

1993 No.12

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

高分解能角度分解型電子分光装置／
酸化物超電導材料のデータベース／
金属基複合材料強化相の役割評価

最高水準の高分解能角度分解型電子分光装置を開発

—— ミューメタル製大型装置で極高真空を達成 ——

固体表面の最上層から数原子層の領域は、表面創成に起因した過剰自由エネルギーのために固体内部と比較して電子状態、組成、構造において大幅に異なる場合がある。それゆえ第4の相とも言うべき状態(表面新物質相)が形成される可能性があり、その探索が基礎科学的見地から活発に行われている。一方、最近の急速な結晶薄膜成長技術の進歩に伴い、単原子層スケールの精度で物質を交互に成長させる原子層制御技術が開発され、人工的に表面変調構造を作成することも可能になってきた。

このような研究開発を行う上で最も望まれるものは、原子組成・原子配置・電子状態を同一手法で同時に高精度測定できる表面敏感な分析法である。従来測定法の中では電子分光法が表面組成と電子状態を同時に測定できる分析法であった。この点に着目し、これまでに我々が蓄積した定量的電子分光技術に基づいて新表面構造解析法の開発を進めてきた (SET法: Surface Electron-

spectroscopic Tomography, 金材技研ニュース1992年No.12)。入射プローブとしてはX線、電子線を用い、固体表面で励起された光電子(内殻および価電子帯)、オージェ電子、入射し弾性散乱した電子、非弾性散乱した電子(プラズモン損失を伴う)を測定対象とする。これらの電子は表層から真空中へ放出されるまでに周囲の原子や自由電子により弾性散乱や非弾性散乱を起こし、その結果、これらの電子の放出角度分布は表層の原子配置や組成を反映したものになる。SET法の測定原理はこの放出電子の角度依存性に基づいており、当研究所で開発した装置は高分解能角度分解型電子分光器を基本としている。写真はその外観を示す。本装置は様々な点で世界最高水準にある。まず、その心臓部である分光器は高角度分解能(最高 $\pm 0.4^\circ$)と高エネルギー分解能(最高20meV)を有し、ゴニオメーターによって試料上の空間を移動できる(範囲: 極角 100° , 方位角 360°)。次に、ミューメタル($\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{16}\text{Cu}_{5.5}\text{Cr}_{1.5}$)を用いて超高真空メインチャンバー(内容積 0.12m^3)を作製し、ほぼ理想的な磁気シールドを実現した。これにより、内部の残留磁場は地磁気の $1/100$ 以下に低減され、低速電子は軌道を乱されずに測定できる。最後に、本装置の特筆すべき点はその真空度にある。角度分解測定は通常の測定の約 $10^3 \sim 10^4$ 倍の時間を要するため、清浄表面を維持するには $10^{-9} \sim 10^{-10}\text{Pa}$ の極高真空を必要とする。そこで、ターボ分子ポンプとチタン昇華ポンプを主排気系とし、極高真空発生のために開発した独自の技術によって真空度向上を図った結果、 $9 \times 10^{-10}\text{Pa}$ ($7 \times 10^{-12}\text{Torr}$) の極高真空を達成した。

本装置のようにミューメタル製の大型チャンバーを持ち、内部に様々な分析機器を組み込み、かつ、このレベルの極高真空に達した他の例は国内外に見ない。

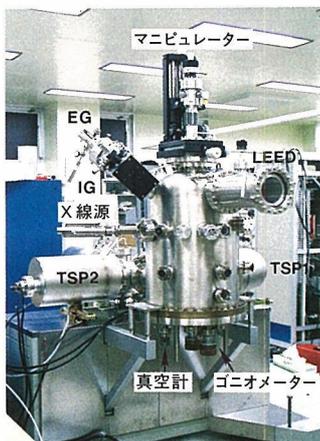


写真 高分解能角度分解型電子分光装置。EG: 電子銃
IG: イオン銃, LEED: 低速電子線回折装置
TSP: チタン昇華ポンプ

酸化物超電導材料のデータベースを構築

—— パソコン上で簡単に使える“SUPOXIDE” ——

1911年 C. Onnes により水銀で超電導現象が発見されて以来、超電導性を持つ物質を求めて多数の金属元素および合成物質について調べられてきた。材料開発には一般に研究効率を高める上でファクトデータベースの必要性が高い。しかし昭和60年当時、超電導に関するデータブックはあってもデータベースはなかったことから、当研究所では過去のデータを網羅した超電導材料データベース SUPERCON の作成を進めていた。そのさなかの昭和61年に酸化物超電導体が発見されるに及んで、高温超電導材料開発のためのマルチコア研究が開始され、それと同時に酸化物超電導材料のデータベースの構築も行うこととなった。したがって現在、超電導材料データベース SUPERCON は金属、合金、金属間化合物、非晶質、有機物、および、酸化物超電導体を総合したものになっている。酸化物超電導体については、その発現機構がまだ明らかにされていないこともあって、超電導特性に限定せず、超電導に関するデータも広く収集できるように多数の項目を持つ構造にした。なお、データはすべて刊行されている専門雑誌から抽出したものである。

今回、酸化物超電導材料のデータベースのみを利用する頻度を考慮して、この部分を SUPERCON から独立させ、アップルコンピュータ Macintosh 11cx 以上の機種で使用できるコンパクトなデータベース SUPOXIDE を構築した。システムとデータを含めて必要なメモリーは100 MB である。現在のデータレコード件数は約4000で、随時新しいデータを追加している。新材料の開発を目的として合成され超電導性を示さなかった物質の例も、開発研究を進める上での貴重なデータとして収集されている。

本データベースの概要を紹介する。図は検索開始に際して最初に現れる画面であり、研究者が最も頻繁に検索するパターンを想定して作成してある。材料の検索項目には化学成分、結晶構造、材料特性がある。まず、検索したい材料の構成元素名を入力する。入力した元素のみを含有する材料を検索する場合は図中左の“MATER”を、また、入力した元素全てを含有する材料を検索する場合は“SUBST”を選択する。材料の結晶構造の検索“STRUCTURE”には通称名(Y123等)を入れる。通称名が定まっていない材料や、通称名を知らない材料の場合は“STRUCTURE”に入力せずにおけばよい。次に、検索したい材料特性の名目を“PROPERTY”に入力する。検索できる特性には超電導臨界温度“Tc”，およびその圧力微分“dTc/dP”，2種の臨界磁場“Hc1(0)”と“Hc2(0)”，および温度微分“dHc2/dT”，荷電子対のコヒーレンス長“Coherence-L”，磁場の侵入深さ“Penetration-D”，ホール係数“Hall Const.”，熱起電力“Thermo-Power”，熱伝導度“Thermal Cond.”，磁気的性質“Magnetic”，エネルギーギャップ“Energy gap”，比熱“Sp. Heat Coeff.”がある。この中でホール係数，熱起電力，熱伝導度，比熱についてはその温度依存性も検索することができる。これら特性データの収録には、イメージスキャナーを使って文献の中のグラフを読み取り、デジタル・データ化してデータベースに取り込んでいる。また、検索の結果およびグラフデータはマウスの走査によって統計処理用のソフト Kaleidagraph に転送され、データのグラフ化、データの曲線近似等々のデータ処理が簡単に行える。

図 酸化物超電導材料データの検索開始画面

金属基複合材料における強化相の役割の評価法

— 疲労強度およびフレット疲労強度向上 —

金属や合金の中に硬いセラミックスの粒子やウイスキーを入れると、よく伸びる、粘り強い、加工し易い等の、金属材料特有の優れた特性が損なわれる。それにもかかわらず、金属や合金に粒子やウイスキーを混ぜて複合材料を作る理由は、自動車・航空機など輸送関連構造物用の材料として、より軽くて強い材料が要求されるからである。このような材料を金属基複合材料という。自動車、航空機などは発進と停止を繰り返すので、それらの構造部材には繰り返し荷重が加わる。場所によってはフレット疲労(摩擦)を伴った繰り返し荷重が加わって疲労寿命が予想以上に短くなる(金材技研ニュース 1991年 No.2および 1993年 No.3)。従って金属基複合材料の性質として、疲労強度およびフレット疲労強度が高いことは極めて重要である。

金属基複合材料においては以前から、金属と強化相の境界のぬれ性や接着力が議論され、それらの定量的評価の必要性が指摘されてきた。しかし、仮にぬれ性や接着力が分かったとしても、疲労現象自体が複雑なため、疲労強度およびフレット疲労強度を予測することは困難である。ましてや強化相がそれらの強度向上にどの程度寄与しているかを判定することは不可能に近い。

そこで本研究では、ぬれ性や接着力をブラックボックスにして、粒子やウイスキーによる複合化が疲労強度あるいはフレット疲労強度向上にどの程度効果的であったかを大局的に評価する方法を提起した。この方法は、下記の2つの規則を基にして、評価基準を設定する。

- 1: 金属基複合材料の疲労強度およびフレット疲労強度は、複合化によるヤング率の増加に比例して高くなる。(理論則)。
- 2: 金属基複合材料の荷重繰り返し数の大きい領域の疲労強度およびフレット疲労強度は引張り強さに比例する。(非複合の金属材料に関する経験則に基づく類推)。

これら2つの規則から、疲労強度およびフレット疲労強度を推定できる簡単な式が導かれる。

$$\sigma_{wc} = \sigma_{wm} (\sigma_{bc} / \sigma_{bm})$$

ここに σ_{wc} と σ_{wm} はそれぞれ複合材料および母相合金の疲労強度またはフレット疲労強度であり、 σ_{bc} と σ_{bm} は複合材料および母相合金の引張り強さである。もし上式による推定値に比べて実測値の方が高ければ、それは、疲労強度あるいはフレット疲労強度の向上に複合化が本質的に有効であったことを意味する。

SiC粒子(粒径 $2\mu\text{m}$ または $6\mu\text{m}$)あるいはSiCウイスキー

で強化した2024-T6あるいは7075-T6 Al合金基複合材料について疲労強度およびフレット疲労強度を測定するとともに、上記の方法を適用し、複合材料における強化相の役割を評価した。なお、SiC粒子またはSiCウイスキーの体積含有率は20%である。図はフレット疲労強度の実測値および本方法による推定値(鎖線)を示しており、実測値は推定値よりも高い。本研究で得たデータのほかに既発表のデータも収集して検討を加えた結果、存在するデータの範囲内では、SiC粒子はその大きさや量、あるいは母相Al合金の種類に関係なく、疲労強度向上にほとんど寄与しないが、フレット疲労強度は推定値に比べて30%高めることが分かった。一方、SiCウイスキーによる強化は疲労強度を約30%、そしてフレット疲労強度を約60%高めることが分かった。

以上のように、金属基複合材料の疲労強度とフレット疲労強度に及ぼす強化相の効果を定量的に把握することができた。そして複合化は通常の疲労強度に対してよりもフレット疲労強度に対して有効であることが明らかになった。また、これらの複合化効果には、複合化による見かけの結晶粒微細化、ブリッジング効果、ディフレクション効果等が関与している。

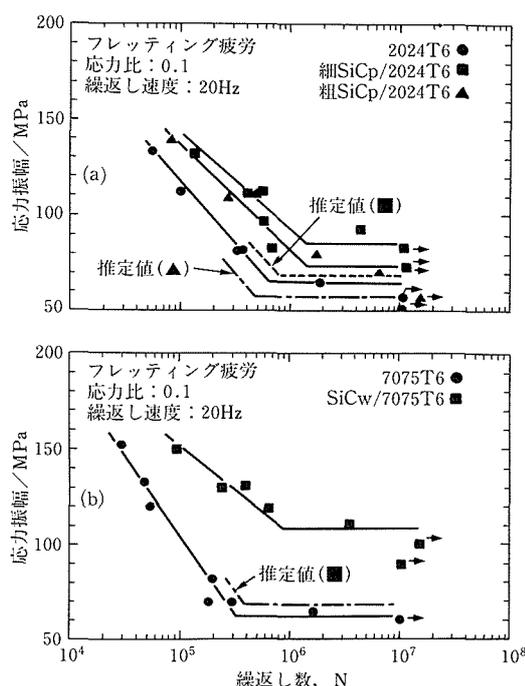


図 フレット疲労強度-破断繰返し数曲線
(a) SiC粒子強化Al合金基複合材料
(b) SiCウイスキー強化Al合金基複合材料

海外での研究発表（1993年10月—12月分）

第34回Ta, Nb研究センター例会における技術部会（10月4日～10月6日，オーストリア・ウィーン）

- 1) Recent Achievements in the Development of Metallic Superconductors.

井上 廉

第5回表面界面分析の応用に関する国際会議（10月4日～10月8日，イタリア・カタニア）

- 1) The Sharing of AES and XPS Spectra with the Common Data Processing System.

吉原一紘

第4回ASTM材料特性のコンピュータ化に関する国際シンポジウム（10月6日～10月8日，アメリカ・ゲザスバーグ）

- 1) Needs of Common Data Processing for Materials Databases.

西島 敏

TMS秋季学会（10月17日～10月21日，アメリカ・ピッツバーグ）

- 1) Fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Composite Tapes and Coils.

戸叶一正，熊倉浩明，北口 仁，他2名

- 2) Control of Stoichiometry of PdTe Intermetallic Compound Films by Molecular Beam.

矢田雅規，中村恵吉，小川恵一（横浜市立大学）

材料プロセッシング国際会議（11月7日～11月10日，アメリカ・ハワイ）

- 1) Characterization of Ti-Ni Shape Memory Thin Films Formed by Sputtering.

武井 厚，石田 章，他1名

第40回米国真空学会（11月15日～11月19日，アメリカ・オーランド）

- 1) Surface Precipitation Process of Epitaxially Grown Graphite (0001) Layers on Carbon-Doped Nickel (111) Surfaces.

藤田大介，吉原一紘

- 2) Real-time Observation of Ultra Thin Silicon Oxide Film Growth by Rapid Ellipsometry.

北島正弘，中村一隆，他2名

1月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
材料試験技術シンポジウム (東京・東京商工会議所ビル)	1.28	1. JIS 機械構造用鋼の弾性係数の測定について	阿部 孝行(環境)他

平成5年度研究発表会を開催

当研究所の研究活動の一端を所外の方に紹介する定例の研究発表会を，去る11月11日（木）に目黒本所において開催した。

本年度は，「基礎的現象解明への胎動」を主題として5件の発表を行い，盛会のうちに終了した。



◆特許速報◆

●出願

発明の名称	出願日	出願番号	発明者名
単相 γ' -Fe ₄ N超微粒子の製造方法	5.7.30	05-190422	大野 悟, 奥山秀男, 他3名 (パウダーテック株式会社との共同出願)
単結晶の製造方法	5.8.4	05-193762	中谷 功, 高橋 務, 西田勲夫, 小沢 清, (宇宙開発事業団との共同出願)
インサイチュー型ジョセフソン接合構造	5.9.3	05-242116	門脇和男, 茂筑高士, 戸叶一正
結晶配向薄膜製造装置	5.9.27	05-239512	福富勝夫, 小森和範, 浅野稔久, 田中吉秋, 前田 弘, 他1名 (株式会社三ツ葉電機製作所との共同出願)

●登録

発明の名称	登録日	登録番号	発明者名
タングステン単結晶及びその製造方法	4.8.11	1688238	藤井忠行, 平岡 裕, 渡辺亮治, 他1名 (東京タングステン(株) との共有特許権)
チタン及びチタン合金に対する硬ろう用チタン合金	5.2.17	1732717	雀部 謙, 他1名 (萬世工業(株) との共有特許権)
極細多芯Nb-Ti系超電導線の製造方法	5.6.30	1769892	和田 仁, 太刀川恭治, 他2名 (株式会社東芝との共有特許権)
窒化物の製造方法	5.7.28	1775865	海江田義也, 他1名 (共立窯業原料株式会社との共有特許権)
SO _x センサー用複合固体電解質およびその製造法	5.8.13	1778706	笠原 章, 中村博昭, 森中 功, 宮代 寛
金属強化型セラミックス複合材料及びその製造方法	5.9.10	1786671	塩田一路, 坂田君子, 渡辺 治
セラミックス基板上への被覆体の製造法	5.9.10	1786681	坂田君子, 他1名
形状記憶合金の製造方法	5.9.29	1790370	海江田義也, 太田口稔

◆短 信◆

●受賞

日本鉄鋼協会西山記念賞

反応制御研究部 福澤 章

「鉄鋼製錬プロセスの連続化に関する基礎的開発研究」
により, 平成5年3月31日, 上記の賞を受けた。

第5回米国溶射会議有功賞

組織制御研究部 黒田聖治, 福島 孟, 北原 繁

「Significance of Quenching Stress in the Cohesion and Adhesion of Thermally-Sprayed Coatings」
により, 平成5年6月7日, 上記の賞を受けた。

●人事異動

平成5年10月1日

併任解除 表面界面制御研究部長 岡田 雅年 (筑波支所長)

採用 表面界面制御研究部長 鈴木 洋夫 (新日本製鐵株式会社)

●外国人研究員の受入れ

氏名 Noppadon Suttisiri
所属 タイ カセトサート大学

テーマ 光励起反応の基礎技術修得と複合材料製造への応用
期間 平成5年10月3日～平成6年1月2日

〔1993年金材技研ニュース主要題目一覧〕

○No. 1 (通巻第409号)

新年のごあいさつ
金属の完全非接触溶解装置の開発
材料の急熱ひずみをその場測定

○No. 7 (通巻第415号)

強磁界発生の更新を目指して
超微量多元素の同時定量技術の改善
宇宙実験材料に関する中間報告

○No. 2 (通巻第410号)

20T大口径超電導マグネット
STM技術を応用した超微小領域硬さ測定
アーク放電プラズマによる金属の蒸発現象

○No. 8 (通巻第416号)

酸化物超電導材料の臨界電流測定評価法の開発
高温超電導体にジョセフソン接合が内在
負荷応力下の複合材料内部損傷をその場観察

○No. 3 (通巻第411号)

臨界電流密度の大きいV₃Si極細多芯線を開発
フレット疲労の機構解明進む
高温疲労寿命の新しい評価法

○No. 9 (通巻第417号)

パルスイオンビームによる材料の共鳴的クリープ変形
ビスマス系酸化物超電導体を用いた磁気シールド容器
溶融スズ-鉛合金と銅のぬれ機構

○No. 4 (通巻第412号)

筑波移転開始年度を迎えて
プラズマ溶射皮膜中の急冷応力の測定
コロイド分散系を利用した材料創製

○No. 10 (通巻第418号)

VAMAS 極低温構造材料試験の成果
ニッケル基超耐熱合金設計プログラムの知能化
モリブデン材の粒界脆性改善

○No. 5 (通巻第413号)

VAMAS 低サイクル疲労の最終報告書を提出
超高純度鉄中極微量酸素の定量技術開発
チタン-アルミニウム系金属間化合物の接合技術

○No. 11 (通巻第419号)

材料情報相互利用システムの構築進む
クリープおよび疲労データ評価法の標準化
表面化学反応のダイナミックス

○No. 6 (通巻第414号)

マイクロ組織を観察しながらサブミクロンの微細加工
合金設計法の高度化に向けて
走査型トンネル顕微鏡で電気化学上の新現象を発見

○No. 12 (通巻第420号)

最高水準の高分解能角度分解型電子分光装置を開発
酸化物超電導材料のデータベースを構築
金属基複合材料における強化相の役割の評価法

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

通巻 第420号 平成5年12月発行
編集兼発行人 石井 利和
問合せ先 管理部企画課普及係
印刷所 株式会社 三興印刷
東京都新宿区西早稲田2-1-18