

金属技術

科学技術庁

金属材料技術研究所

1996 No.6

ニュース

ビスマス系超伝導線材の新製法／
TiAl軽量耐熱合金の加工性改善／
GaAs(001)表面再構成構造を決定

AgCu 強化合金を用いるビスマス系超伝導線材の新製法 — 微量元素添加による結晶成長の促進 —

強磁场発生に強く期待されているビスマス系酸化物超伝導線材の製造法として、Agシーズ法が広く研究されている。この方法は、酸素透過性の優れたAgをチューブ材に用い、内部に酸化物原料粉を詰め細い線あるいはテープ状に加工・熱処理を行うものである。Agシーズ線材で重要なことは、酸化物芯全体を超伝導電流の流れ易い結晶面(ab面)が長さ方向に平行になるように作ること、柔らかいAgシーズ内部の脆い酸化物結晶が損傷されないよう保護することである。当研究所では、シーズのAgを合金強化する方法を早くから研究してきた。通常、異種元素が酸化物に取り込まれるとその超伝導特性が低下したり、超伝導酸化物の形成そのものが阻害されるので、合金化元素としてビスマス系酸化物(BiSrCaCuO)の構成元素であるCuを選びAgCu合金強化を試みた。一方、Bi系超伝導体は高温になると、磁場中で臨界電流密度(J_c)が急激に低下する問題がある。これは、超伝導体内に分布した磁束線が、試料電流の増加に伴い増大する電磁力を受けて流动し始め、電気抵抗ゼロの超伝導状態が保持出来なくなることによる。そこで、磁束線の移動を抑え(ピン止め)、より高い磁場と大きな電流まで超伝導状態を保持出来れば、この材料の液体窒素温度付近での実用化にも望みが大きくなる。磁束線のピン止めには、結晶内に適度の大きさ、分布を持つ欠陥部分を作り出すのが有効である。実際に、例えは種々の金

属粒子線の照射による欠陥の有効性が確認されている。しかし、実用的な長尺の線材の製造を考えると、照射法よりも塑性加工・熱処理など製造過程における金属組織の制御が経済性、安全性の面で優れている。

本研究ではシーズ強化と特性向上を同時に図る目的で、Agに10原子%のCuとチタン(Ti)等を加えた合金シーズ材を用いPb入りのBi2223粉(Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3)を詰めたテープ線材を試作し研究を進めた。図には元素の微少添加量に対する酸化物の臨界電流値、 J_c の変化を示す。黒丸印の純Agシーズを使用した通常の値に比較して0.1原子%以下の極微量の添加により J_c 値が2倍以上に著しく増大する。その主な理由は、酸化物組織の改善にある。写真はシーズ材を化学腐食除去した後のシーズに接する酸化物界面を走査型電子顕微鏡で観察したもので、形成された結晶粒を示す。添加試料(b)では、結晶成長が促進され平坦な大きい結晶粒ができる。これらの結晶はab面がシーズ面に平行になっており大きな J_c が得られる。Cuと微量の元素の同時添加によるBi系酸化物組織の大変な改善は全く新しい試みであり、今後の発展が期待される。一方、SQUID(量子干渉磁力計)による50K付近の磁気的な測定から、添加試料で新たにピン止め点の導入を示唆する興味ある結果が得られている。現在、高温におけるピン止め欠陥に関連して酸化物組織内の微小欠陥の高分解能透過電子顕微鏡による詳細な観察が行われている。本研究は、筑波大、無機材研、住友重機械工業、助川電気工業等と協力して進められている。

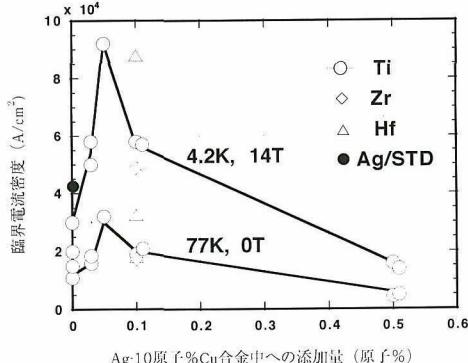


図 微量元素添加したAgCu合金シーズテープ線材の臨界電流密度

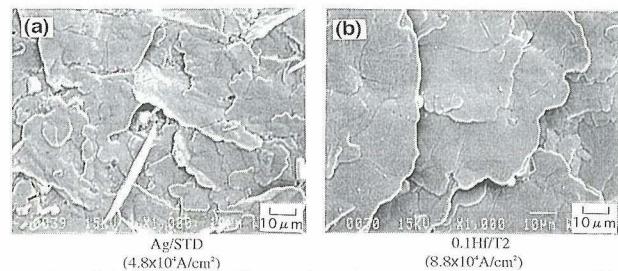


写真 酸化物結晶表面 (a)純Ag シーズテープ (b)Hf添加

TiAl基軽量耐熱合金の常温引張特性を改善

—新しい微細化熱処理法を開発—

地球と宇宙の間を往来する宇宙往還機の機体や、自動車のエンジン・バルブ用材料として、軽量で耐熱性に優れたTiAl金属間化合物が有望視されており、現在までに数多くの研究が行われている。これらのTiAl基合金の実用化においては、克服すべき重要課題として常温延性および高温強度の改善がある。高温強度の改善については、既に報告したように、例えば、Sb（アンチモン）等の第3元素を添加することでかなり改善できる（金材技術ニュース1994.No.6）。一方、常温延性については、マトリックスの γ -TiAl相に少量の α_2 -Ti₃Al相を均質かつ微細に分散させた $\gamma+\alpha_2$ 相合金で著しく改善されることが知られている。

一般的にTi-Al合金の鋳造組織は、非常に粗大な α/γ ラメラ粒から形成されている。この α/γ ラメラ組織は熱的に安定であるため、結晶粒微細化の方法として従来、恒温鍛造やシース押し出しが行われてきた。今回我々は、高温の α 単相領域からの急冷とその後の焼き戻しを組み合わせた2段熱処理により、極めて微細な $\gamma+\alpha_2$ 相組織を得ることに成功した。写真(a)は、Ti-48 at.%Al材において α 単相領域からの氷水急冷により形成された微細 γ 单相組織である。写真(b)、(c)は急冷試料にそれぞれ低温(1200°C)および高温(1300°C)で焼き戻し熱処理を施した場合の微細 $\gamma+\alpha_2$ 相組織である。

本来、Ti-48 at.%Al組成の γ 相は平衡相として存在しない。写真(a)に示した微細 γ 单相組織が得られるのは、急冷により準安定的に試料全面で $\alpha \rightarrow \gamma$ マッシブ変態が起

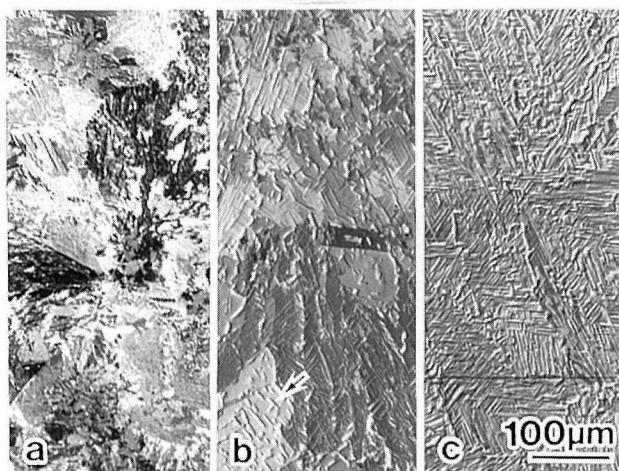


写真 Ti-48Al材において α 単相領域(1410°C×30分間)から急冷により形成されたマッシブ γ 单相組織(a)と焼き戻し熱処理(1200°C×24時間(b), 1300°C×1時間(c))を施した $\gamma+\alpha_2$ 相組織

こったためと考えられる。従ってマッシブ γ 单相組織に焼き戻し熱処理を施すと、容易に $\gamma+\alpha_2$ 相組織が得られる(写真(b)、(c))。ここで α_2 相は、 γ 粒界では粒状、 γ 粒内では3~4方向に板状に形成されているのがわかる。これらの焼き戻し組織は、低温(写真(b))では等温時効時間が長くなると、矢印で示すように、不連続粗大化反応により粗大 $\gamma+\alpha_2$ 相領域が形成されるが、高温(写真(c))ではこの不連続粗大化反応が抑えられ、非常に微細な組織は時効時間に依存せず安定に存在することが明らかになった。

現在、これらの極めて微細な $\gamma+\alpha_2$ 相組織をもつ試料の常温引張特性について詳細に研究を進めている。一方で、我々は、恒温鍛造したTi-49, 51 at.%Al合金を用い、熱処理によりマトリックス γ 相の結晶粒径を約100μmに統一した γ 单相組織と α_2 相を γ 粒界に粒状、 γ 粒内に枝状に析出させた $\gamma+\alpha_2$ 相組織の常温引張特性を調べた結果、 α_2 相は降伏強度をほとんど低下させることなく、引張破断伸びを向上させることを明らかにした(図)。従って、写真に示すようなさらに微細な $\gamma+\alpha_2$ 組織においては、一層の引張特性の向上が期待できる。

以上、相変態を利用した熱処理により非常に微細な $\gamma+\alpha_2$ 相組織が得られること、これにより優れた常温引張特性が期待できることを示した。今回は基本的なTi-Al 2元系合金について紹介したが、このような熱処理による組織制御技術は多元系合金にも応用可能であり、今後の発展が期待される。

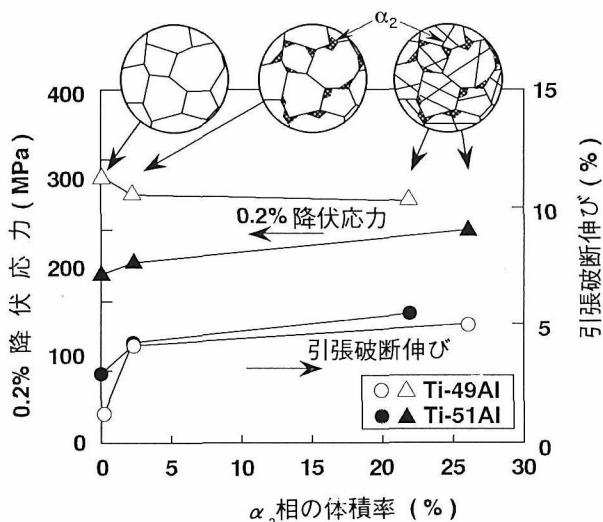


図 Ti-49, 51Al材における α_2 相を含んだラスの体積率と降伏応力および引張破断伸びとの関係

GaAs(001)表面の再構成構造を決定

— 表面電子状態密度の計算によりSTM像を解析 —

清浄な結晶表面は多くの場合、結晶内部の結晶面をそのまま切り出した仮想的な表面、すなわち理想表面とは異なる原子配列をとる。これは、表面付近の電子状態が結晶内部とは異なった状態にあり、そのため表面付近の電子一格子系の全エネルギーを改めて最低にするように、表面原子の再配列が起こるからである。このような表面原子の再配置は、表面の電子状態を変化させ、反応過程や素励起などの表面物性に大きな影響を与える。このため、表面原子配列の決定は表面研究の重要な課題となっている。

GaAs は高速電子デバイス・光デバイス用の材料として期待されている。分子線エピタキシー法 (MBE) 等による良質な薄膜成長が研究されており、その表面再構成構造の決定は重要な問題である。走査トンネル顕微鏡 (STM) は実空間の原子レベルでの観察が可能であり、GaAs表面等の構造解析に活発に用いられている。しかし、STM観察には像の解釈の問題があり、STM像を用いた表面構造の決定には理論的な解析・裏付けが重要になる。

本研究では、電荷密度汎関数法と呼ばれる第一原理に基づいた電子状態解析法を用いたSTM像の良好な解析により GaAs (001)表面の再構成構造の決定を行ったので、以下に紹介する。

GaAs (001)表面は、表面におけるGa/As原子比により、多様な再構成構造を示すことが知られている。Ga過剰の条件下では表面の多くはGa原子で覆われ、(4x2)再構成構造が現われる。このGa(4x2)再構成表面に関しては、STM観察から 図1(a)と(b)に示す2種類の構造モデルが提案され論争されている。初期のSTM像からは、表面単位胞が表面第1層にある2個のGaダイマーと第3層にある1個のGaダイマーから形成されるGa-構造モデル(図1(a))が提案された。しかし、その後得られた高解像度のSTM像はGa-構造モデルの原子位置と一致しないことが示され、表面にGaダイマーとAsダイマーが共存するAs-構造モデル(図1(b))が提案され論争が始まった。

この論争を解決するために、我々は、2種類の構造モデルに関して表面形成エネルギー及び表面電子構造の解析による

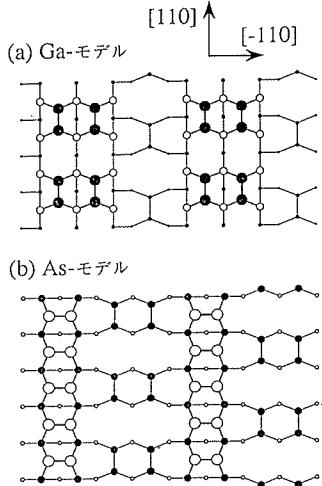


図1 GaAs(001)-Ga(4x2)表面に対する構造モデル。(a) Ga-構造モデルと(b) As-構造モデル。

検討を行った。その結果、まず第一に、表面形成エネルギーの評価からGa-構造モデルはAs-構造モデルに比べて非常に安定であり、Ga-構造が形成される可能性が高いことが示された。ところが、Ga-構造には、その原子位置がSTM像と一致しないという問題点がある。しかし、この不一致も、一般にSTM像は表面の原子位置そのものではなく、表面構造に由来するフェルミ準位付近の局所電子状態密度の変化を観察していることを考慮すると、以下のように理解できる。すなわち Ga(4x2)表面のSTM像は、Ga-構造を組んでいる各原子のフェルミ準位付近の電荷分布を反映する。従って、図2に示すような種々の電荷分布の総和に対応すると考えることが出来よう。ここで、最高占有軌道 (HOMO) 状態の電荷分布は表面第2層のAs原子上 (B位置) に局在する。90,89,88番の準位の電荷分布は、HOMO状態の分布と基本的に一致するが、表面から離れると急速に減衰する。87番の電子準位は第1層Gaダイマーの中央 (C位置) に電荷分布のピークを持つ。最低非占有軌道 (LUMO) 状態は第1層Gaダイマーの片方のGa原子上 (A位置) に局在した特徴的な電荷分布を示す。LUMO状態には、一般に成長表面に形成される表面欠陥や吸着物により引き起こされる準位変動も含まれていると考えられる。STM像には、観察条件から判断して87番から92番までのすべての電子準位が寄与すると考えられるので、フェルミ準位付近の電荷分布は図3に示すようなそれらの総和で表わされる。これは、STMのトンネル電流に対応するものである。

このように、第1原理的な理論解析に基づくSTM像は実験から得られた、高解像度のSTM像と良い一致を示し、GaAs(001)表面の再構成構造としてGa-構造が最も妥当な構造モデルであると結論できる。

今後、表面電子状態解析は、STM観察等から得られる種々の実験情報の解析に威力を發揮でき、表面再構成構造を決定する上で強力な手法となることが期待される。

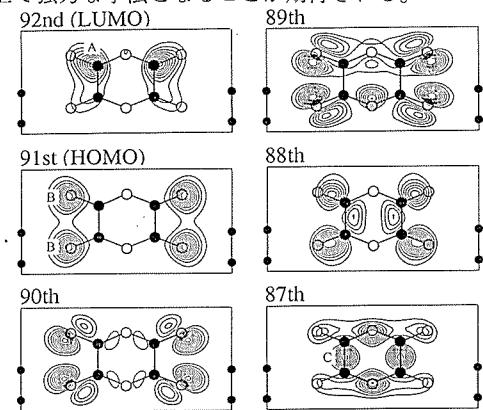


図2 Ga-構造モデルにおける87番から92番までの電子準位の電荷分布

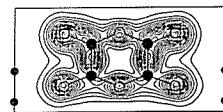


図3 Ga-構造モデルにおける87番から92番までの電子準位からの局所状態密度の和。

海外での研究発表（1996年4-6月分）

International Magnetics Conference (4月9日～12日、米国・ワシントン)

- 1) Optimization of a Superconducting Solenoid for High Gradient Separation Systems.

小原健司、木吉 司、他1名

Sixth International Conference on Creep and Fatigue (4月15日～17日、英国・ロンドン)

- 1) Stain Distribution and Rupture Behaviour of Full-Thickness Welded Joints of Austenitic Stainless Steel Plate Subjected to Creep Loading.

山崎政義、門馬義雄、本郷宏通、渡部 隆、衣川純一

- 2) Long-term Creep and Rupture Behaviour of Heat Resisting Steels and Alloys.

八木晃一、阿部富士雄

The Physical Properties in High Magnetic Field Conference (5月5日～8日、米国・タラハッシー)

- 1) Molecular Conductor : the Mesopotamia of Low-dimensional Physics.

宇治進也、青木晴善、他11名

3rd International Conference on Intelligent Materials (6月3日～5日、フランス・リヨン)

- 1) Formation Method of Particles Arrangement on Substrate and Its Analysis.

小林幹彦、不動寺浩、江頭 満、新谷紀雄

The International Conference on Modeling and Simulation in Metallurgical Engineering and Materials Science (6月11日～13日、中国・北京)

- 1) Effects of Atom Configuration in the Ferrite Matix on Long Term Creep Strength of Carbon Steels.

小野寺秀博、阿部太一、木村一弘、藤田充苗、田中千秋



7月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
8th International Symposium Japan Institute of Materials (富山県：立山国際ホテル)	7.1～7.4	1. Effect of Argon Ion Bombardment Surface Treatment on Diffusion Bonding. 2. HREM Observation of Continuously Changing Intermediate Structures Between FCC and BCC at the Austenite-Martensite Interface	大橋 修(組織) 梶原 節夫(機能)他

注目発明の選定、当研究所から1件

科学技術庁第55回の注目発明に、当研究所から下記1件の発明が選定された。

結晶配向薄膜製造装置

発明者 福富勝夫、小森和範、青木茂樹、浅野敏久、
田中吉秋、前田 弘

公開番号 特開平06-144990号

公開日 平成6年5月24日

金属多結晶体やアモルファス体基板上に、結晶が配向した膜を作製する場合は、c軸配向多結晶膜のように、1軸方向のみの配向が主なものであった。ところが、デュアルイオンビーム蒸着法を用いたイオンアシスト成膜法で、これらの基板状にc軸のみならず、基板面内にも配向

を有する薄膜が得られることが報告されて以来この分野の研究が進められていた。しかしながら、デュアルイオンビームのような高価な成膜装置を使用せずに、より簡便で安価な汎用装置によって結晶配向を高度に制御することは依然不可能であった。

この発明は、基板電極とそれに対向した補助電極とかなる特殊な電極構造を組み込んだバイアスパッタリングで多結晶体基板上に結晶のc軸のみならず面内にa, b両軸も整列した3軸配向膜が製造できる装置に関するもので、高温超伝導薄膜のバッファーフィルム、各種機能性薄膜等の広い分野の配向薄膜製造装置として期待される。

—クリープ受託試験の現況—

クリープ受託試験は、昭和42年に制定された「金属材料技術研究所クリープ試験受託規程」(科学技術庁訓令第69号)及び「金属材料技術研究所クリープ試験受託約款」に基づいて、企業等からの委託を受け、クリープ試験を実施しています。

昭和42年に開始してから平成7年度まで29年間を経過しましたが、ここでは平成7年度の試験実施状況について報告します。

受託試験受理状況は下表に示すとおりで、平成7年度については、件数が24件（前年度からの継続17件、新規7件）、試験片数78本、延べ試験時間が344,074時間で、試験片1本当たりの平均試験時間は、クリープ試験が4,408時間、クリープ破断試験が4,413時間です。

受託試験受理状況

区分		昭和42年～平成6年	平成7年度	計
クリープ試験	受理件数(件)	217	3	220
	温度別試験片数(本)	300～600℃ 601～800℃ 801～1,000℃	1,439 219 216	4 0 6
	小計	1,874	10	1,884
	受理件数(件)	458	4	462
クリープ破断試験	温度別試験片数(本)	300～600℃ 601～800℃ 801～1,000℃	3,592 1,302 881	0 10 12
	小計	5,775	22	5,797
	受理件数(件)	675	7	682
	試験片数(本)	7,649	32	7,681
合計				

平成7年度研究発表会を開催

当研究所の研究活動の一端を所外の方に紹介する定例の研究発表会を、去る4月24日（水）に、筑波本所第1会議室において開催した。

本年度は「金属間化合物材料の組織と特性」を主題として5件の発表を行い、盛会のうちに終了した。



◆短信◆

●人事異動

平成8年5月1日

辞職 広瀬 博（管理部会計課長）

昇任 管理部会計課長 小澤陸伸

（科学技術庁長官官房会計課長補佐）

配置換 無機材質研究所管理部庶務課長 佐藤信夫
(材料試験事務所長)

配置換 材料試験事務所長 山中孝英
(防災科学技術研究所管理部会計課長)

平成8年5月11日

配置換 研究総務官 斎藤鐵哉（科学研究官）

配置換 極高真空場ステーション総合研究官

吉原一紘（表面界面制御研究部長）

昇任 特別研究官 Siegfried Hofmann（シーグフリード・ホフマン）（表面界面制御研究部主任研究官）

◆組織◆

平成8年5月11日付で組織改正が行われた。これにより、当研究所の組織は以下のとおり

所長岡田雅年

〈極限場研究センター〉

センター長 西 島 敏
強磁場ステーション
精密励起場ステーション
極高真空場ステーション

〈材料試験事務所〉

事 務 所 長 山 中 孝 英

金属材料技術研究所 40周年記念講演会開催のご案内

当研究所は、本年7月1日をもって創立40周年を迎えます。この機会に、当研究所における金属材料技術研究の40年間を振り返るとともに、21世紀を見据えた今後の研究開発の展開に資するため、学界および産業界の代表者をお招きして「金属材料技術研究の展開」と題した講演会を開催いたしますのでご案内いたします。

日 時：平成8年7月1日（月）14:00～

場所：金属材料技術研究所 第一會議室（茨城県つくば市千現1-2-1）

當盤高速バス：千現1丁目下車徒步5分

JR當盤線：薺川沖駅下車

関東鉄道バス戸川油駅東口から筑波大学中央行き

「千葉1丁目」下車徒步5分

◇プログラム◇

「金属材料技術研究の展開」

- | | | |
|-------------|------------------------------|-------------------------|
| 14:00～14:10 | 挨拶 | 所長 岡田雅年 |
| 14:10～14:20 | 挨拶 | 科学技術庁研究開発局長 加藤康宏 |
| 14:20～15:00 | 「先端科学技術における材料技術研究の現状と展開」 | 東京大学先端科学技術研究センター長 岸 輝雄氏 |
| 15:00～15:40 | 「企業における技術開発」 | 住友金属工業株式会社副社長 野田忠吉氏 |
| 15:40～16:20 | 「金属材料技術研究所における40年のあゆみと今後の展開」 | 研究総務官 斎藤鐵哉 |
| 16:20～16:50 | 「国際協力の推進方策」 | 特別研究官 Siegfried Hofmann |

(問い合わせ：企画室普及係 0298-53-1045)

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

通卷 第451号

通志 第451号
編集兼發行人

先せ合問

印 刷 所

平成 8 年 6 月發行

丁亥年六月元日

原 大

前田印刷株式会社

茨城県つくば市東新井14-5