

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1994 No. 5

ニエース

損傷自己制御の構造材料／
超電導コイル磁界発生記録／
薄膜厚さの精密計測技術

損傷を自己制御する構造材料

—— 金属材料における高温疲労き裂伝ぱの抑止機構 ——

航空機や原子炉等において、構造材料中の微視的な疲労き裂の発生は重大な事故につながる恐れがある。また、宇宙アンテナの破損なども由々しき事になる。これらを人手で確実に検知したり修復するのは極めて困難であるが、もし構造材料自身に検知、修復、抑止等の機能を持たせることができれば、安全上および経済上得る所多大である。このように材料自身に、人の五感、脳、筋肉に相当するセンサー、プロセッサー、アクチュエータ機能を持たせたものをインテリジェント材料またはスマート材料と呼んでいる。当研究所では、インテリジェント材料の研究の一環として金属材料の自己損傷制御に取り組んでおり、以下にこれまでの成果を紹介する。

実用の構造材料を調べて見ると、微小空洞が存在するが、強度特性は低下させない。従って、母地の強度特性を損なうことなく、破壊時に音波を発生する物質、相変態を起こす物質などを母地中に分散させ、き裂等の損傷を材料自身で検知したり、修復・抑制することが可能である。図1は、き裂先端に形成した酸化膜をイットリア(Y_2O_3)分散粒子が硫黄(S)から保護すること、および、酸化膜の破壊を鉛(Pb)金属粒子が修復することによる、高温疲労き

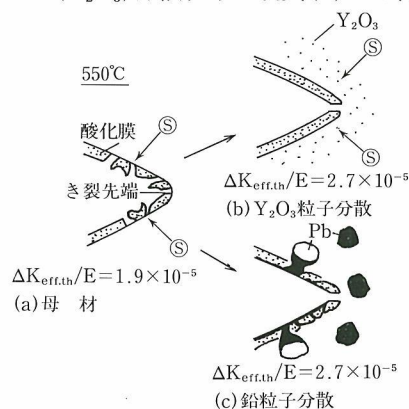


図1 高温疲労き裂先端の形態

裂伝ぱの抑制機構の模式図である。通常、高温疲労き裂先端の酸化膜は、母地と酸化膜の界面に硫黄が偏析するため、はく離を伴って破壊されやすい(図(a))。しかし Y_2O_3 粒子が存在すると、それが有害な硫黄を捕捉するために酸化膜は保護されて、はく離が起こらない(図(b))。その結果、き裂先端で塑性変型が起こりにくくなり、図中に示すように550°Cでの疲労き裂下限界値 $\Delta K_{eff.th}/E$ は 1.9×10^{-5} から $2.7 \times 10^{-5} m^{1/2}$ へ約50%上昇する。一方、鉛粒子の場合には、融点が327°Cと低いために、550°Cのような高温では溶けて、破壊されている酸化膜を修復し(図(c))、その結果、550°Cの疲労き裂下限界値は同じく約50%上昇する。この上昇が切欠き底などに発生した高温疲労き裂の進展を抑止する。このような高温疲労き裂の抑止機構の検証を、当研究所で新たに開発した原子間力顕微鏡(AFM)と走査型トンネル顕微鏡(STM)の複合装置によって行なっている。図2は鉛粒子が分散している材料の破面の観察例である。AFM像により破面は平坦であることが分かるが(図(a))、同時に測定した接触電流像には白黒の模様が現れている(図(b))。白い部分が鉄またはクロムの酸化膜、黒い部分が鉛の酸化物と推測され、図1(c)のモデル図とよく対応している。以上の結果は、損傷を自ら修復・抑止する構造材料の開

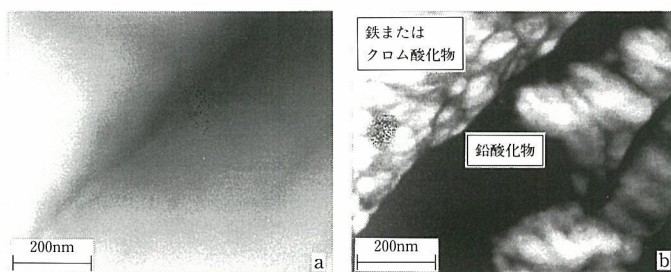


図2 鉛粒子が分散されている金属材料破面の AFM 像((a))と接触電流像((b))

発に明るい希望をもたらしものである。今後は修復・抑止機構の詳細な解明に加え、新たな損傷修復・抑止機能の発掘を行う予定である。

超電導コイルの高磁界発生記録を更新 —— 金属系、酸化物系コイル複合方式で 21.5 T ——

当研究所では、かねてより Bi(ビスマス)系高温超電導体のコイル化の研究を、旭硝子(株)、日立電線(株)と共同で進めてきたが、このたび、このコイルと従来の金属系超電導マグネットとを組み合わせ、21.5T(テスラ、1T=1万ガウス)の磁界を発生できた。これは超電導のみを利用して発生させた磁界としては最高の値である。また、酸化物高温超電導体を高磁界超電導マグネットに応用したのは本研究が初めてであり、この超電導体が高磁界発生に有用であることを実証した。以下にその経緯と概略を述べる。

超電導マグネットの利点は、銅線を用いた常電導マグネットに比べてはるかに小型で、かつ、高磁界を発生できることにある。このため、物性研究はもとより、医療用核磁気共鳴断層撮像装置(MRI)や磁気浮上列車などに使われており、応用開発が活発に進められている。しかし、現在利用されている超電導マグネットの全ては、技術の確立した従来型の金属系超電導線材を使用しており、その超電導状態が保てる最高の磁界(臨界磁界)の制約から、20Tを越える磁界の発生は急に難しくなる。現在、金属系超電導マグネットによる最高の磁界は当研究所が記録した21.1Tであるが、超電導による高磁界発生の際なる技術開発は学問、応用の両分野において重要である。

金属系超電導体と比べて、酸化物超電導体は高磁界中でも大きな超電導電流が流せることから、これを高磁界発生に利用する研究が進められてきた。しかし、高い臨界電流密度を信頼性高く示す長い線材の作製技術、酸化物超電導体特有の脆さを克服するコイル成形技術、強い電磁力への対策の確立等、種々の難題があり、酸化物単独で大型のコイルを作製して金属系超電導マグネットを凌ぐ高磁界を発生させることは現在の所難しい。これを回避する一つの方法は、金属系超電導コイルで高磁界を発生させ、その中で酸化物コイルに通電して磁界発生を行わせる複合方式である。今回はこの方式を採用した。

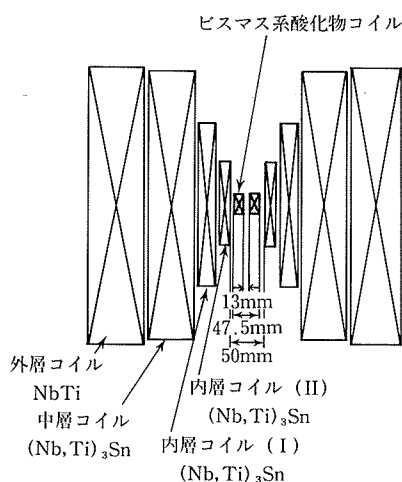
当研究所では、これまでドクターブレード法やディップコート法により Bi 系酸化物超電導体の線材化技術を開発し、高磁界での臨界電流特性の優れたテープ材や小型コイルを作製してきた(金材技研ニュース1993年No.7)。このうちディップコート法によるコイルの作製では次のプロセスをとる。Bi₂-

Sr₂CaCu₂O_xの組成比をもつ超電導粉末を有機溶媒等と混合して懸濁液を作り、この中に銀基板テープを連続的に通過させて懸濁液をテープの両面に塗布する。そのテープを乾燥させ、コイル状に巻いて熱処理をする。その際、酸化物超電導体を部分溶融状態から徐冷すると結晶粒の方位が揃い、高い臨界電流が高磁界中でも得られる。また、熱処理を Bi 蒸気中に行うと、酸化物からの Bi の蒸発が抑制されて不純物の析出量が減少し、臨界電流特性の再現性が良くなること等を見出し、それによる特性の改善を行ってきた。

一方、当研究所に建設されている強磁場ステーションでは、金属系超電導マグネットとして最強の磁界発生が可能な装置がすでに設置されている。この20T級超電導マグネットは、外層がNb-Ti合金線材、中層がTi添加Nb₃Sn化合物線材、内層(I)(II)もTi添加Nb₃Sn線材で構成されており、飽和超流動ヘリウム中(1.8K)で運転して、内径50mmの空間に前述の21.1Tの磁界発生を記録している。

今回は、この2つの成果を組み合わせた。すなわち、図に示すように、ディップコート法による酸化物コイルを20T級超電導マグネットの内側に挿入した。コイルは内径13mm、外径47.5mmで、高磁界による強い電磁力に耐え得よう、絶縁材料や充填材料の選択、コイルの固定法の改良等を行った。試験は、金属系マグネットを1.8Kで20.8Tまで励磁しておき、内側の酸化物超電導コイルに通電した。その結果、酸化物コイルは275アンペアまで超電導状態を保つことがわかった。この電流による酸化物コイル自身の発生磁界は0.7Tであり、計21.5Tをコイルの中心部に発生できた。

今回は金属系マグネットの内径が50mmであったために酸化物コイルの外径が制限されて0.7Tの磁界増分に留まった。しかし、開発したテープ自身は、さらに高い磁界中でも大きな超電導電流を流せることが確認済みであり、金属、酸化物両者のコイルを適切に設計することにより、さらに高い磁界をより大きな空間中に発生させることが可能である。上記の成果は、Bi系超電導体を用いて20T以上の磁界発生が容易に達成し得ることを実証したもので、分析用核磁気共鳴装置等、高磁界を必要とする応用機器の発展に大いに寄与するものと期待できる。



21.5 Tを発生した超電導コイルの模式図

X線反射法による薄膜の厚さ精密計測技術の開発

—— 50 nm 厚の単層膜で誤差 0.5%, 2 層膜で 1%以下 ——

X線を利用した膜厚測定法には、反射を利用する方法と吸収や発光を利用する分光分析法がある。反射法では図1の矢印(〜線)で示すようにX線の一部は表面で反射し、他方は空気と薄膜の界面で屈折して厚さDの薄膜内に入射し、薄膜と基板の界面から全反射されて戻り、両者が干渉を起こす。膜厚Dはブラッグ則に屈折の補正項を導入した次式から求めることができる。

$$n\lambda = 2D(1 - \delta/\sin^2 \theta) \sin \theta$$

ここに λ はX線の波長, θ は入射X線と薄膜面の成す角, n は整数, δ は屈折に関する項で $(1-\delta)$ が屈折率である。 δ は界面の性質により異なるが 10^{-6} の桁である。また, $\text{CuK}\alpha_1$ 線の全反射臨界角, すなわちそれより小さくすると全反射が起こる角度 θ_c は, 大きく見積っても 1° 以下であるから上式より, 厚さの計測に要する角度 2θ の測定範囲は高々 $0.1 \sim 5^\circ$ 程度であることがわかる。

しかし, この角度 2θ が小さすぎるため, 通常用いられている集中法の光学系の回折計では, 薄膜からの情報はバックグラウンドに埋もれて検出できない。そこで, X線の単色性とビーム平行性を高めるため, ゲルマニウム(Ge)単結晶の(111)面を利用した2結晶チャンネルカット・モノクロメータを試作・装着し, 平行法の改良型回折計とした(図2)。このモノクロメータを通過したX線は $\text{CuK}\alpha_2$ が完全に除去されて単色 $\text{CuK}\alpha_1$ 線となり, そ

の単色性を示す分解角(FWHM)は 0.004° 以下となっている。

試作した2結晶モノクロメータ全体の反射効率は理論予測通りに約80%であった。強度は単色化と平行化に伴う損失のため集中法の場合に比べて約8%に低下したが, 測定に支障はない。

この装置による測定例として, Ti-Al 合金薄膜の反射パターンを図3に示す。このパターンには, 薄膜基板からの全反射波と薄膜中に生じた定在波との干渉の結果, 強度に多数の極大・極小が現れている。極大・極小の角度位置 2θ を数値微分法により精度よく読み取って定在波の波長を求め, θ_c と δ の間に成立する $\theta_c = \sqrt{(2\delta)}$ の関係を用いて解析すると膜の厚さ, 誤差, 臨界角が定量できる。実測例として, 50nm 程度の単層膜の厚さ測定の誤差は0.5%, 2層膜の場合の誤差は1%程度であった。この方法は薄膜の結晶状態に関係なく利用できる。多層膜の厚さ測定も可能であり, 反射波や定在波に含まれる情報を考えると界面の状態分析への応用が期待できる。また, 種々の厚さの薄膜中に生じる定在波を詳細に調べることで, 物質の構造に関する原子スケールの情報が得られる可能性もある。

現在, 装置の感度, 計測精度の更なる向上を目指して4結晶を用いたモノクロメータを試作中である。

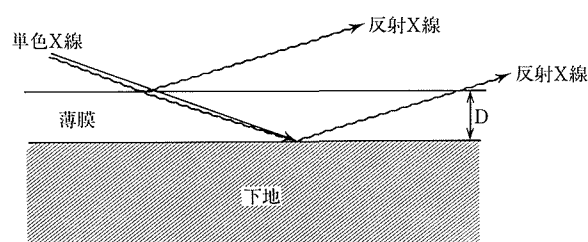


図1 反射法による薄膜の厚さ測定の原理

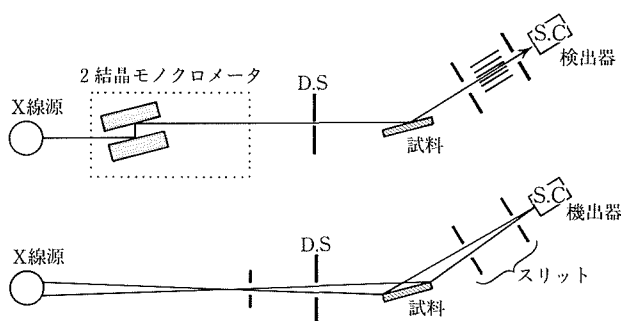


図2 集中法と平行法光学系のX線回折計の比較

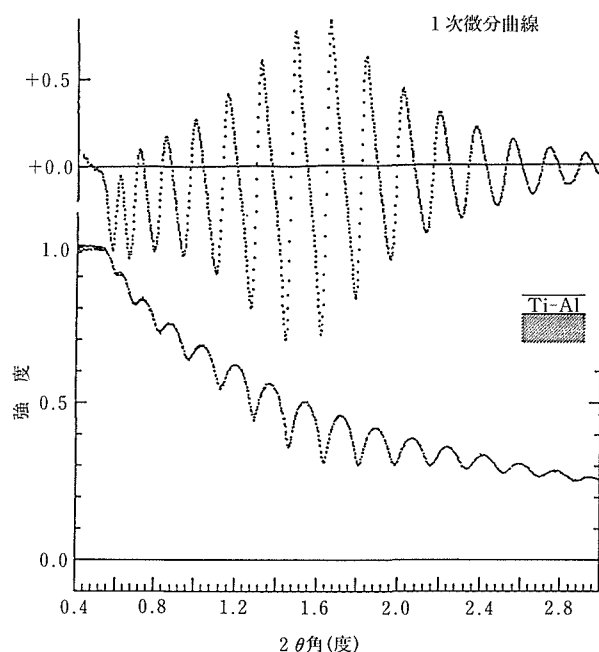


図3 ガラス基板上のTi-Al合金薄膜の反射パターンとパターンの極大・極小を示す 2θ 角の微分法による検出例。(a)測定されたパターン, (b)測定パターンの1次微分曲線

◆短 信◆

●受 賞

第 20 回岩谷直治記念賞

強磁場ステーション 木吉 司, 井上 廉
日 立 製 作 所 黒石一夫

「21.1 T 大口径超電導マグネットの開発」により,
平成 6 年 3 月 7 日, 上記の賞を受けた。

●人事異動

平成 6 年 3 月 31 日

定年退職 吉川明静 (基礎物性研究部長)

定年退職 永田徳雄 (第 5 研究グループ総合研究官)

辞 職 魚谷賢治 (管理部技術課長)

平成 6 年 4 月 1 日

昇 任 基礎物性研究部長 松本武彦 (基礎物性研

究部第 2 研究室長)

昇 任 第 5 研究グループ総合研究官 新谷紀雄
(損傷機構研究部第 2 研究室長)

昇 任 管理部技術課長 矢部一義 (科学技術庁科
学技術振興局企画課長補佐)

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
藤 田 大 介	第 4 研究 グループ	6.3. 1~7.2.28	デンマーク	高速粒子線と固体表面との相互作用の解明に関する研究

一般公開一本所と支所で 406 人程が参観 ヤングのサイエンス広場も大好評

当研究所では, 科学技術週間行事の一環として, 目黒本所 (材料試験施設・4 月 18 日) と筑波支所 (4 月 22 日) を一般公開し, 科学技術庁主催の「ヤングのサイエンス広場」(4 月 23~24 日, 東京・科学技術館) に出展した。

一般公開では, 本所, 支所合わせて 406 人程の来訪があり, 研究成果の説明や質問に対する応答が, 第一線の研究者により熱心に行われた。

また, 子供達の科学技術への興味を喚起することを目的とした「ヤングのサイエンス広場」では, 「ぼくとわたしの金属教室」を開催し, 簡単なクイズや実験に参加し, 眼を輝かせる大勢の子供達の姿が印象的であった。



ヤングのサイエンス広場を御視察された江田前科学
技術庁長官 (手前左から 2 番目)

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
(本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12
TEL(03)3719-2271, FAX(03)3792-3337
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL(0298)53-1000(ダイヤルイン), FAX(0298)53-1005

通巻 第425号 平成 6 年 5 月発行
編集兼発行人 石 井 利 和
問 合 せ 先 管理部企画課普及係
印 刷 所 前 田 印 刷 株 式 有 限 公 司
東京都新宿区東五軒町 1-9