

# 研究報告集 19

科学技術庁  
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 研究報告集 19 の発行にあたって

金属材料技術研究所研究所研究報告集をお届け致します。本報告集は平成7年度に終了した研究課題46テーマの研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は、その時々学協会等に口頭又は誌上で発表しておりますが、本報告集はそれらを集大成し、総合論文の形にまとめております。これにより各研究課題の成果を皆様に十分ご理解いただき、広く活用されることを期待しております。

なお、当研究所は、現状及び研究成果を次のような刊行物により各方面へご報告しております。

- (1) 金属材料技術研究所研究報告集（年1回発行）
- (2) 金属材料技術研究所年報（年1回発行）
- (3) NRIM Research Activities（英文，年1回発行）
- (4) NRIM Special Report（英文，随時発行）
- (5) 材料強度データシート（随時発行）
  - 1) 疲労データシート（英文）
  - 2) クリープデータシート（英文）
  - 3) 材料強度データシート資料（和文）
- (6) 金材技研ニュース（毎月発行）
- (7) 要覧（和文：年1回，英文：隔年発行）

当研究所は、皆様のご期待に沿うべくなお一層の努力を払う所存でありますので、今後ともご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成9年3月

金属材料技術研究所

所 長    岡   田   雅   年



# 研 究 報 告 書 19

## 目 次

### 基 盤 研 究

化合物磁性体の高圧物性に関する研究	1
II－IV及びV－VI族熱電半導体の熱電特性改善に関する研究	19
サイズ効果による磁気・熱特性制御物質の創製と超低温の発生に関する研究	29
傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究	37
鉄系合金におけるマルテンサイト及びベイナイト変態に及ぼす強磁界の影響に関する研究	51
中高温域における脆性材料の疲労挙動に関する研究	55
極低温における構造材料の変形・破壊機構に関する研究	63
粒子強化型複合材料の機械的性質に及ぼす粒子分散状態の影響に関する基礎的研究	73
創造的研究開発支援のための自己組織型情報ベースシステムの構築に関する研究（II）	79
シリサイドの構造と電子的性質に関する研究	93
固体の化学反応と伝播，合成に関する研究	103
TiAl 金属間化合物の焼結に関する研究	111
コロイド分散系を利用した特殊構造物質の創製とその評価に関する基礎研究	119
複合超微粒子の特性評価に関する研究	133
新材料機能探索のための基礎研究	143
液滴エピタキシー法による高性能光電素子用材料の創製に関する研究	153
高分解能電子顕微鏡像に関する定量解析法の研究	167
磁性体，超伝導体の低温における一次相転移に関する研究	177
加圧溶浸法による材料複合化とその形態制御に関する研究	185
微小切削加工域の金属学的解析に関する研究	197
核燃料再処理装置異種材料接合部の耐食健全性に関する研究	205
高密度エネルギー熱源による材料蒸発現象に関する研究	221
レーザースペックル法による材料高温部の局部ひずみのその場計測と欠陥検出に関する研究	229

アーク放電におけるプラズマ構造と蒸発形態の相互関連に関する研究	239
微小重力環境における接合技術確立のための基礎研究	251
構造・材料強度データベースに関する研究	267
微生物と材料の反応に関する基礎研究	281
軽水炉材料の環境劣化に関する研究	287
高度信頼性を要する材料・構造物の定量的・知能的非破壊評価法の基盤技術に関する研究	307
圧力容器用低合金鋼の高温水中すき間腐食に関する研究	331
クリープデータシートの作成 (IV)	339
インテリジェント構造材料に関する研究	365
析出・相変態制御による脆性材料の靱性向上に関する研究	401
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	413
チオール保護トリアジンチオールの分子設計及び合成研究	423
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	433
材料の紫外線劣化に関する研究	451
<b>総 合 研 究</b>	
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	457
強い電子相関を持つ電子磁性材料の基礎研究	467
新しい金属間化合物超伝導体に関する研究	483
構造材料用金属間化合物開発のための基礎的研究	489
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	519
量子極限における電子物性に関する研究	527
<b>ステーション研究</b>	
Cu-Ag 合金板材の超強磁場マグネットへの応用	533
ビスマス系超伝導線材の高 $J_c$ 化に関する研究	537
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	541



# 化合物磁性体の高圧物性に関する研究

基盤研究

物性解析研究部

松本武彦，松下明行，名嘉 節，唐 捷

葉 金花，阿部英樹，鬼頭 聖<sup>\*1</sup>，毛利信男<sup>\*2</sup>

平成 5 年度～平成 7 年度

## 要 約

局在性の強い電子を含む磁性化合物のなかでも，とくに近年新しい機能性の発現や異常物性の報告等で関心を集めている希土類化合物について材料物性の圧力効果を調べた。その結果，Ce-Pd-Al 三元系金属間化合物の磁性は，RKKY 相互作用と近藤効果とが拮抗する領域にあることが示された。酸化物高温超伝導では，Pr の置換材料について電気抵抗の温度依存性や圧力効果を調べ，温度変化について構造の特殊性に基づくモデルを提案し，それが圧力効果を矛盾なく説明できることを示した。Ce 金属の  $\alpha$ - $\gamma$  転移については，磁化の圧力依存性の結果に基づき，相転移の駆動力が近藤効果による磁気的な相互作用であることを立証した。希土類化合物に関する物質開発については，構造解析の結果に基づき，希土類元素のサイズがホウ化物合成の鍵となっていることを明らかにした。また，新しいホウ化物超伝導体  $Y_3Ni_4B_4C_3$  を発見した。更に，10GPa 領域までの X 線回折実験と電気抵抗測定が同時にできる新しい低温高圧装置の開発に取り組み，ほぼ満足すべき性能が得られた。

## 1 緒 言

希土類元素や遷移金属元素を含む多くの化合物磁性体では磁性を担う局在電子と結晶中を遍歴する伝導電子の電荷やスピン間との相互作用が熱物性や電磁気的性質に興味深い多彩な現象を引き起こす。これらの現象を支配する相互作用は電子密度や原子間距離に強く依存している。こうした密度や距離の制御には，元素置換による方法と高圧力による体積収縮を利用する方法が挙げられる。高圧には，密度を減少させる負の効果を利用できないという弱点はあるとはいえ，元素置換と比較して“クリーン”であり，信頼性の高い定量的な結果が得られると理論との比較も進展する。したがって，本研究では化合物磁性体の機構解明を図り，新機能・新材料の創製に資することを目的として，これらの諸物性の圧力効果の定量的な測定・解析を進めた。

高圧下の物性の定量的な測定手段の確立という課題に関しては，ある程度の成果が蓄積されているとはいえ，まだまだ問題が少なくない。比熱測定については，磁気変態のような大きなエンタルピー変化がともなう相転移の圧力効果にとどまらず，電子比熱係数やエントロピーの変化が正確に議論できるような定量性の改善が必要である。電気抵抗等の輸送特性を測定する場合には，従来クランプ式の圧力セルを利用してきたが，この場合，低圧領域では圧力媒体の熱収縮によって精密な測定が困難であり，装置の改善

が必要である。磁化率測定では圧力セルからの寄与を取り除き，正確な圧力効果の測定では国際的にも評価が得られるようになったが，最低到達温度が約 4 K，最高磁場は 1.2 T (テスラ) である。最近の研究動向を考慮すると少なくとも，温度は 2 K 以下，磁場は 5 T 以上への拡張が必要である。また，新たな分野の開拓として加圧下での構造解析技術の確立を目指した。すなわち，物性の圧力効果を電子状態での変化として理解するには，構造の圧力効果を解明し，電子論的なバンド計算へと結び付ける努力が不可欠である。そのため，透過力の強い中性子を利用した高圧構造解析を試みたほか，最大 10GPa の圧力領域でヘリウム温度までの X 線回折実験が可能な装置の開発を試みた。

高温超伝導体の発見が新しい科学の流れを育んだように，材料科学の進展には新物質の開発が重要な鍵を握ることが少なくない。また，試料のキャラクタリゼーションが不十分で再実験をやむなくされることも少なくない。従って，現象の普遍性や特殊性を明らかにし，新たな材料科学を構築するには，対象物質の新たな開発や高純度化，高品位単結晶育成などの不断の努力が重要である。こうした観点では，希土類系新物質の開発やその構造解析などへの取組も始めた。

こうした現状をふまえて，本研究で遂行された幾つかの課題の中から，(1) 高圧比熱の測定を主要な実験手段とした Ce 金属間化合物での磁気秩序の圧力効果，(2) 定荷重方式による定圧温度可変式抵抗測定装置の開発とそれを利用した超伝導酸化物の圧力効果，(3) 大きな体積変化をともなう Ce 金属の  $\alpha$ - $\gamma$  相転移の圧力効果から転移の駆動力が近藤

<sup>\*1</sup> 科学技術特別研究員（平成 7 年 4 月～平成 8 年 3 月）

<sup>\*2</sup> 客員研究官・東大物性研教授（平成 5，6 年度）

効果であることの実験的な検証, 及び1.5K 領域で6 T までの測定が可能な極低温・強磁場磁化測定装置開発, (4) 新物質開発と結晶構造解析及び, (5) 10GPa 領域までの低温・高圧下でのX線回折と電気抵抗測定が可能な新しい装置開発とその適用結果などについて以下に述べる。

## 2. Ce-Pd-Al 系金属間化合物における磁気秩序の圧力効果

Ce 化合物の磁気的性質では, Ce の磁気モーメントを作っている4f 電子と伝導電子の相互作用が重要である。高温では, 磁気モーメントはランダムな方向を向いているが, 低温では, 伝導電子を介した磁気モーメント間の相互作用, 即ち, RKKY 相互作用によって, 磁気秩序が生じる。一方, 4f 磁気モーメントと伝導電子間の相互作用によって, 低温で磁気モーメントが消失する近藤効果が起こる。Ce の金属間化合物  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  及び  $\text{CePdAl}$  はそのような磁気秩序と近藤効果が競合する典型的なヘビーフェルミオン化合物と言われている。それぞれ2.8K 及び2.7K 以下の温度で Ce 磁気モーメントの反強磁性秩序が生じることが報告<sup>1,2)</sup> されている。 $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  は六方晶  $\text{PrNi}_2\text{Al}_3$  型の結晶構造を持ち, 磁気的な相互作用はc 面内で強磁性, c 軸に沿って反強磁性的である。伝導電子と Ce 磁気モーメント間の相互作用は, 原子間距離に強く依存することから, 加圧は Ce イオンと周囲の原子との間の距離を変えることによってこの相互作用の大きさを変えることのできる有効な方法で, これら金属間化合物における RKKY 相互作用及び近藤効果の競合状態を調べることができる。そこで,  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  および  $\text{CePdAl}$  について, 磁気転移の圧力効果を調べ, 長距離磁気秩序と近藤効果の競合状態を検討することによって, 両者の磁気相図を明らかにすることである。

### 2. 1 実験方法

$\text{CePd}_2\text{Al}_3$  および  $\text{CePdAl}$  はアーク溶解によって作製した。これらの試料をピストンシリンダーにより加圧し, 高圧下での比熱の温度依存性を測定した。加圧は1.2GPa まで行い, 各圧力下での比熱のピーク位置により反強磁性転移温度を決定した。また, 磁気秩序と近藤温度の強さを表すパラメータである交換相互作用係数  $J_{\text{cf}}$  の圧力変化を評価するために, 後述するキュービックアンビル型高圧装置と組み合わせたX線回折システムを用い, X 線回折によりこれら化合物の格子定数の圧力変化を測定し, 原子間距離の圧力依存性を決定した。

### 2. 2 実験結果と考察

$\text{CePd}_2\text{Al}_3$  及び  $\text{CePdAl}$  の反強磁性転移温度  $T_N$  は, 常圧ではほぼ等しい値になっているが, その圧力依存性は, かなり異なることを見いだした (図1 (a), (b))。すなわち, 図1の挿入図から明らかなように,  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  の  $T_N$  は, 0.75 GPa までの低圧領域では加圧とともに上昇するが, それ以上の高圧領域では急速に減少していく。一方,  $\text{CePdAl}$  の

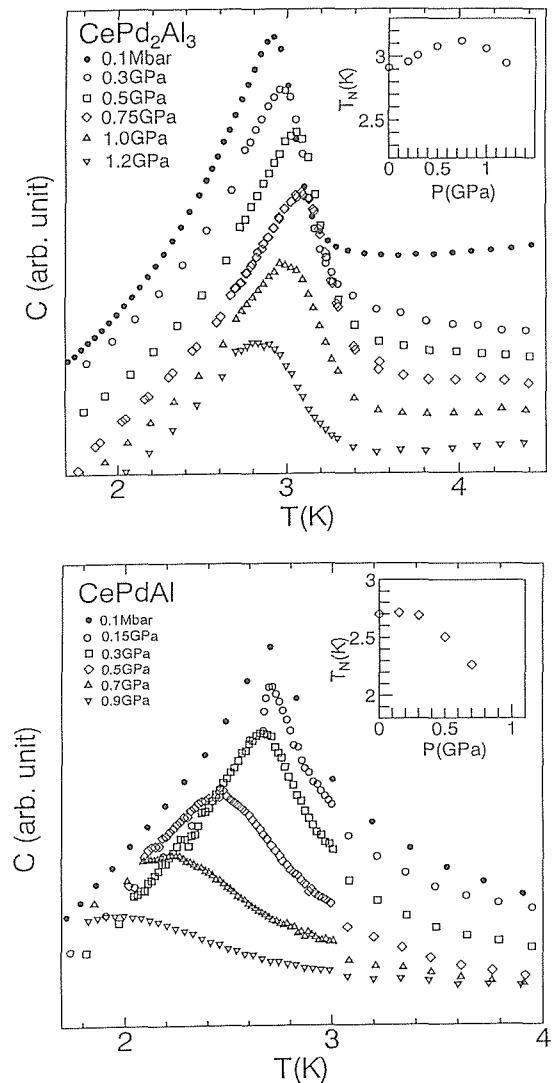


図1 (a) 圧力下での  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  の比熱結果。(b) 圧力下での  $\text{CePdAl}$  の比熱結果。

$T_N$  は, 加圧とともに単調に減少していく。一般に, RKKY 相互作用及び近藤効果の競合状態によって決まる  $T_N$  の変化は, 伝導電子と Ce4f 軌道との結合定数  $J_{\text{cf}}$  の大きさに強く依存している。ところで Harrison の結果<sup>3)</sup> によると, この  $J_{\text{cf}}$  の大きさの変化は, 格子定数の変化から見積もることができる。そこで, この解析には高圧 X 線実験で求めた  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  及び  $\text{CePdAl}$  の格子定数の圧力依存性の結果を用いた。

よく知られているように, Anderson model<sup>4)</sup> によると,  $J_{\text{cf}}$  と Ce-4f 電子及び Al-p 電子間の混成を決める行列要素  $V_{\text{cf}}$  との間には次式の関係がある。

$$J_{\text{cf}} \propto V_{\text{cf}}^2 / (E_F - E_f)$$

ここで,  $E_F$  はフェルミエネルギー,  $E_f$  は Ce の 4f 状態のエネルギーである。Harrison<sup>3)</sup> は, Ce-4f 及び Al-p 状態間の混成の行列要素を以下のように与えている。



$$V_{cf} \propto (r_f^{5/2}/d^{9/2})$$

ここで,  $r_f$  は Ce 原子のイオン半径,  $d$  は Ce 原子と Al 原子の原子間距離である。CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の場合には  $d$  は格子定数  $a$ ,  $c$  を用いて次式

$$d = ((a^2 + c^2)^{1/2})/2$$

で与えられる。一般に, 現在の圧力範囲では,  $(E_F - E_f)$  の値の圧力変化は無視できると考えられているので,

$$J_{cf} \propto V_{cf}^2 \propto (r_f^5/d^9)$$

となる。従って, 圧力下での  $J_{cf}$  の相対変化が以下のように得られる。

$$J_{cf}(P)/J_0 = ((a_0^2 + c_0^2)/(a(P)^2 + c(P)^2))^{9/2}$$

ここで,  $J_0$ ,  $a_0$ ,  $c_0$  は常圧での  $J_{cf}$  と格子定数である。この  $J_{cf}$  の圧力依存性から,  $T_N$  と  $J_{cf}$  の間の関係が得られる。上式から,  $J_{cf}$  の値は加圧による原子間距離の減少によって増大することが容易に導かれる。また, CePdAl での  $J_{cf}$  の圧力依存性も同様に導くことができる。得られた結果を Doniach が理論的に導いた相図と比較した結果(図2), CePdAl では近藤効果の影響が強く, 加圧により  $J_{cf}$  を増大させることによって反強磁性秩序が急速に抑制され  $T_N$  の減少が生じることが分かった。一方, CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の場合には, 常圧では RKKY 相互作用が支配的であるため, 加圧の初期には  $J_{cf}$  の増加によって  $T_N$  が上昇する。しかし, 0.75 GPa 以上では,  $J_{cf}$  の増加にともなう急激な近藤温度の上昇が磁気モーメントの減少を引き起こし, 同時に  $T_N$  の減少をもたらすと解釈された。従って, Doniach 相図において, CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> は  $T_N$  の最大値の左側, CePdAl が右側にあることが示唆された。

### 2. 3 高压比熱の測定について

本研究における  $T_N$  の圧力依存性は, 比熱測定によって求められた。測定は, ピストンシリンダー型高压セルに試料

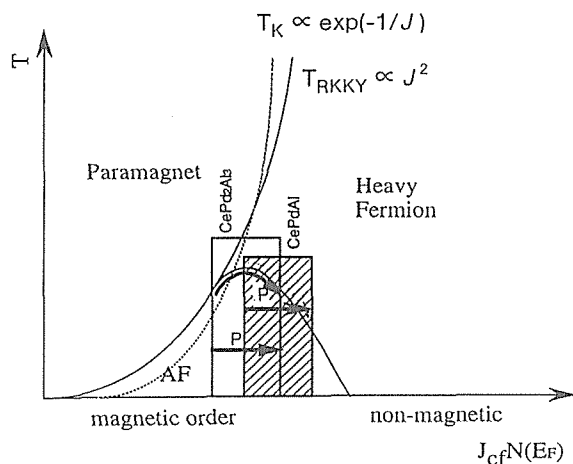


図2 Doniach の磁気相図。

と圧力媒体を封入し, 高压セルと共に測定する。従って, 試料の比熱  $C_x$  は, 以下のように求めている。

$$C_x = C_T - C_{CB} C_{PM}$$

即ち, 全体の測定量  $C_T$  からブランク相当分の高压セルと圧力媒体の比熱,  $C_{CB}$  と  $C_{PM}$  を差し引くことで求められる。約 40g の高压セルの質量に対して, 試料は 0.5~1g 程度, 圧力媒体は約 1g である。そのため, 高温では殆どの比熱は高压セルそれ自身からの寄与であり, 試料からの寄与は高々 2% にも満たない。一般的に, 局在磁気モーメントによる磁気相転移では大きな比熱の異常が伴うので, その圧力効果は比較的容易に決定できる。しかし, 近藤効果などで磁気モーメントとが小さくなる物質では, 信号が弱くなるため転移点が 10K 以上に高くなると定性的な決定すら容易ではない。

更に, 問題なのは圧力媒体である。取り扱いの簡便さから, フロリナート, アルコールやオイルなど液媒体が使われることが多いが, 有機分子の比熱の圧力依存性は大きい。そのため, エンタルピーやエントロピーなどの圧力依存性の定量的な評価が必要な場合には不適當である。そこで我々は種々の圧力媒体について試験を重ね, 固体媒体 AgCl は 2GPa 程度の圧力範囲では比熱の圧力依存性をもたず, また, 定量性の優れた解析が可能なことを明らかにした。

代表的な例として, CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の高压比熱の結果を図3(a) に示している。図から明らかなように,  $T_N$  自身は加圧に伴

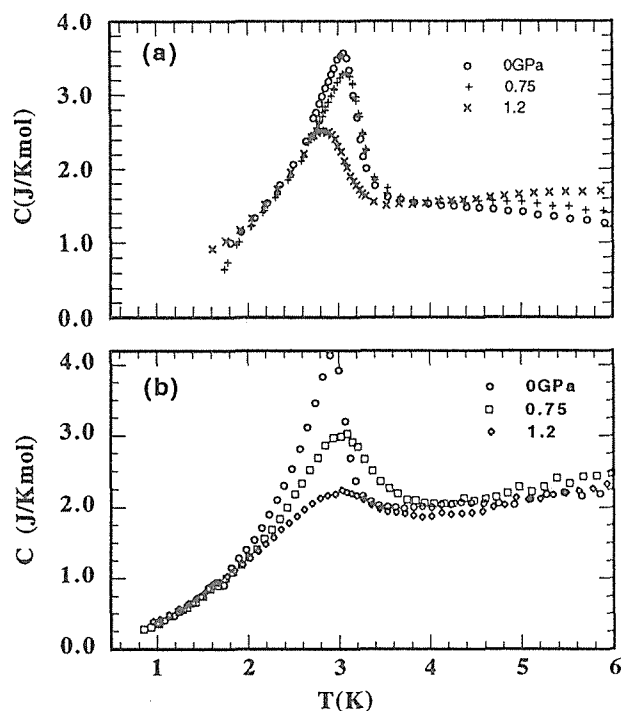


図3 圧力下における CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> の比熱。  
(a) 圧力媒体にフロリナートを用いた場合。(b) 圧力媒体に AgCl を用いた場合。

い系統的に減少し、また、そこでの比熱の絶対値も近藤効果の増強によるモーメントの減少のために小さくなっている。しかし、 $T_N$ の高温側では0GPaでの結果も常圧の標準試料台での結果と異なる等、加圧に伴う変化が本質的かどうか評価することは困難である。図3(b)に、同じ試料でAgClを用いて測定された結果が示されているが、再現性もよく定量的な解析にも概ね妥当な結果を与えた。

### 3 Pr置換Y系高温超伝導体での圧力効果

Y系酸化物高温超伝導体のYサイトの希土類元素置換では、唯一Pr置換のみ超伝導を阻害する。このPr置換効果は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y123)の他 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (Y124)および $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  (Y247)においても観察される<sup>5-10)</sup>。最近Y124とY247についてYサイトをPrで全置換したPr124およびPr247が合成された<sup>11,12)</sup>。これらの系は、超伝導体ではなく低温まで常伝導状態が観察される。興味深いのは、Pr124とPr247の室温以下の電気抵抗挙動は、低温で金属的、200K付近に極大を形成し、室温付近では負の温度係数を有する特殊なものであることである<sup>11,12)</sup>。これらの電気抵抗挙動は、これらの物質系における特殊な電子構造を反映したものと考えられ、大変興味深い。本研究は、これらの物質について電気抵抗の圧力依存性を調べることにより、Pr置換材の示す特殊な電気抵抗挙動の起因について明らかにする。

#### 3.1 実験方法

従来2GPa以下の比較的低い圧力領域の電気抵抗測定では、試料を入れたピストンシリンダー型の圧力セルを、圧力付加した状態でクランプ後、クライオスタットに装填して測定するという手法が主流であった。この方法は、非常に簡便である一方、セルや圧力媒体の熱膨張率の差のために、温度変化に伴い圧力が変化するという問題点があり、広い温度範囲での温度係数の微妙な圧力変化等を研究する場合には、信頼性に欠ける。そこで、小型の油圧装置をクライオスタット上部に装着し、測定中は常時圧力コントローラーにより一定の圧力が試料に負荷されされる装置を作製した(注1)。図4にクライオスタット部を示す。電気抵抗は4端子法で測定した。

[(注1)平成七年度振興調整重点基礎研究課題として実施]

#### 3.2 実験結果と考察

図5にPr124の電気抵抗の圧力依存性を示す。図に示すように電気抵抗の極大値より低温側の金属的な領域では、圧力依存性をほとんど示さないのに対し、極大値より高温側の半導体的な領域では、圧力の増加に伴って抵抗値は増加してゆく。このように、電気抵抗の圧力依存性は、この極大値を境に大きく変化する奇妙なものであった。

200K付近の極大を前後して電気抵抗の挙動に大きな違いがあることから、電子状態に大きな変化があるはずである。従って、構造相転移のような電子状態が大きく変化する

る相転移に起因しているものとするのが最も常識的である。しかし、現在のところ比熱や磁性には異常は見いだされていない。また、Pr123では、構造や物性が非常に似通っているにもかかわらず、このような極大は観察されず、室温以下の全温度域で半導体的である。このようなことから、相転移を仮定した説明は困難に思える。

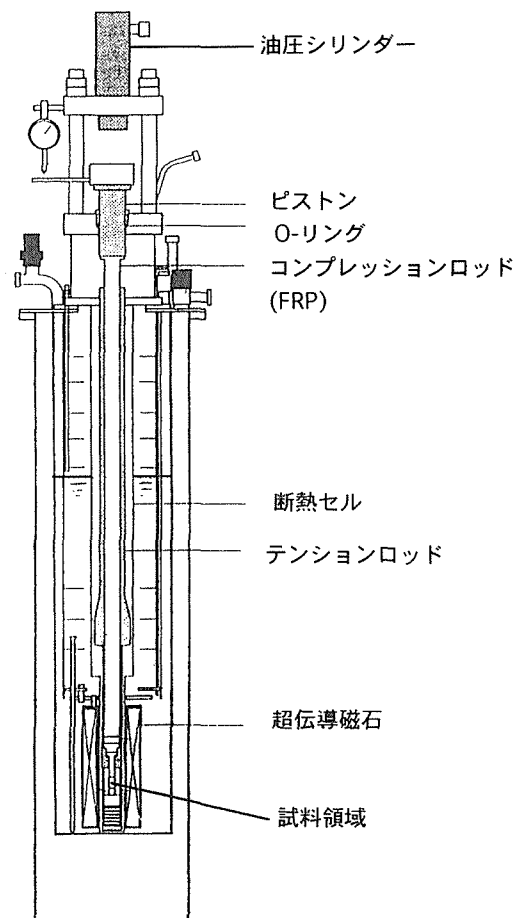


図4 定荷重式高圧下輸送特性測定装置

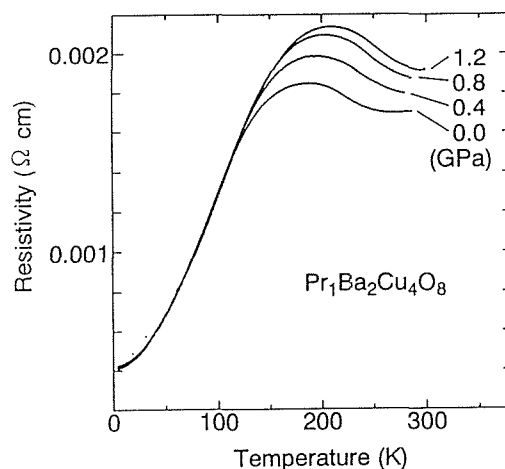


図5  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の電気抵抗の圧力依存性



そこで、我々はこれらの物質系の持つ特徴的な構造に着目し、異なる2つの構造単位が、異なる電気抵抗の温度依存性を持ち、それらが並列した結果が、特異な温度依存性となって現われるとする並列抵抗モデルを提唱した。Pr123の構造はいわゆるCuO<sub>2</sub>面とシングルチェーンと呼ばれる構造単位から構成され、上述のような異常な電気抵抗挙動は示さない。一方、特異な電気抵抗挙動を示すPr124とPr247ではCuO<sub>2</sub>面やシングルチェーンの他に、いわゆるダブルチェーンと呼ばれる構造単位を持つ。そこで、これらの構造的な特徴と物性の対応を考慮すると、以下のような推論が成り立つ。1次元的でしかも格子欠陥の入りやすいシングルチェーンは、格子欠陥による強い散乱のために半導体的な電気伝導を示すのに対し、格子欠陥の入りにくいことが知られているダブルチェーンは、金属的電気伝導を持つと考えられる。一方、CuO<sub>2</sub>面の伝導は、Prの存在のために半導体的となっている。このため、ダブルチェーンとCuO<sub>2</sub>面の伝導が並列すると、そのクロスオーバーとして、電気抵抗に極大を形成すると説明できる。圧力依存性の違いは即ちダブルチェーンとCuO<sub>2</sub>面の圧力依存性の違いであると解釈した。

このモデルの検証をおこなうために、Pr123の電気抵抗の圧力依存性と、Pr124のCuサイトの他元素置換が電気抵抗とその圧力依存性に及ぼす影響を調べた。図6にPr123の電気抵抗の圧力依存性を示す。Pr123の電気抵抗は全温度領域で半導体的であり、低温領域では圧力により電気抵抗は減少するが、高温側で大きな正の圧力依存性を示す。Pr123はダブルチェーンを含まずCuO<sub>2</sub>面の電気抵抗が現れていると考えられるので、Pr124の極大より高温側にCuO<sub>2</sub>面の電気抵抗が現れているとする我々のモデルに良く合致する。

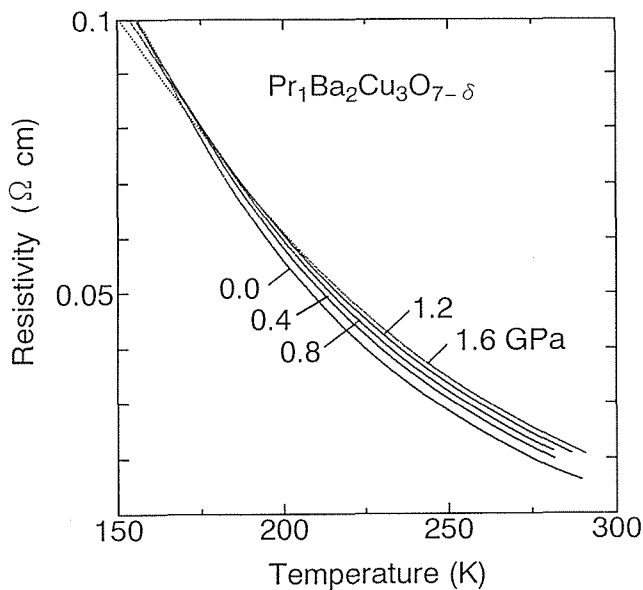


図6 PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>の電気抵抗の圧力依存性

Pr124のCuサイトの他元素置換試料の合成は、Y124に比べて遥かに難しい。現在のところNiとZnを最大2%まで置換することに成功しており、この両者について電気抵抗の圧力依存性を調べた。図7にNi置換材の電気抵抗の圧力依存性の一例を示す。図のように、Ni置換材では、極大値より低温側の領域の温度係数が反転し半導体的となるが、極大の痕跡はまだ明瞭に観察される。そして極大の痕跡より低温側の領域で、やはり圧力依存性が小さく、高温側で大きい。このように、極大より低温側の温度係数は、Ni置換により正から負へと大きく変化したにもかかわらず、極大前後における圧力依存性の相違は依然として同じように観察された。CuサイトをZnで置換した結果を図8に示す。

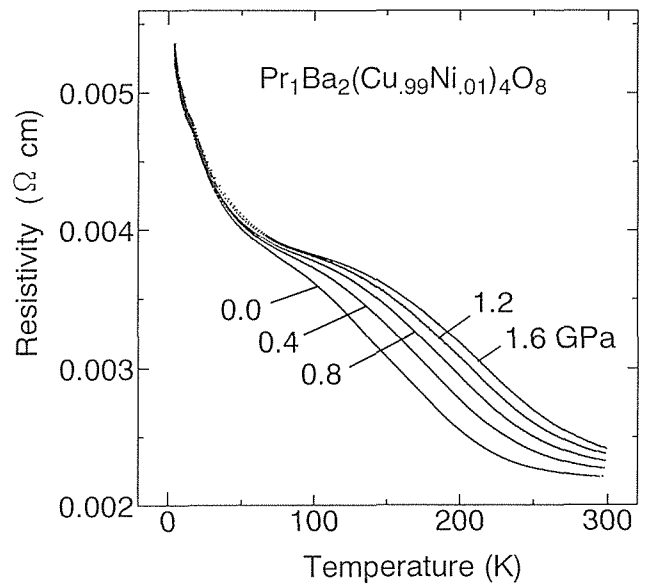


図7 PrBa<sub>2</sub>(Cu<sub>0.99</sub>Ni<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>の電気抵抗の圧力依存性

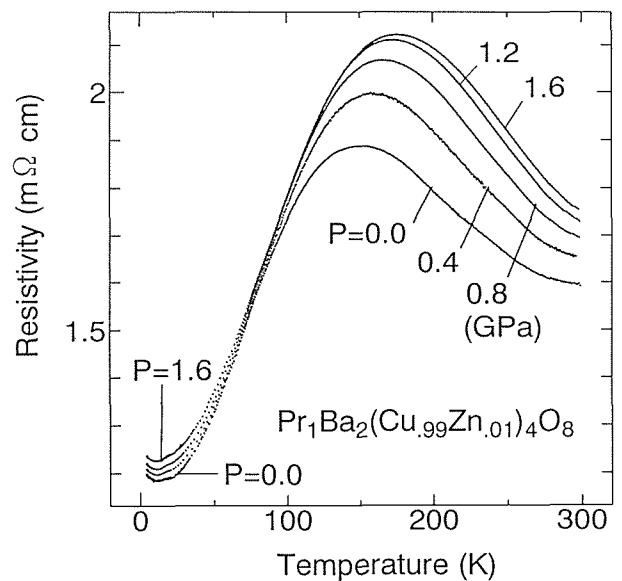


図8 PrBa<sub>2</sub>(Cu<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>の電気抵抗の圧力依存性

Zn 置換では、電気抵抗の温度依存性の特徴は基本的には変化しない。また、電気抵抗の圧力依存性も基本的には同じであった。

このように Ni と Zn では、置換による電気抵抗の温度依存性に及ぼす影響は大きく違う。Pr124の場合 Cu サイトは2種類あり、両者の相違はどのサイトの Cu 原子と置換するかということに起因していると考えられる。残念ながら、この物質について、どのサイトに置換するかということは、まだ研究されていない。しかし、Y123および Y124に関する研究では、Ni は主に  $\text{CuO}_2$  面に入るが、一部 CuO チェーンの Cu と置換する。一方、Zn はほぼ  $\text{CuO}_2$  面の Cu と置換することが判っている。この性質が Pr124でも変わらないとすると、Ni 置換により金属的な領域が半導体的となるのは、Ni の一部がダブルチェーンの Cu と置換し、低次元的なダブルチェーンの伝導に強い散乱を引き起こすためと考えられる。また、Zn は  $\text{CuO}_2$  面に入るためダブルチェーンの伝導は大きな影響をうけないと説明できる。このように、他元素置換の結果は、電気抵抗の極大値より低温側がダブルチェーンの伝導、高温側が  $\text{CuO}_2$  面の伝導とする我々のモデルに良く合致する。さらに、Ni 置換によって金属的な伝導から半導体的な伝導に変化しても、圧力依存性がほとんど変化しない事実も、ダブルチェーンの伝導が半導体的になったものと考えれば、良く理解できる。このように、我々のモデルは、本研究で得られた Pr124および Pr247の示す特殊な電気抵抗挙動を、矛盾無く説明する。

#### 4 Ce 金属の $\alpha$ - $\gamma$ 転移と加圧下の磁気的状態

Ce 金属の相転移と価数揺動の問題は古くから多くの興味を引いてきている。一般的に、希土類金属の4f 電子の軌道は5d, 6s 電子のはるか内側に位置しており、局在電子として振る舞うことが信じられている。しかしながら、Ce 金属と Ce を含む多くの化合物で中間価数状態が観測されている<sup>13)</sup>。その起源は4f 電子と伝導電子の磁気的な結合である。Ce 金属の温度-圧力相図上には  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  の相が存在する。 $\alpha$ ,  $\gamma$  相はともに fcc 構造を持つが、相転移にともない体積変化が17%あり、磁化が大きく減少する<sup>13)</sup>。この巨大な体積変化を伴う  $\alpha$ - $\gamma$  転移に関して、Allen と Martin や Lavagna らが近藤効果による理論的な説明を試みている<sup>14)</sup>。

このモデルにより、巨大な体積変化を Kondo volume collapse と呼んでいる。前者は近藤効果を考慮した状態方程式を計算し Ce 金属の温度-圧力曲線を求め、定量的な一致を得ている。我々は、 $\alpha$ - $\gamma$  転移にともなう電子状態の変化の起源を探るため、転移にともなう磁化の変化だけではなく、 $\alpha$ ,  $\gamma$  相それぞれの磁化の圧力変化を測定した。近藤効果をとりにれた解析により  $\alpha$ ,  $\gamma$  相それぞれの近藤温度と4f 電子と伝導電子の結合定数を圧力 (体積) の関数として求めた。

#### 4. 2 実験結果と考察

高圧下の磁化測定では、ピストンシリンダー型の高圧セルに試料を圧媒体フッ化ナトリウムと共に封入し、まず高圧セルと共に全体の磁化を測定した。試料の磁化は、独立に測定された高圧セル自身の磁化を全磁化より差し引いて求めた。測定精度は、試料の磁化に依存するが、この場合は  $\pm 1\%$  程度であった。

図9(a)は各圧力での磁化率-温度曲線を示している。転移温度の近傍では磁化の異常や温度ヒステリシスを示している。高温相である  $\gamma$  相では、磁化率は加圧にともない減少しており、その温度変化は Curie-Weiss 則

$$\chi(T) = \chi^0 + C_\gamma / (T - \Theta_\gamma)$$

に従っている。ここで、第1項は温度に依存しない磁化率、第2項の  $C_\gamma$  および  $\Theta_\gamma$  はそれぞれ Curie 定数と Weiss 温度である。各圧力における  $C_\gamma$  と  $\Theta_\gamma$  を図10に示す。 $C_\gamma$  は圧力に依存せず、その値は Ce 1 個あたり 1 個の電子が Ce の軌道にあるときの計算値 (全角運動量  $J=5/2$ ) に一致する。一方、 $\Theta_\gamma$  は負の符号を持ち、その絶対値は圧力に対して急激に増加している。つまり、 $\gamma$  相での加圧による磁化率の減少は  $\Theta_\gamma$  の急激な増加による。

では、この  $\Theta_\gamma$  の急激な増加は何が原因であろうか。はじめに紹介したように多くの Ce 化合物では、伝導電子と4f

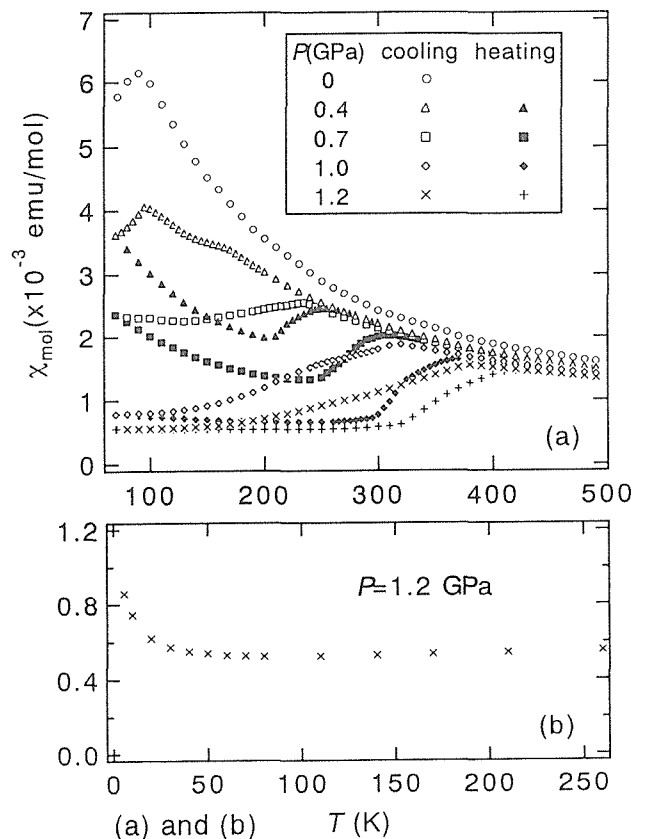


図9 (a)Ce の高圧下の磁化率の温度変化と (b)1.2GPa での  $\alpha$ -Ce の磁化率の温度変化。



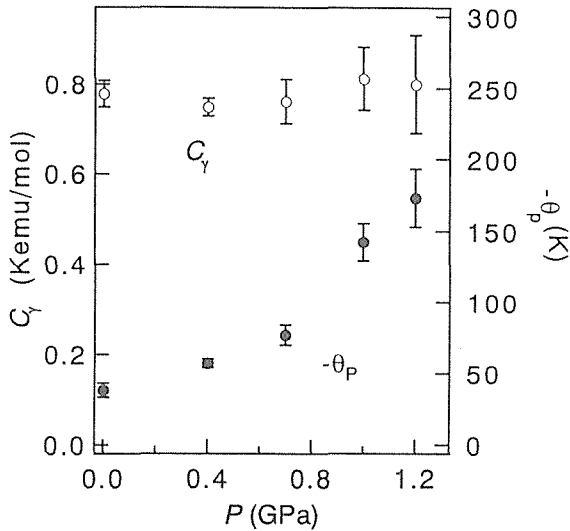


図10  $\gamma$ -Ce の Curie 定数  $C_\gamma$  と Weiss 温度  $\Theta_P$  の圧力依存性。

電子の磁気的な相互作用により近藤効果が観測されている。 $\gamma$ -Ce でも近藤効果が磁化率の圧力効果に反映していると仮定して議論を進めてみよう。理論的な研究によれば、磁化率は近藤温度  $T_K$  よりも十分高温では

$$\chi(T) = C / (T - \Theta_P)$$

$$\Theta_P \propto -T_K$$

となる<sup>15)</sup>。ここで、Grüneisen 定数というものを導入しよう。Grüneisen 定数は

$$\Gamma(X) = d \ln X / d \ln V = -(1/\kappa) d \ln X / dP$$

で定義される量である。ここで、 $\kappa$  は圧縮率である。 $X$  としてはデバイ温度や Curie 温度、相転移温度などの系を特徴付けるエネルギーを考える。Grüneisen 定数を導入したのは以下の2つの理由による。(1) 無次元の量であり、異なる物理量の圧力変化を相対的に評価できること、(2) 圧力ではなく体積の相対変化に対する量なので、 $\kappa$  の大きさの異なる物質（たとえば硬いダイヤモンドと柔らかい有機化合物）の間でも同じ土俵（体積変化）で評価できる。勿論、もっと一般化して磁化や電気抵抗などの物理量の Grüneisen 定数を議論することが有益の場合もありうる。 $\gamma$ -Ce の場合は、Grüneisen 定数の定義からわかるように、 $\Gamma(\Theta_P) = \Gamma(T_K) = -25.2$  である。経験的に近藤温度  $T_K$  は圧力に対して大きく変化することはよく知られており、その Grüneisen 定数は数十から百数十の大きさになる。したがって、磁化率の圧力変化を支配しているのは  $T_K$  であることが実験的に示唆されたことになる。以上のことを踏まえて、近藤効果を考慮に入れたモデル（以下近藤モデル）に従って磁化率から各圧力（体積）における近藤温度を求めた（図11）。 $\gamma$ -Ce の常圧での近藤温度は25K である。

一方の低体積の  $\alpha$ -Ce の磁気的狀態はこのモデルで理解できるかという疑問が出てくる。図9(b)を見てわかるように  $\alpha$ -Ce の磁化率はほとんど温度変化せず一定である。近藤モデルでは、このような磁化率の振舞いは観測している温度が  $T_K$  より小さい場合に相当する。 $T=0K$  の磁化率は近藤温度の逆数に比例することから、常圧における  $\alpha$ -Ce の  $T_K$  は1000K になり、比熱の結果から求めた値と一致している。また、磁化率の圧力変化<sup>16)</sup>から求めた  $\alpha$ -Ce の  $\Gamma(T_K)$  は-10である。

近藤温度  $T_K$  と 4f 電子と伝導電子の交換相互作用  $J$  は

$$k_B T_K = D J^{1/6} \exp(-1/6J)$$

$$J(P) = J_0 (V(P)/V_0)^{-6}$$

と書ける<sup>17,18)</sup>。ここで、 $D$  は伝導電子のバンド幅、 $V_0$ 、 $V(P)$  はそれぞれ常圧、高压の体積である。この式を用いて  $\gamma$  相から低体積側の  $\alpha$  相へ外挿すると、 $T_K$  と  $\Gamma(T_K)$  はそれぞれ  $\alpha$ -Ce の実験値にほぼ一致する（図11）。つまり、 $\alpha$  相および  $\gamma$  相それぞれの磁化の圧力変化は近藤モデルで半定量的に説明されることがわかる。また、両相の  $T_K$  と  $\Gamma(T_K)$  は体積の関数としてなめらかにつながっていることから、 $\alpha$ - $\gamma$  転移は Allen と Martin や Lavagna らが提唱した Kondo Volume collapse であることを示唆している。

#### 4. 3 極低温高压下の磁化測定装置の開発

希土類を含む金属間化合物の中には重い電子系、磁性半導体、磁性超伝導体など興味深い物性を示すものが少なくない。特に、磁性体として低温で複雑な磁気相図を示すも

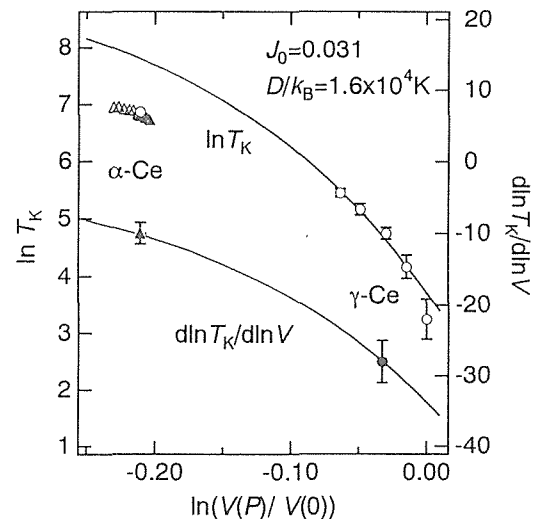


図11 近藤温度  $T_K$  (白丸) とその Grüneisen 定数  $d \ln T_K / d \ln V$  (黒丸) の体積依存性。横軸の体積は常圧の体積  $V_0$  で規格化してある。白三角と黒三角はそれぞれ文献16のデータから求めた近藤温度とその Grüneisen 定数である。実線は理論曲線である。

の、磁場により磁気構造が変化するもの等多く知られている。今回開発した磁化測定装置は、主にこのような希土類磁性体の強相関電子系と呼ばれる物質群を研究の対象としている。こうした物質系での基底状態を明らかにするために必要な性能は、広い測定温度領域、高い圧力と磁場の発生能力、定量性の優れた磁化測定などである。従って、これまで蓄積してきた当研究所のポテンシャルの上に、平成6年度重点基礎研究課題として、室温から1.5Kまでの広い温度範囲で最大6Tの高磁場までの磁化を最高感度 $10^{-7}$  emu/g、分解能 $10^{-9}$  emu/gで測定できる装置を開発した。なお、発生圧力は最大2GPaである。詳細な報告は、研究報告集18に掲載されているので割愛する。

## 5 新希土類金属間化合物の合成と結晶構造(注2)

局在電子と伝導電子との強い相互作用が支配因子となって現れる多岐にわたる物性に関する研究が世界各国で精力的に取り組まれているが、依然として未解決の問題が多く残されている。そうした原因としては、例えば、超伝導対の対称性が問題とされている重い電子系超伝導物質に関する研究では、その性質が構造敏感な上に、これまで僅か数種類の物質しか見出されていないという制約も挙げられる。また、こうした特異な物性は希土類元素を含む金属間化合物にも見出されているが、この場合も代表的な化合物を除くと物質例が豊富とは言いがたい。

本研究では、希土類化合物に関して新物質探索を行う。その際、金属間化合物の結晶構造の次元性は電子構造にも反映されるもので、その次元性の制御は、新奇な物性を有する化合物の創出のために有効な手法である。従って、このような点に着目して、(1)重い電子系や強磁性磁石など様々な磁性化合物をつくる希土類元素と、異方性の強い結合を形成するボロンなどp電子元素を構成元素にした化合物を対象に、超伝導体、磁性など興味深い物性を示すR-T-B(-C) (R: 希土類元素, T: 遷移金属元素) の3-4元系について新物質の探索と合成を試み、さらにその結晶構造解析と電気抵抗などの物性測定を行った。(2)電子状態がCeとの類似性で注目されるYb化合物については、Ybの蒸気圧が高く合成が困難なことも一因なり、物質探索が十分に行われていない。そこで、Yb系の新化合物の探索を進めると同時にCe化合物の新物質探索も並行して行った。また、既存物質の中でも構造敏感なために物性の解明が遅れているCe系の金属間化合物についても高純度単結晶育成に取り組んだ。

物質合成手段は、簡便さからここでは主としてアルゴンアーク溶解法を用いた。また、新しく見出された安定な物質については、フラックス法で単結晶の育成を試みた。合成された化合物についてX線回折実験や電子線回折実験によって構造解析を行った。その他、物性評価として部分的には電気抵抗、磁化測定も行った。

〔注2〕なお、このサブテーマについては、平成7年度に実行]

### 5. 1 $RRh_2B_2C$ (C)系ホウ化物の合成と構造

高い超伝導転移点を示す金属間化合物として注目を集めている四元系化合物の $RT_2B_2C$  (T=Ni, Pd, Pt)の結晶構造が従来知られている三元系化合物の $RT_2B_2$ 相に酷似することから、Cの役割とそれぞれの相の安定性の希土類元素依存性を調べるため、遷移金属をRhに絞り、アルゴンアーク溶融法により122と1221相の合成を試みた。また、安定相であるR=Er, Gdについては金属銅を溶剤としたフラックス法で単結晶を作製した。

アーク溶融による122と1221相の化合物探索の結果、いずれの希土類元素においてもT=Rhでは122相が合成できないことが判明した。一方、Cを出発原料に入れてアーク溶融した場合、蒸発の強いEu, Tmと原子サイズの小さいYb, Luを除き、全ての溶融物に新しい化合物 $RRh_2B_2C$ の存在が確認できた(図12にそのX線回折パターンを示す)。また、希土類サイズが小さくなるに連れ、不純物相 $RRh_2B_2$ の体積比が次第に増加し、YbとLuで置き換えて作製した溶融物では $RRh_2B_2$ 相しか合成できなかった。1221相の安定性が希土類元素の原子サイズに強く依存し、得られる範囲はY, La-Erであることが判明した。一方、単結晶構造解析の結果から希土類元素を変えてもB-B, B-C, Rh-Bの原子間距離はあまり変わらないものの、Rh-Rh間距離は希土類元素に敏感であることがわかる(表1)。La $Rh_2B_2C$ では2.7591 Åであり、金属半径から計算した値(2.70 Å)より長い。しかしGd $Rh_2B_2C$ では2.6510 Åと短くなり、さらにEr $Rh_2B_2C$ ではRh-Rh間距離が2.6055 Åと金属原子半径

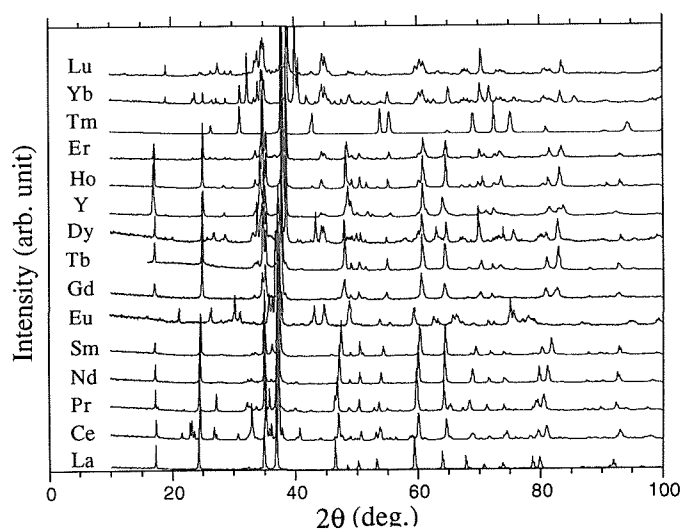
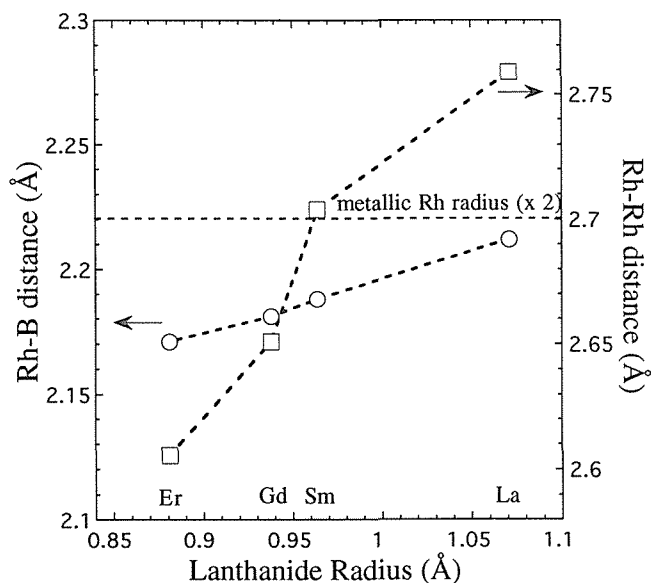


図12 R:Rh:B:C=1:2:2:1 (R=Y, La-Lu)のアーク溶解した化合物のX線回折パターン。

をかなり下回っている(図13)。これらのデータからもアークメルト法では  $\text{LaRh}_2\text{B}_2\text{C}$  単相が合成でき、Gd, Er においては一部不純物を含み、Er よりさらに小さい希土類では 1221相が形成できなくなることが理解できる。本研究から、122と1221相の安定性は希土類元素の構築する骨組の大き

表1 新化合物  $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$  の構造パラメータ

	$\text{LaRh}_2\text{B}_2\text{C}^{20)}$	$\text{SmRh}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{GdRh}_2\text{B}_2\text{C}$	$\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$
a (Å)	3.9019(2)	3.8241(3)	3.7491(3)	3.6848(2)
c (Å)	10.2460(6)	10.2372(6)	10.4122(4)	10.5520(3)
V (Å <sup>3</sup> )	155.99	149.70	146.35	143.27
R-R	3.9019(2)	3.8241(3)	3.7491(3)	3.6848(2)
R-Rh	3.2199(1)	3.1946(2)	3.2078(1)	3.2177(1)
R-B	3.149(4)	3.090(2)	3.040(1)	3.002(2)
R-C	2.7591(2)	2.7040(2)	2.6510(2)	2.6055(1)
Rh-Rh	2.7591(2)	2.7040(2)	2.6510(2)	2.6055(1)
Rh-B	2.212(4)	2.188(2)	2.181(1)	2.171(2)
B-B	3.04(2)	2.990(9)	2.977(5)	2.980(7)
B-C	1.519(8)	1.495(4)	1.498(3)	1.490(4)
B-Rh-B-1(°)	123.7(4)	121.8(2)	118.5(1)	116.2(2)
B-Rh-B-2(°)	102.8(2)	103.68(10)	105.14(5)	106.24(7)

図13  $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$  新化合物における B-C と Rh-Rh 間距離の希土類サイズ依存性。

さと遷移金属の原子サイズの兼ね合いによって決まり、Cの役割りは希土類元素の構築する骨組の大きさを調整することにあることが明らかになった。

$\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$  単結晶の電気抵抗測定から、この新化合物の電気特性は金属的であり、液体ヘリウム温度まで超伝導性を示さないことが判明した。バンド計算および他の超伝導 borocarbide 系のデータなどから遷移金属とその周辺の状態が  $T_c$  に影響を及ぼす可能性が示唆されている<sup>19,20)</sup>。新たに見出された  $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$  系では重要構造ユニットである  $\text{Rh}_2\text{B}_2$  層の中の  $\text{RhB}_4$  四面体の変形が希土類元素サイズが大きくなるに連れ大きくなっている。従って、常温常圧では超伝導特性への期待が薄いと思われるが、圧力で構造パラメータを変えるなどして、物性の変化を調べることも残された課題の一つである。

## 5. 2 $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$ 新超伝導体の合成

1986年銅酸化物系のセラミックス高温超伝導体が発見されて<sup>21)</sup>、その後引き続いて発見された酸化物超伝導体の研究の蓄積として、“ブロックの概念”<sup>22)</sup>という結晶学的立場からのアプローチによる物質探索指針が確立した。その指針に基づいて、炭酸化物系<sup>23)</sup>、Hg 系<sup>24)</sup>超伝導体等を含む新たな新超伝導物質が合成されてきた。そこで今回、銅酸化物高温超伝導体での“ブロックの概念”を希土類原子-ニッケル-ホウ素炭化物の金属間化合物に適用し、新物質探索を試みた。

物質合成は主にアークメルトによる溶融法を用いて、希土類原子-Ni-ホウ素炭化物の金属間化合物に目標を絞り、バルク試料の物質探索を行なった。

図14に Y : Ni : B : C = 3 : 4 : 4 : 3 で溶解した試料の電

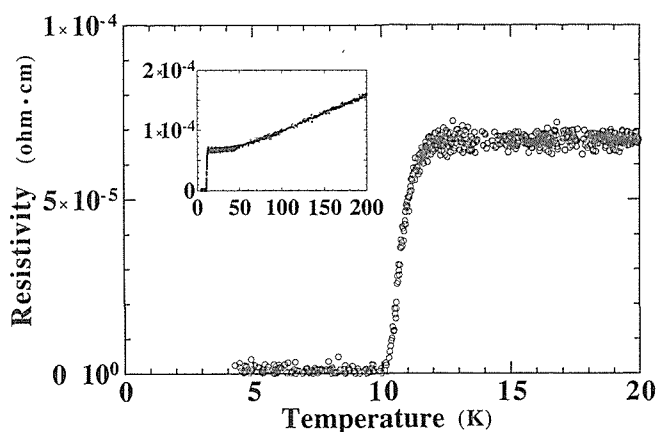


図14 Y:Ni:B:C=3:4:4:3で溶解した試料の電気抵抗の20K以下での温度依存性。挿入図に200K までの変化を示している。



気抵抗の温度依存性の結果を示す。約10K でゼロ抵抗を示している。また、図15に磁化率の温度依存性の結果を示す。10.5K で反磁性を示す未知相がある。これらの結果より、転移温度  $T_c$  (mid point) は約10.5K の超伝導相の存在が結論される。Z.F.C., F.C.の磁化測定より4.5K でのマイスナー効果の体積百分率を求めると、各々20%, 12%程度であり、バルクの超伝導である。図15から明らかなように約3K に反磁性磁化の増大が観測されるが、これは後述するように単相でないため、別の相の超伝導転移によると思われる。また、既知の超伝導体  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  相の  $T_c$  (16.5K) での反磁性は殆ど観測されない。

図16に  $\text{CuK}\alpha$  線で測定された X 線粉末回折パターンを

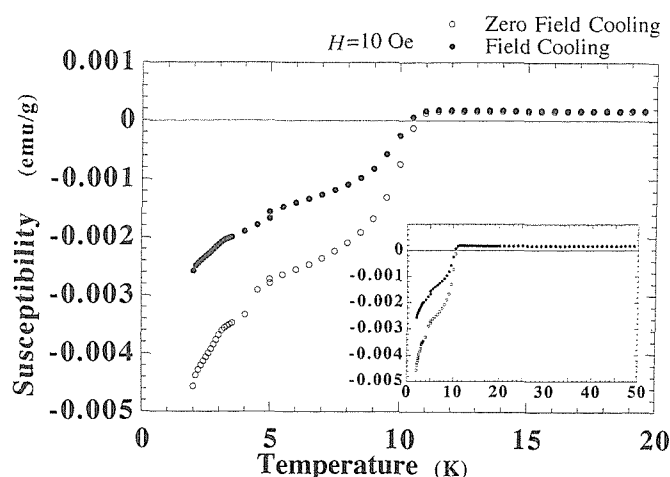


図15 Y:Ni:B:C=3:4:4:3で溶解した試料の磁化率の温度依存性。測定磁場10Oe。

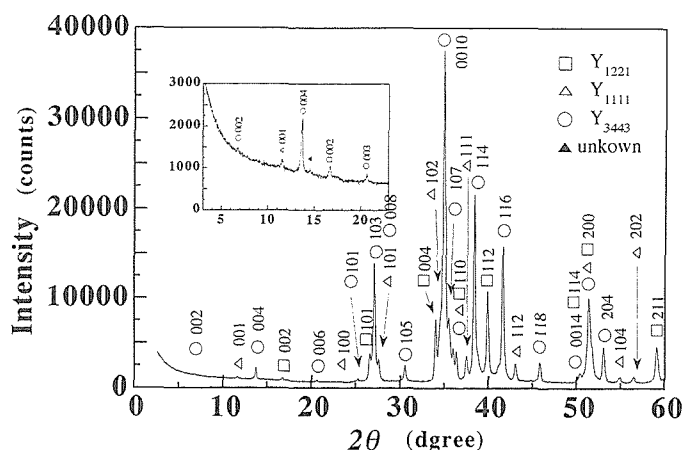


図16 Y:Ni:B:C=3:4:4:3で溶解した試料の  $\text{CuK}\alpha$  線による X 線回折パターン。

示す。  $2\theta=6.8^\circ$ ,  $13.8^\circ$  にシャープなピークが観測され、面間隔1.285nm の整数倍の格子定数を持つ化合物が存在することがわかる。回折プロファイルを詳細に検討し、未知相を  $a=0.356\text{nm}$ ,  $c=2.58\text{nm}$  の正方晶と仮定し、他に既知の  $\text{YNiBC}$  相,  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  相が在るとした3相モデルで解析すると殆どの回折線は指数付けが可能である。なお、B, C の軽元素を除いて、この試料の主相の組成を EDX によって求めると、 $\text{Y}:\text{Ni}=3:4$  となった。透過型電子顕微鏡での格子像から、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  の単位胞1/2個分と  $\text{YNiBC}$  の単位胞との積層型と解析できる相が観測された。この積層型相の  $c$  は2.58nm である。これは X 線粉末回折で得られた主相の面間隔1.285nm の2倍に相当している。

また、 $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$  と記述されるという未知相の化学組成は、積層型結晶構造という推論より、 $[(\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C})/2+(\text{YNiBC})]$  を最小単位として、その2倍の“ $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$ ”と考えられる。この  $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$  の基本格子は図17(c)に示すように、ユニークな結晶構造と取ると考えられる。なお、この化合物は、T. Siegrist et al.<sup>125)</sup> が提案した  $(\text{YC})_m(\text{Ni}_2\text{B}_2)_n$  で表わされる物質群の  $m=3$ ,  $n=2$  に相当しているとみなせる。

### 5. 3 $\text{RRh}_3\text{B}_2$ 系化合物の単結晶合成と構造解析

$\text{RRh}_3\text{B}_2$  三元系化合物には磁性などで強い異方性が見られ、結晶構造との関連など興味ある存在である。しかしその構造に関しては不明なところが多い。我々は高純度の R, Rh, B を使い、銅を溶剤としたフラックス法で単結晶を作製した。得られた結晶についてプリセッションカメラを用いて結晶性、空間群、超格子反射などを調べ、さらに四軸回折計において X 線回折強度を測定した。

従来、 $\text{RRh}_3\text{B}_2$  化合物では、La から Gd までの結晶構造が  $\text{CeCo}_3\text{B}_2$  型 (hexagonal) であり、Tb から Lu まではその変形型の  $\text{ErIr}_3\text{B}_2$  型構造 (monoclinic) であることが知られている<sup>26)</sup>。しかし本研究の結果、 $\text{TmRh}_3\text{B}_2$ ,  $\text{ErRh}_3\text{B}_2$ ,  $\text{GdRh}_3\text{B}_2$  のいずれの化合物においても従来報告されている構造の  $c$  軸方向に6倍、 $a$  軸方向に3倍の超周期構造の存在を初めて明らかにした。 $ab$  面を双晶面とする双晶が多く見られるため、超周期構造の定量解析が難航しているが、現在も引き続きその原因の解明に向けて研究を重ねている。

### 5. 4 Yb 系新物質探索

強い電子相関を示す希土類系新物質の探索の一環として、Yb を中心とした3元金属間化合物の合成を試みた。Yb は蒸気圧が高く合成が困難であり、これをふくむ系での探索は立ち遅れている。探索の指針として、高対称性の結晶構造をもつ既知化合物 ( $\text{Yb-A}_x\text{-B}_y$ ) の A, B サイトをイオン半径を目安にして置換して行くオーソドックスな方法をとった。初めに選んだ系は  $\text{MgCu}_2$  あるいは  $\text{AuBe}_5$  から誘導される  $\text{MgSnCu}_4$  構造をもつ、 $\text{Yb-A-B}_4$  タイプである (図18)。この系ではすでに  $\text{Yb-M-Cu}_4$  のファミリーが詳しく探索されている。そこで Cu とほぼおなじイオン半径をも

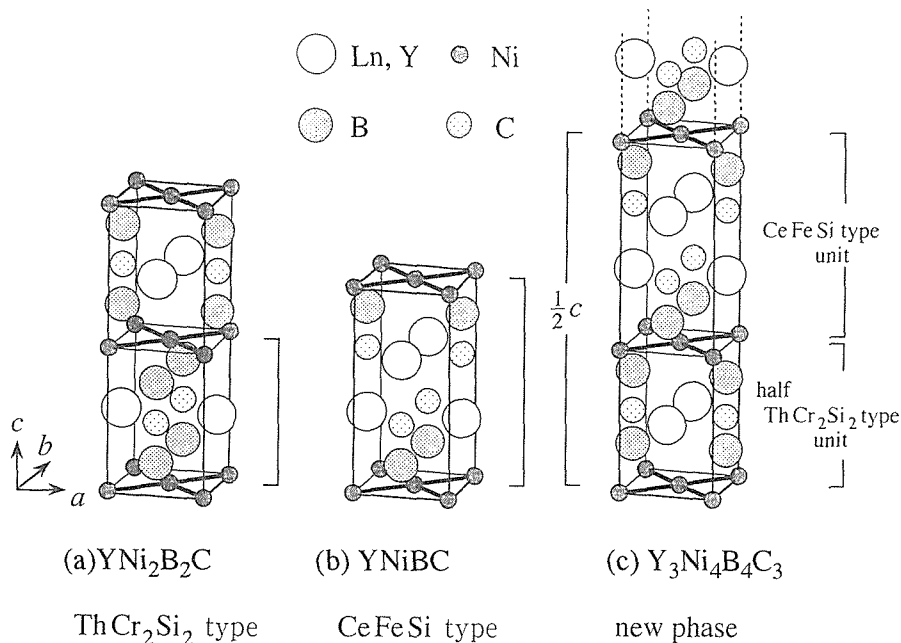


図17 (a)  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , (b)  $\text{YNiBC}$  および (c)  $\text{Y}_3\text{Ni}_4\text{B}_4\text{C}_3$  の結晶構造。

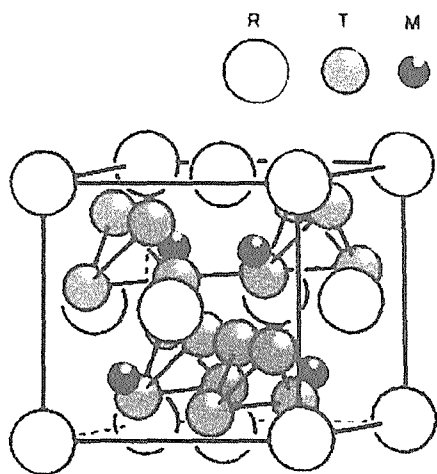


図18  $\text{MgSnCu}_4$  構造:  $\text{MgCu}_2$  の Mg サイトが Zinc blende 型に秩序化している。

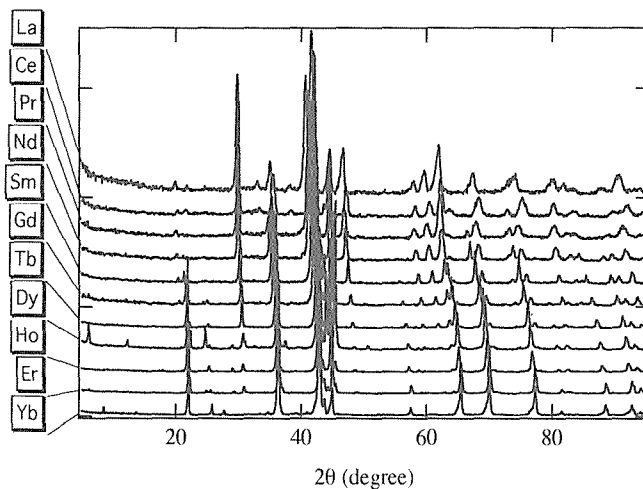


図19  $\text{REAuNi}_4$  化合物の RE サイト置換による X 線回折プロファイルの変化

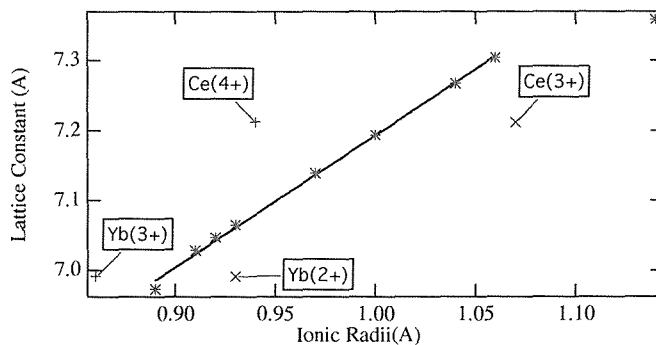


図20  $\text{REAuNi}_4$  化合物の RE 置換:  $\text{REAuNi}_4$  の格子定数と希土類のイオン半径との比較

つ Ni を Cu サイトに投入し, M サイトを一つずつ元素置換し,  $\text{YbAuNi}_4$  の合成と単相化に成功した。

さらに, イオン半径の変化が構造と物性に与える影響を調べるため, ランタノイドサイトの同系置換をおこなった。その結果, イオン半径が Yb から増大するに伴って格子定数の増加と, また Dy を境として新しい相が発生, 徐々に (114) 相と入れ替わって行く様子が観察された (図19)。格子定数/イオン半径プロットから,  $\text{YbAuNi}_4$ ,  $\text{CeAuNi}_4$  においては若干の価数揺動が起こっているものと考えられる (図20)。

## 6 低温・高圧下での結晶構造

### 6. 1 低温高圧での中性子回折

材料・物質で見出される圧力効果を材料科学として発展させるには、電子論的な理解が重要になる。定性的な議論は勿論、定量的なバンド構造変化などの評価が不可欠になることも少なくない。このような場合、実験屋の観点からは如何に理論計算に耐えうるデータ、とくにバンド計算に際しては精度の良い構造パラメータを提供できるかが問題である。とくに、材料物性の分野で見出される多彩な圧力効果は低温で顕著であり、低温・高圧下での結晶構造に関する知見が重要となる。我国では、このような立場での研究が立ち遅れている。ところで、高圧の結晶構造解析には透過力の強い中性子線が適当であり、同時に、セルからの回折線が完全に測定にかからない $2\theta=90^\circ$ の光学系を用いた TOF 法が優れている<sup>27)</sup>。そこで、我々は、高エネルギー物理学研究所、物性研、筑波大と共同で高圧セルの開発から始め、低温高圧の中性子回折を改良型高分解能粉末中性子回折装置 (VEGA) を用いて試みた。水銀系酸化物超伝導体で改良後の性能試験を行った結果、分解能は改良前の初期の装置の3%から大幅に向上し、約0.45%となった。この値は、米国アルゴンヌ国立研究所での0.55%を上回るものである。しかし、セルの材質や構造上の制約で最高圧力は0.6GPa程度であり、最大圧力を数GPaへ拡張することが今後の課題である。

低温・高圧下の物性変化の解明には、それが構造相転移と関連するか否かを明らかにすることも重要である。そこで、10GPa領域でのX線回折と物性測定が同時にできる複合超高圧下X線多元物性解析装置を新規に開発し、低温・高圧での圧力効果に応用している。次に、その詳細を述べる。

### 6. 2 低温・高圧下での電気抵抗とX線回折の同時測定装置の開発

従来、キュービックアンビル高圧装置はおおよそ10GPa領域までの高圧下での結晶学的な研究や電気抵抗の低温での圧力効果などの多くの研究に利用されてきている。しかし、それを用いた高圧低温でのX線回折実験は電気抵抗測定などと比べて困難で報告例もない。そこで、我々は、このキュービックアンビル高圧装置で、低温でのX線回折実験と電気抵抗測定が同時にできる装置の開発に取り組んだ。

キュービックアンビルでは、ダイヤモンドアンビル装置より、試料の体積を3-5桁も大きくとることができる。この利点によって常圧下とほぼ同程度の精度で物性測定が可能となる。これまでは、試料部分の容積を大きく取れる特徴をいかしてヒーターを内部に組み入れて高温超高圧下のX線回折実験が主に行われてきたが、今回はこの特徴を利用して、後述するようにガasketの上部にX線回折用試料を充填し、下部には電気抵抗測定用試料を取り付けること

によって、低温高圧下でのX線回折及び電気抵抗の同時測定に挑戦した。

#### 6. 2. 1 装置の構成とその特徴

本キュービックアンビル型超低温高圧発生装置は、東大物性研で稼働している低温高圧装置<sup>28)</sup>を原型としているが、低温でのX線回折実験を行うために幾つかの新しい試みを取り入れている。装置は荷重を加える2柱支持方式/1軸押型の250トンプレスにX線回折装置と、高圧発生用キュービックアンビルを組み込んだ真空断熱タイプのクライオスタットから構成されている(図21)。キュービックアンビル部では、当初は最高10GPa、常用9GPaまでの超高圧下において、室温から低温(液体ヘリウム温度)までの電気的性質を測定すると同時に格子定数変化を常温、常圧下と変わらぬ精度で測定することを目的とした。

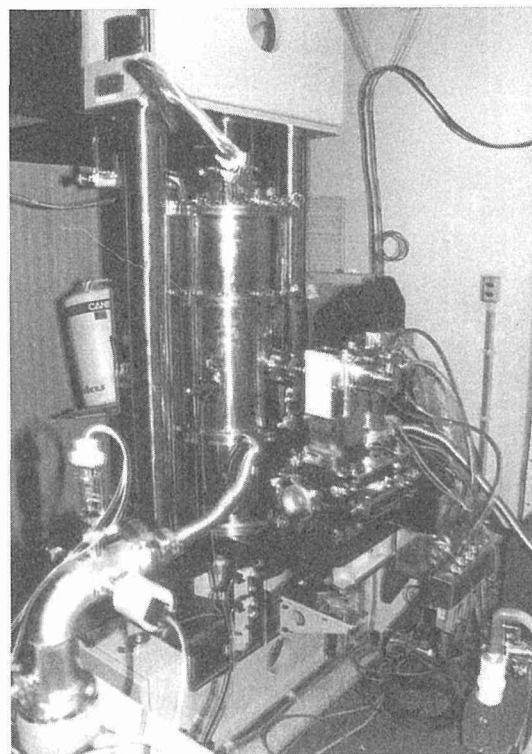


図21 写真(低温高圧X線装置の全体図)。

##### 6. 2. 1. 1 加圧システム

キュービックアンビル型超高圧発生装置は、6つのアンビルトップを用いて、試料が入っている立方体のガasket(圧力媒体)を6方向から一様に圧縮し、ほぼ静水圧の超高圧を発生させる装置である(図22)。ところで、加圧システムとしては低温での高圧発生部に断熱的な荷重伝達が必要となる。そのため繊維強化プラスチック(FRP)板の積層材を図23の断面構造に示されているように用いているが、室温から液体ヘリウム温度まで、試料に荷重を加えながらその周囲の温度を変化させるとFRP自身の圧縮に熱膨張や熱収縮が加わり、試料の圧力が温度と共に変わってしまう。また、静水圧性も悪くなってしまう。この点を考

慮して、油圧システムには荷重変化を自動的に補正して、温度が変わっても試料部では常に一定の圧力が発生するような工夫がなされている。

#### 6. 2. 1. 2 クライオスタット

本装置の冷却には、一切の冷却用液化ガスを内部に蓄えない冷媒フローによって間接的に冷却する熱伝導方式を採用した。即ち、図23に示すように、金型の上に配した熱交換機に80 P までは液体窒素、それ以下の温度では液体ヘ

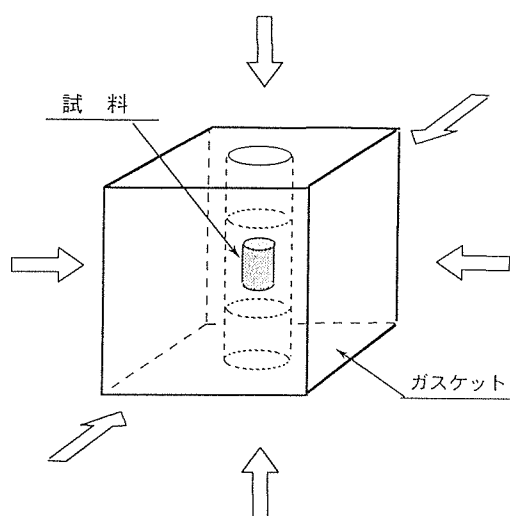


図22 立方体のガスケットの中に閉じ込められた試料を6方向からアンビルで圧縮する。

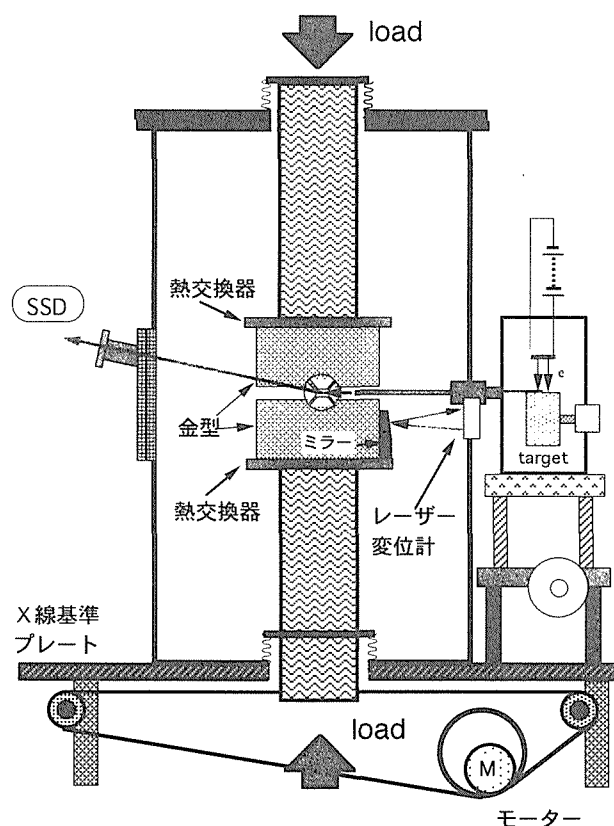


図23 装置の断面構造 (模式図)。

リウムを流し冷却している。そのため、クライオスタットの外壁は真空を保持する単なる1枚のステンレス板の構造壁となるため、輻射シールドを設けても内部に広い空間が確保され作業環境も良好である。また、当初は10K 以下に温度が下がるか心配されたが、負荷のない予備実験では5 K, 実際の測定でも7K 以下になっている。

#### 6. 2. 1. 3 X線その場観察システム

高圧X線実験では、通常のX線回折実験と比べて得られる回折パターンの強度は、随分と弱いものになってしまう。この点で高圧下でのX線回折実験は難しく、強力X線源が必要となる。X線源は理学電機製の分離型(テーブルトップ型)のタングステン回転対陰極を用いて、最大出力は60 kV, 300mA である。また、X線検出については、エネルギー分散法(固体検出器: SSD)を用いている。

ゴニオテーブルと呼ばれるX線基準プレート上に設置されたX線源の取付架台はX-Y-Z(X:X線ビームに平行な方向, Y:水平方向でXに垂直, Z:鉛直)方向に独立な調整機構を持つ。また、ゴニオメータ取付架台は、X-Y方向に調整機構がある。本X線光学系は前述の分離型X線源と入射コリメータ及びゴニオメータに取付られているSSDと受光用コリメータとから構成されている。X線基準プレートはプレス本体に装着されているが、プレス駆動部とは完全に切り放されており、X-Y-Z方向に独立に微調整を行うことができ、X線光軸調整が簡単に行える。なお、Z方向の調整には、インバータモーターが用いられていて、遠隔操作や自動制御ができる設計になっている。

クライオスタット内部に差し込まれている入射X線及び散乱X線用のコリメータは、ベローを介してクライオスタットに取り付けられているだけで機械的には拘束されていない。回折実験では、入射X線はアンビル側面間の狭いギャップを通して、ガスケット兼圧力媒体に充填された試料にあたり、その散乱X線はクライオスタットの反対側にあるSSDによってカウントされる。

#### 6. 2. 1. 4 電気抵抗同時測定

電気抵抗測定には4端子法を用いている。電気抵抗とX線回折実験を同時に行う場合、次のような方法を用いている。

まず、アンビルトップは6mm □のを用いている。その場合、図24に示すようにガスケットとして用いている一辺8 mmの大きさのボロンエポキシを上部4.5mm, 下部3.5 mmに分割した。上部にはφ2mmの穴を開けてX線測定用試料室とした。他方、下部にはφ3mmの穴を設け電気抵抗測定用テフロンセルを挿入した。

電気抵抗測定用試料のリード線には直径50ミクロンのAu線を用い、直接試料に、あるいは試料に予め金蒸着して、金ペーストで取り付けた。このリード線を付けた試料を圧力媒体のフロリナートで充たされたテフロンセルに入れる。セルの外側ではリード線はAu箔に切り替えられて、

アンビル面へ出している。これらの4本のリード線は水平方向に配置した4つのアンビルと電氣的に接触がとれ、測定系と接続されている。

### 6. 2. 2 測定事例

TmTeのX線その場観察と電気抵抗測定<sup>29,30)</sup>

NaCl型構造をとるTmTeの電子構造は、Teの5p軌道から成る満ちたpバンドとTmの5d軌道から成る空のdバンドとそれらが作るエネルギーギャップの中にある $4f^{13}$ の準位から出来ていると考えられている。Tmカルコゲナイドでカルコゲンの違いによる格子定数の違いのために生じるいろいろな物性変化は、電子構造の変化によって生じると考えられている。

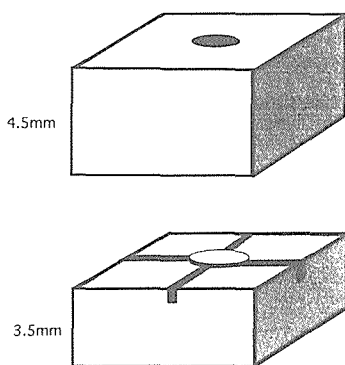


図24 同時測定試料セルの構成。

高压下でのX線その場観察と電気抵抗測定実験の結果を図25(a), (b)に示す。X線回折測定から、体積変化の圧力依存性には、図25(a)及び挿入図((a)の微分で得られる圧縮率)に示すように三つの変化領域があることがわかった。低压領域では体積の変化は図の点線で示されるように $\text{Tm}^{2+}$ の圧縮率に従い、単純な圧力効果が考えられる。およそ2GPa以上の高压領域において、体積の減少は急に増加し、 $\text{Tm}^{3+}$ の圧縮曲線に接近する。これは、Tmの価数が2価から3価への変化が現れたものと考えられる。さらに6GPaより高压領域では、体積の圧力依存性は再び小さくなり、8GPa以上では構造相転移による回折線が見られた(図26)。同時に電気抵抗の室温での圧力依存性を観察し

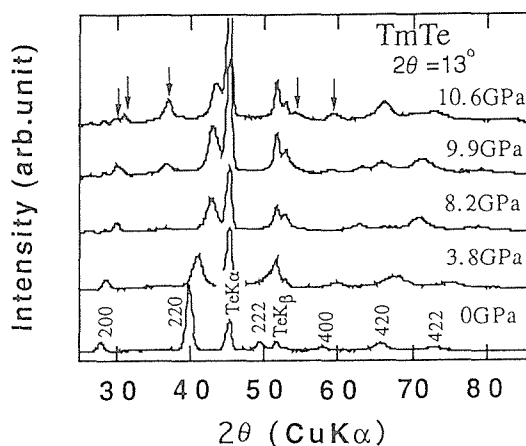


図26 各圧力下でのX線回折パターン (室温)。

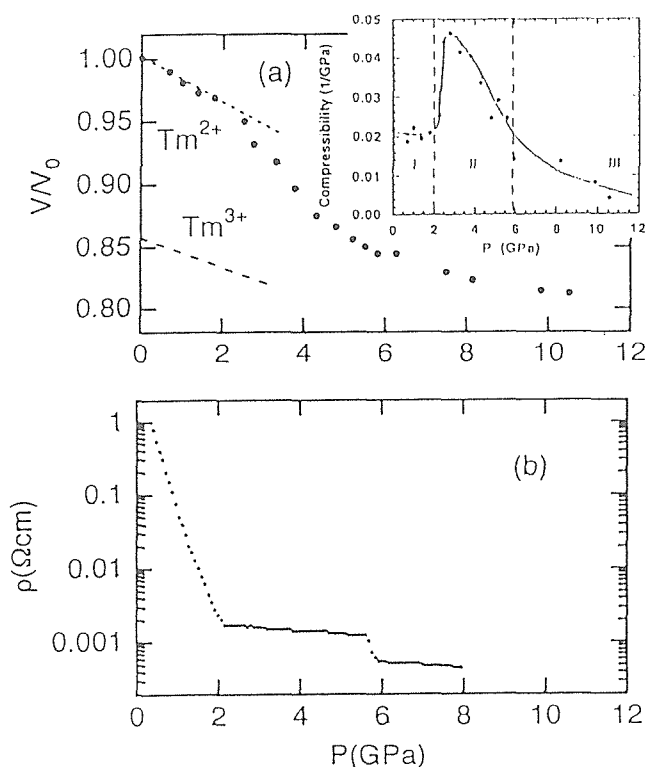


図25 室温高压下でのX線その場観察と電気抵抗測定実験の結果：(a)体積の圧力依存性、挿入図は圧縮率の圧力依存性を示している。(b)室温での電気抵抗の圧力依存性。

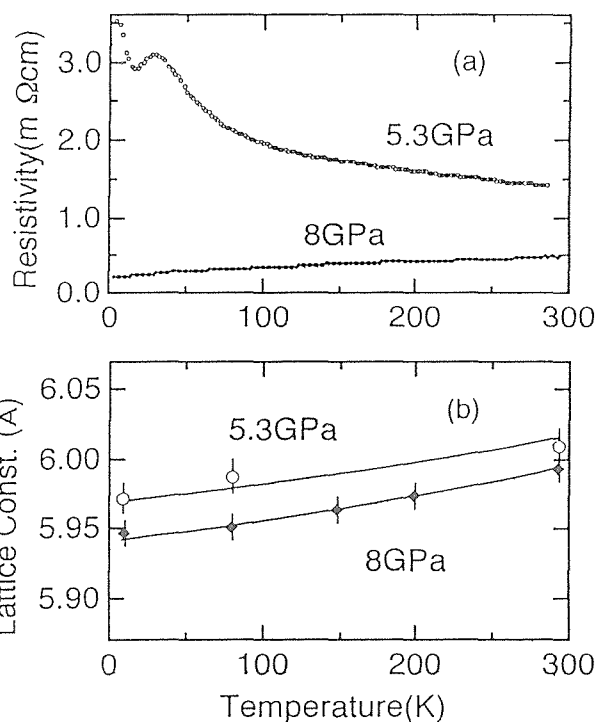


図27 低温高压下でのX線その場観察と電気抵抗測定実験の結果：(a)5.3GPa及び8GPaでの電気抵抗の温度依存性、(b)同じ圧力での格子定数の温度依存性。

研究責任者：松下明行

## 参 考 文 献

た結果、体積変化に対応して、図25(b)に示すように三つの変化領域が見られた。低圧領域では、加圧により電気抵抗が顕著に減少する。中間圧力領域において、電気抵抗の圧力依存性は減少する。これは2GPa以上の圧力ではT<sub>m</sub>の4f<sup>13</sup>準位とT<sub>m</sub>の5dバンドと間にあったエネルギーギャップの消失に伴う価数状態の変化によるものと考えられる。より高圧領域において、電気抵抗は不連続的に減少し、これは構造相転移によるものと考えられる。

図27(a)に5.3GPa及び8GPaでの電気抵抗の温度依存性を代表例として示しているが、2GPa<P<6GPaの中間圧力領域での電気抵抗の温度依存性は複雑である。しかしながら、この圧力領域での低温下でのX線回折の結果によると、図27(b)に示すように格子定数の温度依存性は単調に減少していく。すなわち、低温での電気抵抗の異常な振る舞いは構造相転移とは直接結びつかない変化であることが明らかになった。これらの結果から、X線その場観察と電気抵抗測定によって、高圧下でのT<sub>m</sub>Teの価数状態を明らかにすることができた。

## 7 結 言

局在性の強い4f電子を含む希土類系物質について磁性・電気的性質等の高圧下での材料物性の変化を調べた。その結果、固体の特性を支配している相互作用が圧力によって制御可能であり、圧力は固体の本性を理解する有力な武器であることを立証した。更に、こうした研究をより発展させ、物質科学としての普遍性を確立する過程として、最終年度(平成7年度)には物質開発にも取り組み、不十分とは言え新超伝導体の発見等興味深い結果が得られた。また、新しい装置開発に取り組む機会も得られ、高圧・低温での実験設備も大幅に改善された。装置の中には、物質特性の高圧効果を理論的に緻密に解析するには、測定精度のより一層の改善が望ましいものもあるが、概ね、研究の方向付けは完了した。今後は、一層成果の蓄積に努め、新しい材料創製に貢献したいと願っている。

稿を終えるにあたり、外来研究員として実験に協力して頂いた、筑波大学理工学研究科修士課程在学中の小阪孝幸氏、各種試料を提供して下さいた東北大学理学部鈴木孝教授、松村武氏、名古屋大学工学部山田裕講師に感謝の意を表します。

なお、本研究課題の遂行過程で生じた装置開発等の要求について、平成6年度及び平成7年度に振興調整費・重点基礎研究課題による研究予算を一部充当したことを記録にとどめる。以下にその課題名、責任者を示した。

平成6年度「極低温高圧下の磁化測定装置の開発と希土類磁性体に関する研究」

研究責任者：名嘉 節

平成7年度「高圧下精密温度係数測定装置の開発と高温超伝導におけるPr置換効果への応用」

- 1) H.Kitazawa, C.Schank, S.Thies, B.Seidel, C. Geibel and F. Steglich, J.Phys. Soc.Jpn. 61 (1992), 1461.
- 2) H.Kitazawa, A.Matsushita, T.Matsumoto and T.Suzuki, Physica B199 & 200 (1994), 28.
- 3) W.A.Harrison, Phys. Rev. B28 (1983), 550.
- 4) P.W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961), 41.
- 5) L.Soderholm, K. Zhang, D.G. Hinks, M.A. Beno, J.D. Jorgensen, C.U. Segre and Ivan K.Schuller, Nature (London) 328 (1987), 604.
- 6) J.K.Liang, X.T.Xu, S.S.Xie, G.H.Rao, X.Y.Shao and Z.G. Duan, Z.Phys. B69 (1987), 137.
- 7) N.Yamada, Z.Guo, N.Ikeda, K. Kohn, T. Iri and K.-I. Gondaira, Physica C185-189 (1991), 809.
- 8) K.Kodama, S.Taga and S. Noguchi, Physica C185-189 (1991), 771.
- 9) Y.Yamada, T.Yamanishi, S.Takashima, T.Biwa, S.Horii, A. Matsushita, T. Matsumoto, N.Yamada, Y. Kodama, I. K.Kawamoto, M.Otsuka and U.Mizutani, in Proc.6th Int. Symp. on Supercond. (ISS'93), eds. T. Fujita and Y.Shiohara (Springer, Tokyo,1994).
- 10) A.Matsushita, T.Yamanishi, Y.Yamada, N.Yamada, S. Takashima, S.Horii, K. Kawamoto, I.Hirabayashi, Y. Kodama, M. Otsuka and T. Matsumoto, Physica C227 (1994), 254.
- 11) N.Seiji, S. Adachi and H. Yamauchi, Physica C227 (1994), 377.
- 12) Y.Yamada, S.Horii, N.Yamada, Z. Guo, Y.Kodama, K. Kawamoto, U.Mizutani and I.Hirabayashi, Physica C231 (1994), 131.
- 13) J. M. Lawrence, P.S. Riseborough and R. D. Parks, Rep. Prog. Phys. 44 (1981), 1. D.C.Koskenmaki and K.A. Gschneider,Jr., Vol. 1, Chap. 4, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,edited by K.A.Gschneider and L.Eyring, (North-Holland, Amsterdam, 1978) p. 337. References for Ce are contained therein.
- 14) J. W. Allen and R. M. Martin, Phys. Rev. Lett., 49(1982) 1007. M. Lavagna, C. Lacroix and M. Cyrot, J. Phys. F13 (1983), 1007.
- 15) H.R.Krishna-murthy, J.W.Wilkins and K.G.Wilson, Phys. Rev. B21(1975), 1003. See also V. T. Rajan, Phys. Rev. Lett.,51(1983), 308. N. E. Bickers, D. L. Cox and J. W. Wilkins, Phys. Rev. Lett., 54(1985), 230; Phys. Rev. B36 (1987), 2036.
- 16) M. R. MacPherson G. E. Everett, D. Wohlleben and M. B. Maple, Phys. Rev. Lett. 26(1971), 20.
- 17) K. Hanzawa, K. Yamada and K. Yoshida, J. Mag. Mag. Matt, 47&48 (1985), 357.
- 18) J. S. Schilling, Adv. Phys., 28(1979) 657. For dilute Ce in



- lanthanum and yttrium matrices, the Grüneisen constant of  $J$ ,  $d\ln J/d\ln V$ , was found to be in the range -7 to -4. In our analysis,  $d\ln J/d\ln V$  was assumed to be -6.
- 19) L.F. Marttheiss, Phys. Rev. **B49** (1994), 13279.
  - 20) T.Siegrist, R.J.Cava, J.J.Krajewski, W.F.Peck Jr., J. Alloys Compounds **216** (1994), 135.
  - 21) J.G.Bednorz and K.A.Muller, Z. Phys. **B64** (1986), 189
  - 22) Y. Tokura and T. Arima, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990), 2388
  - 23) K. Kinoshita and Yamada, Nature **357** (1992), 313
  - 24) S.N. Putlin, E.V. Antipov, O. Chmaissem and M. Marzizio, Nature **362** (1993), 226
  - 25) A. F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez and A.R. Kortan, Nature **350** (1991), 600.
  - 26) T.Siegrist, H.W.Zandbergen, R.J.Cava, J.J.Krajewski and W.F.Peck Jr, Nature **367** (1994) 254.
  - 27) H. Takahashi, J.D. Jorgensen, B.A. Hunter, R.L. Hitterman, Shiyu Pei, F. Izumi, Y. Shimakawa, K. Kubo and T. Manako, Physica **C191** (1992), 248
  - 28) 毛利信男, 高橋博樹, 宮根祐司: 固体物理 **25** (1990), 185
  - 29) J.Tang, T. Kosaka, T. Matsumura, T. Matsumoto, and N. Mori, and T. Suzuki, Solid State Commun. (in press)
  - 30) T. Matsumura, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, H. Takahashi, Mori and T. Suzuki, Phys, Rev;Letters (in press)
- ### 研 究 発 表
- (口頭)
- 1) Effects of pressure on magnetic susceptibility in  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Ce, T.Naka, T.Matsumoto, N.Mori, LT20, 5.8
  - 2) Effect of pressure on crystal field splitting in CeP, T. Naka, T.Matsumoto, Y.Okayama, N.Mori, Y. Haga, T. Suzuki, SCES'93, 5.8
  - 3) CeP の磁化率の圧力効果, 名嘉 節, 松本武彦, 岡山泰, 毛利信男, 芳賀芳範, 鈴木 孝, 日本物理学会, 5.10
  - 4)  $\text{CePd}_{2-x}\text{MxAl}_3$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Pt}, \text{Cu}$ ) の物性, 唐 捷, 松下明行, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 5.10
  - 5)  $\text{CeNiSn}$  の高圧下比熱, 松下明行, 田中宏明, 高島敏郎, 松本武彦, 日本物理学会, 5.10
  - 6)  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$  の加圧下の磁性とホール効果, 名嘉 節, 松本武彦, 村田恵三, 菅家 康, 日本物理学会, 5.10
  - 7) 磁化物スピネル  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の低温での構造相転移, 古林孝夫, 松本武彦, 萩埜貴継, 永田正一, 日本物理学会, 5.10
  - 8)  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$  の圧力下の輸送特性, 山西剛士, 松下明行, 松本武彦, 山田修義, 山田裕, 高島伸一, 琵琶哲志, 川本浩二, 児玉泰治, 大塚正久, 日本金属学会, 5.10
  - 9) Ce を含む化合物の高圧下の磁化, 名嘉 節, 松本武彦, 毛利信男, 高圧討論会, 5.11
  - 10)  $\text{Y}_{2-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_y$  の圧力下の物性, 松下明行, 山西剛, 山田裕, 高島伸一, 琵琶哲志, 山田修義, 川本浩二, 児玉泰治, 松本武彦, 大塚正久, 日本物理学会, 6.3
  - 11)  $\text{CePd}_{2-x}\text{MxAl}_3$  ( $\text{M}=\text{Ni}, \text{Cu}$ ) の物性と圧力効果, 唐 捷, 松下明行, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 6.3
  - 12) 重い電子系  $\text{CeCu}_6$ ,  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  の磁化率の圧力効果, 名嘉 節, 松本武彦, 毛利信男, 北澤英明, 大貫惇睦, 日本物理学会, 6.3
  - 13) Pressure Effects on the Physical Properties of  $(\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15-d}$ , A.Matsushita, T.Naka, G. Yamanishi, Y. Yamada, N.Yamada, S.Takashima, S. Horii, K. Kawamoto, Y.Kaodama, M.Ohtsuka and T. Matsumoto, M<sup>2</sup>S.HTSCs, 6.7
  - 14) Maghetization at high pressure in CeP, T.Naka, T. Matsumoto, Y.Okayama, N.Mori, Y.Haga and T.Suzuki, ICM'94, 6.8
  - 15) Maghetization and Hall effect under high pressure in  $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$ , T.Naka, T.Matsumoto, Y.Kanke and K. Murata, SCES'94, 6.8
  - 16)  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$  の圧力下の物性, 松下明行, 名嘉 節, 唐 捷, 山田 裕, 山田修義, 堀井 滋, 川本浩二, 平林 泉, 松本武彦, 日本物理学会, 6.9
  - 17)  $\text{CePdAl}$  の圧力下の物性, 唐 捷, 松下明行, 名嘉 節, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 6.9
  - 18)  $\text{RRu}_2$  ( $\text{R}=\text{Ce}, \text{Pr}$ ) の磁性の圧力効果 I, 名嘉 節, 松本武彦, 竹屋浩幸, 平田和人, 門脇和男, 日本物理学会, 7.3
  - 19) Pr 置換 Y-Ba-Cu-O 系の圧力効果, 松下明行, 山田裕, 山田修義, 堀井滋, 名嘉 節, 松本武彦, 日本物理学会, 7.3
  - 20)  $\text{CePd}_2\text{Al}_3$  の Pd-Ni 置換と圧力効果, 唐 捷, 松下明行, 名嘉 節, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 7.3
  - 21)  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  の磁気状態, 辰己達也, 山田修義, 西山樟生, 永嶺謙忠, 山田裕, 堀井滋, 松下明行, 松本武彦, 日本物理学会, 7.3
  - 22) 六方晶系  $\text{REPd}_2\text{Al}_3$  ( $\text{RE}=\text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) の物性, 北澤英明, A.Donni, 萩原政幸, 唐 捷, 松下明行, 伊賀文俊, 日本物理学会, 7.3
  - 23)  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  のフォノン異常と熱膨張, 高橋慶倫, 山谷和彦, 岡島吉俊, 松本武彦, 山田裕, 日本物理学会, 7.3
  - 24) 低温高圧下での X 線回折と物性同時測定装置について, 松本武彦, 毛利信男, 日本金属学会, 7.4
  - 25) 低温高圧下装置を用いた Ce 化合物での圧力効果, 唐捷, 松下明行, 小阪孝幸, 北澤英明, 松本武彦, 日本金属学会, 7.4
  - 26) 低温高圧装置での圧力発生と抵抗測定, 高橋博樹, 関根佳明, 小阪孝幸, 山田裕, 松下明行, 毛利信男, 松本武彦, 日本金属学会, 7.4
  - 27) Pressure Dependence of Magnetic Ordering in Ce-Pd-Al Inter-metallic Compounds, J.Tang, A. Matsushita, H. Kitazawa, T.Matsumoto, AIRAPT'95, 7.9
  - 28) Study of first-order metal-insulator transition in the strongly correlated electron system  $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ , F.Iga, T.Naka, T.Matsumoto, N. Shirakawa, K.Murata, Y.Nishihara, SECS '95, 7.9
  - 29)  $\text{CeRu}_2$  の磁化と電気抵抗の圧力効果, 名嘉 節, 松本武彦, 竹屋浩幸, 平田和人, 門脇和男, 日本物理学会, 7.9
  - 30)  $\text{CePd}_2(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_3$  の磁気的性質, 唐 捷, 北澤英明, 松下明行, 松本武彦, 日本物理学会, 7.9

- 31) Yb 系三元化合物の物質探索, 阿部英樹, 北澤英明, 鬼頭聖, 松本武彦, 日本物理学会, 7.9
  - 32) TmTe の圧力効果-電気抵抗及びX線同時測定による, 小阪孝幸, 唐捷, 鬼頭聖, 名嘉節, 松本武彦, 松村武, 鈴木孝, 毛利信男, 浅野肇, 日本物理学会, 7.9
  - 33) 単結晶 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>-xFe<sub>x</sub>O<sub>6.95</sub> (x=0.05) の<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光, 光平紀之, 那須三郎, 松本武彦, R.N.Shelton, 日本物理学会, 7.9
  - 34) NiS<sub>2</sub>における輸送現象の圧力効果, 関根佳明, 高橋博樹, 毛利信男, 松本武彦, 小阪孝幸, 日本物理学会, 7.9
  - 35) Pr<sub>124</sub>系酸化物の結晶構造と物性, 山田裕, 堀井滋, 片野進, 山田修義, 船橋達, 松本武彦, 泉富士夫, 水谷宇郎, 日本物理学会, 7.9
  - 36) PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>の磁気状態II, 辰巳達也, 山田修義, 西山樟生, 永嶺謙忠, 山田裕, 堀井滋, 松下明行, 松本武彦, 日本物理学会, 7.9
  - 37) ErRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub>の超格子構造, 葉金花, 宍戸統悦, 松本武彦, 福田承生, 日本結晶学会, 7.10
  - 38) Ce<sub>3</sub>Pt<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>とCe<sub>3</sub>Au<sub>3</sub>Bi<sub>4</sub>の精密構造解析, 葉金花, 黄穎楷, 門脇和男, 松本武彦, 日本結晶学会, 7.10
  - 39) 新化合物 ErRh<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C の単結晶成長と特性評価, 葉金花, 宍戸統悦, 鬼頭聖, 木村隆, 松本武彦, 福田承生, 人工結晶討論会, 7.10
  - 40) Y<sub>0.61</sub>Ca<sub>0.39</sub>TiO<sub>3</sub>の金属絶縁体転移と磁化の圧力効果, 名嘉節, 松本武彦, 伊賀文俊, 西原美一, 高圧討論会, 7.11
  - 41) キュービックアンビル型低温高圧装置でのX線回折と電気抵抗同時測定, 松本武彦, 唐捷, 小阪孝幸, 毛利信男, 高圧討論会, 7.11
  - 42) 高圧におけるTmTeの価数状態, 唐捷, 松本武彦, 小阪孝幸, 松村武, 鈴木孝, 毛利信男, 高圧討論会, 7.11
  - 43) PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>の電気抵抗の圧力効果, 小阪孝幸, 唐捷, 松下明行, 松本武彦, 毛利信男, 高圧討論会, 7.11
  - 44) NiS<sub>2</sub>における輸送現象の圧力効果, 関根佳明, 高橋博樹, 毛利信男, 松本武彦, 小阪孝幸, 高圧討論会, 7.11
  - 45) 溶融Cuをフラックスとする新化合物 ErRh<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C 単結晶の合成, 宍戸統悦, 葉金花, 木村隆, 佐々木孝彦, 高橋利次, 小原和夫, 野手竜之介, 松本武彦, 福田承生, 日本化学会, 8.3
  - 46) CePd<sub>2</sub>(Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)<sub>3</sub>の高圧比熱, 唐捷, 北澤英明, 松下明行, 松本武彦, 日本物理学会, 8.3
  - 47) 六方晶系 REPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>の結晶場効果, 北澤英明, 唐捷, 二森茂樹, 松本武彦, 木戸義勇, A.Dönni, 日本物理学会, 8.3
  - 48) CuIr<sub>2</sub>(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub>での電気抵抗の圧力効果, 小阪孝幸, 唐捷, 松本武彦, 古林孝夫, 永田正一, 加藤祥昭, 浅野肇, 日本物理学会, 8.3
  - 49) Y-Ni-B-C 系金属間化合物の探索 I, 鬼頭聖, 池田省三, 竹川俊二, 阿部英樹, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 8.3
  - 50) Yb 系化合物の物質探索 II, 阿部英樹, 鬼頭聖, 北澤英明, 松本武彦, 日本物理学会, 8.3
  - 51) Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>の金属-絶縁体転移と磁化率・電気抵抗の圧力効果, 名嘉節, 松本武彦, 伊賀文俊, 西原美一, 日本物理学会, 8.3
  - 52) Y 系酸化物超伝導体の<sup>57</sup>Fe メスバウアー分光, 光平紀之, 那須三郎, 上田寛, 松本武彦, R.N.Shelton, 日本物理学会, 8.3
  - 53) 圧力下における第3ステージ HgCl<sub>2</sub>黒鉛層間化合物の dHvA 効果, 高下雅弘, 青木晴善, 松本武彦, 寺嶋太一, 日本物理学会, 8.3
  - 54) (Pr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub>の超伝導と磁気秩序の相図, 山田修義, 辰巳達也, 西山樟生, 永嶺謙忠, 山田裕, 堀井滋, 松下明行, 松本武彦, 日本物理学会, 8.3
- (誌上)
- 高圧下の熱物性
- 1) High pressure effect on the magnetic transition in heavy fermion systems CePd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> and CePdAl, J. Tang, A. Matsushita, H.Kitazawa and T.Matsumoto, Physica B217 (1996) p.97
  - 2) Pressure dependence of magnetic ordering in Ce-Pd-Al intermetallic compounds, J.Tang, A.Matsushita, H.Kitazawa, T.Matsumoto, High Pressure Research (in press)
  - 3) Physical properties of antiferromagnetic ternary compound SmPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, H.Kitazawa, A.Mori, S.Takano, T. Yamadaya, A.Matsushita and T.Matsumoto, Physica B186-188 (1993) p.661
  - 4) Magnetic and thermal properties of Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Pd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, H. Kitazawa, A.Mori, S.Takano, T.Yamadaya, A.Matsushita, T. Matsumoto, N.Sato, T.Komatsubara, C.Sch ank, C.Geibel and F.Steglich, Physica B186-188(1993) p.612
  - 5) Electronic and thermal properties of CePdAl, H. Kitazawa, A. Matsushita, T.Matsumoto and T. Suzuki, Physica B199 & 200(1994) p.28
  - 6) Commensurate-incommensurate magnetic phase transitions of CePtAl, A.Dönni, H.Kitazawa, P.Fischer, J. Tang, M.Kohgi, Y.Endoh and Y.Morii, J.Phys.: Condens. Matter 7 (1995) p.1663
- 高圧下の輸送現象
- 7) Pressure effects on Tc of Y<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>(Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>7</sub>O<sub>15</sub>: Advances in Superconductivity V, Y.Yamada, T. Matsumoto, F.Izumi, N.Yamada, Y.Kodama, U. Mizutani, Y.Morii and S.Funahashi, (eds Y.Bando and H.Yamauchi, 1994) p.319
  - 8) Magnetization and Hall effect under high pressure in NaV<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, T.Naka, T.Matsumoto and N.Mori, Physica B206&207(1995)p.853
  - 9) Pressure effects on the electrical resistivities of (Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-d</sub> with x=0,0.1,0.4 and 0.6, A.Matsushita, T.Yamanishi, Y.Yamada, N.Yamada, S.Takashima, S.Horii, K.Kawamoto, Y.Kodama, M.Ohtsuka and T.Matsumoto, Physica C227 (1994) p.254
  - 10) Pressure effects on the physical properties of (Y<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ba<sub>4</sub>Cu<sub>7</sub>O<sub>15-d</sub>, A.Matsushita, T.Naka, T.Yamanishi, Y.

Yamada, S.Takashima, S.Horii, K.Kawamoto, Y. Kodama, M.Otsuka and T.Matsumoto, Physica C235-240 (1994)p.1473

- 11) Effects of pressure on the electrical resistivities of  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  and  $\text{Pr}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{15}$ , A.Matsushita, Y.Yamada, N. Yamada, S.Horii and T.Matsumoto, Physica C242 (1995) p.381

#### 磁気的性質とその圧力効果

- 12) Effects of pressure on magnetic susceptibility in  $\alpha$ - and  $\gamma$ -Ce, T.Naka, T.Matsumoto and N.Mori, Physica B194-196 (1994) p.331
- 13) Effect of pressure on crystal field splitting in CeP, T. Naka, T.Matsumoto, Y.Okayama, N.Mori, Y.Haga and T.Suzuki, Physica B199&200 (1994) p.551
- 14) Magnetic states of  $\alpha$ - $\gamma$  Ce at high pressure, T.Naka, T. Matsumoto and N.Mori, Physica B 205 (1995) p.121
- 15) Magnetization at high pressure in CeP, T.Naka, T. Matsumoto, Y.Okayama, N.Mori, Y.Haga and T.Suzuki, J. Mag. Mag. Mat. 140-144(1995) p.1253
- 16) Effect of pressure on the magnetic susceptibility in spin-Peierls cuprate,  $\text{CuGeO}_3$ , H.Takahashi, N.Mori, O.Fujita, J.Akimitsu and T.Matsumoto, Solid State Commun.

95 (1995) p.817

#### 構造解析

- 17) Structural and magnetic studies of metal-insulator transition in thiospinel  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$ , T.Furubayashi, T.Matsumoto, T.Hagino and S.Nagata, J. Phys. Soc. Japan 63 (1994) p.3333
- 18) A novel intermetallic compound  $\text{CeCu}_{1-x}\text{Bi}_x$ , J.Ye, Y.K. Huang, K.Kadowaki and T.Matsumoto, Acta Crystallographica C52 (1996) p.1323
- 19) Development of high-pressure cell for neutron powder diffractometer (HRP) at KEK, T.Takahashi, N.Mori, T. Matsumoto, T.Kamiyama, K.Oikawa, I.Ohta, H. Asano, S.Ikeda, N.Watanabe, M.Itoh and H.Yamauchi, Physica B213&214 (1995) p.1028
- 20) Crystal and magnetic structure of stoichiometric  $\text{YFe}_2\text{O}_4$ , S.Katano, T.Matsumoto, S.Funahashi, J.Iida, M.Tanaka and J.W.Cable, Physica B213&214 (1995) p.218
- 21) Neutron powder diffraction studies at high pressure using pulsed neutron source, H.Takahashi, N.Mori, T. Matsumoto, T.Kamiyama and H.Asano, High Pressure Research 14 (1996) p.295

## II-IV及びV-VI族熱電半導体の熱電特性改善に関する研究

基盤研究  
機能特性研究部  
西田勲夫, 岡本昌明  
物性解析研究部  
大越恒雄  
平成5年度～平成7年度

### 要 約

高性能熱電材料に適した熱電半導体は、低い熱伝導率  $\kappa$  と比抵抗  $\rho$ , 熱電能  $\alpha$  が大きい物理的性質をもつ物質の中から見出すことができる。この性質の中で、特に  $\kappa$  は高精度測定が困難で、熱電材料の性能評価の確度を低めている。熱電半導体の性能指数  $Z$  の精度を支配している  $\kappa$  の高精度化に関する測定技術を開発し、併せて  $Z$  の向上に効果的なフォノンの結晶歪場と粒界散乱による格子熱伝導率  $\kappa_{ph}$  の低減及び  $Z$  の信頼性を検討した。

まず、 $\kappa$  の測定精度を確認するために  $\kappa$  の低い  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系焼結体を測定試料として、静的比較法による  $\kappa$  と  $\alpha$  の同時測定及び  $\rho$  の測定から得られる性能指数とペルチェ効果を利用した最大冷却温度差の測定から直接与えられる性能指数とを比較検討した。静的比較法による p 型, n 型及び p-n 素子による最大温度差  $\Delta T_{\max}$  測定から決定した  $\kappa$  の値は、それぞれ 1.37～1.38, 1.47～1.53 及び 1.47～1.48 W/(Km) であった。 $\Delta T_{\max}$  測定から決定した  $\kappa$  は、素子の電極接合による接合抵抗が加わるため静的比較法の p 型と n 型の平均値より高い値を示した。静的比較法は試料の設定が比較的簡単で、測定者によるバラツキも少なく 2 桁以上の有効数字が得られ、かなり信頼性の高い測定技術であることを実証した。また、非接触状態で  $\kappa$  測定ができる特徴に注目し、熱電材料に適した光音響分光分析法 (PAS 法) の試作を行い、固体内電子の振る舞いを考慮した取り扱いに関する理論的検討を行った。

つぎに、 $\text{PbI}_2$  添加量の異なる  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  固溶体 ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) は純粋な  $\text{PbTe}$  と  $\text{SnTe}$  を溶湯攪拌後、一方向性凝固することによって得た。0.04 wt %  $\text{PbI}_2$  添加した  $\text{Pb}_{0.76}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  の熱伝導率は純粋な  $\text{PbTe}$  溶製材料より 11% 低い 1.8 W/(Km) で、 $\kappa_{ph}$  が約 1/2 になった。0.4 wt %  $\text{PbI}_2$  添加した  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  の電子濃度は成長開始端の  $2.60 \times 10^{26}/\text{m}^3$  から終了端の  $3.18 \times 10^{26}/\text{m}^3$  まで連続的に変化した傾斜構造を形成していた。ホットプレスによる n 型  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  焼結体の  $\kappa$  は n 型  $\text{PbTe}$  焼結体より 12% 低い 1.64 W/(Km) であった。焼結体の低温におけるキャリア散乱機構は溶製材料と著しく異なることが判った。n 型  $\text{PbTe}$  溶製材料の比抵抗は 800 K 以上で温度履歴をもち、加圧 Ar 雰囲気中では温度履歴が増長された。

### 1 はじめに

高性能熱電材料に適した熱電半導体の性能指数  $Z$  は特定な温度  $T_c$  において極大値をもち、 $T_c$  上下の温度領域で  $Z$  は著しく低くなる。このため、熱電材料は高温 (900 K 以上)、中温 (400～900 K) 及び低温領域 (400 K 以下) に適した元素半導体の合金や化合物が用いられ、一般には、SiGe 系 (高温)、PbTe 系や TAGS 系 (中温) 及び  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系 (低温) が利用される<sup>1)</sup>。これらの半導体は熱伝導率  $\kappa$  が低いという特徴をもち、熱電能  $\alpha$ , 比抵抗  $\rho$  及び  $\kappa$  の物理的性質によって与えられる  $Z = \alpha^2 / (\rho \kappa)$  の信頼性は  $\kappa$  の測定精度に大きく依存する。特に、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系は 1.8 W/(Km) 以下の低い  $\kappa$  をもち、高精度  $\kappa$  測定を困難にしている。幸いにも、熱電半導体は大きなペルチェ効果を示し、これを利用した最大冷却温度差  $\Delta T_{\max} = Z T_c^2 / 2$  の測定から得られる  $Z$  及び高精度測定可能な  $\alpha$  と  $\rho$  の関係によって  $\kappa$  を決

定できる。したがって、ペルチェ効果を利用した  $\Delta T_{\max}$  の測定から決定した  $\kappa$  と種々の  $\kappa$  測定法による値を比較検討することにより、 $\kappa$  測定の確度を確認することができる。

近年、 $\kappa$  の測定において dynamic な測定法が主流となっている。なかでも PAS (Photo Acoustic Spectroscopy) 法は次のような特徴を持ち、その有用性が注目されている。即ち、1) レーザフラッシュ法に比べて比較的簡単で省スペース、短時間に計測できる、2) 試料の形状や状態を問わない、3) 粒界や粒内などの (サブ) ミクロンスケールにおける熱的・電子的特性を分離して計測できる、などである。特に 2) および 3) 項についてはいまのところ PAS 法が唯一の手段と考えられる。他方、試料の光学吸収特性を利用する本法は、対象となる物質によっては特別な注意が必要で、例えば半導体の  $\kappa$  の計測は難しいと云われている。これらの特徴に注目し、熱電材料に適した測定方法の検討と装置の試作を行った。同時に、固体内電子の振る舞いを考慮し

た取り扱いに関する理論的検討を行った。

一方、PbTe 系熱電材料は1954年にアメリカにおいて発足した SNAP (Systems for Nuclear Auxiliary Power) 計画のラジオアイソトープや原子炉を熱源とする熱発電器用材料として研究開発が進められてきた<sup>1)</sup>。1961年には、PbTe 系熱電材料を用いたラジオアイソトープ熱発電器 SNAP3がミッション名 Transit4-A と同 B で TRANSIT 衛星に取り付けられるに至った。このように、PbTe 系熱電材料はアメリカを中心に諸外国において400~800K の中温領域での熱電材料として主に宇宙用電源や地上用小型発電器として実用化されている<sup>1),2)</sup>。

わが国においては、PbTe 系熱電材料はほとんど研究されていなかったが、1993年からスタートした科学技術庁振興調整費の総合研究“傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究”において傾斜機能材料 (FGM: Functionally Graded Material) による中温用新規熱電材料として研究開発が行われるようになった<sup>3)-5)</sup>。PbSnTe 系化合物は SNAP 計画における中温用 p 型 PbTe 系熱電材料であり、その最大性能指数  $Z$  は約650K において  $10^{-3}K^{-1}$  に達する<sup>1),2)</sup>。しかしながら、この化合物では電子移動度が正孔移動度を上回り<sup>6),7)</sup>、また PbTe-SnTe 固溶体化による熱伝導率の格子成分  $\kappa_{ph}$  の低減によって n 型熱電材料としても有望であると考えられる<sup>8)</sup>。さらに、この化合物が成長方向に沿って均一組成が得難いことを利用すれば<sup>9)</sup>、固溶体組成とドーパント元素の濃度を制御することによって FGM 化が実現可能であり、n 型熱電材料として高性能化が期待できる。そこで、キャリア濃度傾斜化 n 型 PbSnTe 系熱電材料の開発を目的とし、一方向性凝固による溶製材料とこれを出発材料としたホットプレス焼結体を作製し、これらの熱電特性を評価した。さらに、高温での連続使用による組成変化や熱サイクルによるクラックの発生に伴う熱電特性の経時変化が実用上重要な問題になることから n 型 PbTe 溶製材料を用い、比抵抗の温度履歴と圧力依存性についても調べた。

## 2 実験方法

### 2.1 試料の作製

静的比較法による  $\kappa$  測定試料はホットプレス法で作製した  $20 \times 40 \times 40 \text{ mm}^3$  の n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  と p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  から切り出した。標準及び測定試料の寸法は一辺が約5mm の立方体で、測定試料の熱流方向はプレス方向に垂直であった。

$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  溶製材と焼結体の作製は純度6N の Pb および Te, 5N の Sn を用い、出発材料となる PbTe と SnTe の合成を行った。それぞれ50at % に秤量した Pb と Te を透明石英るつぼ ( $30\phi \times 30 \text{ mm}^3$ ) に充填し、さらに溶解中の Pb の酸化防止と蒸気圧の高い Te の揮発抑制を目的として、一般に液体封止材として用いられる  $\text{B}_2\text{O}_3$  を若干量加

えた。溶解合成は  $\text{Ar} + 2 \text{ vol } \% \text{ H}_2$  を  $100 \text{ ml/min}$  でフローしながら、1283K において1時間保持したのち、炉中冷却することによって行った。また、溶解中は融液を透明石英棒で  $3 \text{ rpm}$  で掻き混ぜ、融液の均一化を図った。SnTe の溶解合成も PbTe と同様の方法で行った。このとき、溶解温度は1163K とした。得られたボタン状のインゴットは、表面に金属光沢を保ち、溶解後の重量減少も1wt % 以下であった。さらに、X線回折によりこれらのインゴットが PbTe および SnTe の単相であることを確認した。

$\text{PbI}_2$  添加  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  の合成は、上記 PbTe と SnTe を出発材料として希望組成に秤量したのち、 $0 \sim 0.4 \text{ wt } \%$  の  $\text{PbI}_2$  とともにそれぞれ二重石英管に真空封入 ( $1 \times 10^{-5}$  Torr 以下) し、攪拌溶解、一方向性凝固により行った。攪拌溶解は1273K において2時間、一方向性凝固は温度勾配  $1 \text{ K/mm}$  を保ったまま、 $30 \text{ K/h}$  で炉冷することによって行った。得られた各溶製材料インゴットは、直径15mm、長さ60mm であった。さらに n 型 PbSnTe 焼結体の作製では、 $0.04 \text{ wt } \%$   $\text{PbI}_2$  添加  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  組成のインゴットを5mm 間隔で切り出し、成長開始先端からの距離25~45mm の部分を出発材料とした。各出発材料を  $74 \mu\text{m}$  以下に粉碎し、Ar ガス中で焼結温度1073K、焼結圧力  $300 \text{ kg/cm}^2$ 、焼結時間15min の条件でホットプレス焼結体を作製した。各焼結体は直径10mm、高さ6~7mm であり、見掛け密度は96.5~97.5% であった。さらに、800K までの比抵抗  $\rho$  の温度履歴評価用試料として室温における  $\rho$  が  $8.9 \mu\Omega\text{m}$  の  $\text{PbI}_2$  添加 n 型 PbTe 溶製材料を用意した。

### 2.2 組成分析および熱電特性

凝固開始端から5mm 間隔に切り出した  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  溶製材料の各部から、EPMa による組成分析用試料を切り出し、成長方向に沿った各場所の Pb, Sn, Te の3元素の定量分析を行った。また、溶製材料と焼結体からダイアモンドカッターで短冊状試料 ( $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ ) をそれぞれ長手方向が成長方向とプレス方向に垂直方向になるように切り出した。これらを用いて比抵抗  $\rho$  とホール係数  $R_H$  を  $80 \sim 300 \text{ K}$  の温度範囲で測定した。 $R_H$  の測定では印加磁場は  $0.37 \text{ T}$  とした。さらに立方体試料 ( $4 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ ) を切り出し、 $\alpha$  と  $\kappa$  を室温において測定した。表1に育成結晶の組成および  $\text{PbI}_2$  の添加量を示す。以後、試料の番号はこの表に対応している。

表1 作製した PbSnTe 溶製材料

試料	組成	$\text{PbI}_2$ 添加量	$n$ ( $\text{m}^3$ )	$\kappa$ (300K) ( $\text{W}/(\text{Km})$ )
p-1	$\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$	0wt%	$3.0 \times 10^{25}$	—
p-2	$\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$	0.04wt%	$2.5 \times 10^{25}$	1.80
p-3	$\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$	0.4wt%	$5.0 \times 10^{24}$	—
n-1	$\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$	0.4wt%	FGM	—

n 型 PbTe 溶製材料の比抵抗  $\rho$  の温度履歴評価は、上記 n 型 PbTe 溶製材料から短冊状試料 ( $1 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ ) を切り出し、1 と 3 気圧の Ar 雰囲気中で室温から 800K まで昇温し、その後室温まで降温したときの  $\rho$  の測定を行い、その温度履歴を評価した。

### 2. 3 熱伝導率の測定

静的比較法の測定では、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系焼結体の室温における  $\kappa$  に近い値をもつ  $\text{SiO}_2$  ( $\kappa = 1.37 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ ) を標準試料に用い、熱が標準試料と測定試料間を直列に流れるように小型ヒータとヒートシンクで圧着して  $10^{-7} \text{ Torr}$  以下の真空中で測定した。これらの各接触面は熱伝導性グリースを塗布し、接触熱抵抗を極力低下させる<sup>9)</sup>とともに、試料の設定の良好さは  $\alpha$  が断熱効果をもたない物理定数であることを考慮して大気中と真空中における  $\alpha$  の測定値が一致することを目安とした。また、熱流入が標準試料側と測定試料側の場合の 2 方向測定を行い、これらの平均を測定値とした。

ペルチェ効果による最大冷却温度差  $\Delta T_{\text{max}}$  の測定では、p 型と n 型焼結体の一端を銅板に半田付けし、他端は個々に銅板を半田付けして電流リードとした II 型 p-n 素子 (ユニカップル) を作り、電流リード側を水冷ヒートシンクに密着させたサーモモジュールの上面に熱伝導性グリースを塗布して圧着し、素子両端の温度は  $10^{-5} \text{ Torr}$  の真空中で測定した<sup>10)</sup>。サーモモジュールは p-n 素子の通電時に電極端子が加熱されるので、電極端子部を一定に保つための冷却及び  $\Delta T_{\text{max}}$  を室温 (300K) になるように電極端子を加熱温度制御するために使用した。

## 3 実験結果及び考察

### 3. 1 静的比較法による熱伝導率の精度

n 型  $\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$  と p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  焼結体の静的比較法と  $\Delta T_{\text{max}}$  測定から得た  $\kappa$  を表 2 に示す。測定試料の熱流方向はプレス方向に垂直で、熱流がプレス方向の静的比較法による  $\kappa$  は垂直方向の約 60% で大きな異方性を示した。この表に見られるように、レーザフラッシュ法による  $\kappa$  は静的比較法及び II 型 p-n 素子による  $\Delta T_{\text{max}}$  測定から決定した  $\kappa$  の値より 20% 以上低く測定される。また、ペルチェ効果を利用した  $\Delta T_{\text{max}}$  測定から決定した  $\kappa$  は静的比較法の p 型と n 型の平均値より高く、p-n 素子の電極接合

による接合抵抗が加わるためである。

この結果から、本研究の静的比較法は試料の設定が比較的簡単で、測定者によるバラツキも少なく 2 桁以上の有効数字が得られ、かなり信頼性の高い測定技術であることを実証した。さらに、この測定法による PbTe 溶製材の  $\kappa$ 、ホール係数及び比抵抗の温度変化を測定し、 $\kappa_{\text{ph}}$  は  $1/T$  に比例することも明らかにした。

### 3. 2 PAS 法による熱伝導率の検討

自作測定装置はこれまでに報告されているガスマイクロホン法とほぼ同じ構成で、このほかに例えば、計測系のセンサーとアンプを直結して SN 比を上げるとか、反射率を同時にモニターするなどの工夫を追加した程度である。とはいえ実際には、試料をセットして音響を検出するためのガスセルからの信号が微弱すぎたり、パソコン 2 台で計測するためのソフトの作成等、意外に手間暇かかるものであった。これらは計測器メーカーに外注すれば済む内容のものである。そこで本報告では、PAS 法による測定結果を解析するにあたって基礎となる最も重要な理論的取り扱いを検討した結果を述べる。

熱伝導率  $\kappa$  の測定に際しては、R-G (Rosencwiq-Gersho) 理論が広く適用されている。しかし、この理論には次に述べるような光照射が及ぼす影響は考慮されていない。ごく最近になってであるが、Fournier ら<sup>11)</sup>や御小柴ら<sup>12)</sup>はこれに関する理論および Si についての測定結果を報告している。これによれば、1) 強い光を照射すると半導体中に多数の free キャリア (注 1 を参照) が生成され、これが表面から離れた位置に熱エネルギーを運ぶこと、2) free キャリアの拡散距離が熱拡散距離よりも大きくなる条件があり、半導体の  $\kappa$  の測定では充分な注意が必要であることが定量的に明らかとなった。そこで本研究では以下のような検討を行った。

注 1 ここで云う「free キャリア」とは、光照射により生成される電子・正孔対のことである。ただし、生成された電子・正孔対は全て対消滅して不対キャリアはないという近似である。現実には、free キャリアが拡散中に不対となった電子 (「自由電子」と邦訳されている) がある確率で残り、これが電気伝導に寄与する (光伝導)。上記の近似は、free キャリアが運ぶ熱エネルギーの最大値を見積もるためであり、妥当な取り扱いと思われる。

表 2 n 型  $\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$  と p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  焼結体の熱電パラメータ及び熱伝導率の測定法による対比

試料	密度 ( $\text{g/cm}^3$ )	熱電能 ( $\mu\text{V/K}$ )	比抵抗 ( $\mu\Omega\text{m}$ )	熱伝導率 ( $\text{W/(K}\cdot\text{m)}$ )			性能指数 ( $1/\text{K}$ )	
				比較法	$\Delta T_{\text{max}}$	レーザフラッシュ	比較法	$\Delta T_{\text{max}}$
p 型焼結体 1	6.739	+204.3	11.1 <sub>7</sub>	1.3 <sub>8</sub>	1.47	1.11	2.7 <sub>0</sub>	2.42
n 型焼結体 1	7.800	-198.1	11.4 <sub>5</sub>	1.5 <sub>3</sub>		1.23	2.2 <sub>4</sub>	
p 型焼結体 2	6.733	+202.0	11.0 <sub>7</sub>	1.3 <sub>7</sub>	1.48		2.6 <sub>9</sub>	2.45
n 型焼結体 2	7.789	-200.3	11.2 <sub>5</sub>	1.4 <sub>7</sub>			2.4 <sub>2</sub>	

ペルチェ効果による  $\Delta T_{\text{max}}$  から決定される熱伝導率及び性能指数は p 型と n 型の平均値として測定される。



Siなどの電子デバイス用半導体に比べて、熱電半導体は次のような特徴をもっている。まず、熱電変換効率の高いものほど① $\kappa$ が小さい(即ち $\mu_{th}$ が小さい)、②フェルミエネルギー準位 $E_g$ が間接遷移型(即ちfreeキャリア拡散長 $L_r$ が大きい)のものが多い、③光吸収係数が大きい(即ち光拡散長が小さい)。これらの特徴はすべて、freeキャリアの影響が顕著になることを示している。しかしながら、これらの条件とfreeキャリアの表面再結合速度のみに注目した従来の説明は不十分であり、freeキャリア・エネルギーの大きさをも指摘する必要があることを次に述べる。

熱電材料の多くは④narrow gap半導体であり、⑤不純物が高い濃度でドーピングされている。光照射により生成されるfreeキャリアの数は試料に吸収された光子数に比例し、どんなに過大に見積もっても1光子あたり1個であり、この最大数は照射光束に依存し半導体の種類によらない(通常は量子効率=1として取り扱われる)。またその数は、10kW/m<sup>2</sup>以下の通常の照射強度では、ドーピングした不純物によるmajorityキャリア数( $\sim 10^{24}$ /m<sup>3</sup>)に比べて桁違いに少ない。他方、freeキャリアの放出する熱エネルギーはバンドギャップ $E_g$ の大きさで決まる、例えばBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の $E_g$ はSiの約1/9である。従って、後者ではfreeキャリア測定装置はこれまでに報告されているガスマイクロホン法とほぼ同じ構成で、このほかに例えば、計測系のセンサーとアンプを直結してSN比を上げるとか、反射率を同時にモニターするなどの工夫を追加した程度である。

表3にBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>についてfreeキャリア拡散の及ぼす影響をSiの場合と比較した結果を示す。ガスマイクロホン法による測定では、通常1～100Hzの周期でレーザー光を照射する。電子デバイス用半導体については、この程度の低周波では、多くの場合、freeキャリアの拡散の影響が無視できることが実験的に証明されている。その説明として、これらの半導体では $\mu_{th} \gg L_r$ であるためとされている。他方、既に述べたようにBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の場合は逆に $\mu_{th} \ll L_r$ (100Hzおける)となっており、freeキャリアの拡散長はSiのそれよりも1桁大きく、格子を伝わる熱波よりも最大10倍も先方の位置で再結合熱を放出する。従ってこの事実注目すれば、明らかにfreeキャリアの拡散の影響が大きくて無視できないことになる。しかしながら、重要なのは熱エネルギー収支である。同表からわかるように、光源がHe-Neの場合、1光子あたりの(freeキャリアに与えるエネルギー)対(熱として結晶格子に与えるエネルギー)の比はSiでは57%/45%=1.3であるのに対し、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>では7%/94%=0.075であり、freeキャリアの拡散による熱の放出量は無視できる大きさとなる。このことは、narrow gap半導体一般に成立すると結論される。

また、測定の容易さという技術面からいえば、PAS信号のSN比を大きくするためには照射光束を強くすればよい。しかしながら、通常の半導体では不純物キャリア濃度

が低い( $< 10^{22}$ /m<sup>3</sup>)ために限界がある。即ち、照射光強度を大きくするとR-G理論が成立しなくなり、安易に標準的なR-G理論を適用すると誤った測定値を得ることになる。これに対し、高濃度の不純物を含む縮退半導体に対しては、計算の上では、照射光強度を1～2桁大きくしてもよいことがわかった。

これらの結果は、当初の定性的な予想とは異なり、熱電半導体の $\kappa$ の測定法として、PAS法が他の半導体のそれよりも優位にあることを示している。以上の検討では $\kappa$ の測定が中心であったが、PAS法の適用範囲は広いことが

表3 SiとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>について、PAS信号を支配する物理量の比較(300Kのとき)

	Si <sup>(10)</sup>	Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>
バンドギャップエネルギー		
$E_g$ (eV)	1.11	0.13
エネルギー比*		
$E_g/h\nu$	0.57	0.066
$E_{th}/h\nu$	0.43	0.934
$E_g/E_{th}$	1.3	0.075
freeキャリア拡散率		
$D_L$ (cm <sup>2</sup> /s)	30	(30)
理論計算値	26**	31**
freeキャリア拡散距離		
$L_L$ (cm)	0.037cm)	0.04
熱拡散距離		
$\mu_{th}$ (cm)		
1Hzのとき	0.54	0.056
100Hzのとき	0.054	$5.6 \times 10^{-3}$

ここで、表中の\*印は、He-Neレーザーの1つのphoton(エネルギー $h\nu$ )から、freeキャリアエネルギー $E_g$ (近似値)および熱エネルギー $E_{th}$ としての分配される割合を示す。( )内に示すBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>のfreeキャリア拡散率の値はSiの値で近似した。

その理由は、\*\*印で示すように電子と正孔の有効質量と拡散率を理論硬式に代入して得られた計算値(SiとBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)が同程度の大きさであること、実験値と計算値(Si)が一致していることから妥当な値と思われる。この値以外は、すべて実測値または実測値を理論公式から計算した値である。

再認識された。例えば、半導体中の素励起や不純物キャリアの振る舞いを調べるには、 $\kappa$ の測定時に留意すべき条件から出来るだけ外れた条件下で測定すればよい等、興味ある課題も少なくない。

### 3. 3 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ の熱電特性

表1に見られるように、 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  溶製材料(p-1~3)はp型伝導を示した。室温における試料p-2の $\kappa$ は $1.80\text{W}/(\text{Km})$ であり、 $\text{PbTe}$ のそれより18%低下していた<sup>3)</sup>。ここで、 $\kappa$ はキャリア成分 $\kappa_{\text{car}}$ 及び $\kappa_{\text{ph}}$ により(1)式で表される。

$$\kappa = \kappa_{\text{car}} + \kappa_{\text{ph}} \quad (1)$$

また、 $\kappa_{\text{car}}$ はローレンツ数 $L$ 、絶対温度 $T$ 、比抵抗 $\rho$ によって、

$$\kappa_{\text{car}} = LT/\rho \quad (2)$$

の関係があるので、 $\rho$ と $\kappa$ から $\kappa_{\text{ph}}$ が求められる。ここで、試料p-2のキャリア濃度が $2.5 \times 10^{25}/\text{m}^3$ と高濃度であることから、 $L$ の値には完全縮退系のときの $2.45 \times 10^{-8} \text{V}^2/k^2$  ( $k$ はボルツマン定数)を適用した<sup>13)</sup>。その結果、試料p-2の $\kappa_{\text{ph}}$ は $0.92\text{W}/(\text{Km})$ となり、 $\text{PbTe}$ に比べ56%低減することがわかった。これは固溶体の形成によって短範囲の原子配列に乱れが生ずるため、この範囲の大きさと同程度の波長をもつ短波長のフォノンが散乱される結果であると考えられる。

試料p-1~3のホール係数 $R_H$ の温度依存性は、77K以下の低温域において温度に対し一定となった。この $R_H$ より試料p-1~3の正孔濃度を求めた。その結果、表1に示したように、 $\text{PbI}_2$ の添加量の増加とともに正孔濃度は減少していた。さらに $R_H$ と $\rho$ の結果から求めたホール移動度 $\mu_H$ の温度依存性を図1に示す。キャリアの散乱時間 $\tau$ は等方的であると、これをエネルギー $\varepsilon$ の関数として

$$\tau = \omega(T) \varepsilon^r \quad (3)$$

のように仮定する。ここで $\omega(T)$ は各温度での定数である。また、 $r$ は散乱係数であり各散乱機構によって異なる値を取る。ボルツマン統計が適用できる範囲のキャリア濃度のとき、バンド内での音響モードフォノン散乱を仮定すると $r$ は $-1/2$ となり、このとき $\mu_H$ は $T^{-3/2}$ の温度依存性をもつ<sup>13)</sup>。しかしながら、試料p-1の $\mu_H$ の温度依存性は $T^{-3/2}$ 依存性に比べ緩慢であるが、これは温度の上昇とともに $\mu_H$ が大きくなるイオン化不純物による散乱の影響が現れていると考えられる。

試料p-2の $\mu_H$ についても200K以下ではp-1に比べ、さらに緩慢な温度依存性を示しているが、220K以上の温度領域では $T^{-3/2}$ の依存性をもっている。 $\text{PbI}_2$ 添加量の増加とともに200K以下ではイオン化不純物による散乱が試料p-1に比べ顕著になるとともに、220K以上では音響モードフ

ォノン、光学モードフォノンによる散乱、また、 $\text{SnTe}$ の固溶体化による合金化散乱などが混合状態にあり<sup>14)</sup>、結果として $T^{-3/2}$ 依存性をもつに至ったと考えられる。また、 $\text{PbI}_2$ 添加量と $\mu_H$ との関係でエネルギーが接近し、 $\langle 111 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向において極値をもつ2つの荷電子帯の存在を考慮して説明すると、試料p-2の $\mu_H$ がp-1に比べ大きいのは、有効質量が大きい価電子帯において伝導に寄与する正孔が減少したためであると考えられる<sup>15)~17)</sup>。

一方、試料p-3はさらに正孔濃度が低くなっており、2つの価電子帯モデルにしたがえば、 $\mu_H$ はさらに増大すると考えられるが、結果は試料p-1の $\mu_H$ よりも小さくなった。これは $\text{PbI}_2$ の添加による格子歪みが散乱中心となり、 $\mu_H$ の低下を招いたと考えられる。また試料p-3の $\mu_H$ は、190から270Kの温度領域において、温度上昇にともない増加している。このようなS字曲線的な温度変化を示した $\mu_H$ に対して小ポーラロンモデルを適用して解析された例もあるが<sup>18,19)</sup>、試料p-3が多結晶であり、これらの現象が材料本来の性質であるのかも含めて今後単結晶での研究が必要である。

図2に $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  溶製材料(n-1)の成長方向に沿った各場所のキャリア濃度 $n$ と熱電能 $\alpha$ を示す。 $n$ は成長開始端の $3.18 \times 10^{26}/\text{m}^3$ から45mmの $2.60 \times 10^{23}/\text{m}^3$ まで成長方向に沿って減少しており、キャリア濃度が傾斜化していると考えられる。また、 $\alpha$ の測定から成長開始部より50mmのところで伝導型がn型からp型に反転していることが

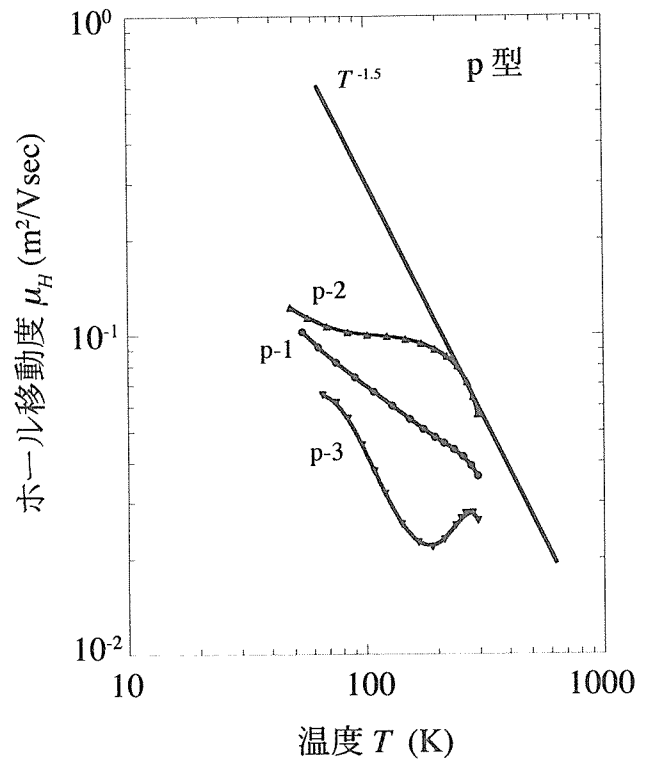


図1 p型 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  ホール移動度 $\mu_H$ の温度依存性

わかった。

図3に試料 n-1の成長方向に沿った各場所の Pb, Sn 及び Te の3元素について、EPMA による組成分析を行った結果を示す。3元素の組成とも場所によらず一定であり、この結果から溶製材料のキャリア濃度傾斜化は、3元素の組成変化ではなく、ドーパントとして添加した I が傾斜的に分布したためであると考えられる。

表4に溶製材料 n-1の各部から切り出して、粉碎後ホットプレス法により作製した各焼結体の  $\rho$ ,  $n$ ,  $\alpha$  及び  $\kappa$  を示す。 $\rho$  の値は粉碎前の溶製材料 n-1のそれとほぼ同じであった。 $n$  は各焼結体とも  $5.38 \sim 7.87 \times 10^{23}/\text{m}^3$  であったが、粉碎前の溶製材料に比べると、約3倍に増加していた。これは、後述するように、ホットプレス焼結体作製中の雰囲気ガスである Ar の影響によると考えられる。

図4に n 型  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  溶製材料とホットプレス焼結

体のホール移動度  $\mu_H$  の温度依存性を示す。ここで、溶製材料は試料 n-1の成長開始部から45mm のところから切り出したものであり、焼結体は表4の40mm である。溶製材料の  $\mu_H$  は温度とともに単調に減少し、100~250K においては  $T^{-2.5}$  に比例している。通常、音響学的フォノンによる散乱が支配的であるとき、 $\mu_H$  は  $T^{-1.5}$  の温度依存性をもつが、PbTe のような NaCl 型結晶構造をもつ化合物においてはイオン結合性が強く、また誘電率  $\epsilon_0$  が大きい ( $\epsilon_0 = 400$ ) ことから、より大きな温度依存性をもつと考えられる<sup>19)</sup>。また、250~280K において、試料 p-2と同様に  $\mu_H$  が温度とともに増加していた。焼結体の  $\mu_H$  は測定温度領域において温度とともに単調に増加し、イオン化不純物散乱が支配的に寄与していると考えられる<sup>20)</sup>。これらのことから、上記温度領域においては溶製材料と焼結体ではキャリアの伝導機構が異なっていると考えられ、図2に示す溶製材料の  $\alpha$  の値

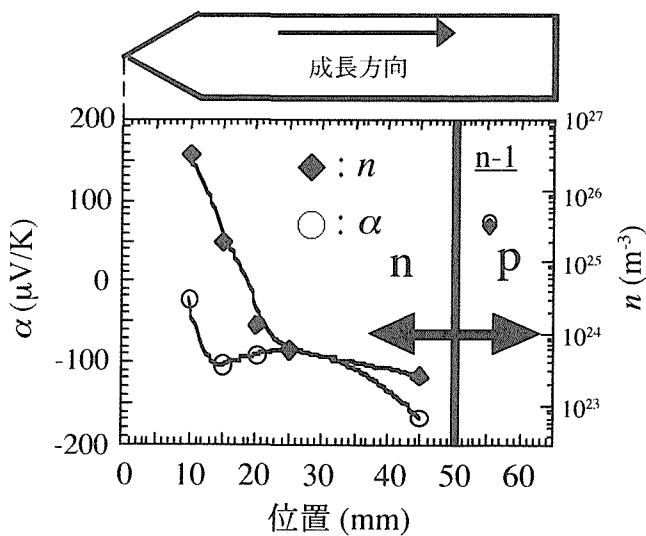


図2 n 型  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  溶製材料の成長方向に沿ったキャリア濃度  $n$  と熱電能  $\alpha$

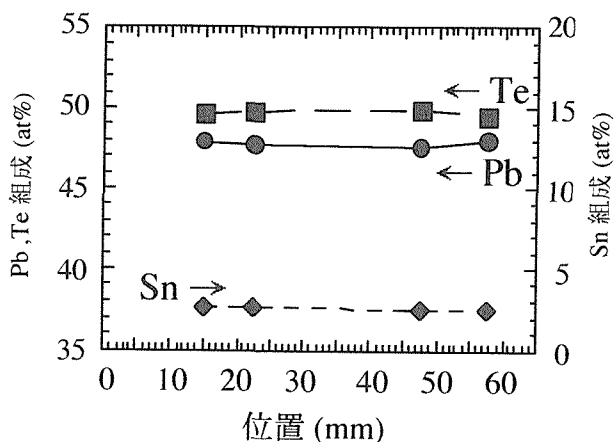


図3 n 型  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  溶製材料の成長方向に沿った各場所の Pb, Sn 及び Te 組成

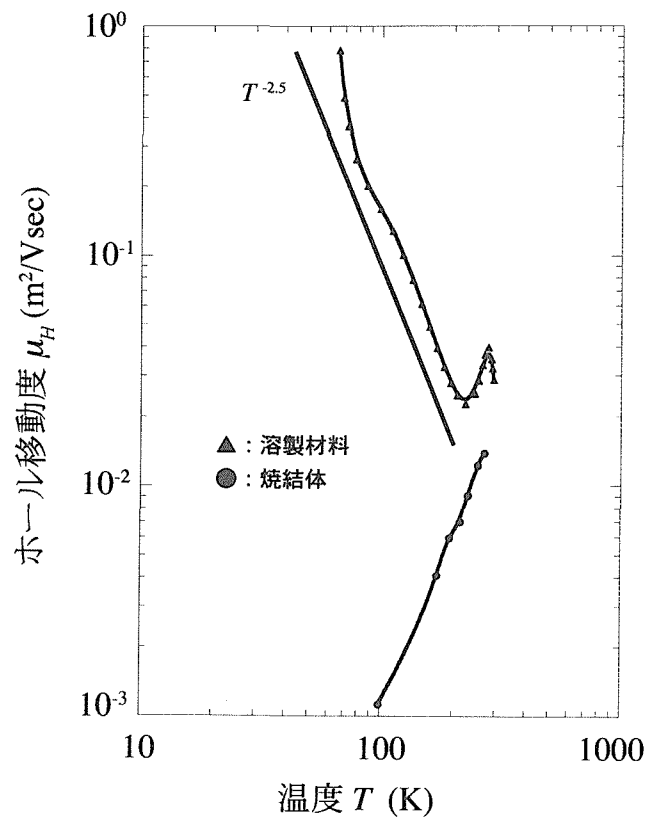


図4 n 型  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  溶製材料および焼結体のホール移動度  $\mu_H$  の温度依存性

表4 試料 n-1の成長方向に沿う部分の  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  焼結体に対する室温における熱電特性

位置 (mm)	伝導型	$\rho$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$n$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$\kappa$ ( $\text{W/(Km)}$ )
30	n	374	-314.7	$5.83 \times 10^{23}$	1.75
35	n	545	-287.8	$7.60 \times 10^{23}$	1.54
40	n	501	-276.2	$7.87 \times 10^{23}$	1.73
45	n	503	-295.6	$6.33 \times 10^{23}$	1.53

と焼結材料の値との相違の原因となっていると考えられる。

PbTe 溶製材料について図 5 に 800K まで昇温したときの比抵抗  $\rho$  の温度履歴を示す。1 気圧 Ar 雰囲気中のとき、室温における  $\rho$  は昇温後で 25% 減少していた。これは加熱によってドーパントである I よりむしろ Te の解離により PbTe 中の Te が不足となるため、格子欠陥が生じて、電子濃度が増加したと考えられる<sup>21)</sup>。さらに、Te の解離を抑制する目的で 3 気圧の Ar により加圧したが、 $\rho$  の減少率は 33% となり、1 気圧のときよりも温度履歴が顕著になった。PbTe を Ar 雰囲気中で熱処理することにより電子濃度が増加するという報告もあり<sup>22)</sup>、Ar 雰囲気中で約 800K の温度領域における PbTe 熱電変換デバイスの連続使用によって  $\rho$  が減少し、熱電特性の経時変化をもたらすと考えられる。これらのことは、PbTe 系熱電材料の実用上重要な問題であり、雰囲気ガス圧、ガス種、被覆材料など熱電特性の経時変化の抑制方法を確立することが急務である。

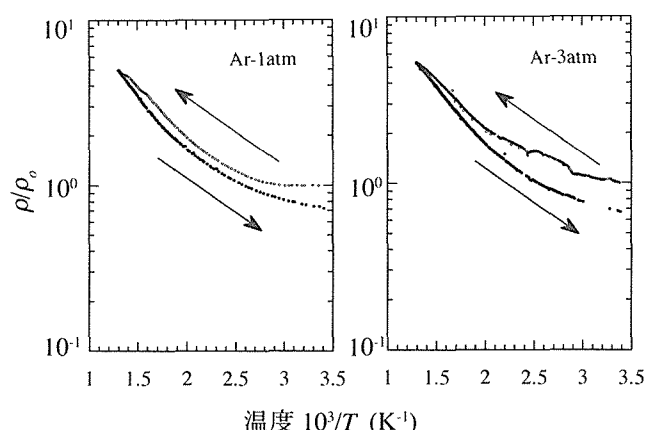


図 5 n 型 PbTe 溶製材料の Ar 雰囲気中における比抵抗  $\rho$  の温度履歴。ここで、 $\rho_0$  は 300K における昇温前の比抵抗で、 $\rho_0 = 0.89 \times 10^{-5} \Omega \text{m}$ 。

#### 4 まとめ

熱伝導率  $\kappa$  の低い  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系焼結体を測定試料として、静的比較法とペルチェ効果による最大到達温度差から得られた  $\kappa$  を比較検討し、 $5 \times 5 \times 5 \text{mm}$  程度の小さい試料でも有効数字 2 桁の高精度測定ができることを確認した。非接触状態で  $\kappa$  測定ができる光音響分光分析法の試作と固体内電子の振る舞いを考慮した理論的検討を行い、熱電半導体の  $\kappa$  測定に適していることを明らかにした。

一方向性凝固した  $\text{PbI}_2$  添加  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) 及びホットプレス法による n 型  $\text{Pb}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  焼結体の熱電特性評価を行い、以下のことを明らかにした。①  $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}$  の  $\kappa_{\text{ph}}$  は純粋な PbTe のそれに比べ 56% 低減し、固溶体化が  $\kappa$  低減に有効である。② 溶製材料のキャリア濃度は  $3.18 \times 10^{26} / \text{m}^3$  から  $2.60 \times 10^{23} / \text{m}^3$  まで成長方向に沿って減少したキャリア濃度傾斜構造を形成する。③  $\text{Pb}_{0.95}$

$\text{Sn}_{0.05}\text{Te}$  焼結体の室温における  $\kappa$  は  $1.64 \text{W}/(\text{Km})$  であり、n 型 PbTe 焼結体に比べ 12% 低減した。④ 溶製材料と焼結体では、低温における電子の散乱機構が大きく異なる。⑤ n 型 PbTe 溶製材料は 800K まで Ar 雰囲気中で昇温することにより比抵抗に温度履歴が現れることから、熱電特性の経時変化抑制方法確立の必要性が指摘された。

最後に、PbTe 系材料の EPMA 分析を行って頂いた計測解析研究部の木村隆、深町正利両氏に謝意を表す。また、ホットプレス焼結体の作製、熱電特性の測定及び解析に関してご協力いただいた東京都立大学の海部宏昌氏に厚く御礼申し上げる。

#### 参考文献

- 1) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社 (1988).
- 2) Rowe, D.M. and Bhandari: Modern Thermoelectrics, Holt, Rinehart and Winston, London, (1983).
- 3) 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫, 今井義雄: 傾斜機能材料論文集 (FGM'94), 機能材料研究会, (1994), 189.
- 4) 今井義雄, 西田勲夫: 熱電変換シンポジウム論文集, (1995), 36.
- 5) 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 熱電変換シンポジウム論文集, (1995), 40.
- 6) Machonis, A.A. and Cadoff, L.B.: Trans. AIME, 230 (1964), 333.
- 7) 西田勲夫, 岡本昌明, 大越恒雄: 平成 5 年度年報, 金属材料技術研究所, (1993), 19.
- 8) 島崎芳樹, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 今井義雄: 傾斜機能材料論文集 (FGM'94), 機能材料研究会, (1994), 183.
- 9) Kinoshita, K.: BUTSURI, 48 (1993), 248.
- 10) 海部宏昌: 半導体  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系化合物の熱電特性に関する研究, 平成元年度学位論文, 慶応義塾大学工学部, 6 章, (1989).
- 11) Fournier D., Boccara A.C., Shumanich A and Amer N. M.: J. Appl. Phys., 59 (1986), 787.
- 12) 西沢潤一編, 御子柴宣夫: 半導体の物理, 倍風館, (1986), p. 230.
- 13) 菅義夫編: “熱電半導体”, 模書店 (1966), p. 60.
- 14) Takita, K., Thanh, T.D. and Tanaka, S.: phys. stat. sol. (b), 80 (1977), 149.
- 15) Tauber, R.N., Machonis, A.A. and Cadoff, L.B.: J. Appl. Phys. 37 (1966), 4885.
- 16) Allgaier, R.S.: J. Appl. Phys., 36 (1965), 429.
- 17) Crocker, A.J. and Rogers, L.M.: Brit. J. Appl. Phys. 18 (1967), 563.
- 18) Appel, J.: Solid State Physics, Vol. 21, Ed. Seitz, F., Turnbull, D. and Ehrenreich, H., Academic Press, New York (1968) p. 193.
- 19) Shiota, I., Isoda, Y., Shinohara, Y., Imai, Y. and Nishida, I. A.: Proc. 12th Int'l. Conf. on Thermoelectrics (ICT), Yokohama (1993), p. 151.

- 20) Putley, E.H.: The Hall Effect and the Related Phenomena, Butterworths, London(1960), p.223.
- 21) Gomez, M.P., Stevenson, D.A. and Huggins, R.A. : J. Phys.Chem.Solids, 32 (1971),335.
- 22) Putley, E.H.: Proc.Phys.Soc.London, 68 (1954),22.

## 研究 発 表

<口 頭>

- 1) Optical Characterization of n-type  $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$  Single Crystals for Thermoelectric Cooling, M. Wakaki and I. A. Nishida: " Proc. 12th Int'l. Conf. on Thermoelectrics (ICT), Yokohama, November, (1993).
- 2) Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , K. Nakamura, K. Morikawa, K. Miura, K. Ogawa and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 3) Preparation and Thermoelectric Properties of  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Y.Noda, T. Sugawa, I.A. Nishida and K. Masumoto, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 4) Semiconducting and Thermoelectric Properties Doped with Aluminium, I.Shioda, Y. Isoda, Y. Imai and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 5) Thermoelectric Cooling Properties of the  $\pi$ - Thermocouples Consisting of the Sintered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Based Compounds, H.T. Kaibe, M.Sakata and I.A. Nishida, Proc.12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 6) Semiconducting Properties and Thermal Shock Resistance of Boron Doped Iron Disilicide, Y. Isoda, M.A. Okamoto, T. Ohkoshi and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993.)
- 7) Thermoelectric Properties of Mn- and Al-Doped  $\text{FeSi}_2$ , S.Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 8) Anisotropic Thermoelectric Power of  $\text{CrSi}_2$  Single Crystal, I.J. Ohsugi T. Kojima, M. Sakata and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 9) Preparation and Thermoelectric Properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Y.Noda, H.Kon, Y.Furukawa, I.A.Nishida and K. Masumoto, Proc.12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 10) Preparation of U-Shaped Si-Ge Thermoelectric Elements by Spark Plasma Sintering, T. Mochimaru, K. Takahashi, T.Masuda, Y.Higashiguchi, T.Noguchi and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 11) Thermoelectric Film with Composite Structure of  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  and Si, T. Amano, S. Tokita, M. Okabayashi and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 12) Power Generation Test by Si-Ge Thermoelectric Modules, T. Mochimaru, K. Takahashi, T. Masuda, T. Ikeno, Y. Higashiguchi, T. Noguchi and I. A. Nishida: Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993).
- 13) 引き上げ法によるキャリア濃度傾斜化  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  単結晶の熱電特性, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム, (1993).
- 14) n 型  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  焼結体の熱電特性, 中村和史, 森川謙二, 大和田仁, 三浦啓一, 小川賢治, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム, (1993).
- 15)  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ - $\text{Mg}_2\text{Ge}$  系固溶半導体の作成と熱電特性, 野田泰稔, 須藤智規, 西田勲夫, 増本剛, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム, (1993).
- 16) Mn と Al を添加した高出力 p 型  $\text{FeSi}_2$  熱電材料, 嶋田滋樹, 岡林真, 天野隆, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム, (1993).
- 17)  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  と Si の複合構造をもつ熱電材料, 天野隆, 嶋田滋樹, 岡林真, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム, (1993).
- 18) Al 添加  $\text{FeSi}_2$  の電子伝導機構, 篠原嘉一, 今井義雄, 塩田一路, 岡本昌明, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム, (1993).
- 19) Carrier Gradient Thermoelectric Material of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  Single Crystal Fabricated with Czochralski Technique, H.T. Kaibe, T. Okumura, M.A. Okamoto and I.A. Nishida, Proc. 3rd Int'l. Symposium on Structural and FGMs (FGM'94), Lausanne, (1994).
- 20)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系単結晶の熱電的異法性のキャリア密度依存性, 島崎芳樹, 海部宏昌, 西田勲夫, 篠原嘉一, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム, (1994).
- 21) n 型  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  焼結体の熱電冷却特性, 中村和史, 大和田仁, 三浦啓一, 西田勲夫, 桑折仁, 塩田一路, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム, (1994).
- 22) 結晶方位分布に基づく  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系焼結材料の熱電特性の異方性解析, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム, (1994).
- 23)  $\text{PbSnTe}$  系化合物の結晶育成と熱電特性, 島崎芳樹, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 今井義雄, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム, (1994).
- 24) 低温における  $\text{PbTe}$  の電気抵抗温度依存性, 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫: 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム, (1994).
- 25)  $\text{CrSi}_2$  単結晶の熱電特性の異方性, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム, (1994).
- 26) Highly Efficient Thermoelectric Materials in FGM Program, I.A.Nishida, ENECOM95, Sendai, (1995).
- 27) p 型  $\text{PbTe}$  の作製と電気的性質, 折橋正樹, 野田泰稔, 西田勲夫, 熱電変換シンポジウム (TC'95), (1995).
- 28)  $\text{PbSnTe}$  系化合物半導体溶製材および焼結材料の熱電特性, 海部宏昌, 米田征司, 奥村次徳, 島崎芳樹, 今井義雄, 西田勲夫, 塩田一, 熱電変換シンポジウム (TC'95), (1995).
- 29)  $\text{FeSi}_2$  熱電半導体の製法とその熱電特性, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫: 熱電変換シンポジウム (TC'95), (1995).
- 30)  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  の熱電特性に及ぼす超高压焼結の影響, 大和田仁, 三浦啓一, 中村和史, 仙波裕隆, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム, (1995).
- 31) n 型  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  焼結体の熱電特性に及ぼすドーパントの影響, 安倍のぞみ, 桑折仁, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム

- ム, (1995).
  - 32) 傾斜構造を有する  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系焼結体の熱電特性, 桑折仁, 佐藤浩三, 安倍のぞみ, 鈴木俊之, 塩田一路, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム, (1995).
  - 33) 中温領域熱電材料の高性能化とキャリア濃度FGM: 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, 海部宏昌, 佐藤浩三, 桑折仁, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム, (1995).
  - 34)  $\text{PbSnTe}$ 系化合物の熱電特性, 米田征司, 海部宏昌, 奥村次徳, 今井義雄, 西田勲夫, 佐藤浩三, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム(1995).
  - 35) p形  $\text{PbTe}$ の作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム, (1995).
  - 36) n- $\text{PbTe}$ の合成と熱電特性, 腰越美瑛, 佐藤浩三, 塩田一路, 今井義雄, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム, (1995).
- (誌 上)
- 1) 引き上げ法によるキャリア濃度傾斜化  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 単結晶の熱電特性, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993),131.
  - 2) n型  $\text{Bi}_{2-x}\text{SbxTe}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ 焼結体の熱電特性, 中村和史, 森川謙二, 大和田仁, 三浦啓一, 小川賢治, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993),135.
  - 3)  $\text{Mg}_2\text{Sn-Mg}_2\text{Ge}$ 系固溶半導体の作成と熱電特性, 野田泰稔, 須藤智規, 西田勲夫, 増本剛, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993),141.
  - 4) MnとAlを添加した高出力p型  $\text{FeSi}_2$ 熱電材料, 鵜田滋樹, 岡林真, 天野隆, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集, (1993),157.
  - 5)  $\beta\text{-FeSi}_2$ とSiの複合構造をもつ熱電材料, 天野隆, 鵜田滋樹, 岡林真, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993),163.
  - 6) Al添加  $\text{FeSi}_2$ の電子伝導機構, 篠原嘉一, 今井義雄, 塩田一路, 岡本昌明, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993),169.
  - 7)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系単結晶の熱電的異方性のキャリア密度依存性, 島崎芳樹, 海部宏昌, 西田勲夫, 篠原嘉一, 第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994),165.
  - 8) n型  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ 焼結体の熱電冷却特性, 中村和史, 大和田仁, 三浦啓一, 西田勲夫, 桑折仁, 塩田一路, 第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994),171.
  - 9) 結晶方位分布に基づく  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 系焼結材料の熱電特性の異方性解析, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫, 第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994),177.
  - 10)  $\text{PbSnTe}$ 系化合物の結晶育成と熱電特性”, 島崎芳樹, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 今井義雄, 第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994),183.
  - 11) 低温における  $\text{PbTe}$ の電気抵抗温度依存性, 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫: ”第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994),189.
  - 12)  $\text{CrSi}_2$ 単結晶の熱電特性の異方性, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫, 第7回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994),229.
  - 13)  $\text{CrSi}_2$ 単結晶の熱電能の異方性, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫: ”日本金属学会誌, 58(1994),985.
  - 14) p型  $\text{PbTe}$ の作製と電気的性質, 折橋正樹, 野田泰稔, 西田勲夫, J. Advanced Science, 7(1995),153.
  - 15)  $\text{PbSnTe}$ 系化合物半導体溶製材および焼結材料の熱電特性, 海部宏昌, 米田征司, 奥村次徳, 島崎芳樹, 今井義雄, 西田勲夫, 塩田一, J. Advanced Science, 7(1995),157.
  - 16)  $\text{FeSi}_2$ 熱電半導体の製法とその熱電特性, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫: J. Advanced Science, 7(1995),168.
  - 17) Al添加  $\text{FeSi}_2$ の半導体的性質と熱電特性, 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫: ”電気学会論文誌, 116-A(1996), 212.
  - 18) n形  $\text{PbTe}$ の作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫, 電気学会論文誌, 116-A(1996), 242.
  - 19) キャリア濃度傾斜構造をもつ  $\text{Pb}_2\text{Te}_3$ 系単結晶の育成とその熱電特性の評価”, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 電気学会論文誌, 116-A(1996),253.
  - 20) Optical Characterization of n-type  $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$  Single Crystals for Thermoelectric Cooling, M. Wakaki and I. A. Nishida: ”Proc. 12th Int'l. Conf.on Thermoelectrics (ICT), Yokohama, November, (1993), p.20.
  - 21) Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , K. Nakamura, K. Morikawa, K. Miura, K. Ogawa and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.110.
  - 22) Preparation and Thermoelectric Properties of  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Y.Noda, T. Sugawa, I.A. Nishida and K.Masumoto, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993),p.142.
  - 23) Semiconducting and Thermoelectric Properties Doped with Aluminium, I. Shioda, Y. Isoda, Y. Imai and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.151.
  - 24) Thermoelectric Cooling Properties of the  $\pi$ -Thermocouples Consisting of the Sintered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Based Compounds, H.T. Kaibe, M.Sakata and I.A. Nishida, Proc.12th ICT, Yokohama, November, (1993),p.165.
  - 25) Semiconducting Properties and Thermal Shock Resistance of Boron Doped Iron Disilicide, Y. Isoda, M.A. Okamoto, T. Ohkoshi and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993),p.192.
  - 26) Thermoelectric Properties of Mn- and Al-Doped  $\text{FeSi}_2$ , S.Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I.A.Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November,(1993), p.197.
  - 27) Anisotropic Thermoelectric Power of  $\text{CrSi}_2$  Single Crystal, I.J. Ohsugi T. Kojima, M. Sakata and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November,(1993), p.201.
  - 28) Preparation and Thermoelectric Properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ , Y.Noda, H.Kon, Y.Furukawa, I.A.Nishida and K. Masumoto, Proc.12th ICT, Yokohama, November , (1993), p.206.
  - 29) Preparation of U-Shaped Si-Ge Thermoelectric Elements by Spark Plasma Sintering, T. Mochimaru, K.Takahashi, T.Masuda, Y.Higashiguchi, T.Noguchi and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993),



- p.262.
- 30) Thermoelectric Film with Composite Structure of  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> and Si, T. Amano, S. Tokita, M.Okabayashi and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.346.
  - 31) Power Generation Test by Si-Ge Thermoelectric Modules, T. Mochimaru, K. Takahashi, T. Masuda, T. Ikeno, Y. Higashiguchi, T. Noguchi and I. A.Nishida: "Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.458.
  - 32) Evaluation of Anisotropic Thermoelectricity of Sintered Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> on the Basis of the Orientation Distribution of Crystallites, I. J. Ohsugi, M.Sakata, M. Yamanashi and I. A. Nishida, J. Appl.Phys., 76(1994), 2235.
  - 33) Carrier Gradient Thermoelectric Material of Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub> Single Cristal Fabricated with Czochralski Thecni-que, H.T. Kaibe, T. Okumura, M.A. Okamoto and I.A. Nishida, Proc. 3rd Int'l. Symposium on Structural and FGMs(FGM'94), (1994), p.639.
  - 34) Highly Efficent Thermoelectric Materials in FGM Program, I.A.Nishida, ENECOM95, (1995), p.1.
  - 35) 熱電エネルギー変換材料の飛躍的高効率化をめざす, 西田勲夫: ニューセラミックス, No.1, (1994),49.
  - 36) 傾斜構造形成による高効率熱電エネルギー変換材料, 西田勲夫, エネルギー・資源, 16,No.4(1995),54.
  - 37) 金属間化合物半導体 FeSi<sub>2</sub>の製造法とその熱電特性, 西田勲夫, 鉄と鋼, 81(1995),N454.
  - 38) 特性評価技術, 西田勲夫, 熱電変換システム技術総覧, リアライズ社(1995),29
  - 39) 核廃棄物熱利用, 西田勲夫, 熱電変換システム技術総覧, リアライズ社(1995),132
  - 40) 熱電エネルギー変換材料とその応用, 西田勲夫, エネルギー変換懇話会 (DEC) 会報(1995),47.
  - 41) Measurements of Electrical Properties, I. A.Nishida, CRC Handbook of Thermoelectrics, Chap. 15, Ed. D.M. Rowe, CRC Press, London(1995).
  - 42) Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub>の熱電特性に及ぼす超高压焼結の影響, 大和田仁, 三浦啓一, 中村和史, 仙波裕隆, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),83.
  - 43) n型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>焼結体の熱電特性に及ぼすドーパントの影響, 安倍のぞみ, 桑折仁, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),89.
  - 44) 傾斜構造を有する Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系焼結体の熱電特性, 桑折仁, 佐藤浩三, 安倍のぞみ, 鈴木俊之, 塩田一路, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),95.
  - 45) 中温領域熱電材料の高性能化とキャリア濃度 FGM: 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, 海部宏昌, 佐藤浩三, 桑折仁, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),101.
  - 46) PbSnTe 系化合物の熱電特性, 米田征司, 海部宏昌, 奥村次徳, 今井義雄, 西田勲夫, 佐藤浩三, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),107.
  - 47) p形 PbTe の作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),113.
  - 48) n-PbTe の合成と熱電特性, 腰越美瑠, 佐藤浩三, 塩田一路, 今井義雄, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995),117.
  - 49) エネルギー変換材料としての傾斜機能材料, 西田勲夫: 材料技術, 14(1996),203.

サイズ効果による磁気・熱特性制御物質の創製と超低温の発生に関する研究

基盤研究  
機能特性研究部  
佐藤充典，木村秀夫，沼澤健則，福田承生\*  
損傷機構研究部  
青木愛子  
平成 5 年度～平成 7 年度

要 約

極低温環境を磁界によって効率的に発生する物質の設計・創製のための基礎研究として以下のことを行った。1) 希土類磁性元素を非磁性元素で希釈した希土類ガーネットおよび希土類ペロブスカイト単結晶を育成し，磁気・熱特性を調べた。2) 固相転移のある結晶の低温相生成のため，新しい単結晶育成技術を開発した。3) 希土類磁性微粒子をゲル中に分散させた物質の作製を試みた。

1 緒 言

極低温環境を磁界によって効率的に発生する物質の設計・創製が望まれているが，本研究では以下の 2 つのアプローチにより物質の創製および評価を行った。

- 1) 磁性元素の磁性を非磁性元素との置換により希釈することで，反強磁性単結晶の磁気転移温度の制御が可能である。そこで，欠陥の少ない単結晶の育成のために，希土類ガーネットを対象に，置換による元素の分配，格子定数変化を調べた。また，新しい結晶として希土類 Al ペロブスカイトに着目して単結晶を育成し，その磁気エントロピー変化を調べた。さらに，高品質単結晶の育成には，結晶化時の過冷却過程の制御が重要であるため，固相転移のある結晶について過冷却と生成相との関係を調べるなどにより，過冷却制御低温相単結晶育成技術の開発を行った。
- 2) 大きな磁気モーメントをもつ希土類磁性元素では，微

粒子化により超常磁性を発現することが期待されることから，ゾルーゲル法により希土類微粒子の作製を試みた。

2 磁性元素希釈物質の創製と評価

2. 1 はじめに

希土類磁性元素 (Gd, Dy) の磁性を非磁性元素 (Y) との置換により希釈することで，反強磁性・常磁性転移温度の制御が可能である。転移温度の最適化のためには置換による元素の分配，格子定数変化を知ることが重要で，これらを調べることで，欠陥の少ない置換型希土類固溶体単結晶の育成ができる。ここでは，希土類ガーネットにおける磁性元素の非磁性元素による置換で問題となる希土類元素の分配について調べるとともに，新しい結晶として希土類 Al ペロブスカイトに着目し，単結晶の育成，磁気エントロピー変化の評価を行った。

2. 2 希土類ガーネットにおける希土類元素の分配

表 1 希土類 Al ガーネットにおける各希土類元素の濃度，原料：CH，結晶トップ：TP，結晶テール：TL。g：結晶の固化率，平衡分配係数：k0，実行分配係数：keff。

Sample	g	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)					Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)					Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mol %)				
		CH	TP	TL	ko	keff	CH	TP	TL	ko	keff	CH	TP	TL	ko	keff
GYAG1	0.43						12.4	12.2	12.3	0.98	0.99	25.1	26.0	25.1	1.04	1.06
GYAG2	0.37						7.7	5.9	6.6	0.77	0.76	31.1	32.0	31.3	1.03	1.05
GDAG1	0.43	36.5	36.7	36.6	1.01	1.00	1.1	1.0	1.1	0.91	0.83					
DYAG1	0.34	18.8	17.7	18.2	0.94	0.93						18.8	19.0	18.8	1.01	1.03
GDY1	0.51	26.3	26.3	26.3	1.00	1.00	3.8	2.6	3.3	0.68	0.67	7.5	8.2	7.6	1.09	1.11
GDY2	0.37	15.0	14.8	15.0	0.99	0.97	7.5	5.3	6.5	0.71	0.56	15.0	17.6	16.5	1.17	1.14

GYAG: (Gd<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, GDAG: (Gd<sub>1-x</sub>Dy<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, DYAG: (Dy<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, GDY: (Gd<sub>1-x-y</sub>Dy<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>,

\*客員研究官 (東北大学金属材料研究所)

表1には、引き上げ法で育成した置換型希土類固溶体単結晶について、希土類 Al ガーネットにおける各希土類元素の濃度、分配を酸化物分子単位として示す。希土類3元系である  $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Dy}_x\text{Y}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (GDYAG) では、希土類2元系 Al ガーネットとは分配が異なり、イオン半径の小さな Y が極端に結晶中に取り込まれやすく、イオン半径の大きな Gd が取り込まれにくかった。また、希土類2元系 Ga ガーネットの場合には、常にイオン半径の小さな Y が結晶中に取り込まれやすかった。

図1には、格子定数の希土類元素平均イオン半径依存性を示す。希土類 Al ガーネットでは、それぞれの単元系ガーネットの化学量論組成に関するベガード則が当てはまったが、希土類 Ga ガーネットでは、Y を含んだ場合に単元系ガーネットの調和溶融組成に関するベガード則よりも格子定数が大きくなった。これは、置換により多くの Y が、通常の希土類元素のサイトである酸素に対する8配位サイトだけではなく、6配位サイトにまで入ることを示唆している。したがって、単結晶育成の場合には、原料組成の最適化が重要である。

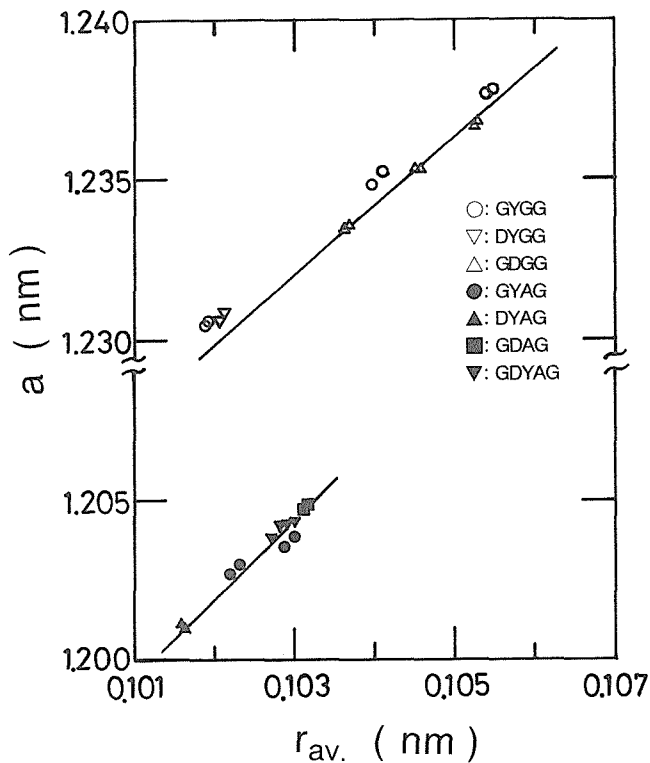


図1 置換型希土類固溶体単結晶における格子定数 (a) の希土類元素平均イオン半径 ( $r_{av.}$ ) 依存性。実線は、希土類 Ga ガーネットおよび希土類 Al ガーネットの調和溶融組成、化学量論組成でのベガード則。

GYGG:  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , DYGG:  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  
GDGG:  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ , GYAG:  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  
DYAG:  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , GDAG:  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  
GDYAG:  $(\text{Gd}_{1-x-y}\text{Dy}_x\text{Y}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

## 2.3 希土類 Al ペロブスカイトの磁気エントロピー変化

斜方晶である希土類 Al ペロブスカイト ( $\text{RAIO}_3$ , R: 希土類) 単結晶を引き上げ法で育成し、各結晶軸における磁気エントロピー変化を SQUID による磁化測定から求めた。図2には、50kOeの磁界を印加した場合のc軸方位  $\text{ErAlO}_3$  単結晶とb軸方位  $\text{DyAlO}_3$  単結晶の磁気エントロピー変化の温度依存性を<111>方位  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  希土類ガーネット単結晶のそれと比較して示す。測定した温度範囲で両希土類 Al ペロブスカイトでは、比較した両希土類ガーネットより大きな磁気エントロピー変化が得られ、磁気冷凍磁性体として優れていることがわかる。実験結果は、計算結果ともよく一致した<sup>1)</sup>。

## 2.4 小括

置換型希土類固溶体単結晶における置換元素の分配を分配係数、格子定数変化の観点から調べ、希土類 Ga ガーネットにおいては、置換型固溶により格子定数が増大するという現象を見いだした。また、希土類 Al ペロブスカイトに着目し、 $\text{RAIO}_3$  (R:Dy, H<sub>0</sub>, Er) 単結晶の育成および磁気エントロピー変化の評価を行い、c軸方位  $\text{ErAlO}_3$  単結晶とb軸方位  $\text{DyAlO}_3$  単結晶が、液体ヘリウム生成用磁気冷凍磁性体として<111>方位  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  単結晶より優れていることを見いだした。

## 3 結晶化過程制御による低温相の生成

### 3.1 はじめに

単結晶育成分野においては、固相転移のある結晶の低温相単結晶育成が注目されている。ここでは  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  を対象に、その育成技術の開発を試みた。

$\text{BaB}_2\text{O}_4$  は、波長変換非線形光学特性に優れている。非線

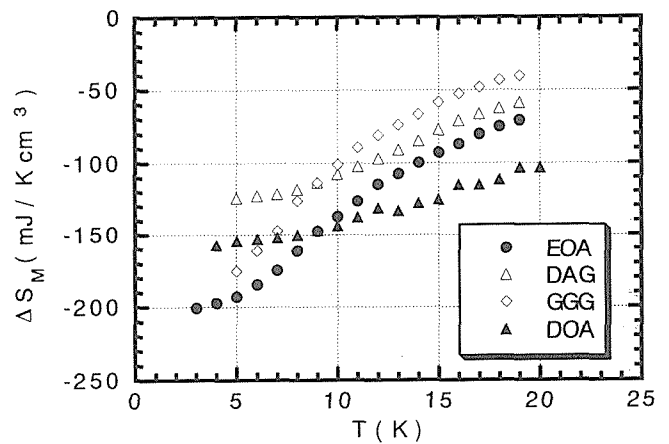


図2 50kOeの磁界におけるc軸方位  $\text{ErAlO}_3$  (EOA) 単結晶とb軸方位  $\text{DyAlO}_3$  (DOA) 単結晶の磁気エントロピー変化 ( $\Delta S_M$ ) の温度 (T) 依存性。比較のため<111>方位  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (DAG),  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) 単結晶の場合も示す。

形光学特性を示すのは低温相 ( $\beta$  相) であり, 融液 (融点:  $1100^{\circ}\text{C}$ ) からの直接引き上げ法による育成が試みられている<sup>2)</sup>。しかし,  $\beta$  相は  $\beta$ - $\alpha$  相転移温度 ( $925^{\circ}\text{C}$ ) 以上で準安定相として生成するため, 冷却時の  $\beta$ - $\alpha$  相転移の抑制が課題である。また,  $\beta$  相単結晶を再現性よく育成するためには,  $\beta$ - $\alpha$  相転移温度以下まで融液を過冷却し, 種結晶と接触させて方位制御を行い結晶化を開始, その後準安定相として育成することが望まれる。よって,  $\beta$  相単結晶育成のために以下のことを行った。

- 1) 育成した  $\beta$  相単結晶を冷却するための,  $\alpha$  相安定温度における  $\beta$ - $\alpha$  相転移抑制冷却法の検討。
- 2) チューブをシードとして用い, チューブ内で毛管現象により融液を相転移温度以下の部分まで上昇させて種結晶と接触, 特定方位で結晶化させる  $\beta$  相単結晶育成技術の開発。

### 3. 2 $\text{BaB}_2\text{O}_4$ の相転移抑制冷却

図 3 には, バルク試料の場合に求めた固相における  $\beta$ - $\alpha$  相転移の TTT (Time-Temperature-Transformation) 線図を示す。この図と融液からの  $\beta$  相準安定生成温度 ( $1020^{\circ}\text{C}$ ) とから,  $\beta$  相単結晶の,  $\alpha$  相安定温度における  $\beta$ - $\alpha$  相転移を抑制するための臨界冷却速度が  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  と求まった。

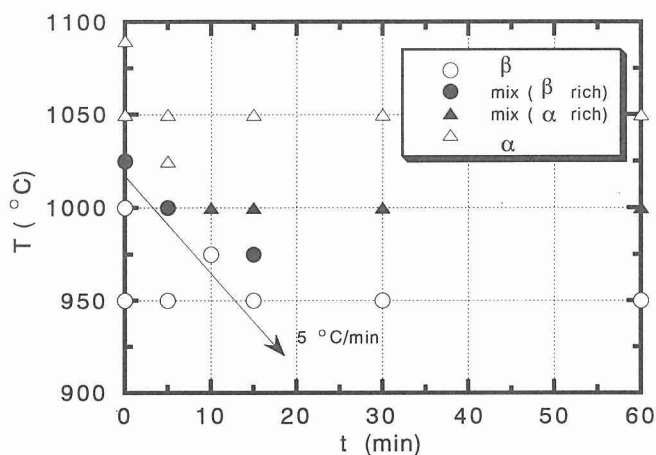


図 3 バルク試料の場合に求めた  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  における  $\beta$ - $\alpha$  相転移の TTT (Time-Temperature-Transformation) 線図 (アニーリング温度 (T) とアニーリング時間 (t) の関係)。矢印は臨界冷却速度 ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。

### 3. 3 単結晶育成

図 4 には, 今回開発した単結晶育成技術の原理を示す。ブリッジマン法と引き上げ法を結合させた方法で, 融液はチューブ内を毛管現象により上昇し, 相転移温度以下の低温部で種結晶と接触して結晶化が開始する。その後, チューブの引き上げとともに, 単結晶が育成される。図 5 には, 単結晶育成中の様子を示す。この段階では, 単結晶は通常の引き上げ法と同じように育成されている。融液直上での

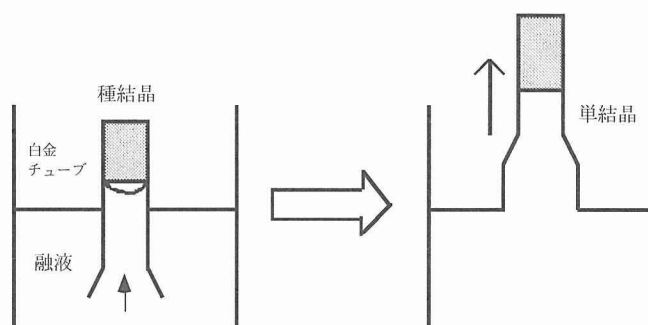


図 4 チューブを用いた単結晶育成技術の原理図。

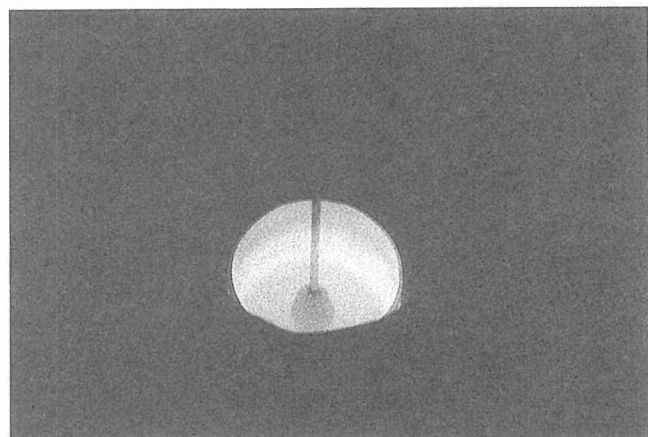


図 5 チューブを用いた引き上げ法による  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  単結晶育成の様子。

チューブ内温度分布と, チューブを融液に浸した後の, 毛管現象によるチューブ内融液上昇高さから, 直径 2 mm のチューブを用いた場合には, 融液が 8 mm 上昇する位置に種結晶を配置することにより, 種結晶の相転移を抑えて融液と接触・結晶化できることがわかった。融液側に開いたテーパチューブを使用することにより, チューブ外部での結晶成長を抑制することができ, 図 6 に示すような  $\beta$  相単結晶を育成することができた。育成後においても種結晶は  $\beta$  相のままであり, かつ単結晶は種結晶と方位整合をとり成長した。

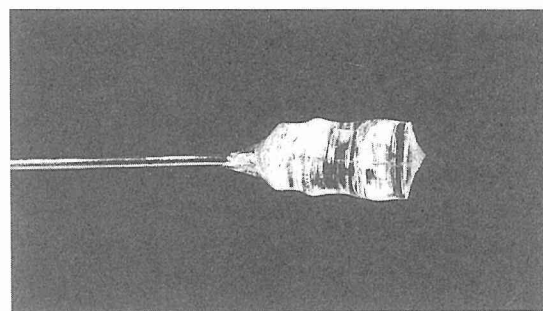


図 6 育成した  $\beta$  相  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  単結晶 (直径 10mm)。

### 3. 4 小括

BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の固相転移条件を調べ、準安定相として生成したβ相を冷却する場合の臨界冷却速度を5℃/minと求めた。また、この速度と新しく開発したチューブをシードとして用いる引き上げ法単結晶育成技術を組み合わせることにより、容易にβ相単結晶を育成、かつ育成方位を制御することに成功した。

## 4 微粒子分散磁性体の創製

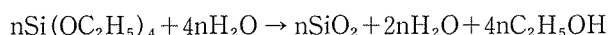
### 4. 1 はじめに

極低温環境を効率的に発生するためには、磁性体の磁気熱量効果の利用が有効である。従来は、大きな磁気熱量効果(磁気エントロピー変化)を得るためには、磁気モーメントの大きな磁性体を用いることにより磁性相互作用を増加させる方法が利用されてきた。これとは別に、本研究では、磁性クラスターから構成される微粒子磁性体の磁気相互作用が、バルクにおける場合と異なる可能性があることに着目し、その創製を目的とした。まず、Fe微粒子磁性体をゾルーゲル法により作製し、その合成条件を明らかにした。さらに、より大きな磁気熱量効果を得るためにGd微粒子磁性体の作製を試みた。

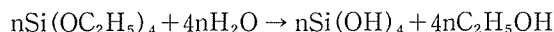
### 4. 2 Fe-シリカゲルの作製

微粒子磁性体の作製条件を調べるために、まず、ゾルーゲル法により、シリカゲル中にFe微粒子を分散させた磁性体の作製を試みた。一般に金属アルコキシドは水と反応し、加水分解、脱水縮合を経て重合体となる。本研究では微粒子を重合体に一様に分散させるために、Siアルコキシドの反応中にFe硝酸塩を加え、微粒子磁性体を作製できるかどうかを調べた。重合反応は、以下の通りである。

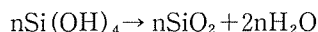
全体の反応



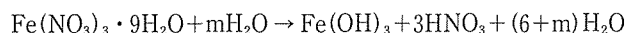
加水分解



脱水縮合



Fe硝酸塩の加水分解



ここで出発物質は、テトラエトキシシラン: Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Fe硝酸塩: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, エタノール: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 水: H<sub>2</sub>O, フッ化水素: HFであり、フッ化水素は触媒としての役割を果たす。

10mol % Fe-シリカゲルを作製する場合は、次の手順を経る。温度は室温である。

- 1) テトラエトキシシラン10ml にエタノール 5 ml を混ぜる。
- 2) Fe硝酸塩2.44g を水4.4ml で溶解する。明るいオレンジ色の溶液になる。

ジ色の溶液になる。

- 3) 1) と 2) を混ぜ合わせる。約5分間よく攪拌する。
- 4) エタノール 5 ml にフッ化水素 (47mol%) 0.6ml を混ぜ合わせ、3) の溶液に加える。
- 5) 5分以上、よく攪拌する。次第に粘性が強くなり、鎖状のゾルが発生していく。
- 6) 1～7日間でゾル化が終了し、7～30日間でゲル化する。

本研究で明らかになったゲル化のための条件および作製試料の観察結果は、以下の通りである。

- 1) 水量の最適化は、Feの分散、加水分解の促進に不可欠である。過剰な水の添加は、一般に3次元的なゲルを形成しやすい。例えば最適値に対して2倍の量の水を添加すると、ゲル化に要する時間は1カ月程度となる。この間に試料表面の風化や分解が進む。一方、過少な水の添加は、反応が十分に進まないため、Feの偏析や縮合の欠陥をもたらす。
- 2) 最適条件で作製した場合、ゾルからゲルへの変化に応じてオレンジ色から褐色へ変化する。透明度が高く、硬度も高いが、収縮によって多数の小片に分割しやすい。
- 3) 触媒は加水分解を進めるために不可欠であり、フッ化水素の添加なしにはゾル化が進行しない。ただし、過剰なフッ化水素の添加は不均一なゲル化をもたらす傾向にある。
- 4) シリカゲルは一般に吸湿性が高いが、十分にゲル化した試料は1日程度大気中に放置しても安定であり、取り扱いと比較的容易である。しかし、風化や分解を避けるため窒素や不活性ガス中に保存する必要がある。

### 4. 3 Gd-シリカゲルの作製

Gdは磁気モーメントが大きく(J=7/2)等方的な結晶場を形成しやすいため、大きな磁気熱量効果が期待される。Fe-シリカゲルの場合と同様に、10mol % Gd-シリカゲルの作製の場合には、室温でGd硝酸塩2.62gに対し4.8mlの水を添加した。はじめ溶液は無色透明であるが、触媒としてフッ化水素を加えると、白濁が生じた。長時間攪拌しても一様にはならず、沈殿物がビーカー底部に堆積した。ゲル化は1週間程度で終了するが、透明な部分と不透明な部分の2層に分かれ、均質な物質が得られなかった。希土類金属は酸素に対し活性であり、フッ化水素の強力な酸化作用によりGdが酸化・析出するため、フッ化水素を用いた加水分解ではGdを均一分散させることが困難であると結論した。そこで、フッ化水素を用いずに加水分解させる方法を模索した。フッ化水素を加えない溶液を80℃の水浴中で加熱し、スターラーによって約20分間攪拌したところ、溶液は無色透明となった。この時点で白濁は全く生じないが、Gdが微小な粒子状となってよく分散していることが目視により確認された。2日後にゾル化が始まり、3日後

にはゲル化が始まった。約7日後には、硬い透明なゲルを形成した。濃度の濃淡は観察されず、Gdが均一に分散しているものと考えられる。このように触媒を用いず、加熱条件を制御することによる加水分解の促進はGdのゲル化に不可欠であり、本方法の要点である。

#### 4. 4 磁化測定

図7には、4.2~67Kの温度範囲でのFeおよびGd-シリカゲルの磁化測定結果を示す。両試料は典型的な常磁性的ふるまいを示した。磁化過程は正負の磁界変化に対して対称で、ヒステリシスは誤差の範囲内で観測されない。また、測定温度範囲で磁気転移の存在が認められないことから、本研究で得られたGd-シリカゲルは、4.2K以下に磁気転移温度をもつGd微粒子が主として分散したものであると推察できる。一方、磁化の絶対値はFe-シリカゲルに比べてGd-シリカゲルが大きく、磁気熱量効果の増加が見込まれる。しかしながら、本試料では分散した微粒子は存在するが、10mol %では希釈度が大きく微粒子間の相互作用が十分に発現していない可能性があり、今後の精度の高い測定が必要である。

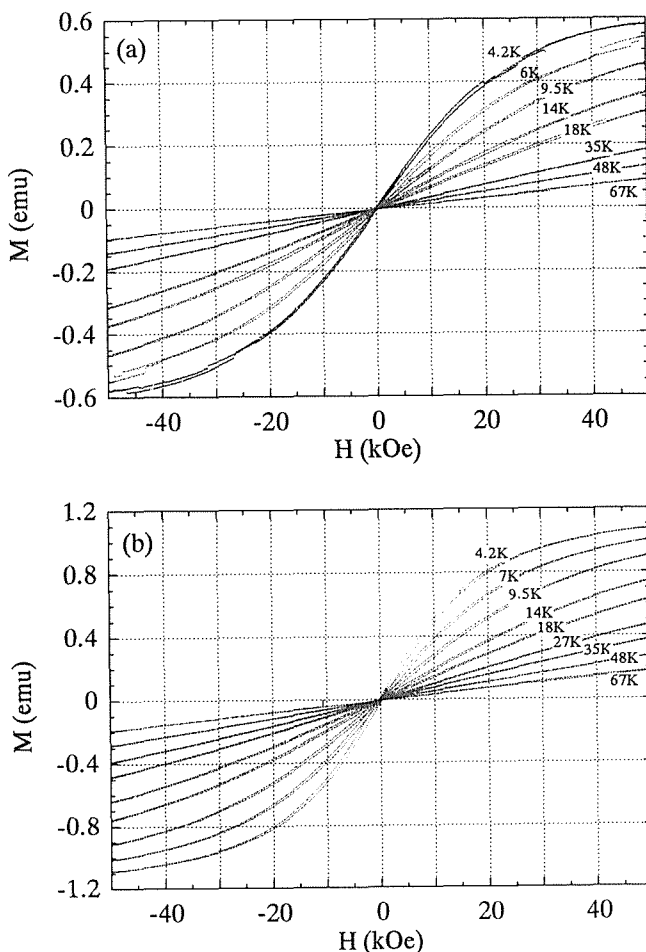


図7 4.2~67Kの温度範囲での磁化測定結果(M:磁化, H:磁界)。(a)Fe-シリカゲル, (b)Gd-シリカゲル。

#### 4. 5 小括

Feによる実験で確立した磁性微粒子のゲル化条件を参考に、ゾルーゲル法によりGdをシリカゲル中に分散させた物質の作製を試みた。フッ化水素は加水分解の促進に有効ではあるが、強力な酸化作用によりGdが酸化するため、Gdの均一分散は困難であった。しかし、フッ化水素を用いずに加熱条件を調整することにより、Gd微粒子を約10mol %均一に分散させたゲルの作製に成功した。得られたゲルは、いずれも4.2~67Kの温度領域で常磁性的ふるまいを示し、磁気転移温度はこれより低温であるものと推定される。

### 5 結 言

極低温環境を磁界によって効率的に発生する物質の設計・創製を行い、以下の結果を得た。

- 1) 希土類磁性元素(Gd, Dy)を非磁性元素(Y)で希釈した希土類ガーネットおよび新しい希土類ペロブスカイト単結晶の育成を試み、元素の分配、格子定数変化について調べるとともに、磁気エントロピー変化を調べ、その優れた磁気・熱特性を明らかにした。
- 2) 固相転移のある結晶の低温相生成のため、チューブを用いる新しい育成技術を開発し、再現性のよい単結晶育成を可能とした。
- 3) 加水分解条件の最適化により、磁性微粒子をゲル中に分散させた物質の作製に成功した。

以上のことより、これらの物質を磁気冷凍磁性体として用いて超低温を発生するための指針が得られた。

### 参 考 文 献

- 1) M.D.Kuz'min and A.M.Tishin, J.Phys.D:Appl. Phys., 24(1991), 2039.
- 2) K.Itoh, F.Marumo and Y.Kuwano, J.Cryst.Growth, 106(1990), 728.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) グラファイトボートによるBaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の相生成, 木村秀夫, R.S.Feigelson, 第38回人工結晶討論会, 1993.10.
- 2) 固相反応によるDy<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>の合成, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 日本金属学会1994年春期大会, 1994.3.
- 3) 1Gおよび微小重力下での濡れ性試験・固液間接触角測定装置, 前園明一, 相良宏, 津田勝美, 藤森義典, 依田真一, 高田吉昭, 木村秀夫, 日本機械学会第71期通常総会, 1994.3.
- 4) Cz法による希土類置換ガーネット単結晶の結晶評価, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 第25回結晶成長国内会議, 1994.7.
- 5) 融液からの相生成におけるBaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>とるつぼとの濡れ特性, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 第55回応用物理学会学術講演会, 1994.9.
- 6) RAlO<sub>3</sub>(R:Dy, Ho, Er)単結晶の磁気エントロピー変化, 木



- 村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 池谷智則, 福田承生, 日本金属学会1994年秋期大会, 1994.10.
- 7) 白金パイプシードを用いた引上げ法による  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  単結晶の育成, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 第39回人工結晶討論会, 1994.10.
  - 8) 融液からの  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  の合成と固相における相転移, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 人工結晶工学会1994年第1回結晶育成技術分科会, 1994.12.
  - 9) Role of rare-earth elements for magnetothermal perovskite, H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato, T.Ikeya and T.Fukuda, Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts on Advances Ceramics (Boundaries and Defects), 1994.12, Tsukuba.
  - 10) Phase transformation of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  during annealing process, H.Kimura, T.Numazawa and M.Sato, Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts on Advances Ceramics (Boundaries and Defects), 1994.12, Tsukuba.
  - 11) パイプ型シードによる CZ 単結晶の育成方位制御, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 第42回応用物理学関係連合講演会, 1995.3.
  - 12)  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  における固相転移, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 日本金属学会1995年春期大会, 1995.4.
  - 13) Crystal growth of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  from melt using Pt pipe seed, H.Kimura, T.Numazawa and M.Sato, The Eleventh International Conference on Crystal Growth, 1995.6, The Hague.
  - 14)  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3(\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y)_5\text{O}_{12}$  単結晶の光吸収特性, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 島村清史, V.V.Kochurikhin, 福田承生, 第26回結晶成長国内会議, 1995.8.
  - 15) CZ 法育成ガーネット単結晶の OH 基光吸収, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 平田俊也, 島村清史, V.V.Kochurikhin, 福田承生, 第56回応用物理学学会学術講演会, 1995.8.
  - 16) 押し出し液滴法による  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  融液と基板との濡れ特性, 木村秀夫, 佐藤充典, 高田吉昭, 藤森義典, 岩井正行, 第40回人工結晶討論会, 1995.10.
  - 17) 磁気冷凍作業物質単結晶とその性質, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 前田俊輝, 島村清史, 福田承生, 人工結晶工学会1995年度第1回単結晶育成技術分科会, 1995.12.
- (誌上)
- 1) Carnot magnetic refrigerator operating between 1.4 and 10 K, T.Numazawa, H.Kimura, M.Sato and H.Maeda, Cryogenics, 33(1993), 547.
  - 2)  $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  ガーネット単結晶の極低温熱スイッチ特性, 沼澤健則, 木村秀夫, 佐藤充典, 前田弘, 低温工学, 28(1993), 588.
  - 3) 磁気冷凍作業用希土類酸化物単結晶に関する研究, 佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, 福田承生, 東北大学金属材料研究所平成4年度研究部共同研究報告書, (1993), 66.
  - 4) Growth of dysprosium garnet single crystals with spiral shape using Czochralski technique, H.Kimura, T.
  - Numazawa, M.Sato, H.Maeda, Cryst. Res. Technol., 29(1994), 317.
  - 5) Rare-earth distribution behavior and lattice parameter change on rare-earth substituted garnet single crystals, H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato, J.Mater.Sci. Lett., 13(1994), 1164.
  - 6) Single crystal growth of rare-earth oxides for magnetic refrigeration, H.Kimura, Current Topics in Crystal Growth Res., 1(1994), 329.
  - 7) Role of rare-earth elements for magnetothermal perovskite, H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato, T.Ikeya and T.Fukuda, Proc. Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts on Advances Ceramics (Boundaries and Defects), (Tsukuba, 1994), 262.
  - 8) Phase transformation of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  during annealing process, H.Kimura, T.Numazawa and M.Sato, Proc. Japan-U.S. Workshop on Functional Fronts on Advances Ceramics (Boundaries and Defects), (Tsukuba, 1994), 266.
  - 9) 磁気冷凍作業物質用ガーネット, ペロブスカイト固溶体単結晶に関する研究, 佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, 福田承生, 東北大学金属材料研究所平成5年度研究部共同研究報告書, (1994), 142.
  - 10) 結晶から見た Twisting, 木村秀夫, 日本結晶成長学会誌, 21(1994), 204.
  - 11) Properties of Czochralski-grown  $\text{RAlO}_3$  (R: Dy, Ho and Er) single crystals for magnetic refrigeration, H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato, T.Ikeya and T.Fukuda, J.Appl.Phys., 77(1995), 432.
  - 12) ガーネット単結晶の固液界面形状制御育成と極低温物性に関する研究, 佐藤充典, 木村秀夫, 沼澤健則, 島村清史, V.V.Kochurikhin, 福田承生, 東北大学金属材料研究所新素材開発施設共同利用研究報告書, (1995), 53.
  - 13) Phase formation of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  from melts in graphite crucible, H.Kimura and R.S.Feigelson, J. Alloys and Compounds, 234(1996), 187.
  - 14) Optical absorption-spectra of Czochralski grown  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Dy}_3(\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y)_5\text{O}_{12}$  garnets relating unstable spiral-shape growth, H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato, V.V.Kochurikhin, K.Shimamura and T.Fukuda, Cryst. Res. Technol., 31(1996), 301.
  - 15) Solid state phase transformation of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  during isothermal annealing process, H.Kimura, T.Numazawa, M.Sato, J.Mater.Sci., 31 (1996), 2361.
  - 16) OH bands in  $(\text{Dy}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Dy}_3(\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y)_5\text{O}_{12}$  and related garnets grown by the Czochralski method, H.Kimura, V.V.Kochurikhin, K.Shimamura and T.Fukuda, J.Cryst.Growth, 163(1996), 393.
  - 17)  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末からの固相における  $\text{Dy}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  の生成, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 日本金属学会誌, 60(1996), 295.
  - 18) バルク単結晶のスパイラル成長抑制と結晶欠陥に関する研究, 木村秀夫, 福田承生, 島村清史, 東北大学金属材料研究

所新素材開発施設共同利用研究報告書, (1996), 15.

- 19) Wetting behavior of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  on substrates using growing melt drop method, H.Kimura, Y.Takata, Y.Fujimori and M.Iwai, Mater.Lett., 28(1996), 7.
- 20) Crystal growth of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  from melt using Pt tube as a seed, H.Kimura, T.Numazawa and M.Sato, J.Cryst. Growth, 165(1996), 408.
- 21) Thermal conductivity of  $\text{RAlO}_3$  (R:Dy, Ho and Er) in liquid helium temperatures, T.Numasawa, H.Kimura, M.Sato, T.Ikeya, K.Shimamura, T.Fukuda, J.Mater. Sci. (in press)

特許

- 1) 酸化物単結晶の製造方法とその装置, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 登録第2535773号, 1996.07.08.
- 2) 単結晶の製造方法, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 特願 H6-234697, 1994.09.29.
- 3) 単結晶製造方法, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 特願 H7-55685, 1995.03.15.
- 4) 熔融試料の切り放し方法とその装置, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 特願 H7-55686, 1995.03.15.
- 5) 酸化物単結晶およびその製造方法, 木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 特願 H7-319874, 1995.12.08.

# 傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究

基盤研究

機能特性研究部

西田勲夫, 今井義雄, 篠原嘉一

組織制御研究部

福島 孟, 黒田聖治, 北原 繁

物性解析研究部

大越恒雄

平成5年度～平成7年度

## 要 約

400～900 Kの温度領域において熱を電気に直接変換する熱電材料の性能向上に関する研究において、性能指数の温度変化が特定な温度  $T_c$  で最大値をもち、 $T_c$  はキャリア濃度、組成・組織制御によって変わることに着目し、傾斜構造形成によって広い温度範囲にわたって性能指数を高め、高効率傾斜構造熱電材料を開発する。このため、純粋な PbTe 溶製材と焼結体の作製法及び半導体的性質を検討し、これらは室温以上で熱電特性が変わらないことを明らかにした。この基本的性質に基づいて、電子濃度を3段階的に変えた傾斜構造の熱電材料を作製し、温度差－熱起電力特性及び比抵抗とホール係数の温度変化を検討し、温度差486 Kにおける有効な最大出力は253 Wm/m<sup>2</sup> となり、この値は傾斜構造を構成する均質組成材料の最も大きな値より11%以上高くなることを実証した。

高温の熱電子放出を利用した直接発電方式である熱電子発電器のエミッタに熱を効果的に伝達する熱吸収係数の高い材料を開発する研究において、プラズマ溶射技術による傾斜構造の皮膜の形成を試み、この皮膜の熱的安定性、耐熱性、耐熱サイクル等を検討した。Mo と TiC 粉末の組み合わせから成る傾斜組成皮膜は0.35～0.7  $\mu$ m の波長領域におけるエネルギー吸収度89～92%の高い値が得られた。Mo 基材上に形成したTiC 皮膜は1473 Kで72 hの熱処理後でも接合境界部に反応による変質は認められず、良好な密着状態にあることが確認された。Mo と TiC から成る傾斜組成皮膜は、大気中における加熱・冷却速度100 K/s で1223 Kから室温の熱サイクル試験を5回繰り返しても傾斜皮膜内に欠陥が認められず、良好な耐熱サイクル性を示した。

## 1 緒 言

傾斜構造形成による高性能エネルギー変換材料の開発に関する研究の第1期では、材料設計、熱電材料、熱電子発電、素子形成及び特性評価の5チームが傾斜機能材料 (FGM: Functionally Graded Material) によるエネルギー変換材料の高性能化に関する基礎技術の開発を行ってきた。本研究では、(I) 中温領域用熱電材料及び (II) 素子形成チームにおける熱電子発電用集熱材料を担当した。

(I) 傾斜構造形成による熱電材料では、高温電極側に SiGe 系、中間部に PbTe 系や TAGS 系、低温電極側に Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系材料を接合することにより、各材料の熱電性能指数  $Z$  の最適温度領域が広がり、従来の単一材料のそれに比べ2倍以上の性能向上が見込まれている<sup>1)</sup>。その中で、PbTe 系熱電材料は1954年にアメリカにおいて試作用小型冷蔵庫の熱電冷却用モジュール用材料として使用されて以来、同国において発足した SNAP (Systems for Nuclear

Auxiliary Power) 計画では、ラジオアイソトープや原子炉を熱源とする熱電発電材料として研究開発が進められてきた<sup>2)</sup>。1961年には、PbTe 系熱電材料を用いたラジオアイソトープ熱発電器 SNAP 3 がミッション名 Transit 4-A と同 B で TRANSIT 衛星に取り付けられるに至った。このように、PbTe 系熱電材料はアメリカを中心に諸外国において400～800 Kの中温領域での熱電材料として主に宇宙電源や僻地用の小型発電器として実用化されている。

わが国においては、PbTe 系熱電材料はほとんど研究されていなかったが、1993年に本研究プロジェクトがスタートしたのが契機となり、中温用新規熱電材料として研究開発が行われるようになった<sup>3)～5)</sup>。純粋な PbTe はナローギャップ半導体で、高いキャリア濃度をもつものは400～900 Kの中温領域における熱電材料として優れ、その熱電性能指数  $Z$  は上記温度領域において  $1.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  以上に達する<sup>2)</sup>。この熱電半導体のキャリア濃度、エネルギーギャップ及び組織を制御した一方向性凝固及び焼結体を作成し、

これらの熱電特性測定の解析結果に基づき FGM 化による熱電変換材料の高性能化の可能性及び有効性を実証する。一方、高温での連続使用による組成変化や熱サイクルによるクラックの発生に伴う熱電特性の経時変化が実用上重要な問題になることから n 形 PbTe 溶製材料を用い、比抵抗の温度履歴についても調べた。

(II) 熱エネルギー変換材料、とくに熱電子発電器の高性能化のためには、高温側集熱部に用いられる材料の超高温における（本研究の目標は 2000 K）耐熱性、耐熱サイクル性等の熱安定性ならびに高い熱エネルギー吸収性等が要求される。金属あるいはセラミックス単体ではこれらの要求を満たすには不十分である。そこで、金属とセラミックスの複合化（傾斜組成化）が有効であると考え、金属として超高温において優れた耐熱性、熱電子放射性を有する Mo、及びセラミックスとして高い熱放射率（熱エネルギー吸収率）を示す  $\text{TiC}$  粉末を選定し、大気中でのプラズマツイントーチ溶射法を用いて、Mo 及び  $\text{TiC}$  の組み合わせから成る傾斜組成皮膜（FGM 皮膜）の形成を試みた。さらに、得られた FGM 皮膜の熱安定性、耐熱性、耐熱サイクル性などを検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 熱電特性測定装置

熱電材料はペルチェ効果が大きいことを特徴としているので、電氣的、電流磁気特性の測定に対して、熱電流磁気効果が大きいと、予想外の大きな測定誤差を伴う。このような誤差を取り除くために交流法が使用されるが、ペルチェ熱は電流によって瞬間に生ずる現象であり、電流方向が逆転すると即時に温度差の方向も反転し、交流法によっても温度差が生じている。この温度差は①ゼーベック、②ネールストン、③エッチングハウゼン効果などによって発生する電圧が測定端子間の電圧に加算される<sup>2)</sup>。①はおもに抵抗測定に現れる誤差で、性能指数  $Z$  が大きい Bi-Te 系の場合、20% 以上になることもある。

幸いにも、熱とキャリアの緩和時間は大きく異なり、電流端子で生じたペルチェ熱が電圧測定端子に達する前に測定すれば誤差を取り除くことができる。①と②は電流端子から十分離れた位置に電圧端子を取り付け、③は測定試料の幅を狭くして高速・高感度直流電圧検出装置で測定することによってペルチェ熱による誤差を取り除くことができる<sup>2)</sup>。このような誤差を取り除く測定装置は、従来のものに 1 週間当たりの端子間熱起電力変化が 70 nV 以下の試作スキャナ<sup>2)</sup>と 10 nV 感度のデジタル直流電圧器を拡充し、パーソナルコンピュータで自動計測処理できるように改良することにより得られた。

### 2.2 PbTe 化合物及び焼結体の作製

Pb は大気中で非常に酸化されやすいので、原料の取り扱いにはアルゴン雰囲気グローボックス内で行った。原料は

6N の Pb インゴットと 6N の針状 Te ショットで、これらを原子比 1 : 1 に秤量し、透明石英アンブルに真空封入 ( $4 \times 10^{-6}$  Torr) 後、ロッキング・フリージング炉で 1200 K、3 h 溶融・攪拌を行い、炉を垂直に固定して固液界面の温度勾配約 35 K/cm、温度降下速度 30 K/h で一方向性凝固した。このアンブルは外径 50 mm と 20 mm の石英管をほぼ中央で接合した形状（図 1）で、炉のロッキング時に溶融がよく攪拌されるようになっている。

一方向性凝固はブリッジマン炉の固液界面の温度勾配約 35 K/cm、引き上げ速度 0.6 mm/h で行った。成長結晶は大部分のものが粗大結晶粒径の多結晶であったが、成長方向に数度の角度を持つ  $\langle 100 \rangle$  と  $\langle 110 \rangle$  に成長した 2 個の結晶粒のものも育成できた。

焼結体を作製するホットプレスはカーボンダイスを使用し、前述の溶製材を粒径 75 ~ 300  $\mu\text{m}$  に分級した粉体を 100 kPa のアルゴン雰囲気中で、1073 ~ 1103 K、30 MPa で 900 s 焼成した。得られた試料は気孔率 4% 以下の比較的緻密な焼結体にした。さらに、3 段 FGM 焼結体（3 分割接合焼結体）は、カーボンダイス内に電子濃度  $n_e$  の異なる高・中・低濃度の粉末を層状に配置して直接ホットプレスすることによって成形した。この FGM の高温側の  $n_e$  の高い層は均一組成の材料が最適性能指数を示す  $3.51 \times 10^{25} / \text{m}^3$ 、中間の層は  $n_e = 2.6 \times 10^{25} / \text{m}^3$ 、低温側層は  $n_e = 2.26 \times 10^{25} / \text{m}^3$  にしてある。各層の厚さは、中温領域の熱電材料 PbTe における実質的な温度勾配方向の長さを考慮し、約 2 mm（3 層の厚さ 6 mm）にした（図 2）。直径 10 mm の円柱状焼結体の中

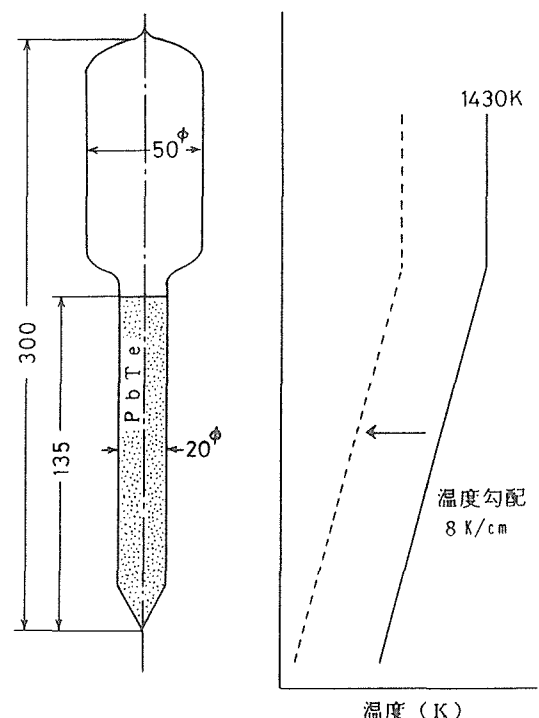


図1 一方向性凝固のアンブルと温度分布

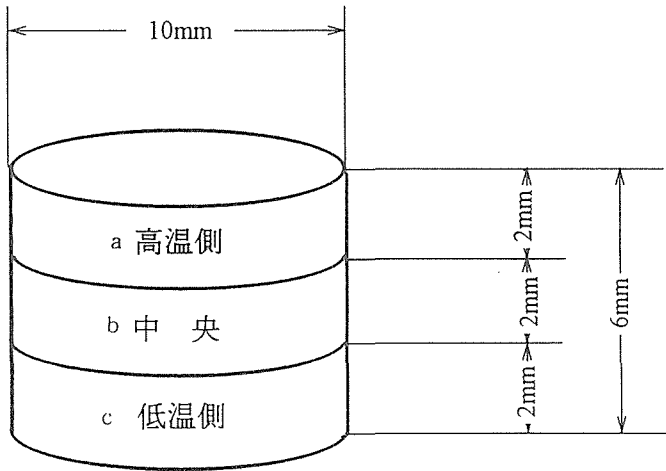


図2 3段FGMの寸法

央部から、面積:約5mm×5mm、熱流方向長さ:6mmのFGM試料を切りだして測定した。

これの熱電特性は、前述した<sup>2)</sup>の装置を用いて測定し、熱電能  $\alpha$  は絶対熱電能として示した。

### 2. 3 組成分析及び比抵抗の温度履歴評価

溶製材料と焼結体からダイヤモンドカッターで短冊状試料 (1×2×5mm<sup>3</sup>) をそれぞれ長手方向が成長方向とプレス方向に垂直方向になるように切り出した。これらを用いて比抵抗  $\rho$  とホール係数  $R_H$  を80~300Kの温度範囲で測定した。 $R_H$ の測定では印加磁場は0.37Tとした。さらに立方体試料 (4×4×4mm<sup>3</sup>) を切り出し、熱電能  $\alpha$  と熱伝導率  $\kappa$  を室温において測定した。 $\kappa$ の測定は測定試料と同じサイズの石英ガラスを標準試料として静的比較法により1×10<sup>-3</sup>Pa以下の真空中において行った。熱処理による $\rho$ の温度履歴は、溶製材料及び焼結体の各試料をステンレス製ステムに取り付けAr置換を行い、1×10<sup>5</sup>PaのArとともに封入した。423~903Kの温度領域では、100Kおきの各温度まで5.0K/minで昇温し、各温度で1h保持したのち室温まで5.0K/minで降温したときの $\rho$ の温度変化を測定した。また、焼結体試料はArガス (1×10<sup>5</sup>Pa) 中、793Kで6h保持したのち、室温まで降温した。さらに、同温度で18h保持したときの $\rho$ を保持時間の関数として測定した。一方、石英管 (11φ×70mm<sup>3</sup>) にも焼結体試料を真空封入 (1.0×10<sup>-5</sup>Torr以下) し、793~993Kの50Kおきの各温度で24hの等時熱処理を行い、熱処理前後での室温における $\rho$ を測定した。

### 2. 4 プラズマ溶射による皮膜

高融点と高放射率を有するTiCを選択し、これのプラズマ溶射による皮膜の形成性を検討した。その際、TiC溶射皮膜の表面粗度の違いによるエネルギー吸収性を調べるために粒度の異なる粉末を用いて成膜を行った。得られた皮膜について、分光光度計を用い、主に可視光波長領域におけるエネルギー吸収特性を求めた。また、集熱皮膜の結合

力強化、熱応力緩和及び熱エネルギーの効果的輸送を考慮して、図3に示すようにTiC、Moをそれぞれ専用のプラズマトーチにより大気中で表1に一覧した溶射条件で同時溶射を行った。また皮膜の傾斜化を試みるとともに、形成した傾斜組成皮膜について、積層構造、真空中での熱処理による熱安定性、太陽集光装置及び黒体伝熱炉による耐熱性、耐熱サイクル特性及び黒体伝熱炉を用いた移動法によるTiC皮膜の高温での放射率なども調べた。

## 3 実験結果及び考察

### 3. 1 純粋なPbTe溶製材及び焼結体の熱電特性

純粋なPbTe溶製材 (凝固) と焼結体の室温における熱電特性を表2に示す。 $n_p$ 及び $\mu$ は正孔濃度及びホール移動度である。一方向性凝固試料の成長方向と垂直方向の熱電特性は2.6%の誤差範囲内で一致し、異方性をもたないことが確認されたが、成長結晶の間では、 $\rho$ と $\mu$ は約16%のばらつきを示し、 $\alpha$ は測定誤差5%以内であった。凝固1と2の比較から、 $\rho$ が低い試料は $n_p$ が高くなっていることを考慮すると、試料作製においてPbの酸化が多いものはTe過剰 (Te<sup>2-</sup>→+2e) になり正孔濃度が高まると考えられ、溶製材間のばらつきの少ない試料を得るにはPbの酸化を極力少なくする作製技術が重要である。しかし、焼結体の $\rho$

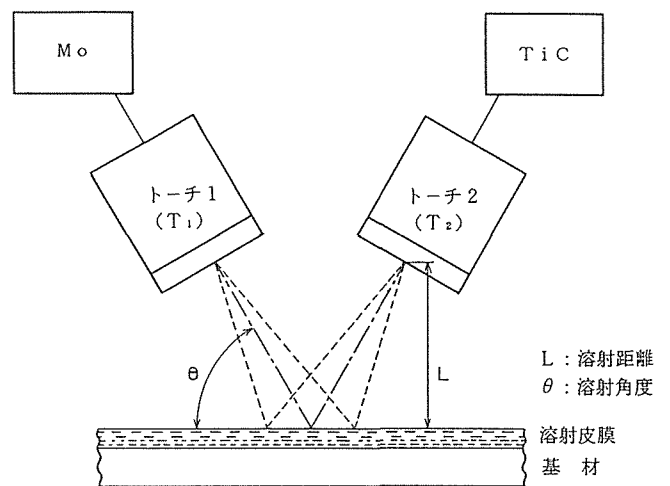


図3 二台の溶射トーチによる皮膜形成の模式図

表1 溶射条件

	溶 射 材 料	
	Mo (10~53μm)	TiC (10~44μm)
作 動 電 流 (A)	800	1200
作動ガス流量 (l/min)	45	
溶 射 角 度 (°)	70	
溶 射 距 離 (mm)	100	
基 材	Mo (3mm T)	

と  $R_H$  は溶製材より高くなり、焼結孔による影響以外に他の現象が生じていると考えられる。

図4に溶製材と焼結体のホール係数及び比抵抗の温度変化を示す。溶製材の  $\rho$  は温度降下にともなって急激に増加し、350 Kにおいて最大値を示したのち比較的ゆるやかに減少する。高温領域の急激な増加は固有伝導が支配的であることを示し、350 K以下の減少は金属的な伝導を示す。しかし、焼結体の  $\rho$  は170 K以下では温度降下にともなって大きくなり、低温では溶製材と伝導機構が異なっている。

$R_H$  は溶製材と焼結体ともに同様な変化を示し、温度上昇にともなってわずかに上昇し、 $\rho$  がピークをもつ温度近傍で、正から負に反転して高温領域ではn型伝導になる。また、p型からn型に反転する温度を挟んで極大値を持ち、 $R_H$  を単純な2バンドモデルでは説明できない。PbTe系化合物は温度上昇にともなってバンドギャップ  $E_g$  が増加する典型的な半導体であることがよく知られており、価電子帯は曲率のシャープな帯とブロードな帯が重なり、 $E_g$  増加は曲率のシャープな帯が温度上昇にともなってエネルギーの低い方向に移動することが提唱されている<sup>7)</sup>。したがって、 $R_H$  からキャリア濃度を計算するには2つの価電子帯に存在

する正孔の確率を正確に表現する解析が必要で、PbTeの本質的な伝導機構を明らかにするには、高品質のp型及びn型単結晶の育成が待たれる。

取り合えず、シンプルバンド・モデルに従って図4の  $R_H$  が正と負の反転する温度付近の高温側の極大値  $R_{\max}$  と低温側の  $R_H$  を  $R_{\max}$  温度まで外挿した値  $R_{\text{ex}}$  比 ( $R_{\max}/R_{\text{ex}}$ ) から電子と正孔移動度の比  $b = \mu_e/\mu_p$  を求めると2.07となり、既に報告されたものに一致する。このことは従来の研究の解析は実態に基づかないシンプルバンド・モデルの適用が多いことがわかる。また、PbTeの電子と正孔の有効質量  $m^*$  は0.13と0.15でほぼ等しく、移動度がn型の1/2であるp型は、性能指数  $Z$  が  $(m^*T)^{3/2}\mu/\kappa_{\text{ph}}$  ( $\kappa_{\text{ph}}$  は熱伝導率の格子成分) に比例することを考慮すると、n型より優れた熱電材料の開発を期待することができない。

### 3. 2 一方向性凝固による電子濃度 FGM 構造をもつ PbTe

図1に示す石英アンプルを用いて一方向性凝固した0.28 wt % PbI<sub>2</sub>添加 PbTeの室温における電子濃度  $n_e$ 、 $\mu$  移動度及び原子比 Pb/Te と成長端 (A端) からの距離との関係を図5に示す。 $n_e$  は成長端 (A端) の  $0.820 \times 10^{25}/\text{m}^3$  から成

表2 一方向性凝固と焼結 PbTe の熱電パラメータ

試料	$\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	$\kappa$ (W/Km)	$\rho$ ( $10^{-5}\Omega\text{m}$ )	$R_H$ ( $10^{-6}\text{m}^3/\text{C}$ )	$n_p$ ( $10^{24}/\text{m}^3$ )	$\mu$ ( $10^{-2}\text{m}^2/\text{Vs}$ )
凝固 1	290		4.65	3.75	1.65	8.0
凝固 2			5.50	4.50	1.40	7.9
凝固 4	280	2.1	4.67	4.40	1.40	9.6
焼結体*	290	2.2	5.65	5.00	1.30	8.9

\*焼結体は凝固4の試料を粉砕、分級した粒径75~150  $\mu\text{m}$  の粉末を使用。

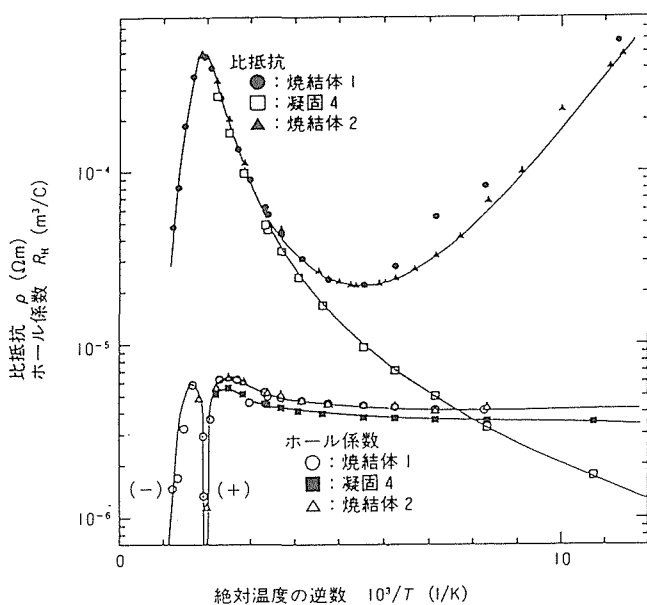


図4 溶製材と焼結体のホール係数及び比抵抗の温度変化

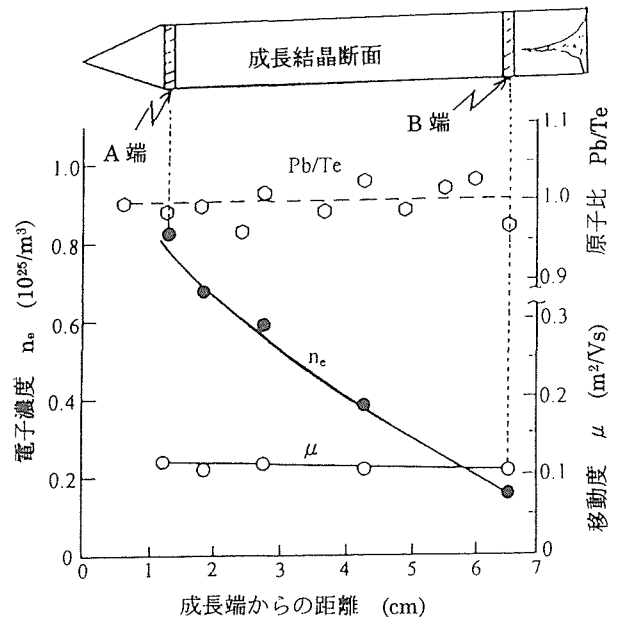


図5 傾斜構造をもつ n 型 PbTe の成長方向と電子濃度及び移動度

長終了端(B端)方向に沿って $0.153 \times 10^{25}/\text{m}^3$ まで単調に減少し、キャリア濃度FGMになっていることがわかる。一方、Pb/Te比は0.05%の誤差範囲内で一定値であるので、ドーパントとして働くI原子はB端方向に沿って減少していることを示唆している。また、 $\mu$ は電子濃度に関係なくほぼ一定な値をもち、 $n_e \leq 10^{25}/\text{m}^3$ では移動度は変化しないこともわかる。

電子濃度の高いA端の比抵抗 $\rho$ の温度変化は、室温における $5.78 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ から温度上昇に伴って920Kにおける $33.9 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ まで増加する。しかし、電子濃度の低いB端の温度変化は室温の $34.7 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ から温度上昇に伴って緩やかに増加して590Kで最大値 $138 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ に達した後、急激な減少を示す。高温における急激な減少は固有伝導領域の影響によるものであるが、 $\log \rho - 1/T$ 関係は直線ではなく、940Kまでわずかに上に凸の曲線になっている。ちなみに、940K近傍において $\log \rho - 1/T$ の直線性を仮定して得たエネルギーギャップ $E_g$ は0.144 eVであり、この値はPbTeの273Kにおける $E_g = 0.19$  eVよりかなり小さく、

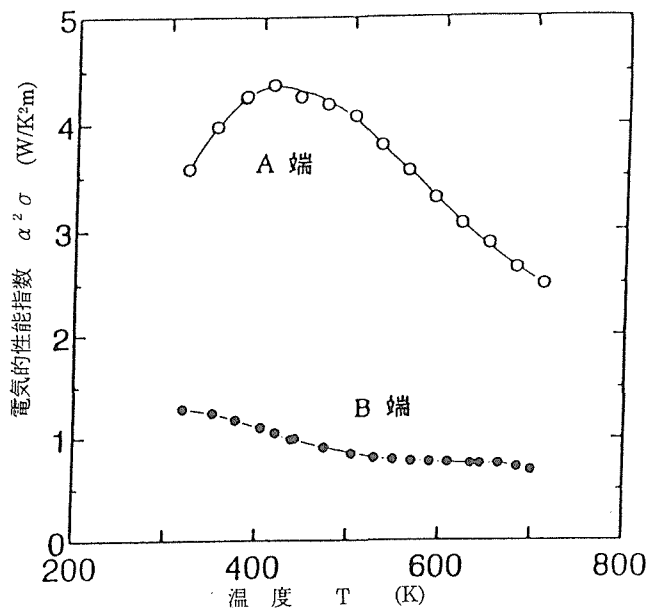


図6 傾斜構造をもつn型PbTeの成長端(A)と終了端(B)の電気的性能指数

B端が縮退半導体であることを考えても小さい。したがって、0.28wt% PbI<sub>2</sub>添加PbTeは940Kより高温領域において固有伝導に入ると考えられる。さらに、熱電能 $\alpha$ の温度変化はA端とB端ともに比抵抗と同様な変化を示し、室温における $\alpha$ はそれぞれ-142と-220  $\mu\text{V/K}$ 、B端の最大値は580Kにおける-322  $\mu\text{V/K}$ であった。

図6はPbTe溶製材料の比抵抗と熱電能の温度変化から算出した電気的性能指数(出力因子) $\alpha^2/\rho$ を絶対温度の関係として示す。電子濃度の低いB端の $\alpha^2/\rho$ は室温の $1.26 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$ から温度上昇に伴って単調に減少し、電子濃度が低すぎるため比抵抗成分が打ち勝っていることを示す。しかし、キャリア濃度の高いA端の $\alpha^2/\rho$ は室温において $3.08 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$ の大きな値をもち、410Kにおいて $\alpha^2/\rho$ の最大値 $4.36 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{K}^2\text{m})$ を示す。純粋なPbTe(等しい正孔濃度をもつ)の室温における熱伝導率 $\kappa = 2.1 \text{W}/(\text{K m})$ を用いると<sup>8)</sup>、A端の $\alpha^2/\rho$ の最大値から性能指数の最大値 $Z_{\text{max}}$ は $2.08 \times 10^{-3}/\text{K}$ が与えられる。この値はすでに報告<sup>9)</sup>されているPbTeの410Kにおけるものよりかなり大きく、また予測したように比較的低い温度でも大きな $Z_{\text{max}}$ が得られることを示唆している。

一方、材料設計分科会におけるグイキン工業の計算結果<sup>10)</sup>では、キャリア濃度制御による $Z_{\text{max}}$ (報告では $ZT$ 表示)の向上は低温領域で効果的でなく、高温領域において効果的であることが示されている。この計算結果を考慮すると電子濃度FGM PbTeのA端(図5参照)より電子濃度が約一桁高いものは820K以上で大きな $Z_{\text{max}}$ が得られることを示唆しており、電子濃度を $0.820 \times 10^{25}$ から $8.0 \times 10^{25}/\text{m}^3$ 程度まで制御したPbTeのFGMは予測<sup>9)</sup>されているように400Kから900Kの広い領域にわたって大きな $Z$ 値を示すことが十分期待される。さらに、A端の410Kにおける $ZT$ は0.85にも達し、結晶粒径の微細化により $\kappa$ の低減効果が生じる焼結体により、目標とする $ZT = 1$ の可能性も十分期待できることが明かとなった。

### 3. 3 段階的電子濃度FGM PbTe 焼結体

3段階的電子濃度FGMの室温における熱電特性を、FGMの高温(a)、中央(b)および低温側層(c)の特性とともに表3に示す。(a)は均一組成材料において最適 $Z$ を与え

表3 段階的電子濃度傾斜化PbTe焼結体(3段)の室温における熱電特性

	熱電能 $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	比抵抗 $\rho$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	ホール係数 $R_H$ ( $\text{m}^3/\text{C}$ )	電子濃度 $n_e$ ( $10^{25}/\text{m}^3$ )	電子移動度 $\mu_e$ ( $\text{m}^2/\text{Vs}$ )	出力因子 $\alpha^2\sigma$ ( $\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ )
高温側(a)	-67.1	2.540	$1.78 \times 10^{-7}$	3.51	$7.00 \times 10^{-2}$	$1.77 \times 10^{-3}$
中央(b)	-72.3	2.813	$2.30 \times 10^{-7}$	2.60	$8.18 \times 10^{-2}$	$1.86 \times 10^{-3}$
低温側(c)	-88.6	3.342	$2.75 \times 10^{-7}$	2.26	$8.22 \times 10^{-2}$	$2.34 \times 10^{-3}$
3段FGM	-85.0	3.950	—	—	—	$1.83 \times 10^{-3}$



る  $n_e$  で、(b) および (c) は (a) より低温側で  $Z_{\max}$  を示す  $n_e$  である。FGM の  $\alpha$  および  $\rho$  は、室温においてそれぞれ  $-85.0 \mu\text{V/K}$  及び  $3.95 \mu\Omega\text{m}$  である。しかし、 $\rho$  は FGM を構成する各層の値よりやや大きな値を示し、各層の接合面間において  $\rho$  を高める反応がホットプレス成形で生じていると考えられる。Si-Ge 合金の3段 FGM の接合部は抵抗の増加が認められることを高橋ら<sup>11)</sup>は報告しているが、PbTe における  $\rho$  の増加現象は現在まだ明らかでない。

図7に異なる  $n_e$  をもつ PbTe の3段 FGM に対する電気的性能指数  $\alpha^2\sigma$  ( $\sigma=1/\rho$ ) の温度依存性を示す。均一組成の低温(c)、中央(b)および高温層(a)の  $\alpha^2\sigma$  の最大値は、 $n_e$  の増加にともなって高温側にシフトし、 $n_e$  が高い a 層は高温領域で大きな値を示す。FGM の  $\alpha^2\sigma$  (●) は低温領域で均一組成 (b 層を除く) より小さいが、高温領域では大きくなる。

この変化に関して、FGM の  $\alpha^2\sigma$  に対しては、温度勾配が存在するときにその効果が生ずる現象で、均一組成の  $\alpha^2\sigma$  と直接比較によって優劣を判断することはできない。

低温端温度  $T_h=300\text{K}$  一定としたとき、 $n_e$  の異なる PbTe の3段 FGM の有効な最大出力  $P_{\max}$  と温度差の関係を図8に示す。 $P_{\max}$  は単位体積当たりの取り出し得る電力で、FGM (●) はすべての均一組成より大きくなり、 $\Delta T=486\text{K}$  において  $253\text{W/m}^2$  を示す。この値は最も大きな c 層の  $P_{\max}$  (○) より11%以上大きく、厚さ6mm の FGM に温度差を486K 与えたとき、約  $42\text{kW/m}^2$  の電力が取り出せることがわかる。結果として、電子濃度制御による

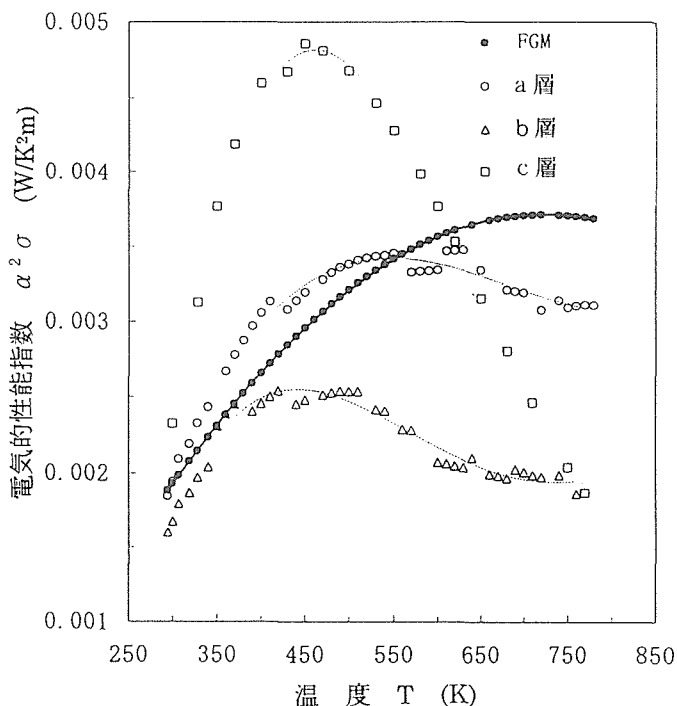


図7 異なる電子濃度をもつ PbTe の3段 FGM に対する電気的性能指数

PbTe の FGM は性能を高め、電子濃度の最適化を図ることにより、熱電性能を著しく向上する可能性が高いことを示唆している。

しかし、 $P_{\max}$  測定における  $\Delta T=486\text{K}$  の温度は高温端温度  $T_h=786\text{K}$  になり、後述する1気圧の Ar 雰囲気中で再測定すると熱電特性が変化する<sup>12)</sup>。熱的安定性を調べる予備実験<sup>13)</sup>では、真空密封した焼結体は703K、24h でも比抵抗の変化は認められないが、Ar ガス1気圧の解放状態では比抵抗が20%以上も減少する。PbTe を786K以上の高温で熱電材料として使用するには、熱的不安定性の解明とこの対策を行うこと、及び熱的安定電極接合の技術開発が今後の大きな課題である。

### 3. 4 PbTe 化合物の熱的安定性

図9に溶製材料の  $\rho$  の温度依存性を示す。昇温前の室温における比抵抗  $\rho_{RT}$  は  $0.235\text{m}\Omega\text{cm}$  であり、603K までの昇温前後で変化がなかった。703K までの昇温後は  $\rho_{RT}$  は  $0.226\text{m}\Omega\text{cm}$ 、803K では  $0.216\text{m}\Omega\text{cm}$  であった。さらに903K では  $0.191\text{m}\Omega\text{cm}$  にまで減少していた。ホール係数の結果から室温におけるキャリア濃度は昇温前の  $1.82 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  から903K の昇温後の  $2.44 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  まで増加していることがわかった。この結果から n 型 PbTe 溶製材料では703~903K の熱処理により電気的性質が変化すると考えられる。これは Pb や Te のような2価の原子が温度上昇によってショットキー型の格子欠陥を生じ<sup>14)</sup>、化学量論組成が変化したためと考えられる。ここでドナーである I の濃度を  $[I]$  とし、Pb 及び Te それぞれの濃度を  $[Pb]$  及び  $[Te]$  と置き、全てのドナーがイオン化していると仮定するとキャリア濃度 ( $n_e - n_p$ ) は次のように表すことができる<sup>15)</sup>。

$$n_e - n_p = [Pb] - [Te] + [I] \quad (1)$$

この式から昇温前後で試料の化学量論組成が変化したと

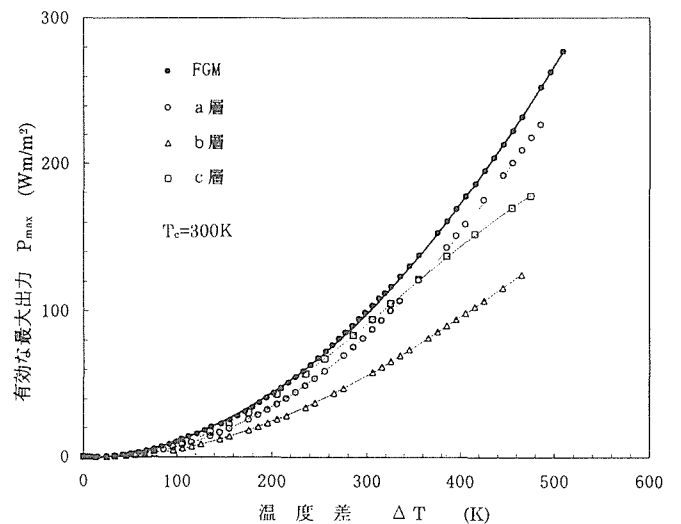


図8 異なる電子濃度をもつ PbTe の3段 FGM に対する有効な最大出力

考えると、903Kまでの昇温により電子濃度の増加したことから蒸気圧の高いTeが試料表面から解離し化学量論組成がPb過剰側に变化していると考えられる<sup>10)</sup>。ところで、この $\rho$ の低減効果を利用することで、高抵抗化した焼結体の $\rho$ を改善することができると考えられる。

図10に焼結体の $\rho$ の温度依存性を示す。溶製材料と同様に703Kから $\rho$ の履歴が生じ、これ以上の温度まで昇温することにより、焼結体の電気的特性が変化することがわかった。この結果は熱処理が高抵抗化した焼結体の $\rho$ の改善に有効であることを示唆している。そこでこのときの $\rho$ と保持時間の関係を図11に示す。熱処理6hの保持では $\rho$ は減少を続け、さらに18h保持した結果、焼結直後の $\rho_{RT0}$ が

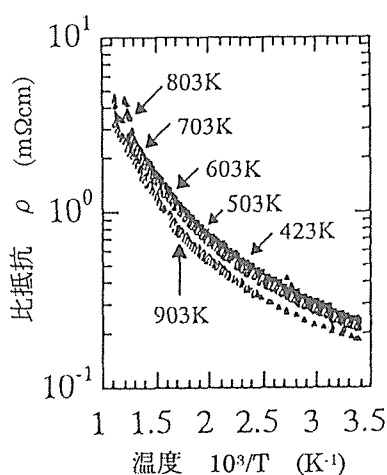


図9 423~903Kの100Kおきの各温度で1時間保持後、室温まで降温したときのn型PbTe溶製材料の比抵抗 $\rho$ の温度依存性

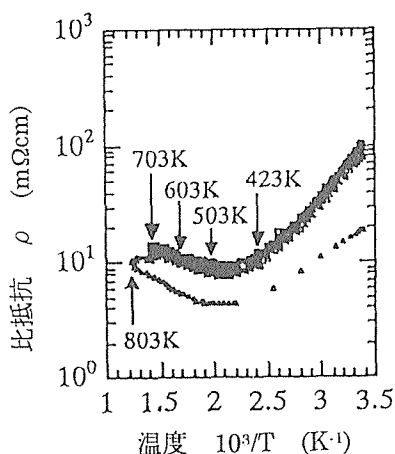


図10 423~803Kの100Kおきの各温度で1時間保持後、室温まで降温したときのn型PbTe焼結体の比抵抗 $\rho$ の温度依存性

103.3mΩcmあったのに対し、1.77mΩcmにまで減少した。また、キャリア濃度は $1.83 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ から $1.44 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ まで増加しており、上記の熱処理が焼結体の熱電特性の改善に有効であることがわかった。

図12に焼結体試料を石英管内に真空封入し熱処理したときの比抵抗の変化率 $\rho_{RT}/\rho_{RT0}$ を示す。793Kでは $\rho_{RT}$ の減少はほとんど認められなかったが、893Kでは $\rho_{RT}/\rho_{RT0}$ は最小になり、この温度以上では $\rho_{RT}/\rho_{RT0}$ は増加していた。943と993Kで熱処理した試料表面は金属光沢をもち、石英管内の試料とは反対側に輸送された結晶が堆積していた。このことから、構成成分の解離が起こり試料の化学量論組成やドーパント濃度が変化したと考えられるが $\rho_{RT}$ の熱処理温

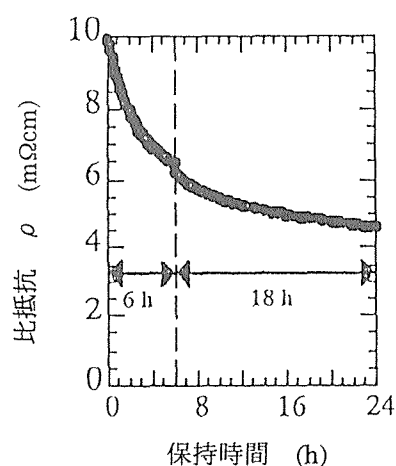


図11 n型PbTe焼結体の793Kにおける比抵抗 $\rho$ と保持時間の関係

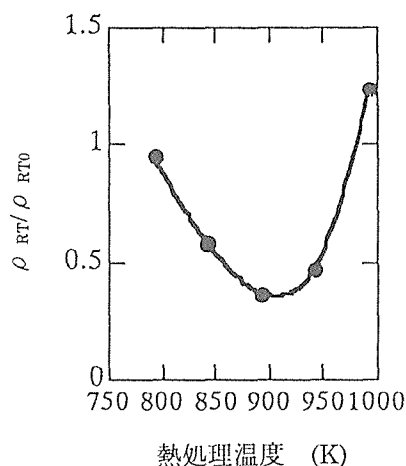


図12 n型PbTe焼結体を石英管内に真空封入し、各温度で熱処理したときの $\rho_{RT}$ の変化率

度依存性のメカニズムの詳細については、今後、溶製材料や単結晶の結果と比較検討する必要がある。

### 3. 5 TiC 皮膜の形成性

構造形成のために、融点並びに熱吸収性の高い TiC 粉末を選定し、これの大気中におけるプラズマ溶射による皮膜の形成を試みた。その結果、溶射課程において、TiC は一部分解し、また、TiO、TiO<sub>2</sub>等の酸化物の生成が認められた。これは溶射熱源のプラズマジェットの Ar 作動ガスに H<sub>2</sub>ガスを添加することで防止でき、良質な TiC 皮膜の形成が可能であることが判った。このことは、添加した H<sub>2</sub>が大気中の酸素と優先的に結合したため TiC と酸素の反応が抑制されたためと推察される。また、粉末粒度とそれに対応する溶射条件の選定により皮膜表面粗度の制御が可能であることを明らかにした。

### 3. 6 TiC 皮膜のエネルギー吸収性

プラズマ溶射法により形成した TiC 皮膜に対するエネルギー吸収特性を求める方法について検討し、分光光度計を用いた拡散反射法により可視光波長領域におけるエネルギー吸収度の測定が可能であることを確認した。

粒度差のある粉末（粒径44～数 $\mu\text{m}$ 及び約3 $\mu\text{m}$ ）を使用し、異なる表面粗さを有する皮膜について0.35～0.7 $\mu\text{m}$ の波長域でのエネルギー吸収度を求めた結果、図13に示すように、粗粒粉末（44～数 $\mu\text{m}$ ）で形成した粗表面（触針法による中心線平均粗さ  $R_a$ : 41.1 $\mu\text{m}$ ）の皮膜では、89～92%の値を示し、微細粉末（～3 $\mu\text{m}$ ）による皮膜（ $R_a$ : 19.4 $\mu\text{m}$ ）の測定結果（80～88%）に比べて高いエネルギー吸収度が得られ、皮膜の粗面化はエネルギー吸収性の向上に有効であることを明らかにした。このことは、皮膜の表面粗度が大きくなると、皮膜の単位面積当たりの表面積も大となることによって、エネルギー吸収度が高くなったものと考えられる。

### 3. 7 TiC 皮膜の高温放射率

直径40mmの円盤状の TiC 皮膜を作製し、黒体伝熱炉を用いて Ar 雰囲気中で2073Kまでの放射率を測定した結果

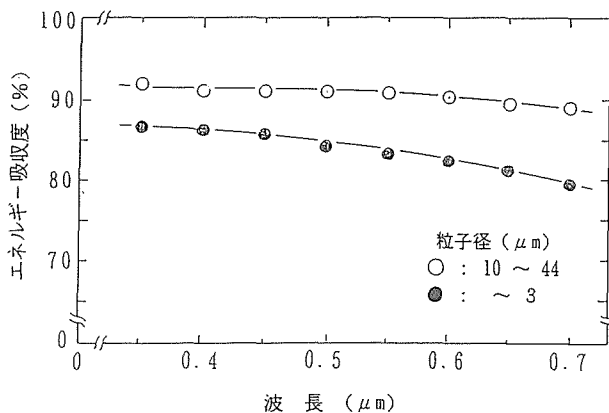


図13 TiC 皮膜のエネルギー吸収度と波長の関係

（航空宇宙技術研究所と共同研究）、図19に示すように、放射率は、温度の上昇に伴い漸減するものの1073～2073Kの温度範囲において0.87～0.72（完全黒体を1とした場合）の高い放射率が得られた。

### 3. 8 傾斜組成皮膜の形成

熱電子発電素子のエミッタ電極 (Mo) は、2000Kの加熱を要するため、集熱部の TiC 皮膜には結合強化及び耐熱サイクル性の向上等が要求されるが、そのための有効な手法として皮膜組成の傾斜化が考えられる。

そこで、TiC-Mo の組合せより成る傾斜組成皮膜の形成にあたり、両者の溶射条件、付着効率、溶射パターン等皮膜組成の傾斜化に必要な諸条件について検討した後、Mo 基材上に TiC/Mo 系傾斜組成皮膜の形成を試みた。すなわち、TiC 及び Mo の溶射には、それぞれ専用のトーチを用い、各々の溶射条件、粉末送給量、基材送り速度等を制御しつつ皮膜形成を行った。

傾斜皮膜の形成にあたって、表1に示した溶射条件で TiC 及び Mo の付着率を求めた結果、TiC の付着率は32.5%、Mo のそれは77.5%であった。この付着率を基にそれぞれの送給量を段階的に変化させて皮膜厚さが0.4～0.6mmになるよう積層回数を設定して成膜を行った。なお、本実験の前に、一台の溶射トーチで TiC 及び Mo の適正溶射条件を検討したところ、Mo は TiC に比べて融点が高いので、その範囲が比較的広く選択でき、TiC は高作動電流ほど良好な溶融状態が得られることを確認した。

その結果、図14に示すように、Mo から TiC へほぼ連続した遷移組成の傾斜構造皮膜が得られており、この法の適用により任意の成膜が可能であることがわかった。

### 3. 9 皮膜の熱安定性

Mo 基材上に形成した TiC 及び Mo 皮膜（傾斜皮膜、複合皮膜）の熱安定性を調べるために、温度1473K、時間16hと72h、真空中（ $2 \times 10^{-4}$ Pa）での加熱処理を行い、皮膜断面のSEM観察及びEPMAによる成分分析を行った。

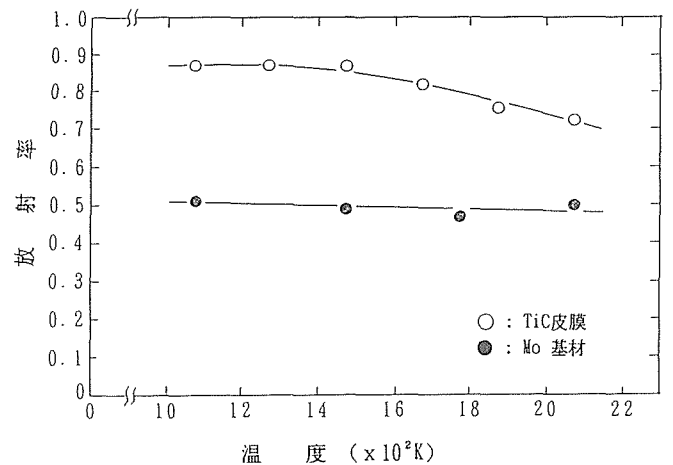


図14 TiC 皮膜及び Mo 基材の放射率と温度の関係

その結果、図15及び図16に示すように、SEM観察において、Mo皮膜は緻密化、均質化されるが、TiC皮膜には加熱あるいは冷却過程で生じたと思われる基材との剥離及び皮膜中に割れが認められる。また、Mo基材とTiCの接合境界部には反応などによる変質相は認められず、良好な密着状態にあることがEPMA分析により確認された。これらのことはまず、TiC皮膜に観察される剥離及び割れの生起要因としては、Mo基材とTiCの熱膨張率の差（前者は $3.7\sim 5.3\times 10^{-6}/\text{K}$ 、後者が $8.0\times 10^{-6}/\text{K}$ ）により、TiC皮膜の変形が抑制され、その際に生じた応力によりMo基材との剥離及びTiC皮膜中に割れが生じたもの推察される。つぎに、Mo基材とTiC皮膜間に反応などによる変質相が見

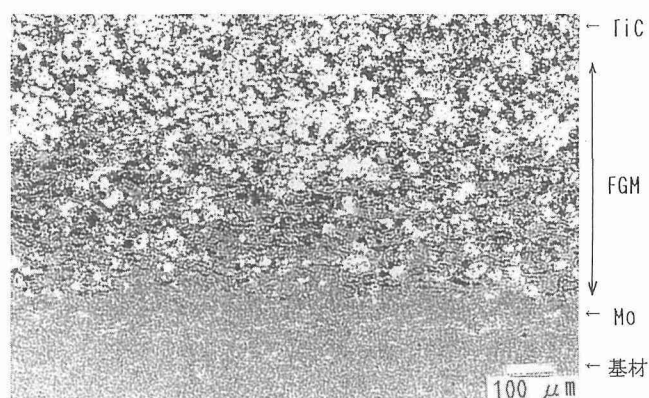


図15 傾斜組成皮膜（FGM）断面の一例

られないのは、MoとTiCはこの実験の温度範囲内では反応するはずであり<sup>17)</sup>、反応しているとすれば、図16に示したMo及びTiCの濃度が低下するはずであるが、両者の濃度低下が見られないこと及び大気中溶射であるため、活性な金属であるMo粒子が基材表面に積層される間に大気中の酸素と反応して酸化膜が形成され、その酸化膜がバリアーとなりMoとTiCの反応が抑制されたためなどによって変質相が生成しなかったものと推察される。

### 3. 10 皮膜の耐熱性

熱電子発電素子のエッミタ電極に相当するMo基材（サイズ：20mmφ×3mm）に形成したTiCとMoから成る傾斜皮膜について、太陽集光装置により加熱試験を行った結果（東北大学、嵐研究室に依頼）、図17に示すように、TiC皮膜表面で $1775\pm 10\text{K}$ 、Mo基材裏面で $1725\pm 10\text{K}$ が得られ、試験後の皮膜表面及び断面を光学顕微鏡及びSEM観察したところ、剥離、割れ等の欠陥は認められず健全であった。また、直径40mmの傾斜皮膜を形成し、黒体伝熱炉による2073Kまでの加熱試験を行った結果（航空宇宙技術研究所構造力学部と共同研究）、剥離、ミクロな割れ等の欠陥も認められず健全であることを確認した。

### 3. 11 皮膜の耐熱サイクル性

直径10mmのTiCとMoから成る傾斜、2層及びTiC皮膜の三種について、大気中で室温～1223Kの加熱、冷却（加熱速度、冷却速度いずれも100K/s）を5回繰返す熱サイクル試験を行った結果、大気中であるため皮膜表面は

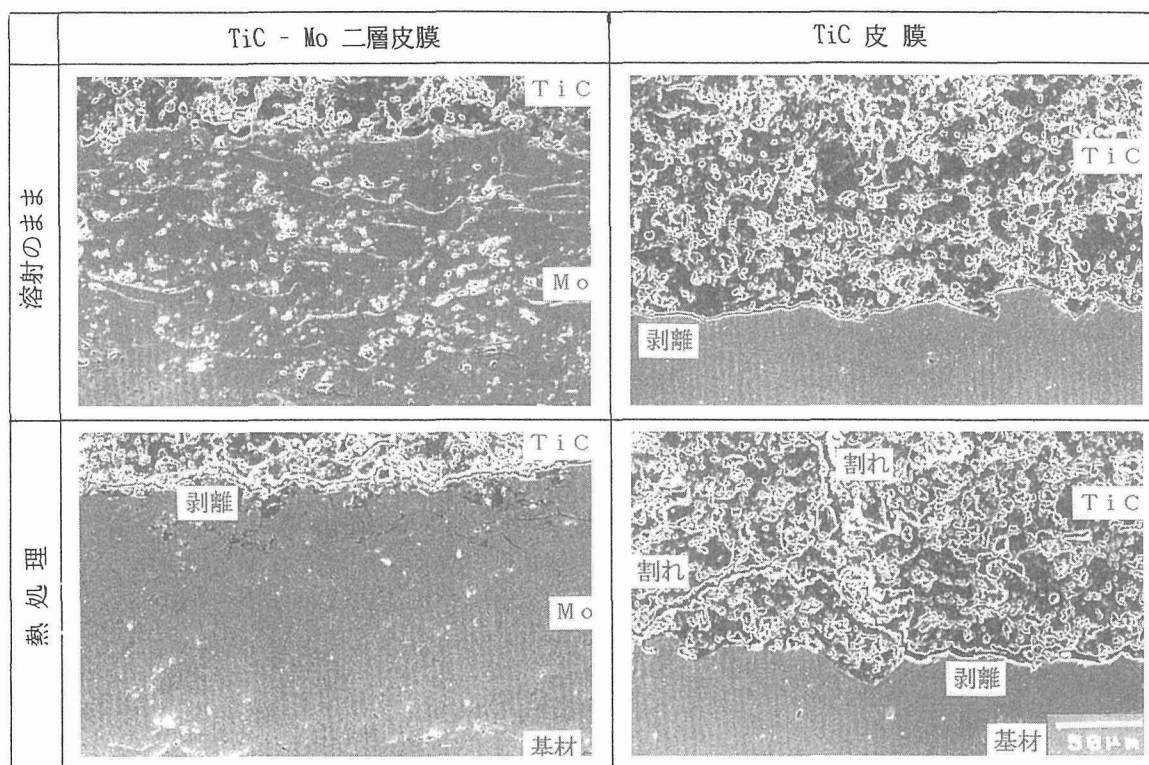


図16 熱処理による皮膜組織の変化

酸化により変色するが、図18に示すように、TiC-Mo 二層皮膜では TiC と Mo 境界部には一部剥離が、TiC 皮膜では TiC と Mo 境界部には剥離、皮膜中には割れが観察されるが、傾斜皮膜にはそれらの欠陥は認められず良好な耐熱サイクル性を有することが判った。これらの結果をまとめて表4に一覧する。

TiC と Mo から成る傾斜皮膜が二層皮膜及び TiC 皮膜に比べて耐熱性、耐熱サイクル性に優れていることは、2層及び TiC 皮膜では TiC が Mo 上に単独に積層している構造であり、上記のごとく TiC と Mo では熱膨張率が異なるため<sup>6),18)</sup>、温度履歴を受けた場合にはその熱膨張率の差によって熱応力が生じ、その熱応力が皮膜の結合力より大となることによって皮膜の破壊に至ったものと推察される。一方、傾斜皮膜は、図14に示すように、積層方向(厚さ方向)に TiC と Mo の混合割合が異なった分散型であり、両者が分散することによって温度履歴を受けて発生した熱応力が緩和され、皮膜の結合力より小となったために基材からの剥離や皮膜中での割れが発生せず健全性が維持されたものと推察される。

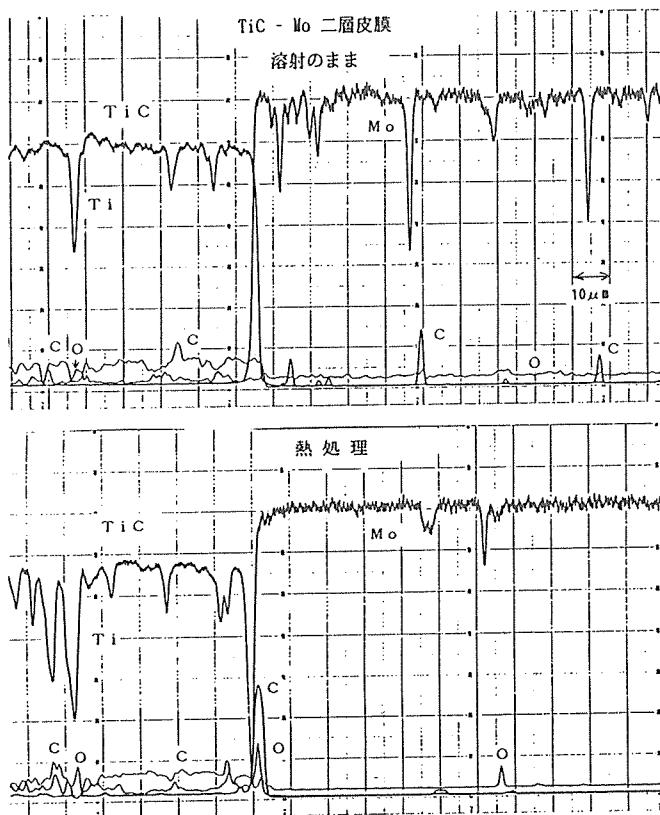


図17 EPMA による成分分析結果

表4 皮膜の耐熱サイクル試験結果

	基材/皮膜間	TiC/Mo 皮膜境界	皮膜表面	評価
FGM 皮膜	健全	健全	健全	○
TiC/Mo 二層皮膜	健全	一部剥離	健全	△
TiC 皮膜	剥離		割れ	×

#### 4 ま と め

(I) 熱電特性測定装置の改良を行い、均質組成をもつ PbTe と PbTe-SnTe 固溶体及び異なる電子濃度の3段階的傾斜構造 PbTe を作製し、熱電特性を測定した。その結果、熱電材料の測定では、ペルチェ効果の影響によって思わぬ誤差をとまなうので、この誤差を取り除く高速・高分解能の熱電特性測定装置を開発した。P 型 PbTe の熱電能、ホール係数及び比抵抗の温度変化を精密に測定し、電子伝導機構の解明により電子伝導が支配的であることを明らかにした。また、P 型 PbTe の一方向性凝固とホットプレス焼結体の熱電特性を比較検討し、室温以上の温度領域では熱電性能が変化しないことを見いだした。PbTe-SnTe 固溶体は25mol % SnTe において格子の熱伝導率が50%低くなり、Zの向上が期待できることを見いだした。さらに、特殊形状の石英アンプルによると一方向性凝固法で電子濃度が $2.13 \times 10^{25}/\text{m}^3$ から1桁連続的に変化した n 型 PbTe 傾斜熱電材料を創製した。電子濃度 $0.82 \times 10^{25}/\text{m}^3$ の材料は410Kにおいて従来のものより約140%大きい  $Z = 2.1 \times 10^{-3}/\text{K}$  に達することを見いだした。キャリア濃度が段階的に異なる n 型 PbTe の FGM の有効な最大出力は温度差486Kにおいて均一組成のものより11%以上大きい  $253 \text{ W m}^{-2}$  になることを実証した。

(II) 熱電子発電器の高性能化のために、高効率集熱傾斜構造の形成を目指して、プラズマ溶射技術を応用し、熱吸収性の高い材料の皮膜を形成することにより、高効率、高

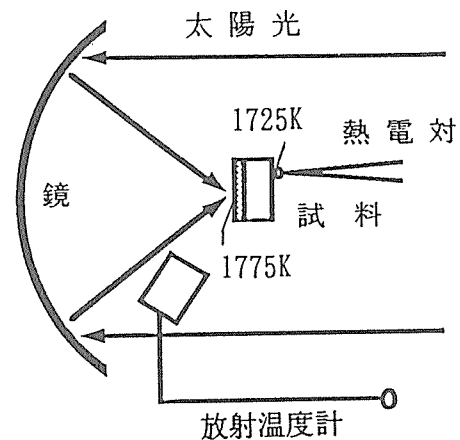


図18 太陽集光加熱によるエミッタ電極の測温結果 (東北大学嵐研究室に依頼)

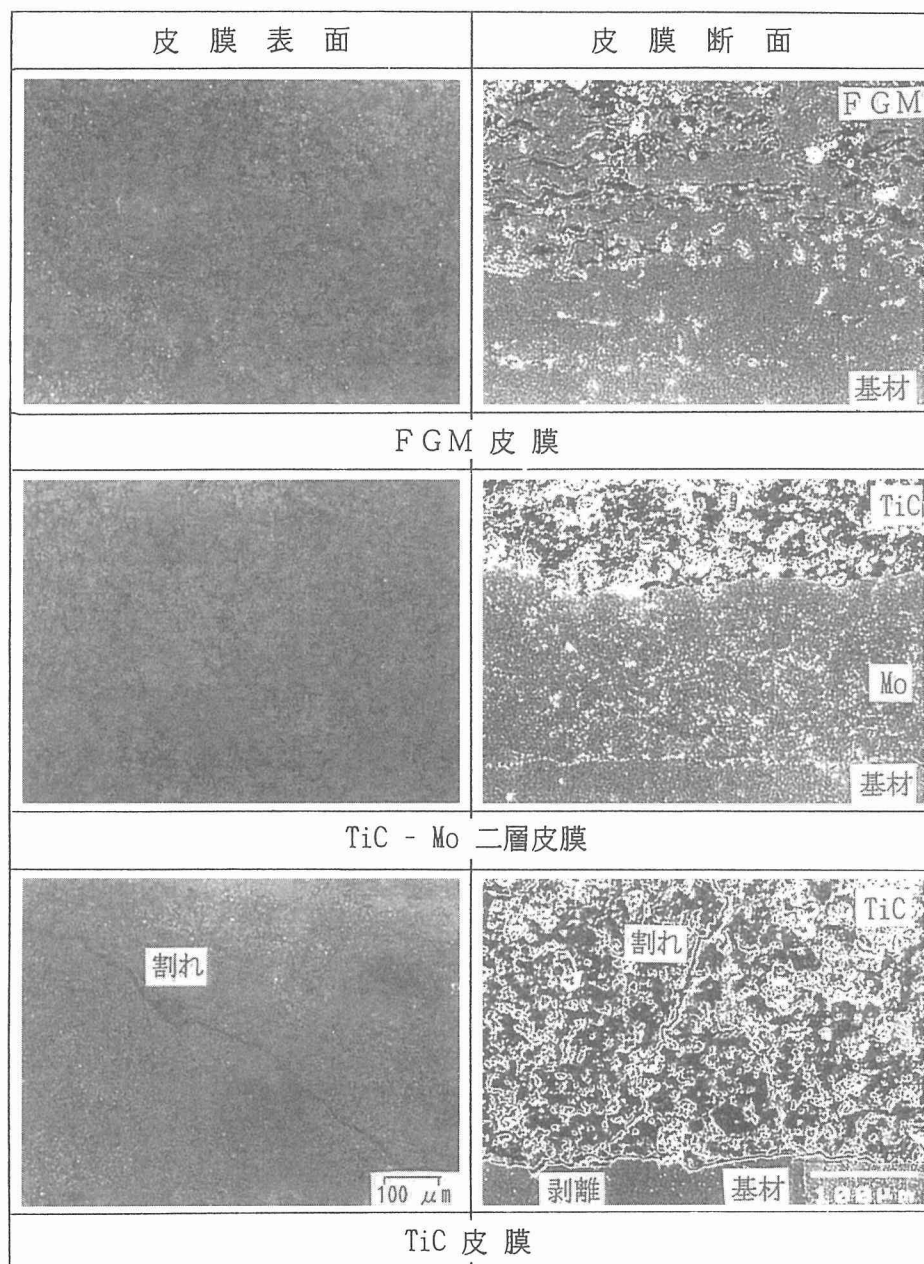


図19 熱サイクル試験後の皮膜の状態

能率の集熱構造を形成するための基盤技術を確立することを目指して、溶射材料に TiC と Mo 粉末を選定し、それぞれを独立に溶射制御しつつ傾斜構造の成膜性の検討を行い、TiC から Mo へとほぼ連続した傾斜構造皮膜の形成が可能であることを確認した。また、得られた皮膜について、エネルギー吸収性、熱安定性、耐熱性及び耐熱サイクル性等を調べた結果、TiC 皮膜は高いエネルギー吸収性を示すこと、TiC と Mo 間の反応は認められないこと、傾斜構造皮膜は TiC/Mo<sup>2</sup>層皮膜に比べて耐熱性及び耐熱サイクル性に優れていることなどを明らかにし、プラズマ溶射法による TiC と Mo から成る皮膜の傾斜化は、集熱傾斜構造の高性能化に有用であることを明らかにした。

## 参 考 文 献

- 1) Niino, M. and Chen, L.: Proc. 12th Int'l. Conf. Thermoelectrics, Yokohama, Japan, (1993), 527.
- 2) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, 日刊工業新聞社(1988).
- 3) 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫, 今井義雄: 傾斜機能材料論文集 (FGM'94), 機能材料研究会, (1994), 189.
- 4) 今井義雄, 西田勲夫: 熱電変換シンポジウム論文集, (1995), 36.
- 5) 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 熱電変換シンポジウム論文集, (1995), 40.
- 6) 日本材料科学会編: “極限状態と材料”, 裳華房(1987),



- p.134.
- 7) Lovett, D.R.: "Semimetals & Narrow Bandgap Semiconductors", Pion Ltd. (1977).
  - 8) 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫, 今井義雄: 傾斜機能材料論文集(FGM '94), 傾斜機能材料研究会(1994), 189.
  - 9) Nishida, I.A.: Proc. ENCEOM 95, Sendai, January (1995), p.1.
  - 10) 寺木潤一, 平野徹: 傾斜機能材料論文集(FGM '94), 傾斜機能材料研究会(1994), 133.
  - 11) 高橋一寿, 増田忠, 持丸敏昭, 野口照夫: 傾斜機能材料論文集(FGM'95), 傾斜機能材料研究会(1995), 123.
  - 12) Putley, E.H.: Proc. Phys. London, 68 (1954), 22.
  - 13) 西田勲夫: FGM ニュース (傾斜機能材料研究会・会報), 5, No.30 (1996), 16.
  - 14) Kaibe, H.T., Yoneda, S., Okumura, T., Shimazaki, Y., Imai, Y., Nishida, I.A. and Shiota, I.: J. Advanced Science, 7 (1995), 157.
  - 15) Brebrick, R.F. and Allgaier, R.S.: J. Chem. Phys., 32 (1960), 1826.
  - 16) 真空ハンドブック, 株式会社アルバック・コーポレートセンタ(1989), p.133.
  - 17) Moffatt, W.G.: "Handbook of Naryphase Diagrams", (1978), p.1640.
  - 18) 東京天文台編纂: 理科年表, 物49 (463), (1985).
- 研 究 発 表**
- <口 頭>
- 1) TiC 溶射皮膜の熱吸収性, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 傾斜機能研究合同分科会, 1994, 12.
  - 2) TiC 系傾斜皮膜の形成, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 傾斜機能研究合同分科会, 1994, 12.
  - 3) 溶射による TiC-Mo 系傾斜構造の形成, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 傾斜機能研究合同分科会, 1995, 3.
  - 4) TiC/Mo 系傾斜組成皮膜の熱安定性, 傾斜機能研究合同分科会, 1995, 7.
  - 5) TiC/Mo 系傾斜組成皮膜の耐熱性, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 傾斜機能研究合同分科会, 1995, 7.
  - 6) TiC/Mo 系傾斜組成皮膜の耐熱サイクル性, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 傾斜機能研究合同分科会, 1995, 10.
  - 7) Mo/TiC 傾斜組成皮膜の形成と皮膜の性質, 北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 第 8 回傾斜機能材料シンポジウム, 1996, 10.
- <誌 上>
- 1) 引き上げ法によるキャリア濃度傾斜化  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  単結晶の熱電特性, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993), 131.
  - 2) n 型  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  焼結体の熱電特性, 中村和史, 森川謙二, 大和田仁, 三浦啓一, 小川賢治, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993), 135.
  - 3)  $\text{Mg}_2\text{Sn-Mg}_2\text{Ge}$  系固溶半導体の作成と熱電特性, 野田泰稔, 須藤智規, 西田勲夫, 増本剛, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993), 141.
  - 4) Mn と Al を添加した高出力 p 型  $\text{FeSi}_2$  熱電材料, 鶴田滋樹, 岡林真, 天野隆, 西田勲夫, 第 6 回傾斜機能材料シンポジウム論文集, (1993), 157.
  - 5)  $\beta\text{-FeSi}_2$  と Si の複合構造をもつ熱電材料, 天野隆, 鶴田滋樹, 岡林真, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993), 163.
  - 6) Al 添加  $\text{FeSi}_2$  の電子伝導機構, 篠原嘉一, 今井義雄, 塩田一路, 岡本昌明, 西田勲夫, 第6回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1993), 169.
  - 7)  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系単結晶の熱電的異方性のキャリア密度依存性, 島崎芳樹, 海部宏昌, 西田勲夫, 篠原嘉一, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994), 165.
  - 8) n 型  $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  焼結体の熱電冷却特性, 中村和史, 大和田仁, 三浦啓一, 西田勲夫, 桑折仁, 塩田一路, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994), 171.
  - 9) 結晶方位分布に基づく  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系焼結材料の熱電特性の異方性解析, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994), 177.
  - 10)  $\text{PbSnTe}$  系化合物の結晶育成と熱電特性, 島崎芳樹, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 今井義雄, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994), 183.
  - 11) 低温における  $\text{PbTe}$  の電気抵抗温度依存性, 佐藤浩三, 塩田一路, 西田勲夫: "第 7 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994), 189.
  - 12)  $\text{CrSi}_2$  単結晶の熱電特性の異方性, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫, 第 7 回傾斜機能材料シンポジウム論文集(1994), 229.
  - 13)  $\text{CrSi}_2$  単結晶の熱電能の異方性, 大杉功, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫: "日本金属学会誌, 58(1994), 985.
  - 14) p 型  $\text{PbTe}$  の作製と電気的性質, 折橋正樹, 野田泰稔, 西田勲夫, J. Advanced Science, 7(1995), 153.
  - 15)  $\text{PbSnTe}$  系化合物半導体溶製材および焼結材料の熱電特性, 海部宏昌, 米田征司, 奥村次徳, 島崎芳樹, 今井義雄, 西田勲夫, 塩田一, J. Advanced Science, 7(1995), 157.
  - 16)  $\text{FeSi}_2$  熱電半導体の製法とその熱電特性, 小島勉, 坂田亮, 西田勲夫: J. Advanced Science, 7(1995), 168.
  - 17) Al 添加  $\text{FeSi}_2$  の半導体的性質と熱電特性, 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫: "電気学会論文誌, 116-A (1996), 212.
  - 18) n 形  $\text{PbTe}$  の作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫, 電気学会論文誌, 116-A (1996), 242.
  - 19) キャリア濃度傾斜構造をもつ  $\text{Pb}_2\text{Te}_3$  系単結晶の育成とその熱電特性の評価, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫, 電気学会論文誌, 116-A (1996), 253.
  - 20) Optical Characterization of n-type  $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$  Single Crystals for Thermoelectric Cooling, M. Takaki and I.A. Nishida: "Proc. 12th Int'l. Conf. on Thermoelectrics (ICT), Yokohama, November, (1993), p.20.
  - 21) Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ , K. Nakamura, K. Morikawa, K. Miura, K. Ogawa and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, Novem-



- ber, (1993), p.110.
- 22) Preparation and Thermoelectric Properties of  $Mg_2 Sn_{1-x} Ge_x$ , Y.Noda, T. Sugawa, I.A. Nishida and K. Masumoto, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.142.
- 23) Semiconducting and Thermoelectric Properties Doped with Aluminium, I.Shioda, Y. Isoda, Y. Imai and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.151.
- 24) Thermoelectric Cooling Properties of the  $\pi$ - Thermocouples Consisting of the Sintered  $Bi_2 Te_3$  and  $Sb_2 Te_3$  Based Compounds, H.T. Kaibe, M.Sakata and I.A. Nishida, Proc.12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.165.
- 25) Semiconducting Properties and Thermal Shock Resistance of Boron Doped Iron Disilicide, Y. Isoda, M.A. Okamoto, T. Ohkoshi and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.192.
- 26) Thermoelectric Properties of Mn- and Al-Doped Fe Si2, S.Tokita, T. Amano, M. Okabayashi and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.197.
- 27) Anisotropic Thermoelectric Power of CrSi2 Single Crystal, I.J. Ohsugi T. Kojima, M. Sakata and I.A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.201.
- 28) Preparation and Thermoelectric Properties of  $Mg_2 Si_{1-x} Ge_x$ , Y.Noda, H.Kon, Y.Furukawa, I.A.Nishida and K.Masumoto, Proc.12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.206.
- 29) Preparation of U-Shaped Si-Ge Thermoelectric Elements by Spark Plasma Sintering, T. Mochimaru, K. Takahashi, T.Masuda, Y.Higashiguchi, T.Noguchi and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.262.
- 30) Thermoelectric Film with Composite Structure of  $\beta$ -FeSi2 and Si, T. Amano, S. Tokita, M. Okabayashi and I. A. Nishida, Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p.346.
- 31) Power Generation Test by Si-Ge Thermoelectric Modules, T. Mochimaru, K. Takahashi, T. Masuda, T. Ikeno, Y. Higashiguchi, T. Noguchi and I. A. Nishida: "Proc. 12th ICT, Yokohama, November, (1993), p. 458.
- 32) Evaluation of Anisotropic Thermoelectricity of Sintered  $Bi_2 Te_3$  on the Basis of the Orientation Distribution of Crystallites, I. J. Ohsugi, M. Sakata, M. Yamanashi and I.A. Nishida, J. Appl. Phys., 76(1994), 2235.
- 33) Carrier Gradient Thermoelectric Material of  $Bi_2 Te_{2.85} Se_{0.15}$  Single Crystal Fabricated with Czochralski Technique, H.T. Kaibe, T. Okumura, M.A. Okamoto and I. A. Nishida, Proc. 3rd Int'l. Symposium on Structural and FGMs(FGM'94), (1994), p.639.
- 34) Highly Efficient Thermoelectric Materials in FGM Program, I.A.Nishida, ENECOM95, (1995), p.1.
- 35) 熱電エネルギー変換材料の飛躍的高効率化をめざす, 西田勲夫: ニューセラミックス, No.1, (1994), 49.
- 36) 傾斜構造形成による高効率熱電エネルギー変換材料, 西田勲夫, エネルギー・資源, 16, No.4(1995), 54.
- 37) 金属間化合物半導体 FeSi2の製造法とその熱電特性, 西田勲夫, 鉄と鋼, 81(1995), N454.
- 38) 特性評価技術, 西田勲夫, 熱電変換システム技術総覧, リアライズ社(1995), 29
- 39) 核廃棄物熱利用, 西田勲夫, 熱電変換システム技術総覧, リアライズ社(1995), 132
- 40) 熱電エネルギー変換材料とその応用, 西田勲夫, エネルギー変換懇話会 (DEC) 会報(1995), 47.
- 41) Measurements of Electrical Properties, I. A. Nishida, CRC Handbook of Thermoelectrics, Chap. 15, Ed. D. M. Rowe, CRC Press, London(1995).
- 42) Mo/TiC 傾斜組成皮膜の形成と皮膜の性質」北原繁, 福島孟, 黒田聖治, 1995年度傾斜機能材料論文集, (1995), 167.
- 43) n型  $Bi_2 Te_3$  焼結体の熱電特性に及ぼすドーパントの影響, 安倍のぞみ, 桑折仁, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995), 89.
- 44) 傾斜構造を有する  $Bi_2 Te_3$  系焼結体の熱電特性, 桑折仁, 佐藤浩三, 安倍のぞみ, 鈴木俊之, 塩田一路, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995), 95.
- 45) 中温領域熱電材料の高性能化とキャリア濃度 FGM: 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, 海部宏昌, 佐藤浩三, 桑折仁, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995), 101.
- 46) PbSnTe 系化合物の熱電特性, 米田征司, 海部宏昌, 奥村次徳, 今井義雄, 西田勲夫, 佐藤浩三, 塩田一路: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995), 107.
- 47) P形 PbTe の作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995), 113.
- 48) n-PbTe の合成と熱電特性, 腰越美瑛, 佐藤浩三, 塩田一路, 今井義雄, 西田勲夫: 傾斜機能材料シンポジウム論文集<FGM'95>, (1995), 117.
- 49) エネルギー変換材料としての傾斜機能材料, 西田勲夫: 材料技術, 14(1996), 203.

# 鉄系合金におけるマルテンサイト及びベイナイト変態に及ぼす強磁界の影響に関する研究

基盤研究  
機能特性研究部  
大塚秀幸  
平成7年度

## 要 約

Fe-27Ni-0.8C(重量%)合金を用いて4.2Kで強磁界と引張り応力をそれぞれ単独でまたは両方作用させた時のマルテンサイト変態挙動について調べた。まず4.2Kにおいて変態を起こすのに必要な磁界及び応力の大きさを実験により求めた。このときに得られる余分な変態駆動力の大きさを熱力学的な計算により求めたが、磁界と応力を作用させたそれぞれの場合について良く一致した。また、磁界と応力の両方を作用させる場合、マルテンサイトの核生成場所の密度に及ぼす両者の効果が異なるため、作用させる順序を代えたと生成するマルテンサイトの量は大きく異なり、先に応力を作用させた場合の方が大きい。

## 1 緒 言

マルテンサイト変態に強磁界と応力を同時に作用させたときの効果についての報告は極めて少ない。また磁界と応力それぞれがマルテンサイト変態開始温度及びマルテンサイトの核生成場所の密度に及ぼす影響が異なるため、磁界と応力による熱力学的な変態駆動力の大きさの合計は同じでも磁場と応力を作用させる順番を変化させると現れる影響も異なってくる可能性がある。そこで我々はマルテンサイト変態開始温度に及ぼす強磁界の影響を熱力学的に計算して実験結果と比較すると共に、引張り応力の影響及び磁界と応力を同時に作用させた場合の変態挙動も調べた。ベイナイト変態に関しては強磁界中でベイナイト変態させるための装置を作製するに留まり、磁界の影響そのものについての実験は今後行う予定である。以下、マルテンサイト変態に及ぼす強磁界の影響について述べる。

## 2 実験方法

用いた合金はFe-27Ni-0.8C(重量%)で、4.2Kまで冷却するだけでは変態しない。しかしながら77Kで応力を加えると応力誘起によりマルテンサイト変態するとともに試験片は変形し、これを加熱していくと750Kまで加熱することにより試験片の形状は元へ戻るといった形状記憶効果を示す<sup>1)</sup>。まず、真空溶解により45×45×70mmの大きさに3kgのインゴットを作製した。これを熱間鍛造及び熱間圧延により20mm厚さの板材にし、3×3×20mmの平行部をもつ引張り試験片を作製した。これらの試験片を真空封入し、1473Kで3.6ks溶体化処理したのち素速く塩水の中で封入カプセルを割ることにより急冷した。試験片の表面の脱炭層を取り除くためフッ酸溶液により0.1mm化学研磨した。これらの試験片を用い、4.2Kで動作する13T級超電導マグネット中で最大引張り荷重1tの引張り試験が行える

装置を作製し、以下の4種類の試験をいずれも4.2Kにおいて行った。(1)10Tの磁場を印加する、(2)220MPaの引張り応力を負荷する、(3)10Tの磁場を印加してから220MPaの応力を負荷する、(4)220MPaの引張り応力を負荷してから10Tの磁場を印加する。ここで220MPaの応力はFe-27Ni-0.8C合金の4.2Kにおける引張り強度の1/3の値である。これら(2)～(4)の試験の際の荷重－伸び曲線を測定した。

## 3 結果及び考察

本実験で用いた合金は4.2Kまで冷却しただけでは変態が起こらないことから4.2Kで変態させるにはさらに余分な変態駆動力を与えなくてはならない。この余分な駆動力は磁場または応力を作用させることにより与えられる。その駆動力の大きさを求めてみる。

### 3. 1 磁場の影響の熱力学的評価

マルテンサイト変態に伴ってできる試験片の表面起伏を観察することにより、Fe-27Ni-0.8Cの場合は約8Tで磁場誘起変態が起こることが分かった。磁場印加により与えられる駆動力は静磁エネルギー、高磁場帯磁率ならびに強制体積磁歪によるエネルギーの三つの項で表せる<sup>2)</sup>。ただし強制体積磁歪はインバー合金の場合にその寄与が大きく、本研究におけるFe-27Ni-0.8Cの場合には無視できる。以下に、静磁エネルギーと高磁場帯磁率によるエネルギーを計算により求めてみる。

#### 3. 1. 1 静磁エネルギー

これはZeemanエネルギーとも呼ばれ、マルテンサイトとオーステナイトの自発磁化の違いに起因し、  
静磁エネルギー $= -\Delta M \cdot H$  (1)  
と表せる。ここで、 $\Delta M$ はマルテンサイトとオーステナイトの磁気モーメントの差、 $H$ は印加磁場の強さである。このエネルギーを求めるにはキュリー点と磁気モーメントの

組成依存性を求めなくてはならない。Fe-Ni-C のように置換型と侵入型の両方の元素を含む合金では熱力学的特性は副格子モデルにより記述できる<sup>3)</sup>。第一副格子は置換型の Fe と Ni により、第二副格子は侵入型の C と点格子欠陥 (Va) により占められる。均一組成は (Fe, Ni)<sub>p</sub>(C, Va)<sub>q</sub> と表せ、bcc では p=1, q=3 で、fcc では p=q=1 である。このモデルでは、合金組成を副格子の占有率で表すと便利で、それらは通常の原子分率と以下のような関係がある。

$$Y_{Ni} = X_{Ni} / (1 - X_C) \quad (2a)$$

$$Y_{Fe} = 1 - Y_{Ni} \quad (2b)$$

$$Y_C = (p/q) \{X_C / (1 - X_C)\} \quad (2c)$$

$$Y_{Va} = 1 - Y_C \quad (2d)$$

ここで、 $X_{Fe}$ ,  $X_{Ni}$  はそれぞれ Fe と Ni の原子分率、 $Y_{Ni}$ ,  $Y_{Fe}$ ,  $Y_C$ ,  $Y_{Va}$  はそれぞれ Fe, Ni, C 及び点格子欠陥の副格子占有率である。また、Fe-Ni-C 合金のキュリー点  $T_c$  及び磁気モーメント  $M$  (ボーア磁子で表示) の組成依存性は以下のように表せる。

$$M_\alpha = 2.22Y_{Fe}Y_C + 0.85Y_{Ni}Y_C + 2.22Y_{Fe}Y_{Va} + 0.85Y_{Ni}Y_{Va} + Y_{Fe}Y_{Ni}Y_{Va} [0.073 + 2.451(Y_{Fe} - Y_{Ni})] \quad (3a)$$

$$T_c^\alpha = 1043Y_{Fe}Y_C + 575Y_{Ni}Y_C + 1043Y_{Fe}Y_{Va} + 575Y_{Ni}Y_{Va} \quad (3b)$$

$$M^\gamma = -2.1Y_{Fe}Y_C + 0.52Y_{Ni}Y_C - 2.1Y_{Fe}Y_{Va} + 0.52Y_{Ni}Y_{Va} + Y_{Fe}Y_{Ni}Y_{Va} [10.08 + 9.12(Y_{Fe} - Y_{Ni}) - 0.34(Y_{Fe} - Y_{Ni})^2 - 18.92(Y_{Fe} - Y_{Ni})^3 - 14.23(Y_{Fe} - Y_{Ni})^4] \quad (3c)$$

$$T_c^\gamma = -201Y_{Fe}Y_C + 633Y_{Ni}Y_C - 201Y_{Fe}Y_{Va} + 633Y_{Ni}Y_{Va} - 1140.3Y_{Fe}Y_{Ni}Y_C + Y_{Fe}Y_{Ni}Y_{Va} [2260.74 - 923.26(Y_{Fe} - Y_{Ni}) - 1280.36(Y_{Fe} - Y_{Ni})^2] \quad (3d)$$

ここで、 $\alpha$  と  $\gamma$  はそれぞれマルテンサイトとオーステナイトを表す。上の式 (3a) ~ (3d) における定数は数多くの実験データを最小二乗法により最適化したものを代入して絶対 0 度におけるキュリー点と磁気モーメントを計算した結果を表 1 に示す。ただし、マルテンサイトのキュリー点及び磁気モーメントは BCC 相のそれに等しい、すなわち C による正方晶性の影響は無視した。また、我々の実験は 4.2K において行ったが、これはオーステナイトとマルテンサイトのキュリー温度に比べはるかに低い温度なので絶対 0 度

表 1 キュリー点及び絶対温度における磁気モーメント

Alloy	Austenite	Martensite	$\Delta M(0)$
Fe-27Ni-0.8C	$T_c = 295K$ $M(0) = 0.7449$	$T_c = 290.2K$ $M(0) = 2.0969$	1.3520

表 2 静磁エネルギーの計算値

Alloy	Difference in magnetic moment $\Delta M(0)$	Applied Martensite field (H)	$\Delta M(0) \cdot H$ (in $\frac{J}{mol}$ )
Fe-27Ni-0.8C $\mu B$	1.3520	8T	58.0

における値を用いることにする。以上の結果、静磁エネルギーは表 2 のように求まる。

### 3. 1. 2 高磁場帯磁率によるエネルギー

高磁場帯磁率によるエネルギー =  $(1/2) \chi_{HT} \cdot H^2$   
 $= (1/2) \{M_{\gamma, T}(H) - M_{\gamma, T}(0)\} \cdot H \quad (4)$   
と表せる。ここで  $\chi_{HT}$  は温度  $T$  におけるオーステナイトの高磁場帯磁率、 $M_{\gamma, T}(H)$  と  $M_{\gamma, T}(0)$  はそれぞれ磁場  $H$ , 磁場 0 の場合のオーステナイトの高磁場帯磁率である。 $M_{\gamma, T}(H)$  と  $M_{\gamma, T}(0)$  は 4.2K において VSM を用いて 7.5T まで磁場を印加した (この磁場の強さではマルテンサイト変態は起こらない) 場合の磁化曲線のデータから求め、表 3 のように得られる。以上の結果、Fe-27Ni-0.8C に 8T 印加することによって得られる変態の駆動力は 43.5 (J/mol) となる。

表 3 高磁場帯磁率によるエネルギーの計算

Alloy	$M_{\gamma, T}(H)$ (Bohr magneton)	HFS (J/mol)
Fe-27Ni-0.8C	1.4577	8.1

### 3. 2 応力の影響の熱力学的評価

一軸引張り応力を負荷することにより  $M_s$  点が上昇することは多くの研究者によって確かめられている。その代表的な研究に Patel と Cohen によるものがある<sup>4)</sup>が、それによると応力により与えられる余分な変態駆動力を見積もるモデルを提案したが、これによればその駆動力は応力レベルの一次関数で表せる。しかしながら最近 random orientation model<sup>5)</sup>を用いた解析によると有効な駆動力は応力の一次関数ではなく Patel と Cohen らのモデルによる計算より小さい値になる。random orientation model を用いると応力による駆動力  $\Delta G^\sigma$  は以下のように表せる。

$$-\Delta G^\sigma \text{ (J/mol)} = 0.7183\sigma - 185.3 \{1 - \exp[-3.043 \times 10^{-3}\sigma]\} + (\Delta V/V) \sigma_h \quad (6)$$

ここで  $\sigma$  は有効応力、 $\sigma_h$  は一軸引張り応力の静水圧項で  $(1/3)\sigma$  に等しい。 $\sigma$  の一般式は

$$\sigma = (1/2) [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)]^{1/2} \quad (7)$$

と表せ、一軸引張り応力の場合  $\sigma_y = \sigma_z = \tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$  であるから結局  $\sigma$  は試験片に負荷された応力を代入すればよい。引張り応力を負荷した場合のマルテンサイト変態誘起応力は Fe-27Ni-0.8C で 168MPa であるから式 (6) から応力負荷により与えられる余分な変態駆動力は 47.5 (J/mol) (ただし  $\Delta V/V = 0.04$  とした) となり、3.1.2 で求めた磁場印加による駆動力と良く一致する。

### 3. 3 磁場と応力の重畳効果

図 1 は荷重一伸び曲線を示しており、いずれも 4.2K において、(a) は引張り応力のみ負荷した場合、(b) は 10T の

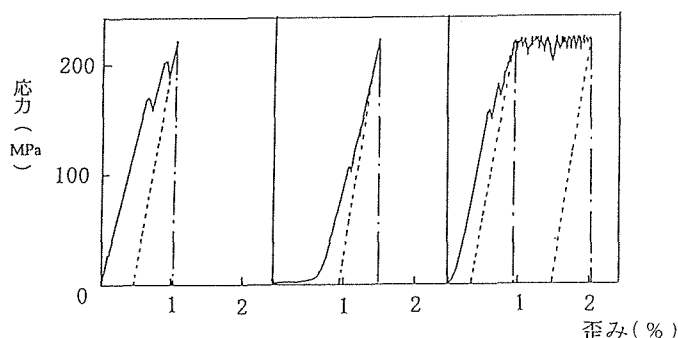


図1 4.2Kにおける荷重-伸び曲線。(a)磁界0で220MPaの応力負荷, (b)10Tの磁界中で220MPaの応力負荷, (c)220MPaの一定応力下で10Tの磁界印加

一定磁場中で応力を負荷した場合, (c)は220MPaの一定応力下で磁場を印加した場合を示す。(a)では応力誘起によるマルテンサイト変態に伴うセレーションが観察される。(b)でも同様なセレーションが観察されるが, 最初は極めて低い応力レベルで変態が進行することが分かる。これは磁場印加により余分な変態駆動力が与えられているため, マルテンサイト核の発生が容易になり, 磁場を印加しない場合より低い応力レベルで変態は進行するためと考えられる。(c)の左半分の曲線は磁場を印加せずに応力を220MPaまで増加させた時の荷重-伸び曲線であり, 右半分は応力をそのまま220MPaで一定に保ったまま磁場を10Tまで増加させた時の荷重-伸び曲線である。右半分に見られるセレーションは, マルテンサイト変態に伴い応力が緩和され応力レベルが低下するが機械的に応力を一定に保とうとして再び応力レベルが上昇する, ということを繰り返すためにできるものである。(b)と(c)を比較して分かるように, 伸びの量は(c)の場合の方が大きい。磁場印加と応力負荷により与えられる余分な駆動力の総量は両者で等しいのにも関わらず伸び, すなわち生成するマルテンサイトの量に大きな違いがでる。これは磁場と応力のマルテンサイトの核生成に対する影響の違いを反映している。すなわち, 応力負荷によりマルテンサイトの核生成場所は大きく増大するのに対し, 磁場印加の場合は個々のマルテンサイトの核生成場所における核生成は容易になるが, 核生成場所の密度そのものはそれほど増加しないため, (C)のように先に応力を負荷する場合の方がより多くのマルテンサイトの核生成場所が導入され, 最終的に生成するマルテンサイトの量も大きくなるのである。

#### 4 結 言

Fe-27Ni-0.8C(重量%)合金を用いて4.2Kで強磁界と引張り応力をそれぞれ単独または両方作用させた時のマルテンサイト変態挙動について調べた。得られた主な結果は次の通りである。

(1)4.2Kにおいて変態を起こすのに必要な磁界及び応力の大きさを実験により求めた。このときに得られる余分な変態駆動力の大きさを熱力学的な計算により求めたが, 磁界と応力を作用させたそれぞれの場合について良く一致した。

(2)磁界と応力の両方を作用させる場合, マルテンサイトの核生成に及ぼす両者の効果が異なるため, 作用させる順序を代えると生成するマルテンサイトの量は大きく異なり, 先に応力を作用させた場合の方が大きい。

#### 参 考 文 献

- 1) S.Kajiwara and T.Kikuchi:Acta metall. mater.,38(1990), 847.
- 2) 掛下知行, 山岸昭雄, 遠藤将一:日本金属学会報, 32(1993), 591.
- 3) M.Hillert and L.I.Staffansson:Acta Chem. Scand., 24(1970), 3618.
- 4) J.R.Patel and M.Cohen:Acta Metall., 1(1953), 531.
- 5) G.B.Olson, K.Tsuzaki and M.Cohen:in Turnbull Symposium:Phase Transitions in Condensed Systems, Materials Research Society, Pittsburgh, PA(1987), 129.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Micro-structure at Low Temperature in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, 1995 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A. 1995.11.
- 2) Fe-Ni-C 合金における低温でのマルテンサイト変態挙動及び変態組織に及ぼす強磁場と応力の影響, 大塚秀幸, 長井寿, 梶原節夫, 北口仁, 上原満, 日本鉄鋼協会, 1995.11.
- 3) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation at Low Temperature in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, JIM'95 Fall Annual Meeting in Hawaii, 1995.12.
- 4) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Micro-structure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, International Workshop on High Magnetic Fields, National High Magnetic Field Laboratory, Florida, U.S.A. 1996.2.
- 5) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Micro-structure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, 第16回国際低温工学会議, 小倉, 1996.5.
- 6) Fe-Ni-C 合金におけるマルテンサイト変態に及ぼす強磁場と応力の影響, 大塚秀幸, 安達和彦, 由利哲美, 日本金属学会, 1996.9.

- 7) Kinetics of Thermoelastic Martensitic Transformations, H.Ohtsuka, K.Takashima, A.McGeorge and G.B.Olson, 1997 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A.1996.12.
  - 8) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformations in Fe-based Alloys, H.Ohtsuka and G.Ghosh, 1997 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A., 1996.12.
- (誌上)
- 1) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Micro-structure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K. Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, Materials Trans. JIM, 37(1996), 1044.
  - 2) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Micro-structure at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K. Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 398(1996)519.
  - 3) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, Proc. of International Workshop on High Magnetic Fields, Florida (1996). to be published.
  - 4) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Micro-structure at in Fe-Ni-C Shape Memory Alloys, H.Ohtsuka, K.Nagai, S.Kajiwara, H.Kitaguchi and M.Uehara, Proc. of ICEC, Kokura (1996). to be published.
  - 5) Kinetics of Thermoelastic Martensitic Transformations, H.Ohtsuka, K.Takashima, A.McGeorge and G.B.Olson, Proc.of 1997 MRS Fall Meeting, Boston, to be published.
  - 6) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformations in Fe-based Alloys, H.Ohtsuka and G.Ghosh, Proc. of 1997 MRS Fall Meeting, Boston, to be published.
  - 7) 核生成に及ぼす磁場の影響, 大塚秀幸, 日本結晶学会誌, 24巻1号(1997)2.

# 中高温域における脆性材料の疲労挙動に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

河部義邦\*1, 崔 乾\*2, 堀部 進\*3, 高倉英樹

平成4年度～平成7年度

## 要 約

セラミックスは次世代耐熱材料として期待されている。セラミックスの実用化のためには高温における繰返し疲労損傷に関する理解が不可欠であると考えられるが、高温疲労についてはほとんど知られていない。本研究では高温疲労評価法を確立するとともに窒化珪素、アルミナ、マグネシア等のセラミックスを対象に高温疲労挙動を調べた。高温疲労評価法として貫通き裂材を用いた疲労寿命法が有効である。繰返し疲労損傷は温度の増加によって小さくなり、ある温度以上では認められない。そのような結果を踏まえ、さらに常温での実験を加え、繰返し疲労機構について検討した。

## 1 結 言

従来の耐熱合金の使用限界を越えた高温領域ではセラミックスを構造材料として使用せざるを得ないが、機械的性質に関する理解は十分ではない。特に機械構造物で常に問題となる繰返し荷重下の疲労損傷については不明な点が多い。常温での疲労に関しては最近ようやく2, 3の定性的解釈が提示される段階に至ったが、高温疲労に関しては報告そのものが少なく、特に中高温領域に関しては研究の例がない。従って、材料学的観点からの損傷過程の基本的理解が緊急課題と考えられる。そこで本研究では、高温における脆性材料の繰返し疲労挙動を調べるとともに、常温でのR曲線挙動、繰返し疲労き裂進展挙動に及ぼす破壊靱性及びき裂閉口の影響、変動荷重下における疲労き裂進展挙動等を調べ、繰返し疲労機構の解明を図った。

## 2 実験方法

本研究では窒化珪素系セラミックス ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )、アルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、マグネシア ( $\text{MgO}$ ) を用い、常温から1200℃までの温度領域における疲労特性を調べた。疲労試験前に各試験片に予き裂をBI法によって導入した。疲労試験は外部スパン30mm、内部スパン10mmの4点曲げ方式で、周波数20Hzの正弦波で行った。用いた試験機は電気油圧サーボ疲労試験機である。応力拡大係数Kは次式から求めた。

$$K = Y \frac{3P(L_1 - L_2)}{2BW^2} a^{1/2} \quad (1)$$

ここで、

$Y = 1.99 - 2.47\alpha + 12.97\alpha^2 - 23.17\alpha^3 + 24.80\alpha^4$ , Pは荷重,  $L_1$ は外部スパン,  $L_2$ は内部スパン, aはき裂長さ, Wは試験片板厚, Bは試験片板幅,  $\alpha = a/W$ である。き裂長さは試験を中断し、試験片を試験機から取り出し、光学顕微鏡によって両表面き裂を測定し、その平均値とした。高温での表面酸化で表面き裂測定が困難なセラミックスの場合には、寿命試験法によって疲労挙動を調べた。

R曲線挙動はISB (indentation strength in bending) 法によって求めた<sup>1),2)</sup>。ビッカース圧子押し込みによるメディアークラックを有する材料の外部応力  $\sigma$  に対するき裂進展抵抗を示す応力拡大係数  $K_R$  は次のように与えられる。

$$K_R = \Psi \sigma c^{1/2} + \chi P c^{-3/2} \quad (2)$$

ここで、 $\Psi$  と  $\chi$  は定数, cはき裂長さ, Pはビッカース圧子押し込み荷重である。また、一般に  $K_R$  はcの関数として、次のように与えられる。

$$K_R = A c^n \quad (3)$$

ここでAは定数,  $0 \leq n \leq 0.5$ である。(2)と(3)式から

$$\sigma_f = \beta P^{(2n-1)/(2n+3)} \quad (4)$$

ここで、 $\sigma_f$ は破断応力、

$$\beta = \{A(2n+3)/(4\Psi)\} \{4\chi/[A(1-2n)]\}^{(2n-1)/(2n+3)}$$

である。(4)式から、 $\sigma_f$ とPの関係がわかると指数n値が求められる。ここで、n値が大きくなるほど強いR曲線依存性を、0に近づくほど弱いR曲線依存性を示すことになる。 $\sigma_f$ とPの関係を求めるため、ビッカース圧子押し込み荷重Pを49Nから490Nまで変化させた。破断応力は外部スパン20mm、内部スパン10mmの4点曲げ方式によって求めた。き裂閉口挙動は除荷単性コンプライアンス法で求めた。

\*1, 現在：千葉工業大学

\*2, 現在：NKK 総合材料技術研究所

\*3, 客員研究官, 早稲田大学理工学部材料工学科

### 3 中高温における脆性材料の繰返し疲労挙動

#### 3. 1. 貫通き裂材の疲労寿命によるき裂進展挙動の評価

常温での疲労き裂進展挙動を調べる際、き裂長さの測定法としてき裂先端付近に電気が通る金属薄膜を付着して繰返し荷重下での電気抵抗の変化を測定し、それをき裂長さに置き換える間接測定法やき裂長さを光学顕微鏡によって直接測定する直接測定法が主に用いられる。しかし、高温の場合、間接測定法の適用は困難であり、直接測定法は一応適用できるが、セラミックスによっては高温で表面酸化が起こり、き裂長さの測定が容易ではない場合が多い。さらに加熱・冷却の繰返しによる熱疲労が起こる可能性もある。従って、高温疲労特性評価方法の確立が緊急課題と考えられる。もし疲労寿命試験によってき裂進展挙動の評価が可能であれば、そのような問題は解決できると考えられる。

本研究では貫通き裂材を用い、寿命試験によって疲労挙動を調べる方法を模索した。一般にき裂進展速度  $da/dt$  は次の式のように与えられる。

$$da/dt = BK^m \quad (5)$$

$$K = Y\sigma a^{1/2} \quad (6)$$

ここで  $B$  は定数、 $Y$  は形状係数、 $\sigma$  は外部応力あるいは外部最大応力、 $a$  はき裂長さである。式(5)を積分すると

$$a_f^{(2-m)/2} - a_i^{(2-m)/2} = [(2-m)/2] [AY^m \pi^{m/2} \sigma^m] t_f \quad (7)$$

ここで  $a_f$  は破断き裂長さ、 $a_i$  は初期き裂長さである。セラミックスの場合  $m$  は10より大きく、 $a_f^{(2-m)/2} \gg a_i^{(2-m)/2}$  であるため式(7)は次のように書ける。

$$t_f/a_i = CK_i^{-m} \quad (8)$$

ここで  $C = 2/[B(m-2)]$ 、 $K_i$  は初期応力拡大係数あるいは初期最大応力拡大係数、 $t_f$  は破断寿命である。この式から初期き裂長さが異なる試験片を用いてき裂進展挙動を調べることができる。

図1は異なる貫通き裂を有する窒化珪素の常温における静疲労及び繰返し疲労寿命曲線を示す。この図は式(8)に基づいてプロットしたものである。初期応力拡大係数あるいは初期最大応力拡大係数  $K_i$  と初期き裂長さで規格化した破断寿命  $t_f/a_i$  との間には良い直線関係が認められる。この図からき裂進展抵抗指数  $m$  及び定数  $B$  が求められ、き裂進展挙動がわかるようになる。この図の繰返し疲労寿命曲線から求めたそれらの値はき裂長さ直接測定法によって求めた値(図5の窒化珪素の疲労き裂進展曲線から得られる値)とほぼ一致する。従って貫通き裂を用いた疲労寿命試験法は疲労挙動を調べるのに有効であることが明らかである。

#### 3. 2. 高温における脆性材料の繰返し疲労挙動

図2は貫通き裂材を用いて求めた600°C及び1200°Cにおける窒化珪素の静疲労及び繰返し疲労寿命曲線である。図1の常温での結果と合わせて見るとわかるように静疲労き

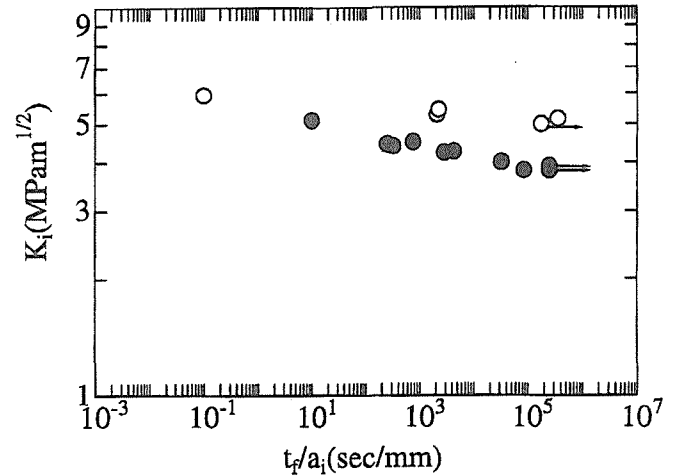


図1 貫通き裂を有する窒化珪素の常温における静疲労（白印）及び繰返し疲労（黒印）寿命曲線

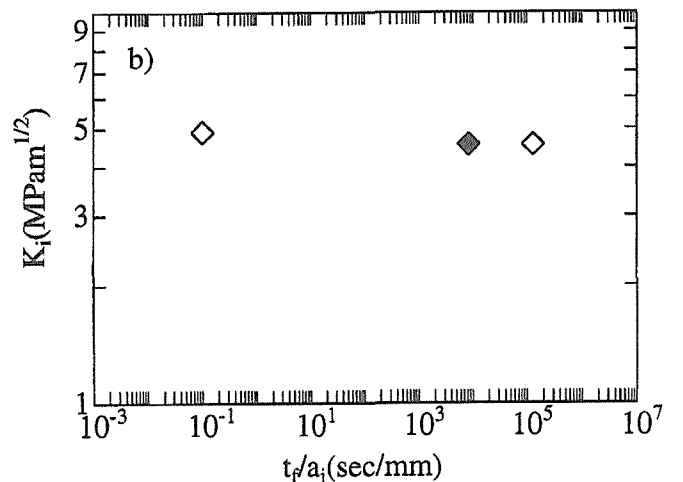
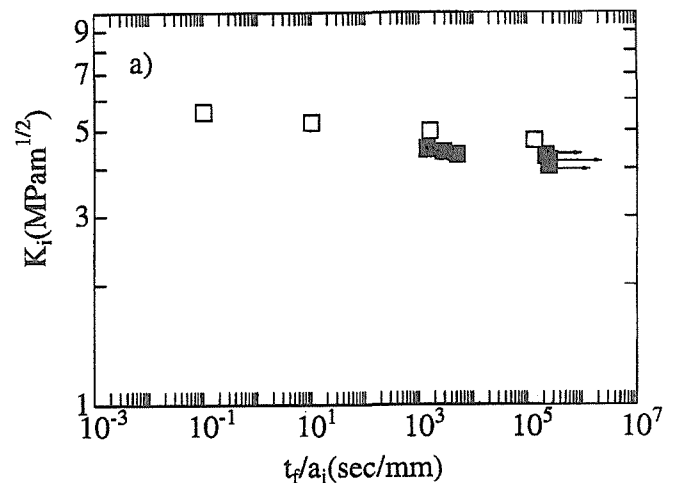


図2 高温における窒化珪素の静疲労（白印）及び繰返し疲労（黒印）寿命曲線，a) 600°C，b) 1200°C



裂進展速度は温度の増加とともに大きくなるが、繰返し疲労進展速度は温度の増加とともに小さくなる。繰返し荷重効果を静疲労での応力拡大係数から繰返し疲労での応力拡大係数を引いた値で定義した場合、繰返し荷重効果は温度の上昇とともに減少し、1200℃のような高温では繰返し効果がほとんど認められなくなる。同一の傾向はアルミナでも認められた。図3は高温におけるMgOセラミックスの繰返しき裂進展挙動を示す。室温でのき裂進展の確認後、300℃、500℃、800℃の順に温度を増加させ、各温度でのき裂進展挙動を調べたものである。300℃の温度の下ですでにき裂進展は起こらず、500℃、800℃の昇温でも、き裂の進展は認められなかった。比較的低温においてもMgOセラミックスの疲労破壊挙動には塑性変形の関与が考えられ、昇温による転位運動の活発化、き裂進展挙動の促進が予想されたが、800℃までの昇温によって転位運動が関与する疲労損傷機構は発現しないことが明らかとなった。以上のことからセラミックスの繰返し疲労は温度の増加によって損傷が小さくなる機構によって起こると考えられる。以下では疲労機構を明らかにするために常温での疲労挙動を調べた。

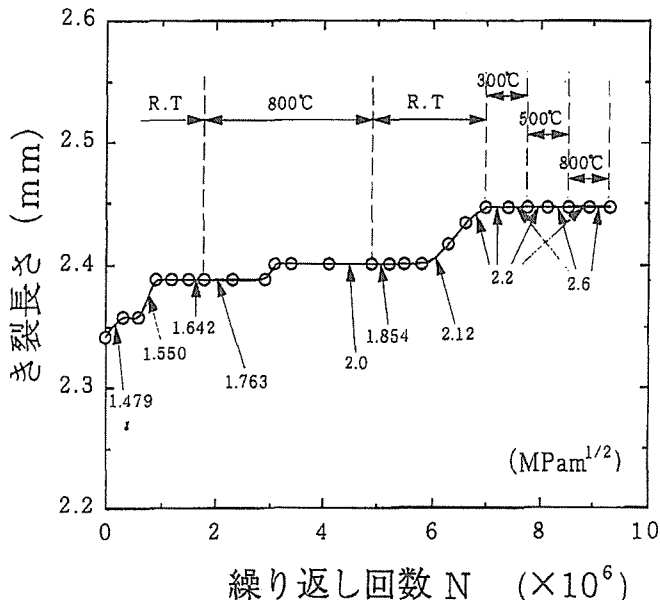


図3 高温におけるMgOセラミックスの繰返し疲労き裂進展挙動

#### 4 脆性材料の繰返し疲労損傷機構解明に関する研究

##### 4.1 R曲線挙動

ビッカース圧子押し込みによる表面き裂を有する窒化珪素及びサイアロンにおける破断応力 $\sigma_r$ と圧子押し込み荷重 $P$ との関係を図4に示す。それらの間にはよい直線関係が認められる。従って、式(4)が成り立つと考えられる。直線の傾きは両材料ともにほぼ同一である。その値は式(4)の指数項に相当するので、これより求められる $n$ 値はほぼ0

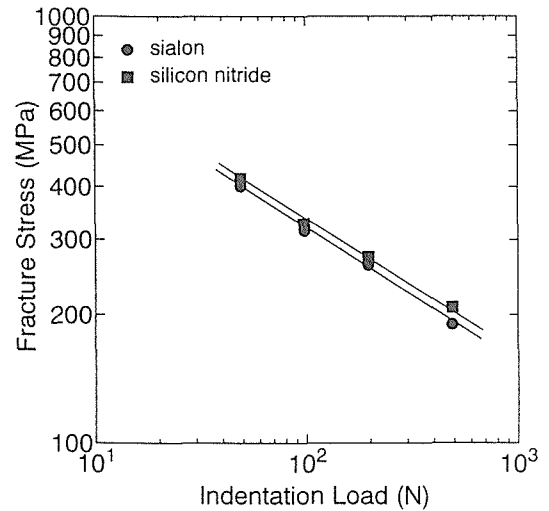


図4 ビッカース圧子押し込みによる表面き裂を有する窒化珪素及びサイアロンにおける破断応力 $\sigma_r$ と圧子押し込み荷重 $P$ との関係

に近い。微粒のアルミナ（粒径2  $\mu\text{m}$ 程度）の場合でも同様な結果が得られた。このことから、試験範囲内でそれらの材料は殆どR曲線挙動を示さないと考えられる。

##### 4.2 繰返し疲労き裂進展挙動に及ぼす破壊靱性

図5は窒化珪素とサイアロンにおけるき裂進展速度 $da/dN$ と最大応力拡大係数 $K_{\text{max}}$ の関係を示したものである。図6は窒化珪素とサイアロンの破面のSEM写真である。両材料共に結晶粒は柱状晶であり、サイアロンは微細な粒子から構成される比較的均一な組織であるのに対し、窒化珪素は微細な粒子のマトリックスに粗大な粒子が分散している複合化組織であることがわかる。平均結晶粒径は窒化珪素の方がサイアロンより大きい。サイアロンと窒化珪素のき裂進展速度を比較すると、一定の最大応力拡大係数でのき裂進展速度は微粒のサイアロンより粗粒の窒化珪素の方が低いことがわかる。一般に、組織は破壊靱性値 $K_{\text{IC}}$ と密

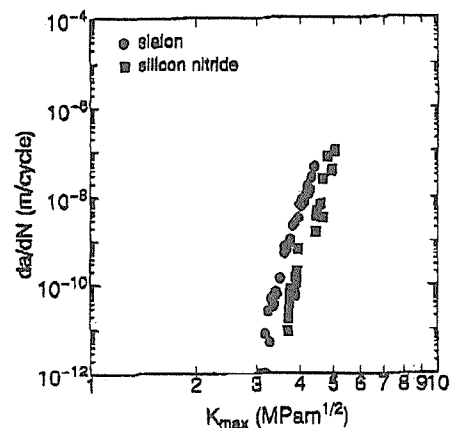


図5 窒化珪素とサイアロンにおける繰返し疲労き裂進展速度 $da/dN$ と最大応力拡大係数 $K_{\text{max}}$ の関係

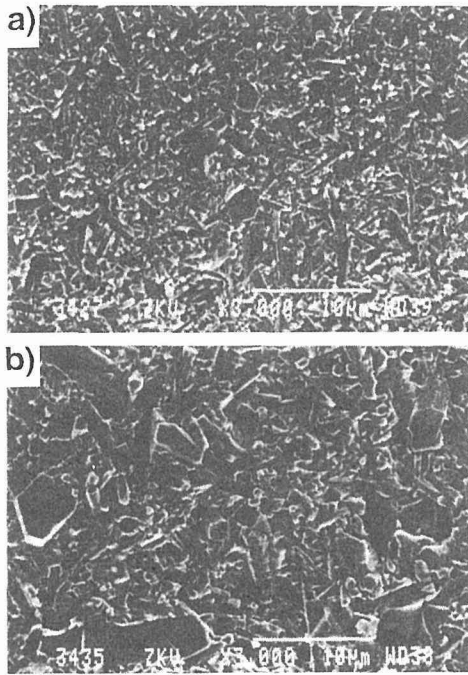


図6 窒化珪素とサイアロンの破面のSEM写真, a)サイアロン, b)窒化珪素

接な関係があることはよく知られている。最近のジルコニア、窒化珪素、アルミナ等における研究結果によると、き裂進展速度と破壊靱性値の間には強い負の相関関係が存在する<sup>3)~6)</sup>。そのゆえに、靱性が異なるセラミックスの疲労特性を比較する際には、式(5)の  $K = K_{max}$  の代わりに  $K_{IC}$  で規格化した無次元応力拡大係数  $K_{max}/K_{IC}$  を導入した次式が用いられる。

$$da/dN = D (K_{max}/K_{IC})^m \quad (9)$$

ここで、 $D = B (K_{IC})^m$  である。図7はサイアロン及び窒化珪素における  $da/dN$  と  $K_{max}/K_{IC}$  の関係を示したものである。繰返し疲労き裂進展速度はサイアロンの方がやや高いものの、両材料におけるデータはほぼ一つの線上に乗っていることがわかる。このような結果から、図5における材料間の疲労き裂進展速度の差は主に材料の破壊靱性値  $K_{IC}$  の差に起因することが明らかである。従って、式(5)における定数  $B$  は破壊靱性に依存する定数であり、破壊靱性値は疲労に及ぼす重要な因子と考えられる。

#### 4. 3. 繰返し疲労き裂進展挙動に及ぼすき裂閉口の役割

最近の研究によると、セラミックスのき裂進展挙動は  $K_{max}$  と  $\Delta K$  を同時に含む次のような式でよく表される。

$$da/dN = E (K_{max})^p (\Delta K)^q \quad (10)$$

ここで、 $E$ 、 $p$  及び  $q$  は定数であり、 $m = p + q$  である。この式の妥当性はジルコニア、アルミナ複合セラミックス、窒化珪素等で確認されている<sup>7),8)</sup>。これらのセラミックスでの  $p$  値は20~40であり、 $q$  値は2~10である。このような結果は、セラミックスの疲労き裂進展は  $\Delta K$  より  $K_{max}$  に大

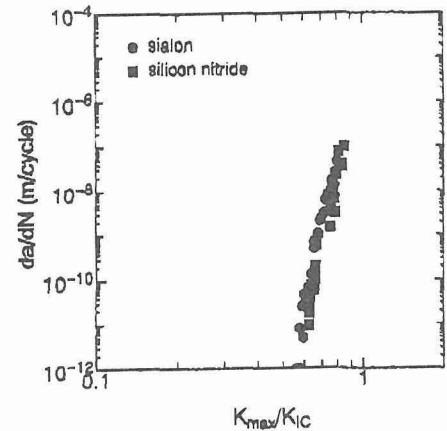


図7 サイアロン及び窒化珪素における繰返し疲労き裂進展速度  $da/dN$  と破壊靱性値  $K_{IC}$  で規格化した無次元応力拡大係数  $K_{max}/K_{IC}$  の関係

きく依存することを示している。金属の場合にはその逆が一般的である。き裂閉口が考慮される場合、き裂閉口は  $\Delta K$  にのみ依存し、セラミックスの疲労き裂進展は  $\Delta K$  より  $K_{max}$  に大きく依存するので、き裂閉口の影響を調べるためには  $K_{max}$  を一定にする必要がある。 $K_{max}$  が一定の場合、式(10)は次のように書ける。

$$da/dN = F (\Delta K)^q \quad (11)$$

ここで、 $F = E (K_{max})^p$  である。き裂閉口効果が顕著な場合、き裂進展挙動は式(11)ではなく次の式で表されるはずである。

$$da/dN = F (\Delta K_{eff})^q \quad (12)$$

ここで、 $\Delta K_{eff} = K_{max} - K_{cl}$ 、 $K_{cl}$  はき裂閉口応力拡大係数である。

図8は窒化珪素における一定  $K_{max}$  の条件下で  $da/dN$  と  $\Delta K$  の関係を示す。それらの関係は二つの直線領域すなわ

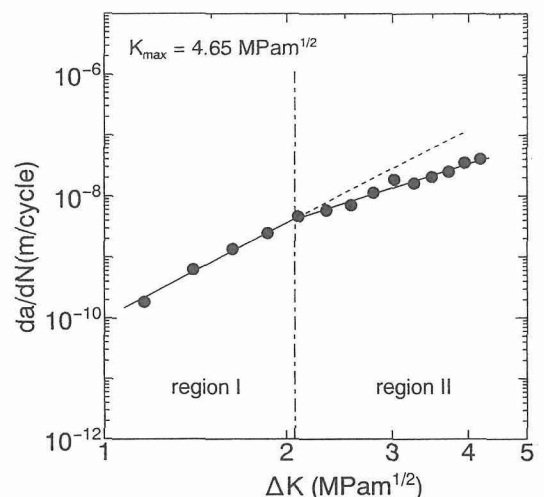


図8 一定の最大応力拡大係数  $K_{max}$  の条件下における窒化珪素の繰返し疲労き裂進展速度  $da/dN$  と応力拡大係数範囲  $\Delta K$  の関係

ち、 $\Delta K$  が小さい領域あるいは応力比が大きい領域（領域Ⅰ）と  $\Delta K$  が大きい領域あるいは応力比が小さい領域（領域Ⅱ）に分かれる。指数  $q$  値は領域Ⅱより領域Ⅰの方が大きい。領域Ⅱと領域Ⅰにおける  $q$  値はそれぞれ 5 と 3 程度である。同一の傾向はサイアロンでも認められた。図 9 は窒化珪素におけるき裂開口挙動を調べた結果である。低応力比側ではき裂開口が顕著であるのに対し、高応力比側ではほとんどき裂開口が起らないことがわかる。図 10 は図 8 のデータを  $\Delta K$  の代わりに  $\Delta K_{eff}$  で整理したものである。データは一つの直線によって近似できることがわかる。以上のことはき裂進展挙動は式 (12) で表されることを意味する。今までき裂開口の影響を明らかにするために多くの研究が行われてきたが、そのような関係が得られていない。

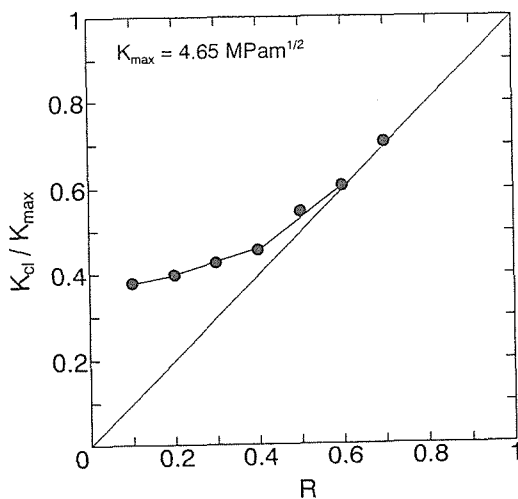


図 9 一定の最大応力拡大係数  $K_{max}$  の条件下における窒化珪素のき裂開口挙動

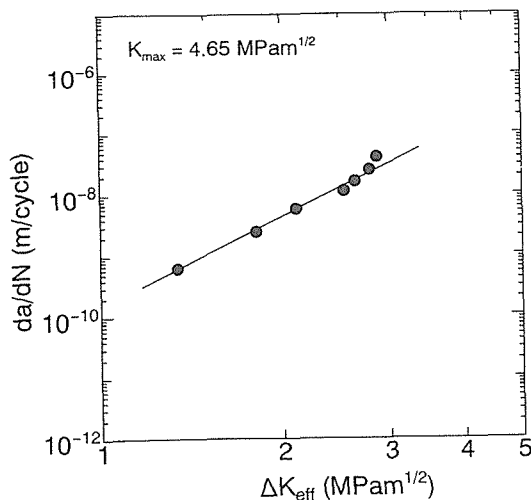


図 10 一定の最大応力拡大係数  $K_{max}$  の条件下における窒化珪素の繰返し疲労き裂進展速度  $da/dN$  と有効応力拡大係数範囲  $\Delta K_{eff}$  の関係

それはセラミックスの繰返し疲労が金属材料と異なり、 $K_{max}$  に大きく依存するということを考慮しなかったためと考えられる<sup>7)</sup>。

#### 4. 4. 変動荷重下における疲労き裂進展挙動

図 11 は窒化珪素における最大応力拡大係数の急変後の過渡的疲労き裂進展挙動を示す。応力比一定の下で最大応力拡大係数  $K_{max}$  を低レベルから高レベルに急変させた場合、過渡的き裂進展の加速が、また逆に高レベルから低レベルに急変すると遅延が認められる。その速度はき裂の進展とともに減少あるいは増加し、定常的な進展速度になる。過渡的き裂進展長さは  $200\mu m$  程度である。同一の傾向はアルミナでも観察される。図 12 は低レベルの最大応力拡大係数  $K_{max}$  の下で繰返し荷重を受けた微粒アルミナの過渡的静疲労き裂進展挙動

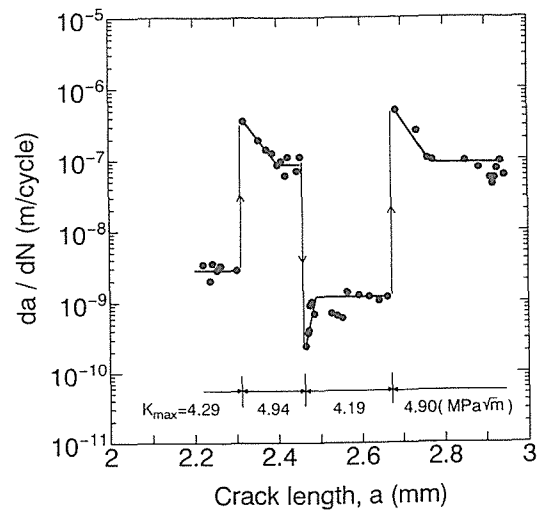


図 11 窒化珪素における最大応力拡大係数急変後の過渡的疲労き裂進展挙動

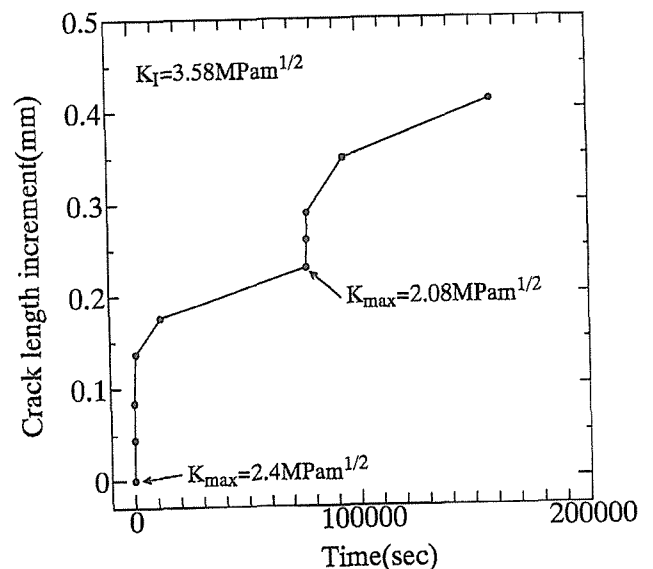


図 12 低レベルの最大応力拡大係数  $K_{max}$  の下で繰返し荷重を受けた微粒アルミナの過渡的静疲労き裂進展挙動

疲労き裂進展挙動を示す。低  $K_{\max}$  の繰返し荷重をかけた後  $K$  一定の静荷重をかけると過渡的き裂進展の加速が認められる。その速度はき裂進展初期に大きく、き裂の進展とともに減少し、定常的な進展速度になる。続いてき裂進展が起こらない低  $K_{\max}$  で長時間繰返し荷重を加えた後  $K$  一定の静荷重をかけると、再び過渡的き裂進展の加速が認められる。過渡的き裂進展長さは  $200\mu\text{m}$  程度である。

#### 4. 5. 繰返し疲労損傷機構

繰返し疲労損傷機構はいろいろ提案されているが、繰返し荷重下の疲労損傷は架橋破壊型セラミックスにのみ認められることが見だされてから、「wedge モデル」と「架橋効果低下モデル」が注目されている<sup>9)</sup>。

##### (1) Wedge モデル

架橋破壊型材料ではき裂が導入されたとき、き裂の上下面にかみ合わない、いわゆる、asperity-contact を生じやすい。これは結晶の熱収縮異方性のために製造過程で生じた残留応力がき裂の発生進展により解放されることに起因する。またこのような asperity-contact は疲労過程で粒子の脱落が生じ、それがき裂面にトラップされた場合にも起こり得る現象である(図13)。荷重繰返しの除荷過程に asperity-contact がき裂先端近傍で生じると、lateral き裂が誘発するかあるいはき裂前方に局部的な引張応力やせん断応力を生じさせ、マイクロクラックが誘発することによって、き裂進展が促進されると考えられている。

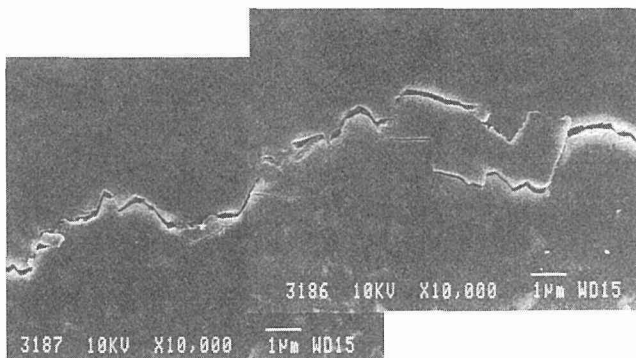


図13 繰返し疲労き裂での asperity-contact を示す SEM 写真 (窒化珪素)

##### (2) 架橋効果低下モデル

き裂先端後方に存在する粒子架橋あるいは繊維架橋はセラミックスの重要な靱化要因の一つである。き裂先端での応力拡大係数  $K_{\text{tip}}$  は最大荷重下において次式のように表される。

$$K_{\text{tip}} = K_{\max} - K_s \quad (13)$$

ここで  $K_s$  は架橋による応力拡大係数の応力遮蔽効果の項である。架橋効果低下モデルでは、繰返し荷重下において架橋部が摩擦・摩耗し、 $K_s$  が次第に減少していくため  $K_{\text{tip}}$

の増加を招き、き裂進展を導くと考えられている。以下ではそれらのモデルの妥当性を検討した。

Wedge モデルによると asperity-contact はき裂前方に局部的な引張応力やせん断応力を生じさせ、き裂進展を促進する。しかし、金属材料の場合、asperity-contact は  $K_{\min}$  を上昇させ、応力拡大係数範囲が減少し、き裂進展速度の低下を招く。き裂進展挙動が式(12)によって表されるということは asperity-contact の役割は金属材料と同様にき裂閉口効果によってき裂進展を抑制すると考えられる(図10)。繰返し荷重急変試験結果によると、マイクロクラック領域の大きさが数百ミクロンと予想されるが(図11)、SEM 観察によるとき裂先端近傍にマイクロクラック領域が認められない。またき裂後方にき裂面に垂直なメディアンクラックき裂も観察されない。このようなことは wedge モデルの問題点であると考えられる。

静疲労によってき裂を進展させてから  $K_{\text{th}}$  以下で長時間繰返し荷重の負荷後再び高  $K$  の静荷重をかけるときき裂進展の加速が認められる(図12)。このことは wedge モデルによって説明できず、繰返し荷重によって架橋部が摩擦・摩耗し、 $K_s$  が減少するという架橋効果低下モデルを裏付ける実験的証拠であると考えられる。繰返し荷重による摩擦・摩耗現象は粒子架橋箇所のその場観察から確認されている<sup>10)</sup>。架橋効果低下モデルによると繰返し疲労は架橋によって靱化されたセラミックスのみで起こる。一般に粒子架橋効果を有する材料は R 曲線挙動を示す。実際 R 曲線挙動を示さない炭化珪素やガラスでは繰返し疲労損傷が起こらない<sup>9)</sup>。窒化珪素やサイアロンの場合 R 曲線挙動を示さないにもかかわらず繰返し疲労損傷が認められる(図4と5)。それらの結果は架橋効果低下モデルに矛盾する。これは架橋効果低下モデルの問題点であるが、き裂長さが R 曲線のプラトー領域に相当するほど十分に長い場合には R 曲線挙動を示さない可能性もあると考えられる。変動荷重下で生じる過渡的なき裂進展挙動から予想されるプラトー領域までのき裂長さは  $200\mu\text{m}$  程度で、49~490 N の圧子押し込み荷重での圧痕き裂の長さより小さい。従って、このような圧子押し込み荷重の範囲では R 曲線挙動を示さなくても不思議ではないと考えられる。多くの場合、結晶粒が大きいほどき裂進展速度が低くなり、繰返しき裂進展挙動は破壊靱性値を含む式(9)によって表される(図7)。このことは繰返し荷重効果が破壊靱性値の高いほど大きいことを意味し、この挙動は架橋効果低下モデルによって説明できる。このモデルによると高温では残留応力の低下によって繰返し疲労損傷の減少が予想され、温度の増加によって繰返し疲労損傷が小さくなるという高温における脆性材料の繰返し疲労挙動も理解できる。以上のように架橋効果低下モデルを裏付ける多くの実験的証拠が存在し、脆性材料における繰返し疲労は主に架橋効果低下モデルによって起こると考えられる。

## 5 結 論

高温における脆性材料の繰返し疲労挙動及び常温でのR曲線挙動、繰返し疲労き裂進展挙動に及ぼす破壊靱性及びき裂閉口の影響、変動荷重下における疲労き裂進展挙動等を調べた結果を要約すると以下のようである。

- 1) 脆性材料における繰返し疲労損傷は温度の増加によって小さくなり、ある温度以上ではその損傷は認められない。
- 2) Asperity-contact は金属材料の場合と同様にき裂閉口効果によってき裂進展を抑制する役割をする。
- 3) 繰返し疲労き裂面に垂直なメディアクラックやき裂先端付近でのマイクロクラック領域が観察されない。
- 4) 疲労き裂進展挙動を進展速度と最大応力拡大係数の関係で示すと、同一の最大応力拡大係数での進展速度は、結晶粒が大きい方が低い。このように進展速度の差は主にそれらの材料における破壊靱性値の差に起因する。
- 5) 変動荷重下における疲労き裂進展速度の加速あるいは遅滞が認められる。
- 6) 以上のような結果は wedge モデルより架橋効果低下モデルによってうまく説明できる。

## 参 考 文 献

- 1) R.F.Cook and D.R.Clarke, Acta Metall. Mater., 36, 555 (1988).
- 2) R.F.Krause Jr., J. Am. Ceram. Soc., 71, 338 (1988).
- 3) R.H.Dauskardt, D.B.Marshall and R.O.Ritchie, J. Am. Ceram. Soc., 73, 893 (1990).
- 4) 岸本秀弘, 上野 明, 河本 洋, 日本機化学会論文集 (A), 56, 50 (1990).
- 5) C.J.Gilbert, R.H.Dauskardt, R.W.Steinbrech, R.N.Petrany and R.O.Ritchie, J. Mater. Sci., 30, 643 (1995).
- 6) D.S.Jacobs and I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 77, 1153 (1994).
- 7) R.H.Dauskardt, B.J.Dalgleish, D.Yao, R.O.Ritchie and P.T.Becher, J. Mater. Sci., 28, 3258 (1993).
- 8) S-Y. Liu and I-W. Chen, J. Am. Ceram. Soc., 74, 1206 (1991).
- 9) S.Horibe and R.Hirahara, Acta Metall. Mater., 39, 1039 (1991).
- 10) S.Lathabai, J.Rodel and B.R.Lawn, J. Am. Ceram. Soc. 74, 1340 (1991).

## 口 頭 発 表

- 1) セラミックスの静疲労に及ぼす粒界ガラス相及び破壊靱性の影響  
崔 乾, 堀部 進: 日本金属学会秋期大会 (平成 4. 10).
- 2) セラミックスの繰返し疲労に及ぼす環境の影響  
崔 乾, 堀部 進: 日本金属学会春期大会 (平成 5. 4).
- 3) 窒化ケイ素の繰返し疲労に及ぼすき裂形状の影響

崔 乾, 堀部 進, 河部義邦: 日本金属学会秋期大会 (平成 5. 10).

- 4) R-curve 挙動を示さない窒化ケイ素における繰返し疲労  
崔 乾, 堀部 進, 河部義邦: 日本金属学会秋期大会 (平成 5. 10).
- 5) Cyclic fatigue in ceramics: mechanisms and effects of microstructure and environment  
S.HORIBE and G.CHOI: The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Tokyo (平成 5. 9).
- 6) Cyclic fatigue in silicon nitride ceramics: effects of environment, microstructure and fracture toughness  
G.CHOI and S.HORIBE: Proc. 3rd Japan International SAMPE symposium (平成 5. 12).
- 7) セラミックスの変動荷重下における過渡的疲労き裂進展  
堀部 進, 崔 乾ほか: 日本金属学会春期大会 (平成 6. 4).
- 8) 窒化ケイ素の疲労き裂成長に及ぼすき裂閉口の影響  
崔 乾, 堀部 進, 河部義邦: 日本金属学会秋期大会 (平成 6. 10).
- 9) セラミックスにおける理論疲労寿命曲線の検討  
堀部 進, 崔 乾ほか: 日本金属学会春期大会 (平成 7. 4).
- 10) アルミナの疲労き裂進展に及ぼすき裂形態の影響  
堀部 進, 崔 乾ほか: 日本金属学会春期大会 (平成 7. 4).
- 11) Cyclic fatigue in ceramics: effects of various factors  
G.CHOI, S.HORIBE and Y.KAWABE: The 12th Japan-Korea seminar on ceramics (平成 7. 12).
- 12) Unsteady crack growth in ceramic materials under cyclic loading  
S.HORIBE and G.CHOI: Fatigue 96 (1996. 5, Berlin).
- 13) セラミックスの疲労破壊機構  
堀部 進, 崔 乾: 疲労破壊機構解明のための組織学的アプローチ, 日本金属学会シンポジウム (平成 7. 1).
- 14) アルミナにおける静疲労及び繰返し疲労  
崔 乾, 堀部 進, 河部義邦: 日本金属学会春期大会 (平成 7. 3).

## 誌 上 発 表

- 1) セラミックスの静疲労及び繰返し疲労  
崔 乾, 堀部 進: 金属, 3月臨時増刊号 (1993) 15.
- 2) Static fatigue in ceramic materials: influences of intergranular glassy phase and fracture toughness  
G.CHOI and S.HORIBE: J. Mater. Sci., 28 (1993), 5931.
- 3) The influence of variable amplitude loading on cyclic fatigue crack growth in silicon nitride.  
G.CHOI and S.HORIBE: J. Mater. Sci. Lett., 12 (1993) 1886.
- 4) Cyclic fatigue in silicon nitride ceramics  
G.CHOI, S.HORIBE and Y.KAWABE: Acta metall. mater., 42 (1994) 1407.
- 5) Cyclic fatigue in ceramics: mechanisms and effects of

- microstructure and environment.  
S.HORIBE and G.CHOI:Trans. MRS Japan, 14A(1994) 929.
- 6) Cyclic fatigue in silicon nitride ceramics:effects of environment, microstructure and fracture toughness  
G.CHOI, and S.HORIBE:Proc. 3rd Japan International SAMPE symposium,Ed.by T.KISHI, N.TAKEDA and Y.KAGAWA,2(1993)1999.
- 7) Cyclic fatigue crack growth from indentation flaw in silicon nitride:influence of effect stress ratio  
G.CHOI, S.HORIBE and Y.KAWABE:Acta metall. mater.,42(1994)3837.
- 8) Cyclic fatigue crack growth in silicon nitride:influences of stress ratio and crack closure G.CHOI:Acta metall. mater.,43(1995)1489.
- 9) Cyclic fatigue crack growth of silicon nitride under a constant maximum stress intensity G.CHOI:J.Mater. Sci.Lett.,14(1995)241.
- 10) The environmental effect of on cyclic of on cyclic fatigue behavior in ceramic materials  
G.CHOI and S.HORIBE:J.Mater. Sci.,30(1995)1565.
- 11) 窒化珪素系セラミックスの R-curve 及びき裂成長挙動  
崔 乾, 堀部 進:日本セラミックス協会学術論文誌, 130(1995)696.
- 12) Cyclic fatigue in ceramics:effects of various factors  
G.CHOI, S.HORIBE and Y.KAWABE:Proc. 12th Japan-Korea seminar on ceramics, (1995)359.
- 13) R-curve and fatigue crack growth behavior in silicon nitride  
G.CHOI and S.HORIBE:J.Ceram. Soc. Japan, International Edition,103(1995)685.
- 14) Unsteady crack growth in ceramic materials under cyclic loading  
S.HORIBE and G.CHOI:Fatigue 96(1996)1651.
- 15) セラミックスの疲労破壊機構  
堀部 進, 崔 乾:疲労破壊機構解明のための組織学的アプローチ, 日本金属学会シンポジウム (1996) 41.
- 16) セラミックスの疲労損傷とその機構  
堀部 進, 崔 乾:まてりあ, 35 (1996) 763.

# 極低温における構造材料の変形・破壊機構に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

長井 寿\*, 緒形俊夫, 梅澤 修\*, 由利哲美

平成 5 年度～平成 7 年度

## 要 約

種々の極低温金属構造材料について、極低温における高サイクル疲労 S-N 曲線を求めた。対象とした合金は、SUS316LN 鋼、9 % Ni 鋼、Ti-5Al-2.5Sn 合金、A2219 アルミニウム合金である。

従来は 4 Hz で極低温試験を行ってきたが、加速試験の妥当性を確かめるために、20Hz 試験を並行して行った。その結果、長寿命疲労強度で比較すると、4 Hz と 20Hz では差が認められない。したがって、長寿命領域での高サイクル疲労試験には 20Hz の加速試験も妥当である。

ヘリウム再凝縮型極低温疲労試験機は、1980 年導入以来 15 年以上を経過したが、4 K での疲労試験の積算時間が 1994 年度に 1 万時間を経過した。これは、少なくとも稼働中の液体ヘリウム機械試験機としては最長記録と考えられる。

また、高サイクル疲労における疲労き裂発生挙動と金属組織の関係について詳しく調べた。疲労き裂発生点が試験片内部になる傾向は低温ほど顕著になる。この内部発生現象は、特定の金属組織に起因する微視割れと対応していることを既に明らかにしているが、ここでは内部発生点の位置と疲労寿命等との関係について調べた。SUS316LN 鋼は比較的大きな発生点を持ち、発生位置は試験片径方向に満遍なく分布する。それに対して、Ti-6Al-4V 合金では、発生点の大きさは小さく、試験片表面近傍に集中する傾向が認められた。Ti-5Al-2.5Sn 合金では、大きさは両者の中間で、発生点位置も Ti-6Al-4V 合金よりも若干内部へ遷移した。このように、発生点の大きさ、位置分布は、合金毎に異なっている。

## 1 緒 言

超伝導利用技術を実用化しその信頼性を高めていくためには、超伝導が発現する極低温において種々の周辺技術の向上も不可欠である。この観点から、金属材料技術研究所では超伝導材料の研究開発を進める傍ら、極低温で力を保持、伝達するために容器、支持材などに使用される金属材料の機械的性質の信頼性を高める研究を推進してきた。

強度、靱性、疲労などの機械的性質の中で、測定上最も困難なものは長時間試験の必要な疲労特性である。金属材料技術研究所では 1980 年に、ヘリウム再凝縮型の新しい方式の極低温疲れ試験装置を開発、導入し、液体ヘリウム温度 (4 K) での高サイクル疲労データを蓄積してきた<sup>1)</sup>。しかしながら、極低温用金属構造材料の極低温高サイクル疲労特性データは依然として絶対量が少なく、代表的な材料についてさらにデータ蓄積を図る必要がある。

また、極低温における試験片発熱の局在化を避けるためには試験周波数を低く抑えなくてはならず<sup>2)</sup>、長時間試験の制約がデータ蓄積を妨げる要因ともなっている。試験の迅速化のためには試験周波数の増加が必要である。試験片発熱は高応力側で顕著であるが、長寿命側となる低応力側

では、通常、最大応力は降伏強さ以下であり、ヒステリシスに起因する発熱量もかなり小さいと考えられる。そこで本研究では、試験周波数を 4 Hz から 20Hz へ加速する妥当性を検討した。

金属材料の高サイクル疲労強度を支配する金属組織学的因子については未解明の点が多い。金属材料技術研究所では、実用材料の疲労データの蓄積に基づき、一般的には高サイクル疲労強度が材料の静的強度にほぼ比例関係にあることを明らかにしているが、一方、同じ静的強度水準においても疲労強度に無視できない幅があること、また、高強度になれば疲労強度が頭打ち傾向にあることも明らかにしている。今後も材料開発は、高強度化、高疲労強度化を目指したものになると考えられるが、そのための有効な指針については未確立と言わざるを得ない。

また従来、金属材料の疲労強度に及ぼす金属組織学的因子については、主に非金属介在物に焦点が当てられてきた。しかしながら、近年、金属製造技術の進展に伴って清浄度の高い素材が提供されるようになり、疲労破壊に直結するような非金属介在物の低減が可能になってきた。

特に極低温用鋼は破壊靱性値の改善の観点からも介在物の除去は極めて重要であり、可能な限りの低減が図られている。また、チタン合金は本来的に活性であり、極低温用に限らず通常の溶解材では、非金属介在物はほとんど含ま

\* 現在：第 3 研究グループ



れていない。低温ではさらに強度は上昇することも勘案すると、高純度でかつ高強度の極低温構造材料は、今後の材料開発方向を先取りした面を持っており、その疲労破壊挙動の解明は、高強度高疲労強度化のための極めて有意義な知見を与える可能性が高い。

すなわち、金属材料技術研究所では、これら合金の極低温疲労破壊において、介在物とは関係のない金属組織の微視割れに起因した疲労き裂が発生する現象を報告してきた。本研究では、従来の研究をさらに進めて、疲労き裂の起点の大きさや位置と疲労特性の関係に留意して系統的な検討を行った。

## 2 極低温高サイクル疲労の加速化と長時間運転実績

### 2.1 試験周波数加速化の妥当性の検討

疲労試験の問題点のひとつに、試験に多大な時間が必要などがある。液体ヘリウムを使用するような特殊な実験環境下では、実験環境を保持するための諸機能を長時間維持するための経費が加算され、いっそう試験経費がかさむ。したがって、長時間試験を余儀なくされる評価技術においては、その加速化が重要な課題である。

疲労試験では、繰返し荷重、変形を加えるが、その際の応力-歪み曲線はヒステリシスを持ち、試験片発熱の要因となる。繰返し周波数が小さい時は放熱により温度上昇は無視できる水準であるが、一定の周波数以上では発熱が無視できなくなる。極低温では比熱が小さいためより低い周波数で試験片温度上昇が無視できない水準となる(図1)。しかも、熱伝導も悪くなるため、試験片温度上昇が局在化しやすい。したがって、液体ヘリウム中での試験片温度上昇を1 K以下に抑えるために、従来より試験周波数を4 Hzと設定してきた。

4 Hzでは、百万( $10^6$ )サイクルデータを取得するために69時間、一千万( $10^7$ )サイクルデータに約29日も要する。69時間は実行可能としても、1ヶ月に及ぶ試験は困難である。20 Hzにすれば、一千万サイクルも一週間以内でデータ取得が可能になる。一千万サイクルデータを最低2個とするとすれば、一個の試験材料のS-N曲線の取得がほぼ1カ月の積算運転で可能になる。

そこで、従来4 HzでS-N曲線を取得した2種類の試験材料で、20 Hz試験を行い、両者のS-N曲線を比較し、20 Hz加速試験の妥当性を検討した。

検討した試験材料は、Ti-5Al-2.5Sn合金とSUS316LN鋼である。これらを選択した理由は、 $10^6$ 回疲労強度が共に引張強さの約70%であるのに、降伏強さに対しては前者で約75%、後者で約100%という明確な違いがある点を考慮したためである。すなわち、前者では発熱は小さく、後者ではより発熱が大きい可能性があるかと判断し、両者での影響の比較が極めて有意義としたためである。

疲労試験片は、図2に示した形状、寸法の砂時計型試験

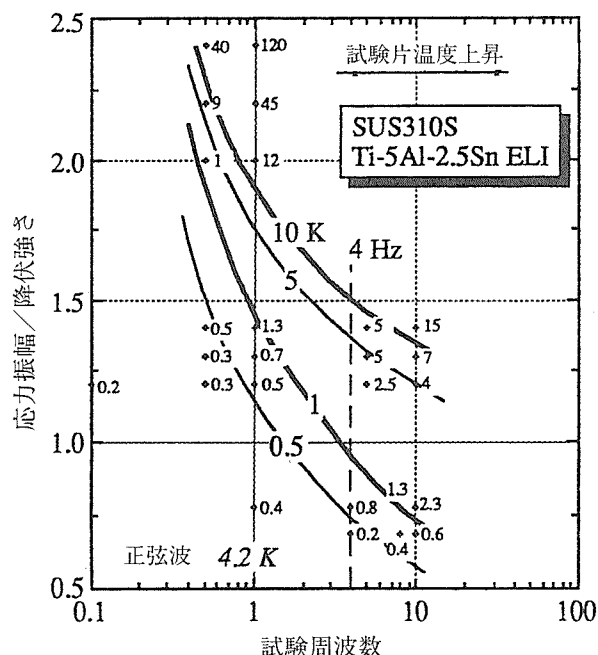


図1 試験温度上昇に及ぼす試験周波数の影響

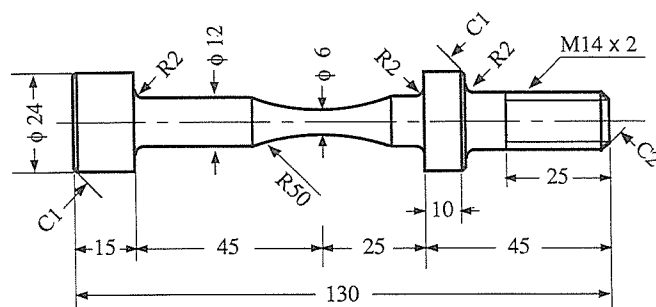


図2 疲労試験の形状と寸法

片で、荷重制御下、応力比 $R=0.01$ 、荷重波形を正弦波で行った(これは今後の実験ですべて共通している)。

図3にTi-5Al-2.5Sn合金、SUS316LN鋼の結果を示す。双方とも、特に長寿命側では4 Hz、20 HzのS-N特性に有意差は認められず、長寿命側試験では20 Hzの加速試験が妥当性を持つものと結論づけられた。発熱の観点からは、最高応力が降伏強さ以下ではヒステリシスが小さく、図1より、5倍程度の加速では発熱が1 K以下に保たれると推測され、影響が現れないためと考えられる。

### 2.2 運転積算時間の1万時間達成

極低温疲れ試験装置の紹介については別々に譲るが、設置(1980)以来、データ取得とともに長時間運転技術の改善にも取り組んできた。その結果、クールダウン時間は設置当初の約1/3である6時間への短縮、試験片交換マニ

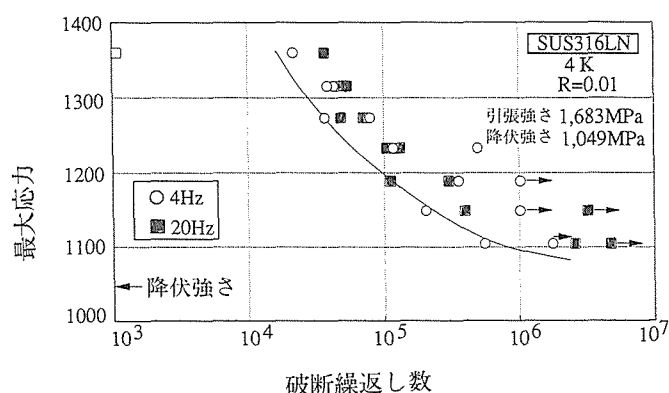


図 3 (a) 試験周波数 (4Hz と 20Hz) の S-N 曲線への影響 (SUS316LN)

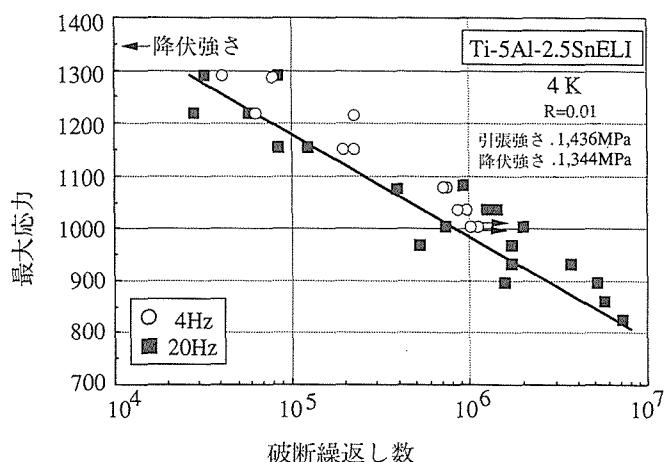


図 3 (b) 試験周波数 (4Hz と 20Hz) の S-N 曲線への影響 (Ti-5Al-2.5Sn)

アルの工夫、改善により、試験片交換時間の約 1 時間の達成（運転要領書は運転中の試験片交換を推奨せず）などによる効率的運転技術の改善に成功している。

また、本装置は運転中の液体ヘリウム追加を必要としないが、試験片交換時に一定量の液体ヘリウムを必要とする（運転要領書によれば 100 リットル程度）。これについても、液体窒素による予冷の徹底などの工夫により、試験片交換一本当たり約 10 リットル消費までの節約を可能にした。また、単一連続実験として 1000 時間連続試験にも成功している。

このように運転の簡便化、運転経費の節減などによって、長時間連続運転技術を改善し、限られた研究期間、研究資金での有効な運転に取り組み、1994 年に積算 1 万時間に到達し、さらにその記録を更新している（表 1 および図 4）。単一の極低温試験装置をこのように長時間使用した例はほとんどないと考えられるが、我が国の冷凍技術の信頼性の高さを示す好例となっている。

一方、近年の冷凍技術、断熱技術等には 1980 以降も格段の進歩があり、それらの最新技術を応用すれば、現行装置を凌駕する運転容易性、運転コストの低減を図ることが十分に可能と考えられる。

### 2. 3 小括

極低温疲れ試験装置を用いた試験技術、運転技術の高度化に取り組み、4 Hz から 20 Hz への周波数加速試験の妥当性の確認、効率的な運転技術の改善によって積算時間 1 万時間以上の試験実績を達成した。

## 3 極低温高サイクル疲労データの蓄積

### 3. 1 対象試験合金

本研究期間における対象試験合金としては、従来検討のない合金種を対象にすることにした。すなわち、いままでは主にオーステナイト系鋼 (f c c 金属)、チタン合金 (h

表 1 極低温疲れ試験の各運転期間と供試材

期 間	運転時間 '(h)	供 試 材
①1983.10.18-11.1	336	Ti-5Al-2.5Sn (ELI)
②1983.12.13-12.19	154	Ti-5Al-2.5Sn (ELI)
③1984.5.7-5.15	202	Ti-5Al-2.5Sn (ELI)
④1984.5.21-5.28	173	Ti-5Al-2.5Sn (ELI)
⑤1984.10.16-11.4	464	A286
⑥1985.4.3-4.20	416	A286
⑦1986.1.17-3.1	1,000	Ti-6Al-4V (ELI)
⑧1986.10.6-10.28	500	Ti-6Al-4V (ELI)
⑨1987.1.26-2.18	540	Ti-6Al-4V (ELI)
⑩1988.2.4-3.5	700	SUS316LN
⑪1989.2.1-3.2	686	25Mn.32Mn
⑫1990.2.20-3.5	320	Fe-Ni-Mu-Cr-Ti
⑬1991.1.23-3.2	907	SUS347.SUS316LN
⑭1992.1.20-2.28	910	JN1.YUS170
⑮1992.4.6-4.22	380	Ti-6Al-4V.SUS316LN
⑯1993.2.9-3.5	550	SUS316LN.Ti-5Al-2.5Sn
⑰1993.4.8-4.28	480	SUS316LN.Ti-5Al-2.5Sn
⑱1993.12.3-12.16	307	Ti-5Al-2.5Sn.SUS316LN
⑲1994.1.12-2.25	1,052	Ti-5Al-2.5Sn.SUS316LN
Total	10,077	22

c p 金属) についてのデータを取得してきた (表 1) が、本研究では b c c 鉄合金と比較的使用実績のあるアルミニウム合金 (f c c 金属) を検討対象とした。それぞれにも各種の合金があるが、比較的高強度のもので入手できたものは A2219-T87 合金と 9 % Ni 鋼 (低温用 b c c 鋼) である。両合金について極低温機械的性質を求めた。

両合金の化学組成はそれぞれ、表 2, 3 に示したとおりである。9 % Ni 鋼は、(株)日本製鋼所製の Mo 添加型合金鋼

で、電気炉溶解後、鍛造プレスによる鍛錬を行った後、焼きならし焼きもどしによって組織調整を行い、焼入れ焼きもどしによって強度-靱性バランスを調整したものである。

両合金の引張性質の温度依存性を図5に示す。疲労試験の周波数は20Hzを用いた。

### 3. 2 A2219-T87合金の極低温高サイクル疲労特性

図6にA2219-T87合金の4 K, 77 Kおよび293Kにおける $10^7$ 回までのS-N曲線を示す。本合金については $10^6$ 回以降でS-N曲線の傾きが0になる傾向を示し、 $10^7$ 回疲労強度が推定しやすい。推定される $10^7$ 回疲労強度の各温度の引張強さに対する比は、温度によらずほぼ0.6と一定で、低温ほど上昇する静的強度上昇がそのまま極低温での疲労強度上昇に反映しており、高サイクル疲労特性の面からは優れた安定性を極低温でも示すことが分かった。

走査電子顕微鏡等を使用し、疲労き裂起点を分析したところ、やはり試験片内部から発生する現象が、293Kの低応力側と4 Kで認められた。詳細に観察したところ、内部き

表2 A2219-T87アルミニウム合金の化学組織(wt%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Zr	v	Al
	0.07	0.14	6.0	0.25	0.01	0.01	0.05	0.12	0.10	bal.

表3 9% Ni 鋼の化学組成(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Fe
0.11	0.11	0.57	0.006	0.008	9.00	0.14	bal

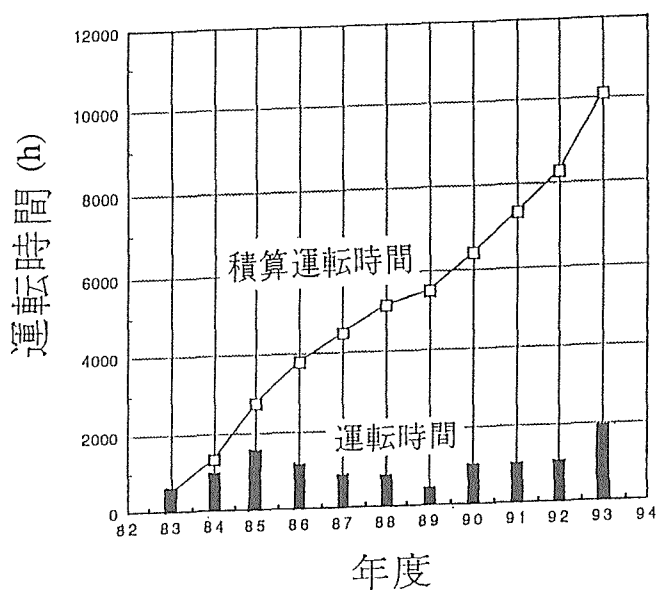


図4 極低温疲れ試験機積算運転時間

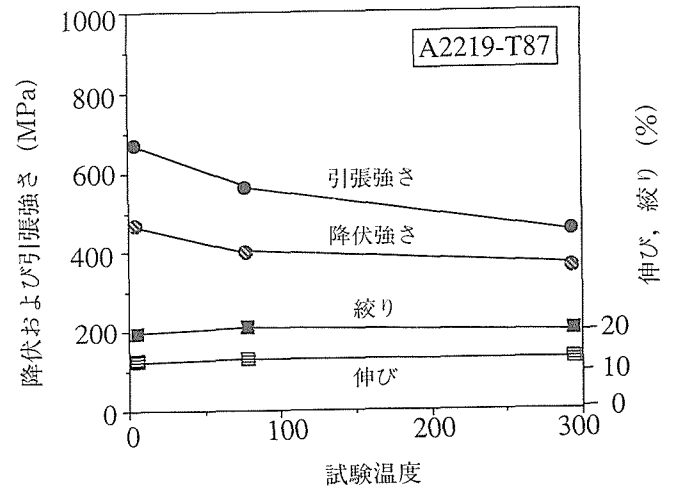


図5 (a) A2219-T87の引張特性

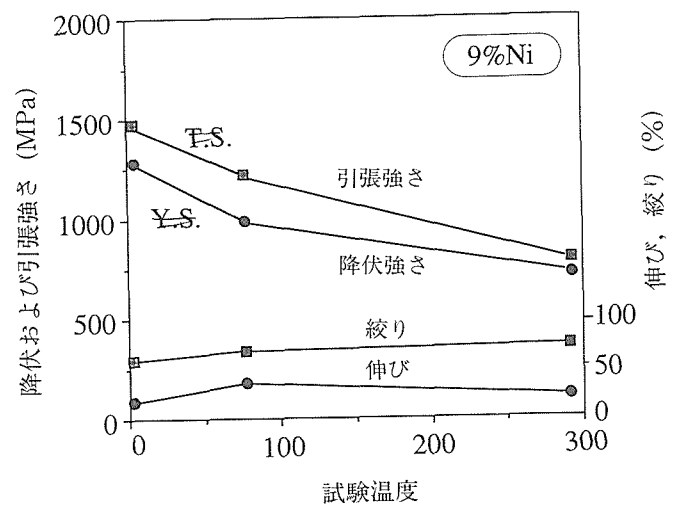


図5 (b) 9% Ni 鋼の引張特性

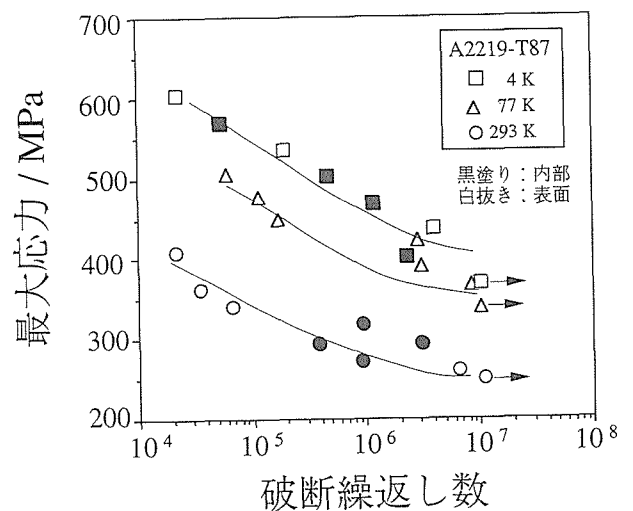


図6 アルミニウム合金 A2219-T87の各試験温度におけるS-N 曲線

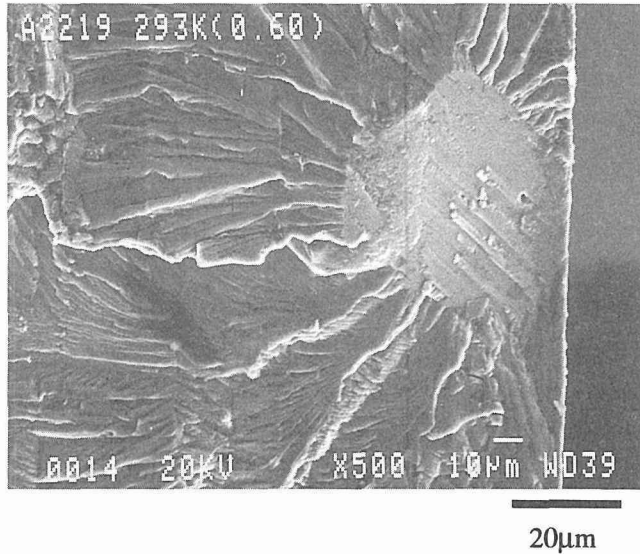


図7 (a) A2219-T87の内部き裂に見られる粒界割れタイプの一例 (293K, 引張強さの0.6倍の最大応力)

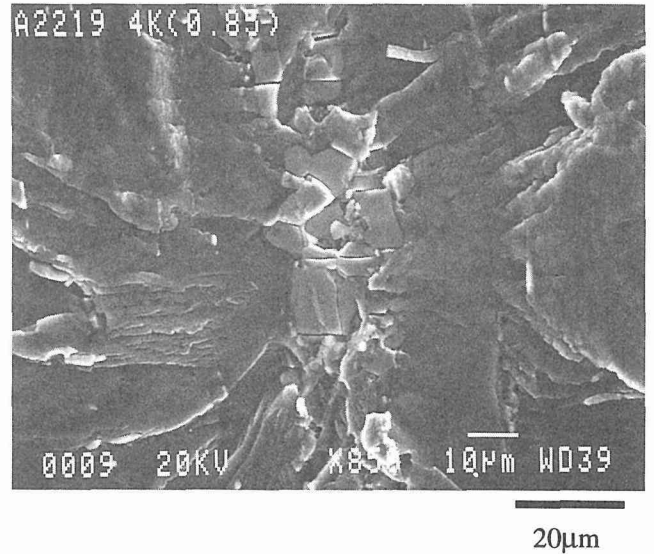


図7 (b) A2219-T87の内部き裂に見られる晶出物起点タイプの一例 (4K, 引張強さの0.85倍の最大応力)

裂発生点は分類すると二種類有り, (a)粒界割れタイプと (b) 晶出物起点タイプがあることが分かった (図7)。内部き裂が発生する応力レベルで整理すれば, 粒界割れタイプが293K もしくは低応力側, 晶出物起点タイプは4 K もしくは高応力側と区別できる (図8)。起点となっている晶出物は寸法が10ミクロン程度であるが, 起点となっている粒界割れは100ミクロン程度と大きさの違いがある。これら原因等についてはさらに詳しく検討中である。

### 3. 3 9 % Ni 鋼の極低温高サイクル特性

Mo 添加の9 % Ni 鋼の極低温高サイクル疲労特性は極めて良好で, 完全な評価は不能であった。図9に実験データをそのまま示すが, 293K および4 K では, 引張強さ水準の最高繰返し応力を与えても実験範囲内では疲労破断に至らなかった。77K でのみS-N曲線を決定できたが, ここでも $10^7$ 回疲労強度は引張強さの約85%で極めて高い。

9 % Ni 鋼は, Ni 添加および微細金属組織の調整によって, bcc 鋼に特有の低温脆性を抑制したものである。この意味でき裂発生を効果的に抑制できている鋼であると考えられる。本研究では, 疲労試験を応力比 $R=0.01$ で行っているが, より歪み集積の大きい $R=-1$ で行えば, 有意のS-N曲線を得られる可能性がある。9 % Ni 鋼の優れた疲労特性については今後も研究を進める必要がある。

### 3. 4 小括

高強度アルミニウム合金A2219-T87とMo添加9 % Ni 鋼について, 極低温高サイクル疲労特性の評価を試みた。A2219-T87合金は極低温でも信頼性の高い疲労特性を示した。一方, Mo添加9 % Ni 鋼ではS-N曲線の有為な決定ができなかった。同合金のき裂発生抑制能が極めて高いためと考えられる。

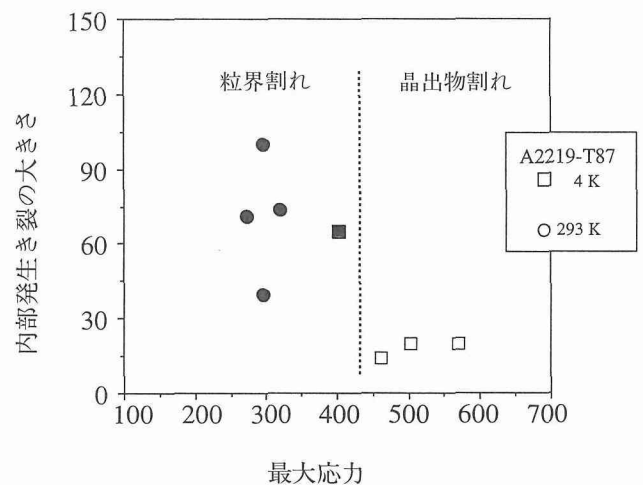
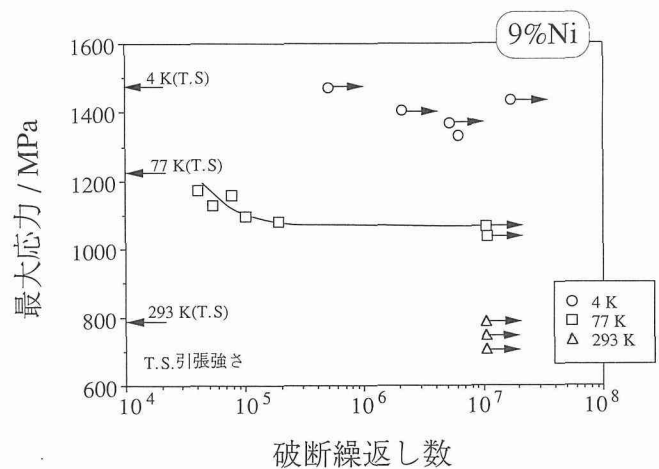


図8 最大応力と内部発生き裂の大きさ, 種類



## 4 内部発生疲労き裂の大きさ、位置の分布

### 4. 1 疲労き裂発生位置に関する一般的考察

チタン合金においては、疲労き裂の内部発生が頻繁に観察され、低応力側、低温でより顕著になることが既に確かめられている<sup>3)</sup>。Ti-5Al-2.5Sn 合金<sup>4)</sup>では、き裂発生点が「低Al濃度で微小 $\beta$ 粒を含む微細 $\alpha$ 粒領域」、Ti-6Al-4V 合金<sup>5)</sup>では「等軸 $\alpha$ 粒」であることが明らかにされている。同様の現象が高強度オーステナイト系鋼でも観察されている<sup>6)</sup>。その場合も、き裂発生点は介在物以外の金属組織学的特徴を有している。従来、必ずしもデータ数が多くないが、き裂発生位置分布は合金毎に異なり、チタン合金では試験片表面に近く、オーステナイト系鋼ではより全域にわたる傾向が認められる。

疲労き裂発生位置に関する従来の説では、変形の局在化によってステージⅠき裂が試験片表面に発生するという理解が一般的になっている<sup>7,8)</sup>。ところが、その有力な説明である「Extrusion-Intrusion 機構」によるステージⅠき裂生成機構<sup>9)</sup>は、試験片表面だけでなく、試験片内部における介在物、界面、空隙などの結晶学的不連続点すべてに当てはまる議論である。すなわち、介在物や空隙がない場合、表面以外には粒界や異相界面などがき裂発生の候補場所となり得る。

疲労き裂は最弱点 (weakest link) で発生すると考えられる。さて、金属組織学的な介在物などの最弱点をマイクロ最弱点と呼ぶとする。マイクロ最弱点が試験片内に一個程度しかない場合は、試験片採取の際にそのマイクロ最弱点を試験片の特定の位置に置くようにすることは不可能だから、試験片の任意の場所での存在確率は同じ ( $< 1$ ) となる。マイクロ最弱点密度が高くかつ均一に存在する場合も、試験片の任意の場所での存在確率は一定値である。

このように、試験片内に1個程度しかマイクロ最弱点が無い場合は、そこがき裂発生点として選択される可能性が高い。逆に、マイクロ最弱点が満遍なく存在する場合は、試験片のマクロ的な最弱点、すなわち試験片表面近傍がき裂発生点として選択される可能性が高くなる。すなわち、き裂発生位置は、マイクロ最弱点と目される金属組織学的要因の存在密度と極めて関係が深いと考察される。

以上の推論を検証するためには、同一の材料について一定数のデータを解析し、き裂発生点の金属組織学的特徴、き裂の大きさ、き裂の位置の分布を統計的に検討する必要がある。そこで、ここでは従来既に一定数の疲労データを取得している合金について、さらに十分な量のデータとなるように取得データ数を増やし、検討した。選択した合金は、Ti-5Al-2.5Sn 合金、Ti-6Al-4V 合金および SUS316LN 鋼である。試験温度はすべて 4 K とした。

### 4. 2 試験合金

三つの試験合金の金属組織、機械的性質については、既

に報告してあるが、ここではその特徴を簡単に紹介する。

Ti-5Al-2.5Sn 合金 ( $\alpha$  型合金)<sup>4)</sup>は、金属組織を製造条件を変えて等軸  $\alpha$  タイプと伸長  $\alpha$  タイプの二種類とした。等軸  $\alpha$  タイプは平均  $\alpha$  粒径30ミクロンの等軸組織であり、伸長  $\alpha$  タイプは10ミクロン厚の板状  $\alpha$  からなる。両者共にフェリッチ  $\beta$  相の微細粒が分散している。4 K での引張強さが前者で1483MPa、後者が1436MPa である。

Ti-6Al-4V 合金 ( $\alpha + \beta$  型合金)<sup>5)</sup>は、三水準の酸素濃度合金について、それぞれ金属組織を製造条件を変えてやはり等軸タイプと伸長タイプとした。等軸タイプの平均  $\alpha$  粒径は2.8~4.0ミクロン、伸長タイプの板状  $\alpha$  の平均厚は1.9から5.0ミクロンだった。引張強さは等軸タイプが1674~1865MPa、伸長タイプは1716から1764MPa だった。

SUS316LN 鋼は極低温用に高纯净度化したものであり、優れた強度-破壊靱性値バランスを示す<sup>6)</sup>。平均オーステナイト粒径は50ミクロンだった。引張強さは1683MPa である。

疲労破断した破面を SEM, EDS 等を使い、内部き裂発生点について解析した。図10に図解したように、内部き裂発生点は応力軸とある角度をなしているため、主き裂伝播面に投影した場合の主き裂進展方向の寸法 (ほとんどの場合、図示したように短径に対応) をもって、内部き裂の大きさとした。また、発生点位置については、投影面における内部き裂の中心点と試験片表面との最短距離をもって計測した (ほとんどの場合、最短距離は主き裂伝播方向のほぼ延長線上にあった)。

ここで解析に使った三つの試験合金の 4 K の疲労データを図11から図13に示す (Ti-6Al-4V 合金については酸素量含有が中程度に低いものを代表例として示した)。同時に各図には、内部発生となったデータも示してある。

### 4. 3 内部発生き裂の解析結果

図14は内部き裂の発生位置を試験片最小半径で規格化した値を、引張強さで試験応力を規格化した値で整理したものである。

これから Ti-6Al-4V 合金では、き裂発生位置が試験片表

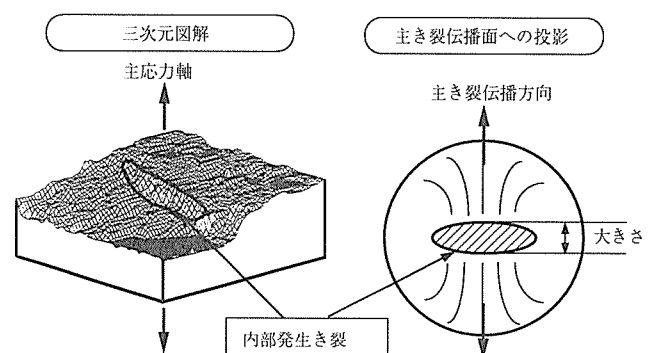


図10 内部発生き裂の三次元図解と大きさの定義

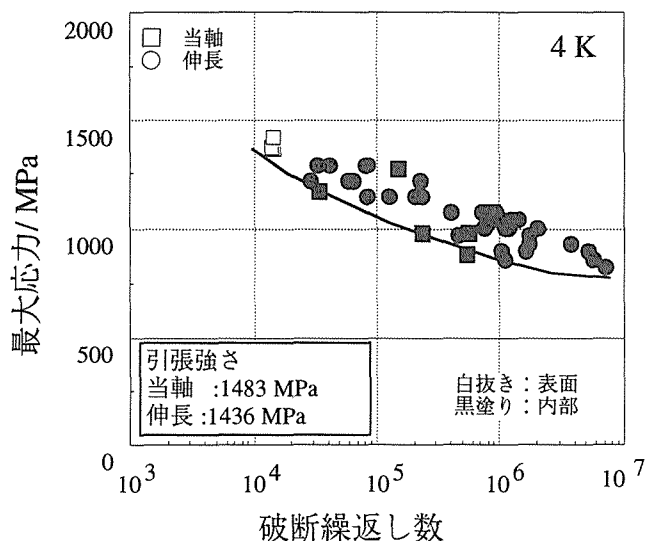


図11 Ti-5Al-2.5Sn ELI の4KS-N データ

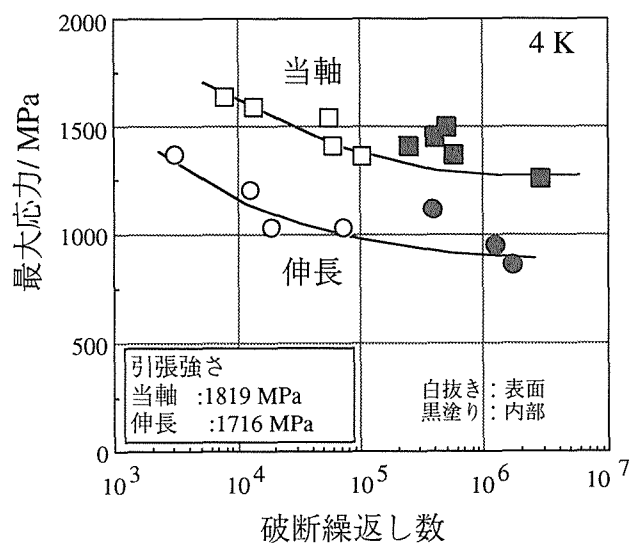


図12 Ti-6Al-4V の4KS-N データ

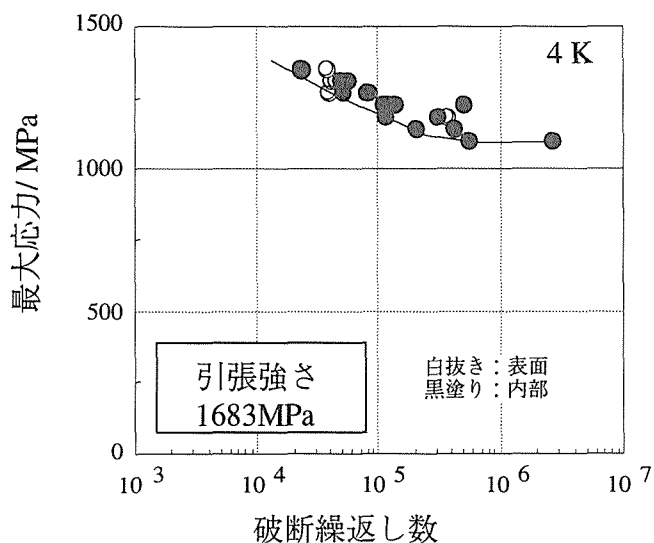


図13 SUS316LN 鋼の4KS-N データ

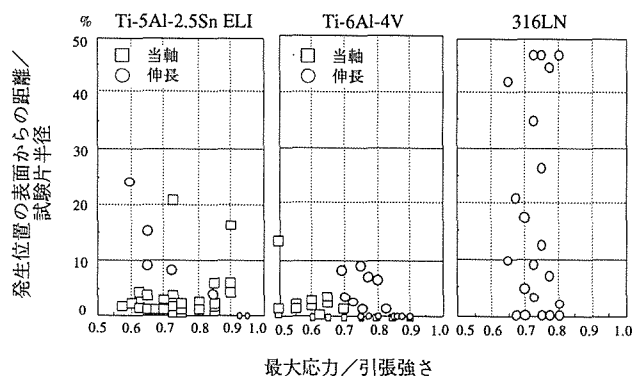


図14 内部き裂発生位置分布の比較

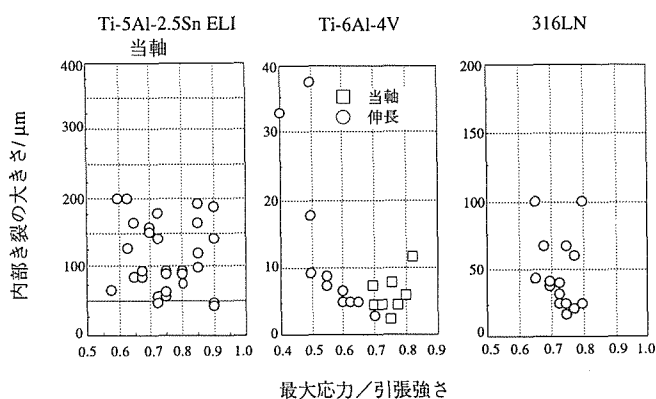


図15 内部き裂の大きさの比較

面近傍に偏っている (<10%) のに対して、SUS316LN 鋼では対照的に試験片内部に満遍なく分布する。Ti-5Al-2.5 Sn 合金では、表面近傍への集中はあるが分布範囲は両者の中間となっている (<25%)。

図15は内部発生き裂の大きさをまとめたものである。Ti-6Al-4V 合金では、多くは10ミクロン以下のものが多いが、数ミクロンから40ミクロンまで分布している。SUS316LN 鋼では20から100ミクロン、Ti-5Al-2.5Sn 合金では50から200ミクロンまでの分布となっている。図14の結果と合わせると、内部発生き裂の大きさと発生位置の間には相関関係がないことが分かる。

これらの合金の内部発生き裂の金属学的特徴は既に報告してある。その結果をまとめると以下のようになる。

Ti-5Al-2.5Sn 合金<sup>4)</sup>では、平均粒径30ミクロンの  $\alpha$  粒以外に、A1濃度の低い数ミクロン程度の大きさの  $\alpha$  粒の間に  $\beta$  微細粒が集散的に分散した「微細  $\alpha$  粒領域」が、内部き裂の発生点と特定されている。それらの大きさもしくは近辺に存在するものを含んだ領域の大きさは、き裂発生点の大きさ分布と対応しているものと考えられる。これらの存在密度は、平均分散距離で言えば平均  $\alpha$  粒径である30ミ

クロンよりは大きいと考えられる。

Ti-6Al-4V 合金<sup>5)</sup>では、 $\alpha$  粒もしくは板状  $\alpha$  が内部き裂の発生位置と特定されている。これらはある場合には隣接する微視割れが合体、成長してひとつのき裂発生点を作ることも明らかにされており、この合金におけるき裂発生点の大きさが数ミクロンから40ミクロンの分布を持つこととよく対応している。ところが、 $\alpha$  粒 (もしくは板状  $\alpha$ ) の存在密度は、平均分散距離で言えば5ミクロン程度と大きい。

SUS316LN 鋼<sup>9)</sup>の内部き裂は、母相の組織とは全く異なる平面状欠陥組織から発生する。その欠陥組織は、例えば Fe-28% Cr-6% Ni-14% Mo という化学組成を持ち、母相のそれである Fe-18% Cr-10% Ni-4% Mo と比較して、Cr, Mo の著しい偏析、濃化が認められる組織である。逆に Ni は欠乏している。この分析結果からは、起点となった欠陥組織が、凝固もしくは徐冷中の偏析に起因するものと推定される。平面状欠陥組織の厚さはせいぜい数十ミクロンであるが、近辺にも存在する場合、より大きな内部き裂が形成されるものと推察される。しかし、この平面状欠陥組織を例えば XMA などの手法で発見することはできなかった。また、内部発生が一般的な応力領域でも内部発生とまらない場合も数例あるところから、この平面状欠陥組織の平均分散距離は試験片径程度かそれ以上と見積もることができる (> 5 mm)。

#### 4. 4 内部き裂発生位置の決定要因に関する一考察 (小括)

図16は以上の結果を図解して比較したものである。図中の頻度は、金属組織学的要因となる組織の平均分散距離で試験片径を除した場合の値をおおまかにオーダーで示したものである。そうすると、Ti-6Al-4V 合金で1000、Ti-6Al-2.5Sn 合金で100、SUS316LN 鋼で1となる。

前述したように内部き裂の大きさ等との相関がないことも明らかであり、4.1で考察したとおり、潜在的金属組織学的因子の存在密度が主にき裂の発生位置分布を決定するものと判断される。

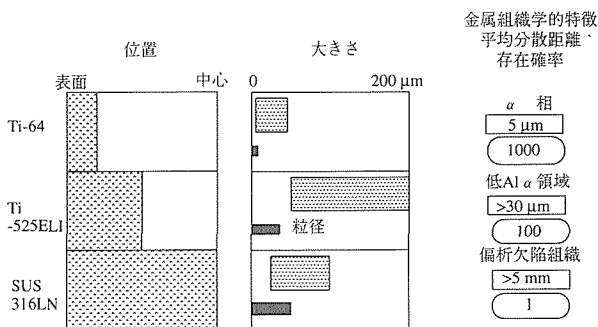


図16 位置、大きさ、金属組織学的特徴の比較

## 5 結 言

15年以上にわたる液体ヘリウム温度における極低温高サイクル疲労特性の評価研究の蓄積において、金属材料技術研究所は世界的に見て貴重な存在となっている。3カ年の研究期間では多くの疲労データの蓄積に寄与することはできなかったが、従来報告のなかった合金についてのデータを加えることができた。

また、積算時間一万時間以上の達成、継続も、我が国の極低温機器技術の水準の高さを実証する貴重な証拠を提供している。しかし、この15年以上の経過の中でさらに極低温技術は長足の進歩を遂げており、より有効で経済的な長時間試験技術の開発は約束されていると言って過言でない。超伝導周辺技術の水準を一層高めることは、我が国の国際的優位をさらに向上させることにも直結する。

特性評価にとどまらず、極低温疲労研究は金属疲労研究に新しい視点を提供している。すなわち、高纯净度高強度鋼では、疲労き裂の発生が特定の金属組織学的要因を持つことを明らかにした。これは、金属組織の調整によって、同じ静的強度であってもより高い疲労強度を得ること、またはさらに新しい高強度高疲労強度合金の設計指針にも重要な知見を与えるものである。

このように低温試験は単なる低温用材料の性質評価にとどまらず、低温域で試験温度を変数として活用し、材料研究の新たな展開を図るような研究の発展も期待される。

## 参 考 文 献

- 1) 緒形俊夫, 石川圭介, 平賀啓二郎, 長井寿, 中曽根祐司, 由利哲美: 鉄と鋼, 71 (1985), 236
- 2) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井寿, 由利哲美: 鉄と鋼, 73 (1987), 160
- 3) Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O., Ogata, T., Ishikawa, K., Ito, Y., and Nishimura, T.: Titanium '82, Science and Technology, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 1827.
- 4) Umezawa, O., Nagai, K., and Ishikawa: Materials Science and Engineering, A129 (1990), 217
- 5) Umezawa, O., Nagai, K., and Ishikawa: Fatigue 90, Materials and Component Engineering Publication Ltd., (1990), 134.
- 6) Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O., Ogata, T., and Ishikawa, K.: Proc. Stainless Steels, ISIJ, (1991), 465.
- 7) Fourie, J.T.: Phil. Mag., 17 (1968), 735.
- 8) Kramer, I.R., Fong, C.R., and Wu, B.: Materials Science and Engineering, 80 (1986), 37
- 9) Neumann, P.: Acta Met., 17 (1969), 1219.

## 研 究 発 表

口頭

- 1) Ti-5Al-2.5Sn ELI 合金の極低温高サイクル疲労特性と

周波数の関係, 由利哲美, 長井 寿, 緒形俊夫, 低温工学・超伝導学会, H6.10

- 2) 再凝縮冷凍方式による極低温疲れ試験装置の積算 1 万時間冷凍運転結果, 由利哲美, 長井 寿, 緒形俊夫, 梅澤 修, 石川圭介, 低温工学・超伝導学会, H6.10
- 3) アルミニウム合金 A2219-T87 の極低温高サイクル疲労特性, 由利哲美, 長井 寿, 梅澤 修, 緒形俊夫, 低温工学・超伝導学会, H7.10
- 4) Fatigue Crack Initiation Site in Titanium Alloys at Cryogenic Temperatures, Nagai, K., Yuri, T., and Umezawa, O., Proc. of 8th Titanium World Conference, 1995.10

誌上

- 1) Fatigue Testing and Properties of Structural Materials at Cryogenic Temperatures, Ishikawa, K., Yuri, T., Umezawa, O., Nagai, K., and Ogata, T., Fusion Engineering & Design, 20(1993), 429.
- 2) High Cycle Fatigue Properties of Ti-6Al-4V Alloys at Cryogenic Temperatures, Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O., Ogata, T., Ishikawa, K., Ito, Y., and Nishimura, T., Titanium '92, Science and Technology, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 1827.
- 3) Fracture Characteristics of Solution-treated Ti-15V-3Cr-3Sn Alloys, Nagai, K., Ishikawa, K., Horiya, T., and Suzuki, H., Titanium '92, Science and Technology, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 1875
- 4) Review of High Cycle Fatigue Properties of Structural Materials at Cryogenic Temperatures, Umezawa, O., Ogata, T., Yuri, T., Nagai, K., and Ishikawa, K., Advances in Cryogenic Engineering Materials, 40(1994), 1231



# 粒子強化型複合材料の機械的性質に及ぼす粒子分散状態の影響に関する基礎的研究

基盤研究

力学特性研究部

萩原益夫, 鰐川周治, 江村 聡, 河部義邦\*

平成 7 年度

## 要 約

チタン合金中に TiC (炭化チタン), TiB (硼化チタン) などの耐熱性セラミック粒子を均一に分散させるという複合材料化の手法は, チタン合金の機械的特性, 剛性, 耐摩耗性などの向上を意図した新しい試みである。このような粒子強化型複合材料の諸特性は, 強化粒子の種類及び量のみならずその分散状態 (粒子の粒径あるいは幅, 粒子間距離, アスペクト比など) にも大きく依存して変化することが十分に予想されるが分散状態の影響を定量的に評価した研究は皆無である。そこで本研究では, 純チタン中に TiC を分散させた粒子強化型のチタン基複合材料をメカニカルアロイング法 (混合粉末を高エネルギーボールミル中で強制的に混練し, その後, 緻密化処理, 焼鈍処理を行いバルク状の素材を製造する手法) により製造し, 引張り特性と分散状態との相互関係などの基礎的事象を実験的に解析することを試みた。

TiC の粒子径は, 混練の際の印加エネルギー量と緻密化処理後の焼鈍温度に大きく依存していることが見い出された。すなわち, ディスク回転数が高く, 混練時間が長いほど, また, 焼鈍温度が低いほど, 粒径は小さくなる傾向を示した。Ti/10TiC 複合材料を例にとると, TiC の粒子径は  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  の範囲にあった。またその分布は極めて均質であった。

本複合材料の室温および 588 P における引張り強さは TiC 量の増加とともに上昇した。しかし延性は逆に低下する傾向にあった。また, TiC の体積比が一定の場合で比較すると, 引張り強さ, 延性は粒子径が小さいほど高い値を示した。

## 1 緒 言

航空宇宙機器の機体構造部材・エンジン部材には, 軽くて強いチタン合金が必要不可欠であるが, 既存の高温用チタン合金の耐用温度は  $600^\circ\text{C}$  が限界であり, これ以上の温度域では重たいニッケル合金を使わざるを得ないのが現状である。またチタン合金は, 鉄合金と比較して, 剛性が低い, 摺動関連特性に劣る, などの欠点も持ち合わせている。

チタン合金中に TiC (炭化チタン), TiB (硼化チタン) などの耐熱性セラミック粒子を均一に分散させるという複合材料化の手法は, チタン合金のこれらの欠点を克服することを意図した新しい試みである。

報告者らは, 従来より, 超急凝固法, 素粉末混合法などの先端粉末冶金の製造手法を用いて, Ti-5Al-2.5Fe/TiB, Ti-5Al-13Cr/TiC, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB などの粒子強化型のチタン基複合材料を製造し, その特性評価を試みてきた。その結果, 耐熱性の粒子を複合化することは, 確かに, 引張り強さ, クリープなどの高温強度特性を改善する上で効果的であることを確認した。また, 室温高サイクル疲労強度や剛性も向上することを認めた<sup>2)-4)</sup>。

このような粒子強化型複合材料の機械的特性は, 強化粒子の種類及び量のみならずその分散状態 (粒子の粒径ある

いは幅, 粒子間距離, アスペクト比など) にも大きく依存して変化することが十分に予想されるが, 分散状態の影響を定量的に評価した研究は皆無である。そこで本研究では, 特に引張り特性に焦点を絞り, 引張り強さ, 延性と分散状態との相互関係などの基礎的事象を実験的に詳細に検討することを試みた。

分散状態だけの影響を把握するためには他の金属組織因子の影響 (例えば, 組成の効果, 基質の金属組織の影響など) は極力排除することが望まれる。このような観点から本研究では純チタンを基質としこの中に TiC を分散させた Ti/TiC をモデル複合材料として取り上げた。

## 2 カニカルアロイング法による Ti/TiC 複合材料の製造

### 2. 1 メカニカルアロイング法

本複合材料の製造方法には, 純チタン粉末と TiC 粉末とを V 型混合器などで単純に混合しその後熱間静水圧プレス (HIK) などを用いて緻密化する方法が考えられるが, このような単純な混合方法では TiC 粉末は均一には分散せず, 複合材料中において凝集した形で存在してしまうという問題を生じてしまう。また市販の TiC 粉末においては個々の粉末内部に欠陥が含まれている場合が多く, また, 基質との密着性にも難があり強固な結合が得られない。例として写真 1 a にそれぞれ  $-325$  メッシュの純チタン粉末

\*退官、現在：千葉工業大学

および TiC 粉末を用いて単純混合法で製造した場合の金属組織を示す。複合材料中での TiC の平均粒径は $40\mu\text{m}$ にも達し極めて粗大である。また写真 1 b は $-325$ メッシュの純チタン粉末および平均粒径が $0.53\mu\text{m}$ の TiC 粉末を単純混合した場合の金属組織であり、写真 1 a と比較して粒子径は大幅に減少しているもののその分布は極めて不均一である。なお、これら 2 つの複合材料は混合後 $1273\text{K}/200\text{MPa}/3.6\text{ks}$ の条件で HIP 処理した後 $1273\text{K}$ で $3.6\text{ks}$ の焼鈍処理を施した。

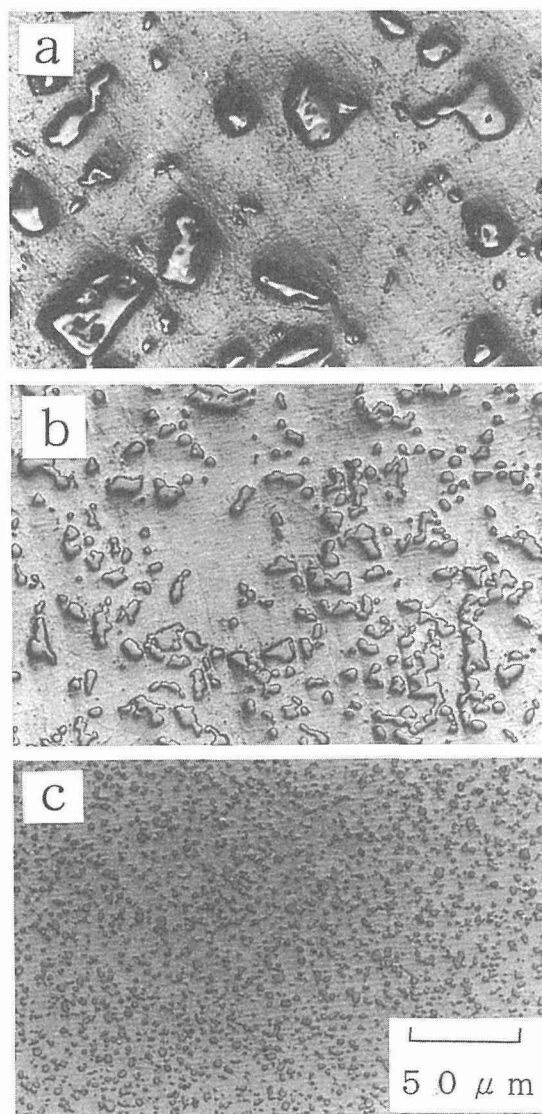


写真 1

Ti/10TiC 複合材料の金属組織

- a :  $-325$ mesh の純チタン粉末および TiC 粉末を用いて単純混合法により製造
- b :  $-325$ mesh の純チタン粉末および平均粒径が $0.53\mu\text{m}$ の TiC 粉末を用いて単純混合法により製造
- c :  $-325$ mesh の純チタン粉末および平均粒径が $0.64\mu\text{m}$ のカーボン粉末を用いてメカニカルアロイング法により製造

このような問題を解決するために本研究ではメカニカルアロイング法を用いて複合材料を製造することを試みた。本製造手法は、純チタン粉末と微細なカーボン粉末とを高エネルギーボールミル中で強制的に混練するもので、これによりカーボン粉末をバラバラに解し純チタン粉末内部に強引に擦り込ませ侵入させることが可能となる。このような混合粉末を適当な温度で焼鈍すると純チタンとカーボン粉末とが反応し、TiC 粒子が基質中に均一に析出するようになる。このような内部反応法により生成した TiC 粒子は、その内部にマクロな欠陥は含まない、基質との結合も極めて強固である、という優れた特徴を持つことになる。複合材料とするためには、混練した粉末をステンレス管に真空封入した後、緻密化のために HIP 処理を行う。チタン粉末とカーボン粉末との焼結反応を十分に進行させるためには、HIP 処理後にも焼鈍処理を行うことが必要である。

なおメカニカルアロイング法は前述のように粉末同士を強引に擦り合わせるので合金元素を固溶限を越えて非平衡状態で添加することも可能となり、通常の溶解法あるいは粉末冶金法では製造不可能な新規の合金を創製することも可能となる。この手法は、現在、アルミニウム合金において盛んに試みられているが、チタン合金に関してはほぼ未開拓の創製手法である。

## 2. 2 Ti/TiC 複合材料の製造

出発原料として $-325$ メッシュ ( $45\mu\text{m}$  以下) の純チタン粉末と平均粒径が $0.64\mu\text{m}$ のカーボン粉末を用いた。Ti と TiC が所定の体積比となるように調合した後 V 型混合器を用いて単純に混合し、続いて、遊星型タイプのボールミルを用いて混練した。この混練において、ボールミル内のディスクの回転数および回転時間を変化させて印加エネルギー量を調整した。なおディスク回転数は $138\text{rpm}$ から $265\text{rpm}$ まで変化させた。回転時間は $3.6\text{ks}$ から $21.6\text{ks}$ まで変化させた。種々の条件で混練した混合粉末を、内容量 $45\phi \times 100\text{mm}$ のステンレス缶に充填し、真空度 $3 \sim 6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ において $773\text{K}/3.5\text{ks}$ の条件で脱ガス排気を施した後封印した。HIP 処理は $1273\text{K}/200\text{MPa}/3.6\text{ks}$ の条件で行った。TiC 粒子径を調整するために、HIP 処理材に対して $1273 \sim 1773\text{K}$ の温度範囲で $3.6\text{ks}$ の焼鈍処理を施した。なお、純チタン粉末、カーボン粉末および HIP 処理後の複合材料の化学分析値を表 1 に示す。

上記のような条件で製造した Ti/TiC 複合材料において、粒子径は、混練の際の印加エネルギー量と HIP 処理後の焼鈍温度に大きく依存していることが見い出された。すなわち、ディスク回転数が高く、混練時間が長い程、また、焼鈍温度が低い程、粒径は小さくなる傾向を示した。例として図 1 に焼鈍温度を $1,770\text{K}$ と一定にし、混練時間およびディスク回転数を変化させた場合の Ti/10TiC 複合材料中の TiC の平均粒子径を示す。混練時間が長いほど、また、ディスク回転数が高いほど粒子径は小さくなっていく様子が

表1 純チタン粉末 (-325mesh), カーボン粉末 (平均粒径0.64  $\mu\text{m}$ ) および HIP 処理後の複合材料の化学分析値 (重量%)

	酸素	鉄	ニッケル	塩素
純チタン	0.35	—	—	<20ppm
カーボン粉末	—	<0.01	—	—
HIP 処理後	0.38 ~0.56	0.033 ~0.058	0.015 ~0.018	

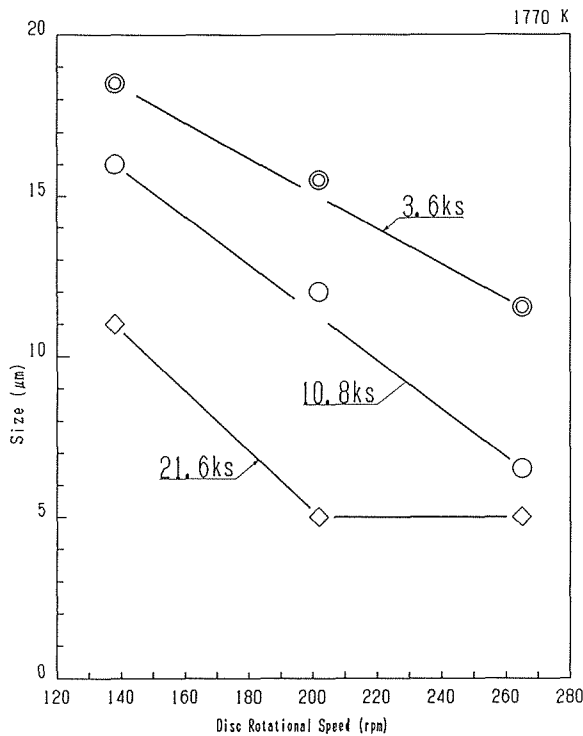


図1 Ti/10TiC 複合材料におけるディスク回転数, 混練時間と TiC の平均粒子径との関係 (焼鈍温度: 1,770K)

わかる。図2 は同じ複合材料において, ディスク回転数を 138rpm と一定にし, 混練時間および焼鈍温度を変化させた際の TiC 粒子径の変化を示したものである。混練時間が 21.6ks で焼鈍温度が 1,473K の場合には平均粒子径は 2  $\mu\text{m}$  であり極めて微細である。このような実験により, ディスク回転数, 混練時間に関係なく焼鈍温度は 1,273K にまで下げても (焼鈍時間は 3.6ks) TiC の生成は十分に行われることが判明したので, 以降の実験では 1273K/3.6ks を HIP 処理後の焼鈍条件とした。写真 1 c はこの焼鈍条件で, ディスク回転数を 265rpm, 混練時間を 21.6ks とした場合の Ti/10TiC 複合材料の金属組織である。平均粒子径は前記の場合と同じく 2  $\mu\text{m}$  であり, その分布状態は極めて均質である。

### 2. 3 Ti/TiC 複合材料の引張り特性

図3 に TiC 量を 3 段階に変化させた Ti/TiC 複合材料

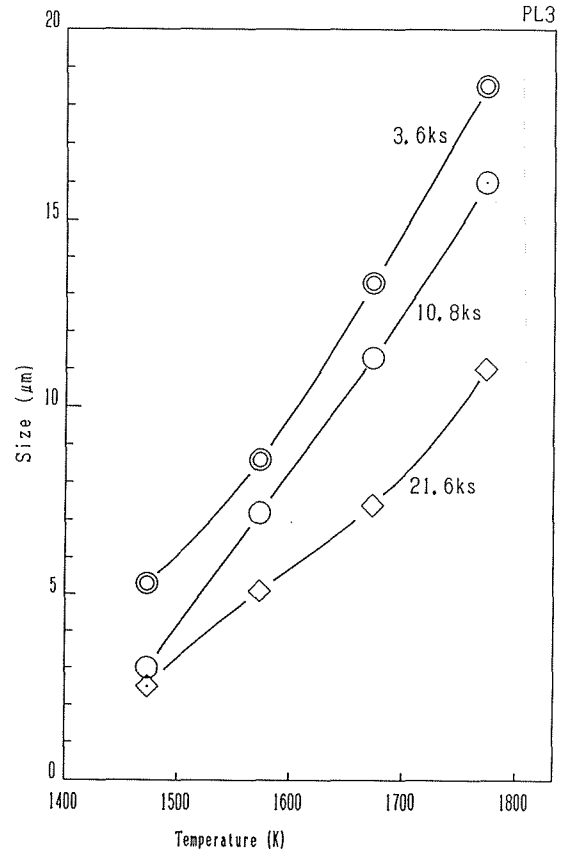


図2 Ti/10TiC 複合材料における混練時間, 焼鈍温度と TiC の平均粒子径との関係 (ディスク回転数: 138rpm)

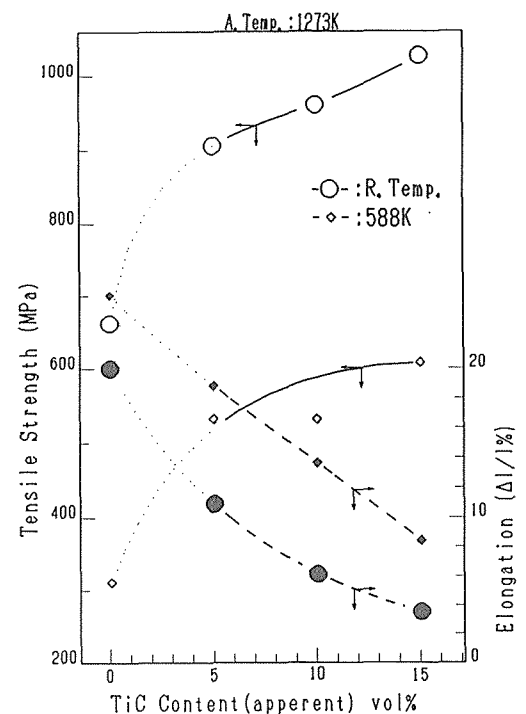


図3 Ti/TiC 複合材料における TiC 含有量と引張り強さ, 伸びとの関係

の室温および588Kにおける引張り強さ、伸びを示す。TiC量の増加とともに引張り強さは増加するのが理解できる。しかし延性は逆に低下する傾向にある。図4は種々の条件で製造したTi/10TiC複合材料について粒子径と引張り強さ、伸びの関係をまとめて整理したものである。引張り強さ、延性は粒子径の影響を強く受け、全体的な傾向として粒子径が小さくなるほどこれらは高い値を示すことが分かる。

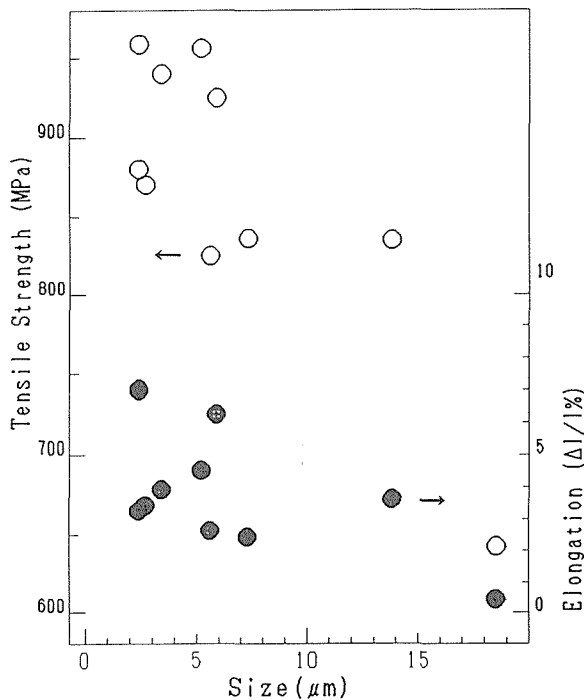


図4 Ti/10TiC複合材料におけるTiCの平均粒子径と引張り強さ、伸びとの関係

### 3 考 察

粒径を変化させると引張り強さは変化すること、また、TiCの体積率の増加とともに引張り強さも上昇したことなどから、本研究で製造した複合材料では基質から粒子への応力の伝達は良好に行われていると考えても差し支え無いであろう。そこで、応力の伝達は完全であるとの仮定のもとに、本複合材料の引張り強さ、伸びの変化について考察してみたい。

粒子強化型複合材料の引張り強さに影響を及ぼす因子としては、1. 基質中の転位の動きが阻止され、それ以上の運動にはさらに高い応力が必要とされるというオロワン強化、2. 粒子と基質との熱膨張係数の差に基づく焼き入れ効果、3. 弾性的強化粒子と塑性的基質との間の歪不整合に基づく加工硬化などが考えられる<sup>5)-6)</sup>。

1のオロワン強化に関しては、粒子径が5 μm以下の場合にのみ有効であるとされている。本複合材料では平均粒子径が2 μmという微細なものもあり、また平均粒子径が

5 μm以上であっても複合材料中には5 μm以下の粒子も多数存在していた。このようなことからオロワン強化機構は有効に作動していたと考えるのが妥当であろう。オロワン理論によると降伏強さ $\tau_y$ は次式で与えられる。

$$\tau_y = \tau_m + G_m b / 2\pi\lambda \cdot \phi \ln(\lambda/2b) = \tau_m + G_m b / \lambda \quad (1)$$

ここで $\tau_y$ : 基質の臨界剪断応力,  $b$ : バーガースベクトル,  $\phi = 1/2 \cdot \{1 + 1/(1-\nu)\}$ ,  $\nu$ : ポアソン比,  $G_m$ : 基質の弾性係数,  $\lambda$ : 粒子間距離である。また $\lambda$ と粒子径 $d$ , 粒子の体積率 $V_p$ とは(2)式の関係がある。

$$\lambda = (2d/3V_p)(1-V_p) \quad (2)$$

(1)式より、降伏応力は $\lambda$ が小さいほど、すなわち粒子間距離が短いほど増加することが理解できる。一方、(2)式より粒子の体積率が同じであれば、粒子径が減少するほど粒子間距離は短くなる。すなわち同一の粒子体積率で比較した場合に、粒子径が小さいほど降伏強さはより増加することになる。本研究で製造した複合材料においても、このような強化機構に基づく強さの上昇分は、平均粒子径の小さい複合材料の方がより大きかったと考えられる。オロワン強化機構をより定量的に議論するためには、今後の課題として、各複合材料において粒子径分布を定量的に正確に測定する必要がある。

粒子の体積率が同じであれば、粒子の粒径が小さいほど粒子と基質との界面の面積も大きくなる。3の焼入れ硬化や4の加工硬化が効力を生ずる領域は界面近傍であり、複合材料中でのこのような領域は界面面積が大きくなるほど相対的に増加するので、引張り強さの増加に結びつくことになる。

以上のように粒子の粒径の減少は、各強化因子の影響力をより一層強める役割を果たし、引張り強さの増加に寄与しているのである。

粒子強化型複合材料が高延性を得るための一般的な指針としては、複合材料中で歪が局所的に集中することを避ける、ということが重要である。本複合材料において、より粒子径が小さい場合の方が高延性を示したのは正にこの歪の局所的集中が少なかったからに他ならない。高延性を得るためにはこの他にも、粒子が均一に分布していること、粒子径が揃っていること、界面強度が十分にあること、粒子のアスペクト比が1に近いこと、基質が延性に富むこと、などの条件が上げられよう。本研究で製造した複合材料はこのような条件も満足しているものである。

### 4 結 言

本研究により、粒子強化型チタン基複合材料の引張り特性は粒子の分散状態に大きく影響を受けることが明らかとなった。現在、粒子が細長い形状を持つTi/TiB系複合材料に関しても同様な実験を行っており、これらの結果より、引張り、高サイクル疲労、クリープなどの機械的特性に及ぼす粒子の分散状態(粒子の種類/アスペクト比/粒径あ

るいは幅／粒子間距離など)の影響を総合的に理解することを試みている。

### 参 考 文 献

- 1) J.Wadworth and F.H.Froes:J.Metals 41(1989),no5,p.12
- 2) 貝沼紀夫,萩原益夫,森藤文雄,宗本政一,高橋順次,河部義邦,藤田充苗,海江田義也,入江宏定,大橋修:金属材料技術研究所研究報告集14,(1993),195.
- 3) 萩原益夫,高橋順次,江村 聡,河部義邦,鰐川周治,鈴木洋夫:金属材料技術研究所研究報告集17,(1995),73.
- 4) M.Hagiwara,S.Emura,Y.Kawabe and S.J.Kim,in

“Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials”,Edited by F.H.Froes,C.Suryanarayana and C.M.Ward-Close,TMS,(1995),97.

- 5) D.J.Lloyd:Int'l Materials Review,39(1994),1.
- 6) N.L.Han,Z.G.Wang and L.Sun:Scripta Metall.and Mater.,33(1995),781.

### 研 究 発 表

- 1) TiC 生成粒子に及ぼすミリングの効果,鰐川周治:粉体粉末冶金協会秋季大会,平成5年度秋季大会,5.11
- 2) Ti 基複合材の機械的性質に及ぼすミリングの効果,鰐川周治:粉体粉末冶金協会秋季大会,平成7年度秋季大会,7.11

# 創造的研究開発支援のための自己組織型情報ベースシステムの構築に関する研究（Ⅱ）

基盤研究

計算材料研究部

星本健一，浅田雄司，山縣敏博，

原田広史，小野寺秀博，西田豊明\*

平成6年度～平成7年度

## 要 約

材料に関する情報は、既に膨大な量が発表されており、今後もその量は増え続けていく。そこで、これらの文献に含まれる知識を情報ベース化し、研究開発に利用するためのシステムについて研究を行った。すなわち、文献に含まれる知識をどのような構造で情報ベース化するか、超耐熱合金の開発に関する論文を対象に検討した。また、構築した情報ベースを、超耐熱合金の設計に利用するためのシステムの開発についても検討を行った。これらをもとに、比較的浅い自然言語処理技術を用いた METIS システムと構文解析／意味解析の技術を用いた KE システムとを開発した。METIS はキーワードやキーフレーズに着目した比較的浅い自然言語処理により、論文内容の項目別要約・類似論文の視覚的表示と比較・因果関係抽出など豊富な要約情報・サーベイ情報を提供する。また KE システムでは論文内容を理解した情報空間を半自動的に構築できるだけでなく、問い合わせの内容を理解した検索結果を提示することができる。

## 1 緒 言

情報産業の急速な発展は、一方でコンピュータの性能向上と各職場、家庭への普及をもたらし、他方ではインターネットの普及などにより、広くかつ高速の情報流通を可能にしている反面、人々を大量の情報の中に埋没させる恐れのある社会を招来しようとしている。この流れの行き着くところは必然的に、知的情報のコンピュータ処理技術の発展しかありえない。

コンピュータに知的処理を行わせる、いわゆる人工知能の分野では、当然のことながら早くからエキスパートシステムの研究開発が行われてきた。しかし、簡単なルールの組み合わせだけでは、実用的な価値をもつシステムを得ることは難しい。本研究では、材料設計における知識利用の一つの方向として、人間の欲しい情報を適確かつ迅速に提供するコンピュータシステムの開発を目指した。

通常、人が情報検索を行う場合、キーワードを用いて情報の所在を知り、文章理解なりパターン認識なり、いずれにしろ人の脳の理解力によって情報を解析・利用する方法がとられている。しかしながら、溢れる情報に対応するためには、コンピュータの意味理解能力を向上させる必要がある。実際、エキスパートシステムのルールベース等を作成することを試みてみれば、人間の知識の限りない奥深さが理解できる。それゆえ、人間がコンピュータに一つ一つ知識を入力するには限界があり、自然言語テキスト等を自己組織的に理解するシステム作りが是非とも望まれるとこ

ろである。

論文のコンピュータによる構造分析に関してはすでにいくつもの試みが発表されている<sup>1)~5)</sup>が、それぞれに多くの問題を抱えており、実用化にはまだ多くの努力が必要である。

本研究はニッケル基超耐熱合金の設計に知識処理を応用することを目指したものであるが、知識源としては学術誌等に公表される、自然言語による研究報告を利用し、これをコンピュータが自己組織的に知識化し、ユーザにその知識を提供するシステムの開発を目指した。自己組織化の手法としては、浅い言語処理によって論文の概要を把握するものと、厳密な自然言語処理によって論文内容を「理解」するシステムの二つを取り上げ、各々のシステムのプロトタイプを開発した。

## 2 システムの構成

本研究では、合金設計の研究者を支援することを目的に情報ベースシステムを開発した。同システムは、金属材料論文テキストを入力とし（半）自動的に情報空間を構築し、情報空間の探訪を支援する情報ベースシステムであり、比較的浅い自然言語処理技術を用いた METIS システム (METallurgy papres Intelligent Surveyors)<sup>6)</sup>と、構文解析／意味解析の技術を用いた KE (Knowledge Editor) システムとから構成される。

従来のデータベースシステムでは、自然言語で記述されたテキストから自動的に情報空間を構築することは困難であり、また単純なキーワードによる全文検索であるため検索内容が膨大になることが多くその内容を理解するのに多

\*客員研究官（奈良先端科学技術大学院大学教授）

大な労力を必要としていた。本研究で開発した二つのシステムはいずれもこの問題点を解決し、研究者に適確な情報を提供しようとするものである。

METIS の中心的な役割を果たすのは、KP (Knowledge Pieces) と呼ぶ技術情報の抽出法と構造化法を一体化したドメイン知識のパッケージであり、文の選択・特徴の抽出・マージによる構造化・交差による構造化の4つの機能を提供する。METIS は、マークアップ言語で記述された技術論文を入力とし、KP に記述されたキーワードやキーフレーズに着目した比較的浅い自然言語処理により、論文内容の項目別要約・類似論文の視覚的表示と比較・因果関係抽出など豊富な要約情報・サーベイ情報を提供する。

KE システムでは論文内容を理解した情報空間を半自動的に構築できるだけでなく、問い合わせの内容を理解した検索結果を提示することができる。KE ではオブジェクトとその関連という形式で合金設計の知識を表現し、システムにとって未知のオブジェクトが登場した時はそのオブジェクトの入力を支援する機能を提供する。また、質問内容を理解した自然言語による問い合わせとオブジェクトのリンクをたどる検索を、いずれも対話的に行うことを可能とする。

### 3 浅い自然言語処理による技術情報空間の構築と検索の知的支援 (METIS システム)

#### 3. 1 はじめに

文献検索やフルテキストサーチに基づく従来の文献情報システムでは、大量の検索結果が整理されないままに蓄積され、その内容理解に多大な労力を要することが頻繁にある。さらに通常は単純なキーワード検索の手法が用いられるため、不要な情報が大量に混じってくるという状況が頻繁に生じる。現在応用可能な人工知能技術を生かしてこれらの問題を改善する一つの手法として、浅い言語処理によって研究論文のテキストから技術情報の抽出・要約・構造化・統合を自動的に行うシステム METIS を開発した。METIS で中心的な役割を果たすのは KP と呼んでいる、技術情報の抽出法と構造化法を一体化したドメイン知識のパッケージである。ニッケル基超耐熱合金の論文10件を詳細に分析して、約100個の KP を作成した。METIS は KP 毎に規定されたキーワードやフレーズに着目した、比較的浅い自然言語処理によって、該当する技術情報を論文から抽出し、KP で規定された要約構造を生成する。さらにこれらの要約構造から人間向きの論文の要約、因果関係や実験情報などのさらに深い情報の抽出、複数論文の類似性の検出等を行うには、要約構造を用いる。

#### 3. 2 ドメイン知識の表現法

技術情報の抽出・要約・構造化のために情報の抽出法と格納法をパッケージとしてまとめた KP は次の四つの機能を持つワーキングメモリである。

[1] 文の選択 文の集合 S から、抽出条件 C, 排除条件 E に適合する文の集合 S' を生成する。

例1 S = <論文内容の全ての文の集合>, C = {"TMS 12", "MAR-M 247", "IN 713C", ...}, E = { } とすると,  
S' = <"TMS 12", "MAR-M 247", "IN 713C", ... などの合金名 C を含む文の集合>

例2 S = <論文内容の全ての文の集合>, C = {"addition"}, E = {"in addition", "additional"} とすると,  
S' = <"addition" を含み, "in addition", "additional" を含まない文の集合>

[2] 特徴抽出 文の集合 S に対し抽出すべき概念集合 Cf を含む文を抽出した後、その文に含まれる Cf の前後に抽出すべき概念の共起集合 Af に含まれる語があれば単語の連結操作を行い、情報の要約 Vf が生成される。

例 因果関係を含む文の集合から関係の種類・実験処理方法・合金の構造・合金特性に関する文を抽出する。

文の集合を, S = {"The strain-controlled low-cycle fatigue properties of CMSX-2 at intermediate temperature are also greatly improved by using the high-gradient process" ...} としよう。

##### ●関係の種類

Cf = {"achieve", "affect", "improve", ...}

Af = {"is", "are", "not", "also", "strongly", "greatly", "primarily", "by", ...} とすると

Vf = {"are also greatly improved by"}

##### ●実験処理方法 (temperature に着目)

Cf = {"temperature"}

Af = {"elevated", "room", "high", "low", "intermediate", ...} とすると

Vf = {"intermediate temperature"}

##### ●実験処理方法 (process に着目)

Cf = {"process"}

Af = {"high", "low", "powder", "thermomechanical", "solution", ...} とすると

Vf = {"high-gradient process"}

##### ●合金の特性 (fatigue property に着目)

Cf = {"fatigue property", "fatigue properties"}

Af = {"high", "low", "minimum", "maximum", "low-cycle", ...} とすると

Vf = {"low-cycle fatigue properties"}

[3] マージによる情報の構造化 上位・下位の関係にある KP は、下位 KP で抽出された情報を集約することで上位 KP を生成する。

例1 論文内容要約 KP は、合金に関する KP, 実験結果に関する KP, 考察に関する KP, 図情報に関する KP, 表情情報に関する KP をマージして作成する。

例2 実験方法に関する KP は、合金に関する KP, 熱処理に関する KP, 実験の種類に関する KP, 実験の温度条件に

関する KP, 実験の荷重条件に関する KP などをもーじして作成する。

[4] 交差による情報の構造化 KP に抽出された情報を 2 次元の表形式に構造化する。表の縦軸と横軸には、それぞれ KP に関連のある下位 KP リストが対応する。表内の一つのセルには、縦軸と横軸に対応する二つの KP の抽出条件と排除条件を満足する情報が登録される。

KP の構成要素は以下のようにになっている。

[1] KP の名称

[2] 情報の抽出条件 情報を抽出するために、情報源・抽出すべき情報の含まれる章節の名称・マッチングするための単語列を記述する。

[3] 情報の排除条件 抽出した情報を排除する条件を記述する。

[4] 下位 KP 名 抽出した情報を構造化するために下位の KP 名称を記述する。

[5] 情報の処理方法 抽出した情報をそのままの形式(文単位)で保管するのか、あるいは特徴を抽出するのかを記述する。

[6] 共起語 動詞に対する副詞句、名詞に対する形容詞句など、ある単語の前後に出現する頻度の高い単語を登録する。

[7] 交差による情報の構造化のための下位 KP 名 表形式に情報を構造化するため縦軸と横軸に対応する KP 名称を記述する。

[8] 抽出データの格納領域 抽出したデータを登録する。

[9] 処理データ格納領域 抽出した情報を [5] で規定された情報の処理方法によって処理した結果を登録する。

[10] マージデータの格納領域 [4] で規定された下位 KP に含まれる情報をマージした結果を登録する。

[11] 出現頻度 抽出された情報の中に該当する情報が出

現した頻度を登録する。

### 3. 3 KP の例

KP の例として、因果関係 KP とクリープ強さ KP を図 1 に示す。

因果関係 KP には論文内容全体から因果関係を含む文を抽出するための英語の慣用句 30 パターンが規定されている。これらの慣用句の前後で出現する頻度が高く、因果関係の程度を表現する副詞句を共起語として約 30 語登録している。因果関係を含む文を [8] 抽出データの格納領域に登録し、共起語を使って抽出した情報を [9] 処理データ格納領域に登録する。

クリープ強さ KP は因果関係 KP によって抽出された文の集合の中から超耐熱合金の重要な特性であるクリープ強さに関する文を抽出するための物である。クリープ強さ (creep strength) の他に、同義語である creep resistance などの言い回しと、クリープ強さの程度を表現する形容詞 6 語が規定されている。因果関係 KP と同様に、[8] 抽出データの格納領域と [9] 処理データ格納領域に情報を登録する。

### 3. 4 METIS システム

METIS はマークアップ言語で記述された論文群を入力とし、論文内容の項目別要約、類似論文の視覚的表示と、比較、因果関係抽出など、約 10 種類の視点から要約情報、サーベイ情報を提供する。

METIS システムは図 2 に示すように論文の要約部と複数論文のサーベイ部から構成される。要約部は KP データ記述内容に基づいて情報の要約を実行するので、KP の記述のみを変更するだけで他の分野への適用が可能である。

#### 3. 4. 1 KP からの論文要約作成

METIS では論文内容を、文の集合、個条書きおよび一覧表の 3 つの情報構造として表現する。なお、METIS が KP

#### 因果関係 K P

情報の抽出条件: (1) 全文を対象  
(2) 章・節の指定なし  
(3) "achieve", "affect", "arise", "associated with", .....  
情報の排除条件: なし  
共起語: "be", "is", "do", "does", "not", "considerably", "hardly", ....

#### クリープ強さ K P

情報の抽出条件: (1) 因果関係を含む文の中でクリープに関係のある文の集合  
(2) 章・節の指定なし  
(3) "creep strength", "creep resistance", .....  
情報の排除条件: なし  
共起語: "low", "high", "minimum", "maximum", ....

図 1 KP の例。(内部表現で書かれたものを自然言語に変換している)



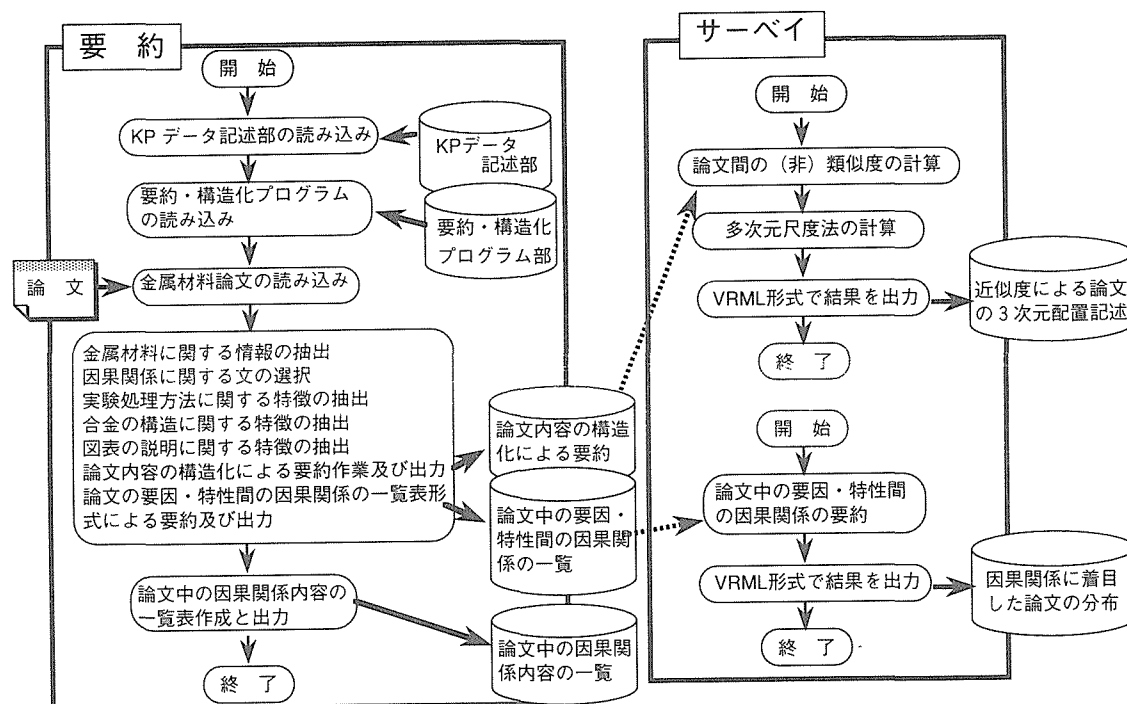


図2 METISシステムの処理の流れ

のデータ記述内容に基づき、格納領域にデータを格納することを、本報告中では「○○ KP は、××処理により例化される」と表現することにする。

[1] 文の集合 原因と結果の関係を意味する英語の慣用句30パターンを抽出条件とした因果関係 KP が、文の選択処理により例化される。

[2] 個条書き 要約用 KP を使い、次の3種類の個条書きが例化される。

(1) 論文内容の構造化による要約1 合金 KP, 実験結果 KP, 考察 KP, 図情報 KP, 表情情報 KP の KP 群から、情報の構造化処理により、要約用 KP が例化される。

●合金 KP は、論文内の全ての文の集合から合金名称に関する特徴の抽出処理により例化される。

●実験結果 KP はクリープ特性 KP, 疲労 KP, 腐食 KP, その他特性 KP から情報の構造化処理により例化される。クリープ特性 KP は, “creep life”, “creep deformation”, “creep resistance” などクリープ特性に関する20種類の KP から情報の構造化処理により例化される。疲労 KP, 腐食 KP, その他特性 KP も同様である。

●考察 KP は実験処理法 KP, 金属構造 KP から情報の構造化処理により例化される。実験処理法 KP は “heat treatment”, “casting”, “mechanical alloying” といった40種類の KP 群から情報の構造化処理により例化される。金属構造 KP は “gamma prime”, “single crystal”, “dendrite”, “cubic structure” などの39種類の KP 群から情報の構造化処理により例化される。

●図情報 KP を例化するために、まず図を参照している文を選択する(文の選択処理)。次に、選択された文の集合を対象として、実験結果 KP および考察 KP から情報の構造化処理により例化される。

●表情情報 KP 情報は図情報 KP と同様である。

(2) 論文内容の構造化による要約2 合金 KP, クリープ KP, 疲労 KP, 腐食 KP, その他特性 KP の KP 群から情報の構造化処理により要約用 KP が例化される。クリープ KP はクリープ特性 KP と考察 KP から情報の構造化処理により例化される。考察 KP は実験処理法 KP, 金属構造 KP から情報の構造化処理により例化される。疲労 KP, 腐食 KP, その他 KP についても同様である。

(3) 論文内容の構造化による要約 実験用法に関する KP は合金 KP, 組織 KP, 熱処理 KP などの KP 群からの情報の構造化処理により例化される。組織 KP は方位 KP, と実験前処理 KP などの構造化処理により例化される。

[3] 一覧表

因果関係情報は、研究論文の中で最も重要なものの一つである。ある材料に対して処理を施した結果、構造・特性が変化するという情報構造を持つ。METIS システムでは因果関係情報を次の3つの形式で表現する。

第1の表現方法は要因・合金特性間の因果関係の一覧表形式による表示である。これはある特性がどんな構造または処理と関係するかという観点から因果関係を捉えたものである。要因・合金特性間の一覧表 KP が、合金特性に関する KP の集合を縦軸、実験処理方法に関する KP を横軸

とした交差による構造化処理により例化される。

第2の表現方法は因果関係情報の内容一覧である。因果関係を含む文の集合が、関係の種類・実験処理方法・合金構造・合金特性に関する特徴の抽出処理により例化される。一覧表の例を表に示す。

第3の表現方法は因果関係ネットワークである。論文中の因果関係を、「処理が特性に影響する」、「処理が構造に影響する」、「構造が特性に影響する」、「構造が構造に影響する」の4つのパターンに分類し、有向グラフ構造として表現する。

### 3. 4. 2 KP から論文のサーベイ作成

METIS システムは各論文の要約結果を統合し、論文サーベイとして [1] 類似度による論文の空間配置と [2] 因果関係に着目した論文の分布表示とを作成する。

[1] 類似度による論文の空間配置 論文内容の構造化による要約内の KP 間の距離の総和を相互の (非) 類似度 (= 距離) と定義する。

〈論文 A・B 間の (非) 類似度〉=

$\sum \langle \text{荷重} \rangle \times \langle \text{KPi 間の距離} \rangle$

〈KPi 間の距離〉=  $|\text{NUMi}(A) - \text{NUMi}(B)|$

ただし

$\text{NUMi}(X) = \langle \text{論文 X の KPi に登録された [11] 出現頻度} \rangle$

(非) 類似度を解析する手法として多次元尺度法を用いた。

n 個の論文間の (非) 類似性を行列  $S = (s_{ij})$  として表す。 $s_{ij}$  は論文 i と論文 j 間の (非) 類似性を示す尺度であり、その値が大きいほど似ていないものとする。また  $s_{ij}$  は  $\{s_{ij} \geq 0, s_{ij} = s_{ji}, s_{ii} = 0\}$  を満足するものとする。

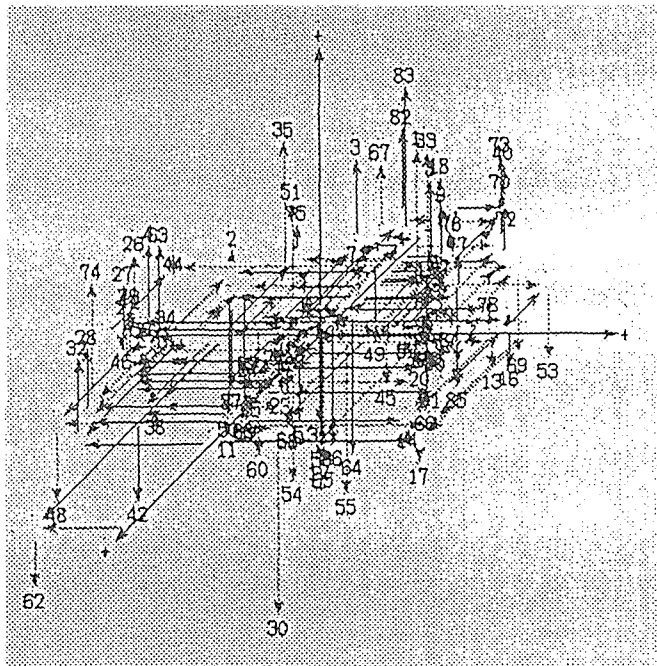
S に多次元尺度法を適用すると、座標行列  $A = (a_{ij})$  が得られる。この座標行列は与えられた (非) 類似性と最もよく一致するように点の配置を定めたものである。この座標行列の第 1 列～第 k 列は k 次元空間上での (非) 類似性を表現している。通常は表示上の都合から  $k=2$  または 3 が用いられる。この近似の適合度は座標行列  $A = (a_{ij})$  を求めるときに得られた n 個の固有値の総和に対する k 個の固有値の和の割合により判断される。

超耐熱合金に関する国際会議のプロシーディングス<sup>2)</sup>中の全 86 件の論文について類似度の計算を行った。結果を図 3 に示す。プロシーディングスは各主題によって章立てが分かれているが、その中から各章をとりだして、多次元尺度法による 3 次元表示を行ったもので、特定の章で、論文に対応する点の分布が特徴的であることがわかる。

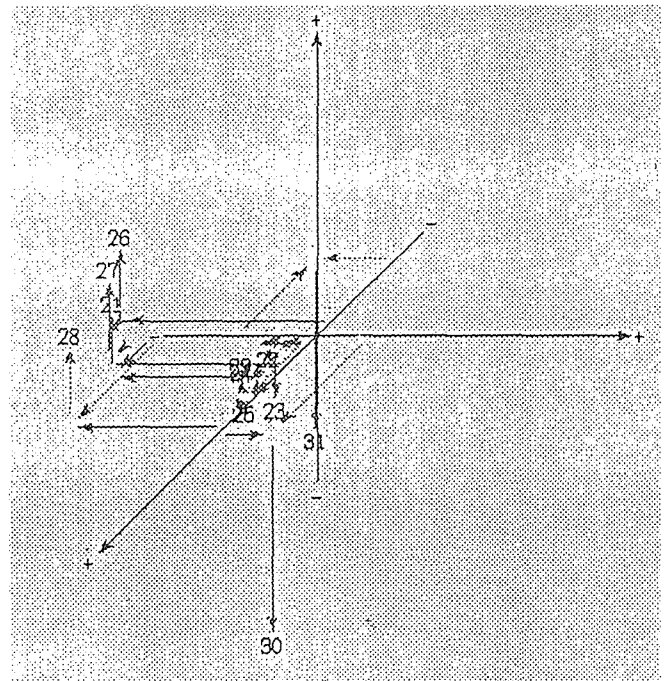
METIS はユーザーが指定した論文について共通点を表示することができる。この比較表は比較すべき論文に対する論文内容の構造化による要約を参照し、各 KP 毎に共通な情報を抽出することによって作成される。

表 論文中の要因・特性間の因果関係の一覧表形式による表示。因果関係を意味する文単位で、処理・構造・特性間にどのような因果関係があるのかを示す METIS の出力を編集。左の数字は文の番号を示す。

	因果関係	処 理	構 造	特 性
004	・ improve	・ processed ・ intermediate temperature	・ single crystal ・ porosity	・ creep behaviour ・ creep strength
005	・ is achieved by		・ precipitates ・ $\gamma'$ -precipitates	・ creep resistance
007	・ achieved by ・ is attributed to ・ improve	・ process		・ fatigue behaviour
008	・ are also greatly improved by	・ process ・ intermediate temperature		・ fatigue properties ・ low-cycle fatigue
011	・ provided		・ single crystal ・ grain boundary	
013	・ greatly improve		・ single crystal	・ fatigue strength
014	・ improved by	・ process ・ processing condition ・ heat treatment	・ micro structure ・ single crystal	・ fatigue strength
016	・ depend	solidification	・ structure ・ dendritic spacing ・ precipitate ・ $\gamma'$ -precipitates ・ segregation	
027	・ to achieve		・ $\gamma/\gamma'$ eutectic ・ dendritic spacing	
036	・ leads to			



(a)



(b)

図3 類似度による論文の3次元空間配置。超耐熱合金に関する国際会議プロシーディングス<sup>7)</sup>の10セッション、87件の論文を解析した。(a)は全論文の分布状態で、(b)は Materials Development のセッションに含まれる論文の分布。図内の数値は論文番号。

[2] 因果関係に着目した論文の分布表示 各論文について、要因・合金特性間の因果関係の一覧表に、該当する記述項目が含まれているときは「1」、そうでないときは「0」とする行列を作成し、それを集計することによって作成される。

### 3.5 小括

本項では浅い自然言語処理を用いることによって金属材料論文から、ある程度信頼性の高い情報を抽出できる可能性を示した。その中心となった手法は技術情報の抽出法と構造化法とを一体化したKPである。

この研究をさらに発展させる方向として、要約された論文情報の中で最も重要な情報を抽出することが考えられるが、このためには深い知識を使った自然言語処理が必要である。また、比較的簡単な頻度分析によりKPの候補となる語が提示されるが、その語がいずれのカテゴリーに属するのかは、現在のところ人間の判断に頼っている。語が出現する文脈、それが含まれる文における因果関係情報などを参照したカテゴリーの提示に関する研究も興味あるところである。

## 4 文脈理解による情報ベース構築および検索システムの高機能化 (KEシステム)

### 4.1 はじめに

研究開発に携わる人々は、これまでの自らの研究や経験から得られた知識に加え、他の研究者から得られる知識を参考にすることによって、新たな知識（研究成果）を生み出す努力を行なっている。これらの知識を整理することは、研究者にとって重要な研究プロセスとなっている。しかし、研究活動を報告する文献に限っても、既に膨大な量が発表されており、今後もその量は増え続けていく。研究者にとって、発表される文献の要旨を確認するだけでも、多くの時間を費やすことになり、またその論文に自分が必要としている情報が含まれているとは限らない。もし、この膨大な量の文献をデータベース化し、研究者が必要とする情報を含む文献のみを提示できるシステムがあれば、研究者の研究活動の支援ができると考えた。そこで、超耐熱合金の設計に関する論文を対象に、研究者が求める情報を含んだ論文を知的に検索するシステムについて研究を行なった。

KE システムは図 4 に示すような構成である。このプロトタイプは本研究の第 1 期において開発されたものであるが<sup>6)</sup>、自然言語理解に必要な材料のモデリングや、内容理解のための文脈の把握等に多くの問題があった。本研究ではこれらの問題点を改良すべく、検討を行った。

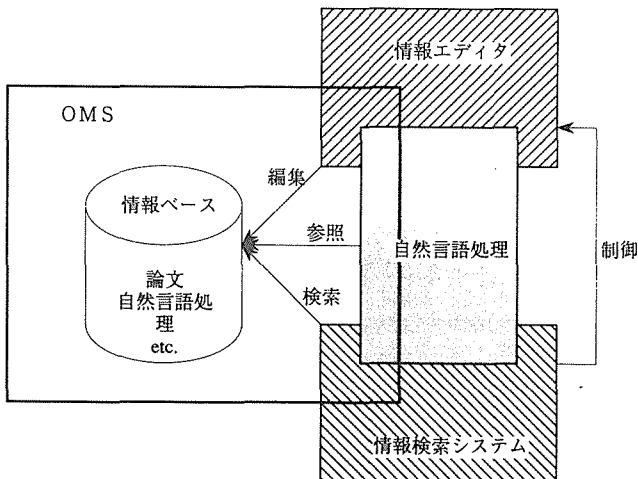


図 4 KE システムの構成

## 4. 2 情報の表現

### 4. 2. 1 オブジェクト指向

一般に文献をデータベース化する場合、フルテキストデータベースを用いることが多い。文献の検索はキーワードで行なうことになる。最近のフルテキストデータベースでは、単純なキーワード検索だけでなく、シソーラスや文字列パターンの類推による検索も可能となっている。しかしながら、研究者が真に求める情報が必ず得られるわけではない。実際に研究者を対象にリサーチした結果、合金設計に関する論文を検索する場合、研究者はたとえば次のような質問を行なうことが多いという結果が得られた。

1) 「クリープ破断寿命を延ばすにはどうしたらよいか？」

(クリープ破断寿命が延びたという結論を述べた論文はないか?)

2) 「その理由はなぜか？」

3) 「その合金の製造方法は？」

つまり、合金の特性の改善方法やその理由、製造方法に着目することが多い。キーワード検索しかできないシステムで 1) の質問を処理する場合、キーワードに「クリープ破断寿命」を指定することになるが、検索結果が「クリープ破断寿命が延びたという結論を述べた論文」であるとは限らない (一般に冗長である)。また 2) や 3) の質問に答える機能はない。研究者が検索された論文を読みながら探すしかない。2, 3 編の論文であれば費やされる時間も少ないかもしれないが、数十編の論文からクリープ破断寿命

が延びた理由を抽出するには時間がかかる。システムがクリープ破断寿命が延びた理由の一覧を自動的に作成してくれると、研究者の負荷を軽減できるものと考えられる。このような文献検索の環境を研究者に提供するためには、プレーンなテキストをデータベースに格納しキーワード検索するだけでは不十分である。システムが論文の内容とユーザからの質問を理解している必要がある。

そこで、まず論文の格納方法について検討した。対象とした超耐熱合金の設計に関する論文は、実験結果を報告している論文が多い。つまり、合金の特性の変化について、合金の組成や製造方法を変えながら計測し、その結果と考察、結論を記述している論文が大半である。特性が定量的なものであれば、関係データベースに実験結果を格納する方法も考えられる。しかし実験の条件 (組成や製造法) を関係データベースに記述することは困難である。また実験結果が定量的に記述されているとは限らない。そこで、論文に記述されている内容を、オブジェクトモデルで表現する方法を試みた。例えば、「Co が 5 % から 7.5 % に増加すると、760 °C における MXON のクリープ歪みが 10 倍になる」というテキストについて考える。このテキストの意味をシステムが理解できるように、次のように書き表してみた。

((OBJECT MXON)

(ATTRIBUTE クリープ歪み)

(VALUE (増加する (RATE (10倍))

(WHEN (AND ((OBJECT . MXON)

(ATTRIBUTE . Co)

(VALUE (増加する (FROMTO (5%) (7.5%))))))

((OBJECT . MXON)

(ATTRIBUTE . TEMPERATURE)

(VALUE (760 °C))))))

このような形式でテキストの内容を格納した場合、「クリープ歪みが増加した実験結果のある論文はあるか？」といった質問に対し、システムは以下のパターンを生成して検索を行なえば、ユーザが所望するテキストを検索できると考えられる。

((OBJECT any)

(ATTRIBUTE クリープ歪み)

(VALUE 増加する))

#### 4. 2. 1. 1 オブジェクト指向データベース

論文を自然言語解析し、オブジェクトモデルを構築し論文の意味付けを行なうが、オブジェクトモデルを格納しなければならない。オブジェクト指向データベースを用いるのが一般的だと考えられるが、問題がある。オブジェクト指向データベースに限らず、データベースの構築には記述対象のモデルが必要である。しかし前述のアプローチでは、

作業が記述対象の解析となっている。この問題を解決するために、オブジェクト指向データベースに以下のような拡張が必要であると考えた。

- ・インスタンス指向
- ・自己組織化機能

一般的なオブジェクト指向データベースではデータの実態は、定義されたクラスのインスタンスとして存在する。まずクラス在りきで、実データの抽象化を先に行なう必要がある。つまりデータの抽象化ができていなければ、データを蓄積することができない。前述のような知識獲得手法では、データを蓄積しながら抽象化を行なえるような仕組みが必要となる。

そこで、実データ（インスタンス）を蓄積でき（１）、実データの集合から抽象構造を導出できる（２）ような、データベースシステムの開発を試みている。このシステムでは、以下のことが可能である。

- ・クラスを介さないでインスタンスを直接記述することができる。
- ・インスタンスの属性の部分集合に対し、クラスの属性を結び付ける。
- ・インスタンスは複数のクラスに結び付けることができる。
- ・オブジェクトはインスタンスにもクラスにも成り得る。

このような機能の実現により、実データの蓄積から知識の抽象化を行なえるようなオブジェクト指向データベースシステムを開発し、文献データベースに利用した。

#### 4. 2. 2 知識の表現

##### 4. 2. 2. 1 概 要

金属材料論文の情報ベース化をオブジェクト指向表現を用いて試み、抽象概念と具体概念を分離したモデルを試作した。論文の浅い内容（対象合金、目的、手順、成果など）を構造化した研究モデルと、研究モデルの手順に登場する調査（深い内容）を構造化したモデルを表わしている。深い内容は、登場するオブジェクトを抽象概念と具体概念に分類し、研究の流れを用いて構造化している。

これまでの既存の知識ベース構築方法では知識獲得することが困難であるが、個々の論文内容の知識を図に示すように構造化してボトムアップに蓄積していけば、知識獲得の問題を克服する可能性がある。

本章では、金属材料論文からこのようなモデルを構築するための情報の抽出と構造化について述べる。

具体的には以下のことについて述べる。

- ・論文内容からの情報の抽出と構造化の手順
- ・浅い内容のモデル化

- ・深い内容のモデル化
- ・抽象概念と具体概念の存在
- ・手続きを用いたモデル

本章ではT. Khan らによる論文“The development and characterization of a high performance experimental single crystal superalloy”<sup>9)</sup>を参考にしながら検討する。

#### 4. 2. 2. 2 金属材料論文からの情報ベース構築手順

金属材料論文には、金属材料に関する一連の研究内容が記述されている。一般に研究とは、研究者が、ある目的を持ち、その目的を達成するために一連の手順を計画して、実行し成果（結論）を得る一連過程であると考えられる。これは金属材料研究においても例外ではない。金属材料研究とは、ある合金を対象とした研究の目的を持ち、そして、この目的を達成するために、試料製造、熱処理、実験や組織観察を行い、それらの結果を考察して成果（結論）を得ることであると一般に考えることが出来る。

よって、金属材料論文を情報ベース化するためには、このような一連の研究過程と内容に関する情報を抽出し、構造化する必要がある。

しかし、金属材料論文はもちろん自然言語を用いて自由な表現で記述されており、構造化されているのは、ヘッダ部の、日付、タイトル、著者名、所属機関、そして巻頭の参考文献ぐらいである。

特に、論文内容に関してはセクション名を除くと、構造化されていない。このような構造化されていない論文を冒頭から逐次分析して必要とされる情報を抽出し、更に構造化することは容易でない。そこで、専門家の論文解読過程を分析し情報ベース構築の方法を検討した。

#### 4. 2. 2. 3 情報ベース構築の方法

一般に金属材料論文には、他の多くの論文と同様に、以下の特徴がある。

- ・（概要、序論、本論、結論）の枠組みが存在する。
- ・概要や結論には、研究成果が集約されて記述されている。
- ・序論には、研究の動機、目的が記述されている。
- ・本論には、研究の実行内容が記述されている。

このような論文構造の特徴を利用して専門家は論文を解読する傾向がある。即ち、専門家は先ず概要や結論を中心に論文全体から浅い内容（対象合金、研究目的、手順、成果など）を把握し、そして、本論から詳細部分（研究過程における個々の調査）を読んで深い内容を理解している。これは、専門家が論文を理解する際に、あらかじめ構造化した視点（対象合金、研究目的、手順、成果）を持っているため、その視点を用いて論文全体の浅い内容を把握することができ、更に深い内容（詳細部分）については、過去の経験で構造化された視点を用いて研究内容を理解してい

と思われる。

このような専門家の論文解読過程に基づき、以下のよう  
な手順で情報ベースを構築することにした。

- ・浅い内容を研究モデル (対象合金, 研究の目的, 手順, 成果) の視点に基づいて, 情報を抽出しモデル化する
- ・深い内容について, 研究モデルの手順に現われる個々の調査に関する情報を抽出しモデル化する

まず浅い内容のモデル化については, 論文から浅い内容として, 対象合金, 研究目的, 研究手順, 成果に関すると思われる情報を概要や結論を中心に抽出した。抽出された情報を, (対象合金, 目的, 手順, 成果) の視点でモデル化 (研究モデル) することにした。

次に, 深い内容のモデル化としては, 研究モデルに登場する個々の調査に関する情報の抽出と構造化を検討した。個々の調査内容は, まとまって記述されているため抽出は容易であった。抽出された情報のモデル化について検討した。その結果, 以下のことが分かった。

#### (1) 抽象概念と具体概念の存在

合金名には, 実際の試料を表わす具体概念といくつかの試料をまとめて表わしている抽象概念が存在する。更に, 熱処理や, 実験, 考察など (手続き的な内容) にも, 個々の試料を対象に表現された具体概念とまとめて表わしている抽象概念が存在する。

#### (2) 手続きを用いたモデル化

個々の調査は時系列的に記述されており, 手続き的な概念を含んでいると考えられる。例えば, 抽出された情報には, 以下の一連の手続きが存在する。

heat treatment → examine  $\mu$  phase → examine high cycle fatigue behaviour  
→ examine fracture facets → conclusion

よって, この一連の手続きに基づいて, 抽象概念と具体概念のモデルをそれぞれ構築した。

### 4. 2. 3 考察と展望

本研究では, 専門家の論文解読過程に基づいた論文内容からの情報抽出と構造化を検討した。その方法は, 浅い内容のモデル化と深い内容のモデル化を順次行うことであった。特に, 深い内容については, 登場するオブジェクトを抽象概念と具体概念に分離することでモデル化を行った。

しかし, 金属材料論文の内容に存在するオブジェクト間の関係を定義するには, 更に因果関係などを構造化する必要があった。

このように論文には金属材料研究に存在しない概念でオブジェクト間の定義を必要とする内容が存在する。

又, 研究モデルに登場する個々の調査内容について, 手続きを用いてモデル化を行った。個々の論文には, 研究過程でいくつかの調査が行われる。これらの調査には時系列的に一連の流れが存在し手続きを用いてモデル化をするこ

とが可能であった。このように, 個々の論文に存在する金属材料研究の調査内容は, 手続きを用いることによりモデルを蓄積することができる。また, これらの蓄積した手続きモデルを更に抽象化したモデルを構築することで, 金属材料論文に登場する調査内容 (手順) をスクリプト理論を用いて (半) 自動的に理解することが可能になると思われる。

## 4. 3 情報の獲得

### 4. 3. 1 自然言語処理

論文の内容をオブジェクトモデルで表現する場合, モデルの構築には非常に労力が必要となり, 事実上構築は困難である。そこで, 論文を自然言語解析することにより, 自動的にオブジェクトモデルが作成できないか検討した。

自然言語解析を行なう場合, 少なくとも構文解析と意味解析が必要となる。日本語を扱う場合, 形態素解析も重要である。ここでは対象を英文の文献に絞り, 文献データベースの構築および問い合わせ機能に, どのように自然言語解析を取り入れたかについて説明する。通常, 1つのセンテンスを構文解析した場合, 複数の構文解析木が生成され, いずれも構文的には正しいはずである。

しかし, 意味的に正しいかどうかは意味解析を行わなければならない。意味解析では, センテンス内で各フレーズのかかりが正しいかどうか, 文脈上のつながりが正しいかどうかに着目して意味的に正しい解析木を選択する。

たとえば, 「A of B in C」といったフレーズがあった場合, 構文解析だけではCにおける「A of B」なのか「B in C」におけるAなのかかわからない。システムが意味的に正しい構文を選択するには, A, B, Cの関係を知らなければならない。英文における of の表す意味には以下のようなものがある。

- ・原因, 理由
- ・材料
- ・関連, 関係
- ・分離, 除去
- ・所属
- ・部分
- ・修飾
- ・同格

これらの意味, つまり of の前後にあるフレーズの関係は, オブジェクトモデルではオブジェクト同士の関連であったり, オブジェクトと属性であったり, クラスとインスタンスであると表現することができる。構文解析の結果, その構造に曖昧さがある場合, 解析木のノードをオブジェクトにみたと, それらの関係をオブジェクトモデルで検証することにより, 意味的に正しいか判断する。オブジェクトモデルが存在しない場合は, 意味解析上モデル化が必要

なオブジェクトを解析木から抽出し、ユーザにモデル化する（意味を教えてくれる）ように要求する。このようにして、オブジェクトモデルの作成をシステムが支援する。このシステムに論文を処理させることにより、合金に関する知識を徐々にオブジェクトモデル化し、それを用いることによって意味解析の自動化が可能であると考えられる。文献検索の問い合わせも同様に、自然言語で入力された問い合わせを解析し、それをオブジェクトモデル化する。そのモデルを検索パターンとし、文献データベースに含まれるオブジェクトモデルとパターンマッチを行なう。マッチしたモデルの元となったテキスト（あるいはそれを含む論文）をシステムがユーザに提示する。

#### 4. 3. 2 辞書

辞書に含まれる各単語（複合語も含む）は、それに対応するオブジェクトに、word モデルのクラスをアタッチすることにより実現する。word モデルは次のような階層を持つ。

- word
  - complex word
  - abbreviation
  - prefix
  - suffix
- word オブジェクトは次のような属性を持つ。この属性は、word モデルの各クラスに継承される。
- 品詞を表すオブジェクトは、part of speech モデルにおいて、以下のような階層構造を持つ。
- part of speech
  - noun
  - pronoun
    - interrogative pronoun
    - relative pronoun
  - adjective
    - article
      - indefinite article
      - definite article
    - interrogative adjective
  - verb
    - transitive verb
    - intransitive verb
    - auxiliary verb
    - adverb
      - interrogative adverb
      - relative adverb
    - preposition
    - conjunction
    - interjection

それぞれのオブジェクトでは、その品詞固有の情報、たとえば名詞であれば複数形、形容詞であれば比較級、最上級、動詞であれば三人称単数現在、過去形、過去分詞、現在分詞といったものを表す属性を持っている。

これらの属性は、下位のクラスに継承される。

#### 4. 3. 3 文法

文法は、grammar モデルの grammar オブジェクトのインスタンスとして表される。grammar オブジェクトは次のような属性を持つ。

[node] 文法が適用されることにより生成されるノードを表すオブジェクト。

[subnode] 上記ノードを生成するために集約されるサブノードを表すオブジェクト。

[rule] 文法の適用可否を判断するルール、C の関数名を記述する。

#### 4. 4 文脈

論文に記載されている内容を1文ずつ解析しても、その文に含まれる内容だけでは知識としては不完全である。その文は、それまでに記述されてきた文の内容を受けて記述されているためである。文の内容を解析（意味的に）するには、その文までに記述された内容を参照する必要がある。一般に文の流れを文脈と言う。本システムでは、文脈を理解することにより、より正確に文の意味解析を行う機能を実現する。

#### 代名詞

文を自然言語解析する上で重要な項目の1つに、文に含まれる代名詞がいったい何を表しているのかを解析することがある。センテンス内で各フレーズのかかりが正しいかどうか文脈上のつながりが正しいかどうか

#### 代名詞の種類

[人称代名詞] I, you, he, she, it, we, they など

[指示代名詞] this, that など

[不定代名詞] one, some, all, none など

[疑問代名詞] who, what, which など

[関係代名詞] who, which, that など

#### 代名詞の一般的な用法

- 名詞で表された人・物・事をさす
- 周囲の事情や文脈から推察できる名詞を表すものをさす
- 文またはその一部の内容をさす

#### 代名詞の一般的な位置

代名詞は、それがさす名詞または名詞相当語句より後ろに置かれることが多いが、それより前に置かれることもある。

## 人称の区別

- [1人称] 話し手または話し手を含む人の集団
- [2人称] 相手または相手を含み話し手を含まない人の集団
- [3人称] 話し手と相手以外の第三者

## 格

- [主格] 原則として、主語、主格補語などに用いられる。
- [所有格] 後に名詞を伴う。
- [目的格] 動詞、前置詞の目的語、目的語と同格の語に用いられる。

## it と they の一般用法

### it

- ・前に出た特定のものを表し、the+単数形に相当する。
- ・a+単数形を受ける場合でも主語になる時はitを用いる。
- ・不可算名詞を受ける。
- ・前に出た句や節、文の内容をさす。
- ・人をさす。itは普通、中性のものや動物を表すが、人でもbabyやchildなどを受けることがある。ただし、話し手がよく知っていて親しみを感じている場合は、これらの名詞もhe,sheで受ける。また、姿が見えない性別の不明な人や、行為者をさすことがある。

### they

- ・特定の人、動物、物を表す。the+複数形に相当する。

## 冠詞

定冠詞の直後の名詞句は、前の文を受けて省略されている事が多い。文を解析した結果と文脈より、該当する名詞句を完全なものに置換する必要がある。

## 冠詞の種類

冠詞には不定冠詞 (Indefinite Article) と定冠詞 (Definite Article) がある。不定冠詞はa (an) であり、定冠詞はtheである。

## 不定冠詞の一般用法

- ・不特定の単数の可算名詞であることを表す。
- ・初めて話題にのぼる名詞を導入する。
- ・「1つの」という意味を表す
- ・「ある〜」(=a certain) という意味を表す
- ・「いくらかの」(=some) という意味を表す
- ・「同じ」(=one and the same) という意味を表す
- ・「〜につき」(=per) という意味を表す
- ・「どれでも」「〜というもの」(=any) という意味を表す

## 不定冠詞の特別用法

- ・不定冠詞+固有名詞

「〜という人」(=a certain)

「〜のような人」(=one like)

「〜家の人」

「〜の作品・製品」

- ・不定冠詞+形容詞
  - 不定冠詞+数量形容詞
  - 不定冠詞+形容詞の最上級
  - 不定冠詞+序数詞
- ・不定冠詞+抽象名詞・物質名詞
  - 不定冠詞+抽象名詞
  - 不定冠詞+物質名詞

## 定冠詞の一般用法

- ・「特定のもの」を表す用法
  - 前に出た名詞につける
  - 前後の関係からそれとわかる名詞につける
  - 常識的に「唯一のもの」をさす名詞につける
  - 修飾語句がついている特定のものをさす名詞につける
- ・定冠詞+普通名詞のその他の用法
  - 定冠詞+単数普通名詞の形の総称用法
  - 定冠詞+単数普通名詞=抽象名詞
  - 定冠詞+複数名詞の形の総括的用法
  - 病名と定冠詞

## 定冠詞と固有名詞

- ・固有名詞にtheがつく場合
  - 固有名詞+普通名詞の形をしている場合
  - of+名詞の句がつく形の場合
  - 複数形の固有名詞
  - 形容詞+固有名詞
- ・定冠詞と固有名詞の注意すべき用法
  - 月・曜日
  - 公共の施設、建物など
  - その他
    - 国語
    - 定期刊行物

## 定冠詞の特別用法

- ・定冠詞+形容詞または分詞
  - 複数普通名詞 (〜の人々) の意味を表す
  - 単数普通名詞 (〜の人) の意味を表す
  - 抽象的意味 (〜なもの, 〜のこと) を表す
- ・catch+人+by+the+体の部分
  - by the +単位を表す名詞
  - 「〜単位で」という意味を表す
  - 「何時間となく」など、大きな単位であることを表す
- ・by the+単位を表す名詞
  - 「〜単位で」という意味を表す



「何時間となく」など、大きな単位であることを表す

- ・ 定冠詞の副詞的用法  
the + 比較級
- ・ 定冠詞を含む慣用表現  
時を表すもの  
場所を表すもの  
その他

#### 冠詞の位置

- ・ 冠詞の普通の位置
- ・ 普通の語順をとらない場合  
half a [an] + 名詞  
as + 形容詞 + a [an] + 名詞  
all the (+形容詞) + 名詞

#### 冠詞の反復

- ・ 2つの名詞
- ・ 2つの形容詞
- ・ 2つのものが1組または1つになっているもの
- ・ 冠詞の反復の原則が守られない場合

#### 冠詞の省略

- ・ 一般的な無冠詞  
複数普通名詞, 集合名詞, 物質名詞, 抽象名詞が一般的な意味で用いられた場合
- ・ 単数普通名詞に冠詞がつかない場合  
固有名詞化した普通名詞  
呼びかけに用いられる名詞  
身分・官職・称号などを表す名詞  
構造物や場所を表す名詞  
by + 交通・通信の手段を表す名詞  
食事・科目・スポーツなどを表す名詞

#### 動物名など

- 2つの名詞が対句をなしている場合  
名詞 + as [though] + S + V  
kind of, sort of, manner of, type of の次にくる名詞
- 形容詞的に用いられた名詞  
頭部省略  
習慣的な冠詞の省略  
無冠詞の名詞を含んだ慣用句

スクリプト理論の適用 合金設計の論文は、実験を主体としていることが多い。実験処理方法、微細構造の観察、実験結果から構成される論文スクリプトに、該当する情報を自動的に設定する。実験処理方法と実験結果の間に関係があること、あるいは実験処理方法と微細構造の間に関係があることを利用し、論文スクリプトに登録された情報群から新たな知識を獲得することを可能にする。

#### 4. 5 情報ベース構築支援ツール

材料設計のオブジェクトモデルの基本的な構造を確立するとともに、自然言語解析結果をモデルに当てはめることにより情報の構造化を行い、ユーザの情報ベース構築を支援する機能を実現する。

たとえば次のような文を考える。

A three-fold increase in creep-rupture life was realized when the amount of fine  $\gamma'$  increased from about the 30 pct level to approximately a 45 vol pct level.

この文の中には in, of, from, to といった前置詞が含まれている。前置詞は情報ベースを構築する上で重要な、オブジェクト間の関係を提示してくれる。

たとえば, of は次のような意味を持つ。

- ・ 原因, 理由
- ・ 材料, 要素
- ・ 関連, 関係
- ・ 距離, 分離, 除去
- ・ 所属
- ・ 部分, 分量
- ・ 修飾
- ・ 同格

これらの意味, つまり of の前後にあるフレーズの関係は、オブジェクトモデルではオブジェクト同士の関連であったり、オブジェクトと属性であったり、クラスとインスタンスであると表現することができる。「the amount of fine  $\gamma'$ 」の of は、分量を表しているといえる。

構文解析の結果、その構造に曖昧さがある場合、解析木のノードをオブジェクトにみたて、それらの関係をオブジェクトモデルで検証することにより、意味的に正しいか判断する。オブジェクトモデルが存在しない場合は、意味解析上モデル化が必要なオブジェクトを解析木から抽出し、ユーザにモデル化する（意味を教えてくれる）ように要求する。このようにして、オブジェクトモデルの作成をシステムが支援する。このシステムに論文を処理させることにより、合金に関する知識を徐々にオブジェクトモデル化し、それを用いることによって意味解析の自動化が可能であると考えられる。

#### 4. 6 情報の検索

##### 4. 6. 1 検索方法

情報ベースには論文に含まれる文や、そこに記述されている知識を表現したオブジェクトモデルが含まれる。ユーザは必要とする情報を、情報ベースから引き出す必要がある。本システムでは、情報ベースを検索する手段として、ハイパーテキストによる情報検索と、自然言語問い合わせによる情報検索を提供する。

##### 4. 6. 2 ハイパーテキスト

オブジェクト間の関係をたどり、必要とする情報を検索

する。情報ベースでは、情報の最小単位がオブジェクトである。すなわち、どのような情報もオブジェクトの関係で表現されている。文も例外ではない。文は単語を文法に基づいて並べたものであり、個々の単語は特定のオブジェクトによって表現される。ユーザが文に含まれる特定の単語に対し興味を持った場合、その単語を指定すると、その単語に対応するオブジェクトが選択され、その内容が表示される。オブジェクトはリンクにより他のオブジェクトと関連付けられている。ユーザはリンクを選択することにより、さらに別のオブジェクトの内容を表示させることができる。

#### 4. 6. 3 自然言語問い合わせ

ユーザからの情報ベース検索要求は、一連の検索命令から構成されることが多い。たとえば、ある特定の条件を満たす合金に関する情報を検索した後で、その合金の製造方法を問い合わせるといった検索である。この一連の検索要求の文脈を理解することで知的な検索機能を実現する。

文献検索の問い合わせは、自然言語で入力された問い合わせを解析し、それをオブジェクトモデル化する。そのモデルを検索パターンとし、文献データベースに含まれるオブジェクトモデルとパターンマッチを行なう。マッチしたモデルの元となったテキスト（あるいはそれを含む論文）をシステムがユーザに提示する。

その結果に関連してさらにユーザが問い合わせを行う場合、一般にオブジェクトを省略した問い合わせになることが多い。たとえば、「クリーブ寿命が改善された合金は？」と聞いた後で、その結果をみて「その製造方法は？」と続けて問い合わせるといったものである。

通常、問い合わせがきた場合の検索の対象領域は情報ベース全体である。しかし連続問い合わせの場合は、前回の問い合わせによる検索結果の範囲となる。2回目の問い合わせ以降は、それ以前の問い合わせのパターンを記憶しておく必要がある。最初の問い合わせに対する検索パターンは以下の通りである。

((OBJECT any)  
(ATTRIBUTE クリーブ寿命)  
(VALUE 増加する))

2回目の問い合わせのパターンは、文脈を理解しない場合以下の通りになる。

((OBJECT any)  
(ATTRIBUTE 製造方法)  
(VALUE any))

これでは、情報ベース全体で

「製造方法」という属性を持つオブジェクトを検索してしまう。ユーザが意図していると思われる以下のようなパターンを生成するよう検討を加えた。

((OBJECT <result of previous query>  
(ATTRIBUTE 製造方法)  
(VALUE any))

#### 4. 7 小括

情報ベース構築には、オブジェクト指向の手法でモデル化を行なうことを検討し、オブジェクトの管理システムとしてOMS、情報ベースの構築システムとして情報エディタを開発した。また情報ベースの検索システムとして、自然言語処理の機能を持つ検索システムを開発した。OMSの開発においては、一般のオブジェクト指向データベースと異なったモデリングの手法を検討した。さらにユーザの質問に適確に答えるために文脈の理解による応答の機能を付加した。

### 5 総括

設計に関する知識ベースの利用は、まだそれ自体で独自に新材料を創製できるまでには、はるかな道りがある。知識検索型の発想支援システム、限られた範囲での、知識主導型合金設計プログラム等への応用は可能であり、現在開発を行っているが、人間のエキスパートと対等に渡り合えるシステムとしては程遠い。

本研究では浅い自然言語処理によって研究論文を要約すると共に、広く情報を収集して類似論文を探し出すMETISシステムと、深い自然言語処理に、さらに簡単な文脈理解能力を加え、論文の詳細な内容に関しても理解度を深めたKEシステムとを開発し、これらの統合化によって、さらに進んだ研究開発支援を行うシステム作りを行った。

今後図表の認識能力および数値、理論式、定性的知識等を総合的に扱えるよう多様な表現および処理を許すシステムの開発がさらに必要である。

### 引用文献

- 1) R. E. Cullingford: Script application: computer understanding of newspaper stories, Phd. thesis, Department of Computer Science, Yale Univ., Technical Report 116, 1978
- 2) G. F. DeJong: Skimming stories in real time: an experimental in integrated understanding, Phd. thesis, Department of Computer Science, Yale Univ., Technical Report 158, 1979
- 3) 松島典子: 情報処理学会研究報告 92-FI-26, 29
- 4) 仁木和久, 田中克巳: 人工知能学会誌 10(1995), 1, 45
- 5) 横田将生, 吉武春光, 砂川賢二, 中村元臣: 情報処理学会論文集29(1988), 12, 1170
- 6) 松尾利行: 技術情報空間の構築と探訪の知的支援に関する研究, 奈良先端科学技術大学院大学修士論文, 1995
- 7) S. D. Antolovich et al. (ed): Superalloys 1992, Proc. of the 7th International Symposium on Superalloys, Stevens

Spring, USA, Sept. 1992

8) 星本健一, 浅田雄司, 中田悦夫, 山縣敏博, 原田広史, 小野寺秀博: 金属材料技術研究所研究報告集17(1995), 127

9) T.Khan, P. Caron and C. Duret: Superalloys 1984, edited by D. N. Duhl et al. (Warrendale. PA: The Metallurgical Soc., Inc., 1988). 255

## 研究発表

(口頭)

Materials Data Systems in NRIM: K. Hoshimoto, T. Kaneko, Y. Asada and M. Fujita, First Japan-China Symposium Computer Aided Materials Design, Tokyo, Sept. 1995

Organization of Information for Materials Design: K. Ho-

shimoto, T. Kaneko, Y. Asada, Y. Kurihara, M. Fujita and T. Yokokawa, 5th International Symposium on Computerization and Networking of Materials Property Data, Tsukuba, Oct. 1995

Construction and Exploration of Information Space in Metallurgy: K. Hoshimoto, T. Nishida, T. Matsuo and Y. Sugihara, 15th International CODATA Conference, Tsukuba, Oct. 1996

(誌上)

金属材料論文からの技術情報空間の構築と探訪の知的支援: 松尾利行, 西田豊明, 星本健一, 人工知能学会誌12(1997), No.1 PP. 68-77

# シリサイドの構造と電子的性質に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

平野敏幸, 今井基晴

平成5年度～平成7年度

## 要 約

シリサイドの新材料としての可能性を求めて、 $\text{BaSi}_2$ のバルクおよび $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 界面の構造と電子的性質を検討した。

$\text{BaSi}_2$ については圧力-温度相図を決定し、立方晶相および三方晶相は $\text{BaSi}_2$ は高压相であり、室温大気圧下でも準安定相として存在できることを確かめた。また、室温大気圧で安定な斜方晶も含めた3相の電気的性質を測定し、結晶構造に依存して半導体から金属まで非常に大きな変化をすることを見いだした。

$\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 界面についてはフローティングゾーン法を用い、 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 共晶凝固を利用して、結晶方位関係の異なる3種の $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 界面を得ることができた。

## 1 はじめに

半導体シリコンは近年の電子技術の基盤的材料であるが、そのシリコンと金属の化合物であるシリサイドは半導体から金属まで幅広い電子的性質を示し、その中には興味深い電子的性質を示すものが多い。例えば、遷移金属シリサイドの $\text{V}_3\text{Si}$ は超伝導性を示す金属材料として、また $\text{FeSi}_2$ は大きな熱電能を持つ半導体材料として注目されている。遷移金属シリサイドの多くは、原子の回りに球対称な電荷分布を持ち、半導体シリコンに見られるような共有結合的な電荷分布は持たない。それに対してアルカリ土類金属シリサイドの $\text{CaSi}_2$ はCa原子周辺では球対称な電荷分布を持つが、Si-Si原子間では共有結合的な電子分布を持つ。シリサイドはこのように多様な電子構造を持つので、本研究ではシリサイドの新材料としての可能性を求めて、 $\text{BaSi}_2$ のバルクおよび $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 界面の構造と電子的性質を検討した。

## 2 $\text{BaSi}_2$ の高温高压下での構造相転移と電子的性質

### 2. 1 緒言

$\text{BaSi}_2$ は、図1に示すように斜方晶、立方晶、三方晶の3つの構造をとることが知られている<sup>1-4)</sup>。これら3つの構造はそれぞれ特徴的なSi原子の配列を持つ。斜方晶 $\text{BaSi}_2$ では4つのSi原子が四面体を作り、それぞれのSi四面体はBa原子によって分離されている。また立方晶 $\text{BaSi}_2$ ではSi原子が三次元的なネットワークを作っている。三方晶 $\text{BaSi}_2$ ではSi原子は擬二次元的な六員環を作っている。この原子配列の違いが電子的性質にどのような違いをもたらすのか興味のあるところである。現在、斜方晶 $\text{BaSi}_2$ が半導体であることがわかっているが、他の2つの物性はわかっていない。

また、室温大気圧下で斜方晶 $\text{BaSi}_2$ は安定相であり、立方晶、三方晶 $\text{BaSi}_2$ は準安定相であると言われている。しかし、これら3相の相図、合成条件は不明である。ここでは

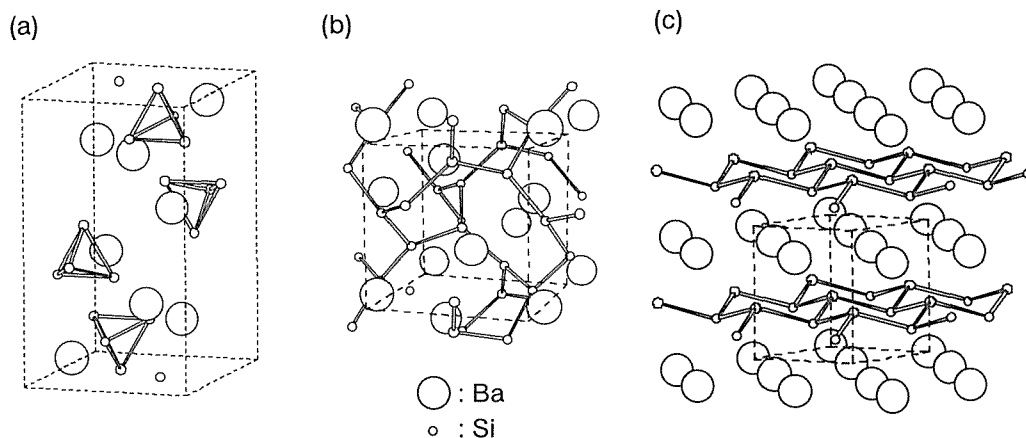


図1  $\text{BaSi}_2$ の構造。(a)斜方晶、(b)立方晶、(c)三方晶。

高温高压下での構造相転移と電子的性質を調べた。

## 2. 2 BaSi<sub>2</sub>の高温高压下での構造相転移

### 2. 2. 1 緒言

立方晶, 三方晶 BaSi<sub>2</sub>は, 斜方晶 BaSi<sub>2</sub>を高压高温下で保持した後, 室温まで冷却し, 続いて大気圧まで減圧するプロセス (クエンチと呼ばれている) によって合成できることがわかっている<sup>2-4)</sup>。しかしながら, これまで高压高温下その場で結晶構造が決定されていないので, この2つの準安定相が高温高压相なのか, またはクエンチ中に何らかの相転移を経て生じたのか, わかっていない。そこで, 高压高温下でのX線回折実験を行い, 圧力-温度相図を確立し, 立方晶, 三方晶 BaSi<sub>2</sub>の合成条件を決定した。

### 2. 2. 2 方法

高温高压実験は高エネルギー物理学研究所の蓄積リングに設置されている多面体アンビル高压発生装置 MAX80 を用いて, 0~7.1GPa, 300~1300Kの圧力温度範囲で行っ

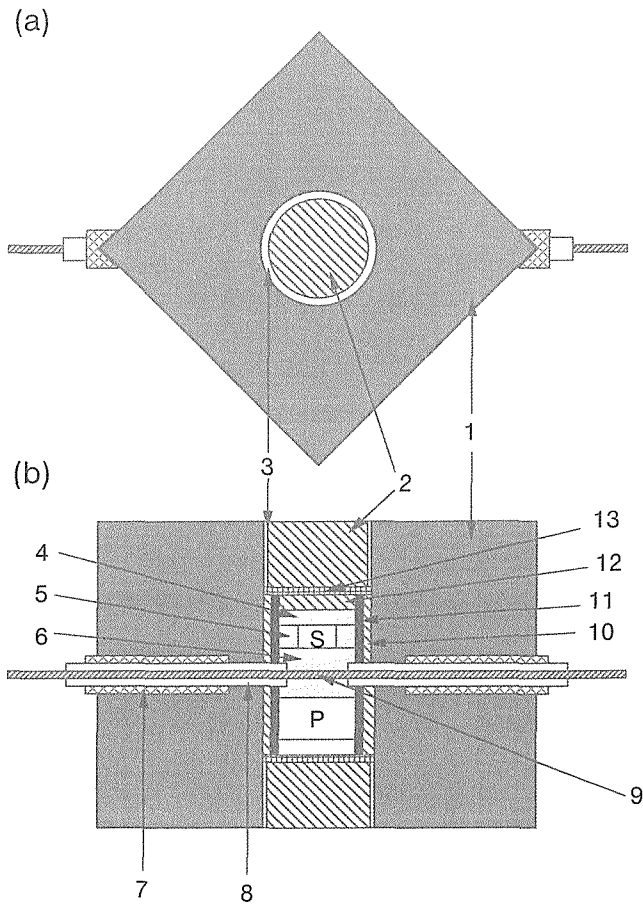


図2 試料構成。1: ボロン+エポキシ圧力媒体, 2: パイロフェライトエンドプラグ, 3: Au 管, 4: BN 円板, 5: 六方晶 BN 管, 6: BN 円板, 7: SUS304管, 8: アルミナ管, 9: アルメルクロメル熱電対, 10: パイロフェライト管, 11: グラファイトチューブヒーター, 12: パイロフェライト管, 13: Mo 円板, S: 試料 (斜方晶 BaSi<sub>2</sub>), P: NaCl+BN 圧力マーカー。

た<sup>5,6)</sup>。X線回折パターンはシンクロトン放射光を光源とし, 半導体計数管を用いてエネルギー分散法で測定した。図2に試料構成を示す。出発物質は粉末状の斜方晶 BaSi<sub>2</sub>で六方晶 BN 製カプセルに入れ, グラファイトチューブヒーターで加熱した。温度はクロメル-アルメル熱電対を使って測定した。圧力は NaCl 圧力マーカーの格子定数から求めた<sup>7)</sup>。

### 2. 2. 3 結果及び考察

図3に室温で7.1GPaまで加圧したときのX線回折パターンを示す。回折線の位置が低d値側にずれ, 回折線の幅が広がるが, 7.1GPaまで加圧しても斜方晶 BaSi<sub>2</sub>の相転移は起きなかった。また, 圧力0.7GPaで873Kまで加熱しても, やはり相転移は起きなかった。

図4に圧力5.2GPaで加熱したときの, X線回折パターンを示す。室温で斜方晶構造の BaSi<sub>2</sub>は673Kで相転移を起こす。新しく現れた回折線は三方晶として指数付けが出来る。この三方晶は, 従来, クエンチ実験で合成されている三方晶 (図1(c))と同じ構造である。更に873Kまで加熱すると, 2度目の相転移が起こる。これらの回折線は立方晶として指数付けが出来る。この立方晶も, 従来, クエンチ実験で合成されている立方晶 (図1(b))と同じ構造である。これらの結果から, 立方晶相および三方晶相は BaSi<sub>2</sub>の高压相であることが確認できた。また, これら2つの高压相は室温大気圧まで構造を変えず, クエンチされることがわかった。

三方晶 BaSi<sub>2</sub>と立方晶 BaSi<sub>2</sub>は広い温度領域で共存する。973Kで試料の大部分は立方晶相に転移するが, 三方晶相

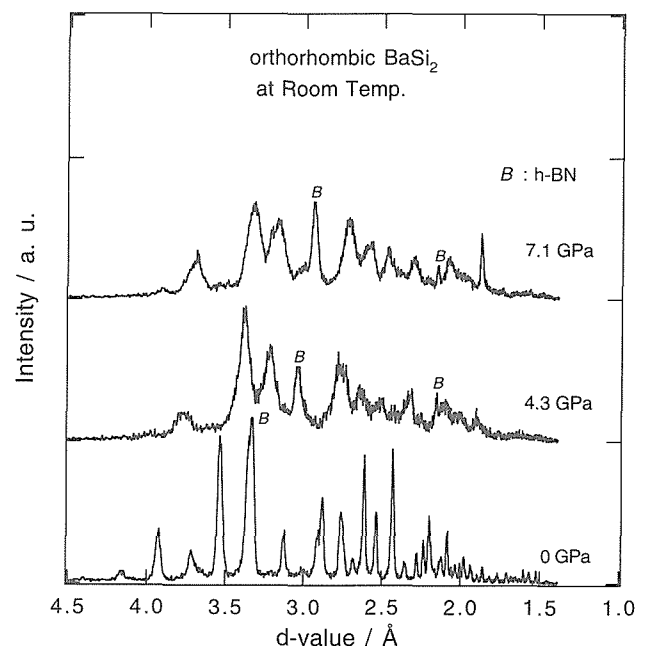


図3 BaSi<sub>2</sub>を室温で加圧したときのX線回折パターン。記号 B は BN 製試料カプセルからの反射を示す。

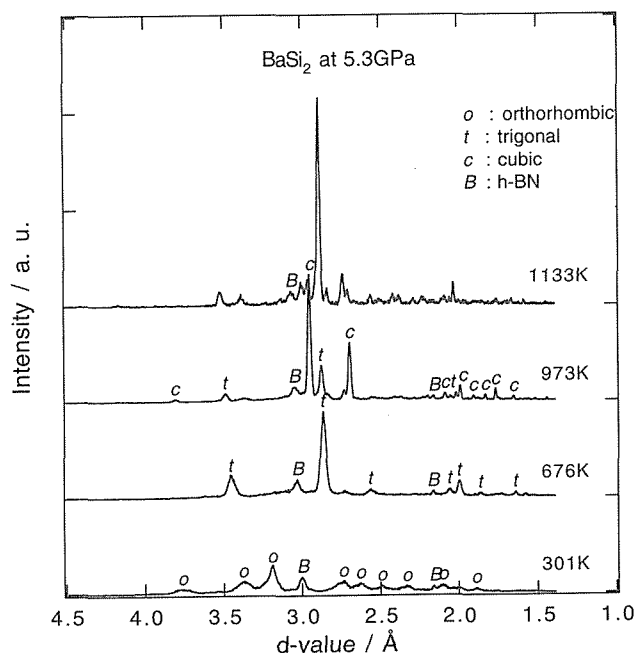


図4 BaSi<sub>2</sub>を5.2GPaで加熱したときのX線回折パターン。記号o, t, c, Bはそれぞれ斜方晶, 三方晶, 立方晶, BN製試料カプセルからの反射を示す。

も残っている。更に試料を1073K以上に加熱すると、前述の3つの相とは異なる相が現れる。以下でこの新しい相をBaSi<sub>2</sub>-IVと呼ぶ。BaSi<sub>2</sub>-IVの構造は検討中である。この斜方晶→三方晶→立方晶→BaSi<sub>2</sub>-IVのシーケンスの相転移は2~6GPaで観測された。7GPaでは斜方晶→三方晶→BaSi<sub>2</sub>-IVの相転移が起こり、立方晶相は観察されなかった。

図5に今回得られたBaSi<sub>2</sub>の圧力-温度相図をまとめる。この相図に基づき、立方晶の合成条件をBaSi<sub>2</sub>4GPa, 973K, 三方晶BaSi<sub>2</sub>の合成条件を5.5GPa, 673Kと決定した。

#### 2. 2. 4 小括

高温高压下でのX線回折実験からBaSi<sub>2</sub>の圧力-温度相図を決定し、立方晶相および三方晶相はBaSi<sub>2</sub>の高压相であることを確かめた。また、これら2相が室温大気圧まで構造を変えず、クエンチされることがわかった。さらに、立方晶BaSi<sub>2</sub>の合成条件を4GPa, 973K, 三方晶BaSi<sub>2</sub>の合成条件を5.5GPa, 673Kと決定した。

### 2. 3 BaSi<sub>2</sub>準安定相の電気抵抗

#### 2. 3. 1 緒言

先に述べたように、BaSi<sub>2</sub>には斜方晶, 立方晶, 三方晶があり、それぞれ特徴的なSi原子の配列を持つ<sup>1-4)</sup>。これまで斜方晶BaSi<sub>2</sub>が半導体であることが報告されているが<sup>8)</sup>、他の2相の物性に関する報告はない。半導体は高压下で金属に転移することが多いので、これら2つの高压相は金属であることも考えられる。ここでは、立方晶, 三方晶BaSi<sub>2</sub>を

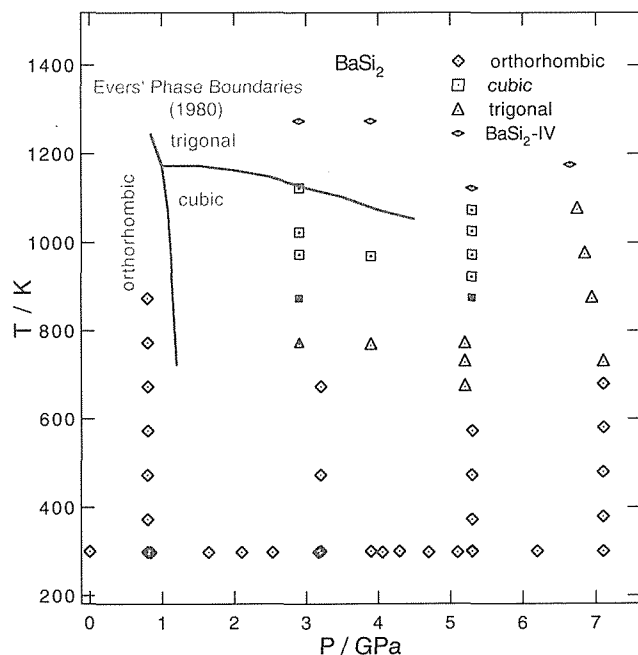


図5 BaSi<sub>2</sub>の圧力-温度相図。orthorhombic, cubic, trigonalはそれぞれ斜方晶, 立方晶, 三方晶を示す。

高温高压下で合成し、それらの電気的性質を2~290Kの温度範囲で調べた。

#### 2. 3. 2 方法

出発物質、試料カプセルは2.2と同じであるが、ある程度の量の試料を得るために、高压合成にはベルト型高压発生装置を使用した<sup>9)</sup>。2.2の結果に基づいて、立方晶BaSi<sub>2</sub>は、4GPa, 973Kに15分保持し、三方晶BaSi<sub>2</sub>は5.5GPa, 673Kに120分保持した後、室温まで冷却、大気圧まで減圧することで合成した。合成した試料の構造はX線回折により確かめた。電気抵抗は4端子法で測定した。キャリアの種類は熱電能の符号より判断した<sup>10)</sup>。直流磁化率はSQUIDを用いて2~10Kの温度範囲で測定した。

#### 2. 3. 3 結果及び考察

図6に合成した試料のX線回折パターンをEvers等のデータ<sup>2,3)</sup>を元に計算したパターンとともに示す。観測されたパターンと計算したパターンはよく一致しており、合成した2相は単相であることを示している。回折パターンから求めた格子定数はそれぞれ、斜方晶相では $a=8.91\text{Å}$ ,  $b=6.72\text{Å}$ ,  $c=11.53\text{Å}$ , 立方晶では $a=6.72\text{Å}$ , 三方晶では $a=4.06\text{Å}$ ,  $c=5.28\text{Å}$ となった。

図7に斜方晶, 立方晶, 三方晶BaSi<sub>2</sub>の電気抵抗率 $\rho$ の温度依存性を示す。注目すべきことは $\rho$ の値及びその温度依存性が結晶構造によって大きく変わることである。 $\rho$ の値は構造が斜方晶, 立方晶, 三方晶の順に小さくなっていく。斜方晶BaSi<sub>2</sub>の $\rho$ は3つの中で最も大きい値を持ち、

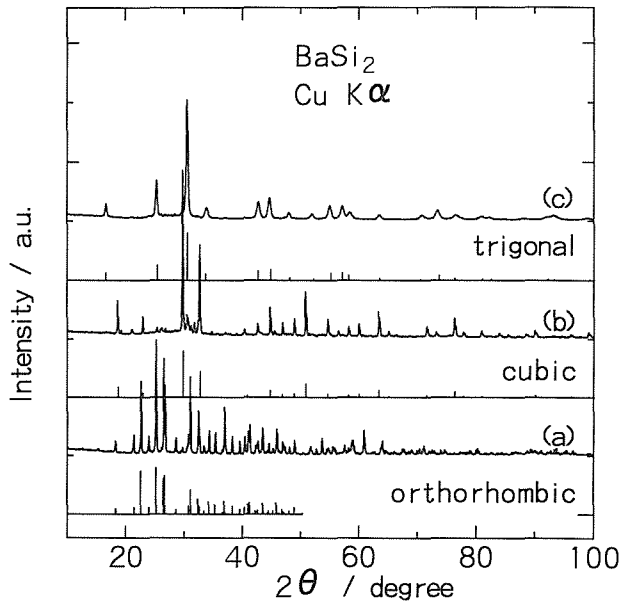


図6 BaSi<sub>2</sub>のX線回折パターン。(a) 斜方晶, (b) 立方晶, (c) 三方晶。縦棒で表されているパターンは計算から得た回折パターンを示す。

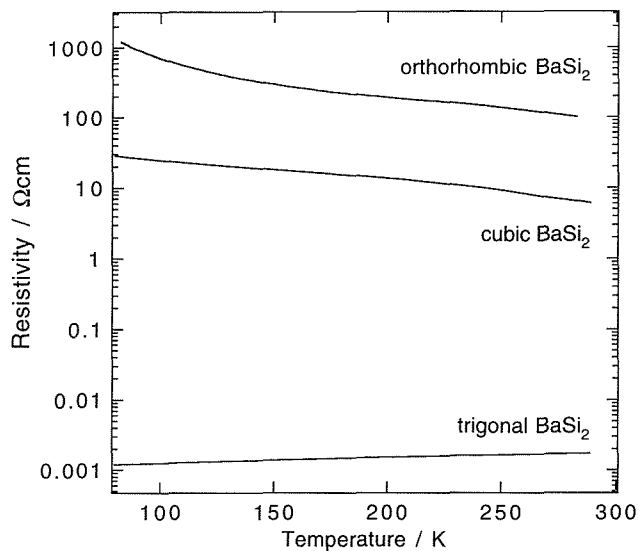


図7 斜方晶, 立方晶, 三方晶 BaSi<sub>2</sub>の電気抵抗率の温度変化

温度の上昇とともに減少する。立方晶 BaSi<sub>2</sub>の  $\rho$  も負の温度依存性を示すが,  $\rho$  の大きさは斜方晶の1/10程度である。これらの2つの相とは異なって, 三方晶 BaSi<sub>2</sub>の  $\rho$  は温度の上昇とともに増加する。その  $\rho$  の値は非常に小さく, 斜方晶 BaSi<sub>2</sub>の約 $10^{-5}$ である。以下で詳しく見ていく。

図8に斜方晶 BaSi<sub>2</sub>の電気伝導度の温度の逆数に対する片対数プロットを示す。電気伝導度は2つの指数型関数  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$  の和としてよく近似できる。このことは

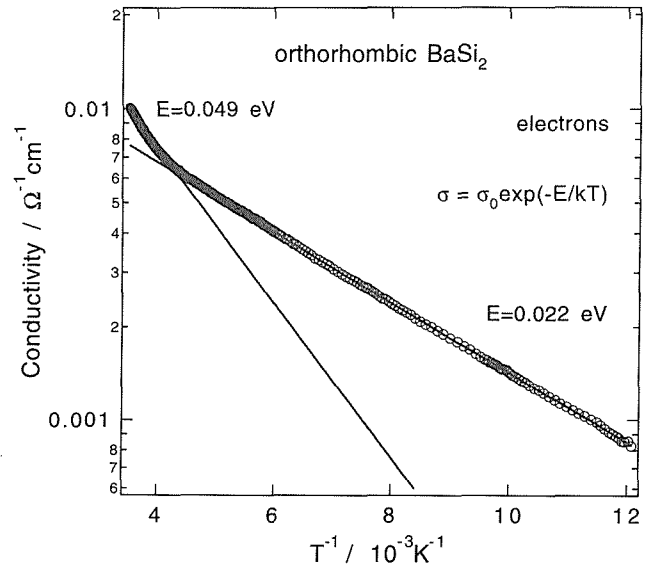


図8 斜方晶 BaSi<sub>2</sub>の電気伝導度の温度依存性。実線は指数型関数  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ ,  $E=0.049\text{ eV}$  および  $E=0.022\text{ eV}$  を示す。

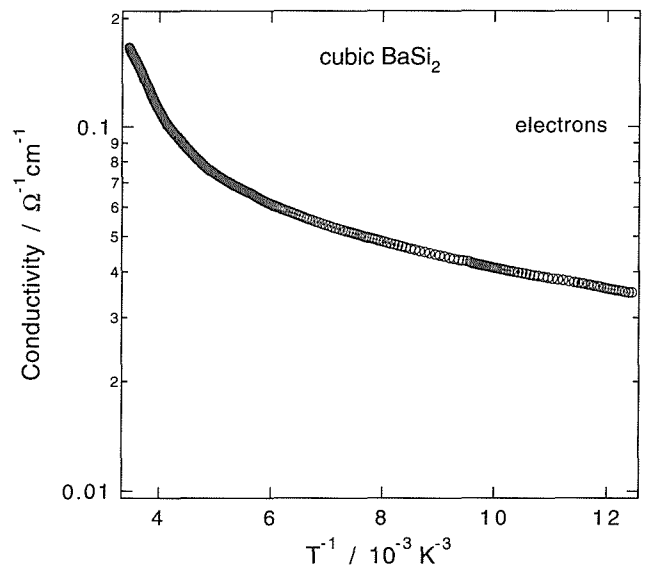


図9 立方晶 BaSi<sub>2</sub>の電気伝導度の温度依存性。

電気伝導が熱活性化型機構で支配されていることを示す。また, 熱起電力の測定から支配的なキャリアは電子であることがわかった。したがって, 斜方晶 BaSi<sub>2</sub>が熱活性化型の伝導を示す典型的なn型半導体であることがわかった。このことは従来の報告<sup>8)</sup>と一致している。

立方晶 BaSi<sub>2</sub>の  $\rho$  も, 斜方晶 BaSi<sub>2</sub>の  $\rho$  と同じように, 負の温度依存性を示すが, 図9に示すように電気伝導度は指数型関数  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E/kT)$  でフィットできない。しか

し、電気抵抗が負の温度依存性を示すこと、および室温の電気抵抗が比較的大きい ( $5.6\Omega\text{cm}$ ) ことから、立方晶  $\text{BaSi}_2$  を半導体と判断した。熱起電力の測定から支配的なキャリアは電子であることから、立方晶  $\text{BaSi}_2$  も斜方晶  $\text{BaSi}_2$  と同様、 $n$  型半導体であると考えられる。

図10に三方晶  $\text{BaSi}_2$  の電気抵抗率  $\rho$  の温度温度依存性を示す。前の2相とは違って、 $\rho$  は正の温度依存性を示し、キャリアは正孔である。 $\rho$  に対して Matthiessen 則<sup>11)</sup>が成立しており、 $\rho$  は残留抵抗と温度依存項との和で解釈できる。これらのことから、三方晶  $\text{BaSi}_2$  が金属であることがわかる。残留抵抗は  $1.1 \times 10^3 \Omega\text{cm}$  と大きく、試料が欠陥を多く含んでいることを示唆している。特筆すべきことは、図10の挿入図に示すように試料温度を下げていくと、 $\rho$  は  $6.8\text{K}$  以下で急激に減少し、ほぼゼロになることである。図11に三方晶  $\text{BaSi}_2$  の直流磁化率の温度変化を示す。最初は試料を磁場なしで  $2\text{K}$  まで冷却した後、 $0.5\text{Oe}$  の磁場をかけて、磁化率を測定した(図中 $\Delta$ )。加熱していくと、磁化率は増加し、 $6.3\text{K}$  で正になる(挿入図参照)。このことは  $6.3\text{K}$  まで磁場がシールドされていることを意味する。次に、 $0.5\text{Oe}$  の磁場中で  $10\text{K}$  から冷却をしながら磁化率を測定した(図中 $\circ$ )。  $6.3\text{K}$  以下で磁束の一部は試料からはじき出される(マイスナー効果)。マイスナー効果の観測は電気抵抗率測定で示唆された超伝導相の存在を確定するものである。以上の結果により、三方晶  $\text{BaSi}_2$  が超伝導体であることがわかった。

$\text{BaSi}_2$  の電気的性質は結晶構造に強く依存し、半導体から金属にまで変わることが明らかになった。これら斜方晶、立方晶、三方晶中の Ba-Ba, Ba-Si, Si-Si 原子間距離を表1に示す。構造が斜方晶、立方晶、三方晶と変わるにつれ

て Ba-Ba, Ba-Si 原子間距離は減少するのに対し、Si-Si 原子間距離はほとんど変わらないことがわかる。従って、圧力が増加して Ba-Ba, Ba-Si 原子間距離が減少すると、Ba 原子と Si 原子との相互作用が強くなり、それが構造相転移を引き起こすと考えられる。また、Fermi 単位付近での電子状態は Ba-Si 相互作用に敏感であるので、これが上述の大きな電気的性質の変化に反映しているものと考えられる。

2つの高压相のうち、三方晶  $\text{BaSi}_2$  は金属であることがわかった。注目すべきことは、2.2で述べたように、三方晶  $\text{BaSi}_2$  が室温大気圧にクエンチされていることである。半導体が金属へ圧力誘起構造相転移することは、多くの物質で知られているが、高压金属相は室温大気圧まで冷却減圧すると不安定になり、元の相、あるいは他の相に転移する。三方晶  $\text{BaSi}_2$  のように、室温大気圧で準安定相として存在するのは希である。この希な現象の理由について、現在、検討中である。

### 2.3.4 小括

$\text{BaSi}_2$  は、構造が変わるとともに、電気的性質が半導体から金属へと変わることを見出した。斜方晶、立方晶  $\text{BaSi}_2$  は  $n$  型半導体であり、三方晶  $\text{BaSi}_2$  は超伝導を示すホール金属であることがわかった。

表1 3つの  $\text{BaSi}_2$  相中の原子間距離。

結晶構造	原子間距離 ( $\text{\AA}$ )		
	Ba-Ba	Ba-Si	Si-Si
斜方晶	4.25-4.76 (4.25)	2.95-3.68 (3.47)	2.32-2.47 (2.40)
立方晶	4.11	3.37	2.45
三方晶	4.05	3.28	2.45

( ) 内の数字は配位数を考慮して平均した原子間距離を表す。

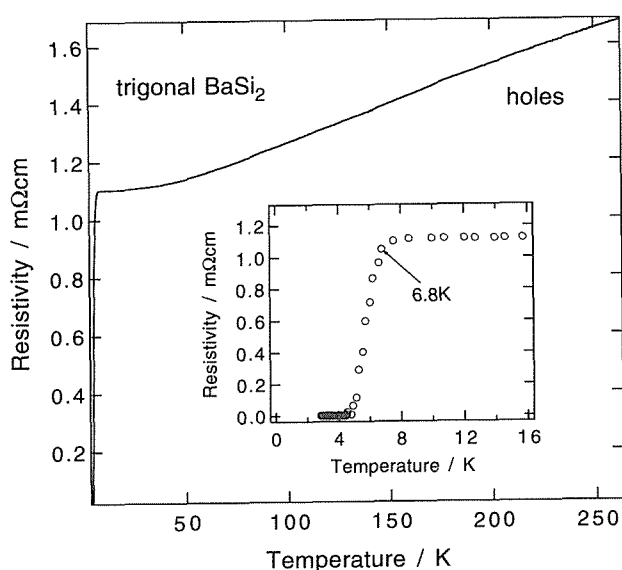


図10 三方晶  $\text{BaSi}_2$  の電気抵抗率の温度変化。挿入図は超伝導転移が  $6.8\text{K}$  で始まることを示す。

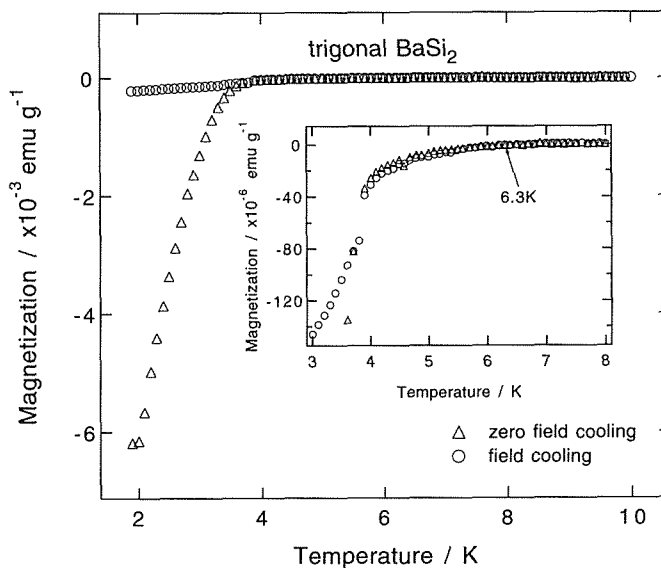


図11 三方晶  $\text{BaSi}_2$  の直流磁化率の温度変化。



### 3 シリコン/金属ダイシリサイド界面の構造と電気的性質

#### 3. 1 緒言

金属的な電気伝導特性を示す  $\text{CoSi}_2$  と半導体 Si との接合界面は Schottky 障壁を作る。 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面は、通常、MBE など気相法により、Si 基板上に  $\text{CoSi}_2$  を成長させて作られている。 $\text{CoSi}_2$  は  $\text{CaF}_2$  型、Si はダイヤモンド型と2つの物質は類似の結晶構造であり、格子定数のミスマッチは室温で約1.2%と整合性がよいので、 $\text{CoSi}_2$  の完全エピタキシャル成長が期待される。しかし、今まで作られた界面は双晶関係 (Type B) であり、完全エピタキシャル関係の界面 (Type A) はイオン注入などしない限り、得られていない<sup>12)</sup>。Schottky 障壁高さは界面構造に依存すると考えられるので、Type A か Type B かは重要なことである。ここでは  $\text{CoSi}_2$  が Si と相互溶解度のない共晶を作るのを利用して、 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面を液相から作製し、界面の結晶方位関係と Schottky 障壁高さの関係を調べることが目的とする。なお、Schottky 障壁高さについては、測定中であり、まだ報告する段階にはない。また、当初、MBE による  $\text{CoSi}_2$  基板上の Si の気相成長も計画したが、良好な成長膜は得られなかった。

#### 3. 2 方法

$\text{CoSi}_2$  と Si のとの共晶組成からわずかに Si 過剰組成 (Co-79.6 at%) のインゴットをアーク溶解で作製した。このインゴットを原料棒として、フローティングゾーン法を用いて、直径10mmの棒状結晶を成長した。平坦な  $\text{CoSi}_2/\text{Si}$  界面のラメラ組織ができる凝固条件を、成長速度0.2~50mm/hの範囲の速度で調べた。凝固組織の観察は走査型電子顕微鏡を用いた。2相の化学組成はEDXを、成長方位はエレクトロン・チャンネリング・パターンを用いて測定した。

#### 3. 3 結果

##### 3. 3. 1 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 界面の作製

成長した棒状結晶の中央部は周辺部に比べて、規則的な凝固組織となる。以下では、中央部の凝固組織の成長を検討した。図12は成長速度0.2mm/hと1mm/hにおける縦断面の凝固組織 (2次電子像) を比較したものである。黒い相はSiであることをX線回折とEDXで確認した。0.2mm/hの低成長速度の場合、界面は平滑で長く、一方向に整然と並んだラメラ組織の領域 (ドメイン) が中央部にいくつか形成される。ドメインの大きさは約500 $\mu\text{m}$ ×500 $\mu\text{m}$ 、ラメラ各層の厚さは約25 $\mu\text{m}$ である。この程度の寸法、形状になると、界面の電気的性質の測定が可能になる。成長速度が1mm/h以上の場合、凝固組織は規則的ではあるが、Siが角柱状に成長し、平滑で長い界面のラメラ組織とはならない。さらに、成長速度が25mm/h以上になると、凝固組織の規則性は低下するとともに、初晶Siが共晶

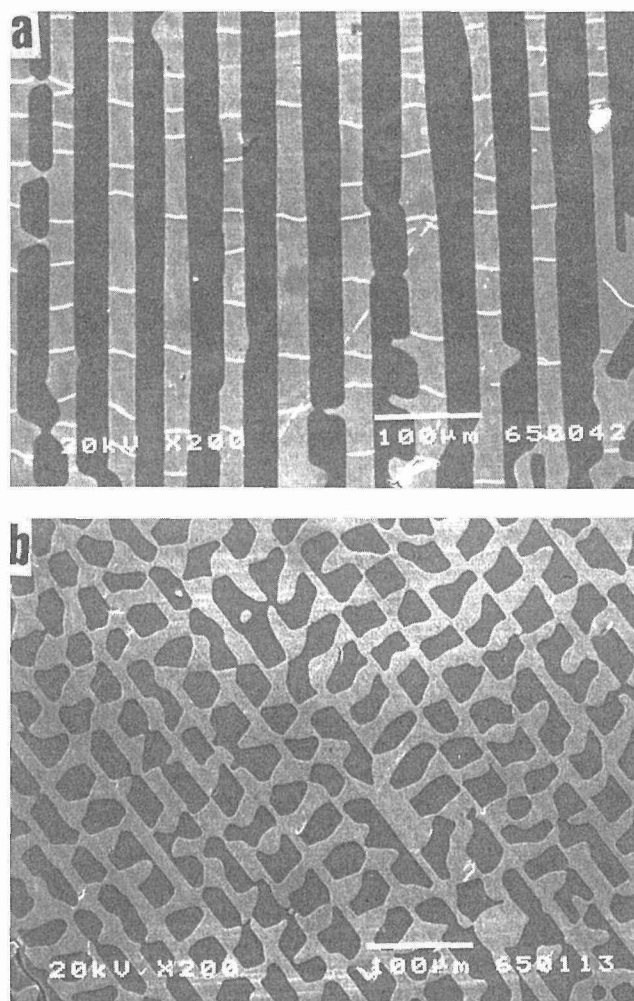


図12 成長速度(a)0.2mm/hと(b)1mm/hにおける縦断面の凝固組織 (2次電子像)。

とともに晶出する。

規則的な凝固組織となる1mm/h以下の成長速度の場合、 $\text{CoSi}_2$ 内にはクラックが界面に垂直に発生している。クラックはSi内にはほとんど見られない。 $\text{CoSi}_2$ の線膨張率(10.14ppm/K)はSiの線膨張率(3ppm/K)よりもはるかに大きいので、クラックは凝固後の冷却中に発生したものと考えられる。また、クラック発生頻度はラメラ組織が発達する成長速度0.2mm/hの方が高い。従って、できるだけ低成長速度で成長させると、電気的性質の測定が可能なラメラ組織が得られるが、逆にクラックの発生が避けられなくなる。

##### 3. 3. 2 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ 界面の結晶方位関係

0.2mm/hの成長速度で成長したラメラ組織の結晶成長方位の測定例を図13に示す。同じドメイン内では、ラメラ組織のどの  $\text{CoSi}_2$  もすべて同じエレクトロン・チャンネリング・パターンであり、ドメイン内では同じ方向に成

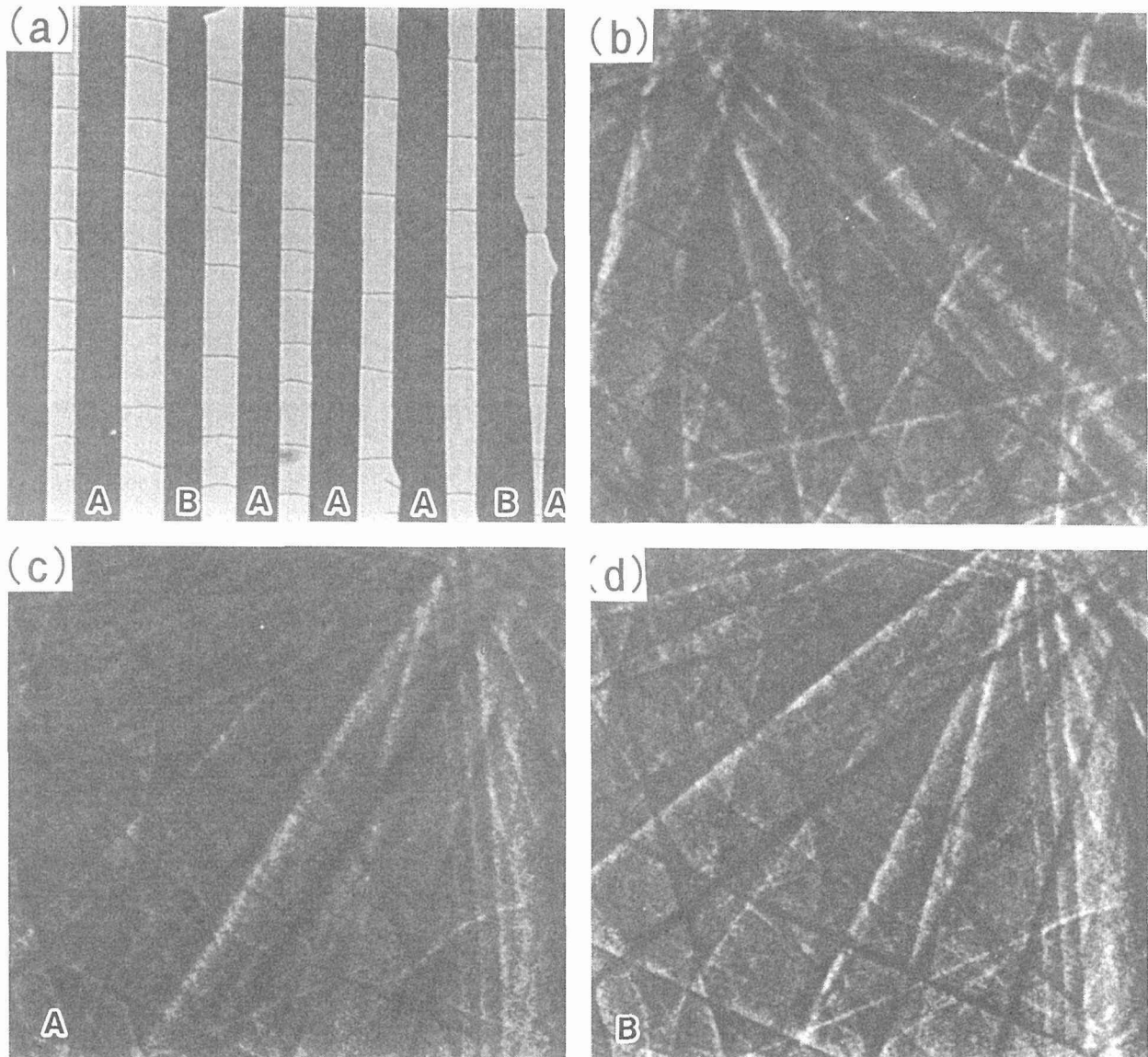


図13 エレクトロン・チャンネルング・パターンによる成長方位の測定例。成長速度0.2mm/hにおける縦断面の凝固組織の(a) 2次電子像と(b) CoSi<sub>2</sub>, (c) Si(Si-A), (d) Si(Si-B)のエレクトロン・チャンネルング・パターン。

長していることを示している。これに対して、Siは2つのパターンA(図13(c))とB(図13(d))があり、2種の異なる成長方位がある。Si-AとSi-Bは $\Sigma 3$ の対応関係(双晶関係)がある。Si-AとSi-Bの周期には特別の規則性はない。

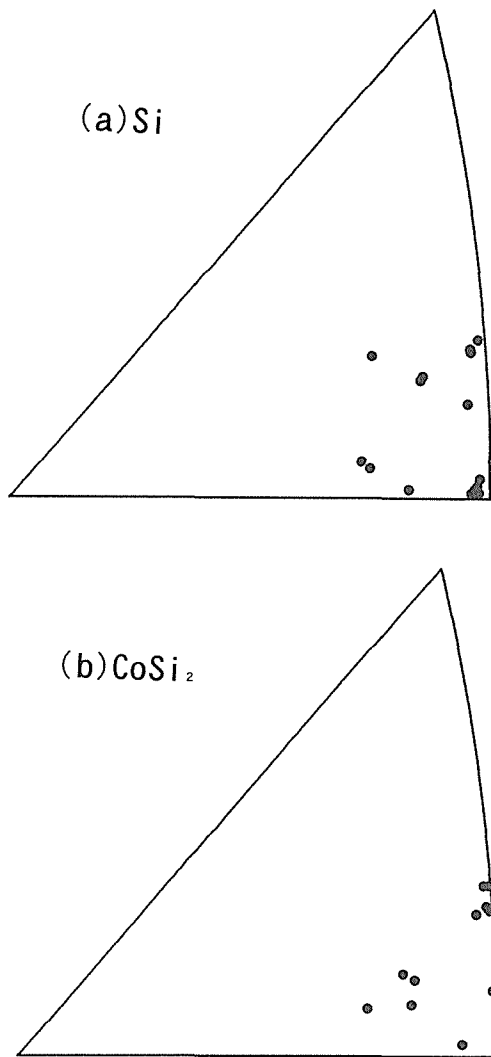
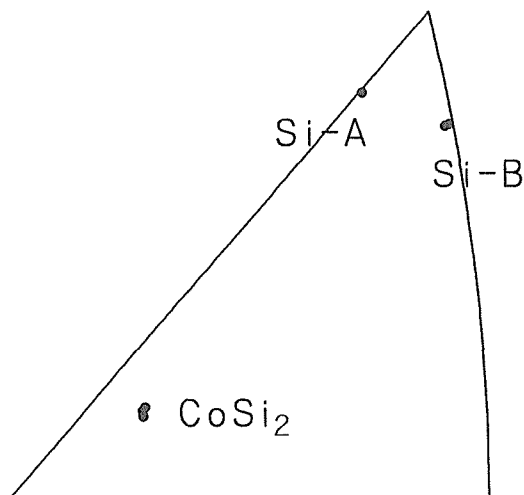
このような結晶方位関係は他のドメインでも同じである。いくつかのドメインにおけるCoSi<sub>2</sub>とSiの成長方位を図14のステレオ標準3角形にプロットする。成長方位は、CoSi<sub>2</sub>、Siとも[011]方向から、0~15°傾いている。隣り合うCoSi<sub>2</sub>とSiとの結晶方位関係の一例を図15に示す。図はCoSi<sub>2</sub>とSiの界面に垂直方向の結晶方位を示しており、界面は特定の低ミラー指数で表される結晶面ではない。

CoSi<sub>2</sub>(001)面とSi(-111)面とが、低ミラー指数結晶面のうち、最も傾角が小さいものであるが、それでも約20°の差がある。つまり、CoSi<sub>2</sub>/Si界面は対応関係のないランダム粒界であり、傾角は25, 37, 50°の3種類が存在する。Type A, Type Bに該当する界面は得られなかった。

### 3. 3 考察

CoSi<sub>2</sub>/Si共晶においても、成長速度を十分に遅くすることで、ドメインサイズの大きい規則的なラメラ組織を成長させることができた。これはこれまでの共晶凝固の知識とは一致しない結果である。

結晶相が凝固する場合、固液界面の形状はJacksonのパラメータ、 $\alpha = (Z/Z')(\Delta S/k)$ により、予測することができ

図14 CoSi<sub>2</sub>とSiの成長方位。図15 CoSi<sub>2</sub>とSiとの結晶方位関係の一例。

る<sup>13)</sup>。ここで、 $\Delta S$ は凝固時のエントロピー変化、 $Z$ は3次元格子の最近接格子点の数、 $Z'$ は界面を2次元格子とみなしたときの最近接格子点の数、 $k$ はボルツマン定数である。 $\alpha < 2$ のとき、粗い固液界面となり(non-faceted 界面)、優先成長方位はなく、 $\alpha > 3$ のとき、原子オーダーで平滑な界面(faceted 界面)となり、優先成長方位があると予測されている。CoSi<sub>2</sub>, Siの $\alpha$ はそれぞれ7.5, 3.5と見積もられ、いずれも faceted 界面を形成する結晶相と分類される。このような組み合わせの結晶相からなる共晶凝固の場合、ラメラ組織のような規則的な凝固組織とはならないと考えられている。すなわち、共晶凝固の場合、2つの結晶相が同時に成長するが、両相とも各々の優先成長方位に従って独立に成長しようとするので、不規則な凝固組織となるはずである。

従来、規則的な凝固組織は non-faceted 界面を形成する2相の組み合わせの共晶で見られている。この場合は、2相が互いに界面自由エネルギーを低くするように、界面の形態と結晶方位関係をとって成長する。特に、2次元的な形態のラメラ組織の場合は、界面自由エネルギーの異方性が強く、従って、界面は低ミラー指数の結晶面となる。

しかし、CoSi<sub>2</sub>/Si 共晶の場合、faceted 界面を形成する結晶相の組み合わせでありながらラメラ組織を形成し、また、ラメラ組織でありながら界面は特定の結晶面ではないという意外な結果となった。この理由は、まだよくわからない。

結果としてはフローティングゾーン法によって、結晶方位関係の異なる3種の CoSi<sub>2</sub>/Si 界面を得ることができたので、Schottky 障壁高さと界面構造との関係を測定できることになった。

### 3. 4 小括

フローティングゾーン法を用い、CoSi<sub>2</sub>/Si 共晶凝固を利用して、Type A, Type B に該当する界面は得られなかったが、結晶方位関係の異なる3種の CoSi<sub>2</sub>/Si 界面を得ることができた。

## 4 まとめ

シリサイドの新材料としての可能性を求めて、BaSi<sub>2</sub>のバルクおよび CoSi<sub>2</sub>/Si 界面の構造と電子的性質を検討した。

BaSi<sub>2</sub>については圧力-温度相図を決定し、立方晶相および三方晶相は BaSi<sub>2</sub>は高压相であり、室温大気圧下でも準安定そうとして存在できることを確かめた。また、室温大気圧で安定な斜方晶も含めた3相の電氣的性質を測定し、結晶構造に依存して半導体から金属まで非常に大きな変化をすることを見いだした。

CoSi<sub>2</sub>/Si 界面についてはフローティングゾーン法を用い、CoSi<sub>2</sub>/Si 共晶凝固を利用して、結晶方位関係の異なる3種の CoSi<sub>2</sub>/Si 界面を得ることができた。

## 参 考 文 献

- 1) Schafer, H., Janzon, K.H. and Weiss, A.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2 (1963), 393.
- 2) Evers, J., Oehlinger, G. and Weiss, A.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978), 538.
- 3) Evers, J., Oehlinger, G. and Weiss, A.: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 16 (1977), 659.
- 4) Evers, J., J. *Solid State Chem.*: 32 (1980), 77. 5) Shimomura, O., *Physica*, 139&140B (1986), 292.
- 6) Kikegawa, T., Shimomura, O., Iwasaki, H., Sato, S., Mikuni, A., Iida, A. and Kamiya, N.: *Rev. Sci. Instrum.*, 60 (1989), 1527.
- 7) Decker, D. L., *J. Appl. Phys.*: 42 (1971), 3239.
- 8) Evers, J. and Weiss, A., *Mat. Res. Bull.*, 9 (1974), 549.
- 9) 山岡信夫, 赤石實, 神田久夫, 大沢俊一, 谷口尚, 清晴彦, 福永脩: 圧力技術, 30 (1992), 249.
- 10) 例えば, Seeger, K.: *Semiconductor Physics*, Springer-Verlag, Berlin, 1991, 5th edn., p. 83.
- 11) 例えば, Mott, N. F. and Jones H.: *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*, Dover, New York, 1936, p. 286.
- 12) Tung, R. T., Poate, J. M., Bean, J. C., Gibson, J. M., and Jacobson, M.: *Appl. Phys. Lett.*, 40 (1982), 684.
- 13) 日本金属学会編: 金属便覧改訂5版, 丸善, (1990), p.234.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) BaSi<sub>2</sub>の圧力誘起相転移, 今井基晴, 平野敏幸, 亀卦川卓美, 下村理, 高圧討論会, 平成5.11.
- 2) BaSi<sub>2</sub>の高圧相の電気抵抗, 今井基晴, 平野敏幸, 日本物理

学会, 平成6.9.

- 3) Electrical resistivity of metastable phases of BaSi<sub>2</sub> synthesized under high pressure and high temperature, Imai, M. and Hirano, T., March meetings of the American Physical Society, San Jose 1995.3.
- 4) BaSi<sub>2</sub>の圧力誘起相転移, 今井基晴, 平野敏幸, 亀卦川卓美, 下村理, 日本物理学会, 平成7.9.
- 5) 高温高圧下で合成された BaSi<sub>2</sub>の準安定相の電気抵抗, 今井基晴, 平野敏幸, 高圧討論会, 平成7.11.
- 6) BaSi<sub>2</sub>の高温高圧下での相転移, 今井基晴, 平野敏幸, 亀卦川卓美, 下村理, 高圧討論会, 平成7.11.
- 7) Electrical resistivity of three polymorphs of BaSi<sub>2</sub> and p-T phase diagram, Imai, M. and Hirano, T., Materials Research Society Fall Meeting, 1995.11.
- 8) Phase transitions of BaSi<sub>2</sub> at high pressures and high temperatures, Imai, M. and Hirano, T., March Meetings of the American Physical Society, St. Louis, 1996.3.

(誌上)

- 1) Electrical resistivity of Metastable phases of BaSi<sub>2</sub> synthesized under high pressure and high temperature: Imai, M. and Hirano, T., *J. Alloys and Compounds*, 224 (1995), 111.
- 2) Superconductivity of trigonal BaSi<sub>2</sub>: Imai, M., Hirata, K. and Hirano, T., *Physica*, C245 (1995), 12.
- 3) Electrical resistivity of three polymorphs of BaSi<sub>2</sub> and p-T phase diagram: Imai, M. and Hirano, T., *Materials Research Society Symp. Proc.*, 402 (1996), 567.
- 4) In-situ measurements of orthorhombic-to-trigonal transition in BaSi<sub>2</sub> under high-pressure and high-temperature conditions: Imai, M., Hirano, T., Kikegawa, T. and Shimomura, O., *Phys. Rev. B*, 55 (1997), 132.

# 固体の化学反応と伝播，合成に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

海江田義也，太田口稔，小黒信高

平成5年度～平成7年度

## 要 約

本研究では、微粒子である固体（粉末）と他の異種固体間の化学反応と伝播，合成に関する燃焼合成の広範囲な基礎の一部をを解明する研究を行う。本研究では従来法による金属間化合物の製造上の難点を克服し、しかも性能とコストの点で従来法と競合し得る製造法として、素粉末を原料とし、化学反応を基本とする燃焼合成法を用いた金属間化合物の新製造法を開発した。化合物の構成元素間の生成熱を利用する燃焼合成法では、マクロ的に材料を溶解することなく化合物を合成できるので、るつぼ材との反応を避けることができ、重力偏析の無い均質な素材を作ることが原理的に可能であることが予測できたのである。本研究で開発した燃焼合成法を利用した製造技術は金属間化合物の製造の非常に有力な手段であることが実証されているので、金属間化合物の実用化を達成する最も有望な製造法となることが期待できる。ただし、金属間化合物そのものの活発な利用が実現しないと、製造法の発展はありえない。本技術で、相当数の種類の金属間化合物が製造可能である。しかし、現実には TiNi だけが工業生産されている。TiNi には多方面の用途があり大きな需要があるからである。本研究では、燃焼合成法で手がけた金属間化合物の中 TiNi がもっとも製造が難しい材料であった。この TiNi が従来法で製造した製品と同等以上の性能を発揮できるのであるから、他の金属間化合物でも同様のことが望める。工業化した金属間化合物の燃焼合成による製造法では、バルク状の TiNi 金属間化合物を製造できるだけでなく、線材，板材，パイプの様な形状の最終的製品まで製造でき、その製品の性能は優秀である。現在，その製品は衣料用超弾性ワイヤ，歯科矯正用ワイヤ，眼鏡用フレーム，道路凍結警戒標識などとして採用されその生産量は大きく伸びている。燃焼合成法によって製造した TiNi 金属間化合物を出発点として新しい産業分野が確立されたのである。TiNi 以外の金属間化合物もおよそ本技術に沿って製造できる。本製造法で製造した TiAl 金属間化合物は HIP 焼結や真空焼結をおこなったバルク材料として用いられている他，プラズマ回転電極法の電極としても用いられ，高性能球状粉末を製造している。この球状粉末は，HIP 処理や溶射材料の原料としても用いられている。また，燃焼合成直後の粉末のままの状態でも，粉末溶射材料や複合材料の原料として，幅広い用途に使用が試みられている。これらの応用としてこの研究手法で開発・改良した TiNi を適用した道路凍結注意標識についても述べる。

## 1 緒 言

金属間化合物は，種々の用途への利用が期待されているが，実際には普及が遅れている。その原因の一つは，溶解・鋳造等の従来製造法では素材の製造が困難なことにある。例えば，TiNi 金属間化合物の Ti と Ni では，比重が2倍も異なっている。また，TiAl 金属間化合物を構成する Ti と Al では，融点の差が約1000℃もある。さらに，金属間化合物を構成する元素の中には，熔融状態でるつぼとの反応性が強いものも多い。また，熱間および冷間での塑性加工が困難なものも多い。そこで，これらの難点を克服して，健全で均質な金属間化合物の素材を製造する技術の確立をめざすことは重要である。本研究で開発した燃焼合成法による金属間化合物の製造技術から TiNi 金属間化合物を中心に述べることにする。他の金属間化合物もほとんど同一の技術で製造できる。

## 2 燃焼合成反応研究の歴史

本研究は，凝相系の不均一系反応を利用して，固相状態のままで化合物を合成できる分野として最近知られるようになってきたが，まったく新しい概念というわけではない。酸化反応も含めて考えれば，木が燃えるのも火薬の爆発も燃焼合成に含まれるが，それらは熱を利用したり，破壊力を得るのが主目的で，合成物が重要なわけではないので除外して考える。

V. Hlavacek の最近の調査<sup>(1)</sup>によると，この現象が科学的に認識されたのは1825年に J. J. Berzelius がアモルファス Zr を赤熱状態になる温度以下で加熱すると，燃焼して酸化 Zr になるのを発見したのが最初である。前世紀の終わりから今世紀の初頭には遷移金属と希土類金属の窒化物が燃焼合成で作製できることが，H. Moissan, W. Muthmann, K. Kraft らによって発見されている。この歴史の中

で重要な研究者は H.Goldschmidt である。彼は多くの金属の化合物が Al の粉末と共に加熱することで還元できるテルミット反応を発見した。彼の多くのテルミット反応に関する実験から、テルミット粉末混合物が一カ所で点火されると、固体-固体反応で反応が伝播して行くことを発見した。第二次世界大戦後はセラミックスを中心として、先端材料を燃焼合成法で作製するための基礎研究が盛んになった<sup>(2)-(7)</sup>。

### 3 金属間化合物製造と燃焼合成法の接点

本研究では従来法による金属間化合物の製造上の難点を克服し、しかも性能とコストの点で従来法と競合し得る製造法として、素粉末を原料とし、化学反応を基本とする燃焼合成法を用いた金属間化合物の新製造法を開発した。化合物の構成元素間の生成熱を利用する燃焼合成法では、マクロ的に材料を溶解することなく化合物を合成できるので、るつば材との反応を避けることができ、重力偏析の無い均質な素材を作ることが原理的に可能であることが予測できたのである。TiNi に限定すれば本研究以外にも燃焼合成による合成を試みた基礎研究がある<sup>(8)-(16)</sup>。本研究では、形状記憶材料としての性能を完全に発揮する TiNi 金属間化合物製造の工業化に力点を置いて燃焼合成法を研究してきた<sup>(17)-(24)</sup>。燃焼合成法はユニークであるが、従来の製造冶金法の分類に当てはめれば、粉末冶金の範ちゅうに属する。粉末冶金法の長所と短所を詳細に検討して、コスト的に低廉な素粉末法と短時間に化合物が合成できる燃焼合成法とを組み合わせ、新しい金属間化合物の製造法を確立することにしたのである。

### 4 燃焼合成法の原理

燃焼合成法とは、2種類以上の物質の生成熱を利用して化合物を合成するものである。原理については、他所に詳しく説明してきた<sup>(25)-(28)</sup>ので簡単に述べる。まず、元素の混合粉末の一端を強熱して点火する。点火点では化学反応が始まり生成熱が生じる。この生成熱は点火点の周囲を加熱し、その混合粉末の温度を着火温度 Ti に到達させて化学反応を起こさせ、さらに生成熱を生じさせる。この生成熱がまたその周りの混合粉末を加熱するという過程の連鎖反応によって、混合粉末全体に化学反応が伝播して、最終的に全体が化合物となるのである。

### 5 TiNi 金属間化合物の燃焼合成

TiNi の生成熱は、67.78 kJ/mol である<sup>(29)</sup>。この値は、大規模な生産プロセスにおいて、点火し、発熱伝播反応を持続するに十分な値であった<sup>(30)</sup>。形状記憶の性質を示す材料は多数知られているが、現在実用になっているのは TiNi 金属間化合物のみである。また、多くの金属間化合物の中でも TiNi は例外的に延性のある材料であるという特徴が

ある。ところがこの TiNi 金属間化合物の形状記憶温度は Ni の含有量が0.1%変化しただけでも、10℃～20℃も変化する。従って、この材料を溶解するときには、組成の制御と均質化が重要な因子となっている。しかし、Ti と Ni では、融点の差が大きいことや、比重の差が大きいこと等のために、重力偏析が起きやすく、正確な形状記憶温度を持つ均質な材料を得るのは難しい。また、形状記憶材料はその機能上、細い線材やコイルおよび板材などとして使用されるのが普通だから、製造方法としては、ただ単に TiNi のインゴットを製造できるだけでなく、これらの小寸法の素材にまで塑性加工できることが必要条件となる。

これらの難問題を解決するために本研究で開発した素粉末からの TiNi 形状記憶金属間化合物の製造プロセスを図1に示す。この製造法では、1バッチの重量を100kgとした。これは、年間目標生産量と製造プロセスの設備の生産効率や能力から設計したものである。

まず、化学量論組成比(Ti:Ni=1:1)付近の目的とする組成比になるように、Ti と Ni の原料粉末あわせて100kgを乾燥状態で精密に混合する。図2に示す燃焼合成反応装置を用いて、10<sup>-4</sup>Pa の真空中で燃焼合成によって原料混合粉末から化合物へ合成する。合成した TiNi をステンレス鋼の容器に真空封じた後、HIP によって固化・焼結して、インゴットを製造する。HIP 処理前は相対密度が50～60%で多孔質であるが、HIP 処理(温度1000℃、圧力100 MPa)

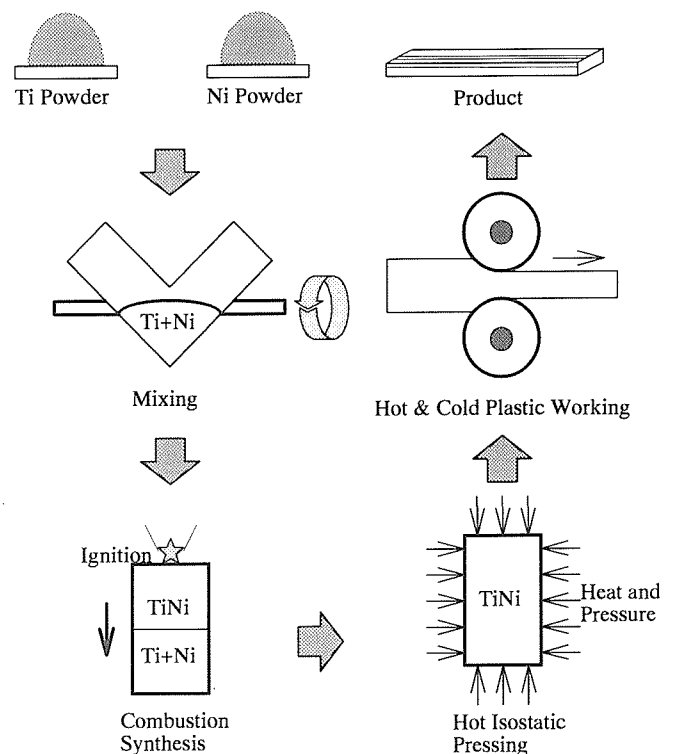


図1 TiNi 金属間化合物の工業生産プロセス。バッチ重量は100kg。



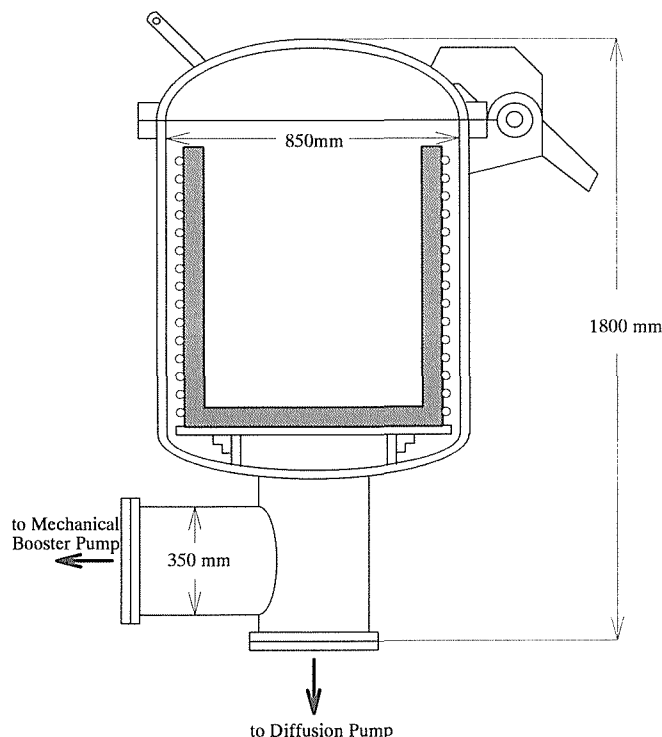


図2 工業化された燃焼合成反応容器

することにより、相対密度を100%にまで上げることが可能である。このインゴットとなったTiNi金属間化合物を1000℃で鍛造、押し出し、圧延などの熱間塑性加工をした後、直径が8.0mm～10μm以下の各種直径線材や薄板に加工する。最終的に10%の冷間加工を行った後、形状記憶性能を出すための形状記憶熱処理が行われる。

燃焼合成法では、プロセスを巧妙に組み立て操作すると、出発原料よりも合成物の不純物を少なくできる場合がある。しかし、燃焼合成法で金属間化合物を製造する場合は、合成物の不純物を少なくするために、原料粉末を選択することは重要である。TiNi金属間化合物の場合は、その塑性変形能や形状記憶性能に不純物が大きく影響する。

## 6 道路凍結注意標識の開発

以上に述べた燃焼合成法によるTiNiは非常に高性能を発揮するので、これを応用したデバイスを開発して道路凍結注意標識に応用する研究を行った。

### 6.1 本技術開発の背景

自動車が発明されて以来、タイヤと路面の摩擦の問題は、安全のための一番重要なファクターであった。特に寒冷期に路面が凍結すると摩擦係数が極端に下がるため、自動車の高速走行は特に危険となる。安全対策としては、道路側と自動車のタイヤ側からの両方の対策がある。従来、もっとも簡易かつ安価な対策はスパイクタイヤの装着であった。

スパイクタイヤは昭和38年に販売が開始されて以来、氷、

雪道上での道路交通の安全確保に絶大な効果を発揮し、急激な普及を見た。しかし、装着率が100%になった昭和50年代には、スパイクタイヤに起因する舗装道路の摩耗と粉塵の発生による健康や環境への悪影響が深刻な公害問題となった<sup>(32)</sup>。

昭和63年には公害調整委員会において調停が成立し、平成3年1月にスパイクタイヤの生産が中止され、4月には販売も中止された。これより前、平成2年6月27日には「スパイクタイヤ粉塵の発生の防止に関する法律」が公布・施行され、指定された地域においてスパイクタイヤの使用が禁止された。平成5年4月からは大型車に対してもその使用が禁止された。平成7年3月現在で18道県803市町村がスパイクタイヤ禁止指定地域となっている。これに伴い、自動車にはスパイクタイヤの代わりにスタッドレスタイヤが使用されるようになってきた。

この法律が施行されたことにより、粉塵公害は激減した。しかし、平成4年度の冬季以来、寒冷地を中心にしてスタッドレスタイヤによる“つつる”に磨かれたような凍結路面が発生し、交通事故の多発を生み、交通安全上の大問題、あるいは社会問題となって今日にいたっている。後述するように、この問題に対する道路側からの対策は多々あるが、いずれも大規模な工事や高価な設備を伴う。これらに鑑み、気温の変化を感知して、凍結しそうな温度になると運転者に注意を促す安価で容易に施行できる道路凍結注意標識の開発に至ったのである。

### 6.2 従来の技術

スパイクタイヤ使用禁止に伴う寒冷期の交通安全確保のための凍結路面対策技術としては、以下のような従来の技術がある。

#### (1) 自動車側からの対策技術：

自動車に装備されている安全設備は、近年著しく普及の度合いが進んでいる。アンチスキッドブレーキとトラクションコントロールを取り付けると、雪道での走行の安全性が向上する。また、スタッドレスタイヤも年々品質改良に努力がなされ、その性能の向上がはかられてきている。したがって、このような装置を取り付けた自動車は確かに、凍結路面での安全性は向上している。しかし、ミラーバーン現象がおきている路面での安全性は完全ではない。また、このような装備は、現在走行中の自動車のうちのほんの一部だけが装備しているに過ぎない点が問題である。

#### (2) 道路の保守管理の面からの対策技術：

道路構造に特設の設備を設置せずに、保守管理の面から行う対策技術としては長年下記のような技術を用いてきている。

## ① 除雪作業：

除雪機械で雪を除いてやるのがもっとも一般的な対策技術である。除雪した雪が邪魔になる場所ではさらに運搬排雪しなければならない。これらのため、除雪の延長距離が長いと、作業に膨大な費用がかかる。

## ② 融雪・消雪、

交通量が多く、路面凍結の恐れのある坂道、日影道、交差点、市街地では、除雪作業が困難であったり、交通の妨げとなる場合がある。このような場所では、凍結防止剤を散布し、凍結路面を発生させないようにする。凍結防止剤としては、塩化カルシウムが一般的であるが、踏み切り信号の誤動作を誘発したり、自動車や環境に与える影響も少なくないので、最近ではCMA(カルシウム・マグネシウム・アセテート)が採用されることが多くなっている。CMAは金属の腐食や植物への影響が少ないことなどが特徴であるが、値段が従来の塩化ナトリウムや塩化カルシウムに比べて5～10倍と高価である。

## ③ チェーン脱着場整備、

スパイクタイヤが禁止された後では、雪国での急坂道では、タイヤチェーンの着用促進のため、峠の前後、市街地のはずれ等の必要な場所にチェーン脱着所の設置を整備し、凍結路面に対する安全策としている。

## ④ 立ち木伐採等による日陰部解消：

山道等を走行中、立ち木等で日陰になっているところが一部凍結すると非常に危険である。このような道路沿いに生育していて路面への日差しを遮っている立ち木の伐採あるいは枝打ちをすることにより、路面への日当たりを良くし、凍結しにくい路面とする。

## (3) 道路の構造改良からの対策技術：

## ① 消・融雪施設：

散水式消雪パイプを道路に設置する。しかし、この散水式消雪パイプには、道路の路肩に雪が残る、散水した水が歩行者や沿道の人家に飛散する、夜間や気温が零度以下になると凍結し事故の危険性がある、井戸水を使用している場合は井戸枯れの問題が発生する、等の問題がある。これらへの対策から、温泉の廃湯を利用した無散水消雪パイプの設置が行われている地方もある。

## ② スノーシェルター：

寒冷地域の幹線道路の急坂道、急カーブ部で、冬季積雪により隘路となったり、凍結して危険な個所を対象に、無雪化対策としてスノーシェルターを設置している地方がある。

## ③ グルーピング：

グルーピングは安全溝とも呼ばれ、路面の滑り抵抗を改善する工法として、1956年に英国の空港の滑走路で初めて施行されて以来、世界各国の空港の滑走路や道路で施行されている。グルーピングは路面の走行方向に対し横断または縦断方向に専用の切削機械を用いて溝を掘る。掘られた溝の寸法は1960年代にNASA(アメリカ航空宇宙局)で研究された結果の、幅6 mm、深さ6 mm、溝ピッチ32mmが一般的に用いられている。

グルーピングの効果としては、①タイヤの溝部への食い込みによる滑り抵抗の向上。路面の排水性が向上する結果としての、②ハイドロプレーニング現象の防止、③ブラックアイスなどの発生の抑止、などがある。すなわち、溝による直接的な滑り止め効果と排水性の向上によって路面滞水を減少させ、ブラックアイスなどの発生を抑制させるのである。

以上の他にも、夏の太陽熱を道路下に蓄熱しておき、冬に放熱する「太陽熱利用融雪システム」、風を上下に分流して雪を吹き飛ばす「吹払式雪庇防止柵・路肩吹払柵」、舗装路面に弾性物質を埋め込んだ「ゴム粒子混入舗装」や「グルーピングウレタン舗装」「マジックサークル舗装」などがあるが、いずれも高価で、広く普及しているわけではない。

## (4) 交通安全施設からの対策技術：

## ① 大型予告表示板雪道情報システム

凍結路面の発生状況を的確に把握するためには、気象状況や路面状況を迅速に把握しなければならない。既存の技術としては、信号機設置交差点の手前に、路面感知器、大型予告表示板を設置し、これを信号機と連動させ、信号機の表示内容および路面状態に応じたメッセージ(例えば気温)を事前に大型表示板に表示し、安全運転を喚起する設備がある。この標識は正確なもので、それなりの効果はあるが、高価で、道路に多数設置するのは難しい。電気の配線ができない山間・僻地では設置ができない。

## 6. 3 開発の主旨

従来、寒冷期の凍結した道路で安全に運転するには、スパイク・タイヤを装備した車両を使用するのがもっとも効果のある方法であった。しかし、前述したように、近年このスパイク・タイヤによる粉塵公害の発生と道路の損傷が大問題になり、スパイク・タイヤの使用が禁止された。このため、タイヤの側からの対策として、スタッドレス・タイヤが提案されたが、スパイク・タイヤより効果が薄い上に、交差点では、“つるつる”の凍結面ができるようになった。また、道路側からの対策としては、前述したようなさまざまな方法・設備・工事があるがどれも高価である。

このように、従来の技術で凍結を解決したり、運転者に凍結の注意を促したりする装置、方法は、それなりの効果を上げてはいるが、いずれも高価で大掛かりな装置であっ



たり、莫大な費用がかかる方法、工事である。道路凍結注意標識は、このような状況を考慮して、寒冷期の道路の凍結によるスリップ事故を未然に防止するため、時々刻々と変化する路面の状況をリアルタイムで表示し、運転者に告知できる装置を安価に提供するのが開発の主旨である。

道路が凍結する条件は、温度と路面が濡れているかどうかでできる。温度を感知して表示するのは比較的簡単で安価であるが、道路が濡れているかどうかを判定して表示するのは技術的に難しく、また高価である。従って、道路の濡れに関しては、運転者の目視判断に任せ、温度の判断に関しては、装置側で受け持つ方が正確、かつ安全で安価である。このような装置を設置する場合、当然、設置場所を選ばず、安価で、保守が容易でなければならない。また、設置場所が、電源を引き込むのに不便な道路である場合が多いので、商用電源は使用しない方針とした。

商用電源を使用しない場合、太陽電池を使用する例も見られるが、太陽電池は、夜間や天候の悪い時には使用できないので、蓄電池を必要とする。太陽電池と蓄電池が高価な上に、寿命が短い。このため、太陽電池を使用する設備は、初期コストが高く、保守・点検・交換などの費用がかさむ。従って、多数の設備を道路に設置する方式には不適切である。以上の方針を十分考慮して、他の種々の方式を比較・検討・試験した結果、任意の設定温度で確実に反復動作する形状記憶合金を使用するのが最適の方式であるとの結論に達したのである。

形状記憶合金は所定の製法で形状を記憶させると、ある特定の温度によって正確に形状を回復する形状記憶効果を有する。この性能は製造方法で異ってくるが、本性能を飛躍的に高め、材料の動作や耐疲労性などの信頼性を大きく向上させた形状記憶合金が、本研究で開発された燃焼合成法によって製造した高性能形状記憶合金である。道路凍結注意標識は、この高性能形状記憶合金の形状記憶効果を利用したものである。形状記憶合金を用いて温度を表示する場合に、道路の路面または気温に対する応答性が良いことが求められるが、あまりに敏感でありすぎて表示がふらついても、運転者を惑わせる原因になるので、適当な時定数を持たせる方針とした。温度表示の方式も、デジタル温度計のように数値を表示した場合、高速で移動している車両から運転者が認識するのは困難である。したがって、温度の表示は、道路路面凍結の可能性のある低温度になれば「赤色」で表示し、可能性の無い高温度では、「白色」または「黄色」で表示する程度を目指した。

#### 6. 4 開発目標

具体的な開発目標は以下の通りとした。

##### (1) 無商用電源方式

商用電源を必要とせず単体で独立した動作を可能にするものであること。

##### (2) 無太陽電池方式

太陽電池方式は高価なので、使用しない方針とする。

##### (3) 温度変化にたいする応答性

刻々と変化する路面付近の大気温度に対する適切な応答性を持たせる。

##### (4) 温度表示性能

単に道路の路面が凍結する可能性があるかないかの、2者択一表示方式とする。

##### (5) 耐久性

装置全体は10年の耐久性を持たせる。2者択一式温度表示の部分の動作回数は10万回の耐久性能とする。

##### (6) 道路の濡れ性非表示

道路の濡れ性の表示は行わず、運転者の目視判断に委ねる。

##### (7) 道路設置の容易さ

大規模な工事を必要とせず、簡易的設置工事で十分であること。

#### 6. 5 構造と特徴

道路凍結注意標識は、寒冷期における道路路面の凍結の可能性の情報の表示機能を有する道路標識兼デリニエータである。道路凍結の条件は、気温、湿度、風速、上空が晴れているかどうか（放射冷却があるかないか）、路面の温度、路面の水分の有無と量、水分中の塩分の含有量などによって決まる。しかしながら、安全側の立場からは、おおむね気温が摂氏0度付近で路面が濡れていれば凍結の必要条件を満たしている、と考えればよい。これを測定技術の面から考察すると、道路上で気温を測定するのは容易であるが、運転者が車上から道路の気温を判断するのは難しい。一方、路面が濡れているかどうかを測定するのは、安価で簡便な方法ではなかなか困難である。しかし、運転者が車上から目視で路面の濡れを判断するのは、それほど困難ではない。これらの点を総合的に判断して、気温だけを測定して運転者に注意を与える小型で簡便な標識を開発したのである。小型の装置であるから、運転者が見落としては危険である。それで、デリニエータとして道路の危険な個所に沿って多数設置することにより、連続的に運転者に注意を促し、見落としなどのない設備とした。

本技術は、デリニエータとして作用させるものであって、本体は地上高1,500mmの支柱に取り付ける153mm×153mm×60mmの小型のもので、およそ地上1300mm付近の気温を感知して作動するものである。また、路面の濡れは、運転者の目視判断に委ねるものである。温度を検出して何かを表示する方法は種々考えられるが、長年の研究の結果、

温度検出部及び表示板駆動部には高性能形状記憶合金を採用した。理由は、一個の形状記憶合金だけで温度を感じし、アクチュエータとして装置を駆動できるからである。電源等は一切不要である。この点ではサーミスタで温度を検知して、マイクロモータで装置を駆動する方法よりはるかに安価で優れている。この道路凍結注意標識は、商用電源や太陽電池等の外部エネルギーの供給を必要としない自己完結型の装置である。

道路凍結注意標識は、時々刻々と変化する道路の路面の凍結の可能性を示す情報を反射板の色の変化で明確に表示することを可能にしている。したがって、デリニエータとして常時使用できる。

形状記憶合金は所定の製法で形状を記憶させると、ある特定の温度によって正確に形状を回復する形状記憶効果を有する。この性能を飛躍的に高め、材料の動作や耐疲労性などの信頼性を増した形状記憶合金が、本研究の燃焼合成法によって製造した高性能形状記憶合金である。道路凍結注意標識は、この高性能形状記憶合金の形状記憶効果を利用したものである。

実際にどのように作動するのかを、模式的な図を使用して説明する。図3では、形状記憶合金のコイルとバイアスばねとして使用する鋼のコイルばねが、直列に連結してある。このばねとラック・ピニオン機構で紅白の反射板を回転させて、赤か白のどちらかの反射板が正面にくる機構になっている。

形状記憶合金は縮んだ状態で形状記憶させている。したがって、形状記憶合金のコイルは、低温で引き伸ばされても、温度を上げると特定の回復力で元の縮んだ形に戻る。

本装置では、適切な設計によって形状記憶合金の形状回復力とバイアスばねの強度をバランスさせて、常温から温度が低下する場合、 $+2^{\circ}\text{C}$ になると、バイアスばねの強度の方が勝って、形状記憶合金のコイルを引き伸ばしてしまう。

図3ではラックギアが右へ動いてピニオンを回転させ、赤い反射板が正面を向く。低い温度から常温に温度が上昇する場合には、 $+5^{\circ}\text{C}$ になると形状記憶合金のコイルの回復力がバイアスばねの強度を上回り、ラックギアが左へ動いてピニオンを回転させ、白い反射板が正面を向く。所定の温度でこのような動作をするように、形状記憶合金の形状記憶温度を決定し、バイアスばねの強度とのバランスを取るよう設計されているのである。以上に述べたように、この装置は電気・電子回路や電源・電池をまったく必要としないので、保守管理が容易で、維持費がかからないという特徴を有する。また、この結果、設置場所や設置方法に関する制約がなく、どのような厳しい気候条件にあっても信頼性の高い道路注意標識兼デリニエータとして作動する。

## 6. 6 適用範囲

設計および実地試験から、決定した適用範囲は以下の通りである。

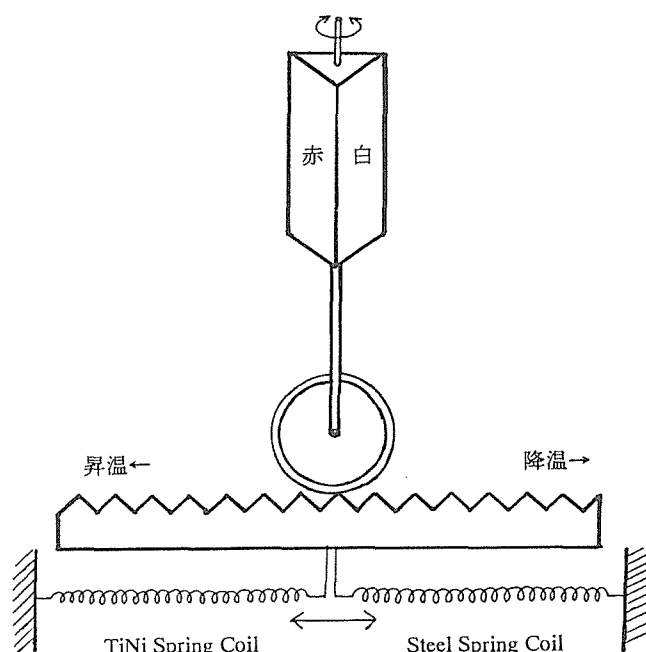


図3 道路凍結注意標識の動作原理

### ① 適用気温範囲：

$-50^{\circ}\text{C} \sim +80^{\circ}\text{C}$ 。

### ② 設置場所範囲：

路側付近、またはガードレール等への取り付け。

### ③ 寸法範囲：

高さ：1,000mm～2,000mm，幅：140mm，奥行き：100mm。

### ④ 本体設置高さ範囲：

1,000mm(平野部)， $\sim 1,500\text{mm}$ (積雪地域)， $\sim 2,000\text{mm}$ (豪雪地域)。

### ⑤ 設置間隔：

約20m 置き。

## 6. 7 施工方法

本体そのものは、アルミダイキャストのケースに組み込まれた小型の一個の製品である。この背面にある取り付けバンドで支柱に取り付けるだけである。取り付け構造図面の一例は、図4に示すように、きわめて簡単である。したがって、標準的な業者ならば、特別な技術がなくても取り付けられる。現在は、土中用とガードレール用の2種類がある。土中用の場合は、土中の300mm×300mm×500mmまたは300mm×300mm×300mmの基礎に支柱を取り付け、本体を支柱に取り付ければ施行は完成である。また、ガードレール用の場合は、支柱取り付けWバンドで支柱をガードレールに取り付けた後、本体を支柱に取り付ければ施行は完成である。

## 6. 8 その他

形状記憶合金は、従来は溶解、鋳造の工程を経て製造さ

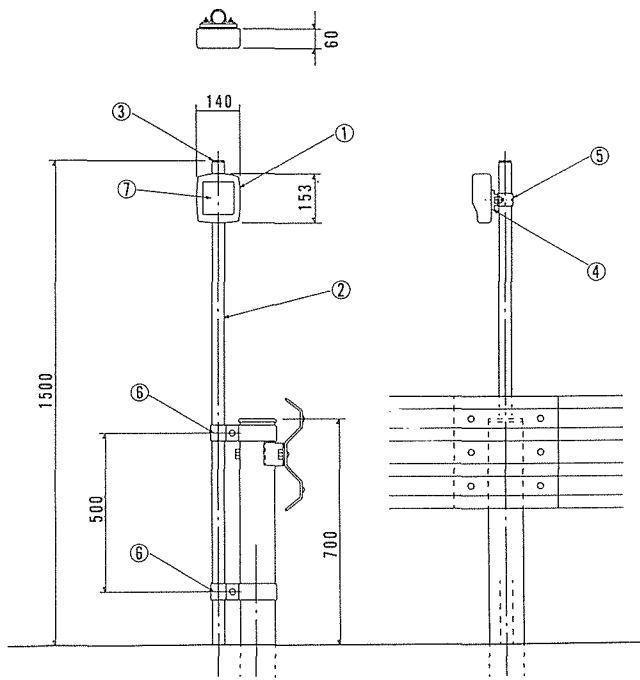


図4 道路凍結注意標識取付構造図。1；本体，2；支柱，3；キャップ，4；リブ・レール，5；取付けバンド，6；支柱取付けWバンド，7；反射テープ

れていた。この製造プロセスでは、Ti と Ni の比重の差が大きすぎて、重力偏析の多い材料になった。このため形状記憶の性能が十分に発揮できなかった。本技術では、形状記憶合金に本研究で開発された燃焼合成法によって製造された素材を使用している。この方式によれば、原理的に重力偏析を生じず、きわめて均質で高性能な形状記憶合金が製造できる。作動温度も正確で、耐疲労強度も高く、本技術の信頼性を高めている。

## 7 おわりに

工業化した金属間化合物の燃焼合成による製造法では、バルク状の TiNi 金属間化合物を製造できるだけでなく、線材、板材、パイプの様な形状の最終的製品まで製造でき、その製品の性能は優秀である。現在、その製品は衣料用超弾性ワイヤ、歯科矯正用ワイヤ、眼鏡用フレーム、道路凍結警戒標識などとして採用されその生産量は大きく伸びている。燃焼合成法によって製造した TiNi 金属間化合物を出発点として新しい産業分野が確立されたのである。

本稿では TiNi を中心に述べたが、他の金属間化合物もおおよそ本技術に沿って製造できる。本製造法で製造した TiAl 金属間化合物は HIP 焼結や真空焼結をおこなったバルク材料として用いられている他、プラズマ回転電極法の電極としても用いられ、高性能球状粉末を製造している。この球状粉末は、HIP 処理や溶射材料の原料としても用いられている。また、燃焼合成直後の粉末のままの状態でも、

粉末溶射材料や複合材料の原料として、幅広い用途に使用が試みられている。

このように金属材料技術研究所で開発した燃焼合成法を利用した製造技術は金属間化合物の製造の非常に有力な手段であることが実証されているので、金属間化合物の実用化を達成する最も有望な製造法となることが期待できる。ただし、金属間化合物そのものの活発な利用が実現しないと、製造法の発展はありえない。本稿で紹介した技術で、相当数の種類の金属間化合物が製造可能である<sup>(18)</sup>。しかし、現実には TiNi だけが工業生産されている。TiNi には多方面の用途があり大きな需要があるからである。著者の経験では、燃焼合成法で手がけた金属間化合物の中 TiNi がもっとも製造が難しい材料であった。この TiNi が従来法で製造した製品と同等以上の性能を発揮できるのであるから、他の金属間化合物でも同様のことが望める。

## 参考文献

- 1) V.Hlavacek: Ceram. Bull., 70 (1991), 240.
- 2) Anonymous: Ceram. Bull., 68 (1989), 1165.
- 3) F.Booth: Trans. Farad. Soc., 49 (1953), 272.
- 4) J.D.Walton, Jr. and N.E.Poulos: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), 40.
- 5) Z.A.Munir: Ceram. Bull., 67 (1988), 342.
- 6) J.W.McCauley, N.D.Corbin, T.Resetar and P.Wong: Ceramic Eng. & Sci. Proc. ed. J.D.Buckley, C.M.Packer & J.J.Gebhardt, Am. Cera. Soc., Columbus., (1982), 538.
- 7) H.C.Yi and J.J.Moore: J. Mater. Sci., 25 (1990) 1159.
- 8) V.I.Itin, V.N.Khachin, A.D.Bratchikov, V.E.Gyunter, E.F.Dudarev, T.V.Monasevich, D.B.Chernov, G.D.Timonin, and A.P.Paperskii: Sov. Phys. J. 20 (1977) 1631.
- 9) A.D.Bratchikov, A.G.Merzhanov, V.I.Itin, V.N.Khachin, E.F.Dudarev, V.E.Gyunter, V.M.Maslov, and D.B.Chernov: Sov. Powd. Metal. & Met. Ceram., 19 (1980) 5.
- 10) V.I.Itin, V.N.Khachin, A.D.Bratchikov, V.E.Gyunter, and D.B.Chernov: Inorganic Materials, 16 (1980) 1337.
- 11) V.I.Itin, V.N.Khachin, V.E.Gyunter, A.D.Bratchikov, and D.B.Chernov: Sov. Powd. Metal. & Met. Ceram., 22 (1983), 156.
- 12) H.C.Yi and J.J.Moore: J. Mater. Sci. Let., 8 (1989), 1182.
- 13) H.C.Yi and J.J.Moore: J. Mater. Sci., 24 (1989), 3449.
- 14) H.C.Yi and J.J.Moore: J. Mater. Sci., 24 (1989), 3456.
- 15) H.C.Yi and J.J.Moore: J. Min. Met. & Mater. Soc., 42 (1990), 31.
- 16) J.J.Moore and H.C.Yi: Proc. 1st U.S.-Jpn. Workshop on Combustion Synthesis, ed. Y.Kaieda and J.B.Holt, National Research Institute for Metals, Tokyo,

- (1990), 33
- 17) 海江田義也：日本国特許1790370.
  - 18) 海江田義也：日本国特許1816876.
  - 19) 海江田義也：日本国特許1969154.
  - 20) Y.Kaieda, M.Otaguchi, M.Odawara, O.Nakamura: Proc. Int. Symp. on Sintering '87, ed. S. Somiya, M. Shimada, M.Yoshimura & R.Watanabe, Elsevier, Tokyo, 1 (1988) 557.
  - 21) Y.Kaieda, M.Otaguchi, and N. Oguro: Shape Memory Materials, Proc. of the MRS Int. Meeting on Advanced Materials, No.9, Mater. Res. Soc., Tokyo, (1989)623.
  - 22) 太田口稔, 海江田義也, 小黒信高, 志手秀司, 尾家正：日本金属学会誌, 54 (1990), 214.
  - 23) Y.Kaieda, M.Otaguchi, and N.Oguro: Combustion & Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, ed. Z.A.Munir and J.B.Holt, VCH, New York, (1990), 106.
  - 24) Y.Kaieda: Adv. Synth. & Proc. Compos. Adv. Cera, 56 (1995), 27.
  - 25) 海江田義也：熱処理 31 (1991) 15.
  - 26) 海江田義也, 太田口稔, 小黒信高, 尾家正, 平山尚志：金属会報30 (1991), 554.
  - 27) 海江田義也, 尾家正：ニューセラミックス(1992), 87.
  - 28) 海江田義也：金属(1992), 76.
  - 29) R.Hultgen, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser and K.K.Kelley, Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio, (1973), 1245.
  - 30) Y.Kaieda: Proc. 1993 Powd. Met. World Congress, ed. Y.Bando & K.Kosuge, Jpn. Soc. Powd. & Powd. Met., Kyoto, (1993) 395.
  - 31) 日本道路協会視線誘導標設置基準(1984)
  - 32) ゆき21 (1995), 社団法人雪センター

## 研究発表

(口頭)

- 1) Self-Propagating Reaction Sintering of Intermetallic Compounds, Yoshinari Kaieda, 1993 Powder Metallurgy World Congress, 1993.7, Kyoto, Japan
- 2) 金属間化合物の燃焼合成, 第6回金属間化合物共同研究会 “金属間化合物のプロセッシング” 1993.10
- 3) 金属間化合物材料の新製造技術と企業化, 海江田義也, 金材技研・研究交流会, 1994.10
- 4) Properties of TiNi Intermetallic Compound Produced

Industrially by Combustion Synthesis, Yoshinari Kaieda, American Ceramic Society, 1995.1, Cocoa Beach.

- 5) 形状記憶合金, 海江田義也, 日本原子力産業会議, 1995.3
- 6) 形状記憶合金について, 海江田義也, 北陸化学工学懇話会, 1995.3

(誌上)

- 1) Combustion Synthesis of an Oxide-Superconductor, Y. Kaieda, M.Otaguchi, N.Oguro, Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 1 (1993) 246
- 2) Self-Propagating Reaction Sintering of Intermetallic Compounds, Yoshinari Kaieda, Proc.1993 Powd.Met. World Congress, (1993) 395
- 3) 燃焼合成法による金属間化合物の合成と応用, 海江田義也, 日本セラミックス協会誌, 3 (1994) 203.
- 4) Combustion-synthesized functionally gradient refractory materials, S.E.Niedzialdk, G.C.Stangle, Y.Kaieda, J. Mater.Res. 8 (1993) 2026
- 5) Functionally Gradient Materials for Use in Thermal Barrier Coating Applications, S.E.Niedzialdk, G.C. Stangle, Y.Kaieda, Int.J.Self-Prop. High-Temp. Synth.2 (1994) 269
- 6) Properties of TiNi Intermetallic Compound Produced Industrially by Combustion Synthesis, Yoshinari Kaieda, Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics, 56 (1995) 27.
- 7) 燃焼合成法による金属間化合物製造の現況と展望, 海江田義也, まてりあ, 35 (1986), 613.

特許

- 1) 窒化物の製造方法, 海江田義也, 尾家正, 登録第1775865号, 1993.7.28; 共立窯業原料株式会社で実施.
- 2) 形状記憶合金の製造方法, 海江田義也, 太田口稔, 登録第1790370号, 1993.9.29; 共立窯業原料株式会社で実施.
- 3) 窒化物の製造方法, 海江田義也, 尾家正, 登録第1802087号, 1993.11.26; 共立窯業原料株式会社で実施.
- 4) 化合物の製造方法, 海江田義也, 尾家正, 志手秀司, 登録第1816876号, 1994.1.18; 共立窯業原料株式会社で実施.
- 5) Ti基形状記憶合金の製造方法, 海江田義也, 尾家正, 登録第1969154号, 1995.9.18; 共立窯業原料株式会社で実施.
- 6) 酸化物超電導材料の製造方法, 海江田義也, 登録第1990250号, 1995.11.18

# TiAl 金属間化合物の焼結に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

村松祐治

物性解析研究部

大越恒雄

組織制御研究部

菅 広雄

平成5年度～平成7年度

## 要 約

通常の無加圧焼結により、高密度で健全な TiAl 焼結材を製造することを目的として、焼結性の優れた原材料粉の探索を行うとともに、有望と思われる原材料粉を用い、TiAl, TiAl-Cr 及び TiAl-Nb 系の焼結特性を調べた。また、焼結材については、一層の高密度化を図るために、無封缶の HIP 処理を施し、高密度化の状況を調べた。

原材料粉としては、Ti+Al 母合金混合粉が、TiAl 粉、Ti+Al 混合粉等の従来粉に比べ優れた焼結性を有し、有望であることを明らかにした。この粉末を用いることにより、相対密度が95%以上の高密度焼結材が容易に得られた。TiAl の焼結は組成に依存し、 $(\gamma+\alpha_2)$  組成の TiAl が  $\gamma$  単相のものに比べ優れた焼結性を有していた。また、TiAl-Cr 系では、Cr 量が1～5at%の範囲では Cr 量の増加に伴い焼結性は向上し、TiAl-Nb 系では、Nb 量が1～15at%の範囲では Nb 量の増加により焼結性は低下した。HIP 材の密度は、焼結密度の増加に伴い増加し、一定の密度以上で飽和した。飽和に達した HIP 材の密度は真密度に匹敵していた。TiAl は難焼結性の金属間化合物であるが、本研究で開発した反応焼結-HIP 法により、容易に高密度材が得られることが判明した。

## 1 緒 言

TiAl 金属間化合物は、軽量で高温強度が高くかつ耐食、耐酸化性にも優れるため、軽量の耐熱、耐食材料として期待が高まっている。しかしながら、この系の金属間化合物には常温延性が乏しい、機械加工が困難であるなどの欠点があり、実用上の大きな障害となっている。このため複雑形状部品や薄板の製造に対しては粉末冶金法が適していると考えられ、焼結 TiAl の開発が盛んに行われているが、現状では、粉末冶金法にも多くの問題があるように思われる。

粉末冶金法の問題の一つとして、焼結を上げることができよう。特に、この系の金属間化合物は難焼結性であるため、焼結には HIP、擬 HIP 法などの高温加圧焼結法<sup>(1)-(11)</sup>が多用されている。これらの方法は、原材料粉として成形性、圧縮性の優れた素粉末を用いる、自己発熱を利用して固・成形する、MA 法と組合せ超塑性を発現させるなど、多くの可能性を秘めた技術であるが、粉末冶金法の特長とされる複雑形状部品の量産、高い寸法精度の付与などに関しては今後の研究に負うところも多い。一方、粉末冶金法には金型成形-焼結、射出成形-焼結などのように、複雑形状部品を高い寸法精度で量産できる技術がすでに開発されている。このため、通常の焼結により高密度の焼結材が得られるならば、これらの方法を利用し、加工するこ

となく、高い寸法精度の複雑形状部品の量産も可能となろう。

このような背景のもとに、本研究では後者の金型成形-焼結、射出成形-焼結等の技術による TiAl の製造を目指し、その焼結について検討するとともに、焼結材の性質を調べた。具体的には、まず焼結性の優れた原材料粉を見いだすために、原材料粉と考えられる各種粉末の焼結性を調べた。次いで、適当と思われる原材料粉につき、組成、組織が焼結性に及ぼす影響について調べた。TiAl は Cr, Mo, W 等の元素を添加し、性能の向上を図り実用されると考えられるので、さらに本研究では、常温延性の改善に効果がある Cr、及び高温の耐酸化性を向上する上で有効な Nb 添加が焼結性に及ぼす影響について調べた。このようにして得られる焼結材には若干の空隙が存在する。そこで、HIP 処理による残留空隙の除去方法についても併せて検討した。

## 2 実験方法

試料作製に用いた粉末は、Ti, Al, TiH<sub>2</sub>, TiAl, TiAl<sub>3</sub>, Ti-55%Al-15%Cr (mass%) 合金及び NbAl<sub>3</sub> 粉である。これらのうち、Ti, Al, TiH<sub>2</sub>, TiAl, NbAl<sub>3</sub> 粉は市販のものであり、TiAl<sub>3</sub>, Ti-55%Al-15%Cr 合金粉はアーク溶製後、粉砕することにより作製したものである。

これら粉末を所定の組成になるよう秤量し、アルミナ製ボールミルにより0.9ks混合した。混合に当たっては、混合効率を高めるために石油ベンジンを添加するとともに、成形性を向上するためにパラフィン油を3mass%添加した。

混合粉の成形には油圧プレスを用い、11.3mm $\phi$  (断面積: 1cm<sup>2</sup>) または19.5mm $\phi$  (3cm<sup>2</sup>) 形状の金型により、300MPa で成形した。パラフィン油を添加しているため、成形後、アルゴンを流しつつ620K に1.8ks 保持して脱ろうした。

脱ろう後の成形材については、真空中 (~4.0mPa), 1470~1670K の温度範囲で3.6ks 焼結した。昇温速度は0.50K/s であったが、TiH<sub>2</sub>粉を配合したものでは水素放出が終了する温度 (1070K 前後) までは0.33K/s とし、その後は所定の温度まで0.50K/s で昇温した。所定の温度に保持後の冷却速度はおよそ0.5K/s であった。

焼結材の一部については、HIP 処理を行い、高密度化の状況を調べた。HIP 処理は、キャンニング工程を経ることなく、アルゴンガスを媒体として1470K で202MPa の圧力を3.6ks かけて行った。

焼結性は焼結材の密度により評価した。密度測定は水中置換法 (アルキメデス法) により行い、少なくとも3個の試料につき測定し、その平均値を焼結密度とした。ミクロ組織は、主として光顕により観察し、組成・構造等はEPMA と X 線回折により調べた。

### 3 実験結果および考察

#### 3. 1 原材料粉

TiAl を製造する際の原材料粉として、Ti+Al 混合粉、TiAl 粉、Ti+Al 母合金混合粉が考えられる。そこで、これら粉末を Ti-55at%Al (以下、特に指定しない限り、単位は at%) 組成になるよう配合したのち、成形し、1670K で3.6ks 焼結した。使用粉末の粒度はいずれも350メッシュ (45 $\mu$ m) 以下であり、平均粒径は20~25 $\mu$ m であった。この研究により、高密度で健全な焼結材を作製するには、Al 母合金粉として TiAl<sub>3</sub> 組成のものを用いた Ti+TiAl<sub>3</sub> 混合粉が有望であることが分かった。しかしながら、この混合粉を用いた場合にも、焼結密度は  $3.2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  程度であり、本研究で目的とした3.52 (相対密度: 95%) に比べかなり低い値であった。さらに検討した結果、高密度化には、Ti 粉の微粒化が有効であることが判明した。図1はこの状況を示したものである。Ti 粉に代え、TiH<sub>2</sub>粉を用いたのは、この粉末が脆く微粒化しやすいためである。TiAl<sub>3</sub> 粉の平均粒径を22 $\mu$ m と一定にし、TiH<sub>2</sub>粉の平均粒径を変えた場合の密度変化を示したものであるが、粒径の減少に伴い焼結密度は向上し、7~8 $\mu$ m で目的の密度に達している。TiH<sub>2</sub>+TiAl<sub>3</sub> 混合粉の焼結過程では、TiH<sub>2</sub>粉と TiAl<sub>3</sub> 粉が反応しつつ焼結が進行する。このような焼結を反応焼結と言うが、反応の過程では様々な相が現れる。その多くは難焼結性の

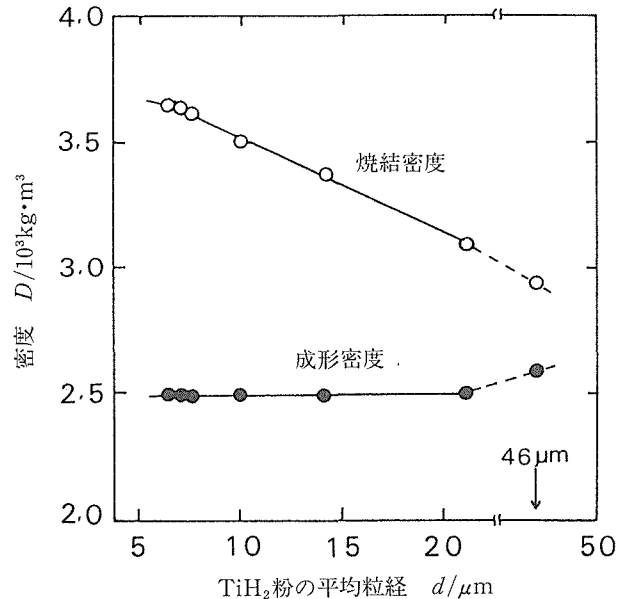


図1 TiH<sub>2</sub> 粉の粒度が成形密度と焼結密度に及ぼす影響 (1670K, 3.6ks 焼結)

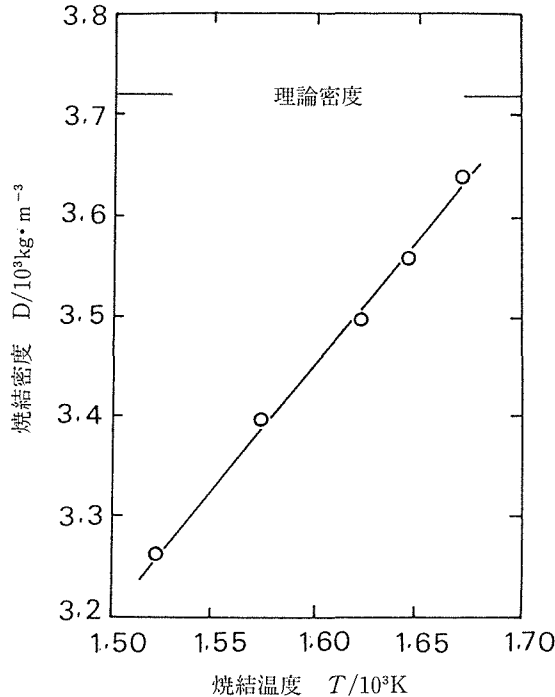
金属間化合物相であるが、焼結の容易な合金相も現れる。Ti+Al 混合粉では反応が瞬時に生じ TiAl となるが、TiH<sub>2</sub>+TiAl<sub>3</sub> 混合粉では反応は緩やかに進行し、合金相が焼結体内に存在する時間が長くなる。Ti+Al 母合金混合粉が優れた焼結性を有するのは、反応過程で現れる合金相により焼結が活性化されるためと考えられる。

#### 3. 2 焼結

焼結は、固体内の原子の拡散により生じるものであり、その速度は結晶構造に強く依存している。TiAl ( $\gamma$  相) は、Al-Ti 系の状態図<sup>(12)(13)</sup> より明らかなように、化学量論組成より Al-rich 側に広く存在している。その結晶構造は、fcc 格子に基づく L1<sub>0</sub> 型の規則構造をなしている。化学量論組成または Ti-rich のものでは、DO<sub>19</sub> 型の Ti<sub>3</sub>Al ( $\alpha_2$  相) が現れ、この相は焼結温度では  $\alpha$ -Ti 相となる。一方、Cr や Nb を添加すると、上記のものに加えて bcc 格子の  $\beta$  (B2) 相が生成する<sup>(14)-(16)</sup> と言われる。このように、TiAl は組成、温度により現れる相が異なり、これに伴い焼結性が変わるため、焼結の観点より興味あるばかりでなく、焼結の容易な  $\alpha$ -Ti 相や  $\beta$  (B2) 相を積極的に出現させることにより、難焼結性の TiAl の焼結も容易となろう。本研究では、このような考え方のもとに TiAl, TiAl-Cr 及び TiAl-Nb 系の焼結特性を調べた。

##### 3. 2. 1 $\gamma$ -TiAl の焼結特性

$\gamma$  単相となる Ti-55Al 組成について、上記の粒度調整粉について焼結温度が密度変化に及ぼす影響を調べた結果を図2に示す。密度は温度の昇りに伴い直線的に増加し、1640K で相対密度が96% ( $3.55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) の焼結材が得られている。このことより、焼結温度としては1670K 程度が適当と考えられる。

図2  $\gamma$ -TiAl の焼結密度に及ぼす焼結温度の影響

### 3. 2. 2 $(\gamma + \alpha_2)$ TiAl の焼結特性

図3に  $(\gamma + \alpha_2)$  となる数種の TiAl の焼結特性を示す。図には比較の目的で上記  $\gamma$  単相の結果も併記したが、 $\gamma$  単相に比べこれらが優れた焼結性を有することが分かる。Al 量が少なくなると理論密度自体が高くなるため、焼結密度も高くなると予想したが、40%Al のように低温側で45%や48%Al より低くなるなど、予想に反する複雑な変化を示すものもある。これら焼結材のミクロ組織は  $\gamma$  相と  $\alpha_2$  相 ( $\text{Ti}_3\text{Al}$ ) の混合組織よりなるため理論密度の算定は難しく、相対密度の正確な測定も困難であるが、ミクロ組織上の空隙量より推定し、1570K 以上で焼結したものは95%以上になっていると思われる。このように、 $(\gamma + \alpha_2)$  TiAl で焼結性が顕著に改善されるのは、 $\alpha_2$  相が存在するためである。 $\alpha_2$  相は焼結温度では  $\alpha$ -Ti 相となる。このため、この相を通した原子の移動度は、規則構造の  $\alpha_2$  や  $\gamma$  相に比べ、数倍高くなる<sup>(17)</sup>と言われることより、Ti や Al 原子の拡散が助長され、焼結が促進されるものと思われる。TiAl は  $\gamma$  単相のものよりも、Ti-rich の  $(\gamma + \alpha_2)$  型のものが機械的性質が優れているため注目を集めている。焼結の観点からみても Ti-rich のものは優れた焼結性を有し、より低温での焼結が可能となるため有利である。

### 3. 2. 3 Cr, Nb 添加が焼結特性に及ぼす影響

図4に、45%Al 組成につき、Cr 量が焼結性に及ぼす影響を焼結温度との関連により調べた結果を示す。この実験の試料は、上記の粒度調整した  $\text{TiH}_2 + \text{TiAl}_3$  混合粉と Ti-55%Al-15%Cr 合金粉より作製した。図から明らかなように、焼結密度は Cr 量、焼結温度の増加に伴い向上する。こ

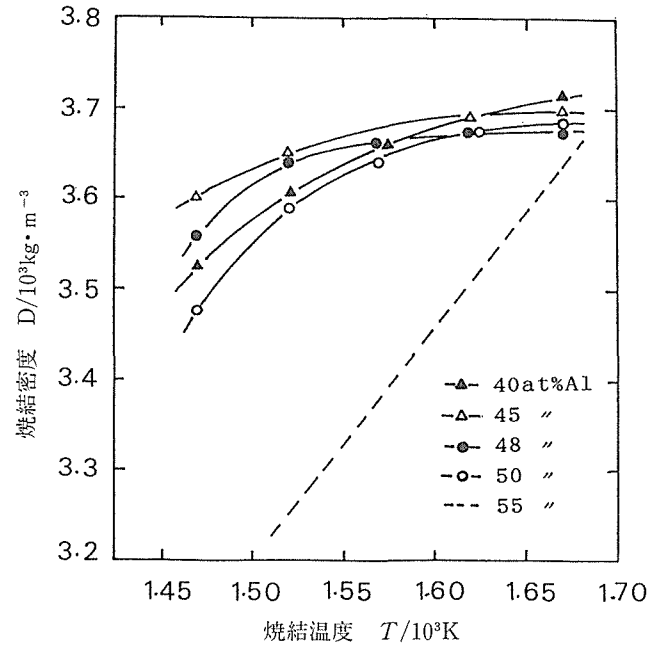
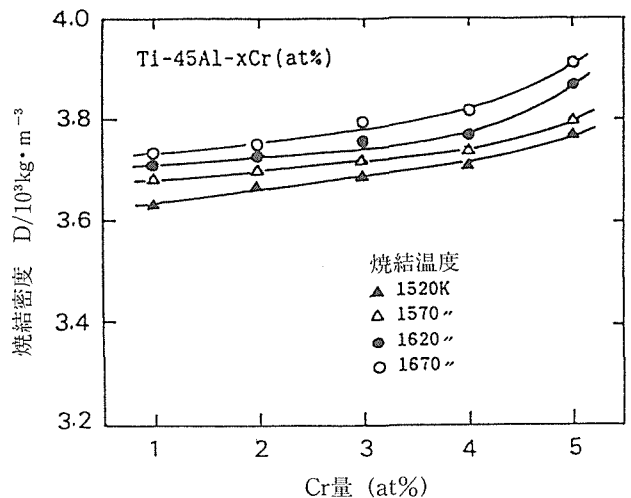
図3  $(\gamma + \alpha_2)$  TiAl の焼結密度に及ぼす焼結温度の影響

図4 45%Al 組成 TiAl の焼結密度に及ぼす Cr 添加量の影響

のことより、Cr 添加により焼結性が向上するとも考えられるが、この増加には Cr 添加による密度の上昇も加味されているため、図の関係より焼結性を評価するのは困難である。このような評価には相対密度が適当と考えられるが、Ti-Al-Cr 系については、相対密度の算定に必要な理論密度、格子定数等に関する報告は我々の知る限りにおいては存在しない。そこで、理論密度に代え、HIP 処理によりほぼ完全に空隙を無くした HIP 材の密度を理論密度として相対密度を算出し、図4を相対密度により整理した。その結果を図5に示す。図には、図4で割愛した1470K で焼結したものの結果も併記したが、いずれの温度においても Cr 量の増加に伴い相対密度が僅かではあるが増加することよ

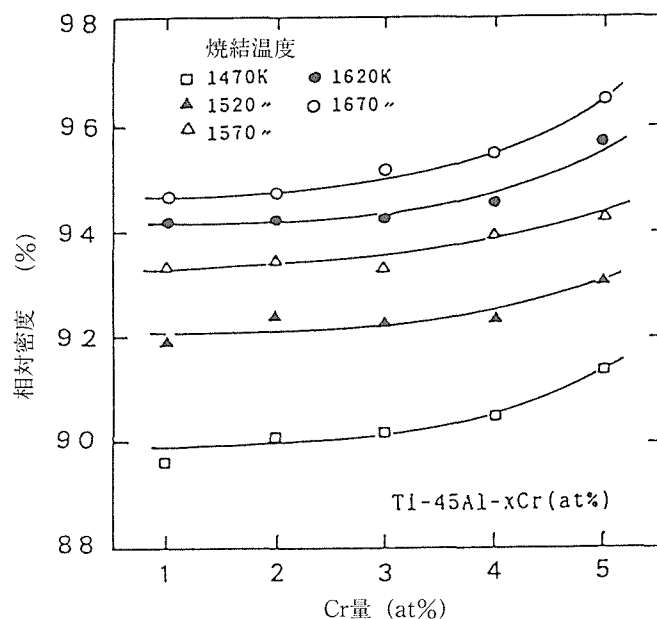


図5 45%Al組成 TiAlの相対密度に及ぼすCr添加量の影響

り、Cr添加により焼結性が改善されることが分かる。増加の割合は、Crが多くなるほど、また高温で焼結するほど大きくなっている。このように、Cr添加により焼結性が改善されるのは、焼結の容易な $\beta$ 相が現れ、その量がCr量の増加あるいは温度の上昇に伴い増加するためと考えられる。この系では、本研究で目的とした相対密度が95%以上の焼結材を得るには、1670K程度の焼結温度が必要となる。

図6に、45%Alにつき、Nb量が焼結性に及ぼす影響を調べた結果を示す。実験試料は $\text{TiH}_2 + \text{TiAl}_3 + \text{NbAl}_3$ 混合粉により作製したものである。密度はNb量、温度の増加に伴い増加するが、増加の割合は高Nb側で低下しており、この傾向は低温焼結のものほど強く現れている。Nbの増加に伴い密度が増加するのは、主として添加により真密度が増加するためである。また、密度増加の割合が高Nb側あるいは低温焼結の場合に低下するのは、 $\text{TiH}_2 + \text{TiAl}_3$ 混合粉では合金化・規則化の段階で大きな密度の増加が生じるが、 $\text{NbAl}_3$ 粉の配合量の増加に伴い合金化・規則化に遅れが生じるためである。Cr添加材と同様に、HIP材の密度を理論密度として相対密度を調べた結果、Nbが10%以下では、相対密度が95%の焼結材を作製するには、1670K程度の温度での焼結が必要であることが分かった。一方Nbが10%より多い場合には、1670Kより高温で焼結するか、または焼結時間を長くする必要がある。しかし、Nb添加の目的は耐酸化性の向上にあり、添加量は5~10%が適当と思われる<sup>(18)</sup>こと、Nbを多量に添加すると高質量となりこの金属間化合物の本来の特長を損なうことなどを考えると、添加量は10%以下になると思われる。Nb添加材についても、本研究の混合粉を用いることにより、1670Kで3.6ks程度の焼結により相対密度が95%に達する焼結材を作製することが

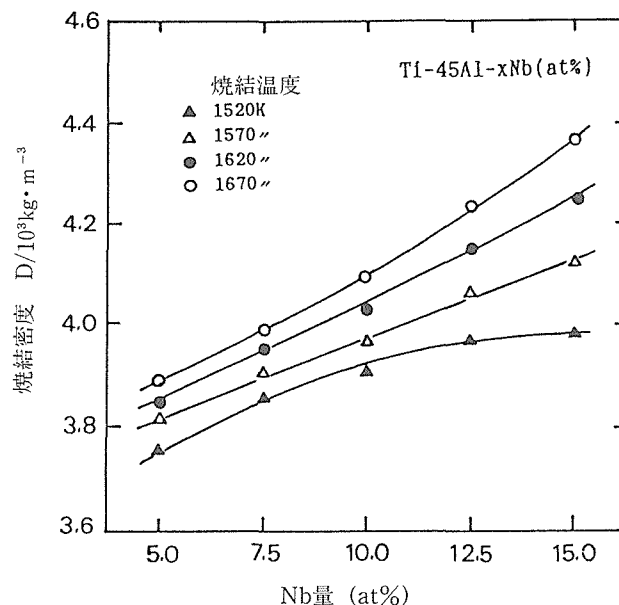


図6 45%Al組成 TiAlの焼結密度に及ぼすNb添加量の影響

できる。

### 3. 3 HIP 処理による高密度化

上記のように、粒度調整した $\text{TiH}_2 + \text{TiAl}_3$ 混合粉を用いると、1570~1670K程度の焼結により、相対密度が95%以上のTiAl焼結材が得られる。TiAl-Cr及びTiAl-Nb系についても、CrまたはNbをTi-55%Al-15%Cr (mass %),  $\text{NbAl}_3$ 等の母合金粉として添加することにより、1670K程度の焼結により同様な高密度材を作製することができる。しかしながら、このようにして作製した焼結材には依然としてかなりの量の空隙が存在する。残留空隙を除去するにはいくつかの方法が考えられるが、本研究で目的としたニアネットシェイプ材の製造という観点から考えると、キャンニングすることなく行うHIP処理が適当と考えられる。この処理は、一般に、相対密度が95%以上で、残留空隙が互いに連結することなく孤立した閉鎖空隙(closed pore)を形成する焼結材に適用できると言われる。したがって、本研究のTiAlをはじめ、TiAl-Cr及びTiAl-Nb系の焼結材にも十分適用できるものと思われる。そこで本研究では、HIP処理の適用の可能性を確かめるために、これら焼結材のHIP特性を焼結温度(焼結密度)との関連において調べた。

#### 3. 3. 1 $(\gamma + \alpha_2)$ TiAl の HIP 特性

Ti-48%Al組成につき、焼結温度とHIP密度との関係を調べた結果を図7に示す。図には比較のために焼結材の密度も併記したが、両者の比較よりHIP処理が高密度化にとって有効であることが分かる。図から明らかなように、HIP密度は焼結温度の上昇に伴い向上するが、1570K以上では飽和し、 $3.88 \sim 3.89 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の一定の値となっている。この飽和値はDuwez<sup>(19)</sup>が測定した48%Alの格子定数より



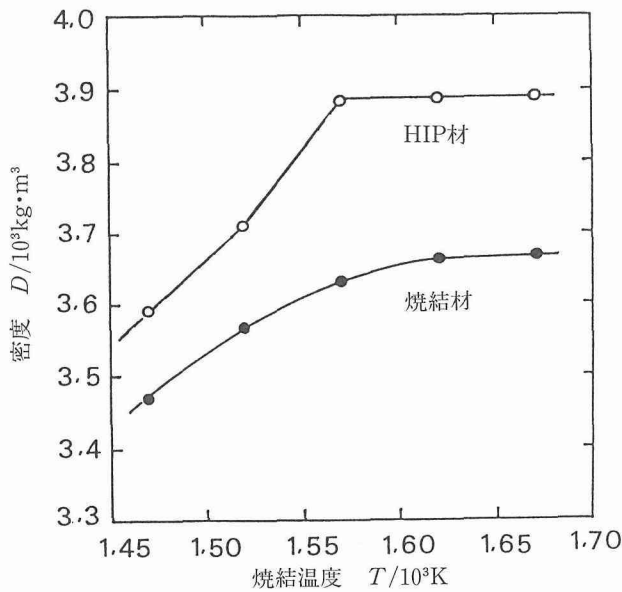


図7 48%Al 組成 TiAl の HIP 特性

算定される理論密度3.86にほぼ等しい。また、垣辻ら<sup>(6)</sup>は Ti+Al 混合粉をパイレックス管中に封じ、HIP 処理中で反応させることにより50%Al 材を作製し、HIP 温度に伴う密度変化を調べ、飽和密度は3.83と報告している。Al 量の増加に伴い密度が低下することを考えれば、本研究の飽和値はこの密度に比べても妥当なものと言える。そこで、この飽和値を理論密度とみなし、HIP 密度が飽和に達する焼結材の密度(3.64)の相対密度を計算するとおよそ94%となる。

図8に HIP 材の研磨面のマイクロ組織を示す。1470K で焼結後 HIP 処理したものでは、空隙は全体にわたり存在するが、1520K 焼結では部分的となり、1570K 以上ではほぼ完全に消滅している。このように、低温で焼結したもので完全に空隙を無くすることができないのは、すでに述べたように、低温焼結では残留空隙同士が互いに連結しており、閉鎖空隙を形成しないためである。

図9は、図8の腐食後の組織であるが、これら組織は白色の $\alpha_2$ 相と黒色ないしはグレイの $\gamma$ 相よりなっている。

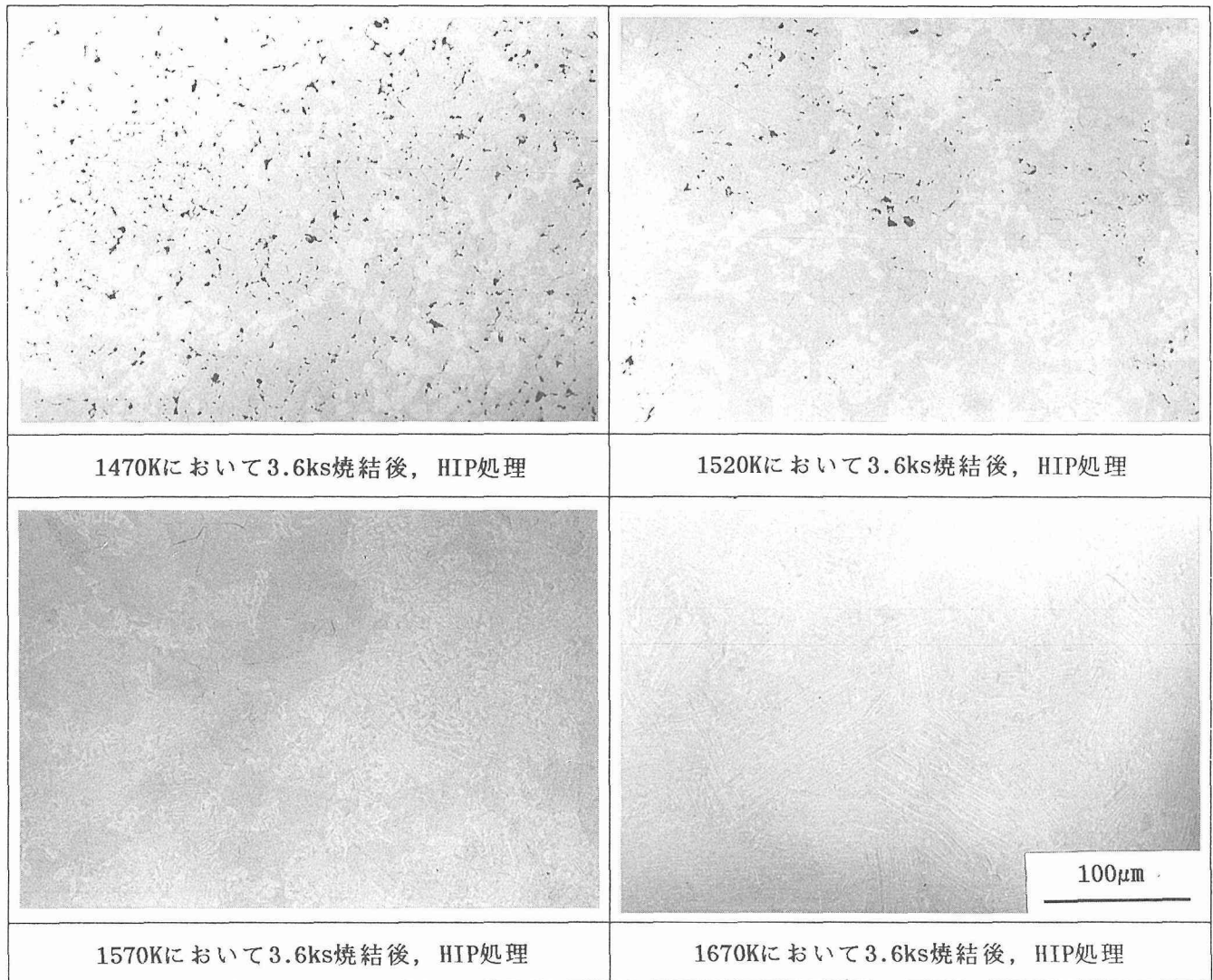


図8 HIP 材の研磨面のマイクロ組織

1470および1520Kで焼結したものでは、連結した粒状の $\alpha_2$ 相と $\gamma$ 相との混合組織となっているが、焼結温度の上昇に伴い両相とも減少し、それらに代わり $\gamma/\alpha_2$ 層状組織量が多くなり、1670K焼結では全体が層状組織になるとともに、粒成長による結晶粒の粗大化が生じている。これらは、焼結後、HIP処理を施したものの組織であるが、基本的にはHIP前の焼結材の組織に類似している。

### 3. 3. 2 HIP特性に及ぼすCr, Nb添加の影響

図10に、Al量を45%と一定にし、Cr量を変えた場合のHIP材の密度を示す。図には比較の目的で1670Kで焼結したものの密度も併記した。図から明かなように、HIP材の密度は焼結材に比べ $0.2 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 程度高くなっていることより、HIP処理がTiAl-Cr系においても有効であることを示している。Cr量の増加に伴いHIP材、焼結材共に密度が向上するが、これは主としてCr添加に伴い真密度が増加するためである。また、高Cr側においてHIP材に比べ焼結材の増加の割合が大きくなるのは、すでに述べた

ように、Cr量の増加に伴い焼結時に現れる $\beta$ 相量が多くなり、焼結性が向上するためである。

図11に、Ti-45%Al-3%Cr組成につき、HIP特性を調べた結果を示す。HIP密度は1520Kで焼結したもので飽和し、それ以上の焼結では $4.0 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ 前後の一定の値となっている。図12は、Ti-45%Al-10%Nbにつき、HIP特性を調べた結果であるが、HIP密度は焼結温度の上昇に伴い向上し、1620K以上で飽和し4.4程度となる。

図11の3%Cr組成で、HIP密度が飽和に達する焼結材の密度は $3.68 \times 10^3 \text{kg/m}^3$ であり、飽和値(4.00)に対する相対密度は92%である。また、図12の10%Nbでは、飽和値は4.41であり、これに対応する焼結材の密度が4.05であるから、その相対密度も3%Crと同様に92%となる。これら相対密度は、すでに述べたように、キャンニング工程を経ないHIP処理により、残留空隙を完全に取り除くことができると言われる相対密度(95%以上)に比べてかなり低い値である。このように、低いにもかかわらずHIP処理が可能

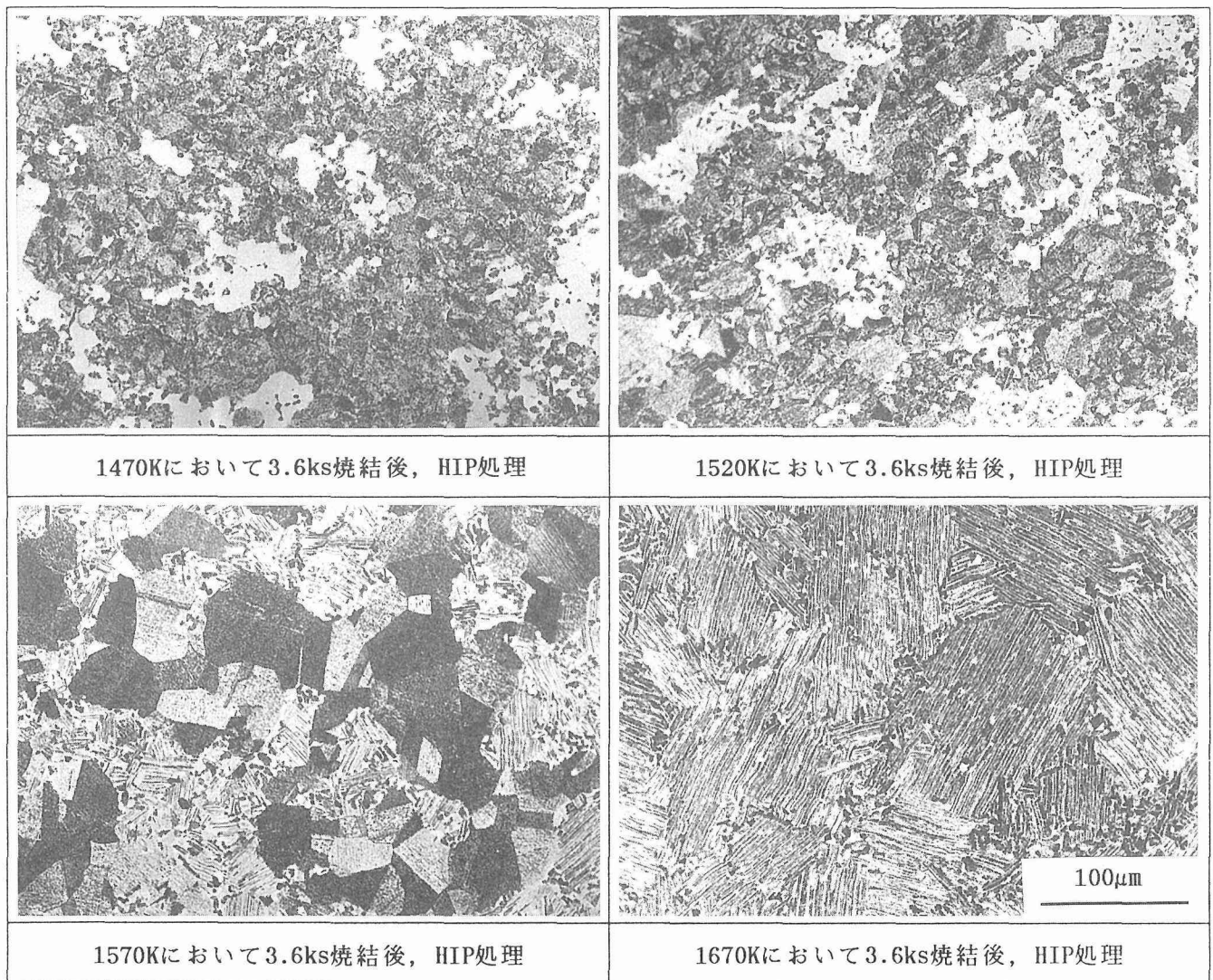


図9 HIP材の腐食面のマイクロ組織

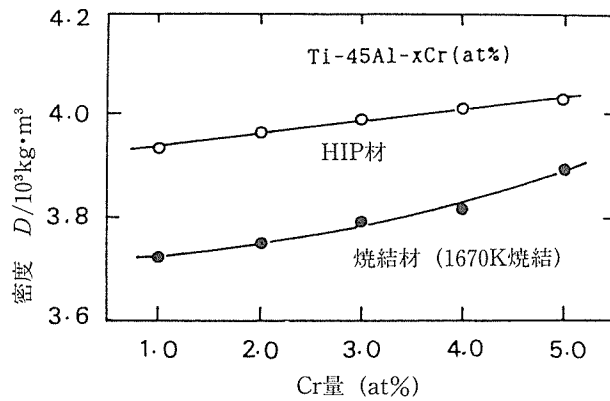


図10 45%Al 組成 TiAl の HIP 特性に及ぼす Cr 添加量の影響

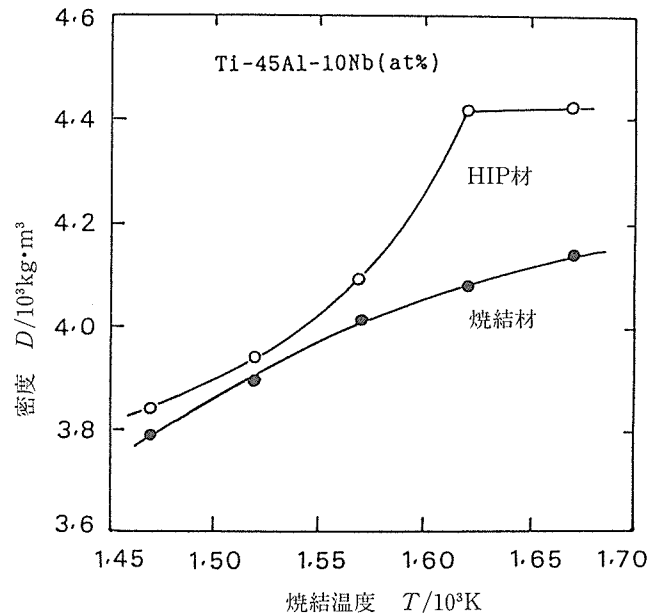


図12 45% Al-10% Nb 組成 TiAl の HIP 特性

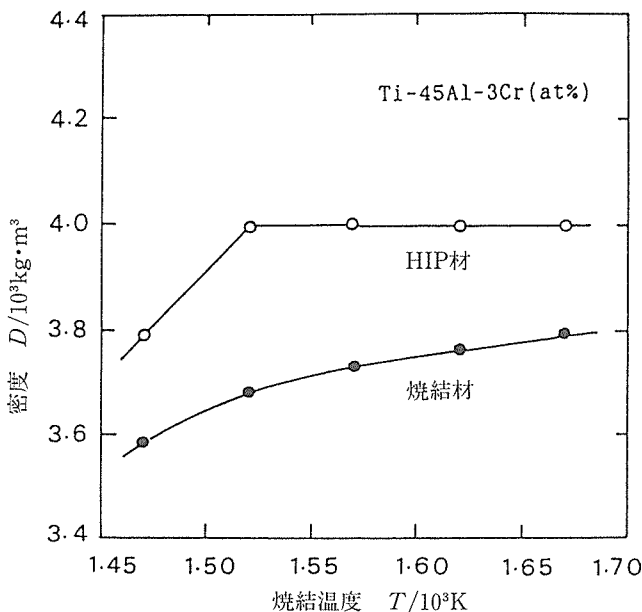


図11 45% Al-3% Cr 組成 TiAl の HIP 特性

#### 4 結 論

通常の無加圧焼結により、高密度で健全な焼結 TiAl を製造するために、焼結性の優れた原材料粉の探索を行い、有望と思われる原材料粉を用い、TiAl, TiAl-Cr 及び TiAl-Nb 系の焼結特性を調べた。また、焼結材については、一層の高密度化を図るために HIP 特性を調べた。研究結果は以下のように要約される。

- (1) 原材料粉と考えられる数種の粉末について焼結特性を調べ、 $\text{TiH}_2 + \text{TiAl}_3$  混合粉が優れた焼結性を有し、原材料粉として有望であることを明らかにした。この混合粉の焼結性は、 $\text{TiH}_2$  粉を微粒化することにより一層向上した。
- (2) TiAl の焼結は組成に依存していた。 $\gamma$  単相の TiAl は難焼結性であり、目的とした相対密度が95%以上の焼結材を得るには1670K 以上の温度での焼結が必要であったが、 $(\gamma + \alpha_2)$  型 TiAl では1570K 程度で十分であった。TiAl-Cr 系では、Cr 量が1~5%の範囲ではCr 量の増加に伴い焼結性は向上し、TiAl-Nb 系では、Nb 量が5~15%の範囲ではNb 量の増加に伴い焼結性は低下する傾向を示した。
- (3) HIP 材の密度は、焼結材の密度の増加に伴い増加し、一定の密度以上で飽和した。飽和に達した HIP 材の密度は真密度に匹敵していた。また、飽和に達する焼結材の相対密度は、 $(\gamma + \alpha_2)$  TiAl では94%であり、この焼結材を得るための焼結温度は1570K であった。Ti-45%Al-3% Cr 及び Ti-45%Al-10%Nb では92%であり、焼結温

となったのは、Cr や Nb の添加により粒成長が生じるためと考えられる。粒成長は、粉末粒子間に生成する空隙を結晶粒内に取り込み孤立化を促進するが、これにより高密度化は著しく減速される<sup>(20)-(23)</sup>。この2つの効果により、より低い密度での HIP 処理が可能となったものと思われるが、このことは、Cr 添加材では1520K とかなり低い温度での焼結が可能となることを意味し、焼結材を作製する上で極めて有利となる。

本研究においては、さらに、Ti-48%Al 組成の HIP 材につき高温硬度と酸化特性を調べた。紙面の制約によりこれらの詳細については割愛するが、要約すると以下のとおりである。高温硬度は溶製材に匹敵し、その温度依存性も溶製材に類似していた。また酸化特性はミクロ組織に依存し、均一な層状組織材が  $\gamma$  粒と層状組織粒の混合した duplex 材に比べ優れた耐酸化性を示した。溶製材との比較においては、本研究の HIP 材が優れた耐酸化性を示した。

度はそれぞれ1520K, 1620K であった。後者の二つ系で特に低い相対密度材で HIP 処理が可能になったのは, Cr 及び Nb の添加により焼結時の粒成長が促進されるためと考えられた。

## 参 考 文 献

- 1) D. M. Bowden, P. J. Mechuter, L. H. Yu, M. A. Meyers and N. N. Thadhani: J. of Metals, 9 (1988), 18.
- 2) M. Nakamura and Y. Kaieda: Powder Met., 31-3 (1988), 201.
- 3) 加藤哲男, 草加勝司, 洞田 亮: 粉体および粉末冶金, 35 (1988), 521.
- 4) M. German, A. Bose and N. S. Stoloff: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, Materials Research Society (MRS), 133 (1989) 408.
- 5) 新宮秀夫: 金属間化合物 (金属学会セミナー), 日本金属学会, (1990), 61.
- 6) 垣辻 篤, 谷原正, 宮本大樹, 高橋弓弦, 森 正博, 宮本敬, 稲村 偉: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 665.
- 7) 新宮秀夫, 石原慶一: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 670.
- 8) 草加勝司: 粉体および粉末冶金, 37 (1990), 893.
- 9) 朴 容浩, 橋本 等, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, 39 (1992), 884.
- 10) 時実正治: 金属, 62 (1992), 70.
- 11) 海江田義也: 金属, 62 (1992), 76.
- 12) C. McCullough, J. J. Valencia, C. G. Levi and R. Mehrabian: Acta Met., 37 (1989), 1321.
- 13) J. C. Mishurda, J. C. Lin, Y. A. Chang and J. H. Perepezko: High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys III, Ed. by C. T. Liu, A. I. Taub, N. S. Stoloff and C. C. Koch, Materials Research Society (MRS), 133 (1989), 57.
- 14) 中村英幸, 山邊容子, 竹山雅夫, 菊池 實: 日本金属学会秋期講演概要集, (1992), 276.
- 15) 三浦孝義, 竹山雅夫, 鈴木敏之, 中村森彦, 熊谷達夫, 橋本健紀: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1993), 334.
- 16) 竹山雅夫, 中村森彦, 菊池 實: 日本金属学会春期大会講演概要集, (1993), 343.
- 17) 鈴木朝夫, 細田秀樹: 金属間化合物 (金属学会セミナー), 日本金属学会, (1990), 13.
- 18) 吉原美智子, 今村尚近, 小林郁夫, 三浦憲司, 三島良直, 鈴木朝夫, 田中良平: 日本金属学会誌, 57 (1993), 574.
- 19) P. Duwez and J. L. Taylor: Trans. AIME, 196 (1952), 70.

- 20) W. D. Kingery and M. Berg: J. Appl. Phys., 26 (1955), 1205.
- 21) B. H. Alexander and R. W. Balluffi: Acta Metall., 5 (1957), 666.
- 22) J. E. Burke: J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957), 80.
- 23) H. Ichinose and G. C. Kuczynski: Acta Metall., 10 (1962), 209.

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) ( $\alpha_2 + \gamma$ ) 型 TiAl の焼結特性, 村松祐治, 菅 広雄, 大越恒雄, 日本金属学会, (1992), 4.
- 2) Ti + TiAl<sub>3</sub> 混合粉の焼結過程, 村松祐治, 菅 広雄, 大越恒雄, 日本金属学会, (1992), 10.
- 3) TiAl の焼結に及ぼす Nb および Cr 添加の影響, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄, 粉体粉末冶金協会, (1993), 11.
- 4) Cr, Nb 添加した TiAl 普通焼結材の HIP 特性並びにミクロ組織, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄, 粉体粉末冶金協会, (1994), 5.
- 5) Cu-W, Cu-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系粒子分散合金の作製並びに機械的性質, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄, 粉体粉末冶金協会, (1994), 11.
- 6) 焼結 TiAl の酸化特性に及ぼす Nb 添加の影響, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄, 粉体粉末冶金協会, (1995), 6.

(誌上)

- 1) 金型成形-普通焼結法による高密度 TiAl 焼結材の製造, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 日本金属学会誌, 57 (1993), 944.
- 2) TiAl 組成 TiH<sub>2</sub> + TiAl<sub>3</sub> 混合粉の焼結並びに焼結組織に及ぼす Cr 添加の影響, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, 41 (1994), 518.
- 3) HIP 処理による Cr 添加 TiAl 普通焼結材の高密度化並びに HIP 材のミクロ組織, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, 41 (1994), 1437.
- 4) Nb 添加 TiAl の焼結並びに HIP 処理による焼結材の高密度化, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 粉体および粉末冶金, 42 (1995), 611.
- 5) 普通焼結-HIP 処理した高密度 TiAl の高温硬度と耐酸化性, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄: 日本金属学会誌, 59 (1995), 754.
- 6) タングステン分散 Cu-1.0vol%W 合金板の作製ならびにその機械的性質, 村松祐治, 大越恒雄, 菅 広雄, 船見国男: 粉体および粉末冶金, 42 (1995), 762.

# コロイド分散系を利用した特殊構造物質の創製とその評価に関する基礎研究

基盤研究

反応制御研究部

目 義雄, 打越哲郎, 小澤 清<sup>\*1</sup>, 洪 性賢<sup>\*2</sup>,

袖山研一<sup>\*3</sup>, 大野 悟<sup>\*4</sup>, 奥山秀男<sup>\*4</sup>

平成5年度～平成7年度

## 要 約

コロイド分散系を用いて、サブミクロンオーダー以下の超微粒子からなる多孔質体、ナノサイズの相が分散したナノコンポジットなどの特殊構造物質を創製するための基盤技術と設計指針の確立を目標とし、以下の結果を得た。

### (1) コロイド分散系の調整と成型

$\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Si}_3\text{N}_4$ 微粉の2成分系のコロイドプロセスを試み、pH制御と電解質高分子添加により、よく分散したサスペンションが調整できた。粒径および比重差によるスリップキャスト中の偏析は、固体量40vol%以上のサスペンションでは防止できることが分かり、均質な成型体が作製できた。バイモダル系にすることで、高密度な成型体が作製でき、低温で焼結できることを粒径が0.2と0.8 $\mu\text{m}$  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子を用いて示した。

ナノオーダーの微粒子をスリップキャストするには、フィルトレートに時間がかかるため、圧力下で行う必要があった。そこで、1.5～10MPaの圧力でスリップキャストを行う装置を試作した。これを平均粒径7, 14, 20nmの3種類の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 超微粒子の成型に適用した。固化層の形成機構は、いずれの試料、圧力においても、濾過プロセスのみで支配されることを明らかにし、今後のナノ相材料創製のための指針を得た。

### (2) 特殊構造物質の創製

液相還元法により(Fe,Co)-BおよびNi-B非晶質超微粒子を作製し、放電焼結パラメーターを変化させることにより、非晶質と結晶質の混合組織を得た。さらに、Fe,Ni金属超微粒子の放電焼結により、大きな比表面積を保ったまま多孔質体を作製できることを明らかにした。

スリップキャストにより細孔分布を制御した $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系の成型体について、部分酸化-反応焼結法によりナノコンポジットを創製した。まず大気中で $\text{Si}_3\text{N}_4$ 表面を部分酸化し、 $\text{SiO}_2$ の生成とともに内部の $\text{Si}_3\text{N}_4$ のサイズをナノオーダーにする。ついで、これらをAr雰囲気中で焼結することにより、表面の $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ が反応し、ムライトが生成する。このようにして、ナノオーダーの $\text{Si}_3\text{N}_4$ が分散した $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ムライト- $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系ナノコンポジットを作製した。

### (3) 特性評価

ナノオーダーで金属とセラミックスが結合した複合超微粒子(Ni-TiN, Fe-TiN および Co-TiN 系)について、 $\text{H}_2$ およびCOガスとの触媒特性評価のため、吸着-反応分子種の解析を中心に詳細に調べた。別に、生成直後気相中で均一に分散・混合した混合超微粒子についても同様な実験を行った。複合超微粒子は、混合超微粒子に比べ、 $\text{H}_2$ ガスの昇温脱離曲線において新たなピークが存在し、その特異性が示された。

## 1 緒 言

コロイド分散系として、分散媒が液体で分散相が固体のサスペンションと分散媒が気相の超微粒子を取り上げ大別して、次の2つの研究を行った。1つは、サスペンションを利用したコロイドプロセスによる成型、焼結による微細

構造の制御について。1つは、超微粒子そのものが持つ大比表面積を保持し、成型する手法として放電焼結の検討と、大野らが合成したナノオーダーで金属とセラミックスが複合化した微粒子の特性評価についてである。

特性向上を目指したファイン化の流れで、ファインな超微粒子の作製が試みられ、多くの超微粒子が市販されている。しかし、粒子の粒径が小さくなるとともに、粒子は凝集し易くなるため、ドライな加圧方式の成型法では、不均一な微構造の成型体になり、微粒子の特徴を引き出せない。多くの場合、微粒子化にともない1次粒子は凝集し、2次、3次粒子を形成するため、大きな空隙や不均一な接触面に起因する応力分布を残したまま焼結することになり、常圧

<sup>\*1</sup>平成6年度から

<sup>\*2</sup>研修生(日韓財団:H5.12～H6.12)

現在の所属:韓国機械研究院

<sup>\*3</sup>研修生(中小企業指導者養成研修:H6.8～H6.11)

現在の所属:鹿児島県工業技術センター

<sup>\*4</sup>共同研究者



焼結で微細粒の高密度焼結体を得ることは難しい。そこで、粒子を液中に分散、固化、焼結することにより微構造を制御するコロイド科学的なアプローチが注目されてきた。

コロイドプロセスにおいて最も重要なことは、液中の粒子の分散・凝集制御であり、サスペンションのフィルトレーション過程と成型体の微構造、更には焼結体の微構造の関係の把握である。本研究では、粒径の違いおよび密度の異なる微粒子のコロイドプロセスの検討を第2章で行うとともに、バイモダル化による高密度化の効果を調べた。第3章では、フィルトレーションの時間を短縮するとともに微構造向上のための加圧下でのコロイドプロセスをサブミクロンサイズ以下の微粒子に適用した。さらに、コロイドプロセスで作製した2成分系の成型体から反応焼結によりナノコンポジットを作製する手法について第5章で取り上げた。

金属超微粒子のように強固な凝集を起こした粒子は、生成直後に表面処理をしなければ分散したサスペンションの作製は困難である。このような場合、細孔制御さらに常圧焼結で微細構造体を得るのは困難である。第4章では、粉体表面にパルス状に直流電流を印加するとともに、加圧し、短時間に焼結する放電焼結について検討した。これを非晶質超微粒子の緻密化、金属超微粒子の多孔質体化に適用した。第6章では、金属超微粒子をナノオーダーでセラミックスと複合化した複合超微粒子について、その特性評価を行った。

## 2 粒径、密度の異なる微粒子のコロイドプロセス

### 2.1 はじめに

近年、高性能な焼結体を作製するためにファインな粒子を用いた研究が盛んに行われている。しかし、粒子の粒径が小さくなるとともに粒子同士が凝集し易くなるため、ドライな加圧方式の成型法では不均一な成型体になり易く、微粒子のメリットが引き出せない。コロイドプロセスは、細孔径のそろった高密度な成型体を得る方法として注目されている。このプロセスで重要な点は、いかに溶媒中で粒子同士の分散・凝集を制御するかである。分散を考える上で重要な因子は、粉体の粒径に依存するファンデアワールス力と粉体表面の電荷である。アルミナは強酸性側で大きなゼータ電位を有し良く分散性する。しかし、多成分系での成形を行なう場合、アルミナと異なるゼータ電位特性を示す成分のサスペンションは、pH制御のみでの分散は困難である。高分子電解質の添加は、粒子表面の電気二重層による静電反発力と高分子による立体障害反発力により、サスペンションの分散を可能とする。

高密度化の方法として、バイモダル粉の使用が良く知られている。これは、大きな粉でできた隙間に小さな粉を入れることで高密度化する方法である。従来、比較的大きな粉体に対しては多くの報告があるが、サブミクロン粉に

ついて適用した例は少ない。本研究では、(1)粒径の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のバイモダル微粒子および  $\text{Si}_3\text{N}_4$  との混合微粉末のサスペンションを作製し、(2)スリップキャストすることにより、細孔分布を制御した高密度の成型体を作製した。

### 2.2 実験

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粉は、粒径約  $0.20\mu\text{m}$  (Fine:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F)) と  $0.78\mu\text{m}$  (Coarse:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (C)) の2種類(住友化学製)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉は粒径約  $0.4\mu\text{m}$  (宇部興産製)の微粉末を使用した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は  $\text{pH}=3.5$  付近で大きな正電荷を持つため分散できるが、この時  $\text{Si}_3\text{N}_4$  の正電荷は小さいため、混合サスペンションの分散性は悪い。一方、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉は  $\text{pH}=10$  付近で比較的大きな負電荷を持つが  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の負電荷が小さいため、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粉は凝集する<sup>1)</sup>。そこで、混合粉のスラリーは、アンモニア水で  $\text{pH}10$  に調整し  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉を分散させ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に対しては、分散剤として PMAA (poly(methacrylic acid)) を適量<sup>2)</sup> 加えることにより調整した。ここでは、分散性評価の一手段としてスラリーの粘度の測定を行なった。特に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -30 $\text{Si}_3\text{N}_4$  系について、粉体と水の割合が粘度に与える影響およびスリップキャスト中における偏析の問題を詳細に検討した。スリップキャスト後の成型体の密度、空孔率を測定し、水銀ポロシメーターで細孔分布を測定した。アルミナ系の成型体は、大気中で焼結し、微構造は電顕などで観察した。

### 2.3 結果および考察

図1に  $\text{pH}$  を10に調整したのち、PMAAを適量加えた場合と加えない場合のずり応力(S)とずり速度(D)の関係を示す。ここで、粘度は  $S/D$  である。PMAAを加えた場合、粘度は小さく流動性が良好であり、この手法が分散したサスペンションを作製するのに適していることが分かる。粉体と水の割合を変えた場合のずり応力とずり速度の関係を  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (F)-30 $\text{Si}_3\text{N}_4$  系サスペンションについて目盛ったのが図2である。10~20vol% solids では両者は直線関係にあり、ニュートン流動の挙動を示すが、高濃度側では非ニュートン流動になる。擬塑性の場合、流動方程式は、

$$S = KD^n \quad (1) \quad (n > 0)$$

で表される<sup>3)</sup>。ここで、Kは非ニュートン粘性係数、nは非ニュートン粘性指数である。見かけの粘度は、

$$S/D = KD^n/D = KD^{n-1} \quad (2)$$

で与えられ、 $n < 1$  であるから、 $n-1 < 0$  となり、見かけの粘度は、Dが増加するとともに減少する<sup>3)</sup>。このようにDの増加とともに粘度が減少するのは、ずり変形量の増大により構造破壊が進むからである。従って、nの値の大小により、流体の凝集構造の強弱を判断することが出来る。なお、 $n=1$  ではニュートン流動である。図3にKとnの関係を、図4に粉体濃度に対するnの値を示す。 $\log K$  と n は直線関係にあること、本サスペンションのnは比較的大きな値であることが分かる。

多成分系(粒度の違いも含めて)でのスリップキャスト

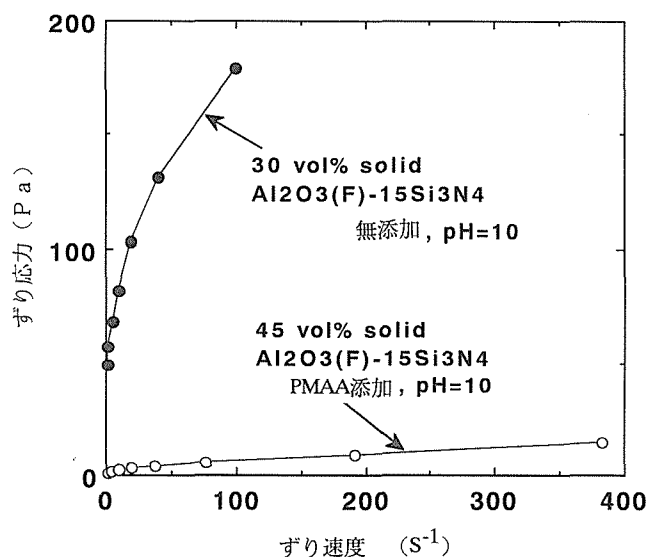


図1 PMAAを添加した場合としない場合のレオロジー特性の比較

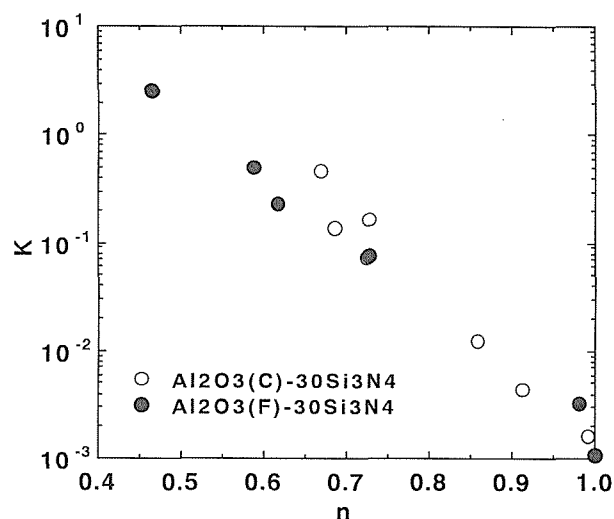


図3 Kとnとの関係

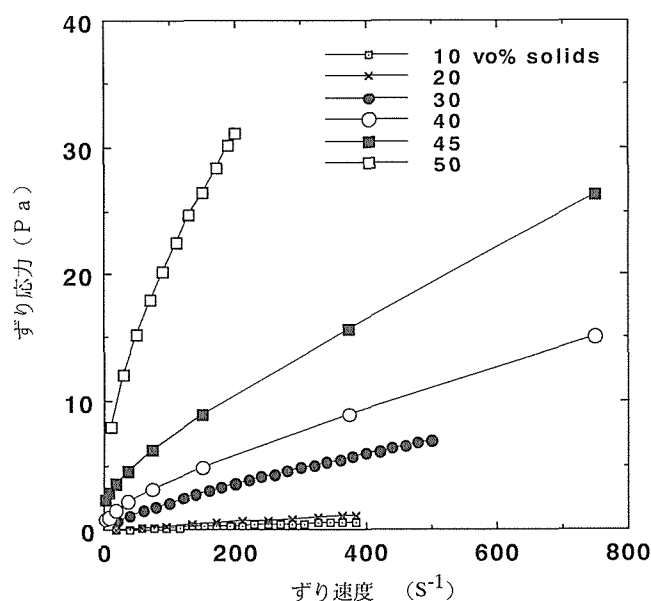


図2  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})-30\text{Si}_3\text{N}_4$ 系サスペンションのずり応力とずり速度との関係

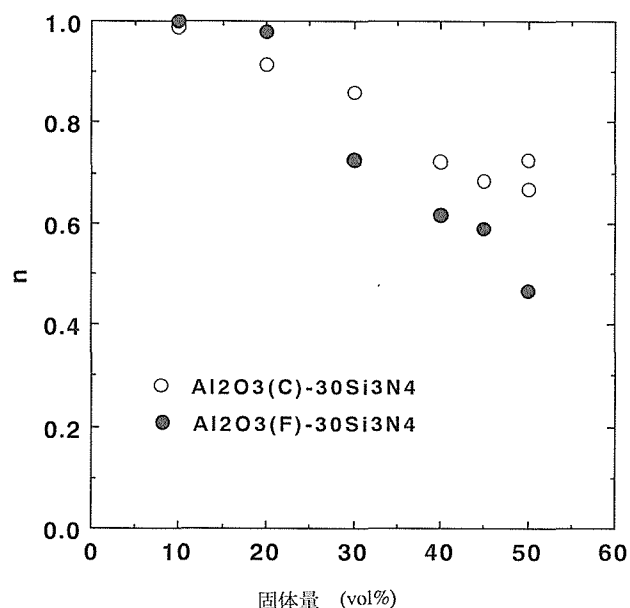


図4 粉体濃度とnとの関係

中の問題として偏析、相分離がある。そこで、粉体濃度の異なるサスペンション ( $\text{Al}_2\text{O}_3-30\text{Si}_3\text{N}_4$ 系) を下部に石膏を置いた円筒形の型 (高さ約 5 cm) へ流し込み、スリップキャスト後の各部分の成分比を X 線回折で測定した。図 5 に、石膏に接した下部、そして中部、上部での  $\text{Si}_3\text{N}_4$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の X 線強度比を粉体量に対して目盛った。40vol% solids 以上のサスペンションでは、顕著な偏析は認められないことが分かる。30vol% solids 以下のサスペンションでは、粒径が大きいほど、また粉体の密度が大きいほど速く沈降し、組成の不均一が起こることが分かる。以上の結果を踏まえて、粉体の割合が 45% のサスペンションについて、スリッ

プキャストを行った。

スリップキャストした後の密度を  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$  の割合を変えて測定した結果を図 6 に示す。図中に、両粉末が混合則に従って充填するとして計算した値と Furnas の均一混合モデル<sup>4)</sup>で計算した値を示した。充填は、単純な混合ではなく、大きな粉の充填の隙間に小さな粉が入った状態で充填することを示している。 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$  と  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$  の比が 3/7 の  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  が最も高い密度を持つ。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$  について種々の観察を行なった。細孔量は、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$  の順に多くなるが、細孔径は、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{B})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

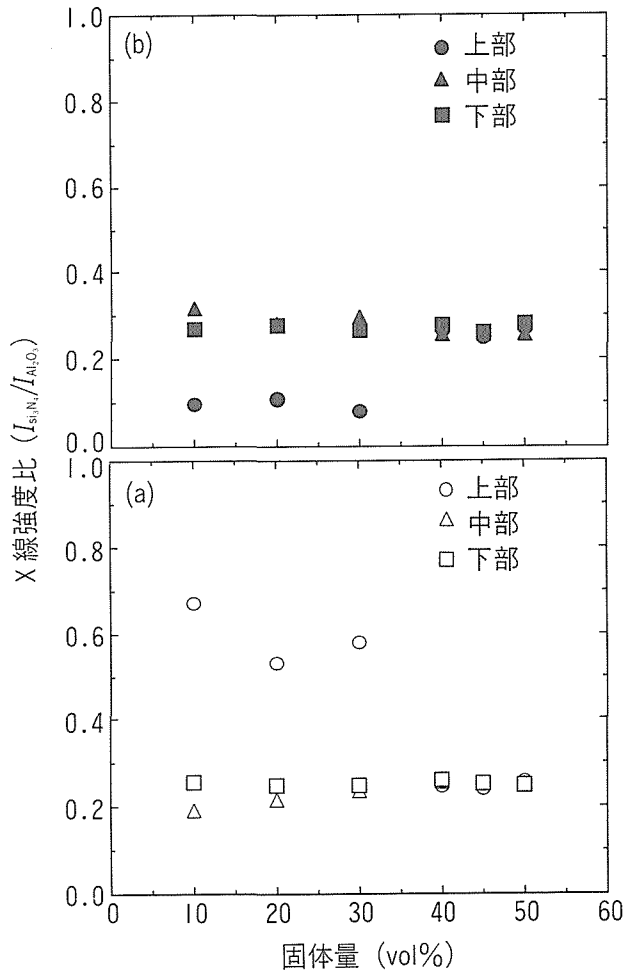


図5 粉体濃度と各部での  $Al_2O_3$  と  $Si_3N_4$  系のX線強度比  
(a) 大きな  $Al_2O_3$  粉, (b) 小さな  $Al_2O_3$  粉

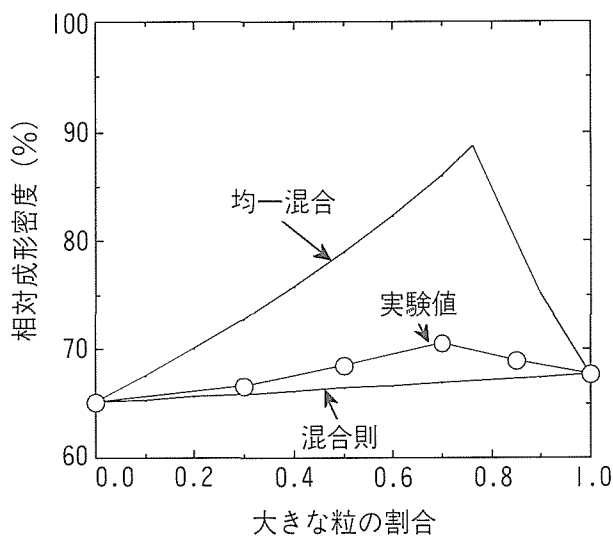


図6 大きな粒子と小さな粒子の割合とスリップキャスト後の相対密度

(F)の順に小さくなり、狭い細孔分布を示した。図7に焼結温度と相対密度、開気孔率および粒径の関係を示した。 $Al_2O_3$ (F)は、1373Kから急速に緻密化が進行し、1573Kでは、開気孔がなくなっている。その後、粒成長が急速に進んでいることが分かる。また、密度は、98%で頭打ちになっている。粒度分布の測定結果から、 $Al_2O_3$ (F)は2  $\mu m$ 以上の粒子が約2%存在した。これは、1次粒子が強固に結合して2次粒子を形成したものと考えられ、この存在により形成される細孔が最後まで残ったものと考えられる。一方、 $Al_2O_3$ (B)は、 $Al_2O_3$ (C)の充填の隙間に $Al_2O_3$ (F)が入り、充填密度が大きくなるとともに、より低温で焼結が進行していることが分かる。

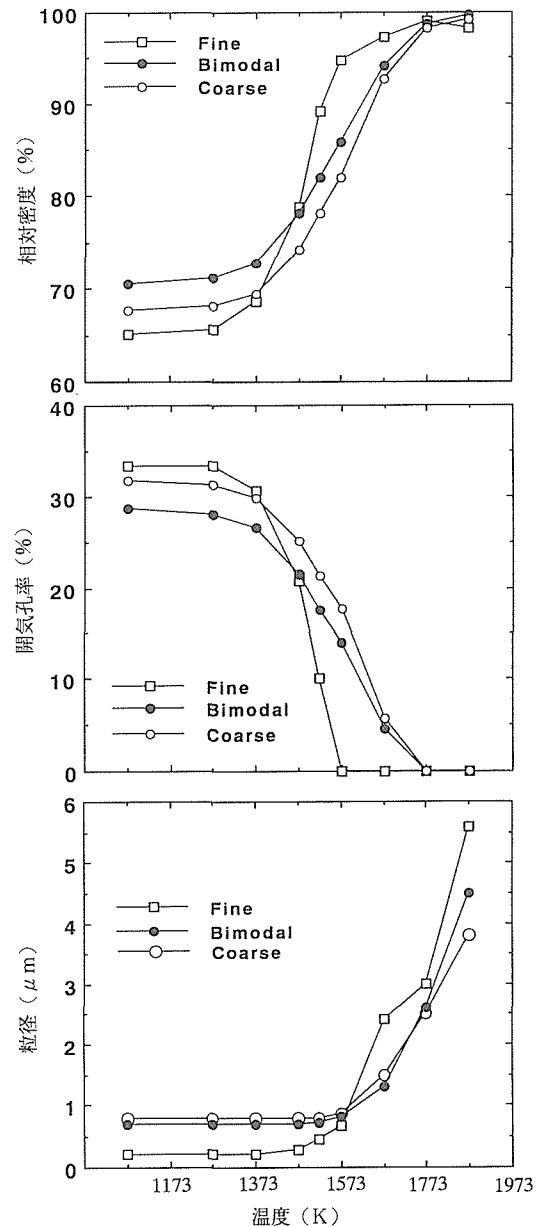


図7 大きな粒子、小さな粒子およびバイモーダル粒子のスリップキャスト成型体の焼結温度と相対密度、開気孔率、粒径の関係



## 2. 4 小括

pH 制御と高分子電解質添加により、よく分散した  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$  系のサスペンションが作製できた。粒径および比重差に起因するスリップキャスト中の偏析は、固体量を 40 vol% 以上にすることで防止できた。このようにして細孔分布の狭い高密度の成型体が作製できた。さらに、バイモダルにすることで、高密度の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成型体が作製でき、焼結は低温で進行した。

## 3 超微粒子のプレッシャーフィルトレーション

### 3. 1 はじめに

スリップキャストをスラリー（サスペンション）の加圧下で行なうプレッシャーフィルトレーション法は、キャスト時間時間を大幅に短縮でき、無加圧では成型に長時間を有し偏析等の問題が生じやすい微粒子の成型には大変有効な方法である。本研究では、サブミクロンサイズからナノメーターサイズまで粒径の異なる 4 種類の超微粉を用い、それらのプレッシャーフィルトレーション時の固化層形成のメカニズムの速度論的な解析を目的とした。

### 3. 2 解析

スリップキャストにおける固化層の形成は、フィルターまたは固化層自身（ケーキ）によるスラリーの濾過、あるいは粒子の沈降により進行する。粉末の粒度分布が小さくスラリーが濃厚である場合、後者の影響は無視でき、固化開始ごく直後のフィルター濾過の段階を除けば、固化層の形成速度はケーキ濾過過程のみで決定される。

固化層中の濾液の流れが層流であるとき、その流速は以下の Darcy の式<sup>9)</sup>に従う。

$$Q = kP/\mu H \quad (3)$$

ここで、 $P$  は固化層上下両端での圧力差、 $\mu$  は濾液の粘度、 $H$  は固化層高さ、 $k$  は透過率と呼ばれ固化層中の濾液の流れやすさを表す定数である。

また、濾液の流速は、粒子の単位体積当りの比表面積  $S_0$ 。および固化層の空隙率  $e$  との間に、以下の Kozeny-Carman の式で表される関係にある<sup>9)</sup>。

$$Q = [1/k_c S_0^2] \cdot [e^3/(1-e)^2] \cdot [P/\mu H] \quad (4)$$

あるいは、(3)式と(4)式を比較すると以下の(5)式が得られる。

$$k = [1/k_c S_0^2] \cdot [e^3/(1-e)^2] \quad (5)$$

ここで、 $k_c$  は Kozeny 定数と呼ばれ、固化層中の濾液の流路の性状に依存する因子であり、サブミクロンサイズまでの多くの系で、粉末の種類によらず  $k_c = 5$  となることが実験的に確認されている<sup>9)</sup>。

### 3. 3 実験方法

実験には、粒径の異なる 4 種類の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  超微粉（大明化学工業(株) TM-DAR (平均一次粒径  $0.15 \mu\text{m}$ 、比表面積  $15.1 \text{ m}^2/\text{g}$ )、TM-70 (20nm、比表面積  $88.7 \text{ m}^2/\text{g}$ )、TM-100 (14 nm、 $126.3 \text{ m}^2/\text{g}$ )、TM-300 (7nm、 $246.2 \text{ m}^2/\text{g}$ )）を用いた。以下これらの粉末を、粒径の大きな順に、それぞれ、A-D と呼ぶ。A は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、その他は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  微粒子であり、いずれも純度は  $>99.99\%$  である。

スラリーは、分散媒を蒸留水とし、適当量（スラリーの粘度が最小となる量）のポリカルボン酸アンモニウム塩（東亜合成化学工業(株) ALON A-6114）を分散剤として添加する方法で作成した。スラリーは、10min の超音波粉碎装置による混合後、12h 以上のマグネチックスターラーによる攪拌を行った。表 1 にそれぞれのスラリーの組成と特性を示す。スラリー C の粘度が他のそれに比べやや高いのは、粒子同士が若干フロキュレートを生じているためと思われる。なお、フィルトレーション後の成形体の大気中の熱重量変化より求めた分散剤の吸着量は、スラリー A, B, C, D で、それぞれ、0.86, 2.66, 7.20, 8.97wt%（単位面積当りの吸着量で、0.58, 0.31, 0.61,  $0.40 \text{ mg}/\text{m}^2$ ）であった。

図 8 に、本実験で用いたプレッシャーフィルトレーション装置の模式図を示す。本装置はポリカーボネート製のダイスと油圧プレスにより構成される。フィルター部は 3 層により構成されており、最上部にテフロンメンブランフィルター（平均孔径  $0.10 \mu\text{m}$ 、厚さ  $60 \mu\text{m}$ ）、さらにそれを支えるステンレス鋼短繊維焼結フィルター（孔径  $0.6 \mu\text{m}$ 、厚さ  $1.7 \text{ mm}$ ）とアクリルフィルター（孔径  $40 \mu\text{m}$ 、厚さ  $10 \text{ mm}$ ）よりなっている。ピストンには、スラリーとピストン間への空気の巻き込みを防ぐため、空気抜き弁が設けられている。フィルトレーションによる濾過過程および固化過程は、ピストン/スラリー界面およびスラリー/固化層界面の時間変化をダイス外側から観察することにより調べた。

表 1 サスペンションの組成と特性

SUS.	particle/powder size	powder cont.	dispersant cont.	viscosity*	pH
A	$0.15 \mu\text{m}$ , $15.1 \text{ m}^2/\text{g}$	20vol%	0.4mass%	$5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$	9.6
B	20nm, $88.7 \text{ m}^2/\text{g}$	20 "	1.2 "	21 "	8.7
C	14 " , $126.3 \text{ m}^2/\text{g}$	15 "	2.0 "	39 "	8.9
D	7 " , $246.2 \text{ m}^2/\text{g}$	10 "	3.0 "	19 "	8.9

\*at the share rate of  $100 \text{ s}^{-1}$

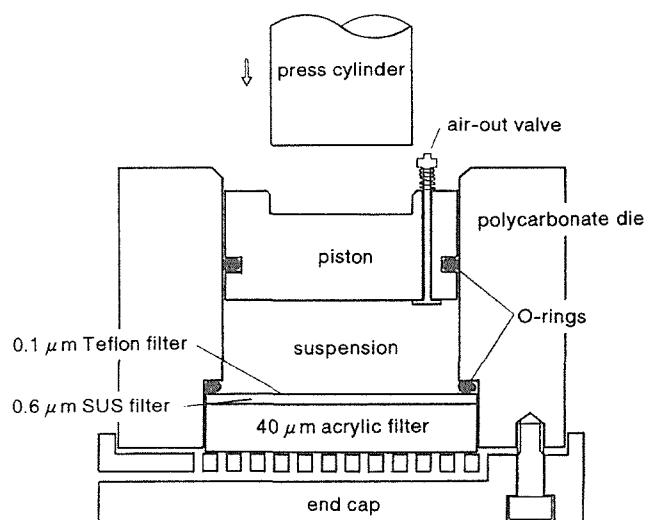


図8 プレッシャーフィルトレーション装置の模式図

### 3. 4 結果および考察

図9に、それぞれのスラリーでフィルトレーション圧力1.5-10.0MPaでの定圧濾過を行ない、その時の液面および固化層高さの時間変化を測定した結果を示す。なお、スラリーの初期高さは全て20mmとした。いずれのスラリーでも、圧力の高いほど固化層の形成が短時間に進行し終了した。しかしながら、いずれのスラリーでも得られた固化層の密度は、後に表2に示すように、この圧力範囲ではフィルトレーション圧力に依らずほぼ一定であった。

図10に、フィルトレーション圧力 $P$ と脱水速度 $Q$  ( $=-dh/dt$ )の関係を示す。Reynolds 則によると、固化層中の濾液の流速が遅く層流であるとき、その流れは層流となり $Q$ は $P^1$ に比例するが、流速を増すと乱流に変化し $Q$ は $P^{1/2}$ に比例する<sup>9)</sup>。図に示されるように、 $\log P$ と $\log Q$ の関係を示す直線の傾きは、スラリーAおよびBでは1となり、濾液の流れが層流となることが示される。しかし、スラリーCでのそれは1/2となり、濾液の流れが乱流であることが示される。また、スラリーDでは、フィルトレーション圧およそ4MPa付近を境とし、それ以下のフィルトレーション圧では層流、それ以上では乱流に変化することが確認された。スラリーCで濾液の流れが乱流となる理由は検討中であるが、前述したように、スラリーの凝集の差異と関係するものと思われる。

層流の確認されたスラリーA、B、および、スラリーDでフィルトレーション圧1.5および2.5MPaの場合について、固化層形成過程に於ける、固化層高さ $h$ と濾液の透過率の関係を求めた結果を図11に示す。いずれのスラリーでも、固化層高さによらず濾液の透過率はほぼ一定であり、フィルトレーション中の固化層の形成がほぼ均一に進行することを示唆している。いくつかのスラリーでフィルトレーション終了直前に見られた透過率のわずかな低下は、ピスト

表2 プレッシャーフィルトレーションにおける各パラメータの解析結果

	filt. pressure $P$ (MPa)	rel. green density	void fraction, $e$	permeability $k$ ( $m^2$ )	Kozeny constant, $k_c$
A	2.5	0.597	0.403	$1.25 \times 10^{-17}$	4.05
	5.0	0.598	0.402	$1.03 \times 10^{-17}$	4.86
B	1.5	0.303	0.697	$1.19 \times 10^{-17}$	3.41
	2.5	0.288	0.712	$1.43 \times 10^{-17}$	3.52
	5.0	0.288	0.712	$1.36 \times 10^{-17}$	3.52
C	1.5	0.247	0.753	—	—
	2.5	0.247	0.753	—	—
	5.0	0.271	0.729	—	—
D	1.5	0.259	0.741	$5.07 \times 10^{-18}$	1.71
	2.5	0.271	0.729	$5.39 \times 10^{-18}$	1.40
	5.0	0.262	0.738	—	—
	10.0	0.259	0.741	—	—

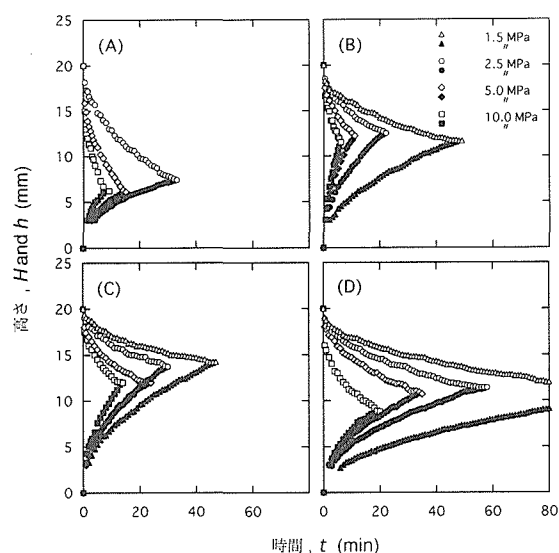


図9 定圧濾過中の液面および固化層の高さの時間変化

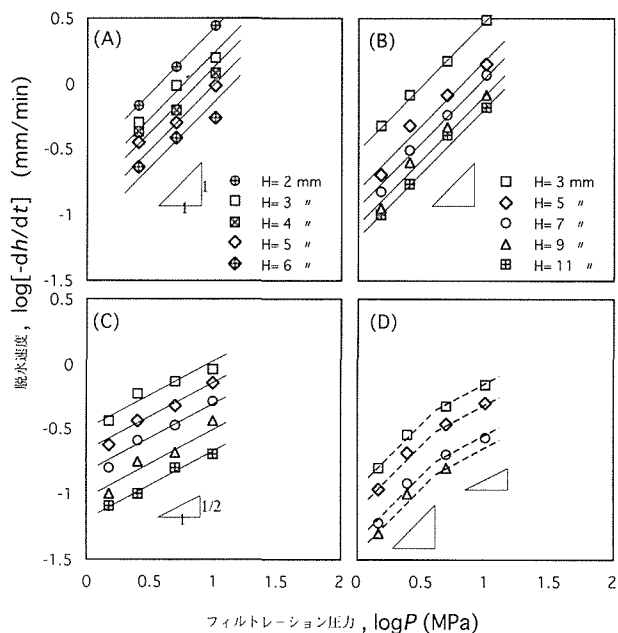


図10 フィルトレーション圧力と脱水速度の関係

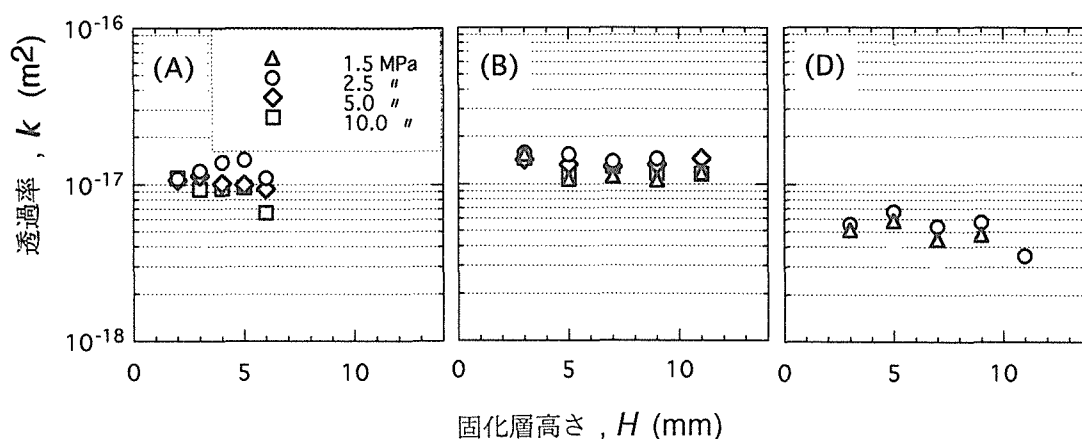


図11 固化層高さ と 濾液の透過率の関係

ンによるケーキの圧密のためと思われる。

図11から求めた透過率、表1に示したそれぞれの比表面積、および成型体の相対密度から求めた空隙率より(5)式を用いて Kozeny 定数を求めた。その結果を表2に示す。 $k_c$ の値は、サブミクロンサイズのAで5に近い値であったが、B、Dと粒径が小さくなるにつれ5より小さな値へ変化することが見出された。この $k_c$ ずれの理由の一つに比表面積の過大評価が考えられる。すなわち、本実験で分散剤に用いたポリカルボン酸アンモニウム塩は $\text{pH} > 8.5$ で100%解離することから、スラリー中の粒子は表面が解離したポリマーで覆われた状態で存在しており、そのような粒子の比表面積は、表1に示された値より小さくなると予想される。そして、その影響は粒径の小さな粒子ほど顕著になると考えられる。しかしながら、この興味深い $k_c$ のずれについては、ナノサイズの粒子に特有な現象である可能性もあり、現在検討中である。

### 3. 5 小括

サブミクロンからナノオーダーサイズまで4種類のアルミナ超微粉を用い、それらのプレッシャーフィルトレーションによる成型を速度論的に解析し、濾液の流れが乱流となる場合があることを見出した。また、層流である場合について透過率および Kozeny 係数を求めた結果、ナノサイズの粒子では $k_c < 5$ となることを見出した。

## 4 放電焼結による特殊構造物質の創製

### 4. 1 はじめに

TM-B(TM = 遷移金属, B = boron)系非晶質合金は、液体急冷法、気相凝縮法、液相化学還元法により薄帯、薄膜、粉末などの形態として作製され、軟磁性材料、高耐食材料、触媒などの分野で応用が期待されている。非晶質超微粒子のみならず、非晶質と結晶質の混合粉末は最近、水素化反応の触媒材として優れていることが報告され、新規の応用分野が広がりつつある。非晶質超微粒子および、新しい非晶質と結晶質の混合粒子の応用分野をさらに拡大するため

には、固化成形法によるバルク化が重要課題となっている。しかし、その重要性にも拘らず TM-B 系非晶質粉末の焼結に関する報告は極めて少ない<sup>8)</sup>。

液相化学還元により TM-B 系非晶質粉末を合成する方法は、室温付近で非晶質超微粒子が生成し、安価で、取扱いが容易である等の利点を持っている。しかし、液相還元法により作製した超微粒子は比表面積が大きいので、粉末の表面にガスや不純物などが吸着し易く通常の焼結法による固化には限りがあり、新しい焼結法の適用が必要とされている。そこで、放電焼結を非晶質超微粒子の固化成形に適用した。放電焼結とは、粉末表面に存在する酸化膜が破れずに接触する限度内で加圧し、これにパルス状の電流を印加し焼結する方法である<sup>9,10)</sup>。これによって粒子に付着している酸化膜やガスなどを通じて放電が起こるため、粉末の表面が浄化、活性化され、引き続き加圧後抵抗加熱（抵抗焼結）によって粉末の塑性変形をより容易にすると考えられている。しかし、多くの研究報告は、放電焼結と抵抗焼結の区別が明確でなく、放電焼結の効果を明らかにした報告は少ない。

本章では、液相還元法により作製した(Fe,Co)-B および Ni-B 系非晶質超微粒子について、放出ガスについて検討するとともにその放電焼結について報告する。更に、Ni,Fe などの金属超微粒子の持つ大比表面積を保持したままバルク化する手法を放電焼結で試み、1分以内の短時間で大比表面積の多孔質体を得た。これについては、別に報告した<sup>19)</sup>。

### 4. 2 試料および実験方法

1 mol/l の水素化ホウ素カリウム( $\text{KBH}_4$ )の水溶液を 0.1 mol/l ( $\text{Fe}^{2+}:\text{Co}^{2+}=1:1$ ) の Fe, Co の硫酸塩の水溶液あるいは 0.1 mol/l の Ni 硫酸塩の水溶液にそれぞれ 50s で滴下し、7-15 分間混合させた。この混合は室温、窒素流通雰囲気中でマグネティックスターラにより行った。析出した黒色生成物を濾過し、蒸留水とアセトンで洗浄後、窒素流通雰囲気および真空中で乾燥させた。得られた(Fe,Co)-B お

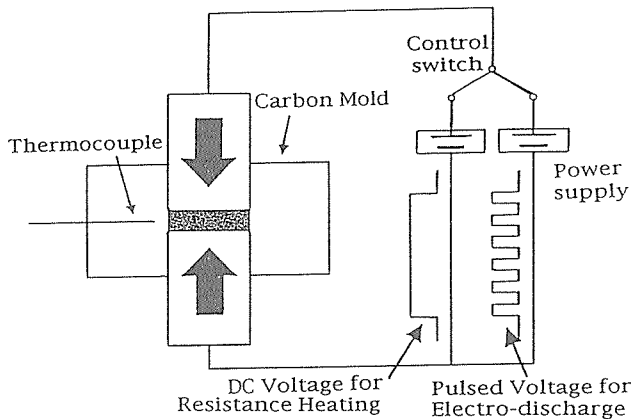


図12 放電焼結装置模式図

よび Ni-B 粉末について、種々の手段を用いて、非晶質状態、粒径、化学組成、脱ガス挙動、結晶化開始温度等を調べた。

図12に使用した放電焼結機（井上ジャパックス製 PAS 装置）の模式図を示す。粉末を黒鉛ダイスに充填し、5.5 MPa の圧力、真空中で放電焼結した。このとき、パルス時間80ms、電圧20V で一定とし、電流と時間を変化させ、最高到達温度を調節した。放電焼結後、引き続き一軸圧力下での抵抗加熱（抵抗焼結）を短時間行った。放電焼結の効果を見るため、放電焼結あるいは抵抗焼結のみの実験も行った。

#### 4. 3 結果及び考察

合成した粉末は球形で、粒径150nm 以下の超微粒子であり、両粉末とも非晶質相であった。組成(atomic%)は、 $\text{Fe}_{35.1}\text{Co}_{33.1}\text{B}_{31.6}$  および  $\text{Ni}_{66.4}\text{B}_{33.6}$  であった。図13は、(Fe, Co)-B の放電焼結あるいは抵抗焼結のみで昇温した際の炉内の真空度の変化を示したものである。白丸は、放電電流500A で70s 間の放電焼結を行った場合で、短時間にガスが放出され、炉内の圧力が上昇することがわかる。黒丸は、630K まで180s 間、抵抗加熱した場合で、放出ガスが著しく少ないことがわかる。パルス状の電圧を印加する放電焼結時、粒子表面の酸化膜や吸着ガスなどを通して放電が起こるため、粉末表面のガスなどの不純物が短時間で放出され、表面浄化に効果があることが間接的に確認できた。引き続き50MPa 加圧後、673K で300s 間抵抗焼結した。放電焼結後抵抗焼結した場合と初めから抵抗焼結のみの場合、焼結後の重量減少率はそれぞれ1.9mass%、0.06mass%であった。また放電焼結後、抵抗焼結したときの密度は、 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$  で、抵抗焼結のみの場合の密度  $2.5\text{g}/\text{cm}^3$  より大きかった。以上の結果より、放電焼結では、粉末表面が浄化され、引き続き行う加圧下での抵抗焼結の際に、粉末間の接着および粉末の塑性変形をより一層容易にし、緻密化が進むと考えられる。

図14は Ni-B 超微粒子について放電焼結後、引き続き行う加圧抵抗焼結の際の焼結温度及び加圧力による焼結密

度の変化を示す。焼結温度より30-300K 程度の低い温度まで240-420s 間放電焼結をし、引き続き、加圧下で焼結温度まで60-320s 間抵抗加熱したのち、電源を切り炉冷した。温度の増加によって加圧力に関係なく、密度が上昇する。この結果は本実験と同一方法により作製された Ni-B 非晶質超微粒子のホットプレスの結果と異なる。ホットプレスでは、温度によって密度が増加後、高温では減少する<sup>8)</sup>。ホットプレスの場合は超微粒子の表面のガスや不純物の脱離が放電焼結より少ないので、ガスが閉気孔に閉じこめられ、高温でガスの膨張などによって密度が減少したものと考えられる。しかし、放電焼結の場合は放電によって粉末表面が浄化され放電焼結後、低圧(50MPa)及び高圧(600-1190 MPa)下でも密度が温度によって増加する。Ni-B 粉末の酸

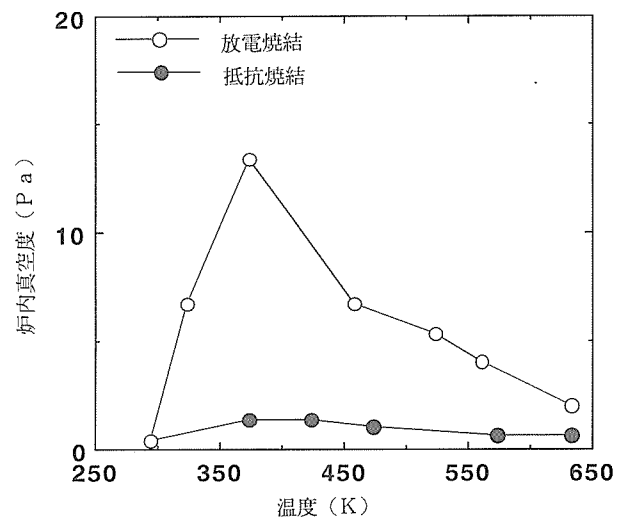


図13 (Fe,Co)-B 超微粒子の放電焼結および抵抗加熱焼結中の脱離ガスによる炉内の真空度変化（炉内はブースターポンプで排気）

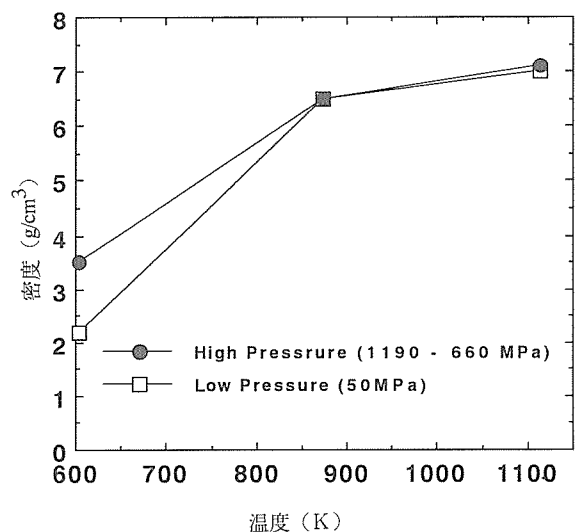


図14 Ni-B 超微粒子の放電焼結後、抵抗加熱したときの密度と加圧力、焼結温度の関係

素量は5.45wt%であったが、放電焼結を993Kまで行って、引き続き1114Kまで抵抗焼結した焼結体の酸素量は2.99 mass%まで減少していた。この結果からも放電焼結の効果がわかる。一方、放電焼結したのち抵抗焼結した際、加圧力の効果は図14に示すように、低温では大きい、高温では小さい。低压(50MPa)の場合は大きな孔と凝集体の間の細孔が見られた。しかし、高圧力(1190MPa)を加えて抵抗焼結した場合には観察されず、高圧によって凝集体間の孔が消失した。873-1114Kの高温域では粉末の塑性変形が低压でも容易なので、孔は消滅し、図14に示すように、高圧と低压の差がなくなったと考えられる。一般的に放電焼結-抵抗焼結は、20-50MPaの低压下で行なわれているが<sup>9,10)</sup>、化学還元法により作製された超微粒子の場合は低温域では高圧が必要であること示している。

図15に、(Fe,Co)-B成形体を結晶化温度(693K)以下の633Kまで放電焼結したのち、50MPaで加圧下、973Kまで抵抗加熱する際に、加熱時間を変えた場合のX線回折パターンを示す。加熱速度が速い方が結晶相のピークが小さく、非晶質相と結晶相の混合組織が得られること示している。

Ni-B粉末を用いて、電流のパルス時間を30, 80, 180msと変化させ、573Kまで320s間放電焼結した。放電焼結後、引き続き50 MPaで加圧し、180s間で913Kまで抵抗加熱した。焼結体密度はそれぞれ6.7, 6.5, 6.2g/cm<sup>3</sup>であった。パルス時間が短いほど、密度の増加傾向が認められた。パルス時間と放電時の発生圧力(P)の関係は、下記の実験式で知られている<sup>9)</sup>。

$$P = K \cdot W^{1/2} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (6)$$

ここで、K：定数、W：放電圧力、t：放電時間、 $\tau$ ：パルス時間(緩和時間)である。この式より、パルス時間の短縮により放電時に発生する圧力が増加することがわかる。粉末粒子間の接触部にこの衝撃圧が、粒子表面の清浄化の他に応力に加わり、緻密化に寄与すると考えられる。今後、この点については、詳細に検討する必要がある。

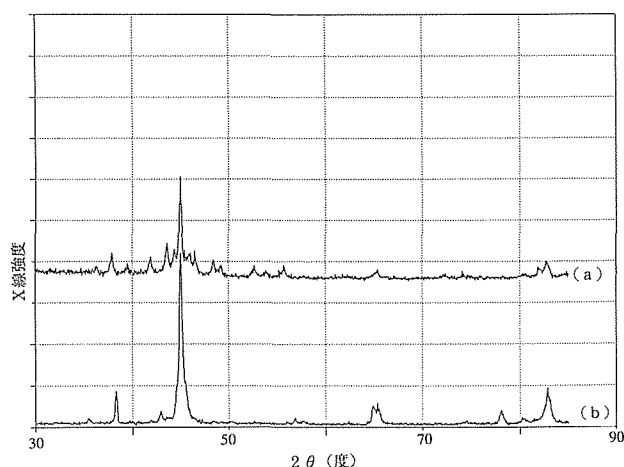


図15 (Fe,Co)-B超微粒子を633Kから973Kまで(a)15秒、(b)40秒で昇温した後のX線回折パターン

#### 4. 4 小括

液相化学還元法により得られた(Fe,Co)-BおよびNi-B非晶質超微粒子について、粉末の分析および放電焼結のパラメーターを変化させて研究し、放電焼結の際、粉末表面から短時間でガスが放出され浄化されることがわかった。引き続き加圧抵抗焼結により、緻密化が促進されることを確認した。急速加熱によって結晶化温度以上の温度でも非晶質と結晶質の混合組織が得られた。放電焼結時パルス時間を短くした程、引き続き行う加圧抵抗焼結後の密度は高くなった。

### 5 反応焼結によるナノコンポジットの合成

#### 5. 1 はじめに

ナノオーダーサイズの第2相がセラミックスの母相あるいは粒界に分散したナノコンポジットは、優れた機械的性質を有することが、最近新原らにより報告されている<sup>11)</sup>。本研究では、コロイドプロセッシングと反応焼結により、ナノコンポジットを作製した。プロセスは、図16の模式図に示すように次の3つの過程からなる。(1) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉とSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉の混合サスペンションの合成とスリップキャストによる成型。(2) 成型体を大気中で加熱しSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の表面を部分酸化させ、表面にSiO<sub>2</sub>層を生成させるとともにナノサイズのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>のコアを残す。(3) Ar雰囲気中で加熱し、表面SiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を反応させムライトを生成させる反応焼結を行う。このようにして、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>がナノオーダーのサイズで分散したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ムライト-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系のナノコンポジットを合成した。

#### 5. 2 実験

使用したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉は粒径0.2μm(Fine)と0.78μm(Coarse)の2種類、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>粉は粒径0.4μmのを用いた。サスペンションの合成、成型は、2章と同様である。空気中の酸化過程は、熱重量分析により調べた。部分酸化処理後、Ar雰囲気中で反応焼結を行い、XRD, SEM, TEMにより構造解析を行なった。

#### 5. 3 結果および考察

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系の混合スラリーをスリップキャストして得られた成型体の密度比は、61~65%と高く、その細孔分布はシャープであることが分かった<sup>1)</sup>。大気中で加熱する

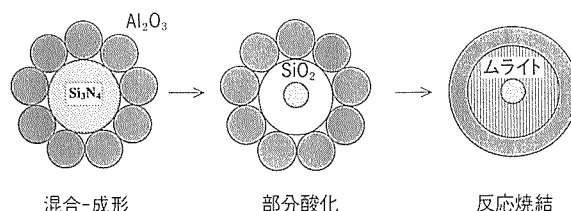
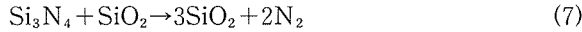


図16 部分酸化-反応焼結法によるナノコンポジット合成の模式図

際に、573K までに水の脱離に基づく重量減と623K 付近から高分子電解質の分解による重量減少が観察され、1173K 以上より酸化増量が観察された。図17は、 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ -15 vol% $\text{Si}_3\text{N}_4$ 試料を大気中1373~1673K に等温保持中の酸化増量を示す。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の酸化は、



で表され<sup>12)</sup>、酸化増量が拡散律速ならば、次の Jander の式で整理できる。

$$1 - (1-f)^{1/3} = (kt)^{1/2} \quad (8)$$

ここで、 $f$  は酸化率、 $k$  は反応定数である。図17を式(8)で整理したのが図18である。直線で表されることから、本系の酸化は拡散律速で進行することがわかる。 $k$  のアレニウスプロットから算出した酸化の活性化エネルギーは、340 kJ/mol であった。この活性化エネルギーは、シリカガラス

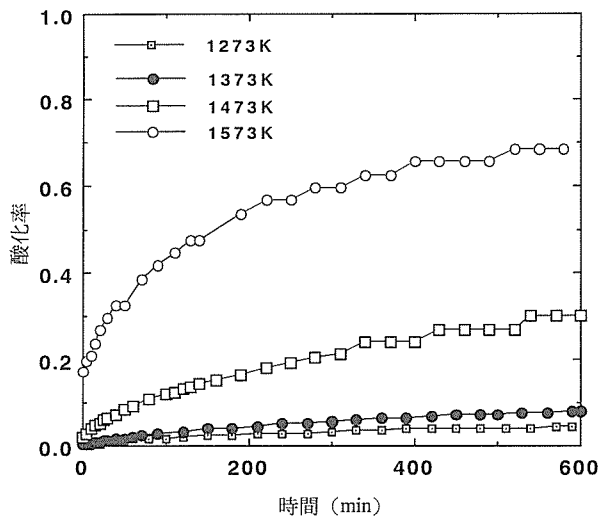


図17  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ -15vol% $\text{Si}_3\text{N}_4$ の酸化増量曲線

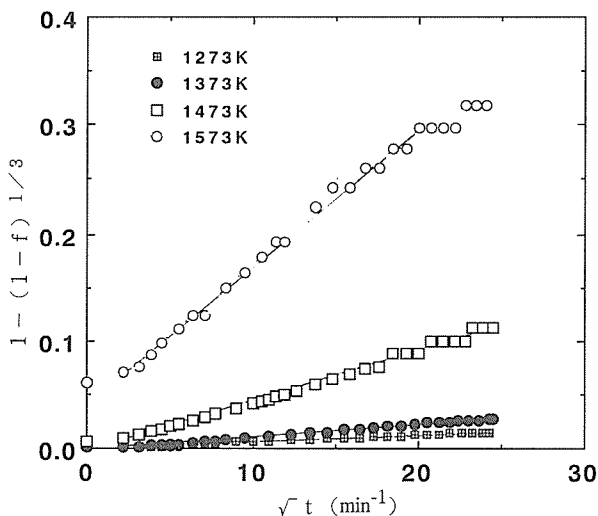


図18 図17の曲線の Jander プロット

中の酸素の拡散の活性化エネルギー(298kJ/mol)<sup>13)</sup>に近い値である。このように、温度、酸化時間を制御することにより、酸化量を制御でき、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ のサイズを制御できる。

図19に  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ -15vol% $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系でのスリップキャスト後、部分酸化後、および1873K、2時間反応焼結後のXRDパターンを示す。部分酸化後、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の量は減少し、非晶質の $\text{SiO}_2$ が生成することを示している。反応焼結により表面 $\text{SiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ が反応し、ムライトを生成し、微量の $\text{Si}_3\text{N}_4$ が残留することが解る。密度 $\rho$ は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の酸化による膨張、ムライト生成反応による膨張を考慮して次式により算出できる。

$$\rho = [V_s \rho_s + (1-V_s) \rho_A] W/K \quad (9)$$

ここで、 $\rho_s$ および $\rho_A$ は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ の理論密度、 $V_s$ は $\text{Si}_3\text{N}_4$ の体積割合、 $W$ は酸化増量を示す。 $K$ は、組成と酸化およびムライト生成による膨張に依存し、次式で表される。

$$K = \{f V_s (1.76 \times 1.05 - 1) / [1 + (1-f) V_s]\} + 1 \quad (10)$$

ここで、 $f$ は $\text{Si}_3\text{N}_4$ の酸化率である。

図20に1573K、大気中で5時間部分酸化後、1873KでAr雰囲気中で2時間反応焼結したときの密度を示す。いずれも、加圧操作なしで、高い密度の焼結体を得られることが解る。SEMおよびTEM観察の結果、ナノオーダーの $\text{Si}_3\text{N}_4$ がムライト母相に分散していることが確認された。

#### 5. 4 小括

従来のナノコンポジットは、ミリング処理により合成、加圧焼結により合成されたものがほとんどであった。本研究により、微細構造制御がしやすいコロイドプロセスと部分酸化を組み合わせること、更に反応焼結によることで、加圧操作をしないでナノコンポジットを作製できることがわかった。また、酸化による膨張および反応生成物の膨張と焼結緻密化による収縮が相殺されて、組成と酸化率を制御することでネットシェイプが可能となる。

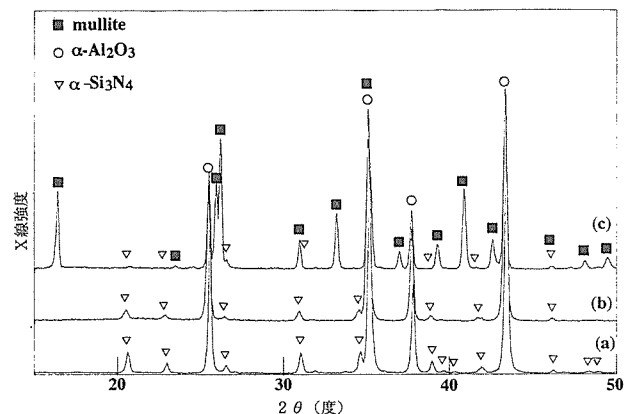
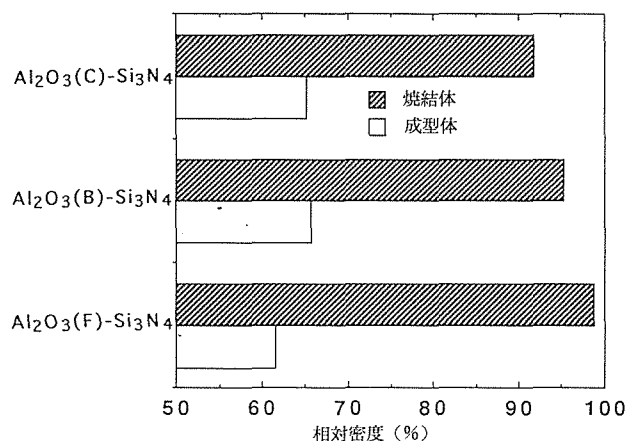


図19  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{F})$ -15vol% $\text{Si}_3\text{N}_4$ の(a)スリップキャストしたまま、(b)大気中で部分酸化後、(c)1873KでAr雰囲気中で2時間反応焼結したもののX線回折パターン

図20 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15vol%Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系の成型密度と反応焼結後の密度

## 6 複合超微粒子のキャラクタリゼーション

### 6.1 はじめに

金属超微粒子の熱的安定性を改善し、新機能特性を得るため、セラミックスとの複合化が注目されている。本研究では、ナノオーダーで金属とセラミックスが結合した複合超微粒子(Ni-TiN, Fe-TiN および Co-TiN 系)<sup>14)</sup>について、H<sub>2</sub>およびCOガスとの触媒特性評価のため、吸着-反応分子種の解析を中心に詳細に調べた。別に、生成直後気相中で均一に分散・混合した混合超微粒子についても同様な実験を行った。

### 6.2 実験

(Fe, Ni, Co)-TiN 複合超微粒子は、Fe, Ni, Co と Ti との合金を窒素-水素混合ガス雰囲気中で直流アーク溶解し、蒸発凝集させて合成された<sup>14)</sup>。熱的安定性は、比表面積の温度変化あるいはペレットにした後の寸法変化により調べた。大気に曝した試料の水素中の還元挙動を熱重量変化により調べた。また、還元後、室温~573Kの温度範囲で、1時間、H<sub>2</sub>あるいはH<sub>2</sub>+COガスと接触反応させた後、H<sub>2</sub>およびCOの脱離スペクトルを測定した。

### 6.3 結果および考察

Fe, Ni および Co の単体超微粒子は、673K では、著しい粒成長が観察されるのに対し、TiN と複合化した超微粒子は、773K においても、焼結の進行は観察されず、極めて熱的安定性に優れていることが分かった。

大気暴露後の Fe-TiN, Ni-TiN および Co-TiN 複合超微粒子表面には、それぞれ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (および  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、NiO および Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が生成していた<sup>15)</sup>。これらは、水素気流中 5 K/min で昇温する際に、それぞれ 550~600, 470~600 および 450~650 K の温度範囲で還元された。

昇温脱離スペクトルは、試料を還元後、所定の温度で 350 Torr の水素に曝し、室温で 10<sup>-8</sup> Torr まで真空排気した試料について行った。図21に、Ni-TiN 複合超微粒子 (46

mol%Ni-TiN, 比表面積23m<sup>2</sup>/g) を 5K/min で昇温した際の水素の昇温脱離スペクトルを示す。比較のために、Ni-TiN 混合超微粒子 (51mol%Ni-TiN, 比表面積23m<sup>2</sup>/g) の水素の脱離スペクトルを図22に示す。両図の比較から、複合超微粒子には、620-680K に、混合超微粒子にはない脱離ピークが観察されることが分かる。Ni 単体からの水素の脱離は 380 および 430 K であり<sup>16)</sup>、TiN 単体からは水素の脱離はない<sup>17)</sup>。従って、混合超微粒子の 380-430 K の水素は、Ni からの脱離といえるが、複合超微粒子に観察される 620-680 K の水素の脱離は、複合化によるものと解釈される。同様な挙動は、Fe-TiN および Co-TiN 複合超微粒子においても観察された<sup>15)</sup>。また、CO 共存下では、H-CO 複合体の形成によると考えられる脱離挙動を示した<sup>16)</sup>。

さらに、高周波プラズマ法により作製した微細な Ni-TiN 系の複合超微粒子の触媒特性について検討した。直流プラズマ法で作製した複合超微粒子と比較し、吸脱着量は、

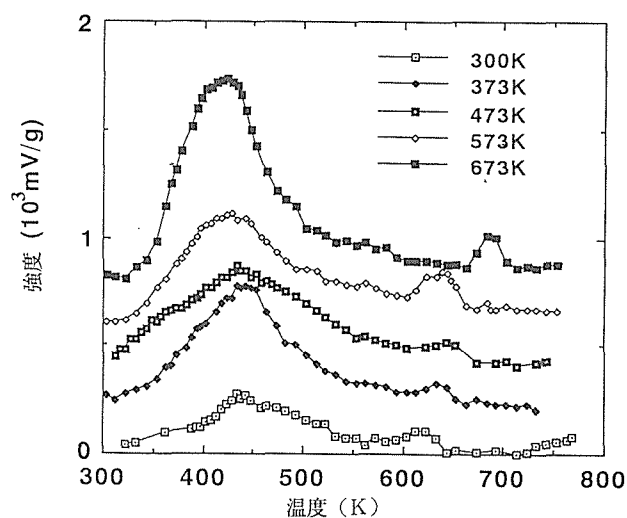


図21 Ni-TiN 複合超微粒子からの水素の昇温脱離スペクトル

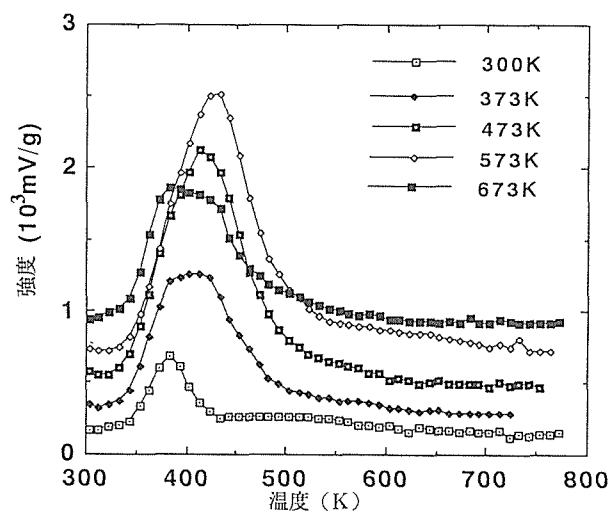


図22 Ni-TiN 混合超微粒子からの水素の昇温脱離スペクトル

より微細な高周波プラズマ法で作製した方が増大した。

#### 6. 4 小括

プラズマ法で作製した複合超微粒子は、熱的安定性に優れ、複合化による特異な水素脱離挙動を示した。また、微粒化により、さらに脱離量が増加することが示された。Ni, Fe, Co は、Fisher-Tropsch 合成における CO メタネーション反応の優れた触媒として知られ、多くは湿式法により作製されてきた。プラズマ法で作製した複合超微粒子の新たな触媒としての可能性が示された。

#### 5 おわりに

紙数の関係で詳述できなかったが、微粒化に伴うコロイドプロセスの問題点と微細構造制御については、別に記述した<sup>20)</sup>。また、成型体の細孔評価については、本研究と同時に開始した振興調整費研究「新材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤研究(II)」<sup>21)</sup>において、層間化合物中のナノサイズの細孔を利用した特性評価を重点的に行ったため、必ずしも当初の予定通りには進展しなかった。この研究は、平成8年度から行う経常研究「マイクロ細孔の制御と利用に関する研究」において、引き継がれている。ここでは、細孔の評価手法の高度化と細孔径がナノサイズからミクロンサイズのメソポア空間を利用した材料創製を目指している。また、本研究で重点的に行ったコロイドプロセスによる微細孔構造制御と緻密焼結体の作製については、平成7年度から始まった科学技術振興調整費研究「フロンティアセラミックスの設計・創製に関する研究」に引き継がれている。ここでは、力学的特性に優れた構造セラミックスを、粒界・界面設計および高度に制御された合成プロセスによって創製することを目的として研究を進めている。

#### 参 考 文 献

- 1) Y. Sakka and I. A. Aksay, NanoSTRUCTURED Mater., 4 (1994) 169.
- 2) J. Cesarano III and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) 1062.
- 3) Y. Hirata, I. Haraguchi and Y. Ishihara, J. Mater. Res. 7 (1992) 2572.
- 4) G.L. Messing and G.Y. Onoda, J. Am. Ceram. Soc., 61 (1978) 1.
- 5) D.S. Adcock and I.C. McDowall, J. Am. Ceram. Soc., 40 (1957) 355.
- 6) 杉本泰治, “濾過のメカニズム”, 地人書館, (1978) p. 15, 99, 101.
- 7) 柳 炳煥, 高橋 実, 鈴木 傑, J. Ceram. Soc. Jpn., 101 (1993) 643.
- 8) 才田淳治, 井上明久, 増本 健, 粉体および粉末冶金, 38 (1991) 944.
- 9) M. Ishiyamama, Proceeding of 1993 Powder Metallurgy

World Congress, (1993) 931.

- 10) J. R. Groza : J. Mater. Eng. Perf., 2 (1993) 283.
- 11) K. Niihara, J. Ceram. Soc. Jpn., 99 (1991) 974.
- 12) W. L. Vaughn and H. G. Maahs, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 1540.
- 13) E. W. Suvov, ibid, 46 (1963) 14.
- 14) 大野悟, 本間一広, 奥山秀男, 尾沢正也, 日本金属学会誌, 53 (1989) 936.
- 15) Y. Sakka, S. Ohno, T. Uchikoshi, H. Okuyama and M. Ozawa, Trans. Mat. Res. Jpn., 14A (1994) 57.
- 16) T. Uchikoshi, Y. Sakka, S. Ohno, H. Okuyama and K. Yoshihara, Surf. Sci., 287/288 (1993) 1082.
- 17) Y. Sakka, S. Ohno and M. Uda, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 244.
- 18) Y. Sakka and S. Ohno, Nanostruct. Mater., 7 (1996) 341.
- 19) Y. Sakka, T. Uchikoshi, H. Okuyama and S. Ohno, Proc. 1993 Powder Met. World Congress (1993) 792.
- 20) 目 義雄, セラミックス, 30 (1995) 1017.
- 21) 天野宗幸, 目 義雄, 打越哲郎, 小澤 清, 中村博昭, 笠原章, 小林幹彦, 金属材料技術研究所研究報告集, 18 (1996) 57.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) Fe-TiN 複合超微粉のキャラクタリゼーション, 目 義雄, 大野 悟, 打越哲郎, 奥山秀男, 古林孝夫, 日本金属学会, 1993.4.
- 2) Ni-TiO<sub>2</sub> 複合超微粉の水素吸脱着特性, 打越哲郎, 目 義雄, 大野 悟, 奥山秀男, 吉原一紘, 日本金属学会, 同上.
- 3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 系複合材料のコロイドプロセッシング, 目 義雄, I. A. Aksay, 日本金属学会, 同上.
- 4) Fabrication of Porous Materials by Consolidating Ultrafine Metal Powders, Y. Sakka, T. Uchikoshi, S. Ohno and H. Okuyama, Powder Metallurgy '93, 1993.7.
- 5) Characterization of (Fe, Ni, Co)-TiN Nanocomposite Particles Synthesized by “Reactive Plasma-Metal Reaction” Method, Y. Sakka, S. Ohno, T. Uchikoshi, H. Okuyama and M. Ozawa, IUMRS-ICAM-93, 1993.8.
- 6) Characterization of the Surface Oxide Layer of Fine Iron Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Yoshitake, T. Furubayashi and K. Yoshihara, 同上.
- 7) バイモータルミナー窒化珪素微粉体のコロイドプロセッシング, 目 義雄, 打越哲郎, 第46回コロイドおよび界面化学討論会, 1993.10.
- 8) ニッケル超微粒子表面皮膜の組成と構造, 打越哲郎, 目 義雄, 吉武道子, 吉原一紘, 同上.
- 9) 混合および複合超微粒子の水素の吸脱着特性, 目 義雄, 大野 悟, 打越哲郎, 奥山秀男, 日本金属学会, 1993.10.
- 10) コロイドプロセッシング・反応焼結によるナノコンポジットの合成, 目 義雄, I. A. Aksay, セラミックス基礎討論会, 1994.1.
- 11) 窒化物の表面皮膜について, 打越哲郎, 目 義雄, 大野



- 悟, 日本化学会, 1994.3.
- 12) コロイドプロセスによる構造セラミックスの合成と力学特性評価, 平賀啓二郎, 目 義雄, フロンティアセラミックス研究会, 1994.4.
  - 13) Degradation Behaviour of Advanced Ceramics Powders: (I) Superconducting and Tetragonal Zirconium Oxide, Y. Sakka, T. Uchikoshi and S. Ohno, 8th CIMTEC, 1994.7.
  - 14) Degradation Behaviour of Advanced Ceramics Powders: (II) AlN and TiN Ultrafine Powders, Y. Sakka, T. Uchikoshi, H. Okuyama and S. Ohno, 8th CIMTEC 1994.7.
  - 15) コロイドプロセッシングによる  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC 系複合材料の作製, 目 義雄, 粉体に関する討論会, 1994.10.
  - 16) 水蒸気の吸脱着挙動からみた正方晶ジルコニアの劣化, 目 義雄, 粉体粉末冶金協会, 1994.11.
  - 17) 化学還元法により作製した Fe-Co-B 系非晶質超微粉の放電焼結, 洪 性賢, 小澤 清, 目 義雄, 同上.
  - 18) Processing and Some Properties of Nanocomposites, Y. Sakka, FROC94, 1994.12.
  - 19) アンチモン酸からの水脱離とマイクロ細孔, 目 義雄, 袖山研一, 打越哲郎, 小澤 清, 天野宗幸, 日本セラミックス協会年会, 1995.4.
  - 20) 微粒パーライトの合成, 袖山研一, 目 義雄, 同上.
  - 21) アルミナ超微粉のプレッシャーフィルトレーション, 打越哲郎, 目 義雄, 同上.
  - 22) 金属アルコキシドからの  $\text{LiSbO}_3$  膜の作製, 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸 日本金属学会, 1995.4.
  - 23) 微粒シラスバルーンの作製とキャラクタリゼーション, 袖山研一, 目 義雄, 粉体粉末冶金協会春期大会, 1995.6.
  - 24) バイモダルアルミナ微粉のコロイドプロセッシング, 目 義雄, 袖山研一, 打越哲郎, 小澤 清, 同上.
  - 24) Hydrogen desorption characteristics of composite Co-TiN nanoparticles, Y. Sakka and S. Ohno, 13th International Vacuum Congress, 1995. 9.
  - 25) 正方晶ジルコニア微粉のプレッシャーフィルトレーション, 打越哲郎, 目 義雄, 小澤 清, 日本セラミックス協会秋期大会, 1995.10.
  - 26) 金属アルコキシドから合成したアンチモン酸の電気伝導度特性, 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 天野宗幸, 第48回コロイドおよび界面化学討論会, 1995.10.
  - 27)  $\text{ZrO}_2$  系粉体の水の吸脱着挙動, 目 義雄, 袖山研一, 同上.
  - 28) ジルコニア微粉のプレッシャーフィルトレーション過程, 打越哲郎, 目 義雄, 小澤 清, 平賀啓二郎, 第2回ソフト溶液プロセス研究会公開シンポジウム, 1995.12.
  - 29) ゼルーゲル法による  $\text{SiO}_2$  修飾  $\text{ZrO}_2$  微粒子の作製とその焼結性, 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 平賀啓二郎, 日本金属学会春季大会, 1996.3.
  - 30) コロイドプロセスによる  $\text{SiO}_2$  添加ジルコニアの作製と焼結挙動, 打越哲郎, 目 義雄, 平賀啓二郎, 小澤 清, 日本セラミックス協会年会, 1996.4.
- (誌上)
- 1) Sintering Characteristics of Fe and FeCo alloy Ultrafine Powders, Y. Sakka, T. Uchikoshi and E. Ozawa, J. Mater. Sci., 28(1993), 203.
  - 2) 鉄超微粒子表面安定化皮膜のキャラクタリゼーション, 打越哲郎, 吉武道子, 目 義雄, 古林孝夫, 吉原一紘, 日化誌 (1993), 92.
  - 3) Zirconium-Hafnium Interdiffusion in Polycrystalline Fluorite-Cubic  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{HfO}_2$  Solid Solution, Y. Sakka, Y. Oishi, K. Ando and Y. Ikeda, J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993), 1381.
  - 4) Adsorption of hydrogen on Ni and Ni-TiO<sub>2</sub> composite ultrafine particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka, S. Ohno, H. Okuyama and K. Yoshihara, Surf. Sci., 287/288 (1993), 1082.
  - 5) Surface chemistry and sintering characteristics of nickel ultrafine powders, Y. Sakka and T. Uchikoshi, Powder Met., 36 (1993), 179.
  - 6) Fabrication of Porous Materials by Consolidating Ultrafine Metal Powders, Y. Sakka, T. Uchikoshi, S. Ohno and H. Okuyama, Proc. 1993 Powder Met. World Congress, (1993), 792.
  - 7) Processing of nanocomposite silicon nitride-mullite-alumina by reaction sintering, Y. Sakka and I. A. Aksay, Nanostruct. Mater., 4(1994), 169.
  - 8) A study of the passivating oxide layer on fine nickel particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Yoshitake and K. Yoshihara, ibid., 4 (1994), 199.
  - 9) Processing and some properties of nanocomposites, Y. Sakka, Japan-US Workshop on Functional Fronts in Advances Ceramics, (1994), 73.
  - 10) Characterization of (Fe,Ni,Co)-TiN nanocomposite particles synthesized by "reactive plasma-metal reaction" method, Y. Sakka, S. Ohno, T. Uchikoshi, H. Okuyama and M. Ozawa, Advanced Materials'93, I/A: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 14A(1994), 57.
  - 11) Characterization of the surface oxide layer of fine iron particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka, M. Yoshitake, T. Furubayashi and K. Yoshihara, ibid., (1994), 65.
  - 12) Processing of Silicon Carbide - Mullite - Alumina Nanocomposite, Y. Sakka, D. D. Bidinger and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 78(1995), 479.
  - 13) アルミナ超微粉のプレッシャーフィルトレーション, 打越哲郎, 目 義雄, 奥山秀男, 粉体および粉末冶金, 42 (1995), 309.
  - 14) 化学還元法により作製した (Fe,Co)B および Ni-B 系非晶質超微粒子の放電焼結, 洪 性賢, 小澤 清, 目 義雄, 同上, 42 (1995), 323.
  - 15) Degradation Behaviour of Advanced Ceramics Powders: (I) Superconducting and Tetragonal Zirconium Oxide, Y. Sakka, T. Uchikoshi and S. Ohno, Advances in Science and Technology, 3B

- (1995), 1011.
- 16) Degradation Behaviour of Advanced Ceramics Powders: (II) AlN and TiN Ultrafine Powders, Y. Sakka, T. Uchikoshi, H. Okuyama and S. Ohno, *ibid.*, (1995), 1451.
  - 17) Characterization of Degraded Surfaces of Al and AlN Ultrafine Powders, Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, *Nanostruct. Mater.*, 5 (1995), 577.
  - 18) ガラス質火山破屑物からの微粒シラスバルーンの合成, 袖山研一, 目 義雄, 粉体および粉末冶金, 42 (1995), 1128.
  - 19) コロイドプロセスによる微細構造制御, 目 義雄, セラミックス, 30 (1995), 1017.
  - 20) 金属アルコキシドからの  $\text{LiSbO}_3$  薄膜の作製, 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104 (1996), 185.
  - 21) Hydrogen Sorption-Desorption Characteristics of Mixed and Composite Ni-TiN Nanoparticles, Y. Sakka and S. Ohno, *Nanostruct. Mater.*, 7 (1996), 341.
  - 22) Water Sorption-Desorption Characteristics of Proton-Conducting Antimonic Acids with Cubic and Monoclinic Structures, Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 (1996), 1677.
  - 23) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa, 5th World Congress of Chemical Engineering, 4 (1996), 1007.
  - 24) アモルファスアンチモン酸の合成と電気伝導度測定, 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104 (1996), 756.
  - 25) Hydrogen desorption characteristics of composite Co-TiN nanoparticles, Y. Sakka and S. Ohno, *Appl. Surf. Sci.*, 100/101 (1996), 232.
  - 26) Effect of adsorbed water on electric conductivity of antimonic acids with different structures, T. Uchikoshi, Y. Sakka and M. Amano, *Solid State Ionics*, 89 (1996), 351.
  - 27) 微粒シラスバルーンの合成と評価, 袖山研一, 目 義雄, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104 (1996), 963.

# 複合超微粒子の特性評価に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

大野 悟, 奥山秀男, 目 義雄, 打越哲郎

物性解析研究部

本間一廣

平成5年度～平成7年度

## 要 約

金属超微粒子はそれ自身優れた機能を有する素材として注目されている。また、このような超微粒子特性は異種物質の超微粒子同士を複合化することにより、一段と向上することやより新奇な機能の発現をも期待できる。

本研究では、金属系超微粒子の取扱い上重要な問題である発火現象について基礎的に検討するとともに、近年磁性材料として着目されている窒化鉄超微粒子の「活性プラズマ-金属」法による合成を試みた。また同時に、高周波プラズマ CVD 法により合成した酸化物系複合超微粒子について、その機能特性評価の一環として光触媒機能を調査した。

その結果、金属超微粒子の発火点は昇温速度の上昇とともに低温側へ移行することが見出されるとともに、その発火現象は表面酸化被膜の破壊によって生じることが明らかになった。また、「活性プラズマ-金属」反応法により窒化鉄超微粒子を効率的に合成できる方法と装置の開発に成功した。さらに、複酸化物系半導体の多くは超微粒子化によって光触媒活性が著しく向上することが判明した。

## 1 緒 言

周知のように、金属超微粒子は通常のバルク状物質には見られない特異な性質やバルクの性質がより強調された性質を発現するなど、優れた機能性素材として多くの分野で応用が進められている。また、異種物質の超微粒子同士を超微粒子サイズのミクロな領域で結合させて複合超微粒子化することにより、超微粒子特性の飛躍的向上ばかりではなく、単一物質の超微粒子では得られない特異な性質の発現も期待できる。しかしながら、このような超微粒子特性は物質の種類や構造、粒度分布ばかりではなく、合成方法や取扱い方法によっても著しく異なることも知られており、超微粒子特性の効果的な利用には、その合成方法や取扱方法などを含めた総合的な検討が必要である。

本研究所ではこれまで、主としてアークプラズマや高周波プラズマ等の超高温を利用したドライプロセスによる超微粒子の合成と得られる超微粒子の諸性質について研究を進めてきた。本研究では、このような背景を基に、先ず金属系超微粒子のハンドリング、貯蔵、輸送や品質管理などの観点から極めて重要な問題である発火現象について基礎的に検討を行った。ついで、近年新しい磁性材料として注目されつつある鉄窒化物の「活性プラズマ-金属」反応法による合成の可能性について検討した。さらに、複合超微粒子の特性評価の一環として高周波プラズマ CVD 法により

各種の複酸化物系半導体超微粒子を合成するとともに、それら超微粒子を水の光分解用触媒に適用し、特性評価を行った。

## 2 金属超微粒子の発火現象

一般に、清浄表面を有する金属超微粒子は極めて活性であり、大気中で自然に発火、燃焼する傾向がある。このため、これらの超微粒子を大気中に取り出す際には、あらかじめ超微粒子表面に何らかの保護被膜を形成させる処理、すなわち安定化処理が必要となる。この安定化処理法としては、金属超微粒子を低酸素雰囲気下で徐酸化して超微粒子表面に保護酸化被膜を形成させる方法が最も一般的であり、その際超微粒子表面に形成される酸化被膜の厚さはおおよそ数 nm 程度と推定される。

しかしながら、上述のような安定化処理を施した後も金属超微粒子は十分活性であり、わずかな衝撃や摩擦あるいは温度上昇等により容易に発火・燃焼することをしばしば経験する。なお、このような金属超微粒子の特性をジェット燃料の燃焼助剤へ応用する試みも行われているが、金属超微粒子のハンドリングや輸送・貯蔵時などにおける安全性や粉塵爆発等とも関連した重要な問題でもある。ここで、一般的な金属超微粒子の発火には帯電した超微粒子からの放電現象が強く関与しているものと推定されるが、これはとりもなおさず、放電による粒子の急激な温度上昇が発火

を誘発したものと考えられる。

そこで本研究では、この金属超微粒子の発火現象を明らかにすることを目的に、Fe, Ni および Co の各超微粒子について酸素雰囲気中における示差熱分析を行い、発火挙動におよぼす金属の種類、粒径および昇温速度などの影響について調査するとともに、その発火機構について検討した。

## 2. 1 実験

### 2. 1. 1 試料

実験に使用した Fe, Ni および Co 超微粒子は、いずれも「水素プラズマ-金属」反応法 (HPMR) およびガス中蒸発法 (GE: 真空冶金法) で作製しそれぞれ安定化处理を施したもので、それら超微粒子の BET 平均粒径、酸素含有量および酸素含有量から算出される酸化被膜厚さを表2.1に示した。なお、酸化被膜の厚さの算出に当たっては、各金属超微粒子の酸化被膜が X 線回折によって検出された主要な酸化物 ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO および Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 単相から形成されているものと仮定した。同表に見られるように、各金属超微粒子の酸素含有量は粒径によって著しく異なっているが、この酸素含有量より算出される酸化被膜の厚さはいずれの超微粒子においても約 5 nm 以下となっている。

### 2. 1. 2 示差熱分析

超微粒子の発火挙動の測定には、赤外線イメージ加熱方式による示差熱・熱重量測定装置を使用した。また、試料セルには内径 6 mm $\phi$ 、深さ約 6 mm の白金セルを使用し、超微粒子試料の圧縮による緻密化を避けるために、充填量は15~25mg の範囲とし、タッピングは2~3回とした。

試料の昇温速度は2~200K/min の範囲で種々変化させ、最高加熱温度はいずれの試料についても500℃とした。また、気相側拡散成分である酸素濃度を一定に保つため雰囲気は純酸素とし、圧力は0.1MPa (大気圧) とした。なお、試料の発火点の決定は、示差熱曲線 (DTA) における急激な発熱開始点を基準とし、熱重量曲線 (TG) により発火の有無を確認した。

## 2. 2 実験結果

### 2. 2. 1 Fe 超微粒子

図2.1に、一例として平均粒径52nm の Fe 超微粒子 (Fe-52) を種々の速度で昇温させた際における示差熱曲線を示した。これに見られるように、昇温速度200K/min における Fe 超微粒子の発火は約100℃付近で生じており、急激な昇温が極めて容易に発火現象を誘発することがわかる。また、この発火点は昇温速度の低下とともに次第に高温側へ移行し、昇温速度20K/min では約170℃となるが、15K/min 以下の昇温速度においては発火することなく単純酸化することが認められた。

図2.2には、平均粒径の異なる2種類の Fe 超微粒子の発火点と昇温速度の関係をまとめて示した。なお、それぞれの粒径について、斜線を施した領域以下の昇温速度ではい

表2.1 Fe, Ni, Co 超微粒子の粒径および酸素含有量

材 料	金属	記号	作製方法	比表面積 (nm)	酸素含有 (mass%)	酸化被膜の厚さ (nm)
Fe	Fe-20	GE		20	16.6	3.0
	Fe-52	HPMR		52	5.57	2.4
Ni	Ni-20	GE		20	10.2	2.2
	Ni-56	HPMR		56	3.11	1.7
Co	Co-20	GE		20	19.0	5.0
	Co-62	HPMR		62	4.34	2.5

GE: ガス中蒸発法, HPMR: 「活性プラズマ・金属」反応法

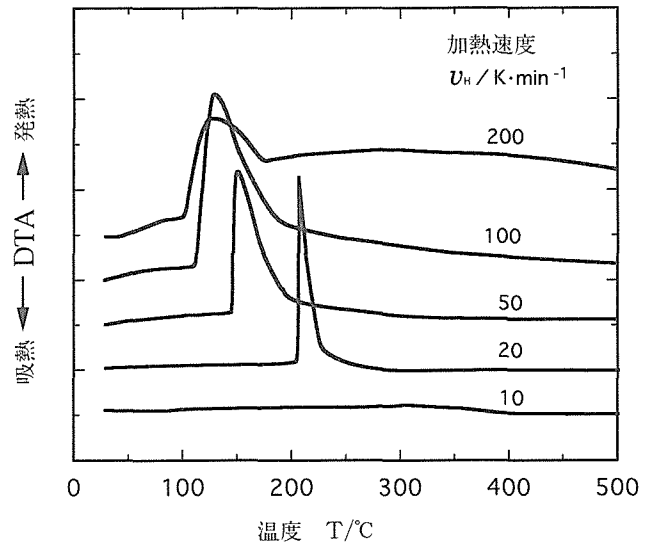


図2.1 鉄超微粒子 (Fe-52) の示差熱曲線

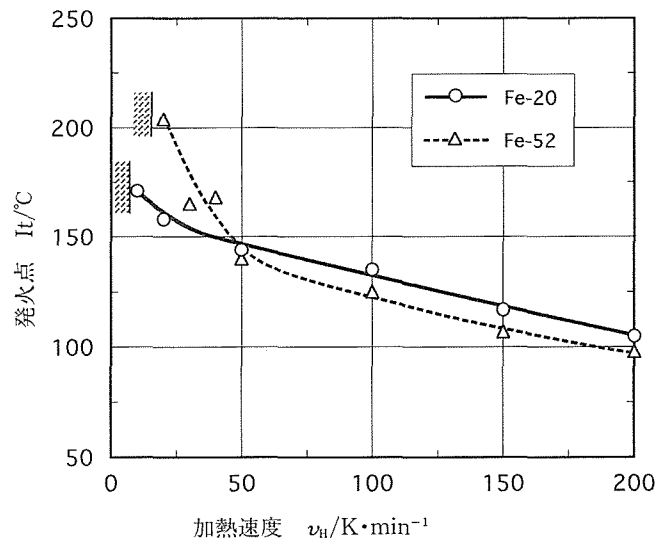


図2.2 鉄超微粒子の発火点と加熱速度の関係

ずれも発火現象は観察されなかった。同図に見られるように、いずれの粒径においても、Fe 超微粒子の発火現象はある臨界の昇温速度 (粒径によって異なる) 以上においてのみ生じ、しかもその発火点は昇温速度の増大とともに低下するが、昇温速度が150~200K/min 付近ではその低下傾向

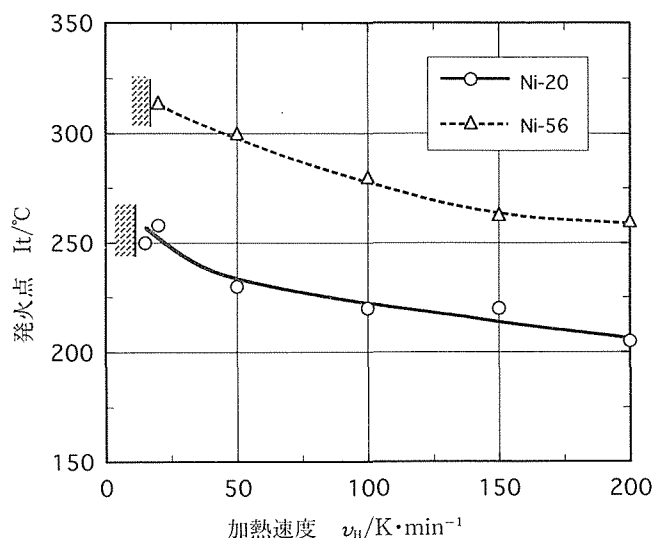


図2.3 ニッケル超微粒子の発火点と加熱速度の関係

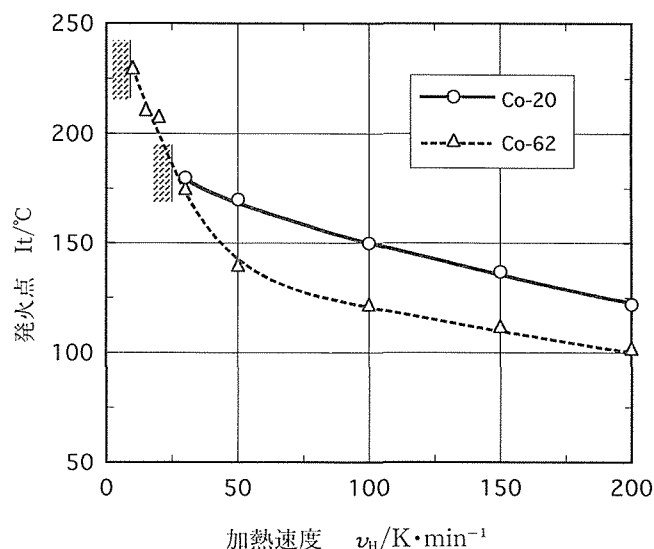


図2.4 コバルト超微粒子の発火点と加熱速度の関係

が次第に緩やかとなり、ある下限の値(以後、下限発火点)に漸近する傾向が認められた。また、上記発火を生じる臨界の昇温速度およびその臨界昇温速度付近の発火点は、いずれも平均粒径の小さいFe-20の方が平均粒径の大きいFe-52よりも低速度・低温側に位置しているが、約50K/min以上の昇温速度における両者の発火点はほぼ類似の値を示している。

なお、発火することなく単純酸化した試料はいずれも $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にまで酸化されているが、発火を生じた試料においては $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の他、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeOなどの酸化物が生成するとともに、未反応のFeの残留することが認められた。

## 2. 2. 2 Ni 超微粒子

Ni-20およびNi-56超微粒子の発火点と昇温速度の関係を図2.3に示した。Ni超微粒子の発火現象もまた、前項で述べたFe超微粒子と同様に、ある臨界の昇温速度以上において生じ、昇温速度の増大とともに次第に低温側へ移行する傾向を示した。しかしながら、これらNi超微粒子の発火点はいずれの昇温速度においても200℃以上となっており、類似の平均粒径を有するFeあるいはCo超微粒子(後述)に比べていずれも高い値を示した。このように、Ni超微粒子の発火点がFeあるいはCo超微粒子の発火点より高い値を示す原因は明らかではないが、粒子表面に形成された酸化被膜の性状や熱的性質などとともに、Niと酸素との親和力がFeあるいはCoのそれよりも小さいことも寄与しているものと推定される。また、Ni超微粒子の発火点は粒径によっても著しく影響を受け、いずれの昇温速度においても平均粒径の小さいNi-20超微粒子の発火点は平均粒径の大きいNi-56超微粒子に比べて約50℃程度低い温度を示している。なお、発火を生じる臨界の昇温速度は、Ni-20超微粒子では15K/min、Ni-56超微粒子では20K/minであり、平均粒径の小さい方がより低速の昇温で発火する傾向

が認められた。

Ni超微粒子の酸化によって生成する酸化物はいずれもNiO単相であるが、発火を生じた試料中には未反応のNi相の残留することが認められた。

## 2. 2. 3 Co 超微粒子

図2.4には、Co超微粒子の発火点と昇温速度との関係を示した。同図に見られるように、Co超微粒子の発火点もまた、FeあるいはNi超微粒子と同様に昇温速度の増大とともに低温側へ移行する傾向を示している。しかしながら、発火を生じる臨界の昇温速度におよぼす粒径の影響については、FeあるいはNi超微粒子の場合と異なり、平均粒径の大きいCo-56超微粒子の方が平均粒径が小さいCo-20超微粒子よりも低速側に位置するとともに、昇温速度が約50K/min以上における発火点もCo-56超微粒子の方が低温側となっている。なお、このようなCo超微粒子における平均粒径と発火挙動との関係は、粒径の差異によるものではなく、表1に示したように、むしろ超微粒子表面に形成された酸化被膜の厚さの差異に起因するものと考えられる。

Co超微粒子の酸化により生成する酸化物は安定化処理によって粒子表面に形成された酸化物と同一のCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相であるが、発火した試料中にはCo<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相とともにCoO相の生成が認められた。

表2.2には、Fe、NiおよびCo超微粒子の発火を生じる臨界の昇温速度とその発火点、下限発火点(昇温速度:200K/min)およびTG曲線から求めた酸化開始温度をまとめて示した。なお、同表中の酸化開始温度はTG曲線に酸化増量が認められた温度を示したものであるが、この酸化開始温度は発火の有無や昇温速度あるいは粒径の相違によらず同一金属の超微粒子ではほぼある一定の範囲にあり、その値は大略各超微粒子の下限発火点に対応した温度となっている。

表2.2 金属超微粒子の下限発火点および臨界昇温速度

試料	臨界加熱速度 ( $K \cdot min^{-1}$ )	下限発火点** ( $^{\circ}C$ )	酸化開始温度 ( $^{\circ}C$ )
Fe-20	10(171)*	106	100-110
Fe-52	20(204)*	98	
Ni-20	15(250)*	205	210-220
Ni-56	20(310)*	260	
Co-20	30(180)*	122	110-120
Co-62	10(230)*	102	

( ) \* : 最高発火点 ( $^{\circ}C$ ), \*\* : 昇温速度200K/min

### 2.3 金属超微粒子の発火機構

上述のように、Fe、Ni および Co の各金属超微粒子の発火点は、昇温速度によって著しく異なった値を示すとともに、ある臨界の昇温速度以下では発火することなく単純酸化する場合のあることが見出された。このような発火挙動は、一般の可燃性固体物質の発火現象（一般に、昇温速度が遅いほど発火点は低下する）とは明らかに異なったものであり、その過程に加熱ともなう粒子の性状変化が強く関与していることを示唆している。また同時に、清浄表面を有する場合これら金属超微粒子は大気中、室温において自然に発火することよりすると、安定化処理を施した金属超微粒子の加熱過程における発火は、粒子自体の温度上昇のためではなく、急速加熱によって表面酸化被膜に比較的大きな割れや剥離等の破壊が生じて内部の金属粒子の表面（新生面）が露出し、この新生面が直接酸化されるために生じ

るものと推定される。

図2.5には、これらの関係を模式的に表し単純酸化過程と対比して示した。なお、昇温過程における粒子の表面酸化被膜の破壊は、主として内部の金属粒子と表面酸化被膜との熱膨張の差（本実験に使用した金属の体積膨張係数は、いずれもそれら酸化物の体積膨張係数より大きい）により発生する熱応力に起因するものと考えられるが、不均一な熱伝達により生じる粒子内部の温度勾配や酸化被膜自体の熱膨張等も被膜破壊の要因となることも考えられる。これら要因の影響はいずれも昇温速度が大きいほど大きくなる傾向があり（歪の緩和時間が短くなる）、昇温速度の大きい場合に見掛上ほとんど酸化が進行しない温度付近で発火を生じさせた要因の一つと考えられる。なお、昇温速度の低下は、これら要因の影響を減少させると同時に酸化による被膜の成長や安定化を促進させることになり、それらの相互作用の結果、発火温度の上昇や単純酸化等の挙動を引き起こしたものと推定される。

以上のように、安定化処理を施した金属超微粒子の発火現象は、表面酸化被膜の破壊によって引き起こされるものと推定された。このことは、粒子の温度上昇ばかりではなく、単なる機械的な衝撃によっても発火を生じる可能性があることを意味している。また、本実験に見られたように比較的低温の加熱によって容易に発火することよりすれば、集合体としての超微粉の発火に際しては超微粉全体が同一

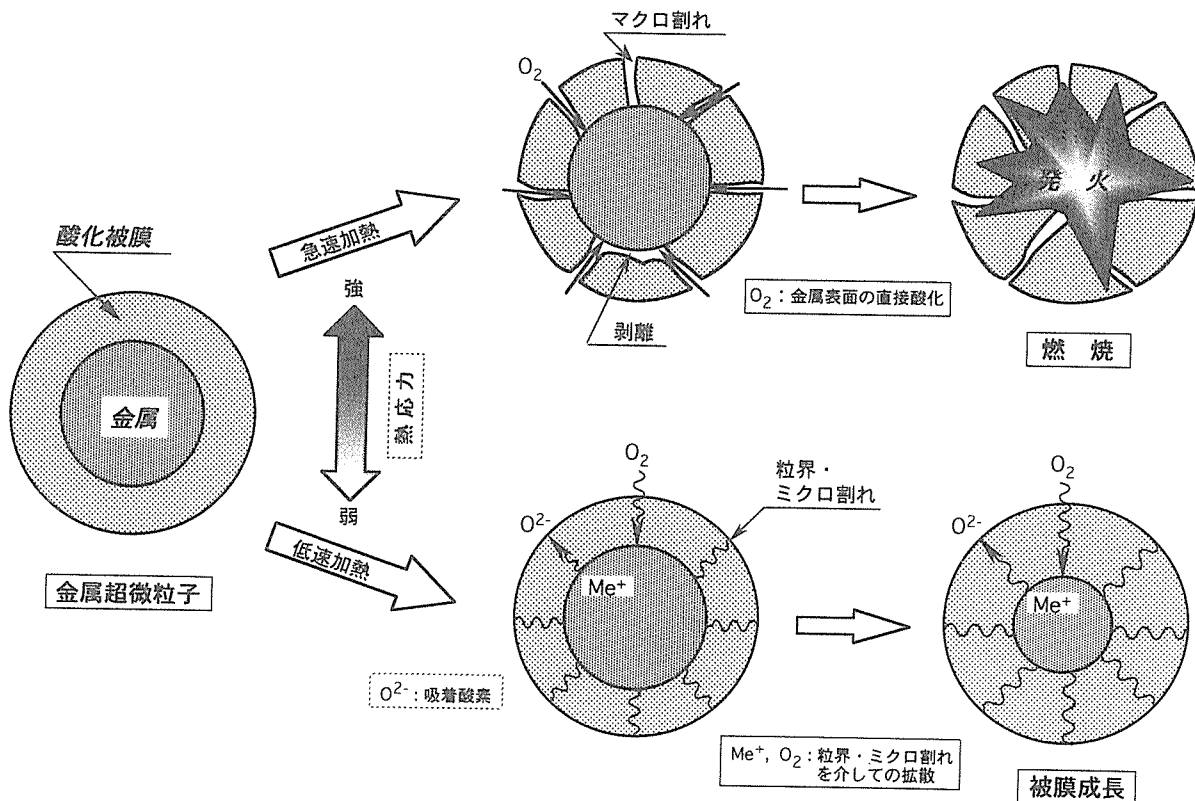


図2.5 金属超微粒子の発火機構の模式図

条件に曝される必要はなく、極端に言えば集合体中の一つの粒子が発火し得る条件（本実験の超微粒子では、 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ J 程度の熱量）に達すればその酸化熱の伝搬によって集合体の全粒子が容易に発火条件に到達することになる。容器の開封や超微粒子の計量時等においてしばしば経験する帯電粒子からの放電による局所的な発火が超微粉全体の発火にまで進展する現象は、このような特性の一端が現われたものであろう。

### 3 窒化鉄超微粒子の合成

近年における磁気記録機器の小型化や磁気記録の高密度化の進展とともに、磁気記録材料である磁性体微粒子にもより高い磁気特性や化学的・機械的安定性が要求されつつあり、新しい磁性材料の開発も活発に進められている。巨大な磁気モーメントを示すことで物性論的にも興味深い  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  や純鉄に匹敵する磁気特性を有し化学的にも安定な  $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$  あるいは  $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  ( $2 < x \leq 3$ ) 等の窒化鉄は、このような新しい磁性材料の一つとして着目されている。

周知のように、鉄窒化物は熱的に不安定な物質であり、そのため、従来における窒化鉄超微粒子の合成には、鉄超微粒子のアンモニア窒化、アンモニアガス中蒸発法、気相反応法、低圧プラズマ CVD 法、鉄カルボニル-アンモニア系の気-液反応など、比較的穏和な合成条件が得られる手段が採用されており、アークプラズマや高周波プラズマ等の超高温を利用した合成法はほとんど試みられていない。しかしながら、アークプラズマ過程では、アークプラズマ中あるいはその周辺部において各種のイオン、励起分子や遊離基など、化学的に活性な種々の化学種の生成することが知られており、反応条件（たとえば、雰囲気組成や圧力、蒸気の冷却・凝縮条件等）の適切な選択により窒化鉄超微粒子を合成し得る可能性がある。

そこで本研究では、「活性プラズマ-金属」反応法による鉄窒化物超微粒子の合成の可能性を探索する一環として、各種組成の  $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  および  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  雰囲気中で純鉄をアークプラズマ溶解し、蒸発・凝縮させて超微粒子を作製するとともに、得られた超微粒子の組成、構造、形態等と雰囲気組成の関係などについて調査した。また、これらの結果を基に、本法により窒化鉄超微粒子を高効率に合成するための方法ならびに製造装置について検討した。

#### 3.1 実験

##### 3.1.1 装置および実験条件

本実験では、堅型円筒状の反応室上部中央に放電用電極（陰極）、下部に試料溶解用水冷銅ハース（陽極）を配し、その下部に冷却器および超微粒子捕集器を直結した形式の超微粒子製造装置を使用した。

超微粒子作製に使用した純鉄材料は、電解鉄（純度  $> 99.5\text{mass}\%$ ）を  $5\text{vol}\%$   $\text{H}_2\text{-Ar}$  中でアーク溶解してボタン状に成形・精製したもので、各試料の質量は  $24 \pm 0.2\text{g}$  の範

囲に調製した。また、超微粒子作製用反応ガスには、プラズマ気相を介して分子状窒素よりも活性度の高い化学種（たとえば  $\text{N-H}$  系ラジカル）を形成させることを目的に、 $\text{N}_2$  に  $50\text{vol}\%$   $\text{H}_2\text{-Ar}$  混合ガスを混合した  $\text{N}_2\text{-(}50\text{vol}\%\text{H}_2\text{-Ar)}$  系（以下、 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  系と略記）混合ガスおよび  $\text{NH}_3\text{-Ar}$  系混合ガスを使用した。なお、雰囲気組成は  $20 \sim 80\text{vol}\%\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  および  $20 \sim 100\text{vol}\%\text{NH}_3\text{-Ar}$  の範囲で種々変化させ、雰囲気圧力は  $0.1\text{MPa}$  一定とし、アーク電流  $150\text{A}$ 、アーク電圧  $40 \pm 5\text{V}$  の条件で試料を溶解した。

得られた超微粒子は、所定の安定化処理を施した後大気中に取り出し、X 線回折、透過電子顕微鏡等により構造解析、形態観察を行うとともに、BET 法による比表面積測定、不活性ガス熱電導度法による窒素の定量分析を行った。

#### 3.2 実験結果

##### 3.2.1 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$ 系雰囲気

本系雰囲気中で得られた超微粒子は、強磁性体超微粒子においてしばしば観察されるように、いずれの雰囲気組成においても球形あるいは多角形の粒子が鎖状に連なった形態を示すことが認められた。また、X 線回折の結果、本系雰囲気中で作製した超微粒子は、いずれも  $\alpha\text{-Fe}$  単相からなり、 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 、 $\epsilon\text{-Fe}_x\text{N}$  ( $2 < x \leq 3$ ) あるいは  $\alpha''\text{-Fe}_{16}\text{N}_2$  等の鉄窒化物の存在は認められなかった。

図3.1に、超微粒子の窒素含有量と雰囲気窒素濃度の関係を示した。なお、図中には、比較のために超微粒子作製後

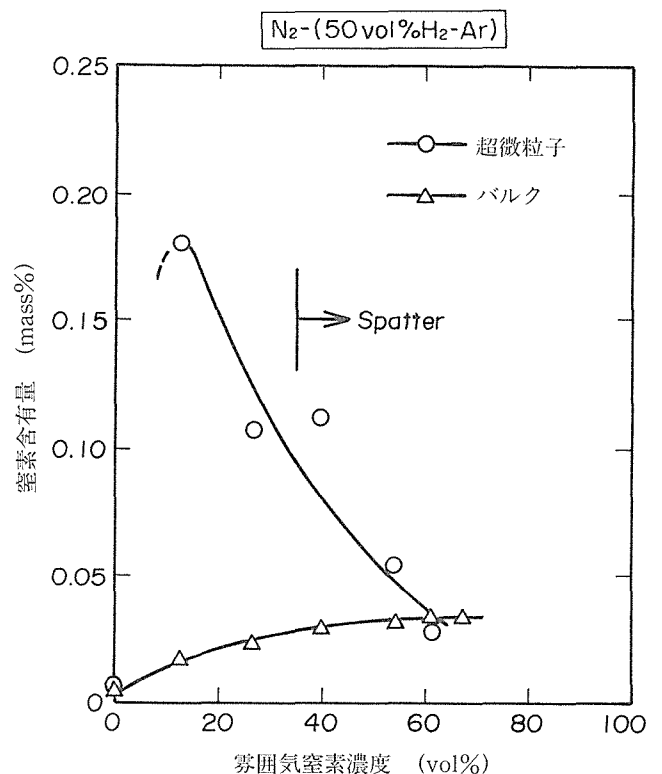


図3.1 超微粒子およびバルク試料の窒素含有量と雰囲気窒素濃度の関係

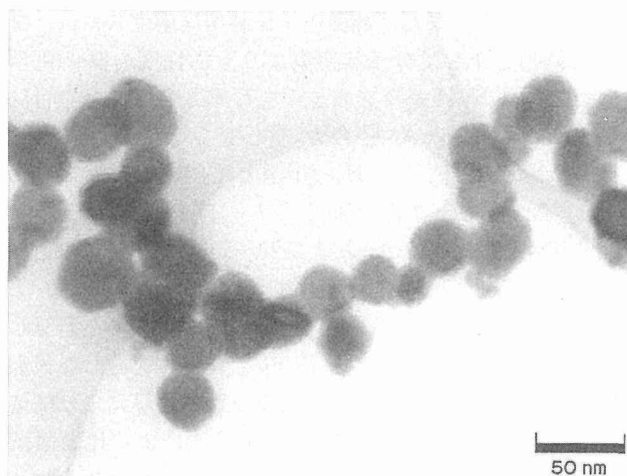


図3.2 30vol %  $\text{NH}_3$ -Ar 雰囲気中で作製した超微粒子の電子顕微鏡写真濃度の関係

に残留した鉄試料（バルク）の窒素含有量もあわせて示した。また図中に矢印で示した spatter 発生領域は、アーク溶解時において溶鉄試料から溶鉄の小粒子（0.1～数 mm）が飛散する、いわゆる spattering 現象が生じる雰囲気範囲を示したものである（なお、本実験における spattering 現象は、アークプラズマから溶鉄中へ溶解した窒素が過飽和となって溶鉄から放出される際に、溶鉄の一部を飛散させたものと考えられる）。同図に見られるように、超微粒子の窒素含有量は、雰囲気窒素濃度が13vol %における0.18mass %から、60vol %  $\text{N}_2$ における0.025mass %まで、雰囲気窒素濃度の増大とともに減少する傾向が認められた。このことは、本系雰囲気における超微粒子の窒化には、雰囲気窒素よりもむしろ、共存する水素との反応によって形成される N-H 系ラジカルのような活性種が大きく寄与していることを示唆するものと考えられる。なお、残留試料の窒素含有量は雰囲気窒素濃度の増大とともに増加するが、spattering 現象の観察された約40vol %以上の窒素雰囲気では $0.03 \pm 0.002$ mass %とほぼ一定の値を示している。この値は、窒素雰囲気中においてアーク溶解した純鉄（酸素含有量約0.02mass %以下）の窒素溶解量とほぼ一致しており、溶鉄の窒化に対しては雰囲気窒素が直接影響していることを示している。

### 3. 2. 2 $\text{NH}_3$ -Ar 系雰囲気

図3.2および3.3に、30vol %  $\text{NH}_3$ および70vol %  $\text{NH}_3$ -Ar 雰囲気中で作製した超微粒子の透過電子顕微鏡写真を示した。ここで、30vol %  $\text{NH}_3$ -Ar 雰囲気中で作製した超微粒子は、 $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Ar 系雰囲気中で作製した超微粒子と同様に、粒子が鎖状に連なった形態を示している。このように粒子が鎖状に連なる傾向は雰囲気  $\text{NH}_3$ 濃度の増大（>50 vol %  $\text{NH}_3$ ）とともに減少し、70vol %  $\text{NH}_3$ 雰囲気中で作製した超微粒子は、写真に見られるように、比較的分散した状態となることが観察された（後述するように、粒径および

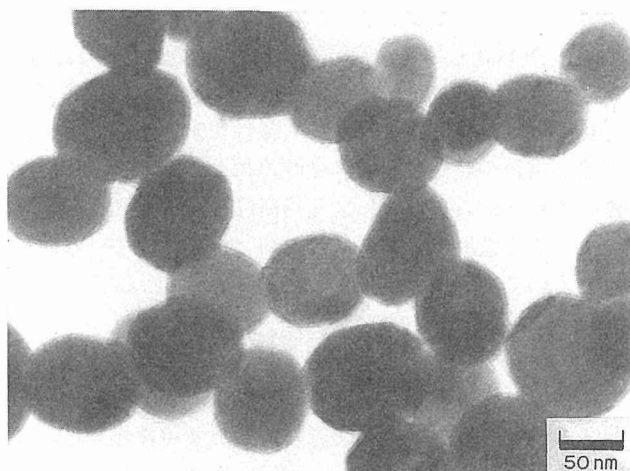


図3.3 70vol %  $\text{NH}_3$ -Ar 雰囲気中で作製した超微粒子の電子顕微鏡写真濃度の関係

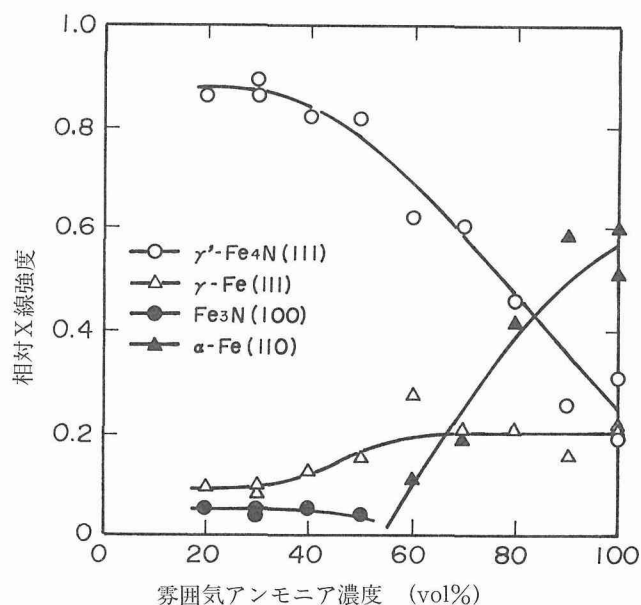


図3.4  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\gamma$ -Fe,  $\text{Fe}_3\text{N}$  および  $\alpha$ -Fe 相の相対 X 線強度と雰囲気アンモニア濃度の関係

非磁性体である  $\gamma$ -Fe 相の生成量が増大するためと考えられる）。X 線回折の結果、本系雰囲気中で得られた超微粒子には  $\alpha$ -Fe 相とともに、 $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  相および窒素オーステナイト相である  $\gamma$ -Fe 相の生成が認められ、 $\text{N}_2$ - $\text{H}_2$ -Ar 系雰囲気に比べて著しく窒化の進行をしていることが判明した。なお、雰囲気  $\text{NH}_3$ 濃度が50vol %以下では、わずかではあるが  $\text{Fe}_3\text{N}$  相の生成が認められた。図3.4には、上記各相の相対 X 線回折強度 [回折線： $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ (111),  $\text{Fe}_3\text{N}$ (100),  $\gamma$ -Fe(111),  $\alpha$ -Fe(110)] と雰囲気  $\text{NH}_3$ 濃度との関係を示した。これに見られるように、これら各相の生成量は雰囲気  $\text{NH}_3$ 濃度によって著しく異なり、雰囲気  $\text{NH}_3$ 濃度の低下とともに  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$  相の生成量が顕著に増加し、 $\alpha$ -Fe 相が減少する傾向を示している。とくに、雰囲気  $\text{NH}_3$ 濃度が



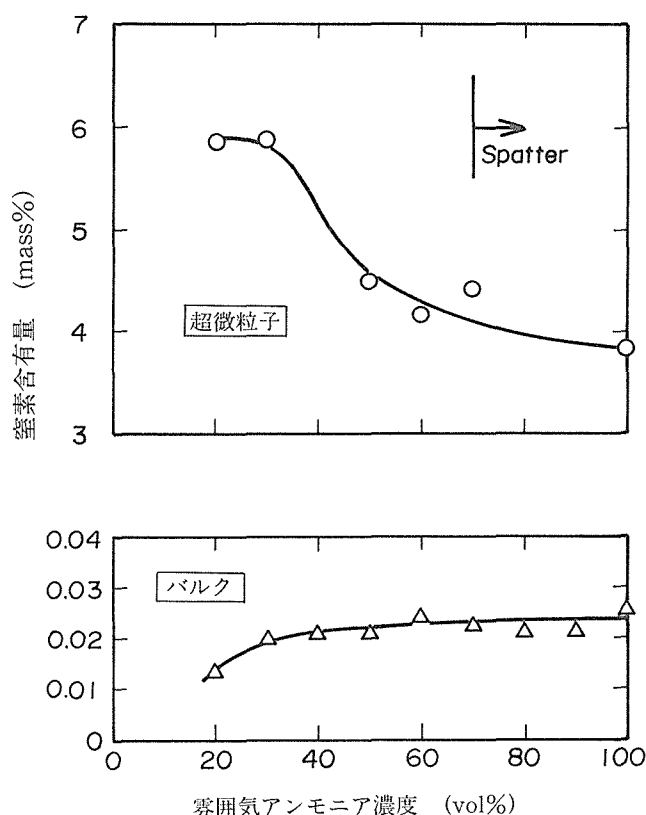


図3.5 超微粒子およびバルク試料の窒素含有量と雰囲気アンモニア濃度の関係

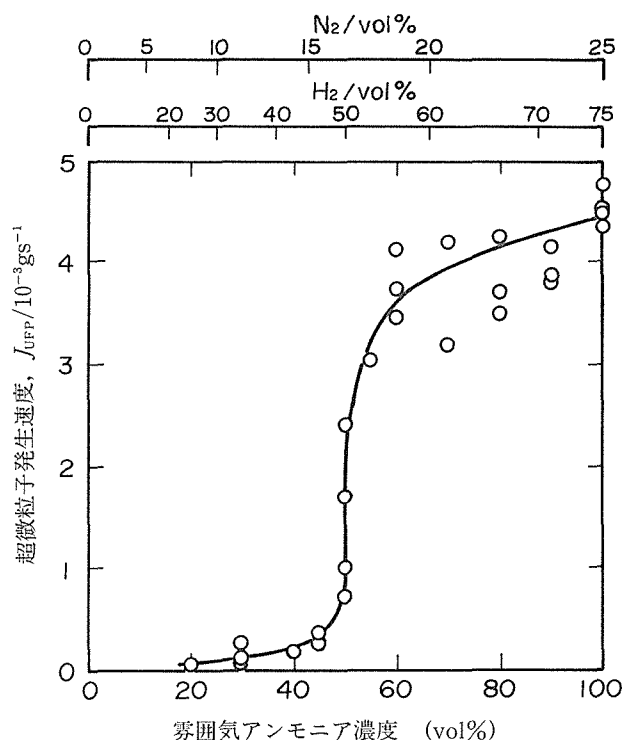


図3.6 超微粒子発生速度と雰囲気アンモニア濃度の関係

約50vol%以下では  $\alpha$ -Fe 相の生成が認められず、また、40 vol%以下では  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 相が主体の組成となっている。

本系雰囲気で作製した超微粒子の窒素含有量と雰囲気 NH<sub>3</sub>濃度との関係を図3.5に示した。同図より、NH<sub>3</sub>-Ar 系雰囲気中で作製した超微粒子の窒素含有量はいずれも約 4 mass %以上の値となっており、雰囲気中への NH<sub>3</sub>の添加が超微粒子の窒化率を著しく向上させる効果のあることがわかる。ここでとくに、雰囲気 NH<sub>3</sub>濃度が約30%以下で得られた超微粒子の窒素含有量は、Fe<sub>4</sub>N の化学量論的組成 (5.9mass%N) にほぼ等しい値となっており、これらの超微粒子が大略  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 単相に近いことを示している。一方、残留鉄試料の窒素含有量は、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 系雰囲気の場合とほぼ同程度の値となっており、両者におけるアークプラズマから溶鉄中への窒素溶解が大略同一の過程で進行していることを示している。

図3.6に、超微粒子発生速度と雰囲気 NH<sub>3</sub>濃度との関係を示した。また、同図の上部には、NH<sub>3</sub>がアーク中で完全に分解した際における雰囲気の窒素および水素濃度をそれらの分子換算で示した。なお、超微粒子発生速度は超微粒子捕集器に回収された超微粒子の質量を基に算出した。本系雰囲気における超微粒子発生速度は、雰囲気 NH<sub>3</sub>濃度の増大とともに増加するが約50vol% NH<sub>3</sub>を境に急激に増大 (60vol% NH<sub>3</sub>における発生速度は30vol% NH<sub>3</sub>の約 15~30倍に達する) し、以後100vol% NH<sub>3</sub>雰囲気まで緩やかに増加する傾向を示した。ここで、この超微粒子発生速度が急増する雰囲気 (50vol% NH<sub>3</sub>-Ar) における計算上の雰囲気水素濃度は50vol%となるが、この値は「水素プラズマ-金属」反応において鉄超微粒子の発生量が急増する雰囲気水素濃度とほぼ一致している。これらの結果ならびに残留純鉄試料の窒素含有量などからすると、本系雰囲気における超微粒子の発生に対し、アークプラズマ中で NH<sub>3</sub>の解離によって生成した水素が強く影響を及ぼしているものと推定される。

### 3. 3 窒化鉄超微粒子の生成過程

一般に、窒素および水素を含む雰囲気中で発生したアークプラズマ中あるいはその近傍には、化学的に活性な原子状窒素や NH<sub>2</sub>, NH 等の N-H 系ラジカルが生成すると考えられる。また、これらの活性種は、その標準生成自由エネルギー値からすると窒化鉄の生成に対して極めて高い活性度を有していることになる。しかしながら、N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 系雰囲気における実験結果からもわかるように、これらの化学種が本法における窒化鉄超微粒子の生成に対して必ずしも有効に作用していないものと推定された。この原因は、これらの化学種が鉄窒化物の分解温度を遙かに超えたアークプラズマ中あるいはその周辺の高温度領域においてのみ生成し、しかもそれらの化学種の生成が顕著となる温度領域 (> 3000K) においてもその生成量が極めて少ない (たとえば、1mol, 0.1MPa の NH<sub>3</sub>が熱解離した際に生成する NH<sub>2</sub>,

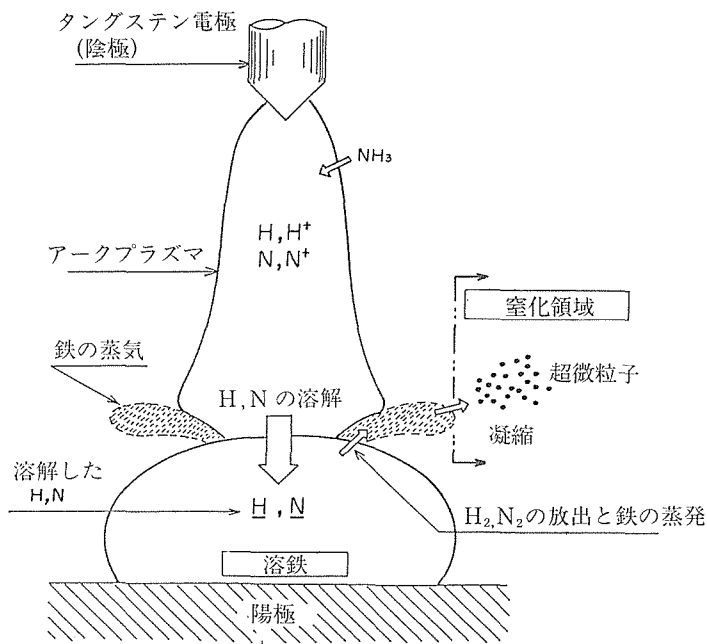


図3.7 窒化鉄超微粒子生成課程の模式図

NH および N の分圧は、1000K および 3000K においてそれぞれ  $\text{NH}_2: 5.73 \times 10^{-8} \text{Pa}$  および  $0.12 \text{Pa}$ ,  $\text{NH}: 9.25 \times 10^{-14} \text{Pa}$  および  $0.25 \text{Pa}$ ,  $\text{N}: 3.75 \times 10^{-17} \text{Pa}$  および  $0.67 \text{Pa}$ ) ことなどのために、発生した鉄蒸気あるいは鉄超微粒子との反応が鉄窒化物の生成まで進行しなかったためと考えられる。ここで、本実験において、 $\text{N}_2\text{-H}_2\text{-Ar}$  雰囲気中では窒化鉄超微粒子が生成せず、 $\text{NH}_3\text{-Ar}$  雰囲気においてのみ窒化鉄超微粒子の生成が認められたことよりすれば、主として  $\text{NH}_3$  と鉄蒸気あるいは鉄超微粒子との反応により窒化が進行しているものと考えられる。このことは、本法における窒化鉄超微粒子の生成は、アークプラズマ中あるいはその近傍の高温領域ではなく、図3.7の模式図に示したように、アークプラズマから若干離れた相対的に低温な領域、すなわち、鉄蒸気の冷却・凝縮過程（超微粒子形成過程）以降において進行するものと推定される。なお、この窒化過程には、溶鉄から発生した鉄蒸気が直接窒化された後凝縮して窒化鉄超微粒子を形成する場合と、鉄蒸気が凝縮して形成された鉄超微粒子が窒化される場合の両者が考えられる。本実験からは、いずれの過程が支配的であるか明らかではないが、鉄窒化物が熱的に不安定であることや、本法における金属蒸気の凝縮（超微粒子の形成）が蒸気発生領域の近傍（ $\leq 10 \text{mm}$ ）で生じることよりすれば、凝縮した鉄超微粒子が窒化されて窒化鉄超微粒子を形成した可能性が高いものと推定される。このことはまた、超微粒子発生速度が急増し、粒子径の増大が観察された約60vol%以上の高  $\text{NH}_3$  雰囲気中で得られた超微粒子中に  $\alpha\text{-Fe}$  相が残

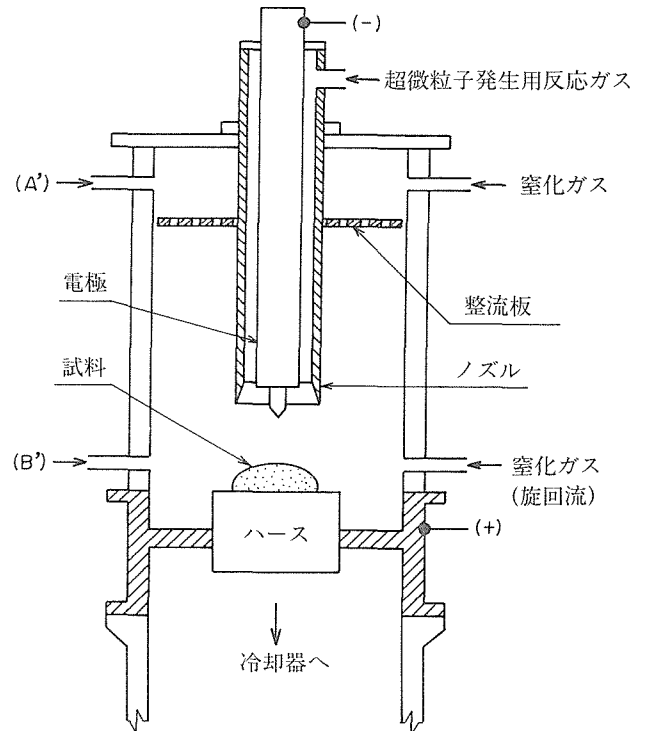


図3.8 新しく開発した窒化鉄超微粒子合成用の反応室

留した一因と考えられる。

### 3. 4 新しい窒化鉄超微粒子製造法の開発

本実験では、雰囲気  $\text{NH}_3$  濃度を約40vol%以下とすることにより  $\alpha\text{-Fe}$  相を含まない  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  相を主体とした超微粒子の得られることが見出された。しかしながら、図3.6に見られるように、この雰囲気条件における超微粒子の発生速度は  $2 \sim 3 \times 10^{-4} \text{g/s}$  程度と極めて少ない。また、本法では雰囲気  $\text{NH}_3$  濃度を増大させることにより超微粒子の発生速度そのものは増大するが、 $\gamma\text{-Fe}$  相の増加や  $\alpha\text{-Fe}$  相の生成、spattering 現象の生起などの問題を生じる。

前項の考察において、本法における超微粒子発生速度はアークプラズマ中の水素濃度に、また、spattering 現象はアークプラズマ中の窒素濃度にそれぞれ依存し、さらにまた、超微粒子の窒化過程はアークプラズマから若干離れた領域で進行する（図3.7参照）と推定された。したがって、アークプラズマ中への窒素の侵入を極力抑えつつ水素濃度を増大させて超微粒子発生速度を増加させるとともに、アークプラズマ周辺の窒化領域において窒化に効果的な  $\text{NH}_3$  濃度を増大させる、すなわち、鉄蒸気発生領域の雰囲気と窒化領域の雰囲気を独立に制御する方策を構築することにより、上述の諸問題を生じることなく窒化鉄超微粒子を効率よく合成し得るものと考えられる。

図3.8には、このような概念の基に開発した超微粒子製造装置における反応室の概略図を示した。この反応室上部の中央部には、放電用電極周囲に同心円状に超微粒子発生用反応ガスを供給するとともに、その気流による鉄蒸気のア

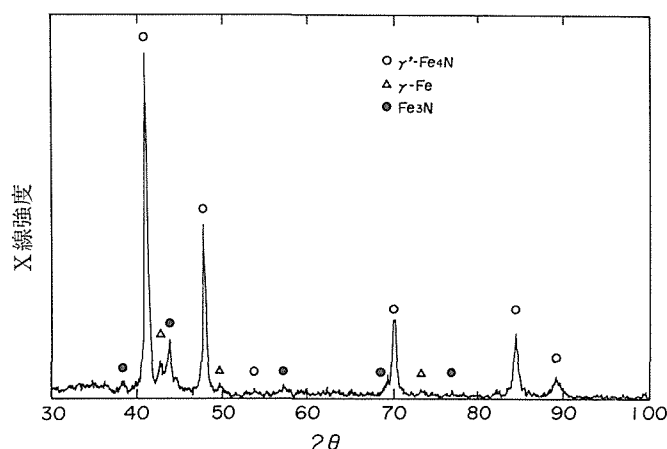


図3.9 新しく開発した反応室を用いて作製した窒化鉄超微粒子 X 線解析図形

ークプラズマ領域外への搬送と同領域への周辺ガスの混入防止を目的とした気流制御ノズルが設けられている。一方、窒化ガスは、反応室上部から多数の細孔を有する整流板を介して反応部へ導入されるとともに、反応室下部からも水冷銅ハース直上周囲に旋回流を形成し得るような角度で導入される。反応室をこのように構成することにより、超微粒子発生用ガスと窒化ガスの濃度、流量等をそれぞれ独立に制御することができ、それらの条件を選択することにより、超微粒子発生速度ならびに窒化率を向上させることが可能となるものと考えられる。一例として、超微粒子発生用反応ガスとして50vol%  $H_2$ -Ar を、窒化ガスとして100 vol%  $NH_3$  をそれぞれ使用し、電流150A、電圧40V の条件で作製した超微粒子の X 線解析図形を図3.9に示した。同図に見られるように、この方法で作製した超微粒子は、 $\alpha$ -Fe 相の存在が全く認められず、わずかに  $\gamma$ -Fe 相の存在は認められるものの、大略  $\gamma'$ - $Fe_4N$  単相に近い組成となっており、良好な窒化率を有していることがわかった。また、上述の作製条件における超微粒子発生速度は、 $1.0 \sim 1.8 \times 10^{-2} g/s$  程度に達し、著しく製造効率の増大することが判明した。なお、この超微粒子作製過程において、溶鉄からの spattering 現象は観察されなかった。

このように、超微粒子発生用反応ガスと窒化ガスを分離導入することにより、良好な窒化率を有する超微粒子が高効率で得られたことは、前項で記述した超微粒子の窒化モデル (図3.7) の妥当性を示すものと考えられる。また同時に、この方法が窒化鉄超微粒子ばかりではなく、他の窒化物超微粒子の合成にも適用可能であると考えられる。

#### 4 複合酸化物超微粒子の光触媒特性

近年における地球環境問題やエネルギー資源問題の台頭とともに、太陽エネルギーの化学的変換 (人工光合成) の一環として光触媒が注目されている。とくに、 $TiO_2$  や  $Ti$ -

Me-O 系複酸化物等に代表されるような半導体酸化物は光触媒機能を有する物質として研究が進められているが、その微粒子化によって触媒機能のより一層の向上も期待できる。そこで本研究では、超高温の反応場が比較的容易に得られ、かつ無電極放電である等の特徴を有する高周波プラズマを用い、上記  $Ti$ -Me-O 系複酸化物 (Me=Sr, Ba, Fe, Ni) 超微粒子の合成を試みるとともに、得られた超微粒子を水の光分解用触媒に適用し、その光触媒活性について検討した。

##### 4. 1 実験

本実験における高周波プラズマの発生には、出力20kW、発振周波数4MHz の高周波発振機を使用し、プラズマ作動ガスには Ar を使用した。超微粒子の合成は、キャリアガスによって搬送された原料粉体を RF プラズマトーチ上部よりプラズマ中へ噴出し、蒸発・凝縮させることにより行った。原料粉体には、それぞれ試薬級の  $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 、 $FeTiO_3$  および  $NiTiO_3$  粉 (粒径: -325mesh) を使用したが、Sr-Ti-O 系、Ba-Ti-O 系および Ni-Ti-O 系複酸化物については  $TiO_2$  と各金属の炭酸塩あるいは酸化物の混合粉からの合成も試みた (金属イオンの比率は1:1)。また、キャリアガスには主として Ar を使用し、比較のために  $O_2$  による送給も行った。得られた超微粒子の光触媒触媒機能の評価は、得られた超微粒子を5% NaOH 水溶液に懸濁させた後100W の人工太陽灯光を所定の時間照射し、水の分解によって発生する水素量によって行った。なお、反応は室温・20時間とし、生成ガスはガスクロマトグラフにより定量した。

##### 4. 2 結果

##### 4. 2. 1 超微粒子の合成

表4.1に、出発物質と反応ガスを種々組合せた際に得られる超微粒子の組成 (構造) と比表面積を示した。これに見られるように、Sr-Ti-O 系、Ba-Ti-O 系および Fe-Ti-O 系超微粒子は、いずれの条件で合成した場合にもそれぞれの複酸化物単相となることが判明した。一方、Ni-Ti-O 系では  $NiTiO_3$  粉あるいは  $TiO_2 + NiO$  混合粉のいずれを出発原料とした場合においても、 $NiTiO_3$  相とともに  $TiO_2$ 、 $NiO$  および Ni 相等の生成が認められた。この原因は主として  $NiO$  の分解温度 (2482K) が金属 Ni の凝縮温度 (沸点3113

表4.1 超微粒子の組織と比表面積

超微粒子	組成 (結晶系)	比表面積 ( $m^2/g$ )	平均粒径 (nm)
Sr-Ti-O 系	$SrTiO_3$ (Tetragonal)	4.47	170
Ba-Ti-O 系	$BaTiO_3$ (Tetragonal)	5.83	180
Fe-Ti-O 系	$FeTiO_3$ (Ilmenite)	2.11	600
Ni-Ti-O 系	$NiTiO_3 > TiO_2NiO > Ni$	7.67	170
Ti-O 系	$TiO_2$ (Rutile, Anatase)	4.94	290

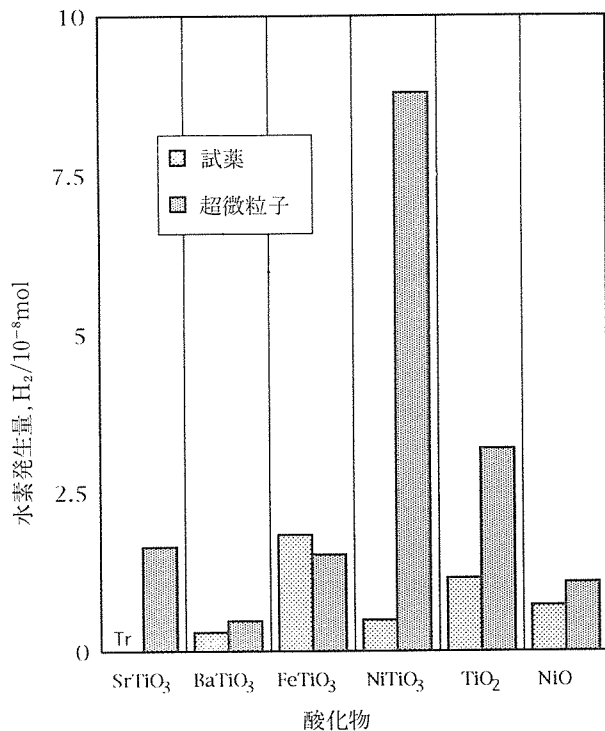


図4.1 超微粒子を触媒とした水の充分分解における水素発生量

K) より著しく低いと認められる。

#### 4. 2. 2 超微粒子の光触媒活性

図4.2に、本実験で合成した超微粒子を触媒として水の光分解を行った際における水素発生量をまとめて示した。なお、同図中には比較のために試薬による測定結果も併せて示した。これに見られるように、Fe-Ti-O系を除き、いずれの酸化物も超微粒子化によって光触媒活性が顕著に増大しており、とくに Ni-Ti-O系および Sr-Ti-O系においては10倍以上の活性増大が認められた。

### 5 結 言

本研究では、金属系超微粒子のハンドリング、貯蔵、輸送や品質管理などの観点から極めて重要な問題である発火現象について基礎的に検討を行った。その結果、昇温過程における金属超微粒子の発火は、昇温に伴う酸化速度の増大によるものではなく、昇温により粒子の表面酸化被膜が

破壊され、露出した金属新生面が直接酸化されることによって生じるものと推定された。

また、近年新しい磁性材料として注目されつつある鉄窒化物超微粒子の「活性プラズマ-金属」反応法による合成の可能性について検討し、高効率で窒化鉄超微粒子を合成する方法および装置の開発に成功した。さらに、複合超微粒子の特性評価の一環として高周波プラズマ CVD 法により合成した Me-Ti-O 系半導体超微粒子の光触媒特性について調査し、これらの酸化物半導体の大半は超微粒子化によって光触媒活性が増大することを確認した。

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 金属超微粒子の発火現象：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，目 義雄，金属学会，1994.10.
- 2) アークプラズマによる金属-セラミックス系複合超微粒子の合成：大野 悟，粉体工学会，1995.10.
- 3) アーク加熱による金属蒸発現象と超微粒子合成：大野 悟，鉄鋼協会シンポジウム，1995.11.
- 4) 高周波プラズマによる Ti-Me-O 系複酸化物超微粒子の合成とその光触媒作用：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，粉体粉末冶金協会，1995.11.

(誌上)

- 1) 「活性プラズマ-金属」反応法による窒化鉄超微粒子の合成：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，高木一徳，本庄俊夫，尾澤正也，金属学会誌59(1995)，408.
- 2) Fe, Ni, Co 超微粒子の発火に及ぼす粒径と昇温速度の影響：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，目 義雄，金属学会誌，60(1996)，318.

(特許)

- 1) ハロゲン化炭化水素分解方法：大野 悟，奥山秀男，特願平特許第2560233号.
- 2) 単相  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 超微粒子の製造方法：大野 悟，奥山秀男，本庄俊夫，高木一徳，尾澤正也，特願平05-190422号 (1994.7).
- 3) 単相  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 超微粒子の製造方法およびその装置：大野 悟，奥山秀男，本庄俊夫，高木一徳，尾澤正也，特願平06-132716号 (1995.6).

# 新材料機能探索のための基礎研究

基盤研究

反応制御研究部

平野敏幸, 今井基晴, 廻俊夫, 出村雅彦

平成 7 年度

## 要 約

新材料探索を目的として、金属間化合物アルミナイド系から  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、シリサイド系からアルカリ土類ダイシリサイド  $\text{BaSi}_2$  と  $\text{SrSi}_2$  をとりあげ、前者は化学量論組成単結晶の育成と機械的性質の測定、後者は高圧合成と電磁氣的性質の測定を行った。 $\text{Ni}_3\text{Al}$  については、変形応力が歪み速度非依存性から、転位の増殖律速による塑性変形機構を考察した。 $\text{BaSi}_2$  と  $\text{SrSi}_2$  については、温度-圧力相図をその場 X 線回折により決定し、高圧金属相が室温大気圧下で準安定に存在し、超伝導特性を示すことを明らかにした。

## 1 はじめに

既存材料にはない機能を有する新材料は常に求められる。金属系材料のなかで金属間化合物は合成が難しく、従って物性が未知なものが多く、新材料探索の良い対象と考えられる。特に Al, Si はほとんどの金属元素と多種の金属間化合物を作るので、周期律表に従って系統的な研究が可能であり、我々は合成と物性測定の研究を行ってきた<sup>1)</sup>。ここではアルミナイド系から  $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、シリサイド系からアルカリ土類ダイシリサイド  $\text{BaSi}_2$  と  $\text{SrSi}_2$  をとりあげ、前者は化学量論組成単結晶の育成と機械的性質の測定、後者は温度-圧力相図の決定、高圧合成と電磁氣的性質の測定を行った。

## 2 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 単結晶育成と機械的性質

### 2.1 緒 言

Ni 基超合金の強化相である  $\text{Ni}_3\text{Al}$  は、その強度が特異な逆温度依存性を示すことで知られている。すなわち、多くの金属では温度が上昇するにしたがって強度が低下するのに対して、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  では 100~800 P の温度領域において降伏応力が正の温度依存性を示す。これは高温構造材料として魅力的な性質であり、その塑性変形機構は多くの研究者によって調べられてきた。しかし、次に述べるように、化学量論組成の高品位単結晶の育成が困難なことに由来する問題が残されている。

最近、この温度領域における変形応力の歪み速度依存性が重要な論点となっている<sup>2-4)</sup>。当初、変形応力は歪み速度にほとんど依存しないとみなして、塑性変形機構が構築されたが<sup>5,6)</sup>、最近になって僅かながら正の依存性を持つ実験結果が報告され、見直しされるようになった<sup>7,8)</sup>。ここで問題になるのは、これらの実験で用いられた単結晶が非化学量論組成か、第 3 元素を含むという点である。 $\text{Ni}_3\text{Al}$  の機械的性質は、第 3 元素の添加や化学量論組成からのずれによ

って影響を受けることが知られている<sup>12,13)</sup>。つまり、これまでに測定されてきた歪み速度依存性に関しても、これらの因子が影響して真の性質が知られていない可能性がある。

化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の育成は、凝固温度直下に包晶反応 (液相 +  $\text{NiAl} \rightarrow \text{Ni}_3\text{Al}$ ) が存在するため、非常に困難である<sup>9-11)</sup>。これまでは、Ti 等といった第 3 元素を添加したり、Ni と Al の組成比を化学量論組成から Ni 側にずらすことで包晶反応を避け、単結晶試料が育成されてきた。我々は最近になって、第 3 元素の添加なしで化学量論組成単結晶を育成することに成功した。本研究では、この単結晶試料を用いて、逆温度依存性領域における変形応力の歪み速度依存性を調べることにした。

### 2.2 方 法

単結晶は、原料棒を浮融帯域溶融 (FZ) 法により 5mm/h の速さで一方向凝固することで得られた。原料棒の作製および FZ 法による結晶育成の詳細は、既に報告している通りである<sup>14)</sup>。我々は以前、本方法で柱状晶組織を持つ  $\text{Ni}_3\text{Al}$  を作製し、室温における延性が飛躍的に改善することを見出した<sup>15,16)</sup>。そのうち 5mm/h で育成したものの中から、引っ張り試験片が切り出せる大きさの単結晶を得ることが出来た。X 線背面反射ラウエスポットは円形であり、また、化学組成は Ni-24.8 at% Al であるので化学量論組成高品位単結晶と考えられる。

育成した単結晶から、放電加工機によってゲージ部 1x5 x10mm の板状引っ張り試験片を切りだし、機械研磨により鏡面に仕上げた。X 線背面反射ラウエ法によって引っ張り方向の結晶方位を調べた。

引っ張り試験は、インストロン型試験機を用いて室温から 500K の温度範囲で行った。室温においては大気中、室温より上の温度では  $10^{-4}\text{Pa}$  の真空雰囲気中で試験を行った。歪み速度依存性を調べる目的で、クロスヘッド速度を 0.5 mm/min から 0.05mm/min の間で繰り返し急変した。各クロスヘッド速度は、それぞれ  $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  および  $8.3 \times$

$10^{-6} \text{ s}^{-1}$ の初期歪み速度に対応する。なお、以上の歪み速度急変試験は、変形が定常状態に達していることを荷重-変位曲線から確認した後にいった。

## 2. 3 結 果

X線背面反射ラウエ法により得られた引っ張り軸方向の結晶方位は、図1に示したように  $[001]$  方向に近く、 $(111)$   $[101]$  すべりに対する Schmid 因子は0.45であった。変形後の試験片表面のすべり線観察からは、 $(111)$  面すべりが主に働いていることが確認された。

図2は、断面積一定を仮定し、 $(111)$   $[101]$  すべりのみが働いたとして、荷重-変位曲線から求めた分解せん断応力-せん断歪み曲線図である。図中の矢印は歪み速度急変試験を行ったところで、上向きの矢印は歪み速度を100倍に増加、下向きの矢印は100分の1に減少したことを示す。引っ張り試験開始後、応力は急速に増加し、bcc 金属に見られるような明瞭な降伏点現象を伴わず、なだらかに降伏した。その後、歪み量が増大するに従い変形応力は直線的に増加し、塑性変形の定常部と見なせる領域が現れた。

分解せん断応力および定常領域の直線の傾きから求めた加工硬化率の温度依存性を図3に示す。分解せん断応力は温度が上昇するにしたがって増加し、本試験温度範囲が逆温度依存性を示す領域であることが分かった。加工硬化率

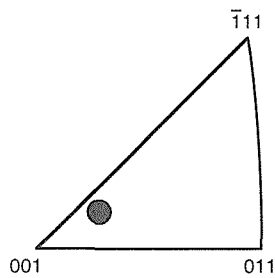


図1 引っ張り試験方向

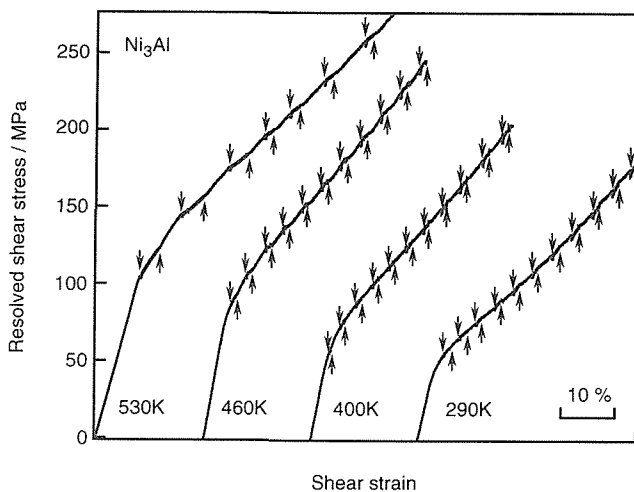


図2 各温度における分解せん断応力-歪み曲線図

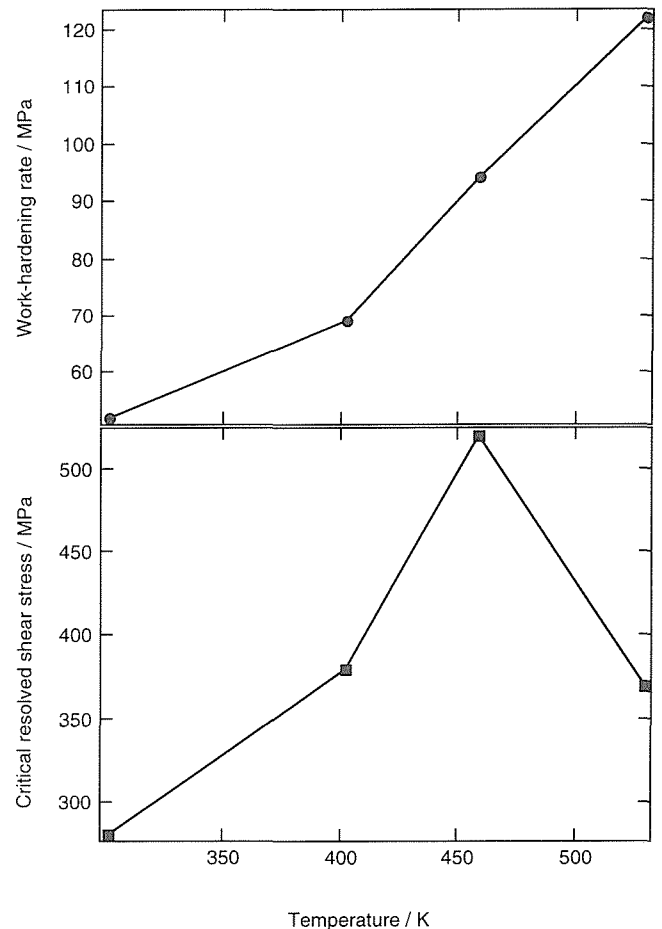


図3 臨界せん断応力及び加工硬化率の温度依存性

は460K までは温度の上昇と共に増加するが、460K 以上では減少した。以上の結果は、 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{X})$ <sup>17)</sup>および非化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$ <sup>18)</sup>の各単結晶でこれまで報告された結果とほぼ一致する。

図4は図2の一部を拡大し、歪み速度の変化に伴う応力の応答を各温度ごとに詳しく示したものである。室温の結果(図4(a))から見ていくことにする。歪み速度を減少させると、応力はそれに伴って減少する。しかし、その後増加に転じ、ついには歪み速度を急変する前の曲線から外挿した値まで戻った。そこからは、あたかも歪み速度が変化しなかったかのように、歪み速度急変前の応力-歪み曲線からの外挿線(図4(a)の点線)に添って加工硬化した。ここで、定常状態に達したと判断し、次の急変試験(クロスヘッド速度を100倍にする試験)を行った。歪み速度を速くすると、応力は急速に増大する。降伏後、僅かな応力減少を示し、次いで歪み速度急変前の定常状態に比べて小さな傾きで加工硬化し始めた。これは、変形応力が歪み速度急変前の曲線から外挿した値に戻り、定常状態に達するまで続いた。定常状態では、歪み速度を減少させたときと同様、応力は外挿線に添ってほぼ直線的に増大した。このように、

歪み速度を変化させた場合、変形応力は一時的に変化するものの、定常状態においては全く変わらないという結果となった。これは図2に示されているように、歪みのかなり広い範囲で何度も繰り返し得られた。そのため、歪み速度急変試験を行ったにもかかわらず、応力-歪み曲線図は1本のなめらかな曲線でほぼ表されている。これは、定常状態の変形応力が歪み速度に依存しないことを意味する。

歪み急変試験に対するこのような応力の応答の仕方は、図2および図4(b)に示すように、400Kでは、より顕著になる。歪み速度急変時の一時的な変形応力の変化量は大きくなり、また、より短期間で定常状態に戻っていく。しかし、400Kを越えると、応力の応答の様子に変化が見られた(図4(c), (d))。460K以上においても、400K以下と同様、歪み速度の変化に伴って応力は一時的に変化した後、歪み速度急変前の曲線から外挿した値へと戻っていく。しかし、その後応力は外挿線と異なる傾きで加工硬化し始めた。すなわち、460K以上では定常状態の加工硬化率は歪み速度に対し正の依存性を示した。

## 2. 4 考 察

### 2. 4. 1 定常状態における変形応力の歪み速度依存性

400K以下で得られた歪み速度急変試験の結果は、通常のbcc金属、fcc金属と大きく異なっている。図5は、武内によって報告されたbcc金属である $\alpha$ -Fe単結晶の歪み速度急変試験の結果<sup>19)</sup>である。歪み速度の変化に伴って、変形応力が二つの異なる定常値の間を遷移していることが分かる。つまり、 $\alpha$ -Fe単結晶の変形応力は歪み速度に強く依存

するので、歪み速度急変試験の結果は1本のなめらかな曲線とならず、楕形状になる。また、fcc金属であるCuにおいても、Feに比べるとわずかではあるが、変形応力の歪み速度依存性は明らかに存在し、同様の楕形状の応力-歪み曲線となる<sup>20)</sup>。変形応力のうち歪み速度に依存する成分は、転位をある適当な速さですべり運動させるのに必要な応力と考えられるので、これらの金属では変形応力が転位の平均移動速度に律速される成分をもっていると言える。

これに対し、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の定常状態における変形応力は、400K以下では歪み速度にほとんど依存しない結果となった。これは、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の変形応力が、転位の平均移動速度にほとんど律速されないということを意味する。それでは、何が $\text{Ni}_3\text{Al}$ の変形応力を律速していると考えられるであろうか。ここでは、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の変形応力が転位のすべり運動に必要な応力ではなく、可動転位の増殖に必要な応力で主に支配されると仮定して、結果を説明してみよう。

L12型の規則構造を持つ $\text{Ni}_3\text{Al}$ の塑性変形は、 $\{111\}$ 面上を $1/2 \langle 110 \rangle$ 規則格子部分転位がすべり運動することで進行する。この $1/2 \langle 110 \rangle$ 規則格子部分転位は、熱活性化過程により、 $\{111\}$ 面から逆位相境界エネルギーのより低い $\{001\}$ 面へと交差すべりする傾向にある。ところが、 $\{001\}$ 面上のすべり抵抗が大きいために、交差すべりした転位はすべり運動することが出来ない。これがKear-Wilsdorf機構による転位の不動化であり、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ の降伏応力が逆温度依存性を示す原因と考えられている<sup>17,21)</sup>。以上の機構を仮定すると、可動転位は温度に見合ったある一定の割合で必

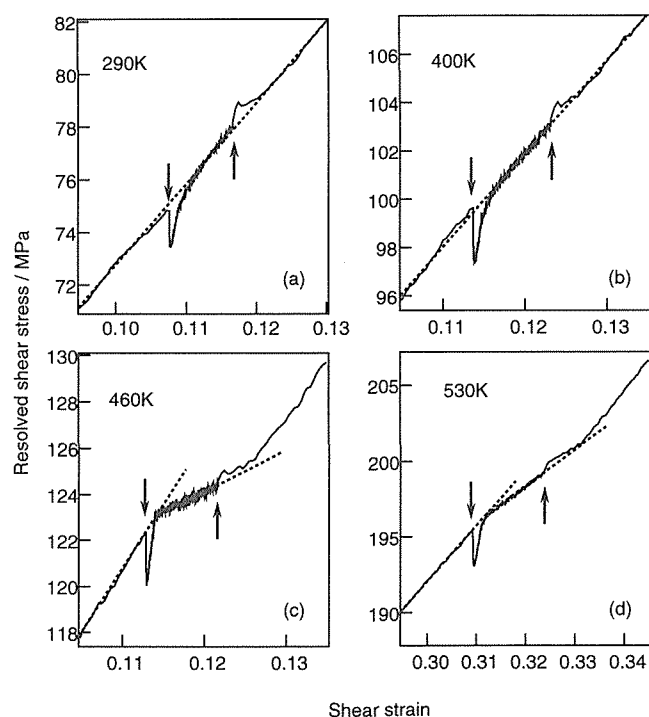


図4 歪み速度急変試験による各温度での変形応力の応答

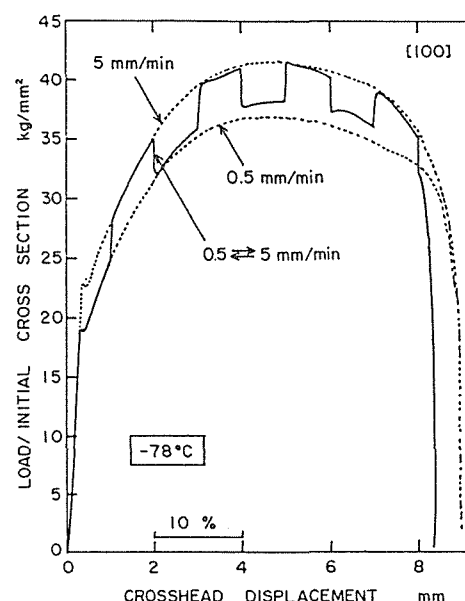


図5  $\alpha$ -Fe単結晶を歪み速度急変試験を繰り返し行いながら引っ張り変形した場合の応力-歪み曲線図。破線は一定歪み速度試験の結果を表す。各曲線に付した数字はクロスヘッド速度を示す。試験長は20mm。(武内<sup>19)</sup>による)

ず不動化されることになる。そのため、与えられた歪み速度のもとで塑性変形し続けるためには、不動化する分を補うように可動転位は増殖しなくてはならない。変形の定常状態とはこの場合、可動転位の不動化速度と増殖速度が釣り合っている状態と見なすことが出来る。Kear-Wilsdorf機構では、上述のように可動転位の不動化速度は転位の移動速度ではなく、温度や転位密度の関数と考えられる。また、増殖速度は転位に働く応力に依存すると考えられる。このように、転位の不動化及び増殖の両過程とも転位の移動速度に依存しないと考えると、定常状態の変形応力が歪み速度に依存しないと言う今回の結果を説明できることになる。

#### 2. 4. 2 歪み速度急変に伴う変形応力の一時的な変化

定常状態の変形応力は歪み速度に依存しないが、歪み速度急変試験に伴い、変形応力に一時的な変化が見られた。これも、2.4.1節で議論した転位の不動化・増殖機構を仮定すると説明できる。よく知られているように、歪み速度は、可動転位密度と平均移動速度の積に比例する。そのため歪み速度の変化は、可動転位の密度あるいは移動速度、またはその両方が変化することで補われなければならない。本実験結果のように定常状態の変形応力が歪み速度に依存する成分を持たない場合は、主に転位の密度で補償されると考えられる。例えば、歪み速度を増加した場合、これを補償するために可動転位密度は増加しなければならない。このため、定常状態の変形応力以外に余分な応力が必要となる。このようにして、歪み速度の増加に伴い、変形応力が一時的に増加すると考えられる。この増加分は、可動転位が十分増殖されるともはや必要ではなくなるため、変形応力は定常値へと戻っていく。歪み速度を減少させた場合の変形応力の応答についても同様に説明できる。すなわち、歪み速度の減少に伴って一時的に変形応力が減少するのは、余分な可動転位を減らさなければならないからである。

Lochet は最近、変形応力の逆温度依存性を velocity-type と exhaustion-type の二つの型に分けて議論している<sup>22)</sup>。この中で彼は、各々の機構から変形応力の歪み速度急変試験に対する応答を定性的に予想している。今回得られた結果は、加工硬化している点を除けば、exhaustion-type から予想されるものと類似していた。

#### 2. 4. 3 温度の影響

歪み速度の変化に伴って一時的に変形応力は変化するが、その後、歪み速度急変前の曲線から外挿した値まで戻るという現象は、各温度で観察された。ただし、温度が上昇するに伴い応力の変化量は増加し、また、より短時間で定常状態へと戻っていった。一方、定常領域の変形応力は、400 K 以下では歪み速度に依存しないが、460 K 上では歪み速度に依存する結果となった。具体的には、460 K 以上で定常状態の加工硬化率が歪み速度依存性を示した。さらに、この460 K を境として、加工硬化率の温度依存性が正から負

へと変化した。以上の結果は、460 K 以上で変形応力を支配している機構が変化し始めることを示唆している。その詳細を解明するのは今後の課題である。

#### 2. 4. 4 化学量論組成からのずれ及び第3元素添加の影響

図6 (a)は、Thornton らによって報告された、第3元素の添加していない化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  多結晶における歪み速度急変試験の結果である<sup>9)</sup>。このように、我々の結果と同様な応力変化を見出している。ただし、示されているのは模式的な応力-歪み曲線図であり、また、これについて特に議論はされていない。図6 (b)に、Ezz と Hirsch が報告した  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Hf})\text{B}$  単結晶における歪み速度急変試験の

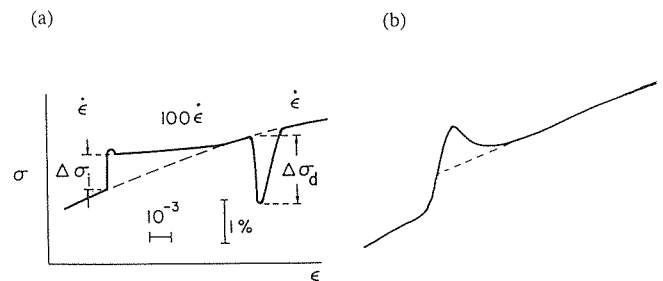


図6  $\text{Ni}_3\text{Al}$  における歪み速度急変試験に対する変形応力の応答を模式的に示したもの。(a)は化学量論組成2元素  $\text{Ni}_3\text{Al}$  多結晶における結果 (Thornton<sup>9)</sup>による)。(b)は  $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Hf})\text{B}$  単結晶における結果 (Ezz&Hirsch<sup>8)</sup>による)。

結果を模式的に示す<sup>8)</sup>。このように、歪み速度の増加に伴って応力は増加し、その後、減少する。しかし、Thornton らや我々の結果とは異なり、定常状態に至っても変形応力は完全にはもとの曲線からの外挿線上には戻らない。これは、定常部の変形応力がわずかではあっても歪み速度に依存することを意味する。以上の比較から、定常状態の変形応力が歪み速度に依存しないのは、第3元素の添加されない化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の400 K 以下での特徴であると考えることが出来る。第3元素が添加されたり化学量論組成からずれると、Ezz と Hirsch が観察したように変形応力の歪み速度依存性が現れ始めるのであろう。特に Hf や B といった第3元素は、 $\text{Ni}_3\text{Al}$  においてかなり有効な強化元素であることが知られている<sup>12,23)</sup>。これらの元素が可動転位のすべり運動を阻害する点状障害として働き、すべり運動に対する抵抗を高め、結果として変形応力が歪み速度に依存するようになることは十分考えられることである。

#### 2. 5 小 括

第3元素の添加されない化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶を育成し、強度が逆温度依存性を示す温度領域で、変形応力に及ぼす歪み速度の影響を調べ、次の結果を得た。

(1) 400 K 以下では、歪み速度急変に伴って一時的に変形応力は変化するが、定常状態においては歪み速度に依存



しない。これは、第3元素の添加されない化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  の性質であると考えられる。

(2) 460K 以上では、歪み速度急変後の変形応力の一時的な応答は400K 以下と似ているものの、定常領域における加工硬化率は歪み速度に依存した。

このような性質は他の金属材料には見られない性質であり、化学量論組成の高品位単結晶を用いることによって始めて明らかになった。

### 3 アルカリ土類ダイシリサイドの高圧合成と電磁気的性質

#### 3.1 緒言

シリコンと金属の化合物であるシリサイドは半導体から金属まで存在し、その中には興味深い電氣的性質を示すものが多い。例えば、遷移金属シリサイドの  $\text{V}_3\text{Si}$  は超伝導性を示す金属材料として、また  $\text{FeSi}_2$  は大きな熱電能を持つ半導体材料として注目されている。遷移金属シリサイドの多くは、原子の回りに球対称の電荷分布を持ち、半導体シリコンに見られるような共有結合的な電荷分布は持たない。それに対してアルカリ土類金属シリサイドの  $\text{CaSi}_2$  は Ca 原子周辺では球対称の電荷分布を持つが、Si-Si 原子間で共有結合的な電子分布を持つ。この様に異種の電荷分布を合わせ持つアルカリ土類金属シリサイドは変わった物性を示すことが期待される。この様な理由により我々はこれまで、アルカリ土類金属シリサイドの一つである  $\text{BaSi}_2$  について研究を行ってきた。本研究では  $\text{BaSi}_2$  の従来知られていない相の合成とその電気測定、同じアルカリ土類金属シリサイド  $\text{SrSi}_2$  の高温高圧下での構造相転移について述べる。

#### 3.2 $\text{BaSi}_2$ -IV

##### 3.2.1 緒言

$\text{BaSi}_2$  には斜方晶、立方晶、の3つの構造が従来知られている<sup>24-27)</sup>。これらはそれぞれ特徴的な Si 原子の配列を持っている。斜方晶  $\text{BaSi}_2$  では4つの Si 原子が四面体を作り、それぞれの Si 四面体は Ba 原子によって分離されている。また立方晶  $\text{BaSi}_2$  では Si 原子が三次元的なネットワークを作っている。三方晶  $\text{BaSi}_2$  では Si 原子は擬二次元的な六員環を作っている。我々はこの原子配列の大きな違いに着目し、これら3つ相を高温高圧下で合成し、それらの電氣的性質を調べてきた<sup>26-29)</sup>。その結果、斜方晶、立方晶  $\text{BaSi}_2$  は n 型半導体であるのに対し、三方晶  $\text{BaSi}_2$  は超伝導を示すホール金属であることを見出した。この過程で、0~7.1GPa, 300~1300K の圧力温度範囲でその場 X 線回折実験を行った結果、前述の3相とは違う相へ転移するらしいことがわかった。

本研究では、高温高圧下での X 線回折を行い  $\text{BaSi}_2$  の4番目の相、 $\text{BaSi}_2$ -IV が存在することを確認、電氣的性質を調べた。

##### 3.2.2 方法

高温高圧下での X 線回折は高エネルギー物理学研究所の蓄積リングに設置されている多面体アンビル高圧発生装置 MAX80 を用いて、0~7.1GPa, 300~1300K の圧力温度範囲で行った<sup>30,31)</sup>。X 線回折パターンはシンクロトロン放射光を光源とし、半導体計数管を用いてエネルギー分散法で測定した。粉末状の出発物質、斜方晶  $\text{BaSi}_2$  を六方晶 BN 製カプセルに入れ、グラファイトチューブヒーターで加熱した。温度はクロメル-アルメル熱電対を使って測定し、圧力は NaCl 圧力マーカーの格子定数から求めた<sup>32)</sup>。

高圧合成にはある程度の試料の量が必要となるのでベルト型高圧発生装置を使用した<sup>33)</sup>。これは後述するように、 $\text{BaSi}_2$ -IV も三方晶  $\text{BaSi}_2$  と同様に常温大気圧にクエンチできるからである。出発物質、試料カプセルは高圧高温下での X 線回折実験と場合と同じである。 $\text{BaSi}_2$ -IV は、斜方晶  $\text{BaSi}_2$  を室温で5.5GPa まで加圧、圧力を維持したまま、1273K まで加熱し120分保持した後、室温まで冷却、大気圧まで減圧することで合成した。合成した試料の構造は X 線回折により確かめた。電気抵抗は van de Pauw 法で2~290 K の温度範囲で測定した<sup>34)</sup>。

##### 3.2.3 結果および考察

図7に5.2GPa で加熱したときの X 線回折パターンを示す。673K で斜方晶→三方晶相転移が、また873K で三方晶→立方晶転移が起こる。更に試料を1073K 以上に加熱すると、前述の3相とは異なる相が現れる。以下でこの新しい相を  $\text{BaSi}_2$ -IV と呼ぶ。

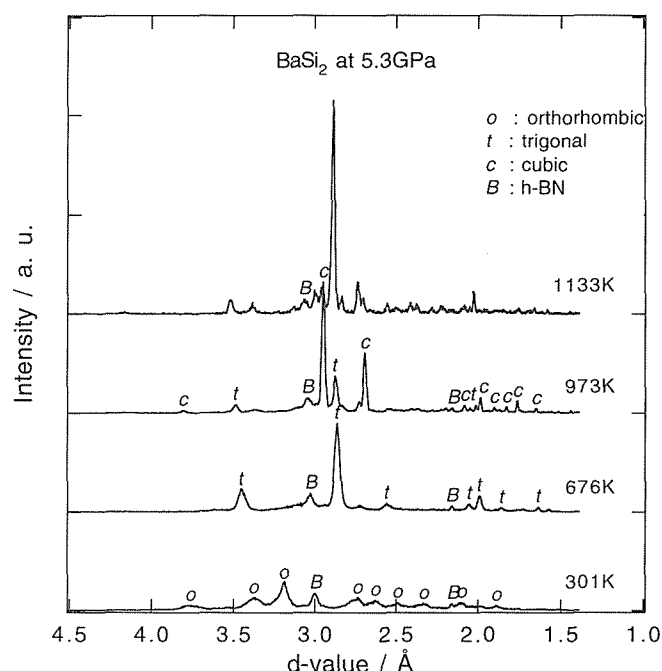


図7  $\text{BaSi}_2$  を5.2GPa で加熱したときの X 線回折パターン。

図8に高温高压下でのX線回折によって決定した  $\text{BaSi}_2$  の圧力-温度相図を示す。6GPa以下の一定圧力下で加熱すると、相転移は斜方晶→三方晶→立方晶→ $\text{BaSi}_2$ -IVの順に起こる。また、それ以上の圧力では斜方晶→三方晶  $\text{BaSi}_2$ -IVの順に相転移が起こる。この相図に基づき  $\text{BaSi}_2$ -IVの合成条件をそれぞれ5.5GPa, 1273Kと決定した。

図9に合成した  $\text{BaSi}_2$ のX線回折パターンを斜方晶、三方晶、立方晶  $\text{BaSi}_2$ と比較して示す。 $\text{BaSi}_2$ -IVの回折パタ

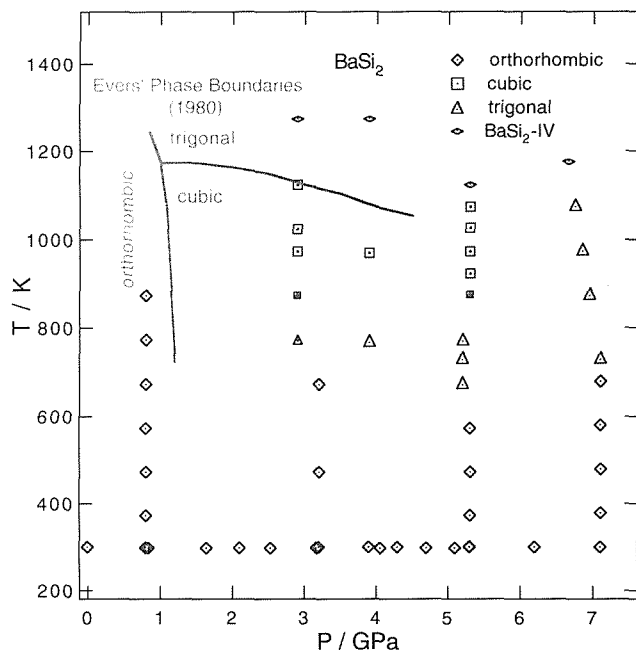


図8  $\text{BaSi}_2$ の圧力-温度相図。

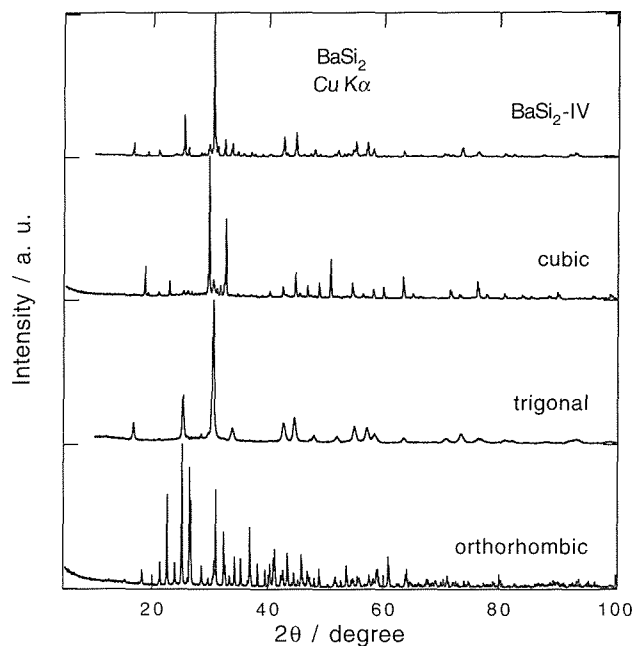


図9 合成した試料のX線回折パターン。

ーンは斜方晶、立方晶  $\text{BaSi}_2$ とは明らかに異なる。 $\text{BaSi}_2$ -IVの強い強度を持つ回折線の位置は、三方晶  $\text{BaSi}_2$ と大体一致しており、両者の回折パターンは似ている。しかしながら、 $\text{BaSi}_2$ -IVは他にも弱い強度を持つ回折線も持っており、この点で三方晶  $\text{BaSi}_2$ の回折パターンとは異なる。

図10に  $\text{BaSi}_2$ -IVの電気抵抗率  $\rho$ の温度依存性を斜方晶、立方晶、三方晶  $\text{BaSi}_2$ のそれと共に示す。 $\text{BaSi}_2$ -IVは立方晶  $\text{BaSi}_2$ と三方晶  $\text{BaSi}_2$ の中間の値を示す。室温付近での  $\rho$ の値は斜方晶の約  $10^{-4}$ 倍、三方晶  $\text{BaSi}_2$ の約5倍程度である。また、三方晶  $\text{BaSi}_2$ と同様に、 $\text{BaSi}_2$ -IVの  $\rho$ は温度の上昇とともに増加する。これらのことから  $\text{BaSi}_2$ -IVは金属であることがわかる。

図11に  $\text{BaSi}_2$ -IVの低温における電気抵抗率  $\rho$ の温度依存性を示す。 $\rho$ に対してMatthiessen則<sup>35)</sup>が成立しており、

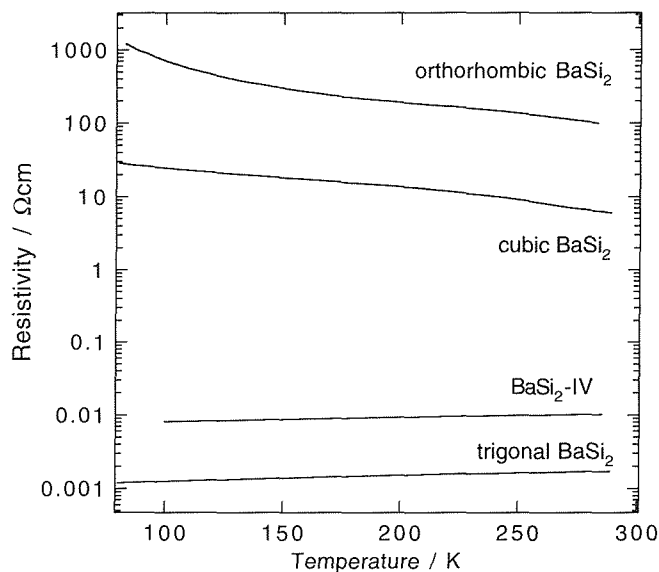


図10 斜方晶、立方晶、三方晶  $\text{BaSi}_2$ および  $\text{BaSi}_2$ -IVの電気抵抗率の温度変化。

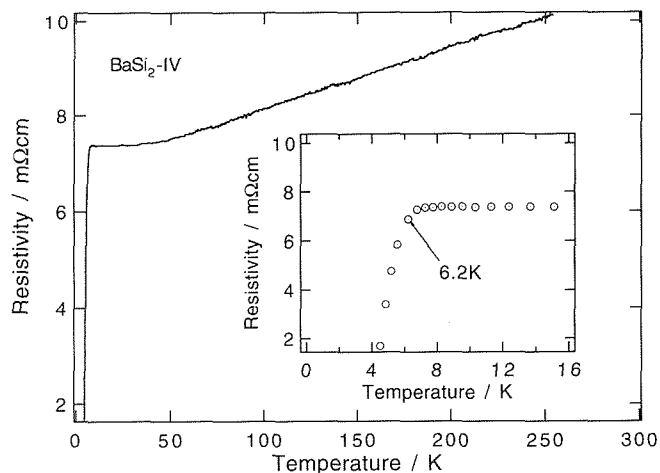


図11  $\text{BaSi}_2$ -IVの電気抵抗率の温度変化。電気抵抗率は6.2Kから急激に減少する。

$\rho$  の温度変化は残留抵抗と温度依存項との和で解釈できる。残留抵抗は約  $7\text{m}\Omega\text{cm}$  と大きく、試料が欠陥を多く含んでいることを示唆している。表 1 に  $\text{BaSi}_2\text{-IV}$  の  $\rho$  と三方晶  $\text{BaSi}_2$  の  $\rho$  とを比較する。 $\text{BaSi}_2\text{-IV}$  の残留抵抗は三方晶  $\text{BaSi}_2$  のそれに比べて約 7 倍大きく、その結果、残留抵抗比が僅かに小さくなっている。抵抗率の温度係数は  $\text{BaSi}_2\text{-IV}$  の方が 5 倍大きい。また、挿入図に示すように試料温度を下げていくと、三方晶  $\text{BaSi}_2$  と同様、 $\rho$  は  $6.2\text{K}$  以下で急激に減少する。これはこの相が超伝導相であることを示唆している。今後、 $\text{BaSi}_2\text{-IV}$  が超伝導体であることを確認するために、直流磁化率の測定を行いマイスナー効果を示すかどうか調べる予定である。

表 1  $\text{BaSi}_2\text{-IV}$ 、三方晶  $\text{BaSi}_2$  の電気抵抗率の比較。

試料	電気抵抗率 ( $\text{m}\Omega\text{cm}$ )		残留抵抗比 $\rho(273\text{K})/\rho(8\text{K})$	温度係数 $\Delta\rho/\Delta T$ ( $\mu\Omega\text{cm}/\text{K}$ )
	8K	273K		
$\text{BaSi}_2\text{-IV}$	7.38	10.34	1.4	11.1
三方晶 $\text{BaSi}_2$	1.10	1.71	1.6	2.3

### 3. 2. 4 小 括

$\text{BaSi}_2\text{-IV}$  が高温高压相であることを確認した。この相の電気抵抗を測定し、金属であることがわかった。また、 $\text{BaSi}_2\text{-IV}$  の電気抵抗は  $6.2\text{K}$  以下で急激に減し、超伝導体である可能性を見いだした。

### 3. 3 $\text{SrSi}_2$

#### 3. 3. 1 緒 言

アルカリ土類金属シリサイドの一つである  $\text{SrSi}_2$  の大気圧室温における安定相は立方晶相であり、立方晶  $\text{BaSi}_2$  と同じ構造を持つ金属である<sup>36-38)</sup>(図12(a))。  $\text{SrSi}_2$  も  $\text{BaSi}_2$  と同様、大気圧室温で準安定相があり、図12(b)に示す正方晶構造を持つことが知られている<sup>39-41)</sup>。正方晶  $\text{SrSi}_2$  は、立方晶  $\text{SrSi}_2$  を高压高温下で保持した後、室温まで冷却し、大気圧まで減圧するクエンチによって合成できることがわっている。しかしながら、 $\text{BaSi}_2$  と同様、高压高温下その場で結晶構造を決定したわけではなく、この相が高温高压下で安定に存在する相なのか、どのような相転移を経て合成されるか、わかっていない。そこで高压高温下での X 線回折実験を試みた。

#### 3. 3. 2 方 法

高压高温下では高エネルギー物理学研究所の蓄積リングに設置されている多面体アンビル高压発生装置 MAX80 を用いて、 $0\sim 5.1\text{GPa}$ 、 $300\sim 977\text{K}$  の圧力温度範囲で行った。詳細は 2. 2 と同じである。

#### 3. 3. 3 結果および考察

図13に室温で  $5.1\text{GPa}$  まで加圧したときの X 線回折パタ

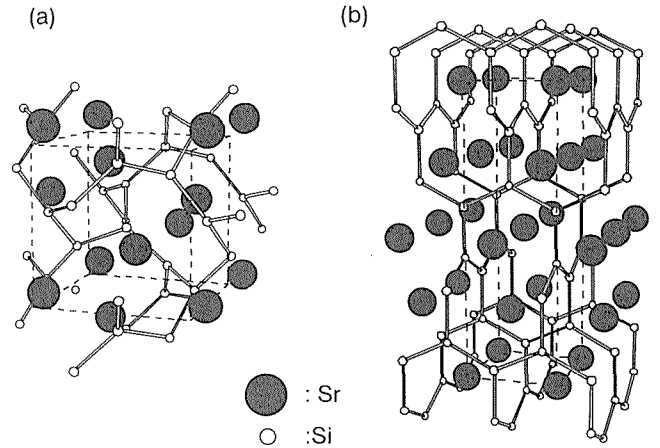


図12  $\text{SrSi}_2$  の構造。(a)立方晶、(c)正方晶。破線は単位胞を示す。

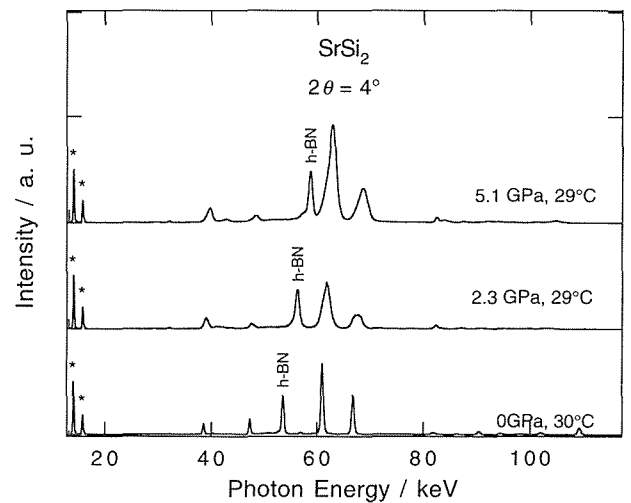


図13  $\text{SrSi}_2$  を室温で加圧したときの X 線回折パターン。“\*” は Sr の特性線を示す。

ーンを示す。室温で加圧していくと、回折線の位置が低  $d$  値側にずれ、回折線の幅が広がる。このことは加圧により、 $\text{SrSi}_2$  が不均一に歪んでいることを示す。 $5.1\text{GPa}$  まで加圧しても立方晶  $\text{SrSi}_2$  からの相転移は起きなかった。

図14に圧力を  $5.1\text{GPa}$  に保って加熱したときの、X 線回折パターンを示す。高压装置にかかる負荷を一定にして加熱したが、実際は図に示すように試料の圧力は温度の増加とともに減少してしまった。室温では立方晶構造の  $\text{SrSi}_2$  は加熱していくと、回折線の幅が狭くなり、 $823\text{K}$  で相転移を起こす。新しく現れた回折線は正方晶として指数付けが出来る。この構造は、従来、クエンチ実験で合成されている正方晶  $\text{SrSi}_2$  (図12(b)) と同じ構造である。この結果から、正方晶相は  $\text{SrSi}_2$  の高压相であり、また、構造を変えずに室温大気圧までクエンチされることがわかった。加熱は  $977\text{K}$  まで行ったが、他の相転移は観測されなかった。

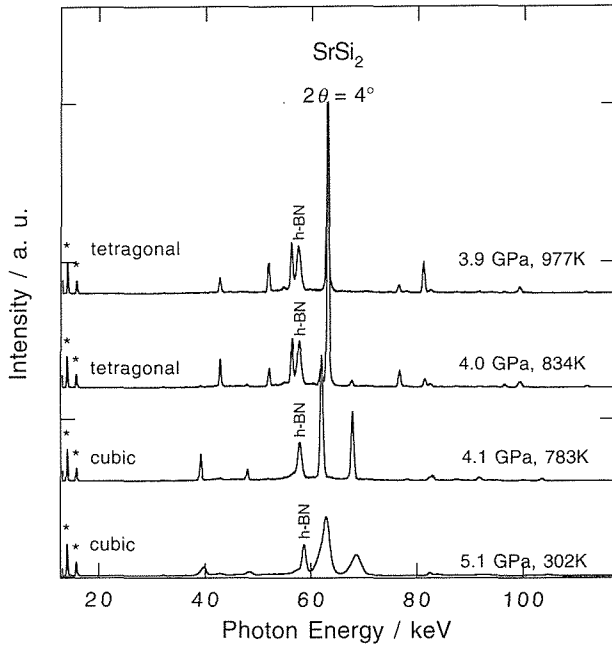


図14 SrSi<sub>2</sub>を高圧下で加熱したときのX線回折パターン。  
“\*”はSrの特性線を示す。

図15に圧力4.0GPaで、830±10Kに保持したときのX線回折パターンの時間変化を、同じ圧力、783K、300秒のときの回折パターンとともに示す。温度を783Kと830Kの間で立方晶—正方晶転移が始まる。300秒経過すると正方晶相の最大強度を持つ回折線の強度が立方晶相のそれよりも強くなり、600秒経過すると立方晶相の回折線は僅かに見える程度

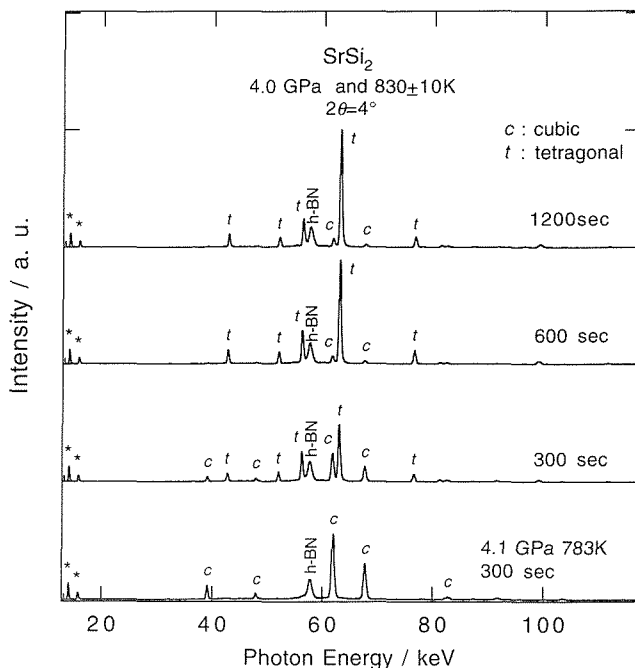


図15 SrSi<sub>2</sub>の4.0GPa、830±10KでのX線回折パターン。  
“\*”はSrの特性線を示す。

にまで減少する。この様に相転移は約600秒で終了するが、この時間はBaSi<sub>2</sub>が相転移する際に必要な時間(約1500秒)に比べて早い。

図16(a)に室温で加圧中のモル体積の変化を、(b)に高圧下、加熱時のモル体積の変化を示す。先に述べたように、加熱とともに圧力は減少してしまったので、図16(b)には4.0±0.2GPaでのデータのみをプロットしてある。室温で5.1GPaまで加圧したとき、体積は7.9%縮む。これから体積弾性率を見積もると、約65GPaとなる。これは斜方晶BaSi<sub>2</sub>の40GPaよりも大きく、立方晶SrSi<sub>2</sub>の方がより固いことを示す。加熱をしていくと、熱膨張により体積は増加する。立方晶—正方晶転移のとき、体積は2%減少し、比較的小さい体積変化である。この様に小さな体積変化は金属—金属転移でよく見られる。このことは立方晶、正方晶SrSi<sub>2</sub>が金属であることと一致する<sup>38,42)</sup>。

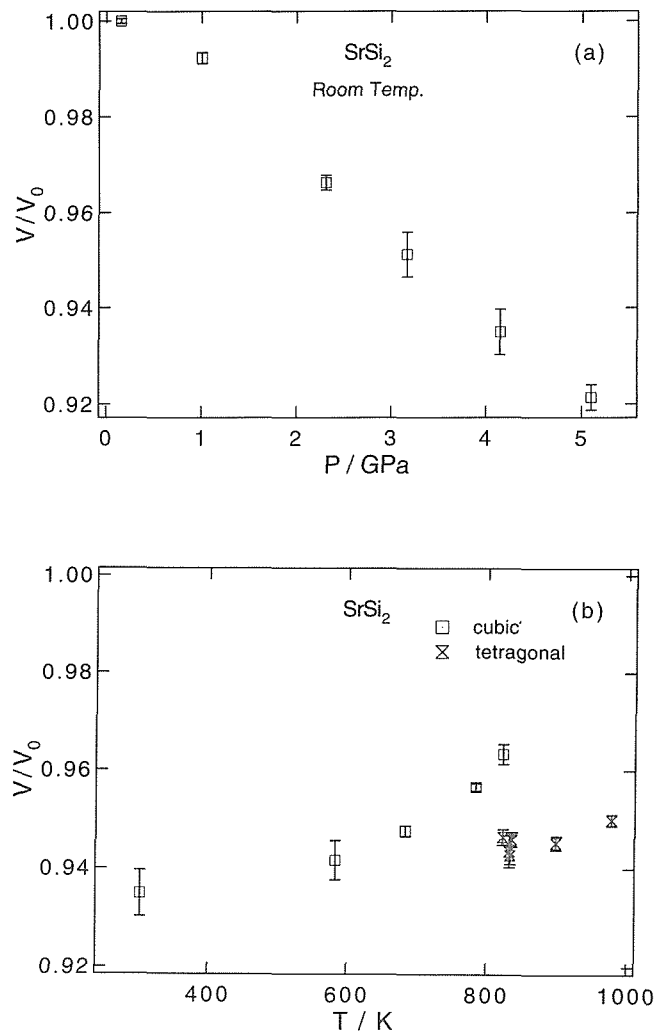


図16 SrSi<sub>2</sub>の (a)室温での加圧したときの体積変化、(b) 4.0±0.2GPaで加熱したときの体積変化。縦軸は大気圧室温の体積で規格化してある。

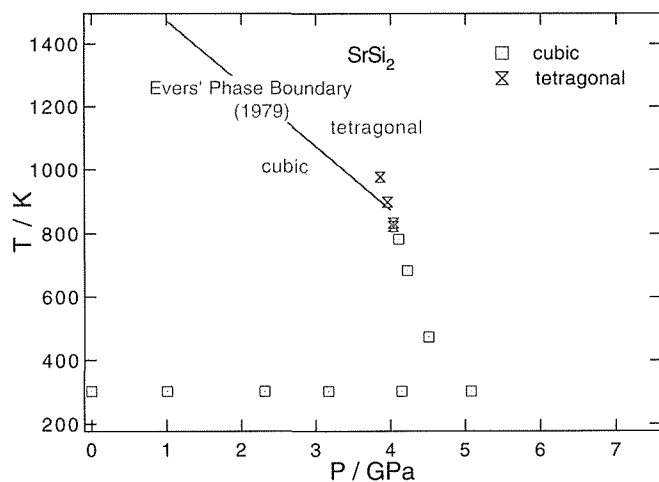


図17 SrSi<sub>2</sub>の圧力-温度相図。

図17に今回、得られた結果をクエンチ実験で決めたSrSi<sub>2</sub>の圧力-温度相図中に示す。今回の結果はEvers等がクエンチ試料を使った決めた相図(41)とほぼ一致する。

### 3. 3. 4 小 括

SrSi<sub>2</sub>の高压高温下での構造相転移をその場X線回折実験で調べた。立方晶SrSi<sub>2</sub>は高压高温下で直接、正方晶SrSi<sub>2</sub>に相転移することが明らかになった。また、従来知られていた正方晶SrSi<sub>2</sub>はこの高压高温相がクエンチされたものであることがわかった。

## 4 結 言

Ni<sub>3</sub>Alについては化学量論組成の高品位単結晶、BaSi<sub>2</sub>とSrSi<sub>2</sub>については高压相を、いずれも初めて育成・合成することができた。前者については塑性変形機構の解明に重要なデータが、後者については準安定高压金属相の超伝導特性が得られた。新材料探索にとって欠かせない物質合成がこの結果をもたらしたものであり、さらに広範かつ詳細な研究を行う予定である。

## 参 考 文 献

- 1) 平野他12名：金属材料技術研究所研究報告集15, 平成6年, p.15.
- 2) V. Vitek and Y. Sodani : Scr. Metall. Mater., 25 (1991), 939 .
- 3) P. B. Hirsch : Scr. Metall. Mater., 25 (1991), 1725.
- 4) M. J. Mills and D. C. Chrzan : Acta Metall. Mater., 40 (1992), 3051.
- 5) S. Takeuchi and E. Kuramoto : Acta Metall., 21 (1973), 41.
- 6) Y. Umakoshi, D. P. Pope and V. Vitek : Acta Metall., 32 (1984), 449.
- 7) P. Spaig, J. Bonneville and J. L. Martin : Mater. Sci. Eng., A167 (1993), 73.

- 8) S. S. Ezz and P. B. Hirsch : Phi. Mag. A, 69 (1994), 105.
- 9) P. H. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston : Metall. Trans., 1 (1970), 2.
- 10) R. A. Mulford and D. P. Pope : Acta Metall., 21 (1973), 1375.
- 11) T. Hirano and T. Mawari : Acta Metall. Mater., 41 (1993), 1783.
- 12) Y. Mishima, S. Ochiai, N. Hamano, M. Yodogawa and T. Suzuki : Trans. Japan Inst. Metals, 27(1986), 649.
- 13) O. Noguchi, Y. Oya and T. Suzuki : Metall. Trans., 12A (1981), 1647.
- 14) T. Hirano : Acta Metall. Mater., 38 (1990), 2667.
- 15) T. Hirano : Scr. Metall. Mater., 25 (1991), 1747.
- 16) T. Mawari and T. Hirano : Intermetallics, 3 (1995), 23.
- 17) D. P. Pope and S. S. Ezz : Inter. Metals Review, 29 (1984), 136.
- 18) F.E. Heredia and D. P. Pope : Acta Metall. Mater., 39 (1991), 2027.
- 19) T. Takeuchi : Japan J. Appl. Phys., 11 (1972), 170.
- 20) Z. S. Basinski : Phil. Mag., 4 (1959), 393.
- 21) M. Yamaguchi and Y. Umakoshi : Progress in Mater. Sci., 34 (1990), 1.
- 22) F. Louchet : Phil. Mag. A, 72 (1995), 905.
- 23) N. Masahashi, T. Takasugi and O. Izumi: Acta metall., 36 (1988), 1823.
- 24) Schafer, H., Janzon, K.H. and Weiss, A.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2 (1963), 393.
- 25) Evers, J., Oehlinger, G. and Weiss, A.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 17 (1978), 538.
- 26) Evers, J., Oehlinger, G. and Weiss, A.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 16 (1977), 659.
- 27) Evers, J., J.: Solid State Chem., 32 (1980), 77.
- 28) M. and Hirano, T.: J. Alloys and Compounds, 224 (1995), 111.
- 29) Imai, M., Hirata, K. and Hirano, T.: Physica, C245 (1995), 12
- 30) Shimomura, O.: Physica, 139&140B (1986), 292.
- 31) Kikegawa, T., Shimomura, O., Iwasaki, H., Sato, S., Mikuni, A., Iida, A. and Kamiya, N.: Rev. Sci. Instrum., 60 (1989), 1527.
- 32) Decker, D. L., J.: Appl. Phys., 42 (1971), 3239.
- 33) 山岡信夫, 赤石實, 神田久夫, 大沢俊一, 谷口尚, 清 晴彦, 福永脩：圧力技術, 30 (1992), 249.
- 34) van der Pauw, L. J., Philips Res. Rep.: 13 (1958), 1.
- 35) 例えば, Mott, N. F. and Jones H., in The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Dover, New York, 1936, p. 286.
- 36) Janzon, K.H., Schafer, H., Weiss, A.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 4 (1965), 245.
- 37) Janzon, K.H., Schafer, H., Weiss, A.: Z. Anorg. Allg. Chem., 372 (1970), 87.

- 38) Evers, J. and Weiss, A., Mat. Res. Bull., 9 (1974), 549.
- 39) Evers, J., Oehlinger, G. and Weiss, A.: J. Solid State Chem., 20 (1977), 173.
- 40) Evers, J.: J. Solid State Chem., 24 (1978), 199.
- 41) Evers, J.: J. Phys. Chem. Solids, 40 (1979), 951.
- 42) Evers, J., Oehlinger, G. and Ott, H. R., J. Less-common Metals, 6 (1980), 389.

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の変形応力に及ぼす歪み速度と温度の影響, 出村雅彦, 平野敏幸, 日本金属学会1996.4.
- 2)  $\text{BaSi}_2$ の圧力誘起相転移, 今井基晴, 平野敏幸, 亀卦川卓美, 下村理, 日本物理学会, H7.9.
- 3) 高温高压下で合成された  $\text{BaSi}_2$ の準安定相の電気抵抗, 今井基晴, 平野敏幸, 高压討論会, H7.11.
- 4)  $\text{BaSi}_2$ の高温高压下での相転移, 今井基晴, 平野敏幸, 亀卦川卓美, 下村理, 高压討論会, H7.11.
- 5) Electrical resistivity of three polymorphs of  $\text{BaSi}_2$  and p-T phase diagram, Imai, M. and Hirano, T., Materials Research Society Fall Meeting, 1995.11
- 6) Phase transitions of  $\text{BaSi}_2$  at high pressures and high

temperatures, Imai, M. and Hirano, T., March Meetings of the American Physical Society, 1996.3.

(誌 上)

- 1) Stress Response by the Strain-rate Change in Binary, Stoichiometric  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Single Crystal, Demura, M. and Hirano, T., Phil. Mag. Lett., 75 (1997), 143.
- 2) 化学量論組成  $\text{Ni}_3\text{Al}$  単結晶の変形応力におよぼす歪み速度の影響, 出村雅彦, 平野敏幸, 日本学術振興会耐熱金属材料第123委員会研究報告, 37 (1996), 87.
- 3) Electrical resistivity of Metastable phases of  $\text{BaSi}_2$  synthesized under high pressure and high temperature: Imai, M. and Hirano, T., J. Alloys and Compounds, 224 (1995), 111.
- 4) Superconductivity of trigonal  $\text{BaSi}_2$ : Imai, M., Hirata, K. and Hirano, T., Physica, C245 (1995), 12.
- 5) Electrical resistivity of three polymorphs of  $\text{BaSi}_2$  and p-T phase diagram: Imai, M. and Hirano, T., Materials Research Society Symp. Proc., 402 (1996), 567.
- 6) In-situ measurements of orthorhombic-to-trigonal transition in  $\text{BaSi}_2$  under high-pressure and high-temperature conditions: Imai, M., Hirano, T., Kikegawa, T. and Shimomura, O., Phys. Rev. B 55 (1997), 132.

# 液滴エピタキシ法による高性能光電素子用材料の創製に関する研究

基盤研究

表面界面制御研究部

小口信行<sup>\*1</sup>, 高橋聡<sup>\*2</sup>, 知京豊裕<sup>\*1</sup>, 石毛桂子<sup>\*1</sup>, 塚本史郎<sup>\*1</sup>

平成3年度－平成7年度

## 要 旨

大きさ10nm×10nm×10nm程度の微細な半導体単結晶を別の半導体単結晶の中に埋め込んだ構造は、量子井戸箱あるいは量子ドットと呼ばれている。このような構造をもつ材料では、量子サイズ効果が顕著になるため、従来の3次元的なバルク状半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されている。これらの特性を実現するためには、10nm程度の大きさで、そのサイズの揺らぎが20%以内の多数の半導体微細単結晶を、お互いの距離が10nm程度になるように、別の半導体単結晶内にエピタキシャル状態で埋め込んだ構造を作製する必要がある。しかし、このような構造を作製することは容易ではなく、現在、おもにGaAsあるいはInGaAsを対象として、種々の方法が研究されているが、上記条件を全て満たす作製法はまだ確立されてはいない。

本報告においては、液滴エピタキシ法によるGaAs量子ドットの作製に関する最近の研究成果を紹介する。この方法の特徴は、結晶成長のみの簡単なプロセスで、大きさの良くそろった極微細構造を加工損傷なしに自己形成的に作れ、またStranski-Krastanov型の成長機構に基づく量子ドットの自己形成的な作製法と異なり、GaAs-GaAlAsのような格子整合系にも適用できることである。

## 1 はじめに

大きさ10nm×10nm×10nm程度の微細な半導体単結晶を別の半導体単結晶の中に埋め込んだ構造は、量子井戸箱あるいは量子ドットと呼ばれている。このような構造をもつ材料では、量子サイズ効果が顕著になるため、従来の3次元的なバルク状半導体には期待できないさまざまな物性や機能が現れてくることが予想されている<sup>1,2</sup>。これらの特性を実現するためには、10nm程度の大きさで、そのサイズの揺らぎが20%以内の<sup>3)</sup>多数の半導体微細単結晶を、お互いの距離が10nm程度になるように、別の半導体単結晶内にエピタキシャル状態で埋め込んだ構造を作製する必要がある。しかし、このような構造を作製することは容易ではなく、現在、おもにGaAsあるいはInGaAsを対象として、種々の方法が研究されているが、<sup>4)~17)</sup>上記条件を全て満たす作製法はまだ確立されてはいない。

我々は、このような半導体微細構造を作製するための方法として、液滴エピタキシ法という成長法を提案し、現在研究を進めている。本報告においては、この液滴エピタキシ法によるGaAs量子ドットの作製に関する研究成果を紹介する。

## 2 GaAs (001) 面上における Ga 液滴を利用した GaAs の結晶成長

まず、はじめに液滴エピタキシ法の特徴を明確にするため、通常のマイグレーションエンハンスドエピタキシ(MEE)成長と同じ、GaAs基板表面における、GaおよびAs分子線連続供給時のGaAs成長の様子<sup>8)</sup>について述べる。なお、以下の実験には、液体窒素シュラウドで囲まれたクヌッセンセルに構成元素をいれて分子線源とし、加速電圧30kVの反射高速電子線回折装置(RHEED)を備えたMBE装置を使用した。またRHEEDにおける回折強度は、蛍光スクリーン上の蛍光強度で観察したが、この強度と電子線の強度をあらかじめファラディカップで測定して電子線の強度に換算してある。

GaAs (001) 単結晶基板表面の、基板の熱処理およびGaとAs分子線の供給時のRHEED図形の変化を図1に示す。 $8 \times 10^{-4}$ Paの等価蒸気圧をもつAs<sub>4</sub>分子線を照射しながら590°Cで $1.8 \times 10^3$ s保持すると、 $\beta$  (2×4)の表面超構造をもつ平坦なAs安定化面が現れる。この基板の温度を、As<sub>4</sub>分子線セルの温度を下げるとともに、200°Cまで下げると、 $c$  (4×4)の表面超構造をもつAs吸着層が現れる。同基板温度で、GaをGaAs換算で0.135分子層/sの速度で総量2.7分子層分堆積させると、RHEED図形にはハロウが現れ、表面超構造は、(1×1)に変化する。さらに、このGa分子線の照射を止め、この試料にAs単原子分子換算で $5.8 \times 10^{18}$ 個/m<sup>2</sup>・sのAs<sub>4</sub>分子線を照射すると、R

<sup>\*1</sup>現在：極高真空場ステーション

<sup>\*2</sup>退官

H E E D図形は、ハロウが消えて、透過斑点の位置に節をもった(1×3)の表面超構造を示すストリーク状の図形に変化する。

Ga および As 分子線照射時の, R H E E D図形における鏡面反射点, ハロウおよび(004) 透過斑点の強度変化を図2に示す。Ga 分子線を照射した場合, 鏡面反射点の強度は, 照射時間の増加にともない, 1 分子層で As 安定化面, 最後は Ga 安定化面が現れるように変化する。この時, ハロウは Ga 照射初期には現れないが, 1.7 分子層堆積後にその強度が増加し始める。この試料に続けて As 分子線を照射した場合, 鏡面反射点は, As 安定化面を示す2つの極大および Ga 安定化面を示す極小が現れるようにその強度が変化する。すなわち, As 照射により As 安定化面と Ga 安定化面が交互に現れる。また, この際ハロウは, その強度が鏡面反射点の最初の極大が現れた後に減少し始め, 2 番目の極大が現れたあとに消失する。

この R H E E D図形および回折強度の変化の様子は, Ga 堆積前の基板の表面が c (4×4) の超構造をもつ As 吸着層であることを考慮に入れるとつぎのように理解できる。すなわち, c (4×4) の表面超構造をもつ As 吸着層の実空間における様子は, 最近走査トンネル顕微鏡 (S T M) により明らかにされているが, 図3に示すように, As の2原子層で覆われた構造と考えられている<sup>(17)</sup>。この2原子層

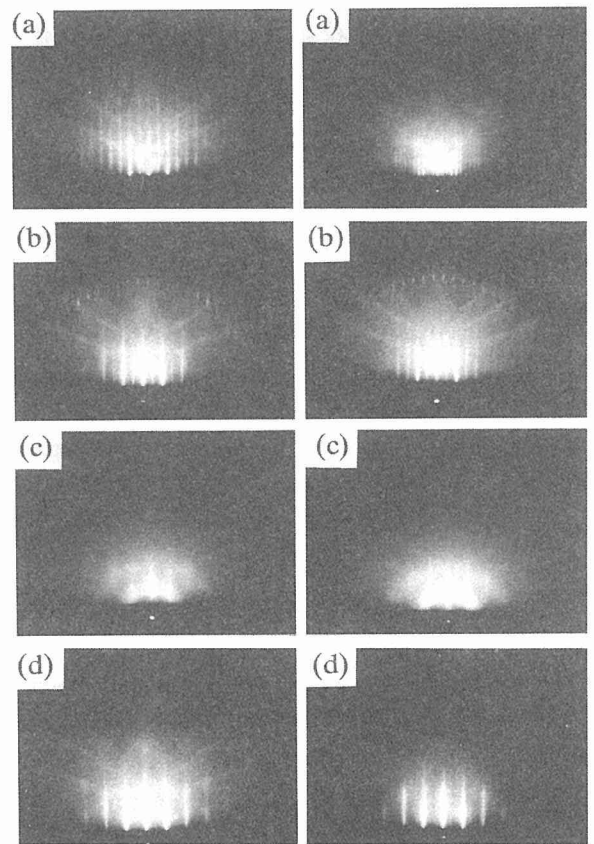


図1 GaAs(001)面上への Ga および As 分子線連続照射時の RHEED 図形の変化。(a) As 分子線を照射しながら590°Cで熱処理をした後の表面, (b) 基板温度を200°Cに下げたあとの表面, (c) 200°Cの基板温度で Ga を堆積させた後の表面, (d) 200°Cの基板温度で As 分子線を照射した後の表面. 左側は電子線を<110>方向から, また右側は<1 $\bar{1}$ 0>方向から入射させた場合の結果である。

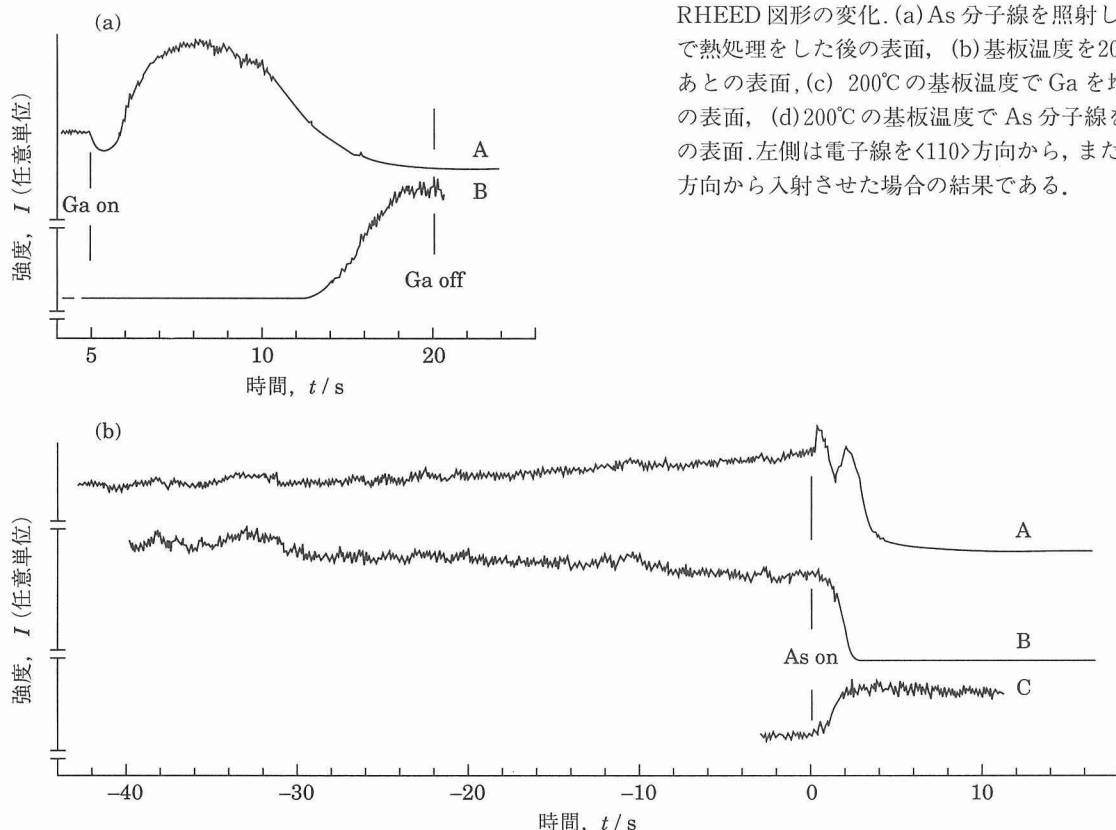


図2 GaAs(001)面上への Ga および As 分子線連続照射時の RHEED 強度変化。(a) は Ga 分子線照射時, (b) は As 分子線照射時の結果であり, A は鏡面反射点, B はハロウ, C は(004) 透過斑点の強度を示す。



のうち、下層の As は被覆率 1 で Ga と結合しているが、上層の As 原子は被覆率 0.75 で As 原子同志がダイマーを形成するように As 表面に吸着している。したがって、この表面に Ga を照射した場合、Ga は最表面の As を置換して層状に堆積され、その供給量が 1 原子層のところで As の被

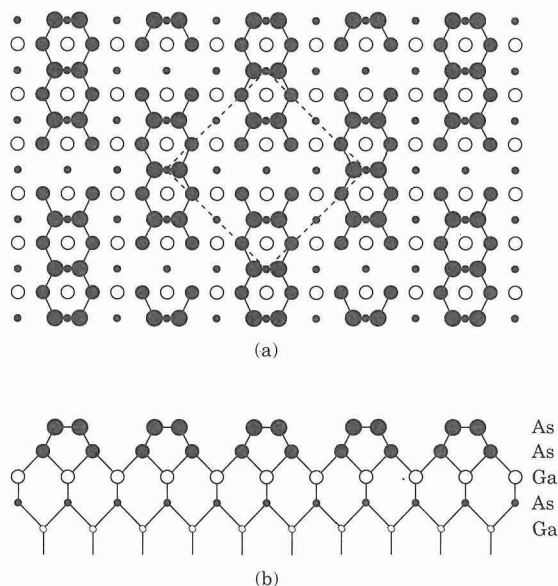


図 3  $c(4 \times 4)$  の表面超構造をもつ GaAs(001) As 吸着層の構造<sup>(17)</sup> (a) は上から、(b) は横から見た場合、点線は  $c(4 \times 4)$  の単位格子。

覆率が 0.75 と考えられている  $\beta(2 \times 4)$  As 安定化面が現れる。さらに Ga 分子線を照射し続けると、Ga はこの残りの As とも結合し Ga 安定化面が現れ、その後、表面における化学量論的組成以上の Ga が供給された時に、余分な Ga 原子はお互い結合し液滴となる。つぎにこの表面に As 分子線を照射した場合、Ga 液滴部分以外の基板上的 Ga 安定化面に被覆率 0.75 の As の原子の吸着が起こって As 安定化面が現れる。その後、Ga 液滴から Ga 原子が As 面上に供給されて再び Ga 安定化面が現れ、その面に分子線として供給されている As が再び吸着して、最終的には Ga 液滴が消失するとともに、基板温度  $200^\circ\text{C}$  における As 吸着層である  $(1 \times 3)$  の超構造をもつ表面が現れる。すなわち、Ga および As 分子線の照射により Ga あるいは GaAs の層状成長が起こる。ただし As 分子線を Ga 液滴の存在している基板表面に照射した場合、完全に GaAs の層状成長のみが起こるのではなく、 $(004)$  透過斑点の強度もわずかに増加するので、3 次元的な GaAs の成長もわずかに起こっていると考えられる。

Ga および As 分子線の連続的な供給によって基板表面でおこっているこのような現象は、Ga 供給および As 分子線照射後の試料の表面形態を走査電子顕微鏡により観察することによっても確認することができる。図 4 に Ga および As 分子線照射後の試料の表面形態を示す。2.7 分子層分の Ga 分子線の照射により、直径 10 nm 程度の大きさをもつ

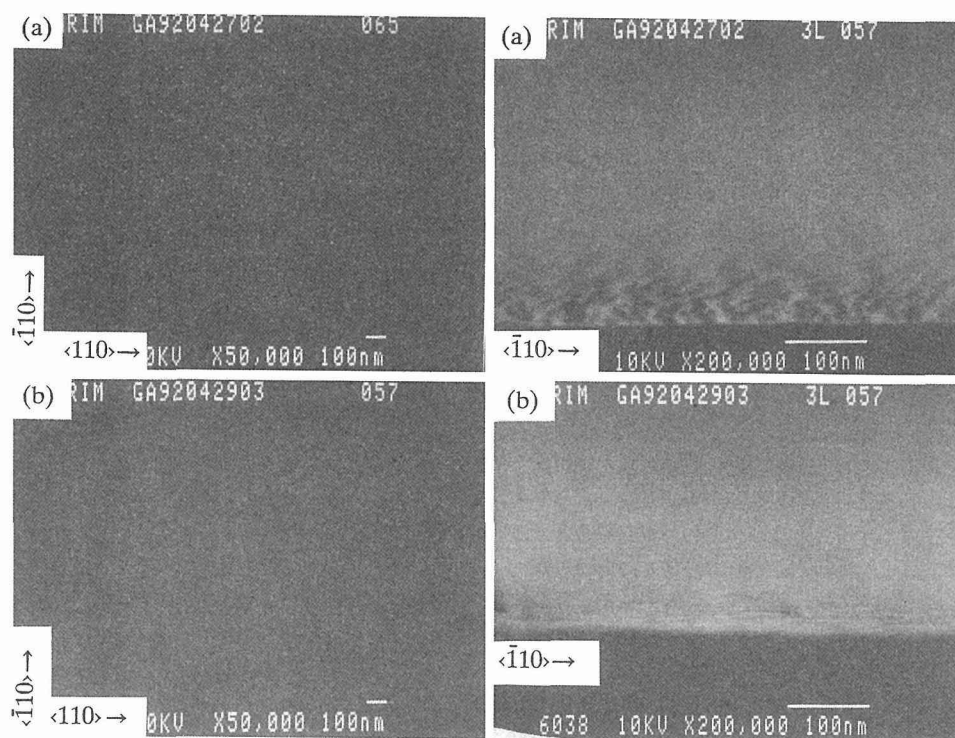


図 4 GaAs(001) 面上への Ga および As 分子線供給後の試料の表面形態。(a) は Ga 分子線照射後、(b) は As 分子線照射後の結果であり、左側は上から、右側は横から観察した結果である。

多数のGa液滴ができる。この液滴中に存在するGa原子の総量は、液滴の直径、密度および液滴と基板との接触角から計算することができ、この値は1分子層相当と推定される。これは上述のRHEEDの強度変化から推定した値と同じである。さらに、As分子線照射後の表面は平坦であり2次元的な層状成長が優勢であることが分かる。

### 3 基板表面の安定化と島状成長

通常のMBE成長においては、GaAsはFrank-van der Merwe型の2次元的な層状成長を示す。このような2次元的な成長様式は、基板の表面エネルギーが、表面上に凝結する物質の表面エネルギーよりも大きい場合に起こる<sup>18)</sup>。基板の表面エネルギーを凝結物質の表面エネルギーより小さくし、また表面の格子定数をGaAsとほぼ同じにすることができれば、MBE中でVolmer-Weber型の3次元的なGaAsエピタキシャル微結晶の成長が起こると考えられる。

最近、III-V族化合物半導体の表面を硫化物で処理すると、表面に1原子層のS原子が吸着し、その表面が外来元素の吸着に対して不活性になることが報告され注目されている<sup>19)–22)</sup>。このような処理を施した基板は、上述の3次元的なエピタキシャル微結晶を成長させるために適した表面を備えていると言える。この処理による表面安定化の機構については不明な部分が多いが、最近その表面の構造が走査トンネル顕微鏡(STM)をもちいた我々の観察により明らかになった<sup>23)–25)</sup>。その様子を図5に示す。図5(a)は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中にウェーハを浸す方法により得られる試料の表面であり、(b)は真空中でS原子を吸着させる方法により得られる試料の表面である。S終端処理法として従来から行われている溶液中で処理を施した場合、表面には多くの2,3原子層の凹凸が存在しており表面の構造を調べ

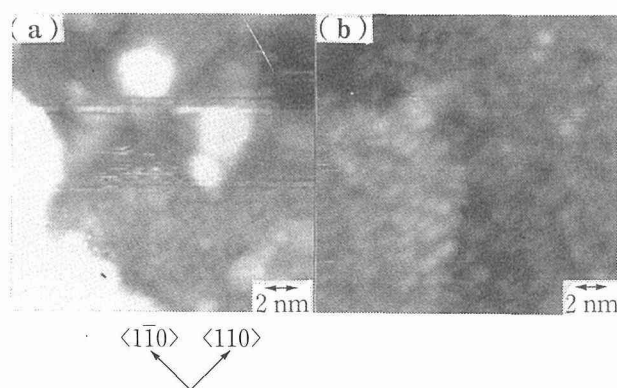


図5 S終端処理を施したGaAs(001)表面の走査トンネル顕微鏡像。(a)は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中にウェーハを浸す方法により得られる試料の表面であり、(b)は真空中でS原子を吸着させる方法により得られる試料の表面である。

ることが難しい。しかし、我々の開発した真空中S終端処理法により得られる表面は、原子的規模で平坦である。この平坦な表面の観察から、S原子は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向にダイマーを組み、 $\langle 110 \rangle$ 方向でところどころこのダイマーが消失している多数の $(2 \times n)$ 構造からなっていることがわかる。この $(2 \times n)$ 構造の中でも $(2 \times 6)$ 構造が優勢であることがわかっているが、この構造が表面の安定性とどのように関連しているのかを調べるためには、さらに第一原理からの計算結果と対応させたより詳細な考察を行う必要がある。

### 4 S終端GaAs(001)面上におけるGa液滴を利用した結晶成長<sup>8,9)</sup>

S終端処理を施すことにより安定化されたGaAs基板表面において、通常のMBE成長と同じようなGaおよびAs分子線の同時照射を行うと、確かにVolmer-Weber型の成長様式にしたがった3次元的な微結晶の成長が起こる。しかし、この場合の微結晶のサイズの揺らぎは非常に大きく、これを量子ドットとして使うことはできない。一方この表面上で、GaとAs分子線を同時に照射するのではなく、はじめにまずGaを、ついでAsを照射することにより、大ききよくそろったGaAsエピタキシャル微結晶を作製することができることを初めて見出した。

真空中でS終端処理を施したGaAs(001)基板に対し、MBE装置中で基板温度を200°Cに保持し、まずGaをGaAs換算で0.15分子層/sの速度で総量2.7分子層分堆積させ、ついでGa分子線の照射を止めて、この試料にAs単原子分子換算で $5.8 \times 10^{14}$ 個/cm<sup>2</sup>・sのAs<sub>4</sub>分子線を照射した。なお、ここでGa分子線の強度はGaAsのMBE成長時におけるRHEED強度振動より求めた。一方、As<sub>4</sub>分子線の強度は、基板と同じ位置に置いたイオンゲージにより測定した等価分子線圧力から、Horikoshiら<sup>26)</sup>と同じ方法により、Woodら<sup>27)</sup>の式とFlaimとOwnby<sup>28)</sup>により与えられているイオンゲージの相対感度の値をもちいて求めた。これら一連の過程をRHEEDによりその場観察した結果を図6に示す。S終端処理を施した表面は $(2 \times 6)$ の超構造をもち、この表面にGa分子線を照射すると、RHEED図形には $(2 \times 6)$ ストリークのほかにGa液滴からのハロウが現れる。この試料にAs分子線を照射すると、ハロウが消えるとともに、 $\langle 111 \rangle$ 方向にストリークの発達した点状の透過回折図形に変化する。このストリークは、 $\langle 110 \rangle$ 方向から電子線を入射させた場合には明確に観察されるが、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から入射させた場合には認められない。また、これらのいずれの方向からの観察においても双晶からの回折斑点も現れる。Ga分子線を照射した場合、RHEEDの鏡面反射点の強度は、照射時間の増加にともない単調に減少するとともに、ハロウはGa分子線照射後すぐにその強度が増加し始める。さらにAs分子線の照射により、鏡面反射点およびハロウはその強度が減少し、これとは逆に(004)

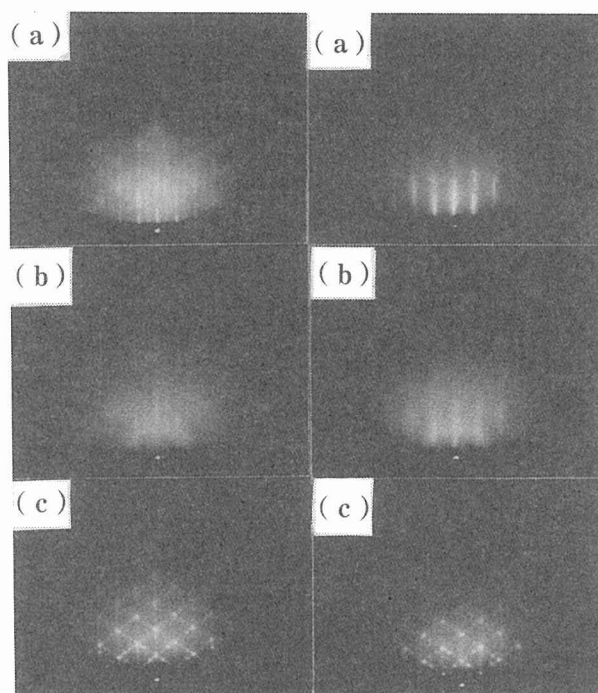


図6 真空中でS終端処理を施したGaAs(001)基板表面上へのGaおよびAs分子線連続照射時の反射高速電子回折図形の変化。(a)は真空中でS終端処理を施し基板温度を400°Cに昇温した後の表面、(b)は200°Cの基板温度でGa分子線を照射した後、(c)は同温度でAs分子線を照射した後の結果であり、左側は電子線を<110>方向から、右側は<1-10>方向から入射させた場合の結果である。

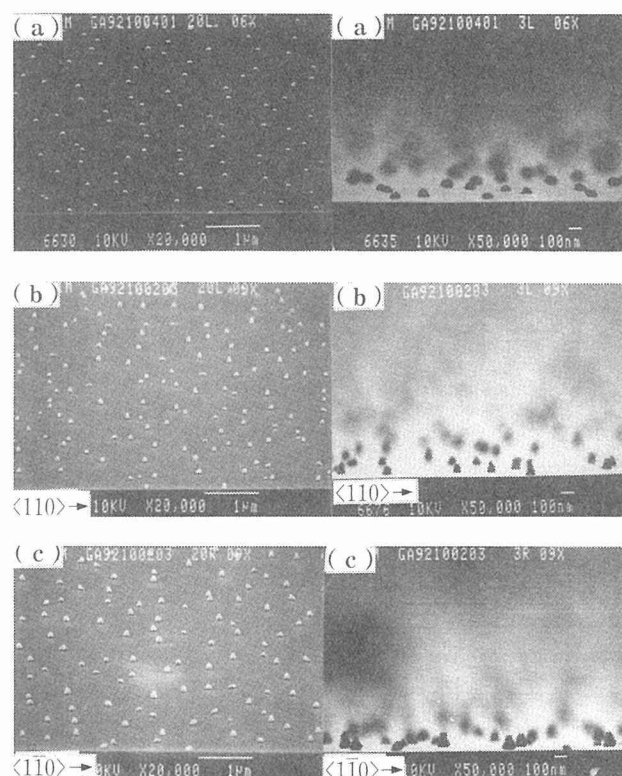


図7 真空中でS終端処理を施したGaAs(001)基板表面上へのGaおよびAs分子線連続照射後の試料の表面形態。(a)はGa分子線照射後、(b)および(c)はAs分子線照射後の結果であり、左側は斜めから、右側は横から観察した結果である。

透過斑点の強度は増加し、これらの変化は約50sで終了する。

図7に真空中でS終端処理を施したGaAs表面におけるGaおよびAs分子線照射後の試料の表面形態を示す。2.7分子層分のGa分子線の照射により平均直径80nmで5%程度のサイズの揺らぎをもつ多数のGa液滴ができる。このサイズの揺らぎは、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中にウェーハを浸す方法によりS終端処理を施した表面に同じ条件でGa液滴を堆積させた場合には15%程度と大きくなる。これは図5に示した両方法により得られる試料表面の凹凸の違いに関連していると考えられる。液滴の直径と密度から基板に存在する全Ga液滴中のGa原子数を見積もることができるが、これはGa分子線として基板に供給されたGa原子の数にほぼ等しい。すなわち、基板表面に到達したGa原子はほとんど再蒸発することなくすべて基板表面に付着し、付着した原子は、層状に吸着することなく全て液滴となる。これは、RHEEDにおいて、Ga分子線照射後すぐにハロウが見え始めることとも一致する。さらにこのGa液滴にAs分子線を照射すると、これらの液滴は、底面が平均70nm×70nmの正方形で、高さが約80nmの微結晶に変化する。この微結晶の底辺のサイズの揺らぎは、液滴のサイズ

の揺らぎとほぼ等しい。多くの微結晶には、<110>方向から観察した場合、明確な(111)ファセットが認められるが、<1-10>方向からは明確なファセットが観察されない。またこれらの微結晶中に存在するAs原子の総数は、上述のGaAs微結晶の成長が完了するまでの時間すなわち50sの間に、Ga液滴に気相から直接分子線として供給されたAs原子の総数にほぼ等しい。このことと、S終端処理を施し、Ga液滴を堆積させていない基板表面に前述の条件と同じ条件で、As分子線を照射しても基板表面の超構造は変化しないことより、As原子は基板表面には付着しないで、Ga液滴のみに、気相から直接適合係数1で選択的に取り込まれてGaAsの結晶が成長することがわかる。この結晶成長様式は、金属のひげ結晶の成長機構として古くから知られている気相-液相-固相(VLS)機構と同じである<sup>30)</sup>。Ga液滴にAs分子線を照射した場合の、Ga液滴内におけるGaAs微結晶成長の機構の模式図を図8に示す。Ga液滴に照射されたAs原子はGaに溶解するが、液滴表面と、液滴と基板界面におけるAsの溶解度の差を駆動力としてこのAs原子は界面まで拡散し、界面においてGaAsの結晶が成長し始め、最終的にはGa液滴がすべてGaAsにかわってしまうと考えられる。なおこの際、S原子の吸

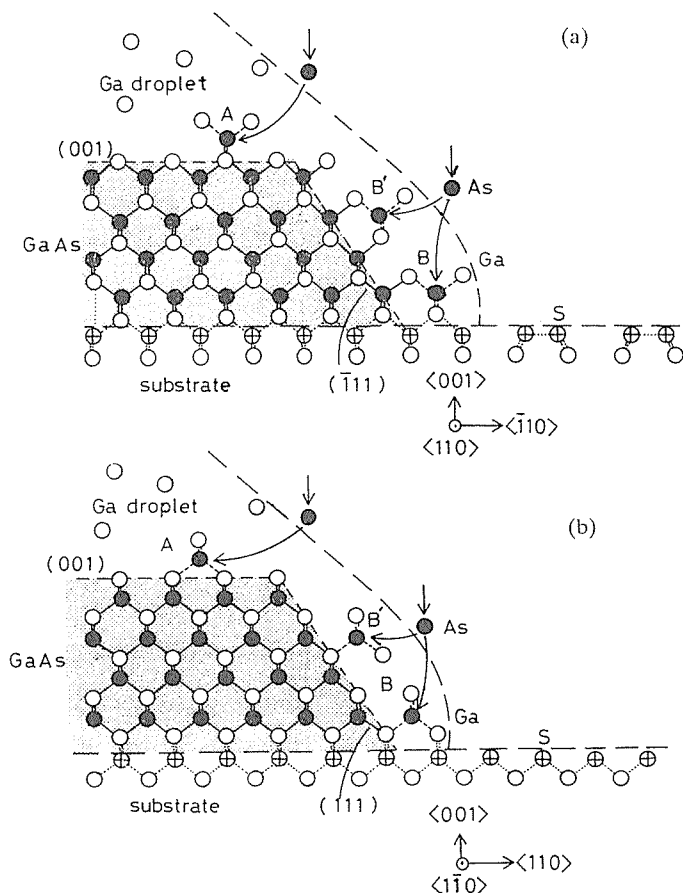


図8 S終端処理を施したGaAs(001)基板表面上におけるGa液滴内でのGaAs結晶成長の模式図。(a)は $\langle 110 \rangle$ 、(b)は $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向から見た場合を示してある。

着している基板表面の格子定数はGaAsの格子定数とはほぼ同じ値をもつため、エピタキシャル成長が起こる。液滴内のAs原子は図のAあるいはBの位置に取り込まれてGaAsの結晶成長に関与する。この成長はGa液滴内で起こり、Asの供給量が成長速度を律速していることを考慮すると、(111) B面ではBあるいはB'いずれの位置もエネルギー的に等価であるが、(111) A面ではB'よりBの位置の方がエネルギー的に安定である。したがって、多くの微結晶には、 $\langle 110 \rangle$ 方向から観察した場合、明確な(111)ファセット、特に(111) Bファセットが認められるが、 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向からは明確なファセットが観察されないことになる。

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 溶液中でS終端処理を施した表面では、 $\langle 110 \rangle$ 方向への横方向の成長が起こりやすく、微結晶はこの方向へのびやすい現象が観察されている<sup>8)</sup>が、これは図1に示した真空中S終端処理と溶液中S終端処理の違いによる表面の状態の違いに起因していると考えられる。すなわち、真空中でS終端処理を施した場合は、その表面の $\langle 110 \rangle$ 方向にSダイマーの欠損した部分が明確に現れ、この部分が微結晶の横方向成長に影響を及ぼしていると考えら

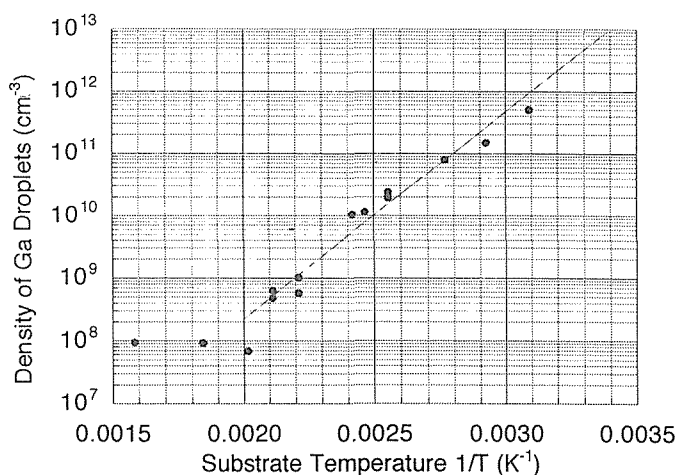
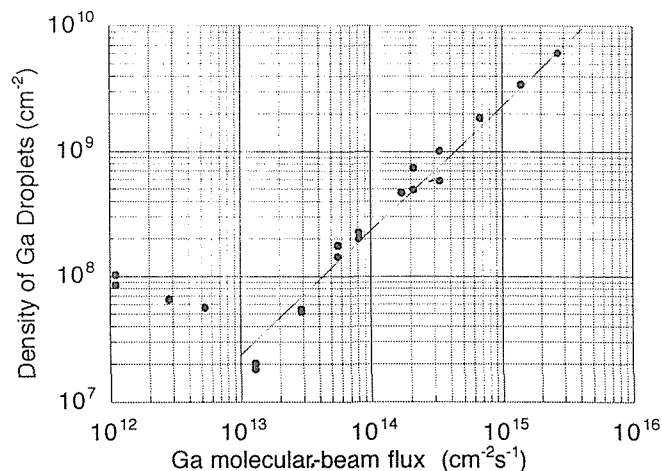


図9 S終端処理を施したGaAs(001)基板表面上におけるGa液滴の飽和密度、(a)基板温度180℃の場合のGa入射分子線強度依存性、(b)Ga分子線強度 $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ の場合の基板温度依存性。

れるが、詳細はこの表面の構造安定性と関連づけた議論が必要である。

液滴エピタキシー法により得られるGaAs微結晶の大きさおよび密度は最初に基板上に堆積させたGa液滴のそれらに等しい。この大きさと密度はGa液滴堆積時のGaの分子線強度および基板温度に依存する。真空中でS終端処理を施したGaAs(001)基板を180℃の温度に保持した場合に堆積されたGa液滴の密度のGa分子線強度依存性を図9(a)に、またGa分子線の強度を $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ とした場合の液滴密度の基板温度依存性を図9(b)に示す<sup>29)</sup>。図中Aで示したGa分子線強度においては、総量0.9分子層分のGaを堆積させた場合にも測定したが結果は変わらない。すなわち、図の液滴の密度は核の飽和密度を表していると考えられる。このことは、超高真空走査電子顕微鏡によるこの過程のその場観察によっても示されており、図9に示した結果は核の集合合体の結果を観察しているわけではない。液滴密度はGa分子線強度が小さい場合はあまり



大きな変化は示さないが、これが約 $10^{13}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 以上ではほぼ Ga 分子線強度に比例して大きくなる。また図 9 (b)の結果からは、低温にするほど密度が増加し、0.67eV の活性化エネルギーが求まる。SEM 観察より液滴として基板上に堆積している Ga の総量を求めると、いずれの場合もこれは分子線として供給した Ga の総量に等しいことがわかる。液滴の直径は図 9 (b) の B の場合約100nm, C の場合で約 6 nm でありこの間で連続的に変化する。また液滴の密度は基板温度を低くすれば $10^{12}\text{cm}^{-2}$ 以上、すなわち液滴間の平均的な間隔を10nm 以下にすることも可能であると考えられる。液滴の発生機構の詳細についてはまだ不明であるが、液滴のサイズの揺らぎはいずれも20%以内に収まっていること、および基板表面に存在するステップの密度と液滴密度の間には相関がないことより、基板上で優先的に核が発生する場所が微視的に見て均一に分布していると考えられる。

S と同じ VI 族元素である Se を用いても、GaAs あるいは GaAlAs 表面を安定化することができ、この表面上でも液滴エピタキシ法により、GaAs エピタキシャル微結晶を作製することができる<sup>31-33</sup>。S で終端処理を施した GaAs 表面は、STM および RHEED 等の観察より、被覆率は明らかではないが S の一原子層のみで覆われている表面であることが分かっているが、Se で終端処理を施した GaAs 表面は、最表面から2-3原子層の深さまで Se 原子の存在している可能性が指摘されている。図10に真空中で

GaAlAs(001)表面を Se で終端処理を施し、その表面に液滴エピタキシ法により作製した GaAs エピタキシャル微結晶を透過電子顕微鏡により観察した像を示す。同図 (a)は $\langle 110 \rangle$ 方向から観察した GaAs 微結晶の格子像であり、(b)は $\langle 100 \rangle$ 方向から観察した GaAs 微結晶と基板との間の界面の格子像である。(a)より GaAs 微結晶は基板と格子整合した状態でエピタキシャル成長をしていることがわかる。また(b)より界面は3つの領域より成っていることがわかる。すなわち、GaAs の領域では(220)の格子像が観察され、一方基板の GaAlAs の領域では(200)の格子像が観察され、またこの中間の約15Åの厚さの界面領域では GaAlAs とは半周期ずれた(200)の格子像が認められる。界面における格子像の原因を調べるために行ったシュミレーションの結果を図10(c)に示す。この図で界面の領域は AlSe および Al の位置に36%の空孔が含まれる AlSe の2種類の物質に関して行ったシュミレーションの結果である。この図より上の図(b)に示した実験結果は、界面の領域は Al の位置に36%の空孔が含まれる AlSe として説明できることが明らかになった。このことから、液滴エピタキシ法により作製した GaAs 微結晶と Se で終端処理を施した GaAlAs 基板との間には2-3原子層にわたって Se が存在し、またこの界面層は $(\text{GaAl})_2\text{Se}_3$ のような空孔を含んだ構造になっていると考えられる。

## 5 GaAs 微結晶の埋め込み構造作製<sup>34)</sup>

液滴エピタキシ法により S で終端処理を施した GaAlAs 表面上でも同様に GaAs エピタキシャル微結晶を成長させることができるが、GaAs 量子ドット構造を作製するためには、これらの GaAs エピタキシャル微結晶を、さらに GaAlAs エピタキシャル薄膜で覆う必要がある。しかしこの GaAlAs 薄膜の成長を通常の MBE 成長により行おうとすると、大きな問題が生じる。すなわち、GaAs エピタキシャル微結晶を、さらに GaAlAs エピタキシャル薄膜で覆うために、GaAlAs の MBE 成長に必要な基板温度である600℃程度までこの試料の温度を  $\text{As}_4$  分子線を照射した状態で上げると、図 6 (c)に示した微結晶特有の点状の RHEED 図形がストリーク状の RHEED 図形に変化する。これは液滴エピタキシ法により作製した GaAs 微結晶が消滅したことを意味しており、このことは SEM による観察によっても確認することができる。S で終端処理を施した  $\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{As}$  表面上に130℃の基板温度で液滴エピタキシ法により成長させた GaAs エピタキシャル微結晶の基板温度を600℃まで上げる前は確かに100Å程度の大きさの GaAs 微結晶ができているが、温度を600℃に上げた後は微結晶が消滅し、表面が平坦になっている。この原因は、GaAs 微結晶のサイズが小さくなると As の解離圧がバルクの場合に比較して上昇するため、通常の MBE 成長時の  $\text{As}_4$  分子線の照射下でもいわゆる As 抜けがおこり、

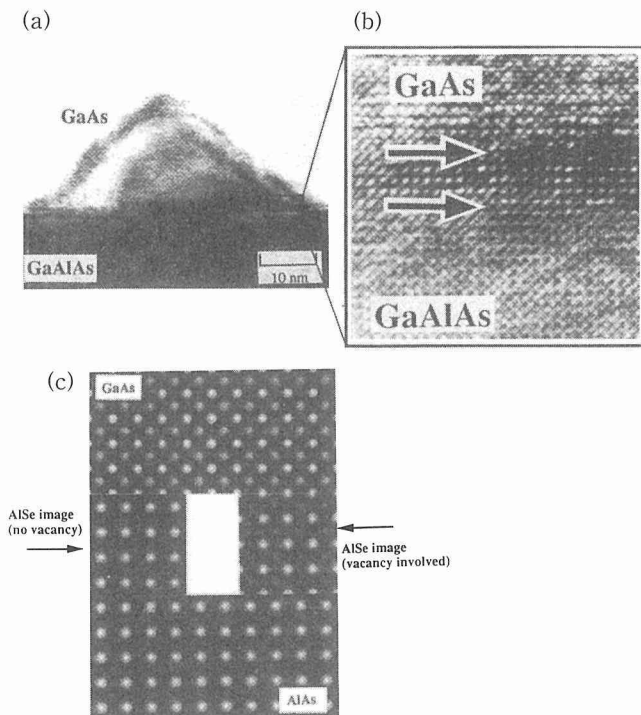


図10 真空中で GaAlAs(001)表面を Se で終端処理を施し、その表面に液滴エピタキシ法により作製した GaAs エピタキシャル微結晶を透過電子顕微鏡により観察した像

その結果残った Ga 液滴と  $As_4$  分子線との間で 2 次元的な GaAs の成長を起こすような反応が起こったためと考えられる。なおここで GaAs 微結晶間の GaAlAs 表面に存在していた吸着 S 層はこの昇温過程で試料の温度が  $500^{\circ}C$  以上になった時点ですでに剥がれており<sup>19)</sup>この 2 次元的な GaAs の成長が起こりやすくなっていると考えられる。

GaAs 微結晶の消滅を防ぎながら、これらを GaAlAs エピタキシャル薄膜で覆うためには、より低い基板温度でも良質の薄膜が得られる ME E 法<sup>26)</sup>を適用することが有望な方法である。この微結晶の消滅は RHEED 図形の変化より  $550^{\circ}C$  以上で起こることがわかっており、また  $500^{\circ}C$  以上で吸着 S 層が剥がれるので GaAlAs の ME E 成長を行うためには、基板温度を  $500^{\circ}C$  から  $550^{\circ}C$  の間に設定する必要がある。S で終端処理を施した  $Ga_{0.7}Al_{0.3}As$  表面上に  $130^{\circ}C$  の基板温度で液滴エピタキシー法により成長させた GaAs エピタキシャル微結晶の表面に、基板温度  $530^{\circ}C$  において約 15nm の厚さに GaAlAs を ME E 成長させた後の試料表面の SEM 写真を図 11 に示す。微結晶の存在を反映して試料表面の凹凸は激しいが、GaAs 微結晶が GaAlAs エピタキシャル薄膜で覆われた構造ができていていることがわかる。

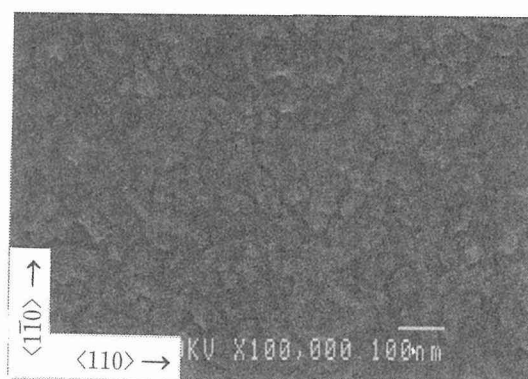


図11 GaAs ドットを GaAlAs 内に埋め込んだ構造の表面の走査電子顕微鏡写真

## 6 配置制御技術の開発

### 6.1 FIB 装置の開発

液滴エピタキシー法を用いて GaAs 微結晶の配置制御を行うために、FIB 装置の開発および GaAs 微結晶の配置制御を行った。

微結晶配置制御装置は「原子間力顕微鏡部」、「分子線エピタキシー部」および「減速イオンビーム部」の 3 つの部分で構成され、これらの部分はすべて超高真空中で接続されている。

「分子線エピタキシー部」では基板を加熱した状態で 3 種類の元素を供給することができる。これにより基板上に下地 GaAs 薄膜成長あるいは硫黄終端処理など配置制御に必要な表面の準備を清浄雰囲気の中で行うことができる。

この装置には RHEED も取り付けられており、薄膜成長のその場観察を行うことができる。

基板表面は「原子間力顕微鏡」で観測され、原子レベルで構造評価を行うことができる。また表面の電子状態を知るために走査トンネル顕微鏡観察、走査トンネルスペクトロスコピー観測を行うことも可能である。

微結晶の配置制御は「減速イオンビーム部」を用いて行う。この装置は集束イオンビーム装置に減速レンズ機構を設け、Ga イオンを基板上にソフトランディングさせながら Ga 液滴の配置制御を行うものである。図 12 に装置の概略図を示す。基板電位をアースレベルにするため、装置全体はアースから切り放され、電気的に絶縁されている。イオン銃は超高真空チャンバー上に取り付けられ、Ga の液体金属イオン源、2 段の集束レンズ、走査電極、減速レンズから構成されている。減速レンズは非点収差を少なくするために 4 段に分割され、全体としてガウス型のレンズ構成をしている。Ga イオンは  $7.8kV \sim 8.0kV$  で液体金属イオン源から取り出され  $10kV$  まで加速されながらビーム径約  $300nm$  まで集束される。その後、減速レンズで Ga イオンに逆バイアスを印可し、実効加速エネルギー  $100 \sim 10eV$ 、イオン電流  $50pA \sim 1nA$  の範囲で基板に照射する。照射の位置制御は走査電極で行う。この電極によりイオンビームの照射される場所を任意の位置に移動させたり、特定の範囲で繰り返し走査させることができる。また走査速度も変化させることができる。ビームカラム途中にはファラデーカップが取り付けられており、イオンビーム電流をモニターすることができる。イオンビームの焦点調整は集束レンズの印可バイアスを変化させて行う。カラム下部に取り付けられたマルチチャンネルプレートでイオンが基板表面に照射された際に発生する 2 次電子を検出し、走査イオン 2 次電子像を得ることができる。これによりあらかじめ表面の様子を観測し、正確に照射位置を決めることができる。

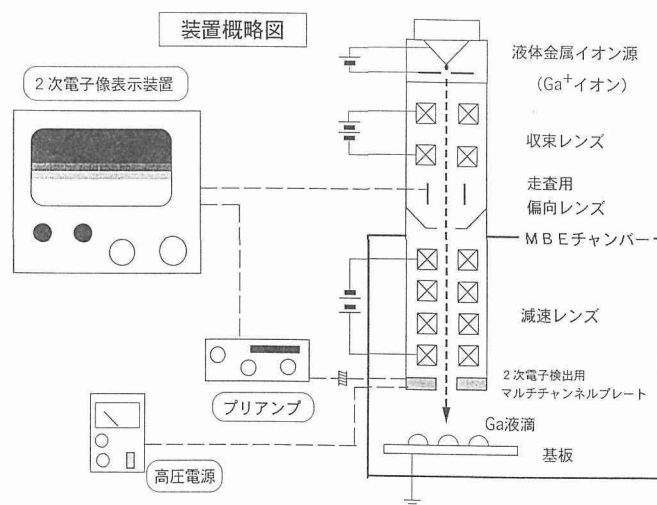


図12 微結晶配置制御装置

## 6. 2 GaAs の配置制御

硫黄終端された GaAs 表面上に GaAs 微結晶を配置制御するためにはまずこの表面上に Ga 液滴を配置制御する必要がある。実験の結果、加速電圧が100eV 以下で Ga イオンを照射したとき、Ga は表面で液滴を形成することがわかった。図13に実効加速電圧100eV、600pA の条件で、7分間、500 $\mu$ m の範囲でイオンビームを硫黄終端 GaAs 基板上を室温で走査させたときの表面の走査電子顕微鏡写真を示す。大きさ200nm 程度の大きさの Ga 液滴が線上に配置されていることが観測される。1回の走査に要する時間は3.9 msec であった。詳細に表面を観測するとイオンビームが走査された場所はわずかに明るく観測され、その中心付近に走査方向に Ga 液滴が並んでいることがわかる。これは照射された Ga イオンが表面で電荷を失い、表面を拡散して Ga 液滴を形成したためと考えられる。明るい領域の幅が4 $\mu$ m であることからこの表面での Ga の拡散長が2 $\mu$ m 以上あることがわかった。この拡散長は通常の蒸発セルによる Ga 照射より長い拡散長である。これはイオンが表面に到達した後、イオンの運動エネルギーの一部が Ga の表面拡散のためのエネルギーに使われたと思われる。明るい領域と周辺との段差は0.8nm であった。このことから100 eV の運動エネルギーでは Ga のソフトランディングと同時に2, 3原子層程度のスパッタリングも起こることがわかった。加速電圧が30eV の場合、顕著なスパッタリングは観測されず、Ga イオンのソフトランディングが支配的になることがわかった。

この液滴に砒素分子線を照射することで GaAs 微結晶の配置制御が可能になる。

減速された Ga イオンは運動エネルギーに幅をもっている。Ga イオン源の場合、この幅は $\pm 5$ eV 程度と報告されて

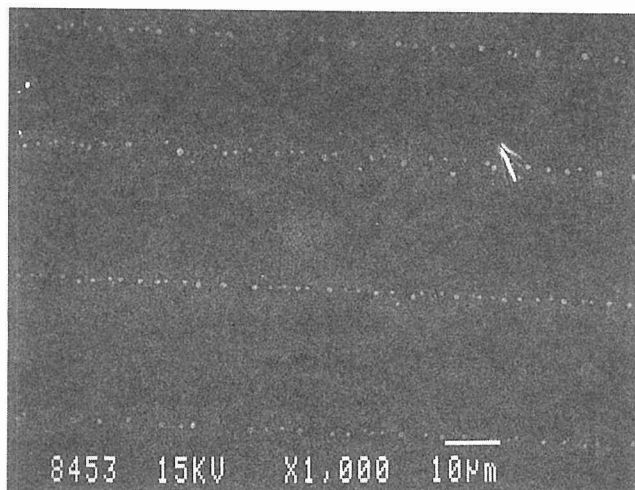


図13 実効加速電圧100eV、600pA の条件で、7分間、500 $\mu$ m の範囲で、Ga イオンビームを硫黄終端 GaAs 基板上で室温において走査したときの表面の走査電子顕微鏡写真

いる。従って照射されたイオンの中には実効加速エネルギーより高いエネルギーを持つイオンも存在する。このようなイオンが硫黄終端面に照射された場合、硫黄原子が Ga, As 原子より軽元素であるために格子サイトから容易にはじき出され、後に空孔が形成される。これらの空孔は Ga 液滴形成の核形成サイトになると考えられる。一般にイオンビームは中心ほど密度が高くなっている。従って高いエネルギーのイオンも多く含まれている。このためにビームラインの中心では空孔が発生しやすく、Ga 液滴の核形成が促進されると考えられる。Ga 液滴が走査された領域の中央にあるのはこのためであると推測される。

硫黄終端面は2 $\times$ 6構造であることがすでに報告されている。この表面では硫黄原子が2つ結びついたダイマー構造が支配的である。この表面から硫黄を取り除いた場合、化学結合の観点から2つの原子で構成されるダイマーが外れることが望ましい。この時、硫黄原子は下地の Ga との4つの Ga-S 化学結合を切ることになる。この脱離にはしきい値が存在し、実験結果からその値は30eV 前後にあると推測される。このことからイオンの加速エネルギーを正確に制御すれば希望の場所に初めに高加速エネルギーで少量のイオンを照射して核形成サイトを作り、その後低いエネルギーで制御された量のイオンを供給することでより微細な構造を配置制御することが可能であると思われる。

## 7 おわりに

液滴エピタキシー法の特徴は、結晶成長のみの簡単なプロセスで、大きさの良くそろった極微細構造を加工損傷なしに自己形成的に作れ、また格子の歪エネルギーに起因する Stranski-Krastanov 型の成長機構に基づく量子ドットの自己形成的な作製法と異なり、GaAs-GaAlAs のようないわゆる格子整合系にも適用できることである。ただし、このままの方法では、まだ基板表面の任意の位置に微細構造を規則的に並べることはできないので、今後 STM によるリソグラフィあるいは微斜面基板の利用等により、配置制御技術を確認していく必要がある。この際、S 終端処理を施した基板表面に存在する単原子規模のステップは Ga 液滴の優先的な核発生場所としては動かない<sup>29)</sup>ので、例えばバンチングステップを利用することもひとつの方法であろう。光学的な応用を考える場合には、少なくともドットからのルミネッセンスを観測しない限り量子ドットを作製したとはいえない。上述の埋め込み構造をもちいて、ドットからのルミネッセンスを観測するための予備的な実験を現在進めているが、残念ながらまだドットからの発光は観測されていない。この方法では、S 原子で終端された表面を利用するため、GaAlAs と GaAs ドットの界面にほぼ1原子層の S 原子が取り残されてしまうという問題がある。またドットの成長温度が低いことに起因する結晶性の悪さも問題である。界面の S 原子が発光にどのような影響を与

えるのかについては明らかではないが、GaAs 中の S 原子の拡散係数は As 雰囲気中では大きくなることが知られており<sup>35)</sup>、ドットを埋め込んだ構造を As 雰囲気中で熱処理することも一つの方法であろう。さらにこの熱処理は結晶性の改善にも有効と考えられる。この分野の今後の進展に期待したい。

## 参 考 文 献

- 1) Y. Arakawa and H. Sakaki: Appl. Phys. Lett. 40, 939 (1982).
- 2) H. Sakaki: Jpn. J. Appl. Phys. 28, L314 (1989).
- 3) 荒川泰彦: 超高速光エレクトロニクス, 末田正, 神谷武志共編(培風館, 1991) p. 121.
- 4) T. Fukui, S. Ando, Y. Tokura and T. Toriyama: Appl. Phys. Lett. 58, 2018 (1991).
- 5) N. Koguchi, S. Takahashi and T. Chikyow: Proc. Int. Conf. MBE, San Diego, 1990, VIB-4, J. Crystal Growth 111, 688 (1991).
- 6) T. Chikyow and N. Koguchi: Jpn. Appl. Phys. 29, L2090 (1990).
- 7) T. Chikyow and N. Koguchi: Appl. Phys. Lett. 61, 2431 (1992).
- 8) N. Koguchi and K. Ishige: Jpn. J. Appl. Phys. 32, 2052 (1993).
- 9) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi: J. Vac. Sci. Technol. B11, 787 (1993).
- 10) Y. Nagamune, S. Tsukamoto, M. Nishioka and Y. Arakawa: Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Yokohama, 1991 p689.
- 11) J. A. Lebens, C. S. Tsai, J. Vahala and T. F. Kuech: Appl. Phys. Lett. 56, 2643 (1990).
- 12) K. C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen, A. Madhukar and D. H. Rich: Proc. Material Research Society 263, 163 (1992).
- 13) J. Ahopelto, A. A. Yamaguchi, K. Nishi, A. Usui and H. Sakaki: Ext. Abst. Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Tsukuba, 1992 p281.
- 14) L. Samuelson, I. Maximov, A. Gustafsson, X. Liu, W. Seifert, H. C. Hansson and A. Wiedensohler: Proc. Material Society 283, 789 (1993).
- 15) H. Temkin, G. J. Dolan, M. B. Panish and S. N. G. Chu: Appl. Phys. Lett. 50, 413 (1987).
- 16) K. C. Rajkumar, K. Kaviani, J. Chen, P. Chen and A. Madhukar: Appl. Phys. Lett. 60, 85023.
- 17) R. Noetzel, J. Temmyo and T. Tamamura: Nature 369, 131 (1994).
- 18) 後藤芳彦: 日本結晶成長学会誌 10, 167 (1983).
- 19) Y. Nannichi, J. F. Fan, H. Oigawa and A. Koma: Jpn. J. Appl. Phys. 27, L2367 (1988).
- 20) T. Ohno and K. Shiraishi: Phys. Rev. B42, 11194 (1990).
- 21) H. Oigawa, J. F. Fan, Y. Nannichi, H. Sugahara and M. Oshima: Jpn. J. Appl. Phys. 30, L322 (1991).
- 22) T. Ohno: Surf. Sci. 255, 299 (1991).
- 23) S. Tsukamoto and N. Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 33, L1185 (1994).
- 24) S. Tsukamoto and N. Koguchi: Appl. Phys. Lett. 65, 2199 (1994).
- 25) S. Tsukamoto and N. Koguchi: J. Crystal Growth 150, 33 (1995).
- 26) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 27, 169 (1988).
- 27) C. E. C. Wood, D. DeSimone, K. Singer and G. W. Wicks: J. Appl. Phys. 53, 4230 (1982).
- 28) T. A. Flaim and P. E. Ownby: J. Vac. Sci. & Technol. 8, 661 (1971).
- 29) 石毛桂子, 小口信行: 未発表.
- 30) R. S. Wagner and W. C. Ellis: Appl. Phys. Lett. 4, 89 (1964).
- 31) T. Chikyow and N. Koguchi: Extended Abstracts of Int. Conf. Solid State Device and Materials, Tsukuba, (1992), p582.
- 32) T. Chikyow and N. Koguchi: Appl. Phys. Lett. 61, 2431 (1992).
- 33) T. Chikyow and N. Koguchi: MRS Symposium Proceed, 283 (1993) 765.
- 34) N. Koguchi, K. Ishige and S. Takahashi, Proc. Material Research Society 283, 815 (1993).
- 35) B. Tuck and R. G. Powell: J. Phys. D14, 317 (1981).

## 研 究 発 表

## 口 頭 発 表

## 国 内 学 会

- 1) Growth of InSb Micro Crystals on the Te-terminated InSb Substrate by Droplet Epitaxy.  
石毛桂子, 小口信行: 第10回混晶エレクトロニクスシンポジウム(1991.7.18-19 名古屋)
- 2) Te 終端処理を施した InSb 基板上での液滴エピタキシーによる InSb 微結晶の成長  
石毛桂子, 高橋聡, 小口信行, 吉武道子, 吉原一紘: 第52回秋期応用物理学会 (1991.10.9-12 岡山大学)
- 3) S 終端処理を施した InP 基板上での液滴エピタキシーによる InGaAs 微結晶の成長  
小口信行, 石毛桂子, 高橋聡: 第52回秋期応用物理学会 (1991.10.9-12 岡山大学)
- 4) Se 終端処理を施した GaAlAs 基板上での液滴エピタキシーによる GaAs 微結晶の成長  
知京豊裕, 高橋聡, 小口信行: 第52回秋期応用物理学会 (1991.10.9-12 岡山大学)
- 5) S 終端処理を施した InP 基板上での液滴エピタキシーによる InAs 微結晶成長の動的観察  
石毛桂子, 小口信行: 第39回春期応用物理学会(1992.3.28-31 日本大学理工学部習志野校舎)
- 6) 電子構造から見た VI 属終端処理を施した III-V 属基板上で



- の液滴エピタキシー法  
知京豊裕, 小口信行: 第39回春期応用物理学会(1992.3.28-31 日本大学理工学部習志野校舎)
- 7) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on the S-Terminated GaAs Substrate.  
石毛桂子, 小口信行: 第11回混晶エレクトロニクスシンポジウム(1992.7.8-10 京都)
- 8) A Structure Observation of GaAs Micro Crystals grown on Se-terminated GaAlAs Surface by Droplet Epitaxy  
知京豊裕, 小口信行: 第11回混晶エレクトロニクスシンポジウム(1992.7.8-10 京都)
- 9) S 終端処理を施した GaAs 基板上での GaAs エピタキシャル微結晶の成長  
石毛桂子, 小口信行: 第53回秋期応用物理学会(1992.9.16-19 関西大学)
- 10) 液滴エピタキシー法により成長させた微小 GaAs 結晶/Se 終端 GaAlAs 界面の構造観察知京豊裕, 飯島道久, 小口信行: 第53回秋期応用物理学会(1992.9.16-19 関西大学)
- 11) GaAs の Se 終端処理時における化合物層の生成  
飯島道久, 知京豊裕, 小口信行: 第53回秋期応用物理学会(1992.9.16-19 関西大学)
- 12) 液滴エピタキシー法による GaAs エピタキシャル微結晶の成長  
小口信行: 日本金属学会秋季大会(1992.10)
- 13) S 終端処理を施した GaAlAs 基板上での Ga 液滴からの GaAs エピタキシャル微結晶の成長  
石毛桂子, 高橋聡, 小口信行: 第40回春期応用物理学会(1993.3.29-4.1 山学院大学青山キャンパス)
- 14) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on an S-terminated GaAs Substrate in MBE  
小口信行, 石毛桂子, 高橋 聡: 第12混晶エレクトロニクスシンポジウム(1993.7.14-16 伊豆長岡)
- 15) 液滴エピタキシー法による GaAs 量子ドット構造の作製  
小口信行: 第12回混晶エレクトロニクスシンポジウム(1993.7.14-16 伊豆長岡)
- 16) 液滴エピタキシー法により成長させた GaAs エピタキシャル微結晶の GaAlAs による閉じ込め構造の作製  
石毛桂子, 岡本慎二, 高橋聡, 小口信行: 第54回秋期応用物理学会(1993.9.27-9.30 北海道大学)
- 17) S 終端処理を施した GaAs(001) 表面の STM 観察  
塚本史郎, 小口信行: 第41回春期応用物理学会(1994.3.28-31 明治大学理工学部)
- 18) Surface Reconstructions of Sulfur-terminated GaAs(001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy  
塚本史郎, 小口信行: 第13回混晶エレクトロニクスシンポジウム(伊豆長岡)(1994.7)
- 19) 液滴エピタキシー法による GaAs 量子ドット構造の作製  
小口信行: 第13回混晶エレクトロニクスシンポジウム(伊豆長岡)(1994.7)
- 20) SEM- $\mu$ RHEED による GaAs 液滴エピタキシー過程のその場観察  
石毛桂子, 小口信行: 第55回秋期応用物理学会(1994.9.19-22 名城大学)
- 21) 真空中 S 終端及び S 保護処理を施した GaAs(001) 表面の STM 観察  
塚本史郎, 小口信行: 第55回秋期応用物理学会(1994.9.19-22 名城大学)
- 22) 超高真空トンネル顕微鏡の GaAs 表面への応用 - 硫化処理した GaAs 表面構造の解析 -  
塚本史郎, 小口信行: 1994 年秋季 JEOL-STM セミナー(1994.11)
- 23) 減速イオンビームを用いた量子井戸箱の配置制御  
知京豊裕, 小口信行: 第42回春期応用物理学会(1995.3.28-31 東海大学湘南校舎)
- 24) 真空中 S 終端処理 GaAs(001)-(2 $\times$ 6) 表面構造の均一性  
塚本史郎, 小口信行: 第42回春期応用物理学会(1995.3.28-31 東海大学湘南校舎)
- 25) 真空中 S 終端処理 GaAs(001)-(2 $\times$ 6) 表面構造  
塚本史郎, 小口信行: 第56回秋期応用物理学会(1995.8.26-29 金沢工業大学)
- 26) S 終端処理 GaAs(001) 表面上での分子線照射により生成した Ga 液滴の SEM 観察  
石毛桂子, 小口信行: 第56回秋期応用物理学会(1995.8.26-29 金沢工業大学)
- 27) S 終端 GaAs(001) 面の光電子回折による観測  
下田正彦, 塚本史郎, 小口信行: 日本物理学会1995年秋の分科会(1995.9.27-30 大阪府立大)
- 28) 結晶の成長機構を利用した化合物半導体量子ドットの作製  
小口信行: インテリジェント材料フォーラム第12回ワークショップ(1995.10 理研)
- 29) 液滴エピタキシー法による GaAs 量子ドットの作製-量子ドットの自己形成的創製法-  
小口信行: 第15回表面科学講演大会(東京)(1995.11)
- 30) 低エネルギーイオンビームによる微細構造の配置制御  
知京豊裕, 小口信行: 日本 MRS 学会(1995.12)
- 31) GaAs 量子ドット構造の自己形成的創製法-液滴エピタキシー法-  
小口信行: 応用物理学会応用電子物性分科会講演会(大阪)(1996.1)

#### 国際会議

- 1) Surface Structure Dependence of the GaAs Micro Crystal size Grown by As-incorporation into Ga Droplets  
知京豊裕, 高橋聡, 小口信行: 第 5 回半導体超構造国際会議(奈良市), (1991.7)
- 2) A Selective Growth of GaAs Micro Crystals on Se-terminated GaAlAs Surface from Ga Droplets for the Quantum Well Box Structure”  
知京豊裕, 小口信行: 1992 International Conference on Solid State Devices and Materials(Tskuba) (1992.8)
- 3) As Coverage of (2 $\times$ 4), (4 $\times$ 4) and (2 $\times$ 3) Reconstructed GaAs(001)  
H.Noerenberg and N.Koguchi:21st Int.Conf.Phys.Semicond. (Beijin), (1992.8)
- 4) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on a S-terminated GaAs(001) by VLS Mechanism in MBE

- 小口信行, 石毛桂子, 高橋 聡: Material Research Society 1992 Fall Meeting (Boston), (1992.12)
- 5) A Selective Growth of GaAs Micro Crystals on Se-terminated GaAlAs Surface for the Quantum Well Box Structure”  
知京豊裕, 小口信行: Material Research Society 1992 Fall Meeting ( Boston), (1992.12)
- 6) A Structure Observation of GaAs Micro Crystals/Se-terminated GaAlAs Interface for the Quantum Well Box Structure”  
知京豊裕, 小口信行: Material Research Society 1993 Spring Meeting (San Francisco), (1993.4)
- 7) Change of Arsenic Coverage on GaAs(001) H.Noerenberg and N.Koguchi:Material Research Society 1993 Spring Meeting (San Francisco), (1993.4)
- 8) New Selective Molecular-beam Epitaxial Growth Method for Direct Formation of GaAs Quantum Dots  
小口信行, 石毛桂子, 塚本史郎: 9th North American Conference on Molecular Beam Epitaxy (Ottawa), (1993.10)
- 9) Direct Fabrication of GaAs-GaAlAs Quantum Dots Structure by Droplet Epitaxy  
石毛桂子, 小口信行: JRDC International Symposium on Nanostructures & Quantum Effects (1993.11.17-18 つくば第一ホテル)
- 10) Direct Formation of GaAs-GaAlAs Quantum Dots structure by Droplet Epitaxy  
小口信行, 石毛桂子, 塚本史郎: Material Research Society 1993 Fall Meeting (Boston), (1993.11)
- 11) 2x6 Surface Reconstruction of Sulfur-terminated GaAs (001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy  
塚本史郎, 小口信行: 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials(Tsukuba) (1994.8)
- 12) Surface Reconstructions of Sulfur-terminated GaAs (001) Observed during Annealing Process by Scanning Tunneling Microscopy  
塚本史郎, 小口信行: 8th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (Osaka) (1994.8)
- 13) STM Observation on Sulfur-terminated GaAs Surface-Improvement of 2x6 Symmetry by Two Step Sulfur-termination-塚本史郎, 小口信行: 2nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (Kanazawa) (1994.12)
- 14) Improvement of 2x6 Surface Reconstruction on GaAs (001) by Two-step Sulfur-termination 塚本史郎, 小口信行: 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials (Tokyo) (1995.3)
- 15) Study of Atomic Structure of GaAs(001)-S(2x6) Surface by Scanning Tunneling Microscopy and First-principles Investigation 塚本史郎, 大野隆典, 小口信行: 3rd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (Kanazawa) (1995.12)
- 誌上
- 1) New MBE Growth Method for InSb Quantum Well Boxes. N.Koguchi, S.Takahashi and T.Chikyow: J. Crystal Growth, 111(1991)688. Proceed. International Conf. MBE. San Diego. VIB-4 (1990).
- 2) Droplet Epitaxy of InSb. S.Takahashi and N.Koguchi: 9th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, (1990), p117.
- 3) MBE Growth Method for Pyramid-shaped GaAs Microcrystals ZnSe(001) Surface using Ga Droplets. T.Chikyow and N.Koguchi: Jpn. J. Appl. Phys., 29(1990)L2093.
- 4) A New MBE Method of GaAs Quantum Well Boxes Fabrication using Ga Droplets. T.Chikyow T.Chikyow and N.Koguchi; MRS Extended Abstract, EA-26(1990) 43.
- 5) Growth of InSb Microcrystals on a Te-terminated Substrate InSb Substrate by Droplet Epitaxy. K.Ishige and N.Koguchi: 10th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium. (1991), P255.
- 6) Surface Structure Dependence of GaAs Microcrystal Size Grown by As-incorporation to Ga Droplets. T.Chikyow. S.Takahashi and N.Koguchi: Surf. Sci. 267(1992)241.
- 7) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on an S-terminated GaAs Substrate. K.Ishige and N. Koguchi: 11th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium. (1992). p245.
- 8) A Structure Observation of GaAs Microcrystals Grown on a Se-terminated GaAlAs Surface by Droplet Epitaxy. T. Chikyow and N.Koguchi: 11th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics (1992). p251.
- 9) A Selective Growth of GaAs Microcrystals on a Se-terminated GaAlAs Surface from Ga Droplets for the Quantum Well Box Structure. T.Chikyow and N.Koguchi: Extended Abstracts of Int. Conf. Solid State Device and Materials, Tsukuba, (1992), p582.
- 10) As Coverage of (2x4), c(4x4) and (2x3) Reconstructed GaAs (001) Surfaces. H.Noerenberg and N.Koguchi: Proceed. 21st Int. Conf. Phys. Semicond. Beijing, (1992) p2035-2038, World Scientific Publication.
- 11) A Microcrystal Growth on a Se-terminated GaAlAs Surface for the Quantum Well Box Structure by Sequential Supply of Ga and As Molecular Beams. T.Chikyow and N.Koguchi: Appl. Phys. Lett., 61(1992)2431.
- 12) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on an S-terminated GaAs Substrate by Successive Irradiation of Ga and As Molecular Beams. N.Koguchi and K.Ishige: Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993)2052.
- 13) New Selective MBE Growth Method for Direct Formation of GaAs Quantum Dots. N.Koguchi, K.Ishige and S.Takahashi: J. Vac. Sci. Technol., B11(1993)787.
- 14) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on an S-terminated GaAs (001) by VLS Mechanism in MBE. N. Koguchi, K.Ishige and S.Takahashi: MRS Symposium

- Proc. 283(1993)815.
- 15) A Selective Growth of GaAs Microcrystals Grown on Se-terminated GaAlAs Surface for the Quantum Well Box Structure. T.Chikyow and N.Koguchi:MRS Symposium Proceed,283(1993) 765.
  - 16) Change of Arsenic Coverage on GaAs(001). H.Noerenberg and N.Koguchi:to be published in Symposium Proc. MRS 1993 Spring Meeting. San Francisco.
  - 17) A Structure Observation of GaAs Microcrystal/Se-terminated GaAlAs Interface. T.Chikyow and N.Koguchi:MRS Symposium Proc,300(1993) 519.
  - 18) Arsenic Adsorption on GaAs (001). H.Noerenberg and N.Koguchi:Surf.Sci.296(1993)199.
  - 19) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals by Droplet Epitaxy (Review). N.Koguchi:Bulletin of Jpn.Inst. Metals.32(1993)485. (in Japanese)
  - 20) Growth of GaAs Epitaxial Microcrystals on an S-terminated GaAs in MBE. N.Koguchi, K.Ishige and S.Takahashi:12th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium, (1993), p217.
  - 21) Direct Formation of GaAs-GaAlAs Quantum Dots structure by Droplet Epitaxy. N.Koguchi,K.Ishige and S.Tsukamoto:MRS Symp.Proc.326 (1994)269.
  - 22) Surface Reconstructions of Sulfur-terminated GaAs (001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy. S.Tsukamoto and N.Koguchi:13th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symposium,(1994), p35.
  - 23) 2x6 Surface Reconstruction of in-situ Sulfur-terminated GaAs (001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy. S.Tsukamoto and N.Koguchi:Jpn.J.Appl. Phys.33(1994) L1185.
  - 24) Surface Reconstruction of Sulfur-terminated GaAs (001) Observed during Annealing Process by Scanning Tunneling Microscopy. S.Tsukamoto and N.Koguchi:Proc. Int.Conf.MBE,Osaka, pp417-418(1994).
  - 25) 2x6 Surface Reconstruction of Sulfur-terminated GaAs (001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy. S.Tsukamoto and N.Koguchi: Extended Abstracts of Int. Conf. Solid State Device and Materials, Yokohama, pp52-54(1994).
  - 26) Observation of Sulfur-terminated GaAs (001)-(2x6) Reconstruction by Scanning Tunneling Microscopy. S.Tsukamoto and N.Koguchi:Appl.Phys.Lett.65(1994) 2199.
  - 27) Direct Formation of GaAs-GaAlAs Quantum Dots Structure by Droplet Epitaxy. K.Ishige and N.Koguchi:Proc. JRDC Int. Symp. Nanostructure and Quantum Effects. Springer Series in Materials Science 31, ed.H.Sakaki and H.Noge, pp238-241, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994.
  - 28) Surface Reconstruction of Sulfur-terminated GaAs (001) Observed during Annealing Process by Scanning Tunneling Microscopy. S.Tsukamoto and N.Koguchi:J.Crystal Growth 150(1995) 33-37.
  - 29) Fabrication of GaAs Epitaxial Microcrystals for Quantum Dots by Droplet Epitaxy (Review). N.Koguchi:J. Sur.Sci.Soc.Jpn.16(1995)11-17. (in Japanese)

特許

1)「量子井戸箱の形成方法」

知京豊裕, 橋本伸哉, 小口信行

特許公開:平成3年 第116822号

出願公示日:平成7年10月24日

2)「減速集束イオンビーム堆積装置」

知京豊裕, 小口信行

平成7年3月6日出願:平成7年 第045647号

# 高分解能電子顕微鏡像に関する定量解析法の研究

基盤研究  
表面界面制御研究部  
池田省三\*  
物性解析研究部  
小川一行  
平成5年度～平成7年度

## 要 約

400kV 高分解能電子顕微鏡の新しい利用法、新物質に対する応用例および像計算シミュレーションの問題点を研究した。1) スロースキャン CCD カメラで記録すると、マイクロメッシュ程度の厚い非晶質薄膜でも FFT 像の黒環がはつきり現れ、非点収差の計測ができる。 $\text{Y}_2\text{O}_3$  の (001) 面での電子回折強度の異方性、酸素原子のコントラストが、スロースキャン CCD カメラの記録で定量的に表示できた。2) 観察窓に低価格の CCD カメラをとりつけることで、電子回折図形を直ちに印刷するシステムを作った。斜めに見ることによる歪は、1%以内に補正できる。3) 市販のマルチスライス法ソフトでは、二重回折が充分再現していないことを指摘した。4) 新しく発見された  $T_c=23\text{K}$  の超伝導物質  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  は、 $a=0.38\text{nm}$ ,  $c=1.08\text{nm}$  の正方晶で、空間群  $I4/mmm$  に属し、構造は  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と同じである。5) 最近合成された超伝導体の類似物質である  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  は、六方晶表示をすると  $a=0.3314$ ,  $c=3.5035\text{nm}$  の三方晶 (Rhombohedral) で、厚み  $1.17\text{nm}$  の層が3層重なって単位格子を作る層状物質である。

## 1 緒 言

高分解能電子顕微鏡観察法の基礎は既に確立しているけれども、利用に際しては広い応用分野があり、また、解決すべき多くの問題がある。本研究の目的は、これらの問題を少しずつ解決すること、また、構造が未知の物質についても、可能な限り明らかにすることである。

像や電子回折図形は、従来、主に写真フィルムに記録されてきた。写真フィルムに記録できる電子線の強度と濃度とが比例する範囲は、ほぼ1桁であるため、多くは白黒に基づく位置の情報と、濃度やハレーションを利用した定性的な強度を解析するにとどまってきた。しかし、電子回折の強度分布には、結晶構造因子に基づいた重要な情報を含んでおり、電子線の強度がもっと広い範囲で定量的に記録できれば、原子の種類が判別できる場合もあると考えられる。

このような観察法をめざし、400kV 電子顕微鏡にスロースキャン CCD カメラを設置した。設置当時この装置は暗い視野を中倍率で観察した報告に限られていた。高分解能の400kV 電顕に設置した報告がなく、また、硬X線ノイズによるトラブルがあつた。そこで、装置の使用にあたって、まず装置が正常に作動するかを調べた。また、その特性を知ることが目標に、アモルファス炭素膜及び  $\text{Y}_2\text{O}_3$  結晶の像と電子回折を記録解析した。

高分解能電子顕微鏡の観察では、低指数の結晶方位を見つけ出す作業に、しばしば多大の時間を消費する。そこで、観察を効率良く進めるために、電子顕微鏡の観察窓に小型の CCD カメラを取り付け、回折図形を直ちに印刷し、結晶方位を解析するシステムを作った。この装置の性能について述べる。

動力学的電子回折強度及び高分解能電子顕微鏡像の計算に於ては、マルチスライス法が主に用いられる。しかし、市販のソフトを使って像及び動力学的回折強度を計算しても、観察結果と合わない場合がある。合わない原因の一つは、計算では二重回折強度が充分正しく評価されていないことに気がついた。その内容について述べる。

近年、多数の超伝導体が発見されている。それらの物質の構造は、物質の電気伝導性と深く関係しているので、類似の構造を持つ物質についても、広く調べる必要がある。そこで、本研究では、新しく発見された2種の物質の構造を決定することを試みた。その結果をのべる。

## 2 400kV 高分解能電子顕微鏡に設置したスロースキャン CCD カメラ

### 2. 1. はじめに

高分解能仕様の400kV 電子顕微鏡にスロースキャン CCD カメラ (SSC) を組み込んだ時の特性を知るため、非晶質炭素膜、及び既に構造が判っている結晶として我々が高分解能電顕像の研究の最初にとりあげた<sup>1)</sup>  $\text{Y}_2\text{O}_3$  を選んだ。この結晶の構造は、 $\text{CaF}_2$  構造から陰イオン (酸素) を  $1/4$  抜

\*客員研究員、(日鐵テクノリサーチ嘱託)

いたもので、そのために陽イオン(Y)の原子位置が $0.325 \text{ \AA}$ シフトし、対称性が低くなっている。これらの観察はフィルムに記録する方法では既に報告した<sup>2)</sup>。ここでは、SSCで定量的にとらえた結果を述べる。

## 2. 2. 装置の概要

SSCカメラはGATAN製で、 $1024 \times 1024$ 画素の素子を使用した。画素のサイズは $24 \times 24 \mu\text{m}$ で約 $24 \text{ mm}$ の範囲を取り込み、計算機のディスプレイに表示する。取り込み濃度階調6000。SSCカメラでは像を見ながら焦点を合わせることがむずかしいので、従来から使ってきたTVスキヤンの高感度カメラを、併用できるようにした。SSCカメラを、電子顕微鏡の軸から横に $2 \text{ cm}$ ずらして取り付けることによって、硬X線によるノイズは十分に防止できた。CCD素子に蓄積した電子を取り出す間電子線を遮蔽するシャッターとして、はじめビームデフレクターを使ったが、残留磁場の効果で像にブレが生じて分解能の低下を招いたので、結局メカニカルシャッターを使うことになった。この障害は高倍率の観察で初めて出現し、改造が必要となった。

## 2. 3. 実験結果

### 2. 3. 1 非晶質炭素膜

粒状物質から成る薄膜の高分解能電子顕微鏡の像面に於ける全位相差 $2\pi\chi$ は、粒子位置の空間周波数 $u$ 及び焦点はずれ $\varepsilon$ の関数として、次式で与えられる。

$$2\pi\chi = \varepsilon\lambda u^2 - 0.5\pi C_s\lambda^3 u^4$$

ここで、 $\lambda$  電子の波長、 $C_s$ は対物レンズの球面収差係数である。従って、非晶質の膜の高分解能像を2次元フーリエ変換した像の相対強度は $\sin(2\pi\chi)$ に比例するから、特定の $u$ の時強度がゼロとなる。つまり、リング状の黒い環ができる。その空間周波数は焦点はずれの関数でもあるので、黒い環が楕円となったときには、焦点はずれの方向による差、つまり非点収差の存在を表す。図1はCCDカメラで記録したマイクロメッシュのフーリエ変換像である。黒い環

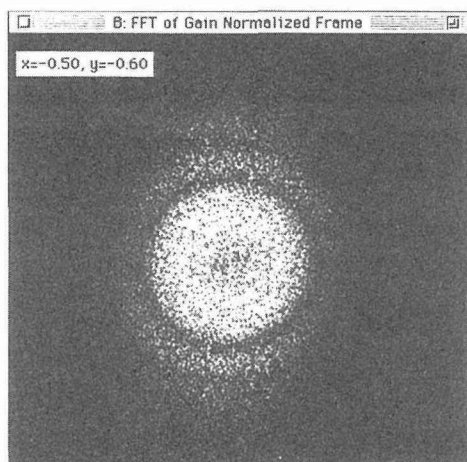


図1 CCDカメラで記録したマイクロメッシュの像のFFT像。

が見える。この環の長半径と短半径はそれぞれ $u=0.202$ と $0.206$ に相当する。従って、非点格差は $55 \text{ \AA}$ である。撮像管型のTVカメラで撮った像では、マイクロメッシュのような比較的厚い膜の像のフーリエ変換像では黒環が不明瞭で、非点収差の計測は精度のよいものとはならない。SSCカメラでは画素が多く、コントラストが明瞭なので、非点収差の計測精度がよい。

### 2. 3. 2. $\text{Y}_2\text{O}_3$ を使ったSSCカメラの試用結果

$\text{Y}_2\text{O}_3$ は立方晶であるが、(001)面への投影では $a, b$ 方向に異方性がある。この異方性は $hk0$ と $kh0$ との結晶構造因子の相違、すなわち回折波の強さが分らないと判定出来ない。フィルムによる記録では図2に示したように電子線の強度の定量は難しい。図3にSSCカメラで記録した電子線強度を3次元表示した。この方法では、例えば020が200よりも強いことが読み取れ、 $a$ と $b$ 方向とを区別できた。

図4(a)は(001)入射の結晶構造像をSSCカメラで記録した図に原子の投影位置を重ねたものである。大きな丸はY原子、小さな丸は酸素原子である。この図のA,Bに沿って電子線密度(写真では黒化度)のプロファイルを図4(b)に示した。図は、Y原子に相当する場所で電子線密度が低いことのほか、Y原子による深い窪みの間に酸素原子の位置に弱い窪みがあることがわかる。

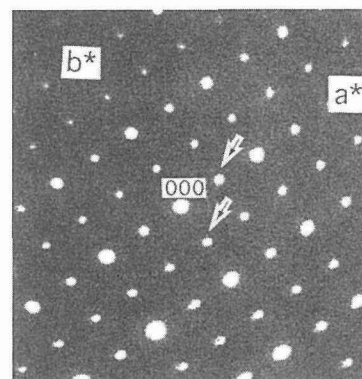


図2  $\text{Y}_2\text{O}_3$ の(001)面の電子回折。

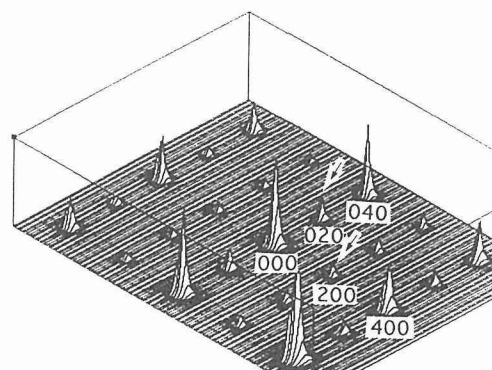


図3 CCDカメラで記録した電子回折強度の分布。

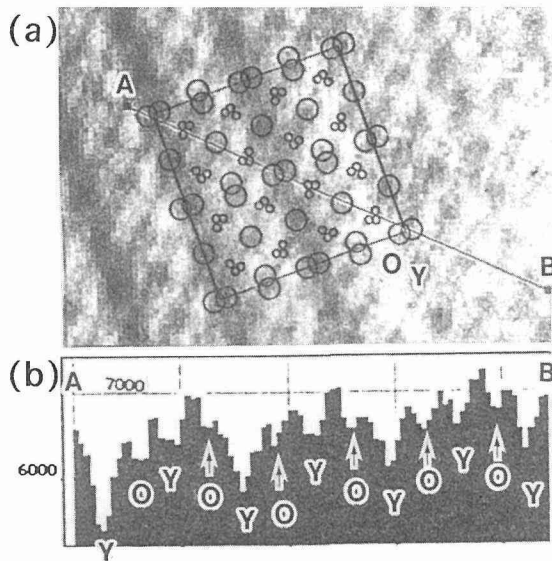


図4 (a)  $Y_2O_3$  の(001)面の結晶構造像。(b) A-B断面の強度プロファイル。OとYは酸素とイットリウムの原子位置。

## 2. 4. 考 察

現在のSSCカメラはフィルムに比べて空間分解能が低い。従ってフィルムと同じ分解能で記録するためには、電子顕微鏡の直接倍率を高くする必要がある。倍率を高くすると、明るさが必要になるので、フィルムで記録する場合と比べてあまり弱い照射電子密度で記録できるわけではない。しかし、定量記録ができること、印刷が直ちにできることの他に、像のコントラストの増加が容易なことに大きな利点がある。

## 2. 5. まとめ

電子線強度を定量的に測定できるので、結晶構造因子に基づいて、 $Y_2O_3$ の方位解析ができた。硬X線ノイズは、カメラ位置をずらすことで実用上全く問題ない。マイクロメッシュ程度の厚い膜でも、FFT画面のダークリングが明瞭に現れ、非点補正ができる。

## 3 電子回折図形を直ちに印刷するために電子顕微鏡観察窓に取り付けた低価格のTVカメラシステム

### 3. 1. はじめに

高分解能電子顕微鏡像の撮影に際して、傾斜ステージによって結晶の低指数の晶帯軸を見いだす作業は、意外に手間取るものである。しかも、蛍光板の直視だけでは面間隔が正確にはわからない。蛍光板で見ている回折斑点のプリントを手にもち、直ちに解析したい。電子管式高感度カメラやスロースキャンCCDカメラでも可能であるが、電子ビームを極めて弱くする必要があり、蛍光板の焼き付きの恐れもあつて、必ずしも操作性が良いとはいえない。しかも、高価格である。そこで、電子回折で方位を知るために回折図形ををプリントできる安価で、操作が簡単、破損の

おそれがない装置を組み上げた。

### 3. 2. 装置の概略

市販のCCDカメラのうち、感度が高く小型の製品に、開口比 $F=1.4$ のレンズを使いワンタッチで観察窓の上部に取り付け、取り外しする。最低照度は1Luxである。図5に、カメラの取り付け位置を示す。蛍光板を斜めに見るため、図6(a)の回折図形は、図6(b)の様に歪むけれども、アスペクト比3:4のTVカメラで取り込み、アスペクト比1:1でプリントすると、図6(c)のように補正される。見える範囲の手前と奥とで10%拡大率が異なるが、中心斑点をまたいで $hkl$ と $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ との距離を測ると、近似的に誤差が相殺される。また、中心から見た斑点の方位は保存されている。見込む角度を $\arcsin(3/4)=48.5^\circ$ にすると、JEM-4000EX型電子顕微鏡の場合、カメラの位置は丁度観察窓の上部になる。レンズの焦点距離は50mmである。大蛍光板の35mmの範囲が画面に入る。

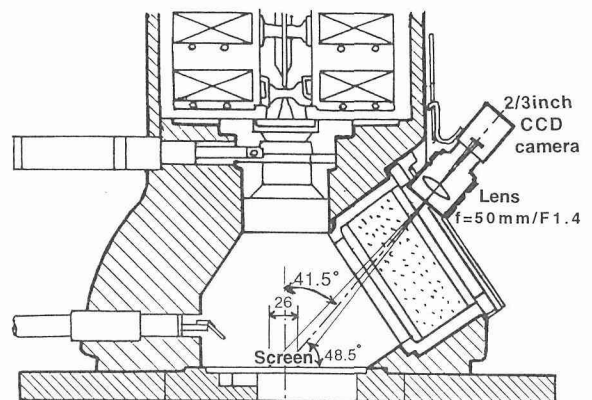


図5 電子顕微鏡観察窓に取り付けたCCDカメラの位置。

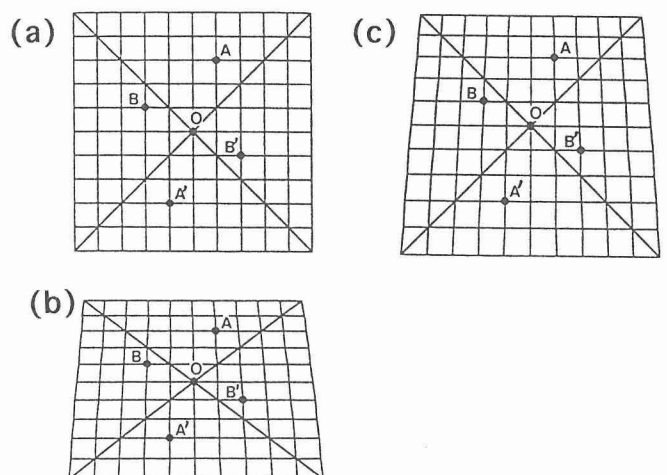


図6 蛍光板上の図形(a)は斜めに見ることによって(b)の如く歪む。縦倍率を補正した図(c)では、近似的に $AA'$ ,  $BB'$ の距離と角度は保存される。但し、(a)では距離 $AO=A'O$ ,  $BO=B'O$ 。



### 3. 3. 実験結果

図7は歪の程度を検定するためにMgOの(001)面の図形を記録したものである。各斑点の組 $hkl$ と $\bar{h}\bar{k}l$ について実測したところ、面間隔のちらはりは1%以下、角度は0.2度以下であった。

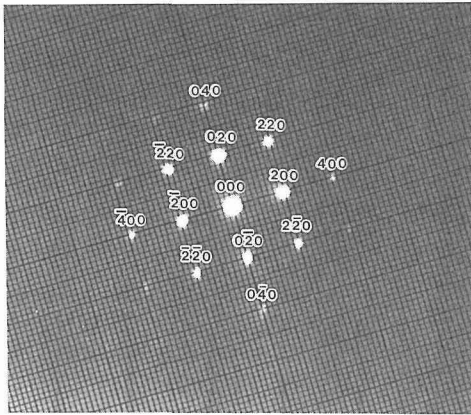


図7 ビデオプリンターに記録したMgO(001)面の回折図形。  
寸法を測るために方眼紙の上に乗せてある。

### 3. 4. 考 察

普通の回折像の観察で比較的に明るい場合だけ記録できる。暗い回折像は記録できない。もう少し感度が良い方が望ましい。

### 3. 5. まとめ

結晶方位を手早く知るための道具として、電子顕微鏡の窓に、TVカメラを取り付けた。印刷時に補正するだけで、1%の精度で回折図形を読み取れる。

## 4 市販のマルチスライス法計算プログラムに於ける二重回折の評価

### 4. 1. はじめに

市販のマルチスライス法計算プログラムMacTempas<sup>3)</sup>を使ってY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(110)面の計算像と観察像とを比較したところ、良く合わない場合があることに気が付いた。その理由を考察したところ、軸上照射を仮定した計算では、開き角を大きくとっても次々に計算する時、斜めに電子線が入射する効果を考慮していないので、二重回折強度が充分強く計算されないことが原因であることが判った。その実状を述べる。

### 4. 2. マルチスライス法ソフトの信頼性の検証

計算と実験との不一致の原因を考察するため、まず、マルチスライス法ソフトの信頼性の検証を行った。検証方法として、6つの異なるソフトを比較検討した結果が報告されている<sup>4)</sup>。本研究で用いたソフトMacTempasでTiO<sub>2</sub>の001入射について、検定を行った結果は、当報告<sup>4)</sup>の結果と

ほぼ一致し、このソフトだけに問題があるのではないことが分かった。尚、当報告<sup>4)</sup>では標準値を計算した時の温度因子が明記していないが、絶対零度に於ける計算値である。

### 4. 3. 観察及び計算結果

図8(a)-(c)にY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の110軸上照射の観察像、電子回折図形、像の光回折像を、図9(a),(b)に計算像と回折強度の計算図を示す。観察像(図8)の110方向の明るさの周期は110面間隔に相当する7.5Åで、電子回折(図8(b))及び光回折(図8(c))でも110斑点が現れているが、計算像(図9(a))では明るさの周期は7.5/2Åで、回折強度計算図(図9(b))では矢印の様に110斑点は現れていない。但し、計算条件は、軸上照射で、開き角は0.6mradである。

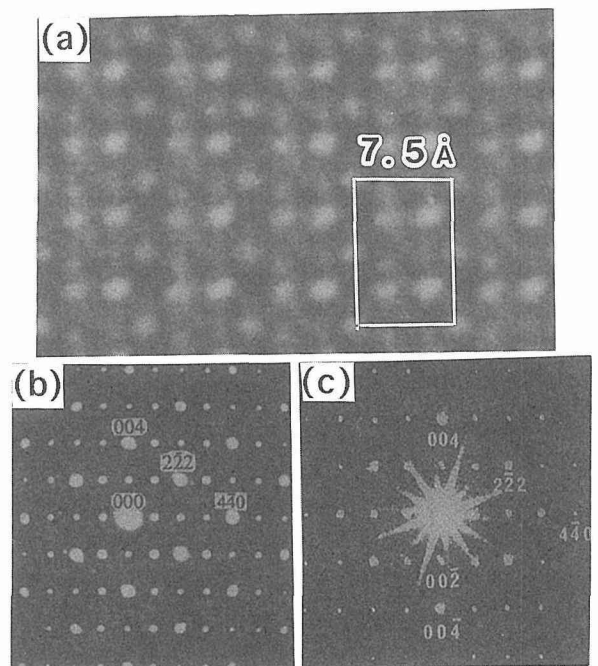


図8 (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の(110)面の観察像。(b)電子回折。(c)像の光回折。

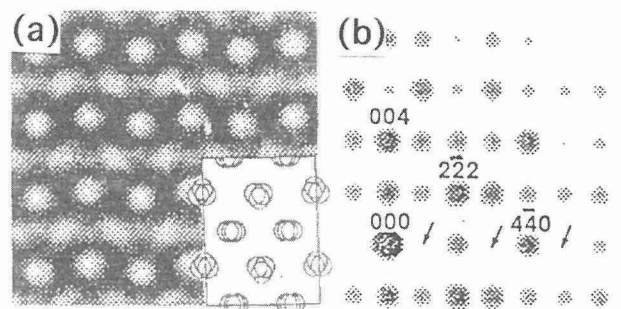


図9 (a) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の計算像と原子位置。厚み106Å, 焦点はずれ400Å。(b)同じ条件での計算で求めた回折図形。矢印は禁制反射の位置。

図10(a), (b)は入射ビームを0.13 (0.6mrad)それぞれ001および110方向に傾けた場合の回折強度の計算結果である。図10(a)では弱いながら110の回折強度がある。但し、図10(b)では強度がない。

#### 4. 4. 考 察

入射ビームを傾けたときの二重回折の強度は、 $\text{Fe}_3\text{C}$ について、長倉ら<sup>5)</sup>による報告がある。 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の110入射の場合も、入射ビームを110軸の方向に傾けても110反射は現れないが(図10(b))、001軸方向に傾けると、禁制反射が現れた(図10(a))。ビームの広がりを大きくした場合、実験上は現れるが、現在使っているソフトでは図9 (b)の様に現れない。それは次の理由によると考える。

マルチスライス法ソフトではビームの開き角を入力する。現在の普通の計算方法では図11の(1)の様に、平面波が入射し、位相格子1で散乱と位相の変化を計算する。そこから再び伝わる波は、再び入射波が平面波であることを仮定して位相格子2で散乱と位相の変化を計算する。ここで前の位相格子の直前でビームが軸上から傾いた効果は無視している。すなわち、実際はビーム(2)に示した様に回折を重ねると計算上のビームの開き角が次第に大きくなり、二重回

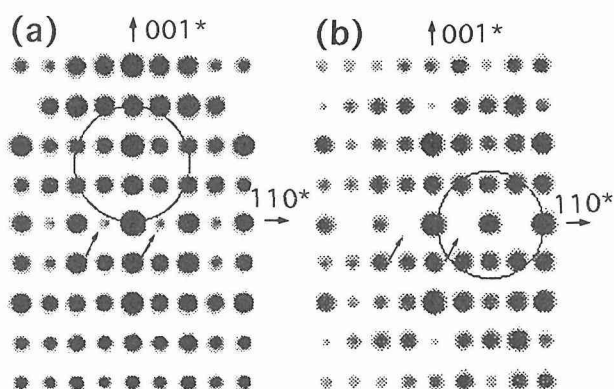


図10 入射軸を0.13度(0.6mrad)傾けた場合の、計算で求めた回折強度分布図。丸はラウエゾーンを示す。(a)ゾーンの中心を禁制反射斑点と直角方向にかたむけると、禁制反射が現れる。(b)禁制反射の方向に傾けても現れない。

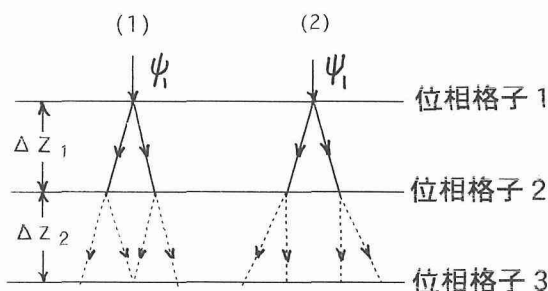


図11 マルチスライス法の計算の説明図。現在の方法では、最初の散乱で斜め入射になった効果は無視して、つぎの位相格子への入射波は軸上と仮定して計算している。

折の効果も大きくなる。すなわち、現在の計算法(1)では二重回折の強度を実際よりも小さく見積っている。

#### 4. 5. ま と め

現在の市販のマルチスライス法ソフトでは、二重回折強度が過小に評価される。結晶の対称性が良い場合にはその効果は目だって現れないが、並進軸を持つ対称性の結晶では、像の周期性に関して実際との相異が明瞭になる。

### 5 Y, Pd, B, C を含む新しく発見された超伝導物質の構造

#### 5. 1. はじめに

最近、ボロン炭素-金属化合物に、一連の新しい超伝導化合物が発見された。Y-Pd-B-C系では、超伝導遷移温度が、23Kである。この物質は未知の構造の鋳塊の中に、10%しか含まれていないので、X線回折で構造を知ることは困難である。そこで、透過電子顕微鏡法でその構造を明らかにした。

#### 5. 2. 実験方法

アーク溶解法で作成したY-Pd-B-C(成分比1:5:3:0.5)のインゴットの中に、23K以下でMeissner効果を示す物質がある。X線粉末法及びSEM-EDXの解析で、超伝導を示す物質は、YとPdとの比が1対2であることが判った。そこで、イオン薄膜法で透過電子顕微鏡の試料を作成し、EDXでYとPdとの比が1対2の結晶粒について、電子回折及び高分解能電子顕微鏡法で観察し、仮定したモデルに基づいて計算した結果と比較した。

#### 5. 3. 実験結果

試料を傾斜して得た一連の電子回折(図12, 13(a))から逆格子の立体構造を求めたところ、この物質は $a=0.38\text{nm}$ ,  $c=1.08\text{nm}$ の正方晶であることが判った。消滅則は $h+k+l=2n$ である。電子回折強度の対称性から、空間群は $I4/mmm$ に属する。図13(b)にSherzer条件の近くで観察した $[100]$ zoneの高分解能像を示す。既に構造の知られている類似の物質 $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ と同じ構造(図14)を仮定して、マルチスライス法で電子回折図形及び像を計算で求め、比較したところ、挿入図のように厚み3nm, 45nmの負焦点で良く一致したので、本超伝導物質の構造は $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ と本質的には同じであると結論した。

#### 5. 4. 考 察

$\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ は $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ と比べるとLuがYに、NiがPdに置き変わったものである。単位格子の大きさはc軸が1%しか伸びないのに、a軸が10%も伸びている。Y/Luの原子半径は1.8/1.74であるのに対し、Pd/Niの原子半径は1.37/1.24である。Siegrist<sup>6)</sup>によると $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ のc軸は $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ よりもむしろ短い。従って $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ のa軸は $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ より10%大きい理由は、Pdの原子サイズがNiよりも10%大きいためである。この事実はNi面でNi原子が密に詰まっているモデルと整合する。



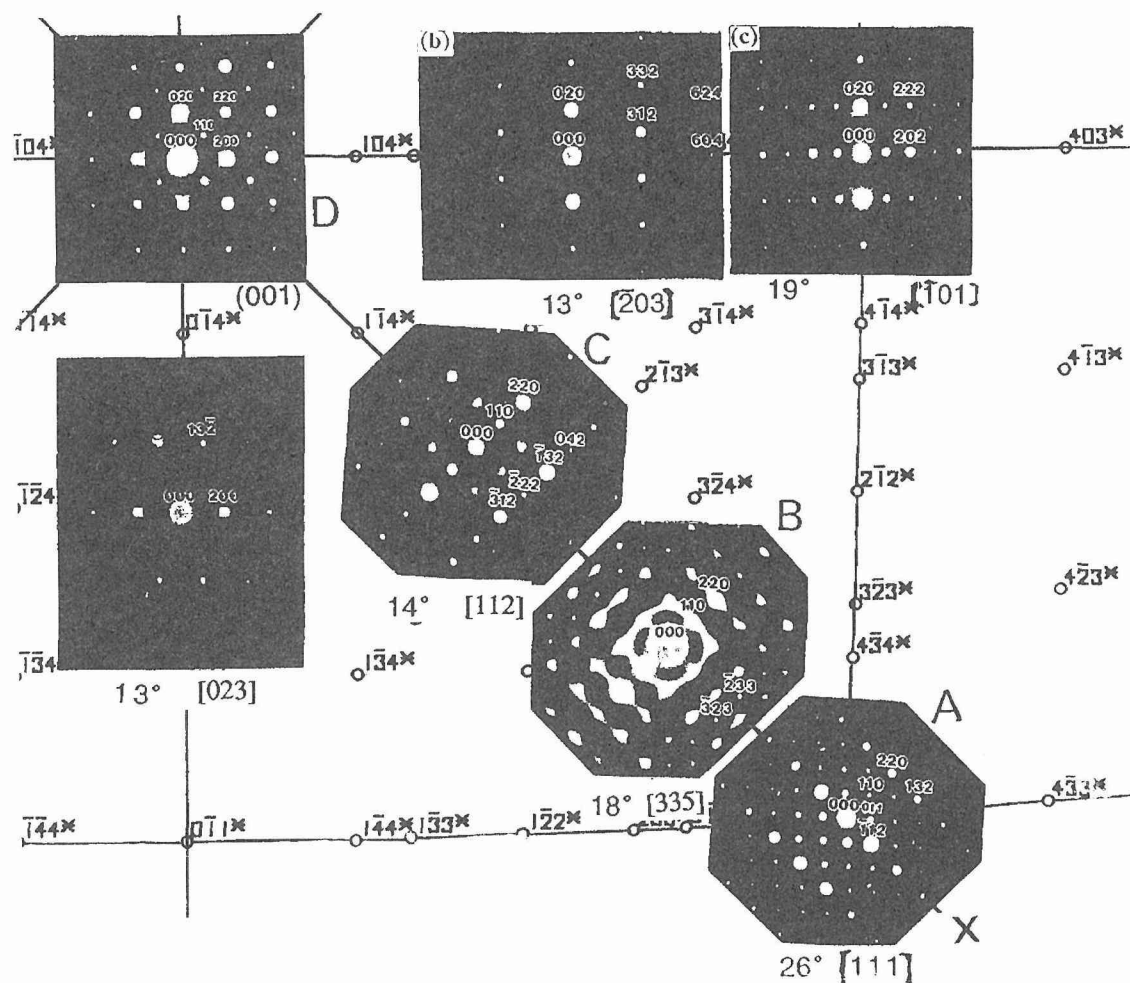


図12  $\text{SrV}_2\text{S}_5$ の電子回折を傾斜ステージによって系統的に調べた結果。正方晶であることが判明した。

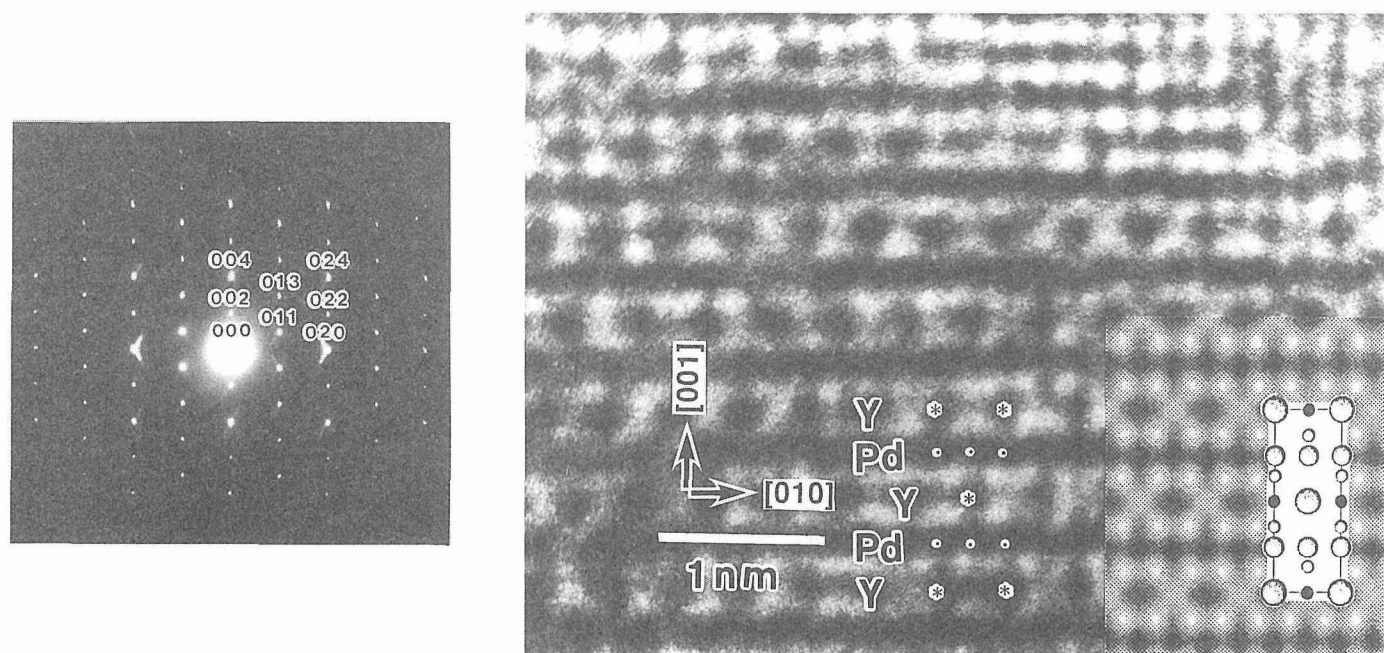


図13 (a)  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  の(010)面の電子回折。(b) 結晶構造像および原子の投影位置。

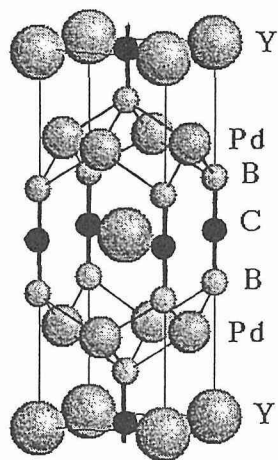


図14  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  のモデルの Lu を Y に, Ni を Pd におきかえたモデル。

## 5. 5. まとめ

Y-Pd-B-C のインゴットに含まれる超伝導物質は  $\text{Pd}_2\text{B}_2\text{C}$  であり,  $a=0.38\text{nm}$ ,  $c=1.08\text{nm}$ , 空間群  $I4/mmm$  の正方晶である。その構造は  $\text{YLuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と同じである。

## 6 新物質 $\text{SrV}_2\text{S}_5$ の構造解析

### 6. 1. はじめに

$\text{SrV}_2\text{S}_5$  は, 超伝導物質  $\text{SrNb}_2\text{S}_5$  等の類似物質で, 新物質として合成されたものである。但し,  $2\text{ k}$  以上の測定では超伝導を示していない。構造はまだ決定されていない。そこで, X線粉末法および電子顕微鏡法によって構造解析を試みた。

### 6. 2. 実験方法

固相反応法で合成した素材を粉末とし, X線回折及び電子回折を調べたところ, 電子回折で最も中心ビームに近い斑点に相当するX線回折強度がでていない。そこで, 試料を回転させながら強力なX線で回折強度分布を測定し, また, c面およびc軸垂直入射による電子回折および高分解能電顕法で調べた。

### 6. 3. 実験結果

図15に回転試料X線回折図形を, 図16にc面の高分解能電子顕微鏡写真と電子回折, 図17に代表的なc垂直面の写真と回折を示す。図16(b)の小さい六角に並んだ弱い斑点に相当する反射がX線回折では極めて弱いので, これらの斑点は超構造によるものと考え, 強い斑点を110とした。この指数づけによると,  $a=3.314$ ,  $c=35.023\text{\AA}$  になる。図17(b)は  $a^*, b^*$  面を含む逆格子面である。c\*軸をはさんで非対称なので, 三方晶である。消滅則は  $h+k+l=3n$  であるから, 空間群は  $R3$  または  $R3^*$  である。

c面の回折にある弱い反射は, 超構造によるものと考えた。超構造の周期は  $\sqrt{7}a$  である。

### 6. 4. 考察

図18はX線回折から得たパタソン図である。最も高い山が Sr 原子の位置であろう。次に高い山が V 原子位置と考える。この位置は電顕写真図17(a)の黒い部分と比較的良好に対応している。これらの層の間に S に相当する山がある。c面の観察をモデル化したものが図19である。210方向にならんだ欠陥が超構造を作っていると考えられるが, モデルとしては未完成である。

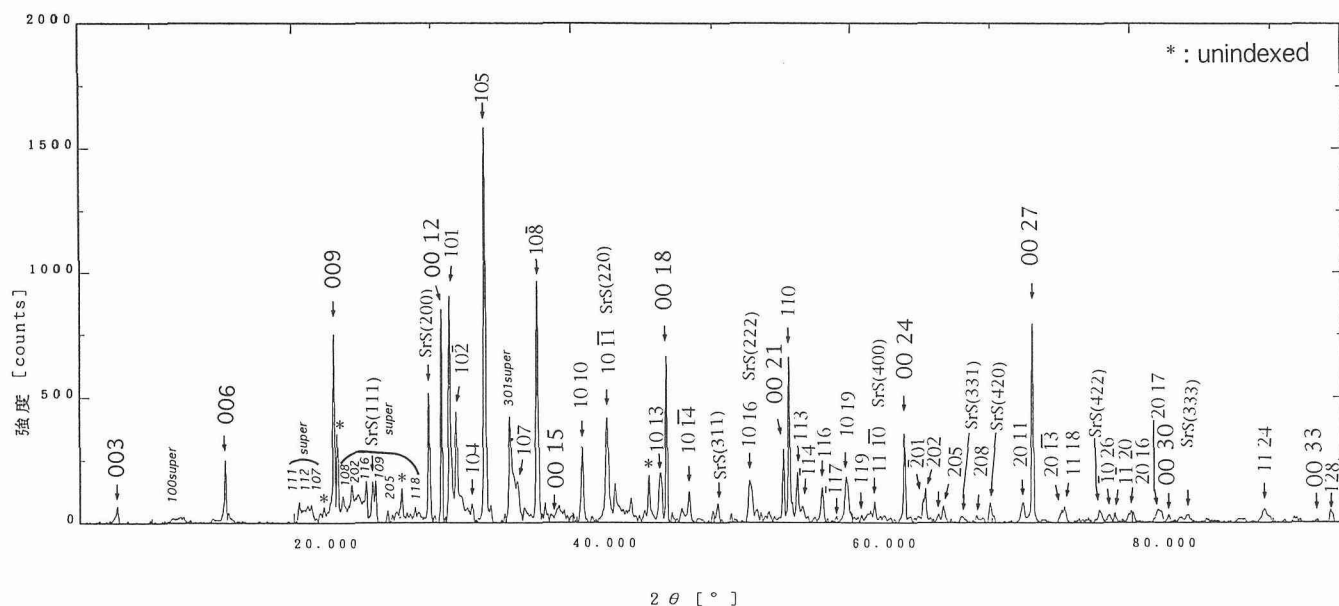


図15  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  のX線回折図。

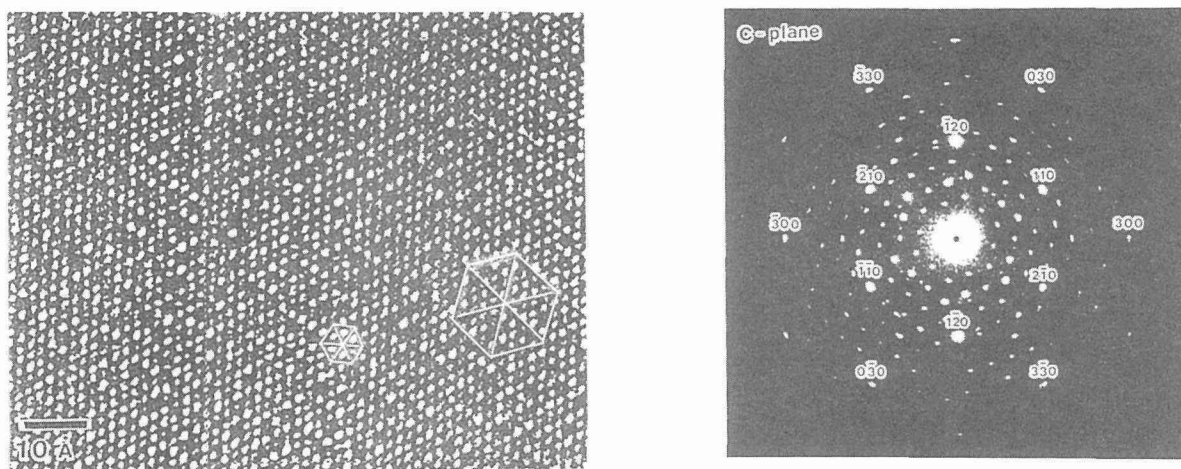


図16 (a)  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  の c 面の電子顕微鏡写真。(b) 対応する電子回折。

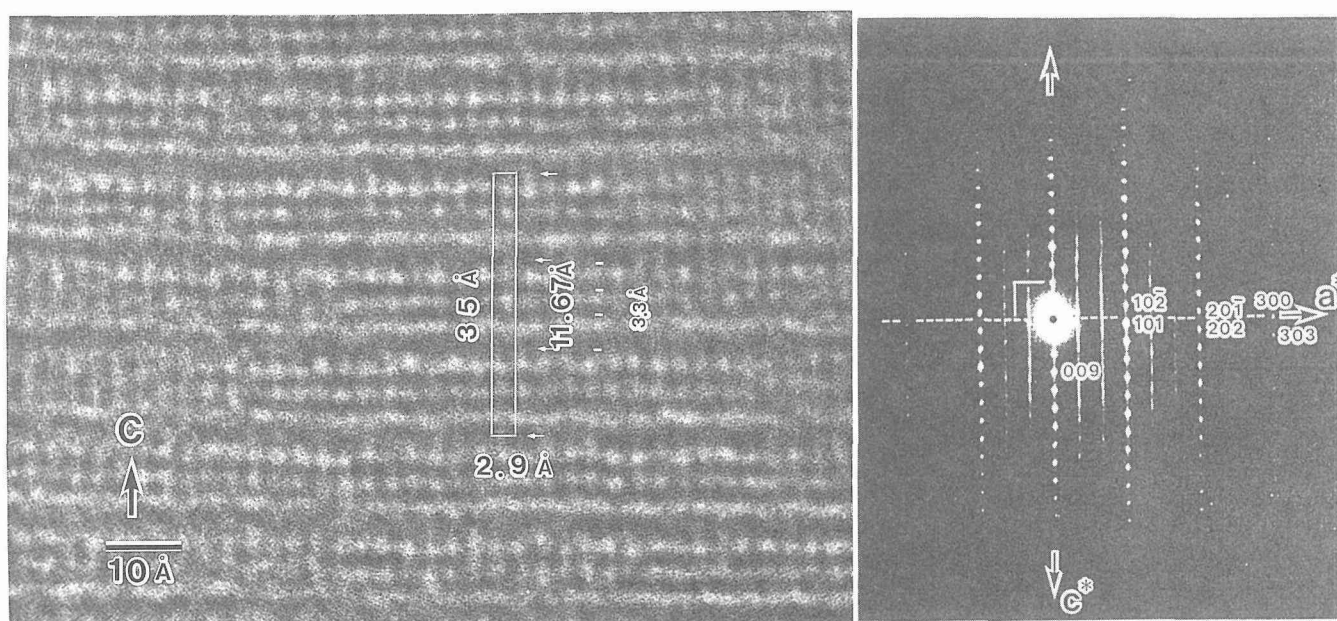


図17 (a)  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  の  $a^* - c^*$  面の電子顕微鏡写真。(b) 電子回折。

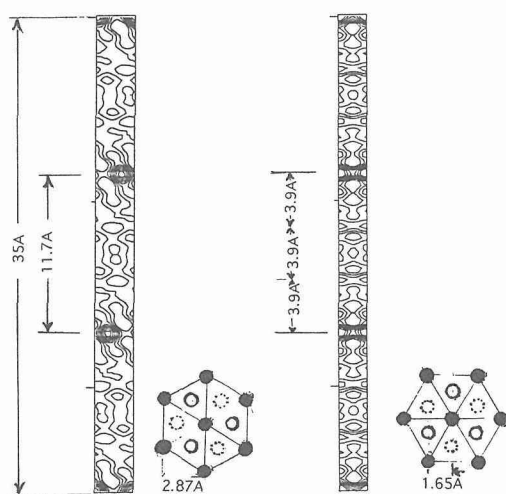


図18 X線回折の Patterson 合成図。

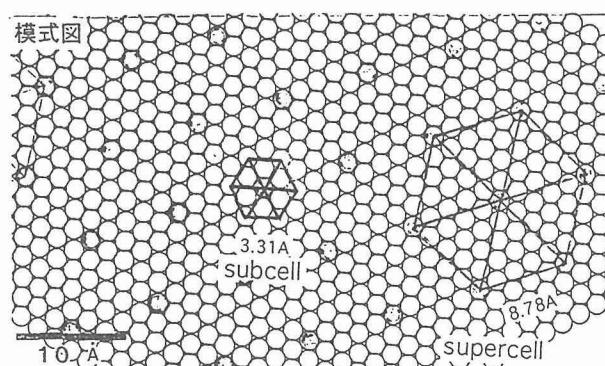


図19  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  の c 面の原子模型。

## 6. 5. まとめ

新物質  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  の構造を X 線と電子顕微鏡法とで調べた。基本格子は  $a=3.314$ ,  $c=35.023$  で、空間群  $R\bar{3}$  または  $R\bar{3}^*$  に属する。高さ  $11.67 \text{ \AA}$  の層構造が 3 層重なって単位格子を作っている。

## 7 総括

400kV 高分解能を有効に使うための研究を行った。1. スロースキャン CCD カメラは、非点収差の検定および回折強度の測定に有効である。2. 観察窓に取り付けた小型 CCD カメラで、結晶方位の迅速な解析が可能である。3. 現在のマルチスライスソフトは二重回折強度を充分再現しない場合がある。4. Y-Pd-B-C のインゴットに含まれる超伝導物質は  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  であり、その構造は  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$  と同じである。 $\text{SrV}_2\text{S}_5$  は、Rhombohedral の対称性を持つ三方晶である。

## 参考文献

- 1) 小川一行, 池田省三, 坂田君子, 日本金属学会誌55 (1991) 272.
- 2) S. Ikeda and K. Ogawa: J. Electron Microscop. 41 (1991) 330.
- 3) Program software "MacTempas", Dr. Roar Kilaas 作, 発売元 Total Resolution, 20 Florida av. Berkeley CA.
- 4) 石塚和夫, 遠藤久満, 桑野範之, 進藤大輔, 田中信夫, 堀内繁雄, 電子顕微鏡, 29 (1994) 141.
- 5) S. Nagakura, Y. Nakamura and T. Suzuki, Jpn. J. Appl. Phys 21 (1982) L449.
- 6) T. Giegrist, H.W. Zandbergen, R.J. Cava, J.J. Krajewsky and W.F. Peck: Nature 367 (1994) 254.
- 7) N. Kijima, I. Smono, S. Ikeda, T. Matsumoto and S. Nagata: Proc. Intern. Conf. Super Conductor (1995) in press.

## 研究発表

(口 頭)

- 1) 高分解能電顕で観察した  $\text{Y}_2\text{O}_3$  結晶の裏表, 池田省三, 小川一行, 日本電子顕微鏡学会, 5.5.
- 2) 高温超伝導材料の微細組織, 池田省三, 日本学術振興会第133委員会, 6.1.
- 3) Electron Diffraction and HRTEM Studies on a New Superconductor  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  Compound, S. Ikeda, H. Fujii, H. Kumakura, K. Kadowaki and K. Togano, 第13回国際電子顕微鏡学会, 6.7.
- 4) 高分解能電顕法による  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$  の解析. 池田省三, 藤井宏樹, 木村隆, 熊倉浩明, 門脇和男, 戸叶一正, 日本物理学会 6.9.
- 5) CCD カメラを利用した高分解能電顕観察. 日本物理学会 7.3.
- 6) 市販のビデオカメラを利用した電子回折像の迅速印刷とパソコンによる方位解析. 池田省三, 日本電子顕微鏡学会 7.5.
- 7) マルチスライス法計算像と観察像との相違点, 池田省三, 小川一行, 日本物理学会 7.9.
- 8)  $\text{SrV}_2\text{S}_5$  の電顕による構造解析の試み, 池田省三, 木嶋倫人, 永田正一, 日本金属学会.

(誌 上)

- 1) 高温超伝導材料の微細組織, 池田省三, 日本学術振興会第133委員会, 第141回研究回資料(1994) 13.
- 2) High resolution Transmission Electron Microscopic Studies on a Superconductor  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{Cx}$  Compound, Ikeda, S., Fujii, H., Kimura, T., Kumakura, H., Kadowaki, K. and Togano, K., Jpn. J. Appl. Phys 33 (1994), 3896.
- 3) Electron Diffraction and HRTEM Studies on a New Superconductor  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{-C}$  Compound, Ikeda, S., Fujii, H., Kimura, T., Kumakura, H., Kadowaki, K. and Togano, K., Electron Microscopy 1994, (1994), 931.
- 4) Setting of a Low Price CCD camera on the View Window of TEM for Printing Out Diffraction Pattern, J. Electron Microscop. 44 (1995) 485.

# 磁性体，超伝導体の低温における一次相転移に関する研究

## —— 金属系超伝導体における非平衡状態の崩壊 ——

基盤研究

物性解析研究部

上原 満，沼澤健則<sup>\*1</sup>，B. Barbara<sup>\*2</sup>

平成 5 年度～平成 7 年度

### 要 約

一次相転移の典型例として金属系第 2 種超伝導体  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  と  $\text{V}_3\text{Si}$  単結晶の混合状態のダイナミックスを調べた。一定磁場の下での磁化の時間依存性は長時間側に裾を引き、ベキ乗則に従う。ベキ乗則の存在と磁化曲線がスケールリングされることから、磁気緩和過程がフラクタル的振舞を示すことが示唆される。磁化の長時間緩和から見た金属系第 2 種超伝導体の混合状態の振舞いは、本質的には高温超伝導体の場合と同一であり、熱活性型から量子トンネル効果支配型へのクロスオーバーが見られる。 $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  と  $\text{V}_3\text{Si}$  のクロスオーバー温度はそれぞれ  $T_{\text{cr}} = 4 \text{ K}$  と  $6 \text{ K}$  である。

フラクソンが試料中へ侵入するときのエネルギー障壁の高さ  $E$  は磁場の逆数に比例する。クロスオーバー温度以下になると見かけのエネルギー障壁は温度の低下に伴って急激に減少する。これは高温超伝導体の場合と同様、フラクソンの侵入が量子トンネルによることを示している。

さらに低温になると磁化曲線は不連続となり、大きなフラックスジャンプが現れる。このとき急激な温度上昇が観察され、フラクソンの運動には常に大きなエネルギー散逸が伴っていることが確認された。

### 1 はじめに

極低温領域での非平衡系における一次の相転移に関連した基本過程で、マクロな量子トンネル効果(MQT)の可能性が理論的に予想されている<sup>1,2)</sup>。これは非平衡状態にある系がより低いエネルギー状態へと変化していく遷移過程に関連しており、高温では熱的励起によって途中の山を越えていたものが、低温になると熱励起がなくなり量子トンネル効果によって遷移していく可能性を問題にしている。現実の系としてはジョセフソン接合が有力な候補<sup>3,4)</sup>と考えられているが、同様な効果が磁性体の磁化反転<sup>5-9)</sup>、第 2 種超伝導体の磁束量子(フラクソン)の運動にも見られる可能性がある<sup>10)</sup>。本研究では、磁性体、超伝導体の磁気緩和現象を調べることで低温における磁性体の磁化反転、混合状態のダイナミックスを明かにすることを目的にしている。

これまで Bi 系および Y 系酸化物高温超伝導体(HTSCs)の磁化の長時間緩和現象を調べてきた<sup>10,11)</sup>。いずれの試料ともゼロ磁場冷却(ZFC)の状態から磁場を加えると、一定磁場の下で磁束状態  $P \sim (-4\pi M/H)$  が時間の経過とともに変化し、フラクソンがゆっくりと試料中に侵入していくことが分かる。この状況はいわば準安定状態から安定状態へと遷移していく一次相転移の典型例と見る

ことができる。このような混合状態の振舞いが一般的な一次相転移に基づく現象だとすれば、HTSCs だけではなく通常の金属系第 2 種超伝導体にも同様な現象が起こっているはずである。実際、磁化の長時間緩和から見た金属系第 2 種超伝導体の混合状態の振舞いは、本質的には HTSCs の場合と同一であり、フラクソンの侵入過程に、磁場の逆数に比例する活性化エネルギーが得られ、また、熱活性型から量子トンネル効果支配型へのクロスオーバーが見られる<sup>12)</sup>。ここでは主として  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  合金系単結晶( $T_c = 7.2 \text{ K}$ )と A15 型金属間化合物  $\text{V}_3\text{Si}$  単結晶( $T_c = 16 \text{ K}$ )の磁化の長時間緩和現象と急激な準安定状態の崩壊過程であるフラックスジャンプに関する測定結果<sup>12)</sup>を紹介し、金属系第 2 種超伝導体における混合状態のダイナミックスを明かにする。

### 2 磁化の長時間緩和

#### 2. 1 ベキ乗則に従う磁気緩和

単結晶試料  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  および  $\text{V}_3\text{Si}$  はイメージ炉を用いたフローティングゾーン法によって育成した。磁化の測定はバルク試料より、表面が(001)面を持つ直径約 4mm、厚さ 1 mm の円板を切りだし、面に垂直に磁場を加え、SQUID および VSM 磁力計により行った。 $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  および  $\text{V}_3\text{Si}$  の磁化曲線は典型的な第 2 種超伝導体の振舞を示す。ゼロ磁場冷却した  $\text{V}_3\text{Si}$  試料に種々の温度で磁場を加えたときの磁化曲線  $M_{\text{zfc}}-H$  および反磁性帯磁率  $P-H$  を図 1 (a), (b) に示す。これらの磁化曲線は図 1 (c) に示すように、ピー

<sup>\*1</sup>現在：強磁場ステーション

<sup>\*2</sup>仏国ルイネール磁性研究所 (CNRS)

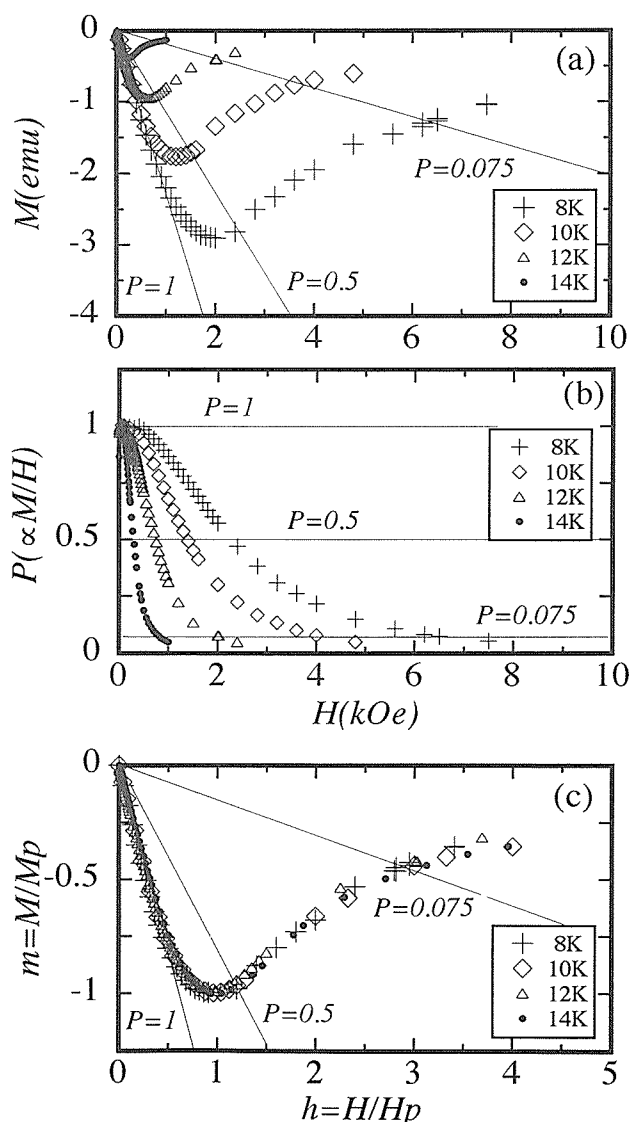


図1 種々の温度における  $V_3Si$  の磁気緩和曲線。(a)と(b)はそれぞれゼロ磁場冷却磁化  $M_{ZFC}$  と反磁性帯磁率  $P$  を外部磁場の関数としてプロットした。これらの  $M-H$  および  $P-H$  曲線はともに規格化された磁場  $h(=H/H_{peak})$  と磁化  $m(=M/M_{peak})$  でスケールされる (c)。

ク磁化  $M_p$  およびそのときの磁場の値  $H_p$  によってスケールされる。

反磁性帯磁率  $P \sim (-4\pi M/H)$  は第2種超伝導体における混合(ボルテックス)状態の度合を示す尺度と考えることができる。一定磁場のもとでの磁気緩和  $P \sim M(t)/H$  を時間の対数でプロットした  $P \sim \log t$  曲線を直線と仮定して磁束侵入に関する活性化エネルギーを求めるということが、ごく一般的に行われている。この場合、無限時間後には磁化の値は発散することになり、単なる近似であることを銘記すべきである。実際には時間を対数にとった緩和曲線は必ず長時間側に裾をひき、どのような時間範囲でも決して直線にならない。このような長時間緩和曲線の典型

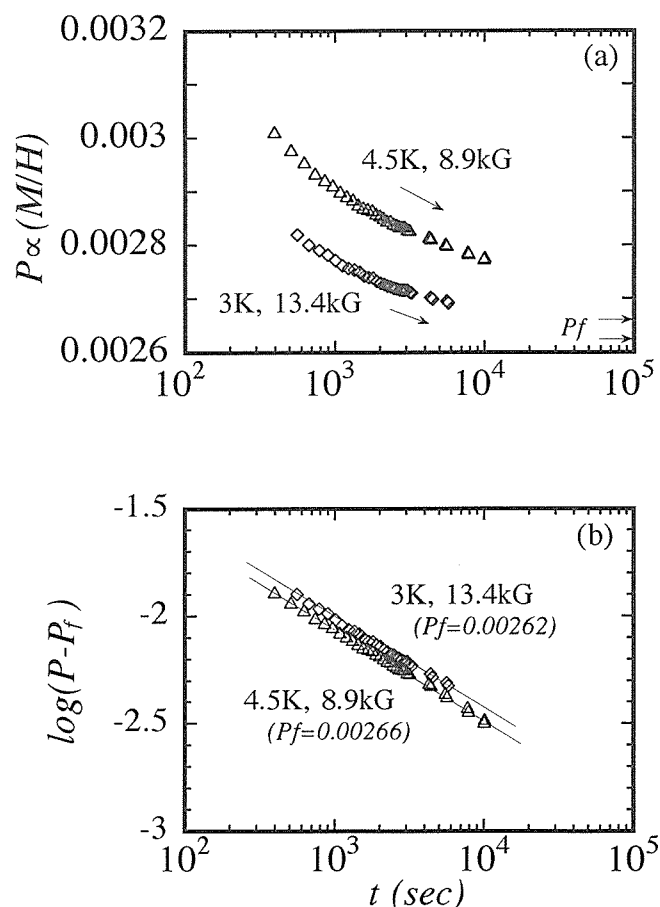


図2 4.5Kと3Kで測定した  $Ti_{50}V_{50}$  における  $P$  の時間減衰。(a)  $P \sim \log t$  曲線は常に直線関係から外れている。(b) パラメタ  $P_f$  を導入して  $P-P_f$  と時間  $t$  の両対数をプロットすると直線関係が得られ、べき乗則が成立する。 $P_f$  は与えられた温度と磁場の下で、無限時間後に到達するであろう混合状態を意味している。

例として  $Ti_{50}V_{50}$  の測定結果を図2(a)に示す。この長時間緩和の結果を、パラメタ  $P_f$  を導入して、 $(P-P_f)$  と時間  $t$  の両対数をプロットすると直線関係が得られべき乗則、 $P=P_f+bt^{-\alpha}$  が成立していることが分かる(図2(b))。ここで、 $P_f$  は無限時間後に到達するであろう混合状態を意味している。磁気緩和は非平衡度が解消されるまで続き、そのときの緩和の量は時間の経過とともにいくらか小さくなり、スケール不在となっている。べき数  $\alpha$  の値は、同じ  $P_f$  のもとでは試料によっても温度によっても変わらない。図3に示すように、 $0.1 < P_f < 1$  の範囲では  $\alpha$  の値はほとんど一定であり、高い磁束状態( $P_f < 0.01$ )では僅かに増大する<sup>11,12)</sup>。べき乗則を示す時間依存性、磁化曲線のスケールング則の存在は磁気緩和過程がフラクタル的振舞を示していることを示唆している。

## 2. 2 磁束侵入におけるエネルギー障壁の温度依存性

一定磁場の下での反磁性帯磁率  $P$  の時間変化  $dP/dt$  は試料へのフラクソンの侵入頻度を示すと仮定する。べき乗



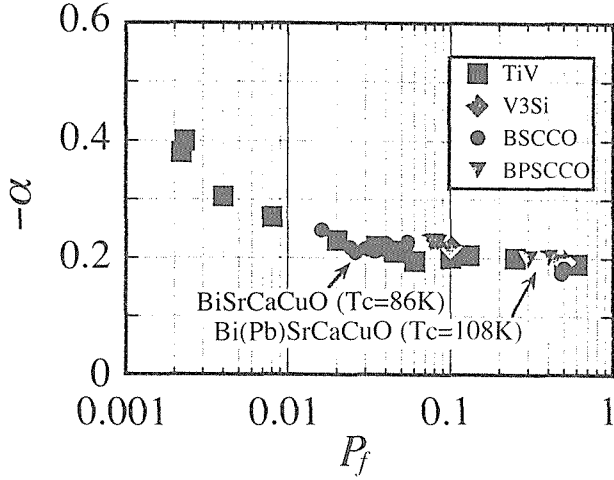


図3 焼結された  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  と  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_8$  単結晶および  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$  単結晶における 5 K での  $\alpha$  の  $P_f$  依存性。

則に従う緩和曲線が示すように  $dP/dt$  の値は時間の経過と共に急激に減少する。ここではある磁束状態 ( $P = \text{const}$ ) を規定して、その状態を通過するときのフラクソンの侵入頻度を磁場と温度の関数として直接測定を試みる。高温領域においてはフラクソンの侵入は (1) 式に示すような熱活性化過程により進行すると考えられる。

$$dP/dt = \tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp[-E(H, T)/kT]_{P=\text{const}} \quad (1)$$

ここで  $\tau_0^{-1}$  は、最小の緩和時間に対応する振動項 (attempt frequency) である。 $E(H, T)$  は試料中にフラクソンが侵入するときの活性化エネルギーであり、磁場と温度の関数である。もし活性化エネルギーが (2) 式に示すように、

$$E(H, T) = h(H) \cdot g(T) \quad (2)$$

磁場と温度に依存する項  $h(H)$  と  $g(T)$  とに分けられるとすれば、それぞれの依存性を求めることができる。

$\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  および  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  の実験結果によれば  $h(H)$  は磁場の逆数に比例し、

$$E(H, T) = g(T) [(1/H) - (1/H_0)] \quad (3)$$

の関係が得られる<sup>10)</sup>。  $H_0$  はフラクソンの侵入に対する障壁をキャンセルするのに相当する仮想的な磁場であり、この磁場の下では、フラクソンの侵入は  $\tau_0$  ( $\sim 10^{-12}\text{sec}$ ) の時間で完了するはずである。

$\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  および  $\text{V}_3\text{Si}$  の場合にもフラクソンの侵入頻度の対数  $\log(dP/dt)$  を磁場の逆数  $1/H$  でプロットすると

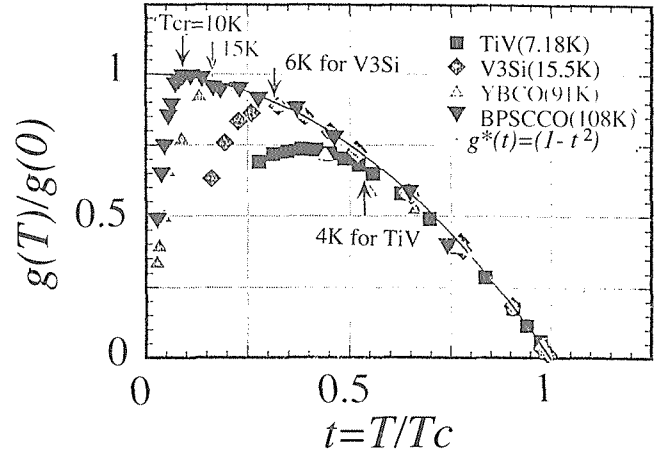


図4 種々の試料における  $g(t)$  の温度依存性。  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  では  $P=0.5$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  では  $P=0.0028$  で測定した。実線は  $g^*(t) = (1-t^2)$  の温度変化を示している。

一点に集中する直線群が得られ (3) 式が成立していることがわかる。活性化エネルギーの温度依存性を担う項  $g(T)$  はこれらの直線群の勾配と温度の積、

$$g(T) = -T d \ln(\tau/\tau_0) / d(1/H) \quad (4)$$

から決定できる。高温超伝導体の場合には温度領域を広くとることができ、10K 以上の温度では

$$g(T) = g(0) [1 - (T/T_c)^2] \quad (5)$$

の関係が厳密に成立することが確かめられている<sup>10)</sup>。ここで  $T_c$  は超伝導体の臨界温度であり、 $g(0)$  は特定の磁束状態を規定したときに決められる 0 K に外挿したときの値である。 $g(0)$  の値は磁束状態によって大きく変わり、 $P_f$  によって何桁にもわたって変化する。図4は  $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$ ,  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  および  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  の結果であり、 $g(0)$  と  $T_c$  で規格化された  $g(t) = g(T)/g(0)$  と  $t = T/T_c$  とで示している。(5) 式が成立するということは  $g(t)$  の温度依存性がほぼ超伝導体の熱力学的臨界磁場の温度変化にほぼ一致していることを示している。

### 2. 3 熱活性化から量子トンネルへのクロスオーバー

図4に示すように低温になると全ての試料において、 $g(t)$  の値は温度の低下と共に急速に減少している。これは見かけのエネルギー障壁が低くなり、フラクソンの侵入頻度が、熱活性化過程で見積もられるよりも、はるかに大きいことを示している。このような低温領域においてエネルギー障壁が低くなる現象は Campbell 達<sup>13)</sup> および Xu 達<sup>14)</sup> による配向された  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  でも観察されており、

これをシャープな緩和時間の分布<sup>15)</sup>, 或いは磁束格子からボルテックスガラスへのクロスオーバーによる可能性<sup>16)</sup>を指摘する報告もあるが, Bi 系, Y 系の HTSCs についての詳細な解析よりこれらの原因は否定される<sup>10)</sup>。ここで, 一軸異方性の大きな強磁性体の乱れた系で行った解析<sup>5)</sup>がここでも適応できるとして, クロスオーバー現象を表現するために, 新たに有効温度  $T^*$ を導入する。

熱活性化過程を示す Arrhenius の式のなかの温度を調和振動子表示による有効温度,

$$T^* = (\theta/2) \coth(\theta/2T) \quad (6)$$

で置き換えると実験結果を全ての温度領域で

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} \exp[-E/T^*] \quad (7)$$

で表すことができる。ここで,  $\theta = \hbar\omega_0/k$ で, 高温では非平衡状態から逃れる確率は  $\exp(-E/T)$  となり,  $T \rightarrow 0K$  近くの低温になると一定値  $\exp(-2E/\omega_0)$  となる。ここで  $\theta$  をクロスオーバー温度  $T_{cr}$  で近似できるとして  $g(T)/g^*(T)$  と  $T/T^*$  の値を  $\theta$  をパラメタとしてプロットしてみる。ただし,  $g^*(T) = [1 - (T/T_c)^2]$  である。図5は  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  および  $\text{V}_3\text{Si}$  における  $g(T)/g^*(T)$  と  $T/T^*$  の温度依存性を示しており調和振動子表示によって熱活性化から量子トンネルへのクロスオーバー現象をよく表現できることが分かる。これより  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  と  $\text{V}_3\text{Si}$  のクロスオーバー温度はそれぞれ  $T_{cr} = 4K$  と  $6K$  と決められる。

$\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  および HTSCs の実験による有効温度  $T_m^*$  は次式で求めることができる。

$$T_m^* = g(t) d \ln(\tau/\tau_0) / d(1/H) \quad (8)$$

$T_m^*$  を実際の温度  $T$  に対してプロットすると, 図6に示すように, 全ての試料で低温になると直線関係からずれており, 調和振動子表示による  $T^* = (\theta/2) \coth(\theta/2T)$  とよく一致している。この結果は強磁性体の磁壁の運動に見られる熱活性化から量子トンネルへのクロスオーバーと本質的には同一であり, 同じ現象が再現されていることになる。

ここに示した調和振動子表示による量子トンネルへのクロスオーバーは非平衡状態の崩壊を示す他の多くのシステムにも適応が可能であり, これまで示してきたように, 異方性の強い強磁性体の磁壁の運動<sup>5)</sup>, HTSCs 中のボルテックスの運動<sup>10)</sup>そしてジョセフソン接合におけるゼロ電圧状態の崩壊等の実験結果も良く再現する<sup>4)</sup>。ここで, 文献で得られる, 幾つかのジョセフソン接合の実験結果<sup>3,17,18)</sup>を再解析した結果を図7に示す。これらのジョセフソン接合では, バイアス電流によってポテンシャル障壁がいくらでも調整され, ちょうどフラクソン侵入に対する障壁が外部磁場に

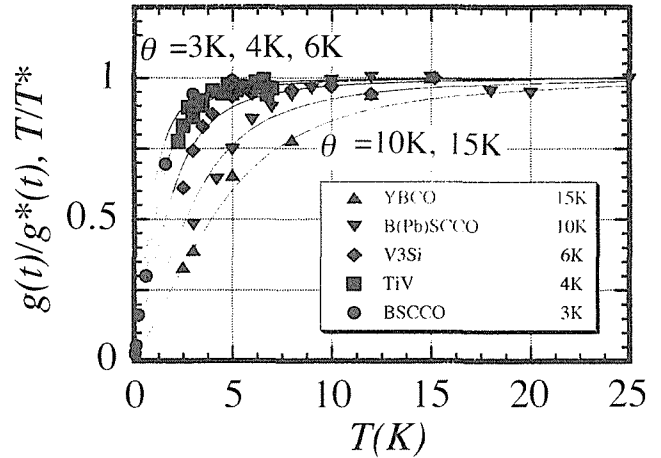


図5  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$ , および  $\text{V}_3\text{Si}$  における  $g(t)/g^*(t)$ ,  $T/T^*$  の温度変化。有効温度  $T^*$  は  $T^* = (\theta/2) \coth(\theta/2T)$  で与えられる。

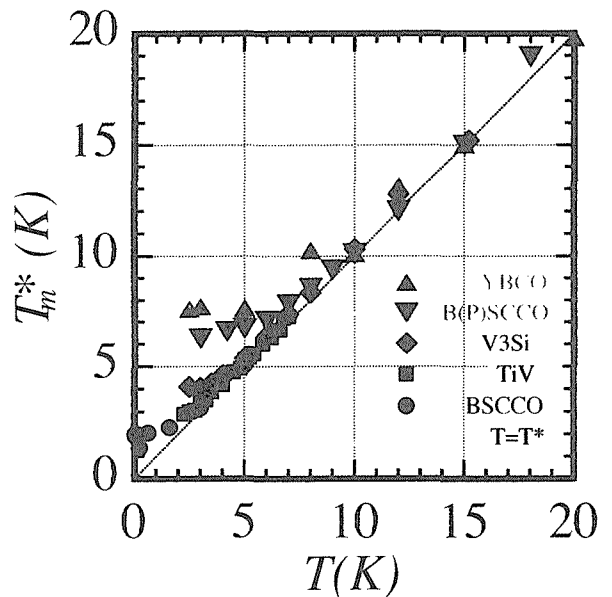


図6  $\text{Bi(Pb)}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$ , および  $\text{V}_3\text{Si}$  における実験結果から求めた有効温度  $T_m^*$  と温度の関係。

よっていくらでも低くできることに対応している。ここではゼロ電圧状態が崩壊するときのエネルギー障壁の高さがバイアス電流の逆数に比例するというアナロジーを採用している<sup>12)</sup>。MQT の存在を初めて実験的に検証したとされる Voss と Webb<sup>3)</sup>の測定結果を採用したときの, 有効温度  $T_m^*$  と  $T^* = (\theta/2) \coth(\theta/2T)$  との一致が特に良い。

ここでマクロな系の量子トンネル効果(MQT)とエネルギー散逸の効果について簡単に記す。ジョセフソン接合における MQT では, マクロな変数である超伝導の位相が量子力学的な振舞いをするということで大きな注目を集めている。このとき重要になるのは外界との不可逆な相互作用



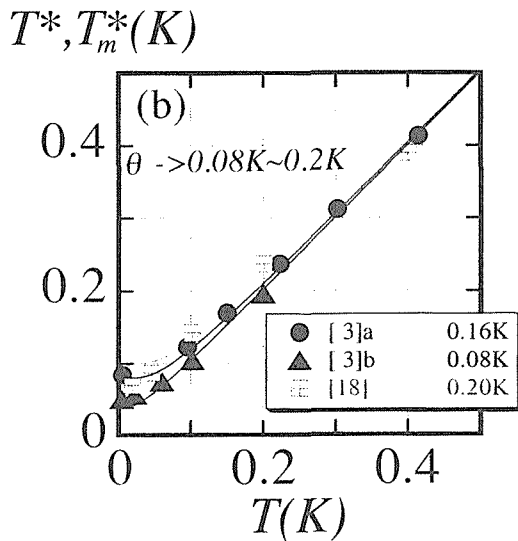
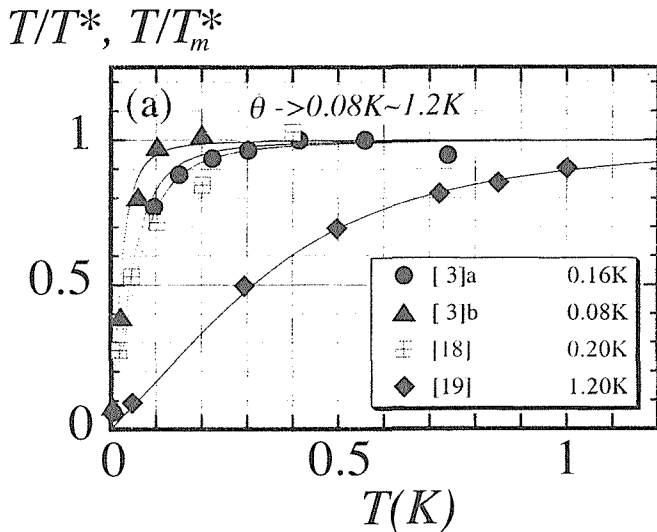


図7 種々のジョセフソン接合における  $T/T^*$ ,  $T/T_m^*$  と  $T^*$ ,  $T_m^*$  の温度変化をそれぞれ(a)および(b)に示した。有効温度  $T^*$  は  $T^* = (\theta/2) \coth(\theta/2T)$  で与えられる。

の存在である。トンネルするマクロな変数, 位相, が外部の多くの自由度と結合し, 位相の持つエネルギー自体が外界に流れていくという過程である。このような散逸過程は, 一般の運動方程式では, 速さ,  $dx/dt$  に比例する, いわば摩擦の項として知られている。このような多自由度系を単純に量子化するのは難しい。Caldeira と Leggett は 経路積分 (path integral) の手法を用いて, エネルギーを受け取る外界を, 単に調和振動子の集団として取り扱い, 多自由度系を扱える formalism を完成させた。この理論によれば多自由度系におけるトンネル効果は散逸によって大きく影響され, その確率を低下させる<sup>9)</sup>。実際に, MQT の存在を初めて実験的に検証した Voss と Webb の測定結果でも散

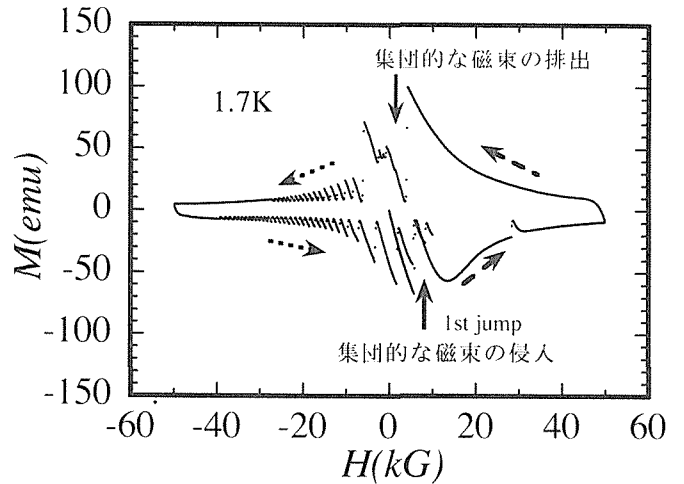


図8  $V_3Si$  の  $\{100\}$ ,  $\{110\}$  および  $\{111\}$  面で囲まれた多面体試料 ( $\sim 750\text{mg}$ ) の  $1.7\text{K}$  での磁化曲線。

逸の効果が大きくなると, トンネル確率が明らかに減少している<sup>3)</sup>。

このようにマクロな系を扱うときには, 不可逆なエネルギー散逸の効果が重要になる。フラクソンの運動における散逸の研究結果は次ぎに記述する。

### 3 フラックスジャンプとエネルギー散逸

#### 3. 1 低温におけるフラックスジャンプと磁化曲線

これまで非常にゆっくりとした磁気緩和現象について記述してきた。非平衡状態の崩壊過程としては別の形態で進行する可能性もある。多くの磁性体で, 量子効果が支配している低温度領域で磁化のジャンプ, 磁区のコレクティブな反転が観察されることがある<sup>6,20,21)</sup>。同様な振舞が第2種超伝導体にも観察されることが期待される。この場合, コレクティブなフラクソンの運動が役割を担っており, これはフラックスジャンプとして古くから知られた現象である。

ほぼ  $5\text{K}$  以下の低温になると,  $V_3Si$  のヒステリシス曲線は不安定となり, 再現性のない磁化の跳びが現れ, 大きなフラックスジャンプが生じていることが確認される。磁化の不連続性は低温になるに従って更に顕著になり, 図8に示すように,  $1.7\text{K}$  でのヒステリシス曲線の左半分はフラックスジャンプの規則的なセットによって構成されている。このような低温領域における磁束の雪崩現象は第2種超伝導体に見られる一般的な現象であり,  $Bi$  系,  $Y$  系高温超伝導体でも  $100\text{mK}$  以下の極低温領域で大きなフラックスジャンプが観察される。

#### 3. 2 フラクソンの集団運動による自己加熱

第2種超伝導体で観察される巨視的なフラックスジャンプは言うまでもなく磁束の急激な出入りに伴う現象であり, このとき大きなエネルギーの流れが生じていることが予想される。フラックスジャンプが生じているときの磁化の時間微分  $dM/dt$  を時間の関数として測定すると, 試料中に

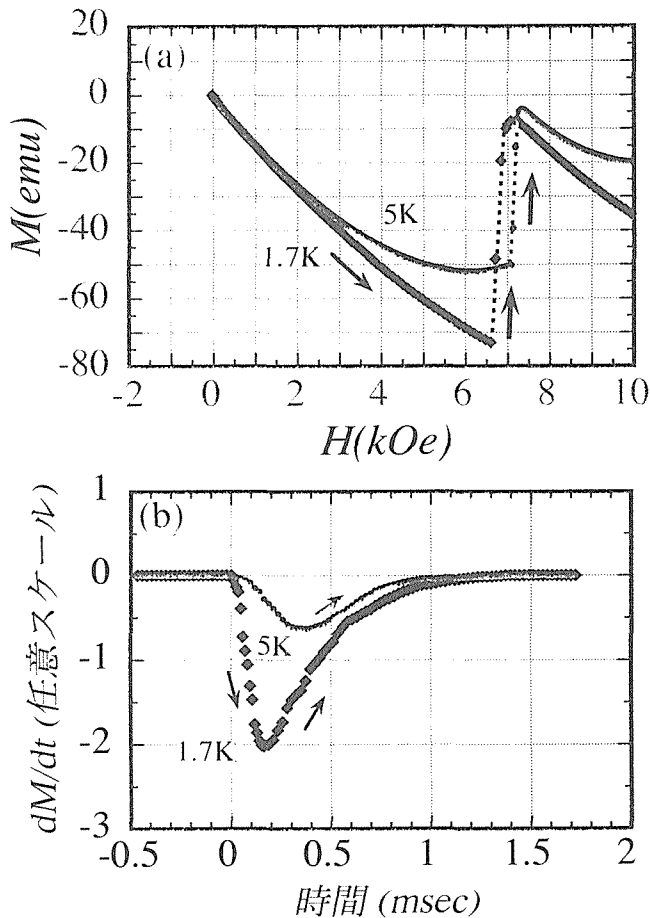


図9 ZFCの状態から磁場をスイープしたとき最初に現われる大きなフラックスジャンプ(a)と試料に直接ピックアップコイルを付けて記録した  $dM/dt$  の時間依存性(b)。

侵入あるいは試料の外へと排出していくコレクティブなフラクソンの経過時間がわかる。図9(a)は直径がおよそ7 mmの $V_3Si$ の初磁化曲線と最初に現れるフラックスジャンプを示している。図9(b)に示すように、1.7Kと5Kの二つの温度で測定した  $dM/dt \sim t$  曲線の軌跡からフラックスジャンプの継続時間がともに1msec程度であることがわかる。これは集団的に運動しているフラクソンの寿命とも考えられる。外部磁場を減少したときに見られる、試料の外へと排出していく場合のフラックスジャンプの継続時間もほぼ同じである。

フラクソンの運動に伴うエネルギー散逸の効果を調べるために非常に断熱のよい状態で磁場中での温度測定を行った。その結果、集団的なフラクソンの出入りに伴い自己加熱による熱の発生が確かめられた。このことはフラクソンの動きに大きなエネルギー散逸の効果が伴っていることを示している。

#### 4 まとめ

金属系第2種超伝導体 $Ti_{50}V_{50}$ と $V_3Si$ 単結晶のゼロ磁

場冷却磁化の長時間緩和を測定した。特定の混合状態レベルを規定して決められた、平均の緩和時間を用いることによってフラクソンのダイナミクスを矛盾なく記述できる。一定磁場の下での磁化の時間依存性は長時間側に裾を引き、ベキ乗則に従う。ベキ乗則の存在と磁化曲線がスケールングされることから、磁気緩和過程がフラクソンの振舞を示すことが示唆される。

フラクソンが試料中へ侵入するときのエネルギー障壁の高さ $E$ は磁場の逆数に比例する。 $Ti_{50}V_{50}$ と $V_3Si$ についてのエネルギー障壁の温度依存性は、それぞれのクロスオーバー温度  $T_{cr}=4K$  および $6K$  以上で、 $E \sim [1-(T/T_c)^2]$  となる。クロスオーバー温度以下になると見かけのエネルギー障壁は温度の低下に伴って急激に減少する。これは既に高温超伝導体で観察されているように、フラクソンの侵入が量子トンネルによることを示している。

さらに低温になると磁化曲線は不連続となり、大きなフラックスジャンプが現れる。このとき急激な温度上昇が観察され、集団的なフラクソンの出入りに伴い自己加熱による熱の発生が生じる。このことはフラクソンの運動には常に大きなエネルギー散逸の効果が伴っていることを示している。

フラクソンの侵入に量子トンネルへのクロスオーバーがあるということは、MQTの効果を見ていることになる。フラクソンの侵入過程には常にエネルギー散逸が伴っているので、これによりトンネル確率はいくぶん低下しているものと思われる。

#### 参考文献

- 1) A. O. Caldeila and A. J. Leggett: Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 211.
- 2) P.C.E. Stamp, E. M. Chudnovsky and B. Barbara: Int. J. Mod. Phys. B6 (1992) 1355.
- 3) R.F. Voss and R.A. Webb.: Phys. Rev. Lett. 47 (1981) 265.
- 4) B. Barbara, M. Uehara and P.C.E. Stamp: J. Physique 49(1988) C8-529.
- 5) M. Uehara and B. Barbara: J. Physique 47 (1986) 235.
- 6) M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny and P.C.E. Stamp: Phys. Lett. 114A (1986) 23.
- 7) B. Barbara, C. Paulsen, L.C. Sampaio, M. Uehara, D. Fruchart, J.L. Tholence, A. Marchand, J. Tejada and S. Linderth, Proc. Int. Workshop, Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and Their Relevance to Materials Science, edited by Dormann and Fiorani(Elsevier, Amsterdam, 1991).
- 8) B. Barbara, L.C. Sampaio, A. Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J.L. Tholence, and D. Fruchart: Proc. 4th Int. Symp on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology, edited by M. Tsukahara et al., (JJAP Tokyo, 1993).

- 9) B. Barbara, L. C. Sampaio, J. E. Wegrowe, B. A. Ratnam, A. Marchand, C. Paulsen, M. A. Novak, J. L. Tholence, M. Uehara and D. Fruchart: J. Appl. Phys. 73 (1993), 6703.
- 10) M. Uehara and B. Barbara: J. Phys. I France 3 (1993), 863.
- 11) M. Uehara, T. Numazawa, T. Hirano and B. Barbara: Physica C235 (1994), 2905.
- 12) M. Uehara: NATO ASI Series "Quantum Tunneling of the Magnetization" Kluwer academic publishers (1996).
- 13) I. A. Campbell, L. Fruchter and R. Cabanel: Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 1561.
- 14) Y. Xu, Y. Suenaga, A. R. Moodenbaugh and D. C. Welch: Phys. Rev. B40 (1989) 10882
- 15) M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin and V. M. Vinokur: Phys. Rev. Lett. 63 (1989) 2303.
- 16) M. P. A. Ficher: Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 1415.
- 17) M. H. Devoret, J. M. Martinis and J. Clarke: Phys. Rev. Lett., 55 (1985) 1908-1911.
- 18) S. Washburn, R. A. Webb, R. F. Voss and S. M. Faris: Phys. Rev. Lett., 47 (1985) 265.
- 19) M. Uehara: J. M. M. M. 31 (1983) 1017.
- 20) Y. Otani, J. M. D. Coey, B. Barbara, H. Miyajima, S. Chikazumi and M. Uehara: J. Appl. Phys., 67 (1990) 4619.
- 6) Cu イオン照射された BSCCO 単結晶の磁気緩和とピーク効果 II, 上原満, 茂筑高士, 門脇和男, 岡安悟, 数又幸生, 日本物理学会, 1995年 9 月.
- 7)  $V_3Si$  単結晶のピーク効果 -ピーク磁化状態の崩壊-, 上原満, 平田和人, 日本物理学会, 1995年 9 月.
- 8) Cu イオン照射された BSCCO 単結晶の磁気緩和とピーク効果 III, 上原満, 茂筑高士, 門脇和男, 岡安悟, 数又幸生, 日本物理学会, 1996年 3 月.

(誌上)

- 1) Field and Temperature Dependence of the Mean Penetration Rate of Fluxons in the Mixed State of High- $T_c$  Superconductors, M. Uehara and B. Barbara, J. Phys. I France 3 (1993), 863.
- 2) Macroscopic Quantum Tunneling in Ferromagnetic Particles, B. Barbara, L. C. Sampaio, A. Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J. L. Tholence, D. Fruchart, 4th Int. Symp on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology, JJAP Series 9 (1993) 237.
- 3) Quantum Tunneling in Magnetic systems of Various Sizes, B. Barbara, L. C. Sampaio, J. E. Wegrowe, B. A. Ratnam, A. Marchand, C. Paulsen, J. L. Tholence, M. Uehara, D. Fruchart, J. Appl. Phys. 73 (1993), 6703.
- 4) Quantum Tunneling in Magnetic Particles, Layers and Multilayers, B. Barbara, J. E. Wegrowe, L. C. Sampaio, J. P. Nozis, M. Uehara, M. Novak, C. Paulsen and J. L. Tholence, Physica Scripta. T49, (1993), 268.
- 5) Macroscopic Quantum Tunneling in Ferromagnetic Particles, B. Barbara, L. C. Sampaio, A. Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J. L. Tholence, D. Fruchart, Vistas in Astronomy, 37 (1993) 243.
- 6) Decay of Metastable States of High- $T_c$  and Conventional "Low  $T_c$ " Superconductors, M. Uehara, T. Numazawa, T. Hirano and B. Barbara, Physica C235 (1994), 2905.
- 7) Crossover from Thermal to Quantum Regime in Vortex Motion in Conventional Superconductors, M. Uehara, NATO ASI Series "Quantum Tunneling of the Magnetization" Kluwer academic publishers (1996).

## 研究発表

(口頭)

- 1)  $TiV$ ,  $V_3Si$  単結晶超伝導体の磁気緩和 I, 上原満, 沼澤健則, 平野敏幸, 日本物理学会, 1993年 4 月.
- 2)  $TiV$ ,  $V_3Si$  単結晶超伝導体の磁気緩和 II, 日本物理学会, 上原満, 沼澤健則, 平野敏幸, 1994年 4 月.
- 3) Decay of Metastable States of High- $T_c$  Superconductors, M. Uehara, T. Numazawa, T. Hirano and B. Barbara, M2S-HTSCIV (Grenoble), 1994年 7 月.
- 4) Quantum Tunneling of Magnetization in Conventional Superconductors, Work Shop on Quantum Tunneling of the Magnetization (Chichilianne), M. Uehara, 1994年 7 月.
- 5) Cu イオン照射された BSCCO 単結晶の磁気緩和とピーク効果 I, 上原満, 茂筑高士, 門脇和男, 池田省三, 岡安悟, 数又幸生, 日本物理学会, 1995年 4 月.

# 加圧溶浸法による材料複合化とその形態制御に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

田頭 扶, 城田 透, 木内 学<sup>\*1</sup>

第3研究グループ

中村森彦, 橋本健紀

物性解析研究部

木村 隆, 土肥春夫<sup>\*2</sup>

平成4年度～平成7年度

## 要 約

近年, 材料ニーズの多様化に伴い, 材料の複合化が盛んに行なわれている。加圧溶浸法は, 多孔質の成形体に金属の液相を強制的に浸透させるもので, 材料の複合化, 合金化, 反応合成などにとって極めて有力な手段であり, 得られる形態によって多様な機能が期待できる。本研究は, 材料組み合わせによって, ①金属—セラミック, ②金属—金属の二つに大別されており, 前者では反応を伴わない複合化の形態制御に主眼を置き, 後者では反応を積極的に活用し, 主として金属間化合物の合成を検討するものである。

まず, セラミック多孔質体への溶浸では, 半熔融金属の加圧溶浸を応用することにより, セラミック材の表層部に金属—セラミックの複合組織を有する複合層の形成を図るとともに, その複合組織を介して金属とセラミックの接合を目的とした新たな積層複合化プロセスを提案した。Pb-Sn 合金とアルミナ多孔質体を用いた基礎的実験により, 上記複合化プロセスの技術的可能性を検証するとともに接合体の接合界面における組織観察ならびに接合強度試験などから, 両材料が良好な接合状態にあることを確かめた。

一方, 金属多孔質体への溶浸では, Ti 粉末プリフォームに溶融 Al を加圧溶浸し, Ti-Al 系の反応性及びその生成物の検討を行った。その結果, 加圧溶浸により, ボイドの少ない化合物の生成が確認された。生成する化合物の種類は溶浸時の温度条件に大きく依存し, 比較的低温で溶浸した場合は  $\text{TiAl}_3$  が生成し, 比較的高温で溶浸した場合は  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$  といった Ti リッチ相が生成した。またプリフォームの見かけ密度は Ti と Al の組成を決めるものであるが, 実際に現れる化合物の種類は必ずしも見かけ密度のみでは決まらなことがわかった。さらにプリフォームの Ti 粉末粒径を小さくすることにより, 反応性の高まることを確認した。

## 1 まえがき

近年, 材料ニーズの多様化に伴い, 異種材料を組み合わせた各種の複合材料ならびに複合化のための方法が注目されている<sup>1)</sup>。加圧溶浸法は, 多孔質の成形体に金属の液相を強制的に浸透させるもので, 従来の鑄造法及び粉末冶金法の境界領域に位置するプロセスであり, 材料の複合化, 合金化という点から多くの可能性をもつ<sup>2)</sup>。また得られる形態によって多様な機能が期待できる。本研究は, 材料組み合わせによって, ①金属—セラミック, ②金属—金属の二つに大別されており, 前者では反応を伴わない複合化の形態制御に主眼を置き, 後者では反応を積極的に活用し, 主として金属間化合物の合成を検討するものである。

## 2 セラミック多孔質体への溶浸による積層複合化

### 2. 1 緒 言

一般に複合材料は分散型, 繊維型及び層状型に大別されるが, 本研究は層状型の複合化に着目し, 合金の半熔融状態での加圧溶浸法を応用し, セラミックの表面に金属—セラミックの複合組織を形成させ, その組織を媒介として金属—セラミックの接合体を得ることを試みたものである。セラミックと金属の層状複合化に関しては, 両者の接合という観点から, これまで多くの研究が行なわれているが<sup>3)</sup>, 今回述べる上記複合化プロセスでは, これまでにない複合の形態あるいは材料特性が期待できるものと考えられる。本報では, 上記複合化プロセスの技術的可能性を確かめるとともに, 本プロセスに関わる基本現象ならびに問題点を探ることを主な目的とした。

### 2. 2 本プロセスの概要

図1は, ここで提案する複合化プロセスの模式図である。

<sup>\*1</sup> 客員研究官 (東京大学)

<sup>\*2</sup> 退官

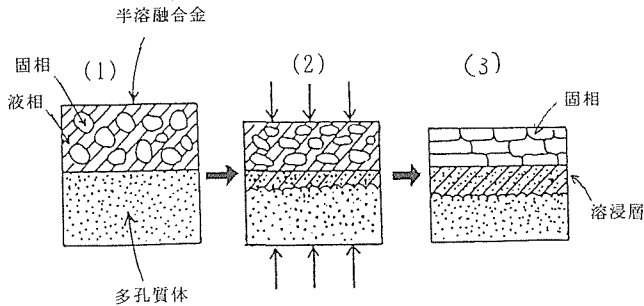


図1 半溶融状態での溶浸及び接合の模式図

本プロセスは、半溶融合金の液相を多孔質体へ加圧溶浸させることを基本としている。まず、セラミック多孔質体と合金を金型中で重ね、合金を半溶融状態（(1)参照）にして加圧すると（(2)参照）、合金中の液相は多孔質体に溶浸し、固相はセラミックの表面に堆積する。この溶浸により、セラミック表面部に金属とセラミックとの複合組織が得られるが、溶浸後、加圧を保持したまま液相を凝固させると、セラミック上に残った固相は、溶浸層を介してセラミックと一体化する（(3)参照）。これにより、金属とセラミックとの接合体が得られる。加圧溶浸法は、複合材料の製造のための有力な方法の一つであり<sup>2)</sup>、とくに、互いに濡れ性の低いあるいは反応性の低い固液の組み合わせの場合には効果的であるといわれている。本プロセスでも、上記の利点が活かされているが、さらに、加圧溶浸が半溶融状態で行われていることにより、たとえば、溶浸温度を低くできる、溶浸させる液相の量を制御し易い、軟質な固相の存在による圧力シールが期待できるなど加工プロセス上の利点も得られる。

### 2.3 実験方法

実験に用いたセラミック多孔質体は平均粒径 $1\mu\text{m}$ の高純度アルミナ粉を焼結したもので、成形・焼結条件により、気孔状態を制御し、相対密度を75～95%の範囲で4水準のものを用意した。多孔質体の寸法は $\phi 28\text{mm} \times 15\text{mm}$ の円板状のものである。溶浸用の金属にはPb-Sn合金を用いた。Pb-Sn系合金は図2の状態図に示すように比較的広範な半溶融領域をもつ。合金組成は実験条件に応じて調整した。例えば、固相分率の水準を変える場合は、温度一定で図中AB線に沿って、また温度の水準を変える場合は、固相分率一定でCD線に沿ってそれぞれ組成を変化させた。溶浸実験に先立ち、セラミックの相対密度（アルミナの密度に対するその多孔質体の密度の比）、開放気孔率（多孔質体の体積に対する開放気孔の体積率）及び閉塞気孔率（同じく閉塞気孔の体積率）を求めた。これらの測定にはテトラリン液を用いたアルキメデスの原理による方法を用いた。図3は加圧溶浸実験に用いた装置である。これは金型、ポンチ、加熱炉などから成る。加圧溶浸実験の手順は以下のとおりである。まず、アルミナ多孔質体とPb-Sn合金を重

ねて、金型内で加熱し、合金を所定の半溶融状態の温度に保持した。この状態で加圧を行ない、所定の時間保持した後、液相を凝固させて一体となった試料を金型から取り出した。ただし、溶浸挙動および溶浸層組織を調べる試料については、液相が未凝固時にアルミナ多孔質体上面に堆積している固相金属を取り除いた。

条件因子として、アルミナ多孔質体の相対密度、圧力、加圧保持時間、固相分率及び温度を取り上げた。表1は溶浸実験の実験条件である。

得られた試料については、溶浸前後の試料の重量差すなわち溶浸量(w)を測定するとともに溶浸部のマクロ、ミク

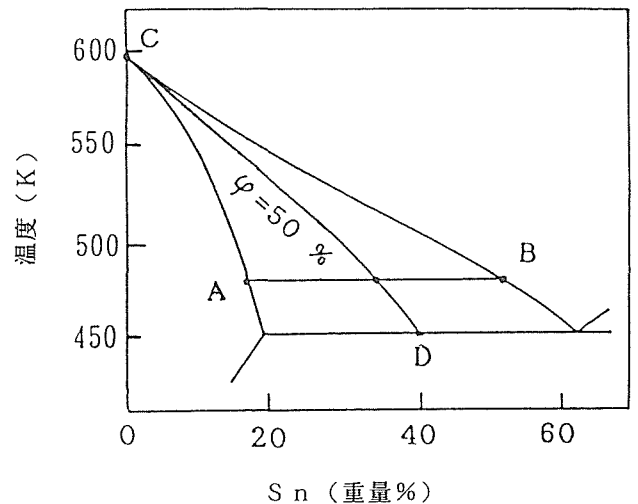


図2 Pb-Sn合金の状態図

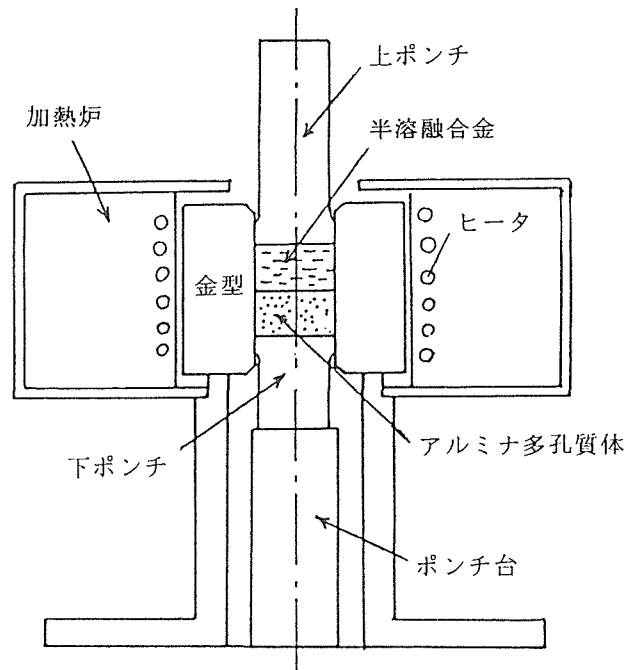


図3 実験装置の模式図

表1 実験条件

条件因子	水 準
相対密度 R (%)	75~95
保持時間 t (s)	30~180
溶浸圧力 p (MPa)	0~32
固相分率 $\phi$ (%)	0~100
温 度 T (K)	483~543

口組織の調査を行ない、溶浸性を評価した、また、得られた接合体について、接合界面におけるせん断試験ならびに界面の組織観察を行い、接合性を評価した。

## 2. 4 実験結果及び考察

### 2. 4. 1 アルミナ多孔質体の気孔状態

一般に、多孔質体に存在する気孔のうち表面に通じているものは開放気孔、表面に通じていないものは閉塞気孔と呼ばれている。このうち前者の存在が溶浸の前提として不可欠であるので、上記アルミナ多孔質体の気孔状態を定量的に調べた。図4は本実験で使用したアルミナ多孔質体の相対密度と開放気孔率及び閉塞気孔率との関係である。図中、破線は上記両気孔率の和である全気孔率を示す。本実験では相対密度として75, 80, 90, 95%の四水準の試料を用意したが、75%及び80%のものは存在する気孔のうち、ほとんどが開放気孔であり、逆に95%のものはほとんどが閉塞気孔であることがわかった。したがって、当然相対密度が低くなると開放気孔が多くなっている。

### 2. 4. 2 液相の溶浸挙動

加圧溶浸の実験で得られた試料の縦断面の一例を写真1に示す。黒く層状に取り巻いている部分がPb-Sn合金の溶浸した部分であり、この部分では溶浸合金とアルミナとが混在している組織が形成されているものと思われる。

図5は溶浸量に対する溶浸圧力の効果を示したものである。無加圧あるいは圧力が低い範囲ではほとんど溶浸しない。本実験の場合、約10MPa以上の圧力で溶浸が起きた。このように、溶浸のためにはある値を越えた圧力が必要であることが確認された。ところで、多孔質体中の開放気孔が細管状のものと仮定し、管内の空気圧を無視すれば、液相の細管への浸入条件は次式で与えられる。

$$p \geq -2\sigma \cos \theta / r$$

ここに、 $p$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$ ,  $r$ は、それぞれ液相の圧力、表面張力、接触角及び管の半径である。Pb-Sn合金では、 $\sigma \approx 0.48$  N/mであり<sup>4)</sup>、アルミナとの濡れ性がほとんどないことから $\theta \approx 180^\circ$ である。いま管の半径を $r = 0.1 \mu\text{m}$ と仮定す

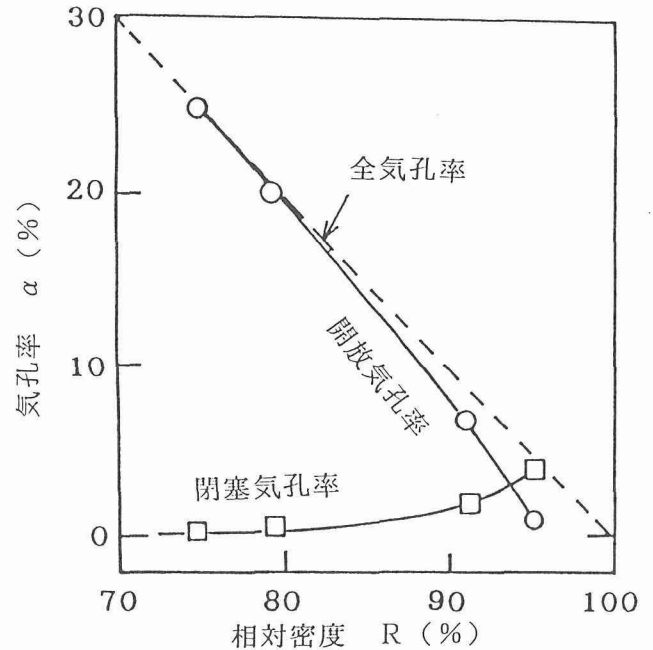


図4 アルミナ多孔質体の相対密度と開放気孔及び閉塞気孔との関係

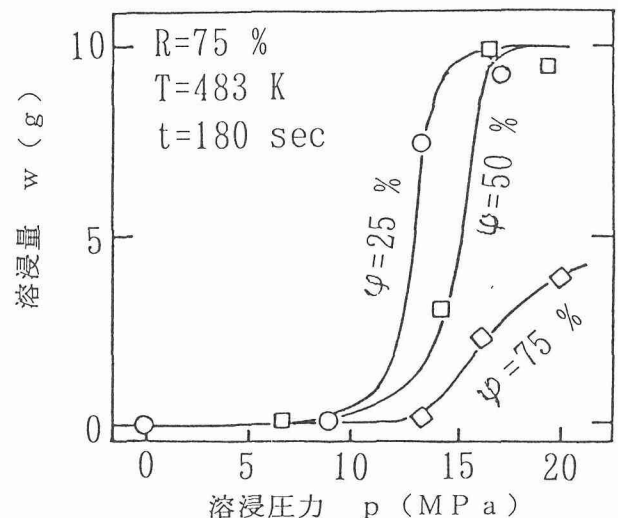


図5 溶浸量に及ぼす溶浸圧力の効果

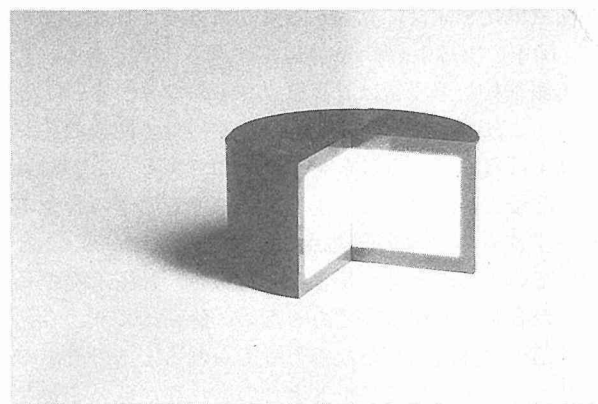


写真1 溶浸層が形成された試料の断面

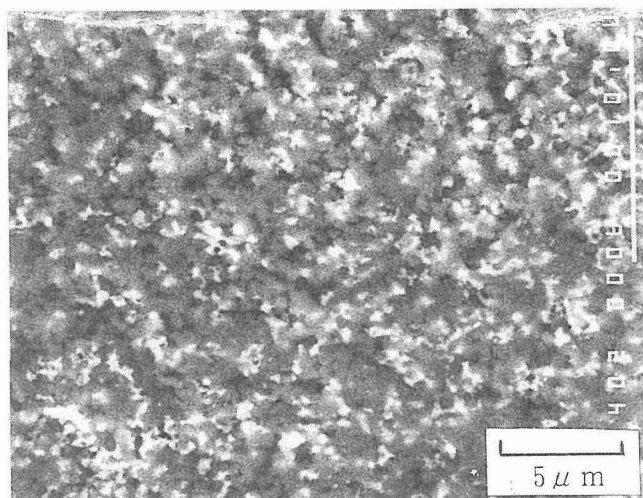


写真2 溶浸層のマイクロ組織

れば、 $p \geq 10 \text{ MPa}$  となり、上記溶浸のためには10MPa以上の圧力が必要であることがわかる。

#### 2. 4. 3 溶浸層の組織および合金の充填状態

得られた試料について Pb-Sn 合金の溶浸状態の組織観察を行った。写真2は溶浸層におけるマイクロ組織である。この写真では白いところが Pb-Sn 合金であり、ミクロ的にみると合金はかなりまばらに分布していることがわかる。さらに、マイクロ組織を詳細に見ると、灰色のアルミナの中に混じって黒い点状の部分が認められる。これは未充填の気孔である。この試料は相対密度75%のものであり、図4によれば、これに含まれる気孔はほとんど開放気孔のほずである。これより、溶浸層中には、開放気孔であっても必ずしも Pb-Sn 合金で充填されていないものが存在していることがわかる。そこで、これを定量的に評価するため、溶浸領域における合金の充填状態を検討した。いま、溶浸層中の全開放気孔が Pb-Sn 合金で充填されたと仮定して、得られた試料の溶浸層の厚さから、見かけの溶浸量( $w_v$ )を計算し、これと試料の重量測定から得た溶浸量( $w$ )との比較を行った。図6は、その結果を示したもので、横軸は見かけの溶浸量、縦軸は実測の溶浸量である。もし、Pb-Sn 合金が開放気孔を完全に充填するように溶浸が行なわれたならば、図中の実線上( $w = w_v$ )に点が乗るはずである。しかし、実測された溶浸量は計算値よりもかなり少ないことがわかる。これは、溶浸層中でもかなりの量の開放気孔が充填されずに残っていることを示すものである。この結果は、上記の溶浸実験において、圧力を除荷するときの合金の温度がいずれも本合金の共晶点(456K)以上であったことが原因しているものと思われる。すなわち、加圧溶浸で一旦浸入した合金は液相状態であるため、除荷により、多孔質体の外部へ一部流出したためと考えられる、この流出の原因としては、本合金とアルミナとの濡れ性が低いことと液相が最終的に多孔質体を取り囲み、内部に圧力が残ったこ

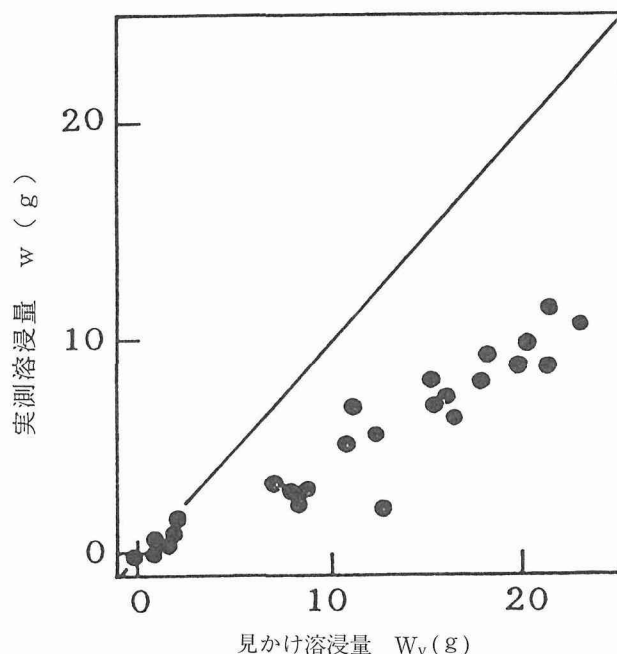
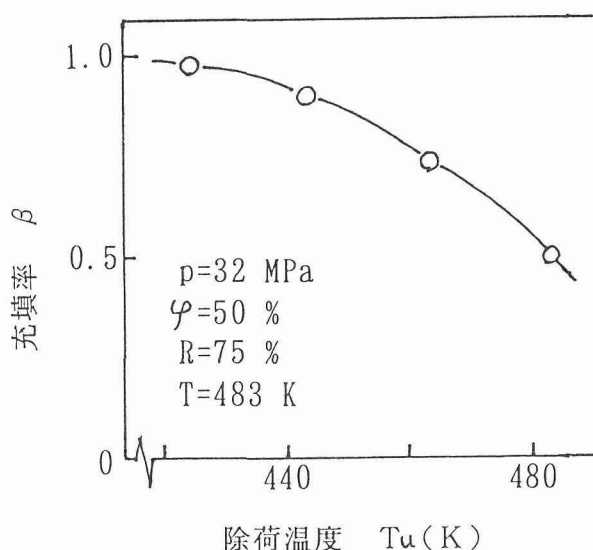


図6 実測の溶浸量と見かけ上の溶浸量との比較

図7 充填率 $\beta$ と除荷温度との関係

とがあげられる。そこで、上記の流出挙動を確かめるため、除荷時の温度をさらに下げた溶浸実験を行い、除荷時の温度と充填率との関係を調べた。ここに充填率とは、実測の溶浸量と見かけの溶浸量との比であり、これを $\beta$ で表せば、

$$\beta = w / w_v$$

である。図7は、その結果である。これを見ると、除荷温度を下げると充填率が著しく増加することがわかる。とくに、本合金の共晶点である456K以下になると充填率は0.8以上となり、423Kではほぼ1になる。この結果は、溶浸した液相の流動性の低下により、除荷後の流出が抑制された



ことを示すものである。また、この結果は図 6における充填率の低さの原因が、上述したような除荷に伴う液相の流出であったことを裏付けている。

#### 2. 4. 4 接合体の接合性

前述のように、半溶融合金の加圧溶浸では、液相はセラミックの多孔質体に浸入し、固相は多孔質体の表面に残る。このとき、浸入した液相が凝固するまで加圧を保持すると、残った固相と多孔質体は溶浸層を介して一体化する。すなわち、本プロセスにより、金属とセラミックとの接合が可能となる。浸入し凝固した合金は、固相合金からセラミック多孔質体へのアンカーとしての役割が期待できる。従って、接合対間に反応性がない材料組み合わせでも接合が可能となる。

写真3に、得られた接合体の外観及びその断面の一例を示す。

(1) 界面の接合強さ 接合強さの測定として、図8に示すようなせん断試験を行い、界面でのせん断強さを求めた。

図9は接合強さに及ぼす溶浸圧力の影響を示す。接合強さは、圧力の増加につれて高くなり、30MPaでは、Pb-Sn合金のせん断強さ<sup>5)</sup> (18.4~30.0 MPa) とほぼ同程度になる。

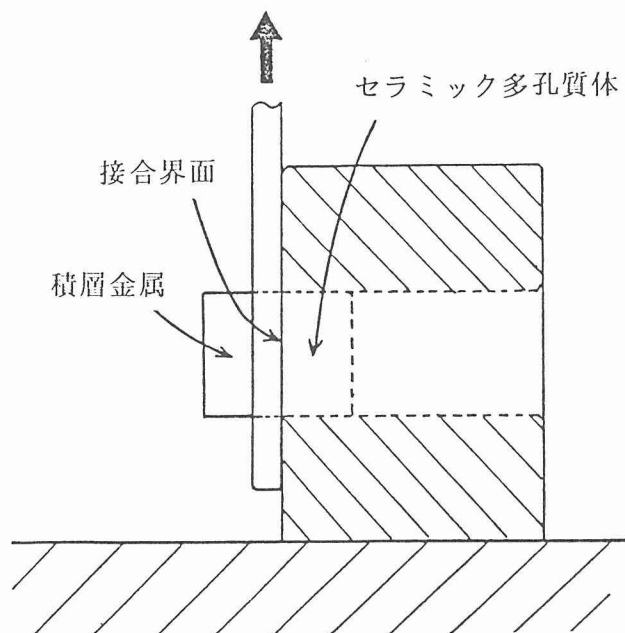


図8 接合強さの測定法

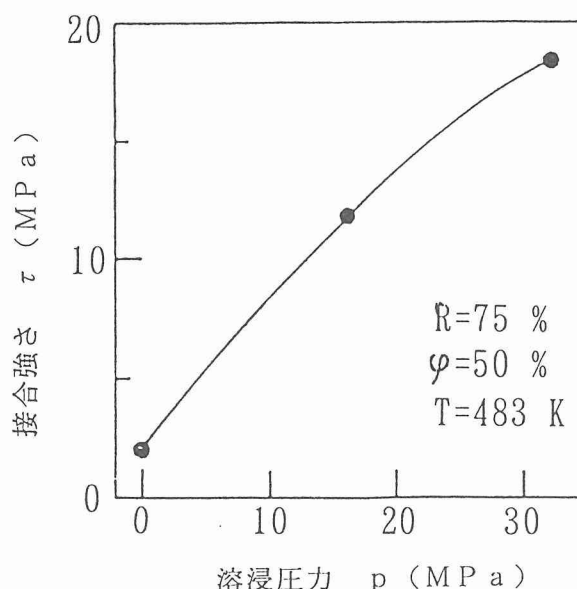


図9 接合強さに及ぼす溶浸圧力の影響

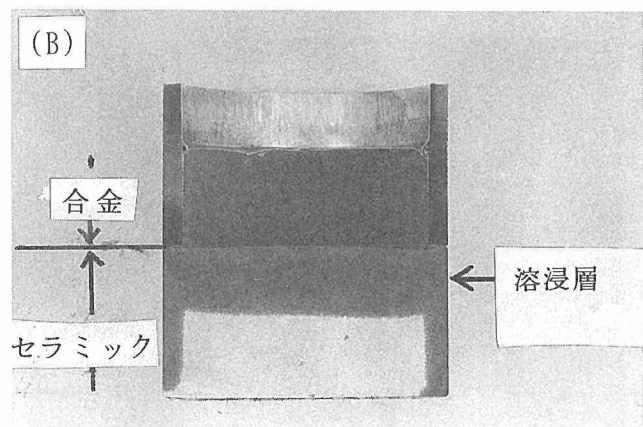
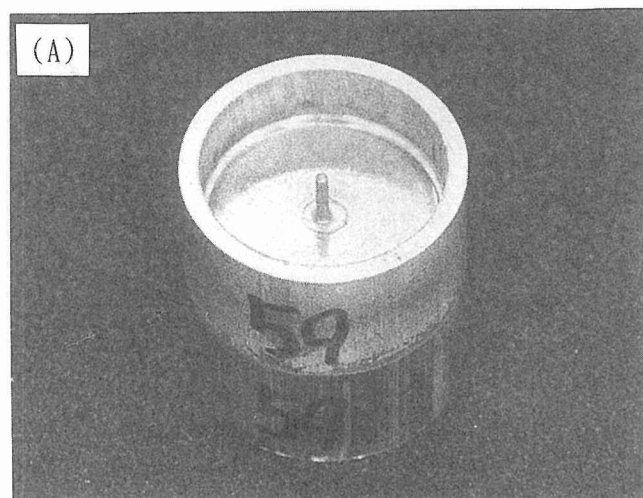


写真3 接合体(A)及びその断面(B)

図10は接合強さに及ぼす多孔質体の相対密度の影響を示したものである。相対密度が90%以上になると、接合強さは急激に低下する。これは90%を越すと、開放気孔の量が急激に減少するため、この結果は、本プロセスによる接合が溶浸合金のアンカー効果に強く依存していることを裏付けている。

図11は接合強さに及ぼす溶浸温度の影響を示す。接合強さは温度が高くなると、若干低下する傾向が認められる。この僅かな変化はアンカーとして働いている溶浸合金の機械的強さを反映したものと思われる。すなわち、固相分率50%の条件下で合金温度の水準を高くしてゆくと、アンカ

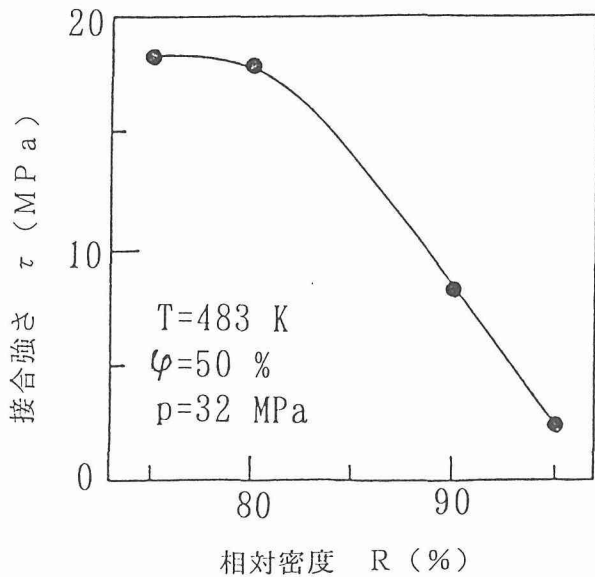


図10 接合強さに及ぼす相対密度の影響

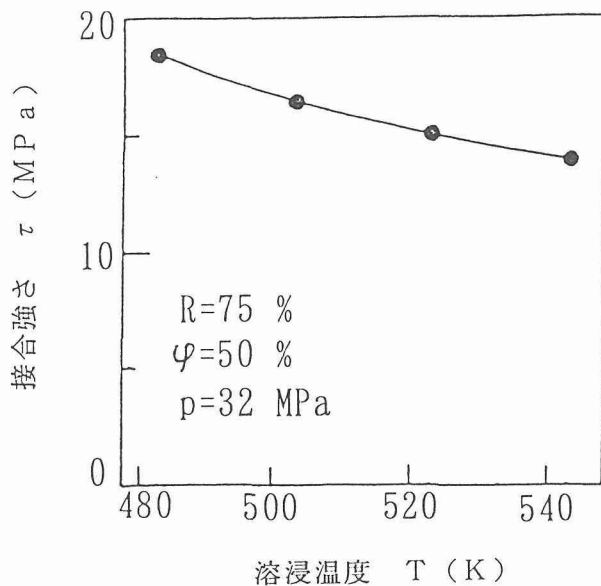


図11 接合強さに及ぼす溶浸温度の影響

(a) が見られる一方で、合金側で破断が起こった跡(b)も見られる。他方、セラミック側を見ると、浸入合金の引き抜きによりセラミックの表面が露出した部分(c)と破断した合金が残った部分(d)が見られる。以上の観察結果は、せん断試験による破壊が、合金とセラミックの界面だけでなく、合金側でも起こったことを示すもので、これは、得られた接合体の接合が良好であることを証明している。

## 2.5 小 括

本研究は、半溶融金属の加圧溶浸を応用することにより、セラミック材の表層部に金属-セラミックの複合組織の形成を図るとともに、その複合組織を介して金属とセラミックの接合を目的とした新たな複合化プロセスを提案したものである。Pb-Sn合金とアルミナ多孔質体を用いた基礎的実験により、以下の結果を得た。

1) 半溶融合金のセラミック多孔質体への加圧溶浸によ

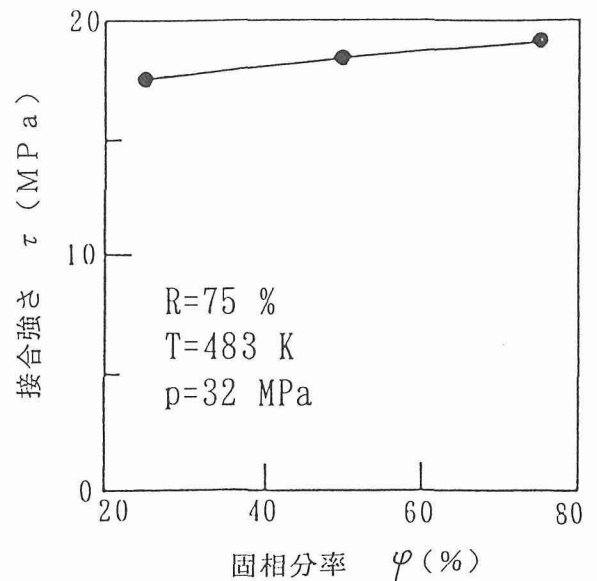


図12 接合強さに及ぼす固相分率の影響

一となる溶浸合金の組成(液相)は、前出図2のCD線に沿い、Snが少なくなる方向に変化し、合金の機械的強さが低下するためである。

図12は接合強さに及ぼす固相分率の影響を示す。温度一定の条件で固相分率を変化させても溶浸合金(液相)の組成が変化しないため、接合強さに対する影響は小さい。

(2) 接合界面の組織 写真4は得られた接合体の界面のミクロ組織である。界面において積層している合金が、セラミックに浸入している様子がわかり、上記アンカー効果を裏付けている。写真5は、せん断試験後の破断面の様子で、(1)は合金側、(2)はセラミック側である。合金側を見ると、セラミックに浸入した合金が引き抜かれた跡

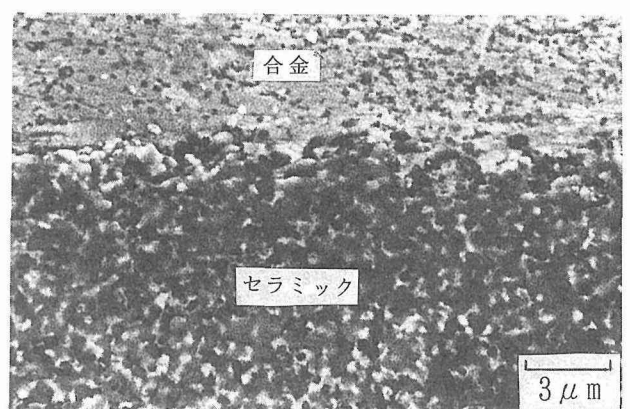


写真4 接合界面のミクロ組織

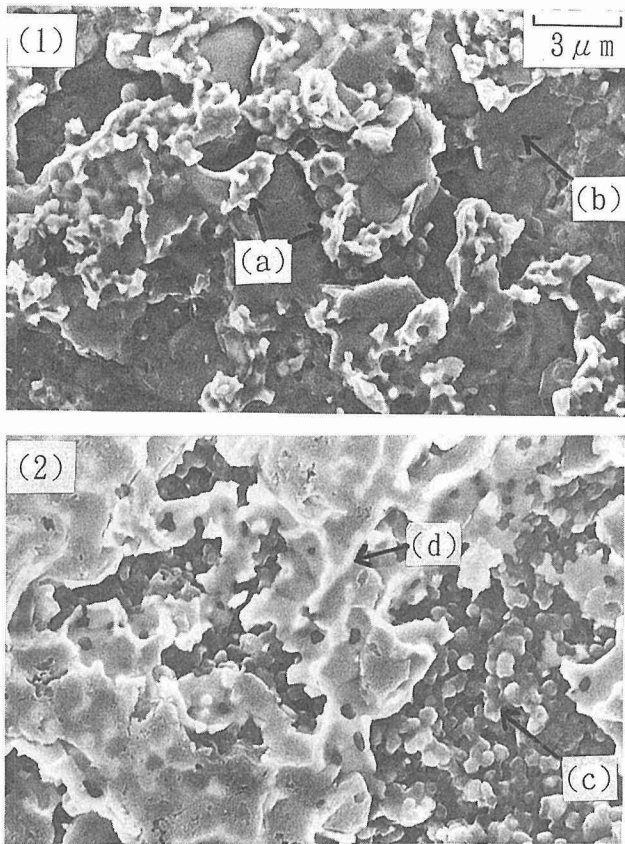


写真5 セン断試験後の試料の破面  
(1)合金側, (2)セラミック側

り、セラミック材の表面部に金属-セラミックの複合組織を形成させることができた。

- 2) 濡れ性のない材料組み合わせの場合、溶浸のためにはある値以上の溶浸圧力が必要である。
- 3) 組織観察の結果、溶浸層の組織中には未充填の気孔が存在したが、溶浸合金が凝固した後に加圧力の除荷を行えば、合金の充填率は上がる。
- 4) 半溶融合金の溶浸により、セラミック多孔質体の表面に残留した固相合金を、複合層を介して多孔質体に接合させることができる。
- 5) 複合層における溶浸合金のアンカー効果が認められるなど、上記接合体における両材料は良好な接合状態にあることが確かめられた。

### 3 金属多孔質体への溶浸による金属間化合物の合成

#### 3.1 緒言

上記の加圧溶浸法によるセラミック-金属の積層複合化の場合は、濡れ性がほとんどない材料の組み合わせで複合化を図ったものである。これに対し、多孔質体として金属を取り上げれば、多くの場合、溶浸する液相との間に反応が生ずる。そこで、溶浸における固液反応を積極的に利用すれば材料の合金化あるいは化合物の合成が期待できる。

ここでは、多孔質体に Ti、液相に Al を選び、加圧溶浸によって Ti-Al 系の金属間化合物の合成を試みた。

周知のように、Ti-Al 系の金属間化合物は軽量耐熱材料として近年注目されており<sup>6)</sup>、その製造のために溶解・ casting 法、粉末による自己燃焼法など、いくつかのプロセスが開発・提案されている<sup>7)~9)</sup>。ここに述べるプロセスは加圧溶浸法を応用するものであり、その特長として ①両粉末同士の混合工程が不要である、②比較的低い温度で製造できる、③圧力下での合成のため、巣や空隙が出にくい、④製品の形状付与が可能である、⑤製造時間が短い、⑥他の方法にない組織・形態が期待できる、などが挙げられる。

#### 3.2 実験方法

本実験では、溶融 Al を加圧することにより、Ti の多孔質体に強制的に溶浸させる方法をとっている。溶浸用の液相金属は純度 99.99wt% の Al で、これを大気中のカーボン坩堝で溶解したものを用いた。多孔質体には、Ti 粉末を直径 12mm、高さ 10mm の円柱状にプレス成形したものを用いた。Ti 粉末の粒径は 40 μm を標準としたが、粒径の影響をみるため、一部 10 μm、150 μm を用いた。得られたプリフォームの見かけ密度 ( $\rho$ ) は 2.2~3.6 の範囲とした。

プリフォームへ浸入し得る Al の最大量は、プリフォーム中の空隙の量すなわち見かけ密度に規定される。従って、この見かけ密度は Ti と Al の組成を決める基本因子である。いま、プリフォーム中の空隙に Al が充満すると仮定し、組成を Al の重量比 ( $C_{Al}$ ) で表せば、 $\rho$  との間に次式の関係がある。

$$C_{Al} = (\rho \rho_{Al} - \rho_{Al} \rho_{Ti}) / [\rho (\rho_{Al} - \rho_{Ti}) - \rho_{Al} \rho_{Ti}]$$

ただし、 $\rho_{Al}$  及び  $\rho_{Ti}$  は、それぞれ Al 及び Ti の密度である。図 13 に上式の  $C_{Al}$  と  $\rho$  との関係を曲線で示す。また図中には各化合物の組成域が示されている。本実験で用いたプリフォームの  $C_{Al}$  の値は 0.13~0.38 の範囲としているが、原理的には  $Ti_3Al$ 、 $TiAl$  が生成し得る範囲をカバーしている。

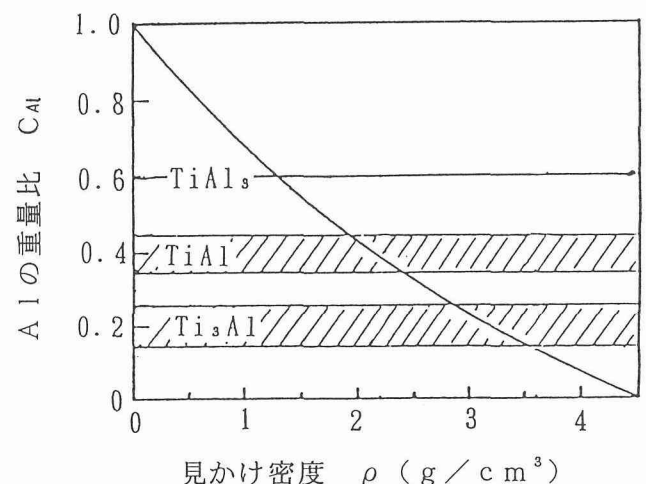


図13 Al の重量比と見かけ密度との関係

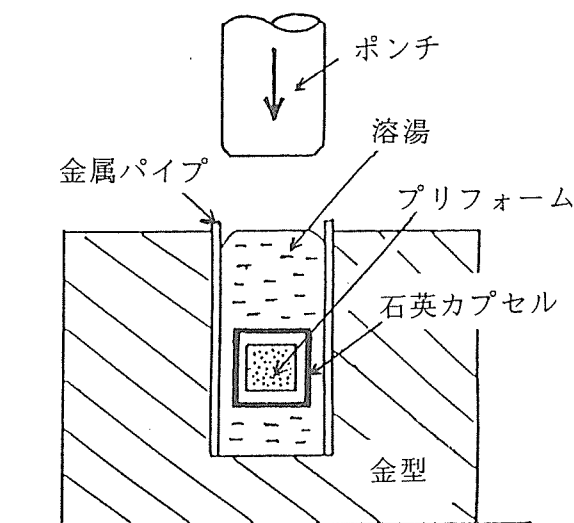


図14 実験装置の略図

図14は加圧溶浸に用いた実験装置の略図である。本装置は、ポンチ、金型及び金属パイプで構成されている。このうち金属パイプは、金型と溶湯との間に介在するもので、溶湯が金型に直接接触しないようになっている。金属パイプと金型間に存在する若干の空隙は断熱効果をもたらし、注湯後の温度低下を小さくするのに有効である。金属パイプはSUS304製で肉厚1mm、内径28mm及び高さ110mmの寸法をもつ。

溶浸実験の手順は以下のとおりである。まず、金型とともに予熱した金属パイプ中に、同じく予熱したプリフォームをセットし、溶融Alを注湯した。注湯後、直ちにポンチで加圧し、Alが凝固するまで加圧を続けた。除荷後、金属パイプとともに試料を取り出し、水冷した。溶浸時に加えた圧力は130MPaとした。温度因子として、プリフォームの予熱温度( $T_s$ )、Alの注湯温度( $T_p$ )及び金型の予熱温度( $T_b$ )があるが、これらの条件は表2のように設定した。なお、プリフォームの予熱は、酸化防止のためプリフォームを真空の石英管に封じ込んで行った。そして、プリフォームを石英管に封じ込んだまま金属パイプにセットし、加圧した。石英管は加圧によって破壊し、プリフォームが大気に触れることなく溶浸が行われる。得られた試料について、光顕及びEPMAによるマクロ、ミクロ組織の観察ならびにX線回折( $CuK\alpha$ )による化合物の同定を行った。

### 3. 3 実験結果及び考察

#### 3. 3. 1 化合物の生成と温度条件

温度条件を前記表2のように種々変化させて加圧溶浸を行い、得られた試料について、まず、X線回折による反応生成物の種類を調べた。図15は温度条件の異なる試料のX線回折の測定例である。これから明らかなように、反応の有無及び反応相の種類は温度条件に大きく依存している。

表2 温度条件

プリフォームの予熱温度	$T_s$ (K)	673~1323
注湯温度	$T_p$ (K)	1023~1323
金型予熱温度	$T_b$ (K)	673

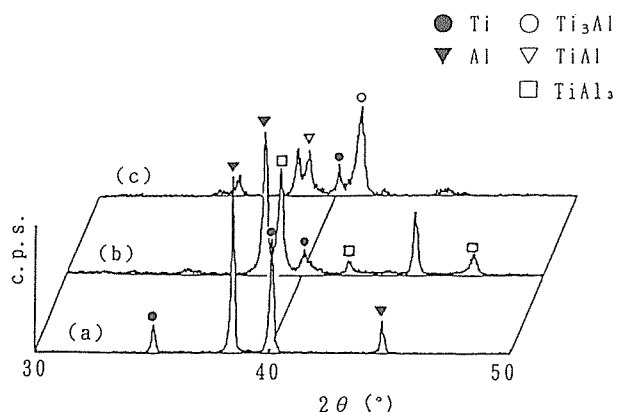


図15 温度条件とX線回折パターン

(a)  $T_s=673\text{K}$ ,  $T_p=1023\text{K}$ , (b)  $T_s=973\text{K}$ ,  $T_p=1223\text{K}$ ,  
(c)  $T_s=1323\text{K}$ ,  $T_p=1323\text{K}$

すなわち、 $T_s$ 及び $T_p$ が低い条件、例えば $T_s=673\text{K}$ ,  $T_p=1023\text{K}$ ではTiとAlのみであり、反応が殆ど起こっていないことを示している。ただし、プリフォームへの溶浸は完全に行われていた。これに対し、 $T_s=973\text{K}$ ,  $T_p=1223\text{K}$ と温度が高くなると、 $TiAl_3$ が見られるようになり、反応が起こりだしたことを示している。さらに高温の $T_s=1323\text{K}$ ,  $T_p=1323\text{K}$ では、 $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ が見られるようになる。このように、温度条件によって生成する化合物の種類が変わってくるが、表3は生成した化合物相と温度条件との関係をまとめたものである。これを見ると温度条件のうちとくに $T_s$ の影響が大きい。すなわち、 $T_s$ が低い条件では、 $T_p$ を高くしても $TiAl_3$ が主であり、これと未反応のTiとAlが混在したものとなっている。これに対し、 $T_s$ が高い条件では $T_p$ の如何に関わらず、 $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ が多く生成するようになる。このように比較的低温では $TiAl_3$ が安定相であり、比較的高温では $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ が安定相であることがわかったが、このことは他の合成プロセスでも認められている<sup>9)</sup>。

つぎに、得られた試料のマクロ及びミクロ組織を調べた。写真6は、試料の中央部の横断面をマクロ的にみたものである。図中(a)は比較的低温( $T_s=673\text{K}$ )で溶浸し、 $TiAl_3$ が主であったもの(以下、低温材と呼ぶ)であり、(b)は高温( $T_s=1323\text{K}$ )で溶浸し、 $Ti_3Al$ ,  $TiAl$ が主であったもの(以

表3 温度条件と反応相

Tp Ts	1023K	1123	1223	1323
673K	Ti, Al		TiAl <sub>3</sub> , Ti, Al	TiAl <sub>3</sub> , Al
973			TiAl <sub>3</sub> , Ti, Al	
1223			Ti <sub>3</sub> Al, TiAl	
1323		Ti <sub>3</sub> Al, TiAl		Ti <sub>3</sub> Al, TiAl

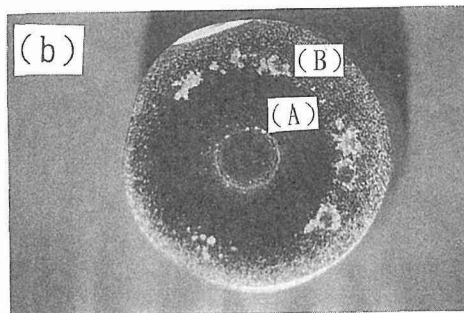
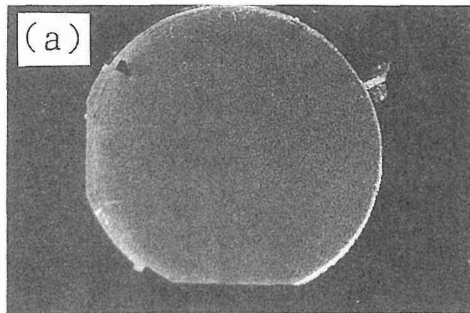


写真6 試料の横断面マクロ組織

(a)低温材 (Ts = 673K, Tp = 1023K),  
(b)高温材 (Ts = 1323K, Tp = 1323K)

下、高温材と呼ぶ) の例である。マクロ的に見れば、低温材の方は一様な組織を呈している。これに対し、高温材の方は同心円状の多層構造をなしている。それぞれの試料について EPMA でマイクロ組織を調べた。写真7は低温材の EPMA 反射電子像である。組織としては、未反応の Ti (白色) の周りに粒状の TiAl<sub>3</sub> (灰色) が存在し、その周りを Al (黒色) が取り巻いたものとなっており、ミクロ的にみれば均一な化合物相ではない。一方、写真8は同じく高温材の EPMA 反射電子像で、(a)は写真6のマクロ組織内の領域(A)のものであり、(b)は同じく領域(B)のものである。領域(A)では Ti<sub>3</sub>Al がほぼ単相で存在している一様な組織である。領域(B)では Ti<sub>3</sub>Al (灰色) と TiAl (黒色) とが混在している組織である。このように高温になると、部分的ではあるが単相の化合物相が生成するようになる。これらの組織は、いずれもボイドの少ない緻密なもので、加圧

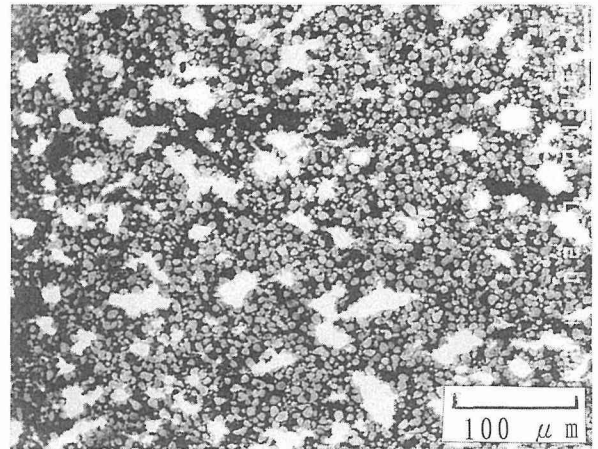
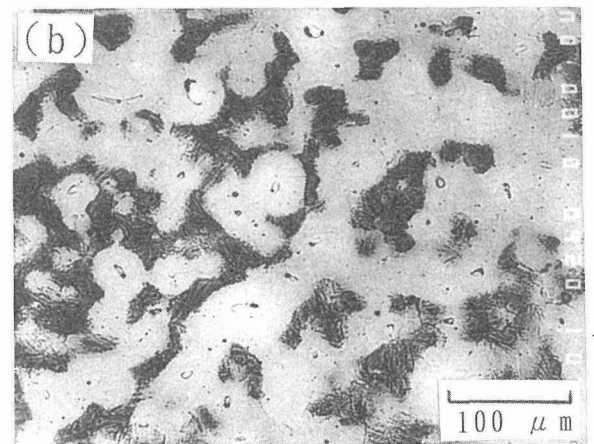
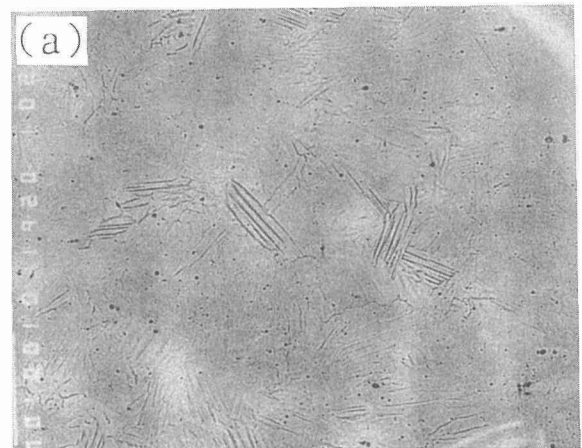
写真7 低温材のマイクロ組織  
(Ts = 673K, Tp = 1023K)

写真8 高温材のマイクロ組織

(a)写真6の領域(A), (b)同じく領域(B)

の効果が現れている。しかし、試料全体でみると、中心に向かって Ti リッチな組織となっており、中心に近づく程、Al の浸入量が少なくなっていることが推測できる。また写真6の高温材の中心にみられるコアは未反応の Ti であり、溶融 Al がプリフォームの中心まで浸透し得なかったことを示している。この理由については後述する。



### 3. 3. 2 プリフォームの見かけ密度と生成相

見かけ密度( $\rho$ )は、プリフォームへ浸入し得る Al の量、すなわち Ti と Al の混合比に関わるパラメータである。この見かけ密度に対応する化合物相の組成域については前出の図13に示したとおりである。見かけ密度を種々変えて加圧実験を行い、化合物相の生成状態を調べた。

図16はX線回折結果の一例である。

$\rho=3.6$ の場合は $[\text{Ti}_3\text{Al}+\alpha]$ の組成域に相当する。しかし、実際には $\text{Ti}_3\text{Al}$ の他に若干の $\text{TiAl}$ を含んだものであった。

また、 $\rho=3.2$ の場合は $[\text{Ti}_3\text{Al}]$ 単相の組成域に相当するが、実際には $\text{Ti}_3\text{Al}$ のみではなく、相当量の $\text{TiAl}$ が生成している。

さらに、 $\rho=2.4$ の場合は $[\text{TiAl}]$ の組成域であるが、生成相は $\text{TiAl}$ 単相ではなく、やはり $\text{Ti}_3\text{Al}$ と $\text{TiAl}$ がみられ、 $\rho$ が小さくなった分だけ $\text{TiAl}_3$ も現れている。

以上のように、実際に現れる化合物は必ずしも見かけ密度のみでは決まらないことがわかった。また、上記の各試料における化合物の分布をみると、いずれの試料も前記写真 8 で示したように、試料の中心あるいは中間領域では $\text{Ti}_3\text{Al}$ の単相組織であり、周辺領域では $\text{Ti}_3\text{Al}+\text{TiAl}$ の混合組織であった。そして、 $\rho$ が小さくなると、周辺領域に $\text{TiAl}_3$ が加わるようになる。なお、見かけ密度を小さくすると、試料の中心部に存在する Ti の領域(写真 6 の(b)参照)は小さくなる傾向を示し、 $\rho=2.4$ の場合では殆ど見られなくなった。

### 3. 3. 3 Ti の粉末粒径の影響

ここでは Ti の粉末粒径を $10\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ および $150\mu\text{m}$ と変化させた。図17はX線回折測定の結果である。同図は $T_s=1223\text{K}$ の場合であり、温度条件として比較的高いため、反応相は $\text{Ti}_3\text{Al}$ が主である。 $150\mu\text{m}$ の場合、反応相は僅かであり、Ti, Alが多い。これは未反応のものであり、反応の進みが遅いことを示している。これに対し、 $40\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ と粒径が小さくなるにつれ、反応相が急増している。以上のように、Ti の粉末粒径を小さくすることにより、反応性を高めることができる。

### 3. 4 小 括

Ti プリフォームへの溶融 Al の加圧溶浸における化学反応を利用して、Ti~Al 系金属間化合物の合成を試みた。結果を要約すると以下のとおりである。

- ①加圧溶浸により、ボイドの少ない化合物の生成が確認できた。
- ②生成する化合物の種類は温度条件に大きく依存する。  
すなわち、比較的低温で溶浸した場合は $\text{TiAl}_3$ が生成し、比較的高温で溶浸した場合は $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}$ といった Ti リッチ相が生成した。
- ③プリフォームの見かけ密度は Ti と Al の組成を決めるものであるが、実際に現れる化合物の種類は必ずし

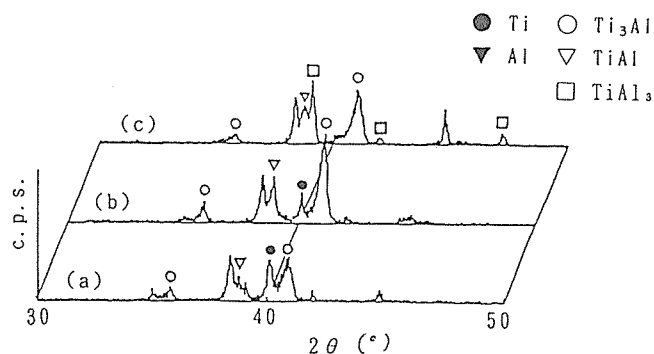


図16 見かけ密度とX線回折パターン  
(a)  $\rho=3.6$  (b)  $\rho=3.2$  (c)  $\rho=2.4$

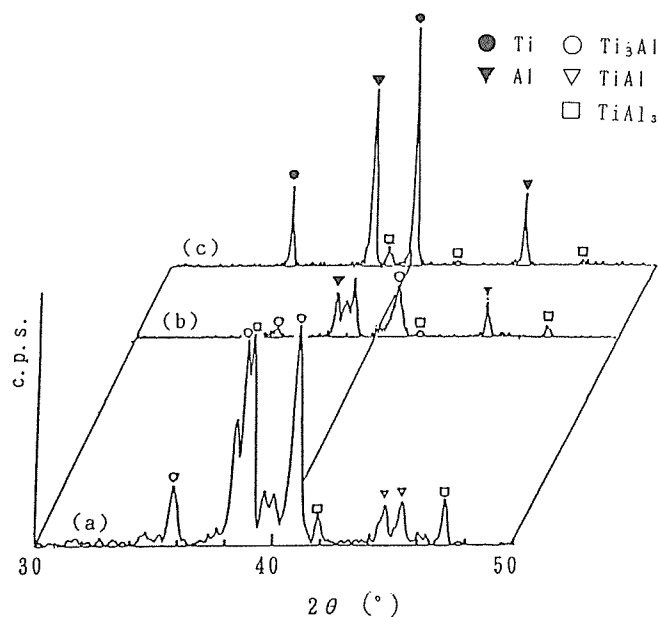


図17 粉末粒径とX線回折パターン  
(a)  $\phi=10\mu\text{m}$  (b)  $\phi=40\mu\text{m}$  (c)  $\phi=150\mu\text{m}$

も見かけ密度のみでは決まらないことがわかった。

- ④プリフォームの Ti 粉末粒径を小さくすることにより、反応性を高めることができる。

以上のように、加圧溶浸により、化合物の生成を確認したが、得られた組織は、複数の化合物の混合したもの、あるいはそれらがマクロ的に層状に分布したものであった。従って、単一相材料の合成という点からは今後に残してはいるが、化合物で構成される複相組織材料の製造あるいは表面部のみを化合物化させる積層型複合材料の製造には適用可能と考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) 町田輝史：塑性と加工，34-391(1993)，856.
- 2) 西田義則・今井恒道・山田守・松原弘美・白柳格：軽金属，38 (1988)，515.

- 3) 高塩治男：日本金属学会報, 24 (1985), 113.
- 4) 竹本正・佐藤了平：高信頼度マイクロソルダリング技術, (1991), 41, 工業調査会.
- 5) 竹本正・佐藤了平：同上, (1991), 29, 工業調査会.
- 6) 信木稔・橋本健紀・辻本得蔵：日本金属学会会報, 30 (1991), 49.
- 7) 海江田義也・太田口稔・小黒信高・尾家正・平山尚志：日本金属学会会報, 30 (1991), 554.
- 8) 垣辻篤・谷原正晟・宮本大樹・高橋弓弦・森正博・宮本敬・稲村偉：粉体および粉末冶金, 37 (1990), 665.
- 9) 梅原博行・鈴木孝和・林龍一：日本金属学会誌, 58 (1994), 1050.

## 研究発表

(口 頭)

- 1) 加圧溶浸における反応を利用した Ti-Al 系金属間化合物の合成, 城田 透, 橋本健紀, 土肥春夫, 木村 隆, 中村森彦, 田頭 扶, 塑性加工連合講演会, 平成4年10月
- 2) Pressure Infiltration under Semi-molten State for making Composite Layer Structure, Dendo, T., Shirota, T. and Kiuchi, M., The 4th Int. Conf. on Technology of Plasticity, 1993. 9
- 3) Infiltrating and Joining Processes under Semi-molten State for Making Metal-Ceramic Composite, Shirota, T, Dendo, T. and Kiuchi, M., The 3rd Int. Conf. on Processing of Semi-solid Alloy and Composites, 1994. 6

(誌 上)

- 1) Pressure Infiltration under Semi-molten State for making Composite Layer Structure, Dendo, T., Shirota, T. and Kiuchi, M., Advanced Technology of Plasticity, (1993) 194
- 2) Infiltrating and Joining Processes under Semi-molten State for Making Metal-Ceramic Composite, Shirota, T, Dendo, T. and Kiuchi, M., Proc. of the 3rd Int. Conf. on Processing of Semi-solid Alloy and Composites, (1994-6) 407
- 3) Quenching Stress in Plasma Sprayed Coating and Its Correlation with the Deposit Microstructure, Kuroda, S., Dendo, T. and Kitahara, S., J. Therm. Spray Technol., Vol. 4(1), 1995-5, 75
- 4) 半溶融状態での加圧溶浸および接合による金属-セラミクの複合材の製造, 城田 透, 田頭 扶, 木内 学, 塑性と加工, 36-416 (1995) 960
- 5) 加圧溶浸による Ti-Al 系金属間化合物の合成, 城田 透, 田頭 扶, 橋本健紀, 土肥春夫, 木村 隆, 中村森彦, 塑性と加工, 投稿中

## 特 許

- 1) 半溶融合金の加圧溶浸法, 城田 透, 田頭 扶, 木内 学, 出願番号：平成4年特許願第075559号
- 2) 加圧接合法, 城田 透, 田頭 扶, 木内 学, 出願番号：平成4年特許願第075558号



# 微小切削加工域の金属学的解析に関する研究

基盤研究  
組織制御研究部  
山本重男  
第3研究グループ  
中村森彦  
平成5年度～平成7年度

## 要 約

TiAl 金属間化合物は通常の切削において針状の切りくずを生成させることに原因して、仕上面表層域にクラックなどの欠陥が多く生ずる。このような欠陥は TiAl の実用化に際して大きな障害となるものである。

健全な切削仕上面表層域を得るために、まず、通常切削における切りくずの生成機構を検討する必要がある。切削抵抗および工具摩耗の測定、切りくずおよび切削部の観察などを行った。この際、NiTi 金属間化合物を比較材として用いた。これらの観察結果から、切りくずが生成する剪断領域を TiAl が塑性を増し始める温度域とすることと、クラックの生成を抑制するためには切削領域の応力状態を極力低下させることが必要と思われた。前者は切削速度を増して赤熱状態の切りくずを生成させることが有効と思われ、後者は鋭利な切刃を用いて微小切削することで達成できると考えた。

実験は微小切削装置の作製、鋭利な切刃を形成させるための仕上げ研削装置の試作を行いながら進めた。切削条件は切削速度4～10m/s、切込み深さ10～150 $\mu$ m、工具送り量2～10 $\mu$ m/rev であり、この際に生成した切りくずは連続していた。さらに、切りくずの一部は溶融と急冷によって生じたと思われる球状部分が認められ、激しい発熱が生じていることが示唆された。このような切削条件で得られた切削仕上面表層域は大きなクラックや表面剥離は認められずほぼ健全な仕上面表層域を示した。

## 1 緒 言

金属間化合物は難削材が多いにもかかわらず、機械加工に関する研究は少なく<sup>1)~3)</sup>、切削条件や切りくず生成機構および仕上面の性状などについて良く知られていない。特に、TiAl 金属間化合物の切削仕上面表層域には多くのクラックあるいは剥離が生成し易く、製品としての実用化に際し解決しなければならない点である。

ここではまず、通常の仕上げ切削および極軽切削における TiAl 金属間化合物の切りくず生成機構および切削仕上面表層域の観察結果について検討した。これらの結果から健全な仕上面表層域を得るためには、切りくずが生成する切りくずせん断領域を TiAl が延性を増す温度域とすることと、切削部の変形領域および応力水準を極力縮小することが必要と思われた。前者は赤熱状態の切りくずが生成するほどの高速切削域とすることで達成され、後者は鋭利な刃物で微小切削を行なうことが有効と思われた。

### 2 切りくず生成機構および仕上面表層域の欠陥

旋盤を用いた通常の仕上げ切削条件において TiAl の切削抵抗および工具摩耗について検討し、次いで、切りくず

生成領域と切削仕上面表層域の観察を行なった。切削条件は、切削速度(V)：0.1～1.5m/s、切込み深さ(Dc)：1.0 mm、工具送り量(f)：0.1mm/rev、である。さらに、極軽切削についても検討した。この際の切削条件は、V：0.8および1.67m/s、Dc：0.05および0.1mm、f：0.025および0.05mm/rev である。

被削材は Ti-36Al(mass%) 組成のパーシャルラメラ組織のものである。比較材として NiTi 金属間化合物を用いた。この合金の被削率はオーステナイトステンレス鋼(SUS 304)と Ni 基耐熱合金(Inconel 718)の中間であり、難削性の度合いは大きい。TiAl はプラズマビーム炉で溶製後、焼鈍している(HV：362)。NiTi は燃焼合成後 HIP 処理した鍛造材である(HV：321)。

図1には旋盤を用いて切削中の TiAl と NiTi の切削抵抗合力を示した。NiTi は切削速度が増すにしたがって抵抗値を減少させており、生成する切りくず厚さの減少と対応している。これに対して、TiAl の抵抗値は切削速度に依存しない。この原因は後で述べる切りくずの生成形態による。

NiTi の旋削では切削速度0.6m/s 以上で赤熱した切りくずが生成しているが、TiAl では0.8m/s 以上で赤熱状態

となる。切削部における発熱によって TiAl の延性が増す温度域で切削が行なわれるならば、クラックの発生などが抑制され仕上面表層域の健全性の観点からは好ましいと思われる。しかも、それが切削工具の摩耗を著しく促進させる温度域でなければ、工具摩耗に対してもさほど不利に作用するとは思われない。

図 2 は各切削速度で 50mm 距離を切削した場合の工具摩耗<sup>4)</sup>を示したもので、工具逃面に生成するフランク摩耗幅 ( $V_B$ ) および切込み深さに相当する部分に生成する境界摩耗 ( $V_N$ ) を示した。NiTi の切削においては切削速度の減少に伴って  $V_N$  が減少しており、切りくず厚さの減少と対応している。

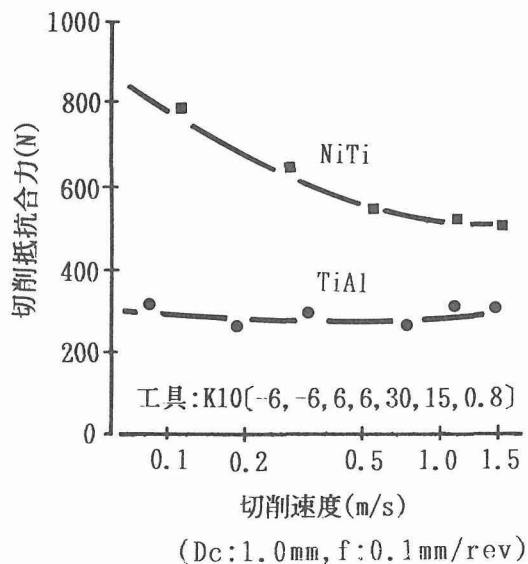


図 1 各切削速度域における切削抵抗合力

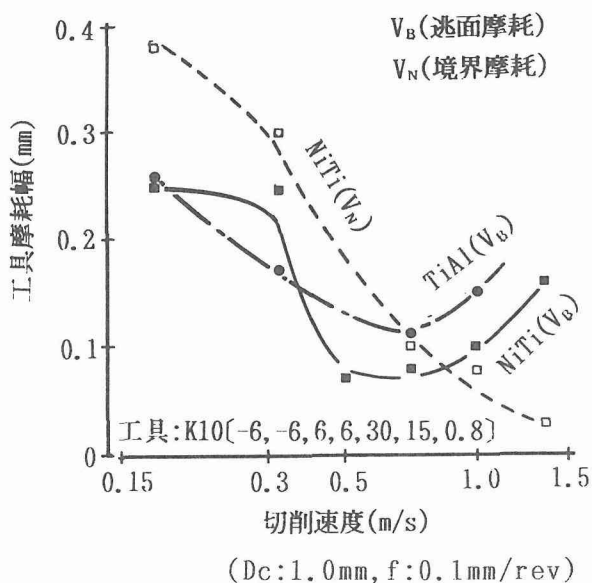


図 2 各切削速度域における工具摩耗

$V_B$  は切削速度 0.7m/s で極小値を示し、赤熱状態の切りくずが生成している。そして、これ以上の切削速度域では発熱が激しく  $V_B$  は急増する。これらの摩耗状態から NiTi の切削においては切削速度 0.8m/s 近傍が工具摩耗の観点から最適と思われた。TiAl の切削では境界摩耗は生じなく、 $V_B$  だけを示した。 $V_B$  は切削速度 0.8m/s で極小となり、この場合赤熱状態の切りくずが生成し始める速度域と一致している。

旋削の際に生成した切りくず形状は NiTi の場合、切削速度 0.2m/s 以下で一巻き程度の切りくずであるが、切削速度が増すに従って連続した処理性の悪い切りくずとなる。TiAl では低速から中速切削域にかけて図 3 (a) に示すような針状の切りくずが生成している。しかし、切削速度が増した領域では切削温度の上昇によって、図 3 (b) に示すように針状の切りくずがいくつか溶着した状態である。一方、TiAl を通常の切削工具を用いて極軽切削した場合には図 4 に示すように連続した切りくずが生成し、通常の切削で認められる針状の切りくずとは異なる。この原因については旋削の急停止装置<sup>5)</sup>を用いた切りくず生成状態(図 5)の観察結果と合わせて検討する必要がある。

図 5 (a) は NiTi を切削中のものであり、連続した鋸歯状の切りくずが生成している。切削中の切刃先端近傍においては被削材が切りくず側と仕上面側に分岐する領域であり、激しい引張応力が作用している。このような切りくずの生成状態は Ni 基の耐熱合金<sup>6)</sup>のそれと類似している。(b) は

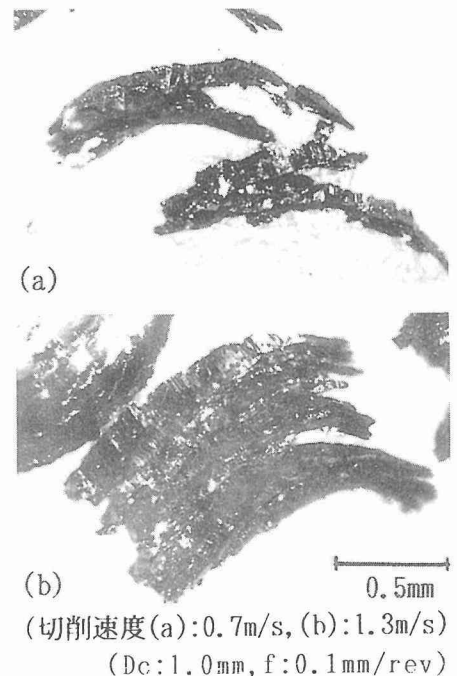
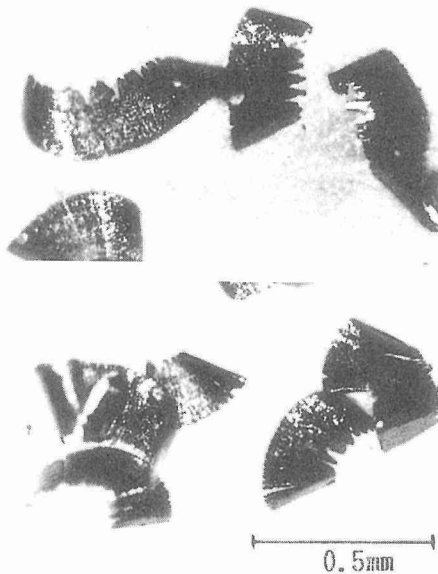


図 3 通常切削の際の切りくず形状



( $V: 0.8\text{m/s}$ ,  $D_c: 0.05\text{mm/rev}$ ,  $f: 0.025\text{mm/rev}$ )

図4 極軽切削の際の切りくず形状

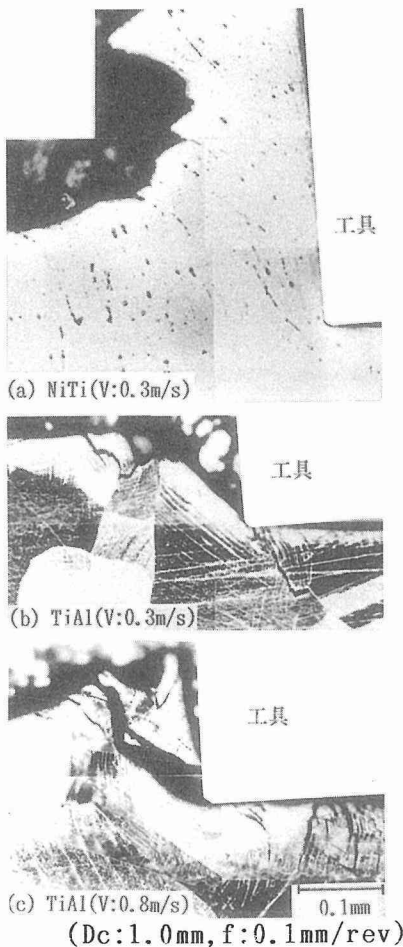


図5 急停止装置を用いて観察した切りくず生成状態

TiAlの切削部であり生成した切りくずは飛散し、切りくずせん断角( $\phi$ )に相当した勾配部分が残されている。(c)もTiAlであるが切削速度が(b)より高速側である。ここでは、切りくずせん断領域に相当した部分から切りくずが飛散しつつある状態を観察することができた。TiAlの切削においては、図5(a)に示した切刃先端の分岐領域において作用する引張応力が、被削材の延性の低さによってクラックの発生と結びつき、クラックは切りくずせん断域に沿って進行するために針状の切りくずが生成する。このため、切削状態は断続的であり、常に切刃先端部分だけが切削に関与していることが示唆された。これに対して、TiAlの極軽切削で見られた連続切りくず(図4)の生成原因は、切刃先端半径が極軽切削においては相対的に拡大した状態であり、このため、切りくずせん断域では圧縮応力が増大し、クラックの進行は抑制されたものであろう。

TiAlを切削速度 $0.83\text{m/s}$ で旋削した際の仕上面状態の一例を図6に示した。図6(a)(c)に示した切削面には微小剥離やクラックの集合部分が認められる。この部分を腐食した状態が(b)(d)であり、(a)(c)で見られた欠陥は同一の結晶粒内で生じていることから、欠陥の生成に結びつきやすい結晶方位の存在が示唆された。図7(a)は通常切削の際の仕上面の剥離状態およびそれを三次元表示したものである。剥離部分の最大深さはレーザー顕微鏡を用いた測定で $8\mu\text{m}$ に達していた。図7(a)のミクロ組織はパーシャルラム組織であるが、Ti-47.8Al(mass%)のフルメラ組織の剥離状態を図7(b)に示した。この場合の最大深さは $9.6\mu\text{m}$ に達していた。このような剥離の発生機構は仕上面にほぼ平行な方向にある結晶粒界が仕上面から $10\mu\text{m}$ 以内に位置していた場合、激しい切削応力によって粒界から掘り起こされる形で生じていることが示唆された。このような剥離は切削量を減少させた極軽切削においては大幅にその数を減少させるが、それでも走査電顕による切削仕上げ面の観察においては図8に示したような微小な表面剥離などが認められる。このような欠陥は表面的なものであり、製品化に際して大きな障害とはなり得ない。しかし、極軽切削においても仕上面表層域の断面写真(図9)に示すように、切削表面から内部に進行しているクラックが観察される。図9(a)(b)は結晶粒界に沿って伝播したクラックであり切削面から $70\mu\text{m}$ 程度の深さにまで達している。

このように通常の切削工具を用いた切削においては、切削量を減少させても切削表面から数 $10\mu\text{m}$ に及ぶクラックが認められる。この場合の切削部の応力状態は切刃先端の丸味に原因してクラックの発生に必要な応力水準を越えたものであろう。従って、切刃先端の鋭利な工具を用いることでは切削部の変形領域および応力水準が減少することから、健全な仕上面の形成が予想される。

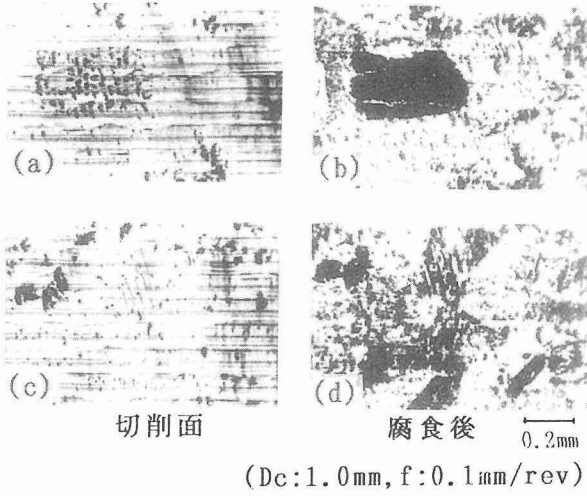


図6 通常切削した仕上面状態

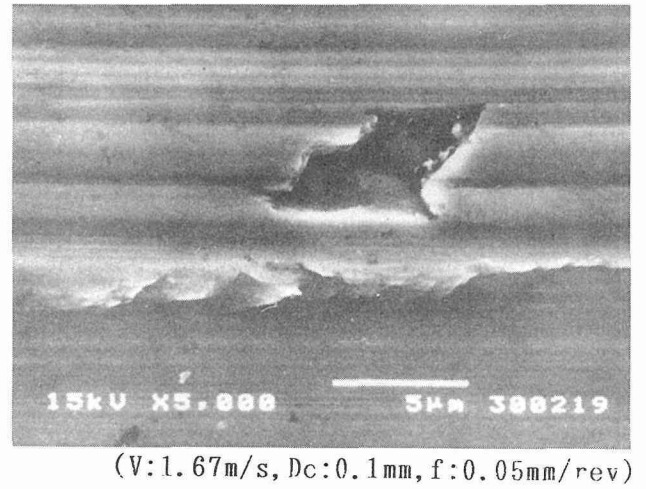


図8 極軽切削した仕上面の剝離

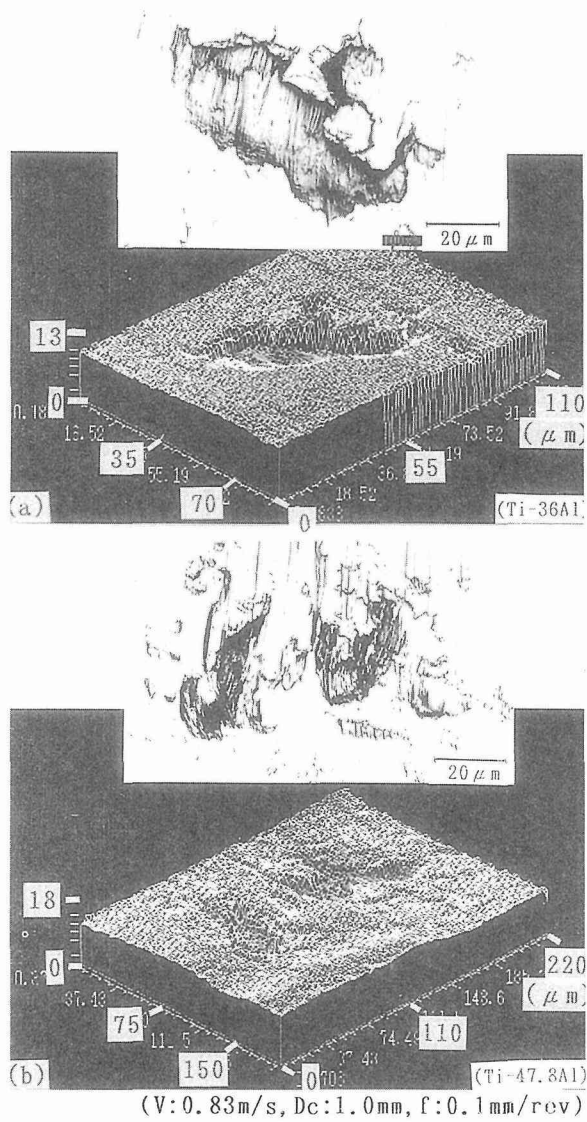


図7 通常切削した仕上面の剝離

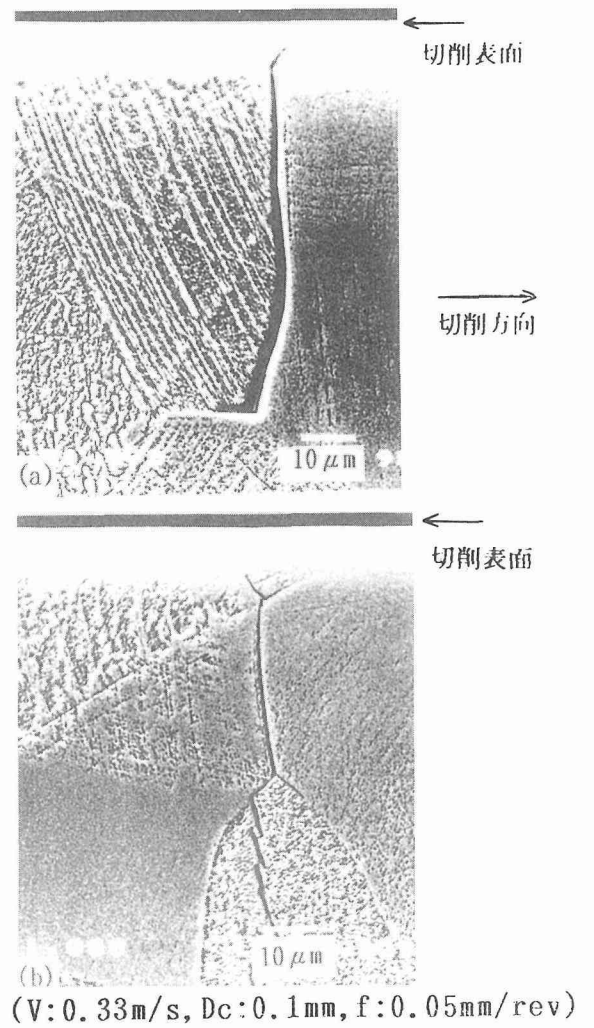


図9 極軽切削した仕上面表層域断面

### 3 微小切削による仕上面の健全性<sup>7)</sup>

健全な切削仕上面表層域を得るため、1)微小切削において、2)鋭利な切刃を用い、3)高速切削することを試みた。このためには、まず、精密な微小切削装置(図10)および切刃を鋭利とするための仕上研削装置(図11)を試作する必要があった。

図10は試作した微小旋削装置であり、主軸の回転はインバータ式で回転数は最大20,000rpmである。心押台も高速回転用のものを用いた。工具はX-Yテーブルに取り付けられ、その移動はパルスコントローラーとステッピングモーターによって制御される。

ダイヤモンド砥石(#400)を用いて超硬(K10種)工具を入念に研削した場合でも、超硬中のWC粒子の大きさに相当する3~4 $\mu$ m程度の刃こぼれが切刃稜に生じる。このような刃こぼれを無くすために、工具研削盤の砥石部分に工夫をして、3 $\mu$ m以下のダイヤモンド粒子と樹脂を混和させたシートを貼りつけた回転体を取り付けて、工具の切刃部分を仕上研削した(図11)。

図12は微小切削に用いた工具切刃の鋭利さを示したものであり、すくい面、横逃面、前逃面に大きな刃こぼれは認められない。なお、切削中の工具形状は前すくい角:-10°, 横すくい角:0°, 前および横逃角:5°, 前切刃角:10°, 横切刃角:5°である。切刃先端の丸味はとっていない。

図13は切削速度(V)4~10m/sにおいて工具送り量(f)2,5,10 $\mu$ m/revで、切込深さ(Dc)20~100 $\mu$ mの範囲で微小切削した際の一分間工具寿命を示す切削条件である。例えば、V:6m/s, f:5 $\mu$ m/rev, Dc:50 $\mu$ mで切削した場合、約一分間で工具は寿命に達する。工具寿命時間と切削温度が一義的に対応するとしたとき、切削速度の影響は最も大きく、工具寿命を長時間側に移行させるためには切削速度を減少させることが最も効果的である。このような一分寿命の切削条件においては赤熱状態の切りくずが生成し、切りくずせん断領域においてはTiAlが延性を増す800°C以上に達していることが予想される。

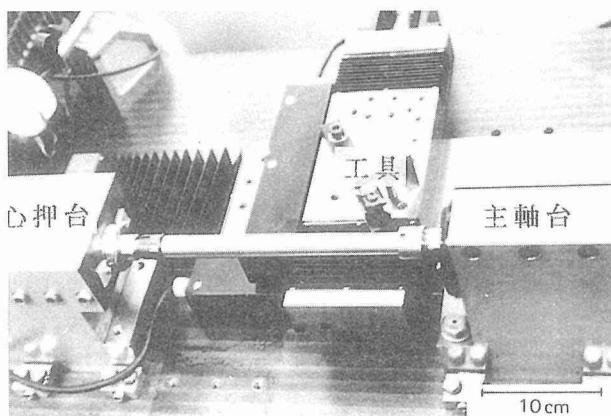


図10 微小切削装置

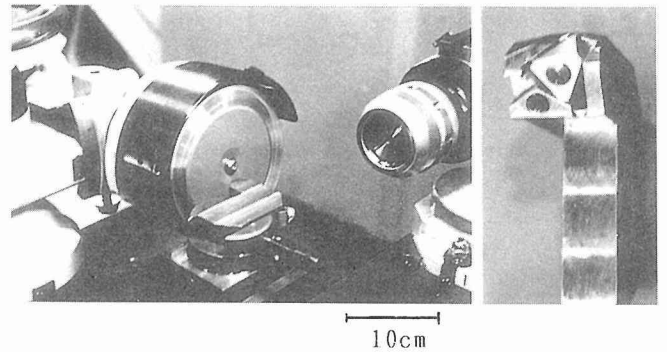
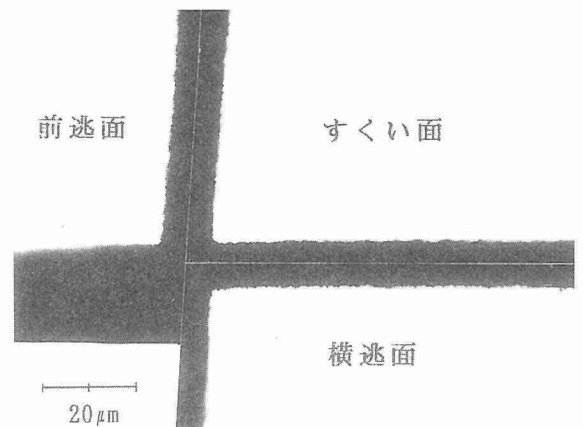


図11 工具の仕上研削装置



Tool: K10[-10, 0, 5, 5, 10, 5, ?]

図12 微小切削で用いた工具の切刃状態

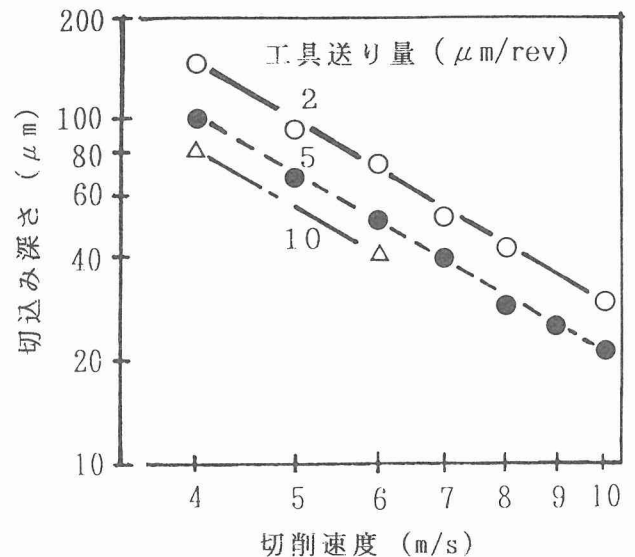


図13 微小切削の際の一分間工具寿命を示す切削条件



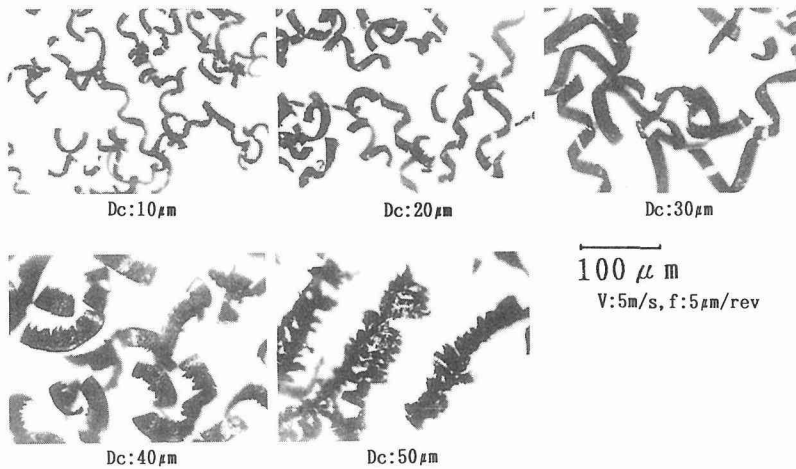


図14 微小切削の際の切りくず形状

図14は微小切削で生じた切りくず形状を示したもので通常切削(図3)の際の針状の切りくずに比較し、連続した切りくずとなっている。切込み深さ(Dc):40 $\mu$ mの切りくずは赤熱し始めの状態で生成しており、さらに、切込み深さ70 $\mu$ mでは一分間寿命に達している。Dc:20 $\mu$ mの切削条件で生じた切りくず表面をレーザー顕微鏡で観察し図15に示した。切りくず表面は薄板を積み重ねた階段状である。この場合、階段の段差に相当するのがミクロ組織のラメラの間隔に対応していることが予想された。

一方、高速切削域においては切削の際の発熱によって切りくずの一部が溶融し、球状に凝固するほどの温度域に達していることが観察された(図16)。そして、溶融した切りくずの一部は仕上面にも付着していた。切りくずの一部溶融は切削温度が瞬間的にはTiAlの融点にまで達していることを示している。このことは、切削中に工具先端に位置した結晶粒が変形し難い結晶方位である時、その瞬間に発熱が増し溶融状態となることが予想される。

微小切削した際の仕上面状態を図17(a)(b)に示した。(a)は切削速度(V):5m/s, 切込み深さ(Dc):95 $\mu$ m, 工具送り量(f):1.5 $\mu$ m/revの場合であり、工具送り方向の粗さ(Rf)は最大で0.3 $\mu$ mである。(b)はV:5m/s, Dc:55 $\mu$ m, f:7.5 $\mu$ m/rev, Rf:0.68 $\mu$ mであり、双方ともにクラックや剥離は認められない。図18は図17の部分を工具送り方向に平行な方向の断面を示した写真である。

図18の切削仕上げ面の断面写真では図8に示したような仕上面から数十 $\mu$ mに達するクラックの伝播は認められない。鋭利な切刃を持つ工具を用い、高速で微小切削を行うことで健全な仕上面が得られることが示されている。次いで、ラメラの傾きが結晶方位と関連しているとしたとき、切削方向との関連で仕上面表層域におけるラメラの変形挙動が異なることが予想された。すなわち、(a)~(c)においては切削条件がそれぞれ異なるにも関わらず、ラメ

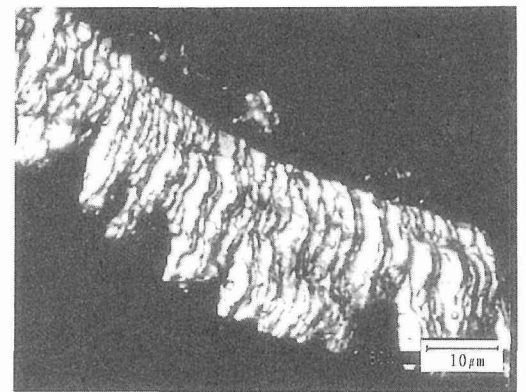


図15 微小切削による切りくずのレーザー顕微鏡観察

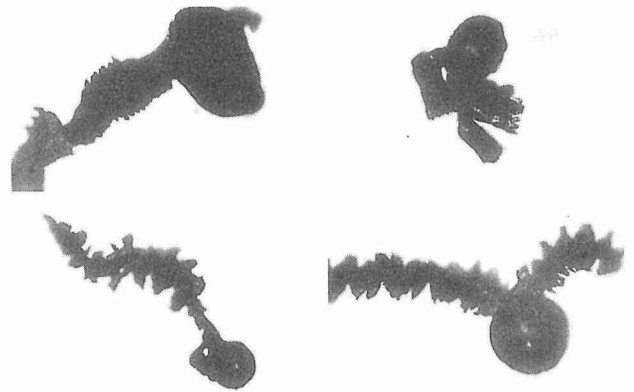
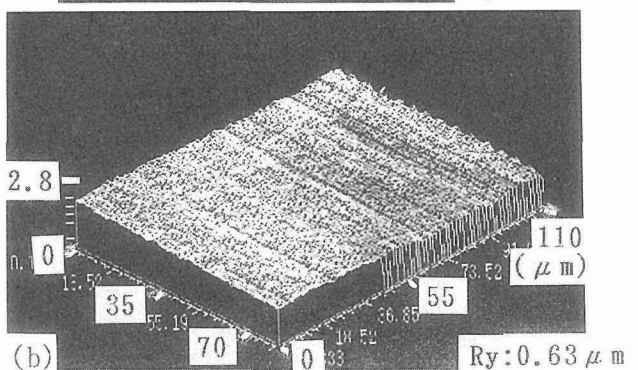
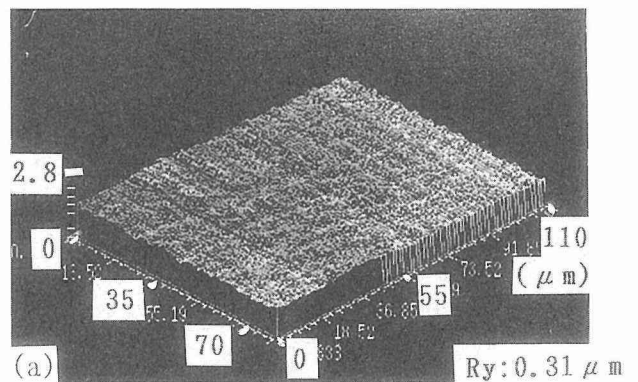


図16 一部分が溶融・凝固した切りくず形状



(a) V:5m/s, Dc:95  $\mu$ m, f:1.5  $\mu$ m/rev  
(b) V:5m/s, Dc:55  $\mu$ m, f:7.5  $\mu$ m/rev

図17 微小切削した仕上面状態

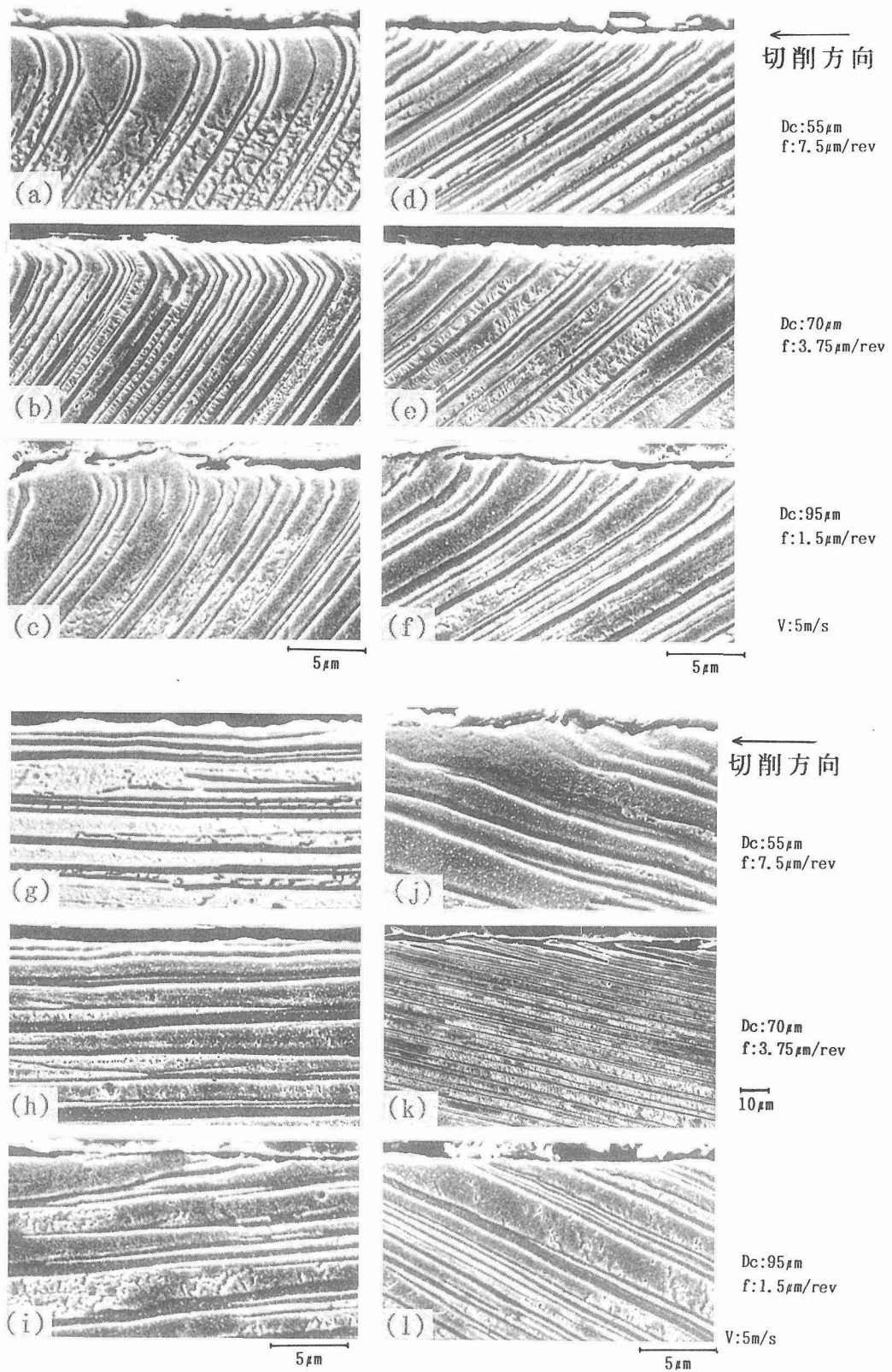


図18 微小切削した仕上面表層域断面



ラーの傾きを仕上面に対して一定とした時、ラメラは仕上面から $3\mu\text{m}$  ぐらいの位置から切削方向に急激に湾曲されている。これに比較して、(d)～(f)ではラメラの傾きが(a)～(c)よりも切削面側に傾いた場合であり、(a)～(c)のように切削方向へ湾曲した変形領域(加工変質層)が殆ど認められない。この原因としては仕上面表層域が変形し難い結晶方位であることが考えられる。従って、この部分の切削では切削温度が急上昇し、切削部の一部溶融が予想される。すなわち、工具逃面による加工変質層の形成が行われる前に、切刃先端の切りくずと仕上面が分岐する領域において溶融が生じ、工具逃面と仕上面間での変形による流動抵抗が減少し、加工変質層が生じ難いことが説明できる。(g)～(i)のようにラメラの傾きが仕上面に平行な場合には切削面の粗さの改善が予想されたが、全体的にみてその傾向は認められなかった。しかし、(a)～(f)とは切削仕上面に対するラメラの向きが逆方向の場合、(j)～(l)に示すように切削条件によってはクラックがラメラに沿って表面から $7\mu\text{m}$  程度の深さに達している(k)。このような欠陥は切削中に切刃先端の切りくずと仕上面が分岐する領域において、ラメラの長手方向には引張応力が、そして厚さ方向には圧縮応力が作用し、仕上面の形成段階で圧縮応力は引張応力として残留し、クラックの生成に関与していることが予想された<sup>8)</sup>。すなわち、切削条件の変化に原因して引張の残留応力にも変化が認められることが示唆された。しかし、(k)で認められた程度の表面欠陥であれば部品の仕上段階においてエメリーペーパーなどを用いて除くことが可能であろう。

#### 4 結 言

TiAl 金属間化合物の切削加工において健全な仕上面表層域を得る一方法として、微少切削において鋭利な切刃をもつ工具で高速切削することの有効さを示した。

その切削機構は、TiAl が延性を増す温度域で切りくずを生成させることであり、この際の切削温度の上限は切削工具の特性があまり損なわれない範囲である。

高速切削加工は一般的には機械部品の生産能率あるいは生産コストの観点から重要視されているが、新材料の観点から見ると、開発が急がれている耐熱材料 (例えば  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ) を始めとする難削材料の加工は切実であり、高速切削において示された切削現象はこれらの材料の製品化を推し進める際に寄与するものであろう。

#### 参 考 文 献

- 1) Peter J.B and Charles E.D : Wear 149(1991), p.27
- 2) Woodyard J.R : Rep of Invest 9437 U S Dep Inter Bur Mines (USA) (1992)
- 3) 山本重男 中島宏興 大田口 稔 信木 稔 : 材料とプロセス 3(1990) N1660
- 4) 荒木 透 山本重男 : 金属材料 16-10(1976)p.59
- 5) 荒木 透 山本重男 内仲康夫 : 鉄と鋼 54(1968)p.444
- 6) 山本重男 山崎道夫 : 機械と工具 129-4(1985)p.71
- 7) 山本重男 : 材料とプロセス 8(1995)p.1260
- 8) 米谷 茂 : 残留応力の発生と対策, 養賢堂(1983) p.167

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) 金属間化合物の切削機構と切削面表層域について, 山本重男, 金属間化合物共同研究会(公開発表会), 6, 11.
- 2) 微小切削による TiAl 金属間化合物の工具寿命について, 山本重男, 日本鉄鋼協会, 7, 11.  
(誌上)
- 1) 構成刃先が生成する切削速度域における低合金鋼の切削抵抗, 山本重男, 中島宏興, 宮地博文, 鉄と鋼, 80(1994), 469.
- 2) オーステンパ球状黒鉛鋳鉄の難削機構, 山本重男, 中島宏興, 宮地博文, 鉄と鋼, 81(1995), 721.

# 核燃料再処理装置異種材料接合部の耐食健全性に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

中村治方\*, 入江宏定<sup>\*2</sup>, 大橋修<sup>\*3</sup>, 春日井孝昌,

村松由樹, 額娃一夫

平成3年度～平成7年度

## 要 約

次期核燃料再処理装置では極めて腐食環境の厳しい溶解槽などに、従来の完全オーステナイトステンレス鋼の代わりに硝酸腐食に有利なジルコニウムやチタン合金の利用が考慮されている。このためこれらの材料と周囲のステンレス鋼との接合法の開発が必要である。この観点から主として拡散接合をこれらの異材接合に適用し、最適接合条件とそのときの腐食特性などの諸特性を調べた。その結果拡散接合では接合面の十分な平坦度と小さい表面粗さの仕上げによる密着の確保が重要である。さらに組成元素の相互拡散による脆い化合物層の生成を抑制することが重要である。ジルコニウム／ステンレス鋼の接合においては、直接接合では十分な継手の引張り強度が得られず、高温で軟化焼鈍処理したタンタル箔を接合部に挿入して接合すると接合面の密着と化合物層生成の抑制の効果によりジルコニウムと同程度の満足できる接合継手強度が得られた。この最適接合温度以下では接合面の非接合部、高温では化合物層の形成により強度は低下した。チタン／ステンレス鋼ではこのようなインサート金属の使用は効果が少なく直接接合が望ましいが、化合物層の形成のため強度は大きくない。チタン及びステンレス鋼を、それぞれの適温において真空中で表面酸化皮膜を除去する清浄処理を施すと、継手強度は向上する。接合継手の腐食試験を使用環境を模擬した硝酸溶液中で実施した。その結果1440hの腐食ではさまざまな腐食が観察されたが、2400hではほとんどの腐食形態は進行せず、ステンレス鋼の粒界腐食－脱粒のみの形態で腐食は進行する。この結果と直径10 $\mu$ m振動電極を用いた局部電位分布測定による電位分布を総合すると、異材接合でのジルコニウムやチタンによるステンレス鋼の腐食は加速されず、望ましい結果が得られた。さらにレーザスペックル法により異材接合での局部ひずみ分布を測定した結果、ひずみは接合界面近傍に集中した。この測定は有限要素法による弾性解析結果とほぼ一致する。しかしひずみ分布から有限要素法により応力分布を計算するためには弾塑性解析を適用する必要がある。

## 緒 言

核燃料再処理装置では使用済み核燃料の溶解槽や酸蒸発回収槽では、沸騰硝酸中に腐食に対し活性な核分裂生成物イオンが含まれることもあり、極めて厳しい腐食環境雰囲気となり、動燃事業団で運転されているSUS310系オーステナイトステンレス鋼製装置では溶接部で粒界腐食により大きな損傷を受けた。今後予定されている再処理装置ではより耐食性の優れたジルコニウムやチタン合金の利用が予定されている。これらの材料は極めて高価で、すべての部分をこれらの材料で製作することは困難であり、装置の大部分の、弱い腐食環境下で使用される材料には、オーステナイト系ステンレス鋼(SUS304Lなど)の利用が予定されている。

しかしこの場合ジルコニウムやチタン合金のバルク材とステンレス鋼との異種材料での接続が課題となる。高レベ

ル廃棄物を含有する溶液に対しては、完全な密封状態が必然となり、接合が最も望まれる。しかしこれらの接合にアーーク溶接や電子ビーム溶接を使用すると、溶融部には大量の脆弱な中間化合物が形成され溶接割れが発生する。このため中間化合物の生成しにくい固相接合(拡散接合、摩擦圧接、爆発溶接)などが望ましい。これらの固相接合においても接合条件次第では中間化合物の形成が懸念される。そこで本研究では、拡散接合により優れた接合継手を形成することを目的として、接合法の検討及び接合継手の性能の研究を実施した。

### 1 拡散接合法の検討

拡散接合においては、接合界面において材料の原子の相互拡散により接合が行われるが、接合界面が十分密着すること、原子の相互拡散が十分に行われること、その拡散により脆弱な中間化合物が形成されないことが重要である。従って十分な温度と拡散時間及び密着を促進する加圧が必要である。

#### 1. 1 ジルコニウム／ステンレス鋼の接合

接合は図1に示す装置で行った。すなわち10<sup>-2</sup>Paの真空

\*1現在：発電設備技術検査協会 鶴見試験センター

\*2現在：環境性能研究部

\*3現在：新潟大学

中で試験片を上部から加圧し、高周波加熱により加熱し、接合面の温度を熱電対によりモニター制御して、常に一定の温度に一定時間保持する。本実験で使用した工業用純ジルコニウム、及び SUS304L ステンレス鋼 A 及びインサート金属としての純タンタル箔の化学組成を表 1 に示す。直径12mmφ のジルコニウムとステンレス鋼を、接合時間を900sに固定し、接合面の仕上げ状態、接合温度及び接合界面でのインサート材の有無を変化させて接合した。そのときの接合条件と接合継手の引張り強さの関係を図 2 に示す。ジルコニウム及びステンレス鋼接合面の最終仕上げに旋盤加工とバフ研磨の2種類を採用した。そのときの表面粗さと平坦度を表 2 に示す。表から明らかなようにバフ研磨仕上げの方が、表面粗さも平坦度も旋盤仕上げに比べて著しく良好である。

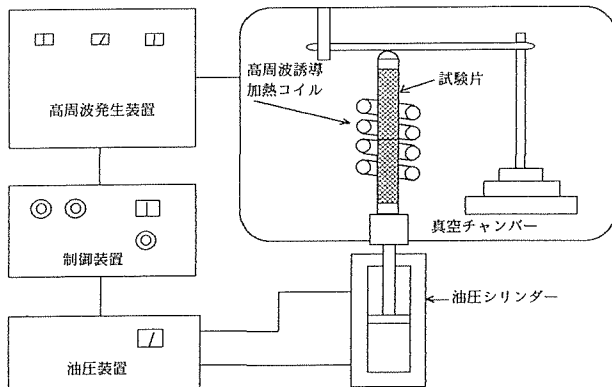


図1 拡散接合装置概略図

図 2 におけるジルコニウムとステンレス鋼の直接接合を比べるとバフ研磨仕上げでは接合温度973~1073Kにおいて引張り強さ約300MPaが得られるのに対し、旋盤仕上げではより高温で最高強さを示すが、わずかに約50MPaを示すに過ぎない。これに受け入れ材のタンタル箔（厚さ100μm）をインサートすると直接接合より若干引張り強さが増加する。バフ研磨仕上げでは1123Kにおいて約320MPaとなり、旋盤仕上げでは1173Kにおいて約130MPaとな

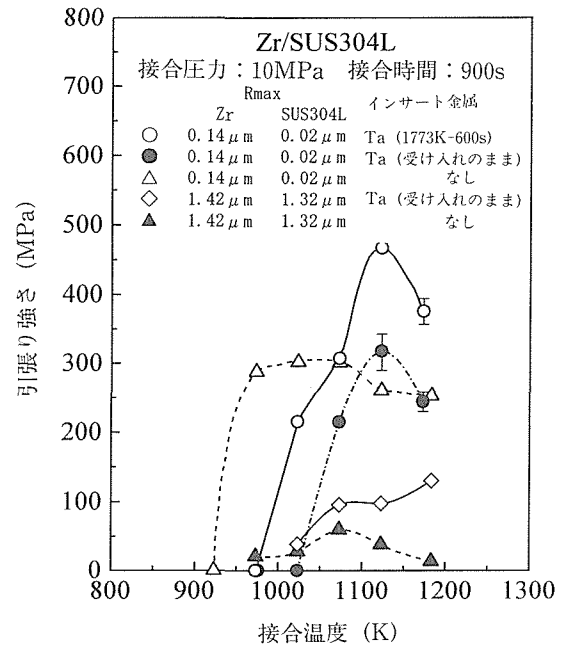


図2 ジルコニウムとステンレス鋼の接合条件と継手強度

表1 供試材の化学組成

a) Zr (mass %)						
Hf	Fe+Cr	H	N	C	O	Zr+Hf
0.2	0.08	0.0005	0.006	0.01	0.14	>99.2

b) SUS304L (mass %)							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
A	0.02	0.51	0.91	0.034	0.001	9.09	18.54
B	0.017	0.5	0.6	0.033	0.013	9.22	18.27

c) Ta (mass %)												
C	H	N	O	Cu	Fe	Mo	Ni	Nb	Si	Ti	W	Ta
0.01	0.005	0.001	0.006	<0.001	<0.001	<0.003	<0.001	0.001	0.001	0.001	<0.010	99.95

d) Ti (mass %)				
H	O	N	Fe	Ti
0.0005	0.125	0.008	0.05	Bal.

る。このように接合界面の表面粗さと平坦度を向上させるほど引張り強さは増大し、またタンタル箔を挿入すると若干増大する。これらの効果は接合面の仕上げ精度が継手強度を支配することを示している。一方タンタル箔を1773K、真空中で600s 軟化焼鈍したものをインサート金属として使用すると、継手強度は著しく改善された。すなわち図で明らかなように、1123Kにおいてジルコニウム母材と同等の約480MPaの満足すべき強度が得られた。これらの引張り試験における破断位置はすべて接合部である。直接及び軟化焼鈍したタンタル箔を挿入したときの最高強度を示す試験片での破断面のSEM像を図3に示す。破断面は直接接合ではリバーパターンを呈したぜい性破断、タンタル箔を挿入したときはディンプルが破面の大部分を占め延性破断であることを示している。

軟化焼鈍したタンタル箔を使用した良好な接合においても、1123K以下では接合温度の低下とともに著しく引張り強さは低下する。このときの破断面を調べると、接合温度が低温になるほど未接合部分の面積が増大し、継手強度の低下は未接合部分に起因するものと考えられる。一方1123K以上になると接合面は全面にわたって接合されているが、接合温度の上昇とともに強度は低下する。そこで適正接合温度あるいはそれ以上の温度で接合した接合部及びその近傍での元素の拡散状態と生成化合物を観察し、継手強度に最適接合条件の存在する機構について検討した。

図4はEPMAで線分析したジルコニウムとステンレス

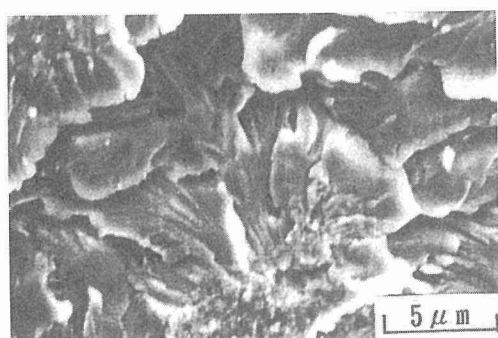
鋼の直接接合における接合界面近傍での元素分布状況を示す。1023Kでは各種元素の分布状況は明確ではなく、顕著な相互拡散は少ないものと思われるが、1123Kで接合した継手では、Zr, Fe, Cr, Niの拡散距離は約12 $\mu$ m程度であった。この直接接合の場合、元素の分布状況に特異な現象が観察された。すなわちCrは接合部のステンレス鋼側で濃縮し、NiはCr濃縮域で希釈されている。これよりもジルコニウム側になるとNiが濃縮する。一方最高の継手強度を達成した、軟化焼鈍を施したタンタル箔を挿入し、1123Kで接合継手においてステンレス鋼/タンタル接合部及びジルコニウム/タンタルにおける同様の元素分布状態を図5に示す。ステンレス鋼/タンタル界面では、Fe, Cr, Ni, Taの拡散距離は約4 $\mu$ mと計測されたが、プローブビーム径が約3 $\mu$ mあり、正確な拡散距離は不明である。またタンタル/ステンレス鋼接合部ではジルコニウム/ステンレス鋼との直接接合部で観察された元素分布の特異な現象は観察されなかった。ジルコニウム/タンタル接合部でのZr, Taの拡散距離は約12 $\mu$ mであった。

これらの接合部における元素の相互拡散により生成する化合物を同定するため、X線回折を実施した。その1例を図6に示す。なおこの測定は引張り試験の破面において実施した。ジルコニウム/ステンレス鋼の直接接合はX線の入射角を90°、インサート金属にタンタル箔を用いたものでは反応生成物層の幅が狭いため、入射角を3°に設定した。直接接合の場合は接合温度1023K以上になると、ジルコニウム側破面上に $\gamma$ -Fe、 $\alpha$ -Fe及びFeZr<sub>2</sub>が、またステンレス鋼側破面上に $\alpha$ -Fe及びFeZr<sub>2</sub>が同定された。これらの化合物の回折線は接合温度の上昇とともに強くなり、生成化合物層の厚さが増加したと思われる。一方タンタル箔を挿入したものは図6b)のように接合温度1123Kのステンレス鋼側破面上に $\gamma$ -Fe及びFe<sub>2</sub>Taが同定された。このようにEPMA測定の結果、ジルコニウム・ステンレス鋼接合部における拡散層の幅とタンタル・ステンレス鋼接合部の拡散層の幅は大きく異なっていた。

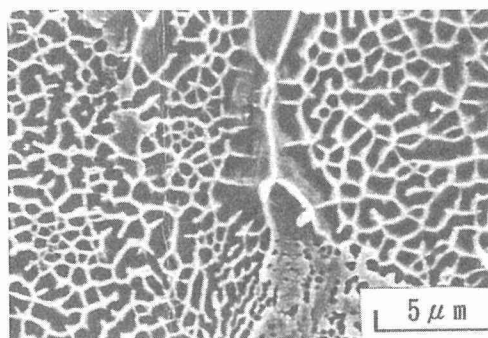
表2 接合面の仕上り法と仕上げ精度

( $\mu$ m)

	精密旋盤		バフ研磨	
	平面度	最大粗さ	平面度	最大粗さ
Zr	3.17	1.42	0.72	0.14
SUSU304L	1.71	1.32	0.55	0.02



a) Zr/SUS304L 継手



b) Zr-Ta/SUS304L 継手

図3 1123Kで接合したジルコニウムとステンレス鋼の接合継手の引張り破断面

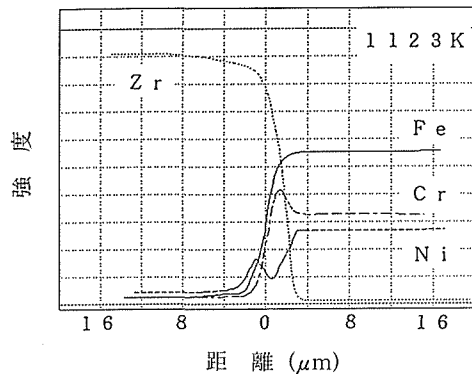
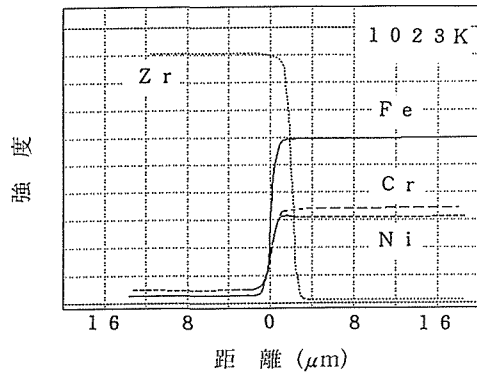
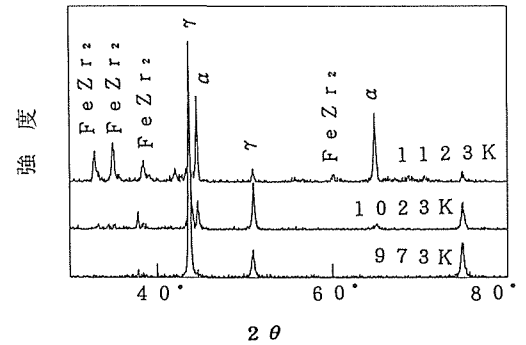
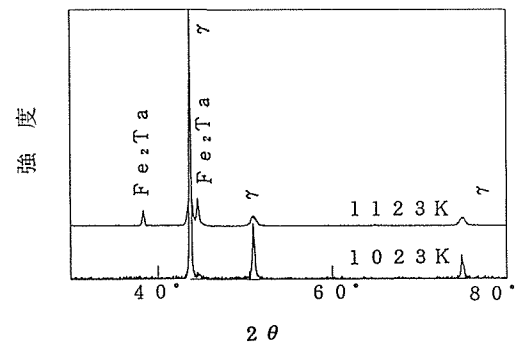


図4 ジルコニウムとステンレス鋼の直接接合での接合部近傍のEPMA分析結果



a) Zr/SUS304L 接合部



b) Ta/SUS304L 接合部

図6 ジルコニウムとステンレス鋼接合継手破断面でのX線回折結果

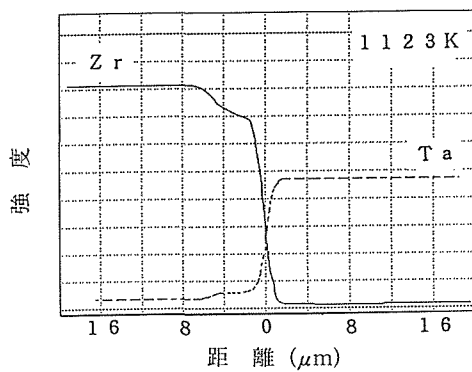
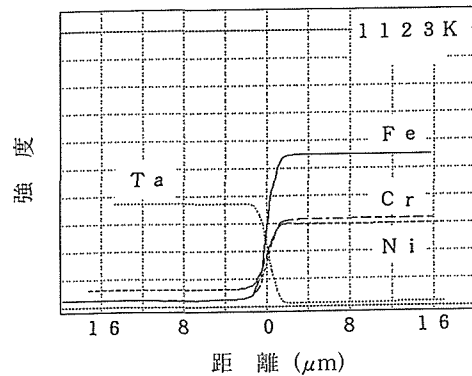


図5 タンタル箔を挿入したジルコニウムとステンレス鋼の接合部近傍のEPMA分析結果

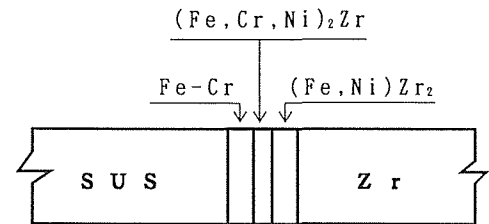
EPMA 分析の結果, ジルコニウム/ステンレス鋼接合部における拡散層の幅とタンタル/ステンレス鋼接合部の拡散層の幅は大きく異なっていた。両接合部における各元素の拡散係数は, 1123K における  $\alpha$ -Zr 中の Fe, Cr 及び Ni の拡散係数は約  $10^{-11} \sim 10^{-13} \text{m}^2/\text{s}$ , Ta 中の Fe 及び Ni のそれは約  $10^{-19} \sim 10^{-21} \text{m}^2/\text{s}$  のオーダーである<sup>11)</sup>。したがってタンタル/ステンレス鋼接合部における拡散層の幅がジルコニウム/ステンレス鋼の拡散層より狭かったのは拡散係数の差に起因すると思われる。

接合部に生成された化合物を X 線回折したところタンタルを挿入しない直接合部に  $\text{FeZr}_2$  がタンタルを挿入したものでは  $\text{Fe}_2\text{Ta}$  が検出された。状態図によると Zr あるいは Ta と Fe, Cr, Ni の間には上記化合物以外に多数の化合物の生成の可能性がある。このため X 線回折結果で接合部に生成された化合物のすべてと断定することは問題がある。本研究で得られた最適条件ではジルコニウム/ステンレス鋼接合部における拡散層の幅が 10 数  $\mu\text{m}$  あるのとしても, 化合物層の幅がこれよりも狭く, 特に Ta を挿入した接合部はジルコニウム/ステンレス鋼接合部よりも化合物層の幅が極めて狭いと考えられる。そこで解析を容易にするため, 化合物層の幅を広く生成させた。このためジルコニウム/ステンレス鋼は 1173K-10.8ks, タンタル箔を使用した

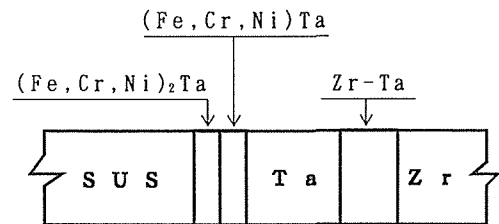
ものは1373K-3.6/ksの条件で接合した。また生成化合物は0.2 $\mu$ m ピッチの512 $\times$ 512点のEPMAによる面分析を行い定量化した。ジルコニウム／ステンレス鋼接合部で生成した化合物は図7 a) のようにジルコニウム側から(Fe, Ni)Zr<sub>2</sub>, (Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Zr, Fe-Cr 相の3相が生成していた。表3にこれらの化合物の分析結果を示す。この結果から図4のEPMAによる線分析結果のZr側のNi濃縮域は(Fe, Ni)Zr<sub>2</sub>によるものであり、ステンレス鋼に接するCr濃縮域はFe-Cr相によるものと考えられる。これらの3相のうち、Fe-Cr相は組成的にCr及びNiを固溶した $\alpha$ -Fe、あるいはNiを固溶した $\sigma$ 相とも考えられる。またこのFe-Cr相はジルコニウム／ステンレス鋼の拡散接合部にのみ観察されるものでなく、チタン／ステンレス鋼の拡散接合部にも観察されている。伊藤ら<sup>10)</sup>はチタン／ステンレス鋼の拡散接合部に生成するFe-Cr相がFeとTiを固溶する $\sigma$ 及び $\alpha$ -Crであると報告している。本研究と伊藤らの研究では接合材料が異なるとしても、このFe-Cr相はCr及びNi等を固溶する $\alpha$ -Fe、 $\sigma$ 相及び $\alpha$ -Cr相の可能性があるが、いずれの相も互いに組成が類似し、しかもX線回折の回折線ピーク角度が類似していることからFe-Cr相の詳細はさらに調査が必要である。一方タンタルを挿入したジルコニウム／タンタル接合部には図7 b) のようにZr-Ta固溶体が、タンタル／ステンレス鋼接合部にはタンタル側から(Fe, Cr, Ni)Ta, (Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Taが生成しており、接合温度の上昇は後者の生成を促進する傾向にあった。

直接接合したもの及びタンタルを挿入した最適条件の接合部の断面検査では接合部に割れが観察されなかった。しかし化合物が明瞭に生成するような接合温度の高いしかも接合時間が長い接合部になるとジルコニウム／ステンレス鋼接合部は図8 a) のようにボイドがFe-Cr相と(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Zr境界部の(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Zr内に観察された。タンタ

ルを挿入した接合部は同b) のようにステンレス鋼と(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Ta境界部にボイドが若干発生しているとともに、(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Ta内部に観察された。一方1123Kの接合部破面でのX線回折によると図6のようにジルコニウム／ステンレス鋼直接接合部の破断面はFe-Cr相とFeZr<sub>2</sub>が、タンタルを挿入した接合部の破断面はFe<sub>2</sub>Taが存在しており、1173K以上の接合温度における接合強さの低下は直接接合部が(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Zr, タンタル挿入接合部は(Fe, Cr, Ni)<sub>2</sub>Taによるものと思われる。以上のことから未接合部を解消するためには接合温度の上昇あるいは接合時間を長くすることが望ましい。しかし、これによって化合物層が厚くなり、接合強度が低下することもある。このため本研究のように拡散しにくい金属をインサート金属として用い、金属間化合物生成の抑制が重要である。また表面粗さもすでに示されたように重要なファクターであることが実験では示された。すなわち表面粗さが荒いほど未接合部を生じ接合面全面を密着するためには温度や時間を大きく設定する必要がある。その場合は脆弱な化合物層を形成しやすくなる。本実験では軟化処理したタンタル箔の使用により、表面処理とともに十分な密着が確保されたものと思われる。



a) Zr/SUS304L 接合部

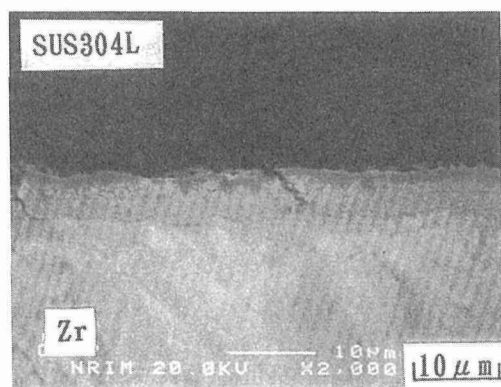


b) Zr-Ta/SUS304L 接合部

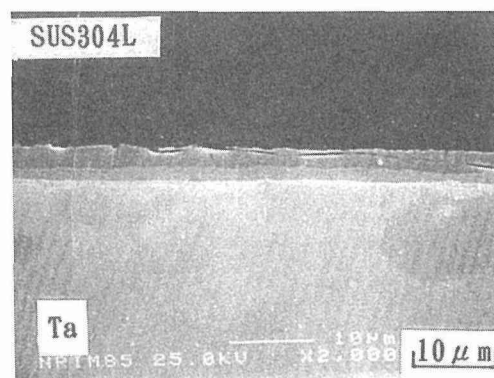
表3 EPMA面分析による生成化合物の化学組成

化合物	元素 (mass %)				
	Fe	Cr	Ni	Ta	Zr
Fe-Cr	53.7	46.7	4.1	---	---
(Fe, Cr, Ni) <sub>2</sub> Zr	43.5	11.1	1.9	---	45.7
(Fe, Ni)Zr <sub>2</sub>	18.1	---	5.1	---	74.3
(Fe, Cr, Ni)Ta	19.6	4.4	2.0	74.6	---
(Fe, Cr, Ni) <sub>2</sub> Ta	28.4	7.0	3.5	61.3	---

図7 ジルコニウムとステンレス鋼の接合部に形成される生成物の模式図



a) 1223K-108000s で接合した Zr/SUS304L 接合部



b) 1373K-360s で接合した Ta/SUS304L 接合部

図8 過剰生成化合物形成時の接合界面マイクロ組織

## 1. 2 チタン／ステンレス鋼の接合

チタンとステンレス鋼においても同様の実験を行った。使用した材料は表1に示される化学組成のもので、チタンは工業用純チタン (JIS 第2種) を、またステンレス鋼はSUS304L ステンレス鋼Bを使用した。試験片はジルコニウムの場合と同様に直径12mmの丸棒である。本実験ではジルコニウムのときと同様に、旋盤加工仕上げ (表面粗さ  $Ti: 6.3\mu m$ ,  $SUS: 6.5\mu m$ ) とダイヤモンド研磨 (表面粗さ  $0.1\mu m$  及び  $0.05\mu m$ ) の2種類を使用した。ジルコニウムのときと同様に旋盤加工仕上げのものは極めて接合継手強度が低かった。このためダイヤモンド研磨仕上げの結果についてのみ報告する。

チタン／ステンレス鋼の接合では、接合雰囲気圧力をも変化させた。雰囲気圧力  $6 \times 10^{-3} Pa$  以下で、種々の接合温度におけるチタン／ステンレス鋼の引張り強さを図9に示す。直接接合では接合温度の上昇とともに強度も向上し、923~1050Kにおいて最大強度約300MPaとなった。それ以上の温度では継手強度は低下する。母材の強度は低いチタンにおいて512MPaあり、チタンと比較した継手効率は約60%程度である。ジルコニウム／ステンレス鋼の接合同様にタンタル箔のほか、クロム箔 (厚さ1mm) を用いた結果も図9に示すが、接合が高温になるほど継手強度は向上するが、直接接合と比較して、非常に低く、化合物抑制の観点でのタンタル箔<sup>4)</sup>、化合物の安定化の観点でのクロム<sup>12)</sup>の効果は極めて少なかった。

直接接合での引張り試験ではすべて接合部で破断したが、接合部が低下し始める1120Kでの接合部の破面観察を行った結果、破断面はぜい性破断のリバーパターンが認められた。このようなぜい性破面は1073Kでは認められ、接合温度の上昇とともにその面積は増大した。なお破断面のステンレス鋼側もチタン側も同じである。

ステンレス鋼とチタンの拡散接合においても、金属間化合物が形成されることが知られており<sup>13-15)</sup>、本実験での高

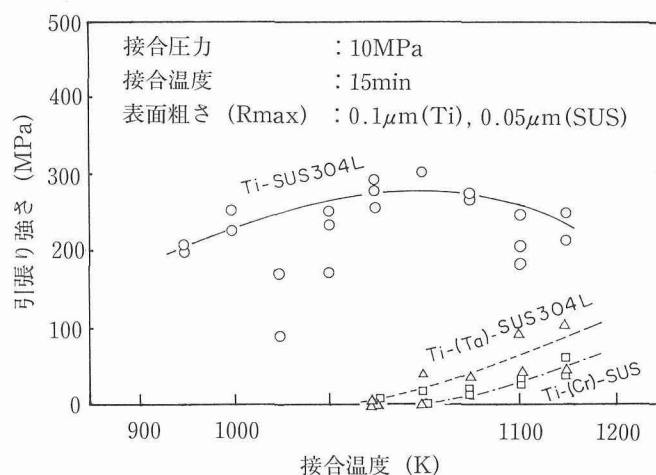


図9 チタンとステンレス鋼の接合温度と継手強度

温での継手強度の低下はジルコニウムのときと同様に、脆い金属間化合物層の形成によるものと思われる。

このためチタン／ステンレス鋼の接合強度の改善には、化合物層の形成を抑制することが必要である。このため接合に障害となる接合面の酸化皮膜等の汚染物質の除去による接合時間の短縮が考えられる。そこで接合面の清浄化の観点から検討した。

接合中の残留ガスによる接合面の汚染抑制の観点から、超高真空 ( $10^{-6} \sim 10^{-8} Pa$ ) での接合を試みた。このとき加熱時に試料からガスが放出されるため、一旦接合状態で773Kにおいて加熱冷却し、その後高温で接合した。接合温度と接合継手強度の関係を図10に示す。図から判るように、強度は接合温度の上昇とともに上昇し、1013K以上になるとほぼ一定となり、1108Kでは低下した。図9の高真空での結果と比較して、雰囲気圧力を向上させても継手強度への効果はないことが判明した。

そこで真空中で材料を加熱すると接合面が清浄化することが知られており<sup>10)</sup>、ステンレス鋼及びチタンの接合面を



個々に真空中で加熱処理し、接合表面の清浄化を試みた。この過程での拡散接合に及ぼす表面清浄化温度の影響を調べた結果を図11に示す。図から判るように、加熱表面処理温度が上昇するに従い、継手強度は増加し、加熱処理温度がステンレス鋼で973~1073K、チタンが823~923K のとき最大となった。さらに加熱温度を上昇させると、継手強度は低下した。この結果清浄化のための処理温度にはそれぞれの材質に応じた適正温度が存在した。なお図9~11の結果から判るように、接合強度は同一条件においてもかなりばらつくことが判明した。

以上の結果について、とくに加熱表面処理の効果とその原因を検討した。

加熱表面処理中の接合面での組成変化を調べるため、ダイヤモンド研磨した試料を加熱装置付き走査型オージェ顕微鏡中に装填し、加熱しながら分析を行った。加熱前の接合面を吸収電流量で観察した結果、接合面は均一でなく、局所的にわずかではあるが接合面上に汚染が観察された。図12は加熱前のステンレス鋼表面での分析結果を示し、

(A) には汚染された接合面、(B) には汚染されていない接合面のオージェ分析スペクトルを示す。汚染箇所ではダイヤモンド研磨盤の構成材料であるCu, Sn, Pb, Zn が検出された。加熱下での分析では1073K 以上に加熱すると、Cu, Pb, Zn が消失した。Cu は材料に固溶, Zn, Pb は蒸発したためと考えられる。しかし蒸気圧も低く、材料への固溶度も少ないSnは加熱によってその量は減少するが、わずかに接合面に残留する。図9~11においてダイヤモンド研磨試料の接合継手強度が大きくばらついたのは、以上のような研磨盤による汚染が接合面上に残留したためと考えられる。

研磨材料により汚染されていない箇所の加熱下でのオージェ分析結果を、図13及び14に示す。図13はステンレス鋼での分析結果、図14はチタンでの分析結果であるが、いず

れの場合も加熱温度が低いときは、O, C などの表面皮膜が観察されるが、加熱温度が上昇するに従い、この表面皮膜は消失する。表面皮膜の消失温度はステンレス鋼で973~1073K, チタンで823~873K である。この温度以上に加熱すると材料の構成元素以外にSが検出される。このS層は単原子層程度に薄いことが知られており<sup>10)</sup>、接合にはほとんど影響を及ぼさず接合面が非常に清浄な状態になっている。すなわち図11に示された加熱表面処理の効果が見られる、それぞれの材料処理温度と継手強度との関係は、これらのオージェ分析による表面清浄結果とほぼ一致した。

次ぎに加熱処理を施した試験片の表面を光学顕微鏡で観察した。真空中熱処理のため熱腐食が生じ、接合面で明瞭な結晶粒界が観察されるようになる。そこで加熱処理温度

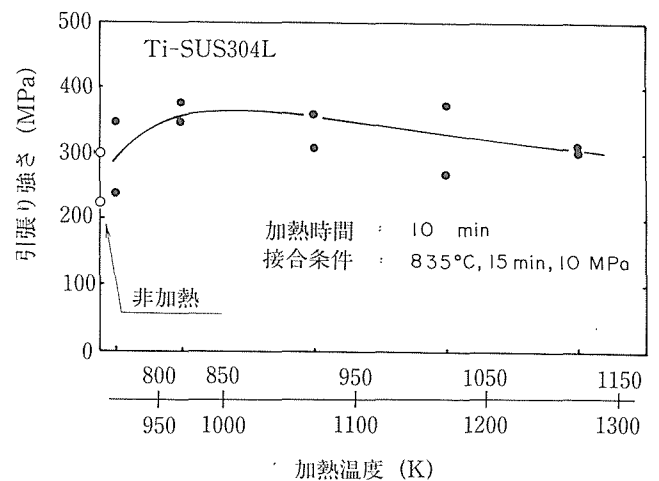


図11 チタンとステンレス鋼の継手強度に及ぼす表面加熱清浄化処理の効果

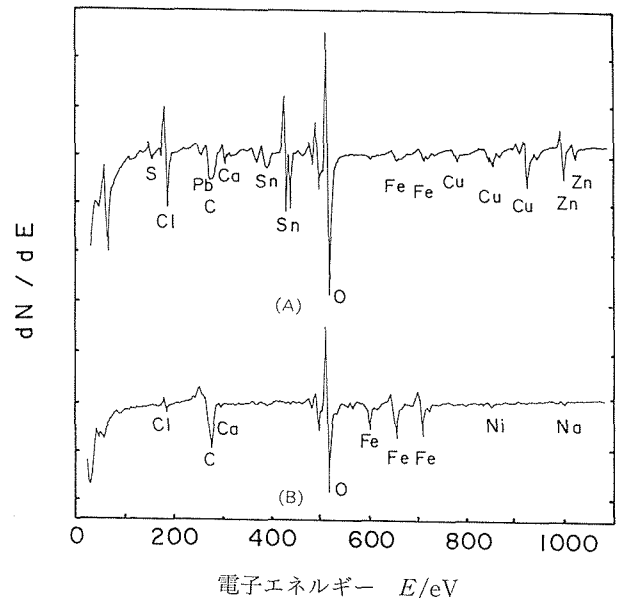


図12 研磨処理で汚染された接合面 (A) 及び汚染されていない接合面 (B) でのオージェ分析結果

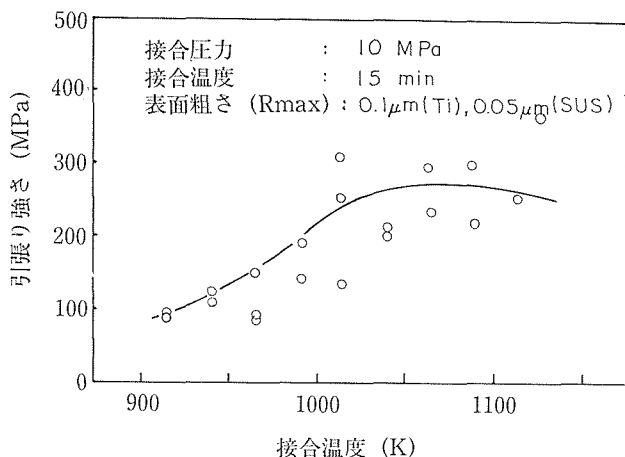


図10 超高真空雰囲気でのチタンとステンレス鋼の接合温度と継手強度

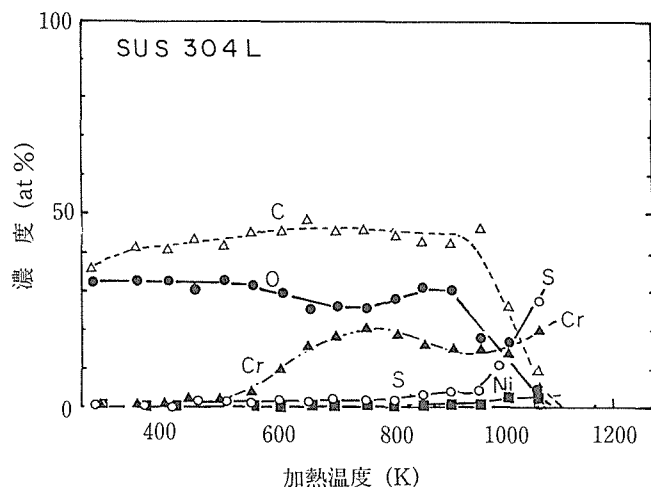


図13 ステンレス鋼での加熱清浄化処理温度と表面でのオージェ分析結果

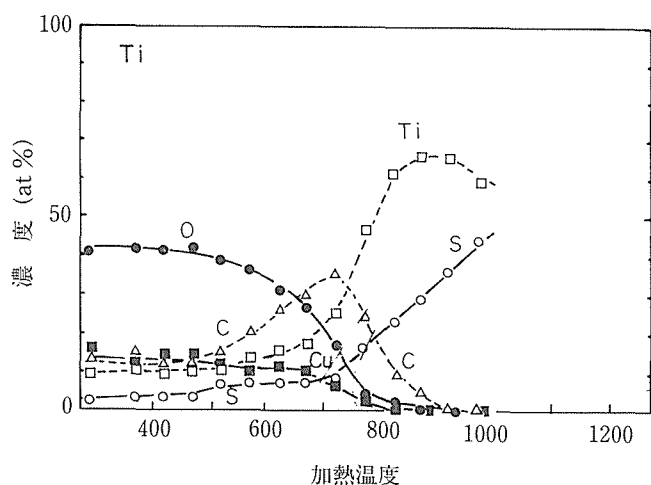


図14 チタンでの加熱清浄化処理温度と表面でのオージェ分析結果

と接合面での表面粗さの関係を調べた。結果を図15に示す。図は900s 処理したときの表面粗さであるが、加熱処理温度の上昇とともに表面粗さが増大する。

したがって、加熱表面処理したとき加熱温度が高いとその後の接合継手強度が低下したのは、清浄化への影響よりも、表面粗さへの影響が大きくなったためと考えられる。

また接合面の酸化皮膜を除去するため、超高真空中でアルゴンイオンによるスパッタリングを試みた。このとき加速電圧2kV では十分な除去がなされず、4kV では酸化皮膜の除去が確認できた。しかしさらに加速電圧を上昇すると、表面にイオンの衝突による硬化層が形成され、接合時の密着が必ずしも十分にはならなかった。

## 2 接合継手の特性

以上の接合条件の検討では、接合継手の強度の観点から

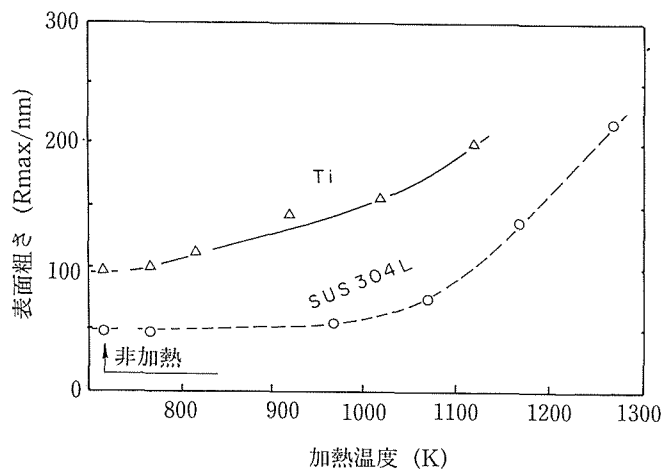


図15 加熱清浄化処理温度の接合面の表面粗さに及ぼす影響

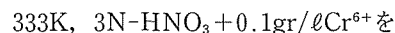
研究を行った。しかし核燃料再処理装置では、その使用環境における接合継手の特性を把握する必要がある。その重要な因子は高濃度硝酸環境下での継手の腐食特性であり、他は熱膨張係数の著しく異なる材料の接合に特有の、温度上昇による変形、応力特性である。そこでこれらの観点からも研究を実施した。継手の諸特性を調べるにあたり、使用した試料は、上記のそれぞれの最高継手強度が得られた接合継手について実施した。また一部他の固相接合継手についても比較した。

### 2. 1 接合継手の腐食特性

#### 2. 1. 1 浸漬試験

ジルコニウム/ステンレス鋼、チタン/ステンレス鋼の拡散接合継手の硝酸腐食試験を実施した。それぞれの接合継手の接合条件は図2 及び図11に示された最高接合強度を示した条件である。さらにジルコニウム/ステンレス鋼接合では、接合界面近傍で大きな塑性変形を伴う摩擦圧接継手についても併せて評価した。摩擦圧接においても種々の接合条件の中から最大接合強度を示した継手を採用した。

腐食液はまだ完全に規定されていないが、使用環境(溶解槽から出たジルコニウムパイプとステンレス鋼パイプを接合すること)を考慮し、



を使用した。なお腐食液は120h 毎に交換した。ステンレス鋼同士の接合では、6 価クロムを大量に添加しても完全な粒界腐食となり、加速試験によりある程度の継手の耐食性評価には可能であるが、異材継手においては必ずしも加速試験が実機を模擬できるとのデータはないため、実機環境を模擬した試験を採用した。

腐食試験結果を図16に示す。図では1440h 以上の腐食速度についての結果であるが、数100h の短時間では初期表面状態に腐食状態が大きく依存した。すなわち機械加工のままとバフ研磨の表面では著しく腐食状態が異なり、またバ

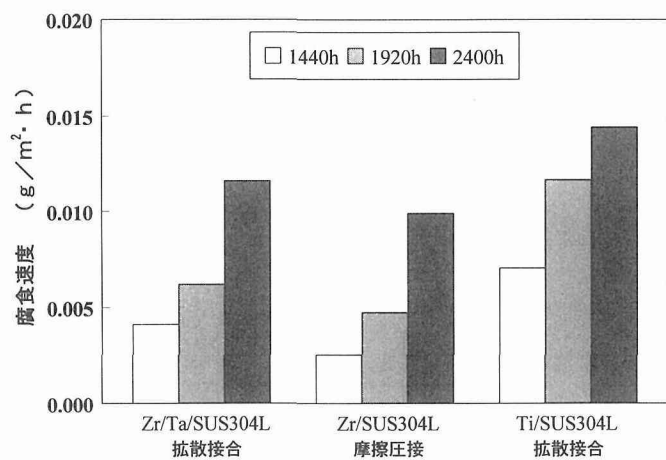


図16 接合継手の浸漬腐食試験結果

フ研磨のものでもかなりばらつきが発生する。これは最終加工における塑性変形領域やその程度が異なるためと思われる。このため短時間での腐食状態は評価が困難であった。そこでばらつきを可能な限り抑えるため、腐食試験片はすべてバフ研磨仕上げを採用した。各腐食速度を比べると、チタン/ステンレス鋼直接接合がもっとも腐食速度が大きく、次ぎにタンタル箔を挿入したジルコニウム/ステンレス鋼継手であった。さらにジルコニウム/ステンレス鋼の摩擦圧接継手をもっとも腐食され難かった。腐食状態を示すSEM写真を図17～22に示す。

ジルコニウム/ステンレス鋼での腐食状況を図17, 18に見ると、1440hでは接合界面近傍でのステンレス鋼に選択腐食のような状況が観察され、ステンレス鋼の粒界腐食は観察されなかった。この腐食は上記接合方法でのべた特定の化合物層の選択腐食の可能性はあるが、長時間腐食を続行しても、2400hにおいては、この部分の腐食は進行せず、

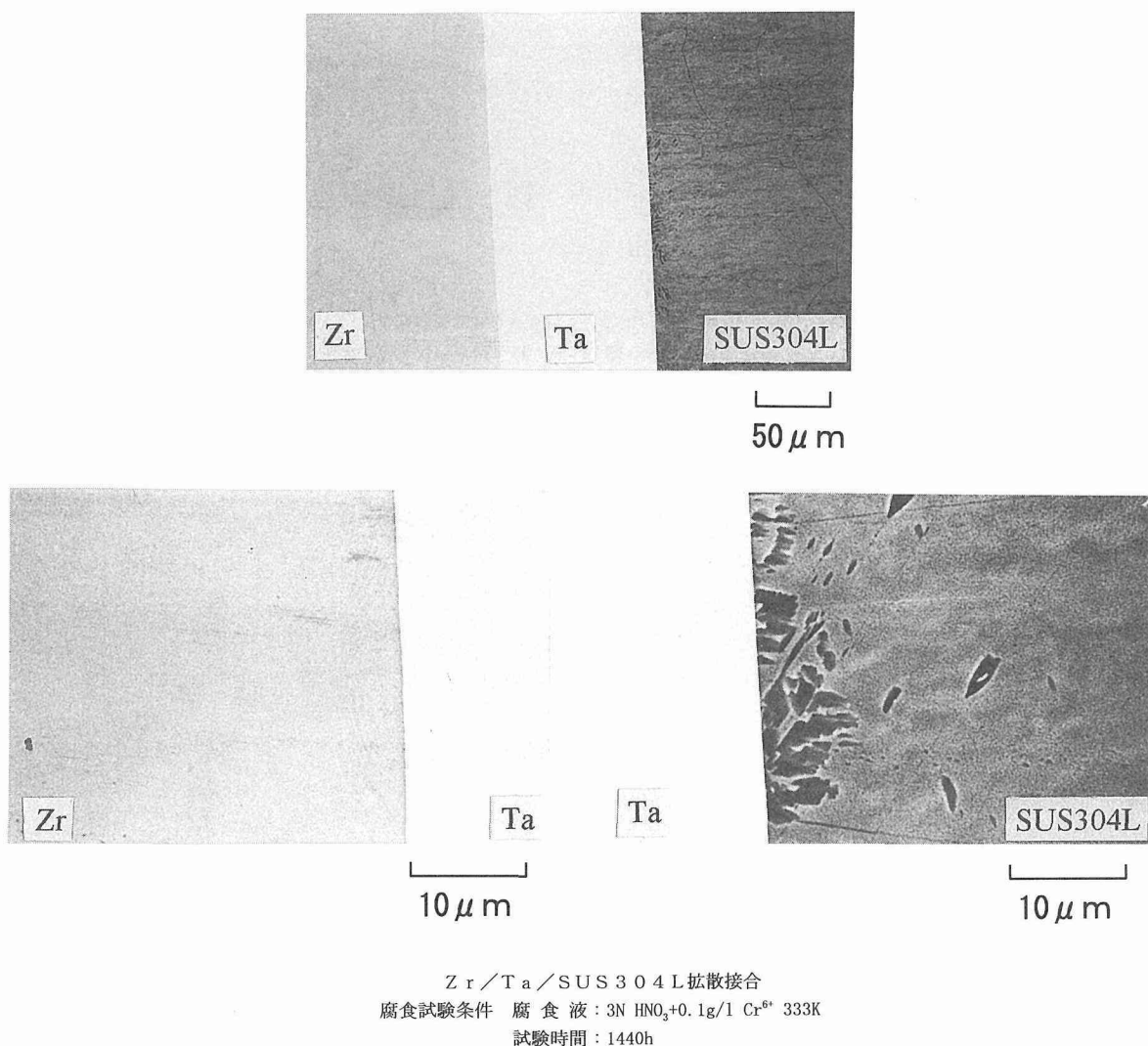


図17 1440h 浸漬腐食試験後のジルコニウムとステンレス鋼拡散接合部近傍での表面状態

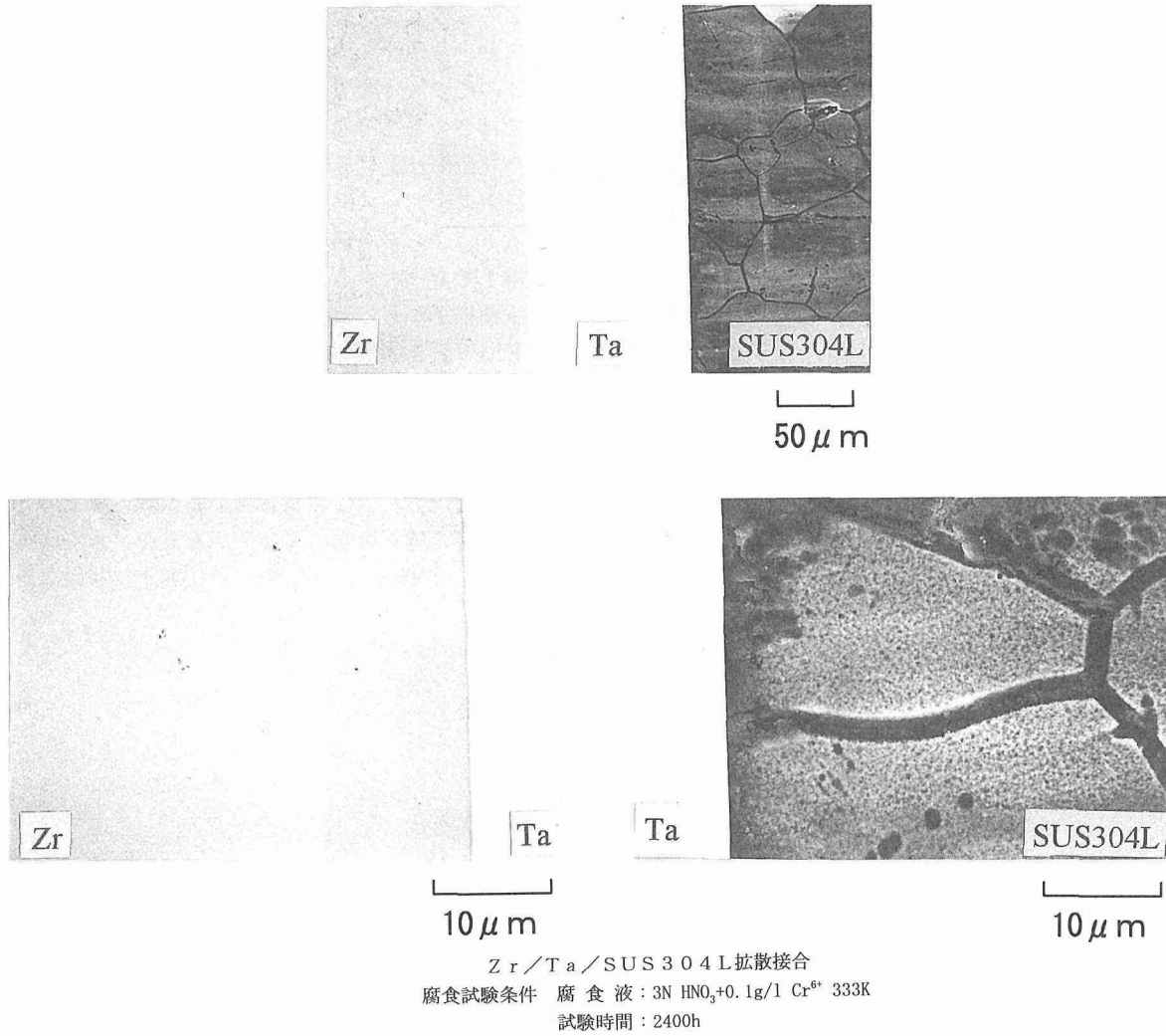


図18 2400h 浸漬腐食試験後のジルコニウムとステンレス鋼拡散接合部近傍での表面状態

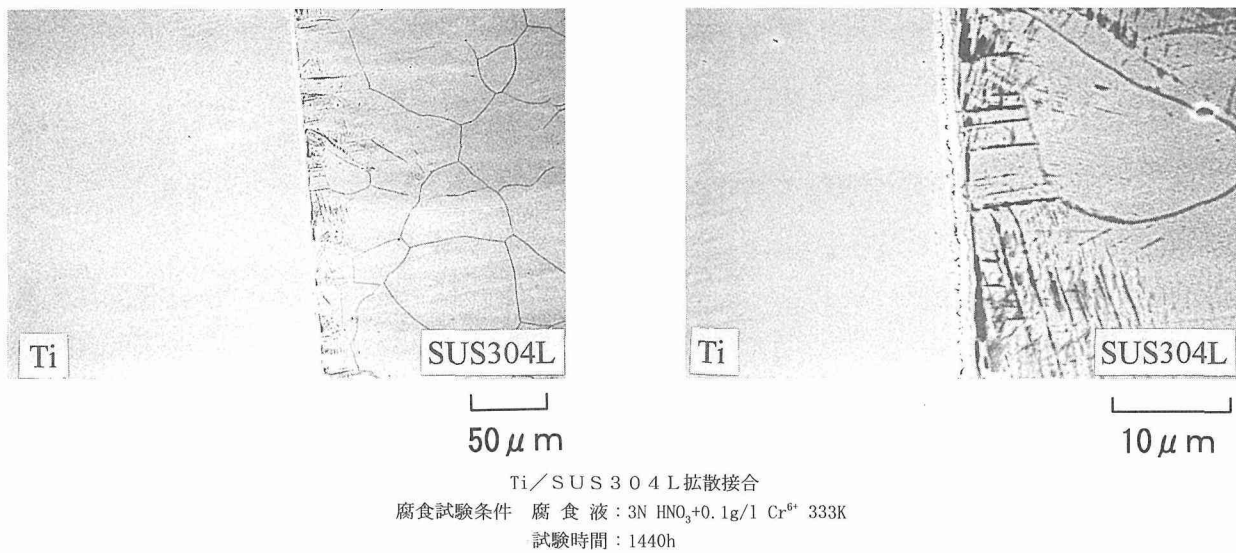


図19 1440h 浸漬腐食試験後のチタンとステンレス鋼拡散接合部近傍での表面状態

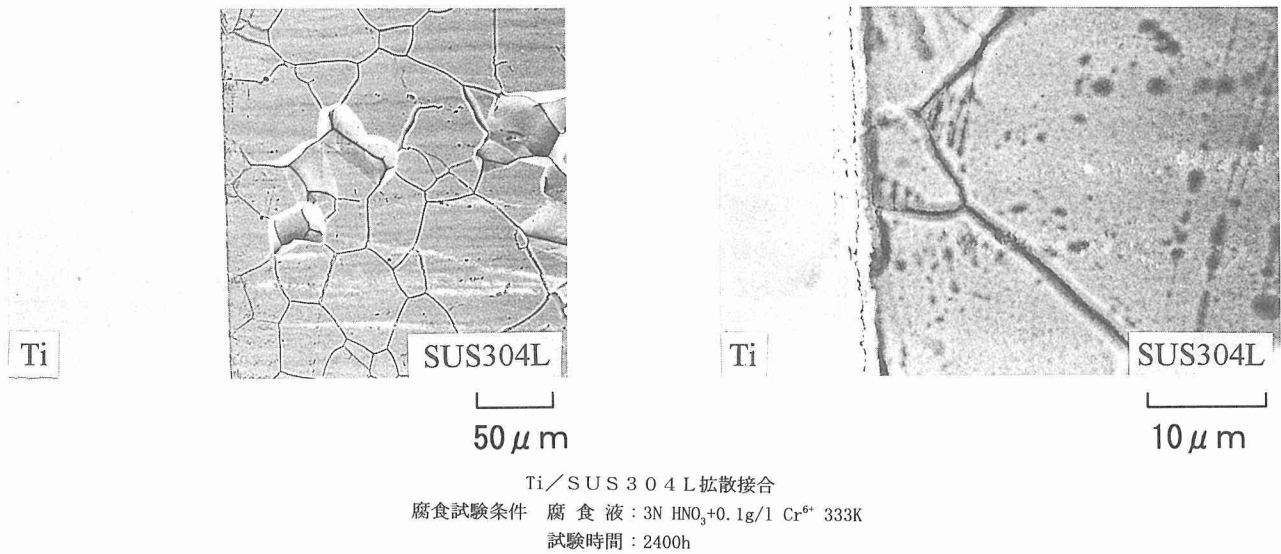


図20 2400h浸漬腐食試験後のチタンとステンレス鋼拡散接合部近傍での表面状態

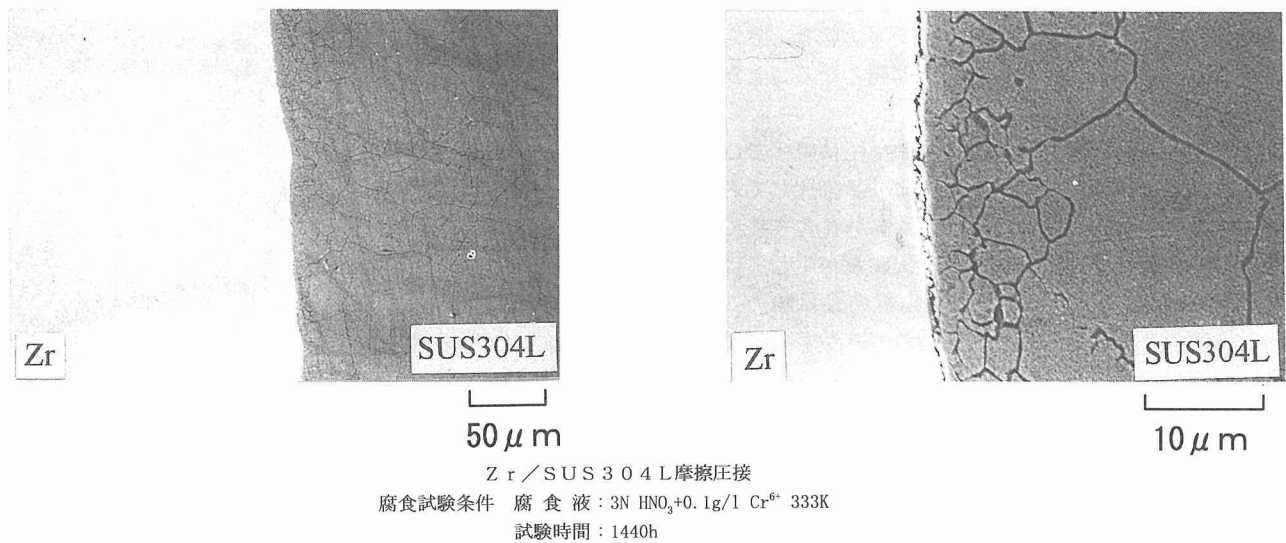


図21 1440h浸漬腐食試験後のジルコニウムとステンレス鋼摩擦圧接部近傍での表面状態

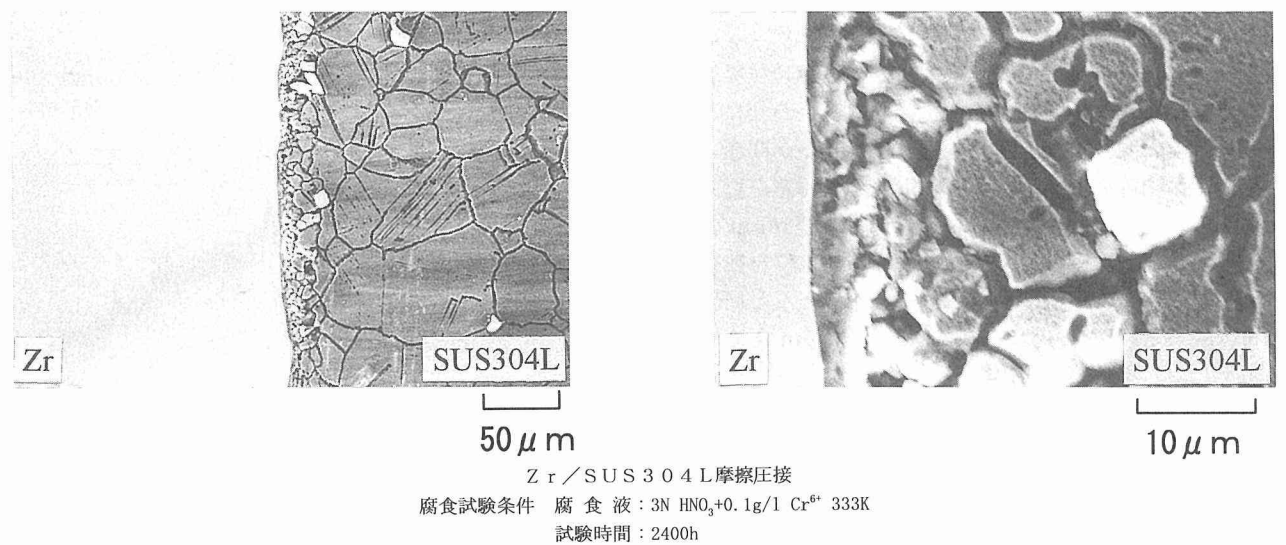


図22 2400h浸漬腐食試験後のジルコニウムとステンレス鋼摩擦圧接部近傍での表面状態

ステンレス鋼の粒界腐食が進行した。またこのときジルコニウム及びタンタル箔ではほとんど腐食は観察されなかった。

一方チタン／ステンレス鋼継手での腐食状況を図19, 20で見ると, 1440h ではステンレス鋼の結晶粒界がすでに腐食され始めているほか, 接合部近傍のステンレス鋼側では粒界以外においても選択腐食が進行している。この原因については明確ではないが, 拡散接合での塑性変形あるいは仕上げ研磨のときの何らかの塑性変形に起因するものではないかと推定される。またチタン側でも接合界面に平行に選択腐食が発生しているが, 何らかの化合物層が選択腐食されたものと思われる。さらに2400h に達すると, 初期に認められたステンレス鋼の粒界以外での選択的な腐食は進行せず, 結晶粒の腐食が進行しており, 一部脱粒された部分も観察された。これはチタン／ステンレス鋼接合において述べたように, 接合界面を清浄化するため, 真空中高温で長時間処理したため, 粒界に何らかの不純物が析出したためと思われる。またチタン側の化合物層の腐食もさらに進行しており, さらに長時間使用では問題となることが予想される。

ジルコニウム／ステンレス鋼での摩擦圧接継手では, 接合界面近傍での結晶粒は塑性流動により微細化しており, 1440h の腐食ではステンレス鋼の結晶粒が腐食されていると同時に, 接合部界面に沿って選択腐食が生じている。しかし2400h になると, 接合界面の選択腐食は認められず, 界面近傍でのステンレス鋼微細結晶粒のみが腐食脱粒し始めている。

以上の腐食の状況から, 1440h での腐食では, いずれの接合部においても, ステンレス鋼結晶粒以外での選択的な腐食形態が観察されたが, 2400h まで腐食すると大部分はステンレス鋼の粒界腐食と脱粒により腐食が進行する。しかし一部チタン／ステンレス鋼継手では, 化合物層の存在による腐食が発生する可能性が観察された。

## 2. 1. 2 局部電位分布測定

以上のように接合継手の腐食はステンレス鋼の粒界腐食の形態で進行したが, これに異種材料の組み合わせによるステンレス鋼の腐食の加速が発生したかどうかが問題となる。そこで振動電極を使用した局部電位分布測定を行った。図23は測定装置の概念図である。電極には直径 $10\mu\text{m}$ の白金電極を使用し, 電極の上下振動により局部電位を観察した。試料と電極間の距離を大きくすると, ほとんど局部電位分布は観察されなかった。そこでこれを $10\mu\text{m}$ まで小さくし測定した。図24～26に示す。図24, 26のジルコニウム／ステンレス鋼継手では局部電位分布が明瞭に観察され, ジルコニウムがステンレス鋼に比べて負電位となり, ステンレス鋼の腐食が加速されることになるが, その電位差は極めて小さい。またチタン／ステンレス鋼継手ではわずかにチタンが負の電位を示した。しかしいずれの場合も電位差

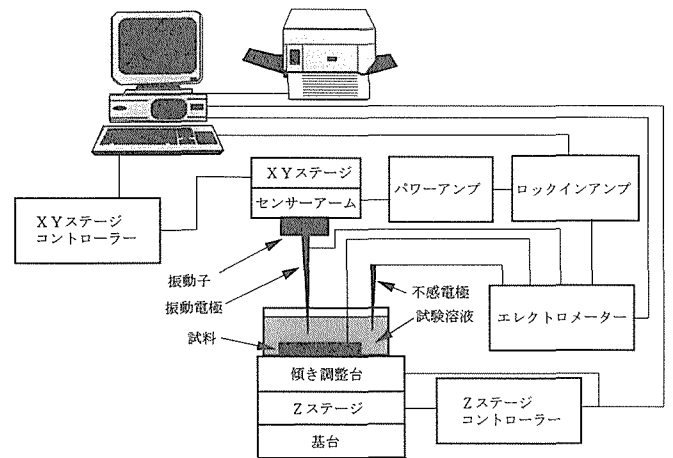
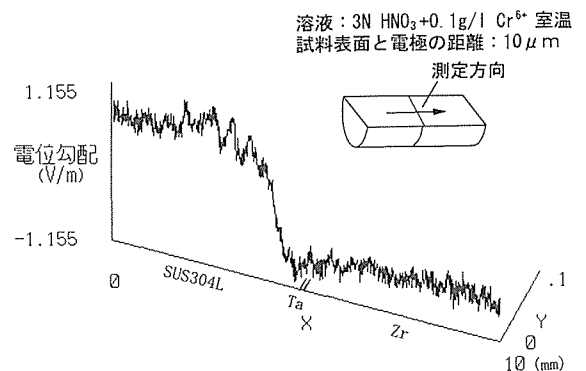
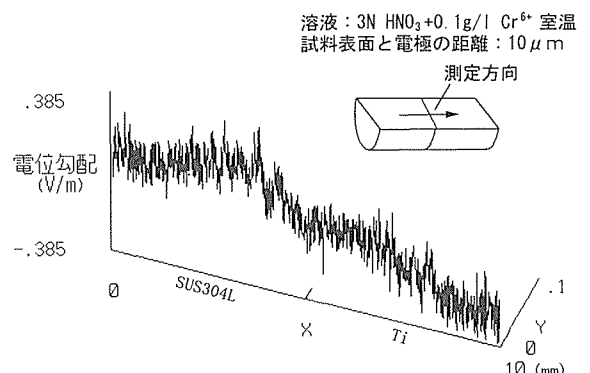


図23 局部電位分布測定装置概略図



Zr/Ta/SUS304L 拡散接合継手の電位勾配

図24 ジルコニウムとステンレス鋼拡散接合継手の局部電位分布測定結果



Ti/SUS304L 拡散接合継手の電位勾配

図25 チタンとステンレス鋼拡散接合継手の局部電位分布測定結果

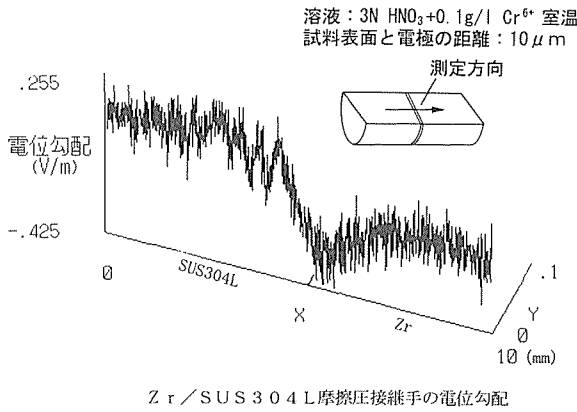


図26 ジルコニウムとステンレス鋼摩擦圧接継手の局部電位分布測定結果

は小さい。

以上の結果、腐食のほとんどはステンレス鋼の粒界腐食の形態で進行している。また腐食電位分布を調べるとステンレス鋼側で負の電位となっているがその電位は小さい。それらを総合するとジルコニウム、タンタルあるいはチタンとの組み合わせによるステンレス鋼の腐食の加速は少ないものと思われ、これらの継手による腐食はステンレス鋼の腐食のみを考慮すれば問題ないことになり、拡散接合を適用しても、腐食は問題ないものと考えられる。

## 2. 2 接合部のひずみ及び応力分布

異材接合継手においては、両金属の熱膨張係数が異なるため、使用中の温度上昇・降下により、局部的なひずみ、応力が発生する。この応力が大きいと熱疲労により接合部でのき裂発生・破壊が危惧される。本研究では熱疲労試験を実施することが困難であったため、その基本データに資するため、接合部の温度上昇に伴う、局部ひずみ・応力分布を測定し、有限要素法による計算結果と比較した。それらの結果について報告する。

局部ひずみ・応力分布を図27に示す方法により測定した。接合継手を直接通電加熱により加熱し、接合部近傍にレーザスペックル法を適用し、局部ひずみ分布を測定した。さらにこのひずみ分布に対し、熱弾性解析による有限要素法を適用した計算結果と比較し、その妥当性について調べると同時に有限要素法により応力分布を計算した。

レーザスペックル法による局部ひずみ分布を測定する場合、レーザスポット径が小さいほど局部分布を細かく測定することが可能である。しかしスポット径を小さくすると試料から反射してくる信号量が減少するため、測定精度は低下する。これらを考慮しながら実験ではレーザ径を1.5 mmと0.3 mmの2種類を選択し、ひずみ分布を計測した。

最初に通電加熱での試料温度の均一性について図28に示す。図では最高加熱温度(継手の使用温度333Kを考慮し+30Kを設定)に達したときの試料の温度分布を示す。また

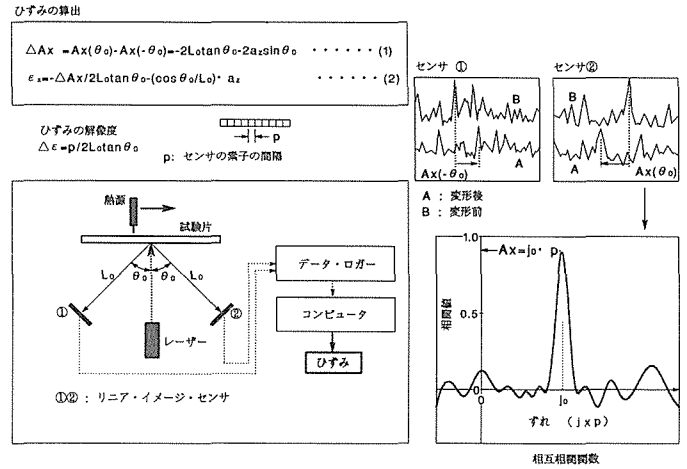


図27 レーザスペックルによるひずみ分布測定法原理

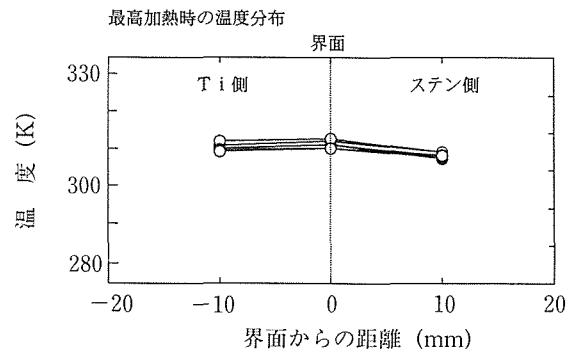


図28 通電加熱時の拡散接合継手の温度分布

同時に測定した熱履歴においても接合部両側10mmでは温度分布にほとんど差は生じず、通電加熱により目的の部分は均一に昇温している。

なお以降のひずみ、応力値は測定温度での値ではなく、1 Kあたりに換算して示す。

ひずみ分布を最初にチタン/ステンレス鋼中実丸棒の継手について調べた。ひずみ分布の有限要素法による計算結果を軸方向ひずみについては図29に、周方向ひずみについては図30に示す。計算から明らかなようにひずみは接合部界面に集中して発生する。また本計算ではさまざまな大きさのメッシュ(三角形)を使用した。最小メッシュが0.1 mm程度でひずみ量は飽和し、それ以上細かく設定してもひずみ量に変化は観察されなかった。次にレーザスポット径を1.5 mmと0.3 mmを選択し、レーザスペックル法によるひずみ分布の実測と計算結果を比較した。結果を図31に示す。1.5 mmではあまりばらつかないが0.3 mmではばらつく結果がえられた。なおこれに対応した有限要素法によるひずみ計算は最大応力の近傍で比較的良好に一致する。そこで有限要素法に基づくひずみ解析から、応力分布を計算したものが、図32、33である。応力分布の計算ではメッ



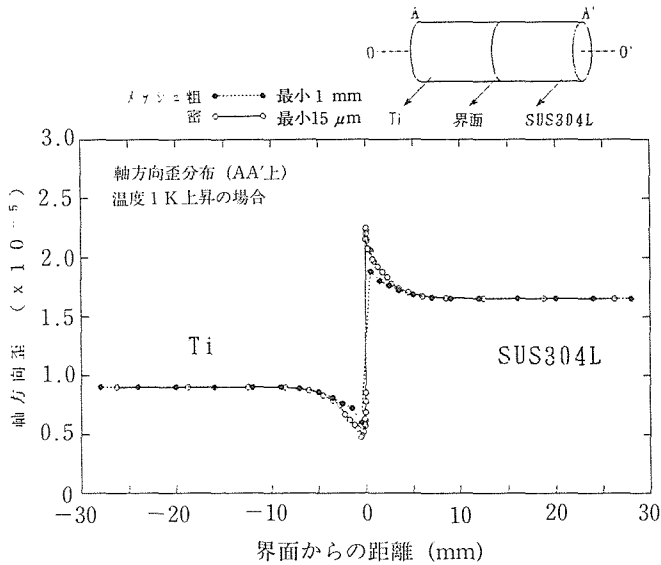


図29 有限要素法を用いた熱弾性解析による軸方向ひずみ分布

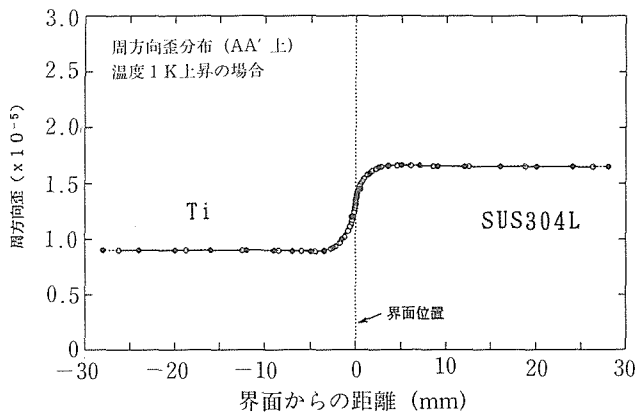


図30 有限要素法を用いた熱弾性解析による周方向ひずみ分布

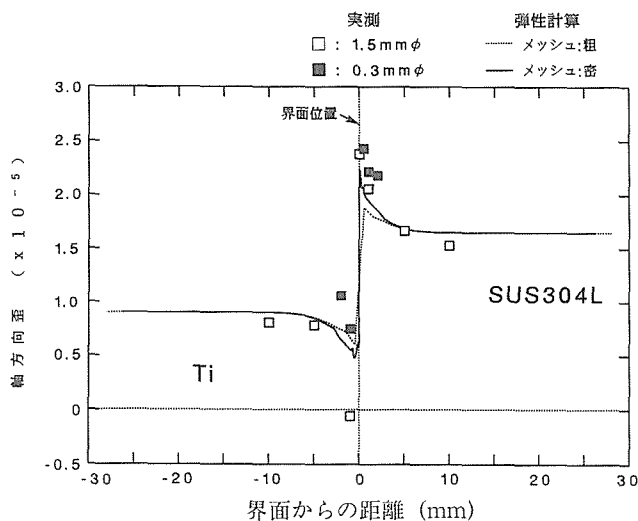


図31 レーザスペckル法と熱弾性解析による軸方向ひずみ分布の比較

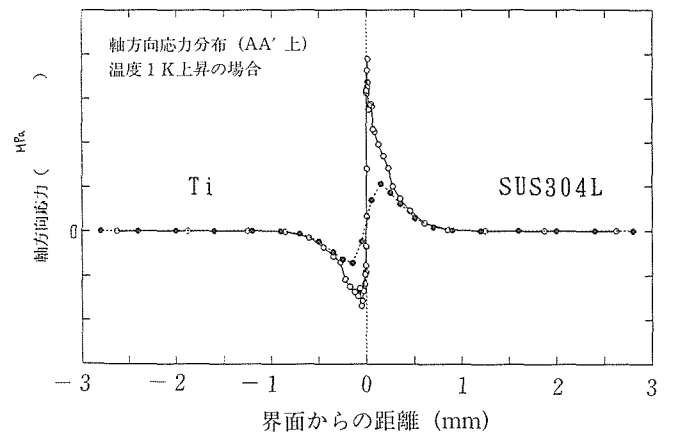


図32 有限要素法を用いた熱弾性解析による軸方向応力分布

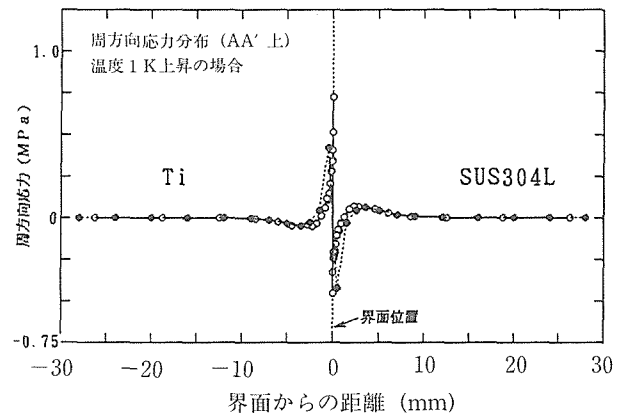


図33 有限要素法を用いた熱弾性解析による周方向応力分布

シュによる依存性が非常に高くメッシュを細かくすると大きな応力となる。これは計算が弾性解析に基づいて実施したためと考えられる。このため弾塑性解析を適用する必要がある。

次に同様の実験を実機で使用することを前提として、ジルコニウム/ステンレス鋼におけるパイプ継手に適用した。このときの試料は外径10mm、肉厚2 mmに加工して使用した。同様の有限要素法によるひずみ分布結果を図34に示す。結果は同様に最小メッシュが0.1mm程度でひずみは飽和し変化しない。またレーザスペckル法によるひずみ分布と計算結果の比較を図35に示す。図から判るように計算結果と測定結果はよく一致する。

以上のように、レーザスペckル法により拡散接合継手におけるひずみ分布を測定した結果、ひずみ分布は接合界面近傍に集中する。このひずみ分布は弾性解析による有限要素法を適用しても比較的実測値と一致する結果となるが、ひずみ量から有限要素法による応力分布を計算する場合は弾塑性解析を適用する必要があることが判明した。

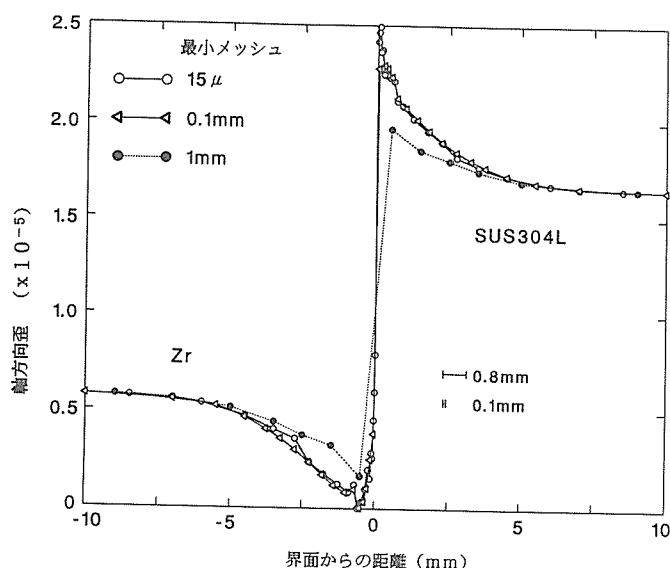


図34 ジルコニウムとステンレス鋼の管状接合継手における有限要素法による軸方向ひずみ分布の計算結果

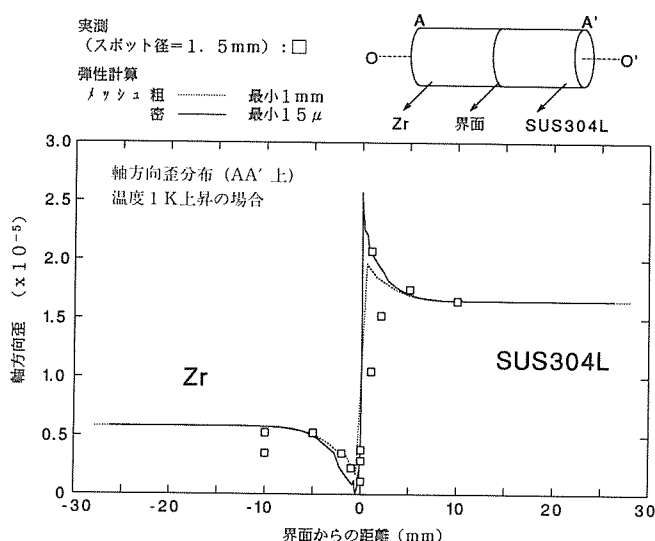


図35 ジルコニウムとステンレス鋼の管状接合継手における軸方向ひずみ分布のレーザースペックル測定結果と計算結果の比較

### 3 結 論

核燃料再処理装置のジルコニウム／ステンレス鋼，チタン合金／ステンレス鋼の異材継手を前提として，拡散接合法及び接合継手の特性について研究した。主な結論は以下の通りである。

- 1) 拡散接合では接合面を平坦に，表面粗さをできるだけ少なく上げること，たとえば $0.1\mu\text{m}$  オーダーのにすることにより接合面の密着が容易になり，高い継手引張り強度が得られる。
- 2) ジルコニウム／ステンレス鋼の拡散接合においては，直接接合では十分な継手引張り強度が得られなかった。

これは十分な接合温度においても，元素の相互拡散による脆い化合物層が形成されるためである。

- 3) 高温で軟化熱処理を施したタンタル箔をインサート金属として使用すると，接合面の密着を促進すると同時に，化合物層の生成を抑制でき，ジルコニウム素材と同程度の約480MPaの十分な継手強度が得られた。
- 4) 低温では接合面の密着が弱く，高温では脆い化合物層が形成され，継手強度が低下する。
- 5) 形成される中間化合物のうち $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Ni})_2\text{Ta}$ が最も脆く，その部分から破断が進行する。
- 6) チタン／ステンレス鋼の接合においても，接合面の密着と脆い化合物層の生成抑制が重要である。
- 7) チタン／ステンレス鋼の接合での化合物層の抑制にはタンタル箔やクロム箔のインサート金属の利用は効果が認められず，直接接合が最も大きい継手強度が得られる。
- 8) 直接接合ではチタン素材の約70%程度の継手強度しか達成できない。
- 9) チタン／ステンレス鋼での継手強度を増加させるためには，真空中で長時間加熱による酸化皮膜の除去が効果的である。この加熱温度はチタン，ステンレス鋼でそれぞれ最適温度が異なる。
- 10) 上記の研究で得られた，最適継手強度のジルコニウム／ステンレス鋼，チタン／ステンレス鋼の継手を使用硝酸環境下において腐食実験を行った結果，前者の方が後者より優れていた。
- 11) 両継手の1440hでの腐食では，ステンレス鋼の粒界腐食のほか，接合部近傍でさまざまな選択腐食が観察された。
- 12) 2400hの長時間腐食を実施した結果，ほとんどがステンレス鋼の粒界腐食一脱粒の形態で腐食が進行する。
- 13) 接合継手の局部腐食電位分布測定を振動電極を用いて測定した結果，ステンレス鋼の腐食が加速される電位が観察されたが，その値はあまり大きくない。またジルコニウムの方がチタンよりその傾向が明瞭である。
- 14) 以上の結果を総合すると，腐食はステンレス鋼の粒界腐食の形態で進行し，異材継手によるその腐食の加速はほとんどない良好な結果がえられた。
- 15) レーザスペックル法により，ジルコニウム／ステンレス鋼，チタン／ステンレス鋼の継手の局部ひずみ分布を測定した結果，ひずみは接合界面近傍に集中した。
- 16) ひずみ分布を有限要素法による弾性解析を実施した結果，測定値と合致する結果が得られた。
- 17) ひずみ分布から同じ手法により，局部応力分布を計算した結果，メッシュの粗さにより著しい強度分布の相違が得られた。この結果ひずみ分布から有限要素法により応力分布を計算する場合，弾塑性解析を行う必要がある。

## 参 考 文 献

- 1) 小沼, 松本, 浅野, 船本, 広瀬, 佐々田: 日本原子力学会誌, 30巻9号 (1988) 793-801
- 2) 森川, 梶村, 山中: 日本金属学会1993年春季大会講演概要 (1993)311
- 3) 小沼, 船本, 佐々田, 伊妻: 溶接学会全国大会概要集, 第45集 (1989)266-267
- 4) 小溝, 小川, 三浦: 溶接学会全国大会概要集 第46集 (1990) 206-267
- 5) 永井, 武田, 田中, 中筋, 小川, 池永: 溶接学会全国大会概要集 第52集 (1993)226-227
- 6) 中尾, 西本, 中村, 森: 溶接学会全国大会概要集 第54集 (1994)294-295
- 7) 中尾, 西本, 松田: 溶接学会全国大会概要集 第55集 (1994) 212-213
- 8) 泰山, 高, 小川, 中筋, 中尾, 西本: 同上 214-215
- 9) 溶接学会界面接合研究委員会編: 最近のろう接・拡散接合技術 溶接学会技術資料 No.12 (1989)108
- 10) 伊藤, 木村, 家城, 小谷, 圓城, 池内: 溶接学会溶接冶金研究委員会資料 WM-1382-91 (1991)
- 11) H. Mehre: Landolt-Bornstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Vol.26, Springer-Verlag (1990)106-118
- 12) 巻野: 溶接学会界面接合研究委員会資料, (1991)
- 13) 伊藤, 増井, 家城, 池内, 牛尾: 溶接学会全国大会概要集 第53集 (1993)384-385
- 14) 瀬戸, 大脇, 小口, 入沢: 溶接学会論文集, 10 (1992)246
- welded joints using single crystal molybdenum, O. Ohashi, Proc. Seminar of Joining Advanced Materials, Apr., 1993
- 7) Effect of surface composition on diffusion welding in stainless steel, O. Ohashi, Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Materials, Apr. 1993
- 6) レーザスペckル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定, 村松由樹, 黒田聖治, 平成6年度溶接学会春季全国大会概要集, 第54集 (1994)164-165
- 7) レーザスペckル法による局部加熱近傍の相変態の検出, 村松由樹, 黒田聖治, 平成6年度溶接学会春季全国大会概要集, 第54集 (1994)166-167
- 8) Zr/SUS304L 拡散接合部の金属学的検討, 春日井孝昌, 額娃一夫, 日本金属学会秋季全国大会, 1993年10月
- 9) アルゴンイオン衝撃した銅の拡散接合部でのアルゴンの挙動, 大橋修, M.Khan, 同上
- 10) レーザスペckル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定 (第2報), 村松由樹, 黒田聖治, 平成7年度溶接学会春季全国大会概要集 第56集 (1995)156-157
- 11) 表面組成の拡散接合部への影響, 大橋修, 日本機械学会M&P研究発表会 1995年11月
- 12) Diffusion bonding of zirconium and stainless steel, Kasugai, T., Ei K., Irie H., Proc. IIW Asia Pacific Welding Congress, 1996, 271-281
- 13) Zr と SUS304L との拡散接合, 春日井孝昌, 額娃一夫, 入江宏定, 日本金属学会秋季全国大会, 1996年3月 (論文)

## 研 究 発 表

(口頭)

- 1) SUS304L ステンレス鋼とチタンの拡散接合, 大橋修, 額娃一夫, 中村治方, 日本金属学会平成4年度秋季大会, 1992年10月
- 2) SUS304L ステンレス鋼とチタンの拡散接合, 大橋修, 額娃一夫, 中村治方, 溶接学会界面接合研究委員会, 1992年9月
- 3) レーザスペckル法による歪み測定の溶接への適用, 村松由樹, 黒田聖治, 溶接学会春季全国大会概要集 第48集 (1992)266-267
- 4) Application of laser speckle strain measurement to welding, Y. Muramatsu, S. Kuroda, AWS 年次大会 73rd Abstract (1992)169
- 5) アルゴンイオン衝撃材の拡散接合, 大橋修, 目黒奨, 金属学会講演概要集112号, P169, 1993年
- 6) Effect of twist angle on the tensile strength of diffusion welded joints using single crystal molybdenum, O. Ohashi, Proc. Seminar of Joining Advanced Materials, Apr., 1993
- 7) Effect of surface composition on diffusion welding in stainless steel, O. Ohashi, Proc. 3rd IUMRS Int. Conf. Materials, Apr. 1993
- 6) レーザスペckル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定, 村松由樹, 黒田聖治, 平成6年度溶接学会春季全国大会概要集, 第54集 (1994)164-165
- 7) レーザスペckル法による局部加熱近傍の相変態の検出, 村松由樹, 黒田聖治, 平成6年度溶接学会春季全国大会概要集, 第54集 (1994)166-167
- 8) Zr/SUS304L 拡散接合部の金属学的検討, 春日井孝昌, 額娃一夫, 日本金属学会秋季全国大会, 1993年10月
- 9) アルゴンイオン衝撃した銅の拡散接合部でのアルゴンの挙動, 大橋修, M.Khan, 同上
- 10) レーザスペckル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定 (第2報), 村松由樹, 黒田聖治, 平成7年度溶接学会春季全国大会概要集 第56集 (1995)156-157
- 11) 表面組成の拡散接合部への影響, 大橋修, 日本機械学会M&P研究発表会 1995年11月
- 12) Diffusion bonding of zirconium and stainless steel, Kasugai, T., Ei K., Irie H., Proc. IIW Asia Pacific Welding Congress, 1996, 271-281
- 13) Zr と SUS304L との拡散接合, 春日井孝昌, 額娃一夫, 入江宏定, 日本金属学会秋季全国大会, 1996年3月 (論文)
- 1) 村松由樹, 黒田聖治: レーザスペckル法によるひずみ測定法の溶接への適用, 溶接学会論文集 10巻 (1992)125-131
- 2) 大橋修: ステンレス鋼ウェハーの積層拡散接合, 溶接学会論文集 11巻 (1993)489-493
- 3) Y. Muramatsu and S. Kuroda: Application of Laser Speckle Strain Measurement to Weld Monitoring, Weld. J. Vol.73 (1994)101s-109s
- 4) 春日井孝昌, 額娃一夫, 入江宏定: Zr と SUS304L との拡散接合, 圧力技術, 33巻5号 (1995)9-16
- 5) 大橋修, 額娃一夫, 入江宏定: SUS304L ステンレス鋼とチタンとの拡散接合, 溶接学会論文集, 13巻3号 (1995)390-394
- 6) 村松由樹, 黒田聖二: レーザスペckル法による溶接部のひずみのその場測定, 溶接学会論文集, 14巻1号 (1996)155-161
- 7) 村松由樹, 黒田聖治: レーザスペckル法による溶接部の相変態途上のひずみのその場測定, 溶接学会論文集 14巻4号 (1996)掲載予定