

# 析出・相変態制御による脆性材料の韌性向上に関する研究

基盤研究  
 環境性能研究部  
 阿部富士雄, 宗木政一, 八木晃一  
 力学特性研究部  
 平賀啓二郎  
 損傷機構研究部  
 山脇 寿  
 精密励起場ステーション  
 野田哲二  
 平成 5 年度～平成 7 年度

## 要 約

セラミックスの中でも韌性の高い部分安定化ジルコニアについて、高韌化に寄与する正方晶から单斜晶への相変態に及ぼす冶金学的效果を明らかにする目的で、 $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$  の相変態挙動を主として熱膨張測定によって調べた。その結果、正方晶から单斜晶への相変態は、冷却中に1000-1200K の高温ステージと400-700K の低温ステージの2つの温度域で進行すること、低温ステージは $9.7\text{mol\%MgO}$  濃度の正方晶析出物の変態に、高温ステージは立方晶の共析分解によって生じた  $MgO$  濃度の非常に低い正方晶の変態によること、加熱冷却を繰り返し共析分解が進行すると高温ステージが優勢になることを明らかにした。圧痕法に基づいて破壊韌性値  $K_{IC}$  を測定し微細組織との関係を調べ、 $K_{IC}$  を向上させるには正方晶をある程度不安定化し応力誘起相変態を起こさせることが重要であること、相変態の効果以外にも单斜晶そのものが  $K_{IC}$  向上に寄与している可能性があること、 $K_{IC}$  は硬さと逆比例の関係を呈し金属材料で見られる強度-韌性バランスと類似の挙動を示すことを明らかにした。

核融合炉用低放射化9Cr-WVTa 鋼の中性子照射脆化及び熱処理による脆化挙動を引張試験、計装化シャルピー衝撃試験により調べ、中性子照射脆化は主として照射硬化によることを明らかにし、照射硬化の原因是原子空孔-炭素原子クラスター形成によると推論した。また、熱処理により転位密度を変化させると硬化によって脆化するが、時効により炭化物の粗大化が進行するとべき開破壊応力の低下によって脆化することを明らかにした。

## 1 緒 言

$Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  等で部分安定化したジルコニアはセラミックスの中でも高い韌性を有するが、き裂先端で正方晶が单斜晶へ応力誘起マルテンサイト変態することなどにより破壊応力を緩和して高韌性化されているといわれている<sup>1)</sup>。従って、相変態によって高韌化を計るには、まず、正方晶を準安定状態で室温まで持ち来すこと、次に、応力下で单斜晶に変態させることが必要である。正方晶の変態のし易さ、すなわち安定性には  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$  等の安定化元素の濃度、結晶粒径、マイクロクラック等の欠陥など種々の因子が影響すると言われている。

本研究では、正方晶の安定性を冶金学的観点から明らかにすることを目的として、繰り返し加熱冷却中の変態挙動を熱膨張測定により調べ無応力下での正方晶の熱安定性に及ぼす組織因子を検討するとともに、室温で硬さ試験によ

る圧痕法で硬さや  $K_{IC}$  を評価して組織との関係を調べ、高韌化に及ぼす組織因子を検討した。

一方、マルテンサイト変態による組織制御を利用する焼戻マルテンサイト鋼においても、核融合炉へ応用する際は中性子照射脆化の克服が重要な課題になっている。本研究では、中性子照射材の他に転位密度や析出物サイズを変化させた試料を用いて、脆化挙動に及ぼす微細組織の効果を検討した。

## 2 部分安定化ジルコニアの相変態挙動及び韌性

### 2. 1 $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$ の組織と相変態挙動

#### (1) 加熱冷却中の組織変化と相変態挙動

試料は、 $MgO$  の公称濃度が9mol%の東ソー製9MG ジルコニア焼結棒材で、主要な不純物として20wtppm  $SiO_2$ , 50 wtppm,  $Fe_2O_3$ , 100wtppm,  $Na_2O$  を含んでいる。 $MgO$  の濃度を EPMA で分析したところ、9.7mol%であった。この

試料は、1973K近傍で焼結後室温まで徐冷の処理が施されている。

焼結したままの試料中の構成相の体積率をX線回折により測定したところ、正方晶が0.48、立方晶が0.33、单斜晶が0.19であった。組織を透過電顕で観察したところ、立方晶のマトリックス中に正方晶と单斜晶がレンズ状あるいは回転柱円体状に析出していた。正方晶と单斜晶の析出物は焼結後の徐冷中に生じたもので、母相の立方晶の(100)面内の3つの[100]方向に直交した分布をしていた。析出物のサイズは、長さ100-200nm、直径20-50nmで、高密度に分布していた。

図1に、 $3 \times 4 \times 18\text{mm}$ の角棒状の試料を用いて室温から1490Kの温度範囲で加熱冷却を繰り返しながら熱膨張変化を測定した結果を示す。加熱冷却速度は10K/minで、加熱冷却を68回繰り返した。図には、見やすくするため、1, 4, 6, 10, 20, 40, 60サイクル目の結果のみ示した。最初の3サイクルまでは、図に示した1サイクル目の結果と同一で、熱膨張曲線には屈曲ないし折点は見られず、試料中に正方晶や单斜晶が多量に含まれているにもかかわらず変態は認められない。このことは、上述した焼結したままの試料中の正方晶や单斜晶析出物のサイズが相変態のための臨界サイズより小さいことを示唆している。正方晶や单斜晶の析出物は立方晶の母相によって拘束されているため、析出物が小さいと体積変化を伴う変態が進行できない。4サイクル以上になると、熱膨張曲線に屈曲が繰り返し現れるようになった。加熱中に長さが減少する屈曲は单斜晶から正方晶への変態に、冷却中に長さが増大する屈曲は正方晶から单斜晶への変態に対応する。冷却中の変態は加熱中に比べより低温で進行した。

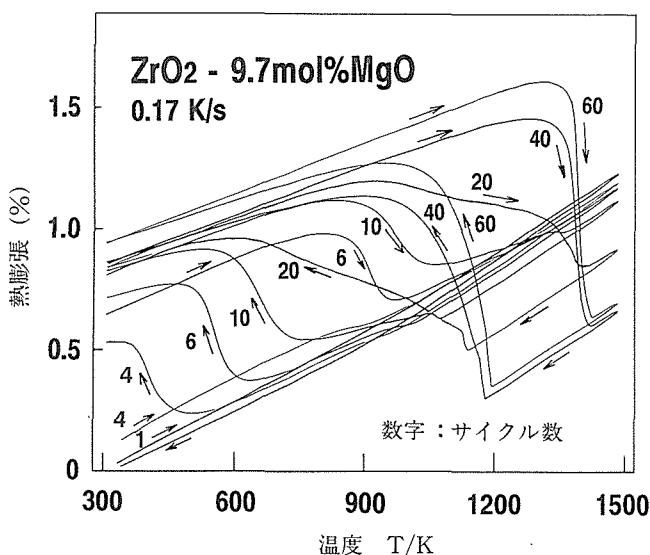


図1  $\text{ZrO}_2$ -9.7mol %  $\text{MgO}$  の繰り返し加熱冷却中の熱膨張曲線

図2に、図1の熱膨張曲線の温度微分曲線を示す。温度微分曲線は、熱膨張曲線に屈曲が現れる温度域でピークを示すので、ピーク温度を変態温度と定義した。特徴的な点は、加熱中、冷却中とも変態は2段階に分かれて進行することである。すなわち、加熱中の場合は、850-1000Kと1350-1400Kの2つの温度域で、冷却中の場合は、400-700Kと1000-1200Kの2つの温度域で変態が進行する。2つの温度域に対応して、以下では低温ステージ及び高温ステージと呼ぶ。加熱中の低温ステージは冷却中の低温ステージに対応し、高温ステージについても同様である。加熱冷却のサイクル数を増していくと、始め低温ステージが出現し急速に変態量が増大した。約10サイクル以上になると、低温ステージでの変態量が減少していく一方、高温ステージが増大していき、20サイクル以上では高温ステージが主体となる。高温ステージは、20-30サイクルではさらに2つのサブステージに分かれるが、40サイクル以上ではお互いが重なり合うようになった。また、変態温度に関しては、サイ

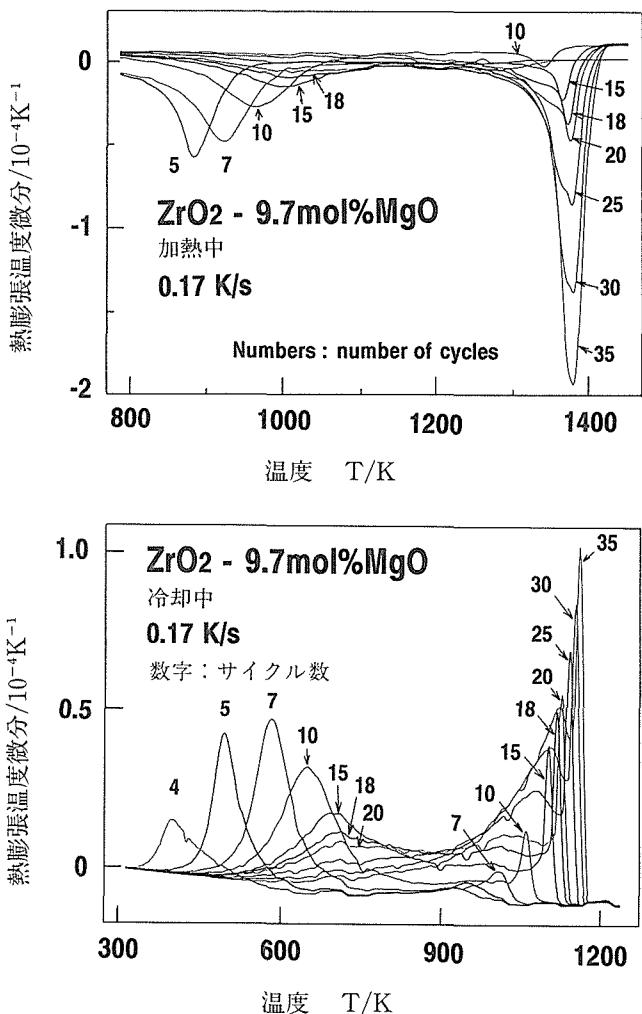


図2 熱膨張曲線(図1)の温度微分曲線。上が加熱中、下が冷却中の結果。

クル数が増すにつれ、低温ステージ、高温ステージとも高温側にシフトし、一定値に近づく傾向が見られた。60サイクル後の高温ステージの温度は、加熱中は1380K、冷却中は1180Kで、これらは純ZrO<sub>2</sub>の変態温度<sup>2)</sup>に近い。

加熱冷却サイクル数が増すにつれ、正方晶と立方晶の体積率が減少する一方、单斜晶の体積率が増大するとともにMgOが生成することがX線回折、透過電顕観察によって認められた。68サイクル後の試料は、ほぼ单斜晶とMgOから成っていて、組織は单斜晶のマトリックス中にMgOが多数分布するとともに、結晶粒界に沿って多数のマイクロクラックが生じていた。マイクロクラックは、変態歪みを緩和するために生じたものと思われる。单斜晶の体積は正方晶に比べ4~5%大きい<sup>1)</sup>。図3に、TEM-EDXで組成分析した結果を示すが、Mgはマトリックス中ではほとんど枯渉しており、試料はMgO濃度の非常に低い单斜晶とMgOから成っていた。

以上の結果より、加熱冷却中の組織発達及び変態挙動は図4の状態図<sup>3)</sup>を用いて以下のように説明できる。まず、焼結ままの試料中には変態に関与する正方晶及び单斜晶が析出物として多量に含まれているが、析出物のサイズが小さいため変態は進行できない。しかし、加熱冷却を繰り返すと、析出物が次第に粗大化し変態のための臨界サイズ以上となり、低温ステージで変態が進行するようになる。MgO濃度が9.7mol%と高く準安定化されているため、変態温度

は純ZrO<sub>2</sub>に比べてかなり低温となる。さらに加熱冷却を繰り返すと、立方晶の共析分解が進行しMgO濃度の非常に低い单斜晶あるいは正方晶と、MgOが生成していく。この新たに生成した单斜晶あるいは正方晶はMgO濃度が非常に低いため、変態は純ZrO<sub>2</sub>の変態温度に近い高温ステージで進行する。また、共析分解に伴ってMgO濃度の非常に低い单斜晶、正方晶の体積率が増大するので、低温ステージが次第に減少し高温ステージが優勢となる。

共析分解は拡散が関与する現象なので、報告されている拡散データを用いて加熱冷却中のMgイオンの平均拡散距離を見積もり、本実験条件で共析分解が進行し得るほどの拡散が起こっているかどうかを検討した。加熱冷却中の平均拡散距離Xは、次式により与えられる。

$$X = [f_0 \tau n D_0 \exp(-Q/RT) dt]^{1/2} \quad (1)$$

$$\approx [2nRT_{\max}^2 D_{\max} / \alpha Q]^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 $\tau$ は1サイクルに要する時間、nは加熱冷却のサイクル数、D<sub>0</sub>とQは拡散係数[D = exp(-Q/RT)]の前指標項と活性化エネルギー、 $\alpha$ は加熱冷却速度( $\alpha = dT/dt$ )、D<sub>max</sub>は最高加熱温度T<sub>max</sub>における拡散係数である。立方晶ジルコニア中のMgイオンの拡散データ D<sub>0</sub> = 5.9 × 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s、Q = 293kJ/mol<sup>4)</sup>と、本実験の加熱冷却速度  $\alpha$  = 0.17

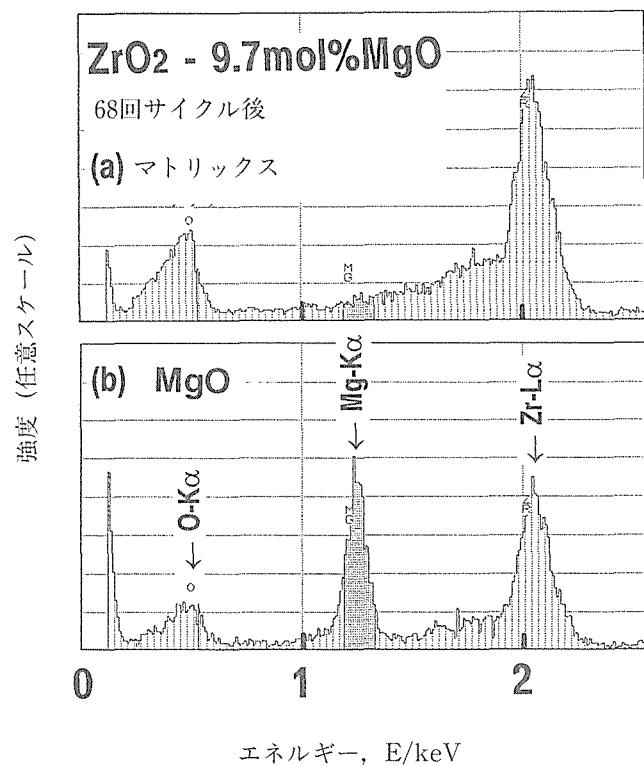


図3 68回繰り返し加熱冷却したZrO<sub>2</sub>-9.7 mol % MgOのTEM-EDXスペクトル

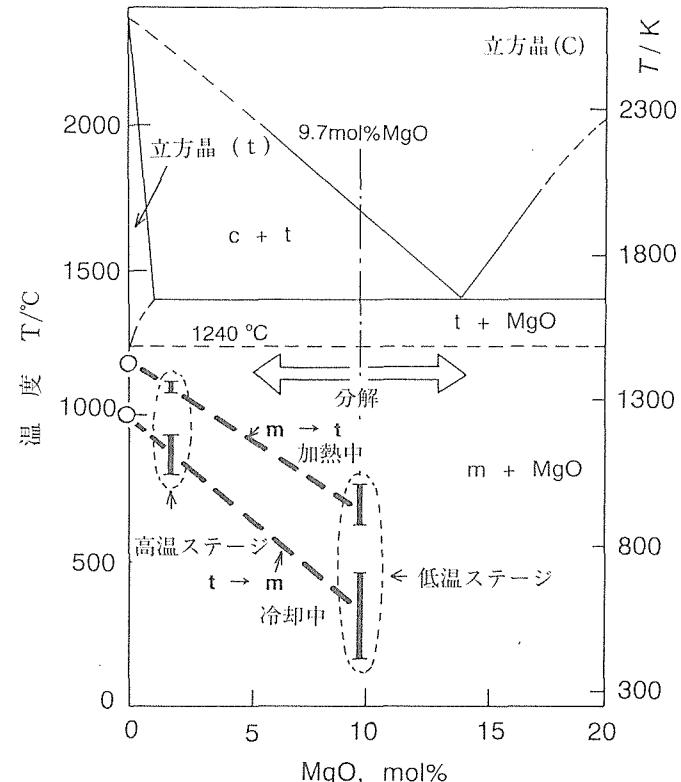


図4 状態図<sup>3)</sup>上での低温ステージと高温ステージの模式図

K/s(10K/min) を用いると、室温から  $T_{max} = 1490\text{K}$ までの加熱冷却の1サイクル( $n=1$ )中のMgイオンの平均拡散距離は $5 \times 10^{-2}\mu\text{m}$ と見積もられる。図5に、平均拡散距離の加熱冷却サイクル数依存性を示す。高温ステージが現れ始める10サイクルでは  $X = 1.5 \times 10^{-1}\mu\text{m}$ 、低温ステージが消滅しほぼ高温ステージのみとなる40サイクルでは  $X = 2.8 \times 10^{-1}\mu\text{m}$ となる。10サイクル以上でのMgイオンの平均拡散距離は、透過電顕で観察したMgO粒子間の平均距離約 $0.2\mu\text{m}$ と同程度となる。従って、共析分解が進行するの必要なMgイオンの拡散は十分起こっていることがわかる。

#### (2) $\text{ZrO}_2 - 9.7\text{mol\%MgO}$ の相変態挙動に及ぼす共析分解処理及び加熱冷却速度の効果

前節で、 $\text{ZrO}_2 - 9.7\text{mol\%MgO}$  の相変態挙動は加熱冷却中の正方晶や单斜晶析出物の粗大化、立方晶の共析分解と密接に関係することを示した。これらの組織変化は拡散によって進行するので、予め共析分解処理を施した試料や、Mgイオンの平均拡散距離を変えるために加熱冷却速度を変えた条件で変態挙動がどうなるかを検討した。

図6に、共析分解処理のために予め1373Kで焼純した試料の熱膨張曲線を示す。焼純時間が長くなるにつれ、共析分解が進行し、次第に高温ステージが優勢となった。図1と比較してわかるように、焼純時間を長くすることは加熱

冷却の繰り返し数を増やすのと同じ効果を有するが、これは正方晶析出物の粗大化や共析分解による組織変化が拡散によって進行するためであることを示している。

図7と図8に、加熱冷却速度を1K/minから20K/minまで大幅に変えて、変態のピーク温度及び変態量の加熱冷却サイクル数依存性を調べた結果を示す。加熱冷却速度が大

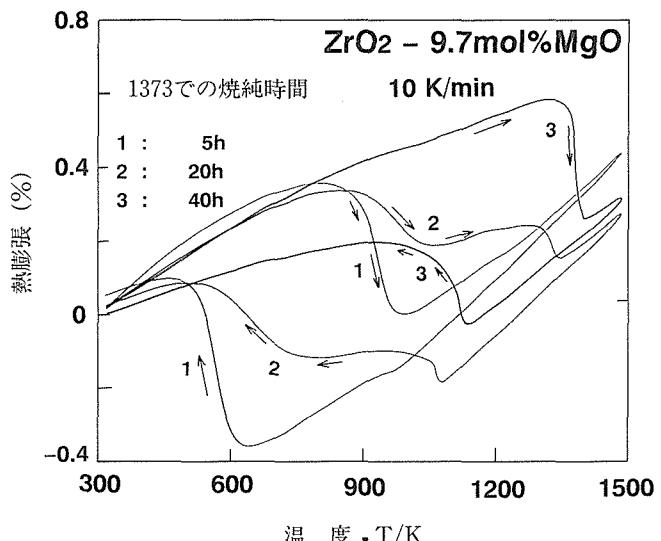


図6 予め1373K 焼純した  $\text{ZrO}_2 - 9.7\text{mol\%MgO}$  の熱膨張曲線

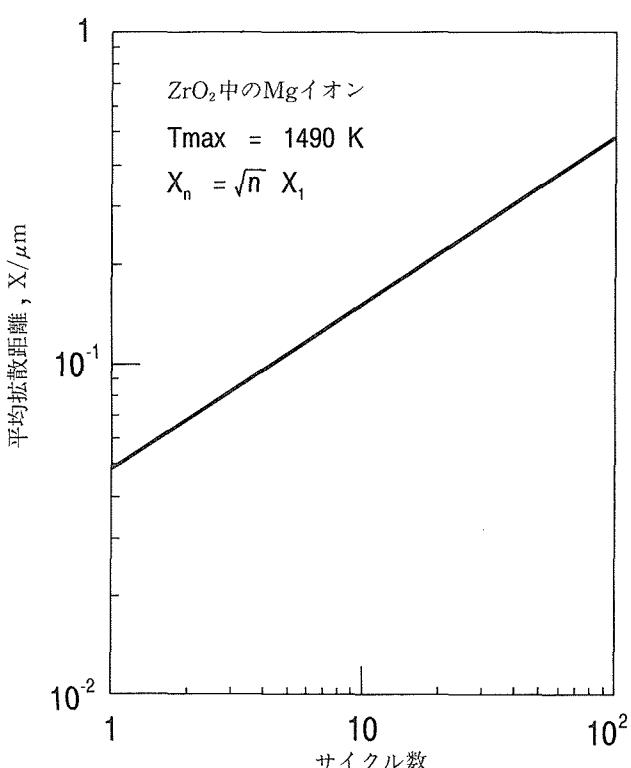


図5 立方晶  $\text{ZrO}_2$  中のMgイオンの平均拡散距離の加熱冷却サイクル数依存性

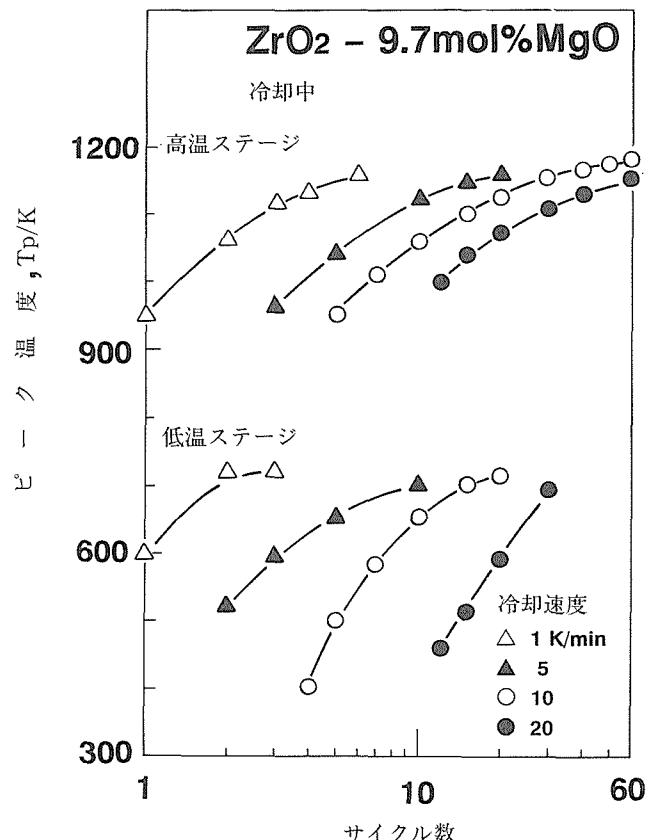


図7 変態のピーク温度の加熱冷却サイクル数依存性

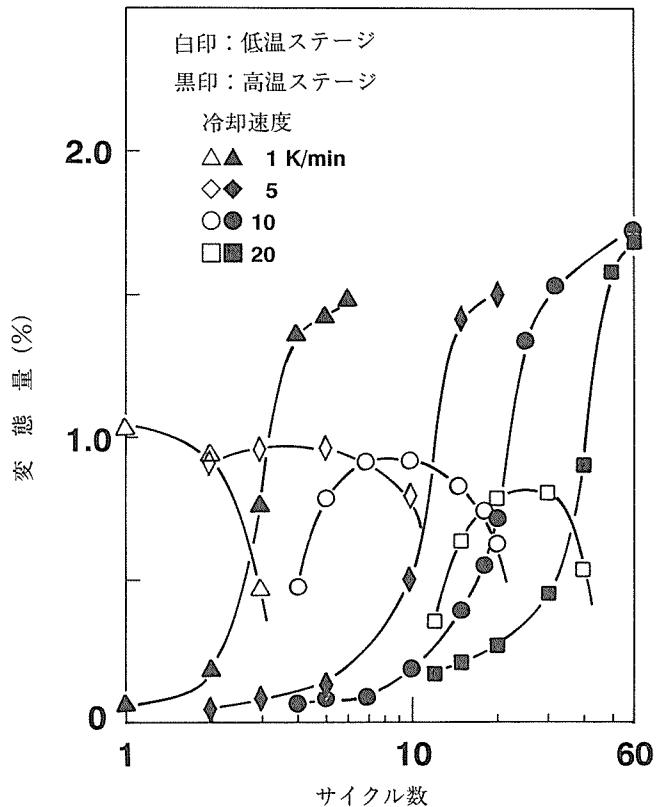


図8 変態量の加熱冷却サイクル数依存性

きくなると、ピーク温度—サイクル数曲線及び変態量—サイクル数曲線とも高サイクル側にシフトしている。これも、低温ステージ、高温ステージを引き起こす組織変化が拡散によって進行するためであることを示している。ところで、組織変化が拡散のみによるならば、組織変化は(2)式の平均拡散距離によって推定できるが、(2)式より加熱冷却速度  $\alpha$  とサイクル数  $n$  が各々異なっても  $n/\alpha$  が同一であれば平均拡散距離は同一となる。そこで、図9に冷却中の正方晶／单斜晶変態のピーク温度の冷却速度依存性をいくつかの  $n/\alpha$  について示す。図10には変態量を  $n/\alpha$  に対して示した。低温ステージのピーク温度は  $n/\alpha$  が同一であれば冷却速度に依存しないことから、拡散による組織変化が支配因子であることがわかる。高温ステージのピーク温度は、 $n/\alpha$  が同一であっても冷却速度が大きいと高温側にシフトした。変態量に関しては、高温ステージでの変態量が低温ステージより多くなる臨界の  $n/\alpha$  は加熱冷却速度  $\alpha$  が増大するにつれ3から1.7まで低下した。 $n/\alpha$  が同一であれば  $\alpha$  が大きいほど  $n$  が大きくなるので、本実験結果は高温ステージの変態温度や変態量は拡散のみでは決まらずサイクル数にも依存することを示している。サイクル数が増すとマイクロクラック生成数が増したが、マイクロクラックが生じると体積増加をもたらす正方晶／单斜晶変態の優先サイトとなるのでより高温で変態が進行するため、変態温

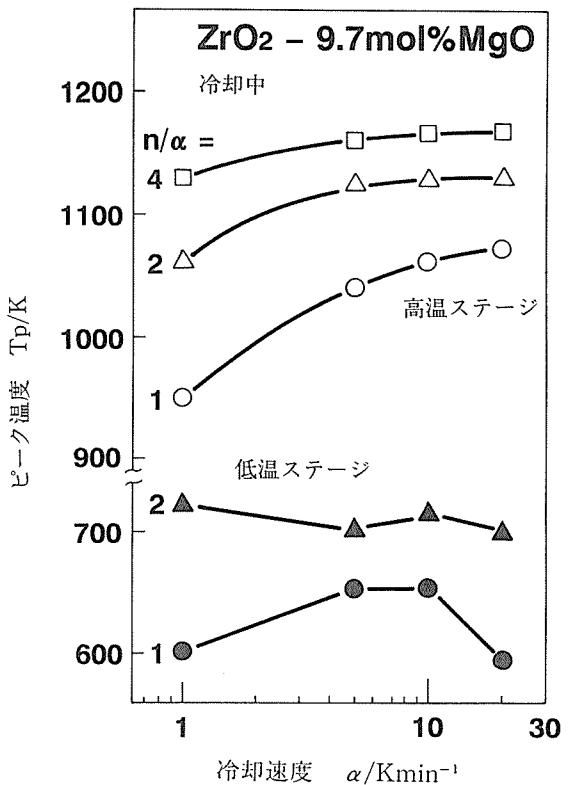
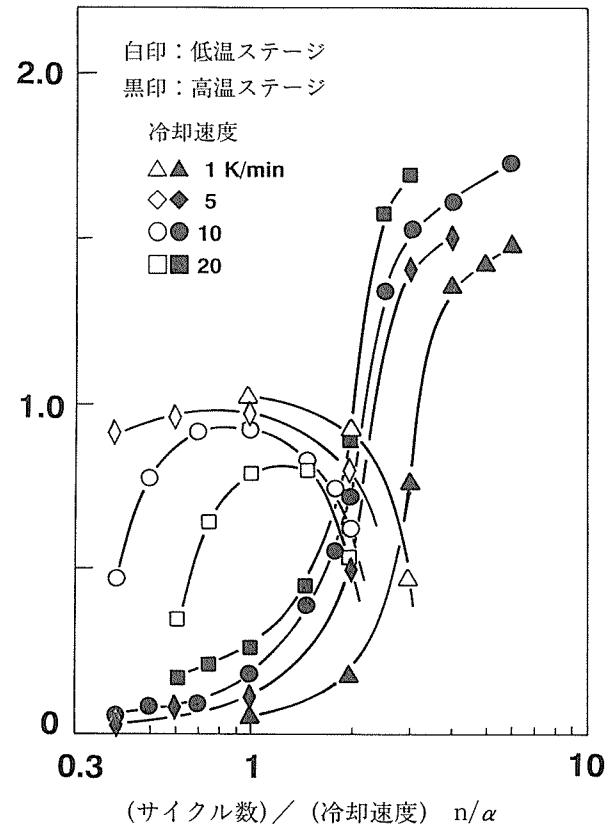


図9 変態のピーク温度の加熱冷却速度依存性

図10 変態量の  $n/\alpha$  依存性。 $n$  はサイクル数、 $\alpha$  は加熱冷却速度。

度は上昇し変態量も増大することが推察できる。マイクロクラックは低温ステージが優勢なサイクル数が少ない領域ではほとんど認められず、高温ステージが優勢になるサイクル数の多い領域で、特に結晶粒界に沿って顕著に認められた。

## 2. 2 部分安定化ジルコニアの韌性と組織

### (1) 圧痕周辺のクラック進展挙動

圧痕法で破壊韌性値  $K_{IC}$  を測定するとともに圧痕周辺のクラック進展挙動を観察し、韌性に及ぼす組織の効果を検討した。素材は東ソー製  $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$ ,  $ZrO_2-3\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$  および日本セラテック社製  $ZrO_2-8.7\text{mol\%CaO}$  粉末で、通常の焼結法とアーク溶解法で試料を作成した。アーク溶解法によると数  $100\mu\text{m}$  ~ 数 mm の粗大結晶粒が得られ、結晶粒界に影響されない母相の特性評価には好都合であるが、溶解後の冷却速度が大きいため多数のクラックが結晶粒界に沿って発生し易かった。 $K_{IC}$  は、圧痕端から生じるクラックの長さを測定し新原の式<sup>5)</sup>を用いて求めた。

図11に  $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$  アーク溶解材および焼結材の圧痕端部から生じたき裂の長さと新原の式から求めた  $K_{IC}$  の関係を示す。図12に、圧痕端部に発生したき裂の例を示す。 $\ell/a > 0.25$  ( $\ell$ :き裂長さ,  $a$ :圧痕の対角線の長さの  $1/2$ ) ではき裂が圧痕端部から 1 本だけ発生していた(a)が、 $\ell/a < 0.2$  の  $K_{IC}$  が急激に上昇している領域ではき裂の最大長さは小さいが、数個のき裂が発生していた(b)。き裂が 2 個以上発生する場合は、最大き裂長さで  $K_{IC}$  を評価すると見かけ上大きく見積もることになる。本研究では、

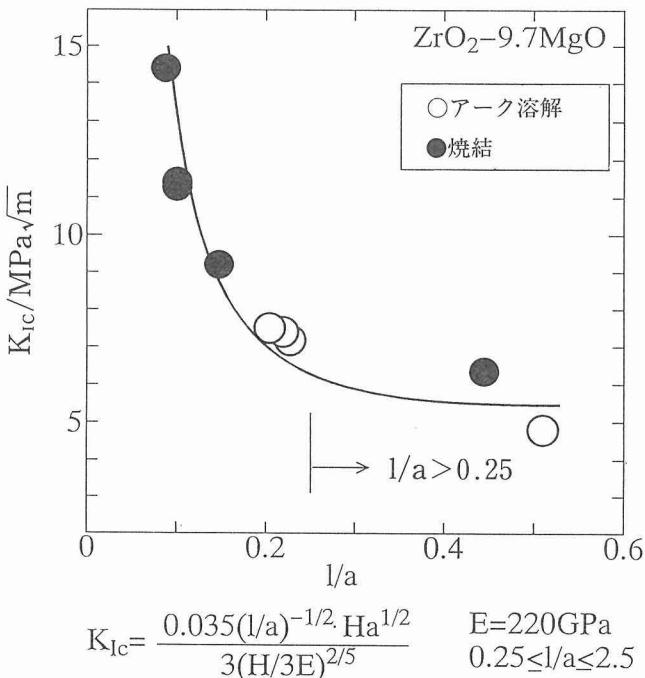


図11  $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$  のき裂長さと  $K_{IC}$  の関係

き裂が圧痕端部から 1 本だけ発生し、しかも  $\ell/a > 0.25$  を満足する条件<sup>5)</sup>でのみ  $K_{IC}$  を評価した。

図13に、 $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$ ,  $ZrO_2-3\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$ ,  $ZrO_2-14\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$ ,  $ZrO_2-8.7\text{mol\%CaO}$  の焼結材とアーク溶解材の  $K_{IC}$  とビッカース硬さの関係を示す。硬さが増すと  $K_{IC}$  は低下する傾向にある。大部分正方晶からなる  $ZrO_2-8.7\text{mol\%CaO}$  の  $K_{IC}$  が低く立方晶単相の  $ZrO_2-14\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$  と同程度なのは、正方晶が非常に安定で応力誘起相変態を起こさないためと思われる。 $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$  焼結材を繰り返し相変態させると、单斜晶の量が次第に増すが、それに伴って硬さは単調に減少するのに対し  $K_{IC}$  は極大を示した後減少する挙動を示した。以上により、 $K_{IC}$  向上のためには応力誘起相変態を起こすほどに正方晶を適度に不安定化することが重要と思われる。

### (2) $ZrO_2-\text{MgO}$ の $K_{IC}$ におよぼす熱処理の影響

セラミックスは軽量、高強度で高温に耐える材料として注目されているが、金属材料と比べ破壊韌性が低い。セラミックスの中では破壊韌性が高いとされる部分安定化ジル

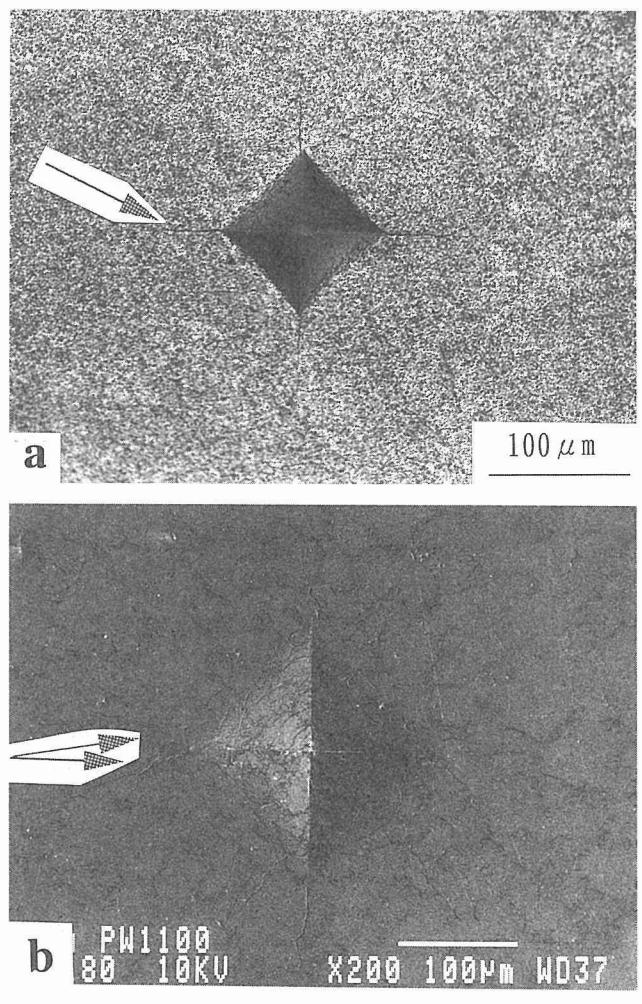


図12  $ZrO_2-9.7\text{mol\%MgO}$  焼結材の圧痕端部に発生したき裂。  
 (a)き裂が 1 本の場合、(b)き裂が複数の場合。

コニアにおいても  $K_{Ic}$  は  $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  程度しかなく、韌性向上に対する研究が期待されている。本研究では、熱処理によって構成相、特に単斜晶の体積率を大幅に変え、 $K_{Ic}$  や硬さに及ぼす影響を調べた。熱処理条件をまとめて表1に示す。

$\text{ZrO}_2-9.7\text{mol\%MgO}$  を  $1373\text{K}$  で時効すると、単斜晶の体積率が増大し、硬さは低下した(図14)。熱処理によって単斜晶の体積率を変え、硬さあるいは  $K_{Ic}$  との関係を調べた結果を図15と図16に示す。単斜晶の体積率が  $0\%$  から  $50\%$  まで増加すると硬さが約  $14\text{GPa}$  から  $9.5\text{GPa}$  まで低下するが、 $50\%$  以上では硬さの減少はわずかであった。図16で白抜きの印で示した焼結材の  $K_{Ic}$  は、単斜晶  $0\%$  の  $4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  から  $20\%$  の  $6.5\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  に上昇するが、さらに体積率が増加してもほとんど上昇せず約  $7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  を示している。黒印のアーク溶解材も、単斜晶の体積率の増加にともない  $K_{Ic}$  が上昇する傾向を示した。

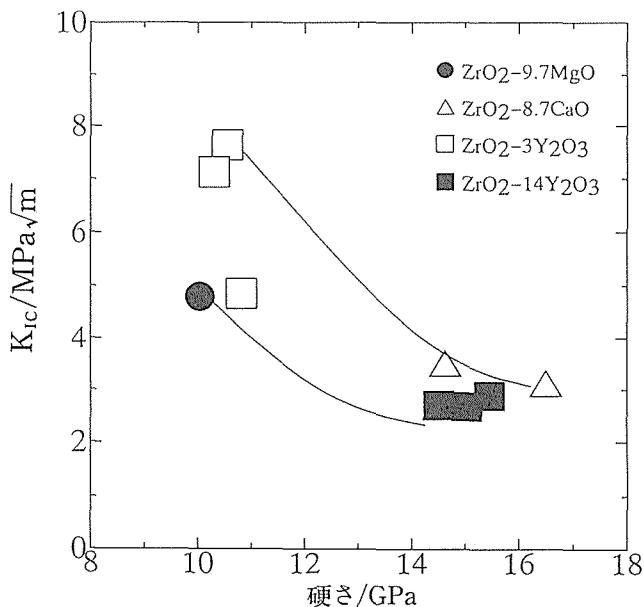


図13  $\text{ZrO}_2-9.7\text{mol\%MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2-3\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2-14\text{mol\%Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2-8.7\text{CaO}$  の  $K_{Ic}$  と硬さの関係

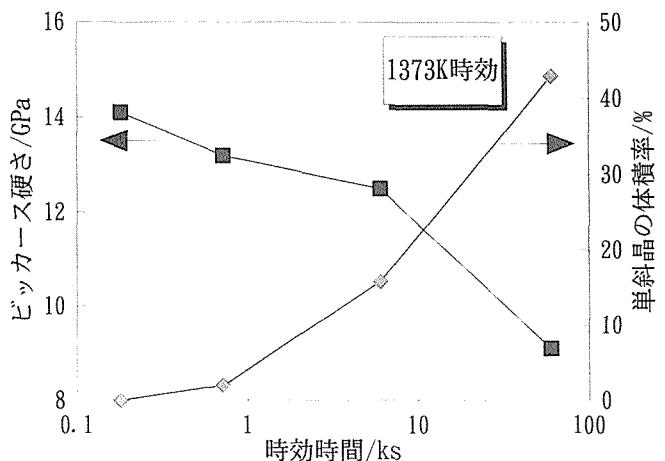


図14  $1373\text{K}$  時効による  $\text{ZrO}_2-9.7\text{mol\%MgO}$  の硬さ変化および単斜晶体積率の変化

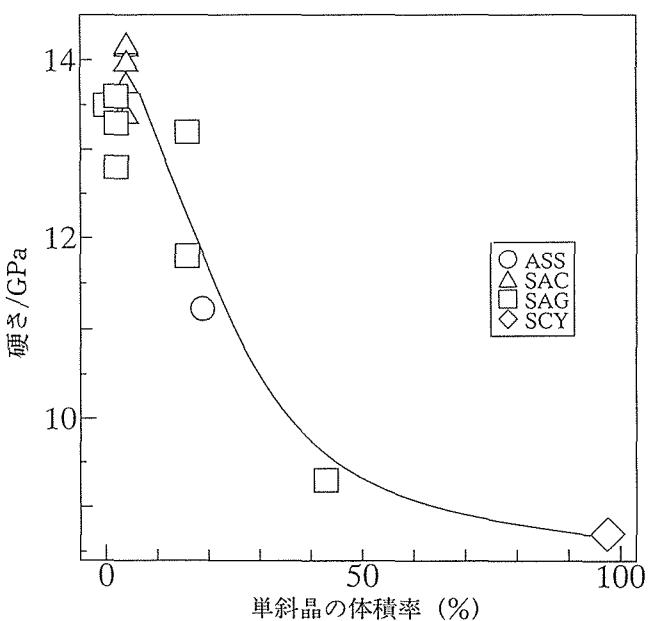


図15  $\text{ZrO}_2-9.7\text{mol\%MgO}$  の硬さの単斜晶体積率の依存性

表1  $\text{ZrO}_2-9.7\text{mol\%MgO}$  の熱処理条件

記号	熱処理
ASS	焼結まま
SAC	ASS+2023K, 3.6ks → 空冷
SAG	ASS+1873K, 14.4ks → 空冷+1373K 時効
SCY	ASS繰り返し加熱冷却
ASM	アーク溶解まま
MAC	ASM+2023K, 3.6ks → 空冷
MFC	ASM+2023K, 3.6ks → 炉冷

図17は、熱処理によって構成相を大幅に変えた試料および粗大粒のアーカ溶解材と微細粒の焼結材全てについて、 $K_{Ic}$ と硬さの関係を示したものである。バラツキはあるが、すべてのデータが $K_{Ic}$ と硬さが逆比例する関係として理解できる。すなわち、硬さ約8GPaの $K_{Ic}$ 約7MPa $\sqrt{m}$ から、硬さの上昇にともない14GPaの約3.5MPa $\sqrt{m}$ まで破壊靭性が低下している。このように、結晶粒径の異なる焼結材とアーカ溶解材でしかも単斜晶の体積率を種々変化させた熱処理材がいずれも同じ傾向を示し、破壊靭性が硬さに強く依存していることが明らかである。

これは、高比強度金属材料であるチタン合金やマルエージ鋼で認められた強度一靭性バランスにおける強度の上昇にともなう破壊靭性の低下<sup>6)</sup>と類似している。

### 3 9Cr-W系焼戻マルテンサイト鋼の組織と脆化挙動

#### 3. 1 9Cr-W鋼の照射硬化挙動

フェライト/マルテンサイト鋼の中性子照射脆化挙動を基礎的観点から解明する研究の一環として、中性子照射材の塑性変形挙動を引張試験により検討した。

試料は、核融合炉用低放射化鋼として金材技研で溶製した9Cr-1WVTa鋼、9Cr-3WVTa鋼、及び、従来鋼の9Cr-1MoVNb鋼の3種である。平行部長さ17mm、平行部幅5mm、厚さ0.5mmの板状引張試験片を熱処理した後、日本材料試験炉(JMTR)で中性子照射した。照射条件は、照射温度538K(523-553K)で照射量は $2 \times 10^{23}$ 及び $3 \times 10^{24} \text{n}/\text{m}^2$ ( $E > 0.1 \text{MeV}$ )の2レベルである。この照射量はdpa(displacement per atom)レベルに換算すると、それぞれ0.03及び0.45dpaとなる。引張試験は、室温から873Kまでの温度範囲で、クロスヘッド速度0.4mm/min(歪み速度 $4 \times 10^{-4}/\text{s}$ )の条件で行った。

照射による降伏応力増大( $\Delta\sigma_y = \sigma_{y,\text{irr}} - \sigma_{y,\text{unirr}}$ )は照射量の1/4乗に比例し、従来鋼の9Cr-1MoVNb鋼に比べ低放射化鋼の9Cr-1WVTa、9Cr-3WVTa鋼の $\Delta\sigma_y$ は小さかった。このことから、硬化に起因する照射脆化は低放射化鋼の方が小さいことが予想できる。 $\Delta\sigma_y$ が照射量の1/4乗に比例するのは、 $\Delta\sigma_y$ が照射欠陥クラスターの数とサイズに比例し、数とサイズの各々が照射量の1/2乗に比例するモデル<sup>7-8)</sup>で理解できる。なお、照射欠陥は透過電顕で直接観察できなかったことから、10nm以下の微小な原子空孔型のクラスターと推察された。図18に、 $\Delta\sigma_y$ の試験温度依存性を示す。試験温度上昇に伴って、 $\Delta\sigma_y$ は573-673Kでさらに増大した後、673-873Kではほぼ完全に回復する。573-673Kでの $\Delta\sigma_y$ の増大は、照射によって原子空孔クラスターの他に原子空孔-炭素原子対が形成され、この対が573-673Kで分解してより大きな原子空孔-炭素原子の複合クラスターになり転位のより強い障害物として作用したためと推論した。673-873Kでの $\Delta\sigma_y$ の回復は、複合クラスターも含めて照射欠陥が回復消滅したことによる。

573-673Kで原子空孔-炭素原子対が分解して複合クラスターを形成できるかどうかを検討するために、原子空孔-炭素原子対の分解速度すなわち炭素原子が対から離脱する速度を計算した。離脱速度は次式で与えられる。

$$p = \nu \exp[-(E_m + E_B)/RT] \quad (3)$$

ここで、 $\nu$ は炭素原子の振動数、 $E_m$ は炭素原子の移動の活性化エネルギー、 $E_B$ は炭素原子と原子空孔の結合エネルギー

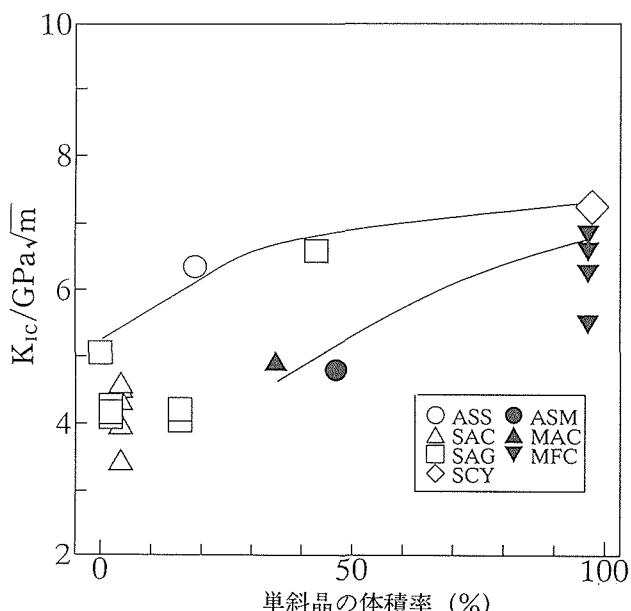


図16  $ZrO_2$ -9.7mol %  $MgO$  の  $K_{Ic}$  の单斜晶体積率依存性

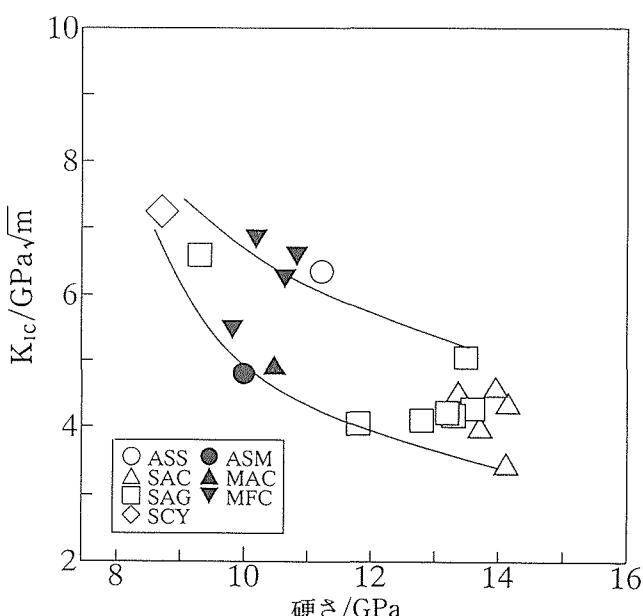


図17 热処理により单斜晶体積率をいろいろ変えた  $ZrO_2$ -9.7 mol %  $MgO$  の  $K_{Ic}$  と硬さの関係

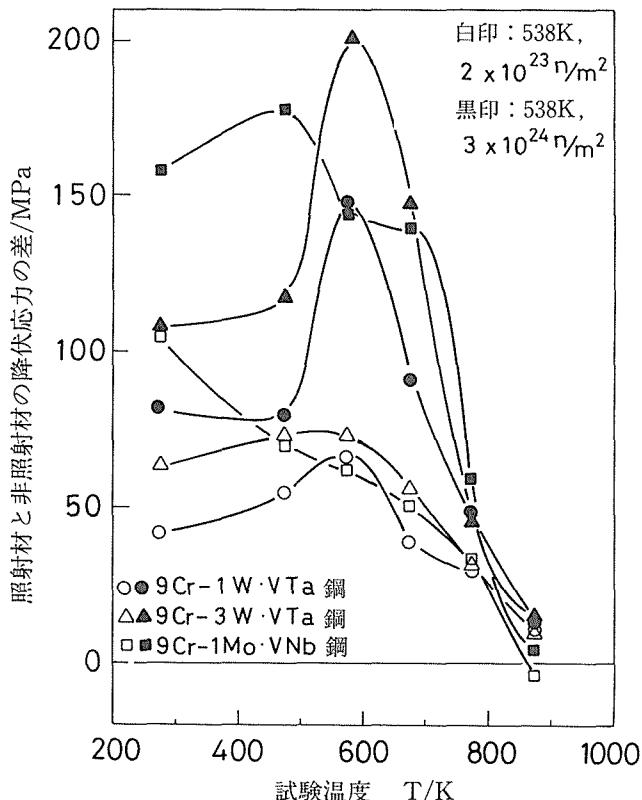


図18 中性子照射材の降伏応力の差 ( $\Delta\delta_y = \delta_{y,\text{irr}} - \delta_{y,\text{unirr}}$ ) の試験温度依存性

一である。フェライト鋼に対して妥当な数値、 $\nu = 1 \times 10^{13} / \text{s}$ ,  $E_m = 83\text{-}96 \text{ kJ/mol}$  (0.86\text{-}1eV),  $E_B = 39 \text{ kJ/mol}$  (0.4 eV)を用いて離脱速度の温度依存性を求めたのが図19である。

500\text{-}550Kより高温になると離脱速度が1/sより大きくなることから、573\text{-}673Kでは小さな対が容易に分解してより大きな複合クラスターを形成できる可能性がある。ただし、原子空孔\text{-}炭素原子対については、今後実験的検討をさらに行う必要がある。

### 3. 2 9Cr-W 鋼の組織と脆化挙動

フェライト\text{/}マルテンサイト鋼の組織と脆化挙動の関係を基礎的観点から解明するため、中性子照射材の他に熱処理により転位密度、炭化物サイズを変化させた9Cr-1WVTA鋼等を用いて計装化シャルピー衝撃試験により延性\text{-}脆性遷移温度(DBTT)、動的降伏応力( $\sigma_{yd}$ )、へき開破壊応力( $\sigma_f^*$ )を測定し、脆化すなわちDBTT上昇が $\sigma_{yd}$ ,  $\sigma_f^*$ 、微細組織とどのように関係するかを検討した。試料は、中性子照射材の誘導放射能低減のため、1/3サイズの小型シャルピー試験片(3.3×3.3×23.6mm, 0.51mm-30°Vノッチ)を用いた。

図20に、焼入\text{-}焼戻し、焼入のみ、873Kでの低温焼戻し処理により転位密度を変えた試料について、全面降伏荷重( $P_{gy}$ )と最大荷重( $P_{max}$ )の温度依存性を示す。室温での

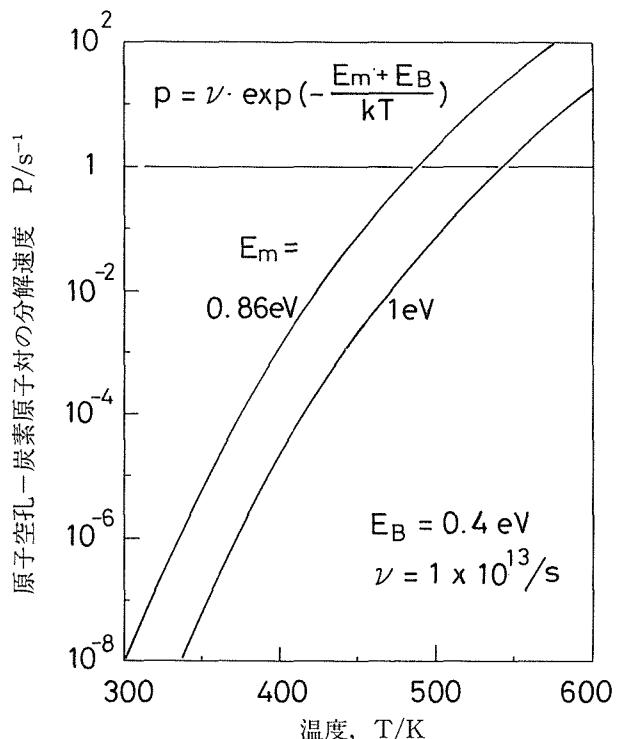


図19 フェライト鋼中の原子空孔\text{-}炭素原子対の分解速度の温度依存性

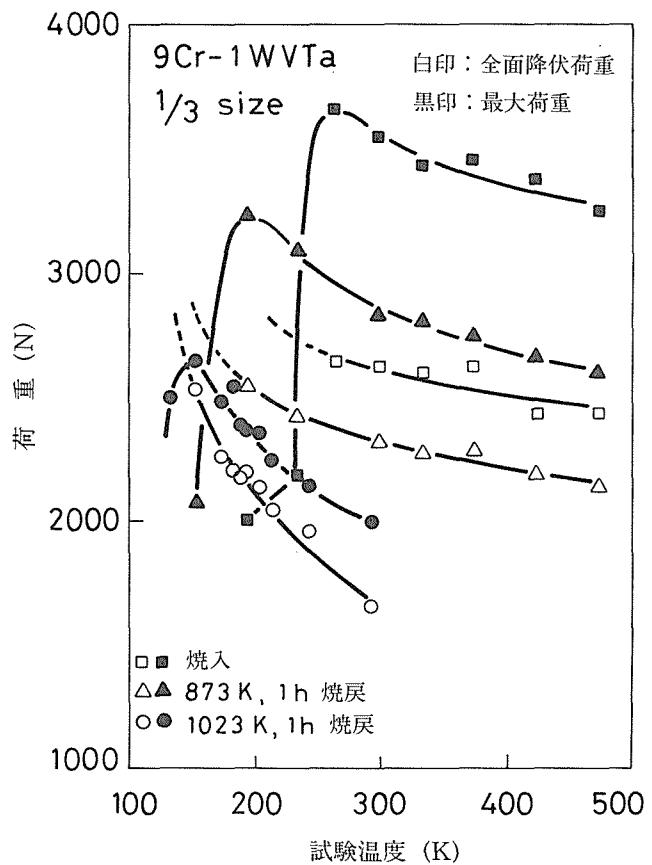


図20 転位密度を変えた9Cr-1WVTA鋼の全面降伏荷重と最大荷重の温度依存性

$P_{gy}$ は転位密度の違いを反映して、焼入材では非常に大きい。 $\sigma_{yd}$ と  $\sigma_f^*$ は次式<sup>9-10)</sup>により求めた。

$$\sigma_{yd} = 2.99P_{gy}/Bb \quad (4)$$

$$\sigma_f^* = 2.18 (2.99P_{gy}^*/Bb) \quad (5)$$

ここで、Bは試験片幅、bはリガメントサイズ、 $P_{gy}^*$ は  $P_{gy}=P_{max}$ となる温度での $P_{gy}$ である。図21に、室温での $\sigma_{yd}$ 、 $\sigma_f^*$ 及びDBTTを焼戻温度の関数として示す。焼戻温度が高くなるにつれ、過剰転位が回復するため $\sigma_{yd}$ は顕著に低下するが、 $\sigma_f^*$ はほとんど変化しないこと、DBTTの変化は主として $\sigma_{yd}$ の変化に対応することがわかる。一方、長時間時効により炭化物粗大化が進行する場合は、 $\sigma_{yd}$ はほとんど変化せずに、 $\sigma_f^*$ 及び低下(図22)し、DBTT上昇は

主として $\sigma_f^*$ の低下によっていた。透過電顕観察によると、9Cr-1WVTA鋼の場合、焼入焼戻熱処理後は大きさ約0.1μmであった炭化物が、650°C、3000h時効により0.3μm程度まで粗大化していた。そこで、Pitch<sup>11)</sup>の提案しているべき開破壊応力の結晶粒径や炭化物サイズ依存性の式を用いて、炭化物の粗大化によってべき開破壊応力がどの程度変化するか計算した。その結果を図23に示す。Pitchの式中に含まれる剛性率等のパラメータにはフェライト鋼として妥当な数値を用いて計算したが、粒径 d=10-20μm(本鋼の旧オーステナイト粒径は約20μm)の場合、炭化物サイズが0.1μmから0.3μmに粗大化すると $\sigma_f^*$ は最大に見積もって約500MPa低下し、概ね実験結果を説明できる。中性子照射材では、照射によって $\sigma_{yd}$ の増大は認められたが $\sigma_f^*$ はほとんど変化しなかったことから、照射硬化が脆化の主たる原因と結論した。照射硬化の内容は前節で述べた。

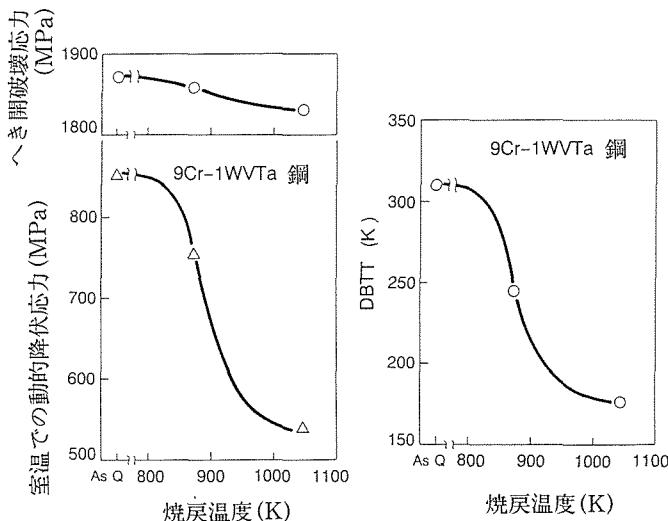


図21 9Cr-1WVTA鋼の室温での動的降伏応力、へき開破壊応力、延性-脆性遷移温度の焼戻温度依存性

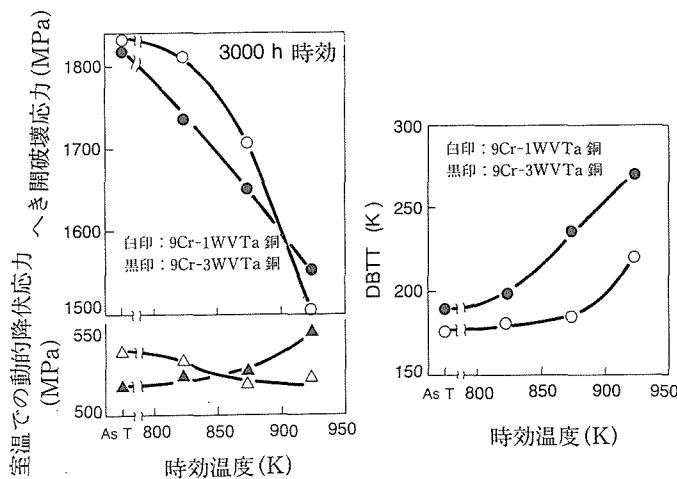


図22 長時間時効(300h)による9Cr-1WVTA鋼の室温での動的降伏応力、へき開破壊応力、延性-脆性遷移温度の変化

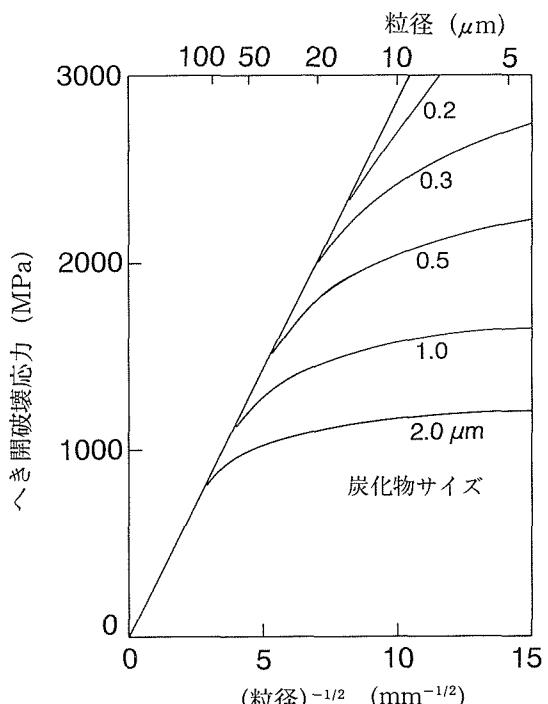


図23 Pitch<sup>9)</sup>の式に基づいて計算したへき開破壊応力の結晶粒径、炭化物サイズによる変化。

#### 4 結 論

部分安定化ジルコニアの $ZrO_2-9.7\text{mol}\%MgO$ について、正方晶から単斜晶への変態挙動は微細組織と密接な相関があり、変態温度や変態量は正方晶のサイズやMgO濃度、立方晶の共析分解、マイクロクラックに影響されること、これらの因子を考慮した組織制御を施すと変態挙動を制御できることを明らかにした。また、 $K_{IC}$ 向上のためには正方晶から単斜晶への応力誘起変態の他に単斜晶そのものの寄与も考慮していく必要があること、 $K_{IC}$ 単独ではなく $K_{IC}$ -強度

(硬さ) バランスとして材料を評価する必要があることを示した。

焼戻マルテンサイト鋼の中性子照射脆化は照射硬化が主たる原因であることを示し、照射硬化は原子空孔-炭素原子の複合クラスター生成によると推論した。また、転位密度を増大させると硬化を通して脆化をもたらすこと、炭化物粗大化はへき開破壊応力の低下を通して脆化をもたらすことを明らかにした。

## 参考文献

- 1) D.J. Green, R.H.J. Hannink and M.V. Swain, Transformation Toughening of Ceramics, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, (1989), 1.
- 2) 吉川 昇, 須藤 一, 日本金属学会誌, 50 (1986), 108.
- 3) C.F. Grain, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967), 288.
- 4) Y. Sakka, Y. Oishi and K. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan, 55 (1982), 420.
- 5) K. Niihara, R. Morena and D.P.H. Hasselman, J. Mat. Sci. Lett., 1 (1982), 13.
- 6) 宗木政一, 学位論文 (1995), 1.
- 7) A. Okada, T. Yasujima, T. Yoshiie, I. Ishida and M. Kiritani, J. Nucl. Mater., 179-181 (1991), 1083.
- 8) N. Yoshida, H.L. Heinisch, T. Muroga, K. Arai and M. Kiritani, J. Nucl. Mater., 179-181 (1991), 1078.
- 9) W. Server, J. Test. Eval., 6 (1978), 1.
- 10) R.A. Wullaert, D.R. Ireland and A.S. Tetelman, ASTM -STP 484 (1970), 20.
- 11) N.J. Petch, Acta Metall., 34 (1986), 1387.
- 7)  $ZrO_2$ -9mol%MgO の正方晶／单斜晶相変態に及ぼすサイクル加熱の効果, 阿部富士雄, 宗木政一, 日本金属学会第113回講演大会, 平5.10.
- 8) 中性子照射した9Cr マルテンサイト鋼の降伏点伸び, 阿部富士雄, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会第113回講演大会, 平5.10.
- 9) 部分安定化ジルコニア中の正方晶の熱応答性と応力応答性, 宗木政一, 阿部富士雄, 第2回インテリジェント材料シンポジウム, 平6.3.
- 10) 9Cr マルテンサイト鋼の中性子照射脆化挙動, 阿部富士雄, 野田哲二, 荒木 弘, 岡田雅年, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本原子力学会平成6年春期大会, 平6.3.
- 11)  $ZrO_2$ -9.7mol%MgO の高分解能電顕観察, 阿部富士雄, 池田省三, 宗木政一, 日本金属学会第114回講演大会, 平6.4.
- 12) アーク溶解した $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2$ -MgO の  $K_{IC}$  に及ぼす熱処理の影響, 宗木政一, 阿部富士雄, 日本金属学会第114回講演大会, 平6.4.
- 13) Strength and Toughness of Tungsten-Stabilized Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Reactor, F. Abe, The Second Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fusion and Fussion Engineering, 平6.6.
- 14) Tetragonal to Monoclinic Transformation in  $ZrO_2$ -9.7 mol%MgO During Cyclic Annealing, F. Abe, S. Muneki and S. Ikeda, Internnatiional Conference on Solid → Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM'94), 平6.7.
- 15) Phase Stability and Creep Behavior of 10Cr-30Mn Austenitic Steels, F. Abe, Tenth International Conference on the Strength of Materials (ICCSMA 10), 平6.8.
- 16)  $ZrO_2$ -9.7mol%MgO のサイクル加熱冷却中の共析分解とt/m 変態, 阿部富士雄, 宗木政一, 八木晃一, 日本金属学会第115回講演大会, 平6.10.
- 17)  $ZrO_2$ -MgO,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  の  $K_{IC}$  に及ぼす時効処理の影響, 宗木政一, 阿部富士雄, 八木晃一, 日本金属学会第115回講演大会, 平6.10.
- 18) Phase Transformation and Interfaces in a MgO- Partially-Stabilized-Zirconia, F. Abe, S. Ikeda, S. Muneki and K. Yagi, Japan-US Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, 平6.12.
- 19)  $ZrO_2$ -9.7mol%MgO の t/m 変態に及ぼす加熱冷却速度の効果, 部富士雄, 宗木政一, 八木晃一, 日本金属学会第116回講演大会, 平7.4.
- 20) Control of Tetragonal/Monoclinic Transformation in a  $ZrO_2$ -9.7mol% MgO, F. Abe, S. Muneki and K. Yagi, 4 th Japan International SAMPE Symposium (JISSE-4), 平7.9.
- 21) Effect of Heat Treatments on  $K_{IC}$  of a MgO Partially Stabilized Zirconia, S. Muneki, F. Abe and K. Yagi, 4th Japan International SAMPE Symposium (JISSE-4), 平7.9.
- 22) Kinetics of Tetragonal to Monoclinic Transformation in a MgO Partially Stabilized Zirconia, F. Abe, S. Muneki

## 研究成果

### (口頭)

- 1)  $ZrO_2$ -8mol%CaO の正方晶／单斜晶相変態による熱膨張変化, 阿部富士雄, 日本金属学会第112回講演大会平5.4.
- 2) 中性子照射した9Cr マルテンサイト鋼のシャルピー衝撃特性, 阿部富士雄, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会第112回講演大会, 平5.4.
- 3) 9Cr マルテンサイト鋼の中性子照射脆化と加工熱処理脆化の比較, 阿部富士雄, 鳴井 実, 茅野秀夫, 日本金属学会第112回講演大会, 平5.4.
- 4) Microstructural Control for Improving Creep Rupture Strength of Tempered Martensitic 9Cr-W Steels, F. Abe and S. Nakazawa, 7th JIM International Symposium on Aspects of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials, 平5.7.
- 5) Fracture Properties of Neutron-Irradiated Martensitic 9 Cr-WVTA Steels Below Room Temperature, F. Abe, M. Narui and H. Kayano, 6th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-6), 平5.10.
- 6) Effect of Carbon on Irradiation Hardening of Reduced-Activation 10Cr-30Mn Austenitic Steels, F. Abe, F.A. Garner and H. Kayano, 6th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-6), 平5.10.

- and K. Yagi, European Ceramics Society Fourth Conference (ECERS-4), 平7.10.
- 23) 原子力用12Cr鋼の強度と照射特性, 阿部富士雄, 腐食防食協会第104回腐食防食シンポジウム, 平7.11.
  - 24) Transformation of Tetragonal to Monoclinic Phase in MgO-Partially-Stabilized-Zirconia and  $Y_2O_3$ -Tetragonal-Zirconia-Poly crystal, F. Abe, S. Muneki and K. Yagi, The 12th Japan-Korea Seminar on Ceramics, 平7.12.
  - 25)  $ZrO_2$ -9.7mol%MgO の加熱冷却中の組織発達と変態挙動の変化, 阿部富士雄, 宗木政一, 八木晃一, 日本金属学会第118回講演大会, 平8.4.

## (誌 上)

- 1) Japanese Approaches to Ferritic/Martensitic Steel Development for Fusion Reactor, F. Abe, A. Kohyama, M. Tamura and A. Hishinuma, Proc. IEA Workshop on Ferritic/Martensitic Steels, Vol. II (1993), 106.
- 2) 低放射化フェライト鋼の開発現状と今後の課題, 阿部富士雄, 核融合炉材料フォーラム8(1993), 13.
- 3) Microstructural Controll for Improving Creep Rupture Strength of Tempered Martensitic 9Cr-W Steels, F. Abe and S. Nakazawa, Proc. Inter. Conf. on Aspect of High Temperature Deformation and Fracture in Crystalline Materials (JIMIS-7), (1993), 301.
- 4) 低放射化元素からなる鉄鋼材料の析出相および母相安定性の制御, 阿部富士雄, 野田哲二, 岡田雅年, 日本金属学会会報, 32(1993), 543.
- 5) Effect of Neutron Irradiation on Yield Stress and Ductility of Reduced-Activation Martensitic 9Cr-WVTa Steels, F. Abe, M. Narui and H. Kayano, Materials Transactions JIM, 34(1993), 1053.
- 6) Development of Reduced-Activation Martensitic 9Cr-Steels for Fusion Reactor, F. Abe, T. Noda, H. Araki and M. Okada, J. Nucl. Sci. Technol., 31 (1994), 279.
- 7) Effect of Carbon on Irradiation Hardening of Reduced-activation 10Cr-30Mn Austenitic Steels, F. Abe, F. A. Garner and H. Kayano, J. Nucl. Mater., 212(1994), 760.
- 8) Fracture Properties of Neutron-Irradiated Martensitic 9Cr-WVTa Steels, F. Abe, M. Narui and H. Kayano, J.

- Nucl. Mater., 212(1994), 746.
- 9) Strength and Toughness of Tungsten-Stabilized Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Reactor, F. Abe, Proc. Second Japan-China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fusion and Fission Engineering, (1994), 319.
  - 10) Tetragonal to Monoclinic Transformation in  $ZrO_2$ -9.7 mol%MgO During Cyclic Annealing, F. Abe, S. Muneki and S. Ikeda, Proc. Intern. Conf. on Solid → Solid Phase Transformations in Inorganic Materials '94 (1994), 823.
  - 11) Phase Stability and Creep Behavior of 10Cr-30Mn Austenitic Steels, F. Abe, Proc. Tenth Intern. Conf. on the Strength of Materials, (1994), 627.
  - 12) Phase Transformation and Interfaces, F. Abe, S. Ikeda, S. Muneki and K. Yagi, Proc. Japan-US Workshop on Functional Fronts of Advanced Ceramics, (1994), 216.
  - 13) Control of Tetragonal/Monoclinic Transformation in a  $ZrO_2$ -9.7mol%MgO, F. Abe, S. Muneki and K. Yagi Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium, (1995), 293.
  - 14) Effect of Heat Treatments on  $K_{Ic}$  of a MgO Partially Stabilized Zirconia, S. Muneki, F. Abe and K. Yagi, Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium, (1995), 446.
  - 15) Kientics of Tetragonal to Monoclinic Transformation and Microstructural Evolution in a MgO Partially Stabilized Zirconia, F. Abe, S. Muneki and K. Yagi, Fourth Euro Ceramics Vol.2 (1995), 399.
  - 16) 原子力用12Cr鋼の強度と照射特性, 阿部富士雄, 12Cr鋼の組織と耐環境性, 腐食防食協会, (1995), 222.
  - 17) Transformation of Tetragonal to Monoclinic Phase in MgO-Partially-Stabilized-Zirconia and  $Y_2O_3$ -Tetragonal-Zirconia-Poly crystal, F. Abe, S. Muneki and K. Yagi, Proc. 12th Japan-Korea Symposium on Advanced Ceramics, Tsukuba, (1995), 280.
  - 18) Evaluation of Embrittlement of Martensitic 9Cr-WVTa Steels by Instrumented Impact Testing Using 1/3 Size Specimens, F. Abe and H. Kayano, IEA/JUPITER Joint Symposium on Small Specimen Test Technologies for Fusion Reactor, (1996), 印刷中.

# 薄層水膜腐食のモデリングと電気化学測定に関する研究

基盤研究

環境性能研究部

小玉俊明, 黒沢勝登志\*, 馬場晴雄, 田原 晃

平成 5 年度～平成 7 年度

## 要 約

金属表面に生成する薄い水膜を介して起こる湿食反応の実例は大気腐食, 室内腐食, 有機酸腐食あるいは露点腐食で見られる。この薄い水膜が金属に対して電気化学反応を誘引する。さらに, 膜が非常に薄いため反応に関与する物質の移動あるいは拡散現象が活発であり, その反応速度は通常の水溶液環境より極めて大きくなる。この薄い水膜下での電気化学測定のために通常の浸漬型参照電極を用いると, ルギンキャピラリ近傍の表面張力による水溶液膜厚の不均一等の原因から, 正確な電位分布が困難となる。従って, 薄層水膜内の局部電位や電流分布, あるいは薄層内の物質拡散は未知な部分が多く, これらを解明していくことが必要である。

本研究では, 非接触型電極である, ケルビンプローブを用いて, 水溶液薄膜下での金属試料の電極電位の測定を試みた。純金属の腐食あるいは異種金属が接触した場合に観察されるガルバニック腐食について, 電位分布の測定から犠牲防食の有効範囲について有用な知見が得られた。

さらに, 世界規模での大気腐食データベース構築という観点からタイ科学技術研究所(TISTR)と共同で行ってきた, 热帯地域における大気腐食に関して, 各種裸金属, 塗料鋼等の暴露試験結果をまとめた。タイ国内での大気腐食に関しては, 热帯の特徴である高温多湿という環境にも関わらず, 都市・工業環境での金属腐食は世界データと比較しても低い腐食度を示した。金属腐食については, 田園, 都市, 工業, 海浜環境の順に増加したが, 有機塗膜の耐候性については暴露地間での差異は小さい。

## 1 緒 言

大気腐食や室内腐食の原因は, 金属表面に生成する薄い水膜を介して起こる湿食反応であることが知られている。この薄水膜で誘引される湿食反応はまた有機酸腐食あるいは露点腐食の原因でもある。金属上に生成した, この薄い水膜が金属に対して電気化学反応を誘引する。さらに, 膜が非常に薄いため電気化学反応に関与する物質の移動あるいは拡散現象は活発である。そのため, 反応速度は通常の水溶液環境より極めて大きくなる。この薄い水膜下での電気化学測定のために従来の浸漬型参照電極を用いると, ルギンキャピラリ近傍の表面張力による水溶液膜厚の不均一あるいは対極-試料電極間の電流線分布の擾乱, さらにキャピラリからの溶液の漏出による試験液の汚染等により, 正確な電位分布が困難となる。従って, 薄層水膜内の局部電位や電流分布, あるいは薄層内の物質拡散は未知な部分が多く, これらを解明していくことが大気腐食等のより詳細な研究のために必要である。

本研究の「薄層水膜腐食」の項目では, 非接触型電極である, ケルビンプローブを用いて, 水溶液薄膜下での金属\*

試料の電極電位の測定を試み, 大気腐食への応用の可能性について検討した。

さらに, 「熱帯地域における大気腐食」の項目では, タイ科学技術研究所(TISTR)と共同でタイ国内4カ所で5カ年計画で行ってきた, 各種裸金属, 塗料鋼等の暴露試験結果をまとめた。

## 2 薄層水膜腐食

### 2. 1 測定の原理<sup>1,2)</sup>

2種類の異なる金属電極A, Bを導線で接続すると両者のフェルミレベルが等しくなるため, 電極間には接触電位差  $V_{AB}$  が生じる。ここで, 電極A, Bを向き合せ, コンデンサーを形成させると, コンデンサーの容量  $C_0$ , 電位差  $V_{AB}$  に対応した電荷  $Q_0$  が蓄積される。

$$Q_0 = C_0 V_{AB}, \quad C_0 = \epsilon S_0 / d \quad (1)$$

ここで,  $\epsilon$  は誘電率,  $S_0$  は電極面積,  $d$  は電極間距離である。

電極間の平均距離を  $d_0$  とし, 一方の電極を振幅  $A_0$  (ただし  $d_0 > A_0$ ), 振動数  $\omega$  で振動させると, コンデンサーの容量は次式で表される。

$$C = \epsilon S_0 / (d_0 + A_0 \sin \omega t)$$

このとき, 導線を流れる微小な交流電流は

\*現在: 第5研究グループ

$$I = dQ / dt$$

$$= -V_{AB} \epsilon S_0 A_0 \omega \cos \omega t / (d_0 + A_0 \sin \omega t)^2 \quad (2)$$

となる。式(2)より、接触電位差に対して逆向きの電圧を印加すると接触電位差と等しい電圧の時、交流電流がゼロとなることが判る。

また、 $d_0 \gg A_0$ の時には、式(2)は

$$I \approx -V_{AB} \epsilon S_0 A_0 \omega \cos \omega t / d_0^2$$

と近似できる。この式から、プローブの振幅  $A_0$  を大きくすると検出電流は大きくなり、平均電極間距離  $d_0$  を大きくすると検出電流は小さくなることが判る。さらにプローブの振幅、平均電極間距離を変化させても、交流電圧がゼロとなるバイアス電圧は変化しないことも判る。このような条件を満たした場合には検出電流の最小値を与える逆向きのバイアス電圧が必然的に接触電位差となる。

## 2. 2 プローブ及び実験装置

本実験で使用したケルビンプローブは直径0.5mmの金線(純度99.95%)を用いて作成した。金線の側面をテフロン熱収縮チューブで被覆し、先端の円形部分をプローブとして用いた。

実験装置の概略を図1に示す。上記のプローブをアクチュエータに取付け、発振器で交流振動させた。試料-プローブ間の導線に流れる微小交流電流をプリアンプで増幅した後、ロックインアンプで電流の振幅および位相を測定した。検出電流の振幅を打ち消すようにバイアス電圧を印加し、2. 3. 2節で述べる交点法により接触電位差を求めた。測定条件の設定、プローブの移動等の一連の操作はすべてGP-IBケーブルを介してパーソナルコンピュータで制御し、試料表面の電位分布測定を行った。

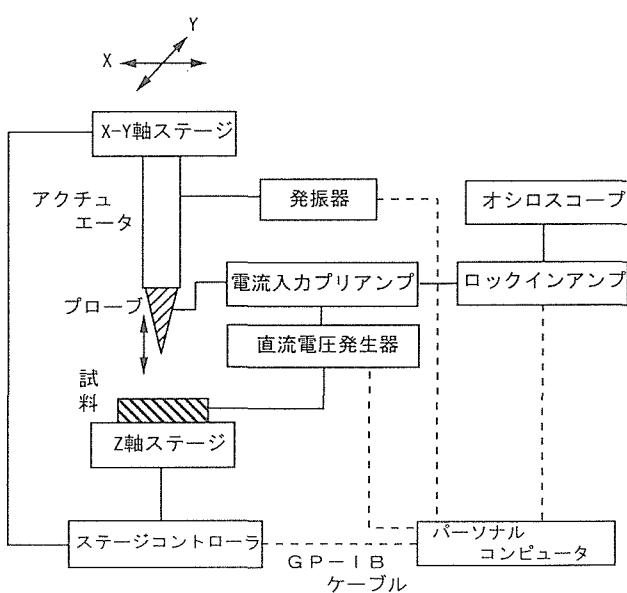


図1 実験装置の模式図

## 2. 3 結果および考察

### 2. 3. 1 電位測定の基本条件

純Cuを試料にした場合の検出電流の振幅とバイアス電圧との関係を図2に示す。測定は空気中で行い、プローブに与えた振動数は780Hzであった。バイアス電圧を変化させると電流の振幅は図のように変化し、ある電圧で最小値を持つことが判った。この電圧が金電極とCu電極の接触電位差であり、式(2)の関係が実験的に証明できた。また、プローブ-試料間の平均距離を200μmと固定し、プローブの交流振動の振幅を120, 60, 30μmと変化させると、検出電流の最小値を与えるバイアス電圧は変化せず、電流の振幅はプローブの振動が大きいほど大きくなることが判った。

次に、検出される電流の電極間距離依存性を調べた。プローブの振動の振幅を60μmと一定にし、平均電極間距離

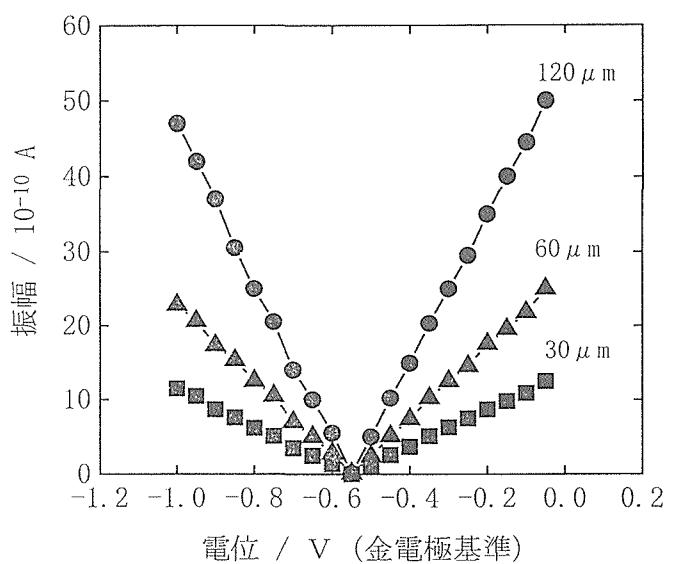


図2 検出電流のバイアス電圧依存性及び振幅依存性

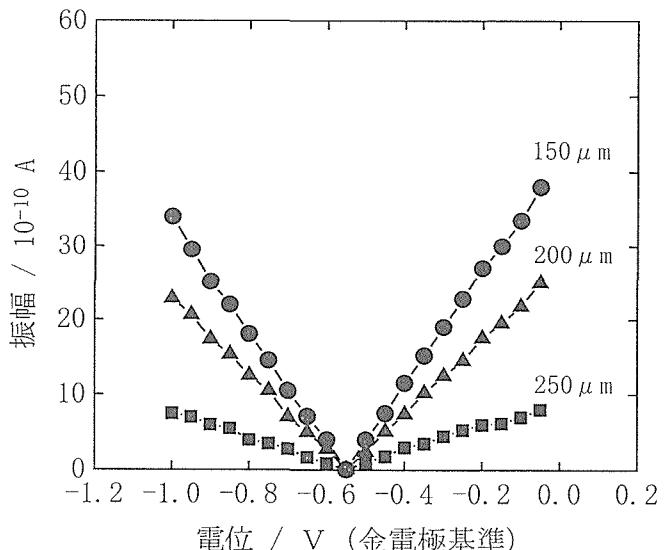


図3 検出電流の電極間距離依存性

を $150, 200, 250\mu\text{m}$ と変化させた時の電流の変化を図3に示す。平均電極間距離が大きくなるほど電流は小さくなり、また最小値を与えるバイアス電圧には変化がないことが判った。

以上より、検出電流の振幅依存性および平均電極間距離依存性を調べ、式(2)の関係が実験的に満足された場合にはケルビン電位が合理的に求められることが判った。

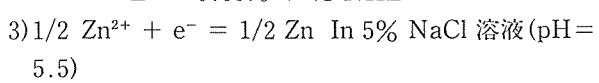
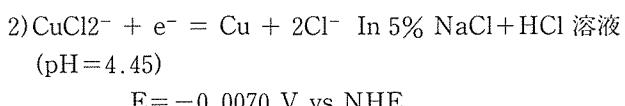
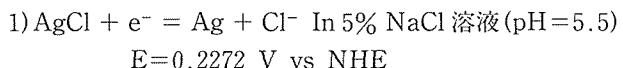
### 2.3.2 接触電位差の測定法(交点法)

2.3.1節より、電極間距離を変化させても検出電流の最小値を与えるバイアス電圧が変化しない場合には、このバイアス電圧がケルビン電位となることが判った。この性質を利用して、試料表面の電位分布測定の際にはコンピュータアルゴリズムおよび測定の迅速化の観点から、交点法と呼ばれる測定法を用いた。

図4に交点法の原理を図解した。任意の電極間距離 $d_1$ で二つのバイアス電圧 $V_1, V_2$ に対してそれぞれ交流電流の振幅を測定し、電圧-電流間の直線関係を求める。異なる電極間距離 $d_2$ で同様の測定を行い、2つの直線の交点から、ケルビン電位 $V_k$ を求める方法が交点法である。但し、ケルビン電位を正確に求めるためには、あらかじめ測定範囲で電位-電流の関係が直線関係にあることを確認しておく必要がある。

### 2.3.3 浸漬型参照電極との関係

ケルビンプローブで測定される、いわゆるケルビン電位は、先に述べたように金電極と試料電極との間の接触電位差である。この電位を通常の電気化学的な電位に換算するため、以下に示した3種類の電極反応の平衡電位<sup>3), 4)</sup>を利用してケルビンプローブの校正を行った。



例えば、Cuの電位-pH図を図5 a)に示す。反応式2)で表した平衡反応は図中の太線である。Cu電極上に約800 $\mu\text{m}$ の電解液(5% NaCl+HCl溶液(pH=4.45))を乗せ、浸漬型参照電極(Ag/AgCl電極)で電気化学的電位を測定した。同時に、Cu電極上のケルビン電位を測定した。ケルビン電位測定中はプローブを電解液上200 $\mu\text{m}$ の位置で振幅60 $\mu\text{m}$ で振動させた。プローブはX軸方向に沿って、0.25mm間隔で測定を繰り返し、計3mm移動させた。その結果を図5 b)に示す。横軸はプローブが移動した電極表面の距離を、縦軸はケルビン電位を表す。得られたケルビン電位は測定領域ではほぼ均一な値(約0.3V)を示した。

同様に、上記3種類の平衡電位の測定およびケルビン電

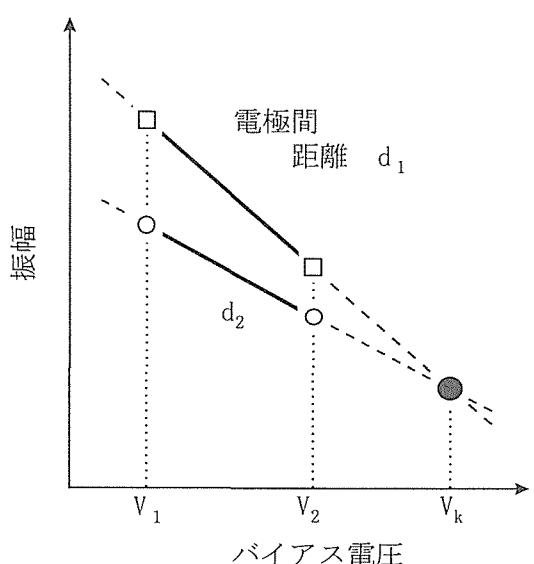


図4 交点法によるケルビン電位の求め方

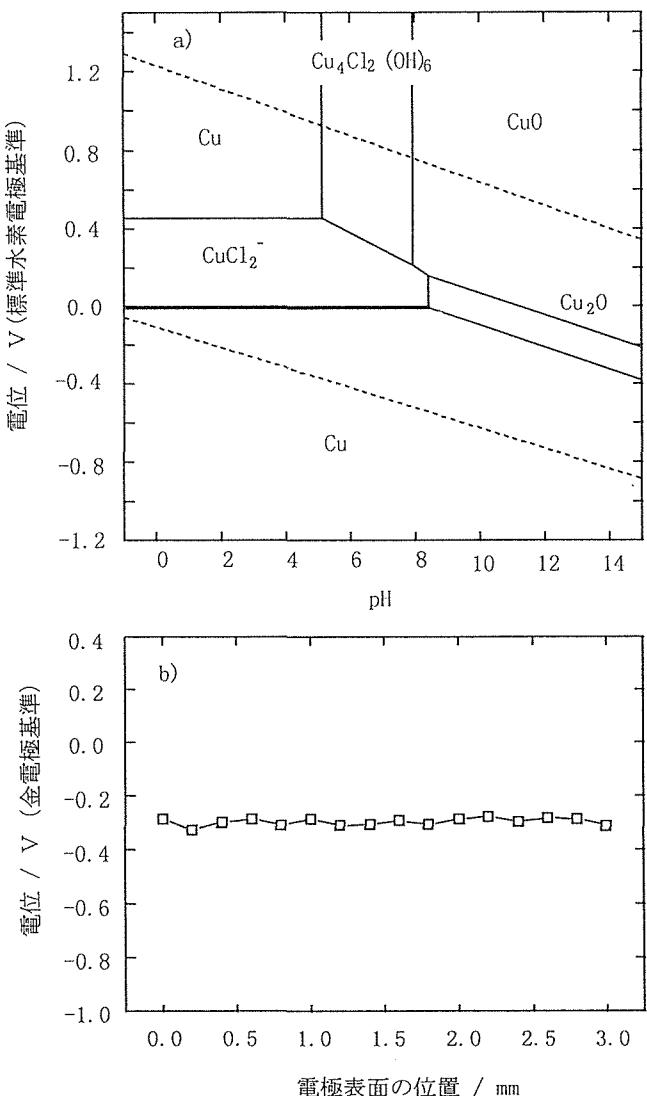


図5 Cu電極のE-pH図とkelvin電極による電位分布

位の測定から得られた結果を図6に示す。図中の電位の高い方からそれぞれ反応式1), 2), 3)に対応した結果を表す。図より、ケルビン電位(横軸)と電気化学的電位(縦軸)の間には

$$E_{AU} = 0.044 + 0.980 E_{Ag/AgCl}$$

という関係が成り立ち、傾きがほぼ1の直線関係となることが判った。そのため、電位の換算には単純に切片のみを考えればよいことが判った。

### 2. 3. 3 純金属の表面電位の測定

非接触型のケルビンプローブを用いて、電極電位の測定が可能であり、しかも従来の浸漬型参照電極を使用した電気化学的な電位への換算が容易に出来ることが判った。このケルビンプローブを利用してまず純金属の電位分布の測定を行った。

最初に、鋼の防食に最も重要な商用価値を持っている亜鉛についてその表面の電位分布の測定を試みた。純Zn板(純度99.95%)上に純水(陰イオン交換+中空糸フィルターによる濾過)を約500μmの厚さに張り放置して腐食させた。図7にa)腐食後のZn表面とb)電位測定の結果を示す。図7a)はZn試料を純水の薄水膜下に放置して、約3時間後に電位を測定し、乾燥させた表面の様子である。試料中央部に腐食点が見られ、また白錆のためその近傍が変色しているのが判る。水面上200μmの位置にプローブを設置し、振幅60μmで交流振動させ、図7a)上の線に沿ってプローブを走査させ、0.5mm間隔で電位を測定した。その結果を図7b)に示す。ケルビン電位の測定結果には凹凸が見られたが、必ずしも腐食点に対応していないことが判った。

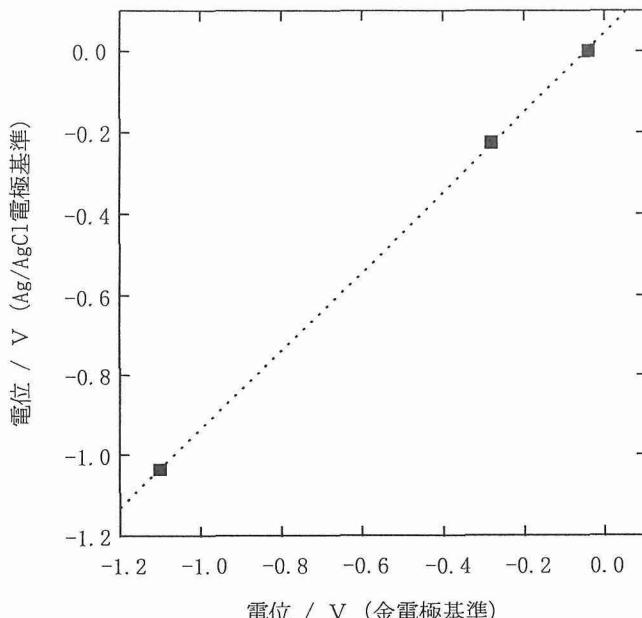


図6 電位の校正曲線

次に、古くから神社等の屋根材として使われ、その大気腐食に関する非常に興味深い金属であるCuを取り上げた。Znの場合と同様の方法で、電位測定を行った。なお、水膜の厚さは約300μmである。その結果を図8に示す。腐食後の表面観察の結果、図8a)に示すような、直径2mm程度の腐食斑点がいくつか観察された。中央部の腐食斑点に注目し、この斑点を横断するようにプローブを走査して電位を測定したところ、図8b)のように腐食斑点部分で電位の低下が観察された。また、この電位の低下は腐食点境界近傍で著しいことが判った。

さて、我々が通常よく見かける異種金属接触腐食、いわゆるガルバニック腐食の卑近な例はZnめっき鋼板の腐食<sup>5),6)</sup>である。この系が薄水膜下で腐食する場合のZnの犠牲防食の様子を観察するため、次のような試料を作製した。溶融亜鉛メッキ鋼板の一部に機械研磨を施し、亜鉛層を除去し、素地のFeを露出させた部分を人工的に作製した。エチルアルコールで脱脂後、Zn/Fe境界近傍の電位測定を行った。表面においてO-リング内部に約500μmの厚さの純水を満たし、約3時間放置した。3時間経過後の腐食した試料の表面観察と境界近傍の電位分布を図9に示す。図9a)の中央部にはZnとFeの境界が見られる。この境界をは

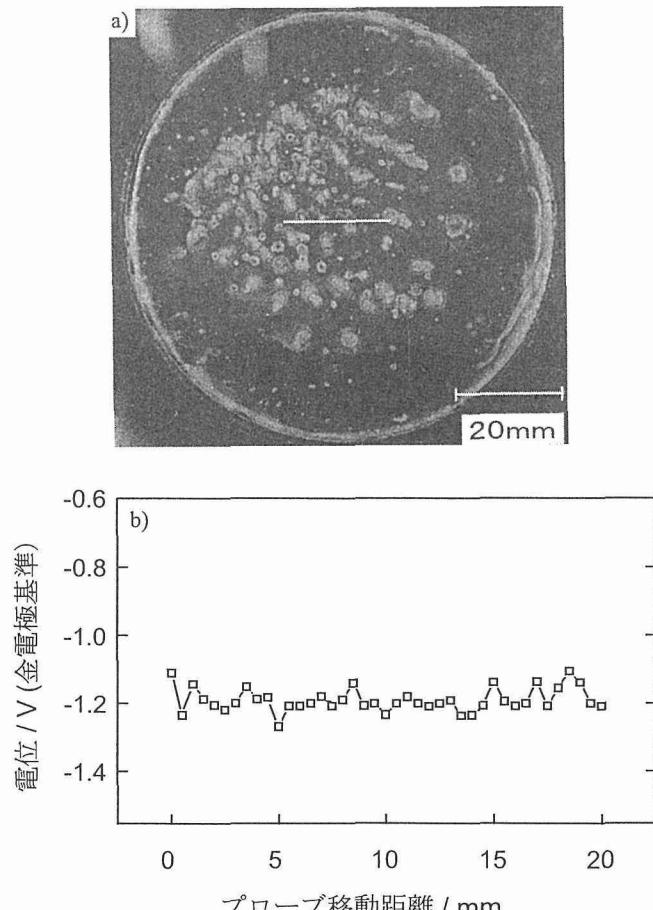


図7 Zn表面の電位分布

左側が溶融めっきされた Zn 表面、右側が素地の Fe 表面である。Zn 表面上には境界近傍に Zn の腐食点が見られたが、境界から離れるにつれ腐食点は観察されなくなる。境界近傍の Fe 表面上は Zn の犠牲防食効果により腐食は観察されなかった。また、境界近傍は Zn の腐食生成物(白錆)が Fe 表面にまで流出しているのが観察された。一方、境界から十分離れた O-リングとの隙間部分では赤錆の発生が見られ、Fe の腐食が確認された。水膜が金属試料上に存在する状態で、ケルビンプローブにより電位の分布を測定した。電位分布測定は図 9 a) 上の Zn/Fe 境界を横断する線上をケルビンプローブを走査しながら、0.5mm 間隔で行った。Zn 表面上では約 1.2V で、ほぼ一定の電位が保持された。ところが、境界から Fe 表面上の領域では測定点が境界から離れるとともに電位は徐々に上昇し、最終的に境界から 10mm 以上離れた部分では約 0.5V に保持された。境界近傍に電位の分布が観察されるのは、電解液の溶液抵抗による IR ドロップによるものであり、古くから数学的モデルを用いて境界近傍の電位分布を計算した結果<sup>7,8)</sup>も報告されている。そこで、電解液を 5% NaCl 溶液に換えて同様の測定を行ったところ、電位の分布は観測されず、測

定領域全体に渡りほぼ Zn の電位に保持されることを確認した。NaCl 溶液下での Zn/Fe 系の犠牲防食効果については水流ら<sup>10)</sup>も同様の報告を行っており、ケルビンプローブが薄い水溶液膜下の電位分布測定に有効であることが実証できた。

## 2.4 小括

非接触型参照電極である、ケルビンプローブを利用して、プローブそのものを膜厚の小さな電解液中に浸漬することなく、各種金属電極の電位を測定することが出来た。また Zn/Fe のような異種金属接触腐食の例では薄水膜下における境界近傍の電位分布が測定でき、卑な金属の犠牲防食の領域が明瞭に測定出来ることが判り、ケルビンプローブが大気腐食のような浸漬型参照電極を使用できない環境で

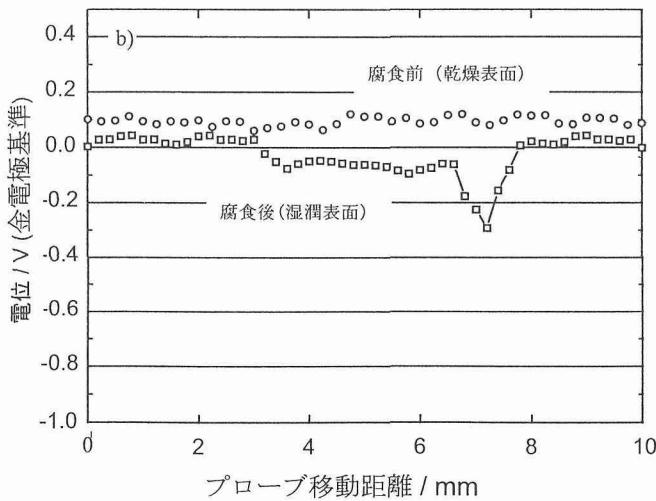
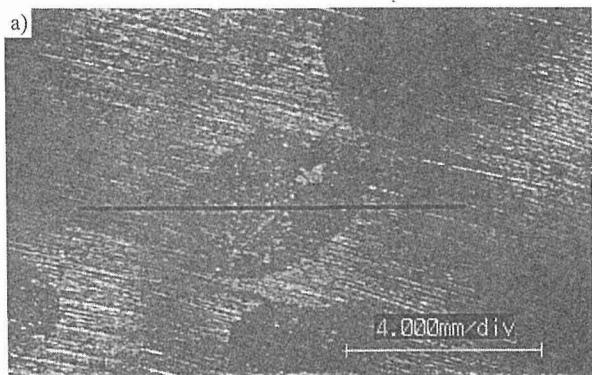


図 8 Cu 表面の電位分布

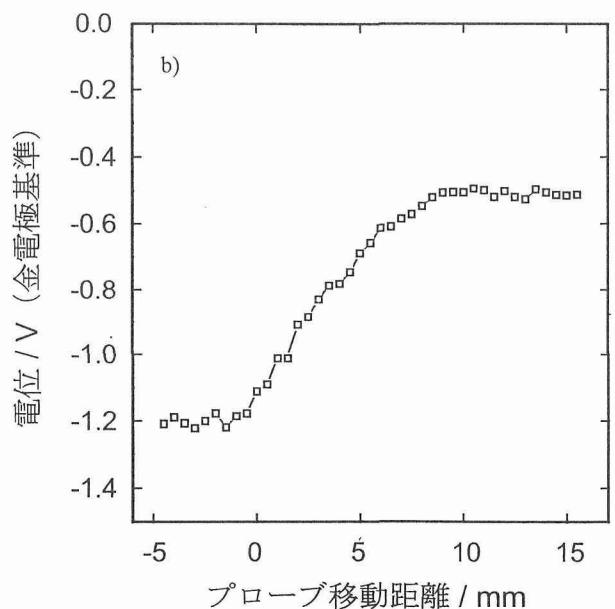
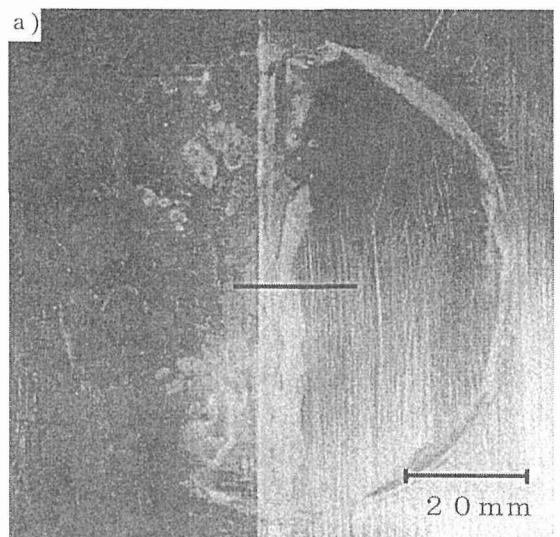


図 9 Fe/Zn 表面の電位分布

の電気化学測定に有効であることを示した。

### 3 热帯地域における大気腐食

#### 3. 1 実験方法

##### 3. 1. 1 暴露試験場所

環境因子から見て特徴のある次の4ヶ所で暴露試験を実施した<sup>11,12)</sup>。

- 1) 都市環境: Chatuchak, Bangkok,  
タイ科学技術研究所 (TISTR) 構内。
  - 2) 工業環境: Papadaen, Bangkok,  
鉱業資源局 (DMR) 構内,
  - 3) 海洋環境: Hua-Hin, 陸軍演習所,
  - 4) 田園環境: Chiang Mai : Chiang Mai 大学構内
- 暴露地 1) および 3) の環境は類似している。

また, Hua-Hinにおいては, 暴露架台を海岸線から 50, 150, 1000m 離れた 3ヶ所に設置し, 海塩の材料劣化に及ぼす影響を調べた。

##### 3. 1. 2 暴露試料

暴露試験に用いた試料を表 1 に示した。試験に供した塗装鋼は 4 ~ 5 層構造を持ち, 全塗膜層として 140 ~ 380 μm の厚さを有していた。

##### 3. 1. 3 試験方法

暴露架台は傾斜角を 45° とし, 暴露面が南方を向くように設置した。金属およびめっき鋼の腐食評価は 1 次的には質量減により行い, 局部腐食型の金属については最大孔食深さも求めた。塗装鋼については試料表面の光沢保持率変化あるいは色差変化で塗料の耐候性を評価した。試料は 1 年 1 回採取した。

#### 3. 1. 4 環境因子測定

環境の海塩量は百葉箱に収められた乾燥ガーゼを捕集器として, これを 1 月毎に交換し, NaCl として捕集量より換算した (JIS Z 2381)。

環境中の SO<sub>2</sub>量の測定は PbO<sub>2</sub>を糊状にして円筒状ガーゼに塗布したものと捕集器とした (PbO<sub>2</sub>円筒法, JIS Z 2381)。これを毎月交換し, 平均集積量として SO<sub>2</sub>量を求めた。

NO<sub>x</sub> その他の酸性ガス捕集にはアルカリ濾紙法を併用した。Hua-Hin 暴露場においてはこれら汚染因子測定は海岸線より 50m の地点で行った。

#### 3. 2 結 果

表 2 に暴露試験地 4ヶ所の気候因子および汚染因子の影響を示す。1年間の腐食速度から分類する ISO の腐食性分類 (C1 ~ C5 の 5段階分類で, その数値が高いほど侵食的である) の判定結果は表 1 に示されている。Bangkok 市内の評価値は C3 ~ C4 と大気汚染に依存するが, 世界の平均値程度である。Chiang Mai (田園環境) の結果は C1 を示し, 世界水準から見ても腐食性は低い。海浜環境については海岸線から 50m の地点で C5 と異常に高い値を示したが, 150m の地点では C3 と世界の標準的な値となった。

図 10, 11, 12 にそれぞれ炭素鋼, 亜鉛及び銅の腐食減量の経時変化を示す。腐食減量の経時変化を  $\Delta W = Kt^N$  と仮定したとき, 計算より求められた N および K の値を表 3 に示す。ここで,  $\Delta W$  は  $\mu\text{m}$ , t は year 単位である。ほとんどの金属に対し腐食減量は田園, 都市, 工業, 海洋環境 (海岸線 50m) の順に増加した。またアルミニウム, SUS304 および 430 鋼については最大孔食深さを求めたが, 最大孔食深

表 1 暴露試験試料

分 類	試 料
裸 金 属	炭素鋼 (SS41) 亜鉛 (JIS E4321, Class I) 銅 (JIS H3100, C1200P) アルミニウム (JIS H400, A1050P) SUS304 SUS430
亜鉛めっき鋼	溶融亜鉛めっき鋼 (JIS 3302, SGHC, 亜鉛量 220 ~ 250 gm <sup>-2</sup> ) 電機亜鉛めっき鋼 (JIS 3313, SECC, 亜鉛量 30 gm <sup>-2</sup> )
有機被覆鋼 (塗装鋼)	長鎖アルキド タールエポキシ 塩化コム ポリウレタン (白) ポリウレタン (緑) ふつ素樹脂 中油性アルキド アクリルウレタン

表2 大気腐食試験場所とその気候および環境因子

環境分類	都市	田園	工業	海浜
暴露地	Chatuchak Bangkok	ChiangMai 大学 ChiangMai	Papadaene Bangkok	Hua Hin 海岸線から50m
平均気温 (°C)	28.6	26.3	28.2	27.0
相対湿度(%)	75	71	81	82.5
ねれ時間(h/year)	538G	3410	5534	5501
SO <sub>2</sub> (mg/dm <sup>3</sup> /day)	30	3.1	50	<0.1
NaCl(mg/dm <sup>3</sup> /day)	46.8	14.4	38.1	1220
ISO 環境因子分類	τ4-P1-S1	τ4-P0-S1	τ5-P2-S1	τ5-P0-S3
ISO 腐食性分類 (1年)	C3	C1	C4	C5(50m 地点) C3(150m 地点)

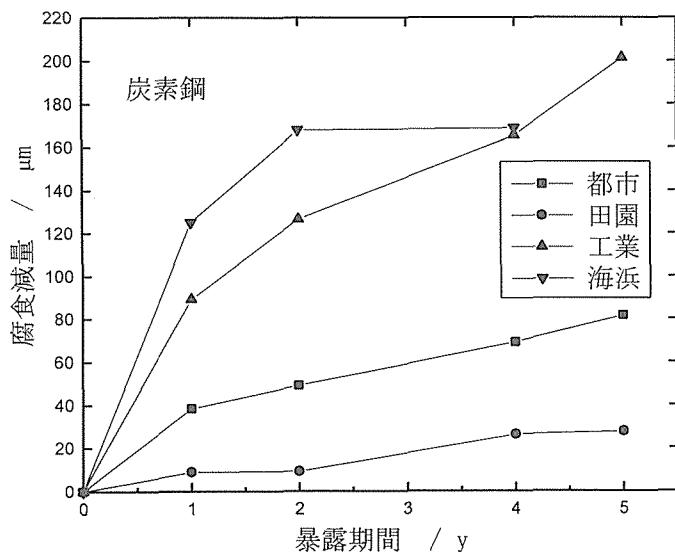


図10 タイ国内4カ所における炭素鋼の大気腐食減量の経時変化

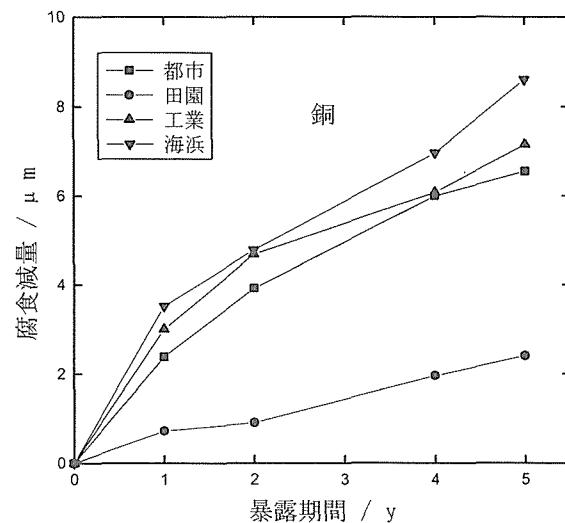


図12 タイ国内4カ所における銅の大気腐食減量の経時変化

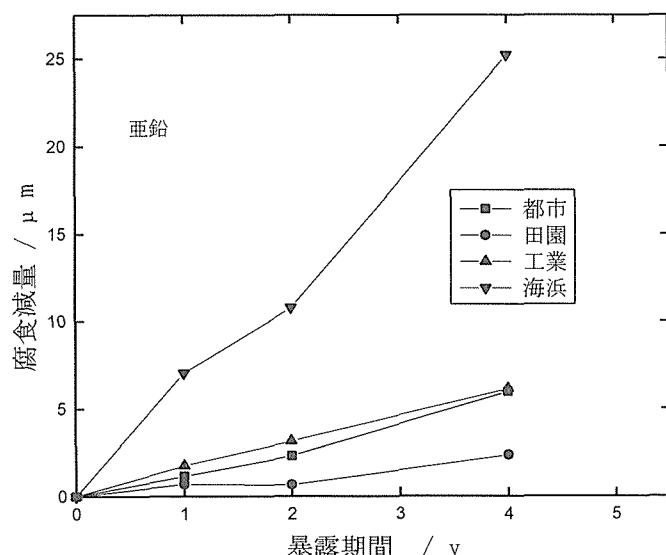


図11 タイ国内4カ所における炭素鋼の大気腐食減量の経時変化 亜鉛の大気

さと平均侵食量はその傾向が必ずしも一致しないこともあった。

表4は腐食生成物の環境依存性を示す。海浜地域で腐食生成物として $\beta\text{-FeOOH}$ ,  $Zn_4SO_4(OH)_6$ ,  $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ など、海岸線域に特徴的な生成物が見出される。海浜環境では $\alpha\text{-FeOOH}$ を検出せず、その他の地域では時間とともに安定な $\alpha\text{-FeOOH}$ への変化が認められた。

有機塗膜の耐候性は金属腐食と異なり、暴露地4ヶ所での差異は小さいが、都市・工業地帯での劣化が大きい傾向を示した。樹脂の耐候性はふっ素樹脂>ウレタン>塩化ゴム>アルキドの順であった。

### 3 小 括

タイ国内4ヶ所において大気腐食試験を実施した。高温多湿という熱帶の特徴にもかかわらず、都市・工業環境で金属腐食は世界の平均的な値を示した。汚染の少ない田園環境では世界データと比較しても低い腐食度を示した。海浜環境での腐食は海岸線からの距離に大きく依存した。

表3 腐食減量と経時変化を  $\Delta W(\mu\text{m}) = Kt N(\text{tyear})$  のN値およびP値

	N				P			
	都市	田園	工業	海浜	都市	田園	工業	海浜
炭素鋼	0.46	0.80	0.48	0.91	38.3	7.5	89.4	103.4
Zn	1.19	0.87	0.89	0.92	1.10	0.57	1.75	6.56
Cu	0.72	0.31	0.64	0.44	1.45	0.87	1.61	1.72

表4 腐食生成物の環境依存性

環境	炭素鋼生成物	Zn 生成物	Cu 生成物
都市	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	$\text{Cu}_2\text{O}_3$ , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
田園	$\gamma\text{-FeOOH} > \alpha\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	amorph.	$\text{Cu}_2\text{O}_3$ , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
工業	$\alpha\text{-FeOOH}$ , $\gamma\text{-FeOOH}$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$	$\text{Cu}_2\text{O}_3$ , $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
海浜	$\gamma\text{-FeOOH} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \alpha\text{-FeOOH}$	$\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	$\text{Cu}_2\text{O}_3$ , $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_6$

## 4 結 言

非接触型参照電極である、ケルビンプローブを利用して、プローブそのものを電解液中に浸漬することなく各種金属電極の電位測定が可能であることを確認した。また、Zn/Feのような異種金属接触腐食を起こす系では境界近傍の電位分布が測定でき、卑な金属の犠牲防食効果の領域が明瞭に測定出来るとともに、大気腐食のような従来型の浸漬型参照電極を利用できないような環境での電気化学測定にケルビンプローブが有効であることが判った。

タイ国内4ヶ所において大気腐食試験を実施した。高温多湿という熱帯の特徴にもかかわらず、都市・工業環境で金属腐食は世界の平均的な値を示した。汚染の少ない田園環境では世界データと比較しても低い腐食度を示した。海浜環境での腐食は海岸線からの距離に大きく依存した。また有機塗膜の耐侯性はふつ素樹脂>ウレタン>塩化ゴム>アルキドの順で優れていた。

## 参 考 文 献

- 1) R.Gomer and G.Tryson, J.Chem.Phys., 66(1977), 4413
- 2) S.Yee, R.A.Oriani and M.Stratmann, J.Electrochem.Soc., 138(1991), 55
- 3) M.Pourbaix, "Atlas of Electro Chemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, 1966
- 4) M.Pourbaix, Werks.Korros., 11(1960), 761
- 5) R.S.Munn and O.F.Devereux, Corrosion, 47(1991), 618
- 6) X.G.Zhang, J.Electrochem.Soc., 143(1996), 1472
- 7) J.T.Waber, J.Electrochem.Soc., 101(1954), 271
- 8) E.McCafferty, J.Electrochem.Soc., 124(1977), 1869
- 9) R.Morris and W.Smyrl, J.Electrochem.Soc., 136(1989), 3229
- 10) 伊藤 実, 野田和彦, 西方 篤, 水流 徹,  
第42回腐食防食討論会, 腐食防食協会, (1995)
- 11) L.Chotimongol et al., Proc. 8th APCCC, p253. Bangkok

kok. Dec. (1993)

- 12) 小玉俊明, L.Chotimongol, 腐食防食'94
- 13) 外川靖人: 防錆管理 p55, No 2 (1993)
- 14) D.Knotkova, Proc. 12th ICMC. Houston, Sept. (1991)

## 研究発表

(口頭)

- (1) 小玉俊明, L.Chotimongkol, "タイにおける大気腐食試験", 腐食防食'94, March 1994, つくば
- (2) 小玉俊明, L.Chotimongkol, "タイにおける大気腐食試験 II", 腐食防食'95, March 1995, 東京
- (3) 小玉俊明, L.Chotimongkol, C.V.Bernas, "東南アジア大気環境における表面処理鋼の劣化試験", 腐食防食討論会, October 1996, 大阪
- (4) 小玉俊明, 菊地順彦(三機工業) "炭酸カルシウム飽和指数(Langelier指数)算出法の改良に関する基礎的検討", 腐食防食討論会, October 1996, 大阪
- (5) 田原晃, 小玉俊明 "非接触電極を用いた金属の電極電位の測定", 腐食防食討論会, September 1995, 大阪
- (6) 田原晃, 小玉俊明 "Kelvin Probeによる金属電極の電位分布の測定", 腐食防食'96, March 1996, 東京
- (7) 田原晃, 小玉俊明 "Kelvin Probeによる金属電極の電位分布の測定(II)", 腐食防食討論会, October 1996, 大阪
- (8) T.Kodama, "Exposure Tests of Paint Films In South East Asian Countries", 1st Pacific Coating Forum, Proceedings, p122, March, 1995, Shonan
- (9) T.Kodama, "Water Quality and Fresh Water Corrosion: Experiences in Japan", Seminar on Materials Performance: Corrosion and Protection, September, 1995, Rayong
- (10) T.Kodama, "Weathering Test of Metals", (誌上)
- (11) T.Kodama, "Automatic Construction of Chemical Potential Diagrams and Application to Metallic Corrosion", 8th APCCC, Proceedings, p98-104, December, 1993, Bangkok

薄層水膜腐食のモデリングと電気化学測定に関する研究

- (2) H. Baba and T. Kodama, "Localized Corrosion of Copper in Wet Organic Acid Vapor", 8th APCCC, Proceedings, p105-109, December, 1993, Bangkok
- (3) Waraporn Rungruangkanokkul and T. Kodama "Study of Photodegradation of Paint Films Using FTIR", 8th APCCC, Proceedings, p347-351, December, 1993, Bangkok
- (4) 黒沢勝登志, M.T. Torre, 小玉俊明, 福島敏郎 "水銀電量計を用いた携帯ぬれ時間計", 材料と環境, 43, No.12, 695-700(1994)
- (5) H. Baba, T. Kodama, "Localized Corrosion of Copper in Wet Organic Acid Vapor", 材料と環境 44, 4233-239 (1995)
- (6) T. Kodama, H. Baba, "Corrosion Inhibition of Copper by Potentiostatic Anodization in Triazinedithiol Solutions", 9th APCCC, Proceedings Vol 1, p791, November, 1995, Kaoshung
- (7) H. Baba, T. Kodama, "Corrosion Inhibition of Copper by Potentiostatic Anodization in Triazinedithiol Solutions", Corrosion Science, Vol No.3(1997)
- (8) 田原晃, 小玉俊明 Kelvin Probe による金属電極の電位分布測定, 材料と環境, 投稿中

# チオール保護トリアシンチオールの分子設計及び合成研究

基盤研究  
環境性能研究部  
馬場晴雄, 小玉俊明  
組織制御研究部  
三井達郎  
平成5年度～平成7年度

## 要 約

トリアシンチオール類(TDT)溶液中における銅の反応性及び定電位電解法について電気化学的に検討し、表面処理による最適電解条件を得る目的で研究を行った。また、表面処理を施した銅の腐食抑制効果について評価するとともに、TDTの腐食抑制機構及び銅との結合状態の解明を行った。種々のTDT溶液中における銅の定電位分極曲線において、1.0Vvs.SCE付近の電位でアノード電流のピークを示した。このピーク電流値における電位E<sub>a\_max</sub>はTDTのアルキル基(-R)の種類によってわずかに影響した。TDT溶液中で定電位電解した銅の耐食性は浸漬試験及び電気化学的方法によって評価した。その結果、E<sub>a\_max</sub>で定電位電解処理した銅は最も高い耐食性を示した。3%NaCl溶液中におけるアノード分極測定では、腐食電流はアルキル基の炭素量の増加とともに低下することが明らかになった。また、銅表面に生成したアルキル鎖の長いTDTによる重合皮膜は高撥水性を示すとともに、耐食性を増大した。

銅管は有機溶剤中で脱脂、洗浄後の残査分によって局部的な腐食を起こす。この腐食は有機酸蒸気すなわち脱脂洗浄で使った溶媒の分解生成物である酢酸及びギ酸の凝縮によって引き起こされる。この腐食は食孔内をトンネル状に枝分かれしながら進行するため、しばしば“蟻の巣状”腐食と呼ばれている。蟻の巣状腐食の実験室における試験はギ酸あるいは酢酸及び劣化した各種塩素系有機溶剤の蒸気を含む湿潤大気中に銅管を暴露して再現した。この腐食の発生のメカニズムについて解明した。

## 1 トリアシンチオール溶液中における銅の定電位電解法における腐食抑制

### 1. 1 緒 言

腐食抑制剤として使用したトリアシンチオール(NC(SH)NC(SH)NC-R, 以下にTDTと記す)はチオール基(-SH)とアルキルアミン基(-R)の両方を持っている。TDTは以前から銅及び他の金属と高い反応性を示すことで知られており、強い化学結合によって金属上に緻密で安定な表面皮膜を生成する<sup>1),2)</sup>。チオール基はCu-S結合のほかにS-S結合によってポリマーを形成する性質を持っている<sup>2)</sup>。アルキルアミン基は撥水性で且つ電気的絶縁性を有する緻密なTDT皮膜を与えるので、銅表面上に安定な耐食性皮膜を生成させることができ期待できる。TDTと金属との浸漬処理はジスルフィド結合(S-S結合)の生成反応によって腐食抑制作用を示した<sup>2)~5)</sup>。TDTは循環冷却水系装置などで使用される銅材料の防食剤として有効であることが示されている<sup>6)</sup>。

本研究はTDTの腐食抑制剤のメカニズムを明らかにすることと、金属表面上に緻密で安定な表面皮膜を形成させる処理法を提案することから成っている。さらに、腐食抑制剤としてより効果的なアルキルアミン族の分子構造設計に指針を与えた。

### 1. 2 実験方法

#### 1. 2. 1 試料と試薬

板状及び管状試料はりん脱酸銅(JIS H3300 C1220-OL)板及び管から切り出した。試料は20×40×1mm, 30×50×1mmの板状及び外径9.52mm長さ100mm厚さ0.35mmの銅管を用いた。試料はエメリー研磨紙#1200まで湿式研磨後、アセトンで超音波脱脂、アルコール洗浄、水洗乾燥して実験に供した。表1は本実験に使用した種々のTDT類とその略名を示す。

表1 トリアシンチオール類とその略名

-R	略 名
-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	DBN
-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	AFN
-N(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	DAN
-N(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	n-DON
-SH	TTN
-NHC <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	ON
-NHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TBN
-N(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	DBeN
-N[CH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	iso-DON
-N[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	iso-BtN
-NC <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	F15Allyle

### 1. 2. 2 電気化学的測定及びアノード処理

電気化学測定は5mMTDT類のナトリウム塩と0.1M $\text{Na}_2\text{CO}_3$ を含む溶液を電解液とし、作用極に銅板(露出面積1cm<sup>2</sup>)、対極に白金板を用いて行った。電位は50mV/minの電位走査速度で自然浸漬電位からアノード方向に走査し、動電位アノード分極測定を行った。分極測定の間、溶液温度は40°Cに保持した。電位は飽和カロメル電極(SCE)基準で測定した。分極曲線より種々のTDTの最大電流値( $E_{a\ max}$ )における電位値を決定した。TDTの保護的な皮膜を生成させるために、銅試料は5mMTDT類のナトリウム塩を含む0.1M $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中でアノード処理を行った。アノード電流はあらかじめ決定した最大電流値( $E_{a\ max}$ )における電位で定電位的に銅試料に適用した。最大電流値が明白でない場合はアノード酸化電位が観察された電位で定電位电解を行った。また、比較材として、銅試料を5mMベンゾトリアゾール(BTA)溶液中で70°C、5分浸漬処理したもの用いた。

アノード皮膜の構造及び特性はフーリエ変換高感度反射赤外分光分析(FTIR)、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)及び接触角測定によって調べた。反射FTIR法の適用はアノード酸化した銅の皮膜を剥離することなく分析できた。GPCによる分子量分布の測定において、アノード酸化した銅試料はテトラヒドラジン( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , THF)中に浸漬して皮膜を溶解し、そのアノード酸化皮膜を含むTHFをゲル浸透クロマトグラフィーへ注入した。また、アノード酸化皮膜の撥水性は金属表面上に水滴を落下して接触角を測定することによって求めた。

### 1. 2. 3 TDT処理した銅の腐食試験

アノード処理した銅及び無処理の銅については、電気化学測定及び溶解試験によって評価を行った。銅の耐食性に及ぼす電気化学的な評価は、TDT溶液中でアノード処理及び浸漬処理した銅試料をアルコール洗浄後、25°C, 3% $\text{NaCl}$ (pH6.6)溶液中で分極測定により行った。また、アノード処理した銅は静止状態で25°C, 4h, 0.1M $\text{HCOONa}$ (pH6.8)溶液中に浸漬することによって、耐食性を評価した。腐食抑制効果は処理したものと無処理のものの溶解速度の比によって評価した。この場合の腐食速度は試験溶液中に溶出した銅イオン量を原子吸光分光分析(AAS)により決定した。

### 1. 3 結果及び考察

図1-a及び-bは40°Cの各種TDTを含むアルカリ溶液中における銅の動電位アノード分極曲線を示す。TDTの濃度はすべて5mMである。銅試料を自然浸漬電位からアノード方向に動電位分極すると、アノード電流は0.8V vs SCE付近から急激に増加し、最大電流値 $E_{a\ max}$ を示したのち減少する。 $E_{a\ max}$ の値はTDTの種類によって変化する。各種TDT溶液中における最大電流値の電位で定電位电解して銅表面にアノード処理を施した。最大電流値が-SHのよう

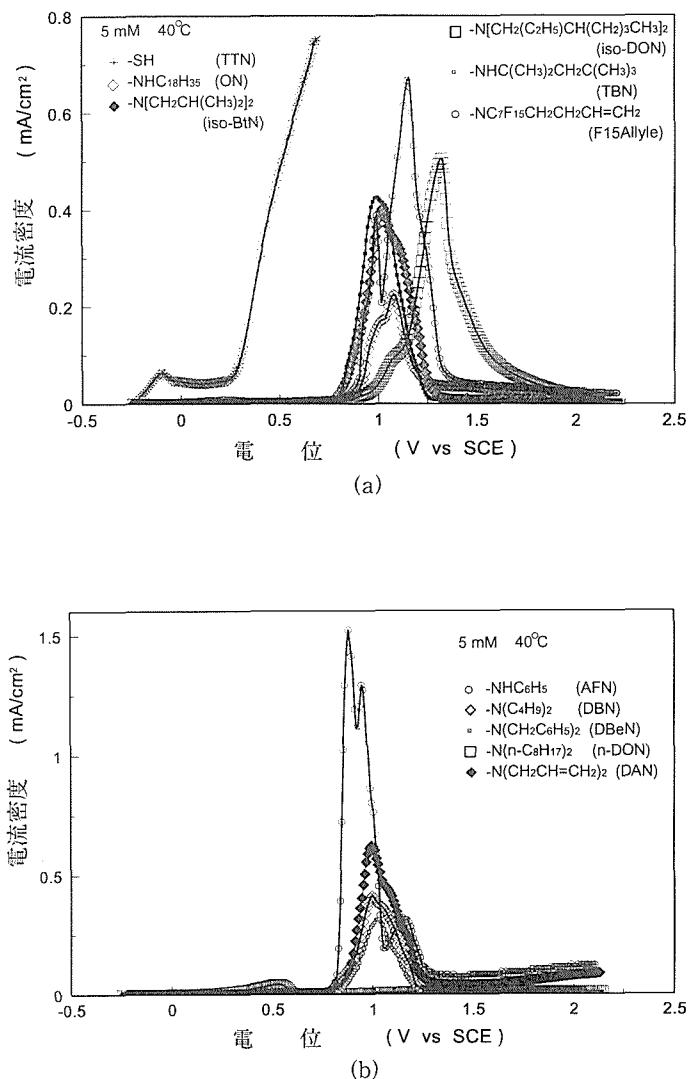
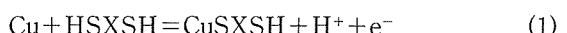


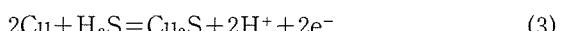
図1 5mM 各種 TDT 溶液中における銅の動電位アノード分極曲線

に明白でない場合は $E_a = 0.5\text{ V}$  vs. SCE付近の卑な電位を選んだ。

Cu-TDT結合反応及びTDT重合反応は(1)式、(2)式に示す。



ここで、TDTはHSXSHで表し、解離しないと仮定する。硫化水素に類推して、式(1)の電位は式(2)の電位より卑になると考えられる。Cu-Sの生成反応及び硫化水素によるS-S重合(あるいはS元素としての沈殿)は次のように表わすことができる。相当する平衡電極電位はpH及び硫化水素濃度の関数として与えられる。



$$E = -0.303 - 0.0296 \log [\text{H}_2\text{S}] - 0.0591 \text{pH} \quad (V \text{ vs. SHE}) \quad (4)$$

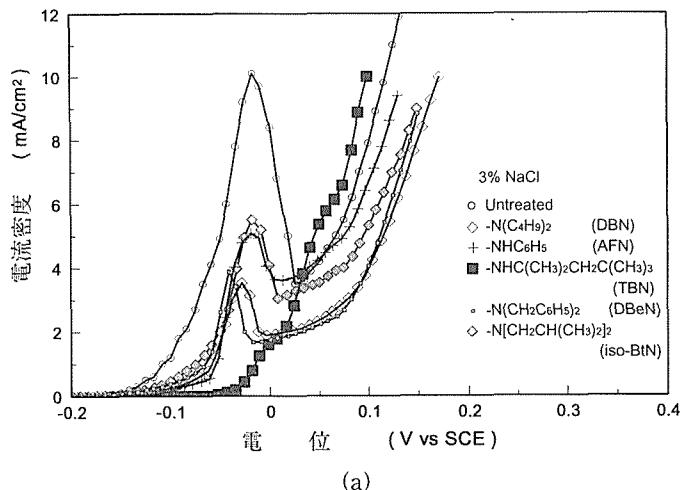


$$E = +0.144 - 0.0296\log[\text{H}_2\text{S}] - 0.0591\text{pH} \quad (V \text{ vs. SHE}) \quad (6)$$

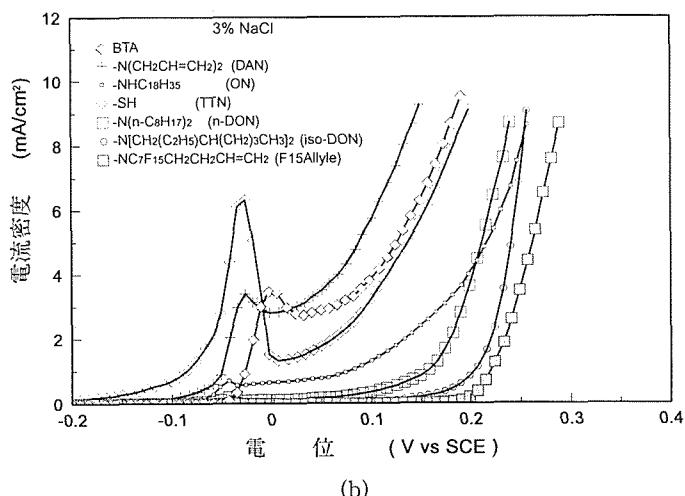
硫化水素の場合、Cu-S 結合は水素発生より低い電位で起こる。

これに反して、硫黄元素としての析出あるいは重合は水の安定領域の電位で起こる。溶解した酸素は非常にゆっくりした反応ながら、重合あるいは硫黄元素(S<sup>0</sup>)を沈殿するよう作用する。TDT の重合反応は溶解した酸素によっても起こるが、アノード酸化することによってその重合反応をさらに加速することができる。

図2-a 及び-b はアノード処理した銅試料について、3% NaCl 溶液(pH6.6)中でアノード分極測定を行った結果を示す。この溶液において、銅は1価すなわち CuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>で溶解するものと考えられる。アノード処理した銅の電流ピークは無処理の銅のそれよりも低く抑えられることがわかる。



(a)



(b)

図2 各種 TDT 溶液中で定電位電解した銅の3%NaCl 中におけるアノード分極曲線

TDT 溶液中で銅をアノード処理した場合、重合によって銅表面上の被覆率及び Cu-TDT 結合の両方とも増大する傾向を示した。アノード分極による電流密度の測定は銅の腐食抑制効果を決定する手段として適用でき、電流密度の低いものは優れた腐食抑制剤であることを観察した。

アルキル鎖中の炭素原子が多く、また、アルキルアミノ基にフッ素を付加した TDT 溶液中でアノード処理した銅はアノード分極曲線における電流密度の減少が著しく、アノード反応を抑制することが明らかになった。すなわち、-N(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>2</sub>(n-ジオクチルアミン, n-DON), -N[CH<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (iso-ジオクチルアミン, iso-DON) のようなアルキル鎖の長い TDT 及び-NC<sub>7</sub>F<sub>15</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub> (F15Allyle) のようなアルキルアミノ基にフッ素を付加した TDT は腐食抑制剤として著しい抑制効果を示した。表2は0.1M HCOONa(pH6.8)溶液中における銅の溶出に及ぼす定電位電解した種々の TDT 類の腐食抑制率を示す。腐食速度は溶解した銅を化学分析によって決定した。抑制率(IE)は IE(%) = 100 × (1 - CR/CR<sup>0</sup>) として求めた。ここで、CR<sup>0</sup>は無処理の銅の腐食速度、CR は TDT 溶液中でアノード処理した銅の腐食速度である。図2で観察された傾向と一致して、アルキル鎖の長いアルキルアミンの TDT すなわち n-DON あるいは iso-DON は高い腐食抑制率を示した。これらの試料は30日の浸漬試験後でも金属光沢を示した。表3は種々の TDT 溶液中で処理した銅試料の水滴下による接触角を示す。この結果より、アノード酸化によって接触角が増大することを観察した。接触角が大きくなるほど銅表面は高撥水性になるとともに、腐食抑制率も高くなることが明らかになった。

私たちは銅の腐食抑制に及ぼすアノード酸化電位の影響について検討を行った。銅試料は40°Cの5mM iso-DON 溶液中において、アノード電位0.5V, 1.32V 及び1.70V vs.

表2 各種 TDT 溶液中で定電位電解した銅の腐食抑制率

R-TDT <sup>1)</sup> -R	略名	CR <sup>2)</sup> (μg/cm <sup>2</sup> ·h)	IE <sup>3)</sup> (%)	Ea <sup>4)</sup> (V vs SCE)
Bare Cu		0.594	-	-
-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	DBN	0.172	71.0	1.05
-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	AFN	0.781	-31.5	0.90
-N(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	DAN	0.250	57.9	1.00
-N(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	n-DON	0.063	89.4	1.00
-SH	TTN	0.219	63.1	0.30
-NHC <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	ON	0.063	89.4	1.07
-NHC(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TBN	0.641	-7.9	1.00
-N(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	DBeN	0.141	76.3	1.05
-N[CH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	iso-DON	0.109	81.7	1.32
-N[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	iso-BtN	0.250	57.9	1.00
-NC <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	F15Allyle	0.156	73.7	1.16

0.1M NaCOOH(pH6.8), 25°C, 4h

1)トリアシンチオール 2)腐食速度 3)抑制率 IE(%) = 100(1 - CR/CR<sup>0</sup>)

4)アノード電解電位

表3 各種TDT溶液中で定電位電解した銅表面上の接触角

R-TDT <sup>1)</sup> -R	略名	$\theta^2)$ (度)
Bare Cu		67.0
-N(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	DBN	83.0
-NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	AFN	79.2
-N(CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	DAN	83.3
-N(n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	n-DON	92.2
-SH	TTN	80.4
-NHC <sub>18</sub> H <sub>35</sub>	ON	96.9
-NHC(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	TBN	88.4
-N(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	DBeN	79.6
-N[CH <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	iso-DON	91.8
-N[CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	iso-BtN	82.0
-NC <sub>7</sub> F <sub>15</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	F15Allyle	107.1

1)トリアシンチオール

2)銅表面の水滴下による接触角

SCEで定電位電解処理を行った。アノード処理した試料は25°C, 3%NaCl溶液中でアノード分極測定によって腐食抑制効果を評価した。その結果は図3に示した。自然浸漬処理(Esp)したもののは高いアノード電流密度を示し、銅の溶出が観察される。低電流密度領域内の0.5V vs.SCEの低い電位でアノード処理した試料は卑な電位でアノード電流の上昇を示した。これに対して、ピーク電流値、それ以上の1.32V及び1.70V vs.SCEでアノード処理した試料についてはアノード電流密度の減少がみられ、-0.1V~+0.2V vs.SCEの範囲でアノード電流の上昇を抑制する。このように、銅はより貴な電位で定電位電解した場合、低いアノード電流挙動を示すことが明らかになった。

銅の腐食抑制に対するアノード酸化電位の依存性を調べ

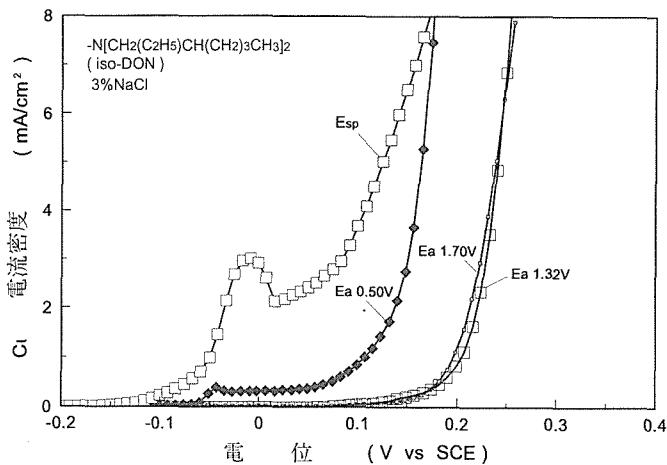


図3 TDT(iso-DON)溶液中の各電位で定電位電解した銅の3%NaCl中におけるアノード分極曲線

るために、銅の表面皮膜構造について分析を行った。図4はそれぞれE<sub>Sp</sub>, E<sub>a</sub>max=0.5V, 1.32V及び1.70V vs.SCEで定電位電解処理した銅表面皮膜の赤外吸収スペクトルを示す。1520cm<sup>-1</sup>付近の吸収はピリジンやピロールに観察されるもの<sup>2),6)</sup>と同じ吸収と推測され、チオール型の存在を示すC=N結合に由来するC=N伸縮吸収だと確認できる。これより、銅の表面皮膜はTDTから成っていることが明らかになった。しかし、FTIRの結果のみではアノード酸化電位に依存する多くの構造変化を観察することができない。

図5は5mM iso-DON溶液中において銅を自然浸漬処理及び各電位で定電位電解処理した皮膜のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)を示す。クロマトグラフの強度は溶媒中に溶解した皮膜の分子量の対数の関数としてプロットした。曲線E<sub>Sp</sub>は印加電流なしの自然浸漬処理した銅の皮膜の分子量分布を示す。曲線はそれぞれ0.02V, 0.5V, 1.32V及び1.70V vs.SCEで定電位アノード酸化によって処理したものに相当するE<sub>a</sub>0.02V, E<sub>a</sub>0.5V, E<sub>a</sub>1.32V及び

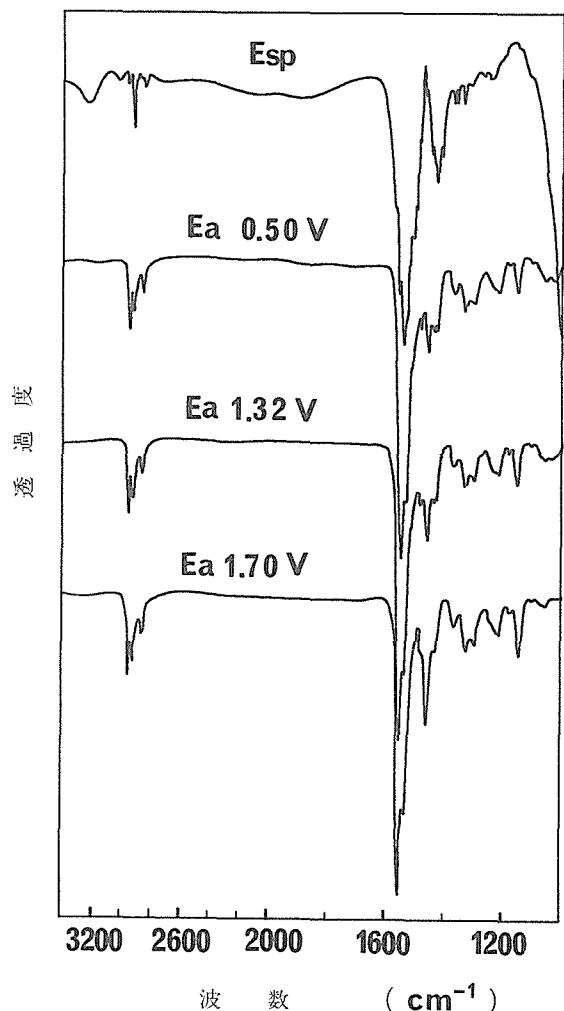


図4 TDT(iso-DON)溶液中の各電位で定電位電解した銅表面皮膜のFT-IRスペクトル

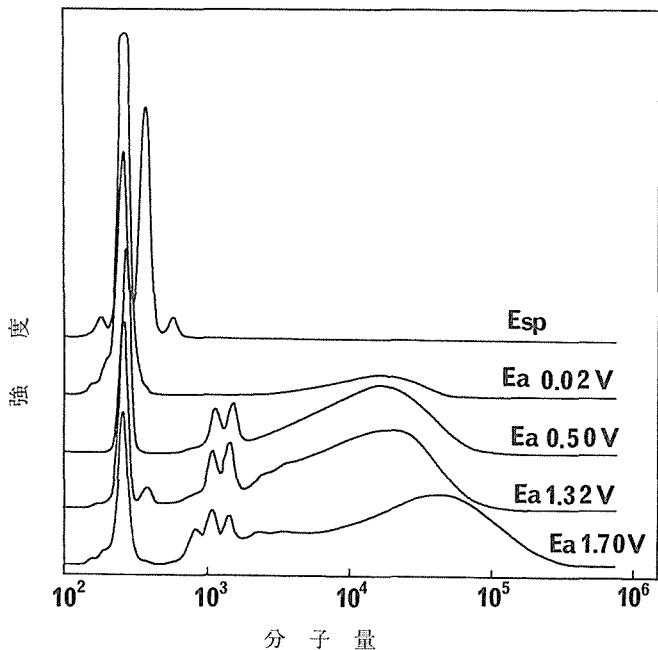


図5 TDT(iso-DON)溶液中の各電位で定電位電解した銅表面皮膜の分子量分布

Ea1.70Vとして示した。これらの結果より、自然浸漬処理(Esp)で生成した皮膜は重合(DON-TDTの質量は384)していないことを示した。すなわち、溶解している酸素は重合に寄与しないことを示している。曲線Espに示されるように、モノマーのピークの割れはCu-TDT化合物の形成に起因するだろう。iso-DONはEa0.5V以上の電位で定電位アノード酸化処理することによって、分子量1,000～50,000の重合を示した。(分子量は対数スケールでプロットした。)

表4はiso-DON及びF15Allyle中で自然浸漬処理及び各電位で定電位アノード酸化処理した銅の腐食抑制率及び

接触角との関係を示す。最大電流密度におけるアノード酸化処理は高い接触角及び高い腐食抑制率を示した。本研究から、TDTのより高い重合は銅表面を保護性にすることによって耐食性を与えることがわかった。

#### 1.4 結論

銅に対するトリアジンチオール(TDT)の腐食抑制効果を評価した結果、以下のような結論が得られた。

(1) 銅の腐食はトリアジンチオール中でアノード酸化処理することによって大きく抑制された。

(2) アルキル鎖の長いn-及びiso-ジオクチルアミン(DON)トリアジンチオール溶液中で定電位電解処理した銅は高い撥水性を示すとともに、高い腐食抑制率を得た。

(3) 銅表面への印加アノード電流はTDTの重合及び表面皮膜成長の両方を増大する。これはFTIR及びゲル浸透クロマトグラフィーによって証明した。

(4) 銅表面に生成したTDTの重合皮膜は高撥水性を示すとともに、耐食性を増大する。

## 2 濕潤有機酸蒸気中における銅の局部腐食

#### 2.1 緒言

銅は高熱伝導性、耐食性等に優れ、且つ接合性、加工性にも優れているため、冷凍空調機器の熱交換器管や冷媒用配管として広く使用されている。近年、これらの銅管に配管系や貯蔵槽系に見られるような孔食タイプとは異なった局部腐食が起こっていることが報告されている<sup>7,8)</sup>。この腐食は加水分解した塩素系有機溶剤中で洗浄、処理した銅管で起こることが経験的に観察されている。銅管の腐食現象は給水給湯中で起こるType 1あるいはType 2孔食と形態学上異なっており、食孔内をトンネル状に枝分かれしながら進行する特徴がある。これは形態学上蟻の巣に似た形状を示していることから蟻の巣状腐食と名付けられている<sup>7,8)</sup>。能登谷<sup>9)～12)</sup>はギ酸あるいは酢酸を含んだ湿潤大気中で蟻の巣状腐食を再現できることを最初に報告した。これ

表4 TDT類溶液中の各電位で定電位電解した銅の腐食抑制率と接触角の関係

R-TDT <sup>1)</sup> -R	略名	Ea <sup>2)</sup> (V vs SCE)	IE <sup>3)</sup> (%)	θ <sup>4)</sup> (度)
<chem>-N(CH2(C2H5)CH(CH2)3CH3)2</chem>	iso-DON	Esp	60.6	91.1
		0.50	71.0	90.7
		1.32	81.7	91.8
		1.70	92.1	92.0
<chem>-NC7F15CH2CH2CH=CH2</chem>	F15Allyle	0.50	-26.3	101.7
		1.00	52.7	105.2
		1.16	73.7	107.1
		1.70	86.9	106.2

1) トリアジンチオール

2) アノード電解電位

3) 抑制率

4) 銅表面の水滴下による接触角

を契機に一連の研究が活発に行われた<sup>13)14)</sup>。

蟻の巣状腐食を起こす有機酸は金属の洗浄に使用される塩素系有機溶剤の分解生成物であることが知られている。高橋らは<sup>15)~18)</sup>同様な腐食形態は銅管の製造工程中使用した潤滑剤の劣化によって起こることを再現した。彼らはまた銅管の腐食に及ぼす有機酸の持つアルデヒドの還元試薬の共存による影響について研究を行った。その結果、アルデヒドは局部腐食を加速し、金属状態まで酸化物を還元することによって銅酸化物皮膜を破壊することを明らかにした。また、合金による蟻の巣状腐食の抑制は宮藤ら<sup>19)</sup>によって報告された。彼らはMnやMgの添加は耐食性を向上するのに有益であったことを示した。

本研究において、私たちは種々の濃度のギ酸及び酢酸蒸気を含む湿潤大気環境中に銅試料を暴露して、蟻の巣状腐食の実験室的な再現について報告する。また、銅と有機酸との相互作用について検討する。水分添加後、加熱還流及び紫外線照射による劣化試験は銅管の脱脂洗浄剤として使用されている各種塩素系有機溶剤を用いて行った。劣化した溶剤は腐食試験に使用した。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 腐食試験

供試管は外径9.52mm、肉厚0.41mm、長さ100mmの軟質りん脱酸銅管(JIS H3300 C1220)を用いた。この試験片は内径12mmのガラス製試験管に入れ、上端約8mmを出し内容積1ℓのガラス製密閉容器内に斜めに置いた。この容器内には $10^{-3}$ ~1vol%ギ酸及び酢酸溶液を100mL入れ、十分に酸素ガスで置換後密閉し、室温で40日間暴露した。水や酸の凝縮は銅表面上で生ずるため容器は完全に密閉した。試験装置は図6aに示した<sup>13)</sup>。

腐食試験後、銅試料の上端部(気相部)を切断し、樹脂に埋め込み研磨後、断面を光学顕微鏡で観察した。試験後の試料表面の変色部及び腐食生成物についてX線回折(XRD)、フーリエ変換赤外分光分析(FTIR)により分析した。気相中のギ酸、酢酸濃度は図6bに示すようなガラス製密閉容器内に置いたアルカリろ紙に吸着させ、それらの抽出溶液をDionex社製イオンクロマトグラフィーにより測定した。

### 2. 2. 2 塩素系有機溶剤の劣化試験

熱分解及び紫外線照射による劣化試験は1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、メチレンクロライドの4種類の特級試薬を用いた。熱分解は各溶剤190mLにイオン交換水10mL添加(5%水分添加)し、沸騰状態で48時間加熱還流後冷却した。加熱還流後、溶剤の分解生成物は劣化した溶剤中へ同じ容量の水を加えることによって水相中に抽出した。これをイオンクロマトグラフィーで分析した。その電気電導度及びpHも測定した。さらに劣化させる目的で、熱劣化した溶剤の一部は200mLの石英ガラス製試験管に入れ、キセノンランプ30W/m<sup>2</sup>で98h

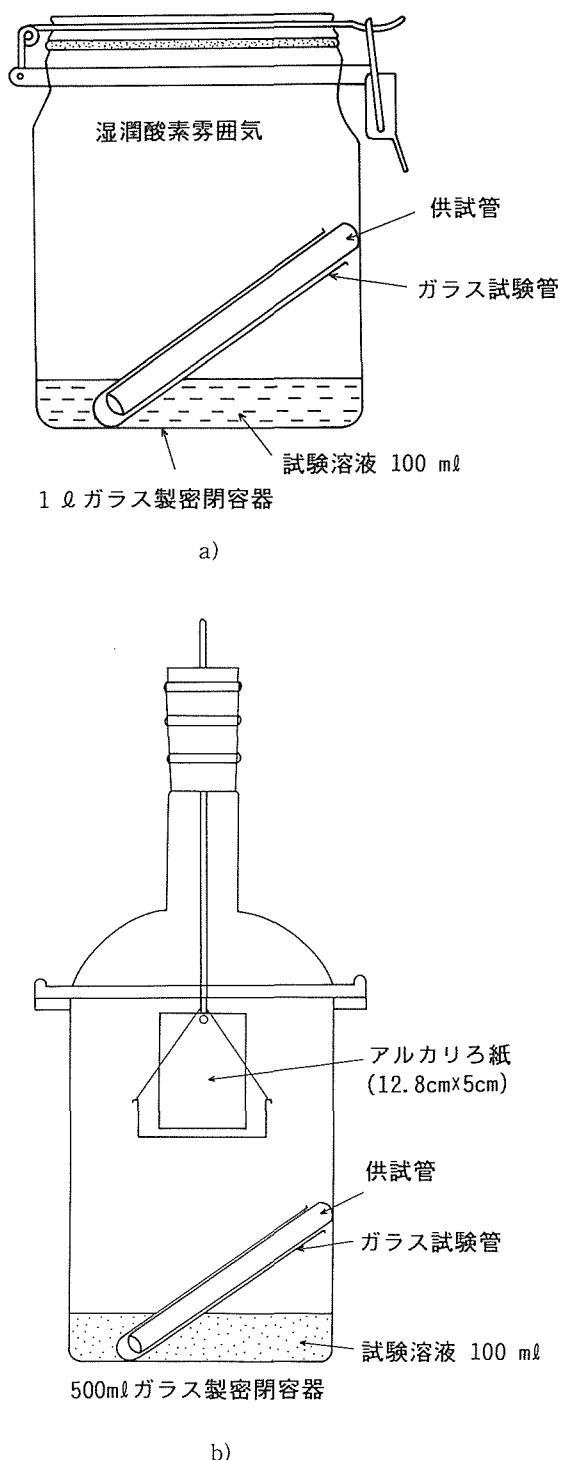


図6 a)銅管に及ぼす蟻の巣状腐食の再現試験装置  
b)気相中における有機酸捕集試験装置

紫外線照射し、腐食試験に用いた。

## 2. 3 結果及び考察

図7は0.01~1%酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )溶液の湿潤大気環境中で生成した銅の局部腐食の断面の光学顕微鏡写真を示す。0.1% $\text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液の湿潤大気環境中で起こる蟻の巣

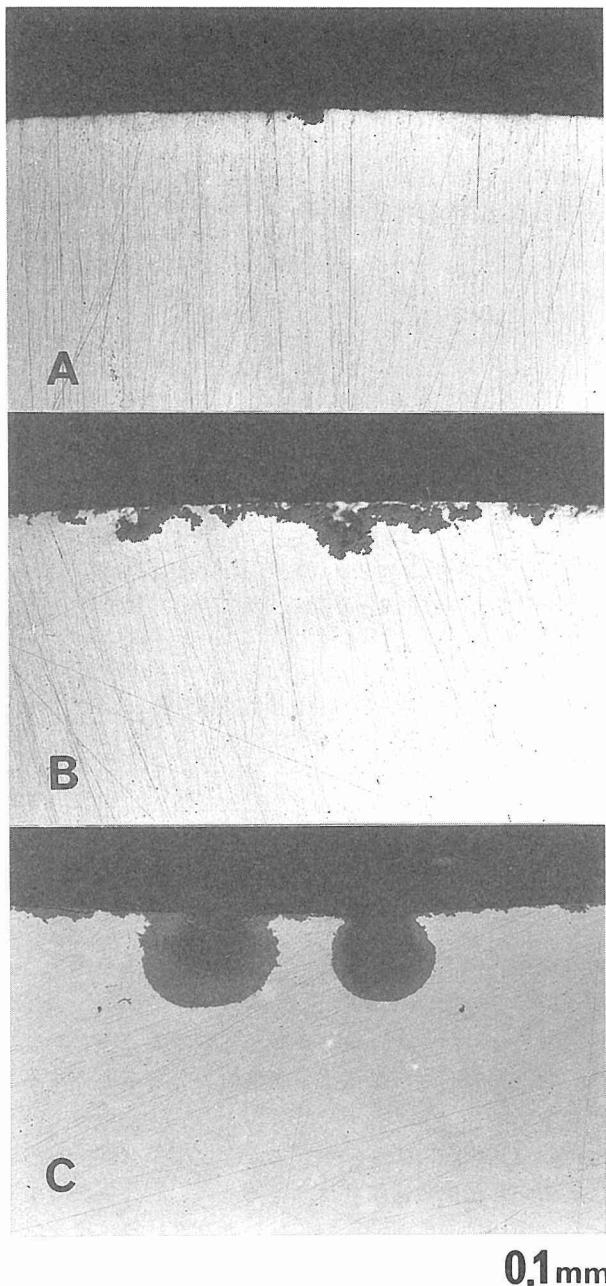


図 7 A) 0.01% B) 0.1% C) 1% 酢酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )の湿潤大気環境中で起こった銅の局部腐食

状腐食は図 7 B に示すようにトンネル状で枝分かれした特徴を有している。図 7 C から明らかなように、酢酸濃度が高くなると食孔の形態は球状に変化することが確認された。また、図 7 A に示すような 0.01% より低い濃度の酢酸環境中では蟻の巣状腐食はほとんど起らなかった。

図 8 は 0.005~1% ギ酸( $\text{HCOOH}$ )溶液の湿潤大気環境中で生成した銅の局部腐食の断面の光学顕微鏡写真を示す。これらの写真から、ギ酸環境中における食孔内の枝分かれは酢酸中よりも激しくなることを確認した。図 8 C,D のように、0.1~1%  $\text{HCOOH}$  の湿潤環境中で起こる食孔は典型

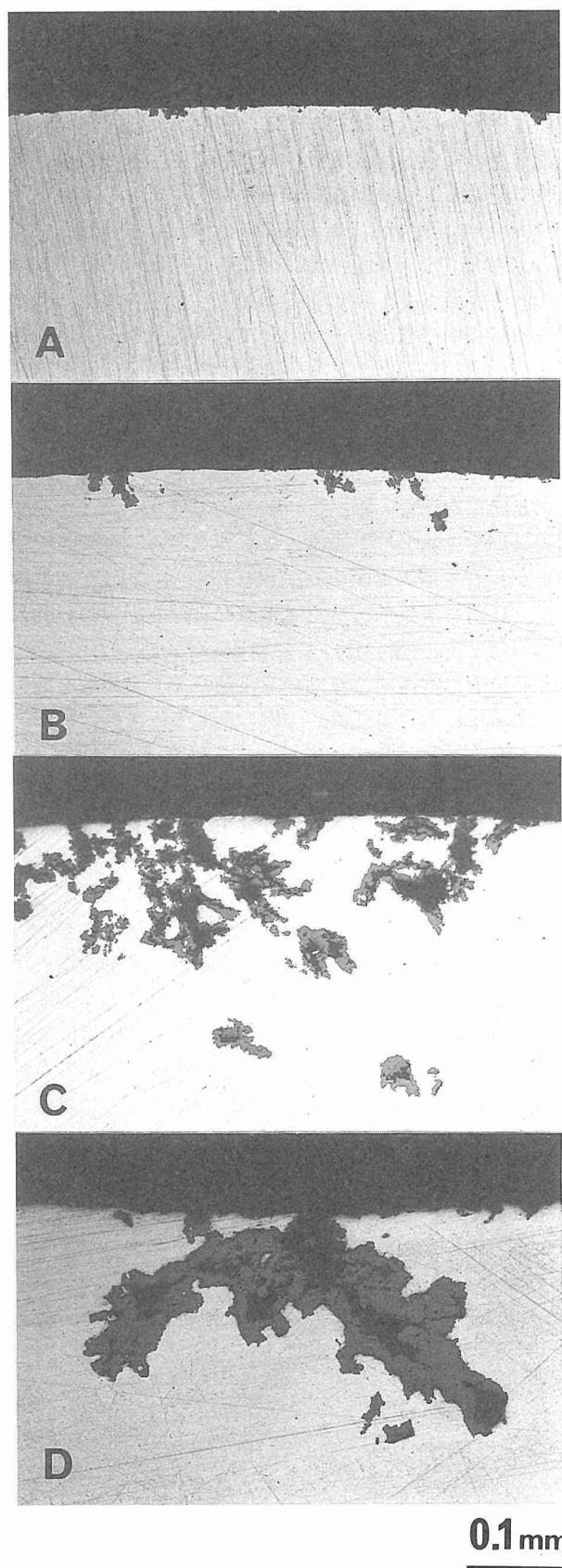


図 8 A) 0.005% B) 0.01% C) 0.1% D) 1% ギ酸( $\text{HCOOH}$ )の湿潤大気環境中で起こった銅の局部腐食

的な蟻の巣状腐食を示した。このように、蟻の巣状腐食は酢酸環境中よりギ酸環境中で典型的な特徴を示した。1% CH<sub>3</sub>COOH 溶液の湿潤大気環境中に暴露した銅表面は全面に緑青色の腐生成物の生成が認められた。

銅表面の変色は酢酸あるいはギ酸濃度の増加とともにすばやく起こる。1%CH<sub>3</sub>COOH 溶液の湿潤大気環境中では銅表面全体は緑青色の腐生成物で覆われ、0.01~0.1% CH<sub>3</sub>COOH では暗紫色を示し、これより薄い溶液中では金属光沢を保持した。図6 b に示すようなアルカリろ紙法によって気相中の酸濃度を分析した結果、気相における酸濃度は液相濃度に比例する（ヘンリーの法則）ことが証明された。X線回折及びFT-IRによる分析の結果、銅表面の黒色に変色した皮膜は Cu<sub>2</sub>O から成っており、盛り上がった緑青色の生成物は Cu(II) のギ酸塩あるいは酢酸塩であることが明らかになった。この緑青色の盛り上がった腐生成物は副生成物として沈殿したものである。腐生成物の分析から有機酸の Cu(I) 化合物は存在しないことを確認した。私たちが以前行った温水中における銅管の孔食の研究において<sup>20)</sup>、外層の固くて緻密な CuO 皮膜は孔食発生の臨界値以上に電極電位を高める役割りをすることを観察した。温水中における孔食の事例に反して、ギ酸及び酢酸溶液の湿潤大気環境中で生成した銅の外層表面皮膜は Cu<sub>2</sub>O から成っていた。

表5は塩素系有機溶剤の熱分解生成物の化学分析結果を示す。5%水分添加した塩素系有機溶剤試薬を沸騰状態で48h 加熱還流後、水相中に抽出した。熱分解によってpHの低下と電気電導度の増加が認められた。試験した溶剤のなかでは、1,1,1-トリクロロエタンが最も早く酢酸塩、ギ酸塩及び塩化物イオンに分解される。図9は5%水分添加した 50%1,1,1-トリクロロエタンの加熱還流時間に及ぼす分解生成物の濃度の関係を示す。分解生成物である有機酸及び塩化物イオンの濃度は加熱還流時間とともに増加した。加熱還流時間が長く且つ水分添加量が多いほど有機酸及び塩化物イオンの生成量は多くなり、pHは低下した。また、加熱還流を行わなかった溶剤は分解生成物にほとんど変化がなく劣化しなかった。表6は1,1,1-トリクロロエタンの

表5 加熱還流(5%水分添加)後における各種塩素系有機溶剤の分解生成物の化学分析

溶 剂	イオン濃度 mg/l				pH	電導度 $\mu\text{S}/\text{cm}$
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	ジクロロ酢酸		
1%1,1,1-トリクロロエタン	6.7	0.1	15.8	-	3.5	153
10%1,1,1-トリクロロエタン	12.6	0.4	19.5	-	3.4	192
50%1,1,1-トリクロロエタン	41.6	6.6	69.1	-	2.8	549
10% トリクロロエチレン	0.1	0.1	1.0	0.2	5.6	4.9
50% トリクロロエチレン	0.3	1.5	7.5	1.9	3.7	80.2
50% テトラクロロエチレン	1.2	1.0	20.7	-	4.3	79.6
50% メチレンクロライド	0.2	0.1	1.0	-	7.6	17.0

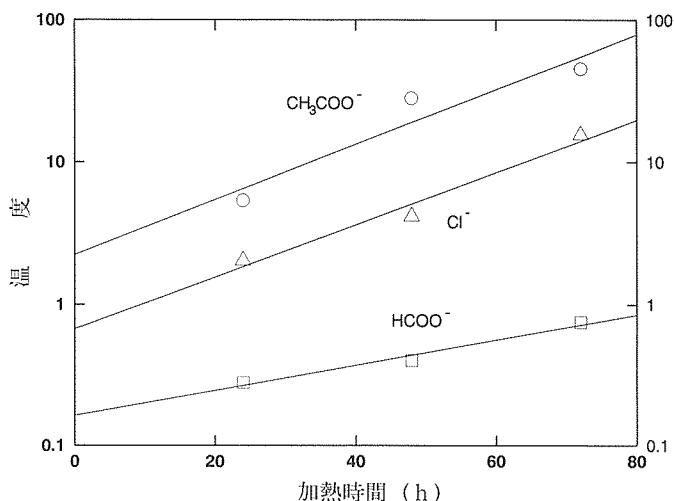


図9 50%1,1,1-トリクロロエタン(5%水分添加)の加熱還流時間と分解生成物濃度の関係

表6 加熱還流(5%水分添加)後紫外線照射した50%1,1,1-トリクロロエタンの分解生成物の化学分析

溶 剤	イオン濃度 mg/l			pH	電導度 $\mu\text{S}/\text{cm}$
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>		
50%1,1,1-トリクロロエタン	26.6	48.9	18.3	3.2	300

紫外線劣化による分解生成物の化学分析結果を示す。1,1,1-トリクロロエタンは加熱還流後(5%水分添加)、48h 紫外線照射を行った。表5及び6から比較すると明らかなように、紫外線照射は酢酸塩よりギ酸塩の分解を促進することがわかった。

銅の腐食試験は図1に示すような塩素系有機溶剤の分解生成物の存在する密閉ガラス容器内の湿潤大気環境中で行った。図10は加熱還流後の1,1,1-トリクロロエタン気相中で起こった銅の蟻の巣状腐食の断面光学顕微鏡写真を示す。この腐食溶液は加熱還流した1,1,1-トリクロロエタンと水を1:1に混合して調製した。図11は加熱還流後、紫外線照射した50%1,1,1-トリクロロエタン気相中で起こった銅の蟻の巣状腐食の断面光学顕微鏡写真を示す。図10及び11に示す腐食形態はギ酸(図8)で生成したものと同様で、蟻の巣状腐食の発生には1,1,1-トリクロロエタンの分解生成物であるギ酸の生成による可能性を明らかにした。トンネル状で枝分かれした蟻の巣状腐食は紫外線照射後の劣化した溶剤中でも起こることがわかった。これは分解生成物中のギ酸が多量に存在するためである。

銅の電位-pH図はそれぞれ図12及び13示すように、Cu-酢酸塩とCu-ギ酸塩を含む溶液から成っている。電位-pH図の作図において、溶解した銅イオンの総濃度は10<sup>-3</sup>mol·kg<sup>-1</sup>、酢酸あるいはギ酸イオンは10<sup>-1</sup>mol·kg<sup>-1</sup>と仮定し

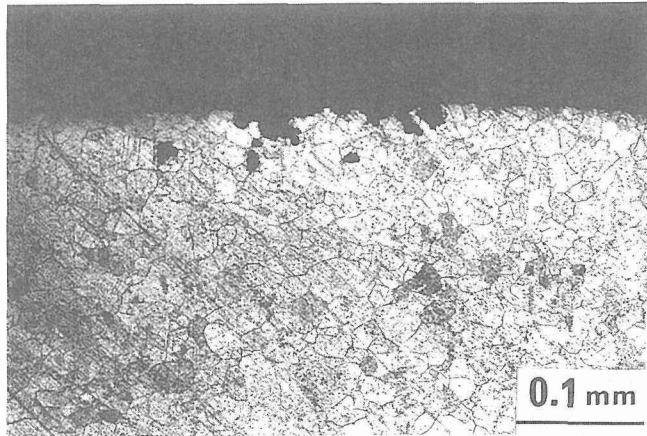


図10 加熱還流した50%1,1,1-トリクロロエタンの温潤大気環境で起こった銅の蟻の巣状腐食断面の光学顕微鏡写真

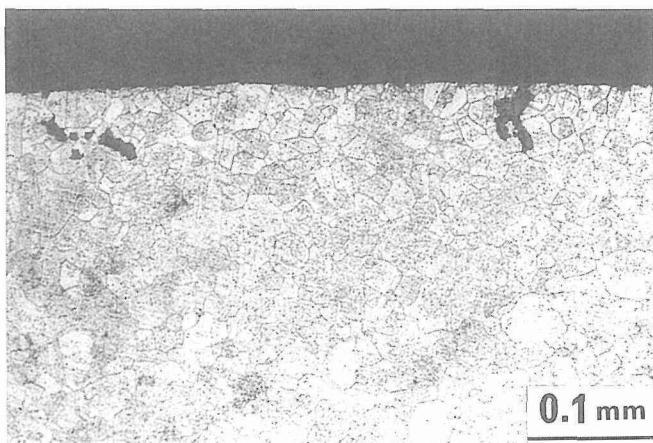


図11 加熱還流後紫外線照射した50%1,1,1-トリクロロエタンの温潤大気環境で起こった銅の蟻の巣状腐食断面の光学顕微鏡写真

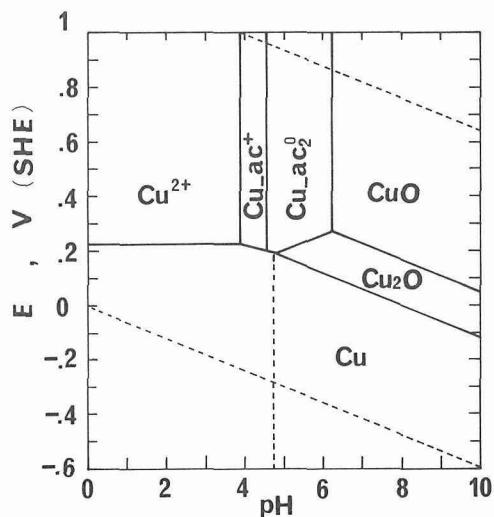


図12 酢酸塩(ac)を含む溶液中における銅の電位-pH 図  
溶解した銅イオンの総濃度 $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  
酢酸イオン $10^{-1}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ と仮定

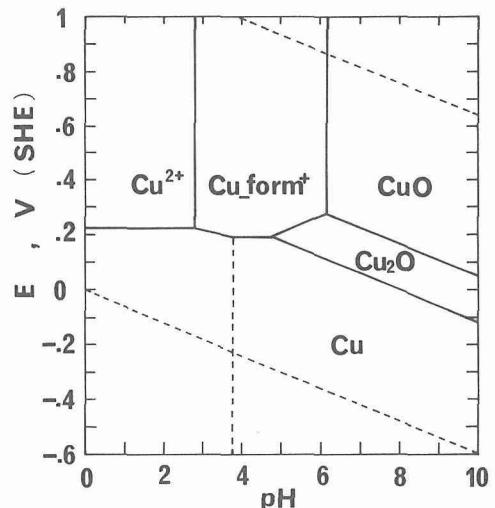


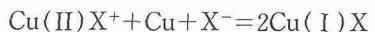
図13 ジ酸塩(form)を含んだ溶液中における銅の電位-pH 図  
溶解した銅イオンの総濃度 $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , ジ酸イオン $10^{-1}\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ と仮定

た。酢酸第二銅及びジ酸第二銅の安定定数はデータ集<sup>21)</sup>から選んだ。

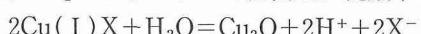
$$\begin{aligned} K_{\text{form}} &= [\text{Cu}_\text{form}^+]/\{[\text{Cu}^{2+}][\text{form}^-]\} = 10^{2.0} \\ K_{\text{a,form}} &= [\text{H}^+][\text{form}^-]/[\text{H}_\text{form}] = 10^{-3.75} \\ K_{\text{ac1}} &= [\text{Cu}_\text{ac}^+]/\{[\text{Cu}^{2+}][\text{ac}^-]\} = 10^{1.67} \\ K_{\text{ac2}} &= [\text{Cu}_\text{ac}_2]/\{[\text{Cu}_\text{ac}^+][\text{ac}^-]\} = 10^{0.98} \\ K_{\text{ac3}} &= [\text{Cu}_\text{ac}_3]/\{[\text{Cu}_\text{ac}_2][\text{ac}^-]\} = 10^{0.42} \\ K_{\text{a,ac}} &= [\text{H}^+][\text{ac}^-]/[\text{H}_\text{ac}] = 10^{-4.76} \end{aligned}$$

ここで, \_form 及び\_ac はジ酸塩及び酢酸塩基を示す。これと同じ表示法は電位-pH 図中にも使用した。第二銅 (Cu (II)) は酢酸及びジ酸とともに可溶性の錯体を作るが、わずかに酸性領域にあるためその安定度は低い。第一銅 (Cu (I)) 錯体の熱力学的データは見当たらないため、図中にその安定領域を含めることができない。しかしながら、Cu (I) 錯体は銅に対する塩化物の作用と同じように、Cu<sub>2</sub>O の安定領域を少なくするようふるまう。これら Cu(I) の錯体 (Cu(I)X で示す。) はジ酸塩あるいは酢酸塩の濃縮した溶液中で存在しなければならない。

食孔入口に近接している溶液中では、Cu<sub>2</sub>O は食孔入口でアニオンの堆積のために Cu(I)X まで溶解する。電位は Cu(I) 状態まで活性溶解できる第二銅／第一銅の酸化還元によって決定される。



Cu(I)X は相対的に安定度が低いため、X<sup>-</sup>に分離する。その結果、Cu<sub>2</sub>O はトンネルの表面上に沈殿する。



あるいは、溶解した酸素によって Cu(II) の錯体へさらに酸化されるだろう。このように、食孔入口における活性化の結合過程及び食孔壁面における比較的早い再不働態化はトンネル状に成りうる機構として説明できる。蟻の巣状腐食

のメカニズムを説明する上で, Cu(I)錯体の存在は重要な役割をふるまう。しかしながら、私たちは電気化学的な分極測定において、 $0.01\sim0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のギ酸塩ではCu(I)錯体の存在を証明することができなかった。おそらくより高い濃度ではその存在が確認されるだろう。Cu(I)の生成物が存在しなくても、有機酸は錯体イオン型になるとによってやや低いpHを保持し、銅の溶解を加速する傾向を示すことがわかった。能登谷<sup>11)</sup>はCu(I)及びCu(II)のギ酸塩の存在を基にした蟻の巣状腐食の類似なメカニズムを提案した。Cu(I)錯体の存在はやがて証明されるであろう。

## 2. 4 結 論

種々の濃度のギ酸及び酢酸を含む湿潤大気環境中に銅管を暴露することによって、蟻の巣状腐食を再現し有機酸と銅との相互作用について明らかにした。さらに、銅管の脱脂洗浄剤として使用している塩素系有機溶剤について、加熱還流及び紫外線照射による劣化試験を行い、分解生成物を分析するとともにこれらを含む環境中に暴露して蟻の巣状腐食を再現し、そのメカニズムについて検討した。蟻の巣状腐食は有機酸蒸気すなわち酢酸あるいはギ酸の凝縮によって再現できることを示した。溶剤の劣化及び酸の凝縮の実験室的模擬試験は熱分解及び紫外線照射で行った。水分添加後、加熱還流した1,1,1-トリクロロエタンはトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンのような他の塩素系有機溶剤よりも酸への分解がより容易に起こるとともに、銅管に蟻の巣状腐食を起こす。加熱還流後、1,1,1-トリクロロエタンを紫外線照射すると、酢酸よりギ酸の生成を加速し、銅管に蟻の巣状腐食を再現した。蟻の巣状腐食はギ酸の増加及び紫外線照射とともに著しくなった。金属の洗浄には1,1,1-トリクロロエタンの使用を避けるようにすること。また、溶剤中に水の混入を避けること。そして、溶剤の劣化に注意することが肝要である。

最後に、本研究に試料の提供と実験に御協力していただいた岩手大学工学部森邦夫教授及び平原英俊助手に感謝の意を表する。

## 参 考 文 献

- 1) 森 邦夫, 中村儀郎, 奥村 実, 宮崎松生: 日本化学会誌, 786 (1977).
- 2) 森 邦夫, 斎藤 実, 中村儀郎: 日本化学会誌, 725 (1987).
- 3) 森 邦夫: 電気化学, 54, 96 (1986).
- 4) 森 邦夫ら: Corros. Sci., 32, 1237 (1991).
- 5) 森 邦夫, 中村儀郎, 奥村 実, 宮崎松生: 日本化学会誌, 1477 (1979).
- 6) G.Tosolini: Chem.Ber., 94, 273 (1961).
- 7) J.O.Edwards, R.I.Hamilton and J.B.Gilmour: Mat. Perform., 16 [9] 18 (1977).
- 8) 山内重徳, 永田公二, 佐藤史朗, 下野三樹雄: 住友軽金属技報, 25, 1 (1984).
- 9) 能登谷武紀, 浜元隆夫, 河野浩三: 防食技術, 37, 110 (1988).
- 10) 能登谷武紀: 防食技術, 39, 315 (1990).
- 11) T.Notoya: J.Mater.Sci.Letters, 10, 389 (1991).
- 12) T.Notoya: Proc.7th APCCC, Beijing, China, 1, 194 (1991).
- 13) 浜元隆夫, 今井正也: 伸銅技術研究会誌, 30, 92 (1991).
- 14) 磯部 剛: 古河電工時報, No.89, 96 (1991).
- 15) 高橋 務, 渡辺雅人, 白石好正, 斎藤 豊, 小川弘晴: 伸銅技術研究会誌, 31, 143 (1992).
- 16) T.Takahashi, Y.Shiraishi, H.Ogawa and M.Watanabe : Proceedings of Advances in Corrosion and Protection (1992).
- 17) M.Watanabe, T.Takahashi, T.Chou, and Y.Shiraishi : Proceedings of 40th Japan Corrosion Conference, p.165 (1993).
- 18) T.Chou, Y.Takizawa, Y.Shiraishi, and M.Watanabe : Proceedings of JSCE Corrosion '94, p.251 (1994).
- 19) M.Miyafuji, R.Ozaki, A.Tsutsui, T.Kuroda and K.Minamoto: Proceedings of 34th Japan Copper and Brass Research Association, p.14 (1994).
- 20) T.Fujii, T.Kodama and H.Baba: Corros. Sci., 24, 901 (1984).
- 21) L.G.Sillen and A.E.Martell: "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, London, (1964).

## 研 究 発 表

### (口 頭)

- 1) トリアジンチオールの定電位電解法による銅の耐食性評価, 馬場晴雄, 第4回「トリアジンチオールのスーパーファイン化に関する総合的研究」シンポジウム, 1995, 2.
- 2) トリアジンチオールの定電位電解法による銅の腐食抑制, 馬場晴雄, 小玉俊明, 腐食防食協会, 1995, 5.
- 3) トリアジンチオールの定電位電解法による銅の耐食性評価 (第2報), 馬場晴雄, 小玉俊明, 第6回「トリアジンチオールのスーパーファイン化に関する総合的研究」シンポジウム, 1996, 2.

### (誌 上)

- 1) Localized Corrosion of Copper in Wet Organic Acid Vapor, H.Baba, T.Kodama, Proc. 8th Asian Pacific Corrosion Control Conference, (1993), 98.
- 2) Corrosion Inhibition of Copper by Potentiostatic Anodization in Triazindithiol Solutions, T.Kodama, H.Baba, Proc. 9th Asian Pacific Corrosion Control Conference, (1995), 791.
- 3) 濡潤有機酸蒸気中における銅の局部腐食, 馬場晴雄, 小玉俊明, 材料と環境, 44 (1995), 233.
- 4) Corrosion Inhibition of Copper by Potentiostatic Anodization in Triazindithiol Solutions, H.Baba, T.Kodama, K.Mori and H.Hirahara Corrosion Science, 39, 555 (1997).

# 材料のエコマテリアル化のための評価・設計技術の確立に関する研究

基盤研究

環境性能研究部

八木晃一<sup>\*1</sup>, 木村一弘, 九島秀昭, 山本良一<sup>\*2</sup>, 古林英一<sup>\*3</sup>

計算材料研究部

田中千秋<sup>\*4</sup>, 小野寺秀博, 坂垣孟彦, 阿部太一, 大沼正人

力学特性研究部

長井 寿<sup>\*5</sup>, 梅澤 修<sup>\*5</sup>, 由利哲美<sup>\*5</sup>

第4研究チーム

二瓶正俊<sup>\*6</sup>, 坂本正雄<sup>\*6</sup>

第5研究チーム

原田幸明<sup>\*7</sup>, 皆川和己<sup>\*7</sup>, 井島 清<sup>\*7</sup>

平成5年度～平成7年度

## 要 約

21世紀に向けて、環境と調和し、環境への負担を軽減する材料及びその関連技術の開発など、材料の新しいあり方が求められている。本研究は、材料の製造から使用、廃棄、そしてリサイクルを含む全ライフサイクルにおける環境負担性の評価方法を確立するとともに、リサイクルを前提とした材料設計技術など、材料のエコマテリアル化のための基本指針を得ることを目的とした。

(1)エコマテリアルデータベース基盤確立に関する研究では、材料の特性とその環境負担性の統合データベース構築の基礎として、材料の環境負担性の表現・評価手法の検討をすすめた。そのなかで環境負担性の表現・評価手法として環境ライフサイクル評価(LCA)を取り上げ、MLCA(Materials environmental Life-Cycle Analysis)として材料設計へのフィードバックを念頭に置いた環境負荷評価手法を新たに提唱し、そのデータベースの要素として鉄鋼材料を対象にCO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>などの環境負荷値を算定し、具体的な適用例を示した。

(2)高温用固溶合金の構造設計に関する研究では、耐熱鋼のエコバランス改善に不可欠な長時間高温特性の支配因子を明らかにするために、炭素鋼の長時間クリープ強度に及ぼす微量固溶元素の効果について母相中の固溶元素の配置の観点から検討した。統計熱力学手法による母相フェライト中の固溶元素量及び原子配置を予測し、炭素鋼の長時間クリープ強度に及ぼす影響について重回帰分析により検討した結果、クリープ強度はMn-C及びMo-C原子対濃度と高い相関を示し、これらの原子対によって高温強度が支配されていると結論された。

(3)複相組織の限界特性に関する研究では、微細組織制御によって構造用金属材料のリサイクル性を向上させるための材料設計手法の検討を行った。現状調査の結果、単純組成で微細組織制御による性質付与がリサイクル性に有効であることが結論づけられた。次に、疲労強度などの限界特性に及ぼす金属学的因子の影響を検討した。その結果、組織の微細化が疲労強度の向上に有効であることが分かった。そこで単純な化学組成を持つアルミニシリコン鋳造合金について、従来にない手法での組織微細化による性質向上の可能性を検討し、端緒的な成果を上げた。

大量生産、大量消費、その結果としての大量廃棄による環境への負荷の増大、資源枯渇など深刻化する地球環境問題に対応して、環境と調和し、環境への負担を軽減する材料及びその関連技術の開発など、材料の新しいあり方が求められ、素材自体が資源循環型社会に適合するものへと転換が迫られている。「材料のエコマテリアル化」という考え方も、そのような状況を背景にして生まれてきたものである。そこでは、図1に示す3つの座標軸に対する材料の総合的な発展が目指される1)。それは、

<sup>\*1</sup>現在：企画室長

<sup>\*2</sup>客員研究官（東京大学生産技術研究所）

<sup>\*3</sup>客員研究官（早稲田大学理工学部）

<sup>\*4</sup>現在：宇宙開発事業団

<sup>\*5</sup>現在：第3研究グループ

<sup>\*6</sup>現在：計算機材料研究部

<sup>\*7</sup>現在：エコマテリアル研究チーム

- 1) 人類の活動圏を広げ、活動環境を拡張する  
……フロンティア性
- 2) 人類活動圏と外部環境との調和を図る  
……環境調和性
- 3) 活動圏の中で、生活環境に豊かさを与える  
……アメニティ性

である。従来の人工材料はこの中でもフロンティア性に対して積極的にその特性を伸ばしてきたが、他の二つの座標軸に対しては評価の指標さえも不明確であった。他方で天然素材は環境調和性に富みアメニティ性も優れているがフロンティア性では問題が残る。このようにこれまでアンバランスだった材料の発展の方向を総合的な方向に向けていく、特に、これまで使用時の特性にのみ注目していた人工材料の開発において使用環境や製造から廃棄にいたるまでの地球環境との係りを意識する、すなわち、environment consciousにしていくことがエコマテリアル化の基本であり、資源循環型社会における材料開発の方向である。

本研究では、この材料のエコマテリアル化のための基礎技術として、1. エコマテリアルデータベース基盤確立に関する研究、2. 高温用固溶合金の構造設計に関する研究、3. 複相組織の限界特性に関する研究、をとりあげた。以下それぞれについて述べる。

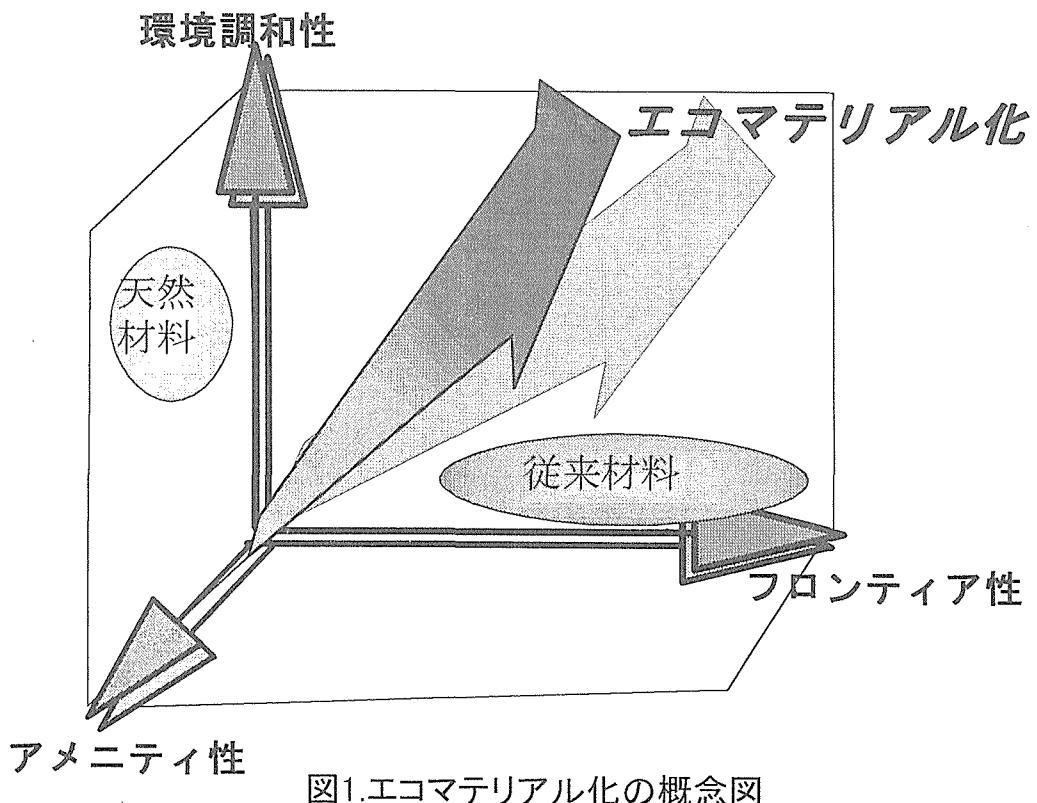


図1.エコマテリアル化の概念図

図1 エコマテリアル化の概念図

## 1 エコマテリアルデータベース基盤確立に関する研究

1. 1 繪 言

エコマテリアルとは材料にエンバイロメント・コンシャスな性格を付与して総合的な発展を遂げようとする開発方向のベクトルである。このことは、総ての材料がエコマテリアルとなり、総てのプロセスがエコマテリアル化に寄与することを意味しており、それを評価するために材料やプロセスに対するエコマテリアル化へ向けての進行度の評価基準が必要であり、その最も重要な座標が環境との関りを評価するエコバランス評価である。本研究では、材料、特に代表的な耐熱鋼および構造用鋼について、各材料の組成および強度などの特性と、それぞれの材料の製造、使用などのライフサイクルの諸段階でのエネルギー消費やCO<sub>2</sub>排出量など環境負担性データを集積し、これをもとに材料と環境負担性との統合知識データベースの構築を図るうえでの必要要件、評価手法などのデータベース構築基盤技術の確立を目指した。特に、環境負担性の評価に関しては一般的な手法は確立しておらず、データの形式や構造、連関、インターフェイスなどに先立ってエコマテリアル化を評価する手法そのものの検討から出発しデータベースおよびその要素データの必要要件の検討を進めた。

## 1. 2 方法

### 1. 2. 1 エコバランス評価手法の検討

材料のエコマテリアル化にとって重要な要素である材料の環境負担性に関しては定量性のみならず判断基準およびその方向性さえ現時点で一般的に合意しうる手法は確立されていなかった。本研究は、まず、この材料の環境負担性評価方法の検討から着手した。そのために、材料のみならず一般の製品などの様々な環境負荷評価技術を検討し、その中から最も有望な環境負荷評価技術として LCA (environmental Life Cycle Analysis/Assessment) を取り上げ材料への適用を検討した。その際、LCA は製品に対して開発してきた評価技術であり、LCA をそのままでは材料に係る評価関数として用いることはできないため材料の特殊性を考慮した LCA、すなわち MLCA (Materials LCA)、を新たに提案しその必要要件を検討した。

## 1. 2. 2 要素データ

次いで、このデータベースの要素となるファクトデータについて検討を進めた。すなわち、通常のデータベースでは適用形態に合わせてフォーマット等を定めデータの収集を行うが、環境負荷データの場合は対象、範囲、算定基準などデータの基本的性格に関しても性格の異なるデータが存在もしくは欠落しており、データの算定、算定手法の定式化およびそれらに要する情報を整理し、そこから各種金属および鉄合金に関する CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> などの環境負荷データを算定し、それらをもとにデータベースシ

システムのプロトタイプを構築した。

### 1. 2. 3 統合化手法の検討

また、これらの環境負荷データを強度等の材料特性とリンクさせ統合化する手法の検討として、統合化されたアウトプットのパターンに関する検討をすすめた。

### 1.3 研究結果と考察

### 1. 3. 1 エコバランス評価手法の検討

材料が地球環境に及ぼしている影響とその評価について検討した。

[環境負荷要素] 材料の一生とその間に材料が地球環境に及ぼしている負荷を簡単に図示しすると図2のようになる。材料の場合は使用時の直接的影響として毒性を出すものや腐蝕物の離脱なども挙げられるが、むしろ製造や処分など使用時には直接目に触れない部分で地球環境に負荷を与えている場合が多い。使用時の性能はむしろ使用量や寿命などで材料のライフサイクルの循環量や頻度などとして全体の環境負荷に効いてきている。これらの環境負荷の評価に関する研究や取り組みは比較的以前から行われているが、その目的、立場、考え方などの違いで多様な手法が取られている。表1にそれらを注目要素の違いによって整理した。

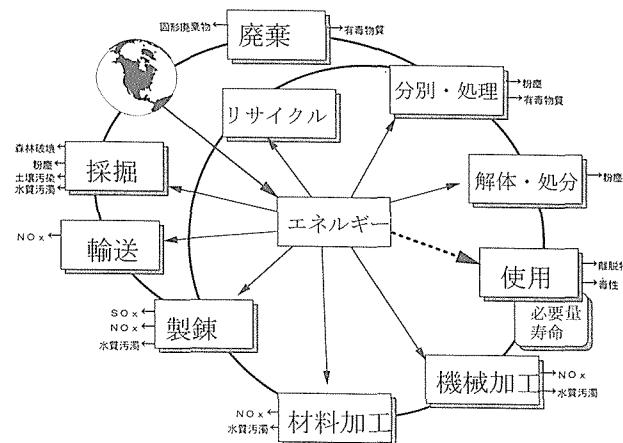


図2 材料のライフサイクル

表1 環境負荷評価の各要素

- 評価のパラメータ
  - 汚染物質、エネルギー消費量、資源消費量、被害予測、費用負担
- 評価の範囲
  - 生活地域、生産地点、影響領域、地球全体
- 評価の対象
  - 直接投入・発生、間接投入・発生、ライフサイクル
- 評価の方法
  - 直接排出・消費量比較、最少=最良評価、チェックリスト法、希釈当量、影響因子化

[評価パラメータ] あらゆる評価と同様、環境負荷評価も評価パラメータが問題である。環境負荷の評価パラメータとしては、汚染物質、エネルギー・資源消費量、被害予測値、回復に必要な費用負担などが用いられている。これらのパラメータの統合化のアプローチも行われている。スウェーデンの環境研究所ではそれを酸性雨影響、温暖化影響など影響項目毎に検討し拡散性、蓄積度なども含めた被害予測をもとに指數付けし ELU (環境負荷単位) としてパラメータ化している手法は注目される<sup>2)</sup>。また、「環境経済分析」<sup>3)</sup>や高月の「ライフサイクルコスト」<sup>4)</sup>のように原状復帰や浄化処理に要するための費用負担を算出してパラメータとする方法もある。しかし、統合化の際の主観や評価の対象範囲の相違が係っており、現時点でのコンセンサスの得られる統合的評価パラメータは存在しておらず、まだ研究対象の課題であるといえる。

[評価対象] 評価の対象も多様なアプローチが行われてきている。初期に行われた環境負荷評価の対象では生産過程なら生産過程での直接的な投入や発生に限ったものが多くなったが、最近は間接投入を意識したものが増えている。間接投入や間接負荷を積算する方法としては、「積み上げ法」もしくは「産業関連法」<sup>5)</sup>が用いられている。

[評価方法] 最も単純なものは直接的な排出量や消費量の比較であるが、複数の環境負荷因子を分析する場合には単純にはいかない。「最少=最良」評価は負荷因子の質の違いは無視してあらゆる因子が最も小さな値になることがベストであり、それにどれだけ近づいているのかを比較する方法であり、「チェックリスト法」とは臨界を越えた負荷項目の存在、不在をチェックしていく方法となっている。

[LCA (ライフサイクルアセスメント)] さまざまな環境負荷評価の中で国際的に注目されているのが LCA (ライフサイクル分析／評価) である。LCA は、図 3 に示すように、製造から廃棄に至る全プロセスでの環境負荷を列挙するインベントリー (Inventory)，その負荷の地球環境に及ぼす影響を評価するインパクト分析 (Impact analysis)，それらをもとに改善点を見出すインプルーブメント分析 (Improvement analysis) の 3 つの部分により構成されており<sup>6)</sup>，ある製品について、そのライフサイクルの始めから終わりまで（原料の取得から製造、加工、運搬、使用、再生、廃棄、処理・処分にいたる一生）の間に発生する環境への負荷（資源・エネルギー消費量、固形廃棄物発生量、大気汚染物質排出量、水質汚濁物質排出量など）を定量的な調査・分析し評価する方法である。この方法は、従来の環境負荷分析ではある製品の使用時なら使用時、廃棄時なら廃棄時のみと限定した条件での負荷が議論されていたのに対し、ある製品なら製品の係っている総ての負荷を考慮して評価しようとするものであり、現在の広範に広がった環境問題に適合しており、本研究の目的である材料の環境負荷評価のベースとして適していると判断できる。

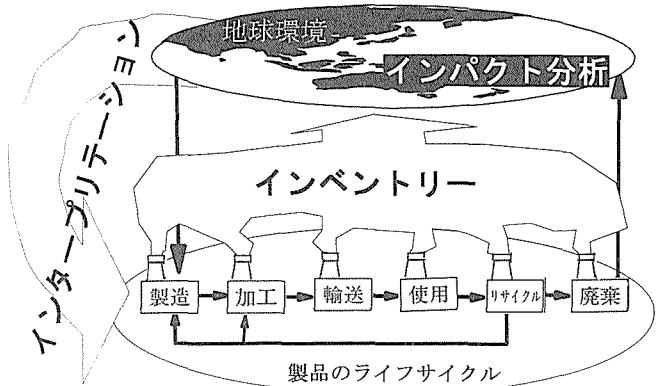


図 3 LCA の概念図

[LCA の材料への適用の問題点] LCA を環境を意識した材料およびシステムの材料設計に適用する例はこれまでなかった。その原因は LCA の improvement analysis の結果はほとんどが材料設計者の取り扱い対象と異なっていることがあげられる。その例は材料の分類にも現れている。従来の LCA では材料は鋼鉄、ブリキ、アルミニウムのその他程度にしか区別分類されておらず、これらをどのように組み合わせるかが主であり、どのように使用している材料を改善するのかは直接的対象にはなっていなかった。材料の視点からは、いかにして材料設計に関連した improvement analysis のできる LCA を確立することが課題であり、搖籃から墓場までの各ステージを考慮し、材料設計に関連づけられる improvement に結び付く環境負荷のこの解析を MLCA (Materials environmental Life Cycle Analysis) と呼ぶこととした。

#### [MLCA の必要要件]

材料の特性はその組成および微細構造に依存している。製造のステージでの材料の環境の負荷は主に原材料の種類や量および処理のタイプやレベルに依存している。原材料やプロセスの組み合わせはまた同時に材料の組成および微細構造を決定する。そして、組成および微細構造はリサイクルや廃棄処分の困難さに影響してくる。このように、材料の環境負荷はその特性と同様に組成と微細構造の関数である。材料設計は微細構造と組成のパラメーターを材料の特性と関連づけ estimate する技術である。これらのパラメーターが環境の負荷と関連し合わせることができるととき、環境との関係を考慮した材料設計技術を開発することができる。最適の構成および最適のプロセスは適当な構造を得るために最小の環境の負荷で必要とされる状態に満足を与えることの特性によって決定される。このことから MLCA に必要な要件として、「distinguishable」、「comparable」および「differentiable」の三者が挙げられる。「Distinguishable」は明確な材料と同僚の材料との識別性である；例えば鋼鉄とシームレスパイプ、ステンレスと SUD304L や、アルミニウムから 3004 合金を区別できることである。「com-

parable」であることは同一のレベルで環境の負荷が比較されることを示す。データ取得の手続きや算定方法がそれぞれの材料の間に異なっている場合には互いに共通の手続きで和解できる点より以上に相違を論じることは不可能となる。「differentiable」であることは数学的意味で微分可能であることを意味する。組成や他のパラメータの変化による環境の負荷の連続的变化を比較することによって、これらのパラメータの最適化ベクトルが定量的に得られるようすべきと考えられる。

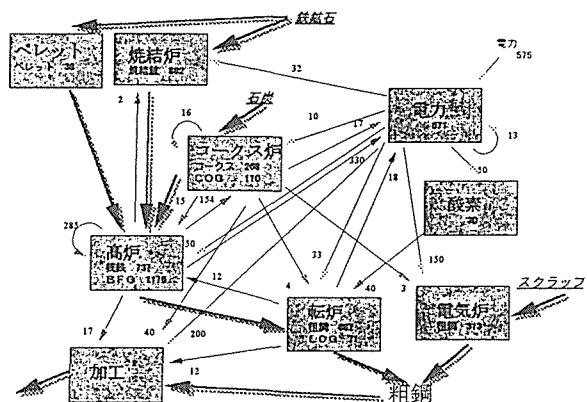
MLCA で上記の 3 特性を取得するためには、次の 2 つの手段が有望である。①対象とする材料の性能を使用段階の representative valuables として扱うこと、②出版など公開されたデータからエキスパートの知識を用いて環境の負荷を推定することである。前者は使用時点での複雑なバリエーションや多様性を簡単に取り扱い、LCA における製品の機能のように材料自体に定量的に割り振ることができる。また後者で、製造の過程をそれぞれに明確な材料のための基本的なユニットに分割し環境の負荷の推定の手続きで行うことができる。このように MLCA は LCA と比べて 2 つの特有の方法、すなわち計算による推定、および特性による表現を持つことが必要であると結論づけられる。

### 1. 3. 2 環境負荷データ取得・算定

#### [算定方法]

MLCA を対象とした本算定では、上記の目的のために①一貫した手法、②横並びの比較可能なデータ、③普遍性、④公開性を追求した。そのため、環境負荷値としては、横並びでの処理の可能な  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  に限定し、また、普遍性の追求のため統計データを活用し個別事情を捨象した概括汎用的データとすることを目指した。本算定における基本的手順は以下のようになる。

- 1) 原単位の算出： まず製造プロセスを要素  $j$  に分割し、それぞれの要素の原単位データ  $U_i$  を文献等により収集した。この時、要素への分割は、原燃料構成が明らかにできる分割レベルに対応させた。各要素プロセスでの原単位データが無い場合には統計データ（鉄鋼統計年報<sup>7)</sup>、資源統計年報<sup>8)</sup>など）の原燃料費  $F_j$  および生産量  $V_j$  から割り出した。
- 2) 発生量の計算： 次いで、原燃料消費にそのプロセスに該当する負荷要素の  $k$  の排出係数  $E_k$ 、 $j$  を掛けることにより、その要素プロセスでの原燃料消費に伴う発生量を求めた。
- 3) 循環の処理： コークス炉ガス、高炉ガス等は他のプロセスにおいても循環使用され単純に要素プロセスを発生源として扱うことは適当でない。そこで、図 4 のようなシステムの循環関係を基にし、また分配係数などを考慮した単位プロセスでの成分分配関係を調べてマスバランスの上で排出値を配分した。



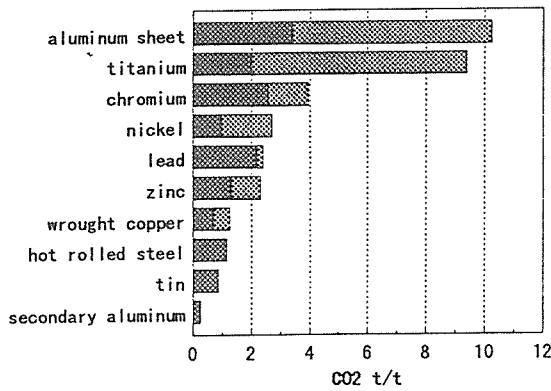
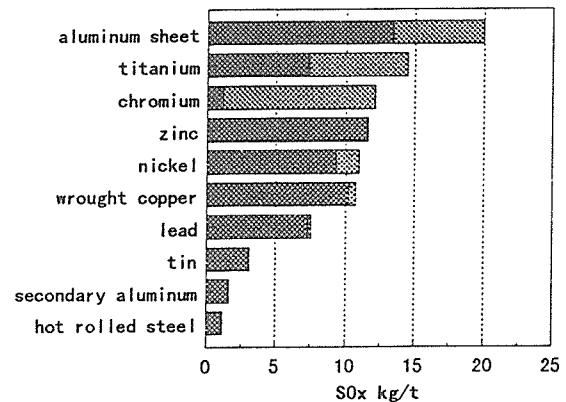
図5 金属1t当たりのCO<sub>2</sub>

図6 金属1t当たりのSOX

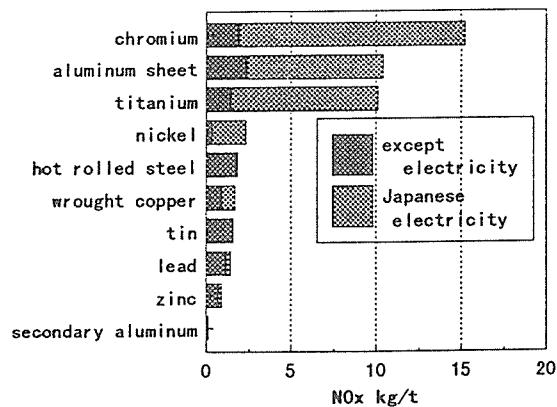


図7 金属1t当たりのNOX

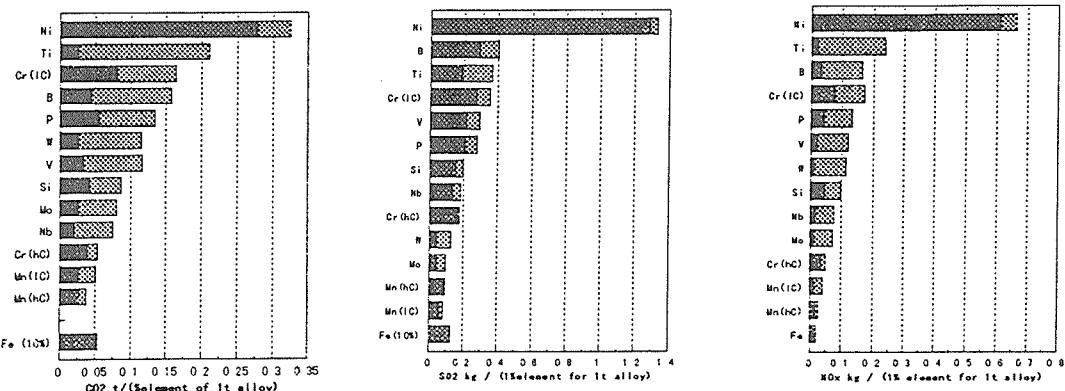


図8 合金成分1%相当のフェロアロイの環境負荷

の目的成分1%あたりの量として示す。また、フェロアロイの原鉱石はそれぞれに応じて世界中より輸入されているため、フェロアロイ製錬以前の段階、即ち、輸送および採掘時の負荷もその品位や輸入経路などから算定して全体の総和を示した。この場合フェロニッケルの環境負荷が極めて大きいのが特徴的であり、また鉱石の品位の低いレアメタルも採掘などの負荷が大きくなっている。

#### [任意組成への拡張]

これらフェロアロイの環境負荷を用い、それらを成分組

成に合わせて加算し、それに相当する鉄の環境負荷を減算、関連するプロセスの負荷を加えると、合金1t当たりの環境負荷を得ることができる。すなわち、合金1tあたりの製造時の環境負荷Z<sub>k</sub>は

$$Z_k = \sum e_i \cdot y_{i,k} + g_{e,k} + \{ 1 - 0.01 \sum (e_i / F_{i,k}) \} g_{p,k} + (\sum e_i \cdot C_i - e_c) g_{o,k} + g_{j,k}$$

で与えられる。

ここで、e<sub>i</sub>はフェロアロイ i を使用する i 成分のパーセンテージであり、

第一項  $\Sigma e_i \cdot y_{i,k}$  はフェロアロイの製造に要する環境負荷、  
 第二項  $g_{e,k}$  は電気炉の操業による環境負荷、  
 第三項  $\{1-0.01\Sigma (e_i/F_{i,k})\} g_{p,k}$  は鉄の製造に要する環境負荷からフェロアロイとして供給される鉄分を差し引いたもの、  
 第四項  $(\Sigma e_i \cdot C_i - e_c) g_{o,k}$  はフェロアロイから持ち込まれるカーボンの脱炭に要する環境負荷、  
 第五項  $g_{j,k}$  は素材の仕上げとして加工プロセス  $j$  を選択したことによる環境負荷である。

#### [リサイクル性、資源枯渇性の表現]

MLCA の中でもリサイクル性の評価や様々な枯渇性原料を含む素材のトータルの資源枯渇性の定量的表現は難しい。これは従来の環境負荷の評価手法が循環型社会を十分には意識していなかったことに起因する。ゆえに MLCA では、これらの環境負荷を指標化して材料に対して定量的に表現することのできる新たなパラメータの開発が必要となる。そこで鉄合金のリサイクル性を表すパラメータ GG (汎用再溶解希釈度) および資源枯渇性を表すパラメータとして TD (耐用年数消費時間) と YG (形成地質年代相当) の二種を提案し、JIS の各種合金鋼に対してこれらを算定した。

GG は再溶解時に合金鋼 1 t を汎用の鉄源とするための希釈に要する鉄のトン数を意味する比であり、各成分の組成をその成分の汎用可能な上限値で除した値の最大値とした。

TD は合金 1 t に含まれる各成分量が当該資源の耐用年数のどれだけの時間分に相当するかを表す時間値の総和とした。

YG は TD と同じく資源枯渇性を表すが、合金 1 t 当たりの消費資源が鉱脈形成の地質活動の何年分に相当するかを恒常的な地質活動を仮定して算定したものである。これらを JIS の材料組成に関して計算した例を図 9 に示した。これにより、リサイクル性に関しては従来なかった定量的表現化が可能となり、資源枯渇性に関しても、異種の枯渇性資源を含む素材の相互間の比較が可能とすることができた。

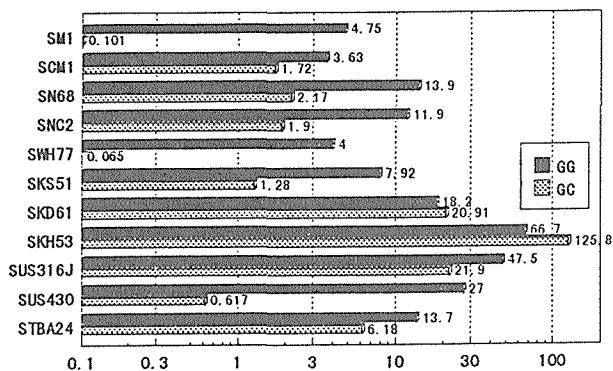


図9 リサイクル性と資源枯渇性パラメータ

#### 1. 3. 3 統合化手法

以上のようにして算定された結果は、材料毎に整理されて、材料 ECO-sheet と名づけたデータベースに格納した。図10はそのデータの一部を図示した例であり、JIS の組成に基づいてそれぞれの合金鋼に対して  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  の発生量およびリサイクル性、資源枯渇性を示している。従来の製品を中心とした LCA ではこれらの鋼種の違いはほとんど無視されていたが、本研究の結果、鋼種によってかなり大きな環境負荷の相違があることがわかる。

このような環境負荷データを材料性能と結合させる統合化の手法としては、要求性能カットオフ、必要量換算組み込み、最少負荷探索などのいくつかの形態がありうる。ここでは、材料設計へのパラメータを提出しうる取り扱いのケーススタディーとして、粉末冶金の鉄系機械部品焼結材料に適用した例を検討した。これは、1992年の粉末冶金国際会議で発表された様々な鉄系焼結合金の開発の報告に基づき<sup>9)</sup>、使用された原料粉末、粉末製造方法、焼結および熱処理プロセスからそれぞれの環境負荷値（図11では  $\text{CO}_2$ ）を算定、同時に発表された材料特性（図11では引張強度）との関係をプロットしたものである。この種の合金の場合  $0.75\text{Cr}$ ,  $0.85\text{Mo}$  を含む鉄粉末が世界的によく用いられており、それに Ni, Cr, Mnなどを添加したり、焼結条件を高温化するなどしてより強度の高い合金を得ようとの試みが多数なされている。図11の  $\text{CO}_2$  と引張強度の関係に関してのみいうならば、Ni や Cr を添加して強度を上げようとする試みは、同時に  $\text{CO}_2$  の発生量の増大をもたらし、一方で Mn 添加ではあまり  $\text{CO}_2$  発生量を増大させることなく強度を上げることができているのがわかる。これはまさにエコマテリアル化の考え方の材料の総合的発展の 3 座標（フロンティア性、環境調和性、アメニティ性）のうちの前 2 者のベクトルに相当しており、このように整理することにより、どのアプローチが ECOMATERIAL の方に進んでいくかを知ることができる。

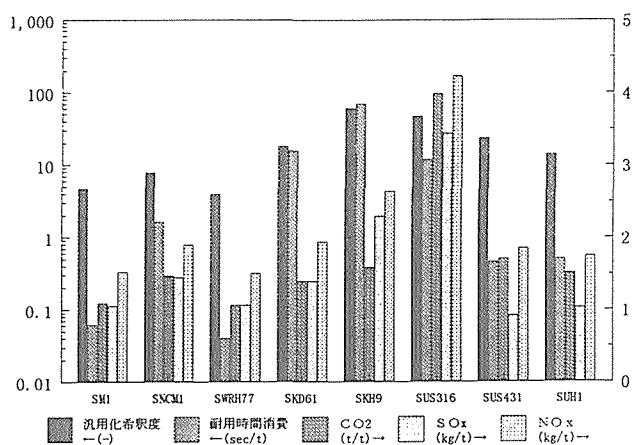


図10 各種鉄鋼材料の環境負担性データの例

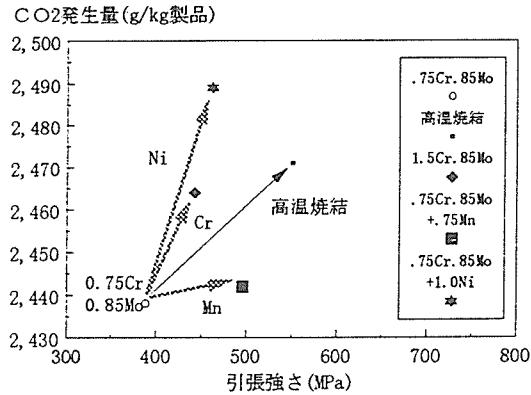


図11 鉄系焼結合金の環境負荷と性能の例

## 2 高温用固溶合金の構造設計に関する研究

### 2. 1 研究目的

金属材料に使用される合金元素の種類と量を低減させることは、合金元素の採鉱、精練等にかかるエネルギー消費やCO<sub>2</sub>などの環境負荷物質の発生を少なくすることにつながり、また希少資源の節約にもなる。従って、金属材料の使用性能と環境負担性の総合的なバランスを向上させるためには、できるだけ少ない合金元素の種類と量で特性の向上を図ることが重要と考えられる。本研究項目では、発電設備等に使用される耐熱鋼について、基底クリープ強度の概念に基づいて長時間高温特性の向上を図るとともに、できるだけ合金元素の種類と量を低減させることによりエコバランスの改善を図ることを目的とした。そのため、第Ⅰ期では、耐熱鋼のエコバランス改善に不可欠な長時間高温特性の金属学的な支配因子を解明することを目的とした。

### 2. 2 研究方法

基底クリープ強度とは、木村ら<sup>10,11)</sup>が、フェライト系耐熱鋼に関する金材技研クリープデータベースの解析に基づいて提案している概念で、組織形態と時間に依存しない本質的な強度特性であり、長時間クリープ強度特性を支配するものである。この基底クリープ強度の支配因子を解明することを目的として、フェライト鋼と同じフェライト母相を有し、実用耐熱鋼に比べて合金元素添加量の少ない炭素鋼を対象として、複数ヒートのクリープ強度特性に及ぼす微量元素の影響を調べるとともに、実用耐熱鋼と比較検討した。さらに、熱力学モデルに基づく相平衡計算により、炭素鋼におけるフェライト中の固溶元素量を推定し、固溶原子の長時間クリープ破壊強度に及ぼす影響について検討した<sup>12)</sup>。さらに、原子の配置を考慮した熱力学モデルであるCentral Atoms Model(CAM)<sup>13)</sup>を用いて、フェライト固溶体中に存在する種々の原子対濃度を求め、これらの原子対の長時間クリープ破壊強度に及ぼす影響について検討し

た<sup>12)</sup>。

### 2. 2. 1 鋼種及びクリープデータ

Mo, Mn, Cr等の微量元素量の異なる16種類の0.2mass % C (STB410) 及び0.3mass % C (SB480) 炭素鋼、及び実用的な10種類の耐熱鋼について、金材技研クリープデータシート<sup>14)</sup>に報告されているクリープ破壊強度データを用いて、長時間クリープ破壊強度に及ぼす添加元素量及びフェライト中の固溶元素の影響に関する解析を行った。

### 2. 2. 2 フェライト中の固溶元素量の解析

フェライト中の固溶元素量の計算には Sundman ら<sup>15)</sup>が開発した相平衡計算ソフトウェア“Thermo-calc.”を使用した。この方法は、従来の格子サイトの取扱いを格子間サイトに拡張し、侵入型固溶体への適用も可能とした副格子モデル<sup>16)</sup>に基づく計算ソフトである。

### 2. 2. 3 フェライト固溶体中の原子対濃度の解析

Central Atoms Model(CAM)<sup>17)</sup>を用いて、フェライト固溶体における各原子の配置を求めた。CAM は、個々の原子を順次中心原子とみなし、それを囲む近接殻内の溶質及び溶媒原子の配置の確率を計算するもので、近接殻内に特定の原子配置の起こる確率とその状態の縮重重度を求め、自由エネルギーの極小化条件から最大確率をとる原子配置が求められる。本研究では、炭素と各原子の間の相互作用パラメータの値として、Fe-Mo-C 及び Fe-Cr-C 系に関する Wada の報告値  $\varepsilon_{CMo} = -100^{18}$ ,  $\varepsilon_{CCr} = -72^{19}$ , を計算に用いた。 $\varepsilon_{CMn} = -26$ については、阿部ら<sup>20)</sup>の報告している Mn-C 原子対の結合エネルギー, 0.27eV/pair, から推定した。

### 2. 3 研究成果

#### 2. 3. 1 実用炭素鋼の基底クリープ強度のヒート依存性

9ヒートの0.3massm % C炭素鋼(SB480)について約10万時間の破壊寿命までのクリープ破壊データを解析し、応力-クリープ破壊寿命曲線の形狀から、773kにおいて約150MPa以下の応力での曲線は基底クリープ強度に到達しているとみなされた。その、基底クリープ強度のレベルはMo含有量の増加とともに増大し、0.03mass % Moで最大値を示すことがわかった(図12参照)。耐熱鋼の場合は、高応力側では広い範囲で寿命のバラツキが認められるが、低応力側では0.02-0.03mass %のMoを含む炭素鋼の基底クリープ強度の範囲に収れんしている。従って、フェライト系耐熱鋼の場合は、いずれの鋼種も最大に高められた基底クリープ強度を有するため、高温長時間側で同程度の強度レベルに収れんすると考えられる。

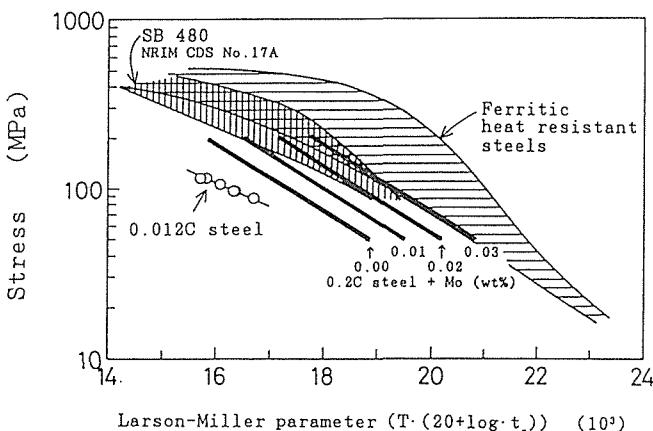


図12 Mo量の異なる17ヒートの炭素鋼及び10種類のフェライト系耐熱鋼の基底クリープ強度。

### 2. 3. 2 実用炭素鋼の長時間クリープ破断強度とフェライト中の固溶元素量の関係

Mn, Mo, Cr等の微量元素量の異なる16ヒートの0.2及び0.3mass % C炭素鋼について、773Kにおけるフェライト相の組成を Thermo-calc. を用いて計算した。平衡相としては、セメンタイト、M(N,C)の炭窒化物、MoC炭化物が生成していた。フェライト中の固溶元素量と88MPa/773Kにおけるクリープ強度との関係について、単回帰分析により検討した結果を図13に示す。クリープ破断強度はMn量及びMo量の増加とともに増大する正の相関関係が認められ、特に、Mo量との間には高い相関係数( $r=0.95$ )が得られた。一方、Si量及びC量の増加とともにクリープ破断強度は減少する逆相関の関係が認められた。各固溶元素量の間には、図14に示すように相互に関係があり、Si量及びC量が多い合金ではMn及びMo量が減少する傾向が認められる。従って、SiやCの増加による強化より、MnやMoの増加による強化の効果が大きいために、逆相関関係が得られたものと考えられる。

NはCと同様にMnやMo等の置換型元素と原子対を形成する傾向があり<sup>13)</sup>、Cと同様な効果を持つことが予測される。しかし、本研究ではクリープ破断強度との間に相関関係は認められなかった(図13参照)。また、図13及び図14から明らかなように、Mn量及びMo量が多くクリープ破断強度の高い合金では、N量は10atppm以下の極めて微量となっていることから、固溶Nが強化の主因とは考えられない。

### 2. 3. 3 長時間クリープ破断強度とM-C対濃度との関係

各合金のフェライト中のM-C原子対濃度をCAMを用いて計算し、クリープ破断強度との関係について重回帰分析により検討した。重回帰分析の結果、Mn-C及びMo-C対の濃度はt検定で1%有意を示しており、得られた回帰

式を示す。

$$\log(tR) = 1.11 \cdot XMn-C + 13.60 \cdot XMo-C + 1.45 \quad (1)$$

tR:773K, 88MPaにおけるクリープ破断寿命(h)

XMn-C, XMo-C:Mn-C及びMo-C原子対濃度(atppm)

図15に示すように両変数を用いた回帰式で実測値が精度良く予測できることがわかった。以上の結果から、フェライト中に固溶したMnとMoが侵入型固溶元素のCと原子対を形成し、高温・長時間での強化に寄与していると考えられる。

### 2. 4 考察

本研究で解析を行ったクリープ条件では、木村ら<sup>11)</sup>の解析によると定常クリープ変形速度の応力指数、n<sub>s</sub>が5~6の値であり、転位の刃状成分の上昇運動がその律速過程であると考えられる。刃状転位の場合、図16に示すように、ジョグが空孔を吸収することで上昇運動が起こる。溶質原子Mが転位との結合力の強いCとの原子対としてジョグの部分に存在すると、ジョグは空孔を吸収し難くなり、上昇運動の大きな抵抗となると考えられる。つまり、フェライト鉄中のMnやMoの拡散係数は鉄の自己拡散係数と同程度である<sup>21)</sup>が、Cが転位とこれらの溶質原子の接着剤の役割をはたすため、転位ジョグにおける空孔の吸収速度を遅くすると考えられる。

木村ら<sup>10,11)</sup>は、炭素鋼の基底クリープ強度が微量のMo量に依存して増大するが、その効果は0.03mass % (0.015 at %) Moで飽和することを報告した。本研究の16鋼種について(3)式から求めたクリープ破断強度と合金のMo含有量の関係を図17に示した。クリープ破断強度は、約0.03 mass % MoまではMo含有量の増加とともに急激に上昇しているが、それ以上Mo量が増加してもクリープ破断強度の上昇はほとんど認められない。これは、(3)式から明らかのように、Mn-C及びMo-C原子対濃度の両者が0.03 mass % Moで飽和することと対応するものであり、合金中の各元素含有量とフェライト中の固溶元素量の関係及び図14に示した各固溶元素間の関係に起因すると考えられる。

以上の結果及び考察から、本研究で解析に用いた炭素鋼の基底クリープ強度はMnやMoとCの原子対の濃度で支配されており、その強化機構はこれらの原子対が転位の上昇運動を妨げる効果によるものと結論できる。

## 3 複相組織の限界特性に関する研究

### 3. 1 研究目的

大量生産、大量使用される鉄鋼材料が材料リサイクルに占める割合は大きく、また鉄鋼の年間生産量の約35%がスクラップ鉄を原料とした二次素材である。鉄鋼においては、スクラップしかも老廃屑と呼ばれる市中屑の発生量は年々

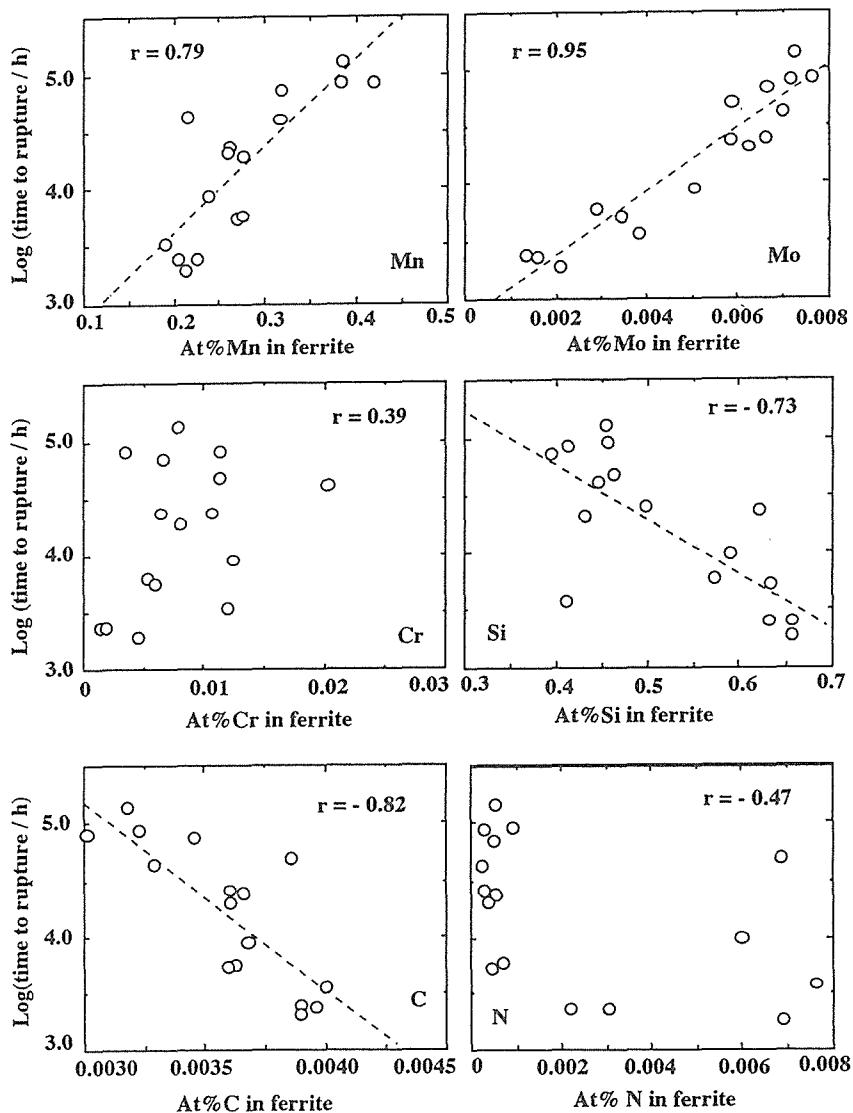


図13 17ヒートの炭素鋼におけるフェライト中の固溶元素量と  
773K, 88MPaにおけるクリープ強度の関係。

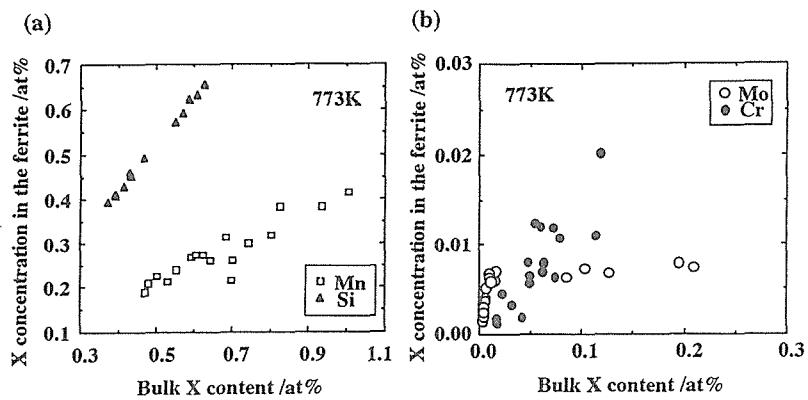


図14 母相フェライト中の各固溶元素濃度相互の関係。

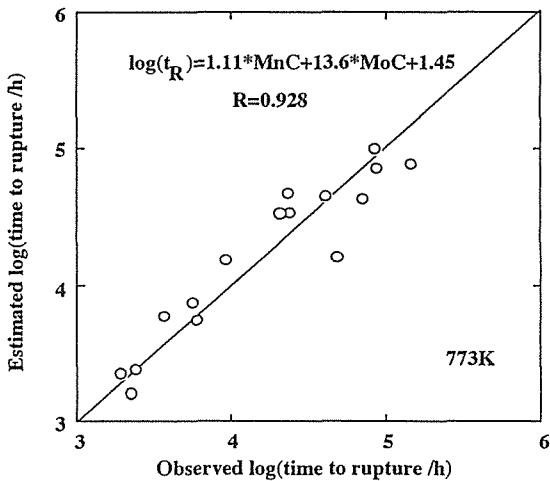


図15 破断寿命の予測値と実測値の関係。

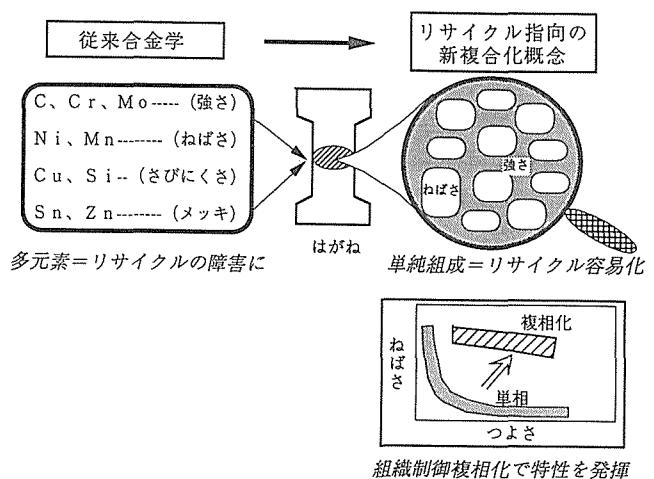


図18 リサイクル材質設計—複数相の利用による特性バランスの改善

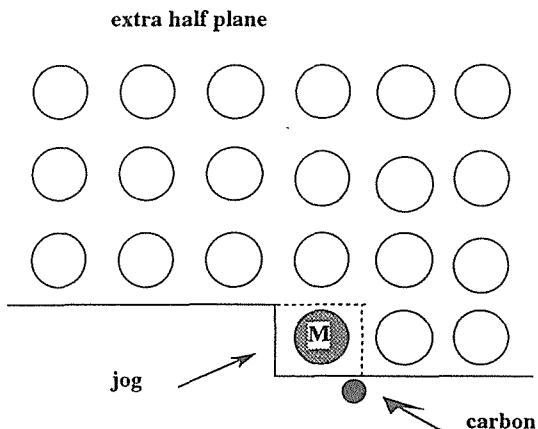


図16 刃状転位の extra half plane とジョグ・ジョグで空孔を吸収することで上昇運動が起こる。

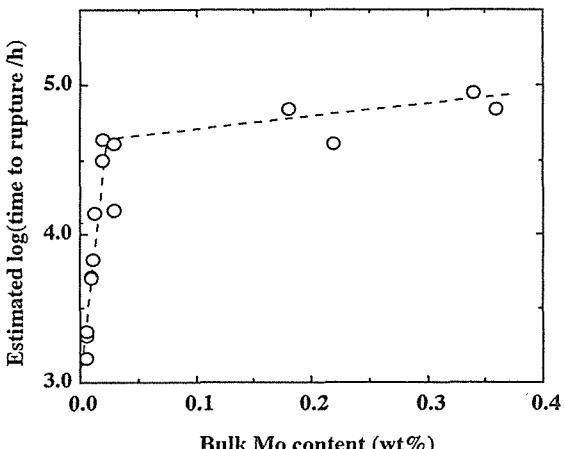


図17 破断寿命の予測値と合金中の Mo 量の関係。

増加することが予測されている。

老廃層中においては他金属の混入がスクラップ鉄の主たる品質低下原因である。一方、高性能化された各種鉄鋼材料の比率が高まってきており、高性能化のために意図的に添加された合金元素の増加がスクラップ鉄の品位制御のもうひとつの阻害要因と考えられている。

鉄鋼は組織制御によって各種特性を変化させることのできる性質を有している。この性質を積極的に利用すれば、複雑な化学組成、合金組成による高性能化の方法を探らず、リサイクル阻害要因の極めて少ない単純な組成で微視組織を制御することによって広範囲の性質を実現することが可能と考えられる。本研究ではそのための材料設計概念の確立を図る。

鉄鋼材料の高性能化は、ある特性だけの向上が単純に求められることはなく、高強度でかつその特性が十分に発揮されることが期待されている(複数機能の同時実現)。複数機能の同時実現は、その概念が複合材料にあるように、性質の異なる材料を組み合わせることにより達成することが可能な場合がある。しかし、そのように作られた複合材料はほとんど再生不能材料の典型とみなされている。鉄鋼材料では特徴の異なる相の組合わせた微視組織を作り込むことが可能である。また、その組み合わせ方、割合、寸法などの制御は無限の可能性を持っている。リサイクルを前提とした材料設計のために、この性質を最大限活かすことを検討した研究は今までにない(図18)。

本研究の第1期では、二相からなる合金において、強度と限界特性(特に疲労強度)のバランスに及ぼす微視組織因子の影響を定量的に明らかにする。

### 3. 2 研究方法

#### 1) 鉄鋼のスクラップリサイクル調査、合金設計の基本検討

鉄鋼を始めとした金属のマテリアルフローを調査し、基本的なリサイクル阻害要因を抽出する。それに基づいて検討すべき基本化学組成、微視組織設計などの合金設計の基本検討を行う。

#### 2) 既存データ解析

二相が実現できる金属は鉄鋼の他にも、チタン合金、アルミ合金などの基盤金属材料で例示できる。したがって、鉄鋼に及ぼす、チタン合金などの既存データの解析に基づき、限界特性を左右する微視組織因子の抽出を行う。

#### 3) 組織因子の抽出試験法の開発、データ取得

微視組織因子の抽出のために微視組織を変化させると強度特性も変化する。限界特性は強度の関数でもあるので、この方法では微視組織因子の有効な抽出が困難である。そこで、低温域での試験技術を確立し、実験合金について温度変化による強度特性、限界特性変化を求め、強度因子の寄与を抽出して微視組織自体の効果を評価する方法を検討する。

これらに基づき強度、限界特性のバランスの微視組織制御による設計を行う。

#### 4) 単純組成二相合金の組織微細化

単純組成二相合金の組織微細化を検討する。合金元素の助けに依らず、加工や熱処理によって組織微細化ができ、しかも、なるべく単純なプロセスであることが求められる

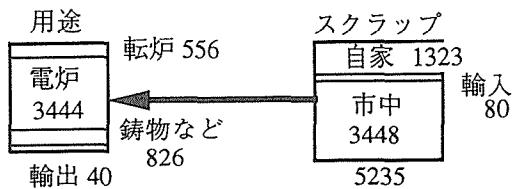
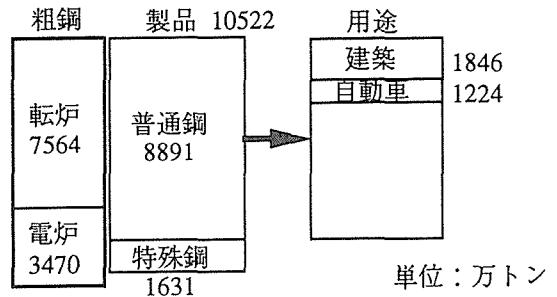
### 3. 3 研究成果および考察

#### 3. 3. 1 鉄鋼のマテリアルフローとリサイクル阻害要因の調査

図19は1990年の日本における鉄鋼資源の流れを示している<sup>22~24</sup>。日本の粗鋼生産高はここ20年以上1億トンラインを前後している。用途は大きく分けて普通鋼、特殊鋼に分類される。特殊鋼には高強度鋼、ステンレス鋼などがあり、機械、プラントなどに使用される。両者の割合はそれぞれ85%、15%で、普通鋼の比率が圧倒的に大きい。普通鋼需要分野も広範だが、鉄鋼製品全体のシェア10%を越えるものは、建築(17.5%)、自動車(11.6%)である。

スクラップについては、工場等からなる自家発生屑はほぼ100%再利用されている。さらに、市中屑のうちで老廃屑と呼ばれる建築土木、自動車、家庭製品、飲料罐などがあり、スクラップ資源は全体として粗鋼の原料として約35%占めるようになっている。今後のスクラップ発生量の推定結果では、自家発生屑や市中屑の中でも加工屑は技術進歩、生産の海外移転に伴いむしろ減少するのに対して、老廃屑

#### ○国内における鉄資源の流れ (1990)



(鉄鋼連盟資料より作成)

#### ○スクラップ量増大の見通し

単位：万トン

	1990 実績	2000 予測	2010 予測
自家発生屑	1347	1184	1184
市中屑	3491	4508	5150
輸入屑	79	50	50
合計	4917	5742	6384
鉄鋼蓄積量	95419	135989	164142
老廃屑屑比率(%)	2.7	2.7	2.7

((財) 地球環境産業技術研究機構による予測 (1992.6))

図19 日本における鉄鋼のマテリアルフローとスクラップ発生量予測

は鉄鋼蓄積量の増大に比例して今後も増え続ける。現在の生産・消費規模が維持されるとして、今から20年後には1500万トン増え、スクラップ発生量は粗鋼生産量の60%弱となると予測されている。

ところで、日本では鉄鋼石とコークスを主な原料とした高炉-転炉-連鉄の一貫プロセスで作られるいわゆる転炉鋼が主流を占め、粗鋼の約65%を生産している。一方、電炉におけるスクラップ配合率はここ20年ほど変わらず約95%であるが、転炉では当初20%前後あったものが現在では5%程度となっている。したがって、老廃屑はほとんど電炉原料になっている。すなわち、廃車からの鉄鋼スクラップは電炉で溶かされ、ほとんどが建築用棒鋼などに形を変えている。再生品は質の低下を招くが、もともと自動車鋼板などには不純物を極力低減した極めて高品質の転炉鋼が使用され、現状では再生鋼が踏み込む余地はない。

今後の老廃屑増加は現在の鉄鋼のマテリアルフローその

ものを変える要素を持っている。分別、分離のプロセスがスクラップ回収において重要な理由は、他の素材や不純物の混入を避けることがある。しかし、スクラップ中の鉄鋼素材を100%にしても、低品位化が避けられない技術的問題もある。

一つは化学成分の他品種化である。合金成分である金属元素はSi, Mn, Cr, Mo, Ni, Al, Cu, V, Ti, Zrなど、およびその組み合わせも多岐にわたる。Zn, Snなどのメッキもある。

もう一つは、鉄鋼の精製プロセスそのものの性質によるものである。鉄鋼の精製においては、鉄よりも酸化されにくい元素はほとんど溶鋼中に残存する。そのため、鉄鋼中の元素は、

- ア) ほとんど溶鋼中に残存する元素 : Cu, Ni, Sn, Mo, Co, W, As
- イ) 100%は取り除けないもの : Cr, Mn, P, S
- ウ) 沸点、蒸気圧等の関係でなくなるもの : Zn, Cd, Pb, (Sb)
- エ) ほとんど溶鋼中から除去されるもの : Si, Al, V, Zr, B  
など

に分類される。

合金添加鋼が何回もスクラップ再生され、また分別過程で除去されず混入してくる場合には、Cu, SnNi, Moなどは徐々にその濃度を高めていく恐れがある。これらの元素はもともと鉄鋼の性質を高めるために合金化されているが、いずれも熱間加工性を損なうなどの悪影響もあり、含有量を制御する必要がある<sup>25)</sup>。

残存元素を含まず、なおかつ現在も普通鋼の主流を占めている合金組成を検討したところ、鉄鋼においては、基本組成としてFe-C-Si-Mn系を選択すべきであると結論づけられる。

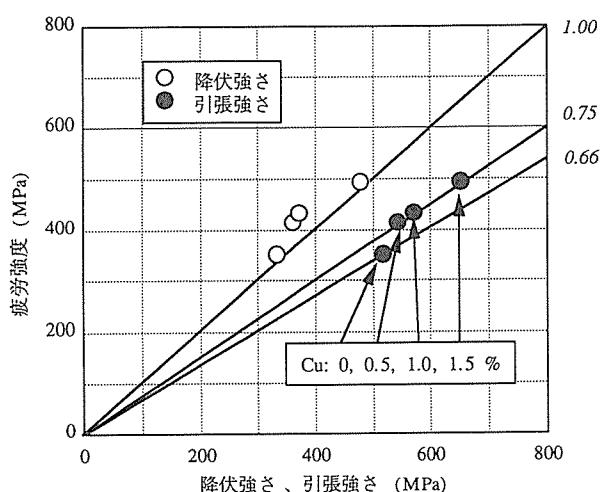


図20 Fe-C-Si-Mn-Cuにおける引張強さ、降伏強さと疲労強度の関係

### 3. 3. 2 Fe-C-Si-Mn系鋼の機械的特性に及ぼすCuの影響の検討

Cuは熱間加工性などを損なう残存元素として忌避されているが、一方、鉄鋼の有力な強化元素としても知られている。そこで、鉄スクラップが最も多く使用される建設分野を想定し、その分野で最高性能レベルにある一般溶接構造用鋼SM50C相当の鋼について、Cu混入の場合の機械的性質そのものに及ぼす影響を評価した。

すなわち、SM50C相当組成において、Cuの含有量を0, 0.5, 1.0, 1.5%と変化させた場合の引張特性、高サイクル疲労特性を室温において評価した。その結果、Cuの含有は、引張強さを有効に増加させると共に、延性の大きな低下もないことが分かった。また、Cuの含有は強度の上昇によって、極めて有効に疲労限を向上させていることも判明した(図20参照)。熱間加工に起因する阻害因子を除けば、機械的特性に対するCu自体の効果がむしろ良好であることは興味深い。

### 3. 3. 3 疲労限に及ぼす微視組織因子の検討

#### ア) 各種強化機構との関係に関する従来の研究

一般的の鉄鋼の各種強化機構と疲労限との関係について、阿部ら<sup>26)</sup>は、低・中炭素鋼平滑材回転曲げ疲労強度を強化機構別の強化分に分け、その関係を次のように求めた。

$$\sigma_{wo} (\text{kgf/mm}^2) = 8.4 + 0.92\Delta\sigma \text{ (固溶強化)} + 0.70\Delta\sigma \text{ (析出強化)} + 0.53\Delta\sigma \text{ (ペーライト強化)} + 0.43\Delta\sigma \text{ (細粒強化)} + 0.23\Delta\sigma \text{ (転位強化)}$$

ここで $\Delta\sigma$ ( )はそれぞれの強化機構による降伏強さへの寄与である。

栗田ら<sup>27)</sup>は、フェライト-ペーライト鋼熱延鋼板(400-600MP級)で同様の検討を行い、各強化機構による引張強さ上昇分 $\Delta\sigma_B$ ( )による疲労限の増加 $\Delta\sigma_{wo}$ への寄与率を求めた。その結果は、

固溶強化: 0.97, 析出強化: 0.97, ペーライト強化: 0.21, 細粒強化: 0.59, 転位強化: 0.32

となっており、ほぼ一致した内容となっている。その結果、フェライト-ペーライト鋼においては疲労き裂起点となるフェライト相を析出、固溶強化し、変形抵抗を高め、き裂発生をしにくくすることが求められるとしている。

転位強化は共通して寄与度が小さい。これは、高密度の転位が繰返し変形で再配列し繰返し抵抗が低下していくものと考えられている。

細粒化強化の寄与が意外と小さいというのも共通した分析結果である。しかし、疲労限とフェライト粒径の間にはホールペッチ型の経験式が求められている。この点については、横幕ら<sup>28)</sup>が、完全フェライト組織でフェライト硬さを同レベルにして細粒化した場合、細粒化による強化分がほぼ疲労限上昇に効いていると報告している。前者二者ではこの点の分析が不十分であるので、細粒化も大きな寄与を

期待できる強化機構であるとみなすことができる。

#### イ) 細粒化による疲労強度寄与分の測定

しかし細粒化による強化の疲労強度への寄与が、従来の統計手法によって正確に求められているかどうかは不確かな点がある。すなわち、処理データにおいて細粒化による強度変動範囲が小さい場合は、寄与率の評価は正確さを欠く恐れがある。

試験温度を変化させると、金属組織因子を変化させることなしに強度レベルを変化させることができる。特に室温より低温域では有効に強度レベルを変化させることができると、酸化や拡散などの影響を受けず試験ができる利点がある。

そこで、低温でも変態しないオーステナイト系ステンレス鋼を用い、熱処理によって、同じ形態の結晶粒組織を有し、結晶粒径を二水準にした試験片を用意した。これらの疲労強度を室温、77K、4Kの三温度で測定し、それぞれの温度で細粒化による疲労強度上昇分を評価した。同時に、20%冷間圧延材についても同様に検討をしている。(図21)。

その結果、結晶粒径の微細化は強度上昇分に匹敵する疲労強度の上昇をもたらすことが明らかにできた。冷間加工(すなわち、転位強化)も77Kでは同様に結果が得られているが、4Kでは強度上昇が疲労強度上昇にほとんど寄与せず、従来の整理の妥当性が確かめられた。

#### ウ) 細粒化もしくは微細化は微視組織起因微視き裂の単位の微細化と関連

疲労現象は変形と破壊が絡み合った現象である。破壊で

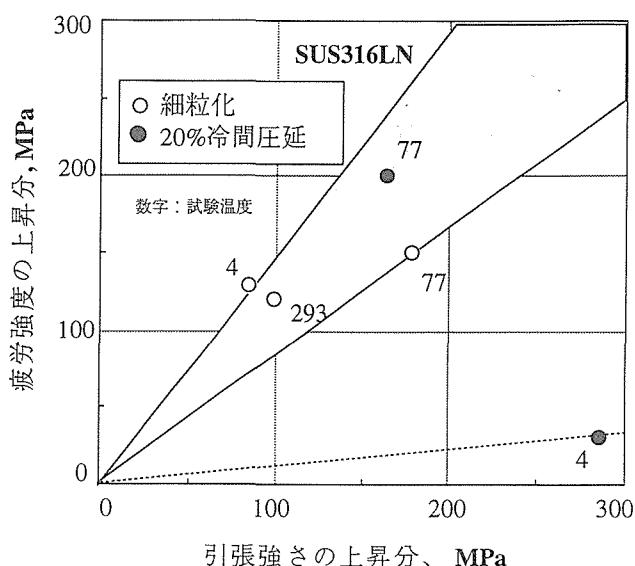


図21 オーステナイト系ステンレス鋼における細粒化、冷間圧延による強度上昇と疲労強度の上昇の比較

は特にこのき裂の大きさが重要な要素となるが、一般に強化機構と言われている中でき裂の大きさと密接な関係があるのは細粒化もしくは微細化である。したがって、き裂の単位の組織制御がより重要かも知れない。つまり、強化に寄与する微細化であっても、疲労強度の上昇への寄与の仕方が異なる可能性がある。例えば、等軸粒組織と板状粒組織では微細化すべき組織単位が異なると考えられる。一般には、結晶方位の揃った領域の大きさを微細化し、分散させるべきであると考えられる。

特に複数の相からなる組織では、歪み分配に關係する因子は、構成相比、形状と分布状態、組織の大きさ、強度比など複雑であるが、微視き裂が発生する組織への変形の集中の分散化、微視き裂の成長を抑制する構造設計などの可能性があると考えられる。

Ti-6Al-4V合金( $\alpha + \beta$ 組織)の著者らの従来データ<sup>29)</sup>に基づいて、疲労強度を分析した結果、疲労強度は材料強度だけでなく、二相組織の形態に大きく依存するという分析結果が得られた。すなわち、隣接する同士のき裂発生相の方位、特に結晶方位のランダムさが重要と考えられる。

エ) 強度-疲労強度のバランス改善のための組織制御  
以上の検討により、強度、疲労強度の優れたバランスを得るための組織制御方針は、

- ・固溶強化、適当な析出強化によるき裂発生相の強化
- ・組織の微細化、しかも、同結晶方位単位の微細化

と結論される。

さらにリサイクル性を考慮すると複雑な合金組成系は好ましくないので、前者の固溶強化、析出強化の利用は余り期待できない。したがって、後者の組織微細化を徹底的に追及する必要があることが分かる。

### 3. 3. 4 単純組成二相合金の組織微細化の試み

#### ア) Al-Si共晶系合金の選択

単純組成二相合金の組織微細化を検討するために、まず比較的ハンドリングが容易で、スクラップリサイクル上で問題となっている実用合金を対象とすることにした。

Al-Si共晶系合金は、軽量で優れた耐熱性、摩耗性を活かして自動車部品などに、鋳造合金として使用されている。この合金はクラーク数の高いAlとSiのみで基本的に構成されている単純組成二相合金(A1リッチ母相+初晶Si)，しかし、鋳造組織の微細化のために、第3元素が微量添加される。有効な微量添加元素には複数あるが、製造者によって添加する元素の種類が異なっているのが現状である。しかし、それらの効果は他の元素と共に存在する際に失われることがある。したがって、異なる製造者によるAl-Si合金は回収して再溶解する価値がないのが問題となっている。

現在、極めて有力な手法として溶融金属を噴射凝固させ、微細な凝固組織を得るスプレーディポジション法がこの

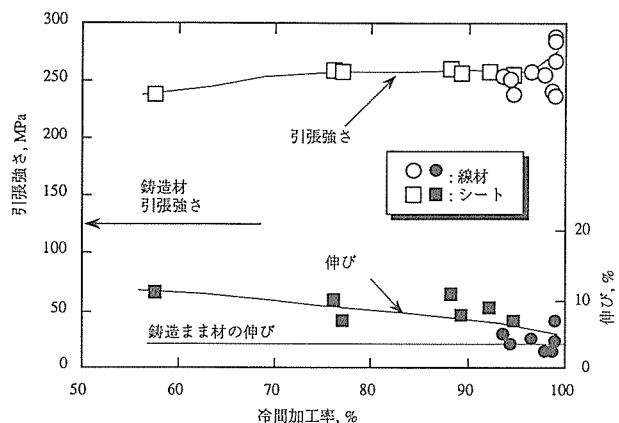


図22 加工熱処理した Al-12% Si 合金の冷間加工率と機械的性質の関係

系の合金に適用され効果を上げている。しかし、この方法は高コストであり、一般化には問題がある。より安価な微細化方法が求められている。

#### イ) 加工を利用した微細化の検討

熱間加工の可能性をまず検討した。冷間での加工は難しうるが、共晶温度直下で50%までの熱間加工が可能であることが分かった。しかし、熱間加工では十分に微細組織を制御できなかった。

そこで、冷間加工について詳しく検討することにした。冷間加工では、約20%前後の歪みを与えると試験片全体が割れてしまうが、組織観察の結果、破壊の起点がシリコン晶の割れによることが分かった。そこで、20%以下の歪みでシリコン晶のみが割れた試験片を所定の温度で焼鈍するとシリコン晶の割れが消える上に、割れたシリコン晶がより細かく分布することを見つけた。その結果、上記のプロセスを数回繰り返すことによって、シリコン晶の大きさを出発材より5分の1にまで容易に微細化することができた。このように微細化した材料は、99%以上の加工歪みを加えても割れは発生せず、また、強度が2倍強になることが確かめられた(図22)。

今後は、より簡便な製造パスの開発を検討すると共に、他の単純組成二元系合金への適用を試みる予定である。

## 4 結 言

エコマテリアルデータベース基盤確立に関する研究では、これまで未開の領域であった材料の環境負荷評価に関する新たな視点と手法を確立し、またその評価に必要な材料の環境負荷データに算定およびデータベース化を行い、今後の材料の社会的位置付けを考慮した開発方向のガイドづくりに、概念面および具体的評価技術面であらたな可能性を開いた。

また、高温用固溶合金の構造設計に関する研究では、炭素鋼の長時間クリープ強度に及ぼす微量固溶元素の影響の解析から、クリープ高温強度が Mn-C および Mo-C 原子対によって支配されていることを明らかにし、フェライト系耐熱鋼の長時間クリープ強度が母相の化学組成の最適化により改善され、レアメタル等の微量元素を必要最低限の量だけ有効利用できる可能性を示す事ができた。

さらに、複相組織の限界特性に関する研究では、単純組成での微細組織制御による性質付与がリサイクル性に有効であること、微細組織化が疲労強度改善にも有効であることを示し、かつ、Al-12% Si を対象に冷間加工と熱処理の適切な組み合わせのもとで複相組織の微細化とそれに伴う特性改善が可能な事を実証した。

「材料のエコマテリアル化」は、一種の概念先行型の研究としてスタートしたが、これらの研究成果を通じて、「エコマテリアル化」に必要な基礎技術要素、すなわち、環境負担性評価技術、添加成分ミニマイズのための微量元素の役割の明確化、リサイクル設計のための複相組織制御技術、を具体的な実例を伴いながら鮮明にする事ができた。今や「エコマテリアル」は日本が世界に発信した材料コンセプトとして普通名詞化してきているが、本研究は、そのための技術的根拠を与えた研究として位置づけられよう。

## 引 用 文 献

- 1) 原田幸明：日本金属学会報, 31(1992). p505
- 2) "A System for Calculating Environmental Impact", Federation of Swedish Industries, Swedish Environmental Research Institute and Volvo Car Corporation (1991)
- 3) J.Dixon and M.Hufschmidt:「環境の経済評価テクニック」長谷川弘訳, 築地書館(1993)
- 4) 高月紘：廃棄物学会誌, 2(1991)p2
- 5) 吉岡完治, 早見均：日本の科学と技術, 35(1994)p38
- 6) "Environmental Life-Cycle-Assessment of Product-Guide", National Reuse Waste Research Program Report 9266, The Netherland(1992)
- 7) 鉄鋼統計年報, 通産省官房調査統計部 (1992)
- 8) 資源統計年報, 通産省官房調査統計部 (1992)
- 9) "Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials-1992", Vol.5 "PM-Steel", Metal Powder Industries Federation, New Jersey(1992)
- 10) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋：耐熱金属材料第123委員会研究報告, 33(1992), p.131
- 11) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋：鉄と鋼, 81(1995), p.739.
- 12) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋：鉄と鋼, 81(1995), p.821.
- 13) E-H.Foo and C.H.P.Lupis : Acta Metall., 21(1973), p.1409
- 14) 金属材料技術研究所クリープデータシート, 7B(1992), 17B (1994)

- 15) B.Sundman, B.Jansson and J-O.Andersson : Calphad, 9(1985), p.153
- 16) M.Hillert and L.I.Staffansson : Acta Chem. Scand., 24(1970), p.3618
- 17) C.Wagner : Thermodynamics of alloys, Addison-Wesley. Reading, Mass., (1952), p.51
- 18) H.Wada : Metall. Trans., 16A(1985), p.1479
- 19) H.Wada : Metall. Trans., 17A(1986), p.391
- 20) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada : Trans.JIM, 25(1984), p.215
- 21) H.Oikawa : Technology Reports, Tohoku Univ., 47 (1982), p.67
- 22) 「鉄鋼統計月報」, 通商産業大臣調査統計部 および「鉄鋼界」, 日本鉄鋼連盟
- 23) 「環境調和型金属系素材回生利用基盤技術の研究・総合基礎調査研究」報告書, 地球環境産業技術研究会, (1992)
- 24) 小山政夫 : 材料とプロセス, 6 (1993), 960
- 25) 「金属材料の限界特性に及ぼす不純物元素の影響に関する調査研究」報告書, 日本機械工業連合会, 金属系材料研究開発センター, (1993)
- 26) 阿部 隆, 三瓶哲也, 大鈴弘忠, 小指軍夫 : 鉄と鋼, 70 (1984), 1459.
- 27) 栗田真人, 外山和男 : 鉄と鋼, 80 (1994), 1, 66.
- 28) 横幕俊典, 杵淵雅男, 萩方康郎 : 材料, 40 (1991), 458, 1415.
- 29) 長井寿, 梅澤修, 石川圭介 : 日本金属学会報, 30 (1991), 669.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 環境負荷の視点からの粉末冶金製品評価の試み, 原田幸明, 皆川和己, 八木晃一, 粉体粉末冶金協会, 1994.5.
- 2) 微細構造制御によるエコマテリアル化の試みとしての Fe-Fe コンポットの可能性, 原田幸明, 皆川和己, 山本良一, 伊坪徳宏, 粉体粉末冶金協会, 1994.5.
- 3) A Database for the Assessment of Materials from an Environmental viewpoint to Develop ECOMATERIALS, K.Halada, K.Yagi, Niheu. Furubayashi. 14-th International CODATA conference, France, 1994.9.
- 4) MLCA(Materials environmental Life Cycle Analysis) for ECOMATERIALS, K.Halada, Proc. of Int. Nat. Conf. on EcoBalance, 1994.10.
- 5) MLCA による環境負荷低減のための合金組成選択, 原田幸明, 八木晃一, 井島清, 日本金属学会, 1994.10.
- 6) LCA における金属素材のインベントリー算定, 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 資源素材学会, 1995.3.
- 7) LCA (ライフサイクル分析) の方法論上の問題点の検討, 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1995春期講演会, 1995.4.
- 8) 材料の環境負担性評価データベースの構築, 井島清, 原田幸明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1995春期講演会, 1995.4.
- 9) Materials-LCA for Ecomaterials Design.K.Halada, Workshop on Recyclable design and Ecobalance Xi'an,

- 1995.9.
- 10) Database for MLCA(Materials environmental Life Cycle Analysis), K.Halada, K.Ijima, K.Yagi, Proc. Of 5th International Slymposium on Computerization and Networking of Materials Property Data, 1995.10.
- 11) インベントリーツリーの表現と積算法 (LCA の方法論上の問題点の検討-2), 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1995秋期講演会, 1995.10.
- 12) リサイクルの取り扱い (LCA の方法論上の問題点の検討-3), 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1995秋期講演会, 1995.10.
- 13) 環境負担性評価データベースのオンラインサービス, 井島清, 原田幸明, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1995秋期講演会, 1995.10.
- 14) Database for Ecomaterials-Design, K.Halada, K.Ijima, K.Yagi, CMSMD \*96, 1996.1.
- 15) Demonstration of Materials Environmental Database on the network, K.Ijima, K.Halada, K.Yagi, CMSMD \*96, 1996.1.
- 16) データクオリティ定量化の検討 (LCA の方法論上の問題点の検討-4), 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1996春期講演会, 1996.3.
- 17) 石油等消費構造統計を用いた産業別 CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 発生原単位の算定, 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 日本鉄鋼協会1996春期講演会, 1996.3.
- 18) LCA のための金属素材データ, 原田幸明, 井島清, 八木晃一, 資源素材学会1996春期講演大会, 1996.3.
- 19) エコマテリアルの概念と現状, 木村一弘, NTSセミナー, 1993.12.
- 20) 低炭素フェライト鋼の長時間クリープ強度を支配する固溶元素の効果, 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 田中千秋, 藤田充苗, 木村一弘, 八木晃一, 日本金属学会, 1994.10.
- 21) 基底クリープ強度概念によるフェライト鋼の基底クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 日本金属学会, 1994.10.
- 22) Effects of atom configuration in the ferrite matrix on Inherent creep strength of carbon steels., H.Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka. CALPHAD XXIV. 1995.5.
- 23) 炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす母相フェライト中の原子配置の効果, 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋, 日本金属学会, 1995.4.
- 24) フェライト中のダイポール濃度に及ぼす添加元素の影響, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 藤田充苗, 木村一弘, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 1995.4.
- 25) フェライト中のダイポール濃度に及ぼす温度の影響, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 藤田充苗, 木村一弘, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 1995.11.
- 26) 原子の配置を考慮した合金設計, 小野寺秀博, 日本金属学会, 日本鉄鋼協会, 1996.3.
- 27) Effect of Alloying Elements on the Concentration of M-C Atomic Pairs in the Ferrite, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, Mrs-J, 1996.5.

- 28) Effect of Alloying Elements on the Atomic Pair Content in the Ferrite Matrix, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita, K.Halada and K.Ijima, Int. Conf. on Ecobalance, Tsukuba, Japan, 1996.11.
- 29) A design concept for recyclable materials with high quality, K.Nagai, MRSシンポ, 1993.8.
- 30) リサイクルと材料設計, 長井 寿, 電気学会金属セラミックス研究会, 1994.9.
- 31) 複相組織によるリサイクル合金設計, 長井 寿, 古林英一, 日本金属学会, 1994.10.
- 32) リサイクルのための材料設計, 長井 寿, 日本鉄鋼協会, 1995.4.
- 33) 高強度 Ni-Cr ステンレス鋼の極低温疲労強度, 長井 寿, 梅澤 修, 由利哲美, 緒形俊夫, 日本鉄鋼協会, 1995.10.
- 34) Al-12% Si 合金冷間加工材の引張性質と微視組織, 長井 寿, 梅澤 修, 由利哲美, 日本金属学会, 1996.4.
- 35) 材料の環境負荷評価のためのライフサイクル分析, 八木晃一, 原田幸明, 山本良一, 日本金属学会, 1996.10.
- 36) 持続性可能な発展に向けての新しい材料開発, 八木晃一, エコロジーに関するアジア国際シンポジウム, 1995.10.
- 37) エコマテリアル研究プロジェクトの経過報告, 八木晃一, 山本良一, 日本金属学会, 1996.3.

## (誌上)

- 1) 材料のエコマテリアル化」原田幸明, 科学と工業, 67-10(1993),418.
- 2) 材料の環境負担性評価法としてのライフサイクル分析(LCA)の可能性, 原田幸明, 山本良一, まてりあ, 33-5(1994),516.
- 3) 環境負荷の視点からの粉末冶金製品評価の試み, 原田幸明, 皆川和己, 八木晃一, 粉体および粉末冶金, 41-11(1994),1383.
- 4) 微細構造制御によるエコマテリアル化の試みとしてのFe-Fe コンポジットの可能性, 伊坪徳宏, 原田幸明, 皆川和己, 山本良一, 粉体および粉末冶金, 41-11(1994),1361.
- 5) MLCA(Materials environmental Life Cycle Analysis) for ECOMATERIALS, K.Halada, Proc. of Int. Nat. Conf. on EcoBalance, (1994),288.
- 6) マテリアルフローとライフサイクル分析, 原田幸明, 日本の科学と技術35-273(1994).50.
- 7) Materials-LCA for Ecomaterials design, K.Halada, Proc. Workshop on Recyclable design and Ecobalance, Xi'an(1995).583.
- 8) Database for MLCA (Materials environmental Life Cycle Analysis), K.Halada, K.Ijima, K.Yagi, Prod. Of 5th International Symposium on Computerization and Networking of Materials Property Data, 投稿中
- 9) ライフサイクルアセスメント(LCA), 原田幸明, 安全工学 34-2(1995),78.
- 10) 表面技術とエコマテリアル化, 原田幸明, 表面技術46-2(1995),91.
- 11) エコバランス, 原田幸明, 木材工業, 50-4(1995),148.
- 12) 材料開発の方向を与えるMLCA, 井島清, Boundary, 12(1996),42.
- 13) フェライト鋼の基底クリープ強度特性に及ぼす微量元素の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 81(1995),739.
- 14) 炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす母相フェライト中の固溶元素の効果, 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋, 鉄と鋼, 81(1995),821.
- 15) New Design Concept of Materials with Minimized Environmental Load, K.Yagi and K.Kimura, Proc. Int. Workshop on Environmentally Compatible Mat. & Recycling Technol., Tsukuba, (1993).
- 16) Shaped Up Materials-A New Design Concept of Environmental Conscious Heat Resistant Materials, K. Kimura, H.Kushima, K.Yagi and C.Tanaka, Trans. Mat. Res. Soc.Japan, 18A(1994),147.
- 17) Design of Alloy Systems Suitable for Recycling, H. Onodera, T.Abe and T.Tsujimoto, ibid.,143.
- 18) Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-Term Creep Strength of Carbon Steels, H. Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, M.Fujita and C.Tanaka, Proc. of Int. Workshop on Recyclable Materials Design and Ecobalance. Xi'an. (1995),670.
- 19) Effect of Alloying Elements on the Concentration of Atomic Pairs in the Ferrite, T.Abe, H.Onodera, K. Kimura, M.Fujita and C.Tanaka. ibid.,139.
- 20) Design for High Temperature Metallic Materials in Consideration of Environmental Load. K.Kimura, H. Kushner and K.Yagi, ibid.,666.
- 21) Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-Term Creep Strength of Carbon Steels, H. Onodera, T.Abe, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, Proc. of Int. Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996),132.
- 22) Effect of Alloying Elements and Temperature on the Concentration of M-C Atomic Pairs Ferrite, T.Abe, H. Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, ibid.,1.
- 23) 地球環境を考えた材料開発, 木村一弘, 八木晃一, 日本船舶機関学会誌, 28(1993),549.
- 24) 材料の長寿命化① 金属材料, 木村一弘, 「エコマテリアル のすべて」, 山本良一編, 日本実業出版社,)1993),231.
- 25) 合金も変わる① 超汎用合金, 小野寺秀博, (1993),196.
- 26) 原子の配置を考慮した合金設計法, 小野寺秀博, まてりあ, 34(1995), 1172.
- 27) A design concept for recyclable materials with high quality, K.Nagai, Advanced Materials'93, V, Trans. MRS-J, 18A(1994),139.
- 28) Recyclable material design, K.Nagai, Proc. Inter. Ecomaterials Conf., B,(1995),260.
- 29) 金属の完全リサイクル体系を考える, 長井 寿, 金属, (1993),65.
- 30) リサイクル材料設計, 長井 寿, まてりあ, 33, (1994), 524.

- 31) 地球にやさしい材料革命 エコマテリアルのすべて, 共著,  
日本実業出版社, (1994).
- 32) 金属材料のリサイクル設計, 長井 寿, 工業材料, 42,  
(1994), 25.
- 33) エコマテリアルとしての金属, 長井 寿, 化学工業, 46,  
(1995), 211.
- 34) 材料のリサイクル設計の課題と展望, 長井 寿, 材料マニュ  
アル, 12. (1995), 23.
- 35) 環境負荷の少ない材料リサイクル, 長井 寿, 材料技術,  
13, (1995), 263.
- 36) 金属材料のリサイクル容易化, 長井 寿, 機能材料, 16,  
(1996), 11.
- 37) 持続可能リサイクル設計, 長井 寿, エネルギー・資源,  
17, (1996), 179.
- 38) 地球環境から材料開発を考える——エコマテリアルの概  
念と金属材料——, 八木晃一, 金属, 63-6, (1993), 5.
- 39) ライフサイクルアラスメント——日本における研究の現  
状と課題, 八木晃一, 山本良一, 金属, 64-6, (1994), 35.
- 40) Activities of Ecobalance Analysis Research in Japan, K.  
Yagi, Proc. of Int. Conf. On EcoBalance, (1994), 375.
- 41) Recent Situation of Ecobalance Analysis Research in  
Japan, K.Yagi, Proc.of Int. Workshop on Recyclable  
Materials Design and Ecobalance, Xi'an, (1995). 107.
- 42) 材料・製品設計とLCA——LCAの現状と産業界での適用  
——, 八木晃一, 化学装置, 38-1, (1996), 88.

特許出願等

- 1) 高強度複相組織合金の製造方法, 特願平8-152424

# 材料の紫外線劣化に関する研究

環境性能研究部

小玉俊明, 黒沢勝登志<sup>\*1</sup>, 馬場晴雄, 田原 晃

Ladawal Chotimongkol<sup>\*2</sup>, Cynthia V. Bernas<sup>\*3</sup>

## 要 約

平成7年度振興調整費・個別重要国際共同研究「材料の紫外線劣化に関する研究」として、タイ科学技術研究所との共同研究を単年度予算で実施した。金属の塗覆装に使用される高分子の紫外線劣化機構を分光学的に解明するとともに、劣化に及ぼす環境及び材料側因子の指標化を行うことを目的とした。以下の結果が得られた。

- 1) 東南アジアの自然大気環境で塗装鋼を暴露し、光沢保持率でその劣化を評価した結果、樹脂としての耐候性の序列は白色ふっ素樹脂>緑色ウレタン>白色ウレタン>白色塩化ゴム>白色アルキドの順であった。
- 2) 上記試験片の表層部20μmの赤外分光分析を行った。アルキドの場合その光酸化の進行は著しく、1年間暴露で塗料内樹脂の20%程度が酸化される。高分子の酸化速度と光沢保持率の変化の間に平行する関係を認めた。
- 3) カルボニル指数法に基づき、標準ポリエチレン膜を用いて熱帯環境の高分子材料に対する紫外線劣化の地域の指標化を試みた。フィリピン・マニラにおけるカルボニル指数は日本における値の2倍以上あり、それだけ高分子に対する侵食性が強いことを示した。
- 4) キセノンランプを紫外線源とする塗装膜の光酸化試験を実施したところ、人工光による樹脂の光酸化の耐久性傾向は自然暴露と同様であった。

## 1 緒 言

日本 金属の大気腐食に関する環境因子の指標化は ISO/TC156/WG4 により地球規模で実施してきた。金材研では日本-ASEAN 科学技術協力・大気腐食研究プロジェクトにより、タイおよびフィリピンにおいて 1988年から 5 年間にわたって上記 ISO/TC156/WG4 に準拠する暴露試験を実施した。ISO の試験では熱帯環境でのデータが欠落していたからである。我々の結果は、熱帯環境の金属に対する侵食性はその高温多湿な気候にもかかわらず、温帯地域とあまり変わることなく、世界の標準的な値を示した。また田園環境のように、清浄な大気中では世界標準値より低い値を示した。金属腐食は気温や湿度の影響よりも、大気汚染因子や海塩量の影響の方が大きい。これに対し鋼構造物に塗布された有機被覆の劣化度は温帯地域に比して大きいことを示唆するデータが得られつつある。経済発展の著しい ASEAN 諸国において、社会基盤構造物の保護には金属素地の腐食よりも金属上に被覆された塗装の劣化に配慮する必要があることを示している。

平成7年度振興調整費・個別重要国際共同研究「材料の

紫外線劣化に関する研究」として、タイ科学技術研究所との共同研究を単年度予算で実施した。これは上に述べたように、ASEAN 諸国等、熱帯環境での、塗覆装の紫外線劣化データの取得及びその劣化過程の解明が必須と考えたからである。

大気中における高分子の劣化は紫外光による光酸化反応、熱及び湿度による酸化反応が複雑に関与するとされる。その中でも光酸化反応は主たる反応であり、本研究では屋内外で塗装試片の劣化試験を行い、光酸化に注目して劣化過程を調べていくものである。

この光酸化過程では高分子骨格の切断、cross-linking、光配列、未飽和化等の反応が関与しているとされる。その結果として高分子の低分子化が進むとともに、高分子材料としての特性や物性に種々の特性変化を生じる。たとえば色差、光沢等の光学特性の変化、強度、衝撃力、伸び等の力学特性の劣化、ねれ性の増加、接着性の増加等の表面特性の変化をあげることができる。表面で起こる変化は内部へ進展し、材料の破断や崩壊を招く。また塗装用高分子材料では塗膜の割れやピンホールが形成される。水分や侵食性物質はこれらの間隙をぬって浸透し素地金属の腐食を誘発する。

\*1 現在：第5研究グループ

\*2 タイ科学技術研究所

\*3 フィリピン工業技術研究所

## 2. 東南アジア大気環境における塗装鋼及び標準高分子膜の劣化

### 2. 1 フィリピンにおける暴露試験

フィリピン工業技術開発研究所(ITDI)と金属材料技術研究所は日本 ASEAN 科学技術協力プロジェクトのもと、フィリピン国内の 4 ケ所で各種金属、塗装鋼、FRP 等の大気腐食試験を 1989 年より 5 ケ年計画で実施してきた。ここでは塗装鋼の大気暴露の内、紫外線劣化を求めた結果の報告をするものである。

また地域の自然環境の高分子材料に対する試食性を指標化する目的から、標準ポリエチレン膜を用いた紫外線劣化度の評価を試みた。

### 2. 2 実験方法

#### 暴露試験場所

塗装鋼の暴露試験は、マニラ首都圏の Bicutan, Herran, Cavite, Sucat の 4 カ所で実施した。4 カ所の気象条件はほぼ同一であるが、環境因子において異なる値を与えた。そのうち Cavite の実験場は海岸線からの距離が 50m と至近にあり、大気中海塩等で海洋の影響を大きく受ける環境にあった。標準ポリエチレン膜の暴露は研究所(ITDI)のある Bicutan で実施した。

#### 暴露試料

暴露試験に用いた有機被覆鋼（塗装鋼）は主に車両用に実用されている多層塗り系のものであり、最外層（top coat）が長油性アルキド（白）、タールエポキシ、塩化ゴム（白）、ポリウレタン（白）、ポリウレタン（緑）、ふつ素樹脂（白）からなる 6 種であった。これらの塗装は 4-5 層構造を持ち、全塗膜層として 125-230 μm の厚さを有している。表 1 にこれら 6 種の試験体の塗装仕様が示される。

環境の侵食性指標化のために用いた標準ポリエチレン膜はトランスビニレン基を含む高密度ポリエチレン、厚さ 0.2 mm のものであり、耐光（候）試験機の照射エネルギー構成標準試験片として入手できる。これは人工紫外線源の紫外線量の積算値を求めるために標準化されたものであるが、日本及び世界で暴露及び劣化評価され、地域の高分子材料の侵食度の目安としても利用されている。

表 1 屋外暴露試験用塗装システム

	コード、色	被覆最外層	プライマー及び内層
1	A 白	長鎖油性アルキド、35 μm	4 層、125 μm
2	TE 黒	タールエポキシ、90 μm	Zn-sp, タールエポキシ、200 μm
3	CR 白	塩素化ゴム、35 μm	Zn-sp, 塩素化ゴム 3 層、125 μm
4	PU 白	ポリウレタン、35 μm	Zn-sp, エポキシ 3 層、230 μm
5	F 白	フッ素樹脂、35 μm	Zn-sp, エポキシ 3 層、230 μm
6	PU 緑	ポリウレタン、35 μm	エポキシ 3 層、35 μm

Zn-sp : 亜鉛ショップライマー

### 2. 2 試験方法

試料面の水平面のなす角度、傾斜角が 45° になるよう、また暴露表面が南方を向くよう暴露架台を設定した。塗膜の表層部の劣化の指標を求めるため、数ヶ月毎に 1 回、塗装鋼表面の光沢保持率変化を測定した。光沢率測定は非破壊測定であるため、破壊試験に試料を使用する場合以外、試験片は架台に再設置し、連続測定を行った。

光沢保持率以外に、白亜化検査(chalking test, ASTM D 4214-89)、光流インピーダンス測定、赤外分光、走査電子顕微鏡観察等による評価を行った。

赤外(FTIR)分光による塗膜の劣化評価は次の手順により行った。厚さ約 200 μm の塗膜のうち最外層（top coat）のみの劣化に着目し、そのための試料採取法を採用した。塗装表面を磨耗試験機（スガ試験器 NUS ISO-1）を用いて一定厚さの塗膜をかき落とす方法である。この試験機は ASTMD4060 にはば準拠する。磨耗に用いたエメリー紙は 320 番であり、あらかじめ擦過回数と塗膜の磨耗減量の検定値を求めておき、磨耗深さが 20 μm となるまで擦過を繰り返した。擦過後、削りとられた粉末状の塗料片をかき集め、KBr で希釈・圧縮しペレットとしたものを、FTIR 用の試料とした。赤外分光測定では透過法を用いた。

紫外線劣化の指標化する目的から 10 × 30 mm の標準ポリエチレン膜は塗装試料と同一条件で暴露架台に設置された。これは 1 月間暴露されたのち採取され、その紫外線劣化の程度が赤外分光法 FTIR により測定された。この場合、ポリエチレン膜は再度使用されることなく、毎月 1 回、新しい試験片に取り替えた。

ポリエチレンの劣化の評価は JIS K7200-1986 に示される、いわゆるカルボニル指指数法によった。これは大気暴露した標準ポリエチレン膜を赤外分析することにより、酸化反応により生成したカルボニル基(-COOH)の相対濃度を求めるものである。すなわちカルボニル基の吸収(1715 cm<sup>-1</sup>)強度をメチレン基の吸収(2030 cm<sup>-1</sup>)強度で割ったものをカルボニル指指数と定義する。

この場合、標準ポリエチレン膜は粉末化せず、フィルム状のまま透過測定用試料として、FTIR 試料台に設定する。上記カルボニル指指数はさらに暴露日数で割り、一日当たりのカルボニル指指数として換算したものを指標とした。

### 2. 3 試験結果

図 1 は各種塗装鋼の光沢度保持率変化を暴露時間の関数としてプロットしたものである。金属腐食と異なり、気象条件がほぼ等しいマニラ市内の暴露地 4 ケ所での光沢保持率の差異は小さく、金属腐食には大きな影響を及ぼす海塩量の影響も見られなかった。図 1 にプロットされる値は 4 ケ所における平均値である。樹脂としての耐候性の序列は白色ふつ素樹脂 > 緑色ウレタン > 白色ウレタン > 白色塩化ゴム > 白色アルキド > タールエポキシの順である。

図 2 は白色アルキド樹脂の大気暴露による高分子材料の

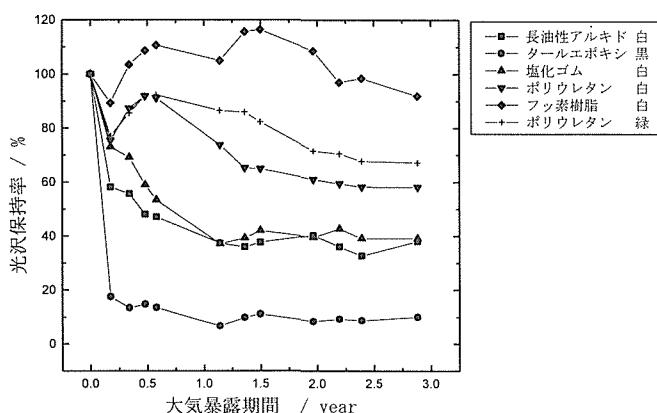


図1 マニラ近郊4カ所における各種塗装の光沢率の経時変化

劣化を赤外分光法により検出した結果である。光沢保持率の測定結果からはタールエポキシが劣化の最も著しいものである。大気暴露前後の赤外スペクトルの変化から次のことがわかった。元来アルキド樹脂に存在するカルボニルエステル(フタル酸エステル)に起因するC=O吸収(1720cm<sup>-1</sup>)以外に新たに生成したC=Oに起因する吸収が1670cm<sup>-1</sup>近傍に現れること。2920, 2840cm<sup>-1</sup>におけるメチレン基CH<sub>2</sub>の吸収が著しく低下することが認められた。すなわち大気中における紫外線劣化の主反応はメチレン基の酸化によるC=Oの生成である。以下の仮定のもと、この生成量の定量的評価を試みた。フタル酸エステルの吸収(1720cm<sup>-1</sup>)が暴露前後に不变として、暴露後の吸収スペクトルに重みをかけた後未暴露試料の吸収スペクトルとの差をもとめ、この差からCH結合の減少比とC=O結合の増加比を求めた。アルキド樹脂に対して求めた、赤外線分光による化学結合の変化は結果は図2に示される。アルキドの場

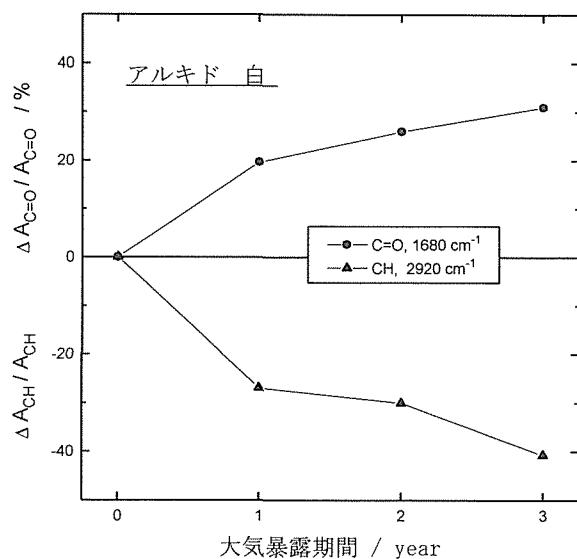


図2 白色アルキド塗膜の光酸化の経時変化

合その劣化は著しく、熱帯環境において、表層部20μmの高分子のうち20%が酸化されてしまうことになる。他の塗装系に対しても同様に赤外分光による変化を求めたところ、高分子材料の酸化傾向と光沢保持率の変化の間に平行する関係を認めた。しかし、赤外分光法で差スペクトルをとる場合に、高分子を構成する基のうちどれを不变と仮定するかによって、酸化量の推定値は異なった値を与える。光酸化を定量化するためには今後検討していかねばならない点である。

塗膜を漏れのある誘電体とみなして求めた交流インピーダンスによっては顕著な変化は認められなかった。白亜化試験ではポリウレタンでは3年暴露後に、また、フッ素樹脂では5年暴露後に変化が認められた。

標準ポリエチレン膜を用いた月平均のカルボニル指数をフィリピン・マニラで求めた結果が図3に示される。これとともにマニラにおける積算太陽光エネルギー値がプロットされる。カルボニル指数と太陽光エネルギー値の間によい相関を見ることができる。

同じロットのポリエチレン膜を用いて、世界各地で求められたカルボニル指数の年間平均値を表2に示す。ポリエチレンのカルボニル指数は各種高分子材料に対して良い相関があることが示されているが、これをもとに地域の高分

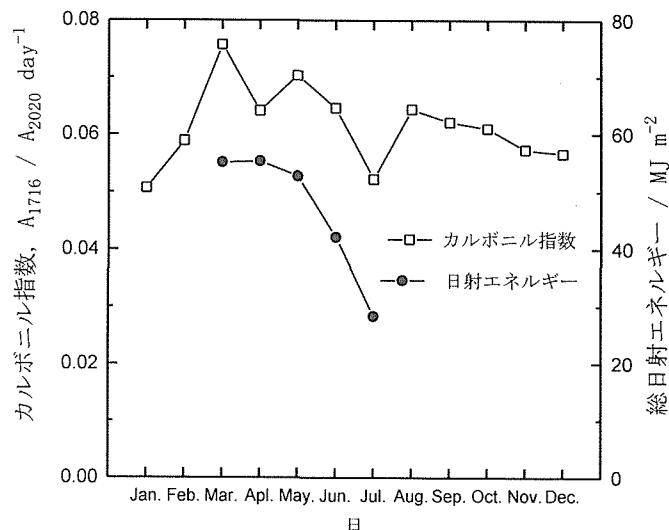


図3 マニラにおける標準ポリエチレン膜を用いたカルボニル指数と太陽光エネルギー

表2 標準ポリエチレンの各地におけるカルボニル指数  
A(1716cm<sup>-1</sup>)/A(2020cm<sup>-1</sup>)/day\*

	つくば	札幌	鏡子	那覇	宮古島	Phoenix, US	Bandung, IN
0.0615	0.0313	0.0218	0.0271	0.0384	0.0391	0.0414	0.0460

\* A(xxxx cm<sup>-1</sup>) とはポリエチレン膜暴露後の xxxx cm<sup>-1</sup>における赤外吸収度を示す。

\*\* 数値は年間平均値

子材料に対する侵食性の指標とすることができます。表2の結果からは、マニラにおける高分子材料の侵食性は日本の約2倍であると見なすことができる。

#### 2.4 新しい暴露試験の準備

材料の耐候性への影響として熱帯地域の効果が最も顕著に現われるのが高分子材料に対してであることが標準ポリエチレン膜によるカルボニル指数から予測できた。東南アジア地区における実用塗装材料の侵食度を日本におけるものと比較しつつ求めていく必要があると考えられ、このための試験を開始した。

金属の塗装用に用いられる典型的な高分子膜及び金属塗装片を日本で準備し、日本国内2カ所及びタイ国内2カ所で暴露試験を開始した。日本国内ではつくば市金属材料技術研究所及び千葉県銚子市(財)日本ウェザリングテストセンターの2カ所に、またタイではバンコク市科学技術研究所及びチェンマイ市のチェンマイ大学の2カ所において暴露試験を開始した。各試験場においては毎月1回、塗装試験片の紫外線劣化度を光沢度により評価し、この値がある一定値以下に達したとき、試験片を採集し、塗膜の赤外分析及びゲル透過クロマトグラフィーによる分子量の測定を行う予定である。

### 3 人工紫外線源を用いた塗装用高分子の劣化の評価

#### 3.1 実験方法

塗装高分子の紫外線劣化の評価を目的とする実験は下記の手順によって行った。アルキド、エポキシ、ポリウレタン樹脂を主体とする白色塗料を出発物質とした。これら白色塗料を遠心分離法により樹脂と顔料に分離し、その樹脂部のみを利用することにより、同一の組成を有するクリア塗料を得た。表3に塗料樹脂及び白色顔料の成分を示す。白色顔料はrutile, calcite,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , kaoliniteが含まれる。

塗膜のシミュレーションとしてこれら塗料を $5 \times 15\text{cm}$ の磨りガラス上にバーコーターを用いて $50\mu\text{m}$ 厚さに塗布した。エポキシ及びポリウレタンの場合には塗布直前にメーカー仕様に従って硬化剤と混合した。塗布後、 $50^\circ\text{C}$ 、18h乾燥後、試料に供した。これら、塗布樹脂試料はキセノンランプウェザーメーター内に、82,225及び410h置かれ、紫外線照射を受けた。試験片表面での紫外線強度は $17\text{Wm}^{-2}$ であった。

紫外線照射前後の塗装試片をフーリエ変換赤外線分光光度計(FTIR)を用いて分子構造変化を測定した。FTIR測定ではKBr錠剤を用いて、透過スペクトルを求めた。ガラス上に塗布された塗膜をそぎ落としKBrと混合希釈したペレットを測定試料とし、透過法により赤外スペクトルを求めた。

表3 人工紫外線源照射試験に用いた塗装系

	樹脂	白色塗料の顔料
アルキド	長油性フタル酸樹脂	$\text{TiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$
エポキシ	エポキシ+ポリアミド硬化剤	$\text{TiO}_2$ , $\text{CaCO}_3$ , カオリン

#### 3.2 実験結果

紫外線照射により赤外スペクトル上に明瞭に現れる変化は $1724\text{cm}^{-1}$ 付近におけるピークの増加である。これは $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動にもとづく吸収である。エポキシには当初はカルボニル基が存在しないため、紫外線照射による生成量の評価は容易であり、照射後に生成する $1724\text{cm}^{-1}$ の吸収ピークを指標とした。これを $\text{C}-\text{H}$ 伸縮に対応する吸収帶( $2926\text{cm}^{-1}$ )との相対値( $I_{\text{C}=0}$ )で標準化し、劣化度を表す指標とし、これを経時変化としてプロットした。

$$I_{\text{C}=0} = (1724\text{cm}^{-1}\text{の吸収}) / (2926\text{cm}^{-1}\text{の吸収})$$

アルキド樹脂の場合には本来の樹脂そのものにフタル酸エステルによるカルボニルが存在する。これによる $\text{C}=\text{O}$ と照射後の酸化反応生成物としての $\text{C}=\text{O}$ と重なったため、この場合には $\text{C}=\text{O}$ 吸収によっては劣化の評価はできなかった。代わって、 $1167\text{cm}^{-1}$ における弱い $\text{C}-\text{O}$ 吸収ピークが照射とともに発生し、時間とともに増加することが判明した。この吸収は塗料中に元来存在するフタル酸エステル以外のエステルの形成に対応する。アルキド樹脂塗料の紫外線劣化の評価は次式により行った。

$$I_{\text{C}-\text{O}} = (1167\text{cm}^{-1}\text{の吸収}) / (2926\text{cm}^{-1}\text{の吸収})$$

図4及び5はそれぞれエポキシ及びアルキドの紫外線照射に伴う酸化生成物の相対生成量( $I_{\text{C}=0}$ 及び $I_{\text{C}-\text{O}}$ )の経

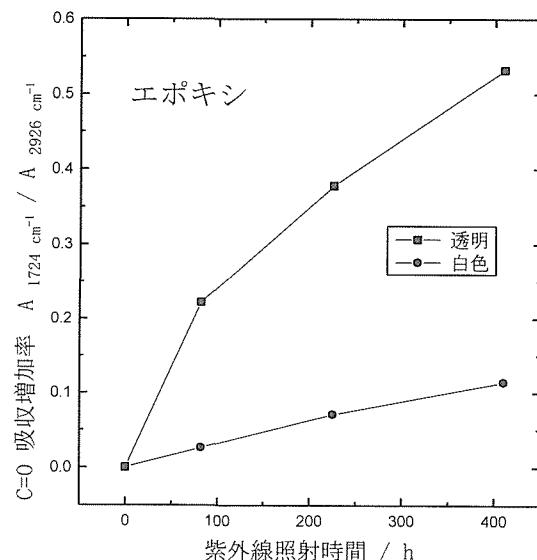


図4 エポキシのキセノンランプ照射による酸化反応の進行

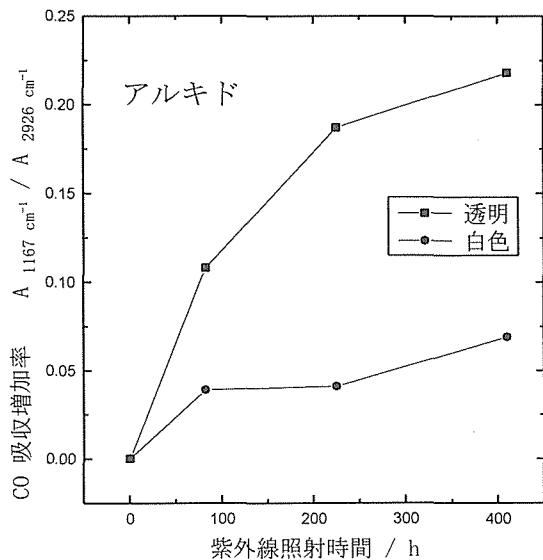


図5 アルキド樹脂のキセノンランプ照射による酸化反応の進行

時変化を示したものである。ポリウレタン及び塩化ゴム樹脂では、この程度の照射量によっては、あるいはこの計測手法によっては分子構造上の欠陥を検出することはできなかった。カルボニル生成量はほぼ時間とともに

$$I = I_\infty (1 - \exp(-kt))$$

なる形式に従う。自然環境大気暴露においても、酸化反応生成量は類似の形式に従う。

このことは劣化が一次反応的に進行していることを示している。すなわち高分子材料内の活性点濃度を  $C$  として、その崩壊速度は次式で表せることを意味している。

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

また  $TiO_2$  を主成分とする顔料を含む白色塗膜の場合その紫外線吸収効果により樹脂の劣化を1/3程度に抑制する効果があることを示している。

#### 4 まとめ

平成7年度振興調整費・個別重要国際共同研究「材料の紫外線劣化に関する研究」として、タイ科学技術研究所と

の共同研究を单年度で実施した。金属の塗覆装に使用される高分子材料の紫外線劣化機構を分光学的に解明するとともに、高分子の劣化に関する環境側及び材料側の指標化を行うことを目的とした。以下の結果が得られた。

1) 東南アジアの自然大気環境で塗装鋼を暴露し、光沢保持率でその劣化を評価した結果、樹脂としての耐候性の序列は白色ふっ素樹脂>緑色ウレタン>白色ウレタン>白色塩化ゴム>白色アルキドの順であった。

2) 上記試験片の表層部20μmの赤外分光分析を行った。アルキドの場合その光酸化の進行は著しく、1年間暴露で樹脂高分子材料の20%が酸化されてしまう。高分子材料の酸化量と光沢保持率の変化の間に平行する関係を認めた。

3) JIS K7200-1986に示される、いわゆるカルボニル指指数に基づき、標準ポリエチレン膜を用いて熱帯環境の高分子材料に対する紫外線劣化の指標化を試みた。フィリピン・マニラにおけるカルボニル指指数は日本における値の2倍以上あり、それだけ高分子材料に対する侵食性が強いことを示した。

4) キセノンランプを紫外線源として塗装膜の光酸化試験を実施したところ、人工光による樹脂の光酸化の耐久性傾向は自然暴露と同様であった。

以上赤外分光法は塗料の劣化評価に極めて有効であることが示された。同時にこの手法が塗装膜の劣化評価手法として標準化が進むことが望まれる。

#### 参考文献

- 1) 小玉俊明, L. Chotimongkol; “タイにおける大気腐食試験”, 腐食防食’94
- 2) 小玉俊明, L. Chotimongkol; “タイにおける大気腐食試験(II)”, 腐食防食’95
- 3) T. Kodama; “Exposure Tests of Paint Films in Southeast Asian Countries”, Proc. 1st Pacific Coating Forum, p122-125, May (1995)
- 4) T. Kodama and Waraporn Rungruangkanokkul; “Study of Photodegradation of Paint Films Using FTIR”, 8th Asian Pacific Corr. Control Conf., p347-351, Dec. (1994)
- 5) 日本工業規格 JIS K 7200 (1986)
- 6) 日本ウェザリングテストセンター “新発電システムの標準化に関する調査研究・成果報告書”, March (1995)

# CCD カメラ撮像型電子顕微鏡を用いた合金規則度の測定法 及び規則化過程に関する研究

総合研究

第1研究グループ

木本高義, 竹田寿之<sup>\*1</sup>, 信田重成<sup>\*2</sup>, 孫 威<sup>\*3</sup>, 大嶋建一<sup>\*4</sup>

精密励起場ステーション

斎藤鉄哉<sup>\*5</sup>

平成5年度～平成7年度

## 要 約

ダイナミックレンジの大きな冷却型 CCD カメラを用いてオンラインで電子線回折強度の精密測定を行い、電子線回折強度から微小領域における合金の長範囲規則度（以下、規則度と言う。）を求めるための「微小領域の規則度計測システム」（以下、「規則度計測システム」と言う。）を新たに開発するとともに、これを用いて微小領域における規則度を測定して規則化過程等に関する研究を行った。動力学的な電子線回折強度の計算手法としては対称入射条件に適した Multi-slice 法を採用し、回折領域内の試料の厚さ分布を考慮した回折強度の計算と逐次近似法とによって、規則格子反射と基本格子反射の強度比から規則度を求めるための計算機プログラムを開発した。また、規則度の計算に必要な回折領域における試料の厚さを精密かつ迅速に測定するための実験手法を開発した。さらに、より少ない実験誤差で規則度の計測を行うための回折領域における厚さ条件を見出した。「規則度計測システム」を用いて測定した Cu<sub>3</sub>Au 合金の規則度  $S = 0.989 \pm 0.076$  (Thomas-Fermi-Dirac の原子散乱因子を用いて計算した値) は、X 線回折法で測定した規則度の値  $S = 0.972$  とほぼ良い一致を示した。電子の結晶内での吸収係数を実験的に測定する方法も新たに開発し、規則度の計算に及ぼす吸収の効果も検討した。吸収効果を実験的に測定する手法を開発したことにより、「規則度計測システム」の測定精度の向上や各種物質への応用が可能となった。

高温から急冷した後に規則化の熱処理を行った Cu<sub>3</sub>Au 合金の規則度を「規則度計測システム」を用いて測定した結果、粒界に近づくほど規則度が小さくなることを見出した。逆に、高温で熱処理を行った後に電気炉内でゆっくりと冷却を行った Cu<sub>3</sub>Au 合金では、粒界のごく近傍における規則度は粒内に比べて高くなることが分かった。この興味深い粒界近傍での規則度の変化は、高温での熱処理によって導入された過剰な原子空孔による規則化の促進効果を仮定することによって説明できた。また、高温から急冷後に規則化の熱処理をした Cu<sub>3</sub>Au 合金では、高温から炉内で徐冷した場合に比べて、規則化の初期段階における規則度の空間的なゆらぎが大きくなることを見出した。Ni<sub>3</sub>Al 合金の粒界脆化が B 添加によって改善される原因として、粒界近傍での規則度が低下することが従来提唱されていた。そこで、「規則度計測システム」を用いて Ni-23.6 Al-0.9B 合金の粒界近傍の規則度を測定したが、粒界近傍での明瞭な規則度の低下は検出できなかった。

## 1 緒 言

合金等の長範囲規則度（以下、規則度と言う。）の定量測定は、1940～1950年代ころから X 線回折法<sup>1)～2)</sup>や中性子回折法<sup>3)</sup>を用いて行われてきた。これらの方法では、従来より回折強度を精密に測定することが可能であったことと、回折強度の計算が比較的容易に行えたことの 2 つの理由によ

り、規則格子反射と基本格子反射の強度比から規則度を精密に計測することができた。これに対して、電子線回折法では、回折強度を精密に測定するための手段がなく、また回折強度の計算が極めて難しいため、回折強度の測定値から規則度を定量的に計測することはできなかった。しかし、X 線回折法や中性子回折法ではミクロな領域における規則度を測定できないという欠点がある。もし、電子線回折法でも規則度の精密測定が可能になれば、ミクロな領域における規則度が計測できるようになり、原子の規則配列に関連する研究において著しいブレークスルーがもたらされることが期待される。

最近、冷却型 CCD カメラを透過型電子顕微鏡（以下、

\*1 外来研究員（筑波大学学生）

\*2 外来研究員、現在：いわき明星大学

\*3 科学技術特別研究員

\*4 客員研究官（筑波大学教授）

\*5 現在：研究総務官

TEM と言う。) の撮像に利用することが技術的に可能となった。また、よりダイナミックレンジ(検出可能な最大の信号量と最小の信号量の比率)の大きな冷却型 CCD カメラを用いれば、電子線回折強度をより精密に測定することができる。そこで、本研究の研究責任者は、平成 4 年度の振興調整費重点基礎研究において、CCD カメラとしては最大のダイナミックレンジ(64,000)を有する米国のフォトメトリックス社製の冷却型 CCD カメラを用いて、電子線回折強度の精密測定が可能な「電子線回折強度の精密計測用 CCD カメラシステム」(以下、「回折強度計測システム」と言う。)を開発した。これは、TEM 用の写真フィルム(ダイナミックレンジは 10-100)を用いて回折強度を測定する従来の方式に比べて、約 600~6,000 倍もの高い精度での電子線回折強度の測定を可能にする。しかも、写真フィルムを使用した場合には数週間も要する回折強度の測定が、この CCD カメラシステムを用いるとわずか数秒間で行うことができるという利点も有する。

本研究では、平成 4 年度に開発した「回折強度計測用システム」を発展させて、電子線回折強度からミクロ領域の規則度を計測するための「微小領域の規則度計測システム」(以下、「規則度計測システム」と言う。)を開発することを第 1 の研究目的とした。そのために、従来から極めて困難とされてきた電子線回折強度から規則度を計算するための計算機プログラムを開発することにした。また、電子線回折強度の計算に必要な回折領域における試料の厚さを迅速にかつ精密に測定するための実験方法を開発することにした。さらに、規則度の計測誤差のより少ない回折領域での試料の厚さ条件を見出すことにした。開発した「規則度計測システム」の妥当性を検証するために、X 線回折法による規則度の測定データが豊富な Cu<sub>3</sub>Au 合金に着目し、Cu<sub>3</sub>Au 合金の規則度を「規則度計測システム」を用いて測定し、X 線回折法で測定した規則度と比較・検討した。電子線の試料内原子による吸収の効果は回折強度に影響を及ぼす。この吸収効果は実験条件に依存するため、回折強度の測定と同一の条件下で、実験的に吸収係数を測定するための計算機プログラムの開発も行った。測定した吸収係数を用いて規則度の計算を行い、規則度の計算に及ぼす吸収の効果についても検討を行うことにした。これは、測定精度を向上させるために必要なことであった。

本研究では、開発した「規則度計測システム」を用いてミクロ領域の規則度を測定し、規則化過程に関する知見等を得ることを第 2 の目的とした。このため、規則化の熱処理前に高温から急冷を行った場合と電気炉内で高温からゆっくりと冷却しつつ規則化を行った場合とで、Cu<sub>3</sub>Au 合金の結晶粒内あるいは結晶粒界近傍でのミクロ領域の規則度の差異を調べることとした。これは、急冷によって試料中に凍結された過飽和な原子空孔には規則化促進効果があることを予想し、そのメカニズムを解明するために行った。

この実験において試料の急冷速度を速めるために、特別に設計した電気炉を作製することにした。ところで、B 添加による Ni<sub>3</sub>Al 合金の粒界脆化が著しく改善されることは良く知られているが、そのメカニズムに関しては諸説紛々としていて、未だ解明されていない。その内のひとつの有力な説に、B の粒界偏析により粒界近傍で不規則化が生じ、粒界の近くで転位の移動がスムーズに行えるようになるために粒界脆化が改善されるとの説がある<sup>4)-5)</sup>。そこで、開発した「規則度計測システム」を用いて、B 添加した Ni<sub>3</sub>Al 合金の結晶粒界近傍での規則度の変化を調べ、この説の検証を試みた。

## 2 「微小領域の規則度計測システム」の開発

### 2. 1 電子線回折強度の測定法及び規則度導出の方針

平成 4 年度に開発した「電子線回折強度の精密計測システム」(以下、回折強度計測システム)の概略を図 1 に示す。回折強度の精密測定を可能にするために、以下の 3 つの工夫を行っている。

- 1) ダイナミックレンジ(検出可能な最大の信号量と最小の信号量との比)が 64,000 と CCD カメラとしては最大の値を有する Photometrics 社製のスロースキャン式の冷却型 CCD カメラを用いることによって、測定精度の向上を図った。
- 2) YAG 融光板の電子線による照射損傷を最小限に抑えるために、機械的なシャッターを設け、回折強度の測定時だけ YAG 融光板に電子線が照射されるようにした。
- 3) 電子顕微鏡から発生する X 線を吸収して、CCD カメラの受光面に到達する X 線量を極力小さくするため、光ファイバーブレートの長さを 13.5cm と長くした。

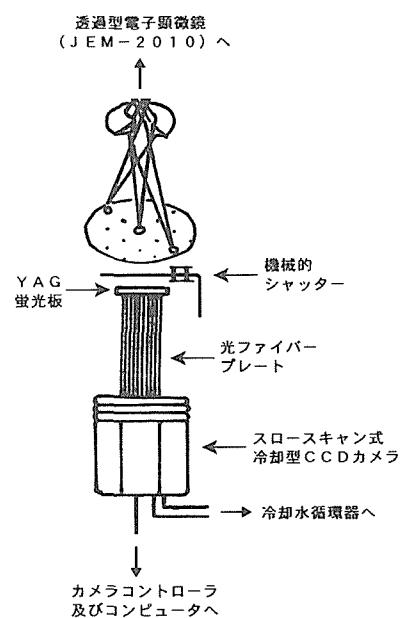


図 1 「電子線回折強度の精密計測システム」の概略図

図2に、850°Cで30時間の熱処理後に急冷した後、250°Cで1369時間の規則化の熱処理を行ったCu<sub>3</sub>Au合金について、回折強度計測システムを用いて撮影・測定した(001)回折図形と各反射点における強度の値を例として示す。このような(001)対称入射条件で撮影した回折図形における規則格子反射と基本格子反射との強度比から規則度を計算することにした。後に示すように、Cu<sub>3</sub>Au合金やNi<sub>3</sub>Al合金のようなL<sub>1</sub><sub>2</sub>型の結晶構造を有する合金では、(100)規則格子反射と(200)基本格子反射の強度比は吸収の効果を殆ど受けないことが分かったため、その強度比を用いて規則度の計算を行うこととした。計算に用いる(100)及び(200)反射の強度の実験値として、各反射で等価な4点における回折強度の平均値を用いることにした。

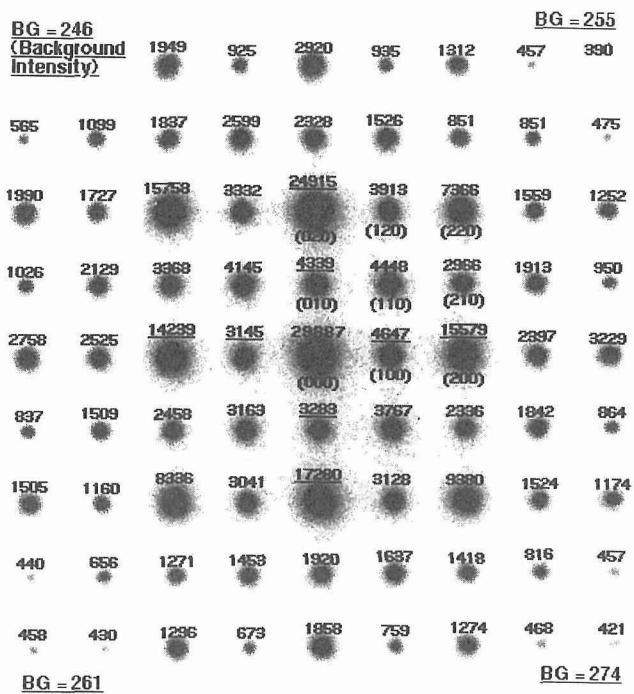


図2 「回折強度計測システム」を用いて撮影・測定したCu<sub>3</sub>Au合金の(001)回折図形と各反射点における回折強度

## 2. 2 薄膜試料の厚さの精密かつ迅速な測定法の開発

電子線回折強度から規則度を計算するためには、回折領域内の試料の厚さ分布を精密に測定し、これに基づいて回折領域からの回折強度を計算する必要がある。そこで本研究では、制限視野回折領域の中心における試料の厚さを迅速かつ精密に測定するための方法を新たに開発した。

電子は試料を透過する際に原子核によって散乱されるために、試料後方に絞り等を置くと、結像に寄与する透過電子の個数は、試料があまり厚くなれば、厚さとともに指数関数的に減少することが知られている<sup>6)</sup>。この散乱吸収による透過電子数の減少の仕方は試料の結晶方位には依存せず、試料後方に置かれた絞り等の大きさ、原子番号及び

加速電圧に依存する<sup>6)</sup>。そこで、TEMの条件を一定にして、予め透過する電子の個数（電流値）と試料の厚さとの関係を求めておけば、透過電流値を測定することにより試料の厚さを知ることができる。このことを利用したのが本研究において新たに開発した試料の厚さ測定法である。図3は、開き角の小さい直径約10nm以下の電子線をCu<sub>3</sub>Au合金に照射した場合の透過電流の測定値を縦軸に、収束電子線回折(CBED)の方法(Bragg条件)で測定した同一領域の試料厚さを横軸にプロットして得られたものである。Bragg条件でのCBED法による厚さ測定の精度は、Cu<sub>3</sub>Au合金のように単純な結晶単位胞を有する結晶に対して、約±2%以内であると報告されている<sup>7)</sup>。厚さ測定に用いたCBED図形は(311)反射を励起した条件下で得られた。散乱吸収による透過電流値は回折条件には依存しないので、図3の関係は試料の結晶方位によらず成立する。制限視野回折領域の中心における厚さは、直径10nm以下に収束した平行電子線の透過電流値をファラデーカップで測定することにより、図3から瞬時に測定できる。また、電流計を見ながら試料移動を行うことによって、希望する厚さ条件を満足する視野を容易に捜すことができる。

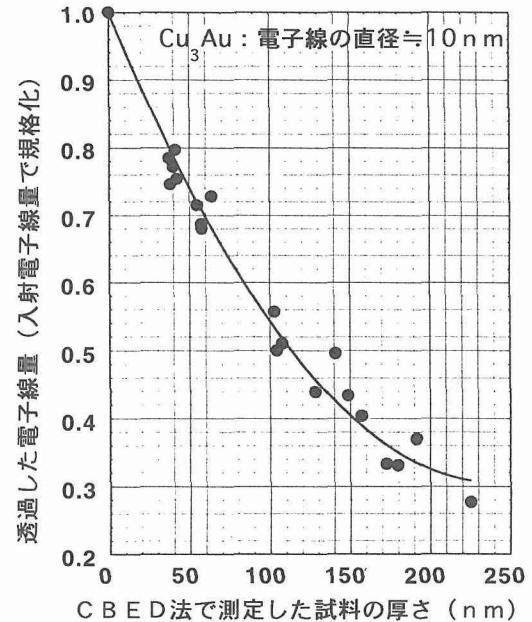


図3 Cu<sub>3</sub>Au合金における微小領域における透過電流値とCBED法で測定した試料の厚さとの関係

## 2. 3 厚さ分布を考慮した電子線回折強度の計算手法の開発と実験条件の検討

電子線回折強度から規則度を計算するためには、回折強度を精密に計算する必要がある。ところで、試料の厚さが変化すると電子線回折強度は大きく変化する。また、回折領域内での厚さが一定であることは現実にはあり得ない。そこで、本研究では、回折領域における試料の厚さ分布を

求め、これを考慮して回折強度を計算するための計算手法を開発した。

例えば Cu<sub>3</sub>Au 合金の場合、その電子顕微鏡用試料は電解研磨によって作製できる。すなわち、直径3mm の試料中に小さな穴をあけ、穴の周辺の薄い領域を観察する。Cu<sub>3</sub>Au 合金の場合には観察領域の厚さは、その穴の端からの距離に比例して増加していた。従って、Cu<sub>3</sub>Au 合金の制限視野回折領域における試料の厚さ分布は、その中心の厚さと穴の端からの距離から簡単に求めることができる(図4 a)。図4 b に示すように、まず制限視野回折領域を穴の端に平行に同じ幅で細い「たんざく」状に分割し、各たんざく内では試料の厚さを一定であるとする。次に、各たんざく *i* からの回折強度  $I_i$  を動力学的な計算手法に基づいて計算し、すべてのたんざく *i* からの回折強度  $I_i$  とその面積  $S_i$  との積を求める。最後に、すべてのたんざく *i* について  $I_i S_i$  の総和を行えば、回折領域からの回折強度  $I_{\text{total}}$  が求まる。隣合うたんざく間の厚さの差は厚さ方向の格子定数の大きさとした。動力学的な回折強度の計算手法として、対称入射条件に最も適したマルチスライス法(Cowley-Moodie 法)<sup>8)</sup>を採用し、各スライスの幅は厚さ方向の格子定数とした。計算に用いた回折波の個数は  $17 \times 17 = 289$  個である。

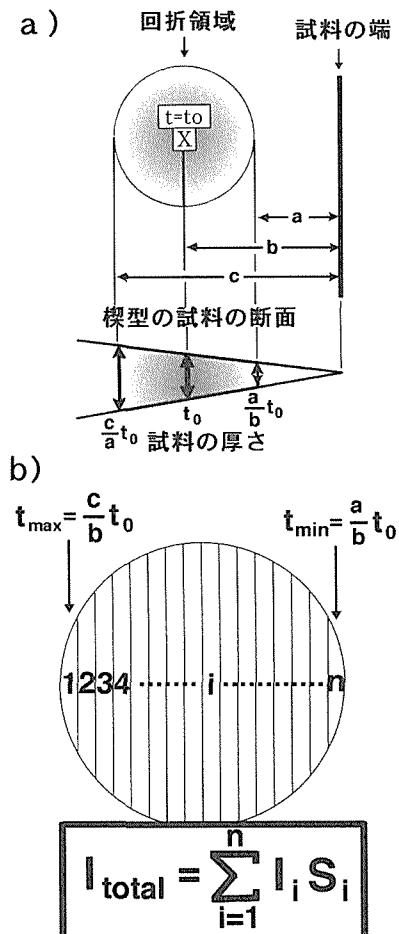


図4 回折領域の厚さを考慮した回折強度の計算方法

回折強度比から規則度を導出する場合の誤差の要因として、試料の厚さ測定に伴う誤差の影響が最も大きいことが予想される。そこで、Cu<sub>3</sub>Au 合金の規則度を(001)対称入射条件での(100)規則格子反射と(200)の基本格子反射の回折強度の比  $I_{100}/I_{200}$  から計算する場合について、実験誤差を小さくするための試料の厚さ条件を調べた。

図5は、Cu<sub>3</sub>Au 合金の(001)対称入射条件における(100)規則格子反射と(200)基本格子反射の強度比  $I_{100}/I_{200}$  の計算値を回折領域の中心での試料の厚さ  $t_0$  の関数として示している。計算は規則度を  $S = 1$  として行い、回折領域における試料の厚さの変化量  $\Delta t$  (=最大の厚さ-最小の厚さ) が  $100, 200, 300, 400, 500$  及び  $600 \text{ \AA}$  の場合について行った。この図から、試料の厚さの変化量  $\Delta t$  が増加すると、強度比  $I_{100}/I_{200}$  が回折領域の中心厚さ  $t_0$  とともにより緩やかに変化することが分かる。また、 $\Delta t$  が約  $500 \text{ \AA}$  以上では、強度比の極小あるいは極大を与える  $t_0$  の近傍において、強度比は非常に緩やかに変化する。このことから、回折強度から規則度を導出する場合の実験誤差に及ぼす厚さ  $t_0$  の測定誤差の影響は、 $\Delta t$  が約  $500 \text{ \AA}$  以上で  $t_0$  が強度比の極小・極大値を与える場合に極めて小さくなることが分かる。このため、Cu<sub>3</sub>Au 合金では厚さの変化量  $\Delta t$  が約  $600 \text{ \AA}$  でかつ強度の極大値を与える中心厚さ  $t_0 = \text{約 } 950 \text{ \AA}$  の回折領域を選んで回折強度の測定を行うことにした。

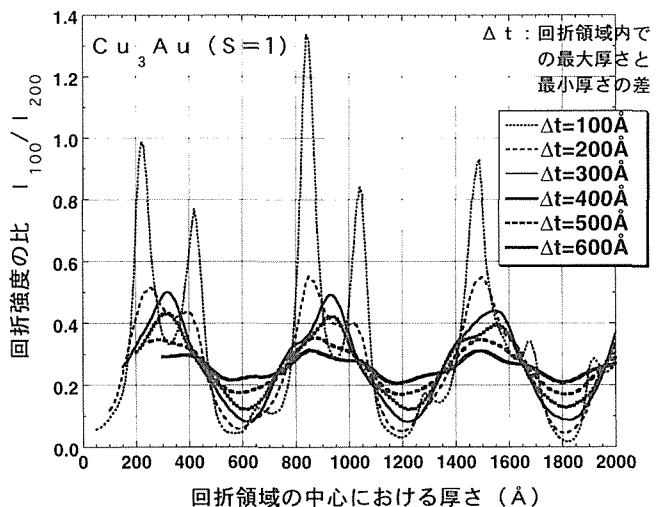


図5 Cu<sub>3</sub>Au合金の(001)回折图形における(100)規則格子反射と(200)基本格子反射の強度比と回折領域の中心での厚さ  $t_0$  の関係。規則度  $S = 1$  として、回折領域における最大厚さと最小厚さの差  $\Delta t$  を変えて計算。

## 2. 4 規則度計算用の計算機プログラムの開発とX線回折実験との比較による検証

電子回折における規則格子反射と基本格子反射強度から規則度を計算するための計算機プログラムを開発した。2 元合金における長範囲規則度  $S$  の定義は、次式で与えられ

る Bragg らの定義<sup>9)</sup>に従った。すなわち、

$$S = \frac{r_\alpha - X_A}{1 - X_A} \quad (1)$$

ここに、 $r_\alpha$  は結晶格子位置  $\alpha$  が原子 A によって占有される平均的な割合であり、 $X_A$  は原子 A の濃度である。プログラミングは、規則度が強度比  $I_{100}/I_{200}$  の単調増加関数であることに着目し、2. 3 で述べた回折領域内での試料の厚さ分布を考慮した回折強度の計算と逐次近似計算の手法とを組み合わせて行った。最初に予想される規則度の最大値  $S_{\max}$  と最小値  $S_{\min}$  を入力し、その平均値  $S_{av} = 0.5 \times (S_{\max} + S_{\min})$  を規則度として計算した(100)と(200)の強度比  $R_{cal}$  を実験値  $R_{exp}$  と比較する。規則度の値が予想できない場合には  $S_{\max} = 1$ 、 $S_{\min} = 0$  とすれば良い。もし、 $R_{cal}$  が  $R_{exp}$  より大きければ、 $S_{\max}$  の値を  $S_{av}$  の値で置き換える。逆ならば、 $S_{\min}$  の値を  $S_{av}$  の値で置き換える。次に、新たな  $S_{\max}$  と  $S_{\min}$  の値を用いて、同様な計算・比較・置き換えを行う。これを繰り返し行えば、 $S_{\max}$  と  $S_{\min}$  の差は小さくなり、 $S_{av} = 0.5 \times (S_{\max} + S_{\min})$  は求める規則度の値に限りなく近づいてゆく。最終的に、 $S_{\max}$  と  $S_{\min}$  の差が 0.0005 以下になった時点でこの逐次近似計算を打ち切ることにした。もし、強度比の実験値  $R_{ex}$  が規則度  $S = 1$  で計算した強度比  $R_{s=1}$  よりも大きい場合には、上記の逐次近似計算は破綻する。このため、逐次近似計算に入る前に、 $R_{ex}$  と  $R_{s=1}$  との大小の判定を行い、 $R_{ex} > R_{s=1}$  である例外的な場合には規則度  $S (> 1)$  を  $R_{ex}$  の 2 次関数で近似(運動学的な近似)して計算することとした。本来、規則度が 1 を越えることはあってはならないが、実際に規則度が 1 に極めて近い場合もあり、実験誤差を斟酌して、1 を越える規則度も定義しておく必要があると考えた。計算機プログラミングは C 言語を用いて行った。

開発した規則度導出システムの実験的な検証を行うため、X 線回折法による規則度の測定データが豊富な Cu<sub>3</sub>Au 合金について規則度を測定し、X 線回折法のデータと比較することとした。表 1 に 850°C で 30 時間の熱処理後に急冷した後、250°C で 1369 時間の規則化の熱処理を行った Cu<sub>3</sub>Au 合金について、室温で 4箇所、低温で 3箇所の異なる試料位置で行った回折強度の測定結果及び規則度の計算結果を要約して示す。規則度の計算は、Thomas-Fermi-Dirac の計算方法で得られた原子散乱因子を用いた場合<sup>10)</sup>と Hartree-Fock の計算方法で得られた原子散乱因子を用いた場合<sup>11)</sup>とについてそれぞれ行った。7 個の測定点で得られた規則度の平均値及び標準偏差値は、Thomas-Fermi-Dirac 法による原子散乱因子を用いた場合には  $S = 0.989 \pm 0.076$  であり、Hartree-Fock 法による原子散乱因子を用いた場合には  $S = 0.929 \pm 0.058$  であった。これらの値は、高温からの急冷後に 250°C で 21 時間の規則化の熱処理を行った Cu<sub>3</sub>Au 合金について X 線回折法で測定された規則度の値  $S = 0.972$ <sup>12)</sup> に近い。このことは、本研究において開発した

表 1 850°C から急冷後、250°C で 1369 時間の規則化の熱処理を行った Cu<sub>3</sub>Au 合金について、開発システムを用いて規則度を計測した実験結果の要約

測定点 の番号	測定 温度	回折領域の厚さ分布 最小値～最大値 ( $t_0 \pm 1/2\Delta t$ )	計算に用いた回折強度の測定値		長範囲規則度の計算値		
			4 点の平均値±標準偏差 (100)反射	(200)反射	強度比 $I_{100}/I_{200}$	Tomas-Fermi Hartree-Fock Dirac 法の原子 散乱因子を使用 子を使用	
P-1	300K	651～1470 (1061±409)	3500±215	14382±4375	0.2434	0.9819	0.9136
P-2	300K	554～1349 (952±397)	3205±337	13331±4668	0.2404	0.9712	0.9614
P-3	300K	593～1300 (947±353)	3995±651	17744±4133	0.2026	0.9175	0.8628
P-4	300K	693～1287 (990±297)	3946±95	17845±5514	0.2211	1.0001	0.8950
P-5	110K	531～1416 (974±442)	3073±524	12463±5092	0.2466	0.9780	1.0235
P-6	122K	715～1228 (972±256)	4408±270	16194±7500	0.2722	1.1651	0.9907
P-7	134K	571～1459 (1015±444)	3366±290	15789±5040	0.2132	0.9263	0.8599

規則度導出システムがほぼ妥当なシステムであることを示している。

## 2. 5 電子線の吸収係数の測定法の開発と規則度の計算に及ぼす吸収の効果

2. 4 で行った規則度の計算においては、いわゆる電子の吸収の効果を無視していた。しかし、回折領域の厚さが増加するほど、回折強度に及ぼす吸収の効果(2.2節の散乱吸収とは異なる現象)は大きくなる。一般に吸収の効果は、結晶内ポテンシャル V に虚数項  $V_i$  を追加することによって扱うことができる<sup>13)</sup>。

$$V = V_r + i V_i \quad (2)$$

虚数部の実数部に対する比  $V_i/V_r$  が大きいほど吸収は大きい。吸収の効果は主に、プラズモンとの相互作用、内核電子励起及びフォノンとの相互作用の 3 種類の現象によって引き起こされる。 $g = (0, 0, 0)$  以外の反射に対しては、フォノンとの相互作用の寄与がほとんどすべてである。理論的に  $V_i/V_r$  を計算する試みも行われているが、大部分はブラック条件を満足する場合に限られている<sup>14-16)</sup>。 $V_i/V_r$  の値は、電子線の入射条件等に依存するため、本研究では、回折強度から  $V_i/V_r$  を計算するための計算機プログラムの開発を行った。例えば、表 1 に示す Cu<sub>3</sub>Au 合金のデータ点 P 4 の回折強度分布からの最小自乗法によるパラメータフィッティングにより、 $|g| < 4$  の  $g = (000)$  以外の反射に対して次式を得た。

$$V_i/V_r = 0.044 |g|^2 - 0.232 |g| + 0.31 \quad (3)$$

ここに、例えば  $g = (200)$  ならば  $|g| = 2$  である。表 2 は規則度の計算に用いる規則格子反射と基本格子反射の強度比の組み合わせを  $I_{100}/I_{200}$ 、 $I_{110}/I_{200}$ 、 $I_{100}/I_{220}$ 、 $I_{110}/I_{220}$  の 4 組とした場合、吸収の効果を考慮した場合と考慮しなかった場合について、表 1 の 7 つの測定点で計算した規則度の平均値を比較したものである。規則度の計算には

Thomas-Fermi-Dirac 法の原子散乱因子を用いた。この表から明らかなように、強度比の組み合わせとして  $I_{100}/I_{200}$  を用いた場合には、吸収の効果を考慮しない場合と考慮した場合とで、規則度の計算値はほとんど変わらない。他の強度比の組み合わせでは両者の差は著しく大きい。従って、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金の場合には、 $I_{100}/I_{200}$  の強度比を用いて規則度の計算を行えば、吸収の効果はほとんど無視できることが分かる。しかし、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金（あるいは  $\text{L1}_2$  型の結晶構造を有する合金）以外の物質についても、吸収の効果が無視できる強度比の組み合わせが存在するとは限らないので、一般的には実験的に吸収係数 ( $V_i/V_r$ ) を求めて、吸収の効果を考慮して規則度を計算する必要がある。

表2 表1の7つの測定点について、異なる強度比の組み合わせを用いて、吸収の効果を考慮しない場合と考慮した場合に計算された規則度の平均値の比較。(規則度の計算に使用した原子散乱因子は Thomas-Fermi-Dirac 法による値を用いた。)

規則度の計算に用いた回折強度比の回析斑点の組み合わせ	表1の7つの測定点について計算して得られた規則度の平均値	
	吸収効果を考慮しない場合	吸収効果を考慮した場合
$I_{100}/I_{200}$	S=0.989	S=0.953
$I_{110}/I_{200}$	S=1.156	S=0.928
$I_{100}/I_{220}$	S=0.675	S=0.973
$I_{110}/I_{220}$	S=0.569	S=0.980

### 3 「微小領域の規則度計測システム」の応用

#### 3. 1 縦型横型兼用急冷式電気炉の作製及び実験方法

$\text{Cu}_3\text{Au}$  合金については、規則化に及ぼす過剰な原子空孔の効果を調べるために、高温からの急冷により過飽和な原子空孔を凍結させてから規則化の熱処理を行った。高温からの急冷をなるべく高速で行うために、図6に示すような電気炉を新たに開発・作製した。急冷を行う場合には、縦型横型切り替え用回転軸を用いて、図6のように縦型状態にして使用する。直径3mmの電子顕微鏡用試料はMoで作製したポートの溝に入れ、これを透明石英管に真空封入し、試料吊り具に取り付ける。熱処理後に試料吊り具を支えていた水平可動支持板をはずし、鉛ブロックで圧縮されていた強力バネの弾性力を利用して、試料吊り具を高速落下させる。落下開始から約0.3秒後に、試料を真空に封じた透明石英管は-10°Cの寒剤(食塩水)中の金属ブロックに衝突して破壊され、試料は寒剤によって急冷される。炉の温度は3個のマイコンで制御される温度コントローラを用いて制御し、鉛直方向の温度勾配を極めて小さくした。図6の詳細な寸法入りの設計図は研究者自らが作製した。

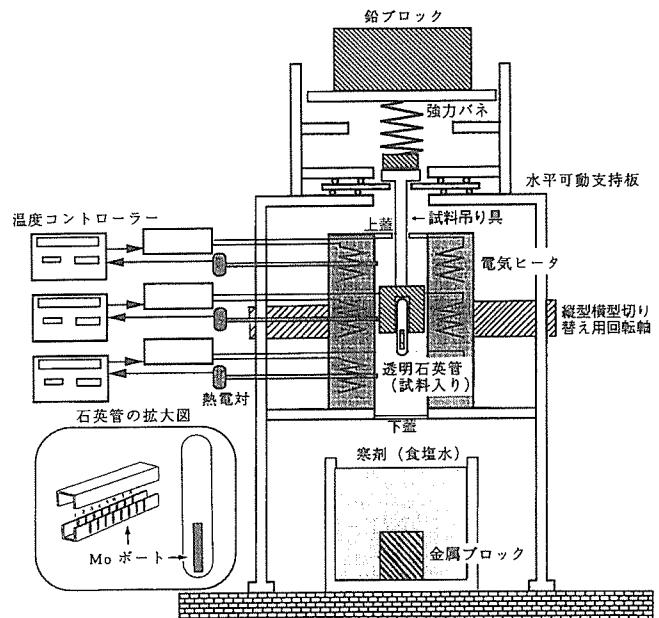


図6 縦型横型兼用急冷用電気炉の概念図

$\text{Cu}_3\text{Au}$  合金はアーカ溶解で作製した。組成の均一化を図るため、アーカ溶解を数回行い、アーカ溶解後の  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金は850°Cで7日間の均一化の熱処理を行った。その後、圧延と打ち抜きを行い、直径3mmで厚さが0.1-0.2mmの円盤状の試料とした。次に、透明石英管に真空封入し850°Cまたは930°Cで30分間の歪み取り熱処理を行い、電気炉内で徐冷(以下、「炉冷」と呼ぶ。)、プライヤーを用いて石英管の寒剤中に割入(以下、「準急冷」と呼ぶ。)、または図6に示す縦型横型兼用急冷用電気炉による極短時間の急冷(以下、「超急冷」と呼ぶ。)を行った。準急冷では、熱処理直後から寒剤中への割入までに要した時間は約7秒であり、超急冷での所要時間は約0.3秒であった。その後の規則化の熱処理条件等は省略し、本稿で掲載する実験結果の記述とともにその都度併記することとする。

Bを添加しない  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金とBを添加した  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金は、NiとAlの組成比やBの添加量を変えて13種類、いずれもアーカ溶解により作製した。試料中のNi, Al及びBの量は化学分析によって測定した。試料は圧延と熱処理を繰り返し、厚さ0.1-0.2mmの板状にしてから、3mmの円盤状に打ち抜き、最後に1000°Cで1時間熱処理を行い、急冷した。

$\text{Cu}_3\text{Au}$  合金及びB添加した  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金はいずれも電解研磨により電子顕微鏡用の薄膜試料とした。開発した「規則度計測システム」を用いて、 $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金とB添加した  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金について、結晶粒界近傍等における微小領域の規則度の測定を行った。

#### 3. 2 $\text{Cu}_3\text{Au}$ 合金の結晶粒内近傍の規則度の変化

図7に、850°Cから超急冷した後に250°Cで1時間の規則化的熱処理を行った  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金について、結晶粒界の近傍で

規則度を測定した場合の電子顕微鏡写真を示す。白い円形で示される制限視野回折領域の直径は約100nmである。この制限視野回折領域における規則度を計測したわけであるが、その中心と結晶粒界との距離及び「規則度計測システム」を用いて計測した規則度を図7の写真に示してある。その距離が大きくなるに従って、制限視野回折領域内の規則度は増加していた。図8に、850°Cあるいは930°Cから超急冷後、250°Cで1時間あるいは3時間の規則化の熱処理を行った試料について、規則度と結晶粒界からの距離との関係

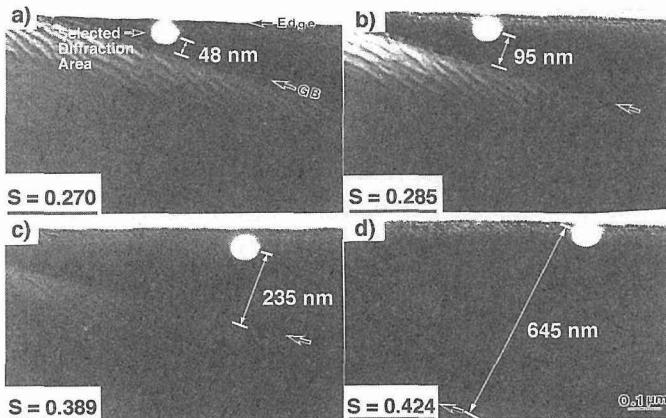


図7 850°Cから超急冷後、250°Cで1時間の規則化の熱処理を行ったCu<sub>3</sub>Au合金の結晶粒界近傍の電子顕微鏡写真。矢印は試料の端及び結晶粒界を示す。白い円形のコントラストは規則度の測定をおこなった制限視野回折領域を示す(2重露出法で撮影)。

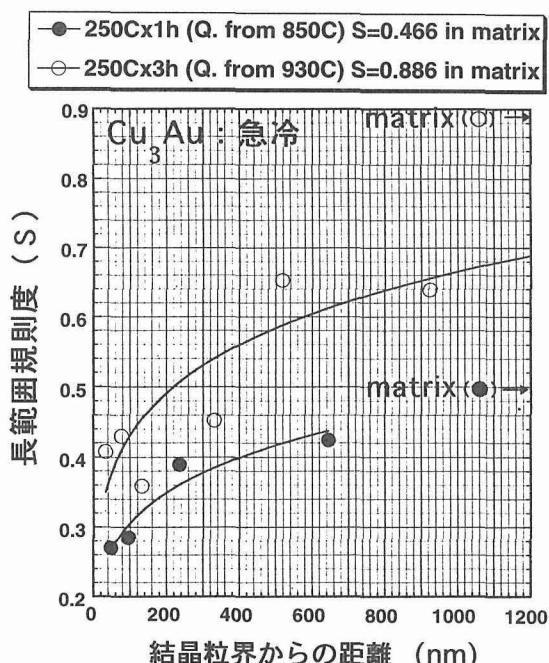


図8 高温から超急冷したCu<sub>3</sub>Au合金の規則度と結晶粒界からの距離の関係。

を示した。参考までに、結晶粒界から十分に離れた位置(matrix)における規則度のレベルを矢印で示してある。超急冷した場合、いずれの試料でも、粒界からの距離が短くなるほど規則度は著しく減少していることが分かる。フィッティングは最小自乗法で行った。もし、過剰に存在する原子空孔が結晶内での原子の移動速度を速め、規則化を促進する効果があると仮定すれば、図8に示される規則度と結晶粒界からの距離との関係について以下の説明が可能である。まず、高温からの超急冷によって試料内には過飽和な原子空孔が凍結される。その後の規則化の熱処理中に、この過飽和な原子空孔の効果により急速に規則化が進行する。しかし、規則化と同時進行で、過飽和な原子空孔は結晶粒界に吸収されて消滅していくであろう。このため、結晶粒界に近いほど原子空孔の濃度は次第に低くなり、規則化の進行は遅くなり、図8の結果に至ったと考えられる。

図9に、930°Cの温度で熱処理を行った後に電気炉内で試料をゆっくりと冷却し、その後250°Cあるいは380°Cで3時間の規則化の熱処理を行った場合の規則度と結晶粒界からの距離の関係を示した。結晶粒界のごく近傍では高い規則度を示しており、結晶粒界から150~250nm離れた位置に規則度の極小が存在する。後に示すように、規則化は炉冷中にすでに進行していた。そこで、原子空孔による規則化促進効果を仮定し、図9に示される粒界近傍における規則度の変化については次のような定性的な説明を試みた。930°Cの高温からの炉冷中に、原子空孔は結晶粒界を伝って試料の表面に徐々に逃げてゆくであろう。従って、試料温

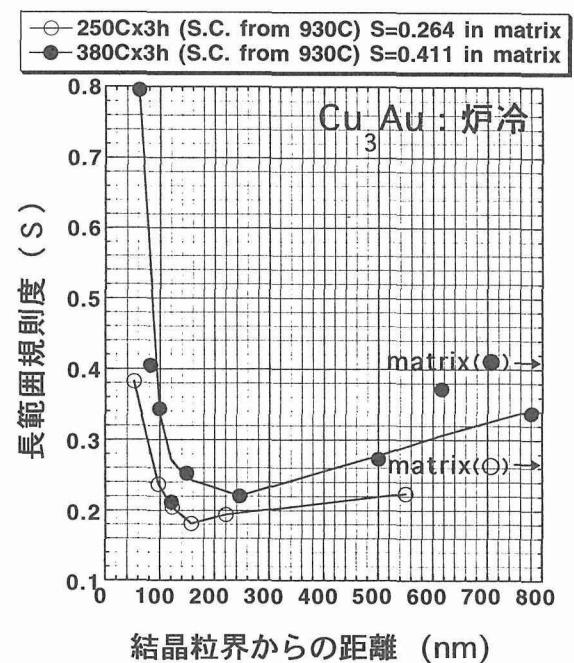


図9 高温から炉内で除冷したCu<sub>3</sub>Au合金の規則度と結晶粒界からの距離の関係。

度が  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金の規則・不規則転移点温度である  $T_c$ =約 394°C 以下になると規則化が進行し始めるが、この規則化の開始時期において原子空孔の濃度は一様ではなく、結晶粒界からの距離とともに変化していた。おそらく、結晶粒界に近づくほど、原子空孔の濃度はゆるやかに減少していたと考えられる。しかし、もし、約394°C の温度において、結晶粒内から寄せ集められた原子空孔が結晶粒界を伝ってなおも移動中であるならば、結晶粒界から結晶粒内に逆拡散した原子空孔の存在により、結晶粒界のごく近傍では逆に原子空孔の濃度が高められる。このため、原子空孔は粒界からある距離で極小をもつような濃度分布となつたであろう。その結果、図 9 に示されるように、規則度が粒界のごく近傍では高く、粒界から 150~250nm 離れた位置で最も小さくなつたのかもしれない。言い換えれば、図 9 の規則度の結晶粒界からの距離依存性は、炉冷中における規則化的開始温度（約394°C）から室温にいたる時間における原子空孔の濃度勾配を反映していると考えることができる。

以上、原子空孔による規則化の促進効果を仮定すれば、図 8 と図 9 の実験結果はおおよそ説明できる。この実験結果は、適当な熱処理を行うことにより、粒界近傍の規則度を制御できることを示している。結晶粒界近傍の規則度は結晶粒界の強度にも影響を及ぼす。従って、将来結晶粒界近傍の規則度を制御することにより、金属間化合物等の粒界脆化を改善することが可能になる。

### 3. 3 $\text{Cu}_3\text{Au}$ 合金中の結晶粒内の規則度のゆらぎ

表 3 に  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金の結晶粒内の任意に選んだ数箇所の微小領域（直径約100nm）について測定した規則度の平均値と標準偏差値を示す。この表から以下のことが要約される。

表 3  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金における熱処理条件と結晶粒内における規則度の測定結果の要約。

試料番号	熱処理条件		規則度の測定値		
	差取り熱処理	→冷却法→	規則化熱処理	測定数	平均値±標準偏差
S-1	930°C × 30hr	→超急冷→	250°C × 20min	11	0.155±0.093
S-2	同上	→超急冷→	250°C × 60min	9	0.323±0.087
S-3	同上	→超急冷→	250°C × 180min	8	0.866±0.116
S-4	同上	→超急冷→	同上	5	0.731±0.090
S-5	同上	→炉冷→	同上	8	0.264±0.039
S-6	同上	→炉冷→	380°C × 180min	7	0.411±0.045
S-7	同上	→炉冷→	なし	8	0.244±0.028
S-8	同上	→超急冷→	380°C × 180min	6	0.810±0.182
S-9	850°C × 30hr	→超急冷→	250°C × 60min	6	0.466±0.134
S-10	同上	→超急冷→	250°C × 180min	9	0.865±0.102
S-11	同上	→超急冷→	同上	7	0.613±0.134
S-12	同上	→超急冷→	250°C × 1369hr	7	0.989±0.076

- 1) 超急冷した試料では準急冷した試料に比べて規則化はやや速い（S-3と S-4, S-10と S-11の比較）。
- 2) 炉冷中に規則化はほぼ進行しており、その後の規則化的熱処理による規則度の増加は急冷した試料に比べて著しく遅い（S-7と S-5, S-6との比較及び S-3, S-4等）。
- 3) 炉冷した試料の規則度の標準偏差は、急冷した試料に比べて著しく小さい（S-5~S-7と S-1~S-4等との比

較）。

- 4) 超急冷した試料では、規則度の標準偏差の平均値に対する比率が規則化の熱処理時間とともに減少する（S-1, S-2, S-3間の比較）。

上記の 1) と 2) の結果は、急冷によって凍結された原子空孔による規則化促進効果を示している。また、3) と 4) の結果は、この原子空孔によって促進される規則化の過程において、大きな規則度の空間的ゆらぎが生じていることを示唆する。特に、規則化の初期において規則度の空間的なゆらぎが大きいようである。測定誤差が存在するため断定的なことは言えない。おそらく、規則化の初期過程が核形成を伴いつつ進行している状況において、原子空孔による規則化の促進効果が結晶内で均一には働くかず、非常に早く規則化が進行する領域を生じているのかもしれない。なお、超急冷後、380°C で180分規則化の熱処理を行った試料（S-8）の規則度は  $S=0.810 \pm 0.182$  であるが、この値は 380°C で熱処理した  $\text{Cu}_3\text{Au}$  合金について X 線回折を用いて測定された熱平衡状態における規則度の値  $S=0.787^{12)}$  に近い。

### 3. 4 B 添加した $\text{Ni}_3\text{Al}$ 合金の結晶粒界近傍の規則度の変化

B 添加による  $\text{Ni}_3\text{Al}$  合金の粒界脆化改善の機構に関してはいくつかの説がある。そのうちのひとつに、結晶粒界に B が偏析し、粒界近傍で不規則化が生じることにより、粒界近傍での転位が動きやすくなることがその原因であるとする説がある<sup>4)~5)</sup>。この説を実験的に検証するため、Ni-23.62at.%Al に B を 0, 0.38, 0.38, 0.94, 1.31at% 添加した 5 種類の合金、Ni-25.03at.%Al に B を 0, 0.51, 0.88, 1.21at.% 添加した 4 種類の合金、Ni-23.23at.%Al に B を 0, 0.19, 0.33, 0.89at.% 添加した 4 種類の合金の合計 13 種類の合金（各組成は化学分析値）をアーク溶解して作製して、粒界近傍における規則度の測定を試みた。これは、本研究の最終年度（平成 7 年度）に予定していた研

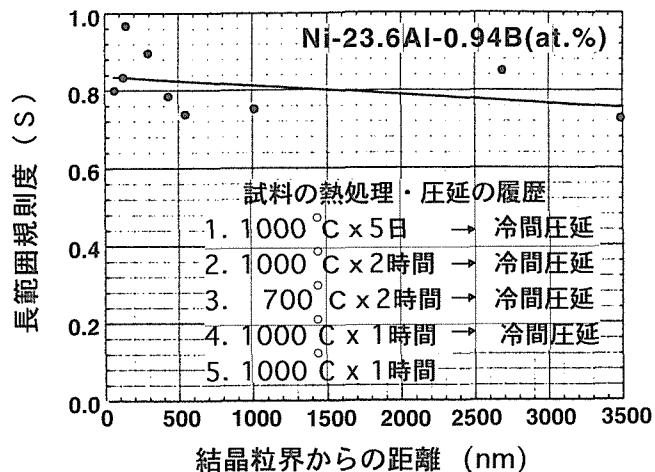


図10 Ni-23.6 Al-0.9B 合金における規則度と結晶粒界からの距離の関係。

究であったが、「回折強度計測システム」が平成7年11月に故障したため、上記の13種類の合金のうちで Ni-23.6Al-0.9B 合金の1種類しか粒界近傍の規則度を測定できなかった。その結果を図10に示す。図10に示されるように、粒界近傍における規則度の明瞭な変化は認められなかった。この結果だけから、粒界近傍における不規則化説に関する実験的検証について結論付けることはできない。目的とした実験的検証を行うためには、すでに作製済みの他の12種類のB添加（あるいは無添加）したNi<sub>3</sub>Al合金についても、今後より高い精度で粒界近傍での規則度を測定する必要がある。

#### 4 結 言

対称入射条件で撮影した電子線回折図形における回折強度をCCDカメラを用いて精密に測定し、測定した電子回折強度から合金の規則度を計測するためのシステムを開発した。このため、回折領域の厚さを測定するための新しい方法を開発した。また、動力学的回折強度の計算手法としてマルチスライス法を用い、回折領域における厚さの変化を考慮した回折強度の計算手法を開発し、これと逐次近似法を組み合わせて、規則格子反射と基本格子反射の強度比から規則度を計算するための計算機プログラムを開発・作製した。開発システムを用いて、Cu<sub>3</sub>Au合金の規則度を測定した結果、従来X線を用いて測定された規則度の値とほぼ良い一致を得た。また、測定精度を向上させるとともに、より一般的な物質の規則度の測定にも対応できるシステムとするために、回折強度から電子の吸収係数を実験的に測定するための手法も開発し、吸収効果を考慮した規則度の計算も行った。開発システムを用いて、Cu<sub>3</sub>Au合金の微小領域の規則度の測定を行った結果、急冷後に規則化の熱処理を行った試料では結晶粒界に近づくほど規則度が減少し、逆に、炉冷した試料では粒界のごく近傍で規則度が増加するという非常に興味ある結果を得ることができた。このような現象は、原子空孔による規則化促進効果を仮定することにより説明できた。また、急冷試料では、炉冷試料に比べて規則化の初期において規則度の空間的なゆらぎが大きいことを示す実験結果を得た。B添加したNi<sub>3</sub>Al合金についても、開発システムを用いて結晶粒界近傍の規則度の変化を調べたが、顕著な変化は認められなかった。これは、結晶粒界近傍での不規則化がB添加によるNi<sub>3</sub>Al合金の粒界脆化改善の原因であるとの従来の説を否定する結果であるが、今後より高い測定精度で多くの試料について検討しなければ確定的なことは言えない。今後、本研究で開発した「微小領域の規則度計測システム」を酸化物高温超伝導体のような先端材料の規則度の測定等にも適用し、材料開発のための強力な手段に高める予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) Wilchinsky, Z. W.: J.Apply.Phys., 22 (1944), 806.
- 2) Cowley, J. M.: J. Appl. Phys. 15 (1950), 24.
- 3) Shull C. G. and Wilkinson M. K: Phys. Rev. 97 (1955), 304.
- 4) Sun, J. and Lin, D.: Scripta Metall., 27 (1992), 909.
- 5) Baker, I., Schulson, E. M. and Michael, J. R: Phil. Mag., B 62 (1990) 659.
- 6) Zeitler, E. and Bahr G. F.: J. Appl. Phys., 30 (1959), 940.
- 7) Kelly, P. M., Jostsons, A., Blake, R. G. and Napier, J. G.: Phys. Stat. Sol., (a) 31 (1975), 771.
- 8) Cowley, I. A. and Moodie A. F.: Acta Crystallog., 10, (1957), 609.
- 9) Bragg, W. L. and Williams, E. L.: Proc. Roy. Soc., A 145 (1934), 699.
- 10) International tables for X-ray crystallography, Vol.III, Kynoch Press, Birmingham (1962).
- 11) International tables for crystallography, Vol.C,Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1992).
- 12) Keating, D. T. and Warren B. E.: J. Appl.Phys., 22 (1951), 286.
- 13) Yoshioka, H., J. Phys. Soc. Japan, 12 (1957), 618.
- 14) Whelan, M. J.: J. Appl.Phys., 36 (1965), 2103.
- 15) Radi, G.: Acta Cryst., A26 (1970), 41.
- 16) Bird, D. M. and King, Q. A.: Acta cryst., A 46 (1990), 202.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Quantitative Examination of Radiation-Induced Disordering in  $\gamma'$ (Ni<sub>3</sub>Ti) Precipitates with Cooled CCD Camera Attached to TEM, T.Kimoto and T. Saito., Sixth International Conference on Fusion Reactor Materials, 1993.9.
- 2) 冷却型CCDカメラによる電子線回折強度測定法の開発と $\gamma'$ 析出物の規則度測定への応用, 木本高義, 斎藤鉄哉, 日本国金属学会(名古屋), 平成5.10
- 3) CCDカメラを用いた電子線回折強度のオンライン精密計測システムの開発とCu<sub>3</sub>Au合金の規則度測定への応用, 木本高義, 斎藤鉄哉, 日本国電子顕微鏡学会(東京) 平成6.5
- 4) Development of CCD Camera System for On-line and Precise Measurement of Electron Diffraction Intensities and its Application to the Investigation of Ordering in Cu<sub>3</sub>Au Alloy, T.Kimoto and T.Saito, 13th International Congress on Electron Microscopy (Paris) 1994.7.
- 5) CCDカメラによる電子線回折強度測定法を用いたCu<sub>3</sub>Au合金の規則化過程に及ぼす過剰原子空孔の効果に関する研究, 木本高義, 信田重成, 竹田寿之, 孫威, 日本国金属学会(東京), 平成7.4.
- 6) CCDカメラを用いた電子線回折強度測定法による長範囲規則度導出システムの開発, 竹田寿之, 木本高義, 孫威, 信田重成, 日本国金属学会(東京), 平成7.4
- 7) 電子線回折強度測定法を用いた長範囲規則度導出システム

の開発と規則化過程に関する基礎研究への応用, 木本高義,  
 竹田寿之, 孫威, 信田重成, 日本電子顕微鏡学会(壇)平成  
 7.5.

8) 電子線回折強度から測定した Cu<sub>3</sub>Au 及び B 添加した Ni<sub>3</sub>  
 Al の結晶粒界近傍での規則度の変化, 竹田寿之, 木本高  
 義, 大嶋建一, 日本結晶学会(名古屋)平成7.10.

9) Order Parameter near Grain-boundary in Cu<sub>3</sub>Au Alloys  
 determined from Electron Diffraction Intensities, T.  
 Kimoto and T.Takeda, 日本金属学会(ハワイ) 平成7.12.

10) スロースキャン CCD カメラを用いた長範囲規則度の測定,  
 木本高義, 日本金属学会分科会シンポジウム(東京) 平成8.  
 1.

11) Long Range Order Parameter near Grain Boundary in  
 Cu<sub>3</sub>Au and B-doped Ni<sub>3</sub>Al Determined by CCD Camera,  
 T.Kimoto and T.Takeda, 6th Asia-Pacific Conference  
 on Electron Microscopy, 1996.7.

## (誌上)

- 1) Quantitative examination of radiation-induced disordering in precipitates with a cooled CCD camera attached to a TEM, T.Kimoto and T.Saito, J. Nucl. Mater. 212-215

- (1994),275.
- 2) Development of CCD Camera System for On-line and Precise Measurement of Electron Diffraction Intensities and its Application to the Investigation of Ordering in Cu<sub>3</sub>Au Alloy, T.Kimoto and T.Saito, Proc. 13th Intern. Cong. on Electron Microscopy (1994), 981.
- 3) スロースキャン CCD カメラを用いた長範囲規則度の測定, 木本高義, 「最新の電子顕微鏡技術で探る材料の構造と物性」(1996), 33
- 4) Long Range Order Parameter near Grain Boundary in Cu<sub>3</sub>Au and B-doped Ni<sub>3</sub>Al Determined by CCD Camera, T.Kimoto and T.Takeda, Proc. 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy (1996), 85.
- 5) A New Method to Determine A Long-range Order Parameters from Electron Diffraction Intensities Detected by A CCD Camera, T.Kimoto and T.Takeda, Ultramicroscopy (投稿中)
- 6) Long-range Order Parameters in Small Area in Cu<sub>3</sub>Au Determined from Electron Diffraction Intensities Detected by A CCD Camera, T.Kimoto, T.Takeda and S.Shida, Phil. Mag. (投稿中)

# 強い電子相関を持つ電子磁性材料の基礎研究

総合研究

第1研究グループ

門脇和男\*, 竹屋浩幸, 茂筑高士, 平田和人

強磁場ステーション

北沢英明, 青木晴善

物性解析研究部

松本武彦

## 要 約

強い電子相関を持つ金属や金属間化合物は様々な特異な電子物性を示すことが知られている。本研究では、特に、稀土類を含む新しい4元系硼化炭化物超伝導体 $YNi_2B_2C$ や $HoNi_2B_2C$ 、価数揺動系超伝導体 $CeRu_2$ 、近藤絶縁体 $FeSi$ などを中心として高品質かつ大型の単結晶育成を試み、電子輸送現象、超伝導特性、磁気帶磁率、磁化、比熱、ドハースファンアルフェン効果、中性子散乱、その他低温物性を詳細に調べ、実験結果をバンド計算等の理論的結果と比較することによってこれら一群の物質の電子状態の統一的理解を目指すものである。

## 1 緒 言

通常の金属や金属間化合物における電子状態は多くの場合、自由電子モデルを出発点としたゾンマーフェルトの電子論を基礎として統一的に良く理解することができる。一方、これらの対極的物質として、特に電子相関効果が顕著に表に現れ、電気抵抗、低温電子比熱や磁気帶磁率が通常金属の100倍から1000倍以上にもなる一連の物質群があり、「重い電子系」と呼ばれ、過去15年以上にもわたり多くの研究がなされてきている<sup>1)</sup>。この間、得られた最も重要な結果の一つは、強い電子相関を持つ電子系では、電気伝導、磁性などに一見極めて異常とみられる現象が発現するが、電子状態を電子相関の強さに関連したある物理パラメーターでスケールすると統一的な描像が可能となるという認識にある。このことは、数多くの物質の性質を電子相関を直接反映した物理量で統一的にスケールできることを示唆している。事実、このようなスケーリングは図1に示される $\chi-\gamma^2$ プロットや $A-\gamma^3$ プロットなどとして実験的に知られており、多くの物質スペクトルを広くカバーする普遍的な関係として極めて重要な意味を持っている。すなわち、このような普遍的な関係が成り立つことは、これらの物質群においてはある共通の物理パラメーターを根底としてスケーリングを行うことによってすべての物質の性質をあたかも自由電子系と類似の取り扱いで記述できることを示唆している。このことは、さらに、このような電子系の根底には電子状態を支配するより基本的な法則が存在していることを意味するが、これらの系が自由電子の概念の延長に

あることから、それは電子がフェルミ粒子であることに由来するパウリの原理であることがわかる。これは、ランダウのフェルミ液体論と概念上同等のものである。すなわち、このような系における電子集団の振る舞いに関する最も基本的に重要な概念は、電子がフェルミ粒子としての属性を維持し、フェルミ統計によって記述され、したがって、フェルミ面が存在し、それが特異点となって様々な形態で様々な物理量に反映されるとするものである。

「重い電子系」の研究の歴史は古く、その発端は1979年、F. Steglichによる稀土類を含む金属間化合物、 $CeCu_2Si_2$ の超伝導の発見<sup>2)</sup>に端を発しているが、彼の研究の背後には磁性不純物に関する近藤効果が問題意識としてあった。通常3d遷移金属を含む金属の近藤効果は磁性不純物としての遷移金属濃度がppmオーダーで発現するが、稀土類元素を含む場合、近藤効果と同様の現象が稀土類元素が100%（金属間化合物であるから $CeCu_2Si_2$ の場合は最大で20%）であっても発現するため、その発現機構に関して多くの関心が集まつた。 $CeCu_2Si_2$ の超伝導の発見は、Ceが近藤効果を担う元素であることからさらに特異な現象であった。なぜなら、磁性不純物、特に近藤効果を引き起こす磁性不純物は超伝導対破壊効果が極めて強いことが知られていたからである。その後、稀土類のみならずアクチノイド系の、特にウラン化合物、 $UBe_{13}$ ,  $UPt_3$ ,  $URu_2Si_2$ などの超伝導が次々に発見され、これらの物質の基底電子状態の存在形態に関する数多くの研究がなされてきている。現在、重い電子系の基底状態として、①磁気秩序状態、②超伝導状態、③磁気秩序と超伝導の共存状態、④フェルミ液体状態（磁気秩序状態と共存する場合もある）、⑤基底状態にギャップが発生した絶縁体状態（近藤絶縁体）の5つの状態

\*現在：筑波大学

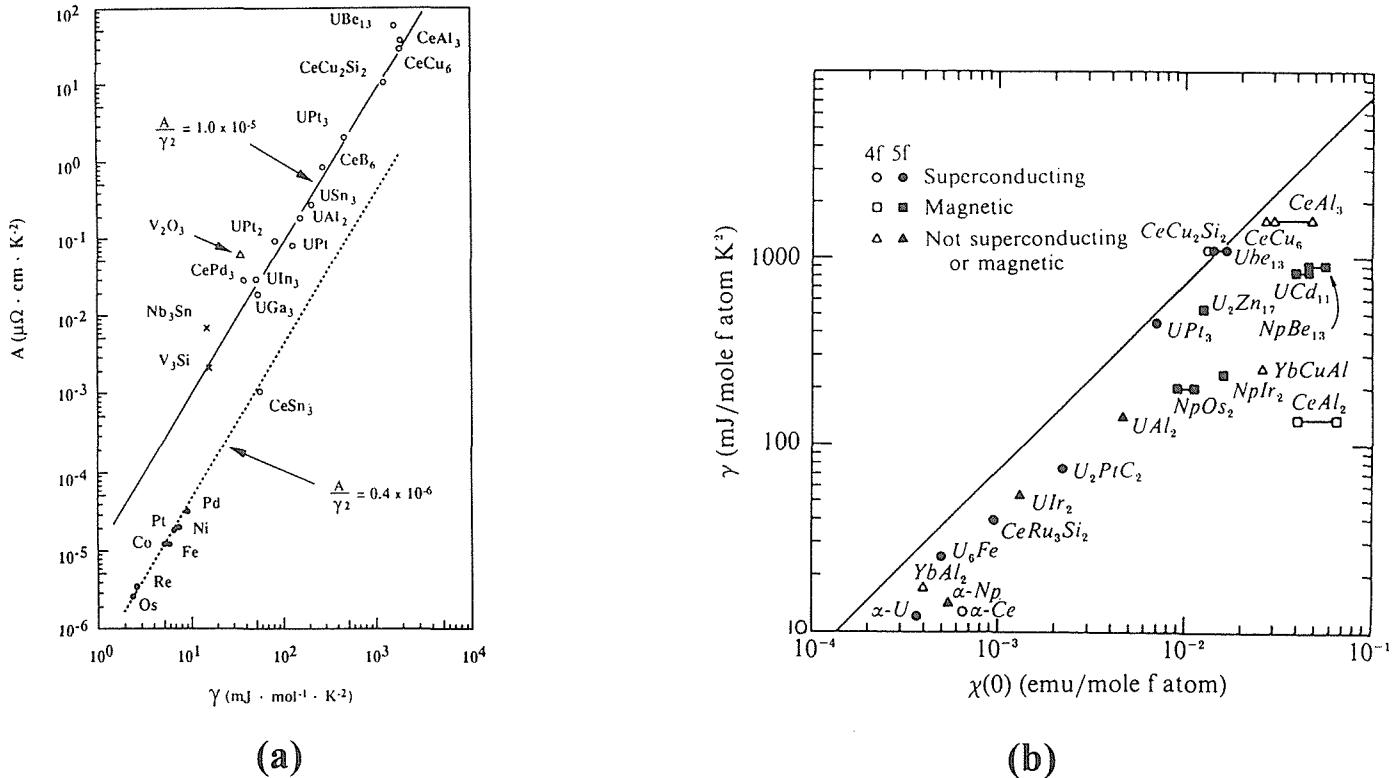


図1  $A - \gamma$ (a)  $\chi - \gamma$ (b)に関するユニバーサルなスケーリング則  $A$ は電気抵抗の  $T^2$  の係数  $\chi$  は磁気帶磁率  $\gamma$  は電子比熱係数

が知られている。特に、磁気秩序状態及び超伝導状態は極めて密接に、かつ複雑に絡み合っており、新しい磁気秩序状態や超伝導状態として今日においても物性物理学の最も重要な研究対象として数多くの研究がなされている。

このような過去の状況を省みて、従来の重い電子系の研究にこだわらず、しかも最も重要な問題点として残されている磁性及び超伝導や近藤絶縁体に関連した新しい研究の切り口を開くことを本研究では念頭においた。すなわち、新しい稀土類を含む磁性超伝導体  $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$  ( $\text{RE}$ =稀土類元素)を中心に、関連した物質  $\text{CeRu}_2$ 、近藤絶縁体  $\text{FeSi}$ 、 $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ 、 $\text{Ce}_9\text{Au}_9\text{Bi}_4$ などを取り上げ、大型高品質単結晶を育成し、磁性と超伝導、多体効果による電子状態のギャップ出現機構の解明などを試みた。磁性と超伝導に関しては、1970年代後半に発見された  $\text{RERh}_4\text{B}_4$  や  $\text{REMo}_6\text{S}_8$  のようないわゆる磁性超伝導体<sup>5)</sup>と同等と位置づけられる。しかしながら、これらの物質では単結晶の育成が困難であったから実験は多結晶体でのみ行われた。したがって、磁性、超伝導、及び、それらの共存問題、重い電子系の発現機構、磁束系の特異な振る舞いなど、理論的研究が先行し、実験結果は曖昧な点が多く残されたままになっている。このような状況で新しい  $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$  系金属間化合物超伝導体の出現はこの問題解決に最適であると判断した。

## 2 研究目的

本研究の目的は、これらの物質の大型、かつ高品質単結晶を用い、電子相関効果によって発現する異常電子状態、すなわち、磁性、超伝導、重い電子状態、近藤絶縁体状態などの様々な現象を輸送現象、ド ハース ファン アルフェン効果、比熱、磁気帶磁率、中性子散乱などを用いて実験的に解明することにある。

## 3 研究方法

本研究では、次の2点に焦点を置いた。すなわち、第一に、新しく発見された超伝導体である稀土類を含む硼化炭化物の単結晶育成を行い、物性測定、特に、超伝導特性、熱力学的特性(比熱、熱膨張係数など)、中性子散乱を用いた結晶構造のダイナミックスなどの測定などを行うことである。第二に、強い電子相関効果によって電子状態にギャップが発現する2、3の興味ある化合物の磁気特性(磁化率、磁化、NMRなど)、輸送特性(電気抵抗、磁気抵抗など)の測定である。

## 4 研究成果

### 4. 1 稀土類硼化炭化物に於ける磁性と超伝導の研究

#### 4. 1. 1 背景

1994年1月、 $\text{Y}-\text{Ni}-\text{B}-\text{C}$ 系が12K~13Kで超伝導をしうることがNagarajan等によって報告された<sup>6)</sup>。Cava等はただちにこの超伝導が $\text{RE}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ (REは稀土類元素)で表される新しい金属間化合物によるものであることを発見し<sup>7)</sup>、Siegrist等によってその結晶構造が解明された<sup>8)</sup>。それによれば、結晶構造は重い電子系などで良く知られている正方晶 $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$ 型の誘導体で、Thサイト面にCが層状に挿入された変形構造をなしている。空間群 $I4/mmm$ 、格子定数は $a=3.5267\pm0.00011\text{\AA}$ ,  $c=10.5393\pm0.00040\text{\AA}$ である(常温)。図2に結晶構造の模式図を示す。

これまでの研究によれば<sup>9)</sup>、遷移金属がNiの場合、超伝導は $\text{RE}=\text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{Tm}, \text{Th}, \text{Sc}$ の8種類のときのみであり、その他の稀土類元素に対しては化合物としては存在するが非超伝導体である。Dy, Ho, Er, Tmを含む系は超伝導と磁性が共存するいわゆる磁性超伝導体となる。Yb系は非超伝導体で $\gamma\sim600\text{mJ/molK}^2$ の重い電子系であり<sup>10)</sup>、Y, Lu, Thを含む系は超伝導体であるがLa系は非磁性であるにも係わらず超伝導にならない。このことは超伝導の発現が原子半径に強く依存することが示唆される。

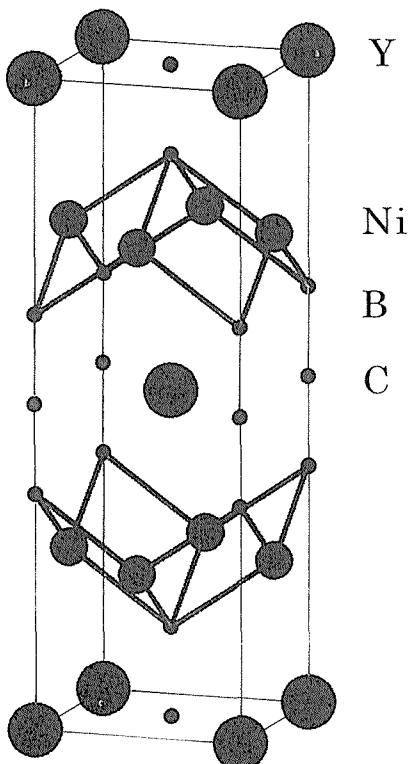


図2  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の結晶の構造

Ni以外の遷移金属に対しては、Ptは $\text{Y}(T_c=10\text{K}), \text{La}(T_c=5\text{K}), \text{Th}(T_c=6.7\text{K})$ において超伝導を示す。Pdに対しては、特に高い超伝導転移点を示し、Yで $T_c=23\text{K}$ , Thで $T_c=14.5\text{K}$ を示す。この値、23Kは高温超伝導体、フラークなど除けば金属間化合物としては現在知られている最も高い超伝導転移温度である。しかしながら、この系の結晶構造は必ずしも明らかではなく、低温で不安定であると考えられている<sup>11),12)</sup>。

#### 4. 1. 2 結晶成長機構の解明

$\text{RE}\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ の磁性と超伝導に関する詳細な物性測定を行うためには大型で、かつ良質の単結晶が必要不可欠である。この系は新しい物質であるから相図に関しては既存のデータは無い。しかも4元化合物であることから当初は困難が予想された。

どのような析出相が液相から生成するか分析するため化学当量比( $\text{Y}:\text{Ni}:\text{B}:\text{C}=1:2:2:1$ )のY系の原料をアーケ溶解し、融液状態からアーケを遮断し急冷して組織のSEM観察を行った。その結果、急冷組織の中に既に目的の化合物の析出物が特徴的な層状構造をなし、その他の化合物析出物 $\text{YB}_2\text{C}_2$ 、マトリックスとしての $\text{YNi}_4(\text{B},\text{C})_x$ と共に存していることがわかった<sup>13)</sup>(写真1)。不純物相の量と種類から、第一に、直接液相から相当量の目的相の析出が可能であること、第二に、包晶反応を経由して目的相が析出することなどの情報が得られ、経験的直感から直接液相から単結晶育成が可能であるとの強い感触を得た。

さらに、詳細に目的相の析出機構を探るため、Y系の化学当量比から出発した原料棒を作製し、赤外線加熱炉で局所的に溶融、ゾーン移動し、急冷後、その組織を光学顕微鏡、SEMを用いて詳細に観察した<sup>14)</sup>。写真2に光学偏光顕微鏡写真、及び観察された内部組織の模式図を示す。その結果、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 相の析出機構が次のように判明した<sup>13-15)</sup>。

- ①. 単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は $\text{Y}: \text{Ni}=2:5$ の融液 $\text{Y}_2\text{Ni}_5(\text{B},\text{C})_x$ から析出する。
  - ②. 融液 $\text{Y}_2\text{Ni}_5(\text{B},\text{C})_x$ は原料棒の $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ が分解溶融反応 $2\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C} \rightarrow \text{YNi}_2\text{C}_2 + \text{L}$ ( $\text{Y}_2\text{Ni}_5(\text{B},\text{C})_x$ に近い組成の液相)によって生成される。
  - ③. 原料棒の $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の分解反応、融液から単結晶 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の成長が定常的に行われ、平衡状態を保つ。
- ①~③の過程から、この物質は浮遊帯域溶融法を用いることによって単結晶育成が可能であることが判明した。このような解析から得られた相図を示す<sup>13-15)</sup>。このように、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は液相から包晶反応を経て単結晶化可能である。尚、この相図で組成が $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ から大幅にずれた領域は正確さにかける。また温度軸も目安程度であり不正確である。

#### 4. 1. 3 単結晶育成

上記の考察に基づき、浮遊帯域溶融法を用いて $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の単結晶育成を行った。原料棒の多結晶試料は化学当量比

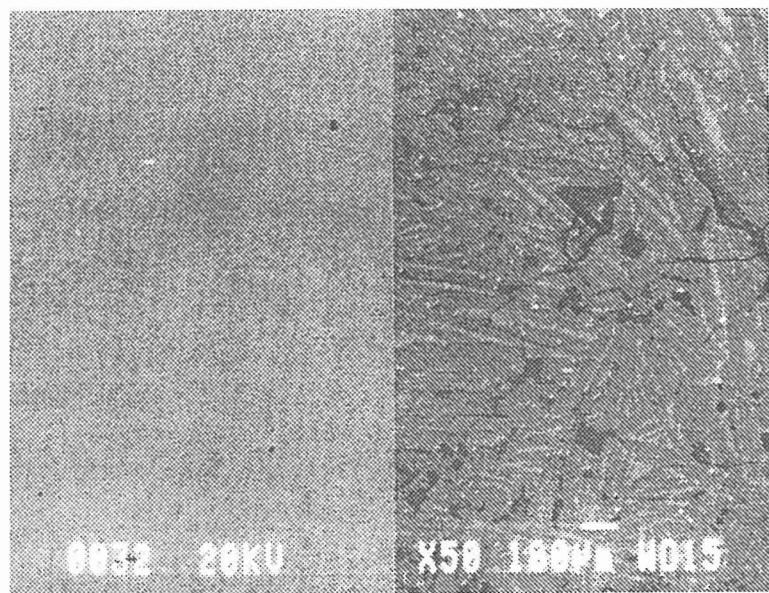


写真1 アーク溶解後、急冷された試料の組織 SEM 写真(右)  
と単結晶の SEM 写真

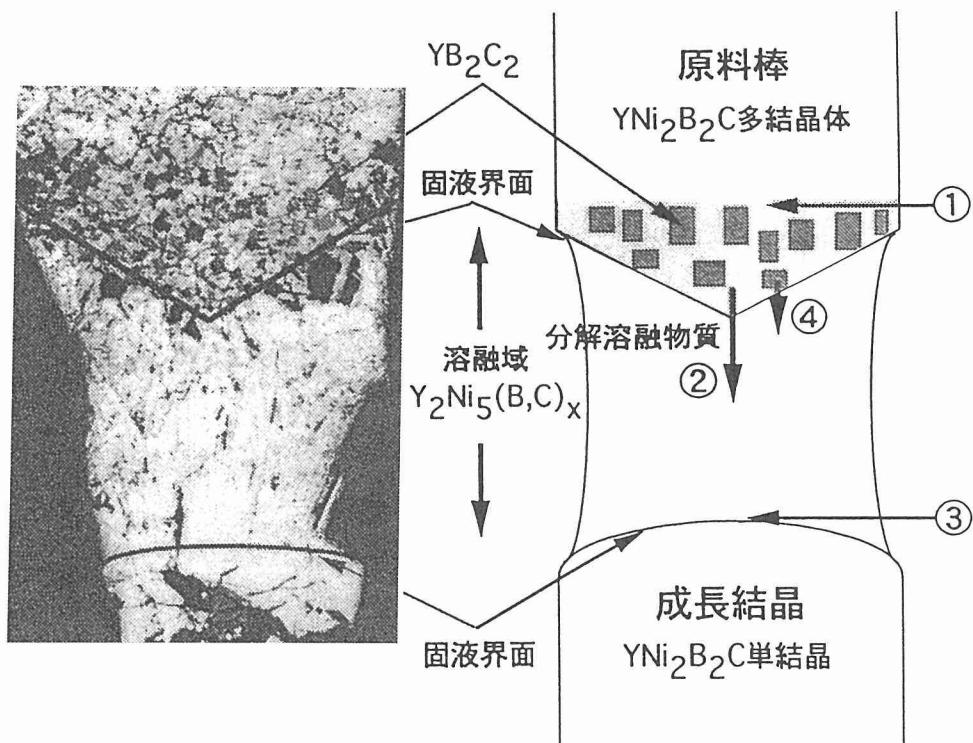


写真2 急冷された溶融帶の偏光顕微鏡写真(左)と、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 单結晶成長機構の模式図(右)

の原料組成から出発し、アーカ溶解することで、直径約10mm $\phi$ 、長さ約15cmに成型されたものを使用した。原料はY:99.9%、Ni:99.995%、B:99.8%、C:99.995%を用いた。試料は長時間高温にさらされ、わずかな残量酸素によっても酸化されることから、酸化を防ぐため高真空中対応型赤外線集光加熱方式を用いた。成長炉内は高真空中にした後、99.9999%高純度アルゴンガスをさらにモレキュラーシップスを用いたカラムを通し循環し、脱水、脱酸素を行った。この操作をすることによって単結晶育成期間中に試料の酸化を防ぐことができる。

同様な手法で  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の単結晶、 $^{10}\text{B}$  を同位体 $^{11}\text{B}$ に置換した単結晶も育成された。

写真3に育成された単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の一例を示す<sup>14)</sup>。直径7~10mm $\phi$ 、長さ~10cmで、成長軸はほぼab面内である。様々な実験から、単結晶性はその成長速度によって、結晶性、異相混入率が大きく変わることが判明した。写真4は成長速度依存性とSEM観察により組織を比較したものである。成長速度は20mm/hから1.5mm/hまで5段階とした。この図からわかるように、3mm/h以上の速度ではラメラー状の異相組織が単結晶内にセル成長したまま残留しており包晶反応が完結していないことがわかる。一方、1.5mm/h以下では組織観察では全く異相混入が見られない单一組成である。1.5mm/h以下0.5mm/hまで成長速度を下げても結晶性やその他物性に際だった変化が見られない

かった<sup>13)</sup>。

単結晶育成に関しては、世界的に見るとアメリカ、アイオワ大学、エイムズ研究所の canfield 等<sup>16)</sup>、ドイツ、ゲッティンゲン大学の Winzer 等<sup>17)</sup>のグループがフラックス法で作製しているものに限られる。フラックス法は正攻法であるが、得られる試料が通常1mm以下で、しかも多くの場合結晶成長の精密な制御ができない。したがって、得られる

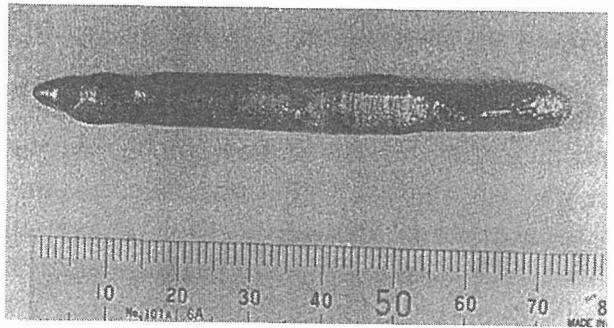


写真3 育成された  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  単結晶の一例（上）と、結晶成長方向（下）

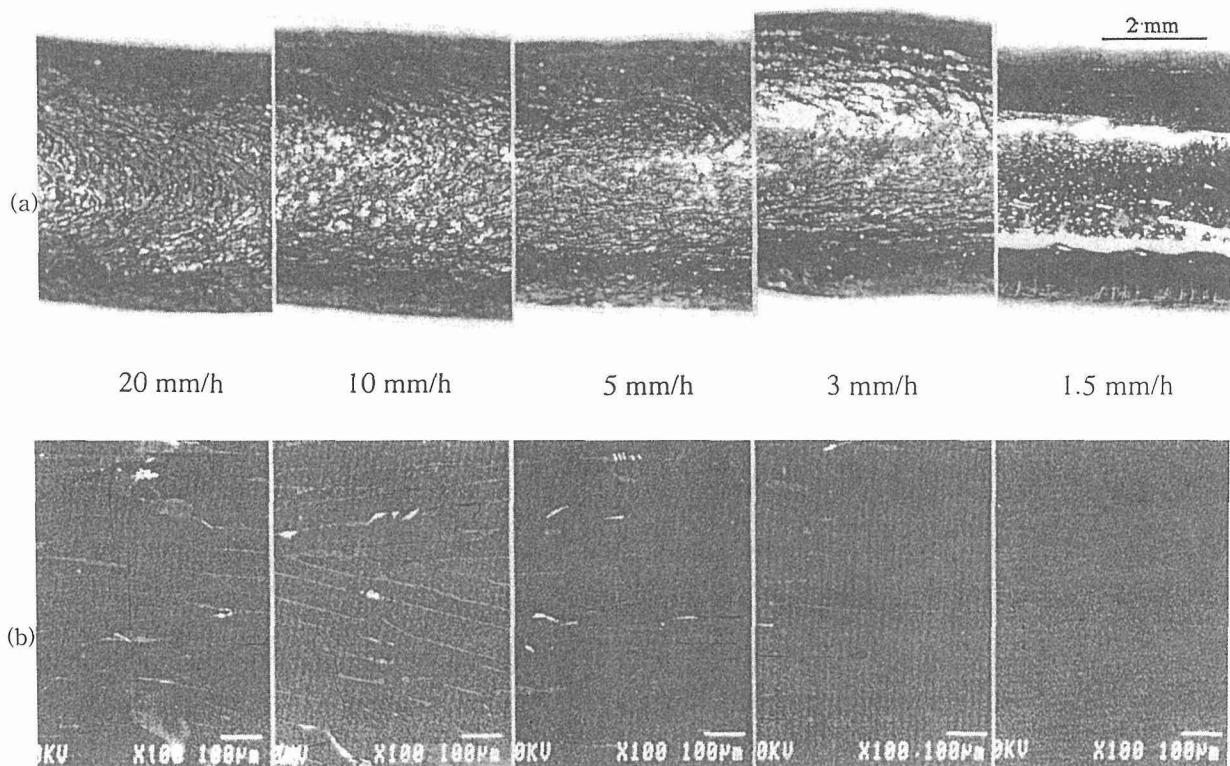


写真4 FZ法で育成された単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の表面構造（a）と内部組織（b）の成長速度依存性

単結晶の質の制御ができず、また歩留まりが極めて悪い欠点がある。RENi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの場合も例外ではなく、フラックス法で現在得られている単結晶は~1mm<sup>3</sup>以下の小さなものに限られている。これは通常の輸送現象などの測定はかろうじて可能であるが、以下に述べる中性子回折の実験には小さすぎる。我々の場合、単結晶として直径~10mmφ、長さ~10cm、体積約5cm<sup>3</sup>あり、中性子回折などにも十分である。

#### 4. 1. 4 単結晶とその特性

##### 4. 1. 4. 1 組織観察

育成された単結晶は艶のある金属光沢をしており、自然成長面としてファセット面(001)が現れている。結晶表面からX線ラウエ法によって調べた結果、多くの場合、育成された結晶全体が一つの単結晶をなしていることがわかった。

結晶内部は切断後、研磨し、光学顕微鏡、SEMにて観察した結果、単一相のYNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cであることがわかった。単結晶においては多結晶試料で見られた多くの割れ(クラック)が全く見られず、分析感度限界でY:Ni=1:2である。B、Cに関してはEDAXでは定量性がないため他の分析法(高感度誘導結合プラズマ法)で解析した。

##### 4. 1. 4. 2 物理、化学分析

不純物の原因として、原料の純度がまず問題である。使用したYの純度は99.9%（金属元素で）である。この原料の主な不純物はTaで、~100ppmあることが判明した。現在、Taの混入を避けるため、純度99.99%のYを用いて結晶育成を行っている。

Bに関しては純度が99.8%であったため、他の不純物を知るために独立に蛍光分光法による元素分析を行った。その

結果、<sup>10</sup>BはAl、Mg、Si、Ca(主要4元素)が相当量検出された。この方法では元素の絶対存在値はわからないが数100ppm含まれていると推定される。<sup>11</sup>Bに関してはCa、Si、Fe、Mgが微量検出されたのみでAlは検出されなかつた。Cu、Mnが微量検出されたが、他の元素(Bi、Ba、Pb、Mo、As、Ga、Nb、V、Sn、Cd、Sb、Ag、Ti、Ni、Zr、Co、Cr、W、Zn、Ta)は全く検出されなかつた。

軽元素であるB、CはEDX、EPMAでは精度良く決定できない。そこで高感度誘導結合プラズマ法質量分析(ICPMS)、誘導結合プラズマ法分光分析(ICP-IR)を用いて単結晶YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C、HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの元素分析を行った。その結果を表1に示す。Y系、Ho系両者で多結晶の場合、Cに数%から10数%の欠損があることがわかる。単結晶ではB、Cにおいても検出誤差内で組成比からのずれは検出されなかつた。

Niに関しては99.995%は現在入手可能な最も高純度なものである。

ここで述べられたように、出発元素の純度が当初から最適だった訳ではない。その後、出発元素と結晶育成の条件の関連を様々な実験から調べた結果、結晶育成に関して原料の純度が極めて重要であることがわかった。上述した結晶育成の結果は上述された出発組成に基づいたものである。現在、出発原料の純度をさらに高め、さらに結晶育成条件に検討を加えた結果、きわめて良い結晶性、高い純度の単結晶が得られている。詳細は現在検討中である。

##### 4. 1. 4. 3 結晶性の評価

##### 2 結晶法平行X線で単結晶YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cのロッキングカーパー

表1 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの微量不純物分析及び組成分析の結果

	Y or Ho	Ni	B	C
<b>YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C</b>				
(Polycrystal)				
EDX	1.00	2.05		
ICP-IR	1.00	2.07	2.03	0.971
(Single Crystal)				
EDX	1.00	1.94		
ICP-IR	1.00	2.00	1.99	1.02
ICP+MS	1.00±0.01	1.91±0.04	1.98±0.04	
<b>HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C</b>				
(Polycrystal)				
EDX	1.00	2.15		
ICP-IR	1.00	2.05	2.00	0.868
(Single Crystal)				
EDX	1.00	1.86		
ICP+MS	1.00±0.01	2.06±0.03	2.11±0.03	
ICP-IR	1.00	1.98	2.00	0.966

ブの測定を行った。その結果、プラグ点(0,0,8)における反射のロッキングカーブの半値幅は0.063°であり、サテライト構造やピークの分裂など全く観測されないことから、結晶性は極めて良いといえる。ロッキングカーブの測定例を図4に示す。中性子回折でも同様の結果が得られ、軽元素の格子点を含めて結晶性は極めて高いものであることがわかった。

BやC等の軽元素はしばしば欠損や格子間位置などへの余剰侵入現象が見られるがX線回折、中性子散乱の実験からはこれまでのところこのような欠損、余剰元素等は観測されていない。

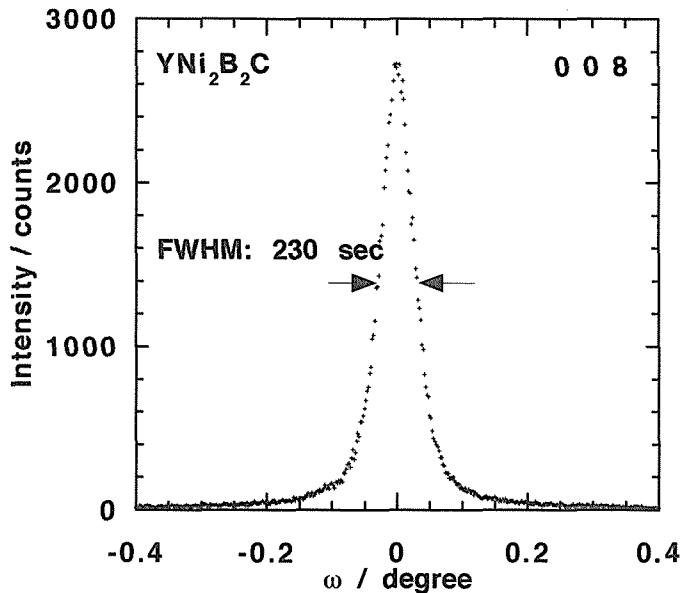


図4 単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の(0.08) プラグ反射のロッキングカーブの一例

#### 4. 1. 4. 4 超伝導特性

アーク溶解後の多結晶体試料、及び単結晶試料(as grownで熱処理なし)の超伝導特性を図5に比較した。磁化はスクイド磁束計を用い、外部磁場5G中で測定されたものである。この図から単結晶は転移点幅が0.4Kと鋭く、転移点も1Kほど高い。磁化のヒステリシス曲線は単結晶においては多結晶よりヒステリシスの幅が小さく、 $H_{c2}$ 近傍ではほとんど閉じてしまう可逆状態に近い状態が出現している。このことはピン止め力が小さいことを意味している。さらに  $H_{c2}$ 近傍では図6に見られるようなピーク効果が観測された。これに関しては5. 7で詳細に述べる。この物質発見当初、結晶構造から強い2次元的電子状態であろうと推測されたが、超伝導特性、特に  $H_{c2}$ はせいぜい15%程度の異方性しか見られない( $H_{c2}^{\text{ab}} > H_{c2}^{\text{c}}$ )。また、超伝導転移点の圧力効果は負で小さく、 $dT_c/dp \leq -0.2\text{K/GPa}$ である<sup>18-22)</sup>。

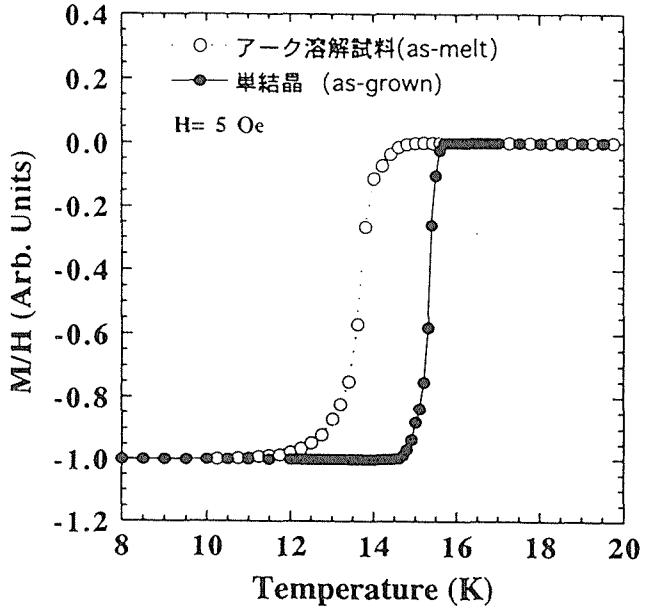


図5 アーク溶解多結晶体とFZ法で育成された  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  単結晶の超伝導転移点の比較

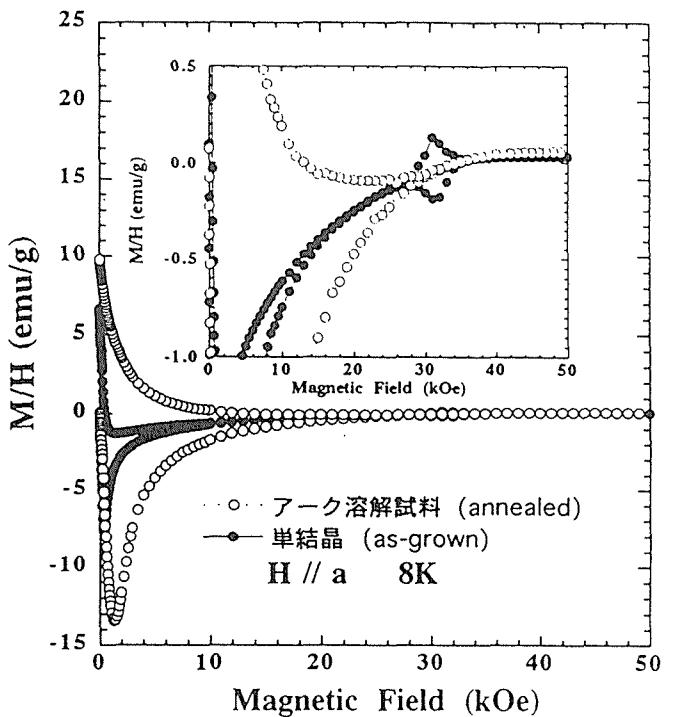


図6 アーク溶解多結晶体とFZ法で育成された単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁化曲線の比較

#### 4. 1. 5 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の物性

##### 4. 1. 5. 1 電気抵抗

単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の電気抵抗を図7に示す。電気抵抗の温度依存性は常温付近からほぼ直線的に減少し、低温で  $\rho = \rho_0 + AT^2$  で良く記述される。比例係数Aは、 $1.4 \times 10^{-9}$

$\Omega\text{cm}/\text{K}^2$  (a 軸) で電子比熱係数  $\gamma = 21\text{mJ}/\text{K}^2\text{mol}$  の値とユニバーサルな関係式<sup>3)</sup>を良く満たしている。異方性は結晶構造から類推されるほど大きくはなく、300Kで  $\rho_c/\rho_a = 86 \mu\Omega\text{cm}/75\mu\Omega\text{cm} = 1.15$ 、残留抵抗値で  $\rho_{oc}/\rho_{oa} = 6.2\mu\Omega\text{cm}/2.56\mu\Omega\text{cm} = 2.42$  である。残留抵抗比 RRR は a 軸, c 軸方向で 13.9, 29.3 となる。この RRR 値は比較的低く、何らかの結晶の不完全性が残っていることがわかる。これは、前述のように X 線回折、中性子回折などの手法では検出困難であった。微量の B や C の原子状欠陥などが原因として考えられるが現在のところ明らかでない。

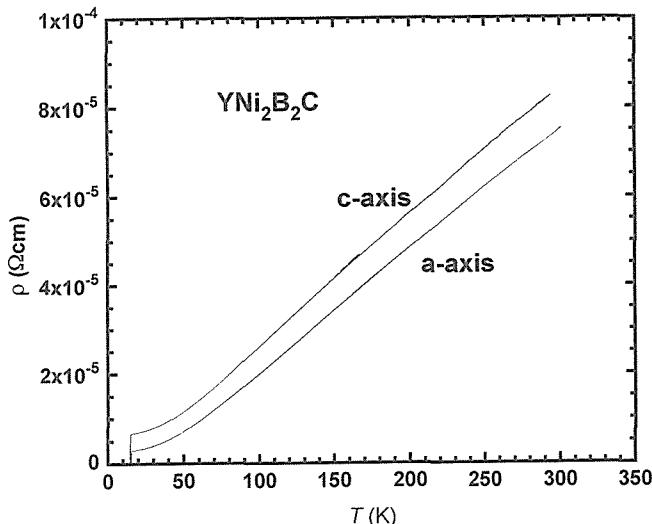


図 7 単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の電気抵抗の音頭依存性

#### 4. 1. 5. 2 磁気帶磁率

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁気帶磁率の温度依存性は低温でわずかに上昇傾向を示すが、ほぼ温度に依存せず、 $\chi = 6.65 \times 10^{-7} \text{ emu/g}$  (c 軸) である。この値はユニバーサルな  $\chi-\gamma$  関係式<sup>2)</sup>を満たしている。

#### 4. 1. 5. 3 比熱

70K 以下 0.3K までの比熱を緩和法を用いて測定した。その結果、高温側は格子からの寄与が主で、デバイ温度は 222.8K ( $T_c < T < 26\text{K}$ ) である。この値は Hilscher 等<sup>23)</sup>の多結晶の測定結果と良く一致する。しかし、この値は熱膨張係数の解析から求められた値 500K~600K と大きく異なる<sup>20~22)</sup>。この違いは、低温でのフォノンの比熱への寄与が異常であることに起因すると思われる<sup>24)</sup>。低温では、超伝導に伴う鋭い飛びが観測され、 $\Delta C/C$  (電子比熱のみ) = 1.77 で BCS 弱結合の値 1.43 よりやや大きい。特徴的なことはゼロ磁場での超伝導状態のエントロピーと、 $T_c$ 以上から電子比熱の延長を正常状態の電子状態と仮定したエントロピーが一致しないことである<sup>23,25,26)</sup>。この矛盾は、 $T_c$ 以下の温度での正常状態の電子比熱を高温側から単に温度の一次に比例すると仮定し、延長したことによる原因がある。磁場 12T ( $> H_{c2}$ ) 中での比熱の結果では  $T_c$ 以下で比熱が増大し  $T = 0\text{K}$  への外挿値で約  $C/T(0\text{K})_{\text{exp}}/C/T(0\text{K})_{\text{extrapolate}} = 4.2$  倍の増大が見られる (図 8)。このことは  $T_c$ 以下の電子状態に何らかの強い電子相間効果があることを強く示唆する。この強い電子相間として電子-格子相互作用が関与している可能性がある。中性子非弾性散乱の結果からは、音響フォノンの強いソフト化が見られ、 $T_c$ 以下で超伝導秩序パラメーターを直接反映するような局所的な新しいフォノンモードが急激に成長していくことが実験的に見つかってい

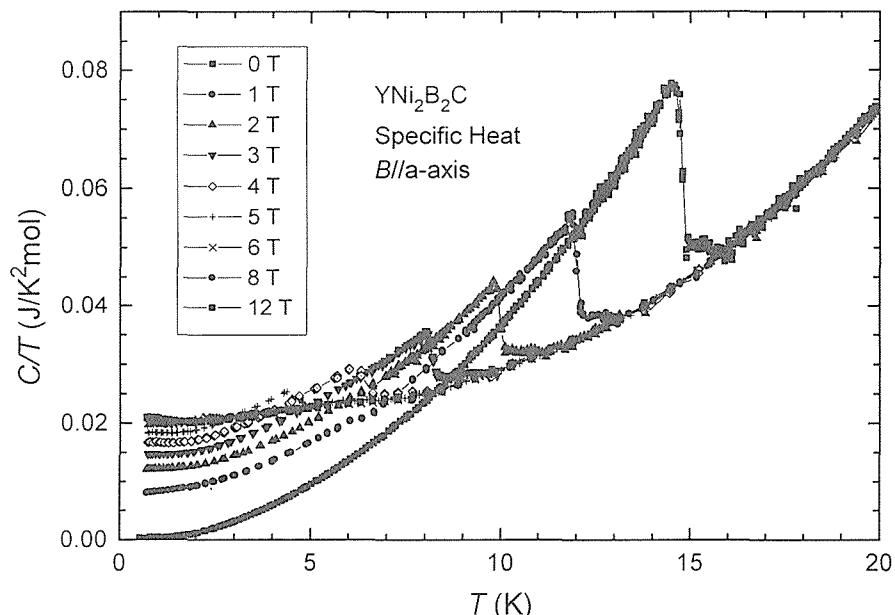


図 8 単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁場中比熱

る（中性子散乱の項目参照）<sup>27-30</sup>。超伝導状態でこのようなフォノンモードとの強い結合現象はこれまで観測された例がなく、新しい現象として大変興味深い。

#### 4. 1. 5. 4 ドハース ファン アルフェン効果

本研究にて育成された  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  単結晶試料を用いてドハース ファン アルフェン効果が観測された<sup>31-37</sup>。現在のところ、[001]を中心として  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\varepsilon$  の 5 本のブランチが観測されている。 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  ブランチの周波数は[001]方向でそれぞれ 504 T, 6960 T, 11700 T である。Goll<sup>38</sup>等によるさらに高感度の実験では 10 数本のブランチが同定されている。バンド計算の結果によれば<sup>39-43</sup>、状態密度はフェルミ面上で鋭いピークを持ち、Ni3d 電子がおもに、B2p, C2p, Y5d 電子がそれぞれわずかに寄与している電子構造となっている。バンド自身はほとんど 3 次元的で、当初、結晶構造から類推されたような層状電子構造ではない。これは電気抵抗（5. 1 参照）、 $H_{c2}$ （5. 9 参照）等の異方性が小さいことと矛盾しない。

ドハース ファン アルフェン信号のうち、最も信号強度が強い  $\alpha$  ブランチは極値断面積がブリリアンゾーンの 1.2% であり、Lee 等<sup>43</sup>の結果によれば、 $\Gamma$  点近傍にあるほぼ球対称の小さい電子ポケット（18番バンド）のそれとほぼ一致する。この  $\alpha$  ブランチのバンド質量は約  $0.35 \pm 0.01$   $m_0$  である。そのほかのバンドは実験とどのように対応するか明確ではない。現在、小口等<sup>44</sup>はさらに精密なバンド計算を行っており近い将来その対応が可能となろう。

ドハース ファン アルフェン効果に対応して、低温で磁気抵抗に同様の振動効果 (Shuvnikov-de Haas Oscillation) が観測された<sup>45,46</sup>。振動は現在のところ 1 種類で周期がドハース ファン アルフェン振動の  $\alpha$  ブランチの周期と全く同一であることから、同じフェルミ面からの信号と同定した。

この物質で特徴的なことは、ドハース ファン アルフェン信号が  $H_{c2}$  以下の超伝導状態でも観測されることである<sup>31-37</sup>。しかも信号強度は低磁場では減衰するが磁場が、0.2  $H_{c2}$  付近の混合状態奥深くまで観測されることである。その一例を図 9 に示す。これまでこのような例としては、1976 年、Graebner-Robbins<sup>47</sup>により 2H-NbSe<sub>2</sub> で初めて指摘されて以来、Nb<sub>3</sub>Sn<sup>48</sup>、CeRu<sub>2</sub><sup>49</sup> の例があるだけである。この実験事実は、超伝導状態でも正常状態と同様に超伝導電子の軌道運動がランダウ量子化されていることを意味しており、磁場中での超伝導の取り扱いに新しい概念を導入する必要があることを示唆している。最近、理論的にも精力的な研究がなされており、特に Wasserman-Springford<sup>50</sup> の超伝導の quasi-particles があたかも電子と同じ様なランダウ量子化を起こすとする取り扱いは実験結果を良く説明するように見える。今後、超伝導の対称性を含めたより精密な実験と理論との比較検討が必要と思われる。

ドハース ファン アルフェン効果は  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  系で

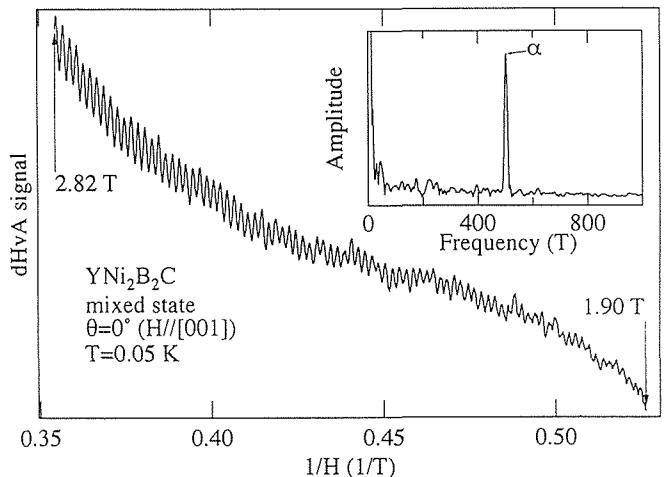


図 9  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の混合状態でのドハースアルフェン効果による振動信号の挿入図はそのフーリエスペクトラム

も明瞭に観測された<sup>36</sup>。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の場合の  $\alpha$  ブランチに対応するとと思われる、周期が 655 T の強い信号が [001] 方向で観測されるが、わずか 2° 軸から傾けただけで信号が 2 本に分裂し、信号強度も急激に減少する。周波数の角度依存性も [001] 付近で急速に変化する。このような特異な振る舞いは、Ho の磁気モーメントが反強磁性的秩序状態にあり、その磁化過程（5. 8 参照）で見られた不連続的な変化と関連しているかもしれない<sup>51</sup>。現在詳細な実験を行っている。

#### 4. 1. 5. 5 NMR

NMR は電子状態の微視的情報を得るために極めて有効な手段である。特に、この超伝導体は Ni を含むため、3d 電子の磁性がどのように超伝導状態発現に影響を与えているかが興味の焦点である。スピン-格子緩和時間  $T_1$  は  $T_1 T = \text{一定}$  (Korring 則) が低温では成立しないことから反強磁性相関が強い系であることが指摘されてきた<sup>52,53</sup>。また、超伝導転移点以下の  $T_1$  の振る舞いは指数関数的にならないこと (指数関数的であるとする報告もある<sup>54</sup>)、 $T_c$  直下でコヒーレンス ピーク (Hebel-Slichter ピーク) が見られないことから超伝導が単純な s 波的ではないことが主張してきた<sup>55</sup>。Ni が磁性元素であることから超伝導が d 波である可能性も指摘されている。しかしながら、実験的には、超伝導以下で線幅が急速に広くなること、スペクトラムには  $T_c$  以下で超伝導を反映するものとしないものとに分裂し、不均一超伝導状態が出現していることなどいくつかの問題点が常にあった。この問題は我々の単結晶を用いることで解消され、これまでの問題が粉末試料に起因していることが明らかになった (単結晶でも粉末にすると共鳴スペクトルが分裂することから、粉末にすることによる歪み効果が極めて大きいと推定される)。現在実験の途中であるが、単結晶においても ① Hebel-slichter ピークは観測されない

こと②  $T_c$  の温度依存性が  $T_c$  以下で指数関数的でないことが得られている。

#### 4. 1. 5. 6 热伝導度, 热膨張係数

热伝導度<sup>56)</sup>は77Kでa軸, c軸方向でそれぞれ  $\kappa_a=280$  mW/Kcm,  $\kappa_c=200$ mW/Kcmであり, 温度減少とともに40K付近から急速に減少する。 $T_c$ では明瞭な  $\kappa$  の減少が観測され, 磁場をかけることでこれが復活する。

热膨張係数<sup>20-22)</sup>  $\alpha$  は  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (300K)と極めて小さい。これより求められたテバイ温度は  $\Theta_D=500-600$ Kに達する(300Kまでの測定では不十分)。この値は比熱から求められた値~220Kと全く一致しない。これは低温でのフォノンのソフト化によるものと考えられる。一方, 高圧X線回折の結果より得られた圧縮率  $B=200-300$ GPaと良い一致を示す<sup>20-22)</sup>。

#### 4. 1. 5. 7 ピーク効果

単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の超伝導磁束状態の磁化過程はヒステリシスが小さく, 典型的な第2種超伝導体の磁化特性を示す(図6)。 $H_{c2}$ 近傍では顕著なヒステリシス効果が再び現れ, いわゆるピーカ効果を示す。ピーカ効果を含めた磁気相図を図10に示す。これより,  $H_{c2}(0)=7.0$ Tよりコヒーレンス長  $\xi=68.6$ Å,  $H_{c1}(0)=350$ Gよりギンズブルグ-ランダウパラメーター  $\kappa=17$ , 超伝導磁気侵入長  $\lambda=1166$ Åを得る。最近, ピーカ効果の起源に関して, Fulde-Ferrell<sup>57)</sup>-Ovchinnikov-Larkin<sup>58)</sup>(FFLO)相が新しい超伝導相として出現しているとする理論的指摘<sup>59)</sup>がある。FFLO相出現の条件として, 常伝導状態でのスピンドラウリ磁性が大きく, 超伝導  $H_{c2}$ がパウリ極限(クロングストン極限)で制限されていてパウリ磁性によるエネルギーが超伝導の凝縮エネル

ギーより大きい必要があるが, この物質の常磁性帶磁率は  $\chi=7.65 \times 10^{-7}$ emu/gと小さく, パウリスピン効果による磁気エネルギー ( $E_{\text{core,paramag}}=\pi\xi^2\chi h^2/2=1.7 \times 10^{-8}$ erg/cm)の得は, 超伝導エネルギー ( $E_{\text{core,super}}=\pi\xi^2 H_c^2/8\pi=5.0 \times 10^{-7}$ erg/cm)の3.4%にすぎない。この事情は  $\text{CeRu}_2$ でも同様であるが, その比は約30%<sup>60)</sup>である。また, FFLO相は1次転移である可能性があるが, 比熱には異常が見られない<sup>24)</sup>。磁化の磁場変化(熱的に非平衡)にはピーク効果が現れるが温度依存性(熱平衡)には現れないこと, 臨界電流密度の磁場依存性はFFLO相から予想される秩序パラメーターの節が現れることによる臨界電流密度の減少が見られないこと<sup>61)</sup>など FFLO相の存在には否定的であり, このピーク効果の起源に関してはコレクティブピニングと考えるのが妥当であると思われる<sup>61,62)</sup>。しかしながら, FFLO相を実験的に否定する決定的実験事実はないので, 今後, STMや中性子回折など, より直接的かつ微視的実験が必要不可欠である。

#### 4. 1. 5. 8 強磁場磁化過程

パルス強磁場下, 36Tまで磁化を測定した。 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は  $H_{c2}$ 以上では弱い常磁性で, 高磁場帶磁率は低磁場のそれと一致する。 $H_{c2}$ 近傍ではピーク効果を再現できた。

$\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ は  $T_c=8$ K,  $T_N=5.8$ Kの反強磁性体である。ゼロ磁場下ではさらに  $T_{N1}=5.2$ K,  $T_{N2}=4.7$ Kで磁気相転移を示し, インコメンシュレートな複雑な磁気構造をとることが知られている<sup>63,64)</sup>。c軸方向が難易軸である。 $H//a$ の場合, 磁化は1T以下で3段のステップ構造をとる。この様子を図11に示す。 $H//c$ では小さな2段の磁化の飛びが10Tから15Tにあり, 30T付近で大きく磁化が飛ぶ(図12)。磁化の大きさが約  $9\mu_B$ あり  $\text{Ho}$ モーメントの飽和値に近い値となる。このような複雑な磁化曲線はスピン間相互作用が長距離に及びかつ電子状態と磁気状態が密接にかかわっていることを示唆している。詳細な磁気構造の解析は現在中性子回折を用いて解析しているところである<sup>65)</sup>。

#### 4. 1. 5. 9 中性子回折

中性子回折のためにBを, 同位体である<sup>11</sup>Bに置換した単結晶を育成した。<sup>11</sup>Bの純度は99.5%であり, <sup>10</sup>Bが0.5%含まれている。分析結果によれば天然Bで検出されたAl, Mgはほとんど検出されなかった。しかしながら, 単結晶育成を行うと天然Bの場合と<sup>11</sup>Bの場合では明らかに違いが見られた。<sup>11</sup>Bの場合, 融液が長時間融体移動後粘性を失い不安定になる傾向が見られた。この理由は, おそらく分析では通常検出できない<sup>11</sup>Bに含まれる酸素, あるいは非金属元素不純物が次第に融液に蓄積されるためと考えられる。

超伝導発現機構及び超伝導と磁性との関連を調べるために, 単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ を用いて中性子非弾性散乱の実験を行った<sup>28-30)</sup>。フォノンに関しては,  $Q=(0.25, 0, 8)$ を選び, 低エネルギー側を中心で散乱強度スペクトルの温度依存性を測定した。その結果, 光学フォノンの一つの

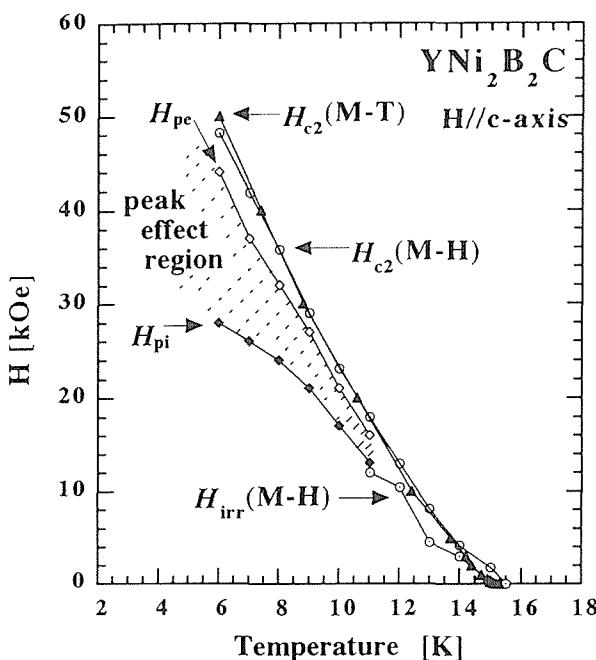
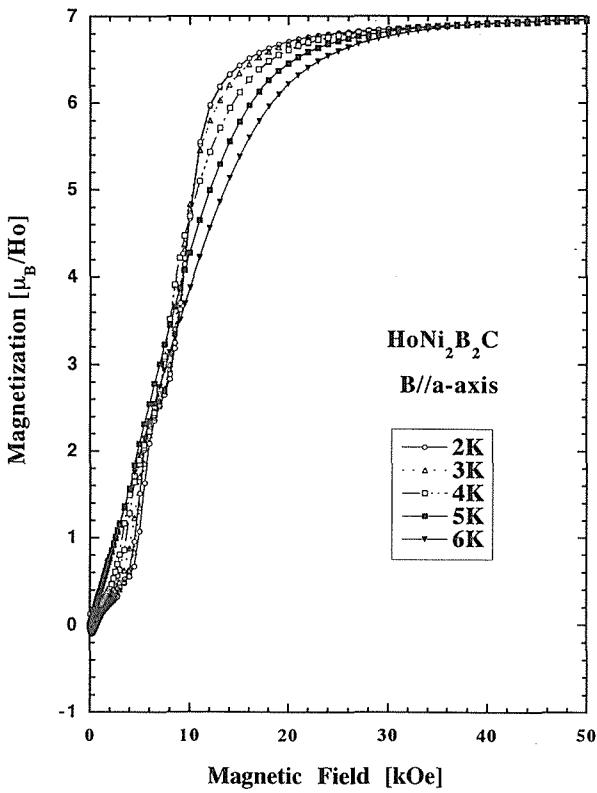
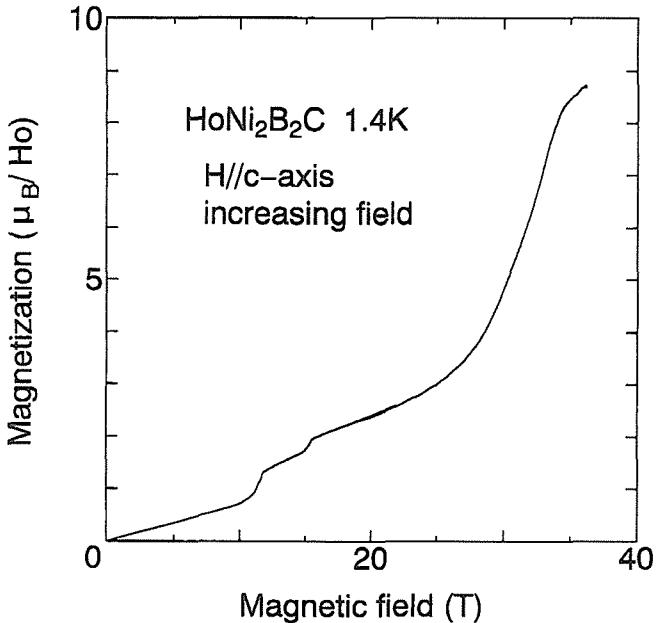


図10 単結晶  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の超伝導磁気相図

図11 単結晶 HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C の磁化曲線図12 単結晶 HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C の強磁場下での磁化曲線

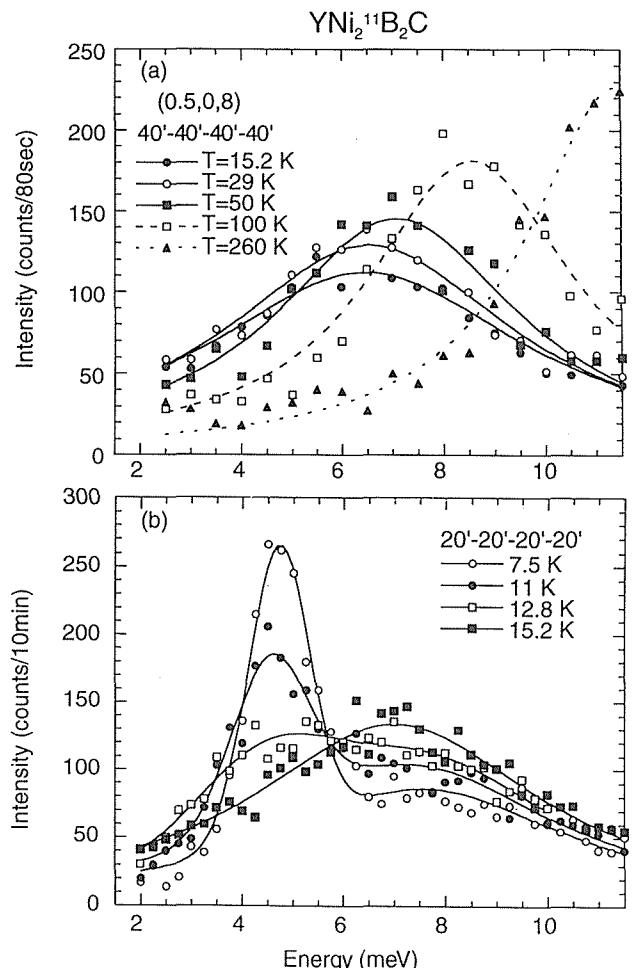
ブランチが常温付近から急激に低エネルギー側へシフトするフォノンソフトニング現象が観測された。この現象は LuNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C で既に知られている現象と本質的に同じ現象であると考えられる。このソフトニング現象は約 50K 以下になると約 6meV 付近に幅の広いピークを持つがそれ以下の温度で温度依存性を示さない。ところが、T<sub>c</sub>以下になると、温度の減少とともにさらに低エネルギー側の 4.7meV 付近に鋭いピークが成長し始める(図13)。このピーク強度はあたかも超伝導の秩序パラメーターと同様の温度依存性を示すことから超伝導発現によって引き起こされた何らかの励起モードであると考えられている。このような励起モードは超伝導体で観測されたのは初めてであり詳細はまだ明らかでない。今後の問題である。

一方、HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C は極めて複雑で現在なお解析中であるが、インコメンシュレート相では c 軸方向にはほぼ 22 枚周期であること、磁場とともにスピンがそろうが、そのそろい方が CeBi 等のようにスピンクラスター的(連続的でない)であること等がこれまでのところ明らかにされた<sup>65)</sup>。

#### 4. 2 近藤絶縁体の研究

##### 4. 2. 1 FeSi

この物質は歴史的に古く 1960 年代の後半からベル電話研究所で 3d 遷移金属と Si との化合物として広くかつ精力的に研究された。3d 遷移金属珪素化物としては FeSi は極めて特異で、結晶構造は立方晶に属する B20 型(図14 参照)，

図13 単結晶 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C のフォノンエネルギースペクトルの温度依存性。上図は  $Q = (0.5, 0.8)$  で  $T > T_c$  の時、下図は  $Q = (0.55, 0.8)$  で  $T < T_c$  の時

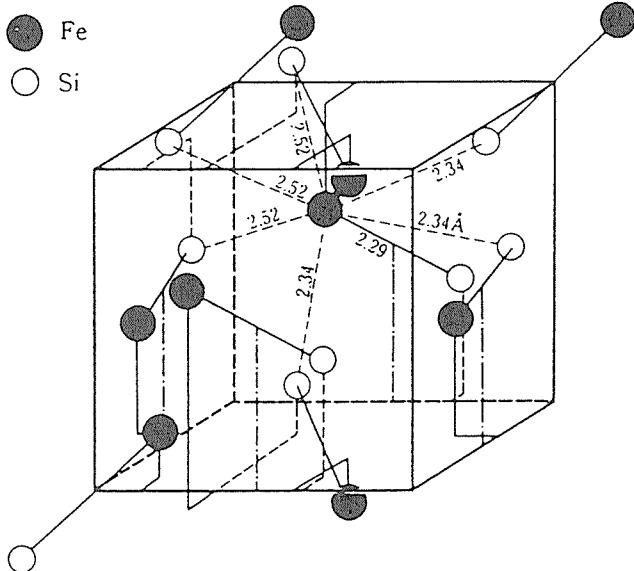


図14 FeSi の結晶構造

電気的特性は半導体的である<sup>66),67)</sup>。低温の電気抵抗から得られたギャップは約55meVと小さいが、光電子分光ではさらに小さいギャップがフェルミ面上にあることが報告されている<sup>68)</sup>。磁気特性も極めて異常で磁気帶磁率は約500Kに極大を示し、低温側で急速に減少し非磁性的になる<sup>69)</sup>。70K付近から低温側で再び上昇に向かうが、これは通常、 $\text{Fe}_{1+x}\text{Si}_{1-x}$ なる固溶幅が存在することによる他の磁性を持つFe化合物が不純物として混入するためと考えられてきた(相図上は $x=\pm 2\%$ 程度固溶幅がある)。しかし、これが不純物相の混入によるか、本質的な性質かは現在でも明らかでない。いずれにしろ、このような低温に於ける異常な物性は温度効果とともに強い電子相関効果によって電子状態にギャップが発生するとによるものと考えられている。

本研究では低温領域、特にこれまで測定されていない1K以下での諸物性を調べる目的で、高純度原料(Fe:99.999%, Si:99.99999999%)を用い、極めて清浄な雰囲気中で細心の注意を払い、浮遊帯域法を用いて単結晶を育成し、電気抵抗、磁気抵抗、比熱を測定した。途中経過であるが新しく得られた諸特性について以下に示す。

#### 4. 2. 1. 1 電気抵抗

図15に1K以下の電気抵抗の温度依存性を示す。これまでの報告によれば低温で抵抗値が飽和するものが多かった。しかし、本研究で得られた単結晶の電気抵抗は1K以下でも急速に上昇し最低温度20mKまで飽和しない。温度依存性は単調ではなく、0.2K付近で肩が見られ、この温度付近から低温側でより緩やかな温度依存性に変わる。このことは、抵抗の起源に2種類あるように見える。すなわち、電子状態として単純な单一ギャップを仮定する半導体的描像が良くないことを示している。また、これまでの報告にあるように抵抗が高温側で単純な温度のべき関数としは表す

ことができない。我々の結果が本質的かどうか現時点では明らかでないが、このような低温で飽和しない温度依存性は初めてであろう<sup>70)</sup>。この問題の先駆的な物質として知られているCeNiSnにおいては、最近、良質の結晶が得られるにつれ電気抵抗は金属的振る舞いを示し、電子状態のギャップは存在しないと見るのが本質であろう。FeSiはこれとは対照的であるように見える。いずれにしろ、このような絶縁体的、あるいは極めて少数キャリア系の振る舞いは欠陥を含むあらゆる不純物に極めて敏感であることが知られており、より緻密且つ慎重な実験が必要である。

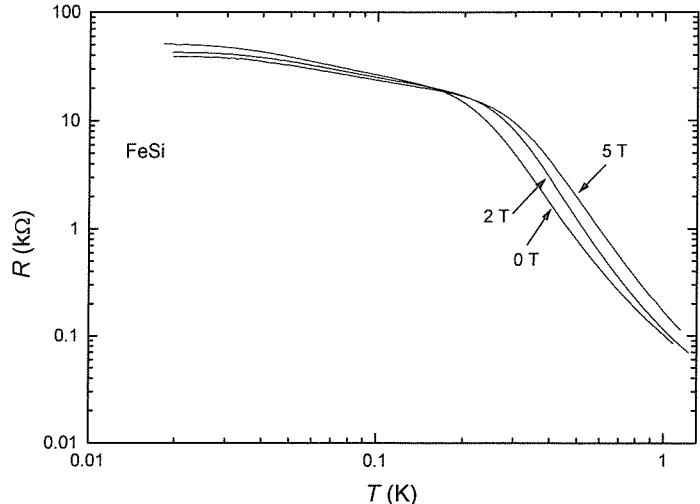


図15 単結晶 FeSi 磁場中電気抵抗率の温度依存性

#### 4. 2. 1. 2 磁気抵抗

磁場17Tまでの磁気抵抗を図16に示す。0.2K以上では磁気抵抗は大きな正の値(200%以上)であるが、それ以下では負の比較的小さな値に転じ、その絶対値は温度低下とともに増大する傾向が見られる。何れの領域でも高磁場で飽和する傾向がある。さらに~0.2K以下の温度では低磁場に磁気抵抗の鋭いディップが見られる。これは最低温度領域まで見られ、低磁場領域ではヒステリシスが現れる。この原因は明らかでなく現在詳細に検討中である<sup>70)</sup>。

#### 4. 2. 1. 3 比熱

0.4Kから70Kまでの比熱を緩和法で測定した。その結果を図17に示す。特に驚くべきことは、低温での比熱がほぼ温度の1次に比例し、あたかも自由電子系と同様な振る舞いをする。これを仮定すると、高磁場下では $\gamma=2\text{mJ/molK}^2$ を得る。このような振る舞いは半導体的電子状態からは全く期待できない。

#### 4. 3 その他の化合物

新しい試みとして、低温で強い電子相関効果で電子状態にギャップが発生する化合物として知られている $\text{Ce}_3\text{Pt}_3\text{Bi}_4$ ,  $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Bi}_4$ を取り上げ単結晶育成をBi過剰のセルフフラックス法で試み、磁化率を測定した。その結果、 $\text{Ce}_3\text{Pt}_3$

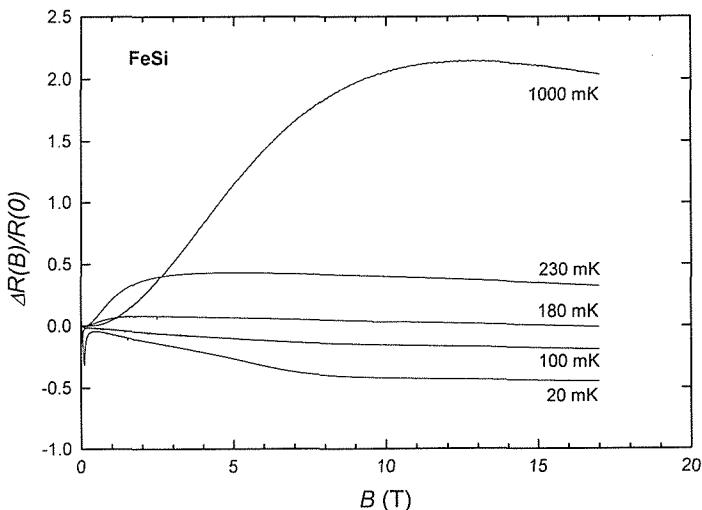


図16 単結晶 FeSi の低温磁気抵抗

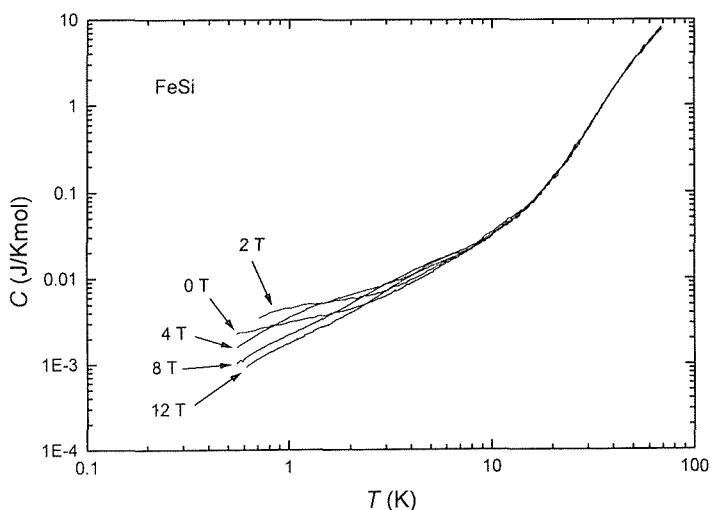


図17 単結晶 FeSi の磁場中比熱

$\text{Bi}_4$ は73Kに磁気帶磁率の極大があり低温では非磁性的であるが、 $\text{Ce}_3\text{Au}_3\text{Bi}_4$ は高温から Curie-Weiss 的であり3.4Kで鋭いピークを持つことからこれ以下で反強磁性的秩序状態が発生したものと考えられる。

この物質は  $\text{Y}_3\text{Au}_3\text{Bi}_4$ 型の一連の化合物の一つであるが、詳細な結晶構造が不明であった。そこで4軸結晶解析装置を用い結晶構造を決定した<sup>71),72)</sup>。それによれば、両者、立方晶、空間群 I-43d, #220で、 $Z=4$ 、格子定数は Pt 化合物で  $a=10.046 \text{ \AA}$ 、Au 化合物で  $a=10.181 \text{ \AA}$  である。この物質は空気中で反応し、数日で粉末化してしまう。

## 5 結 語

本研究では、磁性と超伝導を中心として、比較的高い  $T_c$  を持つ最近新しく発見された稀土類を含む硼化炭化物  $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$  系の低温電子物性、中性子回折などの実験的研

究を高純度大型単結晶を用いて行った。この系の高い超伝導転移点は強い電子格子相互作用に起因することが比熱、中性子回折の実験から示唆された。ドハース ファン アルフェン効果、シュブニコフ ドハース効果によって  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  系の電子状態が明らかにされた。超伝導は d 波の可能性があることがNMRにより指摘された。 $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$  系はその磁気状態、電子状態とともに極めて複雑であることが中性子回折、ドハースファンアルフェン効果で指摘された。これは、 $T_N$ 以下でのスピン配列と超伝導との多彩な競合現象の結果の一幕であろう。このように、磁性超伝導体の研究が  $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$  の高品質大型単結晶が育成できることでようやく本格的研究ができるものと期待される。ボルテックスを含んだ新しい磁束状態も理論的に予言されており、その検証を含めて将来の発展が期待される分野である。

1K以下のFeSiの電気抵抗、磁気抵抗の測定によって、低温領域に2つの伝導機構があることが初めて明らかになった。電気抵抗は20mKでも飽和せず、典型的物質とされる  $\text{CeNiSn}$  とは対照的である。強い電子相関効果の本質がどのようにこれらの物質に現れるかを明らかにする事は今後の極めて重要な固体物理学の課題であろう。

## 参 考 文 献

- 1) 多くの総合報告書、国際会議報告書など数多くあるが一例として、P. Fulde, J. Phys. F: Met. Phys. 18 (1988), 601, N. Grewe and F. Steglich, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths vol. 14, Chapter 97, p343, P. Fulde, J. Keller and G. Zwicknagl, Solid State Physics, Vol. 41 (1988) p.1. など。最近の発展まで含めた教科書として、A. C. Hewason, The Kondo Problem to Heavy Fermions, (Cambridge University Press) 1993.
- 2) P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham and J. H. Wilkins, Comments in Solid State Phys. 12 (1986), 99.
- 3) K. Kadowaki and S. B. Woods, Solid State Commun. 58 (1986), 507.
- 4) F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz and H. Schafer, Phys. Rev. Lett. 43 (1979), 1892.
- 5) 多くの文献があるが単行書として、Superconductivity in Ternary Compounds I, II, edited by M. B. Maple and O. Fischer, Springer Verlag, 1982, 総合報告書として、O. Fisher, Ferromagnetic Materials, Vol. 5, chapter 6, p. 465, Ternary Superconductors (Proceedings of The International Conference on Ternary Superconductors held September 24-26, 1980, Lake Geneva, Wisconsin, USA) edited by G. K. Shenoy, B. D. Dunlap and F. Y. Fradin, North Holland, 1981.
- 6) R. Nagarajan, C. Mazumdar, Z. Hossain, S. K. Dhar, K. V. Gopalakrishnan, L. C. Gupta, C. Godart, B. D. Padalia and R. Vijayaraghavan, Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 274.
- 7) R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, R. B. van Dover, R. J.

- Felder, T. Siegrist, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. A. Carter and S. Uchida, Nature 367 (1994), 146.
- 8) T. Siegrist, H. W. Zandbergen, R. J. Cava, J. J. Krajewski and W. F. Peck Jr, Nature 367 (1994), 254.
- 9) たとえば, 高木秀典, 応用物理 64 (1995), 310.
- 10) S. K. Dhar, R. Nagarajan, Z. Hossain, E. Tominez, C. Godart, L. C. Gupta and R. Vijayaraghavan, preprint.
- 11) Hiroki Fujii, Shozo Ikeda, Takashi Kimura, Shun-ichi Arisawa, Kazuto Hirata, Hiroaki Kumamura, Kazuo Kadowaki and Kazumasa Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994), L590.
- 12) Shozo Ikeda, Hiroki Fujii, Takashi Kimura, Hiroaki Kumamura, Kazuo Kadowaki and Kazumasa Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994), 3396.
- 13) 竹屋浩幸, 平田和人, 平野敏之, 門脇和男, NSMF NEWS No.54 (1996) p.9 (社団法人未踏科学技術協会新超伝導材料研究会発行)。
- 14) 竹屋浩幸, 門脇和男, 固体物理 31 (1996) 42.
- 15) H. Takeya, T. Hirano and K. Kadowaki, Physica C256 (1996), 220.
- 16) B. K. Cho, P. C. Canfield, L. L. Miller, D. C. Johnston, W. P. Beyermann and A. Yatskar, Phys. Rev. B52 (1995), 3684.
- 17) M. Heinecke and K. Winzer, Z. Phys. B Condens. Matter 98 (1995), 147.
- 18) “新しい磁性超伝導体  $R\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$  (R:稀土類金属) の高圧物性”, 石井貴幸, 酒井健, 櫻井康弘, 上床美也, 巨海玄道, O. C. Canfield, 竹屋浩幸, 門脇和男, 第9回熊本県産学官交流会, 1995年1月25日
- 19) “ $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の超伝導特性に及ぼす圧力効果”, 石井貴幸, 酒井健, 櫻井康弘, 巨海玄道, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1995年秋の分科会(大阪府立大学), 9月27日, 低温分科にて発表。予稿集第3分冊 p.393。
- 20) “高圧下に於ける硼素炭素化物  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の物性(I)”, 巨海玄道, 石井貴幸, 上床美也, 竹屋浩幸, 門脇和男, P. C. Canfield, B. K. Cho, 第36回高圧討論会, 1995年11月8日, つくば市。
- 21) “高圧下に於ける硼素炭素化物  $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の物性(II)”, 石井貴幸, 巨海玄道, 竹屋浩幸, 門脇和男, P. C. Canfield, B. K. Cho, 第36回高圧討論会, 1995年11月8日, つくば市。
- 22) “ $\text{RNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の圧縮率と超伝導”, 石井貴幸, 巨海玄道, 竹屋浩幸, 門脇和男, P. C. Canfield, B. K. Cho, 第101回日本物理学会九州支部例会, 1995年11月25日, 鹿児島市。
- 23) G. Hilscher, H. Michor, N. M. Hong, T. Holubar, W. Perthold, M. Vybornov and P. Rogl, Physica B206&207 (1995), 542.
- 24) “Anomalous Enhancement of Electronic Specific Heat in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ”, S. Miyamoto, H. Takeya and K. Kadowaki, to be published in Solid State Commun.
- 25) R. Movshovich, M. F. Hundley, J. D. Thompson, P.C. Canfield, B. K. Cho, A. V. Chubukov, Physica C227 (1994), 381.
- 26) N. M. Hong, H. Michor, M. Vybornov, T. holubar, P. Hundegger, W. Perthold, G. Hilscher and P. Rogl, Physica C227 (1994) 85.
- 27) H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya and K. Kadowaki, Czechoslovak J Phys. 46 (1996) suppl.S2 825.
- 28) H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya and K. Kadowaki, submitted to Phys. Rev. Lett.
- 29) H. Kawano, H. Yoshizawa, H. Takeya and K. Kadowaki, submitted to The International Conference on Strongly Correlated Electron Systems, Aug. 19-22 1996, Zurich, Switzerland.
- 30) H. Kawano, H. Yoshizawa, Y. Takeya and K. Kadowaki, the International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxides Superconductors”, Aug. 2-6, 1996, Karlsruhe, Germany.
- 31) “ホウ素炭化物超伝導体  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のド・ハースファン・アルフェン効果”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 日本物理学会1995年秋の分科会(大阪府立大学), 9月29日, 低温分科にて発表。予稿集第3分冊 p.491。
- 32) “ $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のフェルミ面の研究”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, C. Haworth, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 科研費総合A研究会「強磁場下における物性研究」, 平成7年11月20-22日妙高高原妙高山荘にて。
- 33) “ $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のdHvA効果”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, C. Haworth, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 省際基礎研究「強い電子相関を持つ電子磁性材料の基礎研究」研究会, 平成8年3月6-7日, つくば市, 金属材料技術研究所。
- 34) “ $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のdHvA振動とピーク効果”, 寺嶋太一, 竹屋浩幸, C. Haworth, 宇治進也, 門脇和男, 青木晴善, 日本物理学会第51回年会(金沢大学), 平成8年3月31-4月3日。
- 35) “De Haas-van Alphen Oscillations in the Mixed State of  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ”, T. Terashima, H. Takeya, C. Haworth, S. Uji, K. Kadowaki and H. Aoki, APS Meeting at St. Louis, MO, USA, March 18-22, 1996.
- 36) “De Haas van Alphen Effect Studies of  $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ ”, C. Haworth, H. Aoki, T. Terashima, H. Takeya and K. Kadowaki, presented at the International Conference on the Physics of Transition Metals (ICPTM'96), Sept.24-27, 1996.
- 37) T. Terashima, H. Takeya, S. Uji, K. Kadowaki and H. Aoki, Solid State Commun 96 (1995), 459.
- 38) G. Goll, M. Heinecke, A. G. M. Jansen, W. Joss, L. Nguyen, E. Steep, K. Winzer and P. Wyder, Phys. Rev. B53 (1996), R8871.
- 39) W. E. Pickett and D. J. Singh, Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 3702.
- 40) L. F. Mattheiss, Phys. Rev. B49 (1994), 13279.
- 41) R. Coehoorn, Physica C228 (1994), 331.
- 42) D. J. Singh, Phys. Rev. B50 (1994), 6486.
- 43) J. Lee, T. S. Zhao, I. G. Kim, B. I. Min and S. J. Youn, Phys. Rev. B50 (1994), 4030.
- 44) T. Oguchi, private communication.
- 45) “ $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の磁場中電気抵抗とシュブニコフ ドハース効

- 果”, 宮本悟, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1996年秋の分科会(山口大学)発表。
- 46) S. Miyamoto, H. Takeya and K. Kadowaki, Czechoslovak J. Phys. 46 (1996), Suppl. S2 839.
  - 47) J. E. Graebner and M. Robbins, Phys. Rev. Lett. 36 (1976), 422.
  - 48) N. Harrison, S. M. Hayden, P. Meeson, M. Springford, P. J. van der Wel, and A. A. Menovsky, Phys. Rev. B50 (1994), 4208.
  - 49) Y. Onuki, private commun.
  - 50) A. Wasserman and M. Springford, Physica B194-196 (1994), 1801.
  - 51) H. Takeya, T. Mochiku, K. Hirata, T. Hirano and K. Kadowaki, “Advances in Superconductivity (VIII)”, Proceedings of the 8th International Symposium on Superconductivity, Hamamatsu, Shizuoka, Japan, Oct.30-Nov. 2, 1995, p177.
  - 52) “高温超伝導関連物質  $YNi_2B_2C$  の NMR”, 橋本和則, 鄭國慶, 北岡良雄朝山邦輔, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1995年秋の分科会(大阪府立大学), 9月29日, 低温分科にて発表。予稿集第3分冊 p.491。
  - 53) “単結晶  $YNi_2B_2C$  の NMR”, 橋本和則, 鄭國慶, 北岡良雄, 朝山邦輔, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1996年第51回春の年会(金沢大学), 平成8年3月31-4月3日。
  - 54) M. E. Hanson, F. Lefloch, W. H. Wong, W. G. Clark, M. D. Lan, C. C. Hoellwarth, P. Klavins and R.N. Shelton, Phys. Rev. B51 (1995) 674.
  - 55) Y. Kitaoka, private commun.
  - 56) M. Sera, S. Kobayashi, M. Hiroi, N. Kobayashi, H. Takeya and K. Kadowaki, Phys. Rev. B54 (1996), 3062.
  - 57) P. Fulde and R. A. Ferrell, Phys. Rev. 135 (1964) 550.
  - 58) A. I. Larkin and Yu. Ovchinnikov, Soviet Phys. JETP 20 (1965) 1762.
  - 59) M. Tachiki, S. Takahashi, P. Gegenwart, M. Weiden, M. Lang, C. Geibel, F. Steglich, R. Molder, C. Paulsen and Y. Onuki, to be published in Z Physik.
  - 60) K. Kadowaki, K. Hirata and H. Takeya, Phys. Rev. B54 (1996), 462.
  - 61) “Critical Currents and Dynamical Oscillation Phenomena of Resistivity in  $YNi_2B_2C$ ”, K. Kadowaki, K. Kimura and H. Takeya, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
  - 62) “Irreversible Magnetization and Peak Effect in  $YNi_2B_2C$ ”, K. Kadowaki, K. Kimura and H. Takeya, to be published in J. Phys. Soc. Jpn.
  - 63) T. E. Grigereit, Lynn, R. J. Cava, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., Physica C248 (1995) 382.
  - 64) A. I. Goldman, C. Stassis, P. C. Canfield, J. Zarestky, P. Dervenagias, B. K. Cho, D. C. Johnston and B. Sternlieb, Phys. Rev. B50 (1994) 9668.
  - 65) “ $HoNi_2^{11}B_2C$  の磁性と超伝導の競合”, 川野はづき, 吉沢英樹, 竹屋浩幸, 門脇和男, 日本物理学会1996年秋の分科会(山口大学)発表。
  - 66) たとえば, V. I. Kaidanov, V. A. Tselshev, I. K. Iesalnik, L. D. Dudkin, b. K. Voronov and N. N. Trusova, Soviet Physics Semiconductors 2 (1968), 382.
  - 67) S. Takagi, H. Yasuoka, S. Ogawa and J. H. Wernick, J. Phys. Soc. Jpn. 50 (1981), 2539.
  - 68) A. Chainani, T. Yokoya, T. Morimoto, T. Takahashi, S. Yoshii and M. Kasaya, Phys. Rev. B50 (1994), 8951.
  - 69) V. Jaccarino, G. K. Wertheim, J. H. Wernick, L. R. Walker and S. Araj, Phys. Rev. 169 (1967), 476.
  - 70) “Low Temperature Specific Heat, Hall Effect and Magnetoresistance in FeSi”, S. Miyamoto, H. Takeya and K. Kadowaki, to be published in Phys. Rev. B.
  - 71) “Crystal Structure of  $Ce_3Pt_3Bi_4$  と  $Ce_3Au_3Bi_4$ ”, Jinhua Ye, Huang Ying, Kay, K. Kadowaki and T. Matsumoto, Acta Crystallogr. in print.
  - 72) “ $Ce_3Pt_3Bi_4$  と  $Ce_3Au_3Bi_4$  の精密構造解析”, 葉金花, 黃穎楷, 門脇和男, 松本武彦, 日本結晶学会, 1995年10月5-7日(名古屋)。

# 新しい金属間化合物超伝導体に関する研究

総合研究

第1研究グループ

戸叶一正, 熊倉浩明, 北口 仁, 藤井宏樹, 茂筑高士, 竹屋浩幸,

中村恵吉, 有沢俊一, 福富勝夫, 小森和範

平成7年度

## 要 約

最近発見された硼炭化物超伝導体( $REM_2B_2C$ )について,  $M=Pd, Pt$ を中心に相安定性を解明するための幾つかの研究を行った。まず,  $REPd_2B_2C$ 系および $REPt_2B_2C$ 系で $RE$ を変えた試料をアーケ溶解で合成し,  $Pd$ 系では $RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm$ で, また $Pt$ 系では $RE=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Y$ で1221相が出現し, また焼純によって単相化が著しく促進されることを明らかにした。また, 超伝導特性は $Pd$ 系では $RE=La$ の場合に現れ( $T_c=2K$ ),  $Pt$ 系では $RE=La$ ( $T_c=10K$ ),  $Pr$ ( $T_c=6K$ ),  $Y$ ( $T_c=10K$ )で現れた。次に,  $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ の擬2元系についてアーケ溶解で生成した場合の相安定性と超伝導特性を調べ,  $0.7 < x < 1$ の範囲では1221相の体積比は比較的大きく,  $X$ がこれ以下では体積比は急速に減少して,  $x=0.2$ では1221は生成されなくなること, また $T_c$ は $x$ の減少とともに単調に上昇し,  $x < 0.2$ 領域への外挿は $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ 試料の $T_c$ と一致することなどを明らかにした。また最高の23Kの $T_c$ をもつ $YPd_2B_2C$ 相はアーケ溶解しても得られないが, この組成を液体状態から超急冷すると1221相が生成され, 20K付近で明らかな超伝導性を示すことを発見した。この結果は, 液体急冷法が,  $M=Pd, Pt$ 系のように1221相が熱力学的に不安定な場合に, その相の合成に有効な手段であることを示している。

## 1 緒 言

1911年に超伝導現象が水銀で発見されて以来, より高い臨界温度 $T_c$ をもつ超伝導物質の探索が精力的に行われてきた。Nb-Tiなどの合金系や $Nb_3Sn$ などの金属間化合物系が発見され, 1972年には $Nb_3Ge$ で23Kが記録された。その後は金属系では臨界温度の上昇が見られず, 1986年にいわゆる酸化物系高温超伝導体が発見されて以来, 高臨界温度の物質探索の中心は酸化物系に移った。

一方, 1993年にインドとフランスの共同研究グループが $Y-Ni-B$ 三元系で12K付近の超伝導性を見いだし, 磁性元素を含むこと, また硼化物であるのでクラスター構造が期待でき, 非銅系の高温超伝導物質開発を目指す研究者の関心を集めめた<sup>1)</sup>。ところが, 同グループが合成した試料は多相で, 超伝導相は微小量しか含まれていなかつたため, その組成, 構造を決定するには到らなかった。しかし, 米国AT&Tと東京大学の共同研究グループは, この材料で炭素の混在が超伝導性発現に重要な役割を果たしていることを見いだし, 超伝導相が $YNi_2B_2C$ の化学量論組成をもつ物質であることを突き止めた<sup>2)</sup>。次いで, 同グループは1994年の初めに,  $Y-Pd-B-C$ の組み合わせで23Kの超伝導性を見いだし,  $Nb_3Ge$ 以来の金属系で高 $T_c$ の発見として注目

を浴びた<sup>2)</sup>。このAT&Tと東京大学グループが合成した試料も多相であったため, 試料の中のどの相が23Kの超伝導性を示すのか不明であったが, 筆者達のグループは組織と超伝導特性との関連について詳細な研究を行い, 23K超伝導相が板状結晶として内在し,  $YNi_2B_2C$ と類似構造を持つことを初めて明らかにした<sup>3), 4)</sup>。

このように, 硼炭化物系超伝導体はごく最近発見され, 急速に脚光を浴びた物質であるため, まだ明らかにされてない部分が多い。本研究の目的は, この物質の相安定性を解明し, その合成のための基盤を確立することにある。これによって, 超伝導材料開発に新たな可能性を提供し, さらに応用の発展に貢献する。

## 2 $REPd_2B_2C$ 系および $REPt_2B_2C$ 系の相安定性と超伝導特性

今までに発見されている硼炭化物超伝導体は, 希土類元素( $RE$ )-Ni, Pd, Ptの遷移元素( $M$ )-硼素(B)-炭素(C)から構成され, その化学量論組成は $REM_2B_2C$ (1221相)で表示される。 $M=Ni, Pd, Pt$ の中で $RENi_2B_2C$ シリーズに関しては, 相が比較的安定に合成できることもある, 非常に数多くの研究がなされており, また単結晶, 薄膜なども作られて基礎物性の研究も数多くなされ始めている。し

かし,  $\text{REPd}_2\text{B}_2\text{C}$  系および  $\text{REPt}_2\text{B}_2\text{C}$  系については,  $M = \text{Ni}$  系に比べて相が不安定で合成しにくいこと, また超伝導性を示す RE の数が少ないとあって研究が少ない。しかし, Y-Pd-B-C 系のように相の不安定性は, 高い  $T_c$  に結びつく可能性があるため, 興味深い物質系である。ここでは,  $M = \text{Pd}$  系,  $M = \text{Pt}$  系で希土類元素 (RE) を変化させた場合の超伝導特性の変化を調べた。

この研究で用いた RE 元素は, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu である。これら RE 元素の原料 (塊状, 99.9%) と, Ni (塊状, 99.99%), Pd (板状, 99.99%), Pt (板状, 99.99%), B (フレーク状, 99.9%) C (板状, 99.99%) を原料とし, アルゴンアーカ溶解によって試料を準備した。仕込み組成は  $\text{RE:M:B:C} = 1:2:2:1$  である。アーカ溶解は水冷銅ハース上で行い, ボタン状試料をひっくり返して, 数回繰り返した。最終的な重量損失は 1% 以下である。また, 1221 相の熱的安定性を調べるために, 高温での焼鈍実験を行った。焼鈍は  $1 \times 10^{-5}$  Torr 台の真空中で, 約 1000°C から約 2000°C の間で 5h 行った。

試料の組成分析は, X 線マイクロアナライザー (EPMA) で行い, X 線回折 (XRD) および電子線回折 (ED) は試料を粉碎して行った。SQUID により DC 磁化測定を 1.8K 以上の温度, 1-100Oe の磁場中で, ゼロ磁場冷却 (ZFC), 磁場冷却 (FC) の両モードで行った。超伝導相の体積比率を ZFC の磁化率から見積もった。超伝導臨界温度  $T_c$  は, 磁化曲線の遷移の開始点として定義した。

Pd 系では, 溶解直後は全ての試料が多相から構成され, また 1221 相は  $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$  でのみ存在した。これらを 1400°C で焼鈍すると,  $\text{RE} = \text{Sm}$  を除いて 1221 の単相に近いものに変化した。 $\text{SmPd}_2\text{B}_2\text{C}$  相は 1300°C で既に分解を始めるので, 他の 1221 相に比べて不安定であると推定される。 $\text{RE} = \text{Y}$  試料は, 溶解後も焼鈍後も全く超伝導性を示さなかった。

Pt 系も, 溶解直後は全ての試料が多相から構成され, また 1221 相は  $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$  で存在した。また, Pd 系と同様に 1400°C での焼鈍によって単相化が著しく促進された。 $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}$  では, ほぼ 1221 相の単相試料が得られたが,  $\text{RE} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}$  では焼鈍後も若干の不純物相の混在が認められた。このことは, 原子半径が小さい程, 相として不安定になることを示唆している。

図 1 は Pd 系について, RE 元素のイオン半径による格子定数の変化を, 溶解直後および焼鈍後についてプロットしたものである。ここではイオン半径として, 3 値の値を採用している。図から分かるように Pd 系の場合は, イオン半径とともに  $c$ -軸は減少し,  $a$ -軸は増加する非常に綺麗な直線性を示している。一方, Pt 系の方はこれより若干複雑な変化をするが, しかし単位胞の大きさは, Pd 系, Pt 系共にイオンサイズの増加とともに増加する傾向が見られた。

超伝導特性は, Pd 系では  $\text{RE} = \text{La}$  の場合に現れ ( $T_c = 2\text{K}$ ), また Pt 系では  $\text{RE} = \text{La}$  ( $T_c = 10\text{K}$ ),  $\text{Pr}$  ( $T_c = 6\text{K}$ ),  $\text{Y}$  ( $T_c = 10\text{K}$ ) で現れた。それぞれの超伝導遷移を図 2 に示した。Pt 系では  $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$  と  $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$  は鋭い遷移を示したが,  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  は 2 段の遷移を示した。しかし, この  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  も焼鈍すると上述したように単相化が促進されるため, 図 3 に示すように一段の遷移を示すようになる。すなわち, 約 1500°C 以下の焼鈍温度では, 溶解直後の 2 段遷移のうち, High- $T_c$  に相当する遷移が消滅し, Low- $T_c$  相に相当する遷移のみが残り, そのシグナルも大きくなる。しかも, 同じ Low- $T_c$  でもその  $T_c$  は焼鈍温度によって増加し, 1500°C で最高値となる。このような  $T_c$  変化は格子定数

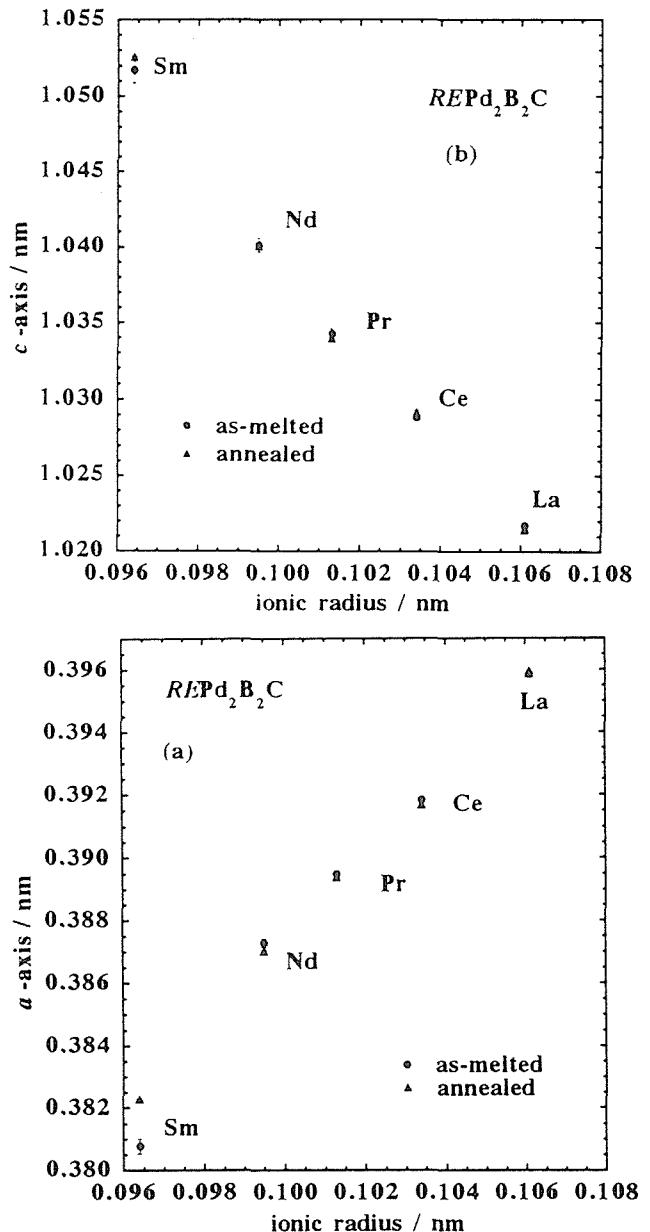


図 1  $\text{REPd}_2\text{B}_2\text{C}$  系の格子定数 ( $c$ -軸,  $a$ -軸) の RE (希土類元素) イオン半径 (3 値) による変化。

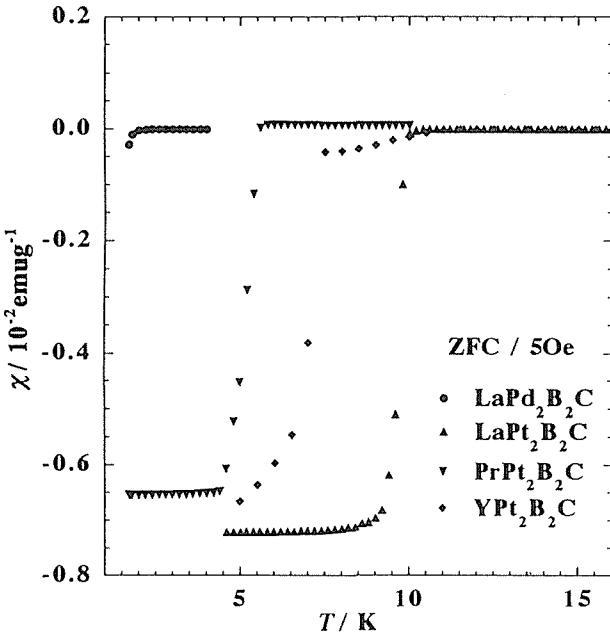


図2 溶解直後の  $\text{LaPd}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{LaPt}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{PrPt}_2\text{B}_2\text{C}$ ,  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  試料の磁化-温度曲線。

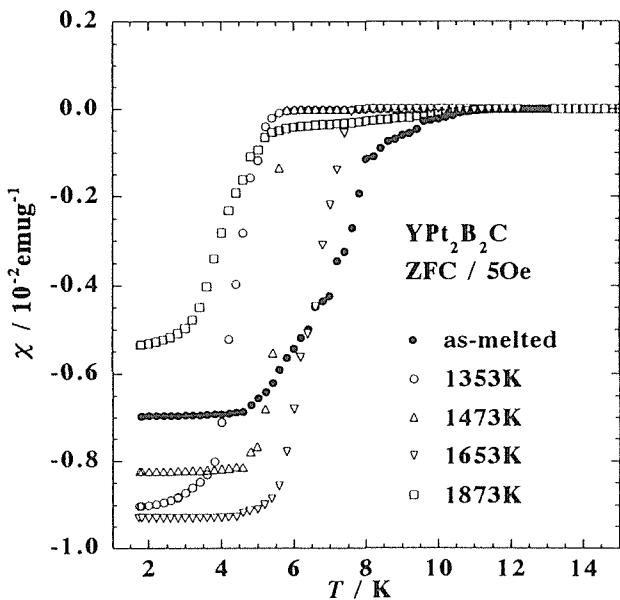


図3 溶解直後および焼鈍後の  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  試料の磁化-温度曲線。

の変化を伴うので、組成（多分 B か C の量）が微妙に変化するためと推定される。そして、 $1500^\circ\text{C}$  を越えるとシグナルは再び小さくなり、しかも High-Tc 相に相当する小さな遷移が溶解直後と同様に含まれるようになって、遷移は再び 2段化するようになる。これらのことから、Low-Tc 相は比較的低温で安定領域を持つが、その組成は温度によって変化し、また High-Tc 相は比較的高温に安定領域をもつものと推定される。

### 3 $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}-\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$ 摽 2 元系の相安定性と超伝導特性

硼炭化物系超伝導体で現在最も高い  $T_c$  は  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  の  $23\text{K}$  である。しかし  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  相は、極めて不安定な相で 1221を出発組成としても全く合成されず、 $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.3}$ 付近を出発組成とした時にのみ生成される。したがって試料は複数の相から構成され、1221超伝導相は試料のごく一部として混在するだけである。一方、前章で述べたように  $\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  相の場合は、殆ど単相に近い形での合成が可能である。Pd と Pt とは原子半径が極めて近いために ( $r_{\text{Pd}}=0.137\text{ nm}$ ,  $r_{\text{Pt}}=0.139\text{nm}$ ), Pd に対する Pt の置換がどの程度 1221相を安定化させるかは興味深い問題である。そこで、本研究では  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}-\text{YPt}_2\text{B}_2\text{C}$  摆 2 元系の組織と超伝導特性を調べた。

$\text{Y}$  (塊状, 99.9%),  $\text{Pd}$  (板状, 99.99%),  $\text{Pt}$  (板状, 99.99%),  $\text{B}$  (フレーク状, 99.9%)  $\text{C}$  (板状, 99.99%) を原料とし、アルゴンアーカ溶解によって、 $\text{Y}(\text{Pd}_{1-x}\text{Pt}_x)_2\text{B}_2\text{C}$  の仕込み組成の試料を準備した。 $x$  は 0 から 1 まで 0.1 毎に変化させた。また、上記のシリーズに加えて、Pd 側で  $\text{Y}(\text{Pd}_{1-z}\text{Pt}_z)_5\text{B}_3\text{C}_{0.3}$  ( $Z=0.02, 0.06, 0.1$ ) を出発組成とする 3 試料も用意した。アーカ溶解は水冷銅ハース上で行い、ボタン状試料をひっくり返して、数回繰り返した。最終的な重量損失は 1% 以下である。また、1221相の熱的安定性を調べるために、高温での焼鈍実験を行った。焼鈍は  $1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$  台の真空中で、 $800^\circ\text{C}$  以上の温度で、1-24h の時間行った。温度測定は  $1700^\circ\text{C}$  までは R 熱電対で行い、それ以上の温度はヒータ電流値から外挿した。

図4 は、いくつかの試料について溶解直後の XRD 図形を示した。図から分かるように全て多相である。しかし、 $0.7 < x < 1$  の範囲では 1221相の体積比は比較的大きく、 $X$  がこの範囲以下では体積比は急速に減少して、 $x=0.2$  では殆ど XRD では見えなくなる。また焼鈍による 1221相の体積比の増加が  $x>0.4$  の試料について観察された。図5 は一例として  $x=0.8$  の試料を種々の温度で 5h 焼鈍した時の XRD 図形の変化を示した。不純物相の混在は  $1200^\circ\text{C}$  で最小になり、 $1600^\circ\text{C}$  では再び 1221相の存在比が低くなる。したがって、1221相は  $1200-1600^\circ\text{C}$  間のある温度で分解を始めるものと推定される。

アーカ溶解直後のゼロ磁場冷却(ZFC)の磁化曲線から、超伝導性は  $x>0.2$  の試料で観察され、また  $x$  の増加とともに反磁性のシグナルは大きくなかった。これらは前述の XRD の結果と対応している。一方、オンセットで定義する  $T_c$  は  $x$  とともに低下する傾向が見られた。図6 は  $\text{Pt}-1221(x=1)$  試料と  $x=0.7$  試料の、溶解直後と焼鈍後の ZFC 磁化曲線を示す。溶解直後の試料は明瞭な 2段階の遷移を示した。このような 2段の遷移は  $x>0.7$  の Pt に富んだ溶解直後の試料で共通に観測された。しかし、図から分かるように焼鈍すると遷移は一段となった。

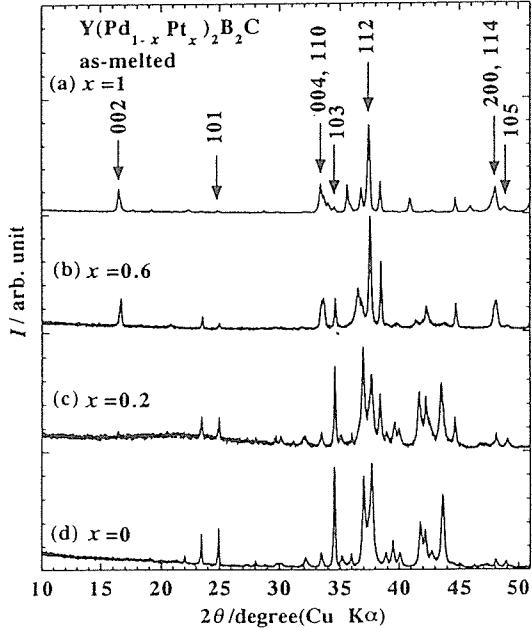


図4  $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ ( $x=1, 0.6, 0.2, 0$ )溶解試料のX線回折图形。

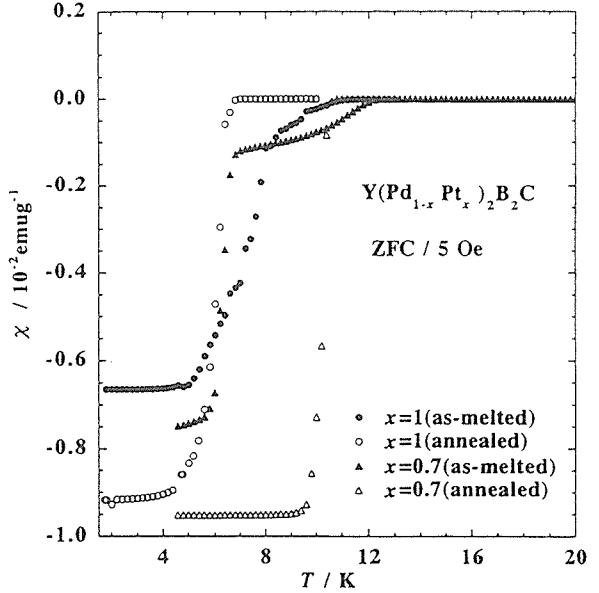


図6  $Y(Pd_{0.3}Pt_{0.7})_2B_2C$ ( $x=0.7$ 試料)および $YPt_2B_2C$ ( $x=1$ 試料)の溶解直後および焼鈍後( $1300^{\circ}C \times 15h$ )の磁化-温度曲線。

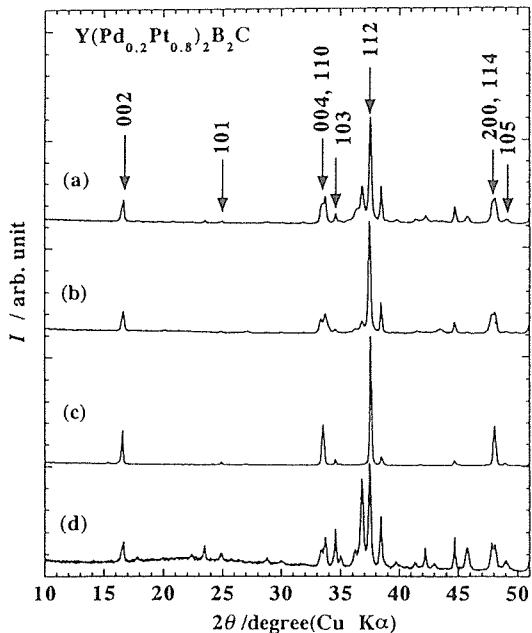


図5  $Y(Pd_{0.2}Pt_{0.8})_2B_2C$ 試料のX線回折图形の焼鈍による変化。a)溶解直後, b) $1000^{\circ}C$ , c) $1200^{\circ}C$ , d) $1600^{\circ}C$

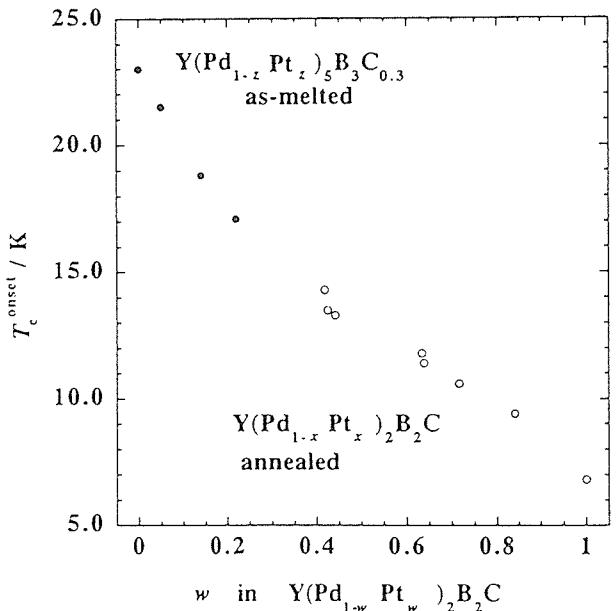


図7 1221相中のPdとPtの割合による $T_c$ 変化。データ( $w$ の値)は $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ 焼鈍試料および $Y(Pd_{1-z}Pt_z)_5B_3C_{0.3}$ 溶解試料中の1221相の組成をEPMAで分析することによって得られた。

図7は、遷移の開始点で定義した $T_c$ 変化を、EPMAで決定した1221超伝導相の中のPt量( $w$ )の変化でプロットしたものである。 $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ シリーズでは焼鈍後の組成をプロットした。また $x < 0.2$ では超伝導性が観測されないので、 $Y(Pd_{1-z}Pt_z)_5B_3C_{0.3}$ 試料の溶解後の $T_c$ と、その時内部に含まれる板状の超伝導相の組成をプロットした。

これから分かるように $T_c$ はPdの量とともに単調に増加することが分かった。ここで注目すべきは、 $w=0$ の23Kは、 $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ シリーズのLow- $T_c$ 相の $T_c$ の外挿と一致することである。したがって、もし、Pd側にHigh- $T_c$ 相に相当するものが合成できれば23Kよりさらに高い $T_c$ が得られる可能性のあることを示唆している。

#### 4 液体急冷による準安定相の生成

前述したように23Kの最高の  $T_c$  を示す Y-Pd-B-C 系では、1221組成をアーカ溶解しても超伝導相は全く得られない。むしろ化合物組成1221からはるかに離れた  $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  付近の組成をアーカ溶解した時にのみ、超伝導性が得られる。図8は  $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.5}$  の組成をアーカ溶解して得られた試料の走査電子顕微鏡写真である。1221相は板状に生成され(写真では針状に見える)、当然のことながらその体積分率は10%程度で極めて低い。しかし、前述したように出発組成を1221に近づけてもアーカ溶解した試料中の1221相の体積分率はむしろ急速に小さくなり、1221出発組成のところでは1221超伝導相は全く生成されなくなる。

これは  $M = \text{Ni}$  系に比べると極めて奇妙な現象であり、筆者らは Y-Pd-B-C 系の1221相は大幅に組成が離れた固相一液相の包晶反応で生成され、かつ1221相は狭い温度領域でのみ安定であると推定している。この場合、1221組成を液体状態から急速冷し、周辺の安定相の生成を抑制して過冷却状態を出現させれば、その過冷却液体から直接1221相が生成される可能性がある。そこで、Y-Pd-B-C 系の液体急冷実験を行った。

急冷は、試料の小片をアーカ溶解し、これをアルゴンガスジェットによって吹き飛ばし、銅基板の上に付着させる方法を採用した。この方法によって  $10^5^\circ\text{C/sec}$  以上の超高速急冷が達成される。また、試料表面をパルス加熱して、局部的に溶融凝固させる方法も試みた。この方法によっても同程度の高速急冷が達成される。

図9はこのように超急冷した  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  組成試料の磁化曲線を示す。測定は SQUID によって行った。図から分かる

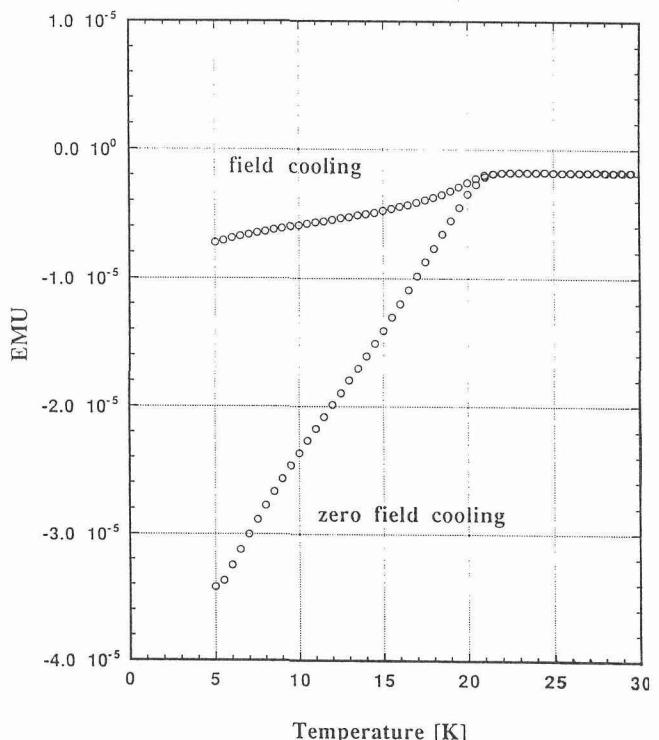


図9  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  組成を液体急冷した時の磁化-温度曲線。  
20K付近で超伝導性を示し、1221相が生成されたことを示している。

ように超急冷した試料は20K付近で明らかな超伝導性を示すようになる。しかし、これらの手法によってまだ1221相の単相が得られるまでは到っていない。しかし、超急冷によって1221組成の融液から直接1221超伝導相が生成されるようになったのは、極めて興味深い事実である。なお、 $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ 組成を上述の方法で液体急冷すると、1221相は逆に生成されなくなる。また、筆者達は、アーカ溶解しても全く生成されない  $\text{LuPd}_2\text{B}_2\text{C}$  化合物が、液体急冷すると生成され、かつ  $T_c=15\text{K}$  の超伝導性を示すことを見いたしました。

以上の液体急冷の結果は、1221組成の融液を急速冷却すると過冷却状態が得られ、それから非平衡的に1221超伝導相が生成されることを示唆している。このことは、 $M = \text{Pd}, \text{Pt}$  系のように1221相が熱力学的に不安定な場合に、特に有効な手段であると思われる。

#### 5 まとめ

最近発見された硼炭化物超伝導体( $\text{REM}_2\text{B}_2\text{C}$ )について、 $M = \text{Pd}, \text{Pt}$ を中心に関係性を解明するための幾つかの研究を行い、合成のための基盤を確立した。

まず、 $\text{REPd}_2\text{B}_2\text{C}$ 系および $\text{REPt}_2\text{B}_2\text{C}$ 系でREを変えた試料をアーカ溶解で合成し、1221相の出現および超伝導特性を調べた。Pd系では $\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ で、またPt系では $\text{RE}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}$ 、

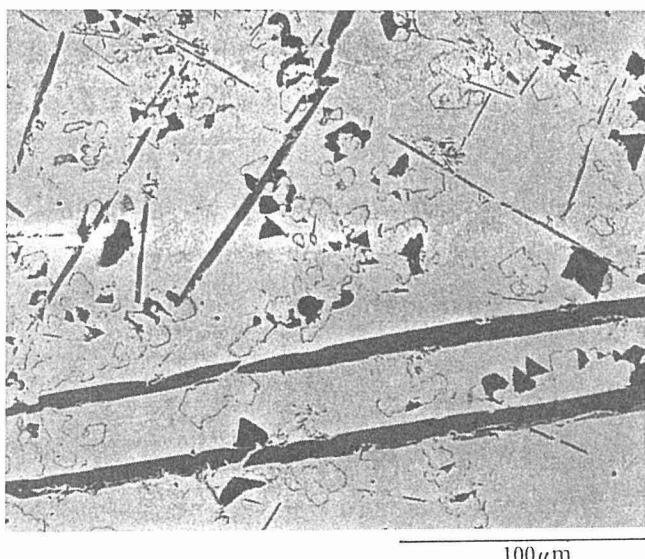


図8  $\text{YPd}_5\text{B}_3\text{C}_{0.5}$ 組成をアーカ溶解した時の組織。1221超伝導相は板状で生成されるが、写真では針状に見える。

Dy, Ho, Yで1221相が存在した。また, Pd系, Pt系ともに溶解後の焼鈍によって単相化が著しく促進された。1221相の生成および焼鈍による単相化が原子サイズが大きいほど容易で、相として安定になるものと考えられる。超伝導特性は、Pd系では RE=Laの場合に現れ( $T_c=2K$ )、またPt系では RE=La( $T_c=10K$ )、Pr( $T_c=6K$ )、Y( $T_c=10K$ )で現れた。

次に、 $Y(Pd_{1-x}Pt_x)_2B_2C$ の擬2元系についてアーク溶解で生成した場合の相安定性と超伝導特性を調べた。 $0.7 < x < 1$ の範囲では1221相の体積比は比較的大きく、Xがこの範囲以下では体積比は急速に減少して、 $x=0.2$ では1221は生成されなくなる。また  $T_c$  は  $x$  の減少とともに単調に上昇し、 $x < 0.2$ 領域への外挿は  $Y(Pd_{1-z}Pt_z)_5B_3C_{0.3}$  試料の  $T_c$  と一致する。

上述したように  $YPd_2B_2C$  相は1221組成をアーク溶解しても得られないが、この組成を液体状態から超急冷すると1221相が生成され、20K付近で明らかな超伝導性を示すようになった。また、アーク溶解しても全く生成されない  $LuPd_2B_2C$  化合物が、液体急冷すると生成され、かつ  $T_c=15K$  の超伝導性を示すことも見いだした。これらの結果は、1221組成の融液を急速冷却すると過冷却状態が得られ、それから非平衡的に1221超伝導相が生成されることを示唆している。このことは、M=Pd, Pt系のように1221相が熱力学的に不安定な場合に、特に有効な手段であると思われる。

## 参考文献

- 1) C.Mazumdar, R.Nagarajan, C.Godart, L.C.Gupta, M.Latrobe, S.K.Dhar, C.Levy-Clement, B.D.Padalia, and R.Vijayaraghavan : Solid State Commun. 87(1993) 413.
- 2) R.J.Cava, H.Takagi, B.Batlogg, H.W.Zandbergen, J.J.Krajewski, W.F.Peck,Jr., R.B.van Dover, R.J.Felder, T.Siegrist, K.Mizuhashi, J.O.Lee, H.Eisaki, S.A.Carter and S.Uchida : Nature 367(1994) 146.
- 3) H.Fujii, S.Ikeda, S.Arisawa, K.Hirata, H.Kumakura, K.Kadowaki and K.Togano : Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) L590.
- 4) S.Ikeda, H.Fujii, T.Kimura, K.Kadowaki, H.Kumakura and K.Togano : Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994) 3896.

## 研究発表

(誌上)

- 1) "Microstructure and Superconducting Properties of Y-T (=Ni,Pd,Pt)-B-C System", K.Togano, H.Fujii, S.Arisawa, H.Kitaguchi, K.Hirata, H.Kumakura and K.Kadowaki : Critical State in Superconductors, ed. by K.Tachikawa et al, World Scientific, 1995, pp.351-354.
- 2) "SYSTEMATIC STUDIES ON PHASE STABILITY AND SUPERCONDUCTIVITY IN  $REM_2B_2C$  (RE=RARE EARTHS, M=Pd AND Pt)" H.Fujii, T.Kimura, K.Hirata, H.Kumakura and K.Togano: Advances in Superconductivity VIII(Proc. of ISS'95), ed. by H.Hayakawa and Y.Enomoto, Springer-Verlag Tokyo 1996, pp.425-428.
- 3) "Phase stability and superconducting properties of  $YPd_2B_2C-YPt_2B_2C$  solid solutions", H.Fujii, T.Kimura, K.Hirata, T.Mochiku, H.Kumakura and K.Togano : Physica C256(1996) 143-150.

(口頭)

- 1) 「硼炭化物超伝導体の組織と特性」, 藤井宏樹, 茂筑高士, 北口仁, 平田和人, 熊倉浩明, 門脇和男, 戸叶一正: 日本金属学会1995年春期(第116回)大会, 1995年4月4日-6日, 東京理科大学。
- 2) "Systematic Studies on Phase Stability and Superconductivity in  $REM_2B_2C$  (RE=rare earths, M=Pd and Pt)" H.Fujii, T.Kimura, K.Hirata, H.Kumakura and K.Togano: The 8th International Symposium on Superconductivity (ISS'95), Oct.30-Nov.2, 1995, Hamamatsu.
- 3) 「 $LuNi_2B_2C$ 型化合物の合成と物性」藤井宏樹, 木村隆, 熊倉浩明, 戸叶一正: 第34回セラミックス基礎科学討論会, 1996年1月18日-19日, 京大会館。

# 構造材料用金属間化合物開発のための基礎的研究

総合研究

第3研究グループ

中村森彦, 信木 稔, 田辺龍彦<sup>\*1</sup>, 橋本健紀, 笠原和男, 池野 進<sup>\*2</sup>,  
武藤 功<sup>\*1</sup>, 藤塚正和<sup>\*1</sup>, 熊谷達夫, 阿部英司

物性解析研究部

木村 隆, 土肥春夫<sup>\*3</sup>

機能特性研究部

梶原節夫, 菊池武丕児, 今井義雄, 篠原嘉一

力学特性研究部

平賀啓二郎

平成5年度～平成7年度

## 要 約

新軽量耐熱材料として期待される TiAl 基金属間化合物材料の各種特性の改善を目的に種々の研究を進めてきている。本研究テーマでは加工熱処理によるミクロ組織制御、引張延性に及ぼす環境効果、クリープ破断特性や耐摩耗特性について調べて以下の結果を得た。等軸粒組織、 $\alpha_2$ 相や BCC- $\beta$  相などを種々な形で含む  $\gamma$  粒組織、ラメラ組織など各種ミクロ組織に制御する基本となる組織である均一微細な粒状組織に制御するための高温での加工条件を明らかにした。また、大気環境により室温延性が低下すること、室温から773Kまでの温度上昇によっても引張延性が向上することを見い出した。1373Kでの高温ガス炉近似ヘリウム中の腐食から Ti-50.6Al は高温ガス炉高温構造部材として適用可能と考えられ、Larson-Miller プロットから Ti-46Al は Inconel617 合金と同じ以上のクリープ破断強度を 1173-1373K でもつことを明らかにした。さらに、室温大気中耐摩耗性は耐摩耗性実用材料ステンレス鋼と同様であること、耐摩耗性の良否は摩耗痕下の層の転位組織と関係があることを見い出した。この他プラズマ対向材料としてセラミックス複相材料や W 合金など超高温材料の耐熱衝撃性などについても調べた。

## I 緒 言

航空宇宙関連機器、自動車エンジン部品などに使用される高温部材の軽量化が求められている。こうした要求に応える材料として TiAl 基金属間化合物材料が注目されてきた。TiAl は融点が 1730K と高く、比重が 3.8 と小さいため早くから注目されていたにも関わらず種々の問題点を持つため実用材料として使用されていない。これら問題点として、室温引張延性、塑性加工性、1370K といった高温での高強度化、耐酸化性、靭性などがあり、それぞれ多くの研究がなされている。例えば室温延性の欠如については既に我々は少量の Mn 添加によって改善できることを示した<sup>1)</sup>。困難であった塑性加工も恒温鍛造をはじめ色々な方法で可能となってきた<sup>2)</sup>。室温靭性はミクロ組織と結びついていて、延性の小さな TiAl- $\gamma$ /Ti<sub>3</sub>Al- $\alpha_2$  ラメラ組織で良好で、延性が比較的良好な等軸粒組織では小さいことが知られて

いる<sup>3)</sup>。高温高強度化、これに付随する延性改善、耐酸化性改善、高温特性としてのクリープ破断特性の評価など残された問題は多い。

室温延性など力学特性はミクロ組織によって大きく影響を受ける。溶解凝固材のミクロ組織制御は TiAl 基合金の特性向上のための重要な因子である。我々は TiAl 基合金についてミクロ組織制御を軸に室温延性、塑性加工性、高温高強度化、高温耐酸化性など種々の面から検討を加えている。これらの研究は現在「超耐環境性先進材料開発のための組織と特性(I. 高強度化)」(工業技術院産業科学技術研究開発プロジェクト、旧次世代プロジェクト)、「特性発現モデルに基づく先端材料の特性解析技術開発に関する国際共同研究(サブテーマ: 金属間化合物の特性解析-変形破壊特性に関する研究)」(振興調整費総合研究サブテーマ)とともに、本研究テーマとして行われてきた。本研究テーマとしては、上記 2 研究テーマで取り扱っていない問題を取り上げて検討を進めてきた。

本研究テーマでは、TiAl 基金属間化合物について 1) 加工熱処理によるミクロ組織制御、2) 引張延性に及ぼす試験環

\*1: 現在 環境性能研究部,

\*2: 現在 機能特性研究部, \*3: 退官

境・温度の効果、3)クリープ破断特性、4)磨耗特性について検討した。したがって、高温高強度化、熱処理によるミクロ組織形成のメカニズム、塑性加工性などの高温特性、耐酸化性に関する検討などは本研究テーマとしては取り上げていない。

この他プラズマ対向材料としての超高温材料の熱衝撃特性についても検討した。

## II TiAl 基合金の加工熱処理によるミクロ組織制御

TiAl 金属間化合物は融点(約1730K)まで規則構造を保ち、Ti 合金と比較して、変形抵抗とその温度依存性やひずみ速度依存性がきわめて高く、変形能が乏しい。そのため Ti 合金と同様の加工方法で熱間塑性加工や特性向上のための加工熱処理による組織制御を行うことはできない<sup>1)</sup>。これまでに小部品の CaO 鋳型を用いたガソリン・エンジンのターボチャージャ・ロータや排気バルブなどの精密鋳造および100kg オーダーのコンセル・アーク溶解、数10kg オーダーのプラズマ・ビーム溶解などによるインゴットの製造と恒温鍛造、恒温圧延やキャンニング・ビレットの熱間押出などによる材料特性の評価を行った例がある<sup>2,3)</sup>。

常温延性や韌性に優れた材質を得られる TiAl 基合金は若干 Ti-rich 組成(1~3at%)であり、 $\gamma$  相(TiAl)マトリックスと 5~15vol% の  $\alpha_2$  相( $Ti_3Al$ )や数 vol% 以下の BCC- $\beta$  相で構成される<sup>4)</sup>。このような組成の合金は特性改善のための微量添加元素や格子間不純物濃度、製造プロセスさらに加工・熱処理によってミクロ組織形態が多様に変化する<sup>5~10)</sup>。すなわち高温における Ti-固溶体( $\alpha$  相、 $\beta$  相)の単相・等軸粒組織、常温における  $\gamma$  相や  $\alpha_2$  相の単相・等軸粒組織あるいは  $\gamma$  相と  $\alpha_2$  相や  $\beta$  相との混合・等軸粒組織である。また  $\gamma$  相と  $\alpha$  相あるいは  $\alpha_2$  相との全面ラメラ組織は TiAl 基合金に特徴的なミクロ組織形態であり、その結晶方位関係は、 $(0001)\alpha_2 \parallel \{111\}\gamma, <11\bar{2}0>\alpha_2 \parallel <110>\gamma$  である。 $\alpha$  相から  $\gamma$  相への相変態においてはバリアントはひとつであるために  $\alpha$  相と  $\gamma$  相の層状組織となる。逆に  $\gamma$  相から  $\alpha$  相への変態ではバリアントが 4 つあり、板状の  $\alpha$  相が  $\gamma$  相にウィデマンステッテン状に析出した組織になる。さらに、これらの各相の等軸粒とラメラ粒との混粒組織や各相の粒径およびグレインアスペクト比など様々な粒界形態の組織がある(図 II-1 参照)。

TiAl 基合金の常温延性は微細粒状組織や  $\alpha$  相が  $\gamma$  相にウィデマンステッテン状に析出した組織、韌性や高温強度は全面ラメラ組織が優れるとされている。このようなミクロ組織形態を加工・熱処理によって制御するためには 加工プロセスでまず均一微細な再結晶組織を得ることが必要であり、その後に種々の形態に制御される。さらに、材質によれば組成の影響を正しく評価するには組織形態の影響因子を最小にすることが重要である。そのためには均一粒状組織とすることが有効である。本研究ではこうした背景

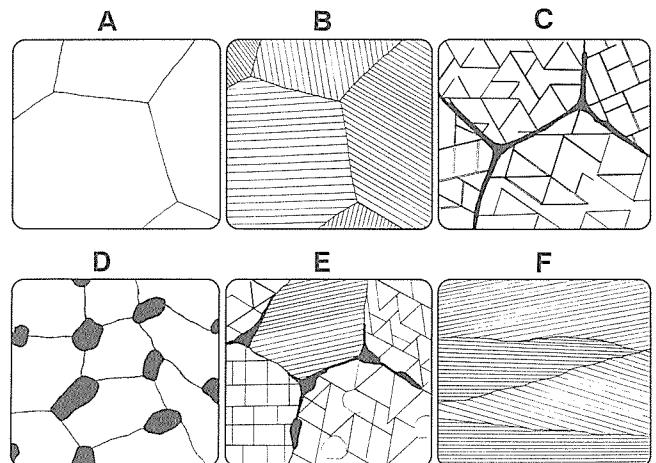


図 II-1 TiAl 基合金の加工熱処理により形成する典型的なミクロ組織(模式図)

のもとに TiAl 基合金の溶製材を加工熱処理により均一微細な粒状組織に制御するための加工条件に関する詳細な研究を行なった。

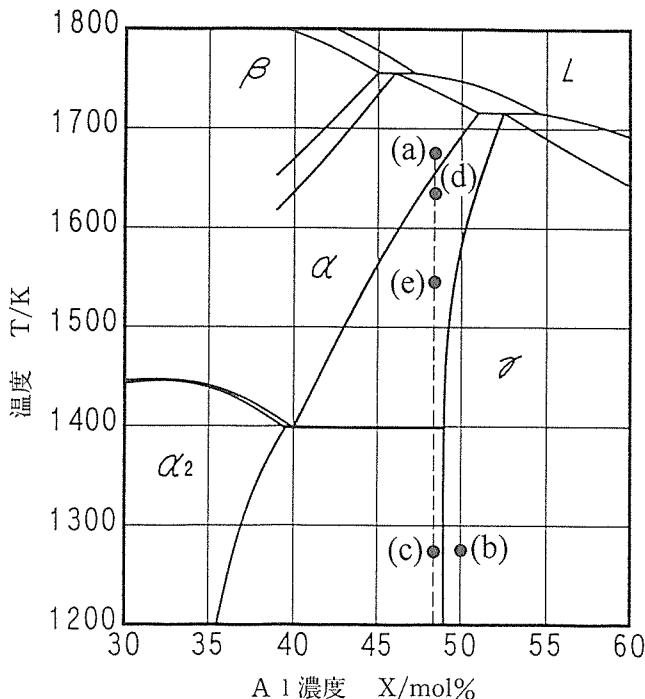
### II-1 供試材および実験方法

供試材は直径約60mm、長さ約200mm、質量約1.5kg の水冷銅鋳型によるプラズマビーム溶解インゴットおよび約100mm×200mm、高さ約200mm の水冷銅鋳型によるインダストスカル溶解、グラファイト鋳型鋳造インゴットである。化学組成は Ti-46~51Al(以下 at%) の Ti-Al2 元系および Ti-47~48Al-2V-1.5Nb-1X(X: Hf, Ta, W, Re) である。不純物酸素はいずれも約600wtppm 以下である。それらのインゴットを切断し、真空中1470K~1620K、5~48時間加熱、空冷(AC)の均質化処理を加えた後に25×30mm、高さ40mm のビレットをワイヤー放電切断および研削加工により作製した。高温塑性変形に伴なう変形応力、変形能、組織変化および加工熱処理により形成されるミクロ組織は、高温加工シミュレーション装置を用いて、Ar ガス中、温度1070K~1620K、ひずみ速度 $1 \times 10^{-4}$ ~ $0.1\text{s}^{-1}$ 、真ひずみ0.5~1.2 の定ひずみ速度圧縮変形により変形応力を求め、サンプルのバレーリング変形部に割れを生じたか否かで変形能の評価を行ない、変形中に Ar ガス急冷して形成されるミクロ組織および加工後にさらに真空中、1070K~1620K、1~10 時間の熱処理を加えた材料のミクロ組織を調べた。

### II-2 実験結果および検討

#### II-2-1 鋳造材の均質化熱処理

鋳造材はほとんどが  $\gamma/\alpha_2$  相のラメラ組織であり、若干量の  $\gamma$  粒状組織を含む。酸素含有率600ppm 以下のように格子間不純物の含有率が低い Ti-Al2 元系の Ti-48~50Al 合金の場合には図 II-2 に示す  $\alpha+\gamma$  相領域の高温で熱処理を加えることにより、このラメラ組織を分解し微細な  $\alpha_2$  相と  $\gamma$  の粒状組織に調整できる。しかし、このような組成でも酸



図II-2 Ti-Al2元系の平衡状態図(中央部分)

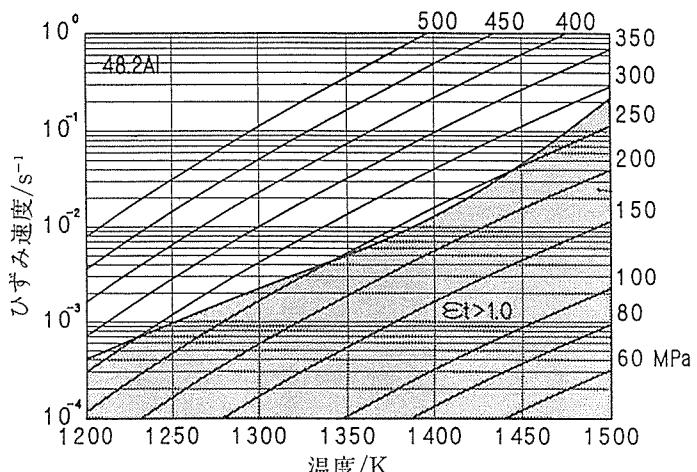
素、窒素等格子間不純物の含有率が高い場合や鋳造材に偏析が著しい場合、固溶強化元素を添加した合金およびTi-rich組成のTiAl基合金ではラメラ組織が安定であり、単に均質化の熱処理では均一な粒状組織を得られない。従来の均質化熱処理は $\alpha+\gamma$ 相領域の1470K/24時間等で行なわれていた。しかし、固溶強化元素を添加した合金やさらにTi-rich組成の合金では均質化熱処理は $\alpha$ -transusより50~60K高温の $\alpha$ 相領域で短時間加熱が有効であることが均質化処理後の恒温鍛造結果から明らかになった。この場合に、冷却速度が遅いと $\gamma$ 粒を含むが、AC材では全面ラメラ組織となる。また、 $\alpha$ 域に長時間加熱すると結晶粒の粗大化が著しく、後の高温加工性、ことに変形能が低下することに注意する必要がある。

## II-2-2 恒温鍛造・熱処理による組織の微細・粒状化

塑性加工を加えてTiAl基合金のミクロ組織を制御するためには、十分な変形能を有する加工条件が必要である。種々の条件で高温変形挙動を調べた結果、以下のことが明らかになった。動的再結晶を伴なう高温変形においてはひずみの増加に従って変形応力は増加してピーク応力を示し、それ以上のひずみでは応力が漸減する。ラメラ組織材は、低温側(<1470K)で $\gamma$ 単相組織材より変形応力が比較的高くなる。全面にラメラ組織の材料では $\gamma$ 単相材もしくはラメラ粒の少ない材料と比較して、ことに低温側で変形応力が高いので、より低ひずみ速度で十分な変形能を有する条件がミクロ組織制御のために必要である。高温における変形能は加工中の温度やひずみ速度の変化に敏感であるため、ひずみ速度の変化が大きく、加工材に大きな温度差を生じ

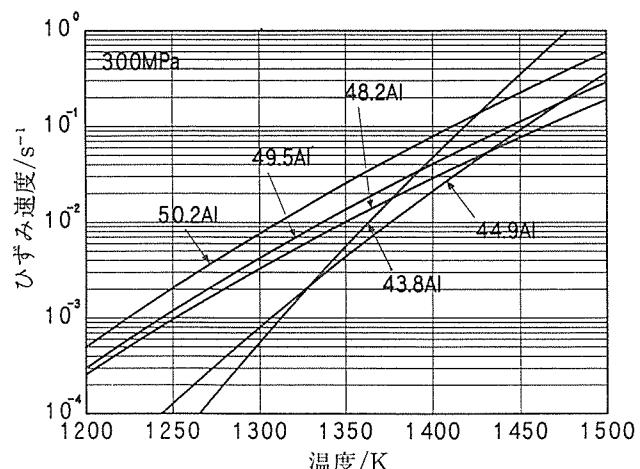
易い通常の熱間鍛造や熱間圧延では、著しく高い変形応力とクラックを生じ、ミクロ組織の制御のみならず健全な加工材を得ることが困難となる(図II-3、4参照)。

変形中、十分に復旧を生じる条件として、2元系の $\gamma$ 単相材では1070K,  $1 \times 10^{-3}$ s<sup>-1</sup>、固溶強化元素を添加した $\gamma$ 基合金では1270K,  $1 \times 10^{-3}$ s<sup>-1</sup>などで塑性変形を加えると、動的再結晶を生じる。 $\gamma$ 相の結晶粒は1470Kの高温でもこのような変形条件で双晶変形を生じる。このような低ひずみ速度変形の初期には $\gamma$ 粒界の張り出しによる、バルジング機構による動的再結晶であるが、真ひずみ0.5などの大きなひずみ域や0.1s<sup>-1</sup>などのひずみ速度が比較的高い場合には、双晶界面等からも再結晶を生じ、核発生機構による動的再結晶である。この場合に動的再結晶に対して $\gamma$ 相の双晶変形が大きな役割を担う。 $\gamma$ 相の動的再結晶粒径は、ピーク応力が200MPaで約3μm、300MPaで約2μmの極めて微細な組織になる。



図II-3 Ti-48.2at%Al合金鋳造材の加工性マップ

各曲線の右端の数値はピーク応力、影の範囲は真歪み1.0以上健全に変形できることを示す。



図II-4 Ti-Al2元系合金鋳造材のピーク応力が300MPaに達する温度、歪み速度の条件

高温における塑性変形で形成する再結晶組織は、変形前の均質化処理材が不均一組織で $\alpha$ 相の偏析があり、粒状の $\gamma$ 相マトリクスに $\alpha_2$ 相の微細粒がバンド状などに分布している場合には、 $\alpha_2$ 相が密に分布する領域が疎に分布する領域よりも微細な再結晶 $\gamma$ 粒となる。結果として再結晶 $\gamma$ 粒の不均一分布を生じ、いわゆる混粒組織となる。 $\alpha_2$ 相の体積率が約10vol%のように少ない場合にはこの傾向が顕著に見られた。全面 $\gamma/\alpha_2$ 相のラメラ組織あるいはラメラ組織に粒状 $\gamma$ 相が含まれる組織形態の場合には、 $\gamma/\alpha_2$ 界面が負荷応力軸にほぼ平行なラメラ粒はすべり変形によるプレートの湾曲や双晶状の変形( $\gamma$ 相プレートの双晶変形と $\alpha_2$ 相プレートの局部的なすべり変形)が活発で、双晶状変形の界面が動的再結晶の核発生サイトになり、結晶粒の微細化が進行する。しかし、 $\gamma/\alpha_2$ 界面が応力軸にほぼ直角な方位のラメラ粒はプレートの湾曲や双晶状の変形を生じること無く、動的再結晶を起こしにくい。動的再結晶は $\alpha_2$ 粒やラメラ粒が偏在すると、その附近では微細な再結晶 $\gamma$ 粒と $\alpha_2$ 粒の組織になり、不均一な混粒組織やサブグレインを含む未再結晶ラメラ粒を含む組織になりやすい。 $\alpha/\alpha_2$ 共析温度以下の高応力条件で加工すると、その傾向が一層顕著になる。

再結晶組織を微細・粒状化するためには、1回の高温変形材に未再結晶ラメラ粒が残留した場合、ひずみ付加方向を変えて繰り返し変形を加えることが有効で、均一な再結晶組織を得やすい。 $\gamma$ 粒にラメラ粒を含む組織形態の場合には、2相混合組織であることに他に、ラメラ粒の強い塑性異方性のために高温塑性変形で均一組織に制御するための条件は厳しい。 $\alpha_2$ 粒あるいはラメラ粒が偏在した組織の材料では均質化処理でウェーデマンステッテン状の $\alpha$ 相が均一に析出した組織に制御した後に $(\alpha+\gamma)$ 2相領域内の高温で恒温鍛造を行うことが再結晶組織の均一化に有効であることが明らかになった。繰り返し恒温鍛造を行う場合には、初期の恒温鍛造は $\alpha/(\alpha+\gamma)$ 相変態温度より30~100K低温で行い、高温における塑性ひずみが拡散による組織の均一化を助長する効果を利用する。ラメラ粒の分解には $(\alpha+\gamma)$ 相領域内の高温でひずみ付加方向を変えて加工を行うことが重要である。次いで細粒化には再結晶温度以上の高Zパラメータの条件で加工を行うことである。

微細粒状化材の再加熱に伴なう結晶粒成長や析出相の形態に関する実験の結果、 $\gamma$ 相域または $\alpha/\alpha_2$ 共析温度以下で熱処理する限り結晶粒成長だけである。その際に $\gamma$ 相と $\alpha_2$ 相や $\beta$ 相が混合した組織を有する場合には粒成長が極めて遅い。 $(\alpha+\gamma)$ 2相領域に加熱すると、 $\alpha$ 相あるいは $\beta$ 相が $\gamma$ 相の粒界に膜状に析出する。同2相域の高温に加熱すると、 $\gamma$ 相の粒内に板状の $\alpha_2$ 相がウェーデマンステッテン状に形成する。この温度域での熱処理による結晶粒成長は $\gamma$ 相の粒界に膜状析出する温度域の場合よりも遅い。さらに高温の $\alpha$ 相域に加熱すると結晶粒成長は急速になり、短

時間の加熱で結晶粒の粗大化を生じる。 $\gamma$ 相および $\alpha_2$ 相の微細な粒状組織材を $\alpha$ 相領域で加熱して一旦ラメラ組織にすると、これを低温で時効しても $\gamma$ 相と $\alpha_2$ 相の均一な粒状組織には戻せない。なお、Hf, W, Re添加TiAl基合金に見られた $\beta$ 相は $\gamma$ 粒界析出、粒状成長であり、 $\alpha$ 相で見られたような板状析出形態をとらない。

TiAl基合金の力学特性に影響を及ぼす結晶因子には、固溶、析出、粒子分散、結晶構造、規則度などがある。組織形態因子には、本実験検討の結果から明らかになった典型的な結晶組織形態(図II-1)の他に、結晶粒径、 $\gamma/\alpha_2$ 相のラメラ組織のコロニーサイズや層間隔、 $\gamma$ 相プレートのドメインサイズおよびそれらの形態、集合組織、結晶粒界面形態、析出物等の体積率などがある。とりわけ、グレイン・アスペクト比、結晶集合組織、析出物のバリアントなどのミクロ組織制御は、合金の塑性異方性や再結晶、析出の特徴を利用した加工熱処理以外の方法では達成できないものである。高温強度に対してミクロ組織形態の影響は極めて大きいので、材質改善には最適な組成と結晶組織形態の制御が必要不可欠である<sup>11)</sup>。

### II-3 小括

Ti-46~51AlのTi-Al2元系およびTi-47~48Al-2V-1.5Nb-1X(X:Hf, Ta, W, Re)のTiAl基合金の溶製材を用いて、種々の条件で均質化熱処理、恒温鍛造・熱処理の実験を行ない以下の結果を得た。

1. 溶製材の均質化熱処理を $\alpha$ 相領域の高温で短時間実施することにより、加工熱処理のプロセスで均一なミクロ組織を得やすい。

2. TiAl基合金に特徴的なラメラ組織を均一微細な粒状組織に分解するには、 $(\alpha+\gamma)$ 相領域の高温、低ひずみ速度の条件で塑性加工を加える。一方の強加工よりひずみ付加方向を変えて、繰り返し変形を加えることが有利である。微細化のためには最終加工を高Zパラメータの条件で行なう。

3. 高温塑性加工により得た $\gamma/\alpha_2$ の粒状組織は $(\gamma+\alpha_2)$ 相領域では安定である。加工材を $(\gamma+\alpha)$ 相領域の高温に再加熱すると、 $\gamma$ 粒界への $\alpha$ 相あるいは $\beta$ 相の析出、さらに高温では $\gamma$ 粒内へ板状の $\alpha_2$ 相がウェーデマンステッテン状に析出した組織となる。

## III TiAl基合金の引張特性に及ぼす試験環境・温度の効果

TiAl基合金の引張特性は温度によって変わり、873K以下では延性をわずかしか示さず、973K以上で良好な延性を示すことが報告されている<sup>1)</sup>。これに対応して引張強度は1073K以上で低下する。またTiAlにVを少量添加した合金の引張延性の改善が473K付近で得られており<sup>2)</sup>、TiAl基合金は脆性であると言われている室温から773Kの温度範囲での引張特性の変化も期待される。また室温延性は試

験環境によって変わり、真空中では3%程度の曲げ延性を示す合金が大気中では1%以下の曲げ延性しか示さないことを既に報告した<sup>3)</sup>。すなわち、本合金の室温延性は大気環境の影響を受けなければ、知られているほど脆性ではないことを示している。この様に本合金の力学特性は温度、試験環境によって影響を受ける。

本章では、はじめに室温引張特性に対する試験環境の影響について恒温鍛造と熱処理によりミクロ組織を変えて調べ、次に室温から773Kの温度範囲で引張特性の変化をミクロ組織を変えて調べた。

### III-1 室温環境脆化に及ぼすミクロ組織の影響

#### III-1-1 実験

用いた合金は真空アーク溶解により溶製し、1473K/24時間均質化処理、1473K/2時間/180MPaのHIPを行った後、1423Kで80%， $5 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ の歪み速度で恒温鍛造した。

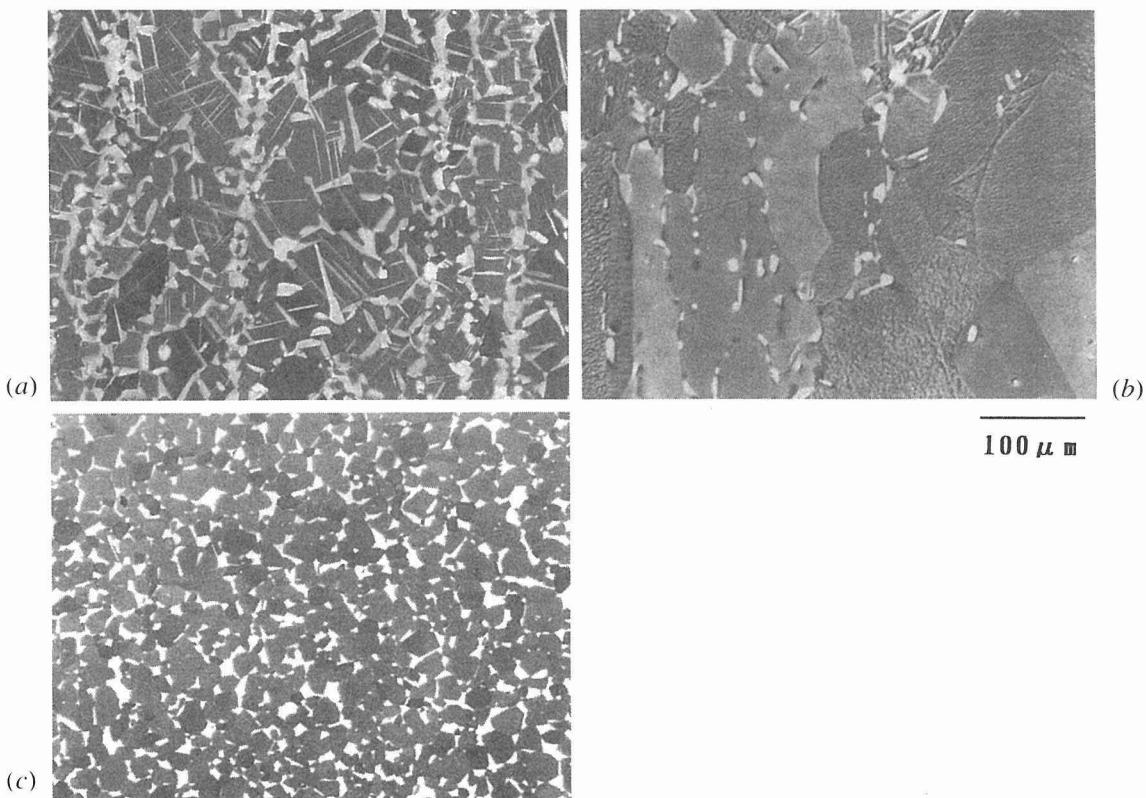
化学組成を表III-1-1に示す。引張試験片形状は平行部長さ15mm、断面積 $1.2 \times 4\text{mm}$ で、恒温鍛造材から放電加工により切りだし、表面研磨してミクロ組織を変えるための熱処理を行った。熱処理として1473K～1573Kで2～24時間加熱した。また一部の試験片では更に1273Kで7日間再加熱を行った。引張試験は熱処理後表面を電解研磨してから、インストロン型試験機を用いてクロスヘッド速度0.1mm/min(見かけの歪み速度 $1.1 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ )で、大気中(相対湿度65～85%)、真空中( $<1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ )あるいは純水素ガス中で行った。

#### III-1-2 実験結果と検討

熱処理によって恒温鍛造材のミクロ組織は様々に変化する。図III-1-1にMn添加合金およびCr添加合金の熱処理によるミクロ組織変化の例を示す(SEM反射電子像)。Mn添加合金では1573K/2時間の熱処理により $\gamma$ 粒と多くの $\alpha_2$ 相(白い領域)の細かな2相組織になり、 $\alpha_2$ 相の体積率は

表III-1-1 合金組成(wt%, \* : at%)

合 金	Al	Mn	Cr	O	C	N	H	Ti
Al-richTiAl	36.6	—	—	0.045	0.006	0.0039	0.0004	bal.
	50.6*							
TiAl-Mn	34.5	1.70	—	0.044	0.007	0.0025	0.0006	bal.
	48.4*	1.17*						
TiAl-Cr	33.1	—	4.87	0.034	0.007	0.0045	0.0002	bal.
	46.9*		3.58*					



図III-1-1 恒温鍛造・熱処理により得られたミクロ組織(SEM反射電子像)

a) TiAl-Mn, 1573K/2h, b) TiAl-Mn, 1573K/2h+1273K/7days, c) TiAl-Cr, 1473K/2h

およそ37%である(図a)。これを1273K/7日間再熱処理すると $\alpha_2$ 相は著しく少なくなつて( $\alpha_2$ 相の体積率はおよそ4%),ほとんど $\gamma$ 単相組織になる(図b)。また、Cr添加合金は1473K/2時間の熱処理により $\gamma$ 相とBCC- $\beta$ 相(白い領域)の細かな2相組織となり、 $\beta$ 相の体積率はおよそ27%である(図c)。1473K/2時間熱処理材は $\gamma$ +BCC- $\beta$ 相の2相であることはX線回折により確認した。

図III-1-2に $\beta$ 相を多く含む1473K/2時間熱処理Cr添加合金(図III-1-1c)の真空中および大気中の引張変形挙動を示す。真空中では4%以上の良好な伸びを示すが、大気中では伸びは1%以下に減少する。すなわち $\gamma$ 相と $\beta$ 相の細かな混合組織は大気環境により著しい脆化を受けることを示す。図III-1-3にMn添加合金の熱処理による室温伸びを真空中、大気中で比較して示す。 $\alpha_2$ 相を多く含む1573K/2時間熱処理Mn添加合金(図III-1-1a)では真空中、大気中共に伸びは変わらず、一方 $\alpha_2$ 相をほとんど含まない1273

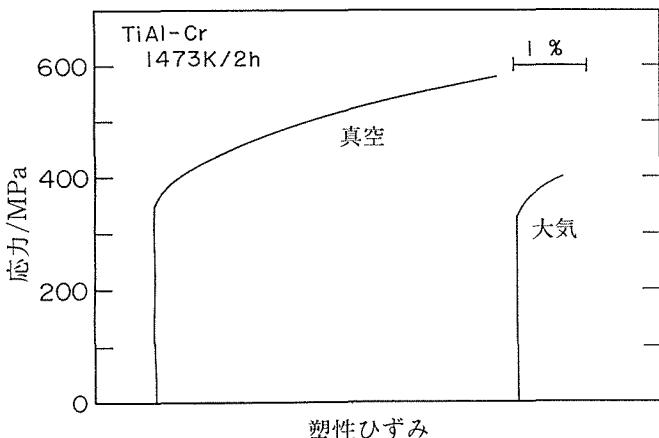
K/7日間熱処理合金(図III-1-1b)では真空中では伸びは大きいものの、大気中では伸びは減少する。すなわち $\gamma$ 相中に微細に分散した $\alpha_2$ 相は環境脆化を防ぐことを示している。1573K/24時間熱処理材と1273K/7日間再熱処理材の関係も上記の熱処理材の関係と同じであるが、厚い $\alpha_2$ 相が $\gamma$ 粒界を覆う形で形成された本熱処理材では真空中においても伸びは小さい。

Cr添加、Mn添加合金とともに降伏強度は大気中、真空中とも変わらない。

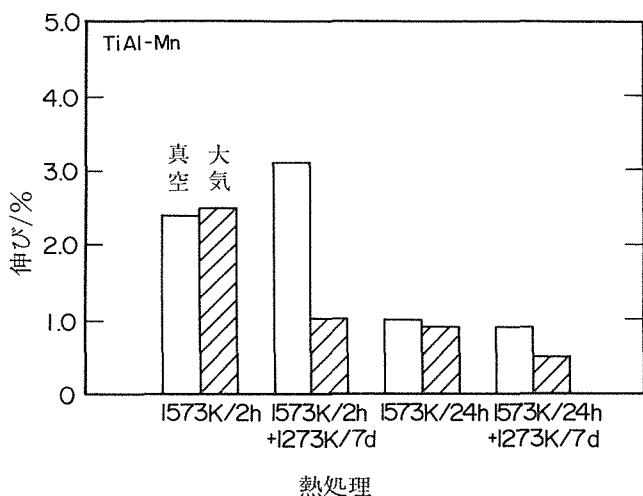
図III-1-4に熱処理により $\alpha_2$ 相を11vol%含むMn添加合金を用いて水素ガス圧が引張特性に及ぼす影響を示す。真空中では3%以上の良好な伸びを示すが、水素ガス圧が高くなると伸びは低下して、784kPaガス圧では1%以下の伸びしか得られなくなる。 $\beta$ 相を12vol%含むCr添加合金でも同様に真空中で良好な伸びを示すものの水素ガス中では1%程度の伸びになってしまふ。すなわち、大気中と同様水素ガス中においても室温延性は環境脆化を示す。

図III-1-5にMn添加合金の室温伸びに及ぼす $\alpha_2$ 相の体積率の効果を示す。真空中ではいずれも比較的良好な伸びを示すが、大気中、水素ガス中では $\alpha_2$ 相の減少に伴つて伸びは低下する傾向にある。また大気環境と水素ガス環境では同様な効果を持つようである。また、Ni<sub>3</sub>Al、Ni<sub>3</sub>Feに関する最近の研究によれば、水分と金属間化合物表面との反応により水素が形成されることが確認された<sup>4)</sup>から、TiAl基合金においても同様に大気環境脆性は水素脆性であろう。したがつて、 $\alpha_2$ 相を多く含む $\gamma$ 相では、 $\alpha_2$ 相による水素のscavengingが環境脆化を軽減していると考えられる。

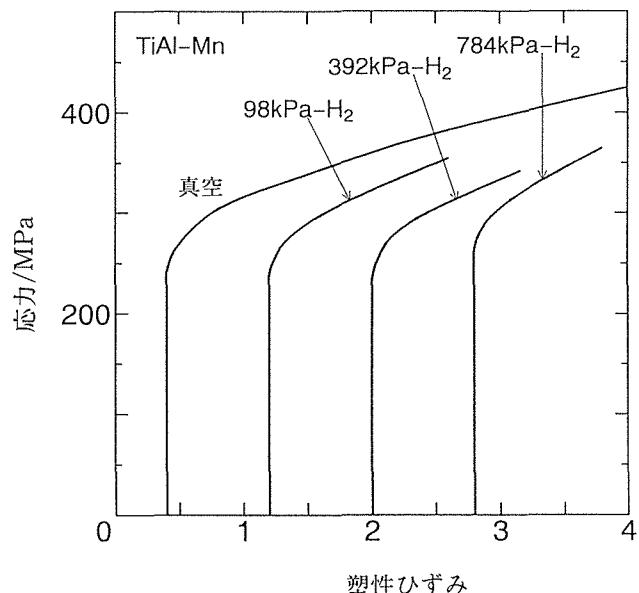
環境脆化を示した破面と真空中破面の特徴を比較した。



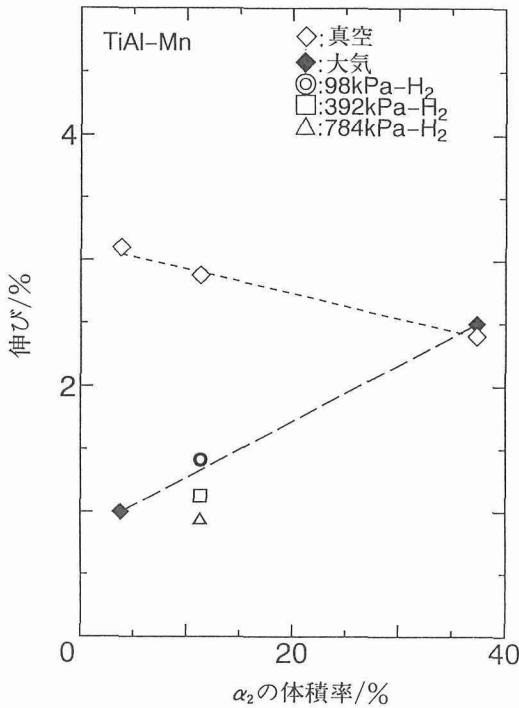
図III-1-2 TiAl-Cr(1473K/2h)の室温真空中および大気中の引張変形挙動



図III-1-3 热処理したTiAl-Mnの引張伸びの試験環境(真空中、大気中)による変化



図III-1-4 TiAl-Mn(11vol% $\alpha_2$ )の室温水素ガス中引張変形挙動

図III-1-5 TiAl-Mn の室温伸びに及ぼす  $\alpha_2$  相体積率の効果

本合金系は環境脆化を受けやすいから、きれいな発生点近くであると考えられる試験片表面付近の破面を SEM を用いて観察した。図III-1-6に11vol%  $\alpha_2$ 相を含む Mn 添加合金の真空中(図 a)および水素ガス中(392kPa)(図 b)での引張破面を示す。環境脆化を示した水素ガス中では擬劈開様破面を呈するが、良好な延性を示す真空中では粒界割れが多く認められる。 $\beta$ 相を含む Cr 添加合金でも Mn 添加合金と同様に良好な延性を示す真空中では粒界破面が多く認められ、水素ガス中では擬劈開様破面を示す。また Al-rich 合金においても同様な傾向が認められた。したがって、TiAl 基合金では環境脆化は結晶粒内の劈開破壊強度を低下させ

て伸びの低下をもたらすものと考えられる。ただし、本合金での不安定破壊破面は劈開様である。

#### III-1-4 小括

TiAl 基金属間化合物の室温延性に及ぼす試験環境の影響を Mn 添加材および Cr 添加材を用いて、ミクロ組織を変えて調べた。その結果、 $\alpha_2$ 相を微細に分散形成した  $\gamma$  粒組織では環境による脆化が少なく、また Cr 添加により  $\beta$  相を微細に分散した  $\gamma$  粒組織では真空中では良好な室温伸びを示すものの環境による脆化が大きいことが明らかとなった。したがって本合金系では本質的には比較的良好な延性を示すにも係わらず、大気中では延性の欠如が問題となる。環境脆化を軽減する一つの方法として  $\alpha_2$ 相を利用したミクロ組織の制御が有効であることを示した。

#### III-2 TiAl 基合金の脆性一延性遷移挙動

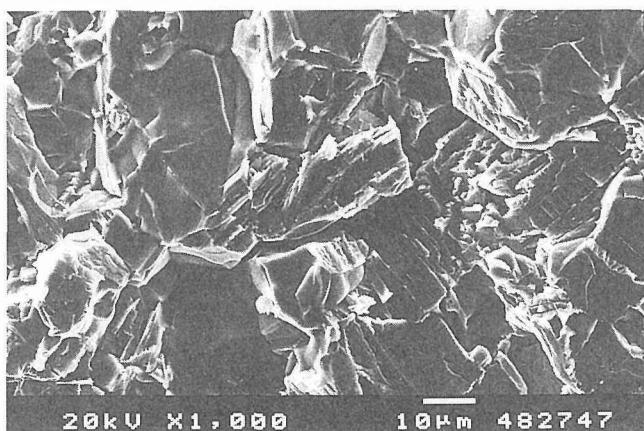
##### III-2-1 TiAl 基合金の延性に及ぼす温度の影響

###### III-2-1-1 実験方法

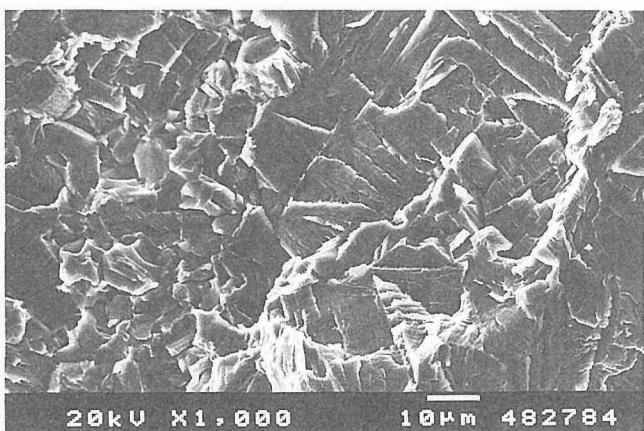
用いた合金は表III-1-1の Al-rich TiAl および TiAl-Mn で、同様に恒温鍛造したものである。恒温鍛造材から平行部が  $0.4 \times 4 \times 15$  mm の引張試験片を放電加工機により作製し、真空中で 1470K および 1550K/2 時間の加熱処理を行いミクロ組織を調整した後、エメリー紙研磨および電解研磨により平滑・清浄な試験片表面とした。Ar 霧囲気中、ひずみ速度  $3 \times 10^{-3}$  および  $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で、室温から 770K まで 50K 間隔で引張特性を調べた。合金組織および引張破面を SEM により、また引張変形組織を TEM により観察した。

###### III-2-1-2 結果および検討

図III-2-1(a)-(d)に示すように、1470K/2時間熱処理材は2元系・3元系にかかわらず  $\gamma$  相の粒径は  $100\mu\text{m}$  程度で、数  $\mu\text{m}$  の粒状  $\alpha_2$ 相を少量含む組織(図(a),(c))、1550K/2時間熱処理材は  $\gamma$  相粒径が平均  $50\mu\text{m}$  と幾分小さものの、3方向以上を向いた板状  $\alpha_2$ 相を含む  $\gamma$  相粒、または塊状  $\alpha_2$ 相を含む  $\gamma$  相粒からなる組織である(図(b),(d))。図III-2-

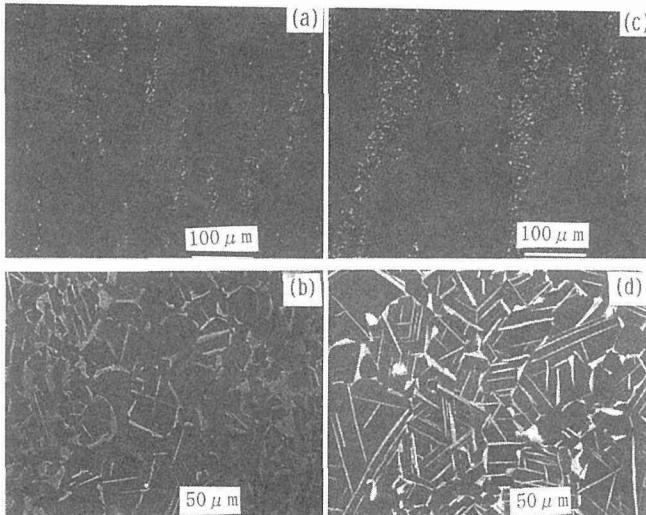


(a)



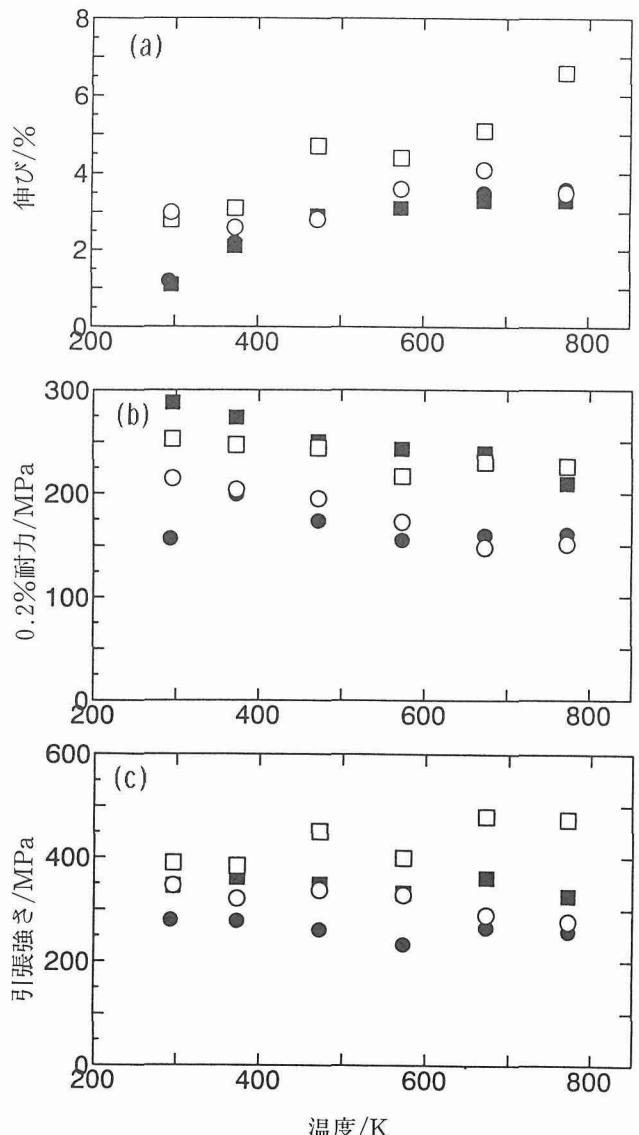
(b)

図III-1-6 TiAl-Mn(11vol%  $\alpha_2$ )の試験片表面近傍の真空中(a)および392kPa 水素ガス中(b)の引張破面



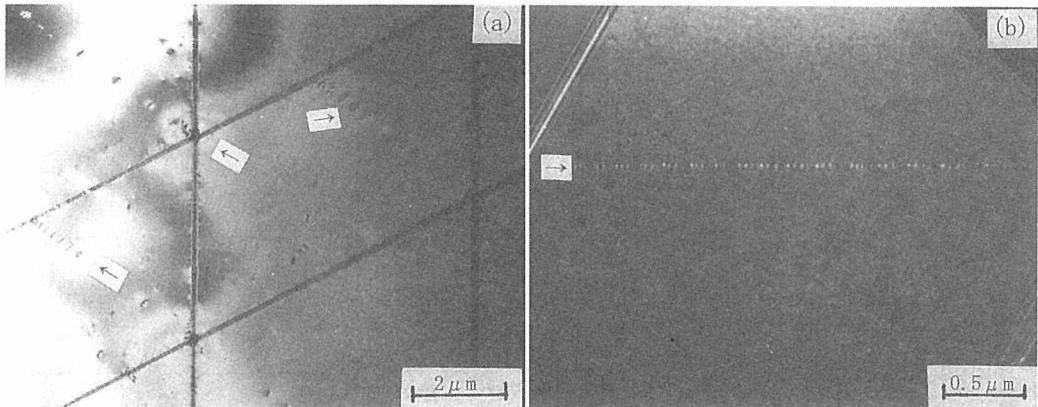
図III-2-1 Al-rich TiAl(a, b)とTiAl-Mn(c, d)のミクロ組織(SEM反射電子像)  
a, c) 1470K/2h熱処理, b, d) 1550K/2h熱処理

2(a)-(c)にひずみ速度 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で得られた引張特性を示す。なお、ひずみ速度 $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ での結果も同様であった。図III-2-1(b)および(d)で示すミクロ組織材は図III-2-2(a)に示すように室温において3%程度の伸びを示す。また温度上昇に伴う伸びの顕著な増加が3元系において470K以上の温度で認められる。一方、図III-2-1(a)および(c)の組織材の室温伸びは1%程度と小さいが、2元系、3元系とともに温度上昇に伴う伸びの増加はより低い温度370Kで始まり、570K付近で飽和する傾向を示す。常温伸びに及ぼす $\gamma$ 相粒径の効果<sup>5)</sup>は本実験の範囲では小さく、また $\alpha_2$ 相量の多寡およびMn添加の有無に拘わらずセレーションが観察されることから $\alpha_2$ 相の不純物の吸収による $\gamma$ 相の変形能の増加<sup>6)</sup>も大きくないと考えられる。常温延性が大きい1550K/2時間熱処理材には $\alpha_2$ 相が多量に含まれることから、最近提唱された $\alpha_2$ 相の{0001}と $\gamma$ 相の{111}の間に存在する転位が変形能の向上に寄与するとの予測<sup>7)</sup>、および多量の $\alpha_2$ 相は環境の影響を受けにくいとする報告<sup>8)</sup>などが常温伸びに関する本実験結果を説明する。一方、 $\alpha_2$ 相を僅かに含む1470K/2時間熱処理材は2元系、3元系ともに低い常温伸びを示すものの、試験温度の上昇に伴う伸びの増加は比較的低い温度から始まり、570K付近で飽和する。また、1550K/2時間熱処理材の試験温度の上昇に伴う伸びの増加は僅かである。これらの結果は環境脆化が温度上昇により抑制されるとする考え方<sup>9)</sup>で理解できる。すなわち、環境脆化を抑制する多量の $\alpha_2$ 相を含む1550K/2時間熱処理材では温度上昇に伴う伸びの増加は僅かであるが、少量含む1470K/2時間熱処理材では温度上昇に伴う伸びの増加が明瞭に検出される。1550K/2時間熱処理材の3元系にのみ認められ、470K以上で生じる伸びの増加は別の因子が作用していると考えられる。室温においても双晶変



図III-2-2 引張特性の温度依存性  
(●, ○ : Al-rich TiAl, ■, □ : TiAl-Mn, ●, ■ : 1470K/2h, ○, □ : 1550K/2h)  
a) 伸び, b) 0.2%耐力, c) 引張強度

形は生じるが、多くの変形双晶は相互に交差した場合、その後の成長は抑制される。その原因は図III-2-3に示すように変形双晶の交差は臨界剪断応力 CRSS の高い $1/2 < 110]$  (001)転位を生成することにあると考えられる。470Kで3%の伸びを示す3元系1550K/2時間熱処理材の変形組織には多量の変形双晶が観察され、室温において変形双晶の交差点付近に認められた $1/2 < 110]$  (001)転位の密度は著しく低下している。この事実は470K以上の温度で3元系1550K/2時間熱処理材の伸びが明瞭に増加することに対応する。2元系1550K/2時間熱処理材および3元系1470K/2時間熱処理材では変形双晶の顕著な増加は認められないことから、Mnの固溶による $1/2 < 110]$  (001)転位の

図III-2-3 Al-rich TiAl(1470K/2h)の室温変形後の変形双晶と双晶交差点から発生した $1/2 < 110]$  (001)転位

CRSS の変化だけでは説明されず、双晶転位の発生源の量的差異も関連すると考えられる。

### III-2-2 TiAl- $\gamma$ 相の延性に及ぼす温度の影響

#### III-2-2-1 実験方法

高純度99.9% Ti(酸素含有量100wppm)および99.99% Alを原料として用い、Arアーケ溶解により作製した2元系Ti-50at%Al, -52at%Alおよび-54at%Alボタンインゴットから平行部が $0.4 \times 4 \times 15$ mmの引張試験片を放電加工により作製し、真空中、1470K/4時間の加熱処理を施し、 $\gamma$ 単相試料とした。前節と同様にAr雰囲気中、ひずみ速度 $3 \times 10^{-3}$ s $^{-1}$ で室温から770Kまで50K間隔で引張特性を調べた。SEM組織観察を行い各合金は $\gamma$ 単相で、平均結晶粒径は250, 350, 400μmであることを確認した。またX線回折により $\gamma$ 相の格子定数を測定した。

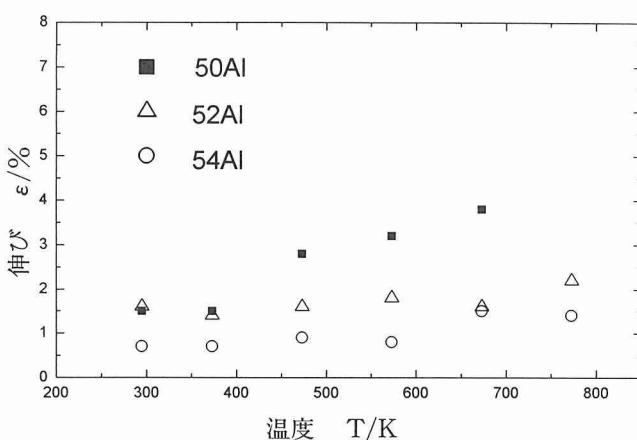
#### III-2-2-2 結果および検討

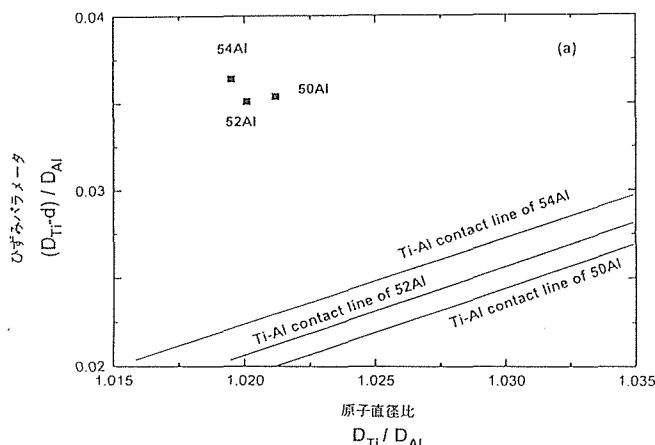
図III-2-4に伸びの温度依存性示す。室温における伸びは50Alおよび52Alでは1.5%程度の値を示すが、54Alは1%以下と小さい。また、温度上昇に伴う伸びの増加は50Alの場合、470K付近で始まるが、54Alでは670K付近で始まる。前節で少量の $\alpha_2$ 相を含む51Al合金の1470K/2時間

熱処理材では温度上昇に伴う伸びの増加は370K付近ですでに観察されたことは、 $\gamma$ 単相50Alが100K高い470K付近で始まること、および54Alに至っては670K付近で始まることと比較すると $\alpha_2$ 相の役割および $\gamma$ 相中のAl濃度は重要であることがわかる。すなわち、温度上昇による環境脆化の遅減効果は $\alpha_2$ 相の有無およびAl含有量に依存して作用することを示唆している。52Alの伸びの温度依存性は50Alと54Alの中間の傾向を示しており、Al含有量も温度上昇に伴う延性の増加挙動に影響を及ぼすことを意味している。これらの結果のうちAl含有量の効果を最初に、次いで温度の効果を検討した。

妹尾ら<sup>10)</sup>はTi-54.7at%Alおよび-58at%Al単結晶合金を用いて組織と圧縮変形挙動を検討し、高AlのTiAl相単結晶合金において形成される $Ti_3Al_5$ 相は54.7Alでは短範囲規則相として生成し、58Alでは長範囲規則相となることを明らかにするとともに、973K以下では58Alでは長範囲規則相が安定であり変形応力は高く、973K以上では不安定となり、双晶変形が増加することを示した。この実験結果から、本実験に用いた合金の組成範囲では変形挙動に及ぼす $Ti_3Al_5$ 相の影響は大きくないと推察される。従って本実験結果に対して以下の検討を行った。

図III-2-5に本実験で求めた $\gamma$ 相の格子定数とL1<sub>0</sub>型結晶格子におけるTiおよびAlサイトにおいて組成平均した原子直径を用いて計算した最近接構成(N.N.N)図を示す。本図中縦軸の歪みパラメータは最近接原子数12(TiAlの結晶に適用される)の時のTiサイトの原子直径D<sub>Ti</sub>と格子定数から求めた隣接Ti原子間距離d'との差を、同様に求めたAlサイトの原子直径D<sub>Al</sub>で規格化した値である。なお、各サイトの原子占有率は配合組成に比例するとし、直径は組成平均した値である。横軸は原子直径の比D<sub>Ti</sub>/D<sub>Al</sub>である。N.N.N図中のTi-Al contact line上に $\gamma$ 相の値があるとき、TiとAl原子は丁度互いに接する位置に存在し、TiとTiまたはAlとAl原子は原子サイズ比に応じた距離に位置することを意味する<sup>11)</sup>。また、Ti-Al contact

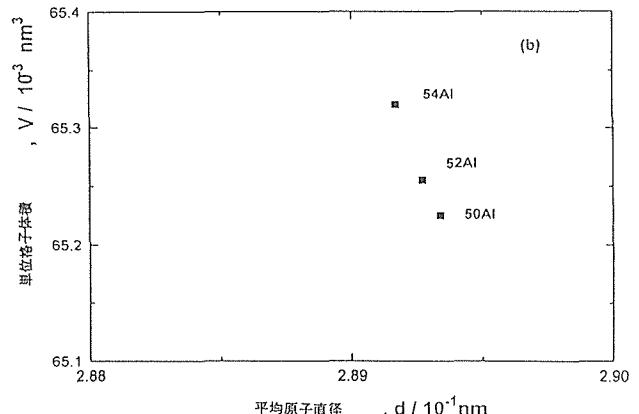
図III-2-4  $\gamma$ 単相材の伸びの温度依存性



図III-2-5 TiAl系金属間化合物の最近接構成図(縦軸、横軸、各記号の意味は本文を参照のこと)

line から離れて上部または下部に  $\gamma$  相の値が存在する場合、上部（または下部）に離れる距離が大きいほど、Ti と Ti または Al と Al の原子間距離が小さい（大きい）ことを意味する。すなわち、図中 Ti-Al contact line から 50Al が上部に最も大きく離れていることは、Ti-Ti 間の結合力は 3 組成の  $\gamma$  相の中で最も大きいことを意味している。一方、図III-2-6 に示すように測定した格子定数から求めた単位格子体積は、組成平均した構成元素の平均原子直径  $d$  に逆比例して、すなわち Al 濃度の増加に伴って増加する。この事実も構成原子間距離が 50Al において最も小さく、原子間結合力は大きいことを意味し、劈開破壊強度は 3 合金の中で 50Al 合金が最も大きいことを示唆している。これらの解析結果はこれまでに報告されている知見と良く対応している。すなわち、TiAl では結晶全体に広がった自由電子よりボンド的な振る舞いをする電子が結合へ大きく寄与しており、理論的な計算や X 線回折による電子密度分布の測定からボンド的な電子は Ti-Ti 原子間で顕著であるとした Lu らの報告<sup>12)</sup>に N.N.N 図の解析結果は対応している。また、TiAl 相単結晶で測定された弾性定数の Al 濃度による変化<sup>13)</sup>は、デバイ温度  $T_D$  が Al 濃度の増加に伴い上昇することを示していて、Al 含有量により原子間結合力（方向、大きさ、など）に変化が生じることを示唆しており、本解析結果と対応する。

一方、本実験で得られた、温度上昇に伴う延性の増加は 50Al 単相合金において比較的低温で起こり、54Al 合金では比較的高温で始まるという事実は以下のように理解できる。すなわち、川原らのデータ<sup>13)</sup>から、54at%Al 単相結晶のデバイ温度  $T_D$  は 570K であり、56at%Al 単相結晶の  $T_D$  は 587K である。この知見から 50at%Al の  $T_D$  を推定すると 536K となる。すなわち、50Al と 54Al では 34K の差がある。TiAl 相の  $T_D$  と任意のすべり系の CRSS の相関関係は明らかにされていないが、一般に  $T_D$  が低い程、低い温度で



図III-2-6 格子定数から求めた単位格子体積と組成平均した Ti と Al 原子の平均原子直径の関係

変形が容易になる傾向があることが経験的に知られている<sup>14)</sup>。従って、 $T_D$  がより低い 50Al 合金において、比較的低い温度で延性の増加は始まり、 $T_D$  がより高い 54Al 合金において、比較的高い温度で延性の増加が起こるという本実験結果が説明される。

### III-2-3 小括

TiAl 基合金の延性を引張試験温度を室温から 773K まで変えて調べ、通常延性が欠如していると報告されている 873K 以下で延性に変化のあることを見い出した。特に  $\alpha_2$  相を多く含む  $\gamma$  粒組織では室温でも 3 % の良好な延性を示し、473K あるいは 573K 以上の温度で更に延性の向上が認められる。また 50at% 以上の Al を含む  $\gamma$  単相合金では温度上昇に伴う延性の上昇は、Al 濃度が多くなるほど小さくなる。こうした結果はデバイ温度の Al 濃度による変化と対応して説明できる。

## IV Ti-Al の高温強度に関する研究

軽量耐熱構造用材料として期待されている Ti-Al 金属間化合物について試験環境及び金属組織のクリープ破断特性に及ぼす影響について調べた。試験温度の上限は次世代プロジェクト「超耐環境性先進材料の研究開発」における目標温度 1373K を念頭においた。試験環境については本系化合物の大気中の耐食性が悪いという従来の知見を考慮して大気、真空及び低酸素ポテンシャル雰囲気の代表として高温ガス炉近似ヘリウム (He-2') の 3 雰囲気を取り上げ、特に He-2' については TiAl の使用可能性を調べるために雰囲気中の腐食試験を行った。また、金属組織の影響に関しては 3 種類のラメラー粒径を熱処理により調整してクリープ破断試験の供試材とした。

### IV-1 低酸素ポテンシャル雰囲気中の腐食

TiAl 金属間化合物は高温での大気との共存性が良くないこと及び室温での延性が小さいことから化合物の適用範

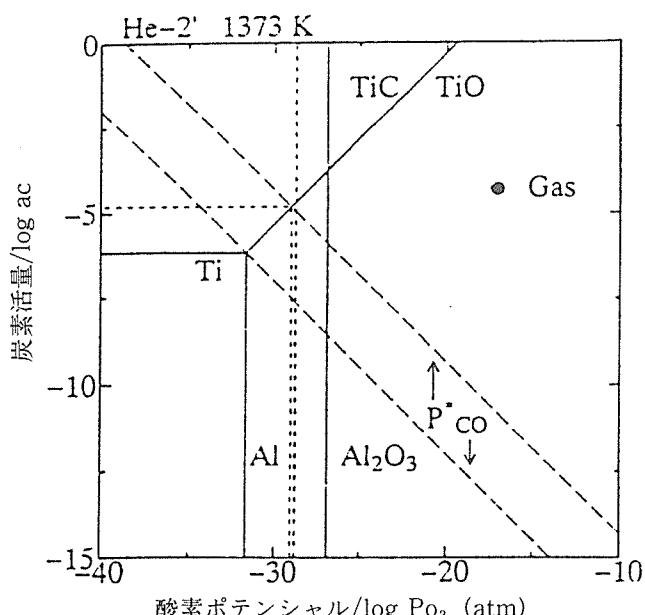
圍がかなり限定されてきているのが現状である。最近室温延性の改良に向けての努力が実りつつあり、残る問題の一つは高温での耐食性の改良である。

このような状況に鑑み、TiAl 金属間化合物は当面は大気よりも小さい酸素ポテンシャル雰囲気中での使用を考えるもの一つの方法と思われる。そこで本研究では低酸素ポテンシャルの一つの代表的な例として高温ガス炉近似ヘリウムを選んだ。

#### IV-1-1 実験方法

供試材として1423Kで80%の恒温鍛造された Ti-50.6 at%Al 及び Ti-47.2at%Al に1473Kで86.4ksの熱処理を施したものについて透明石英レトルトを用い、高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気(He-2'(不純物ガス、H<sub>2</sub>: 300, CO: 100, CH<sub>4</sub>: 15, CO<sub>2</sub>: 1, H<sub>2</sub>O: 3vpm))中、1373Kで3.6 Ms(1000h)までの腐食試験を行った。また、He-2'の1373Kにおける酸素ポテンシャル及び炭素活量を図IV-1の Ti と Al の相安定状態図中に示す。本図は合金中の Ti と Al の活量あるいは酸素圧に関する Rahmel 等<sup>1)</sup>のデータを使って作られた。この図から He-2' 中で TiAl は酸化浸炭が生ずると考えられる。

5×10×15mm<sup>3</sup>の短冊状試験片を用い、腐食前後の重量測定、炭素分析結果から腐食による重量変化、浸炭量及び酸化增量を求めた。酸化增量を求める際には蒸発量を無視し、重量変化は脱浸炭及び酸化だけによるものとした。なお比較材として本研で開発した高温ガス炉用超耐熱合金 1408(Ni-26%Cr-18%W) 及び酸化物粒子分散合金 Inconel MA754(Ni-20%Cr-0.6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を選んだ。選択した合金の

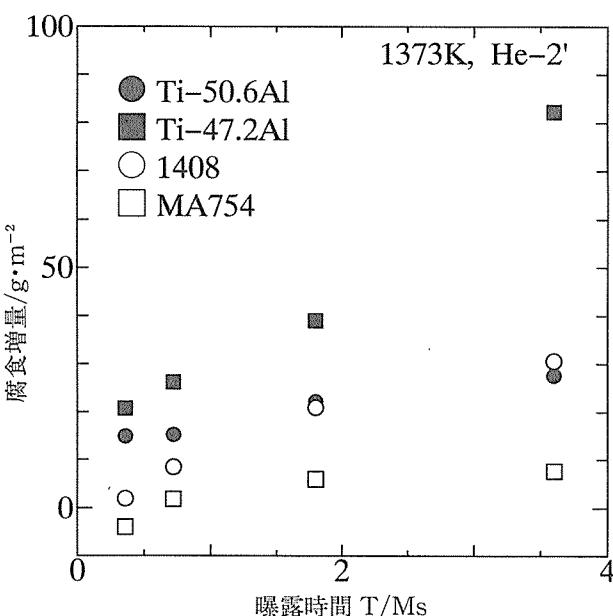


図IV-1 Ti-50.6Al における Ti 及び Al の相安定状態図  
(●は He-2' の 1373K における炭素活量及び酸素ポテンシャルを示す。P\*<sub>CO</sub> は文献(2)の図 4 と同じ意味を持つ。)

うち前者は1273KのHe-2'中で優れたクリープ破断特性を示し、後者は1373KのHe-2'中で優れた耐食性を示した合金である。

#### IV-1-2 実験結果及び考察

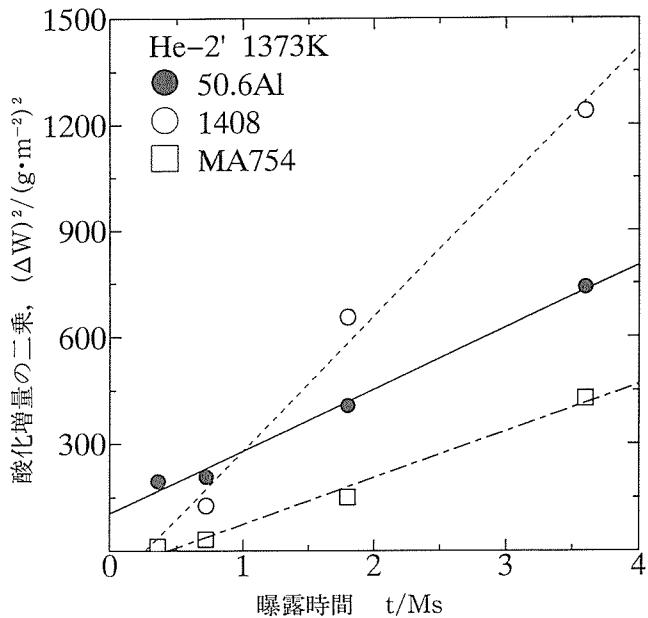
図IV-2にこれら合金の1373Kでの腐食增量の曝露時間依存性を示す。MA754の腐食增量が最も少なく、Ti-47.2Alのそれが際だって多い。一方、Ti-50.6Alの增量は長時間側で1408とほぼ等しく、MA754と Ti-47.2Alの中間にいる。これらの結果から Ti-47.2Al は低酸素ポテンシャル中でも耐食性が非常に悪いということが出来る。そこでこれ以後の取り扱いは主として Ti-50.6Al を対象とする。表IV-1に腐食試験後の各合金の炭素量を示す。MA754及び1408はこの雰囲気中で脱炭するが、TiAl 合金はいずれも浸炭している。この結果を用いて酸化增量の二乗の時間依存性を求めたのが図IV-3である。いずれの合金もほぼ放物線則を満足している。また、Ti-50.6Al は Ni-Cr-W 合金 1408 よりも長時間側で耐酸化性が良く、また酸化速度も MA754 とほぼ等しい。速度常数の値は Ti-50.6Al で  $1.739 \times 10^{-12}$ 、MA754 で  $1.308 \times 10^{-12}$ 、1408 で  $3.795 \times 10^{-12}$  ( $\text{g}^{-2}\text{cm}^{-4}\text{s}^{-1}$ ) である。これらの値を Hindam 等<sup>3)</sup>の値と比較してみると、1408の速度常数は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 形成合金の速度常



図IV-2 種々の合金の1373K, He-2'中における腐食增量の時間依存性

表IV-1 種々の合金の腐食試験後の炭素分析結果(ppm)

合金	0	0.36	0.72	1.8	3.6Ms
Ti-47.2Al	63	302	516	427	488
Ti-50.6Al	79	248	318	484	160
1408	416	—	83	66	45
MA754	544	16	25	26	11



図IV-3 種々の合金の放物線則による酸化増量の時間依存性

数の分布における下限近く ( $5 \times 10^{-12}$ ) にあり、Crを多量に含む合金としては1408は優れた耐酸化性を有している。一方、Ti-50.6Al及びMA754の速度常数は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  形成合金の速度常数の上限近傍 ( $2 \times 10^{-12}$ ) にあるものの1408のそれよりはるかに小さいので、Ti-50.6Alは酸化を問題にする限り高温ガス炉の高温構造部材として使用可能と考えられる。

前述の考察において50.6Alでは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成されることを前提としていたが、EPMAによる試料断面の成分元素の面分析及び線分析の結果及び試料表面のX線回折結果から Ti-50.6Al の最表面には  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が形成されているのが確認された。本化合物ではさらに腐食生成物として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の下に浸炭により  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  が、またさらにその下に  $\text{Ti}_3\text{Al}$  が存在することが明らかとなった。腐食生成物として  $\text{TiC}$  は検出されなかったことから、図IV-1の相安定状態図は不十分であることが判明した。完全な状態図を作るためには  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  等の熱力学データが必要である。

腐食生成物として  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  及び  $\text{Ti}_3\text{Al}$  が認められたことから、これらの腐食生成物を形成する化学反応の例として以下のものが考えられる。



ここでまず蒸発による損耗は無いと仮定する。また、Tiの酸化物が存在しないので Ti は内方へ、Al は外方へ拡散すると仮定する。さらに全ての(IV-1)式の Ti 及び全ての(IV-2)式の Al が(IV-4)式の  $\text{Ti}_3\text{Al}$  及び(IV-3)式の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を形成するのに使われると仮定する。この時、(IV-1)式で形成された  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が  $x$  mol, (IV-2)式で形成された  $\text{Ti}_2\text{AlC}$

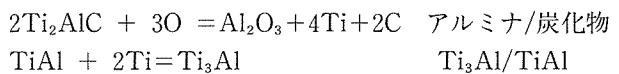
が  $y$  mol とすると(IV-4)式で形成された  $\text{Ti}_3\text{Al}$  は  $x$  mol となる。すなわちモル式では

$$x(\text{Ti}_3\text{Al}) = (x+y/2)(\text{Al}_2\text{O}_3) - y/2(\text{Ti}_2\text{AlC}) \quad (\text{IV}-5)$$

が成立する。(IV-5)式は前述の腐食生成物を作る他の可能な化学反応を更に加えても右辺の全ての Ti が(IV-4)式の  $\text{Ti}_3\text{Al}$  を形成するために使われるとすれば常に成立する。

試料に取り込まれた O 及び C によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  が出来るのであるから、(IV-5)式を使うことにより  $\text{Ti}_3\text{Al}$  の生成量が算出できる。表IV-2にこのようにして算出した腐食生成物の試料に対する体積分率を示す。 $\text{Ti}_3\text{Al}$  では全体積分率と内部体積分率に分けているが、これは表面直下の層状  $\text{Ti}_3\text{Al}$  の外に試料内部の粒界あるいは双晶境界にも  $\text{Ti}_3\text{Al}$  が生成されており、曝露時間とともに試料内部に生成領域が広がっていくという実験結果に基づいている。内部体積分率は層状  $\text{Ti}_3\text{Al}$  の厚さから層状部分の体積分率を計算し、全体積分率との差をそれとした。

このなかで  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  の体積分率が 3.6Ms の腐食後に著しく小さくなっている。これは炭素含有量が 1.8Ms まで増加し、それ以後減少に転じたことと関係する。すなわち、それまでの浸炭が 1.8Ms を越えたある時点から脱炭に転じたと考えると理解出来る。その際の各境界での反応は



と考えられる。上の式で C がアルミナを通じてガス側に行くことで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が増加しつつ脱炭が進行し、Ti が  $\text{Ti}_3\text{Al}$  を通じて  $\text{TiAl}$  に行くことで  $\text{Ti}_3\text{Al}$  が増加するという結果になる。

酸化量と浸炭量の時間依存性は図IV-4から、

$$\ln(\Delta O) = -6.437534 + 0.3983274 \ln(X)$$

$$\ln(\Delta C) = -8.804666 + 0.5207971 \ln(X)$$

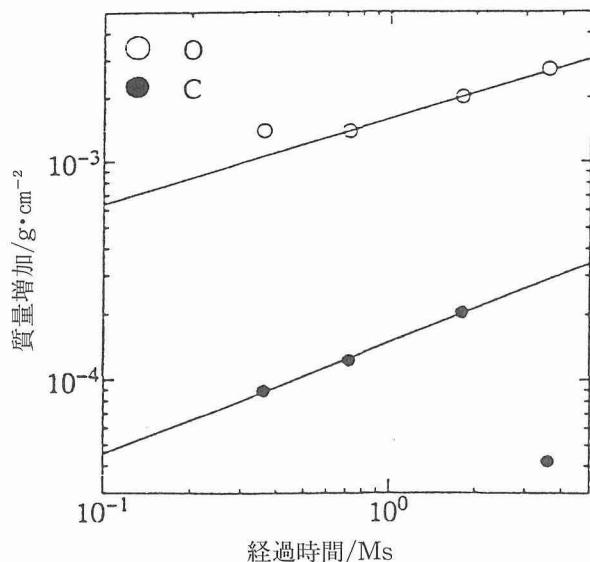
で表される。ここで  $\Delta O$  及び  $\Delta C$  は酸化量及び浸炭量 ( $\text{g/cm}^2$ ) を表し、X は経過時間 (Ms) である。

これらの式を使い、どの時点から脱炭が始まつたかを見積もった結果、2.52Ms (700h) まで浸炭しその後脱炭に転じたとすると 3.6Ms におけるそれぞれの腐食生成物の体積分率が説明できる。

表IV-2 腐食生成物の体積分率と曝露時間の関係

$$\text{体積分率 (\%)} = 100 \times (\text{腐食生成物の体積}) / (\text{試料の体積})$$

曝露時間 (Ms)	腐食生成物の体積率 (%)		
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ti}_2\text{AlC}$	$\text{Ti}_3\text{Al}$
		全体積分率	内部体積率
0.36	0.54	0.18	0.75
0.72	0.56	0.25	0.73
1.8	0.82	0.42	1.04
3.6	1.06	0.08	1.64
			0.50



図IV-4 酸素及び炭素增量の時間依存性

#### IV-2 Ti-46at%Al のクリープ破断特性に及ぼす環境及びミクロ組織の影響

1373Kでの使用を目的に研究開発が進められているTiAl金属間化合物はミクロ組織が制御できるので室温延性あるいは高温強度との関係について種々の研究が成されている。しかし高温クリープについて、特に1273K近傍でのデータはほとんど見あたらない。また、より低温のデータも圧縮クリープのデータが多い。本研究では試験温度の主体を1273Kに置き、1173K及び1373Kでのデータも取得することを一つの目標とした。また、Ni基耐熱合金と同じ試験片を使い引張クリープを行うことをもう一つの目標とした。試験雰囲気としては大気、真空、高温ガス炉近似ヘリウム雰囲気(He-2')の3種を選び、雰囲気のクリープ破

断特性に与える影響について検討した。ミクロ組織についてはラメラ粒径を熱処理により変化させて、クリープ破断特性に与える影響について検討した。

##### IV-2-1 実験方法

熱間押し出しされたTi-46at%Al丸棒を真空中1603-1663Kの温度で熱処理を施し、ラメラ粒径を150, 350, 1500μmの3種類に変化させた。1623Kまでの熱処理ではγ粒とγ+α<sub>2</sub>の層状粒(ラメラ粒)の混合状態になるが、1663Kの熱処理によりほぼラメラ粒の体積分率が100%となり、粒自体も粗大化する(図IV-5)。これらから通常の平行部6mmφ×30mmを有する丸棒引張クリープ破断試験片を採取した。試験雰囲気を大気、真空(<6.7×10<sup>-3</sup>Pa)及びHe-2'そして、1173K, 1273K, 1373Kの温度で最長5000時間程度のクリープ破断試験を行った。その際の試験温度と試験雰囲気、ミクロ組織の組み合わせは次の通りである。ラメラ粒径350μmについてはHe-2'中で3温度で、また大気及び真空中で1273及び1373Kで試験を行った。ラメラ粒径150及び1500μmについては真空中1273Kでのみ試験を行った。したがって、ミクロ組織の影響は1273Kの真空中のデータから、雰囲気の影響については1273Kでのラメラ粒径350μmのデータから検討した。

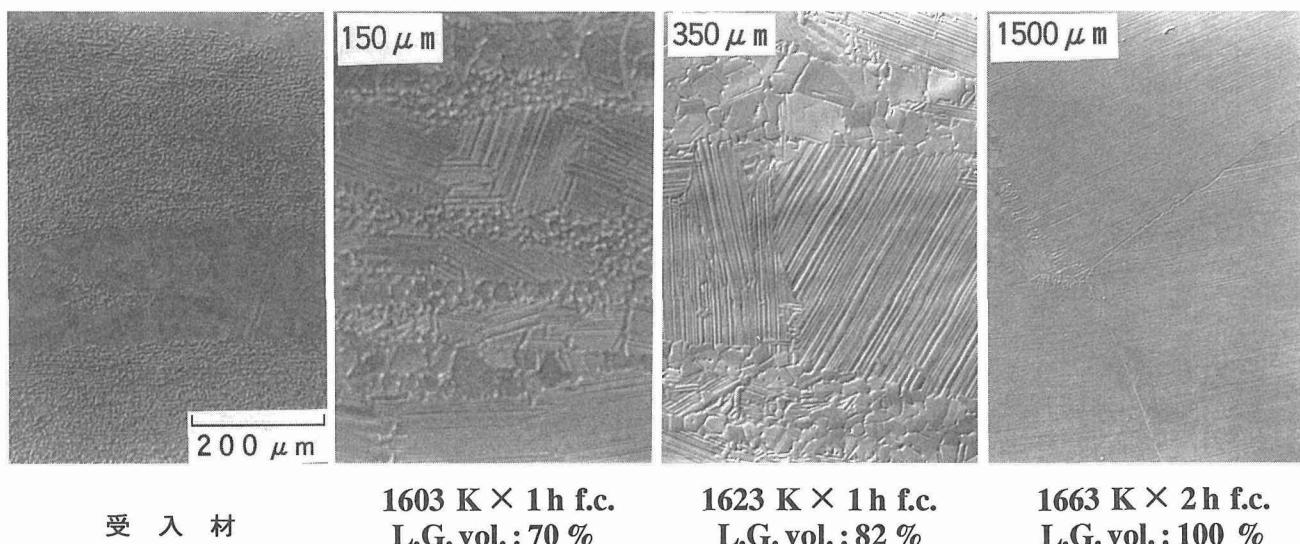
なお、比較材として市販のNi基超合金Inconel 617(Ni-20%Cr-12%Co-8%Mo-1%Fe-Al-Ti-C-Si)を用いた。本合金はクリープ中に炭化物が析出して強化されるという特徴を有している。

##### IV-2-2 実験結果および検討

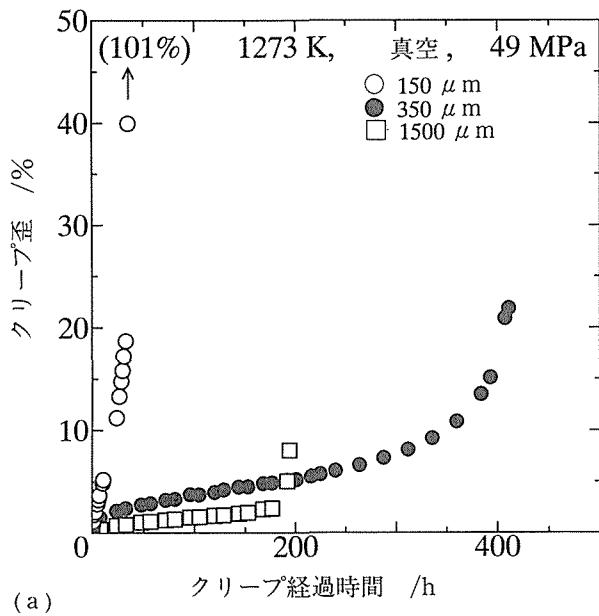
###### a) ミクロ組織の影響

TiAl系金属間化合物のクリープ曲線においてもNi基超耐熱合金と同様に、遷移、定常、加速の3段階がはっきりと確認できた。

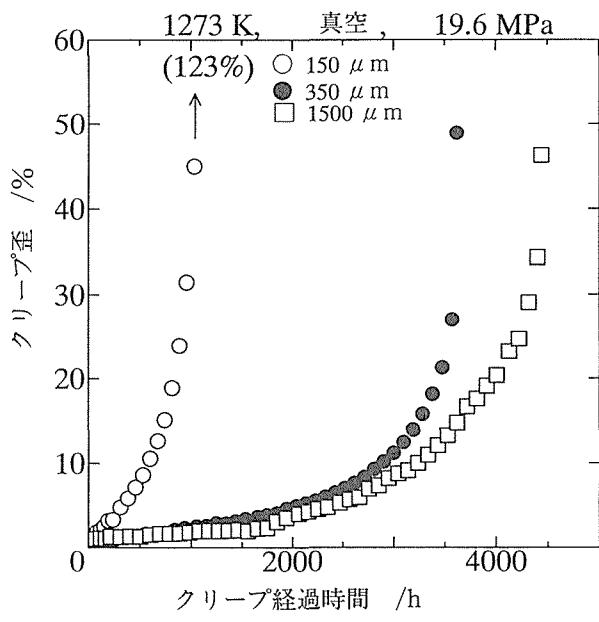
図IV-6(a), (b)に真空中1273K、負荷応力49MPa及び



図IV-5 Ti-Al合金の受入材及び熱処理後のミクロ組織

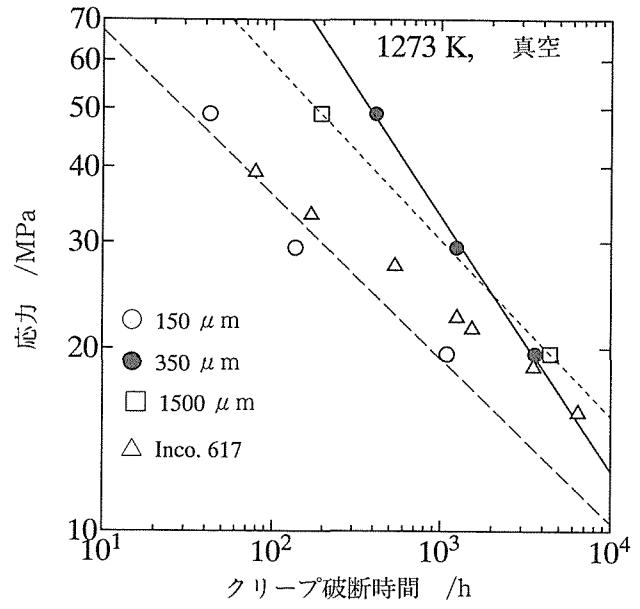


(a)

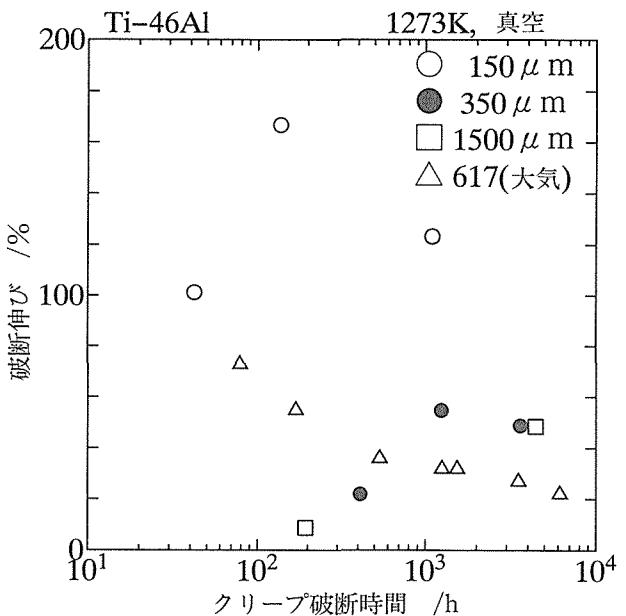


図IV-6 Ti-46Alにおけるクリープ曲線のラメラ粒径依存性  
(1273K, 真空中)  
a) 49MPa, b) 19.6MPa

19.6 MPa におけるクリープ曲線のラメラ粒径依存性を示す。粒径  $150\text{ }\mu\text{m}$  の試料では破断延性が非常に高くクリープ伸びは 100% 以上で、絞りも十分あり、チゼルポイント破壊を示した。粒径  $1500\text{ }\mu\text{m}$  の試料では高応力側で破断伸びが 10% 以下と小さく破壊も脆性的であったが、低応力側ではそれが回復し破断伸びは 40% 以上となり破壊も延性的になった。図IV-7, 8 は同じ条件での応力-破断時間曲線および破断伸び-破断時間曲線のラメラ粒径依存性を示すが、上



図IV-7 Ti-46Al 合金の応力-破断時間曲線のラメラ粒径依存性(1273K, 真空中)

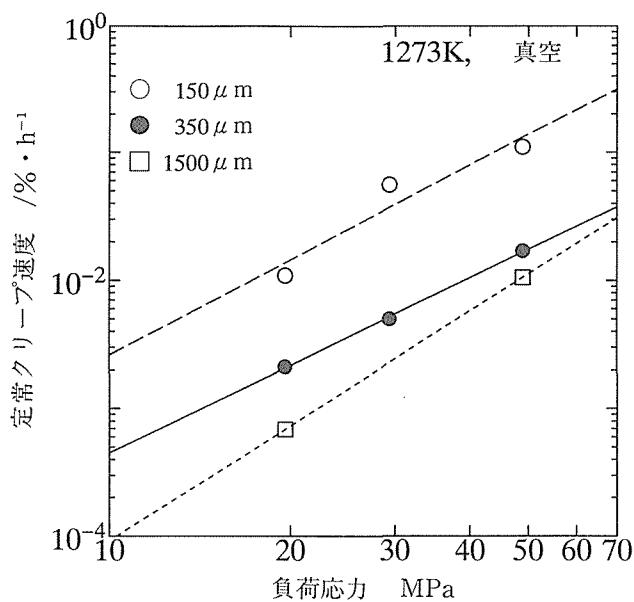


図IV-8 Ti-46Al の破断伸びと破断時間の関係(1273K, 真空中)

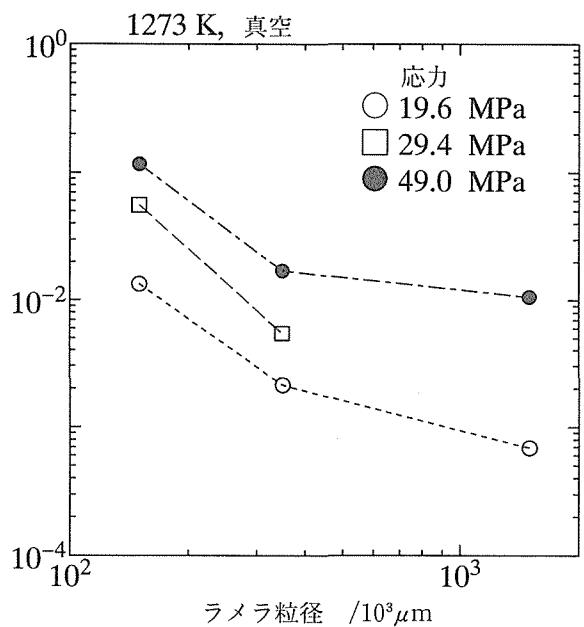
記の現象を反映して、粒径最大の試料では高応力側で定常クリープ速度が小さいにも係わらず寿命が中間粒径 ( $350\text{ }\mu\text{m}$ ) のものよりも短かいが、低応力側で延性の回復により中間粒径のそれよりも長くなる。中間粒径の試料では応力レベルに係わらず寿命、破断延性とも良好で、且つ Ni 基超耐熱合金 Inconel 617 よりも 5000 時間程度までは破断強度が高い(図IV-7)。破断延性は通常、図IV-7における Inconel 617 の結果が示すように低応力長時間側で低下するが、

TiAlでは図に示されているように上昇する傾向にある。これはInconel 617のような超耐熱合金では時間とともに粒界に炭化物等の析出物が析出成長し、クラックがそれらの析出物に沿って発生成長するため長時間側で低下するが、TiAlでは動的再結晶現象が長時間側で生じていることにより破断延性が上昇するものと思われる。粒径 $150\mu\text{m}$ の試料ではチゼルポイント破壊が示すように、動的再結晶が高応力短時間側で既に存在しているが、粒径 $350$ および $1500\mu\text{m}$ のものでは応力 $19.6\text{ MPa}$ で破断絞りが $88$ 及び $78\%$ になつて、チゼルポイント破壊に近い。実際、ミクロ組織観察をすると最小粒径のものでは試料の全ての部分で細かい再結晶粒が認められ、それ以外の試料では破断部近傍に近くほど細かい再結晶粒が多くなつていて。破断伸びは従つて、動的再結晶の生じた範囲の大小によって決まるよう思われる。

図IV-9には定常クリープ速度-負荷応力関係のラメラ粒径依存性を示す。定常クリープ速度は粒径が大きい方が小さい。 $\varepsilon = A\sigma^n$ における応力指数 $n$ は粒径 $150, 350, 1500\mu\text{m}$ の試料でそれぞれ $2.5, 2.3, 3.0$ であった。粒径最大のものだけ若干大きいから定常クリープ範囲での変形機構に相違のある可能性を示唆している。図IV-10は同じデータをラメラ粒径を横軸にしてプロットしたものである。粒径が $150\mu\text{m}$ から $350\mu\text{m}$ に変化した場合の定常クリープ速度の減少は $350\mu\text{m}$ から $1500\mu\text{m}$ に変化した場合のそれよりもかなり大きい。ラスの間隔が同じで完全にラメラ構造を持っている材料の定常クリープ速度の粒径依存性は、転位の上昇運動を律速過程とした場合には、粒径 $100\mu\text{m}$ 以上ではないと言われている<sup>4)</sup>。本研究での試料では粒径最大の試料



図IV-9 定常クリープ速度の負荷応力依存性のラメラ粒径による変化(1273K, 真空中)

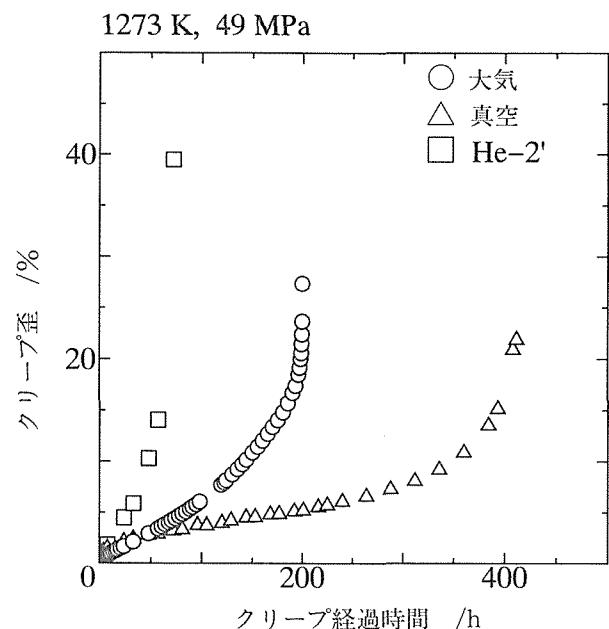


図IV-10 ラメラ粒径と定常クリープ速度の関係(1273K, 真空中)

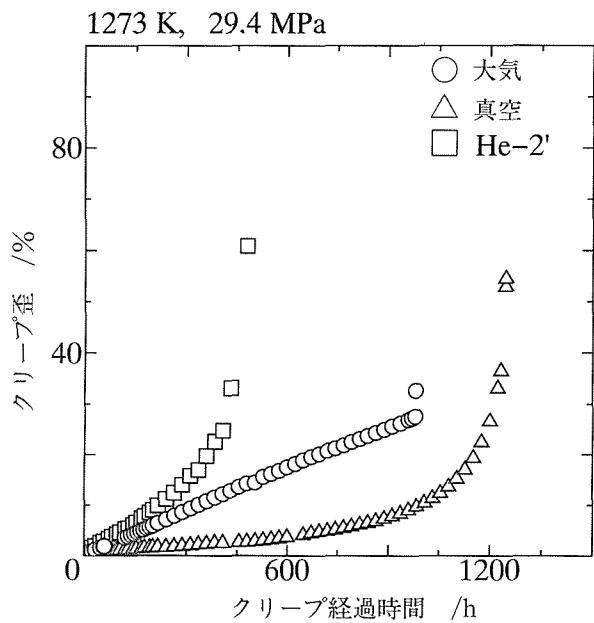
を除いて完全にラメラ構造ではないから粒径が大きいところでの弱い粒径依存性はそのことを反映しているのかもしれない。

#### b) 雰囲気の影響

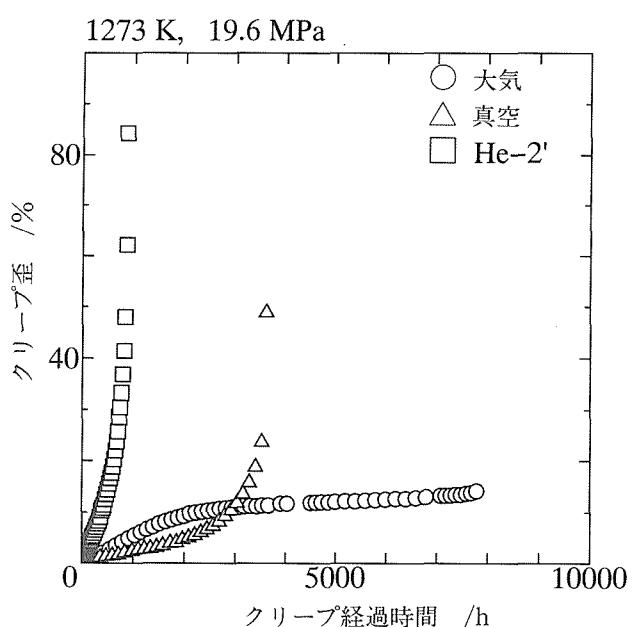
図IV-11, 12, 13は1273K 応力 $49, 29.4, 19.6\text{ MPa}$ における大気、真空及びHe-2'の3種の環境で得られたクリープ曲線を示している。曲線の形状は高応力側では環境による相違は無いが低応力側になるにつれ、大気中の曲線の形



図IV-11 Ti-46Al合金のクリープ曲線の雰囲気依存性(1273K, 49MPa)



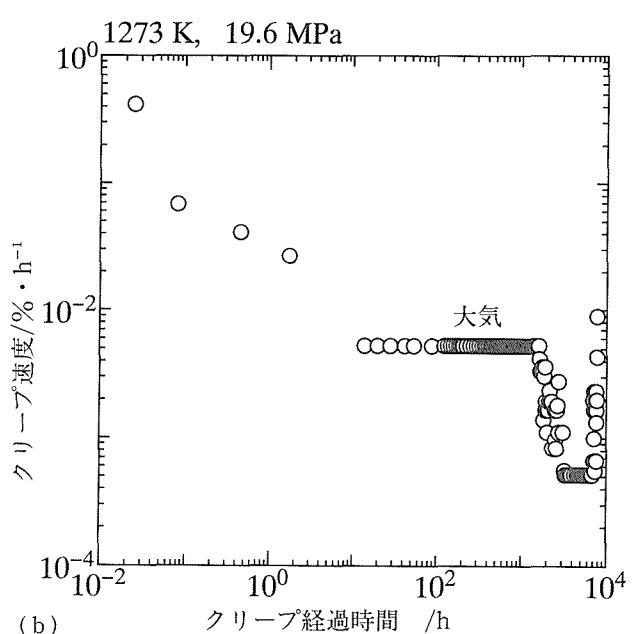
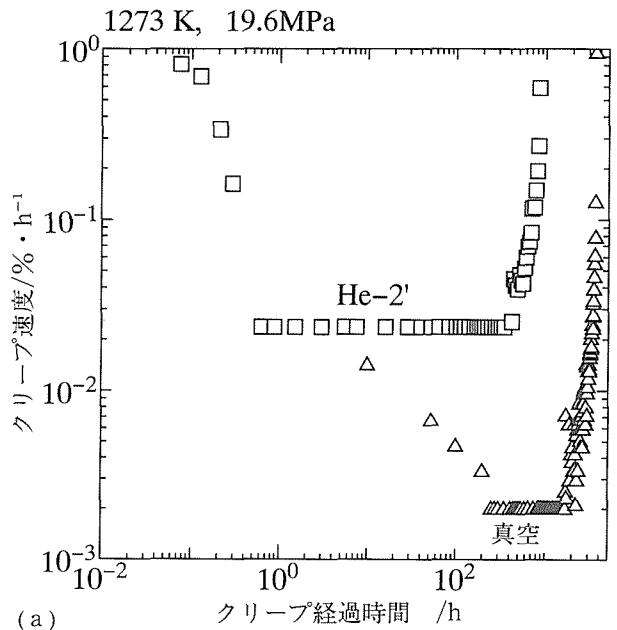
図IV-12 Ti-46Al合金のクリープ曲線の雰囲気依存性(1273K, 29.4MPa)



図IV-13 Ti-46Al合金のクリープ曲線の雰囲気依存性(1273K, 19.6MPa)

状が他の環境中のそれと大きく異なってくる。またそれに従い、他の環境中より破断寿命が長くなり破断伸びは小さくなっていく。このようなクリープ曲線の形状を反映してクリープ速度と時間の関係は大気中と他の雰囲気と異なってくる。

図IV-14(a), (b)に同材料の応力19.6MPaにおけるクリープ速度と時間の関係を示す。遷移、定常、加速の3段階がHe-2'中及び真空中のデータでは認められるが、大気中



図IV-14 Ti-46Al合金におけるクリープ速度-時間関係の雰囲気依存性(1273K)  
a) He-2'及び真空中, b) 大気中

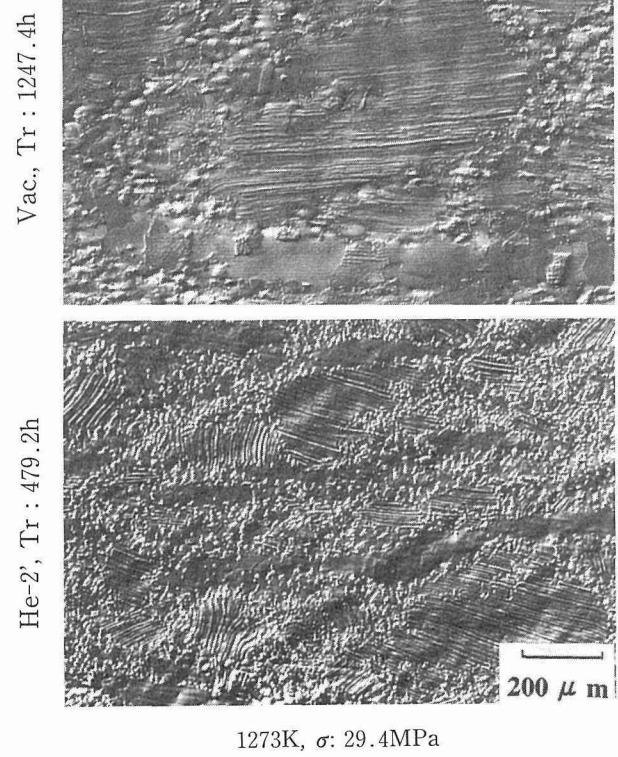
では一度定常クリープ段階を経た後、さらに遷移段階及び定常段階が現れ、その後加速段階に入っている。異常に長い破断寿命が大気中低応力下の試験で得られたのはこのためである。大気中の場合、試験片平行部の径は試験終了後には腐食のため6mmから破断時間に比例して増加し、応力19.6MPaの例では7.9mmにまで達していた。径の増加は大気中の酸素、窒素とTiあるいはAlの反応でTiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiN等が生成するためであるが、高応力下で破断し

た試料には試験片中心部に金属部分が残っているものの、径が7.9mmになった試料では全面がセラミックスからなっていた。したがって、破断寿命の異常な増加及び定常クリープ領域が2箇所に現れるのは径の増加と金属からセラミックスへの遷移によるものと思われる。

真空中とHe-2'中のクリープ曲線、クリープ速度あるいは破断寿命にも大きな差が認められる。図IV-15は応力29.4MPaで破断した試料のミクロ組織を示す。明らかに真空中で破断した試料の組織は大きなラメラ粒が残っているが、He-2'中で破断したものはラメラ粒が細かくなっている。すなわちHe-2'中では細粒化が進むことにより破断伸びは大きくなるが寿命は短くなる方向に行くと思われる。このような細粒化は粒自体の変形が容易であることを意味し、真空中で逆に粒の変形がHe-2'中よりも困難になっている点に雰囲気の影響が現れている。雰囲気の影響として考えられるのはHe-2'中では前述の如く、酸化及び脱浸炭である。表IV-3は試験前後のバルクの酸素量及び炭素量を示している。真空中でも酸化及び浸炭が認められる。酸化については $5 \times 10^{-5}$  torr程度の真空はHe-2'に比べるとかなりの高酸素ボテンシャルといえるので酸化するのは当然であるが、浸炭は真空ということだけからは考えにくい。しかし、例えば、拡散ポンプのオイルのまわりこみ、あるいは

レトルト、プルロッド、チャックの脱炭(真空中で試験する前はHe-2'中で延べ時間にして数万時間の試験が行われていた)で出た炭素をTiAlが吸収した可能性はある。いずれにしても取り込まれた酸素あるいは炭素が表面酸化膜あるいは表面直下における浸炭層として存在するかどうかをEPMAで確認したところ、酸化膜はTiを主体としたものが両雰囲気中で破断した試料に認められたが、浸炭層はHe-2'中で破断した試料にのみ観察された。このことは真空中では浸炭が試料のなかにまで行き渡っていることを示唆するものである。また、1273Kの真空中では浸炭速度がHe-2'中よりも大きいことを表IV-3は表している。したがって、真空とHe-2'の相違は炭素が炭化物層を作つて表面近傍に留まっているか、なかに拡散しているかという点にある。表面近傍に層として存在している場合はクリープ強度の上昇には結びつかないが、拡散し、内部で分散炭化物を形成する場合あるいは固溶している場合はクリープ強度の上昇に結びつくことが考えられる。但し、粒子分散強化では例えばNi基合金では応力指数nが7あるいはそれ以上となるのが普通であるが、本実験で得られたn値は2-3程度であるので、炭化物粒子の分散強化ではなく炭素の固溶強化が可能性として考えられる。Worth等はTi-48Al-1Vについて1088Kでの最小クリープ速度に及ぼす炭素の添加効果を調べ、炭素の固溶強化により950ppmの炭素を添加したものは220ppm添加したものよりも最大で1桁以上(組織依存性がある)下がることを見いたした<sup>5)</sup>。本実験では炭素量は最大で500ppm程度であるが、相応の固溶強化は期待できると考える。また、Worth等の試料ではTi<sub>3</sub>AlCの析出が認められているので、固溶炭素量はさらに下回るはずであり、実際炭素の固溶限はTi-48Alの場合300-350ppmと彼らは考えている。Ti-46Alでは炭素の固溶限がどの程度か不明であるが、炭化物の析出は透過電顕でも認められなかったから500ppm程度までは固溶してい

表IV-3 クリープ破断試験前後の試験片の炭素及び酸素量



図IV-15 クリープ破断材の組織の試験雰囲気による相違

試験前		応力(MPa)	寿命(h)	炭素量(ppm)	酸素量(ppm)
				73	338
1173K	He-2'				
TiAl2		98	112	130	1600
TiAl3		68.6	432.6	216	1030
TiAl8		49	2080.4	141	1850
1273K	He-2'				
TiAl5		49	72	104	1390
TiAl6		29.4	479.2	258	2360
TiAl7		19.6	869.4	421	3440
1373K	He-2'				
TiAl10		29.4	68.6	308	22800
TiAl9		19.6	330.2	1114	2870
1273K	真空				
TiAlV2		49	411.5	527	1740
TiAlV5		29.4	1247.4	505	3540
TiAlV7		19.6	3620	450	6300
1373K	真空				
TiAlV1		19.6	238.3	527	3890

ると思われる。このようなことから現在のところ、真空中と He-2'中のクリープ強度の相違は炭素の固溶強化にあると考えている。

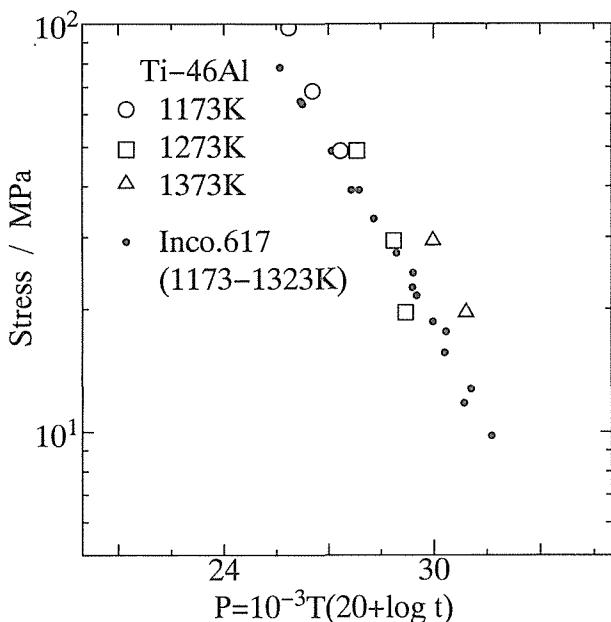
### c) 温度の影響

図IV-16は Ti-46Al について 1173K-1373K の温度(T)における破断寿命(t)と応力の関係を Larson-Miller パラメータ表示したものである。1273Kまでは参考として上げた Inco.617 とほぼ同じか若干強い強度を示しているが、1373Kになると 617 を上回った強度を示す。これは 617 ではこのような高温になると炭化物が短時間で粗大化してクリープ強度への寄与がなくなること、一方 TiAl では炭素の固溶強化が期待できることなどが原因であろう。表IV-3に示すように 1373K ではまた、He-2'中の破断寿命が真空中のそれを上回っているデータが得られたが、炭素含有量を考えると妥当な結果と思われる。しかし酸素含有量が一部でかなり大きくなっていることから、1273K の He-2' 中での長時間の使用は避けた方が良いだろう。

### IV-3 小括

(a) 低酸素ポテンシャル雰囲気の代表例として高温ガス炉近似ヘリウム中で TiAl 金属間化合物の腐食試験を 1373K で行った結果、以下の結論を得た。

1) TiAl 金属間化合物は高温ガス炉近似ヘリウム(He-2')中で酸化および浸炭される。酸化速度は放物線則に従う。酸化速度常数は Ni-Cr-W 基耐熱合金よりもはるかに低く、酸化物粒子分散合金 MA754 のそれとほぼ等しかった。これらの結果から、Ti-50.6Al は高温ガス炉高温構造部材として適用可能と考えられる。しかし、Ti-47.2Al は耐食性が悪いので適用不可と考える。



図IV-16 Ti-46Al 合金の Larson-Miller パラメーター表示 (Inconel 617 合金との比較)

2) Ti-50.6Al では  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  及び  $\text{Ti}_3\text{Al}$  の3種の腐食生成物が試料表面に形成された。

3) Ti-50.6Al の腐食生成物の体積分率は若干の仮定のもとに可能な化学反応を考えることにより評価出来る。それによると、2.52Ms(700h)後から脱炭が始まり  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  の厚みが減少していく。

(b) Ti-46Al について 1173-1373K の温度範囲で大気、真空、He-2' 中で定荷重引張クリープ破断試験を行い、クリープ破断特性に及ぼすミクロ組織の影響、雰囲気の影響、温度の影響について検討した結果次の結論を得た。

1) ラメラ粒径が小さいとクリープ破断延性は大きいが寿命は短い。ラメラ粒径が大きすぎると、高負荷応力短時間側では破断延性が小さくなり、寿命はやはり短くなる。しかし低応力長時間側では寿命は最長となった。

2) TiAl においてもクリープ曲線に遷移、定常、加速の3段階が存在していた。定常クリープ速度はラメラ粒径が大きい方が小さかった。

3) 概して低応力長時間側で破断延性が増加した。これは加速クリープ段階で動的再結晶が起こるためである。

4) 1273K の大気中のクリープ曲線は低応力長時間側になるにつれ他の雰囲気中で得られたクリープ曲線と異なる。これは大気による腐食で材料自身がセラミックスに変化していくためである。

5) 1273K の真空中と He-2' 中のクリープ強度にも大きな差が存在していた。これは炭素の固溶強化が原因と考えた。

6) Larson-Miller プロットから、Ti-46Al は Inconel 617 合金と同じかあるいはそれより強いクリープ破断強度を 1173-1373K で有していることが判明した。しかし酸化腐食を考えると 1373K の He-2' での長時間の使用は避けた方が良いだろう。

### V TiAl 基金属間化合物の磨耗特性

TiAl を高温用の軽量耐摩耗材として回転・摺動部品に使用できればエネルギーの節約や構造部材の長寿命化などが期待されるが、TiAl 基合金の磨耗特性についての研究は殆どなされていない<sup>1,2)</sup>。本研究では鋳造材、鍛造材及び組織制御した TiAl 基合金の磨耗特性に及ぼすミクロ組織の影響を調べ、さらに Mn 添加合金と Sb 添加合金を用いて磨耗特性に及ぼす添加合金元素の影響を調べた。

Mn 添加は双晶の運動を容易にし、TiAl の室温延性を増すことを既に報告している<sup>3)</sup>。双晶の運動による変形であれば、転位セル組織は形成されないから、摩耗粒子の発生が押さえられ、耐磨耗性の向上<sup>4,5)</sup>が期待される。Sb 添加は、Sb-rich 相(D8m 型)の硬化相を生じ<sup>6)</sup>、TiAl の耐磨耗性が高くなることが期待される。Mn を添加した場合と Sb を添加した場合に TiAl の磨耗特性がどのような影響を受けるかを調べることは、より高性能の TiAl 基耐摩耗材を開発する場合に必要である。

## V-1 実験方法

鋳造材は CaO ルツボを用いて真空溶解<sup>7)</sup>し、1873K で  $5 \times 100 \times 60$ mm の金型に鋳込んだ。鍛造材は誘導スカル溶解・鋳造材を 1473K/167MPa, 3 時間 HIP 处理後、1373K,  $1 \times 10^{-3}$ s<sup>-1</sup>, 73% の条件で恒温鍛造を行った。

鍛造材を熱処理することにより  $\gamma$  粒組織、デュープレックス(DP)組織( $\gamma$  粒+ラメラ組織)、ラメラ組織の3種のミクロ組織にした。 $\gamma$  粒組織は 1273K/24時間保持、DP 組織は 1473K/24時間保持、ラメラ組織は  $\alpha$  単相領域の温度に保持後急冷することにより作製した。

Mn 添加材及び Sb 添加材は Ar アーク溶解により  $50$  mm $\phi \times 16$ mmh のボタンに溶製した。表 V-1 に各合金の成分を示す。

表 V-1 合金の成分 at%

	Ti	Al	Mn	Sb	O
鋳造材	49.7	50.0		0.3	
鋳造材	50.9	49.0		0.1	
Mn3	50.22	49.08	0.7		
Mn6	51.47	48.13	0.4		
Mn7	51.31	47.99	0.7		
Mn8	51.16	47.87	1.0		
Sb1	52.0	45.0		3.0	
Sb2	54.0	40.0		6.0	
Sb3	56.0	35.0		9.0	
Sb6	57.0	48.0		5.0	

摩耗特性は大越式迅速試験機を使用し、室温大気中乾式で測定した<sup>8)</sup>。回転する相手材と接触する試験片に生じる摩耗痕の大きさから摩耗量が決められる。相手材には焼き入れした S55C(硬度 655) を用いた。試験片にかかる荷重、摩擦速度及び摩擦距離を変化させ、摩耗量を試験片にかかる荷重と摩擦距離で除した値(比摩耗量)により各種材料の耐摩耗性を比較した。

試験片にかかる荷重は 20.6N~125N、摩擦速度は 0.2m/s~3.6m/s、摩擦距離は 66.6~600m で実験を行った。摩擦距離の影響は殆ど無かったので、大部分の実験は摩擦距離 200m で行った。

また摩擦面直下の層の転位組織を電子顕微鏡観察し、磨耗時の変形機構を調べた。

## V-2 実験結果

## V-2-1 鋳造材及び鍛造材の摩耗特性

鋳造材は粒径  $50\mu\text{m}$  のラメラ組織、鍛造材は粒径  $30\mu\text{m}$  の  $\gamma$  粒組織であった。酸素含有量は鋳造材で 0.3at%、鍛造材で 0.1at% である。図 V-1 に鋳造材及び鍛造材の比摩耗量の荷重及び摩擦速度による変化を示す。

TiAl の比摩耗量は一般に荷重が増加するに従って減少

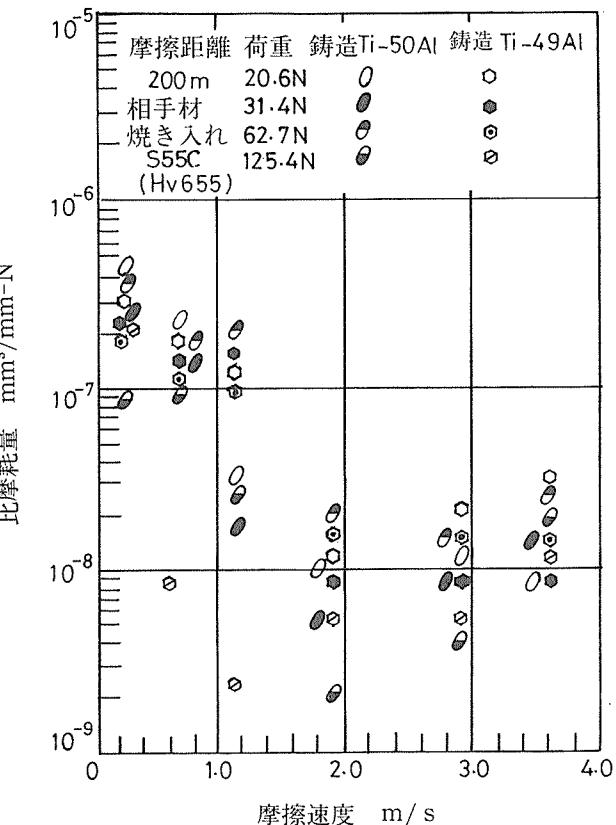


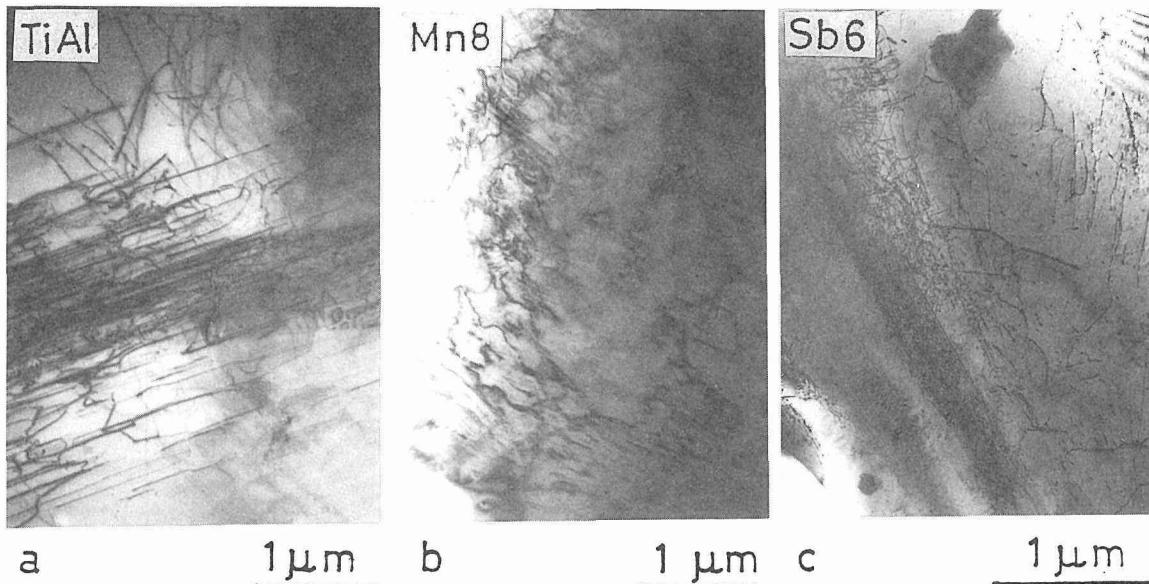
図 V-1 鋳造材及び鍛造材の比摩耗量

する傾向にあった。荷重が 20.6N から 125N に増加した場合比摩耗量は約 1/2 に減少するがオーダーを変えるほどは減少しない。TiAl の比摩耗量はまた摩擦速度が増すに従つて減少する傾向にある。比摩耗量は摩擦速度 0.2m/s の時の  $1 \sim 5 \times 10^{-7}$ (mm $^3$ /mm·N) から 3.6m/s の時の  $1 \sim 4 \times 10^{-8}$ (mm $^3$ /mm·N) に減少する。比摩耗量は中間の摩擦速度 1.0m/s~2.0m/s で  $2 \times 10^{-9}$ (mm $^3$ /mm·N) の極小を示すが、そこでは荷重の変化による比摩耗量のバラツキが大きくなる。

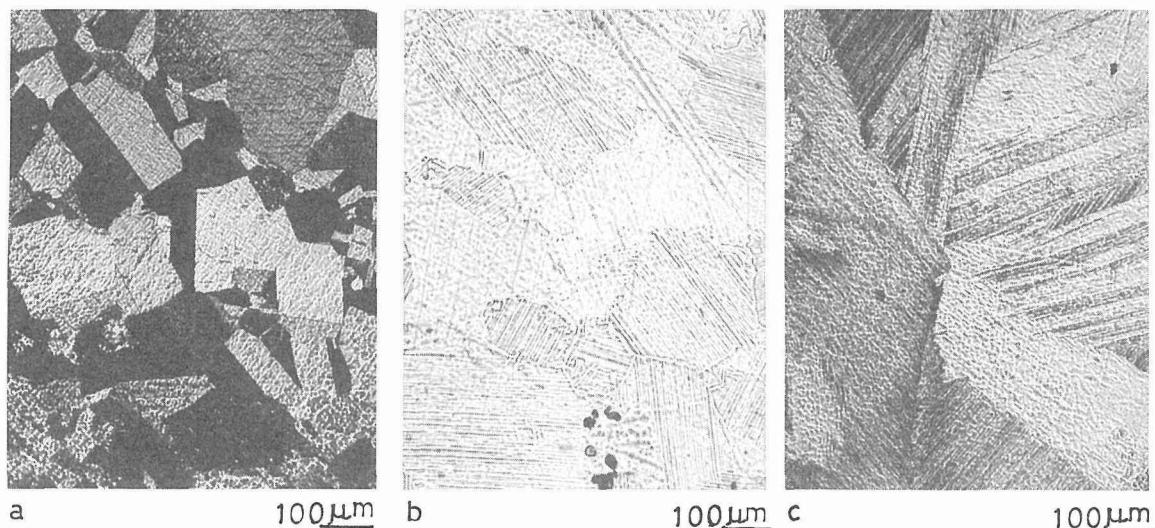
図 V-2 摩擦面直下の層の電子顕微鏡写真を示す。図 V-2a は荷重 20.6N、摩擦速度 0.2m/s の時の鋳造材の  $\gamma$  相の写真である。摩耗時の変形は双晶によるものではなく、転位の運動によるものである。その運動は直線的でフレキシビリティがなく、転位セル組織は形成されない。

## V-2-2 ミクロ組織と摩耗特性との関係

図 V-3 に組織調整材のミクロ組織写真を示す。 $\gamma$  粒組織の粒径は約  $200\mu\text{m}$ 、DP 組織の粒径は約  $300\mu\text{m}$ 、ラメラ組織の粒径は約  $600\mu\text{m}$  である。図 V-4 に組織調整材の比摩耗量を示す。比摩耗量は摩擦速度 0.2m/s の時の  $2 \sim 6 \times 10^{-7}$ (mm $^3$ /mm·N) から 3.6m/s の時の  $4 \sim 8 \times 10^{-8}$  に減少する。中間の摩擦速度 2m/s で  $1 \times 10^{-8}$ (mm $^3$ /mm·N) の極小を示すが、その場合も荷重変化によるバラツキが大きくなつた。耐摩耗性はラメラ組織が  $\gamma$  粒組織より高く、DP 組織は両者の中間の値を示す。



図V-2 摩擦面直下層の転位組織  
a) 鋳造材(Ti-50Al), b) Mn8(Ti-47.04Al-1.0Mn),  
c) Sb6(Ti-48Al-5Sb)



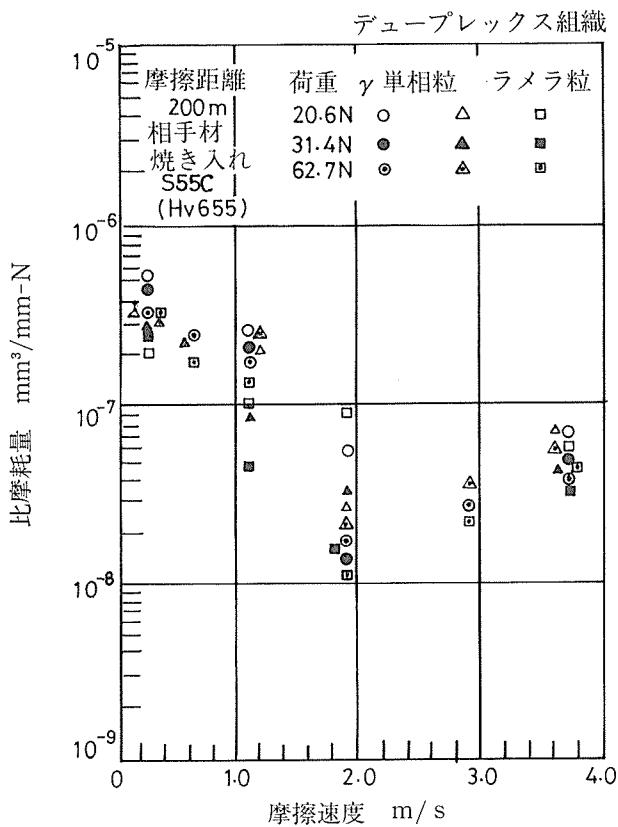
図V-3 組織調整材のミクロ組織写真  
a)  $\gamma$  単相, b) デュープレックス組織, c) ラメラ組織

### V-2-3 Mn添加材及びSb添加材の摩耗特性

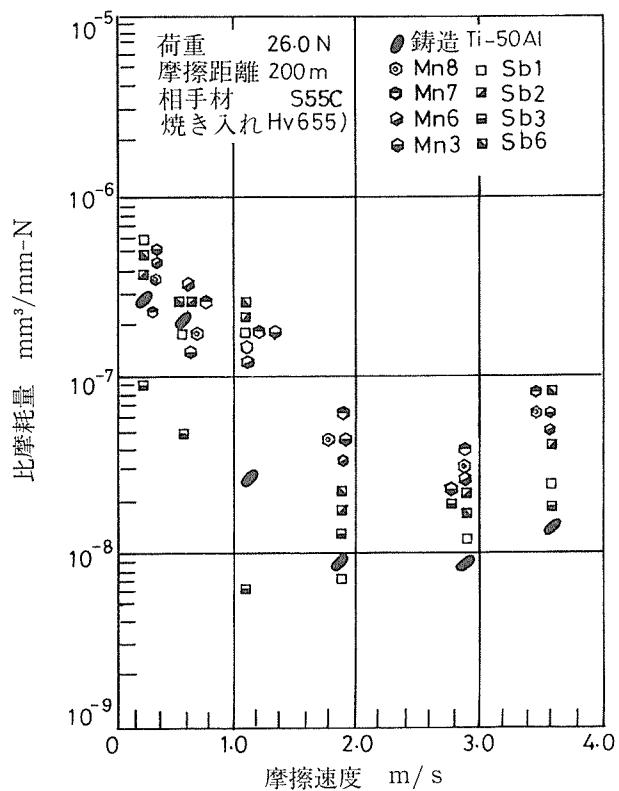
図V-5にMn添加材及びSb添加材の比摩耗量を示す。Mn添加材は粒径60mmのラメラ粒組織で、Mn添加によって摩耗特性はTi-50at%Al鋳造材に比べて改善されず、摩擦速度が1.0m/s以上になるとかえって低下した。図V-2bは荷重20.6N、摩擦速度0.2m/sの時のMn添加材の摩擦面直下の層の電子顕微鏡写真である。変形はMn添加にもかかわらず、双晶によるものではなく、転位の運動によるものである。Mnの添加により転位のフレキシビリティが増し、転位セル組織が形成され易くなっている。

Sb添加材は $\alpha_2$ 相を含む $\gamma$ 粒と硬いSb-rich相(D8m

型)の共存した組織で、 $\gamma$ 粒の粒径は20~60μm、Sb-rich相の粒径は5~40μmであった。Sbを多量に含む(硬いSb-rich相の多い)試料Sb3では低摩擦速度での耐摩耗特性は鋳造材やMn添加材に比べて大きく改善されるが、試料Sb6のように $\alpha_2$ 相の量が多い場合には摩耗特性の改善は見られず、一般にSb-rich相を含むにも係わらずSb添加材はMn添加材に比べて若干の耐摩耗性向上が認められるだけである。図V-2cは荷重20.6N、0.2m/sの時のSb添加材の摩擦面直下の層の電子顕微鏡写真である。写真右側では転位、写真左側では双晶が変形に関与したことが観察される。



図V-4 組織調整材の比摩耗量



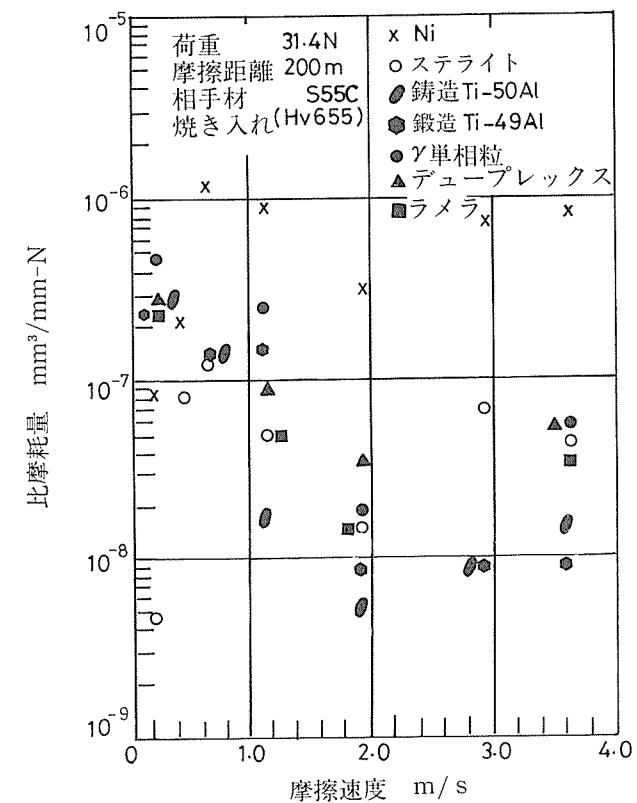
図V-5 Mn添加材及びSb添加材の比摩耗量

## V-3 考 察

図V-6に荷重31.4Nでの比摩耗量の摩擦速度依存性をステライト、Niと比較して示す。Niの比摩耗量は $3 \times 10^{-5}$ ~ $2 \times 10^{-7}$ (mm<sup>3</sup>/mm·N), 実用耐摩耗材ステライトの比摩耗量は $3 \times 10^{-7}$ ~ $2 \times 10^{-9}$ (mm<sup>3</sup>/mm·N)である<sup>9)</sup>。実験したTiAl基合金では铸造材も鍛造材も耐摩耗性は良好で、ステライトに匹敵する比摩耗量である。特に铸造材、鍛造材では1m/s以上の摩擦速度でステライトより良好な摩耗特性を示す。酸素濃度の高い铸造材は韌性が低く<sup>9)</sup>、通常構造材としては不適切である。しかし、耐摩耗材として用いる場合は支障ないことが示された。

TiAlの圧縮・引張変形は室温では双晶の運動、高温では転位の運動によるものであることが報告されている<sup>10)</sup>が、摩耗の場合の変形は室温でも転位の運動によるものであることが電子顕微鏡観察よりわかった。TiAl基合金の場合、通常のFe、Niなどと比べて転位の運動が直線的でフレキシビリティがなく、摩耗粒子発生の原因となる転位セル組織が形成されなかった。これが本合金系での高い摩耗特性の理由と考えられる。实用材ステライトにおいて部分転位の運動が観察され<sup>9)</sup>、摩耗粒子の原因となる転位セル組織が形成されなかったことに対応する。

組織調整材よりも铸造材や鍛造材の方が耐摩耗性は高い結果は粒径の違いによるものと考えられる。铸造材や鍛造



図V-6 各種材料の比摩耗量の比較

材の粒径は30~50μmで、組織調整材の粒径は200~600μmである。本実験に用いた大越式試験機のように回転接触している場合には、試験片の表面に疲労摩耗を生ずる<sup>11)</sup>。材料の結晶粒径が小さい程疲労破壊に対する抵抗が高い<sup>12,13)</sup>から耐摩耗性は高いと考えられる。

Sb添加材ではSb-rich相が多くても $\alpha_2$ 相の量が多いと耐摩耗性は低下した。これは、Sb添加材では摩擦面直下の変形に双晶の運動が関っている(図V-2c)ことに関係があると考えられるが、詳しいSb添加材の摩耗機構は明らかでない。

#### V-4 小括

鋳造材、鍛造材及び組織調整したTiAl基合金の摩耗特性を測定するとともに、摩擦面直下の組織の電子顕微鏡観察を行って摩耗機構をミクロの立場から検討した。また室温延性を改善するMnや硬化をもたらすSbを添加した場合の摩耗特性に及ぼす効果を調べた。

TiAlは実用の耐摩耗材料ステライトと同じオーダーの良好な耐摩耗性を示した。摩擦面直下の層の転位活動は局所的であり、直線状の転位が観察され、摩耗粒子の原因となる転位セル組織は形成されなかった。磨耗状態で形成する転位の挙動がTiAlの高い耐摩耗性をもたらすと考えられる。

Mn添加材では転位がたわみ易くなり、転位セル組織が形成される。この電顕観察は摩耗特性の低下に対応する。硬いSb-rich相を多く含むSb添加材では、特に低摩擦速度では耐摩耗性は向上したが、一般に硬いSb-rich相を含むにも係わらずSb添加材の耐摩耗性はMn添加材より若干の上昇が見られたにすぎない。摩擦面直下の層で双晶の運動が観察されたことと関連あると考えられる。

### VI 超高融点材料の耐熱衝撃特性

超高融点金属あるいはセラミックスは核融合炉のプラズマ対向材料あるいは電気絶縁材料の候補材として期待されている。本研究では電気絶縁材料としてアルミニーマグネシア複合化合物の軽水炉中の高温照射挙動を検討すると共に、プラズマ対向材料としてW、W-Re合金、Ta-10W合金等の超高融点金属やTi-B-Cで構成されるセラミックス複合化合物(TiC+TiB<sub>2</sub>+graphite)の耐熱衝撃特性について電子ビーム熱衝撃試験機を用いて調べた。

#### VI-1 アルミニナ基セラミックス材料の軽水炉中高温照射挙動

セラミックス材料は核融合炉の重照射環境下で期待され、アルミニナは核融合炉の電気絶縁材料として最有力の候補材である。しかし、動的照射効果による電気的特性の劣化を材料の改良により低減する必要がある。

##### VI-1-1 実験方法

a) 照射方法：照射は大洗のJMTRを使用し、中性子束は高速中性子( $E > 1\text{MeV}$ )で $1.5 \times 10^{18}\text{n/m}^2\text{s}$ 、熱中性子( $E <$

$0.6826\text{MeV}$ )で $2.4 \times 10^{18}\text{n/m}^2\text{s}$ である。また $\gamma$ 線のドーズレートは $5.3 \times 10^3\text{Gy/s}$ と推定される。照射期間は48時間(全出力)で、全高速中性子フルエンスは $6.2 \times 10^{24}\text{n/m}^2$ と見積もられる。

b) 供試材：高純度アルミニナ粉末及び高純度マグネシア粉末を機械的に混合し、真空中1073Kで5分間70MPaの圧力をホットプレスして $30\text{mm}\phi \times 2\text{mm}$ 厚さのディスクを作った。使用した粉末の粒径と主要不純物を表VI-1に示す。ディスクは次に1600Kの大気中で焼結された。アルミニナとマグネシアの化合物の重量の割合及び構造を表VI-2に示す。 $5 \times 5 \times 2\text{mm}^3$ の試料をディスクから採取し、照射用リグに収納してJMTRで照射した。

表VI-1 焼結に使用したアルミニナ及びマグネシア粉末の特性値

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
結晶粉径(um)	0.40	0.34
純度	99.99%以上	99.9%以上
不純物 (ppm)		
Si	17	211
Na	2	—
Mg	4	—
Al	—	222
Cu	1	—
Fe	13	40
Zn	—	135
Mn	—	42
Ca	—	17

表VI-2 焼結アルミニーマグネシアの組成及び構造

試料No.	1	2	3	4	5	6
組成 (重量比)						
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	100	100	100	100
MgO	0	0.5	1.0	95	100	105
構造	C* <sup>1</sup>	C	C	S* <sup>2</sup>	S	S

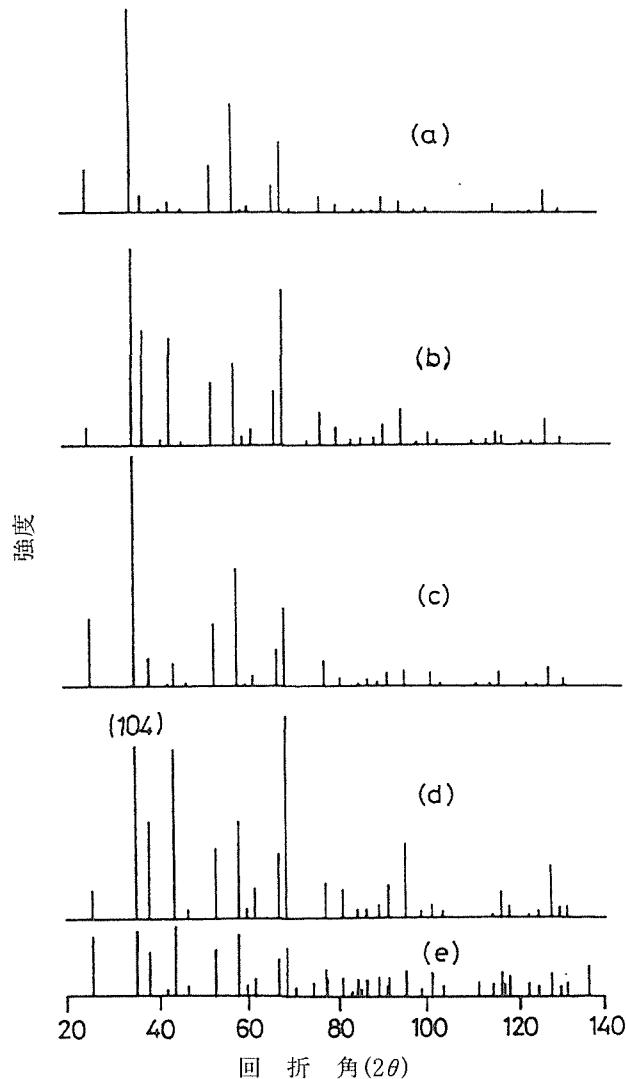
\* 1. C : コランダムアルミニナ

\* 2. S : スピネル MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

#### VI-1-2 結果及び考察

アルミニナ、アルミニナ-0.5%マグネシア及びアルミニナ-1%マグネシア(試料1, 2, 3)ではマグネシア相は検出されず、アルミニナのコランダム構造をとっていることがX線回折結果から判明した(図VI-1)。一方、試料4(アルミニナ過剰)、5(ほぼ化学量論組成)及び6(マグネシア過剰)はMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル構造をとっていた。これらの試料では極僅かのアルミニナコランダム構造も検出されたがマグネシア構造は検出されなかった。中性子照射は試料のX線回折パターンを大きく変えることはなかった。

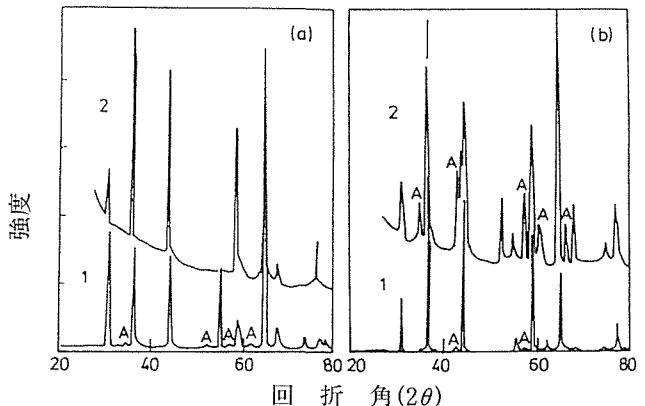
本実験で製造した焼結アルミニナコランダム構造は一般的傾向として優先方位を持っていて、図VI-1で(104)の回折ピークが最も強度が高い。しかし、照射後にこの傾向がなくなった。これは照射の過程で等方的再結晶が起こったためと考えられる。



図VI-1 焼結試料1, 2, 3のX線回折パターン  
a)No.1, b)No.2, c)No.3, d)等方性焼結アルミナ, e)アルミナ粉末回折パターン

焼結したスピネル構造材においてははっきりとした優先方位は認められなかった。またアルミナ過剰材及びマグネシア過剰材の照射材では55.7度の(422)ピークが非常に弱くなること以外に照射による大きなX線回折パターンの変化は無かった。(422)ピークが弱くなる原因は不明だが、ある種の結晶構造の変化を示しているのかもしれない。

これに反してほぼ化学量論組成のスピネルでは顕著な回折パターンの変化が見られた。図VI-2は $2\theta$ の範囲を30~80度にとった時の回折パターンを表す。照射後に44.5度の(400)回折ピークが3個に分離しているのが認められた。粉末回折パターンではこの回折角近傍でマグネシアの(400)ピークとアルミナの(113)ピークが存在しており、両ピーク共ピークのなかでは最大強度になる。従って、回折ピークの分離はアルミナコランダム相とマグネシア立方晶相が照射によりスピネル中に出現した証拠である。アルミナコランダムの他の回折ピークも弱いながら確実に存在していた。



図VI-2 非定量論組成(No.6)及び近定量論組成(No.5)スピネルの $2\theta=45^\circ$ 近傍でのX線回折パターンの変化  
a)No.6, b)No.5, 1: 焼結材, 2: 照射後

観察された回折ピークの分離はスピネルから単斜晶への変態とも考えられ、透過電顕観察でアルミナコランダムの存在を確認している。

相変化がほぼ化学量論組成の化合物ではっきり確認されたことは非化学量論組成は耐照射性の向上に役立つことを示しているものと思われる。

## VI-2 C-B-Ti系材料の耐熱衝撃性

C系材料は低原子番号元素で構成されていること及び高融点で熱伝導率が高いことからプラズマ対向材料としてJT60等の実験炉に使われていたし、現在計画中の新しい国際熱核融合炉(ITER)でも候補材料となっている。しかし、照射誘起昇華、水素同位体の高リテンション、高温での速い昇華速度、照射による熱伝導率の劣化等の不利な点もある。これら欠点解決の試みの一つとして本研究ではC, B, Tiの化合物を合成した。これは水素同位体のリテンション特性および耐熱衝撃性を向上させることを狙ったものである。合成された化合物は高熱流束による損耗に対して高い抵抗を示した。本研究では合成された化合物の熱的特性を調べると共に、JMTRで照射しそれらのswelling率を測定した。

### VI-2-1 実験方法

$10\mu\text{m}$ のグラファイト粉、 $0.15\mu\text{m}$ のB粉及び $10\mu\text{m}$ のTi粉末を乾式で機械的に混合し真空中 $1073\text{K}$ において $70\text{MPa}$ の一軸応力下で5分間プレスし、直径 $30\text{mm}$ 厚さ $1\sim 3\text{ mm}$ のディスクを製造した。一部の試料はこの後 $2273\text{K}$ 、Ar雰囲気中 $196\text{MPa}$ でHIP処理を行った。

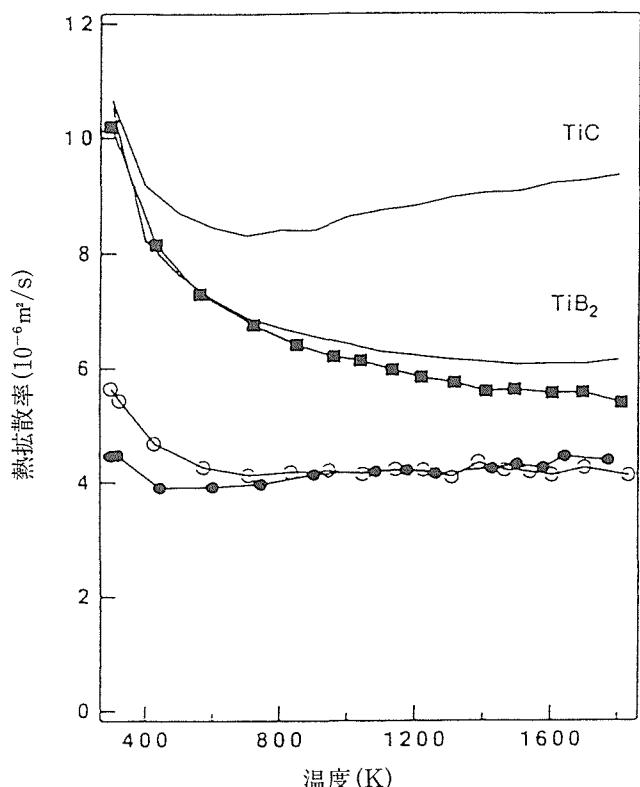
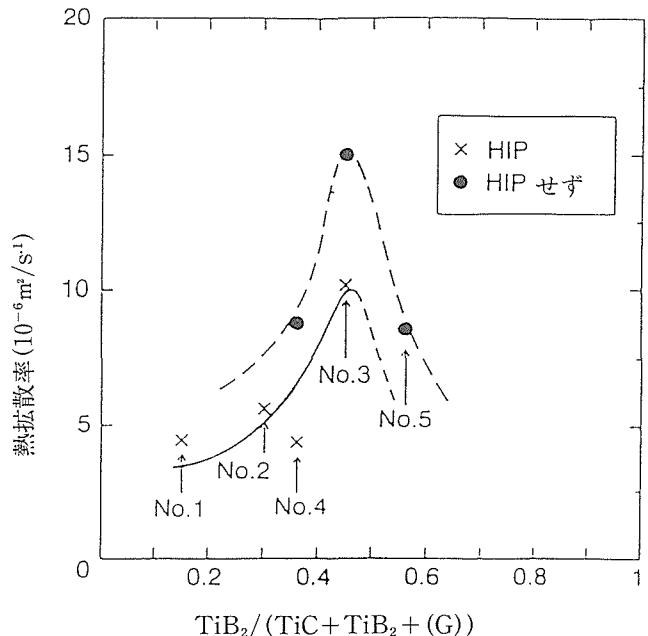
熱的特性については合成されたディスクから $6\text{ mm}\phi \times 0.5\sim 1\text{ mm}$ の試料を採取し、レーザーフラッシュ法により室温から $1800\text{K}$ までの熱拡散率を測定した。また $3.5\text{ mm}\phi \times 2\sim 3\text{ mm}$ の試料を採取し、JMTRで $623\text{K}$ 、48時間フル出力の条件下で照射した。熱中性子及び高速中性子束は $2.34 \times 10^{17}$ 及び $3.9 \times 10^{17}\text{n/m}^2\text{s}$ である。照射後体積の変化を測定したが、熱拡散率の測定は出来なかった。

## VI-2-2 実験結果及び検討

表VI-3は合成した化合物の組成比(at%)を示している。No.5にはTiC及び $TiB_2$ の外にグラファイトが存在している。図VI-3はHIP処理されたNo.1, No.2, No.3の試料の熱拡散率の温度依存性を表している。これらの試料は $4\sim10\times10^{-6}$ 及び $4\sim6\times10^{-6}m^2/s$ の熱拡散率を室温及び1200K近辺で持っている。TiCあるいは $TiB_2$ で表されている曲線は文献からのデータであるが、これらと比較して合成された化合物はほぼ同程度の値を室温で持っている。最近の高性能化されたグラファイトの熱拡散率は室温で $100\times10^{-6}m^2/s$ 程度になっているが、照射による劣化のため $5\sim7\times10^{-6}m^2/s$ まで落ちる。この値はNo.3より低くNo.1, 2と同程度である。図VI-4は室温の熱拡散率の組成依存性を表している。HIP材と非HIP材に差があり、組成的にはTiCと $TiB_2$ が1:1近辺で熱拡散率が最大になつ

表VI-3 X線回析で評価した合成化合物の各相の組成

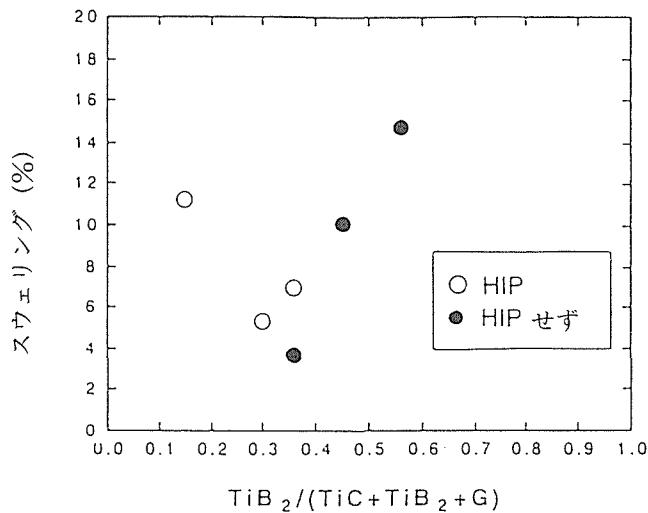
試料 No.	$TiB_2$	TiC	グラファイト
1	0.15	0.85	0
2	0.30	0.70	0
3	0.45	0.55	0
4	0.36	0.64	0
5	0.56	0.24	0.20

図VI-3 合成化合物と文献による TiC,  $TiB_2$  の熱拡散率の比較(●: No. 1, ○: No. 2, ■: No. 3)

図VI-4 化合物の室温での熱拡散率と化学組成の関係

ている。また、No.3の非HIP材は $15\times10^{-6}m^2/s$ の値を取り、TiC及び $TiB_2$ のそれよりも高い。このように高くなる可能性の一つとして一軸ホットプレスとその後の焼結による集合組織の発達が考えられる。一方HIP材では化合物が結晶化する場合等方的な圧力の存在で等方的になると思われる。逆にHIP材で低くなる原因としてHIP処理によりフォノンを散乱する何らかの欠陥を化合物に導入した可能性がある。蒸着TiCがArのような不活性ガスを内包することはよく知られている。本実験での化合物においてもHIP中にArが導入され、それが劣化を引き起こした可能性もある。そこで熱拡散率の劣化をArで満たされた空孔の存在を仮定してEuckenの式<sup>1)</sup>から評価してみた。もし空孔の熱伝導率がArの熱伝導率( $0.016W/m/K$ )と等しいとすると空孔の試料に対する熱伝導率の比はほぼ0である。そうするとHIP材の非HIP材の熱伝導率(熱拡散率)に対する比は $Pa$ を試料の空孔率とすれば、 $2(1-Pa)/(2-Pa)$ となる。もし $Pa=0.1$ であれば0.85となり、このような可能性も否定できない。

照射でできたswellingによる体積の変化を図VI-5に示す。swellingは組成比に依存して変化する。 $TiB_2/(TiC+TiB_2+G)=0.15$ のデータを無視すれば、 $TiB_2$ の量が多いほどswellingは大きくなる。Bは熱中性子との( $n, \alpha$ )反応によりHeを生成するのでBが多いほどswellingが大きくなるのは理解できる。これまでの合成したグラファイト-B系の結果では例えばグラファイト-10%Bにおいては1at%以上のHeが生成されるはずであるがswellingは小さかった。このことは合成されたグラファイト-B系の焼結性(緻密度)が小さいことが原因と思われる。実際、密度



図VI-5 化合物の化学組成とスウェーリングの関係

はC-B-Ti系では4~5であるのに対し、C-10%Bでは1.4であった。

照射による熱拡散率の変化については現在実験が進行している。

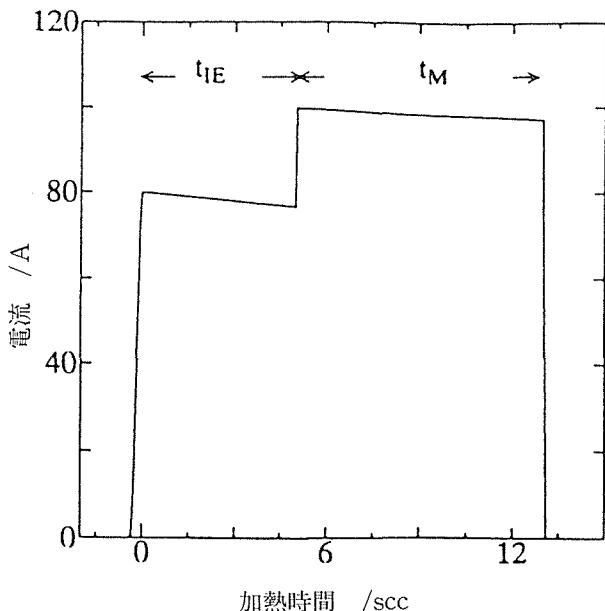
### VI-3 W及びW含有合金の熱衝撃特性

最近再びプラズマ対向材料として高原子番号材料に興味が集まっていることに鑑み、W、W-Re合金及びTa-10%W合金について熱衝撃試験を行った。Wは高融点を持ち、熱伝導率が高いのでプラズマ対向材料として有望視されているが、Wが中性子照射による核変換でReになることが一つのネックになると考えられている。そこで、W、W-5%Re、W-25%Re及びTa-10%Wについて電子ビーム熱衝撃試験機を用いて最大40秒までの保持時間で熱衝撃試験を行い、損傷量と金属組織変化の関連について検討した。

#### VI-3-1 実験方法

市販のW、W-5%Re、W-25%Re及びTa-10Wから直径20mmで厚さ1~10mmのディスクを採取し、熱衝撃試験用の試料とした。熱衝撃試験機は低エネルギー(40~50eV)で高電流(100~200A)電子ビームが取れるホローカソードタイプの試験機を使用した。ビーム径は13mmであり、初期熱負荷は23~24MW/m<sup>2</sup>である。熱負荷の最長持続時間を40秒とした。エロージョン、蒸発等の現象を解析するため試料電流及び試料温度を試験中連続して記録した。図VI-6は試料電流の例である。熱負荷後試料電流は一定値まで上昇し、溶融が始まるとさらに上昇しほぼ一定値に達した後わずかに減少していく、試験終了とともに急激に下がる。ここで溶融開始までの時間をt<sub>IE</sub>とし、溶融後試験終了までの時間をt<sub>M</sub>と置く。

試験終了後試料表面の損傷部分を探針装置で調べた。試料の表面あるいは断面を光学顕微鏡及び走査型電子顕微



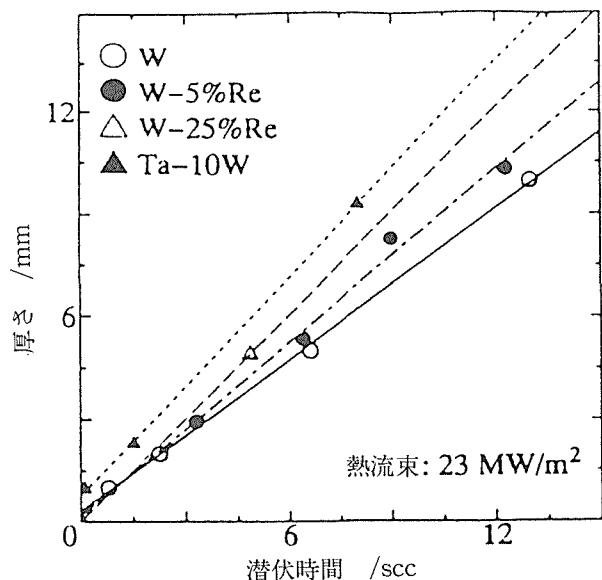
図VI-6 热衝撃試験中の試料電流の変化

t<sub>IE</sub>:溶融開始までの潜伏時間, t<sub>M</sub>:溶融時間

鏡で観察し、金属組織変化及び内部の損傷について検討した。また、試験前後の重量を測定し、蒸発損耗量を算出した。

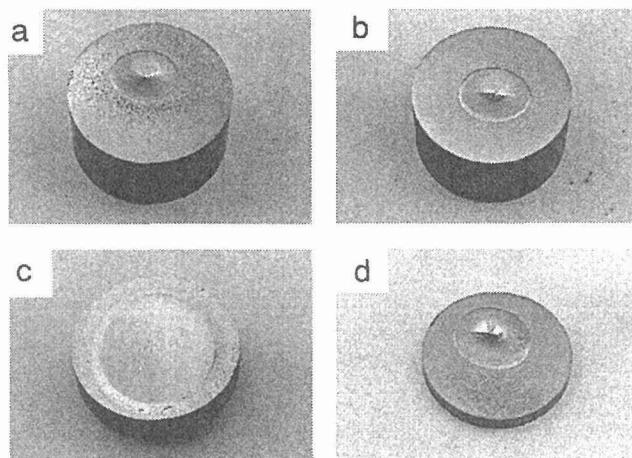
#### VI-3-2 結果の検討

図VI-7は4種の材料の溶融開始までの潜伏期間(t<sub>IE</sub>)と試料厚さの関係を示している。融点がそれぞれW:3695, W-5%Re:3573, W-25%Re:3333, Ta-10%W:3323Kであることを考慮すると、この図から厚みが同じであればt<sub>IE</sub>は融点の高い程長いあるいは同じt<sub>IE</sub>であれば融点の高い程薄くてすむということが出来る。また、直線の勾配もほぼ融点の順になっている。

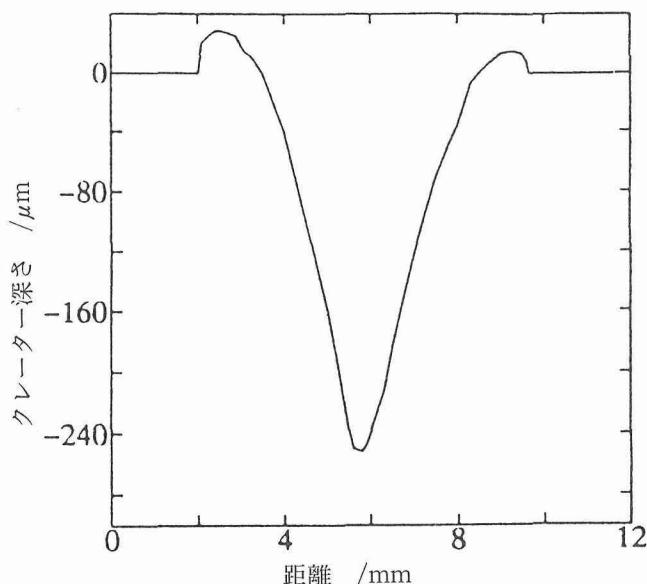


図VI-7 試料厚さと溶融開始までの潜伏時間との関係

試験後の試料表面を図VI-8に示す。損傷を受けていない部分には目で見えるクラックは存在しなかった。損傷部分はクレーター状で、W-25%Reではその面積が著しく大きかった。クレーターのプロファイルの例を図VI-9に示す。クレーターの縁に肩の部分があり、また底の部分が狭いのが金属の溶融損傷の特徴である。グラファイトでは肩は見られず、クレーターの底部は広くなっている。これは損耗の原因に依存する。金属では溶融と蒸発が損傷の原因であるが、グラファイトでは粒子の放出と蒸発がその原因となる。クレーター深さと溶融時間( $t_m$ )の関係を図VI-10に示す。図VI-10でW-5%Reのクレーター深さは溶融時間に比例して増大する傾向が、またWではある値で飽和する傾向が見られる。W-25%Re及びTa-10%WではW-5%Reの直線より正の方に大きく偏奇している。このことはW-25%



図VI-8 熱衝撃試験後の試料の表面状況  
a) W, b) W-5%Re, c) W-25%Re, d) Ta-10%W

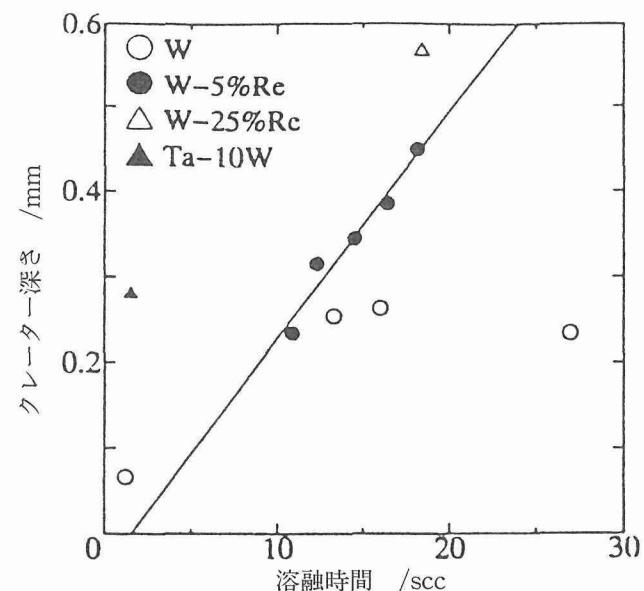


図VI-9 損耗領域でのクレーターのプロファイル

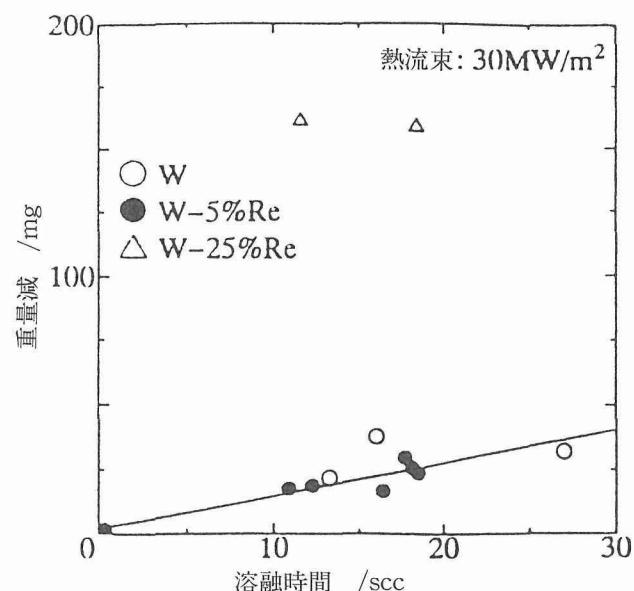
Re及びTa-10%Wの損傷がWやW-5%Reに比べて著しく大きいことを表している。損傷面積と溶融時間の関係でも同様の傾向が見られる。

図VI-11は溶融時間と重量減の関係を示している。ここではW及びW-5%Reはほぼ一直線上にある。それに対してW-25%Reのデータははるかに上にあり、蒸発損耗が著しく大きいことを物語っている。

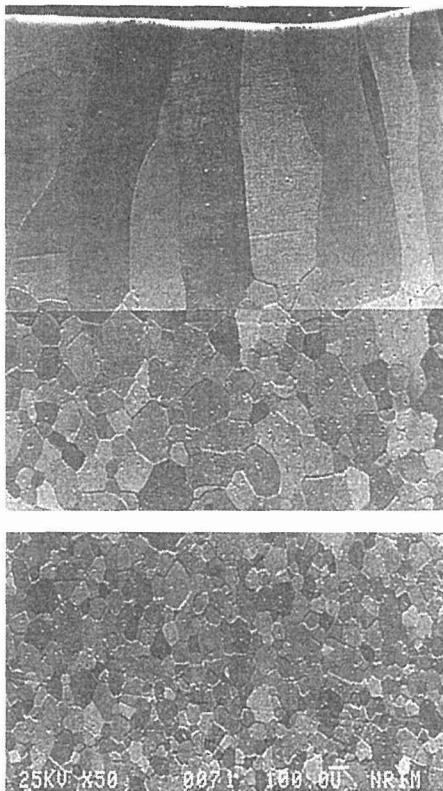
図VI-12, 13は試験後のWとW-25%Reのクレーター中央の縦断面組織写真を表している。クレーター底部では長い柱状晶が中心に向かって発達しており、またクレーター底部から試料底部に向かっても長い柱状晶が発達し、その下に粗大粒がまたその下に細かい再結晶粒が存在している。



図VI-10 クレーター深さと溶融時間の関係



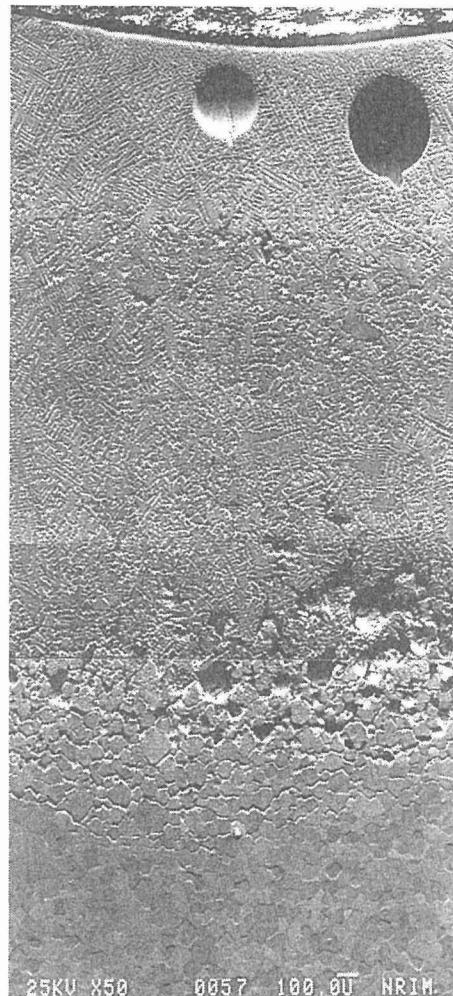
図VI-11 重量減と溶融時間の関係



図VI-12 W のクレーター中央部の縦断面組織写真

W-5%Reにおいてもほぼ同様の組織を示した。しかしクレーター底部でクラックが認められた。W-25%Reではデンライトが溶融部で生じ、その下に幾分粗い粒の層があり、その下に細かい再結晶粒が認められた。巨大な空孔がクレーター底部の直下にあり、また多数のクラックがデンライトと粗い粒の界面近傍に認められた。Ta-10%Wではクレーター底部の直下に巨大な空孔が認められたが、電解エッチでは金属組織を得ることが出来なかった。

W, Ta 及び W-26%Re の熱伝導率は2273Kでそれぞれ 96, 84及び62W/m/Kである。W-5%Re 及び W-25%Re は W-26%Re と同じ固溶体に属し、また Ta と W は全率固溶体を形成するので、これらのデータを使って W-5%Re, W-25%Re 及び Ta-10%W の熱伝導率を内挿法で推定した。得られた結果は W-5%Re : 89.6, W-25%Re : 64.1, Ta-10%W : 85.2W/m/Kとなった。従って熱伝導率は W が最も高く、W-25%Re が最も低く、W-5%Re と Ta-10%W はほぼ同じ熱伝導率を有しているということが出来る。これらのデータと融点の差から W が最も耐熱衝撃性に優れ、W-25%Re が最も劣っていることを説明できるだろう。特に W-25%Re では熱伝導率が低いため損耗面積が著しく大きくなり、そのため蒸発による重量減が大きくなつた。これらの結果は中性子照射により W が25%まで Re に核変換された場合高熱流束により著しい損傷を受けることを表している。



図VI-13 W-25%Re のクレーター中央部の縦断面組織写真

#### VI-4 小 括

- (a) 電気ヒーターを用いて温度制御照射を1073Kにおいて核分裂炉(JMTR)で行い、助剤を用いず高純度粉末から焼結されたアルミナーマグネシアセラミックスの照射後の構造を調べた結果、アルミナーマグネシアセラミックスでは再結晶と再構造化が生じていることが判明した。またほぼ化学量論組成のスピネル  $MgAl_2O_4$  では照射後アルミナ相とマグネシア相が現れた。
- (b) 高熱流束材料の開発のため C-B-Ti 系化合物を元素粉末のホットプレス及び高温での焼結により製造し、電子ビーム熱衝撃試験、熱拡散率の測定及び JMTR 照射による swelling 特性を検討した結果、以下の結論を得た。
  - 1) 化合物は TiC,  $TiB_2$  及びグラファイトから成っていた。
  - 2) 化合物は室温で  $3 \sim 15 \times 10^{-6} m^2/s$  の熱拡散率を有していた。化合物の内1種類は TiC あるいは  $TiB_2$  よりも良い熱拡散率を示した。このことは熱拡散率の改良が組

- 成あるいは製造方法で可能であることを示唆している。
- 3) swelling は比較的大きかった。またそれは B 量とともに増加の傾向にあった。
  - (c) 高融点金属である W, W-Re 合金及び Ta-10%W について熱衝撃試験を電子ビーム熱衝撃試験機で行った結果、以下の結論を得た。
    - 1) 溶融開始までの時間は試料の厚みとともに増加した。またそれらの勾配は材料の融点に依存した。
    - 2) 損耗面積あるいはクレーター深さと溶融時間のデータから高熱流束材料として W が最も優れており、W-25%Re が最も劣っていることが明らかとなった。
    - 3) W-25%Re では重量減が著しく大きかった。
    - 4) W から Re への核変換が25%までになると高熱流束下で W は大きな損傷を受けた。

## VII 結 言

新軽量耐熱材料として期待されている TiAl 基金属間化合物材料の各種特性の改善を目的に種々の研究を進めてきている。本研究テーマではこれらの研究の内、加工熱処理によるミクロ組織制御、引張延性に及ぼす環境効果、クリープ破断特性や耐磨耗特性について調べて以下の結果を得た。

- 1) 等軸粒組織、 $\alpha_2$ 相や BCC- $\beta$  相などを種々な形で含む  $\gamma$  粒組織、ラメラ組織など各種ミクロ組織に制御する基本となる組織である均一微細な粒状組織に制御するための高温での加工条件を、Ti-Al2元系および各種合金元素を添加した合金を用いて検討した。
- 2) 大気環境により室温延性が低下すること、室温から773 Kまでの温度上昇によっても引張延性が向上することを見い出した。
- 3) 1373K での高温ガス炉近似ヘリウム中での腐食から Ti-50.6Al は高温ガス炉高温構造部材として適用可能と考えられる。

Larson-Miller プロットから Ti-46Al は Inconel 617 合金と同じ以上の強いクリープ破断強度を 1173-1373K で有する。

- 5) 室温大気中耐磨耗性は耐磨耗性実用材料ステライトと同様であること、耐磨耗性の良否は磨耗痕下の層の転位組織と関係があることを見い出した。

この他プラズマ対向材料としてセラミックス複相材料や W 合金など超高温材料の耐熱衝撃性などについても調べた。

## 参 考 文 献

### 第1章

- 1) 橋本健紀、土肥春夫、笠原和男、辻本得蔵、鈴木朝夫：日本金属学会誌 54 (1990) 539. 橋本健紀他
- 2) 信木 稔：“金属間化合物素形材”，金属間化合物素形材加工調査委員会、素形材センター、(1994), p. 140, p. 72 (1994)

- 3) Y-W. Kim: Mat. Res. Soc. Symp., vol. 213, p. 777 (1991).

### 第2章

- 1) 信木 稔：“金属間化合物と材料”，日本材料科学会編、裳華房、(1995), P41.
- 2) 松田謙治：“金属間化合物素形材”，金属間化合物素形材加工調査委員会、素形材センター、(1994), p. 127.
- 3) 信木 稔：“金属間化合物素形材”，金属間化合物素形材加工調査委員会、素形材センター、p. 140, p. 72 (1994).
- 4) M. Nobuki and T. Tsujimoto: Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds, Ed. by O. Izumi, JIM, p. 451 (1991).
- 5) 信木 稔、橋本健紀、辻本得蔵：日本金属学会会報、30 (1991) 49.
- 6) 信木 稔：平成7年度研究発表会概要集、金属材料技術研究所、p. 8 (1996).
- 7) 信木 稔、中村森彦：日本金属学会春季大会講演概要集、p. 94 (1996-4).
- 8) M. Nobuki and T. Tsujimoto: ISIJ Int., 31 (1991) 931.
- 9) 信木 稔：“新素形材加工 Q&A”，松野健一、佐野利男編、日刊工業新聞、p. 19 (1993).
- 10) 信木 稔：“金属間化合物”，金属間化合物共同研究会編、日本金属学会、p. 285 (1996).
- 11) 信木 稔、池野進、中村森彦：“材料とプロセス”，6 (1993) 1582.

### 第3章

- 1) S.M.L. Sastry, H.A. Lipsitt: Proc. 4th Int. Conf. on Titanium, ed. by H. Kimura and O. Izumi, Met. Soc. AIME, vol. 2, p. 1231 (1980).
- 2) M.J. Blackburn and M.P. Smith: U.S. Patent No. 4,294,615 (1981).
- 3) M. Nakamura, K. Hashimoto and T. Tsujimoto: J. Mater. Res., 8 (1993) 68.
- 4) W.J. Chia and Y.W. Chung: Design Fundamentals of High Temperature Composites, Intermetallics, and Metal-Ceramics Systems, ed. by R.Y. Lin, Y.A. Chang, R.G. Reddy and C.T. Liu, TMS, p. 215 (1995).
- 5) K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, M. Nakamura, T. Tsujimoto and T. Suzuki: Proc. Int. Symp. "Intermetallic Compounds" JIMIS-6, p. 457 (1991).
- 6) V.K. Vasudevan, M.A. Stucke, S.A. Court and H.L. Fraser: Phil. Mag., 59 (1989) 299.
- 7) W. Wunderlich, Th. Kremser and G. Frommeyer: Acta Met., 41 (1993) 1791.
- 8) M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto, and T. Suzuki: Met. Trans. A, 25 (1994) 321.
- 9) C.T. Liu: Scripta Metall. et Mater., 27 (1992) 25
- 10) 妹尾剛明、中野貴由、馬越佑吉、日本金属学会春季大会講演概要集、p. 93 (1996).
- 11) 金属材料技術研究所研究報告集、p. 93 (1995)
- W.B. Pearson: The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley, p. 51, 68 (1972).

- 12) Z.W. Lu, ALEX Zunger and A.G. Fox: *Acta Metall. Mater.*, 42 (1994) 3929.
- 13) 川原晃, 市坪哲, 田中克志, 小岩昌宏: 日本金属学会春季大会講演概要集, p.93 (1996).
- 14) 太刀川恭治: 私信  
第4章
- 1) A. Rahmel and P.J. Spencer: *Oxid. Met.*, 35 (1991) 53.
  - 2) W.J. Quadakkers and H. Schuster: *Nucl. Technol.* 66 (1984) 383.
  - 3) H. Hindam and D.P. Whittle, *Oxid. Met.*, 18 (1982) 245.
  - 4) M. Es-souni, A. Bartels and R. Wagner: *Stru. Intermetal.*, (1993) 335
  - 5) B.D. Worth, J.W. Jones and J.E. Allison: *Mater. Trans. A*, 26A (1995) 2961.
- 第5章
- 1) T. Sasada, S. Ban, S. Norose and T. Nakano: *Wear*, 159 (1992) 191.
  - 2) C.L. Chu and S.K. Wu: *Scripta Met.*, 33 (1995) 139.
  - 3) 橋本健紀、土肥春夫、笠原和男、辻本得蔵、鈴木朝夫: 日本金属学会誌 54 (1990) 539.
  - 4) I.I. Garbar and J.V. Skorin: *Wear*, 51 (1978) 327.
  - 5) J.P. Hirth and D.A. Rigney: *Wear*, 39 (1976) 133.
  - 6) K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, E. Abe and M. Nakamura: *Gamma Titanium Aluminides*, edit. by Y.-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, p. 761 (1995).
  - 7) 佐久間信夫, 三井達郎, 倉部兵次郎, 辻本得蔵: *鉄と鋼*, 78 (1992) 680.
  - 8) S. Ikeno, I. Siota, M. Nobuki and M. Nakamura: *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 4401.
  - 9) T. Kawabata, T. Tadano and O. Izumi: *Scripta Met.*, 22 (1988) 1725.
  - 10) Maria A. Morris: *Phil. Mag.*, A68 (1993) 237.
  - 11) S. Ramanathan and V.M. Radhakrishnan, *Wear*, 45 (1977) 323.
  - 12) 細見政功, 前田尚志, 岡田稔, 大浜信一: 日本金属学会春季大会講演概要集, p.193 (1995, 4月).
  - 13) T. Turnbull and E.R. de los Rois: *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, 18 (1995) 1355.
- 第6章
- 1) A. Euken: *Ceram. Abstr.*, 11 (1932) 576.
- ## 研究発表
- (口頭)
- 1) 高融点元素添加 TiAl 基合金の高温強度, 信木 稔, 中村森彦, 日本機械学会講演会論文集 (2), (1996-4), p.167.
  - 2) 再結晶 TiAl 基合金の機械的性質におよぼすグレイン・アスペクト比の影響, 信木 稔, 中村森彦, 日本金属学会春季大会講演概要集, (1996-3), p.94.
  - 3) 軽量耐熱構造用 TiAl 基合金の加工プロセス, 信木 稔, 北陸技術交流テクノフェア, (1995-10).
  - 4) 固溶強化 TiAl 基合金のミクロ組織と機械的性質, 信木 稔,
- 池野 進, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会概要集, (1995-4), p.190.
- 5) TiAl 基合金の高温変形と超塑性, 信木 稔, 第10回金属間化合物共同研究会, (1994-11).
  - 6) TiAl 系金属間化合物の組織と力学的特性, 中村森彦, 熊谷達夫, 日本機械学会全国大会(1994-8).
  - 7) TiAl 基合金の環境脆化, 中村森彦, 第10回金属間化合物共同研究会, (1994-11).
  - 8) チタン・アルミニ基軽量耐熱金属間化合物材料の研究開発の現状, 中村 森彦, 石川サイエンスフォーラム(1995-11).
  - 9) 金属間化合物の水素脆性, 中村森彦, 日本金属学会「金属と水素」研究会, 1996. 6.
  - 10) TiAl 基合金の引っ張り特性に及ぼす温度の影響, 橋本健紀, 梶原節夫, 菊池武不児, 中村森彦, 日本金属学会春期大会, 1994. 3.
  - 11) Ti-Al 金属間化合物の高温ガス炉近似 He 中1373K 時効による表面及び内部組織変化, 武藤功, 田辺龍彦, 中村森彦, 金属学会, 1993. 10.
  - 12) Ti-46at%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす環境効果, 武藤功, 田辺龍彦, 中村森彦, 芦田喜郎, 金属学会, 1994.
  - 13) Ti-46at%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす結晶粒径の影響, 武藤功, 田辺龍彦, 中村森彦, 金属学会, 1995. 4.
  - 14) Effect of Environment and microstructure on the Creep Rupture Behavior of TiAl Alloy Ti-46Al, T. Tanabe, I. Mutoh and M. Nakamura, 7th Int. Conf. Mech. Behav. of Mater. (ICM7), The Haag, 1995. 6.
  - 15) Effect of Microstructure on the Creep Rupture Properties of Ti-46at%Al at 1273 K, T. Tanabe, I. Mutoh and M. Nakamura, Int. Sympo. on Advanced Mat. and Technol. for the 21 Century, Honolulu, 1995. 12.
  - 16) Ti-49at%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響, 武藤功, 川野豊, 田辺龍彦, 中村森彦, 機械学会, 1996. 4.
  - 17) 鋳造および鍛造した TiAl 金属間化合物の耐摩耗性, 池野進, 信木稔, 中村森彦, 日本金属学会秋期大会, 1994. 10. 講演概要集, p. 114.
  - 18) 組織調整した Ti-49%Al 金属間化合物の摩耗特性, 池野進, 信木稔, 中村森彦, 日本金属学会春期大会, 1995. 4. 講演概要集, p. 301.
  - 19) Ti-Al-Mn 及び Ti-Al-Sb 金属間化合物の摩耗特性, 池野進, 信木稔, 中村森彦, 日本金属学会春期大会, 1996. 3. 講演概要集, p. 109.
  - 20) Thermal Shock Behavior of Metal-Ceramics Mixtures for Ultrahigh Temperature Use, M. Fujitsuka, I. Mutoh, H. Nagai, and T. Tanabe, Makuhari, SAMPE Sympo. 1993. 12.
  - 21) High Heat Load Test on Tungsten Containing Alloys, M. Fujitsuka, I. Mutoh, T. Tanabe and T. Shikama, Int. Conf. on Fusion Reactor Mater. (ICFRM7), Russia, 1995. 9.
  - 22) Thermal Shock Resistance of Ti and B Doped Graphite, M. Fujitsuka, I. Mutoh and T. Tanabe, 12th Japan-

Korea Seminar on Ceramics, Tsukuba, 1995. 12.  
(誌上発表)

- 1) 金属間化合物の塑性と加工, 信木 稔, “金属間化合物と材料”, 日本材料学会編, 豊華房, (1996), p.41.
- 2) TiAl基合金の高温変形と超塑性, 信木 稔, “金属間化合物—新高温構造材料としての可能性ー”, 金属間化合物共同研究会編, 日本金属学会 (1996), p.285.
- 3) 構造用金属間化合物の特性と成形性, 信木 稔, “金属間化合物素形材”, 金属間化合物素形材加工調査委員会編, 素形材センター, (1964), p.72.
- 4) 金属間化合物の成形加工プロセス, 信木 稔, “金属間化合物素形材”, 金属間化合物素形材加工調査委員会編, 素形材センター, (1994), p.140.
- 5) High Temperature Mechanical Properties of Vanadium Alloyed  $\gamma$ base Titanium-Aluminides, M. Nobuki, D. Vanerschuren and M. Nakamura, Acta Metal. Mater., 42 (1994), p.2623.
- 6) Environmental Effect on Room Temperature Ductility of Isothermally Forged TiAl Base Alloys, M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto, and T. Suzuki, Met. Trans. A, 25 (1994) 321.
- 7) 金属間化合物, 中村森彦, 化学経済, 41-13(11月号) (1994) 124.
- 8) TiAl系金属間化合物の環境脆化, 中村森彦, “金属間化合物—新高温構造材料としての可能性ー”, 金属間化合物共同研究会編, 日本金属学会, (1996), p.169.
- 9) Fundamental Properties of Intermallic Compounds, M. Nakamura, MRS Bulletin, XX-8 (1995) 33.
- 10) Effect of Temperature on Tensile Properties of TiAl Base Alloys, K. Hashimoto, S. Kajiwara, T. Kikuchi and M. Nakamura, Scripta Metall. et Mater., 32 (1995) 417.
- 11) Corrosion Behavior of Single Phase Titanium-Aluminum Alloy in an Impure Helium Environment, I. Mutoh, K. Homma, T. Tanabe, and M. Nakamura, J. Nucl. Mater., in press.
- 12) Wear properties of oxide dispersion strengthened nickel alloys: S. Ikeno, I. Siota, M. Nobuki, and M. Nakamura, J. Mater. Sci. 30 (1995) 4401.
- 13) Wear properties of TiAl intermetallic compounds: S. Ikeno, Y. Imai, Y. Shinohara, M. Nobuki, and M. Nakamura, J. Mater. Sci. 投稿予定
- 14) Wear properties of TiAl-Mn and TiAl-Sb intermetallic compounds: S. Ikeno, Y. Imai, Y. Shinohara, K. Hashimoto, and M. Nakamura, J. Mater. Sci. 投稿予定
- 15) Thermal Shock Behaviour of Metal-Ceramics Mixtures for Ultrahigh Temperature Use, M. Fujitsuka, I. Mutoh, H. Nagai and T. Tanabe, Proc. 3rd Japan Int. SAMPE Sympo., “Advanced Materials”-New Process and Reliability-, edit. by T. Kishi, N. Takada and Y. Kagawa, p. 641 (1993).
- 16) High Temperature Irradiation of Alumina - Base Ceramic Materials in a Water Cooled Fussion Reactor, T. Shikama, T. Narui, T. Kayano, H. Sagawa, T. Tanabe and M. Fujitsuka, “Effect of Radiation on Materials: 16th International Symposium” ASTM STP 1175, edit. A.S. Kumar, D.S. Gelles, R.K. Nanstad, and E.A. Little, p. 1255 (1994).
- 17) Irradiation Behavior of Carbon-Boron-Titanium Materials, T. Tanabe, M. Fujitsuka, H. Shinno and T. Shikama, ibid. p. 1283.
- 18) High Heat Load Test on Tungsten and Tungsten Containing Alloys, M. Fujitsuka, T. Tanabe, I. Mutoh, and T. Shikama, J. Nucl. Mater., in press.
- 19) Thermal Shock Resistance of Ti and B Doped Graphite, M. Fujitsuka, I. Mutoh and T. Tanabe, Proc. 12th Japan-Korea seminar on Ceramics, Tsukuba, Dec. '95, p. 311.

### 特許

- 1) TiAl基合金: 信木 稔, 橋本健紀, 中村森彦, 特開平07-188816 [平成7年7月25日]

# 超強磁場によるワイドギャップ半導体のキャリア有効質量に関する研究

総合研究

第4研究グループ<sup>†</sup>

押切光丈, 竹端寛治, 木戸義勇, 青木晴善,

強磁場ステーション

井上廉, 浅野稔久

平成7年度

## 要 約

ワイドギャップ系の半導体の中には、新しい応用分野を開き得る多彩な機能を潜在するものが多い。ワイドギャップ系半導体が有する機能を生かしたデバイスの実現のためには、それらの結晶構造、電子構造そして光学・輸送特性の間の相関関係の系統的解明を目指した基礎研究が重要である。本研究の目的は、強磁場を利用したサイクロトロン共鳴法により、これらの物質のバンドエッジ周辺の電子構造を解明し、キャリアの有効質量等を決定することであり、また、その観測技術を確立することにある。我々は、遠赤外レーザーやガス発振器による波長 $119\mu\text{m}$ から $1500\mu\text{m}$ の遠赤外線からミリ波領域の電磁波と、超伝導マグネットや巻き線型のパルスマグネットにより発生される強磁場を使用することにより、キャリアの緩和時間が十分長い場合、比有効質量にして5程度まで観測可能なサイクロトロン共鳴観測システムを構築した。さらにこれらの装置を使用して、ワイドギャップ系半導体であるn-GaPおよびn-ZnOのサイクロトロン共鳴を観測した。サイクロトロン共鳴を観測すると同時にランダウレベルの理論解析も並行して行い、これまで曖昧であったn-GaPの伝導帯の底部の電子構造の詳細を明らかにした。一方、有効質量について報告値にばらつきのあるn-ZnOのおよその有効質量も明らかにした。

## 1 緒 言

ワイドギャップ系半導体は可視あるいは紫外領域の半導体レーザ、各種表示デバイス、また、表示デバイスや太陽電池の電極材料等として応用できる重要な物質群である。半導体レーザを例に挙げれば、以前は光ファイバー通信への応用から近赤外半導体レーザの開発が主流であったが、最近では可視域での表示用デバイスや、高密度光記録や高密度集積回路フォトリソバターニングへの応用を狙った紫外域の半導体レーザの開発が行われつつある。こうしたデバイス開発のステップは、(1)必要とされるデバイス機能の原理の提案、(2)それを実現するためのデバイス設計、(3)デバイス製作技術の確立、である。(1)に対しては、社会的要請を見抜く深い洞察力と質の高いデバイスセンス、そして幅広い科学的知識が必要であり、(2)の段階では、材料物質の電子構造などの基礎的なデータや第一原理的計算設計技術が重要となる。(3)では、結晶の製造や微細加工のための、結晶成長モデルや反応素過程の追跡技術、第一原理的なシュミレーション技術が必要となる。本研究は、こうした要請に「強磁場を利用するという立場」から応えようというものであり、主に(2)のステップで重要なワイドギャップ系半導体材料のバンド端周辺の電子構造を明らかにすることをその目的としている。また、これを

通じて、物質の結晶構造、電子構造そして光学・輸送特性の間の相関関係の系統的解明を目指し、デバイス材料の選択指針に役立てようというものである。半導体デバイスの設計にとって、キャリアの有効質量は必要不可欠な極めて重要な量である。これはバンド端周辺の電子構造が分かれれば決定できる量であり、逆にキャリアの有効質量からバンド構造についてある程度把握できる。キャリアの有効質量を測定する方法にはいくつかあるが、最も直接的な方法がサイクロトロン共鳴法である。そこで本研究では強磁場を利用したサイクロトロン共鳴システムを構築することにより目的的遂行を目指した。初期的な実験として、ワイドギャップ系半導体のn-GaPおよびn-ZnOのサイクロトロン共鳴を観測し、n-GaPの伝導帯の底部の電子構造の詳細や、n-ZnOのおよその有効質量を明らかにした。ここでは、開発したサイクロトロン共鳴システムの概要とそれを使用して得た実験結果等について報告する。

## 2 サイクロトロン共鳴観測装置

### 2.1 はじめに

サイクロトロン共鳴法は、磁場中に置かれた物質中のサイクロトロン運動をしているキャリアに、電磁波（光）をあて、サイクロトロン運動と電磁波の周期が一致したときの共鳴現象（例えば、共鳴光吸収など）を観測するもので

ある。電磁波の共鳴角周波数を  $\omega$ , 共鳴磁場を  $B$ , キャリアの有効質量を  $m$ , 電子の素電荷を  $-e$ , とすると

$$m = eB/\omega \quad (1)$$

という関係が成り立つ。また、キャリアの緩和時間（キャリアが散乱されずにサイクロトロン運動をしていられる時間）を  $\tau$  とすれば  $\omega\tau$  が大きいほど共鳴は鋭くなり、測定はやり易くなる。したがって、測定対象の多様性に対応するために、広範囲な波長の光と強磁場が必要となる。

## 2-2 磁場発生装置

共鳴磁場を高くすることにより、キャリアの緩和時間が短い試料の測定や、大きな有効質量のキャリアを測定することが可能となる。したがって、測定対象の多様性を考慮すると高磁場発生技術が重要である。現在水冷マグネットによる定常磁場は30テスラであり超伝導マグネットでは21テスラ程度である<sup>1)</sup>。一方、パルス磁場を使用すれば、数百テスラから千テスラ程度を発生することも可能である。しかし、これらの高磁場はクネール法や爆縮法等により発生されるため、測定の度に試料は破壊されるし、磁場発生時間がマイクロ秒のオーダーであるため測定波長によっては光検出が技術的に難しいといった問題があり、サイクロトロン共鳴用の磁場発生法として必ずしも適当ではない場合がある。本研究ではこれらを考慮し、最高磁場が数十テスラ程度の巻き線型パルスマグネットを使用した。磁場の立ち上がり時間は約4ミリ秒程度である。巻き線には、大きなフープ応力に耐えられる銅銀合金線材を使用している。マグネットの有効口径は17mmであり、液体窒素で冷却して使用される。試料は外径16mmのヘリウム冷却式クライオスタッフ内にセットされマグネットに挿入される。マグネットの振動をクライオスタッフや光学系に伝えないようにするため、クライオスタッフとマグネットとの接触は避けている。また、ガン発振器を使用した低エネルギー領域のサイクロトロン共鳴では、機械的な振動によるノイズがほとんどないこと、試料空間を大きくとれることから温度制御を正確に行い易いこと、また、共鳴磁場自体も比較的小さくて済むこと等の理由から、最大磁場約14Tの超伝導マグネットを使用している。

## 2.3 光学系

半導体中のキャリアの緩和時間や複雑なバンド構造の解明に対応するためには共鳴波長を幅広く用意しておく必要がある。また試料のバルク的物性を知るには試料からの反射光ではなく透過光の測定が重要である場合が多いが、光透過率の低い試料にも対応出来るように光強度が大きいことが望まれる。さらに共鳴測定時間内で光強度が十分安定であることが必要である。我々は以上を考慮して、光源としては炭酸ガスレーザ励起式遠赤外レーザとガン発振器を導入した。炭酸ガスレーザ励起式遠赤外レーザは利得媒

質ガスを炭酸ガスレーザで励起することにより遠赤外線を得るものである。したがって、利得媒質ガスを変えることにより広い範囲で発振波長を選択できる。一方、ガン発振器はガンダイオードを発振させてミリ波領域の電磁波を得るもので、発振波長は遠赤外レーザ発振波長領域より長波長領域にある。遠赤外レーザに比べ取り扱いが容易で、発振器の温度を一定に保つことにより、光強度を長時間にわたって一定に保つことができる。表1にこの研究で導入した遠赤外レーザのこれまで発振を確認した遠赤外線の発振波長や出力強度およびガン発振器のスペックを列挙する。光検出器は波長200μm程度までの短波長領域ではGaドープ型Geフォトコンダクターを使用し、それより長波長領域ではInSbホットエレクトロンボロメーターを使用している。光の導波には光損失の比較的少ない真鍮製のライトパイプを用いているが、パルス磁場にさらされる部分はキプロニッケル製のパイプを用いている。これは低温でのキプロニッケルの電気抵抗率が真鍮に比べて大きいため、パルス磁場発生時にパイプにかかる電磁力を小さくでき、パイプの変形や振動を防ぐことが出来るからである。しかしキプロニッケルは反射率が真鍮比べて低いため、光損失が若干増えるという問題がある。なお装置の概略は図1および図2に示す。これらにより、キャリアの緩和時間が長ければ、比有効質量にして5程度まで観測可能なサイクロトロン共鳴観測システムが構築された。

## 3 n-GaP のサイクロトロン共鳴

### 3.1 はじめに

結晶構造が閃亜鉛構造をとるGaPの伝導帯の底部はX点近傍にあるが、結晶構造に反転対称性がないために、その構造はX点近傍に二つの極小点を持った”駱駝のこぶ構造(アレー状構造とも)”をとる可能性がある。しかし、この物質が可視域の発光デバイスなどにも応用される重要な物質であるにも関わらず、その詳細はまだ必ずしも明らかになってはいない。もし駱駝のこぶ型のポテンシャルを形成するすれば、低エネルギー領域におけるキャリアの二つのサイクロトロン軌道は一つのエネルギー状態に縮退しているが、磁場が増加してサイクロトロン軌道エネルギーがこぶの高さを越えて二つの軌道が融合するとその縮退が解け、ランダウレベルが分裂するという興味深い磁気ブレークダウン現象が観測出来るはずで、この現象を詳しく観測することにより、駱駝のこぶ構造の詳細を決定できる。したがって、この電子構造決定のためには駱駝のこぶと同程度かそれ以下の高さの低エネルギー領域のサイクロトロン共鳴の観測が望まれる。これまでになされたn-GaPのサイクロトロン共鳴エネルギーは10.45 meV, 3.68 meVであり、理論的に推定されていた駱駝のこぶの高さよりも大きい。そこで我々は、より低エネルギー領域のサイクロトロン共鳴を観測することにより、この構造の詳細を調べた。

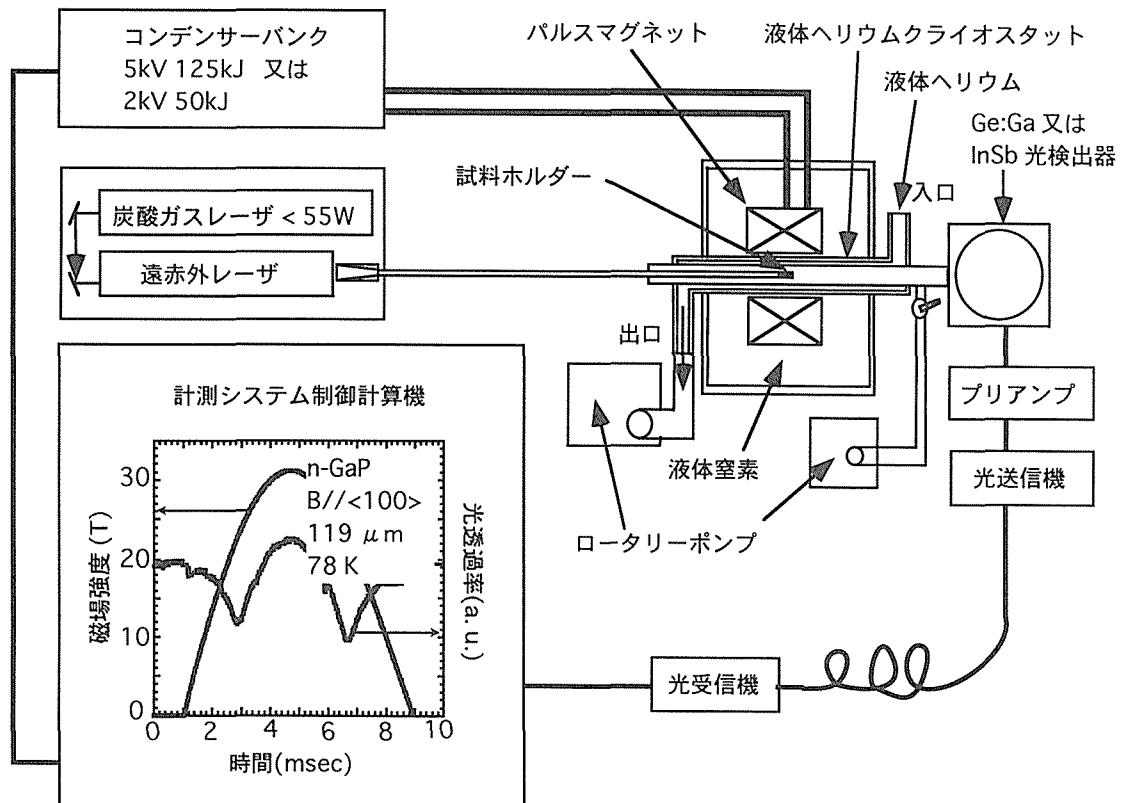


図1 パルスマグネットを使用したサイクロトロン共鳴観測装置の概略図

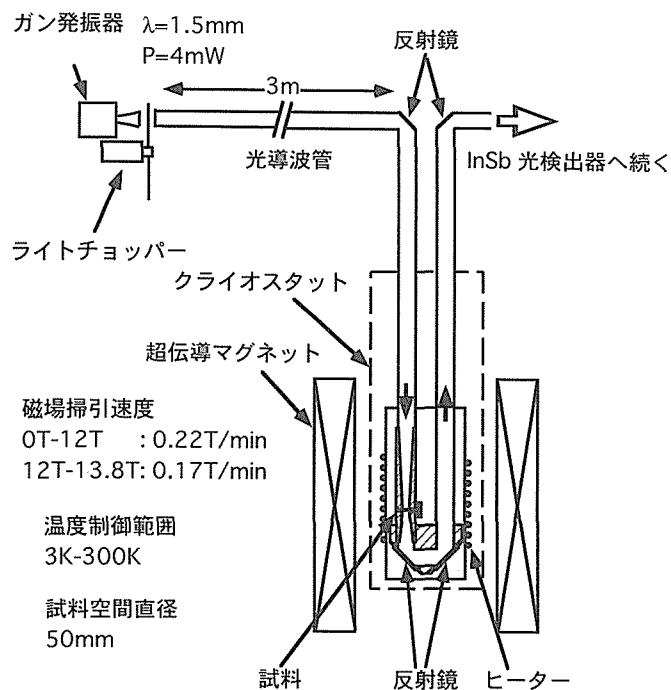


図2 超伝導マグネットを使用したサイクロトロン共鳴観測装置の概略図

表1 遠赤外およびミリ波ライン一覧表

発振波長(μm)	利得媒質ガス	超越ライン	光出力強度(mW)	リップルノイズ(% p-p)	デバイス
119	CH <sub>3</sub> OH	9P36	150	—	FIR
184	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9R32	150	0.5	FIR
215	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	9R34	100	0.2	FIR
394	HCOOH	9R18	40	1.0	FIR
419	HCOOH	9R22	30	—	FIR
433	HCOOH	9R20	40	1.0	FIR
513	HCOOH	9R28	20	1.0	FIR
690	<sup>13</sup> CD <sub>3</sub> I	10P10	20	0.2	FIR
806	<sup>13</sup> CD <sub>3</sub> I	10P12	4	0.4	FIR
1222	<sup>13</sup> CH <sub>3</sub> F	9P32	1	—	FIR
1500	—	—	4	—	GD

注) FIR は遠赤外レーザ, GD はガン発振器を意味する。

### 3. 2 n-GaP の伝導帯の有効ハミルトニアンとランダウレベル構造

Lawaetz は Si と GaP との比較に基づいて GaP の伝導帯の駱駝のこぶモデルを提案した<sup>2)</sup>。図3-(a)に示すように、Si のバンド構造は二つのバンドが X 点で縮退していく伝導帯の極小点は僅かに X 点からずれている。このずれのためエネルギー分散構造式に k 線形項が加わることになる。一方 GaP では結晶構造に反転対称性がないために Si の X 点における二重縮退は解かれ、X<sub>1</sub> と X<sub>3</sub> の二つのバンドになる(図3-(b))。その結果、伝導帯の底周辺の等エネルギー面はその主軸が Γ-X 軸に沿うアレー状の構造をとり、ブリルアンゾーン内に 3 種類の主軸方向のアレー状等エネルギー面が存在することになる。伝導帯の底部周辺のエネルギー構造は k 線形項を摂動として取り入れた有効ハミルトニアンを対角化することにより得られる。磁場を加えた場合は、有効ハミルトニアンの各要素を磁場の関数として表現し対角化する。固有関数は調和振動子関数の線形結合として表され、対角化の際求められる固有値がランダウエネルギーとなる。GaP の伝導帯の有効ハミルトニアンを (2) 式に示す。

$$H = \begin{bmatrix} X_1 & X_3 \\ Ak_{\perp}^2 + Bk_{\parallel}^2 - \frac{\Delta}{2} & Ck_{\parallel} \\ Ck_{\parallel} & Ak_{\perp}^2 + Bk_{\parallel}^2 - \frac{\Delta}{2} \end{bmatrix} \quad (2)$$

ここで  $k_{\parallel}$  と  $k_{\perp}$  はそれぞれ <100> 方向の波数成分とそれと垂直な波数成分を表す。 $\Delta$  は X 点における X<sub>1</sub> バンドと X<sub>3</sub> バンドとのエネルギー差であり、 $A = \frac{\hbar^2 m_1}{2}$ ,  $B = \frac{\hbar^2 m_3}{2}$  は有効質量パラメーターを反映したパラメーターである。また、C は k 線形項の大きさを表すバンドパラメーターである。X<sub>1</sub> バンドのエネルギーは式 | H-E(k) | = 0 を直接解いて、

$$E(k) = Ak_{\perp}^2 + Bk_{\parallel}^2 - \left\{ \left( \frac{\Delta}{2} \right)^2 + C^2 k_{\parallel}^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

となる。<100> 軸上の伝導帯極小位置は

$$k_m = \frac{C}{2B} \left\{ 1 - \left( \frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

となる。ただし、

$$\Delta_0 = \frac{C^2}{B} \quad (5)$$

ここで  $\Delta \leq \Delta_0$  の条件が満たされたとき、伝導帯の底部は駱駝のこぶ構造を持つことになり、そのこぶの高さは

$$\Delta E = \frac{\Delta_0}{4} \left( 1 - \frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^2 \quad (6)$$

となる。そして、 $k_{\parallel} = k_m$  における極小点での見かけの有効質量  $m_{\parallel}$  は

$$m_{\parallel} = m_1 \left( 1 - \left( \frac{\Delta}{\Delta_0} \right)^2 \right)^{-1} \quad (7)$$

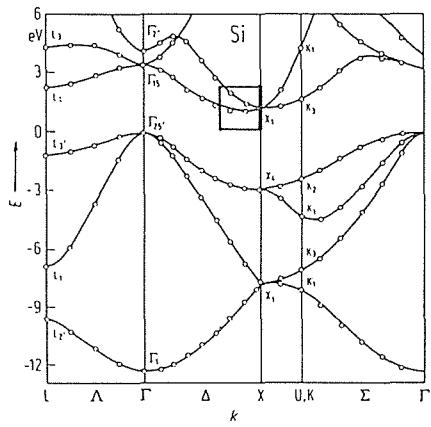
となる。したがって、 $m_{\parallel}$  は  $\Delta/\Delta_0$  が 1 に近いとき  $m_1$  よりはあるかに大きな値をとることになる。次に磁場がアレー状等エネルギー面の主軸に垂直に加わっているときのランダウレベル構造を求める。(2) 式に

$$k_x = \left( \frac{eB}{2h} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{4}} (a^+ + a) \quad (= k_{\parallel}) \quad (8)$$

$$k_z = \left( \frac{eB}{2h} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{B}{A} \right)^{\frac{1}{4}} (a^+ - a) \quad (9)$$

を代入して有効質量方程式

(a) Si



(b) GaP

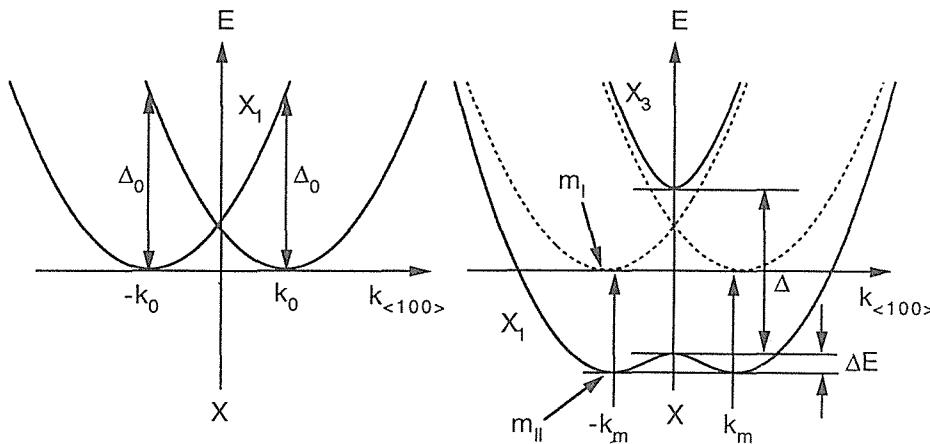
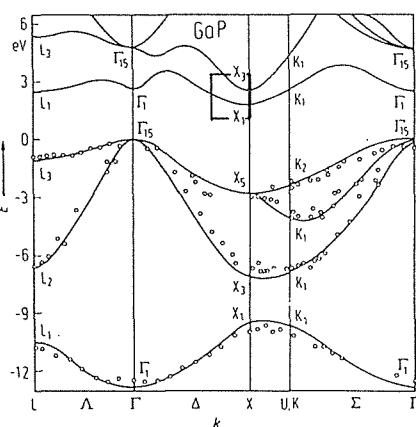


図3 Si と GaP のバンド構造の概略と伝導帯底部の構造の比較(a) Si, (b) GaP。下図は、それぞれのバンド構造の全体を表した上の図の四角枠内を拡大した概念図である。

$$\begin{pmatrix} \hbar\omega_c \left( a^+ a + \frac{1}{2} \right) - \frac{\Delta}{2} & \eta(a^+ + a) \\ \eta(a^+ + a) & \hbar\omega_c \left( a^+ a + \frac{1}{2} \right) + \frac{\Delta}{2} \end{pmatrix} = \varepsilon_i \begin{pmatrix} \sum_j \alpha_j u_j \\ \sum_j \beta_j u_j \end{pmatrix} \quad (10)$$

を得る。ここで

$$\hbar\omega_c = \left( \frac{2eB}{\hbar} \right) (AB)^{\frac{1}{2}}, \quad \eta = C \left( \frac{eB}{2\hbar} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{A}{B} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (11)$$

である。B は磁場であり,  $u_j$  は j 番目の調和振動子波動関数,  $a^+$  と  $a$  はそれぞれ生成, 消滅演算子であり, 交換関係  $[a, a^+] = 1$  を満たす。式はすべて MKAS 単位系で表現されている。方程式 (10) 式を解くと, N 番目のランダウレベルの波動方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \Phi_N^+ &= \left( \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_{2j}^{(N)} u_{2j} \right) \Phi(X_1) + \left( \sum_{j=0}^{\infty} \beta_{2j+1}^{(N)} u_{2j+1} \right) \Phi(X_3) \\ \Phi_N^- &= \left( \sum_{j=0}^{\infty} \alpha_{2j+1}^{(N)} u_{2j+1} \right) \Phi(X_1) + \left( \sum_{j=0}^{\infty} \beta_{2j}^{(N)} u_{2j} \right) \Phi(X_3) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで  $\Phi_N^+$  と  $\Phi_N^-$  はそれぞれ  $X_1$  と  $X_3$  バンドのブロッホ関数である。その結果ランダウレベルの固有値は  $E_N^+$  と  $E_N^-$  の二つのシリーズに分けられる。一連のバンドパラメータ  $-m_i$ ,  $m_i$ ,  $\Delta$ ,  $\Delta_0$  を (2) 式に代入すれば, (2) 式の無限次元の行列式を対角化することにより数値解析的に任意の磁場に対してランダウレベルエネルギーを求めることができる。各レベルの波動関数の包絡線関数が多数の調和振動子関数を含んでいるため, 例えば,  $0^+$  から  $1^-$ ,  $0^-$  から  $2^+$ , といった  $N^\pm$  から  $N'^\pm$  への共鳴遷移が許される。特筆すべきことは, 共鳴遷移が相い隣合うランダウレベル間のみならず, 原理的にはパリティーの異なるすべてのレベル間で共鳴遷移が起こり得るということである。

### 3.3 実験

ここで使用したサンプルは硫黄を不純物としてドープした GaP のエピタキシャル単結晶である。キャリア濃度は  $4.0 \times 10^{15}$  から  $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  程度である。エピタキシャル単結晶の厚さは約  $100 \mu\text{m}$  である。相い隣り合うランダウ準位間のサイクロトロン共鳴吸収に比べ, より離れた準位間の共鳴吸収は小さいので, 透過率変化のダイナミックレン

ジを稼ぐため数枚の単結晶を重ねて測定試料としている。試料温度は試料まわりのヒーターや冷却用のヘリウムガスで制御した。

### 3.4 実験結果と考察

図4は波長119, 215, 433, 690, 1500μmにおけるサイクロトロン共鳴吸収スペクトルである。ただし、磁場は結晶軸<100>に平行である。この磁場配置においては2種類のランダウレベル構造が存在する。ひとつはアレー状の等エネルギー面の主軸が磁場に平行であることに由来するもの、もうひとつは等エネルギー面の主軸が磁場に垂直であることに由来するものである。前者の場合、相い隣り合うランダウレベル間のエネルギー差は

$$\frac{e\hbar}{m_t}B \quad (13)$$

と表される。

一方後者の場合は、3-2の(8)式以降で議論されている。図4中のPT-1～PT-5の吸収ピークは、アレー状等エネルギー面の主軸が磁場と平行であるものによるランダウレベル構造に起因するピークである。これから縦有効質量パラメーター $m_t$ は波長119, 215, 433, 690μmで、それぞれ $(0.249 \pm 0.005)m_0$ ,  $(0.247 \pm 0.005)m_0$ ,  $(0.253 \pm 0.005)m_0$ ,  $(0.0254 \pm 0.005)m_0$ となった。この波長域では $m_t$ に特に波長依存性は認められなかった。これらの平均値は $(0.251 \pm 0.005)m_0$ でありこれまで報告されていた値

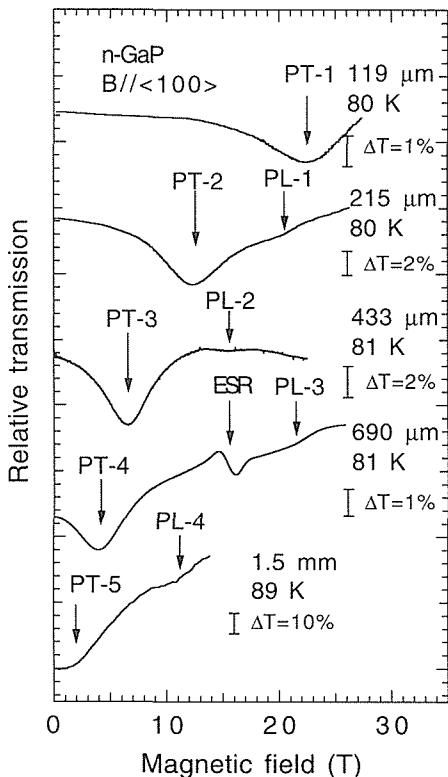


図4 サイクロトロン共鳴吸収スペクトルの共鳴エネルギー依存性

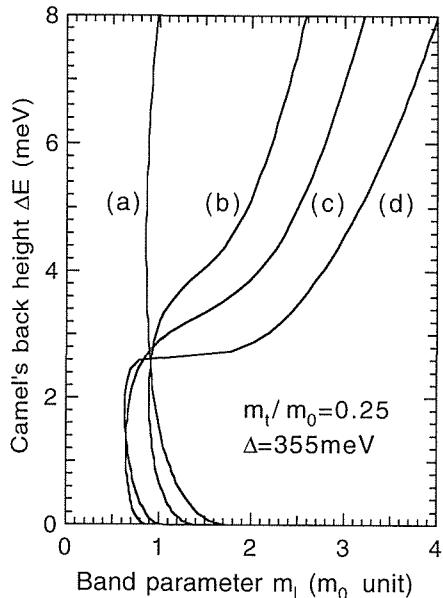


図5 縦有効質量パラメーターと駱駝のこぶの高さとの関係

はこれとほぼ一致している<sup>2)-5)</sup>。一方、共鳴吸収ピークPL-1～PL-4は3-2で述べたように磁場配置がアレー状等エネルギー面の主軸に垂直なものに起因すると考えられる。これらの吸収ピーク磁場位置は波長215, 433, 690, 1500μmでそれぞれ20.5T, 15.5T, 21.5T, 11Tである。690μmの吸収曲線における15.5T付近の吸収変化はサンプルホールダーの電子スピン共鳴によるものである。

3.2で述べたように、ランダウエネルギー構造を決定するためにはバンドパラメーター $m_t$ ,  $m_l$ ,  $\Delta$ ,  $\Delta_0$ が必要となる。 $m_t$ ,  $\Delta$ はよく確立した値と考えられるが、 $m_l$ ,  $\Delta_0$ は低エネルギー領域におけるサイクロトロン共鳴が観測されていないため未だに曖昧さが残っている。そこで我々は、 $m_l$ と $\Delta$ ,  $\Delta_0$ の関数である $\Delta E$ の決定を試みた。もし、 $m_l$ と $\Delta$ が与えられれば、磁場 $B$ と波長 $\lambda$ を共鳴点の値に固定するという条件のもとで、 $\Delta E$ は $m_l$ の関数と見なすことが出来る。図5はこの関数曲線を示したものである。例えばPL-3は $0^- \rightarrow 1^+$ の遷移に由来すると仮定すると $m_l$ 対 $\Delta E$ 曲線は図5の(c)のようになる。ひとつの吸収ピークからひとつの $m_l$ 対 $\Delta E$ 曲線がかけることになる。もしそれぞれの吸収ピークの起源を正しく仮定すればすべての $m_l$ 対 $\Delta E$ 曲線は一点で交わることになる。そしてその交点が求める $m_l$ ,  $\Delta E$ を与える。試行錯誤の末、図4の共鳴吸収、PL-1, PL-2, PL-3, PL-4の起源をそれぞれ $0^+ \rightarrow 2^-$ ,  $0^- \rightarrow 2^+$ ,  $0^- \rightarrow 1^+$ ,  $1^- \rightarrow 2^+$ と仮定すると、4本の $m_l$ 対 $\Delta E$ は図5に示されるようになりほぼ一点で交わった。これから、 $m_l = 0.90 \pm 0.04$ ,  $\Delta E = 2.7 \pm 0.1$  meVと求められた。(6)式により、この $\Delta E$ の値から $\Delta_0$ が $422.6 \pm 1.4$  meVであることがわかった。図6は、バンドパラメーター $m_t$ ,  $m_l$ ,  $\Delta$ ,  $\Delta_0$

を用いて求めた、アレー状等エネルギー面の主軸に磁場が垂直である場合の GaP の伝導帯のランダウレベルである。図 6 における矢印はサイクロトロン共鳴遷移プロセスを示すものである。(7) 式から見かけの有効質量  $m_{\parallel}$  は  $(3.06 \pm 0.18)m_0$  と求められた。この値は駱駝のこぶ構造を反映して  $m_i$  の値より 3 倍以上大きい値になっている。

### 3.5 小括

我々はこの研究を通じて GaP の伝導帯の駱駝のこぶ構造の明快な描像を得た。バンドパラメーター  $m_t$ ,  $m_i$ ,  $\Delta_0$  はそれぞれ  $(0.251 \pm 0.005)m_0$ ,  $(0.90 \pm 0.04)m_0$ ,  $422.6 \pm 1.4\text{meV}$  と求められた。これらのバンドパラメーターから、見かけの縦有効質量および駱駝のこぶの高さはそれぞれ、 $(3.06 \pm 0.18)m_0$ ,  $2.7 \pm 0.1\text{meV}$  となった。

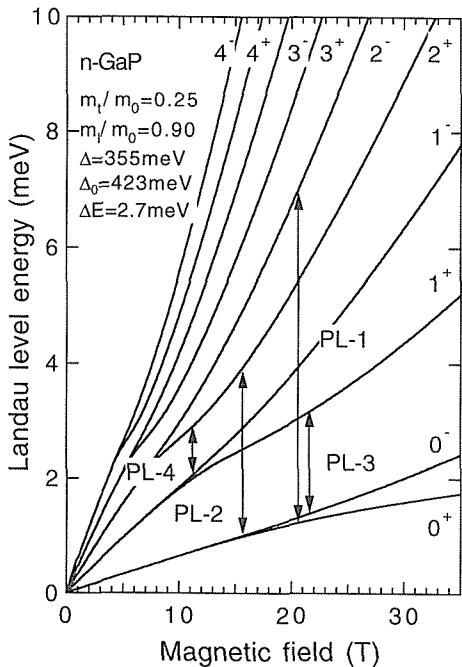


図 6 GaP の伝導帯のランダウレベルエネルギーの磁場依存性と共に遷移プロセス

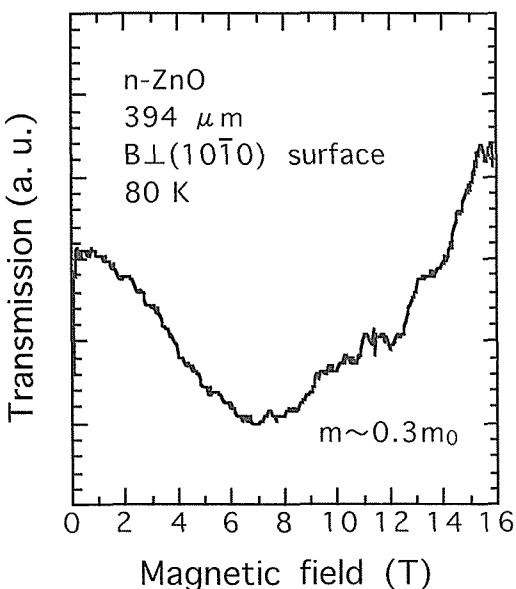


図 7 n-ZnO のサイクロトロン共鳴スペクトル

すものである。(7) 式から見かけの有効質量  $m_{\parallel}$  は  $(3.06 \pm 0.18)m_0$  と求められた。この値は駱駝のこぶ構造を反映して  $m_i$  の値より 3 倍以上大きい値になっている。

### 3.5 小括

我々はこの研究を通じて GaP の伝導帯の駱駝のこぶ構造の明快な描像を得た。バンドパラメーター  $m_t$ ,  $m_i$ ,  $\Delta_0$  はそれぞれ  $(0.251 \pm 0.005)m_0$ ,  $(0.90 \pm 0.04)m_0$ ,  $422.6 \pm 1.4\text{meV}$  と求められた。これらのバンドパラメーターから、見かけの縦有効質量および駱駝のこぶの高さはそれぞれ、 $(3.06 \pm 0.18)m_0$ ,  $2.7 \pm 0.1\text{meV}$  となった。

## 4 n-ZnO のサイクロトロン共鳴

### 4.1 はじめに

ZnO は圧電素子、透明電極、光伝導デバイス、紫外線発光デバイスなどへの応用が考えられる極めて有望な物質であるが、デバイス設計に欠かせないキャリアの有効質量については未だに曖昧な点が多い<sup>7)-9)</sup>。本研究ではサイクロトロン共鳴法により、n-ZnO の伝導電子の有効質量の決定を試みた。

### 4.2 実験

試料は酸素分圧を制御した水熱合成法により製作された単結晶 ZnO である<sup>10)</sup>。ホール効果の測定から n 型半導体であることが確認されている。試料の大きさは  $4.9\text{mm} \times 3.7\text{mm} \times 0.34\text{mm}$  である。ZnO はウルツ鉱構造をとるため、有効質量にも異方性があると考えられるが、試料の形状から測定は  $(10\bar{1}0)$  面に対して磁場が垂直という条件のみで行った。

### 4.3 結果

図 7 に波長  $394\mu\text{m}$  における n-ZnO のサイクロトロン共鳴スペクトルを示す。試料温度は  $80\text{K}$  である。共鳴磁場の値から有効質量は約  $0.3m_0$  となった。

### 4.4 小括

我々は n-ZnO の伝導電子の有効質量についてもサイクロトロン共鳴法で明らかにすることを試み、観測波長  $394\mu\text{m}$ 、磁場は  $(10\bar{1}0)$  面に垂直という条件で、有効質量が約  $0.3m_0$  であることを明らかにした。しかし、今回の測定では、用いた試料の透過率変化が小さいことから高い精度で有効質量を決定することができなかった。今後は、測定精度の向上のため、試料温度を下げてキャリアの緩和時間を大きくし、また、光励起技術を導入することでキャリア量を増やすなどの工夫が必要である。

## 5 まとめ

サイクロトロン共鳴観測装置を構築し、初期的な実験として n-GaP, n-ZnO のサイクロトロン共鳴を観測し、n-GaP についてはその伝導帯底部の電子構造を明らかにし、n-ZnO については伝導電子の有効質量のおおよその値を明らかにした。今後、水冷式ビッタパルスマグネットの導

入等により操作性を改善し、キャリアの移動度を大きくするための試料の冷却技術やキャリア生成のための光励起技術の開発などにより、測定対象物質範囲が大きく広がり測定精度も向上するものと期待できる。ワイドギャップ系窒化物半導体や酸化物半導体への展開は今後の重要な課題のひとつである。

### 参考文献

- 1) M. Oshikiri, K. Inoue, T. Kiyoshi, T. Takeuchi, K. Itoh, K. Takehana, M. Kosuge, Y. Iijima and H. Maeda: Physica B201 (1994) 521
- 2) P. Lawaetz: Solid State Commun. 16 (1975) 65
- 3) N. Miura, G. Kido, M. Suekane and S. Chikazumi: J. Phys. Soc. Japan 52 (1983) 2838
- 4) J. Leotin, J. C. Ousset, R. Barbaste, S. Askenazy, M. S. Skolnick, R. A. Stradling and G. Poiland: Solid State Commun. 16 (1975) 363
- 5) G. Kido, N. Miura, H. Katayama and S. Chikazumi: Physics in High Magnetic Fields, ed. S. Chikazumi and N. Miura (Springer-Verlag, 1981) p. 72
- 6) K. Suzuki and N. Miura: Solid State Commun. 18 (1976) 233
- 7) W. S. Bear, Phys. Rev. 154 (1967) 785
- 8) E. Mollow and R. Till, Z. Phys. 216 (1968) 315
- 9) J. K. Button, D. R. Cohn, M. von Ortenbert and B. Lax, Phys. Rev. Lett. 28 (1972) 1637
- 10) 浅井裕次, 今井修, 清家捷二, 上坂登: 第38回人工結晶討論会講演要旨集, (1993.10.), p.45

### 研究発表

#### (口頭)

- 1) Measurements of far-infrared cyclotron resonance using pulsed high magnetic fields, M. Oshikiri, T. Asano, K. Takehana and G. Kido, International Workshop on Advanced in High Magnetic Fields, 1995. 2.
- 2) パルス強磁場によるn-GaP遠赤外域サイクロトロン共鳴, 押切光丈, 竹端寛治, 浅野稔久, 木戸義勇, 日本物理学会, H7. 3.
- 3) n-GaPのサイクロトロン共鳴(II), 押切光丈, 竹端寛治, 木戸義勇, 日本物理学会, H7. 9.
- 4) ワイドギャップ半導体の遠赤外サイクロトロン共鳴, 押切光丈, 竹端寛治, 木戸義勇, 超強磁場下における物性研究会, H7. 11.
- 5) Cyclotron Resonance of n-GaP, M. Oshikiri, T. Asano, K. Takehana and G. Kido, American Physical Society, 1996.3.
- 6) n-GaPのサイクロトロン共鳴(III), 押切光丈, 竹端寛治, 木戸義勇, 日本物理学会, H8. 3.

#### (誌上)

- 1) Far-infrared Cyclotron Resonance of Wide-gap Semiconductors Using Pulsed High Magnetic Fields, M. Oshikiri, K. Takehana, T. Asano and G. Kido, Physica B, 216 (1996), p.354
- 2) Cyclotron Resonance of n-GaP in a Wide Far Infrared Region, M. Oshikiri, K. Takehana, T. Asano and G. Kido, J. Phys. Soc. Jpn, 65 (1996), p. 2936

# 量子極限における電子物性に関する研究

総合研究

第4研究グループ

青木晴善, 寺嶋太一, 宇治進也, 清水禎, 木戸義勇, 竹端寛治, 押切光丈, 北沢英明

強磁場ステーション

浅野稔久, 井上廉, 佐藤明男

## 要 約

フランスのグルノーブル強磁場磁石研究所と共同で強磁場下の極低温発生と強磁場下での量子現象に関する研究を行い、以下のような結果を得た。

- 1) 当研究所のハイブリッドマグネットに適合した極低温発生システムを完成させた。
- 2) 強磁場下で半金属 CeP および有機超伝導体  $\kappa$ - $(ET)_2Cu(NCS)_2$  の異常な量子現象を調べた。
  - a. CeP では強磁場下で磁場の逆数に周期的なステップ状の磁化の増大生じることが知られている。ハイブリッドマグネットを用い、磁気抵抗によりこれらの磁化の異常に対応する伝導現象の異常を直接観測する事に成功した。ドハースファンアルフェン効果の測定結果とあわせ、この異常な磁気の変化の成因に関する重要な知見を得た。
  - b. 有機超伝導体  $\kappa$ - $(ET)_2Cu(NCS)_2$  で生じる量子振動の基本周波数の差の周波数が異常な強度を持つことが明らかになっている。その成因が熱力学的な物理量の振動現象によるものであることを明らかにした。

## 1 諸 言

当金属材料技術研究所では、強磁場施設の諸設備が定常運転に入りつつあり、また、強磁場下での種々の精密測定ができるシステムと技術が確立しつつある。本研究は、これらを利用して強磁場での特異な現象の探索と解明をはかる目的とする。強磁場下での物性の最たる興味は、量子効果の発現にあるが、量子効果の発現のためには、強磁場と低温の組み合わせが不可欠である。そこで、本研究においては、ハイブリッドマグネット用の極低温システムの設計・制作を行った。また、物性研究の対象としては、量子極限状態に到達しやすい、半金属と有機導体とに的を絞り、低キャリアー高密度近藤物質 CeP および  $\kappa$ - $(ET)_2Cu(NCS)_2$  を取り上げた。

## 2 ハイブリッドマグネット用極低温システムの設計・制作

一般に量子効果の発現の目安となるパラメーターは、磁場そのものではなく、磁場を温度で割ったもの、すなわち H/T である。従って、より低温まで測定が可能なシステムを構築することは、強磁場施設を有効に利用するにあたって非常に重要である。そこで、ハイブリッドマグネット中の極低温発生に豊富な経験と実績を有するグルノーブル強磁場磁石研究所と協力し、 $^3He$  を減圧して約0.4Kまで到達可能かつその温度において精密測定が可能なシステムを設計・制作した。本システムの特徴を以下に箇条書きで述べる。

### (1) 減圧方式

通常の $^3He$  極低温装置の場合、 $^3He$  の減圧にロータリーポンプを用いる。しかしながら、本システムの場合、ハイブリッドマグネットの大きな漏れ磁場のため、通常の機械式ポンプを用いることはできない。そこで、クライオスタットにソープションポンプを内蔵する方式とした。通常、温度の制御は、ニードルバルブを手動で調整し、ポンプの吸引力を加減することにより行うが、ハイブリッドマグネットの場合、運転中マグネット室に立ち入ることができない。そこで、ソープションポンプに液体 He 配管とヒーターを取りつけ、ソープションポンプの温度を調整することで、その吸引力を制御することとした。安定した制御のためには、He 流量を調整することが必要であるが、通常の電磁ニードルバルブは、漏れ磁場のため作動しないことが明らかであったので、モーター部分に磁気シールドを施す対策が必要であった。

### (2) 温度測定及び制御方式

極低温域でもっとも一般的に用いられる温度計は抵抗温度計であるが、これらは磁場により抵抗値が変化し磁場下での温度計測に不適当なことが多い。一方、キャパシタンス温度計は磁場による影響を受けないが、熱履歴の影響が大きく校正が困難である。そこで、磁場依存性の小さな酸化ルテチウム及びセレノックス抵抗温度計とキャパシタンス温度計を同時使用する複合温度計測・制御システムを開発した。これにより、磁場下においても正確に温度を計測しつつ制御できるようになった。さらに非常に精密な温度計測・制御を必要とする測定に備えて、各プローブに蒸気

圧測定用のキャピラリを用意し、<sup>3</sup>He 蒸気圧の測定による温度計測が可能なようにも設計した。

#### (3) 交換式テール

当研究所のハイブリッドマグネットは、内側の水冷銅マグネットを交換することにより、最高磁場35T ポア径50mm、最高磁場40T ポア径30mm の二つの設定で使用することができる。どちらの設定においても、本システムが使用可能であるよう、クライオスタットのテール部分を交換可能に設計した。

#### (4) ノイズ軽減策

クライオスタットとハイブリッドマグネットが機械的または電気的に接触していると、ハイブリッドマグネットから振動及び電気ノイズが伝搬し、測定の信号強度比が悪化するのみならず、最低到達温度も上昇する。そこで、クライオスタットを床面から直接保持することとし、そのための架台を用意した。架台には、クライオスタットの水平面内での位置及び傾きが調整できる機構をとりつけ、マグネットポアに対する厳密な位置合わせを可能とした。

#### (5) プローブ

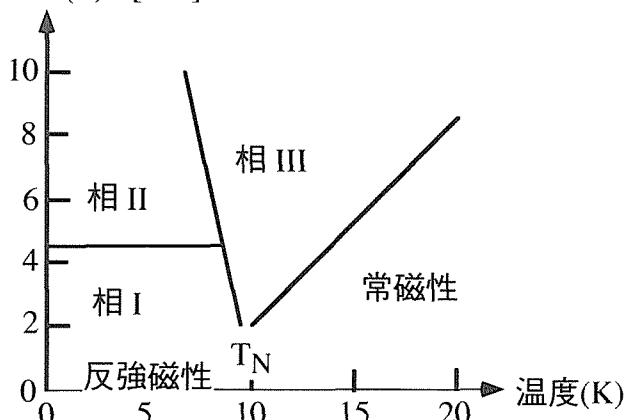
50mm ポア用に2本、30mm ポア用に1本のプローブを用意した。特に50mm ポア用のプローブのうち1本は、大きな試料空間を有効活用し磁場中での自動試料回転が可能なよう設計した。

今後本システムを利用し、H/T の大きい領域で、半金属、有機導体はもとより人工極微細構造物質等における新奇の量子効果の探索を行う予定である。

### 3 低キャリアー高密度近藤物質 CeP の強磁場磁性

CeP は NaCl 構造の半金属であり、その複雑で特異な磁気相図や高濃度近藤効果に似た異常な伝導物性のため盛んに研究されている。この化合物のキャリアー数は 1% /Ce 以下で通常の金属に比べて極めて少ない。この少数キャリアーと Ce イオンの 4f 電子との強い相互作用が、異常な物性を理解するための鍵であると考えられている。図1に

図1 CeP の低温、磁場10T 以下の磁気相図<sup>1)</sup>



低温、10T 以下の磁場下での磁気相図を示す。<sup>1)</sup> 各相での磁気構造は、中性子回折により詳しく研究されている。<sup>2)</sup> (図2) 結晶構造的には、Ce イオンのサイトは一つしかないが、I, II, III 相においては 2 種類の Ce スピンが存在する。一つは約  $2 \mu\text{B}$  の大きな磁気モーメントを持つ  $\Gamma_8$  スピンであり、他方は約  $0.7 \mu\text{B}$  の小さな磁気モーメントを持つ  $\Gamma_7$  スpin である。 $\Gamma_8$  状態は、結晶場分裂のため  $\Gamma_7$  状態よりも 160K もエネルギーが高いことが分かっており、なぜ僅かな磁場で  $\Gamma_8$  状態が安定化するのかは、明らかではない。I 相の磁気構造 (測定磁場 2.7T) は 11 層周期で、強磁性的に結合した 2 枚の  $\Gamma_8$  層と、反強磁性的に結合した 9 枚の  $\Gamma_7$  層からなる。いずれのスピンも [001] 方向に平行である。一方 II 相においては、 $\Gamma_7$  層のスピンがスピンフロップを起こしている。II 相の周期は、I 相から磁場を増大して II 相に入った場合には 11 層周期のままであるが (測定磁場 5.5T)，磁場中冷却 (同様に 5.5T) して I 相を通ることなく II 相に入った場合には  $\Gamma_8$  層 2 枚と  $\Gamma_7$  層 8 枚の 10 層周期になる。また、III 相では  $\Gamma_7$  層のスピンが常磁性状態になっている。周期は、 $\Gamma_8$  層 2 枚と  $\Gamma_7$  層 8 枚の 10 層周期である。20T 以上の高磁場で、多段のメタ磁性転移が発見されている。<sup>3)</sup> (図3) 興味深いことに、メタ磁性転移の転移磁場は、磁場の逆数に関して等間隔に並び、その間隔の逆数から求められた周波数  $F = (\Delta(1/H))^{-1}$  は、初期に行われたシェブニコフ=ドハース振動の周波数と良い一致を示すことが知られていた。

私たちは、これまでに、この物質の詳細なドハース=ファンアルフェン (dHvA) 振動の測定を行い、メタ磁性転移の転移磁場から求められた周波数が、ブリルアンゾーンの X 点に存在する橿円体状フェルミ面からの dHvA 周波数と角度変化を含めよく一致することを明らかにした。<sup>4)</sup> (図4) 本来、伝導電子のランダウ量子化に起因する dHvA 振動と 4f 電子の局在磁気モーメントの協同現象であるメタ磁性転移とは無関係であり、このような相関は予期されないことである。

今年度は、メタ磁性転移の直接的観測をめざし、ハイブリッドマグネットを用いた磁気抵抗測定を試みた。図5に温度 15K, 26K での測定結果を示す。磁場方向と電流方向は平行で a 軸方向である。5T および 12T にそれぞれみられる急激な電気抵抗の減少は、常磁性状態から III 相への磁気転移に相当する。常磁性状態では無秩序な Ce4f スピン ( $\Gamma_7$  及び  $\Gamma_8$  スpin) により伝導電子は散乱を受けるが (スピンドィスオーダー散乱), III 相に入ることにより  $\Gamma_8$  スpin の方向が揃い、その分だけ伝導電子が散乱を受けなくなるために、電気抵抗が減少する。スピンドィスオーダー散乱の大きさは、スピンの持つ磁気モーメントと、スピンと伝導電子の間の交換相互作用の大きさでスケールされるため、他の希土類に比べ磁気モーメントの小さい Ce イオンの場合概して小さい。これほど顕著なスピンドィス

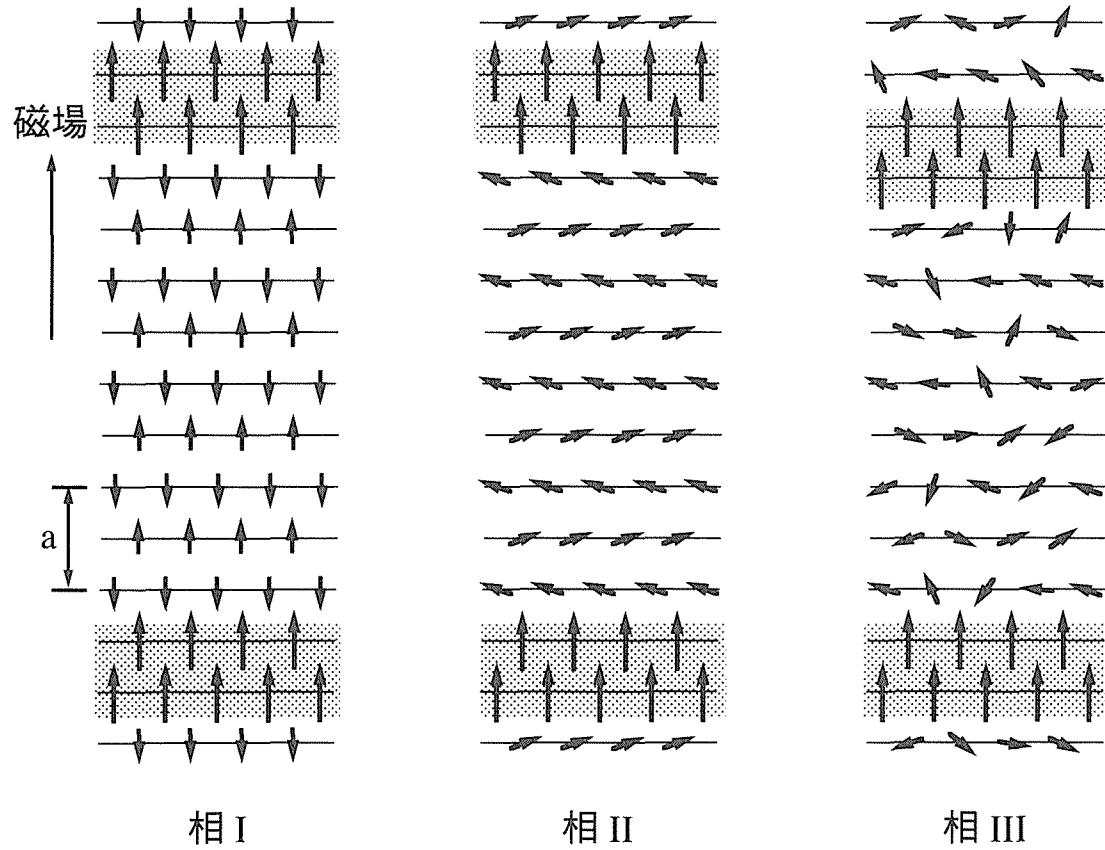


図2 CePの磁気構造<sup>2)</sup>

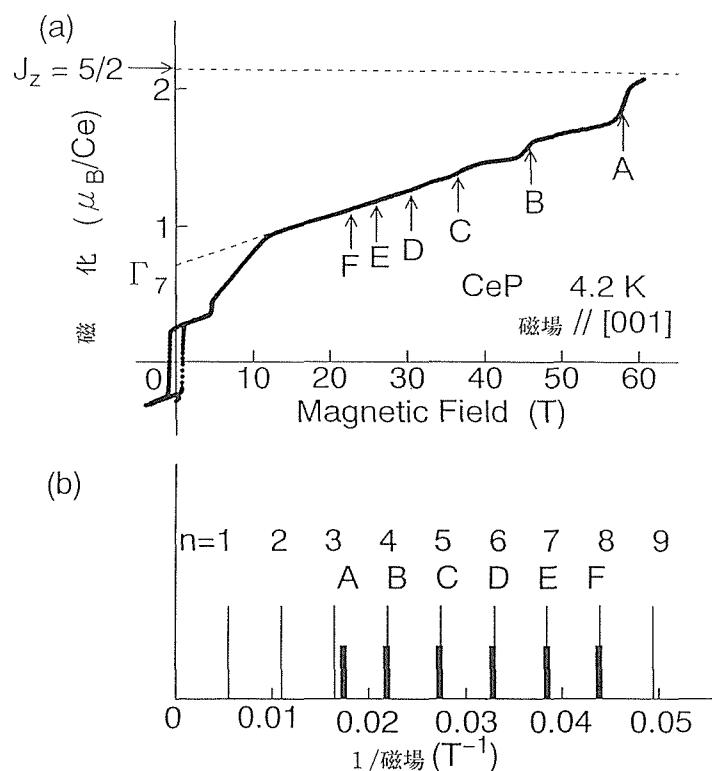


図3 CePの多段メタ磁性転移<sup>3)</sup>

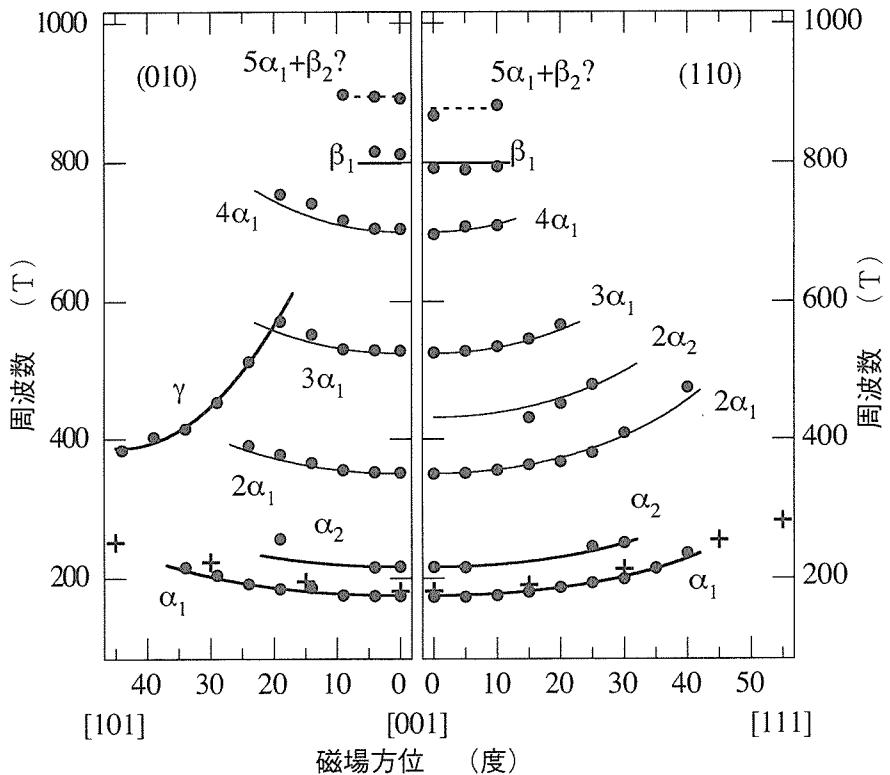
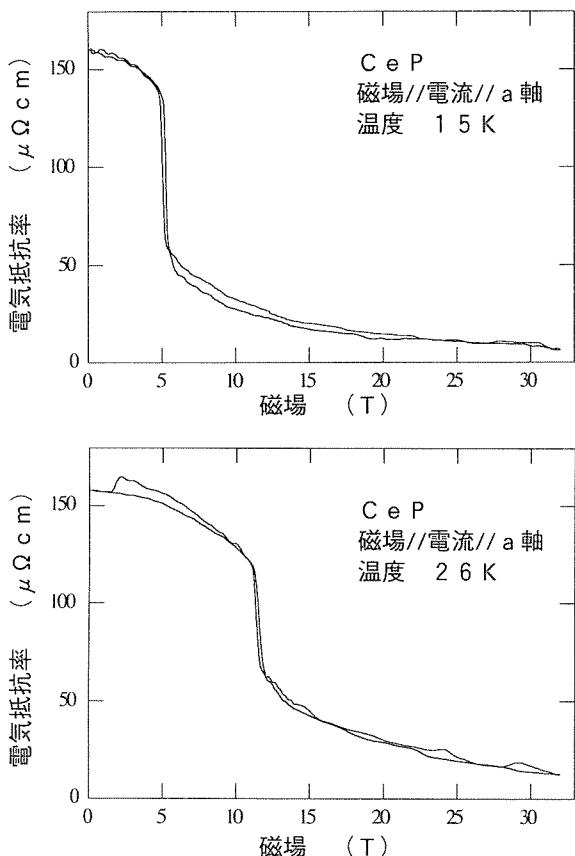
図4 CePのdHvA振動の角度依存性。<sup>4)</sup>+印はメタ磁性転移の転移磁場より求めた周波数<sup>3)</sup>

図5 CePの磁気抵抗

オーダー散乱が観測されることは、この系においてCe4fスピン、特に $\Gamma_8$ スピン、と伝導電子の間の相互作用が強いことを示している。

メタ磁性転移によると思われる磁気抵抗の異常は、15Kでははっきりとしないが、26Kで15T付近より高磁場側で明瞭に観測された。図6に当該領域の拡大図を示す。ヒステリシスを伴う多段の転移が約15, 19, 24, 29T付近にみられる。磁気抵抗においてこの多段メタ磁性転移を観測したのは、これが初めてである。低温よりも26Kという比較的高い温度で、転移が明瞭になる点は、阪大グループのパルス磁場での磁化測定の結果とも符合している。注目すべき点は顕著なヒステリシスが見られる点である。この多段メタ磁性転移のメカニズムについて、ランダウ準位の交差によって引き起こされているとする説が現在有力であるが、その立場でこのヒステリシスを説明するのは困難なように思われる。

今回の実験で得られたもうひとつの重要な知見は、抵抗が30Tに至るまで減少を続ける点である。通常金属の磁気抵抗は正であり、抵抗が磁場とともに増大する。観測された負の磁気抵抗は、高磁場で電子構造の変化が起きていることを示す。理論的には、高磁場で $\Gamma_8$ スピンが安定化し、その数が増大すると考えられているので、増大した $\Gamma_8$ スピンと伝導電子の間の相互作用が、この電子構造の変化を引き起こしているものと考えられる。

以上のように、今回の実験は、当研究所のハイブリッド

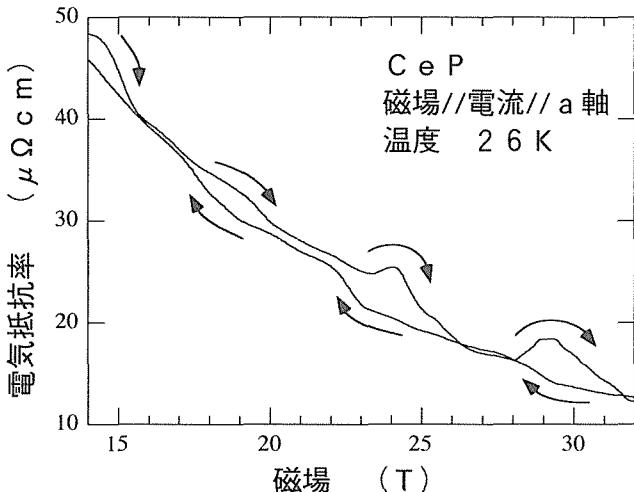


図6 メタ磁性転移を示すCePの強磁場磁気抵抗

マグネットが、30 Tという高磁場において、電子構造を議論するに耐える精密測定が可能であることを示した。今後前節で述べた、極低温システムと組み合わせて、より詳細な実験を行う予定である。

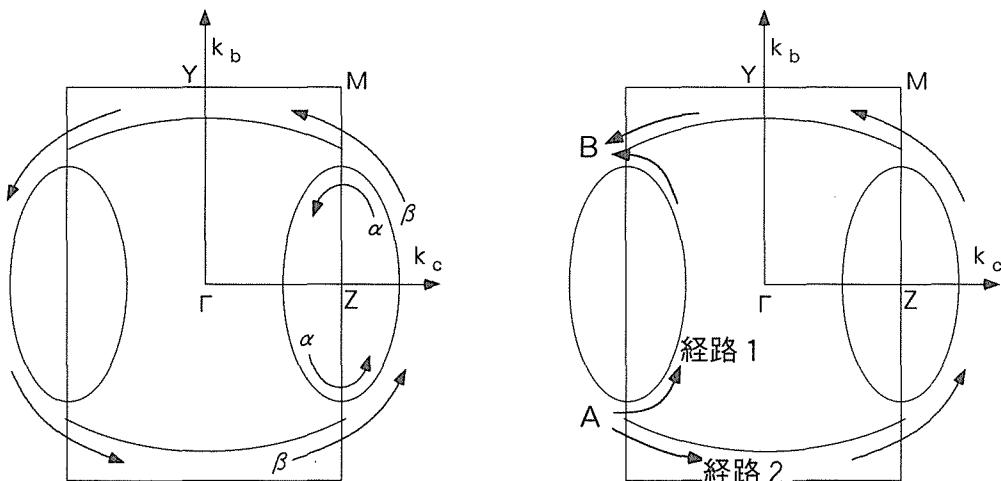
#### 4 有機超伝導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>のマグネティックブレークダウンと量子振動

$\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>は、有機物として初めて転移温度が10 Kを越えた超伝導体で、近年盛んに研究されている。<sup>5)</sup>複雑な結晶構造にも係わらず、その電子構造は単純で、バンド計算によってよく記述できることが知られている。図7にバンド計算から得られたフェルミ面を示す。dHvA振動の測定では、 $\alpha$ 、 $\beta$ と呼ばれる二つの異なる基本周波数が報告されている。 $\alpha$ 振動はブリリュアンゾーン(BZ)境界に位置するZ点の周囲の閉軌道に由来するものである。一方、 $\beta$ 振動は、磁場中で電子が開いた軌道から閉軌道へ飛び

移り、図に示すようにBZ全体を大きく周回するマグネティックブレークダウン軌道にその起源を持つ。さらにSdH振動の測定では、 $\alpha$ 、 $\beta$ の和と差の周波数  $\beta \pm \alpha$  が観測されている。<sup>6)</sup>ここで、和の周波数  $\beta + \alpha$  は、coupled network modelと呼ばれる、マグネティックブレークダウンがある場合の標準的な量子振動の半古典的理論で説明できる。簡単に言えば、電子が  $\beta$  軌道を回った後続けて  $\alpha$  軌道を回ったと考えればよい。しかしながら、差の周波数  $\beta - \alpha$  については、対応する半古典軌道を考えることはできない。 $(\alpha$  軌道を逆行することになってしまう)

差の周波数  $\beta - \alpha$  を説明するために、従来シュタルク量子干渉効果の可能性が議論されてきた。図7に示したように、電子がA点からB点に移動するときに、二つの経路を考えられる。これら二つの経路では、両者で囲まれる部分の面積、すなわち  $\beta - \alpha$  の面積に対応した位相差が電子の波動関数に生じ、結果として干渉効果で、磁気抵抗が差の周波数  $\beta - \alpha$  で振動することになる。注意すべき点は、この効果はあくまで干渉効果であり、電気抵抗のような輸送現象には現れても、磁化のような熱力学量には現れないことである。言い換えれば、SdH振動では観測されても、dHvA振動には現れないはずである。ところが、最近マグネティックブレークダウンが存在する場合の量子振動を完全に量子力学的に取り扱うと、差の周波数  $\beta - \alpha$  が量子振動に存在するという理論が発表された。<sup>7)</sup>この場合差の周波数  $\beta - \alpha$  はSdH振動のみならず、dHvA振動にも観測されることになる。

ごく最近、 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>の純良単結晶を用いたトルク法によるdHvA振動の測定がグルノーブル強磁場研究所で行われた。<sup>8)</sup>彼らの結果では、従来のdHvA振動の報告とは異なり、差の周波数  $\beta - \alpha$  が観測された。しかしながら、それがトルク法という実験方法に付随するトルク相互作用効果による外来的なものなのか、本質的に差の周波数  $\beta - \alpha$  を持つ量子振動が存在するのかが不明瞭であった。そ

図7  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>のフェルミ面<sup>5)</sup> (左) とシュタルク量子干渉効果の説明 (右)

ここで、本研究ではこの点を明らかにすべく、当研究所の精密超伝導磁石を用いて磁場変調法によるdHvA振動の測定を同一試料で行うこととした。

図8に今回の実験で観測された、dHvA振動を示す。ゆっくりとした $\alpha$ 振動に早い $\beta$ 振動が重畠しているのが、はつきりとわかる。図9にフーリエ変換して得られたスペクトルを示す。 $\alpha$ 振動(周波数613T)と $\beta$ 振動(周波数4228T)に対応するピークのほか和の周波数 $\beta+\alpha$ のピークが明瞭に見える。差の周波数 $\beta-\alpha$ は、ノイズレベルであり、この一つの測定結果だけからその存在を断定することはできない。そこで、何度も測定を繰り返した結果、すべてのフーリエスペクトルにおいて、強度は弱いものの、常に差の周波数 $\beta-\alpha$ の位置に必ずピークが現れることが明らかになった。したがって、差の周波数 $\beta-\alpha$ は量子干渉効果ではなく熱力学量の量子振動の可能性がある。実験的確証を得るために、より高品質の試料とより高磁場での実験が不可欠である。

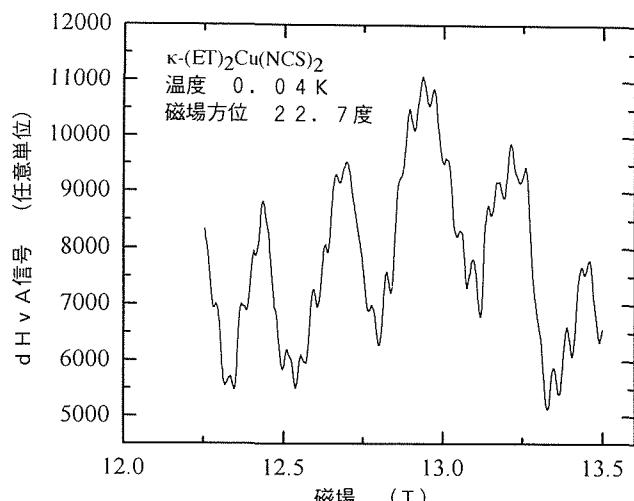
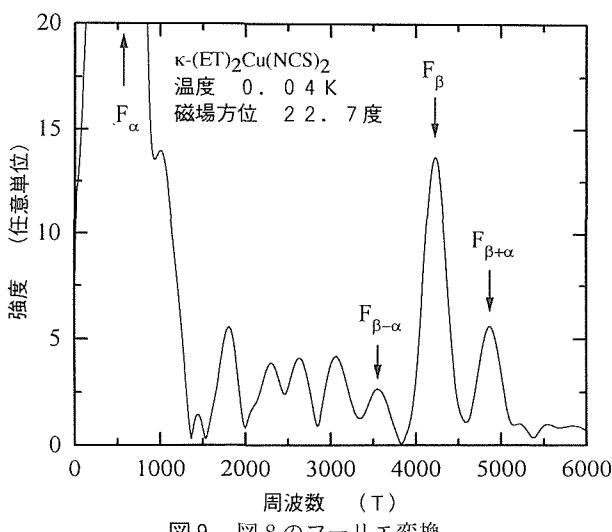
図8  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>のdHvA振動

図9 図8のフーリエ変換

## 5 終わりに

本国際共同研究を通じて、当研究所での強磁場中の低温発生技術及び精密測定技術は大きく改善された。その結果、低キャリアー高密度近藤物質CePの強磁場磁気転移に伴う抵抗異常を初めて観測することに成功した。また、有機超伝導体 $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu(NCS)<sub>2</sub>においては、差の周波数 $\beta-\alpha$ について新しい知見を得た。これらの成果は、強磁場と低温を組み合わせることが、強磁場施設の有効活用にとって、非常に重要であることを示している。今後とも、より一層の低温発生設備の整備が望まれる。

本研究は全般にわたり、CNRS/MPI 強磁場研究所(グルノーブル、フランス) E. Steep 博士、W. Joss 博士との共同研究である。また、本研究で使用したCePの単結晶は、日本原子力研究所先端基礎研究センター芳賀芳範博士、東北大学理学部鈴木孝教授、上沢彰洋氏が育成された。ハイブリッドマグネットを使用した測定に関しては、ルーベンカトリック大学(ルーベン、ベルギー) J. Vanacken 博士にご協力いただいた。ここに記して感謝する。

## 参考文献

- 1) Suzuki,T., Terashima,T., Uji,S., Aoki,H., et al.: Physica B, 206&207 (1995), 771.
- 2) Kohgi,M., Osakabe,T., Suzuki,T., Haga,Y., Kasuya,T. and Morii,Y.: Physica B, 206&207 (1995), 783.
- 3) Inoue,T., Kuroda,T., Sugiyama,K., Haga,Y., Suzuki,T. and Date,M.: J. Phys. Soc. Jpn., 64 (1995), 572.
- 4) Terashima,T., Uji,S., Aoki,H., Joss,W., Haga,Y., Uesawa,A. and Suzuki,T.: Phys. Rev. B, 55 (1997), 4197.
- 5) Wosnitza,J.: Int. Nat. J. Mod. Phys. B, 7 (1993), 2707.
- 6) Sasaki,T., Sato,H. and Toyota,N.: Solid State Commun., 76 (1990), 507.
- 7) Machida,K., Kishigi,K. and Yoshiki,H.: Phys. Rev. B, 51 (1995), 8946.
- 8) Meyer,F.A., Steep,E., Biberacher,W., Christ,P., Lerf,A., Jansen,G.M., Joss,W., Wyder,P. and Andres,K.: Europhys. Lett., (1996).

## 研究発表

### (口頭発表)

ロングパルスマグネットを用いたドハースファンアルフェン効果測定系の開発、池沢晴久、寺嶋太一、宇治進也、青木晴善、浅野稔久、井上廉、木戸義勇、前田弘、日本物理学会、H 7. 9月

### (誌上発表)

The Fermi Surface and Magnetic Phases of the Low-carrier-density Strongly Correlated Electron System CeP, T. Terashima, S.Uji, H.Aoki, W.Joss, Y.Haga, A.Uezawa and T. Suzuki, Phys. Rev. B, 55 (1997), 4197.

# Cu-Ag 合金板材の超強磁場マグネットへの応用

ステーション研究

強磁場ステーション

井上廉, 木吉司, 坂井義和, 浅野稔久, 小原健司, 田中吉秋

平成 7 年度

## 要 約

金属材料技術研究所で開発を進めている Cu-Ag 合金板材（銀纖維分散強化銅合金板材）は優れた機械的強度と優れた導電率を併せ持つため、超高磁場用ビッターマグネットの導電材料として最適であることが推測できる。一方、米国国立強磁場研究所（NHMFL）は、世界最強のビッターマグネット運転・励磁システムを持っており、また、経験豊富な高磁場用ビッターマグネットの設計、製作グループを擁している。この板材の超強磁場マグネット用導体材料としての適性を実証するため NHMFL と共同で Cu-Ag 合金を使ったビッターマグネットを作成し、水冷銅マグネット単独運転による発生磁場の世界記録34T を発生することに成功した。

## 1 緒 言

8~25 at% の高い銀濃度の Cu-Ag 合金（銀纖維分散強化銅合金）は、当所で開発された新材料で、高周波溶解された合金インゴットを400°C付近の中間熱処理を入れながら、強度の冷間伸線加工を加えると、極めて強い機械的引張強度（~1 GPa）と優れた電気伝導度（75~82% IACS）を室温で示す事を明らかにしてきた。また、この新合金線材は強磁場パルスマグネット用線材として実際に使用してみて、超強磁場発生用に有望なことを実証してきた。

一方、同様の製法で板材に冷間加工した Cu-Ag 合金も図1に示すように優れた機械的強度と電気伝導度を併せ持っており、この板材はビッターマグネット用導体として非常に適している。

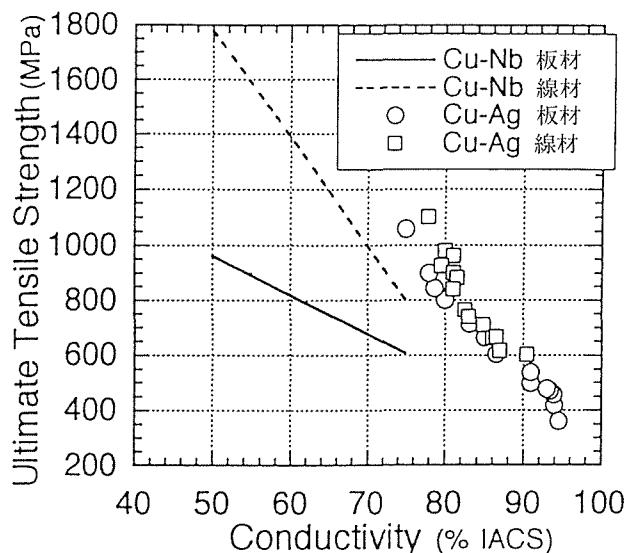


図1 Cu-Ag 合金線材・板材の室温における引張強度と導電率。比較のため Cu-Nb 合金線材・板材の特性も示す。

（多数の冷却水用の穴があいた円盤状の板材を重ねて組み合わせたマグネット）用の材料として適していると思われる。なお、線材で優れた特性が得られたからといって、板材でも同様の優れた特性が得られるとは限っておらず、図1に示すように Cu-Nb 合金（ニオブ纖維分散強化銅合金）では板材は、線材と比べ特性がかなり低下する。

一方、難点として、機械的強度が加工方向に平行と直角方向で、10%程度、直角方向が優れているという異方性が見られる。また、通常の銅板と比べ、均一な化学研磨が難しいという難点もある。したがってこの新しい板材がビッターマグネット用導体として本当に適しているかどうかを実証するには実際にマグネットを製作してみて、励磁試験を行って、確かめる必要がある。

本共同研究では、ビッターマグネットの設計、製作に優れた実績を持ち、世界最大の水冷銅マグネット用直流電源と巨大水冷システムを保有する米国国立強磁場研究所と共に、この Cu-Ag 合金板材がビッターマグネットに適しているかどうか、検討した。具体的な研究方法は実際に Cu-Ag 合金板材を組み込んだビッターマグネットを設計、作製し、励磁運転を行うことで、検討した。

## 2 ビッターマグネットの製作

米国強磁場研究所から、設計・提案のあった厚さ0.38mm の Cu-Ag 合金板材について、最適製造条件を当所で、先行試作試験により決定した。次いでその条件下で、板材の量産を行った。この板材を国立強磁場研究所に送り、そこで、打ち抜き加工、化学研磨により A1 と A2 の 2 種類のビッターマグネット用導体とした（図2）。絶縁膜円盤と多層に重ねて、さらに最終的に、A1 と A2 の 2 種類を組み合わせることでポリビッターマグネット構造の水冷銅コイル（図3、図4）に仕上げた。

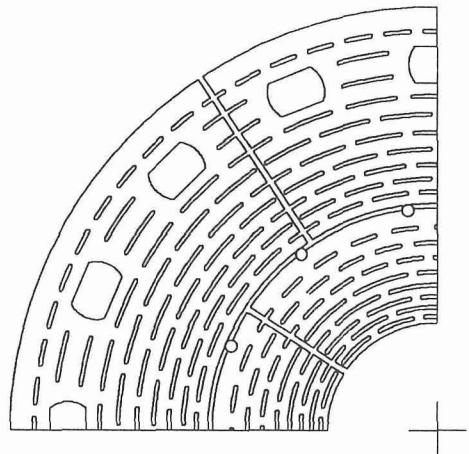


図2 Cu-Ag合金板材製のビッター円盤A1(内側)及びA2(外側)の詳細形状。外径は148mm, 1/4の部分形状だけ表示する。

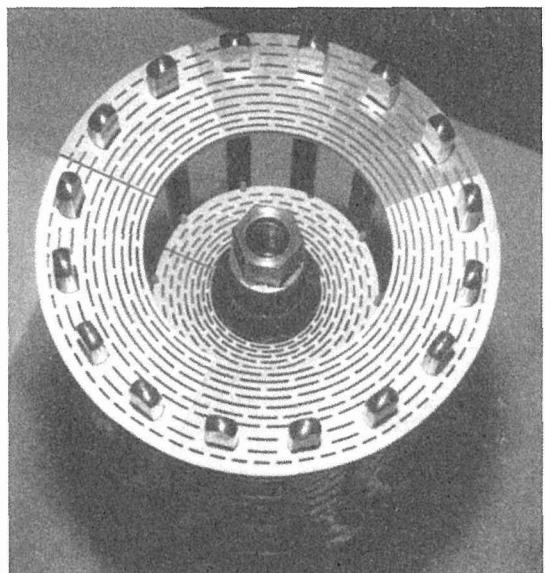


図4 A1及びA2を積んで組み上げているCu-Ag合金製最内層ポリビッターコイルの組立工程。

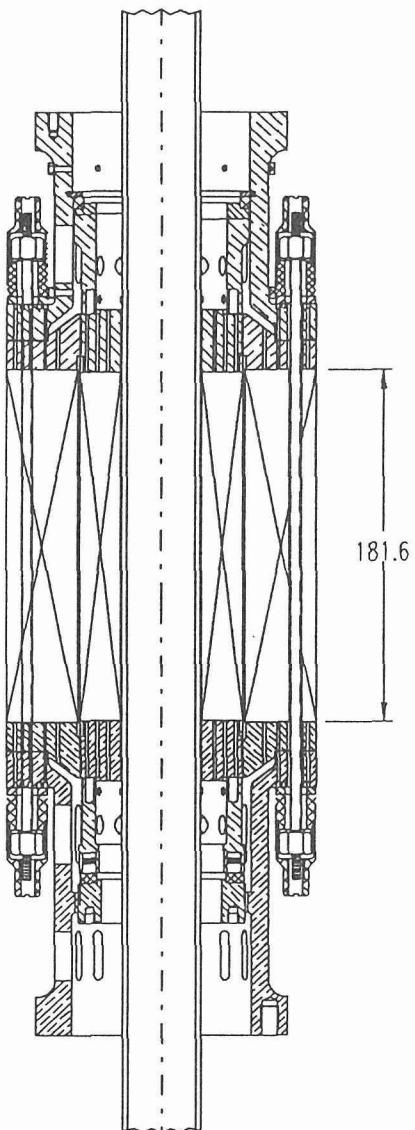


図3 A1及びA2を組み上げたCu-Ag合金製最内層ポリビッターコイルの断面構造。

た。このポリビッターコイルを国立強磁場研究所の手持ちの3重構造ビッターマグネットの最内層コイルAと交換して、挿入し、4重構造のビッターマグネットとした。それぞれのマグネット部分の設計パラメーターを表1に示す。

なお、この最内層のポリビッターコイルはNHMFLが提案している新しい構造の水冷銅マグネットで、まず、ビッターマグネットの欠点であるビッター円盤中心部への電流集中・応力集中を、2組のビッターに分けることで緩和している。ここまでは普通の多重ビッターマグネットの基本設計概念と同じであるが、ポリビッターでは、さらにスタッフボルトが内側のビッター(A1)では省略され、代わりに外側から押さえ込んで固定する構造となっている。このため、スタッフボルトが占めた体積分、コイル電流密度を上げることが可能となり、発生磁場を高めるのに有利な構造となっている。

### 3 励磁試験結果

この4重構造のビッターマグネットをNHMFLの持っている世界最大の水冷銅マグネット用直流励磁電源と巨大水冷システムに組み込んで励磁試験を行った。一連の励磁試験で1996年2月、34Tの強い定常磁場を有効内径32mmの空間に発生することに成功した。この値はCu-Be合金製ビッターコイルを最内層に使った3重構造ビッターマグネット(NHMFL)で達成された水冷マグネット単独による発生磁場の従来の世界記録30Tを大きく更新する世界記録である。このように大幅な発生磁場記録更新が可能となつたのは、このCu-Ag合金板材がCu-Be合金板材を若干上回る機械的強度を持ち、そのうえ、電気伝導度が2倍程

表1 34Tピッターマグネットの各コイル部のパラメーター

コイル部名	A1	A2	B	C
内半径(mm)	19	40	77	152
外半径(mm)	39	74	149	305
コイル高(mm)	172	172	321	321
磁場寄与分(T)	7.0	8.7	10.1	8.1
導体材料	CuAg	CuAg	Cu	Cu
最大応力(MPa)	632	621	330	80
消費電力(MW)	2.1	4.7	5.9	6.7
電圧(V)	172	172	150	172
電流(kA)	12	27	39	39
Jmax(A/mm <sup>2</sup> )	618	460	214	96
発熱密度(W/mm <sup>3</sup> )	10	5.6	0.9	0.2
流水量(l/sec)	15	35	51	40
最大温度(°C)	96	112	64	72
ターン数	84	54	78	99
円盤数/ターン	5	8	9	4
タイロッド数	0	16	18	20
円盤厚(mm)	0.38	0.38	0.44	1
絶縁厚(mm)	0.15	0.15	0.15	0.15

度優れているため、ジュール発熱が低く抑えられ、設計上の余裕度が大きく取れたためである。

その後、このマグネットは4ヶ月程度、現在まで実際に34Tまでの磁場発生に使われ、故障なしで長期間運転することができ、寿命の点で問題が少ないことも明らかとなつた。このようにCu-Ag合金板材はピッターライド用導体材料として、加工性、信頼性、耐久性に富み、極めて優れていることが実証された。

また、今後の検討事項としては化学研磨過程で、Cu-Ag合金板材の一部に銀濃度分布に大きな偏りがある部分が存在することが明らかにされた。このような濃度分布の偏りは、電気伝導度や機械的強度の局部的な偏りを引き起こすので好ましくない。この組成の偏りは出発材料のCu-Ag合金インゴットの鋳造時に発生したと考えられる。平衡状

態図で液相線と固相線の間に大きな差のあるCu-Ag合金のようなインゴットでは、均一な組成分布を実現するのは至難の技術である。更なる量産化には連続鋳造技術の適用の検討も必要である。

## 参考文献

- 1) New High-Strength, High Conductivity Cu-Ag Alloy Sheets: Y. Sakai, K. Inoue, and H. Maeda, *Acta Metall. Mater.*, 34 (1995) 1517-22.
- 2) Ultra High-Strength, High-Conductivity Cu-Ag Wires: Y. Sakai and H. J. Schneider-Muntau, to be published in *Acta Metall. Mater.*
- 3) A 33 T Poly-Bitter Magnet at the NHMFL: M. D. Bird, S. Bole, Y. M. Eyssa, B. J. Gao, and H. J. Schneider-Muntau, to be published in *IEEE Trans. on Magn.*

# ビスマス系超伝導線材の高 $J_c$ 化に関する研究

ステーション研究

強磁場ステーション

田中 吉秋, 黒田 恒生, R. Flukiger\*, G. Grasso\*

## 要 約

Ag シース複合加工法によるビスマス系高温超伝導線材について, AgCu 基合金シースに Ti, Zr, Hf 等の元素を微量添加して作製したテープ線材の酸化物結晶粒組織の変化およびその超伝導臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性の改善効果を研究した。

## 1 緒 言

ビスマス系高温超伝導線材は、エネルギー・医療・輸送・学術研究など広い分野で利用される強磁界超伝導マグネットの巻線材料として最も有望な材料である。この材料の実用化は、酸素透過性の良い Ag チューブ中に仮焼した酸化物粉末を詰め、伸線、圧延等により所定形状の線材を作り、熱処理を行い内部の酸化物粉末を結晶化させ超伝導線とする。いわゆる Ag シース複合加工法によって研究されている。この製法の課題は、線材の高強度化、臨界電流密度 ( $J_c$ ) 特性の改良とともに特性のバラツキの小さい長尺線材の製造技術の開発が挙げられる。なかでも線材の強化は、脆い酸化物結晶を保護するために重要であるが、従来、超伝導特性の最適化条件の探究が優先されこの観点からの研究は後回しにされてきた。一方、 $J_c$  特性の向上は、材料固有の超伝導特性を損わない適度の大きさと分布を持った結晶欠陥の導入による磁束線のビン止めが有効である。その方法として、電子線、中性子線、金属粒子線などの照射や酸化物粉末中への異種元素の混合分散が試してきたが、前者では Ag シースの放射化、実用規模の線材に対する照射の困難さ、後者では超伝導特性の劣化などいずれも実用上問題がある。

そこで、本研究では、既に明かにした純 Ag に較べて 2 ~ 3 倍の強度をもつ Ag-7~10 原子% Cu 合金シースを用い、これに微量の Ti, Zr, Hf 等の元素を添加したときの  $J_c$  特性に与える影響を主催に検討し、実用線材の製造技術の開発を目指すことにした。

## 2 実験方法

Ag および Ag-7~10 原子% の Cu 合金管を作り、内部に Bi-2223 仮焼粉末を詰めた複合体をテープ状に加工し、熱処理を行い超伝導テープとした。また、別に Ag および Ag-7~10 原子% の Cu 合金に各 0.1~1 原子% の Ti, Zr, Hf

を添加したシース材を用い同様に超伝導テープを作製した。表 1 に、テープ試料の種類とその略名を示す。AgCu 合金シースを用いる場合には、熱処理時にシースから Cu が芯の酸化物中へ拡散侵入することを考慮して、原料粉 (T2) は標準的な粉末よりも Cu 濃度の低い組成を使用している。Ag-7~10 原子% Cu 合金管は、始めにそれぞれ純度 99.9% の金属粉末を秤量、混合した後プレス成型したボタンをアルゴンガス雰囲気中でタンマン炉で溶解し、内径 15~20 mm の金型に注入して棒状インゴットを作り、これを旋盤による表面切削、その後のエージング加工で 8 mm  $\phi$  の丸棒に成型し、これに内径 5.7 mm の穴をドリルで開けて作製した。また、Ti 等の微量元素を添加した合金管は、添加する金属粉末と Cu 粉末の混合粉末をプレス成型したボタンを真空中で石英管に封入し 1000°C で 50 時間焼結したペレットから圧延加工して得た箔片を Ag 粉末と混合し、前述の溶解・加工方法に従って作製した。仮焼粉末を詰めた複合体は、8 mm  $\phi$  から 6 mm  $\phi$  までエージングで、その後 1.0 mm  $\phi$  まで伸線加工を行い、さらに平ロールで約 0.2 mm 厚さまで圧延した。これらのテープから長さ 5 cm の短尺試料を切りだし、8 % 酸素濃度の Ar ガス雰囲気中で 827°C、100 時間焼結処理を行い、その後、室温で 200 kg/mm<sup>2</sup> の一軸プレスを加え 827°C、50 時間の熱処理を行い Bi-2223 超伝導テープ試料を作製した。

表 1 テープ試料の種類とその略名

シース材	原料粉末	略名
● Ag	STD	Ag/STD
Ag-0.1at% Ti	STD	Ag-0.1Ti/STD
Ag-0.1at% Zr	STD	Ag-0.1Zr/STD
Ag-0.1at% Hf	STD	Ag-0.1Hf/STD
10at% Cu	T2	10Cu/T2
Cu-0.1at% Ti	T2	7Cu-0.1Ti/T2
Cu-0.1at% Zr	T2	7Cu-0.1Zr/T2
Cu-0.1at% Hf	T2	7Cu-0.1Hf/T2
Cu-0.1at% Ti	T2	0.1Ti/T2
Cu-0.1at% Zr	T2	0.1Zr/T2
Cu-0.1at% Hf	T2	0.1Hf/T2

$\text{Cr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_x$   
 $\text{Cr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$

\* ジュネーブ大学

テープ試料は、4端子抵抗封を用いて4.2K, 8-14Tの磁界中で臨界電流,  $I_c$ の測定を行なった。 $I_c$ 値は1  $\mu$ V/cmの電圧が発生した時の電流値で定義し、臨界電流密度,  $J_c$ 値は $I_c$ 値を酸化物層断面積で割った値で定義した。また、交流帶磁率法を用いて、臨界温度,  $T_c$ 値およびSQUIDによる磁気的特性を求めた。

次に、テープ状試料の片面のシースを化学腐食によって除去し、シースと接する酸化物相の界面を走査型電子顕微鏡(SEM)観察するとともに、X線回折(XRD)による結晶構造、配向組織の観察を行なった。さらに、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)による結晶微細構造の観察を行なった。

### 3 結果および考察

AgあるいはAgCu合金に微量のTi, Zr, Hf等の元素を添加したシースを用いて作製したBi-2223テープ線材は、これらの元素を添加しない場合と比較して $J_c$ 特性が顕著に向上的する。この効果は特にAgCu合金へ添加した場合に著しいことが明らかになった。図1に、典型的な $J_c$ 特性の例を示す。図中、括弧内には14Tの $I_c$ 値を示す。通常のAg/STDやAg-10Cu/T2テープ試料に比較して、Ag-10Cu合金にTi, Zr, Hfなどを添加すると明らかに $J_c$ 値が上昇する。図2に添加量に対する $J_c$ の変化を示す。Ag-10原子%Cu合金においては0.1原子%以下と極めて微少な量で $J_c$ の顕著な向上が認められる。このような著しい $J_c$ 特性の改善の理由として、まず酸化物結晶組織の改善が考えられる。写真1(a), (b)に、それぞれ無添加のAg/STDおよびHfを添加したテープ試料のSEMによる酸化物組織を示す。括弧内は4.2K, 14Tの $J_c$ 値を示す。一般に、高い $J_c$ 特性を持

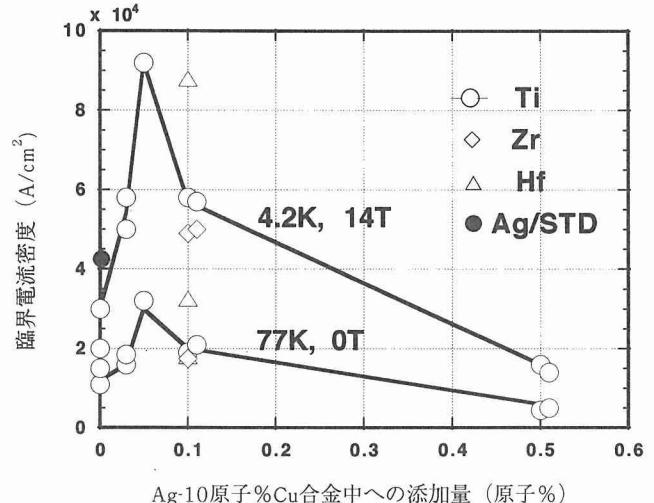


図2 AgおよびAgCu合金シースへの微量の元素を添加したBi-2223テープ試料の臨界電流密度。

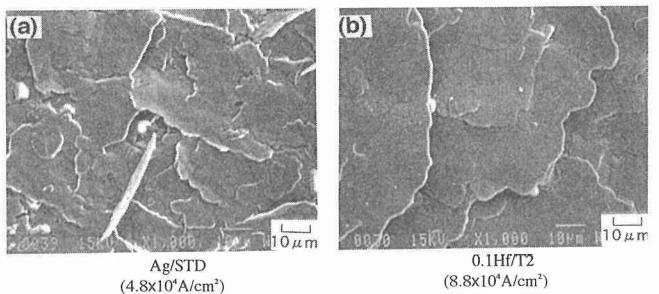


写真1 (a)(b)熱処理後のBi-2223酸化物結晶粒のSEM写真,(a) Ag/STDテープ,(b) Hf添加テープ。

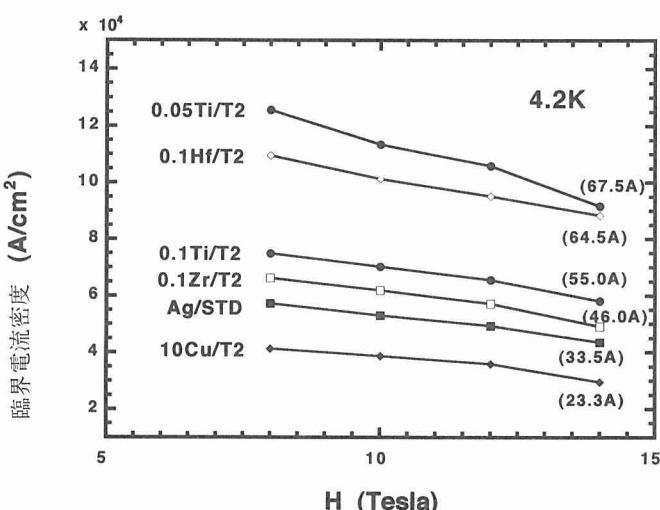


図1 種々のBi-2223テープ試料の4.2K, 8-14T(テスラ)の磁界中で測定した臨界電流密度。

括弧内は4.2K, 14Tの磁界中の臨界電流値。

つ試料では、写真1(b)のように、Bi-2223結晶粒が著しく大きく成長し、比較的平坦な円盤状の結晶粒が形成されている。即ち、円盤に垂直な方向はXRDの測定結果によるとBi-2223結晶構造のc軸に平行になっており、従って、超伝導電流の流れるab面はテープ試料の長さ方向に平行に向いている。このような著しいBi-2223結晶粒の成長促進と結晶面の配向、結晶粒間の電気的結合性の向上が $J_c$ 特性の顕著な改善に結び付いていると十分に推測される。

次に、図3に3種類のテープ試料について、SQUIDを用いて5Kおよび50Kにおいて測定した磁化履歴曲線からBeanの臨界状態モデルを仮定して求めた $J_c$ -磁場曲線をそれぞれ示す。この結果から、無添加の試料に較べて特にHfを添加した場合に $J_c$ 値が増大していることが確認される。この図からさらに、ピニングカパラメーター( $F_p = J_c / xB$ )比の磁場( $b = B/B_{c2}$ )に対する変化を求めることが得られる。この曲線は、一般に、 $J_c$ 特性に強く関係する磁束線のピン止め点の種類を示唆するものと考えられており、

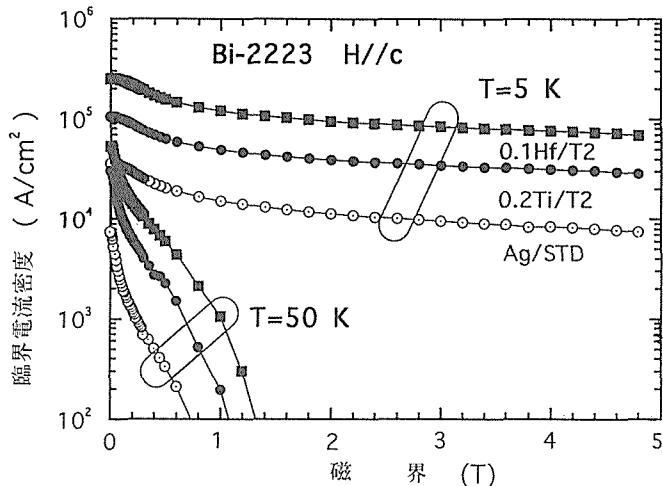


図3 SQUIDで測定した磁化履歴からピーンモデルを用いて計算した臨界電流密度の磁界依存性。

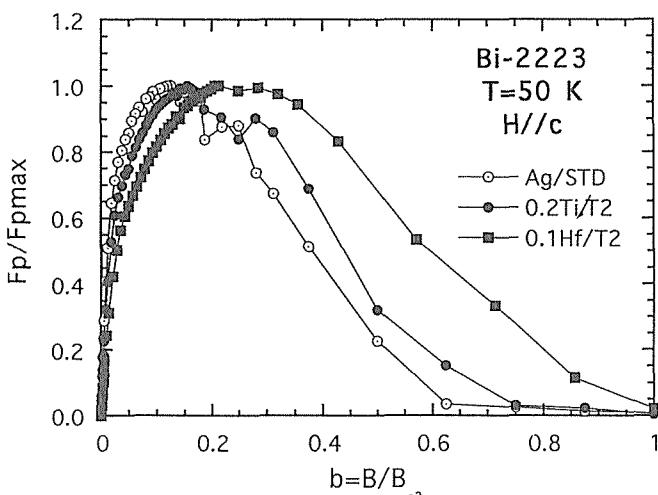


図4 図3の50Kにおける実験値から計算したピニング力( $F_p$ )の磁界変化。

この結果によると、Hf添加試料が高い磁場で曲線のピークを示すことから無添加のAg/STD試料とは異なるピン止め点を有する可能性を示している。このような新たなピン止め点の存在を示唆する結果は、今後の実用線材の開発に当たって極めて興味深いものである。現在、HRTEMに

よる酸化物結晶内の微細欠陥、微細構造変化などとの関連について研究を進めている。

#### 4 結 言

Agシース複合加工法によるビスマス系高温超伝導線材に関して、AgCu基合金シースにTi, Zr, Hf等の元素を微量添加して作製したテープ線材では、酸化物結晶の生成が促進され、形成される結晶粒が平板状粗大になり結晶配向性が著しく改善されるため、その超伝導臨界電流密度( $J_c$ )特性が向上する。さらに、これらの微量元素の添加により新たなピン止め点の導入の可能性を示す実験結果が得られ、結晶構造中の微細組織との関連など研究を進めている。

#### 謝 辞

本研究中、SQUIDによる磁気的特性の測定等に関しては、筑波大学低温センターの池田博講師および吉崎亮造教授に多大な御協力を頂いた。深く感謝申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) Tanaka, Y., Ishizuka, M., Yanagiya, T., Matsumoto, F., Maeda, H., Ceramics International 21(1995), 349.
- 2) Ishizuka, M., Tanaka, Y., Maeda, H., Physica C252(1995), 339.
- 3) 松木文明, 田中吉秋, 柳谷知之, 石塚正之, 浅野稔久, 前田弘, 日本金属学会誌59巻3号(1995) 339

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Bi2223/AgCuテープにおける第3元素の添加効果, 田中吉秋, 石塚正之, Bi2223/AgCuテープにおけるシースへのTi, Zr, Hfの添加効果, 田中吉秋, 石塚正之, 松木文明, 前田弘, 低温工学・超伝導学会 平成7年5月
- 2) Bi2223/AgCuテープにおけるシースへのTi, Zr, Hfの添加効果, 田中吉秋, 石塚正之, 前田弘, 橋本剛宏, 低温工学・超伝導学会 平成7年11月
- 3) Bi-2223 tapes in Ag/10at % Cu alloy sheaths, Tanaka, Y., Ishizuka, M., L. L. He, Horiuchi, S., Maeda, H., MRS 1995 Fall Meeting, Boston, 1995, Nov.27-Dec.2  
(誌上)
- 1) Tanaka, Y., Ishizuka, M., L. L. He, Horiuchi, S., Maeda, H., to be published in Physica C267(1996).

# 非平衡液相・固相ガス原子クラスターの構造・状態分析に関する研究

ステーション研究

精密励起場ステーション

古屋一夫, 福田芳雄, 石川信博, 田中美代子, 淡路晃弘,

C. W. Allen\*, R. C. Birtcher\*

平成 7 年度

## 要 約

結晶性材料に強制的に注入・析出された原子クラスターの原子レベルの構造を、米国アルゴンヌ国立研究所と共同で研究した。Al の電子顕微鏡試験片中に Xe<sup>+</sup>を注入し、析出した微粒子を高分解能観察し、その形態を解析した。その結果 Xe 析出物は約 4 nm 以下の FCC 構造を持った微結晶であった。[011] 結晶軸の方に向から観察すると、Al と Xe の両者の格子定数の違いに起因する 2 次元モアレが認められ、その間隔はほぼ Al 格子縞 3 本おきであった。高分解能観察結果は制限視野回折像と一致し、これに基づいて析出物の 3 次元モデルを構築した。8 つの {111} 面と 6 個の {100} 面に囲まれた 14 面体を作り、これを Al 結晶中に埋め込んで、マルチスライス法によるイメージシミュレーションを行うと、得られた結果は実験結果をよく説明した。さらに軸上照射からわずかに結晶軸を傾斜させた高分解能観察では、Al の格子縞が観察されず Xe のみの格子縞が観察でき、析出物の正確な形状が 3 次元モデルと良く一致していることがわかった。

## 1 緒 言

結晶性材料に、強制的に注入された原子の挙動を観察し、その構造や電子状態を解明することは、材料の電気的、機械的性質に対する影響などの応用的観点ばかりか、非熱平衡条件下での材料挙動を解明する先端的、学問的な研究課題でもある。すなわち、平衡状態で気体である元素の場合固体として析出したり、半導体では電子が局在する場合には特異な伝導現象を示したりする。物質・材料を微細ヘテロ構造にして、特異な物性を発現させる研究は金属／半導体を用いて活発に行われており、物質中に注入・析出させた原子クラスターの挙動解明はこの分野で多大な波及効果を持つと考えられる。

このような物質中において注目すべき現象のひとつは、不活性ガスのイオン中による固体原子クラスターの析出が挙げられる。図 1 には Al 中に析出する Xe 原子クラスターの例を示したが、これは不活性ガスを材料に注入した場合、常温以上の温度領域において非平衡固体として析出する現象で、特に FCC 金属中では母相と同じ FCC 構造をとる微結晶となって析出する<sup>1)-3)</sup>。この時の微結晶の格子定数は Ni や Al に Xe や Kr を注入したときでは 30~50% も母相より大きいことが電顕による回折像から調べられている<sup>1),4)-6)</sup>。また高分解能電子顕微鏡法により内部構造の解析が試みられているが、析出物そのものが超高压下におかれていることに起因して生じる静水圧や充填構造の変化のためにその形態を詳細に解析することが困難であった<sup>7)-8)</sup>。

そこで本研究ではこれまで、この分野で先進的な研究を行ってきた米国アルゴンヌ国立研究所と協力して、Al 中にイオン注入したときに生成する Xe の微結晶を原子レベルで観察し、その構造を解析する研究を行った。

## 2 実験方法

Al の圧延板から直径 3 mm のディスクを切り出し 673K で 1 時間焼鈍した。電顕試料は、253K に冷却した硝酸：メタノール = 1 : 2 の電解液を使い、ジェット法による電解研磨を行って作製した。Xe<sup>+</sup>の注入はアルゴンヌ国立研究所に設置されている NEC-650kV 加速器を使い、室温で行った。Xe イオンが電顕試料中に留まる必要があるため、Xe<sup>+</sup>のエネルギーは図 2 に示した TRIM コード<sup>9)</sup>による計算で求め、30keV とした。この時の Al 中での Xe の飛程は約 19nm であり、深さ方向の分布幅は約 10nm である。また照射量は最大  $3 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> であった。照射したままの試

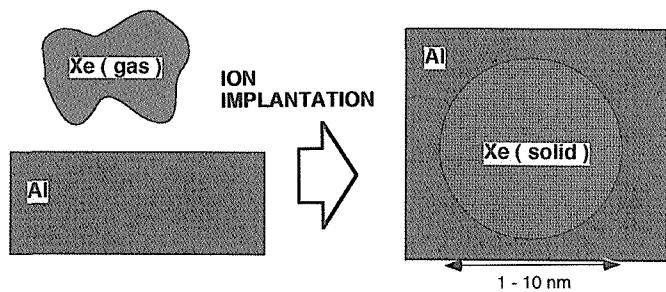


図 1 Al 結晶中に析出した Xe 原子クラスターの模式図

\* 米国アルゴンヌ国立研究所

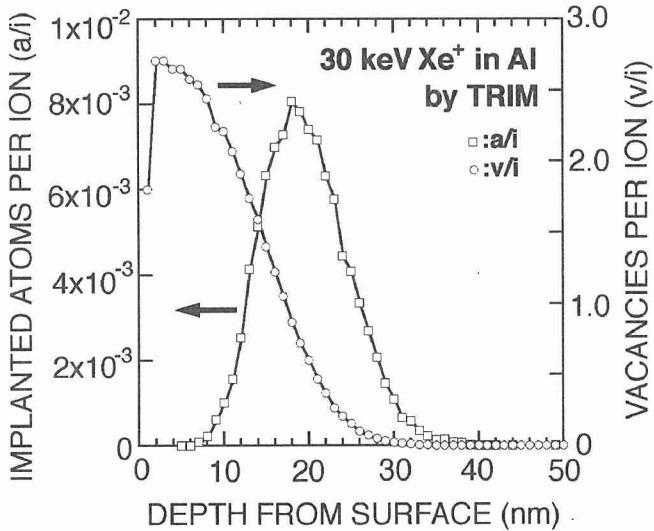


図2 TRIMコードで計算したAl中における30kVのXe<sup>+</sup>を注入したときのXeの分布

料でははじき出しにより数多くの点欠陥が含まれているため、結晶内に微小な歪場が多数残存しており、高分解能観察には必ずしも適していない。そこで幾つかの試料は照射後に再び523Kで30分焼鈍し、照射で導入された点欠陥を取り除いた。高分解能観察を行う前に、JEM-200CX透過型電子顕微鏡を用いて通常の明視野／暗視野観察を行った。高分解能観察は金属材料技術研究所に設置されているJEM-ARM1000型超高压透過型電子顕微鏡を用い、加速電圧1000kV、分解能0.13nmで行った。観察は主にAlの[011]結晶軸に沿った方向から行ったが、ブレグ条件からわずかに電子ビームをはずして析出物の回折波のみで結像させることで析出物の形状を正確に測定することを試みた<sup>11)</sup>。また、観察結果に基づいて析出物の3次元モデルを作り、これをAl母相中に挿入し、マルチスライス法によるイメージシミュレーションを行った<sup>10)</sup>。試料の厚さは7nmとし析出物はモデルの中心に置いた。電子線の結像条件はJEM-ARM1000に合わせ、焦点のぼけ量 $\Delta$ は10nm、球面収差Csは2.6mm、電子線の開き角 $\alpha$ は0.3mradであった。計算した焦点範囲は+10~-200nmである。以上の結果を総合的に解析し、Xe原子クラスターの形状と構造を決定した。

### 3 実験結果及び考察

#### 3. 1 電子顕微鏡によるXe原子クラスターの観察

図3-a)はXeを注入した後523Kで焼鈍した試料のエッジ近傍の明視野観察結果であり、b)はこのときの制限視野回折像である。電子線の入射方向は[011]である。a)では直径数nm以下の析出物が無数に見られ、b)では母相と同じFCC構造をとり、格子定数が母相より約50%大き

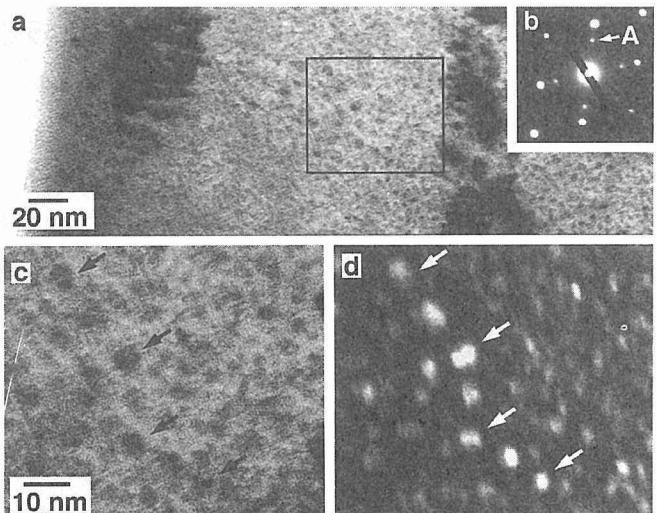


図3 30kVのXe<sup>+</sup>を $3 \times 10^{20}\text{ion}/\text{m}^2$ 照射し、523Kで30分焼鈍したAl中のXe析出物。a) 低倍率の明視野像、b) 制限視野回折像、c) a)の黒枠で囲んだ部分の拡大図、d) b)の矢印Aで示した回折斑点を使って撮影したc)と同一視野の暗視野像。

な構造が含まれていることがわかる。この析出物をEDSで分析したところ、析出物中でXeの特性X線のカウント数が特に高く、析出物がXeで構成されていることが確認された。c)はa)の黒枠で囲んだ部分を拡大したものであり、d)は同一視野をb)中の矢印で示した回折斑点を使って撮影したときの暗視野像である。c)の明視野像で見られる多数の黒点はd)では矢印で示すように反転して白点で写っており、析出物はb)で見られたAl以外の回折斑点によるものであった。TRIMによるXe<sup>+</sup>の飛程の計算結果では厚さ10nm以下の領域にはXeはほとんど存在しないはずであるが、a)で見られるように試料のエッジのごく近く、すなわち膜厚のごく薄い領域でも析出物が存在する。この原因としてはまず、照射中及びその後の焼鈍によるXeの拡散が考えられる。しかし電顕試料でエッジ付近が極端に薄い場合、特にAlなどの延性金属材料では薄い領域が容易に湾曲する。湾曲の度合いは、薄膜領域では90度以上に達する場合も珍しくない。この場合Xe<sup>+</sup>の入射方向からの見かけの試料の厚さは実際より大きくなるため、ごく薄い領域でもXeが留まってしまうものと解釈された。しかし以上に示した回折コントラスト像では、析出物は気泡のようなイメージを示し輪郭も明瞭ではなく、その形状を決定することはできなかった。

Xe注入を行ったままの試料のエッジ近傍で、比較的膜厚の薄い場所を高分解能電顕観察した結果を図4に示す。電子線の入射方向は試料の結晶軸[011]方向に合わせてある。図4-a)の比較的低倍率の写真では、Alの2つの{111}面と1つの{100}面に対応する格子縞が明瞭に観察できる。またXeの粒子と思われる析出物が高密度に認められ

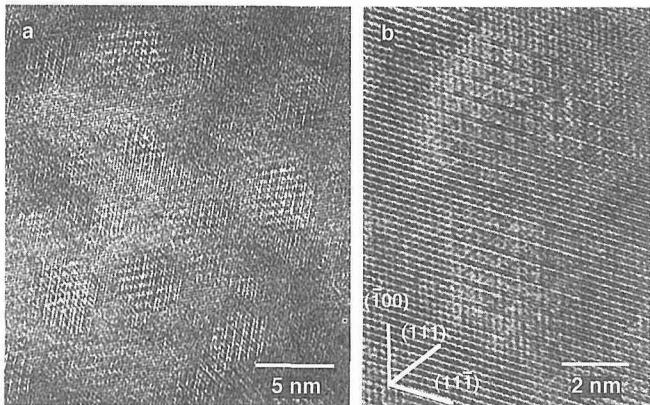


図4 Al中のXe析出物の高分解能電顕写真。電子線の入射方向は[011]。a)低倍率での観察像, b)高倍率での観察像。

る。b)の高倍率の写真では析出物による格子縞が比較的明瞭に観察され、{111}, {100}いずれの面でもAlの格子縞2本おきに二次元に平行なモアレ縞が観察された。またモアレ縞の現れる範囲を詳細に観察すると、析出物の輪郭は円ではなく、2つの{111}面と1つの{100}面を持つ多角形であった。

図5には[111]方向から観察したときのXe析出物の高分解能電顕写真を示した。ここに現れている格子縞は{220}面であり、面間隔が0.14nmと狭いためやや不鮮明であるが、ここでも析出物に起因した二次元的なモワレ縞がAl格子2本おきに見られる(図5-a))。図5-b)は比較的

膜厚の薄い場所について得られた高倍率の写真であるが、Xeと思われる原子が黒点で現れている。高分解能電顕観察では一般に、試料の厚さや焦点はずれ量に依存して結晶原子位置が白点として現れたり、黒点として現れたりすることが知られている。また原子構造を直接反映する弱位相物体近似条件は試料厚さが小さく、シェルツァー条件と呼ばれる焦点はずれ量の時に達成され、そのとき原子位置は黒点で現れるとしている。b)のXeの原子位置はこの条件が達成されていることを示すものである。しかし、図中に現れたXeの形状は[011]方向の場合と比較すると不明確であった。

図6は[211]方向から観察したときの高分解能電顕写真である。この場合の格子縞は、間隔が広く鮮明な線として現れている{111}面と、それと垂直な方向で間隔のせまい線として現れる{220}面で構成されている。ここでもAlの格子縞2本おきにモワレ縞が見られる。図4から6の3種類の結晶軸方向はそれぞれ互いに垂直であるため、観察結果に基づいてXe粒子の3次元的な形状を推測することができる。図中に現れたモアレ縞と制限視野回折像から、Xe粒子はFCC構造をとり、Alより約50%大きな格子定数を持っていること、Alと同じ方位を向いていることがわかった。またXe粒子は少なくとも{111}面と{100}面を持つ形狀であること、{110}面をファセットとして持つ可能性は小さいことがわかった。しかし詳細構造はマルチスライス法を用いたイメージシミュレーションと比較する必要がある。

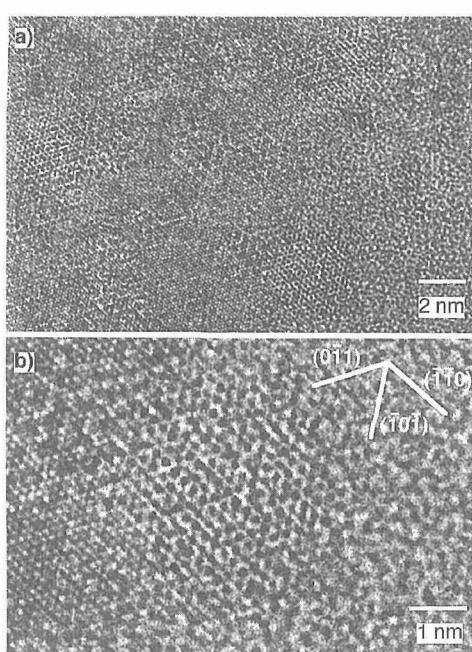


図5 電子線の入射方向を[111]としたときのXe析出物の高分解能電顕写真。

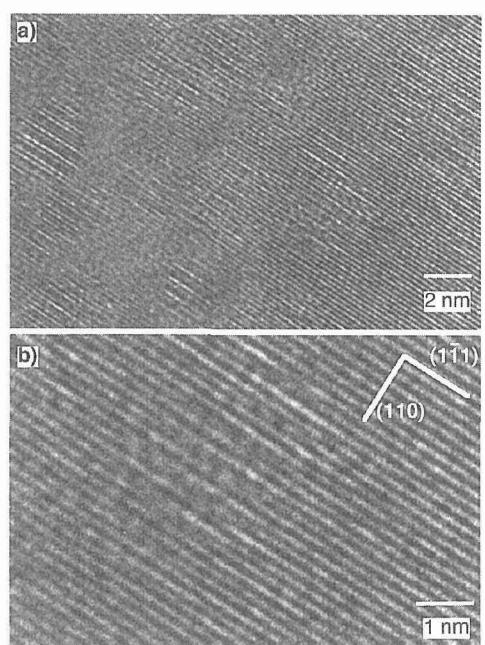


図6 電子線の入射方向を[211]としたときのXe析出物の高分解能電顕写真。

### 3. 2 Xe 析出物の 3 次元モデルの構築およびそのイメージシミュレーション

透過電顕による観察結果に基づいて Xe 析出物の構造についてのモデルを構築した。Al 中の非固溶性の析出物・介在物に関しては、イオン注入による T1 や Pb の析出が知られており、この場合のモデルとしては等価な {111} 面で囲まれた正 8 面体や、さらにその 6 個の頂点を全て {100} 面で切り落とした 14 面体が提案されている<sup>12)-13)</sup>。これらは本研究における高分解能電顕観察とよく一致するため、Xe の場合にもこれを当てはめることとした。図 7-a) は格子定数の差を考慮した場合可能となるモデルの中で最も小さな粒子の模式図である。イメージシミュレーションを行うために、まず Al の完全結晶から Xe の析出物のモデルと等しい形と大きさの結晶をくり抜き、50% 大きな原子半径を持つ Xe 結晶と入れ替えた。Xe を挿入した結晶の [111] 方向の投影図が図 8-b) である。なお Al と Xe の界面における歪は考慮していない。モデルの大きさは 4.1 nm × 4.9 nm × 4.6 nm であり、Al と Xe の原子数はそれぞれ 5444 と 201 であった。

マルチスライス法を応用したイメージシミュレーションは [111], [211], [011] の 3 方向について、焦点はずれ量を +10 から -200 nm まで変化させて行った。これらのうち [111] 方向の結果を図 8 に示した。図 8-b) で観察された高分解能像に最も近いシミュレーション像は焦点はずれ量が -60 nm のときのものであり、この焦点はずれ量は実験に使用した電子顕微鏡 (JEM-ARM1000) におけるシェルツァー条件と一致している。この条件ではシミュレーション

でも高分解能像でも、Al と Xe の原子の互いの原子の重なり合いが明瞭に観察できよく一致している。しかし Al と Xe が完全に重なる位置と析出物外側の Al の原子位置では、黒点の中心に実際の観察像では見られない小さな白点が現れている。この白点はシミュレーションにおける厚さの効果の現れと解釈できる。なぜなら、シミュレーションでは厚さのわずかな変化が計算結果に大きく影響する場合もあり、同様に格子点の中心に白点が現れるケースは Xe を層構造とみなした Al/Xe/Al の 3 層構造をシミュレートした像でも報告されている<sup>8)</sup>。さらに興味深い点は、シミュレーション像では Al と析出物の界面は明瞭に識別できるのに対して、実際の観察像では非常に不明瞭な点である。これはシミュレートのモデルにおいて Al と Xe の界面での歪みや緩和を考慮していないためである。実在の結晶では界面エネルギーを最小にするため、約 50% の原子サイズの差を界面で緩和しなければならず、Al と Xe の各原子はモデルにおける位置からシフトしている可能性が高い。このため高分解能像では輪郭が明瞭に現れないものと考えられる。Al と Xe の界面エネルギーを正確に測定する試みはこれまでには成されておらず、これが Xe の形状の正確な評価を難しくしていると考えられる。

### 3. 3 プラグ条件からはずしたときの高分解能観察による Xe 析出物の形態の評価

前述の通り Xe 析出物は母相と完全に整合性を保っているので、通常の低指数方位での軸上照射では母相と析出物の両者が同時にプラグ条件を満たすため、析出物のみを母相より浮き立せて結像させることは困難である。しか

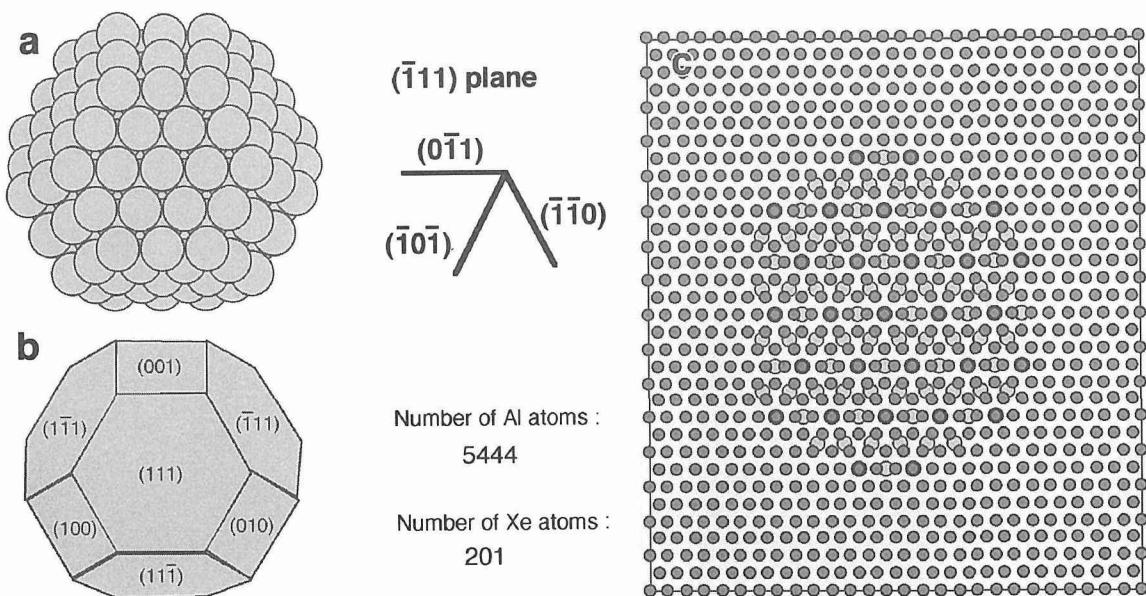


図 7 TEM 観察結果から作製した Xe 析出物のモデル。a) と b) モデルの模式図、c) Xe のモデルを Al 結晶に埋め込んだときの投影図。

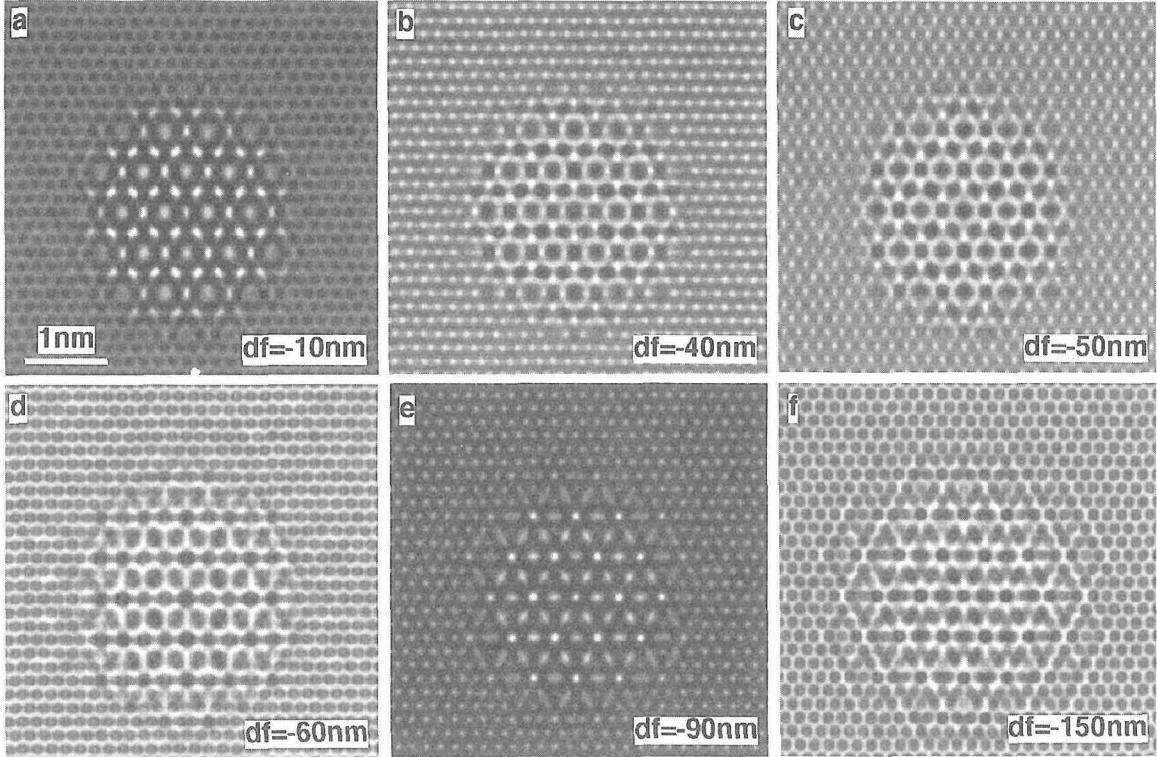


図8 マルチスライス法で計算したAl中のXe析出物の高分解能シミュレーション像。  
シェルツァー条件の焦点ずれ量(Df)は-60nmである。

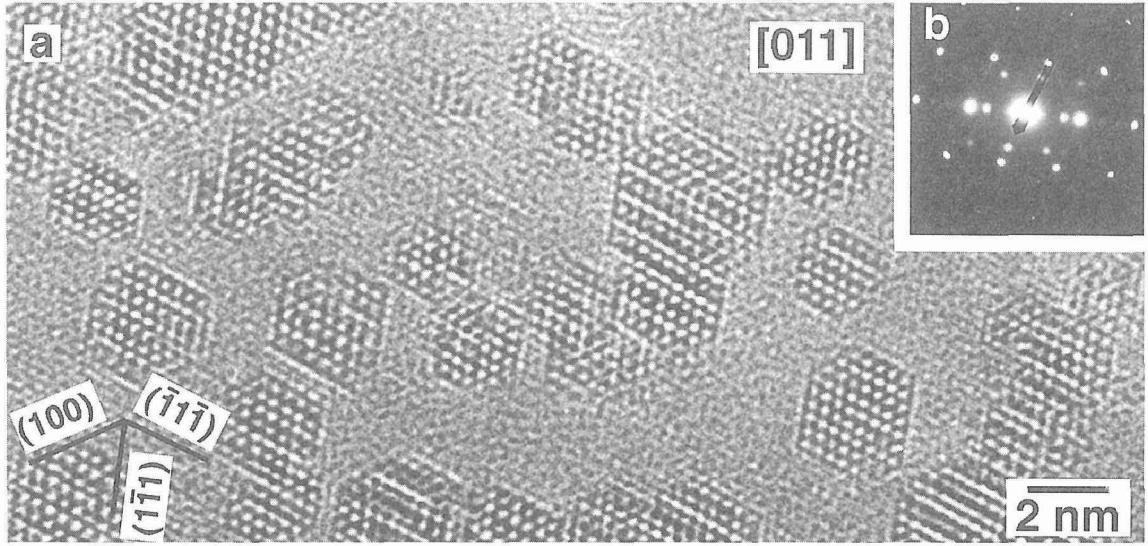


図9 オフブレッジ条件で撮影したXe析出物の。電子線の入射方向は[011]近傍である。  
a) 高分解能像, b) 制限視野回折像。

し、試料や電子線をわずかに傾けて、ブレッジ条件からずらし析出物の回折だけを強調させることにより、析出物だけを明瞭に結像させることができた場合がある。図9-a)はこの様にしてAlの格子縞が写らない条件で撮影したXe析出物の高分解能写真であり、b)はその時の制限視野回折像である。試料はXe注入後523Kで焼純したものであり、電子線は[011]方向からわずかに傾けてある。ブレッ

ク条件からずらしたために最適な決像条件をもたらす焦点はずれ量も変化するため、実験的に最良画像を決定した。図中にはXe析出物のみの格子縞が観察され、Alの格子縞は観察されていない。析出物のところで見られる格子点の間隔はこれまでの観察結果同様Alのほぼ1.5倍である。最も注目すべきことは、析出物の輪郭が明瞭に現れていることであり、その形状を容易に理解することができる。2次

元画像で見ると、析出物は4つの{111}面と2つの{100}面によって囲まれた六角形をしており、イメージシミュレーションに使ったモデルを[011]方向から投影した場合とよく一致した。

AlとXeの格子定数は大きく異なっているにもかかわらず多くの析出物が高い完全結晶性を持っていることは注目すべき点である。Xe析出物中での欠陥の存在はすでに報告例があるが<sup>14)</sup>これまで明瞭な像が示されていない。しかし図9の幾つかの析出物が{111}面や{001}面に対して、必ずしも対称でないことから、結晶中に欠陥が存在したり、あるいはAlとの界面での不整合性が存在したりする可能性は高いと考えられる。通常の異種金属界面において、格子定数の大きな差や界面での不整合は大きな歪みを発生し、電子顕微鏡画像で容易に観察できことが多い。しかし図3でも観察されるように母相にはXe析出物によると思われる歪コントラストは観察されていない。これはXeが結晶性を保ちながらも、原子同士の結合力が小さいため、析出物としては静水圧成分のみを歪みとして持つガス状の気泡のような振る舞いをしているためと解釈される。

そこでXeがFCC完全結晶を保ちながら、Al中ではガスクラスターとして振る舞うと考えた場合のXe析出物の安定性を見積もった。高分解能像及び制限視野回折像より測定したXeの格子定数は0.595nmであった。このときの1モル当たりの体積は $3.2 \times 10^{-5} \text{m}^3$ である。Andersonらの報告<sup>15)</sup>による、沸点以上での固体Xeの圧力測定結果をそのまま常温まで延長した場合の圧力(P)は、1モル当たりの体積から $4.65 \times 10^8 \text{Pa}$ となる。このときの析出物を球状のガス気泡で近似し、その表面エネルギー $\gamma$ を $\gamma = PD/4$ (P:圧力、D:直径)から計算した。析出物の大きさは、直径1~4nm程度なので表面エネルギーの値は0.1~0.5N/mであった。この値はAlの表面エネルギー1.03N/m<sup>3</sup>よりやや小さい値となり、Al中で安定的にXe析出物が存在することを示している。大きなXe析出物が結晶として生成しにくい理由の1つは、この表面エネルギーによると考えられる。

#### 4 結 言

高分解能電子顕微鏡法を応用し、30kVのXe<sup>+</sup>を $3 \times 10^{20}$ ions/m<sup>2</sup>まで注入したAl中のXe析出物の形態を解析して以下の結論を得た。

- 1) Al中には4nm以下のXe析出物がAlと同一方位、結晶構造を持って多数観察された。析出物はエッジ近くのごく薄い領域まで存在した。この理由はXeの拡散や、エッジでの試料の変形によりイオン入射方向に対して試料が厚くなつたためと考えられた。
- 2) Xeの格子常数はAlの1.5倍であり、析出物ではAlの3本の格子縞ごとにモアレ縞が見られた。このモアレ縞は[011], [111], [211]のいずれの結晶方向

からでも観察でき、両者の方位関係を3次元的に確認することができた。

- 3) 8個の{111}面と6個の{100}で囲まれた14面体をXe析出物のモデルとして、マルチスライス法によるイメージシミュレーションを行った。この計算結果を実際の観察像と比較し、シェルツァー条件近傍で良い一致が得られた。
- 4) ブラッグ条件から少し傾けた条件で観察すると、Alの格子縞は観察されず、Xeの格子像だけが観察でき、析出物の形態を正確に決定できた。この結果は3)で述べたモデルと良く一致した。

#### 参 考 文 献

- 1) A. vom Felde, J. Fink, Th. Mller-Heinzerling, J. Pflger, B. Scheerer, G. Linker, and D. Kaletta, Phys. Rev. L. 53 (1984), 922-925
- 2) C. Templier, C. Jaouen, J. P. Rivire, J. Delafond and J. Grilh, Acad. Sci. Paris 299 (1984), 613
- 3) S. E. Donnelly, Rad. Effects. 90 (1985), 1
- 4) R. C. Birtcher and C. Liu, J. Nucl. Mat. 165 (1989), 101
- 5) R. C. Birtcher and W. Jager, Ultramicroscopy 22 (1987), 267
- 6) E. Donnelly and J. Rossouw, Science. 230 (1985), 1272
- 7) S. E. Donnelly and C. J. Rossouw, Phys. Res B13 (1986), 485
- 8) D. I. Potter and C. J. Rossouw, J. Nucl. Mat. 161 (1989), 124
- 9) J. P. Biersack and Haggmark, Nucl. Inst. and Meth. 174 (1980), 257
- 10) Total Resolution, 20 Florida Ave., Berkeley, California, USA
- 11) N. Tanaka, M. Nagao and K. Mihamma, Ultramicroscopy 25 (1988), 241
- 12) L. Grbk, J. Bohr, H. H. Andersen, A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen and I. K. Robinson, Phys. Rev. B45 (1992), 2628
- 13) S. Q. Xiao, E. Jhonson, S. Hindenberger, A. Johannsen, K. K. Bourdelle and U. Dahmen, J. microscopy 180 (1995), 61
- 14) S. E. Donnelly, C. J. Rossouw and I. J. Wilson, Rad. Effects 97 (1986), 265
- 15) M. S. Anderson and C. A. Swenson, J. Phys. Chem. Solids. 36 (1975), 145

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) HRTEM analysis of Xe precipitates ion implanted aluminum, N. Ishikawa, K. Furuya, M. Awaji, R. C. Birtcher, C. W. Allen: Ion Beam Modification of Materials-96 (1996)
- 2) Al結晶中に析出したXe結晶の構造解析, 淡路晃弘, 古屋

非平衡液相・固相ガス原子クラスターの構造・状態分析に関する研究

一夫, 石川信博, 斎藤鉄哉 平成 8 年度物理学会  
3) イオン注入した Al 中に析出した固体不活性ガス粒子の形態  
の高分解能電顕観察, 石川信博, 古屋一夫, 淡路晃弘, R.  
C. Birtcher, C. W. Allen : 日本金属学会平成 8 年度秋期大  
会

(誌上)

1) HRTEM analysis of Xe precipitates ion implanted  
aluminum, N. Ishikawa, K. Furuya, M. Awaji, R. C.

Birtcher, C. W. Allen, Nucl. Inst. and Meth, (to be  
published)

2) HRTEM image calculation of Xe gas bubbles precipitated  
in Aluminum, M. Awaji, K. Furuya, N. Ishikawa  
and T. Saito, 1996, (submitted).

3) Lattice defects of Xe precipitates in ion implanted aluminum,  
K. Furuya, M. Awaji, N. Ishikawa, R. C.  
Birtcher and C. W. Allen, (preparing)

科学技術庁金属材料技術研究所  
編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長  
小委員長

事務局

洋秀  
木本上原  
鈴塚村萩  
打門木有  
馬村澤田  
木村澤田  
黒吉杉  
武山企画室  
一俊恒道  
和子幸係  
弘一生子  
雄一郎幸  
義一俊恒  
道和子幸  
道和子幸  
系

---

研究報告集 19

---

平成9年3月20日 印刷  
平成9年3月27日 発行  
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) 59-2045 (ダイヤルイン)  
FAX (0298) 59-2049  
印刷所 東日本印刷株式会社  
〒305 茨城県つくば市上ノ室283-1  
TEL (0298) 57-4141