

研究報告集 24

(金属材料技術研究所)

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

独立行政法人
物質・材料研究機構

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

研究報告集 24

(金属材料技術研究所平成 12 年度終了研究課題)

目 次

組成・温度・圧力誘起構造変化と物性に関する研究	1
先端金属材料中の合金元素の原子探査による材料特性発現機構の解明	11
準結晶表面における非周期膜の創製と構造に関する研究	27
金属・半導体の過凝固に伴う発光の研究	33
複合化合物での異常金属状態とその電子構造に関する研究	37
強い電子相関を持つ少数キャリア物質の基礎研究	45
結晶転位の第一原理電子論	49
クリープデータシートの作成 (V)	55
クリープ損傷評価に基づく高速炉の接合部材の余寿命予測に関する研究	81
高温における金属酸窒化物の微構造変化と力学特性に関する研究	97
Sr-Ga-Si 系化合物の構造と電気的性質	107
気相プロセスへの電離分離技術の適用に関する研究	115
ロケットエンジン組立て用ろう付技術の開発	125
電・磁界制御によるコロイドプロセスの増幅制御を利用した特殊構造物質の創製 (第 I 期)	131
MMC の強化繊維周囲のひずみ解析に関する研究	147
微視組織を考慮した固体の損傷・破壊問題のマルチスケール解析に関する研究	151
高温超伝導薄膜の方位制御とマイクロ波応用に関する研究	157
AgCu 基合金シース高強度高 Jc 酸化物超伝導線材の研究	165
3 軸配向制御による Bi-2212/Ag 線材の高 Jc 化に関する研究	173
低放射化核融合炉構造材料における核変換元素の影響	181
低エネルギーイオンによるシリコン初期酸化過程の研究	199
構造材料の環境脆化における水素の機能に関する研究 —金属間化合物材料の水素化物形成による脆化挙動の解明—	207
プラズマソースイオン注入による表面改質に関する研究	219
超伝導マグネットのコイル電流密度向上のための要素技術開発	235
新規三元系形状記憶合金薄膜の開発	243
超強磁場発生技術の高度化に関する研究	255
過飽和歪エネルギーをトリガーとした低摩擦真空材料の創製に関する研究	267
極高真空環境の創製による超伝導 LDOS プロブの開発	273
リサイクル性に優れた無添加合金製造技術の開発に関する研究	285

コールドクルーシブル溶解法による高融点金属の溶製技術に関する研究.....	297
軽水炉用構造材料の高経年劣化損傷評価の高度化に関する研究.....	307
原子炉用新構造材料の長時間高温疲労に関する研究.....	321

組成・温度・圧力誘起構造変化と物性に関する研究

経常研究

物性解析研究分部 第一研究室

平田俊也*1、関口隆史*2

平成11年度～平成13年度

1 緒 言

上記の研究題目で遂行した研究項目は次のとおりである。

- 1.1 1T-TaS₂のラマンスペクトルの温度依存性
- 1.2 Ti_{1-x}Sn_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1) のボンド長さから決めた酸素位置、八面体歪み、ボンドヴァレンス因子
- 1.3 Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x} (M=Pb, Sr, Ca; 0 ≤ x ≤ 1) と Ce_{1-x}Bi_xVO₄ 固溶体のラマン・赤外分光学的研究
- 1.4 Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x} (0 ≤ x ≤ 0.41) と Ce_{1-x}Bi_xVO₄ (0 ≤ x ≤ 0.68) のラマンスペクトルの比較

1.1 1T-TaS₂のラマンスペクトルの温度依存性

1.1.1 要 約

1T-TaS₂からのラマンスペクトルの温度依存性を 297K と 48K の温度範囲で測定した。本研究は室温で 220 cm⁻¹ 以上で観察された 3 本のラマンモードが 200K 近傍で低波数側に向かって著しい波数変化を示す事を示している。200 K で 1T-TaS₂ はほぼコメンシュレートからコメンシュレートの電荷密度 CDW の 1 次の変態をする。単調な半価幅と強度の減少が温度とともに 3 本のラマンモードに対して観察された。逆に、200 cm⁻¹ より低い波数で観察された挙動に比べて高い波数のラマンモードの温度依存性にはソフトフォノンが関与していない事を示している。

1.1.2 研究の背景

遷移金属ダイカルコゲナイト化合物、1T-TaS₂は大変強い電荷密度波 (CDW) 不安定性を示す。これはインコメンシュレートから準コメンシュレートと準コメンシュレートからコメンシュレートの 1 次の相変態によって特徴づけられる。これらの相転移は 350K と 200K でそれぞれ観察される。これらの温度で電気抵抗、磁化率、反射率の不連続な変化が観察されている。CDW 不安定性と遷移金属カルコゲナイトにおけるカチオンドーピングの効果は電子線、X 線、中性子回折によって研究されてきた。1T-TaS₂ についてのラマン分光の研究では 81 と 114 cm⁻¹ で観察される 2 本のラマン A_g モードがあり、これらの低い波数の

モードはソフトフォノンのように振る舞い、温度 200K の近くで低い波数に向かって変化することが示されている。82 cm⁻¹ のラマンモードの波数の温度依存性は $\omega = \alpha(T - T_0)^{0.5}$ の式にフィットする事が出来る。ここで α は常数で T₀ はソフトモードに対する変態温度で約 1040K である。1 T-TaS₂ のラマンスペクトルにはいくつかの他のラマンモードが存在する。これはコメンシュレート CDW 状態が 200K で到達した時、コメンシュレートな超格子の形成によって、もとのブリリアン帯のフォルデングにより、ゾーン中心にあるフォノンモードの数が増加することによるものと説明されている。これらのスペクトルの変化は低波数あるいは高波数領域で観察されているが、1T-TaS₂ からのラマンスペクトルの高波数側での微妙な変化についてあまり注意は払われなかった。本研究では 1T-TaS₂ で準コメンシュレートからコメンシュレートへの転移が起こる時、より高い波数領域におけるスペクトル変化に注意を払い新しい知見を得た。

1.1.3 結果と考察

図 1 は 297K から 48K までの色々な温度で測定した 1 T-TaS₂ のラマンスペクトルを示す。100、243、306 と 381 cm⁻¹ で 4 本のピークが観察される。298K においてはほぼ準コメンシュレートな CDW の状態であるが温度が減少するにつれて、これらのピークは強度を増しくつかのピークに分解している。1T-TaS₂ の以前の研究では、準コメンシュレートからコメンシュレート変態が 200K で起こり、他のラマンモードが表われるとき時に 100 cm⁻¹ 以下のラマンモードは強度を増す事が示されている。冷却中のスペクトルの変化を明らかにするために、各スペクトルをガウス関数でフィットして幾つかのピークに分解した。図 2 で示すように、分解されたピークに番号をつけ以前のデータと比較した。現在の研究では 48K で分解された各成分のフォノンモードは前に観察されたものと一致している。243、306、381 cm⁻¹、297K で観察された 3 本のラマンモードの波数、半価幅、強度は温度が減少するにつれて系統的にな変化を示している。

これらのモードの波数を温度の関数として図 3 にプロットしてある。此処ではピーク 5、8、11 をこれらの変化を示

*1 退官

*2 ナノデバイス研究グループ

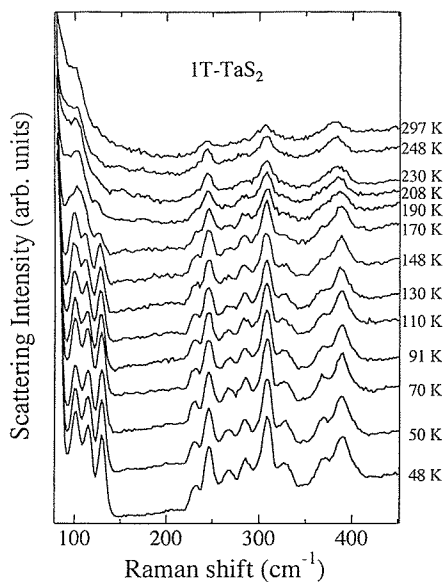


図 1 297K と 48K の温度範囲で測定した 1T-TaS₂ のラマンスペクトル

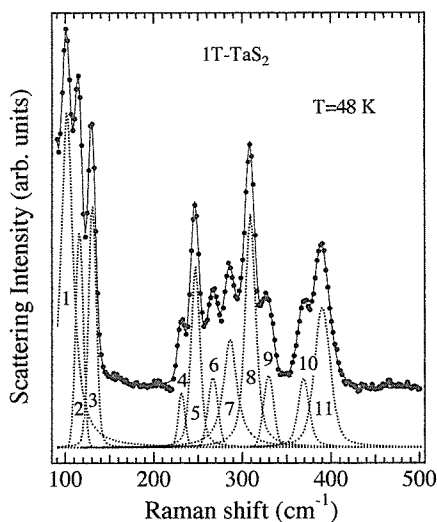


図 2 48K における 1T-TaS₂ のラマンスペクトルの分解

すために用いた。381 cm⁻¹ モードは 200K 近傍で顕著な波数変化を示す相変態についての最も典型的な温度依存性を示している、そして 200K 近傍で顕著な波数変化を示す。一方、306 cm⁻¹ と 243 cm⁻¹ モードは 200K 付近で明らかな異常を示さない。これらのピークの波数データを $\omega = a(T - T_0)^s$ の式にフィットすることを試みたが、妥当な値の T_0 と s で適当なフィットは達成出来なかった。1T-TaS₂ で 200K 以下で表われる 82 cm⁻¹ モードは上の関数でフィットできる。しかも、81 cm⁻¹ と 114 cm⁻¹ モードは 200K 以下で表われこれはソフトモードとして振舞う。これら 2 つのモードの温度依存性は図 3 で示したように高い波数のモードのそれと比較すると幾つかの相違点がある。このように、1T-TaS₂ のスペクトルで高い波数モードはソフト

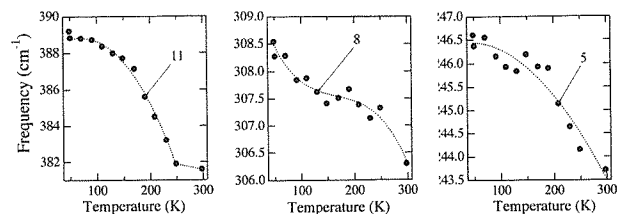


図 3 1T-TaS₂ のラマンスペクトルで観察された 243、306、381 cm⁻¹ のラマンモードの波数の温度依存性

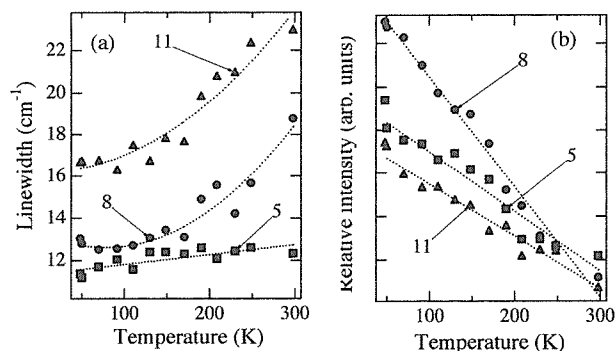


図 4 1T-TaS₂ のラマンスペクトルで観察された 243、306、381 cm⁻¹ のラマンモードの半幅幅と強度（任意スケール）の温度依存性

フォノンのように振舞わない。

高い波数領域で観察されるラマンモードの半幅幅や相対強度に関しては異常な挙動は図 4 に示されているように観察されない。図 4 で示されているような単調な線位半幅幅と強度の減少は CDW 不安定性を示す 2H-TaSe₂ の 82 cm⁻¹ A_g ラマンモードについても観察された。

1.1.4 結論

本研究では 297K と 48K の間で測定した 1T-TaS₂ のラマンスペクトルの温度依存性について新しい知見を得た。220 cm⁻¹ 以上で観察された 3 本のラマンモードは 1T-TaS₂ が準コメンシュレートからコメンシュレート CDW 状態への 1 次の変態をする T=200K 近くで、低波数に向って顕著な波数変化を示している。これらのラマンモードについて、温度の低下とともに単調な半幅幅のブロードニングと強度の減少が観測された。反対に 200 cm⁻¹ 以下の低波数領域で観察されたソフトフォノンの挙動は高波数のラマンモードの温度依存性とは異なっている。

1.2 Ti_{1-x}Sn_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1) のボンド長さから決めた酸素位置、八面体歪み、ボンドヴァレンス因子

1.2.1 要約

ベガード則に基づいて、Ti_{1-x}Sn_xO₂ のボンド長さを TiO₂ と SnO₂ のボンド長さから推測した。これにより酸素位置と八面体歪みを x の関数として決定する事が出来た。

酸素位置のパラメータ (u) は、より大きいイオン半径を持っている Sn^{4+} カチオンが Ti^{4+} カチオンと置換されるとき直線的に増加した。一方、八面体歪みは $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ の x とともに非直線的に減少した。同時に、八面体の中心原子が +4.0 の一定のヴァレンスを保持するために、ボンドヴァレンスをボンド長さに結びつけるボンドヴァレンス因子は $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ の u と良い相関を示した。本研究の結果は TiO_2 と SnO_2 の異なるフォノン特性/物理的性質とその $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ における x の依存性はこれらの異なる八面体歪みと関係している事を示している。

1.2.2 まえがき

SnO_2 と TiO_2 も正方晶で結晶化し単位セルあたり 2 分子を持つ (空間群 $P4_2/mnm$; D_{4h}^{11})。 Sn^{4+} カチオン (0.71 \AA) と Ti^{4+} カチオン (0.68 \AA) の少しの半径の差のため、 SnO_2 格子は幾分 TiO_2 より大きい。格子常数は SnO_2 に対して $a = 4.7380 \text{ \AA}$, $c = 3.1865 \text{ \AA}$, TiO_2 に対して $a = 4.5941 \text{ \AA}$, $c = 2.9589 \text{ \AA}$ である。 TiO_2 - SnO_2 系の相図によれば x ($0 \leq x \leq 1$) の全範囲にわたって $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 固溶体が形成される。それぞれの酸化物で 6 本のボンドから成り立っている八面体がこれらの構造の基本構成ブロックである。このようにして、八面体の特性がそれぞれの酸化物の物性、フォノン物性に関係していることが想像される。八面体歪みはおそらく SnO_2 と TiO_2 の間で変化し、異なるボンド長さやボンド角のため $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ における x の値に依存する。本研究では酸素位置、八面体歪み、ボンドヴァレンスパラメータの $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ における x 依存性を TiO_2 と SnO_2 のボンド長さに基づいて考察している。

1.2.3 ボンド長さと酸素位置

TiO_2 と SnO_2 における八面体に関係しているボンドのなかで、頂点ボンドの長さは次式で与えられる。

$$d_{\text{apical}} = au\sqrt{2} \quad (1)$$

そして

4 本の面内ボンドの長さは次に等しい。

$$d_{\text{equatorial}} = 0.5a[2(2u-1)^2 + (c/a)^2]^{1/2} \quad (2)$$

ここで a と c は格子常数で u は酸素の位置パラメータで Wyckoff 4f 位置 ($u, u, 0$; $u-1/2, 1/2-u, 1/2$) を占有する。 Ti と Sn は TiO_2 と SnO_2 で $2a$ 位置 ($0, 0, 0$; $1/2, 1/2, 1/2$) を占有する。式 (1)(2) を結びつけ酸素位置のパラメータ u をボンドの長さと c/a 比で表すことが出来る。

$$u = \frac{2d_{\text{apical}}^2 \pm d_{\text{apical}} [4d_{\text{equatorial}}^2 + 2(d_{\text{equatorial}}^2 - d_{\text{apical}}^2)(c/a)^2]^{1/2}}{4(d_{\text{equatorial}}^2 - d_{\text{apical}}^2)} \quad (3)$$

d_{apical} , $d_{\text{equatorial}}$ の値と格子常数の値が与えられていれば u の値は (3) 式を用いて算出できる。これらのデータは $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ 固溶体の TiO_2 と SnO_2 に対しては与えられているけれども、他の x の値 $0 \leq x \leq 1$ についてはデータは存在しない。このために、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ のボンド長さ $\langle d \rangle$ をベガ

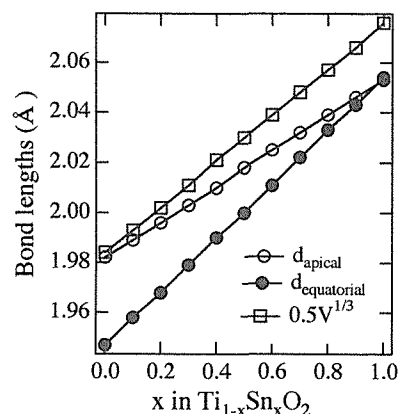


図 5 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ におけるボンド長さ d_{apical} 、と $d_{\text{equatorial}}$ の x 依存性、平均のボンド長さ $0.5V^{1/3}$ (V は単位胞の体積) もプロットしてある。

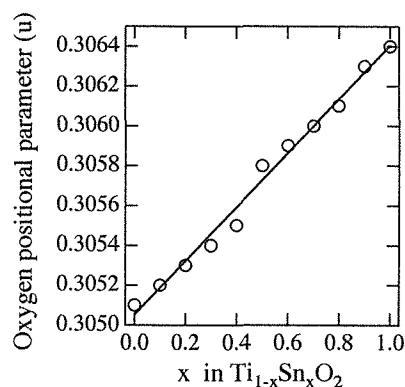


図 6 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ における酸素位置パラメータ u の x 依存性

ード則に基づいて、すなわち $\langle d \rangle = (1-x)d_{\text{TiO}_2} + xd_{\text{SnO}_2}$ により算出した。ここで d_{TiO_2} と d_{SnO_2} は TiO_2 と SnO_2 のボンド長さである。 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ の格子常数は実験的に決められていてベガード則からの正の変位が存在している。Hirata, Schultz, Stubicanの結果にはベガード則からの正の変位は存在していない。もしもベガード則が成り立たないとすれば、 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ のボンド長さを TiO_2 と SnO_2 のそれらから算出する事は正当化されない。しかし、ベガード則からの格子定数の変位は酸素位置、八面体歪みや $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ におけるボンドヴァレンス因子の特徴的な x 依存性を大巾に変えるものとは思われない。図5は $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ における x の関数として算出した d_{apical} , $d_{\text{equatorial}}$ の値を示す。単位胞の体積 V から決定した平均的なボンド長さ $0.5V^{1/3}$ も比較のために示す。 $d_{\text{equatorial}}$ の値はより顕著に d_{apical} より x が増加するときに増加する。そして、 $x=1$ で $d_{\text{apical}} = d_{\text{equatorial}}$ の値に達する。図6は式 (3) から求めた酸素位置パラメータ u を $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ における x の関数として示したものである。直線的な関係は明らかに u と x の間に存在していて、これはより大きいイオン半径の Sn^{4+} 置換に伴ない八面体が膨張

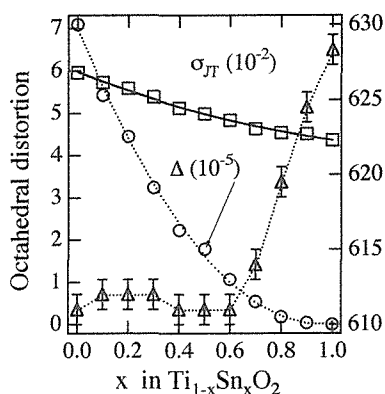


図 7 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ における Δ と σ_{JT} の x に対する変化、 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ における A_{1g} ラマンモードの波数を x に対して示している。

表 1 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ におけるボンドヴァレンス因子 R_{ij} 、ボンド長さ d 、格子定数 (a, c)、単位胞の体積 V 、酸素位置パラメータ u 、八面体歪み Δ と σ_{JT} の値

x	d_{apical} (Å)	$d_{equatorial}$ (Å)	a (Å)	c (Å)	a/c	V (Å ³)	u	Δ (10 ⁻⁵)	σ_{JT}	R_i
0(TiO ₂)	1.982	1.947	4.5941	2.9589	0.64407	62.450	0.3051	7.096	0.0596	1.815
0.1	1.989	1.958	4.6085	2.9817	0.64700	63.326	0.3052	5.431	0.0573	1.824
0.2	1.996	1.968	4.6229	3.0044	0.64990	64.208	0.3053	4.446	0.0559	1.833
0.3	2.003	1.979	4.6372	3.0272	0.65278	65.096	0.3054	3.242	0.0539	1.842
0.4	2.010	1.990	4.6517	3.0499	0.65565	65.995	0.3055	2.231	0.0512	1.851
0.5	2.018	2.000	4.6661	3.0727	0.65851	66.900	0.3058	1.789	0.0499	1.860
0.6	2.025	2.011	4.6804	3.0955	0.66138	67.810	0.3059	1.074	0.0484	1.869
0.7	2.032	2.022	4.6948	3.1182	0.66418	68.729	0.3060	0.544	0.0463	1.878
0.8	2.039	2.033	4.7092	3.1410	0.66699	69.657	0.3061	0.185	0.0454	1.887
0.9	2.046	2.043	4.7236	3.1637	0.66976	70.590	0.3063	0.047	0.0451	1.896
1(SnO ₂)	2.053	2.054	4.7380	3.1865	0.67254	71.538	0.3064	0.008	0.0436	1.905

$$d_{apical} = (1-x)d_{apical}(TiO_2) + xd_{apical}(SnO_2)$$

$$d_{equatorial} = (1-x)d_{equatorial}(TiO_2) + xd_{equatorial}(SnO_2)$$

$$a = (1-x)a(TiO_2) + xa(SnO_2)$$

$$c = (1-x)c(TiO_2) + xc(SnO_2)$$

$$u = Eq.(3)$$

$$\Delta = 1/6 \sum (R_i - R_{av})^2 \quad Eq.(4)$$

$$\sigma_{JT} = 1/3 \sum [(M-O)_i - \langle M-O \rangle]^2 \quad Eq.(5)$$

$$R_i = Eq.(6)$$

することを示す。

1.2.4 八面体歪みとボンドヴァレンス因子

$d_{apical} = d_{equatorial}$ のとき、 u の臨界値すなわち $u_{cry} = 1/4 + (c^2/8a^2)$ が得られる。 $u = u_{cry}$ の時、八面体の歪みは期待されない。Shannon はハライドとカルコゲナイドにおける八面体の歪みを次のように決めた。

$$\Delta = 1/6 \sum ((R_i - R_{av})/R_{av})^2$$

ここで R_{av} は平均のボンド長さ、 R_i は八面体の個々のボンド長さである。

別に八面体の歪みは次のように決められている。

$$\sigma_{JT} = \sqrt{1/3} \sum [(M-O)_i - \langle M-O \rangle]^2 \quad (5)$$

これはペブロスカイトの Jahn-Teller 歪を評価するために用いられている。 $(M-O)_i$ は MO_6 八面体におけるそれぞれのボンド長さ、 $\langle M-O \rangle$ は $V^{1/3}$ に等しいとされる 6 本のボンド長さの平均である。図 7 は Δ と σ_{JT} の変化を $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ の x の関数として示したものである。 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ に対する A_{1g} ラマンモードの波数も示してある。この結果は $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ のフォノン特性が八面体の歪みと関係していることを示している。 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ で x が増加するときに Δ は非直線的に変化している。 σ_{JT} もまた減少するが Δ に比べてより少ない割合で変化している。 Δ あるいは σ_{JT} における x に依存する減少は $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ で x が増加するにつれて d_{apical} と $d_{equatorial}$ がお互いに近づくことを反映している。 A_{1g} ラマンモードは八面体における酸素-原子変位に基づいていて、フォノン特性 (波数) と八面体歪みとの間に相関があることを暗示している。実際に、 $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ のフォノン特性は八面体の歪みによって支配されていて、これは La に対する Ca の置換によって変えられることによるものである。本研究では $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ における八面体に対するボンドヴァレンスについても考察する。ボンドヴァレンスの概念では原子 i のヴァレンスはその近隣原子 j の間に分布していて原子の全体のヴァレンス

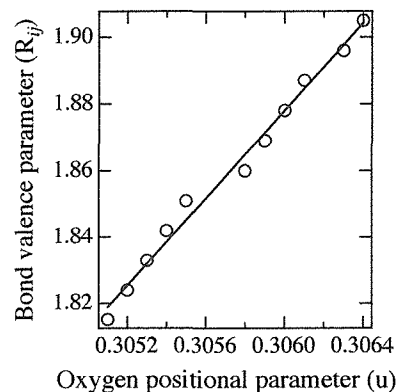


図 8 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ におけるボンドヴァレンス因子 R_{ij} の酸素位置パラメータ u に対するプロット

はこのヴァレンスの和 S_{ij} で与えられる。

$$v_i = \sum S_{ij} = \sum \exp(R_{ij} - d_{ij}/B) \quad (6)$$

ここで、 R_{ij} はボンドヴァレンス因子、 d_{ij} は原子 i と j との間のボンド長さ、 B は定数 (0.37 \AA) である。 Ti^{4+} と Sn^{4+} カチオンに対する R_{ij} の値は 1.815 と 1.905 である。これらの値は TiO_2 と SnO_2 に対するボンド長さで一定のヴァレンス 4.0 を保障する。しかし R_{ij} は $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ で Ti^{4+} カチオンに対して Sn^{4+} カチオンを置換した場合に変わることが期待される。まったく同じように、 R_{ij} の小さな変位が正方晶の ZrO_2 について異なる 4 価のドーパントをドーパした時に、ボンドヴァレンスの和を一定に保つために起こることが示されている。

表 1 は式 (6) から算出した R_{ij} の値をボンド長さ、格子定数、 c/a 、単位胞の体積、酸素位置パラメータ、八面体歪みを $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ に対して示したものである。図 8 は R_{ij} の u に対するプロットを示している。明らかに直線的な相関

を示している。この相関は $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ において八面体に関係している酸素原子がその位置を変えるときに Sn^{4+} カチオンと Ti^{4+} カチオンの置換で八面体の中心原子が +4 の一定のヴァレンスを保つために、ボンド長さとボンドヴァレンスとの関係付ける R_{ij} の変化を示している。

1.2.5 考察

化合物の多面体の体積弾性率は $k_p = 7.58S^2Z_cZ_a / \langle d \rangle^3$ で与えられる。 Z_a と Z_c はカチオン、アニオンの電荷である。 $\langle d \rangle$ は平均のカチオン-アニオンのボンド距離であり、 S^2 は経験的なイオン項である。八面体の体積弾性率は TiO_2 と SnO_2 に対してそれぞれ 2.2, 2.3 Mbar である。これは圧力、体積の変化の変化に対して少し異なる感受性を示す。実際に TiO_2 と SnO_2 は異なる異方的な熱膨張率と体積弾性率を示す。 SnO_2 と TiO_2 の体積弾性率は 2.2, 2.1 Mbar で熱膨張率は 11.0×10^{-6} と $28.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ である。加えて、八面体において酸素原子の変位によって引き起こされる光学フォノンの波数は TiO_2 と SnO_2 では異なるバネ定数のために差がある。 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ に対する A_{1g} ラマンモードの波数は x が増加するとともに増加し、逆に八面体歪みは減少する。このように、 TiO_2 と SnO_2 の異なるフォノン特性と $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ における x 依存性は、異なる歪みにおける八面体の特性に関係していると思われる。

1.2.6 結論

$Ti_{1-x}Sn_xO_2$ のボンド長さをベーガード則に基づいて、 TiO_2 と SnO_2 のボンド長さから推測した。これにより $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ における酸素位置や八面体歪みの x 依存性を算出する事が出来た。酸素位置のパラメータ u は Ti^{4+} カチオンに対して Sn^{4+} カチオンを置換したとき増加した。一方、八面体歪みは減少して $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ の A_{1g} ラマンモードの波数の x に依存する増加と相関していた。同時に八面体の中心原子が +4.0 の一定のヴァレンスを保つためにボンドヴァレンス因子 R_{ij} は $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ の u と相関を示した。本研究は TiO_2 と SnO_2 の異なる物性あるいはフォノン特性と $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ におけるそれらの x 依存性は異なる八面体歪みと関係していることを明らかにしている。

1.3 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$; $0 \leq x \leq 1$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ 固溶体のラマン・赤外分光学的研究

1.3.1 まえがき

正方晶 $CeVO_4$ は空間群 $D_{4h}^{19} - I4_1/amd$ ($Z=4$) で格子定数 $a=7.004 \text{ \AA}$ と $c=6.4972 \text{ \AA}$ である。 $CeVO_4$ は電気抵抗とゼーベック係数の測定から p タイプの半導体と考えられている。最近、渡辺はいろいろな x 値を持つ $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ と $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) 固溶体について研究した。 $CeVO_4$ に比べて $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ よりも $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ において電気抵抗の著しい増大があった。これは

表 2 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ における格子定数変化 $dc(a)/dx$ と固溶限 x_{max} の値

Solid solution	dc/dx ($\text{\AA}/\text{frac.}$)	da/dx ($\text{\AA}/\text{frac.}$)	x_{max}
$Ce_{1-x}Pb_xVO_{4-0.5x}$	+0.0190	-0.1540	0.10
$Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0.5x}$	-0.0560	-0.1720	0.21
$Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$	-0.2477	-0.4545	0.41
$Ce_{1-x}Bi_xVO_4$	-0.0448	-0.0975	0.68

Note. Lattice parameters of $CeVO_4$: $a = 7.4016(1) \text{ \AA}$ and $c = 6.4980(1) \text{ \AA}$. Ionic radii of the cations substituted for Ce^{3+} with 1.14 \AA : Ca^{2+} , 1.12 \AA ; Sr^{2+} , 1.26 \AA ; Pb^{2+} , 1.29 \AA ; and Bi^{3+} , 1.17 \AA .

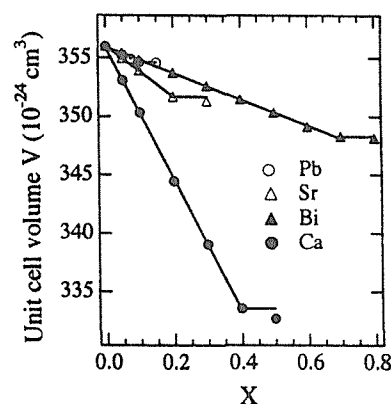


図 9 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の単位胞の体積の x 依存性

置換イオン量はもとよりその性質に依存する。 Ce と置換される原子の原子価やイオン半径が $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ 固溶体の形成を支配している事が期待される。 $CeVO_4$ の Ce の酸化状態については、 x 線吸収分光により $CeVO_4$ の Ce は $3+$ であること、一方 V は $5+$ であることが分かっている。従って、 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ を形成するために $CeVO_4$ の Ce^{3+} に対して Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} が置換される時にチャージの中性を保持するために $4-0.5x$ に相当する酸素ストイキオメトリの変化が起こる。本研究は $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマン・赤外分光学的研究である。これは異なるイオン半径と異なる原子価のカチオンが Ce^{3+} と置換されるときに格子の歪みについて有意義な情報を与える事が期待出来る。

1.3.3 実験結果と考察

$Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0.5x}$, $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の格子定数 a と c は x とともに減少した。 $Ce_{1-x}Pb_xVO_{4-0.5x}$ は例外で格子定数 c は少しであるが非直線的に増加した。表 2 は x とともに格子定数の変化 da/dx , dc/dx を固溶限 x_{max} の値とともに示した。置換イオンの原子価とイオン半径が $dc(a)/dx$ と x_{max} の値を左右している事がわかる。高い x_{max} と小さな値 $dc(a)/dx$ が $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ について明らかである。これは Bi^{3+} (1.17 \AA) が Ce^{3+} (1.14 \AA) とほ

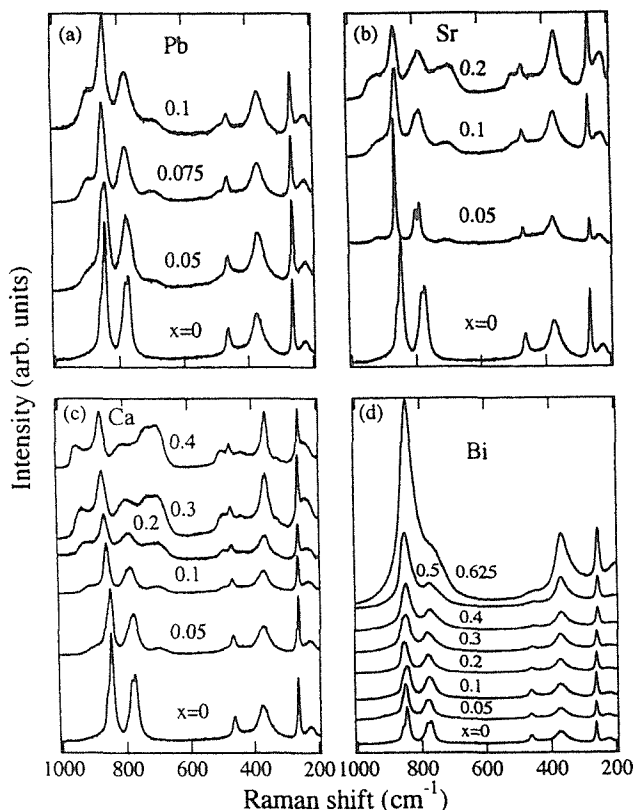


図 10 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマンスペクトルの x 依存性

ば等しい半径で等価であることによると考えられる。しかしながら、 Ca^{2+} (1.12 \AA) は Ce^{3+} とほぼ同じイオン半径を持ち x_{max} を減少させるが $dc(a)/dx$ は比較的高い値にとどまっている。イオン半径と原子価が Ce のそれと異なるカチオン置換は $Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Pb_xVO_{4-0.5x}$ でわかるように x_{max} と $dc(a)/dx$ の値を著しく減少させている。図 9 に示すように $CeVO_4$ の単位胞の体積は総ての置換に対して減少する。

図 10 は $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマンスペクトルを x の関数として、 $CeVO_4$ に対するスペクトルとともに $200-1000 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲で示したものである。 $CeVO_4$ のラマンスペクトルでは 5 本のラマンモードが $261, 372, 461, 771, 847 \text{ cm}^{-1}$ で観察されている。 $372, 461, 771, 847 \text{ cm}^{-1}$ モードは $A_{1g}+B_{1g}$ 変形 (ν_2)、 E_g+B_{2g} 変形 (ν_4)、 E_g 非対称伸縮 (ν_2) と A_{1g} 対称伸縮 (ν_1) 振動と同定されている。更に、 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) のラマンスペクトルを $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のスペクトルと比較すると幾つかの相違点があることに気がつく。原子価の異なるカチオン ($Ca^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+}$) を置換する時、巾広いバンドが $495, 705$ と 912 cm^{-1} で現れる。そしてこれらのバンドは x とともに強度を増して行く。これらのバンドの出現は著しい格子定数の減少を示し比較的高い $x_{max}=0.41$ を示す $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ ($x>0.2$) で顕著である。更に、 847 cm^{-1}

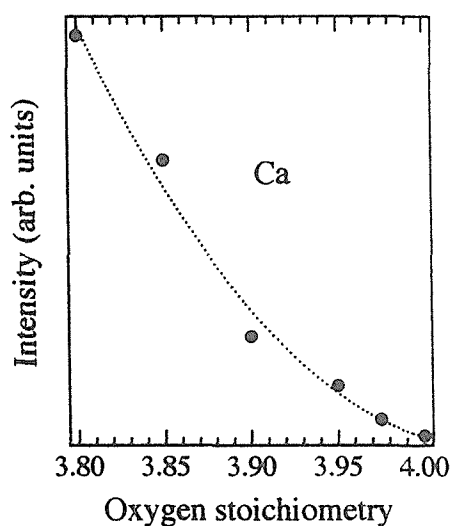


図 11 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ について 705 cm^{-1} で観察されるブロードなラマンバンドの強度〔任意スケール〕の酸素ストイキオメトリ $4-0.5x$ に対するプロット

A_{1g} 対称伸縮モードは高い波数側へシフトする一方、 $372 \text{ cm}^{-1} A_{1g}+B_{1g}$ 変形モードと 261 cm^{-1} モードは x とともに低波数側へシフトする。また、3 本のブロードなバンドは $Ce_{1-x}Bi_xVO_{4-0.5x}$ のラマンスペクトルには表われていないことに気がつく。このように、 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の固溶体の間には興味ある分光学的な差異がある。何故 3 本のブロードなバンドが $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ に表われて $Ce_{1-x}Bi_xVO_{4-0.5x}$ に表われないかを調べるために、図 10 は 705 cm^{-1} のブロードなバンドの強度〔任意スケール〕を酸素のストイキオメトリ $4-0.5x$ に対して示したものである。2 つのパラメータには強度が非直線的に酸素のストイキオメトリとともに減少するという相関がある。従って、酸素ストイキオメトリの変化が $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ における $495, 705, 912 \text{ cm}^{-1}$ の 3 本のブロードなバンドの出現に関係している。図 11 は $847 \text{ cm}^{-1} A_{1g}$ の非対称伸縮モード (ν_1) のラマンシフトを x の関数として $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ に対してプロットしたものである。このモードのラマンシフトは $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Sr_xVO_{4-0.5x}$ に対してかなり x とともに増加する。しかし $Ce_{1-x}Pb_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ に対してはその変化は小さい。これらの A_{1g} 対称伸縮モードの x に依存するラマンシフトは格子の収縮と関係付けられる。図 12 に $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の赤外吸収スペクトルを x の関数として示す。 $CeVO_4$ の赤外吸収スペクトルは以前に報告されているものと一致している。3 本の赤外モードが $450, 750, 850 \text{ cm}^{-1}$ で観察されていて、これらは E_u+A_u 変形 (ν_1)、 E_u 非対称伸縮、 A_{2u} 非対称伸縮 (ν_3) モードと同定されている。本研究では 450 cm^{-1} における E_u+A_{2u} 変形モードに注目する。このモードの半幅 (FWHM) が図 13 に x の関数に対して示されている。

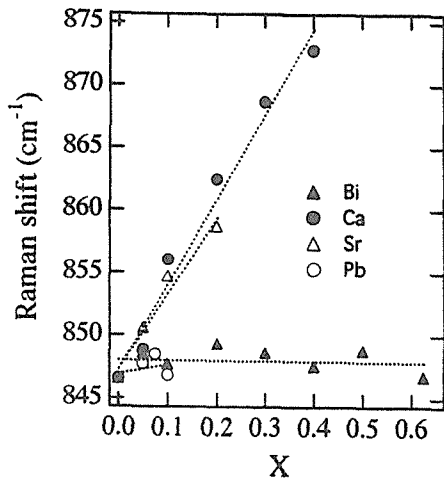


図 12 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマンスペクトルで 847 cm^{-1} で観察される A_{1g} ラマンモードの波数の x 依存性

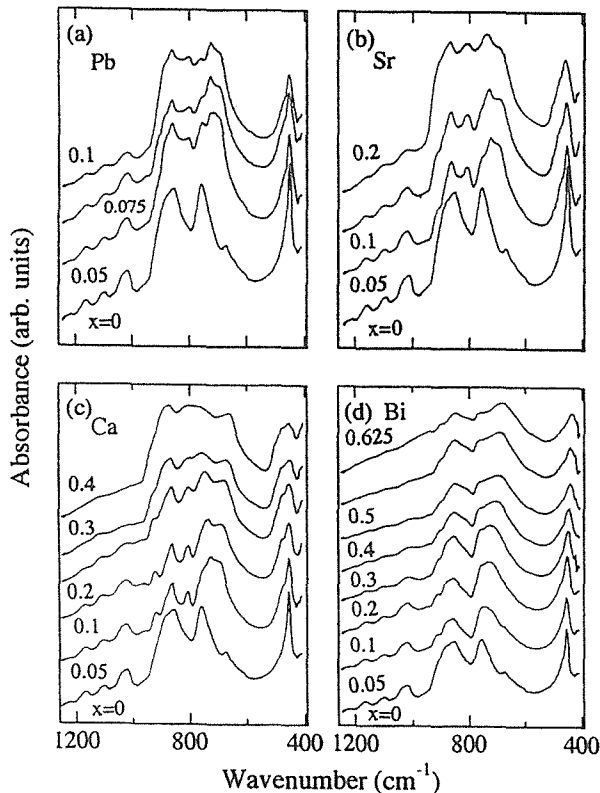


図 13 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の赤外吸収スペクトルの x 依存性

$E_u + A_{2u}$ 変形モードは $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ に対しては同じ増加の傾向を示す。 $Ce_{1-x}MBi_xVO_4$ に対してはより小さい FWHM の増加を示す。大きな FWHM の x に対する増加は $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ に対して $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ にはない 490 cm^{-1} 付近の新しいバンドの出現によるものである。

1.3.4 結論

$Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマン赤外スペクトルを x の関数として測定した。これら置換型固溶体の分光学的研究をするために、等価あるいは異なる原子価のカチオンで $CeVO_4$ の Ce を置換した時に、置換カチオンの原子価とイオン半径が、 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のあいだの x に対する変化、固溶限、 x 依存する異なる格子常数変化及びスペクトルの特徴に影響を与えた。ラマン・赤外モードの波数、半価幅、強度の x 依存性が $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ 固溶体を分光学的に区別するために与えられている。

1.4 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.41$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.68$) のラマンスペクトルの比較

1.4.1 要約

$Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.41$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.68$) のラマンスペクトルを x の関数として測定し比較した。3本のブロードなバンドが $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ のラマンスペクトルに表われたが $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のスペクトルには表われなかった。 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のモードグリューナイゼン定数を、モードの波数の単位胞の体積に対する変化から、決定する事が出来た。モードグリューナイゼン定数は $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の間で大きさや符号が異なっていた。これは固溶体を形成するときにほぼ同じ異なるイオン半径を持っている等価あるいは異なる原子価のカチオンで置換した時に異なる格子歪みが導入されることを反映している。

1.4.2 まえがき

Hirata と Watanabe は $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマンスペクトルの間に著しい差があることを示した。本研究は $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のラマンスペクトルの比較について調べたものである。図 14 は $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の格子定数の変化を x に対して示したものである。 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ は $x_{max} \approx 0.41$ と比較的高い $dc(a)/dx$ を示す。 $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ は大きな $x_{max} \approx 0.68$ を示すが低い $da(c)/dx$ を示す。 Ca^{2+} (1.12 \AA) は Ce^{3+} (1.14 \AA) とほぼ同じイオン半径を持っていて、 Bi^{3+} のイオン半径も Ce^{3+} のそれに近い。本研究では $CeVO_4$ における $847, 372$ と 261 cm^{-1} における 3本のラマンモードの注目する。これらのモードは図 15 に示されているように波数、半価幅、強度が x とともに変化する。 847 cm^{-1} の A_{1g} 対称伸縮モードは高波数側へシフトし、 $A_{1g} + B_{1g}$ 変形モードと 261 cm^{-1} におけるモードは低波数側へシフトする。 847 cm^{-1} の対称伸縮モードの高波数側へのシフトは、V-O ボンドの長さが短くなること、そしてバネ定数の増加によるもので、これは x とともに格子定数が減少することによって明らかである。

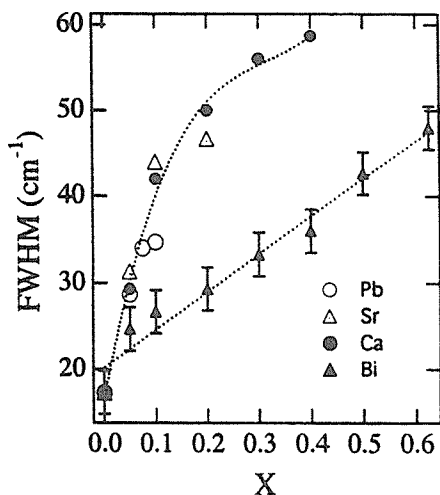


図 14 $Ce_{1-x}M_xVO_{4-0.5x}$ ($M=Pb, Sr, Ca$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のスペクトルにおける 405 cm^{-1} で観察される $E_u + A_{2u}$ 変形モードの半幅幅の x 依存性

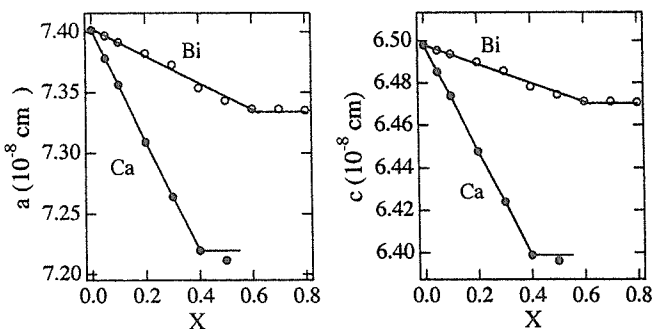


図 15 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の格子定数 a と c の x 依存性

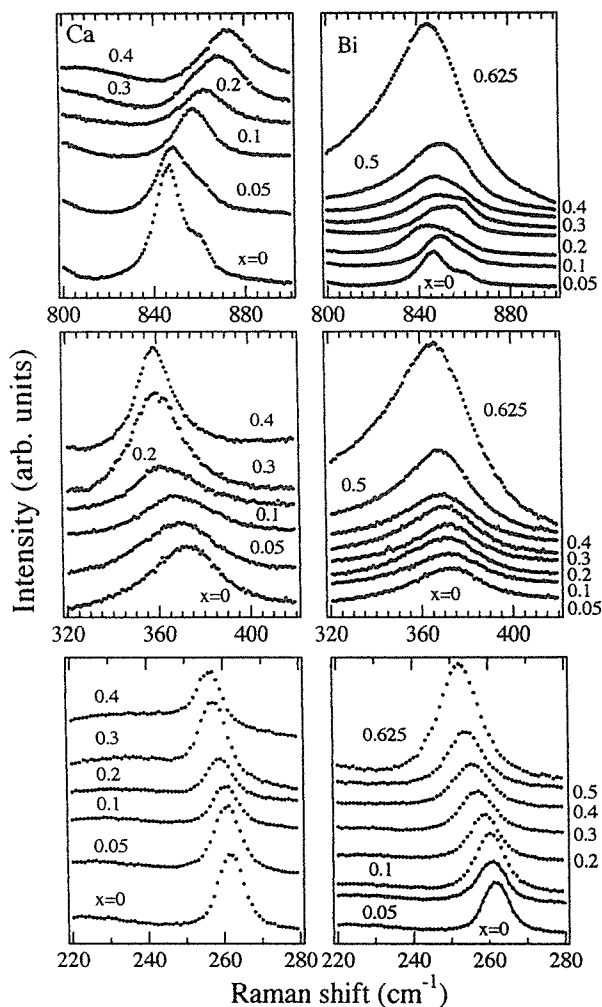


図 16 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のスペクトルで $847, 372, 261\text{ cm}^{-1}$ で観察される 3本のラマンモードの x 依存性

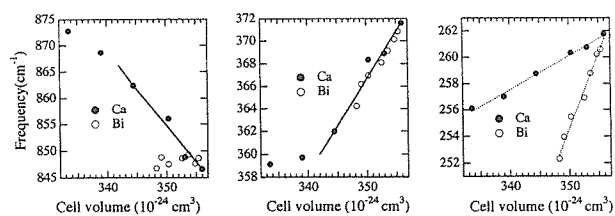


図 17 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ に対する $847, 372, 261\text{ cm}^{-1}$ のラマンモードの波数の単位胞の体積に対するプロット

モードグリュナイゼン定数 g_i は次式で与えられる。

$$g_i = -d \ln \omega_i / d \ln V = -V / \omega_i (d \omega_i / d V) \quad (1)$$

ここで ω_i は i 番目のモードの波数、 V は単位胞の体積である。モードグリュナイゼン定数は、図 16 で与えられているように、 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ に対してモードの波数を単位胞の体積に対してプロットする事により決定できる。このようにして決めたモードグリュナイゼン定数を表 3 に示している。グリュナイゼン定数は $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の間で大きさ、符号がモードに依存して変化している。これは異なる格子の歪みが $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ との間で導入されることを反映している。

1.4.3 結論

$Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.41$) と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.68$) のラマンスペクトルを x の関数として比較のために与えられていて著しい差異が認められた。3本のブロー

ドなバンドが $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ のラマンスペクトルに現れたが $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のスペクトルには表われなかった。また、グリュナイゼン定数をモード波数の単位胞の体積に対する変化から決定することが出来た。グリュナイゼン定数は大きさと符号に関してモードに依存していて、 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の間で異なっていた。これは異なる格子歪みが $CeVO_4$ の Ce が異なるイオン半径、

表 3 $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ のスペクトルで 847、372、261 cm^{-1} で観察されるラマンモードのグリュネンアイゼン定数

Mode (cm^{-1})	$Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$	$Ce_{1-x}Bi_xVO_4$
847	0.58	0
372	-0.80	-0.80
261	-0.34	-1.84

*These parameters were determined from the changes in the modes' frequency with the unit-cell volume as shown in Fig. 4.

異なる原子価のカチオンで置換される時導入されることを意味している。これはまた $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ と $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ の間で異なる格子定数、スペクトルの変化とも関係している。

誌上発表

- 1) Temperature dependence of the Raman-active B_{1g} and A_{1g} modes in YNi_2B_2C , T. Hirata and H. Takeya, Phys. Rev. B 57 (1998) 2671.
- 2) Pressure, temperature and concentration dependences of phonon frequency with variable Gruneisen parameter ; fits to the Raman-active E_g mode in TiO_2 and $Ti_{1-x}Zr_xO_2$ ($x \leq 0.1$). T. Hirata, Phys. Sta. Sol. (b), 209 (1998) 17.
- 3) Oxygen concentration dependence of phonon frequency with variable Gruneisen parameter in $YBa_2Cu_3O_x$, T. Hirata, Physica B, 263 (1998) 824.
- 4) Orientation dependence of infrared spectra on thermal oxidation and subsequent etching of single crystal Si, T. Hirata, Solid State Communications, 111 (1999) 421.
- 5) Oxygen position, octahedral distortion and bond valence parameter from bond-lengths in $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$). T. Hirata, J. Amer. Ceram. Soc., 8312 (2000) 3205.
- 6) Temperature dependence of the Raman spectra of 1 T-TaS₂, T. Hirata and Fumio S. Ohuchi, Solid Stat Communications, 117 (2001) 361.
- 7) Raman and infrared spectra of $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ (M=Pb, Sr and Ca) and $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$, T. Hirata and A. Watanabe, J. Solid State Chemistry, 158 (2001).
- 8) A comparison between the Raman spectra of $Ce_{1-x}Ca_xVO_{4-0.5x}$ ($0 \leq x \leq 0.41$) and $Ce_{1-x}Bi_xVO_4$ ($0 \leq x \leq 0.68$), T. Hirata and A. Watanabe, J. Solid State Chemistry, 158 (2001).

先端金属材料中の合金元素の原子探査による材料特性発現機構の解明

特別研究

物性解析研究グループ

宝野和博、平徳海、村山光宏

計算材料研究部

小野寺秀博、大沼正人平成 8 年度～平成 12 年度

1 緒 言

本研究では原子レベルの分解能で合金元素を探査することのできる最先端のアトムプローブを用いて金属材料中の合金元素挙動を原子レベルで克明に探査し、実用的に重要な先端金属材料中の固溶原子ならびに過飽和固溶原子のクラスタリング挙動の直接観察を行った。これらの実験結果を総括し、先端金属材料中の微量添加元素が材料の特性を発現するメカニズムを解明した。本研究は大別して 3 項目からなっている。(1) 本研究の主たる実験手法となる 3 次元アトムプローブ (3DAP) を製作すること。(2) アトムプローブを用いて構造材料中の溶質原子のクラスタ形成過程や析出過程を原子レベルで解析して力学特性の変化を説明すること。(3) 磁性材料のナノ組織形成に及ぼす原子クラスタの影響をしらべ、それにより磁気特性を最適化するために必要なナノ組織の最適化のための指針を示すことである。以下に本研究で得られた成果の概要を述べる。

2 3次元アトムプローブの製作

初年度に本研究を遂行するために必要なアトムプローブを、さらに 3 次元アトムプローブならびにエネルギー補償型 3 次元アトムプローブを引き続き作製した。装置の詳細については <http://www.nims.go.jp/apfim/> で公開している。

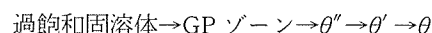
3 時効硬化型合金の溶質原子クラスタ形成と析出

構造材料の多くは焼き戻しや時効などの熱処理を加えて強化される。このような熱処理により過飽和な溶質原子がクラスタを形成したり、析出物を形成することにより材質や強度が大きく変化する。実用的に重要ないくつかの構造材料におけるこのような熱処理による材質・強度変化の原因を解明するために鉄鋼材料やアルミニウム合金中の熱処理による微細組織変化を 3 次元アトムプローブと電子顕微鏡による原子レベルで観察した。

3.1 Al-Cu-Mg-Ag 合金におけるクラスタ形成と時効析出

Al-Cu 合金は時効析出の代表的な合金系として、その析

出過程は多くの教科書などで取り扱われている。Al-Cu₂ 元系合金の時効析出過程は



というように、種々の準安定相を経て平衡相 θ が熱平衡状態で析出することは良く知られている。ここで θ 相以外の析出物は全て $\{001\}$ 面を晶癖面とする板状の析出物である。この Al-Cu₂ 元系合金にわずかに 0.1 at.% 程度の Ag と Mg を複合添加すると Ω 相と呼ばれる新しい板状析出物が $\{111\}$ 面を晶癖面として母相に均一に析出し、これが大きな析出強化をもたらすとともに、高温強度を著しく向上させることが知られている¹⁾。このような Mg と Ag のマイクロアロイング効果を応用して Al-Cu-Mg-Ag-Mn-Zr 系合金が次世代の航空機用機体材料として開発されており²⁾、また Al-Li-Cu 合金に Ag と Mg を複合添加した Weldalite 合金は展伸用アルミニウム合金としては最高強度を示し³⁾、スペースシャトルの燃料タンク用材料合金として実用化されている。このようなマイクロアロイングによる力学特性の向上は実用的に应用価値が高く、そのメカニズムの解明は合金開発を効率的に進める上で極めて重要である。

Al-Cu₂ 元系合金に Mg と Ag を複合添加することにより Ω 相が析出するメカニズムについては電子顕微鏡、アトムプローブなどによる多くの研究がある。電子顕微鏡観察による研究では、 Ω 相はその前駆的な準安定相から不均一核生成するとするもの⁴⁾⁻⁶⁾、さらには $\{111\}$ 面に GP ゾーンが形成されるとするとする報告もあった⁷⁾。最近の 1 次元アトムプローブによる研究では、時効初期に Ag-Mg の複合クラスタが形成されることが明らかとなっており⁸⁾⁹⁾、これらがおそらく Ω 相の核生成サイトとして作用すると考えられていた。ところが 1 次元アトムプローブでは複合クラスタの存在を検出することができても、それらの形状に関する情報が得られないために、電子顕微鏡で観察されないレベルの原子クラスタがどのように Ω 相の核生成に係わっているのかを明らかにすることができなかった。また以前のアトムプローブによる研究ではピーク時効条件の Ω 相で Ag と Mg 原子が Ω/α 界面に偏析していることが明らかとなったが¹⁰⁾、このような微量元素の偏

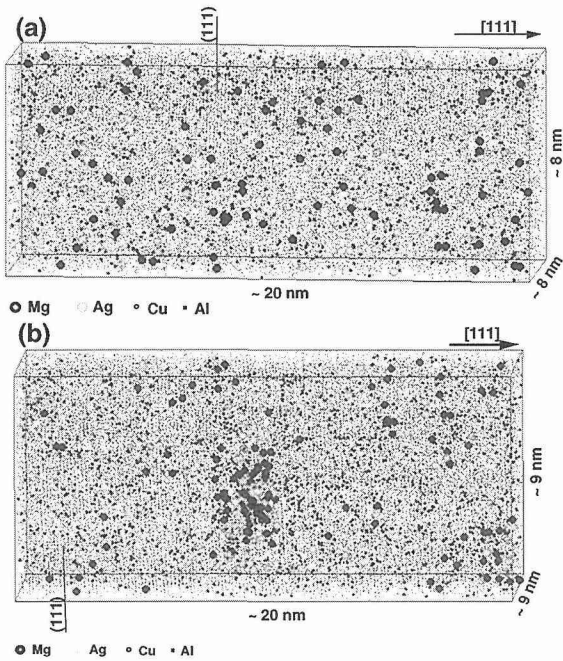


図 1 (a) 溶体化処理された直後と (b) 180°C で 5s 時効された Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金の Al, Cu, Ag, Mg 原子の分布をしめした 3次元アトムプローブによる元素マップ。層状に見える原子配列はアルミニウム母相の {111} 面である

析が Ω 相の核生成初期から起こっているのかどうかは分かっていない。そこで本研究では Al-1.9 at.%Cu-0.3 at.%Mg-0.2 at.%Ag 合金の時効とともに形成されるクラスター、析出物を 3次元アトムプローブにより解析し、複合クラスターから Ω 相がどのように核生成するのかを詳細に研究した¹¹⁾。

図 1 (a) は溶体化処理された直後の Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金、図 1 (b) はそれを 180°C で 5s 時効したときの Al, Cu, Ag, Mg 原子の分布を 3次元アトムプローブで観察した例である¹¹⁾。溶体化処理直後では全ての原子が均一に固溶した強制固溶体である。これをわずかに 180°C で 5s 時効しただけで原子の分布状態に著しい変化が生じていることが観察される。Ag 原子と Mg 原子が同じ場所に集まって 50 原子程度からなる複合クラスターを形成しているが、この段階では Cu 原子はクラスターと相関を持っていない。さらに詳細な 3次元アトムプローブの観察結果によると、この合金を 120 s 時効すると Ag-Mg の複合クラスターに Cu 原子が集まり、それに伴いクラスターが {111} 面上で板状に配列しはじめることが分かった。このとき、高分解能電子顕微鏡観察では崔ら⁷⁾ によって報告されたような {111} 面で完全に整合な {111} GP ゾーンと呼ぶべき析出物が観察され、この析出物には Cu, Ag, Mg 原子がすべて含まれていることも分かった。形状の定義できない(または球状)クラスターに Cu 原子が濃化することにより {111} の板状ゾーンに変化するの、原子サイズの異なる

Cu 原子が Ag-Mg の複合クラスターに集合することにより生ずる歪みエネルギーを緩和するためと考えられる¹²⁾。このように 3次元アトムプローブを用いることで電子顕微鏡の分解能以下のクラスター形成過程を捕らえることができ、種々のアルミニウム合金における時効析出の前駆段階における溶質原子のクラスター挙動などを理解することができるようになってきた。

さらに時効をおこなうと {111} 板状析出物は電子線回折上では Ω 相特有の構造をもつ段階に達する。それに伴い、析出物の形状は {111} 面上の板状となり、Cu 濃度は Al_2Cu に近い 33 at.% に達するが、 Ω 相の形成の初期には Ag と Mg 原子は板状析出物内部に含まれている。ところがさらに長時間時効すると、 Ω 相内に固溶していた Ag と Mg が α/Ω 界面に移動してくる。図 2 に 10 h 時効後に観察される Ω 相の 3次元アトムプローブによる元素マップを示す。このように Ag 原子と Mg 原子はともに α/Ω の {111} 界面に単原子層で偏析しており、析出物内部にはこれらの原子は全く固溶していない。このことは板状析出物に垂直に測定された濃度プロファイルからも明らかである。 Ω 相の Cu 濃度は 33 at.% であり、 Ω 相の内部には Ag も Mg も含まれないことから、この析出物は組成的には平衡相の Al_2Cu と等価であることが分かる。またこの 3次元アトムプローブによる原子マップでは板状析出物が厚さ方向に成長するときに形成されるレッジが観察される。これは 3次元アトムプローブにより析出物のレッジを観察した初めての例である。レッジのライザーの部分では Ag と Mg 原子の偏析は見られず、Ag と Mg は {111} 面内界面でだけ偏析していることが分かる。これは α/Ω 界面が析出物の厚さ方向に非整合であるのに対して、面内方向の界面では完全整合がたもたれており、その整合歪みを緩和するために Ag と Mg 原子が偏析していると考えられている。Garg と Howe による収束電子線回折による結果によると¹³⁾、高温での長時間時効により粗大化された Ω 相は $a=b=0.6066$ nm, $c=0.4960$ nm の正方晶であり、 θ 相の $a=b=0.6066$ nm, $c=0.4874$ nm の正方晶構造を c 軸方向に 1.76% 増加させた構造と同じであるとしている。このとき Ω 相と θ 相には $[\bar{1}10]_{\Omega} \parallel [111]_{\alpha}$, $(001)_{\Omega} \parallel (\bar{1}21)_{\alpha}$ の方位関係があり、(111) 界面で Al を Mg に、Cu を Ag 原子に置換することにより θ 相の格子を 1.76% 増加させると (111) $_{\alpha}$ 面で θ 相が完全整合を保ちつつ成長することができる。元来 θ 相は Al 母相とは完全不整合であり、そのために α と θ の間には多くの方位関係が報告されている。つまり θ 相は Al 母相と特定の方位関係をもたずに析出するのであるが、Ag と Mg を微量添加することにより、 θ 相が α 母相と特定の方位関係をもって {111} 面に整合に、均一に析出したのが Ω 相といえる。したがって、熱力学的な相としては Ω 相は θ 相と等価であり、熱平衡相であるがゆえに Ω 相は高温での安定性にすぐれ、高温特性を改善すると考えられ

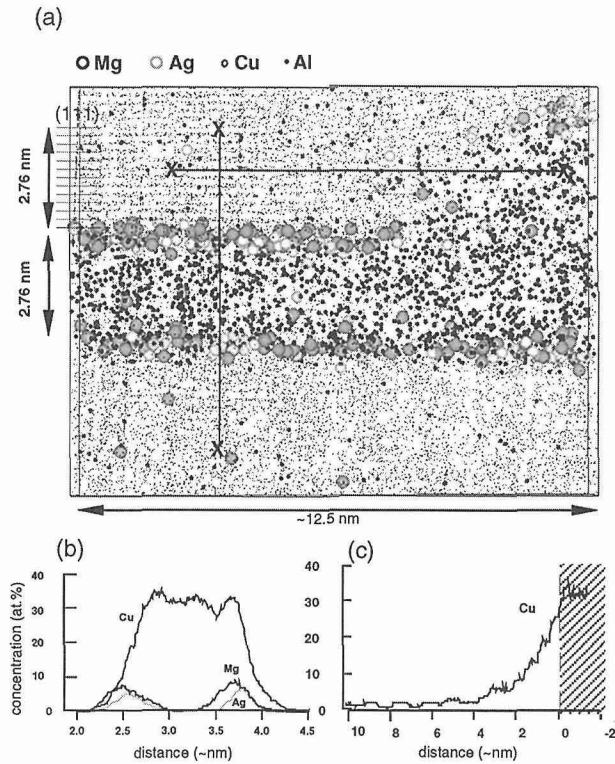


図 2 (a) 180°C で 10 h 時効された Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金に析出した Ω 相の 3 次元アトムプローブによる元素マップ。(b) 板状析出物に垂直な方向への濃度プロファイル。(c) レッジライザーに垂直な方向への濃度プロファイル

る。

3次元アトムプローブによる原子マップで、レッジのライザーから母相の方向に濃度プロファイルを測定すると(図 2 (c))、Cu 濃度が典型的な拡散型成長の析出物近傍で見られる拡散プロファイルを示さず、Cu 濃度が Ω から連続的に減少するようなプロファイルが得られている。これはこの析出物がレッジ移動により成長していると解釈するよりも、析出物の粗大化段階で溶解している析出物であると解釈すると矛盾なく説明できる。このように 3次元アトムプローブを用いれば、拡散型相変態のメカニズムを理解する上で極めて重要なレッジ近傍での元素分布まで定量的に測定することまでが可能となってきている。

Al-Li-Cu に微量の Mg と Ag を添加すると T₁ 相という板状の析出物が結晶粒内に比較的均一に析出することが知られており、このような合金は Weldalite 合金として実用化されている³⁾。Weldalite 049 と呼ばれる Al-5.0Li-2.25Cu-0.4Mg-0.1Ag-0.04Zr (at.%) 合金中の T₁ 相と母相との界面でも Ag 原子と Mg 原子が偏析していることが最近の著者らの 3次元アトムプローブ分析により明らかにされたが²⁹⁾、Al-Cu-Mg-Ag 合金とは異なり時効初期では Mg-Ag の複合クラスターが形成されておらず、Mg 原子だけの単体クラスターだけが観察された。したがって、Al-Cu 合金

と Al-Li-Cu 合金では Ag と Mg の複合添加の効果は、現象としては似ていてもメカニズム自体は異なっていることが分かった¹⁴⁾。

3.2 Al-Mg-Si合金におけるクラスター形成と時効析出

Al-Mg-Si 合金は車体軽量化の目的から近年自動車用ボディパネルとしての応用が検討されており、時効による成形性の変化の原因の解明に大きな関心が持たれている。車体製造工程においてはプレス成型後 175°C 程度で 30 分間の焼き付け塗装を行うが、この塗装の乾燥過程でボディ用材料が時効硬化により十分な強度上昇を起こすことが望まれている。Al-Mg-Si 系合金の時効析出は 1960 年代に盛んに研究され、合金組成による硬化量の変化や 2 段階時効による時効析出のキネティクスを中心として膨大な量の研究がおこなわれてきた¹⁵⁾⁻¹⁷⁾。時効硬化性は合金組成に非常に敏感であり、Al-Mg₂Si の組成を持つ擬 2 元系合金よりも Si 量と Mg 量が 1 : 1 程度の組成をもつ Si 過剰合金でより大きな時効硬化性が得られることが知られている¹⁸⁾。Al-Mg-Si 合金における実用上の最大の問題は、溶体化処理後の試料が室温に放置されると、その後の 175°C での人工時効による硬化のキネティクスが著しく遅くなり、このために、室温で放置された試料では塗装焼き付け工程の 30 分という限られた時間内での時効硬化が起こらなくなることである。アルミニウム板材がメーカーで溶体化処理されてから自動車製造工程での塗装焼き付けに至るまでの間に、板材が室温で時効されることは避けられない。したがってこのような室温時効による時効硬化のキネティクスの遅れはどうしても克服されなければならない問題となっている。室温時効後には G.P. ゾーンのような析出物は確認されておらず、電子顕微鏡では観察されない程度の溶質原子のクラスターの形成や焼き入れ空孔の挙動が人工時効による硬化のキネティクスを変化させる原因となっていると考えられている¹⁶⁾¹⁹⁾。実際に、このような溶質原子クラスターの存在は 1 次元アトムプローブにより証明されたが²⁰⁾²¹⁾、これらのクラスターの形状や組成、またクラスターとその後にあられる準安定析出物との関係までは十分に理解されていないのが現状である。そこで、我々は 3次元アトムプローブにより Al-Mg-Si 合金の時効初期過程における溶質原子のクラスターや GP ゾーンを定量的に解析し、2 段階時効のメカニズムや合金濃度が時効硬化に及ぼす影響について考察した²²⁾。

室温で 1680 h および 70°C で 16 h 時効した Al-0.65 at.% Mg-0.70 at.%Si 合金の高分解能電子顕微鏡像を図 3 (a)、(b) に示す²²⁾。室温時効された試料では高分解能電子顕微鏡像でも析出物の存在を示唆するようなコントラストは観察されない。一方で、70°C で 16 h 時効した試料では GP ゾーンが存在を示すコントラストが得られている。この段階で観察される GP ゾーンは球状であり、母相と整合であ

る。図4は室温時効された試料から得られたアトムプローブ分析結果である。この図で横軸は検出された全原子数、縦軸は検出されたMgとSiの原子数であり、このプロットの傾きは分析領域の溶質の平均濃度を表している。図中プロットの傾きが急激に高くなっているところに原子が集まっているが、矢印で示された部分はSiまたはMg濃度の高くなった単体の溶質クラスターである。破線で囲まれた箇所ではSi、Mgの両方の原子の密度が高く、Si-Mgの複合クラスターが形成していることが示されている。このように室温時効された試料では析出物のコントラストは得られないのに、アトムプローブではMg原子、Si原子からなる個別のクラスターとMg-Si原子の複合クラスターが検出される。一方、70°Cで16h時効された試料では高分解能電子顕微鏡像でも球状のGPゾーンが形成されていることが観察されるが、このようなGPゾーンは3次元アトムプローブでも観察することができる。図5は70°Cで16h時効された試料の3次元アトムプローブによるMgとSiの元素マップであり、14×14×120nmの分析領域内の溶質原子の分布が示されている。矢印で示した部分でMgとSiの密度が高くなっており、これは図3の高分解能電子顕微鏡で観察されたGPゾーンに相当する。

図6は室温時効後、溶体化処理直後、70°C予備時効後に、各々塗装焼き付けに相当する175°C 30minの時効処理を施したAl-0.65 at.%Mg-0.7 at.%Si合金(Si過剰合金)とAl-0.70 at.%Mg-0.33at.%Si合金(バランス材)の電子顕微鏡による明視野像である。いずれの条件でも球状GPゾーンが形成されているが、GPゾーンの密度は70°C予備時効された合金で最も高く、室温時効されたもので最も低くなっている。またバランス材よりもSi過剰材におけるGPゾーンの密度が、同一条件の熱処理条件下では常に高くなっている。この観察結果は硬度測定の結果とよく一致しており、GPゾーンの密度が高くなるほど硬度も高くなる。興味ある点は同じ2段時効でも、室温で予備時効された試料ではGPゾーンの密度が1段時効された試料よりも低くなるのに、70°Cで時効された試料では逆に1段時効されたものよりもGPゾーンの密度が増えることである。3次元アトムプローブの結果では室温時効された試料ではMg-Siの複合クラスターが、また70°Cで予備時効された試料ではGPゾーンが形成されていることが確認されたが、いずれもMg:Si原子比が1:1程度の原子の集合体である。複合クラスターとGPゾーンの違いは、前者が電子顕微鏡でコントラストを形成しないのに対し、後者がTEM像で明瞭なコントラストを示すことである。両者はいずれもMgとSi原子の集合体であるが、クラスターよりもGPゾーンの方が溶質原子密度が高くサイズも大きいのでTEMでコントラストを生じる。つまり本質的にはクラスターもGPゾーンも差違はなく、溶質濃度とサイズのみが異なるために熱的安定性に違いがあるだけであると考

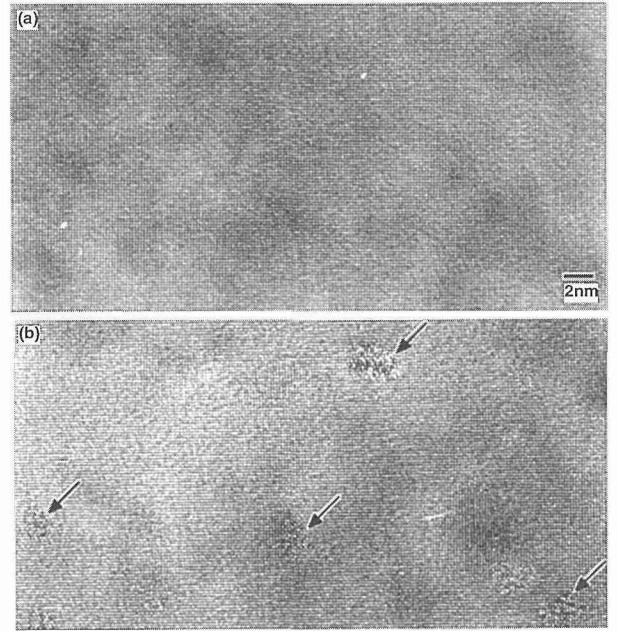


図3 (a) 室温で1680hと(b) 70°Cで16h時効されたAl-0.65 at.%Mg-0.70 at.%Si合金の[001]ゾーンの高分解能電子顕微鏡像

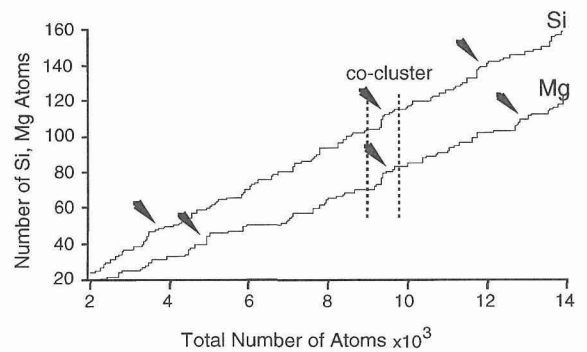


図4 室温で1680h時効されたAl-0.65 at.%Mg-0.70 at.%Si合金の1次元アトムプローブによる積算濃度プロファイル。検出された溶質原子数を全検出原子数に対してプロットしており、傾きが局所的な濃度に相当する

えられる。このような見地にたてば、70°Cの予備時効で形成されるGPゾーンは70°C時効でのGPゾーンの臨界核よりも大きいために2段目の時効でも安定に存在でき、このため2段時効によりGPゾーンのサイズが増加すると考えられる。一方で室温時効で形成されるクラスターはサイズが小さいために175°Cにおける臨界核サイズよりも小さく、175°Cの人工時効温度に加熱された瞬間にクラスターは再固溶(復元)してしまふと考えられる。クラスターが再固溶するときには焼き入れ空孔も消滅すると考えられ、その後の175°Cでの時効析出は1段時効で同一の温度での時効を行う場合の析出のキネティクスよりも遅くなると考えられる。これが室温時効により人工時効による時効硬化

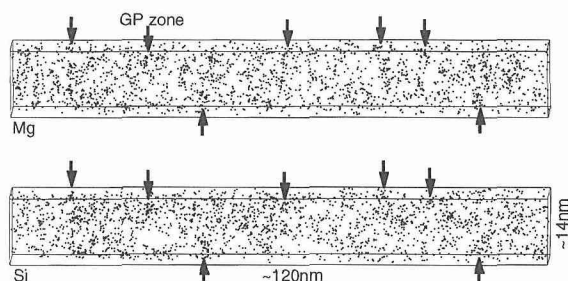


図 5 70°C で 16 h 時効された Al-0.65 at.%Mg-0.70 at.%Si 合金の 3 次元アトムプローブによる元素マップ

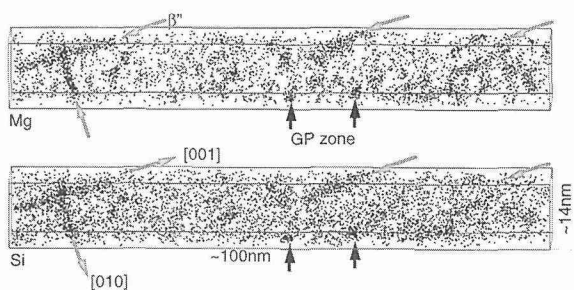


図 7 70°C で 16 h 予備時効後、175°C で 10 h 時効された Al-0.65 at.%Mg-0.70 at.%Si 合金の 3 次元アトムプローブによる元素マップ

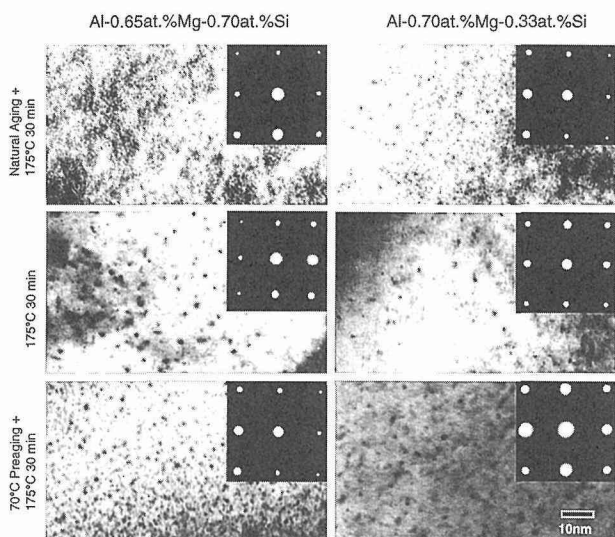


図 6 室温時効後、溶体化処理直後、70°C 予備時効後に塗装焼き付けに相当する 175°C 30 min 時効した Al-0.65 at.%Mg-0.70 at.%Si 合金 (Si 過剰合金) と Al-0.70 at.%Mg-0.33 at.%Si 合金 (バランス材) の電子顕微鏡による明視野像

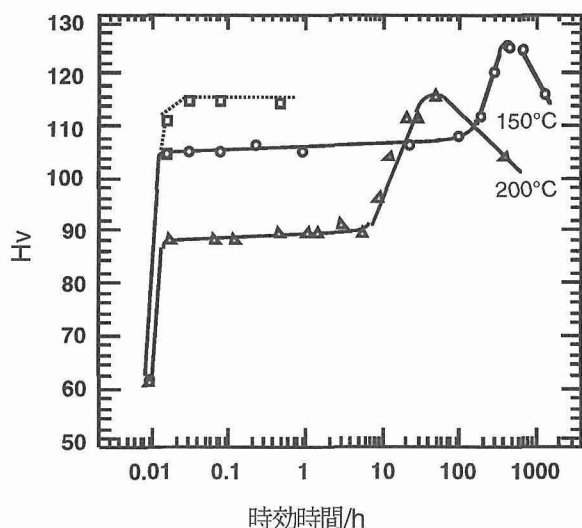


図 8 Al-1.7 at.%Mg-1.1 at.%Cu 合金の時効硬化曲線。破線は急速時効硬化後に 5% の歪みを加えて時効した試料の硬度曲線

性が悪くなる負の時効硬化現象の原因と考えられる。

塗装焼き付けは 30 min という比較的短時間の時効であるが、Al-Mg-Si 合金をさらに長時間時効すると β'' という $\langle 001 \rangle$ 方向に伸びた針状の析出物が形成される。GP ゾーンと β'' が共存しているときに、両者を判別するのは 1 次元アトムプローブでは困難である。これに対し、3 次元アトムプローブでは析出物の形状を濃度マップで識別でき、図 7 に示されるようにそれぞれの析出物が GP ゾーンであるのか、 β'' であるのかを容易に識別することができる。このような形態から析出物の種類を判断することにより Cu を添加して時効挙動を改善した材料では Cu 原子が β'' に分配することも確認された²³⁾。また GP ゾーンと β'' を Si 過剰材とバランス材について詳細に解析した結果、GP ゾーンも β'' も析出物中の Mg : Si 比が合金組成比にほぼ一致することが分かった。つまりバランス材中の GP ゾーンと β'' の Mg : Si 比は 2 : 1 であり、Mg₂Si に近い。一方

で、Si 過剰材では GP ゾーンと β'' の Mg : Si 比は 1 : 1 であり、合金中の Mg : Si 比に近い。このことから、クラスターや GP ゾーンのような準安定相の原子比は過飽和固溶液中の溶質濃度の数で決まり、必ずしも安定相の化学量論組成を取らないと結論できる。このため、Si 過剰組成の合金では Mg : Si 組成比が 1 : 1 のクラスターや GP ゾーンが形成されるので、それらの密度は Si 濃度に大きく依存する。このように時効初期の GP ゾーンや準安定相が母合金の組成により大きく変化することは最近の 3 次元アトムプローブによる Al-Zn-Mg 合金中の GP ゾーンや η' の分析結果でも見いだされている²⁴⁾。

3.3 Al-Cu-Mg 合金における特異な時効硬化現象

$\alpha + S$ (Al₂CuMg) 2 相領域組成の Al-Cu-Mg 合金は航空機用材料として多用されている 2000 系アルミニウム合金の基本系である。この合金を 150-200°C の温度領域で時効すると、図 8 に示されるように 1 min 以下の短時間で急速に硬化し、その後ほとんど時効硬化が進行しないプラトー

領域があらわれる²⁵⁾²⁶⁾。さらに長時間 (150°C で約 100 h) 経過してから再度時効硬化が始まり、約 500 h でピーク硬さに到達する。急速時効硬化による硬化の割合はピーク硬さの約 65% であり、このような急激な硬化が短時間に起こるメカニズムはあきらかではない。1960 年の Silcok による X 線回折の研究によると²⁷⁾、この合金系の析出過程は

過飽和固溶体→GPB ゾーン→S'→S

とされていたが、最近の Gupta ら²⁸⁾ や Radmilovic ら²⁹⁾、Ringer ら³⁰⁾ の電子顕微鏡による研究によると S' と S の間には明確な構造上の違いはなく、S' 相は単に S 相として扱われている。これまで析出初期時効の急速硬化現象は電気抵抗測定や熱分析結果により GPB ゾーンの形成による析出硬化が原因であるとされてきたが²⁶⁾³¹⁾、この段階では電子顕微鏡では析出物の存在を示唆するコントラストは全く観察されない。Ringer らは 1 次元アトムプローブ分析の結果から Cu-Mg 複合クラスターが短時間時効後に形成され、このようなクラスターの形成が時効初期での急速硬化の原因であるとしたが³²⁾、1 次元アトムプローブのデータでは必ずしもクラスターの存在は明らかではなかった。これに対して Zahara らは熱分析結果を根拠として、時効初期の急速硬化は従来通り GPB ゾーンの形成によると結論づけているが³³⁾、そのような GP ゾーンは電子顕微鏡的には全く観察されていない。また Ratchev らは³⁴⁾ 電子顕微鏡観察の結果から S'' 相 (本稿では S 相と記述) が時効初期に転位ループに不均一析出し、これとマトリクス内で進行する GPB ゾーンまたは溶質クラスターの形成が時効初期の急速硬化の原因であるとしている。このように微細組織に大きな変化があらわれないのにピーク硬さの 60% 以上の硬化がわずか 1 min 以内で進行する特異な時効硬化現象は学問的に非常に興味ある研究対象である。また、このような急速硬化現象を利用すれば短時間で時効硬化処理を行うことができ、焼き付け塗装などの比較的短時間に硬化させなければならないような用途への応用が考えられ、実用的にも興味ある現象である。

従来の 1 次元アトムプローブでクラスター形成や GPB ゾーンが明瞭にとらえられなかったことから³⁰⁾³²⁾、最近我々は 3 次元アトムプローブを用いて、再度 Al-Cu-Mg 合金における微細組織変化を特に時効硬化特性と関連づけながら観察した³⁵⁾。150°C 時効では最長 500 h 時効を行った後でも Al-1.7Mg-1.1Cu (at.%) 合金のマトリクス中には溶質原子の分布に変化が検出されなかった。多くのアルミニウム合金で凍結空孔の存在により急速に形成される GP ゾーンが、Al-Cu-Mg 合金に限って 150°C で 500 h 時効後も析出しないのは特異であるといえる。200°C では急速硬化の完了する 1 min 時効後でも図 9 (a) に示されるように母相内では溶質原子の分布は均一であり、溶質クラスターや析出物は全く観察されなかった。Cu-Mg の複合クラスターが検出されたのは図 9 (b) に示されるように 200°C で 60

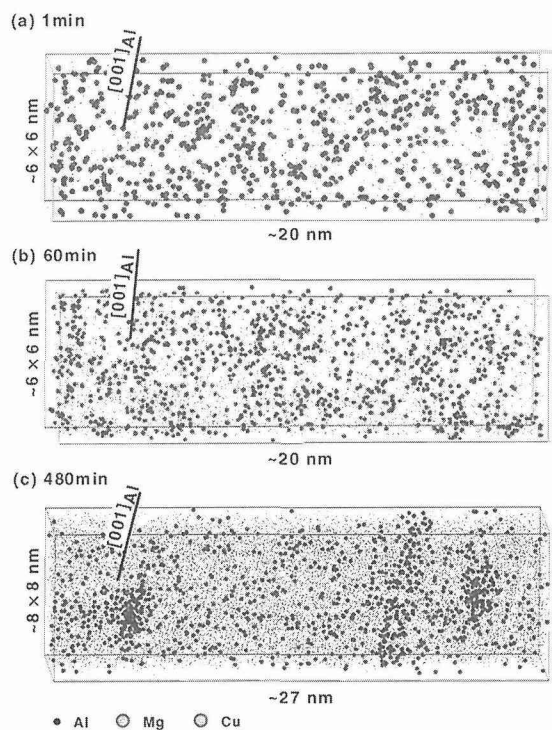


図 9 200°C で (a) 1 min, (b) 60 min, (c) 480 min 時効された Al-1.7 at.%Mg-1.1 at.%Cu 合金の 3 次元アトムプローブによる元素マップ

min 時効後であり、これは 2 段硬化が始まる時間に相当する。GPB ゾーンはピーク硬さの達成される 480 min 時効後によく観察された (図 9 (c))。GPB ゾーン中の Cu および Mg 濃度はそれぞれ約 6 at.% と 10 at.% であり、その比は合金組成の比に近い。Al-Mg-Si 合金や Al-Zn-Mg 合金でも GP ゾーン中の溶質の濃度比が合金組成のそれに近いことが示されており³⁶⁾³⁷⁾、GP ゾーンのような明確な構造を持たない原子の集合体ではその組成は合金中の溶質のバランスを保つように決定されることを示唆している。また GPB ゾーンは従来から知られていたように <001> 方向に沿った棒状の形状を有しており、それが図 9 (c) に示されるように 3 次元アトムプローブでも再現されている。このように GPB ゾーンが母相中に存在していれば 3 次元アトムプローブで明瞭に観察される。以上の結果から Al-Cu-Mg 合金で観察される急速時効硬化は溶質クラスターや GPB ゾーンの形成によるものではないと結論される。

3 次元アトムプローブでは 200°C 1 min の時効では母相中の溶質原子の分布に差違は見いだされなかったが、電子顕微鏡で唯一検出された微細組織変化は図 10 に示されるように転位にそって S 相が不均一析出していることである。このことから、200°C での急速時効硬化は S 相の転位への不均一析出となんらかの関係があると考えられる。ところが同様に急速硬化の観察される 150°C では、1 min 時効後に S 相の不均一析出は観察されず、転位での不均一析

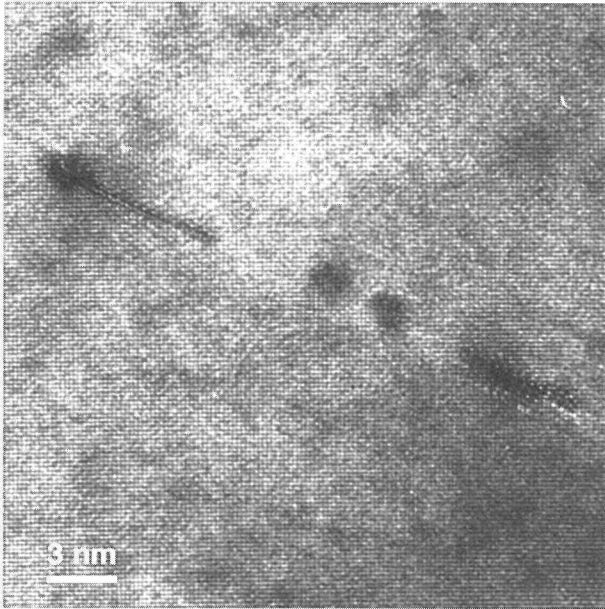


図 10 200°C で 1 min 時効された Al-1.7 at.%Mg-1.1 at.%Cu 合金の高分解能電子顕微鏡像

出が起ころなくとも急速時効硬化は起きていることになる。150°C でも 5 min 時効すると転位線に沿って S 相の不均一析出が観察されるが、急速時効硬化の完了する 1 min という時効時間後の試料では高分解能電子顕微鏡によっても析出物の存在は確認されなかった。このことから、急速硬化現象を説明するためには、S 相による転位のピンニング以外のメカニズムを考えなければならない。

上述のようにアトムプローブでも高分解能電子顕微鏡観察でも 150°C 1 min 時効後には母相中には組織変化は全く観察されない。したがって、析出物やクラスターの形成が急速硬化の原因である可能性はない。とすればこれらの手法で検出できない何らかの変化が 1 min という短時間時効で進行している筈である。図 8 には 150°C で急速硬化が終了した試料に 6% の圧延加工を加えて再度 150°C で時効したときの硬度変化を破線で示した。塑性加工を加えない場合には、硬度変化は急速硬化後にプラトー領域に達して上昇は全く見られないのに対して、塑性加工を加えた場合には硬度上昇分は少ないものの、再度急速硬化が観察される。このことから、Al-Cu-Mg 合金にみられる急速硬化は鉄鋼材料の歪み時効のように転位と溶質の相互作用に起因して起こる現象であると考えられる。

Al-Cu-Mg 合金では溶体化処理後焼き入れにより空孔の消滅による多数の転位ループが形成される。塑性変形はこれらの転位の運動によっておこると考えられるが、溶質原子が転位に偏析して雰囲気をつくると、転位と溶質原子との相互作用により転位は固着される。150°C 1 min の時効で溶質原子が転位へ偏析したとしても、これらはアトムプローブでも電子顕微鏡でも検出されない筈である。ピーク

硬さ状態まで時効された試料では S 相が不均一析出している転位の周辺で GP ゾーンが析出していない析出物枯渇帯 (precipitate free zone) がみられるが、このことから転位の周辺では溶質原子または空孔の枯渇が生じていることが分かる。時効初期に溶質原子が空孔と結びついて高速に拡散し転位にトラップされると考えると、S 相が転位に短時間で不均一析出することを説明することができる。特に焼き入れ直後は凍結空孔が多量に存在しておりそれと結びついた溶質原子は短時間で転位に拡散することができるが、転位は同時に空孔の消滅サイト (sink) として作用するために、母相中の過剰空孔は短時間で消滅してしまう。通常アルミニウム合金の GP ゾーンの析出は非常に早く起こり、Al-Ag や Al-Zn 合金では焼き入れ直後にすでに GP ゾーンが形成していることは良く知られている。ところが Al-Cu-Mg 合金ではマトリクス中での GPB ゾーンの形成には非常に長時間を要する (150°C で 100 h 以上)。このような GPB ゾーンの生成の異常な遅れは、溶体化処理直後に存在していた凍結空孔が時効初期に転位で消滅してしまったためと考えれば合理的に説明できる。空孔が Mg または Cu をともなって転位に拡散すると、短時間で転位に溶質原子が偏析することになり、これが転位との化学的相互作用により転位の運動を阻害し急速時効硬化があらわれると解釈される。転位周辺で溶質原子濃度が高まっていることはアトムプローブをもってしてもその実験的証明は容易ではない。しかしアトムプローブならびに高分解能電子顕微鏡により、急速硬化現象が終了した時点では組織的な変化が全く観察されないこと、さらにその後 S 相が転位に比較的短時間で不均一析出すること、急速硬化後の試料に塑性加工をくわえることで急速時効が再度あらわれることから総合的に判断すると Al-Cu-Mg 合金の急速硬化は転位と溶質の化学的相互作用が原因であると考えるのが合理的である。時効析出の研究では溶質原子を見るだけではなく、焼き入れ空孔の挙動も併せて考えなければならない。このような観点から最近では陽電子消滅法から得られる空孔の情報とアトムプローブによる溶質原子クラスターに関する情報の両面から時効析出過程を理解しようとしている³⁶⁾。

3.4 鉄鋼材料における溶質原子クラスターと析出組織

鉄鋼材料においても溶質原子のクラスターや時効析出は盛んに応用されている。たとえば、耐食性に優れたマルテンサイトステンレス鋼に強度を付与するために開発された PH17-4 ステンレス鋼はマルテンサイト母相中に Cu を析出させ強度と靱性を得ている時効硬化型の構造用ステンレス鋼である。この材料は現在稼働中の発電施設、化学プラント、高張力ボルトなどに広く用いられているので、材料の長期間使用による機械的特性の変化を微細組織の変化と関連づけて理解することは構造物の安全性を確保する上で

4 磁性材料のナノ構造と磁気特性

アトムプローブは金属材料のナノスケールの析出組織の解析に極めて有効な手法であるが、本研究の一環として進めてきたナノ結晶組織をもつ金属材料の解析でもその有効性が高く評価されてきている。特に近年アモルファス合金を結晶化させることによりナノ結晶組織がえられることが分かってきたが、Fe基のこのような合金でナノ結晶化にともないユニークな磁気特性を得ることが出来ることが示され、ナノ結晶軟磁性材料の微細構造と磁気特性に大きな関心が寄せられている。本章では本研究課題で取りくんだナノ結晶磁性材料の組織形成に関する研究を紹介する。

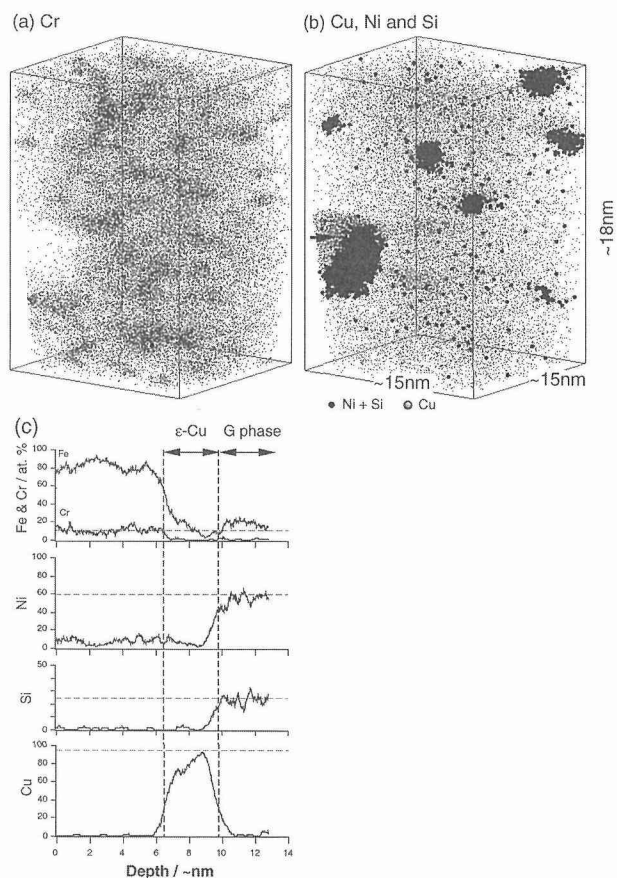


図 11 400°C で 500 h 時効された PH17-4 ステンレス鋼の 3 次元アトムプローブによる元素マップ。(a) Cr マップ、(b) Ni, Si, Cu マップ、(c) G/Cu 界面での濃度プロファイル

最も重要である。図 11 に 400°C 5000 h 時効した PH17-4 ステンレス鋼 (Fe-16.5Cr-4.0Ni-3.4Cu-0.6Si-0.6Mn-0.3Nb-0.06C (mass%)) の 3 次元アトムプローブによる元素マップが示されている。Cu 濃度がほぼ 100% の Cu に隣接して、Ni, Si 濃度の高い領域が観察される。平行しておこなった TEM 観察の結果とから、 ϵ -Cu 相を不均一析出サイトとして組成が 55%Ni, 25%Si, 20%Fe の規則相 G 相であることが明らかとなった。また図 11 (a) の Cr マップに見られるように、マルテンサイト母相は Cr リッチな相と Fe リッチな相にスピノーダル分解しており、このために長時間時効後にこの材料が脆化すると考えられる。PH17-4 ステンレス鋼は 50 年以上にわたって構造用として使用されているステンレス鋼である。長時間時効によりマルテンサイト相が Cr リッチ相と Cr 濃度の低い相に相分離することは同様のステンレス鋼の研究からも十分予想されていたが、本研究が行われるまで ϵ -Cu 析出物に G 相が不均一核生成して析出するという報告は全く無かった。これまで 50 年にわたって材料中で何が起きているのかを知らずに重要な構造用物に使ってきたのは驚きである。

4.1 ナノ結晶軟磁性材料の微細組織形成メカニズム

Fe または Co 基の非晶質合金を結晶化させると、結晶粒径が 20 nm 以下のナノ結晶組織が形成されることがあり、このような組織を持つ合金が極めて高い透磁率を示すことが 1988 年に吉沢らによって初めて報告され³⁷⁾、新しいタイプの軟磁性材料として実用化の研究が進んでいる。これは結晶粒のサイズが 20 nm 程度よりも微細化された場合に見かけの結晶磁気異方数値が低下するためであるとされている。Fe-Si-B-Nb-Cu 合金 (FINEMET) はこのような現象を利用した最初のナノ結晶軟磁性材料の代表例であり³⁸⁾、この材料のアモルファス相からの結晶化によるナノ結晶組織の形成過程はアトムプローブ及び高分解能電子顕微鏡による解析からおおむね明らかになっていた³⁹⁾。さらに最近我々は 3 次元アトムプローブを用いることにより、この合金で Cu 原子のクラスターがアモルファス中で形成され、これが fcc-Cu に変態して α -Fe 初晶の不均一核生成サイトとして作用することによりナノ結晶組織が形成されることを実証した⁴⁰⁾。これらの実験結果、さらには CALPHAD による熱力学的な検討を加えることにより、各合金元素が組織形成に及ぼす影響を明らかにし、軟磁気特性を向上させるために必要なナノ組織の最適化をおこない、ナノ結晶軟磁性材料の高特性化を試みている⁴¹⁾。

図 12 に結晶化温度よりも低い温度で熱処理した (400°C, 60 min) Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu 非晶質合金の高分解能電子顕微鏡 (HREM) 像と 3 次元アトムプローブによる Cu 原子マッピングを示す。図 12 (a) の HREM 像によりこの合金はまだ非晶質状態であることが確認されるが、図 12 (b) の 3 次元アトムプローブによる元素マッピングならびに 6 at.%Cu の等濃度曲面から、この段階において Cu 原子のクラスターが $10^{21}/\text{m}^3$ 程度の数密度で均一に分散している様子が観察される。最適磁気特性の得られるナノ結晶組織での α -Fe 結晶粒の数密度と同程度のオーダーであり、 α -Fe が Cu クラスターを核生成サイトとして結晶化することにより、10 nm 程度の α -Fe を含むナノ結晶組織の形成が可能であることが分かる。また α -Fe のナノ結晶が Cu クラスターに不均一核生成したところも実際に観察されて

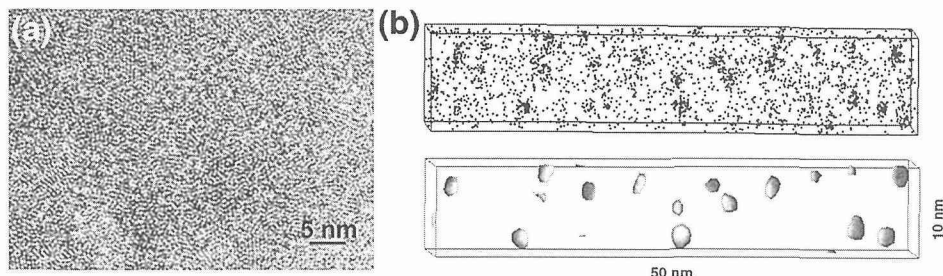


図 12 (a) 400°C 60 min 熱処理した Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu アモルファス合金の高分解能電子顕微鏡像と (b) 3次元アトムプローブによる Cu の原子マップと 6 at.%Cu の等濃度曲面

いる。

吉沢らはこの FINEMET の初期組成 $Fe_{74.5}Si_{13.5}B_9Nb_3Cu_1$ から Si 量を減らし合金組成を Fe リッチ側に移動させることにより FINEMET の飽和磁束密度を向上させることに成功した⁴²⁾。この改良型 FINEMET 合金の最適組成は $Fe_{77}Si_{11}B_9Nb_{2.4}Cu_{0.6}$ であることが実験的に決定されたが、Cu 量が FINEMET の初期組成の 1 at.% から 0.6 at.% に減少しているのが興味深い。図 13 は初期 FINEMET と改良型 FINEMET 組成における Cu 量変化に対する透磁率の変化をプロットしたものである。初期 FINEMET では Cu 量に対して透磁率が緩やかに変化して 1 at.% で透磁率が最大になるのに対して、改良型 FINEMET では透磁率は Cu 量の僅かな変化により敏感に変化して 0.6 at.%Cu 組成で急峻なピークを示す。この原因を解明するために中性子小角散乱 (SANS) と走査示差熱量計 (DSC) を用いて Cu 原子クラスター形成と α -Fe の結晶化のキネティクスを解析し、ナノ結晶化が起こるためには熱処理時に Cu 原子クラスター形成が結晶化反応の直前に起こる必要があることを明らかにした⁴³⁾。したがって、Cu クラスター形成のキネティクスを Cu 濃度や合金組成を変化させることで結晶核として最も作用しやすい条件に持ってくることでナノ組織の最適化が行えることが明らかとなった。

FINEMET の Fe の一部を Co で置換すると保磁力が増加するが、磁場中熱処理で高い誘導磁気異方性を得ることができるようになり、高周波帯域での使用に適した軟磁性材料となることが報告されている⁴⁴⁾。Co 置換によって保磁力が増加する原因として Fe を Co で置換すると Cu クラスター形成のための熱力学的な駆動力が減少し、このために α -Fe の不均一核生成サイトとして作用する Cu クラスターの数密度が減少することに原因があることが明らかにされた⁴⁵⁾。このことから Co 置換材料で Cu クラスターを利用して結晶粒を微細化するためには、Co 置換により減少した Cu クラスターの駆動力を増加させるために Cu 添加量を増やすことが有効であると予想される。実際、 $Fe_{39.1-x}Co_{40}Si_9B_9Nb_{2.6}Cu_x$ ($x=0.6, 1.0, 1.5$) の組成のアモルファス合金の DSC 曲線を観察すると、図 14 に示されるように Cu 濃度が 1.0 at.% 以上で結晶化前に Cu クラス

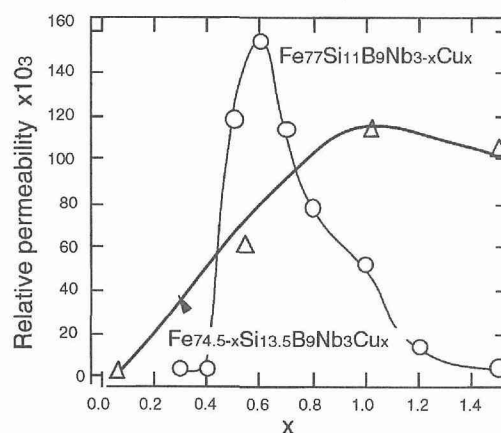


図 13 $Fe_{77}Si_{11}B_9Nb_{3-x}Cu_x$ と $Fe_{74.5}Si_{13.5}B_9Nb_{3-x}Cu_x$ の x に対する透磁率の変化

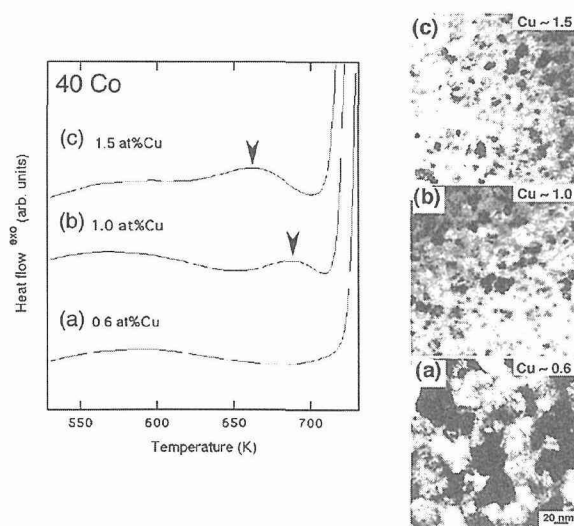


図 14 $Fe_{39.1-x}Co_{40}Si_9B_9Nb_{2.6}Cu_x$ ($x=0.6, 1.0, 1.5$) アモルファス合金の DSC 曲線と結晶化後のナノ結晶組織の TEM 像

ター形成に対応する発熱ピークが観察されるようになり、それに伴って結晶粒径も微細化されることが確かめられた。この例に示されるように、3DAP、TEM で合金元素分布とナノ組織を解析することにより、磁気特性と組織の相

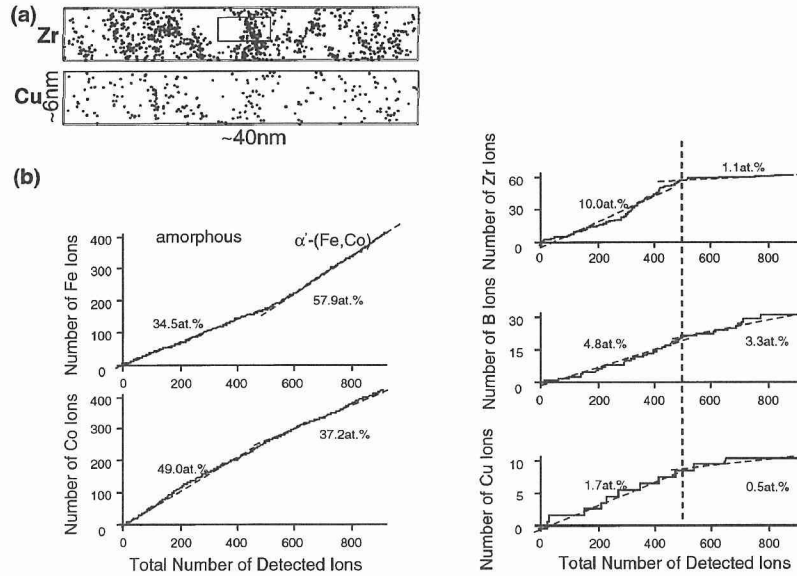


図 15 $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ ナノ結晶合金の 3 次元アトムプローブによる分析例

関、合金組成と組織の相関を解明することができるので、その結果に基づいて最適磁気特性を得るための合金設計が可能となる。

Fe-Zr-B ナノ結晶軟磁性材料は FINEMET 同様ナノ結晶化により軟磁気特性の発現を目指して開発された材料で、鈴木らにより 1991 年に発表された⁴⁶⁾。平衡状態で α -Fe 中に固溶する元素が含まれていないために (実際は B が数%溶解する)、FINEMET に比較して得られる飽和磁束密度が高い ($B_s \sim 1.8\text{T}$) のが特徴である。ただし酸化されやすい Zr が主な合金元素であるために液体急冷は Ar 雰囲気中で行われなければならないという製造上の弱点はある。Fe-Zr-B 合金の発表後、組成の最適化の研究が進み、現在では Fe-TM-B (TM=Zr, Hf, Nb) が NANOPERM として知られている⁴⁷⁾。このナノ結晶材料の特徴は、FINEMET 合金中の Cu のように、アモルファス中でクラスターを形成して α -Fe の不均一核生成サイトとして作用する元素がなくてもナノ結晶化することである。これは Fe と高い負の相互作用パラメータを有する Zr が添加されているために、短範囲規則構造が急冷直後の Fe-Zr-B アモルファス中に存在するためであると考えられている。Fe-Zr-B 合金におけるナノ結晶組織形成過程もアトムプローブにより研究され、結晶化過程で合金元素の分配が進行していく過程も詳細に解析されている^{48,49)}。このように Cu の添加がなくてもナノ結晶化する Fe-Zr-B 合金でも、Cu 添加を添加するとナノ結晶の方位がよりランダムで均一なナノ結晶組織が形成される⁴⁶⁾。最近大久保らは $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Cu}_1$ 合金で Cu クラスター形成がアモルファス中で進行し、さらにクラスターから成長した fcc-Cu が α -Fe の不均一核生成サイトとして作用することを 3DAP と HREM を

用いて直接確認している⁵⁰⁾。その際、fcc-Cu と α -Fe の間で常に $\{111\}_{\text{Cu}}$ と $\{011\}_{\text{Fe}}$ が整合な関係を持つような方位関係が観察され、 $\{111\}_{\text{Cu}}$ 面が α -Fe の核生成の際の界面エネルギーを下げるために核生成が促進されることが分かっている。

最近 Willard らは NANOPERM の典型組成の $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ の Fe を Co で置換し、キュリー点を上昇させて 600°C 程度の高温でも使用可能なナノ結晶軟磁性材料、 $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ を開発し、高温で使用できるという意味で HITPERM と名付けている⁵¹⁾。この合金を開発する際に NANOPERM 組成を基本としたために、Cu の効果について十分な検討がなされておらず、合金組成は最適化されていない。上述の Fe を Co 置換した FINEMET の例にみられるように、Co を添加すると Cu 添加による結晶粒の微細化効果が失われる可能性がある。図 15 は $\text{Fe}_{44}\text{Co}_{44}\text{Zr}_7\text{B}_4\text{Cu}_1$ ナノ結晶合金の 3DAP による解析結果である。Cu 原子はクラスターを形成しないで、残存アモルファス中に固溶している⁵²⁾。また各元素の分配傾向を見ると、Co 濃度がアモルファス中で高くなっていることが分かる。このため α -FeCo 中の Fe 濃度が 57 at.% であり、合金作製時に意図したような Fe : Co = 1 : 1 の組成が実現されていないことが分かる。このことから HITPERM は各相の組成が意図したようになっておらず、今後合金組成を最適化することによりさらに優れた軟磁気特性を実現することが出来る可能性が示唆される。

4.2 Nd-Fe-B 系ナノコンポジット磁石における組織最適化と磁気特性

Fe-Nd-B 系非晶質合金を結晶化させることにより、高い

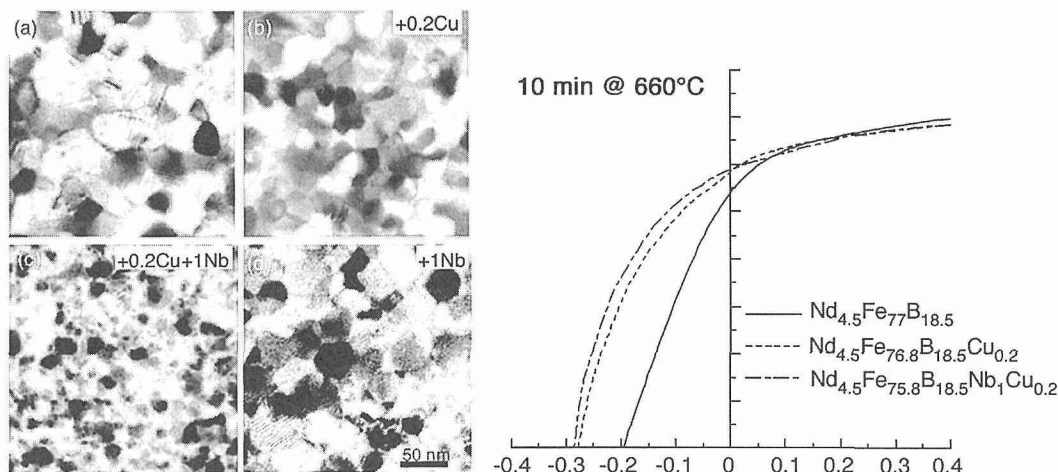


図 16 0.2Cu, 1Nb を添加した $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金の $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノコンポジット組織と減磁曲線の変化

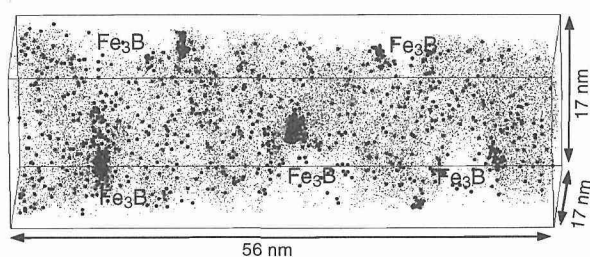


図 17 3次元アトムプローブにより測定した $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{76.8}\text{B}_{18.5}\text{Cu}_{0.2}$ 合金中のナノ結晶化初期における Cu と Nb 原子の分布状態。大きな黒い原子が Cu 原子に相当し、小さいなドットは Nd 原子に相当

磁化をもつ $\alpha\text{-Fe}$, Fe_3B , Fe_{23}B_6 などの軟磁性相と高い保持力を持つ $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相とからなるナノコンポジット組織を得ることができる⁵⁴⁾。両相の結晶粒径が磁壁幅と等価になれば、ソフト相とハード相が交換結合し、remanence enhancement などのスプリング磁石特有の磁気特性が現れ、低希土類濃度で実用性の十分高い磁石特性が得られる。スプリング磁石の磁石特性は種々のモデリング手法により計算されているが⁵⁴⁾、これまでに現実で得られた磁気特性は計算によって予言された特性よりもかなり低いのが現状である。つまり、ナノコンポジット磁石の合金組成と微細組織を最適化することにより、現状よりもさらに磁石特性を向上させることの出来る余地が残されていることが示唆される。そこで我々は $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ならびに $\alpha\text{-Fe}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 等のナノコンポジット組織を最適化するための手法としてマイクロアロイングに注目し、Nd-Fe-B3 元系基本合金に種々の添加元素を加えることにより、添加元素がナノコンポジット組織に及ぼす影響を調査し、それによりナノコンポジット磁石の磁気特性向上を目指している⁵⁴⁾⁻⁶⁰⁾。一例として図 16 に Cu, Nb を微量に添加した $\text{Nd}_{4.5}\text{Fe}_{77}\text{B}_{18.5}$ 合金の $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノコンポジット組織と減磁

曲線の変化を示す⁵⁵⁾。3元合金に比較すると 0.2 at.%Cu を添加した 4元合金、さらに 0.2 at.%Cu, 1 at.% Nb を添加した合金で高い H_c , $(BH)_{\text{max}}$ が得られている。このような磁気特性変化の理由は、電子顕微鏡像で観察されるように微量元素添加によって $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノコンポジット組織が微細化されたことに原因がある。3元合金の平均粒径は約 30 nm であるが、Cu を微量添加した 4元合金では約 17 nm に、Nb を Cu と複合添加した合金では結晶粒のサイズはさらに約 12 nm まで微細化される。わずか 0.2 at.% の Cu の添加がこのように大きく結晶粒のサイズを変化させるのは非常に興味ある現象である。この原因は 3次元アトムプローブによって合金元素分布状態を原子レベルで直接観察することにより解明することができた。図 17 は Fe_3B が初晶としてアモルファス相から晶出しはじめた段階での 3次元アトムプローブによる Cu と Nd の元素マップである。 Fe_3B 相には Nd が固溶せず Nd 原子が存在しないので、 Fe_3B 相の領域は Nd 原子密度の低い領域として観察される。 10^{24} m^{-3} の数密度で Cu 原子クラスターが観察されるが、これらの Cu 原子クラスターはいずれも Fe_3B 粒子に接触している。つまり Cu 原子クラスターが Fe_3B の不均一結晶核として作用したために、 Fe_3B 初晶の密度が増加したと考えられる。最適磁気特性の得られる熱処理条件では残存アモルファス相が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相に結晶化して $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノコンポジットが形成されるので、 Fe_3B 初晶が高密度で分散されていれば、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の結晶粒サイズも微細になる。このようなメカニズムで Cu は $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ のナノコンポジット組織を微細化する。Nb と B を複合した合金では、残存アモルファス相が結晶化する際に Fe_{23}B_6 相と $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が形成される。Nb は Fe_{23}B_6 相にだけ固溶して、この相の生成を安定にする。このため、Cu と Nb を添加した 5元合金ではより微細な組織が得られる。 Fe_{23}B_6 相は Fe_3B 相よりも高い磁化を

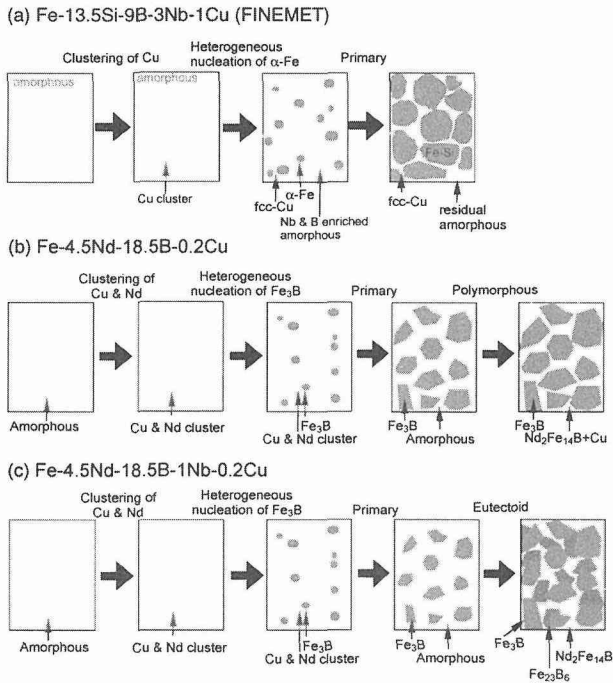


図 18 本研究により明らかにされたいくつかのナノ結晶軟磁性材料のナノ結晶組織形成過程

持つ相で、磁気的にはソフトな相であり、この相の生成による磁気特性の劣化はない。このようにアトムプローブによる合金元素分布の原子レベル解析結果から、これのナノコンポジット組織形成のメカニズムは図 18 のように進行することが明らかにされた。

5 終わりに

本研究では金属材料の微細組織を原子のクラスターレベルから解析可能な 3 次元アトムプローブを作製し、それを様々な金属系材料に応用して微細組織と特性の因果関係を解明した。手法に適した問題を発掘し、アトムプローブでしか得ることの出来ない合金中の溶質原子の挙動に関する情報を得て、それによりアルミニウム合金の時効組織形成のメカニズムの解明、時効による鉄鋼材料の微細組織の発達の様子、ナノ結晶磁性合金の組織形成と磁気特性に関するユニークな成果を得ることができた。

異相析出の核生成は金属組織学における古典的な研究課題であるが、時効初期の核生成に関する議論はこれまで構造的な観点からのアプローチが重視されてきたように思える。微量添加元素が核生成に及ぼす影響を理解しようとするとき、構造的なアプローチだけでは解答を出すことができないのは明らかであるが、従来の解析手法では核生成段階にある微細析出物の化学組成を定量的に評価することが困難であったので、核の組成を真剣に考慮して議論されたことがあまりなかったように思われる。3次元アトムプローブは金属材料中の原子の分布をサブナノメートルス

ケールで実空間中にマッピング可能な唯一の手法である。これまでアルミニウム合金中の時効初期における溶質原子クラスターや GP ゾーンは 1 次元アトムプローブでかなり研究されてきており、時効析出初期における溶質原子の挙動に関して、電子顕微鏡法などの汎用的手法では得られなかったようなユニークな情報を提供してきた。しかし、従来型のアトムプローブでは溶質クラスターや析出物の形態をとらえることができなかったために、溶質クラスターの存在自体を検出することができても、それがどのような形態で形成されているのか、またそれらが準安定相の核生成とどのように係わっているのかに明確な解答をあたえることができなかった。本稿で示したように、3次元アトムプローブではクラスターや析出物の組成に関する定量的な情報を析出物の形態に関する情報とともに得ることができるので、微量元素が核生成に及ぼす影響、時効析出の前駆段階にあらわれるクラスター形成過程などを研究するためには最適の手法といえる。ただし、アトムプローブでは構造に関する情報を得ることができないために、構造、組成の両面をとらえて組織形成過程を正確にとらえるためには電子顕微鏡との併用が不可欠である。またアルミニウム合金の時効析出のキネティクスに大きな影響をあたえるのは、単に溶質のクラスター挙動だけでなく、空孔の挙動、さらには空孔と溶質の相互作用が重要な役割を果たすと考えられている。3次元アトムプローブによる溶質原子のクラスター挙動はかなりのレベルで分かるようになってきたが、空孔の挙動に関してはまったく情報が得られないので、陽電子消滅実験などで得られる空孔に関する情報とアトムプローブによる溶質原子に関する情報を総合することにより、アルミニウム合金の時効析出という古典的な冶金学的問題に新鮮な知見を与えることができると考え、それを実践した。

また磁性材料においても、ナノコンポジット磁石やナノ結晶軟磁性材料、さらに合金系薄膜記録媒体ではこれまで多くの種類の合金元素が試行錯誤的に添加され、偶々特性の向上が見いだされた試料が実用化されてきた。ところがこのような元素が磁気特性を改善するメカニズムは、未解決の問題として大部分取り残されている。それは磁性材料が実用に近い材料であるので、研究の大部分の精力がプロセスと製品開発に向けられ、メカニズム解明のための基礎研究にまで余力が至らなかったためと考えられる。一方で近年の分析手法の発展は目覚ましく、10年前ではとても得られなかったような局所組成に関する情報が日常的な機器解析で得られるようになってきた。今後、このような分析、構造解析手法を活用してナノスケールの構造・組織を明らかにし、それと磁気特性を関連づけていくことにより、実用磁性材料の構造と磁性についての理解が飛躍的に向上するものと考えられる。そのために、アトムプローブなど、合金組織を原子レベルで解析できる手法の活用は極めて有

効である。

参考文献

- 1) I.J. Polmear and J.T. Vietz, *Inst. Metals*, 94 (1966), 410.
- 2) I.J. Polmear and M.J. Couper, *Metall. Trans.*, 19A (1988), 1027.
- 3) J.R. Pickens, F.H. Heubaum, L.S. Kramer, *Scripta Metall. Mater.* 24 (1990), 457.
- 4) J.A. Taylor, B.A. Parker and I.J. Polmer, *J. Metals Sci.*, 12, 478 (1978).
- 5) S. Abis, P. Mengucci and G. Riontino, *Phil. Mag. B*, 67 (1993), 465.
- 6) A.K. Mukhopadhyay, *Mater. Trans. JIM*, 38 (1997), 478.
- 7) 崔、伊藤吾郎、菅野幹広：日本金属学会誌 5 (1995), 492.
- 8) K. Hono, T. Sakurai and I.J. Polmear, *Scripta metall. mater.*, 30 (1994), 695.
- 9) S.P. Ringer, K. Hono, I.J. Polmear and T. Sakurai, *Acta mater.*, 44 (1996), 1883.
- 10) K. Hono, N. Sano, S.S. Babu, R. Okano and T. Sakurai, *Acta mater.*, 41 (1993), 829.
- 11) L. Reich, M. Murayama and K. Hono, *Acta mater.* 46 (1998), 6053.
- 12) I.S. Suh and J.K. Park, *Scripta Metall. Mater.*, 33 (1995), 205.
- 13) A. Garg and J.M. Howe, *Acta metall. mater.*, 39 (1991), 1925.
- 14) M. Murayama and K. Hono, *Scripta mater.* 44, 701-706 (2001).
- 15) D.W. Pashley, J.W. Rhodes and A. Sendorek, *J. Inst. Metals*, 94 (1966), 41. D.W. Pashley, M.H. Jacobs and J.T. Vietz, *Phil. Mag.* 16 (1967), 2590.
- 16) G. Thomas, *J. Inst. Metals*, 90 (1961), 57.
- 17) S. Ceresara, E. Dirusso, P. Fiorini, A. Giarda, *Mater. Sci. Eng.*, 5 (1969/70), 220.
- 18) I. Dutta and S.M. Allen, *J. Mater. Sci. Lett.*, 10 (1991), 323.
- 19) G.A. Edwards, K. Stiller, G.L. Dunlop and M.J. Couper, *Acta mater.* 46 (1998), 3893.
- 20) M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi, *Mater. Sci. Eng. A250* (1998), 127. M. Murayama and K. Hono, *Acta mater.* 47 (1999), 1537.
- 21) M. Murayama, K. Hono, M.F. Miao, and D.E. Laughlin, *Metall. Mater. Trans. A*, 32A (2001), 239.
- 22) S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear and S.P. Ringer, *Scripta Mater.* 41 (1999), 1031.
- 23) H.K. Hardy, *J. Inst. Metals*, 83 (1954-55), 17.
- 24) J.T. Vietz and I.J. Polmear, *J. Inst. Met.*, 94 (1966), 410.
- 25) J.M. Silcock, *J. Inst. Metals*, 89 (1960-61), 203.
- 26) A.K. Gupta, P. Gaunt and M.C. Chaturvedi, *Phil. Mag. A*, 55 (1987), 375.
- 27) V. Radmilovic, G. Thomas, G.J. Shiflet, and E.A. Starke, *Scripta mater.*, 23 (1989), 1141.
- 28) S.P. Ringer, T. Sakurai and I.J. Polmear, *Acta mater.*, 45 (1997), 3731.
- 29) 高橋恒夫、里達夫：軽金属学会誌, 35 (1985), 41.
- 30) S.P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai and I.J. Polmear, *Scripta Mater.*, 36 (1997), 517.
- 31) A.M. Zahra, C.Y. Zahra, C. Alfonso and A. Charai, *Scripta mater.*, 39 (1998), 1553.
- 32) P. Ratchev, B. Verlinden, P. de Smet and P. van Houtte, *Acta mater.* 46 (1998), 3523.
- 33) L. Reich, S.P. Ringer and K. Hono, *Phil. Mag. Lett.* 79 (1999), 639.
- 34) Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono, and M. Hasegawa, *Acta mater.* 49 (2001), 913.
- 35) Y. Yoshizawa, S. Oguma and K. Yamauchi, *J. Appl. Phys.* 64, 6040 (1988).
- 36) Y. Yoshizawa, K. Yamauchi, *Mater. Trans. JIM*, 31, 307 (1990).
- 37) K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, T. Sakurai and A. Inoue, *Acta Metall. Mater.* 40, 2137 (1992).
- 38) K. Hono, D.H. Ping, M. Ohnuma and H. Onodera, *Acta mater.* 47, 997 (1999).
- 39) K. Hono, D.H. Ping, and Y.Q. Wu, *Proc. 22nd Riso Inteer. Symp. Materials Science : Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys-Structure, Properties and Modelling*, eds. A.R. Dinesen, M. Eldrup, D. Juul Jensen, S. Linderroth, T.B. Pedersen, N.H. Pryds, A. Schroder Pedersen, J.A. Wert, Riso National Lab., Roskilde, Denmark 2001, pp. 35.
- 40) Y. Yoshizawa, *Mater. Sci. Forum* 307, 59 (1999).
- 41) M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderroth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa, and H. Onodera, *Acta mater.* 48, 4783 (2000).
- 42) 吉沢克仁、藤井重男、D. Ping、大沼正人、宝野和博：第25回応用磁気学会学術講演概要集, 271 (2001).
- 43) M. Ohnuma, K. Hono, T. Abe, H. Onodera, S. Linderroth, J. S. Pedersen and Y. Yoshizawa, *Proc. 22nd Riso Inteer. Symp. Materials Science : Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys-Structure, Properties and Modelling*, eds. A.R. Dinesen, M. Eldrup, D. Juul Jensen, S. Linderroth, T.B. Pedersen, N.H. Pryds, A. Schroder Pedersen, J.A. Wert, Riso National Lab., Roskilde, Denmark 2001, pp. 341.
- 44) K. Suzuki, A. Makino, N. Kataoka, A. Inoue, T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 32, 93 (1991).
- 45) A. Makino, T. Bitoh, A. Kojima, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans. JIM*, 32, 93 (1991).
- 46) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino, and T. Sakurai, *Acta mater.* 44, 1497 (1996).
- 47) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai, *Scripta Mater.* 34, 1705 (1996).
- 48) T. Ohkubo, H. Kai, D.H. Ping, K. Hono, and Y. Hirotsu, *Scripta mater.* 44, 971 (2001).
- 49) M.A. Willard, D.E. Laughlin, M.E. McHenry, D. Thoma, K. Sickafus, J.O. Cross, and V.G. Harris, *J. Appl. Phys.* 84, 6773 (1998).
- 50) D.H. Ping, Y.Q. Wu, K. Hono, M.A. Willard, M.E. McHenry, and D.E. Laughlin, *Scripta mater.* 45, 781 (2001).
- 51) T. Schrefl, J. Fidler and H. Kronmuller, *Phys. Rev. B* 49, 6100 (1994).
- 52) D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa, *J. Appl. Phys.* 85, 2448 (1999).
- 53) D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa, *Acta mater.* 47, 4641 (1999).
- 54) D.H. Ping, Y.Q. Wu, H. Kanekiyo, S. Hirosawa and K. Hono, *Proc. 16th Inter. Workshop Rare Earth Magnets and their Applications*, September 10-13, 2000, Sendai, Japan.
- 55) Y.Q. Wu, D.H. Ping, K. Hono, M. Hamano and A. Inoue, *J. Appl. Phys.* 87, 8658 (2000).
- 56) Y.Q. Wu, H. Yamamoto, and K. Hono, *Scripta mater.* 44, 2399 (2001).
- 57) Y.Q. Wu, D.H. Ping, B.S. Murty, H. Kanekiyo, S.

- Hirosawa, and K. Hono, Scripta mater. 45, 3453 (2001).
60) K. Kajiwara, K. Hono and S. Hirosawa, Mater. Trans. 42, 1858 (2001).

研究発表

(誌上)

- 1) Investigation of Giant magnetoresistance behavior in sputter-deposited Cr-Fe alloy films, T. Sugawara, K. Takanashi, K. Hono and H. Fujimori, J. Mag. Mag. Mater. 159, 95-102 (1996).
- 2) Clustering and precipitation during the early stages of aging in Al-Cu-Mg(-Ag) alloys, S. P. Ringer, K. Hono, I. J. Polmear and T. Sakurai, Acta Mater. 44, 1883-1898 (1996).
- 3) Nanocrystalline structural evolution in Fe-Zr-B soft magnetic material, Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue, A. Makino and T. Sakurai, Acta Mater. 44, 1497-1510 (1996).
- 4) Giant magnetoresistance and microstructure in Cr-Fe and Cu-Co heterogeneous alloys, K. Takanashi, J. Park, T. Sugawara, K. Hono, A. Goto, H. Yasuoka and H. Fujimori, Thin Solid Films, 275, 106-110 (1996).
- 5) Precipitation processes during the early stages of ageing in Al-Cu-Mg alloys, S.P. Ringer, K. Hono, I.J. Polmear and T. Sakurai, Appl. Surf. Sci. 94/95, 253-260 (1996).
- 6) Clustering of Cu prior to the crystallization reaction in an Fe-Zr-B-Cu amorphous alloy, Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai, Scripta Mater. 34, 1705-1710 (1996).
- 7) Mechanism of ultrafine lamellar structure formation in Ti-48 at.%Al alloy, K. Hono, E. Abe, T. Kumagai and H. Harada, Scripta Mater. 35, 495-499 (1996).
- 8) APFIM studies of nanocrystalline microstructural evolution in Fe-Zr-B(-Cu) amorphous alloys, Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai, Mater. Sci. Eng. A, 217/218, 407-413 (1996).
- 9) APFIM studies of nanocrystallizations of amorphous alloys, K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai, MRS Proceedings, 400, 203-208 (1996).
- 10) Three dimensional atom probe analysis of CoCrTa thin film, J. Nishimaki, K. Hono, N. Hasegawa and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett., 69, 3095-3097 (1996).
- 11) 3次元アトムプローブによる金属材料のサブナノメーター分析, 宝野和博: までりあ, 35, 267-274 (1996).
- 12) Partitioning of Si in nanocrystalline Fe-Zr-B-Si alloy, Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai, Appl. Phys. Lett., 69, 2128-2130 (1996).
- 13) アトムプローブによる非晶質合金のナノ結晶化の研究, 宝野和博, 桜井利夫: までりあ, 35, 843-848 (1996).
- 13) アトムプローブによる非晶質合金のナノ結晶化の研究, 宝野和博, 桜井利夫: までりあ, 35, 843-848 (1996).
- 14) アトムプローブ電界イオン顕微鏡の現状と新しい応用, 宝野和博, 電子顕微鏡, 31, 74-80 (1996).
- 15) Atom probe studies of supercooled liquids, H.G. Read, K. Hono, A.P. Tsai and A. Inoue, J. de Phys. IV, C5, 211-216 (1996).
- 16) Phase-separation, partitioning and precipitation in MA 956, an ODS ferritic stainless steel, H.G. Read and K. Hono, J de Phys. IV, C5, 223-228 (1996).
- 17) Decomposition precedes Al partitioning in MA956, an ODS ferritic stainless steel, H.G. Read, H. Murakami and K. Hono, Scripta Mater. 36, 355-361 (1997).
- 18) Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy, S.P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai and I.J. Polmear, Scripta Mater., 36, 517-521 (1997).
- 19) Site occupation preference of Fe in Ni₃Al: an atom probe study, A. Almazouzi, H. Numakura, M. Koiwa, K. Hono and T. Sakurai, Intermetallics, 5, 37-43 (1997).
- 20) Preliminary atom probe studies of PdNi(Cu)P supercooled liquids, H.G. Read, K. Hono, A.P. Tsai and A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A, A226/228, 453-457 (1997).
- 21) APFIM studies on nanocrystallization of amorphous alloys, K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai, Mater. Sci. Eng. A, A226/228, 498-502 (1997).
- 22) Microstructures and magnetic properties of Fe-Pt permanent magnet, Y. Tanaka, N. Kimura, K. Hono, K. Yasuda and T. Sakurai, J. Mag. Mag. Mater. 170, 289-297 (1997).
- 23) Recent atom probe studies at IMR - a comprehensive review, K. Hono and T. Sakurai, Sci. Rep. RITU, A44, 223-240 (1997).
- 24) Clustering and precipitation processes in microalloyed aluminium alloys, S.P. Ringer, C.R. Hutchinson, K. Hono, I.J. Polmear and T. Sakurai, Sci. Rep. RITU, A44, 241-251 (1997).
- 25) Field ion microscopy of C60 molecules, K. Hono, T. Hashizume, H. Shinohara, and T. Sakurai, Sci. Rep. RITU, A44, 255-258 (1997).
- 26) APFIM and TEM studies of drawn pearlitic wire, H.G. Read, W.T. Reynolds Jr., K. Hono and T. Tarui, Scripta Mater. 37, 1221-1230 (1997).
- 27) Microstructure of Co-Al-O granular alloy thin films, M. Ohnuma, E. Abe, K. Hono, H. Onodera, M. Mitani and H. Fujimori, J. Appl. Phys., 82, 5646-5652 (1997).
- 28) アトムプローブ FIM によるサブナノメーター分析, 村山光宏, 宝野和博, 熱処理, 38, 20-25 (1998).
- 29) Pre-precipitation solute clustering in Al-Mg-Si alloys, M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi, Mater. Sci. Eng. A, A250, 127-132 (1998).
- 30) Microstructure of a rapidly solidified Al-4V-2Fe ultra-high strength aluminum alloy, K. Hono, Y. Zhang, T. Sakurai and A. Inoue, Mater. Sci. Eng. A., A250, 152-157 (1998).
- 31) Microstructure of FePt/Pt magnetic thin films with high perpendicular coercivity, M.H. Hong, K. Hono and M. Watanabe, J. Appl. Phys. 84, 4403-4409 (1998).
- 32) Nanoscale microstructural analyses by atom probe field ion microscopy, K. Hono and M. Murayama, High Temperature Materials and Processes, 17, 69-85 (1998).
- 33) Partitioning of Ga and Co in a Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnet, D.H. Ping, K. Hono and S. Hirosawa, J. Appl. Phys. 83, 7769-7779 (1998).
- 34) Three dimensional atom probe analysis of pre-precipitate clustering in Al-Cu-Mg-Ag alloys, M. Murayama and K. Hono, Scripta Mater., 38, 1315-1319 (1998).
- 35) Evolution of Ω phase in an Al-Cu-Mg-Ag alloy - a three-dimensional atom probe study, L. Reich, M. Murayama and K. Hono, Acta Mater. 46, 6053-6062 (1998).
- 36) 3DAP study of the effect of Mg and Ag additions on precipitation in Al-Cu(-Li) alloys, R. Reich, M. Murayama, and K. Hono, Proc. Inter. Conf. Aluminum Alloys 6 (ICAA-6), Toyohashi, Japan, July 5-10, 1998, 645-650.
- 37) Atom probe characterization of preprecipitate clusters and precipitates in Al-Mg-Si(-Cu) alloys, M. Murayama and K. Hono, Proc. Inter. Conf. Aluminum Alloys 6

- (ICAA-6), Toyohashi, Japan, July 5-10, 1998, 837-842.
- 38) Magnetic properties and microstructure of thick Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite permanent magnets produced by low-speed melt spinning technique, S. Hirosawa, H. Kanekiyo, D.H. Ping and K. Hono, Proc. 14th International Workshop on Rare Earth Magnets and Their Applications, Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH, Hamburg, 1998, pp.215-224.
 - 39) Atom probe and transmission electron microscopy investigations of heavily drawn pearlitic steel wire, M.H. Hong, W.T. Reynolds and K. Hono, Met. Mater. Trans. A, 30A, 717-727 (1999).
 - 40) Microstructural evolution in PH 17-4 stainless steel after long term aging at 400°C, M. Murayama, Y. Katayama and K. Hono, Met. Mater. Trans. A., 30A, 345-353 (1999).
 - 41) Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy, K. Hono, M. Ohnuma, D.H. Ping and H. Onodera, Acta mater. 47, 997-1006 (1999).
 - 42) Distribution of Co particles in Co-Al-O granular thin films, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen, S. Mitani and H. Fujimori, Mat. Sci. Forum, 307, 171-176 (1999).
 - 43) Oxygen distribution in Zr₆₅Cu₁₅Al₁₀Pd₁₀ nanocrystalline alloys, D. H. Ping, K. Hono and A. Inoue, Mat. Sci. Forum, 307, 31-36 (1999).
 - 44) APFIM studies of nanocomposite soft and hard magnetic materials, K. Hono and D.H. Ping, Mat. Sci. Forum, 307, 69-74 (1999).
 - 45) Cu clustering stage before the crystallization in Fe-Si-B-Nb-Cu alloys, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, J.S. Pedersen and S. Linderoth, Nanostructured Materials, 12, 693-696 (1999).
 - 46) Microstructure change in Co₄₆Al₁₉O₃₅ granular thin films by annealing, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Mitani, J.G. Ha and H. Fujimori, Nanostructured Materials, 12, 573-576 (1999).
 - 47) Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys, M. Murayama and K. Hono, Acta Mater. 47, 1359-1548 (1999).
 - 48) Mechanism of grain size refinement of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite permanent magnet by Cu addition, D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa, J. Appl. Phys. 85, 2448-2450 (1999).
 - 49) Effect of Cu addition on the microstructure and magnetic properties of an Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnet, D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa, J. Mag. Soc. Japan, 23, 1101-1104 (1999).
 - 50) Impurity oxygen redistribution in a nanocrystallized Zr₆₅Cu₁₅Al₁₀Pd₁₀ metallic glass, M.W. Chen, A. Inoue, T. Sakurai, D.H. Ping and K. Hono, Appl. Phys. Lett. 74, 812-814 (1999).
 - 51) Oxygen distribution in Zr-based metallic glasses, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, MRS Proceedings, 554, 3-8 (1999).
 - 52) Origin of the initial rapid age-hardening in an Al-1.7Mg-1.1Cu alloy, L. Reich, S.P. Ringer and K. Hono, Phil. Mag. Lett. 79, 639-648 (1999).
 - 53) Atom probe characterization of an α -Fe/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnet with a remaining amorphous phase, Y.Q. Wu, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, IEEE Mag. Mag. 35, 3295-3297 (1999).
 - 54) The microalloying effect of Cu and Nb to the microstructure and magnetic properties of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnet, D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa, IEEE Mag. Mag., 35, 3262-3264 (1999).
 - 55) Clustering and segregation of Mg and Ag atoms during the precipitation processes in Al(-Li)-Cu-Mg-Ag alloys, K. Hono, M. Murayama and L. Reich, Proc. Inter. Conf. Solid \rightarrow Solid Phase Transformations '99, May 24-28, 1999, Kyoto., pp.97-104.
 - 56) Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys, K. Hono and D.H. Ping, Proc. Inter. Conf. Solid \rightarrow Solid Phase Transformations '99, May 24-28, 1999, Kyoto., pp.1207-1210.
 - 57) The effect of aging on the clustering and precipitation process in Al-Mg-Si alloys, M. Murayama and K. Hono, Proc. Inter. Conf. Solid \rightarrow Solid Phase Transformations '99, May 24-28, 1999, Kyoto., pp.165-168.
 - 58) Effect of Cu on microstructural evolution of nano-crystalline soft and hard magnetic materials, K. Hono, D.H. Ping and S. Hirosawa, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 577, 507-517 (1999).
 - 59) アルミニウム合金における溶質クラスターの形成と時効析出—3次元アトムプローブによる研究(最近の研究), 宝野和博 村山光宏, あたりあ 38, 563-572 (1999).
 - 60) アトムプローブ電界イオン顕微鏡(入門講座 分析試験法編-13), 宝野和博, ふえらむ 4, 474-481 (1999).
 - 61) Atom probe microanalysis and nanoscale microstructures in metallic materials (Overview), K. Hono, Acta mater. 47, 3127-3145 (1999).
 - 62) The chemistry of precipitates in an aged Al-2.1Zn-1.7Mg at.% alloy, S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear and S.P. Ringer, Scripta mater. 41, 1031-1038 (1999).
 - 63) The combined effect of molybdenum and nitrogen on the fatigued microstructure of 316 type austenitic stainless steel, M. Murayama, K. Hono, H. Hirukawa, T. Ohnuma and S. Matsuoka, Scripta Mater., 41, 467-473 (1999).
 - 64) Microstructural evolution in an Al-Cu alloy deformed by equal channel angular pressing, M. Murayama, K. Hono and Z. Horita, Mater. Trans. JIM, 40, 938-941 (1999).
 - 65) S. Mitani, H. Fujimori, K. Takanashi, K. Yakushiji, J.-G. Ha, S. Takahashi, S. Maekawa, S. Ohnuma, N. Kobayashi, T. Masumoto, M. Ohnuma and K. Hono, J. Mag. Mag. Mater., 198-199, 179-184 (1999).
 - 66) Microstructural evolution of Fe₃B/Nd₂Fe₁₄B nanocomposite magnets microalloyed with Cu and Nb, D.H. Ping, K. Hono, H. Kanekiyo and S. Hirosawa, Acta mater. 47, 4641-4651 (1999).
 - 67) X線小角散乱によるCo-Al-Oグラニューラー膜の微細組織の定量的評価, 大沼正人 宝野和博 小野寺秀博, あたりあ 38, 982-988 (1999).
 - 68) Microstructural characterization of a rapidly solidified ultrahigh strength Al_{94.5}Cr₃Co_{1.5}Ce₁ alloy, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, Metall. Mater. Trans. A, 31A, 607-614 (2000).
 - 69) Microstructural evolution and age hardening in aluminum alloys: atom probe field ion microscopy and transmission electron microscopy studies, S.P. Ringer and K. Hono, Mater. Characterization, 44, 101-131 (2000).
 - 70) Atom probe studies of nanocrystallization of amorphous alloys, K. Hono and D.H. Ping, Mater. Characterization, 44, 203-217 (2000).

- 71) Microstructures and magnetic properties of Co-Al-O granular thin films, M. Ohnuma, K. Hono, H. Onodera, S. Ohnuma, H. Fujimori and J.S. Pedersen, *J. Appl. Phys.* 87, 817- (2000).
- 72) Direct evidence for oxygen stabilization of icosahedral phase during crystallization of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ metallic glass, B.S. Murty, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, *Appl. Phys. Lett.* 76, 55-57 (2000).
- 73) Microstructural characterization of an α -Fe/ $Nd_2Fe_{14}B$ nanocomposite magnet with a remaining amorphous phase, Y.Q. Wu, D.H. Ping, K. Hono, M. Hamano and A. Inoue, *J. Appl. Phys.* 87, 8658-8665 (2000).
- 74) Dissolution of the theta' precipitates in an Al-1.7 at.%Cu alloy deformed by equal-channel angular pressing, M. Murayama, K. Hono and Z. Horita, in "Ultrafine Grained Materials", eds by R.S. Mishra, S.L. Semiatin, C. Suryanarayana, N.N. Thadhani and T.C. Low, TMS, Pennsylvania, 2000, pp. 145-153.
- 75) Influence of oxygen on the crystallization behavior of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ and $Zr_{66.7}Cu_{33.3}$ metallic glasses, B.S. Murty, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, *Acta mater.* 48, 3985-3996 (2000).
- 76) Icosahedral phase formation by the primary crystallization of a Zr-Cu-Pd metallic glass, B.S. Murty, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, *Scripta mater.* 43, 103-107 (2000).
- 77) Nanoquasicrystallization of binary Zr-Pd metallic glasses, B.S. Murty, D.H. Ping and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 77, 1102-1104 (2000).
- 78) Microstructure and magnetic properties of FePt-Al-O granular thin films, M. Watanabe, T. Masumoto, D.H. Ping and K. Hono, *Appl. Phys. Lett.* 76, 3971-3973 (2000).
- 79) Small-angle neutron scattering and differential scanning calorimetry studies on the Cu clustering stage of Fe-Si-B-Nb-Cu nanocrystalline alloys, M. Ohnuma, K. Hono, S. Linderoth, J.S. Pedersen, Y. Yoshizawa and H. Onodera, *Acta mater.* 48, 4783-4790 (2000).
- 80) Formation of nanocrystalline phases in glassy matrix in melt-spun Mg-Cu-Y based alloys, B.S. Murty and K. Hono, *Metall. Mater. Trans. JIM*, 41, 1538-1544 (2000).
- 81) Microstructure of two phase Al-1.7 at.%Cu alloy deformed by equal channel angular pressing, M. Murayama, Z. Horita and K. Hono, *Acta mater.* 49, 21-29 (2001).
- 82) The effect of Cu additions on the precipitation kinetics in Al-Mg-Si alloy with excess Si, M. Murayama, K. Hono, W.F. Miao and D.E. Laughlin, *Metall. Mater. Trans. A*, 32 A, 239-246 (2001).
- 83) APFIM and TEM study of the oxygen behavior during crystallization of $Zr_{65}Cu_{27.5}Al_{7.5}$ metallic glass, B.S. Murty, D.H. Ping, K. Hono and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A.*, A304-306 (2001), 706-709.
- 84) Atom probe studies of microstructural evolution in nanocrystalline soft and hard magnetic materials, K. Hono and D.H. Ping, *Mater. Sci. Eng. A.*, A304-306 (2001), 81-87.
- 85) Nanostructured $Al_{88}Ni_4Sm_8$ alloys investigated by transmission electron and field-ion microscopies, T. Gloriant, D.H. Ping, K. Hono, A.L. Greer and M.D. Baro, *Mater. Sci. Eng. A*, A304-306 (2000), 315-320.
- 86) Nanoquasicrystallization of Zr-based metallic glasses, B. S. Murty and K. Hono, *Mater. Sci. Eng. A*, A312 (2001), 253-261.
- 87) The effects of a trace addition of silver upon elevated temperature ageing of an Al-Zn-Mg alloy, S.K. Maloney, K. Hono, I.J. Polmear and S.P. Ringer, *Micron*, 32 (2001), 741-747.
- 88) Microstructure and Hard Magnetic Properties of Cu and Nb Containing Nd-Fe-B Nanocomposites, D.H. Ping, Y.Q. Wu, H. Kanekiyo, S. Hirotsu and K. Hono, Proc. 16th International Workshop on Rare-Earth Magnets and Their Applications, September 10-13, 2000, Sendai, Japan, pp. 505-512.
- 89) Role of vacancy-solute complex in the initial rapid age hardening in an Al-Cu-Mg alloy, Y. Nagai, M. Murayama, Z. Tang, T. Nonaka, K. Hono and M. Hasegawa, *Acta mater.* 49, 913-920 (2001).
- 90) アモルファスの結晶化を利用したナノ結晶磁性材料の微細組織制御: 3次元アトムプローブによる研究, 宝野和博, 応用磁気学会誌 24, 1229-1238 (2000).
- 91) Cementite decomposition in heavily drawn pearlitic steel wire, K. Hono, M. Ohnuma, M. Murayama, S. Nishida, A. Yoshie and T. Takahashi, *Scripta mater.* 44, 977-983 (2001).
- 92) Nanocrystalline icosahedral phase formation in melt spun Ti-Zr-Ni alloys, B.S. Murty, W.T. Kim, D.H. Kim and K. Hono, *Mater. Trans. JIM*, 42, 372-375 (2001).
- 93) The role of Ag and Mg on the precipitation of T_1 phase in an Al-Cu-Li-Mg-Ag alloy, M. Murayama and K. Hono, *Scripta mater.* 44, 701-706 (2001).
- 94) Mechanism of heterogeneous nucleation of α -Fe nanocrystals from $Fe_{89}Zr_7B_3Cu_1$ amorphous alloy, T. Ohkubo, H. Kai, D.H. Ping, K. Hono and Y. Hirotsu, *Scripta mater.* 44, 971-976 (2001).
- 95) Solid state amorphization in cold drawn Cu/Nb wires, X. Sauvage, L. Renaud, B. Deconihout, D. Blavette, D.H. Ping, K. Hono, *Acta mater.* 49, 389-394 (2000).

準結晶表面における非周期膜の創製と構造に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

物性解析研究部第1研究室

下田正彦、蔡 安邦

平成12年度

要 約

これまで知られている準結晶はすべて合金であるが、準結晶としての構造が完全であればあるほど、電気伝導度・熱伝導度が低下し脆性が増すなど、金属としての性質から大きく逸脱していくことが知られている。したがって、バルクでは準結晶とならない物質でも何らかの方法で強制的に準結晶構造を導入することができれば、特性の大幅な変化や新たな機能の発現が期待できる。その方法として、本研究では、準結晶の準周期表面上に様々な物質をエピタキシャル成長させることを試みた。実際、通常の結晶では、バルクでは存在し得ないような非平衡相を表面上にエピタキシャル成長させることにより、バルクにはない特性をもった新材料が得られた例は多数知られている。手始めとして、様々な金属元素の薄膜を準結晶表面上に真空蒸着法で作成しどのような構造が得られるか調べた。その結果 Au を蒸着した場合、In をサーファクタントにもちいることで基板準結晶に含まれる Al と Au が合金化を起こした上、エピタキシャル膜が成長することを発見した。特に、正二十面体準結晶 Al-Pd-Mn の 5 回対称面の場合に得られた Au-Al 合金膜の場合、その XPD 像は正二十面体の持つ対称要素 (2, 3, 5 回軸) に対応したパターンを示すことが判った。これは、下地の準結晶と同じ対称性であり、Au を含む新たな準結晶合金である可能性が高いと言える。しかしながら今のところ準結晶特有の長距離秩序を持つかどうか不明であり、準結晶と断定するには十分ではない。またその物性も明らかでなく、今後さらに詳しい分析が必要である。しかし、局所的であっても正二十面体対称構造をもつ Au-Al 合金は新しい物質であり、準周期表面を基板にすることで新しい物質が得られることが示された。

1 緒 言

近年、準結晶の作製技術が著しく向上し、方位の制御された良質で大型の単準結晶が得られるようになった。このことは、準結晶の構造および物性研究において多様化と高精度化をもたらすとともに、最新の測定技術を用いた準結晶表面の研究への道を開くこととなった。我々は、まず表面における準周期構造、およびその熱やイオン照射などの外部擾乱に対する安定性を調べることから始め、これらの結果をもとに清浄で安定な準結晶表面を得るための条件を確立した。さらに新しい発想に基づく試みとして、準結晶特有の準周期構造を利用して新しい材料を開発することに取り組んだ。すなわち、準周期構造を基板としてその上に様々な物質をエピタキシャル成長させ、バルクでは準結晶とならない物質に強制的に準結晶構造を導入することにより、新たな機能・特性を持った材料を創製しようという試みである (注:「エピタキシー」は本来結晶の周期的表面に用いる言葉であるが、ここでは準周期表面上にも拡張して、「下地の準周期表面と構造的に相関をもった秩序層の形成」と定義している)。

この試みにおいて、新材料創製と同様に期待されるのは単元素からなる準結晶の創製である。よく知られているよ

うに、これまでに得られた準結晶はすべて 2 元以上の合金であり、これが (周期性を持たないことその他) 準結晶の理論的取り扱いを困難にしている理由の一つである。従って、もし単元素からなる準結晶が得られその構造や物性が明らかにできるならば、準結晶の基礎研究に資するところ極めて大である。

このような構想に基づく研究の第一歩として、本研究では準周期表面上の金属薄膜の成長と構造について調べた。具体的には、正二十面体相準結晶 Al-Pd-Mn¹⁾ の 5 回対称面、および正十角形相準結晶 Al-Ni-Co²⁾ の 10 回対称面に対し、Au、Ag、Pt、Pb、In 等の金属元素を真空蒸着することにより薄膜を作製し、その構造や成長機構などを光電子分光 (XPS)、光電子回折 (XPD)、反射高速電子線回折 (RHEED) 等を用いて調べた。残念ながら、これまでに試みた蒸着条件 (基板温度、蒸着速度、膜厚など) の範囲では、これらの金属元素を直接準周期表面に蒸着しただけでは下地の構造とは無関係に多結晶膜ができるだけであった³⁻⁶⁾。

しかしながら Au を Al-Pd-Mn の 5 回対称面に蒸着した場合、In をサーファクタントとして用いることにより、特殊な構造のエピタキシャル膜を成長させることに成功し

た。これは、準周期表面を基板にすることで新しい物質が得られることを意味しその意義は大きい。ここでは、その結果について詳細を報告する。

2 実験

2.1 基板準結晶の準備

実験に用いた正二十面体相準結晶 Al-Pd-Mn は $\text{Al}_{72}\text{Pd}_{19.5}\text{Mn}_{8.5}$ の組成を持つ良質で大型の単準結晶で、まずその 5 回対称面が表面になるように $5 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ の大きさにカットされた。次に、鏡面研磨をした後、真空中でイオンスパッタリング (5KeV のアルゴンイオン) と熱処理 ($\sim 700 \text{ K}$) を繰り返し清浄表面を得た^{7,8)}。イオンスパッタリングが一樣に行われるように試料を約 10 rpm で回転させながら行った。表面の清浄度、組成は XPS で確認した。また、表面の構造が準周期構造になっていることは RHEED で確認した。

2.2 蒸着

Au の蒸着はバスケット型のタングステンヒータを用いて行った。蒸着中、基板は室温に保ち、進行状況は水晶発振子でモニターした。金薄膜の膜厚は XPS の信号強度から求めた。In の蒸着もほぼ同様に行った。蒸着量は約 0.4 ML であった。

2.3 XPS (X 線光電子分光)

XPS は VG ESCALABMKII を用いた。チャンバーの真空度は $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$ であった。XPS および次項の XPD のチャンバーは蒸着用のチャンバーとはバルブで接続されており、大気に曝すことなく試料の搬送ができるようになっている。

2.4 XPD (X 線光電子回折)

XPD は表面における局所構造を探る手段である⁹⁾。光電子は、材料に一定エネルギーの X 線を照射したとき、材料中の原子からその原子特有のエネルギーを持って放出される電子である。従って、どの元素から放出された電子であるかが簡単に識別できる。また、電子の波としての性質ゆえに、ある原子から励起されて物質外に放出される間に、近傍の原子で散乱 (弾性散乱) されて様々な経路を辿ってきたものが互いに干渉しあって回折パターンを生じる (図 1)。従って、この回折パターンには、経路上にあった原子の位置に関する情報が含まれることになる。ただし、固体中で電子がエネルギーを失うことなく移動できる距離 (非弾性散乱の平均自由行程) はせいぜい数~数十 Å 程度 (光電子の運動エネルギーによるが、本実験に関する限り) なので、光電子回折パターンは光電子を放出した原子の近傍の局所的な構造 (短距離秩序) を反映したものになる。

XPD の特徴として、光電子の運動エネルギーが数百 eV

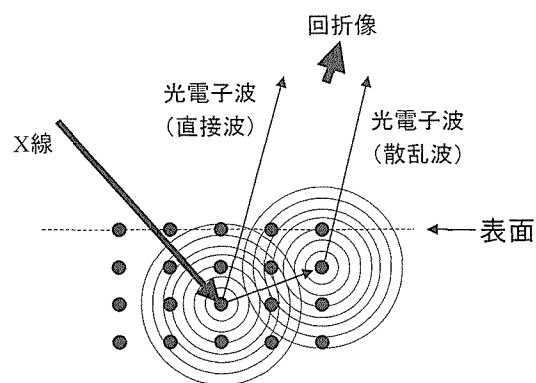


図 1 X 線によって励起された光電子は波として伝播する。このとき、全く散乱されずに表面に達する成分もあれば、近傍の原子によって散乱を受ける成分もある。このように、様々な経路を辿ってきたものが互いに干渉しあって回折パターンを生じる。

以上の場合、forward focusing 効果⁹⁾が顕著になることが挙げられる。これは、光電子が散乱される際、前方への散乱が増幅される現象で、光電子を放出する原子からそれを散乱する原子を結んだ方向に強い信号が観測される。従って、回折像は逆格子空間で考えるべきものであるが、forward focusing のピークに限って言えば、実空間の像としても解釈できる。

XPD で重要なのは、回折像自体は局所構造を反映しているが、試料全体に渡る何らかの規則性 (長距離秩序) がなければ回折像が観測されないと言う点である。これは、光電子を放出する原子は試料内部に無数に存在し、これら無数の回折像の重ね合わせが実際に観測される回折像であるからである。ただし、ここでいう長距離秩序は、必ずしも結晶のような並進対称性である必要はなく、近接する原子間の結合方向に長距離秩序があれば十分である。これはまさに準結晶の特徴であり、XPD が準結晶の構造研究に使えるのはこの性質による。

XPD 像を観測するには、注目する内殻電子の励起強度を表面からの放射方向 (方位角と極角) 依存性として測定する。我々の装置では X 線源と検出器は装置に固定されているので、試料自体を回転 (方位角掃引)・傾斜 (極角掃引) させることによってこれを実現する。本研究では Al $K\alpha$ 線で励起された Au4f (光電子の運動エネルギー $\sim 1404 \text{ eV}$)、Al2s ($\sim 1369 \text{ eV}$) の内殻電子の XPD 像を方位角 $0 \sim 360$ 度、極角 $0 \sim 70$ 度の範囲で観測した。

3 結果と考察

3.1 Al-Pd-Mn 上の Au 薄膜—サーファクタントがない場合—

はじめに Al-Pd-Mn 5 回対称面上に直接 Au を蒸着して薄膜の作成を試みた (図 2)。膜厚を 1~10 モノレイヤ

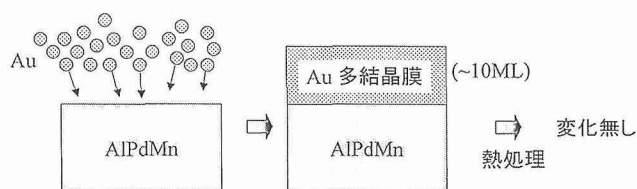


図 2 AlPdMn の 5 回対称表面に Au を直接蒸着した場合、島状膜成長が起き Au の多結晶膜になった。

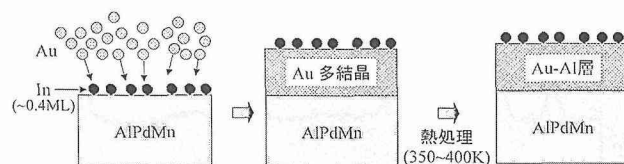


図 3 AlPdMn の 5 回対称表面を予め 0.4 ML の In で覆っておき、その上から Au を蒸着した。室温では Au の多結晶膜であったが、熱処理をしたところ、基盤中の Al が Au 層に拡散し、Au-Al の合金層が生じた。

(ML) の範囲で変えてみたが、膜厚に関係なく、これらの表面に対する RHEED では、(下地の 5 回対称面に起因するパターンを除いては) 同心円のリング状のパターンが見られた。これは蒸着で得られた薄膜が多結晶であることを示している。これに対応して、Au4f 電子の XPD 像においては forward focusing のピークが全く観測されなかった。これらの観測結果から、膜成長が層状には進行せず、三次元的な島状膜成長が起きたものと考えられる。さらに、この膜を熱処理してみたが、表面の Au が再蒸発してなくなるまで状況は変わらなかった。これらのことから、Al-Pd-Mn5 回対称面の表面エネルギーが Au の表面エネルギーよりも十分小さく、しかも室温において Au の表面拡散が十分大きいと推定される。

3.2 Al-Pd-Mn 上の Au 薄膜—サーファクタントを用いた場合—

前項の結果から、準周期表面上における膜の成長機構において、表面エネルギーが重要な要素であると推測できる。そこで、サーファクタントを用いることでエピタキシャル成長させることができないかと考えた。薄膜の成長におけるサーファクタントとは、基板表面をあらかじめ覆うことで、表面偏析(基板中の元素が蒸着元素と置き換わり表面に現れる現象)や三次元島状成長を抑え、層状の膜成長を促進する働きをもつ物質である。三次元島状成長を抑えるには、サーファクタントは通常、蒸着元素より表面エネルギーの小さな元素である必要がある。本研究では In をサーファクタントに選んだ。In は表面エネルギーが Au より小さく(計算によると、バルクの Au の安定面である (111) 面が 1.283 J/m^2 であるのに対し、In の安定面 (001) では 0.488 J/m^2)¹⁰⁾、しかも基板の Al, Pd, Mn や Au と固溶しにくい膜内に取り込まれる可能性が低いと考えた。In のサーファクタントとしての効果は、Cu (111)¹¹⁾ や Si (111)¹²⁾ などのホモエピタキシャル成長で報告がある。

実験では、Al-Pd-Mn5 回対称面上に In を約 0.4 ML 蒸着し、この上に Au を約 10 ML 蒸着した(図 3)。この薄膜は、室温では In がない場合と同様の多結晶であった。しかし、この試料を 350-400 K に加熱したところ、XPD 像に明瞭なスポットが現れた(図 4)。これは、表面に何らかの長距離秩序が生じたことを示している。

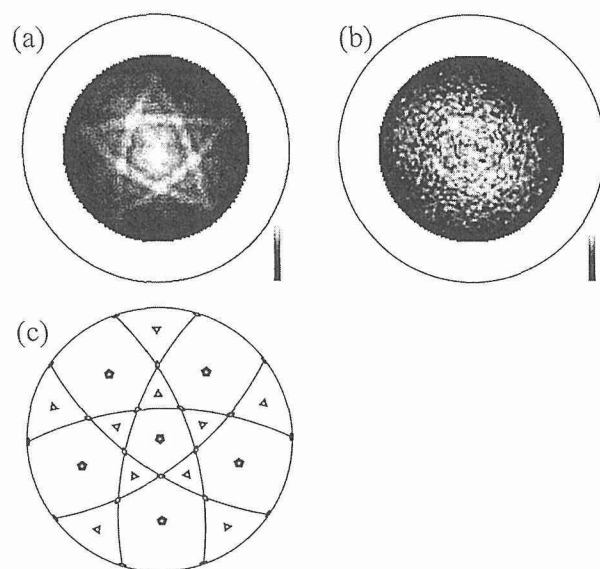


図 4 AlPdMn の 5 回対称表面上に得られた Au-Al 合金層の (a) Au4f、及び (b) Al2s XPD 像。ステレオ投影法で表示してある。(c) 正二十面体の対称要素を 5 回軸方向へステレオ投影表示したもの。これと比べると、forward focusing のスポットが正二十面体の 2 回軸、5 回軸の方向に見られるのが判る。

XPS で調べると、この薄膜には Au の他に Al が含まれていることが判る(図 5)。Al, Pd, Mn の光電子ピークは In を蒸着した直後でも(In 層が薄いので)観測されたが、Au を蒸着した直後は全く見えなくなった。これは、In や Au の層の厚さと光電子の非弾性散乱距離(1~2 nm)を考えると当然である。しかし図 5 から明らかなように、熱処理後、Al2s や Al2p のピークは再び現れた。このとき、図には示していないが Pd や Mn の光電子ピークは全く見えないままである。一方 Au 4f のピークは、熱処理によって、バルクの状態から結合エネルギーの大きいほうへ約 1.6 eV の化学シフトを示した。これらのことから、熱処理によって基板準結晶に含まれる Al が Au 層中に拡散し、Au-Al の結合が生じたものと考えられる。実際、AuAl₂ という金属間化合物では、Au 4f のピークが約 1.7 eV シフトすることを確認している⁴⁾。

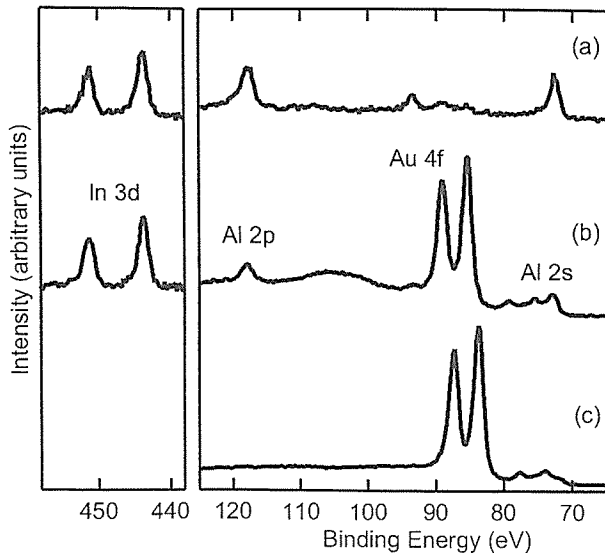


図 5 (a) In で覆われた AlPdMn の 5 回対称表面の光電子スペクトル。Al2s, Al2p, In3d のピークを示す。(b) Au を蒸着し、さらに熱処理した後の光電子スペクトル。Al2s, Al2p のピークは、Au 蒸着直後の表面では観測されなかったが熱処理後再び現れる。Pd や Mn のピークは熱処理後も観測されない (表示していない)。(c) バルクの Au4f 光電子スペクトル。

In については、図 5 に示すように、Au を蒸着し熱処理をしても、ピークの強度は初めとほとんど同じ大きさである。実は、熱処理をしなくても Au 蒸着後の In3d ピークの強度はほとんど変化しない。これは、Au 蒸着に際して In が表面偏析したためと考えられる。すなわち、後からやって来た Au 原子と即座に位置を交換することによって最表面に在り続け、このため Au がクラスター成長するのが妨げられ、後の熱処理による合金化で規則化したものと考えられる。以上より、In をサーファクタントとして用いた場合、図 3 に示すように成長が進行したと考えられ、Al-Pd-Mn 上に Au-Al 層が生じ、その上を In が覆っているという薄膜が得られた。Au-Al 層内で Au と Al が一様に分布しているとすると、ピーク強度の比から見積もった Au-Al 層の組成比は Au:Al \sim 1:2 であった (スペクトル上 Au4f のピークが大きいのは、励起断面積=感度、の違いによる)。

図 4 (a) に示すように、Au4f の XPD 像は明らかな 5 回対称を示している。それだけでなく、図 4 (c) と比較すると明らかなように、正二十面体の 2 回軸、5 回軸方向に強いピークが現れているのが判る。この特徴は、基板の Al-Pd-Mn5 回対称面からの (例えば Pd3d 電子などの) XPD 像¹³⁾と同じであり、Au 原子が正二十面体対称の構造の中に存在していることがわかる。Au4f に比べて Al2s の XPD 像 (図 4 (b)) はそれほど明瞭ではないが、やはり 5 回対称をしており、正二十面体の 2 回軸、5 回軸方向に強い回折スポットが現れているので、Al 原子も Au 原子同

様、正二十面体対称の環境にあることがわかる (Al2s の XPD 像の S/N が悪いのは、Al2s の励起断面積が小さく積算も十分でないためである。) これらのことから、Au-Al 層は正二十面体対称の構造をもつと考えられる。さらに、上で論じたように XPD 像が観測されたと言う事実は、この正二十面体対称構造が長距離に存在していることであり、しかも 2 回軸が現れる方位は基板のそれと一致していることから、この膜はエピタキシャル膜であると言える。

これらの結果は、この Au-Al 層が準結晶であることを示唆している。実際、Al-Pd-Mn を初めとする多くの準結晶は、電子線回折像において正二十面体対称の回折パターンを示し、実空間においても正二十面体構造のクラスターからなっていると考えられている。しかしながら、今の場合、準結晶特有の準周期構造が在るかどうかは明らかでない。すなわち、ランダムな Au-Al 膜の中にとりどころ正二十面体対称をもつクラスターが存在しているということも考えられる。このような場合、各々のクラスターの方位が揃っていれば、ここで得られたような XPD 像が観測されても不思議ではない。このような可能性は、完全には否定できず、従って、今の段階ではこの Au-Al 層が準結晶であるとは言えない。今後、長距離秩序に敏感な方法 (LEED や RHEED) で詳しく調べる必要がある。

4 結 論

Al-Pd-Mn の 5 回対称面への Au 蒸着において、In をサーファクタントに用いることにより、正二十面体対称の構造をもった Au-Al 合金のエピタキシャル膜を得ることに成功した。これは、我々が以前に得た Al-Ni-Co の 10 回対称面上に生成された AuAl₂-(110) 微結晶の多重双晶膜^{4,5)}とともに、準結晶上で得られた初めてのエピタキシャル膜である。このように、本研究では準周期表面上においてもエピタキシャル膜が成長し得ること、又このような方法によって新しい物質を作り出せることを示すことができた。今後の課題として、Au-Al 層の詳細な構造、特にそれが準結晶相であるかどうかを明らかにする必要があると考える。また、準周期表面上における膜の成長機構の特徴を明らかにする必要がある、そのために、Au やその他の元素を様々な条件 (基板温度、蒸着速度、膜厚、サーファクタントの選択など) で蒸着して得られる膜の構造を調べる予定である。また、新材料創製を目指すためにも、膜の物性を測定できるようにしていきたいと考えている。

参考文献

- 1) A.-P. Tsai, A. Inoue, Y. Yokoyama and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, (1990) 98.
- 2) A.-P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 30, (1989) 463.
- 3) M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.-P. Tsai, Surf. Sci.

- 454-456 (2000) 11-15.
- 4) M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.-P. Tsai, Phys. Rev. B62 (2000) 11288-11291.
 - 5) M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.-P. Tsai, Surf. Sci. 482-485 (2001) 784-788.
 - 6) M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato and A.-P. Tsai, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 6073-6076.
 - 7) B. Bolliger, M. Erbudak, D.D. Vvedensky and A.R. Kortan, Phys. Rev. Lett 82, (1998) 763.
 - 8) B. Bolliger, M. Erbudak, D.D. Vvedensky, M. Zurkirch and A.R. Kortan, Phys. Rev. Lett 80, (1998) 5369.
 - 9) see as a review ; (a) C.S.Fadley, in : Synchrotron Radiation Research, Advances in Surface Science, edited by R. Z. Bachrach (Plenum, New York, 1989). (b) W.F. Egelhoff, Jr., in : Ultrathin Magnetic Structures I, An Introduction to Electronic, magnetic, and Structural Properties. edited by J.A.C. Bland and B. Heinrich (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
 - 10) L. Vitos and A.V. Ruban and H.L. Skriver and J. Kolla. Surface Science 411, (1998) 186.
 - 11) H.A. Van der Vegt, J. Alvarez, X. Torrelles, S. Ferrer and E. Vlieg, Phys Rev. B52, (1995) 17443.
 - 12) B. Voigtlander, A. Zinner, T. Weber and H.P. Bonzel, Phys. Rev. B51, (1995) 7583.
 - 13) D. Naumovic, P. Aebi, L. Schlapbach, C. Beeli, T.A. Lograsso and D.W. Delaney, Phys. Rev. B60, (1999) 16330.
- Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, 19th European Conference on Surface Science, 2000.9 Madrid
- 3) Epitaxial Metal Films on a Decagonal $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ Quasicrystal M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, Materials Research Society's 2000 Fall Meeting, 2000, 12, Boston
 - 4) サーファクタントが介在した準周期表面上エピタキシャル金属膜の成長, 下田正彦, 郭 俊清, 佐藤 卓, 蔡 安邦, 日本金属学会, 2001.3, 千葉工大
 - 5) 準結晶表面の金属薄膜, 下田正彦, 郭 俊清, 佐藤 卓, 蔡 安邦, 第8回準結晶研究会, 2000.6, 名古屋大学

研究発表

(口頭)

- 1) 準結晶表面の金属薄膜 II 下田正彦, 郭 俊清, 佐藤 卓, 蔡 安邦, 日本物理学会, 2000.9, 新潟大
- 2) Epitaxial Metal Films On Quasicrystals, M. Shimoda, J.

(誌上)

- 1) Epitaxial Crystalline Film with Pseudo-tenfold Symmetry Formed by Au-deposition on a Decagonal $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ Quasicrystal, M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, Phys. Rev. B62 (2000) 11288
- 2) Surfactant-Mediated Growth of $AuAl_2$ Film on a Decagonal $Al_{72}Ni_{12}Co_{16}$ Quasicrystal, M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, Surface Science 482-485 (2001) 784
- 3) Surfactant-mediated Growth of Epitaxial Films on Quasiperiodic Surfaces, M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, MRS Symposium Proceedings Vol. 643, K11.5
- 4) Epitaxial Film Growth of Au-Al Alloy on a Quasiperiodic Surface of Icosahedral $Al_{72}Pd_{19.5}Mn_{8.5}$, M. Shimoda, J.Q. Guo, T.J. Sato, A.P. Tsai, Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 6073.

(特許)

下田正彦, 郭 俊清, 蔡 安邦: 金属材料技術研究所「微細構造体の作製方法」特願 2000-269293, 2000.9.6

金属・半導体の過冷凝固に伴う発光の研究

日本宇宙フォーラム宇宙環境利用に関する公募地上研究

物性解析研究部

関口隆史、大澤 寛*、箕西靖秀**

平成 12 年度

要 旨

金・銀・銅などの金属を、融点を境にして昇温・降温を繰り返すと最大過冷度は約 200℃ に達する。過冷度が大きくなると、凝固に伴う発光が観察される。これはレカレンセンスと呼ばれ、凝固時の潜熱の解放で説明される。松本（東北大・金研）は、銀を過冷させた際に、凝固の開始時の発光に鋭いピークが現れることを発見した。この特異な発光は、潜熱の解放では説明できない。我々はこの発光を、液体や固体のバンド構造と関連した電子遷移によると考えている。本研究は、上記金属を用いて特異な発光のスペクトル分析を行い、発光の原因を明らかにして、液体から固体への相変態とは何であるかを明確にすることを目的とした。単発の発光現象を μs の時定数で検出する装置を製作し、フィルターを使った分光をおこなった。当初の目的であった発光初期の鋭いピークは検出できなかったが、レカレンセンスの時間発展より過冷凝固現象を捕らえることができた。

レカレンセンス開始時の鋭い発光が存在するかどうかの最終的な判断はまだ下せないが、上記の結果から考えると、鋭い発光は単純な過冷却現象ではなく、別の要因から起こっている可能性が高い。

また、SiGe の過冷却実験を行い、凝固の際に樹枝状の結晶が成長することを見出し、凝固のメカニズムを解析した。

1 研究目的

金・銀・銅などの金属を、融点を境にして昇温・降温を繰り返すと最大過冷度は約 200℃ に達する¹⁻³⁾。過冷度が大きくなると、凝固に伴う発光が観察される。これはレカレンセンスと呼ばれ、凝固時の潜熱の解放で説明される。松本は、銀を過冷させた際に、凝固の開始時の発光に鋭いピークが現れることを発見した⁴⁾。この特異な発光は、潜熱の解放では説明できない。我々はこの発光を、液体や固体のバンド構造と関連した電子遷移によると考えている。本研究は、上記金属を用いて特異な発光のスペクトル分析を行い、発光の原因を明らかにして、液体から固体への相変態とは何であるかを明確にすることを目的とする。析出核をなくすために、無重力中に金属球を浮遊させて過冷凝固の実験を行う。

さらに半導体 (Si, Ge) で同様の実験を行う。最大過冷度を求めるとともに、発光現象を調べ、金属との違いを明確にする。固化した半導体の物性測定を行い、過冷却が材料特性に及ぼす効果を検討する。

レカレンセンスは過冷却温度が大きいほど強くなるため、過冷却度を最大にする必要がある。例えば Ag, Au では 200℃ の過冷却を実現させなくてはならない。これまでの電気炉は交流をサイリスタ制御して使っていたが、これでは温調器から発生するノイズの影響で、検出信号に大きなノイズが重畳されていて、発光を検出するのが難しかった。このため直流電源を使った制御方式を採用して、ノイ

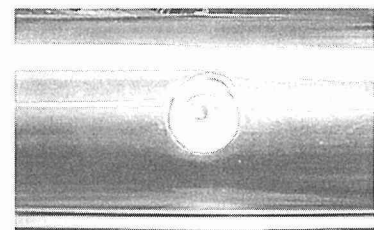
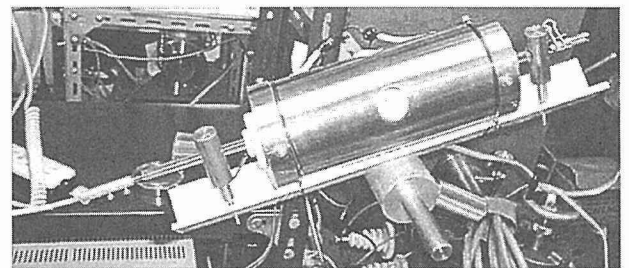


図 1 電気炉の外観と覗き穴

2 研究方法

2.1 実験装置の製作

2.1.1 電気炉

* 国立木更津工業高等専門学校電気工学科

** 東北大学金属材料研究所

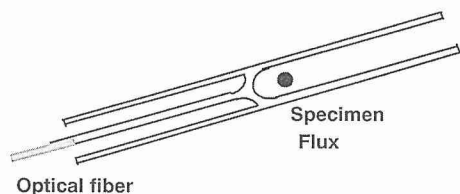


図 2 坩堝と集光系を兼ねた石英管

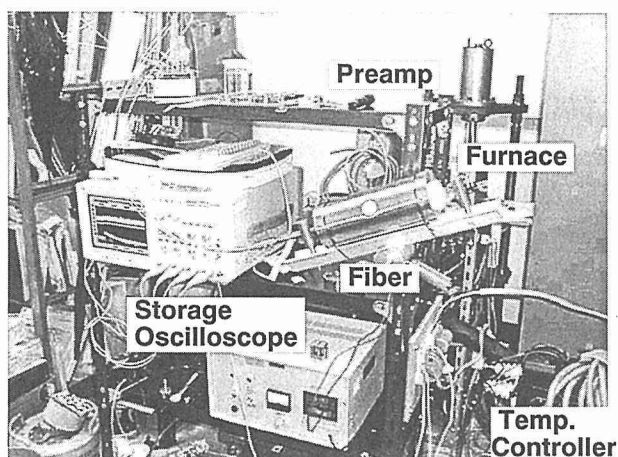


図 3 実験系の外観

ズを小さくすることで、レカレッセンスの検出を容易にした。また、凝固をモニターするために、炉芯管にのぞき穴を設けた。図 1 に電気炉の外観を示す。

(2) 集光系

過冷却を起こすには外因的な凝固の核を無くさなくてはならない。このため石英管中に金属試料をフラックスとともに充填し、フラックス中に金属球を浮遊させて自由表面を形成した。光の検出は、石英管に石英棒を溶着し、さらに光ファイバーにて検出系に導く。これらの装置、および試料の最適化を行った。図 2 に使用した石英管を示す。

(3) フラックスの選択

数種類のフラックスを検討し、Ag, Au には硼砂 ($\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$) を、Ge には B_2O_3 を選択した。それぞれ数回の予備実験を行ったが、粘度・比重も適当であり、実際に過冷却固しやすことから、この選択が最適であると判断した。

(4) 検出系

フィルター・分光器を使って発光の波長分解ができる系を立ちあげた。

前者では、加色、減色それぞれ 3 種類の色フィルターを使って、4 チャンネル同時に信号を記録することができる。フィルター分光に関しては目的の時間応答特性が得られた。

図 3 は実験系の外観である。右中の電気炉内の試料から出た光は、ファイバーを通して台上的検出器に導かれて電気信号に変換され、メモリ機能を持つデジタルオシロス

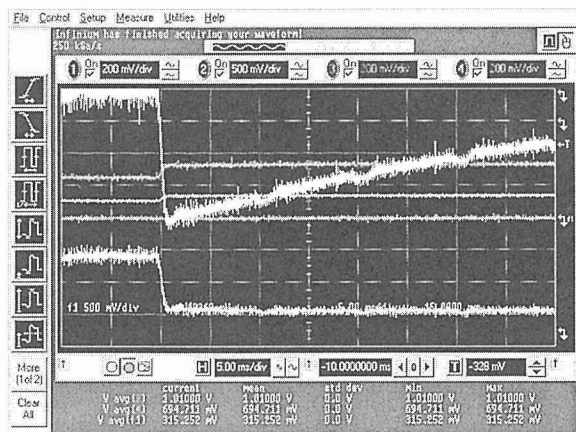


図 4 デジタルオシロスコープ上に出力されたレカレッセンス信号

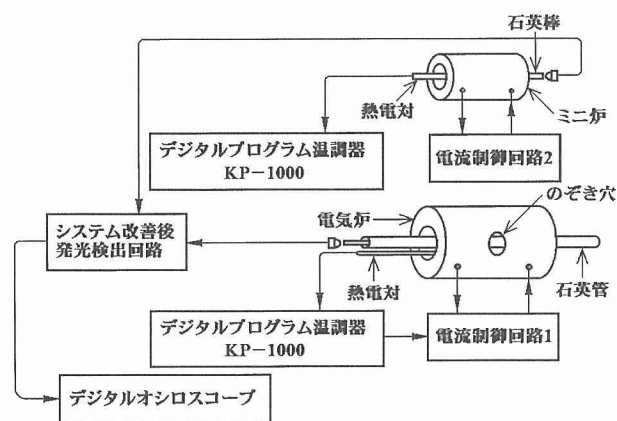


図 5 ノイズ対策後の発光検出システムの概要

コープに記録される。図 4 に、デジタルオシロスコープに出力された波形的例を示す。

分光器を使った系の最小応答速度は 1 ms、繰り返し周期が 10 ms であり、これを用いてレカレッセンスを検出することを試みたが、発光の立ち上がりを捉えることができなかった。

(5) ノイズの低減

先述した検出方法では、電気炉を昇温・降温する際の輻射量変化に伴い出力電圧が変動する。この電圧変動の影響が大きく高ゲインによる波形検出は困難であった。そこで高ゲインによる波形検出を可能にするため従来使用していた電気炉の他に小さな電気炉（以後ミニ炉）を製作した。改善後の検出システムの概略図を図 5 に示す。

具体的には電気炉、ミニ炉それぞれから得られる光信号を減算回路に入力することにより所望の温度付近において輻射による出力をキャンセルすることを試みた。この改造により、凝固温度付近では凝固にともなう発光が起きない限り出力波形がほぼ一定値に保たれるため、それまで困難

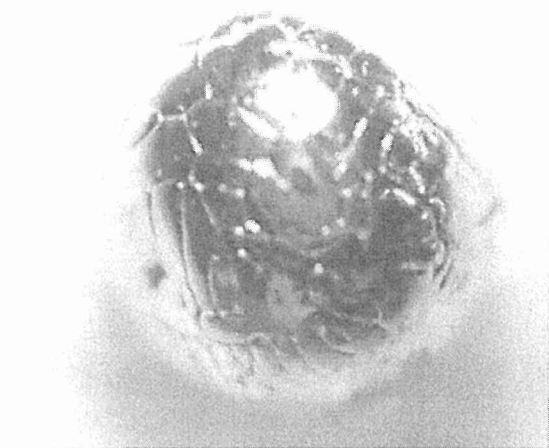


図 6 過冷凝固した Ag 球の光学顕微鏡像

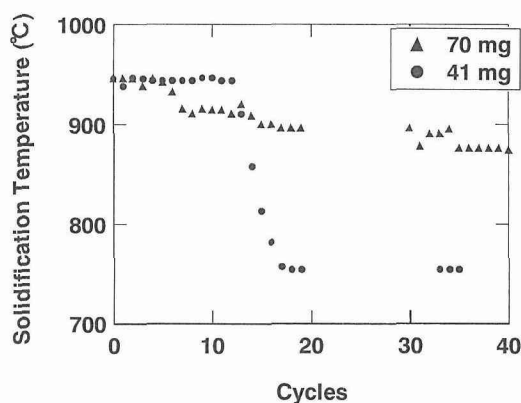


図 7 70 mg と 41 mg の Ag を 1,050°C と 620°C の間で熱サイクルを繰り返した場合の固化温度の履歴

であった高ゲインでの波形検出が可能となった。

また、回路を高ゲインにし出力波形の S/N 比を小さくすることで、試料が発光をする際にトリガをかけることが容易になった。

3 研究結果と考察

3.1 発光強度の時間分解測定

3.1.1 最大過冷度の実現

Turnbull によれば、物質の最大過冷度 (ΔT) は融点 (T_m) の 20% である。(すなわち $\Delta T/T_m = 0.2$) Ag, Ge とともに融点は約 960°C (1,230 K) であるから、原理的には最大過冷度は約 720°C となる。両者ともに約 40 mg の試料を用いて、750°C での過冷凝固を実現した。

図 6 に過冷凝固した Ag 球の光学顕微鏡像を示す。この写真が示すように、過冷度が進むと、固化した試料は大きさ数百 μm の結晶粒からなる多結晶体となる。この質量の Ag 球では、固化した結晶が単結晶になることはなかった。

図 7 に 70 mg と 41 mg の Ag を 1,050°C と 620°C の間で

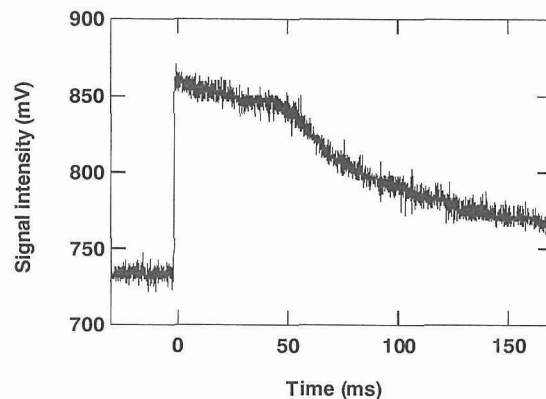


図 8 Ag 球 (46 mg) が 753°C で過冷凝固した際の発光強度の時間変化

熱サイクルを繰り返した場合の固化温度の履歴を示す。41 mg の場合は 12 回目まではほとんど過冷しなかったが、いったん過冷しだすと 5 回ほどで最大過冷度に達した。これに対し 70 mg の場合は、過冷を開始したのは 7 回目であったが、 ΔT が 60° 程度で落ち着いてしまい、なかなか過冷が進まなかった。また、過冷凝固温度は不連続に下がっていた。これらの事実は、熱サイクルを繰り返すうちに凝固の核が減少していく過程を反映していると考えられる。

(2) 発光の時間分析

図 3 に示した実験装置によって、レカレンス強度の時間分析を行った。製作した電気回路は 0.1 ms 以上の時間分解能を有している。図 8 に、41 mg の Ag が 753°C で過冷凝固した際の発光強度の時間変化を示す。

発光は 120 ms の急峻な立ち上がりと、それに続く 50 ms の定常状態、さらに 300 ms までの減衰の 3 部分からなる。

- ・立ち上がりから推測される固液界面の移動速度は約 20 m/s となり、最大過冷度では固化が非常に早く進行することが確認された。
- ・定常状態は、固化により解放された潜熱により、Ag 球 (試料) 全体が一定温度に達し、更なる固化の進行で解放される潜熱とフラックスを経由して失われていく熱が平衡している状態であると考えられる。
- ・減衰は、試料が全て固化したため潜熱の解放がなくなり、Ag 球から熱が失われていく状態を示している。
- ・松本が報告したような凝固初期の数 ms の鋭い発光は検出されなかった。そのかわりに約 20 ms にわたり、発光が約 8% 高い状態が観察されている。この違いが何によっているのかを明らかにするため、試料の特性や実験装置のみなおしを含めて検討を行った。この結果、光信号を増幅するアンプの特性と S/N の改善を行うことが必要であるとの結論に達し、アンプの改造を行った。

同時に、分光測定に向けて、フィルター・分光器を使ったシステムの立ち上げを行ったが、現在のところ発光の開

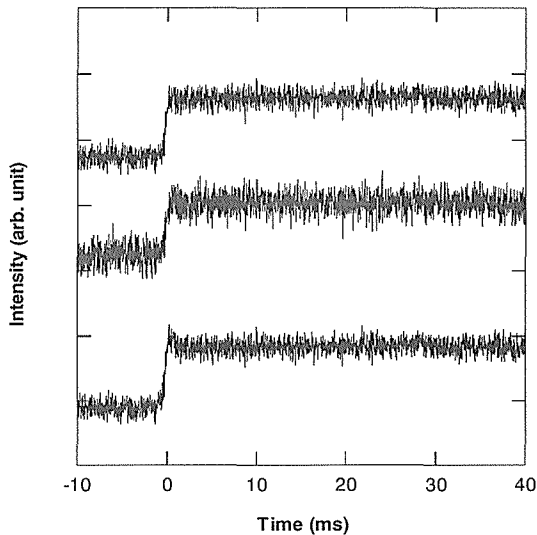


図 9 Ag 球 (70 mg) が 876°C で過冷凝固した際の発光強度の時間変化

始時間を特定できないため、分光器によるレカレンセンススペクトルの測定には成功していない。

図 9 に、70 mg の Ag が 876°C で過冷凝固した際の発光強度の時間変化を示す。このように過冷度が小さい場合は開放される潜熱が少なく、信号が 2 段階で減衰していく状況がよくみえない。このため、過冷凝固の開始から 40 ms までを拡大して表示した。3 本の信号が示すように立ち上がりに異常発光を示すと思われるようなピークも観察されたが、再現性に問題があり、現時点で実験結果に考察を加えることは難しい。

今後も実験を繰り返し、異常発光の再現性を検討する予定である。

3.2 高速ビデオによる発光像の撮影

3.2.1 NAC 社製高速ビデオを用い、Ag のレカレンセンスの時間分解撮影を試みた。

実験：Ag 50 mg をフラックス（硼砂）中で過冷凝固させ、炉の側面に開けた穴より高速ビデオで発光像を観察した。結果：約 750°C で発光を観察し、2 ms 間隔で発光の時間変化を記録できた。

- ・発光は 2 frame 目で最も明るくなり、その後 140 ms 程発光が持続するのが確認された。
- 発光の初期に観察されると期待していた異常発光が 2 frame 目の像であると考えている。
- ・色の変化を観察することはできなかった。
- ・カメラを電気炉から十分離れたため、熱による装置のダメージを避けることができた。
- ただし、炉からの熱で空気が熱せられ、像が揺らいでしまった。

(1) 固化の様子を観察することはできなかった。

固液界面が Ag 球の表面を進んでいく様子を記録できることを期待していたが、Ag 球の像を撮ることができなかった。また、発光像では Ag 球の輪郭さえ識別できなかった。2 ms の分解能 (500 frames/s, shutter-open) では時間分解能が十分でないのか、それとも画質が悪く固液界面を識別できなかったことが原因なのかは不明である。

(2) 色の変化を観察することができなかった。

ビデオカメラの調子がよくなかったため、画像の真ん中部分に黄緑の横筋が入り、その上下は橙色が強調されてしまっていた。このため、発光像は全てこの色を反映しており、真の色を観察することはできなかった。

3.3 その他

磁気浮遊装置を利用して、フラックスのない条件での過冷凝固を観察することを考え、JAMIC を訪問して可能性を検討したが、時期浮遊装置の擾乱が予想以上に大きいことから、この方式を断念した。

4 結 論

Ag, Au, Ge について 200°C 以上の最大過冷度を実現させ、レカレンセンスを観察した。単発の発光現象を μs の時定数で検出する装置を製作し、フィルターを使った分光をおこなった。当初の目的であった発光初期の鋭いピークは検出できなかったが、レカレンセンスの時間発展より過冷凝固現象を捕らえることができた。

レカレンセンス開始時の鋭い発光が存在するかどうかの最終的な判断はまだ下せないが、上記の結果から考えると、鋭い発光は単純な過冷却現象ではなく、別の要因から起こっている可能性が高い。

また、SiGe の過冷却実験を行い、凝固の際に樹枝状の結晶が成長することを見出し、凝固のメカニズムを解析した。

参考・引用文献

- 1) K.F. Kelton, Crystal nucleation in liquids and crystals. Solid State Physics, 45 75-177 (1991)
- 2) D. Turnbull and R.E. Cech, Microscopic observation of the solidification of small metal droplets, J. Appl. Phys., 21 804-810 (1950)
- 3) G. Devaud and D. Turnbull, Undercooling of molten silicon. Appl. Phys. Lett., 46 844-845 (1985)
- 4) 松本 昇, 私信, 東北大学金属材料研究所、所内講演会等 (1994)

研究発表

講演発表

T. Sekiguchi, H. Osawa, H. Takita and Y. Minonishi, "Anomalous Light Emission from Supercooled Ag and Ge Melt" International workshop on "Beam Injection Assessment of Microstructures in Semiconductors (BIAMS2000)" 福岡, 2000 年 11 月

複合化合物での異常金属状態とその電子構造に関する研究

経常研究

機能特性研究部

北澤英明*1、鈴木博之*1、曹 光早*2、寺嶋太一*1、後藤 敦*1、清水 禎*1、
鈴木 孝*3

計算材料研究部 松本武彦*4

第4研究グループ 古林孝夫*5

物性解析研究部 名嘉 節*6

第1研究グループ 平田和人*1

室蘭工大 永田正一

無機材質研究所 磯部雅朗*7

埼玉大 上床美也*8

原子力研究 片野 進

平成10年度～平成12年度

要 旨

チオスピネル化合物 CuIr_2S_4 は、室温付近で金属的な電気伝導を示すが、約 230 K 以下で正方晶への構造転移を伴う一次相転移を起こし、低温では半導体になる。この金属-絶縁体 (MI) 転移として、これまでの常識を破る 5d 遷移金属の電子相関が起因している可能性が指摘されている。本研究では、 CuIr_2S_4 における MI 転移を調べる目的で、Cu サイトを Zn で置換した結晶試料 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ ($0 \leq x \leq 0.9$) を作製し、X 線回折、電気抵抗測定、帯磁率測定より、 CuIr_2S_4 - ZnIr_2S_4 の混晶系の相図を得た。MI 転移点 T_{MI} が、 x の増加とともに 230 K ($x=0$) から急速に減少し、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ では、完全に低温相の絶縁体相が消失し、広い温度範囲で金属相が安定となり、 $x \geq 0.9$ では、再び絶縁体的挙動を示すことを見出した。特に、 $0.25 \leq x \leq 0.8$ の広い濃度範囲で、スピネル化合物では珍しい超伝導 (最高の超伝導転移温度 $T_c=3$ K) が出現することを明らかにした。 $T < T_{\text{MI}}$ で、Ir の電荷秩序と Ir^{3+} のスピン-重項二量体化が形成されるというモデルで、定性的ではあるが、実験結果を説明できた。

1 緒 言

ペロブスカイト系酸化物高温超伝導体の発見を契機に様々な酸化物における超伝導の研究が盛んに行われている。一方、 AB_2X_4 ($X=\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \dots$) の組成をもつスピネル化合物は、酸化物ではペロブスカイトと並んでポピュラーであるが、4 面体配位の A サイトと 8 面体配位の B サ

イトに入る金属の組み合わせにより多彩な物性を示す¹⁾。磁性材料としてよく知られた MFe_2O_4 の組成を持つフェライトをはじめとし、磁性の分野では多くの物質について様々な研究がなされている。例えば、古くから知られている Fe_3O_4 の金属-絶縁体 (MI) 転移²⁾、最近では重い電子系 LiV_2O_4 ³⁾ に代表されるように 3d 遷移金属の電子相関が顕著に物性に顔を出す場合がある。従来、3d 以外の遷移金属では、電子相関が弱いと見なされてきた。ところが、最近 5d 遷移金属を含むチオスピネル化合物 CuIr_2S_4 において発見された MI 転移が、これまでの常識を破る 5d 遷移金属の電子相関が起因している可能性が指摘されている^{4,5)}。室温付近で金属的な電気伝導を示すが、温度を下げるとともに約 230 K 以下で正方晶への構造転移を伴う一次相転移を起こし、電気抵抗は 3 桁以上増大し、低温相は半導体的となる。 CuIr_2S_4 の高温相 (金属相) は Cu が S の 4 面体配

*1 現在：ナノマテリアル研究所ナノ物性研究グループ

*2 現在：浙江大学 (中華人民共和国)

*3 現在：退官 (東北大学理学部)

*4 現在：材料研究所計算材料研究グループ

*5 現在：ナノマテリアル研究所ナノファブリケーション研究グループ

*6 現在：材料研究所物性解析研究グループ

*7 現在：物質研究所超伝導体グループ

*8 現在：東京大学物性研究所

位の A サイト、Ir が 8 面体配位の B サイトを占める正スピネル構造をとる (図 1)。Ir に着目すると 4 面体をユニットとしたネットワークを形成している。バンド計算によれば、Cu の 3d 軌道はほぼ 10 個の電子で占められており、 Cu^{1+} に近い状態で、伝導は主として Ir の 5d 軌道に生ずるホールによると考えられている⁶⁾。このような描像は Cu の NMR⁷⁾ や XPS⁸⁾ によって Cu^{1+} の状態が確認されていることによって裏付けされた。低温相 (絶縁体相) の結晶構造は、近似的には高温相である立方晶の 3 つの主軸のうちの 1 つが伸び、他の 2 方向に縮められた正方晶である。実際はわずかなゆがみがあり、三斜晶であることが最近解っている⁹⁾。さらに X 線回折^{10,9)}、電子線回折¹¹⁾ で超格子反射も観測されているが、今のところ正確な結晶構造についての結論は出ていない。この相転移に関する一つの重要な特徴は絶縁体相の方が体積が小さいことであり、金属相からの転移によって 0.7% 減少する。従って圧力を加えると転移温度は上昇し、絶縁体相が安定化される。圧力によって原子間距離が小さくなると電子の波動関数の重なりが大きくなり金属相が安定化されるというのが一般的であり、 CuIr_2S_4 の場合のような絶縁体相を安定化するという例は非常に少ない。

CuIr_2S_4 の MI 転移を考える上で重要と思われるのがその磁性である。金属相は温度にほとんどよらない常磁性帯磁率を示し、パウリ常磁性であると考えられる。転移点で帯磁率は減少し、絶縁体相は反磁性となりほとんど温度変化も無い。すなわち MI 転移によってフェルミ面が消失し、そのパウリ常磁性分が減少すると考えられる。静磁化率だけでなく Cu の NMR のナイトシフトからも同様の結果が得られている。

さてこの MI 転移の機構であるが、Ir サイトの電荷秩序ではないかという考え方がある。絶縁体相のイオンモデルを考えてみると、Cu は 1 価であるから $\text{Cu}^{1+}\text{Ir}^{3+}\text{Ir}^{4+}\text{S}_4^{2-}$ となることが考えられる。高温では電子が局在することなくバンドを形成し金属的伝導を示すのに対し、低温では Ir^{3+} と Ir^{4+} の 2 種類に分かれて整列するというものである。有名なマグネタイト Fe_3O_4 の Verwey 転移が B サイトを占める 2 種類のイオン、 Fe^{2+} と Fe^{3+} の整列と考えられているのと同様のことである。ここでこのような電荷整列状態の磁性を考えてみる。まず Cu^{1+} の電子配置は (3d)¹⁰ でスピンは 0 となり非磁性である。一方 Ir は低スピン状態にあるとして、 Ir^{3+} は (5d)⁶ でスピンは 0、 Ir^{4+} は (5d)⁵ でスピン 1/2 となる。Ir イオンの価数については他にも可能性はあるかもしれないが、ともかく電子 1 個分のスピンが存在することになる。しかし、実験結果は低温相は帯磁率の温度変化もほとんどなく、常磁性スピンは観測されない。反強磁性状態にあるために帯磁率がほとんど変化しない、ということも考えられるが、Cu の NMR で内部磁場が観測されないことで否定される。従って、低温相の

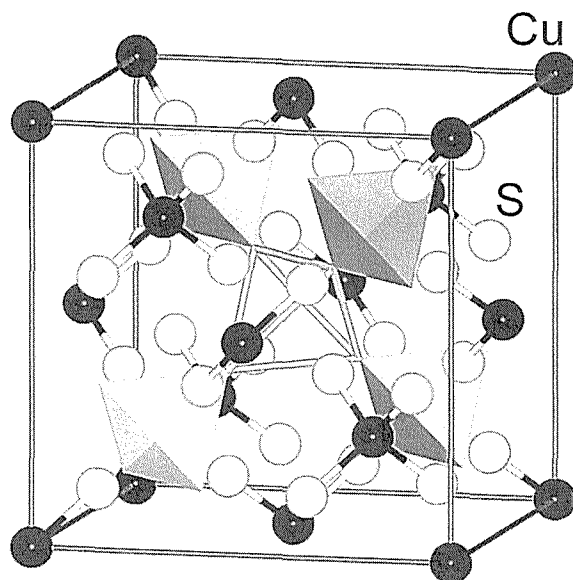


図 1 CuIr_2S_4 の結晶構造。Ir は 4 個の 4 面体の頂点に位置する

非磁性状態を説明するためには、 Ir^{3+} と Ir^{4+} の何らかの規則的な配列、すなわち電荷整列が起こり、2 個の Ir^{4+} が二量体となってスピン 0 の一重項状態になる、ということが考えられる。

以上のような電荷整列と二量体の形成、ということが MI 転移の機構として考えられるわけだが、はっきりした証拠があるというわけではない。XPS 測定が試みられているが Ir^{3+} と Ir^{4+} の判別は今のところ困難である。Ir のメスバウワー効果¹²⁾ は低温でしかシグナルが得られないため金属相との直接比較ができず、はっきりした解釈ができていない。低温相の結晶構造、とくに超格子反射と二量体化を結びつけようという考えもあるが、まだ完全な説明はなされていない。というわけでこの MI 転移の機構は未解決のまま残されている。また、これと全く同じ構造で S を Se に置き換えた CuIr_2Se_4 は低温まで (測定は 0.5 K まで) 金属状態を保ち超伝導にもならない¹³⁾。ただしこれも加圧によって絶縁体になるという共通の性質を持っている¹⁴⁾。

従来、5d 遷移金属化合物で電子相関が物性の支配因子であるという立場での研究は、3d 遷移金属系に比べてはるかに少ない。従って、 CuIr_2S_4 における金属相の不安定性の原因を理解することは、 CuIr_2S_4 にのみに限定するものではなく、電子相関に関する理解をより深めるものと期待される。一方、約 2.5 GPa の静水圧下で MI 転移温度を室温付近まで上昇させることが可能であり、圧力に代わる元素置換等による物質が発見されれば、圧力或いは温度センサー或いは、電荷制御によるデバイス等の応用への展開も考えられる。

そこで本研究では、 CuIr_2S_4 における金属相の不安定性の原因を明らかにするため、諸物性を統一的に明らかにす

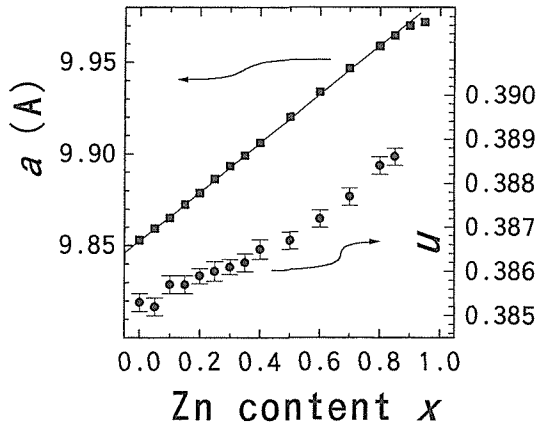


図 2 295 K における立方晶スピネルの結晶構造パラメータ a と u の Zn 濃度変化

るモデルの提案やその実験的な検証を試みる^{15,16,17}。具体的には、キャリア数の制御のために Cu^{1+} サイトを価数の異なる Zn^{2+} イオンで元素置換した $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ を合成し、構造や物性の変化を調べる。金属状態では電子を供給することによってホールを埋めることが期待される。簡単なバンドモデルで考えると CuIr_2S_4 あたり 1 個のホールがあるので、Cu をすべて置き換えた ZnIr_2S_4 はホールがすべて埋められて絶縁体になるものと予想される。また、Cu サイトはもともと 3d 軌道がほとんど埋められているため、Zn によって置換しても電子状態へあまり影響がないであろう。すなわちあまり他に影響を与えることなくキャリア数のみを変化させることができると考えられる。

2 試料作製及び実験方法

$\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の多結晶試料は 99.9% 以上の純度を持つ原料粉末をモル比で秤量し、石英管に真空封入し加熱することにより作製した。最初に 1,023 K までゆっくりと昇温し、1,123~1,473 K に 96~120 時間保持することで単相を得た。概して、高 Zn 濃度の単相試料を得るには、より高い焼成温度が必要であった。これまで $x \leq 0.85$ の範囲でスピネルの単相が合成できた。 $x \geq 0.9$ の場合は、石英の軟化点である約 1,473 K 以下では、単相を得ることができず、ZnS と Ir_2S_3 の不純物を取り除くことは出来なかった。高温の金属相と低温の絶縁体相の結晶構造の同定には、室温及び 9 K における粉末 X 線回折 XRD の Rietveld 解析から判定された。Zn が Ir ではなく 4 面体サイトの Cu に置換されていることも粉末 X 線回折の Rietveld 解析により確認している。電気抵抗率 ρ の測定には、粉末試料を 2,000 kg/cm² の圧力でペレットを作った後、同じ焼成温度で焼結させた試料が使われ、0.4 K~300 K の温度領域において直流 4 端子法により測定した。帯磁率 χ は、SQUID 磁束計により 1.8 K~300 K の温度範囲、外部磁場 0.1 T のもとで測定された。また超伝導による反磁性磁化率は、0.1~10 Oe の

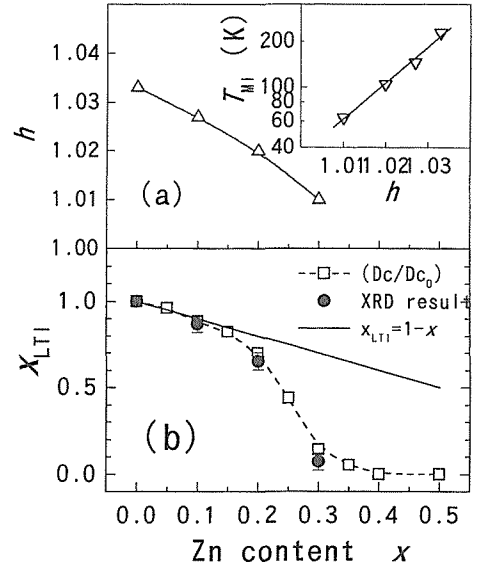


図 3 立方晶から正方晶のずれ η 及び、LTI 相の体積比 ξ_{LTI} の Zn 濃度変化。挿入図は、 η と T_{MI} との相関

磁場で測定された。

3 実験結果及び考察

3.1 金属-絶縁体 (MI) 転移

3.1.1 結晶構造

295 K において Rietveld 法により得られた立方晶系スピネルの結晶構造パラメータ a 及び u の Zn 濃度変化は、図 2 に示してある。ここで、 a は立方晶系の格子定数、 u は S 原子の位置を (u, u, u) を示している。但しフィッティングの際には、Zn 濃度は A サイトの Cu に置換されているものとして仕込み量を使った。 R_{wp} 因子と goodness-of-fit indicator $S=R_{\text{wp}}/R_e$ はそれぞれ、約 8% と 1.5 となり、フィッティングの結果が確からしいと言える。格子定数 a は、 $0 \leq x \leq 0.85$ までは、Vegard 則にのり、 x の増加とともに直線的に増加することから、 $0 \leq x \leq 0.85$ までは、Zn は仕込み通りに入っていることを示唆する。また、 $0 \leq x \leq 0.3$ の濃度領域の $T < T_{\text{MI}}$ において、LTI 相 (正方晶) と、LTC 相 (立方晶) の 2 相が共存していることがわかった。正方晶系の立方晶系からのずれを $\eta = c_1/\sqrt{2}a_1$ 、LTI 相の体積比を ξ_{LTI} で表すと、Zn 濃度変化は図 3 に示すようになる。まず、 η は x の増加とともに減少していき、約 0.4 でゼロに達するようになる。一方、 ξ_{LTI} は $x \leq 0.1$ の範囲では、 $1-x$ に比例して減少するが、 x の増加とともに急激にずれていくことがわかる。つまり、 x の増加とともに LTI 相の出現が急速に抑制され、 $x \geq 0.4$ 以上では、低温まで構造転移がなく、高温の立方晶系が保たれていることを示す。また、挿入図にあるように η は、おおよそ $\log T_{\text{MI}}$ に比例していることがわかり、LTI 相の構造変化と MI 転移との間に何らかの相関の存在を示唆する。

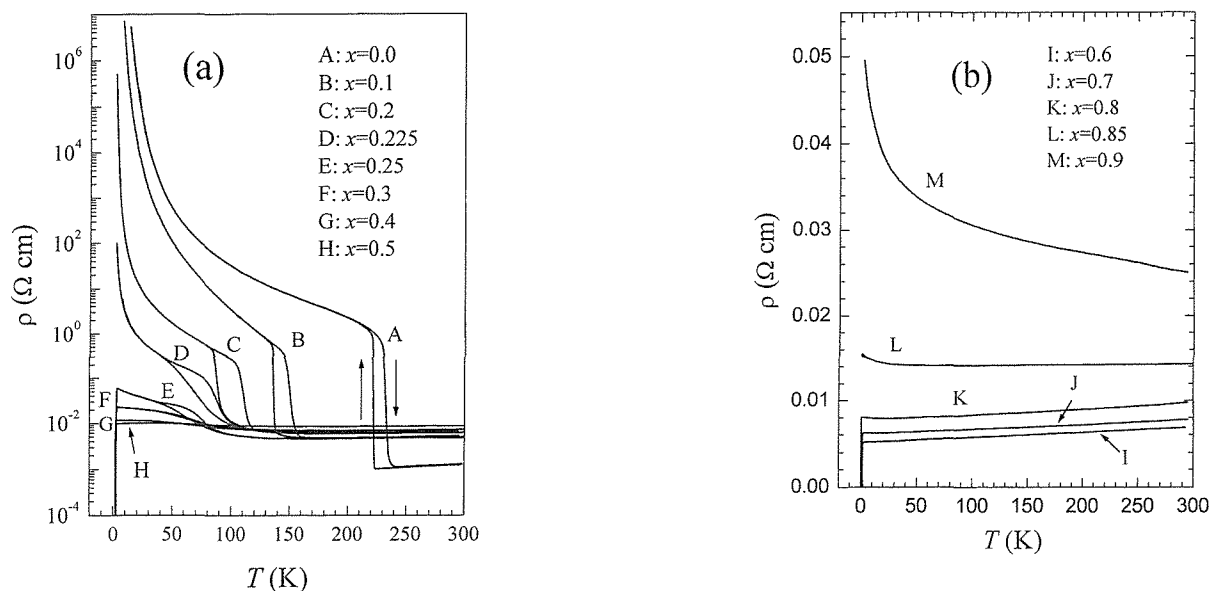


図 4 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の電気抵抗率の温度変化

3.1.2 電気抵抗率

図 4 に電気抵抗率の温度変化を示す。 $x=0$ の場合は、 $T_{\text{MI}} \sim 230 \text{ K}$ においてヒステリシスを伴う電気抵抗の跳びが現れ、低温側では半導体的な急激な増加が観測された。 Zn 濃度の増加とともに T_{MI} の値は急激に減少し、 T_{MI} での抵抗の跳びや低温側での温度温度変化は押さえられる。 $x=0.3$ の場合になると約 70 K 以下で抵抗の上昇は観測されるが、もはやヒステリシスはほとんどなくなる。 また、 $x \geq 0.25$ では、約 3 K 以下で超伝導転移に伴う抵抗率ゼロも観測される。 $0.6 \leq x \leq 0.8$ では、全温度領域で金属的の伝導を示すが、徐々に全体の抵抗率は大きくなっていき、 $x \geq 0.9$ で再び半導体的に抵抗は低温に向かって上昇し出す。

3.1.3 帯磁率

図 5 に $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の帯磁率の温度変化を示す。 $x=0$ の場合は、3.1.2 章で示した電気抵抗率の跳びと一致する温度 T_{MI} でヒステリシスを伴う飛びが観測された。 $T > T_{\text{MI}}$ で正の小さな値を示し、温度の下降とともに緩やかに減少する。つまり、高温側の磁性は伝導電子によるパウリ常磁性が支配的であることを意味する。一方、 $T < T_{\text{MI}}$ では、約 10 K 以下の低温でキュリーワイス的な常磁性不純物と見られるわずかな増加が観測されることを除けば、広い温度範囲でほとんど温度変化を示さない負の小さな値を示す。この値は、個々の原子を構成している閉殻軌道電子による反磁性の総和に匹敵しており、磁気的には非磁性状態であると見なせる。 Zn 濃度の増加とともに MI 転移に伴う帯磁率の跳びは小さくなり、 $x \geq 0.4$ では飛びは消失する。さらに、高温側のパウリ常磁性成分は減少し、低温側の反磁性成分も減少することに気が付く。

以上の特徴をもっと明瞭に示すために 300 K の帯磁率を

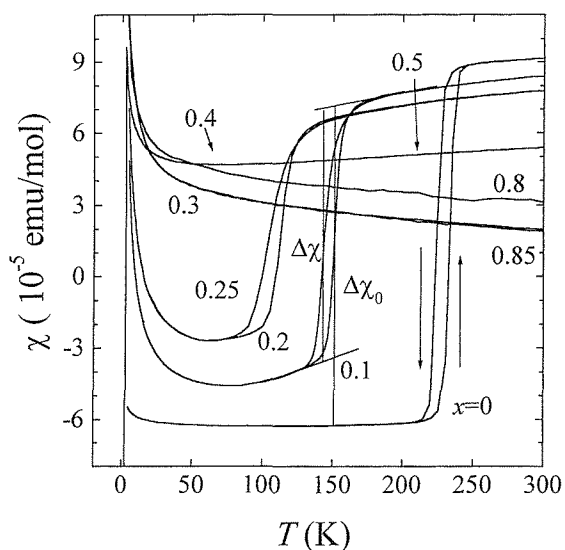


図 5 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の帯磁率の温度変化

$\chi_{300\text{K}}$ 、帯磁率の最小値を χ_{min} 、帯磁率の跳びを $\Delta\chi$ として、 Zn 濃度の関数として図 6 にプロットした。 $\chi_{300\text{K}}$ のパウリ常磁性成分は、伝導電子のフェルミ準位 E_F における状態に比例すると考えられるので、伝導電子の状態密度が $x \leq 0.7$ までは徐々に減少し、 $x \geq 0.8$ から急激に減っている事がわかる。 CuIr_2S_4 金属相の場合、 E_F は価電子帯付近に位置していると考えられているので、 Cu^{1+} のサイトを Zn^{2+} で置換するという事は、伝導に主に寄与しているホールを電子で埋めていっているという描像を描くことができる。一方、 χ_{min} は Zn 濃度の増加とともに急速に $\chi_{300\text{K}}$ の値に近づき、 $x \sim 0.4$ で一致する。 $x \leq 0.4$ では、LTI 相と LTC 相が共存していることを 3.1.1 章で示したが、LTC 相は金属

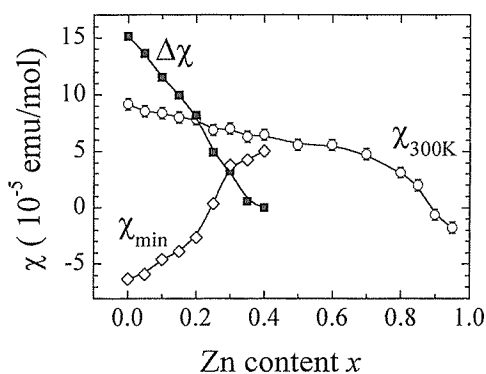


図 6 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の 300 K における帯磁率 $\chi_{300\text{K}}$ 、MI 転移に伴う帯磁率の飛び $\Delta\chi$ 、 $T < T_{\text{MI}}$ における帯磁率の最小値 χ_{min} の Zn 濃度依存性

相であると仮定すると、 $\Delta\chi$ 減少は、LTI 相の体積分率 $\xi_{\text{LTC}} = 1 - \xi_{\text{LTI}}$ が増加していることを意味している。 $x = 0$ において示された $\Delta\chi$ を 2 相分離がないとした場合の値 $\Delta\chi_0$ と定義すると、 $\xi_{\text{LTI}} = \Delta\chi / \Delta\chi_0$ とおくことができる。図 3 に $\Delta\chi / \Delta\chi_0$ から求められた ξ_{LTI} の値をプロットすると X 線解析から見積もった ξ_{LTI} と非常に良い一致を示している。つまり、Zn 濃度の増加に伴う $\Delta\chi$ の減少は、金属相である LTC 相の急速な増加を示していることとなり、最初に LTC 相は金属相と仮定した事は、妥当であると見なせる。

3.1.4 MI 転移の機構

図 6 を注意深く眺めると、絶縁体相である $T < T_{\text{MI}}$ において T_{MI} の近傍において、温度が上昇するとともに帯磁率もわずかに増えることに気が付く。このわずかな変化を説明するために次のようなモデルを考えた。LTI 絶縁体相で Ir イオンが Ir^{4+} ($d^5 d^0$, $S = 1/2$) と Ir^{3+} ($d^6 d^0$, $S = 0$) に電荷整列し、さらにスピンを持っている Ir^{4+} イオンのペアがスピン一重項状態を形成して非磁性状態を形成すると仮定する。 Ir^{4+} イオンの反強磁性的に結合したスピンペアが熱的に壊れた時に、フリーなスピンによる磁化が発生するので、温度の昇温とともにわずかに磁化が増えていくことが説明できることとなる。

以上のモデルを取り入れた帯磁率の温度変化を以下の式で表し、実験で求められた帯磁率の最小自乗フィッティングを試みた。

$$\chi_{\text{tot}} = \chi_0 + N_{\text{im}} \mu_{\text{im}}^2 / (3 k_{\text{B}} (T - \theta)) + (N_{\text{A}} \xi_{\text{LTI}} \mu_{\text{J}}^2 / 3 k_{\text{B}} T) \exp(-J / 2 k_{\text{B}} T), \quad (1)$$

$$\chi_0 = \chi_{\text{core}} + \chi_{\text{Pauli}} + \chi_{\text{Landau}} + \chi_{\text{VV}}, \quad (2)$$

ここで、 χ_{core} 、 χ_{Pauli} 、 χ_{Landau} 、 χ_{VV} は、それぞれ閉殻電子の反磁性帯磁率、パウリ常磁性帯磁率、ランダウ軌道反磁性帯磁率、ヴァン・ブレック帯磁率を示し、これらの和である χ_0 は温度変化しないとおいた。(1) 式の第 2 項と第 3 項は、それぞれ常磁性不純物による寄与、 Ir^{4+} の二量体が壊れた

表 1 式 (1) をより得られた $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ における各種の物理量

x	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
Fitting range (K)	4.5–200	4.5–145	4.5–115	4.5–100	4.5–70	4.5–40
χ_0 (10^{-5} emu/mol)	-6.348	-6.38	-6.215	-5.795	-3.962	-1.54
μ_{im} (μ_{B})	0.024	0.054	0.068	0.078	0.074	0.052
θ (K)	-3.6	-0.08	-1.0	-1.2	-1.7	-1.3
μ_{J} (μ_{B})	0.56	0.58	0.67	0.63	0.69	1.03
Δ (eV)	0.084	0.047	0.039	0.034	0.031	0.026

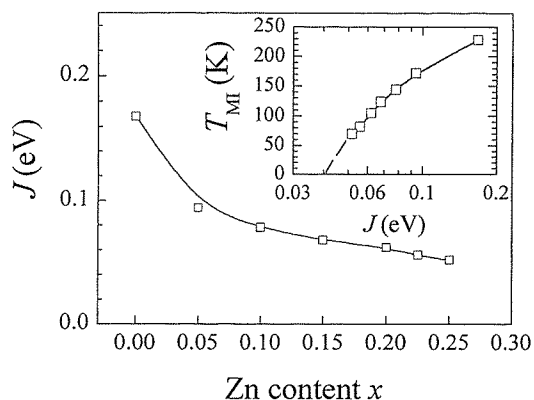


図 7 Ir^{4+} 二量体間に働く交換エネルギー J の Zn 濃度依存性。挿入図は T_{MI} と J との相関

時の磁化の寄与である。 μ_{im} は磁性不純物の有効磁気モーメント、 θ は磁性不純物の常磁性キュリー温度である。また、 N_{im} は不純物の数、 N_{A} はアボガドロ数、 μ_{J} は Ir^{4+} の有効磁気モーメント、 J は Ir^{4+} 二量体内の交換エネルギーである。得られたフィッティングパラメータを表 1 に示す。 x の増加とともに、 χ_0 は増加する。一方、 μ_{J} はおおよそ $0.6 \mu_{\text{B}}$ の値を示すが、 Ir^{4+} の理想値 $1.73 \mu_{\text{B}}$ に比べるとかなり小さい。これは、スピン $1/2$ を持つ励起された Ir^{4+} は、安定ではない事を意味する。例えば、励起された磁気モーメントを持ったある程度の数の Ir^{4+} は、 $\text{Ir}^{4+} + \text{Ir}^{3+} \rightarrow \text{Ir}^{3+} + \text{Ir}^{4+}$ を通して非局在化している可能性もある。図 7 に示すようにフィッティングから得られた J の値は x の増加とともに減少することがわかる。3.1.1 章で示した様に Zn 濃度の増加とともに格子定数 a はほぼ直線的に増加することがわかっている。通常 Ir^{4+} 二量体間の距離を広げる事は、交換エネルギー J を小さくすることと考えられ、図 8 の結果を支持する。つまり、一旦 $T < T_{\text{MI}}$ で Ir^{4+} スピン一重項二量体が形成されることを認めれば、 x を増加させて格子間隔を広げ、 J を小さくさせることで、MI 転移の出現を抑制できるというシナリオは無理なく受け入れられる (図 7 の挿入図参照)。

低温相をイオンモデルの立場で考えると、電荷の中性の条件から Cu^{1+} を Zn^{2+} で置き換えることによって、 $\text{Cu}^{1+}_{1-x}\text{Zn}^{2+x}\text{Ir}^{3+}_{1+x}\text{Ir}^{4+}_{1-x}\text{S}^2_{-4}$ となっていると想像される。すなわち Zn の増加によって Ir^{4+} が減少することとなる。 $x = 0$ で電荷整列があったとすれば、Zn によって乱雑

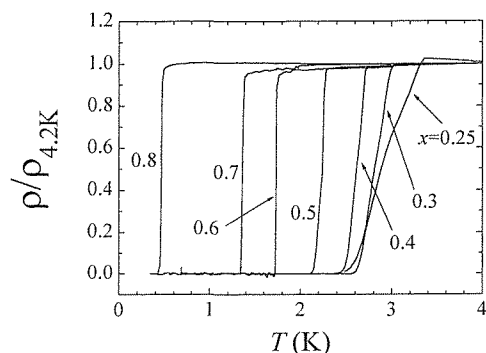


図 8 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の超伝導転移に伴う電気抵抗率の温度変化。

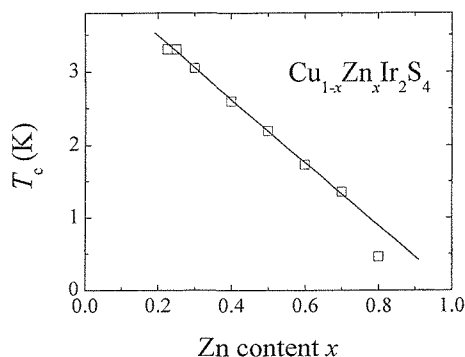


図 10 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の超伝導転移温度 T_c の Zn 濃度依存性

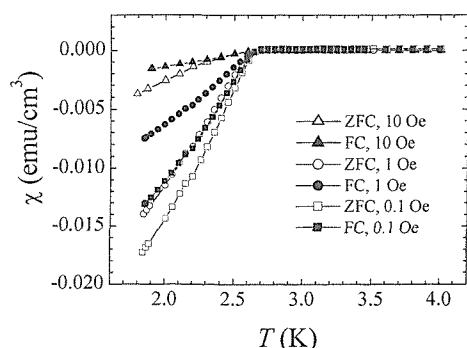


図 9 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の超伝導転移に伴う帯磁率の温度変化

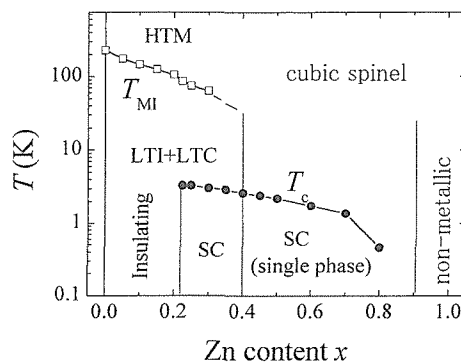


図 11 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の組成及び温度に対する相図

さが導入されることとなり電荷整列は起こりにくくなるであろう。また Ir^{4+} 同士の二量体が形成されていたとすれば、 Ir^{4+} の減少により二量体は形成されにくくなり、やはり転移は起こりにくくなると考えられる。

CuIr_2S_4 の Cu の NMR からは、転移点で共鳴線の位置すなわちナイトシフトの跳びが観察され、これは絶縁体への転移に伴うフェルミ面の消滅に対応している。 $x=0.15$ の試料では、転移点以下で金属相と絶縁体相に対応する 2 本のシグナルが観測され、X 線回折と同様に 2 相の共存が示された¹⁸⁾。絶縁体相のナイトシフトは Zn を加えてもほとんど変化しないことが示され、絶縁体相では電子数が一定で、 Ir^{3+} と Ir^{4+} の数の割合が Zn の量によらず 1:1 で一定であることが示唆される。全体の電子数は Zn が増えると共に増加するから、このことから低温で金属相と絶縁体相が共存する領域では各相の電荷密度が異なる「電荷分離」が起こっているものと考えられる。

3.2 超伝導

図 8 と図 9 に低温における電気抵抗及び、帯磁率の温度変化を示す。 x の増加とともに MI 転移点が低下し、 $x \geq 0.25$ で絶縁体相が消えると同時に低温で超伝導が現れる。超伝導は電気抵抗、磁化、比熱によって確認されている。転移点は今のところ $x=0.25$ での、 $T_c=3.4$ K (オンセッ

ト) がこれまで得られている最も高い値である。 x を増やすと T_c は直線的に減少する (図 10) が、これは Zn 量の増加に伴うホールキャリアの減少に伴う状態密度の減少によるものと考えられる。 $x \geq 0.9$ では、1.5 K までの低温では超伝導は、観測されていない。

$x=0.3$ で転移点での比熱の飛びの大きさは、 $\Delta C/T_c=1.1$ と BCS 理論での値 1.43 に比べ若干小さいが、転移点以下の温度依存性は指数関数的で BCS 理論と一致する。また電子比熱係数も、 $\gamma(0)=C/T=6.5$ $\text{mJ}/\text{K}^2 \text{mol} \cdot \text{Ir}$ と通常金属が示す値であり、同じスピネル構造の酸化物 LiV_2O_4 ³⁾ で見られるような重い電子系のきざしはない。図 11 にこの系の組成と温度に対する相図を示す。興味を持たれるのは MI 転移と超伝導に何か関係があるのかということである。 Zn の添加によって絶縁体相の出現を押さえることが出来たため、もともとの金属相の性質としてあった超伝導が現れた、という平凡なストーリーはまず思いつく。しかし、同じ構造の CuIr_2Se_4 は低温まで金属的伝導を示し超伝導にもならない。やはり MI 転移と超伝導を起こすメカニズムには何か関係があるのではないかと期待させる。酸化物超伝導体、例えば $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ では、モット反強磁性絶縁体である La_2CuO_4 にホールをドープすることにより超伝導が現れることは良く知られている¹⁹⁾。反強磁性相互作用が超伝導メカニズムと深く関係していると

言われている。従って、同様にスピン-重項絶縁体と予想される CuIr_2S_4 に Zn 等による電子ドープによって超伝導が出現するかどうか、調べてみる必要があるだろう。

4 結 言

低温で絶縁体に転移する硫化物スピネル型化合物 CuIr_2S_4 において、Cu を Zn で置換することにより絶縁体への転移が押さえられ、低温まで金属状態が保たれるようになり、同時に超伝導が現れることを示した。 CuIr_2S_4 の MI 転移のメカニズムはまだ不明な点が多い。結晶構造の精密な同定により電荷秩序等のモデルと関連づけることが課題となろう。超伝導に関してはさらに色々な測定手段によって性質を明らかにし、メカニズムを探る必要がある。

スピネル化合物にはまだまだ新たな物性が期待できると考えている。重い電子系であるスピネル酸化物 LiV_2O_4 が注目されているが、この物質も CuIr_2S_4 , CuIr_2Se_4 と並び、数少ない「加圧によって絶縁体になる」物質であることを指摘しておきたい²⁰⁾。何か電子状態に共通点がある可能性もある。また、最近超伝導が見いだされたパイロクロア酸化物、 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ ^{21,22)} も Re イオンの並び方を見ると、スピネル構造の B サイト (Ir のサイト) と全く同じであり、やはり何か共通点があるのかもしれない。今後の研究の展開に期待したい。本研究では、残念ながら CuIr_2S_4 の MI 転移の本質を明らかにするまでは至っていないが、やがては、3d 以外の遷移金属では電子相関は弱いという常識へ挑戦する格好のモデル物質となれば幸いである。

参考文献

- 1) Van Stapele, R.P., in: *Ferromagnetic Materials*, Vol. 3, Wohlfarth, E.P., ed., (Elsevier Science Publishers B.V., North-Holland, Amsterdam, 1982) pp. 603-745.
- 2) Verwey, E.J.W., Haaymann, P.W.: *Physica* 8, (1941), 382.
- 3) Kondo, S., Johnston, D.C., Swenson, C.A., Borsa, F., Mahajan, A.V., Miller, L.L., Gu, T., Goldman, A.I., Maple, M.B., Gajewski, D.A., Freeman, E.J., Dilley, N.R., Dickey, R.P., Merrin, J., Kojima, K., Luke, G.M., Uemura, Y.J., Chmaissem, O. and Jorgensen, J.D.: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), 3729.
- 4) Nagata, S., Hagino, T., Seki, Y. and Bitoh, T.: *Physica B* 194-196 (1994), 1077.
- 5) Furubayashi, T., Matsumoto, T., Hagino, T. and Nagata, S.: *J. Phys. Soc. Japan* 63 (1994), 3333.
- 6) Oda, T., Shirai, M., Suzuki, N. and Motizuki, K.: *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995), 4433.
- 7) Kumagai, K., Tsuji, S., Hagino, T. and Nagata, S.: in *Spectroscopy of Mott Insulators and Correlated Metals*, edited by A. Fujimori and Y. Tokura (Springer-Verlag, Berlin, 1995), p. 255.
- 8) Matsuno, J., Mizokawa, T., Fujimori, A., Zatsopin, D.A., Galakhov, V.R., Kurmaev, E.Z., Kato, Y. and Nagata, S.: *Phys. Rev. B* 55 (1997), R 15979.
- 9) Ishibashi, H., Sakai, T. and Nakahigashi, K.: *J. Magn. Mater.* 226-230 (2001), 233.
- 10) Van Maaren, N.H., Schaeffer, G.M. and Lotgering, F.K.:

- Phys. Lett.* 25A (1967), 238.
- 11) Sun, W., Kimoto, T., Furubayashi, T., Matsumoto, T., Ikeda, S. and Nagata, S.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 70 (2001), 2817.
- 12) Nagata, S., Matsumoto, N., Kato, Y., Furubayashi, T., Matsumoto, T., Sanchez, J.P. and Vulliet, P.: *Phys. Rev. B* 58(1998), 6844.
- 13) Hagino, T., Seki, Y. and Nagata, S.: *Physica C* 235-240 (1994), 1303.
- 14) Furubayashi, T., Kosaka, T., Tang, J., Matsumoto, T., Kato, Y. and Nagata, S.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 66 (1997), 1563.
- 15) Suzuki, H., Furubayashi, T., Cao, G., Kitazawa, H., Kamimura, A., Hirata, K. and Matsumoto, T.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68 (1999), 2495.
- 16) Cao, G., Kitazawa, H., Suzuki, H., Furubayashi, T., Hirata, K. and Matsumoto, T.: *Physica C*, 341-348 (2000), 735.
- 17) Cao, G., Furubayashi, T., Suzuki, H., Kitazawa, H., Matsumoto, T. and Uwatoko, Y.: *Phys. Rev. B*, 64 (2001), 214514.
- 18) Goto, A., Shimizu, T., Cao, G., Suzuki, H., Kitazawa, H., and Matsumoto, T.: *J. Phys. Soc., Jpn.*, 70 (2001), 9.
- 19) Bednorz, J.G. and Muller, K.A.: *Z. Phys. B* 64 (1986), 189.
- 20) 浦野千春, 高木英典: *物性研究* 76 (2001), 559.
- 21) Hanawa, M., Muraoka, Y., Tayama, T., Sakakibara, T., Yamaura, J. and Hiroi, Z.: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), 187001.
- 22) Sakai, H., Yoshimura, K., Ohno, H., Kato, H., Kambe, S., Walstedt, R.E., Matsuda, T.D., Haga, Y. and Onuki, Y.: *J. Phys. Condens. Matter*, 13 (2001), L785.

研究発表

(口頭)

- 1) 銅系硫化スピネルでの圧力効果, 松本武彦, 日本物理学会, 1999.3
- 2) 金属絶縁体転移物質 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ での超伝導発現 I. 結晶構造と電子構造, 古林孝夫, 曹 光早, 鈴木博之, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 1999.9
- 3) 金属絶縁体転移物質 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ での超伝導発現 II. 磁化率と電気抵抗, 曹 光早, 鈴木博之, 北澤英明, 古林孝夫, 松本武彦, 日本物理学会, 1999.9
- 4) 金属絶縁体転移物質 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ での超伝導発現 III. 比熱測定, 平田和人, 上村 彰, 鈴木博之, 曹 光早, 北澤英明, 古林孝夫, 松本武彦, 日本物理学会, 1999.9
- 5) 金属絶縁体転移物質 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ での超伝導発現 IV. 50 mK までの磁気抵抗測定と超伝導相図, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 宇治進也, 曹 光早, 鈴木博之, 北澤英明, 日本物理学会, 1999.9
- 6) Metal-Insulator Transition in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ system, Cao, G., Suzuki, H., Furubayashi, T., Kitazawa, H. and Matsumoto, T., The LI-st Yamada Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES'99), 1999. 8, Nagano
- 7) Superconductivity in Zn-doped CuIr_2S_4 , Cao, G., Kitazawa, H., Suzuki, H., Furubayashi, T., Hirata, K. and Matsumoto, T., International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductivity VI ($\text{M}^2\text{S-HTSC-VI}$), 2000. 2, Houston
- 8) Superconductivity in the thiospinel $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Ir}_2\text{S}_4$ studied by Cu-NMR, Goto, A., Shimizu, T., Cao, G., Suzuki, H., Kitazawa, H., and Matsumoto, T., International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity High Temperature Superconductivity VI ($\text{M}^2\text{S-HTSC-VI}$), 2000. 2, Houston

- VI), 2000. 2, Houston
- 9) $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の金属絶縁体転移と超伝導, 曹 光早, 北澤英明, 古林孝夫, 松本武彦, 日本物理学会, 2000.3
 - 10) $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ での金属絶縁体転移と電氣的・磁氣的性質, 曹 光早, 北澤英明, 古林孝夫, 松本武彦, 日本物理学会, 2000.3
 - 11) 硫化スピネル $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の Cu-NMR, 後藤 敦, 清水禎, 曹 光早, 鈴木博之, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 2000.3
 - 12) 金属絶縁体転移を示す CuIr_2S_4 の置換効果, 曹 光早, 北澤英明, 古林孝夫, 松本武彦, 日本物理学会, 2000.9
 - 13) $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の光学応答と電子状態, 陳 林, 難波孝夫, 曹 光早, 北澤英明, 古林孝夫, 松本武彦, 日本物理学会, 2001.3
 - 14) スピネル型の圧力効果, 曹 光早, 北澤英明, 名嘉 節, 松本武彦, 日本物理学会, 2001.3
 - 15) Pressure effect on the superconductivity and the MI transition in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$, Cao, G., Naka, T., Kitazawa, H., Isobe, M., and Matsumoto, T., Joint Conference of AIRAPT-18 & HPCC-12 on High Pressure Science and Technology, 2001. 7, Beijing
 - 16) 高強度非磁性 Ni 基合金の機械的性質 (I), 松本武彦, 竹山雅夫, 北澤英明, 日本金属学会, 2001.9
- (誌上)
- 1) Metal-insulator transition and superconductivity in spinel-type system $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$, Suzuki, H., Furubayashi, T., Cao, G., Kitazawa, H., Kamimura, A., Hirata, K. and Matsumoto, T., J. Phys. Soc. Jpn., 68 (1999), 2495.
 - 2) Metal-insulator transition in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ system, Cao, G., Suzuki, H., Furubayashi, T., Kitazawa, H. and Matsumoto, T., Physica B, 281 & 282 (2000), 636.
 - 3) Superconductivity in Zn-doped CuIr_2S_4 , Cao, G., Kitazawa, H., Suzuki, H., Furubayashi, T., Hirata, K. and Matsumoto, T., Physica C, 341-348 (2000), 735.
 - 4) Superconductivity in the thiospinel $\text{Cu}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Ir}_2\text{S}_4$ studied by Cu-NMR, Goto, A., Shimizu, T., Cao, G., Suzuki, H., Kitazawa, H. and Matsumoto, T., Physica C, 341-348 (2000), 737.
 - 5) Charge segregation in the metal-insulator transition of the thiospinel $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$, Goto, A., Shimizu, T., Cao, G., Suzuki, H., Kitazawa, H. and Matsumoto, T., J. Phys. Soc., Jpn., 70 (2001), 9.
 - 6) Suppression of metal-to-insulator transition and appearance of superconductivity in $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$, Cao, G., Furubayashi, T., Suzuki, H., Kitazawa, H., Matsumoto, T. and Uwatoko, Y., Phys. Rev. B, 64 (2001), 214514.
 - 7) 硫化物スピネル $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の金属絶縁体転移と超伝導, 古林孝夫, 鈴木博之, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 57 (2002), 262.
- (特許)
- 1) 硫化スピネル系超伝導物質, 鈴木博之, 北澤英明, 松本武彦, 特願 2000-107000, 2000.4.7
 - 2) 非磁性圧力セル用材料, 北澤英明, 松本武彦, 特願 2001-176114, 2001.6.11

強い電子相関を持つ少数キャリア物質の基礎研究

重点基礎研究

ナノマテリアル研究所ナノ物性研究グループ

寺嶋太一、宇治進也

フロリダ州立大学・国立強磁場研究所

J.S. Brooks (客員として招聘)

平成 12 年度

要 約

少数キャリア強相関系 CeP, CeNiSn, CaB₆ の電子状態を、強磁場、超低温の複合極限環境下における精密物性計測により研究した。CeP については、磁場中輸送物性測定より磁気相図の磁場方位依存性を決定し、磁気転移に伴う電子状態の変化を検討した。CeNiSn については、磁気抵抗の量子振動を世界で初めて観測し、この物質の基底状態が当初考えられていた半導体ではなく金属であることを確定した。CaB₆ については、La をドーピングした試料に強磁性を示すものと常磁性を示すものがあることを見だし、強磁性が空間的に不均一な可能性を指摘した。

1 はじめに

金属中の原子の価電子はその軌道が互いに重なり合い、結果として結晶中を自由に動き回れるようになる。数グラムの金属結晶中にはアボガドロ数のオーダーの電子が存在するため、すべての電子のこのような運動を同時に考えるのは不可能である。そこで一電子近似が登場する。この近似においては、ある一つの電子は原子核と他の電子が作る有効的なポテンシャル中を、他の電子とは独立に運動すると考える。このような考え方は、通常の金属の基本的な性質、電気伝導、熱伝導、比熱などを説明するのに大きな成功を収めてきた。また、金属と半導体の違いもこの立場から明瞭に説明され、今日の半導体エレクトロニクスの基礎となっている。

しかしながら、電子同士の相互作用（電子相関）が極めて強く、一電子近似がうまくいかない物質群の存在も徐々に明らかになってきた。これらの強相関電子系は、従来のエレクトロニクスの延長上にはない革新的な量子機能性をもたらすと考えられ、盛んに研究されている。一例を挙げれば、銅酸化物高温超伝導体は強相関電子系の重要な一類型である。

本稿では主としてセリウム Ce の金属間化合物を取り上げるので、そこにおける電子相関の意味をもう少し具体的に述べる。Ce は 4f 電子を一つ持つ。4f 電子は原子内部にかなり局在しているが、伝導電子 (s, p, d 電子からなる) との波動関数の混じり合い (混成) を通じて、原子の外へ流れ出ていく可能性がある。しかしながら、この時 4f 電子が伝導電子と同じように自由に動き回れるかは、単純な問

題ではない。4f 軌道は狭い空間に局在しているため、二つの電子が 4f 軌道に入ると相互の間に大きなクーロン反発力が働く。このため、ある一つの Ce の 4f 電子が原子の束縛を離れて動き出したとしても、隣の Ce の 4f 電子が居座っていると行き場がない (隣の Ce に 4f 電子が 2 ケはいるのはエネルギー的に不利である)。従って、仮に Ce の 4f 電子が結晶中を動き回るにしても、その動き方は多数の電子の動きが相互に関連するようなものとなり、一電子近似の描像とは全く異なるものとなるはずである。重い電子系と呼ばれる Ce の金属間化合物にはこの事情がよく現れ、電子相関の効果により結晶中の電子の見かけの質量 (有効質量) が、自由電子の百倍も重くなっている。重い電子系は実験的にも理論的にも活発に研究が続けられているが、本研究では少し違うキーワードで物質群を切り取った。すなわち、少数キャリア (伝導電子が少ない) である。伝導電子が少ない場合、電子相関の効果は違った (特異な、あるいは、新奇な) 形で発現しうる。強磁場、超低温 (さらには高圧) の複合極限環境を用いることにより、代表的な少数キャリア強相関系 CeP, CeNiSn, CaB₆ の電子状態に関する基礎的知見を得ることが、本研究の目的である。

2 CeP—磁気ポーラロンに起因する特異な物性

CeP は 10 種類近い磁気相からなる非常に複雑な磁場—温度相図を有する (図 1、研究発表論文 5)。これは現在知られている中でもっとも複雑な磁気相図の一つである。それぞれの磁気転移に伴い電気抵抗に顕著な異常が現れ、伝導電子と磁気モーメントの間に強い相互作用が存在するこ

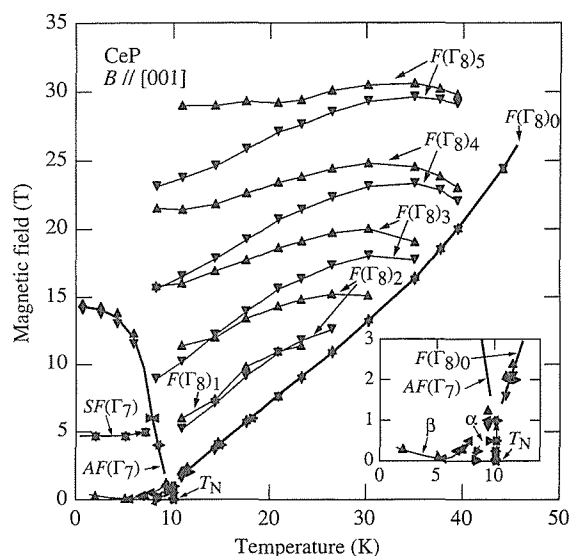


図 1 CeP の温度—磁場相図 (研究発表論文 5 より)。磁場方位は [001] 方向。三角形の向きは磁場あるいは温度の掃引方向を示す。大半の転移は一次転移であるためヒステリシスが観測される。CeP の結晶構造は NaCl 構造である。ある一つの [001] 面を取り出すと、低温でその面上の Ce イオンは (1) すべて常磁性であるか、(2) 大きいモーメントを持ち強磁性に秩序化するか、(3) 小さいモーメントを持ち強磁性に秩序化する。これらの 3 種類の磁氣的に異なる [001] 面が規則正しく積み重なることにより磁気構造が形成される。図中 $F(\Gamma_8)_0$ の線より右側ではすべての [001] 面が (1) のタイプであり、左に越えると (1) のタイプの一部が (2) のタイプに規則的に置き換わる。 $F(\Gamma_8)_1 - F(\Gamma_8)_5$ の線は、(1) のタイプと (2) のタイプの [001] 面の比率の異なる相を分けている。さらに、 $AF(\Gamma_7)$ の線で囲まれた部分では (3) のタイプの [001] 面が現れる。

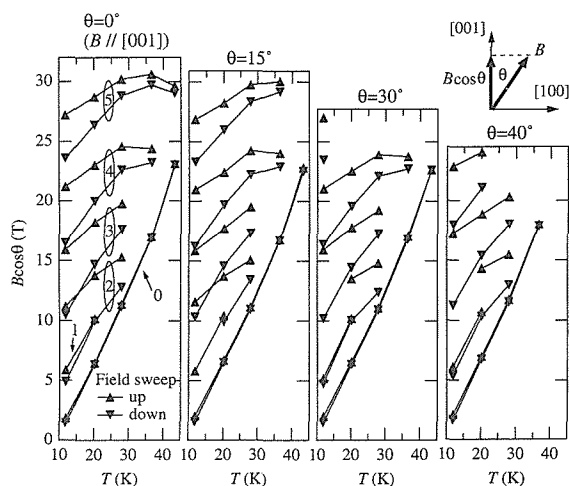


図 2 CeP の様々な磁場方位に対する温度—磁場相図 (研究発表論文 5 より)。縦軸は磁場の [001] 方向成分である。異なる磁場方位に対する相図が相似になることは、Ce の磁気モーメントが [001] 方向に強く束縛されていることを示す。

とがわかる。特に図において $F(\Gamma_8)_0$ と呼ぶ磁気転移においては、電気抵抗が 80% 以上減少し、マンガ氧化物等で盛んに研究されている Colossal magnetoresistance (CMR) に匹敵する。

本研究では (研究発表論文 2, 5)、磁気抵抗測定から磁気相図の磁場方位依存性を決定した。図 2 に示すように、磁場の [001] 方向成分を縦軸として表示すると、種々の磁場方位で決定された温度—磁場相図が相似となる。このことは、Ce イオンに局在する磁気モーメントが磁場の [001] 方向成分しか感じない、あるいは、磁気モーメントが [001] 方向に固定されていることを意味する。さらに、ホール効果を高磁場まで計測した結果、 $F(\Gamma_8)_0$ 転移において、電子状態に大きな変化が起こることが明らかになった。解析によれば、この転移より高温側では電子的キャリアーのみが伝導に寄与しているのに対し、低温側ではホールのキャリアーも伝導に寄与する。

CeP の異常物性を説明するために、磁気ポーロンモデルが提唱されているが、本研究で得られた実験事実は、このモデルと整合すると考えられる。このモデルでは、Ce イオンの磁気モーメント (厳密には $4f$ 電子状態) と P イオンの $3p$ 軌道のホールとの間に強い相互作用が働き、磁気モーメントが [001] 方向に固定され、また、ホールが Ce サイトに束縛されると主張される。磁気相図の磁場方位依存性、および、 $F(\Gamma_8)_0$ 転移より高温でホールが伝導に寄与しないことは、この主張に合致する。 $F(\Gamma_8)_0$ 転移より低温でホールが伝導に寄与ようになるのは、ホールの (擬) 束縛状態の間にコヒーレンスが発達するためのようと思われる。

3 CeNiSn—擬ギャップの開く近藤半導体

希土類金属間化合物の中に、室温付近の比較的高温では局在磁気モーメントを持つ金属のように振る舞いながら、低温では励起スペクトルに小さなエネルギーギャップが開き半導体となる、近藤半導体と呼ばれる物質群がある。半導体的挙動の根底には、希土類の $4f$ 電子と伝導電子の間の混成相互作用があると考えられ、強相関電子系のもっとも興味深いカテゴリーの一つである。

本研究で取り上げた CeNiSn の場合には、低温で開くギャップが完全なものであるか、あるいは、フェルミレベルに状態密度の残る擬ギャップであるかが、長い間議論されていた (参考文献 1)。本研究では、CeNiSn の磁気抵抗測定において量子振動の観測に世界で初めて成功し (図 3、研究発表論文 6, 9)、CeNiSn のギャップが擬ギャップであることを証明し、この問題に決着をつけた。量子振動により観測されたキャリアーの有効質量は、自由電子の 10 倍以上であり、擬ギャップ生成の原因が確かに強い電子相関にあることが明らかになった。また、擬ギャップのエネルギースケールが小さいため、強磁場を加えることにより電

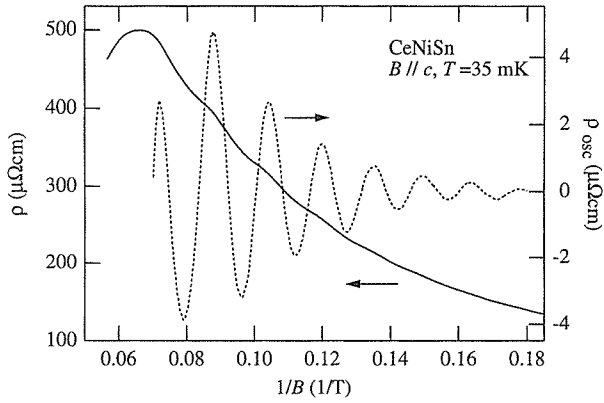


図 3 CeNiSn の磁気抵抗 (実線) とその振動成分 (点線) (研究発表論文 6 に基づく)。横軸は磁場の逆数。測定温度は絶対温度 0.035 度である。実線のエレメントの滑らかに変化する部分に多項式をフィットし、それを差し引くことで振動成分を得る。振動は磁場の逆数に対して周期的であり、量子振動効果によるものである。このことは CeNiSn にフェルミ面が存在する、つまり、本質的に金属であることを示す。振動の強度は温度とともに急激に減少し、絶対温度 $\sim 0.2\text{K}$ 以上では観測できなくなる。強度の温度変化から伝導電子の有効質量を見積もると、自由電子の 10 倍以上となり、電子相関の効果により伝導電子が重くなっていることが明らかになった。

子状態が変化すること期待されるが、実際にそのような変化を量子振動計測により捉えることに成功した (図 4)。さらに、高圧を加えることにより、この電子状態変化がどのような影響を受けるかを調べた (研究発表論文 3)。単純な理論的予想は、圧力とともに混成相互作用が強くなり、電子状態変化が起こる磁場が増大することであるが、得られた結果はこの予想と整合せず、混成相互作用以外のエネルギースケールも考慮する必要があることが明らかになった。

4 CaB₆—非磁性元素からなる高温強磁性体？

非磁性化合物である CaB₆ に、同じく非磁性の元素 La を微量ドーピングすることで、転移温度 600 K の強磁性が発現すると、1999 年に報告され大きな関心を集めている (参考文献 2)。通常、強磁性は *d* または *f* 電子の不完全殻を有する元素の化合物に現れるもので、このような強磁性は従来の理論的枠組みでは説明できない。

本研究においても (研究発表論文 1)、La をわずかにドーピングした CaB₆ において強磁性を確認した。しかしながら、試料によっては (強磁性ではなく) 強い常磁性を示すものもあり、強磁性領域が空間的に不均一な可能性を指摘した (図 5)。この物質の強磁性の有効な理論モデルとして、エキシトニック強磁性が提案されているが、これは価電子帯と伝導帯がごくわずかに重なった半金属的電子状態

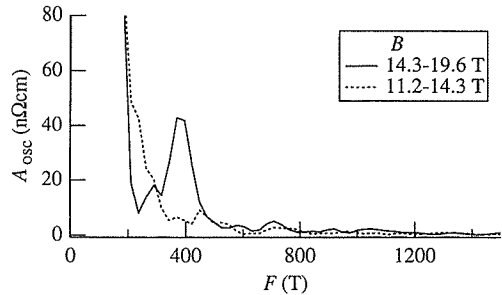
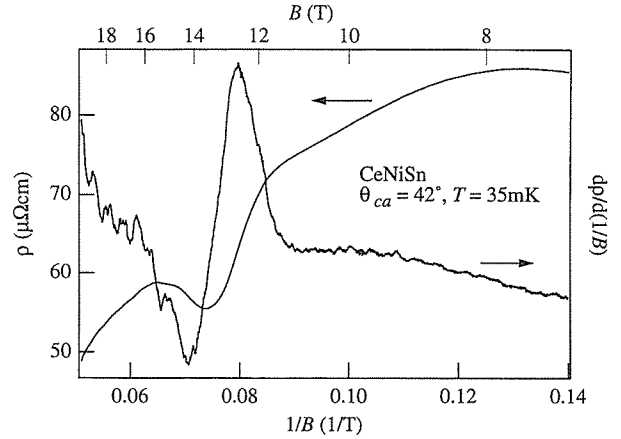


図 4 (上) 図 3 とは異なる磁場方位に対する磁気抵抗とその $1/B$ による微分 (研究発表論文 9 より)。この方位では、抵抗が 12-14 テスラ付近で急激に減少する (グラフの上のスケール参照)。この異常より高磁場側 (グラフで左側) で抵抗が周期的に振動していることが、微分カーブよりわかる。(下) 磁気抵抗対磁場の逆数の曲線にフーリエ変換を行った結果。抵抗が急減する異常より高磁場側 (実線) と低磁場側 (点線) に分けて変換した。横軸は振動周波数である。高磁場側のフーリエ変換にのみ明瞭なピークが現れ、確かに周期的な振動、すなわち、量子振動が存在することがわかる。磁場により電子状態が変化し、抵抗急減異常より高磁場側で新しいフェルミ面が出現したと考えられる。

を前提とする。他の研究グループからは量子振動の観測に基づき、実際に CaB₆ でそのような電子状態が実現しているとの主張がされている。我々も磁気抵抗測定において同様の量子振動を観測したが、対称性を検討した結果、これは試料中に含まれる不純物によると結論した。

5 おわりに

本研究では、主として強磁場、超低温下での精密物性計測を通じ、代表的な少数キャリア強相関系である CeP, CeNiSn, CaB₆ の電子状態を研究した。今後より広範に高圧を利用した研究を進めることで、電子相関に関する理解をより深めることが出来ると思われる。

なお本研究は、東北大学青木晴善教授、木村憲彰助手、梅田祐二氏、国井暁教授、鈴木孝教授、広島大学高嶋敏郎

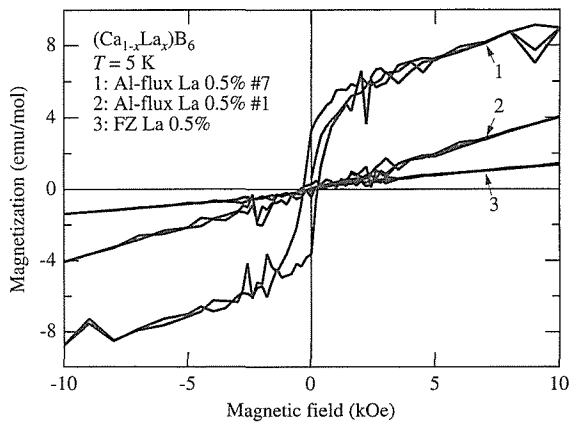


図 5 La を 0.5% ドープした CaB_6 の磁化曲線 (研究発表論文 1 より)。試料 1 と 2 はアルミニウムフラックス法、3 はフローティングゾーン法により作成した試料である。試料 1 のみが強磁性を示す。試料 2、3 の磁化率の温度変化を測定すると、キュリー則によく従う。これらの結果より、La ドープ CaB_6 の強磁性は、空間的に不均一でドメインとして存在し、ドメインが大きい場合は試料全体が強磁性に (試料 1)、ドメインが小さい場合は超常磁性になる (試料 2、3) と主張した。

教授、越前勇次研究員らとの共同研究として行われた。

参考文献

- 1) 高畠敏郎, 伊賀文俊: までりあ, 39 (2000) 38
- 2) Young, D.P., Hall, D., Torelli, M.E., Fisk, Z., Sarrao, J.L., Thompson, J.D., Ott, H.-R., Oseroff, S.B., Goodrich, R.G. and Zysler, R., Nature, 397 (1999), 412

研究発表

(口頭)

- 1) Magnetoresistance and magnetic susceptibility in CeNiSn, T. Terashima, C. Terakura, H. Aoki, Y. Echizen and T. Takabatake, 6th International Symposium on Research in High Magnetic Fields (RHMF-2000), 2000.7, Port
- 2) First Studies in the 45 T hybrid magnet at the NHMFL-Tallahassee: the high-field phase of organic and Kondo systems, J.S. Brooks, L. Balicas, M. Tokumoto, T. Terashima, Y. Echizen and T. Takabatake, 6th International Symposium on Research in High Magnetic Fields (RHMF-2000), 2000.7, Port
- 3) $(\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x)\text{B}_6$ の磁性と伝導特性, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 梅田祐二, 木村憲彰, 青木晴善, 國井 暁, 日本応用磁気学会第 24 回学術講演会, 2000 年 9 月
- 4) $(\text{La}, \text{Ca})\text{B}_6$ の強磁性は空間的に均一か?, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 藤田大介, 梅田祐二, 木村憲彰, 青木晴善, 國井 暁, 日本物理学会第 55 回年次大会, 2000 年 9 月
- 5) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ ($x=0.005$) における強磁性と常磁性, 梅田祐二, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 木村憲彰, 青木晴善, 國井 暁, 日本物理学会第 55 回年次大会, 2000 年 9 月
- 6) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ における強磁性と常磁性, 梅田祐二, 五十嵐直人, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 木村憲彰, 青木晴善, 國井 暁, 文部省科学研究費補助金特定領域研究 (B)「軌道の秩序と揺らぎ」研究会, 2001 年 1 月
- 7) CeNiSn のシュブニコフ・ドハース効果, 寺嶋太一, 寺倉千

- 恵子, 宇治進也, 青木晴善, 越前勇次, 高畠敏郎, 文部省科学研究費補助金特定領域研究 (B)「軌道の秩序と揺らぎ」研究会, 2001 年 1 月
- 8) Shubnikov-de Haas oscillations in the Kondo semimetal CeNiSn, T. Terashima, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Y. Echizen, and T. Takabatake, APS March Meeting, 2001.3, Seattle
- 9) $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ における強磁性と常磁性 2, 梅田祐二, 五十嵐直人, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 木村憲彰, 青木晴善, 國井 暁, 日本物理学会第 56 回年次大会, 2001 年 3 月
- 10) 近藤半金属 CeNiSn のシュブニコフ・ドハース振動, 寺嶋太一, 寺倉千恵子, 宇治進也, 青木晴善, 越前勇次, 高畠敏郎, 日本物理学会第 56 回年次大会, 2001 年 3 月
- 11) Shubnikov-de Haas Oscillations in CeNiSn, T. Terashima, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Y. Echizen and T. Takabatake, SCES2001, 2001.8, Ann Arbor
- 12) ESR, NMR, Transport and Magnetization Studies of CaB_6 Ferromagnetic System, S. Kunii, T. Aoki, K. Konno, M. Kawakami, C. Terakura, T. Terashima, Y. Umeda, N. Kimura and H. Aoki, International Conference on Strongly Correlated Electrons with Orbital Degrees of Freedom (Orbital2001), 2001.9, Sendai
- 13) Anisotropic Magnetism in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ and Related Borides, Y. Umeda, S. Minagawa, N. Kimura, H. Aoki, N. Igarashi, T. Terashima and S. Kunii, International Conference on Strongly Correlated Electrons with Orbital Degrees of Freedom (Orbital2001), 2001.9, Sendai

(誌上)

- 1) Ferromagnetism vs Paramagnetism and False Quantum Oscillations in Lanthanum-Doped CaB_6 , T. Terashima, C. Terakura, Y. Umeda, N. Kimura, H. Aoki and S. Kunii, J. Phys. Soc. Jpn., 69 (2000), 2423
- 2) Magnetotransport Studies of the Low-Carrier-Density Semimetal CeP, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, J.S. Qualls, T.F. Stalcup, S. Hill, J.S. Brooks, J.A.A.J. Perenboom, Y. Haga, A. Uesawa and T. Suzuki, Physica B, 281 & 282 (2000), 432
- 3) Magnetoresistance and magnetic susceptibility in CeNiSn, T. Terashima, C. Terakura, H. Aoki, Y. Echizen and T. Takabatake, Physica B, 294-295 (2001), 245
- 4) First studies in the 45 T hybrid magnet at the NHMFL-Tallahassee: the high-field phases of organic and Kondo systems, J.S. Brooks, L. Balicas, M. Tokumoto, T. Terashima, Y. Echizen and T. Takabatake, Physica B, 294-295 (2001), 408
- 5) Crystal-field Γ_8 -like state in magnetically ordered phases of CeP: its anisotropy and influence on electronic structure via high-field magnetotransport measurements, T. Terashima, S. Uji, H. Aoki, J. S. Qualls, J. S. Brooks, Y. Haga, A. Uesawa and T. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn., 70 (2001), 3683
- 6) Shubnikov-de Haas Oscillations in CeNiSn, T. Terashima, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Y. Echizen and T. Takabatake, Physica B, in press
- 7) ESR, NMR, Transport and Magnetization Studies of CaB_6 Ferromagnetic System, S. Kunii, T. Aoki, K. Konno, M. Kawakami, C. Terakura, T. Terashima, Y. Umeda, N. Kimura and H. Aoki, a supplement issue of J. Phys. Soc. Jpn., in press
- 8) Anisotropic Magnetism in $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ and Related Borides, Y. Umeda, S. Minagawa, N. Kimura, H. Aoki, N. Igarashi, T. Terashima and S. Kunii, a supplement issue of J. Phys. Soc. Jpn., in press
- 9) A low-density heavy-electron Fermi liquid in CeNiSn, T. Terashima, C. Terakura, S. Uji, H. Aoki, Y. Echizen and T. Takabatake, in preparation

結晶転位の第一原理電子論

計算科学技術共同研究推進制度

計算材料研究部（計算材料研究グループ）

大野隆央、館山佳尚、檜貝信一、小山紀久

早稲田大学理工学部

武田京三郎、白石賢二

平成 10 年度～平成 12 年度

要 約

本研究では、結晶中の転位の原子構造、電子構造、ダイナミクスを第一原理に立脚した理論的計算手法により明らかにし、得られた知見を基にして、転位が結晶の電子物性、光物性、機械的特性などに及ぼす効果、さらにヘテロ薄膜成長に及ぼす影響などについて原子レベルでの理解を深めることを目的とした。

半導体ヘテロ界面として、InAs/GaAs (110) および GaSb/GaAs (100) 界面におけるミスフィット転位の原子構造、電子状態を第一原理計算手法でミクロスコピックに解析した。その結果、前者の系ではミスフィット転位線上に「In 原子の非対称 5 配位構造」、後者の系では「5-7 員環構造」という特徴的な転位芯構造が出現することが明らかとなった。また、ミスフィット転位形成及び 3 次元島形成による歪み緩和を伴った半導体ヘテロ接合系の成長過程を、現象論的物質パラメーターである弾性定数と転位形成エネルギーを導入した自由エネルギーにより、マクロスコピックに解析した。その結果、界面が成長層で覆われるエピタキシー成長には 2 種類の相（層状成長する平坦な成長モードと数層の層状成長後に 3 次元島成長する粗い成長モード）が存在し、各相の成長膜厚に対する変化を定性的に記述する事に成功した。

このような、第一原理に基づく原子構造と電子構造の微視的描像と、熱力学的現象論に基づく自由エネルギーの巨視的描像とを融合させることにより、半導体ヘテロ接合系でのミスフィット転位形成機構を初めて体系的に議論した。この議論を踏まえて、半導体ヘテロ接合系での多形構造を含むエピタキシー成長に関する幾つかの指導原理を与えることが可能となった。

1 研究目的

結晶中の転位は実存結晶の電子・光物性に大きな影響を及ぼすにも関わらず、従来その解釈は連続媒質近似による古典力学モデルに基づくものが多かった。本研究ではこれら結晶転位をその電子構造まで逆戻り、第一原理計算により明らかにすることにより、量子論的立場から電子論的に考察することを目的とした。特に、従来の古典モデルによる巨視的物理量を電子構造に基づいた量子論的物理量と対応づけることにより、巨視的物理量の第一原理的解明を試みた。

2 研究方法

転位はあらゆる結晶中に広く存在する欠陥であると同時にその構造は母結晶それぞれに依存する。本研究の目標は個々の転位の電子構造を解明し、その電子論的特徴を抽出・体系化する事により、種々の物質結晶構造での転位の理論予測にある。このため個々の結晶転位に対する電子構造の解明が必要となる。しかしながら現時点においては代

表的物質中の典型的転位に対してもその第一原理電子論的描像は確立されていない。この様な背景の下、転位の合理的な第一原理電子論描像を得るためには、その母結晶の結晶構造・電子構造が第一原理電子構造計算により正確に記述される結晶でなければならない。

本研究の独創性はその対象を「半導体ヘテロ接合界面におけるミスフィット転位」に焦点を絞った点にある。転位自身は結晶構造の並進対称を破壊する不規則因子となるため、転位を内在する巨大クラスター計算（計算化学）あるいは巨大スーパーセル計算（計算物理）を完遂せざるを得ない。しかしながら前者では転位と表面との相互作用、後者では転位間相互作用が重大な問題となり、現実の描像が描けない。これに対し、半導体ヘテロ接合界面におけるミスフィット転位では転位自身が規則配列し大きな高次構造を持った超格子を形成するため、計算物理の手法が最大限適用できる。また転位間相互作用もミスフィット自身が此の相互作用を内在してはじめて形成されるため、必然的に計算過程で取り入れることが出来る。

本研究では、従って合理的第一原理電子論描像が可能な歪み転位に着目し、ヘテロ接合界面での転位を考察することにより、転位の第一原理的描像を得る手がかりを探った。研究は以下のように進めた。

第一期（転位記述構造モデルの決定）：一様均質な母結晶に比べヘテロ界面での歪みは局所性が強く、転位の記述には母結晶での cell より小さなものとなり得る。第一期では、転位の間隔と面方位に焦点をあて、ヘテロ界面での歪み転位構造を記述する最適 cell モデルを探索した。より複雑な転位を考察するにはより大きな supercell が必要となるが、cell 内に含まれる原子数は3乗のオーダーで増大する。ここにまさに本研究のスパコン利用の必要性と合理性がある。

第二期（典型的転位の電子論的特徴の抽出）：第一期で明らかにした最適 cell を用い、幾つかの典型的転位の電子構造を明らかにし、それぞれの電子論的特徴を抽出した。特に転位によって形成される dangling bond (DB) に注目し、DB 状態の局在性、バンド端とのエネルギー的關係、さらには転位構造の安定性との關係を中心に議論した。

第三期（転位のダイナミクス）：以上の結果を踏まえ、第一原理に基づく原子構造と電子構造の微視的描像と、熱力学的現象論に基づく自由エネルギーの巨視的描像とを融合させることにより、半導体ヘテロ接合系でのミスフィット転位 (MDs) 形成機構を体系的に議論した。

3 研究成果

3.1 研究成果の概要

我々は研究を半導体ヘテロ接合系でのミスフィット転位の一般化に還元し、その目的を達成した。研究成果は、次のように総括できる。「熱力学的現象論に基づく自由エネルギーの巨視的描像」と「第一原理に基づく原子構造と電子構造の微視的描像」とを融合させることにより、半導体ヘテロ接合系でのミスフィット転位形成機構理論を初めて体系的に議論することが可能となった。さらに、この結論を踏まえて同系での多形構造を含むエピタキシー成長の指導原理を与えることができた。

以下にその要点を列挙する。

- ・半導体ヘテロ接合界面での異なる原子構造の発生源およびその面方位依存性は、4配位価電子結合モデルに基づく構造的制約より、統一的に理解が可能となる。
- ・構造的制約から生ずる種々の異なった転位芯構造と系のエネルギー安定性は、DBの安定化に基づく電子論的制約から決定される。
- ・巨視的描像と微視的描像を組み合わせることにより、典型的な三種類の成長機構の違いが理論的に明らかとなった。
- ・さらに転位の発生する膜厚（臨界膜厚）ばかりでなく、

転位が最稠密に発生する膜厚（限界膜厚）までを理論的に予測が可能となった。

3.2 研究の経過

初年度の第一原理電子論に基づくミクロスコピックな取り扱いに加え、次年度導入した連続媒体モデルを基本としたマクロスコピック現象論を最終年度において拡張・発展させた。これはミスフィット転位 (MDs) の電子論に基づいた原子構造の検討により、MDs 形成機構が半導体ミスフィットヘテロ系のエピタキシー成長過程の鍵になることが明らかとなったからである。さらに半導体ヘテロ界面系で見られる3種類の成長過程の理論的解明を目指し、その機構の定式化と特徴の抽出を試み、同機構の差違を検討した。その結果、微視的描像と巨視的描像の融合により、従来現象論的パラメーターとして導入されていた物理定数の理論的定量化が可能となるばかりでなく、半導体ヘテロ界面系での成長機構の理論的体系化も可能となった。またここで得られた結果は成長機構を人為的に制御する指導原理を与える上で応用・実用化でも大きな意義をもつ。

3.3 研究成果の内容

3.3.1 ミクロスコピック描像

第一原理全エネルギー計算により、本系の電子構造並びに原子構造を詳細に検討した。また物理的本質を一電子描像から捉えるため、一電子強結合モデルでの解析も平行して行った。

図1と図2に第一原理電子構造計算によって得られた InAs/GaAs (110) および GaSb/GaAs (100) ヘテロ界面の構造を示す。これらの MD 転位芯の原子構造は実験的にも

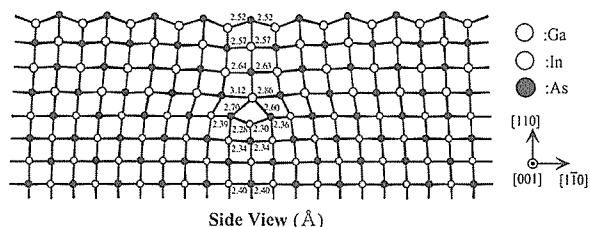


図1 第一原理電子論計算に基づく InAs/GaAs (110) ヘテロ界面構造

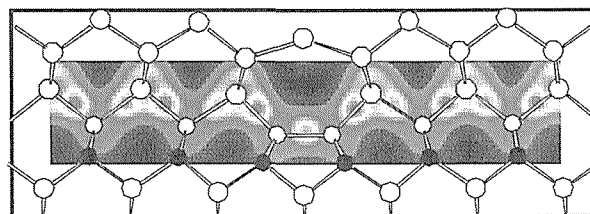


図2 第一原理計算による GaSb/GaAs (100) ヘテロ界面の原子構造と電子密度分布

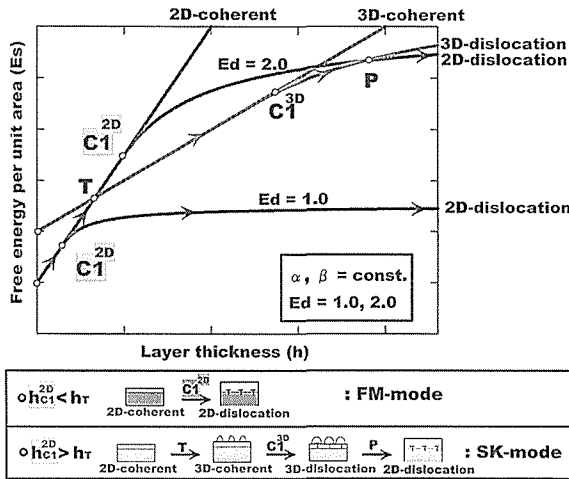


図3 連続媒体近似を用いた半導体ミスフィットヘテロエピタキシー成長の自由エネルギー変化および対応する二つ (SK と FM) の成長モード

理論的にも従来全く未知であり、今回の第一原理電子構造計算によって始めて明らかにされた構造である。特徴的なことは、前者の系では転位線上の「In 原子の非対称5配位構造」の出現であり、後者の系では「5-7 員環構造」である。

特筆すべきは、これら特異な転位芯構造を、4配位価電子結合モデルに基づく構造的制約と生成されるDBの安定化に基づく電子論的制約との協奏条件に還元することに成功した点である。この二種の制約条件はヘテロ界面を成す物質群によらない普遍性を有し、今回のInAs/GaAs(110)およびGaSb/GaAs(100)ヘテロ界面だけでなく、他の方位面あるいは他物質群さらには多方位面への適用も可能となる。

3.3.2 マクロスコピック描像

半導体ミスフィットヘテロ接合系でのエピタキシー成長機構にミスフィット転位(MDs)がどのように関与するかを体系的に探るためには自由エネルギーの定式化を行わなければならない。本研究では連続媒体近似に基づいて系の熱力学的自由エネルギーの定式化を試みた。理論展開において、二つの現象論的物質パラメーターである弾性定数と転位形成エネルギーを導入した。その結果、界面が成長層で覆われるエピタキシー成長には二種類の相(SKとFMモード)が存在し、各相の成長膜厚に対する変化を定性的に記述する事に成功した(図3)。

転位形成エネルギーが小さい場合は、系は2D整合成長の後、MDsを導入することにより格子歪みの緩和を行いながら成長を続ける(SKモード)。一方転位形成エネルギーが大きいと、MDsを形成する前に3D的島形成が先に生じ、歪み緩和を行ってしまう。しかしながらその緩和は完全ではなく、成長に伴いミスフィット歪みエネルギーが

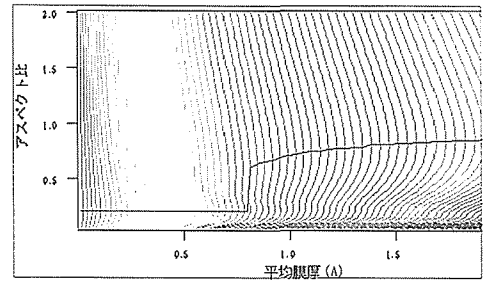


図4 三次元島形成を伴うVW型成長下でのVW島アスペクト比と成長膜厚の関係。図中の実線は形成されるVW島の最適アスペクト比を示し、島形状はこのアスペクト比に従って変化する。アスペクト比が一定の値をとっている間はVW島下にはMDsは形成されない。横軸が平均膜厚を示していることに注意。

蓄積するため、臨界を超えるとMDsを形成する事により系は余剰歪みエネルギーを解放する。これはFMモード成長に相当する。このようにミスフィット歪み緩和機構としてMDs形成を含めると半導体ミスフィットヘテロ接合系での特徴的な成長機構(SKとFM)がよく記述出来ることが明らかとなった。

我々はさらに塗れ面のないVW型成長機構に関しても理論の拡張を試みた。これまでVW島形成における形状の差異を定式化することが困難であり、定量的議論ができなかったが、我々は塗れ層と島層の表面エネルギーの差に着目することにより、島形状を接地面積に対する島体積の比(アスペクトレシオ)に還元し、定式化に成功した。このアスペクト比を新たな変分パラメーターとみなし、系の自由エネルギーの最低値を示す軌跡を同様に探った。その結果VW型成長において、MDsの入らない格子整合成長相では、形成島形状に関わらずその最適アスペクト比は一定の値を保存しながらVW島が成長することが明らかとなった。これは格子不整合による歪みがVW島の単純な相似拡大に伴う体積変化で緩和されるならば、系は格子整合成長が可能であることを意味する。

ところが転位形成が始まるとそのアスペクト比は増大する。これはVW島下で発生するMDsは転位形成エネルギーの不安定化を内在しているため、VW島の接地面積割合を低下させるために、嵩高いVW島を形成する事を意味する。

アスペクト比を自由エネルギー変分空間に導入したことにより、VW島の成長過程にともなう変化も定性的に議論することが可能となった。図5に示すように始め4角錐が出来やすいが、成長にともない4角柱への変化が予想される。

3.3.3 ミスフィット転位による高次構造の電子論

我々はさらに第一原理電子構造計算に基づく原子構造の微視的検討と歪み分布の定量的解析により、MDsが互い

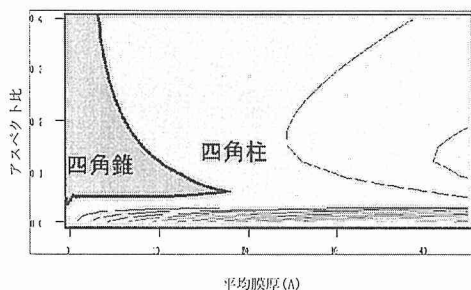


図 5 最適アスペクト比と予想される形成 VW 島の形状変化。濡れ層と島層の表面エネルギーの差は形状によらないとした。

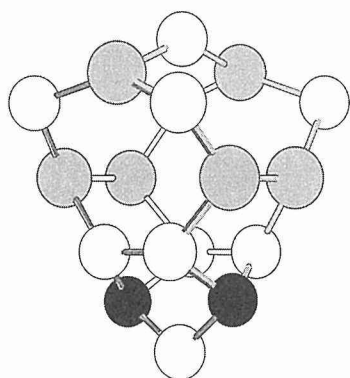


図 6 構造的制約条件と歪み分布から予想される (100) 面上の半導体ミスフィット転位の交差芯構造

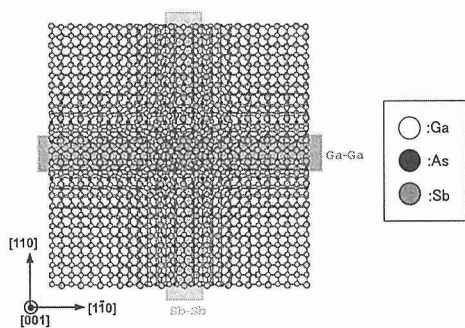


図 7 (100) 面状に出現可能な交差型 MDs のネットワーク。ここでは GaSb/GaAs (100) を例に示す。

に交差する高次構造を有するヘテロ接合界面へ研究を進展させた。歪み分布を考慮した構造的制約条件は図 6 のような交差型 MDs 芯構造を与える。

こうして格子不整合度を用いた構造的制約条件を用いることにより、われわれは結晶軸一方向に沿った完全転位および積層転位の記述ばかりでなく、従来全く考察されていない交差型転位が網目状ネットワークを組んだあらたな高次構造も議論可能となった (図 7)。

直交する転位の交差点を有するこのような高次構造は、

電子論的にもギャップ内の複数の局在準位等これまでに見られない特徴を生じさせる。特筆すべきは、これらの原子構造並びに電子構造の特徴も、構造論的制約に基づく交差点近傍の芯構造に還元することにより、その起源が転位間相互作用により生じていることを理論的にはじめて明らかにした点である。

4 結 語

本研究では二つの重要な指導原理が得られた。ひとつは、ヘテロ界面系の電子構造と原子構造を解明する上での指導原理である「構造的制約と電子論的制約」。他は界面での成長機構を解明する上での指導原理である「第一原理に基づく微視的描像と連続媒体近似による巨視的描像の融合」である。これらは代表的な二つの面方位 (100) および (110) 面での半導体ミスフィットヘテロ接合系に適用可能であることを実証した。

残る課題は他の面方位や高次面方位での適用の可能性を明らかにし、より一般的な形の指導原理にまとめ上げることがある。また研究の過程において新しく生じてきた転位芯が高次構造ネットワークを構成する系は、その規則的自己組織化性と交差点構造の特殊性 (たとえば空孔性など) を電子デバイス等に積極的に利用し得る可能性がある。さらには成長機構の議論は静的断熱近似下において行ったが、より動的な過程を加味した取り扱いが必用となる。本研究プロジェクトで培われた計算科学の手法を積極的に利用し、このような前人未踏の領域に果敢に挑戦したい。

研究発表

(論文)

- 1) N. Oyama, E. Ohta, K. Takeda, K. Shiraishi and H. Yamaguchi: "First-Principles Calculations for Misfit Dislocations in InAs/GaAs (110) and GaAs/InAs (110) Heteroepitaxies." *Journal of Crystal Growth* 201/202, 256 (1999).
- 2) N. Oyama, E. Ohta, K. Takeda, K. Shiraishi and H. Yamaguchi: "First-Principles Calculations for Misfit Dislocations in InAs/GaAs (110) Heteroepitaxy." *Surface Science* 433-435, 900 (1999).

(国際会議)

- 1) N. Oyama, K. Okajima, E. Ohta, K. Takeda, K. Shiraishi, H. Yamaguchi, T. Ito and T. Ohno: "Theoretical Study on the Effect of Misfit Dislocations on the Formation of InAs Quantum Dots on GaAs Substrate." *MRS Symposium Fall Meeting, Boston, USA, 29th November - 3rd December 1999*
- 2) N. Oyama, K. Okajima, E. Ohta, K. Takeda, K. Shiraishi, H. Yamaguchi, T. Ito and T. Ohno: "Density Functional Calculations of Misfit Dislocations at the InAs/GaAs (110) Heterointerface." *ISSS, Tokyo, JAPAN, 29th November - 1st December 1999*

(国内会議)

- 1) 小山紀久, 太田英二, 武田京三郎, 白石賢二, 山口浩司, 伊

- 藤智徳, 大野隆央:「InAs/GaAs (110) ヘテロ界面中の転位形成過程に関する第一原理的考察」(招待講演)日本表面科学会 表面科学研究会, 1999年5月(慶応大, 三田)
- 2) 小山紀久, 岡島 康, 太田英二, 武田京三郎, 白石賢二, 山口浩司, 伊藤智徳, 大野隆央:「自己組織化量子ドット形成におけるミスフィット転位の影響」2aT4 第60回応用物理学学会学術講演会, 1999年9月(甲南大, 神戸)
 - 3) 小山紀久, 太田英二, 武田京三郎, 白石賢二, 山口浩司, 伊藤智徳, 大野隆央:「InAs/GaAs ヘテロ界面ミスフィット転位中の新奇5配位構造と成長モードとの関係」2aT5 第60回応用物理学学会学術講演会, 1999年9月(甲南大, 神戸)
 - 4) 小山紀久, 岡島 康, 太田英二, 武田京三郎, 白石賢二, 山口浩司, 伊藤智徳, 大野隆央:「自己組織化量子ドット形成におけるミスフィット転位の影響」(招待講演)電子情報通信学会ソサイエティ大会, 1999年9月(日本大, 船橋)
 - 5) 小山紀久, 岡島 康, 太田英二, 武田京三郎, 白石賢二, 山口浩司, 伊藤智徳, 大野隆央:「結晶成長初期過程におけるミスフィット転位の影響」(招待講演)「ミクロな結晶成長メカニズムの解明に向けて(ii)」, 下田ワークショップ, 1999年11月(軽井沢プリンスホテル, 軽井沢)
- (口頭発表)
- 1) 秋季第60回 日本応用物理学学会学術講演会, 2aT6, 神戸1999
 - 2) Third International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, Japan, 25th-29th Oct. 1999: Poster Session, P4-3.
 - 3) MRS Symposium Fall Meeting: Poster Session 17-22, Boston, USA, 29th November - 2nd Dec. 1999
 - 4) 第11回日本MRS学術シンポジウム: Poster Session, 2-4-P09-M Kawasaki, Japan, 16th-17th Dec. 1999
 - 5) 宮城島規, 岡島 康, 武田京三郎, 小山紀久, 大野隆央, 白石賢二, 伊藤智徳:「半導体格子不整合系でのヘテロエピタキシャル成長とミスフィット転位」第31回結晶成長国内会議(NCCG-31) 2000年7月(名古屋大, 名古屋)
 - 6) 宮城島規, 岡島 康, 武田京三郎, 小山紀久, 大野隆央, 白石賢二, 伊藤智徳:「半導体ヘテロエピタキシャル成長におけるミスフィット転位とドット形成の役割」第61回: 応用物理学学会学術講演会 2000年9月(北海道工業大学, 北海道)
 - 7) 宮城島規, 岡島 康, 武田京三郎, 小山紀久, 大野隆央, 白石賢二, 伊藤智徳:「半導体ヘテロエピタキシャル成長機構のエネルギー論」第48回: 応用物理学関係連合講演会 2001年3月(明治大学, 東京)

クリープデータシートの作成（V）

力学機構研究部

入江宏定

評価ステーション

阿部富士雄、馬場栄次、田中秀雄、横川賢二、久保 清、村田正治、
大場敏夫、九島秀昭、清水 勝*、金丸 修、中野恵司、宮崎秀子、
田淵正明、澤田浩太、山口弘二

材料創製ステーション

木村一弘、宗木政一

力学機構研究部

山崎政義、本郷宏通、渡部 隆、藤田充苗

第2研究グループ

八木晃一

要 約

本研究は、昭和41年度に開始された金属材料技術研究所（現 物質・材料研究機構）クリープデータシート作成プロジェクトの第V期として実施したもので、国産耐熱金属材料について10万時間を目標とする長時間クリープ破断及び長時間クリープ試験を当初の計画に従って継続実施し、高温機器の安全性や信頼性確保の基盤となる標準参照的なクリープデータシートを作成して公表するとともに、長時間クリープ破断強度特性を変形挙動や微細組織変化に注目して評価解析した。

10万時間データを掲載したB版の出版は従来分と合わせて31材種に達し、これで昭和41年度に開始した当プロジェクトの当初の目標は概ね達成したことになる。また、10万時間試験材の組織写真や組織関連データを掲載した金属組織写真集を今期初めて出版した。

長時間クリープデータの付加価値を高める研究面では、微細組織変化の観察を踏まえたクリープ変形挙動解析をより一層強力に進めた。また、当プロジェクトの研究成果は、平成9年度よりスタートした高強度フェライト系耐熱鋼開発に関する新世紀構造材料研究においても、長時間クリープ強度向上の指導原理として十分に活用された。

さらに、オールジャパンの委員会や研究会を組織するとともに、事故調査、国際会議のコーディネイトにも積極的に参画するなど、社会との関わりを一層深めた。

1 緒 言

材料基盤情報技術に関しては、これまで各研究機関や学会等において材料データベースの重要性が認識されこれを整備する努力がなされてきたが、近年特に、安全・安心に対するニーズが強調されるとともに、都市基盤や社会インフラ基盤の整備もしくは再整備、グローバルな材料選択のためのデータの展開等への早急な取り組みが求められている。

クリープデータシート活動は、昭和41年にプロジェクトを開始して以来、研究者個人の枠を超えて計画的かつ組織的でも長期展望の下に展開されてきた。すなわ

*平成12年 辞職

ち、30年以上の長期間にわたり10万時間目標の長時間クリープデータを継続して取得し、質の高いデータをクリープデータシートとして出版し国内外の関係機関に配布するとともに、得られたデータの解析・評価研究を重ね、世界的に類を見ない膨大な量のデータ及び優れた研究ポテンシャルを蓄積してきた。その結果、高温機器の設計妥当性評価、寿命・予寿命評価等の精度・信頼性を格段に向上させるとともに、社会・産業界からの要請に的確に応えてきた。

平成8年度から12年度までの5年間に実施した「クリープデータシート作成-V」においては、

(1) 当初の計画に従って、これまで進めてきたクリープ

データシート作成の継続

- (2) クリープ変形挙動解析や微細組織観察に基づいた、10万時間程度の長時間におけるクリープ強度特性の解明
- (3) 長時間クリープによる材質劣化因子の解明及び微細組織変化を系統的にまとめた「金属組織写真集」の出版
- (4) 今後の高温材料研究や長時間クリープ試験のニーズ調査、および、将来のプラント高温化にとってキーとなる耐熱鋼、耐熱合金のサンプリング
- (5) クリープ分野での産学官（独）連携や国際会議開催など、積極的なコーディネイト活動

を特に重視し、これらの活動を通して、国内外のクリープ関連研究を先導する中核としての責務を果たしていくことに心掛けてきた。

本報告書は、「クリープデータシート作成Ⅴ」における長時間クリープ試験の進捗、試験データの出版状況、長時間クリープ特性解明を目的とした各種研究成果、並びに、産学官（独）連携や国際会議開催などのコーディネイト活動をまとめたものである。これ以前に実施した「クリープデータシート作成Ⅰ～Ⅳ」の成果は、既報¹⁻⁴⁾を参照されたい。

2 クリープデータシートの作成

2.1 計画の進捗状況

昭和41年度に開始されたクリープデータシート作成計画は、昭和41年度～昭和55年度を第Ⅰ期、昭和56年度～昭和60年度を第Ⅱ期、昭和61年度～平成2年度を第Ⅲ期、平成3年度～平成7年度を第Ⅳ期として進められ、平成8年度～平成12年度を第Ⅴ期として継続された。第Ⅰ期はクリープ破断試験データシート作成の計画、実施と数万時間のクリープ破断データを含むクリープデータシートの初版を出版の時期として、第Ⅱ期では、第Ⅰ期の継続と非弾性解析用クリープ変形データシートのための計画を作成した。第Ⅲ期は、本プロジェクトの目標である10万時間クリープ破断データを含むクリープデータシートB版を初めて出版するとともに、第Ⅱ期で計画した非弾性解析用クリープ変形データシート作成のための試験を開始した。また、高温機器用構造材料として重要性が高まっていた9Cr系鋼2材種及びSUS316FRの計3材種を新たにサンプリングして試験を開始した。第Ⅳ期では、従来からの長時間クリープ破断試験、クリープ試験、リラクセーション試験を継続実施した。初めてリラクセーションのクリープデータシートを刊行した。データシートに記述しきれないクリープデータシート計画、試験材料、クリープ試験技術、解析方法等に関する情報を資料集として刊行した。将来を見越した耐熱鋼及び耐熱合金の動向調査を行い、超々臨界圧火力発電プラント用フェライト鋼及び高速増殖炉用耐熱鋼のサンプリングを行った。

第Ⅴ期では、(1)クリープデータシート作成計画に従っ

表 1 第Ⅴ期（平成8年度～平成12年度）に出版したクリープデータシート

平成年度	CDS No.	規格・製品形状	主要化学成分	用途
8	11B	SCMV 4 NT (板)	2.25Cr-1Mo	ボイラー・圧力容器
	43	ASME SA-213 T91 (管)	9Cr-1Mo-V-Nb (Mod. 9Cr-1Mo)	ボイラー・熱交換器
		ASME SA-387 GR91 (板)	9Cr-1Mo-V-Nb (Mod. 9Cr-1Mo)	ボイラー・圧力容器
	44	Boiling materials (棒) (応力リラクセーション)	1Cr-0.5Mo-0.25V 12Cr-1Mo-1W-0.25V	高温用ボルト材 高温用ボルト材
9	10B	SUH 616-B (棒)	12Cr-1Mo-1W-0.3V	タービンブレード
	19B	STBA 26 (管)	9Cr-1Mo	ボイラー・熱交換器
	45	SUS 316 FR (板)	18Cr-12Ni-Mo-N	
10	26B	NCF 800H TB (管)	Fe基21Cr-32Ni-Ti-Al	熱交換器
	41A	NCF 600-B, P, TB (棒、板、管)	Ni基15.5Cr-8Fe	高温用棒、 化学工業用板、管
		火 STBA 27 (管)	9Cr-2Mo	発電ボイラー
	46	火 SFVAF 27 (板)	9Cr-2Mo	発電用
	47	NCF 800H-B (棒) (応力リラクセーション)	Fe基21Cr-32Ni-Ti-Al	耐食耐熱合金棒
		SUS304H TB (管)	18Cr-8Ni	
N-1	長時間クリープ試験材の 微細組織写真集		ボイラー・熱交換器	
11	27B	NCF 800H-F (板)	Fe基21Cr-32Ni-Ti-Al	耐食耐熱合金板
	33A	N155 (鋳造品、鍛造品)	Fe基21Cr-20Ni-20Co-3Mo- 2.5W-(Nb+Ta)-N	ガスタービンブレード
	40A	STBA 510 (管)	0.2C-1.3Mn	ボイラー・熱交換器
12	6B	SUS 316H TB (管)	18Cr-12Ni-Mo	ボイラー・熱交換器
	28B	SUS 347H TB (管)	18Cr-12Ni-Nb	ボイラー・熱交換器
材料強度データシート資料 18 TESTING PLAN AND TESTING PROCEDURES FOR NRII CREEP DATA SHEETS PROJECT				

て、従来からの長時間クリープ破断試験、クリープ試験、リラクセーション試験を継続実施した。(2)300番台ステンレス鋼について、クリープ変形中の微細変化やクリープ損傷蓄積過程をまとめ、クリープデータシートのファクトデータと組み合わせ、金属組織写真集として初めて刊行した。(3)大型複合発電のように21世紀に実用化の可能性の高い超高温プラントの材料として、Ni基超耐熱合金 In738LCをサンプリングし、クリープ破断試験を開始した。

2.2 長時間クリープ変形・破断データの取得状況

長時間クリープデータシート作成のために第Ⅴ期までにサンプリングした試験材料は、47材種・372ヒートである。これまで、10万時間を越えるクリープ変形・破断データを取得した試験片数は、試験中のものを含めて約600本に達する。

第Ⅳ期にサンプリングした超々臨界圧火力発電プラント用フェライト鋼2鋼種、原子力用低炭素中窒素 SUS316-HP 鋼鋼板及び第Ⅴ期にサンプリングした Ni 基超耐熱合金 In738LC については、約2万時間程度までのクリープ変形及び破断データを取得した。

クリープ変形データシート発刊のために、代表的な5材種（JIS SCMV 4NT/STBA 24、JIS SUS304、JIS SUS316、JIS SUS321、JIS NCF800H）についてクリープ変形試験を実施している。

2.3 クリープデータシートの刊行

物質・材料研究機構クリープデータシートは原則として

表 2 クリープデータシート出版状況 (平成 13 年 3 月現在)

材 種	材料数	ヒート数	初版	A 版	B 版	総数
炭素鋼	3	19	3	3	2	8
低合金鋼	14	141	14	14	11	39
高合金鋼	20	164	18	15	12	45
超合金	10	48	9	9	6	24
総 計	47	372	44	41	31	116

各材種毎に 1 分冊にまとめ、発行順に通し番号 (NIMS/CDS/No.) を付けて刊行している。各材種のデータシートはおおよそ 1~2 万時間、3~5 万時間、そして 10 万時間のデータが得られた時点でそれぞれ初版、A 版そして B 版として発表している。

表 1 に第 V 期に発刊されたクリープデータシートの一覧を、表 2 にこれまでの出版状況を示す。10 万時間を越えるクリープ破断データを掲載した B 版の出版は、第 V 期に 7 材種について行い、従来分と合わせて総数 31 材種に達した。

2.4 ニーズ調査

2.4.1 材料強度データシート利用状況調査

データシート利用者について、数十年間にわたって登録された研究者に配布しているが、利用者の配置転換、退職、組織の統廃合などによって、配布先が重複していたり、不必要になっていたりして、確実にわたっているとは限らないのが現状である。そこで、データシート配布の効率化と利用状況を把握するため、データシート編集委員会と共同で、(株)日鐵技術情報センターに委託し、平成 11 年度にデータシート利用状況調査⁵⁾を行った。

調査は事前調査と本格調査の二段階のアンケート調査をおこなった。事前調査では、送付先の確認調査と今後データシート送付を希望するか否かの質問に答えてもらうことにした。本格調査では、利用方法、保管方法、改善点などの項目と共に、利用者の立場からの意見を聴取した。また、「材料強度データシート委員」、「クリープ検討会委員」及び「基準疲労特性検討会委員」、「溶接継手疲労特性検討会委員」の各委員へのヒアリング調査も同時に実施した。

事前調査のクリープデータシート関係対象者は国内約 240 件、海外約 200 件である。国内の回答率は 66%、海外は 41% であった。

本格調査のアンケート送付先は、国内約 180 件、海外約 80 件である。国内の回答率は 80%、海外は 40% であった。

事前調査の結果、利用者の約半分からデータシートの配布希望があった。また、従来片方しか配布されていなかったが、今後は、クリープ、疲労両方のデータシート配布希望の要望が多かった。

本格アンケートでは「データシートの電子化」、「新しいデータの追加」や「より分かり易い利用方法」など貴重な意見が寄せられた。また、「材料強度データシート委員」、「クリープ検討会委員」のヒアリングの結果、データを必要

表 3 データシート試験材のサンプリング計画

	必要性/緊急性の高い材料	次期検討材料	従来材料	備考
超・臨界圧発電用 フェライト鋼	○FN616(Fe-0.18Mo-1.3VCrNb鋼) ○CN608(Fe-0.48Cr-0.65Mo鋼) ○CH625(Cr-25Cr-1.8Nb鋼) ○Mod.5Cr-1Mo(Fe-Cr-1Mo-VNb鋼)*	・Co添加高Crフェライト鋼		
ボイラ・熱交換器 用ステンレス鋼 (4相焼結等)	○J18Cr系 ○Super304H(18Cr-20Ni-CbNb鋼) ・Tensolloy-4(18Cr-8NiNb鋼) □ J137鋼(4相焼結処理材) ○J20-25Cr系 ・M709(20Cr-25NiMoNbTi鋼) ・Tensolloy-3(20Cr-15NiNb鋼) □H30Cr(20Cr-20NiNb鋼)			
高圧タービン用ロ ータ材	・12Cr-Wo-V-Ti-N鋼 ・12Cr-Mo-V-Nb-N鋼 ・12Cr-Mo-V-Nb-N鋼			規格化されていないので、サンプリングし難い。
石油化学 装置用圧力容器用	○S354(Fe-0.22VCr-0.25Cr-1Mo-0.25Ni鋼)	・S319(F2V(Fe-Cr-0.25V鋼))		
原子力用 (高温増産炉)	○低炭素・中炭素系超合金材 (SU316-SP)			
超高温ガスタービ ン用	△IN-738LC(Ni基超合金) ○Hastelloy X ・Inco-80 ・IN-752	・Inconel 617 ・EN63-2(Ni基超合金) ・EN63-1(Ni基超合金) ・Haynes 230(Bi-Cr-N系) ・Nimonic 80A	・Ni基超合金超合金 ・Ti-Al合金超合金	
その他	○Inconel 718	・Inconel 625 (超合金)	・相変態鋼:IP-Nb、IP-Nb-Ti、 0.5C-25Cr-15Ni-3Nb-Ti) ・W-Ni超合金 K30Cr-15W-Ni) 超合金 AS 4928(Ti-6Al-4V)等 ・アルミナ分散強化超合金	・Zr225Zr、Zr70 ・化学工業、ゴミ発電

○:平成7年度サンプリング済み △:平成8年度サンプリング済み ◇:平成11年度サンプリング済み □:次期サンプリング *ヒート追加

以上に加工したり、費用をかけたり、解析などに手をかけることには反対する意見が多く出された。しかし、利用者のレベルや必要性に応じては、電子化の方向を否定するものではなかった。

2.4.2 データシート材料のニーズ調査

現在のクリープデータシート試験材は、ほとんどが 1960 年代以前に開発されたものである。その後、省資源、地球環境問題等の観点からプラント温度の高温化が強く望まれ、それに対応すべく高強度材が多数開発されてきた。このため、プラント温度の高温化にとってキーとなる材料をサンプリングして、長時間クリープデータを取得していく必要がある。このような観点から、クリープ検討会でのアンケート調査、メーカーやファブリーケータへの聞き取り調査を元に、新たにサンプリングするクリープデータシート試験材を選定した。表 3 にクリープデータシート試験材サンプリング計画を示す。

材料選定基準は以下の通りとした。

- 2020 年頃までのニーズを見越した検討
(計画立案から 10 万時間データ出版まで (B 版) 約 20 年を要する)
- 規格材を原則とする
(規格化されていなくても普遍性やニーズの高い材料は取り上げる)

第 V 期では平成 8 年度にガスタービン用 Ni 基超合金 IN 738LC をサンプリングした。IN738LC は大型ガスタービン動翼に使用されつつあり、長時間クリープデータの整備が強く望まれている。

平成 11~12 年度にかけて超々臨界圧発電ボイラ用 ASME T91 (Mo. 9Cr-1Mo)、超高温用ガスタービン材料として Ni 基超合金 Inconel 718 をサンプリングした。ASME T91 は平成 2 年度にサンプリングしているが、今回、新溶製材として 4 ヒートサンプリングした。

3 クリープデータシートに関連した研究成果

3.1 フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ変形および強度特性

(1) 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ強度特性に及ぼす初期組織の影響

一般に耐熱金属材料のクリープ強度は、定常あるいは最小クリープ速度と破断時間で評価されるが、これら2つのパラメータだけではクリープ変形挙動を的確には表現できないため、クリープ曲線そのものを数式表示する手法がいろいろと提唱されている。その一つとして修正θ法⁶⁾がある。修正θ法ではクリープ曲線は次式で表現される。

$$\epsilon = \epsilon_0 + A \{1 - \exp(-at)\} + B \{\exp(at) - 1\} \quad (1)$$

ここで、 ϵ はひずみ、 t は時間、 ϵ_0 , A , B および α はクリープ曲線解析により決定されるパラメータである。しかし、実用耐熱金属材料でしばしば認められるクリープ速度が2つの極小を示すような複雑なクリープ変形挙動を的確に表現することはできない。複雑なクリープ変形挙動が生ずるのはマイクロ組織が変化するためである。したがって、クリープ変形挙動に基づきクリープ強度特性を検討するためには、クリープ変形挙動に及ぼすマイクロ組織変化の影響を考慮することが必要である。本研究では、熱処理が異なる3種類の2.25Cr-1Mo 鋼、すなわち焼なまし処理 (Ann.) された STBA 24、焼ならし・焼戻し処理 (N.T.) された SCM V 4 NT および焼入れ・焼戻し処理 Q.T.) された ASTM A 542 を供試材として、修正θ法によるクリープ曲線解析を行い、長時間のクリープ変形特性に及ぼす初期組織の影響を調べ、クリープ変形中に生ずる組織変化と長時間クリープ強度特性との関連について検討を行った^{7,8)}。

図1は Larson-Miller パラメータ (LMP) を用いて整理した3鋼種のクリープ破断強度を示す。高応力域では、Q.T. 材は Ann. 材および N.T. 材に比べて高いクリープ破断強度を有するが、応力の低下に伴いその差は減少し、約 100 MPa 以下の低応力域ではクリープ破断強度の鋼種間差は消滅した。これら3鋼種について修正θ法によるクリープ曲線解析を行った結果、クリープ破断強度の鋼種間差は図2に示す速度定数 α の違いに起因しており、 α 値の

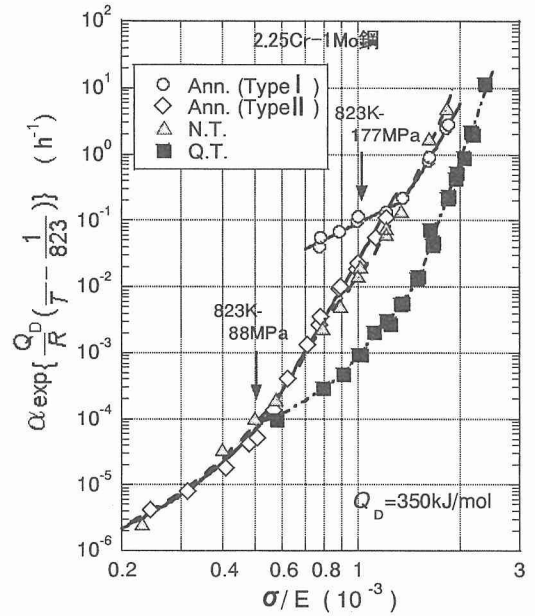


図2 2.25Cr-1Mo 鋼の修正θ法による速度定数 α の応力および温度依存性

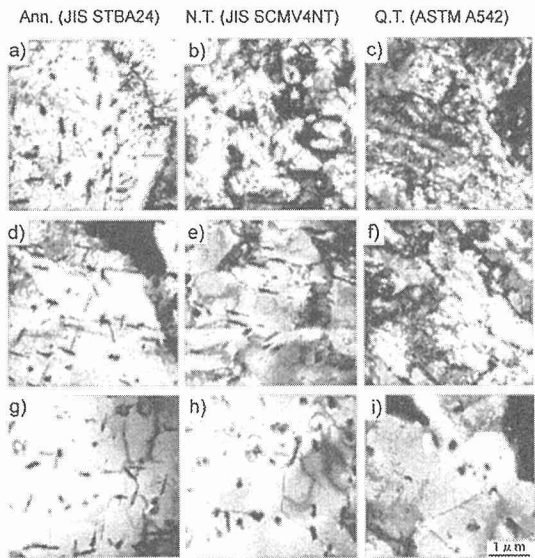


写真1 2.25Cr-1Mo 鋼の熱処理まま材と 823 K-177 および 88 MPa クリープ破断材の透過電顕組織

写真1 2.25Cr-1Mo 鋼の熱処理まま材と 823 K-177 および 88 MPa クリープ破断材の透過電顕組織

鋼種および応力依存性は LMP で整理したクリープ破断強度 (図1) と定性的に良く対応していた。供試材3鋼種の熱処理ままおよび 823 K でクリープ破断した試験片の透過電顕組織を写真1に示す。供試材3鋼種のクリープ強度特性は高応力・短時間では初期組織の違いに強く依存し、他の2鋼種に比べて高いクリープ破断強度を有する Q.T. 材は長時間で破断したにもかかわらず微細な炭化物および高い

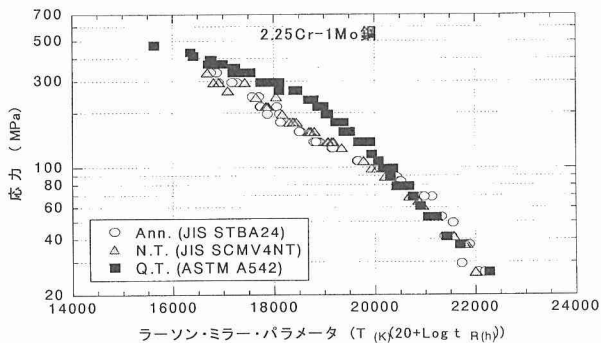


図1 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ破断強度特性

転位密度が観察され、他の2鋼種よりも小さな α 値を示した。しかし、低応力・長時間ではいずれの鋼種でも組織の回復が十分に進行し、クリープ破断強度および速度定数 α の鋼種間差も消滅することが明らかとなった。以上の結果から、速度定数 α は初期組織そのものではなく微細炭化物および転位組織の高温安定性に依存し、クリープ強度の高い微細な初期組織を高温で長時間安定に維持できる材料ほど α の値が小さいことが明らかになった。また、このことから長時間のクリープ強度特性を評価するためには高温における組織の安定性を的確に評価することが重要であり、修正 θ 法の速度定数 α はそのための指標の一つと成りうるものと結論した。

(2) 1Cr-0.5Mo 鋼のクリープ変形挙動と長時間クリープ強度に及ぼす組織変化の影響

多くの実用耐熱金属材料でクリープ速度の極小値が複数出現するという複雑なクリープ変形挙動がしばしば認められる。また、それに対応して応力-破断時間曲線はS字型の屈曲を示す。そのため、複雑なクリープ変形挙動は短時間データの外挿による長時間クリープ強度の予測を困難にする重要な因子である。クリープデータシートの作成(IV)では、クリープ速度が2つの極小値を示す1Cr-0.5Mo 鋼(STBA22)のクリープ変形挙動を前半部(I型)と後半部(II型)に分けてクリープ曲線解析を行うことにより、複雑なクリープ変形挙動及びクリープ強度特性を表現できることを明らかにした。本研究では、複雑なクリープ変形挙動が生ずる機構を明らかにすることを目的に、前時効により意図的に組織を変化させた1Cr-0.5Mo 鋼を用い、クリープ変形挙動に及ぼす初期組織および組織変化の影響について検討を行った^{9,10)}。

1Cr-0.5Mo 鋼の823および873Kにおける応力-破断時間曲線を前時効材の結果と併せて図3に示す。受入れままの試料(以下、未時効材と呼ぶ)では、応力-破断時間曲線にS字型の屈曲が認められ、屈曲が認められる温度域ではクリープ速度-時間曲線にも屈曲が認められた。クリープ速度-時間曲線に屈曲が生ずる時間域は応力に依存せず一定であり、応力-破断時間曲線でS字型の屈曲が認められる時間域にほぼ対応していた。未時効材と時効材のクリープ破断強度を比較すると、応力-破断時間曲線がS字型屈曲を示す条件よりも高応力短時間側では前時効によりクリープ破断時間が著しく低下するが、低応力長時間側では前時効の影響はほとんど認められなかった(図3)。未時効材と時効材とで破断時間に差のなくなる873K、応力88MPaにおける両鋼のクリープ速度-時間曲線を図4に示す。時効材では約200h以下の短時間域におけるクリープ速度は未時効材に比べて約10倍の大きな値を示し、未時効材で認められる複雑なクリープ変形挙動は消滅する。しかし、200h以上の長時間域では時効材と未時効材とで加速クリープ域の変形挙動は類似していた。この873K、応

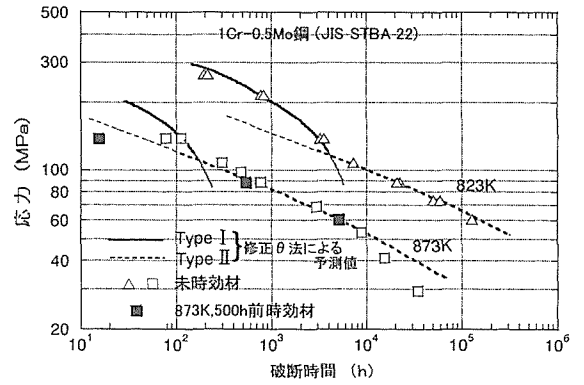


図3 1Cr-0.5Mo 鋼の未時効材と前時効材のクリープ破断強度特性の比較

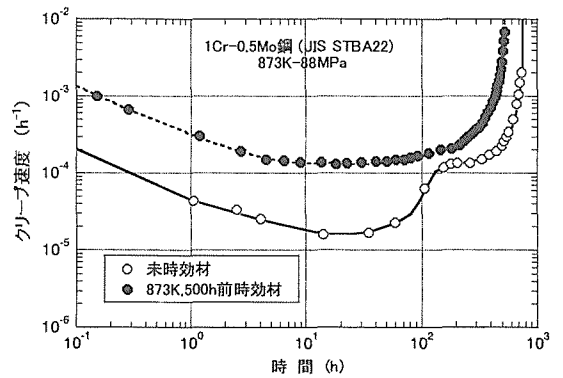


図4 未時効材と前時効材の873K、応力88MPaにおけるクリープ速度-時間曲線の比較

力88MPaでの未時効材と前時効材の時間の経過に伴う組織変化を比較検討した結果、未時効材のフェライト粒内は、初期では転位密度が高く、多量の微細な炭化物により析出強化されている。しかし、クリープ変形の進行に伴って炭化物の粗大化および転位密度の著しい減少が進行しており、前時効材とのクリープ速度の差が消失する時間域では初期から炭化物の粗大化と低い転位密度を有する前時効材と同様の組織形態を示していた。この未時効材と前時効材とでクリープ速度および組織形態に差のなくなる時間域では、いずれも析出強化の効果が消滅し、マトリックスの強度そのものである基底クリープ強度⁶⁾にまで低下したものと推察した。以上の結果から、クリープ速度が複数の屈曲を示す複雑なクリープ変形挙動や応力-破断時間曲線のS字型の屈曲は、微細析出物の消失に伴うクリープ強度の低下と基底クリープ強度の出現により生じると結論した。また、クリープ変形が複雑な挙動を示す場合には、クリープ強度の支配因子が異なる領域ごとに分割して長時間クリープ挙動を評価・予測することが重要であり、そのためにはクリープ変形挙動を詳細に解析することの必要性を指摘した。

(3) 低合金フェライト鋼の長時間クリープ強度に及ぼす γ/α 変態の影響

クリープデータシートの作成 (Ⅲ) および (Ⅳ) では、クリープデータシートの作成を目的に得られた膨大な量の長時間クリープ試験データの解析・評価を行った結果、高温・長時間域では、析出強化等の組織形態に依存した強化因子の効果は消滅するため、材料のクリープ強度は時間の経過に依存しない基底クリープ強度になる¹¹⁾ こと、また基底クリープ強度はマトリックスの平衡組成によって一義的に決定される¹²⁾ ことを明らかにした。基底クリープ強度を高める Mo 添加の効果は約 0.03 mass% 程度の極微量で飽和するため、実用フェライト系耐熱鋼の基底クリープ強度は鋼種によらず同程度であり、基底クリープ強度をさらに向上させることは困難であると考えられる。しかし、10 万時間あるいはそれ以上の長時間クリープ試験データの量が少ないため、そのような極めて長時間のクリープ強度の支配因子や基底クリープ強度に及ぼす固溶強化の影響等、いまだ不明な点も多い。基底クリープ強度をさらに向上させること、あるいは基底クリープ強度以外の要因で長時間クリープ強度を向上させることが可能であれば、より優れた耐熱鋼の開発が可能となる。そこで本研究では、長時間クリープ強度向上の可能性を探ることを目的として、低合金 Cr-Mo 鋼の初期組織、とくに γ/α 変態の違いが、数万時間の長時間クリープ強度特性に及ぼす影響について検討を行った^{13,14)}。

供試材は 0.5Cr-0.5Mo 鋼 (STBA20) であり、異なる条件で熱処理を行うことにより、マルテンサイト (MT)、焼戻しマルテンサイト (TS (1h 焼戻し)、TL (100h 焼戻し))、ベイナイト (BT) および焼なまし組織 (FP) を有する 5 種類の試料を作成した。848 K における供試鋼 5 鋼種の応力-破断時間曲線を図 5 に示す。MT 材と TS 材のクリープ破断強度は全試験範囲内で同程度である。TL 材のクリープ破断強度は高応力短時間域では MT 材及び TS 材に比べて低いが、約 1 万時間以上の長時間域では同程度であり、違いは認められない。BT 材と FP 材のクリープ破断強度は全試験範囲内で MT 材、TS 材および TL 材よりも高く、高応力短時間域では FP 材よりも BT 材の方がクリープ破断強度は高いが、低応力長時間域では FP 材が最も高いクリープ強度を有する。最も低い応力条件の 31 MPa における供試鋼のクリープ曲線を図 6 に示す。MT 材、TS 材および TL 材に比べて BT 材および FP 材のクリープ強度は極めて高く、MT 材、TS 材および TL 材が破断した 7~8 万時間でも BT 材および FP 材のクリープひずみはそれぞれ約 2% および約 1% である。以上の結果から、マルテンサイト組織のクリープ強度に及ぼす焼戻しの影響は短時間域のみで認められ、約 1 万時間以上の長時間クリープ強度に及ぼす焼戻しの影響は極めて小さい。しかし、オーステナイト域からの冷却過程における γ/α 変態挙動の違

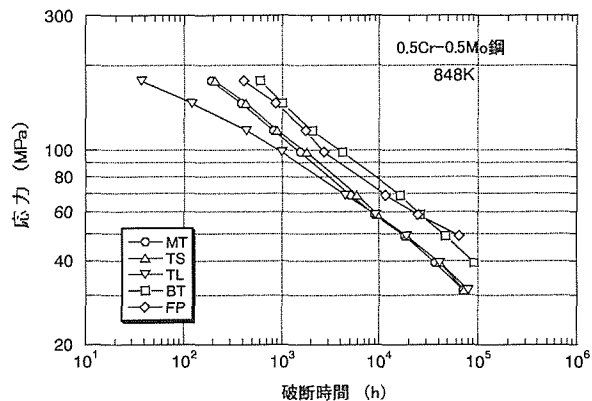


図 5 異なる条件で熱処理を行った 0.5Cr-0.5Mo 鋼の 848 K における応力-破断時間曲線

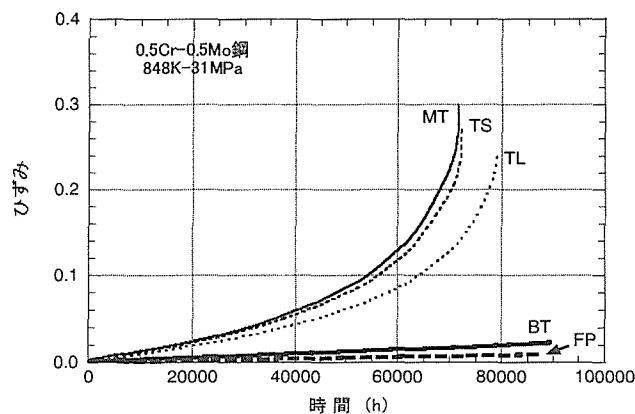


図 6 異なる条件で熱処理を行った 0.5Cr-0.5Mo 鋼の 848 K-31 MPa におけるクリープ曲線

いは約 8 万時間の長時間域でもクリープ強度に対して明確な影響を及ぼし、マルテンサイト組織よりもベイナイト組織の方が高い長時間クリープ強度を有し、焼なまし組織はベイナイト組織よりもさらに高い長時間クリープ強度を有することが明らかとなった。このような γ/α 変態挙動の違いがクリープ強度に影響を及ぼす要因として、マイクロ組織観察を含めた検討結果から、ベイナイト組織がマルテンサイト組織よりも高い長時間クリープ強度を有するのは、ベイナイト組織の方がセメントタイトの粗大化速度が小さいことと密接に関連するためと推察した。また、応力が約 60 MPa 以下の低応力・長時間域では焼なまし材が最も高いクリープ強度を有するのは、マルテンサイト組織やベイナイト組織では γ/α 変態時に大量の転位が導入されるが、焼なまし組織では熱処理時の転位密度が低い。そのため、負荷応力が弾性限より十分に低く、応力負荷による転位の発生量が極めて少ない場合、焼なまし材のクリープ変形を引き起こす可動転位密度が極めて低くなるためであると推察した。

(4) 降伏応力を考慮した 2.25Cr-1Mo 鋼ボイラチューブの

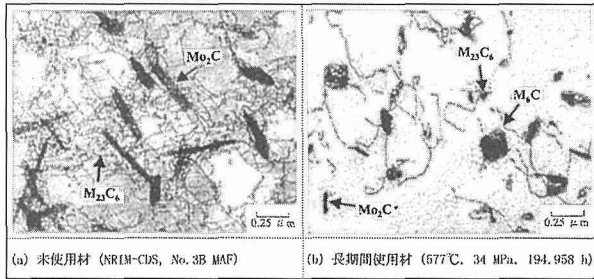


写真 2 未使用材及び長期間使用材の TEM 組織

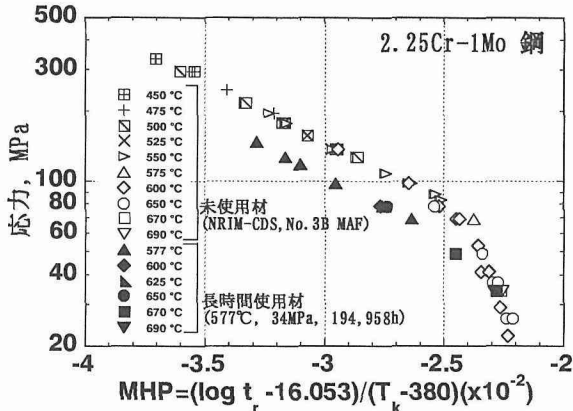


図 7 Manson-Haferd parameter 法による 2.25Cr-1 鋼のクリープ破断強度の比較

クリープ変形挙動解析

近年、寿命末期に近づきつつあるプラントの余寿命や使用中のプラントのリスクを的確に評価する技術の高度化が強く望まれている。このためには、材料の長時間クリープ強度特性評価が重要な課題の一つであり、最近ではクリープ変形挙動の観点からも詳細な検討が行われている。材料を長時間使用すると組織変化が起こり、それに伴いクリープ変形挙動も変化するが、高温変形の基本特性である降伏応力も変化する。本研究では、降伏応力レベルの高い未使用材(クリープデータシート No. 3B)と実機で長期間使用され組織が十分回復した、2.25Cr-1Mo 鋼ボイラチューブの 2 種類について、引張試験及びクリープ試験を行い、両鋼のクリープ変形挙動の特徴を調べるとともに、金属組織変化及び降伏応力とクリープ変形挙動との関連について検討した。

写真 2 に本供試材の TEM による金属組織観察結果を示す。未使用材はパーライトとフェライトの 2 相組織を有していることが、これに対して長期間使用材では、未使用材に比べてパーライト部分が明瞭でなくなっている。また、長期間使用材のパーライト部分の TEM 観察結果では、セメントライトが成長し塊状化して分断されていた。そして、粒界傍で析出物が減少していた。

一方、フェライト粒内には、微細な針状の Mo₂C が多数

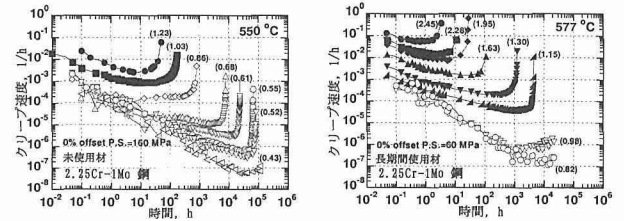


図 8 未使用材 (550°C) 及び長期間使用材 (577°C) のクリープ速度-時間曲線

残っているが、1μm 程度まで粗大化した M₆C と思われる炭化物も数多く観察された。また析出物に絡んだ転位も観察されるものの、転位密度は、未使用材に比べてかなり低くなっていることがわかった。長期間使用材のビッカース硬さの平均値は 123 で、未使用材のビッカース硬さの平均値 147 に比べて低い値を示した。転位密度の低下及び炭化物の凝集粗大化が硬さ低下をもたらしたものと推察される。

クリープ試験における応力と破断時間の関係を Manson-Haferd parameter (MHP) で整理し比較した結果を図 7 に示す。高応力・短時間側では、長期間使用材のクリープ破断強度は未使用材に比べて低くなっている。一方、低応力・長時間側では、MHP で整理した結果ではやや低いものの、高応力・短時間側と比べてその差は小さくなっていた。この長期間使用材の高応力・短時間側での破断強度の低下は、高温引張特性の低下とよく対応していた。

未使用材の 550°C と長期間使用材の 577°C でクリープ試験を行って得られたクリープ速度-時間関係を図 8 に示す。未使用材のクリープ速度は 196 MPa の条件を除いていずれの応力条件とも、遷移クリープ初期では応力の違いによらずほぼ同程度の値を示し、遷移域では応力が低くなるにつれ、時間の経過とともにクリープ速度の低下が長時間まで顕著となっていた。これに対して長期間使用材では、遷移クリープ初期では応力が低いものほどクリープ速度が低い値を示した。また応力条件が 69 MPa 以上では、遷移域での勾配は未使用材に比べて小さく、応力によらずほぼ同一の値を示すことがわかった。しかし、応力条件が 59 MPa 以下では、クリープ速度の低下が時間の経過とともに顕著であり、未使用材の場合と同様の挙動を示すことがわかった。

長期間使用材について実機使用温度の 577°C で、応力 69 MPa 及び未使用材についてほぼ実機使用温度の 575°C で、応力 69 MPa の条件でクリープ試験を行って得られたクリープ速度-時間関係を図 9 にオープンシンボルで示す。この図に示すように、ほぼ同じ試験条件でクリープ変形挙動を比較すると、長期間使用材ではクリープひずみ速度の低下が未使用材に比べて少なく、勾配も未使用材に比べて

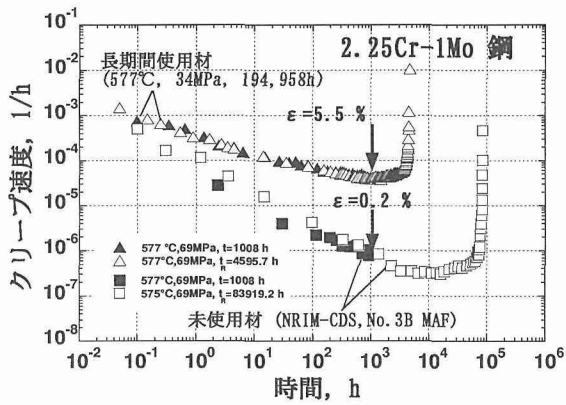


図 9 未使用材及び長期間使用材のクリープ強度-時間曲線の比較

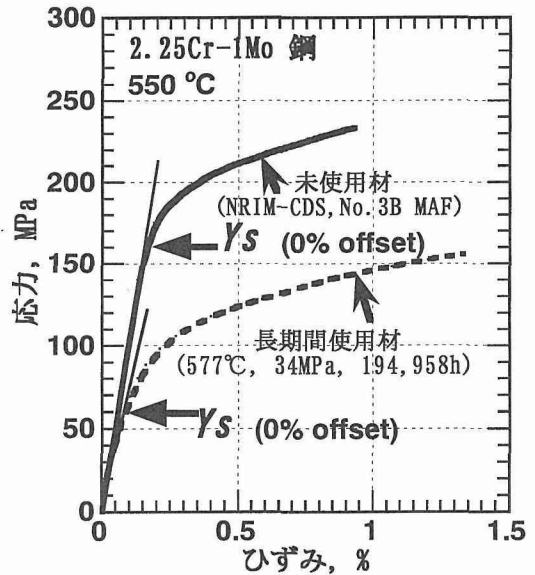


図 10 未使用材及び長期間使用材の 550°C 高温引張における応力-ひずみ線図

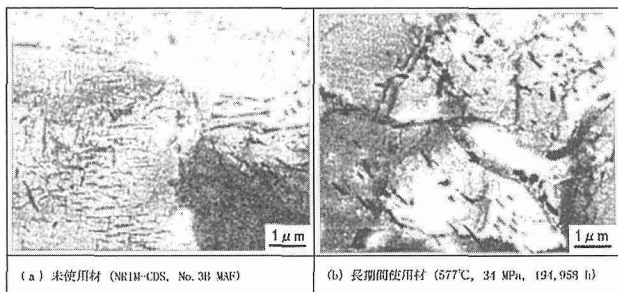


写真 3 未使用材及び長期間使用材のクリープ中断試験後の TEM 組織

小さくなっていた。また、クリープひずみ速度が最小になる時間が早く、最小値から加速域への加速の仕方が未使用材に比べて速いように見える。そこで、長期間使用材のクリープひずみ速度が最小になる時間、約 1,000 時間でクリープ試験を中断 (図 9 中のソリッドシンボルで表示) し微細組織観察を行った結果を写真 3 に示す。長期間使用材ではこの様な短時間にもかかわらず、一部の粒界近傍にクリープ試験前にはみられなかったサブグレナ化したところが観察された。一方、未使用材では長期間使用材にみられたようなサブグレナ化は観察されず、パーライト部も明瞭なラメラ状で、また粒内には微細な針状の Mo_2C が多数析出し、転位がよく絡んでおり、いぜん高いクリープ変形抵抗を有していることがわかった。このことから、長期間使用材が未使用材に比べて早く遷移域から加速域移行するのは、長期間使用材では比較的短時間からクリープ試験中に粒界近傍でサブグレナ化が起こることが原因の一つと推察された。

図 8 に示した未使用材の 550°C 及び長期間使用材の 577°C のクリープ試験におけるクリープ速度-時間関係で、両鋼のクリープ変形挙動をよくみると、試験温度は異なるが、それぞれある応力値を境に、ソリッドシンボルで示したグループとオープンシンボルで示したグループで、同様

のクリープ変形挙動を示していることがわかる。このようなクリープ変形挙動の違いは、材料に負荷された応力の大きさに深く関係しているものと推察される。そこで、先に示した未使用材及び長期間使用材でみられた引張特性の違いに注目して検討した。高温引張試験の応力-ひずみ線図を図 10 に示す。ここで弾性変形から塑性変形に移る応力を降伏応力 (σ_{0P}) と呼ぶこととした。この図から降伏応力は未使用材がおおよそ 160 MPa で長期間使用材は 550 及び 577°C ともにおおよそ 60 MPa であった。そこで、それぞれの材料におけるこの降伏応力を 1 つの指標として、それぞれのクリープの試験応力を整理した結果が、図 8 中のかっこ内の数字であり、クリープの試験応力 (σ) を降伏応力で除した値を示している。未使用材及び長期間使用材のクリープ速度は、 σ/σ_{0P} が 1 より大きい応力条件の場合、遷移クリープ初期から応力が低いほどクリープ速度が低い値を示し、遷移域でのクリープ速度の低下は小さい。これに対して σ/σ_{0P} が 1 より小さい応力条件の場合のクリープ速度は、遷移クリープ初期では応力の違いによらずほぼ同程度の値を示し、遷移域では応力が低くなるにつれ、クリープ速度の低下は顕著となることがわかった。

以上のことから、強度レベルの高い未使用材と強度レベルの低下した長期間使用材を同一のクリープ試験応力で比較するとクリープ変形挙動は異なるが、降伏応力とクリープ試験応力の相対的な大きさで評価することで、未使用材、使用材のクリープ変形挙動をうまく整理することを見出した。

3.2 オーステナイト系耐熱鋼の長時間クリープ破断特性及び材質劣化評価

(1) SUS304 鋼の長時間クリープによる微細組織変化の定

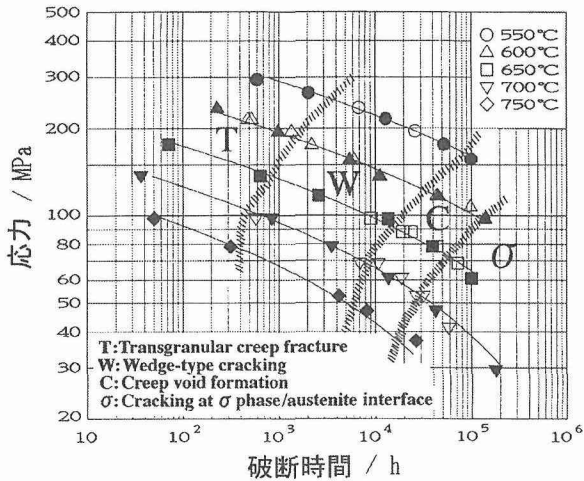


図 11 SUS304 鋼の応力-破断時間曲線とクリープ破壊様式図

量的評価

18Cr-8Ni 組成の SUS304 鋼は、耐熱性及び耐食性に優れるため、高温構造部材の主要な材料として広く使用されている。このため、本鋼の高温クリープ破断特性、高温長時間使用中の金属組織変化、損傷挙動等に関して、これまで多数の報告がある。著者らは、SUS304 鋼の長時間クリープ破断強度特性、クリープ破壊機構領域図及び破壊へ導くクリープボイドの発生と成長過程を詳細に検討し、クリープ中に析出する $M_{23}C_6$ や σ 相はクリープボイドの生成・成長挙動に大きな影響を及ぼすことを既に報告している^{15,16)}。

長時間使用中に生じる微細組織変化の系統的把握は、長期使用プラントの材質劣化評価や余寿命予測の高度化にとって不可欠であると考えられる。また、実機プラントの評価に活用できるようにするには、時間や温度に伴う微細組織変化に加えて負荷応力の効果も明らかにする必要がある。

本研究では、SUS304 鋼のクリープ中の微細組織変化を明らかにすることを目的として、物質・材料研究機構クリープデータシートプロジェクトで試験済みのクリープ破断試験材を用いて、応力を負荷した試験片平行部及び応力無負荷と見なせる試験片ねじ部の $M_{23}C_6$ や σ 相の析出挙動、並びにクリープ変形や析出に伴う微細組織変化を系統的に調べ、微細組織変化に及ぼす温度、時間、応力の効果を考察した。

供試鋼は、SUS304 鋼クリープデータシート材 (CDSNo. 4B) 9 ヒートの中から、平均的なクリープ破断特性を示すヒート¹⁷⁾を用いた。

図 11 に本鋼の応力-破断時間曲線を示す。図にはまた、クリープ破壊様式を区別して示した。図中の中実のシンボルは微細組織観察に供した破断試験材のデータである。クリープ破壊様式は大別して粒内破壊領域と粒界破壊領域

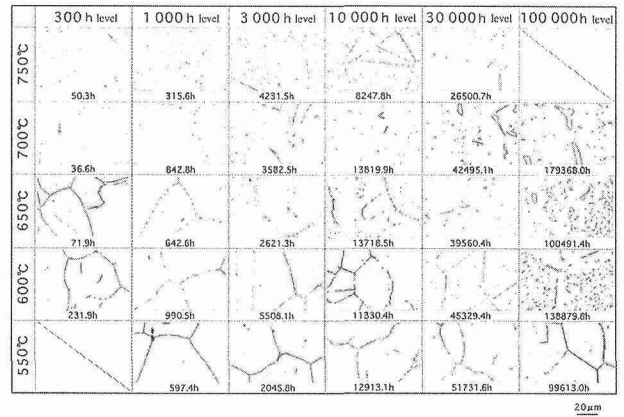


写真 4 SUS304 鋼クリープ破断材ねじ部の光学顕微鏡組織

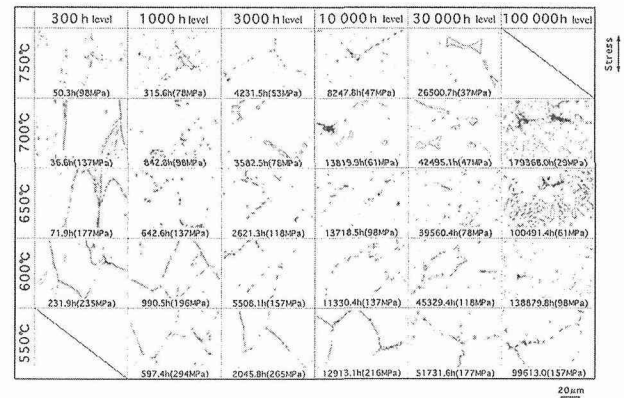


写真 5 SUS304 鋼クリープ破断材平行部の光学顕微鏡組織

に分けられ、粒界破壊領域はさらに 3 種類の領域に分けられる^{15,16)}。すなわち短時間側から、T で示した粒内破壊領域、W で示した粒界三重点に生成するくさび形クラックによる粒界破壊領域、C で示した粒界炭化物界面に生成したクリープボイドが原因となる粒界破壊領域、そして、粒界 σ 相とマトリックス界面のクラックによる粒界破壊領域の 4 領域に分けられる。応力-破断時間曲線は、粒内破壊領域 (T) では曲線の勾配は小さく、この領域では破断伸びも 40% 程度以上と比較的大きかった。くさび形クラックの粒界破壊領域 (W) では曲線の勾配が大きくなり、長時間側の粒界炭化物界面クラックの粒界破壊領域 (C)、 σ 相界面クラックの粒界破壊領域 (σ) では曲線の勾配がさらに大きくなり破断伸びは 20~10% に著しく低下した。本実験結果は、低応力長時間になるにつれ $M_{23}C_6$ や σ 相の析出がクリープボイドの生成成長を助長し破壊様式に大きな影響を及ぼすことを示している。

写真 4 と写真 5 に、クリープ破断材ねじ部及び平行部の光学顕微鏡組織の試験温度や試験時間に伴う変化を示す。各温度とも、破断時間が 300, 1,000, 3,000, 10,000, 30,000、及

び 100,000 h に近い破断試験材を選んで掲載した。図 12 にねじ部の時間-温度-析出線図を示すが、析出物は $M_{23}C_6$ 炭化物と σ 相の 2 種類である。 $M_{23}C_6$ 炭化物は粒界及び粒内とも 500°C 以上ではごく短時間で析出を開始するが、 σ 相は 700~750°C に析出ノーズを持ち、析出開始は粒界では約 1,000 h、粒内では約 4,000 h と長時間を要する。写真 4 のねじ部の光顕組織で黒点状の微細な析出物は $M_{23}C_6$ で、10,000 時間以上の長時間で見られる粒界の粗大な析出物及び粒内の針状析出物は σ 相である。写真 5 の平行部では、 σ 相析出に対して応力による加速効果が認められ、550°C では 3,000 h 以上、600°C では 1,000 h 以上、650~750°C では 300 h でも粒界に σ 相の析出が認められた。なお、700°C、179,368 h 破断材には粒界の粗大な σ 相は観察されなかったが、これはクリープ中に生成したクラック内に大気を導入され σ 相が窒化物に変化したためと推察される。 $M_{23}C_6$ と σ 相の形態は、写真 6 に示す TEM 写真により明瞭に示されている。母相中では一辺が 50 nm 程度の直方体状の微細な $M_{23}C_6$ がクリープ変形によって導入されたとされる転位上に優先析出するとともに、粒界に沿って鎖状に粗大化して連なっている。また、粒内の針状 σ 相の周囲には、析出に伴うひずみを緩和するために生じたと思われる多数の転位が認められる。 σ 相は針状の形態をとり、しかも写真 4 と写真 5 の 650°C-100,000 h レベルの光顕組織に見られるように母相のある特定の方向にそろって分布することから、母相中では σ 相がひずみエネルギーを最小にするように析出することや核生成が困難であることがうかがえる。

図 13 に、試験片ねじ部について測定した $M_{23}C_6$ 炭化物サイズの時間に伴う変化を示す。炭化物サイズとしては、写真 6 に示したように粒内炭化物は直方体状なので一辺の長さを、粒界では鎖状に連なっているため粒界に沿った長手方向の長さをサイズとした。TEM 写真を基に、約 30 個程度の炭化物を無作為に選んでサイズを測定し平均値を図 13 に示した。成長速度についてみると、粒界、粒内とも析出初期の短時間側ではサイズ-時間曲線の勾配が急で、長時間になるにつれ勾配が緩やかとなり、10,000 h 以上の長時間になると温度によるサイズの違いは非常に小さい。析出初期は、粒内炭化物のサイズ-時間曲線の勾配は 1/2 に近く、析出物の成長が拡散律速で進行していることを示唆している。長時間になるにつれ勾配が緩やかになるのは、析出物間で起こる溶質原子の奪い合いの影響によると思われる。なお、粒界炭化物のサイズを粒界に沿った長手方向の長さとしているため、粒内炭化物に比べ非常に大きい値となっている。

図 14 に、粒界に析出した σ 相の面積率、数密度、サイズの時間変化を試験片ねじ部と平行部の両方について 600, 650, 700°C で測定した結果を示す。測定は、400 倍率の光顕写真 6 視野について画像解析装置を用いて行った。写真 4

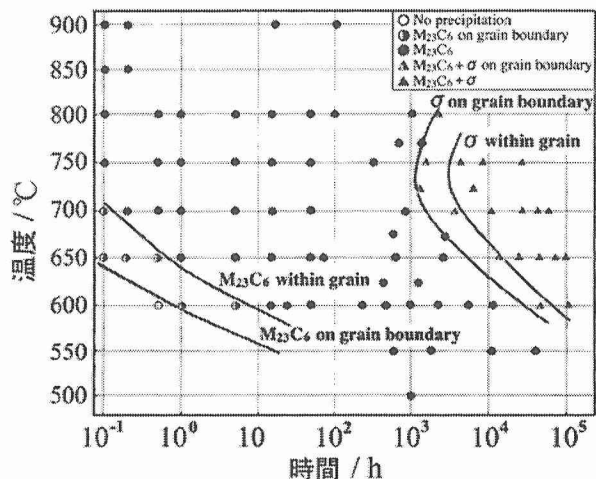


図 12 SUS304 鋼の時間-温度-析出線図

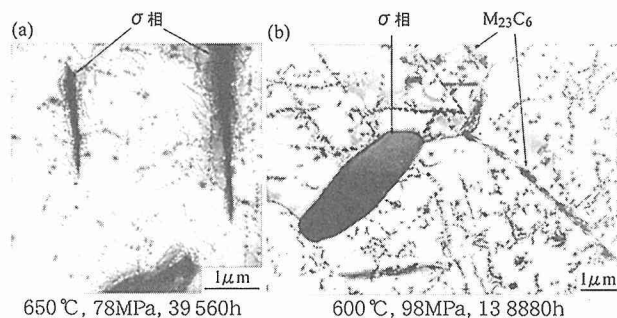


写真 6 SUS304 鋼クリープ破断材ねじ部の TEM 組織
(a) 粒内 (b) 粒界近傍

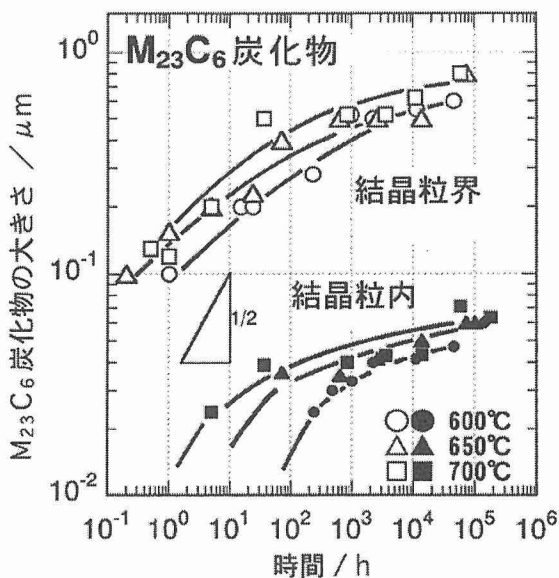


図 13 SUS304 鋼クリープ破断材ねじ部の $M_{23}C_6$ 炭化物のサイズ変化

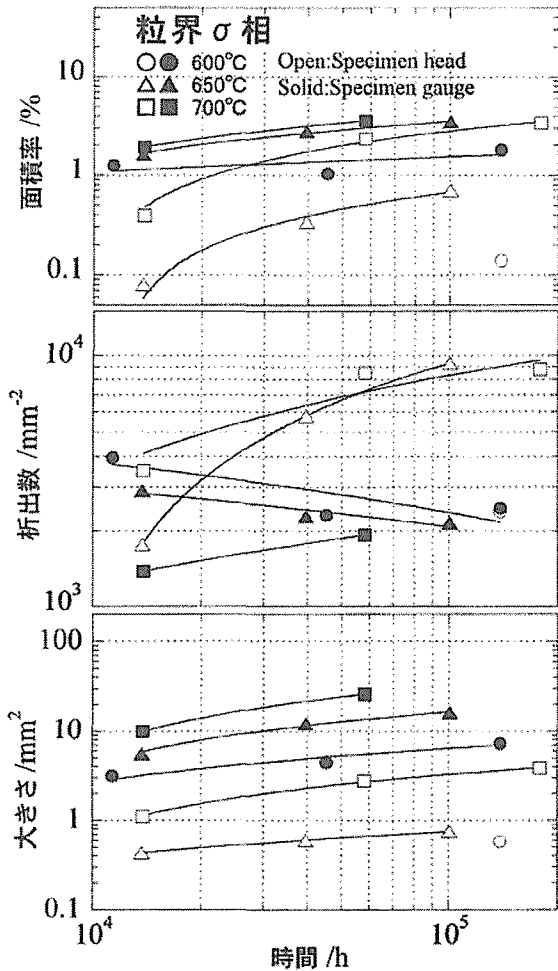


図 14 SUS304 鋼クリープ破断材の粒界 σ 相の面積率、数密度及びサイズ変化

と写真 5 に示したように、 σ 相は不定形の形態をしているが、等価な面積を有する円と仮定してその直径を σ 相のサイズとした。析出量に対応する面積率は温度や時間とともに増大するが、同一の試験温度、時間で比較すると、平行部の方がねじ部より大きく、試験温度が低くなるにつれ平行部とねじ部の差は大きくなっている。これは、前節でも述べたように応力によって σ 相の析出が加速されること、応力による加速効果は拡散速度が小さい低温ほど顕著に現れることを示している。なお、高温 (700°C) 長時間側ではねじ部及び平行部ともほぼ同じ値 (3.6%) を示し、しかも飽和する傾向にあることから、この値は平衡析出量に近いと思われる。数密度は、ねじ部では時間とともに増大するのに対し平行部では減少する傾向も見られる (600, 650°C)。一方、サイズは、ねじ部と平行部の両方とも時間とともに増大するが、平行部の方がねじ部よりかなり大きい。これらの結果は、平行部では応力による加速効果により析出が促進され 10,000 h 程度ですでに析出後期の凝集粗大化段階に入っているのに対し、ねじ部では図 12 からわかるように 10,000 h 程度ではまだ析出初期段階で核生成

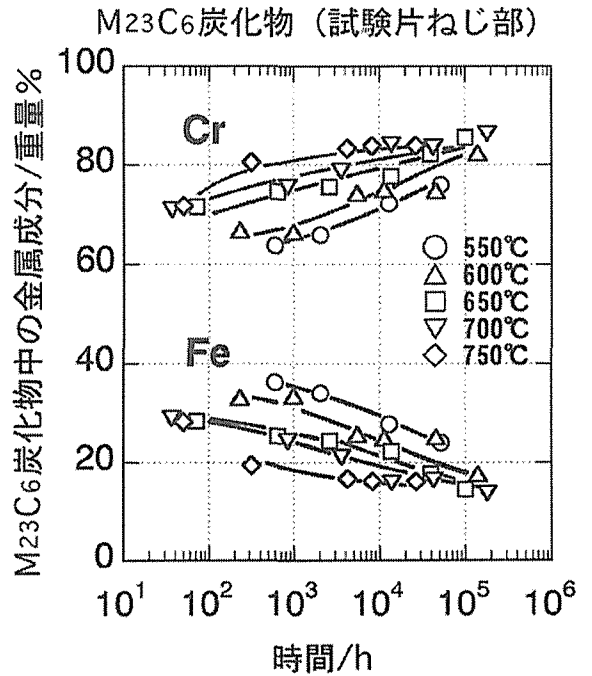


図 15 SUS304 鋼クリープ破断材ねじ部の粒界 $M_{23}C_6$ 炭化物の化学成分変化

と成長の両方が進行していることを示している。

析出物の主要構成金属元素の濃度を広い試験温度、時間範囲にわたって測定した。図 15 に試験片ねじ部の粒界に析出した $M_{23}C_6$ 中の Fe 及び Cr の濃度変化を示す。抽出レプリカの析出物 5 点について Fe 及び Cr 濃度を SEM-EDX で測定し、 $Fe+Cr=100\%$ と仮定して Fe 及び Cr 濃度の平均値を求め図 8 にプロットした。時間の増大とともに、Cr 濃度は 60% 程度から 85% 程度まで増大するが、逆に Fe 濃度は 40% 程度から 15% 程度まで減少した。高温ほど変化速度は大きい、長時間側では一定値 (Cr : 85%、Fe : 15%) に飽和する傾向が見られる。平行部ではねじ部に比べて短時間で飽和する傾向が見られたが、飽和値は平行部とねじ部でほぼ同一であった。

図 16 にねじ部の粒界 σ 相中の Fe, Cr 及び Ni 濃度の時間に伴う変化を示す。 σ 相の場合も、抽出レプリカの析出物 5 点について測定し、 $Fe+Cr+Ni=100\%$ と仮定して Fe, Cr 及び Ni 濃度の平均値を求めた。いずれの温度においてもバラツキはあるものの、各元素とも数 100 h から 100,000 h 超までほぼ一定の値を示し、時間に伴う濃度変化は認められない。試験片平行部でも図 16 とほぼ同様な結果が得られた。

$M_{23}C_6$ 中では時間とともに Cr 濃度が増大し Fe 濃度が減少したのに対し σ 相中では変化が見られなかった理由は、以下のように考えられる。図 12 に示したように $M_{23}C_6$ の析出は短時間 (0.1 h あるいはそれ以下) から開始するが、母相中の初期 Cr 濃度は表 1 に示すように 18.95% であ

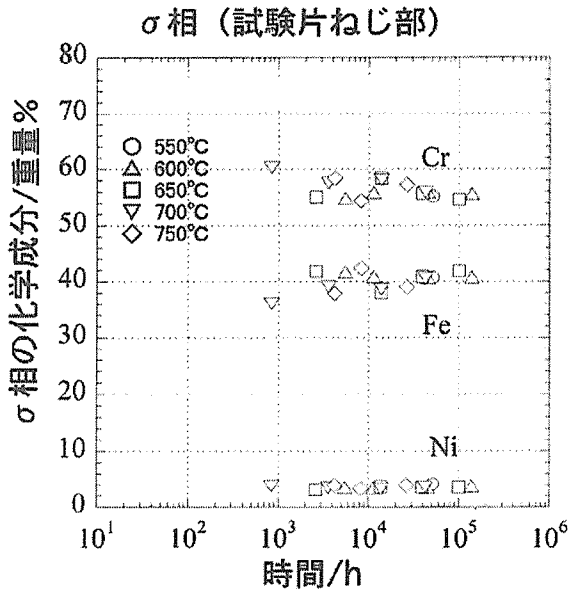


図 16 SUS304 鋼クリーブ破断材ねじ部の粒界σ相の化学成分変化

るのに対し $M_{23}C_6$ 中の Cr の平衡濃度は図 15 に示すように非常に高い。従って、析出初期の短時間では拡散が不十分なため、まず Cr 濃度が平衡濃度よりかなり低い $M_{23}C_6$ の結晶構造を有して析出し、その後時間とともに徐々に平衡濃度に向かって周囲の母相から Cr が拡散濃縮していくと考えられる。 γ Fe 中の Cr の粒界拡散係数が Fe と同程度であるとすれば、例えば 650°C では 0.1 h で平均拡散距離 \sqrt{Dt} は 1 μm 程度になるが、粒界拡散だけだと粒界の Cr 原子はすぐに枯渇するので母相から Cr 原子を補給する必要がある。 γ Fe 中の Cr の体拡散係数¹⁸⁾を用いると、650°C、0.1 h での平均拡散距離は $10^{-4} \mu\text{m}$ 程度、1,000 h でも $10^{-2} \mu\text{m}$ 程度とごくわずかである。σ相は析出開始までに長時間を要する上に、σ相中の Cr の平衡濃度は図 16 に示すように母相中よりは高いが析出物と母相中の濃度差は $M_{23}C_6$ の場合に比べかなり小さい。また、σ相は $M_{23}C_6$ の析出がほぼ完了した後析出し始めるが、粒界の粗大な $M_{23}C_6$ を核としてσ相に変化していくかあるいは $M_{23}C_6$ が一旦再固溶してσ相が析出するならば Cr 濃度の高い領域にσ相が析出することになるので、析出初期から平衡濃度に近い組成になりやすい状況にある。

微細組織観察を基にして実機プラントの使用温度時間等の推定や長時間使用に伴う材質変化、劣化を推定するには、温度や時間によって顕著な変化を示す組織因子ほど適しているが、測定の手軽さも考慮する必要がある。また、どのような組織因子の計測が材質評価に適するかの判断には、各組織因子について顕著な変化を示す温度時間範囲を十分認識し、複数の因子の計測を組み合わせることにより高度化が図れると思われる。そこで、図 17 に 600~700°C 程度の温度での本実験結果を基に、各組織因子について顕

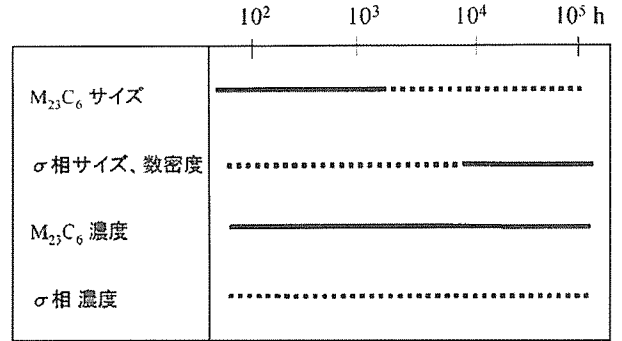


図 17 SUS304 鋼の各組織因子及び硬さが顕著な変化を示す時間範囲 (実線) と変化が少ない時間範囲 (点線) 温度: 600~700°C

著な変化を示す時間範囲を定性的に実線で、変化が少ない時間範囲を破線で示す。 $M_{23}C_6$ 炭化物のサイズは、微細なため TEM 観察を必要とするが、1,000 h 以下の短時間では変化が大きいのにに対し、1,000 h 以上の長時間での変化は比較的小さい。σ相のサイズ測定は光顕レベルで十分である上に、サイズや数密度は長時間側の 10,000~100,000 h の間で顕著に変化し、応力によって変化が加速される。析出物の濃度変化に関しては、σ相は短時間から長時間まではほぼ一定値を示すのに対し、 $M_{23}C_6$ 中では Cr や Fe の濃度が数 100~100,000 h 程度の広い時間にわたって変化するし、応力下では変化が加速される。ただし、測定には抽出レプリカの作成を要する。

(2) SUS304 鋼のクリーブ中の微細組織変化の硬さによる評価

耐熱鋼のクリーブ及びクリーブ破断特性は転位組織や析出形態等の微細組織に密接に関係している。そのため、クリーブ中の微細組織変化を明確にすることが、クリーブによる材質劣化を評価する上で重要となる。前 3.2(1) 項では、SUS304 オーステナイトステンレス鋼に析出する炭化物 $M_{23}C_6$ 及び金属間化合物σ相について、それらの大きさ、数、化学成分等のクリーブ中に生じる変化を定量化し、材質劣化評価に有効な因子について明らかにした。本報告では、微細組織変化の評価法として、硬さ測定法に着目し、その有効性について検討する。硬さ測定法は、電子顕微鏡や分析機器等の大がかりな装置を用いる方法に比べ、簡便で、熟練を要しないという利点がある。

供試材は、前項と同様の SUS304HTB を用いた。硬さは、前項に示した全クリーブ破断試験材に加え、クリーブ途中の挙動を調べる目的のクリーブ中断試験材について測定した。クリーブ中断試験は 650°C で、高応力の 177 MPa、中応力の 118 MPa 及び低応力の 61 MPa の条件で行い、それぞれ図 18 に示す時間で中断した。また硬さは、応力の負荷された平行部と無応力部のねじ部について、ピッカース硬度計を用い、5 kg の荷重で 5 点測定し、最大及び最小値

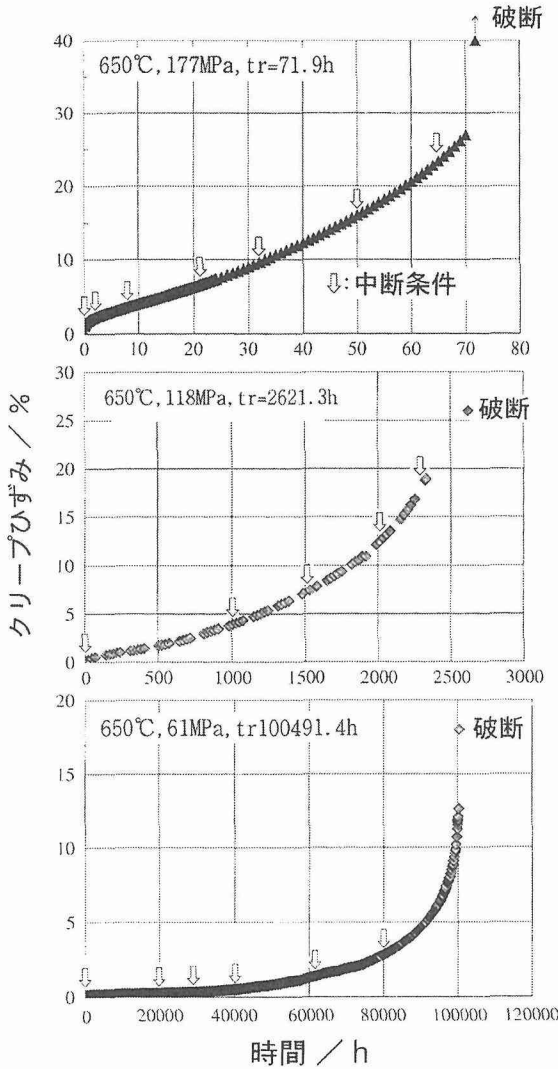


図 18 650°C の 177, 118 及び 61 MPa におけるクリープ曲線と中止条件

を除いた 3 点の平均値を測定値とした。この荷重での圧痕の大きさは 2~3 結晶粒程度となる。微細組織観察は、光顕、走査電顕及び透過電顕を用いて行った。

図 19 に、550~750°C におけるクリープ破断試験材の平行部及びねじ部の硬さ測定結果を示す。固溶化処理材の硬さは 160 であり、やや大きな値を示しているが、これは鋼管製造時に加工ひずみが若干入ったことによると考えられる。ねじ部の硬さは $M_{23}C_6$ 及び σ 相の時効析出の効果を反映すると考えられるが、試験時間に伴う変化が小さく、550, 600 及び 650°C の 10,000 h 以上の長時間側のみで硬化する。一方、平行部の硬さは時効析出に加え、クリープ変形に伴う転位組織の効果を反映すると考えられるが、ねじ部の結果とは大きく異なり、温度間の差が大きく、硬さの値は低温、短時間側ほど大きな値を示す。このような結果から、応力負荷による硬さへの寄与が極めて大きいといえる。そこで、微細組織と硬さとの関係をさらに詳細に調べ

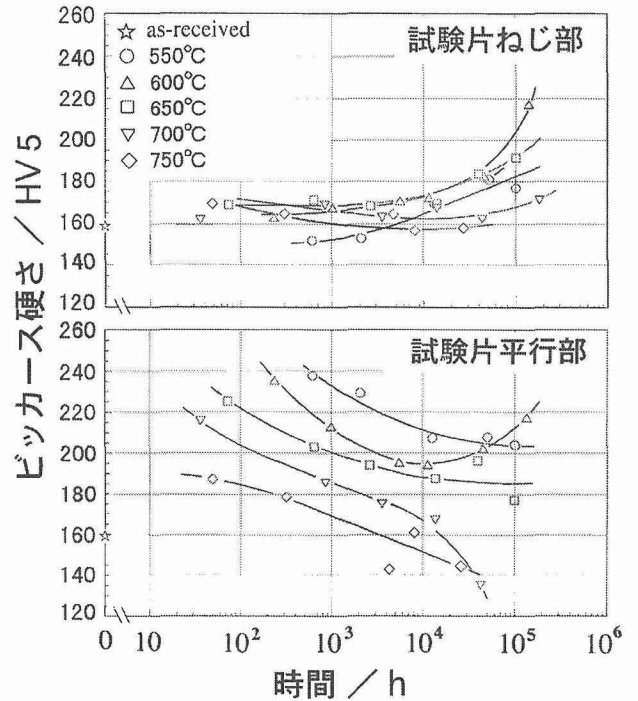


図 19 クリープ破断試験片平行部及びねじ部の硬さ

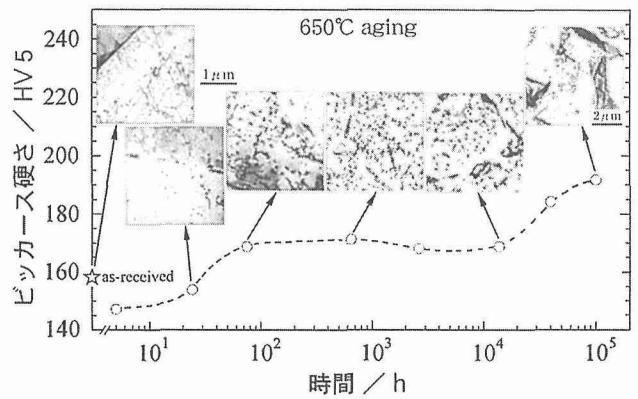


図 20 SUS304 鋼の 650°C 無応力下のビッカース硬さと透過電顕組織

る目的で、無応力の短時間時効試験及びクリープ中断試験を実施し、析出挙動及びクリープ中の転位組織変化と硬さの関係を調べた。

図 20 は、650°C における無応力下の硬さと透過電顕組織を併せて示した図である。硬さは約 10 h から 100 h まで増加し、その後、約 10,000 h まで一定値を続け、10,000 h から再び増加していく。微細組織観察の結果、硬さの増加が始まる約 10 h に、粒界にのみ析出していた $M_{23}C_6$ が粒内にも析出し始める。この析出は約 100 h まで活発に起こる。その後、 $M_{23}C_6$ は粒界では粗大化していくが、粒内での変化は小さい。そして、10,000 h になると、 σ 相が粒界、粒内に析出する。約 10 万時間では粗大な粒内 σ 相が多数みら

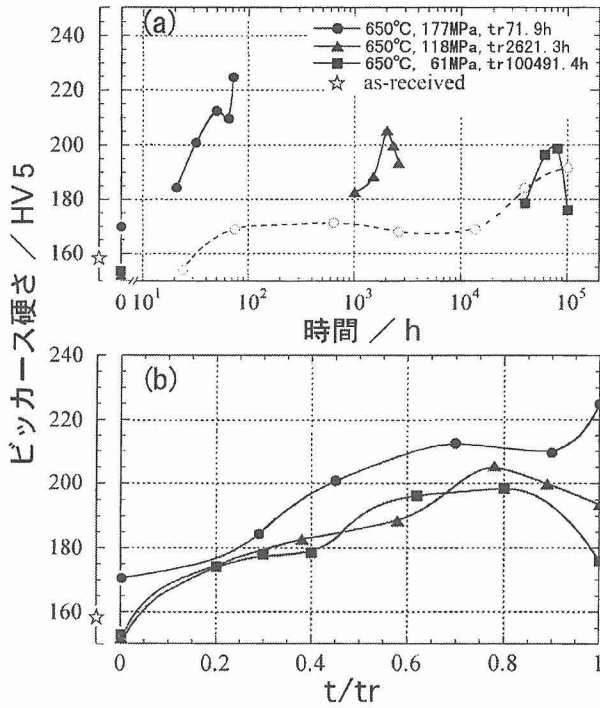


図 21 SUS304 鋼の 650°C の 177, 186, 1 MPa における硬さと (a) 時間及び (b) t/tr との関係

れる。この結果より、650°C 短時間側の硬さの増加は粒内に析出する微細な $M_{23}C_6$ により、また長時間側の硬さの増加は粒内の σ 相に主に依存していると考えられた。

図 21 は、650°C、177 MPa (tr=71.9 h)、118 MPa (tr=2,621.3 h) 及び 61 MPa (tr=100,491.4 h) におけるクリープ中断及び破断試験材の破断に至るまでの硬さの変化を無応力下とともに示したものである。図 21a は試験時間で、また図 21b は寿命消費率 t/tr で表示した。高応力の 177 MPa では、硬さはクリープとともに急激に増加し、寿命末期 (t/tr=0.9) で一度減少傾向を示すものの、再び増加して大きな値で破断する。中応力の 118 MPa では、硬さは寿命消費率 0.8 まで増加していくが、その後減少に転じ、破断に至っている。また低応力の 61 MPa では、変化傾向は 118 MPa の場合と同様であり、寿命消費率 0.8 まで増加した後減少して破断に至る。このようにクリープ中の硬さは、寿命末期まで増加を続け、その後減少に転じ、高応力の場合は再び増加して、また低応力の場合はそのまま減少して破断に至ることがわかった。硬さは、変形に伴う加工硬化、回復による軟化、さらに析出物 ($M_{23}C_6$ 及び σ 相) の分布に依存すると考えられる。

高応力の 177 MPa におけるクリープ中断材の透過電顕組織を写真 7 に示すが、高応力では、クリープ変形速度が大きいために加工硬化の影響が大きく現れ、短時間で転位密度が増大することにより硬さは増加し、途中 (写真 7c) で回復傾向はみられるものの、破断末期の大きな変形によって転位密度が増大し、硬さは再び増加すると考えられ

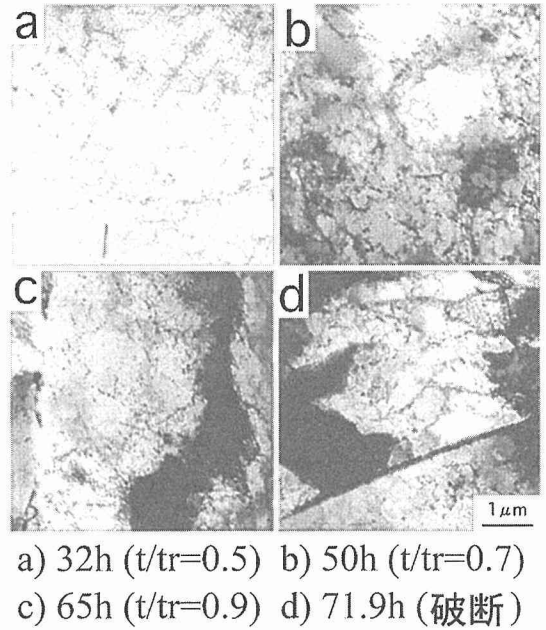


写真 7 SUS304 鋼の 650°C、177 MPa におけるクリープ中断材の透過電顕組織

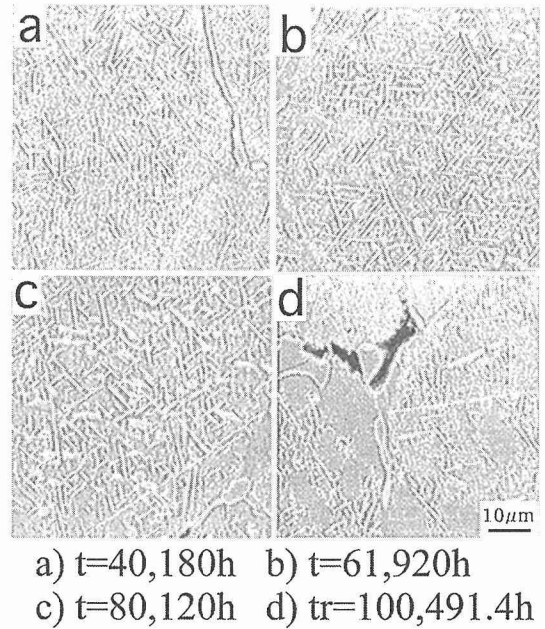


写真 8 SUS304 鋼の 650°C、61 MPa におけるクリープ中断材の走査電顕組織

る。応力が低くなると、変形速度が小さくなるために、最初は加工硬化により硬さは増加するが、寿命末期では回復の効果が強く現れ、硬さは減少すると考えられる。さらに応力が低くなると、加工硬化の影響は小さく、硬さの増加は、写真 8 に示すように、無応力の場合と同様、長時間試験により生じた析出物 (主に粒内の針状 σ 相) が寄与すると考えられ、硬さの変化と針状析出物の分布とが対応して

いる。なお、破断材において硬さが減少するのは、粒界に生成したクリープクラック、粒界近傍の無析出帯等の影響が考えられる。

以上のように、硬さ測定は、微細組織変化をかなりよく評価できることが明らかとなった。また、低応力の 61 MPa では無応力の場合との硬さの差が小さく、61 MPa 以下の低応力・長時間条件では、無応力下の硬さのデータ (図 19 のねじ部) が材質劣化評価の指標として有用であると考えられた。

(3) 小 括

SUS304 鋼の 10 万時間を超える長時間クリープ破断材の、平行部 (応力下) 及び試験片ねじ部 (無応力) における微細組織の温度及び時間に伴う系統的な変化を取得し、これを基に析出物のサイズや化学成分、さらには硬さの変化を測定した。また、クリープ中の硬さと微細組織の変化との関係を検討し、以下の結論を得た。

① クリープ中に $M_{23}C_6$ 炭化物と σ 相が析出するが、 $M_{23}C_6$ 炭化物は低温短時間側を除き全ての破断材に観察された。 σ 相析出のノーズは、700~750°C で粒界は約 1,000 h、粒内は約 4,000 h であった。100,000 h 程度の長時間試験材では、粒界の σ 相は 20 μm 程度まで粗大化していた。

② $M_{23}C_6$ 炭化物のサイズは、析出初期の短時間では成長速度が大きいが、長時間になると成長速度が小さくなり、長時間試験材では温度によるサイズの違いは非常に小さかった。また、粒界 σ 相の析出速度は平行部の方がねじ部より大きいが、長時間側では平行部とねじ部の両方とも面積率が 3.6% の値に飽和する傾向が見られた。

③ 粒界 $M_{23}C_6$ 中の Cr 及び Fe 濃度は、時間に伴い Cr は増加、Fe は減少するが、長時間では平衡値に飽和した。平行部では、応力による加速効果により短時間側で飽和する傾向が見られた。粒界 σ 相中の Fe, Cr 及び Ni 濃度は、ねじ部、平行部とも温度、時間に関わらずほぼ一定の値を示した。

④ 硬さの変化は、微細組織変化とよく対応しており、無応力下の短時間側では $M_{23}C_6$ 炭化物、長時間側では σ 相の析出により硬さが増加した。一方、応力下では、硬さは応力の大きさに依存し、高応力となる低温、短時間試験材ほど硬くなっていた。

⑤ 高応力 (650°C、177 MPa) では、クリープ変形速度が大きく、過度の加工硬化により転位密度が増大するため、硬さはクリープ変形に伴って増大した。応力が低くなる (650°C、118 MPa) と、変形速度が小さくなるために、最初は加工硬化により硬さは増加するが、寿命末期では回復の効果が強く現れ、硬さは減少した。さらに応力が低くなる (650°C、61 MPa) と、加工硬化の影響は小さく、硬さの増加は無応力の場合と同様、析出物の分布に依存していた。

⑥ 微細組織の観察計測により材質評価する観点から、各組織因子について顕著な変化を示す時間範囲を比較した。

600~700°C 程度の温度では、 $M_{23}C_6$ のサイズは数 1,000 h 程度までの短時間で、 σ 相のサイズは 10,000 h 以上の長時間で顕著に変化した。 $M_{23}C_6$ 中の Cr, Fe 濃度は数 10 時間から 100,000 h 程度まで変化した。また、 σ 相では変化は見られなかった。また硬さは、低応力の長時間試験では無応力の結果が参照でき、650°C では 1 万時間以上の長時間まで変化がみられた。

3.3 超合金の長時間クリープ強度特性と組織変化

本研究では、Udimet 500 合金鍛造材において、組織変化過程とクリープ変形挙動およびヒート間差の関係について検討した¹⁹⁾。比較に用いた材料は、ヒート G とヒート J で、ヒート G の Ti および Al 濃度はヒート J より高い。図 22 に、両ヒートのクリープ破断強度を示す。低温・高応力では、ヒート G はヒート J より破断強度が高いのに対して、高温・低応力では、両者の強度差が逆転する。図 23 に、900°C におけるクリープ速度と時間およびひずみの関係を示す。(b) のクリープ速度-ひずみ曲線で、加速クリープ域は 2 段階に分かれている。即ち、加速の初期段階では、クリープ速度の増加が顕著であり、その後クリープ速度の増加が遅くなっている。しかし、寿命の大半は加速の初期段階が占めている。

写真 9 に、クリープ破断強度が逆転する低応力域における両ヒートのクリープ中断材および破断材の粒内 SEM 観察組織を示す。 γ' 相は、クリープ時間の増加に伴い粗大化し、ヒート G ではラフト化が顕著である。 γ' 相の粗大化は図 23 (b) の加速域の初期段階に相当する時間域で起きていることから、 γ' 相の粗大化が加速初期段階の原因の一つであると考えられる。しかし、 γ' 相のサイズを測定した結果、粗大化速度に大きなヒート間差は認められなかった。一方、ラフト化の起こりやすさが両ヒートで異なることから、クリープ破断強度のヒート間差と関係があると推察された。また、クリープ中断材の TEM 観察の結果、ヒート間で γ' 相の形状に違いがあったことから、このこともクリープ破断強度の差に影響していると考えられる。写真 10 に写真 9 と同一材の粒界近傍の SEM 観察組織を示す。クリープ時間の増加に伴い、粒界上の炭化物が凝集しており、破断材では無析出帯が認められる。この粒界近傍の組織変化も加速クリープの原因の一つと考えられるが、定量的解析とヒート間差の関係は今後の課題である。

なお、両ヒートについて表面近傍組織の詳細な解析も行っており²⁰⁾、高温・低応力で破断した材料の表面およびクラック表面では、 γ' 相が再溶解し、 γ' 相を構成する Al, Ti が AlN および TiN を形成することを明らかにした。AlN および TiN が形成される領域深さは、表面から最大 645 μm 程度に達し、その領域は試験片ゲージ部直径 6 mm の約 2% を占め、窒化物形成は表面近傍を脆化させる要因になると考えられる。

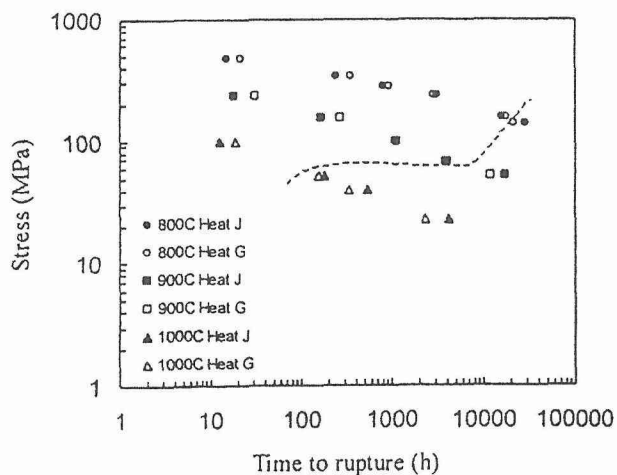


図 22 Udimet 500 合金のクリープ破断強度

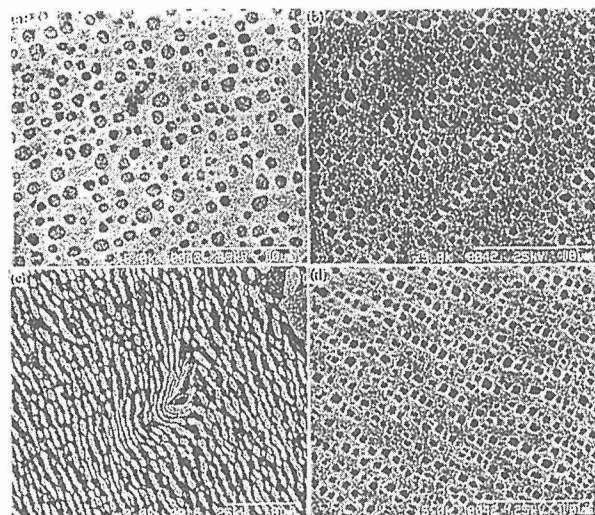


写真 9 900°C・53 MPaでのクリープ中断材および破断材の SEM 組織

(a) ヒート J: 破断材、(b) ヒート J: 6,199 h、
(c) ヒート G: 破断材、(d) ヒート G: 5,671 h

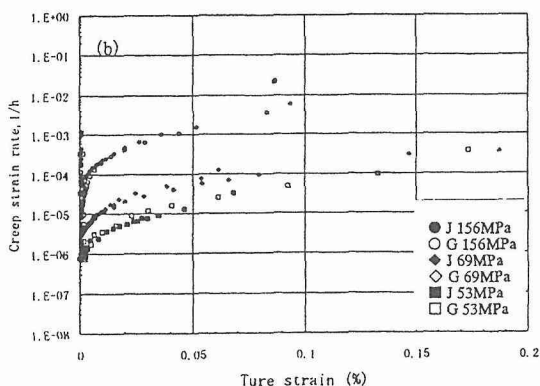
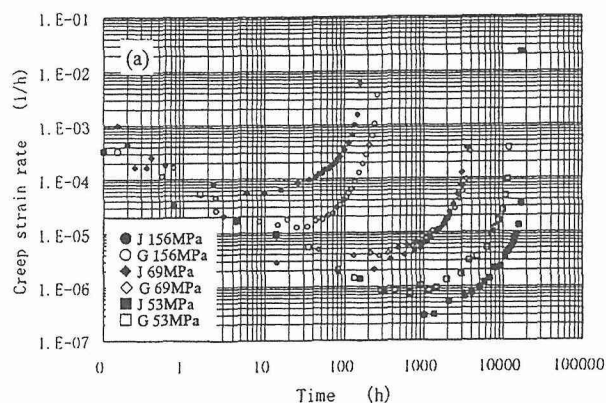


図 23 900°Cにおける (a) クリープ速度-時間曲線および (b) クリープ速度-ひずみ曲線

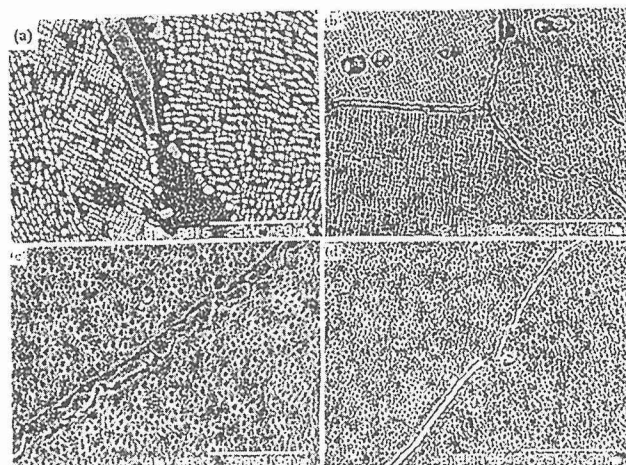


写真 10 900°C・53 MPaでのクリープ中断材および破断材の 粒界近傍の SEM 組織

(a) ヒート J: 破断材、(b) ヒート J: 6,199 h、
(c) ヒート G: 破断材、(d) ヒート G: 5,671 h

4 研究成果の活用、社会との関わり、今後の計画、展開

4.1 研究成果の活用

(1) 高強度フェライト系耐熱鋼開発への研究成果の活用

平成9年度よりスタートした高強度フェライト系耐熱鋼開発に関する新世紀構造材料(通称、超鉄鋼)研究において、長時間クリープ強度向上の指導原理としてクリープ

データシートの長時間データ及びその評価解析結果が十分に活用された。すなわち、焼戻マルテンサイト組織の9Cr-1Mo-VNb鋼について、試験時間が 10^4 hを超える低応力長時間試験では、粒内の大部分で熱処理後の微細なラス組織が保たれていても、旧オーステナイト粒界(以下では、単に粒界と記す)に沿ってラス組織が著しく回復した領域が生じると、クリープ強度は急速に低下すること、粒界近傍での組織の優先回復は600°C以上の高温になると特に顕著となることを明らかにした²¹⁾。これを考慮して、超鉄鋼研究では、粒界近傍の組織を長時間まで安定化する材料設

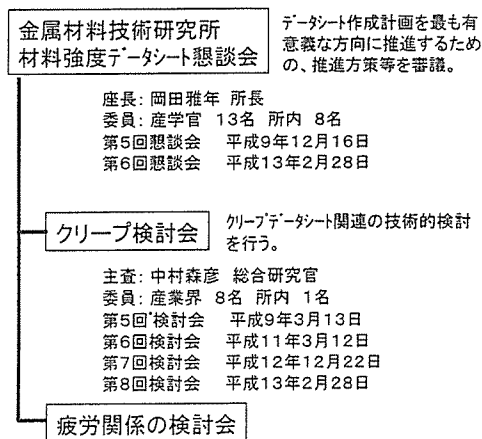


図 24 オールジャパンの委員会と開催実績

計の考えに基づき、粒界に偏析しやすいボロンを利用して粒界近傍の炭化物を安定化する手法、および、粒内も粒界近傍も均一微細に析出する金属間化合物を利用する手法で長時間クリープ強度を向上させた²²⁾。これまでの30年以上にわたる長時間クリープデータの蓄積があってはじめて、超鉄鋼研究で高強度フェライト系耐熱鋼が開発できたとと言える。

(2) 事故調査への参画

「クリープデータシートの作成-V」(平成8~12年度)においては、平成11年11月15日のH-IIロケット事故の調査において、Ni基超耐熱合金 Inconel 718 製のエンジン・インデューサー部品の材質健全性評価に携わった。以前にも、平成7年12月の高速増殖炉「もんじゅ」のナトリウム漏れ事故の調査において、SUS304 鋼の材質健全性評価に携わった。このように、長時間クリープ強度や長時間材質劣化の観点から、事故調査に携わり研究成果を社会に還元することに努めている。

4.2 社会との関わり

(1) 委員会活動

データシート作成の計画を最も有意義な方向に推進する目的で設置し、関連する産学官界の有識者から成る「金属材料技術研究所材料強度データシート懇談会」、及び、クリープデータシートの技術的検討を行う目的で設置し、民間企業で耐熱金属材料やクリープ研究に携わっている専門家から成る「クリープ検討会」を図24に示すように継続的に開催し、これまでのデータシート活動や今後当活動を継続する上での意見や要望を十分聴き、データシート作成の推進に反映させた。

(2) 研究会活動

長時間クリープ強度解析等に主眼をおいたオールジャパンの研究会「長時間耐久性評価研究会」及び「高温強度基準値検討委員会」を組織し、長時間クリープ強度研究やこ

表 4 クリープデータシート関係で設置したオールジャパンの研究会

研究会名	長時間耐久性評価研究会	高温強度基準値検討委員会
活動期間	平成8年10月~平成9年9月	平成11年4月~平成14年3月
助成	池谷科学技術振興財団	なし。委員から参加費徴収(企業委員のみ)
研究会の母体機関	金材技研を中心に研究会を組織	日本圧力容器研究会・材料部会内に当委員会を設置。 事務局: 日本鉄鋼協会 生産技術部門
目的、主旨	高温プラントの長時間使用に伴う材料学的問題点を基礎的観点から検討し、今後の研究の新しい方向性を探求すべきである。とのクリープ検討会での審議を基に、オールジャパンの研究会を設置し幅広い視野で調査し報告書にとりまとめる。	これまで我が国では、高温強度基準値はASMEの考え方をそのまま受け入れてきたが、長時間クリープデータも含めて材料データが整備されつつあるので、材料データに基づいて高温強度基準値の妥当性を検討し、より合理的な基準値の設定方法を検討する。あわせて、合理的な基準値の設定に向けて必要となる新たな研究の方向性を調査する。
研究会構成	代表 八木晃一(金材技研) 委員 大学 2名、民間 8名、 金材技研 7名	委員長 阿部富士雄(金材技研) 幹事 増山不二光(三菱重工) 委員 大学 3名、民間 11名、中立機関 2名(金材技研 1名)
内容	① クリープ、疲労、耐食性に関する長時間特性の支配因子に関する従来の研究手法や研究成果の調査。 ② 組織変化や材質劣化に関する研究成果の調査。 ③ 計算材料科学に立脚した組織変化予測や材料強化のモデルや理論の調査。 ④ 短時間の加速試験によって長時間耐久性を精度良く予測する実験的・理論的手法の調査。 ⑤ 長時間耐久材の損傷評価法の調査。	① 高温強度基準値の設定方法の調査。ASME、適成省告示501号などの考え方。 ② 高温強度データの調査、収集。10万時間クリープ破断強度の平均値と最小値、0.01%/1000hのクリープ速度を生じる応力、降伏応力、引張強度など。 ③ 最近の寿命予測手法の調査。修正Q法、Q法など。 ④ データに基づく基準値の妥当性の検討。ヒート間差、鋼種が違った場合の妥当性の検討も含める。 ⑤ より合理的な基準値の検討
成果報告書	「高温構造材料の長時間耐久性評価に関する調査研究報告書」(平成9年9月)	「高温強度基準値に関する調査研究報告書(平成11年度)」(平成12年3月) 「高温強度基準値に関する調査研究報告書(平成12年度)」(平成13年9月) 「高温強度基準値に関する調査研究報告書(データ集:平成12年度)」(平成12年3月)

れを基にした材質劣化評価、寿命予測法等の高度化に関して当該分野のレベルアップに大きく寄与した。表4にこれらの研究会の活動内容を示す。

(3) 国際会議のコーディネイト、国際貢献

長時間クリープ強度に主眼をおいた国際会議やワークショップの開催に積極的に参画し、平成8年度~平成12年度の5年間に表5に示すように4つの会議をコーディネイトし、長時間クリープ強度関連研究のレベルアップに大きく寄与した。

また、長時間クリープ強度評価を基に高温材料の規格を議論するASME(米国機械学会)へも研究者を定期的に派遣するなどして、国際貢献に努めた。

4.3 今後の計画及び展開

これまで、主としてクリープ破断データを掲載したクリープデータシートを出版してきたが、「クリープデータシートの作成-V」の今研究期間において、クリープ中の組織変化及び組織関連データを掲載した金属組織写真集をSUS304HTB 鋼について出版し、引き続き当面は300番台ステンレス鋼について金属組織写真集を出版していく予定である。次期の「クリープデータシートの作成-V」においては、クリープひずみデータを掲載するクリープひずみデータシート(仮称)を出版する計画で、現在準備を進めている。図25に示すように、クリープデータシート、金属組織写真集、クリープひずみデータシート(仮称)の3者を組み合わせることにより、より信頼性の高い寿命予測や

表 5 平成 8 年度～平成 12 年度の 5 年間に当研究所で開催したクリープ関連の国際会議及びワークショップ

国際会議名	8 th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures	NRIM-MPA Workshop 2001 on Creep and Fatigue Performance of High Cr Steels for Elevated Temperature Plants	7 th International Conference on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures	4 th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials
期間	1999 年 11 月 1-5 日	2001 年 3 月 14 日	2001 年 6 月 3-8 日	2001 年 6 月 11-13 日
開催場所	金属材料技術研究所	金属材料技術研究所	金属材料技術研究所	金属材料技術研究所
実行委員長	佐久間健人(東大教授)	八木晃一(金材技研)	朝田泰英(東大名誉教授)	猪狩俊英(三菱重工)
参加者	150名	60名	120名	80名

5 結 言

平成 8 年度から 12 年度までの 5 年間に実施した「クリープデータシートの作成-V」の成果について述べた。基本的には、当初の計画に従ってこれまで進めてきたクリープデータシート作成を継続実施したが、10 万時間データを掲載した B 版の出版は従来分と合わせて 31 材種に達した。これで、昭和 41 年に開始した当プロジェクトの当初の目標は概ね達成したことになる。一方、プロジェクト半ばから逐次新たな材料をサンプリングして長時間試験を開始しており、今後もプラントの高温化にとってキーとなる材料をサンプリングしていく計画である。また、金属組織写真集を今期初めて出版したが、今後は当面 300 番台ステンレス鋼について逐次出版していく。次期では長時間クリープひずみデータを掲載するクリープひずみデータシート(仮称)の出版が画されており、社会からの多様なニーズに応えていくために、将来にわたって当プロジェクトをより一層積極的に展開していく。

長時間クリープデータの付加価値を高める研究面では、微細組織変化の観察を踏まえたクリープ変形挙動解析がさらに進み、国内の学協会や国際会議等で「従来未解明であった長時間クリープ強度特性に関して、研究を先導している。」と高い評価を受けている。これまで蓄積してきた長時間クリープデータやその評価解析研究成果は、平成 9 年度よりスタートした高強度フェライト系耐熱鋼開発に関する新世紀構造材料(通称、超鉄鋼)研究においても、長時間クリープ強度向上の指導原理として十分に活用された。

社会との関わりにおいては、オールジャパンの委員会や研究会、H-II ロケットの事故解析、国際会議のコーディネイトに積極的に参画するとともに、高温材料の規格を議論する ASME へも研究者を定期的に派遣するなどして国際貢献にも努めた。

以上を基に、今後も材料基盤情報ステーションを中心に、国内外のクリープ関連研究を先導する中核として引き続き指導性を発揮していくことが望まれる。

参考文献

- 1) 横井 信, ほか 64 名: 金属材料技術研究所研究報告集, 4 (1983) 50-70.

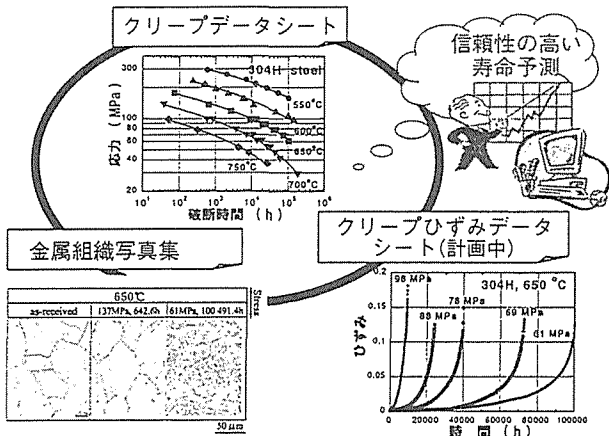


図 25 クリープデータシートの将来像

材質評価が可能になると期待される。

図 26 に、クリープデータシート活動を取り巻く状況、社会との関わり、データの双方向流通の概念図を示す。データの双方向流通を促進するには、標準参照データとしてクリープデータシートを発信するだけでなく、長時間クリープ変形特性に関する研究や長時間クリープ変形中の微細組織変化などデータの付加価値を高める研究を積極的に展開し、「知恵・知識」を蓄積していく必要がある。

研究活動以外の面でも、規格の策定やクリープ関連の技術相談にも対応し問題解決に関わることにより、クリープ強度特性評価のニーズが次第に機構に蓄積されることになるため、それを次のクリープ研究や高温材料研究へ反映させることが可能となる。従って、従来のデータシートのように取得した貴重な情報をすべて公開し情報を一方向に流すのみではなく、上述したニーズの蓄積と情報の双方向流通を図ることが必要で、このような活動によって、実際に社会で必要とされる有効性の高いデータを重点的に生産する事も可能となり、機構の役割がますます大きくなる。膨大な量のクリープ関連データとその解析評価研究を基にした、いわば材料基盤情報に関する「知恵」を機構の最大の武器としていくことが肝要であろう。平成 13 年 10 月に機構に設置された材料基盤情報ステーションを中心に、国内外の材料基盤情報研究を先導する中核として引き続き指導性を発揮していくことが望まれる。

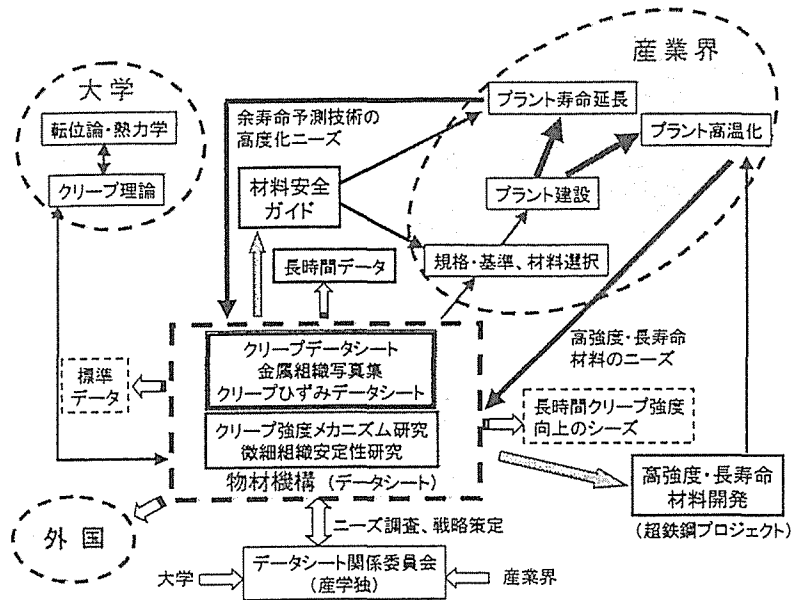


図 26 クリープデータシート活動を取り巻く状況及び社会との関わり

- 2) 田中千秋, ほか 30 名: 金属材料技術研究所研究報告集, 9 (1988) 39-52.
- 3) 田中千秋, ほか 35 名: 金属材料技術研究所研究報告集, 14 (1993) 43-63.
- 4) 田中千秋, ほか 24 名: 金属材料技術研究所研究報告集, 19 (1997) 339-363.
- 5) 科学技術庁金属材料技術研究所材料強度データシート利用状況調査 (1999)
- 6) 丸山公一, 原田千里, 及川 洪: 材料, 34 (1985), 1289-1295.
- 7) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一: 学振 123 委員会研究報告, 39 (1998), 61-72.
- 8) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一: 鉄と鋼, 85 (1999), 848-855.
- 9) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一: 学振 123 委員会研究報告, 40 (1999), 1-10.
- 10) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一: 鉄と鋼, 86 (2000), 131-137.
- 11) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, 77 (1991), 667-674.
- 12) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, 81 (1995), 757-762.
- 13) 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一: 学振 123 委員会研究報告, 41 (2000), 51-62.
- 14) 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一: 鉄と鋼, 86 (2000), 542-549.
- 15) 新谷紀雄, 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正治, 横井信: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1668.
- 16) 田中秀雄, 村田正治, 貝瀬正次, 新谷紀雄: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 2009.
- 17) 金属材料技術研究所 Creep Data Sheet, No. 4B (1986).
- 18) H. Oikawa: Technical Reports, Tohoku University, 48 (1983), p. 7.
- 19) Dong J.X., Xie X.S., Sawada K., Yokokawa K. and Abe F., Proc. the 7th Inter. Conf. On Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 527-532.

- 20) Dong J.X., Sawada K., Yokokawa K. and Abe, Scripta Mater., 44 (2001), 2641-2646.
- 21) 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 鉄と鋼, 85 (1999) 841-847.
- 22) 阿部富士雄, 溶接学会誌, 70 (2001) 756-761.

研究成果

(口頭)

- 1) Co 基超耐熱合金 X45 の長時間クリープ破断特性, 横川賢二, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 2) 基底クリープ強度概念に基づくフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 3) 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ変形挙動とクリープ破断強度特性に及ぼす熱処理の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 4) 9Cr-1W 鋼の組織とクリープ速度の加速との関係, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 5) オーステナイトステンレス鋼の粒界クリープ破断挙動に及ぼす粒内強度の影響, 田中秀雄, 村田正治, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 6) SUS316H 鋼の長時間クリープに伴う微細析出物の相変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 7) SUS316 の 823K 及び 923K での複雑なクリープ変形挙動に及ぼす金属組織変化の影響, 久保 清, 大場敏夫, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 132 回講演大会, 平 8.9.
- 8) Evaluation of Creep Strength Property from A Viewpoint of Inherent Creep Strength for Ferritic Heat Resistant Steels, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, The Institute of Materials, 1997. 3.
- 9) 9Cr-W 鋼の加速クリープ速度と組織, 阿部富士雄, 入江宏

- 定, 日本鉄鋼協会第 133 回講演大会, 平 9.3.
- 10) クリープ変形挙動に基づくフェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性評価, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一, 日本鉄鋼協会第 133 回講演大会, 平 9.3.
 - 11) 基底クリープ強度に基づく耐熱鋼の高強度化と長寿命化の概念, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 133 回講演大会, 平 9.3.
 - 12) クリープ試験用自動監視システムの開発, 村田正治, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 9.7.
 - 13) Inherent Creep Strength and A New Approach to the Evaluation of Long-Term Creep Strength Properties, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., 7th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, U.C. Irvine, 1997. 8.
 - 14) Long-term creep and rupture properties and microstructural changes of heat resisting steels. Yagi, K. and Abe, F., 7th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, U.C. Irvine, 1997. 8.
 - 15) Inherent Creep Strength and Long Term Creep Strength Properties of Ferritic Steels, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., "ICSMA-11, Prague, Czech Republic", 1997. 8.
 - 16) Evolution of Microstructure and Acceleration of Creep Rate in Tempered Martensitic 9Cr-W Steels, Abe, F. "ICSMA-11, Prague, Czech Republic", 1997. 8.
 - 17) The effect of carbide distributions on long-term creep rupture strength of SUS321H and SUS347H stainless steels, Tanaka, H., Murata, M., Abe, F. and Yagi, K., "ICSMA-11, Prague, Czech Republic", 1997. 8.
 - 18) Life Extension of Ferritic Creep Resistant Steels by a Stabilizing of Microstructure, Kimura, K., Kushima, H. and Yagi, K. The Third International Conference on ECOMATERIALS, 1997. 9.
 - 19) 耐熱鋼クリープにおける回復再結晶の効果, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会再結晶集合組織研究会第 6 回討論会, 平 9.9.
 - 20) 長時間クリープ強度特性とマイクロ組織変化, 八木晃一, 阿部富士雄, 第 41 回日本学術会議材料研究連合講演会, 平 9.9.
 - 21) クリープ変形特性解析による長時間クリープ強度の加速評価 (650°C 級 USC ボイラ用フェライト系耐熱鋼の研究開発-4), 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 134 回講演大会, 平 9.9.
 - 22) 圧縮クリープ試験による炭素鋼の基底クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 134 回講演大会, 平 9.9.
 - 23) 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間応力リラクゼーション挙動, 大場敏夫, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 134 回講演大会, 平 9.9.
 - 24) オーステナイトステンレス鋼の表面観察によるクリープ損傷組織の評価, 田中秀雄, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 134 回講演大会, 平 9.9.
 - 25) SUS304H 鋼の長時間クリープによる金属組織変化とその画像解析, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 134 回講演大会, 平 9.9.
 - 26) Assessment of Creep Strength Properties of 9 to 12% Cr Steels from a Viewpoint of Inherent Creep Strength, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F., Yagi, K. and Irie, H., 4th International Charles Parsons Turbine Conference, 1997. 11.
 - 27) Evaluation of long-term creep and rupture properties of heat resisting steels, Abe, F. and Yagi, K., 4th International Charles Parsons Turbine Conference, 1997. 11.
 - 28) 多層盛溶接した 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ破断特性と大形溶接継手の HAZ 組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 超鉄鋼ワークショップ'98, 10.1.
 - 29) 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間応力リラクゼーション及びクリープ変形挙動, 大場敏夫, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 超鉄鋼ワークショップ'98, 10.1.
 - 30) 基底クリープ強度概念に基づく 9-12Cr 鋼のクリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 超鉄鋼ワークショップ'98, 10.1.
 - 31) クリープ変形解析による長時間クリープ強度の加速評価, 九島秀昭, 阿部富士雄, 木村一弘, 丸山公一 (東北大), 超鉄鋼ワークショップ'98, 10.1.
 - 32) 基底クリープ強度概念に基づく 9-12Cr 鋼のクリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 135 回講演大会, 平 10.4.
 - 33) SUS304H 鋼の長時間クリープによる析出物の成分変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 135 回講演大会, 平 10.4.
 - 34) 9Cr-W 鋼のクリープ変形挙動と微細組織変化, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 135 回講演大会, 平 10.4.
 - 35) 長時間使用した 2.25Cr-1Mo 鋼ボイラチューブのクリープ変形挙動, 大場敏夫, 馬場栄次, 阿部富士雄, 入江宏定, 野中 勇 (IHI), 日本鉄鋼協会第 135 回講演大会, 平 10.4.
 - 36) 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ変形特性に及ぼすマイクロ組織の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 10.7.
 - 37) 定応力クリープ試験による炭素鋼の基底クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 38) HCM12A のクリープ強度特性に及ぼす加速クリープ試験の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 39) ミクロ組織変化に基づく高強度フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性評価, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 40) SUS304 の 823K におけるクリープ速度と微細組織変化, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 41) SUS304 の 10 万時間クリープ変形挙動と微細組織, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 42) SUS304H 鋼の長時間クリープによる粒界炭化物の形態および成分変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 43) 長期間使用した 2.25Cr-1Mo 鋼ボイラチューブの金属組織変化とクリープ変形挙動, 大場敏夫, 馬場栄次, 阿部富士雄, 入江宏定, 野中 勇 (IHI), 日本鉄鋼協会第 136 回講演大会, 平 10.9.
 - 44) Long-Term Creep and Creep Rupture Properties and Microstructural Changes of Heat Resistant Steels, Kimura, K., Abe, F., Irie, H. and Yagi, K. 6th Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering, EU/EPRI, 1998. 10.
 - 45) 10 万時間近くで破断した SU304 におけるクリープ-時間曲線の温度依存性, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 10.9.

クリープデータシートの作成 (V)

- 46) 改良 9Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ強度特性に及ぼすマイクロ組織変化の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 10.11.
- 47) クリープ変形を考慮したボイラ伝熱管の寿命予測, 野中勇 (IHI), 鳥畑政二 (IHI), 大場敏夫, 阿部富士雄, 日本機械学会平成 10 年度材料力学部門講演大会, 平 10.11.
- 48) 高強度フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性に及ぼすマイクロ組織変化の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 第 3 回超鉄鋼ワークショップ, 平 10.12.
- 49) 耐熱鋼の研究展開, 阿部富士雄, 第 3 回超鉄鋼ワークショップ, 平 10.12.
- 50) SUS304 鋼の長時間クリープ中の析出物組成変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 第 3 回超鉄鋼ワークショップ, 平 10.12.
- 51) 長時間実機使用した 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ変形挙動, 大場敏夫, 馬場栄次, 阿部富士雄, 入江宏定, 第 3 回超鉄鋼ワークショップ, 平 10.12.
- 52) 加速クリープ試験によるクリープ強度特性評価, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 第 3 回超鉄鋼ワークショップ, 平 10.12.
- 53) クリープ変形挙動解析に基づく Cr-Mo 系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性評価, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 10.12.
- 54) SUS304 のクリープ変形に及ぼす温度の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 11.3.
- 55) 1Cr-0.5Mo 鋼の複雑なクリープ変形挙動に及ぼす組織変化の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 日本鉄鋼協会第 137 回講演大会, 平 11.3.
- 56) SUS304 のクリープ速度 - 時間曲線に及ぼす温度の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 日本鉄鋼協会第 137 回講演大会, 平 11.3.
- 57) SUS304H 鋼の長時間クリープ中の微細組織変化と材質劣化評価, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本学術振興会耐熱金属材料第 123 委員会, 平 11.3.
- 58) 実機で長時間使用した 2.25Cr-1Mo 鋼ボイラ伝熱管の金属組織変化とクリープ変形挙動, 大場敏夫, 馬場栄次, 阿部富士雄, 入江宏定, 野中 勇 (IHI), 日本金属学会平成 11 年度結晶材料の高温強度研究会, 平 11.8.
- 59) Degradation Behaviour of T91 Steel During Long Term Creep, Kimura, K., Kushima, H. and Abe, F., Int. Conf. on Case Histories on Integrity and Failures in Industry, 1999. 9.
- 60) Application of Micro-Sputtering Technique to Non-Destructive Microstructure Examination of Boiler Tubes, Tanaka, H., Abe, F., Nishikawa, E. and Sugita, T. Int. Conf. on Case Histories on Integrity and Failure in Industry, 1999. 11.
- 61) Microstructural Evaluation in SUS304H Steel During Long-Term Creep Over 105 h, Murata, M., Tanaka, H., Abe, F. and Irie, H., The Eighth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 1999. 11.
- 62) Recent Results of Long-Term Creep Rupture Test, Irie, H., Abe, F. and Yagi, K., The Eighth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 1999. 11.
- 63) Heterogeneous Changes in Microstructure and Degradation Behaviour of 9Cr-1Mo-V-Nb Steel During Long Term Creep, Kimura, K., Kushima, H. and Abe, F. The Eighth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, 1999. 11.
- 64) 2.25Cr-1Mo 鋼の応力リラクゼーション挙動に及ぼす全ひずみの影響, 大場敏夫, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 65) 9Cr-0.5Mo-1.8W-VNb (P92) 鋼のクリープ変形挙動と高温における組織安定性, 澤田浩太, 久保 清, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 66) SUS304H 鋼のクリープ中の微細組織変化の硬さによる評価, 田中秀雄, 村田正治, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会, 11.11.
- 67) SUS304 のクリープ変形挙動に及ぼす炭素および窒素の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 68) フェライト鋼の基底クリープ強度に及ぼす初期組織の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 69) 改良 9Cr-1Mo 鋼のクリープ変形に伴う材質劣化と析出物の変化, 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 70) 改良 9Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ変形に伴う組織変化, 鈴木健太, 熊井, 佐藤, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 71) 高強度フェライト系耐熱鋼の長時間クリープに伴う材質劣化, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 72) 改良 9Cr-1Mo 鋼のクリープ変形に伴う材質劣化と析出物の変化, 鈴木健太, 熊井真次, 佐藤彰一, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第 138 回講演大会, 平 11.11.
- 73) Recent Activities in NIRM Creep Data Sheet Project, Abe, F., Irie, H. and Yagi, K. 50th Anniversary of the German Creep Committee, 1999. 11.
- 74) Metallurgical Aspects in Long Term Creep Rupture Strength Properties, Abe, F., Irie, H. and Yagi, K., German Annual Conference on Creep Resistant Steels, 1999. 11.
- 75) 耐熱鋼の許容応力に及ぼすクリープ強度のばらつきの影響, 木村一弘, 阿部富士雄, 入江宏定, 八木晃一, 日本材料学会第 37 回高温強度シンポジウム, 平 11.12.
- 76) SUS304 のクリープ変形に及ぼす応力及び温度の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.
- 77) 耐熱鋼の研究状況, 阿部富士雄, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.
- 78) SUS304H 鋼の長時間クリープ中の硬さ変化に及ぼす微細組織の影響, 田中秀雄, 村田正治, 阿部富士雄, 入江宏定, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.
- 79) 高 Cr フェライト鋼のクリープ強度に及ぼす析出の影響, 木村一弘, 五十嵐正晃, 阿部富士雄, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.
- 80) 高 Cr フェライト系耐熱鋼のクリープ変形に伴う材質劣化, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.
- 81) 改良 9Cr-1Mo 鋼のクリープ変形に伴う不均一回復と析出物の変化, 鈴木健太, 熊井真次, 佐藤彰一, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.
- 82) フェライト鋼の応力リラクゼーション挙動解析による組織安定性評価, 大場敏夫, 阿部富士雄, 入江宏定, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 平 12.1.

- 83) Recent Topics in NIRM Creep Data Sheet Project, Abe, F., Irie, H. and Yagi, K., Joint MPA/NIRM Workshop, 2000. 3, Stuttgart.
- 84) 低合金フェライト鋼の長時間クリープ強度に及ぼす $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態挙動の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平12.3.
- 85) 改良9Cr-1Mo鋼の長時間クリープ変形に伴う不均一回復と析出物の変化, 鈴木健太, 熊井真次, 佐藤彰一, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会, 平12.3.
- 86) SUS304H鋼の長時間クリープ中の硬さ変化測定による材質劣化評価, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第139回講演大会, 平12.3.
- 87) 耐熱鋼の共同研究実施計画, 木村一弘, 日本鉄鋼協会第139回講演大会, 平12.3.
- 88) 不均一回復による耐熱鋼の材質劣化, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第139回講演大会, 平12.3.
- 89) Long-term life prediction based on understanding of creep deformation behavior of ferritic heat resistant steels, Yagi, K., Abe, F., Kimura, K. and Kushima, H., IUTAM Symposium on Creep in Structures, 2000. 4.
- 90) 実機で長時間使用した2.25Cr-1Mo鋼の高温引張及びクリープ強度特性, 大場敏夫, 平成12年度JPVRC高温強度基準値検討委員会, 平12.6.
- 91) Possibility of precipitation strengthening on full annealed high Cr ferritic steel, Kimura, K., Igarashi, M. and Abe, F., 10th Iketani Conference on Materials Research Toward the 21st Century, 2000. 6.
- 92) Quantitative analysis of changes in microstructure during long term creep of 9Cr-1Mo-V-Nb steel at 600°C, Suzuki, K., Kumai, S., Satoh, A., Kushima, H., Kimura, K. and Abe, F., 10th Iketani Conference on Materials Research Toward the 21st Century, 2000. 6.
- 93) Degradation behaviour during creep deformation of high Cr ferritic creep resistant steel, Kushima, H., Kimura, K. and Abe, F., 10th Iketani Conference on Materials Research Toward the 21st Century, 2000. 6.
- 94) Effect of initial microstructure on long term creep strength of a low alloy Cr-Mo steel, Kimura, K., Kushima, H., Baba, E., Shimizu, T., Asai, Y., Abe, F. and Yagi, K., 5th International Charles Parsons Turbine Conference The Institute of Materials 2000. 7.
- 95) Microstructural change and degradation behaviour of 9Cr-1Mo-V-Nb steel in the long term region, Suzuki, K., Kumai, S., Satoh, A., Kimura, K., Kushima, H. and Abe, F., 5th International Charles Parsons Turbine Conference The Institute of Materials 2000. 7.
- 96) 高強度フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度と不均一組織回復, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 丸山公一(東北大), 日本金属学会高温材料設計研究会, 平12.8.
- 97) フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性評価への修正 θ 法の適用性, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 丸山公一(東北大), 日本鉄鋼協会第140回講演大会, 平12.10.
- 98) 改良9Cr-1Mo鋼の923Kでのクリープ変形に伴う析出相の変化, 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会第140回講演大会, 平12.10.
- 99) SUS316H鋼の長時間クリープによる微細組織と硬さ変化, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 日本鉄鋼協会第140回講演大会, 平12.10.
- 100) 723~973Kにおいて長時間クリープ破断したSUS304の粒界析出, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝(東工大), 日本鉄鋼協会第140回講演大会, 平12.10.
- 101) Construction of Metallographic Atlas Combined with Long-Term Creep Rupture Data for Type 304 Stainless Steel, Murata, M., Tanaka, H., Abe, F. and Irie, H., 17th International CODATA Conference, 2000. 10.
- 102) フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ変形に伴う材質劣化とその加速評価法, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 丸山公一(東北大), 第5回超鉄鋼ワークショップ, 平13.1.
- 103) 改良9Cr-1Mo鋼の873及び923Kでのクリープ変形に伴う組織変化, 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 第5回超鉄鋼ワークショップ, 平13.1.
- 104) 降伏応力を考慮した2.25Cr-1Mo鋼のクリープ変形挙動解析, 大場敏夫, 馬場栄次, 阿部富士雄, 入江宏定, 第5回超鉄鋼ワークショップ, 平13.1.
- 105) SUS304の長時間クリープ変形に伴う析出相の変化, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部隆, 木村一弘, 入江宏定, 松尾孝(東工大), 5回超鉄鋼ワークショップ, 平13.1.
- 106) 耐熱鋼研究の現状と将来展望, 阿部富士雄, 第5回超鉄鋼ワークショップ, 平13.1.
- 107) 耐熱鋼の長時間クリープ破断強度におけるヒート間差, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会「耐熱鋼の高強度・高耐食化」フォーラム, 平13.1.
- 108) Degradation Behaviour of 9-12Cr Ferritic Creep resistant Steels During Long Term Creep Deformation, Kimura, K., NIRM-MPA Workshop 2001, 2001. 3.
- 109) Heat-to-Heat Variation in Long Term Creep Rupture Strength of 9 to 12Cr Steels Abe, F., NIRM-MPA Workshop 2001, 2001. 3.
- 110) 降伏応力を考慮した2.25Cr-1Mo鋼ボイラチューブのクリープ変形挙動解析, 大場敏夫, 馬場栄次, 阿部富士雄, 入江宏定, 野中 勇(IHI), 日本鉄鋼協会第141回講演大会, 平13.3.
- 111) 耐熱鋼の長時間クリープ強度特性と高温強度基準値の妥当性, 阿部富士雄, 日本鉄鋼協会JPVRC・材料部会・成果報告会, 平13.3.
- (誌上)
- 金属材料の経年変化と寿命予測, 八木晃一, 阿部富士雄, シミュレーション, 5 (1996), 3.
 - イオンズバタリング法による金属組織観察のためのエッチング技術, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 西川英一(東京理科大), 杉田利男(東京理科大), 耐熱金属材料 学振123委研究報告, 37 (1996), 23.
 - 炭素鋼の複雑なクリープ変形挙動に及ぼす高温時効の影響と基底クリープ強度, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一, 鉄と鋼, 82 (1996), 713.
 - 基底クリープ強度概念による炭素鋼のクリープ変形特性の解析, 木村一弘, 九島秀昭, 阿部富士雄, 八木晃一, 耐熱金属材料 学振123委研究報告, 37 (1996), 67.
 - Long-term Creep Strength Evaluation of the Ferritic Heat Resistant Steels, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., Proc. 9th Intern. Symposium on Creep Resistant Metallic Materials, Czech Republic, (1996), 23.
 - Characterization of Microstructures of Stainless Steels for Evaluation of Long-term Creep Properties, Tanaka, H., Murata, M., Abe, F. and Yagi, K., Proc. 15th Intern. CODATA Conference Tsukuba Japan, (1996), 163.
 - 耐熱金属材料の信頼性向上を目指して, 阿部富士雄, Science & Techno News Tsukuba, 39 (1996), 26.
 - Evolution of Microstructure and Acceleration of Creep Rate in Tempered Martensitic 9Cr-W Steels, Abe, F.,

- Materials Science and Engineering, A234-236 (1997), 1045.
- 9) The Effect of Carbide Distributions on Long-Term Creep Rupture Strength of SUS321H and SUS347H Stainless Steels, Tanaka, H., Murata, M., Abe, F. and Yagi, K., Materials Science and Engineering, A234-236 (1997), 1049.
 - 10) Inherent Creep Strength and Long Term Creep Strength Properties of Ferritic Steels, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., Materials Science and Engineering, A234-236 (1997), 1079.
 - 11) SUS347H 鋼の長時間クリープ破断特性に及ぼす粒界析出物の影響, 田中秀雄, 村田正治, 阿部富士雄, 八木晃一, 鉄と鋼, 83 (1997), 72.
 - 12) ペニング放電マイクロスパッタリングを用いた微細組織観察用表面の新しい形成法, 田中秀雄, 西川英一 (東京理科大学), 阿部富士雄, 八木晃一, 杉田利男 (東京理科大学), 鉄と鋼, 83 (1997), 263.
 - 13) NCF 800H 合金の長時間応力リラクゼーション特性, 大場敏夫, 金丸 修, 八木晃一, 田中千秋, 材料, 46 (1997), 19.
 - 14) クリープ試験用自動監視システムの開発, 村田正治, 阿部富士雄, 八木晃一, 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 38 (1997), 87.
 - 15) The Influence of Fracture Mechanisms on The Creep Crack Growth Behavior of 316 Stainless Steel, Yagi, K., Tabuchi, M., Kubo, K., Kim, J.J. and Huh, Y.H., Engineering Fracture Mechanics, 57 (1997), 463.
 - 16) Remaining Life Prediction by The Iso-stress Method of Boiler Tubes after Prolonged Service, Kamemaru, O., Shimizu, M., Miyazaki, H., Abe, F. and Yagi, K., Materials Science Research International, 3 (1997), 31.
 - 17) Long-Term Stress Relaxation Properties and Microstructural Changes of NCF 800H Ohba, T., Kanemaru, O., Yagi, K. and Tanaka, T., Materials Science Research International, 3 (1997), 10.
 - 18) オーステナイト鋼の炭化物析出に伴うクリープ変形挙動の変化, 阿部富士雄, 日本材料学会, ミクロ組織・強度特性調査報告書, (1997), 154.
 - 19) Inherent Creep Strength and A New Approach to The Evaluation of Long-Term Creep Strength Properties, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., Proc. 7th Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, (1997), 89.
 - 20) Long-term Creep and Rupture Properties and Microstructural Changes of Heat Resisting Steels, Yagi, K. and Abe, F., Proc. 7th Int. Conf. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, (1997), 427.
 - 21) Assessment of Creep Strength Properties of 9 to 12% Cr Steels from a Viewpoint of Inherent Creep Strength, Kimura, K., Kushima, H., Abe, F., Yagi, K. and Irie, H., Proc. 4th Int. Charles Parsons Turbine Conference (1997), 257.
 - 22) Evaluation of Long-Term Creep and Rupture Properties of Heat Resisting Steels, Abe, F. and Yagi, K., Proc. 4th Int. Charles Parsons Turbine Conference (1997), 750.
 - 23) Evaluation of Creep Crack Growth Rate in Terms of Creep Fracture Mechanism for 316 Stainless Steel, Tabuchi, M., Kubo, K. and Yagi, K., Advances in Fracture Research, ICF9 Sydney 1997, 1. 1 (1997), 399.
 - 24) 世界最長時間のクリープ試験, 阿部富士雄, までりあ, 37 (1998), 7.
 - 25) Kinetics of Carbide Precipitation during Creep and Its Effect on Creep Rate of 10Cr-30Mn Austenitic Steels, Abe, F., Materials Trans. JIM, 39 (1998), 211.
 - 26) 表面観察によるオーステナイトステンレス鋼のクリープ損傷組織の評価, 田中秀雄, 阿部富士雄, 八木晃一, 杉田利男 (東京理科大学), 鉄と鋼, 84 (1998), 303.
 - 27) ペニング放電マイクロスパッタリングにより現出した金属組織の顕微鏡観察のためのレプリカ作成技術, 田中秀雄, 西川英一 (東京理科大学), 阿部富士雄, 八木晃一, 杉田利男 (東京理科大学), 日本機械学会論文集 (A 編), 64 (1998), 795.
 - 28) Non-Destructive Examination of Microstructures using Penning Discharge Micro-sputtering Technique, Tanaka, H., Nishikawa, Abe, F. Yagi, K. and Sugita, T.Z. Metallkde., 89 (1998), 375.
 - 29) Evaluation of Creep Strength Property from A Viewpoint of Inherent Creep Strength for Ferritic Heat Resistant Steels, kimura, K., Kushima, H., Abe, F. and Yagi, K., Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications, (1998), 185.
 - 30) 2.25Cr-1Mo 鋼厚板における溶接金属の長時間クリープ破断特性, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄 (高知工大), 材料, 48 (1999), 122.
 - 31) オーステナイト系耐熱鋼のクリープ速度-時間曲線と組織, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾孝 (東工大), 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 39 (1998), 111.
 - 32) 10 万時間近くで破断した SUS304 におけるクリープ速度-時間曲線の温度依存性, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 耐熱金属材料学振 123 委員会報告, 39 (1998), 183.
 - 33) 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ変形特性に及ぼすミクロ組織の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告 39 (1998), 61.
 - 34) Long-Term Creep and Creep Rupture Properties and Microstructural Changes of Heat Resistant Steels, Kimura, K., Abe, F., Irie, H. and Yagi, K., Materials for Advanced Power Engineering 1998, 5 Part 1 (1998), 627.
 - 35) 改良 9Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ強度特性に及ぼすミクロ組織変化の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 39 (1998), 335.
 - 36) SUS304 のクリープ変形に及ぼす温度の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾孝 (東工大), 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 40 (1999), 25.
 - 37) Influence of Welding Performance on Creep Properties of Welds in 304 Stainless Steel Thick Plates, Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T. and Tanabe, T., Eighth International Conference on Mechanical Behavior of Materials, 2 (1999), 658.
 - 38) クリープ変形挙動解析に基づく Cr-Mo 系耐熱鋼の長時間クリープ強度特性評価, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 40 (1999), 1.
 - 39) Degradation Behaviour of T91 Steel During Long Term Creep, Kimura, K., Kushima, H. and Abe, F., CASE HISTORIES ON INTEGRITY AND FAILURES IN INDUSTRY, (1999), 381.
 - 40) Heterogeneous Changes in Microstructure and Degradation Behaviour of 9Cr-1Mo-V-Nb Steel During Long Term Creep, Kimura, K., Kushima, H. and Abe, F., Key Engineering Materials, 171-174 (2000), 483.
 - 41) Recent Results of Long-Term Creep Rupture Test, Irie, H., Abe, F. and Yagi, K., Proc. CFEMS-8, (1999), 17.
 - 42) Microstructural Evaluation in SUS304H Steel During

- Long-Term Creep Over 105 h Murata, M., Tanaka, H., Abe, F. and Irie, H., Proc. CFEMS-8, (1999), 513.
- 43) Application of Micro-Sputtering Technique to Non-Destructive Microstructure Examination of Boiler Tubes, Tanaka, H., Abe, F., Nishikawa, E. and Sugita, T., Proc. International Conference on Case Histories on Integrity and Failure in Industry (CHIFI), (1999), 295.
- 44) SUS304H 鋼の長時間クリープ中の微細組織変化と材質劣化評価, 村田正治, 田中秀雄, 阿部富士雄, 入江宏定, 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 40 (1999), 115.
- 45) 改良 9Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ変形に伴う材質劣化, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 鉄と鋼, 85 (1999), 841.
- 46) 2.25Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ強度特性に及ぼす初期組織の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 鉄と鋼, 85 (1999), 848.
- 47) Recent Activities in NRIM Creep Data Sheet Project, Abe, F., Irie, H. and Yagi, K., Proc. 50th Anniversary of the German Creep Committee, (1999), 42.
- 48) Recent Topics in NRIM Creep Data Sheet Project, Abe, F., Irie, H. and Yagi, K., Joint MPA/NRIM Workshop, (2000).
- 49) 1Cr-0.5Mo 鋼のクリープ変形挙動と長時間クリープ強度に及ぼす組織変化の影響, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 八木晃一, 入江宏定, 丸山公一 (東北大), 鉄と鋼, 86 (2000), 131.
- 50) 低合金フェライト鋼の長時間クリープ強度に及ぼす $\gamma \rightarrow \alpha$ 変態挙動の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一, 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 41 (2000), 51.
- 51) Long-term life prediction based on understanding of creep deformation behavior of ferritic heat resistant steels, Yagi, K., Abe, F., Kimura, K. and Kushima, H., Proc. On IUTAM Symposium on Creep in Structures, (2000), 267.
- 52) 723 K ~ 973 K において長時間クリープ破断した SUS304 の微細組織, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝 (東工大), 耐熱金属材料 学振 123 委研究報告, 41 (2000), 171.
- 53) Effect of initial microstructure on long term creep strength of a low alloy Cr-Mo steel, Kimura, K., Kushima, H., Baba, E., Shimizu, T., Asai, Y., Abe, F. and Yagi, K., Proc. 5th Inter. Charles Parsons Turbine Conf. Advanced Materials for 21st Century Turbines and Power Plant, (2000), 558.
- 54) 低合金フェライト鋼の長時間クリープ強度に及ぼす初期組織の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 馬場栄次, 清水哲夫, 浅井義一, 阿部富士雄, 八木晃一, 鉄と鋼, 86 (2000), 542.
- 55) 改良 9Cr-1Mo 鋼の長時間クリープ変形に伴う不均一回復と Z 相の析出, 鈴木健太, 熊井真次, 九島秀昭, 木村一弘, 阿部富士雄, 鉄と鋼, 86 (2000), 550.
- 56) Precipitation of Z-phase and its effect on creep strength of Mod.9Cr-1Mo steel, Kimura, K., Suzuki, K., Kumai, H. and Abe, F., Proc. International Conference on Creep Resistant Metallic Materials, (2001), 186.
- 57) Changes in Precipitates of A Modified 9Cr-1Mo Steel During Long Term Creep Deformation at 873 K and 923 K, Suzuki, K., Kumai, H., Kushima, H., Kimura, K. and Abe, F., Proc. CREEP7, (2001).
- 58) Microstructural Evolution of Type 304 Austenitic Heat Resistant Steel after Long-Term Creep Exposure at the Elevated Temperatures, Yamazaki, M., Kimura, K., Hongo, H., Watanabe, T., Irie, H. and Matsuo, T., Proc. CFEMS9 Swansea, U.K., April (2001).
- 59) Effect of Microstructural Changes During Creep on The Creep Rate at 823K in Type 304 Heat Resistant Steel, Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T., Kimura, K., Irie, H. and Matsuo, T., Proc. CREEP7 Tsukuba, Jun (2001).
- 60) Heat-to-Heat Variation in Long Term Creep Rupture Strength of 9 to 12Cr Steels, Abe, F., Proc. NRIM-MPA Workshop 2001, (2001), 1.
- 61) Creep-Resistant Steels, Yagi, K. and Abe, F., Encyclopedia of Materials : Science and Technology, Elsevier Science Ltd, (2001).
- 62) Microstructural Evolution of Type 304 Austenitic Heat Resistant Steel After Long-Term Creep Exposure at the Elevated Temperatures, Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T., Kimura, K., Irie, H. and Matsuo, T., Proc. of 9th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, (2001), 659.
- 63) Precipitation of Z-phase and its effect on creep strength of Mod.9Cr-1Mo steel, Kimura, K., Suzuki, K., Kumai, S., Kushima, H. and Abe, F., Proc. of 10th Int. Conf. Creep Resistant Metallic Materials, (2001), 186.
- 64) Change in Tensile and Creep Properties of 2.25Cr-1Mo Steel by Prolonged Exposure in Plant, Ohba, T., Baba, E., Abe, F., Irie, H. and Nonaka, I. (IHI), Proc. of 7th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 331.
- 65) Changes in Precipitates of A Modified 9Cr-1Mo Steel During Long Term Creep Deformation at 873 K and 923 K, Suzuki, K., Kumai, S., Kushima, H., Kimura, K. and Abe, F., Proc. of 7th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 335.
- 66) Assessment of Material Degradation Based on Microstructural Evolution in Type 304H Stainless Steel During Long-Term Creep, Murata, M., Tanaka, H., Abe, F. and Irie, H., Proc. of 7th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 383.
- 67) Effect of Microstructural Change During Creep on The Creep Rate at 823K in Type 304 Heat Resistant Steel, Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T., Kimura, K., Irie, H. and Matsuo, T., Proc. of 7th Int. Conf. on Creep and Fatigue at Elevated Temperatures, (2001), 389.
- 68) Recent Topics in NIMS Creep Data Sheet Project —Long Term Creep Strength and Metallographic Atlas of Type 304 Stainless Steel—, Abe, F., Tanaka, H., Murata, M., Irie, H. and Yagi, K., Proc. of 4th Japan-China Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, (2001), 83.
- 69) Reliability Assessment of 2.25Cr-1Mo Steel after Prolonged Exposure in Plant, Ohba, T., Baba, E., Abe, F. and Nonaka, I. (IHI), The Proceedings of 27th MPA-Seminar.
- 70) Improvement of Long-term Creep Strength of 2.25Cr-1Mo Steel Welded Joint by A New Post Weld Heat Treatment, Kimura, K., Watanabe, T., Hongo, H., Yamazaki, M., Kinugawa, J. and Irie, H., Proc. of 7th Int. Welding Symp.
- (クリープデータシート出版)
- 1) NRIM CDS/No. 43, ASME SA-213/SA-213 M Grade T91 (9Cr-1Mo-V-Nb 鋼管), ASME SA-387/SA-387M Grade 91 (9Cr-1Mo-V-Nb 鋼板), (1996)
- 2) NRIM CDS/No. 11B, SCMV 4 NT (2.25Cr-1Mo NT 鋼板), (1997)

クリープデータシートの作成 (V)

- 3) NRIM CDS/No. 44, (1Cr-0.5Mo-0.25V ボルト材), Stress relaxation, (12Cr-1Mo-1W-0.25V ボルト材), Stress relaxation, (1997)
- 4) NRIM CDS/No. 45, SUS 316-HP (18Cr-12Ni-Mo-middle N-low C 鋼板), (1997)
- 5) NRIM CDS/No. 19B, STBA 26 (9Cr-1Mo 鋼管), (1997)
- 6) NRIM CDS/No. 10B, SUH 616-B (12Cr-1Mo-1W-0.3V 鋼棒), (1998)
- 7) NRIM CDS/No. 26B, NCF 800H TB (Fe based 21Cr-32Ni-Ti-Al 管), (1998)
- 8) NRIM CDS/No. 46, 火 STBA27 (9Cr-2Mo 鋼管), 火 SFVAF27 (9Cr-2Mo 鋼板), (1998)
- 9) NRIM CDS/No. 41A, NCF 600 (Ni based 15.5Cr-8Fe 棒, 板及び管), (1999)
- 10) NRIM CDS/No. 47, NCF 800H-B (Fe based 21Cr-32Ni-Ti-Al 棒) Stress relaxation, (1999)
- 11) NRIM CDS/M-1 長時間クリープ試験材の微細組織写真集 SUS304H TB (18Cr-8Ni 鋼管), (1999)
- 12) NRIM CDS/No. 33A, (Fe based 21Cr-20Ni-20Co-3Mo-2.5W-(Nb+Ta)-N 鍛造品及び鋳造品), (1999)
- 13) NRIM CDS/No. 27B, NCF 800H-P (Fe based 21Cr-32Ni-Ti-Al 板), (2000)
- 14) NRIM CDS/No. 40A, STB 510 (0.2C-1.3Mn 鋼管), (2000)
- 15) NRIM CDS/No. 6B, SUS 316H TB (18Cr-12Ni-Mo 鋼管), (2000)
- 16) NRIM CDS/No. 28B, SUS 347H TB (18Cr-12Ni-Nb 鋼管), (2001)

クリープ損傷評価に基づく高速炉の接合部材の余寿命予測に関する研究

原子力研究

力学機構研究部

入江宏定、田辺龍彦*1、門馬義雄*2、山崎政義、本郷宏通、渡部 隆、
衣川純一、中澤崇徳*3

研究期間 平成8年度～平成12年度

要 約

本研究は、高速増殖炉の定常な運転条件において、炉容器や一次配管系の接合部分に蓄積される時間依存型のクリープ損傷を定量化することにより、異常時及び事故時の構造健全性評価の精度向上をはかり、高速炉の寿命の中・後期における接合部材の余寿命予測の基盤を確立し、安全性の向上に資することを目的としている。

本研究では、高速炉の構造部材であるオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304, 316FR) およびフェライト系耐熱鋼 (2.25Cr-1Mo) の溶接継手を対象として長時間クリープ試験を行った。SUS304 鋼では、両対数表示でのクリープ速度-時間曲線の形状が応力により異なり、これはクリープ時間の経過とともに転位下部組織および $M_{23}C_6$ 炭化物の析出の状態が変化しているためであることを明らかにした。このことからクリープ変形特性と微細組織との関係を検討する場合には、クリープ速度-時間曲線を両対数表示で測定することが遷移域を拡大して微細組織変化を検出する上で有効であることを指摘した。また、SUS304 鋼を用いたクリープ損傷の超音波による検出の可能性を検討し、音速変化および超音波伝搬エネルギー損失の変化がクリープ損傷過程と良く対応することを見いだした。さらに、316FR 鋼において長時間クリープ損傷を付与した大形溶接継手試験片を用いて著者らが開発したモアレひずみ測定法によってひずみ分布を測定し、溶接部のクリープひずみは板厚中央で小さく、板表面近傍で大きいことを明らかにした。2.25Cr-1Mo 鋼の多層溶接金属部の組織は急冷凝固による柱状晶組織、後続ビード施工時の溶接熱によって柱状晶組織が壊された再加熱域組織および繰り返し加熱により形成される母材とほぼ同じベイナイト組織の3種類の組織が形成されていることがわかった。溶接金属試験片の破壊様式は高応力側から低応力側になるにつれ、延性破壊、柱状晶界面破壊、柱状晶界面と旧オーステナイト粒界による混合破壊に移行することを明らかにした。本研究の結果から高温構造物の溶接部は板厚方向で微細組織およびクリープ変形挙動が異なり、維持管理を行うために亀裂の発生位置を予測するには溶接部から切り出した小形試験片ではなく、全厚を含んだ大形継手試験片での評価が必要であるといえる。

1 研究の背景と経緯

我が国の高速増殖炉は実験炉「常陽」が7万時間を超えて稼働しており、原型炉「もんじゅ」も建設が完了している。今後、これらの機器の安全性確保のために維持管理基準の確立が求められてくる。とくに、高温構造部材に生ずる損傷を非破壊で検出する技術の確立が必要とされている。本研究は高速増殖炉の定常な運転条件において、炉容器や一次配管系の接合部分に蓄積される時間依存型のクリープ損傷を定量化することにより、異常時及び事故時の構造健全性評価の精度向上をはかり、高速炉の寿命の中・後期における接合部材の余寿命予測の基盤を確立し、安全性の向上に資することを目的としている。そのため、本

*1 現在：科学技術振興事業団

*2 現在：高知工科大学

*3 客員研究官：群馬大学

研究では高速炉の一次系を構成するオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304, 316FR) およびフェライト系耐熱鋼 (2.25Cr-1Mo) の溶接継手を対象として、長時間クリープ損傷を付与した試料の微細組織を観察した。また、SUS304 鋼においてクリープ損傷の超音波による検出の可能性を検討した。さらに、長時間のクリープ損傷を付与した溶接部について、そのひずみ分布を測定し、クリープ特性の不均質性を明らかにした。

2 SUS304 鋼のクリープ変形と微細組織変化

2.1 緒 言

高速増殖炉 (FBR) 「常陽」および「もんじゅ」の炉容器は SUS304 鋼で製作されている¹⁻³⁾。SUS304 鋼を考えた場合、FBR の設計温度の 823 K は融点の約 0.48 である。このような温度域であっても設計においてはクリープ変形を

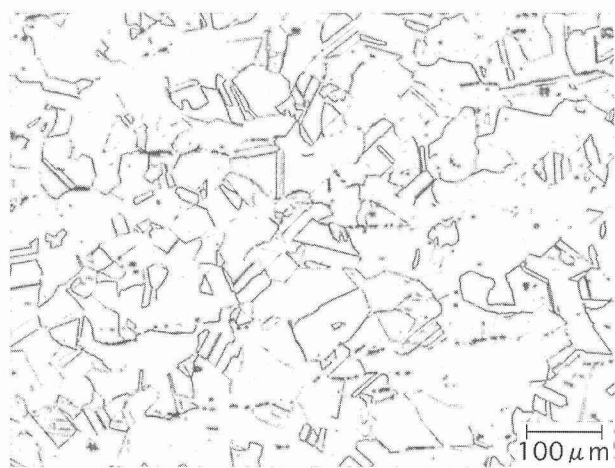


図 2-1 SUS304 の固溶化熱処理材の光学顕微鏡組織

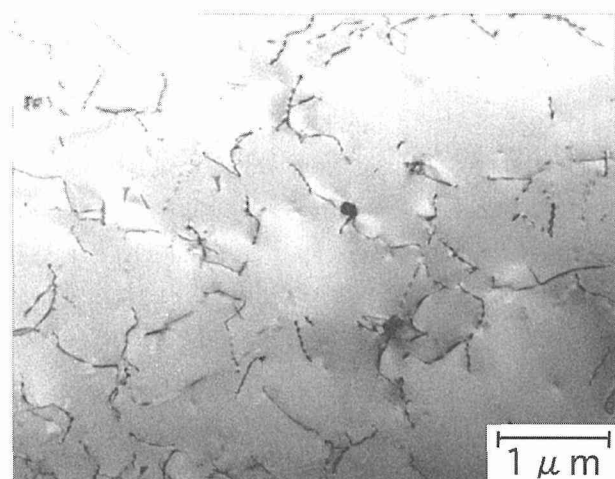


図 2-2 SUS304 の固溶化熱処理材の透過電子顕微鏡組織

考慮しなくてはならない⁴⁾。SUS304 鋼についてはボイラチューブのクリープ破断強さおよび破壊などに関する研究は多いが⁵⁻¹²⁾、FBR の設計温度・応力域で長時間にわたるクリープ変形挙動を調べた研究はいまだない。そこで、本研究では SUS304 鋼の 823 K におけるクリープ試験でのクリープ速度-時間曲線の応力依存性を調べ、微細組織との関連性を検討する。

2.2 供試材および実験方法

供試材は板厚 25 mm の熱間圧延ステンレス鋼板 (SUS 304-HP、以下 SUS304 と表示) である。クリープ試験は 823 K で 137~333 MPa の応力範囲で行った。クリープ伸びは直径 10 mm、標点距離 50 mm のつば付き試験片のつば部に伸び計を装填してダイヤルゲージで検出した。破断時間が 3470 h の 235 MPa については 0.1 h、550 h、1540 h および 3200 h でクリープ試験を停止した。これらの固溶化材、235 MPa の停止材について走査電子顕微鏡および透過電子顕微鏡による微細組織観察を行った。

表 2-1 SUS304 の 823 K における機械的性質

Material	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
Base metal	117	398	43	74
Weld metal	287	372	28	68

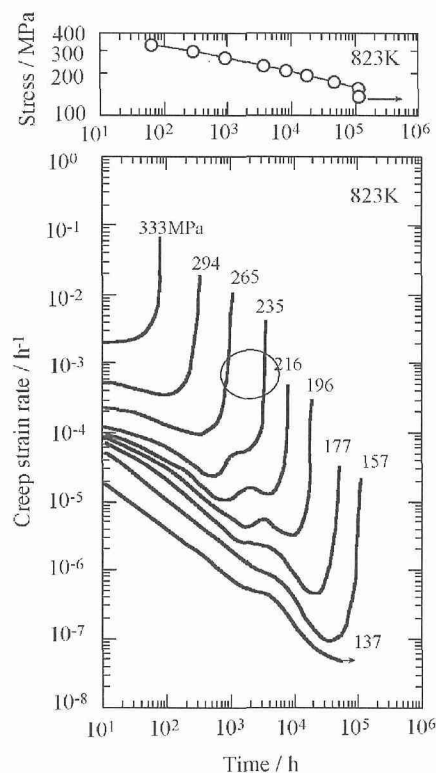


図 2-3 SUS304 の 823 K におけるクリープ速度-時間曲線

2.3 実験結果および考察

2.3.1 供試材の組織

固溶化熱処理を施した供試材の光学顕微鏡組織および透過電子顕微鏡組織を図 2-1 および図 2-2 にそれぞれ示す。図 2-1 から明らかなように結晶粒径は約 30~100 μm の混粒となっている。また、図 2-2 により転位上への $M_{23}C_6$ の析出がわずかに確認された。試験片は板厚中央部より採取しており、固溶化後の冷却速度が十分に速くなかったため、析出が生じたものと推論した。表 2-1 に 823 K における短時間引張特性を示す。

2.3.2 クリープ速度-時間曲線の応力依存性

823 K におけるクリープ速度-時間曲線を図 2-3 に示す。クリープ速度-時間曲線は応力に強く依存する。すなわち高応力 (0.2% 耐力の約 2 倍の 294 MPa および 333 MPa) では遷移域および加速域からなる通常のクリープ速度-時間曲線である。しかし、265 MPa 以下の応力では W 字型のクリープ速度-時間曲線を示し、216 MPa までは短時間側の極小値を示すクリープ速度が最小クリープ速度になる。しかし、それ以下の応力では応力の低下に伴って短時間側

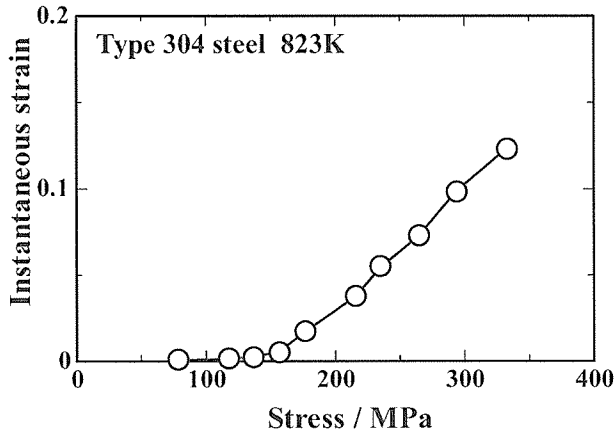


図 2-4 823 K における瞬間ひずみと応力との関係

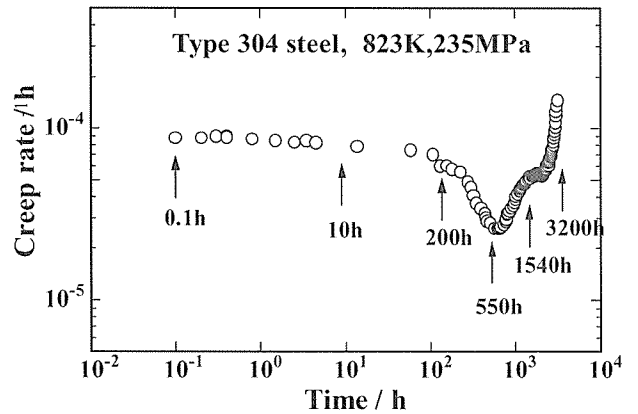


図 2-6 823 K, 235 MPa におけるクリープ試験停止時間

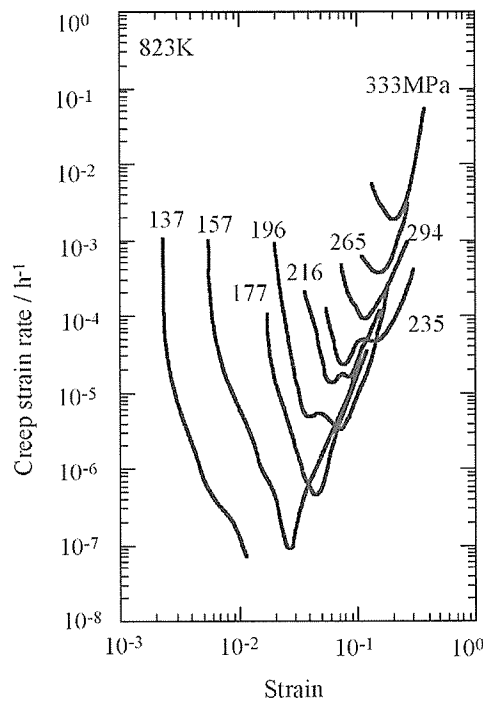


図 2-5 SUS304 の 823 K におけるクリープ速度-ひずみ曲線

の極小値が明瞭でなくなり、V 字型のクリープ速度-時間曲線となる。

さらに、応力低下に伴い、遷移クリープでのクリープ速度の減少比が大きくなる。すなわち、高応力で 1 桁程度であったクリープ速度の減少比が 157 MPa では 4 桁近い値をとる。

0.2% 耐力を超える高応力でのクリープ試験は荷重を負荷した時点で大きな塑性変形が生じ、その後にクリープ変形が開始する。図 2-4 に瞬間ひずみと応力との関係を 333 MPa、235 MPa および 157 MPa のひずみ-時間 (対数) 曲線と併せて示す。333 MPa の瞬間ひずみは 0.12 で破断伸び 0.40 の約 1/3 であった。235 MPa および 157 MPa の瞬

間ひずみはそれぞれ 0.05 および 0.005 で破断伸びに対する割合は 1/6 および 1/24 で、157 MPa の瞬間ひずみはかなり減少している。瞬間ひずみも加えて各応力のひずみとクリープ速度の関係を図 2-5 に示す。クリープ速度をひずみの関数としてみると、低応力ではひずみの増加とともにクリープ速度は減少し、その減少比は前述したように低応力ほど大きいことが明確にわかる。また、最小クリープ速度を示す時点でのひずみは応力の低下に伴い、0.1 から 0.01 程度まで 1 桁近く小さくなる。

2.3.4 クリープ速度-時間曲線の形状と微細組織変化

以上のように 823 K におけるクリープ速度-時間曲線は応力に強く依存し、形状、クリープ速度の減少比が大きく異なる。ここでは、W 字型あるいは V 字型のクリープ速度-時間曲線が現出した理由をまず調べ、クリープ速度-時間曲線に及ぼす組織の影響を検討する。そこで 3470 h の破断時間を与えた応力 235 MPa で 0.1 h、550 h、1540 h および 3200 h でクリープ試験を停止した停止材の組織観察を行った。クリープ試験の停止時間を図 2-6 に示した。0.1 h 停止材は 0.05 の瞬間ひずみを生じた直後の組織、また、550 h は最小クリープ速度を示す時点での組織、そして 1540 h は一度クリープ速度が加速し再びクリープ速度が減少する時間での組織にそれぞれ対応する。なお、3200 h 停止材は加速域末期の組織を呈する。

図 2-7 に各停止材の走査電顕による粒界近傍の組織を示す。0.1 h 停止材の粒界において微細な析出物が観察される (図 2-7 a)。これは固溶化処理後の冷却時に析出したか、あるいはクリープ試験において荷重を負荷する前に試験温度の所定の温度範囲内で約 20 h 時効した時に析出したものと推察した。最小クリープ速度を示す 550 h 停止材では微細な析出物が連続的に粒界を覆っている ((図 2-7 b)。1540 h 停止材では粒界三重点でやや大きい析出物が見られるようになる ((図 2-7 c)。3200 h 停止材では粒界析出相がさらに粗大化し、粒内にも析出物が見られるようになる ((図 2

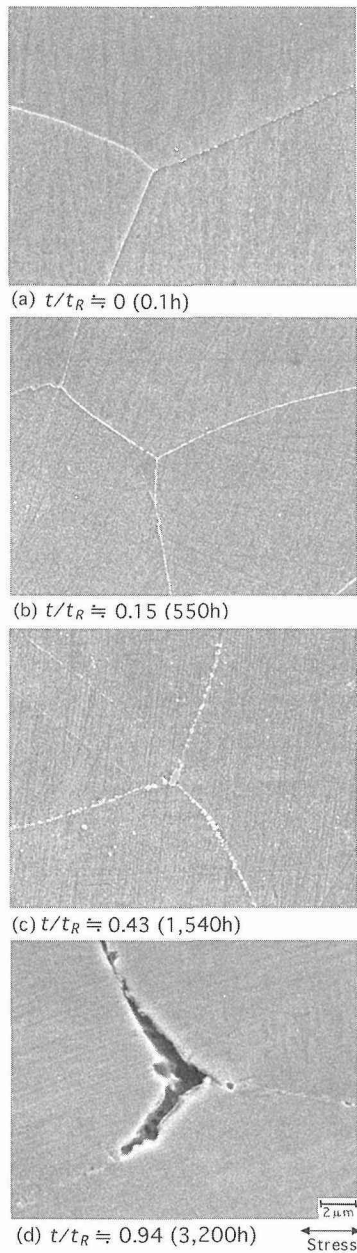


図 2-7 823 K, 235 MPa におけるクリープ停止材の走査電子顕微鏡組織

-7 d)。3200 h での粒界析出物のサイズは約 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

各停止材の透過電子顕微鏡による転位下部組織を図 2-8 に示す。負荷直後、瞬間ひずみが 0.05 導入された 0.1 h 停止材は、写真 2 の試験前の固溶化熱処理材に比べ転位が多く、転位上への M_{23}C_6 の析出が確認された (図 2-8 a)。最小クリープ速度を示す時点での 550 h 停止材では 0.1 h のものに比べ転位密度が高くなっている。(図 2-8 b)。その後クリープ速度が増加し、減少する時点にあたる 1540 h 停止材では析出物に絡んだ転位が多くなる。(図 2-8 c)。3200 h 停止材の粒内転位組織は短時間のもものと大差ないが、粒内への転位上 2 次析出が活発に生じている (図 2-8 d)。

以上の組織観察から、重要な転位下部組織因子として 3 つが挙げられる。第 1 は、高応力であっても負荷後に比べ最小クリープ速度を示した時点でより密な転位下部組織が得られたこと。第 2 は、最小クリープ速度を示す時点であまり観察されなかった M_{23}C_6 の転位上 2 次析出が 2000 h を超えるあたりから粒内全面に密に観察されるようになったことである。第 3 は、粒界の析出物は最小クリープ速度を示す時点で最も密に粒界を被覆しており、その後のクリープ速度の増加に対応して粒界析出物の粗大化がみられたことである。このことから第 1 はひずみ硬化、第 2 は M_{23}C_6 の転位上 2 次析出による分散強化、第 3 は第 2 相が結晶粒界を覆うことにより生ずるクリープ速度の減少 (粒界析出強化) である。最小クリープ速度を示す数 100 h まではひずみ硬化と粒界析出強化が働き、それ以後 M_{23}C_6 の転位上 2 次析出による分散強化が働くようになる と推論した。また、加速域の形成は粒界析出強化量の低下によると思われる。 M_{23}C_6 の粒界析出が M_{23}C_6 の転位上析出よりも優先するため両者の強化機構が働く時間の差が、短時間側で W 字型の、また、長時間側で V 字型のクリープ速度-時間曲線を生じさせたと思われる。

2.4 小 括

SUS304 の 823 K におけるクリープ速度-時間曲線の形状と応力依存性および微細組織との関係を検討し以下の知見を得た。

- 1) クリープ速度-時間曲線は応力に強く依存し、300 MPa では遷移域および加速域からなる通常のクリープ速度-時間曲線であるが、265 MPa 以下の応力では W 字型のクリープ速度-時間曲線を示し、216 MPa までは短時間側の極小値を示すクリープ速度が最小クリープ速度になる。さらに応力が低下すると短時間側の極小値が明瞭でなくなり、V 字型のクリープ速度-時間曲線を示す。また、応力低下に伴い遷移クリープでのクリープ速度減少比が大きくなり、高応力で 1 桁程度であったクリープ速度の減少比が 137~157 MPa では 4 桁近い値を示す。
- 2) クリープ速度をひずみの関数としてみると、最小クリープ速度を示す時点でのひずみは応力の低下に伴い 1 桁近く小さくなる。
- 3) 235 MPa のクリープ停止材の組織観察より、823 K のクリープ変形においては粒内の転位の増加 (ひずみ硬化)、 M_{23}C_6 の転位上析出による分散強化および粒界析出相による粒界析出強化がクリープ速度を支配すると仮定して、W 字型、V 字型のクリープ速度-時間曲線に代表されるクリープ変形挙動を前述した強化機構が有効に働く時間差で説明した。

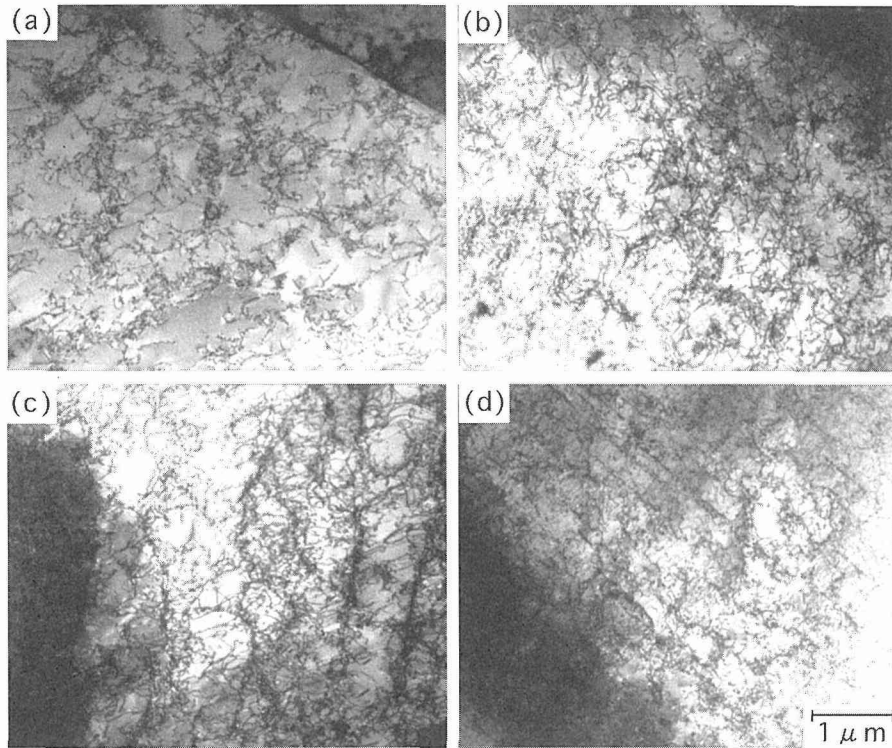


図 2-8 823 K, 235 MPa におけるクリープ停止材の透過電子顕微鏡組織

3 クリープ損傷の超音波による評価

3.1 緒言

クリープ損傷の非破壊的評価は超音波法、密度法およびレプリカ法などを用いて定量的に行なわれている^{13,14)}。しかし、超音波法を用いた報告はクリープ破断材についてのものであり、クリープ損傷過程と超音波特性の変化とを対応させて調べた例はない¹³⁾。そこで、本研究では、第2章で微細組織観察を行った SUS304 のクリープ停止材 (823 K、235 MPa) を用いてクリープ変形挙動に伴う音速および超音波伝搬エネルギー特性と金属組織変化の関係について検討した。

3.2 供試材および実験方法

3.2.1 供試材

供試材は第2章と同じ SUS304 を用いた。

3.2.2 超音波特性測定用試料

超音波特性を測定する試料は、823 K で 3470 h の破断時間を与えた応力 235 MPa で負荷した直後 0.1 h ($t/t_R \approx 0$)、遷移クリープ域 200 h ($t/t_R \approx 0.06$)、最小クリープ速度を示した時点 550 h ($t/t_R \approx 0.16$)、クリープ速度が増加しない定常状域 1540 h ($t/t_R \approx 0.45$)、および再加速クリープ域 3200 h ($t/t_R \approx 0.94$) で試験を停止した試験片から採取した (図 2-6 参照)。各停止材の平行部およびつかみ部より直径 8 mm、長さ 18 mm の円柱状の試料を採取して、超音波特性用試料および密度測定用試料とした。直径 8 mm の両端面は超音波特性を調べる測定面となるため、平行度には特

に注意し、精密研削により鏡面仕上げした。

3.2.3 超音波伝搬測定

超音波伝搬測定には広帯域の超音波受信装置 (5220PR、パナメトリクス製) を用い、公称 10 MHz の垂直探触子を選択した。試料の底面から得られたエコー信号をデジタルオシロスコープで観察し、AD 変換器を通してデジタルデータとしてパーソナルコンピュータに取り込み、周波数応答解析に供した。なお、本実験では接触媒質としてスピンドル油を使用した。

3.3 周波数応答解析法

超音波探傷の音響部分を超音波伝搬システムと考える¹⁵⁾。その時、入力関数を $F(\omega)$ 、出力関数を $G(\omega)$ とすれば、周波数応答 $H(\omega)$ は次式となる。

$$H(\omega) = G(\omega) / F(\omega) \dots\dots\dots(1)$$

今、サブシステムにおいて組織変化がある場合とない場合を考えると、組織変化がない場合を基準とすれば、このシステムの入力と出力は等しくなり、

$$G(\omega) = F(\omega) \dots\dots\dots(2)$$

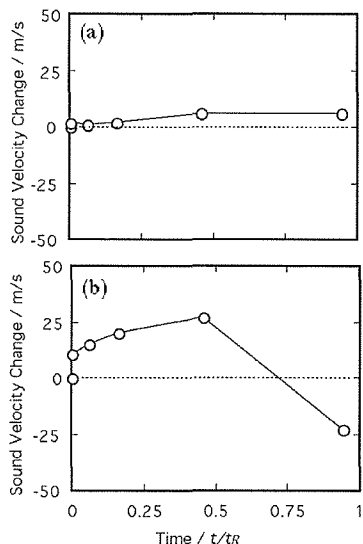
となる。

よって、このシステムの周波数応答 $H(\omega)$ は

$$H(\omega) = 1 \dots\dots\dots(3)$$

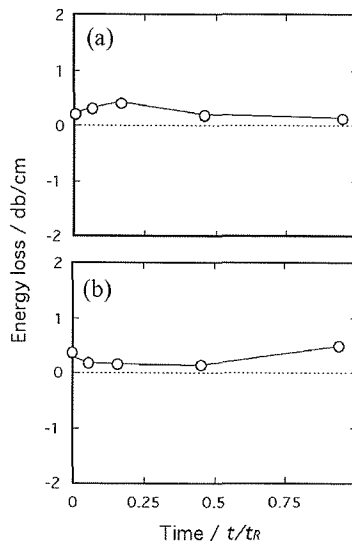
となる。

一方、組織変化がある場合、同じ入力 $F(\omega)$ に対する出力を $G_a(\omega)$ とすれば、その周波数応答 $H_a(\omega)$ は、



(a) 試験片つかみ部
(b) 試験片平行部

図 3-1 SUS304 のクリープ停止材の音速変化 (823 K, 235 MPa)



(a) 試験片つかみ部
(b) 試験片平行部

図 3-3 SUS304 のクリープ停止材の超音波エネルギー損失 (823 K, 235 MPa)

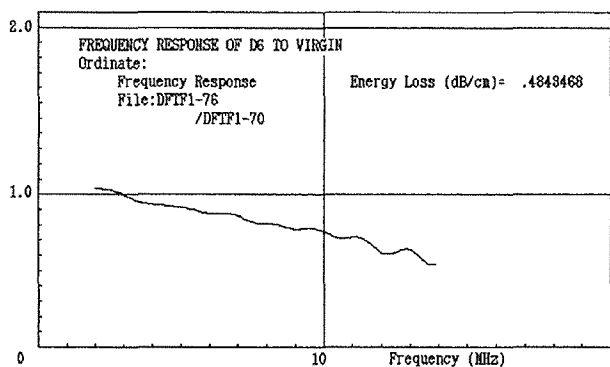


図 3-2 SUS304 のクリープ停止材の周波数応答 (823 K, 235 MPa)

$$H_a(\omega) = G_a(\omega) / F_a(\omega) = G_a(\omega) / F(\omega) = G_a(\omega) / G(\omega) \quad (4)$$

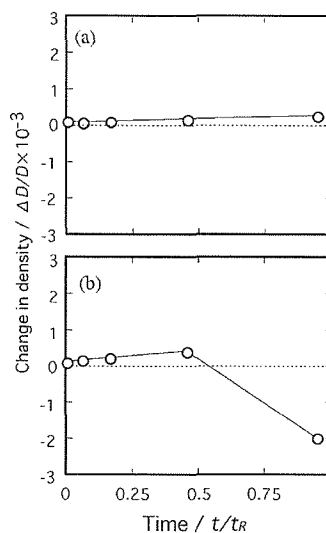
すなわち、組織変化のない基準のシステムの入力と測定しようとするシステムの入力比から目的の周波数応答を求めることができる。

解析のためには、まず出力波形のフーリエ変換から周波数スペクトルを求め、受け入れまま材の周波数スペクトルを基準関数とし、クリープ停止材の周波数スペクトルを基準関数で割ることによって周波数応答を求めるとともに、システムのエネルギー損失を求めた。また、これらの位相から位相スペクトルを求め、位相スペクトル勾配法³⁾によって被測定物の音速を求めた。

3.4 実験結果

3.4.1 音速変化

図 3-4 SUS304 のクリープ停止材の密度変化 (823 K, 235 MPa)



(a) 試験片つかみ部
(b) 試験片平行部

受け入れまま材を基準としたクリープ停止材の音速変化を図 3-1 に示す。クリープ停止材の無応力状態に近いつかみ部では単調な音速増加が認められる (図 3-1 (a))。一方、応力がかかっていた平行部では定常域 $t/t_R \approx 0.45$ 付近までは音速は単調に増加している。しかし、再加速域の $t/t_R \approx 0.94$ では急激に音速は減少する (図 3-1 (b))。

3.4.2 超音波伝搬エネルギー損失

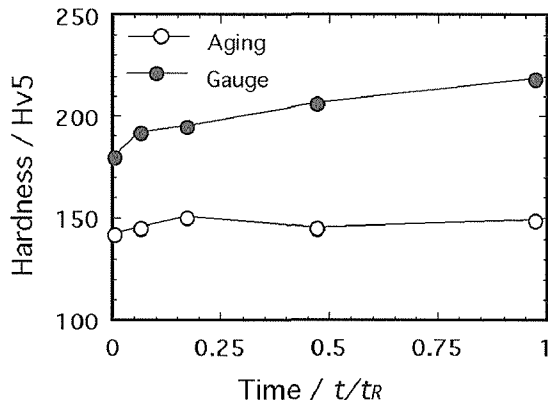


図 3-5 クリープ停止材の硬さ変化

受け入れまま材の周波数スペクトルを基準に、クリープ停止材のスペクトルを除いて得た周波数応答の例を図3-2に示す。低い周波数では応答値はほとんど1であるが、高い周波数では右下がりの応答を示す。

図3-3は有効周波数範囲における周波数応答曲線下の面積比からクリープ損傷の超音波エネルギー損失を寿命に対して示したものである。受け入れまま材に対するつかみ部のエネルギー損失は短時間では僅かに高いが時間の経過と共に徐々に減少する傾向にある。しかし、クリープ停止材では負荷した瞬間のエネルギー損失は僅かに高いが時間の増加と共に徐々に減少し、再び増加する傾向を示した。

3.5 考 察

3.5.1 密度変化

試料密度はクリープ中に生じるクリープキャビティおよびクラックによって減少するが、炭化物などの析出によりかなり上昇することもある。また、転位密度の増減が密度に影響をおよぼす可能性もある。そこで、クリープ停止材の音速および超音波伝搬エネルギー損失の変化がなにに起因するかを調べるため、超音波応答解析した試料について密度変化を測定した。密度変化 ($\Delta D/D$) の測定は高精度密度測定法¹⁵⁾で行った。図3-4は密度変化の測定結果である。密度変化は超音波音速測定結果と同様な傾向を示した。すなわち、クリープ停止材のつかみ部の密度変化は時間の増加と共にわずかに増加する傾向を示す。平行部の密度は、定常域の $t/t_R \approx 0.45$ まで増加するが、寿命の後半の再加速域では密度は急激に減少する。

3.5.2 組織観察

第2章における各停止材の組織観察結果と超音波特性の変化の関係を検討する。無応力状態に近いつかみ部では炭化物の析出挙動に対応して、音速および密度が増加し、エネルギー損失は減少する。一方、平行部では、負荷直後のひずみ効果により多量の転位が導入されたため、音速は負荷直後に急激に増加する。その後、定常域の終わりまでは、

時間の経過に伴い析出物および転位密度が増加するため音速は単調に速くなる。しかし、再加速クリープ域では炭化物の析出および転位密度の変化による音速の増加よりも楔形クラックの発生と成長による音速の減少が上回った時点で減少に転じるものと考えられる。すなわち、析出物は寿命の全般にわたって単調に増加する。それがクリープ停止材のつかみ部の密度および音速の増加またはエネルギー損失の減少として現れる。一方、クリープ停止材の平行部において、再加速域での音速の減少およびエネルギー損失の増加は楔形クラックの増加によるものと考えられる。このことは音速およびエネルギー損失を調べることによりクリープ損傷の評価が可能であることを示唆している。

3.6 小 括

823 K、235 MPaにおけるクリープの損傷過程を超音波で評価する可能性を検討するために、クリープ損傷と超音波特性(音速変化・伝搬エネルギー損失)との関係を調べ、以下の結果を得た。

- (1) クリープ停止材の平行部は定常クリープ域までは音速が速くなり、逆に再加速クリープ域では大幅に遅くなった。
- (2) 超音波伝搬エネルギー損失は定常クリープ域まではエネルギー損失が少なく、音が通りやすくなっていたが、再加速クリープ域ではエネルギー損失が増大する傾向を示した。
- (3) 密度変化は超音波特性と同じ傾向を示した。
- (4) SEM観察の結果から、クリープ中に炭化物の析出量は単調に増加し、また再加速域で楔形クラックが発生することが明らかとなった。クリープ中の超音波特性および密度変化はこれらの組織変化に起因していると考えられる。すなわち、定常クリープ域までは超音波音速の増加およびエネルギー損失の減少が加工硬化と炭化物の析出に対応するが、再加速域における音速の減少およびエネルギー損失の増加は楔形クラックの生成に対応するものと考えられる。
- (5) 以上のことから、超音波計測はクリープ損傷を非破壊的に評価する有効な一方法である。

4 316FR 鋼の溶接部のクリープひずみ分布

4.1 緒 言

低炭素-中窒素型 316 鋼 (316FR)¹⁶⁾ は窒素添加により高温長時間クリープ強度を改善した高温構造材料であり、プラント設計の高温化および安全裕度の向上に大きく寄与することが期待されている。FBR などの高温構造物は溶接により組み立てられており、破壊の起点となりうる溶接部のクリープ挙動を明らかにすることが構造健全性の高度化につながる。そこで、本報告では 316FR 鋼厚板溶接継手について、全積層を含む大形の平板溶接継手試験片のクリー

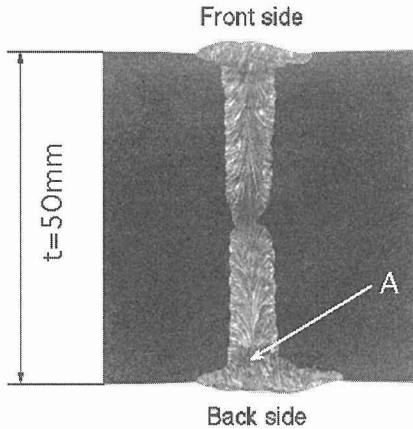


図 4-1 316FR の GTAW 継手のマクロ組織

ひずみ分布を測定し、各部分が相互に干渉しながら変形する溶接金属部および熱影響部のクリープ変形挙動を調べると共に溶接継手試験片の破断特性の検討を行った。

4.2 供試材および実験方法

4.2.1 供試継手

供試継手は、固溶化熱処理を施した板厚 50 mm の 316 FR 鋼板を、16Cr-8Ni-2Mo 系ワイヤを用いて、ガスティングステンアーク溶接法 (GTAW) で狭開先の突合せ溶接したものである。積層は 29 層 33 パスで、パス間温度は 150°C 以下で施工した。なお、供試継手は溶接施工時の溶接熱による角変形を防ぐために母材部を拘束治具により拘束し横向きの溶接姿勢で製作した。供試継手のマクロ組織を図 4-1 に示す。熱影響部はマクロ組織観察では確認できなかった。供試継手は溶接金属部の幅が上・下 (Front side, Back side) 面で約 20 mm、中央で約 5 mm の欠陥のない良好な溶接継手である。なお、図中に示した A の位置は最終溶接層 (3 パスで構成されている 15 溶接層) とその前の溶接層 (14 溶接層) の境界付近を示す。溶接まま材については薄膜による透過電子顕微鏡観察および硬さ分布測定を行った。

4.2.2 試験片

厚さ 50 mm の供試継手の余盛りを削除して 48 mm に減厚後、試験片平行部の長さを 180 mm、溶接線方向にとった幅を 10 mm、また平行部の中央に溶接部が位置するように大形平板溶接継手試験片 (WJ-S) を採取した。

4.2.3 クリープ試験およびひずみ分布測定

クリープ試験を温度 823 K、応力 294 MPa の条件で行った。なお、WJ-S のクリープ試験では、二重レバー式の最大荷重容量 490 kN の大型クリープ試験機を用いた。また、WJ-S 表面の負荷方向ひずみの分布を、全積層が観察できる断面にピッチ 100 μm の格子を食刻し、停止・徐荷し、

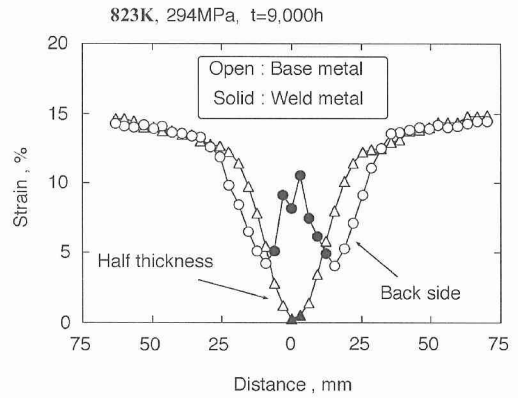


図 4-2 316FR 大形溶接継手試験片の負荷方向のひずみ分布

著者らが開発した簡易ひずみ分布測定システム¹⁷⁾を用いて調べた。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 溶接継手試験片のひずみ分布

応力 294 MPa における WJ-S 表面の負荷方向ひずみの分布を調べた。負荷方向ひずみの分布測定は、負荷した直後の 0.1h から破断時間 (11,300h) の約 8 割 (9,000h) までの範囲で 7 回中断を行ない、停止した試験片表面にモアレ干渉縞を発生させて行った。クリープ試験を 9,000h で中断した WJ-S の、下面 (Back side) 近傍および 1/2t 位置 (Half thickness) の負荷方向ひずみの分布を図 4-2 に示す。下面近傍での負荷方向ひずみは、溶接金属部 (WMZ) で約 10% あるが、WMZ に隣接する熱影響部 (HAZ) では約 4% と小さい。しかし、1/2t 位置では WMZ のひずみが最も小さく、それに隣接する HAZ でも WMZ より少し大きいもののほぼ同じひずみを示す。また、WJ-S の WMZ のひずみは 1/2t 位置では約 0.2% であるが、下面近傍では約 50 倍の 10% であり、板厚方向に大きな差があることがわかる。しかし、WMZ から離れた母材材質部では、板厚方向でひずみに差は見られず、1/2t および下面近傍で共に約 15% のひずみを示す。このように、溶接継手では各位置により変形挙動が異なる。

4.3.2 溶接金属部のクリープ変形

応力 294 MPa でクリープ試験を行った WJ-S (tR = 11,280 h) における溶接金属部 (WMZ) の上・下 (Front side, Back side) 面近傍および 1/2t 位置のクリープ時間と負荷方向ひずみの関係を溶接金属単体試験片 (WM-S) の結果と併せて図 4-3 に示す。WMZ の中では下面近傍よりも上面近傍で遅く、特に 1/2t 位置で遅い。WMZ のクリープ変形量は、下面近傍よりも上面近傍が小さく、特に 1/2t 位置が小さくなっている。このように、クリープ変形は WMZ の 1/2t 位置よりも上・下面近傍でしやすく、特に上面側よりも下面側で変形しやすい。そこで、この原

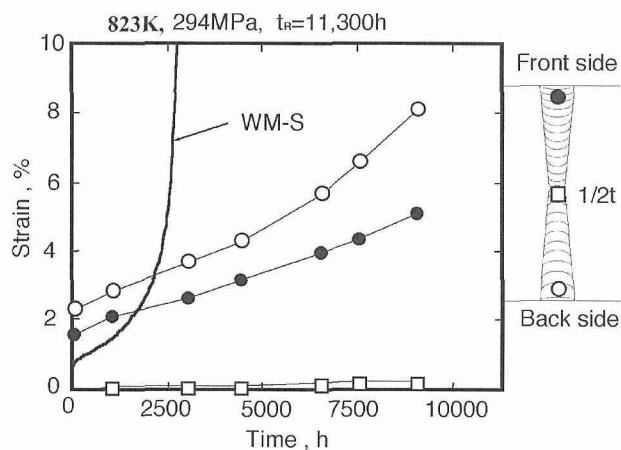


図 4-3 316FR 大形溶接継手試験片の板厚方向のクリープひずみの違い

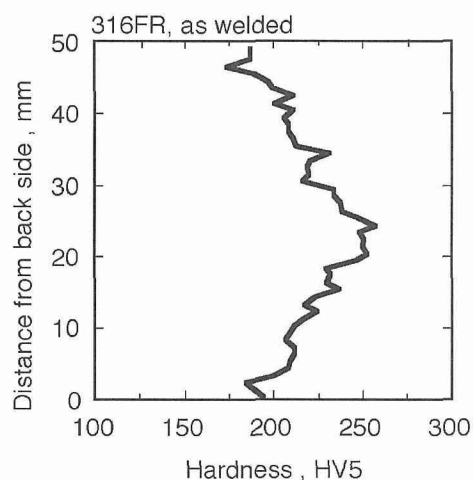


図 4-4 316FR 溶接部の板厚方向の硬さの分布



図 4-5 316FR 溶接金属部の透過電子顕微鏡組織

因を探るため、溶接ままの WMZ における板厚方向の硬さ変化を調べた (図 4-4)。WMZ の硬さは、溶接熱サイクルの影響を多く受けている板厚中央部が約 250 HV と最も硬化しており、上・下面側に近づくにつれて低下し、溶接熱サイクルの影響の少ない上・下面側は約 180 HV と内部と比較して著しく小さい。

図 4-5 に溶接ままの溶接金属部における 1/2t 位置および下面近傍の TEM 組織を示す。転位は、下面近傍 (図 4-5- (b)) よりも溶接熱サイクルを多く受け硬さが大きかった 1/2t 位置 (図 4-5- (a)) で多く観察される。また、 δ フェライトが 1/2t 位置および下面近傍で観察された。この δ フェライト量を磁気式被膜計で測定した結果、位置による差はなくいずれも JIS Z 3119 によるフェライト番号で約 5.5 FN であった。析出物はいずれの箇所においても δ - γ 境界を含め観察されなかった。以上の結果から、溶接金属部の上・下面側と 1/2t の位置でクリープ抵抗に大きな差が生じたのは、オーステナイトステンレス鋼は線膨張係数が大きく熱伝導率が小さいため、溶接施工時の熱サイク

ルを上・下面近傍よりも多く受けている 1/2t 位置の近傍では上・下面近傍よりも多くの転位が導入され硬化したことによるものと考えられる。

また、上・下面近傍の積層のクリープ特性は、熱サイクルによる転位の導入の観点から考えた場合、溶接金属 (weld metal) よりも溶着金属 (deposited metal) に近いものと思われる。また、上・下面近傍の積層でクリープ変形特性が異なったのは、積層順序に起因するものと推察した。

本供試継手の溶接施工は、溶接熱サイクルによる角変形を押しやるために母板を拘束して行った。このとき導入される転位の量は、溶接熱サイクルを多く受けた内部の積層ほど多くなっていると考えられる。従って、最初に積層した 1/2t 付近が最もクリープ変形抵抗が大きくなる。実際的大型構造物でも接合部材が大きいため、溶接部には、溶接施工時に本供試継手の溶接部と同様のことが生じているものと思われる。

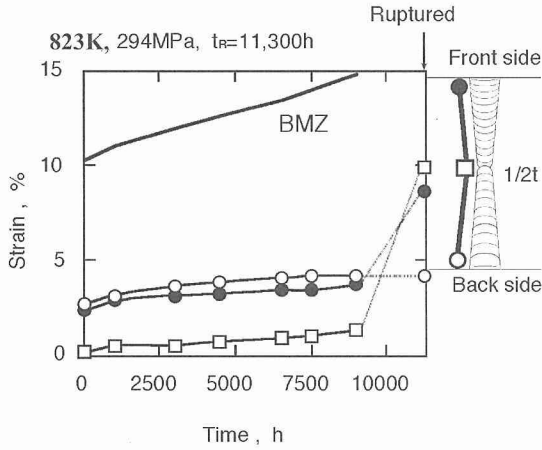


図 4-6 316FR 大形溶接継手試験片の溶接熱影響部の板厚方向のクリープひずみの違い

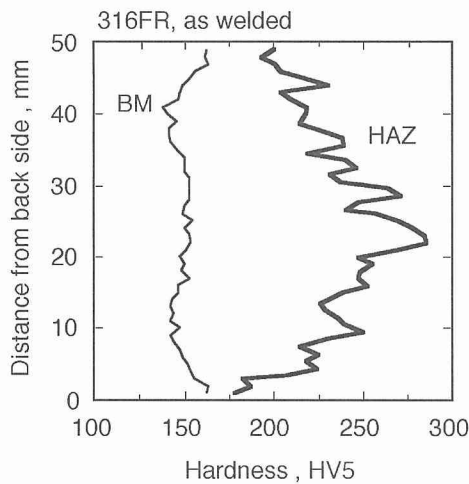


図 4-7 316FR の母材部および熱影響部の板厚方向の硬さの分布

4.3.3 熱影響部のクリープ変形

WJ-S 表面における熱影響部 (HAZ) の上・下面近傍および 1/2t 位置の時間と負荷方向ひずみの関係を母材原質部 (BMZ) の結果と併せて図 4-6 に示す。HAZ の瞬間ひずみは、上・下面近傍では約 3% と 1/2t 位置より大きい。しかし、クリープ変形速度は上・下面近傍および 1/2t 位置で顕著な差はない。また破断した WJ-S の HAZ のひずみは 9,000 h と比較して上・下面近傍ではほぼ同じであるが、1/2t 位置および上面近傍では急激に大きくなっている。これは、9,000 h を過ぎてから WJ-S の WMZ の下面近傍に割れが発生したために、それに隣接した HAZ の下面近傍で変形が進行しなくなる。一方、1/2t 位置および上面近傍では下面近傍の WMZ に割れが発生したために 1/2t 位置および上面近傍の応力が増加し急激なひずみの増加を招いたことが原因と思われる。

最終溶接層 (3 パスで構成されている 15 溶接層) とその

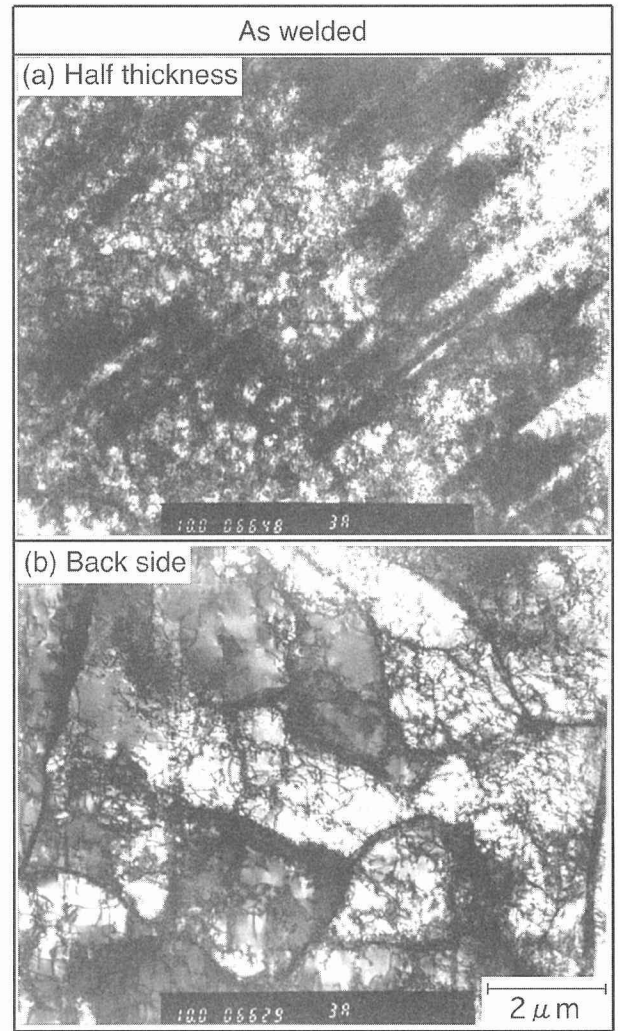


図 4-8 316FR 溶接熱影響部の透過電子顕微鏡組織

前の溶接層 (14 溶接層) の境界付近のみで割れが観察された。これら、熱影響部のクリープひずみ変化および組織観察結果から、溶接金属部で破断した WJ-S の割れは最終溶接層とその一つ前の溶接層の境界付近から発生したものと推察される。

溶接まま材における HAZ の板厚方向の硬さ分布を母材原質部 (BM) の硬さ分布と併せて図 4-7 に示す。HAZ の硬さは、溶接熱サイクルの影響の大きい 1/2t 付近が約 280 HV と最も硬く、上・下面側に近づくにつれ低下し、最後に積層し溶接熱サイクルの影響の少ない下面近傍では約 170 HV 程度まで低下している。しかし、いずれの位置においても母材原質部よりも硬化している。

溶接まま材における HAZ の下面近傍および 1/2t 位置の転位組織を図 4-8 に示す。下面近傍よりも溶接熱サイクルを多く受けた 1/2t 位置では、下面近傍と比較し転位が多く観察される。しかし、いずれの位置においても、粒内・粒界ともに析出物は観察されなかった。

以上の結果から、HAZ においても WMZ と同様に溶接

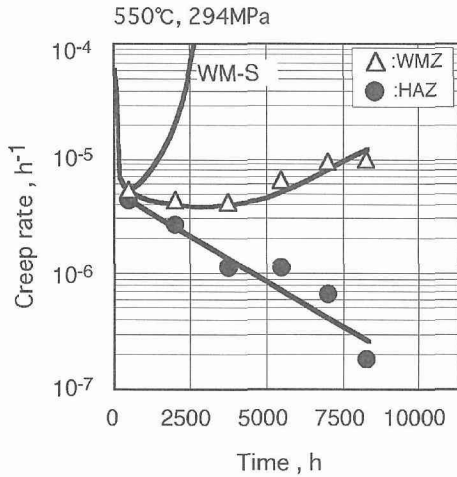


図 4-9 316FR 大形溶接継手試験片における表面近傍の熱影響部および溶接金属部のクリープ速度と時間の関係

熱サイクルの影響により、上・下面近傍に比べ内部に転位が多く導入され硬化したものと考えられる。

4.4 小 括

316FR 鋼厚板溶接継手について、823 K における溶接金属部のクリープ変形および破断挙動を調べるため、大形平板溶接継手試験片表面のクリープひずみ解析を行ない以下の結論を得た。

- (1) 溶接継手における溶接金属部のクリープ強度は、溶接施工時の熱サイクルの影響が少ない上・下面側の積層よりも、熱サイクルを多く受けた内部の積層が転位の導入により硬化しているために大きい。
- (2) 溶接金属部に隣接した熱影響部のクリープひずみは母材原質部よりも小さく、クリープ変形速度も遅い。また、熱影響部のクリープひずみは、溶接施工時の熱サイクルの影響が少ない上・下面側よりも、熱サイクルを多く受けた内部で小さい。
- (3) 大形平板溶接継手試験片における溶接金属部では、クリープ変形が熱影響部に拘束され、多軸応力状態になり相当応力が減少するため、溶接継手より切出した溶接金属単体試験片より遅くなる。
- (4) アンダーマッチングな溶接継手でも、全積層を含む大形溶接継手試験片のクリープ破断寿命は、溶接金属単体の試験片よりも長くなる。
- (5) 溶接金属部で破断した大形平板溶接継手試験片の割れは、最終溶接層とその一つ前の溶接層の境界付近から発生した。
- (6) 以上の結果から、溶接継手のクリープ特性評価を精度良く行うには、溶接金属の最弱部である最終溶接層を含んだ全厚の溶接継手試験片による評価が必要である。

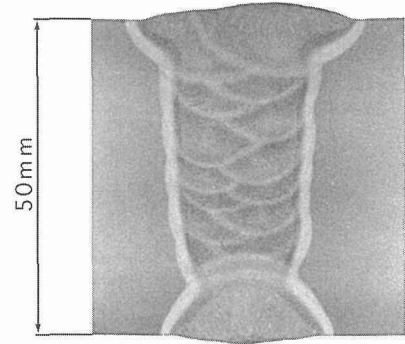


図 5-1 2.25Cr-1Mo 鋼溶接部のマクロ写真

5 2.25Cr-1Mo 鋼厚板における溶接金属の長時間クリープ破断特性と組織

5.1 緒 言

近年、フェライト系耐熱鋼において長期間使用された高温構造物の溶接継手の熱影響部に生じたクリープ割れ (Type IV) が問題となっている。高温構造物の溶接部では多軸応力状態および拘束などの条件が異なるため、熱影響部 (Type IV) あるいは溶接金属部 (Type I) のどこで破壊が生じるのか予測が困難である。

著者ら¹⁸⁾は 2.25Cr-1Mo 鋼厚板の狭開先サブマージアーク溶接継手のクリープ破断特性と溶接熱影響部組織との関係を検討し、寸法・形状の異なる溶接継手試験片においては破壊様式が異なり、小形丸棒溶接継手試験片の場合、破断位置は高応力短時間側から低応力長時間側になるにつれ母材部、熱影響部 (Type IV)、溶接金属部 (Type I) へと移行することを実験的に明らかにした。そこで本研究では、2.25Cr-1Mo 鋼の溶接金属部のクリープ破断特性と組織の関係を明らかにするため、2.25Cr-1Mo 鋼厚板溶接継手の溶接部から切り出した小形丸棒の全溶接金属試験片を作製して 823 K での長時間クリープ破断試験を行った。

5.2 供試材

5.2.1 供試継手

供試材は板厚 50 mm の 2.25Cr-1Mo 鋼 (SCMV 4NT) である。溶接方法はワイヤ JIS Z3351 YS-2CM1 を用いて狭開先サブマージアーク溶接法で行った。溶接部のマクロ組織図 5-1 に示す。

5.2.2 全溶接金属試験片

板厚 50 mm の継手表面より 1/4t、2/4t および 3/4t の位置において溶接線に平行な方向から、直径：6 mm、標点距離：30 mm の丸棒試験片を採取した。

5.3 実験方法

全溶接金属試験片を用いて 823 K、69～159 MPa の応力範囲で一定荷重下において最長約 80,000 時間のクリープ

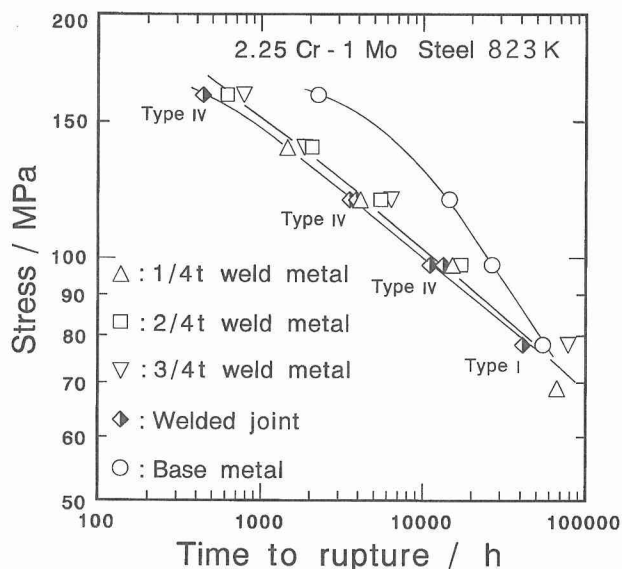


図 5-2 溶接金属、溶接継手および母材試験片の応力-破断時間曲線

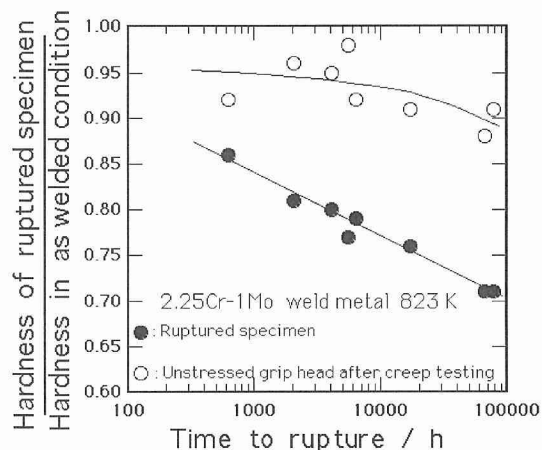


図 5-4 単純時効材およびクリーブ破断材の硬さの低下率

た。採取したクリーブ試験片の平行部断面にはこれらの組織が混在していた。

5.4.2 溶接金属試験片のクリーブ破断特性

溶接金属試験片の応力-破断時間曲線を継手および母材試験片の結果と併せて図 5-2 に示す。

また、継手試験片については破断位置も示してある。応力 98 MPa 以上では母材、溶接金属、継手試験片の順にクリーブ破断時間は大きい、低応力長時間側では、その差は小さくなっている。短時間側での溶接金属および継手試験片のクリーブ強度が母材試験片に比べて弱い原因は、溶接施工後、963 K×28h の SR 処理により、かなり焼戻された状態でクリーブ試験に供されたためと思われる。また、長時間側で材料による差が無くなることは、クリーブ試験が長時間にわたるため 3 種類の試験片の組織が同じになり、初期の組織の相違に起因するクリーブ強度の差が弱められたためと考える。そこで、図 5-3 に 823 K、応力条件 78 MPa で破断した母材試験片および溶接金属試験片の TEM 組織を示す。図 5-3-(a) に示すように 54,581 h でクリーブ破断した母材試験片の転位下部組織は粗大な炭化物が観察され、転位密度もかなり低下している。一方、図 5-3-(b) に示す 77,845 h でクリーブ破断した溶接金属試験片も母材試験片と同様な組織が観察される。このことから 3 種類の試験片においてもフェライト系耐熱鋼では基底強度が存在するという木村らの提唱する基底強度¹⁹⁾ に近づく傾向がみられるものと推察した。なお、溶接金属試験片の採取位置によるクリーブ破断強度の差は見られない。これは、本鋼の多層溶接金属内部の組織は、柱状晶組織、再加熱域組織およびベイナイト組織の 3 種類の組織を含んでいるが、溶接金属の小形丸棒試験片では採取位置が変わっても 3 種類の組織の割合が多少異なる程度の組織の差しかないからである。

ところで、硬さは高温において長時間使用される耐熱鋼部材では経年劣化に伴って変化することが多く認められ

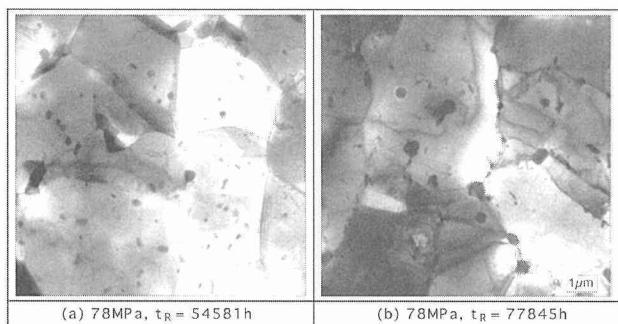


図 5-3 母材 (a) および溶接金属 (b) の破断材試験片の透過型電子顕微鏡組織

破断試験を行った。溶接後、応力除去焼鈍 (SR) を行った溶接まま材およびクリーブ破断試験材の平行部について走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子顕微鏡 (TEM) による組織観察と軟化の程度を調べるために硬さの測定を行った。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡の観察用試料の腐食液には Nital を用いた。透過型電子顕微鏡の観察用薄膜試料は放電加工機により直径 3 mm のディスク状試料を切り出した後、10% 過塩素酸アルコール溶液を用いて双ジェット電解研磨により作製した。また、硬さ測定にはビッカース硬さ試験機を用い、試験荷重 98 N にて行った。

5.4 実験結果および考察

5.4.1 多層溶接金属部内の組織

厚板の多層溶接金属内部の組織は急冷凝固による柱状晶組織、後続ビード施工時の溶接熱によって柱状晶組織が壊された再加熱域組織、および繰り返し加熱により形成される母材とほぼ同様なベイナイト組織の 3 種類が観察され

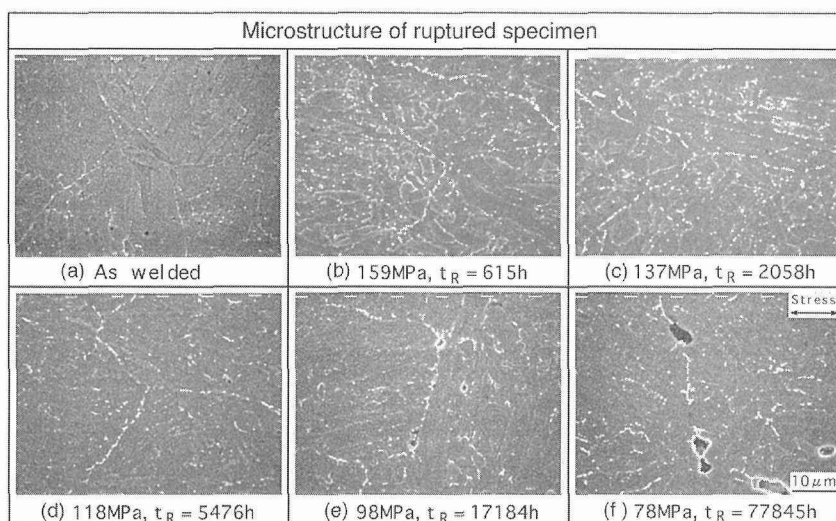


図 5-5 溶接まま材および破断材試験片の走査型電子顕微鏡組織

る。しかし、硬さの絶対値は熱処理条件によって異なり、絶対値で経年劣化および損傷の程度を評価するのは困難である。そこで、溶接金属試験片の破断材のネジ部（ここでは、ネジ部のことを無応力に近い単純時効材とみなすこととした。）および平行部（以後、クリープ破断材と呼ぶ。）の硬さの結果から単純時効材およびクリープ破断材の値を溶接まま材の値で割った硬さの低下率を図 5-4 に示す。単純時効材では長時間時効材で約 0.9 と 1 割程度の低下率であるのに対し、クリープ破断材では約 0.7 と硬さが 3 割の低下を示す。

5.4.3 溶接金属試験片の組織

5.4.3.1 クリープ破断材の組織

クリープ破断材の SEM 組織を図 5-5 に示す。図 5-5-(a) の溶接まま材に比べ、図 5-5-(b) の 615 h 破断材ではすでに旧オーステナイト粒内および粒界の炭化物が明瞭に観察される。しかし、破断時間（図 5-5-(b)~(d)）の増加に伴う炭化物の凝集粗大化の程度は SEM 観察組織において顕著な差は見られない。図 5-5-(e) の 17,184 h クリープ破断材では旧オーステナイト粒界に小さなクリープポイドが観察される。そして、図 5-5-(f) の 77,845 h クリープ破断材になると旧オーステナイト粒界にさらに成長したクリープポイドが観察されるようになる。

以上の組織観察結果から、クリープ破断材においては炭化物の凝集粗大化が短時間で生じていたことが硬さの低下率を直線的に減少させた一因とも考えられる。しかし、クリープ破断材の SEM による観察結果では破断時間（図 5-5-(b)~(d)）の増加に伴う炭化物の凝集粗大化の程度に顕著な差は見られなかった。このことから、硬さの低下率を直線的に減少させた主因を炭化物の凝集粗大化だけで説明するのは困難であるといえる。

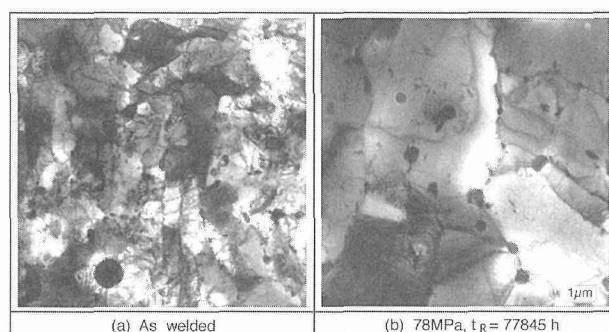


図 5-6 溶接まま材および破断材試験片の透過型電子顕微鏡組織

5.4.3.2 溶接金属の微細組織

5.4.3.1 項において硬さの低下要因である炭化物の凝集粗大化の程度をクリープ破断材について調べた。本項においてはもうひとつの硬さの低下要因と考えられる転位下部組織について調べた。硬さの低下率が 3 割を示した 77,845 h クリープ破断材の転位下部組織を溶接まま材と併せて図 5-6 に示す。図 5-6-(a) の溶接まま材では転位密度が非常に高く、微細な炭化物が観察される（なお、写真左下に観察される粗大な球状析出物は酸化物である）。これに対し、図 5-6-(b) の 77,845 h クリープ破断材では転位密度の非常に低いサブグレインが形成され、また炭化物も凝集粗大化している。

以上のことから、硬さの低下は応力に強く依存し、また、炭化物の凝集粗大化あるいは転位下部組織の回復に起因することは明らかである。

5.4.4 溶接金属試験片の破壊様式

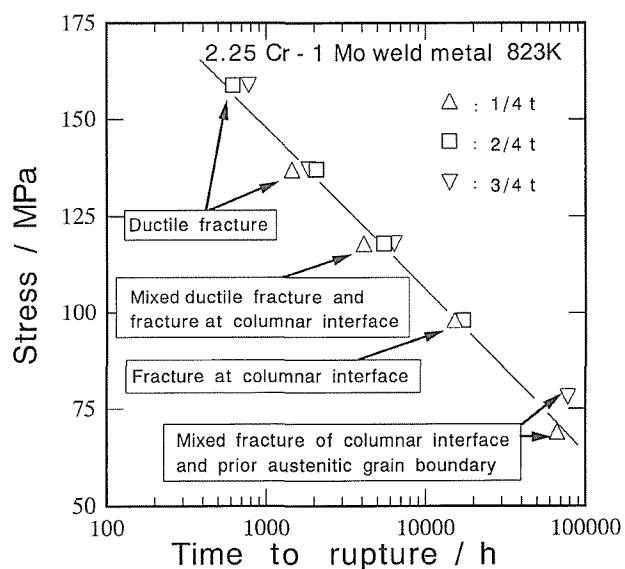


図 5-7 溶接金属試験片の破壊機構領域図

クリープ破断試験を行った 69～159 MPa の応力範囲の溶接金属試験片の破壊機構領域図を図 5-7 に示す。応力 137 MPa 以上では試験片の採取位置にかかわらず延性破壊である。しかし、応力 118 MPa では 1/4t および 2/4t から採取した溶接金属試験片が柱状晶界面における破壊であるのに対し、3/4t から採取した溶接金属試験片では延性破壊であり、採取位置により破壊様式が異なっていた。5.4.2 節において溶接金属の小形丸棒試験片では採取位置により試験片に占める 3 種類の組織の割合が多少異なってもクリープ強度には影響を与えないことを示した。しかし、破壊様式はその割合が異なることにより影響を受けることが考えられる。応力 98 MPa では 3/4t から採取した溶接金属試験片の試験は行っていないが、1/4t および 2/4t から採取した溶接金属試験片の破壊様式は柱状晶界面における破壊である。応力 78 MPa 以下では柱状晶界面および旧オーステナイト粒界による混合破壊である。以上のことから、多層溶接を施した溶接金属試験片の 823 K のクリープ破断試験において更に低応力長時間側では、母材とほぼ同じベイナイト組織である繰り返し加熱域の旧オーステナイト粒界から割れが発生するものと推察した。

5.5 小 括

多層溶接を施した 2.25Cr-1Mo 鋼厚板溶接金属部のクリープ破断特性と組織の関係を明らかにするため、溶接部から切り出した小形丸棒の溶接金属試験片を作製して 823 K での長時間クリープ破断試験を行い、また破断材の破壊様式と組織の関係について検討した結果、以下の知見を得た。

(1) 多層溶接金属部の組織は急冷凝固による柱状晶組織、後続ビード施工時の溶接熱によって柱状晶組織が壊された

再加熱域組織および繰り返し加熱により形成される母材とほぼ同じベイナイト組織の 3 種類の組織が形成されていることがわかった。しかし、これらの組織を含んだ採取位置の異なる溶接金属試験片のクリープ破断特性に差は見られなかった。

(2) 約 78,000 h で破断した溶接金属試験片のネジ部（単純時効材）の硬さの低下率は 1 割程度であるのに対し、同試験片平行部（クリープ破断材）では 3 割であった。このことから、硬さの低下は応力に強く依存し、また、炭化物の凝集粗大化および転位下部組織の回復に起因することを明らかにした。

(3) 溶接金属試験片の破壊様式は高応力側から低応力側になるにつれ、延性破壊、柱状晶界面破壊、柱状晶界面と旧オーステナイト粒界による混合破壊に移行することを明らかにした。

6 結 言

本研究では高速炉の一次系を構成するオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304、316FR) およびフェライト系耐熱鋼 (2.25Cr-1Mo) の溶接継手を対象として、長時間クリープ試験を行った。

SUS304 についてはクリープ速度-時間曲線を両対数で描くとその形状が応力により異なり、それはクリープ時間の経過とともに転位下部組織および $M_{23}C_{6q}$ 炭化物の析出の状態が変化しているためであることを明らかにした。このことからクリープ変形特性と微細組織との関係を検討場合にはクリープ速度-時間曲線を両対数で描くことは遷移域を拡大して微細組織変化を検出するのに有効であることを指摘した。また、SUS304 についてはクリープ損傷の超音波による検出の可能性を検討し、音速変化および超音波伝搬エネルギー損失の変化がクリープ損傷過程と良い対応を示すことを見いだした。

さらに、316FR については長時間のクリープ損傷を付与した大形溶接継手試験片を用いて著者らが開発したモアレひずみ測定法によってひずみ分布を測定し、溶接部のクリープひずみは板厚中央で小さく、板表面近傍で大きいことを明らかにした。

2.25Cr-1Mo 鋼の多層溶接金属部の組織は急冷凝固による柱状晶組織、後続ビード施工時の溶接熱によって柱状晶組織が壊された再加熱域組織および繰り返し加熱により形成される母材とほぼ同じベイナイト組織の 3 種類の組織が形成されていることがわかった。溶接金属試験片の破壊様式は高応力側から低応力側になるにつれ、延性破壊、柱状晶界面破壊、柱状晶界面と旧オーステナイト粒界による混合破壊に移行することを明らかにした。

本研究の結果から高温構造物の溶接部は板厚方向で微細組織およびクリープ変形挙動が異なり、維持管理を行うために亀裂の発生位置を予測するには溶接部から切り出した小形試験片ではなく、全厚を含んだ大形継手試験片での評

値が必要であるといえる。

参考文献

- 1) 江端 誠：日本金属学会会報, 21 (1982), p. 597
- 2) 加納茂機：ステンレス, (1984), p. 5
- 3) 馬場協二：火力原子力発電 36 (1985), p. 45
- 4) 岩田耕司：原子力工業, 32 (1986), p. 60
- 5) 篠田隆之, 耳野 亨, 木下和久, 峰岸 功：鉄と鋼, 54 (1968), p. 1472
- 6) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平：鉄と鋼, 59 (1973), p. 907
- 7) 松尾 孝, 篠田隆之, 田中良平：鉄と鋼, 63 (1977), p. 980
- 8) 新谷紀雄, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 横井 信：鉄と鋼, 69 (1983), p. 1668
- 9) 木村一弘, 九島秀昭, 松尾 孝, 菊池 実：学振 123 委員会研究報告, 27 (1986), p. 35
- 10) 中澤高徳, 安保秀雄：鉄と鋼, 63 (1977), p. 1150
- 11) 中澤高徳, 安保秀雄, 小松 肇, 谷野 満：鉄と鋼, 75 (1989), p. 2234
- 12) NIRM : Creep Data Sheet No.32A(1995).
- 13) 福原熙明, 新谷紀雄, 京野純郎, 非破壊検査. 40 (1991), 450
- 14) 新谷紀雄, 京野純郎, 横井 信, 鉄と鋼, 70 (1984), 573
- 15) Fukuhara, H, et al. Proc. 3rd Japan International SAMPE Symposium,(1993), P. 2207
- 16) 中澤崇徳, 安保秀雄, 谷野 満, 小松 肇, 田下正宣, 西田隆, 鉄と鋼, 75, 1346 (1989).
- 17) 本郷宏通, 升田博之, 門馬義雄, 鉄と鋼, 79, 504 (1993).
- 18) 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, 材料, 45, 430 (1996).
- 19) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 77, 667 (1991).

研究発表

(口頭)

- 1) 多層盛溶接した 2.25Cr-1Mo 鋼継手における溶接金属のクリープ破断特性と組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, CAMP-ISIJ, 1996. 9
- 2) 多層盛溶接し 316F 鋼溶接継手のクリープひずみ特性, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 中澤崇徳, CAMP-ISIJ, 1996. 9
- 3) 溶接継手のクリープ特性 (I) NIRM CREEP DATA SHEET No.32A, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 入江宏定, 溶接学会誌, 1998. 9
- 4) SUS304 の 823 K におけるクリープ速度-時間曲線と微細組織変化, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, CAMP-ISIJ, 1998. 9
- 5) SUS304 の 10 万時間クリープ変形挙動と微細組織, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, CAMP-ISIJ, 1998. 10
- 6) 溶接継手のクリープ特性 (II) 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ強度と HAZ 組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 溶接学会誌, 1998. 10
- 7) 溶接継手のクリープ特性 (III) 304 ステンレス鋼大型溶接継手試験片のひずみ分布と破断挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 溶接学会誌, 1998. 11
- 8) 高 Cr フェライト鋼の溶接熱影響部再現熱処理材のクリープ破断特性, 渡部 隆, 久保 清, 田淵正明, 阿部富士雄, 衣川純一, 第 3 回超鉄鋼ワークショップ, 1999. 1
- 9) 2.25Cr-1Mo 鋼溶接部の熱影響部細粒域における時効に伴う硬さ分布の変化, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 田辺龍彦, 小野木直紀, CAMP-ISIJ, 1999. 4
- 10) SUS304 のクリープ速度-時間曲線に及ぼす温度の影響, 山

崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, CAMP-ISIJ, 1999. 4

- 11) SUS304 のクリープ変形に及ぼす炭素及び窒素の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, CAMP-ISIJ, 1999. 11
- 12) W 強化高 Cr フェライト鋼の HAZ 再現熱処理材のクリープ特性, 渡部 隆, 久保 清, 田淵正明, 衣川純一, 阿部富士雄, CAMP-ISIJ, 1999. 11
- 13) 高 Cr フェライト鋼溶接継手の高温強度, 渡部 隆, 田淵正明, 久保 清, 阿部富士雄, 松井正数, 衣川純一, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 2000. 1
- 14) 低炭素-中窒素型 316 溶接金属のクリープ特性, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 田辺龍彦, 衣川純一, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 2000. 1
- 15) SUS304 のクリープ変形に及ぼす応力及び温度の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 2000. 1
- 16) 2.25Cr-1Mo 鋼溶接部の時効に伴う硬さ分布の変化, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 田辺龍彦, 衣川純一, 第 4 回超鉄鋼ワークショップ, 2000. 1
- 17) W 強化高 Cr 鋼溶接継手の組織とクリープ強度, 渡部 隆, 田淵正明, 久保 清, 松井正数, 衣川純一, 阿部富士雄, CAMP-ISIJ, 2000. 4
- 18) Degradation of Creep Strength in Welded Joints of 9-12% Cr Steels, Watane, T., Matsui, M., Tabuchi, M., Kubo, K., Abe, F., CAMP-ISIJ, 2000. 4
- 19) 9% Cr フェライト鋼の溶接熱影響部再現熱処理材のクリープ特性, 渡部 隆, 松井正数, 田淵正明, 久保 清, 衣川純一, 阿部富士雄, CAMP-ISIJ, 2000. 4
- 20) 9%Cr フェライト鋼の溶接熱影響部再現材のクリープ強度, 渡部 隆, 松井正数, 田淵正明, 久保 清, 衣川純一, 阿部富士雄, CAMP-ISIJ, 2000. 10
- 21) 低炭素・中窒素型 316 鋼溶接金属の長時間クリープ破断特性と組織, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 田辺龍彦, 入江宏定, CAMP-ISIJ, 2000. 10
- 22) 723~823 K において長時間クリープ破断した SUS304 の粒界析出, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, CAMP-ISIJ, 2000. 10
- 23) SUS304 の長時間クリープ破断試験片における析出相, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 入江宏定, 木村一弘, 松尾 孝, 第 5 回超鉄鋼ワークショップ, 2001. 1
- 24) 低炭素・中窒素型 16Cr-8Ni-2Mo 溶接金属のクリープ破断材における析出物の定量, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 第 5 回超鉄鋼ワークショップ, 2001. 1

(論文発表)

- 1) 2.25Cr-1Mo 鋼厚板における溶接金属部の組織とクリープ破断特性, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, 日本材料学会第 34 回高温強度シンポジウム, 34 (1996), 144.
- 2) 316FR 鋼厚板溶接部のクリープ変形と破断挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 中澤崇徳, 日本材料学会第 34 回高温強度シンポジウム, 34 (1996), 139.
- 3) 多層盛溶接した 2.25Cr-1Mo 鋼のクリープ破断特性と大形溶接継手の HAZ 組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, 材料, 45 (1996), 430.
- 4) 304 ステンレス鋼厚板溶接継手のクリープひずみ分布と破断挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 門馬義雄, 材料, 45 (1996), 1328.
- 5) クリープ損傷過程の超音波による非破壊評価, 本郷宏通, 福原熙明, 加藤誠一, 渡部 隆, 山崎政義, 山口弘二, 日本非破壊検査協会第 4 回超音波による非破壊評価シンポジウム

- 講演論文集 (1997), 115.
- 6) 簡易モデルによる厚板溶接継手のクリープ寿命予測, 山崎政義, 中長啓治, 溶接構造シンポジウム (1997), 93.
 - 7) 304 ステンレス鋼溶接部のクリープ特性の局所的変動, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 日本材料学会 第 35 回高温強度シンポジウム, 35 (1997), 169.
 - 8) 低炭素・中空素型 316 鋼溶接金属のクリープ挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 日本材料学会第 35 回高温強度シンポジウム 35 (1997), 164.
 - 9) オーステナイト系耐熱鋼のクリープ損傷過程の超音波による評価, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 福原熙明, 田辺龍彦, 衣川純一, 日本材料学会第 37 回高温強度シンポジウム 37 (1998), 113.
 - 10) 10 万時間近くで破断した SUS304 におけるクリープ速度-時間曲線の温度依存性, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 耐熱金属材料学振 123 委研究報告, 39 (1998), 183.
 - 11) オーステナイト系耐熱鋼のクリープ速度-時間曲線と微細組織変化, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告, 39 (1998), 111.
 - 12) 簡易解析モデル陽の理論による原子炉厚板溶接継手のクリープ特性の推定, 山崎政義, 中長啓治, 溶接構造シンポジウム'99 (1999).
 - 13) Application of Moire Interferometry to Creep Strain Distribution of Weldment Using CCD Camera, Hongo, H., Masuda, M., Yamazaki, M., Int. Conf. on Advanced Technology in Experimental Mechanics '99, Yamaguchi, 1 (1999), 93.
 - 14) Creep Rupture Properties of EBW Joint of 304 Stainless Steel, Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T., Irie, H., IIW Doc.IV-74I-99, August 1999, Barcelona, Spain .
 - 15) 304 ステンレス鋼板の溶接部におけるクリープ特性の不均質性, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 日本材料学会, 48 (1999), 110.
 - 16) 316FR 鋼厚板溶接継手における溶接金属および熱影響部のクリープ変形挙動, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 材料, 48 (1999), 116.
 - 17) 2.25Cr-1Mo 鋼厚板における溶接金属の長時間クリープ破断特性, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 田辺龍彦, 門馬義雄, 材料, 48 (1999), 122.
 - 18) Influence of Welding Performance on Creep Properties of Welds in 304 Stainless Steel Thick Plates, Yamazaki, M., Hongo, H., Watanabe, T., Tanabe, T., Eighth International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, 2 (1999), 658 .
 - 19) Creep Behavior of Weld Metals for Low Carbon-Medium Nitrogen Type 316 Steel, Hongo, H., Yamazaki, M., Watanabe, T., Eighth International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, 2 (1999), 629 .
 - 20) Long Term Creep Rupture Properties and Microstructural Change in Welds of 2.25Cr-1Mo Steel Thick Plates, Watanabe, T., Yamazaki, M., Hongo, H., Tanabe, T., Eighth International Conference on Mechanical Behaviour of Materials, 2 (1999), 641 .
 - 21) SUS304 のクリープ変形に及ぼす温度の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 耐熱金属材料学振 123 委研究報告, 40 (1999), 25.
 - 22) SUS304 のクリープ速度-時間曲線に及ぼす炭素および窒素の影響, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 木村一弘, 田辺龍彦, 入江宏定, 松尾 孝, 耐熱金属材料学振 123 委研究報告, 40 (1999), 127.
 - 23) 2.25Cr-1Mo 鋼溶接継手の熱影響部細粒域における時効に伴う硬さ分布の変化と微細組織, 渡部 隆, 山崎政義, 本郷宏通, 衣川純一, 門馬義雄, 日本材料学会第 37 回高温強度シンポジウム, 37 (1999), 92.
 - 24) W 添加高 Cr フェライト鋼溶接継手のクリープ強度, 渡部隆, 田淵正明, 久保 清, 阿部富士雄, 松井正数, 衣川純一, 日本材料学会第 37 回高温強度シンポジウム, 37 (1999), 87.
 - 25) Mechanical Properties of 11Cr-0.4Mo-2W-CuVNb Steel Welded Joints at Elevated Temperatures, Watanabe, T., Tabuchi, M., Kubo, K., Abe, F., Key Engineering Materials (Proc. Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures) (1999), 521.
 - 26) Creep Crack Growth Behavior in HAZ of Weldments for W containing High Cr Steel, Watanabe, T., Tabuchi, M., Kubo, K., Matsui, M., Kinugawa, J., Abe, F., Creep and Fatigue Crack Growth in High Temperature Plant (Proc. of 2nd HIDA Conference) (2000) S2-4.
 - 27) 316FR 鋼溶接金属の長時間クリープ破断特性と組織, 本郷宏通, 山崎政義, 渡部 隆, 田辺龍彦, 入江宏定, 日本材料学会第 38 回高温強度シンポジウム 38 (2000), 114.
 - 28) 723~973 K において長時間クリープ破断した SUS304 の微細組織, 山崎政義, 本郷宏通, 渡部 隆, 耐熱金属材料第 123 委員会研究報告 Vol. 41 (2000) 171.

高温における金属酸窒化物の微構造変化と力学特性に関する研究

人当研究費研究

力学機構研究部

平賀啓二郎*1、中野恵司*2、金 炳男*1、森田孝治*1

共同研究者

目 義雄*3、阿部富士雄*4、田辺龍彦*5

平成 10 年度～平成 12 年度

要 約

セラミックスの高温変形に伴う動的組織変化ならびに組織変化と巨視的な変形・損傷特性の関係について、理論解析および実験の両面から研究を行った。これによって、粒界すべりと拡散クリープ、動的変化を除去した正味変形挙動の評価手法、非晶質相の動的析出ならびに粒界損傷への寄与、および粒界相を含まない系での粒界損傷について新たな知見を明らかにした。

1 緒 言

多結晶の金属酸窒化物（セラミックス）は超塑性材料や超耐熱材料として期待されている。いずれも高温変形と破壊の微視的過程が粒界でのすべりと物質移動（拡散）に依存する点で共通し、これらの過程に不可避免的に随伴する粒界損傷の抑制が必要とされる。超塑性材料ではすべりを促進、耐熱材料ではこれを抑制するための組織制御がなされるが、ほとんどの場合、個別のかつ経験的な手法で行われ、系統性を持っていない。このような状況を打開するには、粒界すべり過程の詳細、ならびに粒界すべりと粒界組織・組成、粒界すべりと粒界損傷さらにこれらと物質移動過程の関係を明らかにすることが必要である。

この課題に関連して、セラミックス粒界の局所構造に関する新しい知見が UREM、EELS および第一原理計算によって得られつつある。しかし、静的な局所構造の詳細に基づいて上記事項を明らかにするには至っていない。これは、高温変形では、粒界に関わる構造（結晶粒の形状・寸法分布、偏析、非晶質相の共存状態、粒界欠陥）がナノスケールを越えて動的に変化し、この動的変化が巨視的な変形・損傷挙動を支配するためである。現在、ナノスケールの静的構造と高温下での動的かつ巨視的な変形破壊挙動とを結びつける機構の解明は極めて不十分である。

以上の観点から、本研究では、動的構造変化および同構造変化と巨視的特性の関係について、理論解析および実験

の両面から検討した。粒界すべりと拡散クリープ、動的変化を除去した正味変形挙動の評価手法、非晶質相の動的析出および粒界損傷を検討項目とした。

2 粒成長を伴う拡散クリープ変形のシミュレーション

2.1 背景

高温－低応力では、多結晶体中の結晶粒はほぼ剛体として挙動し、粒界すべりと拡散の組み合わせによって変形する。このような「拡散クリープ」は耐熱材料や超塑性材料の変形を担う主機構と見なされている。その進行に際しては、結晶粒の間に隙間や物質の重なりを生じないように、すべりによる変位と拡散（stress-directed diffusion）が相補的に働く（accommodation）。

ここで注意すべきことは、実在材料の場合、クリープ変形とともに結晶粒成長および応力軸方向に沿った結晶粒の伸張を生じることである。いずれも種々の多結晶で実験的に確認されており、巨視的な変形挙動にも大きく影響を与えるとされる。しかしその取扱いには粒界すべり、拡散、粒界移動とそれに対する静的（静的粒成長）および動的効果（動的粒成長）を同時に考慮する必要があるために、従来の理論解析やシミュレーションでは無視されてきた。

そこで本研究では、これらを拡散機構の下で同時に取り入れるために必要な手法を検討し、これに基づいたシミュレーションによって拡散クリープ下で生じる動的粒組織変化とその影響を明らかにすることを目的とした。

2.2 粒界すべりの寄与率に関する解析

2.2.1 目的

標記問題については、粒界すべりに伴う結晶粒の形状変

*1 現在：力学特性研究グループ

*2 現在：材料試験事務所

*3 現在：インテリジェント材料研究グループ

*4 現在：評価研究グループ

*5 現在：客員研究員

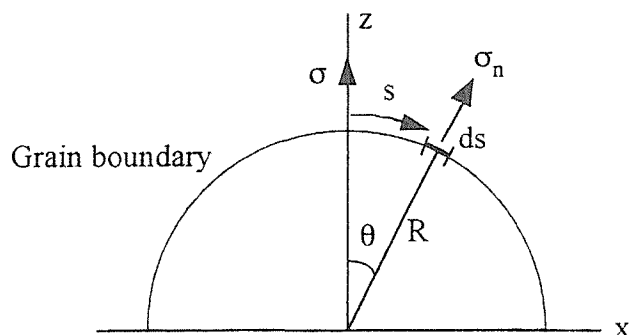


図 1 応力を負荷された球形粒

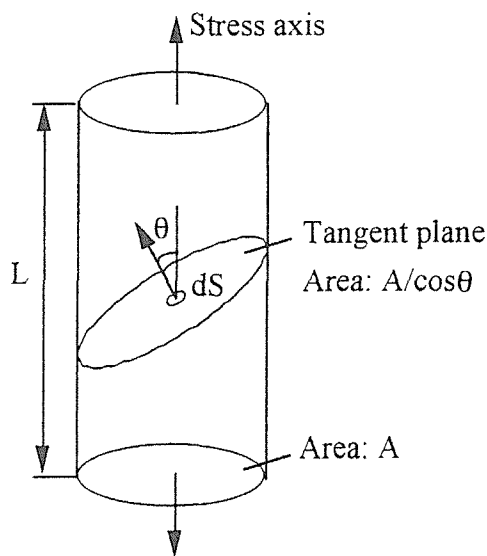


図 2 多結晶内の粒界ファセット

化の点から解析されている。本研究ではこれとは別の観点から粒界すべりを理解するために、(1) 球形結晶における拡散クリープ (図 1) の多結晶体への拡張と、(2) 粒界すべりに際して外力が行う仕事と拡散に伴う物質流が消費する仕事のバランスの 2 点から、変形構成式を導いて検討した。

2.2.2 結果および考察

図 1 の球形粒の Z 方向に引張応力 σ が働くと、粒表面での化学ポテンシャル差によって拡散流束を生じる¹⁾。これによって表面各部の法線方向に生じる変位速度 V_n を求めることができ、その最大値は以下のように表される。

$$\dot{\epsilon}_b = V_n(\theta=0)/R = 4D_b\delta\Omega\sigma/kTR^3 \quad (1)$$

ここで、 R は結晶粒の半径、 D_b は拡散係数、 Ω はモル容積、 δ は粒界の有効厚さ、 k はボルツマン定数、 T は温度である。

このような結晶粒が図 2³⁾ に示した粒界面で接合することを考えれば、以上の結果を多結晶体に拡張できる。粒界

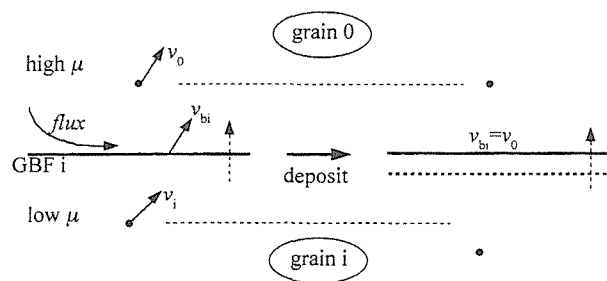


図 3 応力を負荷された粒界における拡散と粒界移動

面内の微小領域 dS が法線速度 V_n ($\theta \neq 0$) を持つとき、応力軸方向の巨視的なひずみ速度に対する寄与は $V_n \cos\theta/L$ である。この成分をを粒界面に沿って面積分し、その結果を試料内のすべての粒界面について足し合わせれば、以下の巨視的なひずみ速度 $\dot{\epsilon}_t$ が得られる。

$$\dot{\epsilon}_t = \frac{4SD_b\delta\Omega\sigma}{VkTR^2} \int_0^{\pi/2} (3\cos 2\theta - 1)\cos^2\theta \sin\theta d\theta \quad (2)$$

ここで V は試験片の体積、 S は試験片中の全粒界面積である。

$S/V = 1.5/R$ を用いて (2) 式を計算し、(1) 式と比較すると、

$$\dot{\epsilon}_t = 2/5\dot{\epsilon}_b \quad (3)$$

が得られる。次に、仕事量から拡散クリープを検討する。単位時間当たり外力が図 1 の粒界面になす仕事 E_b と化学ポテンシャルの勾配に沿った拡散流が消費する仕事 E_b の絶対値は $(8\pi\sigma\epsilon_b R^3/15)$ と表され、粒の集合体に対しては $(4\pi\sigma\epsilon_b R/3)$ となるので、(3) 式が得られる。以上は粒界拡散支配型変形に対するものであるが、同様の解析が体拡散支配型変形²⁾ についても可能であり、(3) 式と同じ結論が得られる。(3) 式は、もし変形が拡散のみで生じた場合、多結晶体の巨視的なひずみ速度が各結晶粒に生じ得る最大ひずみ速度の 40% になることを意味する。実在結晶では、結晶粒の連結性が保持され、 $\dot{\epsilon}_t = \dot{\epsilon}_b$ となるように粒界すべりが働く。この境界条件を本モデルに適用すると、等軸多結晶体中での粒界すべりによるひずみ速度は、各結晶粒の最大ひずみ速度の 60% となることが結論される。この結果は粒の形状変化に基づいた解析結果^{3,4)} と整合的である。

2.3 動的粒成長の解析

2.3.1 目的

動的粒成長は高温変形中に粒界移動が促進されるために生じる。既存モデルは拡散機構と直接関連を持たないので、拡散クリープへの組込みに適していない。したがって本研究では、拡散が活性化する高温で外力によって粒界に応力分布を生じている状態 (図 3) について、粒界に垂直ならびに平行な化学ポテンシャルの差、これによる粒から粒への物質移動、およびこれによる粒界移動を解析した。

2.3.2 結果および考察

図3のモデルに対する解析から、粒界に垂直な方向の静的ポテンシャル差（粒径分布により生じる）が粒成長の静的成分を制御する一方、応力によって粒界に沿って生じたポテンシャルの勾配が粒界拡散を加速し、これが粒成長の動的効果を生むと結論される。

単位時間および単位体積当たりの粒界に沿って移動する全物質とこれによる粒界の平均移動速度を求め、静的成分と動的成分とが相互に独立に働くとの仮定を置くと、動的粒成長の速度は以下のように導かれる。

$$dR = (K/m)R^{1-m} + \alpha R d\varepsilon \quad (4)$$

ここで ε は真ひずみ、 K と n はそれぞれ応力無負荷の下での静的粒成長速度式

$$R_s^m - R_0^m = Kt \quad (5)$$

の速度定数および指数で、 α は結晶粒の形状と粒径分布に依存する定数、 R_0 は平均初期半径である。(4)式は拡散クリープを出発点として導出されている。しかし、これ以外の非線形変形 ($\dot{\varepsilon} = \sigma^n R^{-p}$ で $n > 1$, $p \neq 3$) であっても、粒界拡散によって動的成分を生じる限り、単位時間および体積当たり粒界拡散による全物質の移動速度は $\sigma^n R^{-p}$ に比例し、粒界の平均移動速度は $\alpha R \dot{\varepsilon}$ となるので(4)式に帰結する。つまり、この粒成長モデルは変形律速機構の詳細に関係なく成立する。

2.4 拡散クリープの理論シミュレーション

2.4.1 目的

先述のように、実在多結晶の拡散クリープでは、変形と同時に結晶粒成長と応力軸方向への結晶粒伸張を生じる。従来、これらを組み込んだシミュレーションはなされていない。そこで本研究では、結晶粒の伸張を伴う Lifshitz 型粒界すべり^{4,5)}が粒界拡散によって律速される場について、粒界すべり、静的粒成長、動的粒成長の三つの機構を同時に組み込んだ 2D シミュレーションを行い、変形に伴う動的な組織変化とその影響を検討した。なお、Lifshitz 型粒界すべりは、低応力域での高温変形に一般的に現れ、超塑性変形でもその一端を担う機構である。

2.4.2 アルゴリズム

変形中に粒界での剪断応力は完全に開放されるとし、上記の三つの機構の間の相互作用は無視して、ある微小時間間にそれぞれの機構が同時に働くとした。図4に示すモデルに基づいて、粒界拡散に伴う微視組織変化を表すためのモデリングを行った。図4の粒界ファセット0における拡散流れは $J = D_0 \delta \Sigma$ ($\Delta \mu_i / \Delta s_i$) / ΩkT で近似される。ここで $\Delta \mu_i$ と Δs_i はそれぞれファセット0とiの間のポテンシャル差と平均距離であり、 Σ は周囲のファセット1~iに関する積算を表す。これよりファセット0の相対速度は、

$$v_0 = -\Omega \text{div} J \quad (6)$$

となる。ここで $v_0 > 0$ は結晶粒の中心間距離の増大を表

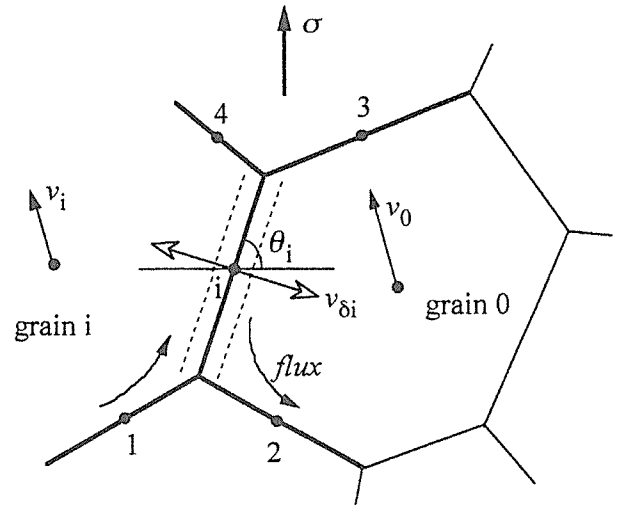


図4 粒界拡散と粒界移動モデル

す。 v_0 を用いて、図2を2Dに修正した試料について、全体の巨視的ひずみ速度は以下のように求められる。

$$\varepsilon = (L_x L_y) \int v_0 \cos^2 \theta ds \quad (7)$$

この積分は試料内の全粒界に対して行う。

各結晶粒には、拡散に関与しない点（拡散中心）が存在し、その移動速度は粒界の相対速度と一定の関係を持つ。結晶粒0の場合、その速度 v_0 は、隣接する N 個の粒のそれぞれの移動速度 v_i 、および粒0とiの間の粒界の移動速度 $v_{\delta i}$ の寄与の和として次のように表される。

$$v_0 = (\sum_i^N v_{\delta i} + \sum_i^N v_i) / N \quad (8)$$

粒界移動の絶対速度の計算には、Kimらの静的粒成長のアルゴリズム⁶⁾および(4)式の動的粒成長機構を用いた。図4の場合、動的効果は以下のように説明できる。例えば、粒界が結晶粒0の方向に移動しているとすると、結晶粒0のポテンシャルは結晶粒iのそれより高いことを意味する。したがって、この粒界に物質が流れ込むと、その物質はポテンシャルの低いiの粒界面に定着する。この場合、粒界と結晶粒0の拡散中心との距離は変化しないので $v_0 = v_0$ となる。逆に、物質が粒界から流れ出す場合は $v_0 = v_i$ となる。この点が動的粒成長に対する粒界拡散モデルの特徴である。

3重点の移動速度は、それに繋がる三つの粒界の移動速度の平均値より求められる。上記計算によって各3重点の位置を移動させた後、それぞれを粒界で繋げば変形後の組織が得られる。本研究モデルでは、粒界移動の過程で結晶粒間に間隙を生じないとの条件を入れることにより、結果的に、粒界すべり過程を拡散による物質移動の緩和機構として取り入れたことになる。

以上は一定応力の場合であるが、試験片寸法をひずみで補正することにより、一定のひずみ速度、変位速度および荷重の場合についてもシミュレートできる。6000個の結晶

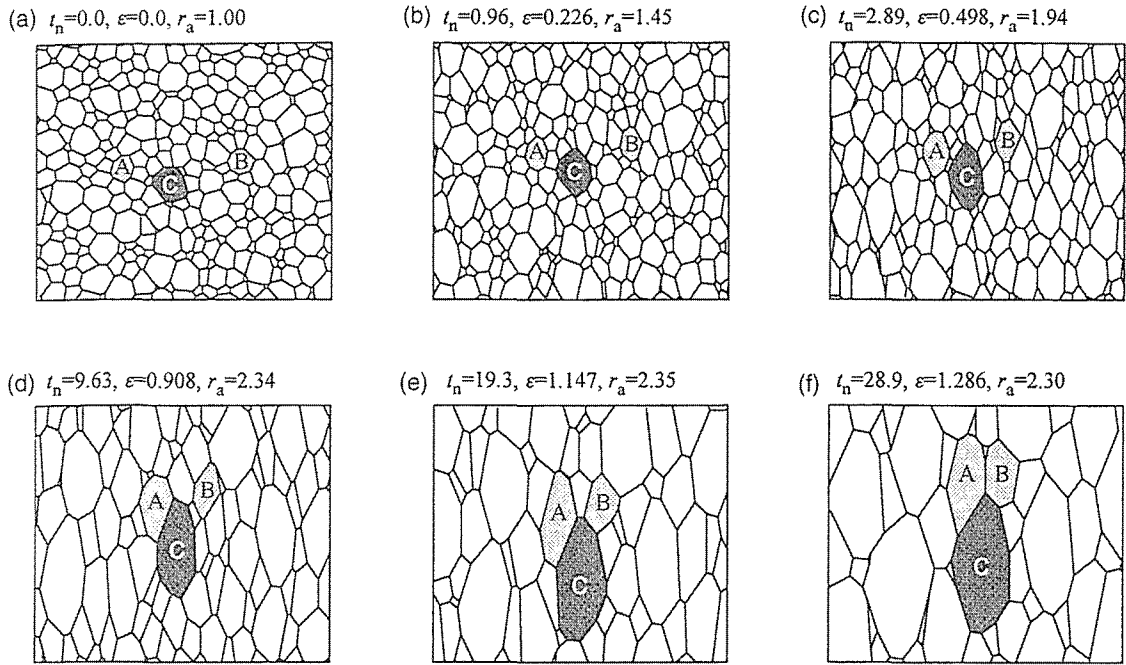


図 5 定応力拡散クリープ下で生じる組織変化

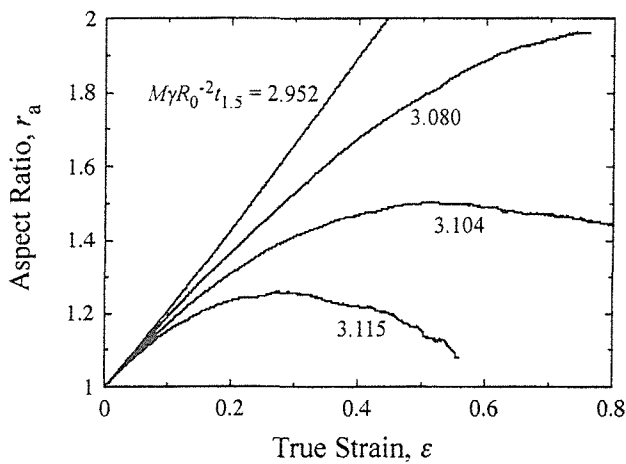


図 6 アスペクト比の変化に及ぼす粒界モビリティの影響

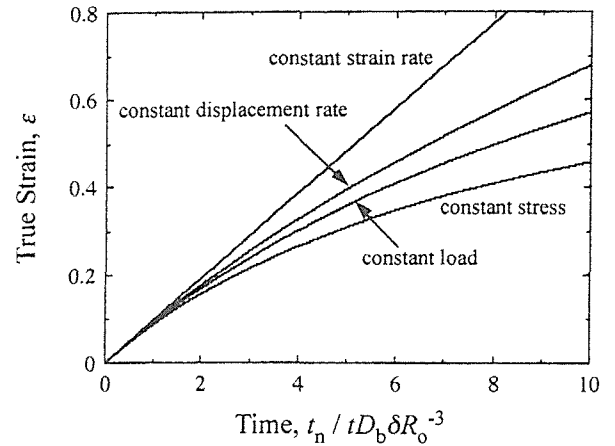


図 7 クリープひずみに及ぼす負荷条件の影響 (M一定)

粒よりなる Voronoi 組織を周期的境界条件の下で粒成長させて定常状態を得た後、シミュレーションを実施した。

2.4.3 結果および考察

Lifshitz 型の拡散クリープは、拡散と粒界すべりがペアになって進行し、結晶粒は単調に増加すると認識されている^{4,5)}。しかし、粒成長を組み入れた本研究によって、以下の新たな知見が得られた。

図 5 に一定応力下での組織変化の典型例を示す。変形とともに結晶粒が成長すると同時に、応力軸方向に沿って結晶粒が伸び、これに垂直な方向では粒の間の距離が収縮している。例えば、結晶粒 A と B は C に近づいて衝突した

後、その相対位置が変化している。この衝突の直前には、A と B の間で収縮・消滅している粒があり、これが粒 C に対する両者の相対位置の変化に関係している。すなわち、粒界すべりは粒界移動—すなわち粒成長—と深く関係し、静的および動的粒成長による粒界移動が粒界すべりに伴う幾何学的な不調和を緩和している。

粒界移動は粒のアスペクト比(縦横比)の増加速度を支配することも明らかとなった。すなわち、粒界拡散はアスペクト比の単調増加をもたらすが、一定応力に対して粒界モビリティ M が十分大きい(図 6)、あるいは一定の M に対して応力(ひずみ速度)が減少すると、粒界移動は 3

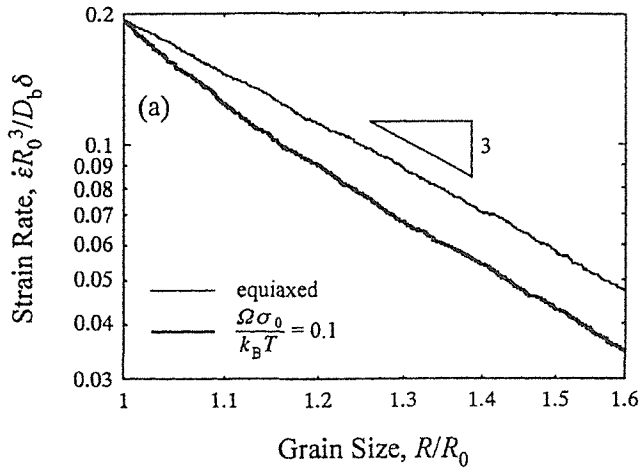


図 8 結晶粒の伸張が粒径指数に及ぼす影響

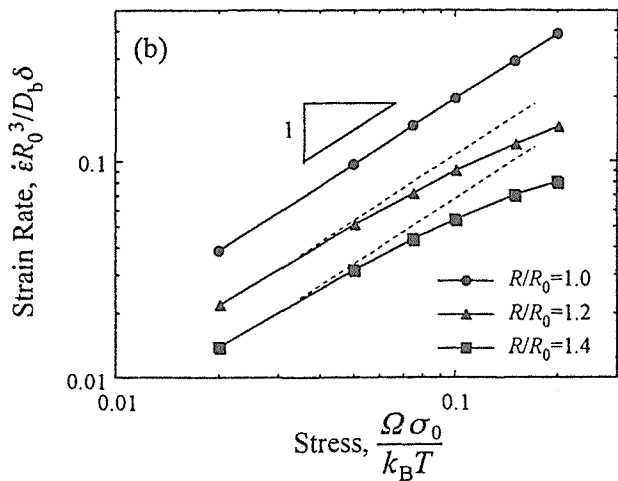


図 9 結晶粒の伸張が応力指数に及ぼす影響

重点の衝突・再構成過程を促進してアスペクト比の増加を抑制する。 M が極端に小さい場合は、このような機構は働かず、巨視的ひずみは結晶粒が伸びる速度に一致するようになる。

同一の初期応力に対して、負荷条件を変えると図7のような挙動を示す。ひずみの増加速度は、一定ひずみ速度 > 一定変位速度 > 一定荷重 > 一定応力の順となり、応力およびアスペクト比の増加速度も同様である。 M の値によって、速度の値は変化するがこの順番は変化しない。

また本研究によって、アスペクト比の変化は変形特性に大きく影響することが明らかとなった。すなわち、アスペクト比が増加すると拡散経路が長大となり、ひずみ速度、応力および粒径の関係が(1)式から偏倚し、粒径指数が見かけ上3よりも大きく(図8)、また応力指数は見かけ上1よりも小さく(図9)なる。このように、変形特性の実験的評価に際しては、アスペクト比の変化への考慮が必要である。

2.5 小 括

Lifshitz 粒界すべりを主機構とする拡散クリープでは、静的・動的粒成長による粒界移動が粒界すべりに伴う幾何学的な不調和を緩和するとともに、粒のアスペクト比(縦横比)の増加速度を支配し、さらに応力-ひずみ速度応答を変化させる。以上は、粒界すべり、静的粒成長および動的粒成長を同時に組み入れた本研究によって初めて明らかとなった。また、本研究で導出した拡散機構に基づく動的粒成長モデルは、変形機構の詳細によらず成立し、耐熱材料や超塑性材料に広く適用できる。

3 動的組織変化を考慮した正味変形挙動の評価手法

3.1 背景と目的

前章の結果はクリープ実験によって変形機構を検討しようとする際に極めて重要である。すなわち、動的な組織変化を無視した実験では、動的変化の影響を受けた見かけの挙動のみが捕捉され、材料固有の変形挙動が把握できない可能性がある。実際に、このような問題は超塑性材料として典型的な Y_2O_3 安定化型正方晶ジルコニア (Y-TZP) の特性評価に関与していると推察される。すなわち高純度 Y-TZP について従来から極めて多くの研究があるが、(1)式の応力指数 n 、粒径指数 p 、活性化エネルギー Q の評価値は大きく分散し、変形機構の解釈が相互に異なる結果を生んでいる⁷⁾。

このような事情は、変形中の粒成長が一因となっていると考えられる。すなわち、Y-TZP では(5)式で表される静的粒成長が遅いことから、既存研究は粒成長を考慮していない。しかし、式(4)から解るように、変形中の粒成長はひずみに依存する動的成分を持っており、これが無視できるとの確証はない。また、Y-TZP が金属に類似の大変形を示すことから、既存のクリープ実験は金属の場合と同様の手法で行われ、標点間変位の直接計測を行っていない。これも変形定数の分散に関与していると考えられる。

本研究では上記問題に着目し、その影響を除去した正味の変形特性を評価するための手法について検討した。

3.2 方法

図10に示す装置構成によって、標点間変位を連続的に直接計測できるようにした。高純度 (>99.9%) の 3Y-TZP 焼結体 (初期粒径 $d_0 = 0.35 \mu\text{m}$ 、相対密度 >98%) から作製した引張試験片を対象に、1673 K で初期応力 3~80 MPa の条件で定荷重試験を行い、下記の式によって解析した。また既存手法によって、均一変形の仮定の下で引張試験機のカロスヘッド間隔を制御した定応力クリープ試験を行い、これによって得られたひずみ速度 $\dot{\epsilon}_{ac}$ を上記手法のものと比較した。

図10を用いて計測された生の応力-ひずみ速度関係

$$\dot{\epsilon}_m = A\sigma^n d^{-p} \quad (9)$$

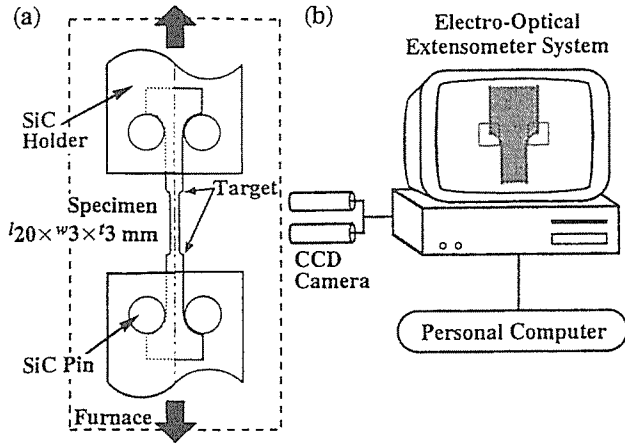


図 10 標点間変位の直接計測

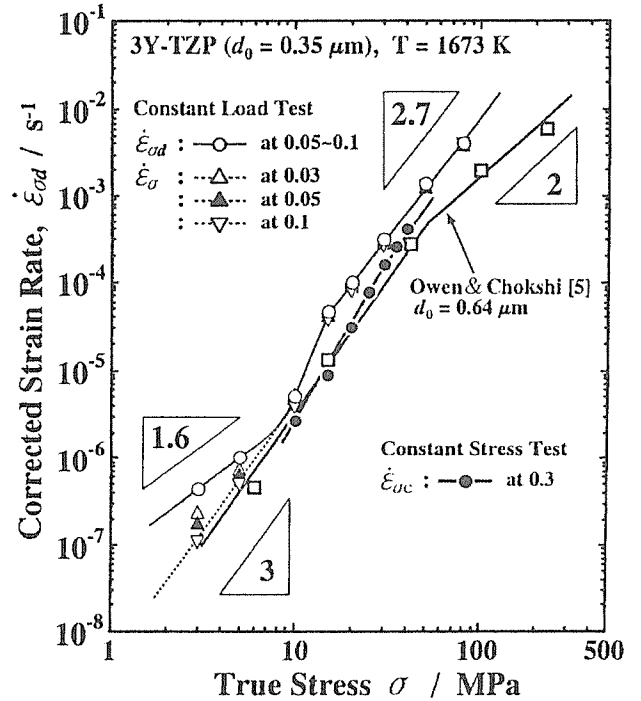


図 12 応力指数の評価に及ぼす計測・解析手法の影響

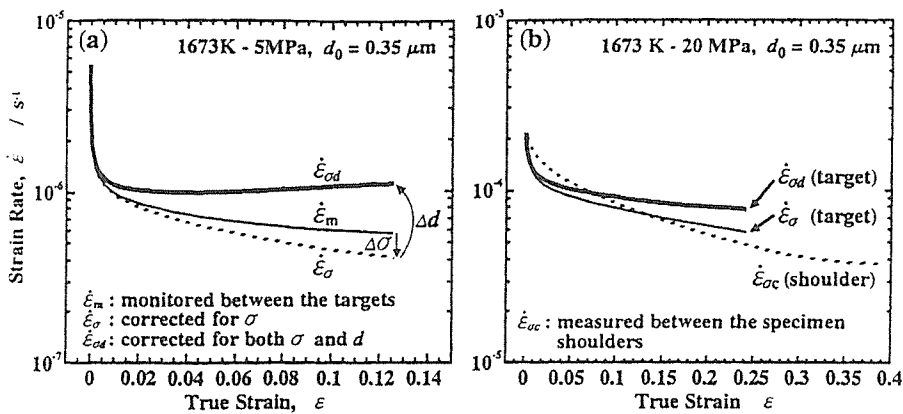


図 11 ひずみ速度に及ぼす計測・解析手法の影響

に対して、変形中の断面積変化を校正したひずみ速度 ϵ_o は

$$\epsilon_o = \epsilon_m \exp(-n\epsilon) \quad (10)$$

さらに粒成長の影響を修正したひずみ速度 ϵ_{od} は

$$\epsilon_{od} = \epsilon_m \exp(-n\epsilon) \{ [d_0^m + Kt]^{1/m} \exp(\alpha\epsilon) / d_0 \}^p \quad (11)$$

によって表される。ここで、(11)式の導出には(4)式の動的成分を $\ln(d/d_0) = \alpha\epsilon$ と簡略化して用いた。

3.2 結果および考察

図 11 (a) の ϵ_o と ϵ_{od} の比較から、静的粒成長が遅いとされる 3Y-TZP であっても、動的粒成長の効果が無視できないことがわかる。すなわち、生データ ϵ_m を断面積 (= 正味応力) 変化と粒成長の両方について修正した ϵ_{od} では明

瞭な定常域が現れるのに対して、前者のみを修正した ϵ_o ではその絶対値が小さく評価され、かつ ϵ とともに単調減少して定常域が現れない。このような偏倚は負荷応力 (ひずみ速度) が低いほど顕著になる。また、図 11 (b) のように、既存手法で計測した ϵ_{oc} は変形当初から漸次減少し、明瞭な定常域が定義できない。これは、測定されたデータが試験片の肩部や平行部近傍の形状変化部の変形を含むためである。これは応力の符号によらず、標点間距離の直接計測を行わない限り避けられない問題である。

図 12 に示すように、試験法の相違はクリープ定数の決定に大きく影響する。標点の直接測定、応力補正、および粒成長補正を行った本研究のデータは、低応力域に $n =$

1.6、高応力域に $n=2.7$ 、両者の遷移域に $n=5$ が現れ、全体として sigmoidal 状を呈する。一方、既存手法による典型的なデータ^{7,8)}では、低応力側に $n=3$ 、高応力側に $n=2$ の2領域のみが現れる。本研究の ϵ_σ から n 値を求めると低応力域で $n=3$ となることから、既存データは粒成長を無視したことによる見かけの値と結論される。高応力域でも、既存データには試料-治具間の拘束や局部変形が関与していると考えられる。以上の結果は、Y-TZP の変形機構に関する従来の解釈に再検討が必要なることを示すものである。

3.4 小括

静的粒成長が遅い系であっても、変形特性の解析に際して動的粒成長を無視できない。金属に類似の塑性を示す Y-TZP の場合も、固有の変形挙動を評価するためには、平行部における変位の直接計測、正味応力の補正ならびに動的粒成長の補正が必要である。本研究では、以上の知見を新たに得るとともに、上記要請に応じた評価手法を確立した。

4 超塑性変形中の Y-TZP における粒界ガラス相の析出

4.1 背景と目的

本研究に先立って、Y-TZP に微量～少量の純 SiO_2 を添加して行くと、変形応力は単調減少するのに対して、破断延性は 0.3% 添加近傍で極大を示した後に急速に減少する現象が見出された^{8,9)}。これは、 SiO_2 添加が粒界ガラス相の形成を通じて Y-TZP の変形応力を下げ、延性を増大させるとの既存知見に反している。本研究では、このような挙動の原因を、変形中の組織変化の点から明らかにすることを目的とした。

4.2 方法

高純度 3Y-TZP (>99.9%) に $0.3 \pm 0.1 \text{ wt}\%$ の純 SiO_2 を添加した相対密度 >98% の焼結体を作製し、粒径を $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ に調整した。これより作製した引張試験片を 1673 K、20 MPa で所定量変形させた後、応力を負荷した状態で急速冷却し、粒界組織の変化を TEM によって追跡した。

4.3 結果および考察

未変形試料は等軸晶よりなり、 $0.3 \text{ wt}\%$ 添加で粒径が $0.27 \mu\text{m}$ 以下の場合、粒界多重点と粒界面にガラス相が存在しないことが確認された。また、 $0.3 \text{ wt}\%$ 添加で粒径を $0.4 \mu\text{m}$ とすると、小数の粒界多重点に微小なガラス相ポケットの形成が認められた。また EDS 分析によって、ガラス相の成分の 95% 以上は SiO_2 であることが分かった。これより、同ガラス相は、粒界面積の減少によって粒界偏析している Si が非晶質 SiO_2 として析出したものと結論され、臨界の偏析量は $27 \text{ pmol}/\text{mm}^2$ と見積られた。

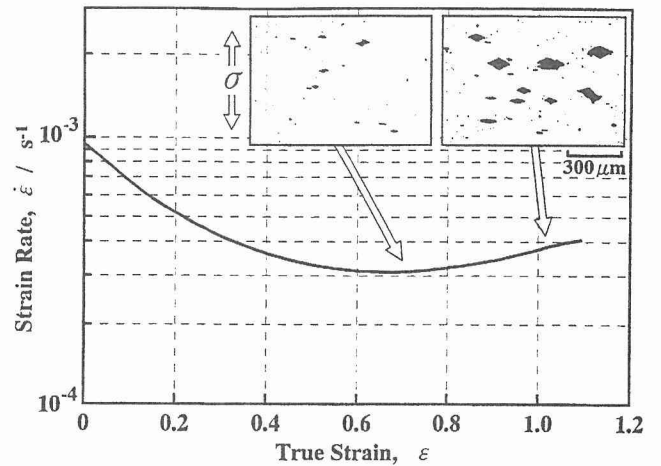


図 13 変形中のひずみ速度および組織の変化

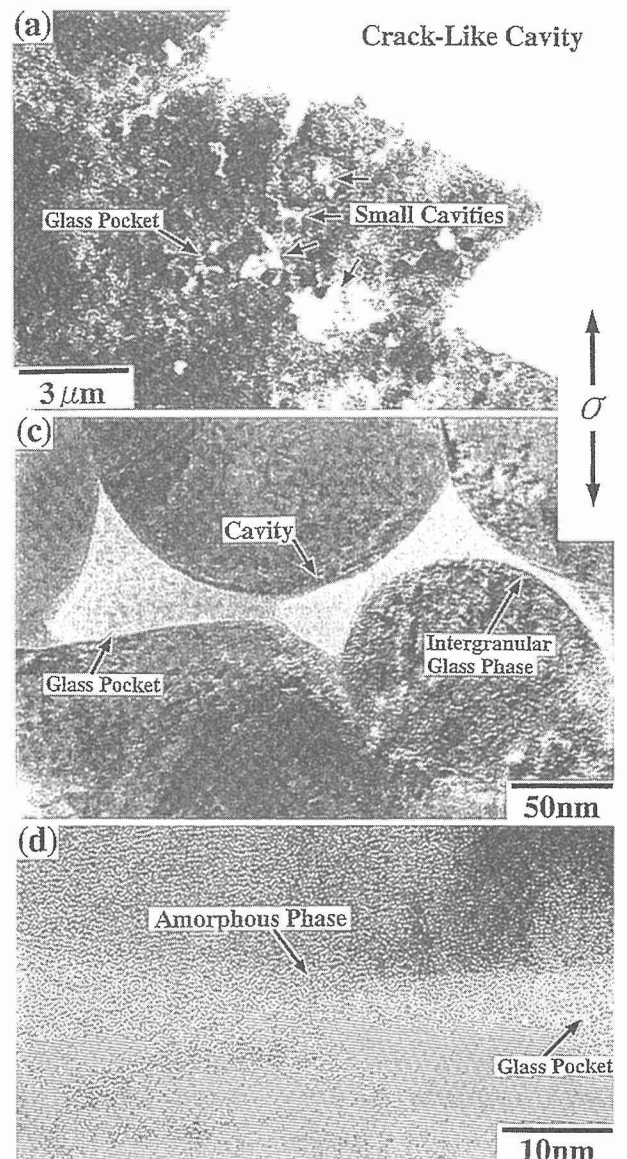


図 14 変形中の粒界組織とキャビティの発生

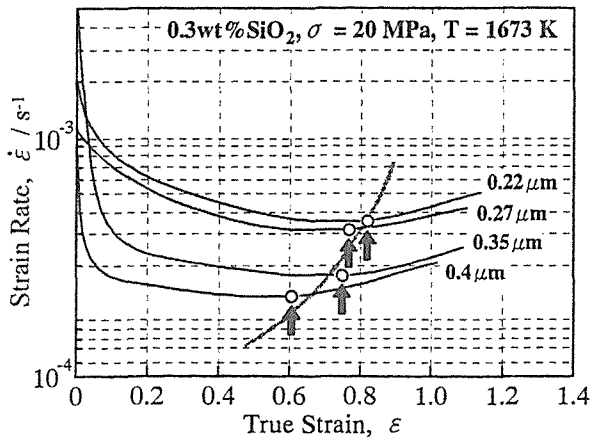


図 15 加速域の開始点に及ぼす初期粒径の影響

図 13 に変形中の組織とひずみ速度の変化を示す。ε=0.6 の近傍で擬定常域が現れた後、より高ひずみ側に加速クリープが現れる。組織変化との対応から、加速域は図のクラック状キャビティの形成に起因すること、また、同キャビティが延性の急速低下の原因となることが明らかになった。これは添加量および初期粒径を上記範囲で変化させても共通して認められ、加速域の開始点によって同キャビティの形成開始点を検知できることが分かった。

クラック状キャビティ周辺の観察(図 14) およびガラス相を含む材料の粒界損傷モデルより、同キャビティは、動的粒成長に伴って多重点に析出した SiO₂ 相によって生成すると結論された。すなわち、析出した SiO₂ 相には粒界すべりに伴って負圧が誘起され、これによって生成した損傷核(図 14 (b)) が粒界に沿った SiO₂ 相の流動(図 14 (b)、(c)) に伴ってクラック状に成長する。ここで、SiO₂ 相の析出は先の偏析飽和量の計算とも整合している。以上の機構が働く場合、同一添加量に対しては初期粒径が大きいほど、また同一粒径に対しては添加量が増すほど、クラック状キャビティの形成がより早期に起こるはずである。実際、このような挙動が確認され(図 15)、上記機構の妥当性が確認された。

4.4 小 括

Si を粒界に少量偏析させた Y-TZP では、動的粒成長に伴う粒界面積の減少によって過剰 Si が SiO₂ 相として析出し、これがクラック状キャビティの成因となることを明らかにした。このような損傷機構は、SiO₂ 添加による変形応力の低下とは無関係に、超塑性延性を急速に低下させる。

このほかガラス相の共存しない系についても検討を行い、動的粒成長に伴うキャビティ発生速度の変化、損傷蓄積速度および破断条件について新たな知見を得た。

5 結 言

本研究によって、「ナノスケールの静的構造」と「高温下

での動的かつ巨視的な挙動・特性」とを結びつける機構に関して新しい知見が得られた。いずれも特性向上のための組織制御にとって有益と期待される。実際に本研究結果は、後継課題(高加工性セラミックスの開発)におけるセラミックス高速超塑性¹¹⁾の実現、そのための変形機構や応力緩和機構の同定¹²⁾およびプロセッシング依存性¹³⁾の解明を図る際の基盤となっている。

参考文献

- 1) R. L. Coble, J. Appl. Phys., 34 (1963), 1679.
- 2) C. Herring, J. Appl. Phys., 21 (1950), 437.
- 3) R. N. Stevens, Phil. Mag., 23 (1971), 265.
- 4) W. R. Cannon, Phil. Mag., 25 (1972), 1489.
- 5) I. M. Lifshitz, Soviet Phys. JETP, 17(1963), 909.
- 6) B-N. Kim, Mater. Sci. Eng., A283 (2000), 164.
- 7) M. Jimenez-Melendo, A. Dominiguez-Rodoriguez and Brovo-Leon, J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998), 2761.
- 8) D. M. Owen and A. H. Chokshi, Acta. mater., 46 (1998), 667.
- 9) H. Y. Yasuda and K. Hiraga, Mater. Sci. Eng., A234-236 (1997), 343.
- 10) K. Hiraga, H. Y. Yasuda and Y. Sakka., Mater. Sci. Eng., A 234-236 (1997), 1026.
- 11) B-N. Kim, K. Hiraga, K. Morita and Y. Sakka, Nature, 413 (2001), 288.
- 12) K. Morita and K. Hiraga, Acta mater., in press.
- 13) K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka, submitted to J. Am. Ceram. Soc.

研究発表^{*6)}

(誌上)

- 1) Contribution of grain boundary sliding in diffusional creep, Scr. mater., B-N. Kim and K. Hiraga, 42 (2000), 451.
- 2) 粒界拡散機構による超塑性変形時の動的粒成長挙動の解析, 金 炳男, 平賀啓二郎, 目 義雄, 安 未旭, 日本金属学会誌, 44 (1999), 589.
- 3) A grain-boundary diffusion model of dynamic grain growth during superplastic deformation, B-N. Kim, K. Hiraga, Y. Sakka and B-W. Ahn, Acta mater., 47 (1999), 3433.
- 4) Dynamic grain growth enhanced by diffusion mechanism during superplastic deformation of ceramics, B-N. Kim, K. Hiraga, Y. Sakka and B-W. Ahn, Proc. 4th Int. Conf. on Recrystallization and related phenomenon, ed., by T. Sakai and H.G. Suzuki, The JPN Inst. Metals., (1999), pp. 507.
- 5) 粒成長を伴う超塑性変形挙動のシミュレーション, 日本金属学会誌, 金 炳男, 平賀啓二郎, 45 (2000), 275.
- 6) Simulation of microstructural evolution during superplastic deformation, B-N. Kim and K. Hiraga, Mat. Res Soc. Symp. Proc., 601 (2000), 187.
- 7) Simulation of diffusional creep accommodated by grain boundary growth in two-dimensional polycrystalline solids, B-N. Kim and K. Hiraga, Acta mater., 48 (2000), 4151.
- 8) Crack-like cavitation in a 0.3 wt% SiO₂-doped tetragonal zirconia. Mater. Sci. Forum., K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, 304-306 (1999), 663.
- 9) Creep cavitation enhanced by glass pocket formation in a tetragonal zirconia doped with 0.3 wt% pure silica, K.

- Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 539 (1999), 125.
- 10) High temperature deformation behavior of a fine-grained tetragonal zirconia, K. Morita and K. Hiraga, *Scr. mater.*, 42 (2000), 183.
 - 11) Creep behavior of a fine-grained tetragonal zirconia, K. Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, *Key Eng. Mater.*, 171-174 (2000), 847.
 - 12) Creep deformation in a 3 mol% Y_2O_3 -stabilized tetragonal zirconia, Morita, K. Hiraga and Y. Sakka, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 601 (2000), 93.
 - 13) Cavitation damage during high temperature tensile deformation in a fine-grained alumina doped with magnesia or zirconia, K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka, *Scr. mater.*, 39 (1998), 1273.
 - 14) Cavity damage accumulation in alumina doped with zirconia or magnesia, K. Hiraga, K. Nakano, T.S. Suzuki and Y. Sakka, *Mater. Sci. Forum*, 304-306 (1999), 431.
 - 15) Cavitation failure in a superplastic alumina with zirconia-particle dispersion, K. Hiraga, K. Nakano, T.S. Suzuki and Y. Sakka, *Key Eng. Mater.*, 171-174 (2000), 763.

*6 口頭発表：日本金属学会等の国内学会 17 件および
Mater. Res. Soc. Symposium 等の国際会議 9 件

Sr-Ga-Si 系化合物の構造と電気的性質

振興調整費：重点基礎研究

力学機構研究部

今井基晴*1

平成 12 年度

要 約

Si クラスレート化合物 $\text{Sr}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ ($x=11, 12$) 及び三元系シリサイド $\text{Sr}(\text{Ga}, \text{Si})_2$ をアーク溶融法または浮遊帯域溶融法で合成した。 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ は格子定数 $10.4075(3) \text{ \AA}$ を持つタイプ I クラスレートであることを粉末 X 線回折法及びプリセッションカメラ法によりを確認した。 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ は多数キャリアが電子である金属であり、2 K まで超伝導を示さなかった。 $\text{Sr}(\text{Ga}, \text{Si})_2$ の構造は格子定数 $a=4.1427(6) \text{ \AA}$ 、 $c=4.7998(9) \text{ \AA}$ を持つ AlB_2 型構造であることを電子線回折及び粉末 X 線回折により決定した。この構造は臨界温度 39 K を持つ超伝導物質 MgB_2 と同じ構造である。電気抵抗率及び直流磁化率の測定により $\text{Sr}(\text{Ga}, \text{Si})_2$ はオンセット温度 3.5 K を持つタイプ II 超伝導物質であることを見出した。

1 緒 言

現在の LSI 技術は Si を基本的な材料として展開されている。これまで素子の性能は、主に微細化技術により進展してきたが、エレクトロニクス分野の更なる発展のためには、Si 基板上に容易に作成ができ、しかも従来と違った物性を示す材料の探索が必要となってきている。Si 自体は間接遷移型半導体であるため、超伝導素子、発光素子、記憶素子に必要な物性を示さず、このため従来これらの素子には Si 以外の材料が使われている。従って超伝導、直接遷移型光吸収、強磁性等の物性を示す Si 関連物質が発されれば、Si ベース集積回路に新たな道を示すことができる。その物質の一つの候補として Si と金属との化合物であるシリサイドが考えられる。シリサイドは金属原子の選び方によって半導体から金属となり、幅広い物性を示す。またシリサイドは Si 基板上に金属を蒸着しそれを過熱することによって容易に合成ができる。このことから、特に遷移金属との化合物である遷移金属シリサイド及び希土類金属との化合物である希土類金属シリサイドが、1980 年代から 90 年代の初頭にかけて、IC のゲート材料、配線材料、ショットキーデバイスのための材料として盛んに研究された¹⁻⁴⁾。遷移金属シリサイドにおいては、 V_3Si が超伝導材料として⁵⁾、 $\beta\text{-FeSi}_2$ が $1.5 \mu\text{m}$ 帯の発光材料として研究されている⁶⁾ が、超伝導、直接遷移型光吸収、強磁性等の物性を示す他の Si 関連物質の探索の研究は数少ない。

遷移金属及び希土類金属シリサイドの他には、アルカリ金属シリサイド及びアルカリ土類金属シリサイドが結晶化学的な見地より組成と構造の関係について研究されてき

た。アルカリ金属、アルカリ土類金属等の電氣的陽性の強い元素と Si のように比較的弱い電氣的陰性の元素との化合物はイオン結晶と金属間化合物の中間に位置し、Zintl 化合物として知られる⁷⁾。結晶化学の立場では、アルカリ金属及びアルカリ土類金属シリサイドの場合、電氣的に陽性な金属原子から電氣的に陰性な Si 原子に電子が供給され、Si 原子同士は共有結合によって分子グループや網目状ネットワークを形成し、その空隙にアルカリ金属、アルカリ土類金属が配置するような構造となる。このとき、N を Si の価電子数とすると、Si 原子の配位数は $(8-N)$ 則を満たす。例えばアルカリ土類金属ダイシリサイド ASi_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) の場合、アルカリ土類金属原子の 2 つの価電子が 2 つの Si 原子にそれぞれ一つずつ供給され、その結果、Si 原子の価電子数は 5 となり 3 個の Si 原子と共有結合を作ると考えられている。このような Si 原子間での結合電荷の存在はアルカリ土類金属ダイシリサイドの 1 つである CaSi_2 において理論的、実験的に確かめられている^{8,9)}。この特徴のため、これら Zintl 相化合物の構造は通常の金属間化合物とは大きく異なる。このようにアルカリ土類金属を含む Si 化合物は、特徴的な構造を持つことからそれに起因した新しい物性の発現が期待できる。

このような観点からアルカリ土類金属シリサイドの一つである BaSi_2 の構造と物性の研究を行ってきた¹⁰⁻¹⁵⁾。 BaSi_2 は室温 1 気圧で斜方晶、立方晶、三方晶の三つの構造をとることが報告されている¹⁶⁻¹⁸⁾。室温 1 気圧では斜方晶 BaSi_2 が安定相であり、他の二つは高温高圧相が準安定相としてクエンチされている^{12,13)}。我々は高温高圧下での BaSi_2 の構造相転移についての研究を行い、三方晶 BaSi_2

*1 現在：物性解析研究グループ

を高温高圧下で合成した。その結果、三方晶相 BaSi₂が超伝導物質であることを見出した¹¹⁾。

本研究では、Baより原子番号の小さいアルカリ土類金属 Sr を含む Sr-Ga-Si 三元系化合物の構造と電気的性質に関する研究を行い、超伝導物質の探索を行った。

2 Si クラスレート化合物 Sr₈Ga_xSi_{46-x}の合成及び電気的性質¹⁹⁾

2.1 緒言

Sr-Ga-Si 三元系化合物としてはクラスレート化合物 Sr₈Ga_xSi_{46-x}のみが報告されており、三元系の挿入は存在していない。14族元素 (Si, Ge, Sn) クラスレート化合物は特有の構造を持つこととその構造に関連した興味深い物性を示すことで注目されている。タイプ I クラスレート化合物の一般的な化学式は A₈X₄₆で表され、その構造を図 1 に示す。この化合物では X 原子が X₂₀ 12 面体と X₂₄ 14 面体を構成しそれぞれの多面体は共有した面で繋がっている²⁰⁾。A 原子はそれらの多面体の中心に位置する。14族クラスレート化合物の興味ある一つの物性は超伝導である。クラスレートに見られる多面体はフラーレン C₂₀、C₂₄と同じ構造を持ち、フラーレンと同様、Si 多面体は BCS 機構超伝導に有利な高周波フォノンを持つことが期待される。アルカリ金属フラーレン化合物で超伝導が発見された²¹⁾ことから、Si クラスレート化合物においても超伝導物質の探索が行われた²²⁻²⁶⁾。山中等は (Na, Ba)₈Si₄₆において Si クラスレート化合物で初めて超伝導を見出した²³⁾。それ以来、(K, Ba)₈Si₄₆²⁴⁾、Ba₈Ga₁₆Ge₃₀²⁵⁾、Ba₈Si₄₆²⁶⁾で超伝導が報告されている。

もう一つの興味ある物性は光学的性質である。金属原子を含まないタイプ I Si クラスレート Si₄₆はダイヤモンド構造を持つ Si より 0.7 eV 広いバンドギャップを持つことが理論計算により示された²⁷⁾。しかしながらこの計算結果は実験的に証明されていない。現在タイプ II クラスレート Si₁₃₆が合成され Si よりも 0.8 eV 大きい 1.9 eV のバンドギャップを持つことが報告されている²⁸⁾。

14族クラスレートの熱電的性質も興味を集めている。Nolas 等は Sr₈Ga₁₆Ge₃₀が低い格子熱伝導度と比較的高い電子の移動度を持つことを報告した²⁹⁾。その結果、Sr₈Ga₁₆Ge₃₀の熱電指数は現在の実用材料である Bi₂Te₃の 1/4 になり、Ge クラスレートが熱電材料として有望であることが示された。それ以来、三元系 Ge クラスレートが研究されている³⁰⁻³⁶⁾。

本研究では三元系 Si クラスレート化合物 Sr₈Ga_xSi_{46-x}をアーク溶融法及び浮遊帯域溶融 (FZ) 法により合成した。合成した試料は化学組成、格子定数、格子の対称性により評価した。電気抵抗率を 2~290 K で測定した。

2.2 実験法

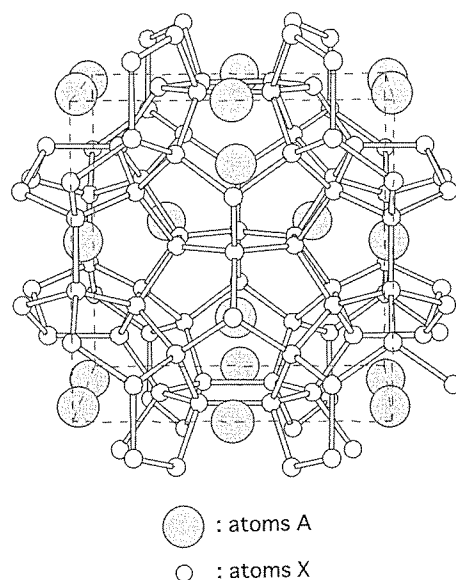


図 1 タイプ I クラスレート A₈X₄₆の構造

試料はアーク溶融法及び FZ 法で合成した。アーク溶融法による試料合成では、モル比 8 : x : 30-x の SrSi₂、Ga、Si の混合物を Ar ガス雰囲気中アーク炉で溶融した。以下ではこのように合成した試料を ARC-Ga_xと呼ぶ。

FZ 法による試料合成では、赤外線過熱機構を持つ FZ 炉で試料を溶融した。FZ 炉の詳細は参考文献 37 に述べてある。原料棒は SrSi₂、Ga、Si をアーク溶融することによって合成した。結晶成長は、Ar ガス雰囲気中で、5 mm/h の速度で行った。結晶成長中、原料棒と種結晶はお互いの反対方向に 16 rpm の速度で回転させた。

試料の化学組成は電子プローブマイクロアナリシスまたは誘導結合高周波プラズマ質量分析 (ICP-MS) で決定した。格子定数は粉末 X 線回折により決定した。結晶格子の対称性はプリセッションカメラを用いて決定した。

電気抵抗率は 4 端子法で測定した。多数キャリアの種類はホットプローブ法で決定した³⁸⁾。

2.3 実験結果

2.3.1 アーク溶融法で合成した試料

図 2 に ARC-Ga_x (x=0, 5, 10, 16, 20) の粉末 X 線回折パターンと Sr₈Ga₁₆Si₃₀の計算した回折パターンを示す。回折パターンの計算には格子定数 10.4595 (40) Å を使用した³⁹⁾。また内部パラメータは報告例がないので Ba₈Ga₁₆Si₃₀の内部パラメータ³⁹⁾で代用した。また、Si 原子と Ga 原子は結晶学的サイト 6c、16i、24k をランダムに占有していると仮定した。ダイヤモンド構造を持つ Si の反射は全ての試料で観察された。ARC-Ga₀で観察された反射は全て、Si と正方晶 SrSi₂⁴⁰⁾からの反射として帰属された。Si クラスレートに相当する反射は x=5, 10, 16, 20 の試料で観察されているが、いずれの試料も他の相を含んでい

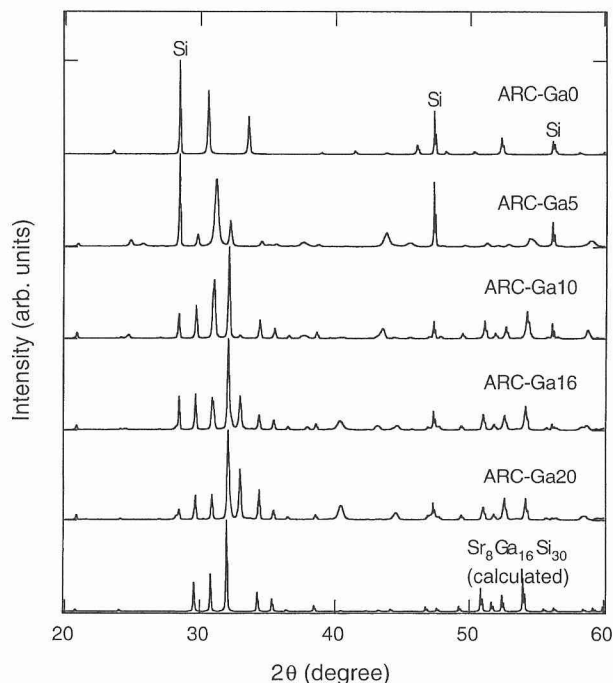


図 2 モル比 $8 : x : 30 - x$ の SrSi_2 , Ga, Si の混合物からアーク溶融法で合成した試料 ARC-Ga x の粉末 X 線回折パターン (CuK α 線) 及び $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ の計算した回折パターン。記号 Si はダイヤモンド構造を持つ Si からの反射を示す

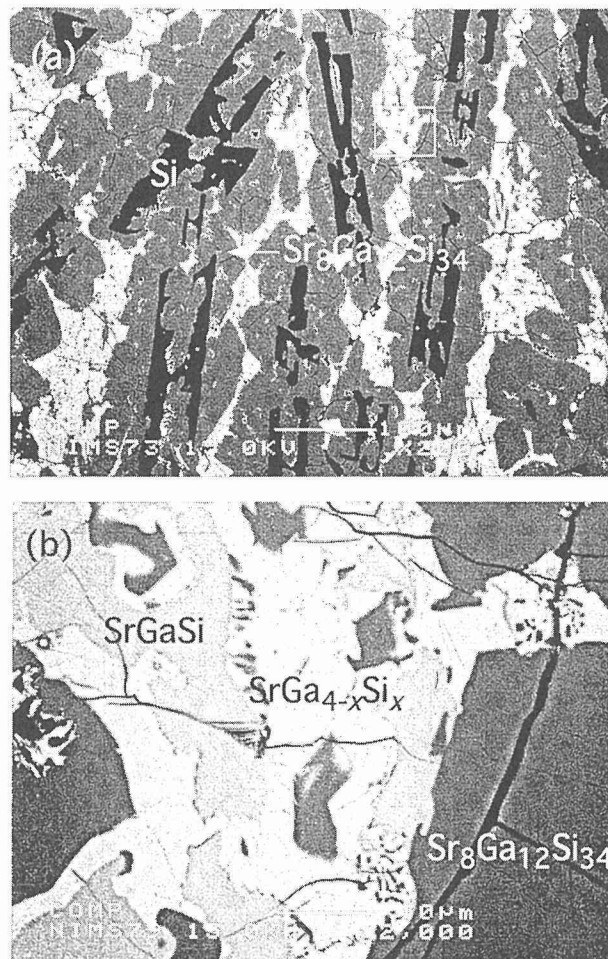


図 3 ARC-Ga16 の反射電子像。図 3 (b) は図 3 (a) の白枠内の拡大像を示す (10 倍)

る。

図 3 は ARC-Ga16 の反射電子像を示す。図 3 (b) は図 3 (a) の白枠内の領域を 10 倍拡大した像である。これらの像は ARC-Ga16 が少なくとも 4 相から成っていることを示している。EPMA はこれらの相が、Si、 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{12}\text{Si}_{34}$ 、 SrGaSi 、 $\text{SrGa}_{4-x}\text{Si}_x$ ($x < 0.25$) であることを示唆した。暗灰色で示されている相が $\text{Sr}_8\text{Ga}_{12}\text{Si}_{34}$ である。

この様に粉末 X 線回折及び EPMA によって、試料 ARC-Ga x ($x=5, 10, 16, 20$) において、Si クラスレートが存在していることが示された。

2.3.2 浮遊帯域溶融法で合成した試料

2.3.1 においてアーク試料内の Si クラスレートの組成は $\text{Sr}^8\text{Ga}_{12}\text{Si}_{34}$ で表されることが分かったので、FZ 法による試料合成では ARC-Ga10 及び ARC-Ga16 を原料棒として使用した。典型的な成長した結晶の大きさは直径 6 mm 長さ 30 mm である。光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡の観察により、ARC-Ga10 から合成した試料には、ARC-Ga16 から合成した試料とは違って、比較的大きな単相領域があることを見つけた。単相部分は金属光沢を持っており、その大きさは直径 6 mm 長さ 5 mm 程度である。以下ではこの部分を試料として使用した。

2.3.3 単相試料のキャラクタリゼーション

ICP-MS によって決定した単相部分の化学組成は 14.60 at.%Sr, 19.83at.%Ga, 65.57at. %Si であり、これに基づいた化学式は $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ である。Sr と他の元素との組成比は約 8 : 46 であり、これはタイプ I クラスレートの化学式と一致している。

図 4 に $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の粉末 X 線回折を $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ の計算した回折パターンとともに示す。観測された全ての反射は格子定数 10.4075 (3) Å を持つ立方晶構造として指数付けができる。この格子定数は報告されている $\text{Sr}_{28}\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ の格子定数 10.4595 (40) Å よりも僅かに小さい。観測されたパターンは計算したパターンとはほぼ一致する。

図 5 に $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の (a) [001] 入射および (b) [120] 入射の X 線プリセクション写真を示す。これらは $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の構造が hhl 反射および $00l$ 反射に対して反射条件 $l = 2n$ を持つ立方晶構造であることを示している。これらは結晶格子が空間群 $P4\bar{3}n$ (No. 218) または $Pm\bar{3}n$ (No. 223) に属することを意味する⁴¹⁾。これはタイプ I クラスレートの属する空間群 ($Pm\bar{3}n$) と一致している。これらの結果から $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ がタイプ I クラスレートと結

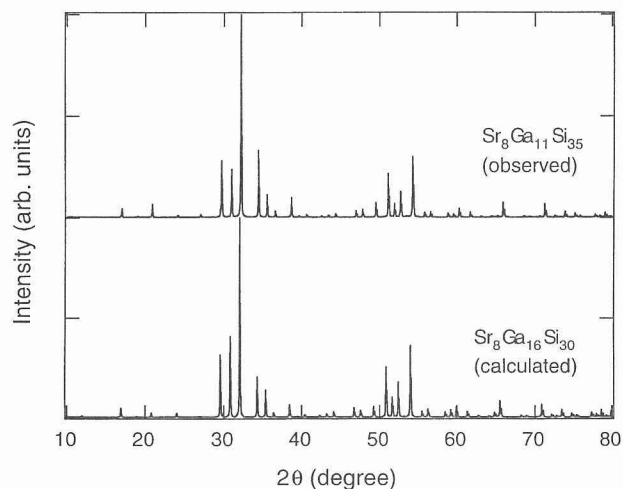


図 4 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の粉末 X 線回折パターン (CuK α 線) 及び $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$ の計算した回折パターン

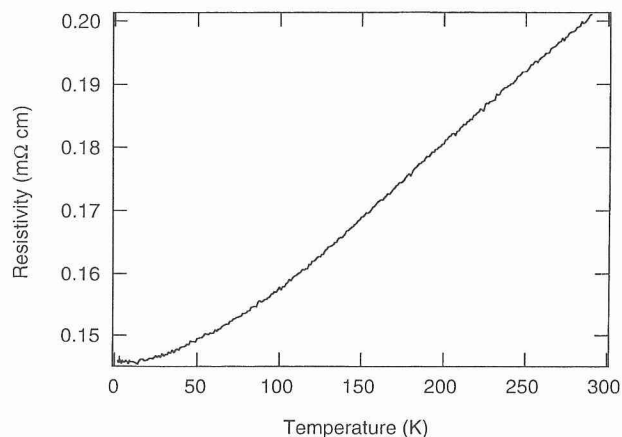


図 6 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の電気抵抗率の温度依存性

図 6 に $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の電気抵抗率の温度依存性を示す。電気抵抗率は温度の減少と共に減少する。これは $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ が金属であることを示唆している。 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ は 2 K まで超伝導を示さなかった。ホットプローブ法により多数キャリアは電子であることがわかった。

2.4 考 察

$\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ は、 $(\text{Na}, \text{Ba})_8\text{Si}_{46}^{23}$ 、 $(\text{K}, \text{Ba})_8\text{Si}_{46}^{24}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}^{25}$ とは異なり、超伝導を示さなかった。Si クラスレートにおける超伝導の発現の理由については、 Si_{46} 、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ 、 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ の電子構造より議論されている⁴²⁾。超伝導を示さない $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ では Na 原子の電子状態は Si_{46} の伝導帯状態と弱く混成している。この結果、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ の電子構造は、Fermi 準位の位置以外、 Si_{46} の電子構造とほとんど同じと考えることができる。すなわち $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ の状態密度 $N(E)$ は Si_{46} のそれとほとんど同じであり、その結果、 $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ の Fermi 準位での状態密度 $N(E_F)$ は、 Si_{46} の $N(E_F^{\text{SF-Na}})$ とほとんど同じである。ただし $E_{F^{\text{SF-Na}}}$ は Si_{46} の伝導帯を 8 個の電子で満たしたときのエネルギー準位を示す。一方、超伝導物質 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ では、Ba 原子の電子状態は Si_{46} の伝導帯状態と強く混成しており、状態密度は高いピークを持ち、そのピークの近くに Fermi 準位が位置している⁴³⁾。その結果、 $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ の $N(E_F)$ は $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ の $N(E_F)$ よりも 2 倍程度高い値を持つ。BCS 理論では超伝導の臨界温度は $N(E_F)$ の増加と共に増加する⁴⁴⁾ ので、この高い $N(E_F)$ が $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ を超伝導物質にしている重要な要因の一つと考えられている。逆にいえば $\text{Na}_8\text{Si}_{46}$ は超伝導を発現できる程高い $N(E_F)$ を持っていないことになる。おそらく同じことが $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ にもあてはまると考えられる。すなわち $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ が超伝導を示さないのは $N(E_F)$ の値が低いとためと考えられる。

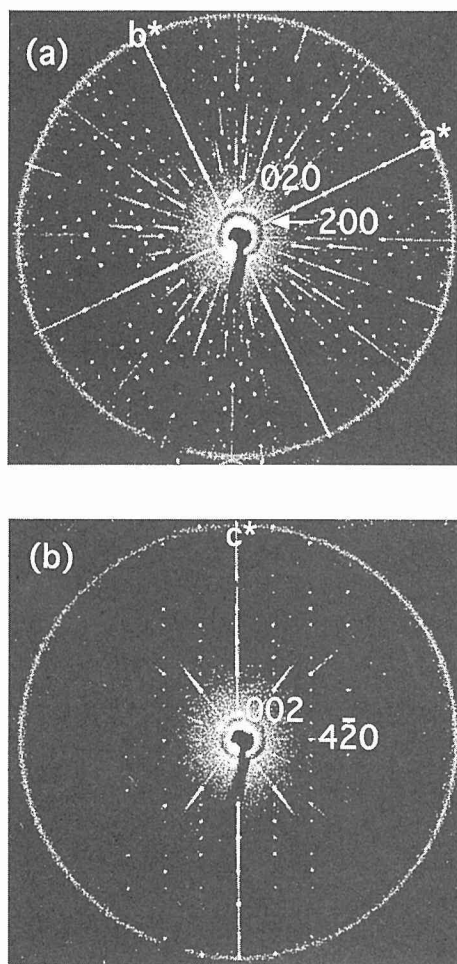


図 5 $\text{Sr}_8\text{Ga}_{11}\text{Si}_{35}$ の X 線プリセッション写真 (MoK α 線)。(a) [001] 入射、(b) [120] 入射

論した。

2.3.4 電気抵抗率測定

2.5 小 括

Si クラスレート化合物 $\text{Sr}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{46-x}$ ($x=11, 12$) をア

ク溶融法及び浮遊帯域溶融法で合成した。Sr₈Ga₁₁Si₃₅は格子定数 10.4075 (3) Å を持つタイプ I クラスレートであることを粉末 X 線回折法及びプリセッションカメラ法によりを確認した。Sr₈Ga₁₁Si₃₅は多数キャリアが電子である金属であり、2K まで超伝導を示さなかった。またアーク溶融法で合成した試料の解析から Sr-Ga-Si 三元系にはクラスレートの他に SrGaSi 相及び SrGa_{4-x}Si_x相が存在することが明らかになった。

3 AIB₂型構造を持つ化合物 Sr (Ga, Si)₂ の合成及び電気的性質⁴⁵⁾

3.1 緒言

Si クラスレート化合物 Sr₈Ga_xSi_{46-x}の研究から、このクラスレート化合物の他に SrGaSi という相が存在することが発見された。この研究ではこの相を単相化し、それらの構造の決定及び物性を研究することを目的とした。

3.2 実験法

試料は FZ 法で合成した。使用した FZ 炉の詳細は参考文献 37 に述べてある。原料棒はモル比 1 : 1 の SrSi₂、Ga をアーク溶融することによって合成した。結晶成長は、Ar ガス雰囲気中で、2 mm/h の速度で行った。結晶成長中、原料棒と種結晶はお互い反対方向に 15 rpm の速度で回転させた。光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡を用いた観察により、合成した試料には比較的大きな単相領域があることを見つけた。以下ではこの部分を試料として使用した。

試料の化学組成は電子プローブ・マイクロアナライザー (EPMA) を用いて決定した。結晶格子の対称性は透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて決定した。格子定数は粉末 X 線回折により決定した。

電気抵抗率は 4 端子法で測定した。直流磁化は超伝導量子干渉素子 (SQUID) で測定した。

3.3 実験結果

3.3.1 組成の決定

EPMA で決定した単相部分の化学組成は Sr 32.9 at.%, Ga 24.8 at.%, Si 42.3 at.% であり、このことからこの相の化学式は Sr (Ga_{0.37}, Si_{0.63})₂ と表すことができることが分かった。

3.3.2 構造の決定

図 7 に Sr (Ga_{0.37}Si_{0.63})₂ の電子線回折パターン (a) [001] 入射、(b) [-210] 入射、(c) [100] 入射を示す。これらの回折パターンは Sr (Ga_{0.37}Si_{0.63})₂ 相が格子定数 a=4.1、c=4.7 Å の六方格子を単位格子として持つことを示している。また反射には消滅則が存在しない。図 7 (d) - (f) は収束電子線回折 (CBED) パターンを示す。パターン 1 (d) は [001] 入射で撮影し、1 (e)、1 (f) は 0 次ラウエゾーンを撮るために、入射電子線を [001] 方向からパターン 1 (d) に示した A 及び B 方向に傾けて撮影した。記号 m は鏡映面を示す。

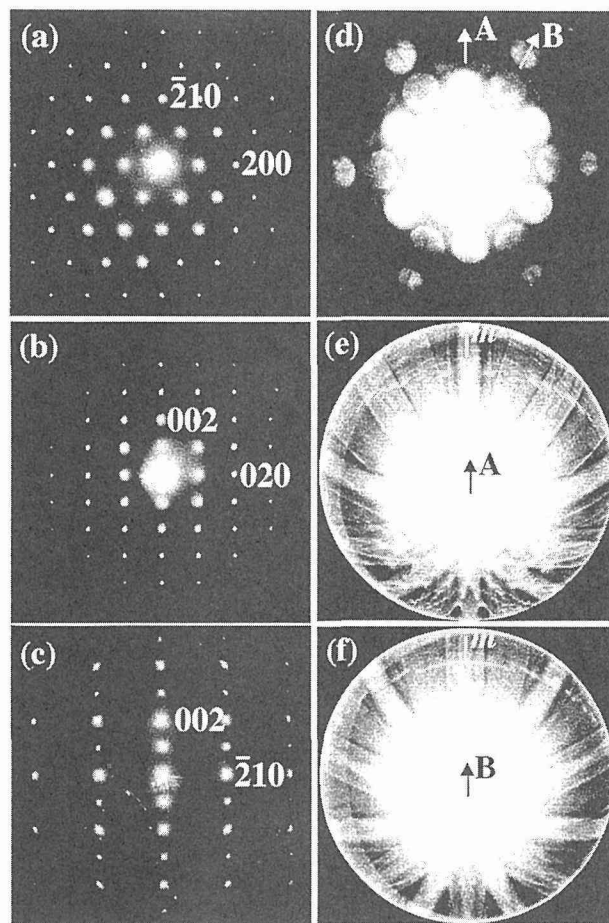


図 7 Sr (Ga_{0.37}, Si_{0.63})₂ の (a)-(c) 平行電子線入射および (d)-(f) 収束電子線入射で撮影された電子線回折パターン。パターン (a)-(d) は 0 次ラウエゾーン反射を示す。パターン 1 (d) は [001] 入射で撮影し、1 (e)、1 (f) は 0 次ラウエゾーンを撮るために、入射電子線を [001] 方向からパターン 1 (d) に示した A 及び B 方向に傾けて撮影した。記号 m は鏡映面を示す。

に示した A 及び B 方向に傾けて撮影した。これらのパターンから結晶格子が 6 回軸と 2 組の鏡面を持つことが示された。すなわち対称性は 6 mm となる。このことは Sr (Ga_{0.37}Si_{0.63})₂ が、図 8 に示すような AIB₂型構造 (空間群: P6/mmm)⁴⁶⁾ を持つことを強く示唆する。この構造では、Si 及び Ga 原子がハニカム格子作っているボロン (2d) サイトをランダムに占めている。

図 8 に Sr (Ga_{0.37}Si_{0.63})₂ の粉末 X 線回折パターンと Sr (Ga_{0.37}Si_{0.63})₂ が AIB₂型構造を持つとして仮定した計算した回折パターンをしめす。計算のために、ボロン (2d) サイトは占有率 0.37 で Ga に、占有率 0.63 で Si に占有されていると仮定し、格子定数 a=4.1427、c=4.7998 Å を使用した。計算された回折パターンは測定した回折パターンをよく再現した。また測定した回折パターンから得られた格子定数は a=4.1427 (6)、c=4.7998 (9) Å であった。以上の結果より、この化合物が格子定数 a=4.1427 (6)、c=

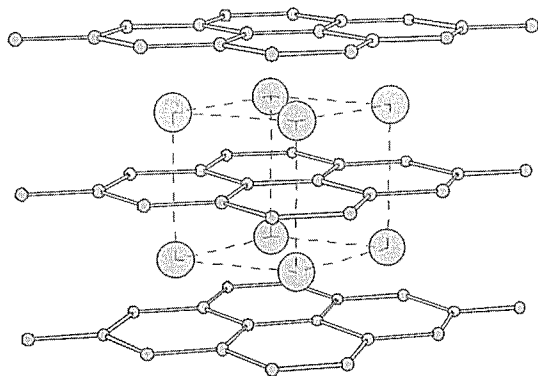


図 8 Sr (Ga_{0.37}, Si_{0.63})₂ の結晶構造。破線は単位格子を示す。大きい丸は Sr 原子、小さい丸は Si 及び Ga 原子を示す

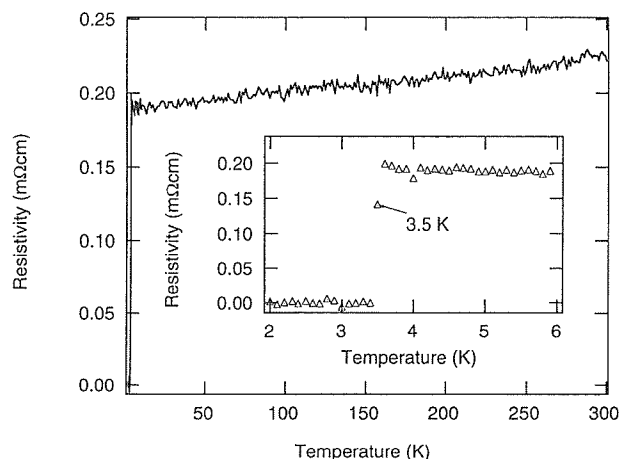


図 10 Sr (Ga_{0.37}, Si_{0.63})₂ の電気抵抗率の温度依存性

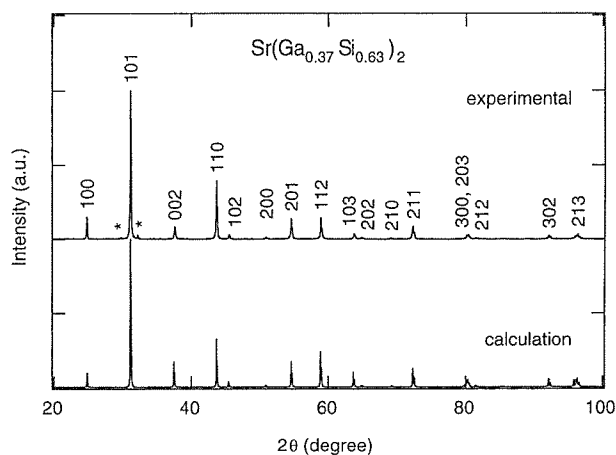


図 9 Sr (Ga_{0.37}, Si_{0.63})₂ の粉末 X 線回折パターン及び A1B2 型構造を仮定して計算した回折パターン。* は不純物 (Sr₈GaxSi_{46-x}) からの反射を示す

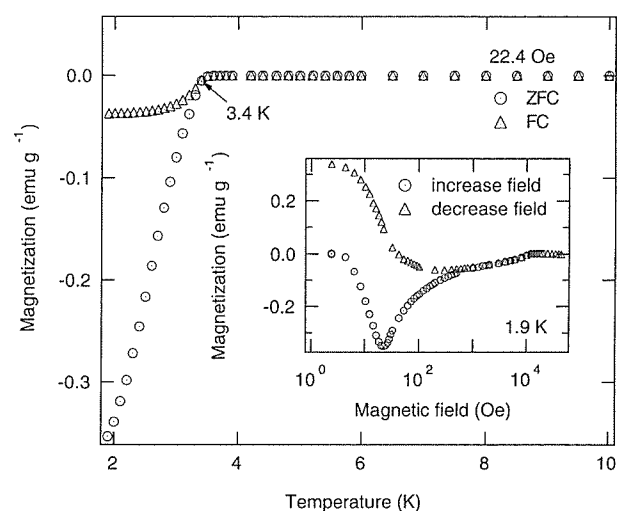


図 11 Sr (Ga_{0.37}, Si_{0.63})₂ の直流磁化の温度依存性。挿図は 1.9 K での磁化の磁場依存性を示す。

4.7998 (9) Å の A1B₂ 型構造を持つと結論した。簡単のために、以下ではこの化合物を Sr (Ga, Si)₂ と記述する。

3.3.3 電気抵抗率の測定

図 9 に Sr (Ga, Si)₂ の電気抵抗率の温度依存性を示す。3.6 K まで抵抗率は温度の減少と共に減少する。これは Sr (Ga, Si)₂ が金属であることを示唆している。挿図に示す様に抵抗率は 3.6 K から鋭く減少しはじめ、3.4 K で無視できる位に小さくなる。10%~90% 遷移幅は 0.2 K よりも小さい。この結果は 3.5 K での超伝導転移を示唆している。

3.3.4 直流磁化の測定

図 10 に 22.4 Oe で測定した直流磁化の温度依存性を示す。三角はゼロ磁場冷却 (ZFC) でのデータ、丸は磁場冷却 (FC) でのデータを示す。FC では 3.4 K 以下で Meissner 効果が観測され、電気抵抗率測定で示唆されて

いた 3.4 K 以下での超伝導相の存在を確認した。ZFC および FC で観測された 1.9 K での反磁性が完全反磁性の 80% および 8% であることから、バルクの超伝導体であることが分かる。図 10 の挿図は 1.9 K での磁化の磁場依存性を示す。この図はこの化合物が下部臨界磁場 (H_{C1}) 約 20 Oe、上部臨界磁場 (H_{C2}) 約 10 kOe を持つ第 2 種超伝導体であることを示している。

以上の実験結果から、Sr (Ga, Si)₂ は臨界温度 (T_C) 3.4 K を持つ第 2 種超伝導体であることがわかった。

3.4 考察

現在、A1B₂ 型構造を持つシリサイドで超伝導が報告されているのは ThSi₂ (β-ThSi₂) のみであり、その T_C は 2.41 K である¹⁷⁾。従って Sr (Ga, Si)₂ の T_C は従来報告されている A1B₂ 型シリサイドの T_C よりも高い。

Sr (Ga, Si)₂ の電子構造は今まで報告がないので、これについて AlB₂ 型構造を持つ CaSi₂ の電子構造に関する計算結果⁴⁸⁾ を基に議論をする。AlB₂ 型 CaSi₂ に関する計算は以下の結果を示している。すなわち、(1) エネルギーの低い三つのバンドは Si σ 軌道からなっており、分散はグラファイトのバンドの分散のようになっている、(2) そのバンドの上に Sip 状態及び Cad 状態の混合状態が存在する、(3) Fermi 準位は Sip-Cad 混合状態中に位置する。Sr (Ga, Si)₂ の価電子の密度は、AlB₂ 型 CaSi₂ のそれに比べて約 13% 小さい。Fermi 準位は価電子密度の 2/3 乗に比例するので、Sr (Ga, Si)₂ の Fermi 準位は AlB₂ 型 CaSi₂ のそれに比べて 9% 小さくなる。この場合 Fermi 準位は最下位のバンドに対して相対的に下がるが、Fermi 準位は未だ Sip-Srd 混合状態中に位置すると考えられる。したがって Fermi 準位付近での電子構造は Sip-Srd 混合状態からなっており、この混合状態が超伝導の発現に寄与していると考えられる。

3.5 小 括

三元系シリサイド Sr (Ga, Si)₂ を FZ 法で合成した。Sr (Ga, Si)₂ の構造は格子定数 $a=4.1427$ (6) Å、 $c=4.7998$ (9) Å を持つ AlB₂ 型構造であることを決定した。電気抵抗率及び直流磁化率の測定により Sr (Ga, Si)₂ はオンセット温度 3.5 K を持つタイプ II 超伝導物質であることを見出した。アルカリ土類金属の種類、また Ga と Si の比を変えても AlB₂ 型構造を持つシリサイドが合成されることが期待されるので、これらの物質を合成し、超伝導であるかどうかを見るのは興味深い。また、AlB₂ 型構造は臨界温度 39 K を持つ超伝導物質 MgB₂⁴⁹⁾ と同じ構造であるので、この物質群の研究は MgB₂ の超伝導機構を探る上でも有益と考えられる。現在、関連物質 A (B, Si)₂ (A=Ca, Sr, Ba, B=Al, Ga) を合成し、それらが AlB₂ 型構造を持つ超伝導物質であるかを研究している^{50,51)}。

4 結 言

本研究では Sr-Ga-Si 三元系化合物 Sr₈ Ga_x Si_{16-x}、Sr (Ga, Si)₂ を合成し、その物性を調べた。この中で Sr (Ga, Si)₂ は MgB₂ と同じ AlB₂ 型構造を持つ超伝導物質であること発見した。この様に従来 Si ベース集積回路に使われている材料とは異なった物性を示す Si 化合物を本研究で見つけた。また、Sr (Ga, Si)₂ の関連物質 A (B, Si)₂ (A=Ca, Sr, Ba, B=Al, Ga) は Si ベース超伝導物質の有力な候補と考えられる。

参考文献

- 1) Maex, K., and Van Rossum, V., (Eds.), Properties of Metal Silicides, INSPEC, IEE, (1995).
- 2) Borisenko, V.E., (Ed.), Semiconducting Silicides, Springer-Verlag, (2000).

- 3) Murarka, S.P., Silicides for VLSI Applications, Academic Press (1983).
- 4) Maex, K., Mater. Sci. Eng. R11 (1993), 53.
- 5) Vonsovsky, S.V., Izyumov, Y.A., Kurmaev, E.Z., Superconductivity of Transition Metals-Their Alloys and Compounds, Springer-Verlag, (1982).
- 6) Leong, D., Harry, M., Reeson, K.J., and Homewood, K.P., Nature 387 (1997), 686.
- 7) Kauzlarich, S.M., (Ed.): Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions, VCH (1996).
- 8) Fahy, S., and Hamann, D.R., Phys. Rev. B41 (1990), 7587.
- 9) Nishibori, E., Saso, D., Takata, M., Sakata, M., and Imai, M., Jpn. J. Appl. Phys. 38, Suppl. 38-1 (1999), 504.
- 10) Imai, M., and Hirano, T., J. Alloys Compounds, 224 (1995) 111.
- 11) Imai, M., Hirata, K., and Hirano, T., Physica, C245 (1995) 12.
- 12) Imai, M., Hirano, T., Kikegawa, T., and Shimomura, O., Phys. Rev. B55 (1997), 132.
- 13) Imai, M., Hirano, T., Kikegawa, T., and Shimomura, O., Phys. Rev. B58 (1998), 11922.
- 14) Imai, M., and Hirano, T., Mat. Res. Soc. Symp. 402 (1996), 567.
- 15) 今井基晴, 日本結晶学会誌 43 (2001), 175.
- 16) Schafer, H., Janzon, K.H., and Weiss, A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2 (1963), 393.
- 17) Evers, J., Oehlinger, G., and Weiss, A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978), 538.
- 18) Evers, J., Oehlinger, G., and Weiss, A., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 (1977), 659.
- 19) Imai, M., Nishida, K., Kimura, T., Yamada, K., J. Alloys and Compounds (in press).
- 20) Kasper, J.S., Hagenmuller, P., Pouchard, M., and Cros, C., Science 150 (1965), 1713.
- 21) Hebard, A.F., Rosseinsky, M.J., Haddon, R.C., Murphy, D. W., Glarum, S.H., Palstra, T.T.M., Ramirez, A.P., Kortan, A.R., Nature 350 (1991), 600.
- 22) Roy, S.B., Sim, K.E., and Caplin, A.D., Philos. Mag. B65 (1992), 1445.
- 23) Kawaji, H., Horie, H., Yamanaka, S., and Ishikawa, M., Phys. Rev. Lett. 74 (1995), 1427.
- 24) Yamanaka, S., Horie, H., Kawaji, H., and Ishikawa, M., Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 32 (1995), 799.
- 25) Bryan, J.D., Srdanov, V.I., Stucky, G.D., and Schmidt, D., Phys. Rev. B60 (1999), 3064.
- 26) S. Yamanaka, E. Enishi, H. Fukuoka, and M. Yasukawa, Inorg. Chem. 39 (2000), 56.
- 27) Adams, G.B., O'Keeffe, M., Demkov, A.A., Sankey, O.F., and Huang, Y., Phys. Rev. B49 (1994), 8048.
- 28) Gryko, J., McMillan, P.F., Marzke, R.F., Ramachandran, G.K., Patton, D., Deb, S.K., and Sankey, O.F., Phys. Rev. B 62, R7707 (2000).
- 29) Nolas, G.S., Cohn, J.L., Slack, G.A., and Schujman, S.B., Appl. Phys. Lett. 73 (1998), 178.
- 30) Cohn, J.L., Nolas, G.S., Fessatidis, V., Metcalf, T.H., and Slack, G.A., Phys. Rev. Lett. 82 (1999), 779.
- 31) Blake, N.P., Mollnitz, L., Kresse, G., and H. Metiu, J. Chem. Phys. 111 (1999), 3133.
- 32) Nolas, G.S., Weakley, T.R.J., Cohn, J.L., and Sharma, R., Phys. Rev. B61 (2000), 3845.
- 33) Kuznetsov, V.L., Kuznetsova, L.A., Kaliazin, A.E., and

- Rowe, D.M., J. Appl. Phys. 87 (2000), 7871.
- 34) Schujman, S.B., Nolas, G.S., Young, R.A., Lind, C., Wilkinson, A.P., Slack, G.A., Patschke, R., Kanatzidis, M. G., Ulutagay, M. and Hwu, S.-J., J. Appl. Phys. 87 (2000), 1529.
 - 35) Dong, J., Sankey, O.F., Ramachandran, G.K., and McMillan, P.F., J. Appl. Phys. 87 (2000), 7726.
 - 36) Chakoumakos, B.C., Sales, B.C., Mandrus, D.G., and Nolas, G.S., J. Alloys and Compounds 296 (2000), 80.
 - 37) Tabata, H., and Hirano, T., J. Jpn. Inst. Metals 52 (1988), 1154.
 - 38) Seeger, K., Semiconductor Physics, 5th Edition, Springer-Verlag, Berlin, 1991, p. 83.
 - 39) Eisenmann, B., Schafer, H., and Zagler, R., J. Less-common Metals 118 (1986), 43.
 - 40) Janzon, K., Schafer, H., and Weiss, A., Angew. Chem. Internat. Edit. 4 (1965), 245.
 - 41) Reide, D., International Table for Crystallography, Vol. A, Dordrecht, 1983.
 - 42) Moriguchi, K., Yonemura, M., Shintani, A., and Yamanaka, S., Phys. Rev. B61 (2000), 9859.
 - 43) Saito, S. and Oshiyama, A., Phys. Rev. B51 (1995), 2628.
 - 44) Tinkham, M., Introduction to Superconductivity, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1996.
 - 45) Imai, M., Abe, E., Ye, J., Nishida, K., Kimura, T., Honma, K., Abe, H., and Kitazawa, H., Phys. Rev. Lett. 87 (2001), 077003.
 - 46) Hofmann, W., Janiche, W., Z. Phys. Chem. B31 (1936), 214.
 - 47) Hardy G. F., and Hulm, J.K., Phys. Rev. 93 (1954), 1004.
 - 48) Kusakabe, K., et al. Rev. High Pressure Sci. Technol. 7 (1998) 193.
 - 49) Nagamatsu, J., Nakagawa, N., Muranaka, T., Zenitani, Y., and Akimitsu, J., Nature (London) 410 (2001), 63.
 - 50) Imai, M., Nishida, K., Kimura, T., and Abe, H., Appl. Phys. Lett. (in press).
 - 51) Imai, M., Nishida, K., Kimura, T., and Abe, H., Physica C (in press).
- Workshop on Crystallography at High Pressures and High Temperatures using X-rays and Neutrons, 2000.9, Hyogo.
- 3) CaSi_2 の高温高压下での相転移, 今井基晴, 高压討論会, H 12.11
 - 4) SrSi_2 の高温高压下での相転移, 今井基晴, 高压討論会, H 12.11
 - 5) Phase transitions of CaSi_2 at high pressures and high temperatures, March Meeting of American Physical Society, 2001. 3, Seattle.
 - 6) Si クラスレートを含む Sr-Ga-Si 系化合物の合成, 今井基晴, 日本物理学会, H13.3

(誌上)

- 1) Single-crystal growth and electrical properties of B_nSi ($n=18$), Imai, M., Kimura, T., Sato, K., Hirano, T., J. Alloys and Compounds 306 (2000), 197.
- 2) Crystal structure of NiO under pressure, Eto, T., Endo, S., Imai, M., Katayama, Y., Kikegawa, T., Phys. Rev. B61 (2000), 14984.
- 3) BaSi_2 の高温高压下における相転移とクエンチされた準安定相の電気的性質, 日本結晶学会誌 43 (2001), 175.
- 4) Superconductivity of ternary silicide with the AlB_2 -type structure $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.37}, \text{Si}_{0.63})_2$, Imai, M., Abe, E., Ye, J., Nishida, K., Kimura, T., Honma, K., Abe, H., Kitazawa, H., Phys. Rev. Lett., 87 (2001), 077003.
- 5) Synthesis of a Si-clathrate compound, $\text{Sr}_8\text{Ga}_x\text{Si}_{16-x}$, and its electrical resistivity measurements, Imai, M., Nishida, K., Kimura, T., Yamada, K., J. Alloys and Compounds (in press).
- 6) Superconductivity of $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}, \text{Si}_{0.5})_2$, a ternary silicide with the AlB_2 -type structure, Imai, M., Nishida, K., Kimura, T., Abe, H., Appl. Phys. Lett., (in press).
- 7) Superconductivity of ternary silicides A ($\text{Ga}_x, \text{Si}_{1-x}$)₂, Imai, M., Nishida, K., Kimura, T., Abe, H., Physica C (in press).

(特許)

- 1) シリコン又はゲルマニウム化合物超電導物質とその超電導体, 特願 2001-000862, H13. 1. 5.
- 2) ゲートならびに CMOS 構造および MOS 構造, 特願 2001-059173, H. 13. 3. 2.

研究発表

(口頭)

- 1) SrSi_2 の高温高压下での相転移, 今井基晴, 日本物理学会, H 12.9
- 2) Phase transitions of alkaline-earth-metal disilicides at high pressures and high temperatures, International

気相プロセスへの電離分離技術の適用に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

小川洋一、鯨井 脩

平成 10 年度～平成 12 年度

要 約

レーザー光による共鳴イオン化プロセスのアプリケーションには分離技術、表面分析技術等様々なものが考えられている。しかし、このプロセスには効率の悪い励起・イオン化過程、イオン回収過程等の問題点がある。そこでこれら素過程を効率良く行わせるための知見を得ることを目的として基礎的に検討した。光イオン化過程を効率的に行うために、二波長二段階レーザー共鳴イオン化法によりルテチウム (Lu)、プラセオジウム (Pr)、サマリウム (Sm) 原子の自動イオン化状態の探索を行った。オプトガルバノ分光法及び原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法を用いた。Lu では原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法により 102 の偶パリティ高エネルギー自動イオン化状態を見出した。Pr ではオプトガルバノ分光法によって 108 の奇パリティの自動イオン化状態を検出した。さらに Sm 原子のオプトガルバノ分光法では、 $^9\text{H}_6^{\circ}$ 、 $^9\text{H}_4^{\circ}$ 、 $^7\text{P}_2^{\circ}$ 、 $^9\text{H}_5^{\circ}$ 、 $^9\text{H}_3^{\circ}$ 、 $^7\text{D}_1^{\circ}$ の 6 個の中間準位を捉えることができ、自動イオン化準位をいくつか見出した。検出された全ての自動イオン化準位について一光子遷移の選択則に基づいて全角運動量子数 (J) を推定した。これらの状態を経由することによって、基底状態の希土類原子を効率的にイオン化することができる。

1. 緒 言

原子に不適切な波長やエネルギーの光を照射してもイオンの生成効率は低い (非共鳴イオン化)。自動イオン化状態を経由すると効果的に原子をイオン化できることが知られている。原子を第一イオン化限界の上の高励起状態に励起すると、一般には直ちにイオンと電子になるが、一度高励起状態の励起原子になった後電子を放出してイオンになる現象があり、これが自動イオン化と呼ばれる。自動イオン化過程は非共鳴イオン化過程に比べて励起断面積が大きいことから、光イオン化を効率的に行うには自動イオン化過程の経路やエネルギー値、状態などに関する十分な知見を得ておく必要がある。自動イオン化状態は、イオン化限界の上に存在するが、その準位の存在するエネルギー値は予測が困難なため系統的な探索が必要である。このようなエネルギー準位を探索することで光エネルギーを効果的にイオン化エネルギーに利用できるのみならず、励起準位の基礎的知見を得ることができる。自動イオン化状態の研究例は、水素、ヘリウム、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属など電子構造の比較的簡単な軽原子に限られてきた。数多くの外殻電子を持ち、その構造が複雑な重原子の高励起準位に関する基礎的研究は少なく、その励起経路やエネルギー値、状態などの知見は不十分である。このため、重原子の高励起原子準位の十分な情報を得るためには今後地道な研究の積み重ねが必要である。なかでも希土類原子は

電子数が多く、エネルギー状態も接近しており複雑である。そこでプラセオジウム (軽希土)、サマリウム (中希土)、ルテチウム (重希土) を例にとり、レーザー分光システムを構築し、オプトガルバノ分光法及び原子ビームレーザー共鳴イオン化分光法を用いて自動イオン化状態の探索を行った。

2. 原子ビームレーザー共鳴イオン化分光法によるルテチウム原子の偶パリティ自動イオン化状態の研究

2.1 原子ビームレーザー共鳴イオン化分光法

原子ビームレーザー共鳴イオン化分光法は、ビーム状の原子を発生させ、そこにレーザーを照射し原子を中間励起準位に共鳴励起させた後、イオン化・検出する高感度な方法である。以前に行ったオプトガルバノ分光法を用いた、ルテチウム原子の高エネルギー自動イオン化状態の研究では、二波長二段階共鳴励起によって $5d6s (^3\text{D}) 6p ^2\text{D}_{3/2}^{\circ}$ ($\lambda_1=451.8\text{ nm}$) 状態経由の場合については、第一イオン化限界から 46424 cm^{-1} まで、 $5d6s (^3\text{D}) 6p ^2\text{D}_{5/2}^{\circ}$ ($\lambda_1=465.8\text{ nm}$) 状態経由の場合は 46259 cm^{-1} までの自動イオン化状態を検討した。しかしオプトガルバノ分光法では、 $5d6s (^3\text{D}) 6p ^2\text{D}_{3/2,5/2}^{\circ}$ より高エネルギーの一段目励起準位を検出することができなかったため、さらに高いエネルギーを持った自動イオン化状態を調べることができなかった。そこで、ルテチウムの原子蒸気を発生させ、一段目励起レー

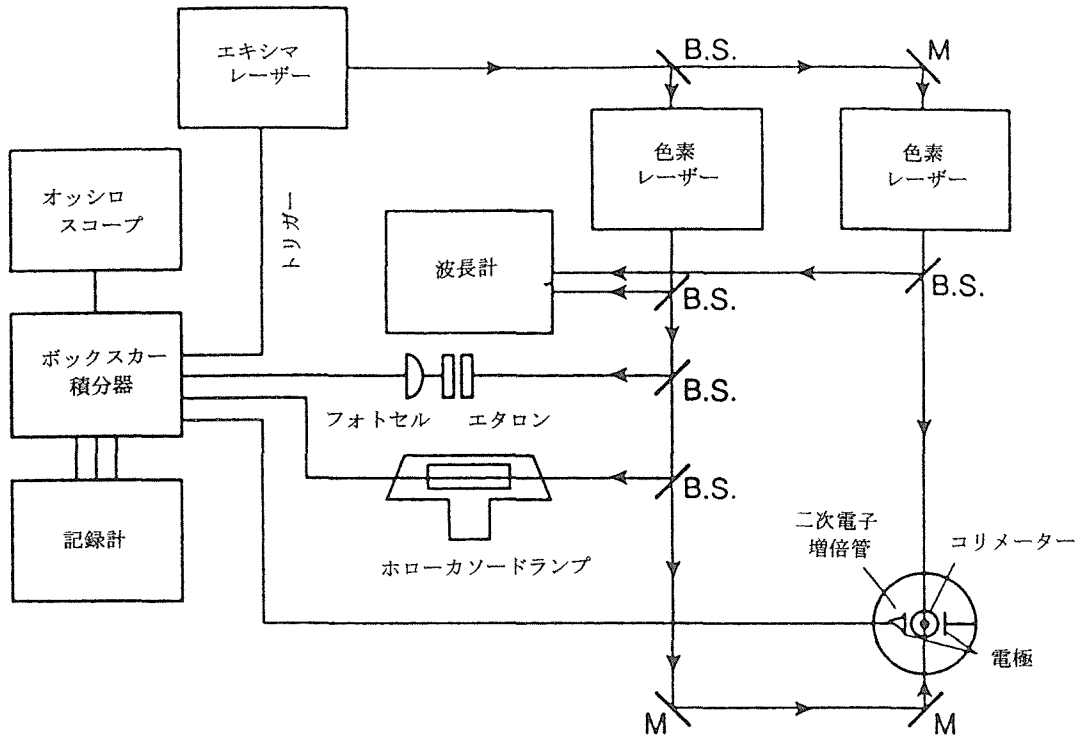


図1 原子ビーム共鳴イオン化分光法のブロック図
M.:ミラー、B.S.:ビームスプリッター

ザーの色素として p-ターフェニルを用いたところ、より高エネルギーの $5d6s\ (^1D)\ 6p\ ^2D_{3/2}^0$ ($\lambda_1=337.6\text{ nm}$, $E_1=29607.98\text{ cm}^{-1}$) 及び $6s^2\ (^1S)\ 7p\ ^2P_{1/2}^0$ ($\lambda_1=339.6\text{ nm}$, $E_1=29430.90\text{ cm}^{-1}$) 状態を一段目励起準位として検出することができたので、二波長二段階レーザー共鳴イオン化分光法を用いて、ルテチウム原子のさらに高いエネルギーの自動イオン化状態の検討を行った。また、これまで $6s^2\ (^1S)\ 7p\ ^2P_{1/2}^0$ を経由した自動イオン化状態の研究例はない。

2.2 実験方法

図1に実験に用いた原子ビームレーザー共鳴イオン化分光法のブロック図を示す。ルテチウムの原子ビームは、タンタル製ハースライナーに約60gのルテチウムインゴットを入れ、真空 (10^{-5} Pa オーダー) チャンバー中で蒸発させて作った。蒸発源は磁場偏向型の電子ビーム装置で、加速電圧は4kVである。エミッション電流は40-75mAで電子ビームによる投入電力は160-300Wになる。電子ビームは試料表面を走査した。ハースライナーと水冷銅つばの接触性により冷却効率が大きく変化する。試料表面の温度は1200°C以上で、これは二色温度計を用いて真空チャンバー上方の窓を通して測定した。原子ビームは電場をかけて熱励起イオンを除いた後、内径4mmの耐火物コリメーターを通してビームの方向を揃えた。エキシマレーザーで励起した二台の色素レーザーを、お互いに反対方向

から真空容器中で重ね、かつルテチウム原子ビームに直角に交差させた。二台の色素レーザー間には約4ナノ秒の時間差を設けた。一段目励起の色素レーザーの波長を $5d6s\ (^1D)\ 6p\ ^2D_{3/2}^0$ 又は $6s^2\ (^1S)\ 7p\ ^2P_{1/2}^0$ の第一段階共鳴に固定し、二段目励起の色素レーザーの波長を色素を12種類(DPS、エグザライト411、スチルベン420、クマリン440、クマリン460、クマリン480、クマリン500、クマリン540A、ローダミン590、ローダミン610、DCM、LD690) 代えて走査した。この際、波長域による反射率の違いを考慮して400-600nm用のミラーあるいは500-700nm用のミラーを使用した。二波長二段階共鳴励起によって生じたイオンは、電極間に高電圧(1.7kV/cm)をかけ、運動方向を直角に曲げ加速し二次電子増倍管に衝突させ5kVをかけて電子を増倍し検出した。生じたピークのうち、一段目励起のレーザーを消した時、消失したピークが求めていたものである。図2に $6s^2\ (^1S)\ 7p\ ^2P_{1/2}^0$ を一段目励起準位とし、二段目の共鳴励起を測定したときのチャートの一例を示す。Aはルテチウム原子の信号、Bはネオンのオプトガルバノ信号、Cがエタロンの縞の信号である。二つのネオンピークのエネルギーはそれぞれ 19639.65 と 19664.19 cm^{-1} なので、Aのピークのエネルギーは 19651.9 cm^{-1} と計算される。一段目励起準位エネルギーの 29430.90 cm^{-1} と合計して、図2の自動イオン化状態のエネルギーは 49082.8 cm^{-1} と計算される。

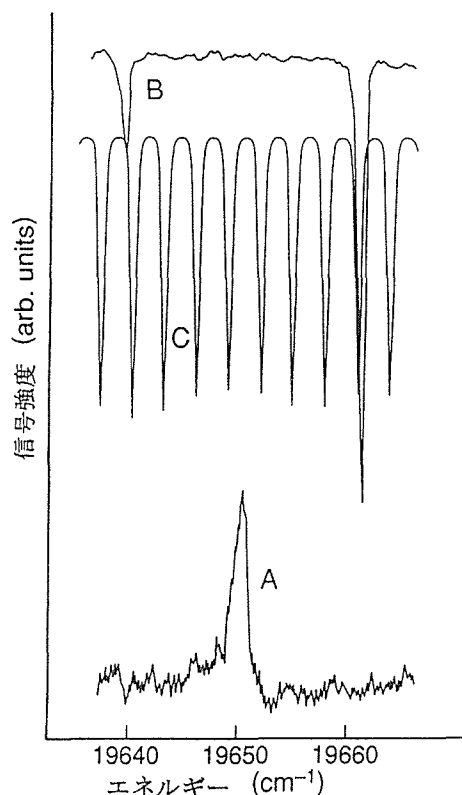


図 2 二段階励起の記録例
A : 二次電子増倍管の信号、B : Ne のオプトガルバノ信号、C : エタロンのフリッジ信号

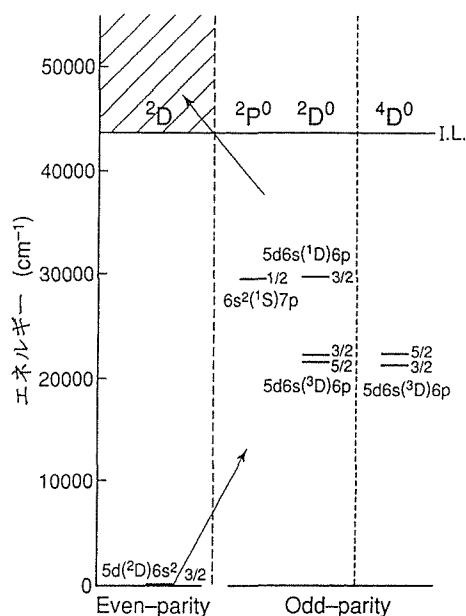


図 3 Lu の関連するエネルギー準位図

状態と D^0 状態を用いたが、これらの状態を経由した自動イオン化状態の L の推定は行うことができない。そこで自動イオン化状態の J の取りうる値が一光子遷移の選択則に基づいて推定された。結果を表 1 に示す。

2.3 実験結果と考察

基底状態のルテチウム原子ビームの一段目励起レーザーによる共鳴により、奇パリティの $5d6s(¹D)6p(²D_{3/2}⁰)$ と $6s²(¹S)7p(²P_{1/2}⁰)$ 励起準位が検出された。二波長二段階レーザー共鳴により、 $5d6s(¹D)6p(²D_{3/2}⁰)$ 状態を一段目励起準位として用いた場合、 46215 cm^{-1} から 54600 cm^{-1} まで検討し、自動イオン化状態が 86 検出された。一方、 $6s²(¹S)7p(²P_{1/2}⁰)$ 状態の一段目励起準位を用いた場合は第一イオン化限界から 54423 cm^{-1} まで検討し、49 の自動イオン化状態が検出された。重複した準位を差し引いて、合計 102 のルテチウム原子の偶パリティ自動イオン化状態が見出された。これらのうち 98 個は今回初めて見つかった準位である。試料加熱の電子ビームのエミッション電流が必ずしも安定していなかったため、測定精度は最大で $\pm 1.25\text{ cm}^{-1}$ である。重い原子は LS カップリングよりも jj カップリング (j は電子の角運動量) によって、よりよく記述されるといわれる。LS カップリングでは遷移の際、 $\Delta L = \pm 1$ 、 $\Delta S = 0$ の選択則が成立するが、ルテチウムでは図 3 のように $D \rightarrow D^0$ 遷移 ($\Delta L = 0$) をしたり、多重度が $2 \rightarrow 4$ に変化する遷移 ($\Delta S = 1$) をするので、LS カップリングは当てはまらない。jj カップリングでは L と S はもはや良い量子数ではない。本研究ではルテチウム原子の一段目励起準位に P^0

3. オプトガルバノ分光法によるプラセオジム原子の奇パリティ自動イオン化状態の研究

3.1 オプトガルバノ分光法

放電プラズマ中の原子に波長可変色素レーザーを照射した時に共鳴励起する現象が起き、イオンや電子の数が増えるのでインピーダンス変化が生じる。この現象をオプトガルバノ効果と呼ぶ。これを電圧の降下として検出する分光法がオプトガルバノ分光法であり、高感度で安定性も高い方法である。プラセオジム原子の励起手法としては、第一イオン化限界のエネルギーと利用可能な色素レーザーのエネルギーの関係から、二つの異なる波長の光を原子に連続して共鳴吸収させ励起させる二波長二段階共鳴励起を行った。

3.2 実験方法

図 4 に実験に用いたオプトガルバノ分光法のブロック図を示す。放電プラズマ源としてプラセオジウムを陰極材料とするホローカソードランプを用いた。エキシマーレーザーで励起した色素レーザーの時間差を設けた二本のパルスレーザー光を、ホローカソードランプの陰極部に生成する負グロー内に反対方向から照射し、重ねた。一段目励起色素レーザーで、負グローのプラズマ内に生成した基底状態 $4f^9 6s^2(¹I_{9/2}⁰)$ のプラセオジウム原子を中間励起準位に励起した後、二段目励起色素レーザーの波長を走査した。二つの

表 1 Lu の自動イオン化状態と取り得る J 値

This study			Others
Energy (cm ⁻¹)	Probable J value	First step excitation	Energy (cm ⁻¹)
1) 44250.3	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^o$	44625 ²⁾ ($2D_{3/2}^o$), 44628.5 ⁵⁾ ($2D_{3/2}^o, 2D_{5/2}^o, 4D_{3/2}^o$), 44628.6 ⁶⁾ ($2D_{3/2}^o$)
2) 44626.9	3/2	$2P_{1/2}^o$	
3) 44700.5	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^o$	44696 ²⁾ ($2D_{3/2}^o$), 44699.7 ⁵⁾ ($2D_{3/2}^o$), 44700.5 ⁶⁾ ($2D_{3/2}^o$)
4) 44816.8	3/2	$2P_{1/2}^o$	44816.9 ⁵⁾ ($2D_{3/2}^o, 2D_{5/2}^o$), 44816.8 ⁶⁾ ($2D_{3/2}^o$)
5) 46424.1	5/2	$2D_{3/2}^o$	46424.4 ⁶⁾ ($2D_{3/2}^o$) (?)
6) 46424.6	5/2	$2D_{3/2}^o$	46424.4 ⁶⁾ ($2D_{3/2}^o$) (?)
7) 46725.1	5/2	$2D_{3/2}^o$	
8) 46727.5	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
9) 46989.3	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
10) 47690.0	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
11) 47911.1	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
12) 48764.1	5/2	$2D_{3/2}^o$	
13) 48907.8	5/2	$2D_{3/2}^o$	
14) 48912.7	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
15) 49072.1	5/2	$2D_{3/2}^o$	
16) 49082.9	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
17) 49270.3	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
18) 49328.6	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^o$	
19) 49403.7	5/2	$2D_{3/2}^o$	
20) 49577.7	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
21) 49769.1	5/2	$2D_{3/2}^o$	
22) 49798.4	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
23) 49955.5	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
24) 50073.2	5/2	$2D_{3/2}^o$	
25) 50094.5	5/2	$2D_{3/2}^o$	
26) 50220.9	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
27) 50228.9	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
28) 50235.8	5/2	$2D_{3/2}^o$	
29) 50479.7	5/2	$2D_{3/2}^o$	
30) 50878.0	5/2	$2D_{3/2}^o$	
31) 51222.4	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
32) 51278.1	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
33) 51380.1	5/2	$2D_{3/2}^o$	
34) 51459.0	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^o$	
35) 51536.3	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
36) 51564.2	5/2	$2D_{3/2}^o$	
37) 51670.2	5/2	$2D_{3/2}^o$	
38) 51683.4	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
39) 51960.7	5/2	$2D_{3/2}^o$	
40) 51969.9	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
41) 52029.3	5/2	$2D_{3/2}^o$	
42) 52123.2	5/2	$2D_{3/2}^o$	
43) 52152.0	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
44) 52203.7	5/2	$2D_{3/2}^o$	
45) 52209.7	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
46) 52240.2	5/2	$2D_{3/2}^o$	
47) 52303.1	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^o, 2P_{1/2}^o$	
48) 52453.0	5/2	$2D_{3/2}^o$	
49) 52494.9	5/2	$2D_{3/2}^o$	
50) 52548.9	5/2	$2D_{3/2}^o$	
51) 52595.0	5/2	$2D_{3/2}^o$	

表 1 (つづき)

		This study		Others
	Energy (cm^{-1})	Probable J value	First step excitation	Energy (cm^{-1})
52)	52610.4	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
53)	52653.9	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
54)	52697.6	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
55)	52936.6	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
56)	53050.7	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
57)	53102.7	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
58)	53192.1	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
59)	53304.6	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
60)	53309.2	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
61)	53326.3	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
62)	53368.2	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
63)	53372.6	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
64)	53381.9	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
65)	53413.3	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
66)	53435.6	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
67)	53446.3	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
68)	53455.4	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
69)	53611.3	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
70)	53615.7	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
71)	53741.1	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
72)	53799.9	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
73)	53854.3	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
74)	53889.4	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
75)	53892.1	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
76)	53896.3	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
77)	53907.0	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
78)	53924.2	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
79)	53927.1	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
80)	53948.0	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
81)	54025.3	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
82)	54040.8	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
83)	54060.1	1/2, 3/2	$2D_{3/2}^{\circ}, 2P_{1/2}^{\circ}$	
84)	54065.6	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
85)	54078.2	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
86)	54096.6	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
87)	54194.7	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
88)	54199.2	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
89)	54236.0	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
90)	54244.1	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
91)	54250.8	1/2, 3/2	$2P_{1/2}^{\circ}$	
92)	54257.4	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
93)	54339.5	5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
94)	54473.3	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
95)	54477.0	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
96)	54482.2	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
97)	54492.3	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
98)	54507.4	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
99)	54524.2	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
100)	54528.3	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
101)	54544.5	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	
102)	54564.3	1/2, 3/2, 5/2	$2D_{3/2}^{\circ}$	

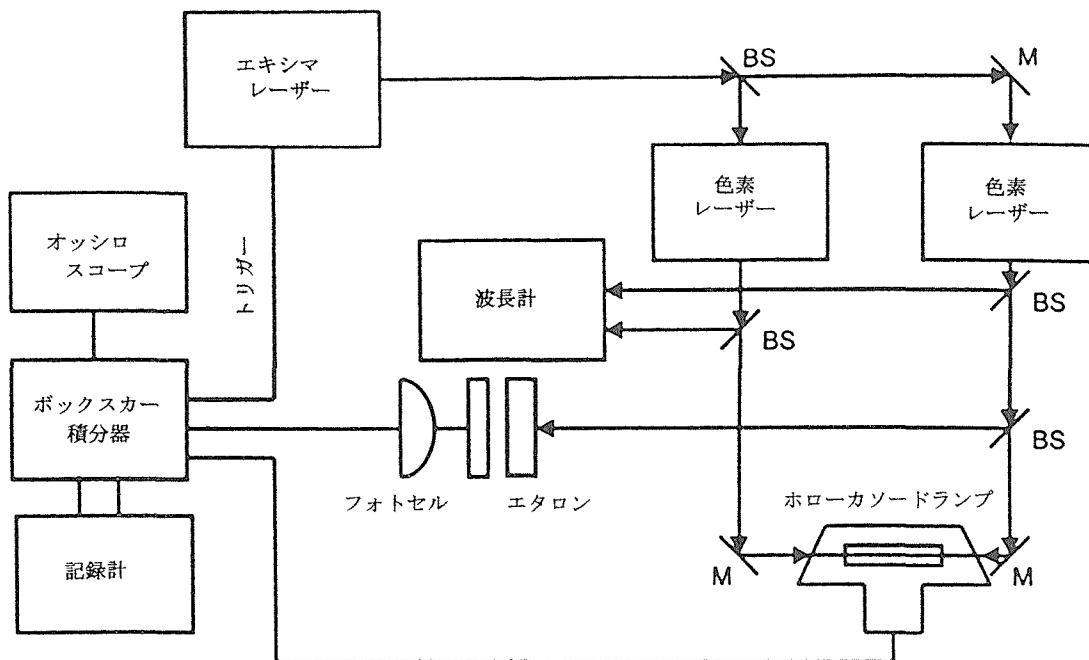


図 4 オプトガルバノ分光法のブロック図
M.: ミラー、B.S.: ビームスプリッター

レーザー光の合計エネルギーが自動イオン化状態のエネルギーと一致（共鳴）した時に生じるオプトガルバノ信号を検出することにより、第一イオン化限界の上に存在する自動イオン化状態を調べた。一段目及び二段目励起レーザーの強度は弱くして、非共鳴イオン化が起こらないように注意した。波数 ($1/\lambda$, cm^{-1}) の較正はネオン（ホローカソードランプの封入ガス）の既知の線とファブリ・ペロー干渉計（エタロン）の信号を用いて行った。一段目励起レーザーの色素としてはクマリン 440 および 460 を用い、波長は偶パリティの励起準位 $4^1I_{11/2}$ ($\lambda_1 = 473.3$ nm, $E_1 = 21120.69$ cm^{-1})、 $4^1K_{11/2}$ ($\lambda_1 = 465.6$ nm, $E_1 = 21471.81$ cm^{-1})、 $4^1L_{11/2}$ ($\lambda_1 = 454.1$ nm, $E_1 = 22014.11$ cm^{-1}) および $6^1L_{11/2}$ ($\lambda_1 = 433.4$ nm, $E_1 = 23067.34$ cm^{-1}) に固定した。また二段目励起は波長や強度に応じて 4 つの色素（エクサライト 411、スチルベン 420、クマリン 440、クマリン 460）を用い、レーザーの波長を走査した。図 5 には本研究に関係したプラセオジム原子のエネルギー準位を示した。既知のネオンピークの波数及びエタロンによるマーカーを利用して測定波数（エネルギー）を校正した。二台の色素レーザーの波数を合計して自動イオン化状態のエネルギーが決定された。

3.3 実験結果と考察

準安定準位から $4^1I_{11/2}$ を一段目励起準位として励起した場合、この経路を経由して 9 個の自動イオン化状態が見つかった。一方、 $4^1K_{11/2}$ を一段目励起準位として経由した場合には 31 個の自動イオン化状態が見つかった。さらに、基

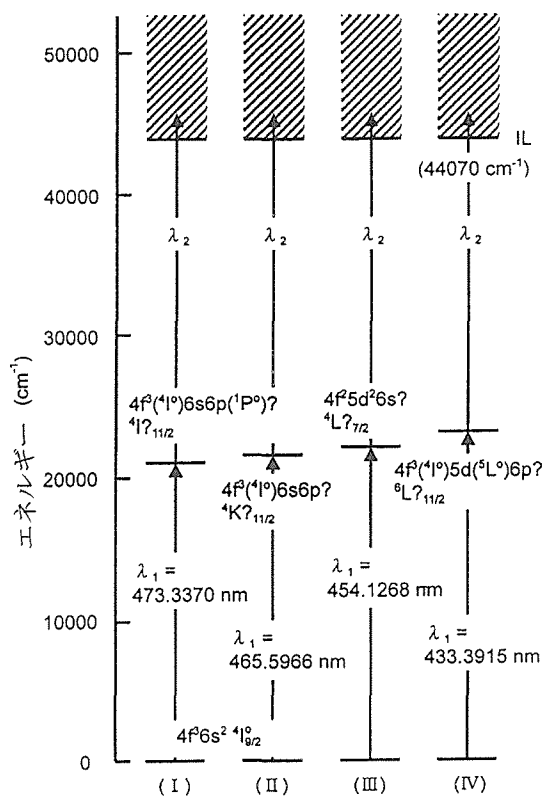


図 5 Pr の関連するエネルギー準位図

底状態から $4^1L_{7/2}$ を一段目励起準位として励起した場合 52 個の、 $6^1L_{11/2}$ では 33 個の自動イオン化状態が検出された。これら 125 個のうち一部は異なる一段目励起準位を経由した重複した準位であり、整理すると全部で 108 個の自動イ

表 2 Pr の自動イオン化状態と取り得る J 値

E_a (cm ⁻¹) ^{a)}	Probable J value	First step excitation ^{b)}	E_b (cm ⁻¹) ^{c)}	λ_2 (nm) ^{d)}	Relative intensity ^{e)}
1) 44073.3	11/2, 13/2	A	22952.7	435.556	W
2) 44078.8	9/2	A	22958.1	435.454	M
		C	22064.7	453.086	S
3) 44083.3	9/2	C	22069.2	452.993	W
		D	21016.0	475.695	W
4) 44095.7	5/2, 7/2	C	22081.6	452.739	W
5) 44102.8	11/2, 13/2	A	22982.1	434.999	M
		B	22631.0	441.748	M
6) 44109.2	5/2, 7/2	C	22095.0	452.464	W
7) 44113.3	5/2, 7/2	C	22099.2	452.378	W
8) 44118.2	5/2, 7/2	C	22104.1	452.278	M
9) 44130.7	5/2, 7/2	C	22116.6	452.022	M
10) 44136.5	11/2, 13/2	A	23015.8	434.362	W
11) 44146.7	11/2, 13/2	D	21079.4	474.264	W
12) 44160.1	11/2, 13/2	B	22688.3	440.632	W
13) 44182.4	11/2, 13/2	D	21115.1	473.462	M
14) 44184.4	5/2, 7/2	C	22170.3	450.927	M
15) 44188.9	5/2, 7/2	C	22174.8	450.836	W
16) 44192.7	9/2	B	22720.9	440.000	M
		C	22178.6	450.759	M
		D	21125.4	473.231	W
17) 44198.9	9/2	A	23078.2	433.188	W
		C	22184.8	450.633	S
18) 44203.1	11/2, 13/2	B	22731.3	439.799	W
19) 44210.3	11/2, 13/2	B	22738.5	439.659	M
20) 44215.0	9/2	A	23094.3	432.886	W
		C	22200.9	450.306	S
21) 44232.6	5/2, 7/2	C	22218.5	449.949	W
22) 44236.9	9/2	B	22765.1	439.146	W
		C	22222.8	449.862	W
23) 44242.4	5/2, 7/2	C	22228.3	449.751	S
24) 44247.8	9/2	B	22776.0	438.935	M
		C	22233.7	449.642	M
25) 44253.9	11/2, 13/2	D	21186.5	471.867	M
26) 44255.6	5/2, 7/2	C	22241.5	449.484	M
27) 44262.8	11/2, 13/2	B	22791.0	438.646	W
		D	21195.5	471.666	W
28) 44296.8	11/2, 13/2	B	22825.0	437.993	W
29) 44303.4	11/2, 13/2	B	22831.6	437.866	M
		D	21236.0	470.767	W
30) 44309.4	11/2, 13/2	D	21242.0	470.634	W
31) 44315.5	5/2, 7/2	C	22301.4	448.277	W
32) 44327.3	11/2, 13/2	B	22855.5	437.409	W
33) 44334.9	5/2, 7/2	C	22320.8	447.887	W
34) 44368.6	11/2, 13/2	B	22896.8	436.620	W
35) 44372.4	5/2, 7/2	C	22358.3	447.136	M
36) 44389.3	11/2, 13/2	D	21322.0	468.868	W
37) 44427.4	11/2, 13/2	B	22955.6	435.501	W
38) 44431.5	11/2, 13/2	B	22959.6	435.425	M
39) 44440.2	11/2, 13/2	B	22968.4	435.258	W
40) 44441.7	11/2, 13/2	B	22969.9	435.230	M
41) 44449.4	11/2, 13/2	D	21382.1	467.550	W
42) 44452.3	11/2, 13/2	B	22980.5	435.029	W
43) 44461.4	11/2, 13/2	D	21394.0	467.290	W
44) 44471.1	5/2, 7/2	C	22457.0	445.170	W
45) 44478.4	5/2, 7/2	C	22464.2	445.028	M
46) 44484.8	9/2	B	23013.0	434.415	M
		C	22470.7	444.899	M
47) 44488.1	11/2, 13/2	B	23016.3	434.353	M

表 2 (つづき)

48) 44525.0	11/2, 13/2	A	23404.3	427.152	W
		D	21457.7	465.903	W
49) 44540.0	9/2	B	23068.2	433.375	M
		C	22525.9	443.809	W
50) 44550.4	11/2, 13/2	B	23078.6	433.180	W
51) 44572.8	5/2, 7/2	C	22558.7	443.164	M
52) 44589.4	11/2, 13/2	B	23117.5	432.451	M
53) 44594.3	11/2, 13/2	B	23122.5	432.358	M
54) 44625.7	5/2, 7/2	C	22611.6	442.127	M
55) 44660.3	9/2	B	23188.5	431.127	M
		C	22646.2	441.451	W
56) 44690.8	11/2, 13/2	B	23218.9	430.563	W
57) 44695.0	5/2, 7/2	C	22680.9	440.776	W
58) 44701.9	5/2, 7/2	C	22687.8	440.642	W
59) 44705.4	11/2, 13/2	D	21638.1	462.018	W
60) 44727.8	5/2, 7/2	C	22713.7	440.139	W
61) 44743.0	11/2, 13/2	B	23271.2	429.595	W
62) 44804.3	5/2, 7/2	C	22790.2	438.662	W
63) 44819.9	5/2, 7/2	C	22805.7	438.364	W
64) 44834.8	5/2, 7/2	C	22820.6	438.077	W
65) 44871.3	5/2, 7/2	C	22857.2	437.376	W
66) 44902.2	5/2, 7/2	C	22888.1	436.786	W
67) 44912.0	11/2, 13/2	D	21844.6	457.651	W
68) 44936.8	5/2, 7/2	C	22922.7	436.126	W
69) 44938.3	5/2, 7/2	C	22924.2	436.098	W
70) 44971.2	9/2	C	22957.1	435.473	W
		D	21903.9	456.412	W
71) 44983.9	5/2, 7/2	C	22969.8	435.232	W
72) 44996.0	5/2, 7/2	C	22981.9	435.003	W
73) 45000.0	5/2, 7/2	C	22985.9	434.927	W
74) 45008.6	5/2, 7/2	C	22994.5	434.764	W
75) 45031.5	5/2, 7/2	C	23017.4	434.332	W
76) 45039.2	5/2, 7/2	C	23025.1	434.187	W
77) 45052.3	5/2, 7/2	C	23038.2	433.940	W
78) 45089.4	5/2, 7/2	C	23075.3	433.242	W
79) 45130.9	5/2, 7/2	C	23116.8	432.464	W
80) 45151.0	11/2, 13/2	D	22083.6	452.698	W
81) 45152.8	11/2, 13/2	B	23681.0	422.161	M
82) 45162.2	11/2, 13/2	A	24041.5	415.830	W
		B	23690.4	421.993	M
83) 45187.8	11/2, 13/2	B	23716.0	421.538	W
84) 45219.5	11/2, 13/2	D	22152.2	451.296	M
85) 45248.2	11/2, 13/2	B	23776.4	420.467	W
86) 45251.4	5/2, 7/2	C	23237.3	430.222	W
87) 45266.9	11/2, 13/2	A	24146.2	414.027	W
88) 45296.2	11/2, 13/2	D	22228.9	449.739	W
89) 45355.2	11/2, 13/2	D	22287.8	448.550	W
90) 45358.0	11/2, 13/2	D	22290.7	448.492	W
91) 45422.2	11/2, 13/2	D	22354.9	447.204	W
92) 45425.7	11/2, 13/2	D	22358.3	447.136	W
93) 45437.4	11/2, 13/2	D	22370.1	446.900	W
94) 45487.4	5/2, 7/2	C	23473.2	425.898	M
95) 45494.7	11/2, 13/2	D	22427.3	445.760	M
96) 45610.6	11/2, 13/2	D	22543.2	443.468	W
97) 45680.8	11/2, 13/2	D	22613.5	442.090	W
98) 45816.9	11/2, 13/2	B	24345.1	410.644	M
99) 45881.9	5/2, 7/2	C	23867.8	418.856	W
100) 45953.6	5/2, 7/2	C	23939.5	417.602	W
101) 46104.3	11/2, 13/2	D	23037.0	433.962	W
102) 46124.0	11/2, 13/2	D	23056.7	433.592	W
103) 46131.3	11/2, 13/2	D	23064.0	433.454	W
104) 46195.1	5/2, 7/2	C	24181.0	413.431	W
105) 46934.0	9/2, 11/2, 13/2	D	23866.6	418.878	W
106) 47179.1	9/2, 11/2, 13/2	D	24111.7	414.619	W
107) 47352.5	9/2, 11/2, 13/2	D	24285.2	411.657	M
108) 47591.8	9/2, 11/2, 13/2	D	24524.5	407.640	W

オン化状態を見つけたことになり、これらは今回の研究で初めて見出された自動イオン化状態である。測定精度は $\pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$ である。これらの自動イオン化状態の J の取りうる値が一光子遷移の選択則 $\Delta J=0, \pm 1$ に基づいて推定された。即ち、 $J=7/2$ の一段目励起準位からは $J=5/2, 7/2, 9/2$ のいずれかに遷移し、 $J=11/2$ の一段目励起準位からは $J=9/2, 11/2, 13/2$ のいずれかに遷移する。従って、本研究で $J=7/2$ のみを一段目励起準位とする自動イオン化状態の J は $5/2$ あるいは $7/2$ 、 $J=7/2$ と $11/2$ の両方を一段目励起準位とする自動イオン化状態の J は $9/2$ 、そして $J=11/2$ のみを一段目励起準位とする自動イオン化状態の J は $11/2$ と $13/2$ である。

$^4I_{11/2}$ を一段目励起準位として用いた場合、 44102.7 cm^{-1} の強度が強く、 $^4K_{11/2}$ を一段目励起準位として用いた場合には、 44594.3 cm^{-1} と 44488.1 cm^{-1} の自動イオン化状態の強度が強いことが明らかになった。また、 $^{41}L_{7/2}$ および $L_{11/2}$ を一段目励起準位として用いた場合、それぞれ 44198.4 cm^{-1} と 44253.9 cm^{-1} の自動イオン化状態の強度が強いことが明らかになった。これらの結果を表 2 にまとめて示した。

4. オプトガルバノ分光法によるサマリウム原子の偶パリティ自動イオン化状態の研究

3. で記述した実験装置を用い、サマリウム原子について $^9H_6^0, ^9H_4^0, ^7P_2^0, ^9H_5^0, ^9H_3^0$ および $^7D_1^0$ の 6 個の中間準位を検出することができ、これらを一段目励起準位とし

ていくつかの自動イオン化準位を見いだしているが、現在研究を続行中である。

参考文献

- 1) 小川洋一、尾崎 太、鯨井 脩、安藤 勉：金属材料技術研究所研究報告書 18 (1996), 109.
- 2) Xu, C.B., Xu, X. Y., Ma, H., Li, L. Q., Huang, W., Chen, D.Y. and Zhu, F.R., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 26(1993), 2827.
- 3) 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、35 (1991) 545.

研究発表

(口頭)

- 1) オプトガルバノ分光法及び原子ビームレーザー共鳴イオン化分光法によるルテチウム原子の偶パリティ自動イオン化状態 日本物理学会第 54 回年会 (1999)
- 2) オプトガルバノ分光法によるプラセオジウム原子の奇パリティ自動イオン化状態 日本物理学会第 55 年会 (2000)

(誌上)

- 1) Observation of Even-Parity Autoionization States of Lutetium Atom by Optogalvanic Spectroscopy ; J. Phys. Soc. Japan, 67(1998)1056.
- 2) Study of Even-Parity Autoionization States of Lutetium Atom by Atomic Beam and Laser Resonance Ionization Spectroscopy ; J. Phys. Soc. Jpn. 68(1999) 174.
- 3) Odd-Parity Autoionization States of Praseodymium Atom by Optogalvanic Spectroscopy ; J. Phys. Soc. Jpn. 69(2000) 67.

ロケットエンジン組み立て用ろう付技術の開発

人当研究費研究

プロセス制御研究部

雀部 謙^{*1}、春日井孝昌、劉 玉付

構造体化ステーション

衣川純一

平成 11 年度～平成 12 年度

1. 緒 言

ロケットエンジンの製造では、主要な部分にろう付技術が多用されている。ろう付による接合部分は極低温の液体水素温度と高温の燃焼ガス温度に同時にさらされる部分が多く、極めて大きな熱応力を極めて短時間のうちに受ける。このため、ロケットエンジンで使用されるろう付継手は他では経験できない過酷な条件で使用され、かつ、高い信頼性が要求される。

高温での変動荷重下あるいは変動温度環境でろう付継手を使用される場合、熱疲労や低サイクル疲労が問題になる場合が少なくない。しかし、ろう付継手に対するこれらの破壊の機構はほとんど未解明であり、ろう付継手の熱疲労特性や低サイクル疲労特性を合理的に評価する方法は確立されていない。

ろう付継手は接合部の狭い間隙中に母材と機械的性質の異なるろう層が存在するため、ろう付継手の強度特性は接合部のろう層を中心とする応力・歪挙動に支配される¹⁾。このため、ろう付継手の繰り返し荷重下での強度特性を合理的に評価するためには、バルク材に対する一般の評価方法をそのまま適用することはできず、実際の使用条件下での接合部のろう層の挙動を反映し得る試験を行う必要がある。また、そのような試験方法が確立されれば、ろう単独での特性から継手の特性を予測することも可能となるであろう。

一方、熱疲労特性はその上限温度での高温低サイクル疲労特性評価により推定できることが示されている²⁾。したがって、高温低サイクル疲労特性評価方法を確立することにより熱疲労特性評価も行うことが可能となるであろう。

このようなことから、本研究ではろう付継手の高温低サイクル疲労寿命評価を合理的に行うために、ろう付継手の接合部ろう層の挙動をできるだけ忠実に反映できる方法で評価することを検討した。

2. 試験方法

ろう付継手では 10～100 μm 程度の狭い接合間隙中に母

^{*1} 現在：宇宙開発事業団

材よりも強度が低い材料（ろう）が局在している。このため、荷重下での継手の応力分布はマクロ的に不均一であるだけでなく、狭い間隙中でもミクロ的な不均一が存在する。したがって、継手の疲労特性は接合部のろう層中の応力集中部における応力・ひずみ挙動に支配されると考えられる。

すなわち、低サイクル疲労強度を支配する機構を忠実に反映し得る強度評価法では、構造解析などによる接合部のろう層の応力・ひずみ解析で得られた力学的パラメータ（ひずみ振幅など）を用いる必要がある。接合部の低サイクル疲労寿命評価に対してこのような力学的パラメータを用いれば、材料の塑性すべり挙動に注目して疲労寿命を評価する方法として知られている Coffin-Manson 則をそのまま適用することができるであろう。

このようなことから、Ag-10Pd 合金ろうによるステンレス鋼 SUS316 丸棒の突合せ継手を代表例として、接合部ろう層の非線形ひずみを解析し、その結果を用いてろう付継手の高温低サイクル疲労強度を評価する試験方法について検討した。

一方、低サイクル疲労破壊は、一般に、材料の非線形ひずみの蓄積に依存すると考えられ、非線形ひずみには塑性成分とクリープ成分がある。Ag-10Pd 合金の固相線温度は約 1300 K であり、その 1/2 となる温度は 650 K である。また、使用温度（または熱疲労の上限温度）を 770 K 程度とすると、Ag-10Pd 合金の固相線温度と使用温度との比は 0.59 であり、非線形ひずみとしてはクリープひずみも考慮する必要があると考えられる。それぞれの変形機構は異なるため、低サイクル疲労寿命に対する非線形ひずみ成分の影響は、塑性成分とクリープ成分で異なる。したがって、塑性成分とクリープ成分それぞれの影響を個別に反映できるモデル化が必要である。この手法ははんだ付継手に対してすでに適用されており、良い結果が得られている^{3,4)}。

3. 材料特性値の取得

継手の熱疲労特性解析に必要な材料特性を得るために、Ag-10Pd 合金鋳造材の高温引張試験およびクリープ試験

を行った。試験片はろう付継手中のろう層の状態に近い状態のものとするために、素材をアルゴン雰囲気中で溶解し、アルミナるつぼ中で徐冷凝固させたものを試験片素材とした。

試験片素材を機械加工により平行部直径 4 mm の試験片とし、室温 (293 K)、573 K および 773 K で引張試験を行い、ひずみ硬化率を求めた。

また、平行部の直径 4 mm、ゲージ間隔 20 mm のつば付試験片を作成し、クリープ試験を行った。試験温度を 573 K および 773 K とし、応力・ひずみ解析に必要な最小限のデータを取得した。その結果を整理したもの Fig. 1 に示す。

4. 応力ひずみ解析

高温下の繰り返し荷重下でのろう付け継手の強度特性評価を行う際の応力ひずみ分布を有限要素法により解析した。解析は下記のように行った。

(1) 解析対象

Fig. 2 に示す 2 次元軸対象丸棒突合せろう付継手を解析対象とした。

(2) 材料物性値

解析には Table 1 に示す Ag-Pd 合金の物性値及び Table 2 に示すステンレスの物性値を用いた。なお、ひずみ硬化率は実験により求めたものを使用し、ヤング率、ポアソン比、および線膨張係数は既知の値を、母材の材料定数は文献値¹⁾を採用した。

(3) クリープ則

クリープ則に関しては以下に示すクリープ則のべき乗則

Table 1 Ag-Pd 合金の物性値

温度 K	293	373	473	573	673	773
ヤング率 MPa	135812	122583	112992	98067	40501	29861
ポアソン比	0.367	0.367	0.367	0.367	0.367	0.367
線膨張係数	1.43E-05	1.63E-05	1.76E-05	1.89E-05	1.92E-05	1.97E-05

Table 2 Ag-Pd 合金のひずみ硬化率

温度 K	293		573		773	
	歪範囲	硬化率	歪範囲	硬化率	歪範囲	硬化率
歪硬化率	%	GPa		GPa		GPa
	0~0.07%	elastic	0~0.06%	elastic	0~0.06	elastic
	~0.13%	25.1	~0.11	24.2	~0.11	16.6
	~0.23%	12.3	~0.21	7.6	~0.12	5.2
	~0.33%	4.9	0.21~	1.8	0.21~	0.9
0.33~	1.7					

Table 3 ステンレス鋼の物性値

温度 K	0~373K	~588K	~813	~923
熱膨張係数 10E-6/K	16	16.2	17.5	18.5
ヤング率 GPa	193			
ポアソン比	0.3			

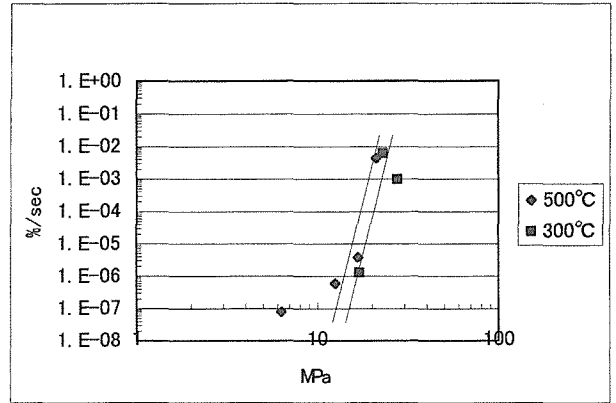


Fig. 1 クリープ試験結果

Table 4 クリープ則の物性値

(応力:MPa, 時間:秒)	573	773
A	1.00E-33	1.00E-27
m	20	20
n	0	0

を用いた。

$$\dot{\epsilon} = A(T)\sigma^m t^n \quad (1)$$

ただし、A、m、n はクリープ則の定数で、Ag-Pd ろうについては Fig. 1 に示す実験結果から求めた値 (Table 4) を用いた。

(4) 降伏条件

降伏条件は Von Mises の降伏条件とした。

5. 主な解析条件

(1) 解析内容

一定温度 (723 K) の変位制御解析を行い、繰り返し解析における変位の最大値を一定とした。繰り返し解析のサイクル数は 5 回までとした。

(2) 解析モデル

Fig. 2 に示す丸棒突き合わせ継手を対象モデルとし、Fig. 3 に示す 2 次元軸対象モデル (1/4 モデル) で解析を行った。

(3) 変位および温度の境界条件

変位境界条件を Fig. 4 に示す。温度境界条件は Fig. 5 に示すように、試験片中央を 723 K に保持し、両端つかみ部を室温 (293 K) とし、その間の温度勾配を一定とした。

(4) 要素分割

全体モデルの要素分割を Fig. 6 に示す。また、接合部ろう層近傍の要素分割を拡大したものを Fig. 7 に示す。全部で 4,075 個の要素、12,536 個の節点を用いた。

6. 解析方法

解析に当たってはプリポストに I-DEAS を、ソルバに

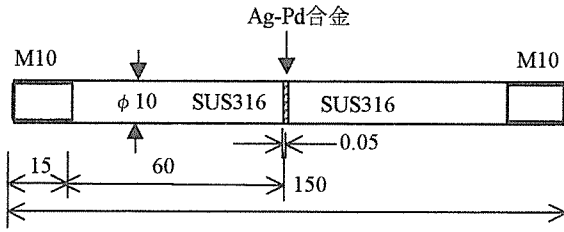


Fig. 2 解析対象の形状および寸法

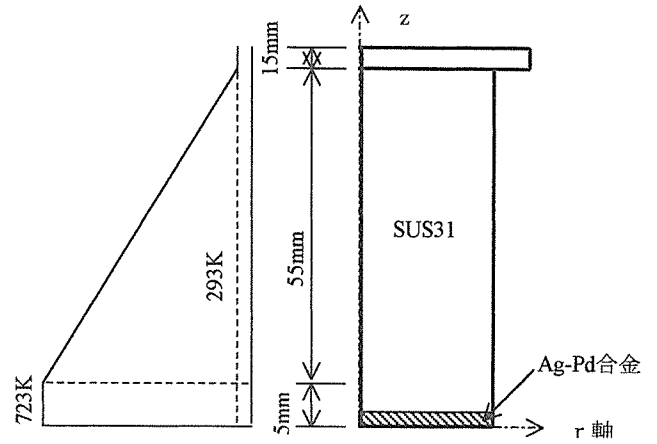


Fig. 5 温度境界条件

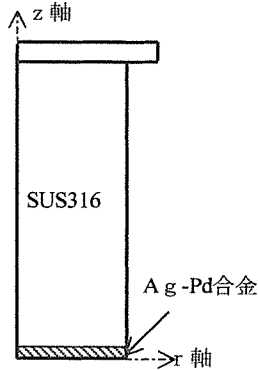


Fig. 3 解析対象モデル

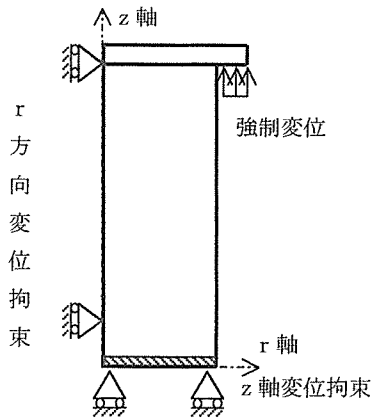


Fig. 4 変位境界条件

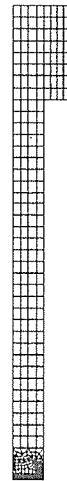


Fig. 6 全体モデルのメッシュ図

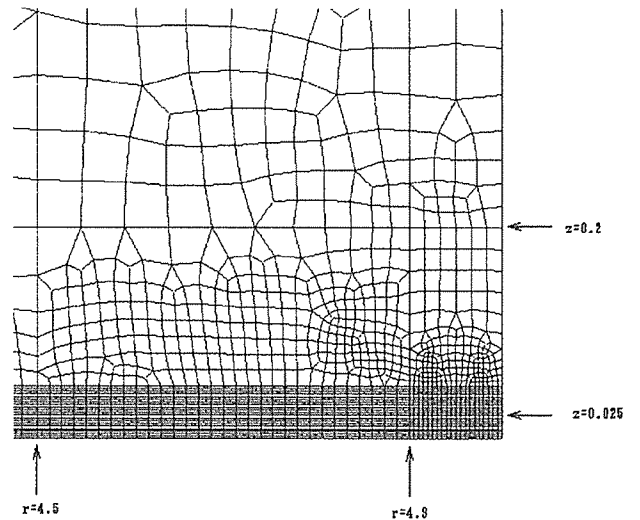


Fig. 7 ろう層付近のメッシュ

ABAQUSを使用し、解析方法は下記の通りとした。

(1) 荷重ステップの定義

クリープ解析する場合の時間増分と負荷増分（試験片両端間に与える変位）の与え方は Fig. 8 に示す変位時刻歴のように設定した。

熱ひずみによるろうの変形を想定し、各ステップは次の通りとした。

- ① 荷重負荷ステップ 1：時間が 0～Time-1 で接合部ろう層の最大ひずみがある特定となる。
- ② 荷重負荷ステップ 2：時間が Time-1～Time-2 で試

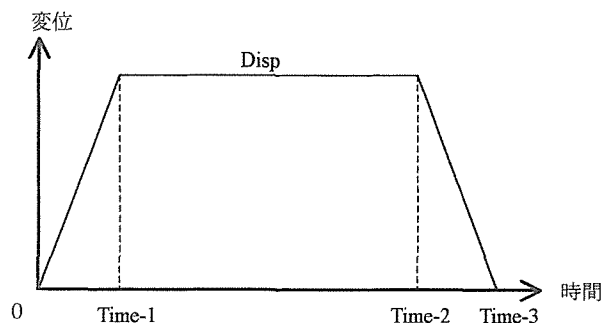


Fig. 8 変位の時刻歴 (1 サイクル)

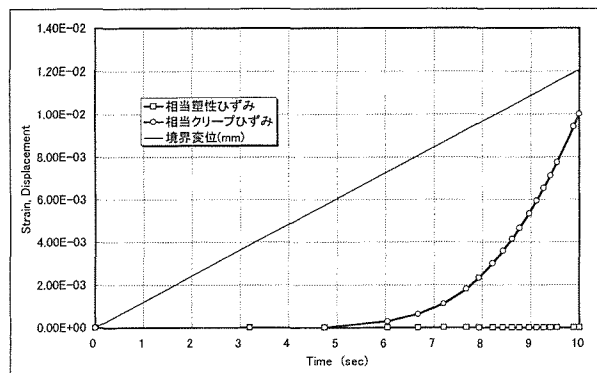


Fig. 9 変位、非線形ひずみの解析結果

験片両端間の変位一定。

③ 荷重負荷ステップ3: 時間が Time-2~Time-3 で試験片両端間の変位が 0 にもどる。この時刻歴に対し、荷重負荷ステップ 1、2、3 をそれぞれ 10 秒間、100 秒間、10 秒間として計算した。

(2) 降伏条件と硬化則

本解析では、降伏条件に Von Mises の降伏条件を、硬化則に等方硬化則を用いた。

7. クリープ解析

解析を 2 つステップで実施した。ステップ 1 では、クリープを考慮する弾塑性解析を実施し、相当塑性ひずみ + 相当クリープひずみが 1% になるときの境界変位を探す。この変位をステップ 2 の繰り返しクリープ解析の境界強制変位とする。

ステップ 2 では、ステップ 1 で決めた境界強制変位を用いて、2 サイクルないし 5 サイクルの繰り返しクリープ解析を実施した。このとき、境界変位が増加、保持及び除荷のすべての過程でクリープ解析を含めた。

7.1 境界変位の決定

ここでは、荷重負荷ステップ 1 を 10 秒としてクリープを考慮する弾塑性解析を実施し、相当塑性ひずみ + 相当クリープひずみが 1% になる境界変位を探した。

試行錯誤解析により Fig. 9 の結果が得られ、1% の非線形ひずみに対応する変位は 1.207725E-2 mm であり、塑性変形は発生していないことがわかった。このときの相当クリープひずみの分布を Fig. 10 に示す。

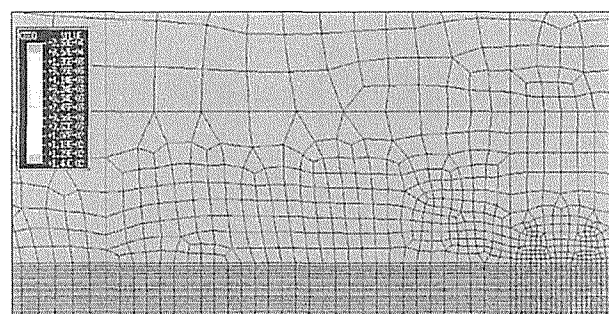


Fig. 10 相当クリープひずみの分布

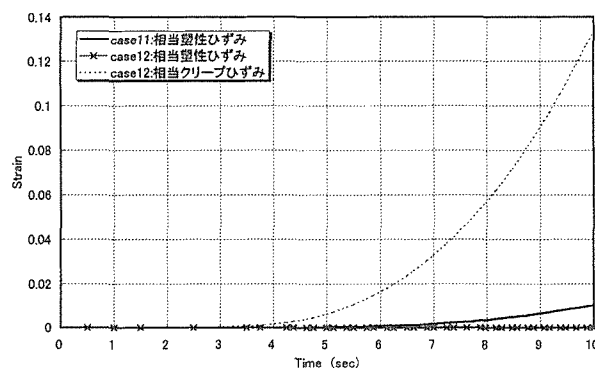


Fig. 11 非線形ひずみの解析結果

7.2 解析条件の影響

変位を与える 10 秒間について、クリープを考慮しない弾塑性解析 (case 11) と、クリープを考慮する弾塑性解析 (case 12) を行い、両者の違いを考察した。解析結果を Fig. 11 に示す。

7.3 繰り返しクリープ解析

7.1 で決めた境界強制変位を用いて、5 サイクルまでの繰り返しクリープ解析を実施した。このとき、境界変位の増加 (ステップ 1)、保持 (ステップ 2)、及び除荷 (ステップ

3) の全ての過程でクリープ変形を考慮した。

110 秒の時点での相当クリープひずみの分布を Fig. 12 に、最大ひずみの分布を Fig. 13 に、荷重方向のひずみ ϵ_{22} を Fig. 14、荷重方向のクリープひずみ ϵ_{c22} を Fig. 15 に示す。

本解析では、ひずみ量が最大となる積分点について、最大主ひずみ、相当塑性ひずみ、相当クリープひずみ、荷重方向のひずみ ϵ_{zz} 、荷重方向の塑性ひずみ ϵ_{pzz} 、荷重方向のクリープひずみ ϵ_{czz} の時刻歴も出力した。その結果を

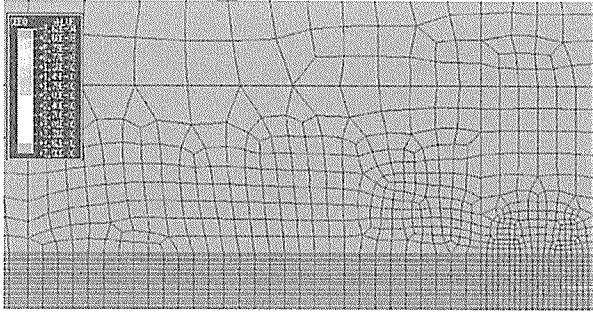


Fig. 12 110秒時点での相当クリープひずみの分布

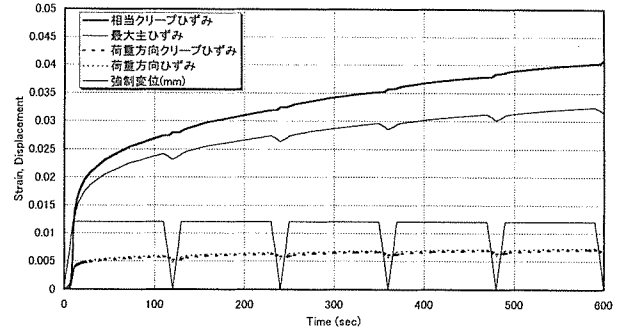


Fig. 16 主なひずみ成分の解析結果

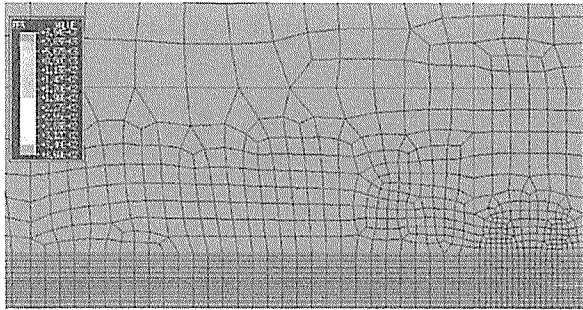


Fig. 13 110秒の時点での最大クリープひずみの分布

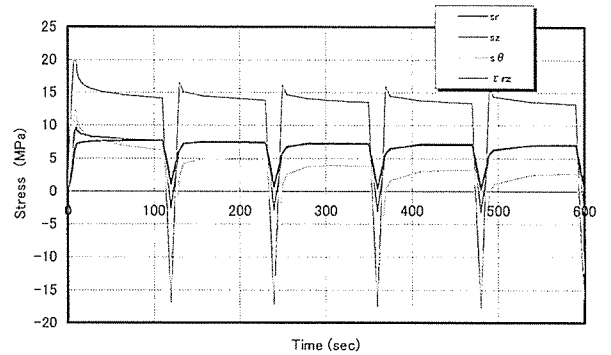


Fig. 17 応力の時間変化

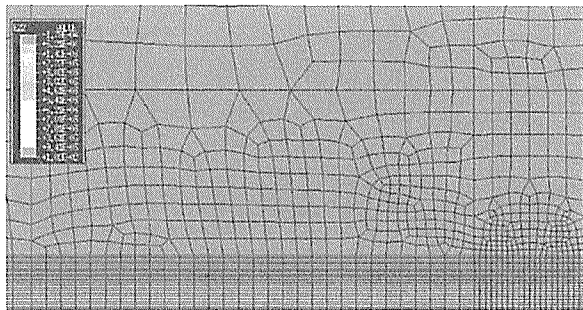


Fig. 14 110秒の時点での過重方向クリープひずみの分布

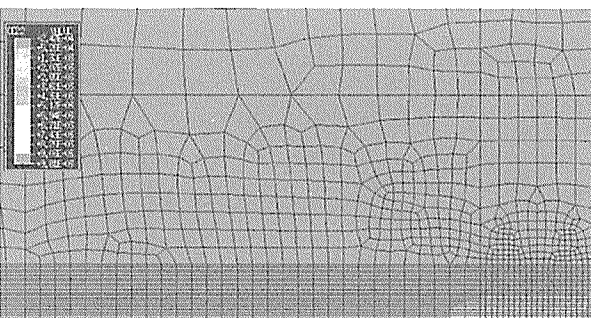


Fig. 15 110秒時点での過重方向のクリープひずみの分布

Fig. 16 に示す。本解析条件では、5 サイクルまでは塑性変形が発生していないことが確認された。また、クリープ解析の際の応力解析結果を Fig. 17 に示す。

8. 結 言

ろう付継手の高温低サイクル疲労特性を評価する方法について検討した。Ag-Pd ろうによるステンレス鋼丸棒の突合わせ継手の接合部ろう層の非線形ひずみに注目して解析した結果、ひずみはろう層の外周部に集中し、クリープひずみが支配的であることがわかった。

この手法により、ろう材単独での高温低サイクル疲労特性を知ることにより継手の高温低サイクル疲労特性を推定できる可能性が示された。

参考文献

- 1) 雀部謙他：溶接学会論文集，1 (1983)，3，431-435
- 2) Taira, S.: Relationship Between Thermal Fatigue and Low-Cycle Fatigue at Elevated Temperatures, ASTM STP 520 (1973), 80-101.
- 3) Shiratori, M., Yu, Q. and Wang, S. B., Advances in Electronic Packaging, ASME, EEP-Vol. 10-1, 1995, 451-457.
- 4) 宇佐美三郎他：溶接学会論文集，19 (2001)，3，521-536.

電・磁界制御によるコロイドプロセスの増幅制御を利用した 特殊構造物質の創製（第 I 期）

基盤研究

インテリジェント材料研究 G

目 義雄、小澤 清、打越哲郎、鈴木 達、大野 悟、奥山秀男

強磁場研究 G

大塚秀幸

力学特性研究 G

平賀啓二郎

平成 10 年度～平成 12 年度

要 約

協奏増幅という概念をコロイドプロセスに取り入れることにより、新規なプロセスの開拓を目指し、以下の結果を得た。

(1) 強磁場による非強磁性体の配向制御：アルミナ微粒子の強磁場中スリップキャストにより C 軸方向の配向が観察され、加熱による粒成長過程で配向度が向上し、1600℃ の焼結でほぼ 100% 配向した板状結晶焼結体が得られた。これは、全く新しい配向制御法であり、他の系への適用および配向体の優れた特性が期待される基盤的な成果である。

(2) 電界印加による電気泳動堆積（非水系）： 種々の金属酸化物を添加したアンチモン酸 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 微粒子の合成手法を開発し、室温で 10^{-3}Scm^{-1} 以上の高プロトン伝導を示した。さらに、合成した微粒子サスペンションを用いることにより、作製が困難と考えられてきたアンチモン酸膜を電気泳動（EPD）法によって作製することに成功した。

(3) 電界印加による電気泳動堆積（水系プロセスの開発）：陰極基板に水素吸収特性の優れたパラジウム板を用い、水の電気分解反応による水素の発生を吸収させることにより、水系サスペンションでも、高密度な堆積体が見出された。さらに、この手法により、ジルコニア/アルミナ積層セラミックスの作製に成功した。水系電気泳動堆積法の新たな展開に繋がることが期待される基盤的な成果である。

1. 緒 言

本研究は、材料プロセス技術の基盤に対して横断的にメスを入れ、基盤の因子として新たに「場」という概念を導入しようとするものである。反応の進行する「場」に「外界」からエネルギーを加えると「非線形な応答」を示す場合がある。この現象を「協奏増幅」と定義する。本提案では「協奏増幅」という新たな切り口から現象をとらえ、反応場を外界から増幅制御することにより、新規な物質や機能材料を創製するためのプロセスを得ることを目的としている。

ここでは、協奏増幅という概念をスリップキャスト、ゲルキャスト、電気泳動法などのコロイドプロセスに取り入れることにより、新規なプロセスの開拓を目指す。そのため、粒子と分散媒間の相互作用に外界から、電界を印加したときの溶液中の粒子移動と基板へのディポジション、あるいは強磁界を印加したときの非強磁性粒子変位の協奏増

幅効果を検討する。これらの研究を通して、微構造を高度に制御した信頼性の高いセラミックス構造材料、ナノポア材料などを創製することを目指した。最初に、非磁性体でも強磁場中スリップキャストとその後の加熱処理により配向制御が可能であることを実証した。ついで、溶媒中に分散した粉末に直流電流を印加することにより基板に堆積させる電気泳動体積法（EPD）について検討し、従来不可能であるとされてきたアンチモン酸膜の作製、水系での EPD に成功した。さらに、水系 EPD による積層体の合成を試み、その特性について調べた。

2. 強磁場によるセラミックスの配向制御

2.1 はじめに

セラミックスにおける配向組織の制御は、その機械的性質、電気的特性、光学的特性などの特性向上に有用な方法であると考えられる。セラミックスの配向組織作製には種

添加スラリーのシート成形などによる方法が行なわれているが、磁場の利用という面では、常磁性や反磁性を示すセラミックスでは磁化率が小さく、磁場からの影響が非常に小さく限られているため、磁場を用いたプロセスの利用は行なわれてこなかった。しかし、近年の磁場発生技術の発達により 10T 程度の磁場が容易に使用できるようになったことで、非立方晶系セラミックスでの小さいながらも存在する結晶磁気異方性を利用できる可能性が出てきた。

粒子に磁場を作用させる場合には粒子同士が凝集してネットワークなどを組んでいると粒子の自由度がなくなり磁場からの作用を有効に使うことができない。そこで粒子に磁場を効果的に作用させるためにコロイドプロセスによる粒子の分散制御を行い、磁場によるセラミックスの配向制御を試みた。

2.2 実験

結晶磁気異方性を利用した配向制御には原料アルミナとして平均粒径 $0.15\mu\text{m}$ (大明化学 TM-DAR) の粒状微粒子を用い、サスペンションの作成には分散媒に蒸留水を使用した。磁場を有効に作用させるためには微粒子をよく分散させて流動性の高いサスペンションを得る必要があり、そのための方法として、高分子電解質 (ポリカルボン酸アンモニウム、東亜合成 アロン A-6114) を粒子表面に適量だけ吸着させその解離によるカルボキシル基の静電反発力と高分子そのものによる立体障害を利用して微粒子を分散する方法を用いた [1]。また、弱く凝集した粒子を再分散するために超音波での攪拌を 10 分を行い、さらにスターラーで 12 時間以上攪拌した [2]。

このサスペンションを固化成形するため、石膏などの多孔質体の型にサスペンションを流し込み分散媒を型に吸収させて取り除く方法であるスリップキャストを行った。このスリップキャストの際に印加する強磁場の発生装置として住友重機械工業(株)製のヘリウムフリー超伝導マグネットを使用し、磁場の強さは本装置での最大である 10T を常に用いた。磁場印加方向はスリップキャストにより分散媒が吸収される方向 (スリップキャスト方向) と平行、または垂直とした。その後、この成形体に対して所定の温度での熱処理を大気中で行い、この時には磁場を印加しなかった。

形状磁気異方性を利用した配向制御には上記と同じアルミナ微粒子サスペンションに長さ $30\mu\text{m}$ 、直径 $0.5\mu\text{m}$ の β -炭化ケイ素ウィスカー (東海カーボン トゥーカウィスカー) を 20 vol% 混合したものをを用いた。高分子電解質を用いたサスペンション作成方法と磁場を印加してのスリップキャストによる成形は全て上記と同じとした。その後はアルゴン雰囲気中で 2073 K の熱処理を行った。

アルミナの配向は X 線回折により確認し、(006) と (110) 面からの X 線回折強度を用いて式 (2.1) より求めた

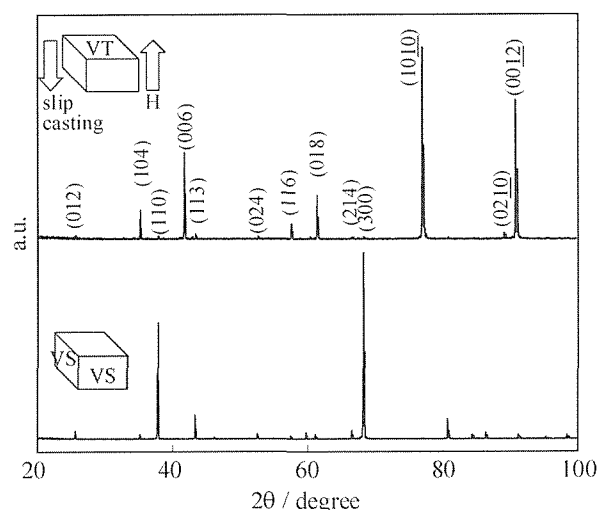


図 2.1 アルミナ微粒子を分散したサスペンションを 10T 磁場中においてスリップキャストで成形した後、1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折図形。(磁場印加方向はスリップキャストと平行)

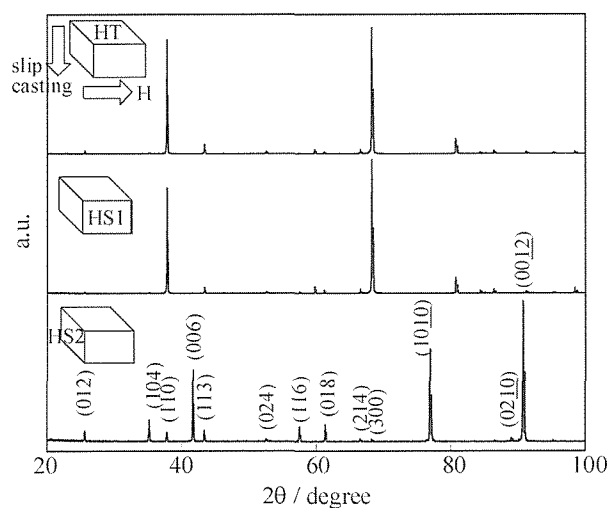


図 2.2 アルミナ微粒子を分散したサスペンションを 10T 磁場中においてスリップキャストで成形した後、1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折図形。(磁場印加方向はスリップキャストと垂直)

値を配向度とした。

$$P = I_{006} / (I_{006} + I_{110}) \quad (2.1)$$

この配向度の値が 1 に近づくほど、その測定面内に六方晶系結晶での c 面が平行に配向していることを表す。また、磁場印加方向と平行、垂直な各面をそれぞれ研磨し、サーマルエッチングを行い走査型電子顕微鏡 (SEM) での組織観察を行った。

2.3 結果

コロイドプロセスによる微粒子の高度な分散と強磁場を

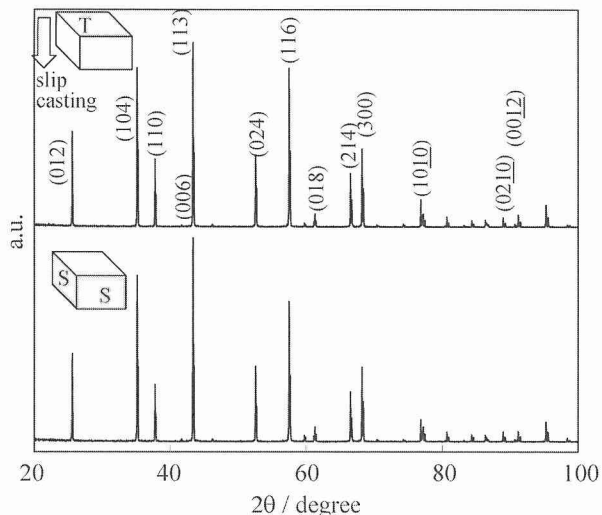


図 2.3 アルミナ微粒子を分散したサスペンションを磁場印加せずスリップキャストで成形した後、1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折図形

用いることで、磁化率の非常に小さい反磁性体であるアルミナにおいても結晶磁気異方性により配向を制御することに初めて成功した。以下にその結果を示す。

磁場をスリップキャスト方向と平行に印加して成型した後に 1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折結果を図 2.1 に示す。磁場印加方向と垂直である VT 面において、六方晶系の c 面である (006) 面や、c 面との面角度が 17.5° であり平行に近い (1010) 面の回折強度が非常に強くなる。磁場印加方向と平行になる VS 面では逆に c 面と垂直である (110)、(300) 面の回折強度が非常に強い。これらのことより、 α -アルミナはその c 面が磁場印加方向と垂直になるよう結晶配向する事がわかる。図 2.2 には、磁場の印加方向をスリップキャスト方向と垂直に作用させて成形した後、1873 K で 2 時間焼結した場合の X 線回折結果を示す。磁場印加方向と平行になる 2 つの面（図 2.2 中の HT 面と HS1 面）において、c 面と垂直な面の回折強度が非常に大きく、また、磁場印加方向と垂直な HS2 面においては c 面と平行な面の回折強度が強くなっている。これらのことより、アルミナはスリップキャスト方向とは関係なく磁場印加方向に c 面が垂直になるよう結晶配向することがわかる。図 2.3 には磁場の印加なしでスリップキャストにより成型した後に 1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折結果を示す。磁場を印加しない場合には T 面と S 面で同様の回折図形を示し、スリップキャストだけでは結晶配向を起さないと確認できる。

図 2.4 には図 2.1 で作製した試料の組織を、図 2.5 には磁場を印加せずスリップキャストにより成型し、同様の条件で作製した試料の組織を示す。図 2.4 では板状に発達した結晶粒が非常にきれいに配向しており、その配向方向は板状面が磁場印加方向と垂直になっている。図 2.5 におい

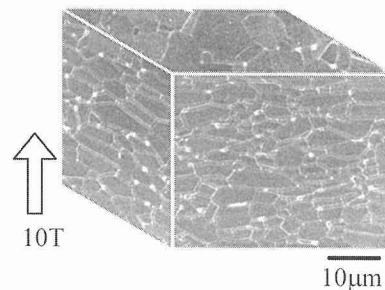


図 2.4 アルミナ微粒子を分散したサスペンションを 10T 磁場中においてスリップキャストで成形した後、1873 K で 2 時間焼結した試料の微細組織

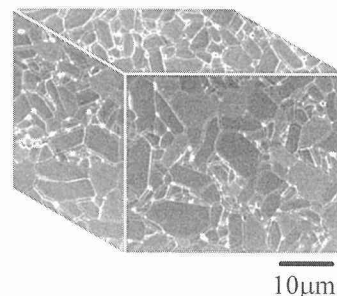


図 2.5 アルミナ微粒子を分散したサスペンションを磁場印加せずスリップキャストで成形した後、1873 K で 2 時間焼結した試料の微細組織

ては結晶粒の成長方向が完全にランダムであり、X 線回折結果と同様に磁場を印加していない場合には組織的にも配向しないことが確認される。

次に炭化ケイ素を添加したサスペンションの結果を示す。高分散している多粒子系のサスペンションにおけるスリップキャストでは、それぞれの粒子の大きさ、密度、表面状態の違いにより各々の異種粒子で沈降速度に差を生じる。これはスリップキャストにより作成された成形体の上層と下層で組成が変化してしまう長距離での偏析が起る原因となる [3]。本研究における Al_2O_3 粒子と SiC (w) においてもこの長距離偏析は大きな問題となるが、この偏析の防止はサスペンション中の固体濃度を上げることにより可能になる。強磁場を使用する前にまず粒子濃度の調節による長距離偏析の改善を調べた。長距離偏析の程度を表す値として R 値を用い、R 値は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (113) 面と SiC (111) 面の X 線回折強度をそれぞれ I_A 、 I_S と測定し以下の式により求めた [4]。添え字の top と bottom はそれぞれ成形体の上層と下層の X 線回折結果からの強度である。

$$R = [I_A / (I_A + I_S)]_{top} / [I_A / (I_A + I_S)]_{bottom} \quad (2.2)$$

この R 値が 1 の場合には長距離偏析が無く、1 より大きくなればなるほど SiC (w) が成形体の下層に偏析していることを表す。図 2.6 にはサスペンション中の固体濃度と R 値との関係を示す。本実験におけるアルミナ粒子と炭化ケ

イ素ウィスカーの場合には、サスペンション中の固体濃度が 30 vol% 以上になれば長距離偏析が抑制されていることが確認できた。

また、強磁場中でスリップキャストをした場合に強磁場が成形性に影響を与えるかを成形体密度の測定により調べた。サスペンションの溶媒は水であり、水は反磁性体であるから強磁場から影響を受けているはずである。しかし、表 2.1 より本実験での成形体作成条件では、10T の強磁場が成形性へ及ぼす影響はないと考えられる。30 vol% 以上の固体濃度で長距離偏析を防止でき、さらに 40 vol% 固体濃度の方が相対密度の高い成形体を得られることから、以下の実験は 40 vol% 固体濃度で行なった。

図 2.7 にアルミナ-炭化ケイ素ウィスカー混合サスペンションを強磁場 (10T) 中スリップキャストにより成形した後に (磁場印加方向はスリップキャスト方向と平行) 1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折結果を示す。この図中において▲で示した回折ピークはアルミニウム製ホルダーからのアルミニウムの回折である。図 2.7 の VT 面 (磁場印加方向垂直面) では Al_2O_3 (110)、(300) 面が弱く、VS 面 (磁場印加方向平行面) では逆に Al_2O_3 (110)、(300) 面が強くなっており、図 2.1 と同様にアルミナ母相については配向していることが分かる。しかし、その配向の程度は焼結温度が高いにもかかわらずアルミナ単体の図 2.1 と比べて小さい。炭化ケイ素ウィスカーについては SiC (200) 面と Al_2O_3 (006) 面、SiC (220) 面と Al_2O_3 (211) 面の面間隔が近く、解析が困難なことからこの結果からは配向の傾向を確認することは出来なかった。図 2.8 に、磁場中成形後焼結したこの炭化ケイ素ウィスカー分散アルミナの VT 面 (図 2.8 (a)) と VH 面 (図 2.8 (b)) の組織写真を示す。図 2.8 (a) では見掛け上ウィスカー形状を短繊維として観察できる方向のものが多く、(b) ではウィスカーを断面方向から観察するものが多いことから、SiC (w) が磁場印加方向垂直面内にウィスカー長軸をそろえている事がわかる。しかし、磁場を印加しないスリップキャストで成形した試料でも同様に向く傾向があり、これが磁場によりどの程度促進されたかを明確にすることは出来なかった。これは、炭化ケイ素ウィスカーの回転にはトルクが必要であるため 10T の磁場では配向が小さいこと、さらに、スリップキャスト個渦中に炭化ケイ素が配向する方向と磁場による配向方向が一致したため、強磁場の効果が顕著に現れなかったと解釈できる。また、図 2.8 (a)、(b) では炭化ケイ素ウィスカーの分散がアルミナ母相の粒成長を抑制しており、等軸晶の組織となっている。この分散ウィスカーによる粒成長抑制がアルミナ組織粒の板状成長を妨げ、アルミナ単体に比べてアルミナ母相における配向が小さい原因になっていると考えられる。

2.4 考察およびまとめ

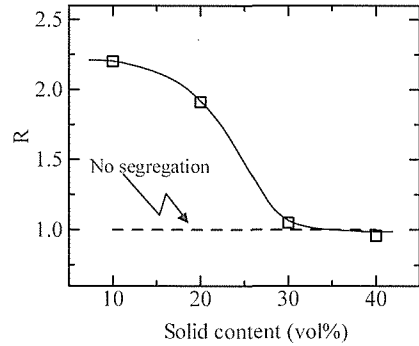


図 2.6 アルミナ-炭化ケイ素ウィスカー 2 成分系サスペンションにおいて、固体濃度が長距離偏析へ与える影響

表 2.1 強磁場 (10T) が成形性へ及ぼす影響

Diredtion of magnetic field	Solid content	
	30 vol%	40 vol%
no magnetic field	64.7	68.2
slip cast // magnetic field	64.2	68.0
slip cast ⊥ magnetic field	65.3	67.0

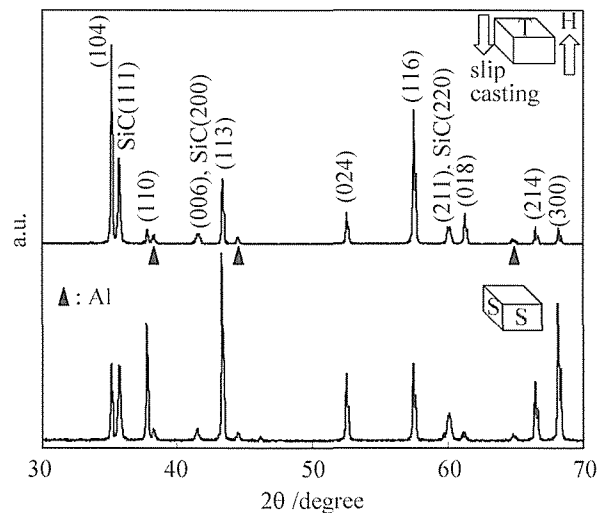


図 2.7 炭化ケイ素ウィスカー分散アルミナを 10T 磁場中においてスリップキャストで成形した後、アルゴン雰囲気中で 2073 K で 2 時間焼結した試料の X 線回折図形。(磁場印加方向はスリップキャストと平行)

図 2.9 にスリップキャスト方向と垂直な面の X 線回折測定から式 (2.1) から求めた配向度の熱処理温度による変化を相対密度、粒径の変化と共に示す。磁場を印加せずにスリップキャストした試料では熱処理温度によらず配向度は約 0.025 で一定である。この値は JCPDS カードの強度比より求めた値と一致することから磁場を印加しない場合にはスリップキャスト後から各温度での熱処理過程において α -アルミナは配向せず結晶の方向性がランダムであるこ

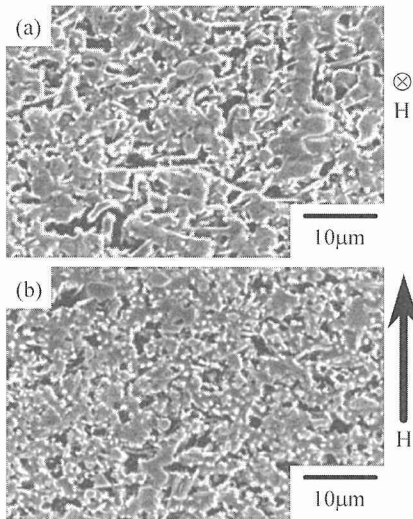


図 2.8 磁場中成形後に 2073 K でアルゴン雰囲気中で 2 時間焼結した炭化ケイ素ウィスカー分散アルミナの微細組織。(a) は印加磁場方向と垂直面、(b) は平行面。

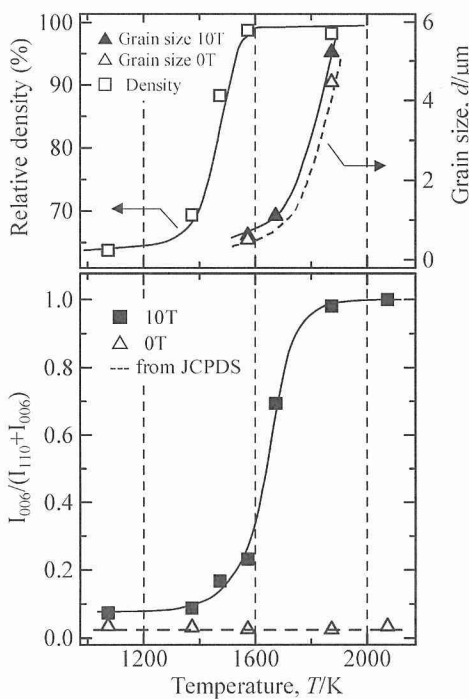


図 2.9 アルミナ微粒子を分散したサスペンションを 10T 磁場中においてスリップキャストで成形した後、1873 K で 2 時間焼結した試料の X 線回析図形。(磁場印加方向はスリップキャストと平行)

とが確認された。

スリップキャスト中に磁場を印加した成形体の場合でも、熱処理温度が 1273K までは配向度は小さい。しかし、その値は磁場を作用させていないアルミナと比較すれば大きくなっていることに注目する必要がある。ここでの配向は明瞭ではなく全粒子の c 面がある程度の自由度をもって

磁場と垂直方向に向いている状態ではないかと考えられる。このように若干配向している試料では熱処理温度をさらに高くしていくと、密度が 80% 以上に達する 1473 K 付近で徐々に配向度が大きくなり始め、1573K で緻密化する。この緻密化温度付近から顕著な粒成長が始まり、その粒成長に伴って急激に配向度が増加する。

次に、磁場による異方性エネルギー (ΔE) を以下の式から見積もった。

$$\Delta E = \mu_0 \Delta \chi V \frac{H^2}{2} \quad (2.3)$$

ここで μ_0 は真空の透磁率、 $\Delta \chi = \chi_{a,b} - \chi_c$ ($\chi_{a,b}$ と χ_c はそれぞれ a, b 軸方向での磁化率、c 軸方向での磁化率) は磁化率の異方性、 V は体積、 H は磁場の強さを表す。 $\Delta \chi$ にアルミナの磁化率異方性 [3]、平均粒径 $d = 0.15 \mu\text{m}$ 、 $H = 10\text{T}$ を用いると磁化エネルギーの異方性 (ΔE) は室温での熱エネルギー (kT) とほぼ同程度でしかなく、10T の磁場だけでは十分な配向を得るのは難しいことが分かる。しかし、粒子の分散性を良くし二次粒子の形成を抑制すれば、わずかではあるが配向させることが可能であることを図 2.9 で示すことが出来た。

以上の結果から、磁場中のスリップキャストにより作製した成形体を焼結することによる配向性アルミナの生成は次に示すような過程で進行するものと考えられる。まず、10T という強磁場によりサスペンション中のアルミナ微粒子は移動と回転をするが、その配向の程度はまだ明瞭ではなく c 面が磁場印加方向と垂直に近くなるように向いている程度である。微粒子成形体が焼結により配向するという報告はなく、成形体中での結晶方向の揃い方がその後の配向の向上に重要となる。若干配向した成形体に熱処理をほどこすと緻密化と粒成長に伴って c 面が磁場印加方向とより垂直となり結晶方向が徐々に揃う。さらに温度を高くすると粒成長に伴い配向度がより大きくなり、最終的には板状組織が磁場印加方向と垂直に発達した高配向アルミナが得られると考えられる。

3. ビスマス及びリットリウム添加アンチモン酸の合成と電気泳動堆積法 (EPD) によるアンチモン酸膜の作製

3.1 はじめに

アンチモン酸 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は室温でも高いプロトン伝導性 ($\sigma \geq 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ 以上) を示し [6, 7]、その複合物は Nafion (perfluorocarbon sulfonic acid polymer) に代わる中温度領域 (室温 ~ 200°C 付近) で作動する燃料電池の固体電解質としての利用が期待されている [8]。しかし、アンチモン酸を固体電解質として利用するには、さらなるプロトン伝導性の向上や膜作製が必要である。本研究では、このような観点から、アンチモン酸のプロトン伝導性の向上と電気泳動堆積法 (EPD) による膜作製について検討を行った。

本研究では、立方晶アンチモン酸にビスマス (Bi^{3+}) やイットリウム (Y^{3+}) などの3価の金属イオンを添加することにより、プロトン伝導性が著しく向上することを見出した。また、立方晶アンチモン酸の単分散コロイドを用いたEPDにより、シリコン基板上にアンチモン酸の緻密な膜を作製することに成功した。

3.2 実験

Bi^{3+} および Y^{3+} を添加したアンチモン酸、 $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Y}, 0 \leq x \leq 0.2, n=2.0-3.4$) は、各種アルコキシドと過酸化水素 (H_2O_2) 水とを直接反応させることにより粉末として得た [9, 10]. 使用した各種アルコキシドは、アンチモン、ビスマス、及びイットリウムのプロポキシド、すなわち $\text{Sb}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$, $\text{Bi}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$, 及び $\text{Y}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ の3種類であった。プロトン伝導度は、これらの粉末をプレスすることによって作製したディスク (直径13mm、厚さ約1mm、相対密度約60%) を試料に用いて、交流インピーダンス法によって測定した。

EPDによるアンチモン酸膜作製では、金属アンチモン酸粉末あるいは $\text{Sb}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ を H_2O_2 水溶液と反応させて得た2種類のコロイドを用いて、Siウェーハの(100)面上に膜を堆積させた [11].

3.3 結果

粉末X線回折測定 (XRD) による精密格子定数測定から、ビスマス及びイットリウム添加アンチモン酸、 $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Y}, 0 \leq x \leq 0.2, n=2.0-3.4$) は、ビスマス系、イットリウム系ともに $0 \leq x \leq 0.1$ の範囲で、立方晶アンチモン酸 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) と Bi_2O_3 あるいは Y_2O_3 との固溶体であることがわかった。またビスマス及びイットリウム添加アンチモン酸、 $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Bi}, \text{Y}, 0 \leq x \leq 0.2$) のプロトン伝導度は、ビスマス及びイットリウム量 x が増えるに従って、著しく増加した。図3.1に $x=0.1$ のビスマス及びイットリウム添加アンチモン酸のプロトン伝導度を水分量 n に対してプロットした結果を示す。図3.1では、室温で 10^{-3}Scm^{-1} を超える高いプロトン伝導度も観測されている。

EPDによるアンチモン酸の膜作製では、 H_2O_2 水溶液と反応させる出発原料物質の種類によって、粒子サイズの異なる膜を得ることができた。すなわち、金属アンチモン粉末からは粒子サイズ $\sim 150 \text{nm}$ のものが、 $\text{Sb}(\text{O}-\text{iso}-\text{C}_3\text{H}_7)_3$ からは粒子サイズ $\sim 30 \text{nm}$ のいずれも粒子サイズのそろった堆積膜が得られた。また、透過電子顕微鏡測定 (TEM) の結果、いずれの微粒子も、立方晶アンチモン酸の単結晶であることが判明した。図3.2にTEMの写真、図3.3にEPDによって作製した2種類の膜における走査電子顕微鏡 (SEM) の写真を示す。さらに、これらの膜のプロトン

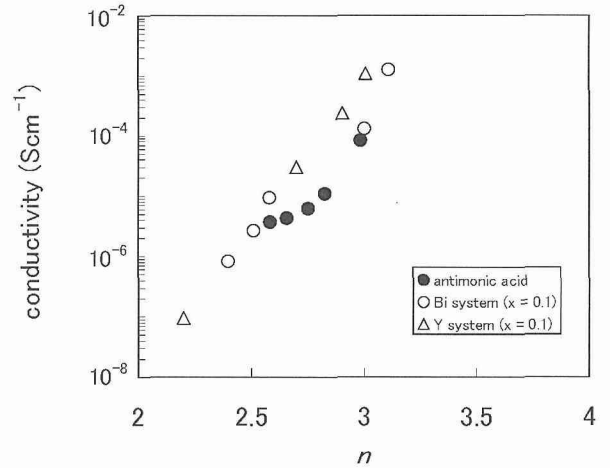


Fig. 3.1 The relationship between the water content n and the proton conductivity at room temperature of cubic $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and Bi and Y doped cubic $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.1$) and $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=0.1$)

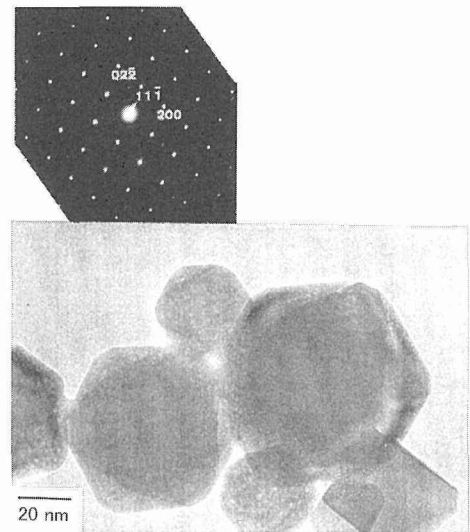


Fig. 3.2 Bright-field TEM micrograph of $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles formed in the slurry prepared by a reaction of metallic Sb powder and an aqueous H_2O_2 solution for 1 h. The selected area diffraction pattern of the particle is also shown

伝導度測定からは、粒子サイズによってプロトン伝導度に違いが観測された。図3.4にそれらの測定結果を示す。

3.4 考察およびまとめ

ビスマスおよびイットリウム添加アンチモン酸で観測されたプロトン伝導性の向上は、酸素空孔の生成と関係していると思われる。 Sb^{5+} よりも価数の低い Bi^{3+} 及び Y^{3+} を添加したアンチモン酸では、電荷補償のために酸素空孔が

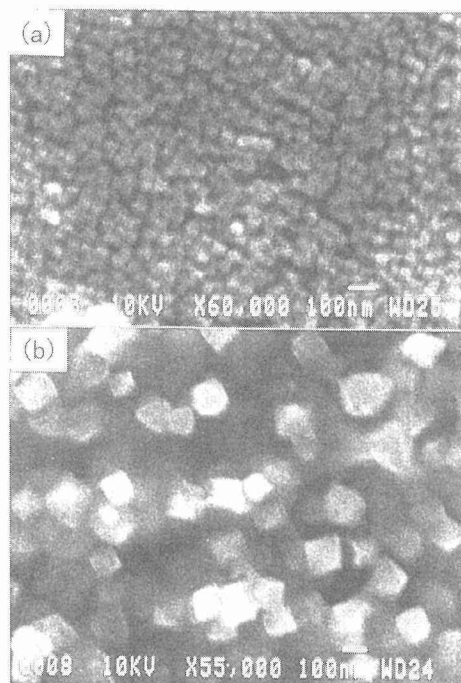


Fig. 3.3 SEM images of the deposit surfaces of the $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ particles with particle sizes of ~ 30 nm (a) and ~ 150 nm (b). The deposition was performed on Si (100) plane under a condition of a current density of 0.45 mAcm^{-2} for 5 min

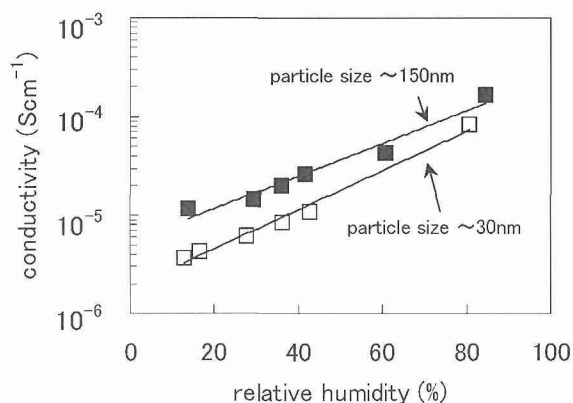


Fig. 3.4 The proton conductivity at 19.5°C of the polycrystalline cubic $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ discs as a function of relative humidity. The discs consist of fine particles of cubic $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ single crystals with inform particle sizes of ~ 30 nm and ~ 150 nm

生成していると予想される。このことは、 KMnO_4 滴定法によって求めたビスマス添加アンチモン酸中の Sb^{3+} の割合、すなわち $\text{Sb}^{3+}/(\text{Sb}^{3+} + \text{Sb}^{5+})$ が、 $x=0$ で 0.02、 $x=0.1$ で 0.03 であり、 x の変化に関係なくほとんどゼロであることから指示される。さらに、高温プロトン伝導体である $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-d}$ では、生成した酸素空孔に水蒸気が入り込まれ、そのためにプロトン伝導性が向上することが報告

されている [12]。ビスマス及びイットリウム添加アンチモン酸においても、ビスマス及びイットリウム量が増すに従って、プロトン伝導度とともに水分量も著しい増加を示している。

EPD によるアンチモン酸の堆積膜作製で、出発原料物質の違いによってなぜ粒子サイズのそろった単結晶微粒が得られるのか現時点では明かではなく、今後の検討が必要である。ただ、このような緻密な堆積膜作製の技術は、将来アンチモン酸が固体電解質として用いられる場合において、重要な技術となることが予想できる。一方、図 3.4 で観測された粒子サイズによるプロトン伝導性の違いは、アンチモン酸のプロトン伝導機構と関連していることと思われる。アンチモン酸のプロトン伝導は、結晶内に存在するチャンネル中の水分子の水素結合を介した Grotthuss 伝導機構と考えられている [13, 14]。この機構によれば、プロトン伝導は結晶内部よりも表面でより強く阻害される。したがって、粒子サイズのより小さな場合、結晶表面の割合はより大きくなり、その結果、プロトン伝導性が悪くなることが予想できる。

4. 水系電気泳動堆積の確立とその積層コンポジットへの応用

4.1 はじめに

電気泳動堆積 (electrophoretic deposition : EPD) 法は、溶媒中にセラミックス粒子を帯電・分散させ、そのサスペンションに電極を浸漬し外部電場を作用させることにより、粒子を電極基板上に直接堆積させるセラミックス固化法である。図 4.1 にコロイド分散系に作用する力と EPD 法の概念図を示す。EPD 法は、表 4.1 [15] に示されるように、コロイドプロセスの一手法として位置付けられ、厚さの制御された緻密膜の作製が容易でありことから、電着塗装などにしばしば利用されてきた。EPD 法では、粒子自身の移動・堆積が律速となるため、鋳込み成形法に代表されるろ過プロセス (粒子間空隙の溶媒移動が律速となる固化プロセス。微粒ほど粒子間の空隙は小さくなり成形速度は低下する。) と比べ固化速度が格段に速く、微粒子を原料とするバルク体の作成に有効な方法として近年注目されている。また、層間の密着度が良く厚さの制御された積層コンポジットや傾斜組成材料などの作製法としても大変興味深い。当研究グループでは、溶媒中で静電場の作用したセラミックス粒子に外部電場を作用させ固化させる EPD 法に着目し、粒子堆積に及ぼす諸因子 (サスペンションの pH、固相濃度、電解質濃度、作用させる電場、基板の種類など) の影響を基礎的に検討するとともに、EPD 法を用いた新規なセラミックス積層コンポジットの作製とその特性評価を目的としている。ここでは、本研究で得られた主な成果として、水系 EPD プロセスの確立と積層コンポジットの特性評価について報告する。

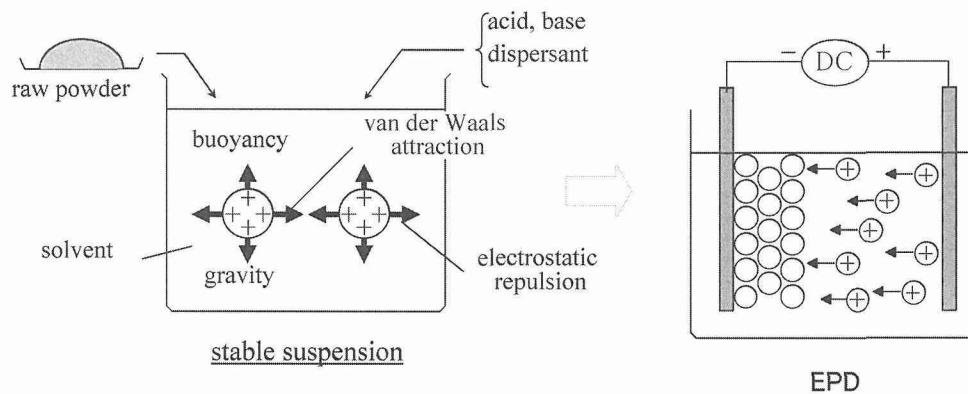


図 4.1 コロイド分散系に作用する力と EPD の概念図

表 4.1 固化法によるコロイドプロセッシングの分類

方法	作用する力	物質	
		静止物	移動物
鋳込み成形	毛管力	粒子 イオン	溶媒
加圧/減圧 鋳込み成形	毛管力 及び/又は 加圧力 及び/又は 吸引力	粒子 イオン	溶媒
遠心成形	遠心力	イオン	溶媒 粒子
テープ成形	ブレードによる剪断力 ポリマーによる架橋力	溶媒 粒子 イオン	
電気泳動法	電気流体力 電気化学力	溶媒	粒子 イオン

4.2 水系 EPD プロセスの確立

4.2.1 はじめに

EPD 法によるセラミックプロセスでは、溶媒の電気分解により電極基板上で発生する気泡の巻き込みによる堆積体の多孔質化が大きな問題である。このため、従来のプロセスでは、非水系の溶媒を選択する方法や、あるいは、水系溶媒を用い、電極間電圧を水の理論電気分解電圧 (25°C で 1.23 V) よりも低電圧に制御する方法などが用いられてきた。しかし、前者の方法では、コストが高い、高い電場が必要、安定したサスペンションの調製がしばしば困難、そして環境への負担が大きいなどの欠点があり、また、後者の方法では、堆積速度の大幅な低下は避けられず、バルク体の作成には不向きであった。水系サスペンションからマクロ気泡のない堆積体を安定して得ることが可能となれば、EPD 法の工業利用に多大な貢献をもたらすことができる。そこで、当グループでは、水の電気分解により発生する気泡を基板でトラップすることにより、気泡の巻き込みのない堆積体を得ることを試みた。

EPD 法によるプロセスでは、正に帯電した粒子を負極に堆積させる方法と、負に帯電した粒子を正極に堆積させる方法のどちらかが選択される。但し、後者の場合では、正極基板からの金属イオンの溶出が堆積体内に混入しやすく、機能材料への使用を目的とするような高純度なセラミックコンポジットの作成には不向きである。そこで、

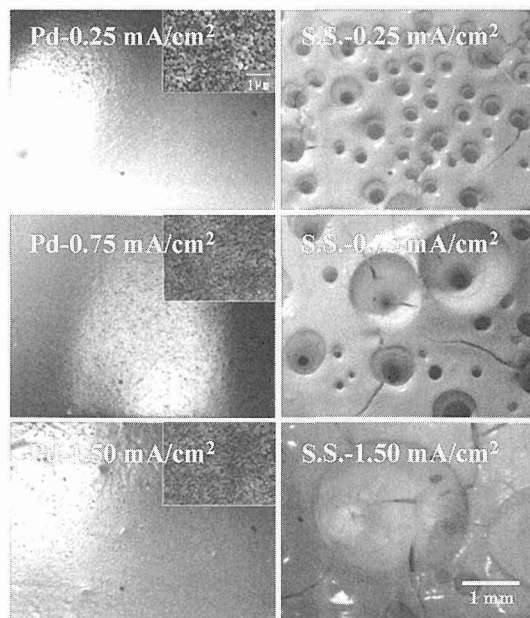


図 4.2 パラジウム基板とステンレス基板における気泡生成状況と電流密度

本研究では、前者の方法を選択することとした。

4.2.2 実験

実験には平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を用いた。HNO₃ の添加により溶媒 pH を pH 4.0 に調製し、粒子が正に帯電・分散した固相濃度 5 vol% の水系アルミナサスペンションを作成した。この場合、帯電した粒子は負極基板上に堆積するため、基板表面では多量の水素の発生が同時に起こる。本研究では、水素を吸収しやすい金属として、ニッケル、白金、チタン、パラジウムのいずれかを基板材料として選択した。また、比較のために、非水系 EPD プロセスで多用されるステンレス基板についても検討した。実験は、電流密度を一定とする方法で行った。

4.2.3 結果と考察

EPD中の電極間の電圧変化は、いずれの場合も水の理論電気分解電圧（25℃で1.23V）を大きく超えており、粒子堆積中に水素の発生が示唆された。実際、ステンレスのみならず、ニッケル、白金、チタンを基板に用いた場合にも、堆積体表面には多数のマクロ気孔の生成が観察され、電流密度を増加させると気孔サイズは増大するとともに堆積体密度は減少した。また、上記4種類の基板では気孔のサイズや数に差は認められなかった。しかし、基板にパラジウムを用いた場合には、電流密度に関係なくマクロ気孔の全くない堆積体を得られた。その様子を、図4.2に示す。パラジウム基板を用いた場合の堆積体の相対密度は電流密度に依らずほぼ61%と高く、焼結挙動は同じサスペンションからスリップキャストにより作製した固化成形体と比較して全く遜色が無いことが明らかとなった。焼結体内部の組織観察においても気泡の存在は全く観察されなかった。これは、基板にパラジウムを用いた場合、アルミナ粒子とともに負極基板に到達した溶媒中のプロトン（H⁺）は、一度Pd金属表面に吸着後、直ちに内部のサブサーフィスサイト→オクタヘドラルサイトへ拡散し吸蔵されるため、基板表面では分極反応が起こらず、その結果、気泡の巻き込みがない堆積体を得られるものと考えられる。この電解チャージ反応は外部電場が与えられる限り連続して起こり、パラジウム水素化物PdHの生成が完了するまで続く。但し、PdHは外部電場の印加されない条件下では不安定な物質であり、室温で容易に分解するため、使用後の基板は室温に放置するだけで再利用が可能である。このように、負極基板に水素吸収特性に優れたパラジウムを用い、正に帯電した粒子をパラジウム基板上に堆積させることにより気泡の混入の無い堆積体を得る方法は、水系EPDプロセスの普及に大いに貢献するものと考えられる。なお、本研究の成果について、現在、特許を出願中である。

4.3 積層コンポジットの作成と応用

4.3.1 はじめに

セラミックス積層体は新規な構造または機能特性を持つ複合材料として注目されており、その作製方法として、テープキャスト法によりシート成形された材料を積層し、ホットプレスにより加圧焼結する方法などが一般的である。しかし、ホットプレスによる焼結では、ダイスの劣化をもたらす酸化雰囲気での焼結ができず、酸化物積層体の作成には不向きであった。EPD法による積層体の作製では、層間の密着性が高く無加圧焼結が可能のため、通常の大気中での焼結だけで緻密な積層コンポジットが容易に作成できる。本法で作成される積層体は、テープキャスト法と比較した場合、通電時間の制御により層厚の制御が容易、電極基板形状の選択により、例えば円筒形などの積層と成形が同時に可能などの利点もある。本研究では、EPD法により層間の制御された積層コンポジットを

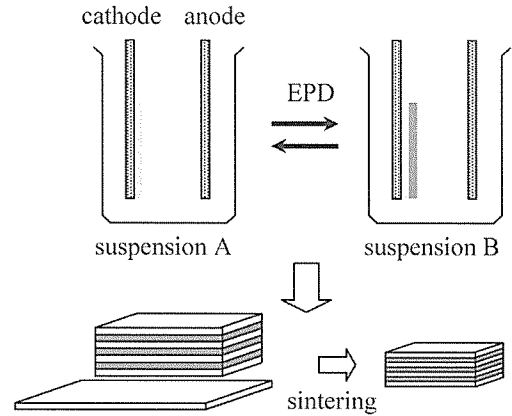


図 4.3 EPD 法による積層体作成方法の模式図

作成して、その機械的および機能的性質を調べることを目的とした。

4.3.2 実験

EPD法による積層体作成方法の概念図を図4.3に示す。3 mol% Y₂O₃添加ジルコニアおよびアルミナの水系または非水系サスペンションを用い、図4.3に示す手順により得られた交互堆積体を無加圧焼結して、ジルコニア/アルミナ積層コンポジットを作成した。これをダイヤモンドカッターで切り出した試験片について、ピッカース圧子またはプライヤーにより外部より破壊を生じさせた時のクラック進展の様子をSEMにより観察した。

また、積層コンポジットをダイヤモンドカッターで切り出し、堆積層に対し水平および垂直の2方向における電気伝導度を交流インピーダンス法により測定した。

4.3.3 結果と考察

作成したジルコニア/アルミナ積層コンポジットの界面付近の組織写真を図4.4に示す。無加圧焼結にもかかわらず界面の密着性に優れている様子が観察される。作成されたジルコニア/アルミナ積層コンポジット界面には、図4.5に模式的に示すように、焼結後のジルコニアとアルミナの収縮率の差から、アルミナに圧縮応力、ジルコニアに引張応力が作用する [16]。特に、アルミナ層外側の自由表面には、アルミナ層を中心で剥離させるような強い応力が生じる [17]。

$$\sigma_{R1} = \epsilon_M E'_1 \left(1 + \frac{t_1 E'_1}{t_2 E'_2} \right)^{-1} \quad (4.1)$$

$$\sigma_{R2} = -\sigma_{R1} \frac{t_1}{t_2} \quad (4.2)$$

$$\epsilon_M = \int_{T_R}^{T_S} (\alpha_2 - \alpha_1) dT \quad (4.3)$$

$$\sigma_{yy} = \frac{2}{\pi} \left(\theta - \frac{1}{2} \sin 2\theta \right) \sigma_M \quad (4.4)$$

但し、 $E' = E / (1 - \nu)$ 、 $\tan 2\theta = t / 2x_0$ 。ここで、 t : 層厚、 E

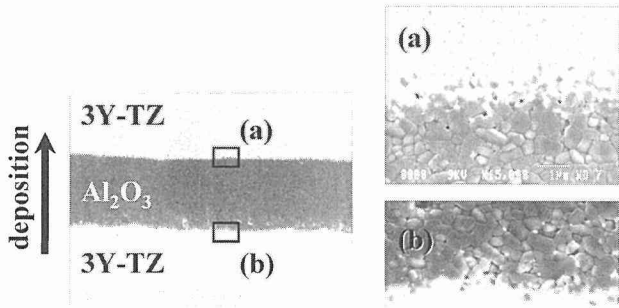


図 4.4 EPD 法により作成したジルコニア/アルミナ積層コンポジットの界面組織

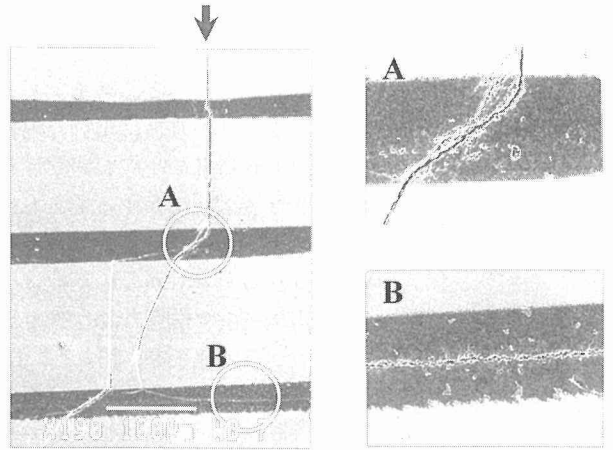


図 4.6 ジルコニア/アルミナ積層コンポジット内における亀裂進行の様子

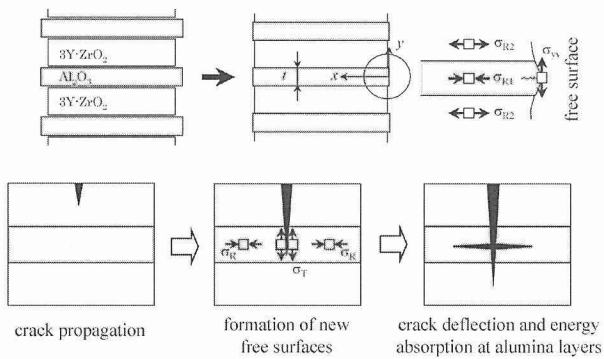


図 4.5 ジルコニア/アルミナ積層コンポジットに作用する応力

: Young 率, ν : Poisson 比, α : 熱膨張係数

このような積層コンポジットに対し垂直方向に外部よりクラックが導入されたときの様子を図 4.6 に示す。亀裂の進行によりコンポジット内部に自由表面が生成し、亀裂がアルミナ層を通過する度に破壊エネルギーの一部はアルミナ層の剥離に消費される。こうして、挿入されたアルミナ層の厚さがジルコニア層の厚さに対して適当な場合、マトリックスであるジルコニアに導入された破壊亀裂はアルミナ層との界面で伝播方向を変え、破壊エネルギーをアルミナ層で吸収させることができることが、本研究により実験的に示された。

焼結後の積層コンポジットの光学写真と模式図を図 4.7 に示す。ジルコニアマトリックス中にアルミナ層が 6 枚挿入された構造をしており、平均層厚は、アルミナで $47\mu\text{m}$ 、ジルコニアで $215\mu\text{m}$ であった。堆積層に対し水平および垂直方向の測定により得られた複素インピーダンスプロットの第 1 円弧の解析から求めた見かけの電気伝導度と温度の関係を図 4.8 に示す。活性化エネルギーは、水平方向で 0.84eV 、垂直方向で 1.81eV であり、それぞれ、ジルコニアの酸素イオン伝度(粒内)およびアルミナのホール伝導の活性化エネルギーに一致した。このように、作成したジルコニア/アルミナ積層コンポジットは、層に対し水平方

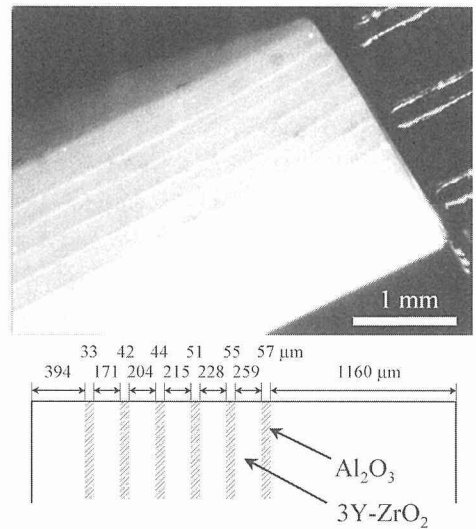


図 4.7 ジルコニア/アルミナ積層コンポジットの断面図

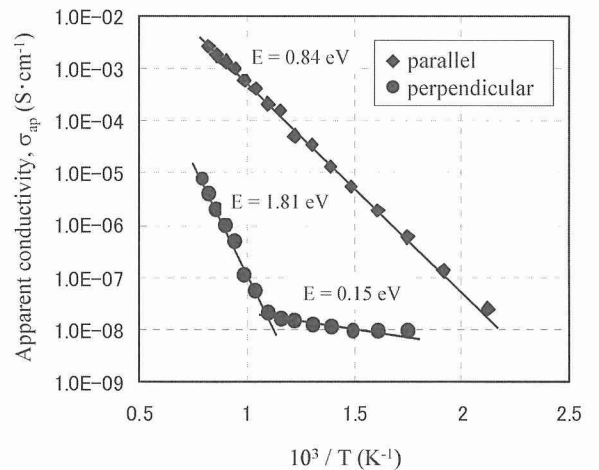


図 4.8 積層方向に対し水平及び垂直方向における見かけの電気伝導度のアレニウスプロット

向でジルコニア、垂直方向でアルミナの電気的性質を示し、マクロ的な電気伝導度異方性が示された。こうした電気伝導度異方性を持つ多結晶セラミックスバルク体は、センサーなどへ応用が可能と思われる。

5. まとめ

コロイドプロセスは、伝統的なセラミックスの成型法— 鋳込み成型法—として古くから使用されている。この手法にコロイド科学の知見を取り入れ、微粒子の特性を生かした成型法として注目されて来た。さらに、外界から電界・磁界を印加することにより、高度に微構造を制御する手法として期待される。一例として、水系のEPDプロセス、および強磁場印加コロイドプロセス— 粒成長による高配向構造体の作製について紹介した。今後、適用系の拡大とともに、粒子サイズを変化させること、さらに、ヘテロ凝集、表面被覆などのスラリー中での複合粒子作製手段と併用することで、ナノポア構造、傾斜組織構造、高次の階層構造、高配向構造体などの特殊な物質・材料の創製も可能となろう。

参考文献

- 鈴木達, 目 義雄, 平賀啓二郎: 「 Al_2O_3 - 15 vol% ZrO_2 微粒子系のコロイドプロセス」, 粉体および粉末冶金」44 (1997) 356-361.
- T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga: 「Effect of Ultrasonication on Colloidal Dispersion on Al_2O_3 and ZrO_2 Powders in pH Controlled Suspension」, Mater. Trans., JIM, 39 (1998) 689-692.
- Y. Hirata and I.A. Aksay, 「Particle Segregation during Colloidal Filtration」, in Proceedings of the International Workshop for Advanced Materials Technology, Ceramics IV, Nagoya, Japan Fine Ceramic Center, 1988, pp. 3-15.
- T. Kimura, A. Takenaka and T. Yamaguchi: Advanced Materials (93, I/A; Ceramics, Powders, Corrosion and Advanced Processing, edited by N. Mizutani et al. Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., Volume 14A, 793 (1994).
- C. Uyeda: 「Rotational motion of inorganic diamagnetic crystals induced in the magnetic field」, Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993), L268-L270.
- Ph. Colomban, ed., "Proton Conductors: Solid, Membranes and Gel-Materials and Devices", Cambridge University Press (1992) pp. 1-326.
- W.A. England and R.T.C. Slade, Solid State Commun., 33, 997 (1980).
- 中島 仁, 本間 格, "第26回固体イオニクス討論会講演予稿集", 固体イオニクス学会 (2000) pp. 64-65.
- T. Kudo, Nature, 312, 537 (1984).
- H. Okamoto, K. Yamanaka, and T. Kudo, Mat. Res. Bull., 21, 551 (1986).
- P. Sarker and P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 79, 1987 (1996).
- H. Uchida, N. Maeda, and H. Iwahara, Solid State Ionics, 11, 117 (1983).
- W.A. England, M.G. Cross, A. Hamnet, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough, Solid State Ionics, 1, 231 (1982).
- K.D. Kreuer, Chem. Mater., 8, 610 (1996).
- P.S. Nicholson, P. Sarkar and D. De, Proc. Composites at Lake Louise '97, 54 (1997).
- O. Prakash, P. Sarkar and P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc., 78, 1125 (1995).
- M. Oechsner, C. Hillman and F.F. Lange, J. Am. Ceram. Soc., 79, 1834 (1996).

研究発表

(口頭)

- T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga "Fabrication of nanostructured monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing", MRS Spring Meetings (1998, 5) San Francisco.
- 目 義雄, 鈴木 達, 阿久津智, 平賀啓二郎, "立方晶 ZrO_2 - Al_2O_3 系のコロイドプロセス", 粉体粉末冶金協会春季大会 (1998, 6).
- 目 義雄, 鈴木 達, 平賀啓二郎, "ジルコニア添加アルミナ系セラミックスの微構造制御と超塑性特性", 同上
- 野沢星輝, 柳谷高公, 羽田 肇, 平賀啓二郎, 中野恵司, 目 義雄, 一ノ瀬昇, "多結晶体 YAG の高温引張変形", 同上
- 鈴木 達, 目 義雄, 中野恵司, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスで作製した ZrO_2 分散 Al_2O_3 基セラミックスの組織と引張り変形", 同上
- Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T.S. Suzuki and K. Hiraga, "Preparation of fine-grained zirconia and alumina ceramic systems through colloidal processing", 9th CIMTEC (1998, 6) Florence, Italy.
- Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, "Preparation and some properties of SiO_2 -doped ZrO_2 ", ibid.
- T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, "Superplastic Tensile Ductility in a Zirconia-Dispersed Alumina Produced by Colloidal Processing", Towards Innovation in Superplasticity II (1998, 9).
- 鈴木 達, 大塚秀幸, 目 義雄, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスによる SiC ウィスカー分散アルミナの作成", 日本金属学会秋季大会 (1998, 9).
- 目 義雄, 鈴木 達, 阿久津智, 平賀啓二郎, " ZrO_2 - Al_2O_3 系のコロイドプロセス", 同上
- 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, "ビスマス添加アンチモン酸の合成と電気伝導度測定", 日本セラミックス協会秋季シンポジウム (1998, 10).
- K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, "Preparation and electrical conductivity of bismuth-doped antimonite acids", MRS Fall Meeting (1998, 11) Boston.
- T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, "Colloidal Processing and Superplasticity of Monoclinic, Tetragonal-, and Cubic-zirconia Dispersed Aluminas", 日本 MRS 学術シンポジウム (1998, 12).
- S. Akutsu, Y. Sakka, T.S. Suzuki, K. Hiraga and S. Itou, "Colloidal processing and some properties of alumina dispersed tetragonal zirconia", ibid.
- 目 義雄, 鈴木 達, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスによるアルミナ基複合材料の作製", セラミックス基礎討論会 (1999, 1).
- 打越哲郎, Y. Fukada, D. De and P. S. Nicholson, "表面改質した Si_3N_4 粉の電気泳動析出", 同上
- T. Uchikoshi, Y. Fukada, D. De and P.S. Nicholson, "Electrophoretic Deposition of Surface-Modified Silicon Nitride Powder", Canadian Ceramic Society (1999, 2) Toronto.

- 18) T. Uchikoshi and P.S. Nicholson, "Yttria Coating on s-Silicon Nitride Powder by Metal Alkoxide Method", *ibid.*
- 19) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, "ビスマス添加アンチモン酸のプロトン伝導", 日本セラミックス協会年会 (1999, 3).
- 20) 目 義雄, 鈴木 達, 阿久津智, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスによるアルミナ添加正方晶ジルコニアの作製とその引張り変形特性", 同上.
- 21) 鈴木 達, 目 義雄, 阿久津智, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスにより作成したアルミナ添加ジルコニアの超塑性", 日本金属学会 (1999, 3).
- 22) B.D. Hatton, Y. Sakka and T.S. Suzuki, "Comparison of fine-grained zirconia prepared by slip casting and electrophoretic deposition", *ibid.*
- 23) 目 義雄, 打越哲郎, 小澤 清, 森田孝治, 平賀啓二郎, "種々の手法による微量 SiO₂ 添加正方晶 ZrO₂ 微細粒の作成とその特性", 同上.
- 24) K. Ozawa, Y. Sakka, and M. Amano, "Preparation of polycrystalline antimonitic acid films by electrophoretic deposition", 10th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites (Sol-Gel '99) (1999, 9).
- 25) 目 義雄, 鈴木 達, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスによるアルミナ添加ジルコニア系微細粒の作成とその特性", 固体の反応性討論会 (1999, 9).
- 26) O. Vasylykiv, H. Borodians'ka and Y. Sakka, "Control Synthesis of zirconia (3Y-TZ) nano-powders by oxalate processing", 日本化学会秋期大会 (1999, 9).
- 27) 打越哲郎, 小澤 清, 目 義雄, "アルミナ水系サスペンションの電気泳動堆積", 日本セラミックス協会第12回秋期大会 (1999, 10).
- 28) O. Vasylykiv, H. Borodians'ka, Y. Sakka, T.S. Suzuki and T. Uchikoshi, "Control synthesis and colloidal processing of zirconia (3Y-TZ) nano-powder by oxalate processing", *ibid.*
- 29) B. Hatton, Y. Sakka, T.S. Suzuki and T. Uchikoshi, "Preparation of fine-grained Alumina-Zirconia Systems by EPD and Slip Casting", *ibid.*
- 30) 目 義雄, 袖山研一, 古林孝夫, "ガラス質火山岩から作製した微粒中空体の白色度", 同上.
- 31) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, "電気泳動法によるアンチモン酸薄膜の作製", 同上.
- 32) K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, "Electrical properties of bismuth-doped antimonitic acids", The 1999 Joint International Electrochemical Society Meeting (1999, 10) Hawaii.
- 33) Y. Sakka, T.S. Suzuki, S. Akutsu and K. Hiraga, "Ionic conductivity and superplasticity of fine-grained alumina dispersed zirconia ceramics prepared by colloidal processing", Composites at Lake Louise'99 (1999, 11) Lake Louise, Canada.
- 34) T. Uchikoshi and Y. Sakka, "Electrophoretic Deposition of Aqueous Alumina Suspension", *ibid.*
- 35) 目 義雄, 鈴木 達, 大塚秀幸, 廣田憲之, 北沢宏一, "強磁場印加コロイドプロセスによる配向制御", 粉体粉末冶金協会秋期講演会 (1999, 11).
- 36) 目 義雄, 石井辰典, 平賀啓二郎, 伊藤 滋, "MgO 微粒子水系スラリーのコロイドプロセス", 同上.
- 37) 鈴木 達, 目 義雄, 平賀啓二郎, "スリップキャスト成形体の放電焼結", 同上.
- 38) 奥山秀男, 本間一廣, 大野 悟, "高周波プラズマ CVD による超微粒子修飾金属粒子の合成", 同上.
- 39) 鈴木 達, 目 義雄, 森田孝治, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスで作成したアルミナ微量添加ジルコニアの高速超塑性", 日本金属学会 H11 年度秋期大会 (1999, 11).
- 40) Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Morita and K. Hiraga, "Preparation methods and superplastic properties of fine-grained silica or alumina doped tetragonal zirconia", MRS, 1999 Fall Meeting (1999, 11) Boston.
- 41) O. Vasylykiv, Y. Sakka, K. Hiraga and H. Borodians'ka, "Nonisothermal Synthesis of zirconia and zirconia-based nano-powder through oxalate processing", 日本 MRS 学術講演会・秋期大会 (1999, 12).
- 42) 打越哲郎, 小澤 清, 目 義雄, "電気泳動法による水系サスペンションからの無気泡堆積体の作製", 同上.
- 43) Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, "Morphology and Hydrogen Desorption Characteristic of Ni-TiN Nanocomposite Particles Prepared by DC Plasma and RF Plasma", *ibid.*
- 44) K. Ozawa, Y. Sakka, and M. Amano, "Preparation and proton conductivity of antimonitic acid films by electrophoretic deposition", *ibid.*
- 45) 鈴木 達, 大塚秀幸, 目 義雄, 平賀啓二郎, 廣田憲之 (東大), 北沢宏一 (東大), "SiC-アルミナ系サスペンションの磁場中スリップキャストによる SiC ウィスカの配向", 同上.
- 46) 打越哲郎, B. Hatton, 目 義雄, "電気泳動堆積法によるセラミックス積層体の作製", 第38回セラミックス基礎科学討論会 (2000, 1).
- 47) 打越哲郎, 鈴木 達, 目 義雄, "セラミックス水系サスペンションを用いた電気泳動堆積", 第4回電気泳動法によるセラミックスの高次成形法研究討論会 (2000, 3).
- 48) 打越哲郎, B. Hatton, 目 義雄, "電気泳動析出法によるアルミナ/ジルコニア積層体の作製", 日本セラミックス協会 2000 年年会 (2000, 3).
- 49) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, "種々の金属酸化物を添加したアンチモン酸のプロトン伝導度", 同上.
- 50) B. Hatton, 目 義雄, 打越哲郎, "非水系ジルコニア微粒子サスペンションの電気泳動析出における洗浄の影響", 同上.
- 51) Y. Sakka, "Processing of Fine Particles for Highly Controlled Ceramic Microstructures", Annual Meeting of American Ceramic Society (2000, 4) St. Louis, America.
- 52) Y. Sakka, K. Hiraga, T. Ishii and S. Ito, "Preparation of fine-grained MgO-based Ceramics by Colloidal Processing of aqueous slurries", 7th International Conference on Ceramic Processing Science (2000, 5).
- 53) O. Vasylykiv, Y. Sakka and K. Hiraga, "Chemical Synthesis of zirconia-based nano-powders, its colloidal processing and sintering", *ibid.*
- 54) O. Vasylykiv, Y. Sakka and K. Hiraga, "Hydroxide Synthesis and Colloidal Processing of Yttria Nano-Powder", *ibid.*
- 55) 鈴木 達, 大塚秀幸, 目 義雄, 平賀啓二郎, 北沢宏一, "強磁場中スリップキャストによるアルミナの配向", 粉体粉末冶金協会春季大会 (2000, 5).
- 56) 石垣隆正, 目 義雄, 伊ヶ崎文和, 北沢宏一, "協奏増幅を利用した材料のプロセッシング", 同上.
- 57) 目 義雄, 打越哲郎, B. Hatton, "アルミナおよびジルコニア系サスペンションのスリップキャストと電気泳動析出", 同上.
- 58) 目 義雄, 鈴木 達, 森田孝治, 平賀啓二郎, "コロイドプロセスによるアルミナ添加ジルコニア系微細粒の作成と超塑性特性", 無機マテリアル学会・第100回学術講演会 (2000,

- 6).
 59) 松本 徹, 目 義雄, 鈴木 達, 平賀啓二郎, “コロイドプロセスによるマグネシアおよびチタニア添加ジルコニア系微細粒の作成と特性”, 同上.
 60) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Hydroxide Synthesis, Colloidal Processing and Sintering of Nano-Size 3Y-Tz Powders”, Nano2000 (2000, 8).
 61) Y. Sakka, T.S. Suzuki, K. Morita, K. Nakano and K. Hiraga, “Colloidal Processing and Superplastic Properties of Zirconia and Alumina Based Nanocomposite”, *ibid.*
 62) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Hydrothermal Preparation, Colloidal Processing and Sintering of Zirconia-Alumina Nano Composites Processing”, Materials Week, International Congress on Advanced Materials, their Processes and Applications (2000, 9) Munich, ドイツ.
 63) 打越哲郎, 目義 雄, “水系アルミナサスペンションの電気泳動堆積効率”, 日本セラミックス協会第 13 回秋季シンポジウム (2000, 10).
 64) 目 義雄, 鈴木 達, 大塚秀幸, 北澤宏一, “強磁場印加スリップキャストによる微粒子およびウィスカーの配向制御”, 同上.
 65) 打越哲郎, 久重哲郎, 目 義雄, 伊藤 滋, “イットリア微粒子水系サスペンションの電気泳動堆積”, 同上.
 66) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, “種々の金属酸化物を添加したアンチモン酸の合成とプロトン伝導度 (II)”, 同上.
 67) 奥山秀男, 本間一廣, 大野 悟, 目 義雄, “アークプラズマにより作製した Pd 超微粒子の厚膜化”, 粉体粉末冶金協会秋季大会 (2000, 10).
 68) Y. Sakka, T. Uchikoshi and B. Hatton, “Processing of zirconia and alumina fine particles through electrophoretic desposition”, International Conference on Colloid and Surface Science (2000, 11).
 69) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Hydrothermal Synthesis of Nano-Size ZrO₂ Powder, Its Characterization and Colloidal Processing”, *ibid.*
 70) K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, “Proton Conductivity and Water Adsorption Behavior of Complex Antimonic acids”, *ibid.*
 71) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Controlled Processing and Properties of Zirconia Based Nano-Composites”, PM 2000 : Powder Metallurgy World Congress (2000, 11).
 72) Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Morita and K. Hiraga, “Superplasticity of Fine-grained Zirconia-Based Ceramics Prepared by Colloidal Processing”, *ibid.*
 73) K. Ozawa, Y. Sakka, and M. Amano, “Bi, Y, and Al-Doped Antimonic Acids : Preparation, Electrical Properties, and Water Adsorption Behavior”, Materials Research Society 2000 Fall Meeting (2000, 11) Boston.
 74) 丸山耕一, 松下明行, 小澤 清, 目 義雄, 中住征治, 入野野修, “ゾル-ゲル法による酸化鉄微粒子の作製と磁気特性”, 第 20 回表面科学講演大会 (2000, 11).
 75) 松本 徹, 目 義雄, 鈴木 達, 森田孝治, 平賀啓二郎, 守吉佑介, “コロイドプロセスによる MgO および TiO₂ 添加 Y-TZ 微細粒の作成と超塑性特性”, 日本 MRS 学術シンポジウム (2000, 12).
 76) 石井辰則, 目 義雄, 鈴木 達, 森田孝治, 平賀啓二郎, 伊藤 滋, “コロイドプロセスによる Al₂O₃ および Mn₃O₄ 添加正方晶 Y-ZrO₂ 微細粒の作製と超塑性”, 同上.
 77) O. Vasylykiv, Y. Sakka and K. Hiraga, “Deagglomeration of zirconia nano-powder”, *ibid.*
 78) 打越哲郎, 久重哲郎, 目 義雄, “ポリエチレンイミンによるイットリア水系サスペンションの安定化と EPD”, 第 39 回セラミックス基礎科学討論会 (2001, 1).
 79) 打越哲郎, 目 義雄, “アルミナ水系および非水系サスペンションの電気泳動堆積効率”, 第 5 回電気泳動法によるセラミックスの高次形成法研究討論会 (2001, 3).
 80) 打越哲郎, B.D. Hatton, 目 義雄, P.S. Nicholson, “電気泳動法によるジルコニア/アルミナ積層コンポジットの作成と電気的特性”, 日本セラミックス協会 2001 年年会 (2001, 3).
 81) 小澤 清, 江口美佳, 目 義雄, “ゾル-ゲル法による Li-V 複合酸化物の合成”, 同上.
 82) 鈴木 達, 目 義雄, 北澤宏一, “強磁場印加スリップキャストと熱処理による高配向アルミナの作成”, 同上.
 83) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, “複合アンチモン酸の合成とプロトン伝導度”, 日本化学会第 79 春季年会 (2001, 3).
 84) 丸山耕一, 松下明行, 小澤 清, 目義雄, 中住征治, 入野野修, “湿式法により作製したヘマタイト微粒子の磁気特性”, 第 48 回応用物理学関係連合講演会 (2001, 3).
 85) T. Uchikoshi and Y. Sakka, “Electrophoretic deposition and its use to synthesize ceramic/ceramic laminate composites from aqueous suspensions”, International Symposium on Soft Solution Processing (2000, 12).
 (誌上)
 1) T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, “Effect of Ultrasonication on Colloidal Dispersion of Al₂O₃ and ZrO₂ powders in pH Controlled Suspensions”, Mater. Trans. JIM, 39, 689-92 (1998).
 2) 石垣隆正, 佐藤忠夫, 田中順三, 目 義雄, 守吉佑介, “高周波熱プラズマで処理したチタンカーバイト粉末の Al₂O₃-TiC 複合セラミックスへの応用”, 日本金属学会誌, 63, 82-89 (1999).
 3) M. Eguchi, K. Ozawa, Y. Sakka and T. Kishi, “Lithium Insertion Behaviour of (H₃N (CH₂)₃NH₃) [V₄O₁₀]”, Jpn. J. Powder & Powder Met., 46, 305-311 (1999).
 4) 目 義雄, 平賀啓二郎, “ジルコニアおよびアルミナ系微細粒セラミックスの調整と超塑性特性”, 日本化学会誌, 8, 497-508 (1999).
 5) B.D. Hatton, T.S. Suzuki and Y. Sakka, “A Comparison of Fine-Grained Alumina-Zirconia Prepared by Slip Casting and Electrophoretic Deposition”, Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 46, 1284-91 (1999).
 6) S. Akutsu, Y. Sakka, T.S. Suzuki, K. Hiraga and S. Ito, “Colloidal processing and some properties of alumina dispersed tetragonal zirconia”, Trans. MRS Japan., 24, 623-26 (1999).
 7) T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, “Colloidal Processing and Superplasticity of Monoclinic, Tetragonal, and Cubic-Zirconia Dispersed Aluminas”, Trans. MRS Japan., 24, 675-78 (1999).
 8) Y. Sakka, K. Sodeyama and T. Furubayashi, “Whiteness of Fine Hollow Microspheres Prepared from Vitric Volcanic Materials”, J. Ceram. Soc. Japan, 108, 108-11 (2000).
 9) Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, “Morphology and Hydrogen Desorption Characteristic of Ni-TiN Nanocomposite Particles Prepared by DC Plasma and RF Plasma”, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 25, 43-46 (2000).
 10) T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton and Y. Sakka, “Fabrication of Bubble-free Compacts from Aqueous

- Suspensions by Electrophoretic Deposition”, *ibid.*, 25, 107-10 (2000).
- 11) K. Ozawa, Y. Sakka, and M. Amano, “Preparation and proton conductivity of antimonite acid films by electrophoretic deposition”, *ibid.*, 25, 111-14 (2000).
 - 12) 目 義雄, 打越哲郎, B. Hatton, “アルミナおよびジルコニア系サスペンションのスリップキャストと電気泳動堆積”, *粉体および粉末冶金*, 47, 1015-20 (2000).
 - 13) 鈴木 達, 大塚秀幸, 目 義雄, 平賀啓二郎, 北沢宏一, “強磁場中スリップキャストと熱処理による配向性アルミナの作製”, *粉体および粉末冶金*, 47, 1010-14 (2000).
 - 14) 打越哲郎, Y. Fukada, 鈴木 達, P.S. Nicholson, “電気泳動堆積法による窒化ケイ素セラミックスの作成”, *粉体および粉末冶金*, 47, 1021-25 (2000).
 - 15) O. Vasylykiv, Y. Sakka and K. Hiraga, H. Borodians'ka, “Nonisothermal Synthesis of Zirconia and Zirconia-Based Nano-Powder through Oxalate Processing”, *Trans. Mater. Res. Soc. Japan*, 25(2000) 1195-98.
 - 16) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Synthesis and Sintering of Zirconia Nano-Powder by Non-Isothermal Decomposition from Hydroxide”, *J. Ceram. Soc. Japan*, 109 (2001) 500-505.
 - 17) 奥山秀男, 本間一廣, 大野 悟, 目 義雄, “アークプラズマにより作製したPd超微粒子の厚膜化”, *粉体および粉末冶金*, 48 (2001) 353-357.
 - 18) 鈴木 達, 目 義雄, 北澤宏一, “強磁場中スリップキャストによるSiCウィスカー分散Al₂O₃の配向,” *J. Ceram. Soc. Japan*, 109 (2001) 886-90.
 - 19) K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, “Preparation and electrical conductivity of three types of antimonite acid films”, *J. Mater. Res.*, 13, 830-33 (1998).
 - 20) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, “Preparation of fine-grained monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing”, *J. Mater. Res.*, 13, 840-43 (1998).
 - 21) T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa and K. Hiraga, “Pressure Filtration and Sintering of Fine Zirconia Powder”, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 18, 669-74 (1998).
 - 22) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, “Fabrication of Nanostructured Monoclinic Zirconia Ceramics by Colloidal Processing”, *MRS Symp. Proc.*, 520, 103-7 (1998).
 - 23) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, “Preparation of Fine-Grained Zirconia Systems by Colloidal Processing”, *Ceramic Trans.*, 83, 233-40 (1998).
 - 24) Y. Sakka and K. Sodeyama, “Preparation of Shirasu/alumina lightweight composites through a colloidal processing”, *Ceramic Trans.*, 83, 283-90 (1998).
 - 25) T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, “Superplastic Tensile Ductility in a Zirconia-Dispersed Alumina Produced by Colloidal Processing”, *Mater. Sci. Forum.*, 304-306, 489-94 (1999).
 - 26) K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, “Preparation and electrical conductivity of bismuth-doped antimonite acids”, *MRS Symp. Proc.*, 548, 599-604 (1999).
 - 27) K. Sodeyama, Y. Sakka and Y. Kamino, “Preparation of fine expanded perlite”, *J. Mater. Sci.*, 34, 2461-68 (1999).
 - 28) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, “Preparation and some Properties of SiO₂-Doped ZrO₂”, *Advances in Science and Technology*, 14, 81-88 (1999).
 - 29) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T.S. Suzuki and K. Hiraga, “Preparation of Fine-Grained Zirconia and Alumina Ceramic Systems through Colloidal Processing”, *Advances in Science and Technology*, 14, 593-604 (1999).
 - 30) T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Hiraga, “Effect of Silica Doping on the Electrical Conductivity of 3 mol% Ytria-stabilized Tetragonal Zirconia Prepared by Colloidal Processing”, *J. Electroceram.*, 4 : S1, 113-20 (1999).
 - 31) K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, “Preparation of Polycrystalline Antimonite Acid Films by Electrophoretic Deposition”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19, 595-98 (2000).
 - 32) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Nonisothermal Synthesis of Ytria Stabilized Zirconia Nano-Powder Through Oxalate Processing. Part I Characterization of (Y-Zr) Oxalate Synthesis and Its Decomposition”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2196-2202 (2000).
 - 33) T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Morita and K. Hiraga, “Enhanced Superplasticity in a Alumina-Containing Zirconia Prepared by Colloidal Processing”, *Scripta Materialia*, 43(2000) 705-10.
 - 34) K. Sodeyama and Y. Sakka, “The Manufacturing Process of Fine Shirasu-Balloons Using a Fluidized Sand-Bed Furnace”, *Adv. Powder Technol.*, 11(2000) 503-16.
 - 35) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Hydrothermal Preparation, Colloidal Processing and Sintering of Zirconia-Alumina Nano Composites Processing”, *Proceedings Materials Week 2000*.
 - 36) Y. Sakka, T. Uchikoshi and B. Hatton, “Processing of Zirconia and Alumina Fine Particles through Electrophoretic Desposition”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 132(2001) 343-46.
 - 37) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Hydrothermal Synthesis of Nano-Size ZrO₂ Powder, Its Characterization and Colloidal Processing”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 132(2001) 233-36.
 - 38) K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, “Proton Conductivity and Water Adsorption Behavior of Complex Antimonite Acids”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 132(2001) 921-24.
 - 39) O. Vasylykiv and Y. Sakka, “Controlled Processing and Properties of Zirconia Based Nano-Composites”, *Proc. PM'2000*, (2001) 1480-83.
 - 40) Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Morita and K. Hiraga, “Superplasticity of Fine-Grained Zirconia-Based Ceramics Prepared by Colloidal Processing”, *Proc. PM'2000*, (2001) 871-74.
 - 41) T. Uchikoshi, K. Ozawa, B.D. Hatton and Y. Sakka, “Dense, Bubble-free Ceramic Deposits from Aqueous Suspensions by Electrophoretic Deposition”, *J. Mater. Res.*, 16 2 (2001) 321-24.
 - 42) B. Hatton and Y. Sakka, “Influence of Washing on Zirconia Powder for Electrophoretic Deposition”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 3 (2001) 666-68.
 - 43) Y. Sakka, K. Hiraga, T. Ishii and S. Ito, “Preparation of Fine-Grained MgO-Based Ceramics by Colloidal Processing of Aqueous Slurries”, *Ceramic Transactions*, 112, (2001) 441-46.
 - 44) O. Vasylykiv, Y. Sakka and K. Hiraga, “Chemical Synthesis of Zirconia-Based Nano-Powders, its Colloidal Processing and Sintering”, *Ceramic Transactions*, 112, (2001) 11-16.
 - 45) O. Vasylykiv, Y. Sakka and K. Hiraga, “Hydroxide Synthesis and Colloidal Processing of Ytria Nano-Powder”, *Ceramic Transactions*, 112, (2001) 17-22.

- 46) Y. Sakka, T.S. Suzuki, K. Morita, K. Nakano and K. Hiraga, "Colloidal Processing and Superplastic Properties of Zirconia and Alumina Based Nanocomposites", *Scripta Mater.*, 44(2001)2075-2078.
- 47) O. Vasylykiv and Y. Sakka, "Hydroide Synthesis, Colloidal Processing and Sintering of Nano-Size 3Y-TZ Powders", *Scripta Mater.*, 44(2001)2219-2223.
- 48) T.S. Suzuki, Y. Sakka and K. Kitazawa, "Orientation Amplification of Colloidally Filtrated Alumina in a Strong Magnetic Field by Sintering", *Adv. Eng. Mater.*, 3(2001) 163-65.
- 49) Y. Sakka, K. Ozawa, T. Uchikoshi and K. Hiraga, "Colloidal Processing and Ionic Conductivity of Fine-Grained Cupric-Oxide-Doped Tetragonal Zirconia", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 2129-31.
- 50) T.S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, "Effect of Ultrasonication on the Microstructure and Tensile Elongation of Zirconia-Dispersed Alumina Ceramics Prepared by Colloidal Processing", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001)2132-34.
- 51) O. Vasylykiv and Y. Sakka, "Synthesis and Colloidal Processing of Zirconia Nano-Powder", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001)2484-88.
- 52) O. Vasylykiv and Y. Sakka, "Nonisothermal Synthesis of Yttria Stabilized Zirconia Nano-Powder Through Oxalate Processing, Part II Characterization of (Y-Zr) Oxalate Synthesis and Its Decomposition", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001)2489-94.
- 53) K. Ozawa, Y. Sakka, and M. Amano, "Preparation, Electrical Properties, and Water Adsorption Behavior of $(1-x)\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Bi}, \text{and Y}; 0 < x < 1$)", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 658 (2001) GG9.1.1-1.6.
- 54) 袖山研一, 目 義雄, "微粒シラスバルーンの作成とその応用", *無機マテリアルズ*, 7, 313-22 (2000).
- 55) 打越哲郎, 目 義雄, "電気泳動法によるセラミックスプロセッシングと水素吸蔵金属の利用", *セラミックス*, 35, 521-24 (2000).
- 56) 大塚秀幸, 許 亜, 目 義雄, 和田 仁, "強磁場を利用した金属, セラミックの組織制御", *セラミックス*, 35, 512-16 (2000).
- 57) 石垣隆正, 目 義雄, 伊ヶ崎文和, 北澤宏一, "協奏増幅を利用した材料プロセッシング", *粉体および粉末冶金*, 47 (2000) 965-974.
- 58) 石垣隆正, 目 義雄, 伊ヶ崎文和, 北澤宏一, "協奏反応場の増幅制御を利用した材料プロセッシング", *工業材料*, 48 (2000) 73-76.
- 59) 目 義雄, 鈴木 達, 打越哲郎, 小澤 清, 平賀啓二郎, "外界制御コロイドプロセスによる特殊構造物質の創製", *粉砕*, No. 44 (2000) 48-54.
- 60) 小泉光恵, 目 義雄, 中條 澄, 新原皓一 編集, *ナノマテリアルの最新技術*, シーエムシー, (2001).

(特許)

- 1) "ビスマス固溶アンチモン酸", 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 天野宗幸, 平成 11 年 7 月 2 日, 特許第 945975 号
- 2) "単斜晶ジルコニア緻密焼結体とその製造方法", 打越哲郎, 小澤 清, 目 義雄, 平賀啓二郎, 平成 11 年 7 月 16 日, 特許第 2952349 号
- 3) "高プロトン伝導性アンチモン酸膜とその製造方法", 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 天野宗幸, 平成 11 年 12 月 17 日, 特許第 3012918 号
- 4) "セラミック成形体の製造方法", 打越哲郎, 小澤 清, 目 義雄, 平成 11 年 10 月 5 日, 特願平 11-284950
- 5) 超微粒子厚膜の形成方法, 奥山秀男, 本間一廣, 大野 悟, 目 義雄, 特願 2000-316771 (平成 12 年 10 月 17 日)
- 6) 配向性セラミック焼結体およびその製造方法, 鈴木 達, 目 義雄, 特願 2000-317323 号 (平成 12 年 10 月 18 日)
- 7) 電気伝導度異方性を有するセラミックおよびその製造方法, 打越哲郎, 目 義雄, 特願 2001-070536 (平成 13 年 3 月)

MMC の強化繊維周囲のひずみ解析に関する研究

振興調整費 重点基礎研究

担当研究部（研究グループ）及び研究従事者

プロセス制御研究部

田中義久*1、増田千利*2、劉 玉付*1

平成 12 年度

要 約

金属基複合材料 (MMC) の強化繊維の分布状態、繊維周囲の局所領域におけるマトリックスの塑性挙動、およびそれに起因して生じる界面剥離やボイドの形成機構、隣接繊維との関連性や巨視的き裂に成長する機構を明らかにすることを目的として、走査型電子顕微鏡 (SEM) チャンバー内で MMC の負荷過程における損傷の in-situ 観察を行い、強化材周囲のひずみ分布を実験的に解析することにより、局所塑性ひずみ分布と界面の剥離現象などのマイクロな損傷進展機構を解明するための技術開発を行った。

SiC 粒子強化 Al 合金複合材料にフォトリソグラフィを利用して、間隔 $5\mu\text{m}$ のマイクロドットを描画し、変形前後の画像データを解析することにより、強化材周囲のひずみ分布を実験的に解析し測定した。その結果、粒子周囲のマトリックスの等価ひずみ量が約 6% 近傍でマトリックス/粒子の界面剥離挙動が生じた。高アスペクト比の粒子では、剥離現象と同程度のひずみ量で粒子割れを生じた。粒子が密集している領域では、巨視的ひずみ量に対して 2~3 倍程度の局所ひずみが生じることが明らかとなった。本マクログリッド描画技術では、最小 $1.5\mu\text{m}$ の間隔で試験片上に描画することが可能であり、局所ひずみ計測の空間分解能を向上させることができる。しかし、描画は試験片表面の凹凸に大きく依存しており、今後、凹凸が少ない研磨技術を確立する必要がある。

1 緒 言

金属基複合材料 (MMC) の力学特性は構成素材、強化繊維の分布状態、製造プロセスで生じる繊維/マトリックス間の界面反応による繊維劣化や界面剥離、マトリックスのせん断特性などの変化によって大きく影響を受ける。従って、強化繊維の分布状態、繊維周囲の局所領域におけるマトリックスの塑性挙動、およびそれに起因して生じる界面剥離やボイドの形成機構、隣接繊維との関連性や巨視的き裂に成長する機構を明らかにする必要がある。これまで有限要素法などのモデルにより、不均質異方性を有する金属基複合材料の界面剥離や粒子周囲のひずみ分布を求めているが、これまで多くのモデルが提案¹⁾されている中で、ほとんどが長方形もしくは円や楕円形の短繊維モデルを用いていること、直径や形状、方向などの分布状態が規則的に配列しているなど、実際の複合材料の特性予測を行うに至っていない。本研究では、走査型電子顕微鏡 (SEM)

チャンバー内で MMC の引張り試験により負荷過程における損傷の in-situ 観察を行い、強化材周囲のひずみ分布を実験的に解析することにより、局所塑性ひずみ分布と界面の剥離現象などのマイクロな損傷進展機構を解明することを目的とした。

2 実験方法

実験には、SiC 粒子強化 Al 合金 MMC (SiCp/Al) で、平均粒径約 $60\mu\text{m}$ の SiC 粒子を Al-6Si マトリックスに約 10% 含有させて、コンポキャスティング法により製造し、その後押し出し加工を施した複合材料を用いた。強化材周囲のひずみ分布を実験的に計測することを目的として、フォトリソグラフィにより鏡面研磨を行った短冊形の微小試験片上に、間隔を $5\mu\text{m}$ のマイクロドットを描画した。その一例を図 1 に示す。図中において、白く見えている点がマイクロドット、黒く見えているのが SiC 粒子、灰色がマトリックスである。図から明らかのように、粒子の形状は一定ではなく、不均質に分散しているのがわかる。粒子

*1 現在：材料基盤情報ステーション

*2 現在：早稲田大学

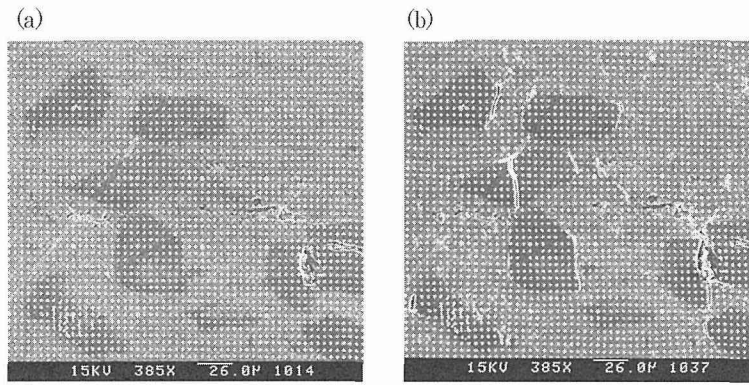


図 1 マイクロドットの観察例、(a) ひずみ 0%、(b) ひずみ 5.2%

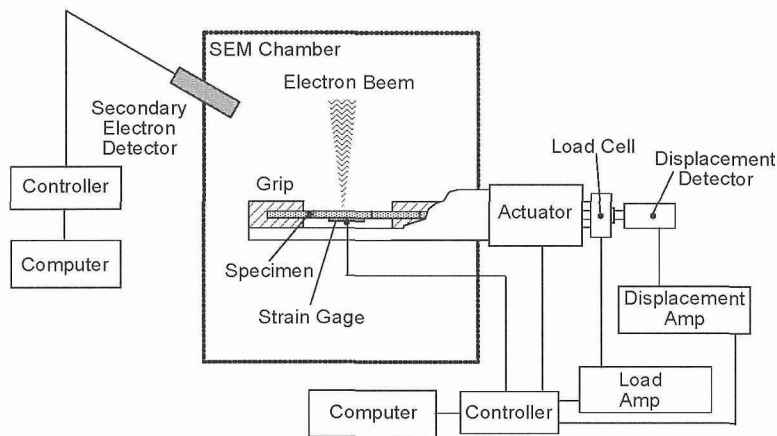


図 2 In-situ 局所ひずみ観察システム

周囲の変形挙動は、図 2 に示すような走査型電子顕微鏡のチャンバー内で in-situ 観察を行いながら、クロスヘッド速度を一定として、試料のひずみをそれぞれ 1.1~5.2% の範囲において段階的に増加させ、その時の画像データ (1024×1024) をコンピュータに取り込んだ。写真上で横方向が負荷方向で押し出し方向でもある。なお、ひずみは試験片の観察面の裏側に貼ったひずみゲージの出力から測定した。これらは別報にて開発したシステム²⁾と同様である。強化繊維周囲のひずみ分布は、全てのマイクロドットについて、変形前の 2 次元座標と変形後の座標とを比較³⁾することによって 2 次元ひずみ分布をコンピュータによる画像解析を行うことによって実験的に求めた。

2 実験結果および考察

図 3 (a)~(f) に、複合材料に 1.14%~5.2% の全ひずみを与えた場合の in-situ 観察例と、計算により得られた等価ひずみを 0.4~23.5% の範囲の等ひずみ線として写真上に併せて描いたものを示す。写真上で横方向が引張方向である。ひずみ分布を解析した領域は 270×270 μm である。(a) に示すように全ひずみ量が比較的初期の 1.12% におい

て、粒子周囲のマトリックス部において約 2 倍の等価塑性ひずみが生じている。また矢印で示した粒子の密集した領域では約 6% の局所ひずみが生じており、密集した粒子間では応力集中により局所ひずみが大きいことを示している。(b) に示した全ひずみ量が 2.52% では、粒子間のマトリックス中に引張方向に対して約 45 度方向に 3.5% のせん断塑性ひずみが生じている。また比較的アスペクト比の高い粒子 (矢印) に、同程度のひずみ量で割れを生じた。全ひずみ量が 3.45% では、図中矢印で示したマトリックス/粒子界面で剝離挙動が観察され、その時のマトリックス等価ひずみ量は約 6% で、粒子割れが生じたひずみ量より大きい。マクロな変形量がさらに増加すると、マトリックスのせん断塑性ひずみ量とその変形領域も増大しているのがわかる。粒子が密集している領域では、局所的に等価塑性ひずみ量が大きく作用しボイドが形成されたことが明らかである。SiC 粒子は解析結果からも明らかのように、ひずみの変化は認められず変形していないことが分かる。それに対してマトリックス領域では最大 20% 以上の局所ひずみが生じていることが明らかとなった。

粒子分散アルミ基複合材料の in-situ 観察を行い、局所

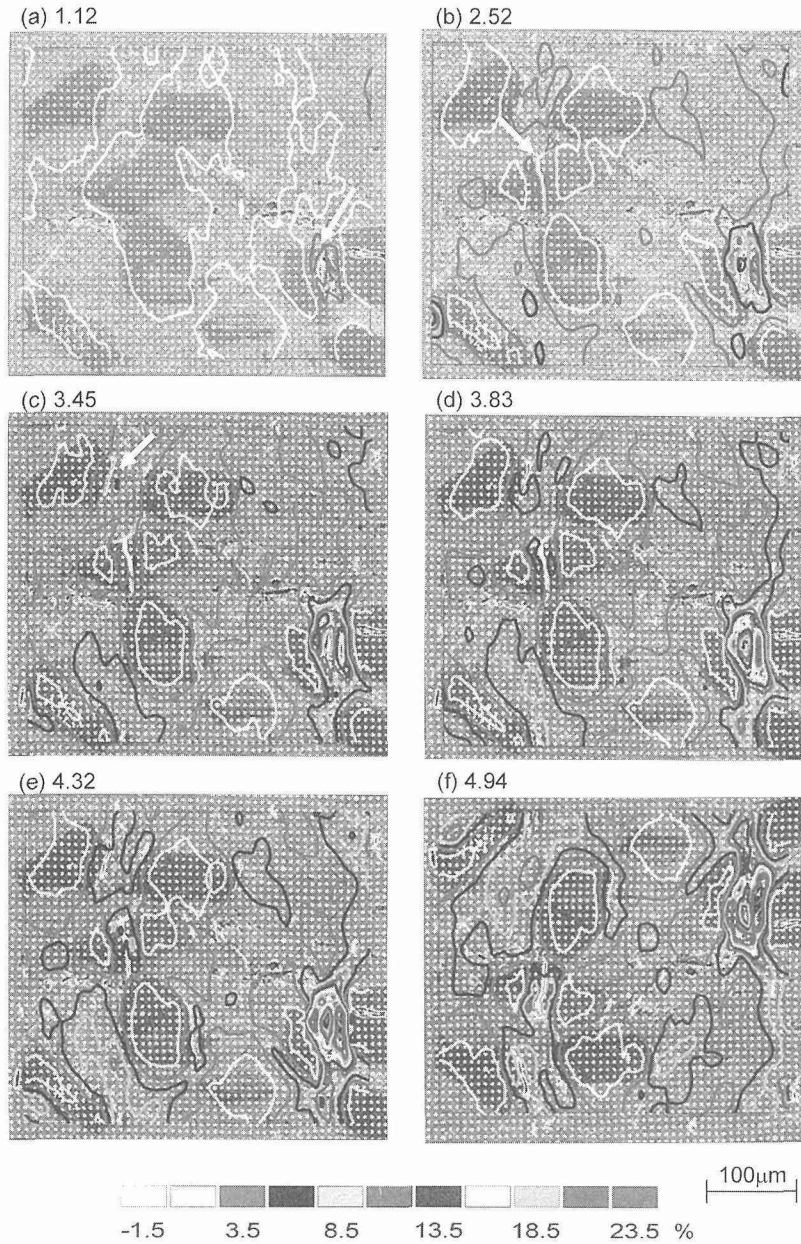


図3 等ひずみ分布の解析結果

ひずみ解析を行った結果、マトリックス/粒子の界面は、粒子近傍のマトリックスの等価ひずみ量が約6%近傍で剥離挙動を生じた。さらに、比較的アスペクト比の高い粒子に、同程度のひずみ量で割れを生じた。粒子が集合している領域や粒子と粒子が隣接している場合には、マクロなひずみに対してマトリックス中に2~3倍程度の局所ひずみが生じていることが明らかとなった。これは、強化繊維周囲では隣接粒子の相互作用により不均質変形や応力集中が生じ、剥離を生じやすくなることや、アスペクト比の大きな粒子では負担する応力が高くなるためにき裂が生じやすくなると考えられる。本マクログリッド描画技術では、最小1.5 μm の間隔で試験片上に描画することが可能であり、局

所ひずみ計測の空間分解能を向上させることができる。しかし、描画は試験片表面の凹凸に大きく依存しており、凹凸が少ない研磨技術を確立する必要がある。また本手法を用いることにより、局所ひずみとマクロ挙動との関連性などを検討することが可能となり、破壊メカニズム解明と複合材料設計手法確立のために大きく貢献できるものと思われる。

引用文献

- 1) Y.-L. Shen, M. Finot, A. Needleman and S. Suresh, "Effective elastic response of two-phase composite", Acta Mater., Vol. 42, No. 1, (1994) 77.
- 2) Y. Tanaka, Y. Kagawa, C. Masuda, Y.-F. Liu and S.Q.

Gou, "Observation of fatigue damage process in SiC fiber-reinforced Ti-15-3 composite at high temperature", Metall. Trans. A30 (1999) 221.

- 3) L. Allais, M. Bornert, T. Bretheau and D. Caldemaison, "Experimental characterization of the local strain field in a heterogeneous elastoplastic material", Acta Mater., Vol. 42, No. 11 (1994) 3865.

研究発表

(口頭)

- 1) The effect of interface mechanical properties on fatigue life for SiC/Ti alloy composite, Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, 10th Iketani Conference, 2000. 6, Karuizawa.
- 2) Fatigue properties of SiC/Ti-15-3 MMC, C. Masuda, Y. Tanaka, Y.-F. Liu and Y. Kagawa, 10th Iketani Conference, 2000. 6, Karuizawa.
- 3) Experimental and numerical investigation of the transverse cracking behavior in a cross-woven SiC fiber-reinforced SiC composite, Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, 10th Iketani Conference, 2000. 6, Karuizawa.
- 4) Effect of interface damage on fatigue crack propagation properties at high temperature in SiC/Ti-15-3 composite, Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, 2000 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, 2000. 11, Orlando.
- 5) SiC/Ti 複合材料の疲労き裂進展特性に及ぼす温度の影響, 田中義久, 劉玉付, 増田千利, 日本金属学会 2001 年春期講

演大会, 2001.3, 千葉工業大学

(誌上)

- 1) Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, "Effect of interfacial debonding and sliding on matrix crack initiation during isothermal fatigue of SCS6/Ti-15-3 composites", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 31A, pp. 2637-2645 (2000).
- 2) Y. Tanaka, Y.-F. Liu and C. Masuda, "Effect of interface damage on the fatigue crack growth for SiC fiber reinforced Ti-15-3 alloy composite", Trans. ASME2000, DE-Vol. 110, p63-72.
- 3) Y. Tanaka, Y. Kagawa, Y.-F. Liu and C. Masuda, "Interface damage mechanisms in SiC fiber-reinforced Ti-15-3 matrix composite during high temperature fatigue", Mat. Sci. Eng, A314, pp. 110-117 (2001).
- 4) Y.-F. Liu, "3-D Micromechanical model of cyclic plasticity in a fiber-reinforced metal matrix composite", J. Materials Sci. Lett. Vol. 20, pp. 415-417 (2001).
- 5) Y.-F. Liu, "Fiber debonding and bridging toughening in fiber-reinforced brittle matrix composites", Adv. Cond. Matter. Res. Vol I, pp. 71-94 (2001).
- 6) W.D. Zeng, P.W.M. Peters and Y. Tanaka, "Interfacial bond strength and fracture energy at room and elevated temperature in titanium matrix composites", Composites Part A, 33 (9), pp. 1159-1170 (2002).

微視組織を考慮した固体の損傷・破壊問題のマルチスケール解析に関する研究

科学計算技術共同研究制度

プロセス制御研究部

劉 玉付、田中義久、増田千利

東京大学生産技術研究所

都井 裕、李 廷権、李 帝明

株式会社 CRC 総合研究所

渡辺隆之

平成 12 年度

要 約

材料損傷・破壊解析のためのズームイン方式の 3 次元マルチスケール解析コードを開発した。本システムは 6 つのサブプログラムから構成される。すなわち、連続体力学に基づいて弾塑性損傷解析を行うマクロスケール解析部、マクロスケール解析結果をメソスケール解析部に引き渡すマクロ・メソスケール結合部、不連続体力学に基づいたメソスケール解析部、メソスケール解析結果をミクロスケール解析部に引き渡すメソ・ミクロスケール結合部、分子動力学解析を行うミクロスケール解析部、およびシステム全体を制御するコントロール・プログラムである。セラミックスを想定した脆性固体のノッチ付き試験片の引張り問題および金属を想定した延性材料のスティフナ付き平板の 4 点曲げ問題のマルチスケール解析を実施し、本プログラムの有用性を検証した。原子スケール、メソスケールと従来の連続体スケールをサブドメインごとに適用したマルチスケール解析のプログラムを開発した。ここでメソスケールとは巨視き裂を含む連続体に対しサブき裂の構造を有する領域と定義する。メソ領域では、原子ポテンシャルなどを導入でき、サブき裂の進展を自動的に解析できる。巨視き裂先端の領域に原子モデルを適用し、メソ領域の影響を考慮できる。bcc 金属の α -Fe に対しシミュレーションを行った結果、メインき裂に対して、サブき裂が重要な影響をもたらし、サブき裂が進展しメインき裂と合体することを明らかにした。

1 緒 言

物質・材料の損傷・破壊は、原子・分子レベル（ミクロスケール）では転位の移動、結晶粒レベル（メソスケール）ではマイクロクラックの発生、材料試験片・実際の構造物レベル（マクロスケール）ではき裂発生・破断などのような形で現れ、これらが互いに複雑に連成するマルチスケール現象であることが知られている。近年、物質・材料の経年劣化・損傷・破壊に対する関心は工業的にも学問的にも高いが、材料破壊は上述のようなマルチスケールに跨る学際的現象であるため物理的な説明が困難であること、空間方向にも時間方向にも超大規模演算となることから、従来の計算材料科学および計算力学的アプローチの適用は特定のスケールに留まっており、マルチスケール性の考慮およびその説明が大きく欠けていた。

物質・材料の損傷現象では原子レベルの転位の形成と発展から微視き裂の発生を経て巨視き裂に進展し破壊すると

いうプロセスの中で、種々のスケールで生じる物理現象が複雑に相互作用する。如何にこれらのスケールの支配現象を記述し定量化を図るかが損傷・破壊問題のカギである。純粋な原子モデルの計算条件の設定・制御および計算結果の解釈には曖昧さと難しさが付き纏う。現時点においては、コンピュータの性能の制限などから 100 nm オーダーのモデルしか取り扱えない。原子モデルと従来の連続体モデルを統合したマルチスケール解析がこれらの問題点を解決する有力な方法である。

き裂先端領域の原子モデルの外側に弾性解の応力あるいは変位を適用する考え方はマルチスケール解析の初期に良く用いられているが、原子領域を必要以上に強く拘束する欠点を生じる。Sinclair ら¹⁾は弾性解と原子間の力の作用範囲を埋めつつ、Green 関数の解を用いて原子モデルの外側に多層領域を導入することによって、原子を柔軟に拘束できるように、改善を図った。しかし、このモデルは 3 次

元問題および非線形性のある問題へ適用する時に不都合が生じる。有限要素法の発達に伴い、原子モデルと有限要素法モデルをカップリングする方法²⁻⁴⁾はこれらの問題点の解決に有力と思われ、現在マルチスケール解析の主流となっている。Mullins ら⁴⁾は連続体領域を有限要素法で離散化し、原子領域周りの原子を連続体に埋め込み、原子領域をき裂進展に応じて移動させて動的き裂進展のシミュレーションを行っている。Kohlhoff ら²⁾は、原子モデルの力の非局所性を考慮するため、き裂先端を含む原子の領域と、非局所弾性特性を示す連続体の有限要素法の領域とを結合するモデルを提案した。原子と有限要素節点が重複する遷移領域を設けたのがこのモデルの特徴である。Kohlhoff らは、bcc 金属である α -Fe や W のき裂進展のシミュレーションを行い、き裂が主要なへき開破壊面や二次的へき開破壊面などの結晶方位依存性をよく説明した。このように、多くの研究は原子モデルと連続体モデルの変位を基準にカップリングしている。

最近、マルチスケール計算の研究は新しい発展を見せている。連続体モデルと原子モデルの結合にあたり、要素適合性のある有限要素法に原子ポテンシャルを導入し、両者の間にすき間のない準連続体結合法が考案されている⁵⁾。静的緩和計算しか取り扱えないが、転位など欠陥のある高エネルギー領域では、必要に応じて十分細かい要素が自動的に原子格子の空間分解能まで生成でき、絶対零度における Al などの積層欠陥や Lomer 転位の形成を再現できた。一方、計算機能力の向上に伴い、マルチスケール計算はさらにミクロスケールへのスケール延伸が図られている⁶⁾。量子力学に基づく第一原理計算により、電子密度分布を考慮しながら原子間ポテンシャルを求めることにより、古典原子モデルの経験的な知見を排除することが可能となった。

マルチスケール計算の中でメソスケールを巡る取り扱いは問題点が多い。材料と負荷状況によって生じるメソスケールは多様性・階層性を有するため、これまでの研究では十分考慮されていない。例えば、粒界のない単結晶の破壊問題は原子の移動、転位の形成・発展が重要なメソ領域の対象であるのに対して、多くの工業用材料の場合、マクロスケールのき裂が生じるとともに、微視ポイドの発生・結合が破壊過程におけるメソスケールの主要問題である⁷⁾。これまで、この問題については、連続体に基づく議論が数多くなされてきたが、マルチスケール現象としては、取り上げられていない。また、ミクロ領域に対応する第一原理と分子動力学法およびマクロ領域に対応する有限要素法では、数的に解かなければならない方程式が明確に知られているが、メソ領域では計算の方法論さえ確立されていないのが現状である。従って、メソスケールの考慮と統合は真のマルチスケール計算を実現するために、今後の主な研究課題と考えられる。

本研究では、固体の損傷・破壊問題に対する新しいマルチスケール解析法を構築・確立することを目的とする。損傷力学やポテンシャル理論などにより、マクロとメソスケールの損傷・破壊問題に有効な有限要素法とミクロ損傷・破壊問題に有効な分子動力学を有機的に結合した計算プログラムを開発する。さらに、このプログラムを材料と構造部材に適用し、マルチスケールの損傷・破壊予測および評価を行うとともに、材料の強度発現機構および特性向上指針について検討する。

2 連続スケールダウンモデル

2.1 モデル

連続スケールダウンモデルとはズームイン的に対象固体のマクロスケールの解析から出発し、その一部分を取り出してメソスケール解析を行い、さらにその一部分を取り出して、ミクロスケール解析を行うアプローチである。各スケールの計算を適正規模に抑えることにより、1 m (10^9 m) ~ 1 nm (10^{-9} m) スケールに渡る計算が実現可能である。ひずみと変位を媒介としたスケール間のインターフェースを作成し、この方式によるシステム化されたマルチスケール解析コードを開発した。

Kachanov¹³⁾によって一軸応力下のクリープ問題に対する損傷変数が提案されたことに端を発する連続体損傷力学は、70年代および80年代の理論的發展を経て、破壊や損傷に関するさまざまな工学問題に適用されるようになった¹⁴⁾。損傷力学を適用することによって、塑性、クリープなどの材料非線形性のみならず、初期状態からマクロき裂の発生に至るあらゆる損傷状態を、連続体力学の枠組みにおける構成方程式により記述することができるならば、非線形有限要素法による構造解析と一体化した破壊解析が可能となる。このようなアプローチは、局所破壊解析法として知られている¹⁵⁻¹⁶⁾。一方、セラミックス、氷、岩石などに代表されるマイクロクラッキング脆性固体を対象とし、計算不連続体力学モデル⁵⁾の概念に基づきメソスケールの直接的シミュレーション手法である3次元メソスケール解析手法の開発が進められている。この解析手法によれば、個々のマイクロクラックの発生、停留/伝播、閉鎖、クラック表面摩擦などを逐一考慮しながら、マイクロクラッキング脆性固体の破壊挙動や構成挙動を、結晶粒スケールで3次元的にシミュレートすることが可能となっている¹⁷⁻²¹⁾。

ランダム形状を有する多数の結晶粒から成る3次元多結晶モデルを、ポロノイ分割を利用することにより自動的に生成する¹⁹⁾。このポロノイ分割メッシュは、知られている実際の多結晶¹⁹⁾と良好に対応する幾何学的特性を有することを確認している¹⁷⁾。生成した3次元多結晶モデルにおいて、各結晶粒は1剛体多面体要素に、各結晶粒界は隣接剛体要素を結合するばね系に置換する。この3次元メソ力学モデルは、マイクロクラッキング脆性固体に対す

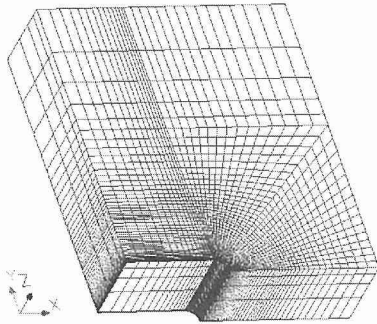


図 1 ノッチ付き試験片の有限要素マクロスケールモデル

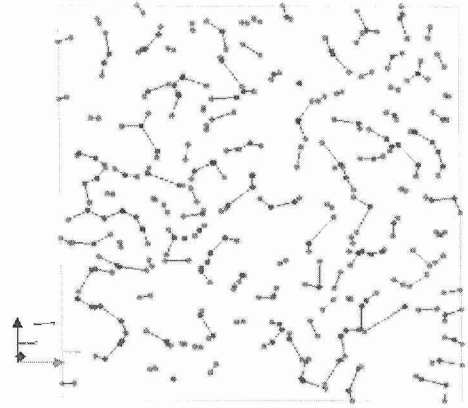
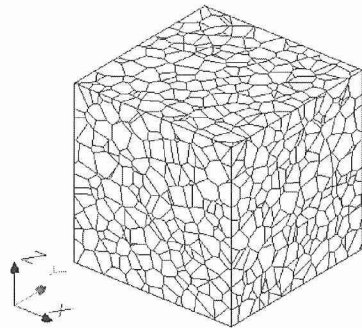
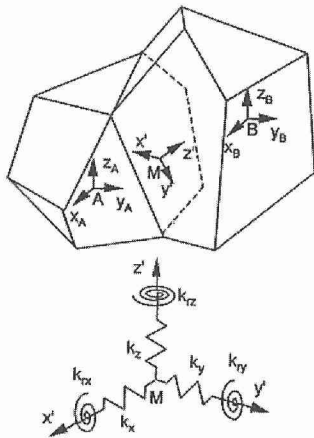


図 3 X 軸に垂直なスライス面のマイクロクラック分布



(a) 3次元多結晶モデル



(b) 3次元メソ力学モデル

図 2 メソスケール解析モデル

る結晶粒スケールのモデル化としては最も単純なものと考えられるが、その有効性は実証されている¹⁷⁻²¹⁾。

原子に働く力は、ポテンシャルの空間勾配として誘導される形で扱われる。本解析においては、ポテンシャル関数として Lennard-Jones (12-6) 型、および Morse 型ポテンシャルを用いる。Lennard-Jones ポテンシャルは、最も簡便な二体ポテンシャル関数であり、Morse 型ポテンシャル

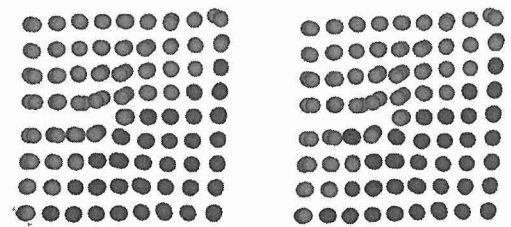


図 4 ノッチ付き試験片、欠陥を含む fcc、変形後 (左: Fe ポテンシャル 右: Si-O 間ポテンシャル)

では fcc や bcc の金属に関して得られたパラメータを利用することができる。数値積分法としては、ベルレ法を改良した比較的安定している速度ベルレ法を使用し、外力は強制変位によって与えた。

2.2 解析結果

(1) マクロスケール解析

マクロスケール解析のモデルは図 1 に示すように、一様引張りを受けるノッチ付き試験片であり、節点数 10875、要素数 8324 である。対称性から 1/4 モデルを用いている。セラミックスなどに代表される脆性固体を想定し、以下のような材料定数を仮定した²¹⁾。

ヤング率: $E_u = 372 \text{ GPa}$

ポアソン比: $\nu_u = 0.23$

損傷発生限界ひずみ: $\epsilon_{pd} = 2.46 \times 10^{-5}$

損傷パラメータ: $S = 0.2 \text{ MPa}$ 、 $s = 0.85$

(2) メソスケール解析

マクロスケール解析の結果を受けて、損傷が最も進展している部位であるノッチ底部の外表面の着目点について、メソスケール解析を行った。解析対象とする着目点の近傍モデルとして、図 2 に示す 3375 要素のメソスケール解析モデルを用いた。マクロスケール解析から得られたひずみ履歴をマクロ・メソインタフェースにより変形量に変換し、メソスケールモデルの境界条件(強制変位)として付

与し解析を行った。

メソスケール解析におけるばね定数などの材料定数は、試計算により、マクロのヤング率およびポアソン比がマクロスケールモデルの物性値と一致するように、また、マイクロクラックが発生するマイクロクラッキング限界相対変位 δ_c は、ひずみが損傷限界ひずみ ε_{pd} に達する時点における結晶粒間の最大相対変位の値となるように、以下のように決定した。

- 垂直ばね定数 1.0
- せん断ばね定数 0.133
- ヤング率 655.6 GPa
- マイクロクラッキング限界相対変位 0.45×10^{-05}

図3にボロノイ多角形の中心点である母点のうち、母点3 (0.7, 0.2, 0.5) を通る x 軸と垂直なスライス面のマイクロクラック分布を示す。多数のマイクロクラックがランダムに分布しており、マクロスケール解析の結果を裏付けるように、局部的に損傷がかなり進んでいることがわかる。

(3) ミクロスケール解析

メソスケール解析から得られた着目点のひずみデータを規定変位として立方体状の格子モデルの六面に与え、ミクロスケール解析を行った。用いたひずみ入力 ($\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}, \gamma_{xy}$) を以下に示す。

考える格子は一辺が 1~10 nm 程度 (原子数数百~一万個程度) で、単純格子、体心立方格子 (bcc)、面心立方格子 (fcc)、および欠陥を含む面心立方格子の四つとする。結晶格子は、最近接原子がポテンシャルの平衡点に来るように配置する。原子間ポテンシャルは Morse 型と Lennard-Jones 型を扱えるようにし、完全格子に対する計算と、欠陥を含む面心格子に対する計算を行った。完全格子に対しては、脆性固体を想定し、Si-O 間の Morse 型ポテンシャルを用いた。欠陥を含む面心格子については、用いるポテンシャルによる解の相違を見るため、Fe と Si-O を想定した計算を行った。なおカットオフ半径は単位格子長さの 2.5 倍、温度は 500 K とした。図4に結晶の z 方向中央の x 方向左半分に欠陥を含む fcc 格子を示す。原子数は 347 個である。この場合、原子を自由にして平衡計算をしばらく行くと転位のような様相を示す。ポテンシャルを変えても、原子の変位の相違は大きくない。欠陥の方向と変位の方向が一致しているためと思われる。

セラミックスを想定した脆性固体のノッチ付き試験片の引張り問題を、マクロ、メソ、ミクロスケールの順番で着目点をズームしながら解析した。マクロスケール解析における連続的力学量である損傷量が、メソスケール解析ではマイクロクラック密度として独立に計算される。両者を対比することにより、マクロ損傷力学モデルの改善も可能となる。メソスケール解析における着目点のひずみ履歴を境界条件として用いるミクロスケール解析では、転位状欠陥を想定した結晶格子の原子レベルでの挙動を再現し

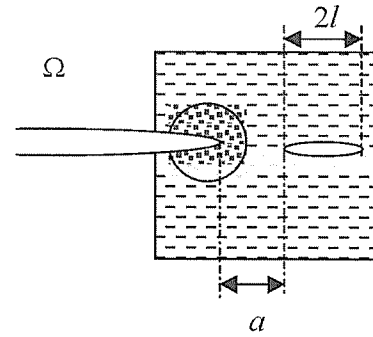


図5 シミュレーションモデル

た。

3 統合カップリングモデル

3.1 モデル

原子と連続体との結合モデルでは、き裂先端を原子領域に埋め込み原子間のポテンシャルがそのままき裂の進展クライテオリンと考えられる。しかし、連続体領域には破壊の進展クライテオリンが導入されていない。この考え方をマクロスケールのき裂と微視ポイドないしき裂とも存在する問題に適用するときには、微視き裂領域を完全に原子モデルに取り込むことが難しく、微視き裂の進展がマクロスケールき裂に及ぼす影響を考慮できないという問題が生じる。本研究では、微視き裂領域を一つのメソスケール領域と考え、原子領域と同様に破壊の進展クライテオリンを導入することにより、両者の相互作用を考慮できるマルチスケール計算モデルを開発した。本研究では、原子スケール、メソスケールと従来の連続体スケールを統合したマルチスケール解析のプログラムを開発した。また、原子スケール、メソスケールと従来の連続体スケールを統一したアルゴリズムを提示し、bcc 金属の $\alpha\text{-Fe}^{\text{⑧}}$ に対しシミュレーションを行った結果、メインき裂に対して、サブき裂が重要な影響をもたらし、サブき裂が進展しメインき裂と合体する破壊過程の解明を試みた。

図中の新しい領域は前述のメソスケール領域に対応し、従来の結合力モデルが適用できるものと仮定する。有限要素法で結合力モデルを離散化するとき、結合要素を用いて、通常の要素に組み込むことが可能であることが示された。中間領域に結合要素を適用すれば、破壊クライテオリンを導入することを意味し、中間領域にある欠陥の進展を計算できる。また、原子モデルにある主き裂が自然に中間領域に進展するプロセスをシミュレートできる。

図5に具体的なシミュレーション例として一つの主き裂の先端前方に一つの微小き裂のモデルを示す。中央き裂の中心を対称軸にした半分のモデルであることに注意された。従来、このような主き裂とマイクロき裂との相互作用問題は静的弾性連続体の範疇で詳しく検討され、図5の幾

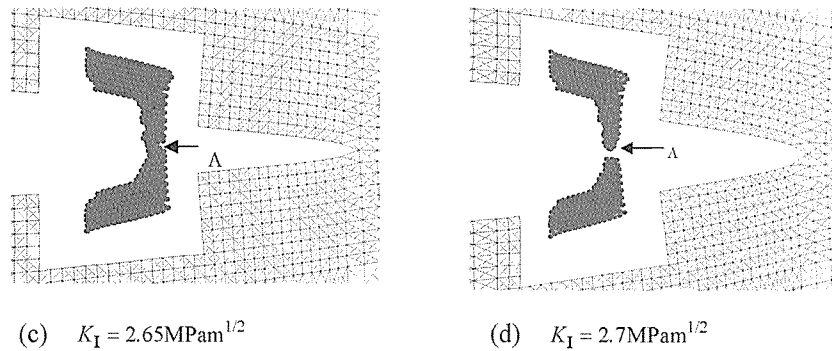


図 6 主き裂とサブき裂の進展・合体

何パラメータ a/l の効果が大きいことが良く知られている⁷⁾。本研究では初期条件の一例として $a/l=2.167$ とし、平面ひずみ問題として考えるので、原子モデルもそれに対応し z 軸 (図 5 の奥行き) 方向では周期境界条件を用いた。bcc α -Fe⁸⁾ をシミュレーション例に選び、き裂面を {100} 面とした。

3.2 結 果

原子領域の境界から主ノッチ先端とサブき裂の先端の間に 5 個の要素を設定した。初期主き裂の長さは 188.76 Å である。なお、原子モデルでは (001) 方向に bcc α -Fe の原子 4 層とした。一様引っ張り加重を FEM 領域の最上と最下面に作用させた。図 6 に示すようにサブき裂から原子領域に向かい き裂が進んで主き裂の先端まで 2 つの格子間距離の場所で一時ストップした。この時の負荷レベルが文献²⁾ の報告より低かった。これはサブき裂の効果や主き裂の鋭さに関係しているものと考えられる。以上のように、本研究で開発したマルチスケール解析アルゴリズムとコードは異なるスケール破壊現象である微視き裂が巨視き裂へ進展・合体するプロセスをシミュレーションでき、各スケールの絶対寸法やそれぞれのスケールで生じる相互作用を明確にすることが可能であることを示した。

4 ま と め

連続体損傷力学によるマクロスケール解析、メソ力学モデルによるメソスケール解析、分子動力学によるミクロスケール解析をインターフェース部を介して有機的に結合した、ズームイン方式のマルチスケール解析プログラムを開発した。

セラミックスを想定した脆性固体のノッチ付き試験片の引張り問題を、マクロ、メソ、ミクロスケールの順番で着目点をズームしながら解析した。マクロスケール解析における連続的力学量である損傷量が、メソスケール解析ではマイクロクラック密度として独立に計算される。両者を対比することにより、マクロ損傷力学モデルの改善も可能となる。メソスケール解析における着目点のひずみ履歴

を境界条件として用いるミクロスケール解析では、転位状欠陥を想定した結晶格子の原子レベルでの挙動を再現した。

現時点において、コンピュータの性能の制限などから 100 nm オーダーのモデルしか取り扱えない。必要に応じ支配現象を同時に考慮した原子と従来の連続体モデルを統合したマルチスケール解析がこれらの問題点を解決する有力な方法である。本研究では、原子スケール、メソスケールと従来の連続体スケールを統合したマルチスケール解析のプログラムを開発した。ここでメソスケールとは巨視き裂を含む連続体に対しサブき裂の構造を有する領域と定義する。メソ領域では、原子ポテンシャルなどを導入でき、サブき裂の進展を自動的に解析できる。巨視き裂先端の領域に原子モデルを適用し、メソ領域の影響を考慮できる。ここでは、原子スケール、メソスケールと従来の連続体スケールを統一したアルゴリズムを提示し、bcc 金属の α -Fe に対しシミュレーションを行った結果、メインき裂に対して、サブき裂が重要な影響をもたらし、サブき裂が進展しメインき裂と合体することを明らかにした。

以上に述べたように、本研究では、マイクロボイドないしき裂というメソスケールを考慮したが、メソスケールのカバーする範囲は広く、転位の発生が生じない純粋な原子間結合の剪断の場合を除けば、転位の形成・移動・蓄積というプロセスを記述することがメソスケール領域の共通課題であり、今後の研究課題として挙げられる。

参考文献

- 1) Sinclair, J.E., Gehlen, P.G., Hoagland and Hirth, J.P. (1978), J. Appl. Phys. 49, 3890-3897.
- 2) Kohlhoff, S., Gumbsch, P. and Fischmeister, H.F. (1991) Phi. Mag. A64, 851-878.
- 3) Yang, W., Tan H.L. and Guo, T.F. (1994), Modelling Simu. Mater. Sci. Eng. 2, 767-782.
- 4) Mullins, M. and Dokainish, M.A. (1982) Phi. Mag. A 46, 771-787.
- 5) Ortiz, M. and Phillips, R., in Advances in Applied Mechanics 36, pp. 2-79, Giessen, E. and Wu, T.Y. (Eds), Academic Press, UK.

- 6) Broughton, J.Q., Abraham, F.F., Bernstein, N. and Kaxias, E. (1999), *Phy. Rev.* B60, 2391-2403.
- 7) Kachanov, M. (1994) in *Advances in Applied Mechanics* 30, pp. 260-438, Hutchinson, J.W. and Wu, T.Y. (Eds), Academic Press, UK.
- 8) Johnson, R.A. (1964), *Phy. Rev.* 134, A1329-A1336.
- 9) Ortiz, M. and Pandolfi (1999), *A., Int. J. Numer. Meth. Eng.* 44, 1267-1282.
- 10) Needleman, A. (1987), *J. App. Mech.* 54, 525-531.
- 11) 中谷彰宏 (1992), 金属結晶体の破壊機構の分子動力学による研究, 大阪大学学位論文.
- 12) 北村, 屋代 (1999), 第三のメゾ破壊のシミュレーション, 日本機械学会論文集, 65, pp. 1-7.
- 13) Kachanov, L.M. (1958), *Izv. Akad. Nauk., SSSR. Tech. Nauk*, No. 826-31.
- 14) Chaboche, J.L. (1988), *Trans. ASME, J. Appl. Mech.*, 55, pp. 59-72.
- 15) Leaitre, J. et al. (1990), *Mechanics of Solid Materials*, pp. 396-440, Cambridge University Press, Cambridge.
- 16) Lemaitre, J. (1986), *Eng. Fract. Mech.*, 25-5/6, pp. 523-537.
- 17) 川井忠彦 (1991), 離散化極限解析法概論 (コンピュータによる極限解析法シリーズ 1), 培風館, 東京.
- 18) 都井裕 (1993), 有限要素法と不連続体力学, *応用数理*, 3-4, pp. 17-33.
- 19) 都井裕, 清末考範 (1993), マイクロクラッキング脆性固体の三次元メソスケール解析と損傷力学モデルの改良 (第1報: 等方性損傷力学モデル), 日本機械学会論文集 (A 編), 59-568, pp. 2858-2865.
- 20) 都井裕, 清末考範 (1993), マイクロクラッキング脆性固体の三次元メソスケール解析と損傷力学モデルの改良 (第2報: 異方性損傷力学モデル), 日本機械学会論文集 (A 編), 59-568, pp. 2866-2871.
- 21) 都井裕, 清末考範 (1995), マイクロインクルージョンを含む脆性固体の三次元メソスケール解析, 日本機械学会論文集 (A 編), 61-582, pp. 447-453.
- 22) Davidge, R.W. (1981), *Cracking at grain boundaries in polycrystalline brittle materials*, *Acta Metallurgica*, 29, pp. 1695-1702.

研究発表

(本研究に直接関連した誌上研究発表のみを示す)

- 1) 都井裕, その他, ズームイン方式による材料破壊問題のマルチスケール解析システムの開発, (2001)
- 2) 都井裕, 姜成洙, メッシュレス法による材料破壊問題のメソスコピック・シミュレーション, 第20回シミュレーション・テクノロジー・コンファレンス発表論文集 (日本シミュレーション学会), (2001)
- 3) Y.F. Liu, et al., An Integrated Multiscale Computation Model to Link Atomic and Continuum Approaches, (2001)
- 4) Y.F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, An Integrated Multiscale Computation Model to Link Atomic and Continuum Approaches, 10th International Conference on Fracture, Dec. 2001, Hawaii, USA.
- 5) 都井裕, 山崎伸也, 連続体損傷力学モデルによる予損傷鋼材の数値材料試験, 日本機械学会論文集 (A 編), 第67巻, 第655号, (2001)
- 6) Y.F. Liu, Yoshihisa Tanaka and Chitoshi Masuda, Effect of Interfacial Debonding and Sliding on Matrix Crack Initiation during Isothermal Fatigue of SCS-6/Ti-15-3 Composites, *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 31A, pp. 2637-2645, 2000.

高温超伝導薄膜の方位制御とマイクロ波応用に関する研究

研究員当積算庁費

第1研究グループ

福富勝夫、小森和範、川岸京子、戸叶一正

高エネルギー加速器研究機構

絵面栄二、稲垣慈見、諫川 秀、中西 弘、劉 建飛

平成10年度～平成12年度

要 約

超伝導体はマイクロ波領域でその表面抵抗が金属銅に比べ、1～3桁も低い。この特性を利用し、マイクロ波機器に高温超伝導 (HTS) 薄膜の応用が期待されている。とりわけ超伝導フィルターは次世代の移動体通信基地局用フィルターとして応用開発が内外で活発化している。本研究の目的は当該分野の材料面での基礎技術を開発することである。その際の緊要な課題には、マイクロ波表面抵抗 R_s の低い大面積薄膜の開発とその評価法の確立がある。まず大面積成膜に関しては、レンズ/ターゲット同期移動法という独自のプラズマスキャンニング技術を用いた PLD (パルスレーザー蒸着) ならびに 90 度オフアクシス・スパッタリングの開発で大面積化を達成した。本研究で用いた基板は二種類ある。一つは超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$: YBCO) との格子整合に問題がある MgO、サファイア、Si などの単結晶基板、他の一つはエピタキシーの期待できない多結晶金属やセラミックス基板である。これらの基板に対し、独自のバッファ層技術を用い当該分野での最高水準に匹敵する特性の大面積超伝導膜の開発に成功した。

本研究のもう一つの課題であるマイクロ波特性の評価に関しては、最近国際標準化法として認められた両端短絡型誘電体共振器法による測定法を研究し、共振器モジュールの無負荷 Q 値が 1×10^7 (17 K, 12 GHz) に到る非常に高い値が再現性よく得られるまでになり、 R_s の精密測定技術を確立できた。今後これらの独自技術による大面積超伝導薄膜技術や評価技術はフィルターなど超伝導マイクロ波デバイスなどへの応用が期待できる。

1 緒 言

超伝導体はマイクロ波領域でその表面抵抗が金属銅に比べ、1～3桁も低い。この特性を利用し従来材料では達成不可能な優れた特性を実現し得る超伝導マイクロ波素子が期待されている。そのような要請をうけ、本研究課題では、大面積成膜技術やマイクロ波特性評価技術の研究を行った。その結果大面積化では、新しいレーザー走査技術による大面積 PLD の開発に成功し、Si ウエハー上に均質な超伝導膜を得ることができた。また特性評価では誘電体共振器法¹⁾による超伝導薄膜のマイクロ波表面抵抗 R_s の測定技術の研究に着手した。当研究では、誘電体共振器法を国際標準にするためのプロジェクト (IEC/TC90/WG8) に参加しラウンドロビンテストを行ないながら測定法の独自の改良を進めた。その結果共振器モジュールの無負荷 Q 値が 1×10^7 (17 K, 12 GHz) に到る非常に高い値が再現性よく得られるまでになり、 R_s の精密測定技術を確立できた。

一方、得られたこれらの成果を基に、マイクロ波機器用の超伝導薄膜積層化技術ならびに積層材料の開発を進め

た。超伝導薄膜のマイクロ波応用では、基板自体が素子の構成材料となるため、基板選択が重要となる。本研究で用いた基板は以下の二種類に大別される。① YBCO との格子整合に問題がある MgO、サファイアなどの単結晶基板 ② エピタキシーの期待できない多結晶金属やセラミックス基板である。これらは大面積基板が比較的安価に得られるが、界面反応抑止やエピタキシャル成長のテンプレートとしてのバッファ層の開発、が不可欠である。そこで①の基板では off-axis マグネトロンスパッタ法により、まず MgO 上の YBCO の大面積化を進めた。この系では、格子ミスマッチのために 0° および 45° 面内回転したグレインが混在して成長し、その結果生じる大傾角粒界がマイクロ波損失の主な原因となっている。この問題に対し CeO_2/YSZ ($8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) の二重バッファ層が面内で単一のエピタキシー成長膜を再現性よく得るのに極めて有効なことを見出し、マイクロ波特性を顕著に改善するのに成功した。次いで、サファイアに関しては、 CeO_2 バッファ層を詳細に研究し従来の常識を破るクラックの無い厚膜を作製

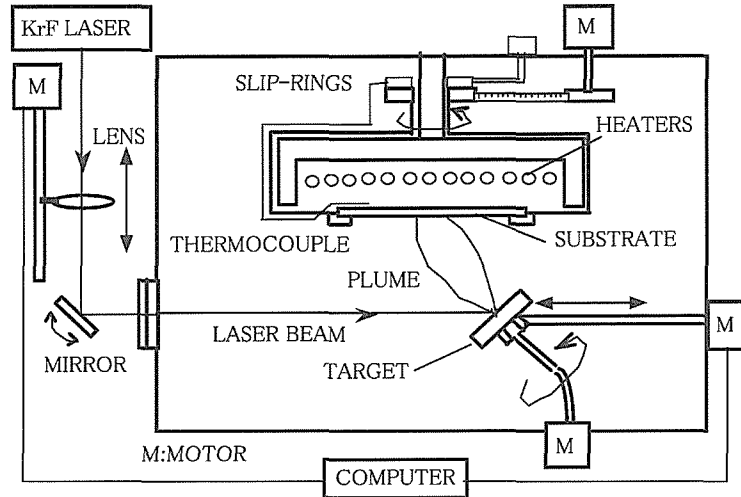


図 2.1 Target/Lenz 同期移動法による大面積 PLD

し、低 R_s 化を達成した。②の基板としては高周波加速器応用の可能性を検討するために、大面積無酸素銅基板上への YBCO 成膜の研究を高エネルギー研究所と共同で進めた。独自に開発してきた改良バイアススパッタ (MBS) 法²⁾を適用し Cr/YSZ の面内配向バッファ層を設け、YBCO のエピタキシャル成長に成功し低マイクロ波表面抵抗値を達成した。以下に順を追って、主な研究結果を述べる。

2 大面積レーザー蒸着法の開発

2.1 新しいレーザービームスキャンニング法の提案

レーザー蒸着法 (Pulsed Laser Deposition : PLD) は高温超伝導膜をはじめ種々の機能性薄膜作製に応用されているがプラーム (レーザー誘起プラズマ) 近傍に成膜領域に限られるため大面積成膜化に課題が残されている。この問題に対し従来オフアキス法、ビームスキャンニング法など³⁾が報告されている。本研究では、これまでと異なるレーザービームスキャンニング法を提案し大面積化への適応性を検討した。図 2.1 に開発した PLD 装置の概略を示す。本装置では加熱と回転のできる基板ホルダーをレーザーのビームラインに水平に組み込んだ。YBCO ターゲットはビームに対して約 45 度傾斜させ回転と水平移動ができるようにした。本方法の特徴は、ターゲット面でのレーザーフルエンスが常に一定になるように集光レンズとターゲットをコンピュータにより同期移動させたことである。同期移動条件は均一な膜厚分布が得られるように設定した。図 2.2 にその原理を示す。ターゲット移動距離は基板の半径分とし速度は基板外縁ほどプラームが基板を長く照射するようにした。一例として、3 インチ Si ウエハー上に成膜する場合の移動条件は以下のである。ウエハー直径 $D76\text{ mm}$ 、オフセット $d14\text{ mm}$ 、レーザーパルス照射数 7 Hz 、スキャンニング距離 26 mm とした。図示したように

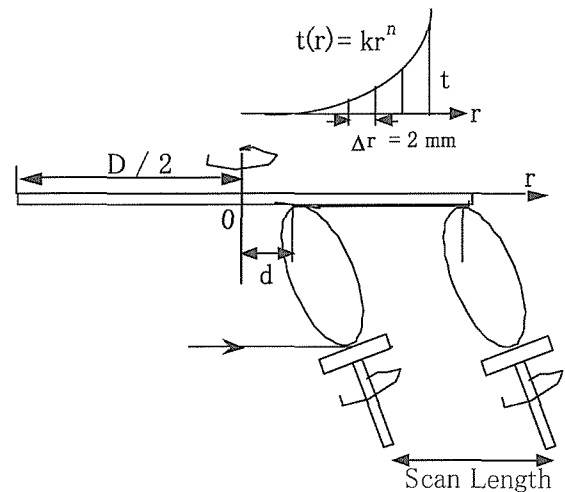


図 2.2 Target/Lenz スキャンニング条件決定法の説明

ターゲット/レンズは移動速度 8 mm/s 、 $\Delta r=2\text{ mm}$ 毎に $t(r)$ 秒間停止させながら繰り返し運動させた。停止時間 $t(r)$ は $t(r) = kr^n$ で決定した。ここで r は回転基板中心からの距離、 k と n は予備実験で均一膜厚が得られるように予め求めることができる。このよにして移動条件を決定した後、必要な膜厚になるまでスキャンサイクルを繰り返し成膜する。

2.2 YBCO 膜の組成制御

YBCO のような多成分系の大面積膜では組成の均一性が重要である。本研究では、まずプラームをスキャンさせないで成膜した場合の組成分布を ICP により詳細に測定した。その結果、組成分布と膜厚分布の間に強い相関があり、プラーム先端部の膜厚の厚い領域では $Y : Ba : Cu$ が $1 : 2 : 3$ に近いが、そこから離れたプラーム外縁部では Cu がリッチになることが判った。これは Y に比べ Cu 原子の

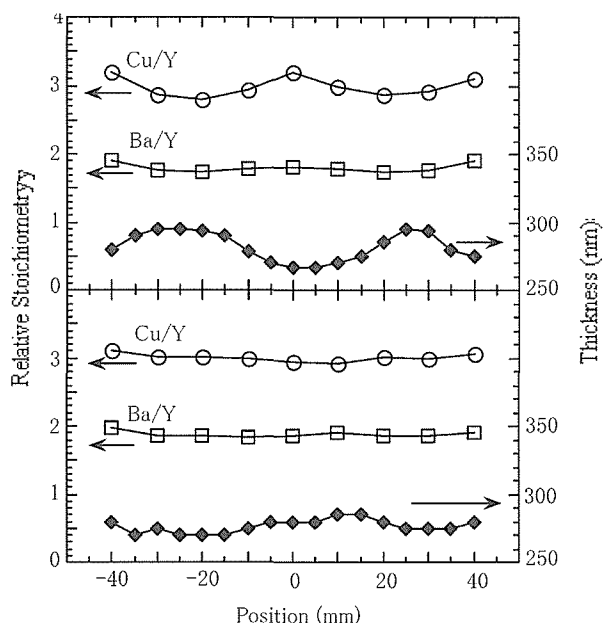


図 2.3 3 インチ Si ウェハ上の YBCO の膜厚および組成分布
(a) $d=16$, $n=3.5$ (b) $d=10$, $n=4.0$

方がプラズマガスによってより強く散乱されるためである。これらの結果から、先に述べたターゲット/レンズスキャン条件を適正化して膜厚を均質にすることがとりもなおさず組成の均質化にもなるということが判った。図 2.3 はスキャン条件が膜厚および組成分布に大きな影響を与えることを示した実験結果である。このようにスキャンパラメータを適正に設定することで組成の均質性も基板全面にわたり $\pm 5\%$ 以内に抑えることができた。これまでに 4 インチ Si ウェハ上に YSZ/Y₂O₃ 二重バッファ層を介し超伝導転移温度 $T_c 89K$ の YBCO 膜が得られている。膜は全層エピタキシャル成長していることも XRD で確認されている。今後は、当技術をマイクロ波用基板として用いられる MgO やサファイア単結晶基板に適用し、マイクロ波特性にすぐれた大面積超伝導膜を開発していく計画である。

3 マイクロ波特性評価のための 低損失誘電体共振器の開発

3.1 低損失誘電体共振器モジュールの作製

近年、共振器やフィルターなどマイクロ波デバイス用の大面積超伝導薄膜が商業取引の対象になってきた。それに伴い原材料としての HTS 薄膜の評価や選別、とりわけ HTS 薄膜の表面抵抗 R_s の精密な測定が不可欠な技術となっている。そのため国内に R_s 測定法の標準化のためのワーキンググループが発足し、種々の R_s 測定法の詳細な検討が行われた。その結果測定精度や簡便性の点からワーキンググループでは、誘電体共振器法を標準測定法として採用し、測定技術の確立のために参加機関によるラウンド

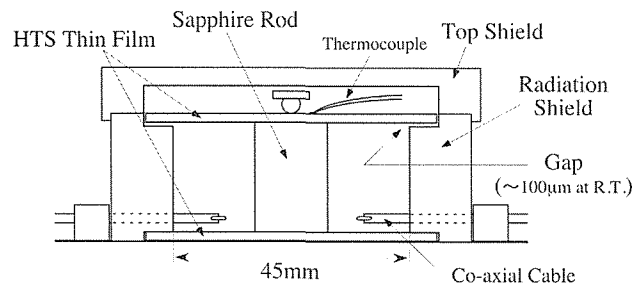


図 3.1 R_s 測定のためのクローズド型共振器モジュール (外側真空断熱の He 封入内筒容器に組み込まれる)

ロビンテストが行われた。当研究所もワーキンググループに参加し、本研究課題のなかで測定技術の改良研究を進めた。

誘電体共振器法で R_s を求めるためには、まず HTS 薄膜試料と誘電体ロッドから構成されるマイクロ波共振器モジュールを作製する必要がある。そのモジュールに対する通過電力損失の周波数特性を測定し、電力損失から決まる共振の無負荷 Q 値 Q_u を求め、これを基にして HTS 薄膜の R_s 値を算出する。ここで、 Q_u を支配するマイクロ波損失には HTS 膜の表面抵抗に伴う導体損以外に電力放射による損失、誘電体の誘電損失、隣接する他の共振モードでの伝播による損失などが存在する。従って、最近の超伝導薄膜のように極めて低い R_s 値を精密に測定するためには、これらの HTS 薄膜以外からの損失を極力少なくした状態、すなわち共振器モジュール全体の Q_u 値ができるだけ高い状態で測定が行われる必要がある。さらに、HTS 薄膜を用いたモジュールでは冷凍機冷却が必要であり、各部の熱伝導や熱侵入により、温度むらが生じれば正確な R_s 値を求めることができない。以上の点を考慮し、本研究では高無負荷 Q 値マイクロ波共振器の開発を目的に、 Q 値に影響する諸因子の検討を進めた。その結果作製したのが図 3.1 に示したモジュールである。これは、2 枚の HTS 薄膜 (2 インチ径の MgO 単結晶基板上に YBCO を蒸着した膜: 独国 THEVA 社製) で誘電体ロッドをはさんだ両端短絡型誘電体共振器となっている。誘電体には誘電損失 $\tan\delta$ の低いサファイア単結晶ロッドを用いた。ロッドは高さ方向が結晶の z 軸になるように研削された円柱形状であり、寸法が直径 11.8 mm、高さ $5.505 \times n$ ($n=1, 3$) mm となる 2 個 1 組を同一ロットのサファイア円柱から切り出し製造したものを用いた。この寸法は測定の中心周波数を 12 GHz とし、測定に TE₀₁₁ 伝播モードでの共振ピークを用いるという条件から決定される。構造上の特徴は二つあり、一つは放射損失を安定させる目的で円筒形放射シールドを設けたクローズドタイプであること、二つ目はプローブからの熱流入による試料の温度上昇や温度分布を改善するため、He ガスを封入した二重管構造としたことである。一方、本モジュールを使って研究を進める過程で、 Q_u 値は

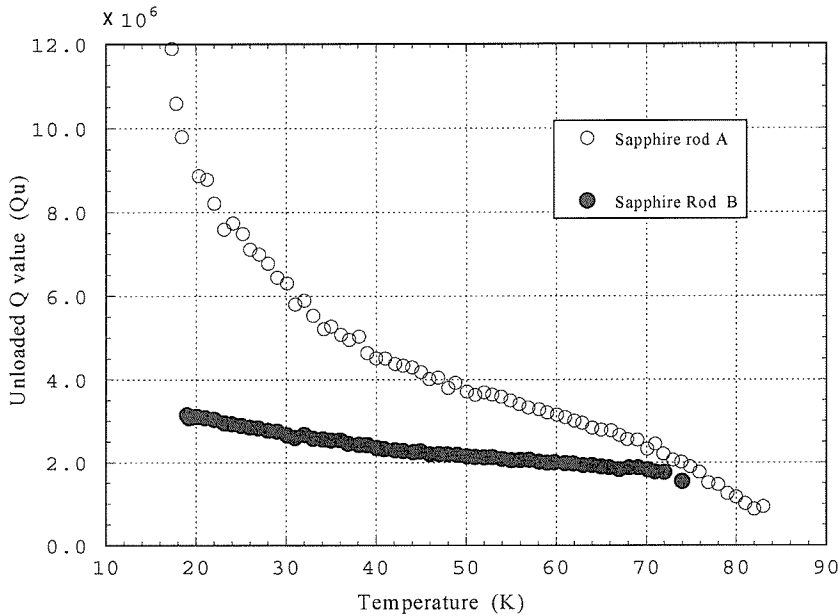


図 3.2 サファイアロッドの個体差による Qu 値の比較

モジュールの構造のみならずサファイアロッドの個別特性にも強く影響を受けることが明らかになった。そこで光学干渉顕微鏡を使いロッドを詳しく観察した結果、低い Qu 値しか得られないロッドの端面には加工による傷などの欠陥が多く存在することが判った。このような超伝導薄膜と接するロッド端部の性状劣化がサファイアロッドの $\tan\delta$ を大きくさせ、結果的にモジュールのマイクロ波損失の原因となってしまうという新しい知見を得ることができた。

3.2 モジュールの Q 値と HTS 薄膜の表面抵抗

図 3.2 は A, B 二つの誘電体ロッドのみを交換し TE₀₁₃ モードで Qu 値を比較測定した結果である。前述したようにロッドの個体差によって無負荷 Q 値が大きくかわることがわかる。特に、誘電損失の小さいサファイアロッド A を使った共振器モジュールの Qu 値は 17.3K、12GHz において 1.2×10^7 にまで達したことは特筆にあたいする。この場合、低い Qu 値を与えたロッド B は高 Qu 値を与えた A に比べ、 $\tan\delta$ の測定値が一桁大きいこともわかった。これは、欠陥密度などロッド作製上の影響でサファイアロッドの誘電損失が大きくなり、Qu 値を低下させたと考えられる。ただし現段階ではロッドサイズの違いで TE₀₁₃ モード以外の結合などが影響し Qu 値が低く測定され、そのため $\tan\delta$ が見かけ上大きく算出されたという可能性も完全には否定できず今後の検討課題となっている。最後に、ロッド A を使った TE₀₁₁ モードの Qu 測定結果と図 3-2 の TE₀₁₃ モードのそれとから薄膜の Rs 値を算出したところ 0.36 mohm (20 K、12 GHz) と妥当な値が求められた。

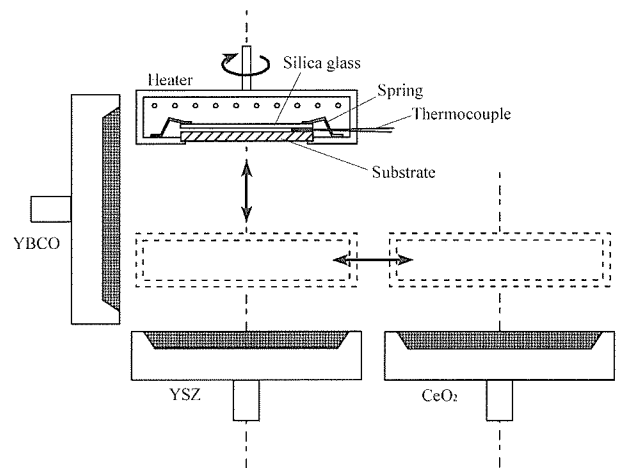


図 4.1 マルチカソードの off-axis マグネトロンスパッタリング装置

4 大面積単結晶基板上的エピタキシャル薄膜と超伝導特性

4.1 MgO 単結晶基板上的 YBCO 薄膜の作製と特性評価

単結晶 MgO (100) は低誘電率 (ϵ) でかつ大面積のものが得られることからマイクロ波用基板として広く用いられている。しかし、冒頭にも述べたように、YBCO との格子不整合のため基板平面上で 0° と 45° に回転した結晶粒の混在したエピタキシャル成長がおき、マイクロ波表面抵抗 Rs を増大させてしまう。本研究では CeO₂/YSZ バッファ層を用いることで、この問題の解決を試みた。大面積 MgO 基板上に CeO₂/YSZ バッファ層¹⁾を用いスパッタリングで YBCO 膜を作製した報告例はこれが初めてである。本実験で用いたスパッタ装置は、図 4.1 に示すよう

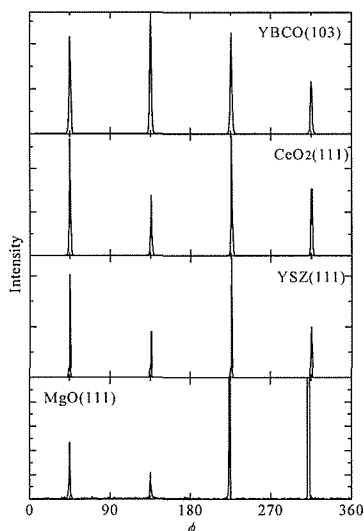


図 4.2 MgO (100) 基板上的 YSZ, CeO₂, YBCO 層の ϕ スキャン
MgO (100) [110] // YSZ (100) [110] // CeO₂ (100) [110] // YBCO(001) [100]

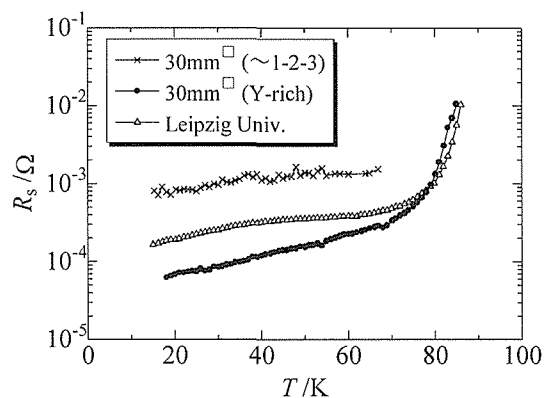


図 4.3 CeO₂ バッファースァファイア基板上的 YBCO 膜のマイクロ波表面抵抗

に3つのカソードを有し、in situ で多層膜を作製することができる。用いたターゲットは、直径 10 cm の粉末焼結ディスクで、化学量論組成の YBCO, CeO₂, および YSZ である。CeO₂/YSZ バッファ層は、個々のターゲット上の on-axis の位置に基板ホルダーを連続して動かすことによって作製した。成膜は、1:1 Ar-O₂ 混合ガス 20 mTorr 中、成膜温度 800-60°C、RF50-80 W で行なった。一方、YBCO は 90° off-axis¹⁴⁾ で、1:1 Ar-O₂ 混合ガス 80 mTorr 中、成膜温度 760-830°C、RF 200 W で成膜した。バッファ層と YBCO の膜厚は、各々およそ 20-50 および 500 nm であった。成膜中基板を所定の温度に加熱保持することは基板が光学的に透明であるため容易ではない。本実験では図 4.1 に示すように熱電対をシリカガラスと MgO 基板 (30×30×0.5 mm³) の間にはさみ、十分な熱接触を保証するために、スプリングにより固定する方法を考案した。この方法により、基板全面に均一な厚さ、組成及び構造の膜が再現性良く得られるようになった。図 4.2 に、780°C で作製した MgO (100) 基板上的 YBCO/CeO₂/YSZ 膜の ϕ スキャン結果を示す。X 線分析の検出限界内で面内配向の異方向粒子の混在は観察されず全てエピタキシャル膜である。また CeO₂/YSZ バッファ層を設けると、エピタキシャル温度が 750°C から 800°C という広い温度範囲に拡大できることも判った。得られた YBCO 膜の T_c は約 88 K であり、遷移幅は約 1 K であった。また、膜を AFM 観察した結果、走査範囲 10×10 μ m² において、表面粗さ Rms はバッファ層を用いた MgO と用いない基板の場合について各々 2.8 および 2.0 nm と大きな差は無かった。これらの膜に対し誘電体共振器法でマイクロ波特性を評価した。結果はバッファ層を用いた MgO 上の YBCO 膜の方が

MgO に直接成膜した YBCO 膜の場合より、共振器を構成した場合の Qu 値が常に高くなることが判った。この結果は、バッファ層を設けることで表面平滑度を保ったまま面内の配向性が改善でき従って、Rs 値が低減したということを示している。

4.2 サファイア単結晶基板上的 YBCO 薄膜の作製と特性評価

MgO とならび YBCO 膜のマイクロ波応用上重要な基板としてサファイアがある。しかしこの系でも、良質の YBCO 膜を得るためにはバッファ層の使用が不可欠である。本研究では、CeO₂ バッファ層上に作製した YBCO 膜の結晶性と組成がクラックの形成ならびに Rs 値に及ぼす影響を調べた。用いた装置は図 4.1 と基本的には同一のものである。CeO₂ バッファ層の作製は、4:1 Ar-O₂ 混合ガス 100 mTorr 中、on-axis 配置、成膜温度 800-860°C、RF90 W で行った。一方、YBCO は 1:1 Ar-O₂ 混合ガス 80 mTorr 中、成膜温度 760-830°C、RF200 W で、且つ off-axis の位置で成膜した。さらに、化学量論組成の YBCO ターゲットだけでなく 0° off-axis のカソード上に Ba₂Cu_{1.5}O_y ターゲットを置き、その上に 10 mm×10 mm の Cu 片を載せて YBCO 膜の組成の制御を試みた。得られたサファイア R 面 (30-40 角、厚さ 0.5 mm) 上のバッファ層と YBCO 膜の厚さは、各々 20-100 nm 及び 0.5-1 μ m であった。組成に関しては、ICP 分析の結果、付加的ターゲットにより組成調整したものはほぼ化学量論比を有しているが、1-2-3 ターゲットだけで作製したものは、化学量論比よりバリウムのわずかな不足およびイットリウムの過剰を示す Y_{1.2}Ba_{1.8}Cu₃O_y 膜であった。X 線 ϕ スキャンの結果は両者ともエピタキシャル成長膜であったが、組成制御した化学量論比の膜にはわずかな a 軸配向粒が混在する傾向があった。表面 SEM 観察では両者とも厚さ 1 μ m までクラックは認められていない。AFM 観察を行った結果、Rms 値は、1-2-3 膜で 150.14 nm、Y 過剰膜では 4.665 nm

となり、前者で表面平滑性が著しく劣化した。Tc は両組成膜について 1 K 内の遷移幅で 87 K を示した。図 4.3 はサファイアロード共振器を用いて Rs を測定した結果である。図には比較のため、本系で先導的な研究を進めている Leipzig 大学から購入した PLD による YBCO 膜 (2 インチ径、膜厚 2500 Å)⁵⁾ の測定結果も併示した。この図から Y 過剰の膜は 1:2:3 比に合わせた膜に比べ 1 桁近く Rs 値が低くなっている。また Leipzig の膜と比べても低温側では優れた Rs を有していることが判った。これは、表面が平滑でかつクラックのない厚膜が得られたことによるものと結論できる。

5 大面積金属基板上の YBCO 成膜と超伝導特性

マイクロ波応用上多結晶金属基材は価格、加工性、強度や熱伝導性などの点でセラミックス単結晶に比べ格段と優れている。しかし、高マイクロ波特性を得るためには、エピタキシャル以外の方法で面内配向したバッファ層を得る必要がある。本研究ではこれまでに開発を進めてきた独自技術である MBS 法を適用し、大面積 Cu 基板上に良質の YBCO 膜を作製することを試みた。この系の材料は粒子加速器への応用が期待されている。用いた基材は無酸素銅厚板 (50 mm 角、厚さ 3 mm) で、鏡面研磨後、EB 蒸着で Cr 層 (5000 Å)、非晶質 YSZ 層 (200 Å) を積層し、その後 MBS で面内配向した YSZ バッファ層を約 5000 Å 作製した。YBCO 膜は 2 章で述べた大面積 PLD 法によった。得られた YBCO 膜は鏡面光沢を有し、XRD ϕ スキャンの結果、面内にも配向した c 軸膜であった。小サンプルによる予備実験⁶⁾ から、この材料の Tc は ~88 K、Jc は 10⁴ から 10⁵ A/cm² 台 (77 K, 0T) である。面内配向度は $\Delta\phi$ で 20~25 度で強い配向には到っていないが酸化し易い Cu 基板にこのような高特性の YBCO 膜を得た例は他に無い。得られた膜に対し高エネルギー加速器研では空洞共振器法で、当研究所では 3 章に述べたサファイア共振器法で各々マイクロ波特性を測定した。その結果 YBCO 結晶の面内配向度とマイクロ波表面抵抗には相関があり、その関係は Tc 直下の高温域と 20 K 付近の低温域で明らかに異なることが判った。これまでのところ、12 GHz の Rs として 0.6 m Ω (20 K), 2.5 m Ω (77 K) が得られている。今後バッファ層の配向特性が改善されればマイクロ波特性の一層の向上が期待できる。

6 結 言

マイクロ波機器への高温超伝導薄膜の応用を念頭にマイクロ波表面抵抗 Rs の低い大面積薄膜の開発とその評価法の確立を進めた。その結果まず大面積成膜に関しては、レンズ/ターゲット同期移動法という独自のブルームスキャンニング技術を使った PLD および 90 度オフアクシス・スパッタリング法を開発し大面積化を達成した。これらの

技術を使い、MgO やサファイア単結晶基板および多結晶金属基板に独自のバッファ層技術を用い当分野での最高水準に匹敵する特性の大面積超伝導膜の開発に成功した。本研究のもう一つの課題であるマイクロ波特性の評価に関しては、近年国際標準化法として正式に認められた両端短絡型誘電体共振器法による測定法を研究し、共振器モジュールの無負荷 Q 値が 1×10^7 (17 K, 12 GHz) に到る非常に高い値が再現性よく得られるまでになり、Rs の精密測定技術を確立できた。今後これらの成果を基にフィルターなど超伝導マイクロ波デバイスや加速空洞などの材料開発に研究を進展させる計画である。

参考文献

- 1) Y. Kobayashi, T. Imai, H. Kayano, IEEE Trans Microwave Theory Tech. 39 (1991) 1530
- 2) M. Fukutomi, S. Aoki, K. Komori, R. Chatterjee, H. Maeda, Physica C219 (1994) 333
- 3) J.A. Greer, M.D. Tabat, J. Vac. Sci. Technol. A13 (1995) 1175
- 4) M.Y. Li, H.L. Kao, M.J. Chang, C.L. Lin, C.C. Chi, W. Guan, M.K. Wu, J. Appl. Phys. 77 (1995) 4584
- 5) M. Lorenz, H. Hochmuth, D. Natusch, H. Borner, G. Lippold, K. Kreher, W. Schmitz, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 3332
- 6) M. Fukutomi, M. Saitoh, K. Komori, K. Togano, Appl. Supercond. 4 (1996) 447

研究発表

(口頭)

- 1) バイアスパッタ法による面内配向中間層の作製と YBCO 成膜への応用, 福富勝夫, 低温工学会「高温超伝導材料の新しい応用に関する研究会」, 98, 6
- 2) 銅基板上への面内配向 YBCO 薄膜の作製と高周波表面抵抗, 小森和範, 川岸京子, 福富勝夫, 戸叶一正, 劉建飛, 稲垣慈見, 浅野清光, 絵面栄二, 応物学会, 98, 9
- 3) 大面積金属基板上への YBCO 薄膜の作製とマイクロ波表面抵抗測定, 小森和範, 川岸京子, 福富勝夫, 戸叶一正, 劉建飛, 稲垣慈見, 浅野清光, 絵面栄二, 学振・超伝導エレクトロニクス第 146 委員会, 99, 7
- 4) 大面積金属基板上に作製した YBCO 薄膜のマイクロ波表面抵抗測定, 小森和範, 川岸京子, 福富勝夫, 戸叶一正, 劉建飛, 稲垣慈見, 浅野清光, 絵面栄二, 応物学会, 99, 3
- 5) CeO₂/YSZ/MgO 上の YBCO 薄膜の面内配向制御とマイクロ波表面抵抗, 川岸京子, 小森和範, 福富勝夫, 戸叶一正, 応物学会, 99, 9
- 6) Fabrication and Microwave Properties of YBCO Films on Buffered Polycrystalline Copper Substrates, Kawagishi, K., Komori, K., Fukutomi, M., Tokano, K., TMS meeting, 99, 2, San Diego
- 7) イオン技術により二軸配向した広面積金属基板上 YBCO 薄膜の作製とマイクロ波特性, 小森和範, 川岸京子, 福富勝夫, 戸叶一正, 劉建飛, 稲垣慈見, 浅野清光, 絵面栄二, 低温工学・超伝導学会, 99, 11
- 8) Control of the In-plane Epitaxy of YBCO Films Deposited on (100) MgO for Microwave Applications, Kawagishi, K., Komori, K., Fukutomi, M., Tokano, K., MRS1999, 11, Boston
- 9) Microwave Properties of YBCO Films Deposited on In-

- plane Textured CeO₂/YSZ Buffer Layers, Kawagishi, K., Komori, K., Arisawa, S., Fukutomi, M., Tokano, K, Int. Conf. Materials and Mechanisms of Supercond. and High Temp. Supercond. 00, 2, Houston
- 10) Preparation and Microwave Property of Biaxially Textured YBCO Superconducting Thin Film on Polycrystalline Copper Substrates, Komori, K., Kawagishi, K., Fukutomi, M., Togano, K, Liu, J.F., K., Inagaki, S., Ezura, E., 2000 Int. Workshop on superconductivity, 00. 6
 - 11) Preparation and Microwave Properties of YBCO Thin Films Grown on (100) MgO Substrates with Epitaxial CeO₂/YSZ Buffer Layers, Kawagishi, K., Komori, K., Fukutomi, M., Tokano, K, 2000 Int. Workshop on superconductivity, 00. 6
 - 12) 大面積 YBCO 成膜のためのレーザービームスキャンニング法, 福富勝夫, 小森和範川岸京子, 戸叶一正, 応物学会, 00. 9
 - 13) Deposition of Large Area YBCO Thin Films by A New Laser Beam Scanning Technique, Appl. Superconductivity, Fukutomi, M., Komori, K., Kawagishi, K., Tokano, K. 00, 9, Virginia Beach
 - 14) A New Laser Scanning Technique for Uniform Large-Area YBCO Deposition, Fukutomi, M., Komori, K., Kawagishi, K., Tokano, K, ISS, 00. 10
 - 15) 改良バイアスパッタ法による Y123 被覆線材の開発, 福富勝夫, 小森和範, 川岸京子, 戸叶一正, 超伝導材料技術研究会, 01. 3
- (誌上)
- 1) Dependence on the Microwave Field of the Surface Resistance for YBCO Films Fabricated on Copper Substrates, Liu, J.F., Asano, K., Ezura, E., Inagaki, S., Isagawa, S., Nakanishi, H., Fukutomi, M., Komori, K., Saito, J. Appl. Phys. Lett. 73 (1998) 3450
 - 2) Precise Measurement of the Microwave Surface Impedance of a YBCO Film on Copper Substrate, Liu, J.F., Asano, K., Ezura, E., Inagaki, S., Isagawa, S., Nakanishi, H., Fukutomi, M., Komori, K., Saito, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3912
 - 3) Preparation of In-plane Textured Large-area YBCO Films on (100) MgO with CeO₂/YSZ Buffer Layers, Kawagishi, K., Komori, K., Fukutomi, M., Tokano, K, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 1553
 - 4) Microwave Properties of YBCO Films Deposited on In-plane Textured CeO₂/YSZ Buffer Layers, Kawagishi, K., Komori, K., Arisawa, S., Fukutomi, M., Tokano, K Physica C 341(2000)2405
 - 5) A New Laser Scanning Technique for Uniform Large-Area YBCO Deposition, Fukutomi, M., Komori, K., Kawagishi, K., Tokano, K., Physica C, 357 (2001) 1342
 - 6) RF Field Dependence of Surface Resistance for a-b Plane Textured YBCO Films Deposited on Copper Substrate, Liu, J.F., Ezura, E., Fukutomi, M., Inagaki, S., Isagawa, S., Kawagishi, K., Komori, K., Nakanishi, H., Togano, K., J. Supercond. 14 (2001) 3

(特許)

レーザー蒸着成膜方法, 福富勝夫, 小森和範, 川岸京子, 戸叶一正, 特願平 11-359610

AgCu 基合金シース高強度高 Jc 酸化物超伝導線材の研究

経常研究

第一研究グループ

黒田恒生*1、田中吉秋*2

平成 10 年度～平成 12 年度

要 約

Bi 系高温超伝導体を超伝導マグネット用線材に応用するための研究では、テープ形状の線材において 20 T 以上の高磁界で実用に供し得る高い臨界電流密度を示す線材が開発されている。しかし、より高精度、高安定性のマグネットを開発するためには、丸あるいは角断面形状の線材の開発が望まれている。本研究は、パウダー・イン・チューブ法により、丸断面形状の銀シース Bi (2212) 超伝導線材の作製法を開発することを目的として行った。

多芯線材において、芯の構造を銀シース中に酸化物層が二重になった配置にし、さらに、芯数を 37～61 に増加して酸化物と銀シースとの界面の面積を増加させ、部分溶融熱処理条件を調整することにより、短尺試料において 4.2 K の温度、10 T の磁界中で線材全断面積当たり 2×10^4 A/mm² を越える臨界電流密度特性が得られた。しかし、本線材によって作製された小コイルの輸送臨界電流は、短尺試料の特性に比べ著しく劣化することがわかった。

次に、長尺試料における輸送臨界電流特性の劣化の原因を検討し、その原因が Bi (2212) の結晶粒の組成や微視的なスケールにおける結晶粒の配向性の低下によるものではなく、部分溶融熱処理中に発生するガスによって生じる空隙等の欠陥による巨視的なスケールにおける酸化物の組織の乱れであることを明らかにした。さらに、酸化物の組織の乱れを抑制するために、従来法の部分溶融熱処理工程を一部修正する方法を考案した。そして修正した部分溶融熱処理法により、長尺試料においても短尺試料の約 70% の臨界電流特性が得られることを示した。

1 緒 言

Bi 系高温超伝導体は、高磁界を発生する超伝導マグネットへの応用に関し、大きな可能性を持つと考えられ、その発見以来本超伝導体をマグネット用コイルとして利用すべく、活発な研究開発が行われている。これまでに本超伝導線材を使用した幾つかのマグネット、例えば、1.1 GHz の共鳴周波数を使用できる NMR 用 25 T マグネットの内層コイル等が試作されている¹⁾。これらのマグネットにおいては、高磁界中において大きな臨界電流密度特性が得られるため、主にテープ形状の線材が使用されている。しかし、磁界の高い均一度や安定性が要求されるマグネットの設計や製作の観点からは、テープ形状の線材で巻かれたパンケーキ・コイルを積み重ねて作る方式のマグネットよりも、丸断面あるいはアスペクト比が 1 に近い導体で巻かれたソレノイド型のマグネットの方がより多くの利点を持っているため、丸断面形状の線材の開発が望まれている。

本研究では、丸断面形状の超伝導マグネット用 Bi 系線

材の開発を目的として研究開発を行った。本研究では、平成 7 年度から平成 9 年度までの期間行われた「強磁場用高強度酸化物超伝導線材に関する研究」の結果に基づき、その成果を発展させる方向で研究開発を進めた。線材作製法として前期間の研究開発において知識と経験のあるパウダー・イン・チューブ法に基づき、シース材として機械的強度が得られる銀銅合金を採用し、Bi (2212) 超伝導体の線材化を研究した。特に本研究では、コイルを作製するための基礎的データを得るため、線材作製法と長尺線材の臨界電流特性との関係を主に調べることを目的とした。

2 実験方法

パウダー・イン・チューブ法により Ag-7at% Cu 合金をシース材とする 7、19、37 及び 61 芯の Bi (2212) 丸線材を以下に記す方法で作製した。共沈法により作製された Bi_{2.0}Sr_{2.0}Ca_{0.64}Cu_{1.64}O_x の組成を持つ粉末を 800°C で 20 時間大気中で仮焼した後、中心に銀丸棒を配置した銀管中に充填し、350～550°C で中間焼鈍を施しながら線引加工により単芯の線に加工した。この線を銀管の中心に配置し、線

*1 現在：超伝導材料研究センター

*2 退官

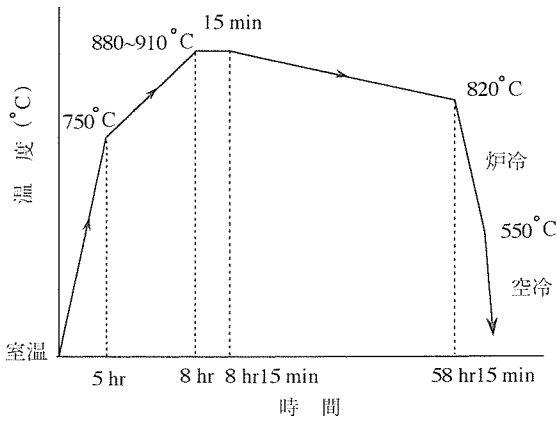


図 1 部分熔融-徐冷熱処理パターン

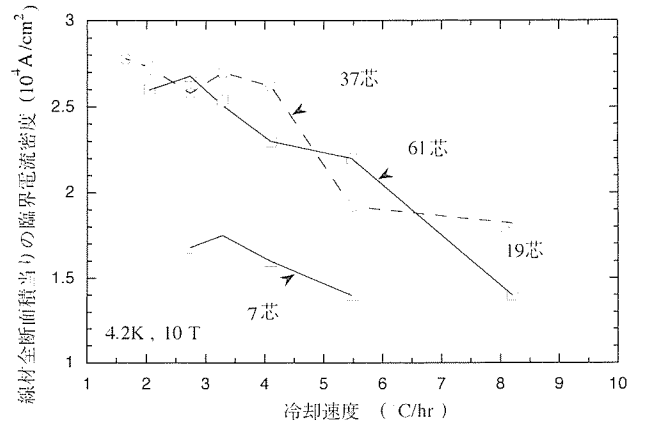


図 2 7, 19, 37, 61 個の芯数を持つ線材の臨界電流密度の部分熔融熱処理における冷却速度依存性

と銀管の間に粉末を充填した。この複合体を線引加工により、二重の粉末層を持つ線に加工した。次にこの線を所定の数の線に切断した後、それらを束ね、Ag-7at% Cu 合金の管に挿入し、再び線引加工により外径 1 mm の線を作製した。最後に Bi (2212) 超伝導体を生成させるための熱処理を行った。熱処理は部分熔融-徐冷処理により行った。熱処理パターンを温度-時間の模式図として図 1 に示す。

作製した線材の超伝導特性として臨界温度及び臨界電流を測定した。臨界電流の測定は、試料長さが 2.5 cm の短尺試料と 1.5 m と 10 m の長さの長尺試料の 2 種類について調べた。短尺試料の場合、塑性加工後の線から約 15 cm の長さの線を切り出し、部分熔融-徐冷の熱処理後、2.5 cm の長さに切断し、液体ヘリウム中、10 T までの磁界中において四端子抵抗法により測定した。臨界電流の評価基準として試料に 1 cm の間隔をおいて半田付けした電圧タップに $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ の電界が生じた電流値とする電界基準を使用した。一方、長尺試料の場合、塑性加工後の線から切り出した 1.5 m 及び 10 m の長さの線をアルミナ・スリーブを通して電気絶縁し、外径 50 mm の SUS304 製の巻棒に巻いた後、部分熔融-徐冷の熱処理を施した。熱処理後エポキシ樹脂を含まして試料を固定した。本小コイルの場合、臨界電流の評価基準として電圧タップに $10^{-13} \Omega$ の抵抗が生じた電流値とする抵抗基準を使用した。

臨界温度は、0.07 G と 1.7 G の磁界振幅、400 Hz の周波数の交流磁界中における交流帯磁率を温度の関数として測定することにより評価した。

600°C で 12 時間真空中及び酸素気流中で加熱処理する前後の粉末中の炭素濃度を、助燃剤に金属鉄を用い、酸素気流中で高周波炉で燃焼させ、発生した CO ガスを赤外線吸収法で測定する燃焼赤外線吸収法で調べた。

熱処理中に線材から発生するガスの種類と量を調べるため、熱重量-質量同時分析を行った。分析は、該試料を長さ約 5 mm に切断してセラミックスのサンプルパンに 5 本入れ、30 ml/分のヘリウムガスを流しながら 1000°C ある

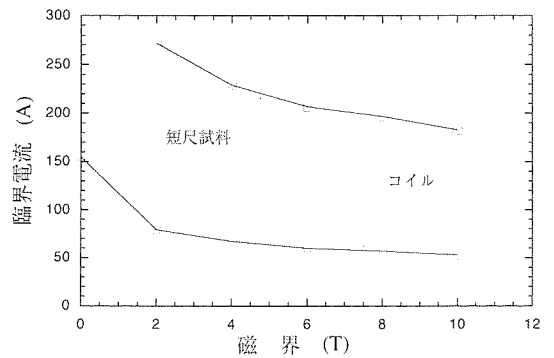


図 3 短尺試料及びコイル（長尺試料）の臨界電流の磁界依存性

いは 920°C まで 10°C/分の速度で昇温及び降温して行った。また、線材の氧化物芯の加熱時の部分熔融開始温度及び冷却時の凝固終了温度を調べるため、該試料について大気中で示差熱分析を行った。

3 結果と考察

3.1 短尺及び長尺線材の臨界電流密度特性

図 2 に示すように臨界電流密度は、芯数を多くすると増加したが、37 芯と 61 芯ではほぼ同様の値であった。部分熔融後の冷却速度が臨界電流に及ぼす影響については、図に示すように冷却速度が小さくなるとともに、臨界電流密度は増加した。このような臨界電流密度の芯数及び冷却速度依存性は、芯数の増加により銀との界面が増加すること、また、冷却速度を小さくすることにより Bi (2212) 相の結晶の配向性が高くなるためと考えられる。以上のように芯数及び冷却速度を最適化することにより、4.2 K、10 T の磁界中で線材全断面積当たり $2.5 \times 10^4 \text{ A}/\text{cm}^2$ を越える臨界電流密度が得られた。

図 3 に線材長さが 2.5 cm の短尺試料と全長が 10 m の小コイルについての 4.2 K の液体ヘリウム温度及び 10 T ま

での磁界中における臨界電流特性を示す。短尺試料では 10 T で 200 A (線材全断面積当たり 2.6×10^4 A/cm² の臨界電流密度) に近い臨界電流値が得られた。本特性をパウダー・イン・チューブ法により作製されたテープ形状の線材についての従来報告されている文献値と比較すると、磁界がテープ面に平行に印加された場合の臨界電流値は、テープ線材が本丸線材よりも数倍大きい、磁界がテープ面に垂直に印加された場合の臨界電流値は、テープ線材と本丸線材でほぼ同程度の特性になっている²⁾。しかし、図に見られるように試料の長さが長くなった小コイルの臨界電流特性は、短尺試料の約 1/3 に劣化した。

3.2 長尺線材の臨界電流密度特性劣化の原因

前節で記したように、長尺試料の臨界電流特性が短尺試料の臨界電流特性に比べ大きく劣化した特性しか得られないことは、既に多くの研究機関により報告がなされている³⁻⁹⁾。その原因として(1)線材を所定の形状に加工する線引きや圧延等の塑性加工中に、複合体を構成する金属シースと酸化物粉末との間の大きな加工性の相違により、酸化物芯の断面積が線材の長手方向に変動するソーセイジングの現象が生じるため、(2)部分溶融熱処理中に溶融した酸化物が銀シースからしみ出すため、(3)粉末中に残存する炭素が部分溶融熱処理中にガスとなって放出され、銀シースに膨れを生じさせたり、ボイドとなって酸化物芯中に残留するため、(4)部分溶融熱処理中に酸化物から解離あるいは粉末に吸着していた酸素がガスとなって放出され、銀シースに膨れを生じさせたり、ボイドとなって酸化物芯中に残留するため等が指摘されている。

上記の原因の中の(1)を検証するため、全長 22 m の長さの線材からほぼ等間隔に試料を切り出し、臨界電流値のバラツキの程度を調べた。図 4 にその結果を示す。本試験では、試料の切り出し位置の 1 箇所当たり、20 cm の長さの試料を 1 ヶ切り出し、切り出し後部分溶融熱処理を施し、2.5 cm の長さの試料 6 ヶに切断し、4.2 K、10 T で臨界電流を測定した。図中、 $I_{c, max}$ 、 $I_{c, min}$ 、 $I_{c(average)}$ は、6 ヶの試料の最大値、最小値、平均値を示す。臨界電流値は線材の同じ位置においてもあるバラツキを示すが、そのバラツキの程度は線材全長においてほぼ同程度であった。また、 $I_{c, min}$ は測定したすべての位置においてほぼ 130 A 以上であった。この結果から、本線材における短尺試料と長尺試料の臨界電流特性の大きな相違の原因として上記の(1)は除外できると結論できる。

原因の(2)が生じる理由としては、部分溶融熱処理中に銀シースの一部が溶解するため、シースにピンホールが形成するのが助長される、あるいは銀シースの結晶粒界に沿って溶融した酸化物がしみ出すことが考えられる。部分溶融熱処理後に線材の顕微鏡断面を観察すると、銀シース中に所々針状に酸化物が成長しているのが認められるが、

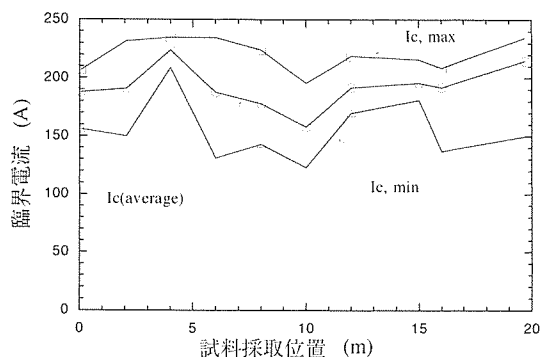


図 4 長尺試料の臨界電流の試料採取位置依存性

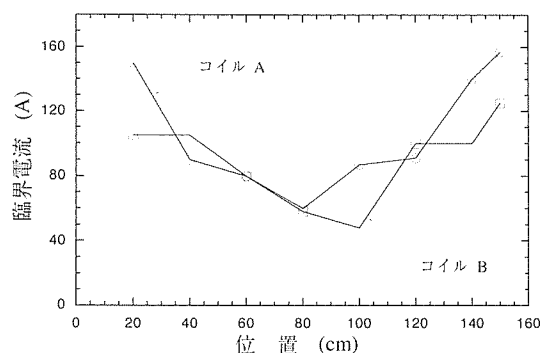


図 5 コイル (長尺試料) の臨界電流の位置依存性

これが上記のしみ出しの経路と結びついてシース外に漏れる可能性も考えられる。また、線材の絶縁スリーブが (特にシリカ・ファイバーを使用すると)、スポンジの吸入剤の働きをして、染みだしが助長されることが指摘されている⁷⁾。本 10 m コイルの場合、1 ヶ所のみで小さな染みだしが生じているのが見られた。したがって原因の(2)も本試験結果の場合除外できると考えられる。

原因の(3)、(4)に関連して、コイルの端部と中央部で臨界電流値が大きく異なることが報告されている³⁾。そこで 1.5 m コイルについてコイルにおける線材の位置と臨界電流特性との関連を調べた。図 5 に 2 個のコイルについての結果を示す。両コイルとも臨界電流値は、全長で一定ではなく、両端部で最大を示し、中央部に近づくにつれて減少することがわかった。また、臨界電流値は、端部で 100~150 A、中央部で 40~90 A であり、短尺試料の特性のそれぞれ約 60%、30% であった。

図 6 は短尺試料、コイルの端部及び中央部の試料について、自己磁界中における臨界電流値で規格化した臨界電流の磁界依存性を示した結果である。3 種類の試料について、臨界電流の磁界依存性に関し大きな相違は認められず、3 種類の試料の磁束ピンニング特性に大きな違いが無いことがわかった。

さらに、上記 3 種類の試料について交流帯磁率を温度の

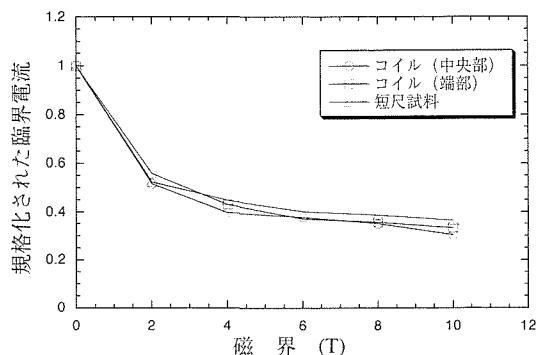


図 6 短尺試料、コイルの端部及びコイルの中央部の臨界電流の磁界依存性

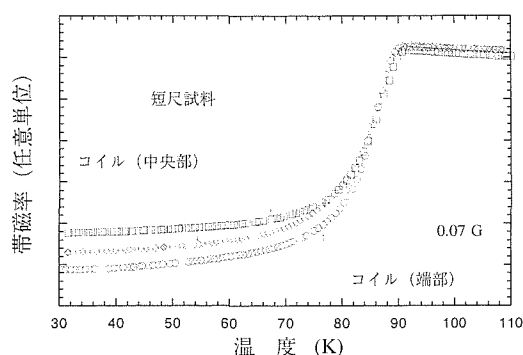


図 7 短尺試料、コイルの端部及びコイルの中央部の交流帯磁率の温度依存性

関数として測定した。図 7 に磁界振幅が 0.07 G の場合の交流帯磁率の実部の結果を示す。3 試料とも約 90 K の温度から遷移が始まり、ほぼ同じ遷移の鋭さを示した後、80 K でほぼ遷移は終了した。磁界振幅が 1.7 G の場合、遷移開始・終了温度が低温度側に移動し、遷移幅が大きくなったが、それぞれについて 3 種類の試料は、ほぼ同じ値を示した。この結果は、線材中に生成している Bi (2212) 超伝導体の組成や結晶粒の電磁気的な結合性は、3 種類の試料ともほぼ同じであることを示している。

短尺試料、コイルの端部及び中央部の試料についての臨界温度や臨界電流の磁界特性に関する上記の結果は、短尺試料とコイルの端部あるいは中央部の試料の輸送臨界電流値の相違は、線材中に生成している Bi (2212) 超伝導体の固有の性質によるものではなく、線材中に巨視的なスケールで存在する欠陥によるものであることを示唆している。粉末中に残留している炭素あるいは部分熔融熱処理中に放出される酸素原子は、熱処理中に二酸化炭素ガスや酸素ガスとなって放出されるが、短尺試料の場合、これらのガスは試料の端から試料外に放出される。しかし、長尺試料の場合、これらのガスは試料中に残留し、酸化物芯中にボイドを形成し、輸送電流の経路を妨げたり、Bi (2212) 結晶

表 1 処理前後の炭素濃度の変化

炭素濃度 (wt%)	処理方法
0.076	真空攪拌 (600Cx12hr)
0.032	酸素気流中 (600Cx12hr)
0.037	酸素気流中 (700Cx12hr)
0.054	酸素気流中 (800Cx12hr)

粒の配向組織を乱し、線材の輸送臨界電流特性に悪影響を及ぼすことが報告されている。1.5 m コイルに関する臨界電流の位置依存性もこの観点から説明できる。したがって本線材により作製されたコイル試験において、短尺試料に比べて輸送臨界電流特性が劣化する原因も、線材中のこのような欠陥による可能性が大きいと考えられる。

3.3 長尺線材用新熱処理法の開発

前節までの研究結果に基づき、部分熔融熱処理中に放出される二酸化炭素ガスや酸素ガスにより生じる酸化物芯の組織の乱れをできる限り抑えるための熱処理法の開発を試みた。

本研究では、湿式共沈法により作製された粉末を使用している。原料粉末として SrCO₃ や CaCO₃ を使用する乾式法同様この方法においても、製造過程において炭素を含むクエン酸等の有機物を使用するため、得られた粉末中に炭素が残留する。この炭素の除去には、真空中あるいは酸素中で加熱することが有効であることが報告されている⁵⁾。そこで本研究においても、粉末中に残留する炭素を除去するため粉末を攪拌しながら真空中あるいは酸素気流中で加熱処理を試みた。表 1 に処理前後の炭素濃度を燃焼赤外線吸収法で調べた結果を示す。その結果 600℃ で 12 時間真空中あるいは 700℃ で 12 時間酸素気流中で加熱処理した場合、残留炭素が線材組織に大きな悪影響を及ぼさない目安とされる 0.04 wt% 以下にまで減少した。

次に、部分熔融熱処理時に線材から発生するガスの種類と量を調べた。試料は、室温～1000℃ 間で 0.6 wt% の重量減少が認められた。発生気体は、約 40～500℃ で水蒸気、約 700～1000℃ で二酸化炭素と一酸化炭素が、約 800～1000℃ 酸素が発生し、それぞれの気体の発生量は 1372 ppm、1179 ppm、770 ppm、3295 ppm であった。図 8 に室温から 920℃ まで加熱し、その後冷却した場合の酸素ガスによる試料の重量変化を示す。また、図 9 に該試料の示差熱分析曲線を示す。昇温過程において 800℃ 近傍から酸素ガスの放出により重量が減少し始め、部分熔融が始まると見られる 860℃ 近傍の温度で減少速度が増加する。一方、降温過程においては、一旦放出された酸素ガスの一部は吸収されて 820℃ 近傍の温度まで重量は増加する。示差熱分析曲線から部分熔融熱処理における熔融開始及び凝固終了温度は、それぞれ 860℃、850℃ 近傍の温度と見られる。

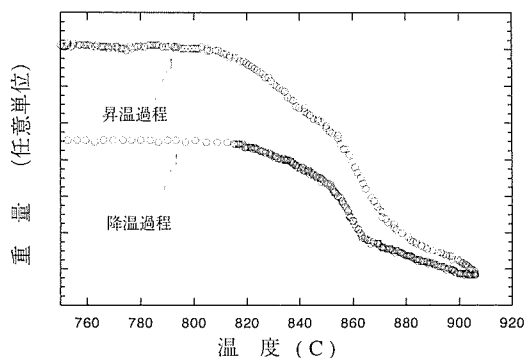


図 8 線材の昇温及び降温過程における熱重量分析曲線

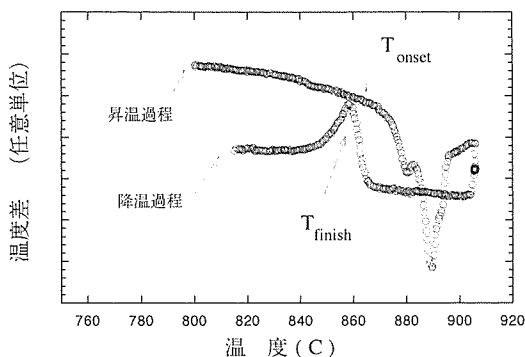


図 9 線材の昇温及び降温過程における示差熱分析曲線

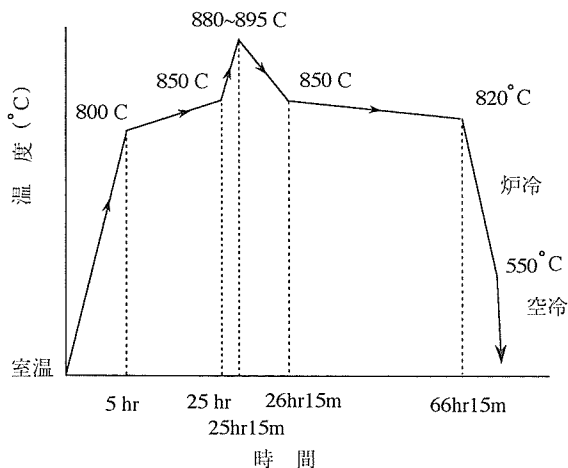


図 10 修正された部分溶解熱処理パターン

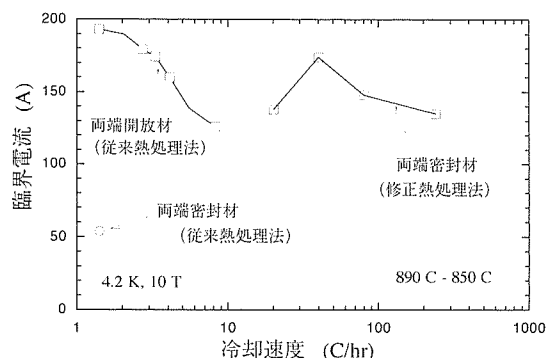


図 11 両端開放材及び両端密封材の臨界電流の部分溶解熱処理における冷却速度依存性

従来、長尺試料（小コイル）の輸送臨界電流特性が、部分溶解熱処理中に放出されるガスにより生じる酸化物芯の組織の乱れを抑えるための方法として、銀管に充填する前の粉末に残留する炭素を極力取り除くことや部分溶解熱処理を 1 気圧以上の酸素分圧下で行うことにより、放出されるガスの量を少なくすること、また、5 気圧以上の加圧雰囲気中で熱処理することにより、放出されたガスの合体により形成されるボイドのサイズを小さくし、酸化物芯中に分散させることが有効であることが報告されている。本研究では上記の知見と熱処理中におけるガスの挙動に関する実験結果に基づき、加圧雰囲気中に比べ、より簡便な設備や技術による線材作製ができる大気中における熱処理を目的として、従来の方法を一部修正して行う方法を考案した。

図 10 に修正した熱処理パターンを温度-時間の模式図として示す。修正した熱処理パターンでは、昇温及び降温過程をそれぞれ 2 段階に分割し、昇温及び降温のそれぞれの温度区間で異なる加熱あるいは冷却速度を採用した。修正熱処理法では、800°C まで従来法と同様の加熱速度で昇温し、800~850°C の温度範囲では 1.25~2.5°C/時間の小さな加熱速度で昇温してこの温度範囲で発生する酸素ガスを銀シースを通した拡散によりできるだけ線材外に除去する。次に、880~895°C の最高加熱温度まで 60~200°C/時間

で急速に昇温した後、直ちに 840~850°C まで 50~150°C/時間の比較的速い冷却速度で降温して部分溶解状態にある期間をできる限り短くして大きなボイドが生じるのを抑制する。次に 820°C まで 1~2°C/時間の冷却速度で徐冷して Bi (2212) 超伝導体の結晶の酸素濃度の調整、結晶粒の成長の促進及び結晶粒間の結合の改善を行う。

図 11 に 4.2 K, 10 T における臨界電流の 890°C-850°C の温度区間の冷却速度依存性を示す。本実験では、短尺試料（図上及び以後両端開放材と記す）と長尺試料の状態を模擬するために長さは短尺試料と同じ 15 cm であるが、両端を銀ろうで封じた試料（両端密封材）を準備して熱処理を行った。従来のパターンで熱処理した場合、両端開放材では 1.5°C/時間の冷却速度から 8°C/時間の冷却速度まで冷却速度を大きくするとともに臨界電流密度は単調に減少した。しかし、両端密封材では臨界電流は、両端開放材の約 1/3 以下にまで減少した。一方、修正したパターンで熱処理した場合、両端密封材において 20°C/時間の冷却速度から 40°C/時間の冷却速度まで臨界電流値は増加し、最大値を示した後冷却速度をさらに大きくすると減少した。この最適な冷却速度における臨界電流値は、両端開放材の約

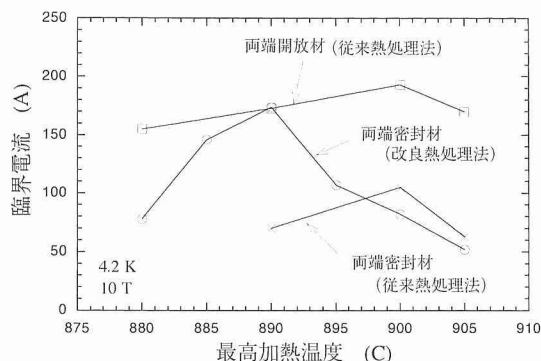


図 12 両端開放材及び両端密封材の臨界電流の部分溶解熱処理における最高加熱温度依存性

70%の値であった。このように両端密封材において890℃-850℃の温度区間の冷却速度に関し、臨界電流値を最適にする冷却速度が存在することは、発生するガスによる組織の乱れを小さくするためには冷却速度を大きくすることが有効であるのに対し、組織の配向性を高めるためには冷却速度を小さくすることが有効であるため、相反する2つの効果が重なって最適な冷却速度が存在すると考えられる。

図12に臨界電流値の熱処理における最高加熱温度依存性を示す。従来法による熱処理パターンでは、両端開放材で臨界電流値は最高加熱温度が900℃の場合最大値を示した。しかし、両端密封材では臨界電流は、両端開放材の約1/3以下にまで減少した。一方、修正熱処理パターンでは、両端密封材で最適な臨界電流値を示す最高加熱温度は890℃に低下した。これは、最高加熱温度が高くなる程発生したガスの拡散が活発になり大きなボイドが形成し易くなるため、最高加熱温度から850℃までの冷却速度を大きくすることが効果的でなくなるためと考えられる。

図13に単芯テープ試料について調べたX線透視像を示す。従来法による熱処理を施した試料では、透視像の濃淡が異なる領域が不均一に分布し、酸化物の存在密度が均一でなく、大きなボイドが不均一に分布していることを示唆している。一方、修正熱処理法を施した試料では、透視像の濃淡はテープ試料の縦方向に比較的均一であり、酸化物の存在密度が比較的均一であり、小さなボイドが均一に分散していることを示唆している。これは、修正熱処理法を施した試料では、大きなボイドが電流経路を遮断したり乱したりする悪影響が抑制され、線材の臨界電流特性の長手方向のバラツキが小さくなり、その特性が改善されることを示している。

4 結 言

パウダー・イン・チューブ法により丸断面形状を持つ銀合金シース Bi (2212) 線材の作製法を研究し、以下の結果が得られた。

1) 短尺試料の場合、多芯線の芯数は37、部分溶解後の冷

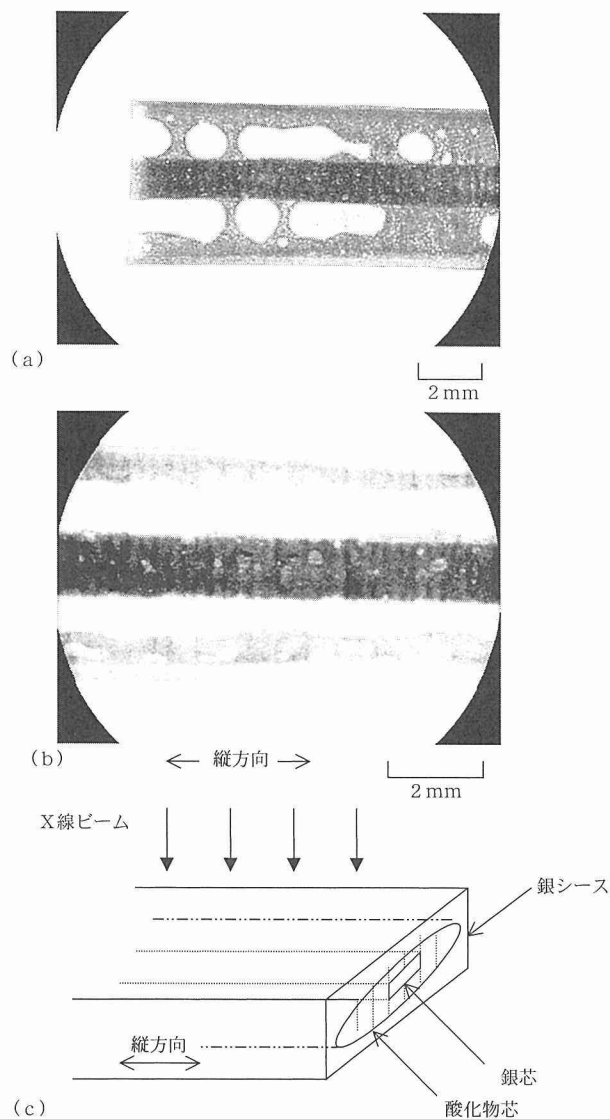


図 13 単芯テープ材の X 線透視像：(a) 従来熱処理法、(b) 修正熱処理、(c) 透視像撮像の配置図

却速度は1.6℃/時間で行ったとき最大の臨界電流値が得られ、4.2 K、10 T の磁界中で線材全断面積当たり 2.5×10^4 A/cm²以上の臨界電流密度（臨界電流値では200 A）が得られた。

2) 長尺試料（全長10mの小コイル）の臨界電流特性は短尺試料の1/3以下に劣化した。その原因として部分溶解熱処理中に発生するガスにより電流経路を遮断したり乱すボイドが生成することが考えられた。

3) 部分溶解熱処理の工程を一部修正することにより、1.5 mの長さの試料においても短尺試料の約70%の臨界電流特性が得られることがわかった。

なお、本研究成果を超伝導マグネットに実用するための有用な資料とするためには、今後、100 m級の全長を持つコイルにおいて輸送臨界電流が所期の特性を示すかどうかの検証を行うことが望まれる。

参考文献

- 1) Hazelton, D.W., Gardner, M.T., Weloth, J.M., Rice, J.A., Motowidlo, L.R., Hascicek, Y.S., Markiewicz, W.D., and Van Sciver, S.W.: IEEE Trans. Appl. Supercon., 7: 2 (1997), 885.
- 2) Sato, J., Ohata, K., Okada, M., Tanaka, K., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Kiyoshi, T., Wada, H. and Togano, K.: Adv. in Superconductivity, (1998), 829.
- 3) Kanai, T. and Inoue, N.: J. Mater. Sci., 30 (1995), 3200.
- 4) Han, Z., Skov-Hansen, P. and Freltoft, T.: Supercond. Sci. Technol., 10(1997), 371.
- 5) Zhang, W. and Hellstrom, E.E.: Physica C, 234 (1994), 137.
- 6) T. Kanai, N. Inoue, T. Kamo, J. Mater. Res., 9 (1994), 1363.
- 7) Tenbrink, J. and Krauth, H.: Adv. in Cryogenic Engineering, 40 (1994), 305.
- 8) Tanaka, K., Morita, H., Okada, M., Ohata, .K., Sato, J., Kitaguchi, H., Kumakura, H. and Togano, K.: 64th Meeting on Cryogenics and Supercond., (2001) 91.
- 9) Haugan, T., Patel, S. and Shaw, D.T.: Physica C, 266 (1996), 183.
- 5) Ag-7at% Cu シース Bi-2212 多芯線の酸素分-Ic 特性, 田中吉秋, 黒田恒生, 菅芳文, 阿部勇治, 三浦邦明, 柳谷知之, 石塚正之, 直原和哲, 戸叶一正, 低温工学・超電導学会, 12, 5
- 6) Critical current densities of AgCu-sheathed Bi-2212 multifilamentary round wires in long length, Kuroda, T., Tanaka, Y., Togano, K., Suga, Y., Sakamoto, T., Abe, Y., Miura, K., Yanagiya, T. and Ishizuka, M., 13th International Symposium on Superconductivity, 2000, 10, Tokyo.

研究発表

(口頭)

- 1) Ag シース Bi-2212 多芯丸線の試作 (その 3), 三浦邦明, 阿部勇治, 菅芳文, 田中吉秋, 黒田恒生, 安原征治, 柳谷知之, 石塚正之, 低温工学・超電導学会, 10, 5
- 2) Ag-Cu 合金シース Bi-2212 多芯丸線の試作, 菅芳文, 三浦邦明, 阿部勇治, 田中吉秋, 黒田恒生, 安原征治, 柳谷知之, 石塚正之, 低温工学・超電導学会, 10, 10
- 3) Fabrication of Bi-2212 multifilamentary round cross-sectional wires consisted double-tube core wires, Ishizuka, M., Yanagiya, T., Tanaka, Y., Suga, Y., Abe, Y., Kuroda, T., Yasuhara, S. and Miura, K., International Conference on Modern Materials and Technology, 1998, 6. Florence.
- 4) Superconducting properties of Bi-2212 multifilamentary round wires with double layered core filaments, Yanagiya, T., Ishizuka, M., Yasuhara, Suga, Y., Abe, Y., Miura, K., Kuroda, T. and Tanaka, Y., 11th International Symposium on Superconductivity, 1998, 11, Fukuoka.

(誌上)

- 1) Bi-2212 Ag-sheathed round cross section wires, Miura, K., Abe, Y., Suga, Y., Tanaka, Y., Kuroda, T., Ishizuka, M., Yanagiya, T. and Yasuhara, S., Advances in Superconductivity, X (1998), 829.
- 2) Fabrication of Bi-2212 multifilamentary round cross-sectional wires consisted of double-tube core wires, Ishizuka, M., Yanagiya, T., Tanaka, Y., Suga, Y., Abe, Y., Kuroda, T., Yasuhara, S. and Miura, K., Adv. in Science and Technology, 23(1999), 141.
- 3) Superconducting properties of Bi-2212 multifilamentary round wires with double layered core filaments, Yanagiya, T., Ishizuka, M., Yasuhara, S., Suga, Y., Abe, Y., Miura, K., Kuroda, T. and Tanaka, Y., Adv. in Superconductivity, XI(1999), 859.
- 4) Critical current densities of AgCu-sheathed Bi-2212 multifilamentary round wires in long length, Kuroda, T., Tanaka, Y., Togano, K., Suga, Y., Sakamoto, T., Abe, Y., Miura, K., Yanagiya, T. and Ishizuka, M., Physica C, 357-360(2001), 1098.

(特許)

- 1) 無機絶縁形酸化物高温超伝導ケーブル, 黒田恒生, 田中吉秋, 三浦邦明, 菅芳文, 阿部勇治, 柳谷知之, 石塚正之, 安原征治, 特願平 11-213357, 11, 7, 28
- 2) 酸化物系高温超伝導体およびその製造方法, 黒田恒生, 田中吉秋, 池田博, 吉崎亮造, 南正晴, 吉川孝三, 平井章三, 特願平 11-249127, 11, 7, 30

3 軸配向制御による Bi-2212/Ag 線材の高 J_c 化に関する研究

振興調整費 重点基礎研究

第 1 研究グループ

松本明善*1、北口 仁*1、熊倉浩明*1、藤井宏樹*1、戸叶一正*2

平成 12 年度

要 約

ビスマス系酸化物超伝導線材は、部分熔融-徐冷熱処理、さらには前処理を行うことによって高い臨界電流密度 (J_c) が得られるようになってきている。本研究ではビスマス系酸化物超伝導線材において、高臨界電流密度を達成するために 面内配向を制御する手法を確立することを目的とする。そこで、我々は温度勾配熱処理法を用いることにより、c 軸配向だけでなく ab 面内配向を達成したテープの作成に成功し、従来の製法と比較して高い J_c を得ることができた。本論文では温度勾配熱処理と J_c との関係調べるために、種々の条件でテープ線材を作製し、超伝導特性および組織の評価を行った。温度勾配を 0~400 K/m まで変化させたとき、0 K/m のテープの J_c 値は 4.2 K、10 T の条件において 2×10^9 A/m² 程度であったが、温度勾配をかけたテープでは 4×10^9 A/m² を超えるような J_c 値が得られた。その中で最も高い値は温度勾配 200 K/m のときに得られ、その値は 4.2×10^9 A/m² であった。さらに、テープ幅及び冷却速度依存性について調べた結果、テープ幅は 2 mm-4 mm、冷却速度は 2 K/h が最適条件であることがわかった。これらの試料について X 線回折ピークの半値幅測定、および極点図形を測定したところ、温度勾配をかけたテープは半値幅が小さく、全ての試料から 4 回対称を示す位置に強いピークが得られた。これより c 軸配向度の向上、面内配向組織の形成が高 J_c 化に影響したと考えられる。これらの組織の形成過程について急冷試料を用いて調べた。その結果、Bi-2212 相の形成過程は組成に依存せず、銀界面や酸化物表面からの結晶成長が良好な c 軸配向組織を形成することがわかった。一方、酸化物層内部では非超伝導相によって結晶配向が乱れ、低 J_c の要因の 1 つとなっている。また、温度勾配熱処理による結晶成長は一方向凝固によって大きく結晶が成長することがわかった。今後、さらなる高 J_c 化には酸化物内部の組織制御が重要である。

1 緒 言

ビスマス系酸化物超伝導線材は、部分熔融-徐冷熱処理、さらには前処理を行うことによって高い臨界電流密度 (J_c) が得られるようになってきている。しかしながら、その組織は 1 軸配向のみの組織であり、面内配向組織はほとんど得られておらず、単結晶と比較して低い J_c しか得られない要因の 1 つとなっている。本研究ではビスマス系酸化物超伝導線材において、高臨界電流密度を達成するために面内配向を制御する手法を確立することを目的とする。

2 Bi-2212/Ag 線材における高 J_c 化のための組織制御

2.1 緒 言

Bi-2212 酸化物超伝導体は低温における高磁界特性が良好であることから、低温高磁界応用へ向けた研究が行われている。このような目的から均一な高磁界を安定的に供給することが必要とされる NMR 等の内層コイルへの利用に

において有望な線材の一つであると考えられている^{1,2)}。また、冷凍機を用いた超伝導マグネットも作製され、実用化へ向けた研究も進んでいる³⁻⁵⁾。Bi-2212 は、Bi-2223 線材と比較して簡単な熱処理プロセスによって高い臨界電流密度 J_c を有する線材を作製することが可能であり、工業化にとって優位な点である⁶⁾。現在、Bi-2212 線材の臨界電流密度は短尺試料で 5×10^9 A/m² (4.2 K, 10 T)⁷⁾、100 m 長の長尺試料で 1×10^9 A/m² 程度が実現されてきている⁵⁾。今後、更なる広範囲の応用のためには臨界電流密度向上が重要である。

臨界電流密度は Bi-2212 酸化物の組織に強く依存し、臨界電流密度向上のためには酸化物組織の制御が重要である。Bi-2212 線材は通常、部分熔融-徐冷熱処理によって作製される。この熱処理を行うことによって c 軸配向した組織が得られ、弱結合が改善される事が知られている^{6,8)}。北口らはテープの厚さ方向の臨界電流密度を詳細に検討し、臨界電流密度が高い部分は酸化物/銀界面の $5 \mu\text{m}$ 程度であることを報告した⁹⁾。また、熊倉らは滑らかな銀界面

*1 現在：超伝導材料研究センター酸化物線材グループ

*2 現在：材料研究所 基盤材料研究センター

が配向度の高い酸化層を形成することを報告している¹⁰⁾。以上のように超伝導電流が多く流れる酸化物/銀界面近傍の組織制御は高 J_c 化にとって重要である。そこで、筆者らは部分熔融-徐冷熱処理過程において温度勾配をかける方法を提案した¹¹⁻¹²⁾。温度勾配熱処理により酸化物/銀界面の組織はc軸配向度の向上、面内配向、結晶粒の粗大化によって改善された。その結果、高い臨界電流密度を有したテープ線材を作製することに成功した。本研究は、種々の条件で温度勾配熱処理を行い、臨界電流密度と組織の関係について検討を行うことを目的とした。

2.2 実験方法

粉末粒径を $3\mu\text{m}$ 程度に調整した $\text{Bi}_{2.00}\text{Sr}_{2.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_x$ 組成の仮焼粉末を用意し、バインダー、有機溶媒、及び粘度を整えた溶液を加え、懸濁液を作製した。この懸濁液に片面をマスキングテープによって被覆した厚さ $50\mu\text{m}$ の銀テープをつけ込み、片面に均一に塗布した。塗布後の酸化物の厚さはほぼ $60\mu\text{m}$ であった。これらのテープは酸化物を包み込むように折り込み、幅 $2\sim 8\text{mm}$ 、長さ 20mm の短尺試料とした。これらの試料を $75\sim 400\text{K/m}$ の種々の温度勾配を有する管状炉内に置き、部分熔融-徐冷熱処理を行った。この管状炉内には酸素ガスを流し、酸素雰囲気によって熱処理を行った。部分熔融-徐冷熱処理パターンは、最高熱処理温度 T_{max} まで一旦上昇させ、5分間保持した後、 $1\sim 10\text{K/h}$ の冷却速度で $T_{\text{max}} - 50\text{K}$ まで徐冷させ、Bi-2212の凝固を促進させた。熱処理は管状炉内の温度勾配を常に固定した状態で行った。熱処理した試料について磁場中での臨界電流(I_c)を測定した。 I_c 測定は、 4.2K 、 10T の磁場中において直流四端子法によって行った。このとき、磁場はテープ面に対して平行に付加した。臨界電流 I_c は $50\mu\text{V/m}$ の電圧発生をクライテリオンとして決定した。臨界電流密度 J_c は、臨界電流測定後、テープを導電性樹脂に埋め込み、光学顕微鏡観察によって得られたそれぞれのテープの断面積を元に計算して求めた。また、同じ熱処理を行ったテープを組織観察用として用意した。そのテープを $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}=5:5:4$ の腐食液につけて銀基板のみを除去し、X線回折測定およびSEM観察を行い、酸化物/銀界面の組織評価を行った。

2.3 結果および考察

2.3.1 臨界電流密度特性

Bi-2212の臨界電流密度 J_c は最高熱処理温度 T_{max} に強く依存することが知られており、高い臨界電流密度が得られる最高到達温度 T_{max} の温度範囲は非常に狭い。この温度範囲で温度勾配をつけると可能な温度勾配は限定されてしまい、急激な温度勾配を適用することができない。そこで、本研究では温度勾配をかけない通常の熱処理を行った試料と、 $75\sim 400\text{K/m}$ までの温度勾配をかけた試料につい

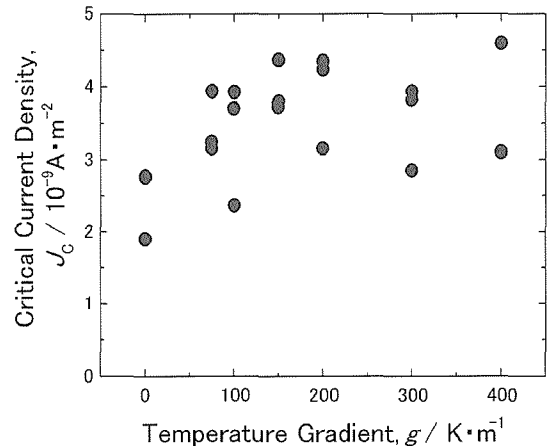


Fig. 1 J_c of Bi-2212/Ag tapes prepared by a melt-solidification process under various temperature gradients

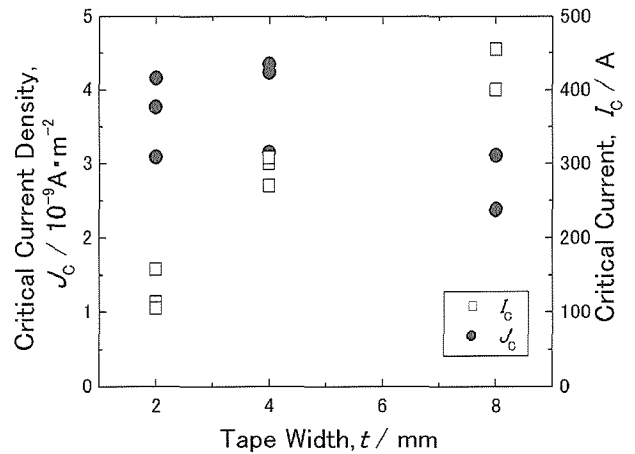


Fig. 2 J_c and I_c versus width of the tapes prepared by the melt-solidification under the temperature gradient of 200K/m

て臨界電流密度測定を行った。この時、テープ長さは 2cm 、テープ幅 t は 4mm 、冷却速度 r は 2K/h とした。Fig. 1は臨界電流密度の温度勾配依存性である。温度勾配 0K/m は通常の熱処理によって得られたテープで $2\sim 3 \times 10^9 \text{A/m}^2$ 程度と比較的高い臨界電流密度が得られている。これに対して温度勾配下で熱処理を行ったテープは全ての熱処理条件において通常の熱処理より高い臨界電流密度特性を示した。温度勾配熱処理を行ったテープの J_c 値は $4.0 \times 10^9 \text{A/m}^2$ 程度であり、従来テープの $1.5\sim 2$ 倍程度まで上昇していることがわかる。しかしながら、温度勾配熱処理においてテープ間の臨界電流密度のばらつきは改善されていない。特に 400K/m の温度勾配をかけたテープでは最低温度と最高温度の差が 8K にもなり、最適熱処理温度からずれてしまう可能性がある。最適熱処理温度からずれてしまった領域では均一な組織が得られにくくなり、テープ

間のばらつきが大きくなると考えられる。従来から最適温度範囲が狭いと指摘されてきた Bi2212 系では、大きな温度差をかけることは更なるテープ間のばらつきを広げてしまう可能性があり、400 K/m 以上の温度勾配は現実的ではないと考えられる。

ここで、温度勾配を 200 K/m とし、 J_c のテープ幅依存性、および冷却速度依存性を調べるために同様の実験を行った。Fig. 2 に 2~8 mm までテープ幅を変化させた場合の臨界電流 I_c と臨界電流密度 J_c を示す。 I_c は 2 mm から 4 mm までは単調に増加しているが、8 mm 幅のテープではその増加が単調ではなく、増加しにくくなっている。それぞれの Bi-2212 層の厚さを光学顕微鏡によって観察し、大きく変化しないことを確認した。この結果から臨界電流密度を計算したところ、2 mm、4 mm 幅のテープはほぼ同様の結果を示したが、8 mm 幅のテープは他のテープと比較して高い臨界電流密度は得られなかった。

最後に部分熔融-徐冷過程における徐冷速度を 1, 2, 5, 10 K/h と変化させたときの臨界電流密度について調べた (Fig. 3)。このとき、テープ幅は 4 mm とし、温度勾配は 200 K/m とした。冷却速度が小さくなるにつれて臨界電流密度も上昇していることがわかる。しかしながら、2 K/h 以下になると大きな上昇は見られなかった。熱処理時間は短いほど工業的な観点から有利である。そのことから最も適した冷却速度は 2 K/h であると考えられる。

2.3.2 組織評価

臨界電流密度の結果から、温度勾配が臨界電流密度上昇に有効であることがわかった。一般に Bi-2212 テープの臨界電流密度は組織に大きく依存することが知られており、温度勾配熱処理によって組織改善が得られたと考えられる。そこで、X 線回折および SEM 観察による組織の評価を行った。Fig. 4 に、異なる温度勾配で熱処理したテープの (0010) ピークの半値幅 (FWHM) を示す。これらのデータは、Ag で包み込んだテープをエッチングによって腐食し、Ag 基板のみを剥離し、酸化物/銀界面からのものである。通常熱処理のテープの半値幅は 5° 以上であるのに対して、温度勾配が高くなるにつれて 4° 以下の値が得られ、c 軸配向度が向上していることがわかる。ただし、400 K/m の温度勾配テープの半値幅は、他の温度勾配テープの値と比較して大きい値を示した。これはテープの長手方向に温度差が大きくなり、最適熱処理温度からずれた領域においては、不均一な Bi-2212 層が形成され、c 軸配向度が落ちたためと考えられる。次に、 J_c のテープ幅および冷却速度依存性を調べた試料についても同様の半値幅測定を行った。その結果、半値幅に大きな変化は見られなかったが、全てのテープにおいて $3^\circ \sim 3.5^\circ$ の範囲に収斂し、c 軸配向度の高い試料が得られていることがわかった。

さらにこれらのテープの面内配向度を見るため (115) 極

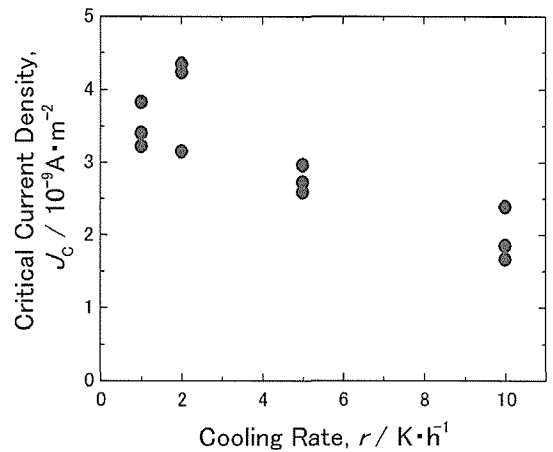


Fig. 3 J_c versus cooling rate r of the tapes prepared by the melt-solidification under the temperature gradient of 200 K/m

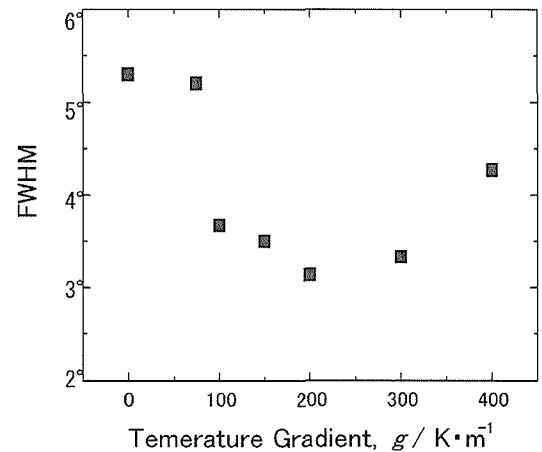


Fig. 4 FWHM of (0 0 10) diffraction of the Bi-2212 layer prepared under various temperature gradients

点図の観察を行った。通常熱処理テープでは極点図にピークは見られなかったが、温度勾配をかけたテープにおいては明らかに 4 回対称を示す位置にピークが見られ、面内配向組織が得られていることがわかった (Fig. 5)。これらの組織の SEM 観察を行ったところ、通常試料では結晶粒が小さく、結晶成長方向もランダムであることがわかった。これに対して温度勾配熱処理をしたテープにおいては、結晶粒も大きく、温度勾配方向に対して a あるいは b 軸が揃った組織が得られていることがわかった。これらのテープ内における組織分布を見るため約 4 mm × 4 mm の試料について SEM 組織観察を行った。結果を Fig. 6 に示す。これらの結果から、面内配向組織はテープ全体で得られているのではなく、一部分で大きく成長してドメインを形成していることがわかった。しかしながら、そのドメインの大きさは 1 mm 程度にも達し、大きいものではテープ幅の 1/4 ほどの大きさを有している。このような 2 軸配向した

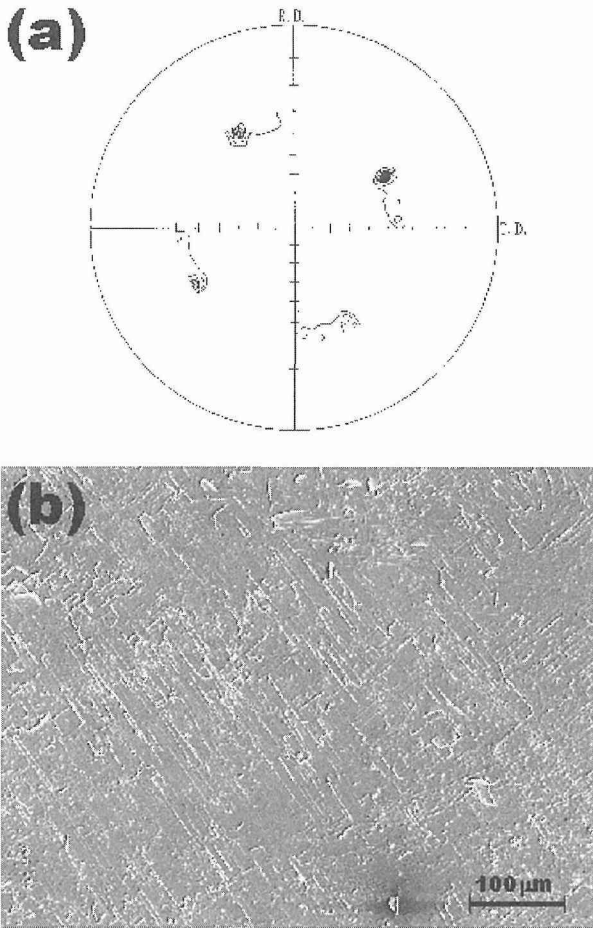


Fig. 5 (1 1 5) pole figure and SEM micrographs of Bi-2212 tapes prepared by a melt-solidification process under the temperature gradients 150 K/m

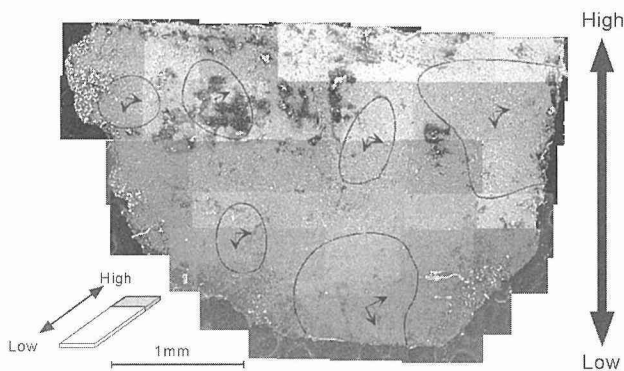


Fig. 6 The distribution of in-plane textured domains of the tape fabricated by the melt-solidification process under the temperature gradient of 150 K/m

ドメインは、温度勾配熱処理を行っていない試料においても局所的に観察することができたが、その大きさはかなり小さく、200 μm 程度であり、また方位はランダムであった。

2.4 小 括

Bi-2212 酸化物超伝導線材の臨界電流密度向上のため、温度勾配下の部分熔融-徐冷熱処理法によって線材を作製し、種々の作製条件と臨界電流密度、組織について検討を行った。温度勾配をかけた試料については、温度勾配無し試料と比較して、全ての試料において臨界電流密度の向上が観察できた。最適な条件は 200 K/cm の温度勾配下で徐冷速度を 2 K/h にした試料で得られた。このときのテープ幅は 2 mm~4 mm が適当である。これらの線材の臨界電流密度向上は、c 軸配向度の向上、ab 面内の配向化、そして結晶粒の粗大化が影響している。一方、更なる臨界電流密度向上には非超伝導相の制御、酸化物相内の内部組織の改善が重要である。

3 Bi2212 線材の組織変化

3.1 緒 言

Bi2212 線材の臨界電流密度は酸化物層の組織に大きく依存することが知られている。ところが、Bi2212 相の核発生、粒成長等による酸化物層の形成メカニズムについては現在でも不明な点が多い。これらの形成メカニズムを知るには急冷試料による組織観察が最も適している。従来の研究ではテープ断面あるいは酸化物表面からの観察が中心であり、酸化物/銀界面を含めたあらゆる角度からの観察によって、系統的に研究を行う必要がある。そこで本研究では組成が異なる試料による組織変化、さらには温度勾配熱処理を行った試料について急冷実験を行い、Bi2212 相の形成メカニズムについて詳細に検討を行った。

3.2 実験方法

短尺試料は上記で示したように目的組成に調合した粉末に有機溶媒を加えた懸濁液に銀箔を漬け込む事によって作製した。このときの試料組成は Sr/Ca 組成比が異なる試料として 1.8/1, 2, 2.0/1.0, 2.2/0.8 の組成比を用いた。一方、温度勾配熱処理用の試料組成は 2 章で用いた組成と同じ $\text{Bi}_{2.00}\text{Sr}_{2.05}\text{Ca}_{0.95}\text{Cu}_{2.00}\text{O}_x$ とした。これらの試料を 0~400 K/m の種々の温度勾配を有する縦型の管状炉内に吊り下げ、部分熔融-徐冷熱処理を行った。この管状炉内には酸素ガスを流し、酸素雰囲気の中で熱処理を行った。部分熔融-徐冷熱処理パターンは、最高熱処理温度 T_{max} まで一旦上昇させ、5 分間保持した後、1~10 K/h の冷却速度で $T_{\text{max}}-50\text{ K}$ まで徐冷させ、Bi-2212 の凝固を促進させた。熱処理は管状炉内の温度勾配を常に固定した状態で行った。冷却過程の種々の温度で吊り下げている金属線を電氣的に切断し、シリコンオイル中に焼き入れた。このようにして得られた急冷テープは、X 線回折測定および SEM 観察を行い、酸化物/銀界面およびテープ断面の組織観察を行った。

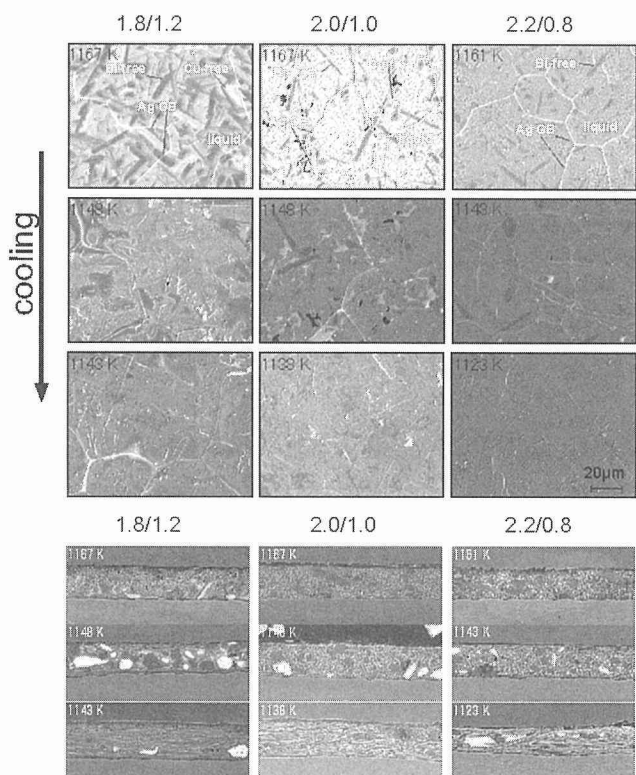


Fig. 7 SEM micrographs of the oxide/silver interface and the cross-section of each tapes quenched from various temperatures. The formation mechanism of Bi-2212 phase was almost the same in all composition tapes. However, the quantity of the non-superconducting phases of 1.8/1.2 and 2.2/0.8 tape was larger than those of 2.0/1.0 tape

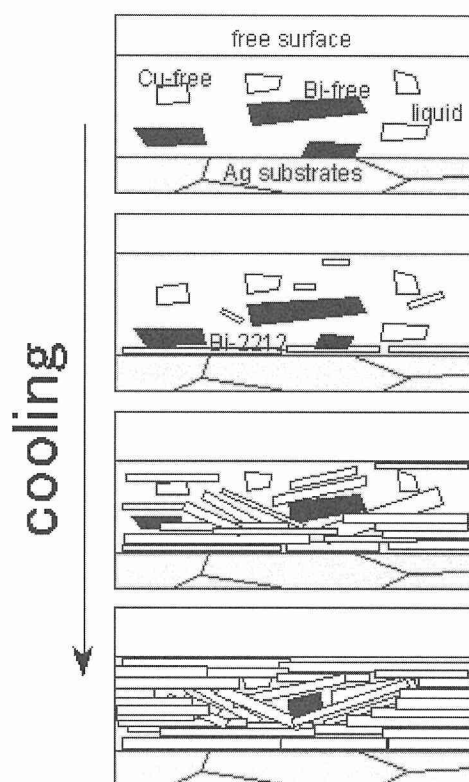


Fig. 8 Growth mechanism of Bi-2212/Ag tapes

3.3 結果および考察

3.3.1 組成比が異なる Bi2212 の組織変化

Fig. 7 は各組成における急冷試料の酸化物/銀界面およびテープ断面の SEM 観察像である。それぞれの組成において代表的な 3 つの温度での組織像を示した。最上段は各組成における最高到達温度での組織を示しており、各組成において最高到達温度が異なっていることがわかる。この最高到達温度は最も高い臨界電流密度を示した温度から得た¹³⁾。2 段目は Bi-2212 の凝固が開始し始めた温度、そして 3 段目は Bi-2212 の凝固がほぼ完了した温度を示した。ここで、各組成の Bi2212 の凝固メカニズムを比較したところ、全ての組成において Bi2212 の凝固メカニズムはほぼ同様であることがわかった。Fig. 8 は Bi-2212 の成長過程を図式化した図である。最高到達温度 T_{max} においては Bi-2212 融液中に非超伝導相である Cu-free 相 (Bi-Sr-Ca-O)、Bi-free 相 ((SrCa)₂CuO, (SrCa)CuO 相) が溶融せずに残存している。Bi2212 相はそれぞれの最適温度からほぼ 20°C 低い温度から凝固が始まる。Bi2212 の核発生は Bi2212 融液中だけでなく、銀基板界面、酸化物表面、非超伝導相近傍からも発生している。しかしながら、最も粒成長が早い

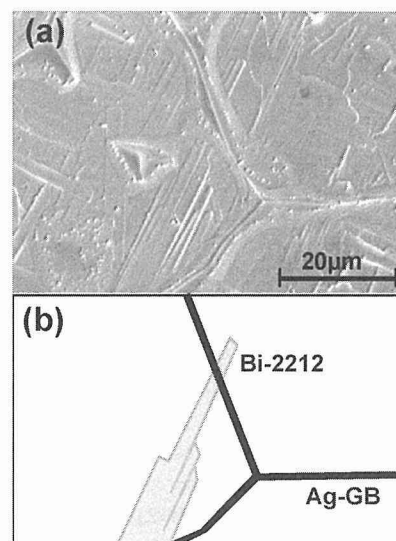


Fig. 9 a) SEM micrograph of oxide/silver interface of Bi-2212/Ag tape quenched from 1143 K. (b) Schematic illustration for the relation between Bi-2212 grains and silver grain boundaries

領域は銀基板との界面であることがわかった。また、次に結晶粒成長が早いのは酸化物表面である。この様に銀界面や酸化物表面から Bi2212 相が形成され、その後、酸化物内部への成長が進んでいく。内部への Bi-2212 相の成長が進行するにつれて、非超伝導相は徐々に縮小しながら、また



Fig. 10 SEM images of the oxide layer at the oxide/silver interface of the tape quenched from 1153 K. The temperature gradient was 200 K/m. The upper figure shows the higher-temperature region, and the lower one shows the lower-temperature region

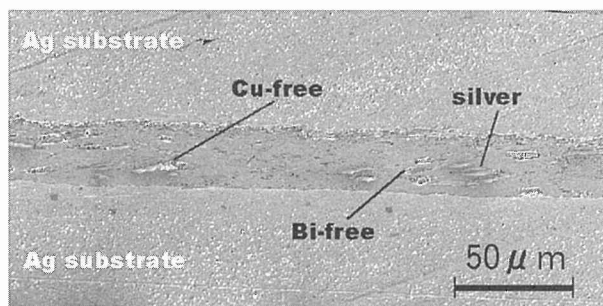


Fig. 11 The cross-section of the tape heat-treated under the temperature gradient 200 K/m. The dark-gray precipitates are the Bi-free phase; the white ones are the Cu-free phase; and the bright-gray ones are Bi-2212 grains

銀界面からは消失していく。これは非超伝導相が内部へ徐々に移動したと考えられる。この内部への Bi-2212 相の成長の際に最高到達温度でも溶融しなかった非超伝導相や Bi-2212 の成長過程において消失しなかった非超伝導相が Bi-2212 の成長を阻害する。つまり、内部に成長が進むにつれて銀界面近傍や酸化物表面近傍で c 軸配向した Bi-2212 相は非超伝導相にぶつかり、成長方向が変えられ、銀界面に対して平行ではなくなる。このようにして銀界面では良好な c 軸配向が、酸化物相内部ではその方位が全くランダム

ムになってしまい、臨界電流密度も急激に減少する結果となっている⁹⁾。この急冷実験において銀界面の結晶粒界による溝が酸化物相の成長に影響をお与えないことも明らかとなった。Fig. 9 は 1143 K から急冷を行った試料の銀酸化物界面の組織像およびその領域の模式像である。中央部で盛り上がった領域は銀界面の結晶粒界の溝を反映した領域である。Bi-2212 結晶粒はその溝に関係なく成長していることがわかる。つまり、ビスマスの結晶成長は銀界面が Bi-2212 結晶粒に対して十分平滑であれば、良好な c 軸配向組織が得られると考えられる。

3.3.2 温度勾配熱処理による Bi2212 の組織変化

本節では高臨界電流密度が得られた温度勾配熱処理試料に対して、上述と同様に急冷実験を行い、その組織変化の観察を行った。Fig. 10 は徐冷途中の 1153 K から急冷を行ったテープの、高温部と低温部における組織の違いを示した。高温部に於いては Bi-free 相や Cu-free 相と呼ばれる非超伝導相が多数存在し、左部近辺から Bi-2212 の凝固が進行している様子が観察できた。一方、低温部に於いては上記で見られた非超伝導相は一切見られず、一方向に大きく成長した結晶粒が存在していることがわかった。これらのことから、温度勾配熱処理では低温部から Bi-2212 の凝固が始まり、高温部に向けて凝固が進行していることがわかった。また、均一熱処理ではテープの至る所で核発生が起こるが、温度勾配熱処理ではまず、低温部で起こり高温部での核発生は低温部から後れることが予想される。このため、低温部で発生した核は他の場所における核発生によって成長が阻害されることがなく、大きな結晶粒へと成長することが可能になる。この結果、大きな 2 軸配向ドメインが形成されることが考えられる。

これまでは銀界面近傍の Bi-2212 の組織について議論を行ってきた。Fig. 11 に温度勾配熱処理によって得られたテープ試料の断面写真を示す。銀界面近傍の Bi-2212 においては非常に良く配向した組織が得られていることがわかるが、酸化物内部においては Bi-free 相や Cu-free 相が多数存在していることがわかった。この不純物を多く含んだ組織は通常熱処理により得られる組織と同じであり、酸化物内部の組織が温度勾配熱処理によって改善されることはない。これらの非超伝導相は部分溶融過程における Bi-2212 の溶融時に形成され、徐冷時において徐々に縮小する。しかしながら、Bi-2212 の凝固過程で完全に消滅することはない。そして残存した非超伝導相は、臨界電流密度を下げる大きな要因の一つとなる。今回の結果で、酸化物/銀界面近傍では 3 軸配向組織が得られ、 J_c が向上することがわかったが、更なる臨界電流密度向上のためには、これらの非超伝導相の制御を含めた内部の組織の改善が重要であると考えられる。

3.4 小 括

組成が異なる試料および温度勾配が異なる試料について、Bi-2212 の結晶化メカニズムを調べるために縦型炉による急冷試料を作製し、それぞれの温度での組織観察を行った。Bi-2212 の形成メカニズムについては組成依存性はなく、ほぼ同様であることがわかった。一方、温度勾配熱処理を行った試料については温度勾配をかけることによって温度分布において低温部から Bi-2212 の成長が進行し、温度勾配をかけない試料と比較してより大きな結晶粒が形成されていることがわかった。また、いずれの試料においても酸化物相内部において非超伝導相が多数存在し、c 軸配向度を下げ、臨界電流密度を低下させる大きな要因となっていることがわかった。

4 結 言

本研究では従来の Bi-2212 線材に対してより高い臨界電流密度を有した線材を作製するために新たに温度勾配を掛けた熱処理方法を発案し、それによって得られた線材の評価および Bi-2212 相の形成過程を調べるために種々の試料に対して急冷実験を行った。温度勾配熱処理を行った試料において従来線材と比較して最高で 2 倍近い臨界電流密度の上昇が得られた。この試料について調べたところ、Bi-2212 の c 軸配向度が上昇し、ab 面内において従来の線材では全く見られなかった面内配向組織が得られた。これらの組織改善によって従来線材に比べて高い臨界電流密度が得られるようになった。また、Bi-2212 の結晶化メカニズムについて急冷実験によって調べたところ、そのメカニズムは組成に依存せず、ほぼ同様のメカニズムで成長していくことがわかった。また、温度勾配を行った試料については低温部から結晶成長が起り、高温部では核発生が押さえられるため、低温部から成長してきた Bi-2212 結晶粒がより大きく成長していくことがわかった。しかしながら、酸化物相内部の非超伝導相は依然として多く存在し、臨界電流密度を下げる大きな要因となっている。今後、さらなる研究によりこれらの非超伝導相の低減をすることができればさらなる臨界電流密度上昇も期待できる。

参考文献

- 1) T. Kiyoshi, A. Sato, H. Wada : IEEE Trans. Appl. Supercond. 9 (1999) 559-562.
- 2) W.D. Warkiewicz, I.R. Dixon, J. Schwartz, C.A. Swenson, S.W. van Sciver, H. J. Schneider-Muntau : IEEE Trans. Magnetics 32 (1996) 2586-2589.
- 3) M. Okada, K. Tanaka, K. Fukushima, J. Sato, H. Kitaguchi, H. Kumakura, T. Kiyoshi, K. Inoue and K. Togano : Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L623-L626.
- 4) T. Hasegawa, Y. Hikichi, T. Koizumi, A. Imai, H. Kumakura, H. Kitaguchi, and K. Togano : IEEE Trans. Appl. Supercond. 7 (1997) 1703-1706.
- 5) T. Hasegawa, Y. Hikichi, T. Koizumi, N. Ohtani, H. Kumakura, H. Kitaguchi, and K. Togano : IEEE Trans.

Appl. Supercond. 9 (1999) 948-951.

- 6) J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D.R. Dieterich and H. Maeda : IEEE Trans. Magn. 27 (1991) 1254.
- 7) H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Hasegawa and T. Koizumi : Physica C 320 (1999) 77.
- 8) K. Nomura, M. Seido, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. togano and H. Maeda : Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2131-2133.
- 9) H. Kitaguchi, H. Miao, H. Kumakura, K. Togano, B. Chenevier : Physica C 301 (1998) 111.
- 10) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Muroga, J. Sato and M. Okada : IEEE Trans. Appl. Supercond. 11 (2001) 1804.
- 11) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Togano : IEEE Trans. Appl. Supercond. 11(2001) 3046.
- 12) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Togano : Physica C 350 (2001) 147.
- 13) A. Matsumoto, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano : Advances in Superconductivity XII (2000) 685.

研究発表

(口頭)

- 1) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "The changes of microstructure during solidification in Bi-2212/Ag tapes", M2S-HTSC-Vi, Houston, USA (2000-2).
- 2) 松本明善, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 「温度勾配熱処理により作製した Bi-2212/Ag テープの組織と超伝導特性」, 低温工学・超電導工学, 東京 (2000-9).
- 3) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "Formation and growth mechanisms of Bi-2212/Ag composite tapes", ASC2000, Virginia Beach, USA (2000-9).
- 4) 熊倉浩明, 松本明善, 北口 仁, 戸叶一正, Y. Sung, 「Bi-2212/Ag ならびに Bi-2223/Ag テープの E-J 特性」, 応用物理学会, 札幌 (2000-9).
- 5) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "In-plane Texturing of Bi2212/Ag Tapes by a Heat Treatment under Temperature Gradient", ISS2000, Tokyo, Japan(2000-10).
- 6) 松本明善, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 「Bi-2212/Ag テープにおける温度勾配熱処理による組織制御」金属学会, 名古屋 (2000-10).
- 7) 松本明善, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 「温度勾配熱処理により作製した Bi-2212/Ag テープの組織と超伝導特性 (II)」, 低温工学・超電導工学, 熊本 (2000-11).
- 8) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "The Microstructure Changes of Bi-2212 /Ag Composite Tapes Processed under Temperature Gradient" , EUCAS5, Copenhagen, Denmark(2001-8).

(誌上)

- 1) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "The changes of microstructure during solidification in Bi-2212/Ag tapes", Physica C 341-348 (2000) 2435.
- 2) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "Microstructure and superconducting properties of Bi-2212/Ag tapes fabricated using melt-solidification under a temperature gradient", Physica C 350(2001) 147.
- 3) A. Matsumoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, "Formation and growth mechanisms of Bi-2212/Ag composite tapes", IEEE Trans. Applied Superconductivity 11

(2001), 3046.

(特許)

- 1) 松本明善, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正: 金属材料技術研究所「3 軸配向酸化物超伝導複合体の製造方法と 3 軸配向ビスマス系酸化物超伝導複合体」, 特許 2000-152797