

# 金属薄膜中における高速拡散現象に関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

表面界面制御研究部

吉武道子\*

第4研究グループ

吉原一紘

平成3年度

## 要 約

金属薄膜中ではバルク金属中では観測されないような高速での拡散現象がみられることがある。このような高速での拡散現象を数個の薄膜-基板の組合せにおいて観察し、基板元素が薄膜表面まで拡散して薄膜表面に偏析すると薄膜の表面自由エネルギーが低下することが、この現象の駆動力であることを明らかにした。

高速拡散現象の拡散係数、拡散の活性化エネルギーを求め、薄膜-基板の組合せによる依存性、膜厚依存性、膜の構造による依存性、加熱雰囲気による依存性について検討を行った。さらに、高速拡散により生成した表面層の結合状態や組成分布の解析を行った。その結果、高速拡散現象の特徴は以下のようにまとめられることがわかった。

- ① 薄膜-基板の元素の組合せにより観測される系と観測されない系がある。実験を行った Nb 膜/Ti 基板、Ti 膜/Nb 基板、Ti 膜/Cu 基板、Cu 膜/Ti 基板、Cu 膜/Nb 基板、Nb 膜/Cu 基板の6つのうちでは、Nb 膜/Ti 基板、Ti 膜/Cu 基板、Cu 膜/Ti 基板、Cu 膜/Nb 基板、の4つの系において高速拡散現象がみられた。
- ② 高速拡散の活性化エネルギーはバルク中のものの約60%である。
- ③ 拡散係数は膜厚に依存しない。
- ④ 高速拡散が観測されるかどうかや拡散の活性化エネルギーは膜の構造に依存しないが、拡散経路の長さの違いからくる見かけの拡散係数は膜の構造に依存する。
- ⑤ Ti 膜/Cu 基板の場合には、高速拡散現象が加熱雰囲気の影響を受ける。これからは雰囲気ガスが薄膜表面に吸着し薄膜の表面自由エネルギーを低下させるため、高速拡散の駆動力が消失すると考えられる。
- ⑥ 薄膜/薄膜/基板の場合でも高速拡散現象は同様に起こる。Ti 膜/Nb 膜/Cu 基板の場合には界面自由エネルギーの低下を駆動力として Ti が Nb 膜/Cu 基板界面へ偏析する。Ti 膜/Nb 膜/Cu 基板及び Nb 膜/Ti 膜/Cu 基板の2つの場合とも、まず Ti が Nb 膜中を拡散して、Cu は Nb 膜の粒界上に存在する Ti の上を拡散経路として Nb 膜中を拡散し、いずれの場合も表面に現れる。

## 1 緒 言

蒸着薄膜は気体状態の原子が基板上で急冷されて積み重なることにより形成されると考えられる。したがって、液体から徐冷により得られるものに比べ非平衡状態にあり、薄膜中には表面自由エネルギーが蓄えられていると考えることができる。薄膜がバルクに比べ表面自由エネルギー分だけ高いエネルギー状態にあるならば、バルクでは観測されない現象が見られると期待される。実際に基板元素が薄膜中をバルク中に比べ非常に速く拡散して薄膜表面に濃縮するという現象（以下、高速拡散現象と呼ぶ）が観測された。

\*現在：第4研究グループ

本研究の目的は、この高速拡散現象の駆動力やメカニズムを明らかにし、この現象を制御する方法やこの現象を利用した材料の創製、材料に新たな機能を付加する方法などを開発するための基礎的知見を得ることにある。

## 2 金属薄膜中の高速拡散現象

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 蒸 着

基板としては、純度99.9%の Ti 板、純度99.9%の Nb 板、純度99.9%の Cu 板をそれぞれ10 mm × 10 mm × 1 mm に切り出し、エメリー紙、粒径0.25 μmφのダイヤモンドペーストで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄したものを用いた。

蒸着は高周波マグネトロンスパッタ法により行った。

Nb-Ti系については電子ビーム蒸着法によっても膜作製を行った。高周波マグネトロンスパッタ法による蒸着条件は表1に、電子ビーム蒸着法による蒸着条件は表2に示した通りである。作製した試料は、高周波マグネトロンスパッタ法で、① Nb膜 (0.6 μm, 1.2 μm, 1.4 μm, 1.6 μm) /Ti 基板, ② Ti膜 (1.5 μm) /Nb 基板, ③ Ti膜 (1.0 μm) /Cu 基板, ④ Cu膜 (2.0 μm) /Ti 基板, ⑤ Cu膜 (1.5 μm) /Nb 基板, ⑥ Nb膜 (1.0 μm) /Cu 基板の6通り、電子ビーム蒸着法で、⑦ Nb膜 (1.0 μm, 3 μm) /Ti 基板, ⑧ Ti膜 (1.0 μm) /Nb 基板の2通り、である。

表1 高周波マグネトロンスパッタ法による蒸着条件

基板	: Ti(99.9%), Nb(99.9%), Cu(99.9%)
ターゲット	: Nb(99.9%), Ti(99.9%), Cu(99.9%)
スパッタガス	: Ar(99.999%)
スパッタガス圧	: 0.53Pa
基板温度	: 室温
蒸着速度	: 0.83nm/sec for Nb/Ti, Ti/Nb, Nb/Cu, Ti/Cu 2.5nm/sec for Cu/Ti, Cu/Nb

表2 電子ビーム蒸着法による蒸着条件

基板	: Ti (99.9%), Nb (99.9%)
蒸着源	: Nb (99.9%), Ti (99.9%)
基板温度	: 室温
蒸着速度	: 0.33nm/sec

## 2. 1. 2 表面の組成・化学状態の観測

膜を蒸着した試料に、Pt-PtRh 熱電対をスポット溶接し、オージェ電子分光 (AES) 装置内にセットして、 $10^{-7}$ Paの真空中で電子衝撃方式により一定温度に加熱しながら表面組成の変化をビーム径約200 μmφのAESで観察した。

X線光電子分光測定の場合には、膜を蒸着した試料をX線光電子分光 (XPS) 装置内にセットし、 $10^{-7}$ Paの真空中で傍熱方式により加熱して、加熱中および加熱後の表面組成を、MgKαを線源とするXPS、およびX線励起オージェスペクトルにより観測した。このときの分析面積は約1 mmφである。

試料の深さ方向の組成変化は、加速電圧2 kVのアルゴンイオンでスパッタをしてはAESまたはXPSを測定することを繰り返して観測した。AESによる深さ方向分析の際には、アルゴンイオン照射範囲を1 mm × 1 mm、電子ビーム径約20 μmφで行った。XPSによる深さ方向分析の際には、アルゴンイオン照射範囲を2 mm × 2 mm、分析面積約1 mmφで行った。

AESによる各元素の表面濃度 $C_i$ の定量は、オージェスペ

クトルの微分スペクトルのピーク高さ $H_i$ から相対感度 $S_i$ を用いて次式により求めた。

$$C_i = (H_i / S_i) / \sum_x (H_x / S_x) \quad (1)$$

ただし、 $S_x$ の値として、ハンドブックの値Nb:0.27, Ti:0.45, Cu:0.21を用いた。Nb-Ti系の実験の際は、純Nb、純Tiからのオージェピーク強度を用いてNbとTiの相対感度を求めて、Nb:Ti=1:1.7を使ったが、ハンドブックの値を用いて得られた濃度とほぼ同じ値になった。

XPSによる各元素の表面濃度の定量は、純物質による強度を求めその比を相対感度として、(1)式により行った。

(1)式を用いる定量では、各元素のピークエネルギーの電子の脱出深さで決定される0.5~2 nm程度の深さの平均濃度を求めていることになる。

加熱しながらのAESスペクトルは、PHI社のモデル558を用いて測定し、アルゴンイオンスパッタによる深さ方向分析、およびオージェピークによる元素の二次元分布測定はPHI社のSAMモデル660を用いて行った。

XPSスペクトルはPHI社のESCAモデル5400MCを用いて測定した。その際、X線源はMgKα (1253.6eV)を用いた。結合エネルギーは文献(1)の値を用いて校正した。実験に用いた装置では、1カ月おきにAu, Ag, Cuを用いて結合エネルギーのチェックを行っており、結合エネルギーの測定値の精度は±0.02eVである。

角度分解XPSでは測定試料表面とエネルギー分光器とのなす角、すなわち光電子取り込み角 $\theta$ を変えることができ、試料表面から異なった深さの情報が得られる。ある運動エネルギーを持った電子の減衰長さが $\lambda$ の場合、情報の得られる深さ(電子の脱出深さ) $d$ は $\lambda \sin \theta$ となり、 $\theta$ を小さくするとより表面近傍の情報が得られることになる。

## 2. 1. 3 薄膜の結晶構造、組織構造の観測

蒸着膜の配向性や加熱による金属間化合物の生成は、CuをターゲットとしNiフィルターを通したKα線によるX線回折法により調べた。

薄膜表面および薄膜断面の組織観察は、走査型電子顕微鏡(日本電子製JSM-840F)を用いて加速電圧20kVで行った。

## 2. 1. 4 拡散係数の計算

原子がブラウン運動をしている場合に、一方向への拡散距離の二乗平均( $\Delta x^2$ )は(2)式で表される。

$$\Delta x^2 = 2Dt \quad (2)$$

ここで、Dは拡散係数、tは拡散時間である。

表面拡散においては拡散は二次元的であるが、ある方向への直線拡散距離をxとすると、体拡散が無視できる場合には、拡散係数Dは(3)式で近似できることが知られている<sup>2)</sup>。

$$D = x^2 / (2t) \quad (3)$$

高速拡散現象は後に述べるように、基板元素が薄膜境界

に沿って体拡散が無視できる状態で表面拡散していると見ることができる。そこで、表面に基板元素のピークが現れるまでの時間を  $t$ 、蒸着膜の膜厚を  $x$  として(3)式を用いて、蒸着膜中の基板元素の拡散係数  $D$  を計算した。

## 2. 2 実験結果

### 2. 2. 1 高速拡散現象

高速拡散現象では、金属薄膜を蒸着して真空中で加熱しながら表面組成を観察すると、一定時間後に基板金属が現れるというのが共通の挙動である。その代表的データとして、図1にTi基板上にNb膜を1  $\mu\text{m}$  蒸着したものを820Kで加熱したときの表面組成の変化を示す。XPSとかかれたのがTi2pとNb3dの光電子ピークを用いて測定したものが、AESとかかれたのがTiLMMとNbMNNのX線励起オージェピークを用いて測定したものである。測定ピークにより濃度が異なる理由については考察で述べる。高速拡散が観察される系に共通なのは、一定時間後に基板金属が薄膜表面に現れ徐々に濃度が増加した後一定濃度で飽和するという挙動である。

Nb膜/Ti基板の場合に、蒸着するNb膜の膜厚を変化させて800KでTiが表面に現れるまでの時間を測定し、(3)式により拡散係数を求めた。この実験により求められた拡散係数の膜厚依存性を示したのが図2である。この図より拡散係数が膜厚に依存しないことがわかる。また、後に述べるモデルでは拡散係数は膜厚に依存しないと考えられるので、逆に図2は(3)式を用いて拡散係数を計算することが妥当であることを示している。

高速拡散現象が観測された系について、温度を変化させて拡散係数を求めアレニウスプロットにより拡散の活性化エネルギーを求めた。求めた活性化エネルギーの値を、バルク中のものと比較して表3に示す。活性化エネルギーの欄の括弧内に、その値がバルク中の拡散エネルギーの何パーセントに相当するかを示したが、ほぼ60%程度となっている。

表3 高速拡散現象の有無とその活性化エネルギー

膜	基板	高速拡散	活性化エネルギー	バルクの拡散の活性化エネルギー
Nb	Ti	有	220 kJ/mol (~60%)	370 kJ/mol <sup>3)</sup>
Ti	Nb	無		146 kJ/mol <sup>3)</sup>
Ti	Cu	有	?	183 kJ/mol <sup>4)</sup>
Cu	Ti	有	127 kJ/mol (~65%)	196 kJ/mol <sup>5)</sup>
Cu	Nb	有	152 kJ/mol (~60%)	251 kJ/mol <sup>6)</sup>
Nb	Cu	無		301 kJ/mol <sup>7)</sup>

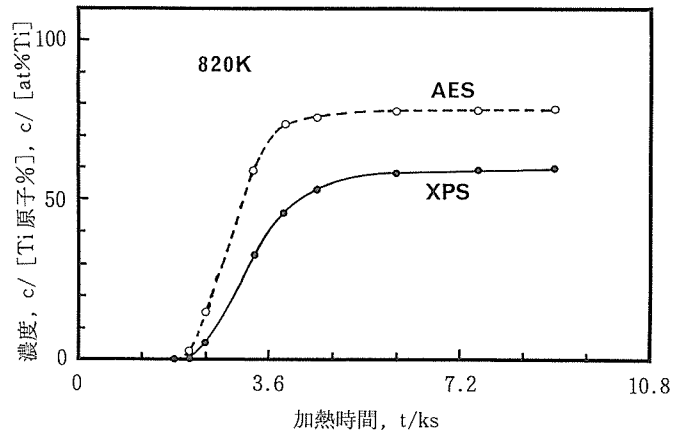


図1 Ti基板上にNb膜を高周波マグネトロンスパッタ法により蒸着した試料の820Kにおける表面組成の変化の、X線励起AESによる観測とXPSによる観測

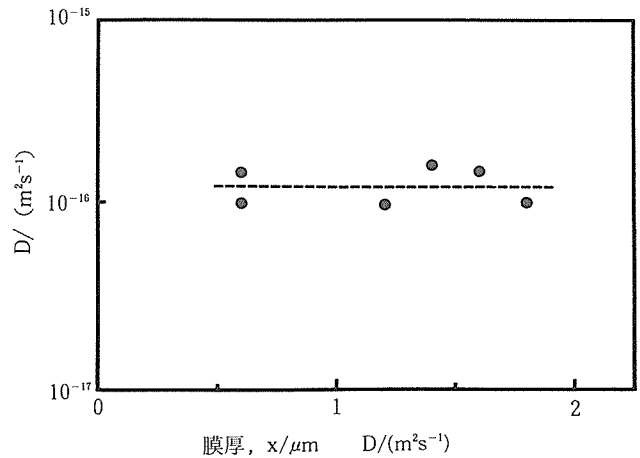


図2 800KにおけるNb膜中のTiの拡散係数の膜厚依存性

### 2. 2. 2 系依存性

基板金属が薄膜中を高速で拡散して薄膜上に現れるという挙動はすべての薄膜-基板の組合せで見られるものではない。実験を行ったTi, Nb, Cuの3つの金属での計6通りの薄膜-基板の組合せにおける系依存性を図3に模式的に表す。

Nb膜/Ti基板とTi膜/Nb基板の場合、及びCu膜/Nb基板とNb膜/Cu基板の場合には、一方の組合せで基板金属が薄膜上に現れると、もう一方の組合せでは現れない。ところがTi膜/Cu基板とCu膜/Ti基板の場合には、どちらの組合せでも基板金属が高速で拡散して薄膜表面に現れる。

### 2. 2. 3 膜作製法依存性

図4にマグネトロンスパッタ法で作製したNb膜と電子ビーム蒸着法で作製したNb膜を850Kで加熱したときの、Tiの表面組成の時間変化をAESにより測定したものを示

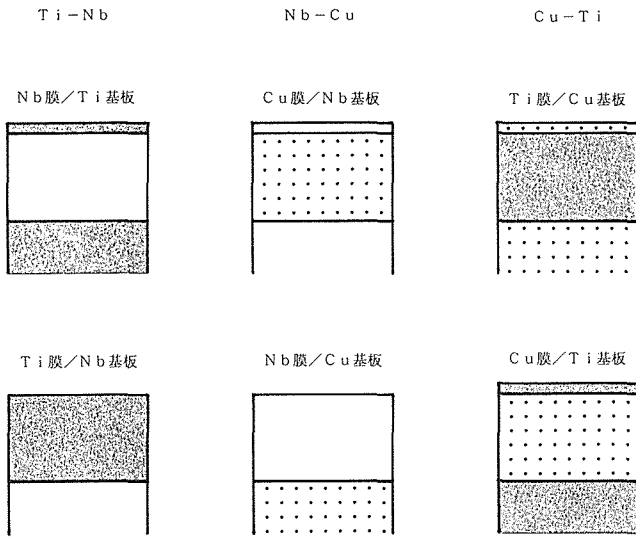


図3 高速拡散による基板元素の表面への偏所の有無 (模式図)

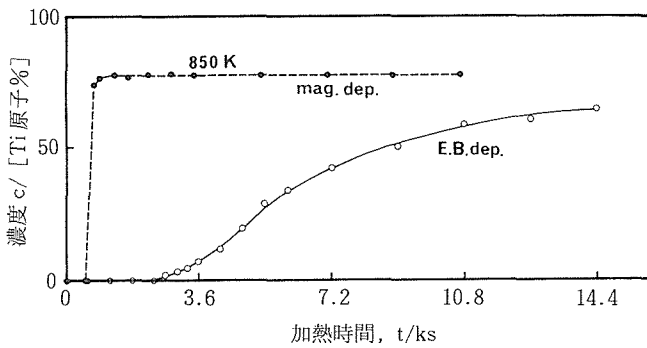


図4 マグネトロンスパッタ法 (—○—) 及び電子ビーム蒸着法 (—●—) でNb膜をTi基板上に作製し、それを850Kで加熱したときのTiの表面組成変化をAESにより測定したもの

した。電子ビーム蒸着法で作製した膜の場合でも、一定時間後に基板元素であるTiがNb膜表面に現れ徐々にTiの濃度が増加して飽和値に近づくという挙動は、マグネトロンスパッタ法の場合と同じである。電子ビーム蒸着法の方が、表面にTiが現れるまでの時間が長く飽和に達するまでに時間がかかるのが、マグネトロンスパッタ法の場合と異なる点である。

2つの膜作製法で作製したNb膜について、温度を変えてTiが表面に現れるまでの時間を測定し、アレニウスプロットしたものが図5である。ここで、白丸及び破線で示したのがマグネトロンスパッタ法、黒丸及び実線で示したのが電子ビーム蒸着法の場合である。図中の直線から拡散係数は、マグネトロンスパッタ法の場合、 $5.6 \times 10^{-2} \cdot \exp$

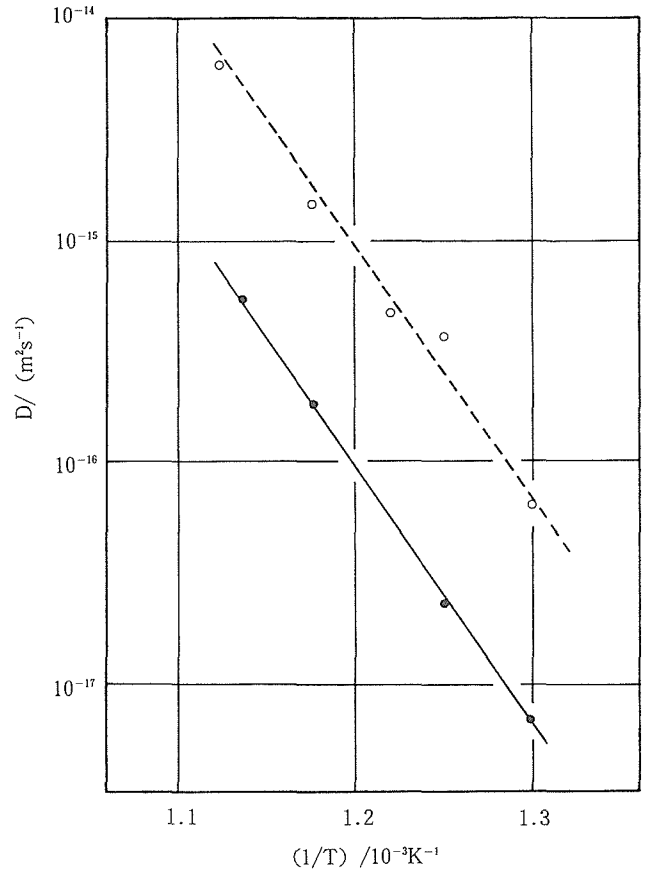


図5 Nb膜中のTiの拡散係数の温度変化 (—○—: マグネトロンスパッタ法, —●—: 電子ビーム蒸着法)

( $-220[\text{kJ/mol}]/\text{RT}$ )[ $\text{m}^2/\text{s}$ ], 電子ビーム蒸着法の場合、 $1.4 \times 10^{-2} \cdot \exp(-226[\text{kJ/mol}]/\text{RT})[\text{m}^2/\text{s}]$ と表される。2つの方法で作製したものは、活性化エネルギーはほぼ同じで、拡散の機構が同じであることを示唆している。一方、拡散の振動数項は異なっている。

振動数項の違いの原因を調べるために、マグネトロンスパッタ法で作製したNb膜と電子ビーム蒸着法で作製したNb膜の表面及び断面の二次電子像を観察したものが写真である。電子ビーム蒸着法で作製したNb膜のほうが粒界が膜面に垂直に通っておらず、薄膜表面までの基板元素の拡散距離が長いと考えられる。すなわち、拡散係数を計算するときに拡散距離を膜厚として計算したが、電子ビーム蒸着膜の場合には拡散距離が膜厚より大きく、拡散係数を小さく見積もっていたと考えられる。これが膜の作製法により拡散係数の振動数項が異なった原因と考えられる。膜の構造の違いによる拡散距離の相違を模式的に示したのが図6である。

膜作製法の違いによる膜の構造の違いと、基板元素の拡散による膜構造の変化を調べ、高速拡散挙動が膜の構造変

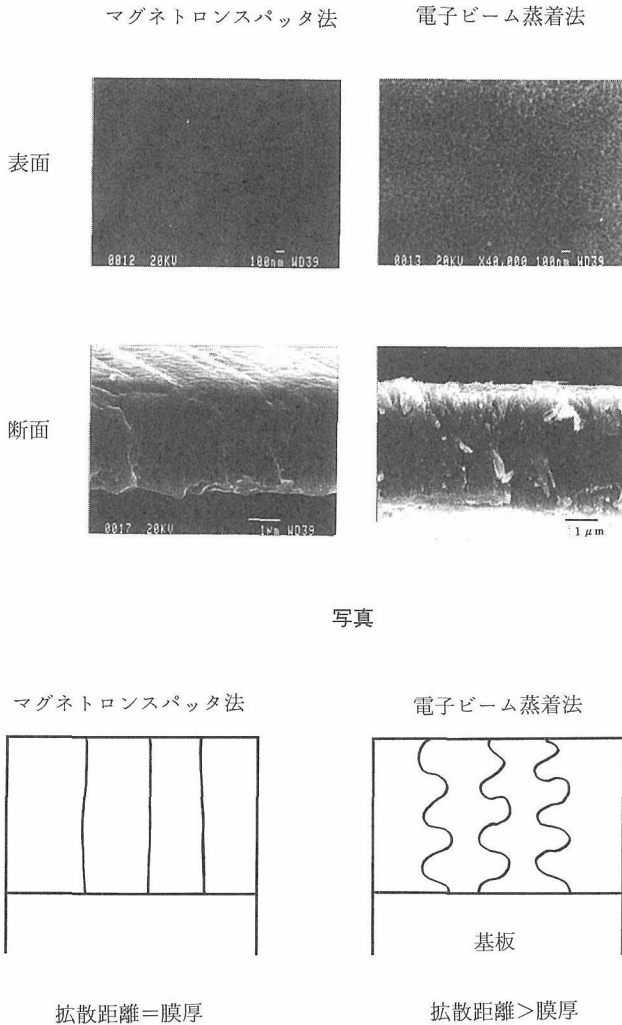


図6 膜の構造の違いによる拡散距離の相違 (模式図)

化に原因するものでないことを確認するために、X線回折パターンを観測した。図7は、Ti基板 a) 及びNb基板 b) のX線回折パターン、電子ビーム蒸着法により作製したNb膜の加熱前 c) と加熱してTiが表面まで拡散した後 d) のX線回折パターン、マグネトロンスパッタ蒸着法により作製したNb膜の加熱前 e) と加熱してTiが表面まで拡散した後 f) のX線回折パターンを示している。まず基板Tiからの回折線の強度比を見ると、Nb(110)と重なっているTi(002)を除いて、Ti(011)・Ti(012)・Ti(103)の強度比は(c)~(f)まで(a)とほぼ同じである。すなわち高速拡散が起こっている800Kでは基板Tiの結晶配向性は変化していないので、Nb膜の結晶配向性を比べる基準として基板からの回折線強度を用いることができる。加熱前の膜の構造を電子ビーム蒸着法 c) とマグネトロンスパッタ蒸着法 e) とで比較すると、基板Tiからの(012)回折線に対する相対強度から、マグネトロンスパッタ蒸着法で作製した膜の方がNb(110)の配向が強いことがわかる。Ti拡散後と比較する

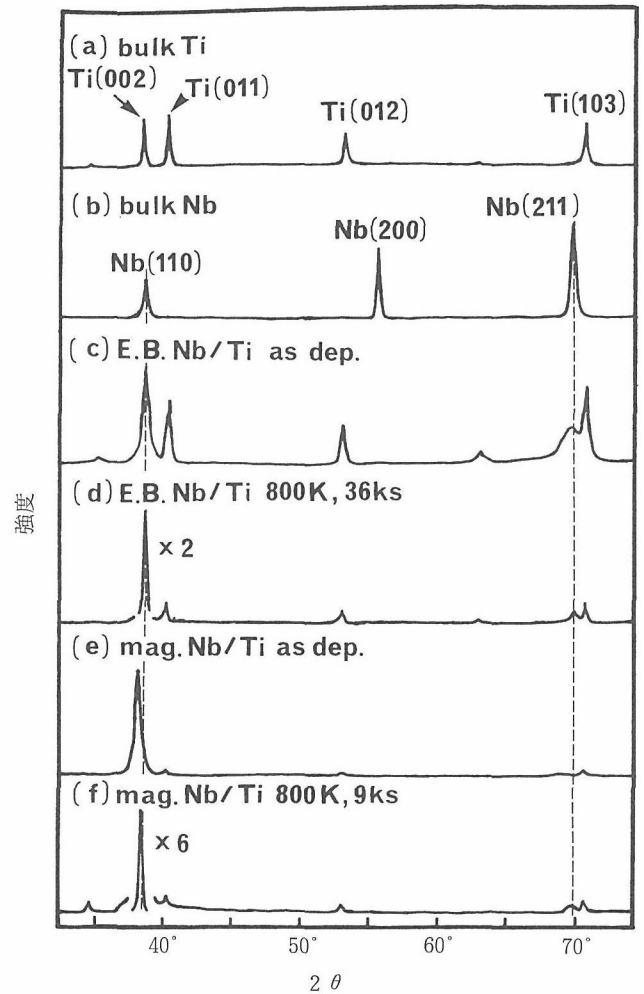


図7 a) Ti基板, b) Nb基板, c) 電子ビーム蒸着Nb膜/Ti基板, d) c)を加熱してTiがNb膜表面に現れたもの, e) マグネトロンスパッタ蒸着Nb膜/Ti基板, f) e)を加熱してTiがNb膜表面に現れたもの, それぞれのX線回折パターン

と、どちらの作製法でも加熱によりNb(110)の配向性は非常に強くなっているが加熱前と同様、マグネトロンスパッタ蒸着膜のほうがNb(110)の配向性は高い。電子ビーム蒸着法で作製した膜のTi拡散後(d)よりも加熱前のマグネトロンスパッタ蒸着膜の方がNb(110)の配向性が高く、配向性は加熱処理よりも膜の作製法に大きく依存している。したがって、Nb(110)がある配向をとることが高速拡散挙動の駆動力となっているのではなく、Nb(110)の配向性が高くなるのは単に加熱の結果であることが明らかである。

#### 2. 2. 4 雰囲気の影響

Ti膜/Cu基板, Cu膜/Ti基板の系では、高速拡散現象の雰囲気依存性について実験を行った。その結果、Cu膜/Ti基板では、酸素を導入しながら加熱してもTiが拡散してCu膜上に現れたが、Ti膜/Cu基板では、酸素を導入しながら加熱するとCuがTi膜表面に現れなかった。2つの

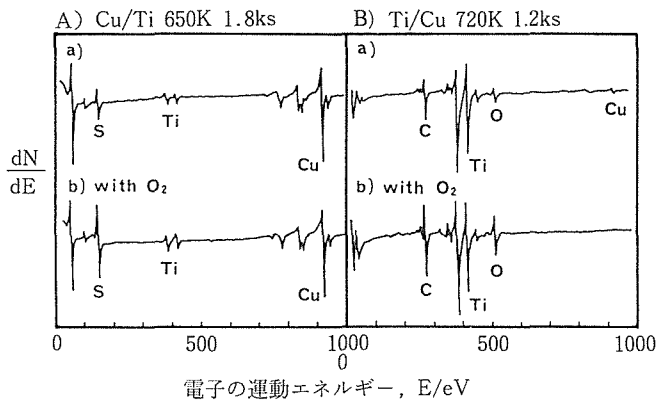


図8 Cu膜/Ti基板, Ti膜/Cu基板を加熱したときのオージェスペクトル  
 b) は  $2.6 \times 10^{-6}$  Pa ( $2 \times 10^{-8}$  Torr) の酸素雰囲気中で加熱したものの

系で酸素を導入した時としなかった時のオージェスペクトルを図8に示した。Cu膜/Ti基板を650Kで1.8ks加熱したときのオージェスペクトルを図の左側A)に、Ti膜/Cu基板を720Kで1.2ks加熱したときのオージェスペクトルを図の右側B)に示した。どちらの場合も、b)のwith O<sub>2</sub>は、酸素の分圧を  $2.6 \times 10^{-6}$  Pa ( $2 \times 10^{-8}$  Torr) にして加熱したときのものである。Ti膜中のCuの拡散を調べたB)の場合は、酸素の導入によりTi上に吸着している酸素の量が増加してCuの拡散が観測されなかった。ところが、Cu膜中のTiの拡散を調べたA)の場合には、酸素の導入によってもTiの拡散が抑制されなかった。また酸素の導入によりTiの拡散が速くなるということもなかった。この場合b)では酸素を導入しているにも関わらず、表面への酸素の吸着はほとんど起こらず、酸素のピークはほとんど観測されなかった。拡散してきたTiのオージェピーク形状が金属のものと同じであることから、表面に拡散してきたTiは金属状態であることが分かる。ただしA)の場合には、酸素導入の有無に関わらずSが表面に存在しており、この点はB)の場合と異なっている。

2. 2. 5 表面偏析層

(1) 結合状態

Ti膜/Cu基板の場合に、表面に現れたCuの結合エネルギーをXPSにより調べた結果を、純銅やいくつかのTiとCuの金属間化合物の結合エネルギーと比較したものが表4である。表面に現れたCuの結合エネルギーは、純金属の値と異なり金属間化合物 $\gamma$ -TiCuの値とはほぼ同じである。表面に現れたCuの濃度が飽和すること、このCuの結合エネルギーが金属間化合物の結合エネルギーに近く、Tiと何らかの結合状態にあることなどから、Cuは単にTi膜の上に存在するのではなくある特定の偏析構造を取っていると考えられる。

表4 Cu2p<sub>3/2</sub>の結合エネルギー

	Cu2p <sub>3/2</sub> (eV)
segregated Cu	932.91
$\gamma$ -TiCu	932.90
Ti <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub>	932.80
TiCu <sub>3</sub>	932.81
Cu metal	932.67

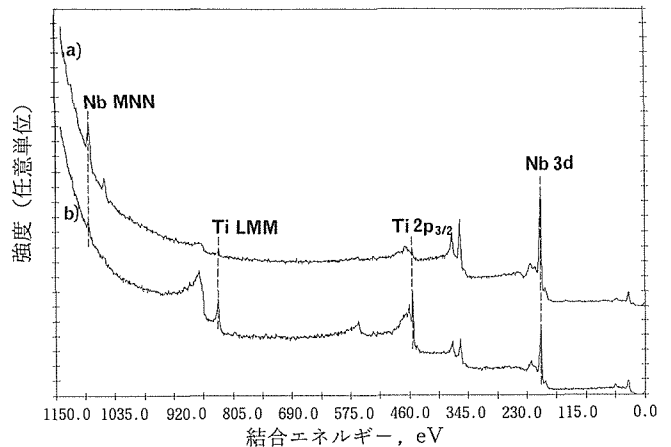


図9 Tiが偏析したNb膜/Ti基板の、電子取り込み角45°におけるXPSスペクトル  
 a) はTi濃度5%, b) はTi濃度が飽和したとき(いずれも光電子ピークで定量)

他の薄膜-基板の組合せの場合でも、表面に現れた基板元素の濃度が一定値で飽和することから、基板元素が単体の化学状態で薄膜上に存在するのではなく、薄膜元素と特定の結合状態をとり表面二次元相を形成していると推定される。

(1) 偏析元素の深さ方向分布

まず図1の、820Kにおける表面Ti濃度の変化をX線励起のAESとXPSとの異なるピークにより定量した結果が一致しない理由について考察する。図9に電子取り込み角45°におけるXPSスペクトルを示す。a)はTi濃度が5%の時、b)はTi濃度が飽和した時(いずれも光電子ピークで定量)のものである。図中に示したのが定量に用いたピークである。X線励起のAESによる定量に用いているピークはNbMNN(電子の運動エネルギー167eV)とTiLMM(電子の運動エネルギー418eV)で、通常の電子線励起AESと同じ運動エネルギーをもっており、Tanuma-Powell-Pennの方法<sup>9)</sup>により計算すると、Nbピークに対する減衰距離は0.63nm、Tiピークに対する減衰距離は1.18nmである。X線励起のAESにより定量した飽和Tiの濃度は、図4の電子線励起AES(通常のAES)と同じ深さからの情報で定量しているため、定量値が一致している。一方、XPSにより定量した飽和Ti濃度は約60%とAESによ

る定量値80%よりも低かった。XPSで定量に用いているピークは、Nb3d (結合エネルギー202eV, 運動エネルギー1050eV) とTi2p (結合エネルギー454eV, 運動エネルギー795eV) で、AESピークよりも運動エネルギーが大きく、減衰距離はNbが2.34nm, Tiが1.93nmである。AESとXPSにおける各ピークの減衰距離を表5にまとめた。このように検出深さが異なるために飽和濃度が異なって観測される。検出深さがより浅いAESによる観測のほうがTi濃度が高くなっていることから、より表面近傍のほうがTi濃度が高いと思われる。

次に、各温度における表面でのTiの飽和濃度を、AESにより測定した結果をプロットしたのが図10である。770K~880Kの間で、飽和濃度は約80%で一定であり、この温度範囲で表面偏析層は同一の構造をとっていると考えられる。

Nb膜/Ti基板の場合に、Nb膜表面に現れたTiをイオンスパッタリングにより除去した後再び加熱した時の表面のTi濃度の変化を、光電子取り込み角を45°としてXPSで測定した結果が図11である。スパッタによりTiを除去しても再加熱によりすぐにTiが表面に現れ、飽和濃度に達することがわかる。このことからNb膜/Ti基板の場合でもTiがある特定の偏析構造をもってNb膜上に存在していることが示唆される。

偏析構造を調べるために、図1において表面Ti濃度がほ

表5 AESとXPSによるNbとTiのピークの電子の減衰距離

	AES	XPS
Nb	0.63 nm	2.34 nm
Ti	1.18 nm	1.93 nm

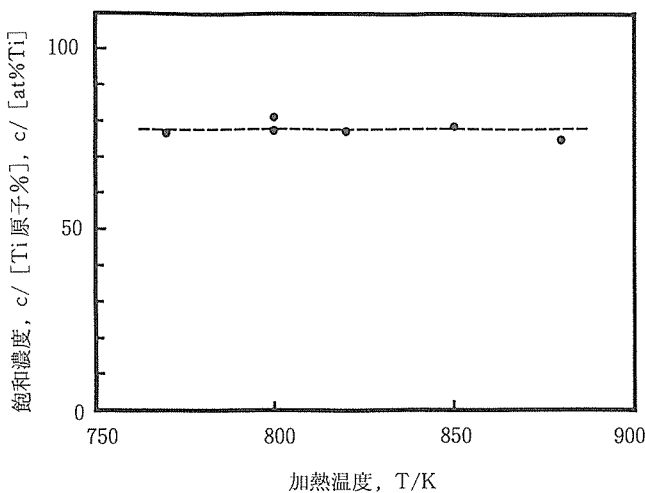


図10 Nb膜上のTiの飽和濃度の温度依存性 (AESによる測定)

ぼ飽和した時間を0sとして、そこからの加熱時間を1.8ks, 3.6ks, 5.4ksと変えたときの、Ti2pとNb3dのXPSスペクトルを光電子取り込み角を変化させて測定し、強度比の変化を調べたものが図12である。ここでは、光電子のtake-off角を $\theta$ として横軸を $\sin\theta$ 、縦軸は $\theta=90^\circ$ の時のTiとNbのピーク強度比1として各 $\theta$ におけるTiとNbの強度比をとっている。比較のために、単原子層のイオウが偏析することがわかっている、イオウ偏析Fe(100)面におけるSとFeの強度比<sup>9)</sup>をプロットしてある。TiとNbの強度比の角度変化は、SとFeの強度比の角度変化に比べ緩やかで、加熱時間の違いによる角度変化の違いはほとんどないことがわかる。すなわち、Ti濃縮層の厚さは一原

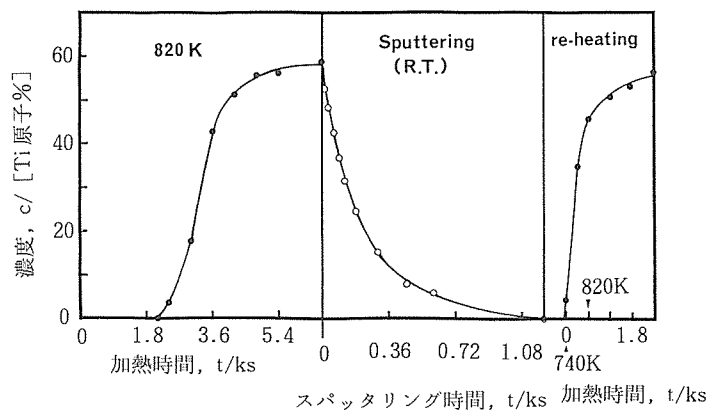


図11 Nb膜/Ti基板を加熱、スパッタリング、再加熱した時の表面Ti濃度の変化 (XPSによる測定)

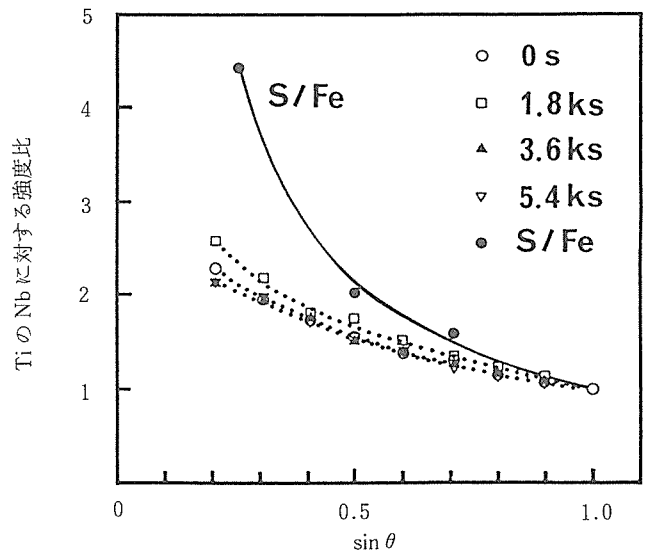


図12 Nb膜/Ti基板を820Kで加熱してTi濃度が飽和した時(Os), さらにそれを加熱した時のTiとNbの光電子ピーク面積比の電子取り込み角による変化

子層以上で、加熱時間の増加によらずTi濃縮層の厚さはほとんど変化していないと考えられる。

Tiが飽和濃度を持つこと(図1)、飽和濃度が温度によらず一定であること(図10)、飽和後の加熱時間の増加により深さ方向の分布がほとんど変化しないこと(図12)、から表面Ti濃縮層はある平衡層を形成していると考えられる。Tiの深さ方向の分布として、図13に示す(a)均一分布、(b)指数関数分布、(c)直線関数分布、の3つの分布を仮定して、最表面でのTi濃度 $C_0$  ( $0 \leq C_0 \leq 1$ )とTi濃縮層の厚さ $L$  (単位はnmとする)を変数としてどのような角度依存性が得られるかを以下のように計算した。

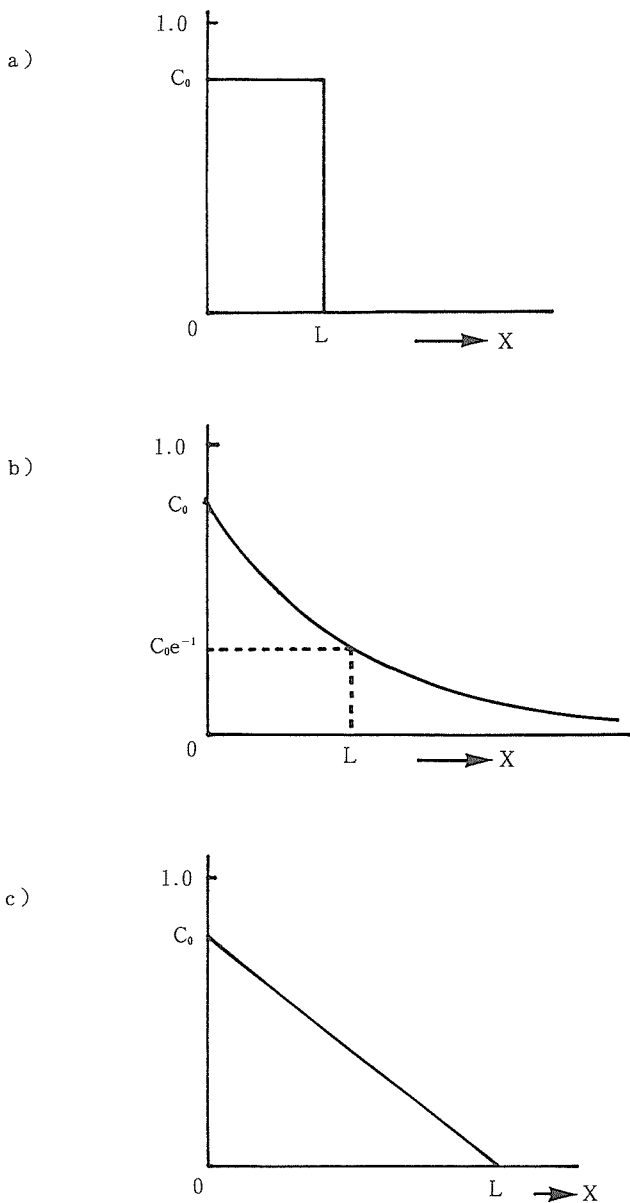


図13 Tiの表面層での濃度分布のモデル

Ti濃度 $C$ を、表面からの深さ $x$ の関数として

$$C = f(x)$$

とする。そして、Tiの強度を $I_{Ti}$ 、Tiのピークの電子の減衰距離を $\lambda_{Ti}$ 、光電子取り込み角を試料表面に対して $\theta$ 、Nbの強度を $I_{Nb}$ 、Nbのピークの電子の減衰距離を $\lambda_{Nb}$ とする。Tiの強度、Nbの強度はそれぞれ、次のように書ける。

$$I_{Ti} = \alpha_{Ti} \cdot \int_0^{\infty} f(x) \exp(-x/\lambda_{Ti} \sin \theta) dx$$

$$I_{Nb} = \alpha_{Nb} \cdot \int_0^{\infty} (1-f(x)) \exp(-x/\lambda_{Nb} \sin \theta) dx$$

ただし、 $\alpha_{Ti}$ 、 $\alpha_{Nb}$ はそれぞれ、光イオン化断面積や装置特性を含めたTiとNbの感度係数である。任意の $f(x)$ に対しては上の式の値は数値計算によらないと求まらないので、積分上限の $\infty$ を設定する必要がある。ここでは積分上限を $I_{Ti}$ に対して $4\lambda_{Ti} \sin \theta$ 、 $I_{Nb}$ に対して $4\lambda_{Nb} \sin \theta$ とする。 $\lambda_M \sin \theta$ はMの電子の脱出深さであり、脱出深さの4倍まで積分すれば、 $\infty$ まで積分したときの値のほぼ98%まで考慮したことになる。表5の値、 $\lambda_{Ti} = 1.93 \text{ nm}$ 、 $\lambda_{Nb} = 2.34 \text{ nm}$ を用いて、 $\sin \theta = 0.1 \sim 1.0$ まで0.1おきに値を代入して、 $I_{Ti}$ と $I_{Nb}$ を計算し、比 $I_{Ti}/I_{Nb}$ を求める。 $\sin \theta = 1.0$ の時の $I_{Ti}/I_{Nb}$ で規格化すると、与えられた $f(x)$ に対して図13に対応する角度依存性の計算値が得られる。

まず、(a)の均一分布ではTiの存在は深さ $L$ まで均一濃度 $C_0$ であると仮定するものである。すなわち、 $f(x) = C_0$  ( $0 \leq x \leq L$ )、 $f(x) = 0$  ( $x > L$ )とする。このとき、様々な $C_0$ と $L$ により得られた角度変化を図14に示した。実験で得られたような緩やかな角度依存性になるためには $L$

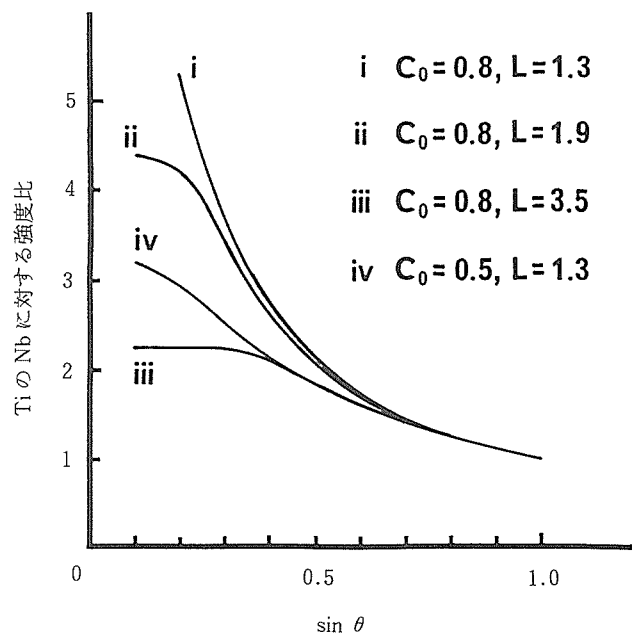


図14 図13の(a)均一分布モデルを仮定したときの、各 $C_0$ 、 $L$ における角度変化



が大きいたが必要であるが、 $L$ を大きくすると  $\sin\theta = 0.2 \sim 0.3$ での角度変化が緩やかになって実験結果と異なってしまふ。したがって、Ti濃縮層は均一分布ではないことがわかる。

(b)の指数関数分布では最表面のTi濃度を $C_0$ とし、深さ方向の濃度が指数関数的に減少する、すなわち、 $f(x) = C_0 \exp(-x/L)$ と仮定する。このとき、さまざまな $C_0$ と $L$ により得られた角度変化を図15に示した。AESにより観測した飽和濃度が約80%であるので $C_0$ として0.6などという値は妥当でないと考えられる。 $C_0 = 0.8$ ,  $L = 4.5$ はかなり実験結果に近い角度変化を与える。

(c)の直線関数分布では、 $f(x) = C_0(1-x)$ と仮定して、そのとき、さまざまな $C_0$ と $L$ により得られた角度変化を図16に示した。 $C_0 = 0.86$ ,  $L = 8$ の時に実験結果に近い角度変化が得られた。

(a)の仮定では実験結果に合致するような角度依存性が得られないが、(b)(c)ではおおよそ合致するような角度依存性が得られた。(b)の場合に実験結果に近い角度依存性が得られたのは、 $C_0 = 0.8$ ,  $L = 4.5$ であり、(c)の場合に実験結果に近い角度依存性が得られたのは、 $C_0 = 0.86$ ,  $L = 8$ であった。これらの二つの深さ方向分布を図17に示した。仮定した関数は異なっているが、二つの分布はかなり似ていることがわかる。どちらの場合でも、Ti濃度が最表面の3分の1程度になる深さは約5 nmである。実際には指数関数や直線関数といった単純な解析関数の形で分布しているかどうかはわからないが、スパッタリングにより得られた

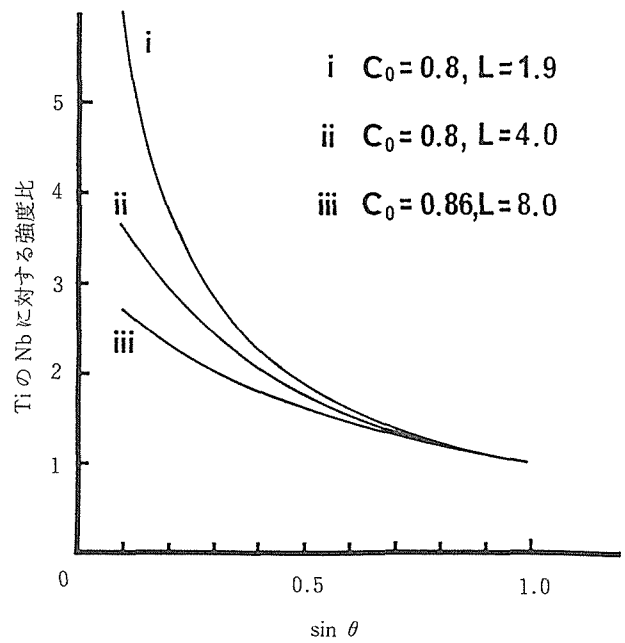


図16 図13の(c)直線関数分布モデルを仮定したときの、各 $C_0$ ,  $L$ における角度変化

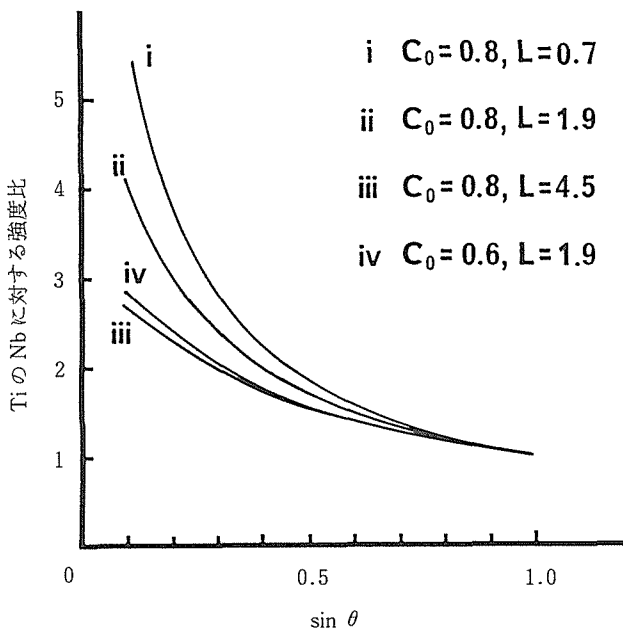


図15 図13の(b)指数関数分布モデルを仮定したときの、各 $C_0$ ,  $L$ における角度変化

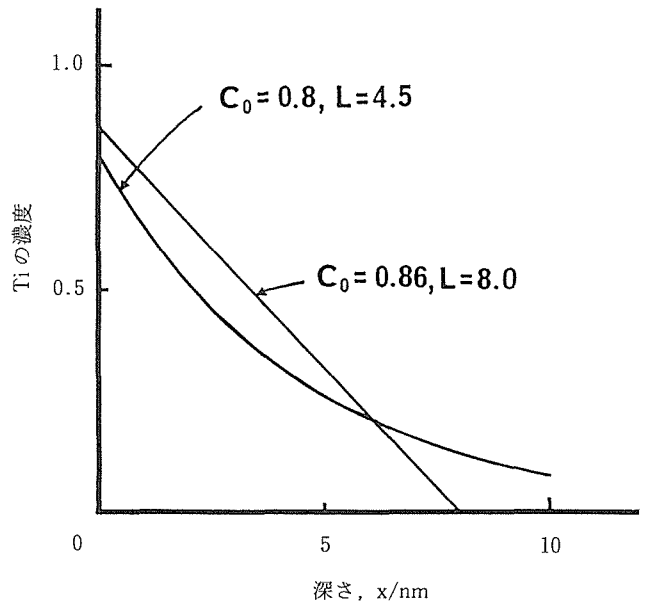


図17 実験で得られた角度変化を与える、Tiの深さ方向分布のモデルとパラメータ

Ti濃縮層の厚さ、5 nm程度とよく一致しており、通常の固体表面における偏析とは異なって、多原子層にわたって偏析が起こっていることがわかる。

## 2.3 まとめと考察

### 2.3.1 実験結果のまとめ

以上の実験結果を以下に箇条書きにまとめる。

① 金属基板上に別の金属薄膜を蒸着したものを真空中で加熱すると、基板金属元素がバルク中よりも非常に高速で薄膜表面に拡散する現象（高速拡散現象）がみられる。

② 高速拡散現象の拡散の活性化エネルギーはバルク中の拡散の活性化エネルギーの約60%である。

③ 高速拡散現象が観測されるかどうかは膜の構造に依存しない。

④ 高速拡散現象は基板と薄膜の元素の組合せに大きく依存する。

⑤ 高速拡散現象は加熱雰囲気依存することがある。

⑥ 拡散により表面に現れた基板元素は膜表面である特定の偏析構造をとり特別な結合状態にある。

⑦ 表面に現れた基板元素は膜表面に濃縮しているが、この濃縮層の厚さは必ずしも単原子層でないことが角度分解XPSにより明らかになった。

### 2.3.2 考察

高速拡散現象が基板元素と薄膜元素の組合せに大きく依存することは、この現象の駆動力が単純な濃度勾配でないことを示している。高速拡散現象が観測されるかどうかは薄膜の構造に依存しないことから、薄膜の構造変化もこの現象の駆動力でないことは明らかである。現象が加熱雰囲気の影響を受けること、偏析元素の表面濃度が飽和することは、表面組成がこの現象に重要な要素であることを示している。すなわち、高速拡散現象は基板元素が薄膜元素上に偏析すると薄膜の表面自由エネルギーが低下することを駆動力としている、と結論できる。

基板元素が薄膜表面に偏析すると薄膜の表面自由エネルギーが低下する場合は基板元素が薄膜表面に現れ、基板元素が薄膜表面に偏析しても薄膜の表面自由エネルギーが低下しない場合には基板元素は薄膜表面に現れない。表面自由エネルギーは吸着の影響を大きく受けるので、雰囲気ガスが薄膜表面に吸着すると高速拡散現象がみられないことがある。

高速拡散現象が観測されるかどうか、拡散の活性化エネルギーの大きさ、はともに膜の構造によらなかった。これは拡散の機構が膜の構造によらないことを示しているが、拡散係数の値自体は膜の構造に依存する。実験結果の項で述べたように、拡散経路の長さが拡散係数の値に影響を与えていると考えられ、拡散経路は薄膜中の粒界と推定される。ここで薄膜中の“粒界”と書いているが、3節の薄膜間の拡散反応の実験から示唆されるように、この“粒界”は異なる結晶面が隣合うときにできる原子サイズ以下の隙間ではなく、基板原子が吸着した上にさらに別の原子が吸着できる程度の間隙と考えられる。したがってこの“粒界”では拡散に際して薄膜原子との位置交換を伴わず

良い。その意味でいままで述べてきた拡散は表面拡散と考えることができ、活性化エネルギーがバルク中の約60%であることも一致する。

## 3 薄膜間の拡散反応

### 3.1 実験方法

#### 3.1.1 蒸着

基板としては、純度99.9%のCu板を10mm×10mm×1mmに切り出し、エメリー紙、粒径0.25 $\mu\text{m}\phi$ のダイヤモンドペーストで研磨した後、アセトン中で超音波洗浄したものを用いた。

蒸着は高周波マグネトロンスパッタ法により行った。作製した試料は、①Nb膜(0.6 $\mu\text{m}$ )/Ti膜(1.5 $\mu\text{m}$ )/Cu基板、②Ti膜(0.6 $\mu\text{m}$ )/Nb膜/Cu基板の2通りである。

#### 3.1.2 表面の組成・化学状態の観測

膜を蒸着した試料に、Pt-PtRh熱電対をスポット溶接し、オージェ電子分光(AES)装置内にセットして、 $10^{-7}\text{Pa}$ の真空中で電子衝撃方式により一定温度に加熱しながら表面組成の変化をビーム径約200 $\mu\text{m}\phi$ のAESで観察した。

試料の深さ方向の組成変化は、加速電圧2kVのアルゴンイオンでスパッタをしてはAESを測定することを繰り返して観測した。アルゴンイオン照射範囲を1mm×1mm、電子ビーム径約20 $\mu\text{m}\phi$ で測定を行った。

AESによる各元素の表面濃度 $C_i$ の定量は、1.2.2で記述した方法を用いて行った。

加熱しながらのAESスペクトルは、PHI社のモデル558を用いて測定し、アルゴンイオンスパッタによる深さ方向分析、およびオージェピークによる元素の二次元分布測定はPHI社のSAMモデル660を用いて行った。

### 3.2 実験結果

#### 3.2.1 Nb膜/Ti膜/Cu基板

図18にNb膜/Ti膜/Cu基板を真空中820K1.2ks加熱して表面にTiが現れたときのオージェスペクトルを示す。TiがNb膜中を拡散して表面に濃縮するのは2節の実験結果ですでに述べているが、図18を注意深くみるとCuのオージェピークも小さいながら現れている。これは、Nb膜/Cu基板を加熱してもCuはNb膜表面に現れないという結果と異なっている。

#### 3.2.2 Ti膜/Nb膜/Cu基板

図19にTi膜/Nb膜/Cu基板を真空中800Kで300s加熱した試料の深さ方向の組成分布を示した。TiがNb膜中を拡散してNb膜/Cu基板界面に濃縮しているのがわかる。これは、TiがNb膜/Cu基板界面に偏析することにより界面エネルギーが低下することを駆動力とした現象であると考えられる。Ti膜/Nb膜界面では、NbがTi膜中に数%程度の濃度になるように拡散している部分がみられる。図19中(a)、(b)で示した深さのときのオージェスペクトルを図

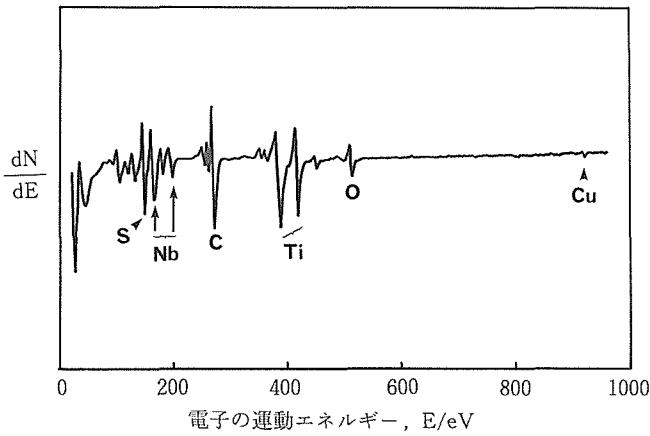


図18 Nb膜/Ti膜/Cu基板を真空中820Kで1.2ks加熱した時のオージェスペクトル

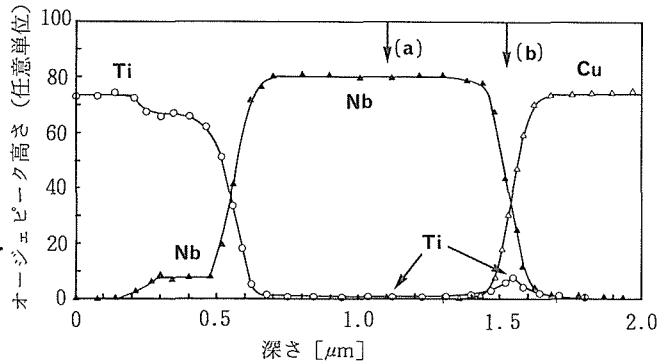


図19 Ti膜/Nb膜/Cu基板を真空中800Kで300s加熱した試料の深さ方向の組成分布

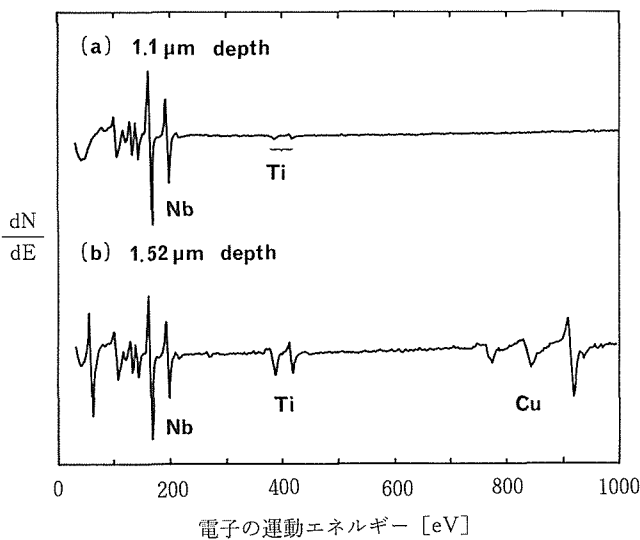


図20 図19中矢印(a)(b)で示した深さにおけるオージェスペクトル

20に示した。(a)のスペクトルからわかるように、Nb膜中にTiが観測されその濃度は1~2%である。Nb膜/Cu基板界面では(b)に見られるように、明らかにTiが濃縮している。

### 3.3 まとめと考察

上の2つの薄膜/薄膜/基板の実験結果から、①高速拡散現象は拡散種が薄膜の場合でも同様に起こること、②界面自由エネルギーの低下も高速拡散現象の駆動力になること、が明らかである。

基板のCuが両方の系において表面に観測されたが、Nb膜/Ti膜/Cu基板の場合には、TiがNb膜表面に現れると同時にCuが現れた。Ti膜/N膜/Cu基板の場合には、Cuが表面に現れたときに加熱をやめると必ずTiがNb膜/Cu基板界面に濃縮しているのが観測された。Nb膜/Cu基板を加熱してもCuはNb膜表面に現れないがCuはTi膜上に偏析することから、上の2つの系においてCuが膜表面に観測されたのは以下のように考えられる。Nb膜/Ti膜/Cu基板では、TiがNb膜表面まで拡散する前にCuはTi膜中を拡散してNb膜とTi膜の界面まで達している。TiがNb膜表面まで達するときには、Tiが吸着したNbの粒界を拡散経路としてCuは表面まで達することができる。CuはTi膜上に偏析するので、Nb膜の粒界上に存在するTiのさらに上に吸着して拡散すると推定される。Ti膜/Nb膜/Cu基板の場合も同様で、TiがNb膜の粒界を拡散してNb膜/Cu基板界面に達するとCuはNb膜の粒界上に存在するTiの上を拡散経路としてNb膜中を拡散してTi膜に達することができる。Ti膜中を拡散して表面に現れるのは2節のTi膜/Cu基板の場合と同じである。この現象は、TiによるCu原子の表面への吸い出しと言い表すことができ、非常に新しい知見である。Cuの表面での偏析に対しTiの拡散がスイッチとなっており、この現象は将来、機能性材料としての応用が期待できると思われる。

## 4 結 言

金属薄膜はバルクとは異なったエネルギー状態にあるという考えから、Nb膜/Ti基板、Ti膜/Nb基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板、Nb膜/Cu基板の6つの系において拡散の実験を行い、そのうちNb膜/Ti基板、Ti膜/Cu基板、Cu膜/Ti基板、Cu膜/Nb基板の4つの系において、基板元素が膜中を高速拡散する現象を見いだした。この高速拡散の活性化エネルギーはバルク中の拡散の活性化エネルギーの約60%で、バルクにおける表面拡散に相当する。このような拡散現象はバルク中では起こらず、金属薄膜がバルクとは異なったエネルギー状態にあることを示している。

高速拡散の活性化エネルギーがバルクにおける表面拡散の活性化エネルギーに相当すること、高速拡散が起こった場合にはいずれの場合も拡散元素は膜表面に偏析するこ

と、Ti膜/Cu基板においてCuのTi膜中の高速拡散現象は雰囲気酸素分圧の影響を受けること、から高速拡散現象の駆動力は薄膜中の表面自由エネルギーの低下であると推定した。

表面に基板元素が濃縮した状態は、薄膜元素と基板元素がある特定の結合状態及び組成で存在する表面二次元相であることが明らかになった。Nb膜/Ti基板では高速拡散現象により生成した表面Ti偏析層の表面から組成分布は、バルク表面での偏析とは異なり多原子層にわたる偏析であることを明らかにした。

さらに、薄膜/薄膜/基板の場合でも高速拡散現象は同様に起こるが、付け加えて以下のような新しい現象が起こることが明らかになった。Ti膜/Nb膜/Cu基板の場合には界面自由エネルギーの低下を駆動力としてTiがNb膜/Cu基板界面へ偏析する。Ti膜/Nb膜/Cu基板及びNb膜/Ti膜/Cu基板の2つの場合とも、まずTiがNb膜中を拡散して、CuはNb膜の粒界上に存在するTiの上を拡散経路としてNb膜中を拡散し、いずれの場合も表面に現れる。

本研究で明らかになった、再生可能な表面二次元相の生成は、表面の性質を制御して機能性材料を創製する方法として期待がもてる。例えば、偏析により仕事関数を制御した電界電子放出材料への応用や、単原子レベルの薄膜による表面フォノンや表面プラズモンなどの表面素励起を利用した素子の創出への応用などが考えられる。

### 参 考 文 献

- 1) M.T.Anthony and M.P.Seah: Surf. Interf. Anal., 6 (1984), 95.
- 2) "Structure and Properties of Metal Surfaces", : 本多記念財団, 丸善(1973), p.280.
- 3) 「金属データブック」: 日本金属学会編, 丸善, (1984), p.280.
- 4) W.Schatt, H.Ullrich, K.Kleinsuck, S.Dabritz, A.Herenz, D.Bergner, and H.Luck: Krist. Techn., 13(1978), 185.
- 5) Y.Iijima, K.Hoshino and K.Hirano: Met. Trans. A, 8A (1977), 997.
- 6) 「金属データブック」: 日本金属学会編, 丸善, (1984), p.25.
- 7) D.Ablitzer and M.Gantois: Colloq. Metall., 19 (Diffus. Milieux Condens.: Theor. Appl. 1(1976), 299.

- 8) S.Tanuma, D.R.Penn and C.J.Powell: Surf. Interf. Anal., 11(1988), 577.
- 9) 吉武道子, 吉原一紘: 表面科学, 11(1990), 310.

### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Ti膜中へのCuの拡散と化合物生成, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 1989. 4.
  - 2) Ti基板上に蒸着したNb膜中へのTiの拡散挙動, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 1989. 9.
  - 3) Ti基板上に蒸着したNb膜上へのTi薄膜の析出挙動, 吉武道子, 吉原一紘, 日本真空協会, 1989. 10.
  - 4) Cu-Ti系薄膜における速い拡散, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 1990. 4.
  - 5) 金属薄膜中における高速拡散の駆動力, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 1990. 9.
  - 6) Nb膜中のTiの高速拡散現象に及ぼす膜作製法の影響, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 1991. 4.
  - 7) 高速拡散により薄膜上に生成した表面層の構造, 吉武道子, 吉原一紘, 日本金属学会, 1991. 10.
  - 8) Rapid Diffusion Behavior in Metal Films and its Thermodynamic Consideration, M.Yoshitake and K.Yoshihara, ECASIA93, 1991. 10.
  - 9) 金属薄膜上への異種金属原子の多層偏析, 吉武道子, 吉原一紘, 日本表面科学会, 1991. 12.
- (誌 上)
- 1) Cu基板上に蒸着したTi膜とCuとの反応拡散, 吉武道子, 吉原一紘. 日本金属学会誌, 54(1990) 778.
  - 2) Ti基板上に蒸着したNb膜上へのTi薄膜の析出とそのゲッターポンプ作用, 吉武道子, 吉原一紘. 真空, 33(1990) 198.
  - 3) Nb-Ti系における薄膜中の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一紘. 日本金属学会誌, 54(1990) 1013.
  - 4) 蒸着膜中におけるTiの高速拡散, 吉武道子, 吉原一紘. 日本金属学会誌, 55(1991) 727.
  - 5) Cu膜/Ti基板における薄膜中の拡散挙動, 吉武道子, 吉原一紘. 日本金属学会誌, 55(1991) 773.
  - 6) Nb-Ti系薄膜の高速拡散挙動における膜の構造・組織の影響, 吉武道子, 吉原一紘. 日本金属学会誌, 56(1992) 89.
  - 7) Surface Segregation of Substrate Element on Metal Films in Film/Substrate Combination with Nb, Ti and Cu, Michiko Yoshitake and Kazuhiro Yoshihara, Surface and Interface Analysis, 18(1992) 509.

# 高温連続変形体の動的歪のその場測定に関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究  
組織制御研究部  
村松由樹, 黒田聖治, 入江宏定  
平成3年度

## 要 約

レーザースペックル法を例えば溶接のような局部加熱による動的ひずみのその場測定に適用するための実験・検討を行った。ここではレーザースペックル法の概略の紹介を行い、これまでの研究で判明したことならびに今後の課題をまとめて報告する。

実験としては静的な引張り試験による基本的な検証およびTIGを用いた移動熱源・静止熱源による動的ひずみの測定を行った。その際、精度に及ぼす種々の因子についても検討を行った。

その結果、本方法を用いて得られた歪みの挙動は定性的にほぼ妥当な傾向を示した。

またレーザービームのスポット径やデータの読み込み間隔などの基本的な因子についての有益な試料が得られた。

## 1 緒 言

レーザースペックルを用いたひずみ測定法は理化学研究所の山口<sup>1)</sup>によって開発されたもので、物体表面のひずみを非接触で高精度に測定することができる。これは物体表面で散乱されたレーザービームの相互干渉によって生じるランダムな斑紋(スペックル)が物体表面の移動、変形に従って一定の関係で変化することに基づいている<sup>2)</sup>。図1にこのスペックル(斑紋)・パターン<sup>3)</sup>の例を示す。

本方法は材料の機械的性質(ヤング率・ポアソン比など)の測定等に貼り付け式ひずみゲージに代わるものとして用いられてきたが、ここではこれを溶接部のような局部加熱により動的なひずみをうける箇所のひずみ測定に応用することを最終目標として、そのための基本的な実験を行って測定結果に影響をおよぼすような要因について検討する。

レーザースペックル法を溶接に適用する際には次のような問題を考慮しなければならないと考えられる。

- (a) 高温における対流等の大気の影響。
- (b) アーク光による干渉。
- (c) 酸化皮膜の形成による反射能の低下。
- (d) 材料の熱膨張や変形による精度の低下。

著者等の実験ではガスの対流の影響(a)および(b)は、TIGアークを表面に置いて測定は裏面で行うことで極力抑えた。また(c)に関してはレーザーのパワーを上げることによりある程度解決可能である。

高温での準静的なひずみ測定については、大気中で573

K程度まで、真空中では約873Kまでの測定例<sup>4)</sup>があり、上記の問題を解決すれば溶接部への本格的な適用が期待できる。

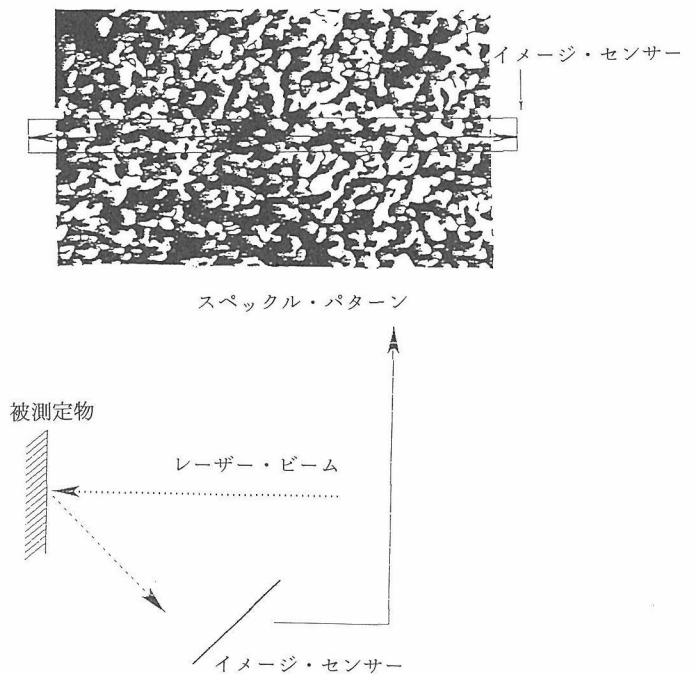


図1 スペックル(斑紋)・パターン

以下、本報告ではまずレーザースペックルひずみ測定法の概略を紹介し、次いで鋼板のTIGアーク溶接への本方法の適用に関する実験について述べる。その結果はアークが測定箇所接近した場合に多少困難はあるものの定性的には妥当な結果が得られている。

測定上の重要なパラメータ例えばレーザービームのスポット径やスペックル・パターンを記録するサンプリング速度などについても検討した。

## 2 レーザースペックル法の概略

図2にレーザースペックルによるひずみ測定の様式図を示す。図の配置では試験片の表面でセンサーの素子の並び(図のXZ面内)の方向のひずみ $\epsilon_x$ が測定できる。 $\epsilon_x$ は図で試験片とセンサーの位置関係を90°回転させればよい。

スペックルを一次元のイメージセンサーで測定すると、ランダムな明暗に対応した光量分布の波形が得られる。このスペックルパターンは物体の表面が収縮すれば膨張、逆に表面が膨張すれば収縮するという逆数関係にあるが、物体の剛体変位によっても移動するのでひずみによるパターンの変化だけを取り出す必要がある。そこで測定箇所に対して対称に2個のイメージセンサーを配し、それぞれのセンサー上での変形前後のスペックルパターンを測定し、二つの波形の間の相互相関関数のピークの位置(ずれ)を計算することによってパターンの移動量を求め、左右の移動量の差からひずみを算出することができる。図2中の変形前後の波形の移動量 $A_x$ は、図2(b)に示すように二つの波形の間の相互相関関数のピークの位置として求められる。相互相関関数を計算した結果、相関の良い例と悪い例を図3に示す。スペックル・パターンは通常大きなひずみがかかると相似性を失うので図3に示したように相関ピーク値は低下する。

スペックル・パターンからひずみへの換算は以下のように行う。

$$\Delta A_x = A_x(\theta_0) - A_x(-\theta_0) = -2L_0\epsilon_x \tan\theta_0 - 2a_z \sin\theta_0 \dots (1)$$

ここで $A_x(\theta_0)$ と $A_x(-\theta_0)$ はセンサー上でのパターンの移動量、 $\theta_0$ はねらい角、 $L_0$ はセンサーと測定点の距離、 $a_z$ は物体面に垂直方向の変位、そして $\epsilon_x$ はX方向のひずみである。(1)式より

$$\epsilon_x = -\Delta A_x / (2L_0 \tan\theta_0) - (\cos\theta_0 / L_0) a_z \dots (2)$$

そこで $\Delta A_x$ から縦ひずみを求めるには $a_z$ が無視できる程小さいか、そうでなければ何らかの方法で $a_z$ を測定して補正してやればよい。 $A_x$ は変形前後の波形の相互相関関数が最大値(ピーク値)を示す位置(ずれ)と定義すると、センサーの出力を一次元の行列として次のように求めることができる。

$$C_{12}(j) = \frac{\sum_{i=1}^N S_1(i) S_2(i+j)}{\sqrt{\sum S_1^2(i)} \sqrt{\sum S_2^2(i)}} \dots (3)$$

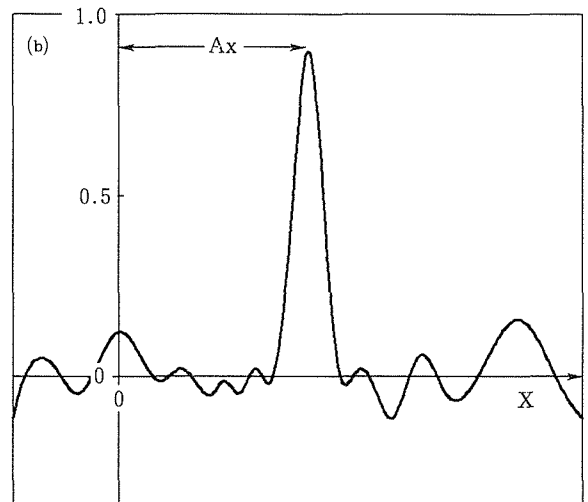
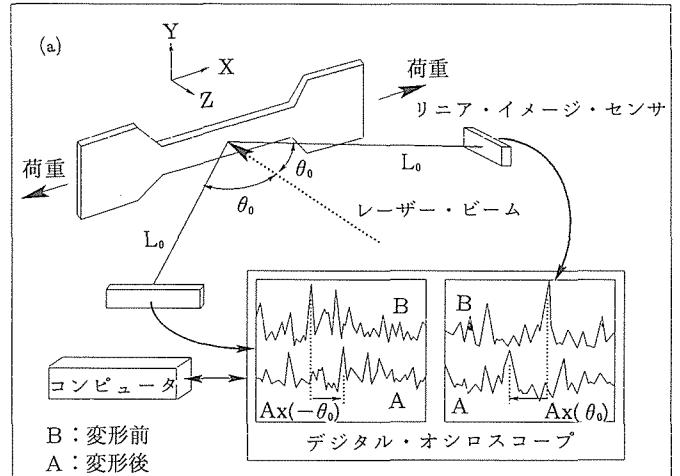
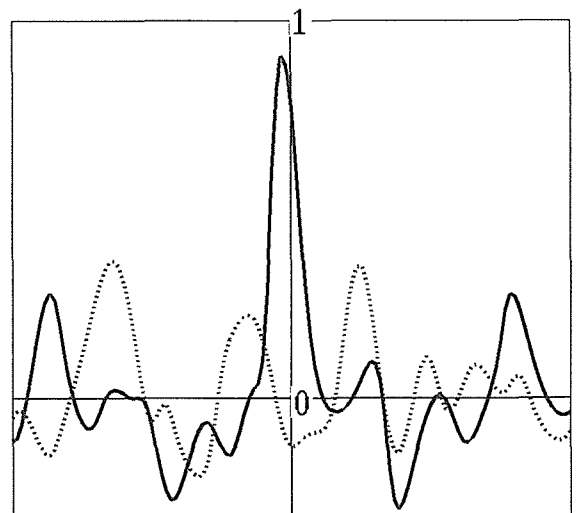


図2 レーザースペックルによるひずみ測定の様式図



—— 高い相関 (小さいひずみ)

----- 低い相関 (大きいひずみ)

図3 相関の良い例と悪い例

(3)式を用いて、いずれの波形でも相関関数を最大1として計算できる。

$$\text{そして } A_x = j_0 \cdot p \quad \dots\dots(4)$$

ここで  $C_{12}(j)$  は相互相関関数、 $S_1(i)$  および  $S_2(i + j)$  は変形前後のセンサーの出力信号、 $N$  は素子数、 $j_0$  は相関関数のピーク位置、そして  $p$  はセンサーのピッチである。本研究では二つの波形は±300ビット分まで1ビットずつずらして計算を行い、その範囲で最大値を探した。図2または図3の相関関数の横軸はこのずれである。

式(2)、(4)より、例えば  $L_0 = 560\text{mm}$ 、 $\theta_0 = 45^\circ$ 、 $a_2 = 0$ 、および  $j_0 = 1$  とすればひずみ測定の分解能は  $1.25 \times 10^{-5}$  となる。また(2)式より、ねらい角  $\theta_0$  と、センサーと測定点の距離  $L_0$  が大きい方がひずみの分解能は向上することがわかる。

本研究ではレーザービームのスポット径を問題にするが、これが測定の空間分解能と精度に深く関係しているからである。図4にレーザービームの測定面上でのスポット径とスペckル・パターンならびに相互相関関数の関係の模式図を示す。スポット径が大きい程センサーはより多くの情報を受け取り、パターンは細くなる。そして相関関数のピークはより尖った形となり、その位置からひずみを計算するのであるから精度は向上することが予想される(ピークの位置を見つけ易くなるから)。

測定の結果コンピュータに蓄積されたデータをひずみに変換する際には、次の三通りの方法が考えられる。比較を行う二つの波形の内、初めの波形を基準波形(基準画面)とすると

- (1) 基準波形を一番最初の波形に固定し、以後すべての波形をこれと比較する。
- (2) 相関ピーク値が所定の値以下になれば基準波形を直前の波形に変更。これを繰り返す。

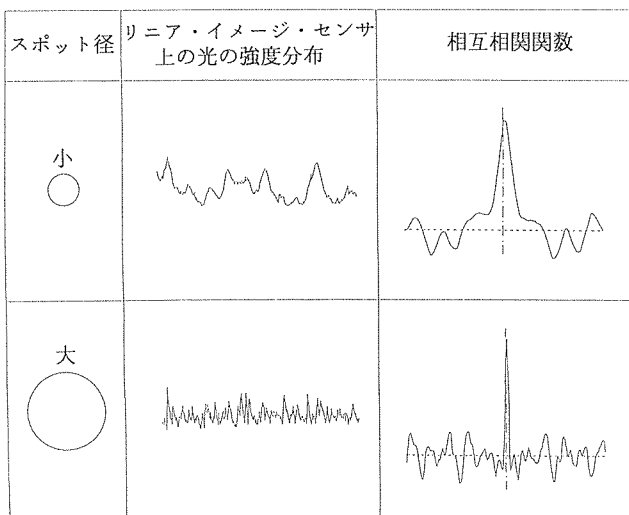


図4 スポット径、スペckル・パターンと相互相関関数の関係

(3) 相関ピーク値に関係なく基準波形を一回毎に直前の波形に変更する。

(1)ではすぐに相関ピーク値が落ちてしまうので使える場合は限定される。

(3)は一回毎のひずみ増分がセンサーの解像度以下であると最終的にひずみが検出できなくなる恐れがある。したがってひずみ速度があまり大きくない時あるいは読み込み間隔が短く、1回当たりのひずみ増分が小さいと考えられる場合は(2)の方法を用いるのが最良であるが、後に述べる動的ひずみ測定のように急速なひずみが生じると考えられる場合は(3)の方法も併用した。なお、本研究では(2)の場合所定の値は0.6とした。

### 3 実験方法

#### 3.1 静的引張り試験

静的引張り試験には図5に示すように1mm厚のアルミ板を用い、引張り用治具に取り付けた試験片の中央にレーザービームを照射し、同じ箇所(裏側)に貼付したひずみゲージの読みを見ながら  $5 \times 10^{-5}$  ずつひずみを与え、そのつど強度分布をデジタル・オシロを介してコンピュータに読取ってひずみに換算し、ゲージによる値と比較した。

#### 3.2 移動熱源による動的ひずみ測定

図6(a)に動的ひずみ測定の概要を示す。イメージセンサーによって測定された強度分布はデジタル・オシロまたはデータ集積装置を介してパソコンに読込んだ。読込んだ後のデータ処理は大型コンピュータで行った。測定に用いた材料は4mm厚のステンレス鋼板(SUS304)および軟鋼板である。

ひずみ測定は図のように試験片の裏面にレーザービームを照射し、表面をTIGアークを用いて加熱した。その加熱条件を図中に示す。ここで試験片の裏面にレーザービームを照射したのはアーク光とシールドガスの影響を避けるとともに熱による対流の影響も最小限に抑えるためである。本研究はレーザースペckル法の適用性の検討が目的のため、いずれの場合も鋼材の残留応力除去のための熱処理は

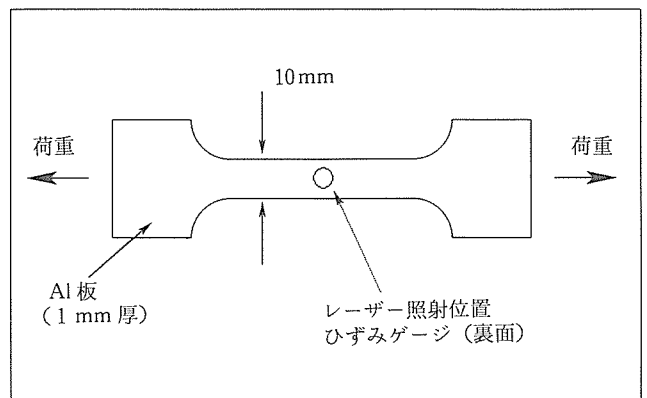


図5 静的引張り試験片

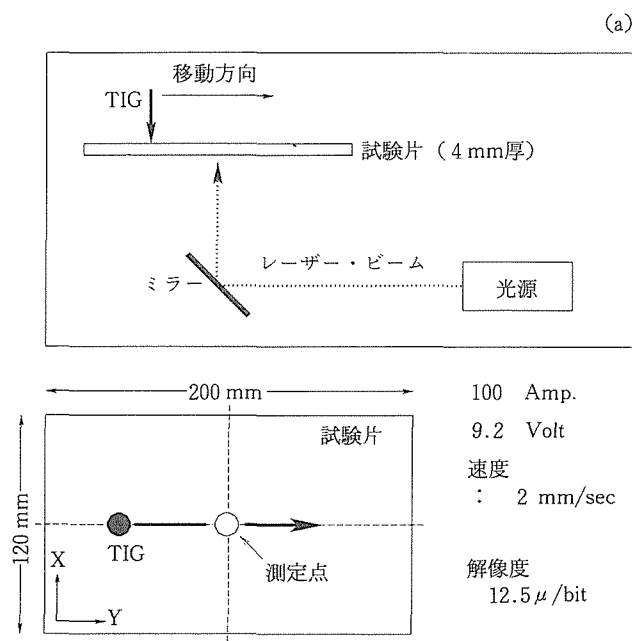


図6 (a)動的ひずみ測定の概要 (移動熱源)

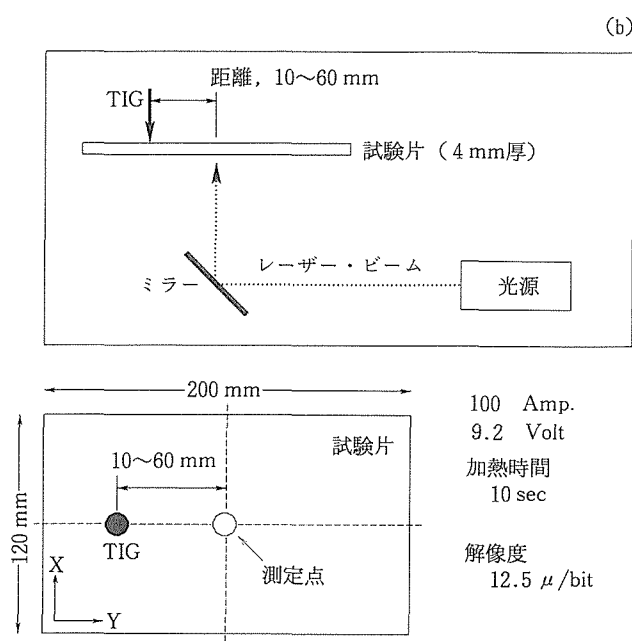


図6 (b)動的ひずみ測定の概要 (静止熱源)

行っていない。

### 3.3 静止熱源による動的ひずみ測定

静止熱源による測定を行ったのは、これが移動熱源の場合に比べて大量のデータをより簡単に得ることができるためである。図6(b)にその概略を示す。移動熱源の場合と同様に試験片の裏面にレーザービームを照射し、図に示した表面の測定位置(裏面)から所定の距離だけ離れた位置をTIGアークで10sec間局部加熱した。測定条件を引張試験の場合と併せて表1に示す。またスペックル法の測定結果の検証のためにこの測定位置にひずみゲージを貼付した実験も行った。

### 3.4 実験に用いたレーザーとイメージセンサーおよび波形読み取り

光源には移動熱源の場合にはArレーザー(最大出力2W)を用い、静止熱源にはArレーザーと出力0.005WのHe-Neレーザーを用いた。また、その他の実験にはHe-Neレーザーを用いた。これは移動熱源ではアークが測定箇所近づいたときの試験片の赤熱部分の波長域とHe-Neレーザーの波長が重なっているため、その影響をHe-Neレーザー用の干渉フィルターではカットできないことと、測定箇所の酸化皮膜形成による反射能の低下を補うのにレーザーのパワーが必要なためである。

リニア・イメージセンサーは2048素子(ピッチ14ミクロン、高さ300ミクロン)のもの中央1000素子分を波形の読みに用いた。

動的ひずみ測定の場合、デジタル・オシロを用いると、波形のパソコンへの読み込み間隔は0.35 sec/回が最高の速度であった。またこの場合、読み込み回数はパソコン本体の

表1 測定条件

動的ひずみ測定	読み込み間隔	: 0.004~2秒
	ねらい角 ( $\theta_0$ )	: 45°
	測定位置とセンサーの距離	: 560mm
静的ひずみ測定	ねらい角 ( $\theta_0$ )	: 26°
	測定位置とセンサーの距離	: 770mm

表2 使用したスポット径

	He-Ne	Ar
動的ひずみ測定	0.8mm	1.0mm
	1.5	2.5
	2.6	3.6
	4.9	7.4
静的ひずみ測定	1.0	-
	3.5	-
	5.0	-

メモリー容量と読み込み間隔の関係で左右のセンサーによる二本の波形を一画面として、一回の実験で31画面が限度であった。

また、データ集積装置を用いた場合、波形はすべていったん本装置に収録されるので間隔は最高4 msec (0.004 sec)/回、読み込み画面数は最高256画面である。

レーザービームのスポット径は凸レンズを用いて変化させた。表2にそのスポット径の一覧を示す。ここでスポット径とはレーザービームの測定面上での直径である。



## 4 実験結果および考察

### 4.1 静的引張り試験結果

図7に試験片を引っ張り治具で静的に塑性範囲まで引張った場合についてレーザースペックル法で得られたひずみと、ひずみゲージで得られたそれを比較して示した。結果は両者の対応はよくとれており、このような単純な引張り試験では本方法は塑性域でも有効であることがわかった。

図8は静的引張り試験でスポット径を変化させたときのスペックル法とひずみゲージによって得られたひずみを  $1 \times 10^{-3}$  までの範囲で比較したものである。ここではそれぞれのスポット径でひずみが  $1 \times 10^{-3}$  まで約  $5 \times 10^{-5}$  毎に測定した後、除荷し測定箇所をエメリーでこすって表面状態を変化させて5回測定を繰り返した。径1mmの場合、表面性状が測定精度に若干影響しているが、両者はほぼ対応がとれており、レーザースペックル法の有効性を示している。しかし、図よりスポット径が大きいときはデータのばらつきが少なく誤差が減少している様子がうかがえる。スポット径に関しては以下でより詳しく検討する。

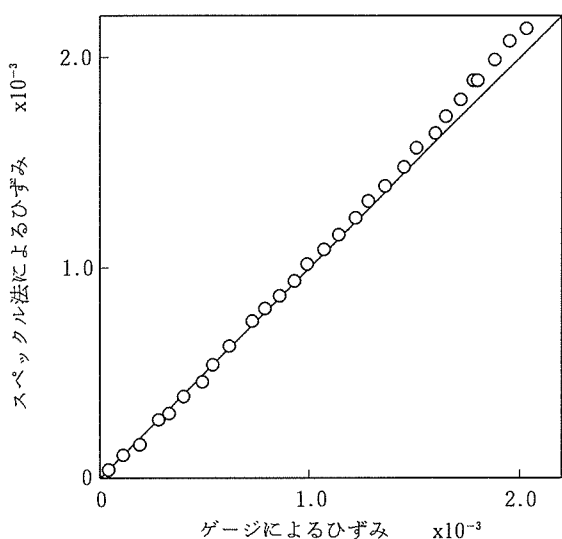


図7 静的引張り試験結果

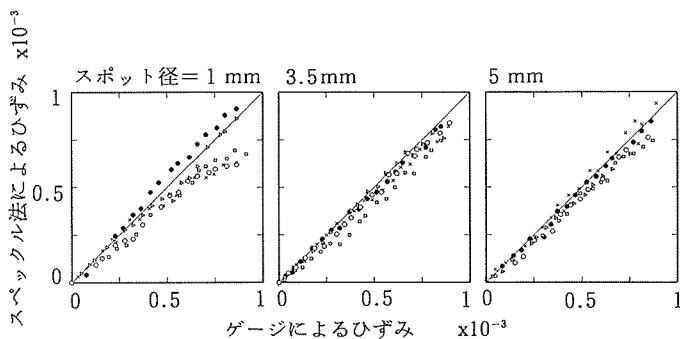


図8 スポット径の影響（静的引張り試験）

### 4.2 動的ひずみ測定—移動熱源の場合

#### 4.2.1 ひずみ測定結果

図9(a)および(b)にステンレス鋼板上に移動熱源を置いたときの相関のピーク値とひずみ  $\epsilon_x$  および  $\epsilon_y$  の時間的変化を示した。この図の場合のスポット径は2.5 mm（レンズは使っていない）である。本図ではデータ読み取りはデジタル・オシロで行っているため読み込み間隔は0.35 sec/回であり、基準画面の変更は2節(3)の方法によっている。

図の傾向は軟鋼の場合でも同じであった。図中、曲線が不連続になっているのは、パソコンの容量の関係で測定を3回に分けたためである。

図10にデータ集積装置を用いて読み込み間隔を0.04 sec/回と速くした場合を  $\epsilon_x$  について示す。本図と次図については、基準画面の変更は2節(2)の方法によっている。

図11はやはりデータ集積装置を用いて得た熱源移動開始時から約500sec後にいたる間のひずみ ( $\epsilon_x$ ) 変化である。本図は数回の測定をつなぎ合わせたもので読み込み間隔は、熱源が測定点に接近した場合は短く、遠ざかった場合は長く（0.004secから2 secまで）変化させている。

ここで特徴的なことは、熱源が測定点に近い範囲で読み込み間隔が長くと相関が大きく低下し、ひずみが異常な値を示すこと、つまりひずみ測定の不安定範囲が存在することである。しかし、この範囲の前後ではいずれの場合も定

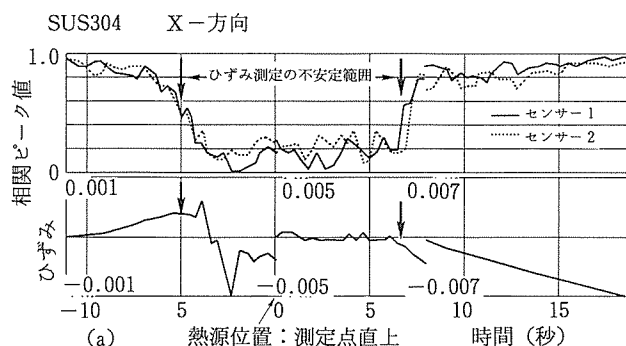


図9 (a)相関のピーク値とひずみ  $\epsilon_x$  の時間的変化

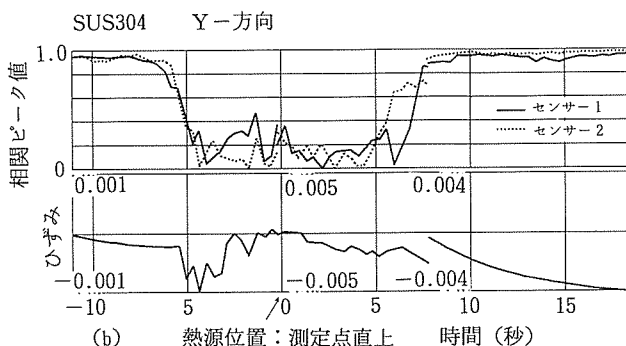


図9 (b)相関のピーク値とひずみ  $\epsilon_y$  の時間的変化

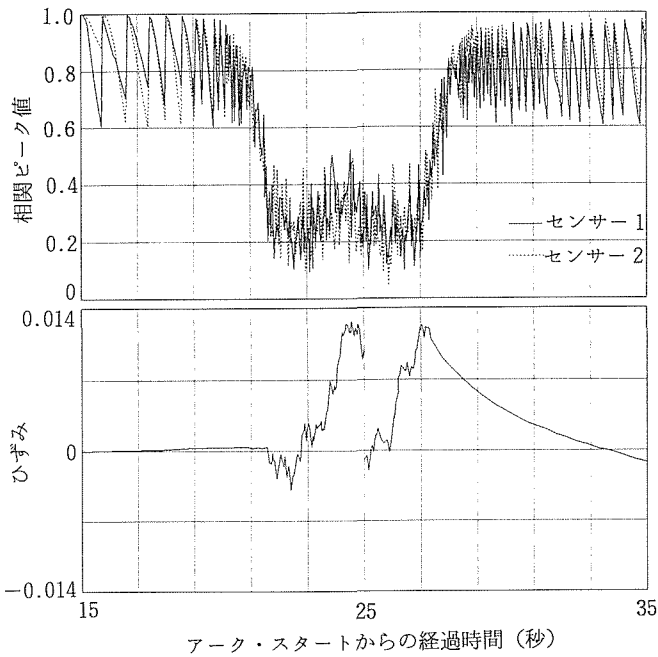


図10 相関のピーク値とひずみ  $\epsilon_x$  の時間的変化 (読み込み間隔 0.04sec/回)

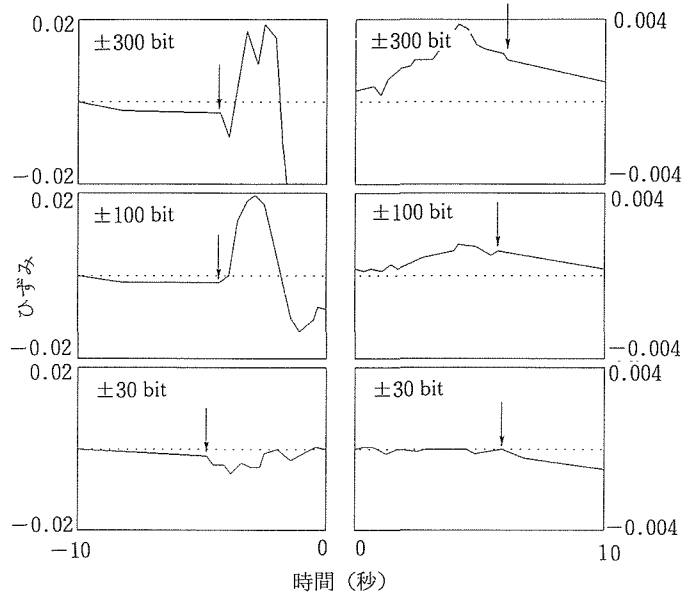


図12 相関関数の計算範囲による違い

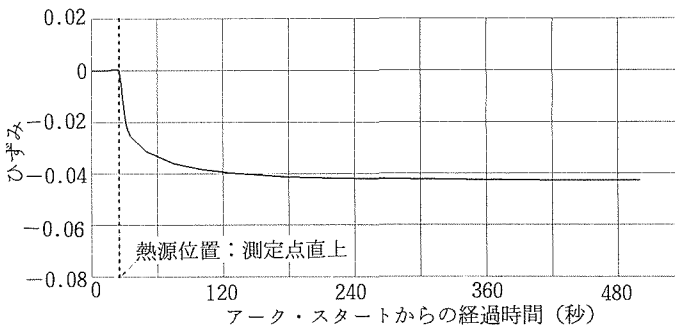


図11 ひずみ  $\epsilon_x$  の時間的変化 (熱源移動開始時から500sec 後まで)

性的に妥当な傾向が得られている。また図11では熱源が測定点に近い所では読み込み間隔は0.004 sec まで速くしているのでこの不安定範囲は無い。このように熱源が測定点に接近していると読み込み間隔によってはひずみが測定できなくなる理由として次項のような要因が考えられる。

#### 4. 2. 2 熱源が測定点に接近しているとひずみが測定できなくなる理由

[1] この付近でひずみ速度が大きくなり、遅い読み込み速度ではスペックルのパターンの変化を追い切れなくなる。

[2] 相関関数の最大値をコンピュータで自動的に計算しているため、相関が低下して目立ったピークがなくなりスペックルのパターン移動量に対応するピークが最大値でなくなると他の離れた位置のピークを最大値とみなしてしまう可能性。

- [3] 測定位置での試験片の板厚方向への膨らみの影響。
- [4] 測定位置での試験片の局部的なたわみまたは動きの影響。

[5] 熱源が近づく程、測定位置のスポット径内が均一ひずみ場から離れるため。

まず、現在のところ、相関の計算を±300ビットまでずらして行っているがこれを例えば±30ビット程度まで減らして計算し、ひずみ測定不可能範囲が狭くなればその影響があるといえる。しかし、実際に行って見るとその範囲にほとんど変化はなかった。この様子を図12に示す。従って [2] の可能性は今のところないものと考えられる。

サンプリング速度を速くすればそれだけスペックル・パターンの変化に追従できるので相関低下の範囲 (ひずみ測定の不安定範囲) がそれだけ狭まり、ついにはすべての範囲で高い相関でサンプリングできるようになることは明らかである (図11)。

しかし図11で熱源が測定点直上付近にあるときのひずみ変化を子細に見るとあまり大きな変化量を示していない。この範囲でひずみ変化量があまりないことの妥当性はなお検討を要するが、しかしスペックル・パターンの大きな変化が必ずしもひずみのみによるものではないことを示している。したがって、現在のところ上記の [2] を除く各項目が複合要因となっている可能性が強いと思われるが今後の研究課題である。なお、板厚方向の膨らみのみでは結果に大きな影響はないことを次に述べる。

#### 4. 2. 3 板厚方向変位が測定結果におよぼす影響

試験片のレーザービーム照射位置での板厚方向の膨らみの影響を補正するため、カンチレバー方式の変位計を作製し、それをスペックルによるひずみ測定位置に用いて板厚方向の変位を測定した。板厚方向の膨らみの時間的変化を

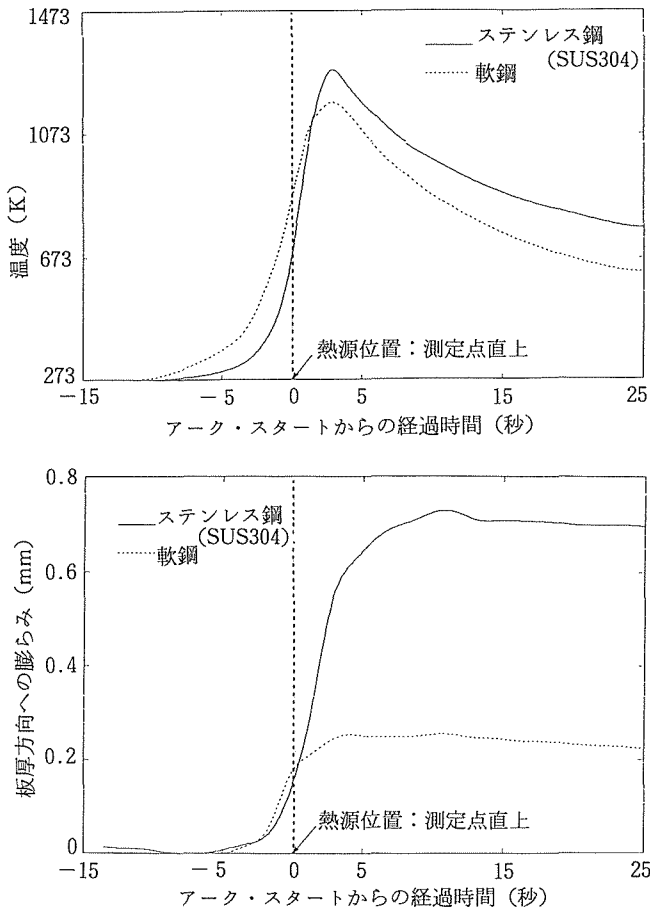


図13 板厚方向の膨らみの時間的変化と熱サイクル

その位置での温度変化（熱サイクル）と併せて図13に示す。板厚方向変位は熱サイクルにはほぼ沿って変化している。しかしこれを用いて補正したひずみ曲線は補正前の曲線がやや変化した程度であり、膨らみの急激な立ち上がり部分でも十分補正できることを示している。したがって本実験では4. 2. 1項の [3] も単独で相関の落ち込みに強く影響することはないものと思われる。

しかし、板厚方向への膨らみが試験片が単にその方向へ平行移動するのではなく、局部的なたわみやねじれを伴っているものと考えるとその影響は無視できなくなるかも知れない。

参考としてアルミ板を光学用ステージに立てて、これにレーザー光を照射しつつZ方向（レーザー光の方向）に一定間隔で移動させ、その都度スペックル・パターンを測定した。そして最初の波形に基準を固定してひずみ（この場合のひずみは本来ゼロであり算出された値は誤差である）を算出した。図14にその結果を示す。試験片の移動による相関ピーク値の低下はさほど急ではなく、またかなり低くなってからもほぼ安定的にひずみが算出されている。つまり一回の移動量が相当大きな値（図では9 mm弱まで）で

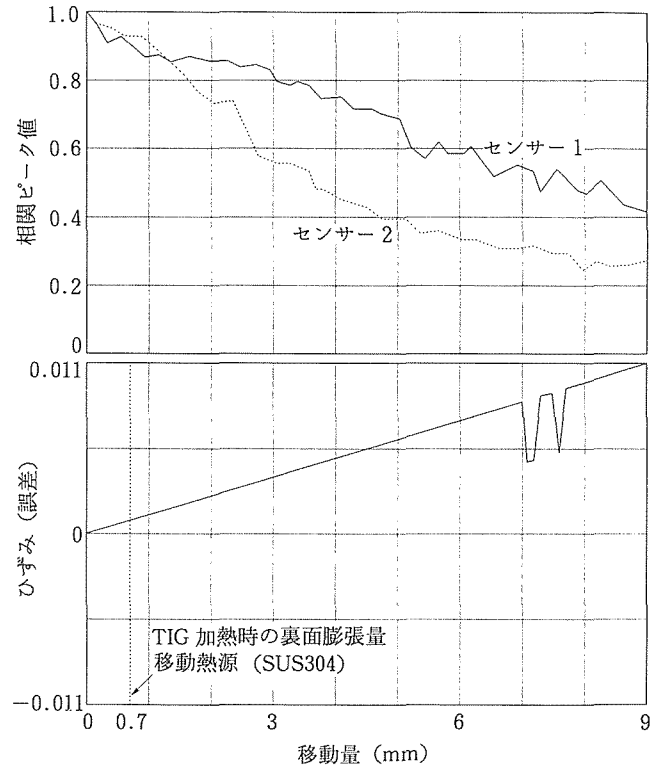


図14 Z方向移動による誤差

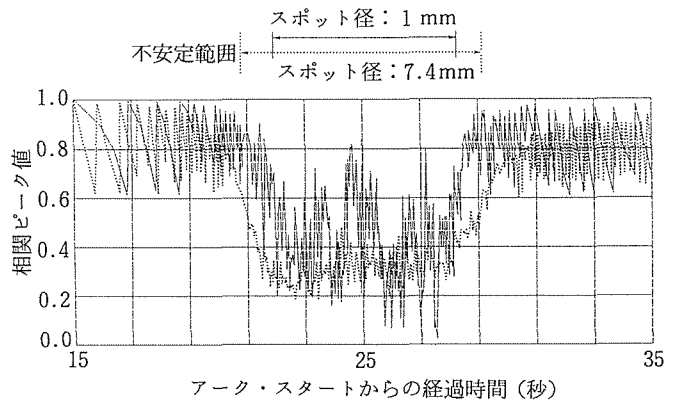


図15 スポット径の違いによるひずみ測定不安定範囲の変化

も単なるZ方向の平行移動に関してはスペックル・パターンの変化に追従できており先に述べた修正（2節）が十分可能である。

また、図中0.7mmとあるのは移動熱源の実験で熱源直下の膨らみ（ステンレス鋼板、図13より）であり、一回の波形読み込みの間にこれだけの板厚方向への平行移動が生じたとしても結果に悪影響はないことがわかる。

また、図15にスポット径を1.0mmと7.4mmに変えた場合のひずみ測定不安定範囲の違いを相関ピーク値の変化で示す（読み込み間隔は0.04sec）。図には片方のセンサーで得られたデータのみ示している。この場合スポット径が大きい方が不安定範囲が長いのは、径7.4mmが試験片裏

面の膨らみの部分(約5 mm幅, ほぼビード幅)をカバーしスポット径内にひずみの不均一場を作っているためと考えられる。

4. 2. 4 必要な読み込み間隔等

本実験の条件ではひずみ測定 of 安定・不安定範囲の境界での相関のピーク値はおおむね約0.6であった。これは読み込み間隔にはあまり関係なく, スポット径により幾分変化する。

図16は熱源がひずみ測定位置直上の前後16 sec 間を0.2 sec 毎に区切り, それぞれの区間で2節の(2)の方法で基準画面を変更した回数の時間的変化を示したものである。右側縦軸は0.2sec/ (その回数) であり, 基準変更に必要な時間間隔である。これによると本実験条件では直上付近で読み込み間隔が0.008 sec 以下であればスペckル・パターンの変化に追従できることがわかる。

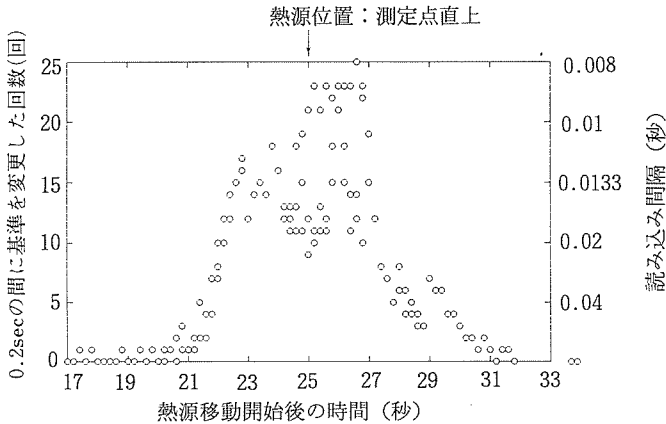


図16 スペckル・パターンの変化に追従できる読み込み間隔

4. 3 静止熱源による動的ひずみ測定結果

前節までに, 鋼板に移動熱源で局部加熱した場合の測定上の問題点を見出した。そこで, 動的ひずみ測定でより多くのデータから測定に影響を与える要因について検討するため, 簡便な静止熱源を用いて実験を行った。なお, 4. 3. 1 から 4. 3. 3 までの考察は読み込み間隔0.35 sec/ 回のデータを用いている。

4. 3. 1 ひずみゲージによる結果との比較

図17にスペckル法とひずみゲージによる測定結果をひずみ変化量で比較して示す。ひずみゲージでは測定困難な近い距離のデータは本図には含まれていない。図の横軸は測定点と熱源の距離, 縦軸がひずみ(ただし3~10 sec 間のひずみ増分) であり, レーザーのスポット径は1.5 mm および4.9mm の場合を示した。全体としてスペckルとゲージは対応がとれている。しかし, やはりスポット径の大きい方がデータのばらつきが少ない。ゲージによる値を真値としてこれに対する標準偏差を計算すると, スポット径1.5mm では $1.47 \times 10^{-4}$ , 4.9mm では $1.26 \times 10^{-4}$

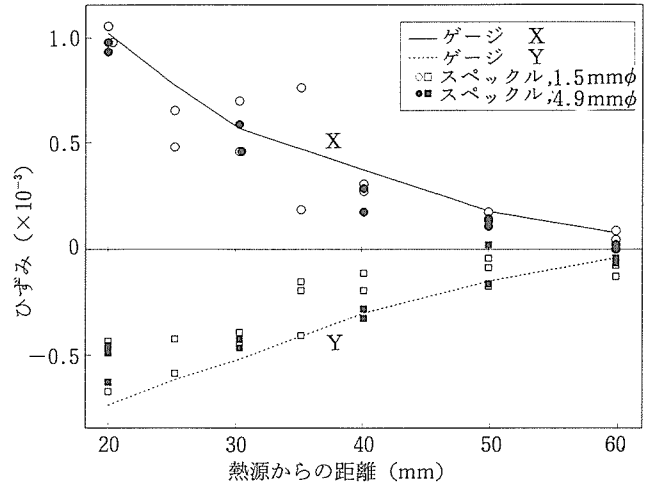


図17 スペckル法とひずみゲージによる測定結果の比較

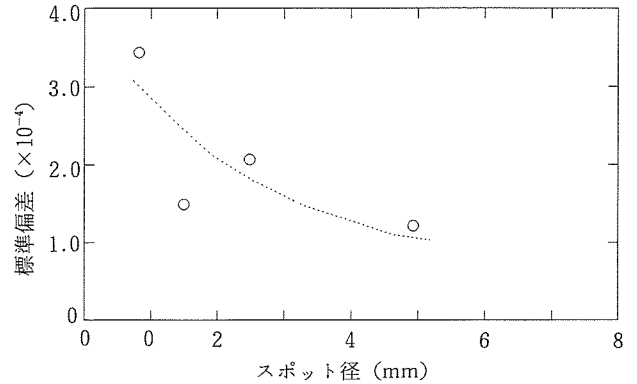


図18 スポット径とバラつきの程度

であった。図18にその他の径の場合を併せて各スポット径とこの標準偏差の関係を示す。図17および図18より, この場合も静的引張試験の場合と同じくスポット径が大きい程測定精度は良くなっているものと考えられる。

4. 3. 2 ひずみ量と相関ピーク値の関係

サンプリング速度が一定であれば, 一回に読み込むひずみ量が小さい場合は当然相関は良く, 量が大きくなれば相関は低下する。そこで本節では移動熱源の場合と同じ0.35 sec に一回のサンプリング速度での静止熱源のときの1画面毎のひずみ増分の全データについて, スポット径毎にひずみ増分  $\Delta \epsilon_s$  の絶対値と相関ピーク値の関係を調べた。その一部を図19に示す。図はひずみの区分毎に現れたデータの相関ピーク値の平均値(左右のセンサーで得られたピーク値を含めて平均)の関係を示したものである。

スポット径1.5mm の場合について見ると, ひずみ量が約 $0.35 \times 10^{-3}$  前後を境として相関の高低が分かれていること, また相関値が約0.6前後を境としてひずみ量の大小が分かれていることがわかる。データの偏りを数値で表わす

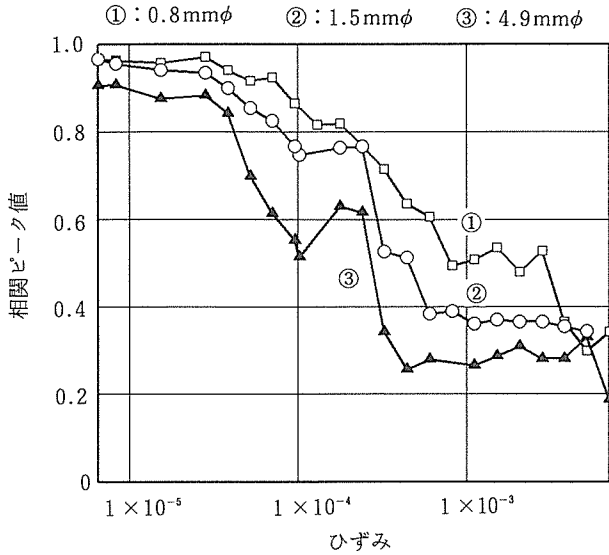


図19 ひずみ増分と相関ピーク値の関係

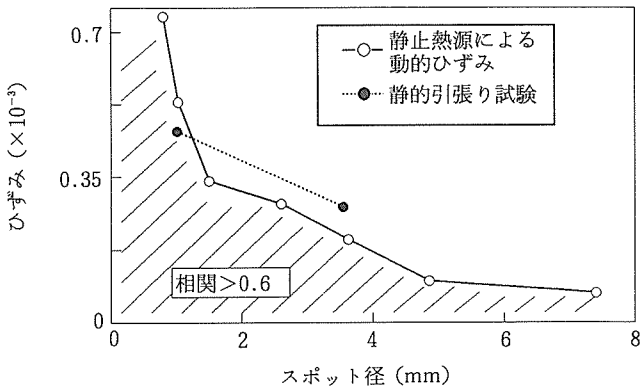


図20 スポット径と限界ひずみ増分の関係

と、ひずみ量が $0.35 \times 10^{-3}$ 以上のデータは相関が0.6以下に89%が集中している。これに対して $0.35 \times 10^{-3}$ 以下のデータは相関が0.6以上に96%のデータが集中していることがわかった。これらのことは先に述べた移動熱源でひずみが安定的に測定できる限界の相関値が約0.6であったことに符合している。

#### 4. 3. 3 スポット径が相関ピーク値におよぼす影響

図19をスポット径に関して見ると、結果は同じひずみ量に対してスポット径の大きい方が低い相関ピーク値を示している。図20は前図において各曲線が相関ピーク値0.6と交わるときのひずみ量とスポット径の関係を他のスポット径も含めて示したものである。スポット径が大きい程、相関値が低下することがはっきりとわかる。図中には静的引張り試験の結果も記入したが、やはり同じ傾向が得られた。

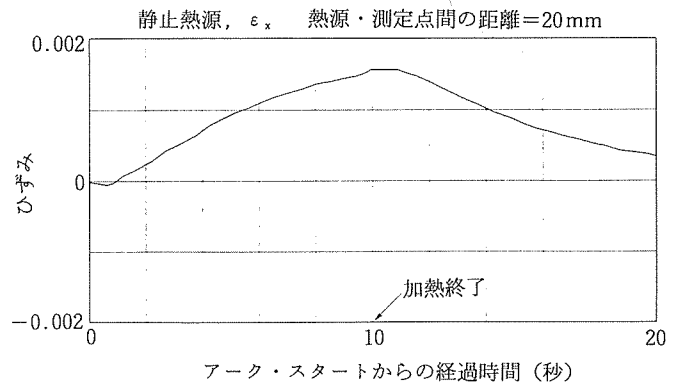
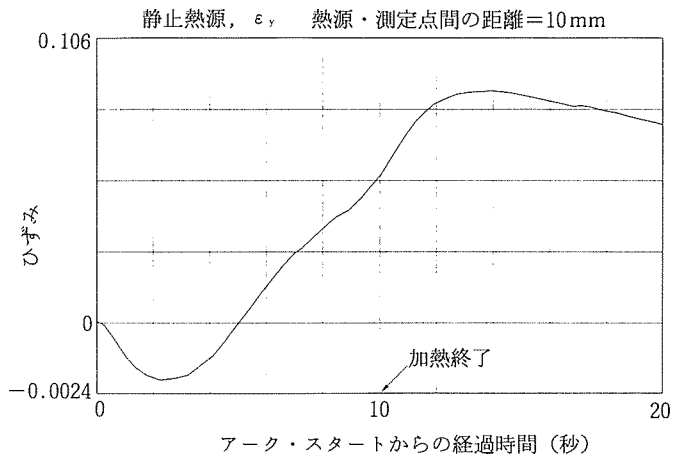
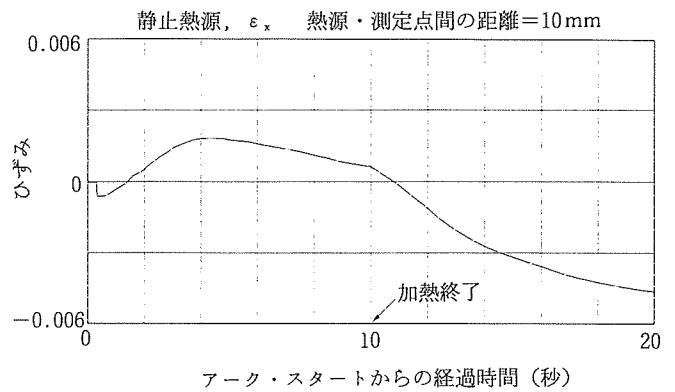
しかし、ここまでの実験でスポット径が大きい程測定の精度は良くなる傾向が見られている。したがってスポット

径が違えば相関値の高低がただちに精度の高低に符合するものではないと言えそうである。図4にも示したように、スポット径が大きい場合は相関関数の形が鋭く尖ったようになるので、相関が多少落ちてもしっかりしていることも、この矛盾をある程度説明できると思われる。

何故スポット径が大きい程、相関が低下するのかは今の段階でははっきりしない。移動熱源でひずみ測定が不可能な範囲が生じるのは、ここまでの考察では複数の要因すなわち速いひずみ速度、試験片の局部的なたわみなどによるものと考えられる。

#### 4. 3. 4 ひずみの時間的变化

図21にデータ集積装置で得た加熱中および加熱終了後10



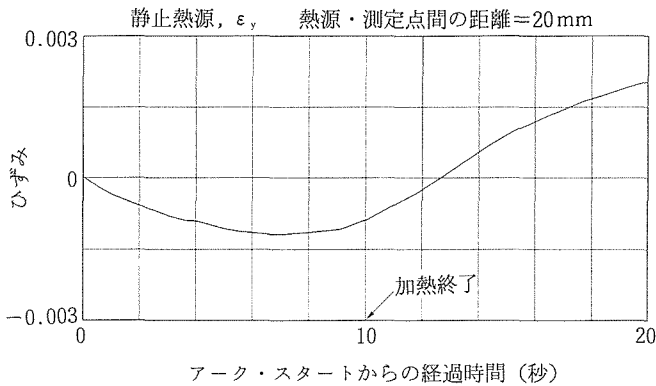


図21 静止熱源によるひずみの時間的变化 (読み込み間隔0.04 sec)

sec 間のひずみの時間的变化を熱源と試験片の距離10 mm および20 mm について示す。いずれも読み込み間隔は0.04 sec である。別に行った有限要素法による数値計算の結果 (図は省略) とくらべても、定性的に妥当な傾向が得られている。

### 5 溶接におけるひずみ測定への今後の問題点

以上の結果から溶接におけるひずみのその場測定にレーザースペckル法を適用する場合の問題点がかなり明確になった。今後実験の検討をすべき課題は次のような事柄であろう。

- (1) 得られた結果の定量的な検証。
- (2) 熱源が測定点近傍にあるときの、ひずみ測定の不安定状態の原因の究明。
- (3) 測定精度に影響を与える因子例えば試験片の剛体移動または局所的な動きを定性的あるいは定量的に明確にすること。
- (4) 本研究では直接触れなかったが、熱による対流の影響、アーク光の効果的な遮断など本格的な適用のための検討。

### 6 結 言

レーザースペckル法を溶接部のひずみ測定に適用する基礎として、局部加熱による動的ひずみ測定ならびに引張り試験による静的ひずみ測定を行い、その適用性とデータの読み込み間隔やレーザービームのスポット径が測定精度にあたる影響について検討した。

以下に結果を要約する。

- (1) 静的引張り試験でレーザースペckル法によるひずみとゲージによる値を比較すると両者はほぼ対応がとれており、この対応は試験片が塑性域に入っても見られる。
- (2) 同様に静止熱源による動的ひずみ測定でもスペckル

とゲージはよく対応している。

(3) 鋼板表面に TIG アークにより直線状に局部加熱を行い、本方法により裏面でひずみを測定した。その結果、熱源が測定点近傍にあるときに読み込み間隔がある程度長くなると相関値が大きく低下し、ひずみ測定が不安定になる範囲が存在する。

(4) その原因として、その読み込み間隔ではスペckル・パターンの変化にセンサーの応答性が追いつかないことが考えられる。

(5) スペckル・パターンの大きな変化の原因としてはひずみ量、試験片の局所的なたわみまたは動きなどの複合的な影響が考えられる。

(6) しかし、この範囲の前後では定性的に妥当な傾向が得られた。

(7) 静的ひずみ測定、動的ひずみ測定ともに試験片表面上でのレーザービームのスポット径が大きい程測定精度は良くなる。

(8) しかし、両測定ともにスポット径が大きい程相互相関数のピーク値はかえって低下する。

(9) したがってスポット径が異なれば相関ピーク値は精度を評価する尺度にはならないと考えられる。

(10) 以上の結果レーザースペckル法を溶接におけるような動的ひずみ測定に適用することは基本的に可能であるとみなされた。

(11) そして、本格的な応用のための課題についても検討した。

### 参 考 文 献

- 1) 山口一郎, 町田孝久: 非破壊検査, 30(1981), 564-570
- 2) I.Yamaguchi: Optica Acta, 28(1981), 1359-1376
- 3) 山口一郎: 非破壊検査, 35(1986), 453-460
- 4) C.T.Lant & W.Qaqish: NASA Contractor Report, 179619 (1987)
- 5) 山口一郎, 小林幸一, 竹森民樹: 非破壊検査, 40(1991), 542-545

### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) レーザースペckル法による歪測定の溶接への適用, 村松由樹, 黒田聖治: 溶接学会 (1991)
- 2) Application of Laser Speckle Strain Measurement to Welding, Y.Muramatsu and S.Kuroda, Annual Meeting of the American Welding Society (1992)

(誌 上)

- 1) レーザースペckルによるひずみ測定法の溶接への適用, 村松由樹, 黒田聖治: 溶接学会論文集, 10(1992), 125-131

# 微小電極反応のその場定量測定に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究  
損傷機構研究部  
升田博之  
環境性能研究部  
長島伸夫, 松岡三郎

## 1 緒言

人間の目で観察されるような大きな腐食損傷については多くの測定法や評価法が確立されてきた。しかし、近年コンピュータ、情報通信器、自動車、家電製品まで広い範囲に使われている電子材料の小型化、微細化が進み、このような製品の信頼性のためには、目でみることができないような超微小電極反応の測定や評価が、今後ますます重要になると思われる。そこで超微小電極反応のその場測定技術として当面主流になると考えられる走査トンネル顕微鏡 (STM), 水晶マイクロバランス法 (QCM) について超微小電極反応のその場定量測定における精度を検討するとともに、QCM を用いてバクテリア反応のその場定量測定および STM を用いて電析銅の溶解のその場定量測定を試みた。

## 2 実験方法

### 2.1 測定精度

STM, QCM とも理論的な精度は非常に高いが、現実にはノイズレベルやドリフトレベルによって測定精度が決定されるので、これらの量を以下の条件で測定した。

図1にQCMシステム図を示す。QCM試験に用いた水晶は共振周波数10MHz、直径15mmでクロム蒸着後金蒸着し鏡面仕上げを施してある。試験槽は直径45mm高さ15mmのテフロン製である。試験溶液として純水を用い、埃などがはいるのを防ぐためガラスで蓋をした。データは室温で5秒毎に2万点連続して計算機 (Mac II ci) に取り込み解析した。また共振周波数10MHzで真空密閉した水晶振動子の周波数変化も同時に取り込み比較した。

図2に電気化学用STMシステム図を示す。STM試験は0.1M  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液で純金を用いて行った。試験電位は40mV (Ag/AgCl), 探針の電位は65mVに設定し、 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  の範囲の金電極表面の垂直方向のドリフトの経時変化は画像差分により求めた。

試験槽は直径30mm、高さ15mmでテフロン製である。参照電極はビーエーエス社の Ag/AgCl, 対極は白金を用いた。STMは16ビットのDA変換器を用いて制御し、デー

タは12ビットのAD変換器で計算機(PC-9800)に256×256点取り込んでいる。本システムではx方向の走査速度は最大100Hzまで可能であるが、広域を高速度で走査すると探針を痛める可能性が高いので、実験はすべて5Hzの走査速度(1画面約50秒)で行った。そして2台のディスプレ

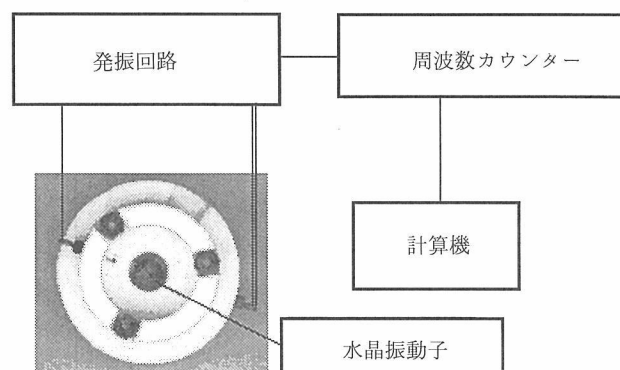


図1 QCMシステム図

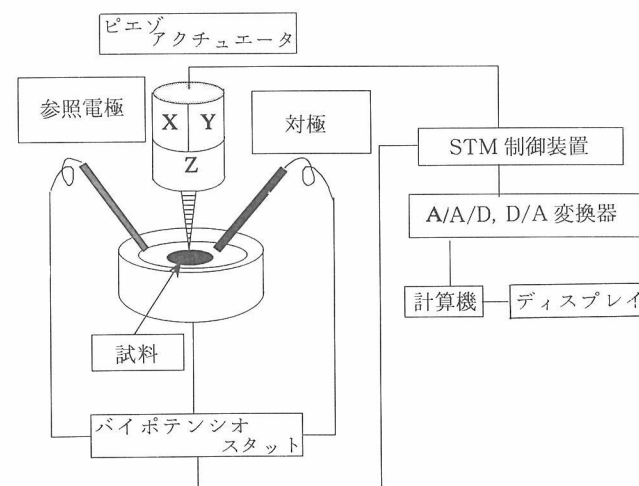


図2 電気化学用STMシステム図

イを用いてリアルタイムに鳥かん図表示および画像ポートを用いた256階調のグレイイメージ表示を行っている。これらの一連の走査は開発した機械語プログラムにより行っている。トンネルヘッドは走査範囲が最大  $9 \times 9 \mu\text{m}$ 、高さ方向の範囲が最大  $3 \mu\text{m}$  のものを用いた。

STM は一般にトンネル電流が一定になるように制御する。しかし水溶液中ではファラデー電流が探針に流れ込み、また制御に関してはファラデー電流とトンネル電流の区別ができないため、ファラデー電流がトンネル電流より多く流れると STM の制御ができなくなる。そのため水溶液中の電位規制下で試験を行う場合、探針に流れるファラデー電流を小さくすることが必要となる。そこで Itaya <sup>1)</sup> が考案した探針の電位と試料の電位を独自に設定できるバイポテンシオスタットおよび先端部を除いて絶縁コートした市販のタングステン探針を用いた。

### 2. 2 QCM によるバクテリア反応測定

QCM 試験の条件は基本的には測定精度を計測した時と同じである。今回対象としたバクテリアは市販の鉄酸化細菌を 9 K 培地<sup>2)</sup>で培養したものである。試験としては、まず室温 (25°C) の部 0.1M  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中で水晶振動子の電極上に銅を  $2 \mu\text{m}$  程度電解析出させた。そしてバクテリアの銅の腐食溶解速度への影響を 9 K 培地にバクテリアを接種し 3 日培養したものとし、このものを用いて調べた。

### 2. 3 STM による電析銅の溶解測定

STM 試験条件は基本的には測定精度を計測した時と同じである。分極曲線は銅の電解析出により表面状態が変わるので走査速度  $40 \text{ mV/min}$  でアノード電位から  $-200 \text{ mV}$  までカソード方向に走査し、ふたたびアノード方向に走査する方法を用いた。また純金との比較のため純銅の分極曲線もカソード電位からアノード方向に  $-120 \text{ mV/min}$  の速度で走査した。銅の局部電析はトンネル電流  $15 \text{ nA}$ 、探針電位  $55 \text{ mV}$ 、試料電位を  $25 \text{ mV}$  に設定した後、電析を起こせる場所に探針が到達した後、試料電位を  $0 \text{ V}$  にし、一筆書きの方法で走査速度  $0.2 \text{ nm/s}$  で電析文字を描いた。その後探針電位の  $65 \text{ mV}$ 、試料の電位を  $50 \text{ mV}$  に設定し、電析した銅の溶解挙動を連続観察した。このときの走査範囲は  $4 \times 4 \mu\text{m}$  である。

## 3 結果と考察

### 3. 1 測定精度

図 3 に時間に伴う水晶振動子の周波数の変化を示す。図中において縦軸は各周波数から最も低い周波数を引いたものを示している。時折ノイズのように数 Hz の突然の変化が見られるが、それを除くと 10 万秒で 3 Hz 程度の変化しか見られなかった。図 4 に真空密閉した水晶振動子の周波数変化を示す。10 万秒における周波数変化は純水に用いた水晶振動子に比べて 1 桁大きかったが、純水中で見られた

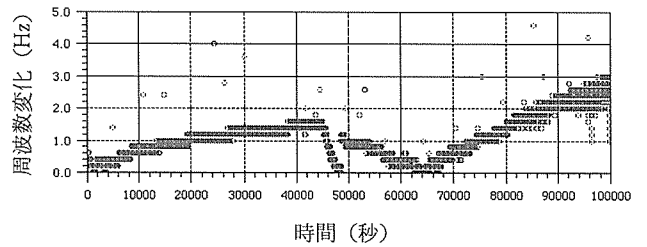


図 3 純水中における水晶振動子の周波数の変化

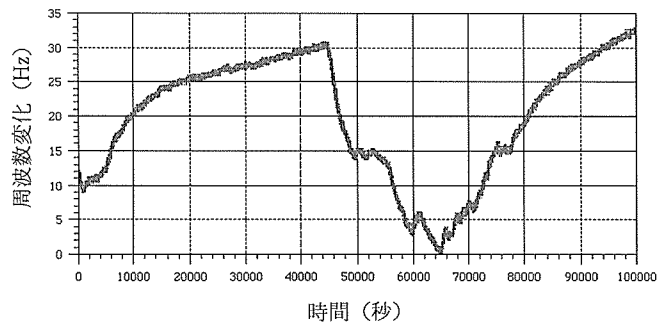


図 4 真空密閉した水晶振動子の周波数変化

突然の周波数変化は全く見られなかった。また周波数の変化形態は非常に類似しており、緩やかな周波数変化が温度変化などの外的環境によるものと推測される。

一般に電極部に被覆された物質の厚みが水晶振動子の厚みに比べて十分小さい場合、水晶振動子の共振周波数の変化量  $\Delta F$  と電極部の単位面積当りの重量変化  $\Delta m$  との間には次の関係式が成立する<sup>3)</sup>。

$$\Delta F = -(\Delta m / \rho_0 t) F \quad (1)$$

ここで  $\rho_0$  は水晶の密度、 $t$  は水晶振動子の厚さ、 $A$  は電極部の面積、 $F$  は水晶振動子の基本共振周波数である。共振周波数が  $10 \text{ MHz}$  の水晶振動子の場合、 $1 \text{ Hz}$  の周波数変化は約  $4.2 \text{ ng/cm}^2$  の重量変化 (鉄に換算すると約  $0.05 \text{ \AA}$  の厚み相当の重量変化) に相当する。1 時間に  $1 \text{ Hz}$  程度のドリフトを考えると、鉄については  $0.46 \mu\text{m/y}$  の微小溶解が 10% の誤差の許容範囲で 1 時間の試験でもとまることになる。

図 5 に金表面の STM 像の変化を示す。図中において高さに応じて白から黒までの色を 256 階調に分け 1 階調が  $0.65 \text{ nm}$  の高さの変化に相当するよう表示してある。全体的な色の濃度の変化が見られるが、この試験条件では金自体は変化しないので、色の濃度変化は  $z$  方向のドリフトによるものである。各 STM 像の画像差分により平均的な STM 画像の垂直方向のドリフトの経時変化を求め図 6 に示す。900 秒間に最大  $6.5 \text{ nm}$  のドリフトが観察された。このことは QCM に比べて全体的に腐食している面の損傷評価には適していないことを示している。しかし QCM が表



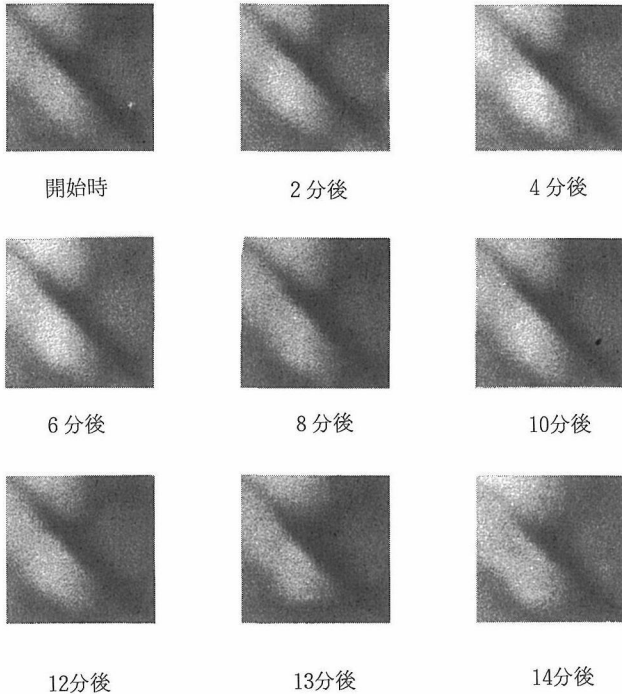


図5 金表面のSTM像の変化

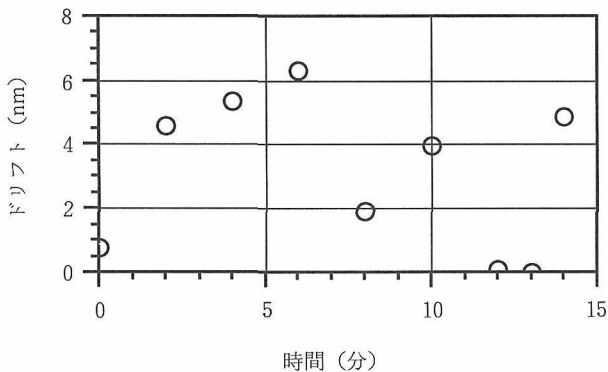


図6 STM画像の垂直方向のドリフトの経時変化

面の平均的な反応量の評価しかできないのに対して、STMは粒界腐食など反応している面とほとんど反応していない面が混在する局部反応に関しては、STM像の画像差分を短時間で非常に精度よく評価することが可能である。

### 3.2 QCMによるバクテリア反応測定

図7に銅の腐食溶解に対する鉄酸化細菌の影響を示す。式(1)からわかるように図中の共振周波数の変化は銅の腐食溶解量に対応しており、鉄酸化細菌がいる溶液では約6倍も腐食溶解速度が大きい。この理由として鉄酸化細菌によって生成された $Fe^{3+}$ の働きにより $Fe^{3+} + 1/2Cu \rightarrow Fe^{2+} + 1/2Cu^{2+}$ の反応が起こり、腐食溶解が加速されたと考えられる。このようにQCMを用いてバクテリア反応速度を

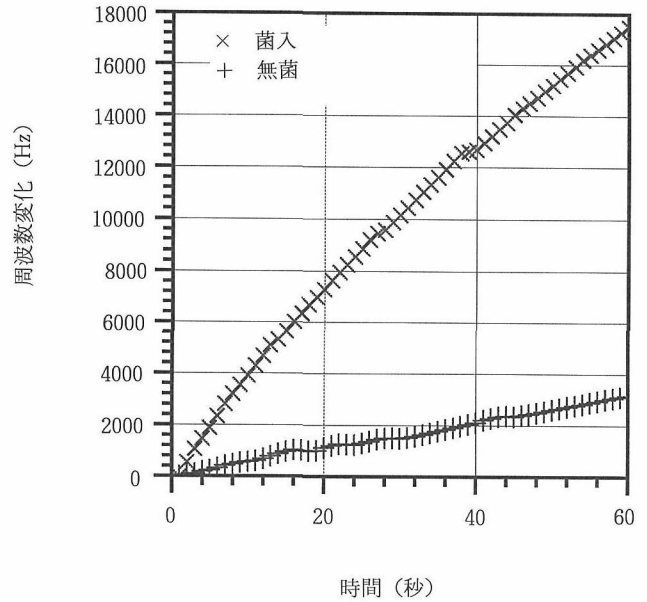


図7 銅の腐食溶解に対する鉄酸化細菌の影響

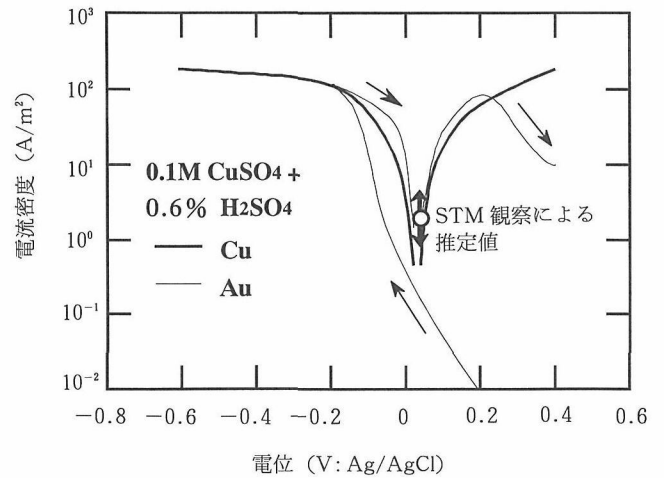


図8 0.1M  $CuSO_4 + 0.6\% H_2SO_4$  水溶液中における純金および純銅の分極特性

その場計測することが可能である。

### 3.3 STMによる電析銅の溶解測定

図8に0.1M  $CuSO_4 + H_2SO_4$  水溶液中における純金および純銅の分極特性を示す。純銅は約40mVの自然電位を示し、カソード電位域で銅の電解析出が見られた。純金は初期自然電位は-390mVで、カソード方向に走査した場合-50mV近傍から銅の析出による表面の変色が始まり、-150mVより卑な電位ではほぼ全面が銅で覆われ、また分極特性も銅と等しくなった。-200mVからアノード方向へ分極すると200mVまでは純銅と一致したが、その後銅のアノード溶解により表面に金が露出しはじめ、時間と共に純金の分極特性へと近づいた。

図9(a)~(i)に金電極上に電析させた銅の溶解過程のその場連続 STM 観察像を示す。図中において(a)~(g)は2分おきに、(g)~(i)は1分おきに像をとっている。アノード溶解によって銅が消滅していくのがわかる。図10の(a), (b)に画像差分により図9(a)と図9(e)における電析部分のみを抽出した結果を示す。図10の(a)からわかるように電析初期には電析部分は4つの粒子より成り、一番上側の粒子が一番大きく、また一番下側の粒子が一番小さい。しかし10分後には図10の(b)でわかるように4つの電析粒子の大きさはほぼ等しくなっている。銅の電析粒子の溶解挙動を画像差分の手法を用いて求めた結果を図11に示す。ここで画像差分においては図12に示すように垂直方向のドリフトを STM の測定精度を求めた方法で補正し、またX-Y方向のドリフトに対しては電析部分のみを抽出し画像差分することで対処した。図11の結果からわかるように、電析粒子が大きい場合、溶解速度は大きいが電析粒子が小さくなるにしたがって溶解速度は小さくなり、ほぼ電析粒子の大きさがそろった後、またすこし速度を増して溶解している。電析部分の平均的な溶解速度を電流密度に変換して図8の分極曲線上に矢印で示すが、銅の分極曲線から予想される溶解速度の範囲にあることがわかる。水溶液環境中の材料損傷が小さな介在物の溶解挙動に支配されることが多く、その挙動を知ることが非常に重要であるにも関わらず、微小な粒子の溶解挙動の報告はいままで皆無であり、今後研究を続けるつもりである。

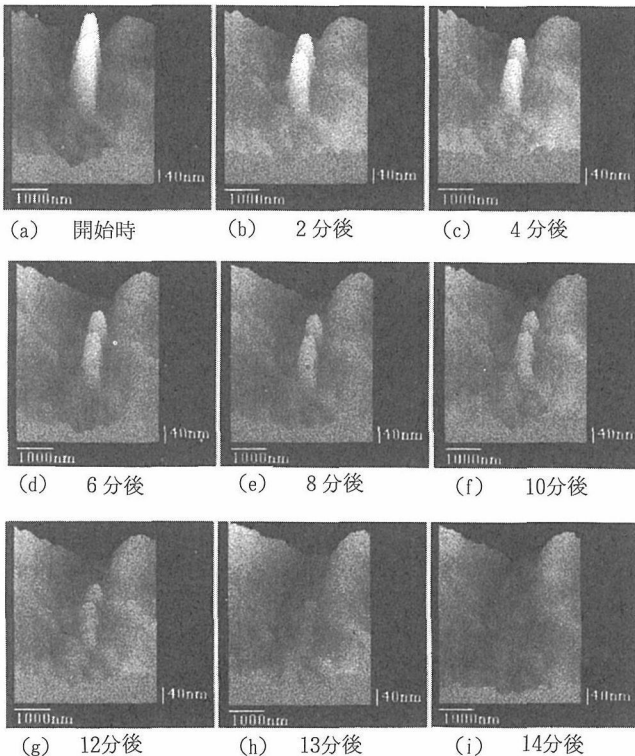


図9 金電極上に電析させた銅の溶解過程のその場連続 STM 観察像

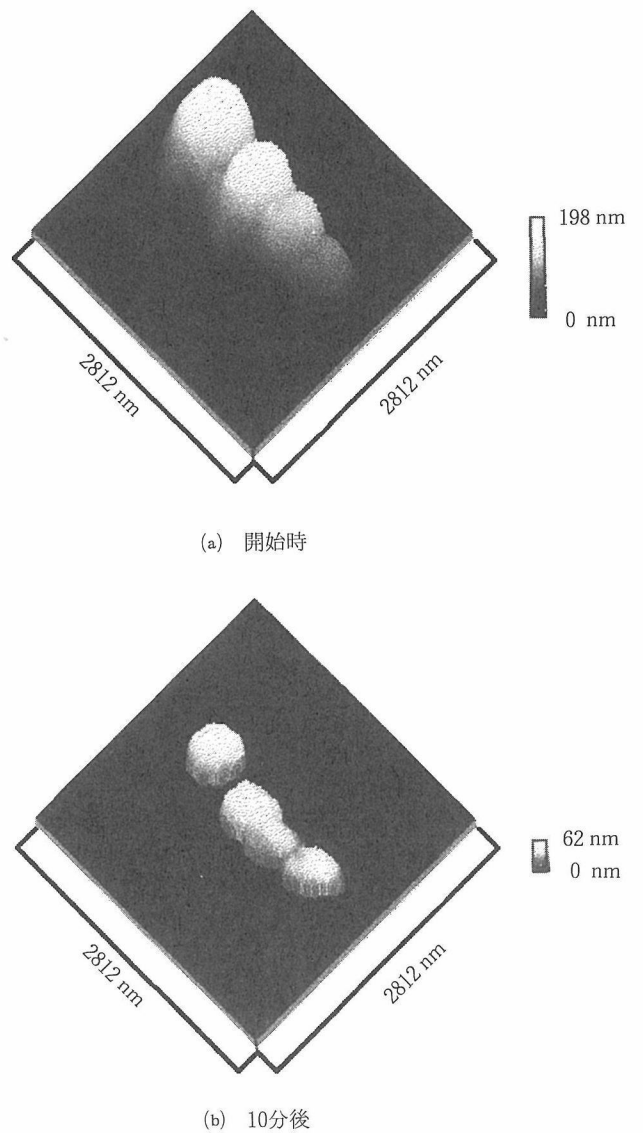


図10 画像差分により(a)図9(a)と(b)図9(e)における電析部分のみを抽出した像

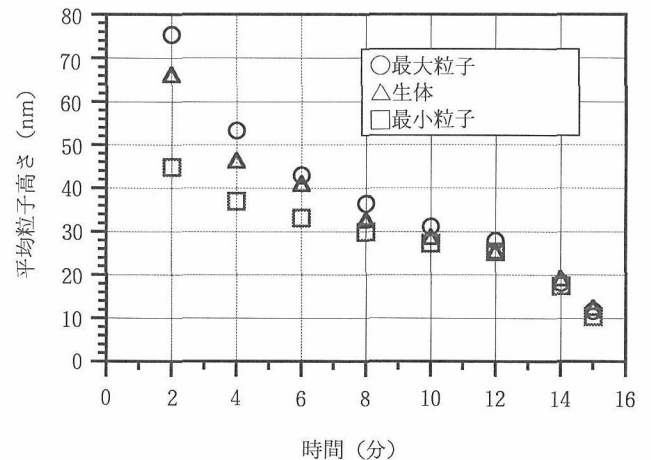


図11 銅の電析粒子の溶解挙動

#### 4 結 言

超微小腐食過程の可能性を確かめるため STM, QCM の精度について調べた。その結果, QCM は平均的な反応を非常に精度良く測定でき, バクテリア反応のその場測定に適用できることがわかった。一方, STM は現装置ではドリフトが大きく全面腐食を精度よく評価するには適さないが局部腐食など腐食した面としない面が混在しているような場合には画像差分の手法を用いて非常に精度良く反応量を測定でき, 微小な粒子の溶解挙動を定量的に評価することができることが判明した。

#### 参 考 文 献

- 1) Itaya K. and Tomita. E.: Surface Science, 2, (1988) L507
- 2) Simmons J., J. Appl. Phys., 34, (1963) 1793
- 3) Sauerbrey G., Z. Phys., 155, (1959) 206

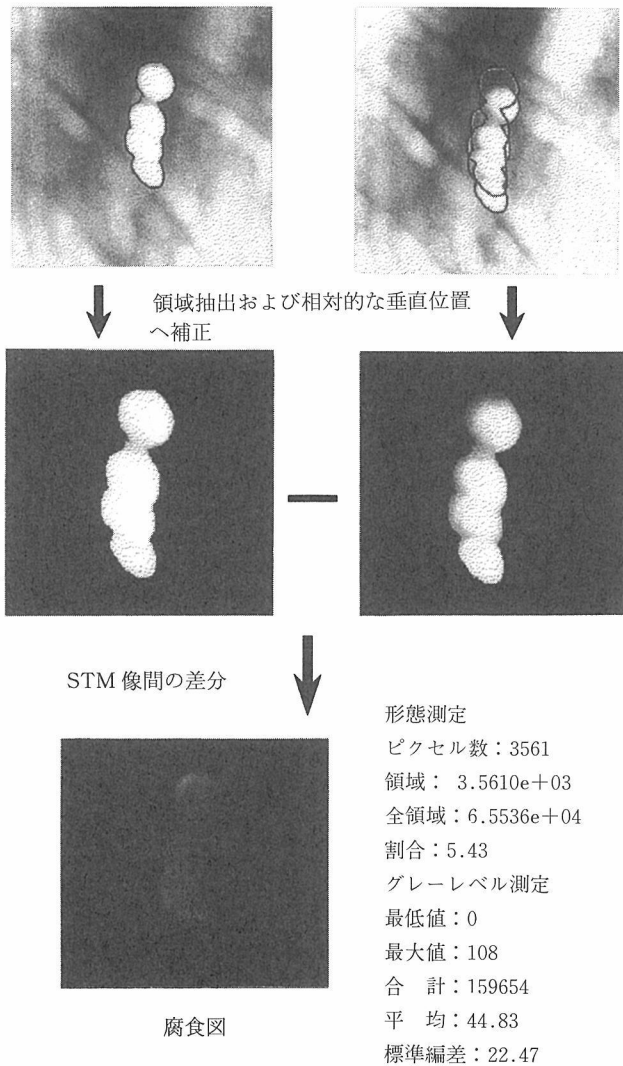


図12 ドリフトが存在する場合の画像差分の概念図

# 金属間化合物単結晶表面における結晶成長の研究

反応制御研究部  
平野敏幸, 今井基晴  
平成3年度

## 要 約

FZ法で成長させた単結晶  $\text{CoSi}_2$  を使って、 $\text{CoSi}_2(111)$  基板を作った。化学的エッチングとアニーリングを行って基板上に清浄表面を作り、その上にマグネトロンスパッタリング法を使って基板温度  $400^\circ\text{C}$  で Si を成長させた。この試料を使って、メサ型ダイオードを作り、電流-電圧特性を測定した。このようにして作られた Si/ $\text{CoSi}_2$  界面のショットキー障壁の高さ (SBH) は  $0.65\text{eV}$  であり、従来のデータと同じ値を示す。

また SBH の温度依存性を測定するために、電氣的測定のできる真空加熱炉を作製した。

## 1 緒 言

電子デバイスの集積化に伴い、デバイス中の金属-半導体界面の性質を理解し、制御することが重要となってきた。従来、金属-半導体界面の研究はシリコン、ガリウム砒素の様な限られた半導体基板上に金属を成長させた界面 (半導体/金属) について行われてきた。これに対し、金属化合物基板上に半導体を成長させて作られた界面 (金属/半導体) についての研究はほとんど行われていない。このようにして作製された界面は、従来の半導体基板上の界面とは違ったものが形成されることが期待される。そこで我々は、金属化合物コバルトダイシリサイド ( $\text{CoSi}_2$ ) 基板上にシリコン (Si) を成長させ、その界面の性質をショットキー障壁の高さから調べた。更に SBH の温度依存性が測定できるように、電氣的な測定のできる真空加熱炉を作製した。

## 2 $\text{CoSi}_2/\text{Si}$ のショットキー障壁

### 2.1 $\text{CoSi}_2$ 基板の作製

我々は次のような理由で  $\text{CoSi}_2$  を基板材料として選んだ。

(1) シリコン/金属ダイシリサイド ( $\text{Si}/\text{MSi}_2$ ) は清浄な界面を形成するので、 $\text{Si}/\text{MSi}_2$  の SBH は、 $\text{MSi}_2$  の種類のみでなく、界面の構造にも敏感である<sup>1)</sup>、

(2) 金属ダイシリサイドは超 LSI の配線、電極材料として用いられている、

(3)  $\text{CoSi}_2$  は Si との整合性が良く、Si 上にエピタキシャル成長することが報告されている<sup>2)</sup>。

単結晶  $\text{CoSi}_2$  は、アルゴン雰囲気中で、赤外線加熱によるフローティングゾーン法で作製した<sup>3)</sup>。この単結晶の  $[111]$  方向をラウエ法で決定し、放電加工機を使って切り出した。 $\text{CoSi}_2$  の  $[111]$  方向のラウエ写真を図 1 に示す。

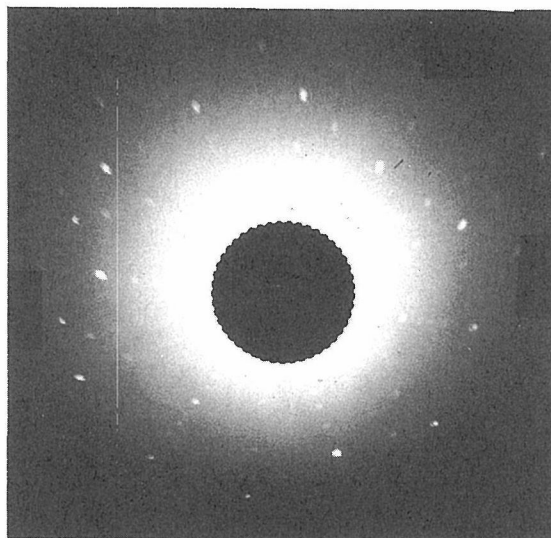


図 1  $\text{CoSi}_2(111)$  のラウエ写真

この後、切り出された基板に精密研磨板で鏡面研磨が施された。

### 2.2 $\text{CoSi}_2$ の清浄表面の作製

鏡面研磨を行っただけでは、 $\text{CoSi}_2$  基板は酸化膜に覆われているので、清浄表面に Si を成長させるためには酸化膜を取り除かなくてはならない。そこで我々はこの酸化膜を取り除くために、真空チャンバーに入れる前に表 1 に示すような化学的エッチングを行い、その後真空チャンバー内でアニーリングを行った。化学的エッチングでは、有機溶媒で脱脂を行った後、 $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  で酸化膜を作製し、 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$  で酸化膜を除去を行った。このように処理された基板は、すばやく真空チャンバーの中に入れられる。図 2 に化学的処理を行った  $\text{CoSi}_2$  基板のオージェスペクト

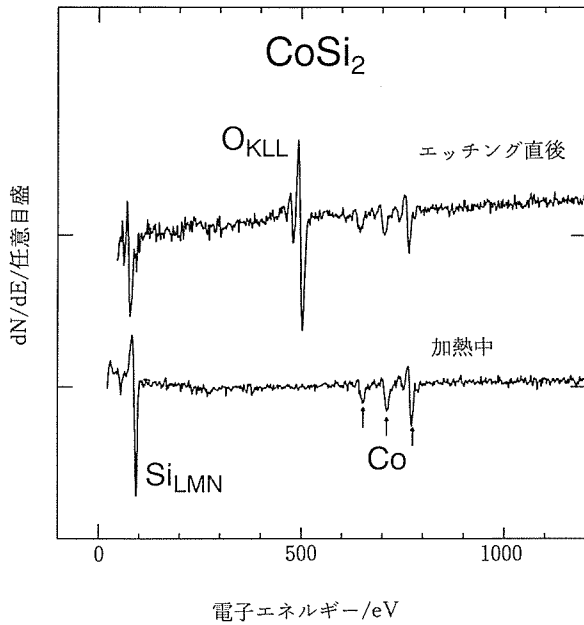


図2 CoSi<sub>2</sub>(111)のオージェスペクトル。上は化学的エッチングをして真空チャンバーにいれたときのスペクトル。下は真空チャンバー内でアニールしたときのスペクトル。

ルを示す。化学処理後、一度大気中に出された後にまた酸化膜を作っていることがわかる。基板を加熱しながらオージェスペクトルを測定していくと、800℃位では酸素の信号が消える。したがって、約800℃では酸化膜が除去されることがわかった。

### 2.3 CoSi<sub>2</sub>上のSiの成長

Siの成長はマグネトロンスパッタリング法で行った。ターゲットとしてn型、20ΩcmのSiを用いた。基板は§3で述べた化学的処理の後、真空チャンバーに入れられた。基板は超高真空条件の処理室で約800℃で約1時間アニールされたのち、成長室に移された。成長室のベース圧力は $4 \times 10^{-4}$ Pa以下である。基板温度400℃で約0.1μmのSiをアルゴンスパッタリングで成長させた。

### 2.4 メサ型ダイオードの製作

電流-電圧特性を測定するために、この試料を使ってメサ型ダイオードを作製した。§3で作製したCoSi<sub>2</sub>/Siの上にアルミニウム (Al) を蒸着をし、約100℃でアニールを行った。このCoSi<sub>2</sub>/Si/Alを酸でエッチングを行い図3に示すようなメサを作った。

### 2.5 電流-電圧特性の測定

定電圧源およびピコアンメーターを用いて、電流-電圧特性を測定した。図3に測定系の模式図を示す。図4に作製したメサ型ダイオードの電流-電圧特性を示す。純バイアスに対しては電流が流れ、逆バイアスに対しては流れないダイオードの特徴が現れている。図5に順バイアス方向の電流電圧特性を対数目盛で示す。0.5V以上のデータを

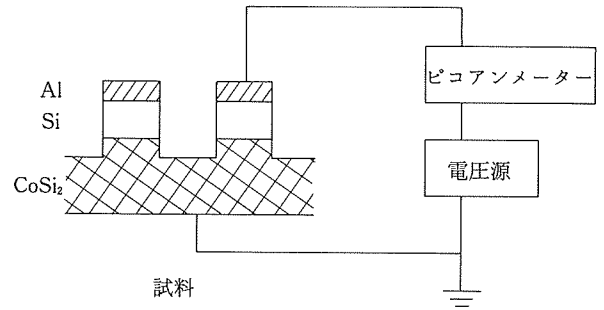


図3 ショットキー障壁高さ測定装置の模式図。

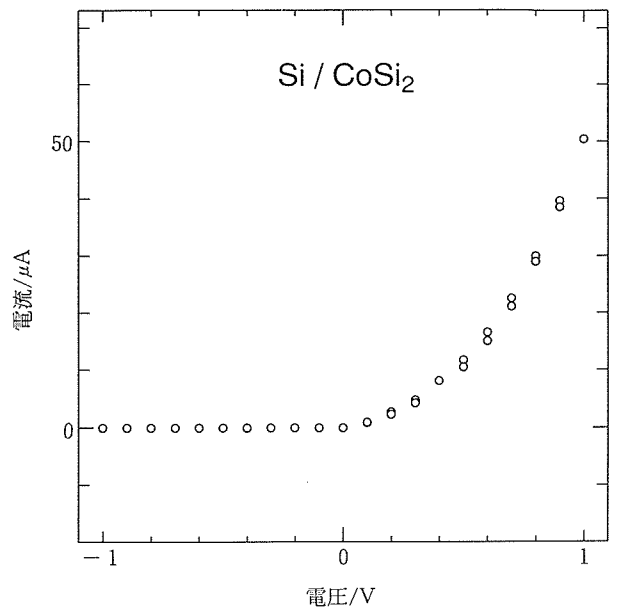


図4 CoSi<sub>2</sub>(111)/Siの電流-電圧特性。

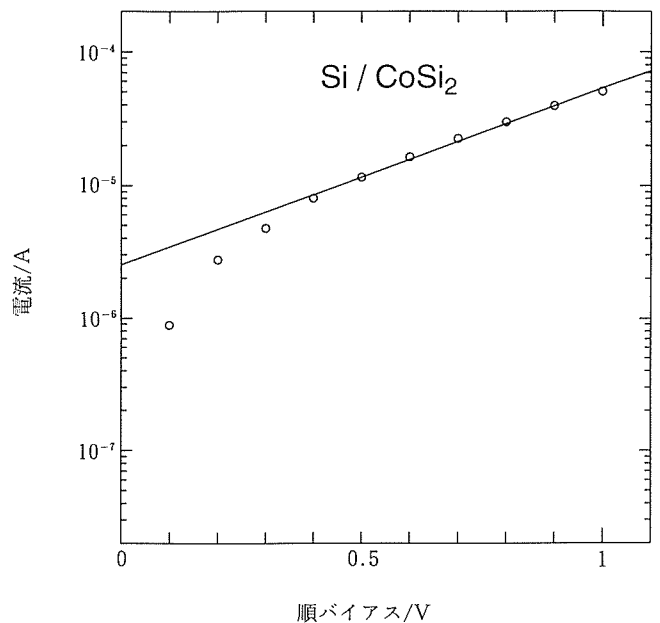


図5 CoSi<sub>2</sub>(111)/Siの電流-電圧特性 (対数目盛り)。

0 Vまで外挿して、熱平衡状態で半導体から金属に流れる電子電流を求めた。この値をダイオードの面積で割って、電流面密度 JS を求め、下の式を使って SBH を求めた<sup>4)</sup>。

$$JS = A^{**}T^2 \exp(-\phi B/kT)$$

ただし、 $A^{**} = 120 \text{ Acm}^{-2}\text{K}^{-2}$  : リチャードソン定数,  
 $\phi B$  : ショットキー障壁高さ (SBH)。

求められた SBH は 0.65 eV であった。

## 2.6 検 討

n-Si(111) 上にエピタキシャル成長させた  $\text{CoSi}_2$  の SBH は、界面内に転位が多いときは 0.65~0.7 eV<sup>5)6)</sup>, 少ないときは 0.5~0.7 eV<sup>7)</sup> であることが報告されており、今回得られた 0.65 eV という値とほぼ同じ値であることがわかる。また、成長速度が 50 nm/min と速いことを考えると、今回作製した試料の界面には沢山の欠陥および転位があることが予想され、このことは転位密度が多いときの SBH により近いことと矛盾しない。界面の性質を更に詳しく調べるためには、界面の転位密度を減少させることが必要である。

## 3 真空加熱炉の製作

SBH の温度依存性を測定する装置を作製するためには、次の三つのことが要求される。

- (1) 界面状態は表面の汚染に敏感であるため、真空中で加熱ができ、しかも加熱時にヒーターが不純物などを放出しないこと、
- (2) 試料全体を加熱すると、試料室内壁より付着物が放出される恐れがあるので、試料部分のみの局所的な加熱が可能であること、
- (3) 微小電流 (約  $10^{-10}$  A) を測定するために、試料室に絶縁性に優れた電流導入端子の取付けが可能であること。

これらの条件を考慮し、石英ロッドを用いた赤外線導入型加熱装置、高絶縁の電流導入端子を持つステンレス製の試料室およびピコアンメーターの組合せを選んだ。図 6 に装置の模式図を示す。加熱はハロゲンランプを光源とする赤外線を用い、透明石英ロッドを通して試料に照射することによって行われる。また石英ロッドと試料の間に取付けられたシャッターにより、照射赤外線の直径を 5, 10, 15, 20 mm と変えることができる。現在、この装置で最高 1000℃ まで加熱できること、最高到達真空度が  $1.5 \times 10^{-4}$  Pa であることを確かめた。また、 $10^{-4}$  Pa 代の真空雰囲気中で 800℃ まで加熱できることを確かめた。

## 4 結 言

FZ 法で成長させた単結晶  $\text{CoSi}_2$  を使って、 $\text{CoSi}_2$  [111] 基板を作り、その上にマグネトロンスパッタリング法を使って基板温度 400℃ で Si を成長させた。このとき、清浄表面が化学的エッチングとアニーリングによって作られることがわかった。作られた Si/ $\text{CoSi}_2$  界面のショットキー障

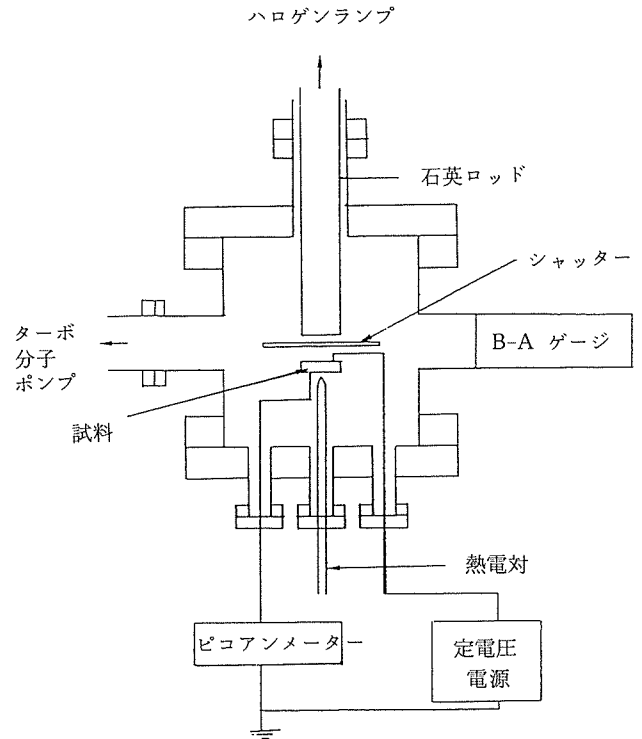


図 6 真空加熱炉の模式図

壁の高さ (SBH) を電流-電圧特性から求め、その値は 0.65 eV であり、従来のデータと同じ値を示すことがわかった。今回作製された試料には界面に多くの転位及び欠陥が含まれていることが予想され、それらが SBH に影響を及ぼしていると考えられる。転位及び欠陥を減少させるためには、分子線エピタキシー法による試料作製が効果的と考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 大泊巖, 原史朗, 知京豊裕: 応用物理, 56(1987), 311, 及びその中の参考文献.
- 2) Yalisove, S.M., Tung, R.T. and Loretto, D.: J. Vac. Sci. Technol., A7(1989), 1472.
- 3) Hirano, T. and Kaise, M.: J. Appl. Phys., 68(1990), 627.
- 4) Sze, S.M.: in "Physics of Semiconductor Devices" 2nd ed., Wiley-Interscience Pub., 1981.
- 5) Tung, R.T.: J. Vac. Sci. Technol., B2(1985), 465.
- 6) Rosencher, E., Delage, S. and D'Avitaya, F.A.: J. Vac. Sci. Technol., B3(1985), 762.
- 7) Tung, R.T.: J. Vac. Sci. Technol., A7(1989), 598.

## 研 究 発 表

(口 頭)

Si/ $\text{CoSi}_2$  (111) のショットキー障壁, 今井基晴, 平野敏幸, 日本物理学会, 4. 9.

# 光励起エキソ電子法による表面酸化損傷の基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

損傷機構研究部

池田雄二, 升田博之, 鷲頭直樹, 西島 敏,

山口弘二, 新谷紀雄

環境性能研究部

松岡三郎, 八木晃一

平成3年度

## 要 約

低エネルギー電子センサは、物質に光を照射したときに表面から放射される電子を、真空中のみならず大気中においても検出できる。本研究では、この低エネルギー電子センサを用いて、酸化の進行にともなう金属材料表面からの電子放射の変化を大気中で追跡した。この結果、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ からの電子放射量が特に多いことが分かった。また鉄クロム合金においては、酸化の進行とともに電子放射が特徴的に変化するが、これは表面における $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の消長によるものと結論した。

## 1 緒 言

物質に光を照射した場合、光電子放射の量は物質の光電の仕事関数ならびに量子効率の違いによって変化する<sup>1)2)</sup>。したがって、光電子放射量の測定は、物質の表面組成の変化を捉えることに利用できると考えられる<sup>3)4)</sup>。また、仕事関数未満のエネルギーの光を照射したときでも、酸素分子や水分子などの表面への吸着によって電子が放射されることがある。この現象は、エキソ電子放射と呼び、一般の光電子放射とは区別される。

低エネルギー電子センサは、エネルギーの低い電子を酸素分子が取り込み、酸素分子陰イオンとなって大気中を移動できる性質を利用している。すなわち、センサを正に帯電させることによって陰イオンを吸引する。陰イオンはセンサ近傍で酸素分子と電子とに解離し、電子のみがセンサに捕捉される。捕捉された電子は電流となり、これをピコアンペアメーターで測定する。したがって、全体としては電子の量を定量していることになる。

本研究では、このような電子センサを用いて、高温で酸化した金属材料の、組成ならびに酸化の進行度による表面状態の変化を調べた。特に、酸化の進行によって、鉄クロム合金最表面の組成が鉄酸化物からクロム酸化物へと移り変わる様子を調べた。

の概略を示す。板状試料の片面に、5 Wの低圧水銀灯を用いて、主波長253.7 nmの紫外線を照射し、試料表面から放射された電子の量を測定する。センサの電位は試料を基準に+1 kVである。加熱には赤外線ランプを用いている。これは真空チャンバー外に設置し、石英製の窓を通して試料の紫外線照射面の反対面に、赤外線を照射するものである。また、引張りはチャンバー外面に固定したパルスモーターとベベルギヤとの組合せで行う。

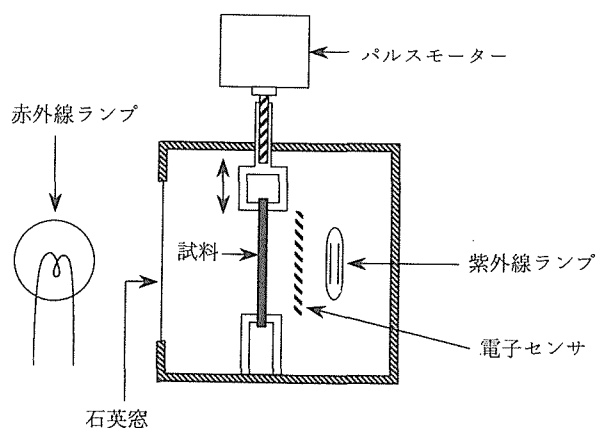


図1 高温引張りエキソ電子測定装置

## 2 実 験

### 2.1 装 置

図1に本研究でつくった高温引張りエキソ電子測定装置

2. 2 試料作成

純鉄, 純ニッケル, 純クロムおよび鉄-クロム合金の厚さ1 mmの板状試料をエメリー紙で#600まで研磨した後, ダイヤモンドペーストで鏡面仕上げした。これをエタノールならびに加温したアセトンで洗浄した。

2. 3 常温での測定

試料は高温で酸化した後, すべての試料について表面のガス吸着状態などを一定にするため, 室温大気中にて48 h 放置し, その後光電子放射を測定した。またこれに先立って, 鉄ならびにクロムを高温で酸化したときに生成する酸化物であるFeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の光電子放射も測定した。また, これらは市販品を利用し, FeO ならびに Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は固体, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> は直径3 mmの粒状, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は粉末である。

また鉄クロム合金ではオージェ電子分光法により, 酸化物表面の濃度比  $[Fe]/([Fe] + [Cr])$  を測定した。

2. 4 高温での測定

大気圧以下の圧力の空気中において, 試料を高温で酸化しながら光電子放射を測定した。

3 結 果

3. 1 常温での結果

図2から5に, 純鉄, 純ニッケル, 純クロムおよび鉄クロム合金を種々の時間酸化した試料における, 常温での光電子放射を示す。これより, クロムは酸化の進行による光電子放射に変化はないが, 鉄, ニッケルおよび鉄クロム合金ではそれぞれが特徴的な変化を示していることが分かる。また, 市販の各酸化物の光電子放射値を表1に示す。ここでは, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のみ大きな値を示すことが見て取れる。

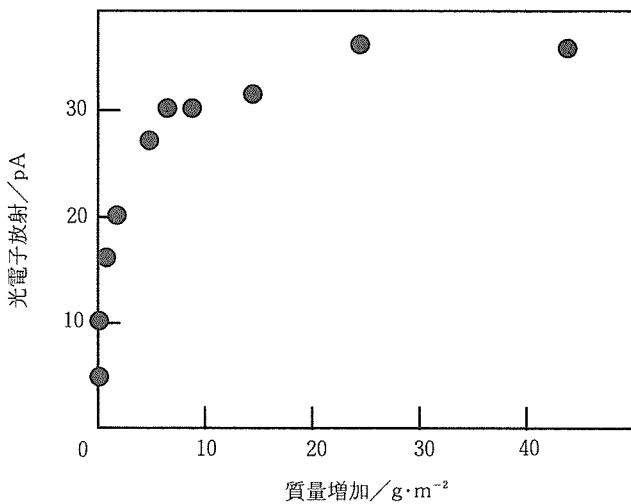


図2 純鉄における光電子放射の変遷

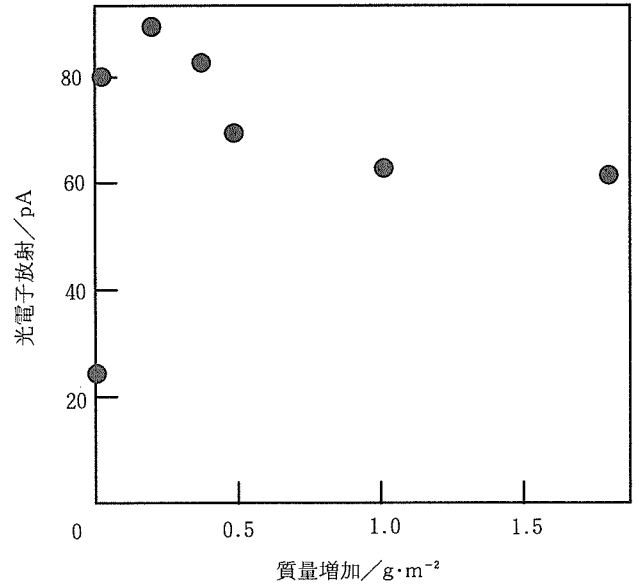


図3 ニッケルにおける光電子放射の変遷

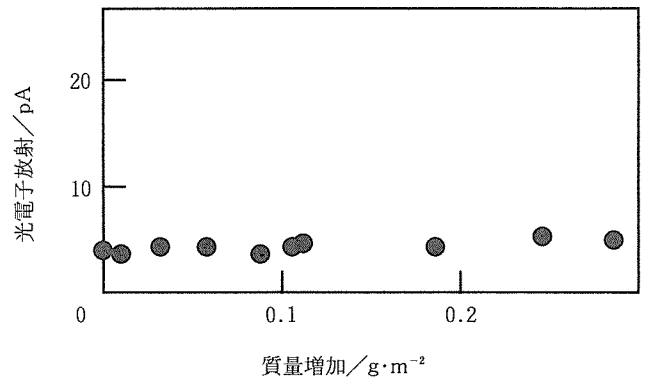


図4 純クロムにおける光電子放射の変遷

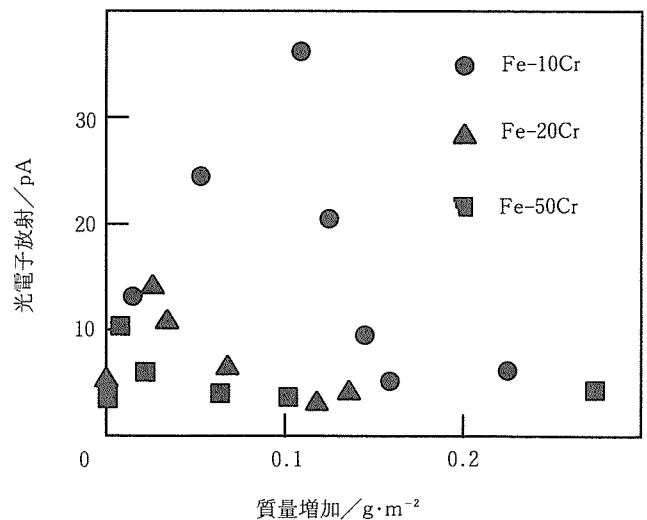


図5 鉄-クロム合金における光電子放射の変遷



表1 光電子放射 (pA)

Fe	2
Cr	4
FeO	4
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4

### 3. 2 高温での結果

大気圧のもとでは十分昇温しないので、1 Pa 程度の低真空中においてステンレス鋼を1200Kで酸化しながら光電子量の変化を追跡した。その結果光電子量はいったん増加した後減少する傾向は認められた。しかしその再現性や引張応力下での測定などにまだ問題がある。

## 4 考 察

### 4. 1 純鉄における光電子放射の増大

図2より、純鉄は酸化が進むにつれ、光電子放射の量が増大し、やがて一定値になることがわかる。そしてこの最終の値は表1のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の値と一致する。この事実は、他の鉄系酸化物に比較して光電子放射が異常に大きいFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の最表面における発達を反映していると考えられる。すなわち、表面におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚さの増加により光電子放射が増大し、電子の脱出深さ以上の厚さに達すると一定になると予測される。図2によると、光電子放射値が飽和するときの酸化増量は約10 g · m<sup>-2</sup>である。新居ら<sup>5)</sup>によると、純鉄を高温で酸化したときの酸化膜の形態は、内側からFeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の順に層をなし、それぞれの厚さの比は95 : 5 : 1である。本実験でも膜厚がこの比になっているとすると、最表面の酸化物であるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の密度は5240 kg · m<sup>-3</sup>であるので<sup>6)</sup>、光電子放射値が飽和するときのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の厚さは約75nmとなる。以上より、本装置では表面から深さ約75nmまでの領域におけるFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を検出していることになる。

### 4. 2 鉄クロム合金における光電子放射

鉄クロム合金を高温で酸化したときには、光電子放射量がいったん増大した後減少している(図5)。またC<sub>Fe</sub>も初期に急増した後減少している(図6)。これらの結果から酸化初期には表面にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成されるものと考えられる。Fe-50Crのような高クロム合金であっても酸化のごく初期にはC<sub>Fe</sub>が非常に大きいので、表面は主として鉄の酸化物であることが分かる。そしてそれに対応して光電子放射量がやや増加しているのは、やはりFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によるものであろう。したがって、一般に鉄クロム合金の初期酸化においては、表面にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生じ、その量は合金中のクロム濃度の増加とともに、また酸化時間とともに減少するが、クロム濃度が50%の合金であっても酸化のごく初期にはなお

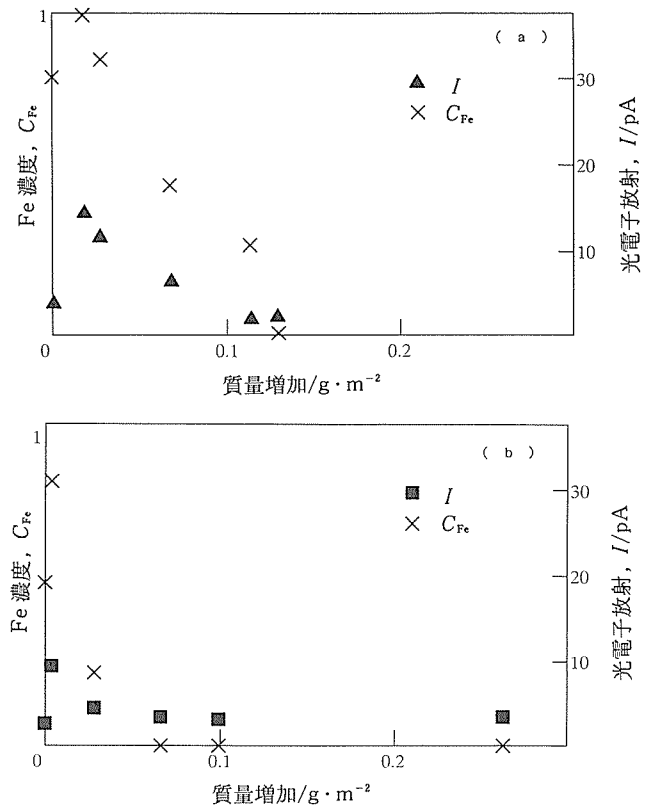


図6 鉄クロム合金を酸化したときの表面Fe濃度と光電子放射量の対応  $C_{Fe} = [Fe] / ([Fe] + [Cr])$   
(a) Fe-20Cr (b) Fe-50Cr

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生ずると結論できる。

### 4. 3 純ニッケルにおける光電子放射

純ニッケルにおいても、鉄クロム合金と同様に光電子放射の増加と減少がみられるが、この原因は現在のところ明らかにできてはいない。ニッケルを高温酸化したとき現れる酸化物はNiOのみであるが、これには非化学量論的な化合物が含まれる。ニッケルと酸素の比率の微妙な違いが量子効率の大きな変化を引き起こすことが考えられる。

## 5 結 言

低エネルギー電子センサを用いて、酸化の進行度を測定することができる。特に、鉄クロム合金においては、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を指標にして酸化の進行度を測定できることが判明した。

## 参 考 文 献

- 1) 宇田応之：応用機械工学，26(1985)，169.
- 2) 武藤俊之助：物性物理学講座10 界面現象・格子欠陥，共立出版(1963).
- 3) 水野薫：防食技術，38(1989)，107.
- 4) 升田博之，松岡三郎，長島伸夫：防食技術，39(1990)，343.

- 5) 腐食防食協会編：金属材料の高温酸化と高温腐食，丸善  
(1982).  
6) Г. В. Самсонов：最新酸化物便覧 第2改訂増補版，日ソ  
通信社 (1979).

(誌 上)

Fe-Cr合金の高温初期酸化過程における光電子放射の大気中  
での測定，鷺頭直樹，池田雄二，升田博之，日本金属学会誌，  
57(1993),914.

### 研 究 発 表

(口 頭)

光電子放射を利用した高温初期酸化の研究，鷺頭直樹，池田  
雄二，日本金属学会，3. 10.

# マイクロアクチュエータ用形状記憶薄膜に関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究  
第3研究グループ第2サブグループ  
石田 章\*<sup>1</sup>, 武井 厚\*<sup>1</sup>  
宮崎修一\*<sup>2</sup>  
平成3年度

## 要 約

Ti-Ni 形状記憶合金をマイクロアクチュエータとして利用するためにスパッタリング法による薄膜化について検討を行った。その結果、Ti-Ni 合金薄膜の機械的特性は薄膜作製時の Ar 圧によって大きく影響を受けることがわかった。Ar 圧の低い最適な条件で作製した薄膜について一定荷重を負荷して冷却・加熱を行い、その時のひずみ量を測定した結果、Ti-Ni 合金薄膜はほぼ完全な形状記憶特性を有していることを初めて定量的に示した。加えて、薄膜の応力-ひずみ曲線を測定することにより超弾性の現象も確認することができた。また、薄膜の形状記憶特性の改善に対して熱処理が有効であることを示した。

## 1 緒 言

近年、半導体や光通信、医療、バイオテクノロジーなどの微小領域を対象とする分野において、1 mm<sup>3</sup>の大きさにも満たない微小機械、いわゆるマイクロマシンの開発が期待されるようになってきている<sup>1)~9)</sup>。しかし、微小な流量を精密に制御するマイクロバルブや微小外科手術用マニピュレータなどのマイクロマシンを実現させるためには、高性能の超小型駆動源の開発が必要不可欠である。なかでも、形状記憶合金を利用したアクチュエータは、1) 大きな変位 (6-8%) と復元力 (500 MPa) を有する、2) 機構が単純であって動きに自由度がある、3) 出力/重量比が大きさに依存しない、4) 薄膜化により冷却時の応答速度が改善できる、5) 電気抵抗をモニターすることによりセンサー機能を付加できる、などの小型化に有利な特徴もっていることから、マイクロマシンへの応用が期待されている。そこで本研究では、形状記憶合金をマイクロアクチュエータとして利用するために、Ti-Ni 合金の薄膜化と作製した薄膜の形状記憶特性について検討を行った。

## 2 実験方法

薄膜の作製には6インチの高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットに Ti-50at%Ni 合金を用い、基板温度: 523 K, 基板-ターゲット間距離: 84 mm, Ar 圧: 0.67~13.3 Pa, 高周波電力: 200~600 W の条件で

スパッタ蒸着を行った。なお、成膜速度は20~60 nm/s であり、膜厚は3~8 μm であった。作製した薄膜は、ガラス基板から剥離させ、熱処理 (Ti-50.4at%Ni 合金薄膜は973 K × 30 min 炉冷, Ti-51.4at%Ni 合金薄膜は973 K × 30 min 溶体化と773 K × 1 h 時効) を行った後、機械的特性の評価試験に供した。

薄膜の機械的特性は、室温で簡単な曲げ試験を行うことによって評価した。

形状記憶特性は1 mm × 5 mm × 8 μm の薄膜試験片に一定荷重を負荷した状態で173 K ~ 373 K の温度変化 (10 K/min) を与え、その時のひずみ量を測定することによって評価した。

また、薄膜の機械的特性として変態温度を含む広範囲な温度域 (206~316 K) で応力-ひずみ曲線を測定した。

さらに最適条件 (基板温度: 523 K, 基板-ターゲット間距離: 84 mm, Ar 圧: 0.67 Pa, 高周波電力: 400 W, 成膜速度: 2.7 μm/h, 膜厚: 8.4 μm) で作製した Ti-51.4at%Ni 薄膜について973 K で溶体化処理を行った後、673 K あるいは773 K で1 h の時効処理を行い、薄膜作製後の熱処理が形状記憶特性に与える影響について検討を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 Ti-Ni 薄膜の作製条件

表1に成膜条件と薄膜の組成を示す。条件により若干異なるが、48.6~51.6 at%Ni の範囲の Ti-Ni 薄膜が得られた。スパッタ蒸着直後の薄膜は図1に示すようにアモルファス相である。示差熱分析を行った結果、図2に示すように750 K 付近でいずれの薄膜も結晶化することがわかつ

\*<sup>1</sup>現在: 組織制御研究所

\*<sup>2</sup>客員研究官 (筑波大学)

表1 スパッタリング条件と薄膜組成

No.	Ar 圧 (Pa)	RF 電力 (W)	基板温度 (K)	成膜速度 ( $\mu\text{m}/\text{h}$ )	成膜時間 (min)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	組成 (at%)	
							Ti	Ni
1	13.3	400	523	1.5	180	4.5	50.2	49.8
2	6.7	600	573	3.2	150	8.1	50.5	49.5
3	6.7	400	523	2.5	84	3.5	50.6	49.4
4	6.7	200	523	1.0	300	5	51.6	48.4
5	0.67	400	523	3.5	110	6.4	48.6	51.4

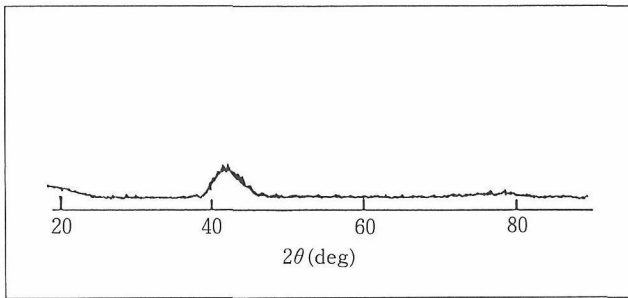


図1 蒸着直後の Ti-Ni 薄膜の X線回折パターン

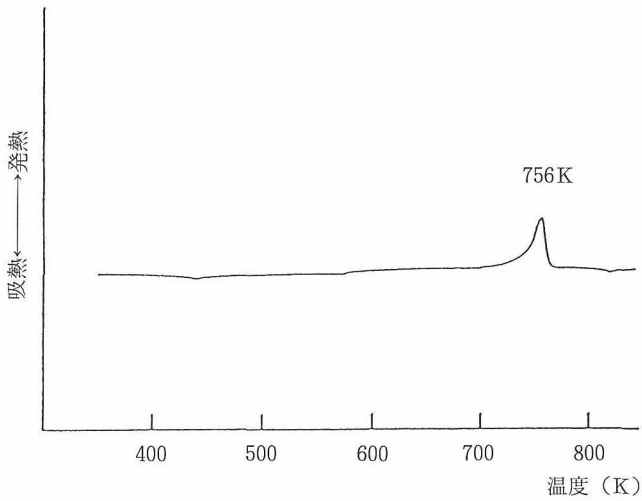


図2 Ti-50.4at%Ni 薄膜の示差熱分析と結晶化温度

た。

表2に973Kで30分間の熱処理を行った薄膜について室温で曲げ試験を行った結果を示す。作製した5種類の薄膜の内、折り曲げることができたのは、0.67PaのAr圧で作製した薄膜のみであり、他の条件で作製した薄膜は全て破断して曲げることができなかった。また、破断した4種類の薄膜の内、6.7Pa, 600Wで作製した薄膜は、他の条件で作製した薄膜に比べて若干割れにくい傾向が認められた。

図3に、種々の条件で作製した薄膜のスパッタ蒸着直後の断面を示す。Ar圧が高い条件で作製した薄膜は柱状の

表2 Ti-Ni 薄膜 (973Kで30分間の熱処理後) の曲げ試験

	0.67 Pa	6.7 Pa	13.3 Pa
600W	—	×	—
400W	○	×	×
200W	—	×	—

○：曲げることができた薄膜    ×：破断した薄膜

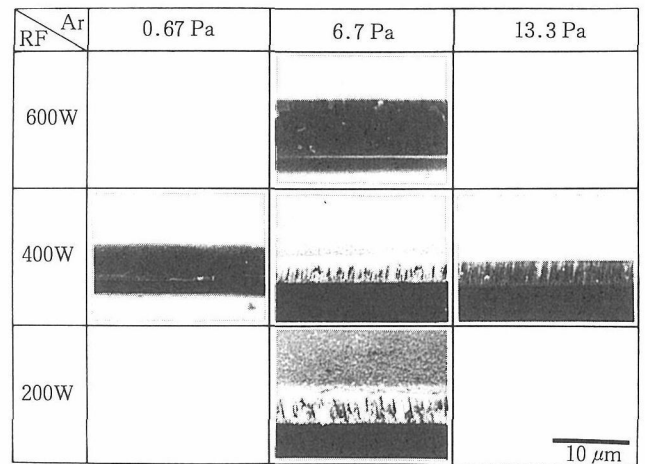


図3 種々のスパッタ条件で作製した Ti-Ni 薄膜の蒸着直後の膜構造

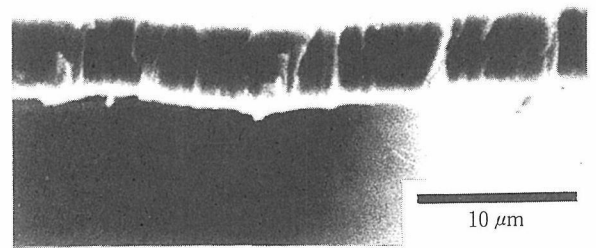


図4 13.3PaのArガス圧で作製したTi-Ni薄膜の熱処理(973Kで30分間)後の膜構造

膜構造を示すが、Ar圧が低い条件で作製した薄膜は特徴のない組織を示す。スパッタ蒸着直後の薄膜は既に述べたようにアモルファス相であることから、Ar圧の高い条件で作製した薄膜にみられる柱状の組織はこれらの薄膜が多孔質であることを示唆していると考えられる。図4には13.3PaのAr圧で作製した薄膜の熱処理(973K×30min炉冷)後の断面を示す。スパッタ蒸着後の断面と比較して若干緻密化しているようにも思われるが、それでもなお柱状の膜構造が認められる。このことから、スパッタ成膜時に多孔質な柱状の組織が形成されることが薄膜の機械的特性

を劣化させている原因であると考えられる。なお、図3にみられるように柱状の組織を示す薄膜のうちでも600Wの高周波電力で作製した薄膜は他の薄膜に比べてやや緻密になっているように見える。これは曲げ試験でこの薄膜が他の3つの薄膜に比べて比較的割れにくい傾向があることと対応していると考えられる。

### 3.2 Ti-Ni 薄膜の形状記憶特性

上述の最適条件で作製した Ti-50.4at%Ni 及び Ti-51.4at%Ni (ターゲット上にTi板を置いて作製)の薄膜について示差熱分析を行った結果を図5に示す。Ti-50.4at%Ni薄膜の場合、275Kと313Kにそれぞれマルテンサイト変態と逆マルテンサイト変態のピークがみられる。一方、Ti-51.4at%Ni薄膜の場合、マルテンサイト変態及び逆マルテンサイト変態の温度はそれぞれ230Kと288Kであり、Ti-50.4at%Ni薄膜に比べて低くなっている。また、これらのピークに加えて、289KにR相変態による顕著なピークが認められる。

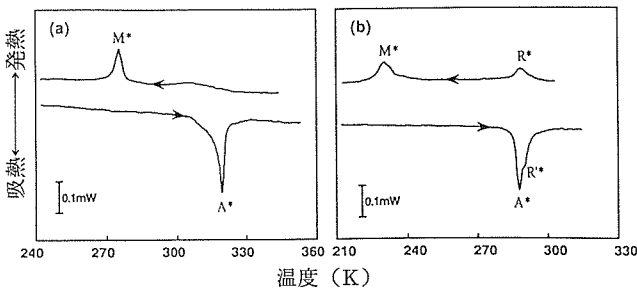


図5 熱処理後の Ti-Ni 薄膜の示差熱分析  
(a)973Kで30分間の熱処理後の Ti-50.4at%Ni 薄膜  
(b)973Kで1時間の溶体化処理後、773Kで1時間の時効処理を行なった Ti-51.4at%Ni 薄膜

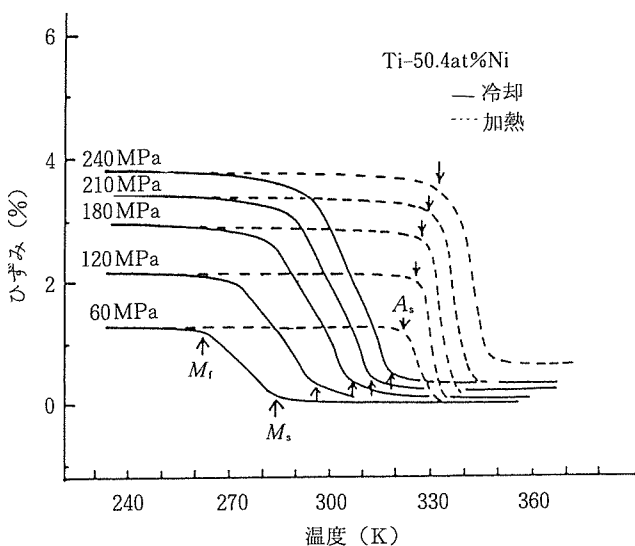


図6 Ti-50.4at%Ni 薄膜の形状記憶特性 (図中の数字は試験片に荷重した荷重)

次に、上記2種類の薄膜について形状記憶特性を調べた結果を示す。図6はTi-50.4at%Ni薄膜に一定荷重を荷重した状態で冷却、加熱を行い、その時のひずみ量を測定した結果である。冷却過程で発生した変態ひずみは、加熱過程で起きる逆変態によりほぼ完全に元に戻っていることがわかる。変態ひずみは303MPaの荷重の場合、3.5%であり、その時の残留ひずみは0.3%であった。また、変態温度は荷重とともに上昇する傾向がみられた。図7にはマルテンサイト変態温度及び逆マルテンサイト変態温度の応力依存性を示す。いずれの変態温度も Clausius-Clapeyron型の直線的な応力依存性を示すが、マルテンサイト変態温度の方が逆マルテンサイト変態温度よりも応力依存性が大きいために応力が増加すると図6に示したように温度ヒステリシスが小さくなる傾向が認められた。

一方、Ti-51.4at%Ni薄膜の場合、図8に示すようにマルテンサイト変態に伴うひずみに加えてR相変態に伴うひずみも観察され、変形は2段階で起きる。しかし、これらのひずみはいずれも逆マルテンサイト変態及び逆R相変態によって回復し、残留ひずみは313MPaで0.1%とTi-50.4at%Niに比べると小さいことがわかった。これはこの合金中に存在する微小な析出物により、残留ひずみの原因となる塑性変形が抑制されたためと考えられる。図9には各変態温度の応力依存性を示す。いずれの合金についても直線的な応力依存性が認められたが、マルテンサイト変態温度の応力依存性が大きいことから荷重が増加すると温度ヒステリシスが小さくなるとともにR相変態がはっきりしなくなる。

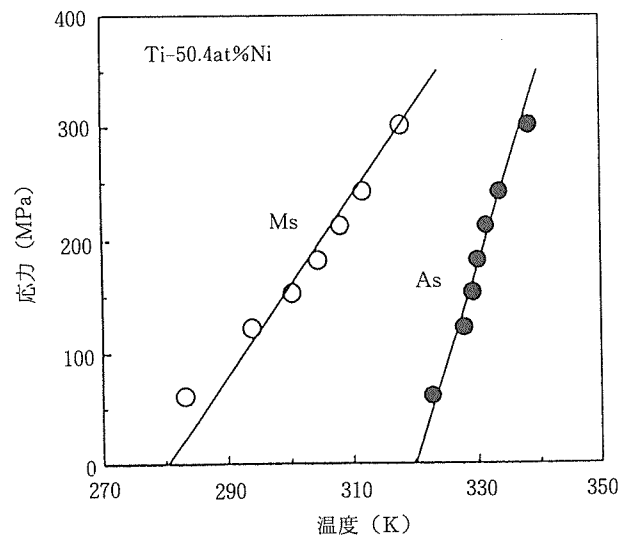


図7 Ti-50.4at%Ni 薄膜のマルテンサイト変態開始温度 (Ms) 及び逆マルテンサイト変態開始温度 (As) の応力依存性

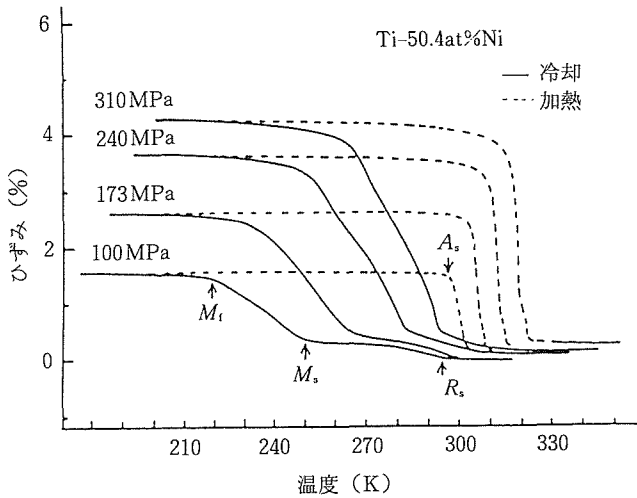


図8 Ti-51.4at%Ni 薄膜の形状記憶特性 (図中の数字は試験片に負荷した荷重)

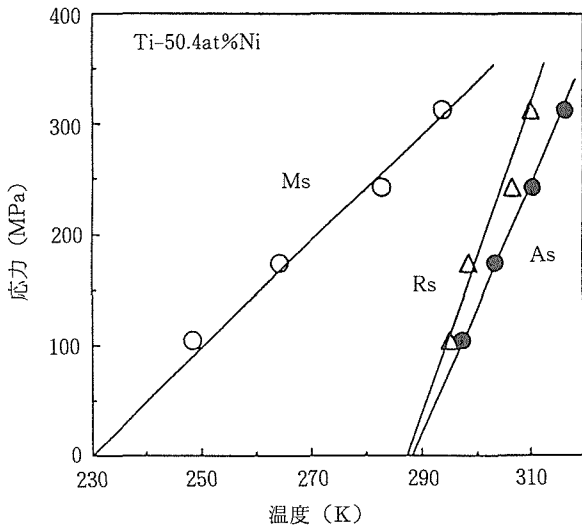


図9 Ti-51.4at%Ni 薄膜のマルテンサイト変態開始温度 ( $M_s$ ), 逆マルテンサイト変態開始温度 ( $A_s$ ) 及びR相変態開始温度 ( $R_s$ ) の応力依存性

### 3. 3 Ti-Ni 薄膜の応力-ひずみ曲線

前述のTi-51.4at%Ni薄膜について、応力-ひずみ曲線を測定した結果を図10に示す。いずれの温度においても、弾性変形の後、マルテンサイト相に起因するひずみが認められた。マルテンサイト相による変形が始まる応力は、温度とともに増加した。負荷時に発生したひずみのうち除荷することによって回復するひずみ量は、試験温度が高いほど大きくなり、306K以上では形状がほぼ完全に元に戻ることがわかった。この温度は図5の示差熱分析の結果から逆マルテンサイト変態終了温度に対応することがわかった。即ち、薄膜試料においてもバルク材と同等の超弾性効果を

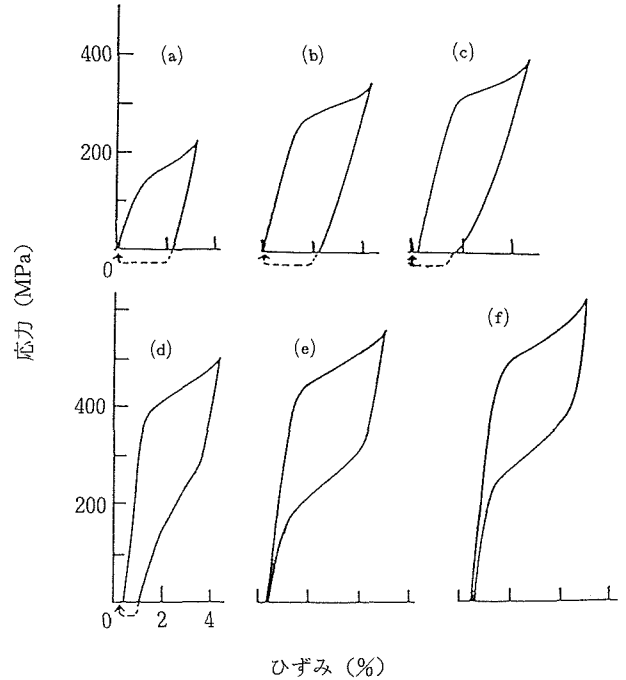


図10 Ti-51.4at%Ni 薄膜の一定温度下における応力-ひずみ曲線  
(a)262K, (b)283K, (c)293K,  
(d)299K, (e)308K, (f)316K

確認することができた。

### 3. 4 Ti-Ni 薄膜の形状記憶効果に対する熱処理の効果

既に述べたように形状記憶特性のうち、実用上特に重要になるのは、変態ひずみと残留ひずみ及び変態温度である。変態ひずみはマイクロアクチュエーターの動作範囲、残留ひずみは動作の安定性、変態温度は動作温度をそれぞれ規定する。そこで、これらの重要なパラメータが熱処理によってどのように変化するかについて検討を行った。図11~13は973Kで溶体化処理を行った後、673Kあるいは737Kで1時間時効処理を行ったTi-51.4at%Ni薄膜の形状記憶特性と熱処理の関係を示す。図11によれば変態ひずみは熱処理温度によらずほぼ一定の値が得られることがわかった。一方、塑性変形ひずみは図12に示すように、773Kで時効処理した試料は663Kで時効処理したものに比べて多少大きくなる傾向がみられた。しかし、図13からわかるようにマルテンサイト変態開始温度は、773Kで時効した試料の場合、673Kで時効した試料に比べて50K程度温度が高くなり、室温付近で作動させることを考えると、773Kで熱処理した薄膜の方が有利である。これらの結果は、特性の改善に対して組成に加えて熱処理の最適化が必要であることを示唆している。

## 4 結 言

1) Ti-Ni薄膜の機械的性質はAr圧によって大きく影響を受け、Ar圧が高いと薄膜は多孔質な柱状組織が形成され

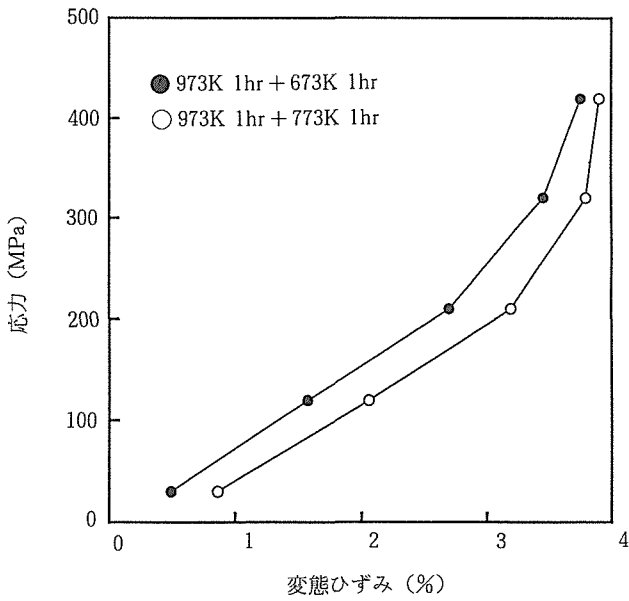


図11 Ti-51.4at%Ni 薄膜の変態ひずみに及ぼす時効処理温度の効果

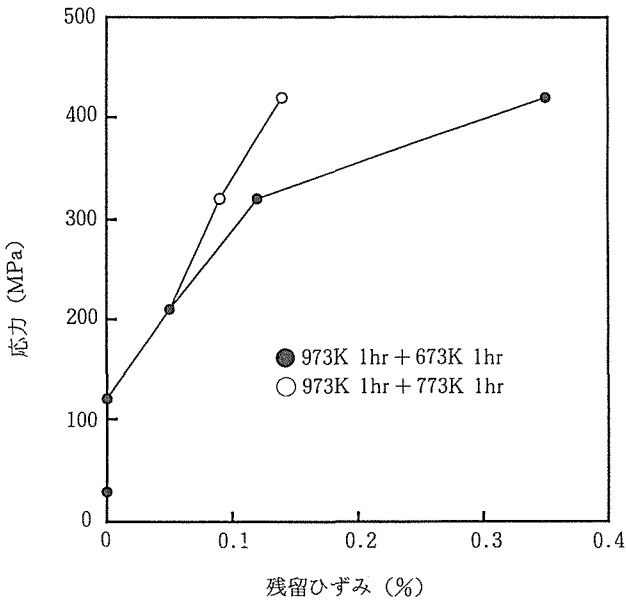


図12 Ti-51.4at%Ni 薄膜の残留ひずみに及ぼす時効処理温度の効果

て脆くなり、アクチュエータとして利用できないことがわかった。しかし、最適条件で作製した薄膜は、一定荷重下で温度変化を与えることによりほぼ完全な形状記憶効果を示すことがわかった。

2) Ti-Ni 薄膜の応力-ひずみ曲線を測定した結果、逆マルテンサイト変態終了温度以上で超弾性の現象も確認することができた。

3) Ti-Ni 薄膜の形状記憶効果に対する熱処理の影響を調べた結果、時効処理温度を変えることにより、変態ひずみ

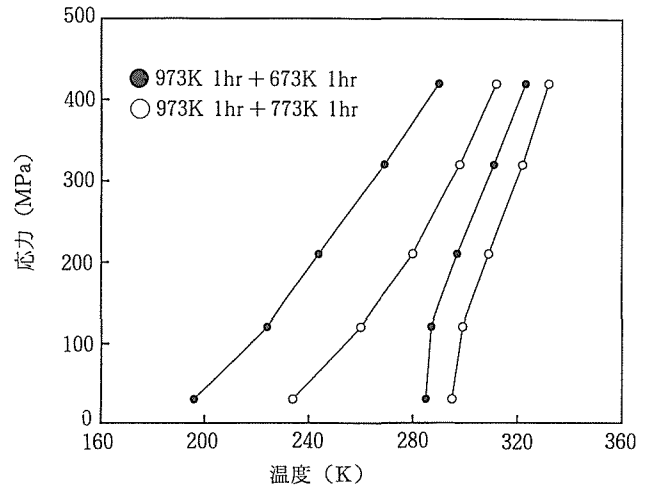


図13 Ti-51.4at%Ni 薄膜のマルテンサイト変態開始温度（低温側）及び逆マルテンサイト変態開始温度（高温側）に及ぼす時効処理温度の効果

量を一定として、残留ひずみ及び変態温度を変えることができることがわかった。

以上のように、スパッタリング法によって Ti-Ni 薄膜を作製し、定量的な評価を行った結果、薄膜の形状記憶効果及び超弾性を確認することができた。また熱処理によって特性の改善を行うことができることを示した。今後、繰り返して熱サイクルを与えたときの形状記憶特性の安定性や2方向形状記憶特性についても検討する必要があると考えられる。また薄膜組織の制御、熱処理条件の最適化、アモルファスの結晶化過程を利用した組織制御などにより形状記憶特性の一層の改善が期待できるものと考えられる。

### 参考文献

- 1) マイクロロボット開発に関する調査研究報告書, 財団法人機械システム振興協会, (1990).
- 2) 藤正巖: 驚異の医療機械マイクロマシン, 講談社, (1990).
- 3) 藤田博之: マイクロマシンの世界, 工業調査会, (1992).
- 4) 特集・マイクロマシンと材料技術, 金属, (1993).
- 5) 藤田博之: 「マイクロマシーニング」, 鉄と鋼, 78 (1992), p.195.

### 研究発表

(口頭)

- 1) マイクロアクチュエータ用 Ti-Ni 形状記憶薄膜の作製とその特性評価, 石田 章, 武井 厚, 宮崎修一, 日本金属学会, 平成 3. 10.
- 2) マイクロアクチュエータ用形状記憶合金薄膜の開発とその背景, 宮崎修一, 石田 章, 武井 厚, 日本金属学会, 平成 3. 10.
- 3) スパッタリング法によるマイクロアクチュエータ用 Ti-Ni 形状記憶薄膜の作製, 石田 章, 武井 厚, 宮崎修一, 表面技術

- 協会, 平成3. 11.
- 4) Ti-Ni 形状記憶合金薄膜のマイクロアクチュエータ特性, 宮崎修一, 石田 章, 武井 厚, 日本金属学会, 平成4. 4.
  - 5) Ti-Ni 合金薄膜の形状記憶特性に及ぼす熱処理の効果, 黒岡俊次, 宮崎修一, 石田 章, 武井 厚, 日本金属学会, 平成4. 4.
  - 6) Formation of Ti-Ni Shape Memory Films by Sputtering Method, Ishida, A., Takei, A., and Miyazaki, S., International Conference on Martensitic Transformations, 1991. 7, Montore, USA.
  - 7) Shape Memory Characteristics of Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering, Miyazaki, S., Ishida, A., and Takei A., International Conference of Martensitic Transformations, 1991. 7, Montore, USA.
  - 8) Development and Characterization of Ti-Ni Shape Memory Thin Films, Miyazaki, Ishida, A. and Takei, A., International Symposium on Measurement and Control in Robotics, 1992. 6, Tukuba, JAPAN.
  - 9) Thin Shape memory film of TiNi formed by sputtering, Ishida, A., Takei, A., and Miyazaki, S., 12th International Vacuum Congress, 1992. 10, Hague, Netherlands.
  - 10) スパッタリング法による Ti-Ni 形状記憶合金薄膜の作製条件の検討, 武井 厚, 石田 章, 笠原和男, 小林史郎, 宮崎修一, 表面技術協会, 平成4. 11.
  - 11) スパッタリング法によって作製した Ti-Ni 形状記憶薄膜の応力-歪曲線, 石田 章, 武井 厚, 笠原和男, 宮崎修一, 黒岡俊次, 表面技術協会, 平成4. 11.
  - 12) Ti-Ni 薄膜の形状記憶特性に及ぼす組成の効果, 石田 章, 武井 厚, 宮崎修一, 表面技術協会, 平成5. 10.
  - 13) Ti-Ni 合金薄膜の形状記憶特性に及ぼす歪みの影響, 野村邦明, 宮崎修一, 石田 章, 武井 厚, 日本金属学会, 平成5. 10.
  - 14) Ti-Ni 形状記憶合金薄膜における R 相変態と変形特性, 宮崎修一, 黒岡俊次, 星屋泰二, 石田 章, 武井 厚, 日本金属学会, 平成5. 10.
- (誌 上)
- 1) Formation of Ti-Ni Shape Memory Films by Sputtering Method, Ishida, A., Takei, A., and Miyazaki, S., Proceedings of International Conference on Martensitic Transformations, Montore, USA, (1991), to be published.
  - 2) Shape Memory Characteristics of Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering, Miyazaki, S., Ishida, A., and Takei A., Proceedings of International Conference of Martensitic Transformations, Montore, USA, (1991), to be published.
  - 3) Development and Characterization of Ti-Ni Shape Memory Thin Films, Miyazaki, S., Ishida, A. and Takei, A., Proceedings of International Symposium on Measurement and Control in Robotics, Tukuba, JAPAN (1992).
  - 4) Thin Shape memory film of TiNi formed by sputtering, Ishida, A., Takei, A., and Miyazaki, S., Thin Solid Films, 228(1993), 210.
  - 5) 形状記憶合金薄膜, 宮崎修一, 石田 章, 金属, 3(1993), 9.



# ビスマス系酸化物超電導材料の導体化に関する基礎的研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

第1研究グループ

前田 弘<sup>\*1</sup>, 田中吉秋<sup>\*1</sup>, 関根 久<sup>\*2</sup>, 浅野稔久<sup>\*1</sup>,  
熊倉浩明, 佐藤充典<sup>\*3</sup>, 井上 廉<sup>\*1</sup>, J.Schwartz<sup>\*4</sup>,  
J.Lewis<sup>\*4</sup>, S.Wu<sup>\*4</sup>

平成3年度

## 要 約

本研究では、実用化の急がれているビスマス (Bi) 系超電導酸化物線材の有力な製造法である Ag シース粉末加工法に関する基礎的研究の一環として、イリノイ大学との間で進められている共同研究において得られた結果の一部を報告する。研究は、低  $T_c$  相として知られる  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  組成の原料粉の改質を目的とするリチウム (Li) のドーピング効果および線材の機械的強化と特性向上を目的とする Ag シースに対する Cu 合金化の効果について行なわれた。

## 1 緒 言

$\text{BiSrCaCuO}$  系,  $\text{YBaCaCuO}$  系および  $\text{TlBaCaCuO}$  系の高臨界温度酸化物超電導材料は、液体窒素温度域で利用できる強磁界超電導マグネット、超電導電流リード導体あるいは超電導電力送電ケーブル用新材料として注目されている。特に、超電導特性、酸化物の合成し易さ、安定性、毒性、線材への加工性等の諸要素を総合的に評価すると、これらのなかでは Bi 系超電導酸化物が最も実用化に適した材料と考えられる。ただし、Bi 系超電導酸化物は、約 25K 以上の温度では臨界電流密度、 $J_c$ 、が急速に低下し、この傾向が磁界中で著しくなることが知られている。そのため、この問題が解決されるまでは、液体ヘリウム温度近傍での実用化が目標となっている。

Bi 系超電導線材の開発状況をみると、Ag シース法およびもうひとつの有力な線材作製法であるディップコート法によって作製したテープ線材を用いて、小コイルを試作、試験する段階にある。試験コイルとしては、内径 10–15 mm の空間に 4.2K で、1–1.6T (テスラ) の磁界を発生した例<sup>1)–4)</sup>や Ag シース線材を用い 20K で、内径 40mm の空間に 1 T (テスラ) の磁界発生に成功した報告がある<sup>5)</sup>。

しかしながら、数 10m 以上の線材全長にわたって高  $J_c$  特性を得ることは極めて難しく、超電導マグネットの強磁界

大大型化のための障害となっている。そのような原因を解明することが、実用化に当たった重要な課題の一つである。

本研究では、このような  $J_c$  の均質性と密接に関連する Ag シースに充填する原料粉の改質を図る観点から Li の添加および Sr あるいは Cu と Li の部分置換の効果、ならびに Ag シースの機械的強化と  $J_c$  特性の向上を図る目的で AgCu 合金シースを用いる有効性の検討を行なった。

## 2 バルク及び Ag シース Bi 系線材に対する Li ドーピングの効果

### 2.1 序

化学量論組成の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  に対してその Sr または Cu の一部を Li で置換すると融点及び生成温度が顕著に低下し<sup>6)–8)</sup>、さらに Cu と Li の置換の場合には  $T_c$  がやや上昇することが知られている。本研究では、Li をドーピングした  $\text{BiSrCaCuO}$  系ペレット及び Ag シース線材を作製し、超電導酸化物の合成条件と超電導特性、 $T_c$ 、 $J_c$  等との関連を研究した。

### 2.2 試料の作製と実験方法

以下の組成の原料粉を通常の大気中における仮焼、粉碎、混合の繰り返しにより調製した。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (2212)、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 10\text{mol}\%\text{Li}$ (2212/.1)、 $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.55}\text{Li}_{0.45})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (21112) 及び  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.55}\text{Li}_{0.45})_2\text{O}_x$ (22111)。括弧内は試料の略号。次に、これらの各組成の粉末を用いて、直径 13 mm、厚さ 1–1.3mm、重量 ~0.5 g のペレット試料を約 10MPa (1500psi) の圧力で成型作製した。また、Ag シース管に同上粉末を充填し、途中数回の大気中の焼鈍を挟ん

\*1 現在：強磁場ステーション

\*2 帝京大学

\*3 現在：基礎物性研究部

\*4 イリノイ大学

で、スエーピング、ロール圧延により0.5 mm 厚のテープ状に加工し、一度、原料粉末の融点下約20~30℃の温度で20hr 焼結を行なった後、さらに最終厚さ0.2mm まで圧延を行ない最終の焼結処理を行なった。

ペレット試料及び Ag シーステープ試料の焼結は、図 1 に示す温度-時間パターンに従って行なった。各試料の融点は、厚さ0.1mm の Ag 箔上にペレット試料を置き溶融が見られるまで大気中で徐々に加熱し測定した。焼結条件を表 1 に示す。ペレット試料は焼結後、液体窒素中に落下急冷した。また、Ag シーステープ試料は、1) 大気中、2) 真空中、及び 3) 真空中加熱後さらに600℃で30hr、大気フロー中で加熱を行ない、それぞれ氷水中に落下急冷して行なった。

臨界温度、 $T_c$ 、及び臨界電流密度、 $J_c$ 、の測定は 4 端子抵抗法を用いて行なった。 $J_c$ 測定は、4.2K 及び20K で18T までの磁界中で行なった。

粉末試料の組成分析は、中性子励起分析 (Neutron Activation Analysis, NAA) を用い、また、結晶組織、酸化物 / Ag シース界面近傍の分析は SEM 及び SIMS 分析により行なった。

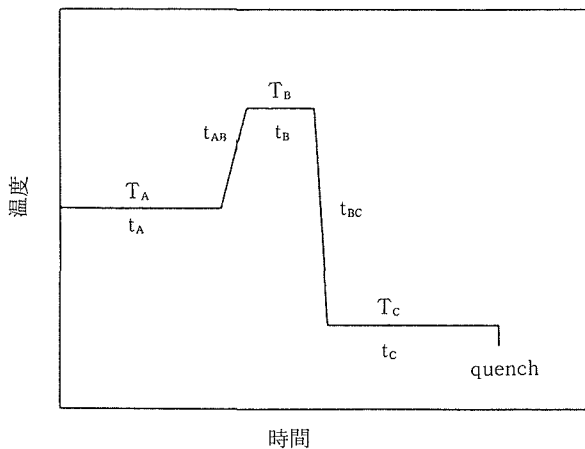


図 1 焼結-温度条件図

### 2. 3 実験結果と考察

化学量論組成の  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  に対して Li を添加、あるいは Sr または Cu の一部を Li で置換すると、その融点は表 2 に示すように一般に低下する。特に、Sr 及び Cu の約 50% を Li で置換した場合には約160℃の大きな融点低下が生じる。

表 2 酸化物粉末の融点

粉末試料	略号	融点(℃)
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	2212	905 ± 5
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x + 10\% \text{Li}$	2212/.1	885 ± 5
$\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.8}\text{Li}_{0.2})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	$\text{Sr}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$	864 ± 5
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.8}\text{Li}_{0.2})_2\text{O}_x$	$\text{Cu}_{0.8}\text{Li}_{0.2}$	860 ± 5
$\text{Bi}_2(\text{Sr}_{0.55}\text{Li}_{0.45})_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$	21112	737 ± 5
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}(\text{Cu}_{0.55}\text{Li}_{0.45})_2\text{O}_x$	22111	745 ± 5

図 2 (a), (b)に、同一の21112ペレット試料の 2 測定点について、SIMS を用いて求めた Bi 強度に対するそれぞれ、Sr, Ca, Cu, O 及び Li の相対強度分布を示す。図に見られるように、Li 以外の各元素についてはほぼ均質な分布状態が見られるが、Li については局所的に、また、深さ方向にも大きな濃度分布が存在することが明らかである。このような局所偏析は、ペレットの表面各部の分析からも確認された。一方、Ag/酸化物界面部における Li の分布を調べると、Li は他の元素に較べて極めて多量に界面部に集積する特徴がある。

つぎに、 $T_c$  に対する影響についてみると、表 3 に示すように Li ドープによって  $T_c$  は一般にやや低下する。一方、Cu/Li 置換試料では抵抗法で測定した  $T_c$  の遷移温度幅が 2212 試料や Sr/Li 置換試料に較べて狭くなりシャープな遷移曲線がえられる。

一方、Ag シーステープ線材の超電導特性は焼結条件に著しく依存して変化する。例えば、一旦、真空中で焼結を行なうとその後大気中で焼結を行なってももはや超電導性は回復されない。Li をドープした  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.1}\text{Li}_{0.9}\text{CaCu}_2\text{O}_x$  テー

表 1 ペレットおよびテープ試料の焼結条件

試料	$T_A$	$T_B$	$T_C$	$t_A$	$t_{AB}$	$t_B$	$t_{BC}$	$t_C$
2212	870	885	850	12	2	5	1	15
2212/.1	870	885	850	12	2	5	1	15
21112	720	740	710	12	2	5	1	15
22111	720	740	710	12	2	5	1	15
2212*	865-875	885	850	15-18	1	2.5-5	1	18-36
21112*	710-725	740-750	700-710	16	1	2.5-4	1	5-18
$\text{Cu}_{0.8}\text{Li}_{0.2}^*$	820	835	805	15	1	2.5	1	18

温度は℃、時間はhr、\*印はテープ試料

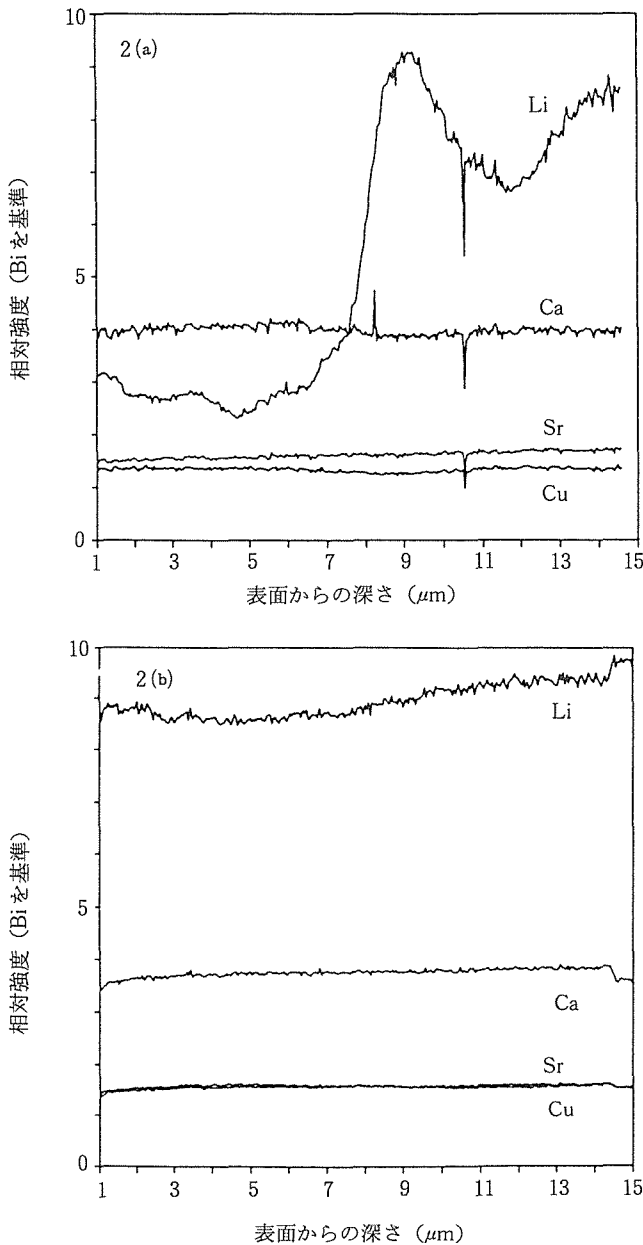


図2 21112ペレット試料の異なる部位における組成変化例 (Biを基準)

表3 焼結ペレットの  $T_c$  値

試料	$T_{c,onset}(K)$	$T_{c,mid}(K)$	$T_{c,0}(K)$	遷移幅(K)
2212	94.0	89.4	84.2	9.8
2212/.1	91.1	86.4	80.8	10.3
22111	89.2	86.1	83.8	5.4
21112	89.7	85.2	79.2	10.5

プ (21112) では、焼結温度は著しく低下し、ピーク焼結温度、 $T_B$  が755℃でも81-75Kの、また、 $Bi_2Sr_2CaCu_{1.6}Li_{0.4}O_x$  テープでは、835℃のピーク焼結温度で91-40Kの幅広い  $T_c$  遷移が得られる。これらの試料の4.2K, 0 Tに於ける

臨界電流密度、 $J_c(0, 4.2K)$ は、Liをドーブしない試料に比較すると、30-60%の低下が認められるもののいずれも  $2.4 \times 10^4 A/cm^2$  を越える高い値を示す。また、注目すべき特徴として、図3の4.2Kにおける  $J_c$  の磁界に対する低下度に認められるように、Liをドーブしたテープ試料では  $J_c$  の低下がかなり小さくなっている。このことは、Bi系Agシース線材の磁界中の  $J_c$  特性の改善の観点から極めて興味を持たれる。

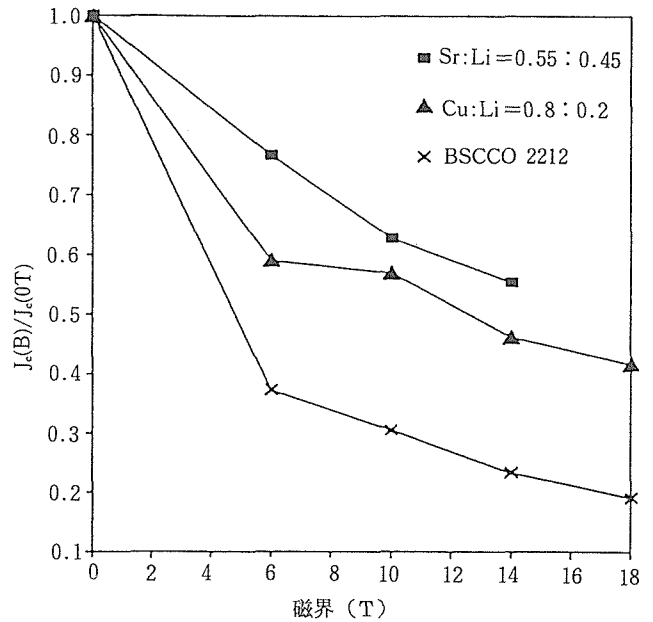


図3 Agシーステープ試料の20K, 磁界中の  $J_c$  特性

## 2.4 結言

化学量論組成の  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$  に対してLiを添加あるいはSrまたはCuの一部をLiで置換した時の、酸化物粉末の融点、 $T_c$  及び組織に与える影響について調べた。Liの添加及び置換はいずれも融点と超電導酸化物の生成温度を低下させる。Liドーブは  $T_c$  を若干低下させる傾向が見られる。Cuに対するLiの部分置換は超電導-常伝導遷移温度幅を小さくする。Liの分布はかなり不均質で、また、Agと酸化物との界面部に集積する傾向がある。Liをドーブしたテープ試料では磁界中の  $J_c$  の低下がかなり小さくなっており、Bi系Agシース線材の磁界応用の観点から極めて興味を持たれる。今後、さらに、粉末原料の組成、焼結条件などの適正化を図ることで磁界中で高  $J_c$  特性を示す線材の開発が期待される。

## 3 AgCu合金シース線材の作製と超電導特性

### 3.1 序

金属シースを用いる粉末加工法 (powder-in-tube) によるBi系超電導線材の実用化を考える時、線材の機械的強化

が重要になる。現在の純 Ag シースを用いる作製法では、機械的強度が小さいために、最終焼結を終わった線材をコイル状に巻き線することは、特性を著しく損なうために避けなければならない。そこで、現在は予め最終のコイル形状に近い形で巻いた線材を焼結処理し、ついで巻しめる、いわゆる Wind & React (W&R) 法が多く利用されている。しかし、形状、大きさの異なる多仕様のマグネットの作製に対応するためには、最終処理を終えた超電導線材を巻けることがはるかに望ましい。本研究はこのような観点から行なっている高強度金属系シースを用いた酸化物超電導線材開発の一部であって、AgCu 合金シース Bi 系線材の作製に関するものである。

### 3. 2 試料の作製と実験方法

テープ試料は、Ag 及び AgCu 合金管をシースとして、それぞれ低 T<sub>c</sub> 相粉末 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> 及び高 T<sub>c</sub> 相粉末 Bi<sub>1.8</sub>Pb<sub>0.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> を詰め、スエージング、伸線、ロール圧延等の塑性加工法を用いて作製した。粉末原料は、通常の製法で酸化物及び炭酸塩粉末を混合、仮焼、粉碎を繰り返して作製した。また、AgCu 合金は、Cu の原子%濃度が 7, 10, 13, 25, 60 及び 80 になるように、金属の Ag 及び Cu を秤量してタンマン溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で溶解し、約 1100℃ から鉄鑄型に鑄造し、太さ 15mm、長さ 80mm の合金棒を作製した。Ag 及び AgCu 合金シース管の寸法は外径/内径がそれぞれ 8/5.7mm である。低 T<sub>c</sub> 相テープ試料 (Ag/Bi2212 及び Cu/Bi2212; それぞれ、Ag シース及び AgCu シースを用い Bi 系 2212 粉末を詰めて作製した線材) は、厚さ 0.1~0.15mm に圧延後、750℃ まで 5 hr、さらに約 890℃ まで 3 hr の昇温速度で加熱、ピーク温度約 890℃ で 15min 保持した後、毎時 4~5℃ の降温速度で 750~820℃ まで徐冷して作製した。

また、高 T<sub>c</sub> 相テープ試料 (Ag/Bi2223 及び AgCu/Bi2223) は、厚さ約 0.25mm まで圧延したテープを 810~850℃ で 50~100hr の一次焼結を行なった後、さらに 0.1~0.15mm まで圧延し同様の処理条件で最終焼結を行なって作製した。なお、高 T<sub>c</sub> 相テープ試料の焼結は酸素/アルゴンガス体積比が 1/12 の低酸素分圧雰囲気中で行なった。

臨界温度、T<sub>c</sub> は、AC 帯磁率法により試料冷却過程で超電導状態の出現に伴う反磁性信号が現われる温度と定義した。臨界電流、I<sub>c</sub> は、4 端子抵抗法で電圧端子間距離 1cm 当たり 1 μV の電圧が生じた時の電流値で定義した。また、J<sub>c</sub> は酸化物層の単位断面積当たりの電流値で定義した。

相変態、シースと酸化物芯との反応、焼結条件の決定のためにはテープ試料の TG-DTA 熱分析を行ない、また、酸化物芯の組成分析、結晶構造変化を調べるために EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) 及び XRD (X-Ray Diffraction) 分析を行なった。

### 3. 3 実験結果と考察

純 Ag シースに替えて AgCu 合金シースを使用するに当たっての優位点としては機械的強度の向上が期待できる。一方、複合テープの加工性、酸化物組成の配向性、超電導特性などに対する影響については明らかでない。そこで、先ず、これらの項目について研究を進めた。

図 4 に、AgCu 合金の機械的強度変化の概略傾向をみるために、Cu 濃度に対するマイクロビッカース硬度値の変化を示した。試料は Ag 及び AgCu 合金の鑄造材を断面加工率約 75% まで伸線加工したもの及びそこで 750℃ × 1 hr の焼鈍を行なったものである。加工材ではそれぞれ Ag に対する Cu の、また、Cu に対する Ag の固溶限付近の組成で硬度が高くなり、最高値が Ag-13at%Cu 合金組成で約 200 に達する。

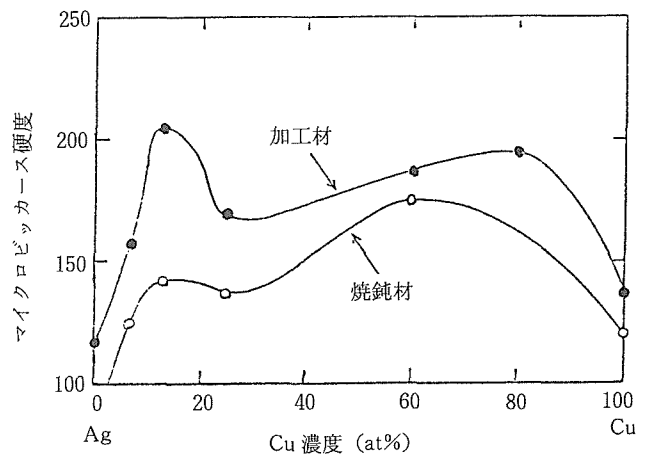


図 4 AgCu 系 2 元合金の硬度変化

断面加工率が約 98% の太さ 1.0 mm の純 Ag 線及び Ag10at%Cu 合金線とそれらを 500℃ × 3 hr 真空中焼鈍した線材を作製し、室温で引っ張り強度試験を行なった結果では、純 Ag 線及び Ag10at%Cu 合金線の焼鈍材では、降伏応力は、5.9, 18.4 (kg/mm<sup>2</sup>)、また、加工材では、それぞれ 9.2, 52.4 (kg/mm<sup>2</sup>) であった。従って、Bi 系超電導線材の熱処理温度である約 890℃ の処理後は、純 Ag 線及び Ag10at%Cu 合金線の強度はこれら焼鈍材に較べて若干低下すると考えられるが、その場合でも AgCu 合金は純 Ag と比較した場合には最大 3 倍以上の高強度が期待できる。

次に、超電導特性に対する影響を T<sub>c</sub> 及び J<sub>c</sub> について調べた。図 5 に、熱処理後の低 T<sub>c</sub> 相テープ (Ag/Bi2212, Ag7Cu/Bi2212; Ag7at%Cu シースを用い Bi 系 2212 粉末を詰めて作製した線材) 及び高 T<sub>c</sub> 相テープ (Ag/Bi2223, Ag7Cu/Bi2223) の帯磁率法により測定した常伝導-超電導遷移曲線を示す。低 T<sub>c</sub> 相テープ、高 T<sub>c</sub> 相テープでは幾分遷移幅が狭くシャープになることから超電導相の生成が

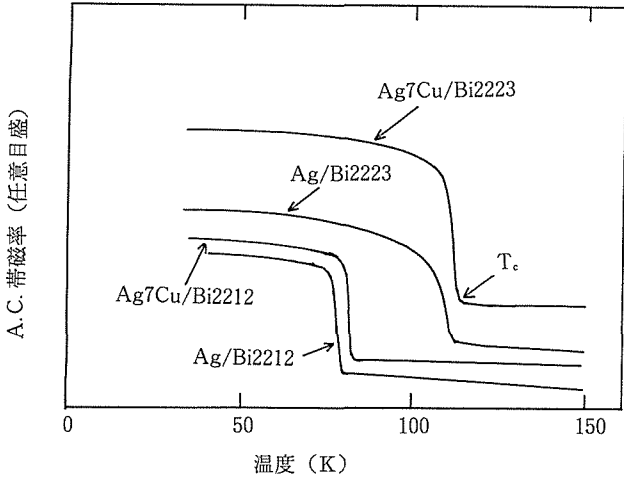


図5 AgシースおよびAg7Cu合金シーステープのA.C.帯磁率法による $T_c$ 測定

促進されることが考えられる。この傾向は、図6に示すように、冷間圧延/焼結を繰り返して作製した高 $T_c$ 相テープの遷移曲線に、より明確に認められる。図中、 $n$ は冷間ロール圧延と焼結処理の繰り返し回数を示す。即ち、一般に高 $T_c$ 相は成長の容易な低 $T_c$ 相の生成後に、低 $T_c$ 相とCa-Cu-Oとの反応で形成されることを考慮すると、Ag7Cu合金テープのほうが高 $T_c$ 相の生成が容易になっていることがわかる。

次に、Cu濃度に対する $T_c$ の依存性を図7に示す。高

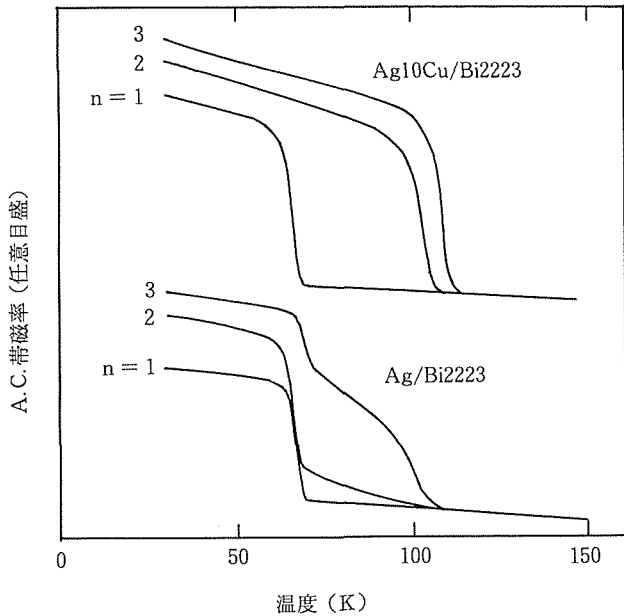


図6 高 $T_c$ 相AgシースおよびAg10Cu合金シーステープのA.C.帯磁率法による $T_c$ 測定、 $n$ は冷間ロール圧延と焼結処理の繰り返し回数を示す。

$T_c$ 相テープの場合には、Cu濃度が約13at%まで、また、低 $T_c$ 相テープでは約25at%まで純Agシースを用いた場合と同等の値が得られる。従って、 $T_c$ に関する限りこの範囲のAgCu合金の使用は純Agよりも有利であると言える。

一方、 $J_c$ 特性に関しては、現在データの再現性の向上、特に長尺線材に於ける高 $J_c$ 特性の確保が最重要課題になっており、本研究においても $J_c$ の測定値に大きなバラツキがあるため断定は出来ないが、少なくともAgCu合金シーステープでも純Agシーステープと同等の $J_c$ 特性が得られることは分かった。図8に、低 $T_c$ 相テープの4.2Kにおける磁界中の $J_c$ 特性の結果例を示す。

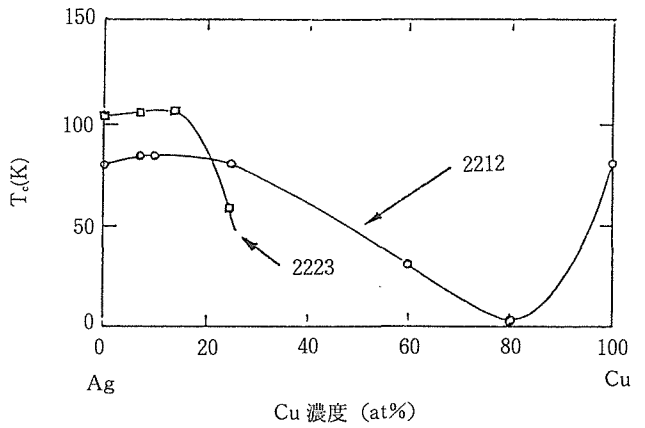


図7 AgCu合金シースを用いた低 $T_c$ 相および高 $T_c$ 相テープのCu濃度に対する $T_c$ 依存性

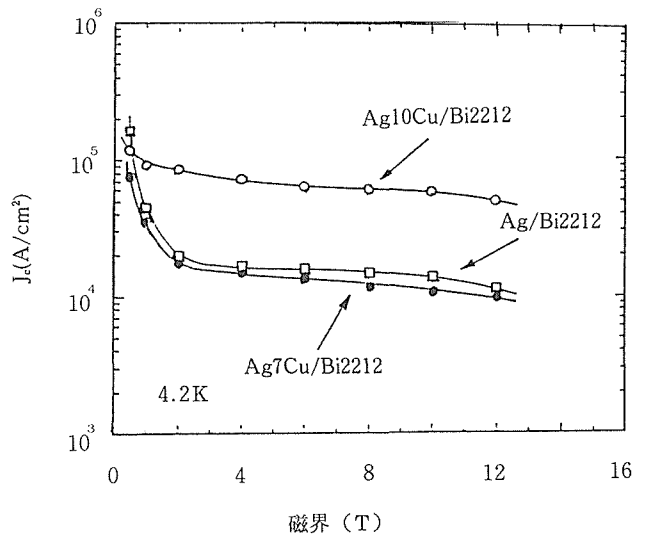


図8 AgシースおよびAg10Cu合金シーステープの $J_c$ -B(磁界)特性

## 3. 4 結 論

本研究から、AgCu合金は機械的強化と超電導特性を損なわないシース材として用い得ることが明らかになった。今後、さらに合金組成の適正化、加工、熱処理の詳細な検討を進め、線材特性の向上を図る。また、前述のLi添加により改良された原料粉末を用いたAgCu合金シース線材の作製など一層の特性の向上を研究する必要がある。

## 参 考 文 献

1. Hasegawa, T., Kitamura, T., Ogiwara, H., Proceeding of the Fifth U.S. - Japan Workshop on High T<sub>c</sub> Superconductors, New Superconducting Materials Forum, The Society of Non-Traditional Technology, (1993), p.3
2. Hayashi, S., Shibutani, K., Egi, T., Shigaki, I., Ogawa, R., Kawate, Y., Lambert, P., *ibid.* p.49
3. Maeda, T., Mimura, M., Kikuchi, H., Nemoto, K., Kinoshita, T., Yoshihara, M., Enomoto, N., Uno, N., Tanaka, Y., *ibid.* p.59
4. Kumakura, H., Kitaguchi, H., Togano, K., Maeda, H., Shimoyama, J., Nomura, K., *ibid.* p.7
5. Ohkura, K., et al., to be submitted to Jap. J. Appl. Phys.
6. Kawai, T., Horiuchi, T., Mitui, K., Ogura, K., Tagaki, S., Kawai, S., *Physica C*, 161(1989), 561.
7. Fujiwara, Y., Hirata, S., Nishikubo, M., Kobayashi, T., *IEEE Trans. Magn.*, 27(1991), 1150.
8. Matsubara, I., Tanigawa, H., Ogura, T., Yamashita, H., Kinoshita, M., Kawai, T., *Appl. Phys. Lett.*, 56(1990), 2141.

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Ag-Cu合金を用いたBi系超電導テープの作製とその特性, 柳谷知之, 浅野稔久, 田中吉秋, 福富勝夫, 小森和範, 前田弘, 日本金属学会, 平成3. 10
- 2) Ag-Cu合金シース/Ag, Cu金属粉末添加Bi系2212相テープの作製と超電導特性, 浅野稔久, 田中吉秋, 柳谷知之, 福富勝夫, 小森和範, 前田弘, 日本金属学会, 平成3. 10
- 3) Bi系2212相生成のその場観察, 長谷部次教, 田中吉秋, 浅野稔久, 福富勝夫, 前田弘, 低温工学・超電導学会, 平成3. 5

(誌 上)

- 1) Fabrication and superconducting properties of AgCu alloy sheathed BiSrCaCuO oxide tapes, Tanaka, Y., Asano, T., Yanagiya, T., Fukutomi, M., Komori, K. and Maeda, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(1992), L235
- 2) In-situ observations of the growth process of c-axis oriented Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>O<sub>x</sub> superconducting phase, Hasebe, T., Tanaka, Y., Yanagiya, T., Asano, T., Fukutomi, M. and Maeda, H., *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31(1992), L21
- 3) Silver Sheated Superconducting Tapes Made from the Bi-system Oxide Powders Mixed with Metal Ag or Cu Powders, Asano, T., Tanaka, Y., Fukutomi, M., Komori, K., Inoue, K., Maeda, H., Yoshikawa, M. and Naitou, M., *IEEE Trans. Magn.*, 28(1992), 884

## 特 許

酸化物超電導線材の製造方法, 田中吉秋, 浅野稔久, 福富勝夫, 小森和範, 前田弘, 特願平03-184058号

# 超電導体の測定評価法に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

第1研究グループ

和田 仁\*<sup>1</sup>, 湯山道也\*<sup>1</sup>, 伊藤喜久男\*<sup>1</sup>, 黒田恒生\*<sup>1</sup>,

Goodrich L.F.\*<sup>2</sup>, Bray S.\*<sup>2</sup>, Ekin J.W.\*<sup>2</sup>,

Goldfarb R.\*<sup>2</sup>

平成3年度

## 要 約

酸化物超電導材料の特性試験評価法に関して、米国国立標準技術研究所 (NIST) と共同研究を実施した。超電導体シミュレータおよびBi系2212/Agテープを用いて臨界電流測定実験を行い、種々のパラメータを変化させたときのV-I特性を、2次微分法により評価、データの自動集録とn値を検討した。その結果、測定時におけるデータフィルタリングを必要としない自動集録法と、集録データのスムージングが不必要な特性評価法を開発した。

## 1 緒 言

酸化物超電導体は、その臨界温度が高いことから実用化に対する期待は世界的に高まっている。一方、材料が多様化した事により、従来の測定技術による評価が必ずしも適用できない状況も生じている。これに対応するには、新たな超電導材料の特性を適切に測定・評価する技術を確立する事が必要である。この場合、超電導体の材料開発に関して実績を有する当研究所と、米国の超電導材料に関する標準的測定法を開発した国立標準技術研究所 (NIST) が協力し、標準的な測定・評価法を確立する事は極めて有効であると考えられる。本研究では、両研究所が協力し相互に研究者を派遣し、先進金属系および酸化物系超電導材料の実用上重要な諸特性について、測定評価法の検討を行っている。平成2年度に、Bi系酸化物超電導体の臨界電流測定を行い、測定評価法と測定試料の電極接点における加熱問題について検討し、パルス法による測定評価技術を確立した。その結果、測定時における接触抵抗等による試料加熱の問題を解決する事に成功した。そこで、平成3年度は、測定の自動化と得られた電圧-電流 (V-I) 特性の評価について検討を行った。特に、V-I特性データの2次微分を行うためのデータ集録アルゴリズムについて検討を行った。

## 2 臨界電流自動測定システムの開発

超電導体の有用性は、通常、3つの臨界特性値 (臨界温

度、臨界磁界、臨界電流) により評価される。特に臨界電流 (あるいは臨界電流密度) は、実用性の観点から非常に重要である。臨界電流測定時に超電導体に生じる電圧には、①磁束フローにより超電導体内部 (多芯線の場合1本の超電導芯線内) に生じる本来の超電導遷移の他に、②超電導体の特性や断面積の不均一性及び、③芯線間の不均一性によるマトリクス金属への分流によるものが含まれる。

超電導体のV-I特性は、しばしば次の実験式によって表わされる。

$$V = \text{const.} \times I^n \quad (1)$$

この時nは超電導から抵抗状態への遷移の急峻さを表わし、典型的な試料でその値は10~100となる。臨界電流値 ( $I_c$ ) は、ある判定基準 (例えば1  $\mu\text{V}/\text{cm}$  の電界) での電流値として定義される。ところで、(1)式は限られた電圧範囲でのみ成立する。超電導体の質をより定量的に評価するために、電圧の2次微分 ( $d^2V/dI^2$ ) をとることが有効である<sup>1)4)</sup>。電圧の2次微分は、通常電流に対し、上に凸の鋭いベルカーブとなる。これは、多芯線においては超電導芯の  $I_c$  分布を示すものである。即ち、分布のピーク位置から①に対応する平均的な  $I_c$ 、分布幅から②と③に対応する導体の質 (均一性) を評価することが出来る。このように電圧の2次微分を求めることは、導体の質に関する情報を得る上で、有効な手段となる。

ところで、2次微分曲線を得るには、ノイズによる誤差や高電圧側での測定による試料加熱等の問題が起るため、測定及びデータ集録技術が特に重要となる。そこで本研究では、コンピュータと高感度計測装置を組み合わせ、臨界電流自動測定システムを開発し、その有用性につ

\*<sup>1</sup>現在：強磁場ステーション

\*<sup>2</sup>米国国立標準技術研究所 (NIST)

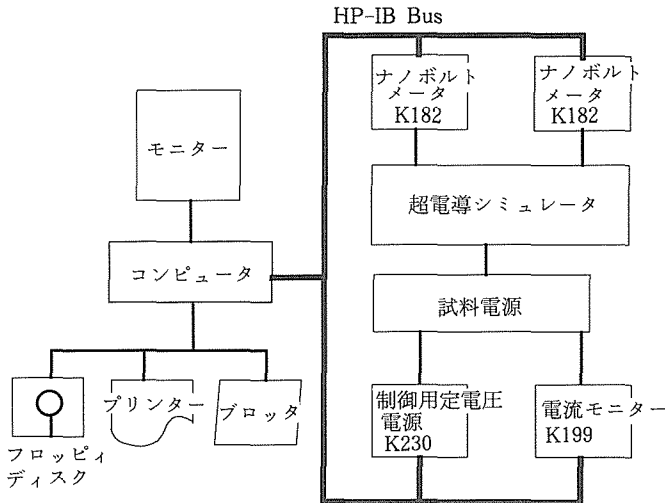


図1 システムブロック図

いて検討を行った。

本実験に用いた臨界電流自動測定装置のブロック図を図1に示す。この装置は、制御及びデータ集録用コンピュータ (HP9822: 米国ヒューレットパッカード社), 超電導シミュレータ (NIST), 試料電源 (10A, 400A), 制御用定電圧電源 (K230: 米国ケースレイ社), 電流モニター用マルチメータ (K199: 米国ケースレイ社), 試料電圧測定用高感度ナノボルトメーター (K182: 米国ケースレイ社) で構成され、コンピュータと各計器類の通信にはHP-IBバス (IEEE488規格) を用いた。また、コンピュータには、3.5インチFDとプリンタおよびプロッタを接続し、データ集録中・集録後にデータを即時に出力できるようにした。

今回開発したシステムでは、超電導シミュレータを使用してシステムソフトを作成した。超電導シミュレータは、超電導体の電圧-電流特性を疑似的に再現する電気回路であり、プログラム開発に便利である。本シミュレータは、NISTにおいて作製したもので、3カ月間の $\Delta I_c$ 変動が0.06%以下で、繰り返しの使用にたいしても安定であった。またn値は、25, 47, 79, 123の4段階に設定が可能であり、それぞれの測定でn値を変化させて実験を行った。

臨界電流自動測定プログラムは、HP-BASICにより作成した。図2にプログラムの主なフローチャートを示す。プログラムの主な内容は以下の通りである。

① 初期条件の入力

予想 $I_c$ とn値 (シミュレータの場合は設定値), 試料電圧と電流の上限, 試料電流の掃引方法等をコンピュータに入力する。

② 予想 V-I 曲線の設定

コンピュータがアルゴリズムに従い、予想 V-I 曲線を計算する。ただし、予想 V-I 曲線が設定値を越えた場合 (例えば電圧の上限をオーバーした時) は、再度計算を行うか設定値の変更を指示する。

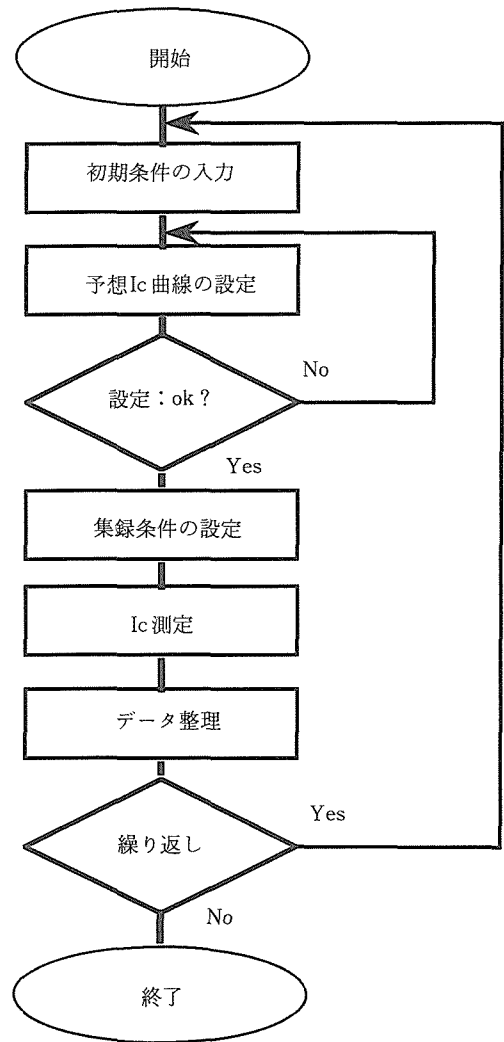


図2 プログラムフローチャート

③ 電流掃引とデータ集録の設定

予想 V-I 曲線に沿った試料電流の掃引速度およびデータ集録点数・集録間隔等を設定する。

④ 自動測定の開始

設定された試料電流の掃引を行い、その時の V-I データの集録を行う。

⑤ データ整理と解析

得られた V-I のデータを、フロッピーディスクに出力し画面およびプリンター、プロッターに V-I 曲線を再現する。 $I_c$  および n 値の評価、さらに 2 次微分による解析を行う。

⑥ 必要であれば設定諸条件を変更し、①から⑤を繰り返し実験を行う。

V-I データの集録法としては、電流を段階的に掃引し、各電流値に対し、試料電圧を31回繰り返し測定し、その平均値をとって電圧データとする方式とした。これは、電流を連続的に掃引し、一定時間間隔で連続的に集録する方式に



比べ、データ集録時間は遅いが、ノイズが少なく高感度の測定が出来るメリットがある。

### 3 測定およびデータ解析

図3に、段階的電流変化に対して超電導シミュレータから得られたV-I曲線の例を示す。A, Bは連続した一つの曲線である。シミュレータの設定値は、予想 $I_c=1.6A$ ,  $n=25$ であった。得られたデータは、ノイズがほとんどなく、特別なフィルタリングを必要としなかった。これはシステム構成の単純化だけでなく標準化を考えた場合非常に重要である。このデータを下式(2), (3)を用いてそれぞれ1次, 2次微分をおこなった。

$$\left| \frac{dV}{dI} \right|_i = \frac{V_i - V_{i-1}}{I_i - I_{i-1}} \quad (2)$$

$$\left| \frac{d^2V}{dI^2} \right|_i = \frac{(dV/dI)_i - (dV/dI)_{i-1}}{(I_i - I_{i-2})/2} \quad (3)$$

ただし,  $I_{i-1} < I_i < I_{i+1}$

その結果を図4にしめす。縦軸は、2次微分の最大値で規格化した値で表した。得られた2次微分曲線は、上に凸のなめらかなベルカーブになり、V-I曲線の変曲点付近における変化の様子をよく表わしている。また、図中の矢印は電圧上限をそれぞれ19, 117, 230, 600, 1200 $\mu V$ に設定したときのV-I曲線端である。超電導シミュレータを使用した場合、2次微分曲線のプロフィールの全てをカバーするには、約1 mVの高電圧までの測定が必要であった。この

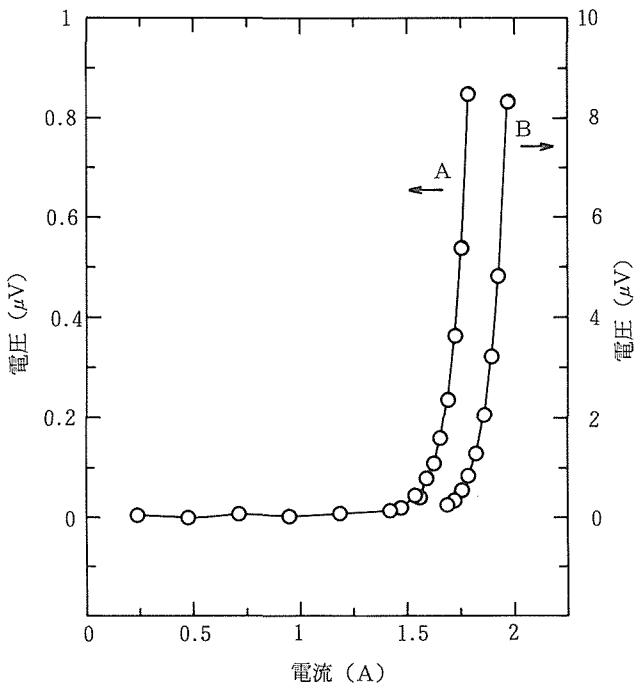


図3 超電導シミュレータを用いたV-I曲線例

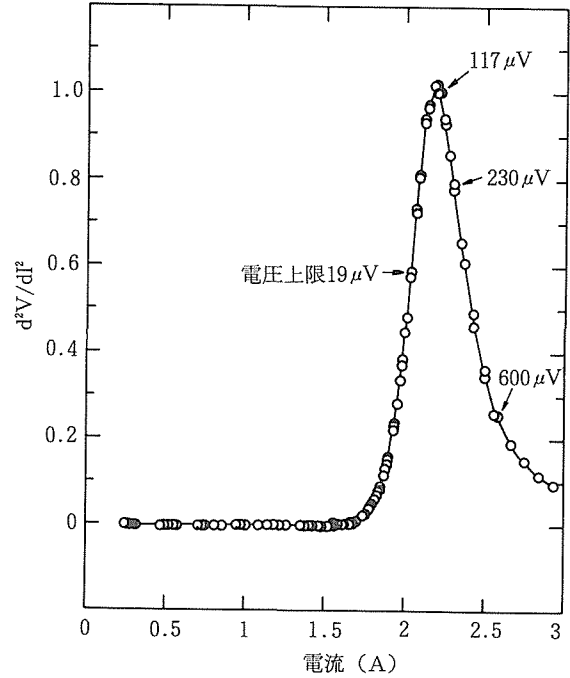


図4  $d^2V/dI^2$ -I曲線例 (超電導シミュレータ)

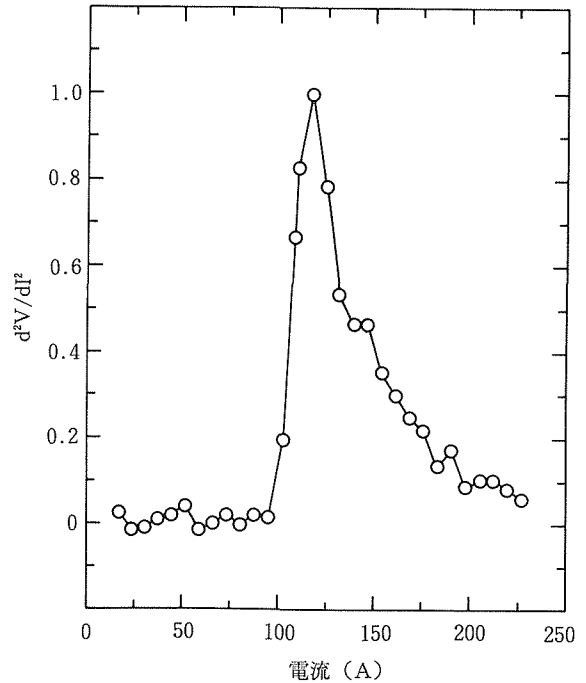


図5  $d^2V/dI^2$ -I曲線例 (Bi系2212/Agテープ)

様に、実際に測定する導体により測定電圧上限を大幅に変化させなければならず、そのつど集録データ点の再配列をする必要があることが判明した。

次に、このシステムを用い、実際の超電導体について臨界電流の測定を行った。試料は、ドクターブレード法による前駆体を、部分熔融熱処理して作製したBi系2212/Ag

テープであった<sup>9)</sup>。Agテープ厚さは50 $\mu\text{m}$ で、酸化物層の厚さは約10 $\mu\text{m}$ であった。これを補強のための真鍮基板(厚さ0.5mm)に、両面テープで固定して測定試料とした。この試料では、電圧端子をAgテープから直接とり、その端子間距離は5mmであった。図5は、この試料の4.2K、0TにおけるV-I曲線データの2次微分結果である。 $I_c$ は判定基準1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ で94.5A、n値は約10であった。シミュレータの場合と同様に、超電導-抵抗状態遷移を高電圧側まで低ノイズでクリアな曲線として表わす事ができた。この試料では、ほぼ完全な2次微分プロフィールを得るのに必要な電圧は80 $\mu\text{V}$ であった。2次微分がピークとなる電流は約119Aであり、この値は $I_c$ 値より25.9%大きかった。また、プロフィールの半値巾は29.7Aであった。この半値巾の大きさから、この試料内の電流分布は、かなり不均一であることが考えられる。

#### 4 結 言

超電導体の臨界電流自動測定システムを開発し、測定の自動化と得られたデータのV-I特性の評価について検討を行った。段階的な電流掃引と繰返し測定方式の採用により、ノイズの少ない良質のデータを得ることが出来た。さらに、2次微分法の適用により、超電導体の質に関する情報が得られることを明らかにした。今後は、測定評価法とともに、測定用試料の標準化を検討していく予定である。

#### 参 考 文 献

- 1) Warnes W.H., and Larbalestier D.C., "Critical Current Distribution in Superconducting Composites", *Cryogenics*, **26**, 643-653 (1986).
- 2) Warnes W.H., "A model of the Resistive Critical Current Transition in Composite Superconductors", *J. Appl. Phys.*, **63**, 1651-1662 (1988).
- 3) Ter, Avest, D. et al., "The Effect of a Non-uniform Critical Current Density on the Resistive Transition in Composite Superconductors", *Adv. Cryo. Eng. Mat.*, **38**, 545-551 (1992).
- 4) Umeda M., "Critical Current Distribution in (NbTi)<sub>3</sub>Sn Wires", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1329-1333 (1992).
- 5) Kase J., et al., "Preparation of the Textured Bi-based Oxide Tapes by Partial Melting Process", *IEEE Trans. Magn.*, **27**, 1254-1257 (1991).

#### 研 究 発 表

(誌上/口頭)

Goodrich L.F., Srivastava A.N., Yuyama M. and Wada H., "N-value and Second Derivative of the Superconductor Voltage-Current Characteristic", *IEEE Trans. Magn.* now printing.

# 超高温熱源による表面改質における熔融金属流動に関する研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究

組織制御研究部

入江宏定, 平岡和雄, 中村治方\*, 塚本 進,

浅井義一

平成3年度

## 要 約

電子ビーム, レーザ, アークなど材料を3000K以上に加熱できる超高温熱源により, 素材への熱的なダメージを最小限に抑えて表面のみを改質する表面改質技術は世界的に注目され, 盛んに研究されている。本研究は, 日豪共同研究において, 超高温熱源を利用し材料表面を熔融・急冷凝固する改質技術において, とくに希望する表面形状を得るために, 熔融金属の流動について基礎的に研究することを目的としている。この中で微量元素が熔融部の形状に影響する現象に注目し, 鋳鉄及び鋼中のS(硫黄)含有量の熔融金属流動に及ぼす影響を調べた。鋳鉄では0.012及び0.022mass%の材料を用い, アーク及びレーザーにより熔融金属の挙動を調べた。両熱源とも, この2種類の鋳鉄では熔融金属の流動は著しく異なる結果を得た。すなわち高S含有鋳鉄では, 熔融金属は大きく盛上がり, 高速ではハンピング状の間欠的な液滴の塊が形成される。ハンピングになる臨界速度は熔融金属量の多いアーク熔融の方が小さい。低S含有鋳鉄ではすべての条件で熔融金属は平坦になり, かつ熔融幅は広く, スムースになる。

この原因を調べるため, ステンレス鋼を用いてレーザー熔融実験を行った。ステンレス鋼では, アーク溶接において, 表面張力がS含有量の多寡により中央部と周辺部での相対関係が逆に変化と表面張力流の流れ方向が変わるため熔融幅と溶込み深さが変化するとされている。レーザー熔融では, 表面近傍での熔融状態は変化するが, 溶込み深さにはほとんど変化が認められなかった。また鋳鉄での熔融金属流動を高速度映画撮影により解析した。

これらの結果より, レーザやアークによる高速での熔融現象のS含有量依存性は, 中央部と周辺部(界面)での表面張力に差異を生じ, 高S材では大きい表面張力のため溶滴のレーザー照射箇所で核が形成され, それが後続の熔融金属を吸収して成長したものであり, 表面張力対流によるものではないと思われる。

## 1 緒 言

本研究は日豪科学技術協力協定の中で合意されている, 金属材料技術研究所と豪州連邦科学産業研究機構(CSIRO)の製造技術部との共同研究「超高温熱源利用による表面改質に関する研究」の一部をなすものである。

本研究ではレーザー, 電子ビーム及びアークなどの3000K以上に材料を加熱できる超高温熱源を利用した表面改質技術の中で, 特に熔融・急冷凝固現象を利用した表面改質技術について, その基本となる表面熔融金属の流動及び凝固形状を両研究機関で共同して調査し, 希望する表面熔融形状を確保することを目的としている。

これまでの両研究所での独自の研究結果では, 熔融状態は素材に含有される微量合金元素で大きく左右されることもあることが判明している。特に鋼中のS成分は数十

ppmレベルでの含有量の変化により熔融金属流動が変化する。一般にこのS含有量の影響は, アーク溶接の分野で1950年代より非常に多くの研究がなされており<sup>1)2)</sup>, その後の研究でS含有量の多少により表面張力, とくに表面張力の温度依存性が異なり, S含有量が増大すると表面張力は温度に対し負の依存性を示し, 図1のように表面張力対流(マランゴニー流)が逆方向になるためとされている。すなわち高S含有時には表面張力の温度依存性が正となり, 中心部での表面張力が周囲より大きくなり内側への対流が発生し, 熔融幅は狭くなるとともに溶込み深さは大きくなる。また低S含有量ではその逆の現象が発生する。本現象はレーザー熔融でも存在するのではないかとMazumderによって予想されている<sup>3)</sup>。そこで両研究所ではS量の熔融金属流動(熔融形状)に及ぼす影響について調査した。

## 2 供試材料

実験材料はオーストラリア側の希望により, 同国の砂糖

\*現在:(財)発電設備技術検査協会

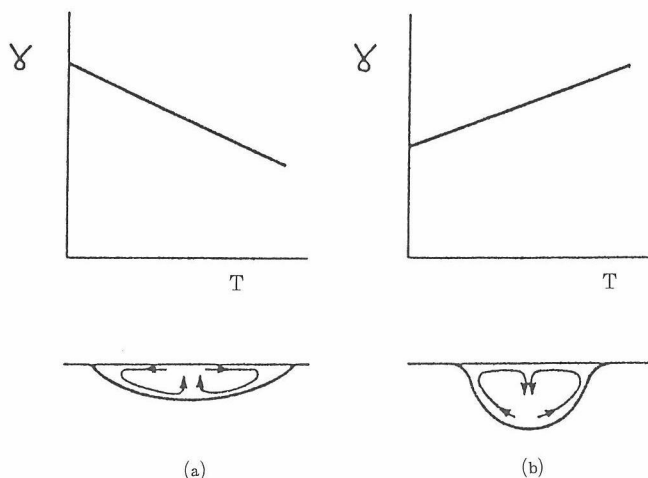


図1 表面張力の温度依存性と表面張力対流モデル  
(a) 低S含有鋼 (b) 高S含有鋼

産業で砂糖黍を搾るために使用している鋳鉄製（ねずみ及び球状黒鉛鋳鉄）のミル装置表面改質を目的として、S含有量が0.012と0.022質量%の2種類の実用材料について、オーストラリア側ではTIGアーク，金属材料技術研究所ではレーザを熱源とし，熔融凝固実験を実施した。

また金属材料技術研究所では，これと対比して熔融金属状態への影響を調査するため，これまでさまざまな研究で明らかになっているステンレス鋼においてS含有量が0.001~0.008質量%の範囲で変化させたものでの実験も実施した。

### 3 実験及び結果

#### 3.1 鋳鉄による実験

使用した鋳鉄の化学成分を表1に示す。共試材は実用材料であるためS含有量のみを変化させたものでなくNi, Cr量も変動している。

本材料によるオーストラリアでのTIG溶接結果を写真1に示す。写真から明らかなように低S鋳鉄（SG2）では溶融部は盛り上がりせず，滑らかで平坦な形状を呈する。一方高S鋳鉄（CI2）では表面は規則的なハンピング状の凹凸溶融部を形成する。オーストラリアではこの他の成分を変化させた鋳鉄をいくつか溶融実験を実施しており，S含有量以外の元素の影響は少ないものと考えている。

この2種類の鋳鉄に対し金属材料技術研究所ではさまざまな条件でのレーザ溶融実験を実施した。結果を写真2~4に示す。それぞれの写真では横断面の溶込み形状とともに表面からの外観写真を示している。

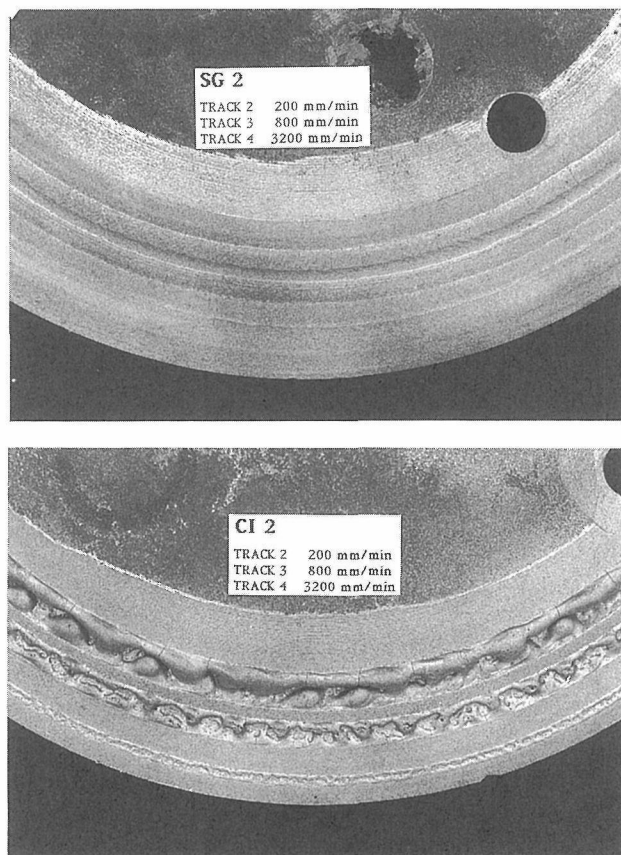


写真1 オーストラリアでの高速アーク溶融実験結果

鋳鉄 P=4KW,  $d_w = +10\text{mm}$ ,  $fl = 254\text{mm}$ , リングモード, シールドガス; He 40 l/min

v (mm/sec)	SG2 (低S)		CI2 (高S)	
16.7				
33.3				
66.7				
100				
133				

写真2 鋳鉄レーザ溶融部の溶融速度依存性

写真2は速度の影響を調べた結果である。本実験ではレーザの焦点位置をかなり試料表面から上方に設置したリングモードで，パワー密度分布としてはドーナツ状になっている。高S鋳鉄（CI2）においては溶融部は大きく盛上が

表1 鋳鉄供試材料の化学成分

材料	C	Mn	Si	S	O	P	N	Ni	Cr	Mg	Mg
CI2	3.68	1.70	2.72	0.022	0.47	0.018	0.0048	0.02	0.01	0.03	
SG2	3.50	0.46	2.37	0.012	0.51	0.002	0.0058	0.75	0.08	0.01	0.06

铸铁  $v = 33.3\text{mm/sec}$ ,  $d_w = +10\text{mm}$ ,  $fl = 254\text{mm}$ , リングモード, シールドガス; He 40 l/min

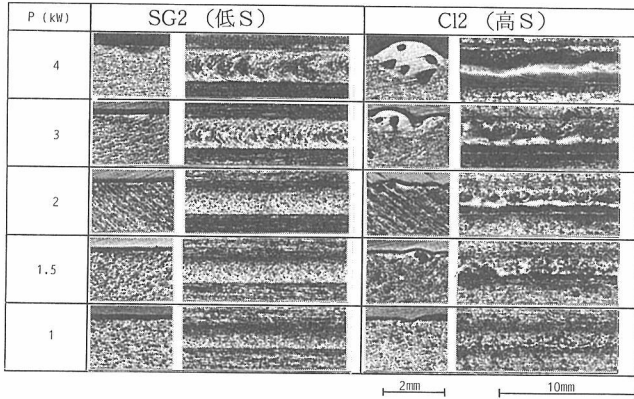


写真3 铸铁レーザー熔融部のレーザーパワー依存性

铸铁  $v = 33.3\text{mm/sec}$ ,  $d_w = -5\text{mm}$ ,  $fl = 254\text{mm}$ , マルチモード, シールドガス; He 40 l/min

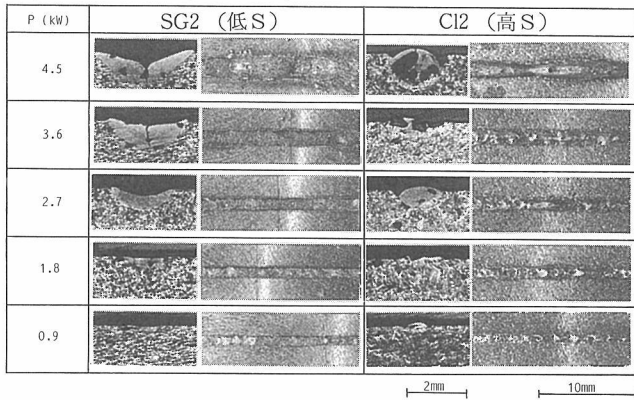


写真4 深溶込み条件下での铸铁レーザー熔融部の速度依存性

るのに対し、低S铸铁(GI2)では平坦で均一な熔融形状になる。高S铸铁の盛上がり熔融部は、低速では連続した熔融形状になるが、高速度になるに従い断続的な溶滴の塊となる。これらは通常の溶接でのハンピングビードに類似しているが、溶接でのハンピングが周囲との固体金属とのぬれないアンダーカットを伴う現象に対し<sup>45)</sup>、ここでのハンピングは特にアンダーカットを伴うとは限らない不連続熔融部である。写真2から判断するとハンピング状の不連続の形成の速度は $66.7\text{mm/sec}$ ( $4\text{m/min}$ )となる。

写真3は同じ焦点位置でのレーザーパワーの影響を示したものである。速度は $33.3\text{mm/sec}$ ( $2\text{m/min}$ )で写真2でのハンピング状にならない上限の速度である。低S铸铁ではパワーの如何に拘らず熔融部は平坦で盛上がらず、滑らかな熔融形状を示す。他方高S铸铁では盛上がった熔融部になるが、パワーを少なくしても(熔融金属量を少なくしても)この連続した盛上がり熔融形状は変化していない。しかしこの条件で速度を $4\text{m/min}$ まで増加させるとすべて不連続のハンピング状の熔融形状になる。

写真4はレーザーの焦点位置を低下させ、表面より試料内

部に設定した結果である。このときは一般に深溶込み熔融部が形成される。写真のようにレーザー焦点位置を変化させ場合、熔融金属量は増大するが熔融形状の傾向はほとんど変わらない。すなわち低S铸铁では滑らかで平坦な熔融が達成できるが、高S铸铁では熔融部は盛上がる。レーザーパワーが減少するとやや不連続の熔融形態となるが、本質的には前記の液滴を形成する不連続性とは形状が異なり、むしろ盛上がった連続熔融部に近いものと考えられる。

以上の結果レーザーの焦点位置に無関係に、すなわち熱源の密度分布に無関係に、高S铸铁では熔融部が盛上がり、高速度になると液滴状のハンピングを形成する。他方低S铸铁では常に平坦で滑らかな熔融形態となる。また熔融幅は低速では低S量の場合が広がるが、高速度になると熔融幅自体が狭くなることもありその差は少ない。これらを総合すると熔融形態が急激に変動する臨界S含有量は $0.012$ から $0.022$ 質量%の間になる。また熔融形態が不連続になる臨界速度は $4\text{m/min}$ 程度となる。

レーザー熔融とアーク熔融とを比較すると、臨界S含有量にはほとんど差異は認められず、臨界速度はレーザー熔融の方が、すなわち熔融金属量が少ない方が高い値となると思われる。

今回の実験ではS含有量が2種類の材料を比較しただけであるため、定量的な評価にはさらにS含有量のみをきめ細かく広範囲に変化させた実験が不可欠である。

なお上記諸写真で明らかなように熔融金属量が増大すると大きなポロシティが多発発生する。これは表1に示されるように铸铁にはCとOが多発含有されるためCOガスが多量に発生したためと考えられる。

このように铸铁でのS含有量により熔融現象が変化してくるが、この熔融中の状態を観察するため $16\text{m}$ 高速度映画撮影を行った。光ファイバーを用いて図2のように撮影は熔融部上方と側面から行った。撮影速度は約 $1000\text{f/sec}$ であり、熔融速度としてはS含有量の影響が明確にできる高速度( $66.7\text{mm/sec}$ )を採用した。撮影結果の一例を写真5

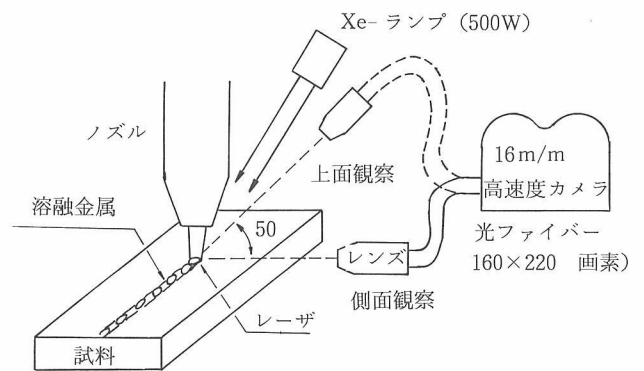


図2 レーザー熔融部の動的挙動の高速度映画撮影法

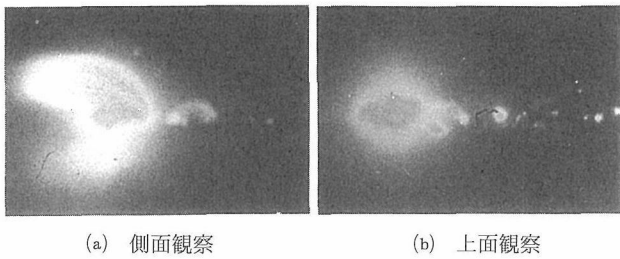


写真5 高速度映画撮影結果

に示す。一般にレーザ溶融では溶融部近傍に、シールドガスがレーザにより電離され輝度の高いプラズマ（プルーム）が発生するため、そのままの状態では溶融金属の状態を観察することは困難である。そこで実験では電離しにくいHeガスをシールドガスに使用し、しかも横から水平方向に他のHeガスを吹き付けてプルームを吹き飛ばした。側面流は溶融金属の流動を変化させないため、写真5左に見られるように表面より上方で行った。観察の結果、低S含有鉄では溶融金属はスムーズに後方に流動していた。これに対し、高S含有鉄ではレーザ照射箇所では激しい溶融金属の動き（溶融池形状の激しい変化、しかし規則性は認められなかった）があり、レーザ照射箇所の後方で溶融金属の盛上がりが発生し、そこに後続の溶融金属が吸収されて大きな塊を形成する。この塊は写真のようにプルームから出た時点ではほぼ完成されており、一度核が形成されると大きな表面張力により後方の溶融金属を急激に吸収していくものと考えられる。

### 3.2 ステンレス鋼における実験

すでにアーク溶接で明らかにされているようにステンレス鋼ではS含有量により溶融形態が左右されることが知られている。この状態は図1に示すように、S含有量が多いと溶融幅が減少し、溶込み深さが大きくなるのに対し、S含有量が少ないと、溶融幅が増大し溶込みは浅くなる。この現象としては図のように表面張力の温度依存性がS含有量により異なり表面張力流の方向が反対になるため、2次溶融（溶融金属の持つ熱量により固体が溶融する）が深さ方向か表面方向の反対方向になると言われている（ただしこの原因についてはまだ十分解明されておらず、他の説も存在する）。

そこで上記の鉄でのS含有量の影響を解明するため、

レーザのようなアーク溶接とは著しく異なる溶融速度においても、ステンレス鋼のアーク溶融と同じ現象が発生しているかどうかを調べた。

表2は使用したSUS304及びSUS316ステンレス鋼の成分表を示す。両ステンレス鋼でHSまたはLSをつけたものはそれぞれ高S含有、低S含有を示す。それぞれの鋼でのS量の相違は上記の鉄ほど大きくはないが、アーク溶接では溶融金属の流動に差異が発生する臨界S含有量は0.005質量%程度と言われている。

これらのステンレス鋼を利用したレーザ溶融実験の代表的な結果を写真6～9に示す。

レーザ溶融のS含有量依存性は上記の鉄ほど大きくはない。全体として低S量のステンレス鋼の方が溶融幅がわずかに大きくなる傾向にある。この傾向はビーム径が大きくパワーが大きいほど顕著である。すなわち溶融金属量が多いほど顕著になる。また鋼種ではSUS316鋼の方が顕著であり、SUS304鋼ではS含有量の依存性は認めにくい。これは表2に示したように、SUS316鋼でのS量の差が大きいためと考えられる。またステンレス鋼では上記に示した高速溶融、高S含有量での不連続なハンピング状ビードの形成はない。

レーザ溶融ではわずかな溶融金属の流動が非常に顕著に現れる現象が存在する。すなわち溶込み遷移現象と呼ばれるものである。CO<sub>2</sub>レーザでの溶融では、一度キーホールと呼ばれる深溶込み状態が実現すると、レーザは金属内部に吸収され、金属による吸収が著しく増大し、溶込みが大きくなる。逆にこのキーホールが形成されないと、ほとんどのCO<sub>2</sub>レーザは反射され溶融金属量は浅くかつ少なくなる。この現象を示したものが写真10である。写真では同一のパワーで焦点位置を変えたときの結果である。最上段の写真は焦点を試料表面から上方に設定したもので、キーホールが形成されず非常に浅く、溶融金属量も少ない。逆に最下段では焦点を試料裏面側に設定したもので、キーホールが形成され深溶込みが達成される。この中間に設定すると溶融現象は非常に不安定になり、写真の中央に示すように、深溶込みから平坦で浅い溶込みに急激に変動する。そして中間の溶込み深さを実現することはできない。この状態を遷移領域と言う。この焦点位置と溶込み深さの関係を示したものが図3である。図のようにビームモードに関

表2 供試ステンレス鋼の化学成分

材 質	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
SUS316 (1)	0.05	0.47	0.83	0.025	0.005	17.71	11.75	2.11
SUS316LS (2)	0.05	0.54	0.84	0.024	<0.001	17.58	11.74	2.07
SUS316HS (2)	0.06	0.47	0.82	0.028	0.006	17.55	11.83	2.25
SUS304LS (3)	0.06	0.57	1.06	0.032	0.003	18.09	8.45	—
SUS304HS (3)	0.06	0.41	0.86	0.024	0.008	18.29	8.40	—

(1) 6 mm 厚 (2) 2 mm 厚 (3) 3 mm 厚

SUS316:  $v = 16.7\text{mm/sec}$ , ノズル  $8\phi$  He 40 1/min

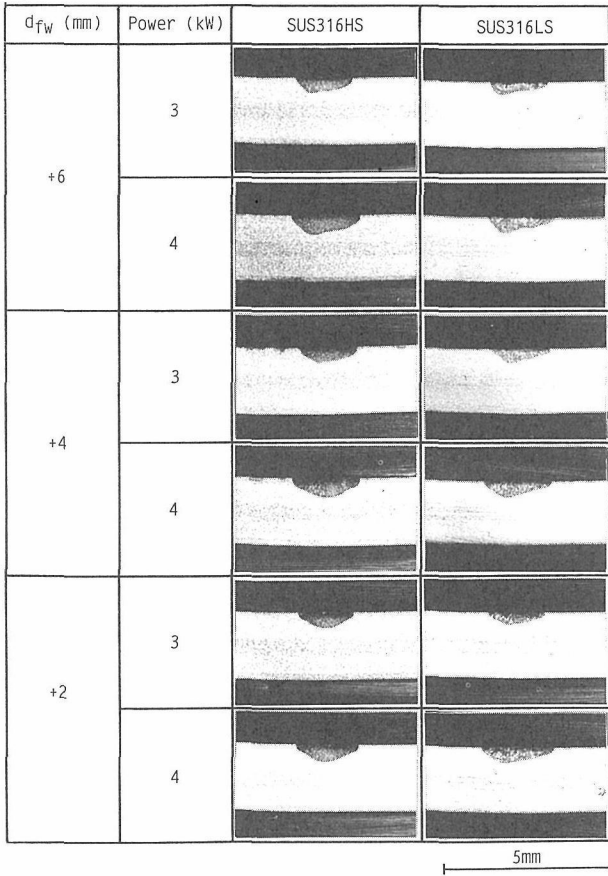


写真6 SUS316 ステンレス鋼でのレーザー溶融結果(1)

SUS316:  $v = 16.7\text{mm/sec}$ , ノズル  $8\phi$  He 40 1/min

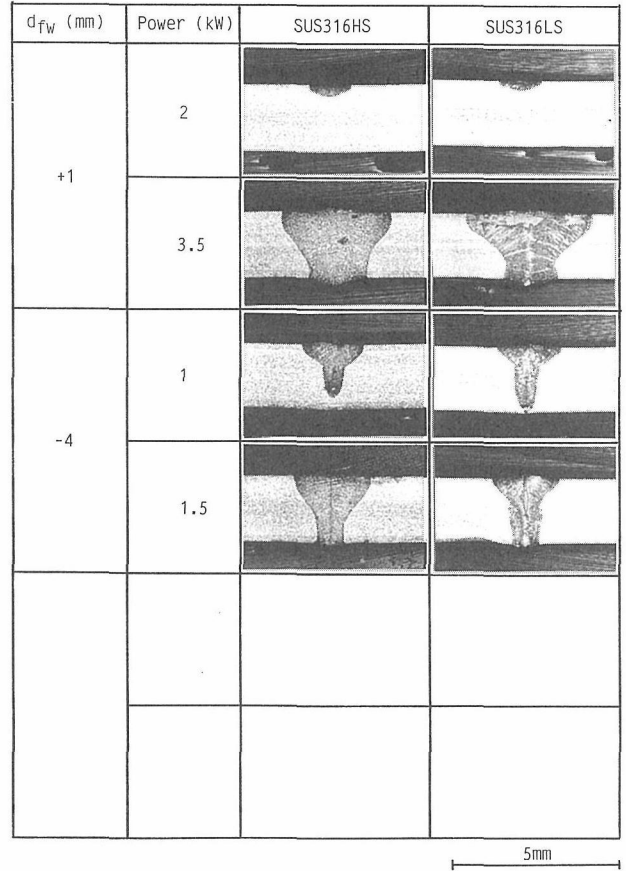


写真7 SUS316 ステンレス鋼でのレーザー溶融結果(2)

SUS304:  $v = 16.7\text{mm/sec}$ , ノズル  $8\phi$  He 40 1/min

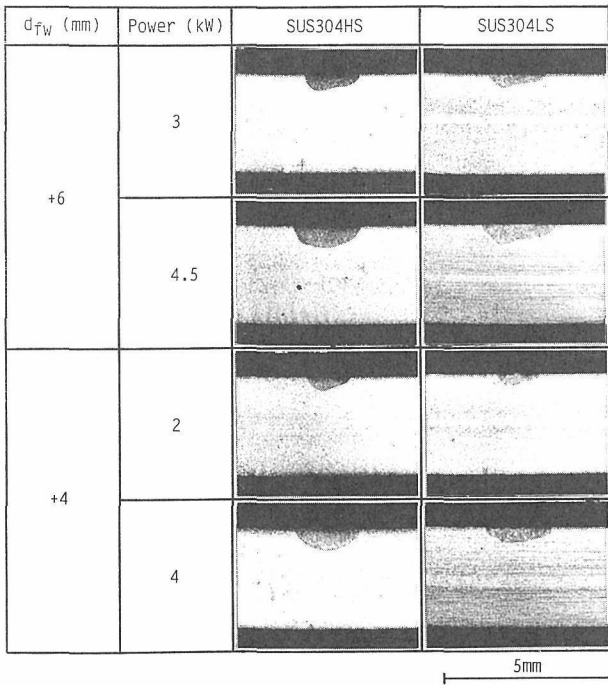


写真8 SUS304 ステンレス鋼でのレーザー溶融結果(1)

SUS304:  $v = 16.7\text{mm/sec}$ , ノズル  $8\phi$  He 40 1/min

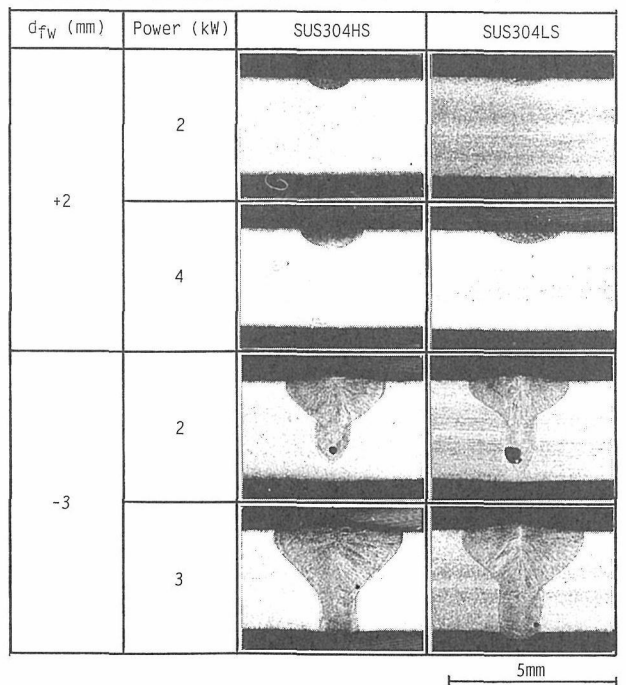
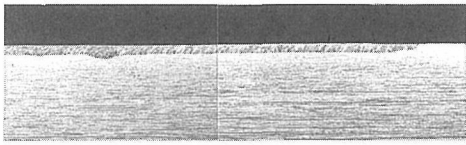
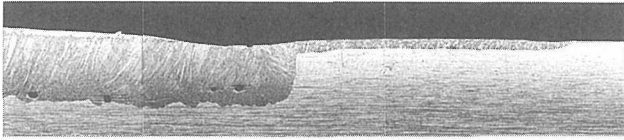


写真9 SUS304 ステンレス鋼でのレーザー溶融結果(2)

表面溶融



遷移領域



キーホール溶融

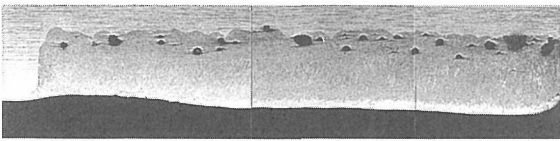


写真10 ステンレス鋼のレーザー溶融時で観察される溶融形状

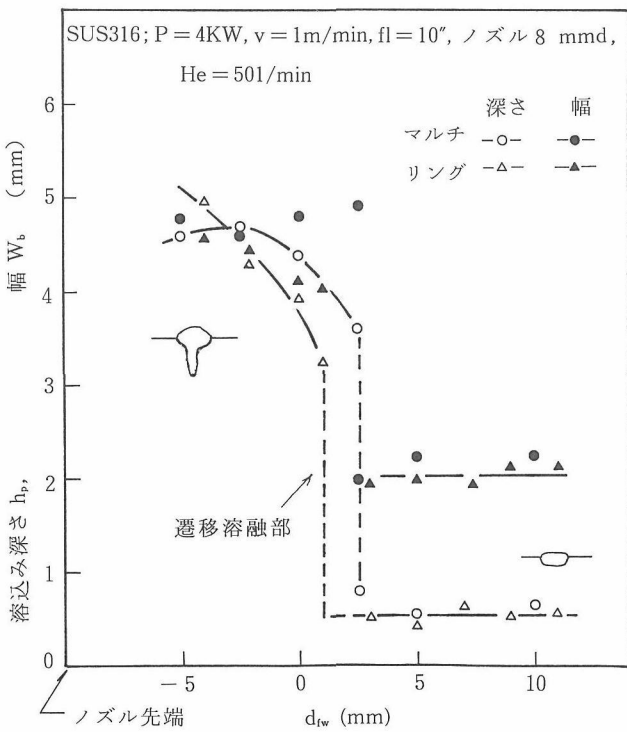


図3 ステンレス鋼での遷移溶融現象

係なく焦点位置が試料表面よりわずかに上方で遷移領域が発生し溶込みが不安定になる。この遷移領域はパワーや溶融速度を変化させても発生する。この現象を利用し、S含有量による溶融状態への影響を調べた。写真11は SUS316 (厚さ 2 mm) での結果の一例を示す。写真のように高Sでは2.5kWで遷移領域になり、3.0kWでは安定した貫通溶融が達成される。しかし低S鋼では3.0kWでも遷移領

P (kW)	SUS316LS	SUS316HS
2.0		
2.5		
3.0		
3.5		

Ring mode, v=1m/min, d<sub>fw</sub>=1mm, He;401/min 20mm

写真11 ステンレス鋼の貫通溶融に及ぼすS含有量の影響

域であり3.5kWになってはじめて安定した貫通溶融が達成できる。この結果高S量の方がアーク溶接での結果のような深溶込みが実現し易く、とくにレーザーでは遷移領域で著しい溶込み形状の差異が発生する。このレーザーでのS量への依存性は、S量が増大すると鋳鉄での結果のように溶融中での溶融金属の盛り上がりが大きくなり、その結果レーザー照射箇所から溶融金属が排除され易くなり、キーホールが形成され易くなったものと考えられる。

しかし一般にはステンレス鋼のレーザー溶融におけるS量の溶融形状への依存性は、写真6~9のように比較的の湯流れに影響を及ぼし、これがアーク溶接で提唱されているようなマランゴニー対流の方向の変化に伴う溶込み深さの変化は少ないのではないかと考えられる。

#### 4 考 察

オーストラリアで実験した高速アーク溶融と同じ溶融実験をレーザーを用いて行った。その結果、アーク溶融での結果と定性的には同じ結果が得られた。すなわち高S含有の鋳鉄では溶融幅が狭く、盛り上がりの大きい溶融凝固形状になる。そしてアーク溶融より臨界速度は大きくなるが高速溶融では不連続な溶融金属の塊、すなわちハンピングに類似の形状を示す。この塊状溶融部は高速度映画撮影の結果、レーザー照射直下または極近傍で核が形成され後続の溶融金属を吸収し急速に成長している。一方低S含有鋳鉄では溶融金属は周囲を均一に溶融しながら後方へと流動する。また溶込み深さへのS含有量の影響もS量の増大は溶込み深さを増大させる。

一方S含有量の異なるステンレス鋼での同様の実験ではS含有量が多いと表面での溶融幅は狭くなり、少ないと広がる傾向になる。この傾向は溶融金属量が多い場合は顕著になるが、高速での溶融金属量が少ない場合はほとんど差異は生じない。また溶込み深さにはS量の多寡はあまり



影響していない。

これらのことから、とくに溶込み深さはあまり変化していないことから、ステンレス鋼の低速アーク溶接で顕著になるマランゴニー対流（表面張力流）は、高速での溶融ではあまり顕著には現れないことが予想される。しかし溶融幅や熔融金属の盛上がりには大きく影響することから、S含有量の溶融形状の影響は次のように考えられる。すなわち高S含有量の材料ではレーザーが照射される溶融部中央では温度が高く、表面張力が周囲よりも増大し、周囲の熔融金属の表面張力や熔融金属と母材部の境界での界面張力よりも大きい。このため溶融金属は盛上がる。また流動は照射箇所から直線的に後方へと進行すると考えられる。とくに鋳鉄での高速での熔融金属量は少ないため、盛上がった核が後続の熔融金属を吸収すると、後方の熔融金属量が不足するため、結果的には不連続な液滴状のハンピングを形成するものと考えられる。

一方低S材料では表面張力は周囲の方が高く、熔融金属の流動は照射箇所から周囲への周辺流が大きくなり、その結果2次溶融現象により溶融幅が増大すると予想される。

以上のことからS含有量の溶融形状への影響は、表面張力や界面張力の差異に現れるが、高速現象ではとくに表面張力対流までには至らないと考えられる。

しかし以上の説明でも、ステンレス鋼での溶融形状が変化する臨界S量と鋳鉄でのそれには大きな隔たりがある。さらに鋳鉄では熔融金属の盛上がり方やハンピングの形成において、ステンレス鋼と著しい相違が認められる。これにはS含有量だけでなく他の合金元素や酸素や窒素などのガス成分、あるいは熱伝導の差異による溶融部近傍での温度勾配も影響していることが予測される。したがって今後さらに詳細にかつ広範囲にS含有量を変化させた実験や他の影響因子についても調査する必要がある。

## 5 結 論

レーザー溶融時での熔融金属の流動や凝固形状に及ぼすS含有量の影響を調べた。高S含有の鋳鉄では高速では粒状の不連続ハンピング溶融部が形成されるのに対し、低S含有の鋳鉄では平坦で盛上がりのない溶融形状となる。ステンレス鋼においても同様の傾向になるが鋳鉄ほど顕著ではない。この原因としてはS含有量により表面張力の温度依存性が逆傾向を示し、レーザー照射中央部と周辺部の表面張力の大きさが逆になるためと考えられるが、低速アーク溶接で報告されているような表面張力対流の影響は少ないものと思われる。しかしこの原因では説明できない現象も発生しており、今後他の影響因子も検討する必要がある。この熔融金属の盛上がり現象を利用し、ステンレス鋼でのレーザー溶融の遷移現象をずらせることも可能である。

## 参 考 文 献

- 1) Houldcroft, P. T., British Weld. J., 1(1954), 468
- 2) Pumphrey, W. I., British Weld. J., 2(1955), 92
- 3) Mazumder J., Proc. LAMP'87, 1B02, (1987)
- 4) 塚本 進, 入江宏定, 橋本達哉, 稲垣道夫: 溶接学会誌51巻3号 (1987)
- 5) 塚本 進, 入江宏定, 橋本達哉, 稲垣道夫: 溶接学会誌51巻10号 (1987)

## 口 頭 発 表

- 1) Influence of Alloying Elements on Laser Fusion Zone, Irie. H, Tsukamoto. S, The 43rd Annual Meeting of IIW, Montreal, (1990)
- 2) 高密度エネルギー熱源による溶融形状に及ぼす微量合金元素の影響, 入江宏定, 溶接学会高エネルギービーム加工研究委員会資料, 1991年11月

# 微細な秩序構造を有する金属物質の人工組織体の合成と新機能発現に関する研究

省際基礎研究  
機能特性研究部  
中谷 功, 高橋 務, 土方政行, 古林孝夫  
小澤 清, 藤井宏樹, 花岡博明\*<sup>1</sup>  
後藤公美\*<sup>2</sup>  
能勢 宏\*<sup>3</sup>  
斉藤秀一\*<sup>4</sup>  
山本俱子\*<sup>5</sup>  
原尻俊彦\*<sup>6</sup>  
Cedric J. Powell\*<sup>7</sup>  
Gregory C. Stangle\*<sup>8</sup>

## 要 約

人工的微小構造組織体を作るために、高分解能電子線リソグラフィを行った。従来、半導体の微細加工に用いられてきた電子線リソグラフィ技術を、本研究においては更に微細な加工ができるように分解能を高め、磁性体に対する微細加工に応用した。また周辺技術として高分解能電子線レジストの選択、現像法の検討、真空蒸着法、反応性イオンエッチング法、リフトオフ技術等の検討を行い、磁性体微細加工技術を完成させた。その結果、パーマロイ (16.4%Fe-4.5%Mo-Ni 合金)、またはコバルトクロム合金 (3.4%Cr-Co) に対して細線の二次元配列 (細線がすだれ状に並んだもの)、矩形微粒子の二次元配列 (長方形の形をした微粒子が基盤目に並んだもの)、三角形微粒子の三角格子状配列 (正三角形の微粒子が三角格子状に並んだもの) など、総称して微粒子格子と呼ばれる微小な組織の正確な秩序配列系の作製を行った。

次に、これらの微粒子格子に対してマイクロ波磁気共鳴装置を用いて強磁性共鳴を測定した。これら一連の磁気測定から、微小な磁気双極子の定在波の存在が明らかになった。すなわち、細線の二次元配列において平面内に並んだ細線の各々の磁気モーメントが一斉平衡からずれてうねりをなして配列面を伝搬する縦波と横波が存在することを明らかにしたもので、その理論的な解析も行った。

## 1 序 論

物質・材料科学技術の現状は、未だ人工的に分子レベルの微細な構造要素を一定の設計理念に基づいて秩序だてて組立て、組織的に統合するところまで至っていない。無秩序から秩序へ、さらに一層の秩序から階層的秩序へと対象の精緻さを高めていくことにより、従来不明瞭であった物質の性質が明確になり、同時に高い機能性の発現が期待される。高い機能性が概してこのような精緻な構造組織体によって実現されることは生体にその端的な例を見ることが

できる。このような研究手法は今後の材料科学の探求の方向の一つと考えられる。

本研究ではそのような理念のもとに、主として磁性体に関して微小構造体を秩序立てて組織的に統合し、その階層的秩序性から発生する高位の磁気物性を探求し、従来未解決であった磁性体材料科学上の諸問題を解決するとともに、従来にない高位の機能性を引き出すことを目的とした。

磁気記録媒体、永久磁石、コイル磁心など磁性材料の多くは強磁性微粒子の集合体を用いたものである。これら現実に用いられている材料の磁気的性質は一般に単独の微粒子から理論的に期待される性質から著しくかけ離れている。これら現実の系では微粒子の大きさやその配置に秩序性が乏しいため微粒子間の磁気的な相互作用が非常に複雑になり、そのため理論的な記述が十分できないことが不一致の原因である。このような理論と現実との隔たりを解決する

\*<sup>1</sup>退職 \*<sup>2</sup>東北大学科学計測研究所

\*<sup>3</sup>岐阜教育大学 \*<sup>4</sup>(株)アプロ \*<sup>5</sup>(元)日本電子(株)

\*<sup>6</sup>セイコー電子工業(株)

\*<sup>7</sup>米国国立標準技術研究所 \*<sup>8</sup>米国アルフレッド大学

ために、また理論的に期待される高い性能を実現するために、微粒子集合系の構成単位となる微粒子など強磁性微小構造体のサイズ、形状、それらの隙間の広さ、空間的配置の対称性を精密に制御した秩序度の高い微粒子集合系を対象とし、実験および理論の両面から整理し直さなくてはならない。秩序度の高い集合系では構成要素間の相互作用が厳密に記述でき、従来の理論を修正することも可能となり、また秩序構造から発生する新しい磁気現象の発見や、理論的に期待される高い性能をもつ磁性材料が期待される。

本研究では平成元年度と2年度の2ヶ年に渡り、高分解能電子線リソグラフ装置（高分解能電子線露光装置）を製作し、また反応性イオンエッチング装置等微細加工に必要な関連設備を整備した。高分解能電子線リソグラフ装置は従来半導体の高密度集積回路の作製に用いられているものを基本として種々の点を改善し、更に微細な加工が行えるよう発展させた。また金属合金を加工の対象とした周辺の微細加工プロセス技術も新しく開発した。

次にその電子線リソグラフシステムを用い、平成2年度から平成3年度にわたり、モリブデンパーマロイ（16.4% Fe-4.5%Mo-Ni 合金）、及びコバルトクロム合金（3.4%Cr-Co）の強磁性体の細線格子、微粒子の矩形格子、微粒子の三角格子などの微細秩序組織体の作成を行った。またそれらの微細秩序構造組織体に対して、Xバンド強磁性共鳴と微小磁化を測定し、マイクロマグネティックスの研究を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 高分解能電子線リソグラフ装置

図1に本研究で試作した高分解能電子線リソグラフ装置の略図を示し、その特性を表1にまとめて示す。

電子線源は単結晶 LaB<sub>6</sub> の熱陰極であり、加速電圧は30 kV で高安定度で、低雑音の電源により供給されている。加速された電子線は二段のコンデンサーレンズと対物レンズにより縮小され、微小電子ビームとして被露光物体の表面に照射される。ビームの断面形状は円形でその強度分布はガウス分布である。電子ビームのサイズは使用する電子ビームの強度、加速電圧、対物レンズ絞りの直径、及びフィールドサイズに関して5~50nmの範囲で変化し、ビーム直径が小さくなると共に分解能は向上する。一方ビーム直径が小さくなると共に電子ビーム強度は減少し、電子線露光能率は減少する。本研究では電子ビームの直径を35 nm として実験した。ブランカーは高速の静電偏向器であり、電子ビームを通したり遮ったりするシャッタの役割をするもので、そのブランキング周波数は1 MHz である。

また電子ビームは二段の偏向コイルにより曲げられるが、ブランカーと偏向コイルは中央演算処理装置と図形発生器に制御され、電子ビームは被露光物体表面を図形データに従って走査する。走査方法はベクター走査法である。

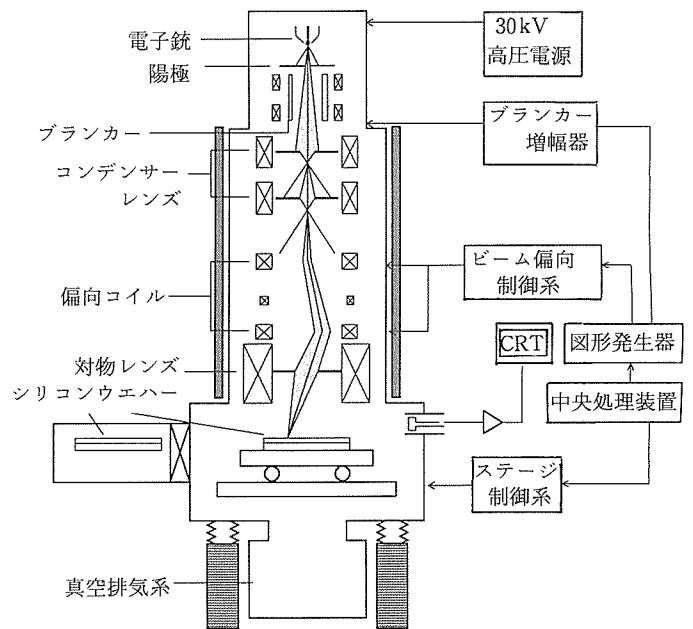


図1 高分解能電子線リソグラフ装置の概念図。

表1 高分解能電子線リソグラフ装置の諸特性

加速電圧	30kV
電子線源	LaB <sub>6</sub> 単結晶
電子線電流	200 pA
電子線直径	35 nm
電子線断面形状	円形ガウス型
動作距離	10mm
フィールド大きさ	666 μm × 666 μm
描画最小線幅	50 nm
走査方式	ベクター走査方式

後に述べる被露光物体であるレジストを塗布したシリコンウエハーは可動ステージの上に固定されている。可動ステージはフィールドの範囲を越えて電子線露光するとき、図形データに従って駆動されるが、可動ステージの鏡筒に対する相対位置座標はx軸及びy軸に沿って置かれた2台のレーザー光モアレ干渉計により10 nmの精度で計測され、中央演算処理装置に帰還され、可動ステージの停止位置の目標停止位置との微小な不一致は電子線の偏向を調節することにより修正される。このようにしてフィールドサイズを越えた広い範囲にフィールドをつなぎながら連続的な図形を描くことができる。

高い分解能を得るために、電子線光学系は空気ばねと大きい質量をもつ定盤の上に支えられ、地面の振動が遮断されている。また電子線光学系は外部からの擾乱磁界、擾乱電磁波を遮断するために高透磁率磁性材料の磁気遮蔽体に覆われている。また光学系は収差を最小にするために種々

の工夫がなされている。また本研究では露光時間を短縮するために高速の制御ソフトウェアを開発した。

## 2. 2 電子線リソグラフ装置における収差の改善

表 2 に光軸上における各種の収差、並びにビームが偏向し光軸から離れたときの光軸からの距離  $r$  に関する各種の収差の理論値を示す。これらの値は加速電圧を 30 keV、電子エネルギーの分散を 0.7 eV、動作距離を 10 mm、電子線強度を  $2 \times 10^{-10}$  A、対物絞り直径を 0.16 mm として計算したものである。表から分かるとおり、電子線が光軸に近いとき、すべての種類の収差は小さいが、電子線が偏向し、光軸から離れたとき、収差は増大する。そこで光軸から離れたときのこれらの収差を 2 個の非点収差補正コイルを用いて打ち消すことを検討した。すなわち電子線の走査位置に応じて非点収差補正コイルに流す電流を自動的に調節し、フィールド内の全ての点で収差を最小にすることをを行った。この方法を動的補正 (dynamic correction) という。電子線がフィールドの中央 (0, 0) にあるとき、収差を最小にするように 2 個の非点収差コイルに流す電流値を  $I_{x0}$  及び  $I_{y0}$  とし、一方、電子線が光軸から偏向し、フィールド内の任意の点  $(x, y)$  を走査するときの非点補正コイルに流す電流値  $I_x$  及び  $I_y$  を次の関数で与えた。

$$I_x = I_{x0} + K_x xy, \quad (1)$$

$$I_y = I_{y0} + K_y xy. \quad (2)$$

ただし  $I_{x0}$ ,  $I_{y0}$  はそれぞれ電子線をフィールドの中央で走査した標準試料の高倍率走査電子顕微鏡像から決定した。一方補正の強さを表す常数  $K_x$ , 及び  $K_y$  は電子線が最も偏向

した正方形のフィールドの四隅の一つ  $(x_s, y_s)$  を選択し、その近傍で走査した標準試料の高倍率像において、収差が最も小さくするのに必要な非点収差コイルに流す電流値  $I_{xs}$ ,  $I_{ys}$  から次式を用いて決定した。

$$K_x = (I_{xs} - I_{x0}) / (x_s y_s), \quad (3)$$

$$K_y = (I_{ys} - I_{y0}) / (x_s y_s). \quad (4)$$

表 3 に 0.5 mm  $\times$  0.5 mm の描画フィールドの各点において測定した動的収差補正を行う前と後の収差を比較して示す。動的収差補正により電子線が大きい角度で偏向するフィールドの端の方で収差は大いに減少した。

その結果、0.5 mm  $\times$  0.5 mm の正方形の領域に、高分解能で露光することが可能になった。

## 2. 3 微細加工プロセス

図 2 に本研究で行った電子線リソグラフィの微細加工プロセスの模式図を示す。基板には不純物のリン (P) を添加した厚さ 250  $\mu$ m、直径 50.8 mm の [100] 面方位をもつシリコン (Si) 単結晶基板を使用した。Si は入射電子線が基板に衝突したとき発生する後方散乱 2 次電子を少なくするために、また P の添加は入射電子線による基板の局所的な帯電を防ぐために必要である。Si 基板に分子量の異なる 2 種類の Polymethyl methacrylate (PMMA) を塗布した。すなわち下層には平均分子量が約 70000 の PMMA の 6.1% Ethyl-cellosolve acetate 溶液をスピナーを用い毎分 5000 回転の回転数で 50 秒間展開させた後、150  $^{\circ}$ C の清浄な大気中で 30 分間ベーキングした。その上に重ねてさらに平均分子量約 600000 の PMMA の 8.1% methyl isobutyl ketone 溶液をすばやく滴下し、先と同様な条件で塗布した後、150  $^{\circ}$ C で 15 分間ベーキングを行い、上層のレジスト層を形成し

表 2 光軸上における各種の収差、並びにビームが偏向し光軸から離れたときの光軸からの距離  $r$  に関する各種の収差の理論値、ただし加速電圧は 30 keV、電子エネルギーの分散は 0.7 eV、動作距離は 10 mm、電子線強度は  $2 \times 10^{-10}$  A、対物絞り直径は 0.16 mm として計算した。

収差の種類 (i)	光軸上 ( $r = 0$ ) 及び光軸から $r$ (mm) 隔たった点における各種の収差 $\sigma_i$ (nm) の計算値				
	$r = 0$	$r = 0.05$	$r = 0.10$	$r = 0.25$	$r = 0.33$
軸上色収差	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
異方性色収差	0	1.3	3.0	7.0	9.5
倍率色収差	0	14	30	80	105
球面収差	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
回折収差	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
コマ収差	0	1.0	1.0	2.8	4.0
異方性コマ収差	0	1.2	2.3	6.0	8.5
非点収差	0	0	1.0	6.0	11
異方性非点収差	0	0	2.0	13	22
像面湾曲 (field curvature)	0	0	3.4	24	40
歪像収差 (distortion)	0	0	0	7.0	14
収差の集積*	30	33	42	90	120

\*すべての収差を重ね合わせた結果的な収差であり、 $\sigma = (\sum \sigma_i^2)^{1/2}$  で計算した。

表3 動的収差補正を行う前と後における収差の測定値の比較。0.5mm × 0.5mm の正方形のフィールド内の中央と四隅 (±0.25, ±0.25) における収差の測定値を示す。

	フィールド内の代表点の座標 ( $x_i, y_i$ ) (単位 mm)				
	(0, 0)	(0.25, 0.25)	(-0.25, 0.25)	(-0.25, -0.25)	(0.25, -0.25)
動的収差補正の前収差 (nm)	~0	50	50	300	200
動的収差補正の後収差 (nm)	~0	50	~0	~0	~70

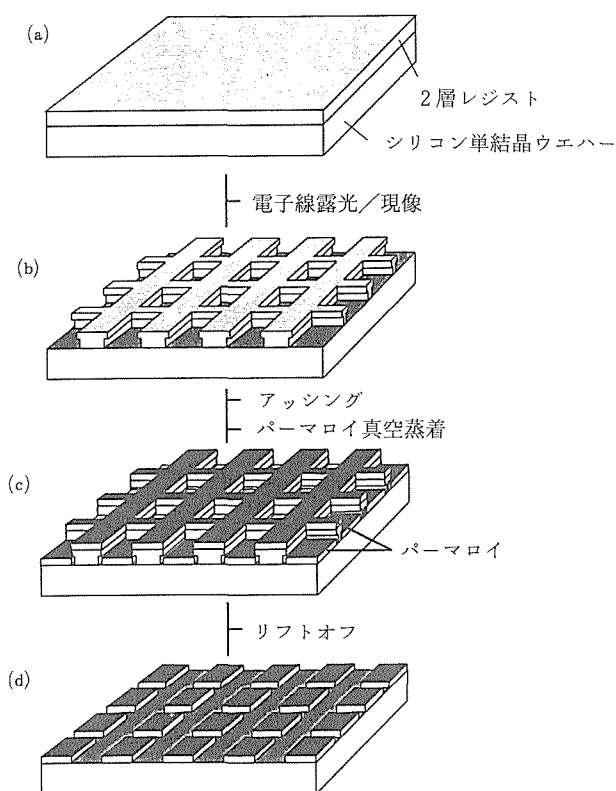


図2 微細加工プロセスの概念図。

た。以上のようにしてシリコン基板上に2重ポジ型電子線レジスト膜を形成した(図2(a))。レジスト膜の厚さは下層が約0.14 $\mu\text{m}$ 、上層が約0.23 $\mu\text{m}$ である。なお電子線露光は0.5mm × 0.5mm、または0.67mm × 0.67mmの正方形のフィールドを4個、または9個つないだ領域に、種々の線巾と間隔のストライプ格子、種々の辺の長さを持つ矩形のドットが矩形の対称性で配列した矩形格子、あるいは正三角形が3回回転対称で配列した三角格子等の図形の描画プログラムを用いて行った。また現像処理は酢酸イソアミル (Isoamyl acetate) と酢酸エチル (Ethyl acetate) の9 : 1の混合液中で攪拌しながら、23.0 ± 0.2°Cで6.0分間行い、脱イオン水で置換した後、高圧窒素ガスジェット流

で乾燥させた。下層のレジスト膜は上層のレジスト膜より現像速度が速く、また下層レジストは基盤から発生する後方散乱電子を吸収し、上層レジストを後方散乱電子によるかぶりからまもる役割をすることで、現像処理後のレジストの断面形状はアンダーカットになり、微小な図形を高いコントラストで図形を形成することが可能になった。現像処理後13.56MHzの高周波反応性イオンエッチング装置を用い、酸素プラズマ中で24秒間、レジスト膜のエッチングを行い、PMMAの格子構造をシリコン基板上に作成した(図2(b))。この反応性イオンエッチング処理は現像処理後に溝部分に残存するレジスト残留物を取り除くために行うものであり、続いて行う磁性体の真空蒸着膜をシリコン基板表面によく付着させるために必須のプロセスである。次に、図形を刻んだレジストの表面に目的とするモリブデンパーマロイ (16.4%Fe-4.5%Mo-Ni)、あるいはコバルトクロム合金 (3.4%Cr-Co)を真空蒸着した。蒸発源には巻き線型のタングステンヒータを用い、基板温度は室温とし、 $2 \times 10^{-8}$ Torrの真空度のもとで無磁界中で蒸着を行った(図2(c))。この真空蒸着を施した試料をアセトン中に浸漬し、超音波を照射し、未現像部分のレジスト膜をその上の蒸着膜とともに除去した。このプロセスをリフトオフと呼んでいる。以上のようにして電子線を走査した図形を、磁性体合金膜に転写することができた(図2(d))。なお膜厚は干渉顕微鏡を用いた測定した。

#### 2. 4 強磁性共鳴の測定

電子線リソグラフィーにより作製した二次元微粒子格子のうちモリブデンパーマロイの二次元細線格子に対して強磁性共鳴の測定を行った。測定に際して用いた試料は後述する同等な一辺0.67mmの正方形のフィールドが、相互に0.33mm隔たって9個連なった一辺が約2.3mmの正方形板状の試料である。9個の同等なフィールドを一まとめにして測定したのは磁気共鳴の信号強度を強くするためである。

測定にはXバンド (9.224GHz) のマイクロ波を用い、100kHzの磁場変調法により、静磁界を走引しながら、マイクロ波の強磁性共鳴吸収微分曲線を測定した。すなわち図3(a)~(b)に示すように、TE<sub>011</sub>円筒状空洞共振器に固定

した座標系  $(X, Y, Z)$  の  $Z$  軸方向に交番マイクロ波磁界をかけ、また  $Y$  軸方向に静磁界をかけた。なお測定試料は空洞共振器中心部の均一なマイクロ波磁界の中に置き、格子面に垂直にマイクロ波磁界がかかるような配置で、細線に対して種々の方向に静磁界がかかるよう  $Z$  軸を中心として試料を回転させ、種々の回転角で測定する方法 (図 3 (a)), また格子面に平行にマイクロ波磁界がかかるような配置で、細線に対して種々の方向に静磁界がかかるように  $Z$  軸を中心として試料を回転させながら、種々の回転角で測定する方法 (図 3 (b)) の 2 種類の測定を行った。測定は室温で行った。

さらに、細線格子の作製プロセスにおける蒸着時に、同質のシリコン単結晶基板にも同時蒸着を行い、細線格子のそれと同一組成、同一厚さの薄膜を作製した。その薄膜に対して、膜面平行と膜面垂直にそれぞれ静磁界をかけたときの強磁性共鳴を測定し、モリブデンパーマロイ膜の飽和磁化、並びに  $g$ - 因子を決定した。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 微粒子格子の構造

写真 1 (a), (b), (c) 及び (d) は電子線リソグラフィで作製した直径 250 nm のモリブデンパーマロイ粒子がそれぞれ格子定数  $a = b = 0.5 \mu\text{m}$ ,  $1 \mu\text{m}$ ,  $2 \mu\text{m}$  及び  $3 \mu\text{m}$  の周期で配列した二次元正方格子の走査型電子顕微鏡写真である。写真 1 (a), 写真 1 (b), 及び写真 1 (d) の試料では、 $0.5 \text{mm} \times 0.5 \text{mm}$  の 1 フィールドの中に、それぞれ  $10^6$  個、 $2.5 \times 10^5$

個、及び  $2.8 \times 10^4$  個の粒子が存在している。それぞれの二次元正方格子を構成しているすべての微粒子はほぼ等しいサイズと形状をもち、したがってほぼ等しい磁気モーメントと磁気異方性をもっていることになる。またそれぞれの二次元正方格子においてそれを構成している各微粒子間の磁氣的相互作用の大きさがほぼ等しく、かつ磁氣的相互作用が結晶学的な対称性をもっている。このような秩序性をもった格子では、磁性体において基本的な物理量である磁気モーメント、磁気異方性、並びに磁氣的相互作用を任意に制御できるという特徴をもっている。

写真 2 は種々の軸比をもつ一連の矩形粒子の二次元矩形格子の走査型電子顕微鏡写真である。写真 2 (a) は一辺が 50 nm の正方形、すなわち軸比が 1 の粒子からなる格子定数  $a = b = 1 \mu\text{m}$  の正方格子であり、写真 2 (b) は軸比が 3 の矩形粒子が格子定数  $a = 2 \mu\text{m}$ ,  $b = 1 \mu\text{m}$  の周期で配列した矩形格子、写真 2 (c) は軸比が 9 の矩形粒子が格子定数  $a = 5 \mu\text{m}$ ,  $b = 1 \mu\text{m}$  の周期で配列した矩形格子、また写真 2 (d) は軸比が 30 の矩形粒子が格子定数  $a = 15.6 \mu\text{m}$ ,  $b = 1 \mu\text{m}$  の周期で配列した矩形格子である。この種の二次元矩形格子の特徴は各粒子が形状効果により、均一ではっきりとした一軸磁気異方性をもつことである。従来の磁性薄膜においても一軸磁気異方性は存在するが、その一軸磁気異方性は①磁気歪による拘束の効果、②応力拘束による効

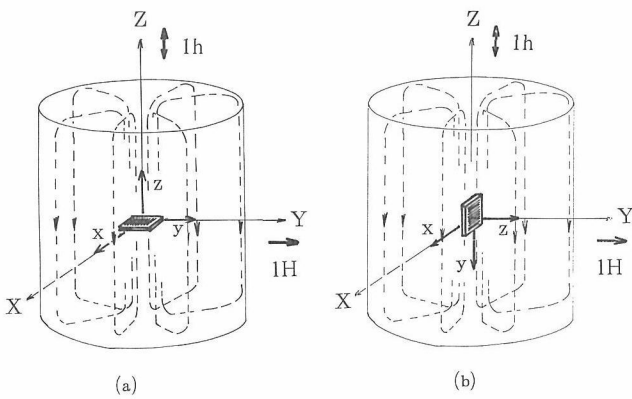


図 3 強磁性共鳴測定における空洞共振器内の測定試料の方位と静磁界  $H$  及びマイクロ波磁界  $h$  の向きの関係。空洞共振器のモードは  $\text{TE}_{010}$ 。座標系  $(x, y, z)$  は測定試料に固定した座標系であり、座標系  $(X, Y, Z)$  は空洞共振器に固定した座標系である。静磁界は  $Y$  軸に平行にかけ、マイクロ波磁界は  $Z$  軸に平行にかけた。

- (a) Case I の方位関係であり、 $H$  は格子面に対して平行、 $h$  は格子面に垂直である。  
 (b) Case II の方位関係であり、 $H$  は格子面に対して垂直、 $h$  は格子面に平行である。

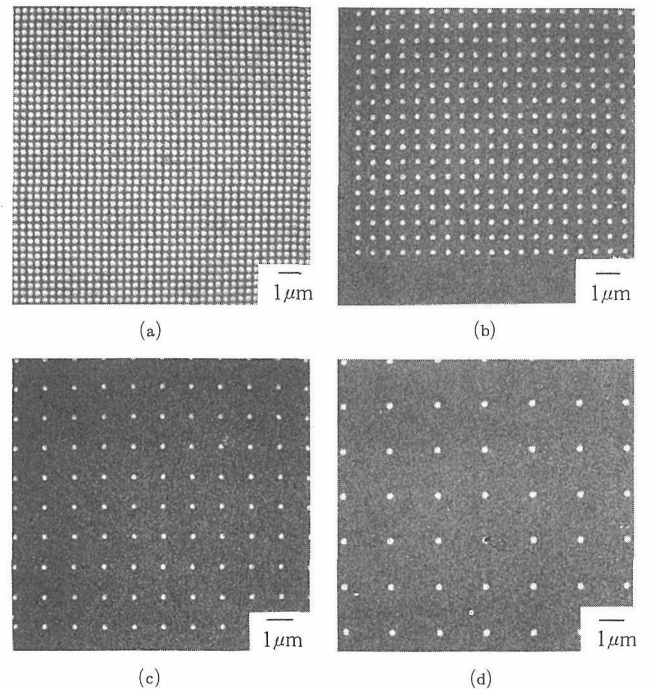


写真 1 電子線リソグラフィで作製した直径 250 nm のモリブデンパーマロイが配列した二次元正方格子の走査型電子顕微鏡写真。

(a), (b), (c), 及び (d) はそれぞれ格子定数  $a = b = 0.5 \mu\text{m}$ ,  $1.0 \mu\text{m}$ ,  $2.0 \mu\text{m}$ ,  $3.0 \mu\text{m}$  の正方格子である。

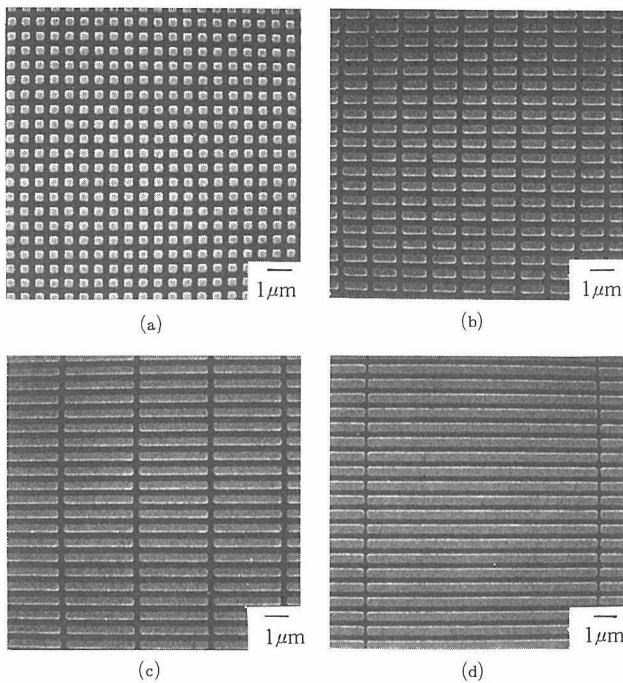


写真2 種々の軸比をもつモリブデンパーマロイ矩形粒子の二次元矩形格子の走査型電子顕微鏡写真。  
 (a) 一辺が50nmの正方形の粒子からなる格子定数  $a = b = 1 \mu\text{m}$  の正方形格子,  
 (b) 軸比が3の矩形粒子が格子定数  $a = 2 \mu\text{m}$ ,  $b = 1 \mu\text{m}$  の周期で配列した矩形格子,  
 (c) 軸比が9の矩形粒子が格子定数  $a = 5 \mu\text{m}$ ,  $b = 1 \mu\text{m}$  の周期で配列した矩形格子,  
 (d) 軸比が30の矩形粒子が格子定数  $a = 15.6 \mu\text{m}$ ,  $b = 1 \mu\text{m}$  の周期で配列した矩形格子。

果, 及び③ Fe と Ni 原子対の方向性配列による効果などにより生じるものである。これらの効果は何れも制御しにくい効果であるのに対して, 矩形微粒子格子の一軸磁気異方性は任意に制御できるという点で新しい特徴である。

写真3は3.4%Cr-Co合金の一辺40nmの正三角形の粒子が格子定数  $a = b = 130 \text{nm}$ ,  $\theta = 60^\circ$  で3回回転対称で配列した二次元三角格子である。Cr-Co合金微粒子の三角格子は垂直磁化を目的として作成したものである。

微粒子が垂直磁化を呈したとき, 微粒子間の静磁気相互作用は反強磁性的である。すなわち垂直磁化をもつ微粒子系は反強磁性的イジングスピン系と相似的であり, 反強磁性二次元系の長距離秩序がどうなるかを直接観察できることがこの微粒子格子の特徴である。

写真4(a), (b)及び(c)は巾がそれぞれ470nm, 470nm及び500nmのモリブデンパーマロイの細線がそれぞれ周期1 $\mu\text{m}$ , 2 $\mu\text{m}$ 及び3 $\mu\text{m}$ で0.67mm $\times$ 0.67mmの1フィールド当たりそれぞれ666本, 333本及び222本配列した二次元細線格子の走査型電子顕微鏡写真である。これらの細線格子については写真4(d)に示すように, このようなフィール

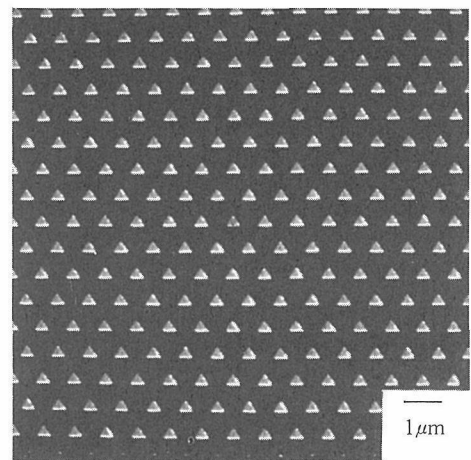


写真3 10%Cr-Co合金微粒子の二次元三角格子の走査型電子顕微鏡写真。格子定数は  $a = 1.6 \mu\text{m}$ ,  $\alpha = 60^\circ$ 。

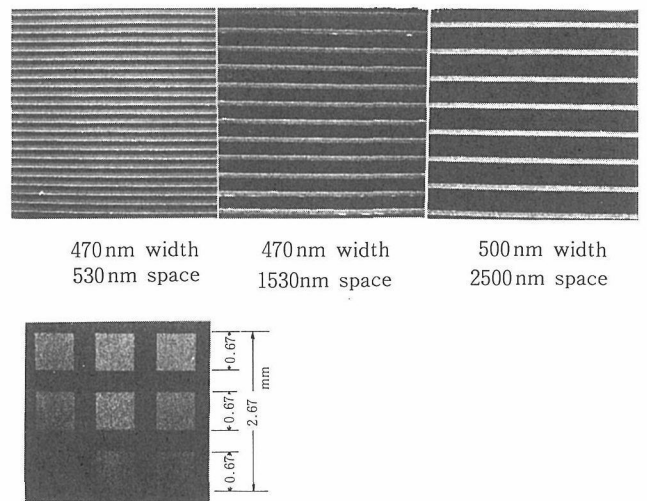


写真4 モリブデンパーマロイの細線が種々の周期で配列した二次元細線格子, 何れの格子も細線の厚さは一様に38nm, また細線の長さは一様に670 $\mu\text{m}$ 。  
 (a) 細線巾は470nm, 周期は1 $\mu\text{m}$ 。  
 (b) 細線巾は470nm, 周期は2 $\mu\text{m}$ 。  
 (c) 細線巾は500nm, 周期は3 $\mu\text{m}$ 。  
 (d) 0.67mm $\times$ 0.67mmの大きさをもつフィールド内に細線格子を形成し, 同等な9個のフィールドを0.33mm間隔で配列させたもの。測定試料にはこのような多数個のフィールドをもつ試料を用いた。

ドを0.33mm間隔でまとめて9個同時に作成した。これら3種類の試料について, 細線の厚さはすべて38nmで一様である。これらの細線格子も先にのべた微粒子格子と同様に細線の長手方向に強い形状磁気異方性が存在すると同時に, 細線間で均一な磁気双極子双相互作用が存在する。

### 3.2 細線格子の強磁性共鳴

#### 3.2.1 細線格子の強磁性共鳴における多重共鳴

写真6(a)~(c)に示した細線格子に対して, 強磁性共鳴を

測定した。測定に際して用いた試料は写真 6 (d) に示したように、同等なフィールドが相互に 0.33mm 隔たって 9 個存在している一辺が約 2.7mm の正方形板状の試料である。1 フィールド内では各細線が接近して配列し、磁氣的に強く結合し、一方各フィールドは相互に隔たっているためフィールドを越えては相互に作用し合わないと考えられる。9 個の同等なフィールドを一まとめにして測定したのは磁気共鳴の信号強度を強くするためである。測定試料の形状を表 4 にまとめて示す。

一例として図 4 (a)~(c) に細線格子 3277 試料について得られた共鳴吸収微分曲線、すなわち走引した静磁界の強さに対する共鳴吸収強度の磁界微分値を示す。図 4 (a) は同図の挿入図に示すように格子面の x 軸に平行、すなわち各細線に平行に静磁界をかけ、マイクロ波磁界を z 軸に平行、すなわち格子面に垂直に与えて測定した共鳴吸収微分曲線である。このような配置を以下では Case 0 と呼ぶことにする。Case 0 ではこのときは 0.965 kOe の所に一本の強い共鳴吸収が現れ、通常のパーマロイ薄膜等の連続体の強磁性

表 4 強磁性共鳴を測定した種々の細線格子の形状、ただし  $w$  は細線の線幅、 $i$  は細線どうしの間隔、 $a$  は配列の周期、 $t$  は細線の厚さである。なお  $t$  はすべての試料で一様に 38 nm、細線の長さ  $l$  はすべての試料で一様に 0.667 mm である。

細線格子 試料名	細線格子の形状			
	$w$ (nm)	$i$ (nm)	$a$ (nm)	$t$ (nm)
3296	500	500	1000	38
3277	670	330	1000	38
3239	530	1470	2000	38
3201	420	2580	3000	38

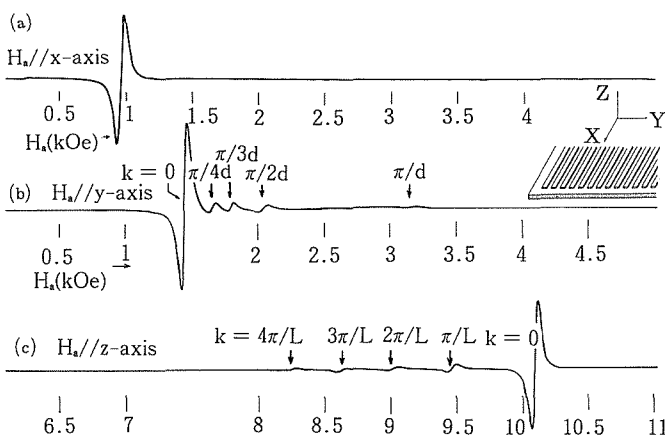


図 4 細線格子 (サンプル番号 3277) の 3 主要軸の方向の強磁性共鳴吸収微分曲線。

- (a) 外部磁界が x 軸に平行とき (Case 0),
- (b) 外部磁界が y 軸に平行とき (Case I),
- (c) 外部磁界が z 軸に平行とき (Case II)。

共鳴と似ている。一方、図 4 (b) は y 軸に平行、すなわち格子面内で細線に垂直に静磁界をかけ、z 軸に平行、すなわち格子面に垂直にマイクロ波磁界を与えて測定した共鳴吸収微分曲線である。このような配置を以下では Case I と呼ぶ。Case I では通常のパーマロイ薄膜で観測される共鳴より少しだけ大きい磁界の 1474 Oe の所に強い共鳴吸収が観測される他、それより高磁界側に 5 本の弱い共鳴が観測された。さらに、図 4 (c) は z 軸に平行に、すなわち格子面に垂直に静磁界をかけ、y 軸に平行、すなわち格子面に平行、かつ細線に垂直にマイクロ波磁界を与えたときの様子である。このような配置を以下では Case II と呼ぶ。Case II では通常のパーマロイ薄膜に垂直に測定したときの共鳴より少しだけ小さい磁界の所の 10093 Oe に強い共鳴が観測されるが、それに加えて低磁界側に 4 本の弱い共鳴がほぼ等間隔に観測された。この種の多重共鳴は表 3 に掲げた二次元細線格子のすべてに同じ傾向で観測された。

### 3. 2. 2 細線格子における磁気モーメントの運動方程式

細線格子は非常に細長い形状をもつ強磁性体の細線が多数個等間隔に平行に並んだ系と考えることができる。その系が均一な静磁界  $H_a$  の中に置かれたとき、各細線は磁化し、磁気モーメントをもつが、各々の細線の磁気モーメントは静磁気相互作用により結合し、相互に連携をもって運動するようになる。この点が磁性体細線格子が通常の一様な磁性体薄膜やバルク状磁性体と異なる点である。

まず配列内の  $i$  番目の細線に着目してその磁気モーメント  $M_i$  の運動について調べる。細線の磁気モーメント  $M_i$  は磁界  $H_a$  の方向を軸として周期  $\omega_0$  で歳差運動をする。このとき  $H_a$  に直角に周期  $\omega_0$  のマイクロ波磁界  $h(t)$  を加えると、磁気モーメントはマイクロ波からエネルギーを吸収して振幅を増し、減衰することなく歳差運動を継続する。この現象が強磁性共鳴である。その運動状態は次の磁化ベクトル  $M_i$  の運動方程式で与えられる。

$$dM_i/dt = -\gamma [M_i \times H_{eff}], \quad (5)$$

$$h(t) = h e^{i\omega t} \quad (6)$$

ただし、 $\gamma$  は磁気回転比であり、次の値をもつ。

$$\gamma = -ge\mu_0/2m = -g \times 8.794 \times 10^9 / (\text{Gauss} \cdot \text{s}) \quad (7)$$

ここで  $g$  は  $g$ -因子、 $e$ 、及び  $m$  はそれぞれ電子の電荷、及び電子の質量である。上式の  $H_{eff}$  は磁化  $M_i$  に働く全磁界であり、それは外部磁界  $H_a$  のほかに、マイクロ波磁界  $h(t)$ 、細線表面に発生する磁極による反磁界  $H_d$ 、磁気異方性による異方性磁界  $H_k$ 、細線間の双極子相互作用による局所磁界  $H_i$  の合わさったものである。すなわち、

$$H = H_a + H_d + H_k + h(t) + H_i \quad (8)$$

ここで  $H_d$  及び  $H_k$  は細線個々について決まるもので、一個の細線の形状が等しければ同一の値をもつ。

また試料が均一な静磁界と均一なマイクロ波磁界の中に置かれると  $H_a$  と  $h(t)$  は各細線について同一である。



それらはすべて配列の仕方にはよらない。そこでこれらをひとまとめにして、 $H_0$ とおく。一方配列の仕方は $H_i$ のみに影響を与える。すなわち、

$$H_0 = H_a + H_d + H_k + h(t), \quad (9)$$

$$H_{eff} = H_0 + H_i \quad (10)$$

したがって、運動方程式は次のように表される。

$$\begin{aligned} dM_i/dt = & -\gamma [M_i \times H_0] \\ & -\gamma [M_i \times H_i] \end{aligned} \quad (11)$$

第1項が細線一本一本の磁気モーメントの運動状態を与え、第2項が細線間の相互作用からくる運動状態の変化を与える。本節で述べる多重共鳴のモードは第2項から生じる。

### 3. 2. 3 細線の磁気モーメントの連携運動と多重共鳴の成因

静磁界 $H_0$ が格子面に平行、マイクロ波磁界 $h(t)$ が格子面に垂直の配置 (Case I) において、運動様式として図5(a)に示したモデルで仮定した。この図は配列の断面を示したものである。細線個々の磁気モーメントは格子面に平行にかけられた静磁界の方向を軸とし、格子面に垂直に加えられたマイクロ波磁界に共鳴し歳差運動をするが、細線はお互いに双極子相互作用により結合しているため、ある部分での一つの磁気モーメントの運動は隣から隣へと波のように伝わっていくことになる。

このとき配列の両端では細線間の双極子相互作用により発生する局所磁界の強さが格子の内部と異なるため共鳴条件からはずれるので共鳴せず、節になり、格子全体でそれぞれの磁気モーメントが集団的に振る舞い、図に示すような反波長毎に位相が変わる定在波を形成する。

ここで定在波の腹の部分では配列の上面と下面にそれぞれ磁極が生じることになり、配列に沿って半波長毎に反対向きの磁極が交互に繰り返す。波長が短い程、反対向きの磁極が接近して生じることになり、強磁性磁区理論の教えるところにより、格子全体の静磁気エネルギーが減少する。また半波長 $\lambda/2$ の整数倍が格子全体の長さ $L$ に等しくなるという条件から、静磁気エネルギーはとびとびの値を取って減少することになる。したがって次数の低いモードから

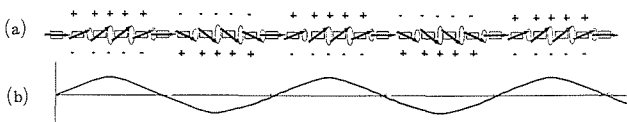


図5 静磁界が配列面に平行なとき (Case I) の細線内の電子スピンの運動のモデル。この図は細線格子の格子面に垂直の断面を示している。

- (a) 磁気モーメントの運動の概念図。
- (b) 格子面上の磁極の偏り。

順番に共鳴磁界が高くなる方向に複数個の多重共鳴が現れることになる。

Case I の振動モードは磁気モーメントの変位の方向が波の進行方向に対して垂直であるという意味で、横波である。この振動モードは両端が固定された弦の振動と等価的であり、ここで述べる多重共鳴は弦の振動において基本振動のほかに高調波倍振動が存在するのと似ている。

次に、静磁界 $H_0$ が配列面に垂直、マイクロ波磁界 $h(t)$ が配列面に平行の配列のとき (Case II) の多重共鳴について考察する。この配置での運動様式のモデルを図6(a)~(b)に示した。今度は各細線の磁気モーメントは配列面に垂直に立ち並び、垂直方向を軸として、配列面に平行にかけられたマイクロ波磁界に共鳴して歳差運動をする。各細線の磁気モーメントは相互に双極子相互作用により結合し、集団的に秩序ある運動様式をとる。このときも配列の両端が節になり、半波長ごとに位相が変わる定在波を形成する。

配列全体が均一な位相で歳差運動をするときは正と負の磁化は配列面の上面と下面にそれぞれ様な密度で生じるが、複数個の腹をもつ定在波が立ってくると、図から理解されるとおり、節の所で磁化分布の濃淡の偏りが発生し、濃い所と薄い所が半波長毎に交互に繰り返す。磁化分布に濃淡があるときは磁極間のクーロン相互作用から理解されるとおり、磁化が均一に分布しているときより静磁気エネルギーは高くなる。定在波の波長が短くなるほど磁化の濃淡の周期が短くなり、静磁気エネルギーは節の数に応じて段階的に高くなるので、多重共鳴は次数が高くなる順番に磁気の高い方向に並んで観測されることが容易に推察される。

Case II の定在波は磁気ベクトルの変位が波の進行方向に対して平行なので、いわば縦波であり、両端を固定された棒を伝わる縦波と等価的である。また多重共鳴は棒を伝わる縦波に倍振動が存在するのと似ている。こちらのモードはCase I が横波であることと対照的である。以上述べてきたように観測された多重共鳴は安性的に説明することができる。つぎにそれぞれのモードについて双極子相互作用を取り入れた強磁性共鳴式を解いて、詳しく検討する。

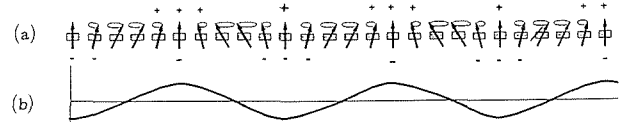


図6 静磁界が配列面に垂直なとき (Case II) の細線の電子スピンの運動のモデル。この図は細線格子の格子面に垂直の断面を示している。

- (a) 磁気モーメントの運動の概念図。
- (b) 格子面上の磁極の偏り。

### 3. 2. 4 Case I (静磁界が配列面に平行なとき) の強磁性共鳴式

Case I の配置では静磁界  $H_a$  は格子面に平行すなわち  $y$  軸に平行で、マイクロ波磁界  $h(t)$  は格子面に垂直、すなわち  $z$  軸に平行にかかる。それぞれの磁界ベクトルを成分に分けて書くと、

$$H_a = (0, H_a, 0), \quad (12)$$

$$h(t) = (0, 0, h_z). \quad (13)$$

$$h_y(t) = h e^{i\omega t} \quad (14)$$

十分細長い細線に対してその反磁界係数を  $(0, -N_y, -N_z)$  とすると、反磁界  $H_d$  は

$$H_d = (0, -N_y M_y, -N_z M_z). \quad (15)$$

$$N_y + N_z = 4\pi \quad (16)$$

また簡単にするために異方性磁界  $H_k$  は考えないことにする。

結局、式(7)の  $H_0$  は

$$H_0 = (0, H_a - N_y M_y, -N_z M_z + h(t)). \quad (17)$$

各細線内で電子スピンは交換相互作用で結合し、均一歳差運動を行い、細線間では前節で述べたように均一歳差運動の振幅が少しずつ変化し、定在波を形成していると考え、 $i$  番目の細線の磁気モーメント  $M_i (M_{ix}, M_{iy}, M_{iz})$  は次のように表される。

$$M_{ix} = u e^{i(kid - t)}, \quad (18)$$

$$M_{iy} \sim M_i \quad (19)$$

$$M_{iz} = w e^{i(kid - t)}, \quad (20)$$

ただし  $\lambda$  を波長、 $d$  を細線格子の格子定数、 $N$  を格子を形成する配列の総数とすると、半波長  $\lambda/2$  の整数倍が配列全体の長さ  $L = Nd$  となるわけであるから、

$$k = 2\pi / L \\ = n\pi / L, (n = 1, 2, 3, \dots, N). \quad (21)$$

一方、 $i$  番目の細線が他のすべての細線から双極子相互作用により受ける局所磁界  $H_i (H_{ix}, H_{iy}, H_{iz})$  については次のように考える。すなわち  $H_i$  の  $x$  成分  $H_{ix}$  は細線が十分細長いので無視することができる。一方  $H_i$  の  $y$  成分  $H_{iy}$  は細線の磁化の  $y$  成分  $M_{iy}$  に比例して  $D_0 M_{iy}$  と表すことができる。ただし比例定数  $D_0$  は双極子相互作用の強さを表す定数で正である。また  $H_i$  の  $z$  成分  $H_{iz}$  は各細線が一斉平行のときは ( $k=0$  のときは) 細線の磁化の  $z$  成分  $M_{iz}$  に比例して  $E_0 M_{iz}$  と表すことができる。ただし  $E_0$  は双極子相互作用の強さを表す負の定数である。

しかし配列において細線の磁化の  $z$  成分が半波長毎に反転する定在波を形成しているときは、強磁性磁区理論により、 $z$  成分の寄与は相殺され、波長  $\lambda$  に逆比例して減少することになり、 $H_i$  の  $z$  成分  $H_{iz}$  は  $(E_0 + Ek) M_{iz}$  と表すことができる。結局  $i$  番目の細線が他のすべての細線から双極子相互作用により受ける局所磁界  $H_i$  はベクトル成分に分けて書き下すと、

$$H_i = (0, D_0 M_{iy}, (E_0 + Ek) M_{iz}). \quad (22)$$

式(17), (18), (19), (20)及び(22)をスピンの運動方程式(1)に代入して整理すると、

$$j\omega M_{iz} = \gamma M_{ix} [-H_a + \{(N_y - D_0) - (N_y - D_0) - (N_z - E_0 - Ek)\} M_i] - h(t) M_i, \quad (23)$$

$$dM_{iy}/dt = 0, \quad (24)$$

$$j\omega M_{ix} = \gamma M_{ix} [H_a - (N_y - D_0) M_i]. \quad (25)$$

これらの連立方程式を同時に満足する解  $M_{ix}$ ,  $M_{iz}$  が存在するための必要条件は、

$$\begin{vmatrix} -j\omega & \gamma [-H_a + \{(N_y - D_0) - (N_z - E_0 - Ek) M_i\}] \\ \gamma [H_a - (N_y - D_0) M_i] & -j\omega \end{vmatrix} = 0 \quad (26)$$

この条件から共鳴式が得られ、

$$(\omega / \gamma)^2 = [H_a - \{(N_y - D_0) M_i\} \times H_a + \{(N_z - E_0 - Ek) - (N_y - D_0)\} M_i]. \quad (27)$$

ただし、

$$k = n\pi / L, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, N. \quad (28)$$

細線間の相互作用が全くないとしたときは、相互作用の係数について、

$$D_0 = E_0 = E = 0 \quad (29)$$

とすればよく、そのとき共鳴式(27)は

$$(\omega / \gamma)^2 = [H_a - N_y M_i] \times H_a + (N_z - N_y) M_i \quad (30)$$

となり、よく知られた Kittel の共鳴式における細長い一本の棒状試料の場合の共鳴式と同一になる。

$n=0$  のときは共鳴式(27)は

$$(\omega / \gamma)^2 = [H_a - (N_y - D_0) M_i] \times H_a + \{(N_z - E_0) - (N_y - D_0)\} M_i. \quad (31)$$

となり、定在波波長が無限大、すなわち一斉平行モード (coherent mode) で運動するときの共鳴条件を与える。(31)式では(30)式において細線一本に着目したときの反磁界の各成分  $N_y M_i$ , 及び  $N_z M_i$  が格子内の他のすべての細線からの双極子磁界によりそれぞれ  $-D_0 M_i$ , 及び  $-E_0 M_i$  だけ変化を受けることを意味している。

強磁性共鳴スペクトルで最も低い共鳴磁界をもち、最も強く観測される共鳴がこの一斉平行のモードである。

### 3. 2. 5 Case II (静磁界が格子面に垂直なとき) の強磁性共鳴式

Case II の配置では静磁界  $H_a$  は配列面に垂直すなわち  $z$  軸に平行で、マイクロ波磁界  $h(t)$  は配列面に垂直、すなわち  $y$  軸に平行にかかる。それぞれの磁界ベクトルを成分に分けて書くと、

$$H_a = (0, 0, H_a), \quad (32)$$

$$h(t) = (0, h_y(t), 0), \quad (33)$$

$$h_z(t) = h e^{i\omega t}. \quad (34)$$

反磁界については先の Case I と同様で(15), (16)式で表される。

また先と同様に簡単にするために異方性磁界  $H_k$  は考えないことにする。

結局, 式(7)の  $H_0$  は

$$H_0 = (0, h(t) - N_y M_{iy}, H_a - N_z M_{iz}). \quad (35)$$

各細線の磁気モーメントが細線格子面内で定在波を形成していると考え、 $i$  番目の細線の磁気モーメント  $M_i (M_{ix}, M_{iy}, M_{iz})$  は次のように表される。

$$M_{ix} = u e^{j(kid - t)}, \quad (36)$$

$$M_{iy} = v e^{j(kid - t)}, \quad (37)$$

$$M_{iz} \sim M_i. \quad (38)$$

ただし  $\lambda$  を波長,  $d$  を細線格子の格子定数,  $N$  を格子を形成する配列の総数とすると, 半波長  $\lambda/2$  の整数倍が配列全体の長さ  $L = Nd$  となるわけであるから,

$$k = 2\pi/L, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots, N). \quad (39)$$

一方,  $i$  番目の細線が他のすべての細線から双極子相互作用により受ける局所磁界  $H_i (H_{ix}, H_{iy}, H_{iz})$  については次のように考える。すなわち  $H_i$  の  $x$  成分  $H_{ix}$  は細線が十分に細長いので無視することができる。  $H_i$  の  $z$  成分  $H_{iz}$  は細線の磁化の  $z$  成分  $M_{iz}$  に比例し, Case I で定義した双極子相互作用の強さを表す負の定数  $E_0$  を用いて  $E_0 M_{iz}$  と表すことができる。  $H_i$  の  $y$  成分  $H_{iy}$  は各細線の磁気モーメントが一斉平行のときは ( $k = 0$  のときは) 細線の磁化の  $y$  成分  $M_{iy}$  に比例し, 先に定義した双極子相互作用の強さを表す比例定数  $D_0$  を用いて  $D_0 M_{iy}$  と表すことができる。しかしながら 3. 2. 3 節で述べたように半波長ごとに位相が反転する定在波が存在するときは, 節の所で磁化分布に濃淡の偏りが生じ, 磁化分布の濃い所と薄い所が交互に繰り返す。そのため  $H_i$  の  $y$  成分  $H_{iy}$  は  $(D_0 + Dk) M_{iy}$  と表すことができる。結局  $i$  番目の細線が他のすべての細線から双極子相互作用により受ける局所磁界  $H_i$  はベクトル成分に分けて書き下すと,

$$H_i = (0, (D_0 + Dk) M_{iy}, E_0 M_{iz}). \quad (40)$$

式(35), (36), (37), (38)及び(40)をスピンの運動方程式(1)に代入し, 解が存在する条件を求めると, Case II の場合の共鳴式が得られ,

$$(\omega/\gamma)^2 = [H_a - N_z E_0] M_i \times H_a + \{(N_y - D_0 - Dk) - (N_z E_0)\} M_i]. \quad (41)$$

ただし,

$$k = n\pi/L, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots, N. \quad (42)$$

細線間の相互作用が全くないとしたときは, 相互作用の係数について,

$$D_0 = E_0 = E = 0 \quad (43)$$

とすればよく, そのとき共鳴式(41)は

$$(\omega/\gamma)^2 = [H_a - N_z M_i] \times H_a + (N_y - N_z) M_i \quad (44)$$

となり, よく知られた Kittel の共鳴式における細長い一本の棒状試料の場合の共鳴式と同一になることは先の Case I の場合と同様である。

$n = 0$  のときは共鳴式(41)は

$$(\omega/\gamma)^2 = [H_a - N_z E_0] M_i \times H_a + \{(N_y - D_0) - (N_z E_0)\} M_i]. \quad (45)$$

となり, 定在波波長が無限大, すなわち一斉平行モード (coherent mode) で運動するときの共鳴条件を与える。(45)式は(41)式と比較して細線一本に着目したときの反磁界の各成分  $N_y M_i$ , 及び  $N_z M_i$  が格子内の他のすべての細線からの双極子磁界によりそれぞれ  $-D_0 M_i$ , 及び  $-E_0 M_i$  だけ変化を受けることを意味していることは先の Case I の場合と同様である。また強磁性共鳴スペクトルで最も高い共鳴磁界をもち, 最も強く観測される共鳴がこの一斉平行のモードである。

### 3. 2. 6 理論と実験の比較

以上の理論を Mo- パーマロイの細線格子の 3277 サンプルに対して適用し, 多重共鳴のモード指数を決定し, 多重共鳴磁界の理論値と実験値の比較を行った。

計算に用いたサンプルの幾何学的な形状を以下にまとめて示す。

細線幅	$w = 6.7 \times 10^{-5} \text{cm}$ ,
細線長さ	$l = 6.7 \times 10^{-2} \text{cm}$ ,
細線厚さ	$e = 3.8 \times 10^{-6} \text{cm}$ ,
格子定数	$d = 1.0 \times 10^{-4} \text{cm}$ ,
細線全数	$N = 666$ 本,
格子全幅	$L = 6.7 \times 10^{-2} \text{cm}$ .

このような形状をもつ一本の細線は非常に細長い形状をもつ回転楕円体とみなすことができるので, 一本の細線の反磁界係数は次のように与えられる。

$$N_x = 0, \\ N_y = 0.6748, \\ N_z = 11.890.$$

また Mo- パーマロイの細線格子の飽和磁化  $M_s$ , 並びに  $g$ - 因子の値には細線格子の蒸着プロセスで同質基板上に同時蒸着を行って得た Mo- パーマロイ連続膜の強磁性共鳴測定から得られた次の値を用いた。

$$\text{飽和磁化 } M_s = 580 \text{emu/cc} \\ g\text{- 因子 } g = 2.072$$

これらの数値を用いて, 決定すべきパラメータは細線間の双極子相互作用からくる局所磁界の強さの格子面内成分 ( $y$  成分) を表すパラメータ  $D_0$  及び  $D$ , 並びに局所磁界の強さの格子面に対する垂直成分 ( $z$  成分) を表すパラメータ  $E_0$  及び  $E$  である。

まず, Case I 並びに Case II それぞれについて最も強く

観測される一斉平行モードの共鳴の共鳴磁界から、それぞれ共鳴式(26)並びに(27)を用いて $D_0$ 並びに $E_0$ を決定した。その結果 $D_0$ 及び $E_0$ は符号が反対ではほぼ等しい絶対値をもち、それぞれ $D_0 = 0.2412$ ,  $E_0 = -0.2430$ であった。なおこれら $D_0$ ,  $E_0$ を反磁界係数と一まとめにして考えると、

$$(N_y - D_0) + (N_z - E_0) = 4\pi \quad (46)$$

の興味深い関係があることが分かった。

次に、格子内に定在波が立ち、局所磁界が変調を受けるときの強さを表すパラメータ  $D$  及び  $E$  はそれぞれ Case I 並びに Case II の場合の多重共鳴磁界の分離幅から決定した。

このようにして得られた Case I の多重共鳴の共鳴磁界の観測値  $H_a^{obs}$  と理論値  $H_a^{cal}$  を比較して表 4 に示す。多重共鳴のそれぞれの共鳴に対して定在波波数  $k$  を割り当てることができる。また割り当てた  $k$  とともに共鳴吸収微分曲線を先の図 4 (b) に示してある。1480 Oe の所に見られる一斉平行モードの強い共鳴より高磁界側に数多くの高次モードが存在する。各モードは半波長に含まれる細線数がほぼ整数である。表中には波数  $k$  が  $\pi/10d$  未満のモードは記入していないが、実際には非常に多数のモードが存在し、それらを含めて波数が  $\pi/5d$  以下のモードは一斉平行モードの強い吸収のすそに隠れて観測できない。観測できるのは波数がそれより大きい  $\pi/4d, \pi/3d, \pi/2d, \pi/d$  の各モードである。最も波数の大きい波数が  $\pi/d$  のモードは細線の磁気モーメントが交互に位相が反転し、バックリングの配置をとるモードである。 $k = \pi/4d$  のモードの共鳴は  $k = 0$  の共鳴の裾に重畳して観測されるため、真の値よりも低く観測される。そのことを考えに入れると、一連の共鳴磁界の理論値  $H_a^{cal}$  は共鳴磁界の観測値  $H_a^{obs}$  を極めてよく説明することができる。

他方、Case II についても多重共鳴におけるそれぞれの共鳴に対して定在波波数  $k$  を割り当てることができ、共鳴

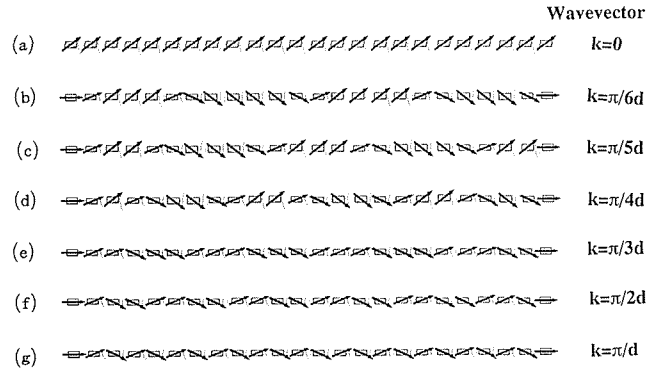


図 7 静磁界  $H_a$  が格子面に平行、マイクロ波磁界  $h(t)$  が格子面に垂直のとき (Case I) の細線の磁気モーメントの歳差運動の模式図。矢印は各細線の磁気モーメントを示し、それぞれの図は格子面に垂直な断面を定在波の波数  $k$  とともに示している。

(a)  $k=0$ , (b)  $k=\pi/6d$ , (c)  $k=\pi/5d$ , (d)  $k=\pi/4d$ , (e)  $k=\pi/3d$ , (f)  $k=\pi/2d$ , (g)  $k=\pi/d$ 。ただし  $d$  は細線格子の格子定数である。(a), (d), (e), (f), 及び (g) で示した各モードが観測可能である。

磁界の観測値  $H_a^{obs}$  と理論値  $H_a^{cal}$  を比較して表 4 に示す。また共鳴吸収微分曲線は割り当てた  $k$  とともに先の図 4 (c) に示したとおりである。Case II では 10093 Oe の所に見られる一斉平行モードの強い共鳴より低磁界側に高次のモードが存在し、表中には  $k$  が  $\pi/7L$  までの計算値が掲げているが、実際には多数の高次モードが存在するものと思われる。しかしながら観測されるのは  $\pi/4L$  までのあるものであり、それ以上の高次モードはお互いに接近するため強磁性共鳴スペクトル上では分解して観測することが困難である。

各モードは半波長に含まれる細線数がほぼ整数であることは Case I と同様である。

表 5 から理解されるとおり、一連の共鳴磁界の理論値  $H_a^{cal}$  は共鳴磁界の観測値  $H_a^{obs}$  を極めてよく説明することができる。

表 5 Case I (静磁界が格子面に平行なとき) の多重共鳴の共鳴磁界の観測値  $H_a^{obs}$  と理論値  $H_a^{cal}$  の比較、ただし共鳴磁界の観測値における “—” は観測できないことを意味している。

定在波波数 $k(\mu\text{m}^{-1})$	半波長に含まれる細線数 $\lambda/2d$ (本)	モード次数 $n$	共鳴磁界理論値 $H_a^{cal}(\text{Oe})$	共鳴磁界観測値 $H_a^{obs}(\text{Oe})$
0	$\infty$	0	1475	1480
$\pi/10d$	10	67	1567	—
$\pi/9d$	9	74	1578	—
$\pi/8d$	8	83	1592	—
$\pi/7d$	7	95	1610	—
$\pi/6d$	6	111	1635	—
$\pi/5d$	5	133	1671	—
$\pi/4d$	4	166	1729	1680
$\pi/3d$	3	222	1834	1810
$\pi/2d$	2	333	2083	2060
$\pi/d$	1	666	3269	3270

表6 Case II (静磁界が格子面に垂直なとき)の多重共鳴の共鳴磁界の観測値  $H_a^{obs}$  と理論値  $H_a^{cal}$  の比較, ただし共鳴磁界の観測値における“—”は観測できないことを意味している。

定在波波数 $k(\mu\text{m}^{-1})$	半波長に含まれる細線数 $\lambda/2d$ (本)	モード次数 $n$	共鳴磁界理論値 $H_a^{cal}(\text{Oe})$	共鳴磁界観測値 $H_a^{obs}(\text{Oe})$
0	$\infty$	0	10093	10090
$\pi/L$	666	1	9468	9470
$\pi/2L$	333	2	8996	9020
$\pi/3L$	222	3	8644	8650
$\pi/4L$	166	4	8384	8320
$\pi/5L$	133	5	8188	—
$\pi/6L$	111	6	8037	—
$\pi/7L$	95	7	7918	—

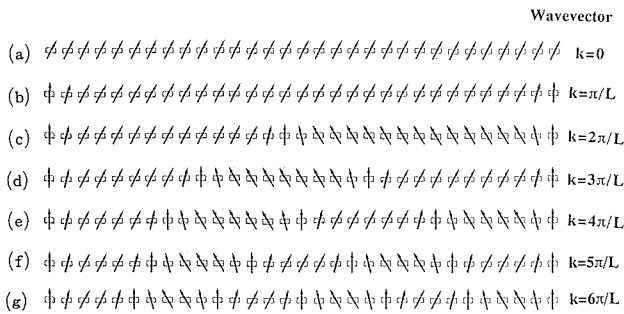


図8 静磁界  $H_a$  が格子面に垂直、マイクロ波磁界  $h(t)$  が格子面に平行のとき (Case II) の細線の磁気モーメントの歳差運動の模式図。矢印は各細線の磁気モーメントを示し、それぞれの図は格子面に垂直な断面を定在波の波数  $k$  とともに示している。  
 (a)  $k=0$ , (b)  $k=\pi/L$ , (c)  $k=2\pi/L$ , (d)  $k=3\pi/L$ , (e)  $k=4\pi/L$ , (f)  $k=5\pi/L$ , (g)  $k=6\pi/L$ 。ただし  $L$  は細線格子の端から端までの幅である。(a), (b), (c), (d), 及び(e)で示した各モードが観測可能である。

#### 4 結 論

研究の主題である人工的の微細構造組織体を作るために、高分解能電子線リソグラフィを行った。従来、電子線リソグラフィは半導体の微細加工に用いられてきたものであるが、本研究においては更に微細な加工ができるように分解能を高めた高分解能電子線リソグラフィ装置を製作し、それを磁性体に対する微細加工に応用した。また周辺技術として高分解能電子線レジストの選択、現像法の検討、真空蒸着法、反応性イオンエッチング法、リフトオフ技術等の検討を行い、磁性体微細加工技術を完成させた。その結果、パーマロイ (16.4%Fe-4.5%Mo-Ni 合金), またはコバルトクロム合金 (3.4%Cr-Co) に対して細線の二次元配列 (細線がすだれ状に並んだもの), 矩形微粒子の二次元配列 (長方形の形をした微粒子が基盤目に並んだもの), 三角形微粒子の三角格子状配列 (正三角形の微粒子が三角

格子状に並んだもの) など、微小な組織の正確な秩序配列系の作製を行った。本研究ではこれらを総称して微粒子格子と呼んでいる。

次に、これらの微粒子格子に対して、交番力磁力計を用いて磁化を測定し、またマイクロ波磁気共鳴装置を用いて強磁性共鳴を測定した。これら一連の磁気測定から、微小な磁気双極子の定在波の存在が明らかになった。すなわち、細線の二次元配列において平面内に並んだ細線の各々の磁気モーメントが一斉平行からずれてうねりをなして配列面を伝搬する縦波と横波が存在することを明らかにしたもので、その理論的な解析も行った。この現象はちょうど両端を固定された弦の振動、あるいは両端を固定された棒の縦振動と等価な現象が磁気双極子系で磁性体内部で起こっていると解釈された。この磁気双極子波は磁性体物理学の上で興味あるだけでなく、マイクロ波の周波数変調素子などへの応用の可能性も考えられる。

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 機能材料としての鉄鋼材料, 中谷 功; 日本金属学会シンポジウム, 1991. 7.
- Mesoscopic Scale Materials as Intelligent Material, I.Nakatani; The 22nd Fine Particle Society (U.S.A.), July, 1991.
- 電子線リソグラフィで作製したパーマロイ微小縞状格子の強磁性共鳴, 中谷功; 第109回日本金属学会秋期大会, 1991. 10.
- 電子線リソグラフィで作製したパーマロイ微小縞状格子の強磁性共鳴, 中谷 功, 能勢 宏; 第15回日本応用磁気学会, 1991. 10.
- 電子線リソグラフィで作製したパーマロイ微小縞状格子の強磁性共鳴, 中谷 功; 日本物理学会, 1992. 3.

(特 許)

- 磁気記録媒体, 中谷 功, 高橋 務, 土方政行, 古林孝夫, 小澤 清, 花岡博明; JP 1-155879 (1989).

微細な秩序構造を有する金属物質の人工組織体の創製と新機能発現に関する研究

- 2) 磁性体微粒子の配列格子構造, 中谷 功, 土方政行; JP 2-316227 (1990).
- 3) 複合磁性材料, 中谷 功, 小澤 清, 土方政行; JP 2-316225 (1990).
- 4) Arranged Lattice Structure of Magnetic Particles and Compound Magnetic Materials, I.Nakatani, M.Hijkata and K.Ozawa; U.S.P 07/796302 (1991).

# 燃焼合成法による金属間化合物の製造技術に関する研究

官民特定共同研究

反応制御研究部

海江田義也，太田口稔，小黒信高

共立窯業原料株式会社

伊藤明男，尾家 正，滑川 隆，那須久平，

志手秀司，奥村康史，畠山真史，小森康生，

福原三広

平成元年度～平成3年度

## 要 約

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技術の開発を行った。

本研究の成果として，本製造技術は国から民間企業に移植され，世界で初めての燃焼合成法による金属間化合物の製造ラインが完成して実用化のレベルに達した。この結果，工業的に製造を行うようになり，製品の金属間化合物が市場に供給されるようになった。

## 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ないが，実際には普及が遅れている。その原因については多々あるが，それらのうちの一つの重要な理由は，従来の溶解铸造等の製造法では素材の製造が困難なことにあるのは明らかであろう。例えば，形状記憶材料であるTiNi金属間化合物のチタンとニッケルでは，比重が2倍（チタンは4.5，ニッケルは8.9）も異なっている。また，軽量耐熱構造材料として期待されているTiAl金属間化合物を構成するチタンとアルミニウムでは，融点の差が約1000℃（チタンは1675℃，アルミニウムは660℃）もある。更に，金属間化合物を構成する元素の中には，熔融状態であ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，これらの困難な点を克服して，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った。

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の開発を行った。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，つぼ材との反応を避けることができ，重力編析の無

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されたのである。

燃焼合成法はユニークなものであるが，従来の製造分野の分類に当てはめれば，粉末冶金法の範ちゅうに属する。現在，粉末冶金法で高品質の金属間化合物を製造しようとする場合には，目標成分の配合を行って溶解し，噴霧するガス・アトマイズ法や，従来法で製造した金属間化合物の丸棒を消耗電極とし，アークで溶かしつつ飛散させて急冷・凝固する回転電極法（REP）などによって清浄な合金粉末を作製し，熱間等方圧加圧法（HIP）によって焼結・固化するのが最も合理的な方法である。しかし，この合金法は粉末製造コストが極めて高いので，溶解法や従来の粉末冶金法にコスト的に対抗するのは困難である。また，回転電極法では最初に金属間化合物の消耗電極をどの様にして製造するのも問題となる。そこで，あくまでも粉末冶金的手法を用いるならば，コスト的には低廉な素粉末法を採用することが基本となる。しかし，従来の素粉末法は安価ではあるが，最終製品にいたるまでの粉末のハンドリングや成形および焼結の工程が長いために，高純度で高性能の金属間化合物の製造には向いていなかった。そこで，この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て，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。

本研究が終了して，この技術は国から民間企業に移植さ

れ、世界で初めての燃焼合成法による金属間化合物の製造ラインが完成して実用化のレベルに達した。この結果、工業的に製造を行うようになり、製品の金属間化合物が市場に供給されるようになったので、その概要を述べる。

## 2 燃焼合成法開発の歴史

燃焼合成法は、凝相系の不均一系反応を利用して、固相状態のまま化合物を合成できる手法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。燃焼合成法は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含まれるが、それらは合成物が重要なわけではないので除外して考える。

V. Hlavacek が最近調査した結果<sup>1)</sup>によると、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。1860年には H. C. St. Deville と L. Troost が Zr の塊と粉末の燃焼の差異を研究している。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法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。燃焼合成法の長い歴史の中で最も重要な研究を行ったのは、H. Goldschmidt<sup>2)</sup>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、触媒のない固体-固体反応でテルミット粉末混合物が一カ所で点火されると、反応が伝播して行くことを認識し、今日の燃焼合成法の基礎を作った。彼こそは燃焼合成法の創始者と呼ばれるべきである。この時期から第一次世界大戦頃までは主としてフランスとドイツで燃焼合成法に関する多くの研究が行われた。当時の工業的成果の一つは、Frank-Caro プロセスである。このプロセスでは、炭化カルシウムを燃焼合成法で窒化するという方法でバッチあたり 5~50トンの CaCN<sub>2</sub> を製造する能力があった。第二次世界大戦後は1954年に米国で J. D. Walton と N. E. Poulos<sup>3)</sup>が多くのサーメットを燃焼合成法で作製する研究を行っており、この研究が先端材料を燃焼合成法で作製する研究のはりとなった。

## 3 燃焼合成法の原理

### 3.1 燃焼合成法の熱力学的基礎

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。図1は、原料元素とその化合物の温度に対するエンタルピー変化と生成熱を模式的に表したものである。図1は簡単のためAとBの元素が化合して化合物 AB を合成する場合について説明しているが、3元以上でも、また1:1以外の比率の化合物の場合でも考え方は同じである。まず熱化学の定義では元素の298 Kにおけるエンタルピーをゼロとしているから、A+Bのエ

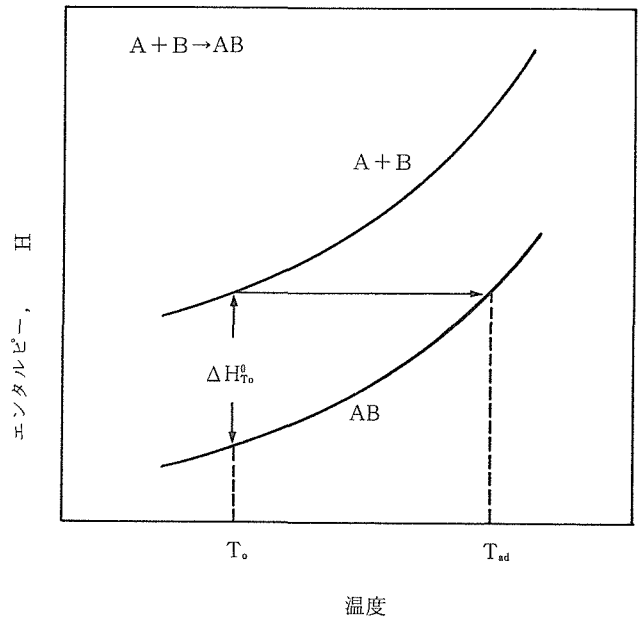


図1 原料元素AとB、化合物 AB の温度 T に対するエンタルピー H の変化と生成熱  $\Delta H$

ンタルピーも298 Kでゼロで、温度の上昇と共に増加する。一方、その化合物 AB が発熱反応で合成される場合は、そのエンタルピーの曲線は A+B のエンタルピー曲線よりも下方に位置し、その差が生成熱  $\Delta H_{298}^0$  となり、習慣上の定義から発熱反応では負の値となる。燃焼合成法ではこの生成熱を利用して、反応の伝播を起こさせて、化合物を合成するのである。

図2に、実際に燃焼合成法を実行するときの方法を簡単に図解した。まず始めに、元素の混合粉末をるつぽに充填したり、ある形状に圧粉・成形して、その一端を放電あるいは電熱線の通電によって強熱する。そして原料の温度を着火温度  $T_i$  に到達させて反応を開始させる。この行為を燃焼の際の類似行為から点火と呼ぶ。その直後、点火点では

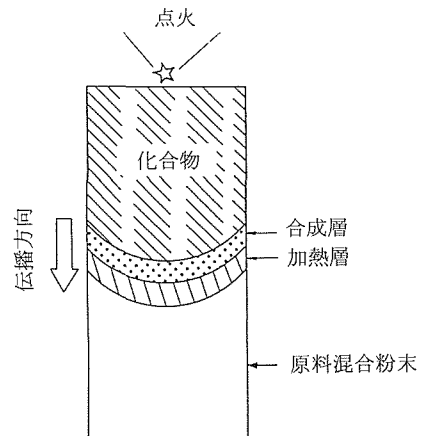


図2 燃焼合成反応の模式図



化学反応が始まり生成熱を生じる。この生成熱は点火点の周囲を加熱し、そこにある混合粉末の温度を着火温度 $T_i$ 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。図3はTiとBの反応において連続的に伝播する燃焼合成の様子を図解したものである<sup>9)</sup>。図の左から順に、まず十分に混合したTi+2Bの混合粉末を円筒状に成形し、反応を開始するために電気スパークで点火する。これで反応が開始され、燃焼合成反応が試料の点火点から他端まで伝播して、最後には試料全体がTiB<sub>2</sub>に合成される。試料の寸法が25 mm程度であると、ほぼ1秒間で反応は終了する。写真1には、まったく同様の方法でTiAlを製造している時の燃焼合成の途中の状態を示す。写真1の最上部は点火装置である。写真1は点火が済んだ後、燃焼合成波が試料の中央付近にまで進んだ状態を示している。中央付近の最も明るい部分が燃焼帯である。その上部が燃焼帯が伝播した後、まだ反応が持続し高温を保持している部分である。下部の暗い部分は、TiとAlの混合粉末であり、燃焼帯が伝播してくる以前の状態にある。

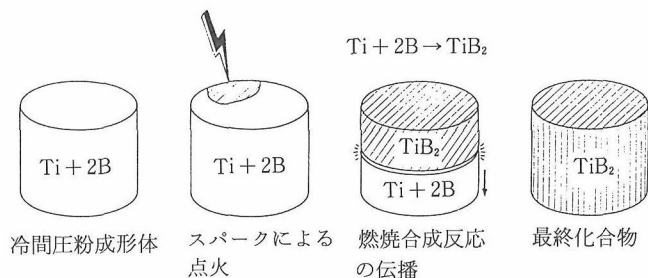


図3 燃焼合成の伝播の様子

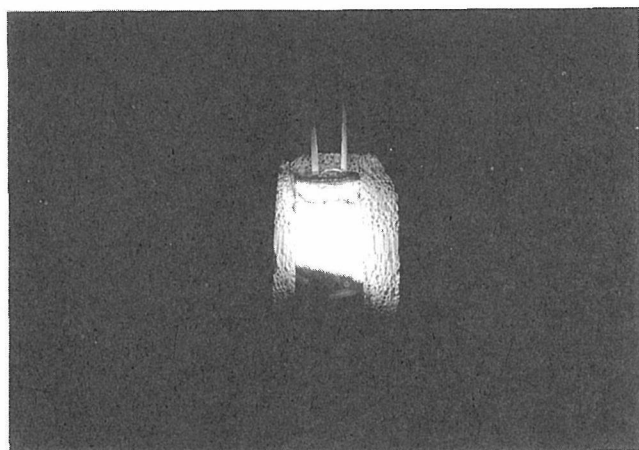


写真1 燃焼合成途中のTiAl金属間化合物

### 3.2 燃焼合成と生成熱

粉末を原料として化合物を燃焼合成法で合成する時の熱力学的な問題を取り扱うときには、まず簡単のために反応過程は断熱状態で起こるとする。つまり、対流と輻射による熱の損失は無視できるとする。また、すべての原料は最終生成物に変換されるという仮定を置く。記号を次のようにつけると、

- $T_m$  : 融点
- $T_0$  : 初期温度
- $T_{ad}$  : 反応の結果最終生成物が達する断熱温度
- $H(T)$  : 温度 $T$ におけるエンタルピー
- $\Delta H$  : 生成熱
- $C_p(T)$  : 比熱
- $L$  : 融解熱
- $\nu$  : 合成物のうちの融解した割合

$n$ 種類の元素の混合粉末が反応すると、断熱温度におけるエンタルピーと初期温度におけるエンタルピーの差の和が生成熱であるから

$$\sum_{i=1}^n [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i = \Delta H \quad \dots\dots(1)$$

1成分の合成物ができるとすると式(3)は次のようになる。

$$\int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT = \Delta H - \nu L \quad \dots\dots(2)$$

ここで、

$$\left. \begin{aligned} T_{ad} < T_m \text{ の場合は, } \nu = 0 \\ T_{ad} > T_m \text{ の場合は, } \nu = 1 \end{aligned} \right\} \quad \dots\dots(3)$$

である。

従って、断熱温度を計算するには、標準生成熱の $\Delta H_{298}^0$ と温度変化する比熱 $C_p(T)$ と融解熱 $L$ が必要となる。これらの値が全部測定されていて、文献にあらわれている場合はそれを利用すれば良いが、そうでない場合に自分で近似的にでも算出したい場合は以下のような熱力学的取扱いを行う。ただし $\Delta H_{298}^0$ は多くの文献に載っている。 $\Delta H_{298}^0$ が文献に見あたらない場合は、Hessの法則から算出できるが、誤差が大きくなることに注意する必要がある。 $T_m$ は状態図からわかる。

$C_p(T)$ は通常次式で近似できる。

$$C_p(T) = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^{-5}T^{-2} \quad \dots\dots(4)$$

また、液体の場合は、

$$c_1 = 8n \text{ cal/mol} \cdot K \quad \dots\dots(5)$$

ただし、ここで

$n$ : 原子の数

一般に、反応のギブスエネルギー変化 $\Delta G$ と $\Delta H$ と反応のエントロピー変化 $\Delta S$ は次の

Gibbs-Helmholtzの関係式で表される。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \dots\dots(6)$$

融点 $T_m$ では $\Delta G = 0$ だから

$$L = T_m \Delta S_m \quad \dots\dots(7)$$

普通,  $\Delta S_m = 5 \sim 7 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$  となる。以上で断熱温度を計算する基礎は得られる。

3.3 断熱温度

燃焼合成中に, 発熱反応によってどこまで温度が上がるかの考察を簡単にするために, 標準温度, 圧力のもとで固体Aと固体Bが次の式の断熱反応を起こすとす。



この反応が発熱反応ならば, 温度に対するエンタルピーの変化は図1の様になり, その生成熱は次式で表される。

$$\Delta H_{f_0}^{\circ} = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT \quad \dots\dots\dots(9)$$

ここで  $\Delta H_{f_0}^{\circ}$  は  $T_0$  (通常298K) における反応のエンタルピーを表し,  $C_p(T)$  は合成物 AB の定圧比熱を表している。 $T_{ad}$  はこの反応によって上昇する断熱温度を表している。一般的に式(9)には合成物の相変態によるエンタルピー変化も含んでいるはずなので<sup>9)</sup>, 融点を挟んで次の3条件が存在し得る<sup>9)</sup>。但し, 簡単のため, 合成物の固相変態は考えない。 $T_m$  を融点,  $\Delta H_m$  を合成物 AB の融解のエンタルピー,  $\nu$  ( $0 \leq \nu \leq 1$ ) を融点における合成物の融解している割合とすると,

(1)  $\Delta H_{f_0}^{\circ} < \int_{T_0}^{T_m} C_p(T) dT$  の場合

$T_{ad} < T_m$  となり生成熱は式(9)で表される。

$$(2) \Delta H_{f_0}^{\circ} = \int_{T_0}^{T_m} C_p(T) dT + \nu \Delta H_m$$

の場合,  $T_{ad} = T_m$  となり, 断熱温度は融点に達することになる。

$$(3) \Delta H_{f_0}^{\circ} > \int_{T_0}^{T_m} C_p(T) dT + \Delta H_m$$

の場合,  $T_{ad} > T_m$  となり, 断熱温度は融点を越え, 次の式で表される温度に達することになる。

$$\Delta H_{f_0}^{\circ} = \int_{T_0}^{T_m} C_{ps}(T) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} C_{pl}(T) dT \quad \dots\dots\dots(10)$$

ただし,  $C_{pl}$  は合成物 AB の液体の比熱である。

以上の考察は, 固体に固相変態がある場合にも, また, 反応が固体と液体, 固体と気体との間の場合でも類似の考えで式を立て直せば, 成り立つ。

このような考えで得られるいくつかの金属間化合物の断熱温度等の数値をを表1に示す。

以上の考察は, 燃焼合成が起こった場合に断熱温度が何度になるかを考察したもので, 燃焼合成が起こるかどうかを考察したものではない。

燃焼合成が起こるかかどうかは, 生成熱, 断熱温度, 融点, 原料粉末の性質 (粒径, 比熱, 熱伝導率など), 点火時の原料粉末の温度, 圧力媒体 (真空, 気体, 液体, 固体ま

表1 燃焼合成で得られるいくつかの金属間化合物の熱力学的値と断熱温度

金属間化合物	$T_m$ (K)	$\Delta H_{298}^{\circ}$ (kcal/mole)	$S_{298}$ (cal/K·g-atm)	$C_p = a + b10^{-3}T + c10^{-5}T^{-2}$ (cal/mole·K)			$T_{ad}$ (K)
				$a$	$b$	$c$	
TiAl	1733	18.0	5.59	10.12	4.65	-0.06	1654
Ni <sub>3</sub> Al	1668	36.6	5.93	20.54	8.74	0.02	1566
LaAl <sub>2</sub>	1695	24	7.91	16.44	4.27	-0.18	1533
UAl <sub>2</sub>	1863	22.2	8.58	16.71	3.84	-0.27	1364
PuAl <sub>2</sub>	1813	22.6	8.82	17.13	3.41	-0.60	1476
FeTi	1773	9.7	6.30	10.95	2.40	-0.27	1110
NiTi	1583	16.05	7.18	10.94	2.76	-0.19	1552
LiAl	991	13.0	4.90	10.21	3.88	0.01	991
CoAl	1901	26.4	5.09	10.64	2.47	-0.14	1901
NiAl	1911	28.1	5.12	10.78	2.32	-0.27	1911
Ni <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	1405	40.8	6.41	25.57	12.2	0.16	1405
NiAl <sub>3</sub>	1127	27.3	6.17	20.49	9.41	0.10	1127
CuAl	899	9.5	7.82	10.29	4.91	0.28	899
ZrAl <sub>2</sub>	1918	40.8	6.28	16.41	3.62	-0.40	1918
CeAl <sub>2</sub>	1738	33	7.79	16.43	4.27	-0.18	1738
CaAl <sub>2</sub>	1352	52	6.42	15.94	4.96	-0.07	2310
Se <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	1233	129	8.76	26.82	9.50	0.22	2750
PdAl	1918	39	7.28	11.33	1.81	-0.45	2271
SbAl	1338	23	9.60	10.91	3.51	0.03	1402
Te <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	1168	78	9.76	27.0	9.60	0.30	1973
PrAl <sub>2</sub>	1715	45.2	7.84	16.44	4.26	-0.19	1878
PtAl	1827	47.95	8.46	11.08	2.60	-0.12	2579

たその種類など)と圧力, 断熱温度での元素の拡散係数など多くの要因で決定される。

### 3. 4 燃焼合成波の伝播

前節では点火により, 実際に反応が起こって, 生成熱が発生し, 合成物の比熱に応じて断熱温度まで温度が上昇し, 燃焼合成が起こることを静的に考えた。本節では, この燃焼合成の現象が, 原料混合粉末の中をある速度で伝播して行く波の現象として, ある程度動的に取り扱ってみる。まずは, 多くの実験から燃焼合成が図2に示したように, マクロには一定の速度の波として, 燃焼帯が伝播することが知られている。そこで, 理論的取扱いを簡単にするために, 次のような仮定を置いて, 一次元の燃焼波の伝播を考える。

- (1) 試料は実際は不連続な粉末の集合体だが, 粉末の粒径が十分に小さいと考え, 原料も合成物もある一定の密度の無限の長さの連続体と考える。
- (2) 試料の点火は無遠方で, 試料の温度を着火温度 $T_i$ に上げるだけの必要最小限のエネルギーで行われ, 燃焼合成波の伝播には影響しないと考える。
- (3) 図2に示した燃焼帯は平面状であると考える。
- (4) 反応の過程は断熱と考える。すなわち, 対流と輻射による熱損失は無視できるとする。
- (5) 燃焼波の進む速度は $V$ で表される一定速度の定常波と考える。

以上のような仮定を置くと, 燃焼波が進んで行くときの温度分布は図4の様に表される。即ち, 座標軸 $x$ を図の向きにとって, 有限な厚さ $\delta w$ の燃焼波が図の右から左へ進むとすると,

反応が始まる前の無限前方の $x = -\infty$ では,

$$T = T_0$$

反応が終わった後の無限後方の $x = +\infty$ では,

$$T = T_{ad}$$

ここで $T_0$ は反応の初期温度である。燃焼波のすぐ前方では, 燃焼波からの熱伝導で加熱されて温度が上がり, 図4に示したような加熱帯の温度分布になるのである。ここで大事なことは, 燃焼波の進行とともに加熱帯の温度が上昇

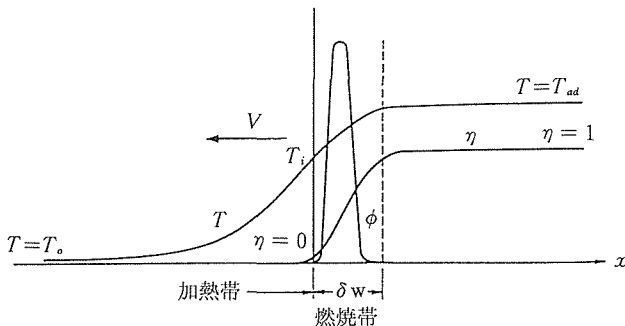


図4 伝播する燃焼波の温度分布 $T$ , 熱発生率 $\phi$ および転換率 $\eta$

して, 原料の温度がその着火温度 $T_i$ に達したとき, 即ち $T = T_i$ になったときに反応が始まることである。即ち $T = T_i$ の温度のところは丁度加熱帯と燃焼帯の境界になっているのである。加熱帯の中では反応の進行とともに反応熱を受けて, さらに加熱され, 反応帯の出口で $T = T_{ad}$ に達するのである。

図4にはこの温度分布のほか, 他の重要な2つのパラメーターの熱発生率 $\phi$ と反応による原料から生成物への転換率 $\eta$ も図示している。この2つのパラメーターは次のように説明できる。原料の温度が着火温度 $T_i$ に達したときに反応が始まるから, 熱発生率 $\phi$ は0から上昇し始める。そして, 反応が盛んになっていくと共に熱発生率 $\phi$ は上昇するが, 原料はどんどん生成物に転換していき, 残った原料が少なくなるので, いずれ $\phi$ はピークに達した後減少していき, 最後に $\phi = 0$ となって反応が完了する。

一方, 転換率 $\eta$ も $T = T_i$ の時に $\eta = 0$ であり, 反応の進行と共に $\eta$ は上昇し, 反応の完了時に原料の全部が生成物となって,  $\eta = 1$ となる。前にも述べたように温度はその間上昇を続け, 反応の終了時に $T = T_{ad}$ となるのである。このように厚さ $\delta w$ の薄い燃焼波の中で反応が始まり完了すると考えて図が描かれている。

さて, 以上の様な条件の基に, 燃焼波の中のある単位体積の温度の上昇は, 隣接する高温側からの熱伝導による熱とその場所での反応による発熱の和によって決定されるので, フーリエの単一熱源からの1次元の熱伝導の式を用いると, 次の簡単な式が成り立つ。

$$c_p \rho \partial T / \partial t = \kappa \partial^2 T / \partial x^2 + q \rho \partial f(\eta) / \partial t \quad \dots\dots\dots(11)$$

ここで,  $c_p$ は生成物の比熱,  $\rho$ は生成物の密度,  $\kappa$ は生成物の熱伝導率,  $q$ は単位重量あたりの反応熱,  $T$ は絶対温度,  $t$ は時間,  $x$ は図に示したように燃焼波の進行方向に平行な距離,  $\partial f(\eta) / \partial t$ は反応速度である。この反応速度が反応次数 $n$ のアレニウスの反応速度式で表されるとすれば, 次の式で表される。

$$\partial f(\eta) / \partial t = K_0 (1 - \eta)^n \exp(-E^* / RT) \quad \dots\dots\dots(12)$$

ここで,  $K_0$ は定数,  $E^*$ は化学反応の活性化エネルギー,  $R$ は気体定数である。式(11)と式(12)を合わせて解くことにより, 次のように燃焼波の伝播速度を出すことができる<sup>9)</sup>。

$$V^2 = f(n) (c_p \kappa / q \rho) (RT_{ad}^2 / E^*) \cdot K_0 \exp(-E^* / RT_{ad}) \quad \dots\dots\dots(13)$$

ただし, ここで $f(n)$ は反応次数 $n$ の関数であり, 次式で表される。

$$f(n) = 2[\Gamma(n/2 + 1)]^{(1-n/2)} (n/2e)^{n/4} \quad \dots\dots\dots(14)$$

$$\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-t} t^{z-1} dt \quad \dots\dots\dots(15)$$

即ち, 反応次数が0次の場合は,  $n = 0$ で $f(0) = 2$ , 反応次数が1次の場合は,  $n = 1$ で $f(1) = 1.1$ , 反応次数が2次の場合は,  $n = 2$ で $f(2) = 0.73$ となる。

しかしながら, この解法では, 原料粉末の粒径の影響などが含まれていないのは明白である。多分そのような影響

は実験的に決定される定数  $K_0$  に全部含まれてしまうのであろう。このことを解決するために、Hardt と Phung<sup>7)</sup> は原料粉末の幾何学的形状を簡単なモデルで仮定し、化学量論的組成を考慮した拡散の方程式から次に示す燃焼波の伝播速度式を導いた。

$$V^2 = (2K/d^2 c_p \rho S) D_0 \exp(-E^*/RT_{ad}) \quad \dots\dots(10)$$

この式で  $d$  は原料粉末の代表直径、 $S$  は原料の化学量論的組成比、 $D_0$  は拡散係数、 $K$  は定数である。この式では燃焼波の伝播速度は原料粉末の直径に反比例する。即ち、原料粉末が細かいほど、燃焼波は速く伝播することになり、実際の実験結果とも体験的に一致した。

この燃焼合成法では、従来の粉末冶金法とは異なり、ごく短時間に合成と焼結が終了するので、外界から汚染されることが少ないことを現在までに見いだした。また、原料の粉末が急速加熱される結果、粉末表面の不純物の一部は昇華してしまうことも分かった。このため、燃焼合成中に環境を清浄に保つことによって、合成物の純度を上げる清浄化作用が得られるとの見通しが付いた。また、溶解法では大きな原料を使用するが、燃焼合成法では細かい粉末を原料として使用するので、精密に混合することによって、化学成分を厳密に制御することが可能となった。更に燃焼合成直後の合成物の相対密度はあまり高くはないが、HIP法によって相対密度100%の焼結が達成できることなども大きな利点となった。次項以降に、本研究で開発した具体的な金属間化合物の製造技術について述べる。

#### 4 TiNi 金属間化合物の製造技術の開発

##### 4.1 製造法の概要

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といっても過言ではない。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ニッケルの含有量が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、最初に述べたように、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粉末末からの TiNi 形状記憶金属間化合物の製造プロセスのフローチャートを図5に示す。この製造法では、目的の組成比になるように Ti と Ni の原料粉末を精密に混合し、冷間

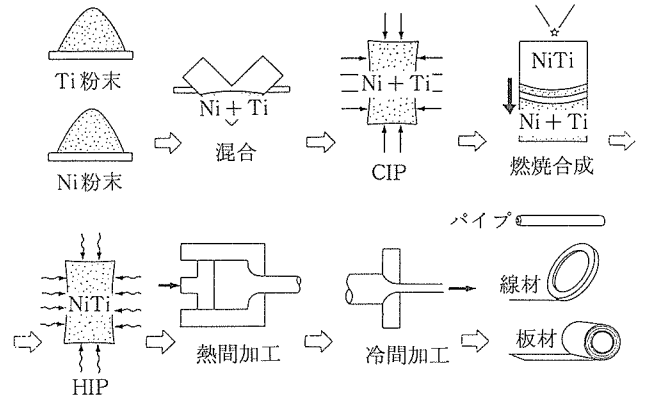


図5 燃焼合成法を利用した TiNi 金属間化合物の新製造法のフローチャート

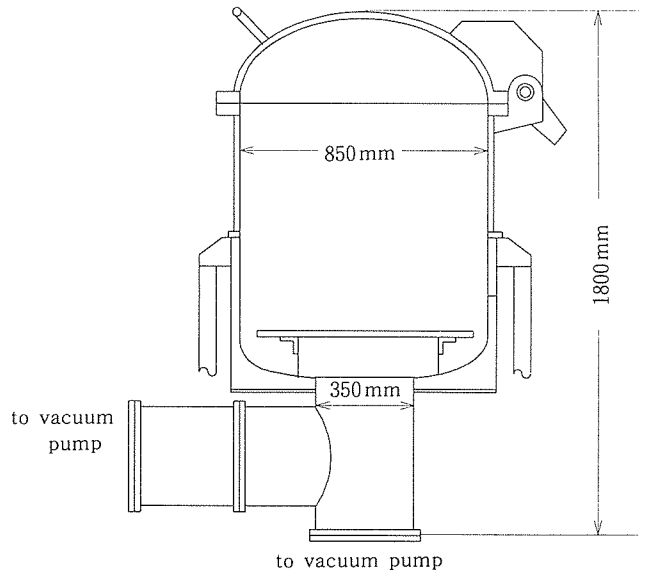


図6 本研究で開発した燃焼合成反応装置

等方圧加圧法 (CIP) によって成形する。次いで、図6に示す本研究で開発した燃焼合成反応装置を用いて、燃焼合成法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 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100MPa) 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8.0 mm～10μm の各種直径線材にまで線引き加工した。写真2は熱間鍛造した TiNi とそれから各種寸法に圧延した TiNi を短く切断した見本である。写真3は直径8 mm の圧延コイルである。写真4は本製造法により、実際に製造した TiNi 金属間化合物の HIP 後のインゴット、薄板、パイプ、直径2 mm～10μm の各種線材、0.7 mm×2.2 mm の矩形断面

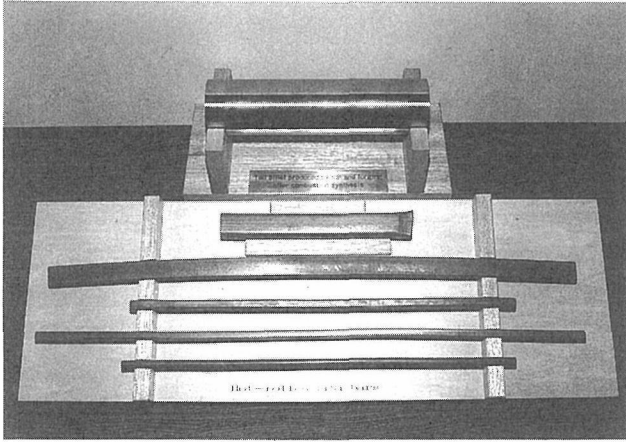


写真2 TiNi 金属間化合物の熱間鍛造品（奥）と各種寸法の圧延品（手前）

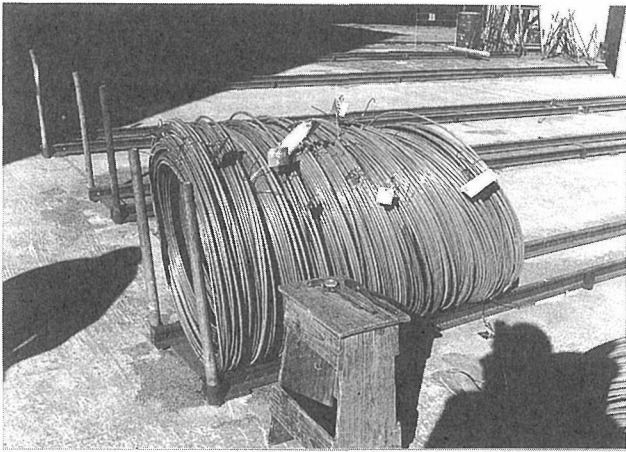


写真3 TiNi 金属間化合物の熱間圧延コイル（直径 8 mm，総重量400kg）

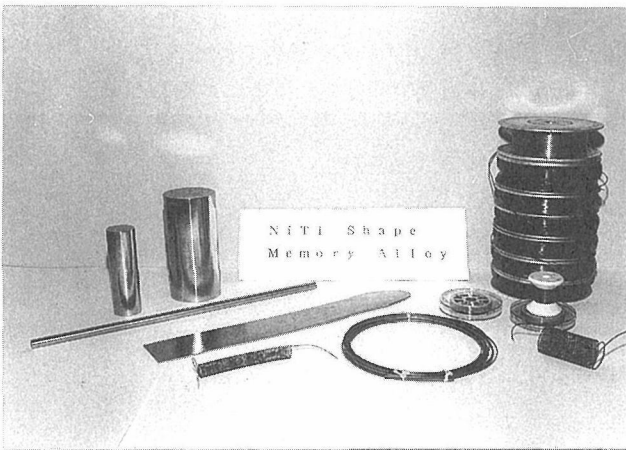


写真4 TiNi 金属間化合物のHIP後のインゴット（左側2本）と薄板，パイプ，線材

のワイア，コイルなどである。

実際の製造ではNi粉とTi粉を50g～100kgの間の様々な量で混合し，全ての重量において燃焼合成法を用いて高性能のTiNi金属間化合物を合成することに成功した。

#### 4.2 特性

混合後と燃焼合成後，及び最終製品についてそれぞれ化学組成を分析した。線材の変態温度 ( $A_s$ ,  $A_f$ ,  $M_s$ ,  $M_f$ ) については，示差走査熱量分析法と電気抵抗法を用いて測定した。また機械的性質も測定した。合成したTiNi金属間化合物の酸素量は，400ppm以下であった。図7は，混合した直後と燃焼合成法で合成した粉末のNiの量である。この結果より，配合時と合成後のNiの組成比には良好な直線関係があることがわかる。このことは混合の段階で目的とする正確な組成のTiNi金属間化合物を予測できることを意味している。ここで図8には燃焼合成法を用いて作られた

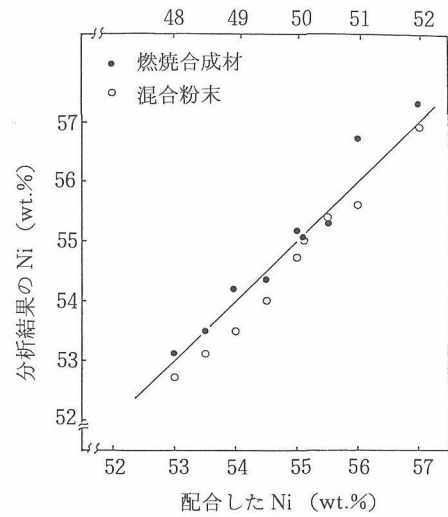


図7 混合粉と燃焼合成したTiNi中のNiの量

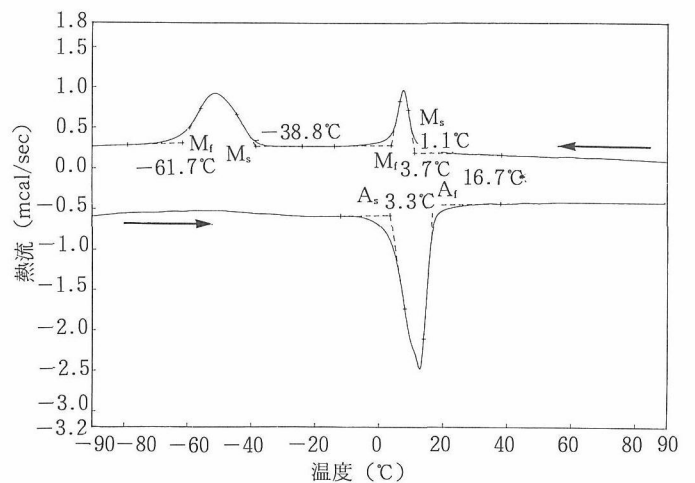


図8 TiNi 金属間化合物の示差走査熱分析結果

TiNi 金属間化合物の示差走査熱量分析の結果の一例を示す。図9は、図8で示した試料の各温度における荷重-伸び曲線である。この図は本製造方法で製造したTiNi金属間化合物の優秀な超弾性性能を示している。また、図10には同じ試料の疲労試験結果を示す。

これらすべての結果から、燃焼合成法を組み入れた新製造法は、素粉末からTiNi形状記憶金属間化合物を合成する方法として、従来の溶解法によるものに比べ、正確にしかも容易に、目的とする形状記憶温度を実現できる。また、TiとNiの比重差による重力偏析がなく、熱間及び冷間加工性が良く、高性能のTiNi形状記憶金属間化合物の線材などを大量生産できることを実証できた。また、製品は優秀な性能を有していると結論づけられた。

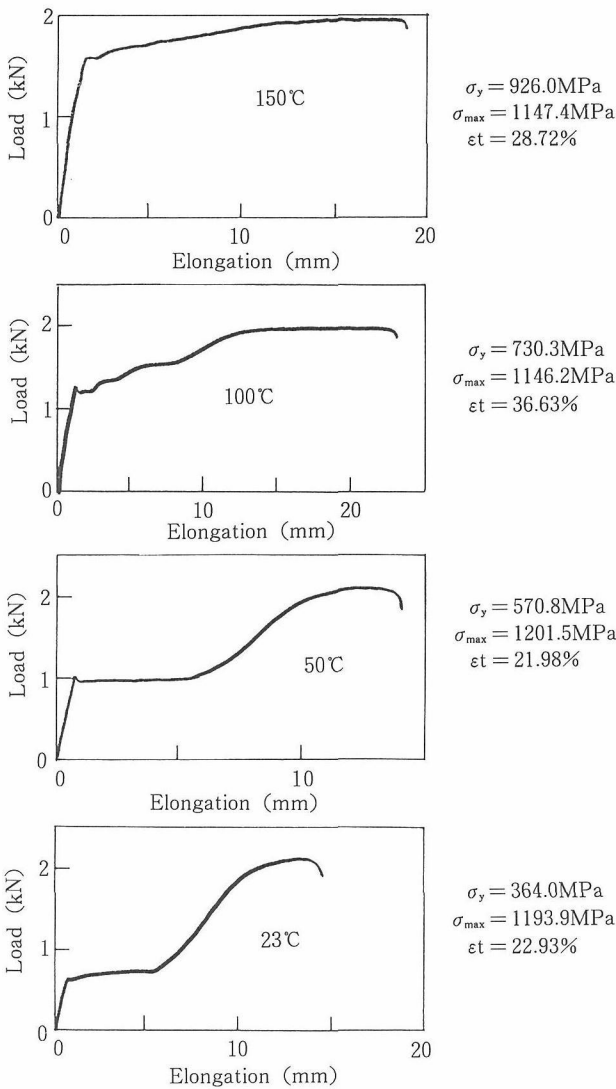
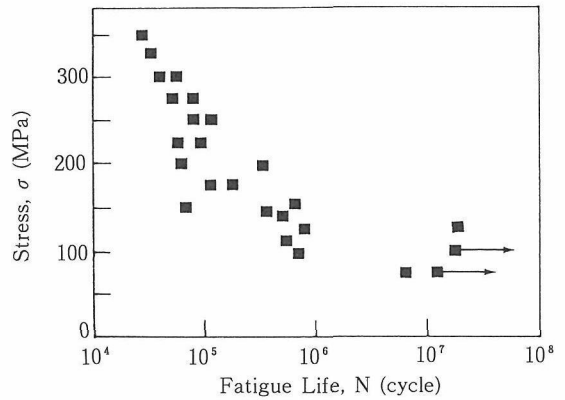


図9 TiNi 金属間化合物の各温度における荷重-伸び曲線



Gauge length: 60mm  
 Frequency: 20-30Hz  
 Testing mode: Uniaxial tension  
 Temperature: 50°C

図10 TiNi 金属間化合物の疲労試験結果

### 5 TiAl 金属間化合物の製造技術の開発

TiAl 金属間化合物は軽量耐熱構造材料として期待されているが、最初に述べたように Ti と Al の融点が1000℃も違うことや、るつぼとの反応性が強いこと、延性が小さいこと等のため、溶解、鋳造、鍛造、圧延などの従来法による製造がきわめて困難な材料としても知られている。

本製造法では、まず、原料として各成分の高純度粉末を使用した。TiAl の燃焼合成には、図6に示す装置で100 kg までの原料混合粉末を用いた。本製造法では TiNi 金属間化合物と同じく、原料は巨視的には溶解されることなく TiAl 金属間化合物に合成されるので、るつぼとの反応もなく、不純物の極めて少ない良質の TiAl 金属間化合物が軽く焼結された状態でできあがる。この合成した粉末をHIPで1200℃、100 MPa、3時間の焼結処理を行って相対密度100%のTiAlのインゴットを製造できた。

写真5は、本研究で開発した技術によるTiAlインゴット



写真5 燃焼合成法で作ったTiAlのインゴットと板材

(直径80mm, 長さ400mm)と燃焼合成後, 真空焼結した板(厚さ6mm, 幅85mm, 長さ500mm)である。また, 写真6は本製造法で製造したTiAl金属間化合物粉末とSiCのホイスカーを混合してニア・ネット・シェイプ(近似形状)にHIP処理して製造した複合材料の試験片である。

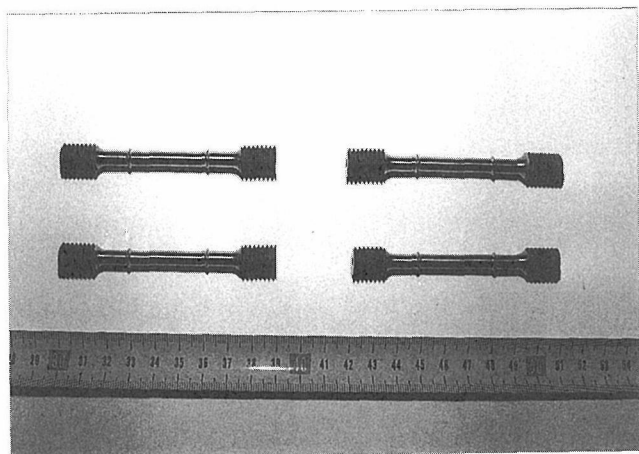


写真6 燃焼合成法で作製したSiCホイスカー, TiAl複合材料

## 6 結 言

今回開発した金属間化合物の燃焼合成法による新製造法は, 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製品<sup>8)</sup>まで製造でき, その製品の性能は優秀である。現在, すでに工業的規模での生産を開始しており, その製品は衣料用超弾性ワイヤ, 歯科矯正用ワイヤ, 医療用インプラント材料, 原子炉用部品, 眼鏡用のフレームなどの生活用品, 航空機の燃料パイプの継ぎ手などとして採用され, その生産量は大きく伸びている。

また, 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。この他, 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。

このように今回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と考えられ, 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。

## 参 考 文 献

- 1) Hlavacek, : Ceramic Bul. 70(1991), 240.
- 2) Goldschmidt, H: Liebig., Ann., 301(1898), 19.

- 3) Walton, J.D.Jr.and Poulos, N.E.: J.Am. Ceram. Soc., 42 (1959), 40.
- 4) McCauley, J. W., Corbin, N. D., Resetar, T. and P. Wong : Ceramic Eng. & Sci. Proc. (1982), 538.
- 5) Holt, J.B.and Munir, Z.A.: J.of Matr. Science 21 (1986), 251.
- 6) Munir, Z.A.: Am. Cer. Soc. Bul. 67(1988), 342.
- 7) Hardt, A.P.and Phung, P.V.: Combust. and Flame 21 (1973), 77.
- 8) 共立窯業原料(株), 日本タングステン(株): カタログ「形状記憶・超弾性合金メモワール」

## 研究発表

(口 頭)

- 1) 燃焼合成法, 海江田義也, 粉体粉末冶金協会, 2. 11.
- 2) Combustion Synthesis of Oxide-Superconductor, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N, 1st International Conference on SHS. 3. 9.
- 3) Self-Propagating Reaction Sintering of Intermetallic Compound, Y.Kaieda, PM93 World Congress 5. 7.

(誌 上)

- 1) Self-Propagating High-Temperature Synthesis of NiTi Alloy: A New Production Process of Shape Memory Alloy from Elemental Powder, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N., Oie, T., Shite, S. and Hatakeyama, M.: Proc. of the MRS Int. Meeting on Advanced Materials, 9(1989) 623.
- 2) Combustion Synthesis of TiAl Intermetallic Compound, Kaieda, Y., Nakamura, N., Otaguchi, M. and Oguro, N., Proc. of the 1st US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis", (1990) 207.
- 3) Combustion Synthesis of Intermetallic Compounds, Kaieda, Y., Otaguchi, M. and Oguro, N., Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, Pub. by VCH, Ed. by Z.A.Munir and J.B.Holt (1990), 106.
- 4) 燃焼合成法によるTiNi金属間化合物製造の可能性, 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.
- 5) 燃焼合成法, 海江田義也, 熱処理, 31(1991) 15.
- 6) 燃焼合成法を利用したTiNi, TiAl金属間化合物の新製造法の開発, 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.
- 7) 熱に強い複合材料, 海江田義也, バウンダリー, 7-12(1991), 56.
- 8) 金属間化合物の新製造法の開発, 海江田義也, 尾家 正, ニューセラミックス (1992), 87.
- 9) 金属間化合物の燃焼合成法, 海江田義也, 金属 (1992), 76.
- 10) Combustion Synthesis of an Oxide-Superconductor, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N., Inter. J.Self-Prop. High-Temp Synt. 1(1993), 246.

特 許

- 1) 化合物の製造方法, 海江田義也, 尾家 正, 志手秀司, 特許第1816876, 6.1.18.
- 2) 形状記憶合金の製造方法, 海江田義也, 太田口稔, 特許第1790370, 5.9.29.
- 3) Ti 基形状記憶合金の製造方法, 海江田義也, 尾家 正, 特開昭64-68434
- 4) 窒化物の製造方法, 海江田義也, 尾家 正, 特許第1775865, 5.7.28.
- 5) 窒化物の製造方法, 海江田義也, 尾家 正, 特許第1802087, 5.11.26.
- 6) 酸化超電導材料の製造方法, 海江田義也, 太田口稔, 小黒信高, 特開平4-108610



# 金属磁性流体などのメゾスコピック系金属材料 の特性とそれらの利用技術に関する研究

特定研究

機能特性研究部

中谷 功, 高橋 務, 土方政行, 古林孝夫,

小澤 清, 藤井宏樹\*<sup>1</sup>, 花岡博明\*<sup>2</sup>

## 要 約

鉄カーボニル ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) とアンモニアガスを用いた気相-液相反応法を開発し、ケロシン中に窒化鉄 ( $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ ) 微粒子が分散した窒化鉄磁性流体を合成した。さらに窒化鉄磁性流体のコロイド化学的性質、磁氣的性質、並びに流動特性を明らかにした。すなわち、これらの窒化鉄磁性流体では、窒化鉄微粒子粒径の均一性が極めて高く、微粒子どうしの凝集も見られない。微粒子径は6から10nmの範囲内で約1nm刻みで任意に調整することができ、また微粒子数密度の制御を的確に行うことができる。飽和磁束密度の値は最大0.233 T (2330 Gauss) で、また滑らかな流動性を呈し、従来の磁性流体と比較して際だって高い性能を示すことが分かった。また初透磁率は最大で180を示し、センダスト粉やMo-パーマロイ粉を越えて、金属粉末磁性材料の中で最大の値をもつことが明らかになった。

金属磁性流体の作製法として用いられている界面活性剤を含んだ炭化水素油への真空蒸着法により直径が2nmのCr、並びにFe微粒子コロイドを作製し、それらの低温での磁化測定、あるいはメスバウアー効果測定を行った。Cr微粒子についてはbcc構造をもつこと、また弱い強磁性成分とバルク状態のCr原子より大きい有効ボーア磁子数をもつキュリー-ワイス則に従う常磁性成分をもち、バルクCrがもつ反強磁性は示さないことが明らかになった。一方Fe微粒子コロイドでは約80K以上で超常磁性を示すこと、さらに2nmのサイズのFe微粒子の他により小さいサイズのFeマイクロクラスタの存在の可能性が明らかになった。

## 1 まえがき

粒径が極めて小さい微粒子は3次元的な広がりをもつ通常の塊状物質では見られない特異な現象を示すことが多い。このような現象を通じて我々は通常の大い系だけを見ていたのでは経験できない自然科学の原理にかかわる一面を見ることができ、またそれらの現象を積極的に引き出して利用することにより、通常的基本的な素材では果たし得ない特異な機能性をもった新素材を創製することができる。しかしながら、金属微粒子は酸化しやすく、また凝集し大きな二次凝集体をつくりやすいので、微粒子自身もっている特異な性質をそのままの形で引き出すことは容易でない。

本研究では直径が数nmの金属微粒子を有機分子で被覆し、油中に高密度で分散させることにより、金属微粒子の酸化を防ぎ、同時に微粒子どうしが凝集することを防いだ金属微粒子コロイドを合成し、それらを金属磁性流体へ応用するとともに、磁化並びにメスバウアー効果を測定し、

微粒子特有の磁氣的性質を研究した。

## 2 金属磁性流体の合成とその磁気物性

### 2.1 緒 言

磁性流体の磁氣的性能を高めるために、従来の酸化鉄の微粒子にかわり、大きな飽和磁化をもつ金属磁性体の微粒子を用いることが研究されている。しかしながら金属微粒子は酸化に対して不安定なので、大きな飽和磁化をもち、かつ化学的にも安定な物質として、金属的な強磁性化合物の微粒子を用いることが有効であると考えられる。そのような物質の一つが本研究で取り上げた窒化鉄である。

鉄と窒素は侵入型化合物を作り、 $\gamma$ 相(窒素オーステナイト相)、 $\alpha'$ 相(窒素マルテンサイト相)、 $\alpha''$ 相(マルテンサイト準安定相)、 $\gamma'$ 相( $\text{Fe}_3\text{N}$ 相)、 $\epsilon$ 相( $\text{Fe}_3\text{N}$ 相、 $x=3\sim 2$ )、 $\zeta$ 相( $\text{Fe}_2\text{N}$ )の各相をとる。これらの化合物はいずれも基本的にはFe原子が作る最密充填の格子の隙間にN原子が占めた構造である。これらは金属的な伝導を示し、N原子と金属原子の間に相当強い共有結合が存在すると考えられている。

$\gamma'\text{Fe}_3\text{N}$ 相は488℃以下で強磁性であり、室温での飽和磁

\*<sup>1</sup>現在：第1研究グループ \*<sup>2</sup>退職

化は186emu/gである。0Kに外挿した一分子当たりの磁気モーメントは $8.86\mu_B$ であり、Fe原子1個に換算すると $\alpha\text{Fe}$ のそれにほとんど等しい。 $\epsilon\text{Fe}_x\text{N}$ 相も強磁性であり、Xが約3の組成でキュリー点は294℃、室温での飽和磁化の大きさは164emu/gであり、Xの増加とともに両者は減少し、X=2のところ両者ともほとんど0になる。

鉄の窒化は容易でなく、Feと $\text{N}_2$ との直接反応では窒化は起こらない。今まで知られている窒化鉄の合成法は鉄鋼の表面硬化を行うために古く開発された $\text{NH}_3$ ガスを用いるアンモニア窒化法とイオンプレーティング法、スパッター法、プラズマ窒化法などプラズマで励起された $\text{N}_2$ 分子を用いる2種類の方法にすべてまとめられる。中谷と古林は先に $\text{N}_2$ ガスの高周波プラズマを用いて窒化鉄微粒子並びに窒化鉄磁性流体の作製法を開発した。

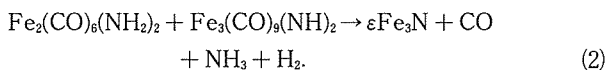
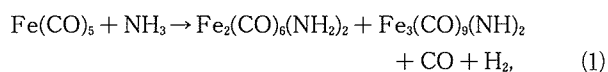
本研究では $\text{NH}_3$ ガスを用いる窒化鉄磁性流体の新しい合成法を研究し、得られた窒化鉄磁性流体の磁気的性質を調べた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 窒化鉄磁性流体の合成方法

本研究で用いた合成装置の概略図を図1に示す。耐熱ガラス製の内容積300ccの球状反応槽に後で述べる原料を入れ、 $\text{NH}_3$ ガスを800cc/minの流量で吹き込みながら、プロペラでかく拌しながら加熱する。排出ガスは小さなオリフィスを通り、空気冷却器、水冷却器及びリザーバを経て、流量計を通り、系外に排出される。なお反応中の排出ガスの種類は四重極質量分析計により、また排出ガス流量は流量計を用いて計測した。原料は鉄カーボニル ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、純度98.5%)と界面活性剤としてのアミンを含むケロシン溶液である。まずこの反応液を90℃で1h加熱する。この過程で鉄カーボニルとケロシンの蒸気は水冷却器で凝縮し、反応槽に還流する。一方発生したCOガス及び $\text{H}_2$ ガス、及び余剰の $\text{NH}_3$ ガスは水冷却器を通過し、系外に排出されながら、反応槽内には適切な濃度の前駆体が生成する。続いて $\text{NH}_3$ ガスの流入下で反応槽温度を185℃に加熱すると、前駆体の形成にあずからなかった余剰の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は高い蒸気圧をもっているため、水冷却器で凝縮した後、上部リザーバに貯留される。蒸気圧の低い前駆体は反応槽内部に留まり、分解して窒化鉄微粒子を形成する。空気冷却器の下端に設けたオリフィスは未反応の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を後段反応時に一時遠ざけておくのに有効な作用をする。この過程を数回繰り返すことにより、原料の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ は反応槽とリザーバの間を往復しながらすべて消費され、反応は終結する。

反応の過程は次の様に推察される。



反応(1)は80℃以上で起こり、前駆体の鉄アンミンカーボニ

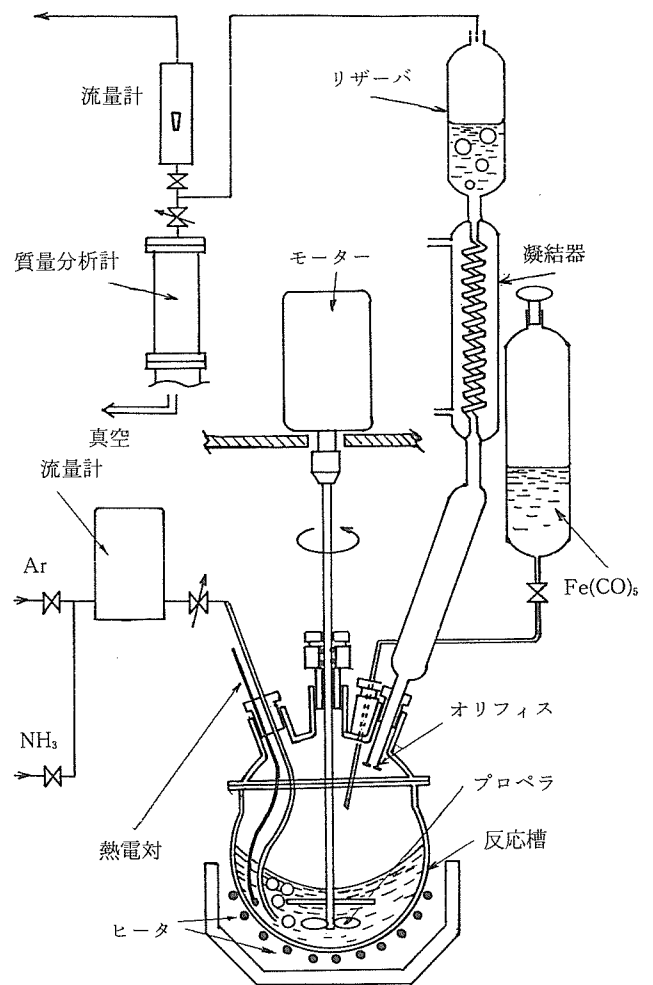


図1 気相-液相反応法による窒化鉄磁性流体の合成装置の概念図。

ル化合物が形成される反応であり、反応(2)は前駆体が分解し、窒化鉄が生成される反応であり、130℃以上で顕著である。

本実験では溶媒としてのケロシンを50.1gと一定とし、分散剤としてのアミンの量を4.5g~13.6gの範囲で、また原料の $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を80~200gの範囲でそれぞれ変えて合成実験を行った。

次に濃縮実験では分散性、及び粒径の点で最適と思われる2種類の反応溶液組成を選び、それぞれの一定の条件で2あるいは3バッチ分の窒化鉄磁性流体を合成し、それぞれを一まとめにして濃縮実験の原料として用いた。濃縮は空気冷却器と反応容器との間に受け器を設け、合成時と同じ条件でアンモニアガスにより溶媒の低沸点成分を受け器に強制的に輸送する分縮法により行った。

また、この濃縮プロセスに先立ち、高沸点炭化水素油のアルキルナフタレンを添加しておくことにより、ケロシンからアルキルナフタリンへの溶媒置換が可能であった。

## 2. 2. 2 分散形態の測定, 磁気測定, 並びに粘度の測定

得られた窒化鉄磁性流体の微粒子の結晶構造は電子線回折法により測定した。また透過電子顕微鏡像から微粒子の分散形態を測定した。すなわち高倍率電子顕微鏡写真上で無作為に選んだ300個の粒子について微粒子直径を測定した。さらに無作為に選んだ粒子とその周りに最近接で存在する粒子との間で相互の最短表面間距離を同様に300対について測定し、微粒子の周りの斥力ポテンシャル障壁の厚さを測定した。

磁化曲線の測定は振動試料磁力計を用い、最大23kOeの磁界中で、室温で行った。磁性流体試料は内径4mmの球状の空洞をうがったテフロン容器に気泡を含まないように充填し、反磁界を補正し、試料内部の有効磁界に対する磁化を測定した。

測定した磁化曲線に対して微粒子体積の分布に対数正規分布を仮定し、微粒子の平均磁気モーメント、その分布の標準偏差、及び単位体積中に含まれるの微粒子数、すなわち微粒子数密度をパラメータとし、ランジェバン(Langevin)関数で最小自乗法を用いたフィッティングにより、それらの3個のパラメータの値を決定した。ただし、0.1T(1000 Gauss)を越える大きい磁化をもつ試料については、測定磁化曲線がLangevin関数から著しく外れるので、それらを希釈して測定し、その磁化曲線に対してフィッティングを行った。希釈することにより磁化曲線はLangevin関数で正確に再現することができた。

初透磁率の測定には断面の直径が5mmで、内周及び外周直径がそれぞれ12mm、及び22mmのトロイド状空洞をうがったドーナツ状の亚克力ガラス製の容器に隙間なく磁性流体を封入したものを用いた。その容器に一次コイル、二次コイルをそれぞれ50回巻き、一次コイルによる磁界を-796(-10)から796A/m(10Oe)の範囲で走引し、二次コイルに積分回路をつないで得られる磁化曲線から初透磁率を求めた。なお測定は室温で行った。

種々の合成条件で作製した試料、並びに濃縮度の異なる種々の試料について、円錐-平板粘度計を用い、ずり応力 $\sigma$ に関するずり速度 $D$ の変化、すなわち流動曲線を測定し、流動曲線の勾配から粘度 $\eta$ を決定した。なお測定は室温で、また窒素雰囲気中で行った。

## 2. 3 結果及び考察

### 2. 3. 1 窒化鉄微粒子の結晶構造

合成した微粒子はその電子線回折図形において鋭い回折線を与える微粒子と幅の広い回折線を与える微粒子が混在している。鋭い回折線はすべて $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ 構造で指数付けすることができる。一方幅の広い回折線は $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ 構造を基本とした散漫散乱である。このことは合成した窒化鉄磁性流体中には $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ 構造をもつ結晶性のよい微粒子と、結晶欠陥を多く含む微粒子が混在していることを意味している。

### 2. 3. 2 窒化鉄磁性流体のコロイド化学的性質

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、及び溶媒としてのケロシンの量をそれぞれ120g、50.1gと一定とし、それらに対して分散剤としてのアミンの量を13.6gから4.5gまで変えて合成した結果、分散剤の減少に伴い、微粒子系の電子顕微鏡像の中に様々な凝集構造が見られるようになる。またそれらの凝集構造が見られる微粒子系は磁化曲線に残留磁化が現れる。凝集のない安定な分散系は、分散剤量が11.3g以上で得られた。さらに分散剤の量の減少に伴い、微粒子サイズも増大する傾向が見られた。このように分散剤の量は分散性の最も支配的な影響を与えることが分かった。

次に原料組成の中で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 濃度の影響について述べる。すなわち分散剤アミンの量、及び溶媒のケロシンの量をそれぞれ11.3g及び50.1gと一定とし、それらに対して $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分量を80gから200gまで変化させて合成した一連の窒化鉄磁性流体の電子顕微鏡の写真を写真1(a)~(d)に示す。これらの微粒子系には凝集構造は見られず、極めて良好な分散性を示している。またそれぞれの微粒子は何れも球状に近い等方的な形状をもち、かつ微粒子径はよく揃っている。無作為に選んだ300個の微粒子についてそれらの微粒子径を測定し、微粒子径に対する微粒子数の分布を調べた結果、1nmの幅の中に全体の約60%が分布している。また写真からも分かる通り、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の濃度の増大とともに微粒子径は系統的に増大する。このように $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の量を調節することにより、良好な分散性を保ったまま、微粒子径を1nm刻みで制御できることが分かった。

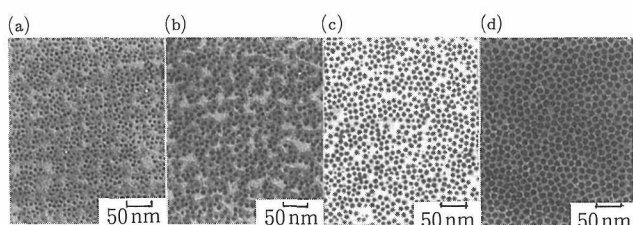


写真1  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分量が異なる反応溶液から合成した窒化鉄磁性流体の電子顕微鏡写真。(a) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が80g、試料番号56；(b) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が120g、試料番号47；(c) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が150g、試料番号54；(d) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ が200g、試料番号57。

図2(a)~(d)はそれぞれ写真1(a)~(d)について、写真上で任意の粒子とそれと隣接した粒子との最近接表面間の距離を300対について測定した、最近接表面間距離に関する対の数の分布を示したヒストグラムである。何れも2.5~4nmに極大を持ちながら、それより粒子間の間隔の広い側に分布しており、ごく近接した粒子の組は存在しない。この微粒子間の隙間は微粒子表面の吸着層の存在を示しており、良好な分散性をもつ粒子系において、微粒子の周りに

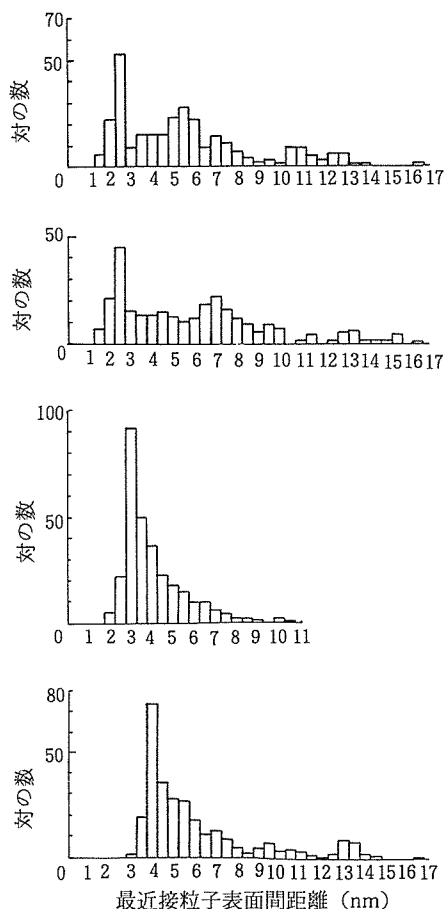


図2 任意の粒子表面からその粒子を中心として最近接して存在する粒子の表面までの距離の分布。(a)試料番号56；(b)試料番号47；(c)試料番号54；(d)試料番号57。それぞれ写真1のそれらに対応している。

斥力ポテンシャル障壁が形成されていることが明確になった。さらにこの微粒子間の隙間の値から分散剤の吸着層の厚さは1.3~2.0nmと推定される。表1に、それぞれ4種類の合成条件とそれにより得られた窒化鉄磁性流体の比重  $\rho$  と共に、先に述べた電子顕微鏡写真上の粒径分布から求めた電子顕微鏡的平均粒径  $d_{obs}$ 、被覆層厚さ  $\delta$  をまとめて示す。また表1から分かるとおり、これら出発反応溶液中の  $Fe(CO)_5$  の分量を調節して合成した4種類の窒化鉄磁性流体では、微粒子数密度は約  $10^{23}$  個/ $m^3$  でほぼ一定であり、微粒子粒径のみが異なっている。

以上の合成条件の中から、高い飽和磁化を有する磁性流体として適切な粒径が得られる表1中の試料番号47並びに試料番号54の合成条件を選択し、それぞれの条件で作製した試料を表2に示すように段階的に濃縮した。すなわち、表2中の試料番号49及び50は表1中の試料番号47と同一条件で作製した窒化鉄磁性流体をそれぞれ1h及び2h濃縮処理を行ったものである。他方試料番号50は表1中の試料番号54と同一条件で作製した窒化鉄磁性流体を3h濃縮処理を施したものである。濃縮プロセスを経ることにより、窒化鉄磁性流体の比重は2以上まで増大する。一方濃縮プロセスにより微粒子粒径はほとんど変化せず、また良好な分散性も保存され、後に述べるように微粒子数密度のみが増大することが分かった。

以上のようにして、最初の反応溶液の  $Fe(CO)_5$  の分量の調節により微粒子粒径を、濃縮時間の調節により微粒子数密度を、それぞれ磁性流体で基本的な2個のパラメータを独立に制御できることが本方法の特徴である。

表1 反応溶液中の  $Fe(CO)_5$  濃度に対する窒化鉄磁性物体の合成結果の違い

試 験 番 号		56	47	54	57
合 成 条 件	$Fe(CO)_5$ (g)	80	120	150	200
	アミン (g)	11.3	11.3	11.3	11.3
	ケロシン (g)	50.1	50.1	50.1	50.1
	反応温度 (°C)	90/185	90/185	90/185	90/185
	反応時間 (h)	7.0	8.6	12.0	15.0
比 重 $\rho$	0.99	1.05	1.10	1.19	
顕微鏡的平均粒径 $d_{obs}$ (nm)	5.8	6.5	8.2	10.4	
被覆層厚さ $\delta$	~1.3	~1.3	~1.5	~2.0	
飽和磁束密度 $I(T)$ , ( $4\pi M_s(G)$ )	0.0352 (352)	0.0423 (453)	0.0705 (705)	0.117 (1170)	
磁気的平均粒径 $d_m$ (nm)	5.7	6.7	8.0	10.0	
粒径分布標準偏差 $1n\sigma_d$	0.38	0.44	0.49	0.43	
数密度 $N(m^{-3})$	1.56 $\times 10^{23}$	9.87 $\times 10^{22}$	8.88 $\times 10^{22}$	8.79 $\times 10^{22}$	
比初透磁率 $\mu_{ni}$	4.4	6.2	13	180	
粘性率 $\eta$ (mPa·s)	4.8	5.8	10.4	50	

表2 濃縮度の違いに対する磁氣的性質の変化, \*見かけ粘性率

試 験 番 号		49	50	55	
合 成 条 件	反応溶液量	Fe(CO) <sub>5</sub> (g)	120	120×2	150×3
		アミン (g)	11.3	11.3×2	11.3×3
		ケロシン (g)	50.1	50.1×2	50.1×3
		濃縮時の濃度 (℃)	185	185	185
		濃縮時間 (h)	1.0	2.0	3.0
比 重 ρ		1.28	1.59	2.04	
飽和磁束密度 I(T), (4πMs(G))		0.086 (860)	0.172 (1720)	0.233 (2330)	
磁氣的平均粒径 d <sub>m</sub> (nm)		6.7	6.7	8.2	
数密度 N(m <sup>-3</sup> )		2.04 ×10 <sup>23</sup>	4.01 ×10 <sup>23</sup>	3.42 ×10 <sup>23</sup>	
磁氣的体積分率 (%)		2.8	5.8	15.7	
比初透磁率 μ <sub>ni</sub>		17	77	52	
粘性率 η(mPa·s)		36	1750	251000	

2. 3. 3 窒化鉄磁性流体の磁氣的性質

これらの試料から代表的なものについて測定した室温における磁化曲線を図3に示す。濃縮に伴って飽和磁束密度は増大し、最大で0.23T (2330 Gauss) に達した。磁化曲線は何れもヒステリシスを示さず、また飽和磁束密度が0.1Tを越えない試料、あるいは0.1T以下になるように希釈した試料では、粒径分布に対数正規分布を仮定した Langevin 関数によく従う。したがってこれらの窒化鉄磁性流体は超常磁性であるといえることができる。表1に示すとおり、磁化曲線のフィッティングから求めた磁氣的平均粒径 d<sub>m</sub> は電子顕微鏡的平均粒径 d<sub>av</sub> にほぼ一致し、粒子数密度は濃縮を行わない試料では約10<sup>23</sup> 個/m<sup>3</sup> であり、濃縮に伴い約 4 × 10<sup>24</sup> 個/m<sup>3</sup> まで増大する。なお表1に掲げた

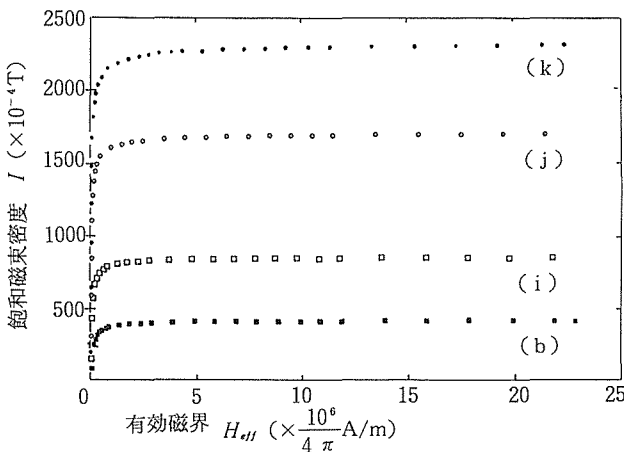


図3 合成条件あるいは濃縮度の異なる種々の窒化鉄磁性流体の磁化曲線。(b)試料番号47；(i)試料番号49；(j)試料番号50；(k)試料番号55。それぞれの試料番号は表1、表2及び図4のそれらと対応している。

磁氣的粒径分布標準偏差 ln σ<sub>d</sub> は電子顕微鏡測定から期待される値より大きく観測される。この傾向は大きな磁化をもつ試料において特に強い。

なお、濃縮したままの高い飽和磁束密度を有する窒化鉄磁性流体では、測定した磁化曲線は Langevin 関数でのフィッティングの計算の収斂は悪く、Langevin 関数で正確に再現することができない。この理由は濃厚な分散系では粒子どうしが接近し、粒子間の双極子相互作用エネルギーが微粒子熱運動のエネルギーに比べて無視できない程度に大きくなり、微粒子磁気モーメントのランダムな熱運動が拘束されるためであると考えられる。外部から加える磁界以外に微粒子磁気モーメントを拘束するものが存在しないときのみ正しい超常磁性のモデルは今まで磁性流体の磁氣的性質を記述するのに用いられてきたが、本研究で開発された窒化鉄磁性流体のように、大きい磁化をもつ磁性流体に適用することは適切でないことが分かった。大きい磁化をもつ磁性流体の磁氣的性質を記述するためには従来の超常磁性モデルにかわり、微粒子磁気モーメント間の双極子相互作用を取り入れた新しい理論が必要であると考えられる。

表1及び表2に示したとおり、初透磁率は飽和磁束密度に比例せず、微粒子サイズが大きくなるのに伴い、また濃縮のより粒子数密度が大きくなるのに伴い急激に増大し、160~180に達する。先に述べた微粒子間の双極子相互作用による磁化曲線の Langevin 関数からのずれ、すなわち超常磁性理論からのずれは初透磁率を大きくする方向に働くことが分かった。

なお、このような初透磁率の値はセンダスト粉や Mo-パーマロイ粉を越えて、金属粉末磁性材料中最大である。

2. 3. 4 窒化鉄磁性流体の粘性

表1に掲げた  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分量のみを変化させて合成した一連の窒化鉄磁性流体、すなわち微粒子径が異なり、微粒子数密度がほぼ一定の4種類の窒化鉄磁性流体について測定した流動曲線は何れもニュートン性流動を示す。流動曲線の勾配から求めた粘性率の値を表1にまとめて示す。粘性率は粒径の増大に伴い増大し、特に粒径が10nmを越えると急激に増大する。

図4は粒径がほぼ等しく、濃縮度すなわち粒子数密度が異なる3種類の窒化鉄磁性流体、すなわち試料番号47(表1)、49(表2)、及び50(表2)の流動曲線である。これら3種類の試料は何れもニュートン性流動を示し、やはり濃縮度の増加に伴い粘性率は急激に増大し、飽和磁束密度が1750 Gaussで粘性率は1100 mP・sに達する。一方さらに濃縮度の大きい飽和磁束密度が最大の試料番号55の試料(表2)では非ニュートン性流動を示し、かつ流動することにより流動性が増加するチキソトロピーを示すことが分かった。

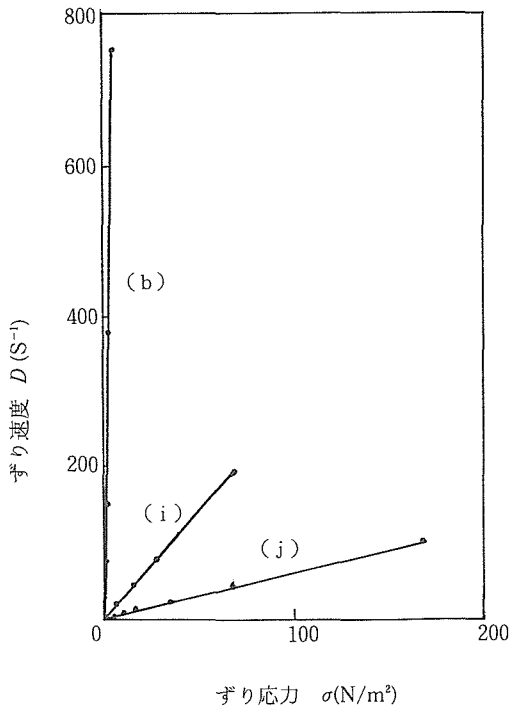


図4 濃縮度の異なる種々の窒化鉄磁性流体の流動曲線。(b)試料番号47；(i)試料番号49；(j)試料番号50。それぞれの試料番号は表1、表2及び図3のそれらと対応している。

2. 4 小 括

鉄カーボニル ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) とアンモニアガスを用いた気相-液相反応法を開発し、ケロシン中に窒化鉄 ( $\epsilon\text{Fe}_3\text{N}$ ) 微粒子が分散した窒化鉄磁性流体を合成した。さらに窒化鉄磁性流体のコロイド化学的性質、磁氣的性質、並びに流

動特性を明らかにした。すなわち、これらの窒化鉄磁性流体では、窒化鉄微粒子粒径の均一性が極めて高く、微粒子どうしの凝集も見られない。微粒子径は6から10nmの範囲内で約1nm刻みで任意に調整することができ、また微粒子数密度の制御を的確に行うことができる。飽和磁束密度の値は最大0.233T (2330 Gauss)で、また滑らかな流動性を呈し、従来の磁性流体と比較して際だって高い性能を示すことが分かった。また初透磁率は最大で180を示し、センダスト粉やMo-パーマロイ粉を越えて、金属粉末磁性材料の中で最大の値をもつことが明らかになった。

なお、磁性流体の磁氣的性質を記述するためには従来の超常磁性モデルにかわり、微粒子磁気モーメント間の双極子相互作用を取り入れた新しい理論が必要であることが分かった。

3 サブナノメータマイクロクラスタの作製とその磁氣的性質

3. 1 まえがき

本研究は1nm以下を目標として、できるだけ小さな強磁性金属クラスタを炭化水素油などの液体に分散させた形で作製し、磁性に関する試料サイズの効果を明らかにするとともに、新しい物性や機能性を探索することを目的として行った。本研究ではCrとFeを取り上げた。

バルクCrはbcc構造をもち、310K以下で反強磁性体であるが、少量の酸素あるいは水蒸気を含んだ不活性ガス雰囲気の下でガス中蒸発法を行って作製し20~70nmの粒径をもつCr微粒子はバルクCrと同様にbcc構造をもつが、850Kにキュリー点をもつ強磁性体であることが知られている。このことは微粒子の表面で原子の磁気モーメントが増大することを示唆している。本研究では界面活性剤を含んだ炭化水素油面への真空蒸着法を用いることにより、さらに粒径が小さい2nmのCr微粒子、すなわち表面原子の割合がさらに大きいCr微粒子について強磁性磁気モーメントの測定を行った。

また、今までに著者らは同様な作製法による粒径2nmのFe微粒子についてメスbauer効果測定と磁化測定からFe微粒子の表面第一層の原子も酸化を受けていないこと、またFe原子1個当たりの磁気モーメントがバルクFeとほとんど変わらないことを明らかにした。本研究ではそのFe微粒子についてメスbauer効果測定をさらに詳細に行い、Fe微粒子の格子軟化、並びに超常磁性の性質を明らかにした。

3. 2 実験方法

表面の第一層の原子層も酸化を受けないCrあるいはFe微粒子は先の中谷らが開発した方法、すなわち界面活性剤を含む油面上に回転真空槽を用いてCrあるいはFeを真空蒸着する方法により作製した。用いた界面活性剤はテトラエチレンペンタミンポリブテニルコハク酸イミド、油

はアルキルナフタリンである。また蒸着中の真空度は  $6 \times 10^{-3}$  Pa 以上である。得られた微粒子はアルキルナフタリン中にコロイド状で一様に分散し、体積分率は約 1% である。また Cr 微粒子コロイドは暗赤色を呈する液体である。

これらの微粒子コロイドについて透過電子顕微鏡によりそれらの結晶構造ならびに微粒子直径を測定した。またこれら微粒子コロイドをそのままて試料振動型磁力計を用い、4.2K から室温までの温度範囲で磁化を測定した。一方これらの微粒子コロイドの中の金属成分を化学的に定量分析し、両者から 1 原子当たりの磁気モーメントを決定した。さらに Fe 微粒子についてはコロイドのままて通常のメスbauer分光計を用い、 $^{57}\text{Co}$  からの  $\gamma$  線を用いてメスbauer効果を測定した。

### 3. 3 結果及び考察

真空蒸着法により作製したアルキルナフタリン中に分散した Cr 微粒子は電子顕微鏡観測の結果、粒径は 2 nm でその結晶構造はバルク Cr と同じ bcc 構造であった。Cr 微粒子の磁性は強磁性成分とキュリー-ワイス則に従う常磁性成分の寄与があることが分かった。すなわち、磁化  $\sigma$  は外部磁界  $H$  に対して  $\sigma = \sigma_0 + \chi\mu_0 H$ ,  $\chi = \chi_0 + C/(T - T_0)$  と表される。ここで  $\sigma_0$  は強磁性成分の磁化で室温以下の範囲では温度に依存せず、Cr1 原子当たり  $0.003\mu_B$  であった。また  $\chi$  は常磁性磁化率であり、それは温度に依存しない常磁性成分  $\chi_0$  と、キュリー-ワイス則に従う常磁性成分  $C/(T - T_0)$  の和で与えられる。キュリー定数  $C$  から求めた Cr1 原子当たりの有効ボーア磁子数  $\mu_{eff}$  は  $1.8\mu_B$  であった。反強磁性体バルク Cr がもつ原子当たりの磁気モーメント  $0.6\mu_B$  の約 2 倍に相当するこの常磁性磁気モーメントの起因については不明である。

先と同様に真空蒸着法により作製した Fe 微粒子についても、やはり粒径は 2 nm で結晶構造はバルク  $\alpha\text{Fe}$  と同じ bcc 構造であった。メスbauerスペクトルは室温から温度を下げていくのに伴い、1 本の吸収線が約 80K 以下で 6 本のスペクトルに分裂しすることが分かった。すなわち粒径が 2 nm の鉄微粒子は固着温度 (Blocking temperature) が約 80K で、それ以上で超常磁性を、それ以下で強磁性を示すことが分かった。約 80K の固着温度は 2 nm の Fe 微粒子の結晶磁気異方性から考えるとあまりに高い温度であり、Fe 微粒子の表面磁気異方性の存在を考えなくてはならない。

さらに蒸着直後の新鮮な Fe 微粒子コロイドでは 4.2K でのメスbauerスペクトルに Fe 原子の強磁性的秩序状態を示す 6 本の吸収線の他に、新しいダブルレットが存在することが分かった。このダブルレットは蒸着後の試料を室温に放置しておくとも数日間で消滅した。このダブルレットの存在は 4.2K でも固着されない超常磁性状態の Fe 微粒子が存在していることを示しており、蒸着直後の Fe 微粒子コロイドには 2 nm のサイズの Fe 微粒子の他により小さいサイズ

の Fe マイクロクラスタの存在することを示唆している。

### 3. 4 小 括

金属磁性流体の作製法として用いられている界面活性剤を含んだ炭化水素油への真空蒸着法により直径が 2 nm の Cr、並びに Fe 微粒子コロイドを作製し、それらの低温での磁化測定、あるいはメスbauer効果測定を行った。Cr 微粒子については bcc 構造をもつこと、また弱い強磁性成分とバルク状態の Cr 原子より大きい有効ボーア磁子数をもつキュリー-ワイス則に従う常磁性成分をもち、バルク Cr がもつ反強磁性は示さないことが明らかになった。一方 Fe 微粒子コロイドでは約 80K 以上で超常磁性を示すこと、さらに 2 nm のサイズの Fe 微粒子の他により小さいサイズの Fe マイクロクラスタの存在の可能性があることが明らかになった。

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Ni 超微粒子中の  $^{57}\text{Fe}$  のメスbauer効果, 古林孝夫, 中谷 功; 日本物理学会, 1989. 3.
- 2)  $\text{TiB}_2$  ひげ結晶の作製, 小澤 清, 中谷 功; 日本化学会, 1989. 4.
- 3) 鉄コロイド超微粒子のメスbauer効果, 古林孝夫, 中谷 功; 日本金属学会, 1989. 4.
- 4) 鉄コロイド超微粒子のメスbauer効果 II, 古林孝夫, 中谷 功; 日本物理学会, 1989. 9.
- 5)  $\text{TiB}_2$  ウィスカーの作製, 中谷 功, 小澤 清; 日本金属学会, 1989. 9.
- 6) Iron-Nitride Magnetic fluids Prepared by Plasma CVD Method and Their Magnetic Properties, I.Nakatani and T.Furubayashi; The 5th International Conference on Magnetic Fluids, 1989. 9.
- 7) 真空蒸着法による Fe-Co 合金磁性流体の作製とその磁氣的性質, 高橋 務, 中谷 功, 古林孝夫; 磁性流体連合講演会, 1989. 12.
- 8) Mössbauer Studies on Colloidal Ultrafine Particles of Iron, T.Furubayashi and I.Nakatani; International Conference on Magnetism, 1990. 4.
- 9) 気相液相反応法による窒化鉄磁性流体の合成とその磁氣的性質, 中谷 功, 土方政行, 小澤 清; 磁性流体連合講演会, 1990. 12.
- 10) 気相液相反応法による窒化鉄磁性流体の合成条件と粘性の関係, 中谷 功, 高橋 務, 若月章宏; 磁性流体連合講演会, 1990. 12.
- 11) Mesoscopic Scale Materials as Intelligent Material, I.Nakatani; The 22th Fine Particle Society. 1991. 7.
- 12) 機能材料としての鉄鋼材料, 中谷 功; 日本金属学会シンポジウム (鉄鋼材料の今後の材質改善), 1991. 7.
- 13) 窒化鉄微粒子と窒化鉄磁性流体, 中谷 功; 日本学術振興協会アモルファス材料第147委員会, 1991. 9.
- 14) 気相-液相反応法による窒化鉄磁性流体の作製とその磁性,

- 中谷 功, 土方政行, 小澤 清, 高橋 務, 古林孝夫; 日本金属学会, 1991. 10.
- 15) CVD法によるTiB<sub>2</sub>ウイスカーの作製, 小澤 清, 中谷 功; 日本金属学会, 1991. 10.
- 16) 気相-液相反応法による窒化鉄粉末の作製, 新子貴史, 中谷 功; 粉体粉末冶金協会, 1991. 11.
- 17) Effect of Heat Treatment on Properties of Co Magnetic Fluids, H.Yamamoto, T.Kannno and I.Nakatani; International Conference on Materials Engineering for Resources, 1991. 11.
- 18) 窒化鉄磁性流体の耐熱性及び耐酸化性の評価, 矢部俊一, 松永茂樹, 中谷 功; 磁性流体連合講演会, 1991. 1.
- 19) 窒化鉄磁性流体合成のための気相-液相反応法に対する化学的考察, 小澤 清, 中谷 功; 磁性流体連合講演会, 1991. 1.
- 20) 気相-液相反応法による窒化鉄磁性流体の磁界中での粘度測定, 高橋 務, 中谷 功; 磁性流体連合講演会, 1992. 1. (誌 上)
- 1) Iron-Nitride Magnetic Fluids Prepared by Plasma CVD Method and Their Magnetic Properties, I.Nakatani and T.Furubayashi; J.Mag. Mag. Meter., 85(1990), 11.
- 2) Mössbauer Studies of Colloidal Ultrafine Particles of Iron, T.Furubayashi and I.Nakatani; IEEE Trans. Mag. 26(1990), 1855.
- 3) Magnetic Properties of Ni Fine Particles, T.Furubayashi and I.Nakatani; Solid State Commun. 74(1990), 821.

特 許

- |            |     |
|------------|-----|
| 1) 日本国出願特許 | 19件 |
| 2) 米国出願特許  | 3件  |



# ガリウム等有価金属抽出技術に関する研究

特定研究

反応制御研究部

吉松史朗\*<sup>1</sup>, 大場 章\*<sup>2</sup>, 千葉 実\*<sup>3</sup>,  
長谷川良佑\*<sup>4</sup>, 福澤 章, 櫻谷和之, 尾崎 太,  
古山貞夫, 福澤安光, 松本文明\*<sup>5</sup>, 渡邊敏昭,  
笠原 章\*<sup>6</sup>, 岩崎 智

組織制御研究部

三井達郎

昭和62年度～平成3年度

## 要 約

中国攀枝花に産出する鉄鉱石には、チタン、バナジウムのほかガリウム、クロム、コバルトなどの有価金属が含まれている。本研究ではガリウムの回収の可能性を選鉱、製錬工程にわたり検討した。

その結果、鉄鉱石中でガリウムは主として磁鉄鉱マトリックス内に夾雑物として存在し、粉碎・磁選を重ねるに従い、ガリウムは尾鉱へ移行することが明らかになった。

製錬工程におけるガリウムの分離を検討する基礎として、溶鉄中のガリウムの活量を平衡実験により求めた。その結果、炭素飽和溶鉄中では純鉄中の4倍にガリウムの活量が増大することが判った。これに基づき主として鉄鉄からのガリウムの分離を、酸化物および塩化物系フラックスにより試みたが、1回のフラックス添加で40%以上の回収率に達したのは2、3種類のフラックスに限られた。

## 1 緒 言

1987年1月本研究所と北京科技大学（旧北京鋼鉄学院）の間で、中国四川省攀枝花に産するレアメタルを含有する鉄鉱石から鋼を得ると共に、レアメタルを回収する抽出分離技術に関する日中共同研究が調印された。本研究は上記共同研究の日本側の受け皿として発足したものである。

中国四川省西部にはチベット、雲南省に連なる褶曲山脈があり、露頭には多くの有価金属の存在が確認されている。雲南省に境を接する攀枝花には推定埋蔵量数10億tと言われる含バナジウムチタン磁鉄鉱の鉱山があり、この鉱石を原料として地元の攀枝花鋼鉄会社では年産200万tの鉄鋼を生産している。

この鉱石にはチタン、バナジウムの他クロム、ニッケル、コバルト、ガリウム、スカンジウムなどのレアメタル元素が含まれている。このうちチタンを含むイルメナイトは磁選で分離され、チタンの原料として、また、バナジウムは高炉で還元され銑鉄中に含まれたものを次工程の酸化

精錬によりバナジウムリッチスラグとして回収されているが、他の元素は手つかずの状態にある。

本研究では上記未利用元素のうち、化合物半導体および光電子材料として需要が急速に伸びつつあるガリウムを取り上げ、選鉱・製錬工程におけるその濃縮の可能性について基礎的検討を行った。

現在、ガリウムはボーキサイトからのアルミナ精錬工程および閃亜鉛鉱からの亜鉛の抽出工程における副産物として回収され、本研究のように鉄鉱石からガリウムを回収するのは皆無である。ガリウム資源をアルミニウムと亜鉛に依存している現状では、ガリウムの安定供給という点で問題である。これに対し、攀枝花の鉄鉱石にはボーキサイトと同等の約40ppmのガリウムが存在し、高炉で還元され溶鉄中では60から80ppmに富化されていることから、仮に攀枝花鋼鉄会社で生産される鉄に含まれるガリウムの30%が回収可能になったとすれば、年産40tのガリウムを得ることになる。これは世界のガリウム消費量の50%を超える膨大な量であり、ガリウムの安定供給に貢献するものと期待される。以上が日中共同研究発足の趣旨である。

## 2 選鉱過程におけるガリウムの濃縮

先述のごとく中国四川省攀枝花鉄鉱床は、その埋蔵量が

\*<sup>1</sup>現在：神戸製鋼所

\*<sup>2</sup>現在：栄電子工業株式会社

\*<sup>3</sup>退官

\*<sup>4</sup>現在：計測解析研究部

\*<sup>5</sup>現在：強磁場ステーション

\*<sup>6</sup>現在：環境性能研究部

数10億 tに達するといわれ、Ti, V, Ga, Sc等の有価成分を含有し、とくにGaは30~50ppmと通常の鉄鉱石よりも一桁多く含まれている。

現在中国では、この鉄鉱石からFeとVを生産しているが、この生産過程とくに選鉱工程において選鉱精鉱と尾鉱へのGaの分布割合は半々で、尾鉱中のGaは2度とその回収の機会が失われている。

この貴重な資源の回収を図るに際して、Ga成分を単独で回収できるか、あるいはGaが特定の鉱物に随伴するならば、その鉱物を選別し2次的に回収を図るか、さらには選鉱以降の製錬過程で副産物としての回収が可能ならば、磁選尾鉱中のGaを可及的に磁選精鉱側に捕捉すること等の検討は有意義なことであろう。

したがって本項目の研究目的は、Gaの賦存状態の把握と選鉱過程におけるGaの濃縮の可能性を明らかにすることである。

2. 1 供試々料および実験方法

実験に用いた鉱石は攀枝花鉄山選鉱場のポールミルフィード(1987年5月受入)で、その化学組成を表1に示す。

鉱石の主要構成鉱物の同定は、X線回折法および検鏡により行った。Ti, V, Ga等の主要構成鉱物への分布状態はEPMAにより、とくに低濃度のGaについてはEPMA-画像解析法により解明した。

鉱物処理に伴うこれら有価金属の主要構成鉱物への随伴関係は、鉱石の粉碎特性、磁気的特性により総合的に把握した。

2. 2 鉱石の性状調査

2. 2. 1 主要構成鉱物

攀枝花鉄鋼床は岩漿鉄床<sup>1)</sup>であるが、Gaがアルミニウム製錬や亜鉛製錬時の副産物として生産されている現状<sup>2)</sup>を考えると、本鉱石においても鉄鉱物以外の脈石鉱物を確認しておく必要がある。

そこでFrantz等磁力選別機を用いて磁気分別<sup>3)</sup>を行い、各フラクションについてX線回折を試みた。

原鉱石を縮分したのち粉碎、湿式ふるい分けをした粒度150~200meshの試料を磁気分別した産物の重量分布は、凡そ4グループに分けられ、これらの磁場の強さとX線回折による同定結果を以下に示す。

- ①磁束密度 400 gauss 産物：磁鉄鉱
- ② " 3,500 " " : チタン鉄鉱
- ③ " 6,500 " " : 主として輝石 (Fe分を含んだ造岩鉱物)

④磁束密度10,000 gauss 以上の産物：主としてCaOに富む斜長石(Fe分を含まない造岩鉱物)

さらに偏光顕微鏡による検鏡結果や、後述のEPMA測定により、磁鉄鉱は含チタン磁鉄鉱であること、上記脈石鉱物以外に橄欖石や角閃石等も認められた。

なおチタン鉄鉱は、化学分析値から求めたFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>系三角ダイアグラムにプロットすると、チタン鉄鉱(FeO·TiO<sub>2</sub>) - 赤鉄鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)系鉱物である。

以上、本鉱石の主要構成鉱物として、含チタン磁鉄鉱を主体としたチタン鉄鉱と、脈石として斜長石、輝石、橄欖石、角閃石等によりなることが判った。

2. 2. 2 Ga等有価金属の鉱物学的挙動

鉱石中のGa, Sc, V, Ti等の有価金属を効果的に回収するためには、主要構成鉱物へのこれら金属の賦存状態を知ることが重要である。

原鉱石を縮分したのち、20mesh以下に粉碎ふるい分けした粒度別フラクションの化学組成を調べた。

粒度が細くなるに従いGa, V, Ti, Fe等の品位は何れも高くなる同じ傾向を示すのに対し、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO等は概ね低下の傾向を示した。これに対しScは粒度に関係なくほぼ同一品位を示していることから、選鉱処理によるScの濃縮は困難であることが予測される。

次に原鉱石を縮分後、粉碎-湿式ふるい分けを行って得た200~400meshの試料を、Frantz等磁力選別機で分別した産物の化学分析を行い、磁場の強さと品位との関係を図1に示した。

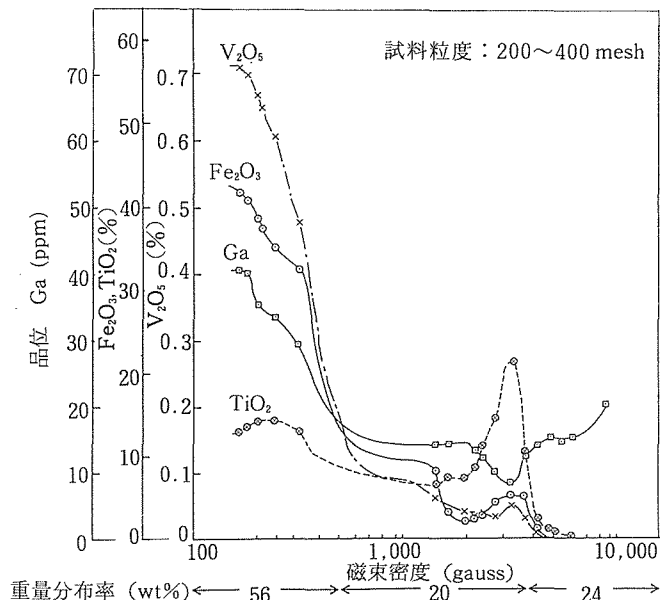


図1 Frantz磁選産物の品位

表1 供試試料の化学分析値 (%)

T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ga	Sc	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
31.76	19.73	23.41	10.52	0.31	0.0034	0.0024	21.43	9.75	8.00	6.70	0.32	0.05

図中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は  $\text{Fe}^{3+}$  を示し、低磁界領域においては主として含チタン磁鉄鉱に含まれるものであり、3,000 gauss 界わいの若干のピークは  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  系鉱物に起因するものと考えられる。 $\text{V}_2\text{O}_5$  は磁界の全域に亘り  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  と概ね同じ挙動を示している。 $\text{TiO}_2$  は低磁界領域 (100~400 gauss) では磁鉄鉱に、1,000~5,000 gauss 領域ではチタン鉄鉱に由来するものである。

Ga についてみると、低磁界領域では本鉱石の主要鉱物である含チタン磁鉄鉱と挙動を共にするが、2,000 gauss を越える磁着産物においては Ti の濃度と逆相関にあり、3,000 gauss を越えると再び上昇する傾向にある。

この上昇傾向の原因については、Ga が必ずしも含チタン磁鉄鉱のみに随伴するのではなく、Fe を含まないある特定の造岩鉱物にも選択的に賦存しているとも考えられるが、この点については同定までに至らなかった。しかし Ga 鉱物としてはガライト ( $\text{CuGaS}_2$ ) のみが記載されており、他の殆んどはポーキサイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) や閃亜鉛鉱 ( $\text{ZnS}$ ) の中に鉱染状態で存在することが示されている<sup>4)</sup>。

本実験は試料粒度を200~400 mesh にふるい分けた試料のため、必ずしも鉱石本来の代表値にはならないが、Ga の磁界別重量分布率を調べてみると、低、中及び高磁界領域の重量パーセントは各々56、20および24%であって、このときのGa分布率は凡そ77、7および16%となり、約8割が含チタン磁鉄鉱に賦存していることになる。

### 2. 2. 3 Ga 等各元素の EPMA 観察

目的とする成分が、ある特定成分と関連するかを知るために、EPMA による面分析を行った。

Fe、Ti および V の特性 X 線像の比較において、Fe の多い磁鉄鉱帯域に Ti および V の存在が示されている。

本鉱石の Ga の平均濃度は34 ppm と低濃度のため、通常の方法ではマトリックスの影響で測定不能であった。そこで EPMA-画像解析法により Ga が100~200 ppm の富化部の存在状態を調べた。

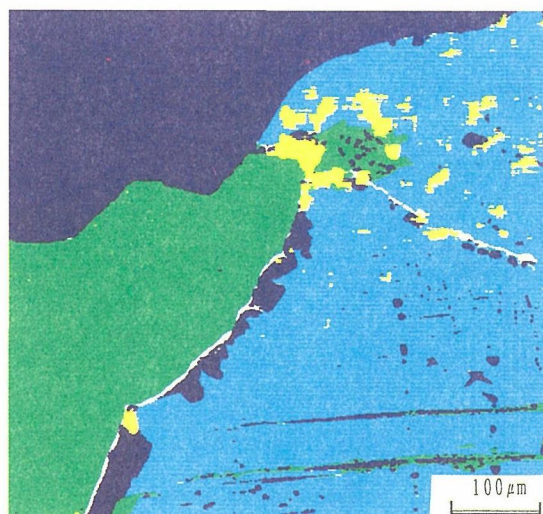
写真1は画像処理により得られた Ga の分布状態を示す。Ga 富化部はその殆んどが含チタン磁鉄鉱中に、一部は脈石中に僅かに認められている。

含チタン磁鉄鉱内の Ga 富化部をさらに拡大し、Al、Mg、Si 等の特性 X 線像あるいは点分析により観察した結果、Ga 富化部の多くは Si に富んだ脈石部よりも、Al や Mg に富んだ針状あるいは斑点状の微小 (数10  $\mu\text{m}$  以下) の夾雑物中に賦存することが判明した。

### 2. 3 鉱石の粉碎-磁選

前述のように Ga は含チタン磁鉄鉱中に7~8割も存在し、しかも Ga 富化部は均一ではなく微小な夾雑物として存在することが判ったので、これらの Ga 富化部および V が、粉碎にともなう磁選処理工程で如何なる挙動を示すか調べてみた。

まず原鉱石を縮分し、28、65および150 mesh 以下にそれ



EPMA observation of Ga in Panzhihua iron ore

■ Magnetite   ■ Gangue  
■ Ilmenite   ■ Ga enriched

写真1 EPMA 観察による Ga の分布状態

ぞれ粉碎を行った各試料について、同一条件により磁選を行い、Ga や V の粉碎に伴う磁選挙動を調べた。なお中国の現地鉱山で行われている磁選給鉱サイズは、35 mesh (0.4 mm) ふるい下である。

図2は各試料と鉄精鉱、チタン精鉱および尾鉱に選別後、秤量、化学分析を行い、28 mesh ふるい下粒度 (図中曲線1)、65 mesh ふるい下粒度 (曲線2)、150 mesh ふるい下粒度 (曲線3) の各産物への V 分布率および Ga 分布率の変化を示したものである。

すなわち V は鉄精鉱中に95%回収され、粉碎による試料の微細化に対しても殆んど変化が認められない。図中曲線1v、2v、3v は殆んど一致している。

これに対し Ga は鉄精鉱中に74%であり、微細化に伴い鉄鉱石中の分布率は低下し、尾鉱中のそれが上昇した。図中曲線1Ga、2Ga、3Ga には明らかな変化が認められる。

この V と Ga の粉碎に伴う磁選挙動の顕著な違いについては、V は含チタン磁鉄鉱中に固溶する割合が大きいのにに対し、Ga はその割合が V ほど大きくなく、夾雑物中に存在する割合の方が大きいため、粉碎に伴いその夾雑物が含チタン磁鉄鉱から剥離するためと考えられる。

### 2. 4 選鉱過程における Ga 濃縮の考え方

#### 2. 4. 1 製錬の副産物としての Ga の回収

本プロジェクト研究において、選鉱工程以降の脱 V 炉あるいは製鋼工程で、より効率的な Ga の回収が検討されている。製錬の副産物として Ga を回収する見地からすれば、選鉱工程で尾鉱への Ga の流出を如何に防ぐかを図らなければならない。

Ga 富化部の多くが含チタン磁鉄鉱内の微小夾雑物中に

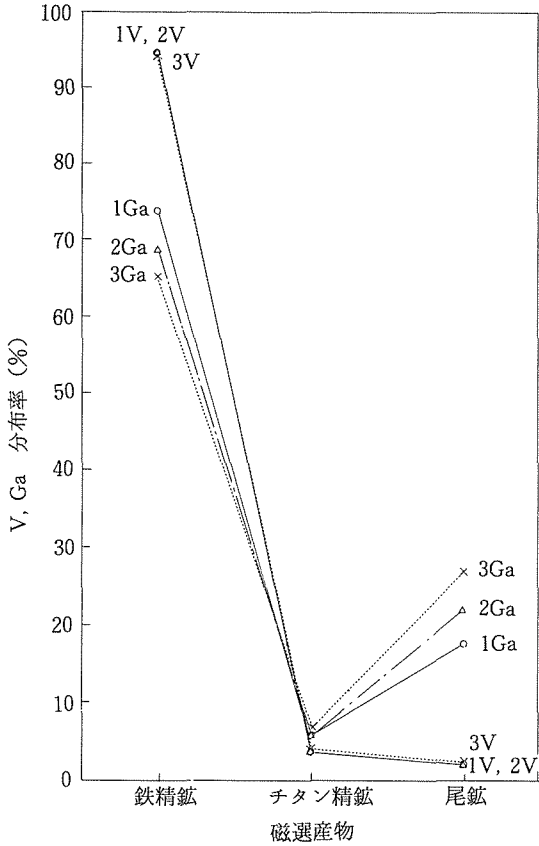


図2 粉碎に伴うV, Gaの磁選挙動

あり、それが粉碎-磁選の過程で、磁着物から非磁着物へ移行する傾向にあることが確認されたことから、粉碎・磨鉱工程では、過粉碎を避けて微粉が生じないよう粉碎機構の、たとえばロッドミルを選ぶことが望ましい。

磁選工程においても通常の磁選機では、粒子が微小になるほど粒子に働く磁気吸引力は急激に弱まるため、過粉碎を極力避けることが大切であり、チタン鉄鉱の磁着しない上限の磁界で磁選を行い、含チタン磁鉄鉱の実収率を高めることが肝要である。

#### 2.4.2 選鉱過程でのGaの濃縮

本鉱石は粉碎磨鉱が進むに従い、Ga成分が磁選尾鉱に移行する傾向が認められたことから、Ga精鉱を得るための一例として、図3に示すような選鉱系統図が考えられる。

まず原鉱石を粗粉碎したのち、高磁力選鉱によりFe, Ga, V, Ti等含有の磁着物を回収し、脈石を廃棄して鉱量を削減し、以降の粉碎費の低減を図る。

磁着物を再粉碎・磨鉱により微粉碎し、極微小の弱磁性粒子の磁気捕捉に威力を発揮する高勾配磁気選別機(HGMS)を用いて、強磁性磁着物(Fe精鉱)、弱磁性磁着物(Ti精鉱)および非磁着物(Gaを含む)に選別する。

次にこの含Ga非磁着物を浮選により、Gaが胚胎するAlやMgに富んだ鉱物を活性化して捕集すれば、Gaが濃縮できる可能性がある。但し本法は、微粉碎に伴う粉碎費の増加が懸念される。

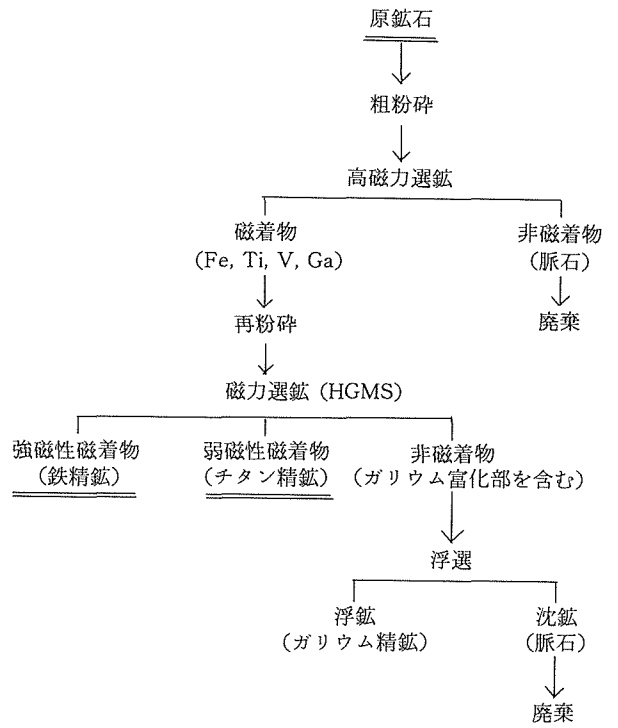


図3 選鉱系統試案

#### 2.5 小括

Ga等有価金属を含んだ鉄鉱石の性状調査を、鉱物工学的手法並びにEPMA-画像解析法により行い、Ga富化部が主として含チタン磁鉄鉱内の極微小な夾雑物中にあることを明らかにした。

また本鉱石の粉碎に伴う磁選挙動を調べた結果、Ga富化部は微粉化に伴い含チタン磁鉄鉱から剥離することを確かめた。

これらの特性を活かしたGa回収法を考察した。

### 3 製鋼過程におけるガリウムの回収

#### 3.1 はじめに

攀枝花鋼鉄公司以生産されている溶銑および溶鋼の代表的化学組成を表2に示す。表中脱V銑とあるのは、緒言で述べたように本製鉄所の溶銑の一部はVを回収するため噴霧式脱V炉に回されるが、ここで脱V処理を終えた溶銑のことである。

Gaの挙動を見ると、製鋼過程という酸化精錬を経るに従い溶湯中の濃度は減少している。Gaの移行先のスラグ中のGa濃度も、スラグ構成成分として大量に存在するSi, Mnの酸化生成物およびフラックスとして添加したCaOとの共存下では数10ppm程度で、原鉱石の品位と大差がなく、Gaの原料としては不相当といえる。一方、脱V炉で得られたバナジウムスラグではGaが200ppm程度に富化さ

表 2 溶鉄および溶鋼の化学組成の例 (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Ga
高炉溶鉄	4.32	0.069	0.162	0.047	0.078	0.295	0.12	0.0058
脱 V 鉄	3.80	<0.05	<0.024	0.046	0.078	0.049	<0.01	0.0052
転炉溶鋼	0.08	<0.01	0.023	0.013	0.021	0.014	<0.01	0.0048

れており、Ga の原料として上述の製鋼スラグより可能性はあるが、スピネル構造のため処理は困難を伴うものと予想される。

以上の状況から、製鋼工程からガリウムを効率的に回収するには、Ga を選択的に回収しうるフラックスの探索が必要と考え、酸化物系、塩化物系フラックスによる溶湯からの Ga の分離に関する速度論的検討を行った。また、これに並行して、Fe 中の Ga の活量測定を行い、速度論的検討の方向付けを行った。

### 3. 2 溶鉄中のガリウムの活量測定

#### 3. 2. 1 実験方法

熔融純鉄中の Ga の活量測定の例は見当らず、炭素飽和溶鉄に関する報告が見られる程度である<sup>9)</sup>。しかも、Ga の濃度も高く、本研究が対象とする数10ppmの領域に関しては皆無といえる。

熔融純鉄中の Ga の活量測定は、平衡法<sup>9)</sup>により純鉄と Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を接触させ、酸素分圧を変化させることにより原理的には可能であるが、実際には FeO が生成し、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を純粋に保てない。そのためまず Ag-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系で Ag 中の Ga の活量を求め、次いで Ag-Fe 間の Ga の分配平衡から、溶鉄中の低濃度 Ga の活量を求めた。Ag-Ga 系の活量の測定例も少なく、その測定範囲も Fe の場合と同じく高 Ga 域に限られている<sup>67)</sup>。

Ag-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系実験に用いた炉の概略を図 4 に示す。るつぼは高品位アルミナるつぼの内面に Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を厚くコートした後、焼成したものを用いた。実験は純銀 20 g と 2~3 g の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をるつぼに装入後昇温し、所定温度 (1000~1600 °C) に到達後 1~6 h 保持し平衡を得た後、るつぼを取り出し水冷銅板上でアルゴン急冷して試料を得た。その間炉内雰囲気は CO/CO<sub>2</sub> または H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O で所定の酸素分圧 (log P<sub>O<sub>2</sub></sub> = -4~-13atm) に保持した。

#### 3. 2. 2 実験結果と考察

実験により得られた酸素分圧と Ga 濃度 (X<sub>Ga</sub>) の関係を図 5 に示す。図中の各線の勾配は以下に示す式(2)の関係を満たしている。



$$\log K = aGa_2O_3 / (aGa^2 \cdot aO_2^{3/2}) \quad (2)$$

この図から得られた見掛けの平衡定数と濃度の関係から、図 6 の温度と平衡定数の関係が得られる。この勾配から得られる Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成自由エネルギー式

$$\Delta G^\circ = -1002 + 0.291T \text{ (kJ/mol)} \quad (3)$$

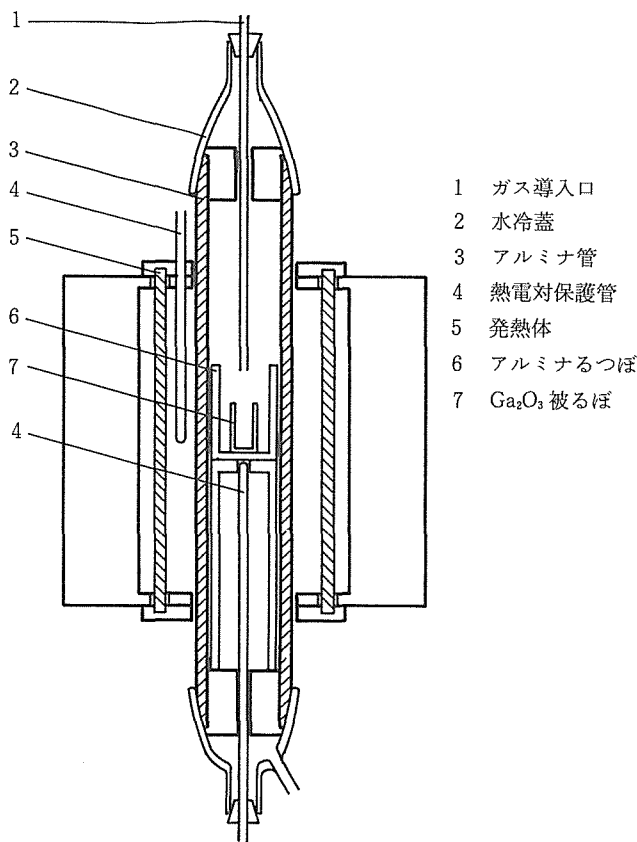


図 4 実験炉概略図

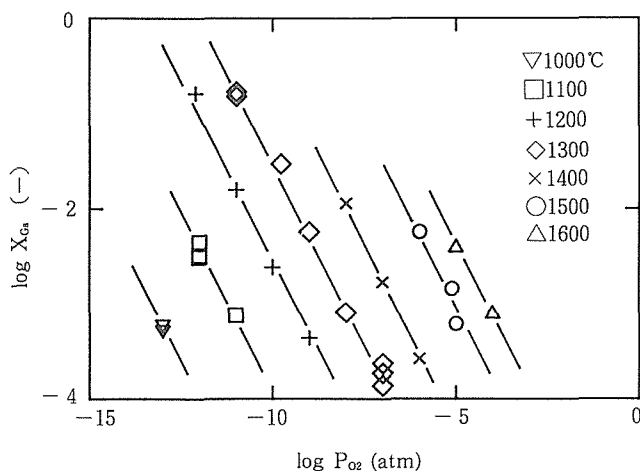


図 5 Ag 中の Ga 濃度に対する酸素分圧の影響

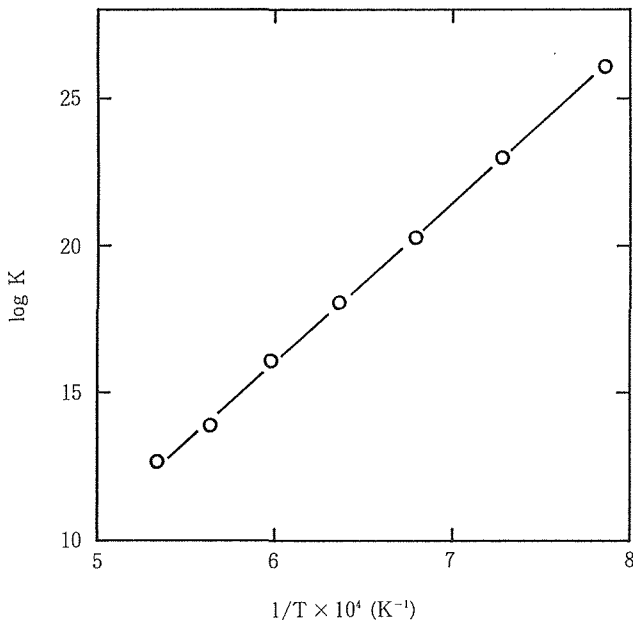


図6 平衡定数 (K) と温度 (T) の関係

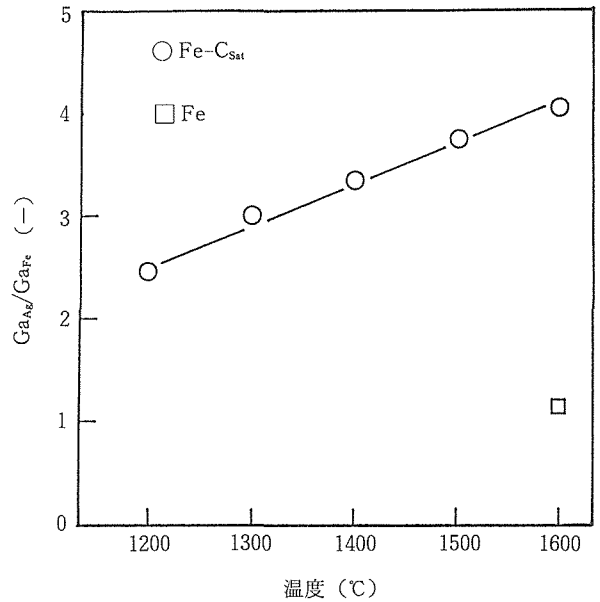


図7 溶融 Ag, Fe 間の Ga の分配

と Barlin & Knache の標準生成自由エネルギー式

$$\Delta G^\circ = -1091 + 0.324T \text{ (kJ/mol)} \quad (4)$$

の差から, Ga の Ag 中への溶解時の自由エネルギー変化および無限希釈溶液の Ga の活量係数  $\gamma^0$  は, 以下の式で与えられる。

$$\text{Ga(l)} = \text{Ga}_{\text{Ag}} \quad \Delta G^\circ = -44.5 + 0.0165T \text{ (kJ/mol)} \quad (5)$$

$$\log \gamma^0 = -2320/T + 0.85 \quad (6)$$

具体的には1600°Cで $\gamma^0 = 0.42$ , 1200°Cで $\gamma^0 = 0.19$ が与えられる。この値は Azagami<sup>9)</sup>らの2倍以上の値であるが,  $X_{\text{Ga}} > 0.123$ の濃度域で測定した結果のため, 本実験との直接の比較は難しいといえる。

Fe-Ag 間の Ga の分配平衡の測定も図4の炉を用い, 炭素飽和溶鉄との分配平衡については黒鉛るつぼに Ag と Fe を各15g 入れ, Ga は Ag 中の濃度がほぼ0.01から0.1%の範囲に納まるように添加した。純鉄との分配はアルミナるつぼを用い, 1600°Cで測定した。ほじ時間は1~2hで十分であった。

得られた結果を図7に示す。図から炭素飽和溶鉄 (Fe-C<sub>sat</sub>) 中の Ga の活量の浴温の上昇に伴う増加の程度が, Ag より大きいことが判る。また, 純鉄と比べると, 炭素飽和溶鉄では Ga の活量が約4倍になることが判る。これらの結果から, 溶鉄中の Ga の活量を上げ, フラックスへの回収を促進するには, 溶鉄を高温で処理するのが望ましいといえる。

### 3.3 フラックスによるガリウムの回収

#### 3.3.1 実験方法

Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は構成元素の原子価とイオン半径で求められる陽イオン・酸素間引力の値から判断すると, 同族の通常中性で扱われている Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より若干塩基性よりであるが, 酸性,

塩基性のいずれのフラックスで処理するか難しい位置に存在している。このため本実験では酸性, 塩基性両方のフラックスを試みることにした。

さらに, エリンガムダイアグラムであきらかなように Fe と Ga の酸化物生成自由エネルギーはほとんど差がなく, 分離が容易でないことから, 塩化物系フラックスにより低沸点化合物の GaCl<sub>3</sub> として気化分離する可能性も検討した。

実験は10kHz 高周波溶解炉を用い, 溶湯量は0.5~1kg とした。フラックスは分割添加し, 所定の時間間隔で溶湯試料をシリカチューブで採取した。Ga 濃度は分析のしやすさから主に0.05%以上とした。Ga 添加用母合金として Fe-C-Ga 系を溶製する際に, Ga がなかなか溶け込まなかったが, 高炭素側で Ga の活量が高いという3.2.2の例証と言え。結局母合金としては Fe-Ga 系を用いた。

#### 3.3.2 実験結果と考察

表3に小型溶湯実験の全ての結果を示す。実験番号0~23は酸素上吹きを含めた瀬踏み実験の段階で, P1~P48は銑鉄中の Ga の抽出の試行結果を, S2~S38は純鉄中の Ga の抽出の試行結果を示す。Ga<sub>i</sub> は実験開始時の Ga 濃度を示し, Ga<sub>f</sub> は終了時の値である。(Ga<sub>i</sub>-Ga<sub>f</sub>)/Ga<sub>i</sub> は Ga の除去率を%で示してある。Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>% はスラグ中の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の濃度を示すが, P1以降は省略した。つるぼは高純度アルミナ (SSA-H) を用い, それに外接する黒鉛るつぼに装入し, スラグ相の温度低下を防いだ。P1以降は全て黒鉛るつぼを併用したが, 表中では省略した。

##### (1) 瀬踏み実験

当初, 攀枝花の脱V炉が純酸素吹き込みにより, Ga の高いスラグを得ていることに倣って, O<sub>2</sub> 吹き込みによる溶湯

表3 フラックスを用いた脱Ga実験一覧

実験No	銑鉄量 g	温度 ℃	フラックス	実験時間 min	Ga <sub>1</sub> %	Ga <sub>2</sub> %	$\frac{(Ga_1 - Ga_2)}{Ga_1}$	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	るつぼ	備考	
0	1160	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	30	0.18	0.18	0		SSA-H	M.Si 20g, Fe-Ga 40g	
1	1076	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	24	0.20	0.18	10.0	0.73	SSA-H	Fe-V 36g, Fe-Ga 40g	
2	1240	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	30	0.01?	0.01?		0.02	SSA-H	Fe-15%B 100g, Fe-Ga 40g	
3	1140	1350	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50g, BaCO <sub>3</sub> 50g	20	0.19	0.19	0	0.60	SSA-H		
4	1140	1350	CaO 50g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100g, CaF <sub>2</sub> 50g	20	0.19	0.15	21.0	0.36	SSA-H		
5-1	1240	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	30	0.16	0.16	0	0.012	SSA-H	Fe-15%B 100g, Fe-Ga 40g	
5-2	1240	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	30	0.18	0.18	0	0.026	SSA-H	Fe-15%B 100g, Fe-Ga 40g	
6	1140	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き? Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30g, V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 60g, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 60g	20	0.20	0.18	10.0	0.059	SSA-H		
7	1040	1600	3ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	7	0.22	0.22	0		SSA-H	るつぼのテスト	
8	1040	1600	2ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	5	0.23	0.23	0	0.10	SSA-H	るつぼのテスト	
9	1040	1350	2ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	15	0.22	0.18	18.1		SSA-H	るつぼのテスト	
10	1110	1350	CaO 60g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 120g, CaF <sub>2</sub> 60g	16	0.050	0.032	36.0	0.061	SSA-H+黒鉛	加炭もする。黒鉛発熱体使用	
11	928	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	14	0.063	0.058	7.9	0.069	SSA-H+黒鉛	Fe-V 18g, Fe-Ga 10g	
12	1010	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	14	0.055	0.059			SSA-H+黒鉛	Fe-4.19%B 200g, Fe-Ga 10g	
13	910	1350	CaO 50g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 50g, CaF <sub>2</sub> 25g, BaCO <sub>3</sub> 50g	18	0.061	0.049	19.6	0.026	SSA-H+黒鉛		
14	928	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	12	0.065	0.060	7.6	0.019	SSA-H+黒鉛		
15	946	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	12	0.056	0.056	0	0.013	SSA-H+黒鉛	Fe-Ga 10g, Al 18g, M.Si 18g	
16	957	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	12	0.063	0.061	3.1	0.108	SSA-H+黒鉛	Fe-Ga 10g, Al 18g, Fe-Nb 29g	
17	910	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き (V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 50g 添加)	16	0.061	0.057	6.5	0.019	SSA-H+黒鉛		
18	932.5	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き (CaO 50g, CaF <sub>2</sub> 25g 添加)	16	0.059	0.059	0	0.014	SSA-H+黒鉛	Fe-Ga 10g, M.Si 22.5g	
19	919	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き (CaO 50g, CaF <sub>2</sub> 25g 添加)	16	0.060	0.057	5.0	0.021	SSA-H+黒鉛	Fe-Ga 10g, M.Si 9g	
20	1010	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	12	0.04	0.04	0		SSA-H+黒鉛		
21	910	1350	CaO 50g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 100g, CaF <sub>2</sub> 50g (トリプルスラグ法)	1回目 2回目 3回目	10 10 10	0.05 0.04 0.03 (0.05) (0.02)	0.04 0.03 0.02 (60.0) (0.01)	20.0 25.0 33.3 6.25 50.0	0.046 0.034 0.042 0.128 0.017	SSA-H+黒鉛 SSA-H+黒鉛 SSA-H+黒鉛	SSA-H スリーブはめ込み
22	1176	1350	1ℓ/mm O <sub>2</sub> 吹き	26	0.16	0.15			SSA-H+黒鉛		
23	1010	1350	CaO 80g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80g, CaF <sub>2</sub> 40g (トリプルスラグ法)	1回目 2回目 3回目	10 10 10	0.05 0.03 0.02 (0.05) (0.01)	0.03 0.02 0.01 (80.0)	40.0 33.3 50.0	0.049 0.070 0.017	SSA-H+黒鉛 SSA-H+黒鉛 SSA-H+黒鉛	
P 1	1010	1300	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 80g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20g	20	0.068	0.068	0	分析せず	SSA-H		
P 2	1010	1300	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 40g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40g, CaO 40g	20	0.060	0.057	5.0		SSA-H		
P 3	1010	1300	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 20g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40g, CaO 40g, CaF <sub>2</sub> 20g	20	0.059	0.051	13.5		SSA-H		
P 4	1010	1300	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 80g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20g	20	0.074	0.073	1.3		SSA-H	P 1と同じで攪拌する。	
P 5	1010	1300	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 20g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40g, CaO 40g, CaF <sub>2</sub> 20g	20	0.074	0.069	6.7		SSA-H	P 3と同じで攪拌する。	
P 6	1010	1400	CaO 80g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80g, CaF <sub>2</sub> 40g	20	0.077	0.067	12.9		SSA-H	るつぼにふた無し	
P 7	1010	1400	CaO 80g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 80g, CaF <sub>2</sub> 40g	20	0.077	0.061	20.7		SSA-H	るつぼにふた有り	
P 8	1010	1300	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 80g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20g	20	0.078	0.075	3.8		SSA-H	るつぼにふた無し P 1と同じ	
P 9	505	1300	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)25g	10	0.073	0.063	13.7		SSA-H	5%Ga-Fe 5g	
P 10	505	1300	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)50g	10	0.063	0.050	20.6		SSA-H	5%Ga-Fe 5g	
P 11	505	1300	CaO 10g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 10g, CaF <sub>2</sub> 5g	10	0.076	0.066	13.2		SSA-H	5%Ga-Fe 5g	
P 12	505	1550	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)50g	20	0.075	0.069	8.0		SSA-H	5%Ga-Fe 5g	
P 13	503	1300	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)50g	20	0.031	0.027	12.9		SSA-H	5%Ga-Fe 3g	
P 14	501.5	1300	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)50g	20	0.017	0.014	17.6		SSA-H	5%Ga-Fe 1.5g	
P 15	503	1300	CaO 20g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20g, CaF <sub>2</sub> 10g	20	0.031	0.026	16.1		SSA-H	5%Ga-Fe 3g	
P 16	501.5	1300	CaO 20g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20g, CaF <sub>2</sub> 10g	20	0.023	0.013	43.5		SSA-H	5%Ga-Fe 1.5g	
P 17	1010	1300	FeCl <sub>3</sub> 30g	20	0.050	0.049	2.0		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P 18	1010	1300	MgCl <sub>2</sub> 30g	20	0.052	0.049	5.8		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	

金属材料技術研究所研究報告集15 (1994)

実験No	銑鉄量 g	温度 ℃	フ ラ ッ ク ス	実験時間		Ga <sub>1</sub> %	Ga <sub>2</sub> %	$\frac{(Ga_1 - Ga_2)}{Ga_1}$	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	るつぼ	備 考
				min	min						
P19	1010	1300	CaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.052	0.051	1.9		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P20	1010	1300	BaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.053	0.051	3.8		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P21	1010	1300	NaCl 30g	20	0.053	0.053	0		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P22	1010	1300	KCl 30g	20	0.052	0.053	—		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P23	1010	1300	PbCl <sub>2</sub> 30g	20	0.052	0.047	9.6		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P24	501	1300	CaO 20g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20g, CaF <sub>2</sub> 10g	20	0.014	0.011	21.4	分析せず	SSA-H	5%Ga-Fe 1g	
P25	501	1300	CaO 40g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 40g, CaF <sub>2</sub> 20g	20	0.014	0.011	21.4		SSA-H	5%Ga-Fe 1g	
P26	501	1300	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)50g	20	0.011	0.008	27.3		SSA-H	5%Ga-Fe 1g	
P27	501	1300	合成スラグ(CaO:Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:1:0.5)100g	20	0.012	0.007	41.6		SSA-H	5%Ga-Fe 1g	
P28	501	1300	合成スラグ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:0.5)30g	20	0.014	0.012	14.3		SSA-H	5%Ga-Fe 1g	
P29	501	1550	合成スラグ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :CaF <sub>2</sub> =1:0.5)30g	20	0.012	0.007	41.6		SSA-H	5%Ga-Fe 1g	
P30	1000	1450	FeCl <sub>3</sub> 30g	20	0.052	0.043	17.3		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P31	1000	1450	MgCl <sub>2</sub> 30g	20	0.048	0.045	6.3		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P32	1000	1450	CaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.055	0.051	7.3		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P33	1000	1450	BaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.054	0.049	9.3		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P34	1000	1450	NaCl 30g	20	0.050	0.048	4.0		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P35	1000	1450	KCl 30g	20	0.049	0.039	20.4		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P36	1000	1450	PbCl <sub>2</sub> 30g	20	0.046	0.038	17.4		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P37	1000	1600	FeCl <sub>3</sub> 30g	20	0.049	0.042	14.3		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P38	1000	1600	MgCl <sub>2</sub> 30g	20	0.052	0.047	9.6		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P39	1000	1600	CaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.052	0.046	11.5		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P40	1000	1600	BaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.050	0.051	0		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P41	1000	1600	NaCl 30g	20	0.054	0.045	16.6		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P42	1000	1600	KCl 30g	20	0.048	0.042	12.5		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P43	1000	1600	PbCl <sub>2</sub> 30g	20	0.046	0.039	15.2		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P44	1000	1300	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O 49.97g	20	0.051	0.038	25.5		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P45	1000	1300	FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 44.91g	20	0.049	0.032	34.7		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P46	1000	1300	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O 64.03g	20	0.051	0.046	9.8		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P47	1000	1300	CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 39.73g	20	0.051	0.047	7.8		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
P48	1000	1300	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O 35.37g	20	0.051	0.050	2.0		SSA-H	5%Ga-Fe 10g	
S 2	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g	20	0.052	0.050	3.8	分析せず	SSA-H		
S 3	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, SiO <sub>2</sub> 30g	20	0.053	0.053	0		SSA-H		
S 4	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, SiO <sub>2</sub> 15g	20	0.056	0.052	7.1		SSA-H		
S 5	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, CaO 30g	20	0.054	0.050	7.4		SSA-H		
S 6	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, CaO 15g	20	0.055	0.048	12.7		SSA-H		
S 7	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30g	20	0.065	0.059	9.2		SSA-H		
S 8	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15g	20	0.070	0.061	12.8		SSA-H		
S 9	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30g	20	0.053	0.052	1.8		SSA-H		
S10	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15g	20	0.072	0.065	9.7		SSA-H		
S11	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50g	20	0.052	0.046	11.5		SSA-H		
S12	1010	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100g	27	0.053	0.045	15.0		SSA-H		
S13	1100	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 10g	20	0.44	0.43	4.6		SSA-H		
S14	1100	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g	20	0.43	0.41	4.6		SSA-H		
S15	1100	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50g	30	0.44	0.38	13.6		SSA-H		
S16	1100	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100g	30	0.43	0.34	20.9		SSA-H		
S17	1100	1600	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 30g	20	0.52	0.46	11.5		SSA-H	るつぼにふた無し	
S18	1010	1600	FeCl <sub>3</sub> 30g	20	0.046	0.042	8.7		SSA-H		
S19	1010	1600	MgCl <sub>2</sub> 30g	20	0.049	0.045	8.2		SSA-H		



実験No.	鉄鉄量 g	温度 ℃	フラックス	実験時間 min	Ga <sub>1</sub> %	Ga <sub>2</sub> %	(Ga <sub>1</sub> - Ga <sub>2</sub> )	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	るつぼ	備考
							Ga <sub>i</sub>			
S20	1010	1600	CaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.048	0.042	12.5		SSA-H	
S21	1010	1600	BaCl <sub>2</sub> 30g	20	0.046	0.045	2.2		SSA-H	
S22	1010	1600	NaCl 30g	20	0.046	0.042	8.7		SSA-H	
S23	1010	1600	KCl 30g	20	0.046	0.044	4.3		SSA-H	
S24	1010	1600	FeCl <sub>3</sub> 50g	20	0.047	0.042	10.6	分析せず	SSA-H	
S25	1010	1600	FeCl <sub>3</sub> 100g	20	0.047	0.039	17.0		SSA-H	
S26	1010	1600	MgCl <sub>2</sub> 50g	20	0.050	0.048	4.0		SSA-H	
S27	1010	1600	MgCl <sub>2</sub> 100g	20	0.049	0.048	2.0		SSA-H	
S28	1010	1600	CaCl <sub>2</sub> 50g	20	0.048	0.046	4.2		SSA-H	
S29	1010	1600	CaCl <sub>2</sub> 100g	20	0.049	0.052	-		SSA-H	
S30	1010	1600	PbCl <sub>2</sub> 30g	20	0.050	0.046	8.0		SSA-H	
S31	1010	1600	BaCl <sub>2</sub> 50g	20	0.051	0.051	0.0		SSA-H	
S32	1010	1600	BaCl <sub>2</sub> 100g	20	0.051	0.046	9.8		SSA-H	
S33	1010	1600	NaCl 50g	20	0.049	0.048	2.0		SSA-H	
S34	1010	1600	NaCl 100g	20	0.049	0.045	8.2		SSA-H	
S35	1010	1600	KCl 50g	20	0.045	0.047	-		SSA-H	
S36	1010	1600	KCl 100g	20	0.051	0.049	3.9		SSA-H	
S37	1010	1600	PbCl <sub>2</sub> 50g	20	0.045	0.042	6.7		SSA-H	
S38	1010	1600	PbCl <sub>2</sub> 100g	20	0.049	0.036	26.5		SSA-H	

の酸化精錬を中心とした実験を行った。塩基性フラックスとしては、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、CaOを溶上添加した。酸性フラックスとしては、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を溶上添加するか、V、BあるいはSiを溶湯に添加しGaと共に気体酸素により酸化し酸性スラグを生成する方法を採用した。酸素源としてFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた例もある。Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>の場合は、炭酸基が分解して酸素を提供するため酸素源は原則的に不要である。

結果は、No.9のように気体酸素単独で脱Gaが進行した例もあるが、一般的に気体酸素よりFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCaOを混合したフラックスの方が、高脱Ga率が得られることが判った。No.21と23のトリプルスラグは、溶湯中のGaをどこまで下げられるかを見るため、フラックス添加後10minで排滓することを3回繰返す操作で、製鋼の脱Pにおけるダブルスラグ法をまねたものである。溶銑のGaは下がり、他と比べ高脱Ga率は得られたが、スラグ中のGa濃度の上昇は認められなかった。以上の結果に基づき、以後の実験はフラックスを用いた。

### (2) 溶銑からの脱Ga

平衡実験からも明らかなように、溶鋼よりもGaの活量が高いこと、および温度が低くてすむことから、まず溶銑による一連の実験を行った。

瀬踏み実験でCaOの効果が認められたので、より塩基性の強いNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を試みたが(P1~P5, P8)、単独では10%以下の脱Ga率しか得られなかった。その原因究明のためPを共存させたところ、脱P反応はフラックス添加直

後から急速に進行しており、脱GaがCaO系フラックスより進まなかった原因は現在未解明である。

合成スラグ実験はフラックスを予め焼結粉碎することにより、フラックスの滓化を速め反応効率の向上を図った。脱Ga率40%以上の例もあるが(P16, 27, 29)、顕著な改善は認められなかった。

次に、P30からGaCl<sub>3</sub>の沸点がFeCl<sub>2</sub>より低いことを利用して塩素系フラックスによるGaの分離を試みた。P44以降は結晶水が結合したものを用い、ボイリングによる攪拌強化を期待したが、差は認められなかった。この中では、鉄系塩化物が他に比べ幾分効果があると言える。

### (3) 純鉄からの脱Ga

製鋼の2次精錬工程からのGa回収の基礎として、純鉄からの脱Gaを試みたが、酸化物系、塩化物系共に溶銑からの脱Ga率を超えるまでには至らなかった。ただし、単独で高脱Ga率を得た例(S16)もあり、溶銑の場合と反応が異なっていることが予想される。

### 3.4 小括

総じて、図7に見られるように、溶銑の1350℃におけるGaの活量係数が、1600℃の純鉄より高いことから、上述の結果は妥当と言える。しかし、以上の小型実験は、これまで行ってきた脱Si、脱Mn、脱Pなどの製鋼反応実験に比べ再現性が低く、これまでになく実験装置と手法には留意したが、反応制御しきれたとは言いがたい。脱S反応と似ているといえるが、より不確実といえる。

#### 4. 結 言

中国攀枝花産鉄鉱石およびそれを原料とする製鉄工程からのGaの回収を検討した結果、以下のことが明らかになった。

- 1) 鉄鉱石中でGaは含チタン磁鉄鉱内の夾雑物中に存在する。
- 2) このため、Gaの回収は鉄石を微粉碎するより、高炉で還元した後、製鋼工程で分離するのが望ましい。
- 3) Fe中のGaの活量を測定した結果、炭素飽和鉄中では純鉄の約4倍の活量が得られることが明らかになった。
- 4) このため、製鋼工程におけるGa回収は、高温の溶銑を対象とすることが望ましいと言える。
- 5) 酸化物、塩化物系フラックスによる溶銑からの脱Ga実験では、Feと同程度の酸化物生成自由エネルギー変化にもかかわらず、最大50%の脱Ga率が得られた。しかし、再現性に難があり、Ga特有の反応特性の解明が必要と言える。

#### 参 考 文 献

- 1) 姜広大, 鄭龍熙, 張洪恩: 浮選, 32(1985), 200.
- 2) 科学技術庁資源調査所・レアメタル資源研究会編: 21の重要レアメタルと機能材料, 工業レアメタル, 86(1985), 201.
- 3) 日本鉄物学会編: 実験鉄物学 (1966), 36. [共立出版]
- 4) 金属工業事業団希少金属研究グループ編: 希少金属データブック〈ガリウム〉(1985) [金属工業事業団資料センター]
- 5) A.M.Plitanov, I.N.Tanutrov and A.I.Okunev: Russian

Metallurgy, 5(1979), 54

- 6) G.Qi, M.Hino and T.Azagami: Mater. Trans., JIM, 30 (1989), 575
- 7) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専: 岩手大学工学部研究報告, 36 (1983), 91
- 8) 例えば冶金物理化学, 日本金属学会, (1982), 99

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 鉄石中に分布する微量なGaの分析, 木村隆, 深町正利, 大場章, 日本金属学会, 63. 11.
- 2) コンピュータ・データ処理を応用した鉄石に分布する微量なGaのEPMA分析, 木村隆, 深町正利, 大場章, 日本金属学会, 2. 9.
- 3) コンピュータ・データ処理を応用した微小な鉄物のEPMA分析, 深町正利, 木村隆, 大場章, 日本金属学会, 2. 9.
- 4) 含ガリウム鉄鉱石の粉碎にともなう磁選挙動, 大場章, 深町正利, 木村隆, 福沢章, 吉松史朗, 日本鉄鋼協会, 2. 9.
- 5) コンピュータ・データ処理を応用したGaを含有する微細な鉄物のEPMA観察, 深町正利, 木村隆, 大場章, 日本金属学会, 3. 4.
- 6) Ag-Ga (<0.2%) 合金中のGaの活量係数, 松本文明, 岩崎 智, 古山貞夫, 尾崎 太, 福澤 章: 日本金属学会秋期大会, (1991)

(誌 上)

- 1) コンピュータ画像処理を応用した鉄鉱石中の微量Ga分布のEPMA観察, 木村隆, 深町正利, 大場章 日本金属学会誌, 56(1992), 1179.

# 低次元遷移金属化合物の構造と電子物性に関する研究

経常研究

基礎物性研究部

大河内真, 八木沢孝平, 下田正彦, 平田俊也,

吉川明静, 松本武彦

反応制御研究部

平野敏幸

平成元年度～平成3年度

## 要 約

遷移金属原子と酸素をはじめカルコゲン原子との相互位置関係やエネルギー関係を調べ、5つのサブテーマについて研究を行い、次の成果を得た。

(1) 遷移金属-カルコゲン化合物に関する生成エンタルピーのデータを収集・検討し、組成および電気陰性度で表される予測式を導出した。化合物中の遷移金属元素とカルコゲン原子は比較的単純な数比を取り易いことを見いだした。二元系化合物を形成され得る組成範囲は、遷移金属の系列によって異なりTi系列で最も広く、Mn系列では最も狭くCu系列に向かうに従ってまた広がっている。以上のことは、遷移金属化合物の合成・制御の基礎データとして役に立つ。

(2) 酸化物高温超伝導物質である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ 、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ を光電子分光法により構造と電子的性質について調べ、これらのY系の二つの物質では、Baの各内殻準位はピーク位置が0.4eVほど互いにソフトしていることが分かった。これは、マードルングポテンシャルの差であることも判明した。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の光電子回折実験を行った。光電子回折は、forward focusing効果で特定原子のごく近傍の構造が反映される。実験の結果、 $\text{Bi-O}$ 面が最表面にあることと、表面でもバルクと基本的には同じ変調構造があることが分かった。

(3) 固相反応により作成したカリウムモリブデブロンズ $\text{K}_x\text{MoO}_3$  ( $x=0.1-0.5$ )の赤外反射スペクトルの実験を行った。構造およびK濃度は、X線回折およびEDAXで決定した。 $x=0.32$ と $x=0.35$ との間で波数に不連続な飛びと、ブルーブロンズとレッドブロンズを境にしてフォノンのstiffeningが起こっていることが分かった。これは、Mo-Oの原子間距離の相違で考察された。

(4) 水素濃度 $x$ を系統的に変えたバナジウム水素ブロンズ $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ の赤外吸収スペクトルを測定して、水素吸収に伴ない $x$ の増加ともに非晶質化していることが分かった。 $\text{V}_2\text{O}_5$ の水素誘起非晶質化は、水素吸収に伴うボンド再配列による不秩序によるものと結論された。また、 $x>0.3$ で非晶質化は、V原子の価数の変化と関係があると考察された。

(5) チタニウム酸化物 $\text{TiO}_2$ の結晶構造の8面体の連結様式を解析した。anataseおよびBの結晶系の特徴を抽出して、anataseとBに類似した新構造物質およびその格子常数を予測した。 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ については、anataseの類似物質の他に、rutileとcolundumとの誘導物質についてもデータ解析して、予測された新構造物質の格子常数を求めた。少ない不完備なデータから構造等の特徴を抽出・把握するデータ解析による予測手法による新構造物質の探索について議論した。

## 1 緒 言

遷移金属は、酸素をはじめ他の原子との相互位置関係により結合状態や原子価が変化する。低次元遷移金属化合物の微視的構造とその電子の振舞いに起因する物性を調べることは、新しい物質新しい物性を求めるのに必要不可欠なことである。ところが、物性と微細構造との関連に関する研究は重要であるにもかかわらず、あまり研究されていな

い。本研究では、第1に、遷移金属-カルコゲン化合物の生成エンタルピーを検討し、予測式を導出および形成され得る組成範囲を研究した。第2に、酸化物高温超伝導物質を光電子分光・光電子回折法により表面微細構造を調べ、理論的なシミュレーションとの比較も行った。第3に、 $\text{K}_x\text{MoO}_3$  ( $x=0.1-0.5$ ) および $\text{H}_x\text{V}_2\text{O}_5$ について、赤外吸収スペクトルの測定と構造解析・成分解析を行い、フォノンのstiffeningと原子間距離質・非晶質化・価数の変化等に

ついて研究した。第4に、TiO<sub>2</sub>およびTi<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>のデータ解析を行い、8面体構造の連結様式を調べ、新構造物質の探索を追究した。データ解析による予測手法について議論した。

## 2 遷移金属化合物の合成・制御

### 2.1 序

カルコゲン元素と呼ばれる一群の元素は、広義には周期表中VI bに属する酸素、硫黄、セレン、テルルを指すが通常は酸素を除く残り3者を言う。遷移金属硫化物にはフェライトや圧電素子を始めとして、数多くのものの存在が知られ、物性が調べられて実用に供せられている。一方、狭義の遷移金属-カルコゲン化合物に関しては酸化物ほどには研究が進んでおらず、未知の化合物が多数存在すること、および、その中には優れた物性を有するものがあることが予想される。そこで本研究では、遷移金属-カルコゲン系の新化合物を創製を試みる場合に有用な指針となる経験則乃至は半経験則を探索することを目的とした。

一般的に言って、ある元素と元素の化合物が存在し得るか否かはその系のギブスの自由エネルギーマップで決まり、想定した組成をもつ化合物が合成可能な条件としては、その組成において自由エネルギーが極小であることが必要である。熱力学から知られるように、ギブスの自由エネルギー (G) はエンタルピー項 (H) とエントロピー項 (TS) の差として与えられ、Gが極小であることとHが極小であることが強い相関をもつことから、化合物の生成エンタルピー予測値から合成の可能性がある程度判定できる。予測値の符合が正である場合は、生成が吸熱反応であることを意味し、一般的に言って化合物の生成は非常に困難または不可能であることが予想される。以上のようなことから、遷移金属-カルコゲン化合物に関する既知の生成エンタルピー値を整理、考察して、化合物の組成と生成エンタルピー値との間に成り立つ半経験則を導出することを試みた。

### 2.2 遷移金属-カルコゲン化合物の生成エンタルピー

ある遷移金属元素とカルコゲン元素との組合せ、例えばチタンと硫黄、では幾種かの組成が異なる化合物が存在する。そのうちの、遷移金属硫化物の生成エンタルピー測定値<sup>1)2)</sup>を収集してグラフにまとめたのが図1である。なお、遷移金属元素と類似の化学的性質をもつ貴金属元素および希土類元素の硫化物のデータも一緒に示してある。この図を概観して、組成と生成エンタルピーとの関係が放物線的であることがわかる。金属-カルコゲン化合物の結合状態は共有結合的と言われていることから、上記の曲線関係は遷移金属元素およびカルコゲン元素の化学的性質を表すパラメータを用いて表現できることが期待され、その場合の関数形としては

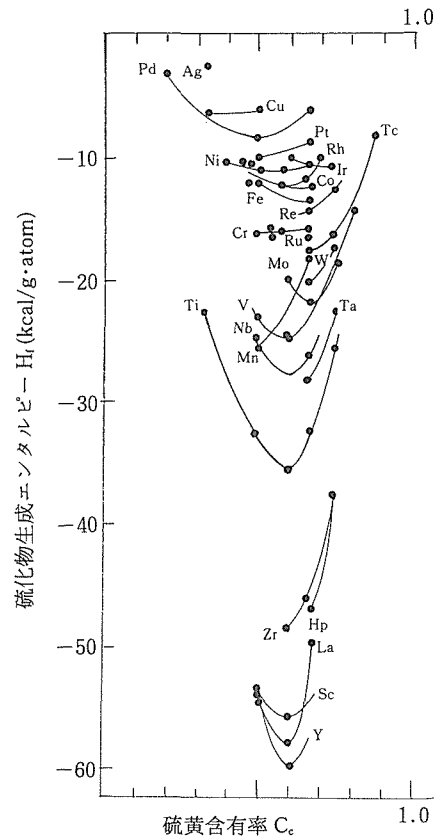


図1 遷移金属、希土類金属、貴金属硫化物の生成エンタルピー。横軸 Cs は硫黄含率。

$$H_f = (\alpha / (\mu_T c_T + \mu_C c_C))^2 \cdot \mu_T c_T \mu_C c_C (\kappa_T - \kappa_C)^2 \quad (1)$$

であることが考察から予想される。ここに  $\alpha$  は定数、 $c_T$  および  $c_C$  は遷移金属元素とカルコゲン元素の原子分率であり、 $\mu_T$  と  $\mu_C$  はそれぞれの価数である。また、 $\kappa_T$  と  $\kappa_C$  は電気陰性度を表記したものであり、後述の Pauling の電気陰性度あるいは Miedema のイオン化ポテンシャルがこの  $\kappa$  に相当する。 $\mu_C$  の値としては、カルコゲン元素の原子価数が一般に 2 と設定されていることから、この数値を用いた。元素の化学的性質を表わす経験的パラメータとして、Pauling および Mulliken の電気陰性度、Miedema のイオン化ポテンシャル等が知られているが、これらのうちで、(1) 式中の  $\kappa$  に代入した場合に最もよく  $H_f$  を再現するものはどれかを調べた。その結果、Pauling および Mulliken のパラメータを用いると  $H_f$  の測定値と計算値の誤差が大きくばらついて、不相当であることがわかった。一方、Miedema は金属元素に関するパラメータ値 (表1) を定めているが<sup>3)</sup>、カルコゲン元素に関するものは定めていない。しかし、カルコゲンの値を設定、例えば 7.0 eV とし、遷移金属元素のパラメータ値 ( $\phi_T$ ) を用いて  $H_f$  の計算値を求めた場合に、測定値から系統的にずれてはいるが、ばらつきは比較的小さいことがわかった。そこで、測定値に合

表1 Miedema のイオン化ポテンシャル ( $\phi$ )

	Sc	Y	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta
eV	3.25	3.20	3.65	3.40	3.55	4.25	4.00	4.05
	Cr	Mo	W	Mn	Tc	Re		
eV	4.65	4.65	4.80	4.45	5.30	5.50		
	Fe	Ru	Os	Co	Rh	Ir		
eV	4.93	5.55	5.55	5.10	5.40	5.55		
	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag			
eV	5.20	5.60	5.65	4.55	4.45			

うようにカルコゲンの最適なパラメータ値 ( $\phi_c$ ) および  $\alpha$  値を計算機によって求めた結果、硫黄、セレン、テルルについてそれぞれ7.25, 6.88, 6.54 eV, また、 $\alpha$  値として  $-12.80 \text{Kcal/g}\cdot\text{atom}\cdot(\text{eV})^2$  を得た。

図2は、各遷移金属-硫黄二元系の  $H_f$  最小測定値、チタン-硫黄系ならば  $\text{Ti}_2\text{S}_3$  の  $-36.0 \text{Kcal/g}\cdot\text{atom}$  と計算値を比較したもので、曲線は計算値を表している。両者は比較的よく合っており、生成エンタルピー値の予測が可能であることを示している。(1)式において  $H_f$  が極値をとるのは  $\mu_{\text{TcT}} = \mu_{\text{cC}}$  のときで、

$$H_f = -3.20(\phi_{\text{T}} - \phi_{\text{c}})^2 \text{Kcal/g}\cdot\text{atom}$$

となる。

Pauling の電気陰性度 ( $\chi$ ) も Miedema のイオン化ポテンシャル ( $\phi$ ) も共に電子親和力、すなわち、各種原子のイオン化のし易さを表していることにおいて同じであり、したがって両者は比較的強い相関をもつことが予想される。実際に、金属原子に関して両者の関係をグラフに表して見

ると、図3が示すように多少ばらつきがあるものの、ほぼ比例関係にあり平均として  $\phi = 2.67\chi$  となる。先述のカルコゲンの最適パラメータ値  $\phi_c$  を  $\chi_c$  に換算すると硫黄、セレ

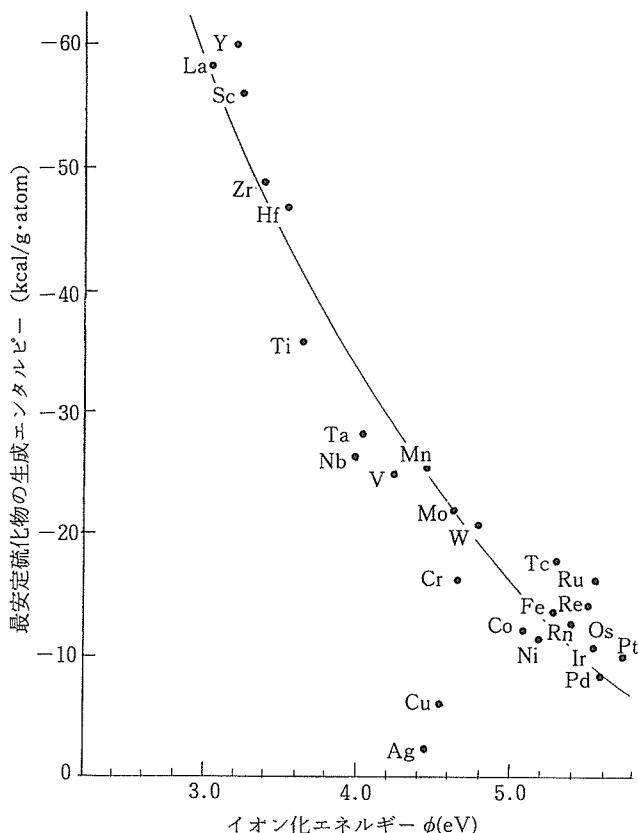


図2 遷移金属-硫黄二元系化合物のうちの、最も低い生成エンタルピー値とその計算値(曲線)。

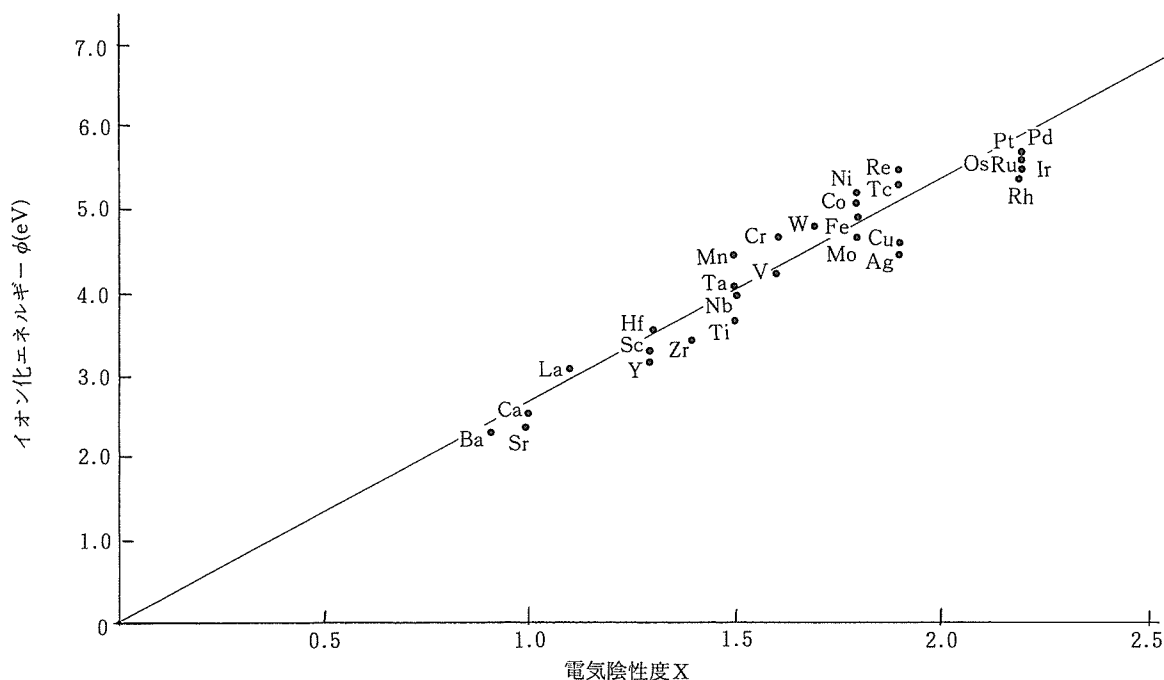


図3 Pauling の電気陰性度 ( $\chi$ ) と Miedema のイオン化ポテンシャル ( $\phi$ ) との関係。

ン、テルルの順に2.72, 2.58, 2.50となり、これらは Pauling が得た値2.5, 2.4, 2.1とほぼ符合する。

2. 3 遷移金属-カルコゲン化合物の組成と組成範囲

既に述べたように、一つの遷移金属-カルコゲン系には組成の異なる化合物が複数存在する。そして、化合物中の遷移金属とカルコゲンの原子比 ( $m_T/n_C$ ) を調べて見ると、比較的単純な数比のものが多いことがわかる。4個の数字、すなわち、1, 2, 3, 4 を使って表せる組成比をもつ化合物は全体の約65%にのぼり、これらに加えて、6, 8, 9 を使うと約78%に達する。また、 $m_T/n_C = 6/k$ , ( $k = 1, 2, 3, 4, 6, 8, 9, 10, 12$ ) を使うと約64% が表せる。図4は遷移金属-硫黄および貴金属-硫黄化合物の原子比について示したものである。このように単純な原子比をもつ傾向については未だ十分に満足できる解釈を得ていない。

図4を概観すると、硫化物の組成範囲の広さは構成金属元素によって異なり、Ti 系列では最も広く、Mn 系列では最も狭く、Cu 系列ではまた少し広がっている。系列によって広さが異なるのは、当然ながら金属原子の電子構造の相違に帰着される事柄である。いま一つの仮説として、Ti 系列の原子の  $d+s$  電子は他の系列の原子に比べて、原子を取り巻く環境に対応して多様な電子状態を、例えば  $ds$  軌道混成の割合の変化、軌道の伸縮、変形等によって、取り得るとした場合、幅広い原子比  $m_T/n_C$  に対応できることが考えられる。環境の変化への対応の単純な例として元素の圧縮率がある。図5はTiからCuまでの元素の圧縮率

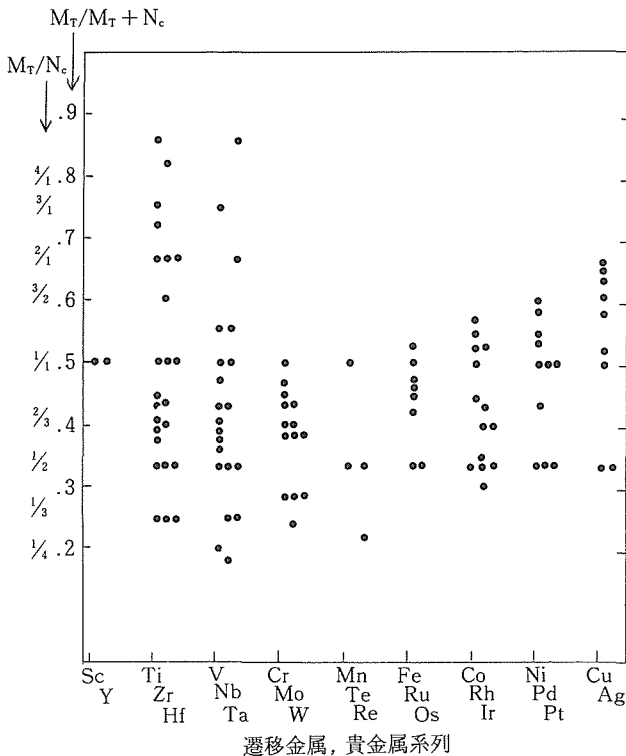


図4 遷移金属、貴金属硫化物の組成。

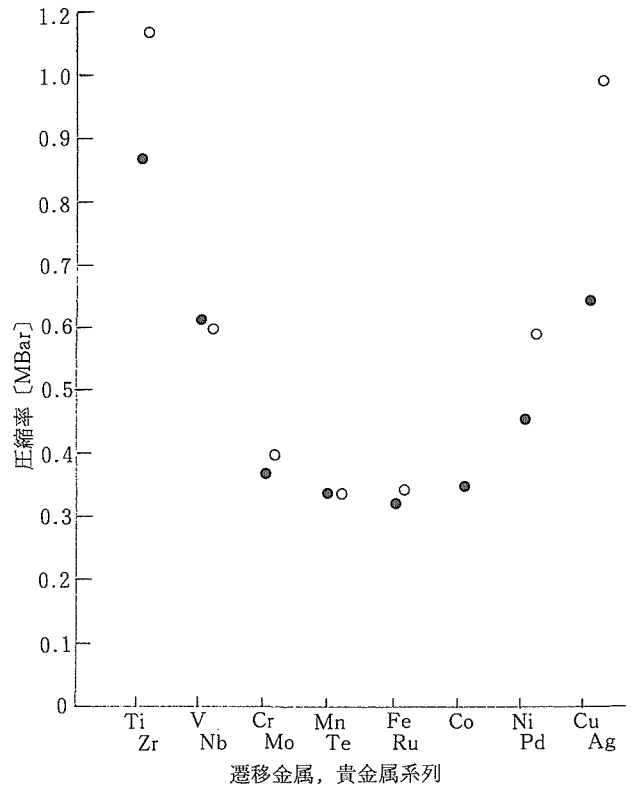


図5 遷移金属元素、貴金属元素の圧縮率。

を示したものである。この曲線は図4の縦軸に示した  $m_T/n_C$  の上限の軌跡とよく一致しており、上述の仮説を定性的に裏付けるものと解釈できる。

2. 4 結 語

本研究は遷移金属-カルコゲン系化合物の創製に際して有用な指針とし得る経験則乃至は半経験則の探索を目的としたものであり、二元系化合物を探索の対象として得られた結果は下記の通りである。

- 1) 化合物生成エンタルピー値の予測式を導出した。
- 2) 化合物中の遷移金属元素とカルコゲン元素は比較的単純な数比を取り易いことを見いだした。
- 3) 二元系化合物を形成させ得る組成範囲の広さは遷移金属の系列によって異なり、Ti 系列では最も広く、 $d$  電子が半閉殻を成す Mn 系列では最も狭く、Cu 系列に向かうにしたがってまた広がる。

以上の結果は2元系に限らず、3元系以上のカルコゲン化合物創製にも拡張して適用できるものと期待できる。

3 光電子分光法による酸化物高温超伝導体の研究

3. 1 序

典型的な低次元遷移金属化合物である酸化物高温超伝導体を、光電子分光法を用い構造と電子の性質について調べた。取り上げた物質は、 $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ ,  $YBa_2Cu_4O_8$ , 及び  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  である。

### 3. 2 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.9</sub> と YBa<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>O<sub>8</sub> の XPS

Y系の二つの物質は構造上互いに良く似ている<sup>4)</sup>。XPSスペクトルを比べると、Baの各内殻準位はピーク位置が0.4eVほど互いにシフトしているが、CuやYの内殻準位ではほとんど違いはないことがわかった。ホール電荷の分布をマードルングエネルギーの計算から求め、Ba原子の位置でのマードルングポテンシャルの差を調べると約0.6 eVとなり、実験と良く一致する。一方Yの位置では、マードルングポテンシャルの差は約1.5 eVとなり観測と異なる。

これは、Cu(2)-O面にはさまれたYでは、Cu-Oの共有結合性のため点電荷近似のマードルングポテンシャルを相殺するような電荷分布の効果が生じているが、Cu(2)-O面から遠いBaではその効果が小さいと考えれば説明できる。マードルングエネルギーの計算からは、どちらの系でもホールがCu(1)とCu(2)に一樣に分布していることが示されるが、これとCuの内殻準位にエネルギーシフトが見られないこと、及びCu(1)とCu(2)の数の比の違いから、Cu(1)とCu(2)の内殻準位には有限の差があり、それはLa系で観測されているようなホールの有無によるCuの準位のシフトとはほぼ同程度であることがわかった。

### 3. 3 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> の光電子回折実験

#### 3. 3. 1 概要

X線光電子回折 (X-ray Photoelectron Diffraction = XPD) は、電子をプローブとする表面構造の測定手段である。元素の種類に敏感で特定の原子のごく近傍 (1.0~2.0nm程度) の構造が反映されることが特徴である<sup>5)</sup>。回折像 (XPDパターン) の観測は、放出光電子の弾性散乱強度の方向依存性を測定することにはかならない。運動エネルギーが数百eV以上の光電子が、近傍の原子で散乱されるとき、大部分が前方に集中するように散乱されることが知られている。これは 'forward focusing 効果' (以下FF効果) と呼ばれる現象で、放出原子と、散乱原子とを結んだ方向に電子が集中する。この前方散乱の方向から、表面近傍での原子の配列に関する情報が得られる。

本研究では、特殊な変調構造をもつBi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>単結晶の表面構造を観測した。この物質は、基本的には図6に示すような構造をもつが、b軸方向に約4.8bの周期で、位置や占有率の変調があることが知られている<sup>6)</sup>。ここでは、2次元のXPDパターンを観測し、それに基づいた解析を行った。

#### 3. 3. 2 実験方法

実験には、VG社のESCALAB MK2を改造したものを用いた。X線源及びエネルギー分析器の位置は固定したまま試料を回転させ、極角θ及び方位角φ方向への光電子放出に伴う弾性散乱電子を観測した。SiK<sub>α</sub>線 (1740eV) を光源に用い、Bi4f (E<sub>kin</sub> ~1578 eV), Sr3d (~1600 eV), Ca2p (~1388eV), Cu2p (~810 eV), O 1s (~1210

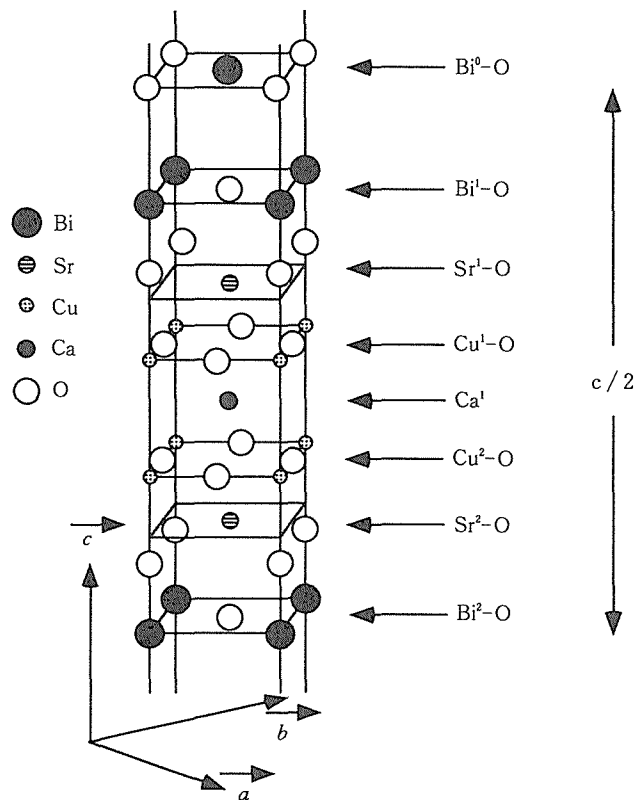


図6 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>の基本構造。元素記号につけた添え字は、異なる層を区別するためのもの。

eV) の各内殻順位を観測した。試料は、a × b × c ~ 3 × 8 × 0.1mm<sup>3</sup>の大きさのものを、c面を上にして試料ホルダー上に固定し真空中でへき開した。なお、以下では、A原子を放出体、B原子を散乱体とする散乱を、A<sup>n</sup>→B<sup>m</sup>で表すことにする。添え字のn, mは、異なる層にある原子を区別するもので、図6に定義した。

#### 3. 3. 3 XPDパターン

Bi4fのXPDパターンをステレオ投影表示したものを図7に示す。結晶の方位との関係は、挿入図に示すとおりである。このパターンでは、スポット状の明るい (光電子強度が大きい) 部分のほとんどが、上で述べたFF効果による前方散乱のピークである。このことは、結晶構造から予想される前方散乱の方向とデータとを比較することで簡単に確かめられる。実際、Bi4f XPDの主なスポットは、Bi<sup>2</sup>→Bi<sup>1</sup>の前方散乱の方向とほぼ一致することがわかった。同様の解析から、他のXPDパターンについても、さまざまな放出体—散乱体の組み合わせによる前方散乱のスポット群が、いくつか重なったものとして説明できることが解った。

このように、観測したXPDパターンでは、FF効果が支配的であることから、以下のようなことが言える。まず、どのパターンでもスポットの位置は、ほぼ4回対称である。これは、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>が近似的にはtetragonalであるこ

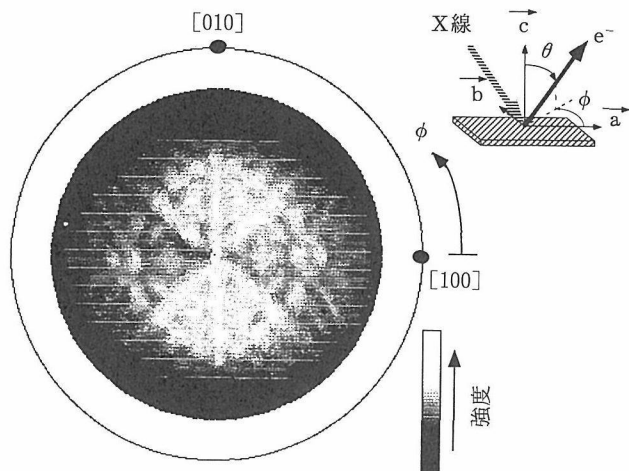


図7 ステレオ投影表示したBi4fの光電子回折像(XPDパターン)。観測した $\theta \leq 76^\circ$ の範囲で光電子の強度分布をリニアなグレースケールで表示した。 $\theta$ と $\phi$ の定義は挿入図に示す通りで、基本円の中心が $\theta = 0^\circ$ 度(試料表面の法線方向でこの場合[001])に、円周上が $\theta = 90^\circ$ 度(表面に平行な方向)に対応する。

とに対応している。しかし、スポットの明るさを考慮に入れると、むしろ、2回対称と言える。すなわち、bc面に平行に近い方向ほど、そうでない方向に比べ、光電子の強度が大きい。この様子は、図8に示すように強度を $\phi$ 依存性で表すとよくわかる。Bi4fの場合、bc面に近い方向、すなわち $\phi = 90^\circ$ と $270^\circ$ 度では、ピーク自体が大きいだけでなく、バックグラウンド強度も大きい。ピークが大きくなるのは、以下で示すように主に変調構造のためである。このような2回対称性は、Bi4f以外のXPDパターンでも同様にみられるが、図8では、シミュレーションとの比較のため、主なピークを含むような $\theta$ を選んで表示してあり、たまたま4回対称に見えるものもある。

Bi4fのXPDパターンでは、Bi<sup>1</sup>を放出体とするFF効果のピークが観測されない。すなわち、もしBi<sup>1</sup>-O層のすぐ上に、バルクと同様に別のBi-O層(Bi<sup>0</sup>-O層)があれば、Bi<sup>1</sup>→Bi<sup>0</sup>の前方散乱が期待される。放出体の深さを考えると、この散乱は、Bi<sup>2</sup>→Bi<sup>1</sup>よりかなり強いはずであるにもかかわらず、実際には観測されていない。このことから、Bi<sup>1</sup>-O面が最表面にあることが言える。

### 3.3.4 シミュレーションとの比較

表面近傍の変調構造を調べるために、Bi<sup>1</sup>-O面を最表面とするクラスターを用いて、光電子の散乱を計算でシミュレートした。ただし、多重散乱は考慮せず、原子の相互置換や占有率の変調も無視した。図8に示すように、主なピークの位置は非常に良く再現されている。強度についても、Bi4fやCu2pでは、tetragonalなら90度周期であるはずが、変調のため $\phi = 0^\circ$ と $180^\circ$ 度付近でピークが潰れており、180度の周期(2回対称)になっている様子がよく再現

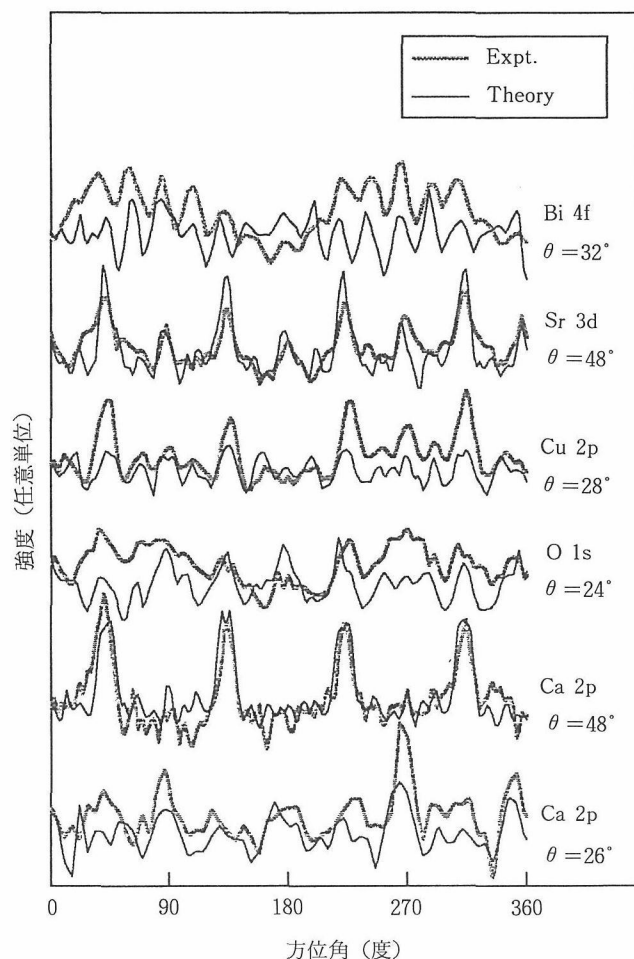


図8 変調構造の及ぼす効果のシミュレーション。それぞれの2次元XPDパターンにおいて、主要なスポットを含むように選んだ $\theta$ における $\phi$ 依存性を示す。

されている。しかし、 $\theta = 90^\circ$ と $270^\circ$ 度付近で、信号のバックグラウンド強度がやや大きくなっている点は、シミュレーションではまったく見られない。これが、表面とバルクの構造の違いによるのか、無視した相互置換などによるのかは解っていない。

Sr3dやCa2p, O1sのシミュレーションでは、180度周期の変化はそれほど大きく現われていないが、ピーク間の相対強度はある程度再現されている。このように、観測されたXPDパターンは、2回対称性も含め、原子位置の変調からほぼ説明できるので、表面でもバルクと基本的には同じ変調構造があると考えられる。

## 4 K<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> (x=0.1-0.5) の赤外反射スペクトル

### 4.1 序

3元の遷移金属酸化物M<sub>x</sub>T<sub>6</sub>O<sub>6</sub>は、アルカリ金属、アルカリ土類金属Mの種類や量に応じていろいろな構造と物理的性質を示す。カリウムモリブデンデブロンズ K<sub>3-3x</sub>MoO<sub>3</sub>,



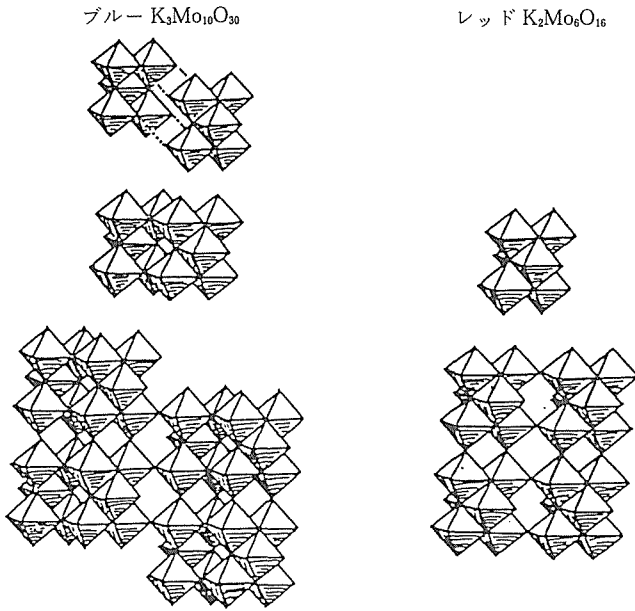


図9  $K_{0.3}MoO_3$  と  $K_{0.33}MoO_3$  の構造。

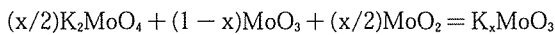
$K_{0.33}MoO_3$  はそれぞれブルーブロンズ, レッドブロンズと呼ばれてる。 $K_{0.3}MoO_3$  は b 軸方向の 1 次元伝導体でありパイエルス転移温度 180 K で金属-半導体転移を示す。

一方,  $K_{0.33}MoO_3$  はすべての温度で異方性の半導体である。 $K_{0.3}MoO_3$  は 5 つの 8 面体からなるグループに分けられ, このグループはエッジを共有することによって 10 個の 8 面体のサブユニットを形成する。そして, このサブユニットがコーナーを共有することによって 2 方向に無限の  $MoO_3$  シートを形成する (図 9)。

一方,  $K_{0.33}MoO_3$  は歪んだ 8 面体を単位にして, この 8 面体がエッジを共有することによって出来る 6 個の 8 面体が連なりシートを形成する。このような構造に基づくと, K 量に依存して,  $K_xMoO_3$  の振動スペクトルは変化する事が期待出来る。本実験では色々な x 濃度を持つ  $K_xMoO_3$  を作成し, FT-IR によってその赤外反射スペクトルを測定することである。これまでの研究では,  $x = 0.3$  と  $x = 0.33$  の組成に限られていた。

#### 4. 2 実験方法

カリウムモリブデブロンズ  $K_xMoO_3$  は次の固相反応によって作製した。



赤外反射スペクトルは波数範囲  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  で, 室温で顕微赤外分光法 (JEOR, Model 100) によっておこなった。 $K_xMoO_3$  のカリウム濃度は標準サンプルとして,  $K_2MoO_4$  を用い  $MoL_2$  と  $KK_2$  から EDAX によって決定した。

#### 4. 3 実験結果

図 10 は  $K_xMoO_3$  の X 線回折図形を示す。参考のため,  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$ ,  $MoO_2$  の X 線回折図形も示してある。表 2

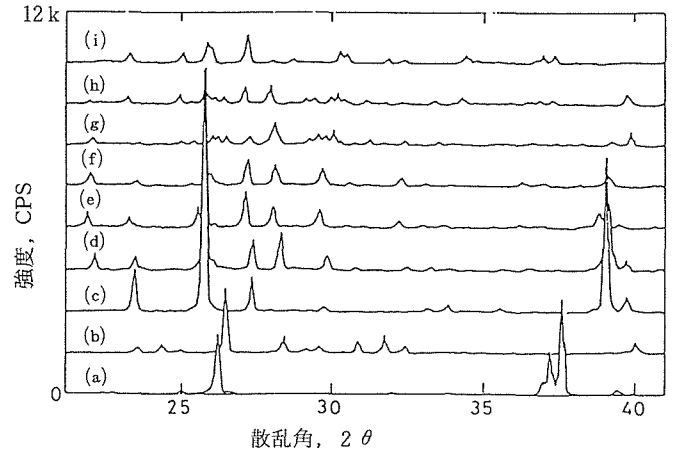


図 10  $K_xMoO_3$  の X 線回折図形 (d)  $x = 0.1$ , (e)  $x = 0.2$ , (f)  $x = 0.3$ , (g)  $x = 0.33$ , (h)  $x = 0.4$ , (i)  $x = 0.5$ . (a)  $MoO_4$ , (b)  $MoO_3$ , (c)  $MoO_2$  の X 線回折図形も示してある。

表 2  $K_xMoO_3$  の構造と格子定数。

$K_xMoO_3$	結晶構造	格子定数
$x = 0.1$	monoclinic	$a = 18.306 \text{ \AA}$ $b = 7.556 \text{ \AA}$ $c = 9.894 \text{ \AA}$ $\beta = 117.93^\circ$
$x = 0.2$	monoclinic	$a = 18.508 \text{ \AA}$ $b = 7.625 \text{ \AA}$ $c = 9.953 \text{ \AA}$ $\beta = 117.88^\circ$
$x = 0.3$	monoclinic	$a = 18.440 \text{ \AA}$ $b = 7.599 \text{ \AA}$ $c = 9.928 \text{ \AA}$ $\beta = 117.88^\circ$
$x = 0.33$	monoclinic	$a = 14.830 \text{ \AA}$ $b = 7.721 \text{ \AA}$ $c = 6.377 \text{ \AA}$ $\beta = 92.58^\circ$
$x = 0.4$	monoclinic	$a = 14.938 \text{ \AA}$ $b = 7.796 \text{ \AA}$ $c = 6.422 \text{ \AA}$ $\beta = 92.38^\circ$
$x = 0.5$	tetragonal	$a = 12.397 \text{ \AA}$ $c = 3.841 \text{ \AA}$

は  $K_xMoO_3$  の構造と格子定数をまとめたものである。

図 11 は  $K_xMoO_3$  の  $750 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  までの赤外反射スペクトルを示す。これらのスペクトルはサンプルの  $50 \mu\text{m}^2$  の領域から顕微赤外分光法により測定したものである。比較のために,  $K_2MoO_4$ ,  $MoO_3$ ,  $MoO_2$  の赤外吸収スペクトルも図 12 に示してある。 $K_xMoO_3$  の赤外反射スペクトルで観察さ

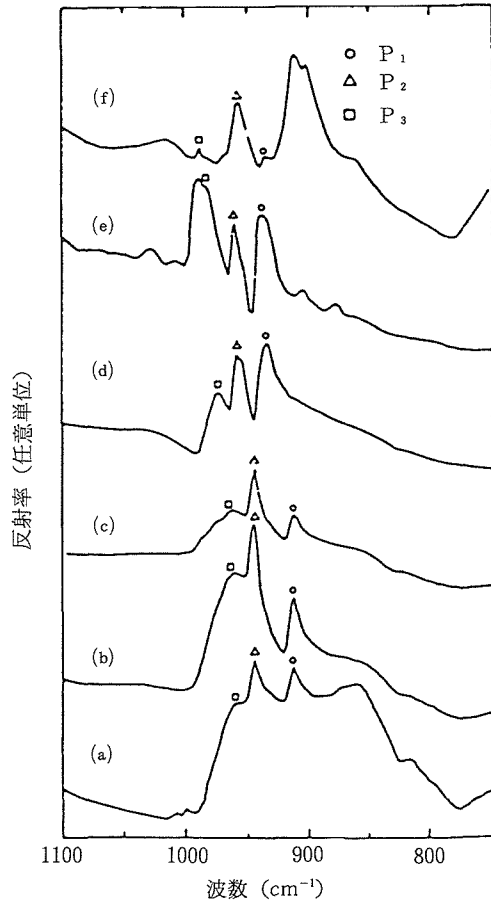


図11  $K_x\text{MoO}_3$  の赤外反射スペクトル。(a)  $x=0.1$ , (b)  $x=0.2$ , (c)  $x=0.3$ , (d)  $x=0.33$ , (e)  $x=0.4$ , (f)  $x=0.5$ 。

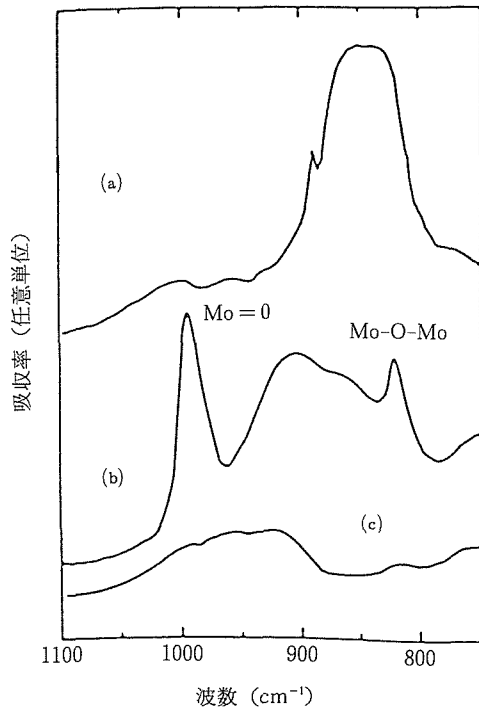


図12 (a)  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , (b)  $\text{MoO}_3$ , (c)  $\text{MoO}_2$  の赤外吸収スペクトル。

表3  $K_x\text{MoO}_3$  の赤外反射スペクトルで観察されるピークの波数；bd = broad, db = doublet, sh = shoulder.

$K_x\text{MoO}_3$	波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )	$K_x\text{MoO}_3$	波数 ( $\text{cm}^{-1}$ )
$x=0(\text{MoO}_3)$	820 Mo-O-Mo	$x=0.33$	933○
	904 bd		952△ db
	994 Mo=O		957 } db
$x=0.1$	820 Mo-O-Mo		973□
	858 bd	$x=0.4$	860 small
	911○		876
	943△		903
	955□		935○
	999 } small		953△ sh
	1008 } db		958
$x=0.2$	820 Mo-O-Mo		982□ db
	911○		988 } db
	944△		1007
	959□		1028
$x=0.3$	820 Mo-O-Mo	$x=0.5$	858 bd
	911○		899 } db
	944△		909 } db
	961□		933○
	986 sh		955△
			986□
			1018 bd

れたピークの波数を表3にまとめてある。

図11で示されている P1, P2, P3のピークの位置はxに依存していることが分かる。

図13にはこれらピークの位置をEDAXで決定したK濃度に対してプロットしたものである。図で明らかなように、 $x=0.32$ と $x=0.35$ との間で波数に不連続な飛びがある。ピークP3はxとともに高波数側に移動し、ピークP2は若干高波数側に移動していることが分かる。注目すべきことはブルーブロンズとレッドブロンズを境にしてフォノンのstiffeningが起こっていることである。

#### 4.4 考察

$K_x\text{MoO}_3$ では結晶学的に異なる3つのMoサイトが存在する。各MoサイトとOとの原子間距離は次のとおりである。

Mo(1)-O; 0.168-0.235nm, Mo(2)-O; 0.173-0.206nm,

Mo(3)-O; 0.172-0.231nm. 他方,  $\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$ では結晶学的に異なる2つのMoサイトが存在し各MoサイトとOとの原子間距離は次のとおりである。

Mo(1)-O; 0.167-0.256nm, Mo(2)-O; 0.167-0.235nm. 従って, 報告されたMoの原子間距離に基づくと $\text{K}_{0.3}\text{MoO}_3$ から $\text{K}_{0.33}\text{MoO}_3$ の移行に伴うフォノンのstiffeningは説明できない。何故ならば, 振動スペクトルで観察されるフォノン

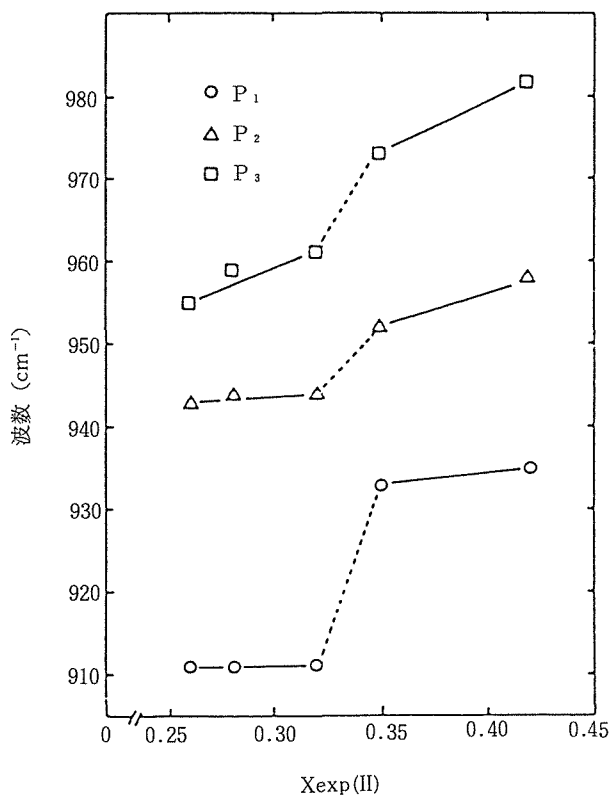


図13  $K_xMoO_3$  の赤外反射スペクトルで観察されるピークの波数のK濃度に対するプロット。

の波数はボンドの距離が短くなれば高くなるからである。しかし、本実験では次の理由により、 $K_{0.33}MoO_3$  でのMo-Oの原子間距離が $K_{0.3}MoO_3$ のそれより短いものと結論される。Travagliniの赤外反射スペクトルを良く観察すると、 $K_{0.3}MoO_3$ から $K_{0.33}MoO_3$ への移行に伴いフォノンが硬くなっている。

更に、Zachariasenのボンド強さとボンド長さの関係に基く解析によれば $K_{0.33}MoO_3$ の2つのMoサイトに対して、 $Mo^{5+}$ より小さい価数4.79, 4.82が与えられ、これは $K^+$ ,  $O^{2-}$ に対してチャージの中性を満足しない。

一方、これに対して $K_{0.3}MoO_3$ に対するMo-Oの原子間距離は $Mo^{5+}$ と $Mo^{6+}$ の間のMoの価数を与えこれは妥当と思われる。

このように、図13で観察されている $x=0.3$ と $x=0.33$ との間でのピーク波数の不連続はMo-Oの原子間距離が、 $K_{0.33}MoO_3$ で $K_{0.3}MoO_3$ より短いことによるものと考えられる。

## 5 水素吸収に伴う $V_2O_5$ の赤外吸収スペクトル

### 5.1 序

$V_2O_5$ は2.75eVのバンドギャップを持つ半導体である。これに水素が吸収されバナジウム水素ブロンズ $H_xV_2O_5$ が形成される。水素は最高 $x=3.8$ まで吸収され高い水素濃

度では $V_2O_5$ の構造再配列が起こり $x>0.3$ 以上では、非晶質相が形成されることがX線回折や中性子回折によつて調べられている。 $VO_5$ の積み重ねから成り立っている $V_2O_5$ の層間に導入されたHは、8面体のコーナの酸素と結合してOHボンドが形成されることが期待される。

実際、 $H_{0.33}V_2O_5$ や $D_{0.28}V_2O_5$ の赤外吸収スペクトルでは、OH(D)伸縮振動モードが $950\text{ cm}^{-1}$  ( $650\text{ cm}^{-1}$ )のところに観察される。

本実験では水素濃度 $x$ を系統的に変えたバナジウム水素ブロンズ $H_xV_2O_5$ の赤外吸収スペクトルを測定して $V_2O_5$ の水素吸収に伴う $V_2O_5$ の構造再配列を詳しく調べることである。

### 5.2 実験方法

バナジウム水素ブロンズ $H_xV_2O_5$ はPtで表面を活性化した $V_2O_5$ 粉末と水素との70℃でのガス反応によつて作製した。水素濃度は容積法により圧力変化より見積もつた。

赤外吸収スペクトルはFT-IR (JEOR, Model 100)により分解能 $4\text{ cm}^{-1}$ で室温で測定した。

### 5.3 実験結果

図14は $x$ の色々な値を持つ $H_xV_2O_5$ のIRスペクトルを示す。 $x$ 濃度の増加とともに、 $3400\text{ cm}^{-1}$ のO-H伸縮振動モードが大きくなり $1015\text{ cm}^{-1}$ にあるV-O伸縮振動モードが次第に消失していくことが分かる。試料が $x$ の増加とともに非晶質化していることを暗示している。

図15に対応する $H_xV_2O_5$ のX線回折図形を示す。明らかに、 $x$ の増加とともに $V_2O_5$ の回折線が次第に消失し $x=3.27$ の値を持つ $H_xV_2O_5$ のX線回折図形には回折線が観察されていない。

### 5.4 考察

$V_2O_5$ の水素誘起非晶質化は、水素吸収に伴うボンド再配列による不秩序によるものと結論される。

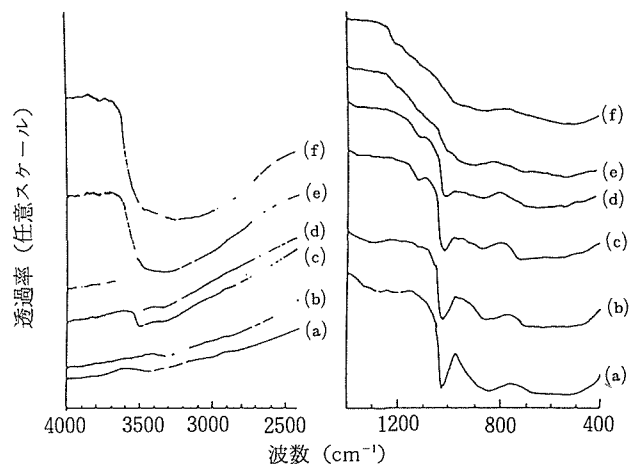


図14 バナジウム水素ブロンズ $H_xV_2O_5$ のIRスペクトル。(a) $x=0$ , (b)0.49, (c)1.03, (d)1.66, (e)1.99, (f)3.27.

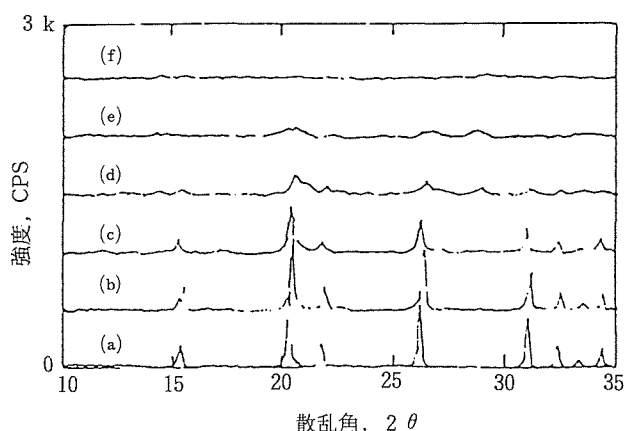


図15 バナジウム水素ブロンズ  $H_xV_2O_5$  のX線回折図形。  
(a)  $x = 0$ , (b) 0.49, (c) 1.03, (d) 1.66, (e) 1.99, (f) 3.27.

ある水素濃度のところで ( $x > 0.3$ ) で  $V_2O_5$  の非晶質化が起こる。

実際、この水素濃度のところで  $1015\text{cm}^{-1}$  にある V-O 伸縮振動モードが次第に消失していき  $3400\text{cm}^{-1}$  の O-H 伸縮振動モードが増大していく。バナジウム水素ブロンズ  $H_xV_2O_5$  で  $x$  に依存して V の価数は  $O^{2-}$  を仮定すると、 $V^{5+}$  から  $V^{(5-x/2)+}$  に変化している。

従って、 $x > 0.3$  では V の価数は  $V^{3+}$  または  $V^{4+}$  になっていることが期待される。このような観点から、 $H_xV_2O_5$  について V2p, O1s の XPS スペクトルを測定することは大変興味を持たれる。

## 6 データ解析による新構造物質の探索

### 6.1 序

遷移金属酸化物は、遷移金属の周りを取り巻く酸素のつくる枠構造から成り立っている配位化合物である。多くの場合、8面体が連結して結晶を作っている。8面体の連結様式は、頂点を共有するもの、稜を共有するもの、面で連結するものの3通りがある。そして、種々の連結の仕方が組み合わさって、基本構造ができていく。多様な遷移金属酸化物群を、連結様式という観点から眺めると、連結様式によって、同じ分子式の遷移金属酸化物でも結晶構造が異なる場合があるのが分かる。しかし、結晶構造データは、完備しているわけではなく、しかも、個々のデータが系統的に整理もされてないのが、現状である。少ない散逸的なデータを、如何に有効にデータ解析して、新構造物質を探索するかが、研究の目的である。

### 6.2 チタニウム酸化物の結晶構造

チタニウム原子は、 $3d^24s^2$  という電子構造であるので、最大4個まで取り得る。3個の  $Ti_2O_3$  には、colundum という結晶系がある。4個の  $TiO_2$  には、rutile, anatase, brookite, B という4種類の結晶構造が知られている。rutile, anatase, brookite は、古くから知られている結晶系

であるが、B は比較的最近発見された特殊な作製方法で作製された物質である<sup>7)</sup>。従って、4個の  $TiO_2$  には、上記の4種類の結晶構造以外にも、新しい結晶系の存在の可能性がある。4個の  $TiO_2$  の8面体の連結様式を解析した結果を図16に示す。rutile, anatase は、1種類の8面体より成り、brookite, B は2種類の連結様式の異なる8面体から成り立っている。大部分の頂点は、3個の8面体と連結している3連結頂点である。図16に示す通り、4連結頂点、2連結頂点、稜連結も存在している。この他に、colundum には面連結の部分も存在している。図17(a)に anatase の特徴を示す。anatase の8面体は稜連結で横に2列、次に縦方向に、図の左から1個の8面体の次の8面体の上に稜連結で横に2列並ぶ。この4個の8面体の単位が、同じ方向に繰り返しているの、2-1A構造と呼ぶことにする。一方、Bは、anatase の4個の8面体単位が、図17(b)に示す通り、次の4個の8面体単位と2連結頂点で、連結している。

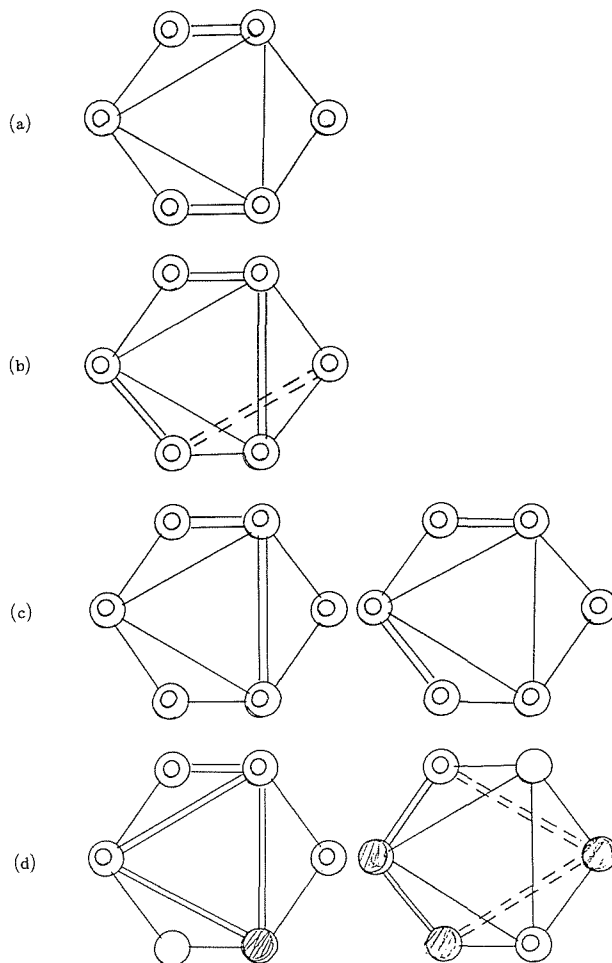


図16  $TiO_2$  の8面体の連結様式。(a) rutile, (b) anatase, (c) brookite, (d) B. ここで、2重丸は3連結頂点、黒丸は4連結頂点、白丸は2連結頂点、2重線は稜連結、その他は連結なしの線を示す。

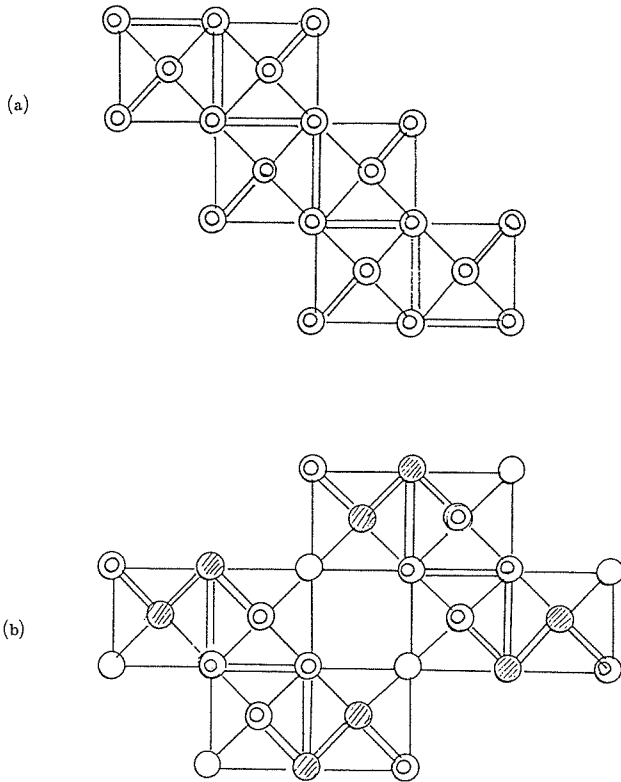


図17 8面体連結の特徴。(a) anatase, (b) B。記号は、図16参照。

同じような2-1構造でも、anataseの場合と相違するので、2-1 B構造と呼ぶことにする。3個の8面体が横に並んで、anataseの8面体連結と同じような8面体連結の3-1 A構造がある。これもTiO<sub>2</sub>の分子式で表される物質であり、図18(a)に連結状態が示してある。同じ3列の構造でも、Bの8面体連結様式の場合もあり、3-2 B構造として、図18(b)に連結状態が示してある。これも、TiO<sub>2</sub>の分子式で表される物質であり、図18に示してある通り、3-1 A構造と3-2 B構造では、8面体の連結状態が異なり、各8面体の配位数から考えた価数は4価を中心に揺らいでいて、3-2 B構造の方が若干大きな揺らいでいる。この揺らぎは、brookite, Bでも起こっていることである。既知のTiO<sub>2</sub>とそのデータを用いて予測された新構造物質のTiO<sub>2</sub>の格子常数を表4に示す。

チタニウム酸化物にはTi<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>という形の分子式で書ける物質がn=3-9まで知られている。anataseの類似誘導物質およびrutileとcolundumとの誘導物質もTi<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>と書ける物質の存在の可能性がある。colundumの面連結の部分が、rutileと同じ稜連結の8面体とから成るrutileとcolundumとの誘導物質は、稜連結の周期によってnの値が変化する。anataseの類似誘導物質は、種々な周期によって、種々なnの値を取る。表5には、Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (n=3-5)の予測された新構造物質の格子常数を示す。この格子常数は、既知のTi<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>のデータより予測した。格子常数bについては、約0.713nmであるので、表には表示して

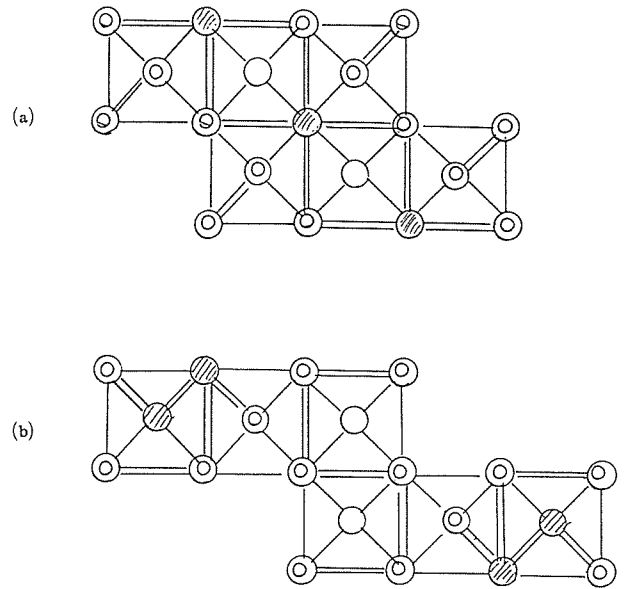


図18 類似誘導物質の構造の8面体連結の特徴。(a) 3-1 A構造, (b) 3-2 B構造。記号は、図16参照。

表4 TiO<sub>2</sub>の格子常数。ここで、3-1 Aはanatase類似誘導物質の構造、3-2 BはB類似誘導物質の構造を意味する。a, b, cの単位はnm, βはdegである。

	a	b	c	β
rutile	0.45937	—	0.29587	—
anatase	0.95139	—	0.37852	—
brookite	0.91819	0.54558	0.51429	—
B	1.2163	0.3735	0.6513	91.3
3-1 A	1.395	0.378	0.987	95
3-2 B	1.143	0.378	0.698	103

表5 予測された新構造物質のTi<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (n=3-5)の格子常数。a, cの単位はnm, βはdegであり、bは省略してある。(a) rutileとcolundumとの類似誘導物質, (b) anataseの類似誘導物質で、n=3は3-2 A, n=4は(b) (3-2 A) + (2-1 A)と(b)' 4-2 A, n=5 (3-2 A) + 2 (2-1 A)構造。

n	a	c	β	
3	0.5593	1.38	81	(a)
4	0.5593	1.97	75	(a)
5	0.5569	2.58	70	(a)
3	0.70	—	—	(b)
4	0.99	1.82	50	(b)
4	0.70	0.90	82	(b)'
5	0.99	2.25	53	(b)

いない。

### 6.3 データ解析による予測

実験データから有効な法則性を抽出することは、実験研究の手法である。不完備なデータから有効な法則性を見いだすことは、一般的には難しい。データ解析による手法では、少ない不完備なデータから構造等の特徴を抽出・把握し、新物質や新物性を見いだせる可能性がある。新しい概念は、既知の知識の類推や拡張あるいは組合せすら生まれる可能性がある。チタニウム酸化物で述べたことは、モリブデン酸化物にもタングステン酸化物についても、成り立ち、新構造物質の可能性が指摘されている。

### 参考文献

- 1) Mills, K.C.: "Thermodynamical Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides", London, Butterworths, (1974).
- 2) 日本化学会: "化学便覧基礎編Ⅱ", 丸善, (1984), p.305.
- 3) Miedema, A.R.: J. Less-Common Met., 41 (1975), 283.
- 4) Marsh, P. Fleming, R.M., Mandich, M.L., DeSantolo, A.M., Kwo, J. Hong, M. and Martinez-Miranda, L.J.: Nature, 334 (1998) 141.
- 5) Fadley, C.S.: in: Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science, ed. Bachrach, R.Z., (Plenum, New York, 1989).
- 6) Yamamoto, A. Onoda, M. Takayama-Muromachi, E., Izumi, F. Ishigaki, T. and Asano, H.: Phys. Rev. B42 (1990) 4228.
- 7) Marchand, R. Brohan, L. and Tournoux, M.: Mat. Res. Bull., 15 (1980) 1129.

### 研究発表

(口頭)

- 1) X-ray Photoelectron Diffraction studies of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , Shimoda, M. Greber, T. Osterwalder, J. and Schlapbach, L., European Conference on Solid Surface, Stockholm, Sweden. 1991. 9

- 2) X線光電子回折法による  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の構造, 下田正彦, T. Greber, T. Osterwalder, J. and Schlapbach, L. 日本物理学会, 1992. 4
- 3) X線光電子回折法でみた  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の構造, 下田正彦 and Osterwalder, J., 日本物理学会, 1992. 9
- 4) XPD studies on  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}(001)$ , Shimoda, M. Workshop on Photoelectron Diffraction, Gwatt, Switzerland, 1993. 3
- 5) データ解析による  $\text{M}_n\text{O}_{3n-1}$  系酸化物の構造と物性, 大河内真, 下田正彦, 八木沢孝平, 日本金属学会, 1990, 9
- 6) データ解析による十面体配位酸化物の構造, 大河内真, 日本金属学会, 1991, 9
- 7) データ解析によチタニウム 8 面体配位酸化物の構造, 大河内真, 日本金属学会, 1993, 10 (誌上)

- 1) Photoelectron spectroscopic study of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , Comparison with  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$ . Shimoda, M., Yamada, Y. and Matsumoto, T., Physica C, 171 (1990) 440.
- 2) X-ray photoelectron diffraction studies of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ . Shimoda, M. T. Greber, T. Osterwalder, J. and Schlapbach, L., Physica C, 196 (1992) 236.
- 3)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  単結晶の X線光電子回折による観測, 下田正彦. 日本物理学会誌, 48 (1993) 637.
- 4)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  単結晶の X線光電子回折像, 下田正彦, 日本物理学会誌, 48 (1993) 623.
- 5) Infrared reflectivity spectra of  $\text{K}_x\text{MoO}_3$  ( $x=0.1-0.5$ ) prepared by a solid state reaction, Hirata, T. and Yagisawa, K, J. Phys. C, 2 (1990) 5199.
- 6) Depression in strength of the infrared active  $E_u$  mode with Ce-doping in  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , Hirata, T. Uji, S. and Aoki, H., Physica C, 168 (1990) 580.
- 7) Raman study of the phase separation in  $\text{ZrO}_2$ -12mol%  $\text{CeO}_2$ , Hirata, T. Zhu, H. Nakamura, K. and Kitajima, M., Sol. Stat. Commun., 80 (1991) 991.
- 8) Infrared spectra of Pt-impregnated  $\text{V}_2\text{O}_5$  powders on hydrogen insertion, Hirata, T. and Yagisawa, K, J. Alloys and Compounds, 166 (1992) 177.

# 鉄合金の組織形成に関する界面の動力学的研究

経常研究

基礎物性研究部

榎本正人\*<sup>1</sup>, 真岩幸治\*<sup>2</sup>, 長井達三\*<sup>3</sup>

平成2年度～平成3年度

## 1 緒言

Nb, V, Bなどは微量添加でも鉄合金のフェライト変態を著しく抑制することが知られている。本研究はこれらの元素を微量添加したFe-0.1%C合金を用い、初析フェライト変態の核生成と成長の速度を個別に測定し、超微量添加元素（マイクロアロイング）の変態抑制メカニズムを検討することを目的とする。

## 2 実験方法

### 2.1 試料合金

電解鉄と高純度Nb, V及びBを用い、高周波真空溶解にて、20Kgインゴットを溶製した\*<sup>4</sup>。インゴットは1200℃で熱延後、3hr保持し、冷延によって12×12×0.4mm<sup>3</sup>の熱処理試験片を作成した。表1に各試料合金の化学成分を示す。炭素量はFe-0.13wt%C合金のデータ<sup>1</sup>と比較するため、0.1wt%とした。B, Nb, Vの添加量の多い方は1250℃におけるオーステナイトの固溶限よりやや低めにとり、少ない方はその1/5を添加した。

### 2.2 熱処理

試験片はアルゴン雰囲気中で1250℃で600秒保持した後（オーステナイト化）、ソルトバスへすばやく移して、種々の時間等温保持し、氷水焼き入れをした。保持温度、保持時間はそれぞれ、620～750℃、3～600秒であった。光学顕微鏡による組織観察のため、試料は研磨後、AGS液（ピクリン酸+界面活性剤）により腐食した。電顕観察用試料は過塩素酸+酢酸の溶液で電解研磨後、Hitachi-700H (200kV)による透過電顕観察を行い、炭窒化物析出の有無を調べた。

### 2.3 粒界核生成速度の測定

初析フェライトは粒界の面に析出する場合と、三重点に析出する場合とがある。フェライト粒子は大きさが不均一であり、予め適当なサイズグループを設けて、各グループに属する粒子数を測定する。粒界の単位面積当たり

にフェライトの粒子数は、

$$N_j = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^k \alpha_i n_i \quad (1)$$

により求められる。ここに、 $\Delta$ はサイズグループの幅、 $n_i$ は*i*番目のグループに属する（研磨面の）粒界単位長さ当たりの粒子数である。 $\alpha_i$ は立体統計学により計算される係数である<sup>2)</sup>。

これに対し、粒界の三重点（粒界エッジ）の単位長さ当たりの粒子数は、

$$N_e = \frac{1}{\Delta} \sum_{i=1}^k \alpha_i m_i \quad (2)$$

で求められる。ここに、 $m_i$ は（研磨面の）単位面積内の三重点に生成したフェライトのうち、*i*番目のサイズグループに属するものの数と、三重点の数との比である。三重点に生成したフェライトが研磨面に現れる確率は、フェライト粒子の形状と配向に依存する。熱処理試験片が薄い場合には試験片の上下を貫いている結晶粒が多いと期待される（columnar structure）。フェライト粒子を葉巻型回転楕円体（oblate ellipsoid）と見なし、短軸と長軸の比を $q$ とすると、 $K(q) = 1/q$ である<sup>3)</sup>。核生成速度は $N_f$ 及び $N_e$ を保持時間に対してプロットし、その勾配から求めた。

### 2.4 成長速度の測定

フェライトの成長が炭素の拡散で律速されるとすると、保持時間*t*における粒子の大きさは、

$$L = \alpha t^{1/2} \quad (3)$$

で表される。よって、各保持時間ごとに粒界面に生成したフェライト粒子の最大長さ（粒界方向）と最大幅（粒界と垂直な方向）を保持時間の1/2乗に対してプロットし、その勾配から成長の速度定数 $\alpha$ を求めた。

### 2.5 試料合金のAe<sub>3</sub>点について

Ae<sub>3</sub>はフェライト変態が開始できる上限温度である。実際に、フェライトの核生成や成長が起こるには過冷度が必要であり、Ae<sub>3</sub>点より低い温度で保持する必要がある。表2に計算によって求めた各合金のAe<sub>3</sub>を示した。BとNb合金については添加量が小さいため、Fe-0.1%C合金と同じとした。Fe-0.1%C-0.46%V合金はAe<sub>3</sub>が24～26℃上昇していることがわかる。

\*<sup>1</sup>現在：茨城大学

\*<sup>2</sup>現在：反応制御研究部

\*<sup>3</sup>客員研究官（九州共立大学）

\*<sup>4</sup>溶解と熱処理は新日本製鉄鉄鋼研究所の援助を受けた。

表1 試料合金の化学組成

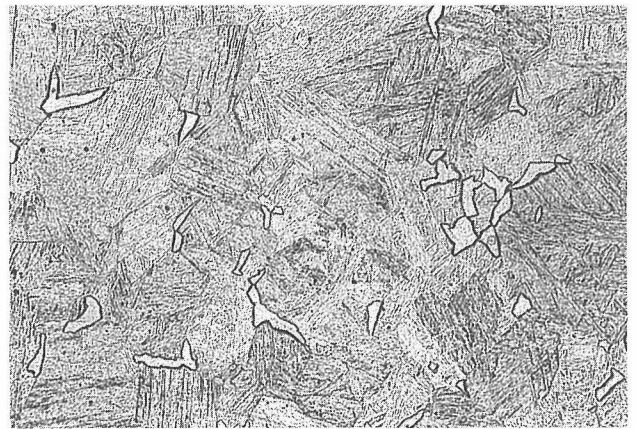
Alloys	C	Si	Mn	P	S	N	Al	B	V	Nb
Fe-C-0.0005B	0.107	0.02	0.01	0.002	0.0011	0.0014	0.002	0.0005		
Fe-C-0.0025B	0.112	0.02	0.01	0.002	0.0012	0.0016	0.002	0.0023		
Fe-C-0.092V	0.108	0.02	0.01	0.002	0.0001	0.0040	0.002		0.092	
Fe-C-0.46V	0.105	0.02	0.01	0.002	0.0001	0.0025	0.002		0.445	
Fe-C-0.017Nb	0.110	0.02	0.01	0.002	0.001	0.0007	0.002			0.016
Fe-C-0.084Nb	0.110	0.02	0.01	0.002	0.001	0.0006	0.002			0.082

表2 試料合金の  $A_{e3}$  温度

Alloys	$A_{e3}$ , °C
Fe-C-0.0005B	860
Fe-C-0.0025B	860
Fe-C-0.092V	865
Fe-C-0.46V	884
Fe-C-0.017Nb	860
Fe-C-0.084Nb	860
Fe-C-0.13C*)	850
Fe-C-0.11C**)	855

\*) 核生成速度の比較参考データとして用いる合金。

\*\*) 成長速度の比較参考データとして用いる合金。



20 μm

図1 Fe-0.1wt%C-0.0005wt%B合金を1250°Cで10分間オーステナイト化後、820°Cで15秒等温保持し、氷水焼き入れしたときの光顕組織。

### 3 結果

#### 3.1 粒界核生成速度

図1に Fe-0.1C-0.0005B合金をオーステナイト化後、820°Cで15秒保持したときの光学顕微鏡組織を示す。Nb添加合金のフェライト粒子数を保持時間に対してプロットしたものを図2に示す。溶質原子のゆらぎを仮定して核生成速度を理論的に導くと、初期には核生成速度は時間に依存するが、ここでは潜伏期間は充分短いと仮定し、プロットが直線と見なせる部分の勾配を定常核生成速度の実験値とした。図3～5にこのようにして測定した各合金の粒界面とエッジにおける核生成速度の実測値を保持温度に対してプロットした。

各合金とも Fe-0.13%C合金<sup>9)</sup>に比べ、核生成速度 ( $J_s^*$ ) が減少していることがわかる。合金中、最も  $J_s^*$  が小さいのはNbを添加した合金であるが、Bの添加量がNbより1桁少ないことを考えると、核生成を抑制するのに最も効果的であるのはBであると言える。

図4で0.092%V合金の核生成速度が0.46%V合金のそれよりも小さくなっている。これはVが抑制効果を持っているとすると、一見矛盾した結果のように見えるが、横軸を過冷度 ( $A_{e3}$ 点からの温度差) にたいしてプロットすると(図6)、上下の関係が逆転し、0.46%V合金の方が抑制

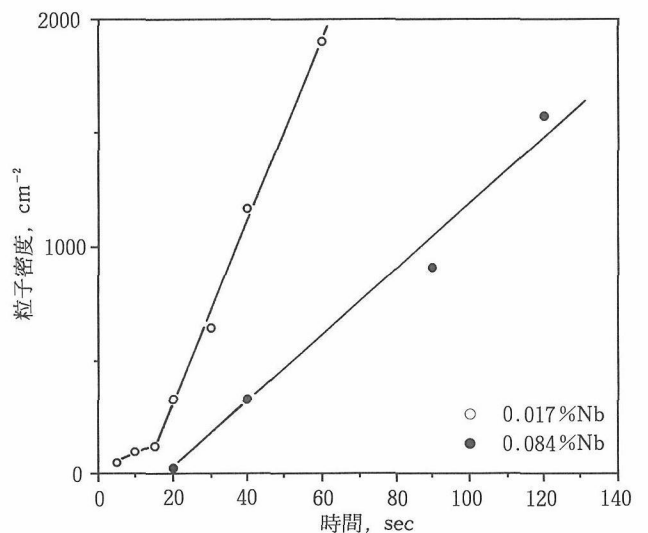


図2 Fe-C-Nb合金を820°Cで等温変態させたときのフェライト粒子数の時間変化。



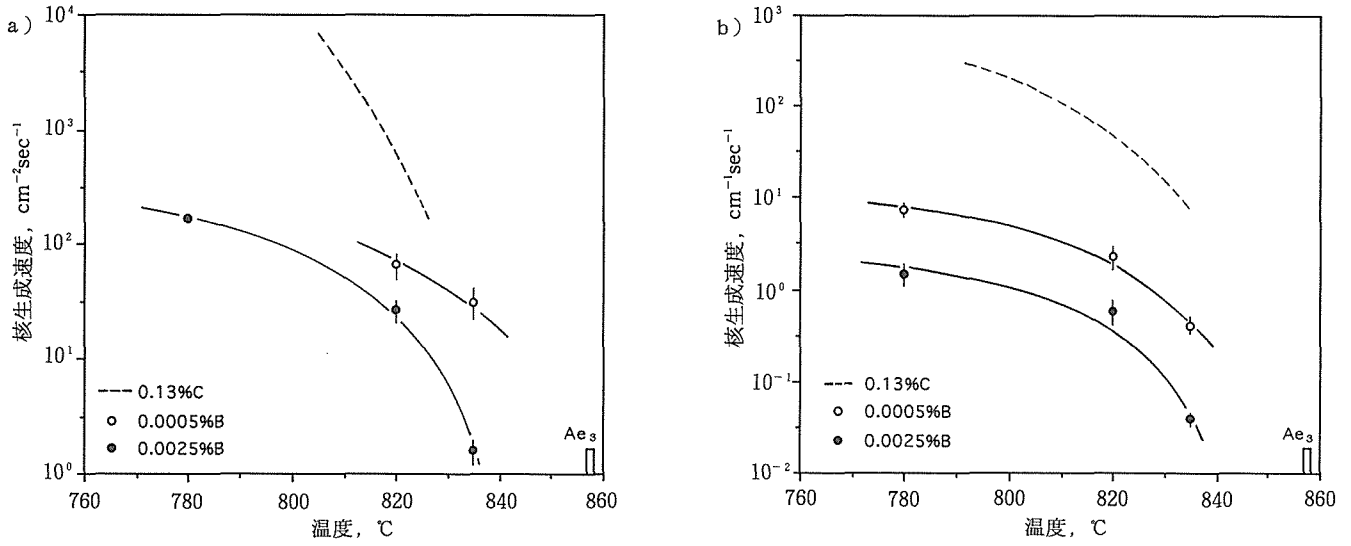


図3 Fe-C-B合金の初析フェライトの粒界核生成速度, a) 粒界面, b) 粒界エッジ (三重点).

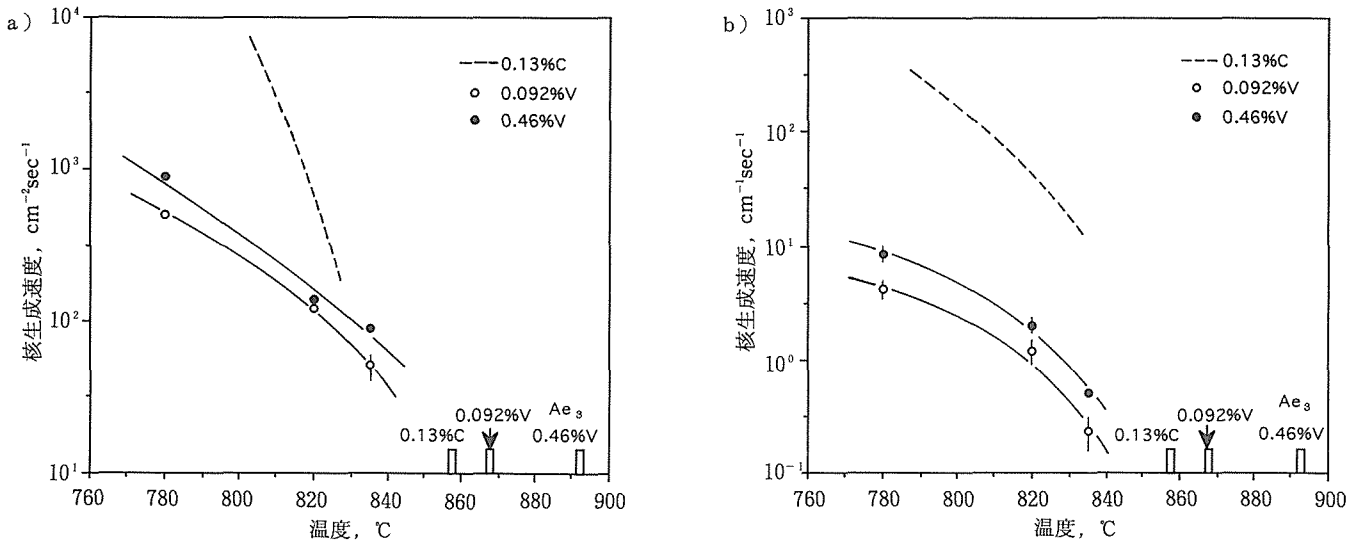


図4 Fe-C-V合金に対する図3と同じプロット。

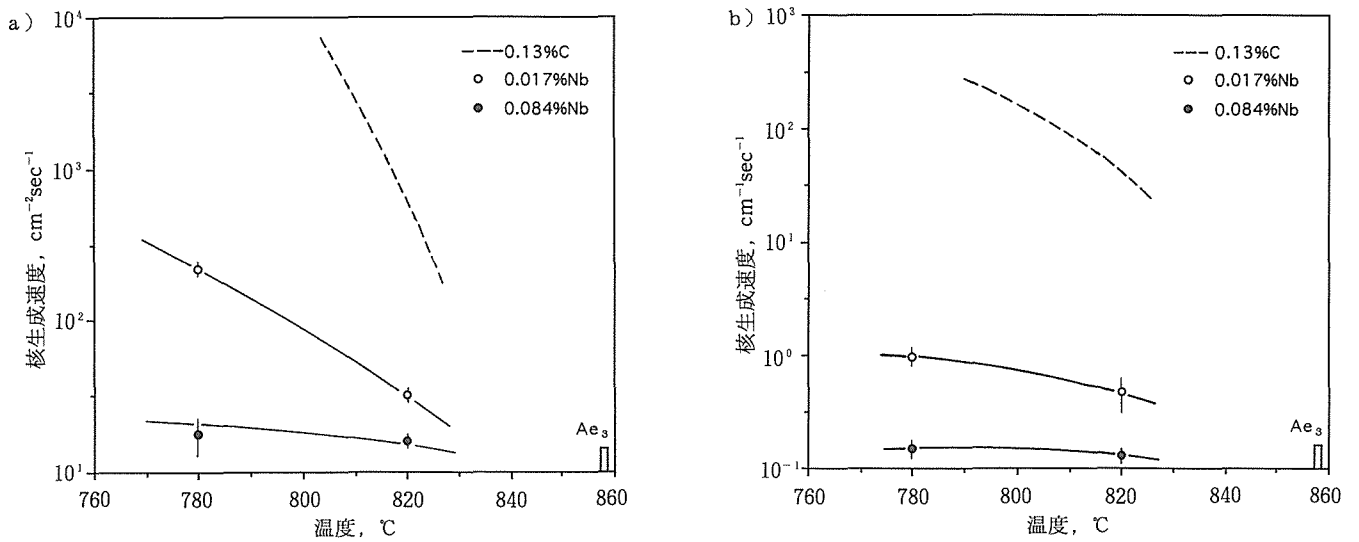


図5 Fe-C-Nb合金に対する図3と同じプロット。

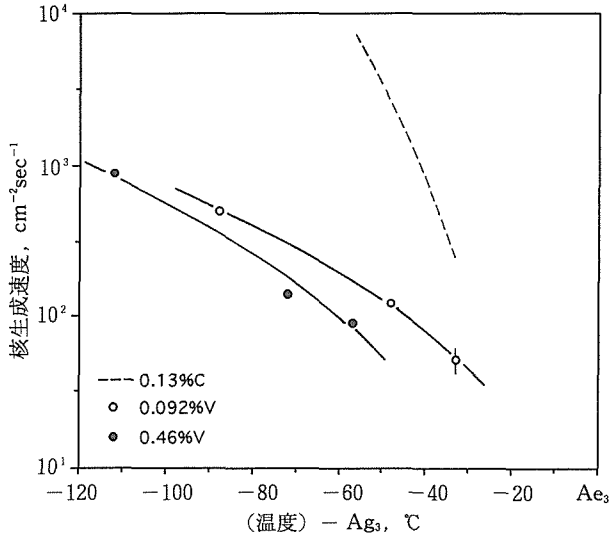


図6  $A_{e3}$ 点を揃えてプロットしたときのFe-C-V合金の初析フェライトの粒界核生成速度。

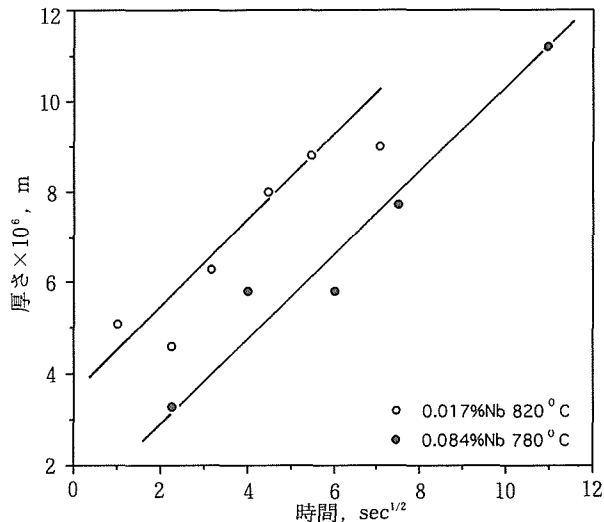
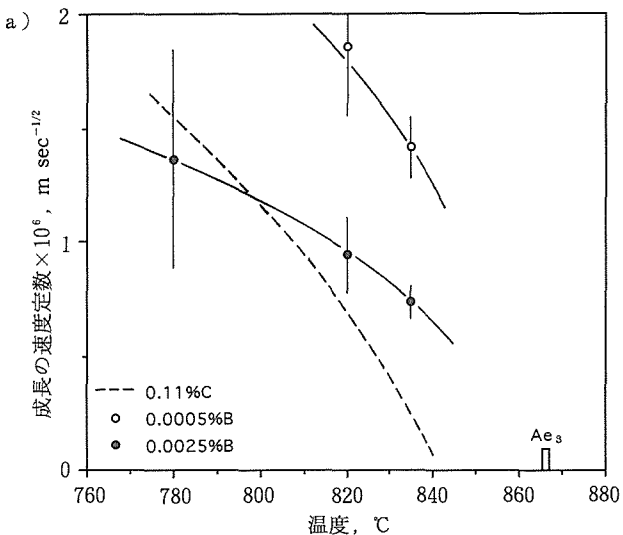


図7 Fe-C-Nb合金を820°Cで等温変態させたときのフェライト粒子の幅の時間変化。



効果が大きいことがわかる。

### 3.2 フェライトの成長速度

図7はNb添加合金のフェライト粒子の大きさの時間変化を示す。核生成に要する時間を考慮すると、プロットのy-切片が正になるのは一見矛盾のように見えるが、他の多くの合金でもこのようなプロットをすると、y-切片が正になることが多い。これは成長初期ではフェライト/オーステナイト界面のレッジ(ステップ)の数が少なく、成長の時間指数が $t^{1/2}$ とは異なることに起因していると思われる。

図8~10は各合金におけるフェライトの粒界面と垂直な方向(thickening)と粒界に沿った方向(lengthening)の成長速度の測定結果を示す。データのばらつきは大きいですが、全体的な傾向として、各合金ともFe-0.1%C合金の文献値<sup>4)</sup>とはあまり変わっておらず、 $J_s^*$ に対して見られたような抑制効果は見られない。

## 4 考察

成長速度には添加元素の顕著な影響は見られないので、ここでは核生成に関する効果について述べる。マイクロアロイング元素の添加量はオーステナイトの固溶限以内としているが、変態温度に持ち来す際に、炭(窒)化物が析出し、これらがフェライトの核生成サイトとして働く可能性がある。6つの合金のうち、0.0025%B合金のみは図11に示すように、粒界に沿ってborocarbideの析出が見られた。透過電顕によっても析出物が見られたのはこの合金だけであり、ここで測定したデータは添加元素が固溶偏析したオーステナイト粒界における核生成速度と見なせる。

表3に各元素の粒界偏析データを示した。Hondros<sup>9)</sup>により提案された偏析元素の固溶度と偏析係数との相関には大きなバラツキがあり、オージェ分光などによる実測値はそのようなばらつきの下端に位置している。Nbの実測値は

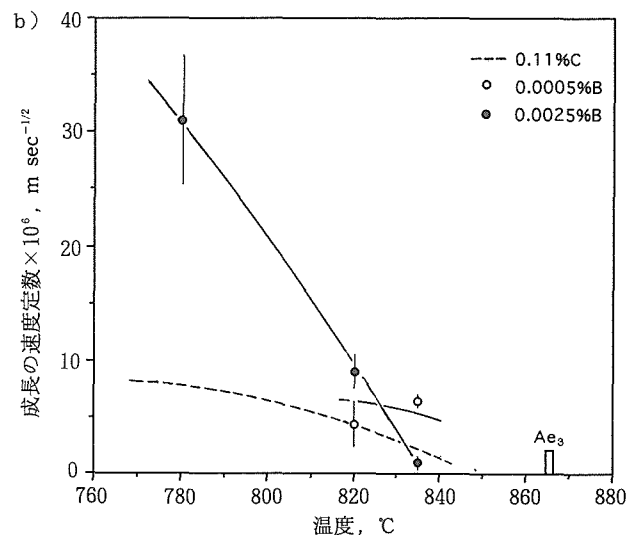


図8 Fe-C-B合金における初析フェライトのa)粒界に対して垂直方向(thickening)と、b)粒界方向への(lengthening)成長の速度定数。

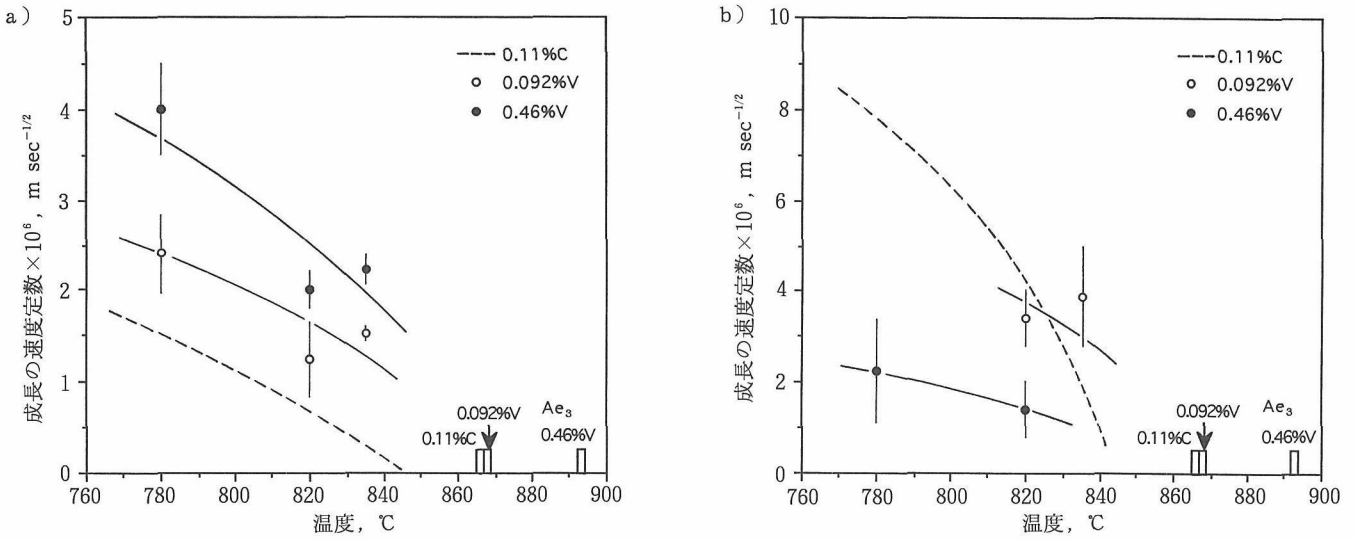


図9 Fe-C-V合金に対する図8と同じプロット。

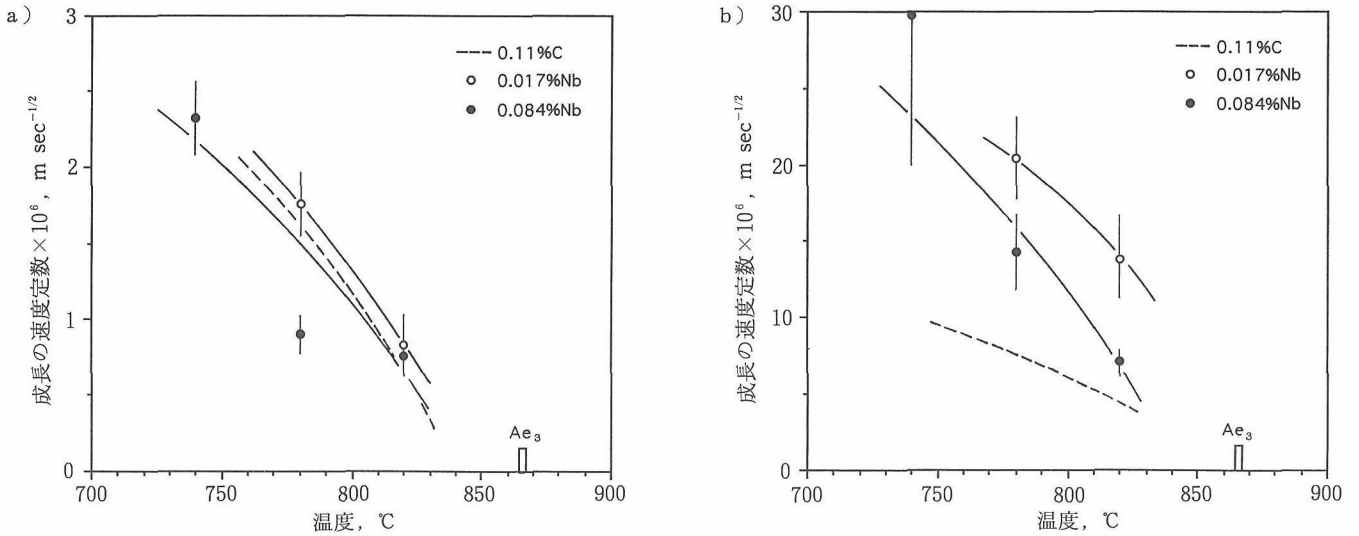


図10 Fe-C-Nb合金に対する図8と同じプロット。



20 μm

図11 0.0025 wt%B合金の粒界及びフェライト内に見られるborocarbide析出物。

表3 添加元素の粒界偏析データ

添加元素	偏析係数		
	固溶度との相関	実測値	$\Delta\gamma_b$ , ergs/cm <sup>2</sup>
B	$\sim 3 \times 10^3$	2 ~ 5 <sup>7)</sup>	0.01~0.04
			0.06~0.16
V	2 ~ 50	3 ~ 5 <sup>8)</sup>	0.8~1.4
			3.8~6.2
Nb	3 ~ 100	$\leq 5$ *)	$\leq 0.1$
			$\leq 0.7$

\*) 各種の金属元素のオーグジュ測定値から推定した値。

報告されていないが、他の金属元素の実測値から、大きく見積もっても5程度であると推定できる。

偏析によるオーステナイト粒界のエネルギーの減少量を、

$$\Delta\gamma_b \sim RT\Gamma_b^0 x_b \quad (4)$$

によって計算し、表に示した。ここに、 $\Gamma_b^0$ は粒界一原子面を覆うのに必要な溶質原子のモル数、 $x_b$ は粒界の溶質原子の濃度である。オージェによる偏析量の実測値から計算した $\Delta\gamma_b$ の値は非常に小さい。また、 $J_s^*$ の抑制効果の順番も $\Delta\gamma_b$ の大きさの順番と合致していない。この研究で調べたマイクロロイニング元素だけではなく、通常添加されるMn, Mo, Siなどの合金元素についても偏析量と $J_s^*$ の抑制効果には定量的な相関は見られなかった<sup>9)</sup>。

ここで問題にしている偏析量は、粒界内の平均濃度であり、核生成サイトにおける偏析量がどのようになっているかは不明である。また、添加元素はいずれも炭素と強い親和力があり、これらの原子の周りには炭素原子のクラスターが形成されている可能性もある。今後、このような観点からの検討が必要と思われる。

図11で見られるように、0.0025%B合金ではフェライト粒がいくつものborocarbideを取り囲むように生成している。borocarbideはフェライトの核生成サイトになる可能性がある。粒界の狭い領域では核生成に際し、方位関係と晶癖面の単一のバリエーションが選ばれる傾向があるため、これらのフェライト粒は数個の核が合体したものであることも考えられる。従って、この合金の $J_s^*$ は実測値より大きい可能性がある。しかし、全体的には0.0005%Bよりは小さく、固溶偏析による抑制効果の方が支配的と考えられる。

## 5 結 言

Fe-0.1%C合金の初析フェライト変態に及ぼすB, V,

Nbのマイクロロイニングの効果を検討した。その結果、これらの元素はフェライトの核生成を抑制するが、成長速度には目だった影響を与えないことが判明した。ただし、今回は測定が比較的高温で行われており(740℃以上)、中温域以下の変態挙動は別途研究を行う必要がある。

核生成の抑制効果については添加元素のオーステナイト粒界への偏析を中心に検討したが、偏析量と抑制効果の定量的な相関は得られなかった。従って、これらの元素の核生成抑制のメカニズムについては不明の点が多く、今後とも研究が必要である。

## 参 考 文 献

- 1) W.F.Lange, M.Enomoto and H.I.Aaronson: Metallurgical Transactions, vol.19A(1988), p.427.
- 2) E.E.Underwood: "Quantitative Stereology", Addison-Wesley, Reading, MA 1970.
- 3) R.T.DeHoff: Trans. AIME, vol.224(1962), p.474.
- 4) J.R.Bradley and H.I.Aaronson: Metallurgical Transactions, vol.8A(1977), p.323.
- 5) E.D.Hondros: in "Precipitation Processes in Solids", ed. K.C.Russell and H.I.Aaronson, TMS-
- 6) M.Enomoto, W.F.Lange and H.I.Aaronson: Metallurgical Transactions, vol.17A(1986), p.1399.
- 7) Y.Ohmori and K.Yamanaka: in "Boron in Steel", ed. S.Banerji and J.E.Morral, TMS-AIME, 1980, p.44.
- 8) 榎本正人: 金属材料技術研究所における未発表研究, 1990.

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) B, V, Nbを添加したFe-0.1C合金における初析フェライトの核生成と成長速度, 榎本正人, 佐藤喜則, 日本金属学会, 1991. 4.

# 鉄基形状記憶合金における相境界の移動速度に関する研究

経常研究

機能特性研究部

梶原節夫, 菊地武正, 大塚秀幸

平成元年度～平成3年度

## 要 約

ある種の条件を満たすFe-Ni-C合金は良好な形状記憶効果を示す。本研究はこの合金における相境界の移動速度を実験的に求めたものである。炭素を0.1-0.8重量%含むFe-Ni-C合金を室温以上で加熱した場合のオーステナイトとマルテンサイトの相境界面の移動を光学顕微鏡によってその場観察し、後退しつつある相境界面の速度を種々の加熱速度で定量的に求めた。また加熱中に種々の荷重をかけた場合の相境界面の動きについても定量的な測定を行った。オースフォームした試料を用いて、高密度の転位の存在が相境界面の移動速度に及ぼす影響についても調べた。その結果次のことが明らかとなった。単位時間に1モルにつき1ジュールのエネルギーを与えられたときの相境界面の移動速度（これを規格化された速度、 $V_n$ 、とよぶ。）は典型的なFe-31Ni-0.3C合金について2-25nm/sであった。またこれらの平均値は用いた合金については14-17nm/sでは炭素濃度によらないことが分かった。これら $V_n$ の値は、Cu-Zn-Al形状記憶合金の値よりも3桁も小さい。試料を加熱するとき生じる炭化物は相境界面の動きにあまり重大な影響を与えない。相境界面の動きは、その動きを阻止する方向に荷重をかけたにも拘わらず、その荷重の影響はほとんどみられなかった。また、相境界面の移動速度はオースフォームした試料でもほとんど変わらないことが分かった。

## 1 緒 言

オーステナイトとマルテンサイトとの相境界の可逆的移動は、合金がよい形状記憶効果を示すための最も重要な条件である。形状記憶効果についての初期の研究の時代には、この性質は、規則構造をもつ非鉄系合金に限られると考えられていた。しかし、1973年、梶原とオーエン<sup>1)</sup>は、Fe-Pt合金を用いて、不規則合金の場合でもfcc⇌bcc変態において相境界面が可逆的に移動できることを初めて示した。ただこの場合変態のヒステリシスは大きく、加熱によって相境界面が後退したあとには多数の転位が残る点、非鉄系のいわゆる熱弾性型マルテンサイト変態の場合とは異なる点である。後に、梶原と菊地は<sup>2)</sup>、Fe-Ni-C合金においても相境界面が完全に平面で（マルテンサイト晶が完全なplate型であること）、マルテンサイトの内部の双晶が境界面までのびている場合には、相境界面は可逆的に動き得ることを示した。この場合は、逆変態は室温以上で起こり、当然のことながら炭化析出物がマルテンサイトの中に生じるので相境界面はこれらの析出物をよぎって後退するわけで、このことはきわめて興味深い事実である。Fe-Ni-C合金にも上述のような相境界面の可逆的移動が可能なので、形状変形時に母相があまり塑性変形しなければ、ほぼ完全な形状記憶効果が得られるわけで、実際にそ

のことが梶原らによって示された<sup>3-4)</sup>。本研究では、光学顕微鏡の加熱ステージを用いて、種々のC濃度をもつFe-Ni-C合金における相境界面の移動速度を測定した。界面速度に及ぼす加熱速度、C濃度、オーステナイト中の転位密度、および外部応力の影響を詳しく調べた。これらの結果は、典型的な銅系形状記憶合金であるCu-Zn-Al合金とくらべて考察される。

## 2 実験方法

表1に示した7種類のFe-Ni-C合金が用いられた。この表には、nominalな成分を示してあるが、実際の化学分析

表 使用した合金とそれらの変態温度, Ms, As, Af.

合金 (重量%)	Ms(K)	As(K)	Af(K)	Af-Ms(K)
Fe-33Ni-0.1C	90	440	510	420
Fe-32Ni-0.2C	90	470	540	450
Fe-31Ni-0.3C	120	500	560	440
Fe-30Ni-0.4C	120	530	590	470
Fe-28Ni-0.6C	130	580	680	550
Fe-26Ni-0.8C	115	680	740	620
Fe-31Ni-0.4C	< 77	530	580	> 503
Cu-22Zn-6Al	291	270	295	4

の結果も、これとほぼ同じであった。C濃度は0.1-0.8重量%におよび、C濃度に応じてNi濃度を調節してMs点がほぼ一定(約130K以下)になるようにした。すべてのFe-Ni-C合金は、真空溶解によって作成し、インゴットは45×45×75mmの形をした3kgのものであった。これをまず20mmに熱間圧延した。これから15×20×70mmの角柱に切り出してこれを1370Kで一週間、真空カプセル中で均一化熱処理をした。この角材から約2mm板厚のものを切り出して約0.5mmまで冷間圧延した。これを1370Kで1時間、真空カプセル中で溶体化処理をした。室温に冷却するときは、カプセルを塩水中で割って急冷した。さらにその後、化学研磨によって0.4mmの厚さの試料とした。これは、真空中の熱処理のため表面のC濃度が減少したかも知れないので、その層を取り除くためである。Ms温度は電気抵抗変化によって、また、AsおよびAf温度は逆変態過程の光顕によるその場観察より測定した。その結果は表1に示してある。

溶体化処理した試料は77Kまで冷却してマルテンサイト変態させた。そしてAr雰囲気中でゴールドイメージ炉を備えた光顕の加熱ステージによって、種々の加熱速度(25-1000K/min)で加熱した。マルテンサイトの逆変態による表面起伏の変化をCCDビデオカメラによって連続観察した。そして、任意の時系列の写真をビデオプリンターによって取り出した。無荷重下での加熱の場合の試料は3×3×0.4mmであり、荷重下で加熱のときはゲージ長15mmで幅4mm、厚さ0.4mmの試料を用いた。荷重下で加熱のときは、定荷重が保たれるように特別に設計された引張試験機が用いられた。オーステナイト中に多数の転位を導入する方法として、室温で25%圧延するという方法(オースフォーム)を用いた。そしてこれを77Kに冷やすかあるいは77Kで引張するかしてマルテンサイト変態させた。

これらのFe-Ni-C合金の他に、比較のために典型的な銅基形状記憶合金であるCu-22Zn-6Al(重量%)合金についても、その相境界の移動速度を調べた。この場合、Ms, As, Af温度は室温付近にあるので、水中に試料を浸し、これを温めたり冷やすという方法を用いた。

### 3 実験結果

本研究で用いたFe-Ni-C合金は0.1, 0.2%Cの合金を除いて、そのマルテンサイトはすべてプレート状の形態をしている。鉄鋼において、オーステナイトとマルテンサイトの相境界が可逆的に動くことができるための必要条件は、マルテンサイトの形態がプレート状であることである。0.1, 0.2%Cの合金については、ややレンズ状であり、この合金の大部分のマルテンサイトについては相境界は可逆的に移動しなかった。しかし、たまにはプレート状のマルテンサイトがみられるので、これらの合金についての相界

面の速度の測定はプレート型マルテンサイトについて行った。

#### 3.1 無荷重下での相変態

写真1(a), (b), (c), (d)はFe-31Ni-0.3C合金における逆変態挙動を示した連続写真である。加熱速度は100K/minである。これらの写真で個々のマルテンサイト晶板が細まっているのが認められ、相境界面が後退しているのが分かる。これらの写真から、界面の移動速度を測ることができる。相境界面の真の後退速度を求めるためには、マルテンサイト晶板と試料表面との間の角度を知らなければならない。しかし、本研究では、この結晶粒内でのマルテンサイトのバリエーションについてその晶癖面を決定することができなかった。そこで、我々は表面起伏によってはっきりと観察されるマルテンサイトは次の条件を満たすものと仮定した。すなわち、(1)試料表面とマルテンサイト晶板との間の角度は30°以上であること、(2)形状変形方向が試料表面と平行でないことである。我々は、表面起伏によってはっきりと観察されるマルテンサイトのみを測定しているのので、上記のような仮定から生じる測定誤差は真の速度の2倍程度にすぎない。後述するように、これは実際測定される速度のばらつきの範囲以内である。

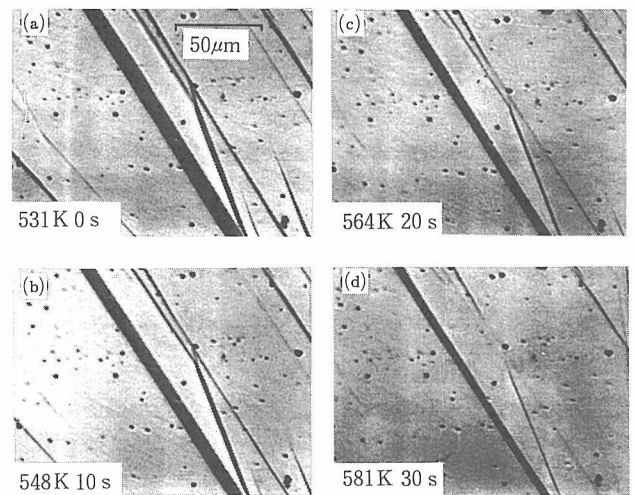


写真1 Fe-31Ni-0.3C合金におけるマルテンサイト晶の消滅過程を示す連続写真。黒い板状のものがマルテンサイトである。

(加熱速度: 100K/min)

図1は、加熱時のマルテンサイト晶幅の時間による変化の一例を示したものである。マルテンサイトの幅は時間と共に直線的に減少している。ある場合は、図2に示したように相境界面の後退の途中で界面の移動速度が変わることがある。図2で黒丸と白丸で示したものは一つのマルテンサイト晶板の異なる箇所幅の測定値であるが、これら2つのカーブはほぼ平行であり、元のマルテンサイト晶の

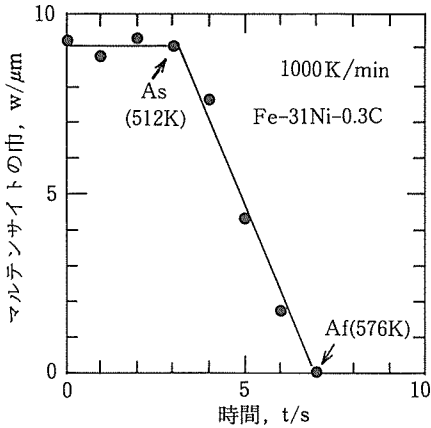


図1 加熱時のマルテンサイト晶幅の変化。相境界面が一定速度で後退している。

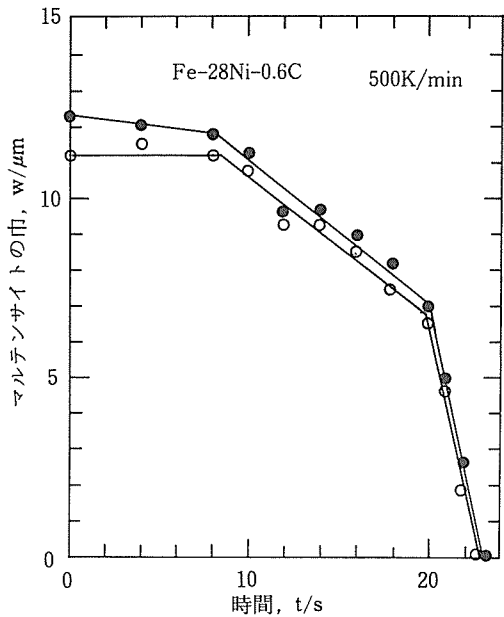


図2 相境界面の移動速度が加熱途中で変化している例。

形を保ったまま減少していることを意味している。図3は室温で25%オースフォームした試料について、マルテンサイト晶幅の時間による変化を示したグラフであるが、驚くべきことには、このような高密度の転位(約 $10^{16}/\text{m}^2$ )をもつ試料中であってもマルテンサイト晶幅と時間は直線関係を保っている。図4は相境界面のjerkyな動きを示した例である。この場合、最初のjerkyな動きの後には一定速度で界面は動いている。ある場合には、図5で示したように、jerkyな動きがマルテンサイト晶の幅が減少していく過程で一度以上起こることがある。図5において黒丸と白丸は、図2と同様、異なった場所の測定で、jerkyな動きがマルテンサイト晶の元の形を保ったまま起こっていることを示している。

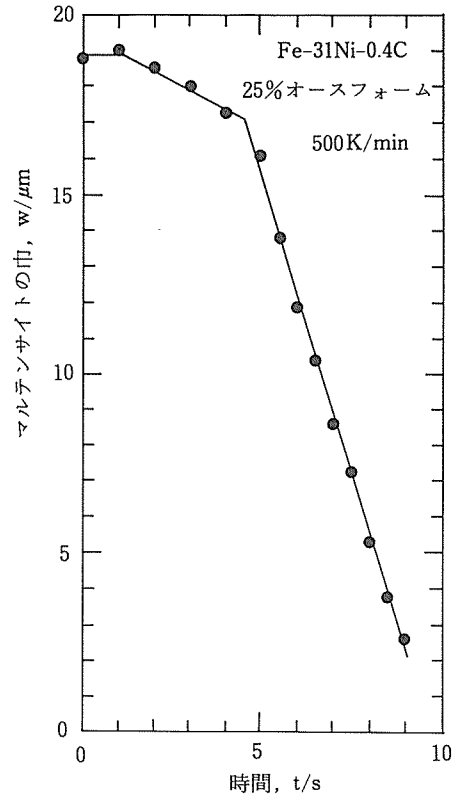


図3 オースフォームした試料中のマルテンサイト晶幅の加熱による減少。

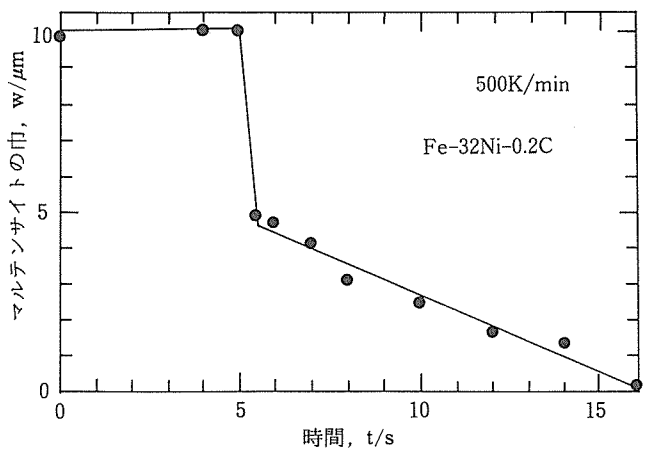


図4 相境界面がjerkyな動きをする例。最初のjerkyな動きの後には、等速運動をしている。

このようなjerkyな動きが、真に界面の高速な動きであるかどうか調べるために、1/6秒間隔でビデオプリンターの写真を取り出してみた。その結果、調べた26例のうち大多数のものが、真のjerkyな動きをしていることが分かった。しかし、2, 3のものについては、このような時間の短い間隔においても相界面が等速運動をしていた。jerkyな相界面の動きは炭素量の少ない合金(0.1-0.3%)のものに多くみられた。

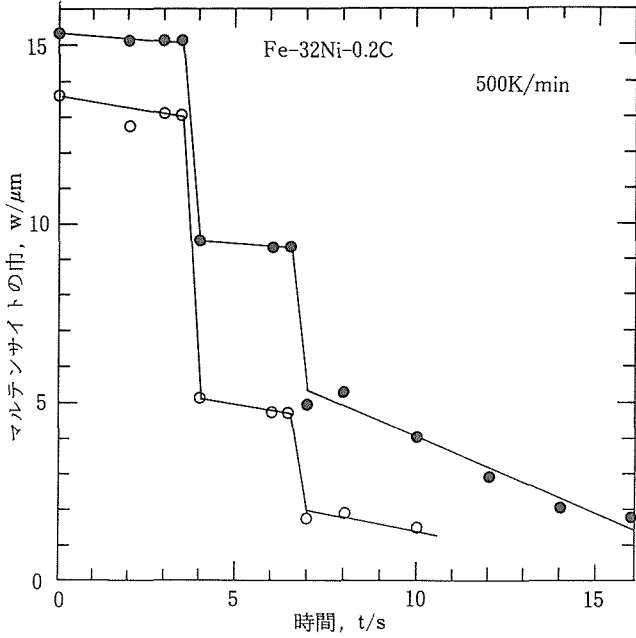


図5 相境界面が逆変態過程で一回以上 jerky な動きをする例。

図6(a), (b)は、Fe-31Ni-0.3C合金について相境界面の移動速度の加熱速度依存性を示したものである。この図の(b)は(a)の加熱速度の小さい領域を拡大したものである。この図において、丸印は個別のマartenサイト晶についての測定で、他の記号(三角とか四角)はひとつのマartenサイト晶板について一つ以上の速度があることを示している。例えば、500 K/minの加熱速度の場合、 $2 \mu\text{m/s}$ と $0.15 \mu\text{m/s}$ の2つの速度が、図2, 3のような折れ線のグラフから得られたことを意味している。一定の加熱速度でも相境界面の速度に大きなばらつきがみられるが、一般的傾向として、加熱速度が大きくなるにつれて界面の移動速度も大きくなっている。(図6(a)の□印は、測定点がくっつきすぎて表示できないためこのような印で表わした。この中の各点は図6(b)に示してある。)

我々は、ここで単位時間に1モルにつき1ジュールの化学自由エネルギーを試料が与えられたとき得られる速度を“規格化された速度” $V_n$ と定義する。これは次式によって表される。

$$V_n = \frac{V}{(dT/dt) \cdot \Delta S} \quad (1)$$

ここで $V$ は測定された相境界面の速度(m/s)、 $(dT/dt)$ は加熱速度(K/s)、 $\Delta S$ は変態に関連したエントロピー変化である。 $\Delta S = -d\Delta G/dT$ で定義され、 $\Delta G = G_A - G_M$ で $G_A$ および $G_M$ はそれぞれオーステナイトおよびマartenサイトの化学自由エネルギーである。すなわち、 $\Delta S$ は試料の温度が $1^\circ\text{C}$ 上昇するときに得られる化学自由エネルギーである。“規格化された速度”の単位は(m/s) / {(J/

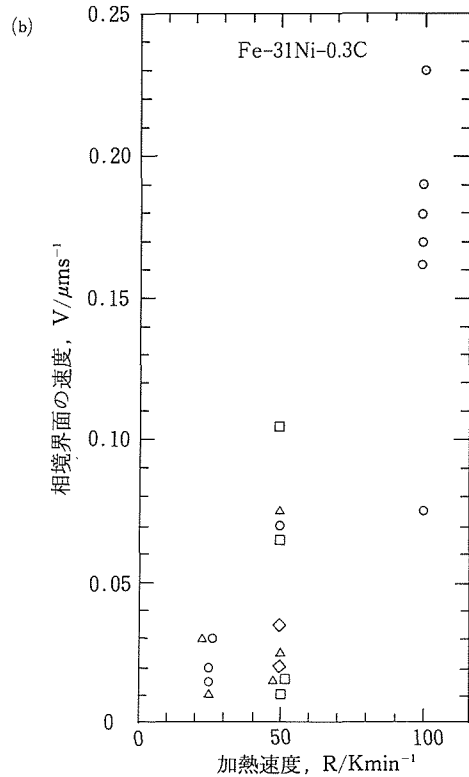
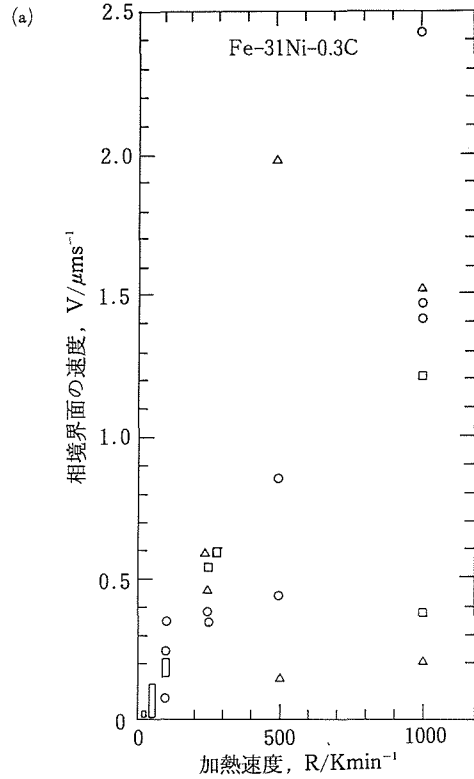


図6(a) 相境界面の移動速度と加熱速度との関係。  
(b) 図(a)の低加熱速度側(25-100 K/min)を拡大したもの。



mol) / s} である。梶原は前報<sup>9)</sup>において Fe-Ni-C 合金の  $\Delta G$  の温度依存性を計算したが、それらの値から  $\Delta S = 6$  (J/molK) と概算される。これは、C 濃度にはよらない。そこで我々は(1)式により、種々の加熱速度に対する  $V_n$  を求めることができる。その結果を図 7 (a), (b) に示す。求められた  $V_n$  の値には大きなばらつきがあるが、25, 50K/min

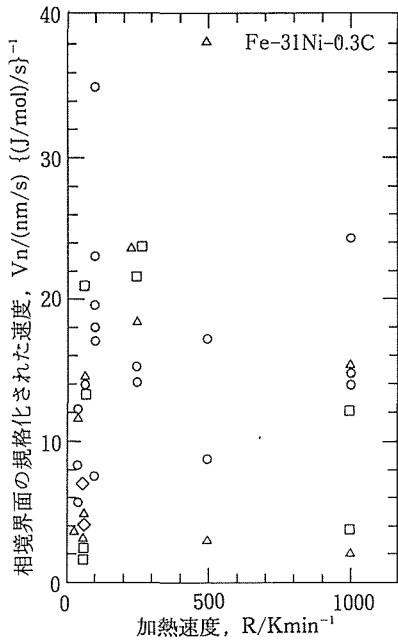


図 7 (a) 相境界面の規格化された速度と加熱速度との関係

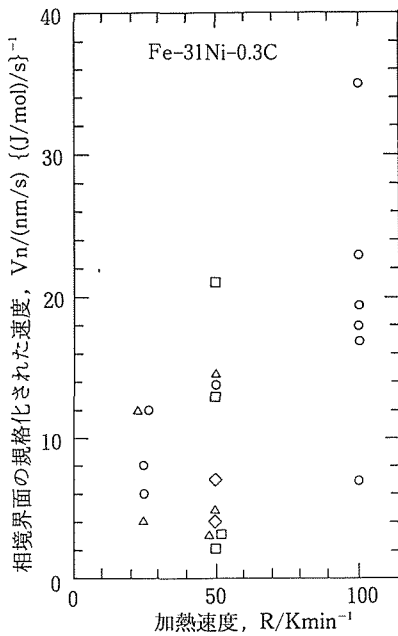


図 7 (b) 図(a)の低加熱速度側 (25-100K/min) を拡大したもの。

の加熱速度の場合を除いて、 $V_n$  は加熱速度には依存していないように思われる。小さな加熱速度の場合は、マルテンサイト中に生じる炭化析出物が大きくて、これらが相境界面の移動の邪魔をしているものと考えられる。

相境界面の移動速度に及ぼす炭素濃度の影響を調べるために、 $V_n$  の平均値、 $\bar{V}_n$  を C 濃度に対してプロットしたものを図 8 に示す。この図の各点は 100-1000K/min の加熱速度についての 20 個以上の測定値の平均である。 $V_n$  には前述したように大きなばらつきがあるが、そのような数多くの測定値の平均値は、相境界面の移動速度の傾向を知るには意味あるものと思われる。図 8 にみられる結果は、相境界面の移動速度は、ほぼ C 濃度によらないということである。このことは、予期されなかった結果である。というのは炭化析出物は炭素濃度が大きくなるほど多くなり、それだけ余計に相境界面の動きを邪魔するはずであると考えられるからである。しかし、図 8 の結果は、逆に、炭化析出物は我々が一般的に考えているほど相境界面の動きには影響を与えないということを示唆しているのかも知れない。ただし、Fe-26Ni-0.8C 合金の場合相境界面は 250K/min 以下の加熱速度では全く動くことができなかったという事実があり、このことは炭化析出物がある一定の大きさ以上になると相境界面の動きを阻止するという意味している。加熱速度の小さいときの  $V_n$  の小さい値は、上記のように大きな炭化析出物が原因であると考えられる。

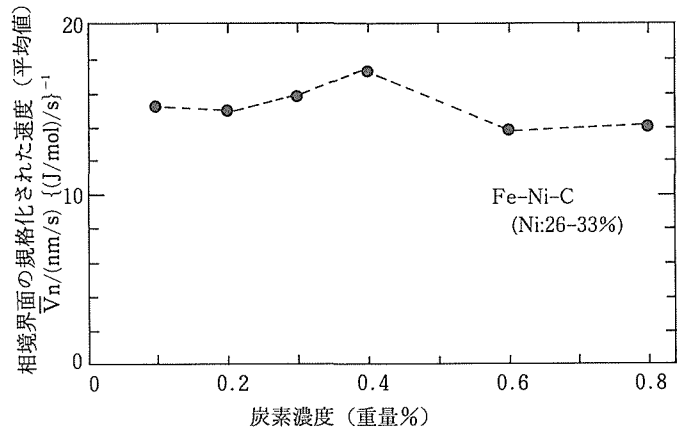


図 8 相境界面の規格化された移動速度の平均値と炭素濃度との関係。

25% オースフォームした試料の相境界面の移動速度は、オースフォームしないものと比較してそれほど違わないという結果が得られた。例えば、Fe-31Ni-0.3C 合金の場合、オースフォームした試料の  $\bar{V}_n$  が 12.7 (nm/s) / {(J/mol) / s} であるのに対して、オースフォームしない  $\bar{V}_n$  は 14.7 (nm/s) / {(J/mol) / s} であった。この結果は不可解な事実である。というのは、冷間圧延によって導入された多数のオースフォーム中の転位 (約  $10^{16}/m^2$ ) はマルテンサイトに受け継がれ、これらの転位は相境界面が後退するの

を妨げるものと考えられるのにそうはなっていないからである。

### 3. 2 応力下における相変態

相境界面の移動速度に及ぼす外部応力の影響を調べるために、加熱による逆変態中に一定の応力を加えるという実験を行った。この実験に使った試料は Fe-31Ni-0.4C 合金でその Ms 温度は77K直下で、マルテンサイトは77Kでの引っ張りによって誘起された。(この場合の引っ張りは塑性変形が加わるのを避けるために引張歪を約1%に限定した。)したがって、加熱中に加えられる定荷重は相境界面の動きに抵抗する向きにその力が働くことになる。写真2は98MPaの外部応力下での相境界面の後退を示したものである。この写真で外部応力は写真の水平方向に働いている。このような写真から相境界面の移動速度を測定したのであるが、無荷重のときと比較して特徴的であったことは、相界面の jerky な動きが無かったことである。

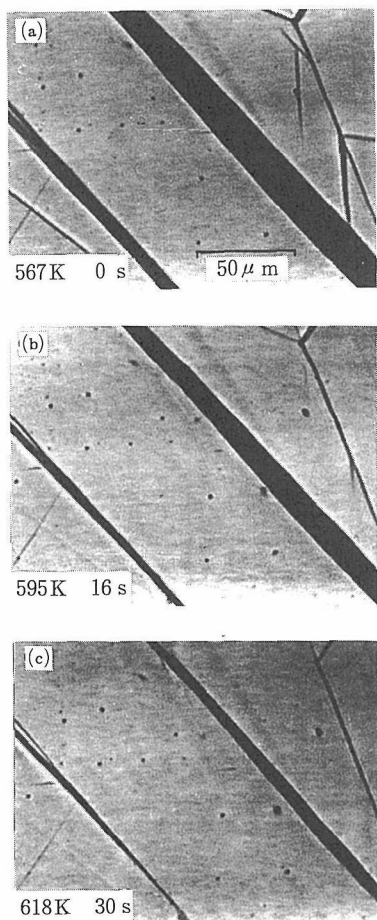


写真2 一定荷重 (98MPa) 下でのマルテンサイト晶の消滅過程 (Fe-31Ni-0.4C 合金, 加熱速度: 100K/min)。

図9に、加熱速度250K/minのときの相境界面の移動速度を種々の外部応力に対してプロットしたものを示す。測定された速度は、大きなばらつきがあるが、外部応力に対する明瞭な依存性はみられない。この事実は、また驚くべきことで、前述したように、外部応力は相境界面の後退に逆らうように動くはずであるので、当然応力が大きくなると相境界面の速度は減少するはずである。図9で示された速度の測定値は、応力をかけない場合のそれと同じ範囲にある。後者の場合の速度の平均値は0.45μm/sであった。

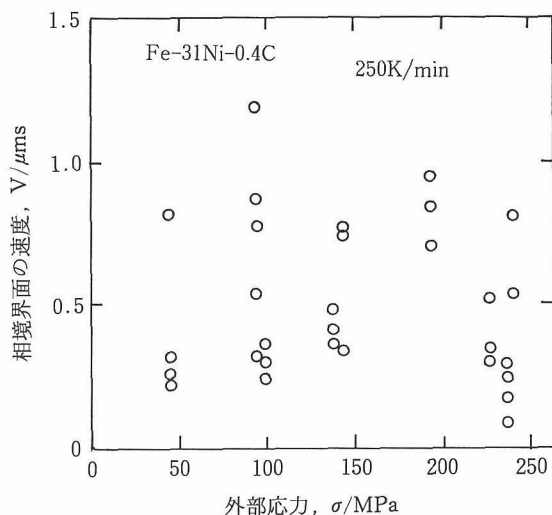


図9 相境界面の移動速度と外部応力との関係。

### 4 考 察

前節で述べたFe-Ni-C合金の相境界の移動速度を熱弾性形状記憶合金のそれと比較してみるの興味深いことである。そのため、我々はCu基形状記憶合金のうちで代表的なCu-22.4Zn-5.9Al (重量%)合金の相境界の移動速度を室温付近でゆっくりと加熱しながら測定した。その結果1-2 K/minの加熱速度で $V=0.2-0.9\mu\text{m/s}$ という値を得た。これから、 $\Delta S=1.3\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})^{\text{⑥}}$ を用い、(1)式から $Vn=4-27(\mu\text{m/s})/\{(\text{J/mol})/\text{s}\}$ の値が求められた。この速度は、Fe-Ni-C合金の場合と較べて3桁も大きい。つまり、Cu-Zn-Al合金の方が、相境界はきわめて動きやすいといえる。この原因を考えてみるに、Fe-Ni-C合金の場合、加熱中に生じる炭化析出物がやはりある程度は相界面の移動を妨げていると考えられる。もう一つ重要な原因と考えられるものに相境界面が後退した後に多数の転位を発生する<sup>②</sup>ことがあげられる。これら転位の発生機構はどうあれ、逆変態時に多数の転位を発生するという事はそれだけ余分にエネルギーを消費することであり、相境界面が動きにくくなって当然であろう。また炭化析出物を加熱中に生じない鉄系形状記憶合金 Fe-31Ni-10Co-3Ti合金 (重

量%)の相境界の移動速度も測定して、Fe-Ni-C合金の場合と比較した。この合金の場合、50K/minの加熱速度で $V=6-77\text{nm/s}$ という結果を得たが<sup>7)</sup>、この値は図6(b)で示されたFe-31Ni-0.3C合金の場合とほぼ同じである。この合金もFe-Ni-C合金と同様、多数の転位を相境界面が後退した後に残すことが分かっているが<sup>7)</sup>、Cu-Zn-Al合金の場合はそのような転位は残さない。これらのことから、析出物がマルテンサイト晶中に生じなくても、逆変態したオーステナイト中に多数の転位を残すようなFe基形状記憶合金は、その相境界の移動速度が、熱弾性型マルテンサイト変態をする形状記憶合金に比べてきわめて遅いということがいえる。

Fe-Ni-C合金において、相境界面が炭化析出物をよこぎって移動できることは驚くべきことである。この炭化物は電子回折によって $\theta$ 相であることが確認され、母相(マルテンサイト)と非整合であることはもちろんのことオーステナイト相とも非整合である。このような析出物の例を写真3に示す(Fe-28Ni-0.6C合金; 加熱速度: 500 K/min)。ここでは逆変態が完了して炭化析出物は逆変態したオーステナイト中にある。このような析出物は、もちろん、加熱速度が小さくなるにつれて、また炭素濃度が大きくなるにつれて大きくなる。しかし、すでに述べたように、析出物が非常に大きくならなければ相境界面は、逆応力下でも動くことができる。

相境界面がjerkyな動きをする場合があるが、その理由については、今のところよく分からない。しかし、多分他のマルテンサイトのバリエーションによって、相界面の動きが止められていて、そのバリエーション自身が逆変態することによってそのpin down効果がとれて、急に動きだすものと考えられる。

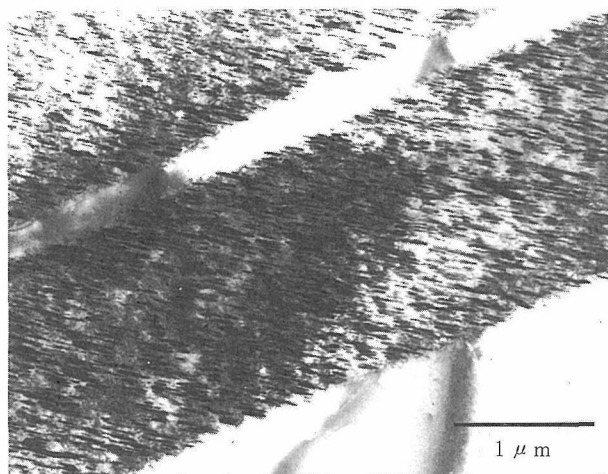


写真3 逆変態したオーステナイト中に観察される炭化析出物( $\theta$ 相)。析出物の存在範囲は元マルテンサイト晶内に限られる。回折条件を変えると多数の転位が同じ場所に観察できる。

## 5 結 言

炭素濃度が0.1-0.8%のFe-Ni-C合金(Ni:34-26%)における逆変態時のオーステナイトとマルテンサイトの相境界の移動を、光学顕微鏡の高温ステージを用いて種々の加熱速度で加熱しながら連続観察して、その速度を測定した。(この種の合金組成をもつFe-Ni-C合金は良好な形状記憶効果を示す<sup>4)</sup>)。また、種々の値の定荷重下における相境界の移動速度も測定した。さらに、比較のために、典型的な銅基形状記憶合金であるCu-22Zn-6Al(重量%)合金の場合についてもその相境界面の移動速度を測定した。結果は次のようにまとめられる。

- 1) 一定速度で加熱したとき、たいいていの場合、相境界面は一定の速度で移動する。ただ、その速度には1桁程度の大きなばらつきがある。
- 2) 移動速度の測定値にそのような大きなばらつきがあるにも拘わらず相境界面の移動速度は加熱速度と共に増大するはっきりとした傾向がみられる。
- 3) 単位時間に1モルにつき1ジュールのエネルギーを与えられたときの相境界面の速度、 $V_n$ (これを規格化された速度という)はFe-31Ni-0.3C合金の場合 $2-25(\text{nm/s}) / \{(J/\text{mol}) / \text{s}\}$ であり、 $V_n$ の平均値は $V_n$ は $14-17(\text{nm/s}) / \{(J/\text{mol}) / \text{s}\}$ で炭素濃度に依存しない。
- 4) この $V_n$ の値はCu-Zn-Al合金の場合と比べて3桁も小さい。(Cu-Zn-Al合金の場合 $V_n=4-27(\mu\text{m/s}) / \{(J/\text{mol}) / \text{s}\}$ であった。)
- 5) Fe-Ni-C合金における相境界の移動速度の小さな値の原因は、界面が移動したあとに多数の転位を残すことにあると考えられる。加熱中にマルテンサイト晶の中に生成する炭化析出物は一般に考えられているほど、相境界面の移動の抵抗とはならない。
- 6) 外部応力は、それが相境界面の後退を妨げる方向にかけられているにもかかわらず、相境界の移動速度には影響を与えない。
- 7) 相境界面の移動速度は、オーステナイトおよびマルテンサイト中に界面の移動前に導入してあった多数の転位にも影響されない。

## 参 考 文 献

- 1) Kajiwar, S., and Owen, W.S., Met. Trans., 4(1973), 1988; 5(1974), 2047.
- 2) Kajiwar, S. and Kikuchi, T., Phil. Mag., A 48(1983), 509.
- 3) Kajiwar, S., Trans. Japan Inst. Met., 26(1985), 595.
- 4) Kajiwar, S. and Kikuchi, T., Acta Metall., 38(1990), 847.
- 5) Kajiwar, S., Met. Trans., 17A(1986), 1693.
- 6) Ahlers, M., Progr. Mat. Sci., 30(1986), 135.
- 7) Kikuchi, T. and Kajiwar, S., Mater. Trans. JIM., 34(1993), 907.

研究発表

(口頭)

- 1) Reversible Transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Co-Al-C alloys, Ohtsuka, H. and Kajiwara, S., 6th Int. Conf. on Martensitic Transformation, 1989. 7, Sydney.
- 2) In Situ Observation of the Interface Movement in Reverse Martensitic Transformation in Fe-Ni-C Alloys, Kajiwara, S. and Ohtsuka, H., 6th Int. Conf. on Martensitic Transformation, 1989. 7, Sydney.
- 3) Fe-Ni-Co-Ti 形状記憶合金の逆変態における相境界の移動の動的観察, 梶原節夫, 大塚秀幸, 日本金属学会, 1. 10.
- 4) Fe-Ni-Co-Al-C 合金における超弾性現象, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1. 10.
- 5) Fe-Ni-C 微粉体におけるマルテンサイト変態 (II), 菊地武丕児, 梶原節夫, 皆川和巳, 日本金属学会, 1. 10.
- 6) Cu-Zn-Al 形状記憶合金の相境界面の移動速度, 梶原節夫, 日本金属学会, 2. 4.
- 7) Fe-Ni-Co-Ti 形状記憶合金における相境界面と逆変態転位, 菊地武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 2. 4.
- 8) Fe-Ni-C マルテンサイトのメスバウワー効果, 中川浩行, 那須三郎, 菊地武丕児, 梶原節夫, 皆川和巳, 日本金属学会, 2. 4.
- 9) Fe-Ni-Co-Al-C 合金における逆変態挙動と転位構造 (II), 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 2. 4.
- 10) 無時効 Fe-Ni-Co-Ti 合金の形状記憶効果と逆変態転位, 菊地武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 2. 9.
- 11) Fe-Ni-Co-Al-C 合金における超弾性挙動と形状記憶効果, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 2. 9.
- 12) Fe-Mn-Si-Ni-Cr 合金の形状記憶特性に及ぼす繰り返し変態の影響, 大塚秀幸, 梶原秀幸, 日本金属学会, 3. 4.
- 13) Cu-Zn-Al 形状記憶合金における応力誘起マルテンサイト変態のその場観察, 菊地武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 3.

10.

- 14) The Effect of Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristic in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, Ohtsuka, H., Kajiwara, S. and Ishihara, T., MRS International Meeting on Advanced Materials, 1991. 12, Boston.

(誌上)

- 1) Reversible Transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Co-Al-C Alloys, Ohtsuka, H. and Kajiwara, S., Proc. 6th Int. Conf. on Martensitic Transformation, 1989, Sydney, Materials Science Forum Vols. 56-58(1990), p.661.
- 2) In Situ Observation of the Interface Movement in Reverse Martensitic Transformation in Fe-Ni-C Alloys, Kajiwara, S. and Ohtsuka, H., *ibid.*, p.673.
- 3) Interaction and Arrangement of Nitrogen and Carbon Atoms in fcc  $\gamma$ -iron, Oda, K., Kojima, N., Ito, K., Ino, H. and Kajiwara, S., Proc. Int. Conf. on the Applications of the Mossbauer Effect (ICAME-89), Budapest, 1989; *Hyperfine Interactions*, 54(1990), 853.
- 4) Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in Fe-Ni-C Alloys, Kajiwara, S. and Kikuchi, T., *Acta Met.*, 38(1990), 847.
- 5) Martensitic Transformation of Ultrafine Particles in Metals and Alloys, Kajiwara, S., Ohno, S. and Honma, K., *Phil. Mag. A*, 63(1991), 625.
- 6) On the Abnormally large Tetragonality of Martensite in Fe-Ni-C Alloys, Kajiwara, S. and Kikuchi, T., *Acta Met.*, 39(1991), 1123.
- 7) The Effect of Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristic in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, Ohtsuka, H., Kajiwara, S. and Ishihara, T., Proc. MRS International Meeting on Advanced Materials, 1991, Boston, Materials Research Society Symposium Proceedings vol.246(1992), p.189.

# 高強度・高性能制振合金と双晶組織に関する研究

経常研究  
機能特性研究部  
川原浩司  
平成1年～平成3年

## 要 約

高強度・高性能制振合金の開発の一環として、アルミブロンズ合金の諸性質に着目し、その可能性を検討した。Cu-Al系に対し、Mn, Ni, Fe, Co, Cr, Vなどの単独添加を試み、広範な組成域の多数の合金を溶製し、熱処理条件の効果、等軸晶铸塊ならびに一方向凝固铸塊などから直接試片を採取して加工工程の影響などを調べた。

Cu-Al-Ni系においては、ロシアの研究によると高性能が報告されているが、追試の結果では対数減衰率にして0.1以下に留まったに過ぎなかった。しかし、高性能現出の組成領域は本研究のそれとよい一致が得られた。測定値の不一致は検討の結果、測定方法の相違に関連していると考えられる。

Cu-Al-Mn系は、Ni添加合金よりも有望である。一方向凝固試片を用いた試験の中には0.15に達する場合があった。Mn・Ni以外にも第3元素としてFeも可能性があった。Mn・Ni・Feの単独あるいは複合添加によって高強度・高性能制振の実用合金開発の可能性が示唆できた。

## 1 緒 言

現況のごとく、諸産業の高成長にともない騒音や振動の問題は深刻になってきている。例えば、集積回路のプリントや、超高压電子顕微鏡観察における例から容易に理解されるように、振動は大敵である。いわばミクロを扱う超精密機械などの高度な技術分野における振動対策はますます重要な問題として浮上してきた。

今日までに開発され使用されてきた制振材は大別して2種に分類できる。ひとつは制振鋼板に代表される張り合わせタイプであり、もうひとつは一体型タイプである。張り合わせタイプは高減衰能を示すが、2枚の金属板を樹脂や溶接、時には機械加工によって張り合わせているために加工性や製品形状などに制約があり用途は狭い。容器カバー類には広く用いられ、成果を上げている。その点、一体型タイプの制振材は形状、サイズなどの自由度は高く、用途は限定されない。

本研究においては、これまでに一体型タイプの制振材開発の一環として主にMn-Cu系合金を対象とし、従来から知られている一体型構造の制振材の性能を凌ぐ高減衰能合金の開発に成功した<sup>1-4)</sup>。しかし、そのMn-Cu系合金にも強度という面に問題が残されている。Mn-Cu系合金の強度は軟鋼程度であるからそれなりに応用の可能性は十分に高いが、今後の目標は一層高強度材料でしかも高性能を損なわない材料の開発である。そこでアルミニウム・ブロンズ系合金に着目し、これを詳細に検討し、ここにその一

部を報告する。

## 2 合金の溶製と実験方法

原料はマンガン、銅、ニッケル、鉄、クロム、コバルトの電解製品を用いた。その他、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、亜鉛、錫なども高純度のものを使用した。溶製した試料は、75Cu-25Al(at%)を基本組成とし、これに第3元素として各種元素を2～10%添加した多種の合金を用いた。溶解は高周波炉で行い、アルゴン雰囲気中で溶解し、金型に铸造した。得られた铸塊は最大径40mm、最小径30mm、高さ100mm、重量870gr前後であった。また、一部の合金については発熱铸型を用いて一方向凝固組織の铸塊を作製した。その一方向凝固铸塊から、柱状晶の成長方向と関連させた3種の試験片を切り出し、減衰率と凝固組織の関連を調べた。一方向凝固铸塊の概観とそこから切り出した3種の試験片を図1に示す。B板は柱状晶の成長方向に対し垂直に、C板は柱状晶の成長方向が試験片の幅方向に位置するように、D板は柱状晶の成長方向が試験片の長手方向と平行に位置するよう、それぞれの柱状晶の成長方向を配慮して切り出した試験片である。

溶製した铸塊の熱処理はアルゴン雰囲気内で行った。铸塊を900℃に加熱し、約20mm角にまで熱間鍛造した。ついで、その角材を再度加熱し、熱間圧延機により約5mmの厚さの板にまで圧延した。その後、再び加熱し、熱間圧延と焼鈍を繰り返して最終的に0.8mm前後の板に加工した。この板を所定の寸法に剪断加工し、試験片とした。一部の

試片は、加工工程と中間熱処理を一切加えることなく、鋳塊から高速精密カッターを用いて直接切り出し、焼鈍だけを施して試験片とした。

減衰率を表わす方法として本研究では一般に知られている対数減衰率 ( $\delta$ ) を用いた。対数減衰率  $\delta$  の測定は片持梁法を採用した。試片は、厚さ約0.7mm、幅12mm、長さ70mmの寸法を原則として採用した。振動の検出には過電流センサーを用いた。装置の原理と詳細は他に譲る<sup>1,2)</sup>。測

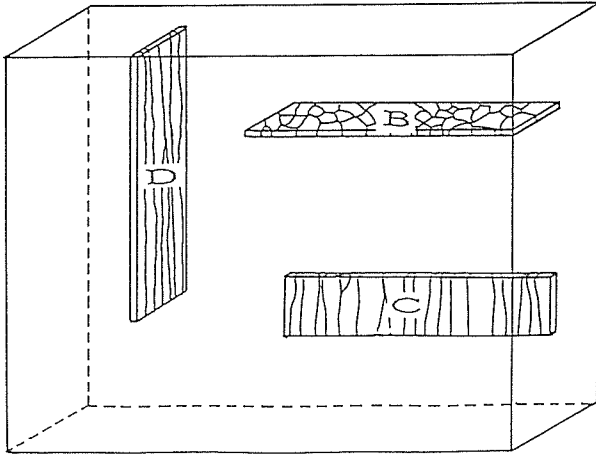


図1 一方向凝固鋳塊とそこから切り出した3種の試験片

定に関する諸因子は極力一定にした。片持梁のチャック部の最大歪振幅が一定 ( $\epsilon_{max} = 2.0 \times 10^{-4}$ ) となるように試験片の自由端の初期変位を調整し、測定した。

### 3 アルミブロンズ系合金の減衰率に及ぼす第3元素添加の影響

#### 3.1 Cu-Al-X系の減衰率

アルミブロンズの基本組成は原子%で示せば、75Cu-25Al合金である。この合金は $\beta$ 相単相であり、双晶組織が得られるから、その双晶の運動性を第3元素の添加によって変化させ、添加元素の種類・量や熱処理などの組み合わせを工夫することによって、高性能制振合金の開発が考えられる。用いた添加元素はMn, Ni, Cr, Fe, Co, Vであり、これらを単独あるいは複合添加した合金について検討した。

まず、大まかな傾向を掴む目的で、表1に示す19種の合金を溶製した。それらの試片は、熱延板をスキンプスのために軽く冷延し、それらを900℃30分の加熱処理後に水焼入れ(WQ)、塩水焼入れ(BQ)、空冷(AC)、炉冷(FC)処理を施した試片である。表中の数値は対数減衰率である。加工中に割れが生じ試片を採取できなかったのは試料9, 10, 14の三種であった。試料9, 10はCrを含み、試料14は2%Co含有した試片であった。

試料1は標準となる試料であり、対数減衰率は0.02~

表1 Cu-25Al合金の減衰率に及ぼす第3元素添加の効果

試料番号	CR	900BQ	900WQ	900AC	900FC	Cu-Al-X
1	0.02	0.047	0.05	0.041	0.037	75-25
2	0.02	0.027	0.015	0.047	0.016	74-24-2Mn
3	0.013	0.026	0.025	0.038	0.037	73-23-4Mn
4	0.025	0.02	0.021	0.04	0.025	71-21-8Mn
5	0.036	0.065	0.1	0.05	0.028	74-24-2Ni
6	0.03	0.055	0.053	0.027	0.036	73-23-4Ni
7	0.032	0.012	0.019	0.029	0.027	71-21-8Ni
8	0.036	0.019	0.029	0.021	*	74-24-2Cr
9	*	*	*	*	*	73-23-4Cr
10	*	*	*	*	*	71-21-8Cr
11	0.062	0.043	0.021	0.086	0.026	74-24-2Fe
12	0.038	0.018	0.017	0.013	0.026	73-23-4Fe
13	0.023	0.012	0.016	0.018	0.038	71-21-8Fe
14	*	*	*	*	*	74-24-2Co
15	0.027	0.014	0.016	*	0.027	73-23-4Co
16	0.022	0.0075	0.012	0.02	*	71-21-8Co
17	0.029	0.021	0.03	0.026	0.036	74-24-2V
18	0.021	0.024	0.02	0.016	*	73-23-4V
19	0.024	0.014	0.022	0.013	0.013	71-21-8V

CR: 熱延材を5%冷延 BQ: 塩水焼入 WQ: 水焼入 AC: 空冷 FC: 炉冷  
\*: 割れ

0.05であった。各試料の減衰率は熱処理条件にも依存している。試料1はWQで0.05であったが、試料5の0.1(WQ)、試料6の0.055(BQ)、試料11の0.086(AC)は試料1を凌ぐ値が出ている。全体の傾向を見れば、NiならびにFeのいずれかが添加された場合は他元素の添加よりも高性能の値を示している。なかでも試料5は2%Niであり、試料11は2%Feであった。Mnは試料2のAC材で0.05位に達している程度で、一見すると有望視できないが後述の組織観察を合わせ考えるとMn添加の場合も可能性があると見られる。これに対し、Cr, Co, Vの添加はブロンズを硬化させ、脆化をもたらす、有効元素ではないと考えられる。

### 3.2 Cu-Al-Ni系の減衰率

上述の結果から、有力な添加元素として数えられるNiに関し、更に詳細な検討を行った。安定なβ相領域はCu/Al比が75/25である。この比は第三元素の添加量によってシフトすることが考えられるから、試験対象となる合金組成域を広げる必要がある。そこで、前項の合金の他に、Cu, Al, Niのそれぞれを変化させた合金を新たに溶製し各種の状態それぞれについて試験を行った。組成と各熱処理条件下での減衰率を表2に示した。

冷却速度が小さいFC材ならびにAC材は、試料5の唯一のACの例外を除き、減衰率は小さい。どの試料もBQかWQ処理に最高値が見られる。また、表2の下方の4行にある試料のようなCu/Al比が小さい、すなわちAlが富化した合金は、減衰率は一般的に小さい傾向が現れている。試料5のWQにみられる0.1がCu-Al-Ni系では最高であった。それに続く試料は、試料42, 82, 85であって、どれも0.07近くであった。

### 3.3 Cu-Al-Mn系の減衰率

Cu-Al系にMnを単独添加した合金の組成と各種熱処理後の減衰率を表3に示した。

減衰率をコラム毎に比較すれば、冷却速度が小さいほど減衰率は上昇している。AC材かHR材に最高値は集中している。しかし、冷却速度が最も小さいFC材はもはや負の効果しか示していない。Mn添加の場合はNi添加と比べ、冷却速度の影響は逆の関係を示している。

最高の減衰率は試料30のHR材が示す0.091であった。それに次ぐのは試料87のAC材であり、0.087である。更に、試料67, 72, 71, 74などが0.07を超えている。Ni添加と同様に、Cu/Al比が小さいほど、すなわちAlが富化した合金ほど、減衰率は減少する傾向が見えている。理解を容易にするために、表3中の900℃のAC処理を施した合金の減衰率をAlとMnの含有量に対比させて示した図が図2である。減衰率はAlとMnの特定な関係によって規制されている。すなわち、高減衰率を得るには、MnとAlの添加量にバランスを取る必要がある。減衰率の高い領域は、21.5%Al, 7%Mn当たりから、左斜め上方向に向かった一体にゾーンを形成している。そのゾーンをはずれた領域においては減衰率が0.05を超える合金は見られず、平均して0.01位が得られたにすぎなかった。

### 3.4 減衰率と試料の切り込み効果

試料87はCu-Al-Mn系における制振材料として最も可能性の高い合金と考えられる。その合金の減衰率0.087の値は熱間加工の工程が関与した試片の測定値であり、工程の影響も検討する必要がある。

図3は、等軸晶鑄塊から直接試片を切り出し、900℃ACの熱処理を施した場合の減衰率におよぼす焼鈍時間の

表2 Cu-25Al合金の減衰率に及ぼすNiの添加効果

試料番号	HR	900BQ	900WQ	900AC	900FC	Cu-Al-Ni
5	—	0.065	0.1	0.05	0.028	74-24-2
34	0.012	0.016	0.013	0.01	0.012	74-18-8
6	—	0.055	0.053	0.027	0.036	73-23-4
85	0.056	0.069	0.046	0.021	0.01	71-26-3
7	—	0.012	0.019	0.029	0.027	71-21-8
43	0.052	0.039	0.035	0.027	—	70.5-26.5-3
42	0.06	0.25	0.077	0.011	—	70.5-26-3.5
45	0.053	0.033	0.027	0.022	—	70-27-3
82	0.043	0.071	0.046	0.027	0.024	70-26.5-3.5
83	0.059	0.058	0.043	0.026	0.026	69.5-27-3.5
40	*	*	*	*	*	69-29-2
39	0.01	—	—	0.009	0.011	69-27-4
38	0.01	—	—	0.009	0.011	69-25-6
32	0.017	0.015	0.013	0.009	0.01	68-24-8

HR：熱延 BQ：塩水焼入 WQ：水焼入 AC：空冷 FC：炉冷 \*：割れ  
—：未測定

表3 Cu-25Al 合金の減衰率に及ぼす Mn の添加効果

試料番号	HR	900BQ	900WQ	900AC	900FC	Cu-Al-Mn
22	0.056	0.033	0.051	0.05	0.027	74-24-2
54	0.026	—	0.03	0.019	—	74-20-6
31	0.03	0.019	0.021	0.017	0.009	74-18-8
3	—	0.026	0.025	0.038	0.037	73-23-4
69	0.042	0.025	0.016	0.049	—	73-22-5
56	0.03	—	0.011	0.038	—	73-21-6
63	0.038	0.01	0.015	0.035	—	72-24-4
58	0.067	—	0.018	0.043	—	72-22-6
75	0.049	0.012	0.015	0.059	—	72-21.5-6.5
67	0.05	0.025	0.026	0.071	—	72-21-7
72	0.059	0.021	0.034	0.072	—	72-20.5-7.5
53	0.044	—	0.012	0.061	—	72-20-8
76	0.05	0.013	0.034	0.067	—	71.5-22-6.5
87	0.032	0.033	0.024	0.087	0.041	71.5-21.5-7
73	0.047	0.031	0.022	0.056	—	71.5-21-7.5
71	0.44	0.017	0.021	0.071	—	71.5-20.5-8
60	0.051	0.016	0.022	0.047	—	71-23-6
68	0.064	0.023	0.026	0.069	—	71-22-7
74	0.061	0.016	0.028	0.072	—	71-21.5-7.5
30	0.091	0.023	0.033	0.057	0.01	71-21-8
48	0.01	0.008	0.011	0.029	—	70-27-3
62	0.009	0.008	0.027	0.009	—	70-24-6
70	0.013	0.012	0.037	0.013	—	70-23-7
57	0.016	—	0.039	0.01	—	70-22-8
66	0.013	0.01	0.022	0.011	—	70-21-9
65	0.014	0.01	0.016	0.013	—	70-20-10
50	0.009	0.007	—	0.018	—	69.5-27.5-4
49	0.01	0.011	—	0.018	—	69.5-27-3.5
47	0.008	0.007	0.009	0.01	—	69.5-26.5-4
37	*	*	*	*	*	69-29-2
51	0.009	0.0085	0.011	0.01	—	69-27.5-3.5
36	0.068	—	0.033	0.023	0.013	69-27-4
64	0.01	0.006	—	0.009	—	69-26-5
35	0.036	—	0.063	0.011	0.007	69-25-6
29	0.011	0.007	0.01	0.013	0.013	68-24-8

HR：熱延 BQ：塩水焼入 WQ：水焼入 AC：空冷 FC：炉冷 \*：割れ  
—：未測定

効果を示した結果である。焼鈍しない状態では減衰率は小さく、平均して0.015である。しかし、30分の処理でその値は上昇している。それ以上の焼鈍は必ずしも有利な結果を導いているとはいえない。かえって、バラツキが大きくなっている。表3の試料87の値は熱延板を900℃30分熱処理後に各種の熱処理を施した値であったが、図3の30分とほぼ同じ値である。共通点は共に等軸晶からなる試片と言

う点にある。等軸晶の場合には工程の影響は少ないと考えられる。

図4は、同じ铸塊から、一つは熱延後に試片とし、もう一つは直接その铸塊から切り出した試片のそれぞれを900℃30分 AC 処理後に切り込みの減衰率に対する効果を見たものである。幅12mmの試片のバイス近くにおいて、両側から中心に向かって切り込み深さを増すごとに測定した値



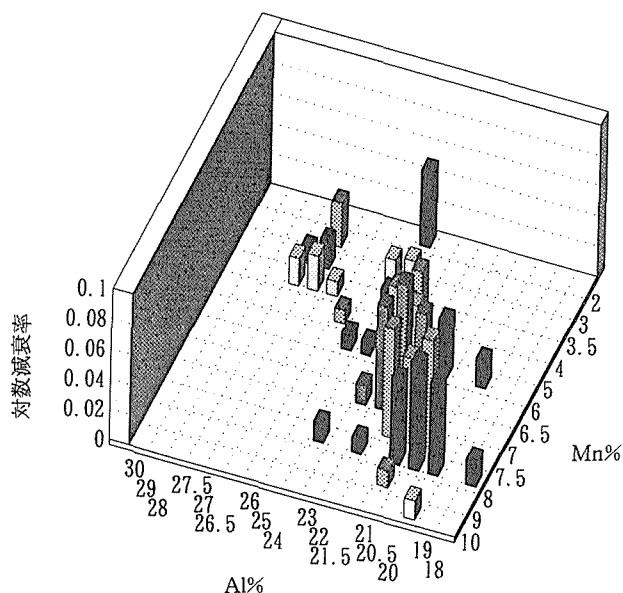


図2 Cu-Al-Mn系の減衰率に対するAlとMnの効果(900℃AC処理)

である。両試片とも、切り込み深さが増すほど減衰率は上昇しているのがみられる。鋳塊からの試片においては、0.06であった値が4.6mmの切り込みによって減衰率は0.15に上昇した。熱延試片においても、0.03から0.067に至っている。バイス近くの $\epsilon_{max}$ は切り込み深さに依存しないが、振動モードに関係した変化が生じたためと思われる。その他の切り込み効果の因子として考えられることのひとつは、結晶粒の効果の反映である。試料自体が多結晶体であるから減衰率は多種の方位の平均値が反映される。切り込みが深くなるほど減衰率に関与する結晶粒は減少し、場合によっては単結晶の異方向性が反映されることがありうるからである。

### 3.5 減衰率に及ぼす凝固組織の影響

試料の切り込み効果にみられたように、減衰率は結晶粒の大きさならびに方向に強く支配されることが考えられる。これをより詳細に追求する試験を行った。試料87と同一組成の合金を一方向凝固させた鋳塊から、柱状晶の成長方向に関して3種の板を切り出し、それぞれを試験した。板の名称は図1に示した。

図5に、凝固のままとそれを900℃1h、5hAC処理した場合の減衰率を示した。鋳造のままではいずれの板も減衰率は最も低い。熱処理によって向上はみられる。注目する点は、C板の5時間処理においては0.15が得られたこと、各板それぞれに特色が現れていることの2点である。D板は、BとC板に比べて明らかに全体が低い。B板とC板とでは、900℃1hACでは優劣を付け難いが、900℃5hACをみるとC板が高い値を出している。C板の0.15は切り込みを入れた試片から得られた最大値とほぼ一致してい

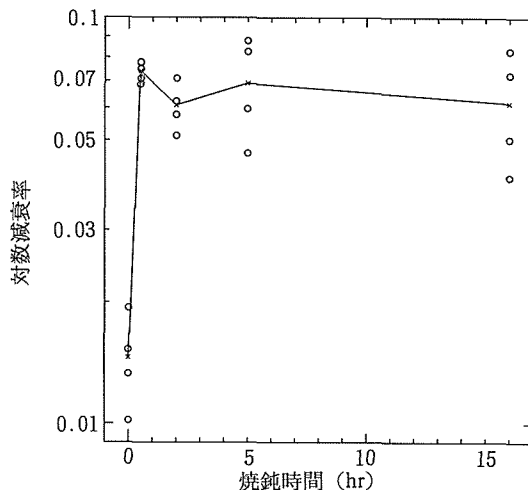


図3 鋳塊から切り出したCu-21.5Al-7Mn合金の900℃における焼鈍の影響

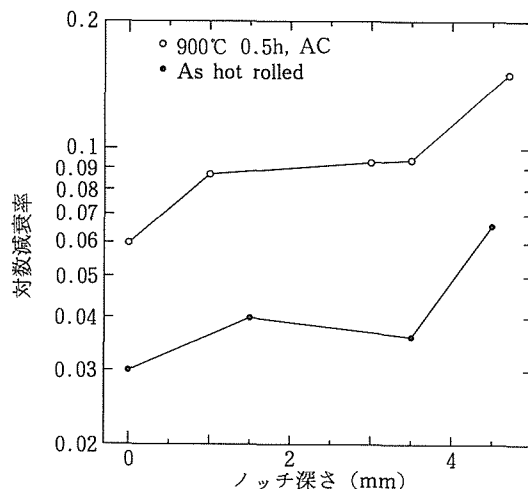


図4 Cu-21.5Al-7Mn合金の減衰率に及ぼす切り込み深さの影響

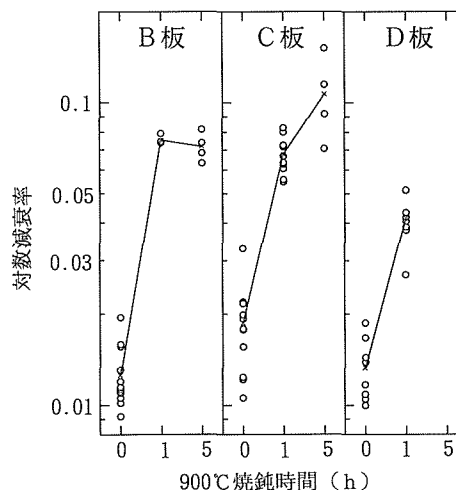


図5 一方向凝固鋳塊から切り出した3種の試片の減衰率に及ぼす焼鈍の影響

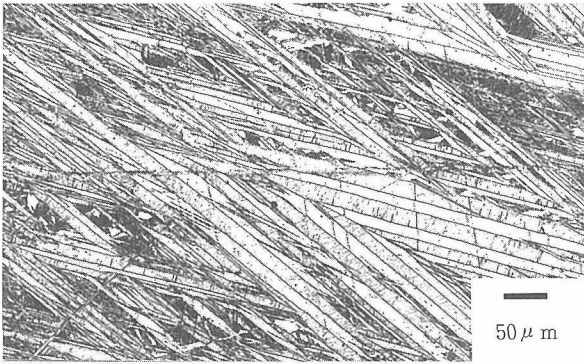


写真1 直線的双晶組織 (Cu-20.5Al-7.5Mn, WQ)

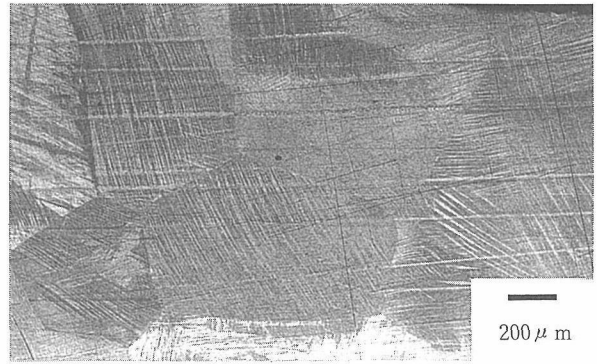


写真2 羽根型双晶組織 (Cu-26.5Al-3Ni, HR)

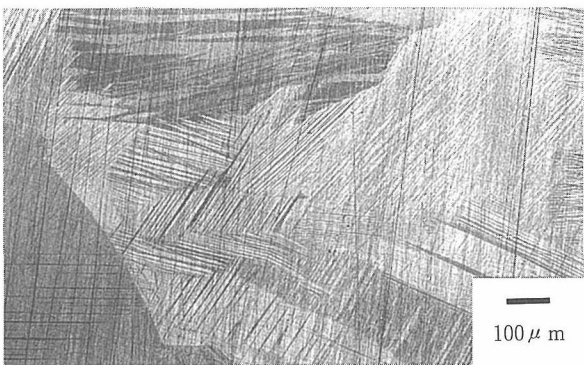


写真3 混合型双晶組織 (Cu-27Al-4Mn, WQ)

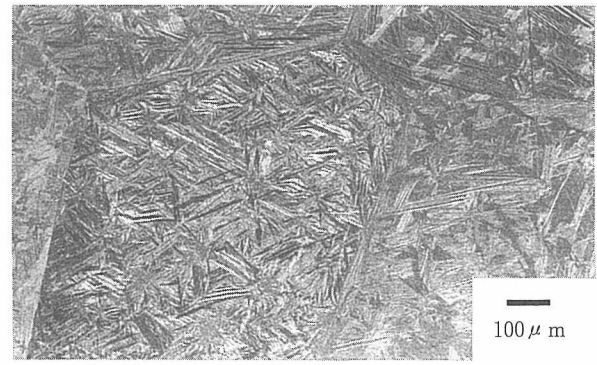


写真4 対照性の高い双晶組織 (Cu-27Al-3Ni, AC)

る。明らかに、結晶粒の大きさ並びに結晶方位の影響が強くかかっていることが判る。

### 3.6 減衰率に及ぼす組織の影響

本研究において溶製した合金の組織は多様であったが、大別すると、双晶と非双晶の組み合わせによる多種類の組織が得られた。

減衰率を高めた試料に共通した点は双晶組織の存在であった。双晶組織も何種類かあった。それらを適切に表現することは困難であるが、強いて分ければ写真1のストレート型、写真2のフェザー型、写真3のストレートとフェザーの混合型で代表された。その他、双晶であることは確かであるが複雑なために区別できないものがあった。例えば写真4のような小さく密な双晶もあった。

## 4 考 察

アルミブロンズ合金は、形状記憶合金として知られているが、制振材料としては未知の材料である。ロシアにおいてこの合金の減衰性能を研究した報告がある<sup>5-9)</sup>。なかでも Teplov<sup>7,8)</sup>は Ni を添加した合金を溶製し高い値が出ることを報告し、最適組成と最適熱処理条件においては対数減衰率  $\delta = 0.35$  にも達するという。Teplov の用いた合金を追試したが、そのような値は得られなかった。しかし、本研究の Cu-Al-Ni 系において、高い減衰率が生じた組成領域

は彼らの組成領域と合致したが、彼らのような値にはおよぼさず、本研究では  $\delta = 0.077$  を超えなかった。組成域は一致したが、減衰率に大きな差異があったことは興味深い現象と考えられる。杉本ら<sup>10)</sup>は Cu-28.3Al-3.8Ni(at%) の合金を単結晶化し、内部摩擦を測定した。結果は、最高値が  $\delta = 0.06$  位でしかない。Vasilenko ら<sup>5)</sup>は単結晶を用いて方位によっては  $\delta = 0.1$  が生じたという。Postnikov ら<sup>6)</sup>はやはり単結晶によって  $\delta = 0.4$  が出るという。Arbuzova<sup>9)</sup>は  $\delta = 0.2$  を報告している。Teplov らは多結晶を使った試験の結果であるが、これも考慮すれば、アルミブロンズの減衰率は著しく値が分散している。分散の原因の一つは測定方法の違いと関係があると考えられる。

Cu-Al-Mn 系の試料87合金に関して得られた減衰率に及ぼす諸条件の効果をみてみよう。表4に総括して表示した。これらの値は  $\epsilon_{\max}$  が  $2 \times 10^{-4}$  になるように試片のサイズに応じて初期振幅を変えて測定した値であり、他の文献で引用されている初期振幅にはほぼ近い値を採用して測定したものである。多結晶組織の試片は冷却速度に依存し、AC が最高値0.087を示した。初期値が0.03の試料に切り込みを入れ、その深さを増すと  $\delta$  も比例して上昇し、切り込み深さ4.5mmでは0.068に達した。鋳込みのままが  $\delta = 0.058$  の試料は、切り込みが入ることによって最高値0.15を示した。一方向凝固のC板も0.15を示す場合があった。

これら一連の結果を総合すれば、単結晶の試験条件に近づくほど高減衰率が生ずることを示しているといえる。切り込みが深いほど、切り込み先端の測定にかかわる結晶粒は減少し、ときには単結晶であることもありうる。切り込みがない凝固試片においては柱状晶のサイズを径が3 mm、長さが20 mmとすれば、試片の幅が12 mmであったからB板とD板は単に多結晶を測定していることに等しいが、C板においてはB、D板よりも少ない柱状晶試片の測定をしていることになり、ときにはほぼ単結晶の測定とみなすこともありうる。ロシアの報告においては、単結晶の場合に高い値が出ている。Teplovらのみが例外的に多結晶体で高い値を示しているが、彼らの測定方法を注意してみると、測定対象は単結晶と考えられるほど細く短い試験片を用いて得た結果であり、その値も単結晶的な値の反映の可能性もある。他に、振動モードなどの変化が生じ、問題を複雑にしているから単純に結晶粒にこだわるのは危険である。

減衰率は一般的には強度に反比例する。杉本は<sup>14)</sup>、減衰率と強度の関係を論じ、減衰率が高いほど強度は低下し、強度を重視すれば減衰率は望めないことを指摘している。文献によれば、マグネシウムとその合金が最高値を示しているが、Cu-Al-Ni合金はマグネシウムに若干劣るとはいえ、強度が90 kg/mm<sup>2</sup>のところを位置し、また、その近くにMn-Cu合金とNi合金がある。

前報<sup>2)</sup>において、双晶型制振材料の減衰率を向上させるには第3元素として、「母相に対して固溶量が大きく、析出相あるいは初晶として晶出する可能性が小さい元素が有効である」ことを開発のための指針とした。Mn-Cu系に対する第3元素添加の実験結果から提案した指針であるが、本研究のCu-Al系にも適用できる。表5は、CuとAlに対する6種元素の固溶量と化合物形成の有無を表示したものである。Mn・NiはCuには全率固溶し、Cuとは化合物を形成しない。しかし、添加量が過度になるとAlには固溶できないからAlに富化した領域にはMnなどの分散相出現の確率が増加する。従って、適量添加量の選択が要になる。表5からの予想は、MnとNiが効果的といえ、事実でもあった。加えて、Feの単独添加も考えられる。また、Mn・Ni・Feの複合添加も可能性が伺える。

今後の減衰材料の開発目標は、減衰率と強度があいまって上昇する条件の性能を有する合金の開拓にある。この観点からみれば、Cu-Al-Mn、およびCu-Al-Ni系あるいはMn・Ni・Feなどの複合添加もある得る。

## 5 結 言

組織観察などの結果からアルミブロンズの減衰は双晶組織が関係していることは確認できた。Cu-Al-Ni系よりも、Cu-Al-Mn系が一層開発の可能性を示唆する事実を把握した。Mn-Cu系においては低荷重下で優れた合金であるに

表4 Cu-21.5Al-7Mn合金の減衰率に及ぼす諸条件の効果

条 件	減 衰 率
HR	0.032
HR, 900℃ BQ	0.033
WQ	0.024
AC	0.087
FC	0.041
一方向凝固材	
B板, 900℃, AC	0.09
C板, 900℃, AC	0.15
D板, 900℃, AC	0.052
切り込み効果	
HR, 900℃, AC	
0 mm	0.03
1.5	0.038
3.0	0.036
4.5	0.068
切り込み効果	
等軸晶凝固材, 900℃, AC	
0 mm	0.059
1.0	0.087
3.0	0.093
3.5	0.094
4.7	0.15

表5 第3添加元素のCuとAlに対する固溶量と化合物形成

第3元素	Cu		Al	
	固溶量 (at%)	化合物	固溶量 (at%)	化合物
Fe	45	なし	0	あり
Mn	100	なし	0	あり
Ni	100	なし	0	あり
Co	8	なし	0	あり
Cr	0	なし	1	あり
V	1	なし	0	あり

0 : 1%以下を意味する。

対し、ブロンズ系は逆で高荷重下ではじめて高性能が現れる材料であり、高強度・高性能制振材料の可能性は今後に期待されると考えられる。

## 参 考 文 献

- 1) 川原浩司：金属材料技術研究所研究報告集, 12(1991), 169.
- 2) 川原浩司, 佐久間信夫, 西崎 泰：日本金属学会誌, 57 (1993), 1089.
- 3) 川原浩司, 佐久間信夫, 西崎 泰：日本金属学会誌, 57 (1993), 1097.

- 4) 川原浩司：日本金属学会誌 (準備中)
- 5) Vasilenko, A.Yu.and Kosilov, A.T.: Phys. Met. Metall, 53 (1982), No.2, 207.
- 6) Postnikov, V.S., Sharschakov, I.M.and Komarov, V.G.: ibid, 33(1972), No.1, 218.
- 7) Teplov, V.A., Malyshev, K.A.and Pavlov, V.A.: ibid, 34 (1972), No.1, 151.
- 8) Teplov, V.A., Pavlov, V.A.and Malyshev, K.A.: ibid, 27 (1969), No.2, 144.
- 9) Arbuzova, I.A., Gavrilyuk, V.S.and Khandres, L.G.: ibid, 27(1969), No.6, 183.
- 10) Sugimoto, k., Mori, T., Otsuka, K.and Shimizu, K.: Scripta Met., 8(1974), 1341.

- 11) 杉本孝一：鉄と鋼, 60(1974), 2203.

## 研究発表

(誌上)

- 1) Mn-20Cu(at%) 合金の振動減衰能に対する第3元素添加の効果, 川原浩司, 佐久間信夫, 西崎 泰：日本金属学会誌, 57 (1993), 1089.
- 2) Mn-20Cu-5Ni 合金の振動減衰能に対する第4元素添加の効果, 川原浩司, 佐久間信夫, 西崎 泰：日本金属学会誌, 57 (1993), 1097.
- 3) Mn-20Cu-5Ni-2Fe 合金の振動減衰能に及ぼすデンドライト組織の影響, 川原浩司：日本金属学会誌 (準備中)

# 色記憶合金に関する研究

経常研究  
機能特性研究部  
笹野久興, 上原重昭  
平成元年度～平成3年度

## 要 約

熱処理条件により色調が可逆的に変化する色記憶合金の開発に資するために、AgZn および AgCd 合金にアルミニウムを添加して電子/原子比を変化させた合金を気相拡散浸透法により作成し、電子/原子比と色調およびβ相境界の関係を明らかにした。また色調が組成によって顕著に変化するAlNi合金の組成をRFスパッタリング法により精密に制御することを試みた。

## 1 はじめに

熱処理条件を変えることにより、色調を可逆的に変化させることができる合金が数種類発見されている。これらの合金は書換え可能な光情報記録材料として研究開発が行われており、色記憶合金と呼ばれている。これまでに発見された色記憶合金はAgZn<sup>1,2)</sup>、AgCd<sup>3)</sup>、Cu-Al-Ni<sup>2,4)</sup>およびCu-Al-Zn<sup>3)</sup>合金であり、いずれも高温で体心立方構造であり、急冷すると室温ではB2またはDO<sub>3</sub>の規則格子構造となる。

本研究ではこれらの規則格子合金の色調と電子/原子比の関係を明らかにすることを目的とした。また、色記憶合金としての可能性を有しているB2構造のAlNi合金薄膜のRFスパッタリング法による正確な組成制御を試みた。

## 2 気相拡散浸透法によるAg-Al-ZnおよびAg-Al-Cd合金の製造と性質

### 2.1 緒 言

高温の組成領域内から急冷されたAgZnおよびAgCd合金は組成によって微妙な色調変化を示す。これらの規則相合金は電子/原子比が約1.5の電子化合物であり、色調変化は電子/原子比の変化に対応すると考えられる。本実験では純銀およびAg-Al合金に、気相拡散浸透法<sup>5,6)</sup>によって亜鉛およびカドミウムを拡散させて、電子/原子比が僅かに異なる多数の合金を作成し、色調と電子/原子比の関係を明らかにするとともに、これらの合金の色記憶特性について調べた。

### 2.2 実験方法

素材は純銀と黒鉛るつぼ内で溶解凝固させたAg-7.5mol%Al、Ag-14.3mol%Al合金を圧延して作成した厚さ

0.7mmの板材を用いた。10×8mmに切断した素材を内径15mmの石英管中に20mm間隔で10個並べ、一方の端に粒状の亜鉛またはカドミウムの蒸発元素を置いて真空封入した。この石英管を温度傾斜をつけた炉内で蒸発源が低温側に、素材が高温側になるように置いて加熱した。蒸発源の温度は、亜鉛の場合は865.7K、カドミウムの場合は842.4Kとし、素材の加熱温度は蒸発源の温度の直上から50K高い範囲とした。このようにすると、石英管内の亜鉛またはカドミウムの蒸気圧は一定となり、その値は蒸発源の温度のみによって決定される。蒸気圧はKubaschewskiらのMetallurgical Thermochemistry<sup>7)</sup>に記載されている式によれば、亜鉛とカドミウムの蒸気圧はそれぞれ10.1torrと50.3torrである。一定の圧力の蒸気中で素材を加熱すると、蒸発元素は素材の表面で蒸気圧と平衡する濃度となり、内部に拡散浸透する。浸透深さは拡散時間の影響を受けるが、本実験では充分内部まで浸透させるため432ksの拡散時間とした。

試料の組成分析には日本電子製JCMS-733型X線マイクロアナライザーを用い、試料の断面で分析した。試料の表面から深さ方向の濃度勾配はなかった。

色調の変化を測定するためには、日本分光工業社製UVIDEC-660型可視紫外分光光度計を用い200-900nmの波長範囲で反射角10度の分光反射率を測定した。

熱処理による相変化を調べるためには、理学電機社製RAD-C型X線回折計を用いて、結晶構造の解析を行った。

### 2.2 実験結果および考察

#### 2.2.1 拡散条件と組成

図1に純銀とAg-Al合金にカドミウム源温度842.4Kで拡散浸透させた場合の、素材加熱温度とカドミウム濃度の関係を示す。素材加熱温度が低いほど高濃度のカドミウム

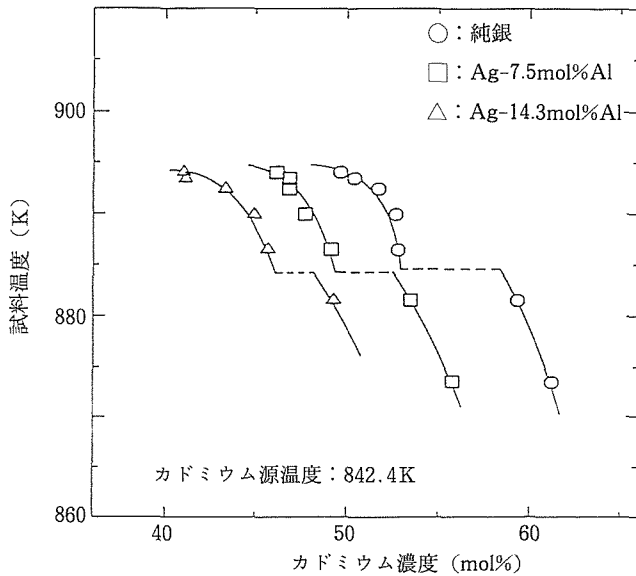


図1 試料温度とカドミウム濃度

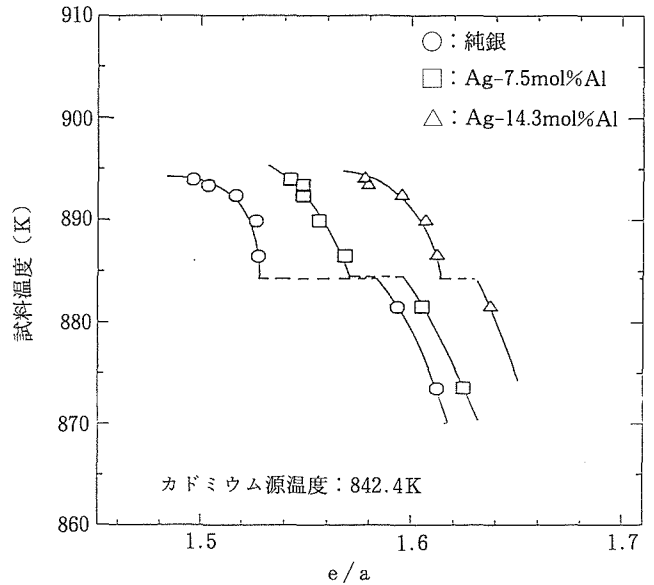


図2 試料温度と原子電子比 (拡散元素: カドミウム)

が拡散浸透し、またアルミニウムが高い合金ほど同一素材加熱温度ではカドミウム濃度が低い合金が形成される。素材加熱温度とカドミウム濃度の関係は、いずれの合金でも点線で結んだ2つの曲線から成り立っているが、低いカドミウム濃度の曲線上の組成の合金は平衡状態図における $\beta$ 相、高いカドミウム濃度の合金は $\delta$ 相に対応する組成に相当している。蒸発源を亜鉛とした場合も素材加熱温度と亜鉛濃度の関係はカドミウムの場合と同様の傾向を示したが、形成される相は $\beta$ 相と $\gamma$ 相であると考えられる。これらの関係から、色記憶特性を示すと予想される $\beta$ 相の組成領域内の任意のカドミウムまたは亜鉛濃度の合金が気相拡散浸透法によって作成することができることが分かった。

### 2. 2. 2 組成領域と電子/原子比の関係

図2にカドミウムを拡散浸透させた場合の素材加熱温度と電子/原子比 ( $e/a$ ) の関係を示す。高カドミウム側の相境界付近の試料の $e/a$ は、純銀で1.53, Ag-7.5mol%Al合金では1.57, Ag-14.3mol%Al合金では1.61となり、アルミニウム添加量の増加にともなって $\beta$ 相が存在する限界の電子/原子比が大きくなった。

図3に亜鉛を拡散浸透させた場合の同様の関係を示す。高亜鉛側の $\beta$ 相境界付近の試料の $e/a$ は、純銀で1.59, Ag-7.5mol%Al合金では1.63, Ag-14.3mol%Al合金では1.64となった。アルミニウム添加量の増加にともなって電子/原子比が大きい範囲まで $\beta$ 相が存在する傾向は同様であるが、この限界はカドミウムの場合に較べてアルミニウムの増加にともなう電子/原子比の増大の割合は小さく、また高い電子/原子比のところまで $\beta$ 相が存在することが明らかになった。

### 2. 2. 3 色調と電子/原子比

作成した試料の中で最も濃いピンクの色調を示した

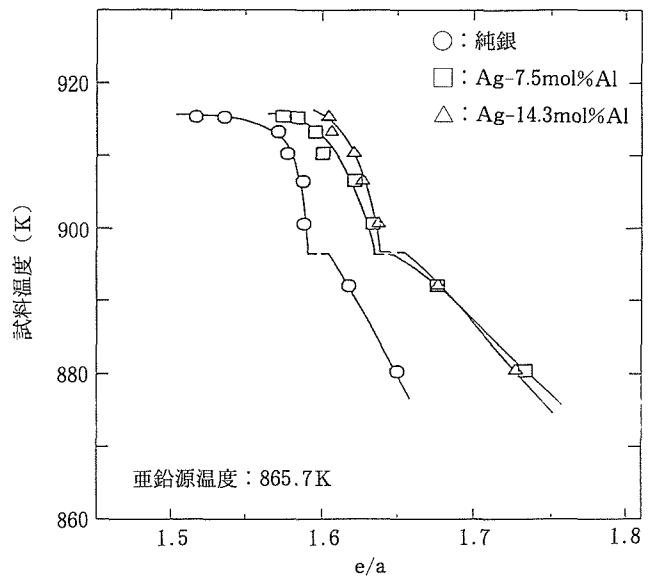


図3 試料温度と電子原子比 (拡散元素: 亜鉛)

Ag-53.6mol%Al ( $e/a = 1.57$ ) と、 $\beta$ 相領域内の組成で銀白色であった Ag-3.2mol%Al(7.5%Al)-56.8mol%Zn ( $e/a = 1.62$ ) の200-900nmの波長領域における分光反射スペクトルを図4に例示する。ピンク色を呈した試料のスペクトルでは波長が500nmに吸収が認められるのに対して、銀白色の試料ではこの付近の吸収が特に大きくはない。550nm付近の光は緑色であり、緑色の吸収が大きいためにその補色であるピンク色となると考えられる。

本実験で作成した試料の電子/原子比は1.50-1.64の範囲であったが、色調は $\beta$ 相の組成領域内では合金元素の種類によらず電子/原子比によってほぼ決まっていた。ピン

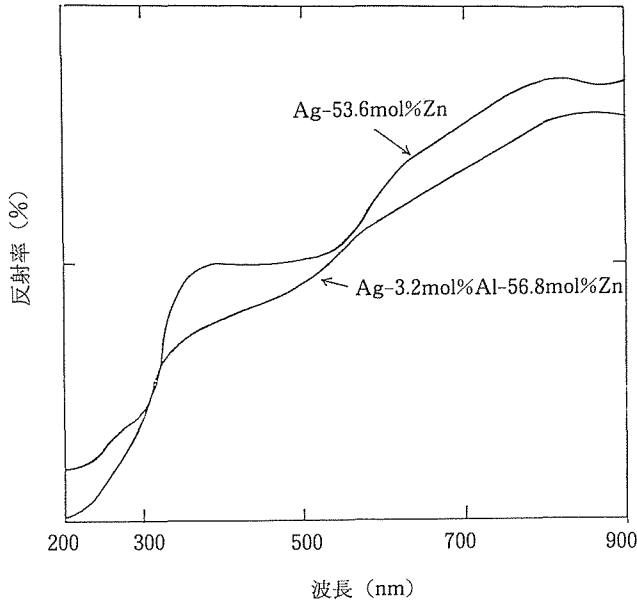


図4 電子/原子比の相違による分光反射率の変化

ク色を呈した合金の電子/原子比は1.52-1.59の範囲であり、最も濃いピンク色は1.54付近で現れた。最も顕著なピンク色を示すのはAg-Zn系ではアルミニウムを含まない合金、Ag-Cd系ではアルミニウムを約3 mol%含む合金であった。

#### 2. 2. 4 熱処理による色調変化

前述したように電子/原子比が1.50-1.64の範囲の合金は溶体化処理をした状態ではピンク色である。これらの試料を473-573Kの温度範囲に加熱するといずれも銀白色となった。X線回折による結晶構造解析によって、溶体化処理状態では高温の体心立方構造の不規則相が急冷中に規則化したB2構造の $\beta$ 1相であり、低温に加熱した場合は最密六方構造の $\zeta$ 相であることが明らかになった。すなわちこれらの合金の色調変化は $\beta$ 1相から $\zeta$ 相への相転移に基づくものであることが明らかになった。

分光反射率の測定では $\zeta$ 相の550 nm付近の反射率は組成にほとんど依存しなかった。したがって最も顕著な色調変化を示す合金は、電子/原子比が1.54の組成のものである。

#### 2. 3 結 言

純銀およびAg-Al合金を素材として、気相拡散浸透法により亜鉛またはカドミウムを拡散浸透させて、数種のAg-Al-ZnおよびAg-Al-Cd合金を作成した。これらの合金の色調と電子/原子比の関係を調べ、 $\beta$ 相の組成領域内で電子/原子比が1.52-1.59のものがピンク色の色調を示し、1.54のものが最も濃いピンク色を示すことが明らかになった。ピンク色を呈しているいずれの試料も、473-573Kの温度範囲に加熱すると銀白色となり色記憶特性を示した。この色調の変化は $\beta$ 1相から $\zeta$ 相への相転移に基づく

ものであることが明らかになった。

### 3 RFスパッタリング法によるNi-Al合金の組成制御

#### 3. 1 緒 言

電子/原子比が約1.5で体心立方晶の規則合金は特異な色調を示すものが多い。NiAlは原子比が1対1の組成付近では青色であり、これよりNiが増すに従ってピンク色、黄色、銀白色に色調が変化する。したがって色記憶合金としての可能性が考えられる。本実験ではRFスパッタリング法によりNi-Al系合金薄膜の組成を精密に制御することを試みた。

#### 3. 2 実験方法

日本真空技術社製SBR-6型RFスパッタリング装置を用いた。ターゲットは直径82mmのニッケルまたはアルミニウム板の上に5mm角のアルミニウムまたはニッケル板を平均的に並べてニッケルとアルミニウムの面積比を変化させたものを用いた。基板は主としてスライドガラスを用いたが、分析電子顕微鏡による組成分析および組織観察用には、銅製メッシュの上にコロジオン膜を形成させたものを用いた。

組成分析にはX線マイクロアナライザー法とエネルギー分散分光法による。

形成された薄膜の組織分析はX線回折計によっておこなった。

#### 3. 3 実験結果および考察

##### 3. 3. 1 純ニッケルと純アルミニウムターゲットの場合

任意の組成のNi-Al合金の薄膜を作成するための予備実験として純ニッケルと純アルミニウムをターゲットとして用いた。純ニッケルの場合、基板電圧2.0kV、スパッタリング時間1800sで十分な膜厚が得られた。純アルミニウムの場合、純ニッケルと同じ条件では十分な膜厚は得られなかった。そこで基板電圧を2.5kVとしたが、スパッタリング中にターゲットの周辺部が溶けて異常放電を起こした。そのため基板電圧を2.3kV、時間を3600sとしたところ十分な膜厚が得られた。

##### 3. 3. 2 ニッケル上にアルミニウムを並べたターゲットの場合

ニッケルの上に厚さ1mmのアルミニウムを並べて面積比をアルミニウム50%および30%として極めて薄い試料を作成し、分析電子顕微鏡により組成分析を行った。結果を表に示す。いずれの面積比の場合も、アルミニウムは6 mol%以下であった。このことはアルミニウムのスパッタ率がニッケルに比べて低いことを示している。したがってNi-50mol%Al付近の組成の合金を作成するためには、ターゲット上のアルミニウムの占める面積比を大きくする必要が有ることが明らかになった。

表 分析電顕による組成分析結果

比率(%) Ni:Al	組成 (mol%) Ni:Al		スパッタリング 時間 (分)	基板電圧 (kV)
	1	2		
50 : 50	1	91.17 : 8.83	15	2.3
	2	93.55 : 6.45		
	AV.	92.36 : 7.64		
70 : 30	1	94.81 : 5.19	15	2.3
	2	95.68 : 4.32		
	AV.	95.25 : 4.75		

3. 3. 3 アルミニウム上にニッケルを並べたターゲットの場合

アルミニウムの上に厚さ1mmのニッケルを置き、その面積比を10-30%、スパッタ時間900-2700sの範囲で変化させ、基板電圧2.3kV一定として数多くの実験を行った。結果を図5に示す。ターゲットのニッケルの面積比が増すとニッケル量が増大する傾向は認められるが、その値は分散している。しかしニッケルの面積比が20-25%の範囲でNiAl相の組成の薄膜が得られそうであることが分かった。得られた薄膜の電子線回折像からNi-30mol%AlではAlNi<sub>3</sub>、Ni-50mol%AlではAlNi、Ni-60mol%AlではAl<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>がそれぞれ形成されていることが確認された。

これまでの実験ではアルゴンガス圧力を一定にせず、放電状態を安定な状態に保つように設定したため、図5に示したような組成の分散が生じたものと考えられる。

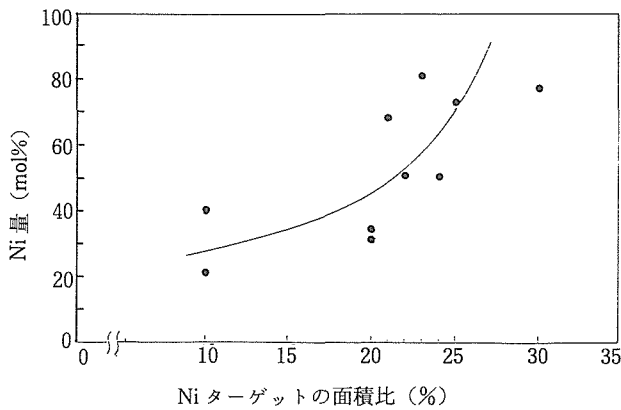


図5 Ni ターゲットの面積比と Ni 量の関係

3. 3. 4 アルゴンガス圧力と基板電圧の影響

成膜速度を調べるために、ガラスを基板として、アルゴンガス圧力を $1.0 \times 10^{-3} - 8.0 \times 10^{-2}$  torr, 基板電圧を1.0-2.3kVの範囲で変えて実験を行った。この結果アルゴンガス圧力は低い場合および基板電圧が高い場合に大きな成膜速度が得られた。

ガラス基板に比較的厚く形成させた膜の組成とアルゴンガス圧力および基板電圧の関係を調べるために、ニッケル

の面積率22%のターゲットを用いて膜を作成し、X線マイクロアナライザーによって組成分析を行った。結果を図6, 7に示す。アルゴンガス圧力が上昇するにつれてニッケル量は減少する。また基板電圧が上昇するにしたがってニッケル量は増大する。成膜速度を考慮すると低いアルゴンガス圧力、高い基板電圧が望ましいが、いずれの場合も僅かなアルゴンガス圧力または基板電圧の変動に対して組成が大きく変動する傾向がある。したがってアルミニウムの上にニッケルを並べたターゲットを用いて、ニッケルが50mol%付近の組成のNi-Al合金の精密な組成の制御は極めて難しいと結論される。このような方法で正確な組成制御を行うためにはアルゴンガス圧力と基板電圧の変動に対して組成が大きく変動しない条件、すなわちアルゴンガス

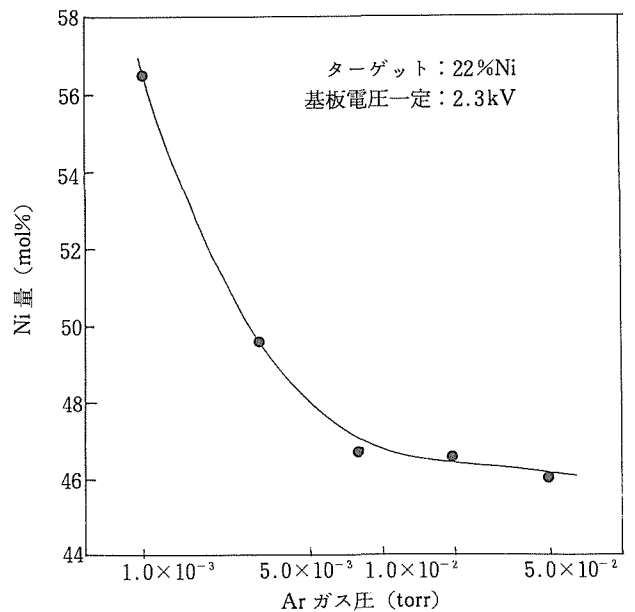


図6 Ni 量と Ar ガス圧の関係

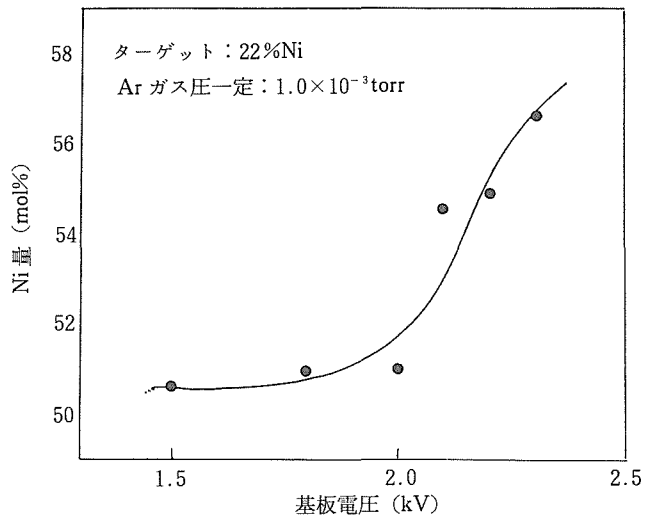


図7 基板電圧と Ni 量の関係



圧力が比較的高く、基板電圧が比較的低い条件で長時間のスパッタを行う必要がある。

### 3. 4 結 言

色記憶合金としての可能性がある Ni-Al 合金の正確に制御された組成の薄膜を、RF スパッタリング法によって作成することを試みた。アルミニウム板の上に面積率 20-25% でニッケル板を並べたターゲットを用いれば Al-50 mol% Ni 付近の組成の薄膜が得られるが、速い成膜速度で組成を正確に制御することは困難であることが明らかになった。

### 4 おわりに

本研究では、新しい色記憶合金を探索するための基礎資料を得るために、気相拡散浸透法により Ag-Al 合金に亜鉛またはカドミウムを浸透させて Ag-Al-Zn および Ag-Al-Cd 合金を作成し、規則格子合金の電子/原子比と色調の関係を明らかにした。また組成によって色調が変化する NiAl 合金の正確な組成制御を RF スパッタリング法によって試みた。

### 参 考 文 献

- 1) 金子寿輝, 村田佳均, 峯村哲郎, 生田 勲, 安藤 寿, 日本金属学会誌, 51(1987), 911.
- 2) 峯村哲郎, 安藤 寿, 日本金属学会会報, 25(1986), 704.
- 3) 鈴木敏之, 笹野久興, 上原重昭, 本間一広, 金属材料技術研究

所研究報告集, 12(1991), 177.

- 4) Minemura, T., Andoh, H. and Ikeda, I.: J. Mater. Sci., 22 (1986), 932.
- 5) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之, 日本金属学会誌, 57(1993), 440.
- 6) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之, 日本金属学会誌, 57(1993), 445.
- 7) Kubashewski, O., Evans, E.L. and Alcock, C.B.: Metallurgical Thermochemistry, 4th ed., Pergamon Press, (1967), 420.

### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) チタン合金の熱処理, 笹野久興, 日本熱処理技術協会, 1991, 12.

(誌 上)

- 1) 亜鉛蒸気中加熱による銅中の亜鉛濃度と  $\beta$  相の成長速度の制御, 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之, 日本金属学会誌, 57 (1993), 441.
- 2) 亜鉛蒸気中加熱による Cu-Zn-Al 形状記憶合金の作成とその評価, 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之, 日本金属学会誌, 57 (1993), 445.
- 3) Origin of Abnormally Large Tetragonality of Martensite in High Carbon Iron Alloys Containing Aluminum, Uehara, S., Kajiwara, S. and Kikuchi, T., Mater. Trans. JIM, 33(1992), 220.

# 金属系バイオマテリアルの特性向上に関する研究

経常研究  
機能特性研究部  
星野明彦, 佐々木靖男\*  
第5研究グループ  
松島志延  
環境性能研究部  
松岡三郎  
平成1年度～平成3年度

## 要 約

整形外科治療に利用される生体用金属材料の安全性を図るため、in vitro シミュレーション試験法を適用し、ステンレス鋼やチタン合金の生体内損傷劣化機構の解明と対策について研究した。まずステンレス鋼のすきま腐食感受性に及ぼす材料学的因子の影響を研究し、次いでステンレス鋼の擦過腐食、すきま腐食損傷機構の研究では、定電位制御型の擦過腐食試験装置および電気化学的アプローチ法の適用により擦過腐食励起型すきま腐食の成因为解明でき、また代替材の選択基準を示唆することができた。この試験装置をチタン合金の特性評価に適用した結果、同一試験条件下ではチタン合金の摩耗損傷減量およびイオン溶出量はステンレス鋼よりも顕著であることを指摘した。

## 1 緒 言

生体用金属材料に要求される諸特性は、機械的特性、耐食性および生体適合性であり、この整形外科治療用金属材料の腐食損傷としては擦過腐食、すきま腐食、腐食疲労が課題である。これら腐食による金属イオン溶出または摩耗粉生成は生体適合性に悪影響を及ぼすことが知られている。

そこで現行の生体（インプラント）用金属材料であるステンレス鋼およびチタン合金の生体環境でのこれら腐食損傷を抑制するため、生体内環境条件をシミュレートしたin vitro 試験法を適用して材料学的因子の影響を調べ、生体適合性の優れた生体（インプラント）用金属材料の開発を指向した。

## 2 ステンレス鋼の皮膜修復特性の改善

### 2.1 緒 言

ステンレス鋼デバイス摘出材の腐食損傷においては擦過励起型すきま腐食に起因した事例が多く<sup>1)</sup>、整形外科用ステンレス鋼の耐食性改善では、すきま腐食状態での不働態皮膜の修復特性の改善が課題である。生体用の金属材料の特性評価では擦過腐食試験方式が最適であるが<sup>2)</sup>、本試験では先ず通常の動電位法による「すきま腐食の再不働態化特性」の測定法を適用し、高 Mo ステンレス鋼冷間加工材のすきま腐食再不働態化特性に及ぼす材料学的因子の影響を研究し、316系ステンレス鋼よりも皮膜修復特性の優れた材料の開発を指向した。

### 2.2 実験方法

溶製した三種の4%Mo添加ステンレス鋼の化学組成を表1に示す。1150℃溶体化状態において、HD-1鋼は $\gamma$ 相に加えて10% $\delta$ 相を含有し、HD-2, HD-3鋼は完全な $\gamma$ 相組

表1 改良型ステンレス鋼の化学組成 (wt%)

	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	P	S	N
HD1	18.09	13.56	3.96	0.016	0.35	0.26	0.03	0.010	0.019
HD2	17.64	16.24	3.94	0.013	0.35	0.33	0.03	0.010	0.019
HD3	17.91	13.45	3.93	0.016	0.35	0.40	0.03	0.010	0.118

\*退官

織であった。生体用材料として適用するには冷間加工強化が必要であるので、これら供試鋼を50%冷間圧延加工し、次いで400~650℃×2hの応力除去焼なまし(SR)処理を施した後、すきま腐食感受性試験およびビッカース硬さ測定に供した。すきま腐食試験では図1に示した試験片(20×30mm)の両面にシリコン・ゴム板をテフロン・ボルトで固定してすきま部を構成した。試験溶液には表2に示す体液を模擬した37℃, pH7.4の緩衝生理食塩水<sup>3)</sup>を用い、動電位法によるすきま腐食の発生電位と逆走査による停止(再不働態化)電位の測定を実施した。

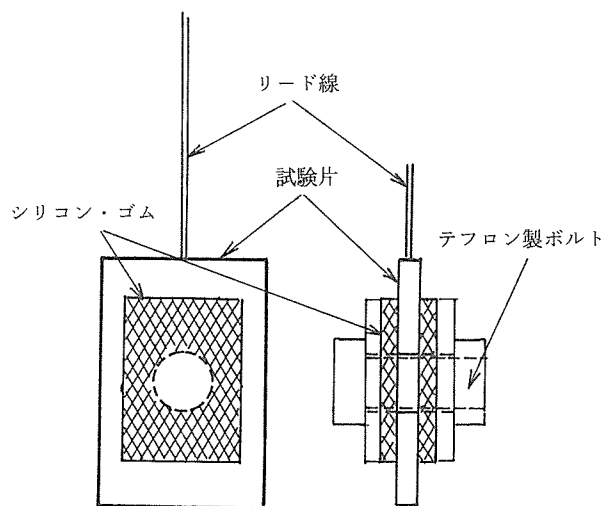


図1 すきま腐食試験片の形状

表2 緩衝生理食塩水の組成<sup>3)</sup>

塩化ナトリウム	NaCl	8.74g/L
重炭酸ナトリウム	NaHCO <sub>3</sub>	0.35g/L
りん酸二ナトリウム	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.06g/L
りん酸一ナトリウム	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.06g/L

## 2.3 実験結果

### 2.3.1 すきま腐食の再不働態化電位の変化

図2は動電位法によるアノード分極曲線測定結果の一例をHD-3鋼について示した。このアノード分極曲線において、アノード電流が100μAに到達する電位をすきま腐食発生電位として定義し、この電位から逆走査によりアノード電流が10μAまで降下する電位を再不働態化電位( $E_{R\text{ CREV}}$ )とした。すきま腐食発生電位に関しては、1150℃溶体化材(ST)よりも冷間加工(CW)後に500℃焼なまし処理をしたSR材の方が高いが、再不働態化電位に関してはST材が最も優れ、次いで冷間加工強化後に600℃SR処理した材料となり、50%冷間加工(CW)のままでは再不働態化(皮膜修復)特性が低いことが明白である。

供試材の再不働態化電位  $E_R$  測定値の変化を焼なまし熱処理温度の関数として整理すると図3の結果が得られた。HD-1鋼を例外とすれば、冷間加工に伴って皮膜の修復特性を表す再不働態化電位  $E_R$  は低下し、550℃以下での焼な

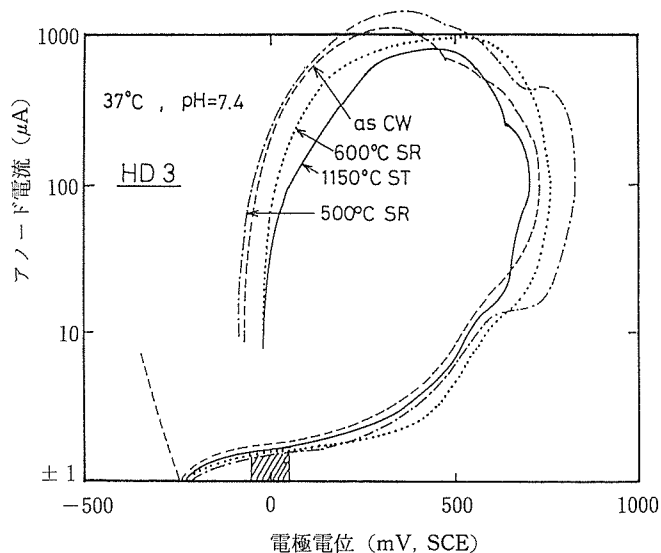


図2 改良型ステンレス鋼HD-3のアノード分極挙動に及ぼす加工と熱処理の影響

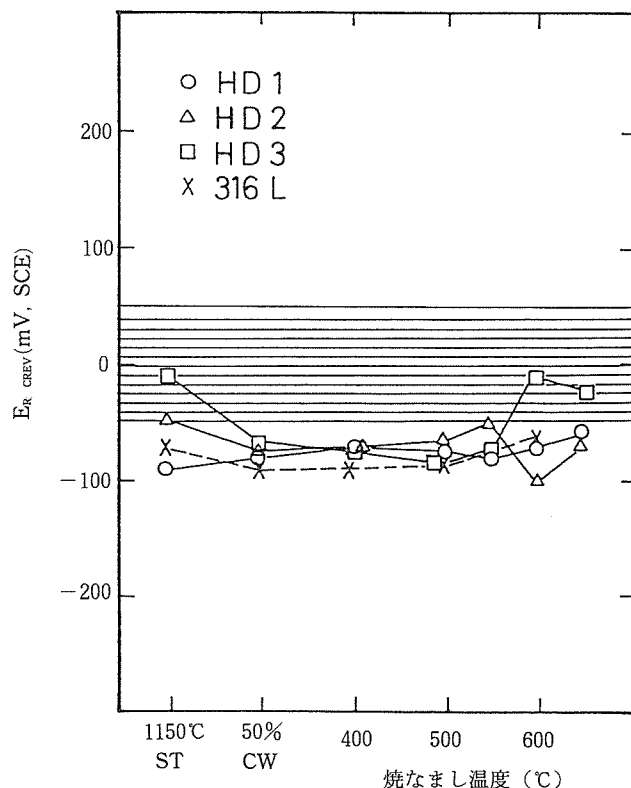


図3 ステンレス鋼のすきま腐食再不働態化電位 ( $E_{R\text{ CREV}}$ ) に及ぼす加工と焼なまし温度の影響

まし (SR) 処理によって回復しない。窒素 (N) 添加の HD-3 鋼に限って 600°C SR 処理による回復が認められるが、N 無添加の HD-2 鋼では 600°C SR 処理に伴う回復は現れない。

写真は HD-2 鋼および HD-3 鋼の 600°C × 2 h の SR 処理材のマイクロ組織を示し、前者では炭化物析出による粒界鋭敏化が見られるのに対して、後者では高 C + N 量に拘わらず窒化物の粒内析出が主体で、粒界析出は抑制されることが観察された。結果として、高 Mo 鋼種でも冷間加工材および 500°C 以下での SR 処理材の再不働態化特性は 316 L ステンレス鋼よりも常に優位にあるとは認め難く、HD-3 鋼に限って 600°C での SR 処理が有効であり、これはマイクロ組織と大いに関連していた。



写真 600°C × 2 h の SR 処理材のマイクロ組織  
(a) HD-2 鋼, (b) HD-3 鋼

### 2. 3. 2 ビッカース硬さの変化

1150°C 溶体化、50%加工強化材の焼なまし (SR) 処理に伴う機械的強度の変化を調べるため、ビッカース硬さ測定を実施し、その結果を図 4 に示した。ST 材の場合、HD-2 鋼に比較して HD-1 鋼は δ 相析出による効果、HD-3 鋼では N の侵入固溶硬化の影響が認められ、加工後においてもこの傾向は変わらない。50%冷間加工材に 400~650°C での SR 処理を適用した場合、これら鋼種においては硬さの増加が現れ、500°C 近傍で最大硬さを示す。溶体化材ではこのような時効硬化現象は現れず、従ってこの硬化は歪時効効果に起因した現象と考えられる。316 L ステンレス鋼で

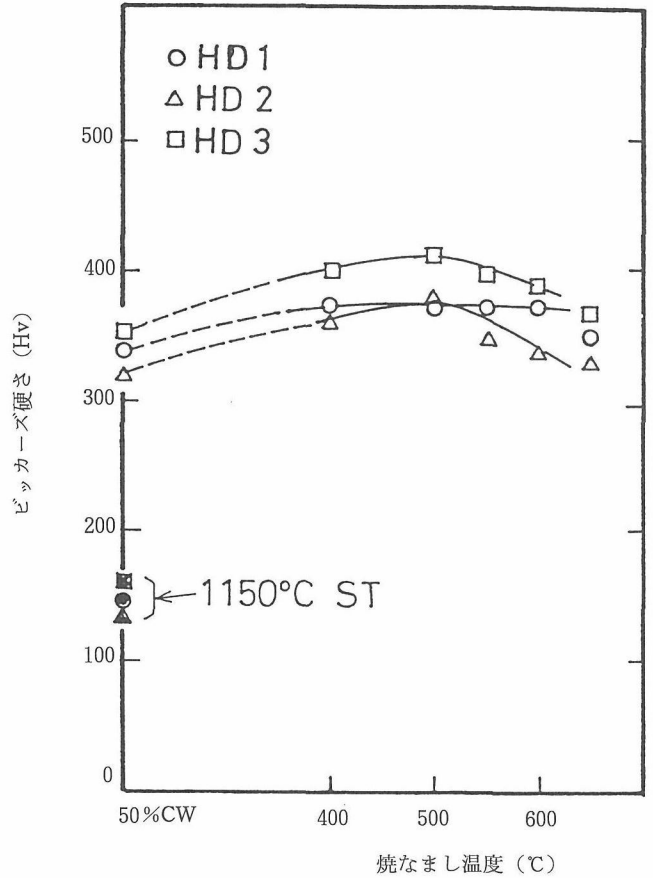


図 4 ステンレス鋼のビッカース硬さに及ぼす焼なまし温度の影響

は最大硬さが 400~450°C で現れるのに対して、高 Mo ステンレス鋼では最大硬さを示す温度が若干高温側に移行する。500°C を超えると硬さ低下が現れるが、600°C SR 処理後の硬さは冷間加工直後の硬さよりも依然として高いことが明らかである。

N 添加により固溶強化した HD-3 鋼の硬さは 600°C でも保持され、またすきま腐食の再不働態化特性はこの温度では回復するため、600°C SR 処理材は生体用金属材料として実用性があると考えられる。

### 2. 4 小 括

生体用ステンレス鋼で生じるすきま腐食損傷への材料学的改善を図るため、冷間加工強化材のすきま腐食再不働態化電位の測定法を通じて特性評価を実施した結果、窒素 (N) 添加鋼の 600°C 焼なまし材において改善効果が認められ、高 Mo 添加鋼でも冷間加工のまま、または N 無添加の場合は改善効果は認められない。

## 3 擦過腐食試験法による材料評価

### 3. 1 緒 言

簡易的な動電位法による生体用金属材料の評価試験は、

相対的な順位付けには適用できても、生体環境での金属イオン溶出量の評価や高性能化材料の評価試験への適用には最早限界が感じられる。そこで腐食作用と機械的な擦過作用が競合する in vitro シミュレーション試験法による材料研究が必要となり、擦過腐食試験装置の試作を通じて、生体用材料の評価試験を実施した。

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 シミュレーション試験装置の概略

試験装置の設計基本条件として、1) ヒトの歩行サイクルに基づいて標準振動数は1 Hzとする、2) デバイスの状況を考慮して平面接触を保持した状態で微小往復振動を繰り返す、3) 試験片への付加荷重は材料の弾性限以下とする、4) 更に生体内の電位を考えた電位制御を可能とする等である。

本試験装置は基本的には Waterhouse<sup>4)</sup>が擦過腐食試験に適用した電磁振動発生方式による Pin-on-Flat 型の装置を踏襲している。この試験装置（高千穂精機株式会社製作）の主要部の概略は図5の通りで、加振力10kgfの電磁振動発生器による1~100Hzの振動数、1 mm以下の振幅での往復運動が可能である。この振動を伝達軸先端に取付けた6 mmφのライダー試験片に伝達し、平板試験片との擦過腐食試験を実施した。

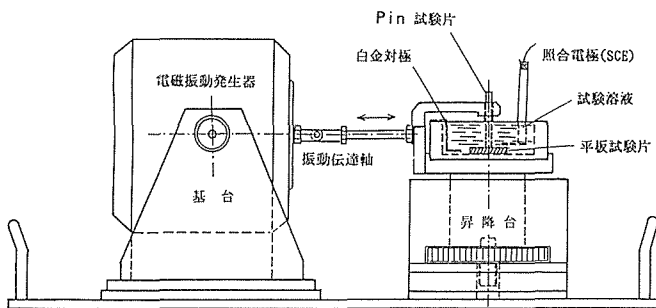


図5 擦過腐食試験装置の概略

#### 3. 2. 2 試験方法

供試材料は現行生体用のステンレス鋼規格の ASTM F-138 相当の316Lステンレス鋼、上述の改良型ステンレス鋼 (HD-3)<sup>5)</sup>および生体用 COP 合金 (20%Cr, 20%Ni, 20%Co, 4%Mo, 0.25%P, 0.2%C)<sup>6)</sup>であり、これら材料の熱処理履歴とビッカース硬さを表3に示した。本試験では実用の強化材についての試験実施を目的とし、前二者は

表3 材料履歴とビッカース硬さ

	処理方法	Hv
316L鋼	1100℃ WQ→50%CW	330
改良型鋼	1150℃ WQ→50%CW→600℃ SR	385
COP	1140℃ WQ→750℃ PH	315

冷間加工 (CW) による強化材であるのに対して、後者は析出硬化 (PH) による。

試験溶液には前述の緩衝生理食塩水を用い、37℃、大気開放条件で循環させた。

### 3. 3 試験結果

#### 3. 3. 1 擦過腐食状態における316Lステンレス鋼の腐食電位変化

振動数1 Hz、垂直荷重10N、振幅1 mmの擦過条件下での316Lステンレス鋼の電気化学的特性の変化を図6に示した。生理食塩水中での316Lステンレス鋼の腐食電位 (E<sub>corr</sub>) は擦過作用による表面活性化に伴って200 mV (SCE) の電位降下を生じる。擦過休止に伴って腐食電位は回復傾向を示すが、ステンレス鋼の場合、試験前の腐食電位までの回復には長時間を要することが分かる。

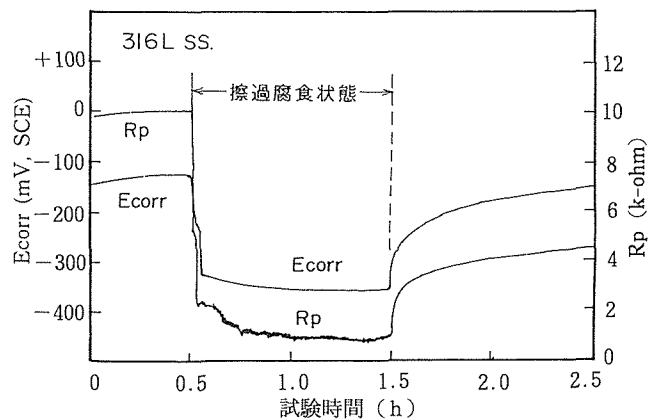


図6 擦過腐食試験における316Lステンレス鋼の腐食電位 (E<sub>corr</sub>) と分極抵抗 (R<sub>p</sub>) の変化

Green<sup>7)</sup>によれば、生体用金属材料の in vivo 試験または in vitro 試験において腐食速度の評価には分極抵抗法は迅速、高感度測定法として推奨されている。測定した分極抵抗値 R<sub>p</sub> を用いて、腐食電流 I<sub>corr</sub> = K/R<sub>p</sub> により微小な腐食電流の迅速評価が可能である。図6に併示した R<sub>p</sub> の変化において、10k-ohm から1.2k-ohm への R<sub>p</sub> 値の顕著な降下が見られ、これは腐食電流 (腐食速度) の顕著な増大を示唆している。この図6に示すような本実験の腐食電位の変動過程においては、ステンレス鋼製インプラント摘出材の損傷解析で指摘され、また重要課題である擦過励起型すきま腐食は全く再現されなかった。従って自然腐食電位での in vitro 試験条件は in vivo の生体内環境を十分にシミュレーションしなかったことを示唆し、動電位法により測定した316Lステンレス鋼の冷間加工材のすきま腐食再不動態化電位 (-100 mV)<sup>8)</sup>を参照すれば、擦過腐食試験での電位域はすきま腐食の不感域に相当するためであったと理解できる。結果として、生体環境をシミュレーションするには生理食塩水などによる腐食条件や擦過作用のよう

な機械的条件に加えて、電気化学的分極状態をシミュレーションすることが重要であると考えられる。

### 3. 3. 2 定電位制御による断続式擦過腐食試験

生体内電位域として推測される $-50\text{ mV} \sim +100\text{ mV}$  (SCE)<sup>9)</sup>の定電位にアノード分極した状態において、3種の材料の擦過および休止に伴う腐食(アノード)電流変化を測定し、その結果を図7および図8に示した。

図7は316Lステンレス鋼のアノード電流変化に及ぼす設定電位の影響を表す。擦過状態ではアノード電流の揺動が観測でき、これは不働態皮膜の破壊と修復との競合過程を反映している。この擦過腐食試験では $-100\text{ mV}$  (SCE)以上の電位域では、擦過に伴うアノード電流値は電位に依存しないことを認めている<sup>9)</sup>。本試験の擦過状態でも $-50\text{ mV}$ 以上での電流値は殆ど変わらないが、擦過休止状態では電位の影響が顕著に現れる。 $-50\text{ mV}$ ではアノード電流は適用した対数変換器の検出限界である $\pm 1\text{ }\mu\text{A}$ まで直ちに降下し、その後の電流変化は全く観測できない。しかし $0\text{ mV}$ または $+50\text{ mV}$  (SCE)では休止期におけるアノード電流の再増加が現れ、これはすきま腐食の成長開始に起因したことが明白である。この316Lステンレス鋼でのすきま腐食成長の下限界電位は $-25\text{ mV}$  (SCE)であると決定でき、前述の動電位法により測定したすきま腐食再不働態化電位 $-100\text{ mV}$  (SCE)とは $75\text{ mV}$ の差がある。動電位

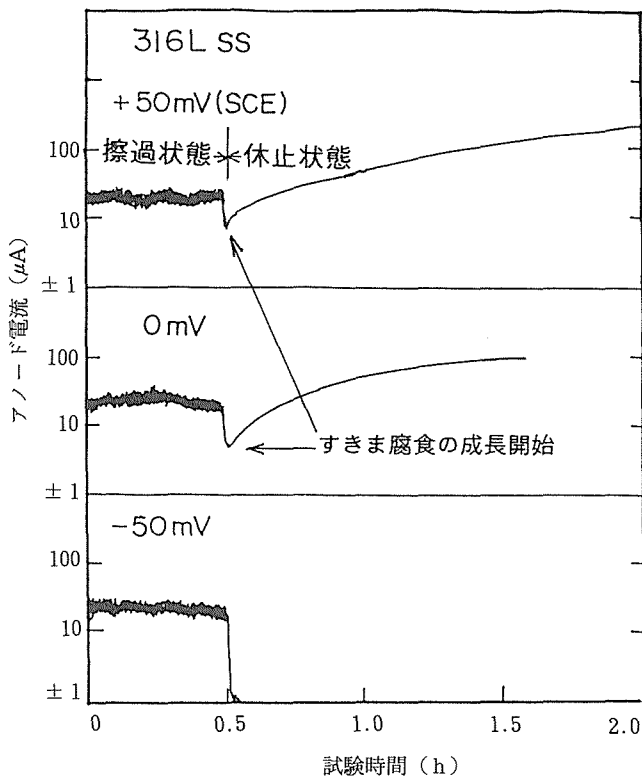


図7 316Lステンレス鋼の断続式擦過腐食試験における設定電位に伴うアノード電流変化

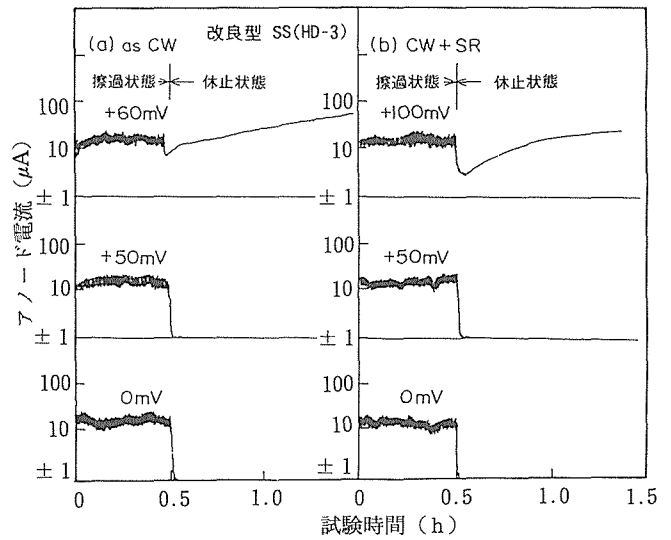


図8 改良型ステンレス鋼 (HD-3) の断続式擦過腐食試験における設定電位に伴うアノード電流変化

法を適用した場合に得られる再不働態化特性は低電位側へ偏位するので材料間の相対的評価にのみ有効であることが分かる。

擦過腐食試験法を適用した場合、休止期において316Lステンレス鋼がすきま腐食成長に起因して金属イオン溶出を起こすことは生体用金属材料としての適用に不安があることを示唆し、耐すきま腐食性の改善が必要であると考えられた。

### 3. 3. 3 改良型ステンレス鋼の試験結果

図8はすきま腐食改良型のステンレス鋼 (HD-3) のアノード電流変化に及ぼす $0 \sim +100\text{ mV}$  (SCE)での定電位保持の影響を示す。図8(a)は冷間加工強化のままの状態での測定結果を表し、一方図8(b)は加工強化後に $600^\circ\text{C}$  SR処理状態での結果を表す。この $600^\circ\text{C}$  SR処理の効果に関しては既に図3で指摘した通りであるが、この高Mo, N添加の改良鋼は $+50\text{ mV}$ においてもすきま腐食成長を示さず、若干高電位の $+60\text{ mV}$ に保持すると図のようなアノード電流増加が擦過休止期において認められた。一方、加工強化後にSR処理を施した材料では、 $+90\text{ mV}$ の高電位まではすきま腐食成長に伴うアノード電流増加は全く現れないが、 $+100\text{ mV}$ に保持すると擦過休止期でのアノード電流増加が現れた。この改良型鋼の場合、すきま腐食成長の下限界電位は冷間加工のまま (as CW) では $+50\text{ mV}$ 、これに対して冷間加工+SR処理材 (CW+SR) では $+90\text{ mV}$ と評価でき、高Mo添加に加えてSR処理の有効性を示唆している。COP合金について同様な測定を実施した場合、改良型ステンレス鋼 (HD-3)と同様に $+100\text{ mV}$  (SCE)においてアノード電流増加が観測され、すきま腐食成長の下限界電位は $+90\text{ mV}$ と決定された。このCOP合金は生体用インプラント材として実用化されており<sup>9)</sup>、限られた解析結果で

はずきま腐食損傷の痕跡が認められず、この擦過腐食試験による下限界電位は材料評価の安全基準値として考えることができる。

### 3.4 小括

生体用金属材料の in vitro 試験法としては、動電位分極試験法よりも定電位制御の擦過腐食試験法が有意義であり、擦過状態および休止状態でのイオン溶出挙動が解明できる。316Lステンレス鋼における擦過励起型すきま腐食の成長は休止期に現れ、すきま腐食成長の下限界電位を評価基準として代替材が選択でき、材料組成だけでなく、材料履歴も特性値に影響することが分かった。

## 4 生体用チタン合金の擦過腐食試験による評価

### 4.1 緒言

チタン合金は静的環境での耐食性が優れ、また高比強度材料であるため、生体用インプラント材として利用が増加している<sup>9)</sup>。しかしチタン合金特有の酸化皮膜が逆に耐摩耗性劣化の原因でもある<sup>10)</sup>。チタン合金の摩擦摩耗挙動に関する基本的な知見を得るため、生理食塩水中での6Al-4Vチタン合金の擦過腐食試験を実施した。この試験においてはチタン合金とステンレス鋼との組合せ利用効果についても検討した。

### 4.2 試験方法

本試験に供したのは市販級の $\alpha/\beta$ 型Ti-6Al-4V合金であり、850℃水冷→500℃時効の状態(Hv 350)で擦過腐食試験を実施した。擦過腐食試験装置、試験片形状および試験方法は上述のステンレス鋼の場合と同じであるが、本試験の場合は垂直荷重5Nにおいて長時間試験を実施した。

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 擦過腐食過程におけるチタン合金の腐食電位変化

チタン合金の腐食電位は0 mV (SCE) であるが、図9に示すように、擦過状態では表面活性化のため-700 mV (SCE) までの顕著な電位降下を生じ、この電位レベルでの電位揺動も顕著である。316Lステンレス鋼の場合は同一条件での擦過により200 mVの電位降下を生じ、-320 mV (SCE) 近傍での電位揺動は殆ど現れないことは既述した。ステンレス鋼をPin試験片に、チタン合金をFlat試験片として異種金属組合せ状態で擦過試験を実施すると、図中に破線で示したように混成電位はチタン合金の腐食電位よりも貴電位の-460 mVを示し、擦過による活性化状態ではチタン合金の方がアノード的に挙動することが理解できる。一方擦過休止期においては再不働態化速度が大きいチタン合金の方がカソードとなる。このようにチタン合金は擦過状態では電気化学的に卑であり、純チタンとステンレス鋼の場合も同様な結果が報告されている。

#### 4.3.2 チタン合金の腐食電流変化と損傷減量

0 mV (SCE) に定電位制御した状態でチタン合金同志

の100時間連続擦過試験を実施し、その過程における腐食(アノード)電流と摩擦力をモニタリングすると共に、各試験片の摩耗減量を測定し、その結果を図10に示した。

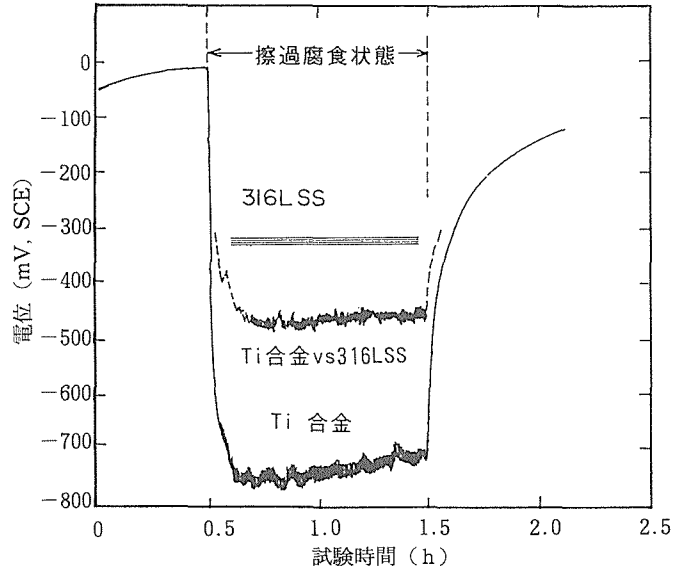


図9 擦過腐食試験における6Al-4Vチタン合金の腐食電位変化

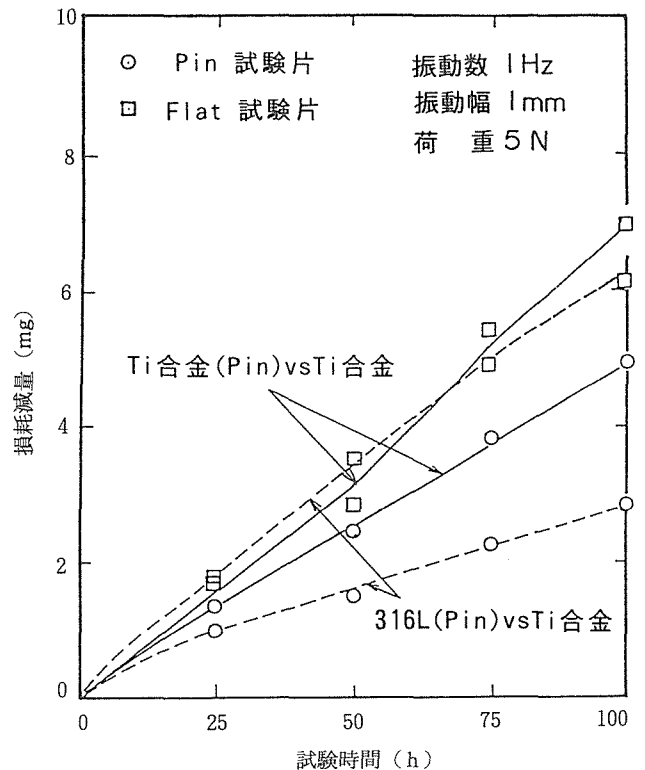


図10 チタン合金の減量に及ぼす組合せと試験時間の影響

Pin 試験片と Flat 試験片の損傷減量は飽和値に達することなく直線的に増加し、チタン合金の場合は Flat 試験片の減量の方が大きいという結果が得られた。一方 316L ステンレス鋼を Pin 試験片としてチタン合金との異種金属組合せ状態で擦過腐食試験した結果を図中に破線で示し、ステンレス鋼の減量はチタン合金の約 1/2 であることが分かる。この図 10 の結果は、以前に報告された Simpson ら<sup>11)</sup>の臨床結果および Brown ら<sup>12)</sup>の in vitro 試験結果である「ステンレス鋼の損傷減量はチタン合金に比べて顕著である」という指摘とは大いに矛盾する。しかし、連続試験においては 316L ステンレス鋼のすきま腐食が全く現れない事実で説明できるとすれば、この矛盾は容易に解決でき、また前述のようにすきま腐食感受性を改善したステンレス鋼は実際条件でもチタン合金より耐摩耗性（擦過腐食特性）において優位であることを示唆している。チタン合金の損傷減量およびイオン溶出量に及ぼす熱処理（組織制御）効果を調べた結果、900℃水冷材において改善効果が現れ、表面硬さやβ相富化に起因したと推測できる。

#### 4. 4 小 括

生理食塩水中での 6Al-4V チタン合金の擦過腐食挙動を電気化学的に研究した結果、擦過に伴う表面活性化はチタン合金の腐食電位を著しく低下させることを認めた。この擦過状態におけるチタン合金の腐食電位はステンレス鋼よりも電気化学的に卑となり、一方擦過休止状態では逆の結果となる。0 mV (SCE) の定電位制御下での連続擦過試験の場合、顕著な損傷減量とイオン溶出（アノード電流）が認められチタン合金の摩耗減量の低減化が必要となる。この場合、チタン合金とステンレス鋼との組合せ利用は摩耗減量低減化の一手段となるが、基本的な解決手段とはならない。

#### 参 考 文 献

- 1) Brown S.A., Simpson, J.P.: J. Biomed. Mater. Res., 15 (1981), 867
- 2) 星野明彦：材料と環境, 41 (6)(1992), 399

- 3) Cigada A. et al.: Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP, 684(1979), 144
- 4) Waterhouse R.B. and Lamb M.: Wear, 60(1980), 357
- 5) 星野明彦, 佐々木靖男：第37回腐食防食討論会講演集(1990), 43
- 6) 角南義文, 石川英次郎：整形外科, 29(9)(1978), 851
- 7) Green N.D.: Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP, 859(1985), 5
- 8) Solar R.J.: Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP, 684(1979), 259
- 9) 開発会議医療グループ編：“チタンの医療への適用のために”, (1992) チタニウム協会
- 10) Davidson J.A. (森田真央訳)：“人工関節の摩耗試験と耐摩耗性の評価”, トライボロジスト, 37(4)(1992), 267
- 11) Simpson J.P., Garet V., Brown S.A. and Merritt K.: NBS Spec. Pub., 601(1981), 395
- 12) Brown S.A. and Merritt K.: Corrosion and Degradation of Implant Materials, ASTM STP, 859(1985), 105

#### 研 究 発 表

(口頭発表)

- 1) 生体用高 Mo ステンレス鋼のすきま腐食感受性, 星野明彦, 佐々木靖男：第37回腐食防食討論会 (1990年8月)
- 2) 生体用チタン合金とステンレス鋼の組合せ利用に関する考察, 星野明彦：第39回腐食防食討論会 (1992年10月)

(誌上発表)

- 1) 擦過腐食試験による生体用ステンレス鋼の評価, 星野明彦, 材料と環境, 41 (6), 399; Corrosion Engineering, 41, (1992), 465
- 2) 生体用ステンレス鋼の in vitro 試験法による評価, 星野明彦, 生体材料, 10(5)(1992), 239
- 3) 生体用チタン合金とステンレス鋼の組合せ利用, 星野明彦, 材料と環境, 42(5)(1993), 291; Corrosion Engineering, 42(5), 341
- 4) 擦過腐食試験 (生体用金属材料の評価試験), 星野明彦, バウンダリー, 9(7)(1993), 22



# 耐熱材料の液体金属中の共存性に関する基礎的研究

経常研究

力学特性研究部

鈴木 正\*<sup>1</sup>, 武藤 功\*<sup>2</sup>

昭和62年度～平成3年度

## 要 約

液体金属を熱媒体と位置付け、液体金属中の構造材料の共存性の機構を基礎的に解明することを目的に行った。ナトリウム中の腐食では、316ステンレス鋼製の非等温ナトリウムループの最高温度域の液体ナトリウム（600–700℃、酸素濃度1–2 ppm、流速4 m/秒）中に主にステンレス鋼試料を入れ、腐食速度、ナトリウム中の微量の酸素が関係するFeとCrの腐食機構、表面の擬平衡組成及び非金属元素の挙動を明らかにした。また、水銀中の腐食では、304ステンレス鋼及びMo基のTZM合金製のカプセル実験の結果を示し、固体金属元素の水銀中の溶解度から腐食を説明した。

## 1 緒 言

本研究は既報の「鉄基合金の液体金属中の共存性に関する研究」に続いて行ったもので、非等温循環液体ナトリウム環境のみならず、水銀のランキンサイクルを対象にした気/液2相水銀環境、及び酸素を含む停滞液体ルビジウム環境を用いて、それぞれの環境の構造材料として考えられる耐熱材料との共存性を調べ、その機構を明らかにしようとした。液体ナトリウム中ではステンレス鋼の腐食速度、腐食機構、非金属元素の挙動などを明らかにし、液体水銀中ではステンレス鋼に比べてモリブデン基合金の共存性が優れていることを実証した。なお、紙面の制約から液体ルビジウム環境中の結果に関しては研究発表のみを示した。

## 2 実験方法

### 2.1 ナトリウム中の腐食

#### 2.1.1 ナトリウム環境

ナトリウムを伝熱媒体にする装置の構造材料として主にオーステナイト系ステンレス（304及び316）鋼が用いられるので、市販の316ステンレス鋼製の非等温流動ナトリウムループを用いた〔金属材料技術研究所研究報告集10（1989）, 205〕。この装置の特徴はナトリウムへの直接通電加熱方式の主ヒータの採用により、最高温度部（流速4 m/秒、ナトリウム中の酸素濃度1–2 ppm）へ挿入した試料について、真の腐食に近い挙動（腐食生成物の濃度が著しく小さいナトリウム中の挙動）を調べられることである。

#### 2.1.2 実験試料

500–750℃の温度を主な対象にするため、オーステナイト系及び高Crフェライト系ステンレス鋼、及び酸化物分散強化/機械的合金化フェライト合金を用いた。

#### 2.1.3 結果の評価方法

ナトリウム中へ浸せきした試料の重量変化、表面の走査型電子顕微鏡（SEM）による観察、表面近傍の金属元素のエネルギー分散X線スペクトロメトリー（EDX）による半定量分析、炭素、窒素及び酸素のバルク含有量の化学的自動分析装置による定量を行った。

### 2.2 水銀中の腐食

#### 2.2.1 水銀環境

この研究は、水銀のランキンサイクルシステムの構造材料の選択及び腐食機構の解明を目的にするが、複雑で大掛かりになる強制循環水銀ループの代わりに、小規模な装置で定性的に結果が得られる還流水銀カプセルを用いた。

図1及び2に、それぞれ304ステンレス鋼及びTZM合金製カプセル実験装置の断面、実験条件、及び2000 h加熱後のカプセルの断面写真を示す。カプセル内下部の水銀プールから気化した水銀は高圧水銀雰囲気中で外側からアルゴン雰囲気中で冷却されたカプセル上部内壁に当たって液体に戻り、側壁内面に沿って流れ落ちて水銀プールへ還る。

#### 2.2.2 実験試料

それぞれ約700及び1200℃までの温度でほぼ健全と考えられる304ステンレス鋼及びモリブデン基のTZM合金を試料（カプセル材料）とした。

#### 2.2.3 結果の評価方法

カプセルの内面のSEMによる観察、内面近傍の金属元素のEDXによる半定量分析、炭素、窒素及び酸素のバルク含有量の化学的自動分析装置による定量を行った。

\*<sup>1</sup>現在：国際協力事業団（韓国標準科学研究院）

\*<sup>2</sup>現在：第3研究グループ

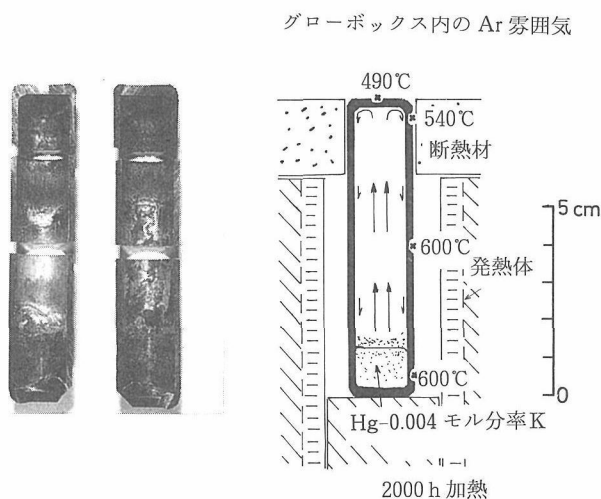


図1 600°Cで加熱中のHg-0.004モル分率Kを入れた304ステンレス鋼製カプセルの断面図(右),及び2000h加熱後のカプセル断面(左)

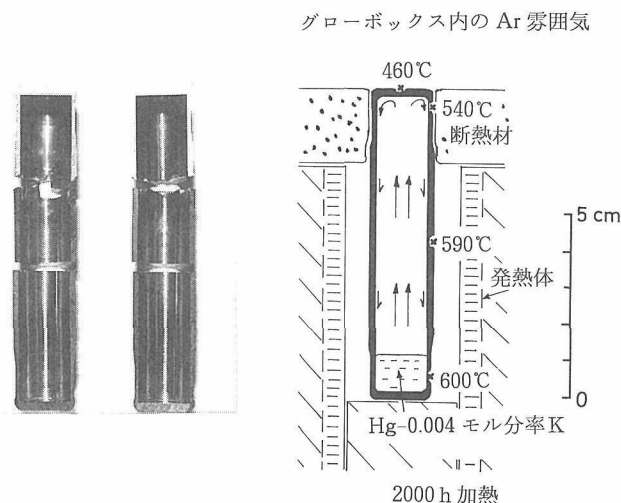


図2 600°Cで加熱中のHg-0.004モル分率Kを入れたTZM合金製カプセルの断面図(右),及び2000h加熱後の断面(左)

### 3 実験結果

#### 3.1 ナトリウム中の腐食

##### 3.1.1 316ステンレス鋼の腐食の速度及び機構

316ステンレス鋼について, 316ステンレス鋼製, 非等温ナトリウムループの最高温度部(流速4 m/秒, ナトリウム中の酸素濃度約1-2 ppm)における定常腐食速度及び腐食の機構を調べた。

600, 650及び700°Cにおいて下流位置零における重量減と腐食時間とは1500-2000 h後から直線関係になり(図3), 表面律速反応になることがわかる。実験データのArrheniusプロット(図4)から腐食速度 $S$  ( $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$ )は

$$\log_{10} S = 2.939 - 1.123 \cdot 10^5 / 2.303 R_g T$$

( $R_g$ はガス定数,  $J/\text{mol}\cdot\text{K}$ ,  $T$ は絶対温度)

になった。また, 試料の表面は図5のように変化した。

##### 3.1.2 ステンレス鋼の腐食に及ぼす炭素及び窒素の影響

ステンレス鋼のナトリウム腐食では, その成分の金属元素のみでなく, 非金属元素の役割も重要である。

オーステナイト系ステンレス鋼(表1)のナトリウム中の浸せきによる炭素及び窒素のバルク含有量の変化を表2に示す。同じく, フェライト系ステンレス鋼(表3)の変化を表4に示す。

700°Cでオーステナイト系鋼はほとんど脱炭しないが, 脱窒し, 一方, 650°Cでフェライト系鋼は脱炭及び脱窒, とくに脱窒が顕著なこと, フェライト系鋼中の炭化物及び窒化物の安定化元素, V及びNb, は脱炭防止に少し効果的であるが, 脱窒防止には役立たないことがわかる。

高速炉の燃料被覆管としてオーステナイト系ステンレス鋼は高速中性子照射に関する耐性に問題があるため, 改良鋼が検討されてきたが, その内でとくに有望とされている

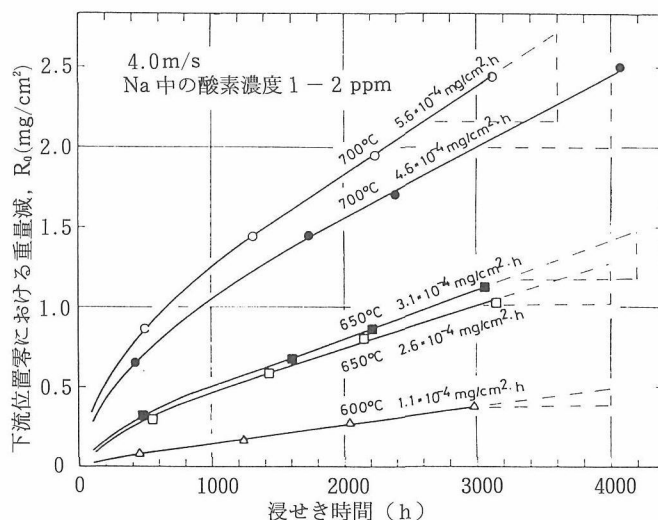
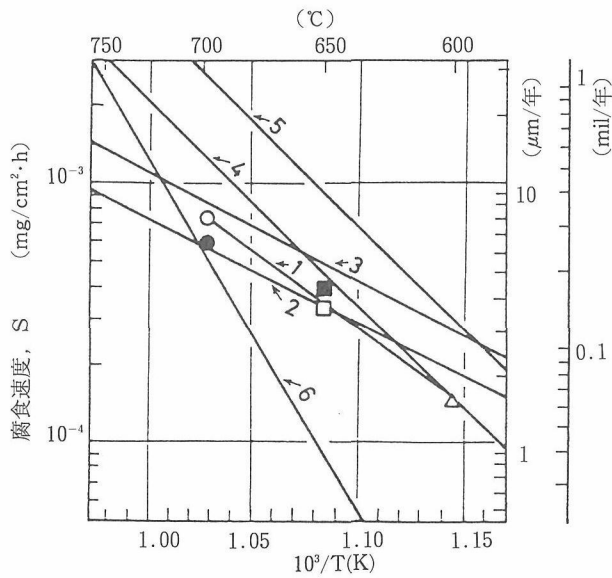


図3 700, 650及び600°Cの流動ナトリウム中の316ステンレス鋼の下流位置零における重量減,  $R_0$ と浸せき時間との関係

酸化物分散強化/機械的合金化フェライト合金, MA 957合金( $\text{Fe-14.34Cr-0.3Mo-1.0Ti-0.01C-0.25Y}_2\text{O}_3$ )の675°Cのナトリウム中の共存性を調べた。比較試料として, 316ステンレス鋼及び11Cr鋼( $\text{Fe-11Cr-1Mo-0.1C}$ )を用いた。

MA 957合金は機械的合金化に特有な, 粒界の密度が高い合金で, 腐食による重量減は合金組成に近い11Cr鋼に似ているが, 約3000 h浸せきした後のFe, Ni及びCrの変質層の深さ, 炭素及び窒素の変化及び結晶構造の比較(表5)から, 表面の変質層が深く, また炭化物及び窒化物の安定化元素, Tiを含むため, 浸炭及び浸窒を起こしている。



1 (○, ●, □, ■, △) : 本実験値 (1-2 ppm 酸素)  
 2 : Thorley (1 ppm 酸素)  
 3 : Thorley (2 ppm 酸素)  
 4 : Bagnall, Jacobs (1 ppm 酸素)  
 5 : Bagnall, Jacobs (2 ppm 酸素)  
 6 : Weeks, Isaacs (3.4 ppm 酸素)

図4 316ステンレス鋼の腐食速度 (S) と絶対温度の逆数との関係

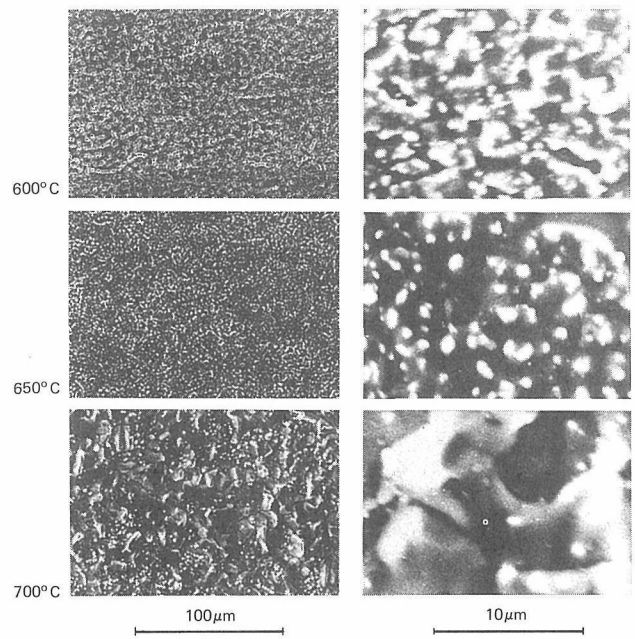


図5 流動ナトリウム中に約3000時間浸せきした316ステンレス鋼の表面 SEM 写真

表1 用いたオーステナイト系ステンレス鋼の化学組成及び履歴

鋼種	化学組成 (質量%)												熱処理 温度 (°C)	冷間 加工度 (%)	
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	V	Al	N	Nb	Ti	Zr			O
17	0.067	0.90	1.76	13.97	16.22	2.45	0.020	0.024	0.029	0.209	0.100	0.004	0.002	1110	20
25	0.057	0.98	1.67	19.46	14.35	2.34	0.006	0.027	0.003	0.002	0.35	<0.01	0.006	1125	11
26	0.063	1.02	1.61	24.97	14.75	2.44	0.003	0.026	0.002	0.002	0.38	<0.01	0.006	1125	11
37	0.067	1.00	1.86	25.21	14.94	2.55	0.003	0.024	0.011	<0.01	0.33	0.062	0.001	1090	11
27	0.058	1.00	1.65	29.10	14.43	2.42	0.004	0.028	0.003	0.002	0.33	<0.01	0.010	1125	9
316	0.045	0.48	1.80	13.62	17.33	2.51	<0.029	0.008	0.008	<0.005	0.01	—	0.000	1070	25

P=0.022-0.030%, S=0.002-0.007%

表2 表1に示したオーステナイト系ステンレス鋼を700°Cの流動ナトリウム中へ2000h浸せきした場合の変化

鋼種	浸せき時間 (h)	炭素含有量 (質量%)			窒素含有量 (質量%)		
		浸せき前	浸せき後	浸せき後/浸せき前	浸せき前	浸せき後	浸せき後/浸せき前
17	2000	0.067	0.057	0.85	0.029	0.015	0.52
25	2000	0.057	0.060	1.05	0.003	0.003	—
26	2000	0.063	0.065	1.03	0.002	0.003	—
37	2000	0.067	0.067	1.00	0.011	0.009	0.82
27	2000	0.058	0.058	1.00	0.003	0.003	—
316	2000	0.045	0.043	0.96	0.008	0.006	0.75

表3 用いたフェライト系ステンレス鋼の化学組成及び熱処理

鋼種	化学組成 (質量%)								焼きならし		焼もどし	
	Cr	Mo	V	Nb	C	N	O	Fe	(°C)	(h)	(°C)	(h)
301	9.1	2.1	—	—	0.10	0.00	0.01	残	1050 ×	0.5,	800 ×	1
311	9.1	2.1	—	—	0.11	0.03	0.01	残	1050 ×	0.5,	800 ×	1
312	9.3	2.1	—	—	0.10	0.04	0.01	残	1050 ×	0.5,	800 ×	1
304	9.2	2.1	0.2	0.05	0.05	0.00	0.01	残	1100 ×	0.5,	850 ×	1
308	9.4	2.1	0.2	0.06	0.08	0.04	0.00	残	1000 ×	0.5,	850 ×	1
309	9.1	2.1	0.2	0.05	0.05	0.03	0.01	残	1000 ×	0.5,	850 ×	1
310	9.5	2.2	0.4	0.11	0.06	0.04	0.01	残	1000 ×	0.5,	850 ×	1

表4 表3に示したフェライト系ステンレス鋼を650°Cの流動ナトリウム中へ3000h浸せきした場合の変化

鋼種	浸せき時間 (h)	炭素含有量 (質量%)			窒素含有量 (質量%)			浸せき前の原子数比 (V+Nb)/(C+N)
		浸せき前	浸せき後	浸せき後/浸せき前	浸せき前	浸せき後	浸せき後/浸せき前	
301	3073	0.100	0.089	0.89	0.002	0.001	—	0.0
311	3016.5	0.106	0.080	0.75	0.027	0.000	0.00	0.0
312	3016.5	0.099	0.070	0.71	0.040	0.000	0.00	0.0
304	3073	0.053	0.044	0.83	0.001	0.000	—	1.0
308	3073	0.080	0.055	0.69	0.043	0.011	0.26	0.5
309	3073	0.052	0.031	0.60	0.029	0.006	0.21	0.7
310	3073	0.055	0.041	0.75	0.036	0.006	0.17	1.2

表5 酸化物分散強化/機械的合金化 MA957 合金, 11Cr 鋼及び316ステンレス鋼を675°Cの流動ナトリウム中へ約3000h浸せきした場合の変化

	MA957	11Cr 鋼	316鋼
Fe, Ni, Cr 含有量変化層の深さ (mm)	~0.05	~0.02	~0.015
炭素移行	浸炭	脱炭	移行無し
窒素移行	浸窒	移行無し	脱窒傾向
結晶構造			

### 3. 1. 3 316ステンレス鋼製の非等温ナトリウムループ中の擬平衡組成

非等温流動ナトリウム中の腐食は擬平衡状態に達するはずである。従来の研究結果をもとに、オーステナイト系ステンレス鋼に対して比較的単純な組成を持つ、高Crフェライト系ステンレス鋼, Fe-(5, 7及び9)Cr-1Mo-0.1C [5Cr, 7Cr及び9Cr鋼]を試料に、また316ステンレス鋼を比較試料にして、ナトリウム中の擬平衡組成を調べた。

下流位置零における重量減は図6から、700°Cでは5Cr鋼で、また650及び600°Cでは7Cr及び9Cr鋼で最も少ないこと、また試料表面のNi, Cr, 及びMo濃度(図7)、及び試料のバルク炭素含有量(図8)から、最高等温度部における試料のNi, Cr及びFeに関する擬平衡組成は

Fe~5Cr<1Ni (700°C), Fe~6Cr<1Ni (650

°C)及びFe~7Cr<1Ni (600°C)になることが明らかである。

### 3. 2 水銀中の腐食

304ステンレス鋼 (Fe-18Cr-8Ni-0.06C) 及びモリブデン基のTZM合金 (Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C-0.025O) の還流水銀及び約0.004mol分率のカリウムを含む還流水銀中での腐食を調べた。

内面の観察からTZMカプセルには変化がほとんどない(図1)。しかし、304カプセルでは内面上部及び中部に腐食が、また、水銀プール液面付近に析出が認められ(図2)、さらにエネルギー分散X線スペクトロメトリーから内面上部で成分元素のNi, Crなどの選択的溶出が激しく、フェライト相に変化し、溶出元素が下部に析出している(図9)。

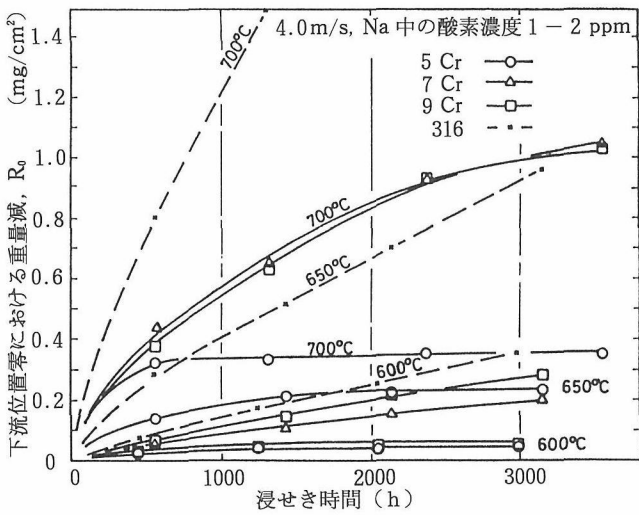


図6 流動ナトリウム中の5 Cr, 7 Cr, 9 Cr及び316ステンレス鋼の下流位置零における重量減 ( $R_0$ ) と浸せき時間との関係

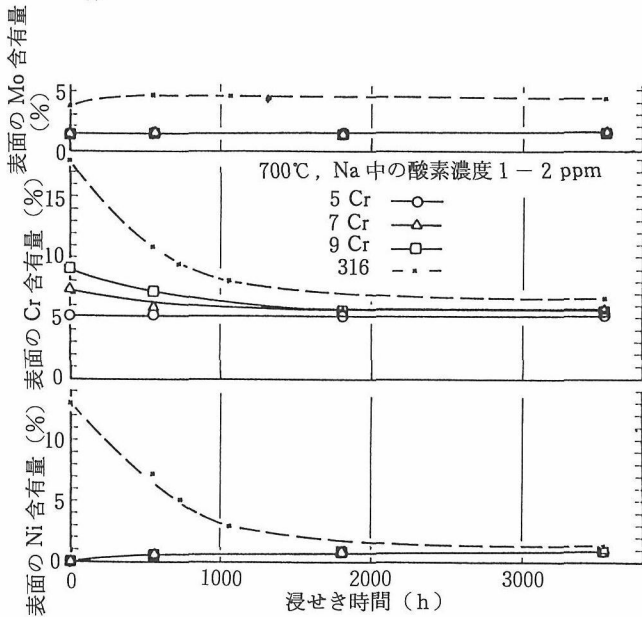


図7 700°Cの流動ナトリウム中に浸せきした5 Cr, 7 Cr, 9 Cr及び316ステンレス鋼の表面のNi, Cr及びMoの含有量と浸せき時間との関係

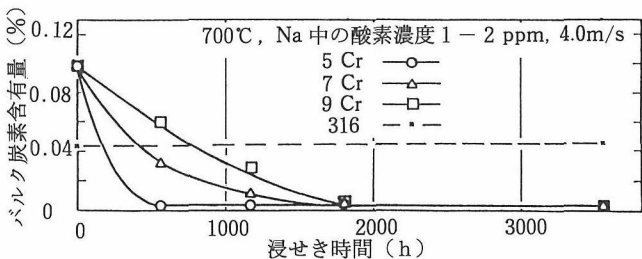


図8 700°Cの流動ナトリウム中に浸せきした5 Cr, 7 Cr, 9 Cr及び316ステンレス鋼のバルク炭素含有量と浸せき時間との関係

内表面の元素分析 (質量%, EDX)

	Ni	Cr	Mn	Si	Fe
浸せき前	8	19	1	<1	残
上端からの距離 <1 離 (~1.6 cm)		5	<1	<1	残
(~4.0 cm)	23	18	3	<1	残
(~6.7 cm)	<1	96	1	0	残

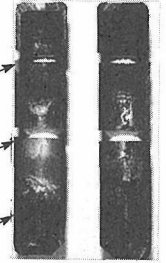


図9 図2に示したカプセルの内面のエネルギー分散X線スペクトロメトリーによる分析結果

## 4 考 察

### 4.1 ナトリウム中の腐食

#### 4.1.1 316ステンレス鋼の腐食の速度及び機構

図4の定常腐食速度の Arrhenius プロットから、筆者らの値は Thorley らの結果とよく一致している。腐食の律速段階を固体中の拡散、主成分のFeの溶解、境界膜中の拡散及び主成分のFeとCrの化学反応に分けて実測値と理論値とを比較し、腐食の機構はFeの溶解あるいはFe及びCrの化学反応に近いが、表面が平滑でないこと(図5)も考えるといずれとも決め難い。

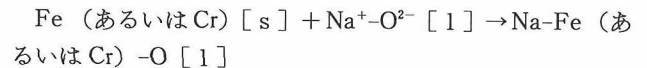
#### 4.1.2 ステンレス鋼と機械的合金化フェライト合金の腐食に及ぼす炭素及び窒素の影響

ステンレス鋼及びフェライト合金のナトリウム中の変化は主にその中の金属元素の挙動によって決まるが、ナトリウムの温度、試料の組成及び構造などに応じて炭素及び窒素の影響も大きい。

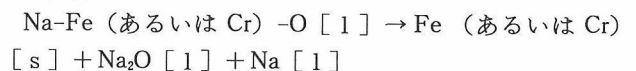
オーステナイト系鋼では700°Cにおいても炭素及び窒素の移行はあまり進まないが、フェライト系の鋼及び合金では675°C以下の温度においても移行が顕著で、鋼あるいは合金中の炭化物及び窒化物の安定化元素の種類と含有量、及び結晶構造に応じて脱炭、脱窒、浸炭及び浸窒が起こり、機械的性質に与える影響が大きい。

#### 4.1.3 316ステンレス鋼製のループ中の擬平衡組成

バナジウム線平衡法で酸素濃度1-2 ppmのナトリウム中では、高温部でナトリウム中の微量の $\text{Na}^+ \text{O}^{2-}$ クラスターとFeあるいはCrとが反応して



Na-Fe-OあるいはNa-Cr-O錯体を生成し、低温部へ運ばれて分解して



FeあるいはCrを遊離する。これらの反応及びナトリウム中のNi溶解度の温度依存性のために3.1.3に示した擬

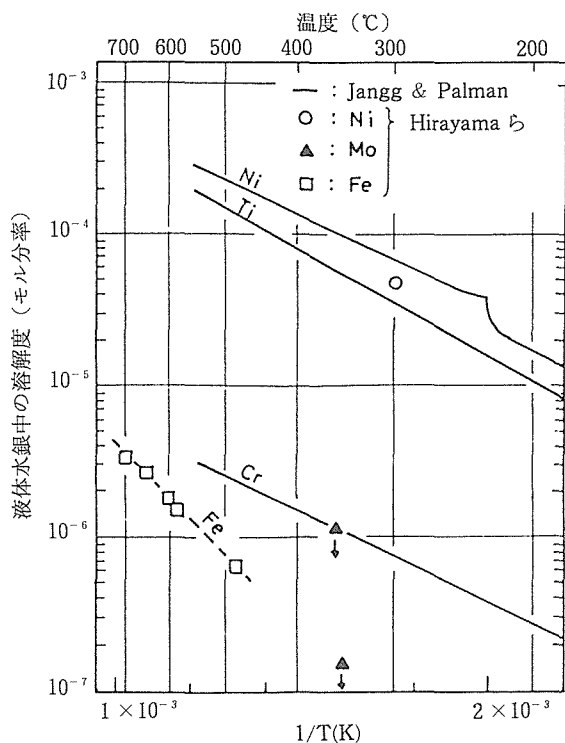


図10 固体金属元素の液体水銀中の溶解度と絶対温度の逆数との関係

平衡組成になり、さらにこの組成からNa-Cr-O錯体の生成自由エネルギー変化はNa-Fe-Oのそれより卑なことも明らかになる。

#### 4. 2 水銀中の腐食

水銀と非金属元素、O、N及びC、との親和力はナトリウムのそれに比べて著しく小さいため、水銀中の腐食は主に固体金属元素の水銀中の溶解度(図10)により決まると考えられ、モリブデン基のTZM合金の耐食性が良好なことが説明できる。なお、腐食実験はいったん気化後、凝縮した純粋な液体水銀でも行ったため、気相への相変化を伴わない液体水銀中よりも304ステンレス鋼の腐食が激しかったことも考えられる。

#### 参 考 文 献

省略 [研究発表の誌上論文に記載]

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 高Crフェライト鋼の流動ナトリウム中の共存性に及ぼすMoの影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会, 1987. 4.
- 2) Fe-9Cr-2Mo基フェライト系鋼の流動ナトリウム中の共存性に及ぼすV及びNbの添加の影響, 鈴木 正, 武藤 功, 日本原子力学会, 1987. 4.
- 3) Fe-9Cr-2Mo-0.1C基フェライト系鋼のナトリウム中の共存性に及ぼす微量添加元素(Si, Mn, V, Nb, WおよびN)の影

響, 鈴木 正, 武藤 功, 日本金属学会, 1987. 10.

- 4) 流動ナトリウム中におけるY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分散強化フェライト合金のC, N, Oの挙動, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会, 1987. 10.
- 5) 酸化物分散強化フェライト鋼の流動ナトリウム中における成分元素の挙動, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会, 1988. 3.
- 6) 316ステンレス鋼のナトリウム中の腐食機構に関する考察, 鈴木 正, 武藤 功, 日本金属学会, 1988. 3.
- 7) コンパクト核融合炉(CFAR)におけるブランケット及びスーパーヒーターの概念設計, 渡辺一之, 関本 博, 末広栄一(東工大), 吉川 潔(京大), 岡本真実(東工大), 鈴木 正, B.G.Logan, C.Maninger(ローレンスリバモア国立研究所), 日本原子力学会, 1988. 4.
- 8) Behavior of the Elements in the Mechanically Alloyed and Cast Ferritic Steels and a Type 316 Stainless Steel in a Flowing Sodium, Suzuki T., Mutoh I., 4th Int. Conf. of L.M.E.T., Avignen, France, 1988. 10.
- 9) 304ステンレス鋼, 炭化ジルコニウム棒及び炭化タンタル棒の還流水銀カプセルの腐食, 日本金属学会, 鈴木 正, 武藤 功, 星 勉, 吉川 潔, 1988. 11.
- 10) 9Cr-2Mo-0.1C鋼のナトリウム中の腐食挙動に及ぼす添加元素の影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会, 1989. 4.
- 11) 還流水銀カプセル中の304ステンレス鋼, 炭化ジルコニウム, 炭化タンタルおよび酸化ベリリウム焼結材の腐食, 鈴木 正, 武藤 功, 日本金属学会, 1989. 4.
- 12) 9Cr-2Mo鋼のナトリウム中の腐食挙動に及ぼす窒素の影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会, 1989. 9.
- 13) 機械的合金酸化物分散強化フェライト系鋼の液体ナトリウム中の挙動に及ぼす窒素および酸素の影響, 鈴木 正, 武藤 功, 海江田義也, 日本金属学会, 1989. 9.
- 14) Corrosion of High Temperature Materials in Refluxing Mercury and Flowing Sodium, Suzuki T., Mutoh I., The 40th Meeting of the Int. Soc. of Electrochemistry, Kyoto, 1989. 9.
- 15) 流動ナトリウムに浸せき中の高クロムフェライト系鋼の元素の移行, 鈴木 正, 武藤 功, 日本金属学会, 1990. 9.
- 16) Corrosion of a Type 304 Stainless Steel, a TZM Alloy (Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.025C) and Ceramics (ZrC, TaC and SiC) in Refluxing Mercury Containing a Small Amount of Potassium, Suzuki T., Mutoh I., U.S. - Japan Workshop on Fusion Reactors, Los Angeles, 1990. 10.
- 17) Characterization of Corrosion of Solid Metals in Flowing Liquid Metals, Suzuki T., Mutoh I., Workshop on High Temperature Corrosion of Advanced Material, Tokyo, 1990. 12.
- 18) A Survey of Construction Material and Lithium Purification of the Lithium Circulation System for ESNIT, Suzuki T., Japan - U.S. Workshop on ESNIT, Tokai, 1991. 8.
- 19) Effects on Metallic and Non-metallic Elements on Corrosion of Stainless Steels in a Flowing Sodium Environment,

- Suzuki T., Mutoh I., Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, Kyoto, 1991. 10.
- (誌 上)
- 1) 高Crフェライト鋼のナトリウム中の共存性及びCr量とナトリウム流速の影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会誌, 51(1987), 350.
  - 2) 回収クリプトン貯蔵シリンダの健全性評価に関する研究——ルビジウムによる腐食評価(v)およびその(i)-(v)の——, 鈴木 正, 増田尚一郎, 動力炉・核燃料事業団委託研究報告書, PNC ZJ4502 87-001(1987).
  - 3) ナトリウム中の腐食及び質量移行試験による高速炉の炉心用新合金の開発研究, 鈴木 正, 武藤 功, 二瓶 勲, 加納茂機, 動力炉・核燃料事業団行動研究報告書, PNC SY2502 87-001(1987).
  - 4) Corrosion Resistance of Ion-Plated Molybdenum Thin-Coating on an Austenitic Stainless Steel in a Flowing Sodium Environment, Suzuki T., Mutoh I., Fukutomi M., J.Nucl. Mater., 144(1987), 29.
  - 5) Effects of Stagnant Liquid Rubidium and Rb-5wt%O System on a Stainless Steel at 473 K, Suzuki T., Ohno K., Masuda S., Nakanishi Y., Matsui Y., J.Nucl. Mater., 148(1987), 230.
  - 6) Compatibility of High-Purity Fe-(5 to 15)Cr-1Mo Ferritic Steels in a Sodium Environment, Suzuki T., Mutoh I., J.Nucl. Mater., 149(1987), 41.
  - 7) Steady-State Corrosion Rate of Type 316 Stainless Steel in a Non-Isothermal Loop System, Suzuki T., Mutoh I., J.Nucl. Mater., 152(1988), 343.
  - 8) Behavior of the Elements in the Mechanically Alloyed and Cast Ferritic Steels and Type 316 Stainless Steel in a Flowing Sodium, Suzuki T., Mutoh I., Proc. 4th Int. Conf. of Liquid Metal Engineering and Technology, 3(1988), 531.
  - 9) Effect of Chromium Content and Sodium Velocity on the Compatibility of High-Cr Ferritic Steels in a Sodium Environment, Mutoh I., Suzuki T., Trans. NRIM, 30(1988), 66.
  - 10) 鉄基合金の液体金属中の共存性に関する研究, 鈴木 正, 武藤 功, 白石春樹, 海江田義也, 金属材料技術研究所研究報告集, 10(1988), 205.
  - 11) 液体金属中における金属材料の腐食挙動, 鈴木 正, 鉄と鋼, 75(1989), 1991.
  - 12) Corrosion of High Temperature Materials in Refluxing Mercury and Flowing Sodium, Suzuki T., Mutoh I., Extended Abstracts of 40th Int. Soc. of Electrochemistry, 1(1989), 53.
  - 13) A Revisit to "Steady-state Corrosion Rate of Type 316 Stainless Steel in Sodium in a Non-Isothermal Loop System", Suzuki T., Mutoh I., J.Nucl. Mater., 165(1989), 83.
  - 14) Conceptual Design of the Blanket and Super-heater in Compact Fusion Advanced Rankine Cycle, Sekimoto H., Watanabe K., Suetomi E., Yoshikawa K., Okamoto M., Suzuki T., Logan B.G., Maninger C., Fusion Nucl. Eng. and Design, 9(1989), 445.
  - 15) Rate Determining Step in Sodium Corrosion of Type 316 Stainless Steel, Suzuki T., Mutoh I., Mater. Trans. JIM, 31(1990), 786.
  - 16) Effects of Nitrogen on Corrosion of Stainless Steels in a Liquid Sodium Environment, Suzuki T., Mutoh I., J.Nucl. Mater., 171(1990), 253.
  - 17) 高速炉炉心用高強度フェライト/マルテンサイト鋼のナトリウム環境効果試験, 伊藤卓志, 萩 茂樹, 吉田英一, 加納茂機, 二瓶 勲, 鈴木 正, 武藤 功, 動力炉・核燃料事業団共同研究報告書, PNC SY9502 90-002(1990).
  - 18) A D-T Tokamak Fusion Reactor with Advanced Blanket Using Compact Fusion Advanced Rankine (CFAR) Cycle, Yoshikawa K., Shimohiro D., Yamamoto Y., Toki H., Inui Y., Ishikawa M., Umoto J., Miki N., Fukuyama A., Mitarai O., Okamoto M., Sekimoto H., Fujii Y., Kim Wu, Watanabe K., Ishii T., Takagi T., Suzuki T., Mutoh I., Miyazawa K., Saitoh M., Logan B.G., Barr W.L., Hoffman M.A., and Campbell R.B., Fusion Eng. and Design, 18(1991), 239.
  - 19) Effects of Metallic and Non-Metallic Elements on Corrosion of Stainless Steels Flowing Sodium Environment, Suzuki T., Mutoh I., Proc. Int. Conf. on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, IV(1991), p4.4-1.
  - 20) Corrosion of a Type 304 Stainless Steel and a Molybdenum-Base TZM Alloy in Refluxing Mercury with a Small Amount of Potassium, Suzuki T., Mutoh I., J.Nucl. Mater., 184(1991), 20.
  - 21) Quasi-Equilibrium of Stainless Steel in Non-Isothermal Sodium Loop Constructed of Type 316 Stainless Steel, Suzuki T., Mutoh I., J.Nucl. Mater., 186(1991), 20.
  - 22) 9Crフェライト系鋼の流動ナトリウム中の腐食に及ぼすMoの影響, 武藤 功, 鈴木 正, 日本金属学会誌, 56(1992), 794.

# 脆性物質の力学的損傷累積機構に関する研究

経常研究

力学特性研究部

堀部 進<sup>\*1</sup>, 高倉英樹, 崔 乾, 中村森彦<sup>\*2</sup>,

角田方衛

第2研究グループ

阿部富士雄<sup>\*3</sup>

平成元年度～平成3年度

## 要 約

本研究は、共有結合もしくはイオン結合をとる脆性的な物質（セラミックス）が繰り返し荷重を受けた際に生ずる疲労現象を検討し、その基本メカニズムを解明することを目的としている。まず構造・組織の異なる種々の非酸化物系セラミックスの疲労特性をき裂伝ば経路に着目して調べ、SiC系、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系を問わず繰り返し疲労損傷は粒内破壊型材料では起こらず粒界破壊型材料でのみ生ずる事実を明らかにし、さらに形態学的観察結果を基にセラミックスの疲労き裂進展に対して引張荷重過程におけるき裂抵抗と除荷過程におけるき裂先端の再活性化（き裂面の asperity-contact に起因）を基本プロセスと考える「Crack resisting-reactivating」機構を構築した。顕著な R-curve 挙動を示す粗粒セラミックスの疲労損傷に対しては上記機構とは別の機構（「Grain-bridging degradation」モデル）が提案されている。そこでアルミナの疲労損傷を粒径の影響の観点から調べたところ粗粒化がより顕著な繰り返し荷重効果を導くわけではなく、また荷重繰り返しが粒界破壊を助長する事実が認められた。これらはいずれも「Grain-bridging degradation」モデルでは説明できないものであることを明らかにした。

また脆性材料表面に局部的圧縮荷重が繰り返し作用した場合に生ずるインデンテーション疲労について体系的に調べ、結晶粒径と延性/脆性をパラメータとして2つのタイプに分類できることを明らかにするとともに、非晶質ガラス材料のインデンテーション疲労についても考察した。

## 1 脆性物質の疲労き裂伝ば経路と損傷メカニズム

### 1.1 緒 言

これまでセラミックス材料の繰り返し疲労現象に対していくつかのメカニズムが提案されている。それらはa) 残留応力解放による割れ<sup>1,2)</sup>, b) 残留応力によるかもしくはマトリクスからの粒子の離脱によるき裂面の asperity 形成<sup>3)</sup>, c) 応力腐食割れ<sup>4,5)</sup>, d) き裂先端での摩擦熱発生<sup>6)</sup>, e) 摩擦、摩耗による grain bridging の低減<sup>6)</sup>, 等と関連づけたものである。各々の機構はある限定された条件下では働けるものと考えられるが、いずれも特定材料でのみ観察される繰り返し疲労現象を十分に説明できるものではない。

従って、本研究では様々な構造組織を有するセラミックスの疲労試験を実施し、それらのデータを解析することに

よって信頼性の高い疲労損傷メカニズムを見いだすことを目的とした。

### 1.2 実験方法

種々の炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロンセラミックスを本研究に用いた。それらの製造条件と特性を表1に示した。研削研磨後の試験片寸法は3×4×40 (mm) であり、試験片中央部にビッカース圧子を作用し予き裂を導入した後、疲労試験に供した。

疲労試験は室温大気中で4点曲げ方式（外側スパン：30 mm, 内側スパン：10 mm）を用いて行った。インデンテーションき裂を有する材料の応力拡大係数Kは残留応力による項K<sub>r</sub>と外力による項K<sub>a</sub>の和として与えられ、き裂長さaの関数として図1(a)のように表せる。K<sub>IC</sub>は破壊靱性であり、K<sub>ISCC</sub>は応力腐食割れが生ずる応力拡大係数の最小値である。

各材料に繰り返し荷重効果が存在するか否かを調べるために次の手順で試験を行った。まず試験片にある応力を静的に付与し、き裂進展が完全に停止する（K<sub>ISCC</sub>のレベル）

\*<sup>1</sup>現在：早稲田大学

\*<sup>2</sup>現在：第3研究グループ

\*<sup>3</sup>現在：力学特性研究部



表1 供試材の製造条件と特性

材 料	製造法	助剤又は添加元素	相	硬さ (GPa)	$K_{Ic}$ ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) <sup>1</sup>	曲げ試験による破壊形態
SiC	SC-1	常圧焼結	B, C	24	2.6	粒内破壊
	SC-2	再結晶法	—	—	—	粒内破壊
	SC-3	常圧焼結	$\text{Al}_2\text{O}_3$	19	4.8	粒界破壊
$\text{Si}_3\text{N}_4$	SN-1	常圧焼結	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4$	13	6.5	粒界破壊
	SN-2	HIP	—	18	2.9	粒内破壊
	SN-3	反応焼結	—	$\alpha + \beta$	—	粒界破壊
	SN-4	反応焼結	—	$\beta$	—	粒界破壊
Sialon	SA-1	常圧焼結	$\alpha$	19	4.4	粒界破壊
	SA-2	常圧焼結	$\beta$	15	4.8	粒界破壊

まで十分な時間放置する。その後、その応力レベルの繰り返し最大の応力とする繰り返し荷重を作用し、き裂の進展挙動を観察する。応力拡大係数  $K$  が繰り返し疲労の下限界応力拡大係数  $K_{th}$  まで減少すれば繰り返し疲労き裂は停留することになる。静荷重/繰り返し荷重下でのき裂進展一停留後、負荷応力レベルを図1(b)のように上昇させる。太

い実線がこの手順によるき裂進展に伴う  $K$  の変化を示している。この図からき裂進展は3つの領域(A, BおよびC)に分けられる。領域Aでは不安定破壊が起こる。領域Bのき裂進展は時間に依存し、環境の影響を受ける。領域Cでは静的負荷の作用だけでき裂が進展することはない。従って繰り返し荷重効果の有無は領域Cで明確に判定できる。繰り返し疲労試験における応力比は主として0.1を用いた。

1.3 実験結果及び考察

1.3.1 SiC系材料

粒界相を持たない常圧燃結炭化ケイ素SC-1(助剤:B, C)は繰り返し荷重下でき裂進展を示さない(図2)<sup>7)</sup>。この材料の曲げ破壊試験によれば、写真1(a)のようにき裂は粒内を進展していることがわかる。再結晶法で作製したSC-2も繰り返し荷重下でき裂進展が見られないが、この材料も粒内破壊型材料である(写真1(b))。一方、図3は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を助剤として焼結したSC-3の破面とき裂挙動を示したものであるが、この材料は粒界破壊型であり、繰り返し荷重下でき裂進展が認められる。

1.3.2  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 系材料

常圧焼結やホットプレスによって作製される窒化ケイ素は通常、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  といった酸化物系助剤を比較的

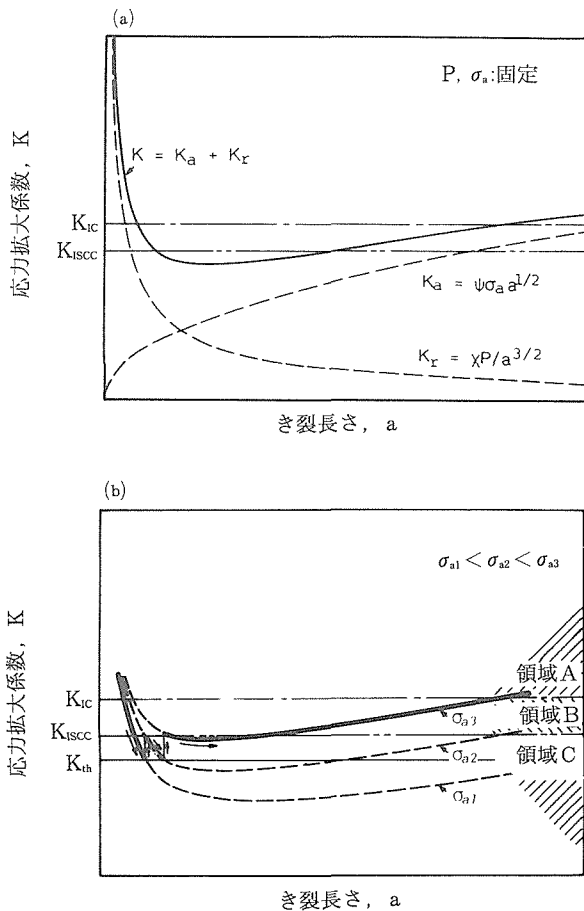


図1 応力拡大係数  $K$  とき裂長さ  $a$  の関係  
(a)  $K = K_a + K_r$ , (b) 負荷応力レベルの増加に対応する  $K$  の変化

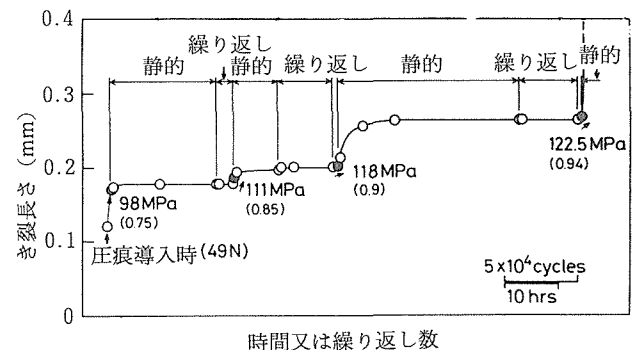


図2 SC-1の疲労き裂進展挙動<sup>7)</sup>

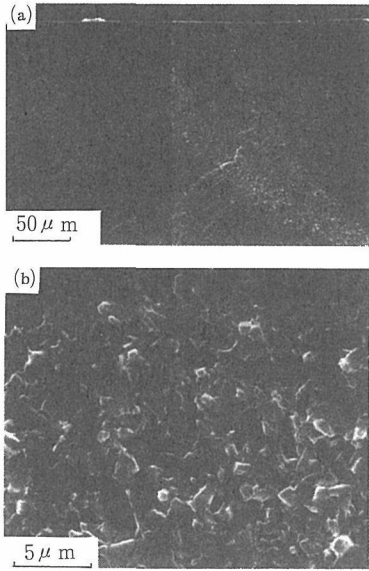


写真1 曲げ破壊試験による破面, (a) SC-1, (b) SC-2

多量に含むため粒界第2相が形成され、ここがき裂進展経路となる。図4は常圧焼結材 SN-1 のき裂進展挙動と破面様相を示しており、繰り返し荷重下で応力比に依存したき裂伝ぱが生じ、それは粒界破壊により特徴づけられていることがわかる。粒界破壊型であるサイアロン SA-1 や SA-2 でも同様な傾向が認められた。図5はHIPにより作

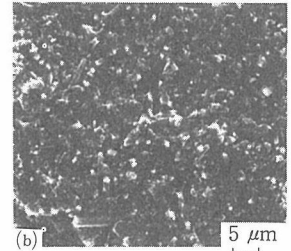
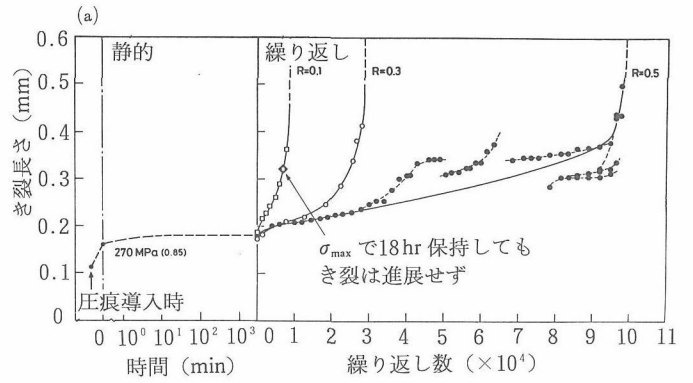


図4 SN-1の疲労き裂進展挙動(a)と繰り返し疲労破面(b)

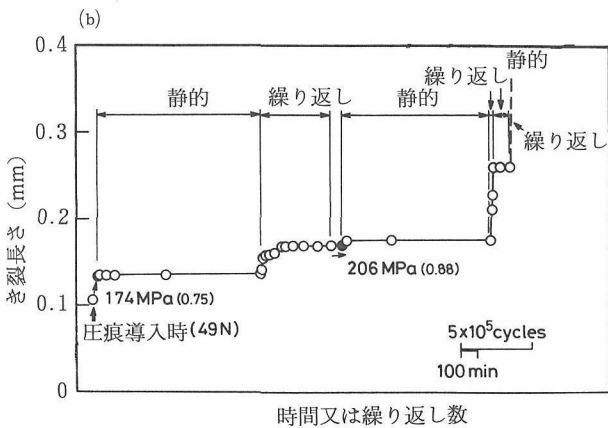
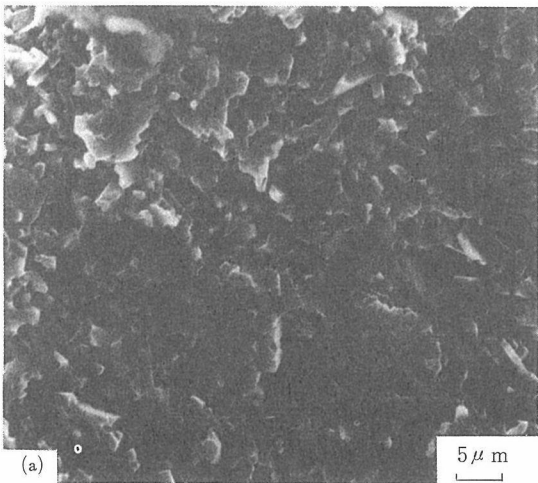


図3 SC-3の曲げ破壊試験による破面(a)と疲労き裂進展挙動(b)

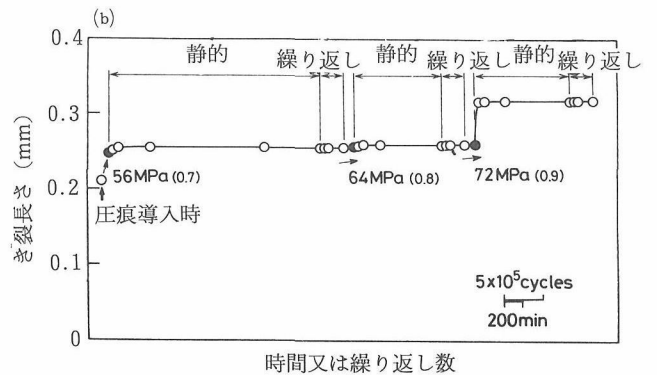
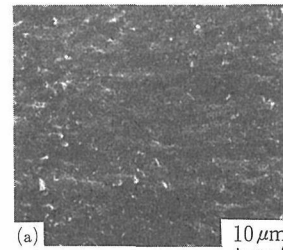


図5 SN-2の曲げ破壊試験による破面(a)と疲労き裂進展挙動(b)

製した助剤無添加の窒化ケイ素 SN-2 の破面とき裂挙動を示したものであるが、この材料は粒内破壊型であり破断応力近傍の応力を繰り返し作用してもき裂進展は全く生じないことがわかる。

非変態系セラミックスに関する上記結果は、繰り返し荷重の作用により粒界破壊型材料は損傷を受けるが粒内破壊型材料は損傷を受けず、またそれらは物質の種類によらないことを示している。言い換えると、粒界に沿って位置するき裂は荷重繰り返しにより進展するがへき開面にあるき裂は伝ばできないわけである。この事実は強い粒界破壊傾向を示す高靱性セラミックスほど繰り返し疲労損傷を受けやすいことを暗示し、工学的観点から深刻な問題であると言わざるを得ない。

### 1. 3. 3 繰り返し疲労に対する粒界相存在の必要性

これまでに調べた荷重繰り返し効果を示す粒界破壊型材料は粒界第2相を含むため、その疲労損傷はマトリクスで生じているわけではなく粒界相自体の損傷である可能性もある。従って、損傷の支配要因が(a)粒界第2相の存在なのか、もしくは(b)粒界破壊特性にあるのかを明らかにすることが必要である。

2種類の反応焼結窒化ケイ素SN-3とSN-4を調べたところ、繰り返し荷重下でのき裂進展が明らかであった。これらの材料は助剤を含まず、とくにSN-4は高純度のSi粉末(>99.9%)を用いて製造されたものであるが粒界破壊する傾向にあった。この結果より、粒界相の存在はセラミックス材料が繰り返し疲労を生ずる上で必ずしも必要でないことがわかる。

### 1. 3. 4 繰り返し疲労における粒界き裂の役割

繰り返し疲労を示す材料の破面は粒界破壊であるため非常に粗い。この粗さがき裂面に asperity-contact を生み出すため繰り返し荷重効果と密接な関連を有すると考えられる。

写真2はビッカースインデンテーション及びその後の静的負荷により形成された助剤無添加HIP材SN-2の破面を示している。写真2(a)には数本の線状模様が認められるが、これらは負荷応力のレベルアップに伴って形成されたものである。この線状の明るい領域の高倍率写真が写真2(b)である。インデンテーション予き裂を含む試験片にある応力が静的に付与されるとこのき裂は初め急速に進展するがしだいにその速度を低下し停留する。これは図1に示したき裂先端での引張残留応力のせいである。かなり低速で伝ばする静疲労き裂は大気環境に強く影響され、これがある程度の粒界破壊を生じさせる。本実験では引き続き繰り返し荷重を付与しているが、その過程でき裂進展は認められなかった。すなわち、き裂のある部分が粒界に位置していても繰り返し疲労が必ず起こるわけではなく、繰り返し疲労を生じさせるには粒界破壊の程度(粒界破壊と粒内破壊の割合、破面の粗さ等)が重要であることが暗示される。

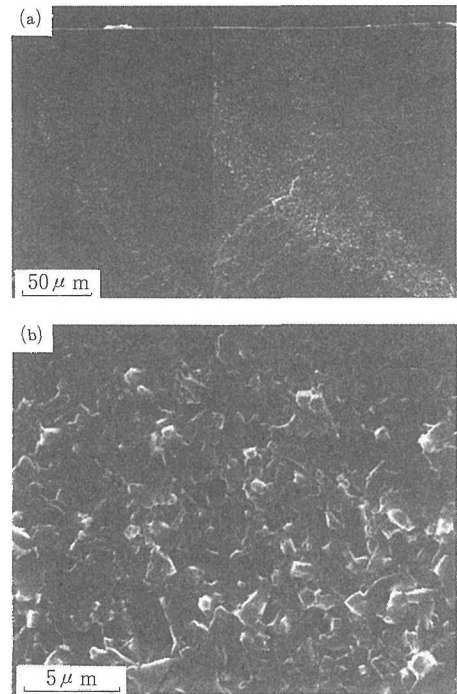


写真2 98Nのビッカースインデンテーションとその後の静的負荷によって形成されたSN-2の破面  
(a) 低倍率, (b) 高倍率

粒界破壊が生ずると a) 小規模なき裂分岐やき裂経路偏向, b) マトリクスからの粒子の離脱, c) き裂面での asperity の形成といった現象を引き起こすことが当然予測される。き裂経路偏向は粒界破壊型材料では負荷形態によらず常に観察される。き裂分岐が大規模に起こることは少ないが、複雑な破壊面から推察して小規模な分岐は生じていると考えられ、写真3のように観察されることもある。

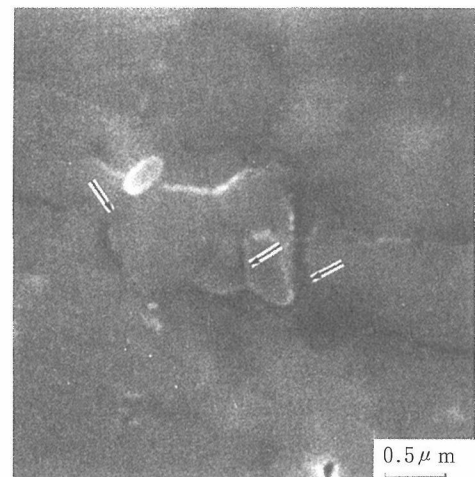


写真3 SN-1で観察された小規模なき裂分岐

マトリクスからの粒子の離脱は写真4のようにしばしば認められる。またき裂面の asperity contact も粒界破壊型材料でよく形成される<sup>8)</sup>。この asperity は、熱収縮異方性に起因した局部的残留応力が割れによって解放された場合に生ずる相対的変位により形成されるものである。脱落粒子の trapping によってもき裂面の asperity contact は生ずる。従ってこれらの現象は相互に働きあっているものと考えられる。

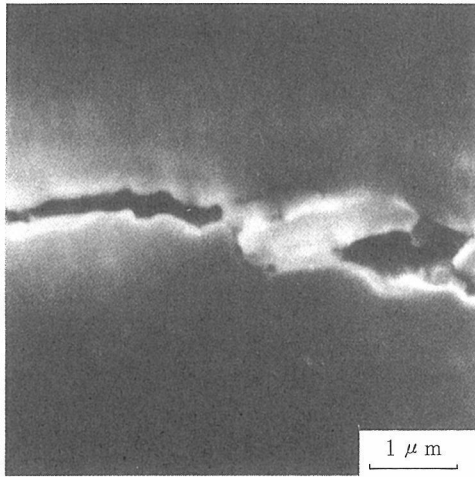


写真4 マトリクスからの粒子離脱とその trapping の例

### 1. 3. 5 繰り返し疲労損傷メカニズム

筆者らは既に窒化ケイ素の真空中疲労挙動について調べており、環境の作用が無くても繰り返し荷重下でき裂進展が、起こり得ることを明らかにしている。従って、セラミックスには純力学的疲労損傷機構が存在することが明白である。

本実験結果を基にして脆性的セラミックスでは図6に示すような疲労モデルが可能性の高い機構として考えられる。

負荷状態	金属材料	セラミックス材料	
	塑性鈍化-再鋭化機構	き裂抵抗-再活性化機構 (き裂分岐)	(き裂経路偏向)
除荷			
引張負荷			
除荷(又は圧縮)			

図6 セラミックスの繰り返し疲労き裂進展機構(金属の疲労き裂進展機構と対比)

この図ではセラミックスの疲労き裂進展機構を金属の疲労き裂進展機構(塑性鈍化と再鋭化モデル)と対比させ図式的に示している。一般に靱化されたセラミックスが引張負荷を受けると、き裂抵抗の増大(R-curve挙動)のために最終破壊に先立ち安定き裂成長が生ずる。繰り返し疲労が観察される粒界破壊型材料では応力サイクルにおける引張負荷時に同様な挙動が小規模ではあるが起こり得る。そのような場合、本実験で用いたセラミックスにおけるき裂抵抗は主としてき裂分岐やき裂経路偏向によるものと考えられる。応力サイクルにおける除荷時にき裂面に asperity-contact が発達する。2つの因子(残留応力の解放と脱落粒子の trapping)による asperity は粒内破壊型材料より粒界破壊型材料でより顕著に生じる。asperity の発達には以下の2通りの仕方でき裂進展に影響すると考えられる。a) 局部的圧縮応力が asperity-contact で発生し、その圧縮応力が取り除かれるとき lateral き裂が形成される<sup>9)</sup>。この lateral き裂形成により主き裂の実質的進展が導かれる。繰り返し過程におけるこのような lateral き裂の形成は窒化ケイ素で実際に認められている<sup>8)</sup>。b) asperity は除荷時にこの作用によりき裂先端で応力拡大形成を増大させ得る<sup>3),8)</sup>。従って負荷時に停留したき裂が asperity contact の発達により除荷時に再び活性化し進展し得る。以上のようにセラミックスの繰り返し疲労は「応力サイクルの負荷過程におけるき裂抵抗と除荷過程における再活性化(「Crack resisting-reactivating」機構)を考えることにより理解できる。小規模き裂分岐もしくはき裂偏向により破壊形態が特徴づけられる材料の疲労機構の説明図を図7と図8に示している。

#### (1) 小規模き裂分岐の場合(図7)

引張負荷時に進展き裂は分岐し停留する(図7(a))。当然のことながら粒界破壊型材料におけるき裂分岐は粒界に沿って生ずる。分岐き裂の各々の応力拡大係数は、それぞれのき裂に微小試験片を当てはめて考えると、破壊靱性値に相当している( $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = K_{Ic}$ )。除荷時に、これら分岐き裂に asperity に起因する損傷があればそのあるものは進展( $\Delta a_n$ )することになる。図7(b)では asperity により誘発される損傷の程度が crack3 で最も高く、その進展量が最大である。その後の引張過程(図7(c))では crack3 の応力拡大係数が他のものより高いため、このき裂だけが成長し得る( $\Delta a_n$ )。その後、再びき裂分岐が起こり停留に至る。以上のようなプロセスが疲労過程で繰り返され、連続的なき裂進展が観察されることになる。

#### (2) き裂経路偏向の場合(図8)

き裂経路偏向を生ずる材料の疲労機構はき裂分岐で特徴づけられる材料の機構と本質的に違いはない。引張負荷過程(図8(a))で伝ばき裂が障害物のため偏向すると応力拡大係数は  $K_{Ic}$  まで低下しそこで停留する。除荷過程(図8(b))に asperity-contact が顕著に形成されたき裂先端域でき裂はわずかに進展( $\Delta a_n$ )後、停留する。事実、そのよう

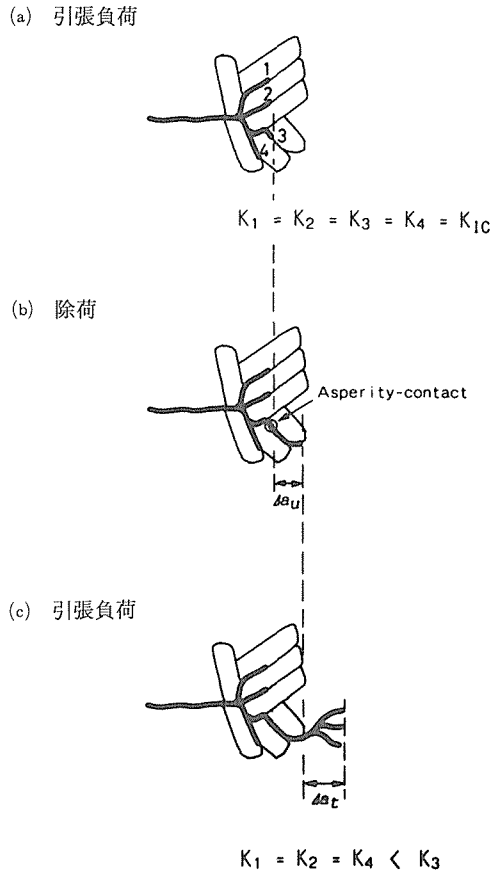


図7 小規模き裂分岐を起こす材料の繰り返し疲労き裂進展の説明図

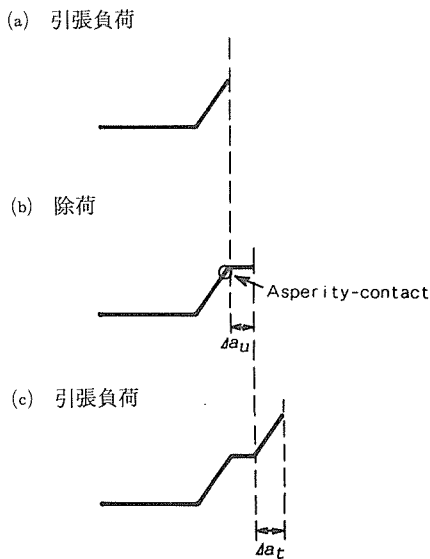


図8 き裂経路偏向を起こす材料の繰り返し疲労き裂進展の説明図

な asperity は巨視的き裂進展方向（応力軸と垂直）と高角度を成すき裂箇所ではしばしば観察される。その後の引張負

荷時（図8(c)）に、き裂長さは前サイクルの引張負荷時のそれより長くなっている（高K）ため、き裂は再び成長し始める（ $\Delta a_t$ ）。しかしながら偏向が起こるとまた停留する。これらの過程がこの種の材料では繰り返される。

以上の考え方を腐食環境中疲労に適用する際には、 $K_{IC}$ の代わりに  $K_{ISCC}$  を用いればよいと考えられる。

#### 1.4 小括

脆性物質の繰り返し疲労損傷の基本メカニズムを解明するため、SiC系及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>系セラミックスの疲労き裂進展挙動を微視組織学的観点から、とくにき裂経路に着目して検討し、以下の結論を得た。

1) 物質の種類を問わず繰り返し荷重下でのき裂進展は粒内破壊型材料では認められず、粒界破壊型材料でのみ生ずる。

2) 粒界破壊型材料では、a) 小規模き裂分岐やき裂経路偏向、b) マトリックスからの粒子の離脱、c) asperity-contactの形成、など繰り返し疲労損傷を生じさせ得る現象が起こっている。

3) 上記結果を基に、引張負荷過程のき裂抵抗と除荷過程の asperity-contact に起因したき裂の再活性化を考える「Crack resisting-reactivating」モデルをセラミックスの疲労き裂進展機構として構築した。

## 2 結晶粒径の異なるアルミナの疲労挙動とそのメカニズム

### 2.1 緒言

前章では種々の非変態系セラミックスの疲労現象を調べ、「Crack resisting-reactivating」機構を提案した。しかしながら粒径の大きい材料の繰り返し疲労に対して grain-bridging に関係した別のモデルが提案されており<sup>6),9)</sup>、これらのモデルの妥当性を結晶粒径の観点から検討する必要がある。そこで本研究では、比較的粒径制御の容易なアルミナを対象として疲労挙動を調べ、その損傷メカニズムを考察することにした。

### 2.2 実験方法

高純度アルミナ粉末（99.995%）を原材料として用い助剤無添加で常圧焼結し、その後HIP処理を行うことにより結晶粒径の異なる2種類のアルミナ試験片を作製した。細粒材（粒径：2 $\mu$ ）は1400℃HIP処理により、また粗粒材（粒径：10 $\mu$ ）は1700℃HIP処理によって作られた。

疲労試験片寸法ならびに疲労試験方法は第1章の研究と同じである。破壊靱性はIF法により求めた。Antisらの式<sup>10)</sup>から計算した破壊靱性値は細粒材が2.5 MPa $\sqrt{m}$ 、粗粒材が3.1 MPa $\sqrt{m}$ であった。

### 2.3 実験結果

図9は細粒材と粗粒材の静荷重下及び繰り返し荷重下のき裂進展挙動の一例を示している。これよりいずれの材料とも  $K_{max} < K_{ISCC}$  なる繰り返し条件下でもき裂は進展し得る

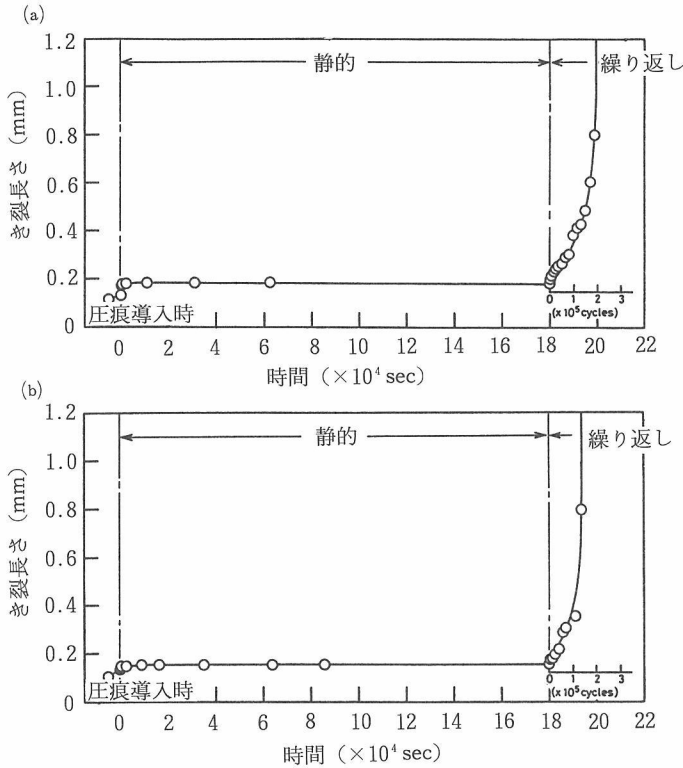


図9 アルミナの静荷重下及び繰り返し荷重下におけるき裂進展挙動の例（曲げ破壊応力の60%の応力を作用）  
(a) 細粒材, (b) 粗粒材

ことがわかる。

負荷応力の関数としての静疲労／繰り返し疲労寿命を図10(a)に示した。粗粒材は細粒材に比べて靱性値及び予き裂曲げ強度が高く、静疲労寿命、繰り返し寿命ともに長い傾向にある。これら疲労損傷の程度を明確にするため、各々の材料について曲げ強度で規格化した応力値を用いて図10(a)のデータを再プロットしたのが図10(b)である。これから静疲労寿命は結晶粒径によって影響を受けず、また繰り返し疲労の実質的な粒径依存性も存在しないことがわかる。

本実験で用いた細粒材、粗粒材いずれの材料もき裂経路は負荷条件に強く依存している（表2と写真5）。一方向負荷条件下で急速に成長するき裂（インデンテーションにより誘発されたき裂）はかなりの割合で粒内を伝ばしており、この傾向は粗粒材で顕著である。静的負荷の場合、粒界破面率 $f_{IF}$ は増加するがこれは環境効果のためと考えられる。繰り返し荷重下の場合に粒界破壊はさらに増加し、粗粒材では84%に、また細粒材では93%に達する。

表2 アルミナのき裂経路に占める粒界の割合（%）

	一方向負荷	静的負荷	繰り返し負荷
細粒アルミナ	64	76	93
粗粒アルミナ	50	69	84

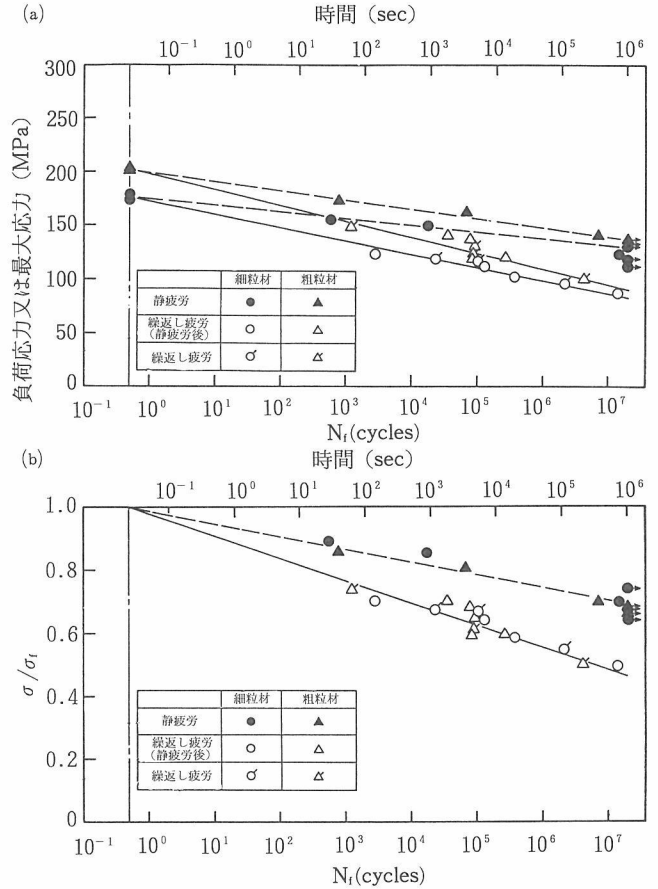


図10 静疲労寿命と繰り返し疲労寿命  
(a) 負荷応力の絶対値を関数とした場合, (b) 曲げ強度で規格化した負荷応力を関数として整理した場合

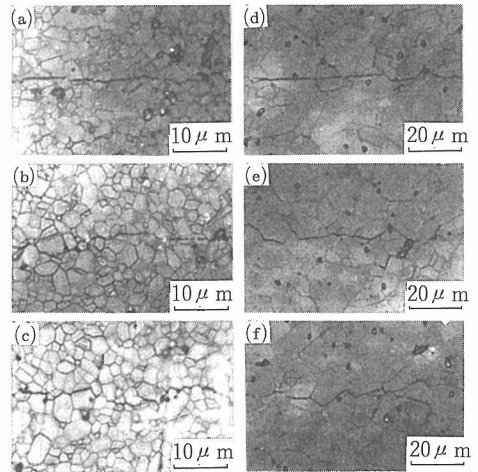


写真5 負荷条件に依存するき裂伝ば経路  
(a) 細粒材：一方向負荷, (b) 細粒材：静的負荷, (c) 細粒材：繰り返し負荷, (d) 粗粒材：一方向負荷, (e) 粗粒材：静的負荷, (f) 粗粒材：繰り返し負荷

## 2. 4 考 察

### 2. 4. 1 アルミナの疲労損傷メカニズム

結晶粒径の大きいセラミックスにおいては grain-bridging がき裂抵抗の主要な支配因子であるとされることから、grain-bridging と関連した疲労損傷モデルが提案されている。このモデルは、grain-bridging に起因した強化・靱化分が応力繰返しにおける摩擦・摩耗によって次第に低下し、それが疲労損傷を生じさせると考えるものである<sup>6),9)</sup>。この機構は強い R-curve 挙動を示す材料においては十分考えられ得る。この「Grain-bridging degradation」機構が本材料で働いているとすれば、粗粒アルミナの繰返し荷重効果は細粒材のそれより大きくなければならない。しかしながら、繰返し荷重効果は両材料でほとんど差がない事実 (図10(b)) からこの機構の適用には問題がある。

### 2. 4. 2 き裂伝ば経路

粒界破壊の割合が繰返し荷重下で極めて高くなる事実は重要である。すなわち、応力繰返しによってき裂は優先的に粒界に沿って進展するようになる。

き裂経路は、粒内破壊強度  $\sigma_{ib}$  と粒界破壊強度  $\sigma_b$  の相対値によりおおむね決定される。例えば、焼結助剤として  $Y_2O_3$  と  $MgAl_2O_4$  を用いた常圧焼結窒化ケイ素は粒界第2相を含んでおり、 $\sigma_b$  は  $\sigma_{ib}$  よりかなり低いいため荷重条件によらずき裂は粒界を伝ばする。本実験で用いた助剤無添加のアルミナでは  $\sigma_b$  と  $\sigma_{ib}$  は比較的近い値であろう。より精確には、粒界破壊が常にある割合以上現れる事実から推察して、 $\sigma_b$  は  $\sigma_{ib}$  より若干低いと考えられる。

図11(a)は、粒内を進展しているき裂が粒界にぶつかり、そこで分岐した状態を示している。一方向荷重の場合 (図11(b)) には、主として応力軸に垂直なき裂が優先的に伝ばし粒内破壊を生ずることになる。静的荷重の場合、環境効果により粒界割れが助長されるものの、本質的には一方向荷重の場合と類似したき裂進展が生ずるであろう。それらと異なり、繰返し荷重の場合 (図11(c)) には 1. 3. 5

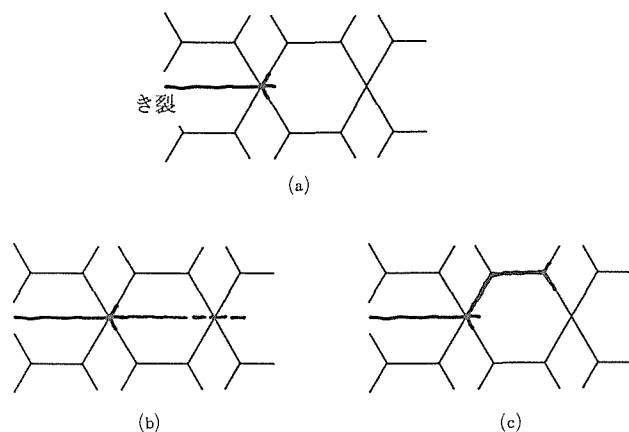


図11 負荷条件に依存するき裂進展形態の説明図 (本文参照)

に述べたように、むしろ粒界に沿って分岐したき裂が除荷過程で再活性化され、粒界が優先なき裂伝ば経路となる。このような荷重繰返しによる粒界破壊の増加は「Grain-bridging degradation」機構では説明できない現象である。

## 2. 5 小 括

これまでに提案されている疲労損傷モデルの適用性・妥当性を検証するため、粒径の異なる助剤無添加のアルミナを用いて疲労特性を調べ、以下の結論を得た。

- 1) アルミナは細粒材、粗粒材ともに  $K_{ISCC}$  以下の繰返し荷重下でもき裂進展を生じ得る。
- 2) 細粒材の繰返し荷重効果の程度は、高いき裂抵抗を示す粗粒材のそれとはほぼ等しい。
- 3) き裂伝ば経路は荷重負荷条件に依存する。すなわち、一方向荷重の場合に比べて繰返し負荷条件下で粒界破壊の割合が高い。
- 4) 上記結果から、アルミナの繰返し疲労損傷は「Grain-bridging degradation」機構よりはむしろ「Crack resisting-reactivating」機構により支配されていると考えられる。

## 3 脆性材料のインデンテーション疲労

### 3. 1 緒 言

脆性材料表面に局部的圧縮荷重を繰返し作用させると lateral き裂進展や表面層が部分剝離する chipping 現象などの疲労損傷がみられる。これをインデンテーション疲労と呼んでいる。塑性変形がほとんど生じない炭化ケイ素及び窒化ケイ素系セラミックスにおいては粒界破壊型材料よりも粒内破壊型材料の方が大きな損傷を示し、とくに後者では chipping の起こった部分にストライエーションが観察される事実を既に明らかにしている<sup>11),12)</sup>。本研究では、これらの現象を破壊形態だけでなく、結晶粒径ならびに脆性・延性をパラメータとして体系的に整理し、その損傷累積機構を明らかにすることを目的とした。また、異方性が少なく粒界の無い非晶質ガラス材料においても同様の試験を行い、結晶質セラミックス材料の場合と比較し両者の損傷累積形態の差異を明らかにすることも試みた。

### 3. 2 実験方法

#### 3. 2. 1 供試材

セラミックス供試材として、炭化ケイ素、窒化ケイ素、サイアロン、アルミナ及びマグネシアの焼結体を用い、平均粒径の異なる材料を準備した。炭化ケイ素、窒化ケイ素及びサイアロンは共有結合性の強い材料であり、非常に脆性的である。マグネシアは高いイオン結晶性をもつ材料であり、上記ケイ素化合物に比べれば延性が高い。アルミナは両者の中間の性質をもつ。

ガラス材料として、圧痕き裂の発生状態の異なるソーダ石灰ガラスと合成石英ガラスを使用した。前者は結晶質材料と同じ様な挙動をとる normal glass の性質を、また後者

はこれらの材料とは異なる挙動をとる anomalous glass の性質を示す。試験片の形状は $20 \times 4 \times 3$  (mm) であり、 $20 \times 4$  (mm) の面に対してインデンテーションを作用させた。

### 3.2.2 試験方法

インデンテーション疲労試験は試験片表面にビッカース硬さ試験機あるいはマイクロビッカース硬さ試験機によって同一箇所を圧痕を繰り返し打つことにより行った。荷重保持時間は5秒、間隔は55秒とした。表面が損傷を受けて剝離した部分の最大寸法を光学顕微鏡で測定し、さらに損傷域を走査電顕で観察した。また、lateralき裂やconeき裂の挙動、形態を調べるために、圧痕部での破断面の走査電顕観察、及び超音波顕微鏡による内部のき裂の観察を行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 繰り返しインデンテーションによる損傷累積

図12は、インデンテーション繰り返しに伴う損傷域の最大寸法の変化を示している。炭化ケイ素、窒化ケイ素及びサイアロンなどの共有結合性の強い材料では、損傷域はある一定の回数まではわずかに増大するだけであるが、その後 chipping 現象によって急激に拡大する。一方、比較的延性の高いマグネシアでは、損傷域は繰り返しインデンテーションに伴い徐々に広がっていく傾向にあることがわかる。アルミナの細粒材においては前者と同様の、粗粒材においては後者と類似した現象が見られた。以上のことから、インデンテーション疲労には、大きく分けて2種類の荷重繰り返しを行ってはいじめて表面層の剝離が起こるタイプ (Type I) であり、もう1つは1回のインデンテーションでも極微小領域の剝離が起こり、その損傷域が荷重繰り返しに伴って広がっていくタイプ (Type II) である。

これらの材料を粒径と延性/脆性で整理すると図13のようになる。この図から、Type I に属するのは延性が乏し

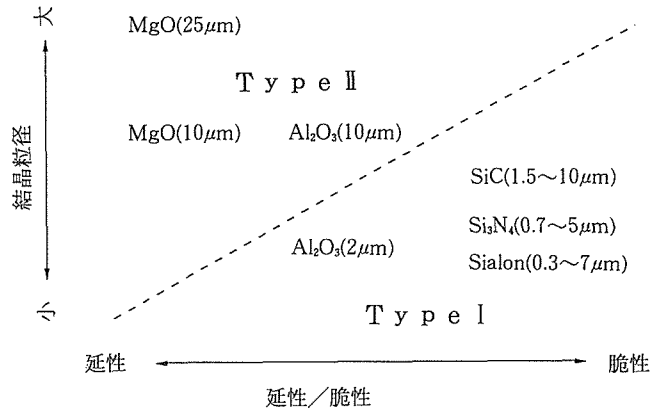


図13 材料の結晶粒径と塑性に依存して分類されるインデンテーション疲労挙動のタイプ

い材料かもしくは粒径の小さい材料であり、Type II の方はその反対の特徴を持つ材料であることがわかる。

#### 3.3.2 Type I インデンテーション疲労

Type I インデンテーション疲労を起こす材料において、とくに粒内破壊型材料で chipping の起こった部分にストライエーションが観察されることを以前に報告した。

これは負荷時と除荷時とで異なった応力状態が創り出されることにより、lateralき裂がジグザグに進展すると考えることにより、一応解釈できた (図14)<sup>11),12)</sup>。

この lateral き裂の進展挙動をより詳しく観察するために、粒内破壊型の窒化ケイ素を圧痕箇所を割った破面が写真6である。比較的小さい荷重の場合、圧痕直下のマイクロクラック領域とその周りの弾性域との境界から、lateralき裂は発生し (写真6(a)) ジグザグに進展しているのがわかる (写真6(b))。また除荷時に発生した lateral き裂は、この写真から、除荷時に表面に向かって進展し、負荷時に下方に向かって進展していることがわかる。大きな荷重の場合

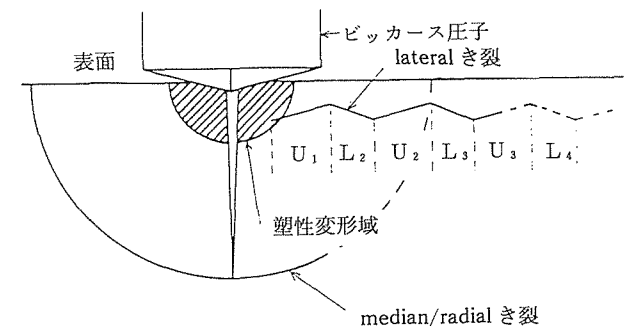


図14 lateral き裂の進展機構 (U<sub>i</sub>: 除去時, L<sub>i</sub>: 負荷時)<sup>11),12)</sup>

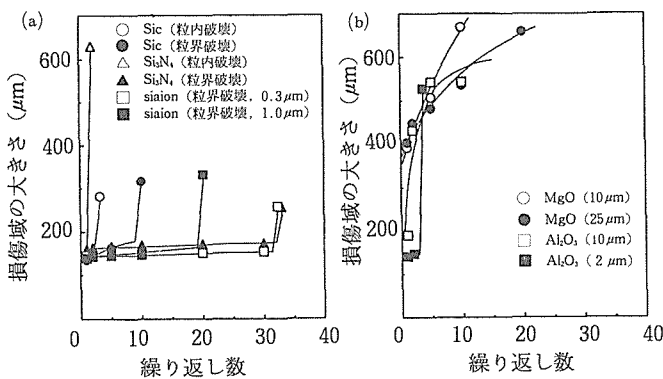


図12 繰り返しインデンテーションに伴う損傷域の拡大: 負荷応力=196N, (a) 共有結合性材料, (b) イオン結合性材料



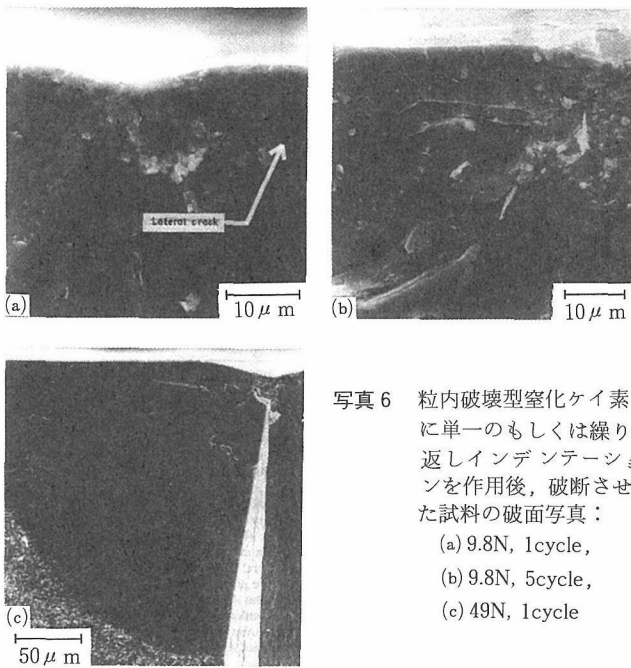


写真6 粒内破壊型窒化ケイ素に単一もしくは繰り返しインデンテーションを作用後、破断させた試料の破面写真：  
 (a) 9.8N, 1cycle,  
 (b) 9.8N, 5cycle,  
 (c) 49N, 1cycle

合には、大きな荷重の場合には、マイクロクラック領域の周りに半円形のクラックが見られ、ここから lateral き裂が発生していることがわかる(写真6(c))。一般に lateral き裂は、塑性変形域とその周りの弾性域との境界から発生することが知られており、半円形クラックがこの境界に一致するものと考えられる。小さな荷重でこのクラックが発生しないのは、残留応力がクラックを発生する臨界応力に達しなかったためと考えられる。

### 3. 3. 3 Type II インデンテーション疲労

#### (a) 結晶粒径の影響

Type II インデンテーション疲労を示す材料の特徴の一つは粒径が大きいことである。chipping 現象は lateral き裂の進展によって引き起こされるので、chipping 現象を起こさないアルミナ粗粒材では、lateral き裂が発生していない可能性がある。そこで、lateral き裂の発生の有無を調べるために超音波顕微鏡によって観察した結果が写真7である。これから細粒材だけでなく、粗粒材においても lateral き裂が発生していることがわかる。また粗粒材においては、繰り返しインデンテーション後には損傷域の周りに lateral き裂がほとんど見られなかった(写真7(d))。さらに、このときの損傷域の大きさは、最初のインデンテーションを行った際に発生した lateral き裂の大きさにほぼ一致していることがわかる。つまり、lateral き裂の進展はほとんど生じていない。また、図12から、損傷域の拡大は10回ほどで飽和していることがわかる。これらのことから、アルミナの粗粒材においては lateral き裂が発生してはいるものの進展せずに lateral き裂と表面で囲まれた領域だけが破壊していくものと考えられる。

以上の結果から、アルミナ粗粒材における損傷メカニ

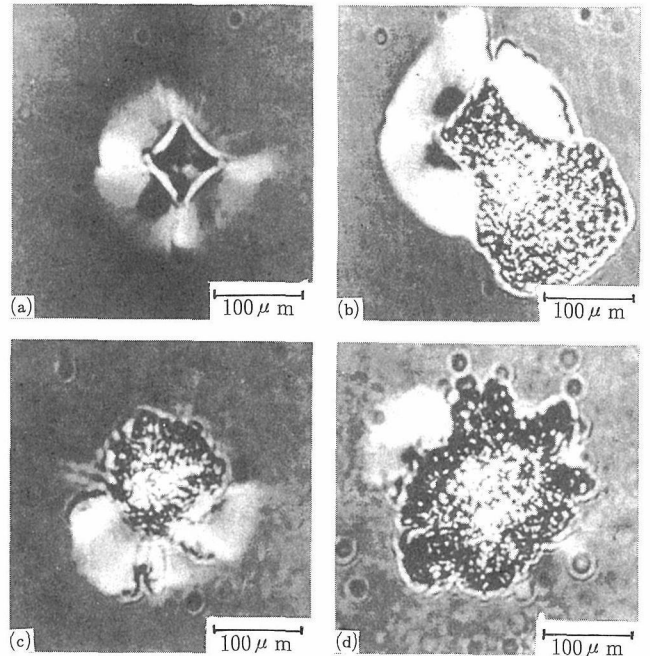


写真7 単一、もしくは繰り返しインデンテーション後のアルミナ試料の超音波顕微鏡写真(98N)：暗い領域が損傷域であり、明るい領域が lateral き裂である、(a) 細粒材, 1cycle, (b) 細粒材, 10cycles, (c) 粗粒材, 1cycle, (d) 粗粒材, 10cycles

ズムは次のように考えられる。まず、最初のインデンテーションで lateral き裂が発生する。この lateral き裂のき裂面で grain-bridging が起き、以後のインデンテーションによって bridging している粒子が回転させられたり、スライドさせられたりすることによってその周辺にマイクロクラックを発生させ、これが表面に達することにより剥離が起こるものと考えられる(図15)。

#### (b) 塑性変形の影響

Type II インデンテーション疲労のもう一つの要因は、塑性変形能の高さである。マグネシアでは圧痕の周りに多数のマイクロクラックが観察された。これらのマイクロクラックの多くは、転位の pile-up モデル<sup>13)</sup>により説明される転位反応によって生じたものであり、またへき開によるものも存在していると考えられる。

写真8は、インデンテーション1サイクル後と10サイクル後の超音波顕微鏡観察結果である。マグネシアでは残留応力が塑性変形やマイクロクラック発生によって解放されてしまうため、lateral き裂は発生しないと推定される。損傷域とマイクロクラック領域がインデンテーションの繰り返しに伴って同様に拡大していることから、マイクロクラックの発生、進展が引き続いて起こることによって、こ

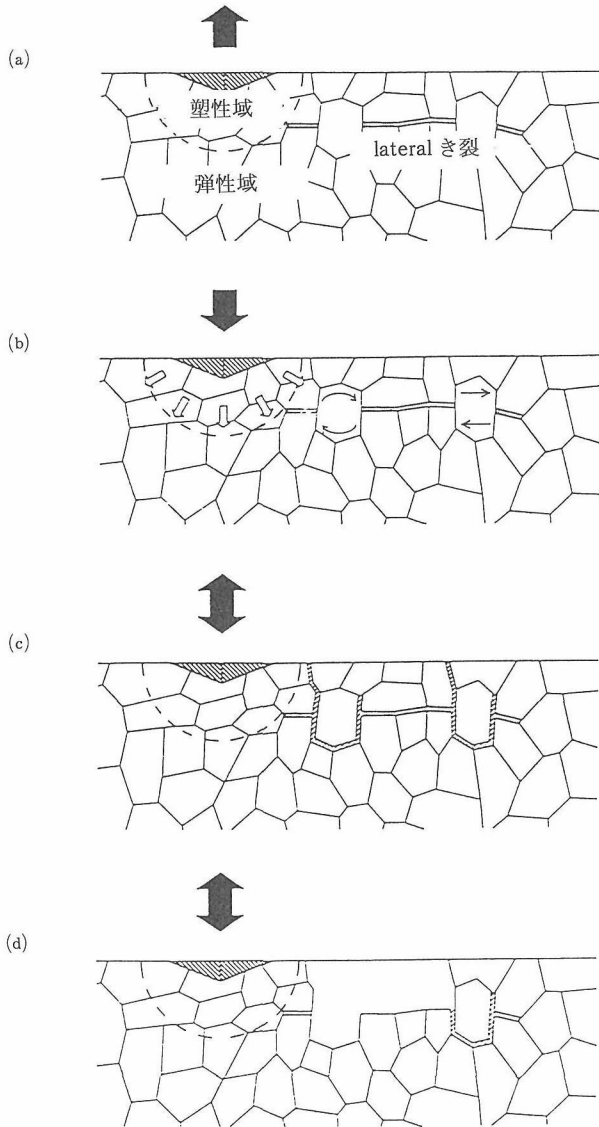


図15 アルミナ粗粒材のインデンテーション疲労の説明図

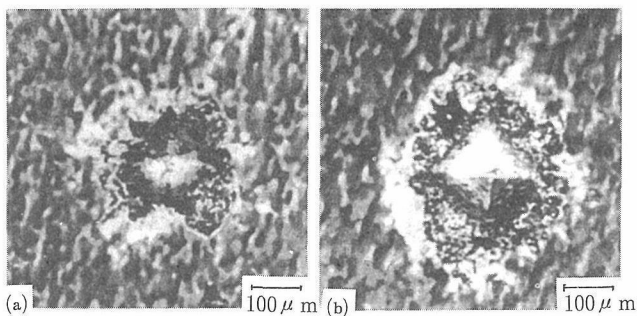


写真8 インデンテーション後のマグネシアの超音波顕微鏡写真, (a) 1cycle, (b) 10cycles

のような疲労形態をとるものと考えられる。

### 3.3.4 ガラスにおけるインデンテーション疲労

写真9(a)は、合成石英ガラスに繰り返しインデンテーションを作用させた表面の走査電顕写真であるが、coneき裂と表面で囲まれた領域が環状に剝離していることがわかる。この剝離はほとんどの場合、1, 2回で起こる。さらにインデンテーションを繰り返した場合には、材料のより内部の側に cone き裂が発生し、この cone き裂とその前に剝離した cone き裂との間が環状に剝離していく現象が繰り返される。圧痕荷重を高くした場合でも見られる現象に大きな差異はなく、剝離する領域が大きくなること及びより少ない回数で剝離が起こる事実が確認された。ソーダ石灰ガラスにおいては、粒内破壊型セラミックスで見られたようなストライエーションが確認できた(写真9(b))。セラミックスのような粒界が存在しないためストライエーションがより明確に観察できる。

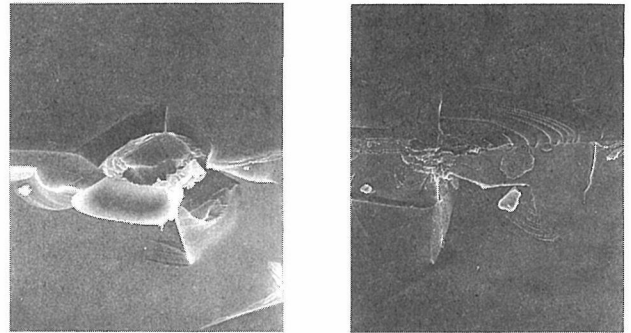


写真9 繰り返しインデンテーションを受けたガラス材料の走査電顕写真

(a) 合成石英ガラス, (b) ソーダ石灰ガラス

### 3.4 小 括

セラミックス材料とガラス材料のインデンテーション疲労を結晶粒径、延性/脆性、結晶性などの観点から体系的に調べ以下の結論を得た。

1) セラミックスのインデンテーション疲労には2つのタイプ(Type I と Type II)が存在する。すなわち、ある回数の繰り返しインデンテーションを作用してはじめて表面層の大きな剝離(chipping)が起こるType I とインデンテーションの繰り返しの伴い徐々に損傷域が拡大して行くType II である。

2) Type I は脆性材もしくは細粒材で起こりやすく、lateral き裂のジグザグな伝ばで特徴づけられる。Type II は比較的延性の高い材料や粗粒材で生じやすい。これは高い塑性変形能や粗粒材における grain-bridging が lateral き裂の連続的な発生・進展を抑制するためである。

3) ソーダ石灰ガラスは脆性的セラミックスと類似したインデンテーション疲労損傷を示すのに対して cone き裂形成を特徴とする合成石英ガラスは特異な繰り返しインデ

ンテーション疲労挙動を示した。

#### 4 結 言

脆性物質の常温における力学的損傷累積について非変態型セラミックスの繰り返し疲労現象を中心に検討し、その損傷機構を明らかにしてきた。この機構は延性的な金属材料のそれとは本質的に異なるものである。従って、脆性物質においても延性の増加（温度上昇）によって新たな損傷機構の発現が予想され、またセラミックスに期待される使用条件は金属材料の耐熱温度を越える高温であるところから、セラミックスの高温疲労現象の研究、とくにその機構解明が今後の大きな課題となる。

#### 参 考 文 献

- 1) Lewis, D. and Rice, R.W.: Ceram. Eng. Sci. Proc., 3(1982), 714.
- 2) Lewis, D. III: Ceram. Eng. Sci. Proc, 4(1983), 874.
- 3) Evans, A.G.: Int. J. Fract., 16(1980), 485.
- 4) Wiederhorn, S.M. and Bolz, L.H.: J. Am. Ceram. Soc., 53(1970), 543.
- 5) Krohn, D.A. and Hasselman, D.P.H.: J. Am. Ceram. Soc., 55(1972), 208.
- 6) Grathwohl, G.: Mat.-wiss. Werkstofftech., 19(1988), 113.
- 7) Horibe, S. and Sumita, M.: J. Mater. Sci., 23(1988), 3305.
- 8) Horibe, S.: J. European Ceram. Soc., 6(1990), 89.
- 9) Lathabai, S., Mai, Y-W. and Lawn, B.R.: J. Am. Ceram. Soc., 72(1989), 1760.
- 10) Antis, G.R., Chantikul, P., Lawn, B.R. and Marshall, D.B.: J. Am. Ceram. Soc., 64(1981), 533.
- 11) 高倉英樹, 堀部進, 日本金属学会誌, 54(1990), 611.
- 12) Takakura, E. and Horibe, S., Mater. Trans., JIM, 32(1991), 495.
- 13) Armstrong, R.W. and Elban, W.L., in "Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering", edited by Blau, P.J. and Lawn, B.R., ASTM STP 889 (ASTM, Philadelphia, 1985) p.109.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 非酸化物系セラミックスの疲労特性に及ぼす破壊形態の影響, 堀部 進, 平原竜平, 日本金属学会, 1. 10.
- 2) セラミックスの疲労損傷メカニズム, 堀部 進, 平原竜平, 日本金属学会, 2. 4.
- 3) Ti系化合物の静疲労及び繰り返し疲労特性, 戸室康二, 平原竜平, 堀部 進, 日本金属学会, 2. 4.
- 4) 酸化マグネシウムのインデンテーション疲労, 高倉英樹, 堀

部 進, 日本金属学会, 2. 4.

- 5) Cyclic Fatigue Damage and Microstructure of Ceramic Materials, Horibe, S., 第4回疲労問題国際会議, 1990. 7., Honolulu.
  - 6) セラミックスにおける疲労特性—靱性—結晶粒子形態の関係, 堀部 進, 平原竜平, 日本金属学会, 2. 9.
  - 7) セラミックスのインデンテーション疲労挙動に及ぼす延性/脆性及び結晶粒径の影響, 高倉英樹, 堀部 進, 日本金属学会, 2. 9.
  - 8) Damage Accumulation Caused by Cyclic Indentation in Ceramic Materials, Takakura, E., Horibe, S., 第6回材料の力学的挙動に関する国際会議, 1991. 7., Kyoto.
  - 9) 窒化ケイ素の超音波周波数域疲労と環境遮蔽効果, 堀部 進, 高倉英樹, 日本金属学会, 3. 10.
  - 10) セラミックスの繰り返しインデンテーションによる Lateral crack の進展挙動, 高倉英樹, 堀部 進, 此村 靖, 日本金属学会, 3. 10.
  - 11) セラミックスの疲労破壊, 堀部 進, 日本金属学会「破壊の物理と化学」研究会, 3. 11.
  - 12) セラミックスの疲労に及ぼす破壊靱性及び組織の影響, 崔 乾, 堀部 進, 日本金属学会, 4. 4.
  - 13) ガラス材料の局部繰返し荷重による損傷累積, 高倉英樹, 堀部 進, 日本金属学会, 4. 4.
- (誌 上)
- 1) Cyclic Fatigue Damage and Microstructure of Ceramic Materials, Horibe, S., Proc. 4th Int. Conf. on Fatigue and Fatigue Threshold, 2(1990), 753.
  - 2) セラミックスの繰り返し荷重下における疲労損傷とそのメカニズム, 堀部 進, 高倉英樹, ファインセラミックス, 11(1990), 214.
  - 3) Cyclic Fatigue of Ceramic Materials: Influence of Crack Path and Fatigue Mechanisms, Horibe, S., Hirahara, R., Acta Metall. Mater., 39(1991), 1309.
  - 4) Fatigue Crack Propagation of Sintered Silicon Nitride in Vacuum and Air, Horibe, S., Hirahara, R., Fatigue Fract. Engng Mater. Struct., 14(1991), 863.
  - 5) Damage Accumulation Caused by Cyclic Indentation in Ceramic Materials, Takakura, E., Horibe, S., Proc. 6th Int. Conf. Mechanical Behavior of Mater., (1991), 365.
  - 6) セラミックスの繰り返し疲労とその解明, 堀部 進, メインテナンス, 135(1991), 32.
  - 7) Fatigue and Fracture Mechanism in Polycrystal-line Aluminum Oxide, Horibe, S., Takakura, E., Annales de Chimie - Sci. des Mater., 16(1991), 403.
  - 8) Fatigue Damage in Ceramic Materials Caused by Repeated Indentation, Takakura, E., Horibe, S., J. Mater. Sci., 27(1992), 6151.