

NRIM NEWS



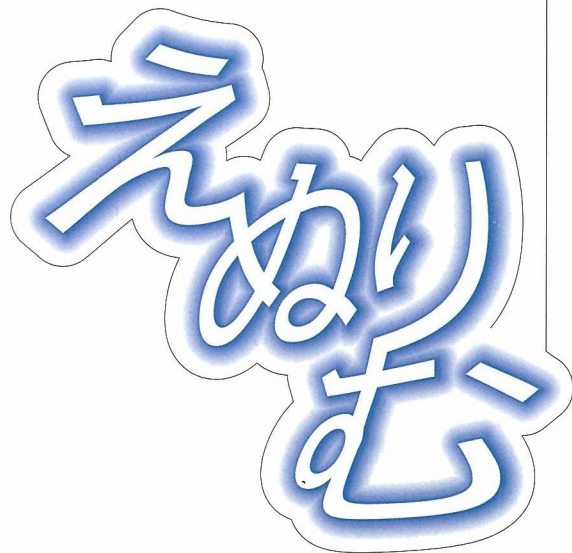
文部科学省 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals



研究最先端

- 表面pH測定による鉄鋼材料の大気腐食性評価
- 電気泳動堆積法による新規なセラミックス積層コンポジットの開発
- 高温超伝導固有ジョセフソン接合の新作製法
ーヒゲ状結晶十字型接合ー



2

2001 FEBRUARY

表面pH測定による鉄鋼材料の 大気腐食性評価



構造体化ステーション
野田 和彦

近年、材料表面を観察する技術の進歩はめざましく、多くの表面性状を評価する技術が開発されています。新しく開発された技術を、その観察対象（対象物、対象環境、対象とする特性）によって、観察方法などの条件を決定する必要があります。特に腐食研究、耐食性評価においては、腐食の進行が水（あるいは水溶液）を介して生じるため、物理分析などの真空排気系の測定や観察技術では腐食試験後の重要な知見は得られるものの、腐食過程をその場、そのままの状態（いわゆる in-situ）で観察することができません。さらに、鉄鋼材料の実用を考えた場合、海中構造物を除いては多くの構造材料は大気腐食環境に曝されていることとなりますが、材料表面の液膜が非常に薄いこと（薄水膜下環境）、腐食量が極めて少ないことにより、腐食研究に用いられてきた従来の電気化学的手法が適用できません。そこで、海浜大気腐食環境における鉄鋼材料の腐食挙動を評価する方法として、いくつかの表面キャラクタリゼーションが適用、試行されています。腐食過程について表面形状（表面凹凸）を含めた表面情報

として2次元的な分布としてとらえる手法は、直感的な理解はもとより、腐食機構を解明する大きな手がかりとなります。光走査型化学顕微鏡（SCHEM）もまた、表面の性状（pH分布）を測定でき、AFMやKelvin法に付加的な情報を提供できる有効な手段となります。

そこで本研究では、亜鉛めっき鋼板の海浜模擬環境における大気腐食過程を適用例として、光走査型化学顕微鏡（SCHEM）により測定された表面pH分布を基に鉄鋼材料の海浜大気腐食過程を検討しました。pH測定の模式図を図1に示します。半導体および絶縁体をはりあわせたpH測定用センサーの絶縁膜側に寒天を介して試料を合わせ、半導体表面にレーザー光を照射します。レーザー照射部では、半導体部の特性として光照射による増感電流（光電流）が流れ、光電流とバイアス電圧の関係（図2）より試料表面のpHを決定することができます。レーザー光を走査することで、2次元的なpH測定を行うことができ、試料表面のpH分布測定に加え、連続測定することでpH分布の経時変化を測定しました。

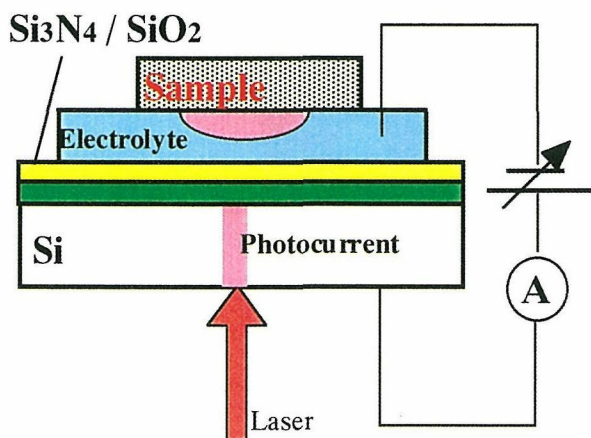


図1 光走査型化学顕微鏡の原理図

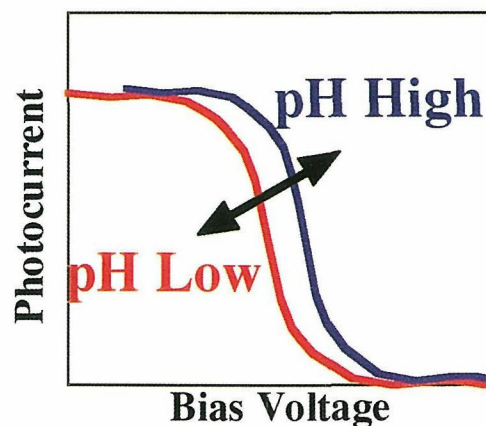


図2 バイアス電圧と光電流の関係

亜鉛めっき鋼板については、実際使用される環境において十分な耐食性を有することがわかっていますが、反応性を直接観測した例はほとんどありません。そこでその反応性を評価するために光走査型化学顕微鏡（SCHEM）を用いて、一部鉄が露出した亜鉛めっき鋼板表面のpH分布を測定し、その結果からこの測定の有効性を検討しました。試料として電解めっきにより作製した亜鉛めっき鋼板を用いました。めっき厚さは $3\mu\text{m}$ であり、試料表面の亜鉛めっき部の一部を硫酸により溶解除去し鉄の露出部を作製しました。したがって、試料は亜鉛めっき部、亜鉛／鉄境界部、鉄露出部により構成されています。亜鉛／鉄境界部を含む $2\text{cm}\times 2\text{cm}$ の領域を測定しました。図3に亜鉛めっき鋼板の腐食進行にともなう表面pH分布測定を示します。腐食環境におかれた直後は、亜鉛めっき部と鉄露出部とでpH分布が完全に分離し、鉄露出部のpHが高く亜鉛めっき部ではわずかに酸性を示すことがわかりました。これはアノード反応として亜鉛めっき部上で亜鉛の溶解が生じ、また、鉄露出部上でカソード反応として酸素の還元が生じ、両者のカップルにより腐食が進行しているためです。2h後には亜鉛めっき部のpHが低下し、4h経過すると、さらに亜鉛めっき部が酸性化し、それと

ともに鉄露出部のpHが低下してアルカリ性から弱アルカリ性へと変化していくことがわかりました。これは亜鉛めっき部で溶解した亜鉛イオン（ Zn^{2+} ）が2次元的に拡散し、鉄露出部表面上の酸素還元で生成した OH^- と反応して腐食生成物を生成したためであると説明できます。つまり、亜鉛めっき鋼板の防食作用が、大気腐食環境の場合には亜鉛の水酸化物が材料表面を覆うことに起因するという重要な知見が得られました。このように、表面のpH分布を経時的に測定することが、鉄鋼材料の大気腐食機構を解明するために有効であることがわかりました。

測定環境設定などにいくつかの課題が残されていますが、鉄鋼材料表面が大気腐食反応を生じて表面のpHが局所的かあるいは全面的に変化する場合は、SCHEMにより表面pH分布測定を行うことで、その反応メカニズムを検討することができます。また、SCHEMによる表面pH測定は、反応性をその場測定できること、直接的に反応を反映すること、大量の溶液が必要ないことなどから、鉄鋼材料の大気腐食研究に有効です。また、材料開発の立場からも腐食過程におよぼす添加元素の影響を評価できる方法として期待できます。

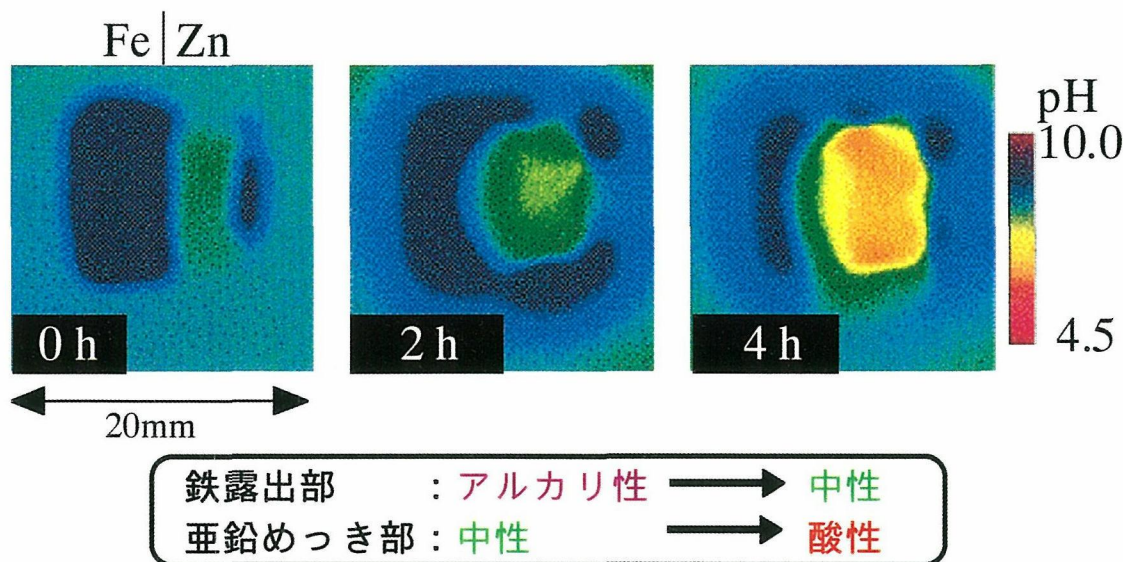


図3 亜鉛めっき鋼板上のpH分布



プロセス制御研究部
打越 哲郎

電気泳動堆積法による新規なセラミックス積層コンポジットの開発

1. 概要

セラミックスは、通常、原料粉体を固化・成形し、それを焼成することにより作製されます。金属と異なり、焼成後の加工が困難なセラミックスでは、固化・成形段階で最終利用形状・形態に近いものに仕上げるのが大切です。私たちは、コロイドプロセスという手法を用い、形状と組織の制御された新規なセラミックス材料の創製と応用に関する研究を進めています。コロイドプロセスとは、原料粉末を一度溶媒中に分散させ、次にその懸濁液から粒子を堆積・固化させる方法です。懸濁液中における粒子間の相互作用（図1）を利用して、固化成形体の組織制御を行います。コロイドプロセスの身近な例に衛生陶器や洋食器などの作成に利用される鋳込み成形法がありますが、私たちは、さらに積極的な組織制御が可能で、微粒子系への適用にも優れた方法として、電気泳動堆積(electrophoretic deposition: EPD)法の利用を進めています（図2）。これは、懸濁液中に浸漬した電極基板上に、帯電したセラミックス粒子を直接堆積・固化させる方法です。本技術は、電

場の制御により堆積速度や厚さを調節できる点で従来の粉体固化技術よりも有利であり、積層材料や傾斜組成材料など新規なセラミックスコンポジット作製のための高次成形技術として、応用、実用化が期待されています。

溶媒に水を用いると、電気分解により発生するガス（水素と酸素）の混入により緻密な堆積層が得られないため、従来のEPD法プロセスでは、非水系の溶媒が多く用いられてきました。しかし、コストや環境への配慮から水系溶媒の利用が求められています。私たちは、セラミックス粒子表面を正に帯電させ、水素吸収特性に優れたパラジウムを負極基板に用い、負極で発生する水素を基板で吸収させることで、水系溶媒でも高密度な堆積層を得ることに成功しました（図3）。

現在、私たちは、水系溶媒を用いたEPD法による積層複合材料の作製に取り組んでいます。EPD法では、懸濁液の作製条件や通電条件を最適化することで、層厚が制御され層間の密着性も良好な高密度の積層体を作製することができます。したがって、その積層体を加圧で焼成するだけで緻密

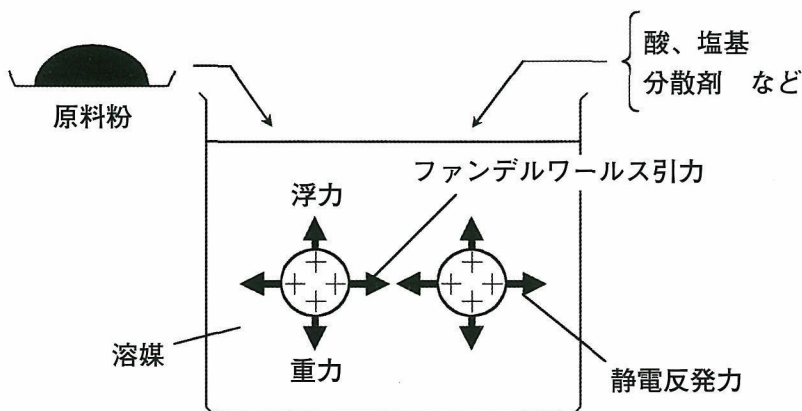


図1 溶媒中で粒子間に作用する力

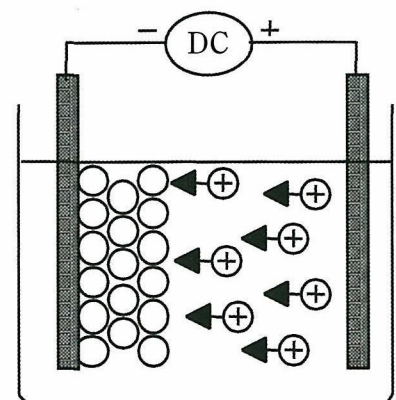


図2 電気泳動法の概念図

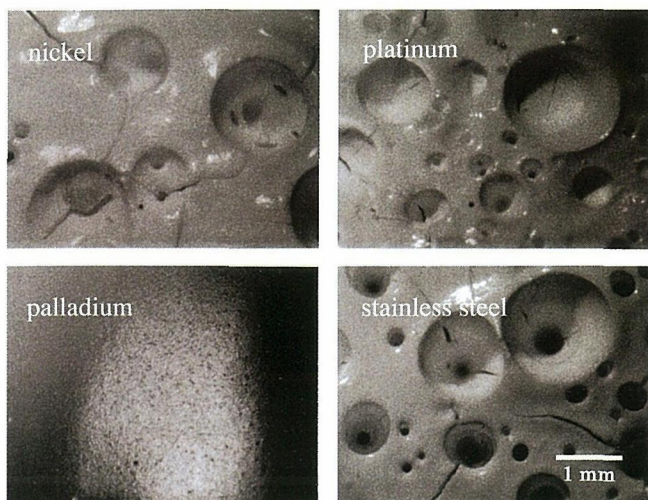


図3 基板による堆積体への気泡混入の差異

なセラミックス積層コンポジットが作製できます。逆に、原料粉のサイズや分散状態を変えることで各層ごとの密度を変化させることもできます。また、基板の形状を変えることで形状を制御することも容易です。

一例として、同一基板上にジルコニア粒子とアルミナ粒子を交互に積層させることにより作製したジルコニア／アルミナ積層複合材料を示します（図4）。このジルコニア／アルミナ積層複合材料の界面には、熱膨張係数の差から、アルミナには圧縮応力、ジルコニアには引張応力が作用しています。アルミナ層の厚さがジルコニア層の厚さに

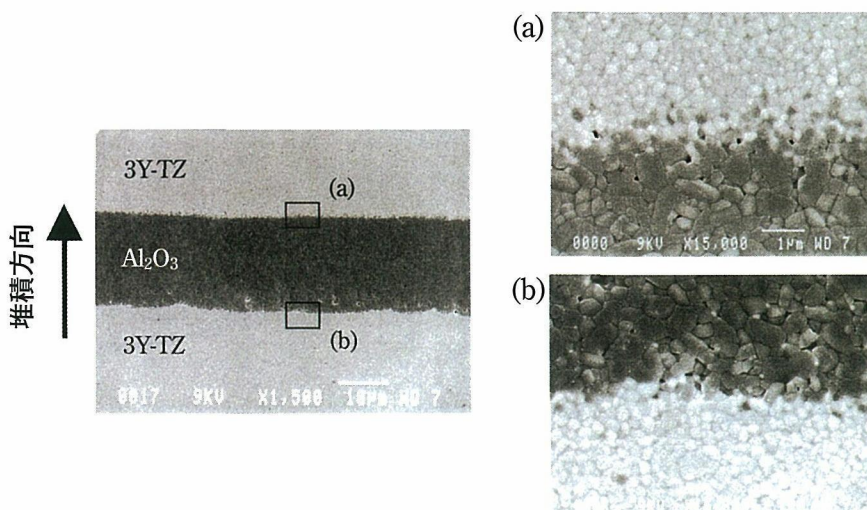


図4 ジルコニア／アルミナ積層コンポジット

対して適当な場合、ジルコニア基層中の亀裂は、アルミナ層との界面で進行方向が変わり、最終的にはアルミナ層中で吸収されます。（図5）。このように、第2層により破壊のエネルギーを吸収させることができます。このような積層複合材料は、セラミックスの脆さを改善する試みの一つとして注目されています。

現在、私たちは、作製した積層複合材料の機械あるいは機能特性を評価すると同時に、EPD法による粒子堆積メカニズムの解明にも取り組んでいます。今は積層構造材料の作製を中心に研究を進めていますが、今後は、組成や構造が連続的に変化していく傾斜組成または傾斜組織材料の作製にEPD法を適用する研究を行っていくつもりです。本技術がセラミックス製造に応用されることにより、積層型燃料電池、センサー等の高機能セラミックスが安価に生産されるなど、幅広い波及効果が期待されます。

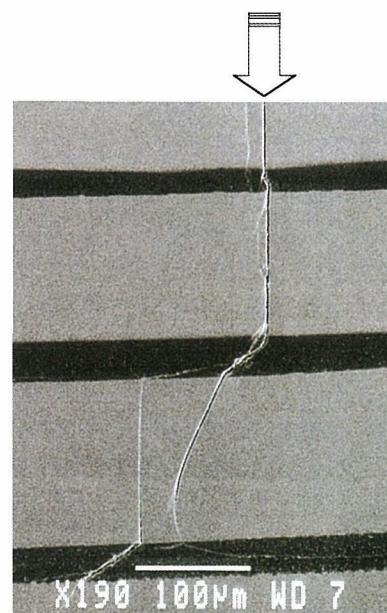


図5 ジルコニア／アルミナ積層体に外部より導入された亀裂の伝播

高温超伝導 固有ジョセフソン接合の新作製法

ーヒゲ状結晶十字型接合ー



第1研究グループ 第3サブグループ
高野 義彦



図1 ビスマス系高温超伝導ヒゲ状結晶の写真。ウニのトゲトゲのように見えるのがヒゲ状結晶。

21世紀の高度情報化社会を担う、大容量高速通信技術など、IT（情報技術）の開発が求められています。その一つに、高温超伝導体を用いたデバイスの開発が挙げられます。高温超伝導デバイスの原点はジョセフソン接合であり、二つの超伝導体の間に薄い絶縁体を挟むことによって作製されます。この二つの超伝導体間には、弱い超伝導電流を流すことができますが、ある臨界値を越えて流そうとすると、超伝導のゼロ抵抗状態は破壊されます。この動作は、ON/OFFまたは1/0といったスイッチングに相当します。興味深いことに、高温超伝導体の結晶は、超伝導体層と絶縁体層の積層構造を、結晶中に自然に備えているのです。これを連続したジョセフソン接合として利用したものを固有ジョセフソン接合といいます。

近年、この固有ジョセフソン接合を用いることによって、テラヘルツ帯の電磁波が発生させ

られると理論的に予想されたことで、マイクロ波と赤外光の間にある、未踏周波数における超高速通信への可能性が示され、この分野は大変注目を浴びています。ところが、固有ジョセフソン接合の作製プロセスは、高度な単結晶化および薄膜化技術と高価な微細加工装置が不可欠で、そのことは実用化の障害になっています。しかし、最近、我々のグループでは、ビスマス系高温超伝導ヒゲ状結晶を二本用いて、電気炉で加熱接合するという簡単なプロセスで、固有ジョセフソン特性を再現性良く発現させることに成功しました。

今回の固有ジョセフソン接合に用いられるヒゲ状結晶は、高温超伝導体の中ではビスマス系と呼ばれるものだけに成長します。図1に示されている、ウニのトゲのように見えるものが、高温超伝導ヒゲ状結晶です。ヒゲ状結晶の特徴は、良質な単結晶であること、一度にたくさん得られること、短冊状に細長い形状をしていることなどが挙げられます。主なサイズは、長さが

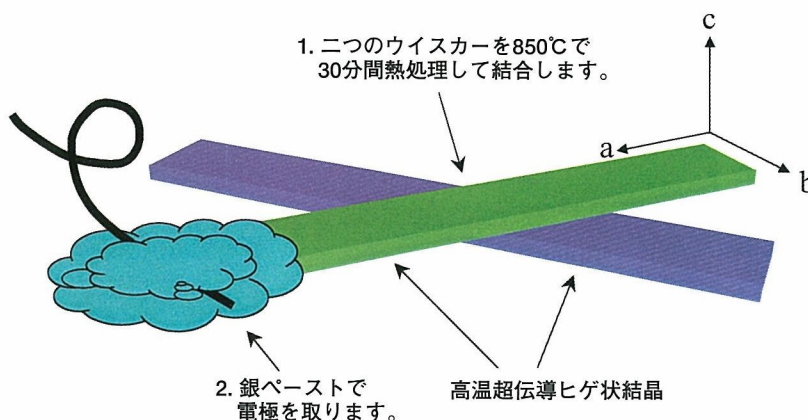


図2 ヒゲ状結晶十字型接合の作製法。

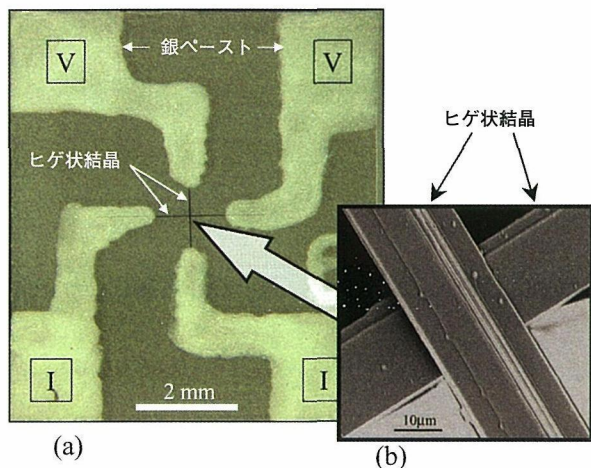


図3 作製したヒゲ状結晶十字型接合の写真。

10mm前後、幅が $10\text{--}30\ \mu\text{m}$ 、厚みが $1\text{--}3\ \mu\text{m}$ 程度です。このヒゲ状結晶は電気炉1つで成長させることができます。

得られたヒゲ状結晶の中から、適当なものを二本選び出し、基板の上に図2のように、十字型に交差させて置きます。その後、電気炉にて 850°C で30分間加熱し、二本のヒゲ状結晶を接合します。図3に、作製した固有ジョセフソン接合の写真を示します。中央の黒い線がウイスキーです。その交点付近を拡大した写真が図3bです。二本のヒゲ結晶が交叉したところに、固有ジョセフソン接合が作られています。以上のように、固有ジョセフソン接合作製に用いた

のは、電気炉だけという簡単なプロセスです。

写真に示したように電流電圧端子をとり、この固有ジョセフソン接合の電気抵抗の温度変化を測定しました(図4)。約75K付近で電気抵抗が急激に減少しゼロ抵抗を示しています。75K以下では、超伝導状態になっていることを示しています。5Kにおける電流電圧特性を図5に示します。ブランチといわれる規則正しい電圧の飛びが現れています。これは、一つの飛びが一つのジョセフソン接合に相当します。固有ジョセフソン接合は、いくつものジョセフソン接合が連続してつながっているため、このようなブランチ構造が現れるのです。

我々は、二つのヒゲ状結晶を接合するという簡単な方法で、固有ジョセフソン接合を作製することに成功しました。ヒゲ状結晶という、そもそも細長い形状の結晶を用いていることから、何ら加工を施すことなく、小さな接合を作ることができました。最近では、接合の角度を変化させることで、固有ジョセフソン接合の特性を、人為的にコントロールすることができるようになってきました。このような基礎研究の積み重ねが、将来のIT革命へと発展していくものと期待されます。

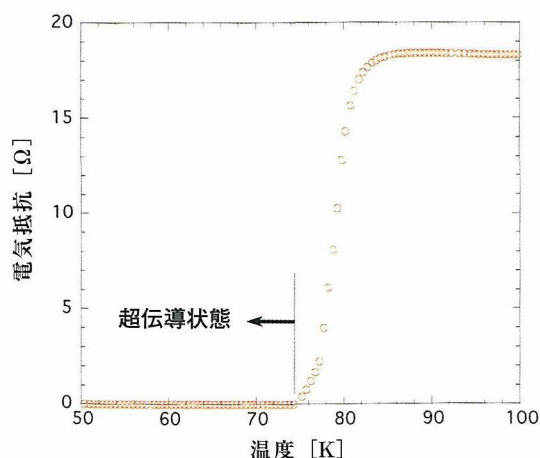


図4 電気抵抗の温度変化。75K以下で超伝導状態になっています。

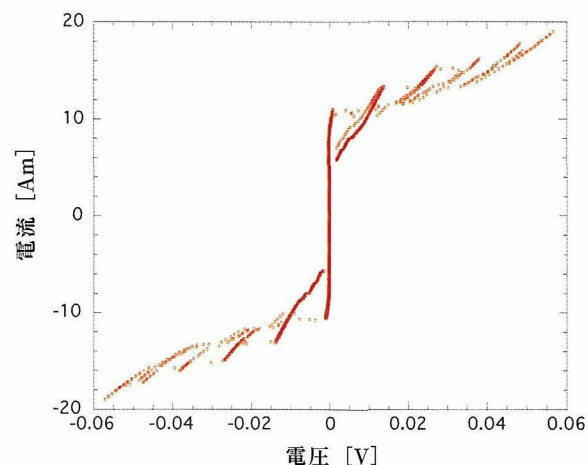


図5 電流電圧特性。固有ジョセフソン効果特有のブランチ構造が現れています。



初代理事長に岸氏を指名

町村 信孝文部科学大臣は、2月8日、独立行政法人物質・材料研究機構（4月に発足）の理事長に、岸 輝雄氏を指名しました。

岸氏は、昭和44年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、工学博士。同工学部助教授、先端科学技術研究センター所長等を経て、現在は産業技術総合研究所・産業技術融合領域研究所長を務めています。

特許速報

●登録

（国内特許）

発明の名称 リボン状酸化物高温超伝導体の薄膜の製造方法

登録日 平成12年7月14日

登録番号 特許第3086876号

発明者氏名 有沢 俊一、戸叶 一正、羽多野 毅、ミャオ・ハンピング

概要 本発明により、極めて薄いリボンないしテープ状の薄膜が互いに交錯している特殊な組織を有するリボン状酸化物超伝導体の薄膜の製造方法が提供される。また、本発明の方法は通常のプロセスと比較した場合、初期コスト、運用コストのいずれも極めて低く、また一度に大量に薄膜を製造する事が可能であり、大幅なコスト削減が可能である。

発明の名称 酸化物超電導線材の製造方法

登録日 平成12年8月18日

登録番号 特許第3100877号

発明者氏名 田中 吉秋、前田 弘、石塚 正之、柳谷 知之 ほか2名

（住友重機械工業株式会社、助川電機工業株式会社との共有特許権）

概要 本発明により、基盤金属の再結晶組織を利用し、これを反映させて配向性の良好な酸化物層が形成でき、これによって臨界電流密度の著しい改善が可能になる。また、本発明により、金属基盤がその製作過程で必然的に生じる集合組織を利用する事によって、より簡便に強い集合組織を持った膜を形成させる新しい手法が提供される。

表紙説明

大阪のサイエンス・サテライトで1月の土日祝日に行われた
出展風景です。

■編集後記

先月、新年を迎えて科学技術庁から文部科学省に省庁再編成が行われたばかりですが、引き続いて4月から発足する独立行政法人化に向かって慌ただしい時期であります。今月は新理事長が指名され、一段と現実味を帯びてきました。発足の準備に拍車をかけていきたいと思います。

発行所 文部科学省金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL. (0298) 59-2045 FAX. (0298) 59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第507号 平成13年2月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷株式会社