

科学技術庁

金属材料技術研究所

EPMA画像による精密組織解析／
Al-Si鑄造合金の冷間加工性改善／
熱プラズマ温度計測

相図を応用したEPMA画像データの解析

— 多元系酸化物超伝導材料の高精度分析法を開発 —

合金や酸化物など多くの材料の組織状態は、いわゆる相図（平衡状態図）で表わせることが知られている。その際、成分元素が3種類以下であれば、2元ないし3元相図として表示され、多数の合金系についてこのような成分元素濃度と相の関係を示すデータが蓄積されている。そこで、EPMA（電子線微小領域解析法）では、得られた成分元素の濃度データを直接、相図上にプロットし、比較することで存在する相の種類を容易に同定することが出来る。一方、4種類以上の成分元素を含む場合には、このような単純な比較法は行えない。4元素以上の多成分系では、3元素を1組としてそれぞれ3元相図を用いて成分元素の濃度比と相の関係を回帰解析する方法が用いられる。当研究所では、複雑な組織を持つ多成分試料の高精度かつ迅速な解析法の開発を目的に、EPMA分析で得られるX線画像データを用いる解析方法を研究してきた。今回、酸素濃度に依存して微妙に変化する系として知られるYBCO超伝導酸化物について行った組織分析例を紹介する。

YBCO超伝導酸化物、 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ は酸素濃度によって超伝導状態に遷移する温度（臨界温度）が変化して、90Kで超伝導になるのは $YBa_2Cu_3O_7$ の化学式で表わされる

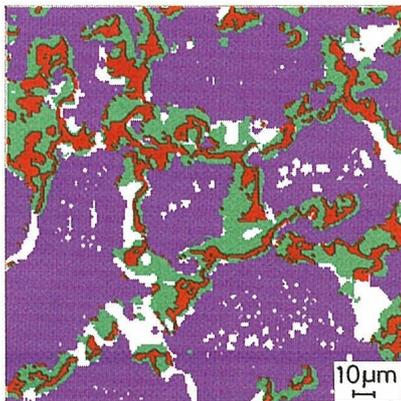


図1 銀マトリックス中に析出したYBCO超伝導酸化物の組織 銀結晶の粒界に沿って、超伝導相（赤色）が分布する。

酸化物である。ところで、EPMAでは、通常、酸素の精密分析が困難であるために、金属元素のY, Ba, Cuを分析して酸素と金属元素の原子価数が釣り合うように酸素を付加する手法で酸化物の酸素濃度を決めている。従って、例えば、酸化物の測定された原子比が YBa_2Cu_3 であれば従来手法によるとその化学組成は $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ となる。このように、YBCO超伝導酸化物については、金属元素のみの定量分析では不十分なことは明らかで、より厳密な材料組織の評価には酸素の定量分析が不可欠である。今回得られた分析結果の例を図1に示す。試料は当研究所で開発したAgにY, Ba, Cuを直接分散させ、YBCO超伝導酸化物を合成する一種の内部酸化法で作製したものである。紫色の領域は銀結晶、その結晶粒界に沿って分布する赤色の細長い領域が高臨界温度相の $YBa_2Cu_3O_7$ 、その周囲の緑色部分が金属元素については YBa_2Cu_3 であるが酸素濃度が7から外れた相を示している。この分析結果は、次の手順で得られる。始めに画像データを図2のY-Cu-Ba系3元相図上にプロットし、 YBa_2Cu_3 の組成域を抽出する。次に抽出された領域について酸素を含む3元相図、例えば図2のO-Cu-Ba系（Y-Cu-Ba系と酸素との相図）上にデータをプロットすることで酸素濃度の異なる YBa_2Cu_3 相の分布が求められる。ここで、酸素データは従来よりも約2桁高感度の測定条件で得られたものである。このように、金属組成をしぼり込み酸素の分析感度を高める新しい分析方法を用いることで、材料組織を精密に評価出来るようになった。

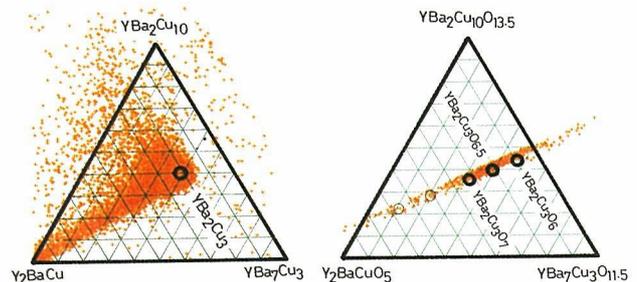


図2 Y-Cu-Ba系（左図）とO-Cu-Ba系（右図）とを組み合わせ、超伝導相を同定する。

冷間塑性加工性に優れた高Si含有Al-Si二元系合金の開発

— 初晶Siの微細化・球状化处理で可能に —

Al-Si合金は铸造性に優れ、今日、铸造あるいは熱間加工で製造された各種アルミニウム合金が種々の部材として用いられている。一般に、シルミン合金（共晶組成近傍のAl-Si系合金）や過共晶Al-Si合金は、製造過程で凝固する際、初晶Siが共存する共晶組織を呈し、初晶Siは六角板状のかなり粗大な結晶となり機械的特性を阻害している。そこで、P、Sr等の添加による改良処理、ダイキャストやスプレーデポジション法等を用いた急冷凝固による組織微細化、半溶融凝固を用いた初晶Si結晶の微細化・球状化が図られている。即ち、初晶Alデンドライトの生成あるいは初晶Siの微細化によりSi結晶の割れを抑制し、機械的特性の向上を図っている。しかしながら、铸造材においては、初晶Siの割れそのものは避けられず、冷間強加工材の製造は困難である。主要合金元素としてSiを含有する成形用合金である4000系合金では、熱間铸造材、熱間押し出材、铸造材およびブレードシート材のろう材（クラッド材の皮材）としての使用が主である。

当研究所では、このような状況を踏まえ、特に冷間塑性加工性に優れた高強度・高延性Al-Si合金の開発を進めている。今回、変形しにくい初晶Siが冷間加工によって、破碎・分断され、その後の熱処理によってクラックの消滅とSi晶が球状化する現象を見出し、この初期処理によってAl-Si铸造材の冷間塑性加工性の飛躍的な改善に成功したので紹介する。試験材料としては、Al-12.6重量%Si二元系铸造合金を用いた。本合金は大きさ約 $50\mu\text{m}$ 径のフェレット形状の初晶Siが共存するほぼ共晶組織で、共晶Siの大きさは約 $5\times 50\mu\text{m}$ である。引張強度は約

125MPa、伸びは4%以上である。この試料を、冷間加工（溝ロール、平圧延、スエーピングのいずれでも可）を段階的に行い、回復熱処理を加える工程を1サイクルとして、数サイクル繰り返した。全断面減少率を75%以上にとすると、初晶Siおよび共晶Siは破碎・分断され、組織が微細になるとともにSi晶の球状化が明瞭であった。これらの試料は、その後、冷間スエーピングまたは冷間圧延による99%を越える強加工が可能になった。図(a)に加工度96%のシート材の断面SEM（走査型電子顕微鏡）観察組織を示すが、球状化したSi晶が微細に、圧延方向に配向して分散する様子が認められる。アルミ母相中にはボイドの形成も見られるが、Si晶の割れは生じていない。図(b)には、加工度99%のシート材の圧延面のTEM（透過型電子顕微鏡）観察組織を示す。アルミ母相中には約200nm径のサブグレインが形成されており、動的回復組織を示している。冷間加工度が約50%以上の試料の機械的特性は、強度が約250~300MPa、伸びが約3~10%である。応力-ひずみ曲線は明瞭な加工硬化過程を有し、延性、特に一様伸びの増大が顕著である。

Al-Si合金は铸造性、耐摩耗性、陽極酸化被膜特性に優れ、また、熱膨張係数が小さい特長があり、鋳物及びダイキャストの99%以上を占めているが、現在、鋳物材から展伸材への素材製造法の転換が進められつつある。本研究は、高強度・高延性Al-Si合金展伸材開発へ道を開くものである。ワイヤーや箔の他、将来、自動車・機械部品製造分野での利用が期待される。

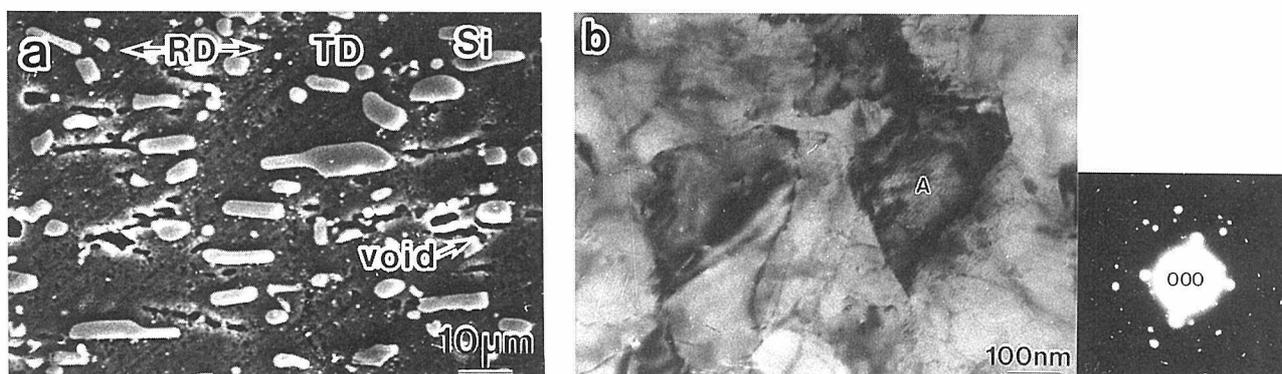


図 Al-12.6重量%Si冷間加工合金シート材の組織
(a) TD断面2次電子像（Al母相中のSi晶（灰色楕円状部分））、
(b) Al母相のTEM明視野像と電気線回折像（A:制限視野絞り径約200nm）

混合ガスアークプラズマ温度計測法の開発

— 2線強度相関法による温度解析 —

最高温度が約1万度から数万度のプラズマ（熱プラズマ）は、大電流アーク放電により比較的簡単に形成することができ、溶接、プラズマ溶射、あるいはダイヤモンド合成の熱源等に利用されている。このような熱加工あるいは材料合成においては、プラズマの安定性が極めて重要であるが、そのためには、プラズマを構成する原子やイオン、電子の温度分布およびその変動の精密な監視と制御が不可欠である。一般に、熱プラズマ中においては原子、イオン、電子の温度はほぼ同じ、即ち、局所熱平衡の状態にあると考えられている。ところが、現実には、多くの研究者による発光分光分析を用いたアーク放電熱プラズマ温度の計測結果を整理すると、その測定結果には大きな隔たりがあり、大きな問題となっている。その原因は、発光分光分析を用いる分光データの未整備とプラズマ内の不均質性にあると考えられる。

当研究所では、これらの問題点の解明を進め、今回、混合ガスプラズマに対して高精度の温度分布を与える温度解析法を開発した。図1は、アルゴンアーク熱プラズマ温度の計測結果を示す。上部電極下1mm($Z=1\text{mm}$)のプラズマ中心点から測った水平方向の距離に対する温度分布を示している。発光分光分析は原理的には、プラズマ構成粒子から発する電磁波（スペクトル）の強度を計測して温度解析するもので、解析法の違いにより3種類の方法が知られている。励起原子からの複数個のスペクトル線を用いるボルツマンプロット法は、原理的には高精度の分析値が期待されるにも拘わらず実験値のバラツキが大きい。一方、原子またはイオンからの単一発光スペクトルを用いるoff-axis法と、原子およびイオンから発光する2つのスペクトル線の強度比から温度を求める2線強度比法は、比較的バラツキが小さいほぼ同じ実験値を示し、アルゴンアーク熱プラズマ温度の測定法として前者より適した方法であると考えられる。ところが、これに微量の水素やヘリウムガスを混合すると、図2に示すように、両者の計測値には明瞭な差が現れる。これは、その後の研究結果によると、混合ガスプラズマの組成が局所的に異なることに起因することが明らかになった。そこで、新たに局所的ガス組成変化を考慮したスペクトル強度比較法（2線強度相関法）を開発した。原子状態のアルゴン、水素からのスペクトル線を用いたこの手法により解析したプラズマ全体域の温度分布を図3に示す。この手法は、また、混合ガスプラズマ中のガス組成の測定にも利用することが出来る。現在、この新解析法を、多成分混合プラズマのモニタリング技術に発展させるために研究を進めている。

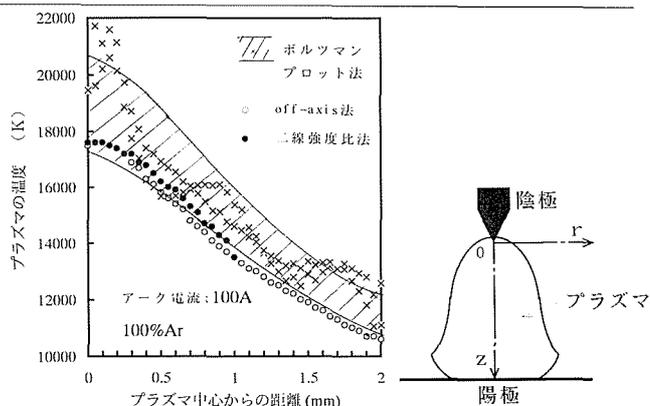


図1 アルゴンプラズマの温度分布

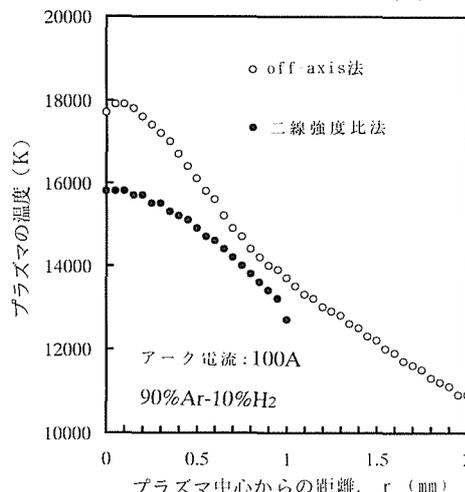


図2 分析手法によって異って評価された温度分布

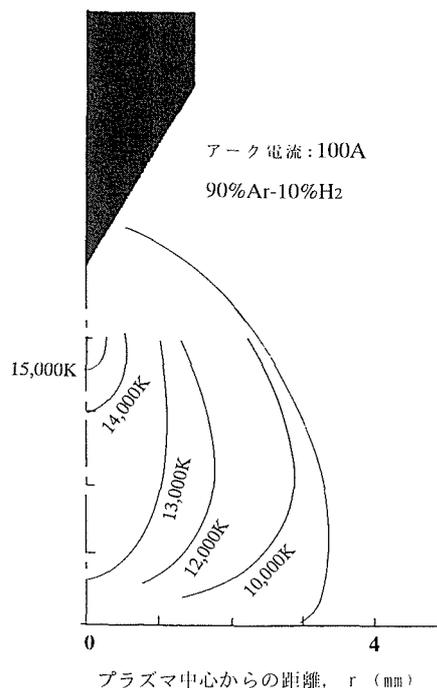


図3 新解析法による水素混合アークプラズマの温度分布

1 1月の研究発表 (国内分)

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	発 表 者 (所属)
日本生物物理学会 第34 回年会 (茨城：工業技術院筑波研 究センター)	11.7～11.9	1. 材料-細胞間のせん断接着力測定	山本 玲子 他 (生体材料研究チーム)
第32回X線分析討論会 (東京：明治大学)	11.11～11.12	1. 斜入射配置における散漫散乱X線プロフ ァイルの測定 2. ラボラトリXAFS機器開発 -小型超強力X線源を中心に-	桜井 健次 (精密励起場ステーション) 桜井 健次 (精密励起場ステーション)
6th International Sympo- sium on the Role of Welding Science and Technology in the 21st Century (愛知：名古屋国際会議場)	11.19～11.21	1. Examination and Application of the Laser Speckle Strain Measurement in Welding 2. Formation of Stably Induced Laser Plasma and Its Characteristics	村松 由樹 他 (組織制御研究部) 塚本 進 他 (組織制御研究部)
International Symposium on Surface Nano-Control of Environmental Catalysis and Related Phenomena (東京：早稲田大学)	11.25～11.27	1. Interference caused by one-dimension -like wave propagation on an Au(111) $23 \times \sqrt{3}$ reconstructed surface 2. Combined Liquid Metal Ion Source and Scanning Tunneling Microscope for Fabricating a Nano-Scale Structure with Electrical Leads 3. Transfer of Nanometer Size Au Clusters on Si(111)7×7 Surface from a Pure Au-TIP in Scanning Tunneling Microscope 4. Low Temperature STM Studies of in Growth on Si(111)2×1: Direct Evidence for the Parallel AD-Dimer Model 5. Observation of Octadecanethiol Molecules Adsorbed on Graphite and XPS Analysis of Molecular Terminal Group	藤田 大介 他 (極高真空場ステーション) 内橋 隆 他 (極高真空場ステーション) Q.D.Jiang 他 (極高真空場ステーション) Z-C.Dong 他 (極高真空場ステーション) H.Y.Sheng 他 (極高真空場ステーション)

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(企画室直通)、
FAX (0298)53-1005

通巻 第455号
編集兼発行人
問合せ先
印刷所

平成8年10月発行
武藤 英一
企画室普及係
前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-5