小さくなっている。特に降伏応力の平均値は1065MPaであり、標準偏差は15MPaで平均値の1.4%で、第1回の結果のはば1/3であった。図3.2a)に降伏応力、引張強さ、伸びE1、及び絞りRA等の引張特性に対する歪み速度の影響を示す。歪み速度が $10^{-3}\text{s}^{-1}$ 以下では、引張特性への影響はなかった。図3.2b)に引張特性に対する平行部直径の影響、図3.2c)に平行部長さの影響を示すが、特に明瞭な影響は見られなかった。

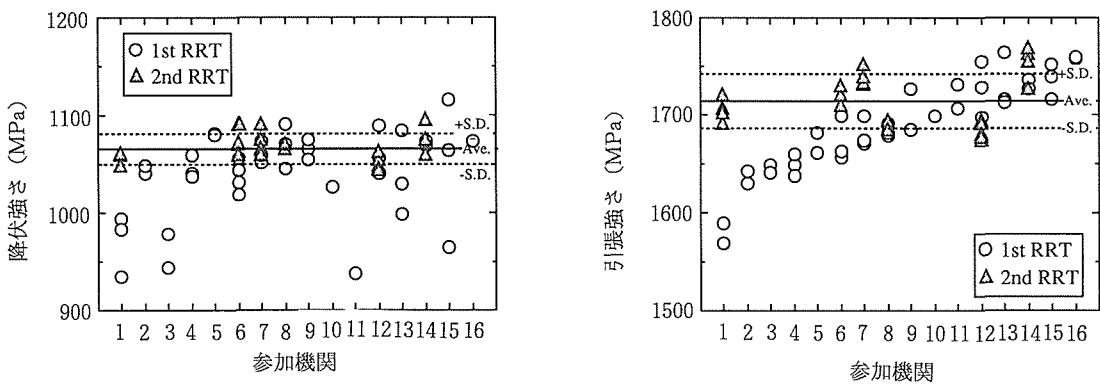
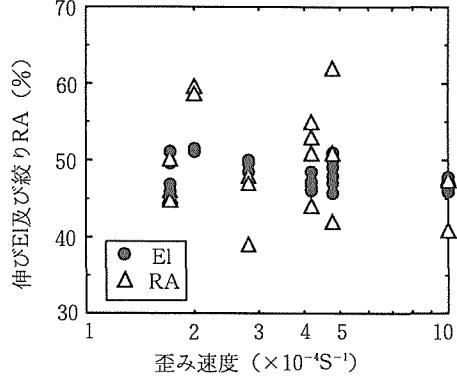
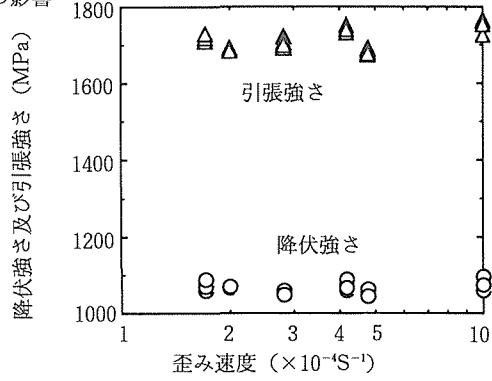
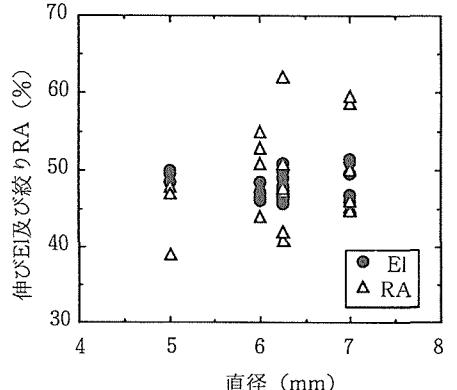
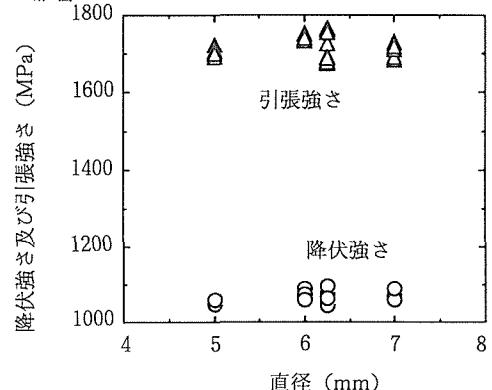


図3.1 各参加機関で得られた降伏強さ及び引張強さの結果

a) 歪み速度の影響



b) 平行部直径の影響



c) 平行部長さの影響

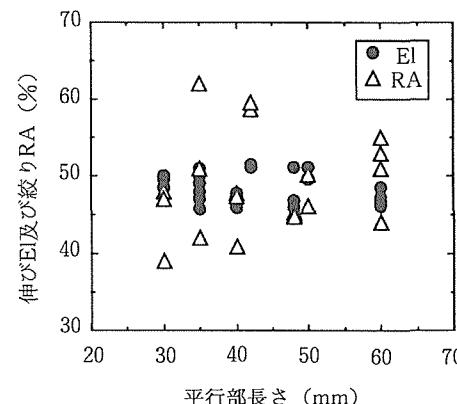
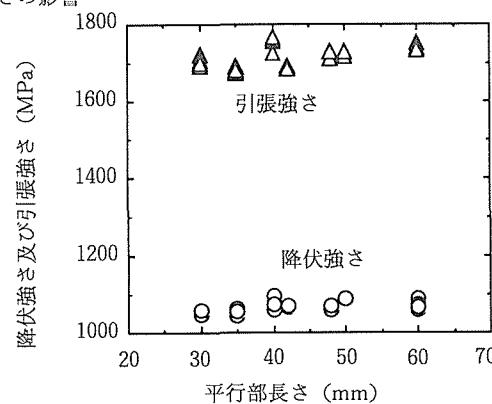


図3.2 引張特性に及ぼす歪み速度、平行部直径、平行部長さの影響

第1回のRRTにおいてロードセルの検定の誤差が指摘された。それゆえ参加者は較正に多大な努力を払って、第2回のRRTを行った。この試験に対する改善された準備によって得られた特性のバラツキが減少したと考えられる。

これらの結果からSUS316LNのような材料においては、極低温引張試験にはほとんど問題がないことを確認した。これらのことから、各試験機関間で同じ値を得る手段として、現行の試験法または草案における問題が少ないことが分かった。

## 2) SUS316LN の破壊靶性試験

図3.3における各試験機関で得られた破壊靶性値を示す。破壊靶性の平均値は $263 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ であり、標準偏差は $15.3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で平均値の5.8%となり、第1回のRRTの半分であり、かなりよく一致した結果が得られているといえる。これは、破壊靶性試験においても試験機の制御方式・歪速度を制限し、ロードセルや伸び計の較正に十分な注意をはらった成果であると考えられる。これから限定された試験条件下ではバラツキが小さいことを確認したが、標準化のためにはさらに研究が必要である。図3.4に油圧サーボ型試験機とモーター駆動型試験機において得られた破壊靶性値の比較を示す。モーター駆動型試験機に比べて油圧サーボ型試験機で得られた破壊靶性値はやや小さい値を示す。これは試験機剛性の影響によると考えられる。

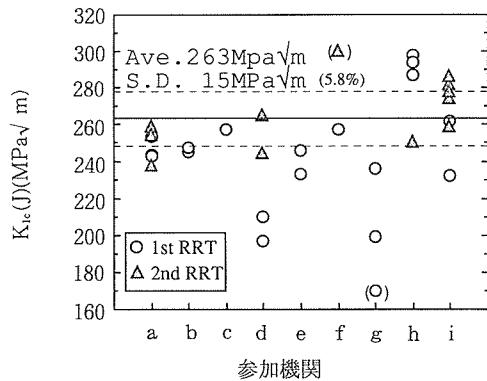


図3.3 各試験機関で得られた破壊靶性値

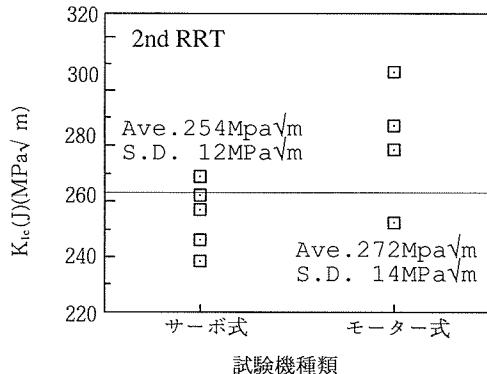


図3.4 破壊靶性値に及ぼす試験機の種類の影響

SUS316LNにおける破壊靶性値に対する歪速度及び試験片厚さの影響が前回の試験では論じられたが、今回の試験ではそれらの影響は明確ではない。また初期き裂長さや最大応力拡大係数の影響も明確ではない。図3.5に破壊

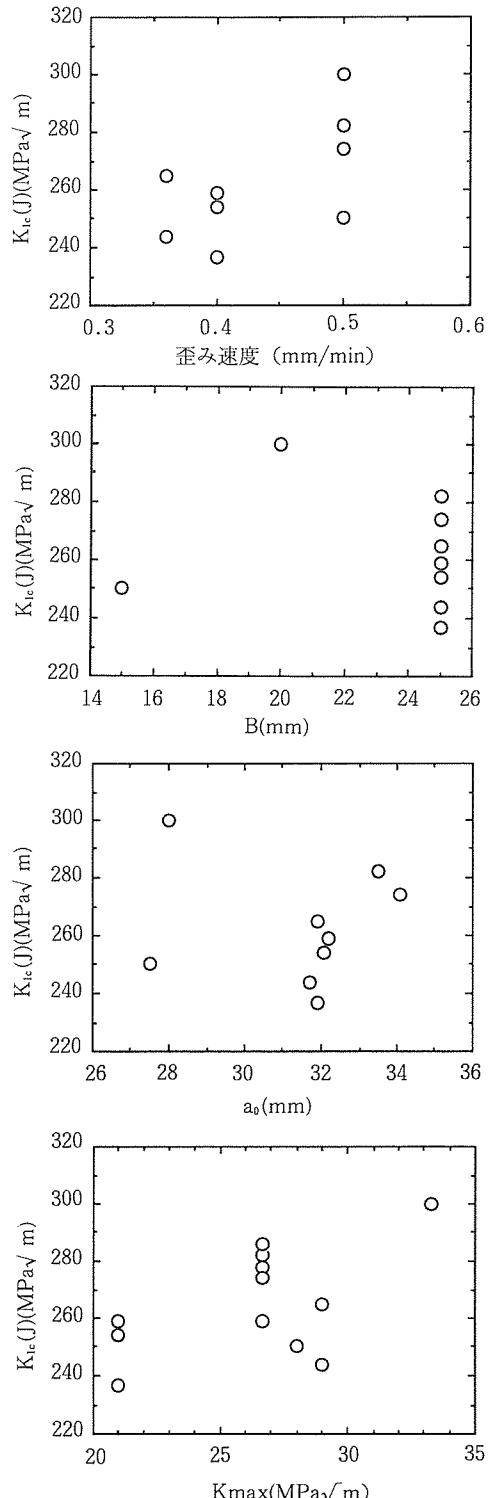


図3.5 破壊靶性値に対する歪速度、試験片厚さB、初期き裂長さ $a_0$ 、最大応力係数 $K_{max}$ の影響

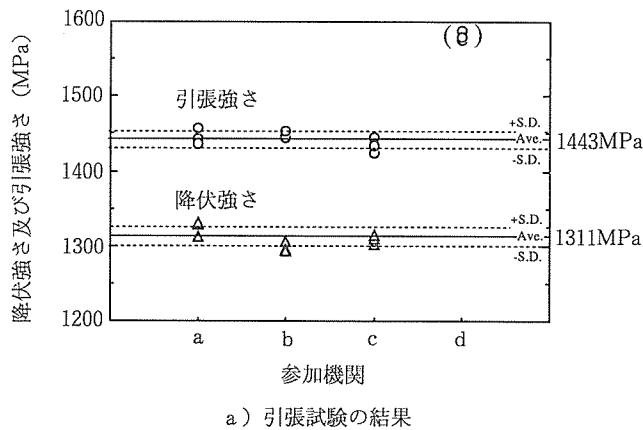
靱性値に対する歪み速度、試験片厚さB、初期き裂長さや $a_0$ や最大応力拡大係数 $K_{max}$ の影響を示す。

E813-87によって得られた破壊靱性値はE813-81で得られたものよりやや高い値を示す。この傾向はSUS316Lのように破壊靱性が高い他の材料でも見られる。今後の検討課題として、サイドグループの影響やセレーションの影響等が残されている。

### 3) Ti-5Al-2.5Sn ELI合金の引張・破壊靱性試験

図3.6にチタン合金の引張試験及び破壊靱性試験の結果を示す。現在のところ4機関から報告があった。引張試験において明らかに材料の不均質性あるいは試験機の較正誤差と考えられるバラツキが見られる。これについては現在検討中である。残りの3機関による降伏強さは1312MPaで標準偏差は12MPa(平均値の0.9%)、引張強度は1443MPaで標準偏差は9MPa(平均値の0.6%)であり、非常によく結果が一致した。

ASTM E 399による破壊靱性値の平均値は $64 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ で標準偏差は $8 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ (平均値の12.5%)であり、このレベルの結果としてはバラツキは小さいと言える。



a) 引張試験の結果

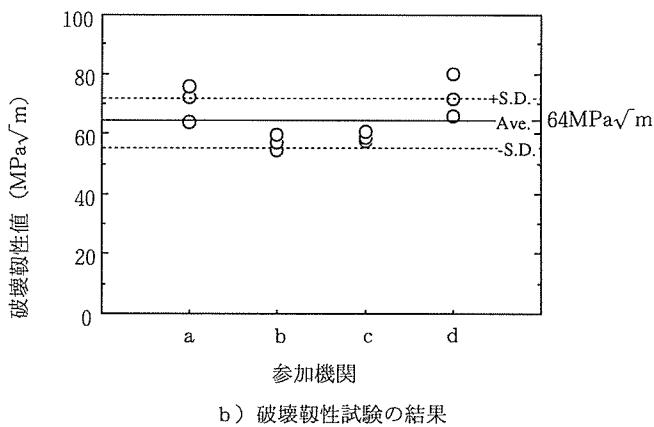


図3.6 Ti-5Al-2.5Sn ELI合金の引張試験および破壊靱性試験の結果

### 3.3.2 歪みゲージ較正国際ラウンドロビンテスト

図3.7に示すように、3種類の歪みゲージの見かけ歪みは、低温にかけての傾向として、温度の低下とともに減少し、20K付近から4.2Kまでは増加する傾向を示す。この見かけ歪みの挙動や変化量の大きさは、3種類の歪みゲージによって特有の変化を示すとともに、3種類の試験板に対してそれぞれ特徴ある変化を示した。

図3.8に所定の歪みに対する歪みゲージ出力の温度による変化を示す。得られた各4点のデータの平均値をプロットしデータの範囲をエラーバーで示してある。この変化はゲージ率の温度変化に対応するもので、室温から4Kにかけてゲージ率は4~5%ほど増加する。歪みゲージを当研究所で貼ったものとイタリアのIMGCにて貼ったものとはほぼ同じ値が測定され、当研究所における歪みゲージの取扱に関して問題がないことを確認した。

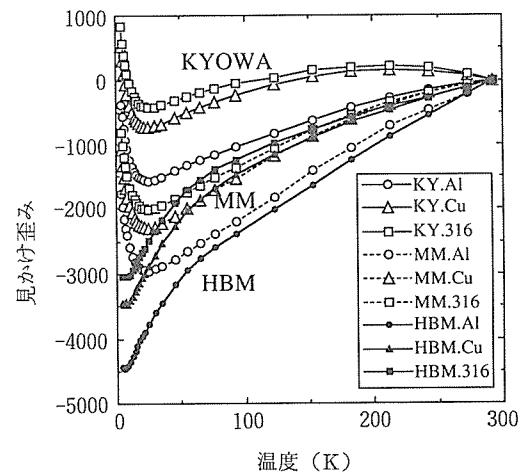


図3.7 歪みゲージの見かけ歪みの温度による変化

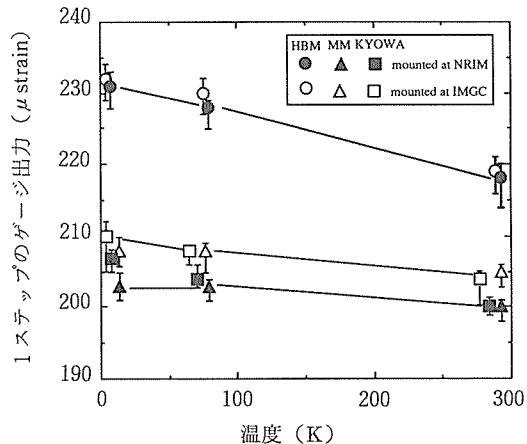


図3.8 ゲージ率の温度による変化

図3. 9に、各試験機関にて求められたアルミ試験板上の3種類の歪みゲージの見かけ歪みの標準値からの相対偏差を示す。77Kにおいて相対偏差は一部を除いてほぼ5%の範囲にあるが、4Kでは偏差が増加している。この原因については、冷却装置、測定系及び歪みゲージの取扱による等が考えられている。

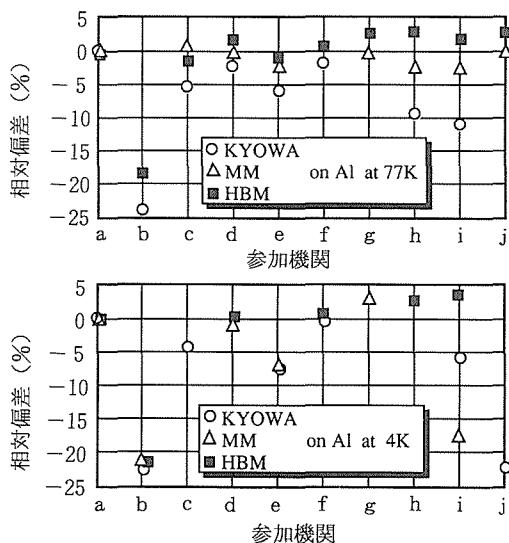


図3. 9 各試験機関で得られた見かけ歪みの相対偏差

### 3. 5 小括

第Ⅰ期から今回のRRTにかけて貴重な研究成果が得られた。この研究を通じて、ロードセルと伸び計の較正、歪み速度、制御方式など極低温における多くの問題点を解決し、これまで各国が独自に開発遂行してきた極低温下の試験がやっと共通性を持ち試験技術も向上し信頼性を確認できたといえる。

引張試験においては非常に良く結果が一致し、試験片寸法・歪み速度・試験機による影響はないことが分かった。これらの結果からSUS316LNのような材料においては、極低温引張試験にはほとんど問題がないことを確認した。これらのことから、各試験機関間で同じ値を得る手段として、現行の試験法または草案における問題が少ないことが分かった。

また破壊靱性値の標準偏差は約15MPa $\sqrt{m}$ で、平均値のほぼ6%バラツキは小さくなつた。これは、破壊靱性試験における試験機の制御方式・歪速度を制限し、ロードセルや伸び計の較正に十分な注意をはらつた結果であると考えられる。今後の検討課題として制御方式、試験機剛性、サイドグルーブの影響やセレーションの影響等が残されている。

今後も新材料の試験評価の標準化をめざす観点から、研究成果の一層の蓄積と高度化を図るためにこの国際共同研

究を継続して行うことが肝要である。

## 4 表面化学分析試験評価技術

### 4. 1 緒言

オージェ電子分光法(AES)、X線光電子分光法(XPS)などの電子分光法や二次イオン質量分析法(SIMS)などの表面化学分析に関しては、これまで、得られたデータに互換性がなく、データの信頼性に対して不満があった。そこで、表面化学分析法の高精度化のために、わが国では約75研究機関からなる研究委員会を組織し、VAMASプロジェクトとして提案されている表面分析法の信頼性の向上に関する国際共同研究に協力すると同時に、我が国がリーダーシップをとった共同研究を推進することを目的として活動している。

これらの活動の一貫として、第Ⅰ期のAESラウンドロビンテスト(RRT)に用いたと同じAu-Cu合金を用いてXPS RRT結果を行い、AESとXPSの定量精度の比較を行った。また、異なった表面化学分析機種から得られたスペクトルデータでも共通でデータ処理できるソフトウェア(COMMON DATA PROCESSING SYSTEM)を作製してきたが、委員会メンバー以外の方にも配布し、試用していただくことができるようになった。さらに、このソフトウェアを用いて、今期ラウンドロビン試料として作成したCo-Ni合金を用いたAES定量分析精度の把握に関する共同研究を行ったので、ここに報告する。

### 4. 2 Au-Cu合金を用いたXPS定量分析の把握

第Ⅰ期にAES RRTに用いたと同じ、Au-Cu合金を用いて、AESの定量精度とXPSの定量精度の比較を行う目的でXPS RRTを19機関の参加を得て行った。

XPSの共同実験条件は以下のとおりである。

Sputter cleaning: 2keV Ar

X-ray source: Al-K<sub>a</sub>

Resolution: 0.5eV

Data format: N (E): Standard Data Transfer Format

表面組成は各機関のCu2p<sub>3/2</sub>とAu4fのピーク面積強度で評価した。結果を図4. 1に示す。図4. 1の縦軸は装置付属のハンドブック記載の相対感度係数を用いて計算したAuの表面濃度、横軸は各機関で純金属を標準として用いて求めたAuの表面濃度である。図中小文字は機関を表し、シンボルマークは装置の型式の違いを示している。図4. 1からわかるように、相対感度を用いて計算した表面濃度のバラツキは12%~31%ほどであり、AESの場合(7%~20%)よりも悪い。これはXPS装置のインプットレンズの特性のバラツキを示している。しかし、純金属を用いた場合には定量精度のバラツキは2%~6%であり、AESの場合(3%~10%)に比べて優れていた。

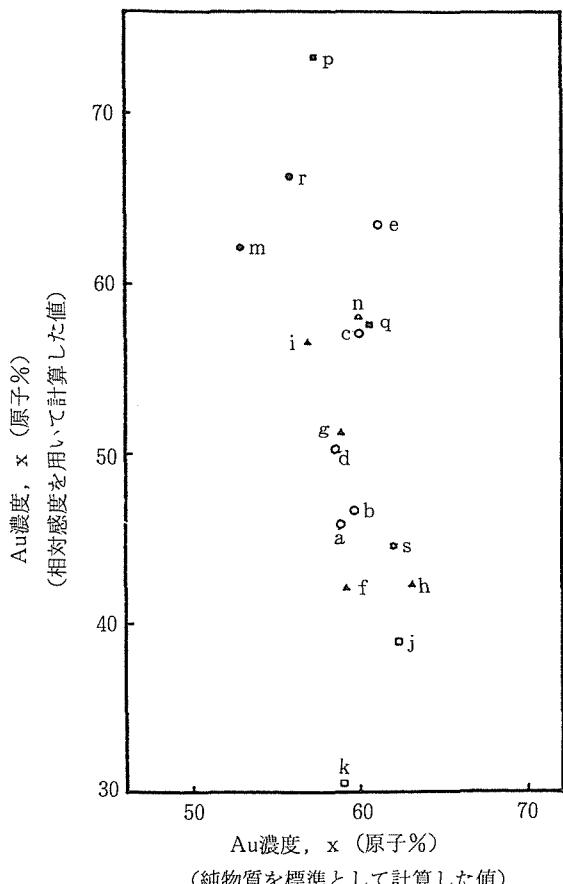


図4.1 Au50-Cu50合金のAu表面濃度（縦軸は相対感度を用いて計算した値、横軸は純物質を標準として計算した値）

#### 4.3 共通データ処理環境 (COMMON DATA PROCESSING SYSTEM) の構築

これまで、委員会では、Au-Cu合金を共通試料として用いて、ピーク強度より求めたAESとXPSの定量精度について、共同試験をおこなった。その結果、測定値のバラツキはAESの場合、3%～10%<sup>1,2)</sup>、XPSの場合、2%～6%であった<sup>3)</sup>。これらのRRTを通じて、電子分光による定量分析精度をさらに向上させるには、単にスペクトル強度のみを取り扱うのではなく、スペクトル形状を取り扱う必要があることが認識された。正しくスペクトル形状を取り扱うためには、自分の分光器の装置関数を正確に知る必要がある。また、これまでに定量値を求めるために提案されている各種の補正法についても共通でその妥当性を検証し、データ処理法の共有化を図る必要がある。さらに、これまでに発表されている多くのスペクトルのデータベース化も重要である。そこで、スペクトルデータをこれらの観点から統一して取り扱える環境を構築した。

最近の装置は全てコンピューターが付置されており、独自のスペクトル解析ができるようになっている。しかし、それらのスペクトル解析法に関して、その妥当性までは必ずしも評価されているわけではない。また、コンピュー

ターの型式や、データの記録方式は各メーカーでそれぞれ異なっている。

したがって、共通でスペクトルデータを処理するシステムを構築するためには、データの記録方式を統一し、同一のパソコンコンピューターで取り扱えるようにしなければならない。また、各自が容易に自分のデータ処理プログラムを登録できるシステムにしておく必要がある。

VAMAS-SCA委員会では、統一したデータ構造で、スペクトルを記録し、それを互いに転送しようということになり、データ転送用統一フォーマットを作成した<sup>4)</sup>。今回開発したシステムを用いれば、JEOL, KRATOS, PHI, RIGAKU, SSI, VG, VSWの各社の装置からのデータを共通のデータ構造に変換し、IBM-PCまたはNEC-PC上でデータ処理や装置の較正ができるようになっている。さらに、COMMON DATA PROCESSING SYSTEMには、スペクトルデータベースが組み込まれ、現在、委員会の有志の方々の約70元素、450本のスペクトルをテスト用として登録してあるが、今後とも多方面からスペクトルデータを提供いただきたい、データベースを充実させていきたいと考えている。なお、このデータベースは通常の電話回線を利用したコンピューターネットワークで試験的に結ばれている。

#### 4.4 Co-Ni合金を用いたAES定量分析の把握

当研究所では、4種類のCo-Ni合金をAu-Cu合金に次ぐ次期の定量分析用標準試料として作製し、配布した。この合金はAu-Cu合金とは異なり、原子番号が近いため背面散乱や脱出深さの補正が不要であり、また、表面偏析効果も考えなくて良い。このために、表面組織とバルク組織をほぼ同一とみなすことができる。通常、AESでは、表面組織計算はピーク強度を用いて行われるが、互いのオージェピークが重なるとこの方法では精度に問題が生じ、ピーク形状を利用したカーブフィッティング法を用いる必要が出てくる。Co-Ni合金はCoとNiのピークが重なるため、このカーブフィッティング法の妥当性を検討するには優れた合金である。しかし、カーブフィッティング法による共同研究を行うためには各機関で取得されたデータを一つのコンピュータ上で処理する必要がある。

そこで、われわれはCo-Ni合金で取得したAESスペクトルを今回開発したCOMMON DATA PROCESSING SYSTEMの中で処理することにより表面組織を求めた。

##### 4.4.1 ラウンドロビン試験

実験に使用したRRT試料は純Co及び純Niを溶解することにより4種類の合金（Co75%–Ni25%，Co50%–Ni50%，Co45%–Ni55%，Co25%–Ni75%：原子比）を当研究所で作製した。圧延後、アルミナペースト（0.05μ）で研磨し、アセトン洗浄したものに、純Co純Niを加えてRRT試料として実験参加希望者に配布した。作成した合金の化学分析結果を表4.1に示す。

表4. 1 Co-Ni合金の組成

	Co	Ni	Fe	Mn	C	S	P
	at%	at%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Co25-Ni75	24.6	75.4	0.002	<0.005	0.0019		
Co45-Ni55	45.3	54.7	0.002	<0.005	0.0016		
Co50-Ni50	50.1	49.9	0.003	<0.005	0.0022	<0.001	<0.002
Co75-Ni25	75.2	24.8	0.003	<0.005	0.0020		

AES の共同実験条件は以下のとおりである。

Sputter cleaning: 1keV Ar

Focus: maximal point of elastic beam of 2keV

Primary beam: 5keV, 1μA

Data format: N (E): Standard Data Transfer Format

#### 4. 4. 2 実験結果

21機関の参加者から得られたN (E)データをCOMMON DATA PROCESSING SYSTEMの中でSavitsky-Goray法の7点微分により1回微分したものについて、カーブフィッティングを行った場合と、微分強度から求めた場合とで表面組成の比較をした。カーブフィッティングは550eVから900eVの範囲で行った。微分強度計算にはCoについては620eVのピーク、Niについては850eVのピークを用いた。

結果の一例を図4. 2に示す。縦軸はカーブフィッティング法で、横軸は微分強度法で求めた場合の表面組成の値である。図中の小文字は機関名である。

データのバラツキはカーブフィッティング法から求めた方が小さく、スペクトルを単に強度で記述するよりは形状で捉えた方が定量精度は向上すると言える。まとめとし

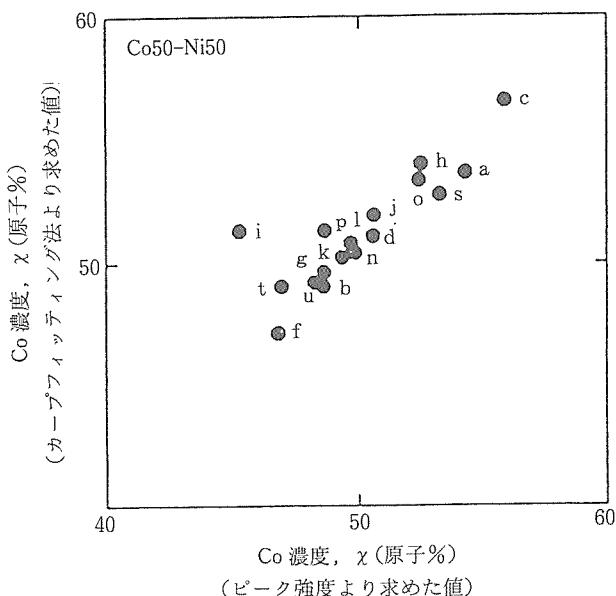


図4. 2 Co50-Ni50合金のCo表面濃度

て、バルク組成とカーブフィッティング法で求めた表面組成との関係を図4. 3に示す。図4. 3の数値はカーブフィッティング法で求めた各機関の平均値とバラツキの標準偏差である。およそ2%程度の誤差でCo-Ni合金の表面組成を求めることができる。標準偏差を組成で割るといわゆる変動係数が求められるが、これは以下のとおりである。

カーブフィッティング法: 2.5%~9.0%

微分ピーク強度法 : 4.0%~10.6%

これより、ピークの形状を捉えるカーブフィッティング法の方が単にピーク強度のみを問題にする方法よりも定量精度が向上することが分かる。

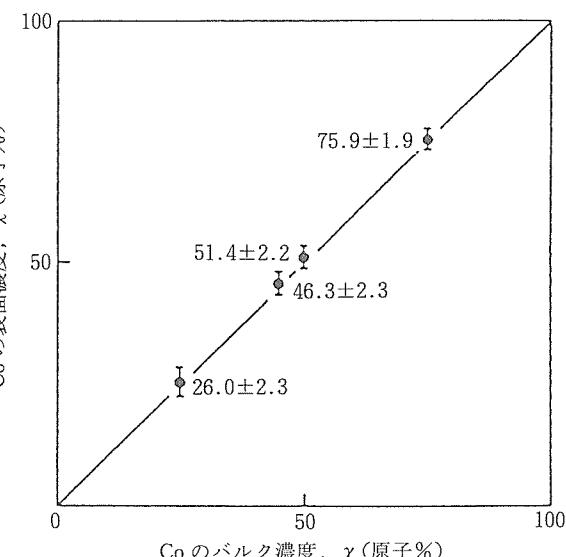


図4. 3 カーブフィッティング法により求めたCo-Ni合金のCo表面濃度とバルク濃度の関係

#### 4. 5 小括

今回開発したCOMMON DATA PROCESSING SYSTEMは市販のソフトウェアとは異なり、表面化学分析に携わる研究者や技術者の協力で作り上げていくソフトウェアである。このシステムの中に含まれていく考え方が表面分析機器メーカーのソフトウェアに生かされて、一般的のユーザーに広く使われていくことを期待している。

AESの定量分析精度の向上のために、現在われわれは何をなすべきかということを1982年より始まったVAMASプロジェクトの仕事の中で考えている間にたどりついたCOMMON DATA PROCESSING SYSTEMを用いたデータ処理について報告した。いずれにせよ、最も基本的な定量分析標準化へのアプローチとしては互いに比較し得る標準スペクトルを取得し、それを共通のソフトウェア上で処理できることである。

## 5 高温での機械的性質の試験評価技術

### 5.1 緒 言

高温機器部材中には潜在欠陥や、使用時に疲労や応力腐食等で発生したき裂が存在する場合があり、この場合、高温運転中のき裂の成長が問題となる。このため、高温クリープ条件下でのき裂の成長の可能性や成長速度の評価が、高温機器の安全性及び信頼性の確保の上から重要である。クリープき裂成長に関する試験方法や評価方法には共通の基準がないため、VAMAS国際共同研究のテーマの一つに取り上げられ、試験方法・評価方法の標準化を目標として研究が行われた。

この国際共同研究の第Ⅰ期では、高温で延性な1Cr-Mo-V鋼について、超大型試験片を含む種々の大きさのCT試験片を用い、クリープき裂成長試験のラウンドロビン試験(RRT)を実施した。この共同研究の成果は、国内誌<sup>1)</sup>、海外誌<sup>2)</sup>などにまとめられるとともに、クリープき裂成長に関するASTM規格化にも貢献した。

しかし、低延性材料に関しては、クリープき裂成長について公表されている結果は少なく<sup>3),4)</sup>、試験方法及び評価方法を標準化するための基盤が十分でない。低延性材料においては、き裂の発生及び成長についての評価が特に重要であると考えられる。そこで第Ⅱ期では、高温で脆性なIN100超耐熱合金のクリープき裂成長試験のRRTを行い、高温脆性材料のき裂発生及び成長特性評価について検討を行った。RRTは、東北大学、石川島播磨重工業㈱、当研究所の3カ所で行った。なお、本報では成果が得られたき裂成長特性評価についてのみ記す。

### 5.2 実験方法

#### (1) 供試材及び試験片

供試材はIN100超耐熱合金の鋳造品である。クリープ破断伸びは1005Kで約5%，1123Kで約10%と低い。クリープき裂成長試験は、3種類の板厚(6.35, 12.7及び25.4mm)のCT試験片について行った。試験片は放射線で鋳造ブロック材の無欠陥を確認後、放電加工で作成した。疲労予き裂は室温で約3mm導入した。高温延性材料の1Cr-Mo-V鋼の場合には疲労予き裂導入後サイドグループを付けたが、本供試材ではサイドグループを付けなかった。

#### (2) クリープき裂成長試験方法及び評価方法

クリープき裂長さは直流電気ポテンシャル法を用いて計測した。き裂開口量はコネクター間の変位を伸び計で炉外に取り出す方法で計測した。クリープき裂成長試験は、1005K及び1123Kで一定荷重下で行った。クリープき裂成長速度は応力拡大係数及びC\*パラメータで評価した。

### 5.3 実験結果及び考察

#### (1) IN100超合金のクリープき裂成長速度評価

図5.1にクリープき裂長さ( $a-a_0$ )及び荷重線変位( $\delta$ )の時間変化曲線の一例を示す。横軸の時間は破断時

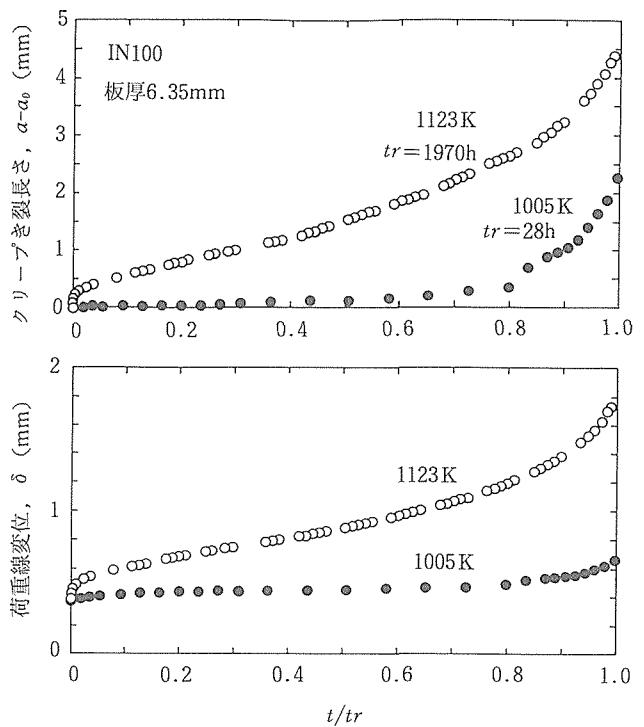


図5.1 IN100超合金のクリープき裂長さおよび荷重線変位の時間変化

間 $t_r$ で規格化して示す。1005Kでは非常に脆性的な挙動を示し、定常域ではき裂はほとんど成長せず、加速域で急速に破壊に至った。一方、1123K・長時間試験では1005Kに比べて延性的な挙動がみられた。これは高温・長時間で $\gamma'$ 相が球状化、さらに粗大化するためである。

図5.2にクリープき裂成長速度( $da/dt$ )と応力拡大係数( $K$ )との関係を、図5.3に $da/dt$ と $C^*$ パラメータとの関係を示す。本供試材のような低延性材料でも、 $K$ より $C^*$ パラメータで整理した方が全体のバラツキは小さい。しかし $da/dt-C^*$ 関係には、き裂成長の遷移域から定常域に対応する部分でノーズ部がみられ、直線関係では整理できない。図5.1の1005Kのデータのように、低延性な材料では寿命に占める遷移及び定常域の割合が大きいので、この部分のき裂成長速度評価も重要である。

き裂先端のクリープ変形域が小さく、弾性域がほとんどを占めているとされる小規模クリープ状態では、クリープき裂成長速度は $K$ に支配されていると考えられる。その後、時間の経過に従って、き裂先端でのクリープ変形域が拡大し大規模クリープ状態となる。この小規模クリープ状態から大規模クリープ状態への遷移時間は次式で与えられる<sup>5)</sup>。

$$t_r = \frac{K^2 (1-\nu^2)}{E (n+1) C^*} \quad (1)$$

ここで、 $E$ ：ヤング率、 $\nu$ ：ポアソン比、 $n$ ：クリープ指数

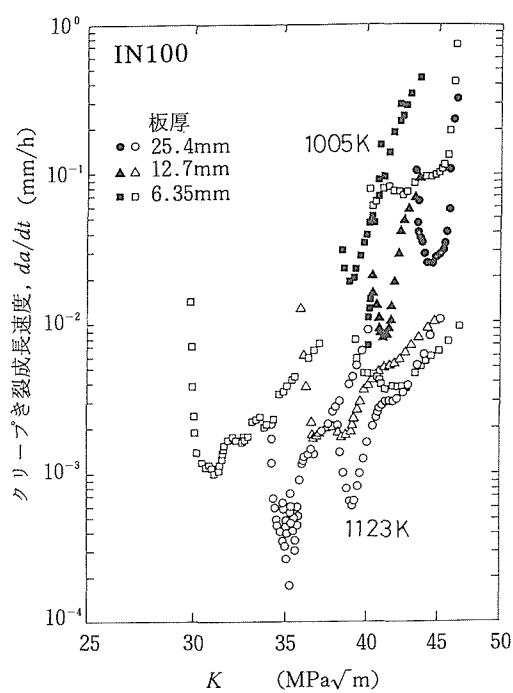


図 5. 2 IN100 超合金のクリープき裂成長速度と応力拡大係数との関係

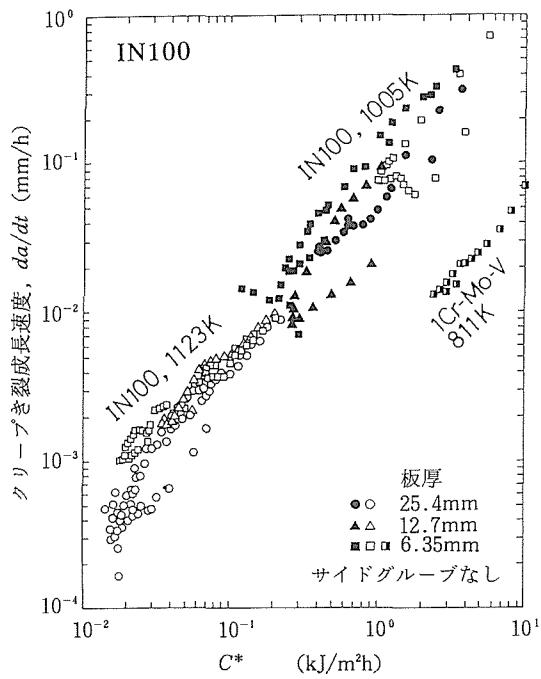
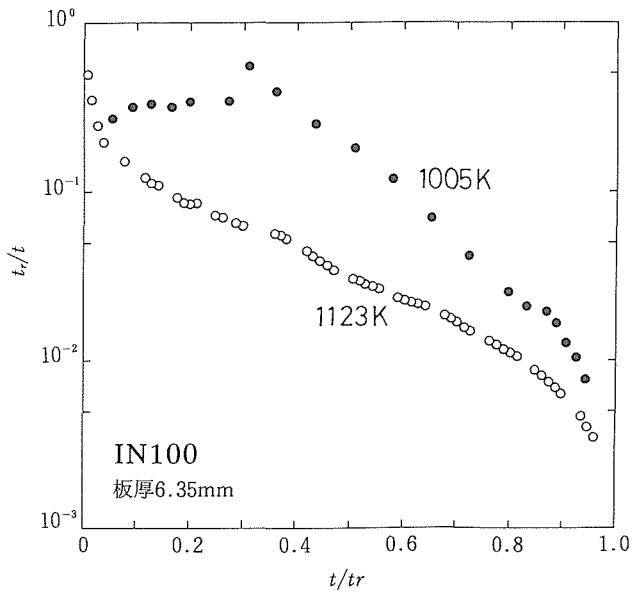


図 5. 3 IN100 超合金のクリープき裂成長速度と C\* パラメータとの関係

である。図 5. 4 に縦軸を  $t_c$  と試験時間  $t$  との比で、横軸を破断時間  $t_c$  で規格化した試験時間  $t$  で表した関係を示す。

図 5. 4  $t_c/t$  の時間変化

全てのデータポイントは  $t_c/t$  が 1 より小さい。この結果はき裂がほとんど大規模クリープ状態で進展したことを示している。従って、図 5. 3 のノーズ部の発生は小規模クリープ状態から大規模クリープ状態への遷移期に対応したものであるとはいえない。非常に脆性な 1005K の場合、試験初期に  $t_c/t$  は比較的 1 に近い値を示している。このことは、更に脆性な材料であれば、初期き裂成長速度は  $K$  によって支配されるものと予測される。この初期き裂成長評価に関しては次期のテーマに引き継がれ、極めて低延性な Ti-Al 金属間化合物を使って検討される予定である。

## (2) 各種合金のクリープき裂成長速度との比較

図 5. 3 中に同じ試験片形状の 1Cr-Mo-V 鋼のデータを比較して示す。IN100 超合金のき裂成長速度は 1Cr-Mo-V 鋼に比べて 10~15 倍速い。これは材料のクリープ破断延性値の違いによるものと考えられる。そこで、他の材料の結果も含めてクリープき裂成長速度とクリープ破断延性との関係を調べてみた。図 5. 5 は、 $C^* = 1$  ( $\text{kJ}/\text{m}^2\text{h}$ ) におけるき裂成長速度とクリープ破断延性の関係を示す。横軸は、クリープき裂成長試験と破断時間が同じになるクリープ試験の破断絞りをとった。プロットの添字は各試験の破壊メカニズムを示している。da/dt-C\* 関係が破断延性値に依存することについては、次式が提案されている<sup>⑨</sup>；

$$\frac{da}{dt} = \frac{8.54 \times 10^{-3}}{\varepsilon_f^*} C^{*0.85} \quad (2)$$

$\varepsilon_f^*$  はクリープ破断延性である。式(2)で示される関係を図 5. 5 中に破線で示す。本供試材 IN100 超合金のように、鋭い粒界き裂が進展する場合 (添字 W) には、クリープき裂成長速度が速く、データは図の左上にある。1Cr-Mo-V 鋼等のき裂が粒内を進展する場合 (添字 T) のデータは図

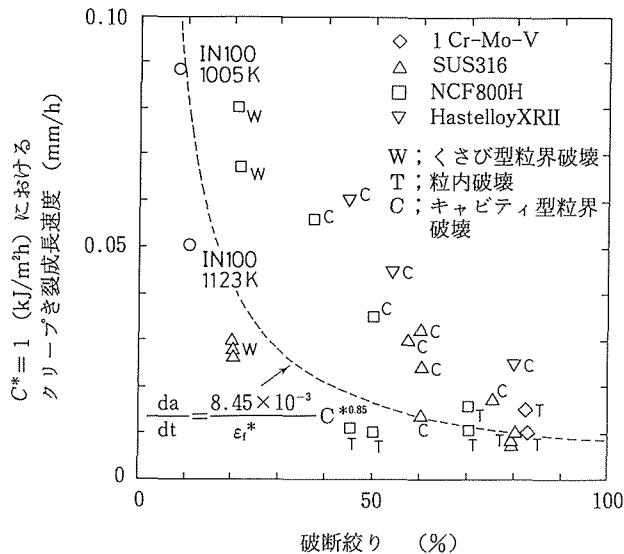


図5.5 各種合金の  $C^* = 1(\text{kJ}/\text{m}^2\text{h})$  におけるクリープき裂成長速度とクリープ破断絞りとの関係

の右下にある。これらWとTの条件では単一のき裂が進展するが、この場合には実験値は式(2)で予測される関係と比較的良く合っている。この結果から、図5.3に示したIN100超合金と1Cr-Mo-V鋼とのき裂成長速度の差は破断延性の差で説明できると考えられる。一方、Hastelloy XR II合金やSUS316鋼の高温試験においては、キャビティ型の粒界破壊（添字C）となる。この場合には、き裂成長速度は破線で示した予測値よりも速い。これは、き裂先端の広い範囲に形成される粒界クリープ損傷域が影響するためである<sup>7)</sup>。

### (3) クリープき裂成長速度に及ぼす試験片板厚の影響

延性材料の場合、 $da/dt - C^*$  関係において板厚が厚くなるにつれてき裂成長速度が速くなることを、第Ⅰ期研究で明らかにした<sup>8)</sup>。板厚が厚くなると板厚方向の変形が拘束され、き裂成長速度が加速される。しかし、図5.3に示したように、IN100超合金の場合にはき裂成長速度に及ぼす試験片板厚の影響はほとんどみられなかった。IN100超合金の1005Kでのクリープき裂成長試験後のCT試験片には、板厚方向の変形はほとんどみられなかった。このため、板厚6.35mmすでに平面ひずみ状態になっていると考えられる。1123Kでは若干の変形が観察され、試験中断材ではき裂のトンネリングが観察された。

図5.6に、 $C^* = 1(\text{kJ}/\text{m}^2\text{h})$  の時のき裂成長速度と板厚方向の最大変形率との関係を示す。IN100超合金と1Cr-Mo-V鋼とのき裂成長速度の差が延性の差で説明できたことから、プロットを図のような曲線で結んだ。この図から、クリープき裂成長速度は板厚方向の変形率により整理でき、平面ひずみ状態と平面応力状態でのき裂成長速度の差は、およそ20倍であると推測された。

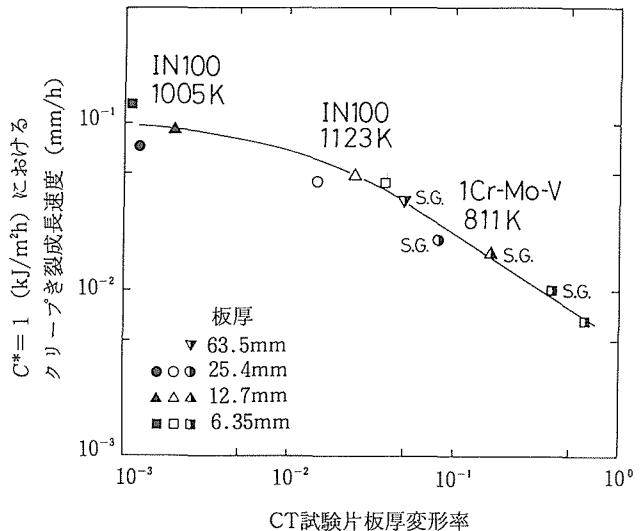


図5.6  $C^* = 1(\text{kJ}/\text{m}^2\text{h})$  におけるクリープき裂成長速度と板厚方向の変形率との関係

### (4) 他機関とのデータの比較

図5.7に3機関で得られた $da/dt - C^*$  関係を示す。低延性材料においても本試験方法で機関差の少ないデータを得ることができた。

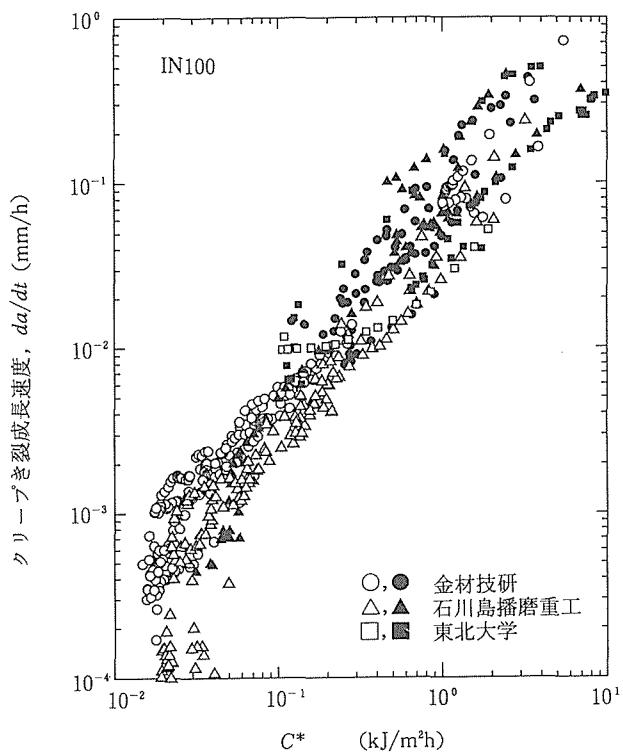


図5.7 IN100超合金のクリープき裂成長試験のラウンドロビン試験の結果

#### 5.4 小括

本研究では、低延性なIN100超耐熱合金についてクリープき裂成長速度のラウンドロビン試験を行い、低延性材料のクリープき裂成長試験方法及び評価方法について検討を行った。加速域のき裂成長速度は、 $C^*$ パラメータでばらつきを小さく評価することができた。しかし、低延性材料の場合には、遷移及び定常域の寿命に占める割合が大きく、この部分でのき裂成長速度評価も重要であることが指摘された。また、特に脆性的であった1005Kにおいては、き裂発生時間が寿命に大きく影響し、試験荷重の設定が困難であった、これらの点については、次期のテーマに引き継がれ、更に延性が低いTi-Al金属間化合物などを用いて、クリープき裂の発生時間及び初期成長速度の評価を含めた寿命評価を検討する計画である。

### 6 材料データベース相互利用の促進

#### 6.1 緒言

コンピュータ及びデータ通信技術の発達により、材料特性データをファクト・データベースとしてコンピュータ上に蓄積し、ネットワークを介して、相互に利用する技術は今日、ますます重要性を増している<sup>1)</sup>。材料データベースの相互利用を促進するためには、ハードウェア・レベル（異機種のコンピュータ）、通信プロトコル（ネットワーク、アクセス・モード）、データベース機能レベル（DBMS、検索コマンド、GUI）、そしてデータ内容レベル（データフォーマット、メタデータ）などにおける非互換性（Incompatibility）を克服しなければならない。しかしながら、現状では図6.1<sup>2)</sup>に象徴されるように、この障害は完全に解決していない。本研究では、データ内容レベルに注目して、金属材料特性に関するファクト・データベース

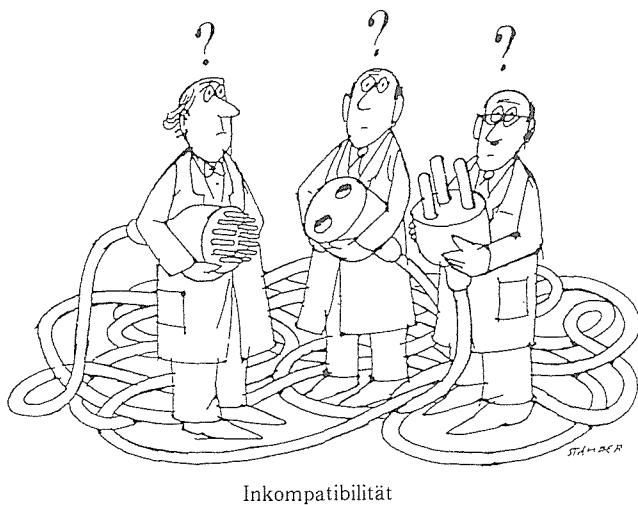


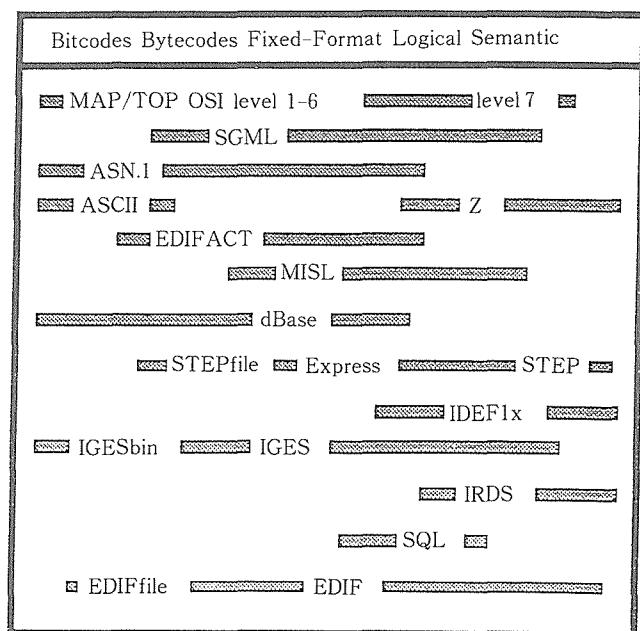
図6.1 ネットワーク社会におけるインコンパチビリティ  
(R.Schulein)<sup>2)</sup>

の構築と利用を国際間で促進するための基盤技術として、材料データ交換フォーマットとデータ評価モデルに関する調査を行った。なお、本研究の端緒となった研究成果については前報告<sup>3)</sup>で述べた。

#### 6.2 研究方法

##### 6.2.1 材料データ交換フォーマット

これまで、各国で構築されている材料に関するファクト・データベースはそれぞれが独自のコンピュータ及びソフトウェア環境に依存しているため、たとえネットワーク対応であっても、国際間で直接的な相互利用は一般に不可能となっている。このため、コンピュータのハードウェアやソフトウェアに依存しない、中立的なフォーマットにより、材料特性データの記述が可能なフォーマット「材料データ交換フォーマット（MDIF: Materials Data Interchange Format）」を国際協力により開発すべきであるという合意が1980年代末に材料データベース関係者間で形成された<sup>4)</sup>。既存のデータ交換フォーマットは、図6.2に示すように<sup>5)</sup>、様々な目的から提案されている。わが国でも科学技術情報流通基準SIST-11「数値型情報交換レ



EDIF: electronic Data Interchange Format  
EDIFACT: Electronic Data Interchange For Administration Commerce and Transport (ISO 9735)  
IGES: Initial GraphicsE xchange Standard  
IRDS: Information Resource Dictionary System  
MAP: Manufacturing Automation Protocol  
SGML: Structured Generalized Markup Language (ISO 8879)  
SQL: Structured Query Language (ISO 9075)  
STEP: Standard for the Exchange of Product Data (ISO DP-10303)  
TOP: Technical Office Protocol

図6.2 データ交換フォーマットの比較<sup>4)</sup>

(左右の軸はデータの抽象性のレベルに対応)

コード構成」として、ファクトデータのコンピュータ化を念頭においた標準が制定されている<sup>6)</sup>。しかしながら、これらのいずれについても材料特性データの記述性について、十分な検証は行われていない。

そこで、1989年の第2回材料特性データのコンピュータ化に関する国際シンポジウムで ASTM E-49 (材料特性データのコンピュータ化) と VAMAS TWA10 (材料データベース) の共同プロジェクトとして、Sargent の提案している CTDIF<sup>7)</sup>(Cambridge Tabular Data Interchange Format) を用いた材料データ交換実験を行うことが決定された。

#### 6. 2. 2 材料特性データ標準モデルの目録作成

材料データベースにおける特性評価は通常、数値データに経験的な特性モデル式をあてはめることで実現される。本研究の第Ⅰ期では各国で構築されている金属材料強度データベースの中で採用されている特性評価法の現状を調査するために、当研究所のデータシートの一部を共通データとして各国の試験研究機関に配布して、それぞれのデータシステムにおける評価結果を比較した。その結果、国際的に利用されている特性評価モデルであっても評価法の細部にかなりの違いがあることが明らかにされた<sup>8,9)</sup>。そこで、材料データシステムにおいて、共通的に利用されている評価法・モデルの目録 (Inventory) を国際協力により作成することとした。このため、当研究所はニューマテリアルセンター (NMC) と協力して、材料特性評価のモデルについて、下記の項目についてアンケート調査と整理を行っている。

- 1) 対象材料・特性分野
- 2) モデル名・モデル式、提唱者
- 3) 必要とする材料データ項目
- 4) モデル式の材料パラメータと最適化  
(曲線のあてはめ) アルゴリズム、適用限界
- 5) 適用システム例
- 6) コンピュータ環境；資源
- 7) 入手可能性、コンタクト

#### 6. 3 実験結果

##### 6. 3. 1 MDIF 実験

CTDIFによるMDIF実験の目的は、それぞれの材料データシステムが内部的に持っている材料データフォーマットをCTDIFに変換し、移入／移出 (import/export) 可能かどうかを検証するものであった。しかし、残念ながら、ほとんどの参加機関が定められた期日内に回答を寄せることができなかった。我々の経験でもレベルの異なる材料特性記述フォーマット間の変換ソフトウェアを開発することは非常に困難であった。これは、それぞれの材料データベースの持っている複雑性を論理的なフォーマット変換のみで対応しようとするあいまいさを含むメタデータをいかに扱うかを決定しなければならず、意味論的なレベルでの互換性

がそこなわれる可能性のあることがわかった。これらの経験からMDIF実験はより大局的な立場から、CAD/CAMにおける数値データ交換をもスコープとする国際標準STEP/Expressへ引き継がれることとなった。

#### 6. 3. 2 材料特性評価モデルの VAMAS 目録

VAMAS TWA10関係者を対象として実施した2回のアンケート調査により、金属、セラミック、および高分子の3材料分野について、12ヶ国23の研究機関から、これまでに84種類の評価モデルを収集できた(表6. 1)。

表6. 1 材料特性データ評価モデルに関する  
VAMAS 目録ための協力機関一覧

国名	研究機関名
イ　ン　ド	インド工科大学
英　　国	国立物理学研究所
英　　国	国立工学研究所
オーストラリア	SECV, ハーマン研究所
オ　ラ　ン　ダ	CEC 先端材料研究所
ス　ウ　エ　ー　デ　ン	ABB 重工
ス　ウ　エ　ー　デ　ン	金属研究所
中　　国	原子能研究所
中　　国	西北工科大学
チ　エ　コ　ス　ロ　バ　キ　ア	材料・機械力学研究所
ド　　イ　　ツ	ダルムシタット工科大学
ド　　イ　　ツ	マックスプランク金属研究所
ド　　イ　　ツ	ユーリッヒ原子力研究所
日　　本	IHI 技研
日　　本	金属材料技術研究所
日　　本	新日鐵鋼研究所
日　　本	名古屋工業技術試験所
日　　本	物質工業技術研究所
日　　本	無機材質研究所
フ　　ラ　ン　ス	機械工業技術研究所
米　　国	国立標準技術研究所
ポ　ー　ラ　ン　ド	金属物理化学研究所

これまでに寄せられた材料特性評価モデルを分類すると、表6. 2の様になる。ここに示した材料特性の分類コードは検討途中のものであり、最終版では変更される可能性がある。今回の調査結果では、金属材料のクリープと疲労特性に関するものだけで、全体の約58%を占めており、これらの材料特性については、各国でコンピュータ化が進んでいることを反映している。他方、セラミックスおよび高分子材料の諸特性については、評価モデルの収集が不十分と思われる。そこで、これらの分野についてもより充実した内容にすべく、CECの先端材料研究所と英国の国立物理学研究所の研究の協力を依頼している。この

表6.2 材料特性データ評価モデルに関するVAMAS  
目録のための材料/特性分類コード  
(括弧内はそれぞれのモデル数)

材料特性項目	材 料 分 野		
	金 属	セラミック	高 分 子
熱 的 特 性	THM(0)	THC(2)	THP(0)
電 気 的 特 性	ELM(1)	ELC(0)	ELP(0)
彈 性	EMM(1)	EMC(0)	EMP(3)
変 形	DFM(3)	DFC(0)	DFP(0)
応 力 - ひ ず み	SSM(5)	SSC(0)	SSP(0)
高温引張(塑性)	TSM(0)	TSC(0)	TSP(1)
クリープ	CRM(30)	CRC(1)	CRP(1)
疲 労	FTM(19)	FTC(0)	FTP(0)
クリープ疲労	CFM(2)	CFC(0)	CFP(1)
破壊強靭性	FRM(0)	FRC(2)	FRP(1)
静的疲労	SFM(0)	SFC(1)	SFP(0)
疲労き裂進展	CPM(8)	CPC(0)	CPM(0)
合 計	69	8	7

Model Code = CRM-05

VAMAS TWA 10 : Materials Databanks

VAMAS 目録の内容例を図6.3に示す。最終版は1994年末までに VAMAS Technical Report として発表予定である。更に、本研究と並行して金属材料のクリープと疲労特性評価モデルの中で標準的と考えられるものについては、パソコン・コンピュータ環境で材料試験データを使って、統計的なあてはめおよび評価結果のグラフ表示を行うソフトウェア・パッケージの開発が日本鉄鋼協会 VAMAS 材料標価研究部会(主査:西島 敏)において進められている。

#### 6.4 小 括

コンピュータ上に蓄積されている材料特性データを国際間で相互に利用するための技術基盤を確立するための調査研究として、材料データ交換フォーマットと材料特性評価モデルの目録作成を国際協力により実施した。前者については、既存の材料データベースにおける特性記述フォーマットを中立的でコンピュータ機種に依存しない形に変換する素ソフトウェアを開発することは、場合によっては非常に困難であることが判明し、今後の発展については、ISOにおけるSTEP標準化活動へ委ねることとなった。後者については、最終的には約100種類の材料特性評価モデルを網羅したVAMAS 目録を刊行できる見通しを得た。

#### VAMAS Inventory of Materials Data Models and Data Fitting Equations

Material Class	Heat-resistant steels and alloys
Property	Stress-rupture
Model Name	Manson-Haferd
Model Equation	$(\log t_R - \log t_s) / (T - T_s) = f(S)$ $f(S) = b_0 + b_1 \log S + b_2 (\log S)^2 + b_3 (\log S)^3 + \dots + b_k (\log S)^k$
Parameters to be Determined	$T_s, t_s, b_0, b_1, b_2, b_3, \dots, b_k, k$
Procedure (Numerical, Statistical)	Computational expression (dependent-independent variables) $Y = (T - T_s)(b_0 + b_1 X + b_2 X^2 + b_3 X^3 + \dots + b_k X^k + Y_s)$ where $Y = \log t_R$ , $X = \log S$ , $Y_s = \log t_s$ $T$ = temperature (K), $t_R$ = time to rupture (h), $S$ = stress (MPa)
Original Proposer Developer	S.S. Manson and A.M. Haferd, A Linear Time-Temperature Relation for Extrapolation of Creep and Stress-Rupture Data, NACA TN 2890 (1953).
Implementation Example	JICST/NRIM Materials Strength Database for Engineering Steels and Alloys (ENSTAL)
Implementor (Contact)	Y. Monma National Research Institute for Metals 2-3-12 Nakameguro, Meguro-ku, Tokyo 153, Japan E-mail: monma @ nrim. go. jp, Fax: 81-3-3719-2177
Reference	
Quality	Fairly flexible
Type of Data to Which It Applies	Raw
Type of Users	Researcher, industry
Software Availability Proprietary Information	To be released as a software package for PC from ISIJ in 1994.
Computer Requirements	NEC PC-9801, IBM PC/AT, MS-DOS 3.3 +
Network Support	Nil
Links to Data Import/Export	Generic format in ASCII
Additional Information	

図6.3 VAMAS 目録の一部 (クリープ破断データ評価モデルの一例)

## 7 おわりに

本国際共同研究は、VAMAS推進委員会のもとで、6年間（第1期：昭和61～63年、第2期：平成1～3年）実施された。各TWPは、国際ラウンドロビンテストを行い、各種の先端的試験評価技術の確立を図ってきた。ほぼ当初の目的は達成された。得られた優れた成果は、国際会議等を通して啓蒙してきた。今後は、ISO、IEC等の国際規格標準化を始め、各国の標準化にも取り込まれ、貢献していくものと予測される。

VAMAS推進委員会は、さらにこの国際共同研究を発展させるに、各TWPの整理、統合、追加等を行い今後5年間続行することを決定し、平成4年度から新しい体制でスタートした。我が国でもこの研究を支援するため、科学技術振興調整費研究「特性発現モデル構築と先端材料評価技術に関する国際共同研究」を新たに発足させ、その中で本国際共同研究が実施されるように計画された。

このような研究の推進によって、新材料の試験評価技術が国際的共通基盤としてされるならば、新材料の研究開発の一層の発展をもたらすとともに、今後、材料研究開発においても国際共同研究の推進が可能になるものと期待される。

## 参考文献

### (3章)

- 1) Nagai, K., Ogata, T., Ishikawa, K., Shibata, K., and Fukushima, E., VAMAS Interlaboratory Tensile Test at Liquid Helium Temperature, Cryogenic Materials '88, 2: 893-900 (1988)
- 2) Ogata, T., Nagai, K., Ishikawa, K., Shibata, K., and Fukushima, E., VAMAS Interlaboratory Fracture Toughness Test at Liquid Helium Temperature, Adv. Cryo. Eng. 36: 1053-1060 (1990)
- 3) Standard Test Method for  $J_c$ , A Measure of Fracture Toughness, Designation E 813-81, 1986 Annual Book of ASTM Standards, Vol. 03. 01, Amer. Soc. Test. Mater., Philadelphia (1986)

### (4章)

- 1) Yoshihara, K., Shimizu, R., Surf. Interf. Anal., 12 (1988), 125
- 2) Yoshihara, K., Shimizu, R., ibid, 16 (1990), 140
- 3) Yoshitake, M., Yoshihara, K., ibid, 17 (1991), 711
- 4) Dench, W.A., Hazel, L.B., Seah, M.P., ibid, 13 (1988), 63

### (5章)

- 1) 横堀武夫, 田中千秋, 八木晃一, 北川正樹, 富士彰夫, 田淵正明, 横堀寿光: 鉄と鋼, 76 (1990), 503.
- 2) Yokobori, T., Tanaka, C., Yagi, K., Kitagawa, M., Fuji, A., Yokobori, A.T. Jr. and Tabuchi, M.: Material at High Temperatures, 10 (1992), 97

- 3) Donath, R.C., Nicholas, T. and Fu, L.S.: ASTM STP 743 (1981), 186.
- 4) Nazmy, M.Y. and Wuthrich, C.: Materials Science and Engineering, 61 (1983), 199.
- 5) Riedel, H.: J. Mech. Phys. Solids, 29 (1981), 35.
- 6) Nikbin, K.W., Smith, D.J. and Webster, G.A.: Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., 110 (1979), 369.
- 7) 田淵正明, 久保清, 八木晃一: 鉄と鋼, 79 (1993), 732.
- 8) Tabuchi, M., Kubo, K. and Yagi, K.: Eng. Fract. Mech., 40 (1991), 311. .

### (6章)

- 1) Krockel, H., Reynard, K. and Rumble, J.: Fractual Materials Databanks: The Need for Standards, VAMAS Technical Report 1, 1987
- 2) Report of a VAMAS Workshop on Standards for Materials Databanks, VAMAS Technical Report 4, 1988.
- 3) 前田弘ほか: 金属材料技術研究所研究報告集12, 平成3年度版, 1992, 3年版, 金属材料技術研究所 (1991).
- 4) Kaufman, J.G. and Glazman, J.S.: Computerization and Networking of Materials Databases, Proc. 2nd Intl. Symp., ASTM STP 1106 (1991)
- 5) Sargent, P.: Materials Information for CAD/CAM, Butterworth-Heinemann (1991)
- 6) Sargent, P.M., CUED/DMATS/TR. 143, Cambridge University Engineering Dept., Tech. Report (1988).
- 7) 旭リサーチセンター編: SIST-11(案)の検証に関する調査研究報告書, 1988
- 8) Nishijima, S., Monma, Y. and Kanazawa, K.: VAMAS Technical Report No.6, NRIM (1990)
- 9) Monma, Y., Kanazawa, K. and Nishijima, S.: VAMAS Technical Report No.7, NRIM (1990).

## 研究発表

### (口頭)

### (2章)

- 1) Magnetization of the VAMAS NbTi Test Wires, Itoh, K. and Wada, H., ICFA Workshop on AC Superconductivity, Tsukuba, 1992.6
- 2) VAMAS 2nd Intercomparison of Critical Current Measurement in  $Nb_3Sn$  Wires, Tachikawa, K., Wada, H. and Itoh, K., 1992 Applied Superconductivity Conference, Chicago, 1992.8
- 3) 第2回VAMAS臨界電流ラウンドロビンテスト, 伊藤喜久男, 和田仁, 太刀川恭治, Walters, C., 低温工学・超電導学会, 盛岡, 1992.10
- 4) Activities in the VAMAS TWA 6-Superconducting and Cryogenic Structural Materials, Tachikawa, K. International Symposium on Pre-standards Research for Advanced Materials, Tokyo, 1992.12
- 5) The VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurements in Superconducting  $Nb_3Sn$  Wires, Wada, H., 同上

- 6) The VAMAS Intercomparison of AC Loss Measurements in Superconducting NbTi Wires, Itoh, K., 同上

(3章)

- 1) 液体ヘリウム温度におけるVAMASラウンドロビンテスト(破壊革性試験)の結果、緒形俊夫、長井寿、石川圭介、柴田浩司、福島英二、低温工学会、1989.5
- 2) 極低温疲れ試験における試験片の発熱と試験条件、緒形俊夫、石川圭介、長井寿、由利哲美、梅澤修、低温工学・超電導学会、1990.11
- 3) VAMAS Interlaboratory Fracture Toughness Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T., Nagai, K., Ishikawa, K., Shibata, K. and Murase, S., ICMC'89, 1989.7
- 4) VAMAS Second Round Robin Test of Structural Materials at Liquid Helium Temperature, T. Ogata, K. Nagai, K. Ishikawa, K. Shibata, and S. Murase, ICMC'91, 1991.6
- 5) 液体ヘリウム温度における引張試験及び破壊革性試験ラウンドロビンテストの結果について、緒形俊夫、長井寿、石川圭介、柴田浩司、村瀬暁、低温工学・超電導学会、1991.11
- 6) 極低温における歪みゲージの見かけ歪み、緒形俊夫、長井寿、石川圭介、低温工学・超電導学会、1991.11

(4章)

- 1) XPSによる金銅合金の定量一分析条件の検討、吉武道子、吉原一紘、日本表面科学会、1989.11
- 2) Au-Cu合金を用いたAES/XPSによるラウンドロビンテスト(VAMAS-SCA-JAPAN活動報告)、日本金属学会、1990.9.
- 3) Quantitative Surface Chemical Analysis of Au-Cu alloys with XPS, Yoshitake, M. and Yoshihara, K., QSA-6, 1990.11.
- 4) The Construction of a Common Data Processing System for Surface Chemical Analysis (Work of VAMAS-SCA-Japan), Yoshihara, K., QSA-6, 1990.11
- 5) 共通データ処理環境を用いたAu-Cu合金によるラウンドロビン、吉武道子、吉原一紘、日本表面科学会、1990.12.
- 6) Characterization of Analyser, Yoshihara, K. and Yoshitake, M., ECASIA-1991, 1991.10.
- 7) Common Data Processing System, Yoshihara, K., QSA/AVS-4, 1991.11.
- 8) AES Round Robin Analysis of Co-Ni Alloys by using Common Data Processing System, Yoshihara, K., QSA-7, 1992.9.
- 9) Co-Ni合金を用いたオージュ電子分光法のラウンドロビンテスト、吉原一紘、日本表面科学会、1992.12.

(5章)

- 1) クリープき裂伝播速度に及ぼす試験片寸法効果の大型CT試験片による実験的検討、田淵正明、八木晃一、田中千秋、日本機械学会、1989.10
- 2) Cr-Mo-V鋼大型CT試験片の初期クリープ亀裂成長挙動、八木晃一、田淵正明、久保清、日本鉄鋼協会、1992.4
- 3) IN100合金のクリープき裂成長特性、田淵正明、八木晃一、日本鉄鋼協会、1992.10
- 4) き裂材の高温クリープ変形速度特性と評価パラメータ、横堀

- 寿光、田淵正明、八木晃一、菅江洋行、山奥利昭、日本機械学会、1992.10

(6章)

- 1) Round-Robin Comparison of Data Evaluation Models for Strength of Steels and Alloys, Monma, Y., ISPRAM'91. (誌上)
- 2) VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurement in Nb<sub>3</sub>Sn Wires, Tachikawa, K., Itoh, K., Wada, H., Gould, D., Jones, H., Walters, C.R., Goodrich, L.F., Ekin, J.W. and Bray, S.L., IEEE Trans. Magn., 25 (1989), 2368
- 2) The VAMAS Intercomparison of Critical Current Measurements in Superconducting Nb<sub>3</sub>Sn Wires, Tachikawa, K., Cryogenics, 29 (1989), 710
- 3) Recent Activities in the VAMAS International Cooperation, Tachikawa, K., Proc. of 6th US-Japan Workshop on High-Field Superconducting Materials, Ed. K. Tachikawa et al., (1989), p.81
- 4) Magnetization of Composite-Diffusion Processed Nb<sub>3</sub>Al Superconductors Containing Ultrafine Filaments, Itoh, K., Yuyama, M., Kuroda, T., Takeuchi, T., Kosuge, M. and Wada, H., Proc. of 11th Int'l Conf. on Magnet Technology (MT-11), Tsukuba, Ed. T. Sekiguchi and S. Shimamoto, Elsevier Applied Science, (1989), p.962
- 5) The VAMAS Intercomparison in the Area of Superconducting and Cryogenic Structural Materials, Tachikawa, K., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 36 (1990), 1
- 6) Strain Effects in VAMAS Round Robin Test Wires, Katagiri, A., Saito, K., Ohgami, M., Okada, T., Nagata, A., Noto, K., Watanabe, K., Itoh, K., Wada, H., Tachikawa, K., Ekin, J.W. and Walters, C., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 36 (1990), 61
- 7) VAMAS Intercomparison of AC Loss Measurement: Japanese Results, Itoh, K., Wada, H., Ando, T., Yoneda, E., Ito, D., Iwakuma, M., Yamafuji, K., Nagata, A., Watanabe, K., Kubota, Y., Ogasawara, T., Akita, S., Umeda, M., Kimura, Y. and Tachikawa, K., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 36 (1990), 199
- 8) Second VAMAS Intercomparison of  $I_c$  Measurements, Itoh, K., Wada, H. and Tachikawa, K., Proc. of 7th US-Japan Workshop on High Field Superconducting Materials, Ed. K. Yamafuji and M. Suenaga, (1992), p.136
- 9) Results on the First VAMAS Intercomparison of AC Loss Measurements, Itoh, K., Wada, H. and Tachikawa, K., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 38 (1992), 459
- 10) AC Susceptibility and Magnetization of Nb-Tube Processed Nb<sub>3</sub>Al Composite Wires, Itoh, K., Yuyama, M., Kuroda, T. and Wada, H., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 38 (1992), 805
- 11) Magnetization of VAMAS NbTi AC Loss Test Wires, Itoh, K. and Wada, H., Proc. of Workshop on AC Superconductivity, Ed. K. Tsuchiya, (1992), p.149

- 12) 2nd VAMAS AC Loss Intercomparison on NbTi Wires,  
Itoh, K., Wada, H. and Tachikawa, K., Proc. of 8th  
US-Japan Workshop on High-Field Superconducting  
Materials, Ed. K. Yamafuji et al., (1993), p.73

## (3章)

- 1) VAMAS Interlaboratory Fracture Toughness Test at Liquid Helium Temperature, Ogata, T., Nagai, K., Isikawa, K., Shibata, K. and Murase, S., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 36 (1990), 1053
- 2) VAMAS Second Round Robin Test of Structural Materials at Liquid Helium Temperature, Ogata, T., Nagai, K., Ishikawa, K., Shibata, K. and Murase, S., Adv. Cryog. Engineer. Mater., 38 (1992), 69

## (4章)

- 1) XPSによる金銅合金の定量一分析条件の検討, 吉武道子, 吉原一紘, 表面科学, 6, (1990), 334.
- 2) The Reliability of Quantitative Analysis with AES, Yoshihara, K., R. Shimizu, Surf. Interf. Anal., 14 (1990), 140.
- 3) Evaluation of Correction Accuracy of Several Schemes for AES Matrix Effect Correction, Tanuma, S., Yoshihara, K., Surf. Interf. Anal., 15 (1990), 446.
- 4) オージュ電子分光法による定量分析標準化へのアプローチ—VAMAS-SCA-JAPAN委員会報告—, 真空, 吉原一紘, 33 (1990), 585
- 5) Quantitative Surface Chemical Analysis of Au-Cu Alloys with XPS, Yoshitake, M., Yoshihara, K., Surf. Interf. Anal., 17 (1991), 711.
- 6) オージュ電子分光法によるコバルトニッケル合金の定量条件の検討, 分析化学, 藤原 純, 吉原一紘, 40 (1991), 151.
- 7) AESの結果は信用できるか, 吉原一紘, 一村信吾, 日本金属学会誌, 30 (1991), 595
- 8) A Common Data Processing System for Surface Chemical Analysis, Yoshihara, K., Yoshitake, M., Surf. Interf. Anal., 18 (1992), 724.
- 9) 表面分析のための共通データ処理環境, 吉原一紘, 応用物理, 61 (1991), 1246.

## (5章)

- 1) Effect of Geometrical Constraint on Creep Crack Growth Behaviour of 1Cr-Mo-V Turbine Rotor Steel, Tabuchi, M., Yagi, K., Kubo, K. and Tanaka, C., Proc. of 4th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (1990), p.729.
- 2) クリープき裂進展の試験と評価に関するVAMAS国際共同研究, 橋堀武夫, 田中千秋, 八木晃一, 北川正樹, 富士彰夫, 田淵正明, 橋堀寿光, 鉄と鋼, 76 (1990), 503.
- 3) Effect of Specimen Size on Creep Crack Growth Rate Using Ultra-large CT Specimens for 1Cr-Mo-V Steel, Tabuchi, M., Kubo, K. and Yagi, K., Engineering Fracture Mechanics, 40 (1991), 311.
- 4) Results of an Intercomparison of Creep Crack Growth Tests Made in Japan, Yokohori, T., Tanaka, C., Yagi, K., Kitagawa, M., Fuji, A., Yokobori, A.T. Jr. and Tabuchi, M., Materials at High Temperatures, 10 (1992), 97.
- 5) IN100合金のクリープき裂成長特性, 田淵正明, 久保清, 八木晃一, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 33 (1992), 343.
- 6) Creep Crack Growth Behaviour of Creep Brittle Alloy, Tabuchi, M., Kubo, K. and Yagi, K., Proc. of 5th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures (1993), 449.
- 7) Crack Growth under Small-scale and Transition Creep Conditions in Creep-ductile Materials, Saxena, A., Yagi, K. and Tabuchi, M., ASTM STP (to be published).

## (6章)

- 1) JICTS/NRIM Materials Strength Database for Engineering Steels and Alloys, Kanazawa, K., Monma, Y., Sakamoto, M. and Nishijima, S., Proc. 4th Int'l Symp. on Advanced Nuclear Energy Research, JAERI (1992), 434.
- 2) VAMAS TWA10 Round-Robin on Creep and Fatigue Data Evaluation, Monma, Y., Proc. ASCA Seminar on Materials Database Technology, NRIM (1992), 136.
- 3) JOIS-F コーナー, [7]金属材料強度データベース, 門馬義雄, JOIS ニュース, No.75 (1992), 4.
- 4) Problems in Statistical Treatment of Materials Life Data, S. Nishijima and Y. Monma Computer aided Innovation of New Materials II, North-Holland (1993), p.93.

# 物質・材料の極微小領域の素機能の計測・評価・制御に関する研究

科学技術振興調整費総合研究

計測解析研究部

古屋一夫, 石川信博, 福田芳雄, A.Kuprin\*,

木本高義, 山内 泰, 斎藤鉄哉

表面界面制御研究部

池田省三, 小口信行

反応制御研究部

古林英一

第2研究グループ

白石春樹

平成元年度～平成3年度

## 要 約

表面, 粒界, 分子・原子の集団のような  $10^{-9}\text{m}$  から  $10^{-6}\text{m}$  の微小領域は物質の機能の発現単位であり, これらが質・量的にマクロに現れることにより材料として利用されている。特に不均一系における電子の閉じこめ効果を応用する量子波材料や超格子材料では, 人工的にこれらのサイズの領域を作製するが, この作製過程のいざれかで微細加工をともなう局所処理を行う必要があり, これにともなうミクロ組織変化は極めて重要な研究課題である。本研究では半導体等の微細加工の過程とそれにともなうミクロ組織変化を観察するため, 200 kV 透過型電子顕微鏡 (TEM) に25kV 集束イオンビーム (FIB), カソードルミネッセンス検出器 (CL) を取付けた装置の開発・製作を行い, Si, GaAs のサブミクロン精度のイオンビーム微細加工過程をその場観察した。

TEMは試料室を改造し, FIB カラムを前面,  $55^\circ$  の角度で取り付けた。このときのイオンビームのワーキングディスタンスは約100mm, 最小ビーム径は約 $0.15\mu\text{m}$  であり, サブミクロンの加工は十分可能であった。またCL測定はTEM ポールピース上極と試料ホルダーの間に放物面鏡を挿入して行う方式とし, FIB 照射実験を考慮してリトラクタブルとした。

Si (100) の TEM 試験片に 8 keV の  $\text{Ga}^+$ -FIB で微細加工を行った実験では, 加工周辺部に変質領域が観察され, その部分から Ga が検出された。また内部には数  $\mu\text{m}$  程度の析出物が発生しており, 結晶学的考察から非平衡の  $\gamma$ -Ga の可能性が強かった。次に GaAs の微細加工では 25 keV の  $\text{Ga}^+$ -FIB によるイオンビーム加工とビックアース圧子による機械加工の CL 特性に及ぼす変化を比較した。ビックアース圧痕周辺部の CL 強度分布の変化を測定すると, CL 強度は圧痕の周辺部で約 1 极低下し, ピーク波長はわずかに高波長側にシフトした。圧子による変形で発生したき裂部分では CL 強度の回復が生じ, 残留応力の緩和との関係を示していた。FIB 加工では加工領域は非晶質化し, さらに領域内に約 100 nm の大きさで Ga の非晶質あるいは液滴と思われる粒子が不均一に生成した。加工領域からの CL 強度は FIB 加工度が高いほど低下が著しく, 非晶質化とそれによるひずみの効果であると考えられた。

## 1 緒 言

物質中における組成や構造のミクロで急峻な変化や不連続性を利用して機能の発現を行ったり, 不均一系, 多数系の中に局在する特定の微小部分の機能をマクロに引き出して利用しようする材料開発が活発に行われている。高移動

度トランジスタ HEMT では, 界面に特異な電界分布を形成しキャリアの移動度を飛躍的に高めている<sup>1,2)</sup>, 半導体レーザでは  $0.1\mu\text{m}$  以下の発光領域を 1 原子層の精度で制御することが最も重要な性能支配因子となっている<sup>3,4)</sup>。また, 1987年に発見された高い  $T_c$  (超伝導転移温度) の Bi 系酸化物超伝導体の例では, 複数の相の中に  $T_c = 110\text{K}$  の相が分布しており, さらにこの相のなかに厚さの異なるレイヤーがインターグロースとして含まれていることが高分

\*STA フェローシップ研究員

解能透過型電子顕微鏡によって解明されつつある<sup>5)</sup>。

これら heterogeneous な物質の組成・構造の“空間的な不連続性や特異性”をそのままの形態で観察・分析し、かつその部分の基礎物性(ここでは「素機能」と定義する。)を直接計測・評価するためには次の3種の要素技術の複合が必要である。

- 1) 局所的に分布し、機能の発現単位である特定の微小領域を高位置分解能で観察する技術
- 2) 機能の発現・動作状態を支配する微小領域を人工的に作製するためのミクロ加工技術
- 3) その微小領域からの測定信号のみを取り出し、素機能の計測を可能にするためのミクロ分析技術

透過型電子顕微鏡(TEM)は、これらのうち1)及び3)を実現できる技術であり、2)は半導体の微細加工法の1つである集束イオンビーム(FIB)が利用できる。以下ではこれらの技術の現状とその応用である集束イオン注入・加工透過型電子顕微鏡(FIB/TEM)の研究開発について述べるとともに、FIB/TEMに関連する研究として、Si及びGaAsのイオンビーム微細加工によるミクロ組織変化の直接観察と加工領域の基礎物性、ひずみ・発光特性の変化について得られた結果を述べる。

## 2 集束イオン注入・加工透過型電子顕微鏡(FIB/TEM)の研究開発

### 2.1 FIB/TEM 開発の背景

TEMは0.2nm以下の原子レベルの分解能を持ち、原子や分子の移動による物質の構造変化を2次元の画像情報として取出せる重要な技術であり、次のような長所を有している<sup>6)7)</sup>。①電子ビームの透過能を利用するため、薄膜試料内部の構造変化を動的に観察することができる。②試料に直接接触するプローブを用いないため、原子集団に対して外部から操作を行いやすい。しかし欠点として装置の大型化を挙げることができる。TEMの分解能(d)は次式で与えられる。

$$d = 0.67Cs^{1/4}\lambda^{3/4} \quad \dots\dots(1)$$

ここでCsは対物レンズの球面収差係数、 $\lambda$ は電子の波長である。物質原子の平均的な大きさは0.3nm程度なので、これを識別するためには $d < 0.2\text{nm}$ の分解能が必要である。このためTEMの加速電圧を増加して $\lambda$ を小さくするのが一般的であり、優れた分解能のTEMは200kV以上の加速電圧を持つ場合が多い。

さらにTEMでは電子をプローブとして種々の分光法を利用することで、ミクロ領域の物性を評価することができる。特性X線の波長を分光するエネルギー分散型X線分光法(EDS)は極微小領域の組成変動を調べる標準的な方法であり、電子エネルギー損失分光法(EELS)は、組成だけでなく電子の状態変化(物質の結合状態)に関する情報が得られる。さらにカソードルミネッセンス法(CL)を応用

すると、半導体やセラミックス等のバンドギャップの構造・電子的な性質をサブミクロンの精度で測定・評価することができる<sup>8)9)</sup>。

一方、FIBは電解放射型イオン源を用い、サブミクロン径のイオンビームが容易に得られるため、微細加工が必要な半導体分野で開発が進められてきた<sup>10)13)</sup>。電子ビームに比較して固体内散乱が小さいため、近接効果が無視できること、物質の最小単位である原子の輸送を伴うため、マスクレスプロセス手段として利用されつつある<sup>14)</sup>。この手法はGaやIn等の低融点・低蒸気圧の物質をエミッタから電界蒸発させるため、ビームを試料上で0.1μm以下に集束・走査できる。また加速エネルギーを選択することで、100kV以上ではイオン注入、それ以下ではスパッタリングによる微細加工が可能である<sup>15)16)</sup>。

TEMとFIBとも電子あるいはイオンを用いた顕微鏡技術である。両者をシステムとして複合することができれば、TEM観察下で、試料のサブミクロン微細加工を行い、組成・構造変動を持ったheterogenousな物質を人工的に作り出し、同時にその領域のミクロ組織変化を動的に観察し、さらに局所物性・組成の分析を行うことが可能となる。これまでTEMとイオン照射装置を複合化した例はいくつか報告されているが<sup>17)19)</sup>、いずれもプロードビームの照射系であり、本研究のFIB/TEMは微細加工や物性計測を行う複合システムとして物質・材料の「素機能」の計測・評価・制御システムとして強力な手段になると考えられる。

### 2.2 FIB/TEM の開発課題

FIB/TEMは試料室を共有する形で200kVTEMと25kVのGa<sup>+</sup>-FIBはじめ種々の分析機器を複合化したシステムである。図1にはFIB/TEMの試料室の概念図を示した。

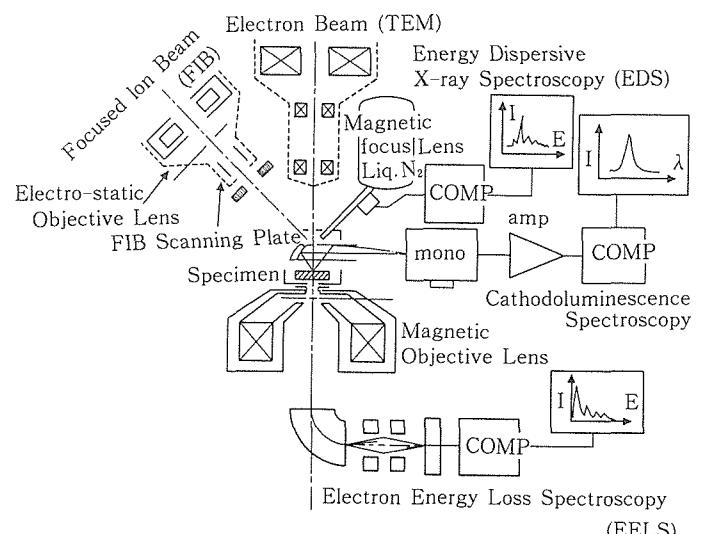


図1 集束イオン注入・加工透過型電子顕微鏡(FIB/TEM)の構成模式図

TEM の試料位置を中心にして、a)  $\text{Ga}^+$ -FIB カラム、b) カソードルミネッセンス検出器 (CL), c) 電子エネルギー損失分光器 (EELS), d) エネルギー分散型X線分光器 (EDS) がそれぞれ配置する構造となっている。また試料の温度変化はホルダーにセットした冷却装置を用いて行うことができる。

技術的な開発課題としては以下のことを考慮する必要がある。FIBは静電型、TEMは磁界型の対物レンズを使用するが、両者は試料の近傍に設置しなければならない。FIBでは $0.1\mu\text{m}$ 以下の分解能を達成するため試料からの距離(ワーキングディスタンス)は小さいほど好都合である。一方 TEM のレンズは、前方磁界を利用して電子ビームの集束を行い、かつ分解能をあげる方式(COレンズ)であるため、試料位置を取り囲むように設置するのが普通である。このままではFIBとTEMの機能の両立は難しい。またこのCOレンズは試料が強い磁場中に置かれるため、FIBビームが試料近傍で磁場により偏向する可能性もある。しかしながらFIBによる描画の分解能( $0.1\mu\text{m}$ )を考慮すると、本装置でのTEMの観察分解能はそれほど高い必要はない、FIB分解能の1000分の1程度、常用倍率も1~10万倍程度で十分である。このためイオンと電子ビームの制御における技術的課題は、主にFIBビームとTEMビームを試料上の1点で同時に集束・走査する技術の確立である。

さらに付属する分光装置との両立性を見ると、EDSとEELSでは標準のインターフェイスを使用することができるが、CL測定では微弱な発光を集光するため試料直上のTEMポールピース中にミラーを挿入する必要がある。またこのミラーはFIB微細加工時にはポールピース外にリトラクトできねばならない。TEMの分解能を犠牲にすることで大口径・大ギャップのポールピースを使用することができるが、それでも試料上部には約5mm程度の隙間ができるのみであり、適切な位置に挿入・脱着できる集光ミラーと光分光・検出器を制作する必要がある。

以上からFIB/TEMでは機械的にFIBカラムをTEMに取付けるだけではなく、両者のビーム光学的特性を考慮し、TEM対物ポールピースを新たに製作し、磁極のさらに上側からFIBビームを導入し、試料位置でTEMとFIBの両者がフォーカスできるシステムとする必要がある。

### 2. 3 FIB/TEM 研究開発の成果

図2には今回製作した $25\text{kV}\text{Ga}^+$ -FIBカラムの改造型TEMへの設置図を示した。TEMの試料室の前面の上向きに $55^\circ$ の角度でFIBカラムを取り付けた。これにともないTEMの偏向・走査コイルの位置を約10mmかさ上げし、FIBビームの導入路を作った。このときのイオンビームのワーキングディスタンスは約97.5mmであり、採用したFIBシステムの性能から最小ビーム径は約 $0.085\mu\text{m}$ であると見積もられた。この値はTEMの電子ビームや対物レンズの磁場のない状態での理想値であり、実際にはブロー-

ドニングが予想されるが、サブミクロンの微細加工は十分可能であった。図3と図4には本装置の全体写真とFIB加工用のカラムとCL測定のためのモノクロメータを直接取付けた部分の写真を示した。

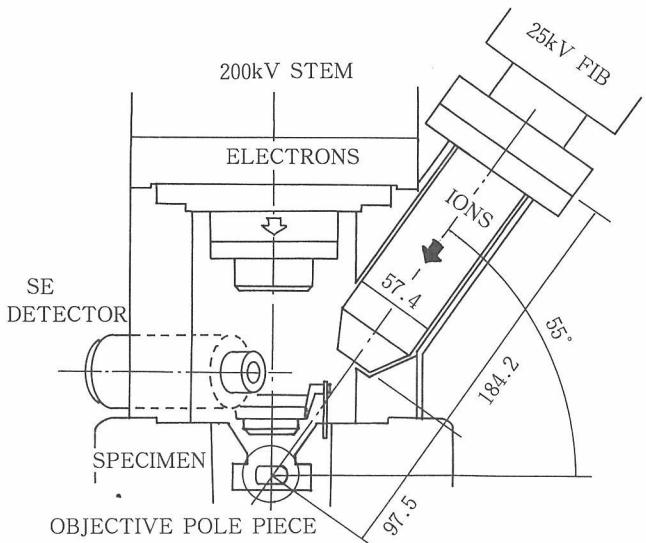


図2 25keV $\text{Ga}^+$ -FIBのTEMへの取付け図

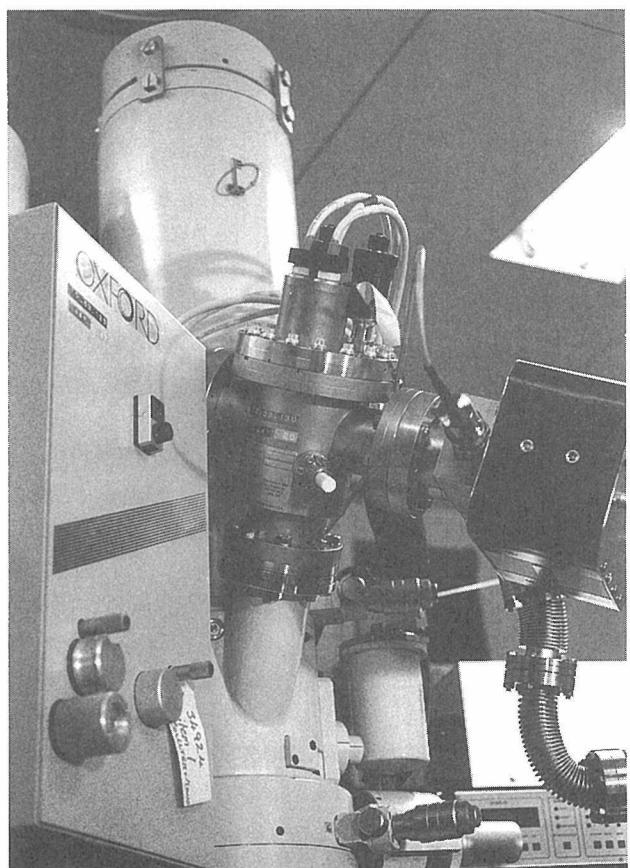


図3  $\text{Ga}^+$ -FIBとカソードルミネッセンス(CL) 分光・検出器を取り付けたTEMの写真

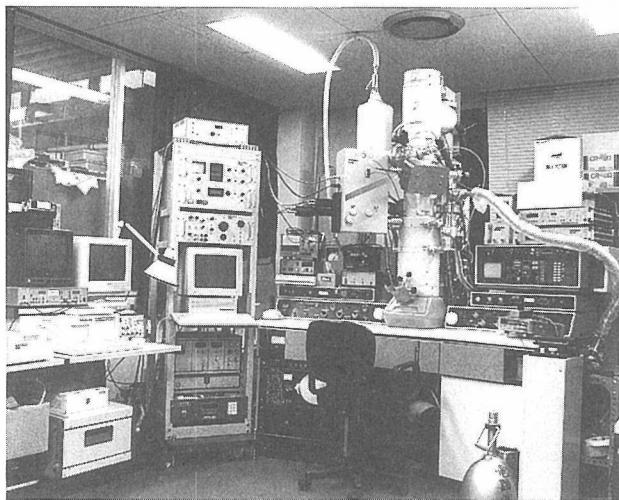


図4 FIB/TEM の全体写真

実験に先立ち TEM の対物ポールピースを最適化するために、FIB ビームの磁場中での偏向をあらかじめ検討する必要があった。図5には1テスラ(T)の磁場中を1cm進むときの偏向距離をイオンの原子量とエネルギーに対して求めた関係を示した。イオンのエネルギーが一定の場合、原子量が小さいほど偏向距離は大きく、例えば5keVの水素では5mm以上に達することがわかる。本研究では液体金属イオン源を使用し、Ga, In等を照射するが、25keV程度のエネルギーでも約0.1mm程度の偏向は起こり得ると考えられた。実際の TEM 内の磁場分布は図5の条件より緩やかであるが、磁束密度は対物レンズの励磁の割合に依存するため、TEM のフォーカスを変えると FIB の照射位置が変化する可能性がある。一方、図2に示した FIB と TEM のレンズ系の幾何学的配置を考慮すると、ビームの最適位置は空間的に固定されるので、試料のZコントロールを利用したフォーカシングを行うことで、TEM の対物レンズの励磁を一定にしイオン照射実験を行うことができると考えられた。

FIB の安定性と TEM ポールピース中の磁場変化によるビーム偏向を検証するため、FIB ビームを走査して得られる試料の二次電子像を観察しながら TEM 対物レンズの励磁を変化させ、画像の移動・変形を測定した。図6は銅メッシュの二次電子像であり、TEM はビームオフ状態で励磁を通常の CTEM モードから STEM (走査) モードに変化させた。FIB による二次電子像はこの励磁状態の変化で約1.5μm移動した。しかし画像のひずみ・変形等は観察されなかった。画像の移動量はFIB ビームの偏向量に相当し、CTEM と STEM では同一位置で微細加工できないことを示している。しかし、それぞれのモード内でのフォーカス量 (TEM の励磁=磁場の強さ) を変化させても画像の移動はほとんど無視できる程度であった。このため、Zコントロールを使用しなくとも、同一モードであれば

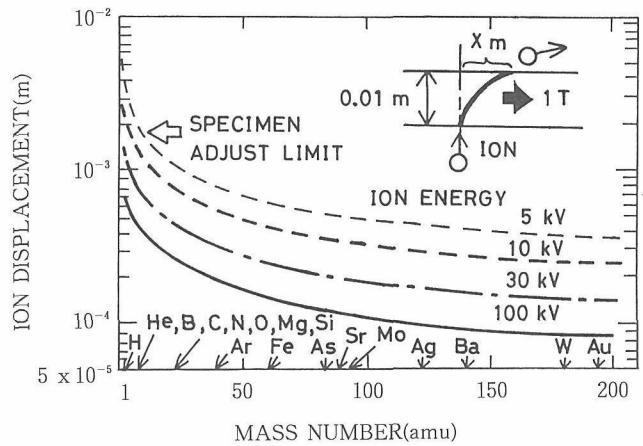
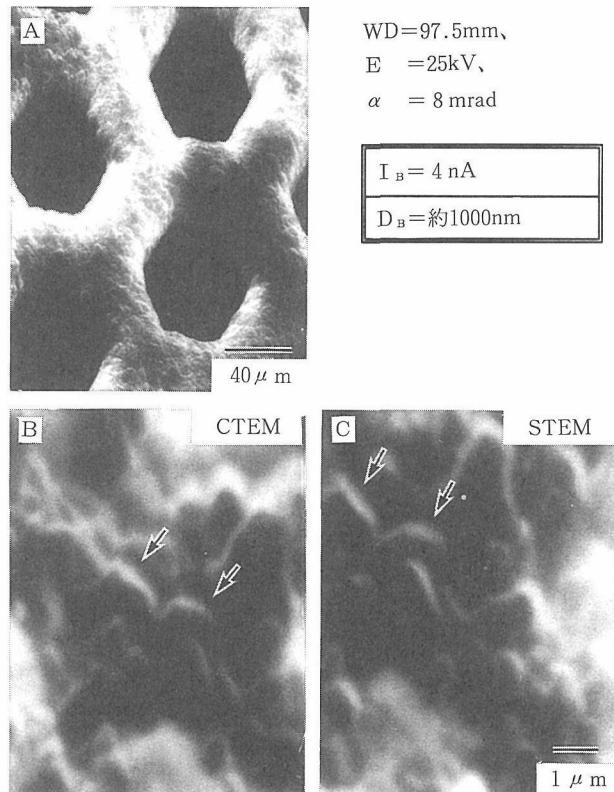


図5 1 T の磁場中での種々のイオンの偏向距離

図6 Ga<sup>+</sup>-FIB 走査による二次電子像と TEM 励磁強度変化による像移動。a) 銅メッシュの低倍率写真, b) と c) CTEM と STEM モードでの二次電子像

TEM 観察中に FIB 微細加工することは可能であった。

### 3 Si 薄膜の FIB 微細加工とそれにともなうミクロ組織変化

#### 3. 1 はじめに

IC 等の半導体デバイスは光プロセスにより Si の微細加工で作製されている。集積度の限界は微細加工の最小サイ

ズとその精度で決定され、現状では可視光の開口数から $0.5\text{ }\mu\text{m}$ を下回る程度である。一方、電子・イオンを用いた微細加工プロセスでは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下が可能であり、実用化に向けた研究開発が行われている。加工サイズの減少は加工精度の著しい改善等の技術的な研究開発を必要とするだけでなく、加工近傍領域のミクロ組織のわずかな変質（構造・組成変化）による影響といったこれまで考慮する必要のなかった材料科学的な課題をもたらす。特にFIBビームを使ったマスクレス過程では、微細加工と同時にイオン注入が起こるため現象は複雑であり、微細加工領域のミクロ組織と特性変化の観点からの研究が望まれている。

本研究では、開発・製作したFIB/TEMを用いて、Si薄膜のTEM観察下での微細加工を行い、加工近傍領域におけるミクロ組織変化を調べた。

### 3. 2 実験方法

素材はn型のSi(100)単結晶ウエハであり、機械研磨とArイオン研磨で $100\sim200\text{ nm}$ の膜厚を有するTEM試験片を作製した。この試料のTEM観察可能領域に、8~25keVの $\text{Ga}^+$ -FIB照射による線走査加工、面走査加工、穴開け加工を行った。線走査加工と面走査加工ではエネルギー25keV、ビーム直径 $0.15\text{ }\mu\text{m}\phi$ 、ビーム電流75pAであり、穴開け加工ではエネルギー8keV、ビーム直径 $10\text{ }\mu\text{m}\phi$ 、ビーム電流650pAであった。ビーム走引はTEMの走査・制御系を用いているため、線走査加工時の速度は2秒/ラインであり、面走査加工時は50秒/フレームであった。また穴開け加工は試料下方のファラデーカップでビーム強度の測定を行い、測定強度が全ビーム強度の70%に達したときビームの中心領域が貫通したとして終了した。真空度は $5\times10^{-5}\text{ Pa}$ 以下であった。またFIB微細加工後直ちにTEM観察し、さらにSEM観察・EDS分析を行った。

### 3. 2 実験結果と考察

図7はSi(100)TEM薄膜の微細加工領域のTEM観察結果である。FIBは倍率を3万倍とし面走査加工と線走査加工を行い、TEMは1万倍で撮影した明視野像である。図中に示された互いに交差する太い縞は等傾角干渉縞であり、試料が結晶であることを示している。面走査加工ではFIB照射領域が全般的に均一に研磨され、照射損傷による結晶欠陥の導入も起こっていないことがわかる。しかし、等傾角干渉縞は加工領域周辺で捻れ、加工領域の内と外とで結晶性に変化が生じていることを示している。また線走査加工ではビーム径と同一幅のラインが微細加工されている。どちらの場合も巨視的には $\text{Ga}^+$ によるスパッタリングでSiが均一に研磨されていると考えられる。

しかし、面走査加工領域を拡大観察すると、図8に示すように、 $10\text{ nm}$ 以下のサイズのパッチ状の析出物が均一・高密度に生成していた。制限視野回折パターンにはこれらの析出物に対応すると思われるスポットは観察されず、代わって非晶質化を示すハローが現れた。これは $\text{Ga}^+$ -FIB微

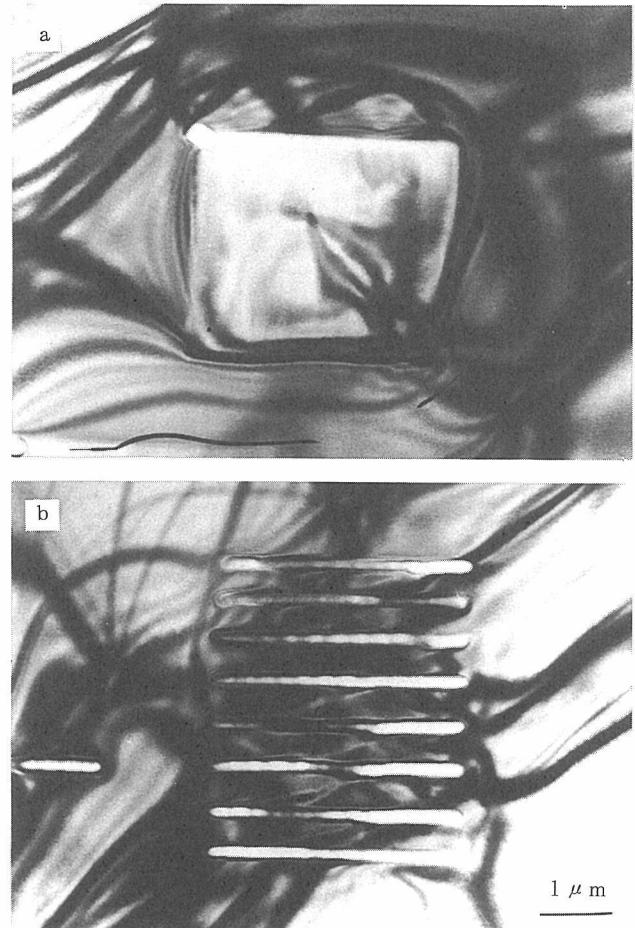


図7  $\text{Ga}^+$ -FIBで微細加工したSi(100)のTEM薄膜の全体写真。  
a) 面走査加工時, b) 線走査加工時

細加工時にスパッタリングと同時にイオン照射損傷が導入され、Siが一部非晶質化したためである。パッチ状析出物からの制限視野回折スポットが得られなかつたのは、析出物サイズが小さすぎたか、あるいは非晶質化しているためであろうと考えられる。

$\text{Ga}^+$ イオンとSi試料との表面での反応をさらにさらに調べるために、エネルギーを $1/3$ 、ビーム強度を約10倍に増加して穴開け加工した結果を図9と10に示した。図9はSEMによる表面観察結果である。本実験では約 $100\text{ nm}$ 厚の薄膜に、約 $10\text{ }\mu\text{m}\phi$ の穴開け加工を行ったが、約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の幅で穴の周囲を取り囲んで変質領域が観察された。この領域には不均一な凹凸があり、スパッタリング等による荒れが起こっていた。図中のA点とB点におけるEDS分析結果を表1に示した。薄膜試料のため $\text{K}\alpha\text{X}$ 線の強度差で比較すると、明らかに変質領域から $\text{Ga}$ が検出され、穴のエッジに近づくほど高濃度であった。このことからスパッタリングによる研磨と同時に $\text{Ga}$ の注入が起こっていることがわかった。

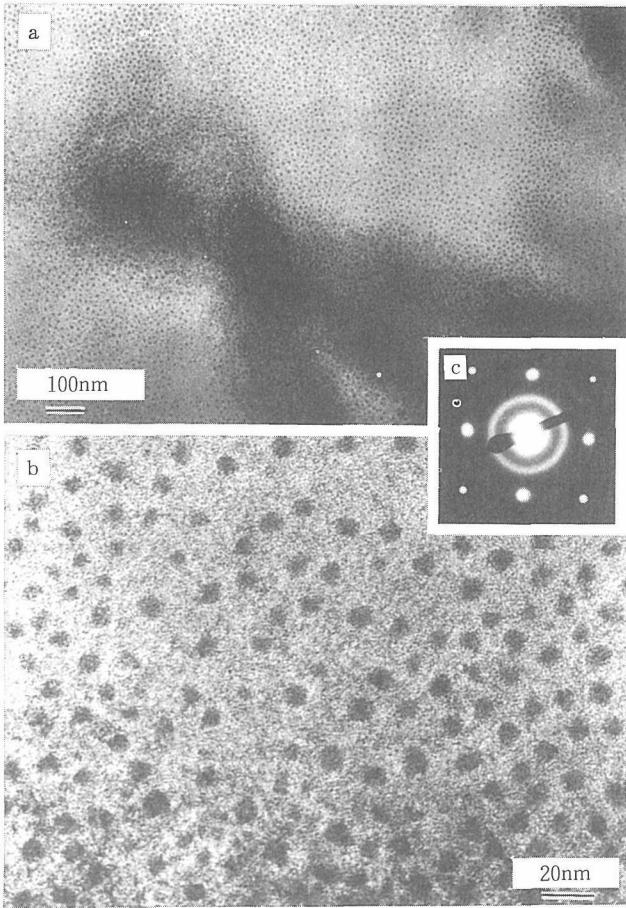


図8  $\text{Ga}^+$ -FIBで微細加工した  $\text{Si}(100)$  に観察された析出物の TEM 写真。a) 明視野像, b) パッチ状析出物, c) 制限視野パターン

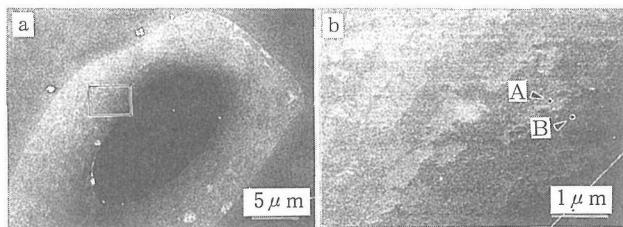


図9  $\text{Ga}^+$ -FIBで穴明け加工した  $\text{Si}(100)$  の加工領域の SEM 写真。a) 加工領域全体写真, b) エッジ周辺部の拡大写真

図10は同一領域の穴開け加工部全体の TEM 観察結果である。SEMと同様に穴の周辺に変質領域が観察され、さらに内部に暗いコントラストを持つ多くのフレーク状析出物が認められた。また照射による非晶質化や二次欠陥の形成は起こらなかった。高倍率で観察すると、これらのフレークは  $\text{Si}$  と  $\text{Ga}$  ビームの相互作用で生成したフィルム状物質の一部であり、さらに SEM 像との一対一の対応が得られないことから、一部分は表面ではなく内部に析出している

と考えられた。図11には比較的大きなフレークの高倍率での観察結果を示した。試料内に板状に形成されており、制限視野回折パターンを見るとフレークからのスポットは  $\text{Si}(100)$  母相と一定の方位関係を持つ結晶であった。またパターンのスポットによる暗視野観察を行うことができた。図中のスポット A と B の面間隔を求めるとき、それぞれ 0.42 と 0.34 nm であり、 $\text{Si}$  や  $\alpha\text{-Ga}$  のそれよりはるかに大きかった。

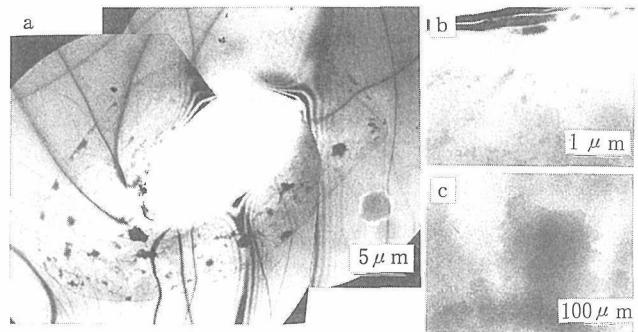


図10  $\text{Si}(100)$  薄膜の  $\text{Ga}^+$ -FIB 穴明け加工後の TEM 観察結果。  
a) 図9と同一加工領域全体写真, b) と c) エッジ周辺部の拡大写真

表1  $\text{Ga}^+$ -FIB で穴明け加工した  $\text{Si}(100)$  の加工周辺領域の EDS 分析結果

	$\text{K}\alpha$ のピーク カウント数		$(\text{Ga/Si}) \times 10^{-3}$
	Si	Ga	
図9中のA点	19356	142	7.33
図9中のB点	15505	105	6.07
図9の全体領域	28893	133	4.60

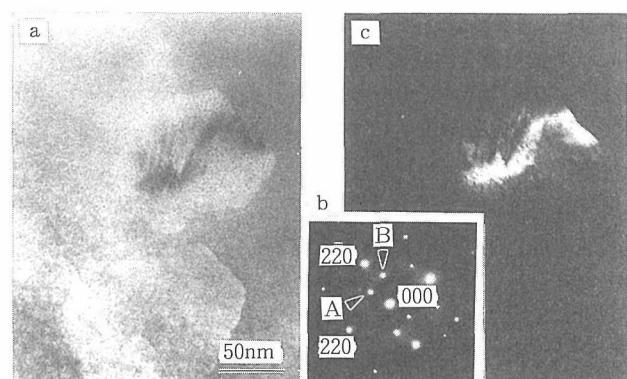
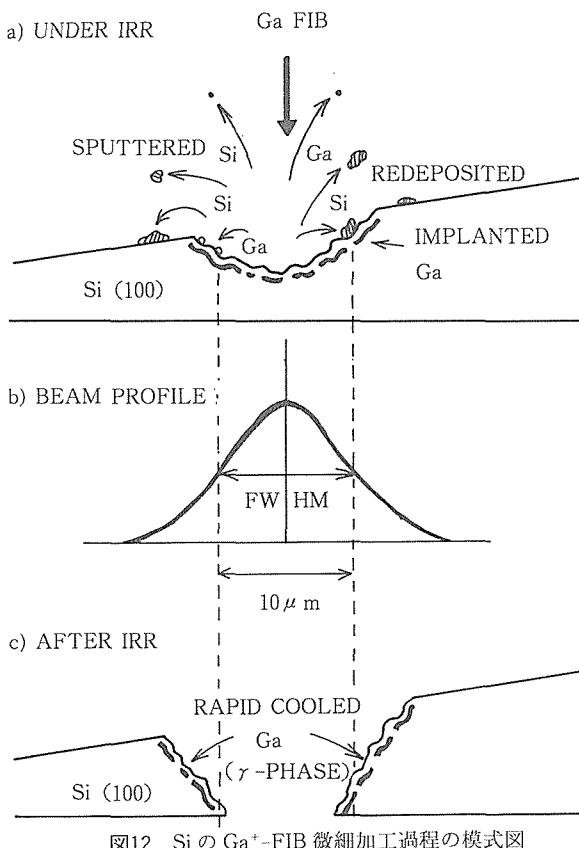


図11  $\text{Ga}^+$ -FIB による加工変質領域に生成したフレーク状析出物の TEM 写真。a) 明視野像, b) 制限視野パターン, c) スポット A による暗視野像

Si の Ga<sup>+</sup>-FIB による微細加工の過程を、1) スパッタリング、2) イオン注入、3) 照射損傷、4) Ga-Si 二元系の相変化と考えると、本研究の結果は次のように考察できる。8~25 keV の Ga<sup>+</sup> の Si 中の飛程は約 10~20 nm であるが、イオン注入と同時に起こるスパッタリングでその多くは Si 中から飛散してしまう。しかし一部は表面直下に留まる。また 2 次次陥形成や非晶質化が起らなかったことから照射損傷の効果は大きくない。一方、Ga-Si 系の相変化を見ると熱平衡状態では Si 中に Ga はほとんど固溶せず、また化合物も生成しないことから<sup>20,21)</sup>、TEM で観察されたフレークは表面直下に残留した Ga であると考えられる。しかし図 11 の制限視野パターンから求めた結晶化したフレークの面間隔は、 $\alpha$ -Ga や Si よりもはるかに大きく、低温急冷時に生成する準安定相 ( $\gamma$ -Ga)<sup>22)</sup> の可能性を示唆していた。

図 12 は Si の Ga<sup>+</sup>-FIB 微細加工の様子を模式的に示したものである。Ga イオンの照射によりイオン注入とスパッタリングが同時に起こる。しかし FIB 照射下では連続的なスパッタリングにより注入 Ga はほとんど飛散し、一部が表面直下に留まる。Ga は低融点（約 30°C）のため FIB による入熱で溶融状態にあると考えられる。これが微細加工終了時に急冷され準安定相として析出したと結論することができる。線走査加工や面走査加工で  $\gamma$ -Ga のパターンが観察されなかつたのは、析出が微細であり、結晶性を保てず非晶質化しているためと考えることができる。

図 12 Si の Ga<sup>+</sup>-FIB 微細加工過程の模式図

#### 4 ビックアース圧子による表面加工または Ga<sup>+</sup>-FIB 微細加工した GaAs の CL スペクトル変化

##### 4. 1 はじめに

GaAs は電子の閉じ込め効果を利用するヘテロ構造の作製には不可欠な材料である。例えば AlAs や AlGaAs との超格子構造を利用する高移動度トランジスタ HEMT は、界面に特異な電界分布を形成しキャリアの移動度を飛躍的に高めるものであり、最近では 100 nm 以下の粒子を人工的に作製し、結晶整合性を持つ母相中に規則的に配置することで特異な量子効果を発現しようとする研究が進められている。このような材料では作製過程のいづれかで微細加工をともなう局所処理を行う必要があり、これにともなうミクロ組織と特性の変化は極めて重要な研究課題である。特に GaAs 等の化合物半導体は結晶中の不純物や欠陥によって、電子の移動度に関連する特性であるフォトルミネッセンス (PL) やカソードルミネッセンス (CL) が著しく影響される。これはヘテロ構造を作製するための表面加工やイオン注入により、特性が変化しやすいことを示しているが、現状は定量的に評価する段階には達していない。

本研究では GaAs の微細加工法として、最も単純なビックアース圧子による表面加工とマスクレスプロセスで有望な Ga<sup>+</sup>-FIB によるイオンビーム加工を取り上げ、CL 特性に及ぼす加工方式、加工量、ミクロ組織変化の効果を検討した。

##### 4. 2 実験方法

素材は Si をドープした n 型の GaAs(100) を用いた。ウエハは 3 mm φ の TEM ディスクに切り出した後、圧子加工用は研磨・洗浄してバルク試料とし、FIB 加工用は Ar イオン研磨して TEM 試料とした。表面加工の硬さ圧子はマイクロビックアースを用い、10 g から 100 g までの 4 種類の荷重を 10 秒間負荷し、5 から 20 μm の圧痕を作製した。Ga<sup>+</sup>-FIB によるイオンビーム微細加工は本研究で開発・製作した FIB/TEM を用い、前節の Si の場合と同様に線走査加工と面走査加工を室温で行った。

CL スペクトルの測定は FIB/TEM の CL システムを用いて、ビックアース圧痕周辺部と FIB 加工領域の CL 分光を室温において行い、CL 強度とピーク波長の変化を調べた。このときの TEM 加速電圧は 100 kV、ビーム電流は 100 nA、ビーム径は約 10 nm である。

##### 4. 3 実験結果と考察

###### 4. 3. 1 ビックアース圧子による表面加工と CL 特性の変化

Si をドープした GaAs の CL スペクトルを FIB/TEM で測定すると、866 nm 付近に顕著なピークを持つスペクトルが得られた。この試料の表面上に荷重 50 g で作製したビックアース圧痕の SEM 写真とピーク波長 (866 nm) での単色 CL 像を図 13 に示した。SEM 写真から約 12 μm の圧痕が形成され、その周囲に塑性変形域とマイクロき裂が発生して

いることがわかる。対応する領域の単色CL像では、明らかに圧痕を中心にしてCL強度の低下が認められるが、その領域は周辺部に広く拡張している。またマイクロき裂の発生した引張変形方向より圧縮方向でCL強度のクエンチの割合は大きかった。

定量的な解析を行うため、圧痕及びマイクロき裂を横断する方向でスペクトル分光を行い、CL強度とピーク波長の変化を調べた。図14は圧痕の拡大写真上に分析点を示したものである。分析点AからDで得られた圧痕内外のCLスペクトルを図15に示した。圧痕エッジに近づくにつれてCL強度は急速に低下し、エッジ部で約1/5になった。またピーク波長はわずかに高波長側にシフトしていた。次に分析点1から4について得られたマイクロき裂周辺でのCLスペクトル図16に示した。測定点が引張変形域から圧縮変形域に移るとともにCL強度は低下し、引張変形域に戻るとともに強度は回復した。

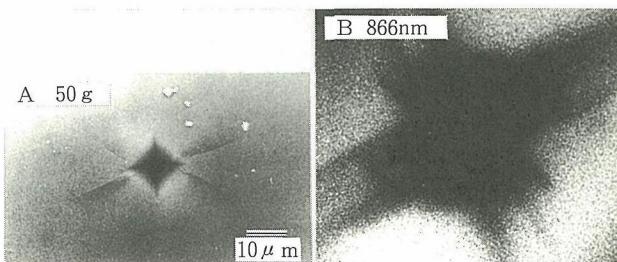


図13 GaAs のビッカース圧痕とその周辺部の SEM 写真と 866 nm での単色カソードルミネッセンス (CL) 像

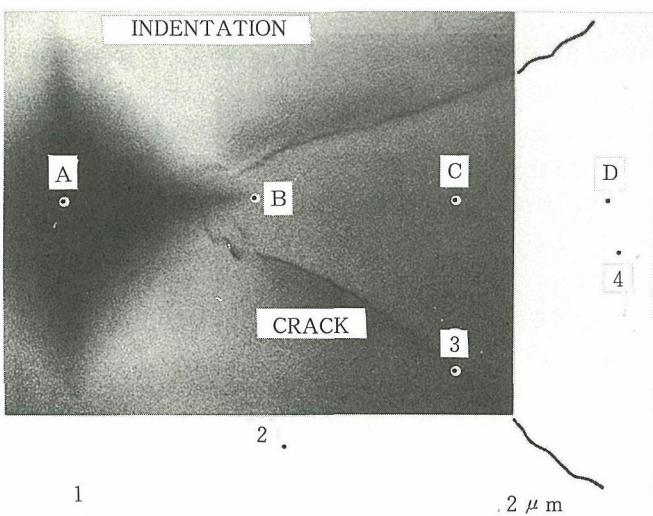


図14 GaAs の圧痕とマイクロき裂の拡大写真。A～D と 1～4 は CL 分析点

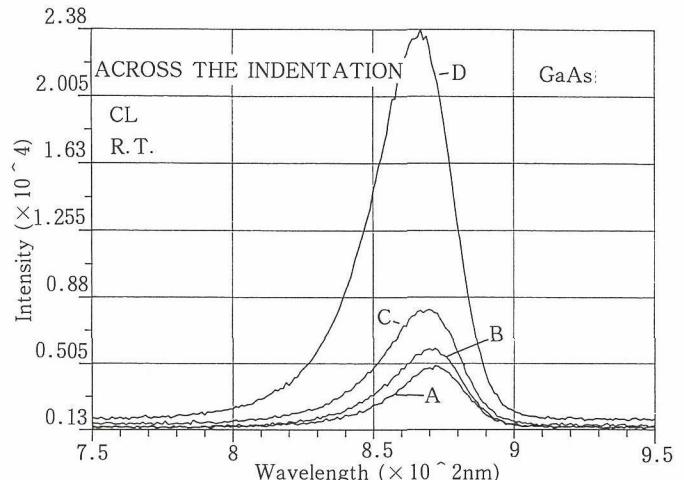


図15 GaAs の圧痕周辺部での CL スペクトル変化。図14の A～D 点に対応。

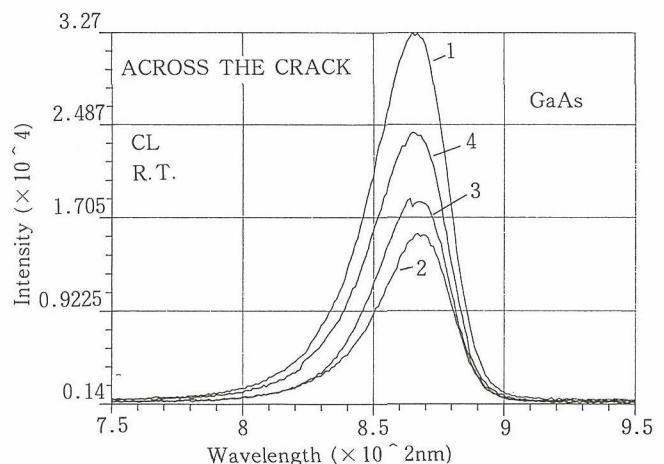


図16 GaAs のマイクロき裂周辺部での CL スペクトル変化。図14 の 1～4 に対応。

図17と図18には圧痕中心からの距離を変数としたときのCL強度ピーク波長の変化を示した。圧痕を横切る位置ではCL強度の低下は大きく、圧痕内ではピーク波長は約6 nm 高波長側にシフトしている。この方向は引張応力が働く方向であるがクエンチの程度はかなり大きいと考えられる。次にマイクロき裂を横切る方向では、ピーク波長の変化は小さく、CL強度の最低値はき裂から圧縮変形の起る方向に離れた位置にあり、き裂の発生による応力緩和がCL強度の回復をもたらしていると考えられた。

Yacobiら<sup>23</sup>はSi上にエピタキシャル成長したGaAsの界面におけるマイクロき裂とCLスペクトルの関係を調べ、引張変形の働くき裂周辺でLH励起によると考えられるピーク波長のブルーシフトを報告している<sup>24</sup>。さらにGaAs/InPのヘテロ構造界面では残留応力が緩和するエッジ部分で同様のシフトが起こると報告している。本研究の結果では圧縮応力の働く方向でCL強度の低下とピーク波

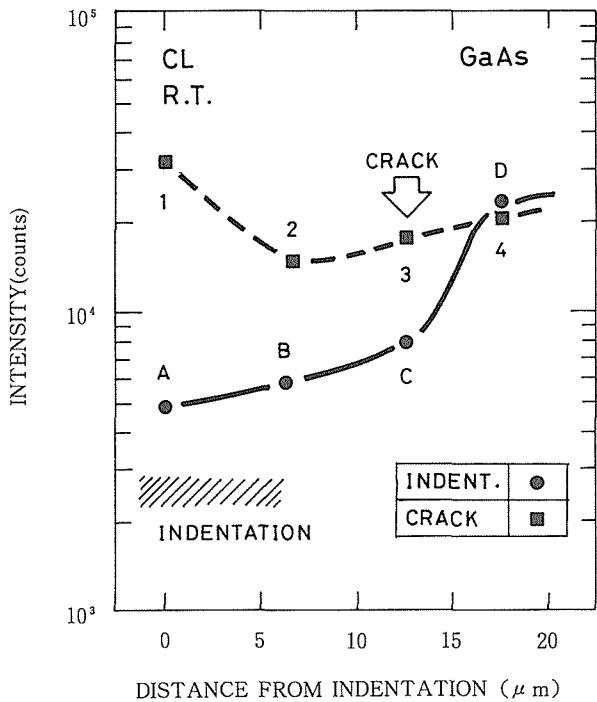


図17 GaAs圧痕周辺部でのCL強度と圧痕中心からの距離の関係

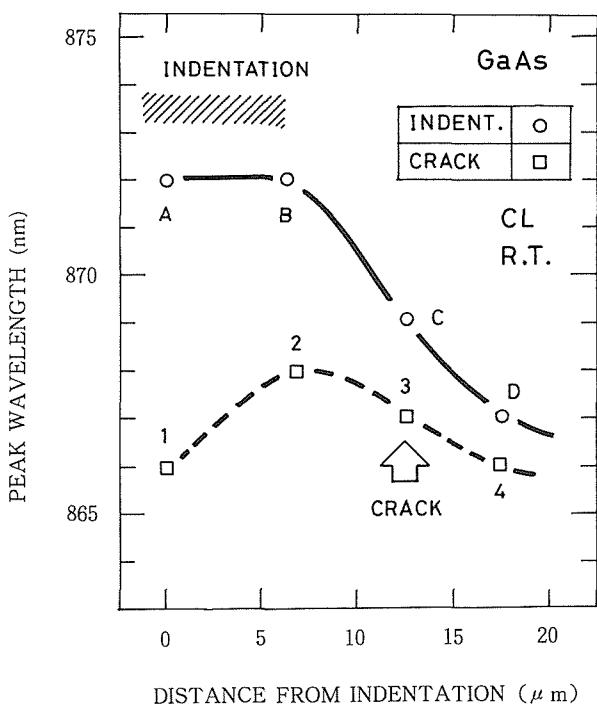


図18 GaAs圧痕周辺部でのCLピーク波長と圧痕中心からの距離の関係

長の高波長側シフトが起こっており、Yacobiの場合の逆のケースであると考えられる。室温での測定のため、スペクトルを分析して LH 励起が抑制される過程を調べることはできなかったが、傾向としては一致していると考えられる。今後は低温での測定と圧子方向と結晶方位の関係を調べる必要があろう。

#### 4. 3. 2 $\text{Ga}^+$ -FIB 微細加工した GaAs の CL スペクトル

図19はGaAs(100)をFIB微細加工したときの表面ミクロ組織変化をSEM観察した結果である。図19-a)は同一領域を1万、2万、3万倍の倍率でそれぞれ2分面走査加工したもので、注入されたGaの線量に比例して表面が削り取られているのがわかる。またGaビームの走査領域内には約100 nmの微粒子が不均一に分布している。線走査加工では図19-b)に見るよう、ビームの直径( $0.15 \mu\text{m}$ )相当の幅で研磨されているが、走査線に沿って面走査加工と同様に粒子の析出が観察された。EDSの分析結果では、これら微粒子のGa濃度は母相より高濃度であった。さらにこの微粒子の制限視野回折にはGaAsの結晶・非晶質とも異なるハローリングが認められることから、これらはGaの非晶質粒子または液状粒子であると考えられた。動的観察ではこれらの粒子はビームの走査に同期して照射スポットに不連続に生成するもので、スパッタされた粒子が再デポジションしたものではなかった。

これらの領域でのCL強度の変化を調べるために、バルクGaAsのピーク波長である866 nmでの単色CL像を図19-c)に示した。微細加工度が高い領域ほどCL強度の低下が大きかった。図19-a)の分析点1から4で得られる室温のCLスペクトルを図20に示したが、単色CL像と同様に微細加工度が大きいほどCL強度の低下は大きかった。また $\text{Ga}^+$ -FIBによるピーク波長の変化は認められなかった。一般にGaAsのCL強度は転位や不純物により影響され低下することが知られている。本実験では $\text{Ga}^+$ の照射により、その一部が注入され、下部に非晶質層を形成していると考えられ、CL強度はこの効果で低下したと結論できる。

## 5 結 言

本研究の目的は、1)サブミクロンの微細加工過程をIN-SITU観察・分析できる集束イオン注入・加工透過型電子顕微鏡(FIB/TEM)の研究開発と2)FIB微細加工やミクロ機械加工の基礎過程のミクロ組織的評価であり、SiとGaAsについて得られた成果は次の通りである。

(1) FIB/TEMの装置開発では、200 kVTEMへの25 keVの $\text{Ga}^+$ -FIB(集束イオンビーム)とカソードルミネッセンス(CL)システムの取付けを行った。TEM試料位置に対して $55^\circ$ の角度、ワーキングディスタンス97.5 mmでFIBカラムを設置し、最小ビーム直径 $0.15 \mu\text{m}\phi$ 、75 pAのビーム電流でTEM観察位置にフォーカスすることができた。

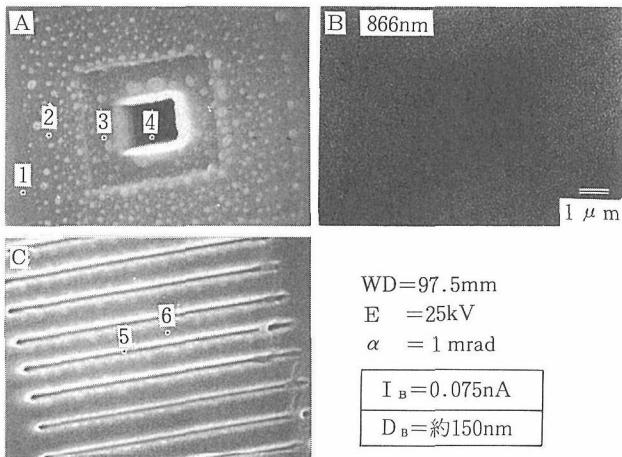


図19 Ga<sup>+</sup>-FIB で微細加工した GaAs の SEM 観察結果と 866 nm での単色 CL 像。a) 面走査加工領域, b) 単色 CL 像, c) 線走査加工領域

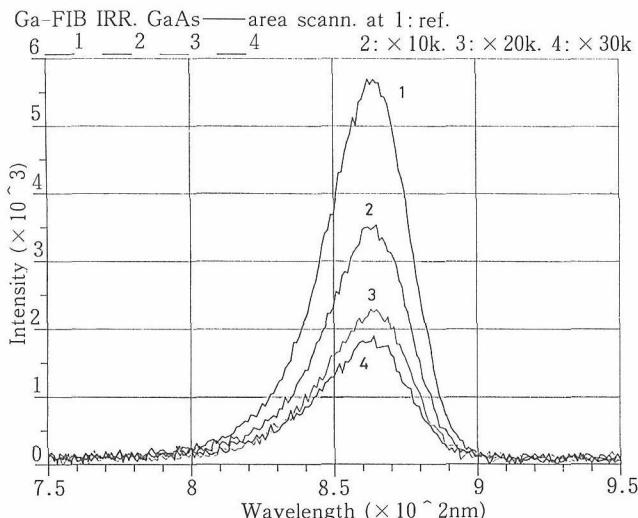


図20 Ga<sup>+</sup>-FIB で微細加工した GaAs の CL スペクトル。図19の 1 ~ 4 に対応。

(2) TEM の対物レンズの磁場変化による FIB ビームの偏向は観察されたが、CTEM モードから STEM モードへの変化で  $1.5\mu\text{m}$  であり、同一モードではほとんど影響せず、TEM 観察下での FIB 微細加工は可能であった。

(3) Si の TEM 薄膜を用いた FIB/TEM による微細加工の実験では、 $3\mu\text{m}$  の領域で巨視的には均一な面走査加工と線走査加工による研磨ができたが、ミクロには研磨領域の非晶質化と微細なパッチ状粒子の析出が起こった。

(4) 電流密度を増加した Si の穴開け加工の実験では、加工周辺部に変質領域が形成され、Ga イオンの注入が EDS 分析から確認された。さらに制限視野回折パターンと Si-Ga 二元系合金の解析から Ga は Si 中に固溶することなく、非平衡相である  $\gamma$ -Ga として析出している可能性が高いことがわかった。

(5) また n 型の GaAs を用いた同様の実験では、研磨領域は Si と同様に非晶質化したが、さらに領域内には約 100 nm の大きさで Ga の非晶質あるいは液滴と思われる粒子が不均一に析出した。

(6) さらに、GaAs へのビッカース圧子によるミクロ機械加工と Ga<sup>+</sup>-FIB 微細加工による CL 特性の変化を調べた。ミクロ機械加工では CL 強度が圧痕周辺で著しく下り、ピーク波長も高波長側にシフトすることがわかった。また圧痕周囲にはマイクロき裂が発生したがこの領域では CL 強度の回復が認められた。FIB 微細加工領域からの発光を CL 測定すると、FIB 加工度が高いほど CL 強度の低下は著しく、非晶質化による効果であると考えられた。

## 参考文献

- 1) Dingle, R., Stormer, H.L., Gossard, A.C. and Wiegmann, W.: Appl. Phys. Lett., 33(1978), 655.
- 2) Mimura, T., Hiyamisu, S., Fujii, T. and Namba, K.: Jpn. J. Appl. Phys., 19(1980), L225.
- 3) 田口常正: 応用物理, 57(1988), 1326.
- 4) 藤田茂夫: 応用物理, 54(1985), 29.
- 5) Ikeda, S., Ichinose, H., Kimura, T., Matsumoto, T., Maeda, H., Ishida, T. and Ogawa, K.: Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988), 999.
- 6) 上田修: 応用物理, 56(1987), 1201.
- 7) 檀谷良信, 宮本信雄, 下津輝穂: 応用物理, 56(1987), 1203.
- 8) Yacobi, B.G. and Holt, D.B.: Cathodo-luminescence Microscopy of Inorganic Solids, Plenum Press, (1990), p21.
- 9) 福永敏明, 中島尚男, Christen, J., Bimberg, D.: 応用物理, 57(1988), 45.
- 10) Melngails, J.: J. Vac. Sci. Technol., B5(1987), 469.
- 11) Matsui, S., Mori, K., Saigo, K., Shiokawa, T., Toyoda, K. and Namba, S.: J. Vac. Sci. Technol., B4(1986), 845.
- 12) Melngails, J., Musil, C.R., Stevens, E.H., Utlaut, M., Kellogg, E.M., Post, R.T., Geis, M.W. and Mountain, R.W.: J. Vac. Sci. Technol., B4(1986), 176.
- 13) Karapipers, L., Adesida, I., Lee, C. A. and Wolf, E. D.: J. Vac. Sci. Technol., 19 (1981), 1259.
- 14) Yamaguchi, H., Shimase, A., Haraichi S. and Miyauchi, T.: J. Vac. Sci. Technol., B3(1985), 71.
- 15) Miyauchi, E., Morita, T., Takamori, A., Arimoto, H., Bamba Y. and Hashimoto, H.: J. Vac. Sci. Technol., B4(1986), 189.
- 16) Sudraud, P., Assayag, G.B. and Bon, M.: J. Vac. Sci. Technol., B6(1988), 234.
- 17) Takeyama, T., Ohnuki, S. and Takahashi, H.: J. Nucl. Mater., 133-134(1985), 571.
- 18) Hojou, H., Furuno, S., Otsu, H., Izui, K. and Tsukamoto, T.: J. Nucl. Mater., 155-157(1988), 298.
- 19) Furuya, K. and Ishikawa, N.: Proc. 2nd. Japan Intern. SAMPE Symp., (1990), 323.
- 20) Olesinski, R.W., Kanani, N. and Abbaschian, G.J.: Bull. Alloy

## 物質・材料の極微小領域の素機能の計測・評価・制御に関する研究

- Phase Diagrams, 6(1985) 389.
- 21) White, C.W., Wilson, S.R., Appleton, B.R. and Young Jr., F.W.: J. Appl. Phys., 51(1980), 738.
- 22) Boiso, L., Curien, H., Dupont M. and Rimsky, A.: Acta Cryst. B28(1974), 1974.
- 23) Yacobi, B.C., Zemon, S., Norris, P., Jabannath C. and Sheldon, P.: Appl. Phys. Lett. 51(1987), 2236.
- 24) Yacobi, B.C., Jabannath C., Zemon, S. and Sheldon, P.: Appl. Phys. Lett. 52(1988a), 555.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 電顕内集束イオン照射による格子欠陥の素機能の計測・評価の可能性, 古屋一夫: 第30回格子欠陥会議, 物理学会, 10月 (1990)
- 2) 集束イオンミリングによる Si のミクロ組織変化の TEM 観察, 古屋一夫, 石川信博: 第38回応用物理学会学術講演会, 3月 (1991)
- 3) 200kV 電顕内水素イオン照射による Si(111) 単結晶の組織変化, 古屋一夫, 石川信博: 第108回日本金属学会春期大会, 4月 (1991)
- 4) 集束イオンビームをインタフェイスした微細加工 In-Situ 観察用走査透過型電子顕微鏡の製作, 古屋一夫, 斎藤鉄哉, 畑

喬雄, 山田 勇: 第53回応用物理学会学術講演会, 9月 (1992)

- 5) 硬さ圧子により表面加工した GaAs のカソードルミネッセンス, 古屋一夫, 石川信博, 福田芳雄, 斎藤鉄哉: 第53回応用物理学会学術講演会, 9月 (1992)
- 6) 電子顕微鏡内イオンビーム微細加工による Si, GaAs の組織変化の直接観察, 古屋一夫, 石川信博, 斎藤鉄哉: 第112回日本金属学会春期大会, 4月 (1993)
- 7) 集束イオンビーム (FIB) を用いた TEM 試料その場作製・評価装置の製作, 古屋一夫, 斎藤鉄哉, 畑 喬雄, 山田 勇: 日本電子顕微鏡学会第49回学術講演会, 5月 (1993)  
(誌上)

- 1) Microscopic Observations of Si(100) TEM Film Locally Milled by Ga Focused Ion Beam, Furuya, K. and Ishikawa, N.: Radiation Effects and Defects in Solids, 124(1992) 61.
- 2) 電顕内イオン照射法を応用した微細加工と照射損傷の直接観察, 古屋一夫, 石川信博: Proc. BEAMS 1992, (1992) p437.

## 特許

- 1) 透過型電子顕微鏡用薄膜試料のその場作製および観察方法並びにその装置, 古屋一夫, 斎藤鉄哉, 05-067341
- 2) 半導体ヘテロ薄膜その場作製および評価方法, 古屋一夫, 石川信博, 斎藤鉄哉

# 超電導材料研究開発のためのデータベース構築に関する研究

科学技術振興調整費研究

損傷機構研究部

西島 敏

材料設計研究部

浅田雄司, 星本健一, 宮崎昭光<sup>\*1</sup>, 横川忠晴,

中田悦夫

第1研究グループ

浅野稔久<sup>\*2</sup>, 田中吉秋<sup>\*2</sup>

平成元年度～平成3年度

## 要 約

本研究は、科学技術庁が推進する総合研究（第1期）の中核部分を担当して行ったもので、合計28機関33名に及ぶ参加研究者の調和を計り、新超電導材料の研究開発を支援し得るデータベースのプロトタイプを構築することを目的とした。

まず、データベースの構造や機能、及び収録すべきデータ項目すなわちメタデータを検討し、先に文献データを基に作成したデータベースを参照して、材料研究への適用を検討すると共に、メタデータを提案した。同時に、代表的材料を複数機関で作製して共通試料とし、基準的特性を参加機関で分担測定することにより、試料作製や試験評価法における問題点を解決しつつ、同一材料について複数特性を網羅した基幹データを整備し、これらを通じてメタデータに改良を加えた。共通試料としては、YBCO（パルク、薄膜、テープ）、BSCCO（2212, 2223、パルク、テープ、厚膜）、LSCO（単結晶）等を用いた。プロトタイプデータベースは、今後の研究進展に対応できるように、出来るだけ測定の1次データをそのまま格納しておき、必要により解析を施した2次データを出力できる構造とした。

また試験評価法に関しては、酸化物超電導体で特に重要な高磁界下の特性評価を担当した。非常に高磁界は、通常パルスとして発生されるが、そのような急変動磁界下では、臨界電流密度を定常磁界下と同じ方法では測定できない。ここでは、繰返し磁界パルス波形の平坦部分に同期させた瞬間通電による測定法を開発して、この問題を解決した。本研究は、超電導材料研究マルチコアプロジェクトの中で、当研究所がコア機関であるデータベース分野の研究の一環として行われたもので、引き続き、新超電導材料の評価と標準化を推進すると共に、利用面も含めたデータベースシステムの高度化を計り、新超電導材料の研究開発基盤構築を支援することを狙いとしている。

## 1 緒 言

本研究は、科学技術庁が推進する総合研究（第1期）の中核部分を担当して行ったもので、合計28機関33名に及ぶ参加研究者の調和を計りつつ、新超電導材料の研究開発を支援するためのデータベースのプロトタイプを構築することを目標とした。

この研究の特殊性として、研究開始に先立ち1988年に行ったフィジビリティスタディで著者らが指摘した<sup>1)</sup>ように、酸化物超電導体は現象を説明する統一的理論が存在せず、材料としても未確立で、用語や定義の不統一のほか、

特性の試験評価法にも問題があるなど、データベース構築自身に多くの障害が予想されたことが挙げられる。しかし、そのような時期に敢えてデータベースを構築してこそ、それらの不統一を解消し、新超電導材料の研究基盤を固めることとなり、研究推進に寄与するものであると考えられたため、本研究の提案が採択された。

一般に、材料データベースを構築するためには、どのような特性のどのような項目をどのように記述するかという、いわゆるメタデータを予め決めておく必要がある。しかし、新超電導材料のような研究途上の分野においては、新しい現象の発見や理論の進展があるたびに、メタデータ自身が変わって行く可能性がある。また、データの質の評価に関連して、データベースとしては、相互に関係付け得

<sup>\*1</sup>現在：機能特性研究部 <sup>\*2</sup>現在：強磁场ステーション

る複数の特性を、同一材料についてある程度以上備えた、いわゆる欠測値の少ない基幹データを持つことが特に重要である。しかし、公開文献等からデータを集める限り、それは不可能に近い。

以上のことから本研究では、代表的な材料を複数機関で作製して共通試料とし、基準的な特性を複数機関で重複測定することにより、材料作製や試験評価法の問題点を解決しつつ、必要とする基幹データを自ら整備することを基本方針とした。そしてその過程で、特性に影響を及ぼす因子を検討してメタデータを完成させ、プロトタイプのデータベースを構築すると共に、特に変動磁界下の臨界温度測定を中心とした評価法検討も行うこととした。

またデータベースとしては、今後の変化に対応し得るように、できるだけ柔軟な構造を持たせるとともに、なるべく実験結果をそのまま1次データとして記録しておき、必要によりコンピュータ内で自動処理して、必要な2次データとして出力できるようにした。更に本格的システムの構築に備え、公開文献からも一部データを収集し、その利用方法についても検討することとした。

総合研究全体の運営と調整に際しては、(社)未踏科学技術協会新超電導材料研究会に委員会を設け(委員長:青木亮三大阪大学工学部教授ほか)、著者らが中心となってその運営を担当すると共に、全体の調整取りまとめに当った。なお本研究は、科学技術庁の超電導材料研究マルチコアプロジェクトの中で、当研究所がコア機関を担当しているデータベースの分野の研究の一環として行ったものである。

以下、具体的に担当した3つのサブテーマについて報告する。

## 2 変動温度・磁界下の臨界電流測定標準化

### 2.1 研究目的

超電導体に磁界中で電流をどれだけ流せるかという臨界電流特性は、その材料の実用化の際の重要な評価基準である。高温酸化物超電導体を特徴づける要素として、結晶粒内での高い臨界電流密度にも拘らず、超電導体全体の輸送電流を大きく低下させている結晶粒間の弱結合の問題がある。また、磁界印加方向による大きな異方性や、磁束のクリープ現象により生じる永久電流の減少、特にBi系では液体窒素温度でピン止め力が小さいなどの問題があり、これらの解明が実用化の鍵とされている。

これらの機構を解明し、実用材料の開発を進めるためには、極低温の超電導領域から高温の常電導領域まで、幅広く温度や印加磁界を変えて臨界電流密度の測定を行い、正確なデータを蓄積すると共に、特性の理解を深める必要がある。

酸化物超電導体は、従来の超電導材料に比べ、遙かに高い磁界下でも優れた超電導性を示す。現在、定常に発生できる磁場の強さには技術的に限界があり、それを超える

高磁界は、パルス磁界としてしか得られない。酸化物超電導体の評価基準として重要な臨界電流密度特性は、定常磁界の上限までの計測では極めて不十分なので、是非ともパルス状に変動する磁界下での信頼性ある測定法を確立する必要があった。

臨界電流密度を評価するには、定常磁界中で超電導体へ直接通電しつつ電流を増やしていく、抵抗の出始める電流を臨界値とする方法が最も信頼性が高い。パルス状の変動磁界中で、瞬間にこれを測定することは容易ではないが、直接通電法による評価の重要性は無視しがたいため、是非信頼性ある計測評価方法を開発する必要がある。

以上の見地から本研究では、短時間のパルスとしてしか発生できない高磁界下での臨界電流特性の評価方法を検討するため、まず酸化物超電導体がそのような変動磁界下で、常電導状態に遷移する過程での特性を詳細に調べた。また金属系超電導材料の評価に広く用いられてきた、定常磁界中で電流掃引を行う四端子抵抗法を、酸化物超電導体の評価に適用するときの問題点を検討した。特に、酸化物超電導体の磁界中における超電導と常電導間の転移の様子や、通電法による評価の問題点などを明らかにして、瞬間高磁界中での瞬間通電法による評価法の可能性を示した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 臨界温度測定

超電導体は、ある温度以上では、超電導から常電導状態に転移する。この臨界温度は、磁界が加わると低下する。臨界温度以上では、電気抵抗なしには通電できなくなるため、臨界温度は臨界電流特性の評価に先だって知っているべき基本特性である。

そこで、図1に示すような装置を用い、まず磁界による臨界温度の変化を、抵抗法により測定して磁界の強さ及び向きによる影響を調べた。試料温度の調節は、クライオスタット外に排出する蒸発ヘリウムガスを試料空間に迂回さ

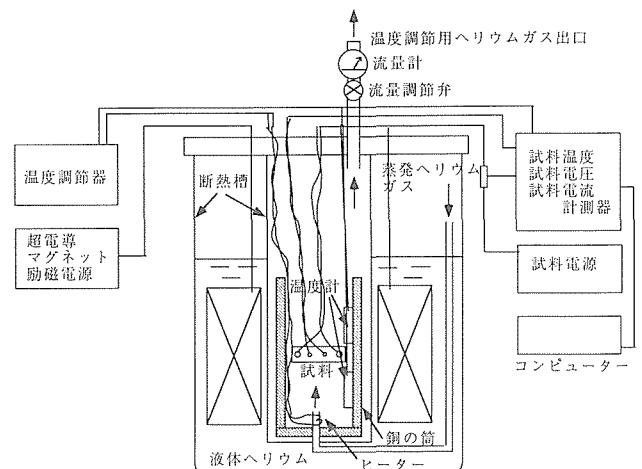


図1 臨界温度測定装置

せる量と、ヒーター加熱を調節することにより行った。温度計にはゲルマニウム測温体を用いた。

### 2. 2. 2 臨界電流密度測定

超電導体の臨界電流密度は、温度や磁界に連動して変化する特性があるため、これを正確に評価するには、温度、磁界、超電導体の抵抗、及び通電電流などの値を、同時に観測する必要がある。

そこで、この測定においては図2に示すような装置を用い、試料への通電電流、試料中に発生する電圧、及び試料の温度等の各信号を、同時に観測した。温度測定には極細の金鉄クロメル熱電対を用い、試料中央に取り付けた。磁界の履歴による効果を調べるため、外部磁界の増加過程及び減少過程で磁界を静止させ、臨界電流密度を測定し比較した。また、臨界電流密度測定の際に、通電により試料温度がどの程度変化するかを観測し、臨界電流密度決定の際の問題点を検討した。

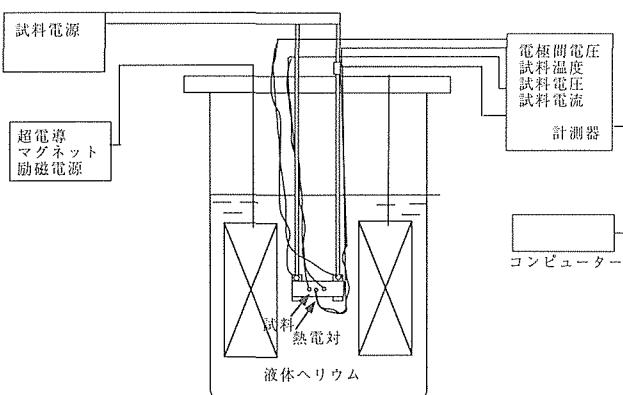


図2 臨界電流測定装置

### 2. 2. 3 パルス磁界中における臨界電流密度測定

瞬間通電法による臨界電流密度測定のための技術開発を目的として、その予備実験を行った。装置は図3に示すよう、パルスマグネットを使用し、試料を液体窒素または液体ヘリウムに浸漬して実験を行った。

瞬間磁界下での測定は、磁界がピークに達し時間変化が比較的平坦になる時期に通電開始を同期させ、種々の電流値の方波電流を試料に流し、超電導から常電導への転位に伴う試料内電圧を検出した。試料への通電電源には、出力電流をプログラム設定できる機能を持たせた。この時の電圧信号は、瞬間磁界中での磁界分布及びその変化率や、試料の固定法などの、種々の要因で発生するノイズに比較して大きくないため、測定結果を定量評価の域に近づけるには、ノイズを低減するための調整が必要であった。

全ての実験には、バルク及びテープ状の共通試料を用いた。

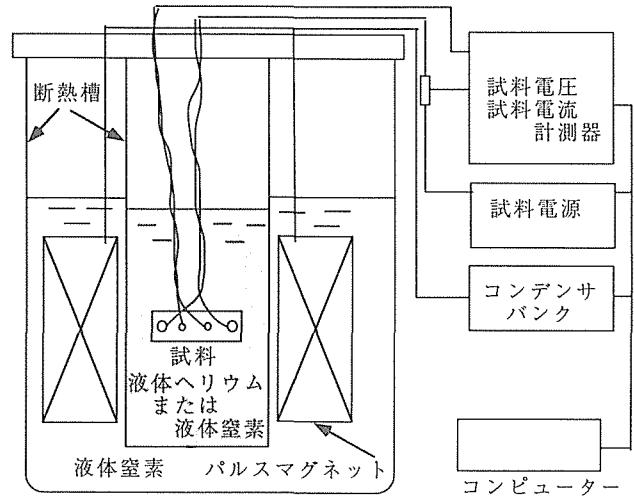


図3 瞬間通電法による臨界電流密度測定装置

### 2. 3 実験結果

#### 2. 3. 1 臨界温度の外部磁界による変化

酸化物超電導体は、結晶粒界付近の特性により、磁界に対して臨界温度や臨界電流が著しく低下する領域がある。

図4に、抵抗法により測定した超電導遷移の磁界の強さによる変化を示す。用いた試料はBSCCO (2223) のテープである。0.1 T程度までの外部磁界の領域では、磁界の増加と共に臨界温度は急速に低下するが、それ以上の比較的強い磁界中では、磁界の増加の割合には臨界温度があまり低下しない様子が観察される。この傾向は、Y系やBi系酸化物超電導体がある程度配向している場合は、結晶のc軸が磁界の方向に平行な時に著しい。

この様子は、交流帶磁率の温度変化を測定することによっても同様に確認された。

いずれの場合においても、超電導状態と常電導状態との間の遷移幅は磁界が加わると広くなり、遷移の開始温度や

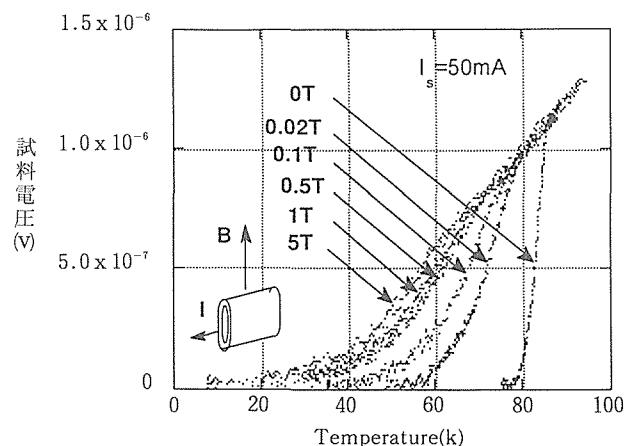


図4 外部磁界による臨界温度の変化

終了温度の決定が困難になる。この遷移の広がりの程度は、従来の金属系の超電導体の場合より、遙かに大きい。交流帯磁率の温度変化の観測においては、80~90K付近の主な遷移のほかに、20~30K付近でも小さな超電導遷移がみられることがあった。この場合、臨界電流密度の測定ができるものの、実際に電流が試料内をどの様に経由して流れ、分布しているかなど、評価の面では困難が多くなる。できるだけ評価しやすいデータを得るためにも、より均質な試料の選択は重要である。

### 2.3.2 臨界電流密度の磁気履歴効果

酸化物超電導体では、結晶粒界に起因する臨界電流密度の磁気履歴効果が観測される。図5に、磁界を0から上昇させ0.5Tで測定したとき(up)と、更に5Tに上昇させた後0.5Tに下げて測定したとき(down)で、電流電圧曲線に著しい差が生じる例を示す。

c軸配向度の高い酸化物超電導体では、このような効果は小さいが、この効果が無視できない試料について、高磁界中での振舞いをパルス磁界中で測定するためには、パルスとしては、ピークに達した後緩やかに減衰する波形か、またはピークで短時間保持でき、そこで臨界電流密度測定が可能な波形が必要となると考えられる。

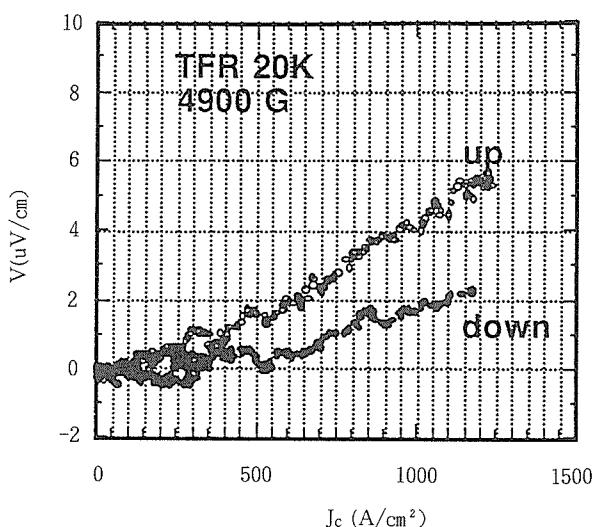


図5 臨界電流密度の磁気履歴効果

### 2.3.3 臨界電流密度測定中の超電導体の温度変化

酸化物超電導体を電極などの他の導体と接続するとき、酸化物表面での接触抵抗は、従来の超電導材料の場合よりも大きくなりやすい。特に、焼結体の場合は注意が必要である。従来の超電導材料の場合は、比較的大きな電流を流すときに問題となつたが、酸化物超電導体の場合は、それほど大電流でなくても、接触抵抗による発熱が大きくなりやすく、臨界電流密度測定中に試料温度の上昇が観測される

ことがある。

図6に、4.2Kで1Tと2Tの磁界中で、試料端子間に電圧を加えたとき、接触抵抗のため電流の増加と共に、常電導遷移とは無関係に試料温度が上昇した例を示す。測定方法に付いては図中に示した。この場合の試料はBSCCO(2212)バルク材で、寸法はおよそ $4 \times 2 \times 25$ mmである。極端な場合には、試料からの遷移電圧が観測されないうちに発熱により液体ヘリウムの激しい沸騰を生じ、超電導マグネットのクエンチを引き起こすことであった。

このような例は実際には稀れではあるが、酸化物超電導体と電極の接触抵抗には、特に注意する必要がある。このことも含め、実際の試料温度に基づいた臨界電流密度を測定するためには、試料温度の同時観測が重要である。

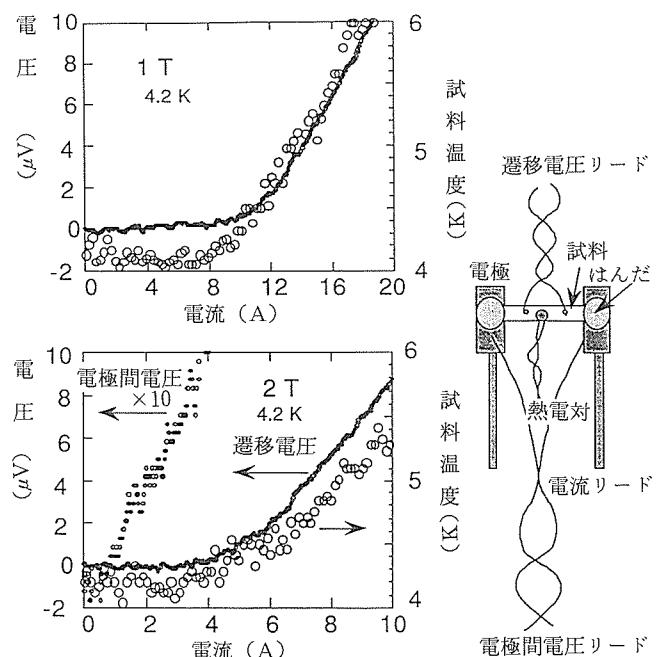


図6 臨界電流密度測定中の試料の温度上昇

### 2.3.4 瞬間通電法による臨界電流密度の測定

瞬間にパルス状にしか発生できない高磁界では、直接通電法による臨界電流密度の測定は、磁界の時間変化が速いため、正確さの点で劣ることになるのは避けがたい。しかし1パルス内で磁界変化が平坦に近い範囲を選び、瞬間に短時間の通電を行い測定することは可能であり、これを電流の大きさを変えながら繰返し測定すれば、パルス磁界を何回も発生させることにはなるが、データの信頼性はある程度確保できるはずである。

そこで予備実験として、試料に流れる電流と変化する磁界による影響を調べるために、方形波の試料電流をパルス磁界発生直前に通電し、ノイズや零点の振れを調べた。その結果を図7に示す。用いた試料はBSCCO(2223)のテープ

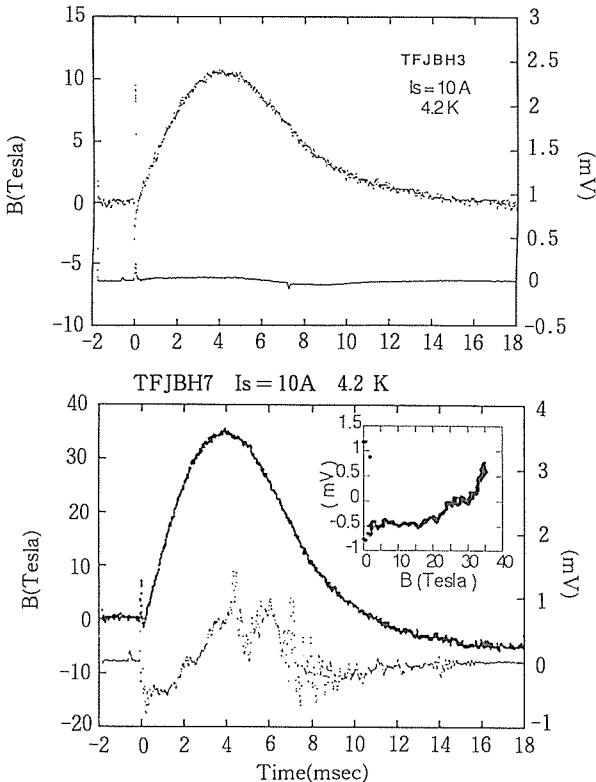


図7 瞬間通電法によるパルス磁界中での抵抗変化

で、その寸法は約  $5 \times 0.3 \times 6\text{ mm}$  である。

まず図(上)では、試料を磁界の向きと直角方向にして 4.2K の液体ヘリウム中に漬けておき、立ち上がり時間約 0.1 ms で試料電流  $I_s$  を 10 A まで上げ、約 8 ms 保持した後 0 A に戻したもので、電流保持の開始直後にパルス磁界を立ち上げた。図で山形の線が時間に対する磁界  $B$  の変化であり、ほぼ平坦な線が試料電圧である。試料電圧は通電開始時とパルス磁界の立ち上げ開始時にスパイク状のノイズを示すが、この程度の通電電流と最高磁界では常電導への転位を示さず、超電導のままである。

しかし、77K の液体窒素温度では、零磁界においてさえも 10 A の試料電流は超電導状態を破ることとなり、通電開始と同時に試料内に電圧が発生し、試料に抵抗が現れる。磁界立ち上がり時の試料電圧へのノイズはやや大きいが、これにはパルスマグネットへの放電用のイグナイトロンスイッチの影響によるところが大きい。

また図(下)は、試料温度 4.2K、通電電流 10 A で、35 T 近くの磁界をかけた場合の例である。試料内電圧信号のふらつきがパルス磁界の発生と同時に激増しているが、磁界の増加による常電導抵抗の出現が観察される。この試料電圧信号を縦軸に、磁界を横軸にとって表示したのが挿入図である。これから試料電圧の発生し始める磁界を求めるこにより、予め試料に通電しておいてから外部磁界をかけた時の、その電流密度における臨界磁界を求めることができる。

## 2.4 考察とまとめ

酸化物超電導体の通電電流の増加による電流電圧遷移曲線は、磁界中では特に緩やかな遷移を示す。このため、超電導から常電導への遷移点の決定は難しく、臨界電流密度の決定が困難となる。

そこで、瞬間通電法による臨界電流特性測定の信頼性検証のため、より鋭い遷移をする従来の金属系超電導体試料を用いて、方形波通電の時間を更に短くし、パルス磁界の頂上付近の平坦な範囲でのみ、試料に通電する方法を試みた。この場合、方形波の高さを同じ強さのパルス磁界発生のたびに増大させることにより、試料電流の掃引効果を実現させ、定常磁界で試料電流を増加させたときと同様の結果が得られるかどうかを調べた。その結果を図 8 に示す。この場合の試料は Nb<sub>3</sub>Al の極細複合多芯線材である。

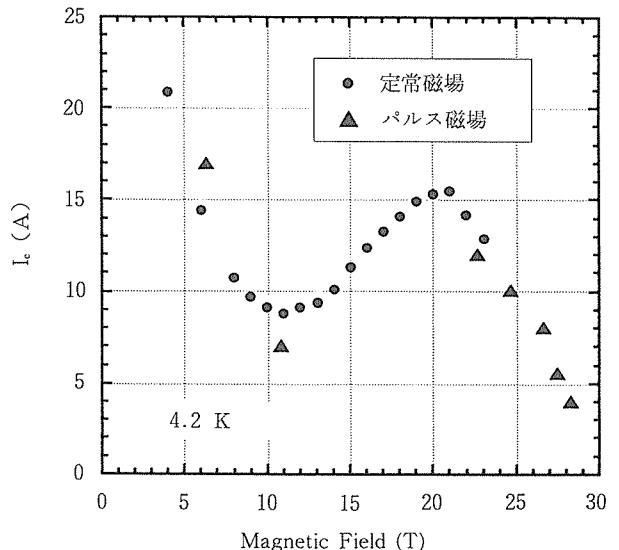


図8 パルス磁界中の瞬間通電法による臨界電流特性

図中には、定常磁界下での測定結果も合わせて示してあるが、これと同一試料を用いて、パルス磁界下での測定を行っている。両データの傾向は良くあっているが、定常磁界での測定とのずれの要因の一つとして、パルス磁界中の測定では電圧検出感度が桁違いに低いことが挙げられる。磁界の変動率が大きすぎると、試料が厚い場合、磁界の影響が試料内部まで及ばなくなるためである。従って、試料条件により結果が異なる可能性はあるが、少なくとも今回の結果は、本方法の有効性を示している。

近年、酸化物超電導体の作製技術の進展は目覚しく、超電導体の均質性や結晶粒の配向度は非常に高くなっている。それに伴い、超電導体の臨界電流密度はますます高くなり、高磁界中でも大電流を流せるようになってきたため、その評価を直接通電法で、従来の電流掃引法のまま行おう

とすることが困難になっている。すなわち、酸化物超電導体は従来の金属系超電導体と違い、常電導状態での抵抗率が大きく、また、低抵抗で端子に接続することが難しく、通電中に接続部で発熱を生じやすい問題があるからである。

先の図6の臨界電流密度でも、1T, 4.2Kでの測定例について見れば、例えば $1\mu\text{V}/\text{cm}$ を基準とした場合、臨界電流は約12Aと読めるが、遷移が出た時の試料温度は液体ヘリウム温度より上昇しており、実際には4.5Kでの値を求めることになっている。

電極の接続面積を従来の金属系の場合より比較的大きくしても、このような場合があったことを考慮すると、試料電流が更に大きい場合には、接続抵抗を更に低下させるための注意を払う必要がある。しかし、接続部分の抵抗は試料にもよるが、電極取り付けの良否による影響がむしろ大きく、この意味で、取り付け法の最適化を先ず解決する必要がある。これら抵抗加熱による影響を避ける一つの方法として、パルス通電による臨界電流密度測定法<sup>23)</sup>は、本研究でも有用なことが確認された。

瞬間磁界中では、定常磁界中と同様の電流連続掃引式の測定は困難である。このため、瞬間通電法による臨界電流密度測定の検討を行った。この場合には、パルスマグネットが発生する磁界の空間は、高磁界の発生を目指すため、定常磁界空間に比べて狭いという制約が加わる。その中で定常磁界と同様の試料配置を実行するには、試料を一層小型にする必要がある。

パルスマグネット中の測定の問題としては、ノイズが大きいことが挙げられる。磁界を高くした場合、試料電圧に現れるノイズはかなり大きかったが、この原因の一つとして、試料電流と磁界による試料の振動が考えられる。すなわち、試料形状や試料電流の大小に関わりなく、電磁力をできるだけキャンセルするように、試料周りの配線を設定することが重要である。

今後は、瞬間通電のパターンを更に適正化することにより、瞬間磁界中通電法による臨界電流密度測定技術を高度化していく必要がある。また、試料に電極を付ける必要のない臨界電流評価法、例えば微小交流磁界重畠法などが使えるような、長いパルスマグネットが発生できる大口径の強磁界ロングパルスマグネットの開発を進め、通電法と同程度の信頼性が得られるようにすることが必要である。

### 3 基幹データ整備とメタデータ確立

#### 3.1 研究目的

本研究項目においては、第1章に述べたように、酸化物超電導体の代表的な材料について共通試料を準備し、基準的な特性を複数機関で重複分担測定することにより、材料作製や測定評価上の問題点を浮かび上がらせ、その過程を通じて基幹データを整備することと、具体的に文献から抽出したデータを基にしてメタデータを決定し、新超電導材

料の研究開発に役立ち得るデータベースのあり方を検討すると共に、実際にプロトタイプのデータベースを開発することを目的とした。

酸化物超電導体に関する研究論文の数及び数値データは、既に膨大な量になっており、材料開発に携わる研究者がそれぞれに目を通すことは、もはや現実的ではなくなっている。従って、研究者が既に提案されている材料とその特性などを、最小限の努力で知ることができ、そこから自分の研究の方向を思索したり、想定した材料についての特性予測などが行えるようなデータベースを構築することができれば、新超電導材料の研究開発にとって極めて有効な支援手段となる筈である。

データベースは、それがあれど確かに便利で都合の良いものであるが、それを作ることは大変な労力を伴うため、取り組もうとする人は少ない。しかし、複雑多岐にわたる材料とその特性を集め、組成や構造と種々の特性値が意味する内容を、経験則や仮説に基づき、また理論と照合しつつ真髓を理解しようとするアプローチは正しいものである。この意味で、材料研究に使う目的でデータベースを作ること自体が、材料研究の一つの分野もある。そしてこのことが、著者らの一人がこの研究を発想し、推進の中心となって本研究を進めて来た強い動機になっている。

#### 3.2 研究方法

研究開発に役立ち得るデータベースを構築するためには、メタデータの構造や範囲、検索可能データの種類やそれらの解析機能、関連する読み出しのみ可能なデータの範囲など、実際に研究を想定したときにデータベースに要求される機能を前提にして考えなければならない。このためまず、文献からデータを抽出し、物理量毎に研究者が必要とするデータ項目を列挙する。更に、将来のデータベースのユーザーがどんな情報を得たいかを調査し、その回答を参考にして、仮定したニーズが満たされるようなメタデータの第一次案を作成して、プロトタイプのデータベースを構築することとした。

また、代表的酸化物超電導材料について共通試料を作製することと、参加機関による分担測定を企画運営することについては、(社)未踏科学技術協会に委員会を設けて必要な作業を行うこととした。そして集まったデータを、メタデータの第一次案に基づいて作成したデータベースに入力する。分担測定により集められた基幹データがうまくデータベースに納まるか、また、そのデータベースからデータを検索して材料開発に必要などのような情報が得られるかを研究し、第一次案として作成したメタデータの検証補正を行って、メタデータを完成する。

結果として、共通試料としては、YBCO(バルク、薄膜、テープ)、BSCCO(2212, 2223、バルク、テープ、厚膜)、LSCO(単結晶)等を選ぶこととなり、これによりデータベースを構築するためのメタデータを完成することができ

た。またこの過程で、本データベースを材料開発研究にどのように役立てることができるかについて、数例の研究を行った。

### 3.3 研究成果

超電導材料のデータベースとしては、一般的には材料の記述と超電導特性のテーブルがあればよいと考えられる。しかし、材料開発を念頭においていたデータベースを構築するには、酸化物超電導体の特性発現機構が解明されてない現状では、超電導特性と関係のありそうな特性についてはすべて網羅したデータベースを作ることが望ましい。

このような考えから本研究項目で作成するデータベースにおいては、まず文献から抽出したデータを整理し、表1のように、11個のファイルに分類し、ファイル間ではデータのレコード番号をキー項目として、データを相互に関連づげることとした。

表1 データファイル

1. 材料の記述	7. 磁気的特性
2. 試料作製	8. 分光学的特性
3. 結晶構造	9. 機械的特性
4. 超電導特性	10. 耐放射線特性
5. 常伝導特性	11. 耐性
6. 熱的特性	

#### 3.3.1 メタデータの検討

以下にメタデータを確立するために問題となった2, 3の特性値について項目とその検討結果を示す。

##### (1) 文献参照番号

文献からデータを抽出してデータベースに入力する場合、そのデータの出典を示す文献参照番号が必要である。通常のデータブックなどに示されているのは、引用の順番に番号を付ける方法である。これでは以前に引用したもの再度引用して、新しい番号を付けてしまう恐れがある。別の方法として、「超伝導材料データブック」<sup>4)</sup>では、出版年度と第一著者の頭文字をとっている。その他、種々の方法が考えられている。

ここでは参考番号が重複しないことと、その番号から出典が推察できることを基本に考え、また、超電導という限られた研究分野であるから、文献の種類はそんなに多くならないであろうと考えて、次のように決めた。すなわち、最初の英文字3文字で雑誌名を表し、次の3桁で巻を、次の4桁数字でページ数を表す。例えば、

PHC1900255 = Physica C, 190巻, 255ページ  
といった具合である。

表2に雑誌名の例を示す。ここに示されていないものは、必要に応じて新たに英3文字を割り当てる。この表示方式をとれば、参考番号を見ればある程度引用文献が分か

表2 雑誌名の省略形

APJ	Japan J. Appl. Phys.
APL	Appl. Phys. Letters
EPL	Europophys. Letters
FE	Ferroelectrics
HPA	Helvetica Phys. Acta
JAP	J. Appl. Phys.
JJP	Japan J. Appl. Phys. Letters
JML	J. Material Science Letters
JMS	J. Material Science
JPL	J. Appl. Phys. Letters
JPS	J. Phys. Soc. Japan
JSC	J. Solid State Chem.
LES	J. Less-Common Metals
LTP	J. Low Temp. Phys.
MPL	Mod. Phys. Letters B
NAT	Nature
PHB	Physica B
PHC	Physica C
PHF	J. Phys. F
PLA	Phys. Letters A
PR	Phys. Rev. B
PRL	Phys. Rev. Letters
SSC	Solid State Commun.
SUP	J. Superconductivity
ZPB	Z. Phys. B; Condensed Matter

り、しかもこの番号は重複する恐れはない。なお、表中のPhys. Rev. Bだけは、ページ数が5桁になるためPRの2文字で表している。

##### (2) 超電導遷移温度 T<sub>c</sub>

超電導への遷移は種々の方法で測定され、決定される。その方法によってT<sub>c</sub>の値は常に一致するとは限らない。従ってT<sub>c</sub>の表現としては、それをどのように定めたかの方法も記述しておくことが必要である。

図9はT<sub>c</sub>の一般的な決定法であるが、電気抵抗の遷移によるものと、SQUIDなどによる磁化率の変化を測定する方法がある。電気抵抗率ρは金属系超電導体と異なり、T<sub>c</sub>直上で一定の残留抵抗値ρ<sub>n</sub>を示さない。遷移はブロードである。このような事情から、遷移の中間点をT<sub>c</sub>と定義する従来の方法ではあいまいさが残り、十分ではない。

ここではT<sub>c</sub>として、電気抵抗の下がり始めT<sub>c</sub>(on), 中間点T<sub>c</sub>(mid), ゼロ抵抗温度T<sub>c</sub>(zero)の3つを定義した。また遷移幅として、ρ<sub>n</sub>の90%と10%の温度範囲をとることとした。いずれの場合も、ρ<sub>n</sub>の取り方が問題となる。図で曲線aのような場合には、測定者による差は少ないが、曲線bではρ<sub>n</sub>の取り方に差が生ずる。磁化率χから求める

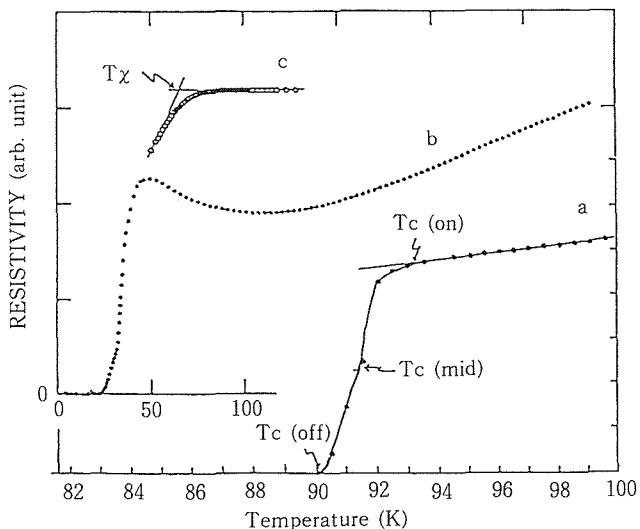


図9 Tc 決定法の例

$T_c$  を  $T_\chi$  とすると、 $T_\chi$  の定義は図中の c に示した方法が一般的である。

以上の検討結果から、 $T_c$ に関する情報としては、測定方法、 $T_c$  (on),  $T_c$  (mid),  $T_c$  (zero),  $T_\chi$ ,  $\Delta T_c$ をデータ項目とした。データベースのユーザーは、この中から必要に応じてデータを選択し、組み合わせて利用することができる。

### (3) 低温比熱

電子とフォノンの相互作用が重要な BCS 超電導体では、低温比熱は重要な測定項目である。酸化物超電導体ではその発現機構がまだ解明されていないが、その測定的重要性に変わりはない。低温比熱測定から求められる重要な物理量として、電子比熱係数  $\gamma$ 、デバイ温度  $\Theta$ 、比熱 C の  $T_c$ における飛び  $\Delta C$ などがある。

一般に、金属の  $\gamma$  と  $\Theta$  は、低温における常伝導状態の比熱が

$$C = \gamma T + \beta T^3 \quad (1)$$

で表せることから求めている。但し

$$\beta = 12\pi Nk \Theta \quad (2)$$

で、T は温度、N は 1 モル中の自由度の数、k はボルツマン定数である。

これに対し酸化物超電導体は、 $T_c$  が高く、 $H_{c2}$  も高いために、低温における常伝導状態の比熱の測定ができない。ところが、 $T_c$  以下の低温では、比熱は式(1)で表せる振舞いを示している。このため本データベースでは、式(1)(2)を使って  $\gamma$  と  $\Theta$  を求め、データベースに入力することとした。

しかし、 $T_c$  以下で式(1)が成り立つ理論的根拠は、いまだ明らかではないため、従来の  $\gamma$  の意味、即ちフェルミ面における状態密度に比例するものとは異なる可能性がある。実際、一部研究者の間では、従来の  $\gamma$  と区別するために  $\gamma^*$  と記述されている。

また  $\gamma$  は、BCS 理論が成り立つとして

$$\Delta C / \gamma T_c = 1.43 \quad (3)$$

から求める方法もとられている。しかし、BCS 理論が成り立つという保証もないため、これも仮の値と考えざるを得ない。その他にも磁化率  $\chi$  から求める方法もある。

このように、 $\gamma$  の値はいろいろな方法で求まるが、理論が確立していないため、これらの  $\gamma$  が同じものを意味しているかどうか、現時点では不明である。従って、今回のデータベースでは、これらを同じ  $\gamma$  の項目の中に記入し、測定方法の項目で区別することとしている。

なお、式(1)(2)で  $\gamma$  と  $\beta$ 、すなわち  $\Theta$  を求めるとき、式の適用範囲も大切な情報である。また、低温で磁気変態等があるときは、式に変更を加える必要がある。そのような場合のために式(1)に代わる近似式もデータ項目とした。

### (4) 上部臨界磁場 $H_{c2}$

磁場をかけたときの電気抵抗の温度変化に伴う超電導遷移状況を、図10に示す。試料は  $YBa_2Cu_3O_6.9$  である。磁場を強くすると曲線は左に移行し、遷移は非常にブロードになる。従って  $T_c$  の定義と同じく、上部臨界磁場  $H_{c2}$  も定義により、その値は大きく異なることは明かである。 $H_{c2}$  としては、遷移の中間点をとる方法が一般的に用いられているので、本データベースでもこの定義に従った。

G-L 理論では、 $H_{c2}$  の  $T_c$  における温度勾配  $d(H_{c2})/dT$  は、電子比熱係数  $\gamma$  と関係するため重要な量の一つである。代表的な  $H_{c2}$  の温度依存性は、 $T_c$  近傍で正の曲率を持ち、低温で直線となる。従来、 $d(H_{c2})/dT$  の値として、 $T_c$  近傍のこの正の曲率をもつ部分を無視して、低温領域の直線部分から計算した値を採用してきた。理論で定義されている  $d(H_{c2})/dT$  の値は、より  $T_c$  に近い部分から求める必要があるのではなかろうか。

以上のように  $\gamma$  の値については、前項(3)で述べたような不確定な要素があるため不明確であるが、本データベースではいまのところ大勢に従って、低温領域の直線から求めた値を採用することとしている。

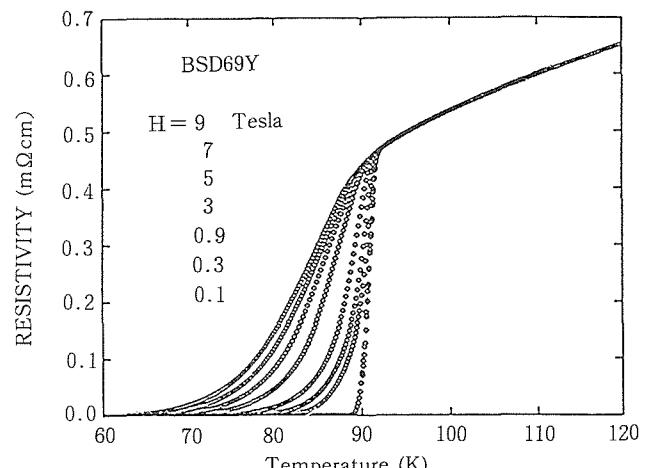


図10 磁界中における超電導遷移の変化

### 3.3.2 メタデータの検証

以上のようにして決定したメタデータをもつデータベースが材料開発用に役立つか、このメタデータで十分であるかを検討するために、共通試料の作製と分担測定を企画し、実験の生データを系統的に収集した。

試料としては、初年度にはYBCO系を選び、酸素量を変えた仕様を示して複数メーカーに作製を依頼した。この系は、酸素濃度により特性値が変化することが知られていたが、文献では酸素濃度について記述してあるものが少なかったため、実際にどのようなデータの相違があるものを認識することは重要である。また、第2、3年度には主にBi系を選び、低T<sub>c</sub>相と高T<sub>c</sub>相という仕様条件だけで、同じく複数メーカーに試料作製を統一的に依頼した。

このような試料の選び方により、特性値に影響を与える因子を意図的に抽出し、メタデータの妥当性を検証することが狙いである。また、単結晶に関するメタデータを検証するためには、LaSrCuOのSr濃度を変えた一連の単結晶を依頼作製した。Bi系2212相の単結晶についても、依頼作製と依頼測定を試みた。

表3は共通試料についての分担測定項目の一覧表である。共通試料の複数機関による作製と、同一物理量の複数機関による測定を通して、試料作製や測定評価における問題点が抽出され、それらはそれぞれ担当の研究者により解決の方向に向かった。本研究項目としては、これにより測定に際しての必須記録項目を検討することができ、メタデータを完成させることができた。

表3 共通試料の分担測定項目

試料作製	
結晶構造	X線回折、電子線回折、中性子回折
組成分析	化学分析、物理分析、不純物分析、酸素定量
組織解析	SEM、電子顕微鏡
電気抵抗	T <sub>c</sub> , Hc2, $\rho$ , $\xi$ , J <sub>c</sub>
磁化率 (SQUID)	T <sub>c</sub> , 磁気特性
磁化	Hc1, J <sub>c</sub>
エネルギーギャップ	
比熱	
ホール係数	
機械的性質	硬さ、弾性定数、密度
NMR	
ラマン散乱	
XPS	

### 3.4 データベース

文献から抽出したデータを用いた1次データベースは、

FACOM M770コンピュータ上に、データベースソフトAIM/RDBを使って構築されている。現時点での収録データの量は、1試料を1レコードとして、約3500レコードである。

データの内容については、まず超電導特性として、T<sub>c</sub>, d(T<sub>c</sub>)/dP, 同位体効果, Hc1, Hc2, d(Hc2)/dT,  $\xi(0)$ ,  $\lambda(0)$ , エネルギーギャップ  $\Delta(0)$  の数値がある。また、電子比熱係数、デバイ温度、ネール温度、キュリー温度、ホール係数、熱伝導度、熱電能などの数値を収録した。更に、ホール係数、熱伝導度、熱電能、比熱については、それぞれ温度依存性のグラフも含んでいる。これらは種々の方法で検索、利用できる。

### 3.5 データベースの応用例

以上のようにして完成したメタデータをもつデータベースを使って、材料開発の研究用にどのようなことができるか、2例を示す。

図11は、YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>z</sub>のT<sub>c</sub>と格子定数(a, b, c)をデータベースから検索して、T<sub>c</sub>と斜方度p(=b-a)の関係として図示したものである。T<sub>c</sub>はpと線型の関係にあり、pの増加と共にT<sub>c</sub>も高くなることが分かる。なお、図中のA', B', C'は、それぞれのグループの結晶構造の違いに対応している。

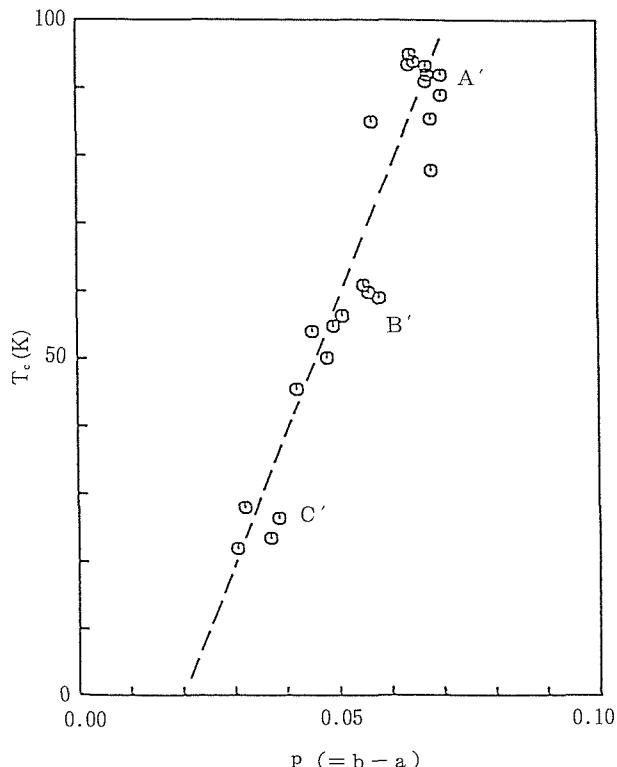
図11 YBCOのT<sub>c</sub>と斜方度pの関係

図12は、同様に  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  についてホール係数の温度依存性のデータを検索し、比較したものである。図中の記号の違いでデータセットの違いを表しているが、このようにすれば、データの再現性や信頼性等の評価が一目瞭然であり、最も確からしい値の推定や、特性に影響を与える未知の因子の発見などに役立てることができる。

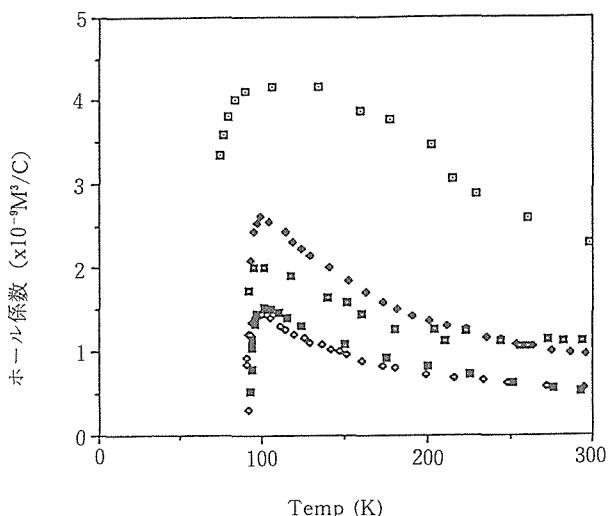


図12 YBCO のホール係数データの比較

### 3. 6 考察とまとめ

新しく発見された酸化物高温超電導体に関するデータは、現在膨大な量になってきている。研究者がそれぞれに目を通すことはできないし、また現実的でもない。しかし、酸化物超電導体の特性を説明する統一理論がない現状では、研究推進のためには、どうしても新しく発表される材料とその特性についての情報を、いち早く知る必要がある。こうして、材料開発研究に携わる研究者がそれぞれの研究目的に合わせて使えるデータベースが、ますます必要になってきている。

本研究では、このようなニーズに応えられるデータベースを目標に、プロトタイプのデータベースの構築と、そのための研究を行った。そして、幸い2. 4節で示したように、一応の使用に耐えるデータベースとして完成をみた。具体的に応用例で示したように、このデータベースは現状でも材料研究に役立つものと期待されるが、もちろん更にデータや機能の充実を計って行く必要があることも事実である。

現在、データベースの一部は当研究所内に開放して利用できるようにしてあるが、今後は所外にもネットワーク等を通じて多くの研究者に利用できるようにし、これを評価してもらうと共に、新しいデータの収集作業をシステム化するなど、データベースの拡充と高度化を続けなければならない。更に、データベースを初心の研究者も有効利用で

き、かつ一層高度な利用ができるようにするためには、ファクトデータに加えて、知識ベースの導入や、エキスパートシステムの導入が必要となろう。

特に、高  $J_c$  を目指した材料開発研究など、応用や開発を目指した研究の戦力となるためには、テキストデータを含む知識ベースの構築が、決定的な要素となる可能性が考えられる。引き続き努力が必要である。

## 4 超電導特性データ管理システムの開発

### 4. 1 研究目的

材料データベースはその応用目的として、材料ユーザーを対象とした①材料選択、②設計、③製造、④保守管理、などが最大のニーズと考えられている<sup>7</sup>。材料の研究開発については、極めて重要な問題であるにもかかわらず、大きなニーズとは考えられていないが、それはむしろそのようなデータベースを作ることが困難だからと考えられる。

通常、データベースを構築するに当っては、まず対象とするデータ分野をモデル化する必要がある。上に挙げたような材料ユーザーを対象とするデータベースでは、一般に材料として確立しているものが対象となるから、データベースの構造や内容は比較的容易に設計できる。それでも、材料そのものの記述については、本来的に多くの困難があると指摘されている<sup>8</sup>。

一方、本研究で開発しようとするデータベースは、現在も開発研究が進行中の新超電導材料を対象とし、かつその研究開発に資することを目的としているから、まず出発点に当るデータモデルの構築自体が大きな研究目標にならざるを得ない。本研究項目では、そのような基礎研究の段階にある材料の研究開発に的を絞ったデータベースのあり方を検討すると共に、共通試料の分担測定による基幹データを収集し、プロトタイプのデータベースを構築することを試みた。

### 4. 2 研究方法

新超電導材料データの構成を分析すると、次のような点が特徴として挙げられる。

- 現象を説明する科学的モデルが未確定
- そのため、特性値の定義が曖昧なものがある
- 特性の測定技術も、研究者間で相違する場合がある
- 材料の製造や同定に当り、抑えるべき条件が完全には明らかでないことがある
- 一つの材料について多数特性を網羅したデータが存在しない

これらの問題点を踏まえ、本研究の目標とするデータベースとしては、以下の条件を満たすように考えることとした。

- (1) データの評価基準が確定していない場合が多いため、原データまで遡って考察し直す必要がしばしば生じると考えられるので、できるだけ計測した生のデー

タを1次データとして収録しておく

- (2) 蓄積された1次データを種々の角度から検索し、参照できるようにする
- (3) 要求により1次データに高次の処理を施し、2次、3次のデータとして提供できるようにする
- (4) 高度のグラフィックス機能をもたせ、ユーザーに分かり易い形でデータを表示できるようにする

特に項目(1)の1次データ収録については、データの来歴を明らかにしておく見地からも必要であり、またデータ生産から配布までの時間を最短にできる利点もある。更にデータは加工を受ける度に含まれる情報量が減少するから、最も多くの未知の情報を含む生データこそが研究者にとって貴重なものと考えられる。

本研究においては、共通試料の分担測定によるデータを取り扱うが、実際に提出される結果を見ると図13のようにいろいろな種類のデータが含まれている。大きく分けると、原料から出発した試料製造過程の記録、キャラクタリゼーションの諸データ、特性測定結果の1次データ、それから引き出された構造や組成並びに特性値等の2次データ、からなっている。これらのデータ項目をまとめると表4のようになる。

具体的なデータベースシステムの設計としては、以下の手順で検討を行った。

- 新超電導材料特性に関する各種データ表現の分類整理
  - 未成熟のため今後も変動が予想されるデータモデルの取り扱い方法
  - データベースシステム全体システムの概念設計
- また、これに基づくシステム開発としては、以下のように進めた。
- データベースを能率的に構築するためのデータ入力方法の検討とソフトウェア開発

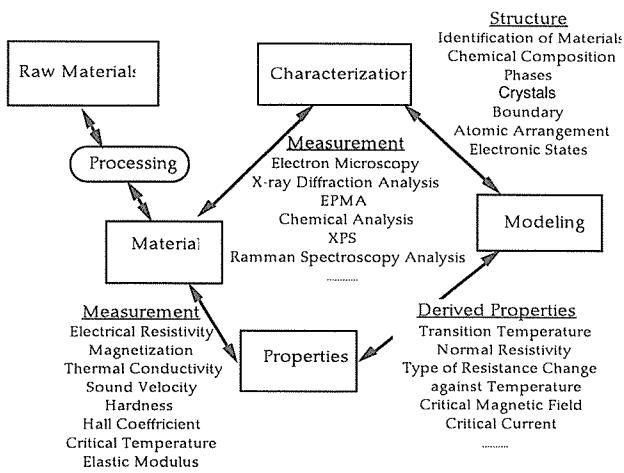


図13 新超電導材料データの構造

表4 データベースの項目

Physical Properties	Characterization
Electrical Resistivity	TEM, SEM
Magnetization	Neutron Beam Diffraction
Hall Coefficient	X-Ray Diffraction
Heat Capacity	Electron Beam Diffraction
Heat Conductivity	Auger Electron Spectroscopy
Sound Velocity	SIMS
Surface Resistance	ESR
Tunnel Spectroscopy	UPS, XPS
	Laser Ramman Spectroscopy
Derived Properties	EELS
Transition Temperature	RBS
Normal Resistivity	EPMA
Type of Resistance Change against Temperature	Infrasres Reflection
Critical Magnetic Field	Chemical Analysis by Wet Process
Critical Current	
Thermal Stability	Preparation of Specimen
Elastic Constants	Bulk Materials
Micro Structure	Poly Crystalline
Crystal Structure	Single Crystalline
Chemical Composition	Thin Film
Electronic State of Atoms	Wire or Ribbon

○データ及びその取得細目を管理するためのシステム開発

○ユーザー自身がデータの高次処理等を容易に行えるインターフェースの開発

#### 4.3 システムの構築

##### 4.3.1 システム構成

本データベースは、ユーザーを超電導材料の実験室に誘い、目の前に実験データ、実験条件、試験材料の製造、処理、構造解析の結果などの情報をつぶさに提供し、更にそれらデータの高次処理を、ユーザーの思考を中断させずに容易に行えることを目指している。

この目標に基づくデータベース管理システムの構成を図14に示す。

対象とするデータは、数表、グラフ、磁気記録など、様々な形式及び媒体から入力される。また、各データには、それが取得されたときまたは評価されたときの条件等が付随している。特に、実験の1次データを対象とする場合には、実験や測定の条件も詳しく記録する必要がある。これらの詳細は次項で述べるが、管理システムとしては、それら情報の入力手段と、検索、処理、処理結果のグラフィック表示などを行うためのツール類が用意されている。

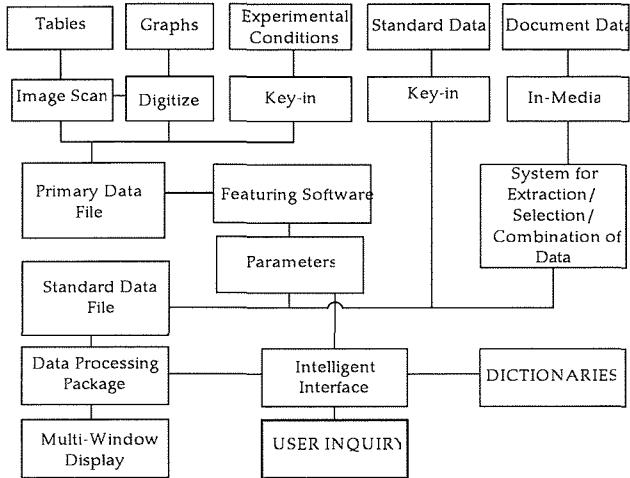


図14 データベースシステムの全体構想

## 4.3.2 システムの詳細

## (1) データ収集システム

科学技術関係の1次データは、グラフまたは表の形式で表されることが多い、特にグラフはアナログ量の曲線として記録されることが多い。そのようなデータを数値データベースに取り込むためには、連続曲線を離散的数値に、特にx-yの数値対に変換する必要がある。

この作業を効率的に行うため、まずイメージスキャナにより曲線を画像としてコンピュータに取り込み、曲線の座標を数値化してデータとするツールを開発した。

また、グラフ用紙上に離散的なプロットとして表現されたデータについては、記号を自動判別しつつ座標を読み取るツールを先に開発していたが、更にディジタイザを用いた数値化ツールを追加して、能率向上を計った。

表データについては、市販のOCRによる文字認識ソフトを用いた。

## (2) 細目記入表

既に述べたように、実験の1次データには関連する詳細条件の記録が必要である。また、臨界温度や臨界磁場のように、特性値の決定方法が標準化されていない場合の2次データの抽出処理に関しても、その手法を明記しておかなければならぬ。試料の準備方法についても、出発原料から処理手順、バインダや複雑な処理方法、後処理条件まで、忠実な記録が必要である。

この目的のため、ここでは幾つかのフォーマットを定め、実験・データ評価細目記入票を用意し、測定者または評価者に記入して貰うこととした。記述の概要を表5に示す。

記述は現在のところ文字形式に限っているが、実際には略図など絵による説明の方が遥かに簡単で分り易い場合もある。細目記入票に絵を取り込み、検索対象とすることも今後の研究課題と考えている。

表5 実験・データ評価細目記入票の内容

Experiment	Experimental Item Person in Charge Date and Environmental Conditions Experimental Apparatus Treatment of Specimen Experimental Conditions Results Identification of Date
Date Analysis	Date Item Person in Charge Method of Analysis Results
Specimen	Item
Preparation	Person in Charge Date and Environmental Conditions Apparatus Raw Materials Sequence or Preparation and Conditions

## (3) 特徴抽出ツール

実験の1次データをデータベースから検索し、いろいろな解析評価を行う際の能率向上のため、グラフデータの特徴抽出ツールを開発した。これは市販の統計解析ソフトを利用したグラフィックスのユーザーインターフェースを持つもので、図15に示す機能を備えている。ユーザーはグラフ上の特定範囲のデータに直線を当てはめたり、そうして得た2本の直線の交点を求めたりといった、普通は机上で記録紙をめくりながら行うような作業を、コンピュータの画面上で簡単に行うことができる。

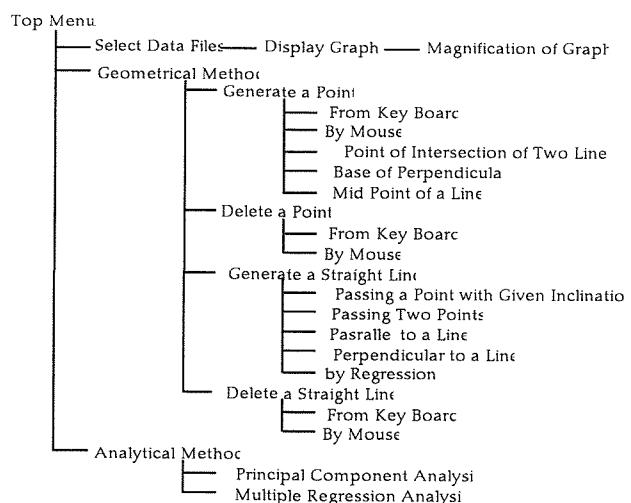


図15 特徴抽出システムの機能例

#### 4.3.3 プロトタイプデータベース

ハイパーテキスト形式のソフトを利用して、データの参照を行いうシステムを開発した。その構成を図16に示す。図中の矢印は、ハイパーテキストシステムの中でのデータ相互のリンク状況を示す。ユーザーが材料や測定項目などを指定すると、それぞれのID番号をキーとして検索されたデータが表示される。データはグラフまたは表の形で提示されるが、実験条件や特性値の抽出方法などの記述も、データとして互いにリンクしているので、必要に応じて引き出して表示することができる。図17は、本システムによる検索画面の例である。

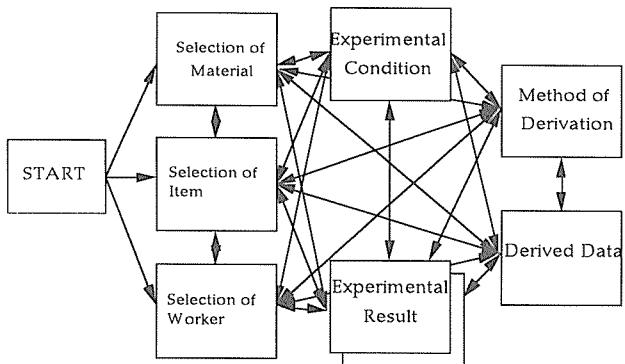


図16 ハイパーテキストシステムを用いたプロトタイプデータベースの構成

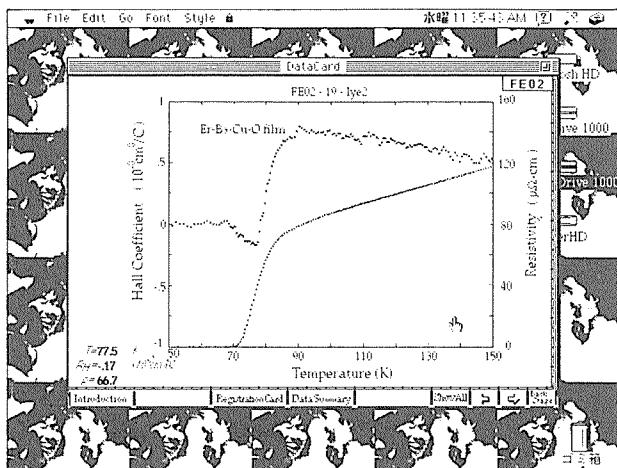


図17 プロトタイプシステムの検索例

#### 4.4 考察とまとめ

これまで述べたように、新超電導材料は研究段階の材料であるため、試験データの事後的な、しかも場合によっては見直しもあり得る不安定な評価結果の情報よりは、むしろ試験結果の生の1次データを、そのまま情報として速やかに流通させるほうが実際的かつ不偏的な価値があると考えられる。

結局、こうしたデータの取り扱いにおいては、生産者から提供されるデータをそのままの形で管理する1次データ管理システムと、その時点での学問レベルでデータの評価や意味付けを行い実用性を高めた結果を管理する2次データ管理システムとは、独立に扱うべきと考えられる。すなわち、従来形のデータベース管理システムに見られる検索やデータ管理機能だけでは不十分であり、新たな考え方に基づくデータの発生から利用までの流れを制御するデータフロー管理システムが必要である。

本研究では、1次データ管理システムに関する検討を中心として、超電導材料開発に関係する実験の生データを基本とするデータベースの構築を試みた。そのため、データ入力ツールの開発、データ取得のかけに隠れた細目記入票フォーマットの策定、ユーザーによるデータ処理解析のためのグラフィックを主体とする特徴抽出ツールの開発、それらを総合したプロトタイプデータベースの構築等を行い、所期の成果を得た。

今後の本格的システムとしては、1次データから評価・解析・演繹等を行った2次データや3次データ、更にそれらを有機的に組織化した研究開発支援システムまでを対象とする必要がある。そのためには、データの評価や応用までのフローを十分解析理解し、包括的なデータフロー管理機能を基礎としたシステムを考える必要があり、かつ知識ベースや辞書等を含む高度の知的運用システム<sup>9)10)</sup>を開発していく必要がある。

しかしながら、その実現に到る前に、超電導材料データの持つ深い意味を更によく理解して取り扱うため、以下の項目についてなお検討し、個別にデータモデルを設計する必要が考えられる。

- 材料名称：類推などのキーになる情報のグルーピング方法とその国際性
- 製造方法：材料形状や形態、内部構造との関係
- 材料記述：材料設計を目標にした内部構造記述と特性の関係
- 実験データ：試験材料、実験方法、その他の関連項目の管理
- 試験方法：学際的説明と制約条件の表現、その利用方法
- モデル当てはめや統計処理等の付加価値生成過程の解析と管理
- 特性：特性値間の相関、その表示方法

本研究項目では、研究者とデータシステムの間での情報の流れを円滑にし、より新鮮で、より信頼性のある情報供給システムを提案することを目的としている。幸い現在は、この研究体制によってこれを維持できている。

## 5 総 括

以上に取りまとめた本第Ⅰ期研究では、合計28機関33名に及ぶ多数の参加研究者の調和を計りながら、データベース構築の研究としてはかなり異例の、共通試料の分担測定を軸とした代表的材料の基準的データ作成を進め、各種特性の測定評価法に関する問題点の解決を計ると共に、プロトタイプデータベースの基盤を構築することができた。

本研究遂行に当り、(社)未踏科学技術協会の委員会を通じて、全体の調整と推進を効率的に行うことが出来た。主宰の労を取られた青木亮三大阪大学工学部教授を始め、関係者各位、並びに有益な討論と示唆を頂いた当研究所客員研究官岩田修一東京大学人工物工学研究センター教授に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 超電導材料研究開発のためのデータベース構築に関する調査報告書、昭和63年度科学技術振興調整費、(1989.3), 科学技術庁研究開発局.
- 2) Colclough, M.S., Abell, J. S., Gough, C.E., Rickets, J., Shields, T., Wellhofer, F., Vinen, W.F., Mc N. Alford, N., and Button, T., *Cryogenics*, 30 (1990), 43.
- 3) Goodrich, L.F., *Cryogenics*, 31 (1990), 720.
- 4) 超伝導材料データブック、日本電子工業振興会、(1984).
- 5) 浅田雄司、日本金属学会会報、29 (1990), 754.
- 6) 浅田雄司、中田悦夫、宮崎昭光、横川忠晴、日本金属学会会誌、55 (1991), 105.
- 7) Mac Carthy, J.L., *ASTM STP 1017* (1989), 135.
- 8) Computerized Materials Data Systems, Westbrook, J.H., and Rumble, J.R. Jr., Eds, Proc. Workshop, Fairfield Glade, Tennessee, Nov. 1982, (1983), 37, NIST, Maryland.
- 9) Iwata, S. et al., Ann. Rep. Engng. Res. Inst., Faculty Engng., Univ. Tokyo, 49 (1990), 129.
- 10) Iwata, S., and Tokai, K., Ann. Rep. Engng. Res. Inst., Faculty Engng., Univ. Tokyo, 49 (1990), 135.

## 研究発表

### (口 頭)

- 1) 銀シース Bi系超電導体原料粉末への銀・銅合金粉末添加の効果、浅野稔久、田中吉秋、福富勝夫、小森和範、前田弘、吉川雅浩、内藤牧男、日本金属学会、(1991.4).
- 2) 銅一銀合金線を用いた高磁場パルスマグネットの開発、低温工学超電導学会、浅野稔久、坂井和義、井上廉、押切光丈、前田弘、Van Bockstal, L., Heremans, G., Lie, L., Herlach, F., 低温工学超電導学会、(1993.5).

- 3) パルス磁場による極細多芯線超電導線材の  $I_c$  測定、押切光丈、浅野稔久、坂井義和、井上廉、前田弘、低温工学超電導学会、(1993.5).
  - 4) Sakai, Y., Asano, T., Inoue, K., and Maeda, H., Coils from Cu-Ag Conductor Pulsed Magnet, Euro MAGTEC Workshop, Ross Priory, (1992.3).
  - 5) 酸化物超伝導体のデータベース、浅田雄司：東北大会研セミナー、(1989.10.30).
  - 6) Some Aspects of Computer Utilization in Materials Design Division of NRIM, Hoshimoto, K., and Yamazaki, M., Int. Conf. CAMSE, Tokyo, Aug. 1990.
  - 7) プロトタイプデータベースの構築、星本健一、岩田修一、新超電導材料研究会研究討論会「新超電導材料の基本物性」、東京、1991.10.
  - 8) Database System Used for Research and Development of New Superconductors, Hoshimoto, K., Yokokawa, T., Nakada, E., and Iwata, S., 1992 Euro-Japanese Seminar on Database, Paris, Feb. 1992.
  - 9) Database System for Basic Studies of New Superconductors, Hoshimoto, K., Yokokawa, T., Nakada, E., and Iwata, S., Int. Conf. CAMSE, Yokohama, Sept. 1992.
- (誌 上)
- 1) High Field Pulsed Magnet Wound of Cu-Ag Alloy Wire, Asano, T., Sakai, Y., Inoue, K., Oshikiri, M., and Maeda, H., Accepted in Jpn. J. Appl. Phys.
  - 2) 新超伝導体材料のデータベース、浅田雄司：金属学会会報、29 (1990), 754.
  - 3) 酸化物超伝導材料のデータ集、浅田雄司：金属学会会報、30 (1991), 832.
  - 4) 浅田雄司、中田悦夫、宮崎昭光、横川忠晴；日本金属学会会誌、55 (1991), 105.
  - 5) Some Aspects of Computer Utilization in Materials Design Division of NRIM, Hoshimoto, K., and Yamazaki, M., Computer Aided Innovation of New Materials, (1991), 873, North-Holland.
  - 6) Database System Used for Research And Development of New Superconductors, Hoshimoto, K., Yokokawa, T., Nakada, E., and Iwata, S., Materiaux et Techniques, No. 11-12 (1992), 27.
  - 7) Database System for Basic Studies of New Superconductors, Hoshimoto, K., Yokokawa, T., Nakada, E., and Iwata, S., Computer Aided Innovation of New Materials II, (1993), 69, North-Holland.

# 熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究(Ⅱ)

科学技術振興調整費総合研究

機能特性研究部

塩田一路<sup>\*1</sup>, 池野 進<sup>\*2</sup>, 今井義雄, 篠原嘉一

組織制御研究部

北原 繁, 福島 孟, 黒田聖治

平成2年度～平成3年度

## 要 約

傾斜機能材料 (Functionally Gradient Materials ; FGM) 開発の基盤技術に関する研究の第2期では、FGMの熱的安定性及びち密化を主体に検討を行った。

安定性に関しては合成方法および材料系の異なる FGM について、実環境を模した均一温度場および傾斜温度場で加熱処理して検討した。その結果、1500～2000K の実環境において FGM を熱的に安定化させるために高い冷却効率を有する冷却構造の付与が必要不可欠であることを明らかにすると共に、次のような FGM 合成に関する指針が得られた。

- 1) 热力学的に非平衡状態にある FGM は高温に曝されると、組成・組織の平均化または二分化が生じる。したがって使用環境に応じて材料系を慎重に選定すること、選定した材料系における非平衡組織の安定化法、例えば拡散バリア層の形成、結晶構造制御等を策定することが極めて重要である。
- 2) 高温における寸法変化を防止するためには、FGM 製造時におけるセラミックス部の気孔率を抑制すべきである。
- 3) セラミックス部の亀裂発生を防止するためには、セラミックス部の気孔率、気孔率分布および厚さの制御が重要である。
- 4) 基板を必要とする FGM の場合、FGM 基板間の反応を十分考慮して材料系を選択する必要がある。

また、FGM のち密化については、大気中プラズマ溶射による積層皮膜に対する熱処理効果の検討を行うと共に、減圧中のプラズマ溶射及びプラズマジェットにアーカーを重複させた形態の溶射（半移送アーカープラズマ溶射）を並行して皮膜の性能向上を試みた。

実験では、溶射材料として、Ni 基合金 (Ni-Cr-Al-Y 合金) 及び Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8 %) 安定化 ZrO<sub>2</sub> (YSZ) 粉末を用い、それぞれを専用のトーチにより独立に溶射制御しつつ皮膜形成を行った。

本実験では、①Ni-Cr-Al-Y 合金と YSZ の単層及び複合皮膜に対する熱処理は、皮膜のち密化及び均質化を促進する。②減圧プラズマ溶射は、Ni-Cr-Al-Y 合金及び YSZ 皮膜のち密化、均質化並びに結合強化に有用である。③半移送アーカープラズマ溶射では、Ni-Cr-Al-Y 合金皮膜のち密化と共に基材との結合性向上に大きな効果が期待される。等の結果を得た。また、これらの知見を基にして、減圧中で傾斜組成皮膜の形成を試みた結果、ち密性、均質性、結合性共に良好な連続組成遷移皮膜の形成が可能であることがわかった。

## 1 緒 言

傾斜機能材料 (functionally gradient materials; FGM) は組成または構造が材料内部で金属からセラミックスへと変化しており、本質的に熱力学的非平衡状態にある。そのため FGM は高温に曝された場合の熱的安定性が問題となる。振興調整費研究「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術の関する研究(Ⅰ)」において、筆者らは PVD 法で合成した TiC/Ti 系 FGM を均一温度で連続的に加熱処理

し、FGM の実用化に際して、基材の種類、FGM の組織および組成と熱的安定性との関係を把握することが極めて重要であることを明らかにしてきた<sup>1,2)</sup>。

しかし FGM の合成法には、PVD 法以外に CVD 法、粒子配列法、溶射法、SHS (self propagating high temperature synthesis) 法などがある。溶射法は厚さが 1mm 以下と薄いが大面積の FGM を合成するのに適している。粒子配列法は数十 mm までの厚さを有する比較的大型の FGM の合成に適している。気相法は数 mm までの厚さを有し、分子レベルで組織制御された緻密な FGM の合成に適している。SHS 法は化学反応による発熱を利用して焼結を行

<sup>\*1</sup>現在：工学院大学

<sup>\*2</sup>現在：第3研究グループ

うため、反応熱の大きなセラミックス (ex. TiC, TiB<sub>2</sub>, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>など) を含む材料系にしか適用できないが、粒子配列法と同様に比較的大型の FGM の合成に適している。

このように合成方法にはそれぞれ特徴が有り、得意とする材料系も異なる。実際には、応用する箇所に合せて合成方法および材料系が適宜選択される。この選択に先立って、優れた耐熱特性、中でも熱的安定性を有する FGM を開発しておくことが必要不可欠となる。また、FGM は実環境において内側（金属側）から冷却して用いられることが多い。そこで本研究では、実環境における熱的安定性の基礎として、合成方法および材料系の異なる FGM が均一および傾斜温度場に連続的に曝された場合の FGM の熱的安定性について検討を行い、FGM 合成に関する指針を得ることを目的とした。

## 2 実験方法

本実験では、FGM プロジェクトの合成部門より提供された材料系および合成方法の異なる FGM および NFGM (non-FGM) を試料とした。試料は、溶射法による PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系、粒子配列法による PSZ/Ni 系、CVD 法による SiC/C 系および SiC/TiC 系および SHS 法による TiB<sub>2</sub>/Cu 系の 5 種類である。各 FGM 試料の合成方法、合成温度、厚さ、組成および基材の有無を表 1 に示す。各試料をワイヤーソーで約 5mm 角に切出した後、1 × 10 – 2 Pa の真空度で透明石英管に真空封入し、均一温度場にて 518ks まで加熱処理を行った。PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系、PSZ/Ni 系および SiC/TiC 系試料の場合は加熱処理温度を 1473K、SiC/C 系試料の場合は 1473K および 1900K、TiB<sub>2</sub>/Cu 系の場合は 1073K とした。またセラミックス/金属系 FGM は金属側から冷却して用いることを前提としているため、PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系、PSZ/Ni 系および

TiB<sub>2</sub>/Cu 系試料については、試料表面 1473K-裏面 873K の傾斜温度場にて加熱処理を行った。各試料の加熱処理条件を纏めて表 2 に示す。試料断面の組織観察には OM、組成分析には EPMA、結晶構造解析には CuKa<sub>1</sub> による XRD を用いた。試料の各相の体積率および気孔率は断面における各相の面積率から算出した。

## 3 結 果

各試料についての主要な結果を以下に述べる。

### 3. 1 PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系

#### a) 均一温度場 (1473K)

As sprayed の PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系 FGM 試料の断面を図 1-(a) に示す。FGM 被膜の厚さは約 350 μm で、PSZ 部と FGM 部から構成されている。試料表面に見られる厚さ約 20 μm の白い帯は、研磨試料の保護用 Ni メッキである。図に見られるように、Ni-Cr-Al-Y は基板との界面から表面に向かって減少し、逆に PSZ は増加している。

図 1-(a) の被膜の FGM 部における PSZ、Ni-Cr-Al-Y および気孔の体積率を図 2 に示す。気孔率は PSZ の体積率の増加と共に高くなっている。Ni-Cr-Al-Y 100 mol % 部の気孔率は 2 % 程度であるが、PSZ 100 mol % 部では約 27 % となる。このことは FGM 被膜中の気孔の大部分が PSZ 中に存在することを示している。

加熱処理による PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系 FGM 試料の断面組織変化を図 1-(b)~(d) に示す。PSZ は加熱処理によって焼結し、体積減少が生じている。PSZ 部の体積変化を気孔率で見てみると、約 27 % から約 6 % にまで低下する。この体積減少と PSZ - 基板間の熱応力によって、表面から膜厚方向に亀裂が発生した。このような亀裂発生を防止するためには、減圧溶射などにより PSZ 中の気孔率を抑制すること、組成傾斜の最適化等が必要である。また亀裂は FGM

表 1 FGM 供試材

材 料 系 (基 板)	PSZ/Ni-Cr-Al-Y (SUS 310 S)	PSZ/Ni (な し)	SiC/C (C 基板削除)	SiC/TiC (C)	TiB <sub>2</sub> /Cu (Cu)
合成温度 (K)	—	1673	1673	1623	max. 2843
FGM 厚さ (mm)	0.3	2	3	0.1	3.2
FGM 構成 (vol %)	PSZ 100 → 連続 → Ni-Cr-Al-Y 100	PSZ 100 → 4 段 → Ni 60	SiC 100 → 6 段 → C 81	SiC 100 → 4 段 → TiC 63	TiB <sub>2</sub> , Ti 20.4 → 連続 → Cu 100

表 2 FGM の加熱処理条件

材 料 系	PSZ/Ni-Cr-Al-Y	PSZ/Ni	SiC/C	SiC/TiC	TiB <sub>2</sub> /Cu
均一温度場	1473K	1473K	1473K, 1900K	1473K	1073K
傾斜温度場	1473K–873K	1473K–873K	—	—	1473K–873K

部にまで達しており、到達位置は基板からの距離が約200μmの地点である。この地点において、図2に見られるように、気孔率が急激に増加している。FGM部における気孔率の急激な変化は亀裂の発生・導入を招き易い。したがってFGM被膜の亀裂発生を防止するためには、気孔率の抑制と共に気孔率分布の制御も重要なと考えられる。

加熱処理したFGM試料における組成分布を調べた結果、多量のFe原子がSUS310S基板からNi-Cr-Al-Y層中に拡散していた。このことから、FGM被膜の組成変化を防止するためには、FGMの構成金属を基板と同じ材料にすることが望ましいと言える。

一方、PSZ中に発生した亀裂中には金属が侵入した。加熱処理時間が長くなると、侵入金属は被膜表面にまで達した。そして最後にはPSZ部に表面に金属が溜まり、クラゲ状組織を呈するようになる。PSZ中に亀裂が発生しても、FGM被膜は自身で亀裂を修復している。この興味深い金属侵入現象については、第4章で考察を行う。

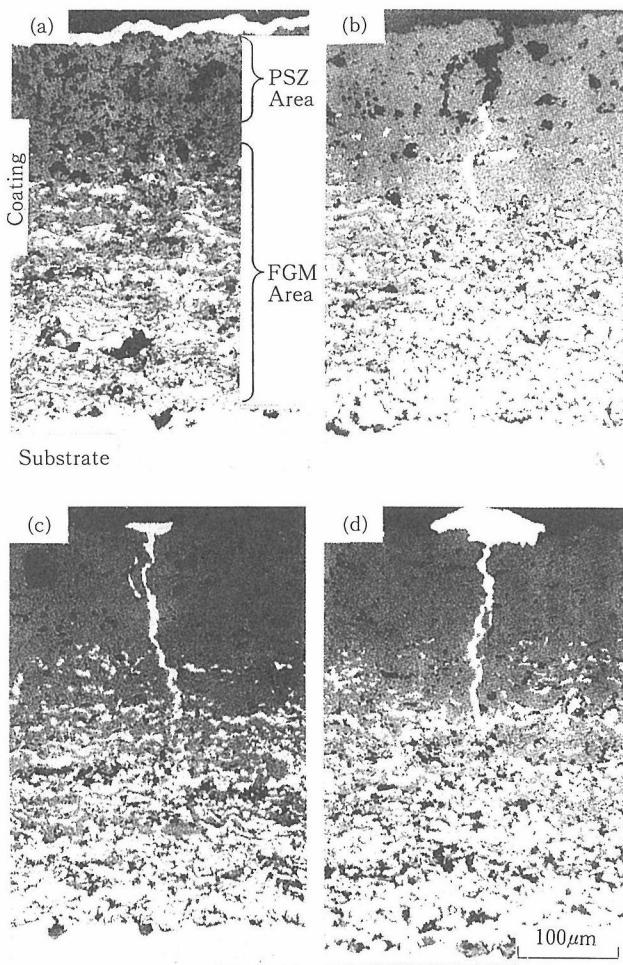


図1 1473Kの加熱処理によるPSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMの断面組織変化

(a) as received (b) 57.6ks (c) 230ks (d) 518ks

### b) 傾斜温度場 (1473K-873K)

64hの加熱処理を行った試料の断面を図3に示す。

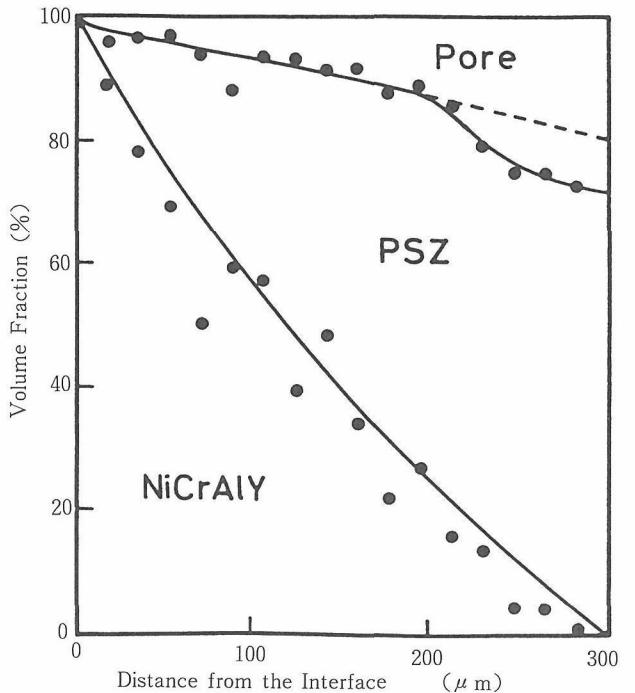


図2 PSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMにおける体積率変化

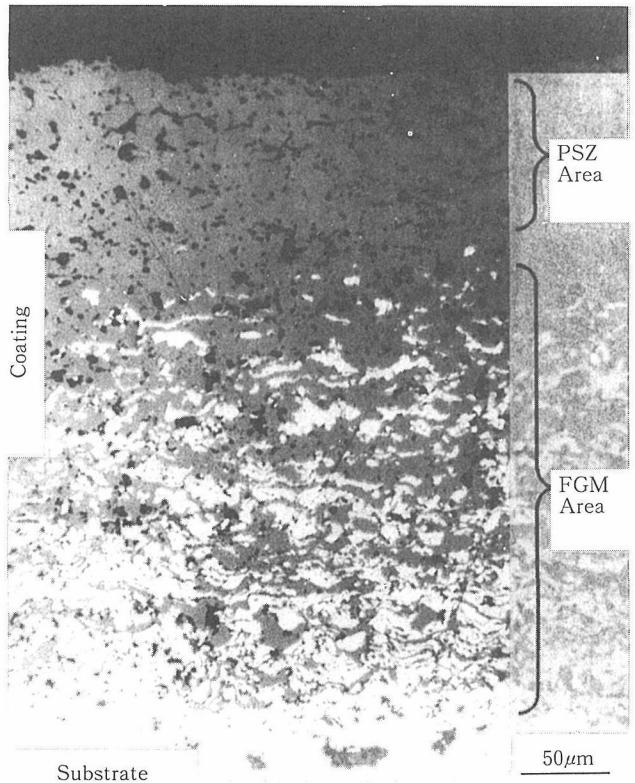


図3 1473K-873Kの傾斜温度場で230ks加熱処理したPSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMの断面組織

PSZは均一温度場と同様に焼結しているが、亀裂の発生は認められない。溶射被膜の熱伝導データを元に試料内の温度分布を計算した結果、基板の温度は約1150K以下であることが明らかになった。このように基板が比較的低温に保たれることで亀裂が発生しなかったと考えられる。

また図3に見られるように、傾斜温度場ではFGM部の組織変化は小さい。またSUS310S基板からNi-Cr-Al-Y中に拡散したFe原子は微量であった。FGM部は約1250K以下になっており、この温度領域においてPSZ/Ni-Cr-Al-Yの混合組織は安定に存在することがわかる。

以上の結果から、PSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMは873-1473Kの傾斜温度場で熱的に安定であると言える。しかしPSZ中の気孔率はas sprayedの状態で約27%と高く、高温での寸法安定性、機械的特性等に問題がある。したがって、このFGM被膜を実用化する場合には、気孔率の制御が必要である。

### 3.2 PSZ/Ni系

#### a) 均一温度場 (1473K)

As receivedのFGMおよび1473K-230ksの加熱処理を施したFGMの断面組織をそれぞれ図4-a)およびb)に示す。As receivedのFGMは4段の濃度ステップ層により構成されている。As receivedのFGMのPSZ100mol%層には、大きな気孔を起点として厚さ方向の亀裂が存在する。この亀裂はスラリー乾燥時または焼結時の収縮アンバランスによって発生したものであろう。

PSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMと同様に、加熱処理してもNiとPSZの反応は認められず、金属リッチ部分とセラミックリッチ部分とに2相分離する傾向が認められた。またPSZ100mol%層は加熱処理しても焼結を起こさなかったが、PSZとNiの共存層は焼結して体積減少を生じた。体積減少を気孔率で見てみると、PSZ80mol%層の気孔率はas receivedの状態では約12%であるが、230ksの加熱処理によって約5.3%に減少している。したがってFGMの寸法変

化を防止するためには、製造時の気孔率を抑制することが必要であろう。

#### b) 傾斜温度場 (1473K-873K)

均一温度場の場合と同様に、PSZ100mol%層は加熱処理しても焼結を起こさなかったが、NiとPSZの共存層は焼結して体積減少を生じた。NFGMの熱伝導率データを基にFGM内の温度分布を計算した結果、PSZ60mol%以下の層は約1050K以下になっており、この温度領域においてもNiは焼結を起こすことが明らかになった。したがって、焼結による寸法変化を防止するためには、気孔率の抑制が必要である。

### 3.3 SiC/C系

#### a) 均一温度場 (1473K)

As receivedのFGMおよび1473K-230ksの加熱処理を施したFGMの断面組織をそれぞれ図5-a)およびb)に示す。As receivedのFGMは6段の濃度ステップ層により構成されている。加熱処理によりCリッチ領域の層が入り混じることが認められた。またSiC50mol%の針状組織は加熱処理によって焼結し、気孔率が約15%から約7%へと減少した。したがってFGMの熱的安定性を向上させるためには、結晶構造の制御によりCの原子拡散および気孔率を制御することが必要であろう。

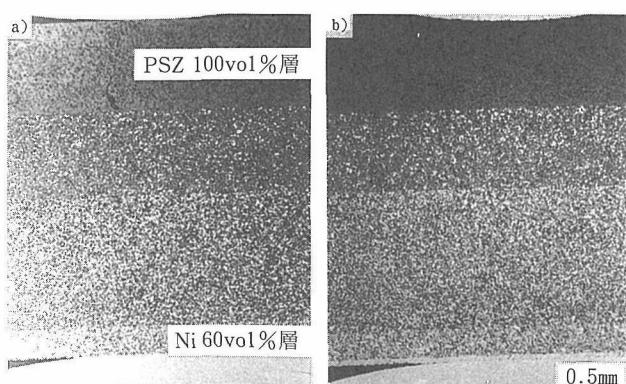


図4 加熱処理によるPSZ/Ni系FGMの断面組織変化

(a) as received

(b) 1473 k × 230 ks

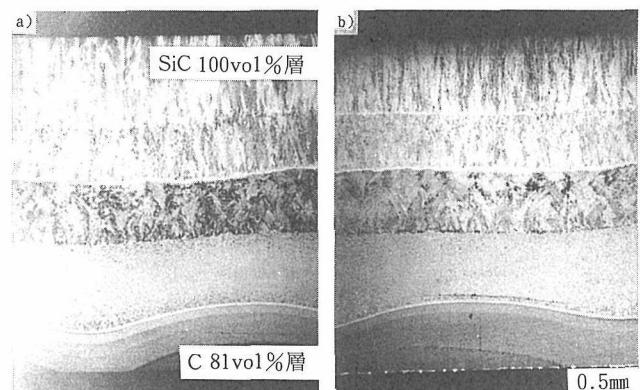


図5 加熱処理によるSiC/C系FGMの断面組織変化

(a) as received

(b) 1473 k × 230 ks

#### b) 均一温度場 (1900K)

1900Kで10.8ks加熱処理したFGM試料の表面および断面を図6に示す。As receivedの試料には存在しなかった亀裂が多数観察され、部分的にSiC100mol%層が剥離していた。この亀裂はSiC100mol%層と次層の界面にまで達していた。亀裂発生を防止するためには、組成勾配、各層の厚さ、結晶構造等の制御が必要であると考えられる。またこのFGMは内部から冷却して使用することを想定していないが、使用環境によっては冷却構造の付与が必要となろう。

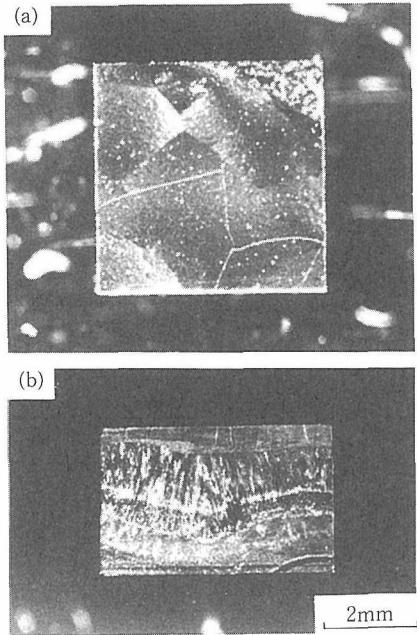


図6 1900Kで10.8ks加熱処理したSiC/C系FGMの表面(a)および断面(b)

### 3.4 SiC/TiC系

#### a) 均一温度場(1473K)

As receivedのFGMは4段の濃度ステップ層により構成されている。FGMは加熱処理によってTiCリッチ部分とSiCリッチ部分とに2相分離し、SiCリッチ部において層間亀裂が発生した。この層間亀裂はTiC-SiCが2相分離によってFGM構造を消失したため、試料の冷却時に熱膨張係数の差が原因で発生したと推測される。したがって熱的に安定なFGMを得るために、拡散バリア層の形成、結晶構造制御等により組織の安定化を図ることが必要であると考えられる。

### 3.5 TiB<sub>2</sub>/Cu系

#### a) 均一温度場(1073K)

As receivedのFGM試料ではFGM層近くのCu基板に気孔が多数存在し、1073Kでの加熱処理によって気孔は合体して大きくなる傾向が認められた。実環境においてFGMはCu側から冷却して使用することを考えると、気孔率を抑制することにより冷却有効断面積を増加させることが必要であろう。

#### b) 傾斜温度場(1473K-873K)

傾斜温度場で加熱処理しても、FGMにおける組成・組織変化は観察されなかった。これはCuの熱伝導率が高いために、FGM内部が比較的低温に保たれたことに因ると考えられる。

## 4 考 察

第2章において、PSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMを1473Kの

均一温度場で真空加熱処理すると、金属がPSZ中の亀裂に侵入し被膜表面にまで達することを見出した。もしこの現象のメカニズムを明らかにし材料合成に応用できれば、自己修復機能を有するFGMの開発が可能になると考えられる。そこで本章では、PSZ亀裂中への金属侵入現象について考察を行った。

金属侵入現象はPSZまたはNi-Cr-Al-Yと深く関係しているはずである。そこで本章ではPSZとNi-Cr-Al-Yに分けて、現象との関係を検討した。

#### 4.1 PSZとの関係

##### (1) Zrの固溶による金属の融点低下の可能性:

本実験条件の範囲で、加熱処理によるPSZの組成変化は認められなかった。また侵入金属中からZrは検出されなかっただ。Ni-Cr-Al-Yの融点は約1650Kである。したがって、Zrの固溶によってNi-Cr-Al-Yの融点が1473K以下になり、液体状態でPSZ亀裂に侵入したとは考えられない。

##### (2) PSZの変態による金属の押出しの可能性:

XRDの結果、1473Kの加熱処理ではPSZの変態は認められなかった。したがって、PSZの変態によって体積変化が生じ、Ni-Cr-Al-Y+FeがPSZ亀裂中に押出されたとは考えられない。

##### (3) PSZ中の金属元素の拡散の可能性:

EPMA分析の結果、Fe、Ni、CrおよびAlはPSZ中から検出されなかっただ。したがってFe、Ni、CrおよびAlがPSZ中を拡散し、亀裂中に侵入金属を形成したとは考えられない。

これらの結果から、PSZと金属侵入現象との間に直接的な関係は無いと言える。

#### 4.2 Ni-Cr-Al-Yとの関係

PSZ/Ni-Cr系FGMをPSZ/Ni-Cr-Al-Y系FGMと同一の条件で合成し、1473Kの均一温度場で230ksの加熱処理を行った。その結果、この試料においても加熱処理によりPSZ部に膜厚方向の亀裂が発生するが、金属侵入は生じないことが明らかになった。この結果から、AlおよびYは金属侵入現象と直接的な関係があると言える。Ni-Cr-Al-Y中のAlおよびYの含有量がそれぞれ12.0および0.5at%であることを考慮すれば、金属侵入はAlの存在と深く関係していると考えられる。そこでさらに、Alの影響について検討を行った。

##### (1) Alの偏在による金属の溶融の可能性:

EPMA分析の結果、Ni-Cr-Al-Y中にAlの偏在は認められなかっただ。また侵入金属中にAlはほとんど検出されなかっただ。したがって、Alの偏在によってNi-Cr-Al-Y+Feの融点が局所的に1473K以下になり、PSZ亀裂中に侵入したとは考えられない。

##### (2) 熱応力による金属の押出しの可能性:

Ni-Cr-Al-YおよびNi-Crの融点はそれぞれ約1650および約1700Kである。また熱膨張係数はそれぞれ $14 \times 10^{-6}$ およ

より  $15 \times 10^{-6}/\text{K}$  である<sup>3</sup>。両者に差はほとんど無い。したがって、プラズマ溶射中に導入された内部応力または加熱処理中に発生した熱応力によって、Ni-Cr-Al-Y+FeがPSZ亀裂中に押出されたとは考えられない。

以上の考察結果から、金属侵入は固相または気相状態で生じており、Ni-Cr-Al-Y中のAlが侵入メカニズムと直接的に関係していると言える。

金属侵入現象におけるAlの関与を更に検討するためには、侵入金属の詳細な観察・分析が必要である。しかし図1に示したように、PSZ中に発生した亀裂の幅は5μm以下と小さく、侵入金属の先端部を表面から観察・分析することが困難である。そこでPSZ部に幅約0.3mmの亀裂を有するモデル積層材料を用いて、侵入金属の検討を行った。モデル積層材料は、SUS304基板、Ni-Cr-Al-Y板、亀裂を入れたPSZ板の順に積層し、真空中でホットプレスすることにより作製した。

モデル積層材料を1473K-230ksの条件で真空加熱処理し、断面の観察・EPMA分析を行った。その結果を図7に示す。モデル積層材料においてもPSZ亀裂中への金属侵入現象が認められた。侵入金属は主成分がNiであり、SUS304基板中のFeが含まれている。(c)に示されるように、侵入金属表面にはAlが多量に含む相が成長していた。酸素(O)についてもEPMA分析を行った結果、表面成長相はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であることが明らかになった。この表面成長相を試料上面から観察すると、ウイスカーラー状に生成したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の集合体であった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中の酸素(O)のsourceについては、加熱処理の前後でPSZの組成が変化していかなかったこと、加熱処理の真空中度が高いほど生成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量が少なかったこと等から、雰囲気中の酸素(O)であ

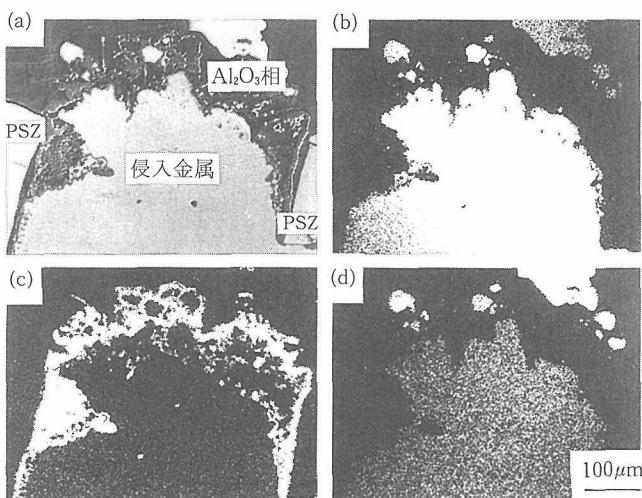


図7 加熱処理(1473K×64h)後、PSZ/Ni-Cr-Al-Y/SUS304 NFGMのPSZ亀裂中に侵入した金属の断面組成分布  
(a)SEM像 (b)Ni像 (c)Al像 (d)Fe像

ると考えられる。これらの結果と

1) 原子の蒸発速度はFe, Ni, CrおよびAlの中でAlが最も大きいこと。

2) 酸素(O)との親和性はFe, Ni, CrおよびAlの中でAlが最も高いこと。

3) 1473KにおけるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の蒸気圧は無視し得るほど小さいこと。

を合せ考えると、主としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相はNi-Cr-Al-Y中のAlが蒸発して雰囲気中に存在する酸素(O)と化合することにより生成したと考えられる。

以上の結果から、Ni-Cr-Al-Y中のAlはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成しながら、金属侵入現象を誘起していると言える。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は、図7に見られるように、侵入金属中にも存在する。このことはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が侵入金属成長の核になっていることを示していると考えられるが、この成長メカニズムに関しては現段階で不明である。

## 5 結 言

合成方法および材料系の異なるFGMについて、実環境を模した均一温度場および傾斜温度場で加熱処理し、FGMの熱的安定性を検討した。その結果、次のようなFGM合成に関する指針が得られた。

- 1) 热力学的に非平衡状態にあるFGMは高温に曝されると、組成・組織の平均化または二分化が生じる。したがって使用環境に応じて材料系を選定すること、選定した材料系における非平衡組織の安定化法、例えば拡張バリア層の形成、結晶構造制御等を策定することが極めて重要である。
- 2) 高温における寸法変化を防止するためには、FGM製造時におけるセラミックス部の気孔率を抑制するべきである。
- 3) セラミックス部の亀裂発生を防止するためには、セラミックス部の気孔率、気孔率分布および厚さの抑制が重要である。
- 4) 基板を必要とするFGMの場合は、FGM基板間の反応を十分考慮して材料系を選択する必要がある。

## 2 FGMのち密化

### 2.1 緒言

本研究の第1期(昭和62年度～平成元年度)において、プラズマ溶射法により金属からセラミックへ連続的な組成遷移積層皮膜の形成のための基盤技術確立の指針を得ることを目的として、大気中で二台のプラズマ溶射トーチ(プラズマツイントーチ溶射方式、図8に模式図を示す)を用い、溶射材料に粒度44～10μm Ni-Cr-Al-Y合金及びYSZ粉末を選定し、それぞれを独立に溶射制御しつつ皮膜を形成し、得られた皮膜の積層状態及び機械的、熱的特性

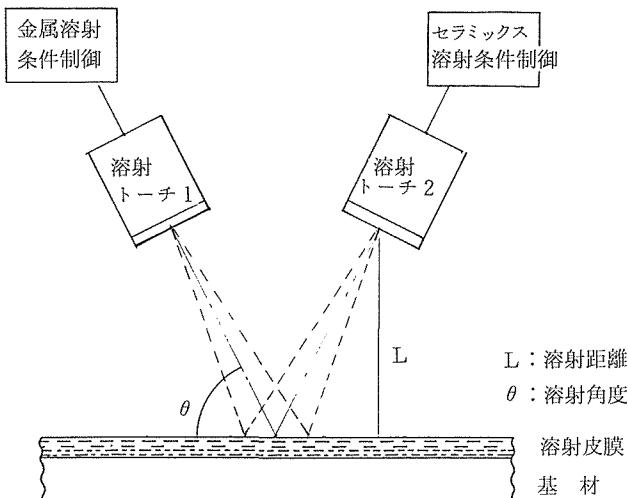


図8 プラズマツイントーチ溶射の模式図

などについて検討した。

その結果、①皮膜形成時に、溶射材料粉末の送給量を制御することによりNi-Cr-Al-Y合金からYSZへほぼ連続した任意組成の傾斜皮膜が得られる、②傾斜組成皮膜の引張強さは、YSZに対するプラズマトーチへの電気入力の増大に伴って高くなる傾向を示すが、破断はYSZ皮膜内に生じ、この皮膜の強さに支配される、③傾斜組成皮膜は、YSZの単相皮膜に比べて耐熱衝撃性に優れている、などを明らかにした。

一方、大気中溶射で得られるNi-CR-Al-Y合金皮膜には気孔が、また、YSZ皮膜には気孔と微小割れが存在することが認めら、これらを改善することにより皮膜の高性能化が可能であることもわかった。

したがって、本研究の第2期（平成2年度～平成3年度）では、傾斜組成皮膜のち密化と共に均質化、結合強化をはかることを主な目的として、大気中のプラズマ溶射（Atmosphere Plasma Spraying, APS）で得られた皮膜に対して熱処理を行い、さらに、減圧中のプラズマ溶射（Low Pressure Plasma Spraying, LPPS）並びに減圧中でプラズマジェットにアーケを重疊させて（Semi Transferred Arc Plasma Spraying, STAPS）皮膜形成を行い、得られたそれぞれの皮膜の諸性質を調べて皮膜特性の向上効果について検討した。また、本実験で得られた知見を基に、減圧中のプラズマツイントーチ溶射による傾斜組成皮膜の形成を試みた。

## 2.2 実験方法

APS法で形成した皮膜に対する熱処理は、雰囲気圧力 $1.33 \times 10^{-2}$ Pa、処理温度1473K、処理時間16,144hの条件下行った。減圧溶射（LPPS）は、減圧度を6.7, 20, 40kPaにし、溶射距離250mm、基材の移動速度20cm/s、溶射角度70°で行い、また、半移送アーケプラズマ溶射（STAPS）では、減圧度をLPPS法と同じにして、図8の金属溶射用トーチ1のタングステン陰極と基材間にアーケを発生させた状態で皮膜形成した。なお、この場合、溶射距離は減圧度によって変化させ、基材の移動速度を2cm/sにすると共に、アーケ熱によって基材が溶融しないように水冷板を用いて冷却した。

本実験では、溶射材料として表3に示す組成のNi-Cr-Al-Y合金及びYSZを用い、皮膜厚さは、いずれも0.3～0.4mmとした。LPPS及びSTAPS法に用いた実験条件を表4に一覧する。

上記各手法で得られた皮膜の特性は、断面組織の調査、硬さ、気孔率、結合強さ等の測定及びEPMA分析などを行い評価した。

## 2.3 実験結果と考察

### 2.3.1 热処理による皮膜のち密化

APS法で形成したNi-Cr-Al-Y合金、YSZ及び両者の組み合わせより成る複合皮膜には、気孔や微細な割れなどが散在する。これらを改善するひとつの方法として、形成皮膜に対して熱処理を行い、皮膜特性の向上の効果を調べた。

表4 溶射条件

	LPPS		STAPS	
	溶射材料粉末 (粒子径: 10~44μm)			
	NiCrAlY合金	YSZ	NiCrAlY合金	
作動電流(A)	800	1200	800	
作動ガス流量(Ar) (ℓ/min)	45		45	
半移送アーケ電流(A)	—		57	
圧力(kPa)	6.7, 20, 40		6.7	20
溶射距離(mm)	250		130	90
基材移動速度(mm/s)	200		20	
基材	SUS 310S (3t × 30W × 100L mm)			

表3 溶射材料粉末の化学成分 (Wt %)

NiCrAlY合金				YSZ				
Ni	Cr	Al	Y	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
76.44	17.06	5.84	0.27	90.78	8.15	0.38	0.20	0.11

### 2. 3. 1. 1 組織

図9は、一例として、YSZの溶射のままの皮膜とこれに熱処理を加えたものの断面組織を示したものである。溶射のままの皮膜には、気孔と共に微細な割れが見られるが、熱処理後の皮膜は、焼結が進み、気孔及び割れが減少してち密化され、かつ、均質化されている。また、Ni-Cr-Al-Y合金皮膜においても気孔が減少してち密化、均質化が進んでいることが認められた。

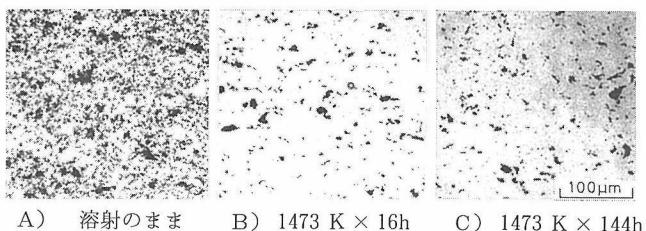


図9 YSZ皮膜と熱処理皮膜の断面組織

### 2. 3. 1. 2 気孔率

溶射皮膜の気孔率は、画像処理手法を用いて求めたTSZ皮膜の場合、熱処理による気孔率は、7%が得られ、溶射のままの皮膜の22%に比べてかなり小さくなっている。また、Ni-Cr-Al-Y合金皮膜では、溶射のままの皮膜で、2.3%であったものが熱処理によって1.6%にまで低下している。一方、複合皮膜の気孔率は、YSZの含有割合の増大に伴って大きくなる傾向がみられるが、単相皮膜におけると同様、熱処理によってち密化されていることが認められる。

これらの現象は、熱処理により皮膜内の積層粒子間で焼結が進展して気孔や微細な割れ（割れも気孔として処理した）が現象したことによると考えられる。

### 2. 3. 1. 3 硬さ

積層皮膜のち密性について、本実験では、断面の硬さを測定することにより相対的な評価を試みた。

図10は、Ni-Cr-Al-Y合金とYSZ及び両者の組合せによる複合皮膜について、溶射のままと熱処理した場合の断面硬さの測定結果を示したものである。Ni-Cr-Al-Y合金皮膜は、熱処理により焼鈍されて溶射のままの皮膜に比べて硬さは低下するが、諸YSZを混合して複合化することにより硬さは向上し、YSZ皮膜において顕著になっている。YSZを複合させることによる硬化と共に熱処理によって皮膜がち密化されたことにもよると考えられる。

### 2. 3. 1. 4 引張強さ

溶射のまま及び熱処理を加えた皮膜を直径5mmの平板に仕上げ、同径の丸棒にエポキシ系接着剤で接合して引張試験を行った。

図11は、Ni-Cr-Al-YとYSZ及び両者の組合せによる複合皮膜について、積層方向の引張試験結果を示したもの

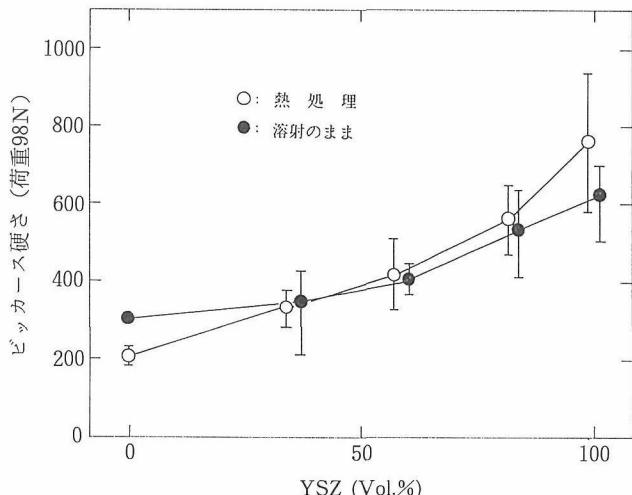


図10 Ni-Cr-Al-Y合金、YSZ及び複合皮膜の断面硬さ

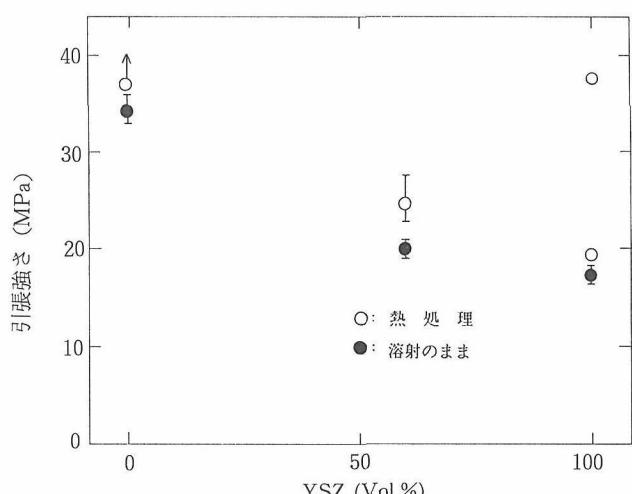


図11 Ni-Cr-Al-Y合金、YSZ及び複合皮膜の引張強さ

である。皮膜の引張強さは、いずれの皮膜も熱処理後には高い値を示し、結合強さが向上している。皮膜内の積層粒子間の焼結の進展と共に皮膜がち密化されたことにその一因を求めることができる。

なお、熱処理皮膜の引張試験による破断は、皮膜と基材間に生ずる場合が多く、したがって、皮膜そのものの引張強さは、本実験結果より高い値を示すと考えられる。

### 2. 3. 2 減圧プラズマ溶射 (LPPS法) による皮膜のち密化

LPPS法では、APS法に比べてプラズマジェットが高速であり、かつ、高温領域が拡大されるため、ジェット中を飛行する溶射粒子は高度に溶融されると同時に高速となり、この積層によって形成される皮膜は気孔が少なくち密で均質になると考えられる。本実験での第二の手法として、LPPS法による皮膜形成を試みた。

### 2.3.2.1 組織

図12は、LPPS法で得られたNi-Cr-Al-Y合金とYSZ皮膜断面の組織をAPS法の場合と比較して示したものである。LPPS法による皮膜は、APS法によるそれと比べていずれも気孔が少なく緻密になっている。これは減圧中におけるプラズマジェットのトーチノズル出口近傍での温度は大気中に比べて低いが、溶射距離が大きくなるのに伴う温度低下は小さく、しかも高速は高く<sup>4)</sup>、したがって、このような熱源によって過熱及び加速される粒子の熱及び運動エネルギーは大気中での溶射に比べて大きく、基材面に衝突する粒子の変形の度合いが大きくなり、気孔の少ない緻密な皮膜が得られたものと考えられる。

なお、LPPS法で得られたNi-Cr-Al-Y合金とYSZ皮膜表面のX線回折結果を溶射材料粉末及びAPS法で得られた皮膜と比較したところ、LPPS法によるNi-Cr-Al-Y合金皮膜には、粉末及びAPS法による皮膜に一部見られた酸化物が認められず健全な皮膜が形成されていることがわかった。また、YSZ皮膜では、LPPS及びAPS法のいずれにおいてもその構造に変化は認められなかった。

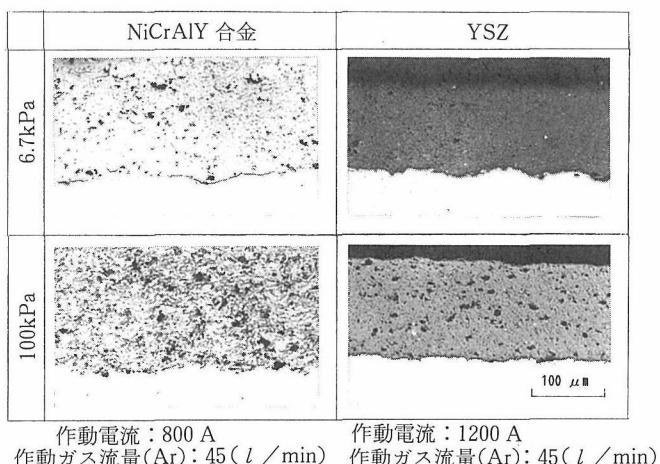


図12 LPPS 及び APS 法による Ni-Cr-Al-Y 合金と YSZ 皮膜の断面組織

### 2.3.2.2 引張強さ

LPPS法によって得られたNi-Cr-Al-Y合金とYSZ皮膜について、皮膜積層方向の引張試験を行った結果をAPS法による皮膜と比較して図13に示す。

LPPS法による皮膜の引張強さは、Ni-Cr-Al-Y合金皮膜の場合、減圧度40, 6.7KPaにおいて38~39MPa、また、YSZ皮膜では、20, 6.7KPaの範囲で23~25MPaの値が得られ、図11のAPS法における35及び1.7MPaに比べて、それぞれ8~10%, 26~32%強化されている。このことは、LPPS法による皮膜形成は、緻密化と共に結合性向上に有効であることを示している。

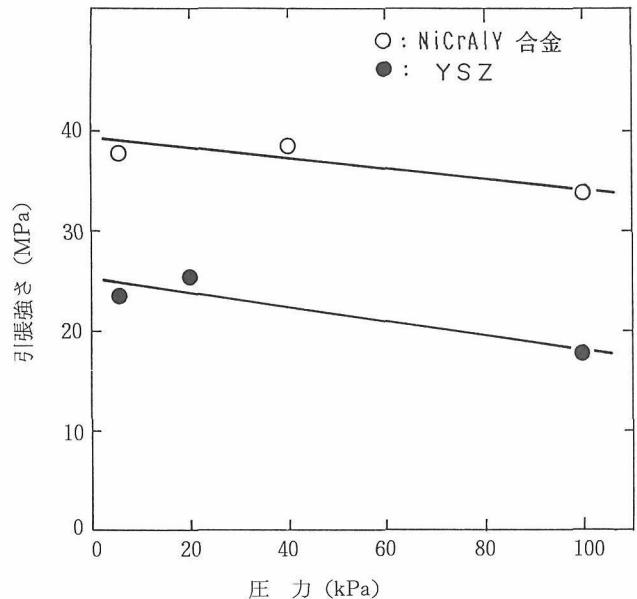


図13 LPPS 及び APS 法による Ni-Cr-Al-Y 合金と YSZ 皮膜の引張強さ

### 2.3.3 半移送アーカープラズマ溶射 (STAPS法) による皮膜の緻密化

APS法により形成される皮膜において、基材との境界には十分な結合の得られていない部分が存在し、また、熱処理皮膜の引張試験では、基材との境界部で多く破断している。したがって、Ni-Cr-Al-Y合金皮膜と基材境界の結合強化をはかることを主な目的に、第三の方法として、STAPS法について検討した。

本法は、移送アーカーで被溶射面を高度に過熱あるいは表層部を溶融させることによって基材面と衝突する溶射粒子との密着性、結合性を向上させると同時に、皮膜形成過程で発生する応力をアーカー熱により緩和させる効果が期待される。

なお、表3において、本法の溶射距離が減圧度によって異なるのは、減圧中では、減圧度が高くなるのに伴ってアーカーの発生可能な距離が大きくなるため、本法ではその最大値に溶射距離を設定したためである。

#### 2.3.3.1 組織

STAPS法で得られたNi-Cr-Al-Y合金皮膜の断面構造の一例を図14に示す。本法により形成される皮膜には溶射粒子の積層による皮膜形成と形成された皮膜の表層部の溶融がくり返されることにより生成されたとみられる折出相を含む組織が観察される。この場合、図15に示す断面のSEM写真及び図16の皮膜と基材境界部のEPMA分析結果に見られるように、皮膜と基材の境界部には結合相が形成されていることが認められる。

#### 2.3.3.2 硬さ

Ni-Cr-Al-Y合金皮膜の断面について、ビッカース硬

さ（荷重98N）を測定し、皮膜の特性評価を行った。  
減圧度40, 20及び6.7KPaの条件で、STAPS法により形

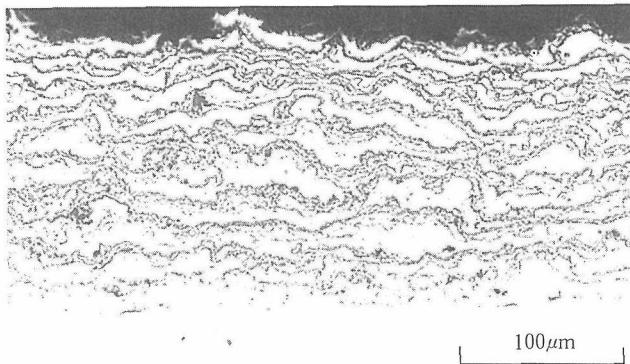


図14 STAPS法によるNi-Cr-Al-Y合金皮膜の断面組織

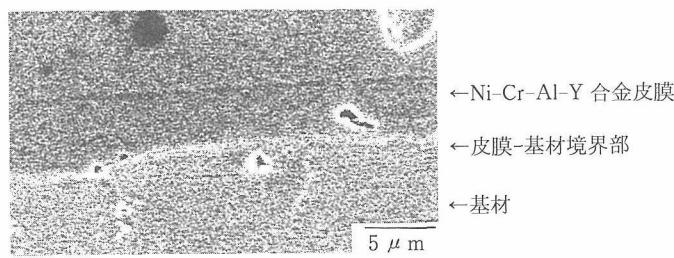


図15 STAPS法によるNi-Cr-Al-Y合金皮膜断面のSEM像

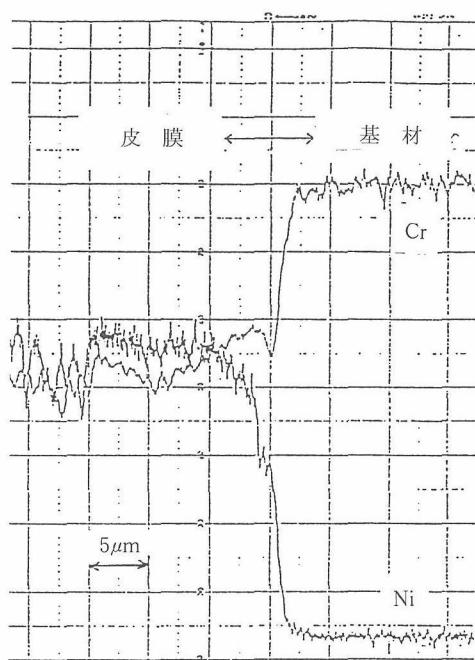


図16 STAPS法によるNi-Cr-Al-Y合金皮膜断面のEPMA分析結果

成したNi-Cr-Al-Y合金皮膜の断面硬さ（平均値）は370～420が得られた。この値は、前出の図10で求めたAPS法による皮膜の300（平均値）に比べてかなり高くなっている。このことは、STAPS法により緻密な皮膜が得られたことを示すと共に、皮膜形成時のアーチによる皮膜表層部の溶融・凝固過程で生成されたと考えられる。Ni-Cr, Ni-Al等から成る微細な金属間化合物の介在によるものと推測される。これらの現象は、また、図14における皮膜断面の構造からも理解される。

#### 2.3.4 減圧プラズマ溶射 (LPPS法) による傾斜組成皮膜の形成

プラズマ溶射により形成される傾斜組織皮膜の緻密化、均質化並びに結合強化を主な目的として、これまでに、形成皮膜に対する熱処理及びLPPS法、STAPS法による皮膜形成について検討した。その結果、本目的的ためには、いずれの手法も有効であることが明らかになった。とくに、LPPS法は、他の方法に比べて全般に良好な皮膜が形成される特徴のあることがわかった。

本実験では、LPPS法による傾斜組成皮膜の形成を試みた。すなわち、第1期のAPS法で行ったと同様に、減圧中においてNi-Cr-Al-Y合金とYSZ粉末を用いた場合の溶射時の付着率を測定し、その結果を基にして傾斜組成になるようにそれぞれの粉末の送給量を制御して皮膜形成を行った。

Ni-Cr-Al-Y合金及びYSZ粉末の付着率は、減圧度を6.7KPaに一定したとき、それぞれ、50%及び8%であった。したがって、この値を基にして粉末送給量に補正を加えて傾斜組成皮膜の形成を試みた。ここで、LPPS法の付着率がAPS法でのNi-Cr-Al-Y合金の70%, YSZの43%に比べてかなり低い値が得られているのは、LPPS法ではAPS法に比べて溶射粒子の飛行速度が高いこと及び加熱・溶融に寄与するプラズマジェットの気体密度が低いため、ジェットから溶射粒子への熱伝達度が低下するので粒子が溶融されにくくなる<sup>5)</sup>ことによると考えられる。

LPPS法で形成された皮膜の断面構造を図17に示す。図よりNi-Cr-Al-Y合金からYSZへ組成遷移相を有する緻密な傾斜組成皮膜が得られていることが判る。

この皮膜の組成傾斜の度合は、APS法による皮膜で評価したと同様に、硬さ測定により調べた。その結果を図18に示す。硬さ曲線は、全般的に皮膜の厚さ方向に上昇しておりNi-Cr-Al-Y合金層からYSZへ組成が遷移していることを示している。

また、得られた傾斜組成皮膜の引張試験を2.3.1.4項と同様の手法で行った。その結果、破断はYSZ層内に生じ、そのときの強さは21MPaであった。これは、2.3.2.2項でのLPPS法によるYSZの単相皮膜と同等の値であり、APS法による皮膜に比べて強化されていることを示している。

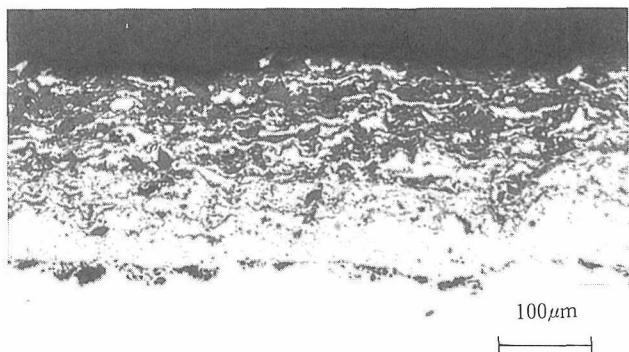


図17 LPPS 法による傾斜組成皮膜の断面構造

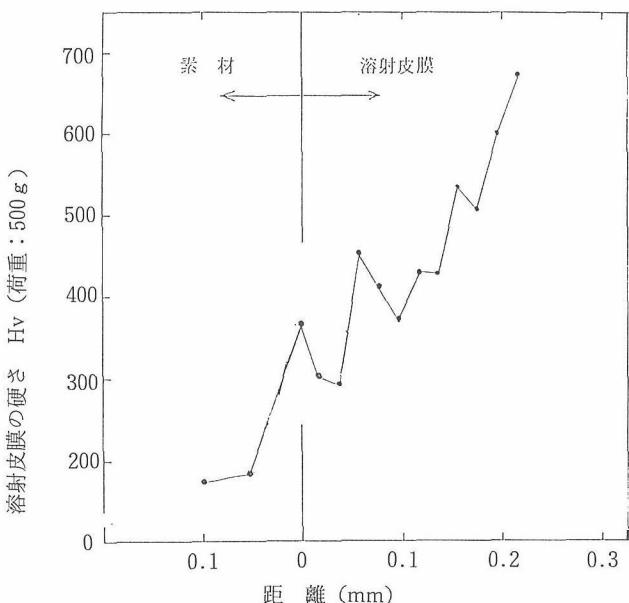


図18 LPPS 法による傾斜組成皮膜断面の硬さ

## 2.4 結言

プラズマ溶射により形成される傾斜組成皮膜のち密化、均質化及び結合強化を主目的として、大気中プラズマ溶射(APS法)で形成した皮膜の熱処理を行い、さらに、減圧中でのプラズマ溶射(LPPS法)及び半移送アーケープラズマ溶射(STAPS法)による皮膜形成を試みた。

本実験で得られた皮膜について、組織、ち密性、結合性などの諸特性を調べて各手法の有効性を検討した。結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 大気中プラズマ溶射(APS法)により形成されるNi-Cr-Al-Y合金とYSZの単相及び複合皮膜に対する熱処理は、皮膜のち密化及び均質化を促進する。
- 2) 減圧プラズマ溶射(LPPS法)は、Ni-Cr-Al-Y合金及びYSZ皮膜のち密化、均質化並びに結合強化に有用である。
- 3) 半移送アーケープラズマ溶射(STAPS法)では、

Ni-Cr-Al-Y合金皮膜のち密化と共に基材との結合性向上に大きな効果が挙げられる。

- 4) 本実験で得られた知見を基に、減圧中でのプラズマ溶射によりNi-Cr-Al-Y合金及びYSZ粉末を用いて傾斜組成皮膜の形成を試み、ち密性、均質性、結合性共に良好な連続組成遷移皮膜の形成が可能であることがわかった。

## 謝辞

半移送アーケープラズマ溶射によるNi-Cr-Al-Y合金皮膜の組織について、材料設計研究部の原田広史氏に有益な御教示をいただいた。また、溶射皮膜の物理測定に際しては、計測解析研究部の土肥春夫、本間一廣、磯田幸宏の諸氏より懇切な協力をいただいた。ここに、深甚の謝意を表します。

## 参考文献

- 1) I. Shiota, Y. Shinohara, Y. Imai, and S. Ikeno:Poc., 1st International Symposium on FGM, Sendai, (1990), p. 219.
- 2) Y. Shinohara, Y. Imai, S. Ikeno, and I. Shiota:Poc., 1st International Symposium on FGM, Sendai, (1990), p. 225.
- 3) L. Pawlowski, D. Lombard, F. Tourenne, F. Kassabji and P. Fauchais:High Temp. -High Press, 17(1985)611.
- 4) 武田、井藤：プラズマ応用技術シンポジウム資料、未踏科学技術協会、(1990), 155.
- 5) M. Fukumoto, M. Ortiz, I. Okane:Proc. 8th Int. Sympo. on plasma chemistry, 4 (1987), 1934. 10.

## 研究発表

### (口頭)

- 1) TiC被膜の熱的安定性、篠原嘉一、今井義雄、池野進、塩田一路、日本金属学会、1990, 4.
- 2) Fabrication of the Functionally Gradient Materials (FGM) -The State of the Art-, Yoshitake A., Tamura M., Shiota I. and Niino M., ESA Symposium on Space Applications using Advanced Structural Materials, 1990, 4, Netherland.
- 3) Thermodynamical Stability between TiC and Ti, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S. and Shiota I., 5th Japan-U.S. Conference on CM, 1990, 6, Japan.
- 4) Thermal Stability of Functionally Gradient Ti-TiN Layers, Ikeno S., Shinohara Y., Imai Y. and Shiota I., 7th CIMTE-C-World Ceramics Congress, 1990, 7, Italy.
- 5) Thermal Stability of Ti and TiC Related with Substrate, Shiota I., Shinohara Y., Imai Y. and Ikeno S., 1st Interna-

- tional Symposium on FGM, 1990, 10, Japan.
- 6) Effect of Crystal Structure on Thermal Stability on Ti-TiC FGM, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S. and Shiota I., 1st International Symposium on FGM, 1990, 10, Japan.
- 7) Fabrication and Properties of FGM, Shiota I. and Watanabe R., Japan-France Joint Seminar on CM, 1990, 11, Japan.
- 8) FGM組織のキャラクタリゼーション, 篠原嘉一, 今井義雄, 池野進, 塩田一路, 日本金属学会, 1991. 4.
- 9) 均一および傾斜温度場におけるNi-Cr-Al-Y PSZ系FGMの熱的安定性について, 篠原嘉一, 今井義雄, 池野進, 塩田一路, 日本金属学会, 1991. 10.
- 10) 均一および傾斜温度場におけるFGMの熱的安定性, 篠原嘉一, 今井義雄, 池野進, 塩田一路, 第4回FGMシンポジウム, 1991. 10.
- 11) 高出力トーチによるプラズマジェットの性質, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 溶接学会, 1987. 10.
- 12) 金属及びセラミックスの単独溶射皮膜の形成, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 第2回傾斜機能材料(FGM)シンポジウム, 1988. 7.
- 13) 異種粒子独立溶射法による皮膜形成, 第3回傾斜機能材料シンポジウム, 1989. 9.
- 14) プラズマ溶射による傾斜組成皮膜の形成, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 溶接学会, 1989. 9.
- 15) プラズマ溶射法による傾斜組成皮膜の形成, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 溶接学会溶接法研究委員会, 1989. 10.
- 16) プラズマ溶射法による傾斜機能皮膜の形成とその性質, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 傾斜機能材料研究会第7回ワーキングショップ, 1989. 10.
- 17) 溶射法傾斜皮膜熱衝撃劣化部の組織と超音波特性, 吉井徳治, 島田道男, 秋山繁(船舶技術研究所), 福島孟, 非破壊検査協会, 1992. 3.
- 18) プラズマ溶射による成膜と皮膜の結合強化, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 溶接学会, 1992. 4.
- 19) 減圧プラズマ溶射による成膜と皮膜のち密化・結合強化, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 溶接学会溶接冶金研究委員会, 1993. 2.
- 20) プラズマ溶射による複合皮膜の形成, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, プラズマ応用技術研究会, 1993. 3.  
(誌上)
- 1) 傾斜機能材料の気相合成法, 塩田一路, 工業材料, 38, 12(1990), 33.
- 2) 傾斜機能材料の合成, 篠原嘉一, 塩田一路, 渡辺龍三, 日本複合材料科学会誌, 17, 5(1991), 179.
- 3) Thermal Stability of NiCrAlY PSZ FGM by Plasma Twin Torches Method, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S., Shiota I. and Fukushima T., ISIJ International, 32, 8(1992), 904.
- 4) 異種粒子独立溶射法による皮膜形成, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, FGM研究会会報, No. 6(1989), 36.
- 5) Formation of Graded Coatings by Plasma Spraying, Fukushima T., Kuroda S. and Kitahara S., 5th Int. Sym. of JWS, I, (1990), 393.
- 6) Gradient Coatings, Fukushima T., Kuroda S. and Kitahara S., Proc. 1st Int. Sym. on FGM, (1990), 145.
- 7) プラズマ溶射法による傾斜組成皮膜の形成—傾斜組成皮膜の形成のためのプラズマツイントーチ溶射法の適用—, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 日本学術振興会, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 32, 1 (1991), 91.
- 8) プラズマ溶射法による傾斜組成皮膜の形成—プラズマツイントーチ溶射法による傾斜組成皮膜の形成とその特性—, 福島孟, 黒田聖治, 北原繁, 日本学術振興会, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 32, 1 (1991), 91.

# レアメタルの高純度化による新機能創製のための 基盤技術に関する研究(Ⅱ)

科学技術振興調整費総合研究

反応制御研究部

古林英一, 上平一茂, 後藤建次郎, 藤井忠行, 尾崎 太,  
小川洋一, 吉松史朗<sup>\*1</sup>, 千葉光一<sup>\*4</sup>

基礎物性研究部

松本武彦, 松下明行, 山田 裕<sup>\*2</sup>, 平田俊也,  
毛利信男<sup>\*3</sup>

計測解析研究部

長谷川良佑

機能特性研究部

古林孝夫

平成2年度～平成3年度

## 要 約

この研究は、科学技術振興調整費により実施された産官学の協力による総合研究の後半（第Ⅱ期）に相当する。レアメタルはその潜在的特性を引き出すに十分な高純度材料が得られていないため、第Ⅰ期の昭和62～平成元年度において高純度化技術の開発に研究の重点を置き、種々のレアメタルの純度を従来のものより1～2桁向上させることに成功し、それに対応する超微量分析技術の開発や、材料の機能特性に及ぼす不純物の影響の基礎的な解明を進めた。第Ⅱ期平成2～3年度においては、高純度化の対象を希土類金属に置き、また純度向上と物性の関係解明に重点を移した。

その結果、固相電解による低酸素ランタンの実現や、最終の化合物状態での固相電解精製の可能性に関するデータを取得した。物理的手段による原子レベルでの分離精製として注目される光励起精製法では、第Ⅰ期のNd-Pr合金からNdを分離する実験を受けて、相互分離効率や回収効率を更に向上させる技術を探査した。また高純度希土類元素による新機能発現では、Y系とLa系の酸化物超電導体の超電導臨界特性に及ぼす構成元素の役割を、結晶のピラミッド構造の頂点酸素の挙動に着目して明らかにした。

## 1 緒 言

レアメタルは先端科学技術を支える材料として、その役割が今後ますます増大するものと考えられる。しかしこれらの材料は、その潜在的特性を引き出すに十分な高純度材料が、一部を除きこれまで得られていないため、関連する技術や知識の蓄積を図っていくことが極めて重要である。

とくに希土類元素は遷移金属の新顔として、各種の機能材料に重用され始めており、不可欠の材料に成りつつある。しかし一方では、希土類元素はその化学的性質が互いに類

似しており、通常の化学的方法では分離が困難である。また酸素などの侵入型元素との親和性が強く、これまで高純度の材料を供給する技術が確立していない。

本総合研究では、こうした観点から、高純度化技術の研究では、溶媒抽出法などの粗精製については企業が、浮遊帶域精製法、磁気浮上精製法などの中間精製については大学が、また実用技術として未開拓である固相電解法、光励起精製法などの高精製については金属材料技術研究所が分担し、研究を実施した。また高純度下による新機能創製（材料機能に及ぼす高純度化の効果）の研究では、超電導臨界特性に及ぼす酸化物超電導体の各構成元素の役割を原子論的に解明する研究を行った。

これらの研究は、高純度化技術の対象金属を希土類金属に絞る努力が成された以外は、第Ⅰ期から第Ⅱ期にかけて本質的に継続して実施された。

\*<sup>1</sup>現在：神戸製鋼所

\*<sup>2</sup>現在：名古屋大学

\*<sup>3</sup>客員研究官（東京大学物性研究所）

\*<sup>4</sup>特別研究員（新日本製鐵）

金属材料技術研究所では分担していないが、純度評価技術の研究ではICP質量分析法、荷電粒子放射化分析法等、最先端の分析法を希土類元素の超微量分析に応用した場合の技術的課題を検討し、希土類元素の超微量分析技術の分野を大きく前進させた。

以下では、金属材料技術研究所で分担した3つの研究サブテーマについて述べる。なお、第Ⅰ期の研究成果についてはすでに報告している<sup>1)</sup>。

## 2. 高純度希土類元素による新機能の発現(電子材料)

1986年に発見された高温超伝導体は、希土類を主成分とした銅の複合酸化物  $\text{LaBaCuO}$  であり、その臨界温度(超伝導転移温度)  $T_c = 30\text{K}$  は、従来の金属系材料の有していた最高記録  $23.6\text{K}$  をはるかに凌駕するものであった。本研究(第Ⅰ期)がスタートした1987年に入ると、 $90\text{K}$ で超伝導を示す  $\text{YBaCuO}$  が見いだされ、さらに翌年には  $\text{BiSrCaCuO}$  系の登場により  $T_c$  が  $100\text{K}$  の壁を超えることによって、液体窒素温度( $77\text{K}$ )における超伝導応用への期待が一気に高まった。

本研究の主要目的は、これらレアメタルを主成分とする酸化物超伝導体において、高純度原料を用いた材料作製により、超伝導特性の向上と新機能の創製をはかるとともに、超伝導発現の機構を解明することにある。そこで第Ⅰ期にはまず、レアメタルを含むそれぞれの構成金属や気相から混入する各種不純物及びそれにより生成する不純物相が、低温における臨界特性に及ぼす効果を広範に探った。一方、研究の進展とともに、酸化物材料の挙動は金属系材料に比してきわめて複雑であり、従来の理論が適用できない面が多いことも次第に明らかになってきた。

そこで、これに引き続く第Ⅱ期においては、高純度金属を出発原料とした均質な材料作製を行い、低温での電気的・磁気的な基本物性を明らかにすることを目的とした。とくに超伝導に支配的な  $\text{CuO}_2$  面に対峙する頂点酸素の超伝導発現に果たす役割や Cu 原子の置換効果などに焦点をあてた構造解明と同時にそれらの物性理解を深めることを目指した。

### 2.1 実験方法

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  (Y124相) は化学量論的な組成を有し構成元素は完全に秩序化している。そのうえ、合成された時点でホールが自己ドープされているなど極めて注目される性質を有する高温超伝導酸化物である。第Ⅰ期において  $T_c$  の圧力効果を測定したこの Y124 の特徴を解明するために、第Ⅱ期では中性子回折実験を行い、頂点酸素の挙動など構造の温度依存性を詳細に調べた。また、元素置換が超伝導酸化物の物性研究の上でしばしば有力な手段となる。したがって、高純度化された元素を Cu 原子と一部置換した試料を作製し、マイスナー効果やメスバウアー効果などの実験を行い、超伝導特性と添加元素の占有状態などの結

晶構造との関連を解明することを試みた。

さらに、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y123) 及び Y124 超伝導酸化物と類似構造を持つ  $\text{La}_2\text{CaCu}_3\text{O}_8$  (La2126) や  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  (Y247) を合成し、結晶構造学的な原子レベルでの環境と電子状態、フォノン構造との関連を詳しく調べるために、これらの酸化物でメスバウアー効果やFT-IRの実験を行い、相互比較を行うなど超伝導酸化物の電気的・磁気的性質を詳しく調べた。

## 2.2 結果と考察

### 2.2.1 Y124 での結晶構造の温度依存性

これまで結晶構造と超伝導との相関はしばしば問題とされてきた。とくに、最近、X線や中性子回折実験から求まる平均構造から大きくはずれた局所的な構造変化が超伝導転移点近傍で生じると相次いで報告されている<sup>2)</sup>。特に、注目されるのは頂点酸素に関して“2重井戸型ポテンシャル”的存在である。Y123系についての中性子回折実験では立証されていないが、EXAFSの実験結果の解析は、c軸に沿って約  $0.1\text{\AA}$  離れた2つの安定点の存在<sup>2)</sup>や格子のソフニング<sup>3)</sup>を示唆している。そこで、構造欠陥の無いY124系について、とくに頂点酸素に着目した中性子回折実験を試みた。

図1は、 $\text{CuO}_2$ 面上の Cu 原子と頂点酸素の結合距離の温度変化を示している。また、図2は頂点酸素の c 軸方向の

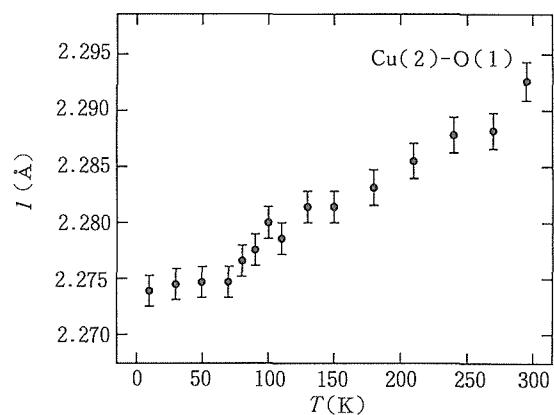


図1 Y124 での頂点酸素と  $\text{Cu}(2)$  原子との結合距離の温度依存性

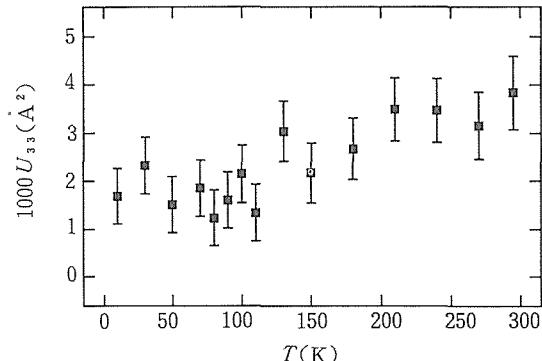


図2 Y124 での頂点酸素の c 軸方向の温度因子の温度変化

温度因子の温度依存性を示している。この実験では、まだ統計誤差が大きくて断定的な結論は出せないとはいっても、いずれの結果も  $T_c$  近傍での構造変化を示唆しているとも解釈できる。極めて興味深い結果ではあるが、これらの確認には、さらに精度の高い実験が不可欠である。

### 2. 2. 2 Y124 での置換効果

Y124 系の Cu の一部を Fe, Ni, Co 等で置換した場合の  $T_c$  の変化やマイスナー効果を調べた(図 3(a), (b))。そ

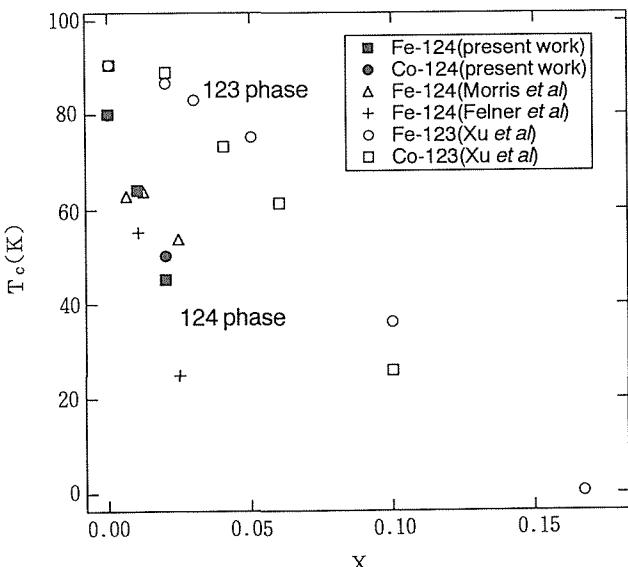


図 3(a) Y124 の Cu の一部を Co や Fe で置換した場合の  $T_c$  の組成依存性、Y123 での結果も参考のために示している。

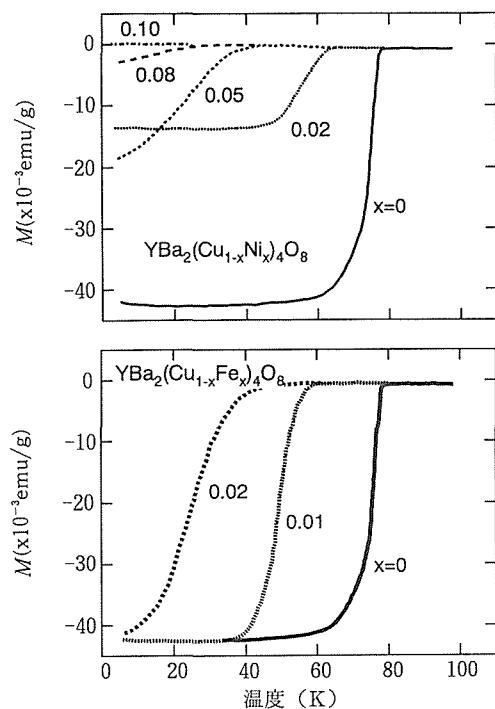


図 3(b) Y124 での置換効果。(上) Ni 置換、(下) Fe 置換。

の結果、いずれの元素を添加しても  $T_c$  が減少した。しかし、マイスナー効果の体積分率の変化は、Fe と Co 添加で殆ど認められなかったが、Ni 添加では顕著に減少した。更に、Ni 添加試料での中性子回折実験の結果は、Ni は  $\text{Cu}_2\text{O}$  面上のサイトのみを占有することが明らかになった。これは、1 次元チェーンと 2 次元面上の 2 種類のサイトを占有する Y123 系とは顕著な違いである。

超伝導と磁性や構造との関連を調べるために、Fe で一部置換した Y124 及び Y123 の試料でメスバウアー効果を測定した。その結果、図 4 に示すように低温での Y124 のスペクトルは磁気秩序の発生を示している。この結果は、Y123 で観察されたように Y124 でも超伝導と磁気秩序の共存を示唆するものである。また、Y123 単結晶で得られた角度依存性の代表的なメスバウアースペクトルを図 5 に示し

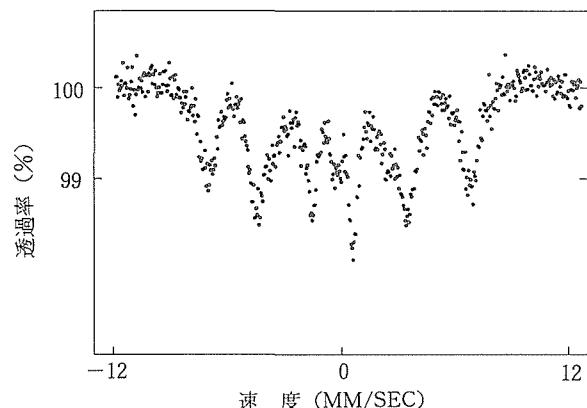


図 4 Y124 でのメスバウアースペクトル。測定温度 5 K.

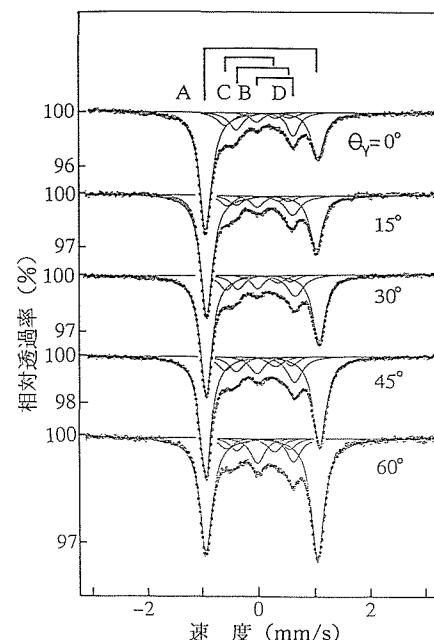


図 5 Y123 単結晶で測定したメスバウアースペクトルの方位依存性

ている。測定は、 $a$ - $c$ 面内での $\gamma$ 線方向と $c$ 軸との傾き角 $\theta$ を変えながら行われ、その結果は4つのdoubletによって解析された。これらのdoubletの強度比の角度依存性を図6に示す。この結果より、3つのdoublet (A, B, C)について、電場勾配の主軸は $c$ 軸と一致しているが、その大きさは $a$ 軸のそれとほぼ等しいことが分かった。また、1.7Kでの結果は磁気秩序が超伝導と共存していることを示唆している。

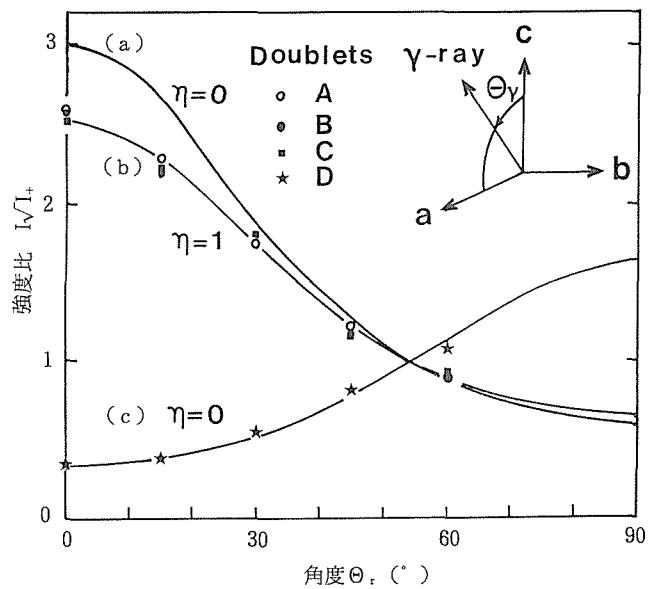


図6 図5に示される各成分の角度依存性

### 2. 2. 3 La2126系のメスバウアースペクトル

La系2126酸化物のCuサイトの一部をFeに置換してメスバウアースペクトルを測定した。この酸化物では $T_c$ は酸化物合成時の酸素分圧に依存しており、本実験に用いられた試料では、(a) 2気圧(常伝導)、(b) 50気圧( $T_c = 10\text{ K}$ )、(c) 400気圧( $T_c = 50\text{ K}$ )であった。メスバウアースペクトルの解析結果によると、図7に示すように基本的にはアイソマーシフトの大きい2つの $\text{Fe}^{3+}$ とそれが小さい $\text{Fe}^{4+}$ との3成分のスペクトルに分解される。その成分比は酸素量の異なる超伝導になる試料とそうでない試料とでは顕著に異なることが判明した。また、4.2Kでのスペクトル結果(図8)は、この酸化物についても超伝導と磁気秩序が存在することを示している。

### 2. 2. 4 Y247の合成

高温では安定なY247は通常低温ではY123とY124とに分解する。そのため、その合成には反応温度(990°C)よりも急冷が必要である。合成時の酸素圧は20気圧であるため、冷却速度を上げることは難しい。そこで、冷却速度を200°C/Hと50°C/Hでの実験を試み、生成物をX線回折で同定した。その結果、前者では僅かに $\text{CuO}$ が含まれるもの

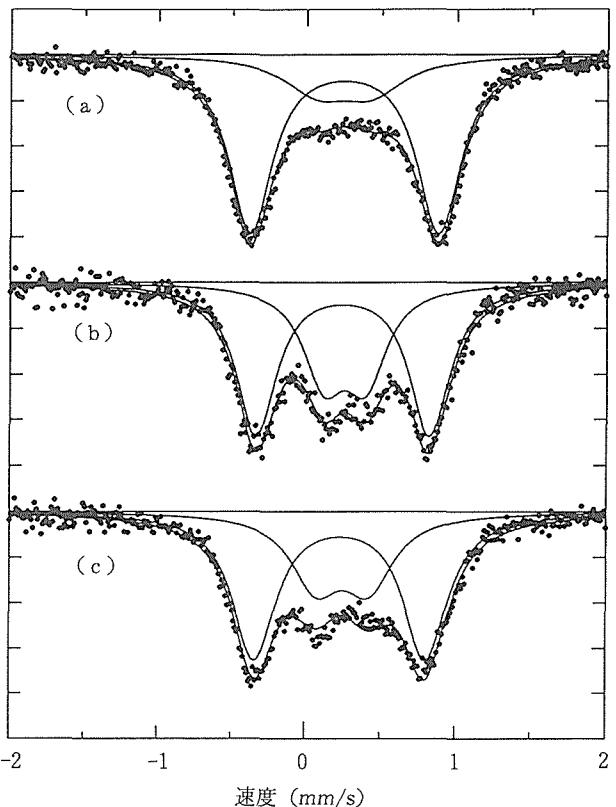


図7 室温で得られたLa2126でのメスバウアースペクトルの試料依存性。  
合成時の酸素分圧 (a) 2気圧, (b) 50気圧, (c) 400気圧

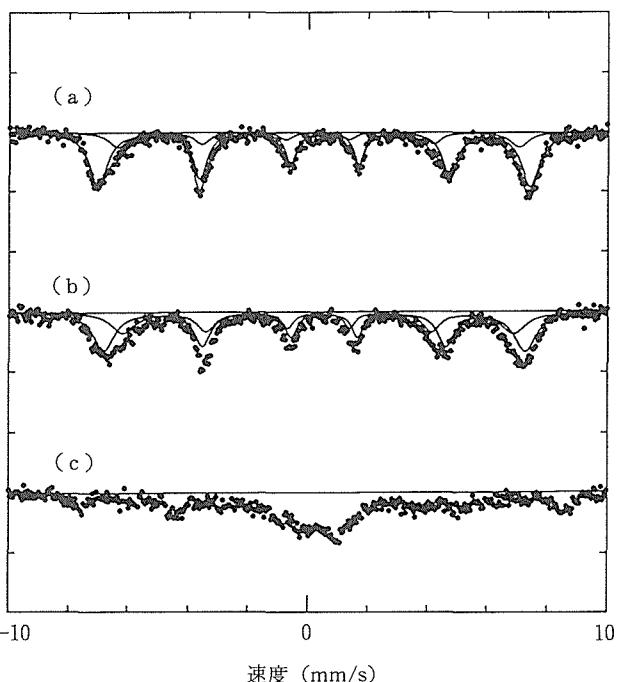


図8 4.2Kで測定されたLa2126でのメスバウアースペクトル。  
(a), (b), (c) は図7と同じ。

の大部分 Y247 相であると判明した。冷却速度が遅い場合には、Y124 相の回折線が明らかに認められた。なお、Co を添加した場合、遅い冷却速度でも Y247 の分解が抑制されることが分かった。合成されたこれらの電気抵抗を図 9 に示す。超伝導の臨界温度  $T_c$  は非ドープ Y247 で約 70K、Co ドープで約 50K であった。なお、これらの試料は酸素最適化処理を行っていない状態である。

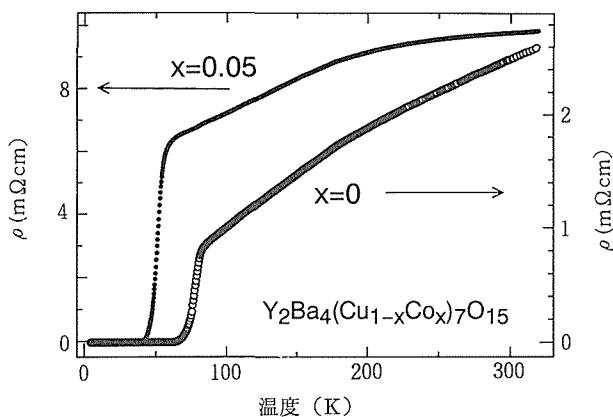
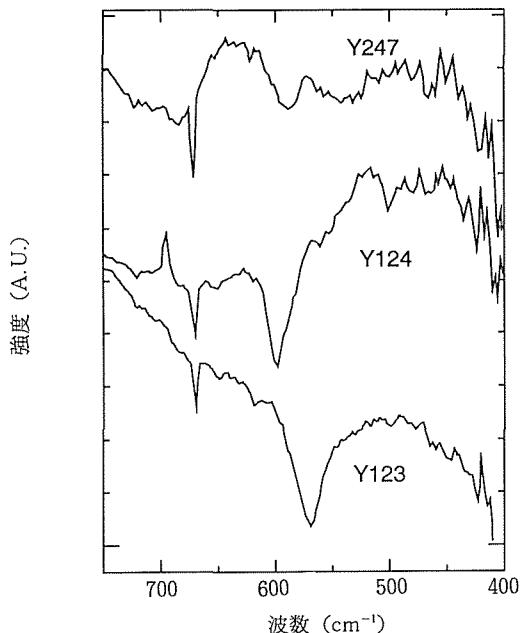


図 9 Y247 系酸化物の電気抵抗

#### 2. 2. 5 FT-IR

類似構造をもつ Y123, Y124 及び Y247 の FT-IR スペクトルを測定し、頂点酸素の挙動に焦点をあて超伝導発現との相関を明らかにするための実験を進めている。測定は 40~10000 cm<sup>-1</sup> の範囲で行った。その結果、図10 に示すよ

図10 室温での Y123, Y124 及び Y247 の FT-IR スペクトル。500~600cm<sup>-1</sup> の吸収は頂点酸素とチェーンの Cu 原子との結合による。

うに 400~700 cm<sup>-1</sup> の波数領域でいわゆるピラミッド構造の特異性を反映する頂点酸素に関連した振動モードが観察された。今後、これらの波数領域で温度依存性の測定を行い超伝導と格子不安定性や 2 重井戸型ポテンシャルについての研究を進める予定である。

また、Cu サイトを他の金属元素で置換した Y124 についても FT-IR の測定のための予備実験として中性子回折実験を行った試料についても、結合距離と振動モードや超伝導との相関を調べる予定である。

#### 2. 3 小括

レアメタル系酸化物高温超伝導体として初期に見いだされ、物性研究のモデル物質となっている LaSrCuO 化合物、YBaCuO 化合物などの高純度結晶の合成に成功し、これら超伝導体の構造や低温での電磁的物性を基礎的立場より評価した。とくに、Y124 のピラミッド構造で CuO<sub>2</sub> 面と対応する頂点酸素の挙動は  $T_c$  で何らかの構造変化の存在を示唆しているが、超伝導発現に果たす役割については立証するに至らなかった。また、超伝導体として高機能化をはかるためには、高純度原料を用いるとともに、組成と構造の緻密な制御が必要であることが明らかになった。

#### 3. 固相電解による希土類金属標準物質の創製と物理的性質の評価に関する研究

希土類金属に含まれる種々の不純物元素の中で量的に多く多いものは酸素、窒素などのガス系不純物元素である。従って、希土類金属の高純度化を達成するためにはこれらのガス系不純物元素を取り除くことが必要である。固相内での溶質原子のエレクトロトランスポートを利用した固相電解精製法はそのための有力な手段である。そこで、第Ⅰ期では固相電解精製装置を試作し、実用的に重要な希土類金属であるガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム及びランタンを対象にガス系不純物元素（酸素、窒素、炭素及び水素）の固相電解挙動を調べた。その結果、①実験温度において結晶構造が FCC のランタンと HCP の他の三種類の金属では不純物元素の挙動に顕著な相違があること、②ランタンの場合は例外として、上記の四種類の不純物元素の中では酸素が最も顕著に泳動してアノード側に移行すること、並びに③固相電解でも炭素は除きにくいことなどがわかった。

第Ⅰ期ではこれらの知見をもとに酸素含有量 50 mass ppm、窒素含有量 30 mass ppm の高純度ガドリニウムを得たが、第Ⅱ期では単体金属のランタンと金属間化合物のエルビウム 3 ニッケルの固相電解を取り上げ、標準物質の創製と物理的性質の評価を目的とした。固相電解で前記のガス系不純物元素を効果的に除くためには出発材料もある程度高純度であることが必要であり、とくに市販品純度の希土類金属を出発材料にする場合には酸素量の低減が重要である。そこで、極低酸素ポテンシャル下での雰囲気処理に

より予備精製法について検討し、酸素含有量 400 mass ppm 台のランタン試料を得た。この試料について約200時間の固相電解を行い、酸素含有量 100 mass ppm 以下の低酸素ランタンを調製し、磁化測定を行った。また、金属間化合物については固相電解用の丸棒試料の簡便な作成法として溶融体の吸い上げー急冷法について検討した。この方法で得られたエルビウム 3 ニッケルについて固相電解を行い、ガス系不純物元素の泳動の可能性について調べた。

### 3.1 実験方法

#### 3.1.1 予備脱酸実験

石英反応管とマッフル炉からなる簡単な実験装置（図11）を用いた。蓋つきのカルシア坩堝の中に適量のカルシウム片と希土類金属の小試片 ( $10 \times 10 \times 2$  mm) を入れたものをさらに鉄製の容器に封入した。この容器をアルゴン流通下の石英反応管の底に置き、外部よりマッフル炉で加熱し、カルシウムが溶融して坩堝に吸収される温度で一定時間保持した。ついで、室温になるまで放冷し、坩堝から試料を取り出し、表層部を研磨除去して酸素、窒素分析に供した。

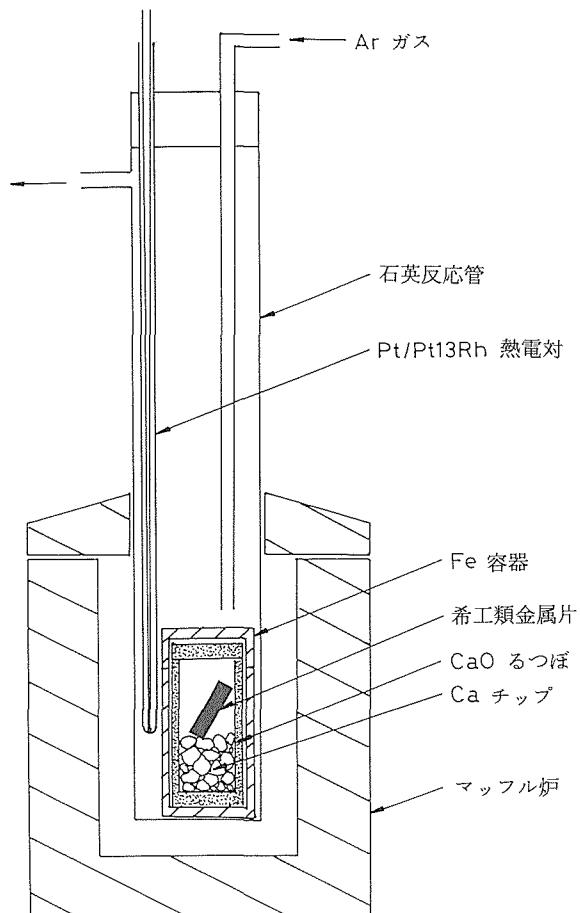


図11 予備脱酸実験に用いた装置

#### 3.1.2 固相電解実験

第Ⅰ期で試作した固相電解精製装置を用いた。反応容器は覗き窓つきのステンレス製超高真空容器（内径 300 mm, 長さ 600 mm, 到達真空度  $10^{-8}$  Pa）で、排気系は主排気ポンプがスパッタイオンポンプ（排気容量 320 l/s），補助ポンプがチタンゲッターポンプとターボ分子ポンプである。直流電源は最高出力 10 V, 700 A の定電流発生装置を用い、ハメチックシールの水冷導入端子を介して反応容器内に設けた固相電解用の電極を連結した。試料棒を上下の電極の間にほぼ垂直に取付け、その周囲をスリット付きの円筒型遮熱板（内側：タンタル）で覆った。超高真空中で所定時間、所定の温度に試料棒を通電加熱したのち、容器内で放冷し、取り出してガス分析等に供した。試料棒の温度は覗き窓を通して放射温度計で測定し、電流値の微調整を手動で行った。

#### 3.1.3 ガス分析

Leco 社製のガス分析装置を用いた。すなわち、酸素及び窒素については TC-436 型酸素・窒素同時定量装置を用い、インパルス加熱不活性ガス搬送-赤外線吸収法で酸素、同一熱伝導法で窒素を定量した。水素については RHI 型水素分析装置を用い、高周波加熱溶融-熱伝導度法で定量した。また炭素については CS-444 型炭素分析装置を用い、高周波加熱燃焼-赤外線吸収法で定量した。

#### 3.1.4 組織観察及び物性測定

組織観察には金相顕微鏡、EPMA およびオージェ電子分光を用いた。試料の研磨はバフ研磨で行った。磁化率の測定には SQUID 及び住友重機製磁化測定装置（最低測定温度 12K）を用いた。硬さ測定にはビッカース硬さ試験機を用いた。

### 3.2 実験結果と考察

#### 3.2.1 ランタンの予備脱酸

希土類金属の予備脱酸、とくに酸素介在物との分離に有効な方法として蒸留法が知られているが、タンタル容器内への試料の封入が煩雑であるうえ、蒸留された金属をさらに溶解加工して固相電解精製に適したサイズに調製する必要がある。しかし、希土類金属は環境からの汚染を受け易いので、特殊仕様の溶解加工設備がないと上記の調製は困難である。予備脱酸を行わない市販の試料の場合も、インゴットから直接切りだした試料が一番汚染が少ない。そのような試料でも一般に 1000 mass ppm を越える不純物酸素を含有している。そこで、本研究では市販品純度の丸棒試料をさらに脱酸する方法として、 $\text{Ca}(\text{l})-\text{CaO}(\text{s})$  平衡系の低酸素ボテンシャルを利用した雰囲気脱酸について検討した。図12に示すように  $\text{Ca}-\text{CaO}$  系の平衡酸素分圧  $\log P_{\text{O}_2}$  は  $\text{La}-\text{La}_2\text{O}_3$  系よりも若干小さい。従って、前者の雰囲気中に試料を保持することによりランタン中の酸素を除くことが理論的には可能である。そこで、3.1.1 の方法による脱酸実験を行った。表1に処理時間が 18 時間の場合の結果

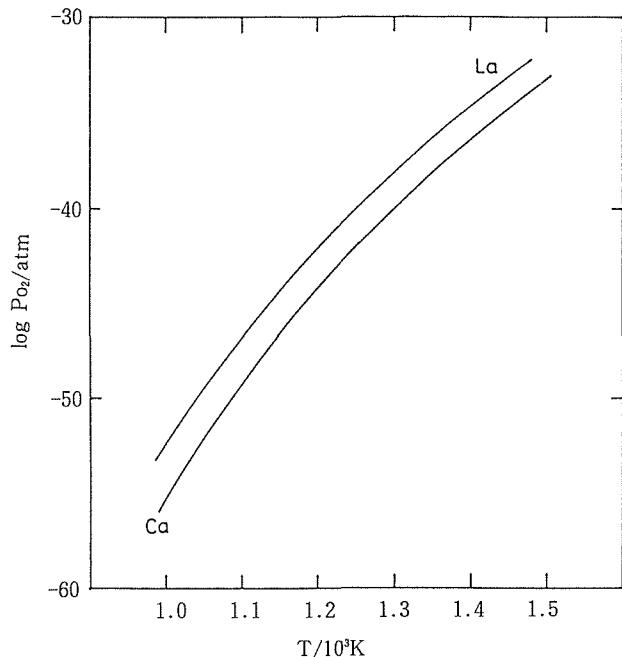
図12 Ca-CaO系及びLa-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の平衡酸素分圧

表1 CaO/Caの平衡酸素圧下での雰囲気処理精製酸素濃度 (mass ppm)

	Pr	Nd	Gd	Dy	La
処理前	1300	800	3500	3500	1500
処理後	180	200	3400	3800	300

\*18時間処理

を示す。参考のため、ランタン以外の希土類金属についての結果も併せて示す。プラセオジムの場合は例外として、おおむね熱力学的な脱酸の駆動力の大小の順 (La > Pr > Nd > Gd > Tb > Dy) に従って酸素濃度の減少が認められた。

### 3.2.2 ランタンの固相電解

小試験片を用いた上記の実験で、固相状態のまま300 mass ppm 程度まで酸素を減らせることがわかったので、次にやや大型の鉄製容器を用意し、その底にカルシウム・チップおよび固相電解用ランタン試料 (10 × 10 × 60 mm) を封入して脱酸処理を行った。なお、試料は容器の上部より吊り下げた。この脱酸処理により平均酸素含有量を約 400 mass ppm の試料が得られたので、さらに固相電解に供した。すなわち、超高真空排気下でのアウトガストを兼ねた三日間の通電加熱で800°Cまで徐々に昇温し、ついで800°Cで100時間保持した後、820°Cに昇温してさらに100時間保持し、合計200時間の固相電解を行った。それにより酸素含有量 100 mass ppm レベルの低酸素試料が得られた。

上記の固相電解温度の800°Cはランタンの融点の9割相

当温度である。不純物酸素濃度の高い市販品純度のランタンをそのまま用いてこの温度での固相電解を行うと、介在物の析出とともに試料棒の高抵抗化によって比較的短時間の内にアノード側が溶断する。溶断を防ぐためには予め酸素濃度を十分に低減しておく必要がある。3.2.1の極低酸素処理はそのための一つの手段であるが、処理時間が長くなると試料中へカルシウムが拡散し、固溶酸素が固定される可能性がある。また、十分高純度のランタン試料を用いれば、理論的には酸素イオンの易動度が飛躍的に増大するγ相（融点の95%相当温度以上）を利用して精製に必要な時間をβ相の場合の約1/10に短縮できる。

### 3.2.3 ランタンの物性測定

純度の異なる種々のランタン材料（国産市販材料、電子ビーム溶解ランタン材料、固相電解材料及び海外A研究所ランタン）についてSQUIDによる磁化測定（東北大工・深道研究室）とビッカース硬さの測定を行った。表2に酸素濃度、窒素濃度及びビッカース硬さ、図13に磁化測定の結果を示す。酸素、窒素の含有量の差異による硬さの相違は僅少であった。磁化については極低温域において顕著な違いが認められたが、主として鉄不純物の濃度の違いによるものと推察される。

表2 各種ランタン材料の不純物量及び硬さ

	酸素	窒素	鉄	Hv
1. 国内 N 社	1500	500		44
2. 国内 S 社*	200	50	170	35
3. 本 実 験	100	30		34
4. 海外 A 研究所	50	20	60	40

\*試験製作品

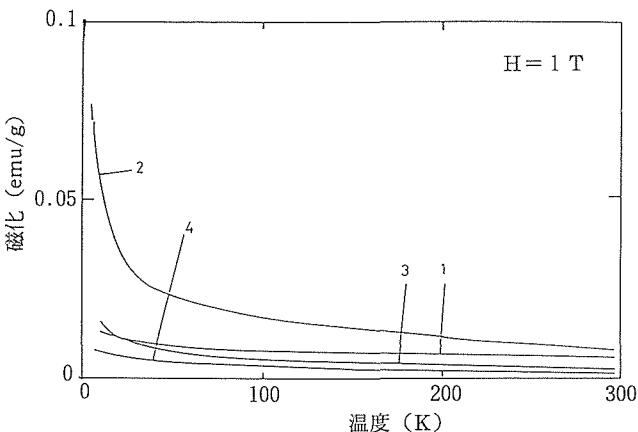


図13 SQUIDによる各種純度ランタンの磁化測定

### 3.2.4 金属間化合物の固相電解

エルビウム3ニッケル (Er<sub>3</sub>Ni) は非コングルエント組成の金属間化合物である。この種の化合物の単相物質の調製

法としてはメカニカルアロイのような固相拡散法が考えられるが、原料となる希土類金属の洗浄など微粉末の調製が難しい。一応、アーク法による超微粉の調製を試みたが、X線回折の結果生成物はほとんど酸化物であった。そこで、ここでは溶融試料の吸い上げ・急冷により、直接固相電解用のサイズの試料を調製することを試みた。試料の溶解には高周波加熱コイルと炭素ルツボを用い、化学量論比の割合で小塊状の原料金属をルツボ内に挿入し、アルゴン雰囲気中でエルビウムの融点(1529°C)まで加熱して溶解した。急冷によって得られた原料棒(直径8mm、長さ50mm)を10<sup>-5</sup>Paの超高真空中で変態点(756°C)より約50°C下の700°Cに通電加熱し、電流密度220A/cm<sup>2</sup>で50時間保持した。電解前後の侵入型不純物元素濃度及びビッカース硬さを表3に示した。酸素、炭素についてはアノード方向への泳動の傾向が示唆された。磁化率の測定においても原料、アノード及びカソード側で多少、差異が見いだされた。ちなみに、通常の真空アーク溶解で調製したエルビウム3ニッケル試料は酸素4000mass ppm台、窒素90mass ppm台であった。

表3 Er<sub>3</sub>Ni中での侵入型不純物元素の泳動

原料棒	カソード側	アノード側
酸素	9000	7700
窒素	3100	2600
炭素	2300	1900
Hv	400	430
		440

### 3.3 小括

- (1) 固相電解試料の予備脱酸の方法としてCa-CaO平衡系の低酸素ポテンシャルを利用した雰囲気処理を取り上げ、小試片による実験結果からこの方法がランタンの予備脱酸に有効であることを確かめた。
- (2) 上記の方法を用いて市販品純度の固相電解用試料について脱酸処理を行い、酸素含有量を400mass ppmまで低下させた。この試料について200時間の固相電解実験を行い、カソード側で酸素含有量10mass ppmレベルの低酸素試料を得た。
- (3) 種々の純度のランタン試料について硬さ測定及びSQUIDによる磁化測定を行った。硬さに及ぼす純度の影響はあまり顕著ではなかったが、極低温における磁化に対しては顕著な影響が生ずることが示唆された。
- (4) 金属間化合物の固相電解用棒状試料の調製法として、高周波炉を用いて試料の溶融・吸い上げの可能性を検討した。この方法で得られたエルビウム3ニッケルの丸棒試料について固相電解実験を行った。磁化測定、化学分析の結果からガス系不純物元素の泳動の可能性が示唆された。

### 4. 光励起技術による薄膜生成速度に関する研究

光励起精製技術は原子の離散的なエネルギー準位に着目した新しい原理のレアメタルの高純度化法であり、気相状態において対象元素種の励起準位に応じた波長のレーザー光と原子を相互作用させることにより選択励起し、最終的にはイオン化、あるいはその他の分子種と反応させ、対象元素種を電磁場等の方法で分離除去あるいは回収する技術である。第Ⅰ期研究においては、本研究所は「光励起精製技術の開発に関する研究」を分担し、新日本製鐵㈱と共同して実施した。そこでは、対象レアメタルとしてネオジムを選び、光励起精製法に必要な光反応系の設計と分離回収技術に関する基礎的な検討を行った結果、不純物としてプラセオジムを含むネオジムの高純度化を実証した。

本研究は上記の第Ⅰ期研究に引き続く第Ⅱ期研究「光励起精製技術による高純度薄膜の創製と物理的性質の評価に関する研究」として行われたものである。光励起精製技術は、原理的にはレアメタルの汎用の高純度化法となり得る技術であり、様々な応用が考えられるが、本研究では、中でもその多様な機能性において発展性の高い素材形態である薄膜に着目し、薄膜製造プロセスへの光励起精製技術の適用を目指した。研究は、「光励起反応による薄膜純度に関する研究」と「光励起技術による薄膜生成速度に関する研究」として、それぞれ、新日本製鐵㈱と本研究所により分担された。本稿では、本研の分担分について述べる。

光励起精製法を高純度薄膜の生成に適用する場合、高純度化限度の向上もさることながら、薄膜の生成速度を向上させることが技術として重要な観点である。第Ⅰ期の研究において、最もイオン化効率が高い577.612nmの波長を使用する1波長3段階選択イオン化スキームを用いて不純物としてのプラセオジムを約1/16に低減したネオジムの高純度薄膜の創製に成功した。しかし、この高純度薄膜の生成速度は数十時間に10nm程度であり、薄膜生成速度の向上が解決すべき問題点として残り、本分担テーマの課題となつた。高純度薄膜作成を原子・イオンの物質移動にかかるプロセスとして考察すると、薄膜生成速度の向上は1)イオン化過程におけるイオン化收率の向上、と2)イオンの電場による回収過程における回収効率の向上の二つの視点から追求すべきであることがわかる。本研究においては、第Ⅰ期と同じくネオジムを対象金属とし、この二つの視点に関する基礎的な検討をおこなつた。

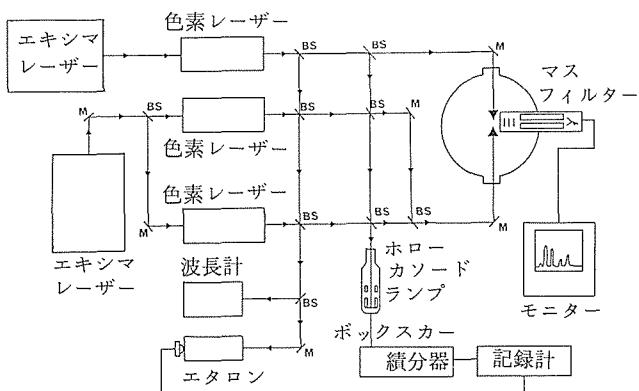
#### 4.1 高効率イオン化技術の検討

##### 4.1.1 実験方法

第Ⅰ期の研究により発見された波長577.612nmのレーザー光による1波長3段階イオン化スキームの有効利用をはかることを念頭においてイオン化量を検討した。このスキームが実在準位を経た共鳴遷移によるものかどうかを調べ、さらに、別の波長のレーザー光を照射することによ

り、生成するイオン量が増加できないかどうかを調査した。

上述のイオン化スキームの各遷移が実在準位を経たものであるかどうかをオプトガルバノ分光法およびレーザーイオン化分光法を併用して調べた。レーザー光源としては2台のエキシマレーザーと3台の色素レーザーからなり、独立に3種類の異なる波長を発生できる三段階光励起装置を用いた。実験系の模式図を図14に示す。レーザーイオン化分光法による測定の場合は図14の右上に示すマスフィルターを備えた真空チャンバー（光励起反応装置）を用いた。



BS: ビームスプリッター  
M: ミラー

図14 実験系の概要

#### 4. 1. 2 実験結果および考察

##### (1) 実験結果

波長577.612 nmのレーザー光による1波長3段階イオン化スキームの第二励起準位は「光励起による薄膜純度に関する研究」によって実在準位であることが明らかになったので、第三励起準位である終状態が実在準位か仮想準位かをオプトガルバノ分光法およびレーザーイオン化分光法を併用して調べた。基底準位から $18732\text{ cm}^{-1}$ への遷移に相当する553.68 nmの光と、 $18732\text{ cm}^{-1}$ から $35769\text{ cm}^{-1}$ への遷移に相当する586.96 nmの光を固定して3番目の光をスキャンした結果、 $35769\text{ cm}^{-1}$ から $53052\text{ cm}^{-1}$ への遷移に相当する位置で強いピークが見いだされた。これは、 $53052\text{ cm}^{-1}$ が第1イオン化エネルギーよりも高エネルギーであることから自動イオン化準位であると考えられる。さらに、この準位の全角運動量量子数を決定するために「光励起反応による薄膜純度に関する研究」により全角運動量量子数の決定された $35755\text{ cm}^{-1}$ ( $J=3$ )、 $35769\text{ cm}^{-1}$ ( $J=6$ )、及び $35789\text{ cm}^{-1}$ ( $J=4$ )から $53052\text{ cm}^{-1}$ への遷移が可能かどうか調べた。その結果、 $36769\text{ cm}^{-1}$ からの遷移は確認できたが、 $35755\text{ cm}^{-1}$ および $35789\text{ cm}^{-1}$ からの遷移は確認できなかつた。遷移時の全角運動量量子数Jの選択則 $\Delta J = 0, \pm 1$ によると $36769\text{ cm}^{-1}$ からの遷移では $53052\text{ cm}^{-1}$ は $J=5$ 、

$6, 7$ でなければならず、また $35744\text{ cm}^{-1}$ ( $J=5$ )からの遷移では $J=4, 5, 6$ でなければならない。さらに、 $35789\text{ cm}^{-1}$ からの遷移は認められなかったので、 $J \neq 3, 4, 5$ である。従って、 $53052\text{ cm}^{-1}$ 準位は全角運動量量子数 $J=6$ の自動イオン化準位であることが確認できた。以上の結果から、これまでの測定によれば最も高いイオン化効率を示した577.612 nmの波長を使用する1波長3段階イオン化スキームはすべて実在準位を経た共鳴遷移であることがわかった。

波長577.612 nmのレーザー光による1波長3段階共鳴イオン化スキームに関連する励起準位を図15に示す。このイオン化スキームは、準安定状態の $1128\text{ cm}^{-1}$ から出発する遷移を利用しているため、ネオジム原子の例えれば $1550^\circ\text{C}$ における熱的励起分布計算によれば、全体の原子の27%を利用しているにすぎないが、基底状態にある原子を図に示す3種類の第一励起準位を経由して $35744\text{ cm}^{-1}$ に励起することで全原子の約80%以上を利用することが可能となり、生成イオン量は1波長3段階共鳴イオン化スキームの場合に比べて2倍程度増大する。従って、577.612 nmの他に適切な2種類の波長のレーザー光を同時に照射することにより、未利用の原子の活用がはかられ、全体のイオン化効率の向

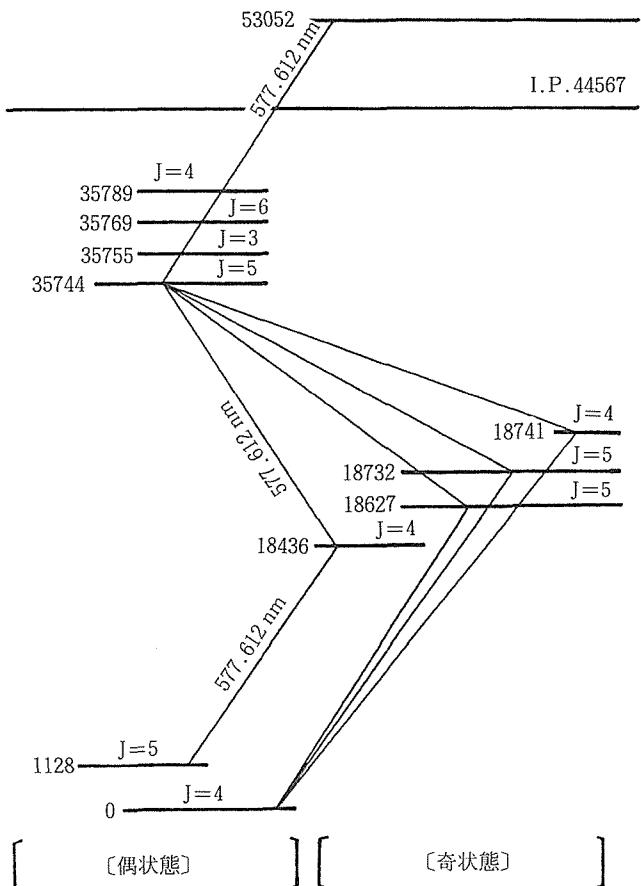


図15 577.612 nmのレーザー光による1波長3段階共鳴イオン化スキームに関連する励起準位

上に寄与できることが明かとなった。本イオン化法を利用する場合には、基底準位とその近傍のエネルギーが低い準安定準位である $1128\text{cm}^{-1}$ を利用して蒸気を発生させる方法が適していると考えられる。

## (2) 考 察

生成イオンの絶対量を増加させる技術として、本報で示した1波長3段階共鳴イオン化スキームで未利用であった基底準位に存在する原子の利用を考慮した3波長イオン化スキームの提案は、ネオジムのように基底準位近くに準安定準位を有するその他の多くの金属のイオン化の高効率化にも適用できる。一方、イオン化スキームのとくに終状態への遷移は一般に励起断面積が小さくなるので、高出力のレーザー光を必要とする。従って、出来るだけ励起断面積の大きい、すなわち、イオン化効率の大きい終状態である準位を見いだすことが必要になり、一般にイオン化効率が高いといわれている自動イオン化準位や高リドベルグ準位の探索を進めることが重要である。また、イオン化スキームの選択の仕方とは別の面のレーザー光の利用効率をあげることによるイオン化の高効率化の検討も重要である。例えば、蒸気発生源の形状をレーザー光の通過方向が蒸発源の溶解表面の長手方向であるような矩形型にし、レーザー光もミラーにより反射させて反応領域に多重照射するような方法も考慮されるべきである。

### 4. 2 イオン化回収効率向上の検討

#### 4. 2. 1 実験方法

対象原子が選択イオン化されたプラズマ中からイオンを効率的に回収する方法の検討の第1歩として、シミュレーション計算によりイオンの電場下における挙動の把握を試みた。イオンの回収は原子ビームのレーザー光照射部のプラズマ生成領域の両側に電極を配置し、その電位勾配によりイオンを移動させて分離回収する方法を基本的に考えているのでそのような条件下でのイオンの運動を調べた。プラズマの密度が小さい場合の極限としてのイオン単一粒子の挙動とプラズマの密度を変化させてプラズマからのイオンの引き出し挙動をそれぞれ計算した。

#### 4. 2. 2 実験結果および考察

##### (1) 電場下における単一イオン挙動の計算

まず、プラズマの密度の小さい場合の極限としてイオン単一粒子が、ある運動エネルギーをもって運動しているときの電場によるイオン軌道のシミュレーション計算<sup>4)</sup>を行った。イオン強度を実測できる光励起反応装置内の四重極質量分析計を対象に選び、イオンの挙動に及ぼす電極配置やその電位及びイオンの初期運動エネルギーと方向の影響を検討した。電位分布はボアッソン方程式を差分式に直し与えられた条件のもとで繰り返し計算を収束させて求めた。イオン軌道の追跡は、イオンの運動方程式をルンゲ・クッタ法により積分することにより求めた。なお、計算の前提として、回転対称系を仮定した。

イオンの初期エネルギーが0.01, 0.1, 1eVの場合のイオンの初期運動方向の違いによる影響を調べた。初期エネルギーが大きくなるに従って質量分析計に導入される角度の範囲が狭くなり、1eVでは軸近傍方向へ運動するイオンだけ質量分析計のQ-ポール部に導入されることがわかった。また、イオンのエネルギーが0.01eVの場合は、運動の方向にかかわらず導入される。

イオン発生領域をはさむ電極間電位差を0, -15, -30Vと変化させ、質量分析計の $^{14}\text{Nd}$ の実測イオン強度と比較した。イオン強度測定値の最大値を示す-15Vの時の計算によるイオン軌道はQ-ポール部分に導入されるが、イオン強度が低いその他の場合は、途中のイオンレンズ系の電極に衝突する等、Q-ポールに適切には導入されないことがわかった。この結果から計算は少なくとも定性的には比較的よく測定値をシミュレートしているものと考えられる。

##### (2) プラズマからのイオンの引出し挙動の計算

プラズマ中に選択イオン化されたイオンが存在している場合の電場下におけるイオンの回収挙動を上述の計算と同様に四重極質量分析計への導入を対象として計算した。

計算は上述の計算と基本的には同様であるが、空間分布を考慮するとともにプラズマからの引出しあはシースの理論を用いて、ボームの条件とチルドラングミュラーの式が満たされるような条件のイオン放出面が得られるまでプラズマとイオンビームの境界面の位置を動かして計算を収束させる方法<sup>5)</sup>をとった。また、この計算の場合プラズマを円柱状の同電位の電極中の同心の円柱状の穴の中に埋め込みその一端が引出し電極側に解放されている状態を想定した。

引出し電極との電位差が-5Vの場合で、イオン密度と電子温度を変えた時のイオン放出面を図16に示す。イオン

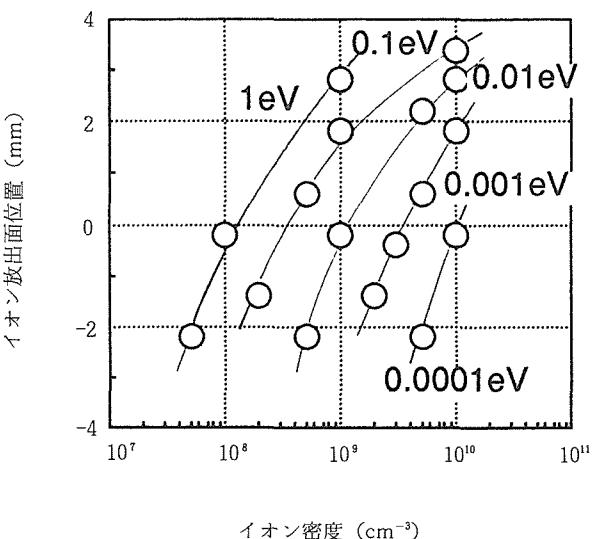


図16 イオン放出面位置とイオン密度、電子温度との関係

放出面がプラスの場合はプラズマが引出し電極の方に膨張し、マイナスの場合は逆の方向に収縮することを意味している。イオンの回収という点では放出面の位置がゼロ以下であることがよいといえる。この結果はいずれもイオンは大部分質量分析計のQ-ポールに導入されているものを表しているが、放出面の位置がプラスの方向に大きくなるについには引出し電極に衝突するようになってしまふ。図の結果から電子温度が一定の場合はイオン密度が小さいほどイオンの回収には好条件であり、また一定イオン密度では、電子温度が小さいほど好条件であることがわかった。なお、この電位条件でイオン密度  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 、電子温度  $0.1 \text{ eV}$  のときのシース厚さをプラズマ密度制限イオン電流密度と空間電荷制限電流密度を等しいとおいて求めると、約  $0.07 \text{ mm}$  となる。イオン放出面の位置がプラスの方向に増加することはシースの厚さが減少することと対応している。また、イオン回収の面では引出し電圧が大きいほどシース厚さが増加し、効率がよくなる。

### (3) 考 察

レーザー光により選択的にイオン化した状態は、電子を伴うため、プラズマ状態にあると考えられるが、プラズマ状態を想定していない単一イオンの挙動計算が実測値と大きく矛盾しないということから、イオン化により生成するプラズマはかなり希薄な状態にあると考えられる。また、プラズマの性質に及ぼすイオン密度の影響が大きいことが明らかとなっている。イオン密度がゼロの極限の場合が(1)の単一イオンの挙動計算であり、イオン密度が大きい場合が(2)のプラズマからのイオンの引出し挙動の計算であると想定できる。なお、以上の計算は両者ともに連続系の計算結果であり、実際にはイオンはパルス的に発生していることから、特に(2)の計算については改良を要する。いずれにしても、この検討により得られた知見を用いて実際に回収電極を設計して回収イオン量をイオン検出器で測定することが重要であり、その結果に基づいて再びモデル計算との突合せを行うことにより回収効率の向上が期待される。

### 4. 3 小 括

光励起精製技術は、原理的にはレアメタルの汎用の高純度化法となり得る技術であり、様々な応用が考えられる。本研究では、中でもその多様な機能性において発展性の高い素材形態である薄膜に着目し、薄膜製造プロセスの要素技術の一つとして光励起精製技術の展開を目指した。

薄膜生成速度を向上させるための方法として、イオン化効率向上の観点から出発準位として二つの準位からなるイオン化スキームを提案すると共に、イオン化回収効率向上について計算により検討し、今後の研究の進展のための知見を得た。

今後、薄膜製造プロセスへの適用については、その薄膜生成速度の向上に関して、イオン化効率の高い高リドベルグ準位の探索による高効率イオン化技術の検討、イオン回

収効率の向上に関しては、レーザーイオン化反応場の性質の基礎的なデータの着実な蓄積が必要である。また、今後重要なと考えられる同位体の組成を制御した薄膜の製造にも、本方法は適用できるものと考えられる。さらに、希薄気相原子の制御法として、光励起精製法を捉えると、特定元素の除去だけでなく、もっと広い意味で、気相成分の精密制御という観点からも利用できる可能性を有する。このように、光励起精製法は、希薄気相状態を経由する素材の製造プロセスに関わる気相中及び気相からの凝縮相化の精密制御法として、レーザー技術の発展と共に広範囲の分野での展開が期待できる。

## 5 結 言

本研究の第Ⅰ期の成果の一部である「光励起精製法によるネオジムの高純度化」をまとめた論文（研究発表、紙上、<sup>④</sup>）が、1992年度の日本金属学会金属化学部門の論文賞受賞の栄に浴した。この研究については、本研究のプロジェクトの中でも技術的困難さの度合の最も高かったもので、研究成果が十分得られるかどうか、関係者の中にも心配する向きもあったようである。その研究がこのように一定の評価を獲得できたことは、本研究プロジェクトの方向全体に対しても、専門家から評価されたものと確信する。

しかしここで得られた成果は、レアメタルの高純度化という技術体系の確立という遠大な目標のはんの入口の成果であり、今後に残された重要な問題は多い。本研究プロジェクトの狙い、とくに高純度化技術を振り返り、継続した技術開発努力が必要な問題は何かを、当研究所での研究に限定せず、以下に簡単に述べることとする。

(1) 精製技術に共通する問題点として、複数の現象（この場合では例えば、真空または雰囲気中での蒸发现象、溶融帶域の移動によって生ずる固液分配現象、エレクトロトランスポート現象、拡散など）が精製過程で同時に平行して進行するため、現象の解析にはそれらの要素過程の進行を個々に把握し、制御する必要がある。一方現実の技術では、これら複数の現象を組み合わせた利用の方がむしろ効率的である。このように、基礎研究の目的と実用目的では現象の認識、扱いが逆の方向を向いていることが多い。これは研究開発の難しさであると共に、乗り越えなければならない壁もある。その意味で、初めての試みである本研究の成果を基礎に、今後の研究開発が企画されることを期待する。

(2) 技術開発の難しさを説明するため固相電解を例にとれば、これは精製原理の点で他の方法にない大きな魅力を持ち、スケールアップするほど効率が上がるなど、方法論的にも発展性がある方法であるが、実用的性能（分離効率／融点直下温度への加熱／高温での逆拡散／予備処理の必要性／低エネルギー効率）には問題を残している。その意味でこの方法の良さが発揮される最適な条件と応用を探る必

要がある。こうした点は浮遊帶域溶解法、磁気浮上溶解法など、他の精製法についても同様である。

(3) 光励起反応を利用した精製法では、溶解や固相反応を利用する一般の方法に比べ、けた違いに精製速度が低い。これは本プロジェクトで研究対象とした技術開発が進んでも、基本的に残る問題であり、同位体のようにごく僅かしか物理的性質の相違がない原子の分離が可能という光励起反応法の特徴を考慮しながら、どのような対象が最も適するかを考えることが必要である。

最近、通産省関連の研究プロジェクトでもこの光励起精製を対象に取り上げているようであるが、この方法に特有の問題点として、励起対象元素のスペクトルデータが揃っていることが必要である。データのない元素ではまずそのデータを測定することが必要であり、これにはかなりの研究ポテンシャルと労力、時間が必要となる。しかしこの点は分光分析法など、自然科学の新領域で常に出会う問題でもあり、将来への国家的先行投資に値するものと確信する。

## 参考文献

- 1) 吉松史朗、長谷川良佑、千葉 実、尾崎 太、後藤健次郎、小川洋一、砂金宏明、上平一茂、加賀屋豊、本田均一、松本武彦、松下明行、青木晴善、下田正彦、山田 裕、木村一弘、古林孝夫：金属材料技術研究所報告集、13 (1992), 97-110.
- 2) Mustre de Leon J., Conradson, S.D., Batistic, I. and Bishop, A.R., Phys. Rev. Lett. 65, (1990) 1675-1678
- 3) Murayama, H., Ishii, T., Bamba, N., Maeda, H., Koizumi, A., Yoshikawa, Y. and Yamazaki, H., Physica C160 (1989) 524-532
- 4) 伊藤哲男：私信、1989.9.
- 5) 石川順三：イオン源工学、アイオニクス、(1986), 232-272.

## 研究発表

(口頭)

- 1) Removal of Interstitial Impurity Elements in La, Gd, Tb and Dy metals, Hasegawa, R., Goto, K. and Kamihiro, K., International Symposium on Rare Metals, 1990, 11, Kokura.
- 2) 高純度化：固相電解、長谷川良佑、レアメタル研究会第22回ワークショップ、1992.12.
- 3) 希土類金属の固相電解、長谷川良佑、平成5年度日本金属学会・宿題テーマ研究会、1993.6.
- 4) 光励起精製法によるネオジムの高純度化、千葉光一、梅田博司、小川洋一、尾崎 太、レアメタル研究会第2回シンポジウム、1990.7.

- 5) 光励起精製法によるレアメタルの高純度化、小川洋一、尾崎 太、千葉光一、日本金属学会・日本鉄鋼協会東海支部平成3年度学術討論会、1991.12.
- 6) 高純度化：光励起精製、佐伯正夫、千葉光一、梅田博司、尾崎 太、小川洋一、レアメタル研究会第21回ワークショップ、1992.10.
- 7) 光励起精製法について、尾崎太、小川洋一、千葉光一、日本質量分析学会高温質量分析部会1992年度第2回研究会、1992.11.
- 8) 光励起精製法によるレアメタルの高純度化、小川洋一、尾崎 太、千葉光一、佐伯正夫、平成5年度日本金属学会・宿題テーマ研究会、1993.6.

(誌 上)

- 1) Magnetic susceptibility anisotropy in the high  $T_c$  cuprates; Johnston, D.C., Matsumoto, T., Yamaguchi, Y., Hidaka, Y. and Murakami, T., in Electronic Properties and Mechanisms of High- $T_c$  Superconductors (Proceedings of IWEPM, Tsukuba, Japan (August, 1991), eds. T. Oguchi, K. Kadokawa and T. Sasaki, Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, 1992) p.301-306
- 2) A redetermination of the structure of the 80K superconductor  $YBa_2Cu_4O_8$  by time-of-light neutron; Lightfoot, P., Pei, S., Jorgensen, J.D., Yamada, Y., Matsumoto, T., Izumi, F., and Kodama, Y., Acta Crst. C47 (1991) p1143-1145
- 3) Substitution effects of Fe and Co in  $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_4O_8$  superconductors; Kodama, Y., Tanemura, S., Yamada, Y. and Matsumoto, T., Physica C199 (1992) p1-6
- 4) Mössbauer studies on superconducting  $La_{1.82}Ca_{1.18}(Cu_{0.99}-Fe_{0.01})_2O_6$ ; Furubayashi, T., Kinoshita, K. and Matsumoto, T., Physica C185-189 (1991) p1231-1232
- 5) Mössbauer studies of superconducting  $La_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_6$  doped with  $^{57}\text{Fe}$ ; Furubayashi, T., Kinoshita, K., Yamada, T. and Matsumoto, T., Physica C204 (1993) p315-321
- 6) Mössbauer studies on single crystal  $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_{7-y}$ ; Okada, T., Lan, M.D., Liu, J.Z., Shelton, R.N., Matsumoto, T. and Asai, K., Physica C185-189 (1991) p783-784
- 7) Solid State Deoxidation of Some Rare Earth Metals and Reduction of Their Interstitial Impurity Concentrations by Electron Beam Melting. Kamihiro, K., Hasegawa, R. and Ogawa, O., Materials Trans. JIM, 34 (1993), 243-247.
- 8) 光励起精製法によるネオジムの高純度化、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、55 (1991), 545-552.

## 国際協力による微小重力環境下での物理、 化学及び生体現象の解明に関する研究(Ⅱ)

科学技術振興調整費総合研究

材料設計研究部

山崎道夫<sup>\*1</sup>, 依田真一<sup>\*2</sup>

機能特性研究部

中谷 功, 小澤 清, 池野 進<sup>\*3</sup>

組織制御研究部

佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎

表面界面制御研究部

戸叶一正<sup>\*4</sup>, 波多野毅

第一研究グループ

熊倉浩明, 門脇和男, 北口 仁, 木村秀夫<sup>\*5</sup>

第四研究グループ

村松祐治, 檀 武弘<sup>\*6</sup>, 原田幸明<sup>\*6</sup>

平成2年度～平成3年度

### 要 約

本研究は、将来の宇宙環境下／微小重力環境下における材料創製実験のための基礎的な知見を得ることを大きな目的としている。当研究所は、Ⅱ期において下記の3テーマを分担した。

(1) 偏晶複合組織形成機構に関する研究：偏晶や共晶反応による複合組織形成におよぼす重力の影響を解明することを目的とした。第Ⅱ期においては、航空機(MU300)による微小重力実験で、関連する装置の開発、Al-Pb-Bi三元偏晶合金の溶解凝固実験を実施した。Pb-Bi粒子は、重力下では下部に沈降したが、微小重力下ではAl母相内に分散した組織が得られた。一方、装置上の問題点として、短時間の微小重力では加熱の均一性を保証することが重要であるなどの知見が得られ、今後の装置改良、設計開発の指針を明らかにした。

(2) 粒子均一分散機構に関する研究：粒子分散合金の凝固組織に及ぼす濡れ性、重力の影響を調べるために、濡れ性の対照的な2種のCu-5vol%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu-5vol%W分散合金をロケット及び地上で溶解・凝固した。研究結果は以下のようである。  
：(a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系とW系で粒子の分散状態には大きな相違がみられ、溶融Cuに対する両分散粒子の濡れ性の相違に起因する。(b) ロケット実験の凝固組織では、地上実験での凝固組織より均一な分散が得られた。重力が粒子分散に与える具体的な効果として比重差による浮上・沈降及び熱対流、泡の運動などがあるが、本実験では後者の効果が大きいことを示す結果を得た。

(3) 融体内流れが結晶におよぼす影響に関する研究：

(a) X線トポグラフ法による動的観察：重力が単結晶の品質及び完全性におよぼす影響を検討するため、微小重力環境下における融液内部の流れの原因について整理した。次に、化合物半導体InSbの薄板状単結晶を融解凝固させ、微小重力を模擬した状況下で成長しつつある単結晶の動的観察をX線トポグラフィを用いて試みた。

(b) 限外顕微鏡法による観察：生物顕微鏡を主体とする限外顕微鏡装置を組立て、サクシノニトリルをモデル材料として凝固・晶析の先駆現象を観察することを試みた。サクシノニトリルの精製法、観察セルへの封入法について検討して、様々な観察方法を試験したが、まだ晶芽の観察には成功していない。

\*<sup>1</sup>現在：西東京科学大学 \*<sup>2</sup>客員研究員（宇宙開発事業団） \*<sup>3</sup>現在：第3研究グループ

\*<sup>4</sup>現在：第1研究グループ \*<sup>5</sup>現在：基礎物性研究部 \*<sup>6</sup>現在：損傷機構研究部

## 1 緒 言

本研究は、科学技術振興調整費総合研究(Ⅱ期)の中の3課題を担当して行ったものである。表1.1に本総合研究のⅠ期及びⅡ期において実施された全課題名を示す。当研究所は、Ⅰ期においては4テーマ、Ⅱ期においては3テーマを担当した。Ⅰ期<sup>1)</sup>においては、下記の3テーマの他に金属融体中の拡散現象に関する研究も担当した。

金属／合金は、溶解・凝固のプロセスを経て製造・加工されることが多いため、微小重力環境下における無自然対流、無沈降／無浮上、無静圧、無接触浮遊、等の特徴がプロセスの基礎的な現象の解明において大きな魅力となっている。プロセスの基礎的な現象の解明は、宇宙実験のためばかりではなく、純粹に学術的興味、及び地上の材料プロセッシングのための知見を提供する。宇宙環境下、または微小重力環境下における材料創製実験には、各種の大きな制約もあり、さらに未解決な問題及びこれらの環境に特有の新たな問題も多い。これらの制約及び問題の解消・解決には、多くの実験データの集積が必要である。

今世紀中には実現するものと期待されている宇宙ステーション“Freedom”に付設する日本実験モジュール“Japanese Experiment Module”的利用に関して、産官学による緊密な議論が繰り返されている。宇宙ステーションにおける実験は、莫大な費用と極端な安全性を要するため、宇宙実験の前に、十分な予備実験を行うことが要求される。本研究は、スペース・シャトルを用いる我国最初の微小重力環境下実験である FMPT (First Material Processing Test of Japan) の地上における対照及び模擬実験を遂行することを主な目的としている。表1.1に見られるように、多くの他の研究機関とともに、科学技術振興調整費総合研究を行うことにより、微小重力環境下における材料創製に関する基礎的知見を蓄積することが目標である。

## 2 偏晶複合組織形成に関する研究

### 2.1 緒 言

本研究は機能材料、構造材料の素材として有望な複合素材を凝固反応によって形成する場合、その反応過程における重力の影響を解明し、無重力環境を利用した組織制御の可能性を検討することを目的としている。そのため、第Ⅰ期(昭和62～平成元年度)は主として二液相分離型のAl-Pb-Bi偏晶合金を対象にして、地上実験、航空機(NASA KC135)による一方向凝固実験などを実施してきた<sup>1)</sup>。また、共晶系のAg-Cu、Ag-Ln(ランタニド)-Ba-Cu合金等も対象にして一方向凝固実験等を実施した。

一方、第Ⅱ期においては、引続きAl-Pb-Bi偏晶合金、および関連する実験を行うとともに、航空機(MU300)による実験の機会を与えられたので、航空機用の装置開発、飛行実験の実施、結果の解析等を重点的に行った。したがつ

てここでは主として、これらの実験、装置開発の結果を紹介する。

### 2.2 実験方法

Al-Pb、Al-Biは典型的な偏晶合金であるため、Al-Pb-Bi三元系も図2.1に模式的に示すようにAlとPb-Biの偏晶反応系と考えて良い<sup>2)</sup>。すなわち、 $T_{EI}$ の偏晶反応温度以上ではAlに富んだ $L_1$ 液相と、Pb-Biに富んだ $L_2$ 液相の二液相状態を構成する。本研究では、 $C_{EI}$ 以上のPb-Bi濃度を持った合金を、微小重力および重力環境下で、一液相状態( $T_{max}$ )の温度から冷却し、両者を比較して重力の影響について検討する。

供試材であるAl-Pb-Bi合金は、純度5NのAl、Pb、BiをAl-1at%Pb-1at%Bi、Al-5at%Pb-5at%Biとなるように所定量を秤量して、アルゴン雰囲気中1100°C以上で溶融、攪拌後、直径10mm、長さ60mmの棒状に鋳込み成形した。得られた棒状合金を直径6mmまで加工後、全長に渡りM6のネジを表面に切り、所定の長さに切断して試料とした。

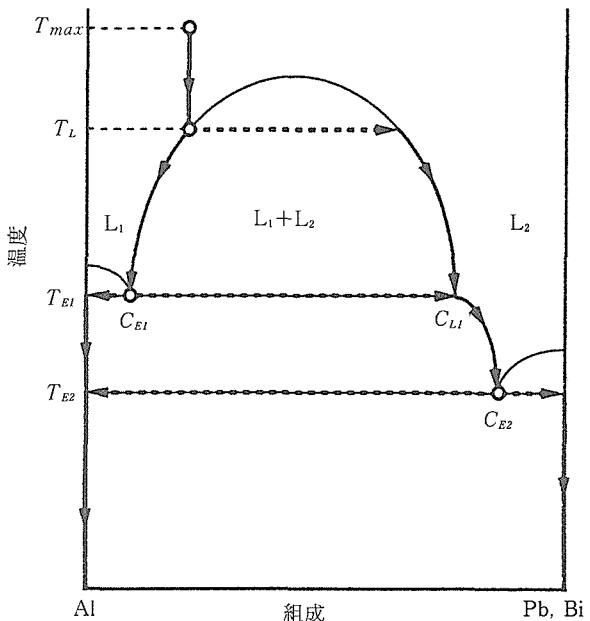


図2.1 Al-(Pb, Bi)系の状態図の模式図

図2.2に示したように、本実験では三菱重工業製MU300を利用した。航空機の弾道飛行を利用した微小重力実験においては、約20秒間、0.01G程度の微小重力環境を得ることが出来る。MU300の飛行では、約1時間のフライト中に6～9回の弾道飛行を行う。図2.3に、このMU300に搭載するために開発した溶融凝固実験装置の概略を示した。加熱にはハロゲンランプ(22V, 440W)2個をヒータとする双槽円型赤外イメージ炉を用いた。試料は

表1.1 (1/2) I期及びII期における研究テーマ：物理現象の解明

I 期	II 期
<p>1. 微小重力環境下での物理現象の解明に関する研究</p> <p>(1)微小重力環境下で顕著となる流れの解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)浮遊液滴の挙動に関する研究</li> <li>2)複合マランゴニ対流に関する研究</li> <li>3)残留重力変動による微小流れに関する研究</li> </ul> <p>(2)微小重力下での伝熱現象の解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)相変化を伴う伝熱に関する研究</li> <li>①気液二相流の伝熱の研究</li> <li>②沸騰、凝固における伝熱の研究</li> </ul> <p>(3)微小重力環境下での拡散現象の解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)金属融体中の拡散現象に関する研究</li> <li>①金属の拡散の研究</li> <li>②ガスの拡散の研究</li> </ul> <p>(4)微小重力環境下での相変態現象の解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)合金</li> <li>①偏晶複合組織形成機構に関する研究</li> <li>②粒子均一分散機構に関する研究</li> <li>2)アモルファス</li> <li>①ガラス融液における物質、熱移動に関する研究</li> <ul style="list-style-type: none"> <li>ア. 地上実験による研究</li> <li>イ. 隕石による研究</li> </ul> <li>3)結晶</li> <li>①融体内流れが結晶におよぼす影響に関する研究</li> <ul style="list-style-type: none"> <li>ア. 結晶構造の研究</li> <li>イ. 融液内流れの研究</li> <li>ウ. 結晶評価法の研究</li> </ul> <li>②結晶成長界面の挙動に関する研究</li> <ul style="list-style-type: none"> <li>(成長界面挙動の研究)</li> <li>(原子ステップの研究)</li> <li>(原子ステップと環境場の研究)</li> </ul> <li>③結晶化過程に及ぼす重力負荷の影響</li> <li>④気相結晶成長機構に関する研究</li> <ul style="list-style-type: none"> <li>(熱対流の研究)</li> <li>(反応素過程の研究)</li> </ul> </ul>	<p>1. 微小重力環境下での物理現象の解明に関する研究</p> <p>(1)微小重力環境下で顕著となる流れの解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)浮遊液滴の挙動に関する研究</li> <li>2)複合マランゴニ対流に関する研究</li> <li>3)残留重力変動による微小流れに関する研究</li> </ul> <p>(2)微小重力下での伝熱現象の解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)相変化を伴う伝熱に関する研究</li> <li>①気液二相流の伝熱の研究</li> <li>②沸騰、凝固における伝熱の研究</li> </ul> <p>(3)微小重力環境下での相変態現象の解明</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>1)合金</li> <li>①偏晶複合組織形成機構に関する研究</li> <li>②粒子均一分散機構に関する研究</li> <li>2)アモルファス</li> <li>①ガラス融液における物質、熱移動に関する研究</li> <ul style="list-style-type: none"> <li>ア. 地上実験による研究</li> <li>イ. 隕石による研究</li> </ul> <li>3)結晶</li> <li>①結晶成長に関する研究</li> <ul style="list-style-type: none"> <li>ア. 結晶成長遷移状態の研究</li> <li>イ. 融液内流れの研究</li> <li>ウ. 結晶評価法の研究</li> <li>エ. 結晶成長界面挙動の研究</li> <li>(ア)成長界面挙動の研究</li> <li>(イ)原子ステップの研究</li> <li>(ウ)原子ステップと環境場の研究</li> </ul> <ul style="list-style-type: none"> <li>→ (エ)気相結晶成長の反応素過程の研究</li> <li>②結晶化過程に及ぼす重力負荷の影響</li> </ul> </ul>

表1.1 (2/2) I期及びII期における研究テーマ: 化学及び生体現象の解明

I 期	II 期
2. 微小重力環境下での化学現象の解明に関する研究	2. 微小重力環境下での化学現象の解明に関する研究
(1)微細粒子界面での化学反応の解明	(1)微細粒子界面での化学反応の解明
1)液滴の燃焼現象に関する研究	1)液滴の燃焼現象に関する研究
①蒸発に関する研究	①蒸発に関する研究
②燃焼に関する研究	②燃焼に関する研究
③化学反応速度に関する研究	③化学反応速度に関する研究
2)微細粒子成長機構に関する研究	④燃焼での微細粒子生成に関する研究
3. 微小重力環境下での生体現象の解明に関する研究	3. 微小重力環境下での生体現象の解明に関する研究
(1)細胞の重力感受応答の解明	(1)細胞の重力感受応答の解明
1)細胞の重力感受応答に関する研究	1)細胞の重力感受応答に関する研究
(哺乳類細胞の研究)	①哺乳類細胞の研究
(植物細胞構造の研究)	②植物細胞構造の研究
(植物細胞構築での代謝の研究)	③植物細胞構築での代謝の研究
(卵及び胚の研究)	④卵及び胚の研究
(2)生体の代謝と平衡感覚の解明	→ ⑤微生物の研究
1)代謝機構に関する研究	(2)生体の代謝と平衡感覚の解明
(栄養・物質代謝の研究)	1)動物の適応に関する研究
(ホルモン調節の研究)	①栄養・物質代謝の研究
(血液循環調節の研究)	②内分泌系の研究
2)平衡感覚の統合に関する研究	③血液循系の研究
①回転感覚の統合に関する研究	④姿勢調節系の研究
②視覚、体性感覚の統合に関する研究	⑤視覚心理の研究
(視覚、前庭覚、体性感覚の体平衡調節の研究)	⑥神経系の研究
(視覚順応過程の研究)	
(重力刺激への神経系の適応の研究)	
(有毛細胞モデルの研究)	

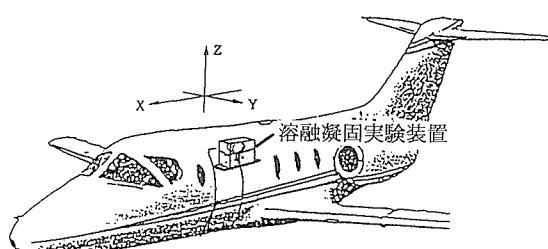
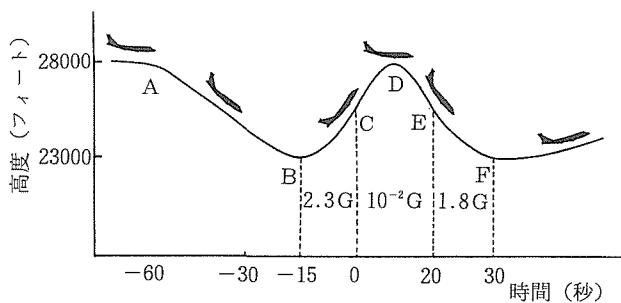


図2.2 MU300飛行の概念図

赤外線焦点に位置するように BN 製るつぼに装着して、ステンレス製保持棒を介して石英管中に固定した。ライト実験中の重力変化による試料の離脱を防ぐために、BN 製るつぼの内壁にも M6 ネジを切って、これを利用して試料を固定した。石英管は上下をフランジで封じ、それぞれ雰囲気ガス導入口、排気口を設けた。Pb, Bi は高温では極めて酸化性が強いため、試料装着後石英管中に 10 ℓ/min 以上のアルゴンガスを流し、ついでヒーター通電と同時に Vc バルブを閉じて Va だけからの弱い流量 (10m ℓ/min) とした。流量を減じたのは、流れによる溶融試料の動きと、冷却を防ぐためである。

Al 合金は赤外線の吸収能が低いため、微小重力環境に入る前から予備加熱をしておき、微小重力環境が得られると同時にヒーター出力を最大にして、13秒間（微小重力環境終了 7 秒前まで）の加熱を行った。加熱中の試料の外観はフィルターを通して炉体側面に取り付けた CCD カメラによりビデオ映像として記録した。加熱終了と同時に再び

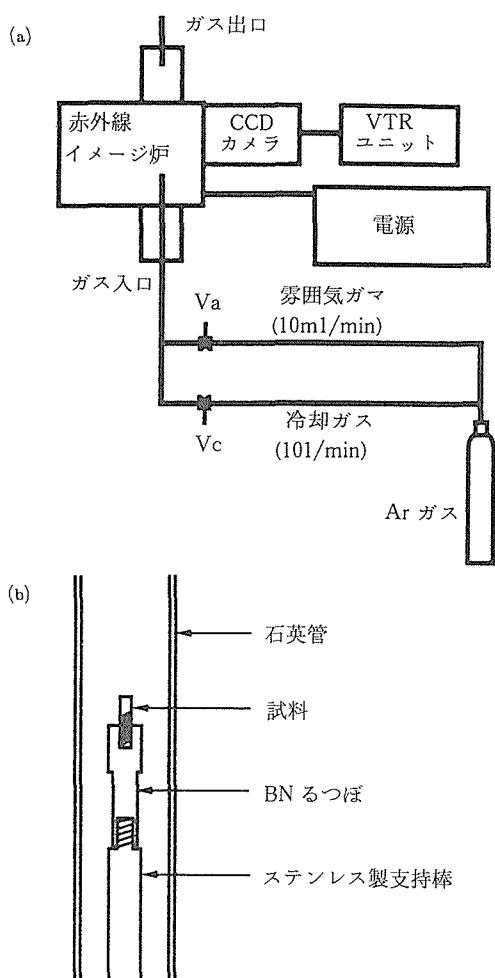


図2.3 溶融凝固実験装置と試料セットの概念図

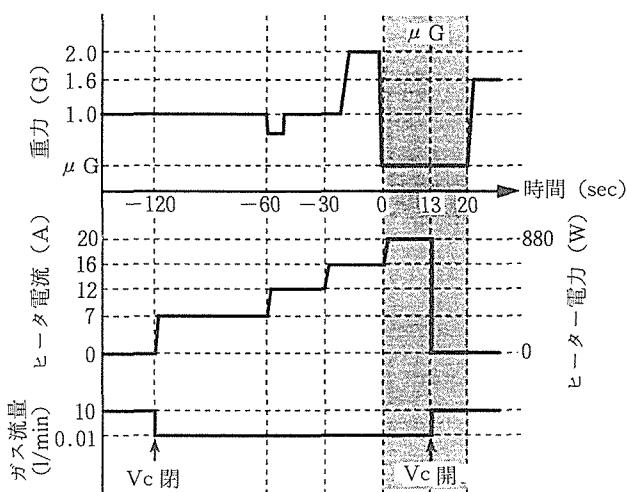


図2.4 1パラボリックフライト中の加速度(Z軸)、ヒーター電流及び電力、ガス流量の時間変化

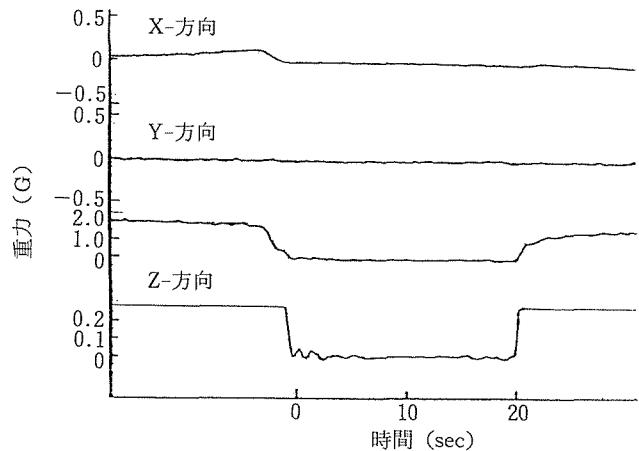


図2.5 1パラボリックフライト中の加速度(X, Y, Z軸)の時間変化

$V_c$ を開いて流量を $10 \text{ l}/\text{min}$ に戻して冷却した。これによって試料は微小重力環境内に凝固を完了する。重力、加熱、霧吹きガス流量の関係を図2.4に示す。なお、参照実験は地上において本装置を用い、フライト時と同様のパターンで行われた。

### 2.3 結果と考察

図2.5に実験フライト中の加速度の典型的な変化をX, Y, Z軸それぞれについて示す。ここでZ軸が地上における装置の鉛直方向に対応している。微小重力環境開始3秒後までの間には $0.04\text{G}$ 程度の重力の変動が認められる。その後は、終了までの18秒間に渡って $0.02\text{G}$ 以下の微小重力が得られている。微小重力環境前後には、開始前に15秒間程度 $2.0\text{G}$ 、終了後に10秒間以上 $1.6\text{G}$ の高重力状態となっている。

図2.6および図2.7に、それぞれ微小重力フライト実験および地上参考実験の際の加熱昇温時の試料外観観察映像を示す。図2.6においては、各画面右上部にz軸方向の加速度度が、画面下部に日付と時刻が示されている。また図2.7では各画面右上部に加熱開始からの時間が示されている。フライト実験では微小重力以前の $1.9\text{G}$ の状態で試料にわずかな変形が観察される。予熱時に温度が高すぎたために部分的に溶融が開始して外観に変形を生じたものと思われる。図2.6-5において、微小重力開始6秒後には、ネジ状であった試料表面が溶融によって平滑に変形している様子が観察される。さらに時間が経過するにつれて試料中央部が十分に溶融していることが確認された(図2.6の5から9)。また、微小重力環境下において試料の変形が認められた。これは、試料のヒータ焦点位置からのずれに由来する加熱の不均一性によるものである。

一方、図2.7の地上実験の場合には、さらに大きな変形が観察された。すなわち、微小重力環境8秒相当時に、試料上部が溶け落ちている様子が観察される(図2.7の

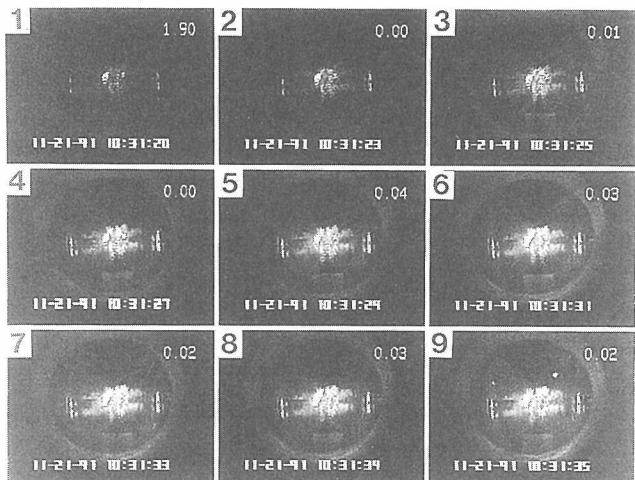


図2.6 微小重力フライト実験中の加熱昇温時の試料外観写真。画面右上部にZ軸方向の加速度、画面下部に日付と時刻が示してある。

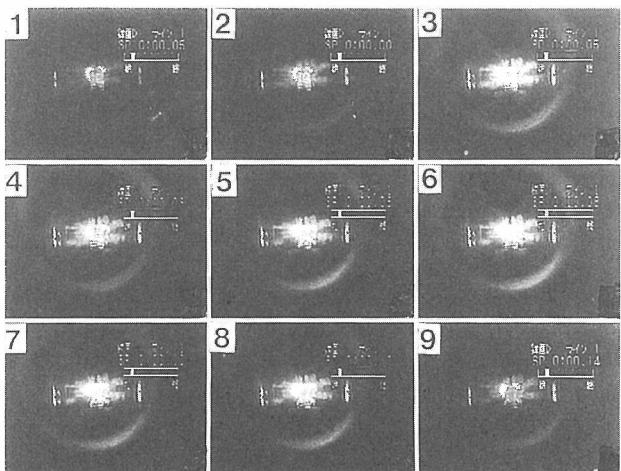


図2.7 地上参考実験中の加熱昇温時の試料外観写真。画面右上部に加熱開始からの時間が示してある。

4から6)。ここでは重力(自重)による変形が支配的であり、上述した微小重力下における変形の要因は小さいものと予想される。

図2.8に微小重力フライト実験試料(Al-1at%Pb-1at%Bi)の、また図2.9には地上参考実験試料(Al-1at%Pb-1at%Bi)の断面組織の二次電子像(SEI)及び背面散乱電子像(BEI)をそれぞれ示す。BEIにおいては、組成に応じてコントラストに変化が生じており、黒い部分がAl母相に、また白い部分がPb-Bi粒子に対応している。

図2.8のフライト試料では組織の異なる3つの領域が観察された。領域Ⅰでは、ほとんどがAl母相であり、その中に微細なPb-Bi粒子が分散している様子が観察される。

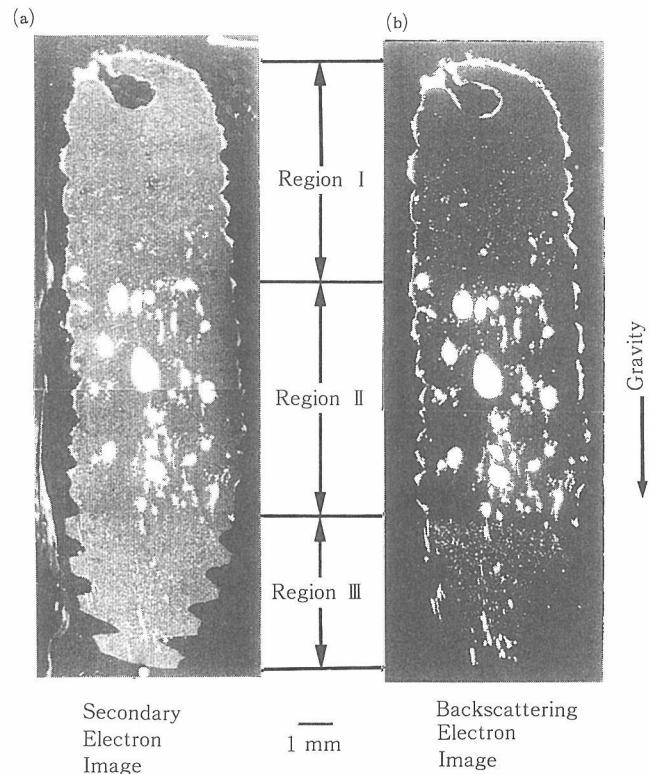


図2.8 微小フライト実験試料(Al-1at%Pb-1at%Bi)の断面組織の二次電子像(SEI)及び背面散乱電子像(BEI)

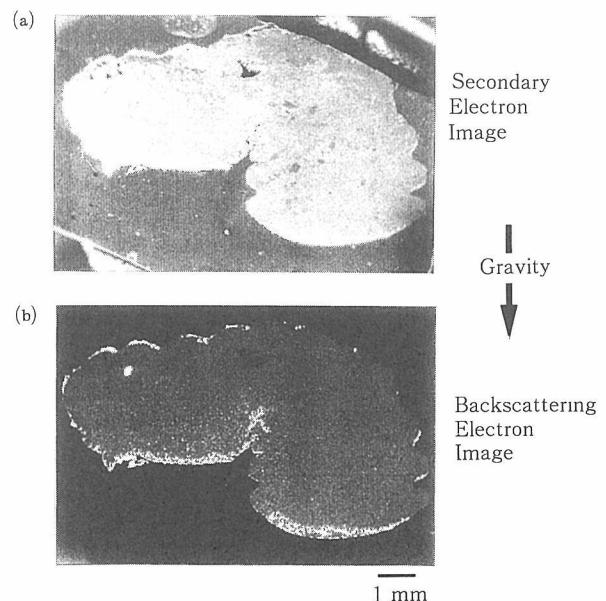


図2.9 地上参考実験試料(Al-1at%Pb-1at%Bi)の断面組織の二次電子像(SEI)及び背面散乱電子像(BEI)

領域Ⅱでは、大きなPb-Bi粒子が分散している。粒子の大きさはまちまちであり、領域内上下方向で粒子サイズに変化は認められない。しかしながら、Pb-Bi量には若干の差が認められ、領域Ⅱの上部に比べて下部のPb-Bi量が低下している。また領域Ⅰと領域Ⅱでは、試料表面にPb-Biを主成分とする相が形成されている。これは溶融凝固の際の雰囲気中にわずかに含まれる不純物酸素が試料表面でPb-Biと反応して酸化物層を形成したものと思われる。この酸化層は、領域Ⅱよりも領域Ⅰの方が厚い。領域ⅢではAl母相中にPb-Bi粒子の分散している様子が観察されるが、粒子は上下の軸方向に伸びた細長い形状をしている。

以上の観察から、各領域の組織形成は以下の過程によるものと説明される。すなわち領域Ⅰは、微小重力環境開始前の高重力環境下において偏晶反応温度以上に昇温されて溶融し、Pb-Bi粒子が下方に向けて沈降してPb-Bi濃度の低い液相部分だけが残って凝固した。このため小さなPb-Bi粒子がAl母相内に晶出した。領域Ⅱは微小重力環境で溶融したために、Pb-Bi粒子は沈降することなく分散した。また、領域Ⅱ上部は領域Ⅰからの沈降によってPb-Biが供給されたため、下部よりPb-Bi濃度が高くなっている。試料表面の酸化は、先に温度が上がった領域Ⅰから進行した。この酸化の進行に伴って雰囲気中の酸素分圧が低下することから、酸化層の形成速度も低下する。このため、領域Ⅱの酸化層は領域Ⅰに比べて薄くなっている。また領域ⅠでのPb-Bi濃度の低下は、この厚い酸化層形成も一つの要因となっているものと考えられる。領域Ⅲは溶融に至るまでの温度が上昇していないため、合金試料作製時の形状及び組織が保存され、表面にも酸化層は形成されていない。ここで試料軸方向に伸びた粒子は試料作製時の加工工程で生じたものである。

図2.9の地上参照実験試料では、球状のPb-Bi粒子が試料下方に沈降している様子が確認される。また、Al母相中に見られる微細なPb-Bi粒子も試料下方程多く観察される。ここで試料最下方の球状粒子は偏晶反応温度以上の二液相分離領域で生成されたものが沈降したもので、また微細粒子は偏晶反応によって生成されたものが固相に取り込まれたものである。この試料においても上部表面に酸化層の存在が認められる。

#### 2.4 小括

Al-Pb-Bi系合金を対象にして、溶融凝固現象における重力の影響の解明を目的として、航空機を利用した微小重力環境と地上における1G環境での溶融凝固組織の比較を行った。地上1G環境では著しい重力偏析が観察されたが、微小重力環境では母相中に高密度成分が分散した組織が得られた。しかし、今回は実験回数の制約、及び装置的な制約から定量的な解析には至らなかった。

実験装置あるいは方法に改善すべき問題点として以下の諸事項が挙げられる。

1) 石英管内雰囲気中の酸素分圧が十分に低減されていなかったため、試料表面に酸化物層が形成された。この酸化層の形成は試料内部で溶質の濃度勾配を生じさせる。この現象を排除するには、装置を一旦真空引きした後にガスを導入するなどの、雰囲気中の酸素分圧を低減させる工夫が必要である。

2) 試料位置のヒータ焦点からはずれに起因する加熱の不均一性によって、試料が変形、移動した。短時間の微小重力環境の間に、急速かつ均一な加熱を行うためには、試料を精密に焦点び位置するような装置設計が必要である。

3) 試料予熱時のヒータ出力を調整して、なるべく高温でかつ試料が溶融しないような条件を把握しておく必要がある。そのためには、材料、形状、寸法に応じた予備試験を十分に行っておく必要がある。

4) 溶融凝固反応を考えるうえで、試料の温度は重要な基礎データである。したがって、何らかの温度測定装置を付加させることが必要である。また、急速加熱中、試料内部に温度の不均一性を生じるので、内部の温度分布も測定できることが望ましい。

今後は以上の反省に基づき、実験装置、方法の改良を加えて、短時間微小重力で可能な限り有益な情報が得られるよう努めたい。なお、本実験を行うにあたり、多大な御協力を賜ったニチデン機械㈱の西村 博氏と高須誠一氏に謝意を表します。

### 3 粒子均一分散機構に関する研究

#### 3.1 緒言

本研究は、融体より粒子分散合金を製造する際に生じる粒子の凝集、分離、濡れ等の界面特性を向上することにより防ぐとともに、比重差、熱対流の影響の少ない微小重力環境を利用して粒子の均一分散を図ることを目的とする。

前期の研究においては、濡れ性の評価方法について検討するとともに、各種分散合金につき濡れ性が粒子の分散に及ぼす影響を調べた。後期の研究では、前期の研究をもとに、濡れ性の対照的な2種の分散合金を選び、地上と微小重力下で溶融・凝固実験を行い、重力が分散に及ぼす影響を調べた。前期成果については既に報告<sup>1-3)</sup>したので、ここではロケットによる微小重力実験の結果を中心に述べることにする。

粒子分散合金は一般に粉末冶金法で製造される。本研究では粉末冶金法とは異なり、微小重力下で溶融・凝固のプロセスを経て、セラミック粒子が微細でかつ均一に分散した高性能な粒子分散合金を作製することを目的とするもので、その意義は次のとおりである。

(1) 微小重力下では、金属と分散粒子との比重差による分離および熱対流による分離を抑制することができ、地上に比べ均一な分散が容易となる。

(2) 微小重力下では表面張力、界面張力などの効果が顕著

化するため、これらと関連する濡れ、マランゴニ対流などの現象の解明を容易にする。

(3) 溶融・凝固のみの工程で作製するため、従来の粉末冶金法のごとき複雑な工程を経ることなく、容易に分散合金をつくることができる。また、この実験で得られる成果は他の複合材料、偏晶合金などの開発に波及するところが大きい。

本実験は1973年のスカイラブより進めてきた一連の実験の一つである。今回はロケット実験であり、微小重力時間、炉の使用温度に鑑み、Cu系粒子分散合金について実験を行うことにした。

分散粒子は酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と金属 (W) である。これら二つの分散材を選んだ理由は、いずれも強化能が大きく実用材として有望であること、両者は Cu 融液との濡れ性が全く異なるため、実験をとおして上記(2)項の意義を明確にすることができるなどである。

従来、金属融液中に酸化物粒子を均一に分散することは、濡れ性に問題があるため極めて困難であると考えられてきた。しかし、ドイツの D1<sup>4</sup> の報告にも見られるように、機械的合金化法 (Mechanical alloying) などの特殊な方法で混合したものでは、酸化物粒子が比較的均一に分散することが明らかにされている。本実験においても機械的合金と同様な効果を持つと思われる機械的混練法 (Mechanical grinding: MG) の効果を併せて評価した。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 試料

実験に用いた試料は MG 時間 (0, 25, 100 時間) の異なる Cu-5vol% $\text{Al}_2\text{O}_3$  と Cu-5vol%W-2mass%Ti であった。試料の作製には粉末冶金法を用いた。作製された試料の寸法は  $\phi$  (8.2~8.7) mm × (9.0~9.3) mm であり、それらの相対密度 (真密度に対する割合) は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  系では 80%, W 系では 73% であった。実験試料の処理方法、名称を一括し表 3.1 に示す。

表 3.1 実験試料の処理方法及び名称

実験	粒子	MG 時間／時間		
		0	25	100
ロケット	$\text{Al}_2\text{O}_3$	RA-1	RA-2	RA-3
	W	RW-1	RW-2	RW-3
地上	$\text{Al}_2\text{O}_3$	GA-1	GA-2	GA-3
	W	GW-1	GW-2	GW-3

#### 3.2.2 ロケット実験

実験には石川島播磨工業株式会社が開発した ITF 炉を用いた。その概要を図 3.1 に示す。炉芯部には試料を入れた 6 個の黒鉛製のるっぽがあり、これらはタンタル製のカートリッジ内に封入されている。カートリッジ外周には

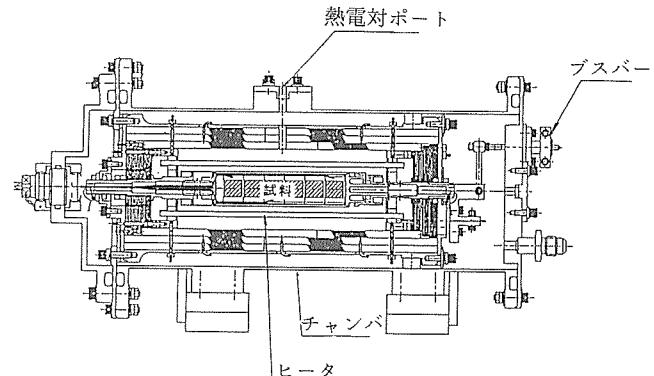


図 3.1 ロケット実験及び地上実験に使用した加熱炉 (ITF) の概要

発熱体があり、その外側は熱反射板により覆われている。温度は試料の両端と中央のるっぽ位置において R 熱電対により測定した。

実験の主たるシーケンスは、良好な微小重力状態 ( $10^{-3}\text{G}$  以下) にある 6 分間に試料を溶融し、約 2 分間保持したのち冷却・凝固するものであるが、実際のロケット実験もこのシーケンスに従って行われた。すなわち、試料は実験開始とともに加熱され、微小重力状態にある 490 秒後に所定の温度 (1150~1160°C) に達し、この温度に約 120 秒保持したのち 610 秒前後から急冷され、良好な微小重力状態で凝固が終了した。

#### 3.2.3 地上実験

実験にはロケット実験炉 (ITF 炉) を使用し、ロケット実験と同様の手順・操作により実験を行った。実験中の試料の温度状況もロケット実験のそれに類似していた。

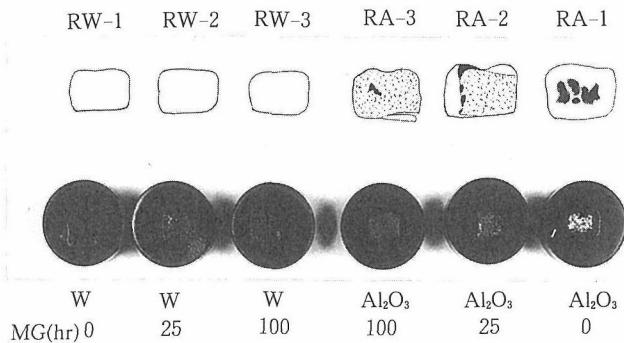
#### 3.3 実験結果

##### 3.3.1 ロケット実験

実験後の試料、るっぽおよびカートリッジに異常は認められず、カートリッジよりの試料、るっぽの取り出しが容易であった。

るっぽより取り出した試料はいずれも丸みをおびており、実験中に溶融して凝固したことを示している。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系では、表面に皺、穴が観察され、表面全体に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が付着していた。この付着量は RA-1 および RA-2 では多かったが、RA-3 では非常に少なかった。W 系では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  系にみられる皺、穴ではなく概して滑らかであり、表面に W 粒子の付着は認められなかった。

切断後研磨した試料の外観をそれらのスケッチとともに写真 3.1 に示す。RA-1 では試料中央に大きなボイドが存在する。このボイドを埋む組織は純銅に似た光沢を放っていることから、大半の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は凝固する前に Cu 母相より外部に排除されたものと思われる。RA-2 には RA-1 にみられるような大きなボイドはないが、直径 0.5~1 mm 程度のボイドがいくつか存在する。また、外周には純銅と



ロケット実験 - 1991年9月16日、種子島一

写真3.1 ロケット実験試料のマクロ組織

同様な光沢の部分もあるが、内部には複合相があり、この部分には $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が残留している。RA-3では試料の大半が複合相であることから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は先の二つのものに比べより均一に分散していると思われる。一方W系では、3個の試料とも外観はほぼ類似しており、このようなマクロ観察により個々の特徴を見いだすことは困難である。

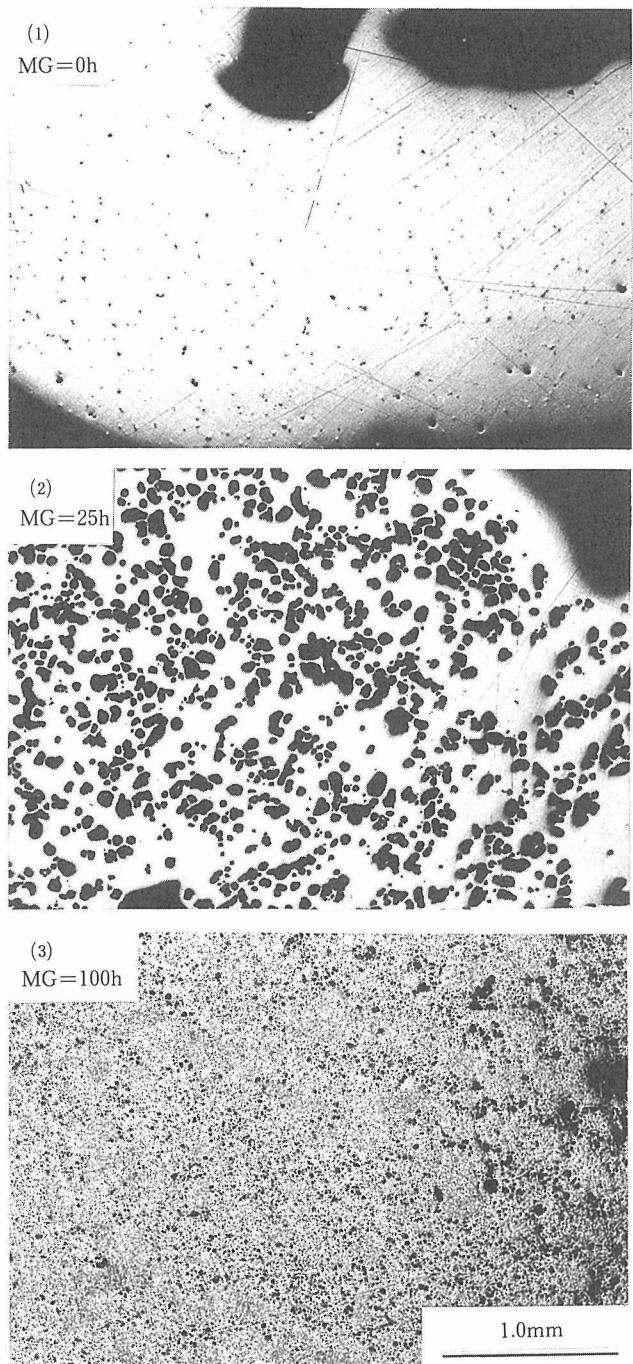
写真3.2に $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系のミクロ組織を示す。(1)はRA-1の純銅光沢部を観察した結果であるが、予想したように、残留する $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は少なく、大半の粒子は試料外部あるいはボイド周辺に排出されたものと思われる。(2)はRA-2の複合相部分の組織であるが、点在する黒点が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子とボイドに相当する。これら粒子のサイズは数十から数百 $\mu\text{m}$ に達しており、原料粉サイズ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉: 2.8 $\mu\text{m}$ , W: 3.1 $\mu\text{m}$ )の10~100倍となっている。このことは溶融中に粒子が凝集、合体して成長したことを示している。(3)はRA-3の組織である。この試料では微細な $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子がCu中に多く残留しており、分散状態も比較的良好であるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子と共に直径10~50 $\mu\text{m}$ のボイドが多数観察される。

写真3.3にW系のミクロ組織を示す。W系では光学顕微鏡によりCuとWを区別することが困難であるため、走査電顕(SEM)により観察した。これら写真においてはグレイの地がCu-Ti合金であり、白色の点がW粒子である。また、直径が約30 $\mu\text{m}$ 以下の黒色の組織も観察されるが、これらはボイドである。(1)はRW-1の組織であるが、W粒子は凝集、またはボイド周辺に集まる傾向を示すものの、全体として均一に分散している。(2), (3)はRW-2, RW-3の組織に相当するが、粒子が微粒になっている以外にはRW-1と変わることろはなく、全体として均一な分散が得られている。

### 3.3.2 地上実験

実験後の試料、るつぼ、カートリッジの状況はロケット実験と同様であった。

切断後研磨した試料の外観をそれらのスケッチとともに写真3.4に示す。まず $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系についてみると、GA-1で

写真3.2 ロケット実験試料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系)のミクロ組織

は、試料中央から上部にかけて大きなボイドが存在する。ボイド周辺には僅かではあるが複合相があり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が存在するが、それ以外は金属光沢を放つことにより、ロケット実験と同様に大半の粒子は試料の外やボイド周辺に排除されたものと思われる。GA-2にも大きなボイドがみられ、周辺には純銅と同様な光沢を放つところもあるが、ボイド下部には複合相があり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が存在する。一方GA-3では、上下に細長い比較的大きなボイドが観察さ

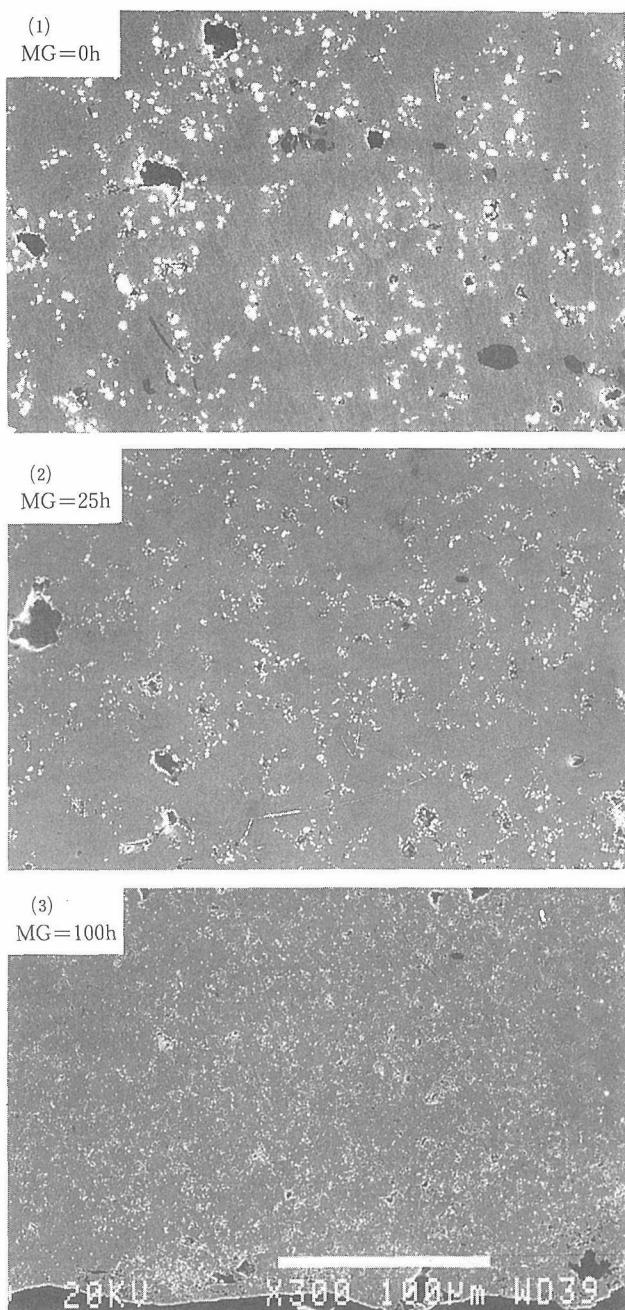


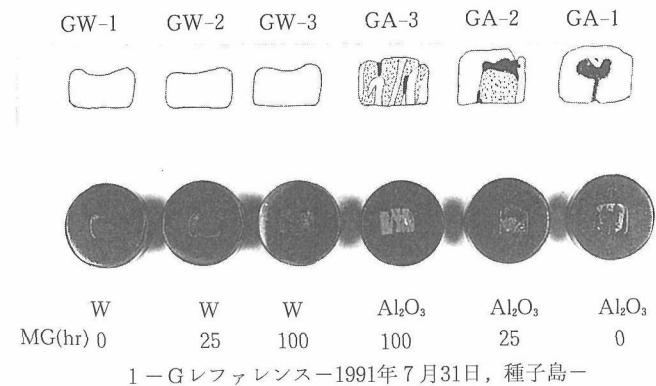
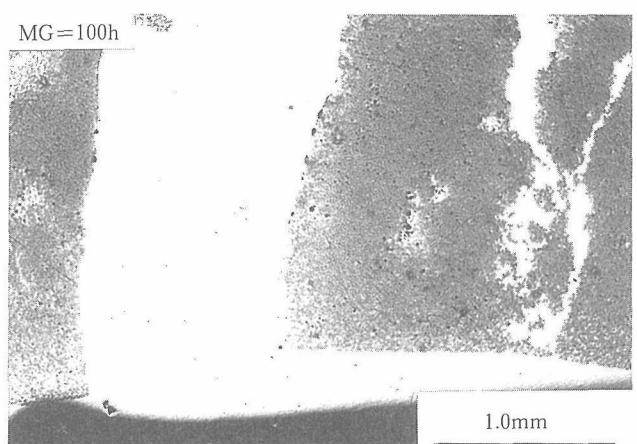
写真3.3 ロケット実験試料(W系)のミクロ組織

れ、そのマクロ組織は上下に細長い金属光沢相と複合相が交互に入り組んだ組織となっている。このミクロ組織の一例を写真3.5に示す。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子は金属光沢相にはほとんどみられず、複合相のみに多く存在する。

W系に関しては、3種とも外観において変わりはなかった。また、これらのSEM組織はロケット実験の組織に類似していた。

### 3.4 考 察

以上のように、本実験では  $\text{Cu}-5\text{vol}\% \text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cu}-$

写真3.4 地上実験試料のマクロ組織  
↓: 重力方向写真3.5 地上実験試料(GA-3)のミクロ組織  
↓: 重力方向

$5\text{vol}\% \text{W}-2\text{mass}\% \text{Ti}$  の2種類の粒子分散合金を微小重力下と重力下で溶融・凝固し、凝固体の組織観察を行った。その結果、凝固体は分散粒子の種類、MG時間、重力の有無により微妙に変わることが分かった。

粒子分散合金の溶融・凝固組織には粒子と母相金属との濡れ性が影響する。本実験の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 系とW系で分散状態に顕著な相違が見られるのも、 $\text{Cu}$ 融液にたいする  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子とW粒子の濡れ性が大きく異なることに起因すると考えられる。濡れ性の劣る系では、溶融時に均質な懸濁が保持せず、粒子の凝集、分離を起こしやすい。 $\text{Cu}$ と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ はこの典型的な系である。この系においては、 $\text{Cu}$ 融液と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子との固液間界面エネルギーは  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の表面エネルギーより大きく、また  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の界面エネルギー(粒界エネルギー)は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ の表面エネルギーより小さい<sup>5)</sup>ので、粒子は先ず凝集や合体を繰り返し大きくなり、次いで大きくなったり粒子は母相融液より分かれるという様式で分離が進

行しよう。一方W系では、固液間界面エネルギーはW粒子の表面エネルギーの1/2以下である<sup>2</sup>ことが明らかにされているので、この系ではW粒子は衝突などにより合体し成長する可能性は否定できないものの、Cu融液より分離して表面に析出することはない。実験結果もこの濡れの良し悪しによる分離の傾向を示しており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では粒子の表面への析出が見られるが、W系ではそのような析出は見られない。

MGの具体的な結果として、粉碎処理による分散粒子の微粒化と界面改質が挙げられよう。これらのうち、前者についてはその効果は明かであり、100時間の処理により Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、W粒子のいずれも平均粒径は0.5 μm以下になった。粒子サイズは Stokes の式やマランゴニ力による粒子の運動<sup>6</sup>から想像されるように、粒子の動的挙動に関連するとと思われるが詳細については不明である。また後者については、MGにより粒子表面にCuが融着し濡れ性が向上することにより均一分散が得られ易くなることが挙げられるが、これについても詳細は不明である。いずれにしても MG は D1<sup>a</sup>の報告にみられるMAと同様に、均一分散には有利であることがこの実験結果からも明かである。これら詳細については、今後さらに実験を重ね定量的検討を行う必要がある。

次ぎに、実験方法が組織に及ぼす影響について考察する。これはロケット実験と地上実験の相違に関するものであり、言うまでもなく重力の影響に帰せられる。先ず Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系についてみると、RA-1 と GA-1 では目立った相違はないが、RA-2 と GA-2 では粒子を含有する複合相部の面積に相違が認められ、ロケット実験の RA-2 がより広い面積を有している。この状況は RA-3 と GA-3 との比較により一層明確になることより、微小重力下の溶融・凝固が粒子の均一分散には有利であることを示している。地上実験試料 GA-3 の分離様式は特に興味深いものである。粒子を多く含む相と含まない相が上端から下端にかけて交互に縦縞を形成している。もし分離が比重差により起こるとするならば、軽い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は上方に移動し、横縞を形成するはずである。それ故、この分離は比重差によるものではなく、熱対流、泡の運動などによる融体内の攪乱により生じると考えるのが適当であろう。このことは、昇温速度を10 °C/分程度に低め、充分脱ガス後溶融・凝固した試料（地上予備実験試料）ではこのような分離が生じなかったことからも理解出来よう。このように比重差の効果が顕著に現われるのは、濡れ性、熱対流、泡の運動などの効果が比重差の効果に比べより大きいためと考えられ、ロケット実験でより均一な分散が得られたのも、熱対流がなく、泡の運動も緩慢となる微小重力下の“静かな環境”での溶融・凝固のためと思われる。

### 3.5 小括

本研究では、粒子分散合金の凝固組織に及ぼす濡れ性、

重力の影響を調べるために、濡れ性の対照的な2種の分散合金につきロケット及び地上で溶融・凝固し、凝固材の組織を調べた。ロケット実験であるため、実験には多くの制約があったが、地上実験のみでは得難い成果を得ることができた。

実験結果から明かなように、分散粒子とマトリックス融液との濡れ性は凝固組織に大きな影響を及ぼす。このことは前期の研究成果からも予想されたことであるが、本実験は改めてその重要性を実証することとなった。濡れ性に関連する組織上の変化は、重力に関係なく生じるので、溶融・凝固の工程により分散合金を製造する際には、濡れ性を踏まえた材料設計が必要である。実験試料の硬度については紙面の都合で割愛したが、この測定結果も濡れ性の効果が大きく、分散強化にはその改善が必要であることを示していた。

また本実験より、重力はミクロ組織に一定の影響を及ぼし、均一分散には微小重力下の溶融・凝固が有利であることが判明した。重力の効果として、分散粒子と溶融金属との比重差による分離及び熱対流や泡の運動による融体内の攪乱が考えられるが、本実験は後者の効果がより大きいことを示していた。

以上のように、粒子分散合金の凝固組織には濡れ性、重力が影響する。均一分散を図るにはこれらに視点をおいた組織制御が必要である。このほかの重要な因子として粒子サイズが挙げられ、本実験においてもこの影響が大きいことを示唆する結果を得た。粒子サイズは融体内の粒子の運動に関連する興味ある問題と思われるが、これについての定量的な検討は今後の課題として残されている。

## 4 融体内流れが結晶におよぼす影響に関する研究

### 4.1 X線トポグラ法による動的観察

#### 4.1.1 緒言

融液からの単結晶の育成法は、現在、最も多くの単結晶材料が作製される方法であり、実用性の点からも単結晶育成法の中で最も重要な技術である。

融液からの単結晶の育成を微小重力下で行った場合の特徴は次のようにまとめられる：

① 大きい融液の塊を容器を用いることなく融液自身の表面張力で支えることができるので容器からの汚染を受けることなく大型の単結晶を育成することができる。

② 単結晶の直径やその他形状を広い範囲で容易に制御することができる。

③ 微小重力条件は結晶の環境相の運動、すなわち融液の流動の様式が、物質の輸送、熱の散逸のされかたを介して、得られる単結晶の完全性に影響を与える。

宇宙空間で育成する結晶が地上で育成した結晶と比較してどのような差異をもつかの問題に対して、関心が大きいのは、③の点であり、言いかえれば、宇宙空間ではたして

完全性の高い結晶が得られるかどうかという問題である。

その問題の答を地上実験から予測するために、本研究では化合物半導体インジウムアンチモン (InSb) の薄板状単結晶を融解、凝固させ、表面張力誘起流が支配的で、重力誘起対流が無視できる状況を重力条件下において作りだし、その状況下で成長しつつある単結晶の動的な観測をX線トポグラフィーを用いて行い、結晶欠陥の発生についてその場観察を行った。その解析から融液から結晶が成長する際発生する種々の結晶欠陥の発生過程、また凝固後の結晶欠陥の増殖過程、あるいは回復過程など、微小重力下での結晶の不完全性の起源について明かにすることを目的とした。

#### 4. 1. 2 実験方法

実験に先立ち、微小重力下で成長する結晶の完全性に影響をもつ融液内部の流れの原因について整理した。

続いて化合物半導体 InSb の薄板状単結晶の中心部をスポット状に融解させ、その後、融解部分をゆっくり凝固させ凝固過程を X 線トポグラフ法により観察する実験を行った。このとき融液は図 4. 1 に示すように膜状になって周囲の InSb 固相にとりまかれ、融液自身の表面張力で張りつめて保持される。InSb 融液は密度が大きいが、膜状の融液は表面積が大きくかつ体積が小さいため、重力の向きに対してどのような配置であれ、重力誘起の対流は起こり難く、表面張力誘起流が支配的である。すなわちこの状況は無重力環境に似た状況である。

トポグラフ装置に取り付けた単結晶成長装置は内部を真空または Ar ガス雰囲気にできる円盤状の気密な容器で、中央に InSb 単結晶薄板を保持し、容器全体はステップモニターにより遠隔操作により回転することができ、単結晶の方位を調節できる。X 線の入射側にはベリリウム窓が、また回折 X 線の出ていく側には石英ガラス薄板の窓が設けてあり、石英ガラス窓を通してハロゲンランプからの赤外線を檜円面鏡により InSb 結晶表面に集光し、その個所をスポット状に加熱した。X 線トポグラフは MoK $\alpha_1$  線を用い、管球電流は 200 mA、加速電圧は 60 kV の条件で発生する強力 X 線を用いて行った。一方回折 X 線は酸化鉛の撮像面をもつ X 線ビジコンカメラにより受光し、デジタルテレビシスシステムにより画像の積分、ノイズの除去などを行った。

#### 4. 1. 3 研究成果

##### 4. 1. 3. 1 融液中に流れが誘起される原因

単位体積の融液がもつ化学ポテンシャル  $\phi$  に不均一性が存在するとき、融液中には  $\phi$  を均一にするような方向に流れが発生する。不均質系の化学ポテンシャルは場所  $r$  の関数として定義できるが、融液から結晶が凝固析出する系について考えて整理すると、結晶が成長する場の中のいくつかの独立な熱力学的パラメーターの関数として与えられる。すなわち、化学ポテンシャル  $\phi$  は系が重力場にあるときの高さ  $h$ 、温度  $T$ 、表面張力  $\gamma$ 、化学組成  $c$  の関数であり、

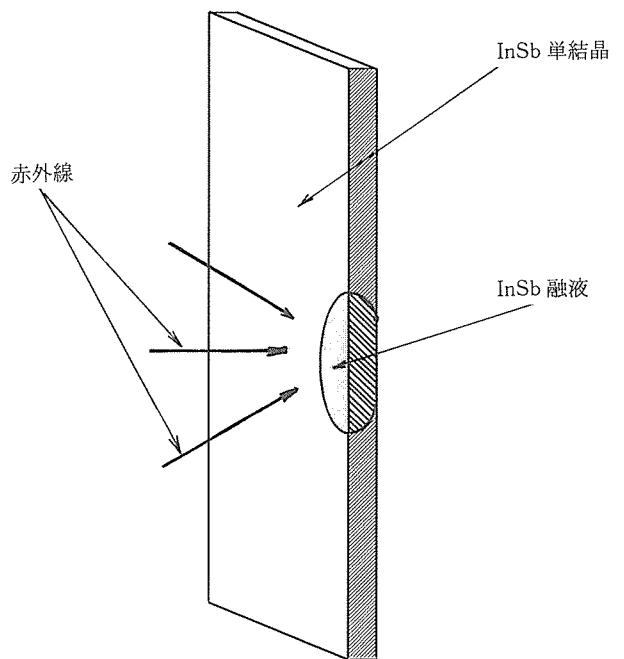


図 4. 1

それぞれのパラメーターが場所  $r$  に依存する系を広い意味での不均質系と定義することができる。融液がある濃度の不純物を含み、融液内部に温度の不均一性が存在し、また融液が無容器で融液自身の表面張力によって形を保持され、融液全体が自由表面で囲まれているか、あるいは融液が何かの容器に入れられていて、融液の一部に自由表面が存在しているとき、その融液は広い意味での不均一系である。融液中の化学ポテンシャルの不均一性が存在するとき、化学ポテンシャルの勾配により融液の単位体積に働く体積力  $F$  はつぎのように表現することができる。

$$F = -\nabla\phi(h, T, \gamma, c) \quad (1)$$

ここで  $\phi(h, T, \gamma, c)$  を  $h, T, \gamma, c$  それぞれを含む各項に分離すると、

$$\phi(h, T, \gamma, c) = \phi_h(h) + \phi_T(T) + \phi_\gamma(\gamma) + \phi_c(c), \quad (2)$$

$$F = -\nabla \{\phi_h(h) + \phi_T(T) + \phi_\gamma(\gamma) + \phi_c(c)\}. \quad (3)$$

第一項の  $-\nabla\phi_h(h)$  は重力ポテンシャルの勾配を意味しており、地上において観測される浮力あるいは重力誘起対流の原因となる項である。微小重力環境ではこの項は無視できる程度に小さくなる。

第二項の  $-\nabla\phi_T(T)$  は融液内部の温度の不均一によって生ずる融液を構成する原子分子あるいは粒子のもつ化学ポテンシャルの勾配である。この種の流れは通常よく経験されるもので、たとえば粒子がその粒子よりも密度が小さい流体媒質中に浮遊しており、流体媒質に温度勾配が存在しているとき、その粒子は高温側から低温側に向かってドリフトを受ける。また粒子の密度が小さい場合はこの逆向きのドリフトを受ける。

第三項の  $-\nabla\phi_\gamma(\gamma)$  は表面エネルギーの勾配であり、融

液の表面層はこの勾配により、融液表面がより小さい表面エネルギーを有した表面によって覆われるよう運動する。表面層の運動量は融液の粘性を通じて融液内部にまで伝えられ融液全体の流れを誘起する。この種の流れをマランゴニー流という。

第四項の  $-\nabla\phi_c(c)$  は融液内部の化学組成の勾配を意味している。化学組成の勾配により原子あるいは分子の拡散が起きるが、ミクロな原子分子の運動は融液全体の巨視的な流れを誘起する。

微小重力環境下では第一項を除いて、第二、第三及び第四項の効果は地上環境下と同じである。

#### 4. 1. 3. 2 X線トポグラフィーによる結晶成長の動的観察

本研究において製作したX線トポグラフ用単結晶成長装置を写真4. 1に示す。このシステムを用い、厚さ100 μmの薄板状InSb単結晶の中心部の箇所に集束した赤外線を入射し、直径3 mmの円盤状に融解させ、同時に強力X線を入射し、固相-液相界面のX線回折像を得る実験を行った。実験の結果、円盤状に融解したInSb融液は垂れ落ちる事なく、自身の表面張力に支えられて安定に保持される。また赤外線の入射位置を移動することにより連続的な無容器凝固法が実現できることがわかった。しかしながら、薄板状の単結晶の片面からの急激な加熱により、単結晶試料が湾曲し、Bragg条件から外れるため明瞭なコントラストを持つ回折像を得ることができなかった。

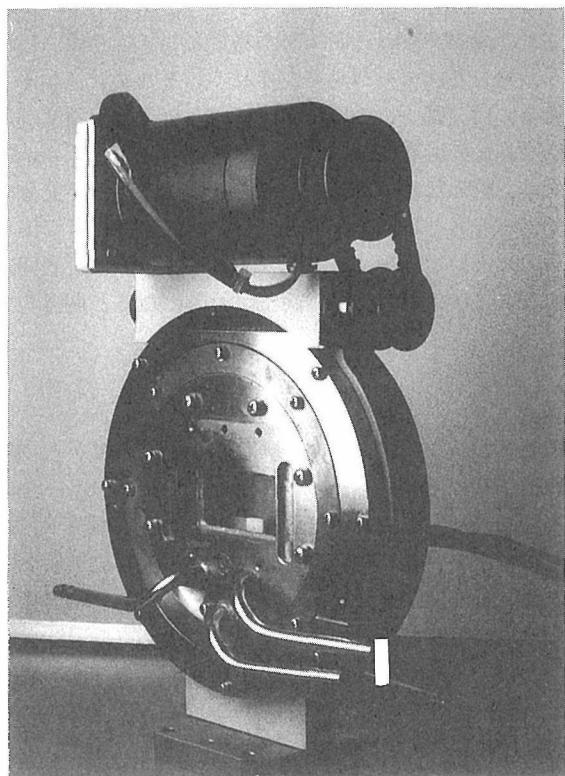


写真4. 1

#### 4. 2 限外顕微鏡法による観察

##### 4. 2. 1 緒 言

融液が凝固する直前の過冷却融液、または結晶が晶析する直前の過飽和溶液における晶芽(Embyo)の発生並びにその運動、結晶内での再配列等を限外顕微鏡法により観察し、凝固現象におよぼす流動の影響を解明する。

##### 4. 2. 2 研究方法

図4. 2は組み立てた凝固・晶析先駆現象観察装置の概要を示す。本装置は生物顕微鏡を光学機器の主体とし、暗視野集光器を組み合わせることにより限外顕微鏡として使用する。観察結果は写真撮影装置、ビデオ撮影装置により記録することができる。セル内のモデル物質の温度は、温度制御装置によりコントロールすることができ、温度勾配と凝固速度を制御する予定である。晶芽の大きさは限外顕微鏡の下限に近いものと予想されるので、できるだけ小さい晶芽も観察できるように短波長の単色光を使用したいと考えている。

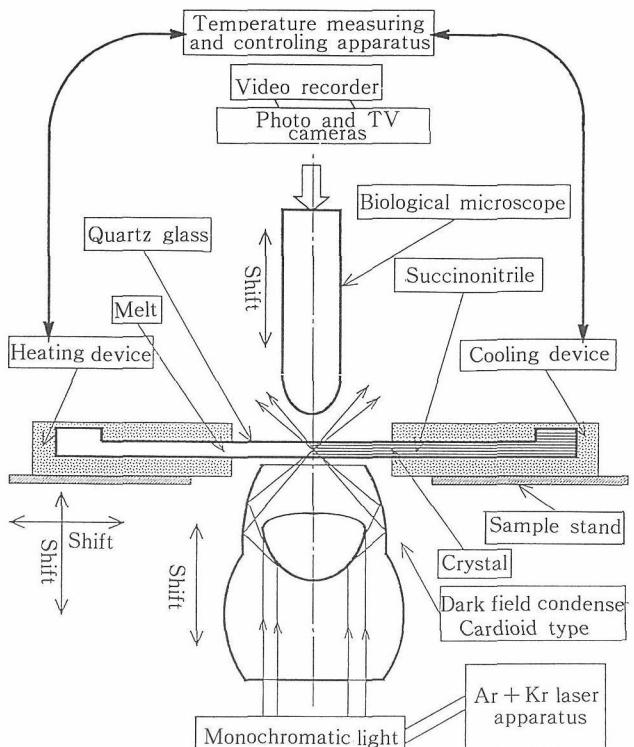


図4. 2 凝固・晶析先駆現象観察装置

##### 4. 2. 3 研究結果及び考察

組み立てた限外顕微鏡法による凝固・晶析先駆現象観察装置の概要は図4. 2に示されているが、モデル物質としてサクシノニトリル(Succinonitrile)を使用することを検討した。市販サクシノニトリルは不純物として水分を含有するため、まずこれを除去する装置を作製した。また、本

研究では、均質核発生の状態を実現したいと考えているため、不均質核発生を防止することが必要である。不均質核発生を起こす粒子をサクシノニトリルから除去するため、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$  の孔径のフィルターの使用を検討した。さらに、サクシノニトリルの融点は、 $331.08\text{ K}$  であるため、顕微鏡の対物レンズには長作動レンズを使用することが必要であることが分かった。図4.3はこの限外顕微鏡法によって、磁性流体のブラウン運動の観察例を示す。サクシノニトリルの冷却過程における晶芽の観察にはまだ成功していない。

図4.4は金属の1例としてアルミニウムの均質核発生

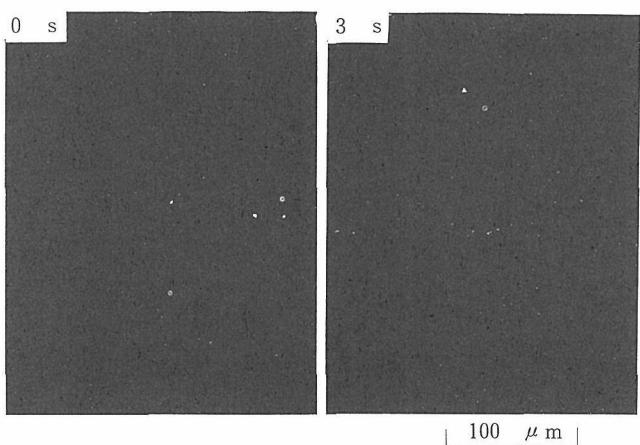


図4.3 限外顕微鏡法による磁性流体のブラウン運動の観察

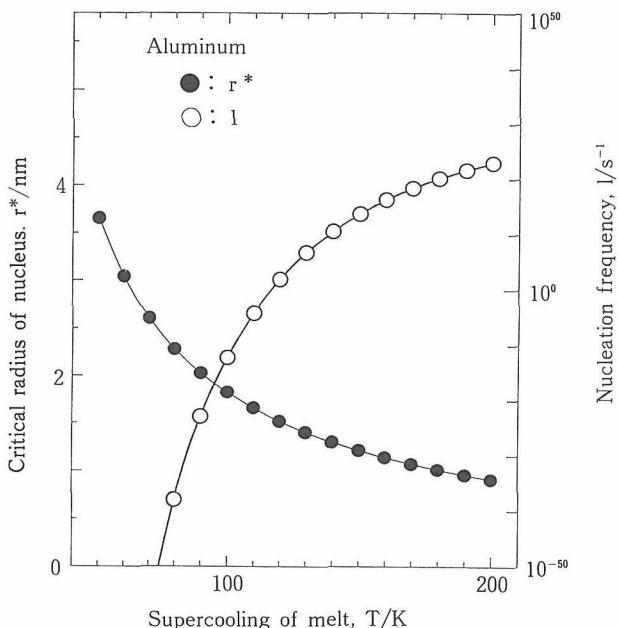


図4.4 アルミニウムの臨界核半径、核発生頻度の過冷度の関係

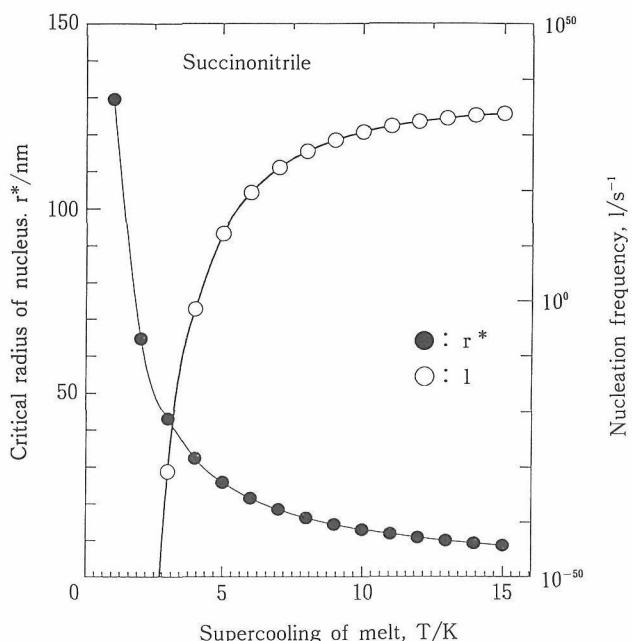


図4.5 サクシノニトリルの臨界核半径、核発生頻度と過冷度の関係

の際における臨界核の半径と核発生頻度とにおよぼす融液の過冷度の影響を示す。金属は不透明であり限外顕微鏡による晶芽の観察は本質的に不可能であるが、限外顕微鏡の分解能<sup>1)</sup>である直径4 nm以上の臨界直径の核の発生頻度は著しく低く、観察不可能であることが分かる。これに対して、凝固実験の透明モデル物質としてよく用いられており、熱力学的データが測定されているサクシノニトリルの場合には、図4.5に示されるように、発生頻度が高い高過冷度の融液においても、臨界核の直径は4 nm以上であり、限外顕微鏡により晶芽を観察することが充分に可能であると考えられる。今後さらに冷却速度をコントロールし、サクシノニトリルを封入するセルの形状を適切に設計することにより、晶芽の観察が可能になると期待している。

## 5 結 言

FMPTは、1979年11月に実験課題を提案してから13年目の1992年9月に、スペース・シャトル：エンデバー号により実現された。これまで、このように宇宙環境下／微小重力環境下における材料創製実験は、実験機会が僅少であり、長い準備期間を必要としていた。しかし、本研究でも使用することができたように、微小重力環境を得る手段として、落下塔、航空機、小型ロケット、等が最近良くなっている。これらのことにより、微小重力環境下における材料創製実験の機会も、可成り頻繁に身近になってきた。本研究の成果及びFMPTの研究結果等を、将来的宇宙ステーションにおける実験に役立てることができ

るよう望んでいる。

### 謝 辞

サクシノニトリルの精製、取扱い、そのための方法および器具に関して、千葉工業大学の茂木徹一教授、東京大学の鈴木俊夫教授および栗林一彦教授、東北大学の塙本勝男教授にご教授頂いたことを記し、ここに深甚なる謝意を表します。

### 参 考 文 献

#### (1 章)

- 1) 山崎道夫, et al.: 金属材料技術研究所研究報告集, 13(1992), 81.

#### (2 章)

- 1) 毛利 衛, P.Curreri, G.Smith, M.K.Wu, D.R.Dietderich, 戸叶一正, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 7(1990) 22.  
2) L.F.Mondolfi, "Aluminium Alloys" Butterworths (1976).

#### (3 章)

- 1) 原田幸明, 村松祐治: 日本国金属学会誌, 52(1988), 43.  
2) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 磯田幸宏: 日本国金属学会誌, 54(1990), 679.  
3) 檀 武弘, 原田幸明, 村松祐治: 日本国金属学会誌, 55(1991), 1123.  
4) 財団法人 宇宙環境利用推進センター: D1 計画の全貌, (1988), 332.  
5) S.P.Mehrotra and A.C.D.Chaklader: Metal. Trans., 16B (1985), 561.  
6) M.Braedt, V.Braetsch and G.H.Frichat: Proceedings of the 5th European Symposium on Material Sciences under Microgravity, November (1984), 109.

#### (4 章)

- 1) 玉虫文一, 富山小太郎, 小谷正雄, 安藤鏡郎, 高橋秀俊, 久保亮五, 長倉三郎, 井上 敏: 理化学辞典, 岩波書店, 1972.

### 研 究 発 表

#### (口 頭)

#### (2 章)

- 1) New Processes for Fabricating Metal/High Tc Oxide Composite Superconductors, K.Togano, H.Kumakura and D.R.Dietderich, 1990 International Cryogenic Materials

Conference, May 1990, Garmisch-Partenkirchen (FRG).

#### (3 章)

- (1) 檀 武弘, 原田幸明, 村松祐治: 静滴法によるデータ処理: 日本国金属学会, 1990, 10.  
(2) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 依田真一, 安澤真一: 粒子分散合金の溶融・凝固, 第14回宇宙ステーションワークショッピング, 1992, 2.  
(3) Y.Muramatsu, K.Harada, T.Dan, S.Yoda and S.Anzawa: Microstructure of Dispersion Alloys solidified in  $\mu$ G, 18th ISTS, Kagoshima, 1992, 5.

#### (誌 上)

#### (2 章)

- 1) New Processes for Fabricating Metal/High-Tc Oxide Composite Superconductors, K.Togano, H.Kumakura and D.R.Dietderich, "High Temperature Superconductors", ed. by H.C.Freyhardt, R.Flukiger, M.Peuckert, DGM Informationsgesellschaft Verlag (1991), p.329.  
2) Superconducting High Tc Oxide/Metal Matrix Composite Produced by Internal Oxidation of Unidirectionally Solidified Ag-Yb-Ba-Cu Alloys, D.R.Dietderich, K.Togano and H.Kumakura, Advances in Superconductivity II, Springer-Verlag (1990), p.293.  
3) 航空機を用いた短時間微小重力環境における Al-Pb-Bi 合金の溶融凝固, 北口 仁, 戸叶一正, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 9(1992), 257.

#### (3 章)

- (1) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 磯田幸宏: 日本国金属学会誌, 54(1990), 679.  
(2) 檀 武弘, 原田幸明, 村松祐治: 静滴法によるデータ解析法と Cu-20mass%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系への適用, 日本国金属学会誌, 55 (1991), 1123.  
(3) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 依田真一, 安澤真一: 粒子分散合金の溶融・凝固, TR-IA ロケット微小重力実験報告集, NASDA, 1992, 5.  
(4) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 依田真一, 安澤真一: 微小重力下における粒子分散合金の溶融・凝固, 日本マイクログラビティ応用学会誌, 10(1993), 26.

#### (4 章)

- (1) 浮遊帯域溶融法による InSb 単結晶の育成, 中谷, 増本, 高橋, 西田, 清沢, 小口: 日本国金属学会誌, 54(1990), 1024.