## 原子力用材料の微視組織を考慮した計算力学特性解析法 及び組織構成最適設計法の開発

原子力研究 第2研究グループ・極限場研究センター 白石春樹 フロンティア構造材料研究センター評価ステーション 田淵正明 平成6年度〜平成10年度

#### 要 約

地中にボイドを含む材料及び粒界にヘリウム気泡を含む材料の応力歪関係を2次元有限要素法によって解析 した。当プログラムは著者によって書かれたもので、大変形を取り扱うことが出来る。連続体力学、Mises降 伏条件、J2流れ理論、べき乗硬化則、周期境界条件、平面応力条件が仮定されている。

地中にボイド正方格子を含む材料において、最大加重点伸びに及ぼすボイドの大きさの影響は顕著でなく、ボ イド間隔が10.0 µmの時、ボイド直径が0.01から8.0 µmの範囲で大きく変化しても、12-14%の値が得られ た。引張強度はボイドの面積率が約1%の値を超えると減少を始める。ボイド格子のアスペクト比が減少する と、伸びは僅かに増加する。最大加重点伸びは、ボイド面積率とボイド格子アスペクト比両者の関数である。以 上の結論は加工硬化指数が0.3の場合である。加工硬化指数の低下は歪集中を促進し、最大加重点伸びを1%以 下にまで減少させる。600K中性子照射によって316ステンレス鋼において観察される著しい脆化は、ボイドの 存在と加工硬化指数の低下によって説明することが可能である。

結晶粒界にボイド・ヘリウム気泡が存在する場合、変形様式には粒内変形モードと粒界変形モードの二形態 が存在する。どちらになるかは、粒界における気泡大きさ、密度、地の加工硬化指数によって決まる。粒内変 形モードの場合、加工硬化指数が0.3-0.03の範囲で、気泡の大きさ、密度によらず、30%以上の全伸び値を 有しており、ヘリウム脆化は生じないと考えてよい。粒界変形モードの場合、気泡の大きさ、密度が大きくな るほど、全伸び値は、低下する。とくに、加工硬化指数の影響は大きく、この値が0.03まで低下すると、全伸 び値は1%以下となる。気泡の粒界密度を増すことによって、全伸び値が回復する場合がある。これは応力集 中の減少、あるいは応力の多軸度の増大による平均応力の増加によると考えられる。ヘリウム脆化を防止する 観点からは、加工硬化指数を落とさないことが本質的に重要である。気泡密度の増加、即ち、組織の微細化も 有効であるが、この場合は、遷移事象の場合などに生じる温度の上昇による気泡の粗大化について、慎重に検 討する必要がある。

#### 1 緒 言

原子炉炉心材料は,中性子照射を受けるとボイドやヘリ ウム気泡が発生し,特に延性が劣化する。この劣化は実験的 にはよく知られているが,ボイドや粒界におけるヘリウム 気泡の形態と脆化の関係はこれまで定量的に解析されてい ない。

有限要素法の起源は20世紀初頭まで遡ることができるが, 1950年代に構造設計の有力な手法として確立された。最近 の電子計算機ハードウェアの進歩によって,この手法は飛 行機や自動車の構造設計において広く用いられている。当 手法は材料科学の分野においても威力を発揮できるはずで ある。強度と破壊は科学者や技術者にとって長らく興味の 対象であった。これらの問題は2つの方向から攻略されて きた。ひとつは連続体力学であり,他は結晶転位論であっ た。最近になって,もっと直接的な方法,即ち,分子動力学 の適用が盛んになされている。実用材料では,強度と破壊は 諸種の結晶欠陥,例えば,結晶粒界,第2相粒子,ボイド, 気泡などによって影響を受けると考えられている。連続体 力学は現象論であり,スケール的にも粗すぎると考えられ る。一方,原子論はあまりにもスケールが細かすぎて現実の 問題への適用にはいまだ無理がある。最近の計算速度の増 大によって,有限要素法で処理できる自由度は格段に大き くなった。先に述べたように,有限要素法には本質的な限界 があるが,その限界はこれまでに明らかにされているとい えない。ここでは,用いた計算機の能力を考慮して,大変形 2次元弾塑性有限要素法プログラムを開発し,ボイド,粒界 へりウム気泡を含む材料の応力歪み関係を計算した結果に ついて報告する。中性子照射による脆化は核融合炉材料の 開発に際して深刻な問題になっている。照射脆化を起こし にくい材料の設計指針を得るためには,脆化の機構を定量 的に把握することが必要である。

第2章において,ボイド格子が取り扱われている。有限要 素法そのものはすでに広く適用されているものであるので, その詳細については省略し、その定式化をごく簡単に与え るにとどめている。板材中に円柱状のボイドの格子が定義 されている。被照射材は3次元的なボイド分布を含んでい るので、この仮定はあくまで実用材の近似である。ボイド格 子の格子定数、ボイド格子アスペクト比、ボイド大きさ、及 び地の加工硬化指数の影響を評価した。平面応力条件を仮 定した。これはサイクロトロンを用いてヘリウム脆化の実 験をする場合、0.2mm 程度の薄い板状試料を用いることを 考慮したためである。計算結果は実験データと比較したが、 計算結果は2次元問題を扱っているに過ぎないので、その 比較はあくまで定性的なものである。

第3章では,結晶粒界に分布するヘリウム気泡が,延性劣 化を引き起こす機構を推定している。この問題は第2章の ボイド格子解析の応用問題のひとつであり,ボイド格子ア スペクト比が極めて高い場合に相当する。

第4章は中性子照射脆化を軽減するための基本的な考え 方をまとめるとともに,今後の当プログラムの高度化につ いて述べる。

# 2 ボイド格子を含む材料の応力歪み関係の弾塑性有限要素法による解析

#### 2.1 始めに

工業用材料はボイドや気泡などの欠陥をふくむ場合があ る。 例えば、母材と溶着金属の界面には気泡が存在するこ とがある。(1) 粉末冶金では、燒結材は理論値よりも低い密 度を有しており、これは地にボイド、気泡を含むためであ る。原子炉炉心材料では原子空孔やヘリウム原子が生成す る。原子空孔は相互に凝集してボイドになり、ヘリウム原子 は結晶粒界に析出して気泡を形成する。これらは材料強度 や延性を劣化させることはすでに事実として知られている ところである。しかし、この現象の有限要素法による定量的 解析は未だ不充分である。当論文では,有限要素法の適用に よって、この現象の理解をどこまで進めうるかを検討した。 有限要素法そのもは、もはや珍しいものではなく、 O.C.Zienkiewiczの本<sup>(2)</sup>を始めとして多くの教科書も著わさ れているので,その詳細は述べない。多くの研究者が単位セ ルモデルを用いることによって、2次元あるいは3次元ボ イド配列が応力歪み関係に及ぼす影響を有限要素法を用い て解析している。(3-10) しかし,多くは初期の加工硬化領域に おける応力歪み関係の検討にとどまっており、当報告にお けるような加重最大点,あるいはこれを超えるような大変 形を取り扱っているものは少ない。また、当研究の目的は、 材料科学の観点からこの問題を取り扱うことである。

#### 2.2 大塑性変形有限要素法の定式化

最初に板材の中に穴の格子が定義される。被照射材は3 次元のボイド分布を含んでいるので,板材中における穴の 分布はあくまで実際の材料の粗い近似である。ボイド格子 の単位格子セルの大きさ,ボイド格子のアスペクト比,ボイ ドの大きさ,及び地の加工硬化指数といったパラメーター が応力歪み関係に及ぼす影響のサーベイを行った。平面応 力条件を仮定した。

有限要素法では,全体が微小領域に分割され,各微小領域 についてある特性,ここでは塑性変形が定式化され,それら が全体の一つの1次方程式系にまとめられ、与えられた境 界条件の下で解かれる。当論文では,ボイド分布は図1に示 すような板材における理想的な円柱孔の格子として定義さ れる。ボイド間隔、Lx, Ly及びボイド直径, Dx, Dyは可変である。ボイドの存在は, x-及び y-軸方向に無限 に繰り返されている。分布の対称性を考慮すると,部分AB CDEAについてのみ計算すればよい。部分ABCDEA は軸方向と周方向に多数の四辺形に分割される。各四辺形 はそれぞれ4個の三角形に分割される。有限要素法では,計 算時間はほぼ自由度の2.5乗に比例する。従って, 効率的な 解析を行うためには、歪みの集中が予想される部分のみを 細かく分割する必要がある。メッシュ構成の原則は下記の 通りである。メッシュは粗いメッシュと細かいメッシュの 2つの組み合わせでできている。まず,粗いメッシュである が、全領域は径方向に1:(1/2):(1/22) … (1/2<sup>nrc</sup>)の比 で外部から内部に向かって分割され,周方向には2<sup>ntc</sup>で等分 に分割される。各疎メッシュは径方向にnrf(i)で等分割. 周方向に2<sup>mt ()</sup>で等分割される。ここで, i, iは疎メッシュ の径方向及び周方向を示すインデックスである。従って,最 小要素の面積は、全領域の面積をStとすると、(1/2nrc) \* (1/nrf (1)) \* (1/2<sup>ntc+nf (1)</sup>) \* S t である。即ち. メッ シュは4つのパラメーターによって表記される。



図1 2次元ボイド格子の定義

-242 -

図2は用いられたメッシュの1例である。x – 軸とボイ ドの周辺で歪みの集中が予想されるため、メッシュがもっ とも細かくなっている。ボイド直径とボイド間隔の比は 0.001 ~ 0.8 の範囲で変えられている。このため、ボイド近









(b) ボイド近傍の詳細を示すため(a)の拡大図。

辺では極度に細かいメッシュが必要である。図2の例では, ボイド直径が $0.01 \mu m$ ,ボイド間隔が $1.0 \mu m$ である。用いられたパラメーターの値は下記の通りである。

nrc = 11, ntc = 3, nrf (i) = 2 (i = 1 - 11), ntf (1) = 3, ntf(j) = 1 (j = 2 - 8)

節点数=1103, 要素数=2112.

有限要素法では節点力の微小増分と節点変位の微小増分 の間に線形関係が仮定されている。この関係は以下に簡単 に述べるように外力と内力の間の平衡関係を考えることに よって導くことができる。出発点として三角形要素ijkを考 え,三角形要素の各辺ij,jk,kiに作用する外力Fij,Fjk,Fki と内部応力 $\sigma_x$ , $\sigma_y$ , $\tau_x$ の間の釣り合いを考える。例えば, 外力Fijのx一軸方向及びy一軸成分は内部応力と以下の関 係にある。

$$F_{ijx} = (\sigma_x \nu_x + \tau_{xy} \nu_y) S_{ij}$$
(1)

$$\mathbf{F}_{ijx} = (\tau_{xy} \nu_x + \sigma_y \nu_y) \mathbf{S}_{ij}$$
(2)

ここで,<sub>νx</sub>,<sub>νy</sub>は断面ijの法線の方向余弦, S<sub>i</sub>は断面ijの 断面積である。他の外力 Fjk, Fkiの成分も同様な形で内部 応力と関係付けられる。

次の計算段階では,三角形の各項点i,j,kを微小変位(dui, dvi),(duj, dvj),(duk, dvk)だけ移動させる。この時,式 (1)の増分は下記のようになる。

 $dF_{ijx} = (\nu_x d \sigma_x + \nu_y d \tau_{xy}) S_{ij} + (\sigma_x d \nu_x + \tau_{xy} d \nu_y)$ S<sub>ij</sub> + ( $\sigma_x \nu_x + \tau_{xy} \nu_y$ ) dS<sub>ij</sub> (3) 他の5成分も同様な形で表される。この後,記述を簡単化す るため、マトリクス形式を用いる。

次に微小増分d  $\sigma_x$ , d  $\sigma_y$ , d  $\tau_{xy}$ , d  $\nu_x$ , d  $\nu_y$ , dS<sub>ii</sub>, dS<sub>ik</sub>, 及 びdS<sub>ki</sub>が 6 個の微小変位増分の函数としてもとめられなけれ ばならない。例えば,式(3)の第1項は下記のようになる。 \*dFel = tSK<sup>el,el</sup>du<sup>e</sup> (4)

#### ${}^{s}dF^{el} = tSK^{el,el}du^{e}$ $K^{el,el} = B^{T}D^{el}B$

ここで, K<sup>el,el</sup>は6 x 6の行列で剛性行列と呼ばれている。t は三角形要素の厚みである。Bは歪み変位行列であり, B<sup>T</sup>は その転置行列である。D<sup>el</sup>は,弾性歪み応力行列であり,塑

性変形する要素に対しては塑性歪み応力行列と置き換えら れなければならない。 式(3)の第2,第3項もいささか長い計算の結果微小変

位成分の函数として求まるが,結果は省略する。

次の段階は各節点力を各断面力から求めることである。 ひとつの断面力dFijは節点力dFi,dFjに等価に寄与する。従っ て,三角形要素の3個の頂点における等価節点力は下式で 求められる。

 ${}^{n}\mathrm{d}\mathrm{F}^{\mathrm{e}} = \begin{bmatrix} dF_{ix} \\ dF_{iy} \\ dF_{iy} \\ dF_{ix} \\ dF_{iy} \\ dF_{kx} \\ dF_{kx} \\ dF_{ky} \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} dF_{ijx} + dF_{ikx} \\ dF_{ijy} + dF_{iky} \\ dF_{jkx} + kF_{jix} \\ dF_{jkx} + dF_{jiy} \\ dF_{kix} + dF_{kjx} \\ dF_{kiy} + dF_{kjx} \end{bmatrix}$ (5)

式(4)と式(5)より,各三角形要素について,等価節点力 の微小増分と節点変位の微小増分との間の関係が求まる。 最終的には,各三角形要素についての関係はひとつの連立 1次方程式群にまとめられる。

	$\int dF_{1x}$		[ du1 ]	
	$dF_{1y}$		$dv_1$	
	$dF_{2x}$		du2	
$\mathrm{dF} =$	$dF_{2y}$	= K	$dv_2$	(6)
	М		Μ	
	Μ		Μ	
	$dF_{nx}$		dun	
	$dF_{nv}$		$dv_n$	

ここでnは節点数である。

方程式の数と未知数の数は等しいので,境界条件を考慮 に入れてとくことが出来る。図1の境界CDの節点の変位の y成分に対しては各計算段階において一定の微小変位を与え る。境界ABの変位のy成分は対称性を考慮するとゼロでな ければならない。境界DE上の変位のx成分も同じ理由から ゼロでなければならない。境界BCに対しては,周期境界条 件が課されたが,数値計算の結果,BCに関する鏡映条件を 課すことと同等であることが明らかになったので,以後は 計算の効率性を考えて,鏡映条件で取り扱った。変位成分が 与えられる自由度に対しては,外力が未知数となる。変位成 分が未知数の自由度については,外力はゼロと置かれる。各 計算段階を積算することによって応力歪関係が得られる。 公称応力公称歪関係は下式から計算された。

$$\sigma_{y} = \sum F_{iy} / S_{0} \tag{7}$$

$$\varepsilon_{y} = U_{y}/L_{y0} \tag{8}$$

ここで、 $\Sigma$  F<sub>iy</sub>は辺CD上の等価節点力のy成分の和である。 S<sub>0</sub>は元の試験片断面積、U<sub>y</sub>は片 CDのy一軸方向変位、L<sub>y0</sub>はy軸方向のボイド格子の元の格子定数である。

地の応力歪関係は下式を仮定した。

$$\sigma = \mathbf{E} \ \varepsilon \ , \ \sigma \leq \sigma \ _{\mathbf{y}} \tag{9}$$

$$\sigma = C \ (\varepsilon_0 + \overline{\varepsilon}_p)^n, \ \sigma \ge \sigma_y \tag{10}$$

ここで、 $\overline{\sigma}$ ,  $\overline{\epsilon}_{p}$ は相当真応力,相当真塑性歪である。定数 C,  $\epsilon_{0}$ は下記の機械的性質が得られるように決められた。ヤ ング率:200Gpa,降伏点:200MPa,引張強度:530MPa加 工硬化指数は 0.3 から 0.01 の範囲でその影響を調べた。

いくつかの点に注意しなければならない。弾性要素が存 在しているとき,ある微小変位を与えて計算すると,得られ る応力が降伏点を超えてしまう。このような時は,弾性要素 の最大応力が降伏点と降伏点を僅かにうわまわる値になる ように調整しなければならい。この許容値は0.0001MPaに 設定された。次に塑性変形量に関しても各三角形要素のそ れがある上限値を超えないようにしなければならない。こ の設定値は0.001とした。第3番目の調整は,未だ加工硬化 領域においてある三角形要素で徐荷が生じるときに必要に なる。この場合,この要素を弾性要素に再設定し,その降伏 点をそのときの流動応力に設定しなおした。このような徐 荷はしばしば発生した。

当プログラムの妥当性は下記の諸観察から推定される。

- 式(10)から計算した応力歪関係と当プログラムから 計算した応力歪関係が一致した。
- 2) 異なる要素の計算終了時点における応力, 歪値はそれ ぞれの要素とボイドの位置関係が異なるので,異なるが, 連続体力学, J2流れ応力理論に従えば,それぞれの応力 歪関係は一つのマスター曲線上に載るはずである。図17 はこれが正しいことを示している。
- 図1のCLMNCを全体として計算したところ、4回対 称の歪分布が結果として得られた。これはプログラムが 正しいことを示している。
- 4) ボイド直径とボイド間隔を一定の比率で大きくするとき,連続体理論とJ2流れ応力理論に従えば,同じ応力歪関係が得られる。図9に示すように,これも予想通りである。

#### 3 応力歪関係に及ぼすボイド格子の影響に関する解 析

#### 2. 3. 1 ボイド直径

図3はボイド直径が応力歪関係に及ぼす影響を示す。この影響は2つの領域に分けることが出来る。最初の領域はボイド直径が0.01~0.1 µmの場合で,ボイドの影響は緩やかで加工硬化領域の応力歪関係は塑性不安定性(加重最大点の発生)が発生するまで同一の曲線上に載っている。加重



図3 ボイド格子を含む材料の応力ひずみ曲線に及ぼすボ イド直径の影響。加工硬化指数:0.3

- 244 -

最大点歪はボイドが大きさにほとんど依存しない。注目す べき一つの点は、ボイドが存在しない場合の最大加重点歪 は加工硬化指数が0.3であるので、約30%になるはずである が、ボイドが存在する時の最大加重点歪は、ボイドがもっと も小さく設定されているときでも、すでに半分の15%にな るということである。即ち,最大加重点伸びの低下はボイド の大きさに依存して、30%から連続的に減少するのではな く、ボイドがある大きさに到達したときに不連続に生じる 現象なのである。これは、粒界ヘリウム脆化を想定した、図 20にも現れている。評価された全てのボイド大きさに対し て、最大加重点伸びはボイドが存在しない場合の約半分で ある。また,ボイド直径が0.01 μ m というボイド間隔に比 べて微小な場合にも最大加重点伸びは半分に低下するとい う顕著な影響を示す。ボイド直径がさらに増加する第2の領 域では、流れ応力は減少するが、伸びはほとんど低下しな い。ボイドが大きくなると、外力を支えるボイド間の断面積 が減少するので、この計算結果は妥当と考えられる。後に示 すように、ボイド格子のアスペクト比が一定の場合、応力歪 関係はボイドの面積率で決定される。図4は,引張特性とボ イド面積率の関係を示す。引張強度はボイド面積率の増大 につれて減少する。最大加重点伸びと全歪は中間のボイド 面積率で小さな最大値を示す。

次に変形の進行過程を見てみる。図 5,6 はボイド直径が 0.01  $\mu$  m,ボイド間隔が1.0  $\mu$  mの時の例である。最初,変 形はボイドの右側で開始される。最初の歪分布はボイド形



図4 ボイド格子を含む材料の引張特性に及ぼすボイド面 積比の影響。加工硬化指数:0.3



図5 応力歪み曲線の中間段階におけるボイド周辺における相当眞歪みの分布。加工硬化指数:0.3,ボイド直径:0.01 μm,ボイド間隔:1.0 μm。

全伸び: 15.04%







図6 (a) 計算最終段階におけるボイド周辺の相当真歪みの分布。(b) は図(a)の拡大図。計算パラメータは図5に同じ。

態に依存して変化する。ボイドの影,即ちボイド背後に歪の 小さい領域がはっきり観察されるが,拡大図はここで示し ていない。歪の集中域は,加重最大点が到達されるまでは小 さく保たれる。図5aはまさにこの時点での歪分布である。 最大加重点を超えると,図5bに示すように,歪の集中域は 横方向,即ち隣接するボイド中心を結ぶ直線に沿って,急速 に広がる。図6は計算終了時点での歪分布である。全ての分 布図は,最初のメッシュに基づいて描かれている。全ての計 算は,公称応力が引張応力の80%まで落ちた時点で停止さ れた。この時の伸び値をもって,便宜的に全伸び値と定義し た。図6bはボイド近辺の歪分布の詳細を示すために,図6 aを拡大したものである。自然対数歪でいって,20を越す 大きな歪集中がx一軸に沿って発生していることが見て取れ る。X一軸に沿って2つの歪のピークが見られる。即ち,歪 はx軸に沿って,単調に減少するのでなく,波打ちながら低 下していく。ボイド表面の歪分布を見ると,歪の最大値はボ イド表面とx一軸との交点に存在するのでなく,x一軸より 少し上方に上がった位置に存在する。即ち,x一軸に沿って みると,最初歪の値はボイドから離れるにつれ大きくなる。

図7はボイドの成長過程を示す。ボイドの相対成長度は 現在のボイドの現面積と元面積の比で定義した。ボイドの アスペクト比はボイドのyー軸半径とxー軸半径の比であ る。最初,ボイドの成長速度は小さく,ボイドの成長ととも に僅かに加速されていく。ある臨界点でボイドの成長様式 は不連続的に変化する。この臨界点は最大加重点である。成 長様式変化の条件ははっきりしない。ボイド成長に関して 何らの仮定,拘束は与えられていない点を強調したい。一般 的には,応力の多重度がボイドの成長を促進することは知 られている。最大加重点の発生が原因でその結果ボイドの 成長様式が変化するものと推定している。最大加重点の発 生は試験片断面積の減少と地の加工硬化のバランスによっ て決定されると考えられる。



図7 歪みの増大に伴うボイドの成長とボイドアスペクト 比の変化。ボイド格子のアスペクト比:1.0,ボイド 直径:0.01 µ m,ボイド間隔:1.0 µ m,加工硬化指 数:0.3。







図8 より大きいボイドの周囲における相当真歪み分布の 発達。加工硬化指数:0.3, ボイド直径:5.0 μ m, ボ イド間隔:10.0 μ m 図8はボイドがより大きく,直径が5μmで間隔が10μ mの場合の歪分布を示す。ボイドが小さい場合と異なり,歪 がほぼ均一な領域は観察されない。歪が最大になる位置は 図8bに示されているように2つのボイド中心を結ぶ線の 中点である。ボイドの右辺側に歪の極小点が存在する。歪の 最小点はボイドの後ろ側でy一軸より少し内部に入った位置 に存在する。ボイドが小さい時に見られるような極端な歪 集中は見られない。これが強度の減少が見られるにもかか わらず,全伸びが低下しない理由と考えられる。

ボイドの面積率を一定にして、ボイド直径とボイド間隔 を組み合わせて変化させた場合、図9から明らかなように、 同一の応力歪関係が得られる。図が見にくくなることを避 けるために、二つの例しか示していないが、ボイド直径が 0.01~1.0 μm、ボイド間隔が0.1~10.0 μmの広い範囲で 変えてもこの結論は肯定された。これは連続体理論とJ2理 論が要請するところであり、当プログラムの妥当性を示し ている。これはボイド格子のアスペクト比が1.0の時にのみ いえることである。全伸びは、ボイド面積率とボイドアスペ クト比の両者の関数であり、ボイド面積率のみで決まるわ けではない。



図9 ボイド直径に対するボイド間隔を一定に保ったとき にボイドの大きさが応力歪み曲線に及ぼす影響。加 工硬化指数:0.3

#### 2. 3. 2 加工硬化指数

加工硬化指数が0.3から0.03へ低下すると、図10から明 らかなように均一伸びと全伸びが著しく低下する。図11に 示すように、この低下はx一軸に沿って著しい歪集中域が形 成されるためである。これはボイド間のネッキングを示し ている。地の大部分の領域では歪は1%以下である。図11b は図11aの拡大図である。ボイド近辺でx一軸に沿って歪分 布は微細構造を有している。歪のピークがボイド表面でx一



図10 ボイドを含む材料の応力歪み曲線に及ぼす加工硬化 指数の影響。







図11 ボイド周辺における相当真歪み分布に及ぼす加工硬 化指数低下の影響。加工硬化指数:0.03,ボイド直 径:0.01 µm,ボイド間隔:1.0 µm,ボイド格子ア スペクト比:1.0

軸から少し内部に入った位置に存在する。今一つのピーク の連なりがx一軸に沿って存在する。ボイド表面からx一軸 に沿って内部に移動する時,最初歪は増加する。ボイドの後 ろ側には未だ弾性域が見られる。ボイドに直接接するボイ ドの背後域には小さな塑性歪域が生じている。等歪線がジ グザグしているのは領域分割が粗いためである。図12は計 算から得られた加工硬化指数と公称均一伸び(最大加重点 伸び)の関係を示す。正確に言うと、ボイドが存在する場 合,最大加重点到達前でも試験片内部の伸びは均一ではな い。外見的に均一に伸びているように見えるということで ある。従って,均一伸びという言い方には問題がある。最大 加重点伸び,塑性不安定点伸び,ネッキング伸びと呼ぶほう が正確である。ボイドが存在しないときは,最大加重点伸び と加工硬化指数は等しい。ボイドが存在する時,最大加重点 伸びは加工硬化指数よりも急速にゼロに近づく。

#### 2.3.3 ボイド格子アスペクト比

ボイド格子アスペクト比が低下すると,図13に示すよう に全伸びは僅かに増加する。この結果は以下のように考え れば合理的である。ボイド格子アスペクト比が低下するこ とは,水平的に隣接している領域同士の相互作用が小さく なることを意味する。このため隣接領域は相互に独立に変 形する傾向を高め,お互いに独立している場合,即ちボイド が存在しない時の最大加重点伸びはやく30%であるから, ボイド格子アスペクト比が小さくなるほど伸びは増大する。 伸びはボイド面積率とボイド格子アスペクト比の関数であ る。即ち,図9の結果はボイド格子アスペクト比が1.0の時 にのみ得られる結果である。



図13 応力歪み曲線に及ぼすボイド格子アスペクト比の影響。加工硬化指数:0.3,ボイド間隔:1.0 µm,ボイド直径:0.01 µm

#### 2.4 考察

今回の計算では平面応力条件を仮定し,板材中の円柱状 穴を取り扱っているので,実験結果との比較は極めて定性 的なものにとどまらざるを得ない。しかも同一素材で引張 特性とボイド形態を比較したものはほとんど見当たらない。

ディンプル破壊として知られている延性破壊では,破壊 は3つの段階,即ち,ボイド核生成,ボイド成長,ボイド合 体を経て進行する。<sup>(11-12)</sup>当論文ではボイドはあらかじめ存 在することが仮定されている。実際の材料ではボイドの核 生成は非金属介在物,第2相強化粒子の破壊,あるいは,こ れらの粒子と地の界面の剥離によって生じる。粒子の強度 や地との界面強度が弱く,粒子の破壊や界面剥離が変形の 初期に生じる時には,ボイドの初期存在の仮定はそれほど 悪い近似でないと考えられる。

ボイド間隔の1%の大きさである直径のボイドが伸びの 値をボイドが存在しない時のそれの半分に低下させる。実 在のオーステナイト系ステンレス鋼の最大荷重点伸びは通 常加工硬化指数に対応する約30%である。この事実はこの 材料がボイド様の欠陥を含まないこと,第2相粒子の破壊 や界面剥離を引き起こさないことを意味している。粉末冶 金法で製造されたポアを含む銅合金において断面減少率が ポアの体積分率1~10%レベルで急減することが報告され ている。<sup>(13)</sup> 当論文の図4では,最大加重点伸びはボイド面 積率1%レベルから低下することが示されているが、低下 の程度はそれほど顕著でない。2次元での面積率は3次元 での体積率の対応する。但し、最大加重点伸びと断面減少率 はまったく同じ特性とはいえない点には注意が必要である。 実験データとの対応がよくない今一つの理由は、計算では 境界条件として,周期境界条件を用いているが,この仮定が 単純化しすぎた仮定であることが考えられる。実際のボイ ド分布にはばらつきが見られ、このばらつきによってボイ ド間隔より大きい規模のひずみ集中が生じると考えられる が,周期境界条件ではこのような規模の大きい歪分布のパ ターンは生じ得ない。実際に均一な場合よりも不均一な穴 分布において伸びが小さい。(14)

加工硬化指数の減少に伴って最大加重点伸びが低下する ことが実験的にも報告されている。<sup>(15)</sup>図4に見られる強度 の低下は,破壊靭性の低下が1%レベルから生じることを 示唆していると思われる。

ボイド列がクラックの先端に存在する場合のクラック伝 播挙動が有限要素法を用いて解析されている。(16,17) これら の仕事においてはいくつかの仮定がなされている。1)ボイ ドを含むセルにおける平均応力平均歪関係,2) 歪の関数と してのボイド成長速度、これは実験的に求められなければ ならない、3) 臨界ボイド体積率におけるセル消滅処理。当 計算手法ではこれらの仮定は不必要であり、最大加重点は 自動的に出てくる。最大加重点における加重の低下は断面 積の減少によって生じるものである。材料がボイドを含む ときボイド周辺の歪分布に乱れが生じ、これは歪集中が引 き起こされることを意味する。この局所域の対数歪が加工 硬化指数を超えるとこの領域の外部加重を支える能力は低 下し始める。全歪が小さい時はこの局所域の能力低下は他 の部分の加工硬化によって補償されるが、全体のひずみの 増大につれ加工硬化指数を越える領域の体積は増加し、加 工硬化による補償によっても加重の増加を支え得ない時が やってくる。この加重低下は、数値計算によっても(4.8.18. 19),実験的にも知られている。(14,20)従って,当論文の結果 は妥当である。加重低下の急激さは歪集中の程度,計算法, 用いたメッシュの細かさ等に依存する。

図7に示されているように,最大加重点までは,ボイドの 成長はほぼ円形を保ちながら緩やかに成長する。同様な傾 向は数値シミュレーションにおいても<sup>(21, 22)</sup>,引張試験にお いても<sup>(20, 22)</sup> 認められる。

600K付近で中性子照射されたオーステナイトステンレス 鋼では、強度が上昇し、伸びが低下することが知られてい る。<sup>(24, 25)</sup> 延性低下の理由は知られていない。当論文の結果 は可能な機構を示唆している。一つのポイントは照射によ る加工硬化指数の低下である。加工硬化指数そのものは求 められていないが、降伏点の増加は一般的に加工硬化指数 の低下を伴う。実験的に求められている応力歪曲線におい て,強度の増加につれて,均一伸びが低下するがこれは加工 硬化指数が減少していることを意味する。第2点は、この温 度域では、ボイド、ボイドクラスター、微小へリウム気泡が 存在する可能性である。<sup>(26)</sup>低加工硬化指数とボイド存在の 組み合わせが著しい延性の低下をもたらすことは図10にお いて明らかである。

中性子照射されたオーステナイトステンレス鋼の応力 関係のシミュレーションを中性子照射における降伏点と加

工硬化指数の大体の挙動を織り込んで実施してみた。実際 には,照射材においてボイド径,ボイド密度,加工硬化指 数,応力歪曲線の組み合わせは定量的に求められていない。 ここではあくまで可能性のみを示すのが目的である。図14 に結果が示されている。図15には、均一伸びと降伏点の関 係としてまとめられている。図15には、核融合データブッ クからとられた実験値もプロットされている。(27)実験値で は,照射量の増大とともに,伸びは低下し,特に7.5-10.0dpa の近傍で伸びが不連続的に低下している。計算値では,ボイ ドがない場合とある場合との2つのケースが示されている が,ある臨界線量でボイドが発生すると考えると,実験値の 不連続変化にうまく対応できる。もちろん,対応の定量的評 価には,更なる計算,実験両面からの検討が必要である。計 算上は,今回,ボイドの大きさ,ボイド密度は一定にしてい る。ボイド格子も正方格子と考えているが,ボイド分布にも 大きなばらつきが認められる。照射によるボイド,気泡の発 生を仮定したが,非金属介在物や,強化分散粒子の破壊,界 面剥離によってボイドが発生する機構も考えられる。いず れにしても、ボイドの存在と低加工硬化指数との組み合わ せによって、著しい照射脆化を引き起こす機構が可能であ る。







図15 ボイドがある時と無い時における均一伸び(最大荷 重点伸び)に及ぼす降伏強度と加工硬化指数の影響。

#### 2.5 まとめ

地中にボイドを含む材料の応力歪関係を2次元有限要素 法によって解析した。当プログラムは著者によって書かれ たもので,大変形を取り扱うことが出来る。連続体力学, Mises降伏条件,J2流れ理論,べき乗硬化則,周期境界条件, 平面応力条件が仮定されている。

- ボイド正方格子を含む材料において,最大加重点伸び に及ぼすボイドの大きさの影響は顕著でなく,ボイド 間隔が10.0 μ mの時,ボイド直径が0.01から8.0 μ m の範囲で大きく変化しても,12-14%の値が得られた。
- 2) 引張強度はボイドの面積率が約1%の値を超えると減 少を始める。
- 3) ボイド格子のアスペクト比が減少すると、伸びは僅か に増加する。
- 4)最大加重点伸びは、ボイド面積率とボイド格子アスペ クト比両者の関数である。
- 以上,1)から4)までの結論は加工硬化指数が0.3の場合で ある。
- 5)加工硬化指数の低下は歪集中を促進し,最大加重点伸 びを1%以下にまで減少させる。
- 6) 600K 中性子照射によって 316 ステンレス鋼において観 察される著しい脆化は、ボイドの存在と加工硬化指数 の低下によって説明することが可能である。

#### 参考文献

- C. A. Wang, M. L. Grossbeck, N. B. Potluri, and B. A. Chin, J.Nucl.Mater. 233- 237 (1996) 213
- 2) O. C. Zienkiewicz and R. L. Taylor, The Finite Element Method, Fourth edition, Vol.1 & 2 McGRAW-HILL BOOK COMPANY, London, 1994
- 3) H. Andersson, J. Mech. Phys. Solids 25 (1977) 217
- D. M. Norris, Jr., B. Moran, J. K. Scudder and D. F. Quinone, J. Mech. Phys. Solids, 26 (1978) 1
- 5) P. F. Thomason, Acta Metall. 33 (1985) 1079
- R. M. McMeeking and C. L. Hom, Int. J. Fracture 42 (1990) 1
- A. B. Richelsen and V. Tvergaard, Acta metall. mater. 42 (1994) 2561
- 8) M. Kuna and D. Z. Sun, Int. J. fracture, 81 (1996) 235
- W. Brocks, D. -Z. Sun and A. Honig, Comp. Mater. Sci. 7 (1996) 235
- D. Steglich and W. Brocks, Comp. Mater. Science 9 (1997) 7
- R. H. Van Stone, T. B. Cox, J. R. Low, and J. A. Psioda, International Metals Reviews, 30 (1985) 157
- 12) W. M. Garrison Jr. and N. R. Moody, J. Phys. Chem. Solids 48 (1987) 1035
- 13) B. I. Edelson and W. M. Baldwin Jr., Trans ASM, 55

(1962) 230

- 14) P. E. Magnusen, E. M. Dubensky and D. A. Koss, Acta metall. 36 (1988) 1503
- T. Pardoen, I. Doghri and F. Delannay, Acta Metall. 46 (1998) 541
- 16) V. Tvergaard, J. Mech. Phys. Solids 30 (1982) 265
- L. Xia and C. F. Shih, J. Mech. Phys. Solids 43 (1995)
   233
- 18) V. Tvergaard, Int. J. Fracture 17 (1981) 389
- 19) V. Tvergaard, Int. J. Fracture 18 (1982) 237
- 20) R. J. Bourcier, R. E. Smelser, O. Richmond and D. A. Koss, Int. J. Fracture 24 (1984) 289
- J. R. Rice and D. M. Tracy, J. Mech. Phys. Solids 17 (1969) 201
- 22) M. J. Worswick and R. J. Pick, J. Mech. Phys. Solids 38 (1990) 601
- E. M. Dubensky and D. A. Koss, Metall. Trans. A 18A (1987) 1887
- J. E. Pawel, A. F. Rowcliife, D. J. Alexander, M. L. Grossbeck, and K.Shiba, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 202
- G. E. Lucas, M. Billone, J. E. Pawel, and M. L. Hamilton, J. Nucl. Mater. 233-237 (1996) 207
- 26) E. V. Vanosch, M. G. Horsten and M. I. de Vries, ECN-RX-98-002
- 27) ITER Material Properties Handbook: ITER Document No.S74 RE 1; ITER-AA01-2105, p.9
- 3 二次元弾塑性有限要素法による粒界にボイド・気泡を 含む材料の応力ー歪み曲線の解析
- 3.1 始めに

核融合炉の炉心の構造設計において,構造材料の適用温 度限界を決める因子としてヘリウム気泡粒界脆化はもっと も関心のもたれている現象の一つである。材料研究者に とっては,ヘリウム脆化機構の解明と耐ヘリウム脆化性に 優れた材料の開発が大事である。この現象は結晶粒界にヘ リウム気泡が存在することによって引き起こされるといわ れている。しかしながら,中性子照射を受けて,ヘリウム気 泡を含む材料の延性を定量的に予測することにはまだ成功 していない。もし,これが可能となるならば,合金設計はよ り容易に,より合理的に行えるようになるだろう。

有限要素法は構造設計の分野で広範に用いられている。 この方法は気泡やボイドなどの欠陥を有する材料の機械的 性質を評価するためにも用いることが出来る。今までこの 方法が用いられなかったのは計算機の能力が不足していた ためである。しかし,最近の計算機ハードウェアの発展に よって事情が変わり,この分野に有限要素法を適用するこ とが可能となりつつある。ここでは,粒界へリウム脆化につ いて,気泡の形態(大きさ,密度)と地の加工硬化指数の影響を定量的に解析した結果について報告する。今回の計算 では,気泡としての内圧は考慮に入れていないので,実際は ボイドを取り扱ったものであるが,主要な関心の対象は気 泡なので,気泡と呼ぶことにする。

3.2 粒界ヘリウム脆化評価のための有限要素法定式化 使用する計算機(CONVEXSPP1000/4CD)の能力を考え ると,結晶粒組織と粒界における気泡の形態を単純化せざ るを得ない。図16に示すように,ヘリウム脆化は,気泡が 粒界上に存在するために,引張応力軸に垂直な粒界の近傍 に変形が集中することによって引き起こされると想定する。 実際にはひとつの粒界上には多数の気泡が存在するが,有 限要素法の計算の対象は,1個の気泡のみを含む長方形 ABCDの領域とする。粒界上に気泡が多数存在するという 状況は,周期的境界条件によって近似する。即ち,辺AD上 の節点のx,y方向変位は,対応する辺BC上の節点のそれと 等しいと置く。辺AB上の節点のy軸方向変位は,問題の対 称性を考慮してゼロと置く。即ち,ここでは,結晶粒は正6 角形と考え,大きさはすべて等しく機械的性質もすべて同 ーとする。辺DCの各節点に同一のy方向(引張方向)微小





図 16 有限要素法による粒界ヘリウム気泡脆化解析のためのメッシュ構成。気泡直径:0.01 μ m,気泡密度:1.0/μm,結晶 サイズ:20 μ m。 変位を与え,変位を積算するが,引張方向の公称応力が引張 強度(塑性不安定点)の80%に達したところで計算を打ち 切り,この時の伸び値を便宜上全伸びとした。結晶粒大きさ と気泡間距離は辺BCとABの長さで近似されている。辺BC の長さは,正6角形対辺間の距離の半分である。今,気泡は 粒界に沿って一様な間隔で無限に並んでいると仮定されて いる。辺ABの長さはこの一様間隔を意味しており,粒界に おける気泡密度の逆数でもあり,計算条件として与えられ るものである。応力状態は平面応力を仮定した。

実際の計算の結果,周期的境界条件は, y 軸対象(鏡映) 条件を課すのと同じであることが明らかとなった。後者の 場合計算量はより少なくてすむので,ここで報告する大部 分の結果は y 軸対象の下に計算を行った。

有限要素法そのものについては、すでによく知られてお り、ここでは述べない。当プログラムは著者が書いたもので 大変形を扱うことが出来る。当プログラムは2次元平面応 力を仮定している。用いられたメッシュは図1bに示されて いる。図1bは気泡周辺の拡大図である。気泡から遠い部分 は省略されている。三角形要素数は639個、節点数は349で ある。当プログラムは、連続体理論、Misesの降伏条件、J2 流れ理論に基づいている。加工硬化は下記のn乗則を仮定し た。

$\sigma_{\rm p} = c$	(ε0+εp)	n (	(1	)
----------------------	---------	-----	----	---

$$\sigma_{p} = (\sigma_{x}^{2} + \sigma_{y}^{2} - \sigma_{x} \sigma_{y} + 3 \tau_{xy}^{2})^{1/2}$$
(2)

 $\varepsilon_{\rm p} = (2/3) (\varepsilon_{\rm px}^2 + \varepsilon_{\rm py}^2 + \varepsilon_{\rm pz}^2 + 2 \gamma_{\rm xy}^2)^{1/2}$  (3)

 $\sigma_{p}$ :相当応力,  $\epsilon_{p}$ :相当塑性歪み, n:加工硬化指数, c,  $\epsilon_{0}$ は常数であり,オーステナイト系ステンレス鋼の応力歪 み曲線をほぼ再現するように決められている。即ち,室温で は,比例限(降伏点とみなされている):200MPa,引張強 度:550MPa,加工硬化指数:0.3に相当する。但し,加工硬 化指数については,その影響を見るために0.3~0.03の範囲 で変えている。 y 軸方向公称応力は下記の式より計算され た。

 $\sigma y = \sum \int i/S$ 

Σ f i:辺DC上の節点力の y 軸成分の総和, S:断面DC の最初の面積,但し,ここでは単位厚さを仮定しているの で,実際は辺DCの長さ

歪み集中係数は,気泡が存在する場合の最大変形を示し た要素の相当塑性歪みと気泡が存在しない場合の全伸びと の比で定義されている。後者の場合,もちろん歪みは均一で ある。

図17は6個の異なる要素の相当塑性応力,相当塑性歪み の関係を示す。これらの要素の実際の位置は,図1bに示さ れている。最終的に到達した歪みの大きさは,要素によって 異なっているが,全ての点は同一の曲線上に載っている。こ れは理論的に要請されるところであり,当プログラムの妥 当性を示している。



図17 結晶粒界にヘリウム気泡が存在するとき、いくつかの要素における相当応力/相当歪み関係の比較。加工硬化指数:0.3,結晶粒サイズ:20.0 μm,気泡直径:0.01 μm,気泡密度:1.0/μm

#### 3.3 計算結果

#### 3.3.1 周期境界条件の影響

図18は周期的境界条件と自由境界条件とを比較している。 周期的境界条件においては,拘束のためにx方向の引張応 力を生じる。これは結果として応力の多軸性及び静水圧成



 図18 結晶粒界へリウム気泡脆化における応力歪み関係に 及ぼす境界条件の影響。加工硬化指数:0.3,結晶粒 サイズ:20.0 μm,気泡直径:0.01 μm,気泡密度: 1.0/μm

(4)



図19 結晶粒界へリウム気泡脆化の歪み集中係数に及ぼす
 境界条件の影響。加工硬化指数:0.3,結晶粒サイズ:
 20.0 µm,気泡サイズ:0.01 µm,気泡密度:1.0/ µm

分の増大を生じる。即ち,拘束状態では強度が増す。図19 に示すように,歪み集中係数は,初期の降伏が進行する段階 では急激に大きくなるが,全体が降伏した後では,一旦低下 し,その後再び増加に転じる。最後の大きな増大は歪みが粒 界近傍に集中することを反映している。周期的境界条件の 場合,全過程を通して歪み集中係数は自由境界条件の場合 より大きい。このため,全伸びは半分以下に減少する。周期 的境界条件は重要な意味を持っているといえる。

#### 3.3.2 気泡大きさの影響

図20は応力歪み曲線への気泡の大きさの影響を示してい る。影響は3段階に分けられる。1) 気泡の大きさが0.001 μ mのときには、その影響はほとんど現れない。粒界におけ る気泡の近傍に歪みの集中を生じるが、歪みがある臨界値 に達すると、粒界近傍の変形は停止し、以後の変形は粒内部 において進行する。即ち, 粒界気泡によって, 粒界の強化を 生じていると解釈される。これは切り欠き強化として知ら れている現象と類似のものと思われる。2)気泡の大きさが 0.002 µmになると突然伸びの低下を生じる。即ち,気泡が 大きくなるにつれ伸びが連続的に小さくなるのではない。 0.002-0.05 µmの中間の大きさでは全伸びは気泡の大きさに あまり依存しない。3) 気泡の大きさが 0.1 μ m を越える と全伸びは急速に減少する。最大気泡の場合,気泡の粒界占 有率は50%に達しているが、それにもかかわらず、全ての 気泡の大きさにおいて最大応力点に至るまでの加工硬化領 域の応力歪み関係はほとんど同一の曲線上にのっている。

図21は歪み集中率に及ぼす気泡の大きさの影響を示して いる。歪み集中率は,最初急激に大きくなるが,全面降伏を





 図21 結晶粒界へリウム脆化の歪み集中係数に及ぼす気泡 サイズの影響。加工硬化指数:0.3,気泡密度:1.0/ μm,結晶粒サイズ:20.0μm

生じるといったん低下する。このとき, 極小値を経るが, こ の値は気泡が大きいほど, 大きいという合理的な結果に なっている。全伸びの低下, 即ち, 脆化を生じない場合は, 歪み集中率は小さく, 最大値を経た後減少している。これは 粒界近傍における変形が停止したことに対応している。一 方, 脆化を生じる場合は, 最終段階では, 粒界近傍における 歪み集中に対応して, 歪み集中率は急激に増大する。

#### 3.3.3 気泡密度と加工硬化指数の影響

図22は気泡の大きさが一定の条件下で,気泡密度が応力 歪み曲線に及ぼす影響を示している。気泡密度が0.2から1.0 /µmに増加すると,全伸びは減少するが,気泡密度がさ らに増加すると,一見すると奇妙だが,伸びの低下を全く示 さなくなる。従来, 施化は粒界における気泡の面積占有率,



 図22 結晶粒界ヘリウム気泡脆化の応力歪み関係に及ぼす 気泡密度の影響。加工硬化指数:0.3,結晶粒サイズ:
 20.0 μm,気泡サイズ:0.01/μm,





即ち気泡の大きさと密度の積によって決まると考えられて きた。<sup>(1)</sup> この結果は、この考え方が正しくないことを示し ている。

図23は加工硬化指数が応力歪み曲線に及ぼす影響を示す。 予想通り,加工硬化指数が低下すると,歪み集中率が増加す るので,全伸び値も低下している。加工硬化指数が0.3-0.1 の範囲では予想通りの結果が得られたが,0.05になると,再 び伸びの全面的な回復を生じた。この時,歪み集中係数の挙 動を見ると,変形の初期の時点でひずみ集中率は175に達し たが,その後低下した。この挙動については,後にさらにふ れる。

気泡の大きさ, 密度, 地の加工硬化指数について, 一見奇 妙な結果が得られたので、これらのパラメータの影響につ いて,系統的に調べた。結果を図24-26に示す。図24は オーステナイトステンレス鋼の加工硬化指数として典型的 な0.3の場合の気泡密度と大きさの影響である。変形様式と しては、二つに区分される。即ち、境界ABCDEの左側では、 変形は最後まで結晶粒内で進行する。結晶粒界の近傍では, ある時点で除荷を生じ,それ以後塑性変形は進まない。境界 ABCDEの右側では, 逆の現象が生じる。結晶粒内で除荷を 生じ,変形は粒界近傍でのみ進行する。この局所的な歪み集 中によって応力歪み曲線において,応力の急激な低下が生 じる。ここでは,前者を粒内変形モード,後者を粒界変形 モードと呼ぶことにする。なお,境界ABCDEは説明のため に仮に引いたものであって、真の変形様式の境界の位置を 意味しているものではない。但し,この近傍に真の位置があ ることは確かである。

粒内変形モードの場合は,計算上の伸びは100%を越して おり,十分な延性を有している。粒界変形モードの場合,伸 びは20%以下に低下する。変形モードの境界を越えると伸



図24 加工硬化指数が0.3の時,ヘリウム脆化に及ぼす結晶 粒界上の気泡形態の影響。図中の数字は全伸び値を %で示す。



図25 加工硬化指数が0.1の時,ヘリウム脆化に及ぼす結晶 粒界上の気泡形態の影響。図中の数字は全伸び値を %で示す。



図26 加工硬化指数が0.03の時、ヘリウム脆化に及ぼす結 晶粒界上の気泡形態の影響。図中の数字は全伸び値 を%で示す。

びは突然低下するといえる。この粒界変形モードが従来観 察されてきたヘリウム脆化に対応していると解釈される。<sup>(2)</sup> 粒界変形モードの特徴をいくつかあげる。(1)境界ABは

粒界気泡の面積率が一定であり,延性は気泡の粒界面積率 によって支配されるという従来からの考え方に一致する。<sup>(1)</sup> (2)境界BCに沿っては気泡の大きさが増加しているにも関 わらず,伸びの低下はない。境界CDに沿っては気泡密度が 増加しているにも関わらず,伸びの低下はほとんどない。こ の挙動は気泡の面積率からのみでは,理解されない。気泡密 度に関しては,クリープ破断試験についてであるが,気泡密 度が大きいほどクリープ特性の劣化が小さいことは指摘さ れている。<sup>(3)</sup> この点に関しては,次節でさらにふれる。(3) 粒界変形モードの内部のみで比較すると,気泡大きさ及び 気泡密度がが大きくなるほど,伸びは小さくなっており,直 感に一致する。

図25及び26は,加工硬化指数が0.1及び0.03と小さくなっ た場合を示す。まず,粒内変形モードの領域が加工硬化指数 が低下するほど狭められていることがわかる。伸び値自身 も小さくなっているが,加工硬化指数が0.03の時でも,30 %以上あり,粒内変形モードの場合は,実際上十分な延性を 有しているといえる。粒界変形モードの場合の伸び値の低 下は劇的であり,粒内変形モード域から粒界変形モード域 に移ると,全伸び値は1%以下となる。この場合は,延性域 と脆性域が隣り合わせになっている。この意味で加工硬化 指数の重要性はきわめて大きい。

#### 3. 3. 4 変形の進行と歪み分布

実際に生じている現象をよりよく理解するために,変形 の進行過程と粒界近傍の歪みの分布を詳細に見てみること にする。図27-30は粒内変形モード時の変形の進行状況を, 弾性状態要素,塑性状態要素,除荷状態要素に区分してみた



加工硬化指数 : 0.3, 気泡サイズ : 0.001μm, 気泡密度 : 1.0/μm, 結晶粒サイズ : 20.0μm

図27 全歪みが0.10232%に到達したときの弾性、塑性及び 除荷状態要素の分布状況。



0.5μm 加工硬化指数 : 0.3, 気泡サイズ : 0.001μm, 気泡密度 : 1.0/μm, 結晶粒サイズ : 20.0μm



ものである。よく知られているように最初に塑性域は斜め 上方に成長する。メッシュが荒いので凹凸があるのはやむ を得ない。図28では、塑性域はほぼ全域に広がるが、気泡 の背後は未だ弾性域である。この段階は、全伸び値で0.1024 %と変形の極初期である。引き続いて塑性変形は全域にお いて進行する。この後、図29に示すように、伸び値がある 値に達すると粒界気泡の近傍に除荷領域が発生する。これ は最大荷重には対応しない。この除荷領域は結晶粒内に向 かって拡大するが、ある段階で成長が停止し、結晶粒界近傍 に図30に示すように塑性変形が停止した領域が残される。 この除荷した領域の幅は粒界より0.5 µmであり,大部分の 粒内では変形がほぼ一様に進むので,マクロ的な公称応力・ 公称歪み曲線には気泡が粒界に存在する影響は見かけ上ほ とんど現れない。結晶粒界変形モードの場合,途中までの経 過はほとんど同じであり,気泡の近傍に除荷領域が発生し た後、図31に示すように、今回は除荷領域が粒内に向かっ て拡大し,塑性変形は粒界の近傍に集中することになる。こ の結果全伸び値の大きな低下がもたらされる。図30と図31



加工硬化指数 : 0.3, 気泡サイズ : 0.001μm, 気泡密度 : 1.0/μm, 結晶粒サイズ : 20.0μm

図29 全歪みが16.41%に到達したときの弾性、塑性及び除 荷状態要素の分布状況。

の結果は、気泡密度が同じで気泡の大きさが 0.001 µ m と 0.002 µ m と 2 倍異なるだけである。粒内変形モードになる か, 粒界変形モードになるかは, きわめて微妙な応力分布の 差が影響しているように見える。

図32-35は歪み分布を示す。示されている数値は対数歪 みである。図32は変形の極初期で図27に対応する。但し、 気泡の大きさ,密度は異なっている。降伏域はやはり斜め上 方へのびている。図表示の整理上,最小歪み区分を0.0001と したが,この領域はほぼ弾性域に対応している。図33は全 伸びが11.37%の時の歪み分布であるが,歪みの集中は気泡 の極近傍に限られている。全歪みが15.11%に達すると,図 34に示すように粒界に沿って歪みの集中域が形成される。 図35は最終状態の歪み分布を示す。この場合は粒内変形 モードであるので,気泡の近傍でごく一部に歪みの集中域 が見られるほかは,粒内にほぼ均一に大きな塑性変形域が 形成している。但し,粒界近傍の歪み集中領域は,最終状態 は除荷領域になっているので,その塑性変形はずっと前の 段階で停止している。気泡の背後には,歪みの小さな領域の

#### 金属材料技術研究所研究報告書 22 (2000)



加工硬化指数 : 0.3, 気泡サイズ : 0.001μm, 気泡密度 : 1.0/μm, 結晶粒サイズ : 20.0μm

図30 全歪みが122.3%に到達したときの弾性、塑性及び除 荷状態要素の分布状況。

広がりが認められる。図36は粒界変形モードにおける場合の最終状態歪み分布の例である。この場合には,粒界に沿って歪みの集中域が発達しており,最大対数歪みは,2.0を越している。図35と36のパラメータの差は,気泡密度が2倍異なっているだけであることに注意していただきたい。

図37は加工硬化指数が0.03まで低下した場合の最終歪み 状態の1例を示す。粒界変形モードの場合,加工硬化指数が 低下すると粒界における歪み集中の度合いはさらに顕著にな る。即ち,粒内における対数歪みは破断時においても0.001 以下であり,気泡の背後には弾性域も見られる。このため全 伸びは1%以下となる。

これまでに述べてきたところでは、粒内変形モードと粒 界変形モードとへの分岐は何によって決まるのかが今一つ はっきりしない。この点を明らかにする目的で、気泡の粒界 面積率を0.02と一定におさえ、気泡密度、大きさを変えた 四つの場合について、粒界におけるY軸方向引張応力の分 布を調べた。図38に示すように、すべての場合について、図



加工硬化指数 : 0.3, 気泡サイズ : 0.002μm, 気泡密度 : 1.0/μm, 結晶粒サイズ : 20.0μm

図31 全歪みが15.67%に到達したときの弾性、塑性及び除 荷状態要素の分布状況。

上では明確な差は認められなかった。そこでさらに詳細な 分布状況を見るために、この四つの場合の平均を取り、平均 からの差を調べた。図39に示すように、粒内変形モードの 場合と粒界変形モードとの場合にはっきりした差が現れた。 即ち、粒内変形モードの場合の方が粒界変形モードの場合 よりも,より高い応力値を示しており,より大きな外部荷重 を支えることができることを示している。結晶粒内部で粒 界から十分離れたところの強度は, 粒界に存在する気泡の 影響は受けず,一定と考えられる。結晶粒界がどれだけの垂 直応力を支えることができるかで粒界強度を定義すると, この意味の粒界強度は気泡の面積率だけでなく、気泡の密 度にも依存している。粒内変形が進み,いわゆる塑性不安定 点に達した時, 粒内は最大荷重を支えている。この時, 粒界 強度がこれを越えていると、粒内では引き続き塑性変形が 進行するが,粒界近傍は除荷状態となり,弾性状態に戻って 塑性変形は停止する。粒界に気泡が存在するのに,何故粒界 強度が粒内強度より大きくなるかは明確でないが、気泡が



 図32 気泡の周りの相当真歪みの分布状況。加工硬化指数:
 0.3,気泡サイズ:0.01 µm,気泡密度:2.0/µm,結 晶粒サイズ:20.0 µm



 図33 気泡の周りの相当真歪みの分布状況。加工硬化指数:
 0.3,気泡サイズ:0.01 µm,気泡密度:2.0/µm,結 晶粒サイズ:20.0 µm



 図34 気泡の周りの相当真歪みの分布状況。加工硬化指数:
 0.3,気泡サイズ:0.01 μm,気泡密度:2.0/μm,結 晶粒サイズ:20.0 μm



 図35 気泡の周りの相当真歪みの分布状況。加工硬化指数:
 0.3,気泡サイズ:0.01 µm,気泡密度:2.0/µm,結 晶粒サイズ:20.0 µm



 図36 気泡の周りの相当真歪みの分布状況。加工硬化指数:
 0.3,気泡サイズ:0.01 μm,気泡密度:1.0/μm,結 晶粒サイズ:20.0 μm

存在することによって応力の多軸性が増し,静水圧成分が 増すことによって,粒界に垂直な成分も増していると考え る。注目すべきは,粒界には900-600MPaの垂直応力がか かっているが,粒内変形モードと粒界変形モードの場合の 差は、3-1MPaにすぎないことである。すなわち1%以下 の小さな差が,変形モードの分岐を生み,全伸び値に大きな 差をもたらすのである。どちらの変形モードになるかは,気 泡の面積率だけでなく,気泡密度が重要な役割を担ってい る。



 図37 気泡の周りの相当真歪みの分布状況。加工硬化指数:
 0.03,気泡サイズ:0.01 μm,気泡密度:0.5/μm, 結晶粒サイズ:20.0 μm



図38 Y軸方向真引張応力の分布に及ぼす気泡形態の影響。 伸び値は13.21 - 13.30%にそろえてある。





#### 3. 4 実験結果との比較

残念ながら,同一の材料について,粒界気泡の形態と引張 特性について詳細な報告をした文献は見あたらない。また, 当論文は,二次元平面応力計算なので,その意味でも実験 データとの詳細な比較は難しい。

内部酸化によって,水蒸気の気泡を分散させた銀の応力 歪み曲線と、当論文の図20を比較すると、きわめてよく似 た結果となっている。銀の場合, 内部酸化の温度を変えて, 気泡の形態を変化させている。(4) この場合、気泡は粒界の みでなく,粒内にも存在している。粒界気泡の分布形態の特 定も行っていない。しかし,気泡の大きさが増大するにつれ 全伸び値が低下し、加工硬化領域ではほぼ同一のマスター 曲線上に乗る挙動は両者で一致している。923~1123Kの範 囲の引張試験で、ヘリウム注入されたオーステナイトステ ンレス鋼の全伸び値は20~5%の範囲に減少する。(5),(6) こ れらの値は、本計算結果とほぼ等しい。マルテンサイト系の 耐熱鋼は、オーステナイトステンレス鋼より耐ヘリウム脆 化性が優れているといわれているが、(77,88)前者の気泡は後 者のそれよりも一般に微細であるとされており、当論文の 予測と一致する。析出強化型のニッケル基合金では著しい ヘリウム脆化が生じるが, (9) 一般に強度が高いことは,加 工硬化指数が小さいことを意味し,当論文の結果から十分 理解されうるものである。ヘリウム脆化は,高温引張試験で よく認められるといわれている。これは, 勿論, ヘリウム気 泡が生成するための必要条件であるが、さらに高温になる ほど、また低歪み速度になるほど、加工硬化指数は低下する と考えられるので、ヘリウム脆化を促進するといえる。

最近, TiAlの引張試験において, 照射すると, 非照射材に 比べて全伸び値が増大する結果が得られている。<sup>(10)</sup> その応 力歪み曲線を見ると, 図22によく似ている。実際に粒界に おけるボイド, 気泡は報告されていないので, 断定はできな いが, 当論文の結果から推定すると, 照射によって多数の気 泡・ボイドが粒界に形成され, それが非照射材のそれに加算 されることによって, 粒界ボイド・気泡密度が増大し, 伸び が回復したと推定される。

#### 3.5 まとめ

二次元弾塑性有限要素法を用いて,結晶粒界にボイド・気 泡を含む材料の応力歪み曲線を解析した。連続体力学, Von Mises降伏条件, n 乗硬化則, 繰り返し境界条件等を仮定し た。

 結晶粒界にボイド・ヘリウム気泡が存在する場合,変形 様式には粒内変形モードと粒界変形モードの二形態が存在 する。どちらになるかは,粒界における気泡大きさ,密度, 地の加工硬化指数によって決まる。

2) 粒内変形モードの場合,加工硬化指数が0.3-0.03の範囲で,気泡の大きさ,密度によらず,30%以上の全伸び値を有しており、ヘリウム脆化は生じないと考えてよい。
3) 粒界変形モードの場合,気泡の大きさ,密度が大きくな

るほど,全伸び値は,低下する。とくに,加工硬化指数の 影響は大きく,この値が0.03まで低下すると,全伸び値は 1%以下となる。

4)気泡の粒界密度を増すことによって,全伸び値が回復する場合がある。これは応力集中の減少,あるいは応力の多軸度の増大による平均応力の増加によると考えられる。

5) ヘリウム脆化を防止する観点からは,加工硬化指数を落 とさないことが本質的に重要である。気泡密度の増加,即 ち,組織の微細化も有効であるが,この場合は,遷移事象 の場合などに生じる温度の上昇による気泡の粗大化につい て,慎重に検討する必要がある。

#### 引用文献

- J.I.Bennetch and W.A.Jesser, J.Nucl. Mater., 103 & 104 (1981) 809
- N.Yamamoto, J.Nagakawa, H.Shiraishi, H. Kamitsubo, I.Kohno, and T.Shikata, J.Nucl .Science & Techn., 28 (1991) 1001
- 3) H.Schoeder, J.Nucl.Mater., 155-157 (1988) 1032
- 4) J.C.Gibeling, Scripta Metall., 23 (1989) 167
- 5) D.Kramer, K.R.Garr, C.G.Rhodes, and A.G. Pard, JISI (1969) 1141
- K.Matumoto, T.Kataoka, M.Terasawa, M.Shimada, S.Nakahigasi, H.Sakairi, and E.Yagi, J.Nucl.Mater., 67 (1977) 97
- H.Shiraishi, N.Yamamoto, and A.Hasegawa, J.Nucl. Mater., 169 (1989) 198
- 8) A.Hasegawa and H.Shiraisi, J.Nucl.Mat., (1992) 910
- 9) H.Shiraishi, N.Yamamoto, H.Shinno,
- H.Yoshida, H.Kamitsubo, I.Kohno, and T.Shikata, J.Nucl.Mater., 118 (1983) 179
- A.Hishinuma, K.Fukai, T.Sawai and K.Nakata, Intermetallics 4 (1996) 179

#### 4 結 言

連続体理論に基づく大変形有限要素法によって,ボイド や粒界へリウム気泡が応力歪関係に及ぼす影響を解析し, 実際に中性子照射を受けたオーステナイトステンレス鋼の 照射脆化挙動をほぼ再現できる結果を得た。この結果から, 照射脆化に対応する方法を提案してみると以下のようにな る。 1) 延性を維持するためには,加工硬化指数を低減させない ことがもっとも大事である。このためには,使用温度の選 定がキーポイントとなる。低温では,降伏点が上昇し,加 工硬化指数は必然的に低下する。また,高温では,ヘリウ ム気泡が粗大化し,避けるべきである。中間温度,オース テナイト系ステンレス鋼の場合,700-800K程度が,照 射脆化を極小化できる温度域と考えられる。

2) Ni基析出合金など,強度は高いが加工硬化指数の小さい 材料を選択すべきではない。

3) ボイド, ヘリウム気泡の微小化を図る。この意味で, フェ ライトーマルテンサイト系低放射化鋼は正しい方向を向い ているといえる。

4) 非金属介在物,分散強化粒子等の存在は,低加工硬化指数と組み合わさると,ボイド,気泡の場合と同じように歪集中による延性劣化を引き起こすと考えられる。材料の清浄度を高めることは有効である。

5) 一つの材料で不充分な場合,最適温度の異なる二つの材料を組み合わせることが有用であろう。

当論文では、きわめて単純な仮定に基づいた計算しかな されていない。プログラムの更なる高度化,例えば、2次元 から3次元への拡張、単一ボイドから複数ボイド取り扱え るようにする、などを考えていきたい。

#### 研究発表

#### (誌上)

- Evaluation of helium embrittlement by two dimensional elastic-plastic finite element method: H.Shiraishi, J.Nucl.Mater., 233-237 (1996) 985
- 2、次元弾塑性有限要素法による粒界に気泡を含む材料の応力・歪み曲線の解析 白石春樹 日本金属学会誌 第61巻第3号(1997)199
- 原子力用材料の微視組織を考慮した計算力学特性解析 法と組織構成最適設計法の開発
   白石春樹
   原子力学
   会誌
   第 39 巻 5 号 (1997) 351
- Finite Element Method Analysis of the Deformation in Materials Containing Voids. Computational Materials Design, 8-th Chapter, Springer-Verlag GmbH&Co.KG, Berlin/Heoderberg 1999 年発行予定
- 5) Elastic-Plastic Finite Element Method Analysis of the Stress Strain Relationship in Materials Containing Voids. H. Shiraishi, M. Tabuchi, J. Nucl. Sci. Techn., 投稿中

### 超伝導材料の安定性に関する研究

原子力研究 強磁場ステーション 和田 仁,竹内孝夫,黒田恒生\*<sup>1</sup>,伊藤喜久男,村上幸伸\*<sup>2</sup>, 小菅通雄,湯山道也,木吉 司,浅野稔久,佐藤明男,井上 廉\*<sup>3</sup> 第1研究グループ 北口仁 平成6年度〜平成10年度

#### 要 約

核融合炉用超伝導材料の実用性は,種々の擾乱に対する「安定性」により評価される。安定性は超伝導臨界 面として表現され,その基礎データとなるのが臨界電流密度 Jeの温度,磁場強度,磁場方位,歪み等への依存 性である。本研究ではこれらを計測するシステムを構築し,次世代の核融合炉材料である NbaAl線材をはじめ とした各種先進材料の超伝導臨界面の作成およびその評価を行った。

NbaAlに関しては、従来(低温拡散)法による線材および本研究のサブテーマとして開発を進めた変態法の NbaAl線材について超伝導臨界面の計測を行い、両者を比較した。その結果、両者に対して磁束ピン力密度の 温度スケール則が成立すること、低温拡散法NbaAl線材では平角線の異方性が顕著に現れること、変態法NbaAl 線材は線材構成の特徴から比較的大きなn値(線材内超伝導均一性)を有すること、および、優れた耐歪み性 を保持したまま高磁場での臨界電流密度特性を大幅に改善できること等が明らかとなった。

高磁界域で特異なピーク効果を示すV₃Gaに関しても超伝導臨界面の測定を行い,磁束ピン力密度の温度ス ケール則が成立しないこと,低磁界領域で有効な結晶粒界ピンニングのほかに高磁界領域では磁束線がシンク ロナイズするもう一つのピンニング機構が存在すること,ピーク磁場領域でJcが正の温度依存性を有すること, 平行磁場付近で特異な磁場方位依存性を示すこと等の新しい知見を得た。

Bi系酸化物テープ導体に関しては, J<sub>c</sub>の磁場方位依存性を計測し,磁場がc軸方向でのJ<sub>c</sub>の磁場依存性によってそれが支配されていることを明らかにした。

#### 1 緒 言

磁気封じ込め型核融合炉開発計画は,常電導マグネット を使用した臨界条件達成の段階から超伝導マグネットを使 用する実証炉の段階に移行しつつある。これに伴い,超伝導 材料に対する要請も現実的かつ厳しいものとなる。本研究 は,超伝導材料の実用の尺度である「安定性」を評価するこ とにより核融合炉の信頼性の向上と高性能化に寄与するこ とを目標とする。超伝導マグネット中の導体に何等かの原 因により機械的あるいは磁気的な擾乱が加わると,擾乱に よる発熱のため導体の温度が上昇し,超伝導体の臨界温度 以上になって常伝導部分が発生する場合がある。この常伝 導部がマグネット全体に広がると,マグネットはクエンチ を引き起こしてしまう。本研究ではこのようなマグネット の不安定性に関し,導体の「安定性」を評価するための基礎 データを提供する目的で,その超伝導臨界面を作成する。

超伝導マグネットの設計に利用できる超伝導体の臨界特性は、これまで多くの場合4.2Kにおける臨界電流密度 *J*<sub>e</sub>-

- \*1 現在:第1研究グループ
- \*2 現在:(株)神戸製鋼所
- \*3 現在:第4研究グループ

磁場 B 曲線だけであった。本研究では,次世代の核融合炉 用材料として期待されている先進 A15 型化合物(Nb<sub>3</sub>Al, V<sub>3</sub>Ga等)線材やBi系酸化物超伝導線材について,磁束線の ピン止め力の観点から,温度(T)を含む3次元の*J*-*B*-*T*・ 超伝導臨界面を計測・評価するとともに,核融合炉で特に重 要な機械的歪み( $\varepsilon$ )が超伝導臨界面に及ぼす影響について 評価する。また,これらの材料はテープ状導体で顕著な異方 性を示すことが知られているので,超伝導臨界面に対する 磁場方位角度依存性についても計測・評価を実施する。その ために,種々の温度,磁場強度,磁場方位,応力歪みを組み 合わせて*J*-を臨界磁場*B*<sub>6</sub>2を測定する計測システムを構築す る。さらに,上述した計測システムにより評価された結果を 製造工程にフィードバックすることにより,Nb<sub>3</sub>Al線材の高 性能化に関する研究も同時に進める。

#### 2 超伝導臨界面・計測システムの概要

計測システム(図1)の中核になる磁場発生装置は,4.2K で13Tまたラムダプレート冷却器で2K運転すれば15Tまで 発生できるオックスフォード・インスツルメンツ社製のス プリット・ペアー型超伝導マグネットで,これに,温度可変 クライオスタット (VTI)が装着されている。ニードルバル ブで流量がコントロールされた試料冷却用へリウム(He)



図1 温度,磁場強度,磁場方位の関数としてJ<sub>e</sub>を計測する システム

はクライオスタット下部に設置されたヒータにより温度制 御され、この温調Heガスを直接試料に吹き付けることによ り、2Kから120Kの範囲で±5mKの精度で試料温度を制御 した。Heガスを流すための差圧は、上部から直接ロータ リーポンプでVTIを減圧することにより確保されている。

最大で200Aの電流通電が可能な臨界電流測定用プローブ では,電流・電圧リード線からの熱侵入量を極力抑えるため に、それぞれのリード線は支持用ステンレスパイプに沿っ て多数回巻き付けた構造とし, He ガスとの熱交換を行い試 料近傍では上下方向に温度勾配が十分小さくなるように配 慮した。特に電流リードに関して,温度の低い下部で,熱侵 入量を抑えるためには断面積は小さく,また,熱交換のため には表面積は大きくなるようにした。すなわち, 上部 (室温 部)から試料電極部まで順に、3.2mm ø x3本、3.2mm ø x1 本, 1.1mm ø x6本, 0.7mm ø x6本の銅線を接続して, 最 大で200Aの電流を3A/secで掃引・通電できるようにプロー ブを設計した。温度センサーとして,磁場による抵抗変化の 少ない LakeShore 製の SD 型 Cernox センサーを用いた。 Cernoxの抵抗モニター値はLakeShore Temperature Controller Model 340 にインストールした校正データを用いて温度 に換算した。Cernoxは、試料中央部と上部の電流電極から

10mm離れたところの2ヶ所に,アピエゾンとカプトンテー プで固定した。定常状態では2ヶ所の温度差は約0.03Kで, 上部電極側の方が若干高い。

ステッピングモーターで駆動される回転機構が VTI の最 上部に設置されており、これにより臨界電流測定用プロー ブ試料面と横磁場とのなす角度 $\theta$ を変化させて、超伝導特 性の磁界方向角度依存性を計測した。試料面に平行になる ようにプローブ先端に埋め込まれたトランスバース型ホー ルセンサーの出力がゼロになる方位を $\theta = 0$ 度と定義した。 回転部はエンコーダで制御されており、回転方向を途中で 反転しても $\theta$ 値にほとんど狂いが生じない。しかし、回転時 にプローブ自身がねじれを受けるので、左右の回転を混在 させると試料自身の回転位置の絶対精度は±1/4度になる。

試料電圧は、上下位置がCernoxセンサーと同じ2ヶ所に おいて、それぞれ端子間距離が1cmで計測された。Lは試料 中央部の電界が0.1  $\mu$  V/cmになる電流値として定義した。  $J_c$ およびoverall  $J_c$ は超伝導部の断面積および線材全断面積で それぞれ $L_c$ を除して求めた。

スプリット・ペアー型マグネットの励磁電源, VTIの温度 制御盤, および磁場方位回転用ステッピングモーターは, そ れぞれオックスフォード・インスツルメンツ社製の LabViewプログラム (Teslatron)を用いて, コンピューター で遠隔操作した。Lの計測では, Keithley Model 182 Sensitive Digital Voltmeter でデジタル化した試料電圧 (2  $_{\mathcal{F}}$ )と 試料電流のほかに, 試料温度 (2  $_{\mathcal{F}}$ ), 磁場強度, 磁場方位 の7つのデータセットを0.2秒ごとに, 自作したLabViewプ ログラムで, コンピューターに取り込んだ。

一方, B<sub>c2</sub>などのための試料の抵抗測定は,細い電流電圧 リード線から構成された専用の測定プローブで,試料電流 の極性を反転させて行った。その際コンピューター制御に より, Advantest R6143で試料の通電電流を任意の3つの値 に切り替えながら,一連の試料電圧を取り込んだ。この取り 込みがいったん終了すると,あらかじめ設定してあった次 の測定条件(温度,磁場強度,磁場方位)に移動する。そこ でまた試料電圧(抵抗)を測定する。この繰り返しにより, 試料抵抗は温度,磁場強度,磁場方位角度の関数として自動 計測された。この自動計測プログラムでは,前述の自作した LabViewプログラムとTeslatronがそれぞれサブVIとして統 合されている。

臨界電流密度の応力・歪特性の計測は,複数の方法により 実施された。比較的太い超伝導線への引っ張り荷重は,従来 から行われている方法を踏襲して,電気油圧式サーボ制御 材料試験器により負荷した。このとき,試料の歪みは差動変 圧器を用いた伸び計による引っ張り棒の変位の値をもとに 求める<sup>1)</sup>。一方,引っ張り荷重が小さなテープ状の超伝導体 については,図2に示すような応力歪特性・計測プローブを 試作した。この計測プローブの特徴は,応力歪み特性の磁場 方位依存性も測定可能なことである。フランジ上部に直接



図2 応力歪下でJcを計測するプローブの概要。プローブ 上部のフランジを図1の回転部に載せることにより, 温度,磁場強度,磁場方位,応力歪の関数としてJ<sub>c</sub>の 計測が可能である。

取り付けた小型のステッピングモーターをコンピュータで 制御・駆動して鉛直方向への荷重負荷を行う構造としたた め、これら駆動系を含むプローブ全体を VTIの回転台にそ のまま載せることが可能になり、任意の磁場強度、磁場方位 θ、温度の条件で、歪み(応力)を負荷して臨界電流密度や 電気抵抗率の計測ができる。バネホルダーを利用した一軸 歪み下での計測システムについては 3.6 節で詳細に記述す る。

#### 3 Nb<sub>3</sub>Al

#### 3.1 高性能化

Nb<sub>3</sub>Alは,現在ITER用に開発が進められているNb<sub>3</sub>Snと 比較すると,強大な電磁力の下での超伝導特性の劣化が小 さいことから,次世代の核融合炉材料として有望である。し かし,超伝導特性の優れた化学量論組成が1700℃以上の高 温でのみ安定であり,そのため当研究所や日本原子力研究 所においてrod in tube (RIT) 法<sup>3)</sup> や jelly roll (JR) 法<sup>3)</sup> な どの線材化方法に関する研究開発がそれぞれ進められてき た。これらの製造方法では、いずれも Nb と Al が非常に細 かく分散している (図 3 )。拡散生成相の自由エネルギーへ の界面エネルギーの寄与が無視できず、特に、A15相に比べ て体積率が低い $\sigma$ 相 (Nb<sub>2</sub>Al) で界面エネルギーの寄与が大 きい。その結果、自由エネルギー対組成曲線の相対的な位置 関係は図4 (a) の破線で示すように変化し、1000℃以下の 低温熱処理でも、 $\sigma$ 相と相平衡の A15 相の組成が、バルク 材の場合と比べて、化学量論比にある程度近づく。これによ り少なくとも低・中磁界領域においては、Nb<sub>3</sub>Sn と比較し て、大きな J<sub>6</sub>特性が得られた。しかし、20T以上の高磁界領 域では、依然として残るわずかな組成のずれに起因した *B*<sub>62</sub> の劣化の影響が大きく、Nb<sub>3</sub>Sn の性能に達し得なかった。

本研究では、NbにAlの濃度が25at%に達するまで過飽和 に固溶した準安定な前駆体 (Nb (Al) ss) を一旦生成させ、 これを低温で熱処理してA15相にマッシブに変態させる方 法を開発した4)。熱力学的には、Al濃度が25at%では、図4 (b) に示すように, 準安定な Nb (Al) ss から, Al の不足し たA15相との相に2相分離した安定状態へ最終的には変化 する。2相に分離するためには比較的長距離に渡って原子 の拡散を要する。しかし、自由エネルギーの差が小さな単相 のA15相にマッシブ変態する場合は、原子位置が少しずれ るだけで良い。このマッシブ変態では組成の変動を伴わな いので、この状態を利用して Al 濃度が 25at% の化学量論比 のNb<sub>3</sub>Alを生成できる。しかも変態処理が比較的低温なので 微細なA15相の結晶組織(粒径:数十nm)が得られる。そ のため、後述するように、全磁界領域で高いJcが得られ、高 磁界の 20T でも~ 10ºA/m<sup>2</sup>に達する極めて高い L。値が得ら れる。



filaments: (847 x ) 121 Rod-in-tube Nb<sub>3</sub>Al (0.74mmø) filaments: 36 Jelly-roll Nb<sub>3</sub>Al (0.5mmø)

図3 (a) RIT 法および (b) JR 法で作製した Nb<sub>3</sub>Al 多芯線 材の横断面組織。これらは急熱急冷処理されている が,低温拡散熱処理した場合もほぼ同様の組織を呈 する。





長尺の過飽和固溶体・多芯線は,RIT法やJR法などで作 製したNb/Al複合多芯線を真空雰囲気下で回転電極とGa浴 電極との間で連続的に電流を通電して~1900℃で加熱し, 次いで冷媒を兼ねるGa浴に浸漬して急冷することにより作 製した。Al芯(層)がNbマトリックス(層)と拡散反応し, Al濃度が通常の固溶限を遥かに越えて25at%にも達する準安 定なNb(Al)ssを生成する。このようにして得られたNb(Al) ss/Nb過飽和固溶体多芯線を1000℃以下の温度で変態熱処理 すれば,Nb3Al/Nb 超伝導多芯線となる。

#### 3. 2 J<sub>o</sub>-B-T・超伝導臨界面とピンニング特性

4.2K以外の温度での J.-B特性に関する知見は、低温拡散 処理したJR法Nb<sub>3</sub>Al線材を除いて、これまで全くなかった。 これらのデータは J.の温度依存性が判ることから1気圧・ 液体Heの浸漬冷却コイルでも重要である。さらに、動作温 度が4.2Kを越える核融合炉などの超臨界He冷却コイルや 冷凍機を組み合わせた伝導冷却型コイルでは、それらの データは超伝導マグネットの最も基本的な設計データとな る。また、数10kAを越える大電流容量導体の性能実証試験 では、試験のための電流電源を用意することが困難である ため、高温で導体の通電試験を行い、ストランド線のJ.-B-T 特性から仕様性能を確認する必要がある<sup>31</sup>。本研究で計測す る三次元超伝導臨界面は、それらの基盤データとなる。ま た、これらのデータは、臨界電流密度を決定する磁束線のピ ンニング特性の解明に有用である。

表1に三元超伝導臨界面の測定に用いたRIT法Nb<sub>3</sub>AI線材 の仕様を示す。Aは低温拡散熱処理で作製した試料,またB は急熱急冷変態法で作製した試料である。図5にB試料の *JeB-T*・臨界面を示す。臨界電流は測定温度の上昇とともに 急激に減少する。臨界電流の磁界依存性は各測定温度にお いてほぼ同様である。図6は,試料AおよびBについて,種々 の磁界中での*Je*を温度の関数としてプロットしたものであ



図5 急熱急冷・変態法 RIT Nb<sub>3</sub>Al線材(B試料)のJ<sub>c</sub>-B-T・ 超伝導臨界面。

試料名			線径		Alフィラメント数	Alフィラメント径
A	低温拡散処理	800℃-3h	0.6	mm	1728000	<0.1 μm
В	急熱急冷・	>1800°C	0.7	mm	102487	0.6 μm
	変態処理	800℃-12h				

表1 測定に用いた RIT 法 Nb<sub>3</sub>Al 線在の仕様

る。AおよびBともに、類似の温度依存性を示す。磁界中での臨界温度 T。(B)の近傍を除いて、J。は増加する温度に対してほとんど直線的に減少する。T。(B)の近傍では、J。は 直線からはずれ下に凸の曲線になってゼロに近づく。これ とよく似た J。の温度依存性が他の実用的超伝導線材につい ても報告されている<sup>5)</sup>。

 $J_c$ の温度依存性を示すいくつかの経験式があるが,本研究では,通常行われている磁束ピンニングの温度スケール則に基づいて, $J_c$ の温度依存性を解析した。すなわち,主な磁束ピンニング中心が1種類である場合は,ピン力密度 $F_p$  (= $J_cB$ ) は

 $F_p = A [B_{c2}*(T)] \text{ mf}(b)$  (1) で表されるスケール則にしたがう。ここでAは温度と磁場 に依存しない定数,  $B_{c2}*(dr) \mu \rho \bot$ 部臨界磁界, f(b)は規 格化磁場  $b = B/B_{c2}*$ のみの関数であり pとqを定数とした ときに b<sup>p</sup>(1-b) gで表される。低温拡散熱処理法と急熱急冷 変態法で作製された試料 A および B で,(1)式で表される 温度スケール則が成り立つか検討した。図7は,それぞれ試 料 A および B について,規格化磁場 b の関数に対して規格 化ピン力密度  $F_p/F_{p,max}$ をプロットしている。ここで $F_{p,max}$ は  $F_p$ の最大値,また  $B_{c2}*$ は $B_{c2}$ , p, qをそれぞれパラメータに してf(b) = Cb<sup>p</sup>(1-b) gの形でデータをフィッティングし て求めた上部臨界磁場  $B_{c2}$ である。図8に log $F_{p,max}$ を log $B_{c2}$ 



図 6 種々の磁界中での *J*<sub>c</sub>の温度依存性:(a) 試料 A,(b) 試料 B。

\*に対してプロットしている。図7と図8から判るように, 低温拡散熱処理法と急熱急冷変態法で作製された Nb<sub>3</sub>Al 極 細多芯線のピン力密度の温度依存性及び磁場依存性は式 (1) でよく記述される。即ち,

 $F_p = A [B_{c2}*(T)]$  mb<sup>p</sup> (1-b) q (2) ここで、試料Aに対してA=8.75, m=2.30, p=0.56, q= 2.10、試料Bに対してA=3.39, m=2.58, p=0.53, q=1.83 である。 $F_p = J_c B = J_c B_{c2}*b$ であるから式 (2) は



図8 試料A, Bの最大ピン力密度 F<sub>p,max</sub>対上部臨界磁場 B<sub>c2</sub> \*曲線。

 $J_c$ =A[ $B_{c2}^{*}(T)$ ]<sup>m1</sup>( $B/B_{c2}^{*}(T)$ )<sup>p1</sup>(1-( $B/Bc2^{*}(T)$ ))<sub>q</sub>(3) と変形できる。さらに,温度による $B_{c2}^{*}$ の変化は,図9に 示すように、2次の温度に関する経験式でよく記述できる。 即ち、

 $B_{c2}^{*}$  (T) = a-bT-cT<sup>2</sup> (4) ここで,試料Aに対してa = 23.9, b = 0.818, c = 0.0486, 試料Bに対してa = 35.3, b = 1.95, c = 0.0102 である。式 (4) を式 (3) に代入すると,式 (3) は温度と磁場のみの関数と



図9 試料A, Bの上部臨界磁場 Bc2\*対温度曲線。



**図 10** *J*<sub>c</sub>の実験値と温度スケール則による計算値(実線)との比較: (a) 試料 A, (b) 試料 B。

なる。図10に*J*<sub>c</sub>の実験値を記号で,また式(3)と式(4)か ら求めた*J*<sub>c</sub>の計算値を実線で,それぞれの磁場に対して温 度の関数としてプロットする。予想したように,両試料に対 して,実験値と計算値は良い一致を示した。この一致は*T*<sub>c</sub> (*B*)近傍領域でも成り立っている。

図11に,種々の磁場のもとで式(3)と式(4)に基づい て計算した規格化臨界電流密度jー規格化温度t曲線をプ ロットする。 $j_c$ は0Kでの $J_c$ 値で,またtは $J_c$ が0になる温 度 $T_c^*$ (0)でそれぞれ規格化されている。この $j_c-t$ 特性は 図に示すように3つの領域に分けて良いかもしれない。臨 界温度近傍の領域1では, $j_c-t$ 特性は下に凸の曲線となる。 そのため、この領域での $[-dJ_c/dT]$ の値は温度の上昇と ともに減少する。文献によると、 $J_c$ ー温度特性が直線からは ずれてしまうのは試料の不均一性の日安とされている。。 I - V特性のn値は試料の不均一性の目安とされていて、これ らの値は試料AとBに対してそれぞれ8Tと8Kのときに14 と84である。両者のn値は大きく異なりしたがって不均一 性にも大きな差があると思われる。しかし、図8からも判る ように実際の $J_c$ -T特性の直線からのずれはそんなに差が



図 11 温度スケール則により計算で求めた *J<sub>c</sub>/J<sub>c</sub>*(0K)の規 格化温度 *T/T<sub>c</sub>*\*(0) に対する変化。



図 12 一連の m, p, q 値に対する 1T における *J<sub>c</sub>/J<sub>c</sub>* (0K) 対 *T/T<sub>c</sub>*\*(0) 曲線。

ない。このずれは、むしろ、温度スケール則の磁束線のピン ニングモデルの違いから生じるのかもしれない。図12に一 連のm,p,q値に対する1Tでのj。-t曲線をプロットする。 1Tにおいてこのずれの大きさは主に式(3)におけるmとp の値に依存することがこの図より明らかである。mの値が 大きいほど直線からのずれが顕著である。逆に,pが大きい ほどずれの程度は小さくなる。これらの結果は、Jc-温度 曲線におけるT。\*(B)近傍における 'tailing' 現象が試料 の不均一性ではなくむしろ磁束線のピンニング特性のため に生じていることを示唆すると考えられる。領域2では、J。 の温度依存性は直線的であり、この領域での[-dJc/dT]の 値はほとんど一定である。領域3では、Bc2\*の増加が飽和 するため、温度の低下とともに増加していたJcが飽和し、 [-dJc/dT]の値も温度の低下とともに減少する。

従来,結晶粒界,析出物 ( $\sigma$ 相),超伝導 (S) 一常伝導 (N) 界面がそれぞれ Nb<sub>8</sub>Al のピン止め中心として作用する ことが報告されている。これまで述べてきたように,ピン止 め力の温度スケール則は概ね成り立ち,試料AとBの両線 材において,主に作用しているピン止め中心がそれぞれ1 種類であることを示唆する。試料A(低温拡散法)では,Al 芯径が非常に細かくしたがって拡散反応後も未反応のNbや  $\sigma$ 相などが高密度で残るため超伝導一常伝導界面ピンニン グの寄与が大きくなると考えられる。磁束ピン力密度が最 大になる磁場 p/(p+q) に注目したとき,試料Aのほうが 試料Bより若干ではあるがピーク磁場の値が小さくなって いるのはそれを反映すると考えられる。

一方,急熱急冷変態法では,過飽和固溶体からほぼ化学量 論比のNb<sub>3</sub>Alが相変態するため,低温拡散熱処理と違い,Al が不足したNb<sub>3</sub>Alと $\sigma$ 相の典型的な2相混合組織になるこ とはない。また,試料Bは2次スタック線であるため熱処 理前の1次スタック径が元々大きい。したがって反応後に 形成されるNb<sub>3</sub>Al層とNbマトリックスとの界面であるS-N界面は密度的に小さい。したがって,試料Bにおいては, 結晶粒界が主なピン止め中心として作用していると推察さ れる。

#### 3. 3 磁気的特性

変動磁場の下では核融合炉用線材には交流損失の小さい ことが要求される。低温拡散法RIT Nb<sub>3</sub>Al線材の磁気的特性 については平成5年度の研究報告集17<sup>11</sup>に報告した。本節 では急熱急冷変態法RIT Nb<sub>3</sub>Al線材(表1の試料B)につい て、その磁気的特性を報告する。

磁化測定は試料振動型磁力計VSMを用いて4.2Kから18K の範囲で7Tまでの磁界中で行った。また,交流帯磁率の温 度依存性を,種々の交流磁場振幅,周波数,直流バイアス磁 場を印加して計測した。磁化及び交流帯磁率の測定はいず れも線状試料に対して垂直磁場中で行った。図13に,800℃ で12時間熱処理した試料について,交流磁場振幅が27 µ T また周波数が40Hzの条件下での交流帯磁率(実数部) γ '



図13 種々の直流バイアス磁場のもとで測定した Nb<sub>3</sub>Al極 細多芯線の交流帯磁率の実数部χ'の温度依存性。遷 移高さが超伝導相の体積に比例する。

の温度依存性を示す。バイアス磁場が0.5Tの時に3段階の 遷移が観察されている。χ'が超伝導体の体積に比例すると 仮定すると、それぞれの遷移は温度が高い方から NbsAl, 1 次スタック Nb チューブ、2次スタック Nb チューブに対応 する。1次スタック Nb チューブには熱処理でAl が拡散し 固溶体を生成していると考えられ、そのためAlを含まない 再外層の2次スタックNbチューブよりも若干高い臨界温度 を示す。バイアス磁場が0Tの時の NbsAlの遷移高さから見 積もった超伝導体の体積比は23-25%である。この値は線 材横断面の画像解析からから見積もったNbsAlの体積比20% の値よりも大きい。これは、低温および低磁界においては、 1次スタック間に直流的な弱結合(近接効果またはブリッ ジング)が生じていることを示唆する。実際、磁場が高くな ると弱結合が破れて超伝導体の体積比は画像解析の値19-21%にほぼ一致する。

図14にバイアス磁場が0.5Tのときの,交流帯磁率の実数 部 $\chi$ 'と虚数部 $\chi$ "の周波数依存性を比較して示す。 $\chi$ "は 1次スタック間の交流的な結合のために,周波数が高くな ると増加する。 $\chi$ "が最大になる周波数(結合周波数)は約 200Hzで,この値は従来のNbチューブ法で作製した3回ス タックNb<sub>3</sub>Al 極細多芯線の2次スタック間で生じる結合周 波数にほぼ匹敵する。

磁場と温度の関数として磁化を測定した。図15に励磁と 減磁での磁化の差2μ₀ΔMについて、その磁場依存性を示 す。4.2Kでの零磁場付近でのピークとそれに隣接し少し盛 り上がって見える肩部は、最外層の2次スタックNbチュー ブと1次スタックNbチューブ(Alが拡散している)にそれ



図14 直流バイアス磁場が0.5Tで、種々の交流磁場周波数 のもとで測定した、Nb<sub>3</sub>Al 極細多芯線の交流帯磁率 の実数部χ'と虚数部χ"の温度依存性。



図15 Nb<sub>3</sub>Al 極細多芯線の励磁と減磁で現れる磁化の差 2 μ₀ Δ Mの磁場依存性。

ぞれ対応する。これらのピーク及び肩部は10K以上で消失 する。1次及び2次スタックNbチューブの超伝導性が消失 する10Kでの超伝導有効芯径は、低磁界では30~40 µmで あり1次スタックサイズである30 µmにほぼ匹敵する。こ のことは、1次スタック内でNb3Alフィラメントがお互いに 多重結合しており、そのため1次スタック部分が単芯の超 伝導フィラメントとして作用していることを示唆する。な お、従来の低温拡散熱処理法で作製するNbチューブ法(3 回スタック)の場合と比較すると1次スタックの大きさが 一桁大きい。したがって、本線材の超伝導有効芯径(ヒステ リシス損失に比例)は、従来の低温拡散熱処理したNb チューブ法Nb<sub>3</sub>Al極細多芯線と比較して1桁大きい。

以上整理すると、交流帯磁率の温度依存性及び磁化の磁 場依存性の結果から、1次スタック内のNb3Alは電気的は完 全に結合しており、また、1次スタック間にも直流的な弱結 合(近接効果またはブリッジング)が存在する。結合周波数 は200Hzで、従来の3回スタックで作製するニオブチュー ブ法Nb3Al 極細多芯線の2次スタック間の結合周波数とほ ぼ同じであることが判った。今後、本研究結果に基づき、 Nb/Al 複合体の1次スタックサイズを設計段階から小さく する断面構造の最適化が必要であり、これによりNb3Al極細 多芯線の交流損失の低減が可能になるであろう。

#### 3. 4 平角導体の異方性

口径に対して軸長が相対的に小さな核融合炉用超伝導コ イルでは、漏れ磁界の影響が大きく、特にコイル端部では、 平角導体の圧延面に対して横磁界方向が平行からずれる。 NbaSn 平角導体では磁場方位による Jeの異方性が報告され ており、そのためマグネットの磁気的不安定性を助長する ことが知られている。したがって、磁場方向に対する Jeの異 方性やまた磁場方位に対する角度依存性は重要なコイル設 計因子であり、NbaAl線材についてもこれらを精確に計測・ 評価することはきわめて重要である。また、この磁場方位依 存性は超伝導体内部の微視的組織と関連させて、磁束線の ピンニング特性を解析する上で重要な情報を与える。

平角導体は、低温拡散法RIT Nb<sub>3</sub>Al線材の場合、Alフィラ メント数が 121<sup>3</sup>の 3 次スタック Nb/Al 複合多芯線(線径 0.74mm)をテープ状 ( $0.15^{t}$  x2.0<sup>w</sup> mm<sup>2</sup>)に平ロール圧延し、 そののち 800<sup>°</sup>Cで 15 分から 192 時間熱処理して Al と Nb を 直接拡散反応させて A15型Nb<sub>3</sub>Al 化合物を生成させ、作製し た。一方、急熱急冷変態法 RIT Nb<sub>3</sub>Al 線材の場合、前駆体で ある過飽和固溶体 Nb (Al) ss が室温で塑性変形が可能なの で、急冷処理後に Nb/Nb (Al) ss 複合体を平ロール圧延して 平角導体を成形した。

図16に臨界温度T。とKramerプロットから外捜して求めた臨界磁場B<sub>c2</sub>\*を変態熱処理時間に対してプロットする。 熱処理時間で最適化されたT。およびB<sub>c2</sub>\*は,変態法では化 学量論組成に近いNb<sub>3</sub>Alが生成するため,通常の拡散法 Nb<sub>3</sub>Alの場合と比べてそれぞれ2Kおよび4T大きい。変態法 で作成したNb<sub>3</sub>Al平角線では平行磁場と垂直磁場でのB<sub>c2</sub>\* の差が無視できるほど小いが,拡散法の場合は平行磁場で のB<sub>c2</sub>\*が1Tほど垂直磁場よりも大きい。したがって,図17 に示すように,特に拡散法Nb<sub>3</sub>Al平角線で平行磁場でのJ。が 垂直磁場のものより顕著に大きくなる。

この平行磁場で大きくなるJcとBca\*の異方性は、実用化 されているブロンズ法Nb3Snの平角導体の場合と対照的で ある。Nb3Sn導体では主なピン止め点が結晶粒界である。柱 状晶が圧延面に垂直に成長するので、垂直磁場の場合には ローレンツ力の働く方向への結晶粒界密度が高くなり、垂



図 16 平角成形した RIT 法 Nb (Al) ss から Nb<sub>3</sub>Al への変態
 熱処理時間を関数にしてプロットした (a) T<sub>6</sub>と (b)
 Kramer プロットから外捜して求めた 4.2K の上部臨
 界磁場 B<sub>62</sub>\*。低温拡散法 RIT Nb<sub>3</sub>Al 平角線について
 は拡散時間に対して T<sub>6</sub>と B<sub>62</sub>\*をプロットしている。



**図17** 急熱急冷変態法および拡散法で作製した Nb<sub>3</sub>Al 平角 線の *J<sub>c</sub>*の異方性。

直磁場でのJ<sub>e</sub>が大きくなる。一方,拡散法Nb<sub>3</sub>Al線材では 1000℃以下で拡散反応が短時間のうちに完了させるために NbとAlの間の拡散距離をきわめて小さい。その結果SN界 面密度が極めて高い。したがって,拡散法Nb<sub>3</sub>Al線材の場合 は超伝導S-常伝導N界面ピンニングが支配的であり,この S-N界面が圧延面に平行に配向しているために平行磁場で のJ<sub>e</sub>が大きくなる(図17)。SN界面での要素的ピン止め力 は楕円(長径:2a,短径:2b)界面のローレンツ力方向へ射 影面積に比例するので,J<sub>e</sub>の磁場方位依存性は次式のように 表せる<sup>7</sup>。  $J_{c} \propto F_{\rho} = F_{0} b (\cos^{2}(\theta + 90) + (b/a)^{2} \sin^{2}(\theta + 90))^{1/2}$  (5) ここで  $\theta$  は圧延面と横磁界方向のなす角度である。図 6 に 示すように, 拡散法Nb<sub>3</sub>Al平角線についてはフィッティング パラメータの b/a が 0.6 のとき, 磁場方向に関する Jc の角度 依存性は上式と良く合う。画像解析結果によると実際の b/ a は 0.1 であり概ね一致していると考えられる。

急熱急冷変態法 Nb3Al 平角線の J。特性は、図 17 及び図 18 に示すように,むしろ磁場方位に対して等方的に振る舞う。 その理由として、(1)1次スタック内での要素線が結合する ので過飽和固溶体フィラメントのサイズが大きくなり、1 次スタックとNbマトリックスとの界面だけがSN 界面にな りその相対的な寄与が小さくなること、(2)変態法Nb<sub>3</sub>Al線 材では主なピン止め点が等軸粒から構成される結晶粒界で あることが挙げられる。3.2節で明らかにしたように、変態 法 Nb<sub>3</sub>Al 線材のピン止め特性は結晶粒界ピンニングに基づ く Kramerのスケール則に良くしたがう。また、融体急冷で 作成した過飽和固溶体試料を熱処理すると粒径が数十nmの A15型化合物の等軸粒に相変態するので、本線材の場合も同 様に形状異方性の少ない Nb<sub>3</sub>Al 結晶粒界が生成していると 思われる。実際,変態後のNb<sub>3</sub>Al線材の破断面組織を観察す ると,破面が多重構造になっており,すなわち,変態前の過 飽和固溶体の結晶粒界に起因すると考えられる数 µmの比 較的大きなファセット上に粒径が数十nmの微細な結晶粒が 確認される。急熱急冷変態法でも熱処理時間が短い場合に 僅かだがJ。の角度依存性が観察されている(図18)。これは, 変態後の Nb<sub>3</sub>Al 結晶粒界が多重構造になっていることと関 連すると思われる。すなわち, Nb (Al) ssの結晶粒は圧延加 工により優先方位を有するであろう。そのため析出した Nb<sub>3</sub>Alの超伝導性に異方性が現れるかも知れない。

一般的に,印加されている垂直磁場成分の大きさとフィ ラメントサイズが同じであれば,垂直磁場の下でのJ。が大き いほど,低磁場領域での磁気的不安定性を助長する。拡散法



図18 急熱急冷変態法および拡散法で作製したNb<sub>3</sub>Al平角線 のJ<sub>c</sub>の横磁場方位に対する角度依存性。横磁場が試 料圧延面に平行なときに角度がゼロである。

NbaAI平角線では好都合なことに垂直磁場の下でのJ。が小さい。また,変態法NbaAI平角線については磁場方位に関する J。特性の異方性がほとんどないので,漏洩磁場の影響を単純 化してコイル設計が可能になる。この観点からも,急熱急冷 変態法で作成した NbaAI 平角撚り線導体はコイルシステム 全体の安定性の向上にも寄与すると考えられる。

#### 3.5 n值

n 値は超伝導状態から常伝導状態へ遷移するときの電圧 電流特性の鋭さを表すパラメータであり、フィラメントな どの微視的組織に関する長手方向の均質性を反映する。大 きなn値ほど微小電圧を発生させずに大きな電流を"安定" に流すことができる。変態法 Nb3Al の場合は 1900℃付近の 高温で熱処理を施しているので多芯線構造が長手方向で均 ーに保たれず,したがって,n値が小さくなると懸念されて いた。したがって,n値を実測することは実用的に重要であ る。図19に急熱急冷処理したRIT法とJR法のNb<sub>3</sub>Al多芯線 のn値の磁場依存性を示す。予想と違って,両者とも,実用 化されているブロンズ法Nb<sub>3</sub>Sn線材と比較して,20Tを越え る高磁場でも大きな値を有し、さらに磁場の低下とともにn 値は増加する。これらのn値は測定温度を4.2から2Kまで 低下させるとさらに向上する。これらの結果は、少なくとも 1900℃近い高温熱処理を施しているにもかかわらずフィラ メント長手方向に断線またはソーセージングが生じていな いことを示す。Nb/Alの各要素(単芯 Nb/Al, または単層 Nb/Al)が熱処理後も長手方向に均一であることは想像しに くい。一次スタック領域全体が完全に反応し、その結果1本 のNb(Al)ssフィラメントとして振る舞っているとを考え ればこの大きなn値は理解できる。事実, 3.3節で述べたよ うに、磁化曲線から評価した有効芯径はこの1次スタック サイズにほぼ一致する。変態法 JR Nb<sub>3</sub>Al 線材のn 値が RIT 法線材より大きいのは、JR フィラメントサイズが RIT 法の 1次スタック領域サイズより大きいことと関連するであろ う。



**図19** 急熱急冷変態法 RIT 及び JR Nb<sub>3</sub>Al線材の *LV*特性に おける n 値。

#### 3.6 耐歪み特性

核融合炉超伝導マグネット材料に求められる性質のうち, 機械的歪み ε に対する超伝導特性の安定性が,特に,重要で ある。Nb<sub>3</sub>Snより耐歪み特性が遙かに優れていることから, 次世代核融合炉用超伝導材料として日本原子力研究所では 低温拡散法によるJR Nb<sub>3</sub>Al線材の開発を進めている<sup>3)</sup>。一般 に、A15型化合物線材は完全結晶ほど歪み感受性が高くなる ことが知られている。例えば, Flukigerらは長範囲規則度と 歪み感受性の間に強い相関があることを明確に示した<sup>8</sup>。新 しい核融合炉用超電導線材である変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材では化 学量論組成が達成されている。そのため,従来の低温拡散法 JR Nb<sub>3</sub>Al線材やITER用Nb<sub>3</sub>Sn線材と比較して、特に高磁界 での特性が著しく改善されている(図20)。したがって、前 述の相関がNb<sub>3</sub>Al線材にも当てはまるのであれば、当研究所 で開発を進めている変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材では耐歪み特性を犠 性にして高磁界特性が改善されていた恐れがある。本節で は、低温熱処理した通常のRIT法やJR法Nb3Al線材の耐歪 み特性と比較して化学量論組成を有する変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材 の歪み感受性を測定・解析する事により、Nb<sub>3</sub>Alの歪み感受 性が普遍的な性質として鈍いのか、あるいは結晶性が完全 になると他の A15 型化合物相と同様にやはり敏感になるの かを明らかにする。これにより、次世代核融合炉用超伝導材 料として最も重要な、機械的歪みに関する [安定性]の評価 が可能になり、これにより核融合炉の信頼性の向上と高性 能化が期待できる。



図20 変態させた RIT および JR 法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の 4.2K にお ける non-Nb J<sub>c</sub>特性。比較のために低温拡散法 JR Nb<sub>3</sub>Al線材とITER用に開発された Nb<sub>3</sub>Sn線材の non-Cu J<sub>c</sub>特性も示す。

耐歪み特性の測定は、変態法で作製された IR 及び RIT Nb<sub>3</sub>Al線材を銅メッキしたのち真鍮で作製した"コ"の字型 のバネホルダー(図21)の上部に半田付けし、4.2Kで10-16Tの磁場中でこのホルダーの支柱間隔を広げて圧縮の外部 歪み(ε<sub>a</sub>)を,また狭めて引っ張りの外部歪みを線材軸方 向に加え、この状態でLを測定して耐歪み特性を評価した。 試料に付加された歪みの値は、バネホルダーの曲げ中立線 から距離の異なる2カ所に貼られた歪みゲージの信号を, 試料部まで直線近似で外挿することにより求めた。バネホ ルダーを用いて行った歪み付加の実験は、通常の一軸引っ 張りの実験方法と比較して,(1)線横断面内でわずかである が半径方向への歪みの勾配(1±0.07)がある,(2)マトリッ クス材料に加えてバネホルダー下地(真鍮)からもNb3Alと の熱収縮率の違いに起因する大きな冷却圧縮歪みが Nb<sub>3</sub>Al 自身に付加される、(3)そのため-1%にも達する極めて大 きな固有圧縮歪みの付加が可能である、などの点で異なる。 しかしながら, ITER用のNb<sub>3</sub>Snストランド線を用いて比較 した結果によると、バネホルダーを用いる歪み付加の実験 と通常の一軸引っ張りの実験では少なくとも」。対固有歪み 曲線において著しい差は認められない。それゆえ,通常の一 軸引っ張り試験により得られた耐歪み特性のデータとの直 接比較が可能になる。



図21 歪み付加バネホルダーの概略。

図22に10-16TでのLの外部歪み依存性を示す。JR法Nb<sub>3</sub>Al 線材(RIT法Nb<sub>3</sub>Al線材)では外部歪みを 0.1%(0.2%)ず つ増やしながら Lを測定した。図中の記号脇の添え数字は、 時系列で整理した歪みの履歴を示す。すなわち  $\varepsilon_a = 0%$ の 外部歪みの無い状態 0 からスタートして、 $\varepsilon_a = -0.4\%$ (-0.6%)の圧縮歪み状態4(3)まで付加して、その後  $\varepsilon_a = 0\%$ の歪みを除加した状態5(4)を経由して  $\varepsilon_a = +0.8\%$ の引っ



図22 (a) RIT 法および (b) JR 法で変態を経由して作製した Nb<sub>3</sub>Al 多芯線材における外部歪みに対する L (Nb マトリックスを ふくむ overall J<sub>c</sub>)の変化。各記号脇の数字は歪み付加の経歴を示す。

張り歪み状態13(11)まで付加させた。図23(b)に示すようにRIT法とJR法を比較して歪みによる超伝導特性の劣化の程度には両者でほとんど差が認められない。しかし,RIT変態法Nb<sub>3</sub>Al線材では-0.4%から+0.8%の外部歪みの範囲でほとんど可逆的に変化しているのに対し,JR変態法Nb<sub>3</sub>Al線材では測定点8と12に注目して判るように歪み履歴による*L*の不一致が目立つ。すなわち不可逆歪みの値が小さくなっている。その理由として,(1)JR法Nb<sub>3</sub>Al線材では,Nbマトリックス比が小さいため静水圧的応力成分が生じにくく応力集中が生じ易い構造であること,(2)フィラメント数が少ないために*L*の劣化に及ぼす多芯線構造による分散効果が期待できなくなっていること,が挙げられる。

図22のLー外部歪み曲線でLが極大になるところ( $\epsilon_{a,max}$ )は、主に真鍮バネホルダーとの熱収縮率の違いから生じる冷却圧縮歪みと外部引っ張り歪みが相殺して、NbaAl化合物が実際に感じる固有歪み $\epsilon_i$ ( $= \epsilon_a - \epsilon_{a,max}$ )が零になるところと解釈できる。そこで、12TでのLをその極大値で除し



図23 (a)Kramer プロットから外挿して求めた上部臨界磁 界 Bc2\*、(b)12T,4.2Kでの規格化した臨界電流、の耐 歪み特性。比較のため通常の低温熱処理した JR Nb3Al線材および ITER 用の Nb3Sn 線材のデータも 固有歪みに対してプロットされている。黒塗り丸は 外部歪みが付加されていない状態での通常の低温熱 処理した RIT 法 Nb3Al 線材の Bc2\* である。

て求めた規格化  $I_e$ 値を固有歪みに対して図 23(b)に再プ ロットした。Kramerプロットから外挿して求めた臨界磁場  $B_{c2}$ \*の $\varepsilon$ i依存性も図 23(a)に示す。比較のために通常の 低温拡散熱処理法で作製した JR Nb<sub>3</sub>Al線材および ITER 用 Nb<sub>3</sub>Sn線材の歪み感受性もプロットしている。通常の低温拡 散熱処理法で作製した JR Nb<sub>3</sub>Al線材の  $B_{c2}$ ( $\varepsilon$ i)は文献の  $J_c$ (B, $\varepsilon$ i)値をKramerプロットしてこれより計算して求めた。 通常の低温拡散熱処理法で作製した JR Nb<sub>3</sub>Al線材のJ<sub>c</sub> (B,0) が文献には見あたらないので,かわりに低温拡散熱処理法 で作製したRIT法Nb<sub>3</sub>Al線材の外部歪みが無い状態で測定し た $B_{c2}$ \*をプロットした。この RIT 法 Nb<sub>3</sub>Al線材では圧縮冷 却歪みがほとんど無いので,外部歪みを実質的に固有歪み と見なすことができる。

変態させた RIT 法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の B<sub>c2</sub>\*は通常の低温で拡散 熱処理したもの(化学量論比からずれていて優れた耐歪み 特性を有する)と比べ約5T高い。変態させた RIT 法 Nb<sub>3</sub>Al 線材では-0.7%の固有歪みに対する Bc2\*の劣化はわずか8 %であり、通常の低温拡散熱処理したNb<sub>3</sub>Alのものとほとん ど変わらない。Ekin は粉末冶金法で作製した Nb<sub>3</sub>Al 線材に ついて固有歪みに対する Bc2\*の劣化が本線材の場合とほと んど同じであることを報告している?。いずれにせよ、これ ら Nb<sub>3</sub>Alの B<sub>c2</sub>\*の劣化は, ITER 用 Nb<sub>3</sub>Sn 線材において 30% に達する Bc2\*の劣化と比べるとはるかに小さい。しかし、 Flukiger らが指摘した結晶性との相関のために,変態法 Nb<sub>3</sub>Al線材においては化学量論性が改善された分だけBc2\*の 歪み感受性が若干鋭敏になっているように思われる。Jeは, しかし、 $B_{c2}^{*}$  ( $\epsilon_i$ ) を通して間接的に歪みに対して変化す る。したがって、ある固定した磁場のもとでは、 $B_{c2}^{*}$ ( $\epsilon_i$ ) 自身が高いほど Lの歪み感受性は相対的に鈍感になるであ ろう。実用上の観点からは,想定されている核融合炉用マグ ネットの運転磁場の12Tで種々の線材の歪み感受性を実際 に比較することが重要である。図23(b)に示すように, RIT およびJR変態法Nb<sub>3</sub>Alの両線材について、12TではJ<sub>c</sub>は-0.7%の固有歪みに対してわずか20%の劣化が観察されるだ けであった。これはBc2\*が5T低い通常の低温で熱処理した ITER用のJR法 Nb<sub>3</sub>Alの場合の劣化と同程度であった。した がって、変態処理したNb3Al線材は、高磁界でのL。特性を格 段に改善するにもかかわらず,従来熱処理のNb<sub>3</sub>Al線材に匹 敵した優れた耐歪み特性を保持すると結論できた。

#### 4 V₃Ga 線材

#### 4.1 背景

前章の Nb<sub>3</sub>Al と同様に A15 型化合物に属する V<sub>3</sub>Ga は,低磁場領域では,通常の超伝導線材と同様に,磁界の増加とと もに J<sub>c</sub> が減少する。しかし,中間磁場領域では逆に増加し,臨界磁場近傍になると再度減少する(高磁場領域)。V<sub>3</sub>Ga 化 合物は,このいわゆる J<sub>c</sub> のピーク効果が典型的に現れる材料として知られている。このピーク効果は,高磁界特性の改 善を図るために比較的高温で熱処理した場合,核融合炉材 料である Nb<sub>3</sub>Sn や Nb<sub>3</sub>Al など,他の A15 化合物でも共通し て現れる電磁現象であり,高磁場での磁束ピンニング機構 に密接に関連すると思われる。低磁界で作用する A15 型化 合物の磁束ピンニング中心は結晶粒界であり,それに関す る最初の報告は,本章で扱うブロンズ法V<sub>3</sub>Ga線材を用いて 当研究所でなされた<sup>10)</sup>。しかし,高磁場側で現れるピーク 効果はこれまで十分調べられていない。本章ではブロンズ 法V<sub>3</sub>Ga テープ線材の J<sub>e</sub>を磁場強度,磁場方位,温度の関数 として詳細に計測・評価し,(1) ピーク効果は安定性に寄与 するか,(2) ピーク効果はどんな磁束ピンニング機構により 生じるのか,(3) 温度スケール則は適用できるか,(4) 低磁 界に特有な磁場方位・角度依存性がピーク磁場を含む高磁 場領域でも成立するか,等を調査した。

 $V_3Ga = - \vartheta k k (5.6 \text{w} x 0.19 \text{t} \text{mm}^2)$ は、Cu-19at%Ga 合金 (ブロンズ)管にV棒を1本挿入した複合体を溝ロールと平 ロール圧延によりテープ状に加工した後、700℃で100hの 熱処理でブロンズとVの界面にV<sub>3</sub>Ga化合物を拡散生成させ て作製した。図24に示すように、テープ圧延面に垂直に V<sub>3</sub>Gaの柱状晶(粒長が~7 $\mu$ m,粒幅が~0.9 $\mu$ m)が成長 する。V<sub>3</sub>Ga層厚と層幅はそれぞれ7.2 $\mu$ mと3.8mmである。



図24 ブロンズ法V<sub>3</sub>Gaテープの横断面組織。

#### 4. 2 J<sub>o</sub>-B-T・三次元超伝導臨界面

図25にテープ面に平行( $\theta = 0^{\circ}$ )および垂直( $\theta = 90^{\circ}$ )な横磁場のもとでの $I_{e}$ ( $J_{e}$ ) - B曲線を,4.2Kから14K までの種々の温度に対してプロットする。低磁場側では結 晶粒界ピンニングの異方性を反映して平行磁場での $J_{e}$ は垂 直磁場より小さい。しかし,磁場が高くなると $J_{e}$ のピーク効 果が現れ,特に平行磁場のもとで顕著に現れるので高磁場 側ではむしろ $J_{e}$ の異方性は逆転する。4.2Kでのピーク磁場 (17T)下での $J_{e}$ は1.5x10<sup>3</sup> A/mm<sup>2</sup>にも達し,これまで報告



図25 テープ面に平行 ( $\theta = 0^{\circ}$ ) および垂直 ( $\theta = 90^{\circ}$ ) な横磁場のもとでの  $I_{c}$  ( $J_{c}$ ) - B曲線。

されているピーク効果を示す他の材料と比較してきわめて 大きい。したがってV<sub>3</sub>Ga線材のピーク効果は実用的にもき わめて重要である。温度の増加とともにピーク磁場は低磁 場側にシフトし、ピーク幅が広がってピーク自身は不明瞭 になる。ピーク磁場が温度とともに変化することから、マッ チング効果はA15型化合物のピーク効果の原因ではない。 温度に関するスケール則が成り立たないことから、異なる 温度依存性を有する複数の磁束線のピンニング機構が存在 すると考えられる。実際,規格化ピン力密度を規格化磁場に 対して再プロットすると明らかに2種類のピンニングによ るピークが存在し(図26),温度とともに低磁場側のピーク と高磁界側のピークの相対的な寄与が変化する。

ピーク効果が生じない場合は、 $J_c$ が磁場とともに単調に減 少し、また、温度が上昇してもそのまま低磁場側に $J_c$ -B曲 線がシフトする。一方、ピーク効果が顕著に現れると、各温 度での $J_c$ -B曲線は、それぞれピーク磁場付近で、少し高 温側で測定した $J_c$ -B曲線と近接あるいは交差する。すな わち、 $J_c$ の温度依存性  $[dJ_c/dT]$ が負でなく正の磁場領域が 存在する。図27に、種々の温度で計測した $J_c$ -B(平行)曲 線のデータに基づき、 $J_c$ を温度に対して再プロットした。磁 界が6T以下では $J_c$ は温度の上昇とともに単調に減少し、全



図26 規格化ピン力密度ー規格化磁場曲線。平行磁場と垂 直磁場ともに低磁界側と高磁界側で2つのピークを 示す。相対的なピークの大きさは温度とともに変化 し、低温になると高磁界側のピークが顕著になる。

温度域で負の温度依存性を示す。一方,7T以上では,Jcが  $T_c$ (B)でゼロになる直前に正の温度依存性(dJ<sub>c</sub>/dT>0)領 域が現れる。温度が下がるとピーク磁場が高磁界側にシフ トするのと対応して(図25),dJ<sub>c</sub>/dT>0になる温度域は磁 場の増加とともに低温側にシフトする。断熱的安定化条件 でdJ<sub>c</sub>/dT>0であれば,フラックスジャンプ(磁気的不安 定性)は発生させず,正の温度擾乱に対して本質的に安定で ある。実際,dJ<sub>c</sub>/dT>0の領域では,Leを大きく越えて試 料に電流を流しても,I-V特性において電圧はなめらかに 上昇し熱暴走が起こらない。実用線材で, $J_c$ の正の温度依存 性を明らかにした意義は大きい。すなわち, $J_c$ のピーク効果 を示す線材を用いてload lineを注意深く考慮してコイルを 設計・作製すれば,線材が銅安定化材を含まなくても,フ ラックスジャンプを発生させずに安定にそのコイルを励磁 できる可能性が示されたからである。



図27 平行横磁界下での, *I*<sub>c</sub> (*J*<sub>c</sub>)の温度依存性。*J*<sub>c</sub>の正の 温度依存性が存在する。

#### 4. 3 磁場方位依存性とヒストリー効果

ピーク効果の原因を考える上で,磁場方位依存性を調べることは有意義である。結晶粒界ピンニングによる Jeの角度依存性は,柱状晶がテープ面に垂直であるあることを考慮すると,垂直磁場でのJeが極大になる周期関数で,式(5)と類似の

 $J_{c} \propto F_{p} = F_{0} b (\cos^{2}(\theta) + (b_{gb}/a_{gb})^{2} \sin^{2}(\theta))^{-1/2}$ (6) が導ける。ここで, bgb は粒幅, agb は粒長である。図 28 (a) に示すように、10Kの低磁場(5T)では予想通り式(6)の 角度依存性が観察される。しかし、L-B曲線の谷から極大 ピークに向かい始める磁場強度領域(8.5.9.5T)では、垂直 磁場のほかに平行磁場で、角度に関する2種類の極大ピー クが現れる。平行磁場で現れる角度に関する極大ピークは、 磁場強度の増加とともにブロードになる。磁場強度がピー ク磁場を越えると(11,13T), Jcの異方性が逆転し, むしろ 平行磁場の方がわずかにLが高い角度依存性を示す。なお、 温度を下げると平行磁場付近で現れる特異な角度・極大 ピークはより顕著になる (図28 (b))。また、このLの特異 な角度・極大ピークが写真のポジフィルムであるとすると そのネガフィルムに対応するのが、平行磁場付近で鋭い落 ち込みとして現れる磁束フロー電圧の角度依存性である (図28(c))。落ち込む幅が磁場強度の増加とともにやはり


図28 (a) 10Kにおけるブロンズ法V<sub>3</sub>GaテープのL<sub>c</sub>に及ぼす横磁場・方位の影響。白抜き記号は1回目の電流掃引での値,黒塗り記号はその後引き続いて電流掃引して測定した値。(b) 4.2KにおけるL<sub>c</sub>の角度依存性(表面拡散法V<sub>3</sub>Gaテープの例)。(c)磁束フロー電圧の磁場及び方位依存性。

ブロードに変化している。

平行磁場近傍の角度に関する極大ピークが現れるときに のみ、図29に示すように、*I*-V遷移曲線が高電流側に測定 毎にシフトするヒストリー効果が観察された。発生電圧が 300μVを越えるとそれ以上に変化が現れなくなる準安定な 状態に移行する。さらに電圧(電流)を増大させて熱暴走さ せ、そのあと続けて*I*-V特性を測定すると、遷移が始まる 電流値が約2倍になるとともに磁束フロー状態をほとんど 経ずに一気に電圧が立ち上がる。この*L*の増大と急激な電圧 発生は、20Kから磁場中冷却しても、同様に観察された。こ のようなヒストリー効果は、磁束格子が柔らかくなる高磁 場下において試料内の磁束線がピン止めに有効な位置に再 配置するシンクロナイゼーション機構で説明できる<sup>11)</sup>。

 $J_c$ のピーク効果が顕著に現れるアモルファス Nb<sub>3</sub>Ge フィ ルム試料で、Wordenweber らは図 29 と同様なI - V特性の ヒストリー効果を観察した<sup>12)</sup>。彼らは、ある磁場下で、先ず 0.7 $T_c$ において $J_c$ を測定し次いで0.6 $T_c$ に温度を下げて $J_c$ を再 び測定し、温度を0.7 $T_c$ に戻して0.1T磁場を増加させること を繰り返した。これにより一連の0.7 $T_c$ と0.6 $T_c$ での $J_c$ -B特



図29 V<sub>3</sub>Gaテープに平行に横磁場が印加しているときのI ーV特性に現れるヒストリー効果。各電流掃引で発 生する電圧を徐々に大きくして測定した。発生電圧 がV<sub>p</sub>を越えると準安定な状態に落ち着く。

性を測定した。0.7T。のピーク磁場に対応する磁場領域で, 0.6T<sub>c</sub>のJ<sub>c</sub>-B曲線において新たにもう一つのピークが現れ た。0.7万のピーク磁場のところでは磁束線格子はピンニン グに有利な構造となっており、その状態で0.6T。に温度を下 げてもピンニングに有利な構造がそのまま保たれているの で追加のピーク効果が再現されたと解釈される。すなわち 高温側でシンクロナイズされた状態が、低温側に持ち越さ れていると考えられる。同様な機構でV3Gaにピーク効果が 現われるのであれば、Tcより高い20Kから測定温度まで磁 場中冷却すると、冷却の途中で磁束線はシンクロナイズさ れる可能性が高い。実際,各磁場で磁場中冷却てからJ。を測 定すると、等温で測定した」と比べて、」。はピーク磁場以下 で確かに大きくなる(図30)。これは、磁束線とピン中心と のシンクロナイゼーションが生じてV3Gaのピーク効果が発 現していることを示唆するデータである。ピーク磁場付近 でシンクロナイゼーションが生じていることを示唆する別 のデータとして, L-B曲線の谷間で観察される磁束フロー 抵抗が増磁と減磁で食い違うヒストリー効果を挙げること ができる (図31)。ピーク磁場領域でいったん磁束線がシン クロナイズされた状態がそのまま低磁場側へ持ち越される ため、減磁の際には磁東フロー抵抗が小さくなると考えら れる。結晶粒界ピンニングの低磁場領域とことなり,高磁場 領域では磁束線がシンクロナイズされるためピーク効果が 生じる。シンクロナイズするピン自身が何かについては,今 後も引き続き研究を進めて行く必要がある。

最後に,前章で記載した次世代・核融合炉材料のNbaAl線 材でも,高温熱処理するとV<sub>3</sub>Gaと同様に顕著なJ<sub>c</sub>のピーク 効果を示すことは実用的にも興味深い。ピーク効果に伴うJ<sub>c</sub> の正の温度依存性などを有効に利用すると,電磁力だけで なく温度擾乱に対しても安定な大変ユニークな材料に成り 得るであろう。



図30 各磁場毎に20Kから10.9Kまで磁場中冷却して測定 した *L*と等温(10.9K)に保って測定した *L*の磁場依 存性の比較。



図31 *I<sub>c</sub>*-B曲線の谷間で観察される磁束フロー抵抗のヒ ストリー効果。ピーク磁場領域から減磁したときに 現れる磁束フロー電圧は,増磁の時と比べて小さく なる。

#### 5 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>Ox および Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>1</sub>Cu<sub>2</sub>Ox 線材

現状では耐電磁力特性に関する劇的な改善が必要とされ る酸化物超伝導材料も,金属系超伝導材料と比較して臨界 磁場や臨界温度が圧倒的に高いことから,将来的には核融 合炉用候補材料になり得るであろう。

そのような観点から, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ および $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$ テープ導体の基礎的データを得るために, $J_c$ の温度依存性 (図32)と磁場方位依存性(図33)について計測した。 $J_c$ の 温度依存性に関してはKobayashiらにより温度と磁場に関 するスケール則が提案されており,

 $J_c = J_{c0}(T) * \log(B(T)/B_{irr}(T)) / \log(B_{selt}(T)/B_{irr}(T))$ (7) となる<sup>13)</sup>。ここで $J_{c0}(T)$ は磁場がないときの温度Tにおけ る $J_c, B_{irr}$ は不可逆磁場, $B_{selt}$ は自己磁界で超伝導体コア部の 幅と高さがそれぞれ2aと2bのときに $B_{selt} = 4 \mu 0 a b J_c/3 \pi$ (a + b) である。式(7)による計算値を図37に実線で示す。 実験値と良い一致が得られている。

磁場方位依存性に関しては、テープ面に平行な横磁場で



図32 Bi2223テープ面に磁場を印加したときの各温度での J<sub>c</sub>の磁場依存性: (a) 平行横磁場, (b) 垂直横磁場。 実線で示される (7) 式のスケール則は, ほぼ実験値 (記号) と合っている。

角度に対してBi2212線材ではテープ面に平行な90°を中心 にして対称的な極大ピークを示す(図33(a))。しかし、 Bi2223線材では-10°で極小,+80°で極大になる。極小, 極大位置がずれるだけでなく、明らかに角度に対して非対 称形の極大ピークを示す(図33(b))。この非対称性のため、 Bi2223線材では、図34に示すように時計回転方向と反時計 回転方向でLの食い違いが現れる。反時計回転方向でのL- $\theta$ 曲線は、 $\theta = 0^{\circ}$ を中心にして、ちょうど時計回転方向の 曲線と逆になる。Bi2212線材とBi2223線材におけるJaの角 度依存性の違いは、超伝導性の弱い粒界に磁束がトラップ されるために生じた Je-B曲線の増磁と減磁の際のヒステ レシス現象に起因する。これを確認するため、図33(b)の データをテープ面への磁場の垂直成分Bn=Bcos θ で整理し 直した(図35)。図中には点線で磁場がテープ面に垂直に印 加したときの増磁と減磁の L-B」曲線が示されている。L は、 $-60^{\circ}$ から $-10^{\circ}$ までは増磁の際の $L - B \perp$ 曲線(下 部)に沿って移動し, 遷移領域(-10°< θ < 20°)を経て, 20°から80°までは上部の減磁 L-B」曲線に沿って移動す る。このような $L - \theta$ 曲線と $L - B_1$ 曲線の間での非常によ い相関は、酸化物超伝導体の角度依存性がテープ面に垂直 な(c軸方向の)磁場でのJ<sub>e</sub>-B<sub>1</sub>曲線で支配されているこ



図33 4.2Kにおける Lの磁場方位・角度依存性: (a) Bi2212テープ, (b) Bi2223 テープ。矢印は回転方向を示す。



図34 4.2K, 5TにおけるBi2223テープ試料のLの磁場方位・
 角度依存性。回転方向(矢印)が反転するとL-0
 曲線にヒステレシスが現れる。



 図35 4.2KにおけるBi2223テープ試料のLの磁場方位・角 度依存性(L-Bn曲線)と垂直磁場強度依存性(L
 -B<sub>1</sub>)の比較。横軸はテープ面に垂直な磁場の大き さで整理している。

と,また粒界の弱結合の影響がJ<sub>c</sub>の角度依存性にも反映す ることを示す。また,L-B曲線の増減磁でヒステレシスは ほとんど現れず粒界構造が相対的に改善されている Bi2212 線材において,J<sub>c</sub>の角度依存性でヒステレシスが現れなかっ たことは,それを反映する結果と考えられる。

#### 6 結 言

核融合炉の信頼性の向上を目的とし,超伝導材料の実用 の尺度である「安定性」を評価するための基礎データとして 温度,磁場強度,磁場方位,歪みを関数とする臨界電流密度 J.特性を計測するシステムを構築し,次世代の核融合炉材料 である Nb<sub>3</sub>Al 線材をはじめとした各種先進材料の超伝導臨 界面を作成した。得られた主な研究成果を要約すると以下 のようになる。

(1) 温度,磁場強度,磁場方位,歪みを関数として超伝導特 性を計測できるシステムを構築した。自動計測を達成する ために,磁場,温度,回転位置,荷重,マルチメータ,試料 電源等をコンピュータからLabViewプログラムにより制御 した。

(2) Nb<sub>3</sub>Al に関しては、従来(低温拡散)法のほかに、本研究のサブテーマとして開発を進めた変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の超 伝導臨界面も計測し両者を比較した。磁束ピン力密度の温 度スケール則が両者ともに成り立つことを明らかにし、ピ ンニングモデルに必要なフィッティングパラメータを導出 した。*J<sub>c</sub>* - *T*曲線における高温側での Tailing 現象は、試料 の不均一性ではなく、磁束線のピンニング特性のために生 じることを明らかにした。交流帯磁率の測定から、変態法 RIT Nb<sub>3</sub>Al 線材では 1 次スタック部(JR 線材では JR フィラ メント)が電気的に完全に結合しそのサイズが超伝導有効 芯径に対応すること、それに伴い高温熱処理を施すにもか かわらず比較的大きなn値を有することを明らかにした。低 温拡散法では、平角線において、*B<sub>c</sub>*や*J<sub>c</sub>*に大きな異方性が 現れるが,一方,変態法では当方的な振る舞いをすることが 判った。耐歪み特性に関しては,変態処理したNb<sub>3</sub>Al線材は, 高磁界での*J*<sub>6</sub>特性を格段に改善するにもかかわらず,従来 熱処理のNb<sub>3</sub>Al線材に匹敵した優れた耐歪み特性を保持す ることが明らかにされた。

(3) V<sub>3</sub>Gaに関してはピーク効果の観点から超伝導臨界面の 測定を行い,磁束ピン力密度の温度スケール則は成り立た ないこと,低磁界領域で有効な結晶粒界ピンニングのほか に高磁界領域では磁束線がシンクロナイズするもう一つの ピンニング機構が存在すること,平行磁場付近で特異な磁 場方位依存性を示すことを明らかにした。また,ピーク磁場 領域でJ<sub>c</sub>が正の温度依存性を有すること,したがって,J<sub>c</sub>の ピーク効果を示す線材を用いて load line を注意深く考慮し てコイルを設計・作製すれば,線材が銅安定化材を含まなく ても,フラックスジャンプを発生させずに安定にそのコイ ルを励磁できる可能性を示した。

(4) Bi系酸化物テープ導体に関しては, *J*<sub>c</sub>の磁場方位依存性 を計測し,磁場がc軸方向での*J*<sub>c</sub>の磁場依存性によってそれ が支配されていることを明らかにした。

#### 参考文献

- 1)和田仁, 黒田恒夫, 伊藤喜久男, 湯山道也, 井上廉:金属材料技術研究所研究報告集, 17 (1995), 451.
- Takeuchi, T., Kuroda, T., Itoh, K., Kosuge, M., Iijima, Y., Kiyoshi, T., Masumoto, F. and Inoue, K.: J. Fusion Energy, 11 (1992), 7.
- 3) 安藤俊就:低温工学, 32(1997), 38.
- Iijima, Y., Kosuge, M., Takeuchi, T. and Inoue, K.: Adv. Cryog. Eng., 42 (1996), 1447.
- Shauner, W. and Zimmermann, F.: Adv. Cryog. Eng., 26 (1980), 432.
- Hudson, P.A., Yin, F.C. and Jones, H.: IEEE Trans. on Magnetics, 21 (1985), 273.
- Takacs, S. and Jergel, M.: Czech. J. Phys. B 23 (1973) ,636.
- 8) Flukiger, R., Isernhagen, R., Goldacker, W. and Specking, W.: Adv. Cryog. Eng. 30 (1984), 851.
- 9) Ekin, J. W.: Adv. Cryog. Eng. 30 (1984), 823.
- Tanaka, Y., Itoh, K. and Tachikawa, K.: J. Japan Inst. Metals 40 (1976), 515.
- Steingart, M., Putz, A.G. and Kramer, E.J.: J. Appl. Phys. 44 (1973) , 5580.
- 12) Wordenweber, R., Kes, P.H. and Tsuei, C.C.: Phys, Rev. B 33 (1986), 3172.
- 13) Kobayashi, P., Kaneko, T., Kato, T., Fujikami, J. and Sato, K.: Physica C 258 (1996), 336.

# 研究発表

- (口 頭)
- Tensile Strain / Transverse Compressive Stress Effects in Bronze Processed Nb-Matrix Nb<sub>3</sub>Sn Wires, Katagiri, K., Kuroda, T., Wada, H., Shin, H. S., Watanabe, K., Noto, K., Shoji, Y., and Seto, H., Appl. Superconductivity Conf., 1994, Boston.
- 2) Nbマトリクスブロンズ法Nb<sub>3</sub>Sn線材の臨界電流の応力 /ひずみ依存性,黒田,和田他:低温工学・超伝導学会
- Superconducting Properties of Neutron Irradiated Nb<sub>3</sub>Al Multifilamentary Wire Fabricated by Nb-Tube Process, Kuroda, T., Katagiri, K., Kodaka, H., Yuyama, M., Wada, H., and Inoue K., Advances in High Magnetic Field, 1995, 2, Tsukuba.
- 4) Effects of Neutron Irradiation on Superconducting Properties of Nb-Tube Processed Nb<sub>3</sub>Al Multifilamentary Wires, Kuroda, T., Katagiri, K., Kodaka, H., Yuyama, M., Wada, H., and Inoue K., 9th US-Japan Workshop, 1995, 3, Kyoto.
- 5) Effect of Flat-Roll Forming on Critical Current Density Characterristics and Microstructure of Nb<sub>3</sub>Al Multifilamentary conductors, Takeuchi, T., Iijima, Y., Inoue, K., Wada, H., Appl. Superconductivity Conf., 1996, 8, Pittsburgh.
- Field and Temperautre Dependences of Critical Current in Direct-Heated Nb-Tube Processed Nb<sub>3</sub>Al Wires, Itoh, K., Kuroda, T., Yuyama, M., Iijima, Y., Wada, H., Murakami, Y., and Mao, D., Appl. Superconductivity Conf., 1996, 8, Pittsburgh.
- 7) Nb<sub>3</sub>Al平角多芯線の組織と超伝導特性,竹内孝夫,飯嶋 安男,井上廉,和田仁:低温工学・超伝導学会,1996,11.
- 8) 超伝導 A15 型化合物線材の磁束ピンニング特性, 竹内 孝夫, 村上幸伸, 和田仁, 日本金属学会, 1997, 3
- 9) A15型化合物テープ線材のJ。の磁場方位角度依存性,竹 内孝夫,村上幸伸,和田仁,低温工学・超伝導学会,1997, 3.
- 10) 変態析出法 Nb<sub>3</sub>Al 多芯線材の耐歪み特性, 竹内孝夫, 飯 嶋安男, 井上廉, 和田仁, ten Haken, B., ten Kate, H. H. J., 福田州洋, 岩城源三, 酒井修二, 森合英純, 低温 工学・超伝導学会, 1997, 3.
- High field performance of Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors prepared by phase transformation from bcc solid solution, Kosuge, M., Takeuchi, T., Yuyama, M., Iijima, Y., Inoue, K., Wada, H., Fukuda, K., Iwaki, G., Sakai, S., Moriai, H., ten Haken, B., and ten Kate, H. H. J., The 3rd European Conf. Appl. Superconductivity, 1997, 6, Eindhoven.

- 12) The critical properties of three A15 superconductors changed by axial compression and tensile, ten Haken, B., ten Kate, H. H. J., Takeuchi, T., and Wada, H., Int'l Cryog. Mat. Conf., 1997, 7, Portland.
- 13) 急熱急冷・変態法Nb<sub>3</sub>Al線材による成形撚線導体,中川 和彦,福田州洋,岩城源三,千田敬司,森合英純,竹内 孝夫,飯嶋安男,井上廉,木吉司,伊藤喜久男,和田 仁,低温工学・超伝導学会,1997,11.
- 14) 急熱急冷·変態法Nb3Al線材の大電流容量化,竹内孝夫, 飯嶋安男,井上廉,木吉司,伊藤喜久男,和田仁,中川 和彦,岩城源三,森合英純,日本金属学会,1998,3.
- 15) 急熱急冷・変態法 NbaAl 導体の開発,中川和彦,岩城源 三,千田敬司,森合英純,竹内孝夫,飯嶋安男,井上 廉,田川浩平,木吉司,伊藤喜久男,和田仁,小林典 男,シンポジウム「エネルギー変換・貯蔵等を目指した 先進化合物超伝導材料の開発」,1998,4,つくば.
- 16) 急熱急冷・変態法Nb<sub>3</sub>Al導体の微視的組織, 耐歪み特性, Ge 添加効果など, 竹内孝夫, 飯嶋安男, シンポジウム 「エネルギー変換・貯蔵等を目指した先進化合物超伝導 材料の開発」, 1998, 4, つくば.
- 17) 急熱急冷・変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線材の大容量化(II),中川和 彦,岩城源三,森合英純,竹内孝夫,木吉司,伊藤喜久 男,和田仁,飯嶋安男,井上廉,小林典男,低温工学・ 超伝導学会,1998,5.
- 18) 急熱急冷・変態法 JR Nb<sub>3</sub>Al 線材の超伝導特性と微視的 組織,竹内孝夫,田川浩平,木吉司,伊藤喜久男,和田 仁,飯嶋安男,井上廉,中川和彦,岩城源三,森合英 純,低温工学・超伝導学会,1998,5.
- 19) An axial probe design and irreversibility field measurement for Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> tapes, Rabara, M., Takeuchi, T., Miranovic, and P., Miya, K., The 1998 International Workshop on Superconductivity, 1998, 7, 沖縄.
- 20) 複合加工法による変態法 Nb<sub>3</sub>Al 線への銅安定化材の付 与,竹内孝夫,田川浩平,小菅通雄,湯山道也,和田 仁,中川和彦,日本金属学会秋季大会,1998,9.
- Enhanced current capacity of jelly-roll processed and transformed Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors, T. Takeuchi, K. Tagawa, T. Kiyoshi, K. Itoh, M. Kosuge, M. Yuyama, H, Wada, y. Iijima, K. Inoue, 1998 Appl. Superconductivity Conf., Palm Desert, USA
- 22) V<sub>3</sub>Gaテープ線材におけるJ<sub>c</sub>のピーク効果と正のJc-温 度依存性(dJc/dT>0),竹内孝夫,田川浩平,和田仁, 低温工学・超伝導学会,1998,10.
- 23) 大電流容量化を目指した銅複合安定化 Nb<sub>3</sub>Al 線材の試 作,田川浩平,竹内孝夫,木吉司,伊藤喜久男,和田 仁,中川和彦,低温工学・超伝導学会,1998,10.
- 24) 急熱急冷法Nb<sub>3</sub>Al成形撚線における安定化法検討,中川 和彦,山中努,岩城源三,千田敬司,森合英純,竹内孝

夫,木吉司,田川浩平,和田仁,井上廉,相原勝蔵,和 田山芳英,低温工学・超伝導学会,1998,10.

- 25) 急熱急冷法によるNb<sub>3</sub>Al線材の安定化銅被覆界面の接続 抵抗,相原ら:低温工学・超伝導学会,1998,10.
- 26) V<sub>3</sub>Gaテープ線材におけるJ<sub>c</sub>のピーク効果,竹内孝夫,田 川浩平,伊藤喜久男,湯山道也,小菅通雄,和田仁,日 本金属学会,1998,3.
- (誌 上)
- Tensile Strain / Transverse Compressive Stress Effects in Bronze Processed Nb-Matrix Nb<sub>3</sub>Sn Wires, Katagiri, K., Kuroda, T., Wada, H., Shin, H. S., Watanabe, K., Noto, K., Shoji, Y., and Seto, H., IEEE Trans. Appl. Superconductivity., 5 (1995), 1900.
- Nbチューブ法Nb3Al極細多芯線超伝導特性に及ぼす中 性子照射効果,黒田恒生,片桐一宗,小高久男,湯山道 也,和田仁,井上廉,岡田東一,日本原子力学会誌,37 (1995),652.
- Superconducting Properties of Neutron Irradiated Nb<sub>3</sub>Al Multifilamentary Wire Fabricated by Nb-Tube Process, Kuroda, T., Katagiri, K., Kodaka, H., Yuyama, M., Wada, H., and Inoue K., Physica B 216 (1996), 230-232.
- 4) Superconducting properties of V<sub>3</sub>Si multifilamentary conductor, Takeuchi, T., Nemoto, Y., Itoh, K., Iijima, Y., Kosuge, M., Inoue, K. and Maeda, H., Adv. Cryog. Engin. 42 (1996), 1391.
- SN-interface flux pinning in bronze processed V<sub>3</sub>Si conductor, Nemoto, Y., Takeuchi, T., Maeda, H., Togano, K., Proc. The16th ICEC/ICMC, Ed., Haruyama, T., Mitsui, T., and Yamaufji, Y., Kitakyushu, May 1996, Elsevier Science, p. 1757-1760.
- 6) Effect of Flat-Roll Forming on Critical Current Density Characteristics and Microstructure of Nb<sub>3</sub>Al Multifilamentary conductors, Takeuchi, T., Iijima, Y., Inoue, K., Wada, H., IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 7 (1997), 1529.
- 7) Field and temperature dependences of critical current in direct-heated Nb-tube processed Nb<sub>3</sub>Al wires, Itoh, K., Kuroda, T., Yuyama, M., Iijima, Y., Wada, H., Murakami, Y., and Mao, D., IEEE Trans. Appl. Superconductivity. 7 (1997), 1576.
- Strain effects in Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors prepared by phase transformation from bcc supersaturatedsolid-solution, Takeuchi, T., Iijima, Y., Inoue, K., Wada, H., ten Haken, B., ten Kate, H. H. J., Fukuda, K., Iwaki, G., Sakai, S., and Moriai, H., Appl. Phys. Lett., 71 (1997) , 122.
- 9) Development of Nb<sub>3</sub>Al Superconducting Wires Fabricated

by Rapid-Quenching and Transforming Process, Nakagawa, K., Fukuda, K., Iwaki, G., Moriai, H., Iijima, Y., Takeuchi, T., Kiyoshi, T., Itoh, K., Inoue, K., Wada, H., and Kobayashi, N., Proc. 15th Conf. Magnet Technology, Beijing, Oct. 20-24, 1997, 977-980

- Field-angle dependence of critical current in Ag-sheathed Bi-2212 and Bi-2223 tapes, Murakami, Y., Itoh, K., Yuyama, M., and Wada, H., Adv. Cryog. Engin. 42 (1997), 529.
- High field performance of Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors prepared by phase transformation from bcc solid solution, Kosuge, M., Takeuchi, T., Yuyama, M., Iijima, Y., Inoue, K., Wada, H., Fukuda, K., Iwaki, G., Sakai, S., Moriai, H., ten Haken, B., and ten Kate, H. H. J., Inst. Phys. Conf. Ser. 158 (1997), 1607.
- 12) V<sub>3</sub>Si極細多芯超伝導線の微視的組織と電磁特性,竹内孝 夫,根本義弘,前田弘,伊藤喜久男,井上廉,小菅通 雄,湯山道也,和田仁,日本金属学会誌 62 (1998),727.
- 13) 過飽和固溶体から変態させて作製したNb<sub>3</sub>Al多芯線の 諸特性,竹内孝夫,低温工学33(1998),614.
- 14) Irreversibility field analysis for Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> tapes by using axial probe, Rabara, M., Yoshida, Y., Takeuchi, T., Miranovic, P., and Miya, K., Physica C, 305 (1998), 285.
- 15) 急熱急冷 · 変態法 Nb<sub>3</sub>Al導体の開発,中川和彦,福田州 洋,岩城源三,千田敬司,森合英純,竹内孝夫,飯嶋安 男,井上廉,田川浩平,木吉司,伊藤喜久男,和田仁, 小林典男,低温工学 33 (1998),623.
- 16) The critical properties of three A15 multifilamentary superconductors changed by axial compression and tensile, ten Haken, B., ten Kate, H. H. J., Takeuchi, T., and Wada, H., Adv. Cryog. Engin., 47 (1998), 991.
- 17) Temperature dependence of critical current density of Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary wires fabricated by Nb-tube and its improved process, Kuroda, T., Murakami, Y., Itoh, K., Yuyama, M., Wada, H., and Maos, D., Cryogenics, 38 (1998), 785.
- 18) Systematic study of angular hysteresis of critical current density in Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> tapes, Rabara, M., Takeuchi, T., and Miya, K., Physica C, 313 (1999), 213.
- 19) Enhanced current capacity of jelly-roll processed and transformed Nb<sub>3</sub>Al multifilamentary conductors, Takeuchi, T., Tagawa, K., Kiyoshi, T., Itoh, K., Kosuge, M., Yuyama, M., Wada, H., Iijima, Y., and Inoue, K., IEEE Appl. Superconductivity (1999) (in press) .

### 許

特

1) Nb3Al化合物系超伝導線およびその製造方法,竹内孝夫, 木吉司,伊藤喜久男,和田仁,飯嶋安男,井上廉,中川 和彦(日立電線),岩城源三(日立電線),森合英純(日 立電線),山中努(日立電線),木村守男(日立電線), 稲葉彰司(日立電線),相原勝蔵(日立製作所),和田山 芳英(日立製作所),特願平10-287491,1998,10.9.

2) NbsAl化合物系超伝導線およびその製造方法,竹内孝夫, 木吉司,伊藤喜久男,和田仁,飯嶋安男,井上廉,中川 和彦(日立電線),岩城源三(日立電線),森合英純(日 立電線),山中努(日立電線),木村守男(日立電線), 稲葉彰司(日立電線),相原勝蔵(日立製作所),和田山 芳英(日立製作所),特願平10-287492,1998,10,9.

# そのほか

- 1) 1998年度大島賞優良発表賞「変態析出法 Nb<sub>3</sub>Al 多芯線 材の耐歪み特性」竹内孝夫, 1998, 5,21.
- 日本金属学会1999年度第47回論文賞工業材料部門「V<sub>3</sub>Si 極細多芯超伝導線の微視的組織と電磁特性」竹内孝夫, 根本義弘,前田弘,伊藤喜久男,井上廉,小菅通雄,湯 山道也,和田仁, 1999, 11,20.

# 極限粒子場における材料損傷の計測評価・制御技術の開発に関する研究

原子力研究 精密励起場ステーション 岸本直樹,雨倉 宏,武田良彦,河野健一郎,李 致圭\*1,ThiThi Lay<sup>\*2</sup>,山内 泰 第2研究グループ 野田哲二\*<sup>3</sup>,白石春樹<sup>\*4</sup> 研究総務官 斎藤鉄哉 平成4年度~平成10年度

#### 要 約

核融合プラズマ等の極限的な原子力環境下では、高エネルギー中性子による原子弾き出しと同時に強力 なフォトンによる非平衡な励起の複合効果が問題となる。本研究では、イオン工学技術分野において未 踏のMeV級1mA以上の大電流重イオン粒子線を達成し、さらに大出力レーザーを重畳することにより 「極限粒子場」を形成する技術開発を行った。プラズマスパッター型負イオン源を改良し、高エネルギー 加速可能な負イオン線としては世界最高の大電流ビームを実現した。さらにこの大電流ビームに耐えう るタンデム加速器を開発し、エネルギー 4.8 MeV でビーム電流 1.04 mA 以上の、連続発振で世界最大電 流の高エネルギー重イオン粒子線を発生させることに成功した。さらに大出力レーザーとの複合照射に より極限粒子場を達成した。

さらに極限粒子場を材料に適用した場合に生じる極限的な照射損傷の基礎過程を解明するために、その 場計測評価技術の開発に力を注いだ。極限粒子場が材料に与える影響等を時間分解計測するために、MeV 級大電流重イオンビームのパルス化を検討し、パルス幅34 nsの超高速ナノ秒パルスビームを達成した。 また、さらに照射クリープ、光伝導、粒子線伝導、DLTS、プラズマ発光、X線放射などの照射下その場 計測技術を検討・開発し、共鳴クリープ、耐照射性光伝導、永続的粒子線伝導などの照射下での新現象 を発見し、核融合炉材料開発分野へ大きなインパクトを与えた。

また絶縁体材料への大電流重イオン照射を行い、大電流照射により引き起こされる種々な現象、自発ナノ粒子形成、大きな線量率依存性、2次元配列化、スパッタリング、照射誘起体積変化などの機構解明 を試みた。照射により形成された金属ナノ粒子は大きな光非線形と高速応答を示すことが確認され、応 用面からも期待される。

#### 1 緒 言

核融合プラズマ等の極限的な原子力環境下では、高エネ ルギー中性子による原子はじき出し変位とともに、巨大な エネルギーのフォトンによる材料の非平衡的な励起が発生 する。近年、フォトンによる低温での材料からの原子放出現 象や、材料中において融点よりはるかに低い温度での原子 変位現象等が発見され、励起誘起原子移動効果が注目され ている。これらのように原子はじき出し効果とフォトン励 起効果が同時に発生する「場」は、材料に過酷な損傷をもた らすことが予想される。とりわけ、プラズマ・ディスラプ ション(崩壊)等の場合、ミリ秒台の短時間に MW / m<sup>2</sup> 以上の巨大なエネルギーが材料に放射され、しかも中性子 やイオンの形ばかりではなく、むしろフォトンの形で多く 放出されることから<sup>11</sup>、フォトン促進損傷効果に関する非平 衡相互作用を系統的に研究する必要がある。

我々は高密度のイオン及びフォトンが形成する環境を、 極限的な粒子場として把え、MeV級の大電流イオン場とk W級のフォトン場を各々独立に精密制御し、かつ重畳させ た粒子場を形成して、材料に適用することとしている。また その際に、材料に原子・分子レベルで発生する物性変化の素 過程を、その場で動的に計測することを目指している。

本研究においては、イオン工学技術分野において未踏の レベルである、MeV級1mA以上の重イオン粒子線を達成 し、さらに大出力レーザーを重畳することにより、「極限粒 子場」を形成する。また、ナノ秒台のイオンパルス化技術の 達成を基礎として、原子炉材料の表面及び内部に発生する 極限的な照射損傷について、光学遷移や粒子放出過程の時 間分割計測及びイオン・フォトンの時間相関効果を含めた 動的な計測技術の研究開発を目標としている。

<sup>\*1</sup> 重点支援研究員 \*2 STA フェロー

<sup>\*3</sup> 現在:企画室長 \*4 退官

### 2 極限粒子場生成に関する技術開発

本研究により開発した「極限粒子場形成系」の主な仕様を 表1に、平面図を図1に示す。本施設は、イオン工学技術分 野において未踏のレベルである、MeV級1mA以上の重イ オン粒子線を発生させ、材料に適用し、さらに大出力レー ザーを重畳することにより、「極限的粒子場」を形成するも のである。

#### 2.1 大電流負重イオン源の開発

未踏のMeV級1 mA以上の重イオン粒子線を発生させる

ために、近年性能向上の著しい負イオン源技術に注目し、これにより発生させた負イオンをタンデム方式でMeV級まで加速する方法を選択した。タンデム加速器の出力としてmA級のイオンビームを得るためには、負イオンから正イオンへの荷電変換時の損失を見込んで、所要電流値の2~3倍の負イオンを入射しなければならない。負イオン源から、このような大粒束の負イオンを発生させる技術は、近年の著しい発展により可能となっていた。しかし加速器への入射ビームとしては、数mA以上の大きな電流量と同時に、ビームの性質が良いこと(低エミッタンス)が要請されるため実

仕	様
1. イオン入射器系	6. 照射チャンバー
1) プラズマ・スパッターイオン源	1) 光学遷移測定用チャンバー:大電流照射対応排気系
2) イオン種 : B-Au	2) 粒子放射計測用チャンバー: 超高真空対応排気系
3) イオン電流: 3 mA	3) イオン分析チャンバー:加熱試料ステージ
2. タンデム昇圧部	7. 制御盤
1)圧力容器: 高電圧絶縁用、SF。ガス充填	1) コンピュータ制御
2)加速電圧:2MV(最大)、大電流重イオン加速対応	2) 放射線障害防止等のインターロックシステム
3) 高圧電源: シェンケル回路方式 2MV×10mA,	8. フォトン場形成系
電圧安定度5×10 <sup>-4</sup> 以下	1) YAGレーザ:1.06 μm、5J /パルス
3. タンデム加速部	2) イメージリレイ方式
1)加速管: 二次電子防止 Ti 製電極、絶縁環、パイレックス	3)高負荷対応光学系
2)荷電変換装置:ストリッパーガス(Ar)循環方式	9. 粒子放射計測系
4. 高エネルギー部	1) 2 次電子分析器: 半球型、分解能 (AES) 0.1~0.4%
1)スイッチング電磁石:偏向能力:80 amu・MeV @ 35°	2) X線発生器系: 4~15 kV、デュアルアノード (Al/Mg)
2)四重極レンズ :トリプレット	3) SIMS分析系:四重極型、感度1×10 <sup>3</sup> cps/5nA (Fe)、
3)ビームステアラー :ビーム軌道修正用	測定範囲 2~400 amu
5. ビーム輸送系	4) イオンエッチング系:最大5kV、
1) 材料照射ビームライン1 : ビーム安定度 ±10 %/時間	スパッタ速度:60 nm/min(SiO <sub>2</sub> )以上
2) 材料照射ビームライン2 : ビーム安定度 ±10 %/時間	5) SPM系:分解能、水平0.05 nm、垂直0.005 nm以下
3) イオン分析用ビームライン:	10. 負イオン照射ライン、チャンバー
測定プローブ径 05 10 mm 鱼 005 deg 以下	





図1 極限粒子場形成系の平面図

現されておらず、研究開発を要した。

大電流かつ低エミッタンスの負イオン源の開発は、本研 究課題の成否を決める最も重要な技術のひとつであるとい う認識から、本研究では平成5年度と6年度の2年間、大電 流イオン源テストスタンドを作製・使用して、プラズマ・ス パッター/磁気閉じ込め方式の大電流・低エミッタンス負 イオン源を開発した。図2に動作原理を示す。Xeプラズマ によりターゲット原子がスパッターされるが、Cs蒸気の付 加により、ターゲット金属表面の仕事関数が下げられ、高効 率での負イオン発生を可能にしたものである。さらに、特殊 形状のターゲット電極、引き出し電極構造、磁気閉じ込め用 永久磁石により、数mAの重イオンの発生・引き出しが可能 となった。また、エミッタンスも25πmm・mrad (MeV)<sup>1/2</sup> 以下と低く、良質のビームであることも確認された。

そして 60 keV の Cu などの負イオンにおいて、3~4 mA という大電流発生に成功した。これは数mのビーム輸送の 後に連続発振モードで達成された値として世界最高である。 2.2 大電流ビーム対応高エネルギー加速器の開発

以上のように、数mAの大電流かつ低エミッタンスの良質 な負イオンビームを達成したので、次にそれをMeV領域ま で加速するタンデム加速器の開発を行った。ビーム電流が 従来のものに比べて桁違いに大きいため、各部分のビーム による熱負荷、二次電子、脱ガス等は極めて過酷である。各 部分の水冷、二次電子対策、真空排気等には従来装置とは比 較にならない細心の注意が払われた。また加速管の径は、従 来よりかなり大きく作られている。本器の主要な大電流化 対策を表2にまとめた。

タンデム加速用の端子高電圧は、50 kHzの高周波をトラ ンスで150 kVまで一次昇圧した後に、シェンケル回路によ り+2 MVまで整流・昇圧して発生させた。負イオンビーム はQレンズ等で調整された後に、低エネルギー側の加速管 に入射される。加速管は2つ存在するが、それぞれ60 段の



図2 プラズマ・スパッター/磁気閉じ込め方式の負イオン源の動作原理。Cs層(●)で覆われたターゲットをXe(■)プラズマがスパッターし、負イオン(⊖)を発生させる。

表2 加速器の大電流化対策

主な項目	本器	従来器	備考
加速管径	φ 300	φ 200	空間電荷・高負荷
デバタ電流	1500 μ A	400 µ A	電界安定化
加速管リング径	φ 400	φ 300	空間電荷・高負荷
シェンケル電源	10 mA	2 mA	高出力対応
発振器電源	100 kVA	35 kVA	高出力対応
SF <sub>6</sub> ガス・ブロアー	有り	無し	局所的な過熱防止

電極で分圧されている。電極の材料として、二次電子発生の 少ないTiが用いられた。また入口と出口に一対の永久磁石 が設置され、発生した二次電子の軌道を曲げて、電子加速に よる負荷を減らしている。

加速管により2MeVまで加速された負イオンはチャージ ストリッパー中のストリッパーガス(Arガス)と衝突する ことにより電子が剥ぎ取られ、正イオンに変換される。スト リッパーガスが加速管中に流れ込むことを極力防ぐために、 ターボ分子ポンプで排気・循環させている。このポンプは2 MVという高電圧部で稼動するため、専用の特別な電力供給 器が加速器の高電圧部に設置されている。

荷電変換された正イオンはさらに高エネルギー側の加速 管で加速される。これらの加速管及び荷電変換装置はSF 6 ガスによりアースと絶縁されている。局所的な過熱を避け るために SF 6 ガスはブロアーにより循環されている。

その後Qレンズ等で調整され、偏向電磁石に入射された ビームは、目的に応じて、光学遷移計測用、粒子放射計測 用、イオン分析用の3つのビームラインに振り分けられる。 後段の大電流対応ビーム計測器は、6kWの熱負荷に耐えら れるように設計されている。

本加速器が製作された当初、加速部での放電が深刻な問 題であった。後にこの原因はガスの僅かなリークであるこ とが分かる。巌重な大電流化対策を採用した反面、加速器が 巨大になってしまい、原因の解明、リーク箇所の特定には多 大な時間が浪費されたことを言及しておきたい。これは加 速器の大電流化対策が内包するひとつの問題点である。

多大な時間を使った放電対策の結果、安定な高電圧運転 が実現され、MeV級の高エネルギー大電流ビームの発生に 成功した。結果を図3に示す。2価のCuイオンにおいて、 ビーム電流521.5 p $\mu$ A×2価=1.043 mAの大電流ビーム の発生を一時間以上安定して持続することに成功した。

2. 3 パルスイオンビームの発生

イオンビーム駆動現象の動的変化を計測する技術を開発 するためには、パルスイオンビームの発生は重要である。パ ルスイオンビームの発生方法として、イオンビームを予め、 スリットの外に偏向しておき、パルス電場を印加してス リットを通過させる方法が考えられる。しかし、この方法で 発生したパルスビームのピーク強度は連続発振と同じかぞ れ以下であり、時間積分した照射量が極めて小さなものに



大電流イオン加速運転

 図3 高エネルギー大電流重イオンビームの発生。2価の Cu正イオン、加速エネルギー=端子電圧1.6MV x3 = 4.8MeV。ビーム電流521.5p µA×2価=1.043mA。



図4 低エネルギービームパルス化に用いたマルチスト リップラインチョッパーの原理図

なり、応用が限られてしまう。そこで、大電流イオンビーム のパルス化が望まれる。

我々は大電流イオン源から発生させた低エネルギー60 keVの大電流負イオンビームの場合と、MeV級高エネル ギーの大電流正イオンビームの場合の2つに分けて、ビー ムパルス化を検討し、それぞれの場合について成功した。

また、高速パルスビームの検出方法として、2つの方法を 検討した。ひとつはマイクロチャンネルプレート (MCP)を 使用する方法である。しかし、ビームが強すぎるため、MCP に直接ビームを入れることができなかった。そこで金属板 にビームを照射し、そこからの放出二次電子をMCPで検出 する方法を採用し、ナノ秒域の時間分解能を確認した。ま た、インピーダンス整合型ファラデーカップを用いる方法 も試し、同じくナノ秒域の時間分解能を確認した。

パルスビームの発生方法は、基本的には上に書いたもの と同じである。しかし、60 keV ではイオンの伝播速度が極 めて遅いため、印加電場の伝達速度をマルチストリップラ インチョッパーで遅延させ、イオンの伝播時間に近づけ、電 場を有効に作用させる方法を採用した。これにより、パルス 幅50 ns程度の低エネルギーパルスビームが得られた。MeV 級の場合は、イオンの伝達速度が速いので、マルチストリッ プラインは使用しなかった。そして、図5に示すように、パ ルス幅 34 ns、ピーク強度 200 µ Aの MeV 級大電流パルス ビームが得られた。

この方法では、パルスの繰り返しやパルス幅を印加する 電場パルスにより容易に制御できる利点を持つ。



図5 インピーダンス整合型ファラデーカップで測定した 高エネルギー 5.1MeV Ni<sup>2+</sup>パルスビーム。立ちあが りから評価されたパルス幅は、34ナノ秒。ピーク 強度は~200 μ A の大電流ビーム。

#### 2. 4 フォトン場形成系の開発

図6にフォトン場形成系の構成図を示す。本装置はYAG レーザーに4段の光増幅部が付いたものであり、基本波(波 長1.06 µm)でパルス当たり5J以上の大出力フォトン場 を発生させるものである。本装置の構成上の一番の特色は、 イメージ転送リレーを多数用いて、レーザービームの空間 的形状を壊すことなく、光の輸送を行っている点である。こ うすることにより、光増幅結晶に損傷を与えることなく、大 出力が得られる。また、レーザー光が集光される部分には真 空チューブを配し、レーザー光によるエアー・ブレークダウ ン現象を防いでいる。戻り光による光増幅結晶の損傷を防 ぐためにファラデー回転子が使われ、その他高出力レー ザー光に耐え得る各種の光学部品が使われている。

図7は、光学遷移計測用チャンバー内の真空中に置かれ たグラファイト試料をフォトン場形成系で照射した後の写 真である。白く変色した部分は照射により削り取られた箇



図6 フォトン場形成系の構成図。YAGレーザ出力光の4段の光増幅により、基本波(波長1.06 µ m) においてパルス当たり5Jの大出力が得られる。2倍波、3倍波、4倍波も発生できる。



図7 フォトン場形成系で照射したグラファイト試料の写真。白い部分は照射により削り取られた部分。 試料は真空チャンバー中に保持され、真空を破る ことなく照射を行うことができる。

所である。このような粗っぽい照射に対しても、光学測定用 チャンバーの真空は破壊されなかった。この実験により、光 学遷移計測用チャンバーの大電流照射対応真空排気系の性 能が、フォトン場形成系の威力に充分耐え得ることが実証 され、実際的な照射が可能となった。

#### 3 大電流重イオンを用いた材料照射

# 3.1 絶縁体材料への大電流金属負イオン照射

絶縁体材料へのイオン照射において、試料の帯電は照射 を阻害する問題のひとつである。絶縁体試料に正イオンを 数十 keV 程度の低エネルギーで照射すると、試料表面近く に正の電荷が導入される。さらに二次電子放出がおこるた め、試料はさらに正に帯電する。極端な場合、試料は加速電 圧~数+kVまで帯電する可能性があり、単に正確な照射を 阻害するだけではなく、試料の絶縁破壊を起こす場合も有 り得る。そのため、試料の帯電を緩和するために、表面に金 属薄膜層を付けて照射したり、電子シャワーを使用する方 法が取られてきた。特にこの帯電は、大電流照射において顕 著な問題になることが予想される。

ところが負イオン照射の場合、二次電子放出と負イオン が持ちこむ負電荷が上手く釣り合い、帯電が数V程度で済 むことが分かってきた<sup>2)</sup>。負イオンの利用により絶縁体への 大電流照射の道が開かれたとも言える。本研究では、開発し た大電流負イオン源からの負イオンを、非晶質および結晶 性SiO<sub>2</sub>などの絶縁体材料に照射し、大電流イオン照射技術 を開発する一方、大電流負イオンと材料の相互作用に注目 し研究を行った。

大電流イオン照射技術の開発という観点からの成果とし て、試料を破壊しないための金属マスクの開発とマスク穴 径依存性、照射下での接触・非接触温度計測技術、試料冷却 技術、試料ステージ加熱技術、照射誘起プラズマその場観察 /分光技術、その場X線放射測定技術などがある。また、大 電流イオン照射と材料の相互作用に関する成果として、自 発的金属ナノ粒子形成、線量率に強く依存したナノ粒子形 状および光学的性質、2次元的ナノ粒子分布の実現、光非線 形および超高速応答の確認などがあり、以下で言及する。

# (1) 大電流イオン照射された表面の形状

大電流負イオン照射された非晶質および結晶性 SiO<sub>2</sub>の表 面形状を原子間力顕微鏡(AFM)で調べた。観測された像 の一例を図8に示す。イオン照射によりスパッターが誘起 され、荒れた表面形状になることが観察された。表面粗さの 線量率依存性を図9に〇(非晶質 SiO<sub>2</sub>)と△(結晶性 SiO<sub>2</sub>) で示す。表面粗さは、低線量率ではあまり大きな依存性を示 さないが、線量率が100  $\mu$  A/cm<sup>2</sup>に近づくと増加傾向を示 す。また、非晶質の方が若干、結晶より大きい値を示す。 照射部分と非照射部分の段差から、照射による体積変化 を調べた。結晶では正、非晶質では負の体積変化 △ V/V が 観測された。これは大変興味深い結果であり、近年注目を集 めている a-SiO<sub>2</sub>のイオン照射誘起高密度化現象<sup>3)</sup>と関連性 があると思われる。

(2) 大電流イオン照射による金属ナノ粒子の自発形成

図10に大電流Cu負イオン照射したa-SiO<sub>2</sub>の断面透過型電 子顕微鏡 (TEM) 写真を示す。球形のCuナノ粒子が生成さ れていることが観測される。TEM電子線回折から、Cuナノ 粒子は微結晶であることが確認された。従来の低線量率Cu 正イオン照射では、照射の後に熱処理をすることによりナ ノ粒子が生成されると報告されているが、大電流照射では



図8 大電流負 Cu イオン照射された a-SiO<sub>2</sub> 試料表面の原
 子間力顕微鏡(AFM)観察像の一例



図 9 原子間力顕微鏡観察で決定した  $60 \text{keVCu} 負 4 \pi \lambda$ 照射した非晶質 (a-)及び結晶性 (c-)  $\text{SiO}_2$ の表面 粗さ  $R_q$  (〇、△)および照射—非照射部分の段差か ら求めた体質変化  $\Delta$  V/V (●、▲)の照射線量率依 存症。積算照射量は  $3 \times 10^{16} \text{ions/cm}^2$ 。

熱処理無しで生成が確認された。このことは大電流照射に より試料の温度が上昇したことを示すものではなく、大電 流照射により非平衡の度合いの大きな状態が形成され、Cu 原子の移動が促進されたためであると思われる。実際、非接 触/接触法で評価された照射下での試料温度は、上昇して はいるが、それほど顕著でないことが確認されている。

形成されるCuナノ粒子の粒径分布や深さ分布は顕著な線 量率依存性を示す。特に深さ分布について言及すると、低線 量率では比較的TRIMコードで計算された分布に近い。しか し、図11に示すように、高線量率になると分布の中心が浅 い方向へ移動する。この原因として、高線量率では表面がス パッターにより削り取られ、結果としてCuナノ粒子の分布 が浅い方向へシフトする可能性が考えられる。しかし、この モデルだけでは表面近くにナノ粒子の存在しない領域がで



図10 大電流 Cu 負イオン (60keV) を照射した a-SiO<sub>2</sub>の 断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真。照射量 3 × 10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>。



図11 TEM 観察により評価した大電流イオン照射により 作製された Cuナノ粒子の深さ分布(比較的高線量 率の場合)。TRIM コードから計算された分布を実 線で示す。

きることを説明できない。エネルギー勾配によるナノ粒子 移動などが同時に進行している可能性が提案されている。

ナノ粒子の深さ分布が浅くなる性質を上手く利用した結 果、適当な照射条件下でCuナノ粒子の2次元的な配列化を 実現できた。結果を図12に示す。

(3) Cuナノ粒子の線形・非線形光学応答

以上のように、Cuナノ粒子の形状、深さ分布、存在量は 線量率に強く依存する。これはまた光学応答の強い線量率 依存性として現われる。いくつかの線量率に対する光吸収 係数の測定結果を図13に示す。2 eV付近のピークはCuナ ノ粒子のプラズマ共鳴に起因する吸収である。全体的な吸 収強度に顕著な線量率依存性が確認される一方、プラズマ 共鳴のエネルギーや強度などにも弱い依存性が観測される。

試料の光吸収および反射スペクトルを測定し、多重反射 を考慮したMaxwell-Garnettモデルにより解析し、バルク金 属と比較した結果、金属ナノ粒子に特有の量子サイズ効果、 即ち電子の平均自由行程の閉じ込め効果が確認された。

次に非線形光学応答を見るために、縮退4光波混合法(共 役波発生配置)で3次の非線形感受率 $\chi$ <sup>(3)</sup>をプラズマ共鳴 付近で評価した。結果を図14に示す。縦軸は非線形反射率 であり、横軸はポンプ光強度である。プローブ光強度は一定 にしてある。非線形反射率はポンプ光強度の2乗に比例し、  $\chi$ <sup>(3)</sup>が正しく評価されていることが分かる。光吸収係数で 補正した $\chi$ <sup>(3)</sup>は、有効厚みを50 nmとすると、

 $\chi^{(3)} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ esu}$ 

という値が得られた。これは、標準試料 CS<sub>2</sub>の10<sup>4</sup>倍にあた る大きな値である。

またナノ粒子の超高速光学応答を、プラズマ共鳴付近の 波長でフェムト秒レーザーを用いたポンプ-プローブ法によ り評価した。結果を図15に示す。約50 ピコ秒程度の極めて 速い光学応答が確認された。

#### (4) RBS 法で評価された注入 Cu 原子の深さ分布

異なる線量率で大電流Cu負イオン照射されたa-SiO<sub>2</sub>の写 真を図16に示す。着色は主に注入されたCuナノ粒子によ ると考えられる。着色に顕著な線量率依存性が観測された。 これは既に示した図13の光吸収スペクトルの線量率依存性 と等価であるが、あえて再び言及する点は、線量率100 μA/ cm<sup>2</sup>の照射では着色がほとんど起こらない点である。写真で は100 μ A/cm<sup>2</sup>の試料でも淵の方は着色しているが、これ は淵付近でのビーム強度の減少、非照射領域との相互作用 などによるものと思われる。

着色が起こらない機構として、大きく分けて、なんらかの 理由でCu原子がa-SiO<sub>2</sub>中に存在していない場合と他の元素 と複合体を形成し光吸収に寄与しない可能性が考えられる。 イオン分析ラインを使って、RBS (Rutherford後方散乱)法 により測定した注入 Cu 原子の深さ分布を図 17 に示す。線



図 12 適当な照射条件で実現した Cu ナノ粒子の 2 次元的 配列化



図13 4つの異なる線量率の負イオン照射で作製した Cu ナノ粒子の線形光学応答(光吸収)



図14 縮退4光波混合法(共役波発生配置)で評価した
 大電流イオン照射で作製したCuナノ粒子の3次の
 非線形感受率χ<sup>(3)</sup>のポンプ光強度依存症

量率100 μ A/cm<sup>2</sup>の照射ではa-SiO<sub>2</sub>にCu原子がほとんど導 入されていないことが明らかになった。また積分照射量一 定の下、線量率を変化させると試料中に導入されるCu原子 量が著しく変化することも分かった。同様の結果が、EDS (電子線励起特性X線分析法)によっても確認された。

この現象は大電流イオン照射において特徴的であり、ス パッターリングが増強された結果だと推定される。 実際、 図9に示したAFMによる表面観察でも、線量率が100 μ A/ cm<sup>2</sup>付近以上になると、表面粗さが増加し、体積変化率が急 に大きくなる結果が得られており、上記の推定を裏付けて いる。

#### 3.2 大電流重イオン照射下でのその場測定

(1) 照射下その場近紫外・可視プラズマ分光

大電流重イオンの照射中、試料やコリメーターなどイオ ン照射された部分やその近傍の空中から強い発光が観測さ れた。図18は発光を撮影した写真である。この発光を、大 電流イオン照射下その場で分光測定した結果を図19に示す。 測定配置の関係上、スペクトル測定は図18に見られるコリ メーターは外して行った。



図 15 フェムト秒レーザー (パルス幅 150fs 以下)を用い たポンプープローブ法で評価した大電流イオン照 射で作製した Cu ナノ粒子の超高速光応答 ポンプ波長 575nm、プローブ波長 580nm。



図16 積算照射量を3×10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>に固定して異なる 線量率30、50、100 μ A/cm<sup>2</sup> でCu 負イオン照射し た a-SiO<sub>2</sub> 試料のイメージ



 図 17 積算照射量を 3 × 10<sup>16</sup>ions/cm<sup>2</sup>に固定して異なる 線量率 30 および 100 µ A/cm<sup>2</sup> で Cu 負イオン照射 した a-SiO<sub>2</sub> 試料の RBS スペクトル。 矢印は Cu、Si、Oの閾値を示す。



図18 大電流 Cu 負イオン照射下で観測された試料、コリ メーターおよびその近傍からの発光のイメージ



図19 大電流 Cu イオン照射した a-SiO<sub>2</sub> 試料と銅製マスクからの発行光。Peak I ~ Ⅲ はそれぞれスパッターされた Cu<sup>+</sup>、Si<sup>+</sup> イオン、中性 Cu 原子からの発光に同定された。

- 292 -

観測されたスペクトルは幅広い発光帯と数本の鋭い発光 線から成る。鋭い発光線 I ~ III はそれぞれスパッターされ た Cu\*、Si\*イオン、中性 Cu 原子に同定された。幅広い発光 帯の強度は、線量率が増加すると急激に増加する。試料温度 はそれほど上昇してないので、試料の黒体放射では説明で きない。プラズマの有効温度に関連したものであると思わ れる。図20に発光線 I ~ IIIの強度の線量率依存性を示す。発 光強度が単純に発光種の密度に比例するとすれば、線量率 が増加すると中性 Cu 原子と Si\*イオンは単調に増加するが、 Cu\*イオンは減少に転じる。これは、プラズマ中での複雑な 過程を反映した結果であると予想され、今後の詳しい検討 が望まれる。



 図 20 大電流 Cu 負イオンで a-SiO<sub>2</sub> を照射した場合に観測 された発光線 I (中性 Cu 原子)、Ⅱ (Si\* イオン)、
 Ⅲ (Cu\* イオン)の線量率依存症

## (2) 照射下その場 X 線放射計測

大電流重イオン照射により誘起されるX線フォトン放射 を、半導体X線検出器を用いて、照射下その場で測定した。 測定結果の一例を図21に示す。これはエネルギー60 keVの 大電流Cu負イオンをCu試料に照射した場合である。Cu-L 殻からの特性X線は観測されたが、Cu-K殻からの特性X線 は観測されなかった。これは重イオン照射によるX線放射 を記述する電子昇位モデルで説明される。図に示された数 字は、μA/cm<sup>2</sup>単位で線量率を表す。線量率が増えると、矢 印で示したCu-L線の整数倍の位置に構造が現われる。これ はサムピークであると考えられる。

#### (3) その場粒子放射計測

高エネルギー大電流重イオン照射による2次イオン・2 次電子等の粒子放射をその場で観測し、また、照射による表 面状態の変化をX線光電子分光法 (XPS)、Auger 電子分光 法 (AES)、2次イオン質量分析法 (SIMS)、走査型トンネ ル顕微鏡 (STM) などの粒子放射分析法でその場計測評価



 図 21 大電流 Cu 負イオンで Cu 板を照射した場合に放射 される X線スペクトル。図中の数字は µ A/cm<sup>2</sup> 単 位の線量率を示す。

する「粒子放射計測系」を設計・製作した。これを真上から 眺めた模式図を図22に示す。図左中央の円で示した超高真 空用チャンバー内に試料が置かれる。ビームラインと書か れた方向から、高エネルギー大電流重イオンビームが導入 され、試料を照射する。試料を取り巻く形でSCA(半球型 電子エネルギー分析器)、質量分析計、X線源、電子銃、Ar イオン銃、酸素イオン源、STM 用チャンバーが取りつけら れており、それぞれが独立に試料と相互作用することが可 能である。STM に関しては、極度の防振構造が不可欠なた め、試料を専用の小型チャンバーに移動して測定する構造 にした以外は、全て照射下その場で測定を行うことが可能 である。

粒子放射計測系で測定した電子放射スペクトルを図23に 示す。ターゲット試料はAgである。下図に示すように、い くつかの内殻電子準位に対応したピークが観測される。370 eV付近に観測されるAgの3d準位に対応するピークを拡大 したのが上図である。ピークは明瞭に分離され、本測定系の 分解能の高さが再確認された。

この他に、2次イオン質量スペクトル、Auger電子スペクトル、STM 像などのデータが集積されつつある。

# 4 極限粒子場と材料の相互作用のその場計測 評価技術の開発

照射下での動的その場物性計測は、極限的な粒子場照射 下において材料に発生する原子・分子レベルでの動的変化 の素過程を解明する有力な手段である。しかし、放射線場に よる強力な擾乱の中で、物性を精密計測することは簡単で はない。照射下におけるその場計測評価技術を開発・技術蓄 積するために、主に高エネルギー軽イオンを用いて、いくつ かの特徴的なその場計測法を開発した。そして材料に適用



図22 粒子放射計測系を真上から見た場合の模式図。試料は左中央の円で示した超高真空チャンバー内に 置かれ、照射下その場で種々の粒子放射計測が行えるように、SCA(半球型エネルギー分析器)、質 量分析器、Arイオン銃、X線源、電子銃、酸素イオン源、STM チャンバー等が配置されている。



図23 粒子放射計測系で測定された電子放射スペクトル。 下:全エネルギー範囲。上:370eV付近の拡大。

し、今まで測定不可能であったいくつかの照射下での材料 物性を測定し,新現象をいくつか発見した。また、核融合炉 材料開発の観点から見て、極めて有益かつ示唆的な知見を 得たので、それらについて報告する。

# 1 パルスイオン照射下でのクリープその場計測技術の開発と共鳴クリープ現象の発見

照射損傷過程は、ピコ秒以下から、年月までにわたる種々 の特性時間を持つ素過程の競合過程である。従って、各時間 段階に応じた動的計測を行うことが、損傷機構を解明する 上で重要となる。そのためには、損傷の原因となる損傷生成 速度(照射強度)に摂動変化を与え、それによる材料物性の 動的変化を計測することが有効となる。

しかし、技術的にはビーム強度の急変による温度変動を 高速・高精度に制御しなければならない等の技術的な困難 があり、特に照射誘起クリープ測定のように温度に敏感な 物性値である長さ変化を精密に測定しなければ場合につい ては、ほとんど報告例が知られていない。我々は、高速かつ 高精度の赤外温度計を開発し、He ガス循環型強制除熱の 下、試料直接通電加熱により強力かつ高速の温度制御を行 い、測定を可能にした。

まず、パルス摂動法として周波数分解法を採用し、矩形波 ビームのパルス幅を10<sup>2</sup>秒から10<sup>3</sup>秒まで変化させながら、 各パルス幅に対するFe-Ni-Crモデル合金や316ステンレス 鋼の照射誘起クリープを測定した。その結果、パルス幅~ 100秒程度の照射に対して、顕著なクリープを示すことを発 見した。(共鳴クリープ現象)さらにもうひとつのパルス摂 動法である時間分解法も適用し、現象の解明を試みた。

この現象の特徴は、低損傷速度で発生し、溶体化処理材 (低転位密度)で顕著な点である。このことは従来信じられ ている SIPA(応力誘起優先吸収)や PIG(応力誘起優先吸 収+すべり)機構に反証を与えるものであり、既存モデルの 中では SIPN(応力誘起優先核生成)機構が支持されること を実験的に示したものである。

核融合炉工学上重要なことは、この共鳴周波数がITER等 次期核融合実験炉のプラズア運転モードと近いことである。 従来は100秒以上の長時間燃焼でパルス効果は軽視されてき たが、予想外のクリープ変形に遭遇する可能性を示したこ ととなる。

# 4.2 照射損傷の光学的遷移その場計測技術開発と光検 出用材料の耐照射性向上の実現

材料中に導入された照射欠陥に関連した高速現象を計測 評価するためには、光学的遷移を利用した計測法が有効で ある。極限粒子場下での光学的その場計測評価手法の技術 蓄積を目指して、光学的測定法のひとつである光伝導法に 着目し、光伝導の照射直後その場計測を試みた。光伝導は光 と電気伝導の結合現象であり、光検出素子との関連から応 用上重要である。特に、核融合炉ではプラズマ診断のために 耐照射性の高い半導体光検出素子の開発が望まれている。 光伝導の照射直後その場計測は過去に例がほとんどなく、 有用な結果が得られた。

#### (1)結晶 Si における不純物添加による耐照射性向上

添加不純物の型(nまたはp型)および濃度を多様に変化 させた結晶Siに対して、高エネルギー軽イオンを照射し、照 射損傷を蓄積させつつ、低温で光伝導スペクトル及び光 キャリヤ寿命、暗伝導度の変化を実時間で追跡した。その結 果、従来非照射環境で光伝導型素子に用いられる無添加材 の光伝導は、照射により急速に減少したが、不純物添加材で はある程度の線量(臨界線量)まで、あまり減少を示さな かった。即ち、不純物の添加により光伝導の耐照射性が10<sup>3</sup> 以上向上することを発見した。臨界線量は不純物濃度に比 例して増加し、良好な光伝導の得られる線量域も拡大する が、多量過ぎる添加は暗電流を増加させ、光伝導のS/N比 を劣化させる。不純物濃度5×10<sup>16</sup>cm<sup>3</sup>程度が限界である。 この技術は特許登録された。

さらに、臨界線量で急激な変化が起こる原因を検討し、臨 界線量において暗キャリヤが枯渇することを明らかにした。 暗キャリヤの枯渇により、フェルミ準位がバンド端から禁 制帯中央へ移動し、再結合中心の荷電状態が変化し、再結合 レートが急増するために光伝導の急減少が起こると推測さ れる。

#### (2) 非晶質構造の導入による耐照射性の向上

Glow discharge法で作製した不純物添加していない水素化 非晶質 Si (a-Si:H)の光伝導を照射後その場計測により評価 した。不純物添加していない結晶 Si に比べて数桁高い線量 まで光伝導は減少せず、また高線量でも緩やかな減少を示 すだけで、結晶 Si のような急激な減少を示さなかった。こ れらの点から、a-Si:Hは耐照射性光検出材料として有望であ るように思われる。しかしその反面、長時間の光照射による 劣化 (Staebler-Wronski効果)や我々により発見された粒子 線照射による永続的伝導現象などの不安定現象を起こす。 それらの関係が明らかにして、果たして耐照射性光検出材 料として真に有望であるかを早急に明らかにすることが望 まれている。

# 3 照射下温度安定化技術の粒子線誘起電気伝導のその場計測への応用

粒子線誘起電気伝導現象は照射直下において起こる現象

であり、測定にはその場計測が不可避である。また電気伝導 自体が温度に依存するため、照射直下で試料温度を安定さ せることが大変重要になる。実際、過去のいくつかの測定で は試料温度への配慮が欠落しており、相矛盾する結果が異 なるグループ間で報告されている。

我々はHeガス循環型大出力冷凍機と高速応答温度調整器 を用いて、高エネルギー軽イオン照射下においても、試料温 度を、結晶材料については0.3 K以内、非晶質材料について は1 K程度以内で安定させることに成功した。この技術を 粒子線誘起伝導現象の測定に応用し、高精度の測定を達成 した。

#### (1)結晶 Si の粒子線誘起電気伝導

結晶 Si の粒子線誘起伝導を詳細に測定・検討した。粒子 線誘起伝導でも光伝導と同様な臨界線量が存在し、その線 量を境に粒子線伝導度の急減少が起こることを明らかにし た。光伝導と粒子線伝導の臨界線量が各試料で一致するこ とから、両者は類似の機構によると思われる。すなわち、粒 子線誘起伝導は大よそ光伝導と同様な現象に、欠陥生成が 単純に重なった現象として理解可能であることを示した。 粒子線誘起伝導と光伝導の見かけ上の違いは、多くの場合、 その励起強度の違いとして理解できることも示した。即ち、 多くの場合、粒子線伝導は強励起に対応し、光伝導は弱励起 に対応する。両者はより一般的な理論により、類似の現象と して統一的に理解可能なことを示した。

#### (2) 粒子線誘起による永続的高伝導現象の発見

高エネルギー軽イオン照射によるa-Si:Hの粒子線誘起伝導 現象を観測した。もちろん照射中は高い伝導度が観測され るが、照射終了後も、照射前より数桁高い値を示しながら、 緩慢に減少を示すことを発見した。この現象は温度に強く 依存し、低温 200 Kでは照射後 30 時間以上持続するが、高 温450 Kでは照射直後に減衰する。また減衰は、非指数関数 型の時間変化を示す。この現象は非晶質構造の柔軟性や多 重安定性に起因するものであると予想されるが、機構につ いては現在検討中である。

# 4.4 照射直後その場DLTS測定法の開発と欠陥反応の実 時間観測への応用

DLTS (Deep Levels Transient Spectroscopy)法は、電子 材料の原子・分子レベルでの、より直接的な情報を得るため に有効である。とりわけ、その場DLTS法は、低温照射から 室温を通過せずに測定に移ることができ、材料損傷のより 基本的な形での情報を得ることができるという利点を持つ。 また、温度を制御して、欠陥の成長・変遷・消滅といった動 的過程を実時間で観測することが可能である。その反面、接 合を持つ試料の作製、照射チャンバーへの高周波導入技術、 温度制御などの技術的な課題もあった。

我々はこれらの技術課題を克服し、その場DLTS測定を達 成した。

まず、従来からよく知られている n型Si中の欠陥種、複

空孔V<sub>2</sub>や燐-空孔複合体VP、酸素-空孔複合体VOについて、 照射による欠陥生成挙動を調べた。これらの欠陥種は照射 量に比例して増加し、従来の理論を裏付けた。次に、室温以 上では不安定であまり挙動の良く知られていない炭素格子 間原子 C<sub>i</sub>関連欠陥の挙動について調べた。この欠陥自体は 室温では不安定だが、照射誘起拡散現象などで重要な役割 を果たすと信じられている。

200 Kで照射した試料をそのまま200 Kのままにしておいても変化が現われないが、250 Kにおいて等時焼鈍を行うと、まず格子間-置換位置炭素原子対 $C_s$ - $C_i$ の濃度が一旦増加し、その後減少に転じる。それと呼応して、 $C_s$ -Si<sub>i</sub>- $C_i$ 濃度および未確認欠陥の濃度が増加する。

これは以下のように理解される。まず照射で生成された Siの格子間原子Si<sub>i</sub>は低温でも拡散可能で置換位置の炭素原 子 C<sub>s</sub>と反応して、格子間炭素原子 C<sub>i</sub>を形成する。C<sub>i</sub>は200 Kではほとんど拡散することができないため、200 Kでは何 の変化も起こらない。しかし250 KになるとゆっくりとC<sub>i</sub>が 拡散を始め、残っている C<sub>s</sub>と反応して、C<sub>s</sub>-C<sub>i</sub>対を形成する。 さらに反応が進むと、C<sub>s</sub>-C<sub>i</sub>とSi<sub>i</sub>からC<sub>s</sub>-Si<sub>i</sub>-C<sub>i</sub>が形成され、C<sub>s</sub>-C<sub>i</sub>が減少すると考えられる。

以前から我々は光伝導の結果などから、200 Kと300 Kの 間で変化する欠陥種の存在には気づいていたが、その場 DLTS法により、その欠陥種の存在をより直接的な方法で観 測できた。さらにそれが、C<sub>i</sub>に関連する欠陥であると同定す ることもできた。

これらの測定により、その場DLTS法が欠陥反応や欠陥生 成などの原子レベルでの情報をより直接的な形で得ること ができる有効な評価方法であることを証明した。

#### 5 総 括

核融合プラズマ等の極限的な原子力環境下では、高エネ ルギー中性子による原子弾き出しと同時に強力なフォトン による非平衡な励起の複合効果が問題となる。本研究では、 イオン工学技術分野において未踏のMeV級1mA以上の大電 流重イオン粒子線を達成し、さらに大出力レーザーを重畳 することにより「極限粒子場」を形成する技術開発を行っ た。プラズマスパッター型負イオン源を改良し、高エネル ギー加速可能な負イオン線としては世界最高の大電流を実 現した。さらにこの大電流に耐えうるタンデム加速器を開 発し、エネルギー4.8 MeVの連続発振モードで1.04 mA以 上の世界最大電流の高エネルギー重イオン粒子線を発生さ せることに成功した。さらに大出力レーザーとの複合照射 により極限粒子場を達成した。

また、極限粒子場を材料に適用した場合に生じる極限的 な照射損傷の基礎過程を解明するために、その場計測評価 技術の開発に力を注いだ。極限粒子場が材料に与える影響 等を時間分解計測するために、MeV級大電流重イオンビー ムのパルス化を検討した。そして高速立ちあがりの高電場 によるビームスイープ方式により、パルス幅34 nsの超高速 ナノ秒パルスビームを達成した。今後、このパルスビームに より種々のイオン誘起現象の時間分解計測が行われ、それ らの機構解明に加速がつくと期待される。

また、極限粒子場下でのその場計測評価技術の開発とい う観点から、大電流重イオン照射下におけるプラズマその 場分光、イオンビーム誘起X線放射その場計測、非接触試料 温度その場計測などの技術開発を行うとともに、大電流イ オンと材料の相互作用の解明に努めた。また高エネルギー 軽イオン照射下において、照射クリープ、光伝導、粒子線誘 起伝導、DLTSなどの照射下その場計測技術を検討・開発し た。それらの技術を材料に適用し、高エネルギーイオンと材 料の相互作用の解明を行った。これらの特徴あるその場計 測技術の開発により、従来ほとんど不可能であった照射直 下・直後の物性計測が可能となり、知られていなかった新現 象、パルス照射による共鳴クリープ現象、光伝導の二段階劣 化現象、粒子線誘起永続的伝導現象などを発見するととも に、基礎物性上興味深い結晶 Si の粒子線誘起伝導現象機構 の解明、その場DLTS法による欠陥反応の実時間その場観察 などが実現された。

核融合材料開発へのインパクトという点では、炉壁材料 としてのステンレス鋼の共鳴クリープ現象の発見は、その 共鳴パルス幅がITERなどの次期実験炉の運転モードに近い ため、大きなクリープ変形を起こす可能性があり、極めて重 要である。従来、100秒程度のパルス照射に対しては、パル ス効果は考慮されておらず、本現象の発見のインパクトは 極めて大きい。また、プラズマ診断のために重要な光検出素 子材料の耐照射性向上に関しては、結晶Siに不純物添加を 行い耐性を向上させる方法と、非晶質材を使う二つの方法 を実証し、この分野にブレークスルーをもたらしたと思わ れる。

また本研究で開発したイオン工学技術分野では未踏のmA 級大電流重イオン粒子線を絶縁体材料へ照射し、大電流照 射により引き起こされる種々な現象、自発ナノ粒子形成、大 きな線量率依存性、ナノ粒子の2次元配列化、スパッタリン グ、照射誘起体積変化などの現象を観測するとともに、その 機構解明を試みた。また、照射により形成された金属ナノ粒 子は大きな光非線形と高速応答を示すことが確認され、応 用面からも期待される。

以上のように、本研究開発を通して、世界に例を見ない 「極限粒子場」形成施設が完成され、材料への照射が開始さ れた。また、本研究を通して行われてきたビーム照射下での その場計測評価技術の蓄積が実を結び、超高速大電流ナノ 秒パルスビームを筆頭にした照射下その場計測評価技術が 整備されつつある。これらの技術により種々のイオン誘起 現象の機構解明が行われると期待される。また大電流照射 下では、金属ナノ粒子形成をはじめとした種々の基礎的・応 用的に興味深い現象が発見されつつある。今後は、さまざま な物質に極限粒子場を適用し、開発したその場測定法によ りその損傷過程などの評価を行い、極限的な原子力環境で の粒子場と材料の相互作用を明らかにするとともに、核融 合炉材料開発に寄与することを検討したい。

#### 参考文献

- ITER Design Team: ITER Concept Definition Vol.2 (IAEA, Vienna) (1989) p.109, p.296.
- S. Sakai et al., Proc. 9th Int. Conf. Ion Implantation Technology, 1992 (North-Holland, Amsterdam, 1993) p.617.
- 3) 例えば、E. Snoeks, A. Polman and C.A. Volkert, Appl. Phys. Lett. 65, 2487 (1994).

研究発表

(口頭)

- Fe-Ni-Cr 合金におけるパルスイオン照射による過渡的 クリープ,岸本直樹,雨倉宏,日本金属学会,千葉工大, 1992.4.
- 2) オーステナイト合金におけるパルスイオン照射による 共鳴的クリープ変形,岸本直樹,雨倉宏,日本金属学会 ,富山大学,1992.10.
- 3)オーステナイト合金におけるパルスイオン照射下の過渡的変形機構,岸本直樹,雨倉宏,日本金属学会,横浜 国大,1993.4.
- 4) 高エネルギー軽イオン照射下光伝導測定装置の試作,雨 倉宏,岸本直樹,日本金属学会,横浜国大1993.4.
- 5) Resonant Irradiation Creep of 316 Stainless Steel Under 10 MeV Deuteron Bombardment, 岸本直樹, 雨倉宏, 6th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, ICFRM-6, 先端材 料研 EC 共同研究センター, 1993.9.
- 6)高エネルギー軽イオン照射損傷の低温におけるその場 光伝導計測,雨倉宏,岸本直樹,日本金属学会,名工大, 1993.10.
- 7)17 MeVプロトン照射したSiの光伝導スペクトルにおける低エネルギー裾の消長,雨倉宏,岸本直樹,斎藤鉄哉,応用物理学会,明治大,1994.3.
- 8)パルスイオン照射によるクリープ変形の過渡応答計測, 岸本直樹,雨倉宏,斎藤鉄哉,日本金属学会,東工大, 1994.3.
- 9)繰り返しパルスイオン照射による金属の異常変形,岸本 直樹,雨倉宏,斎藤鉄哉,応用物理学会,明治大,1994.3.
- 10) Resonant Creep Enhancement in Austenitic Stainless Steels Due to Pulsed Irradiation at Low Doses, 岸本直樹 , 雨倉宏, 斎藤鉄哉, 第3回国際核融合炉工学シンポジ ウム, UCLA 米国, 1994.6.
- 11) 17 MeVプロトン照射したSiの光伝導の裾スペクトルの 消長 II, 雨倉宏, 岸本直樹, 河野健一郎, 斎藤鉄哉, 応用 物理学会, 名城大, 1994.9.

- 12) 繰り返しパルス照射による点欠陥フラックスの増大効 果,岸本直樹,雨倉宏,斎藤鉄哉,日本金属学会,九州大 学,1994.10.
- 13)大電流タンデム加速器用インジェクター製作,馬場隆, 岩本英司,岸本直樹,斎藤鉄哉,負イオン源及び負イオ ンビームとその応用研究会,核融合科学研究所,1994.12.
- 14) MeVプロトン照射したSiにおける欠陥生成率の照射 温度依存性,雨倉宏,岸本直樹,河野健一郎,斎藤鉄哉, 応用物理学会,東海大学湘南,1995.3.
- 15) Siの光学・電気的特性における耐放射線性向上の一指 針,岸本直樹,雨倉宏,河野健一郎,斎藤鉄哉,日本金 属学会,東京理科大,1995.4.
- 16)大電流負イオン入射テストスタンドの報告,馬場隆,杉田達信,下元善夫,岸本直樹,第8回タンデム加速器及びその周辺技術の研究会,名大年代測定資料研究センター,1995.7.
- 17) Irradiation Temp. Dependence of Residual Defects in 17 MeV-Proton Bombarded Silicon, 雨倉宏, 岸本直樹, 河 野健一郎, 斎藤鉄哉, 18th Int. Conf. of Defects in Semicond., ICDS-18, 仙台国際センター, 1995.7.
- 18) 粒子線照射によるSiの励起電気伝導と欠陥生成,雨倉宏 ,岸本直樹,河野健一郎,斎藤鉄哉,応用物理学会,金沢 工大,1995.8.
- 19) Radiation-Resistant Photoconductivity of Doped Silicon Under 17 MeV Proton Bombardment, 岸本直樹, 雨倉宏 , 河野健一郎, 斎藤鉄哉, 7th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, ICFRM-7, オブニスク ロシア, 1995.9.
- 20) 材料研究のための大強度負重イオン施設,岸本直樹,雨 倉宏,河野健一郎,斎藤鉄哉,森義治,日本金属学会,ヒ ルトンハワイアンビレッジ米国,1995.12.
- 21)大電流タンデム加速器用インジェクターの開発,馬場隆,岩本英司,岸本直樹,斎藤鉄哉,森義治,負イオン源及び負イオンビームとその応用研究会,富士教育研修所, 1996.1.
- 22) 粒子線照射によるSiの励起電気伝導Ⅱ-光同時照射-,雨倉宏,岸本直樹,河野健一郎,斎藤鉄哉,応用物理学 会,東洋大朝霞校舎,1996.3.
- 23) Siにおける17 MeVプロトンによる照射誘起伝導と光伝 導の相関,岸本直樹,雨倉宏,河野健一郎,斎藤鉄哉,日 本金属学会,千葉工大習志野,1996.3.
- 24) Sensor Materials of Photoconductivity-type Si Applicable to Particle Irradiation Environments, 雨倉宏, 岸本直樹, 河野健一郎, 斎藤鉄哉, 日本 MRS, 幕張メッセ, 1996.5.
- 25) Excited Conductivity and Defect Formation in Photoconductivity-type Si Sensor Under Particle Irradiation,雨倉 宏,岸本直樹,河野健一郎,斎藤鉄哉,日本 MRS,幕張 メッセ,1996.5.
- 26) Negative Copper Ion Implantation into Silica Glasses at

High Dose Rates and the Optical Measurements, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 河野健一郎, 雨倉宏, 斎藤鉄哉, 10th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-96), アルバカーキ, 米国, 1996.9.

- 25) 非晶質Siの17 MeVプロトンによる照射誘起伝導,岸本 直樹,雨倉宏,河野健一郎,斎藤鉄哉,日本金属学会,北 海道,1996.9.
- 27) 陽子線照射によるn-Si中の深い準位の評価,河野健一郎 ,岸本直樹,雨倉宏,斎藤鉄哉,応用物理学会,九州産業 大,1996.9.
- 28) a-Si:Hにおける粒子線誘起の永続的高伝導,雨倉宏,岸 本直樹,河野健一郎,斎藤鉄哉,応用物理学会,九州産 業大福岡,1996.9.
- 29) Particle-induced and photo- conductivities in amorphous Si:H under proton irradiation, 岸本直樹, 雨倉宏, 河野健 一郎, 斎藤鉄哉, MRS-96 Fall Meeting, ボストン 米国, 1996.12.
- 30) Evaluation of proton irradiation-induced deep levels in n-Si, 河野健一郎, 岸本直樹, 雨倉宏, 斎藤鉄哉, MRS-96 Fall Meeting, ボストン 米国, 1996.12.
- 31) 半導体 Si における構造柔軟性による耐照射性の向上, 岸本直樹,雨倉宏,河野健一郎,日本金属学会,東京理 科大,1997.3.
- 32) Si太陽電池と光伝導における照射誘起の二段階劣化,雨 倉宏,河野健一郎,岸本直樹,応用物理学会,日本大学, 1997.3.
- 33) 陽子線照射による n-Si 中の深い準位の評価(II),河野 健一郎,岸本直樹,雨倉宏,応用物理学会,日本大学, 1997.3.
- 34) 大電流負Cuイオンによる光学的性質の材料改質,岸本 直樹, V.T. Gritsyna,河野健一郎,雨倉宏,斎藤鉄哉,応 用物理学会,日本大学,1997.3.
- 35) Persistent Excited Conductivity Induced by Proton Irradiation in a-Si:H, 雨倉宏, 岸本直樹, 河野健一郎, 19th Int. Conf. of Defects in Semicond., ICDS-19, アベイロ, ポル トガル, 1997.7.
- 36) Stable Photoconductivity in Metastable a-Si:H Under High-Energy Proton Irradiation, 岸本直樹, 雨倉宏, 河野 健一郎, 李 致圭, 17th Int. Conf. on Amorph.& Microcrystlline Semicond., ICAMS-17, ブダペスト, ハ ンガリー, 1997.8.
- 37) 大電流負イオン照射による金属微粒子の生成,岸本直樹 ,V.T. Gritsyna,武田良彦,李 致圭,梅田直樹,斎藤鉄 哉,日本金属学会,東北大学,1997.9.
- 38) Radiation-Induced Two-Step Degradation of Si Photoconductors and Space Solar Cells, 雨倉宏, 岸本直 樹, 河野健一郎, 4th Europ. Conf. on Radiations & their Effs. on Devices and Systems, RADECS97, カンヌ フラ

ンス,1997.9.

- 39) Dose-Rate Dependent Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses and Effects on Colloid Formation, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 武田良彦, 李 致圭, 斎藤鉄哉 , 9th Int. Conf. on Rad. Eff. in Insulators, REI-9, Knoxville 米国, 1997.9.
- 40) 陽子線照射による n-Si 中の深い準位の DLTS その場測 定法,河野健一郎,岸本直樹,雨倉 宏,応用物理学会, 秋田大学,1997.10.
- 41) 大電流負イオン注入によるCuナノ結晶の生成,岸本直 樹,武田良彦,李 致圭,梅田直樹,斎藤鉄哉,応用物 理学会,秋田大学,1997.10.
- 42) a-Si:Hの高エネルギー陽子線に対する電子的安定性,岸 本直樹,雨倉宏,河野健一郎,李 致圭,応用物理学会, 秋田大学,1997.10.
- 43) 大電流負イオン注入した石英ガラスの非線形光学特性, 武田良彦, V.T. Gritsyna, 李 致圭, 斎藤鉄哉, 岸本直樹 , 応用物理学会, 秋田大学, 1997.10.
- 44) 大電流負イオン注入した石英ガラス表面のAFM 観察, 李致圭,武田良彦,梅田直樹,岸本直樹,斎藤鉄哉,応 用物理学会,秋田大学,1997.10.
- 45) Radiation Resistance of Amorphous Si in Opto-Electric Properties Under Proton Bombardment, 岸本直樹, 雨倉 宏, 河野健一郎, 李 致圭, 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials ICFRM-8, 仙台, 1997.10.
- 46) In-situ Measurement of Metastable Coupling between Proton-Induced Defects and Impurities in n-Si, 河野健一郎, 岸本直樹,雨倉 宏, MRS-97 Fall Meeting, ボストン米 国, 1997.12.
- 47) Nanocrystal Growth at High-Dose Rates in Negative Copper-Ion Implantation into Insulators, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 武田良彦, 李 致圭, 梅田直樹, 斎藤鉄哉, MRS-97 Fall Meeting, ボストン 米国, 1997.12.
- 48) Applicability of Shallow-Impurity Doped Silicon to Proton-Flux Sensors Using Stable Particle-Induced Conductivity, 岸本直樹,雨倉宏,河野健一郎,李 致圭, MRS-97 Fall Meeting, ボストン 米国, 1997.12.
- 49) Fabrication of Metal Nanospheres and the Kinetics Controlled with High-Flux Negative Ions and the Optical Properties, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 武田良彦, 李 致圭, APF-3 3rd Intn'l Symp. on Advanced Physical Fields, 金 材技研, 1998.2.
- 50) シリカガラスの負イオン照射における金属微粒子の析 出と表面損傷過程,岸本直樹,李 致圭,梅田直樹,武 田良彦,斎藤鉄哉,日本金属学会,工学院大学,1998.3.
- 51) Tbイオン注入されたSi熱酸化膜の室温可視発光, 雨倉 宏, A. Eckau, R. Carius, Ch. Buchal, 応用物理学会,東京 工科大, 1998.3.

- 52) 照射誘起キャリヤー枯渇の線量依存性についての考察, 雨倉 宏,河野健一郎,岸本直樹,応用物理学会,東京 工科大,1998.3.
- 53) 低エネルギー負イオン注入によるCuナノ粒子の2次元 的分布,岸本直樹,V.T. Gritsyna,武田良彦,梅田直樹, 李 致圭,応用物理学会,東京工科大,1998.3.
- 54) 大電流負Cuイオン注入した石英ガラスの非線形光学特 性 (II),武田良彦, V.T. Gritsyna, 李致圭, 梅田直樹, 岸本直樹,応用物理学会, 東京工科大, 1998.3.
- 55) 負イオン注入によるCuナノ結晶生成の電流密度依存性,梅田直樹,岸本直樹,李 致圭,斎藤鉄哉,応用物理学 会,東京工科大,1998.3.
- 56) Tbイオン注入したSi熱酸化膜からの可視発光と濃度依存性,雨倉 宏, A. Eckau, R. Carius, Ch. Buchal, 第15 回希土類討論会,中大駿河台記念館, 1998.5.
- 57) Cu 負イオン注入によるナノ構造金属微粒子形成,岸本 直樹,梅田直樹,荷電粒子ビームの工業への応用第132 委員会,ホテル富士見ハイツ,伊豆長岡,1998.5.
- 58) A High-Current Negative-Ion Implanter and its Application for Nanocrystal Fabrication in Insulators, 岸本直樹, 武田良彦, V.T. Gritsyna, 岩本英司, 斎藤鉄哉, 12th Intern. Conf. on Ion Impl.Tech.'98, Miyako Hotel 京都, 1998.6.
- 59) Visible Photoluminescence From Tb<sup>3+</sup> Ions Implanted into SiO<sub>2</sub> on Si at Room Temperature,雨倉 宏, A. Eckau, R. Carius, Ch. Buchal, 12th Intern. Conf. on Ion Impl. Tech.'98, Miyako Hotel 京都, 1998.6.
- 60) 大電流負重イオン注入による絶縁体の材料改質とスパッタリング過程,岸本直樹,李 致圭,梅田直樹,武田良彦, Sputtering and Plasma Process 日本工業技術振興協会 JATTAS,金材技研,1998.7.
- 61) 大電流負イオン注入下における2次元分布Cuナノ結晶の自己形成,岸本直樹,武田良彦,V.T. Gritsyna,梅田直樹,李 致圭,応用物理学会,広島大学,1998.9.
- 62) 大電流負イオン照射による石英ガラスの表面形態の変化,李 致圭,武田良彦,梅田直樹,岸本直樹,応用物 理学会,広島大学,1998.9.
- 63) 大電流負Cuイオン注入した絶縁体の光学特性,武田良 彦, V.T. Gritsyna,梅田直樹,李 致圭,岸本直樹,応用 物理学会,広島大学,1998.9.
- 64) 17MeV陽子線照射による n-Si中の照射欠陥生成率の線 量率依存性,河野健一郎,岸本直樹,雨倉宏,応用物理 学会,広島大学,1998.9.
- 65) イオン照射中に発生するプラズマのその場分光装置の 試作, Thi Thi Lay, 雨倉宏, 梅田直樹, 武田良彦, 岸本直 樹, 応用物理学会, 広島大学, 1998.9.
- 66) 負イオン注入によるCuナノ結晶に及ぼすアニール効果,梅田直樹,李 致圭,武田良彦,岸本直樹,応用物理学

会,広島大学,1998.9.

- 67) 負イオン照射により絶縁体材料中に生成するCu微粒子 に及ぼす熱的効果,岸本直樹,梅田直樹,李 致圭,武 田良彦日本金属学会,愛媛大学松山,1998.9.
- 68) Self-Assembled Two-Dimensional Distribution of Nanoparticles with High-Current Cu-Implantation into Insulators, 岸本直樹, 梅田直樹, 武田良彦, 李 致圭, V.T. Gritsyna, 11th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-98), Royal Tropical Inst., アムステルダ ム, オランダ, 1998.9.
- 69) Linear and Nonlinear Optical Properties of Cu Nanoparticles Fabricated by High-Current Cu-Implantation in Silica Glass, 武田良彦, V.T. Gritsyna, 梅田直樹, 李 致圭, 岸本直樹, 11th Int. Conf. Ion Beam Modification of Materials (IBMM-98), Royal Tropical Inst., ア ムステルダム, オランダ, 1998.12.
- 70) Nanocrystal Growth in Crystalline Insulators Irradiated with High-Current Copper-Ions, 岸本直樹, 梅田直樹, 武 田良彦, 李 致圭, V.T. Gritsyna, MRS 1998 Fall Meeting, ボストン 米国, 1998.12.
- 71) Flux-dependent Generation Rate of Irradiation-Induced Defect Clustering in n-Si Under 17 MeV Proton Irradiation, 河野健一郎, 雨倉宏, 岸本直樹, MRS 1998 Fall Meeting, ボストン 米国, 1998.12.
- 72) 負イオン注入による Cu ナノ結晶の表面プラズモンの Mie 理論による解析, 梅田直樹, 武田良彦, 李 致圭, 岸 本直樹, 応用物理学会, 東京理科大学, 1999.3.
- 73) 負イオン注入によるCuナノ粒子の自己形成に及ぼす基 板結晶性の効果,岸本直樹,梅田直樹,武田良彦,李 致圭,応用物理学会,東京理科大学,1999.3.
- 74) 負イオン注入した Cu ナノ微粒子分散材料の光学特性, 武田良彦,梅田直樹,李致圭,V. T. Gritsyna,岸本直樹,応 用物理学会,東京理科大学,1999.3.
- 75) 負Cuイオン注入した石英ガラスの光学特性解析,武田 良彦,梅田直樹,李致圭,V.T. Gritsyna,岸本直樹,応用 物理学会,東京理科大学,1999.3.
- 76) a-Si:Hにおける粒子線誘起永続的高伝導(Ⅱ),雨倉 宏,岸本直樹,河野健一郎,近藤明弘,応用物理学会,東 京理科大学,1999.3.
- 77) 負イオン照射による石英材料の照射損傷と金属微粒子 の析出挙動,岸本直樹,梅田直樹,李 致圭,武田良彦, 応用物理学会,東京理科大学,1999.3.
- 78) In-situ spectroscopy of ion-induced photon emission during metal nanoparticle formation in silica glass with highflux Cu- implantation, Thi Thi Lay, 雨倉宏, 武田良彦, 岸 本直樹, MRS 1999 Spring meeting, サンフランシスコ 米 国, 1999.4.

(誌上)

- 二波長比較/単波長域方式の高速・高精度赤外温度測 定装置,岸本直樹,雨倉宏,センサー技術,12 (1992), pp.18-25.
- 2) A Fast-Response and Accurate Infrared Pyrometer Combining the Two-Wavelength Method and the Single-Band Detections, 岸本直樹, 雨倉宏, Japanese Sensor Newsletter, 7 (1993), pp.27-30.
- 3) Resonant Irradiation Creep of 316 Stainless Steel Under 10 MeV Deuteron Bombardment, 岸本直樹,雨倉宏, J. Nucl. Mater., 212-215 (1994), pp.535-540.
- 4) Resonant Creep Enhancement in Austenitic Stainless Steels Due to Pulsed Irradiation at Low Doses, 岸本直樹 , 雨倉宏, 斎藤鉄哉, Fusion Eng. and Design, 29 (1995) , pp.391-398.
- 5) Photoconductivity Evolution due to Carrier Trapping by Defects in 17 MeV-Proton Irradiated Silicon, 雨倉宏, 岸 本直樹, 斎藤鉄哉, J. Appl. Physics, 77(1995), pp.4984-4992.
- 6) Irradiation Temp. Dependence of Residual Defects in 17 MeV-Proton Bombarded Silicon, 雨倉宏, 岸本直樹, 河 野健一郎, 斎藤鉄哉, Materials Science Forum, 196-201 (1996), pp.1159-1164.
- 7) Radiation-Resistant Photoconductivity of Doped Silicon Under 17 MeV Proton Bombardment, 岸本直樹, 雨倉宏 , 河野健一郎, 斎藤鉄哉, J. Nucl. Mater., 233-237 (1996)
  , pp. 1244-1248.
- 8) Sensor Materials of Photoconductivity-type Si Applicable to Particle Irradiation Environments, 雨倉宏, 岸本直樹, 河野健一郎, 斎藤鉄哉, Transactions of the Mater. Res. Soc. Japan, 20 (1996), pp.343-346.
- 9) Excited Conductivity and Defect Formation in Photoconductivity-type Si Sensor Under Particle Irradiation, 雨倉 宏, 岸本直樹, 河野健一郎, 斎藤鉄哉, Transactions of the Mater. Res. Soc. Japan, 20 (1996), pp.347-350.
- Negative Copper Ion Implantation into Silica Glasses at High Dose Rates and the Optical Measurements,岸本直 樹, V.T. Gritsyna,河野健一郎,雨倉宏,斎藤鉄哉, Nucl. Inst.& Meth. in Phys. Res.B, . 127/128 (1997), pp.579-582.
- 大電流負Cuイオンによる光学的性質の材料改質,岸本 直樹, V.T. Gritsyna,河野健一郎,雨倉宏,斎藤鉄哉,ア イオニクス,23, July (1997) pp. 95-103.
- 12) Negative Copper Ion Implantation into Silica Glasses at High Dose Rates and the Optical Measurements, 岸本直 樹, V.T. Gritsyna, 河野健一郎, 雨倉宏, 斎藤鉄哉, Nucl. Inst.& Meth. in Phys. Res. B, 127/128 (1997), pp. 579-582.

- Persistent Excited Conductivity Induced by Proton Irradiation in a-Si:H, 雨倉宏,岸本直樹, Materials Science Forum, 258-263 (1997), pp.599-604.
- 14) High Current Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 河野健一郎, 雨 倉宏, 斎藤鉄哉, MRS Symp. Proc., 438 (1997) pp.435-440.
- Particle-Induced and Photo-Conductivities in Amorphous Si:H Under Proton Irradiation, 岸本直樹, 雨倉宏, 河野 健一郎, 斎藤鉄哉, MRS Symp. Proc., 439 (1997) pp.679-684.
- 16) Evaluation of Proton-Induced Deep Levels in n-Si,河野健一郎,岸本直樹,雨倉宏,斎藤鉄哉, MRS Symp. Proc., 442 (1997), pp.287-292.
- Cu負イオン注入によるナノ構造金属微粒子形成,岸本 直樹,梅田直樹,荷電粒子ビームの工業への応用第132 委員会予稿集, Proc. 3rd Symp. Nanobeam Technology, 3 (1998), pp.13-18.
- 18) 大電流負重イオン注入による絶縁体の材料改質とスパッタリング過程,岸本直樹,李 致圭,梅田直樹,武田良彦, Sputtering and Plasma Process 日本工業技術振興協会 JATTAS .13, (1998), pp.19-29.
- Radiation Resistance of Amorphous Si in Opto-Electric Properties Under Proton Bombardment, 岸本直樹, 雨倉 宏, 河野健一郎, 李 致圭, J. Nucl. Mater., 258-263 (1998), pp.1903-1913.
- 20) Radiation-Induced Two-Step Degradation of Si Photoconductors and Space Solar Cells, 雨倉宏, 岸本直 樹, 河野健一郎, IEEE Trans. Nuclear Science, 45 (1998) , pp.1508-1513.
- Stable Photoconductivity in Metastable a-Si:H Under High-Energy Proton Irradiation, 岸本直樹, 雨倉宏, 河野 健一郎, 李 致圭, J. Non-cryst. Solids, 227-230 (1998) , pp. 238-242.
- 22) Dose-Rate Dependent Implantation of Negative Copper Ions into Silica Glasses and Effects on Colloid Formation, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 武田良彦, 李 致圭, 斎藤鉄哉, Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res.B, 141 (1998), pp.299-303.
- Fabrication of Metal Nanospheres and the Kinetics Controlled with High-Flux Negative Ions and the Optical Properties, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 武田良彦, 李 致圭, J. Surf. Analysis, 4 (1998), pp.220-225.
- 24) Applicability of Shallow-Impurity Doped Silicon To Proton-Flux Sensors Using Stable Particle-Induced Conductivity, 岸本直樹, 雨倉宏, 河野健一郎, 李 致圭, MRS Symp. Proc., 487 (1998), pp.423-428,
- 25) Particle-Induced Conductivity and Photoconductivity of

Silicon Under 17 MeV-Proton Irradiation, 雨倉 宏, 岸 本直樹, 河野健一郎, J. Appl. Physics, 84 (1998), pp. 4834-4841.

- 26) Visible photoluminescence from Tb-ions implanted in SiO<sub>2</sub> film and its concentration dependence, 雨倉宏, A. Eckau, R.Carius and Ch. Buchal, Rare Earths, 32 (1998), pp.146-147.
- 28) Room temperature photoluminescence from Tb-ions implanted in SiO<sub>2</sub> on Si, 雨倉宏, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, J. Appl. Phys., 84 (1998), pp.3867-3871.
- Self-Assembled Two-Dimensional Distribution of Nanoparticles with High-Current Cu- Implantation into Insulators, 岸本直樹, 梅田直樹, 武田良彦, 李 致圭, V.T. Gritsyna, Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B, 148 (1999), pp.1017-1022.
- 30) Linear and Nonlinear Optical Properties of Cu Nanoparticles Fabricated by High-Current Cu- Implantation in Silica Glass, 武田良彦, V.T. Gritsyna, 梅田直樹, 李 致圭, 岸本直樹, Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B, 148 (1999), pp.1029-1033.
- In-situ DLTS Measurement of Metastable Coupling between Proton-Induced Defects and Impurities in n-Si, 河 野健一郎, 岸本直樹, 雨倉宏, MRS Symp. Proc., 504 (1999), pp.15-20.
- 32) Nanocrystal Growth at High-Dose Rates in Negative Copper-Ion Implantation into Insulators, 岸本直樹, V.T. Gritsyna, 武田良彦, 李 致圭, 梅田直樹, 斎藤鉄哉, MRS. Symp. Proc., 504 (1999), pp.345-350.
- 33) Luminescence from Er and Tb implanted into MOS tunnel diodes, S. Wang, 雨倉 宏, A. Eckau, R.Carius, Ch.

Buchal, Nucl. Instr. & Methods in Phys. Res. B, 148 (1999) , pp.481-485.

- 34) Nanocrystal Growth in Crystalline Insulators Irradiated with High-Current Copper-Ions, 岸本直樹, 梅田直樹, 武田良彦, 李 致圭, V.T. Gritsyna, MRS Symp. Proc., 540 (1999), pp.153-158.
- 35) Flux-dependent Generation Rate of Irradiation-Induced Defect Clustering in n-Si Under 17 MeV Proton Irradiation, 河野健一郎, 雨倉宏, 岸本直樹, MRS Symp. Proc., 540 (1999), pp.115-120.
- 36) Visible Photoluminescence from Tb<sup>3</sup>+ ions implanted in a SiO<sub>2</sub> film on Si at Room Temperature, 雨倉宏, A. Eckau, R. Carius and Ch. Buchal, Proc. of 12th Int. Conf. on Ion Implantation Technology (IIT'98), IEEE (1999), pp.925-928.
- 37) In-situ spectroscopy of ion-induced photon emission during metal nanoparticle formation in silica glass with highflux Cu- implantation, Thi Thi Lay, 雨倉宏, 武田良彦, 岸 本直樹, MRS Symp. Proc. 569 (1999) pp.191-196.
- 38) A High-Current Negative-Ion Implanter and Its Application for Nanoparticle Fabrication in Insulators, 岸本直樹, 武田良彦, V.T.Gritsyna, 岩本英司,斎藤鉄哉, Proc.of 12th Int. Conf.on Ion Implation Technology, IEEE (1999) pp.342-345.

### 登録特許

- 1) 岸本直樹,雨倉宏,高エネルギー粒子線用積算線量モニ ター,特許登録第 2535786 号,1996 年 7 月 8 日
- 2) 岸本直樹,雨倉 宏,耐放射線性·不純物補償型光検知器,特許2884037号,1999年2月12日

# 放射光を利用した極微量照射欠陥の解析技術の確立

原子力研究 精密励起場ステーション 桜井 健次、江場 宏美、原田雅章\*<sup>1</sup>、 Krassimir Stoev\*<sup>2</sup>, Luc Ortega\*<sup>3</sup>, 倉門雅彦\*<sup>4</sup>, 飯原順次\*<sup>5</sup> 研究総務官 斎藤 鉄哉 平成 6 年~10 年

#### 要 約

第3世代放射光(SR)施設、SPring-8の持つ特徴に着目した新しい解析法・装置に関する研究を行い、必要な機器開発を行った。SPring-8は、従来のSRに比べ、(1)通常のX線エネルギー領域では更に高い輝度や高い指向性を持ち、(2)十分な強度を持った高エネルギー領域のX線が利用できることから、それらの性質を生かした解析技術の確立が重要である。本研究では、SPring-8運転開始の数年前に着手し、この2つの側面のそれぞれについて、実験室及び既存の放射光施設を利用した検討を進め、SPring-8で利用可能な解析装置、技術を開発した。SPring-8運転開始後の1997年からは、大学、企業の研究者と協力し、ビームラインの建設、機器のたちあげ、調整を行った。また、蛍光X線を利用する高感度化学状態分析手法や表面敏感測定手法に関する研究において、また先進的なX線検出器の技術開発において、多くの成果を挙げた。

#### 1. はじめに

加速器により光速度に近い速度にまで加速された電子や 陽電子は、磁場中で曲げられる方向に沿って強い光を放射 する。1940年代に素粒子物理学の実験の副産物として発見 されたこのシンクロトロン放射光(SR)は、その後物性研 究に非常に有用であることが理解されるようになり、やが てSRの発生・利用だけを目的とした専用加速器(蓄積リン グ)が用いられるようになった。1980年代には、X線領域 までの光をカバーする2~3 GeV級のリングが世界各地で 建設され、わが国では高エネルギー物理学研究所のフォト ンファクトリーがこれに相当する。SR-X線の登場は、X線 解析法の一大発展をもたらし、これまでになかった新しい 解析法を次々と生み出した<sup>1)</sup>。

1990年代半ばに入り、新しいSRの時代が始まった。電子 を更に高いエネルギーまで加速した6~8 GeV級の大型SR 施設が次々と運転を開始しており、わが国のSPring-8 (播磨 科学公園都市に建設) も1997年3月に最初の放射光発生に 成功し、10月から利用研究が始まった。この SPring-8 から の SR には、これまでの SR にはなかった重要な2つ特徴が あり、桁違いの高輝度・高指向性を持つX線(アンジュレー

\*1現在、福岡教育大学

- \*<sup>2</sup>現在、ブルガリア科学アカデミー原子核・原子エネル ギー研究所
- \* <sup>3</sup>現在、仏国 CNRS 結晶学研究所
- \* 4客員研究官(新日本製鐵)、現在、大阪電気通信大学
- \* 5客員研究官(住友電工)

タからのSR) および、これまではカバーされていなかった 高エネルギー領域のX線(偏向電磁石およびウィグラーか らのSR) が利用できるようになる(図1)<sup>2)</sup>。

当金属材料技術研究所では、この新しい放射光の2つの 特徴、すなわち(1)高輝度・高指向性を持つX線、(2)高 エネルギー領域のX線のそれぞれに着目して、材料解析に おいて従来のSRをもってしても困難であった計測を可能に する新手法、新装置に関する基礎研究を行い、材料中の極微 量照射欠陥など材料解析への応用可能性を模索してきた。 本研究は、原子力基盤クロスオーバー研究「高輝度放射光の 先端利用のための基盤技術の研究開発」の一部をなし、 SPring-8の運転開始にあわせ、1994年より5ヵ年計画で進 められた。具体的には、最初の2年(平成6,7年度)で実 験室系および既設放射光施設を用いた実験検討を、次の2 年(平成8,9年度)にSPring-8で使用する計測機器の設 計・試作を、そして最終年(平成10年度)にSPring-8にお いて実際の機器調整、測定を行うこととした。また、クロス オーバー研究参加の5機関全体としてSPring-8に関係する いろいろな技術開発を推進するなかで、当金属材料技術研 究所は蛍光X線および散乱X線関連の分析、計測技術を中 心とした実際の解析に近い部分を担当した。



図1 Spring-8からの放射スペクトルの計算例<sup>2)</sup>1秒間に
 単位面積,単位立体角あたりに放出される 0.1%バンド幅のX線強度

# 高輝度・高指向性X線ビームを利用する解析技術の確 立(1)X線全反射現象を利用した表面敏感な解析技 術の検討

放射光からは任意のエネルギーの単色X線を高いエネル ギー分解能で切り出してもなお十分な強度を得ることがで きる。また、得られるX線は平行性が良い。これらの点を利 用すると、例えば光学的な全反射の現象を利用した表面ま たは薄膜界面に敏感な測定などがかなり有望となる。当金 属材料技術研究所では、これまでにもこの分野の研究を先 行して行ってきており<sup>3)</sup>、SPring<sup>8</sup>を利用することによりそ の新しい展開を目指している。

# 2.1 斜入射および斜出射配置でのX線全反射現象を利 用した薄膜界面解析技術の検討

全反射X線法は、高真空を必要としない表面分析法して 近年注目を集めており、半導体ウエハやガラスなど多くの 実試料の解析に応用されている<sup>4)</sup>。また測定対象が薄膜のよ うに深さ方向に屈折率の不連続、すなわち界面を持つ場合 には、内部でのX線の干渉に着目することにより表面のみ ならず特定の層や界面の情報を得ることも可能である。当 金属材料技術研究所では、反射率の干渉パターンの新しい 解析法としてフーリエ解析法を提案し、層厚を精度良く決 定できることを示した<sup>5,6)</sup>。その後、さらに蛍光X線強度の 視射角および取り出し角依存性曲線に現れる干渉効果につ いて考察を続け、特定界面の選択励起条件を見出した<sup>7)</sup>。

実験は高エネルギー物理学研究所、フォトンファクト リーBL-4Aにおいて、斜入射配置および直入射ー斜出射配 置の光学系を組み上げて行った。図2に斜入射配置のレイ アウトを示す。入射X線にはシリコン2結晶モノクロメー タにより単色化された8 keVのSRを用いた。試料には、ス パッタ法で作製した Cu[10nm]/Ag[23nm]/Au[50nm]/Si(基 板)多層膜を用い、その表面および各界面を順に微量の鉄、 クロム、チタンでラベルした。つまり、この微量元素からの 蛍光X線が、表面および各界面からの信号にあたる。本研究 では、視射角を変化させたときのこれらの信号強度がどう 変わるかに着目した。斜入射実験における各界面からの蛍 光X線強度の視射角依存性を図3に示す。それぞれが異な る位置にピークを持っており、視射角の変化に対応して侵 入深さが変化していることがわかるが、さらに干渉効果に よりそれぞれのピークでは隣り合う界面からの信号が弱く なっていることにも気づく。すなわち、6.2mradでは、表面 (Fe)、7.7mrad では第1界面 (Cr)、9.2mrad では第2界面 (Ti)の信号が相対的に強く、半ば選択的な励起が行われて いる。このことは、視射角を注意深く選べば、特定界面に局 在した微量元素を高感度に解析できることを意味している。 この結果は入射X線の膜内での干渉による強度変調を考慮 したモデル計算(図4)によっても裏付けられる。

さて、入射X線を表面にほとんど平行にいれる斜入射配 置以外にも、入射X線は適当な角度で試料に照射させ蛍光 X線の取り出し角を極端に浅くする斜出射配置の実験(図 5)も表面近傍の解析を行うのに有用な場合がある<sup>8)</sup>。図6 は、直入射-斜出射配置で図3と同じ試料について、界面不 純物からの蛍光X線の角度分布を測定した結果である。強 度を稼ぐためにW/Si多層膜モノクロメータを使用し、また ビーム径も1ミリ角まで広げたが、斜出射配置での検出効 率は非常に小さいため、なお強度不足の感が否めず、第2界 面のチタンからの蛍光X線は測定することができなかった。 しかし、鉄(表面)およびクロム(第1界面)の角度プロファ イルは、X線波長の違いを別として図3とよく対応してお り、基本的に斜出射配置での実験でも界面に着目した解析 が可能であることが確かめられた。

斜出射配置の利点の1つは、位置分解能の高い測定がで きる点である。斜入射実験では、X線光束を進行方向に沿っ て切り出すような格好で試料に照射するので、少なくとも 一方向については分解能を失ってしまうが、斜出射配置で はSRマイクロビーム<sup>9)</sup>を直入射させることによりµmオー ダーの位置分解能を持つ表面あるいは界面敏感な測定が原 理的には可能である。将来、特定界面のイメージング技術 は、SPring<sup>8</sup>からの高輝度・高指向性 SR を用いた本格的な 研究による進歩が期待される領域と言えよう。



図5 表面敏感なX線分析法の配置(a) 斜入射配置,(b) 斜出射配置







# 2.2 X線定在波を利用した周期多層膜中の不純物深さ 分析技術の検討

X線定在波法は、ブラッグ条件近傍で結晶内部に生じる 定在波の節・腹が変化することに着目して、完全に近い単結 晶中の不純物や表面吸着分子の原子位置を決定する手法で ある<sup>10)</sup>。この考え方は、結晶だけでなく周期構造を持つ人 工多層膜にも拡張することができ<sup>11)</sup>、主成分元素の蛍光X 線角度プロファイルから膜質評価も行われている。本検討 では、多層膜中の微量不純物深さ分析について考察を行っ た<sup>12)</sup>。

測定した試料は、X線光学素子として市販されている Ni/ C (2d=97.6 Å) および W/Si (2d=43 Å) 多層膜(米国 Osmic, Inc.製) である。ブラッグ角が約1~2度と低角である ので、図2の斜入射配置の測定系をそのまま用いることが できた。入射X線のエネルギーは8 keV である。

図7は多層膜中の微量不純物 (Fe) からの蛍光X線強度 の角度プロファイル ( $\theta / 2 \theta$ 走査)をブラッグ角近傍で測 定した結果である。反射ピークの前後でそれぞれ異なる特 徴的な強度変化が認められた。

ブラッグ条件近傍での薄膜内部での定在波の挙動を計算 した結果を図8に示す。この図を用いて解析した結果、不純 物のFeは Ni/C 多層膜ではNi層内にほぼ均一に分布してお り、W/Si 多層膜では W/Si 界面に偏析していることがわ かった。これは製膜過程における不純物混入の起源を検討 するうえで興味深い。すなわち、前者では原料、後者ではス パッタリングの切り替え時のシャッターや基板回転機構の 機械的な動きとの関係が示唆される。このように本手法は 多層膜の1周期の範囲内での微量不純物の深さ方向の位置 情報を得るのに有用であることが明らかになった。

# 3 表面X線散乱を用いたナノスケール表面トポグラ フィ解析技術に関する検討

先に述べたように、X線の全反射現象は、大気中で非破壊



図7 多層膜中微量不純物(鉄)からの蛍光X線の挙動



図8 多層膜内部のX線定在波(計算結果)

測定のできる表面敏感なプローブとして利用することがで き、半導体ウエハやガラスなど多くの実試料の評価に応用 されてきている。等角位置に生じる散乱X線である鏡面反 射の有用性はよく知られており、平滑でない表面の粗さの 定量的な評価に応用されている。薄膜試料の内部で生じる X線の干渉効果を利用すれば、特定の層や界面の情報を得 ることもできる<sup>31</sup>。他方、反射の周辺に出現する微弱な散漫 散乱には更に表面形状に関する詳細な情報が含まれること が最近わかってきた<sup>13</sup>。

図9のような粗さの方向に全く秩序がない表面での散漫 散乱は、rms粗さを σとして、DWBA (= Distorted Wave Born Approxmation) 理論による散乱因子により特徴づけられ、



図 9 ランダムな粗さを持つ表面からの散漫散乱のモデル 平均的な表面(図中の水平線)の上下に凹凸を仮 定する。入射波のベクトルはk<sup>1</sup>、とーl<sup>2</sup>、透過(屈 折)波はk,tとーk,tである。

式中のqtは、図における媒質側での散乱ベクトル (= k2t-klt)に対応し、qt\*はqtと複素共役なベクトル、またC (X,Y) は相関関数で、のように、相関距離 $\varepsilon$ 、および Hurst パラ メータ h (= 3 - d、d はフラクタル次元)で表わされる<sup>14)</sup>。

図10に、この式を用いて合成石英基板からの散漫散乱強 度を計算した結果の例を示す。実際の実験では、散漫散乱の 角度分布の測定結果が得られるので、これを解析すると、 および <br/>
ちゃhのような情報が得られることになる。本法を 用いるとナノスケールの表面形状分布を定量的に解析する ことができ、またX線の照射される広い面積にわたる平均 情報を与える点で、いわゆる顕微鏡的な手法と相補的な関 係にある。最近、その有用性がにわかに認められはじめ、フ ラットな基板表面のラフネスだけでなく、ナノ粒子や薄膜 などへの応用が検討され始めており、理論的な研究も急速 に進みつつある。

散乱ベクトルの表面に垂直な成分 (q<sub>2</sub>) と水平な成分 (q<sub>x</sub>) の相関図 (図11) に、散乱 X線の測定のための走査方法を 示す。視射角と等しい角度の位置に観測される反射を追う 測定は、X線回折の θ - 2 θ スキャンと同様であり、散乱ベ クトルは水平成分を持たない。すなわち、q<sub>x</sub>=0の直線が鏡 面反射の測定 (specular scan) に相当する。このことは、鏡 面反射は深さ方向の変化に敏感であることを意味するが、 これに対し、散漫散乱は水平な成分を含んでおり、面内方向 の情報を反映する。散漫散乱は鏡面反射の周囲に現れるも のなので、ある意味では、この空間のどこをどのように測定



相関距離 3000A, hurst パラメータ 0.2



図11 鎖面反射・散漫散乱の測定に使用されるスキャン モード

してもよいが、多く用いられるのは、散乱角を固定して(X 線源も検出器も固定) 試料のみを回転させるロッキングス キャン(transverse scan)、試料に対する視射角を固定して おいて散乱角を(つまり検出器を)走査するディテクタース キャン(radial scan)の2つである。後者は、X線小角散乱 の実験配置に類似するところがあり、検出器を動かす代わ りに位置敏感型の検出器を用いる方法も用いられる。また、 視射角と等角位置には、鏡面反射と散漫散乱の両方が同時 に観測されるので、これを分離する意味で、水平成分が0に 近い条件、すなわちオフセットをかけた*θ*-2*θ*スキャン (longitudinal scan)も行われる。

一方、微弱な散乱X線を精度良く、また良好な角度分解能 で測定するためには、注意深く設計された専用の測定装置 が必要である。本研究では、SPring-8における装置開発に先 行してプロトタイプ装置(図12)の試作を行った15)。次節 で本装置の設計上のポイントを詳述するが、その有効性を あらかじめ実験室系で検証しておくことが主な目的である。 銅の回転対陰極X線源(定格 40kV-80mA)は小焦点(6度 方向、30 μ m×3mm)であり、管球壁に固定されたチャン ネルカットモノクロメータ (Si (111) 対称カット) と入射 スリット (40 μ m×10mm) で CuK α,線のみを取り出し て試料に斜入射で照射する。散乱強度は、受光スリット(40  $\mu$ m×10mm) の背後に置かれた YAP:Ceシンチレーション 検出器16)により測定する。測定は大気中で行う。プロトタ イプ装置では、簡便にすべての部品を配置する観点から光 学ベンチを用い、その上にほぼ一直線に並べた。それぞれの 位置は独立したステージにより精密制御できる。また試料

からの蛍光X線の測定も行えるように半導体検出器を備え ている。

図13にプロトタイプ装置を用いて超精密加工平面(合成 石英ミラー、面精度 λ /20、 λ =632.8nm、平行度 2 秒)か らの鏡面反射および散漫散乱 X 線を測定した結果を示す。 ロッキングスキャン、ディテクタースキャンともに、視射角 と脱出角の等しい角度で鋭いピークが得られているが、こ れは強い鏡面反射が重なるためである。また全反射臨界角 に等しい視射角および脱出角に認められるピークは、表面 での X 線強度の増大に対応するもので Yoneda Wing と呼ば れる<sup>17)</sup>。得られた結果を解析することにより、表面形状の パラメータを決定することができた。この他、プロトタイプ 装置は、Spring-8における装置の完成後に予定されている さまざまな実験課題の予備実験に活用された。放射光を用 いる場合とは感度が異なるため、実際に同じ試料を同じよ うに測定することはできないものの、装置の設計や調整方 法に関する指針を得るには十分であった。



図12 斜入射X線分析装置プロトタイプ(写真)



# 4 全反射X線実験のためのデータ解析ソフトウエアの開発

表面敏感なキャラクタリゼーションの手法としてX線全 反射現象に着目した斜入射あるいは斜出射配置の測定法が 広く採用されるようになり、最近では特に薄膜分析への応 用への関心が高まっている<sup>18)</sup>。反射率や蛍光X線の角度分 布のデータには薄膜内部でのX線の干渉を反映した特徴的 なパターンが現れるため、それに着目した解析法の研究も 進んでいる。本研究では、そのような検討に不可欠である解 析プログラムを開発した。

MUREX (MU ltiple R E flection of X -rays) は、任意の 薄膜モデルに対して反射率や蛍光X線強度(斜入射、斜出 射)およびX線強度の深さ・角度分布を理論的にシミュレー トする機能と、実験で得られた反射率のデータを解析する 機能を合わせ持つプログラムである。MS-DOS上で動作し、 現在 NEC PC-9801 用と IBM PC 用(東芝 J3100, DOS/Vを 含む)が用意されている。シミュレーションでは Parrattの 定式化19)、つまり薄膜界面での境界条件を使って内部の電 場分布を計算する方法を採用している。表面・界面粗さの効 果は Born 近似では浅い視射角で実験とのずれが大きいこと から、DWBA (Distorted-wave Born approximation) の考え 方14)を取り入れた。他方、反射率の実験データの解析では、 当金属材料技術研究所が提唱するフーリエ変換法により薄 膜内の各層の厚みを決定する。その後、想定する理論モデル に対して最小2乗カーブフィッティングを行い、表面・界面 粗さを求める。この方法ではフィッティングに使用するパ ラメータを大幅に減らすことができ、そのことにより解析 の信頼性を向上させることができる。

図14,15にシミュレーションおよび解析例を示す。計算・ データ処理時間は与えられる薄膜モデルの複雑さに依存す るが、典型的には数10秒から数分で終了する。なお、本プ ログラムは、国内外の研究者にさまざまなメディアを通じ て広く頒布、公開されており、インターネットからもアクセ スできる(ftp://ftp.nrim.go.jp/pub/murex/)。

# 高輝度・高指向性X線ビームを利用する解析技術の確 立(2) 微量元素の高感度化学状態解析技術の検討

放射光のエネルギー可変な単色X線は、微量物質の化学 結合状態を分析するのにも有用である。X線吸収端は、内殻 電子を励起し蛍光X線を発生させるのに最低必要なエネル ギーに対応し、元素に固有であるが、化学結合状態によって 変化することが知られている(化学シフト)。この現象に着 目して、蛍光X線の発生が始まる最低のエネルギー位置を 検出すると、物質中の微量成分の金属の化学結合状態を高 感度に分析することができる。更に、液滴等、試料量そのも のも少ない物質を扱う場合には、全反射支持基板を用いて 微量金属の検出能力を高める方法が有力である。当金属材 料技術研究所では、これまでにもこの分野の研究を行って





きているが、SPring-8を利用することにより、従来は到底測 定できなかった微量レベルの分析を実現することを目指し ている。

# 3.1 少量試料系における微量元素の化学結合状態解析技 術の検討

多くの材料において、成分としてはごくわずかしか含ま れていない微量金属が、その性質を大きく変えることがあ ることは良く知られている。微量金属の役割評価を行い、積 極的に材料開発に活用するためには、その金属の種類と量 を分析するだけでなく、化学結合状態についての情報を得 ることが必要である。これまでは、どの金属についても適用 可能な、それでいて微量のものまで扱える高感度な分析法 は存在しなかったが、1986~87年頃、エネルギー可変な放 射光スペクトルと輝度の高さに着眼することにより実現で きることが示された<sup>20)</sup>。X線吸収端は、内殻電子を励起す るのに最低必要なエネルギーに対応し、元素に固有である が、化学結合状態により変化することが知られている(化学 シフト)。この化学シフトを蛍光X線による高感度な検出法 によって測定することにより、微量金属への適用が可能と なる。入射X線のエネルギーを適切に選ぶことにより、同じ 元素であっても特定の化学結合状態の化学種だけを選択的 に励起し蛍光X線を発生させることができることから選択 励起蛍光X線分析法と命名された<sup>20, 21)</sup>。現在では広い意味 の蛍光XAFS(X線吸収微細構造)測定法の一部として整理 されることも多い。

図16にいくつかの金属元素の吸収端スペクトルの測定例 を示す。吸収端の低エネルギー側では蛍光X線は放出され ないが、入射X線のエネルギーが大きくなるにつれ内殻電 子が励起される割合が増え、蛍光X線強度が強くなる様子 がわかる。このような蛍光X線強度の入射X線エネルギー 依存性は化学結合状態に対してたいへん敏感であり、比較 的大きな化学シフトが観測される。本手法は、高感度であり ppm オーダーの遷移金属元素の分析が可能であること、複 数の化学結合状態の成分からなる混合試料を数%の精度で 化学結合状態別に定量できること、更に化学結合状態イ メージングができること<sup>22)</sup>等が明らかにされている。他方、 対象が溶液の場合、一般論からすると、化学処理の容易さか ら分析の方法は数多く存在するが、溶液がごく少量、例えば 1滴しか得られない場合、そこに含まれる微量金属の化学 結合状態の情報を得ることはきわめて難しい。上に述べた 選択励起蛍光X線分析法を用いる場合でも、固体の場合と 同じ様な測定を試みると、液滴を保持させた部分からの散 乱X線が高いバックグラウンドを生じるために、決して高 感度な分析は容易ではないことがわかる。

この問題を解決するには、マイクロビーム光学系により 得られる微小放射光ビームを用いる方法と通常の放射光を 用いて試料支持に全反射支持基板を採用する方法の2つが 考えられる。将来は前者の道も次第に拓かれると考えられ るが、技術的に利点の多い後者が当面は現実的である。図17 にその実験レイアウトを示す。装置としては図2とほぼ共 通のものを用いることができる。2結晶モノクロメータに より分析したい元素の吸収端近傍で単色X線のエネルギー を走査し蛍光X線の強度変化を測定すれば、化学状態に対 応した吸収端スペクトルが得られる。測定の手順は次の通 りである。まず平坦かつ平滑な基板(シリコンウエハーや合 成石英)を用意し、臨界角以下の視射角でX線を入射させ、 全反射を起こさせる。この状態で半導体検出器により蛍光 X線の測定を行い(ブランク測定)、その後、試料溶液を基 板上に滴下し、試料が乾燥する前に入射X線のエネルギー を走査して吸収端スペクトルを得る。

図 18 は濃度 5 mM の Fe イオンを含む溶液 1 滴 (3  $\mu$  l) の吸収端スペクトルである<sup>23)</sup>。実際の分析の観点からは、 FeSO<sub>4</sub> (2 価) よりも FeCl<sub>3</sub> (3 価) の化学シフトが大きい ことの他、フェリシアン化カリウムでは pre-edge strucure が出現している点も化学結合状態の識別に利用できる。図 にはウマ血清の蛋白質に結合している微量の鉄を測定した 結果も示されており、2価と3価の中間状態であることが わかる。測定時間は1スペクトルあたり5分間であり、迅速



図16 選択励起蛍光X線法による吸収端スペクトルの 測定例



図17 全反射支持基板を用いた選択励起蛍光X線分析 法の測定配置

- 310 -





 $3 \mu 1$ の少量液滴中に5mM含まれる鉄からの蛍光X線強 度を入射X線のエネルギーを走査しながら測定して得た スペクトル。横軸の原点は鉄のK吸収端 (7.111keV)。測 定時間は5分。2価 (FeSO<sub>4</sub>) と3価 (FeCl<sub>3</sub>)の違いが 明瞭に現れている。

な分析が可能である。検出限界は基本的に溶液を保持する 部分からの散乱X線バックグラウンドにより支配されるの で、全反射条件を採用して基板からの散乱X線を著しく少 なくできる点が微量成分の分析上重要なポイントと言える。

微量金属を対象とすることのできる化学結合状態分析技 術はかなり限られており、広範囲の応用可能性を持つ技術 は非常に少ない。本技術はきわめて有望な方法であり、放射 光利用の広がりとともに、さまざまな分野への波及が期待 される。他方、将来の課題として、更に検出能力を高め、こ れまでよりも更に微量の金属を射程にいれることが望まれ るが、そのためには単に高輝度の放射光を用いるだけでは なく、検出システムに関する技術の高度化を同時に実現す ることが必要不可欠である。

# 2 微量元素の検出能力を更に高めるための蛍光 X 線 検出システムの設計

SPring-8の高輝度アンジュレータ放射光を用いると、一般 論としては、これまで検出の難しかった微弱な信号を測定 可能な程度に大きくすることができるため、微量元素の検 出に関しても新たな展開が期待されている。しかし、現実に は、光源の高輝度化のみによって解決できるわけではなく、 検出システムの高度化が同時に実現されなくてはならない。 これまで放射光を用いた蛍光X線分析では、検出効率を重 視する観点からSi(Li)半導体検出器が採用されてきてい る。先に述べた吸収端化学シフトを利用する測定法の場合、 入射X線のエネルギーは吸収端近傍であり、信号として検 出する蛍光X線のエネルギーとそれほど大きな差はない。 このため、Si(Li)半導体検出器程度のエネルギー分解能で は、入射X線の試料での散乱の寄与により、微量物質の検出 限界が制約される。すなわち、エネルギー分解能が良く、そ れでいて検出効率の優れた、新しい検出システムの開発が 重要である。

本研究で試作した検出システムは、大きく試料室とヨハ ンソン型湾曲結晶分光器からなる(図19)。以下、設計に際 して考慮した点を中心に、装置の概要を述べる。試料は減圧 仕様の真空チャンバ内に置く。蛍光X線は入射X線と約90 度をなす方向から真空チャンバ外で観測する。分光器には  $\theta / 2 \theta$  同軸回転の代わりに、分光結晶と受光スリット・検 出器をそれぞれ独立に所定の位置に動かす方法24,25)を採用 した。すなわち試料、分光結晶、受光スリット・検出器が常 に同一円 (ローランド円) 周上にあり、かつ試料ー分光結晶 と分光結晶ー受光スリット・検出器間の距離が等しくなる ようにする。本分光器では1個のゴニオメータと3個の並 進ステージとを組み合わせ、(i)分光結晶はステージ I 上を 直進的に動き、かつ所定の角度に回転する。(ii) 受光スリッ ト・検出器はステージⅡ、Ⅲによって動き、計算される座標 値に移動する。本分光器の方式の特徴として、さまざまな ローランド円半径の湾曲結晶を分光結晶として用いること のできる点を挙げることができる。

### 3. 3 SPring-8 の高輝度放射光を用いた性能評価<sup>26)</sup>

実験は SPring-8 ビームライン 39XU において、アンジュ レータ放射光を用いて行った。波長分散型の蛍光 X 線微量 分析では、放射光利用も含め、白色または準単色の X 線が用 いられることが多いが<sup>27)</sup>、本実験は単色励起である。高調 波成分はビームラインのPt ミラーにより除去されている。 入射 X 線のビームサイズは0.2×2 mm<sup>2</sup>である。分光結晶に はGe(220)(ヨハンソン型、ローランド円半径350mm)を 用いた。図 20 に蛍光 X 線スペクトルの測定例を示す。エネ ルギー分解能はCuK α 1線に対して8eVであり、エネルギー が互いに近い蛍光 X 線も完全に分離して観測されている。 このような単色 X 線励起の蛍光 X 線スペクトルは、入射 X 線のエネルギーとして特に吸収端近傍(共鳴条件)を選んで



図19 蛍光X線検出システムの概念図

図20 Cu-Ta 合金粉末からの蛍光X線スペクトル

8117

Energy (eV)

-8213

18063

7994





測定例を示す。良好なスペクトルが得られており、注意深く 見るとラマン散乱のスペクトルも観測されている。以上の ように、試作した検出システムを高輝度放射光とともにに 使用することにより、強い信号強度が得られ、短時間の測定 が可能であることがわかった。他方、微量物質のスペクトル 測定においては、さらに信号強度を稼ぐことが重要であり、 今後、検出効率を向上させ分光器の最適化をめざす必要が ある。

# 高輝度・高指向性X線ビームを利用する解析技術の 確立(3)先進的な検出器技術の検討

 4.1 超伝導トンネル接合検出器システム用極低温クラ イオスタットの製作

微量物質からの蛍光 X線を検出して化学結合状態分析を 実現する方法としては、前節で述べた高効率なヨハンソン 型湾曲結晶分光器とは別に、高いエネルギー分解能を持つ 固体検出器もまた重要な技術である。Si (Li) 半導体検出器 よりも高いエネルギー分解能の得られる固体検出器として は、超伝導トンネル接合検出器が有望である<sup>29)</sup>。これは超 伝導体/絶縁体/超伝導体という構造を持つ薄膜である(図 22)。検出器のエネルギー分解能はX線検出の際に生じる信 号電荷量の統計変動に支配されるが、半導体で1つの電 子ー正孔対を生成するのに必要な平均エネルギーが数eVで あるのに対し、超伝導体で1つの準粒子を生成するのに必 要なエネルギーは、数 meV にすぎない。このため同じエネ ルギーのX線を検出する際に生じるの信号電荷量は約1000 倍多くなり、原理的にはその平方根程度、数10倍程度、半 導体検出器よりも高分解能な検出が可能である。

超伝導トンネル接合検出器は、いまだ実用段階に至って おらず、現時点では、10 keV 近傍に代表される X線領域の 蛍光 X線分析に関しては全く実績はない。米国の研究グ ループが1 keV 以下の軟 X線領域で蛍光 X線測定への応用 を開始しているくらいである(炭素の K α線の半値幅が



図22 超伝導トンネル接合検出器の動作原理入射したX 線のエネルギーを準粒子生成に必要なエネルギー を最小単位にして計測する

12.6 eV)<sup>30)</sup>。これは検出素子が、厚さが高々1µ程度の薄膜 であり、入射したX線光子のすべてを吸収して検出するこ とが困難であることが大きい。更に静電容量による制約の ため、面積の大きな接合で良いエネルギー分解能を得るこ とはできない。このこともまたX線領域での検出効率を著 しく不利にしている。残念ながら、X線領域で十分なエネル ギー分解能と検出効率をあわせ持つ超伝導トンネル接合素 子は世界でもまだ誰も作製に成功しておらず、両立の試み 自体も多いとは言えない。そのなかで、倉門らはX線検出の 新しい方法としてフォノン拡散方式直列接合<sup>31)</sup>を提案して おり、本研究で想定している 10 keV 近傍(またはそれ以上) の蛍光X線の計測に関しては、最も有望な方法と考えられる。

本研究では、今後開発される超伝導トンネル接合素子を 蛍光X線分光分析の観点で性能評価できるシステムの構築 を行うことを目的として、極低温のクライオスタットの製 作を行った。図23に製作したヘリウム3クライオスタット の概念図を示す。液体窒素、液体ヘリウム4、液体ヘリウム 3の3重構造になっており、コールドフィンガーの先端に 超伝導トンネル接合素子を取り付ける。ヘリウム3を液化 し、活性炭による吸着減圧により 0.3~0.4 K 程度の極低温 を保持する。倉門らは既に本方式により92時間の間、0.35 Kに保持することを確認している<sup>32)</sup>。本研究では、低温試 験を実施しているところであるが、今後、より蛍光X線実験 に適したクライオスタットを目指して改良を加えていく方 針である。また、倉門らが作製している素子を実装して試験 を行うとともに、今後、世界の各地で素子製作を行う研究グ ループに対し積極的に提携・共同研究を呼びかける計画で ある。



#### 図23 ヘリウム3クライオスタットの概念図

## 2 高計数率シンチレーションX線検出器システムの 開発

シンクロトロン放射光などの光源の技術の進歩に比べ、 これまでのところ検出器システムはあまり大きくは変化し ていない。このため、検出器とその信号処理回路の速度が事 実上の制約となることが多くなってきた。実際、X線回折、 XAFS、X線反射率測定などにおいて強いX線を扱うのは普 通であり、時間あたりに計数される光子数、すなわち計数率 が数100 k ~数Mカウント/秒程度まで高くなった時にも少 ない数え落としで計数できるような新しい検出器システム が求められている。つまり、高速な応答が得られる検出素子 と高速な信号処理回路が必要である。

X線を効率良く検出するために、X線による発光現象を 利用するシンチレーション検出器が広く用いられており、 NaI:T1は今日、最も良く使われているシンチレータであ る。発光効率が高い反面、寿命が230ナノ秒と長いので、単 位時間あたりに多くの光子を計数することは難しく、実用 的に計数できるダイナミックレンジは狭い。これに対し、 Y,A1の複合酸化物でペロブスカイト構造を持つYA103(Y APと通称される)にCeをドープしたYAP:Ceは、発光効 率こそNaI:TIよりやや落ちるものの、寿命は約25ナノ秒 と1桁短い。すなわち、高計数率域の計数の上限を大幅に改 善ぎできる検出素子として有望である。NaI:T1のように潮解 性もないため、取り扱いは容易であり、Be窓も必要としな い等、他にも利点が多い。表1に主な性質を比較した結果を 示す。

数100 k ~数Mカウント/秒領域の高計数率の測定を行う ためには、YAP: Ce シンチレータを採用するだけでは十分 ではなく、スタンダード NIM 規格よりも格段に高速な信号 処理、すなわち時間幅の狭いパルスの成形を行う必要があ る。他方、高速エレクトロニクスの標準として知られる ファースト NIM 規格は増幅率が小さいことが前提にあり、 通常のX線領域の分光・回折実験等の用途には必ずしもよ く適合しない。この問題を解決するために、新しい考え方に もとづく専用の信号処理回路が開発され、検出器本体に内 蔵された16)。光電子増倍管の電流波形を直接増幅し、パル ス成形には、従来のCR微分・積分回路やディレイラインを 用いる方法の代わりに、オペアンプの周波数帯域を制御す る方法が採用されている。図24にX線入射時のアンプから の信号波形を示す。パルス幅は発光寿命の3~4倍程度が ほぼ限界と考えられるが、100ナノ秒を切っており、ほぼ目 的が達せられていることがわかる。また、この波形は1 Mカ ウント/秒の高計数率域で得られたものであるにもかかわ らず、乱れも少なく良好である。

図25に16.5KeVの単色化された放射光を用いて計数特性 を評価した結果を示す<sup>33)</sup>。専用アンプによって成形された 信号は、300MHzのデイスクリミネータおよびスケーラに よって計数された。ここでは、さまざまな厚みの金属フォイ

表1 YAP: CeとNaI: Tlのシンチレータ特性の比較

	Nal:Tl	YAP:Ce
Density[g/cm3]	3.67	5.35
Luminescence Yield	100	40
Peak Wavelength [nm]	415	360
Refractive Index	1.85	1.95
Decay Constant [nsec]	230	25
Hygroscopicity	Serious	No



図24 高速信号処理回路の出力波形

ルを用いてX線強度を変化させ(シングルフォイル法)、そ の時の計数値を調べている。1Mカウント/秒までは直線性 も良好であり、数え落としの補正をすれば数Mカウント/ 秒まで計数可能であることが明らかになった。不感時間は 84ナノ秒であり、これまで報告されているYAP: Ceを用い た計測としては最も高速な計数が実現された。

YAP: Ce検出器は、NaI: T1検出器ではアッテネータに より減衰されることなしには測定できなかった強い強度の X線の計数を可能にするものであり、X線回折、ラボラトリ XAFS、全反射域での反射率測定など、将来、かなり広い分 野での利用が期待される。放射光利用実験では、イオンチェ ンバが検出器としてよく採用されているが、微弱な散乱X 線などを測定対象とするときは測定が難しく、それでも NaI: T1検出器で測定するには強すぎる場合が多くあった。 YaP: Ce検出器は、そのような測定においても良い解決策 の1つであると言ってよく、放射光利用の観点でも応用が 進むと考えられる。

#### 5. 高エネルギー領域のX線を利用する解析技術の確立

高エネルギーX線は、高い物質透過能、重元素のK殻電子の励起、散乱現象の顕在化などの特徴を有しており、希土類 金属元素などの重元素の分析に有効なプローブとして期待 される。特に、K殻励起の意義は大きく、これまでL線もし



くはM線による蛍光X線分析に依存していた対象をK線に より解析できるようになり、検出限界の大幅な改善ならび に分析精度の向上が期待される。一方、エネルギー領域の違 いから、分光・検出システムはこれまでの通常のX線領域の ものとは根本的に異なる概念に基づく必要がある。本研究 では、SPring-8での実験に向けた装置開発に先行して、実験 室レベルで装置を試作した。

図26に試作した高エネルギー蛍光X線分析装置の写真お よび概念図を、また表2に仕様のまとめを示す。コメット社 (スイス) 製タングステン管球(MXR-160)、ガルメイ社(英 国) 製高圧電源(CP-160)およびコントローラ(MP-1)を 用いて高エネルギーX線発生装置(最大管電圧160kV、最大 管電流30mA)を構成した。蛍光X線の測定には半導体検出 器を用いるエネルギー分散型の配置を採用した。すべての 光学系は遮蔽ボックス内に設置されている。

蛍光X線分析法においては、高エネルギーX線を用いる ことにより、通常のエネルギーのX線励起ではL線または




高圧電源	ガルメイ社製CP-160同等品 管電圧:16-160kV 管電流:0-30mA 安定度:±0.1% 重量:220kg 大きさ:412mm(W)×667mm(L)×729mm(H)
コントローラ	ガルメイ社製MP-1同等品 マイクロプロセッサ、I/Oボックス内蔵 重量:5.3kg 大きさ:482mm(F)×133mm(L)×240mm(H)
X線管球	<ul> <li>コメット社製メタルセラミック管球MXR-160同等品</li> <li>フィラメント:W(タングステン)</li> <li>焦点寸法:0.4mm×0.4mmおよび         <ol> <li>1.5mm×1.5mm(切り替え可能)</li> </ol> </li> <li>定格出力:0.64kW(0.4mm×0.4mm時)および         <ol> <li>6kW(1.5mm×1.5mm時)</li> </ol> </li> <li>X線取り出し角度:約40度</li> <li>窓材:Be(1.0mm厚)</li> <li>重量:約8kg</li> <li>冷却仕様:35度以下、4ℓ/min以上、6kg/cm<sup>2</sup>以下</li> </ul>
高圧ケーブル	種別:160kV型 長さ:6m 径:38mm
管球ハウジングおよび 遮蔽ボックス	総重量:約650kg 寸法:1189mm(W)×970mm(D)×1731mm(H) 扉寸法:810(W)×590mm(H) 開口部寸法:720mm(W)×500mm(H)

衣 6 「「「「」」「「」」「「」」「「」」「「」」「「」」「」」「」」「」」「」」「	土杉	羕
---	----	---

M線でしか分析できなかった重元素でもK線で分析することが可能となる。その一例として、酸化銅・タンタルの混合 試料についてのスペクトル測定結果を図27に示す。図の (A)は、酸化銅とタンタル個別の試料を30keVのX線で励 起して測定したスペクトルである。タンタルのL線は銅の K線と重なって観察されるので、銅中の微量のタンタルを



図27 蛍光X線スペクトルの測定例

定量することは難しい。一方、160keVの高エネルギーX線 で励起した(B)のスペクトル(試料は酸化銅とタンタルの 1:1混合物)では、タンタルのK線が他元素のピークと重 ならないうえ、K a 1線とK a 2線も分離して測定できる ので分析は容易である。また、高エネルギーX線は物質透過 能が高いので、金属塊のような厚い固体試料を対象とした 微量分析にも有望であると考えられる。

更に、本研究では、S/B比を改善するために、X線源からの白色光をそのまま励起源とするのではなく、準単色化 する方法について実験的な考察を行った<sup>34)</sup>。準単色化法と しては、フィルターにより白色励起光の低エネルギー成分 を除去する方法(フィルター法)と、白色光により励起され た2次ターゲットからの特性X線を励起光として用いる方 法(2次ターゲット法)を用いた。S/B比の検討は、環境 標準試料(NIES No. 9)中に含まれるヨウ素(520 ppm:保 証値)を分析対象として行った。

3種類の励起法により測定した蛍光X線スペクトルを図 28に示す。白色励起法では、今回測定したような低元素マ トリックス試料に対しては特に励起白色光の散乱X線が強 く、S/B比は低くなる。これに対してフィルター法(アル ミ40mm厚)、2次ターゲット法(エルビウム3mm厚)で は、測定対象元素(ヨウ素)の特性線(Kα線、28.6keV)付 近のバックグラウンドを大幅に減らすことができるのでS /B比が向上する。どちらの方法を用いても白色励起の場 合に比べてS/B比を1桁以上改善できた。また、高エネル ギーX線を用いるこれらの測定、特に2次ターゲット法で は、強いコンプトン散乱を出来る限り抑えることが重要で あることがわかった。



図28 蛍光X線スペクトルのS/B比改善

### 6. SPring-8ビームライン建設、装置開発、たちあげ

6・1 はじめに

第3世代の高輝度シンクロトロン放射光、特にX線領域 のアンジュレーター放射光の登場により、微弱な信号を検 出可能なレベルまでに増幅することが可能になり、これま で困難であった新しいタイプの計測の実現が期待されてい る。わが国における新しい高輝度放射光施設 SPring-835) は 1997年10月に運転を開始し、その後も順調にビームライン の建設が進められている。X線分析関連の研究コミュニ ティの活動は、これまでのところBL39(生体分析ビームラ イン)を中心に行われてきた。全国の研究者を巻き込んだ共 同作業として進められ、1997年は利用開始前から何度も ビームラインに足を運び、現場において機器調整を行った。 特に実際に放射光が利用できるようになった10~11月には 建設・たちあげの活動はピークに達し、現在は利用研究の フェーズに移りつつある。利用開始にあわせて先に完成し た蛍光X線微小部分析装置36)に続き、斜入射X線分析装置 も1998年3月と5月の2度のビームタイムを利用してたち あげ調整が行われ、同年秋以後は一般の共同利用実験にも 公開されるに至っている。

BL39の斜入射X線分析装置は、全反射蛍光X線(TXRF) による超微量表面分析、X線散乱によるナノメータスケー ルの表面モルフォロジー、更には両手法の組み合わせによ る薄膜界面の研究等を目的として設計された37)。TXRFの最 も重要な応用の1つは、鏡半導体ウエハ表面上の超微量金 属汚染の検出である38)。1998年までに報告されている最良 の検出限界は10<sup>8</sup>/cm<sup>2</sup>のオーダーであるが<sup>39-41)</sup>、新しい高 輝度放射光の利用により、さらに高い感度を達成すること も夢ではない。また液滴のような少量試料中に含まれる微 量物質を化学結合状態も含めて分析することも、もう1つ の重要な研究の方向である。全反射条件下で高感度に検出 される蛍光X線により吸収端の化学シフトを求めることで 微量物質の化学結合状態が識別できる23)。ここでも高輝度 性は検出能力に大きく寄与するはずである。一方、近年、斜 入射域でのX線散乱(鏡面反射および散漫散乱)の理論の進 歩により、ナノメータスケールで表面や薄膜界面のモル フォロジーを精密かつ詳細に議論できるようになった4.13)。 高輝度放射光により微弱な散漫散乱を精度良く計測するこ とは新たな進展を生むものと期待される。

本稿では、ビームラインと装置の特徴と現状、たちあげ過 程で得られた実験結果<sup>42)</sup>を報告し、第3世代の高輝度放射 光を用いた新しい斜入射X線分析実験の方向性について議 論する。

# 6.2 SPring-8 ビームライン39および斜入射X線分析装置の概要

ビームライン 39 (図 29) は X 線領域のアンジュレータ光 源およびピンポスト冷却型結晶モノクロメータと高次光除 去のための平板ミラーを備えたビームラインであり、実験 ハッチ(外観写真を図30に示す)内には、上流側に磁気散 乱吸収関連の装置(図中D、P)、下流側にX線分析関連の 装置が設置されている<sup>43)</sup>。分析装置は当初より2式予定さ れており、1997年4月に蛍光X線微小部分析装置(S2)が 完成したため、次の重点的な活動として、全反射現象を利用 した物質表面・薄膜の高感度計測を行うための斜入射X線 分析装置(S1)の開発に取り組むことになった。当金属材 料技術研究所が、本装置の設計、およびたちあげ調整を担当 した。なお光源から実験ハッチ内の試料位置までの距離は 約50メートルである。これほどの距離であっても、特にス リットなどで制限をしないときのビームサイズは約2ミリ 角と非常に小さく、アンジュレータ放射のコリメーション の良さを体感することができる。

ビームライン39の斜入射X線分析装置は、全反射臨界角 近傍の斜入射域における鏡面反射や散漫散乱X線の高精度 な角度分布プロファイル測定を可能とする反射率計 (grazing incidence X-ray reflectometer)であり、同時に超微 量物質の検出をめざす全反射蛍光X線分光分析装置(total-



図 29 ビームライン 39 の平面図
 M モノクロマータ、MR ミラー、P 移相子、D 磁気回析計、S1 斜入射分析装置、S2 蛍光X線微
 少部分析装置



図30 ビームライン39実験ハッチの外観写真

reflection X-ray fluorescence spectrometer) でもある。設 計に際し、この異なる2つの側面の双方を兼ね備えるため に、既存の装置概念を折衷するべきではないと考えた。その 結果、世界各地の研究施設に現存する反射率計と全反射蛍 光X線分光分析装置のいずれにも似つかない装置が完成し た。本装置に先行して当金属材料技術研究所において製作 されたプロトタイプ<sup>15)</sup>が唯一の類似装置である。

図31に構造図<sup>37)</sup>を示す。本装置の反射率計としての特徴 は角度制御の分解能と精度の高さにある。1軸であるが非 常に精度の高い精密ゴニオメータを採用し、回折計のカウ ンターアームに相当する部分には独立軸の精密並進ステー ジを導入した。斜入射域の散乱X線実験に限れば、この単純 な組み合わせで2軸もしくは多軸の回折計よりも高い性能 を実現できる。質的に譲れない調整機構(ゴニオメータの回 転中心位置および試料表面の位置を決める2式の並進ス テージ)を別として、可能な限り軸数を減らしたきわめてシ ンプルな構造であることも、多軸回折計を出発点とする多 くの反射率計とは大きく異なる。

他方、全反射蛍光X線分光分析装置として見た場合、バッ クグラウンドを下げることを重視した点が特徴になる。図 32は、本装置を垂直回転軸配置(試料を鉛直に立てて設置) に組み替えた場合のレイアウトを示している。この配置で は、アンジュレータ放射光の直線偏光性を最大限に生かし、 検出器を軌道面内で90度方向に置くことにより、散乱X線 バックグラウンドを大幅に減少させることができる。検出 効率をある程度犠牲にしてでも、散乱X線や試料外からの 蛍光X線などバックグラウンドの原因になるものを取り除 くことが重要であることから、検出器の立体角は小さめに 設定され、試料ホルダーや試料・検出器周辺の部品の材質、 配置に関連して多くの工夫が導入された。また、本装置の開 発に際しては、実際的な分析への応用展開を意図し、試料ま わりのフレキシビリティ、測定環境の自由度(真空・大気・ 雰囲気ガスの切替)および合理的な光軸調整方法・機構等に 配慮した。

# 6.3 ビームライン39斜入射X線分析装置により展開す るサイエンス

本装置は1998年3月に完成した。1998年3月と5月の2 度のビームタイムを利用してたちあげ調整が行われ、同年 秋以後は一般の共同利用実験にも公開されている。予定さ れている研究課題としては、(1) 蛍光X線法による超微量分 析(微小液滴中の微量金属のケミカルキャラクタリゼー ション、半導体ウエハ表面汚染評価)、(2) 表面X線散乱法 によるナノメータスケール表面トポグラフィ(ミラー材料 等、精密加工表面の形状評価、表面損傷評価、薄膜およびナ ノ粒子の成長過程の研究)、(3) 蛍光X線・散乱X線の干渉 効果を用いた薄膜界面の新解析法(sharp/rough な界面と graded/flat な界面の識別、特定界面への微量金属偏斥現象 の直接観察)等が挙げられる。第2世代の放射光より桁違い







図 31 Spring-8 ビームラン 39 斜入射 X 線分析装置 (水平回転軸配置)<sup>37)</sup> (a) 平面図、(b) 側面図、(c) 断面図(光軸上流

から見た図)

①試料、②超精密ゴニオメータ、③ゴニオメータ 位置あわせ機構、④試料位置あわせ機構、⑤入射ス リットおよび強度モニター、⑥反射強度検出器(受 光スリットつき)、⑦ダイレクトビームストッパー、 ⑧検出器走査機構、⑨並進ステージ(分解能を向上 させるために距離を変化させる)、⑩蛍光X線検出 器(Side-looking 配置)、⑪蛍光X線検出器(downlooking 配置)、⑫真空チャンバー



 図 32 Spring-8 ビームライン 39 斜入射 X 線分析装置 (垂直回転軸配置)<sup>37)</sup> 図中の番号は図 31 と同じ

に強い強度が得られる高輝度放射光(X線領域のアンジュ レータ放射光)の特徴を生かして、これまで実現の難しかっ た新しい分析実験が開拓されよう。

#### 6 · 4 たちあげ調整過程で得られた実験結果<sup>42)</sup>

入射X線のエネルギーは、アンジュレータのIDギャップ の調整およびモノクロメータの角度の設定により、5~ 30keVの範囲で任意に選ぶことができるが、1998年3月、5 月8の実験では、主として10keVで実験が行われ、一部の 生体試料の測定の際に13keVのエネルギーのX線が用いら れた。この時のIDギャップは、それぞれ14.46mm、17.88mm である。また高次光は、ビームライン付属の白金コートミ ラーにより除去された。視射角は5mradである。

入射 X線の大気による散乱 X線を減少させるために、試料チャンバーは測定中は減圧にする(約100m T orr)。窓材は50  $\mu$  m厚のカプトンフィルムである。検出器としてはイオンチェンバーを2式(入射 X線強度モニタ用= N2 ガス、反射/散乱 X線検出用=Ar ガス)、蛍光 X線測定用にSi (Li)検出器を用いた。ビームサイズは30~50  $\mu$  m×2 mm である。

#### 6. 4. 1 全反射蛍光 X 線分析法

前述のように、本装置は水平・垂直の両方の回転軸配置で 使用することができ、それぞれに利点があるが、後者はアン ジュレーター放射の直線偏光性を最大限に利用して散乱 X 線バックグラウンドを効果的に減らすことができるため、 TXRFによる微量分析にはより好ましい。同じ理由から、試 料から Si (Li)検出器までの距離を160~350mmと遠くし、 信号対バックグラウンド比の改善効果を高めている。図 33 の写真は実際に半導体ウエハ試料を取り付けた状態を示し ている。試料外からの蛍光 X線を最小にするために、試料ホ ルダーや周辺部品にはさまざまな工夫が導入されている。 試料はゴニオメーターおよびステージの真上に置かれ、入 射 X線と同じ高さには試料以外には何もない。 蛍光X線スペクトルの測定例を図34に示す。試料はシリ コンウエハで、表面を意図的に微量の3 d 遷移金属で汚染 させたものである(濃度約3×1011atoms/cm<sup>2</sup>)。得られた スペクトルからほとんどすべての金属が非常に容易に検出 できることが確認できる。鉄からのピークは、実際の汚染濃 度からの予想よりも少し高くなったが、これは試料外から の鉄の蛍光X線の寄与がわずかにあるためと考えられる。 試料チェンバー自体がステンレス鋼でできているため、あ る程度は避けられないが、少しでも影響を小さくするため に、図33の写真にもあるように内壁の一部はテフロン板を 覆うなどの対策を施している。

なお、この測定結果では、表面汚染の濃度が比較的高いた め、散乱X線(10keVの小さなピーク)によって検出限界が 支配されているようには見えないが、表面汚染の濃度レベ



図33 Spring-8 ビームライン 39 斜入射 X 線分析装置 (垂直回転軸配置)



図 34 全反射蛍光X線法によるシリコンウエハの表面汚
 染評価<sup>42)</sup> (垂直回転軸配置、ビームサイズ 0.05 × 2mm<sup>2</sup>)

ルが10<sup>8</sup> ~ 10<sup>9</sup>atoms/cm<sup>2</sup>程度まで低くなると、散乱X線の 低エネルギー側の裾がバックグラウンドの主な要因になる。 一般論として、蛍光X線のピーク強度が散乱X線ピーク強 度に対して1%程度であれば、散乱X線の低エネルギー側 の裾が重なってきても信号の検出はできると考えられる。 このような観点から、蛍光X線対散乱X線の強度比は重要 な指標であり、更に改善するために幾何学的な配置の最適 化を行う必要がある。たちあげ作業の過程のいろいろな制 約のあるなかでの大雑把な推定であるが、10<sup>9</sup>atoms/cm<sup>2</sup>の 微量金属の定量分析も可能である。近い将来、これまで報告 されている最良の検出限界の記録(2 x 10<sup>8</sup>atoms/cm<sup>2</sup>)を 塗り変えることが今後の目標である。

シリコンウエハ上に滴下したウマ血清(ICN Biomedicals,Inc, USA)一滴のTXRFスペクトルを図35 に示す。試料は遠心分離(10000G、4℃、30分)によりタ ンパク結合成分とタンパク非結合成分に分けている。この 測定における液滴の量は過去の実験との比較の意味で3µ 1としたが、現在は0.05~0.1µ1のより小さな液滴を主要 な対象としている。スペクトルからもわかるように、血清の タンパク結合成分の液に含まれる微量金属の濃度は0.1mA のオーダーであり十分に検出できるが、タンパク非結合成 分でははるかに濃度が低く(鉄、銅、亜鉛を除いて0.1µM 以下と推定される)、分析は容易ではない。研究計画では、 このような少量試料中の微量金属を対象として化学結合状 態も含めた分析を実現することを目標としている。

# 6. 4. 2 鏡面反射・散漫散乱 X 線法

鏡面反射とは、全反射条件の近傍で、視射角と等しい角度 の位置に観測されるいわゆる反射のことである。その強度 の角度分布を測定する実験は、20世紀初頭のX線物理学の 黎明期より行われ、現在では表面や薄膜の分析(各層の厚 み、表面・各界面のラフネス、密度等)を分析する方法とし



 図35 全反射蛍光X線法によるウマ血清液滴の分析<sup>42)</sup> (水平回転軸配置、ビームサイズ 0.03 × 2mm<sup>2</sup>)

て広く用いられている<sup>3)</sup>。他方、表面が理想的に平滑な鏡面 でない場合には、反射の周囲、すなわち等角でない位置にも 微弱な散乱が観測されることがあり、散漫散乱と呼ばれる。 表面や界面のナノスケールの形状を詳細かつ精密に議論す るのに有用であり、最近活発に研究が行われている<sup>14,44)</sup>。鏡 面反射、散漫散乱とも、試料表面が結晶である必要はなく、 得られる情報も結晶構造には依存しない。

図36は、ガラス基板上のCr/Au薄膜からの鏡面反射お よび散漫散乱の測定結果である。測定に要した時間はいず れの走査も15分程度である。8桁にわたるダイナミックレ ンジの測定を数え落しなしで行うことができた(本来微弱 な散乱X線までイオンチェンバで測定することができるた め)。図に示すように、鏡面反射には Kiessig 構造、すなわ ち、各界面での多重反射によって起きる干渉パターンが観 測されており、これによって各層の厚さと表面/界面の粗 さを決定することができる。また、散漫散乱もロッキングス キャンおよび検出器スキャンのいずれの結果においても干 渉効果を示すことがわかる。散漫散乱は、表面粗さ、相関距 離、フラクタルパラメーターのような表面のナノメータス ケールモルフォロジーの詳細情報を与えるが、薄膜の場合 には、更に界面の形状や界面間の相関が強度分布に寄与す る。当金属材料技術研究所では、干渉効果を積極的に利用 し、特定の界面に関する情報を得ることを目標に研究を進 めているフ)。





図37は、Gd 薄膜の散漫散乱の測定結果(ロッキングス キャン)である。真空蒸着法によりSi(100)基板上に成長 させたもので、厚さは5 nmであり、完全なレイヤーには なっておらず、基本的には島状構造であると考えられる。図 中に矢印で示すように、明瞭な fine structure が、鏡面反射 位置(8.75mrad)および Yoneda Peaks(3.1mradと14.4mrad、 Si 基板の全反射臨界角に対応する視射角および脱出角)の 近傍で認められる。このデータは表面におけるGd粒子のサ イズや粒子間距離を反映しており、原子間力顕微鏡の測定 結果と対応することがわかった。このような情報は、薄膜成 長の初期成長過程および中間段階を考察する研究、特にHe ガス中蒸発法により堆積させたナノ粒子に関する研究で真 価を発揮すると考えられる。





#### 6.5 まとめ

SPring-8 ビームライン39斜入射X線分析装置は完成した。 1998年3月と5月の2度のビームタイムを用いて、たちあげ 調整が行われ、超微量分析や表面/界面研究の可能性が検 証された。角度走査の分解能、精度とも、散漫散乱X線の角 度分布に現れる複雑な構造を明らかにするのに十分である ことが確かめられた。蛍光X線の測定において、優れた信号 対バックグラウンド比が得られたが、10<sup>8</sup>atoms/cm<sup>2</sup>以下の 超微量金属の定量を可能にするためには、光源のみならず、 分光・検出システムの最適化が重要になると考えられる。ヨ ハンソン型湾曲結晶分光器は、その有力な候補の1つであ り、現在のその予備研究が進められている<sup>26)</sup>。

# 7.おわりに

SPring-8 は、1997年に最初の光を発生し運転を開始した。 本研究では、SPring-8 を用いた研究を効果的に推進するた め、1994年より材料解析の基礎技術の確立を目的とし、既 設 SR 施設および実験室での検討を行い、それに基づき、 SPring-8において使用する計測機器を設計、試作した。1997 年からは、ビームラインの建設、機器のたちあげ、調整を 行った。この5年間の研究で得られた成果は次の通りであ る。

○ 既設SR実験施設を用いてX線の全反射現象に着目した 表面、界面の解析技術についての検討を行い、干渉効果を利 用すると薄膜の特定界面に着目した微量金属の蛍光X線ス ペクトルの測定、解析を行うことができることを明らかに した。また定在波を用いて多層膜中の微量金属の解析がで きることを示した(第2節)。

○ SR斜入射X線分析装置のプロトタイプを設計、試作した。本装置により、合成石英、クロム/金薄膜、W/Si多 層膜等について、斜入射域での散漫散乱の測定、解析を行い、ナノメータスケールでの形状の理解に有効であること を明らかにした(第2節)。

○既設SR実験施設を用いてX線吸収端の化学シフトに着目した化学状態分析技術についての検討を行い、全反射支持基板を用いて信号対バックグラウンド比を改善することが有効であることを示し、µ1程度の少量液滴中のサブ mM 程度の微量金属の酸化状態の違いを識別する技術を確立した(第3節)。

○ ヨハンソン型湾曲結晶分光器を設計、試作した。 SPring-8 BL39XUに持ち込み、予備実験を行い、超微量分析 を実現するための基礎データを収集した(第3節)。

○ 超伝導トンネル接合検出器のためのヘリウム3クライ オスタットを設計、試作した。400mK以下の温度で36時間 以上保持できることを確認した(第4節)。

○ YAP:Ceシンチレータを用いた高計数率の検出器システ ムを開発した(第4節)。

○実験室で高エネルギーX線蛍光X線実験が行える装置 を試作し、重金属のK殻の励起による蛍光X線分析法の検 討を行い、3d遷移金属マトリックス中に微量含まれる重金 属の検出、分析に有利であることを明らかにした。また、準 単色励起により検出限界を改善できることを明らかにした (第5節)。

○ SPring-8共用ビームライン BL39XU のたちあげを大学・ 研究所・民間企業の研究者と協力して行った(第6節)。

○ 斜入射X線分析装置の設計、製作を行い、SPring-8 BL39XUに設置した。必要な基礎データを収集するととも に、たちあげ調整を完了させ、一般の共同利用に公開した (第6節)。

# 研究参加者・研究協力者

- 桜井 健次 金属材料技術研究所・精密励起場ステーション 担当:解析手法・装置開発、SPring-8実験(第2節、第3節、第4節、第5節、第6節)
- 江場 宏美 金属材料技術研究所・精密励起場ステーション 担当:SPring-8 実験(第3節、第6節)
- 原田 雅章金属材料技術研究所・科学技術特別研究員 (現在、福岡教育大学)担当:高計数率検出器、高エネ ルギー蛍光X線分析(第4節、第5節)
- 4. Krassimir Stoev 金属材料技術研究所・STAフェロー、 原子力クロスオーバー研究招聘研究員(現在、ブルガ リア科学アカデミー原子核・原子エネルギー研究所) 担当:表面敏感計測法(第2節)
- Luc Ortega 金属材料技術研究所・STAフェロー(現 在、ヨーロッパ放射光研究所)担当:表面X線散乱、 SPring-8実験(第2節、第6節)
- 6. 倉門 雅彦 金属材料技術研究所·客員研究官(新日本製鐵、現在、大阪電気通信大学) 担当:高分解能 検出器開発(第4節)
- 7. 飯原 順次 金属材料技術研究所·客員研究官(住友 電工) 担当:高感度化学状態分析法(第3節)
- 8. 郭 暁梅 金属材料技術研究所・技術補助員 担当:X線吸収スペクトル
- Anil Chourasia 金属材料技術研究所・原子力クロス オーバー研究招聘研究員(現在、東テキサス州立大学) 担当:X線吸収スペクトル
- Sunil Deshpande 金属材料技術研究所・学振フェロー、 原子力クロスオーバー研究招聘研究員(現在、インド、 スリ・サン・ガジャナン・マハラジャ工科大学) 担当:X線吸収スペクトル
- Claude Landron 金属材料技術研究所・原子力クロス オーバー研究招聘研究員(現在、東テキサス州立大学) 担当:X線吸収スペクトル
- 12. Weimin Chen 金属材料技術研究所・原子力クロスオー バー研究招聘研究員(現在、中国、電子デバイス応用技 術・信頼性物理研究所) 担当:表面X線散乱
- 吉原 一紘 金属材料技術研究所・精密励起場ステーション総合研究官 担当:総括
- 野田 哲二 金属材料技術研究所・企画室長 担当:総
   括
- 15. 斎藤 鐵哉 金属材料技術研究所・研究総務官 担当: 総括

このほか、当金属材料技術研究所以外の機関の方々の 協力も得ている。特に、BL39斜入射X線分析装置置のた ちあげ・調整(第6節)に関連して、ビームタイム中の作 業に対し、次の方々の参加・協力を得たことを記して深く 感謝する次第である。 後藤 俊治 (SPring-8)、鈴木 基寛(同)、林 好一(京 大院工)、竹村 モモ子(東芝)、中井 泉(東京理科大)、 寺田 靖子(同)、山本 公威(筑波大物工・青木研)、福 田 雅典(同)、沼子 千弥(徳島大)

# 発表状況 (誌上発表)

- "Grazing Incidence X-ray Fluorescence and Scattering Experiments at BL-39XU, SPring-8", K.Sakurai, H.Eba, and S.Goto, Jpn. J. Appl. Phys. (1999) in press.
- "X-Ray Fluorescence Analysis with a Johansson-type Spectrometer", K.Sakurai and H.Eba, Jpn. J. Appl. Phys. (1999) in press.
- "Review on grazing incidence X-ray spectrometry and reflectometry", K.N.Stoev and K.Sakurai, Spectrochim. Acta B, (1999) in press.
- 4. "K-line x-ray fluorescence analysis of high-Z elements", M.Harada and K.Sakurai, Spectrochim. Acta B, (1999) in press.
- 5. "Trace heavy element analysis using X-ray fluorescence with quasi-monochromatic high-energy photons : Iodine in an environmental sample", M.Harada and K.Sakurai, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 2740 (1998) .
- 6. "Grazing incidence reflectometer for BL-39XU at SPring-8", K.Sakurai, S.Uehara and S.Goto, J. Synchrotron Rad.
  5, 554-556 (1998) .
- "全反射現象及び微小角入射配置を用いたX線回折・散 乱分析法", 桜井健次、Luc Ortega、ぶんせき No.3 164-174 (1998).
- "Recent theoretical models in grazing incidence X-ray reflectometry", K.Stoev and K.Sakurai, Rigaku Journal 14, 22 (1997).
- 9. "Trace chemical characterization of liquid drop by fluorescence detection of absorption edge shifts using total reflection support", K.Sakurai, A.Iida and H.Shintani, J. Phys. IV (France) 7, C2-713 (1997).
- "Analysis of specific interface of thin films by X-ray fluorescence using interference effect in total reflection", K.Sakurai and A.Iida, Adv. in X-Ray Anal. 39, 695-700 (1997).
- "高計数率X線計測のための検出器エレクトロニクスの 高速化",原田雅章、桜井健次、X線分析の進歩28,277-288 (1997)
- "進歩総説 全反射蛍光X線分析", 桜井健次、Krassimir Stoev、ぶんせき No.7, 575-582 (1997)
- 13. "Narrow pulse shaping for high-counting-rate X-ray measurements", M.Harada and K.Sakurai, Rev. Sci. Intrum.
  67, 615 (1996) .
- 14. "X線全反射現象における干渉効果に着目した薄膜界面

の高輝度蛍光X線分析",桜井健次、SR科学技術情報 6, No.2, 2-7 (1996).

 "Grazing incidence X-ray reflectance measurement of surface and interface roughness on the sub-nanometer scale", M.Wormington, K.Sakurai, D.K.Bowen and B.K.Tanner, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 332, 525 (1994).

# 発表状況 (学会発表等)

# (第2節関係)

- 「SR斜入射蛍光X線分析法による薄膜界面の選択励 起」桜井健次、飯田厚夫、第55回応用物理学会学術講 演会('94.9名古屋)
- 「SR 斜入射蛍光 X 線分析法による多層膜中の不純物深 さ分布分析」桜井健次、飯田厚夫、金属学会 1994 秋期 大会('94.10 福岡)
- 3. "Interference effect in grazing incidence X-ray reflectivity/ fluorescence experiments and its application to thin film analysis", K.Sakurai and A.Iida, The 5th Workshop on Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Related Spectroscopical Methods ('94.10 Tsukuba)
- 4. "MUREX (Multiple Reflection of X-Rays) : A computer program for calculation and data analysis in grazing incidence/exit X-ray measurements", K.Sakurai, The 5th Workshop on Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy and Related Spectroscopical Methods ('94.10 Tsukuba)
- 5.「斜入射X線実験における干渉効果を利用した分析法
   (2)薄膜界面の選択励起」桜井健次、飯田厚夫、第8
   回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
   ('95.1 つくば)
- 6. 「斜入射/斜出射X線実験のためのデータ解析プログラムの開発」 桜井健次、第8回日本放射光学会年会・放射 光科学合同シンポジウム ('95.1 つくば)
- 7.「X線の干渉を利用した薄膜特定界面の分析法」 桜井健 次、飯田厚夫、金属学会 1995 春期大会('95.4 東京)
- 「X線定在波を利用した周期多層膜中の不純物深さ分析」桜井健次、飯田厚夫、第56回分析化学討論会('95.5 大阪)
- 9.「SR 斜入射蛍光 X線と薄膜の解析」桜井健次、1995年 度東京理科大学分析科学セミナー X線分析法の新し い潮流('95.7 東京)
- "Analysis of specific interface of thin films by X-ray fluorescence using interference effect in total reflection", K.Sakurai and A.Iida, 44th annual Denver Conference on applications of X-ray analysis ('95. 8 U.S.A)
- 11. 「干渉効果に着目したSR斜入射蛍光X線/反射率実験」 桜井健次、金研ワークショップ「全反射現象を利用し た各種分光法による表面・界面分析」('95.9)

- "Characterization of layered thin films by grazing incidence X-ray reflectometry and spectrometry using SR", K.Sakurai and A.Iida, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies ('95.12 U.S.A)
- 13. 「X線全反射法による薄膜の構造解析」 桜井健次、応用 物理学会第25回薄膜・表面物理基礎講座('96.11 東京)
- 14. 「斜入射配置における散漫散乱X線プロファイルの測 定」桜井健次、第32回X線分析討論会('96.11東京)
- 15. 「斜入射散漫散乱・蛍光X線測定装置の開発」桜井健次、 第44回応用物理学関係連合講演会('97.3 船橋)
- 16. "MUREX (Multiple Reflection of X-Rays) a versatile computer program for calculation and data analysis in grazing incidence/exit X-ray measurements", K.Sakurai, The 7th German-Japanese Workshop on Chemical Information ('97. 4 奈良)
- 17. 「X線の微小角散乱による新しい表面・薄膜解析法の研 究」桜井健次、Krassimir Stoev, 斉藤多鶴子、第1回分 析化学東京シンポジウム ('97.9幕張)
- 18. 「斜入射X線鏡面反射率および散漫散乱測定による表面 粗さ解析」桜井健次、日本化学会第73秋季年会('97.9 盛岡)
- "A Verstile grazing incidence X-ray spectro-reflectometer for the nm-scale charcterization of materials surface and thin films", K.Sakurai and K.Stoev, Workshop on Nanometer-Scale Methods in X-Ray Technology ('97.10 Costa da Caparica, Portugal)
- 20. 「微小角散漫散乱X線によるナノスケール表面形状解析のためのソフトウエアの開発」K.Stoev、桜井健次、第11回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム('98.1西播磨)
- 21. 「微小角散漫散乱X線による精密平面基板のナノスケー ル表面形状解析」桜井健次、江場宏美、日本化学会第 75 秋季年会('98.9 松山)
- 22. "Grazing incidence X-ray scattering study on TiO2 single crystal surface", T.Saito, K.Sakurai and T.Matsushita, 2nd international conference on synchrotron radiation in materials science ('98.11 神戸)
- 23. 「斜入射X線散乱法による単結晶TiO<sub>2</sub>表面のナノスケー ル形状評価」斉藤多鶴子、桜井健次、松下正、第34回 X線分析討論会('98.11 仙台)
- 24. 「表面 X 線散乱における干渉効果」 桜井健次、江場宏美、 日本化学会第76春季年会('99.3 横浜、予定)
   (第3節関係)
- 1.「少量溶液中の微量元素の高感度化学状態分析」 桜井健 次、飯田厚夫、第8回日本放射光学会年会・放射光科学 合同シンポジウム('95.1つくば)
- 「選択励起蛍光X線分析法による液滴の化学状態分析」 桜井健次、飯田厚夫、第56回分析化学討論会('95.5

大阪)

- 3.「全反射支持基板を用いた選択励起蛍光X線分析法によ る液滴の化学状態分析」桜井健次、飯田厚夫、新谷英 晴、第9回日本放射光学会年会・放射光科学合同シン ポジウム('96.1 岡崎)
- 4.「シンクロトロン放射利用選択励起蛍光X線分析法によ る液滴中の微量元素の化学状態分析と生物試料への応 用」桜井健次、飯田厚夫、新谷英晴、理研シンポジウム 「生体微量元素'96」('96.3和光)
- 5 . "Trace chemical characterization of liquid drop by fluorescence detection of absorption edge shifts using total reflection support", K.Sakurai, A.Iida and H.Shintani, The 9 th International Conference on X-ray absorption Fine Structure ('96. 8 France)
- 6.「全反射支持基板を用いたシンクロトロン放射選択励起 蛍光X線分析法による少量液滴中の微量元素の化学状 態識別」桜井健次、理研シンポジウム「生体微量元素' 97」('97.3和光)
- 7.「高輝度放射光を用いた超微量金属のケミカルキャラク タリゼーション」桜井健次、江場宏美、第2回分析化学 東京シンポジウム('98.9幕張)
- 8. "X-ray fluorescence analysis with a Johansson-type spectrometer", K.Sakurai and H.Eba 2nd international conference on synchrotron radiation in materials science ('98.11 神戸)
- 9.「SPring-8アンジュレータ放射による蛍光X線実験のための湾曲結晶分光器の開発」 桜井健次、江場宏美、第34回X線分析討論会('98.11 仙台)
- 「SPring-8アンジュレータ放射による蛍光X線実験の ための湾曲結晶分光器の開発」 桜井健次、江場宏美、第 2回 SPring-8 シンポジウム('98.12 西播磨)
- 「SPring-8アンジュレータ放射による蛍光X線実験のための湾曲結晶分光器の開発(II)」桜井健次、江場宏美、飯原順次、日本化学会第76春季年会('99.3横浜、予定)

(第4節関係)

- 1.「高計数率X線計測のためのエレクトロニクス改造」原 田雅章、桜井健次、第56回分析化学討論会('95.5大阪)
- SR-X線分光分析実験と高分解能検出器」 桜井健次、超 伝導を用いた放射線検出器の試作に関する研究会 ('96. 5 箱根)
- 「高速シンチレータ YAP: Ce の X 線計数特性の評価」
   原田雅章、桜井健次、第 57 回分析化学討論会('96.5 松山)
- 4.「高速シンチレータのX線計測への応用可能性の検討」 原田雅章、桜井健次、第10回日本放射光学会年会・放 射光科学合同シンポジウム('97.1東京)
- 5. 「YAP:Ce シンチレーション検出器の開発(II)」 桜井健

次、斉藤数弘、第33回X線分析討論会('97.11草津)

6.「YAP:Ceシンチレーション検出器の計数特性評価」原 田雅章、桜井健次、江場宏美、岸本俊二、第34回X線 分析討論会('98.11 仙台)

(第5節関係)

- 「高エネルギーX線を用いる蛍光X線分析」原田雅章、 桜井健次第56回分析化学討論会('95.5大阪)
- 2. 「高エネルギーX線を用いた蛍光X線分析におけるS/B 比の改善」原田雅章、桜井健次、日本化学会第70春季 年会('96.3東京)

(第6節関係)

- "Grazing incidence X-Ray reflectometer for BL-39XU at SPring- 8 ", K.Sakurai and S.Goto, The 6th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation ('97. 8 姫路)
- [SPring-8高輝度放射光を用いた斜入射X線分析装置の開発」桜井健次、日本金属学会1997年秋期大会('97.9 仙台)
- 「斜入射X線分析装置の開発」桜井健次、後藤俊治、第 1回 SPring-8シンポジウム('98.3西播磨)
- 4. "Grazing incidence X-ray fluorescence with 3rd generation synchrotron radation", K.Sakurai and S.Goto 7th international conference on total-refelction X-ray fluorescence analysis and related methods ('98.9 Austin, Texas, USA)
- 5.「SPring-8 BL-39 における斜入射 X 線分析装置の開発 (II)」 桜井健次、後藤俊治、第 34 回 X 線分析討論会 ('98.11 仙台)
- 6. "Grazing incidence X-ray fluorescence and scattering experiments at BL-39XU, SPring-8", K.Sakurai, H.Eba and S.Goto 2 nd international conference on synchrotron radiation in materials science ('98.11 神戸)
- 7. 「BL-39 斜入射X線分析装置のたちあげ調整」桜井健次、
   後藤俊治、第2回 SPring-8 シンポジウム('98.12 西播
   磨)
- SPring-8 ビームラインの現状 斜入射X線分析装置による超微量分析、薄膜解析を中心に -」 桜井健次、日本学術振興会第19 委員会 製鋼計測化学研究会('99.1 仙台)参考文献
- S.Ebashi, M.Koch and E.Rubenstein Eds., "Handbook on Synchrotron Radiation Volume 4 ", North-Holland, Amsterdam (1991) .
- 2) JAERI-RIKEN SPring- 8 Project Team, "SPring- 8 PROJECT Part-I Facility Design 1990".
- 3) 桜井健次、日本金属学会報 32, 323 (1993).
- 4) 桜井健次、Luc Ortega、ぶんせき No.3, 164-174(1998).
- 5) K.Sakurai and A.Iida, Jpn. J. Appl. Phys.31, L113 (1992) .
- 6) K.Sakurai and A.Iida, Adv. in X-ray Anal. 35, 813 (1992) .

- 7) K.Sakurai and A.Iida, Adv. in X-Ray Anal. 39, 695-700 (1997) .
- 8) T.Noma, A.Iida and K.Sakurai, Phys. Rev. B48, 17524 (1993) .
- 9) 例えば、A.Iida and T.Noma, Nucl. Instrum. and Meth. B82, 129 (1993) .
- B.W.Batterman et al., Phys. Rev. Lett. 22, 703 (1969);
   P.L.Cowan et al., Phys. Rev. Lett. 44, 1680 (1980).
- 11) T.W.Barbee, Jr., et al., Mat. Lett. 3, 17 (1984).
- 12) K. Sakurai et al., 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (1995.12, Honolulu) .
- 13) K.N.Stoev and K.Sakurai, Spectrochim. Acta B (1999), in press.
- S.K.Sinha, E.B.Sirota, S.Garof, and H.B.Stanley, Phys. Rev. B38, 2297 (1988) .
- 15) K. Sakurai and K.N.Stoev, Workshop on Nanometer-Scale Methods in X-Ray Technology (1997.10, Costa da Caparica, Portugal)
- 16) 桜井健次、斉藤数弘、第33回X線分析討論会(1997.11
   草津) 講演予稿集 p.81.
- 17) Y.Yoneda, Phys. Rev. 113, 2010 (1963) .
- 18) 桜井健次、応用物理学会第25回薄膜・表面物理基礎講 座テキスト
- 19) L.G.Parratt, Phys. Rev. 95, 359 (1954).
- 20) K.Sakurai, A.Iida and Y.Gohsh, Anal.Sci. 4, 37 (1988) .
- K.Sakurai, A.Iida and Y.Gohshi, Adv. in X-ray Anal. 32, 167 (1989).
- K.Sakurai, A.Iida, M.Takahashi and Y.Gohshi, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1768 (1988) .
- 23) K.Sakurai, A.Iida and H.Shintani, J. Phys. IV (France)7, C2-713 (1997) .
- 24) W. Parrish and M. Mack: Acta Crystallogr. 23, 687 (1967)
- W. Thulke, R. Haensel and P. Rabe: Rev. Sci. Instrum. 54, 277 (1983) .
- K.Sakurai and H.Eba, Jpn, J. Appl. Phys. (1999), in press.

- 27) K. Ohashi, M. Takahashi, Y. Gohshi, A. Iida and S. Kishimoto: Adv. in X-ray Anal. 35, 1027 (1991).
- 28) Y. Udagawa and K. Tohji: Chem. Phys. Lett. 148, 101 (1988) .
- 29) 倉門雅彦、応用物理、53,532 (1984).
- 30) S.E.Lavov et al., IEEE Trans Appl. Super. 5, 3034 (1996)
- 31) M.Kurakado et al., Rev. Sci. Instrum. 62, 156 (1997) .
- 32) M.Kurakado et al., Cryogenics, 37, 331 (1997) .
- 33)原田雅章、桜井健次、江場宏美、岸本俊二、第34回X 線分析討論会講演予稿集(1998.11 仙台), p.71-72
- 34) M.Harada and K.Sakurai, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 2740 (1998) .
- 35) "SPring-8 Annual Report 1997", 高輝度光科学研究セン ター (1997).
- 36) 早川慎二郎、合志陽一、第33回X線分析討論会講演要
   旨集(1997.11 草津) p.11
- K.Sakurai, S.Uehara and S.Goto, J. Synchrotron Rad. 5, 554 (1998).
- 38) 桜井健次、K.Stoev, ぶんせき No.7, 575 (1997).
- P.Wobrauschek, P. Kregsamer, W.Ladisich, C.Streli, S.Pahle, L.Fabry, S.Garbe, M.Haller, A. Knochel, and M.Radtke, Nucl. Instrum. Methods A363, 619 (1993) .
- P.Pianetta, N.Takaura, S.Brennan, W.Tompkins, S.S.Laderman, Fischercolbrie, A.Shimazaki, K.Miyazaki, M.Madden, D.C.Wherry, J.B.Kortright, Rev. of Sci. Instrum. 66, 1293 (1995).
- L.Ortega, F.Comin, V.Formoso, and A. Stierle, J. Synchrotron Rad. 5, 1064 (1998) .
- K.Sakurai, H.Eba, and S.Goto, Jpn, J. Appl. Phys. (1999) , in press.
- SPring-8 Beam-line Handbook (Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1997) Version 1.1, p. 20.
- 44) D.K.G. de Boer, Phys. Rev. B53, 6048 (1996) .

# 物質組成・状態・構造解明のための表面分析データベースに関する研究

振興調整費研究 精密励起場ステーション 吉原一絃 極高真空場ステーション 吉武道子 平成9年度〜平成10年度

#### 要 約

近年、精力的に研究開発されている薄膜等に代表される先端材料はその表面組成が物性に大きな影響を 与えている。このような表面組成を解析するために、オージェ電子分光法、X線光電子分光法などの表 面分析法がさまざまな産業分野で多用されている。本調査研究では、これらの表面分析法で取得された スペクトルデータを規格化して収集し、インターネットを通じて検索、ダウンロードできるスペクトル データベースシステムを構築した。本調査研究で収集されたスペクトルデータは70物質、3000本に達 した。

## 1 緒 言

近年、精力的に研究開発されている薄膜等に代表される 先端材料はその表面組成が物性に大きな影響を与えている。 このような表面組成を解析するために、オージェ電子分光 法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法などの表面分 析法がさまざまな産業分野で多用されている。しかし、これ らは分析法としての歴史が浅く、表面組成決定法の確立の ために必要となるスペクトルデータベースの整備が強く求 められているにも関わらず、電子の平均自由行程や背面散 乱係数などの物理パラメーターの不統一、基準スペクトル データの欠如等の原因で整備が遅れていた。これらの整備 を進めるために、平成6年度より、表面分析データベースの 構築を目指した調査研究を開始した。本報告は第11期であ る平成9年度から平成10年度までの成果をまとめたもので ある。

#### 2 表面分析データベースの基本的構想

表面分析データベースは、スペクトルデータ部分と物理 パラメータデータ部分とからなる。物理パラメータデータ ベースは固体内の電子の挙動を表現するためのパラメータ をデータベース化したものであり、固体内での非弾性散乱 距離や背面散乱係数を計算によりまとめたものである。当 研究所はスペクトルデータ部分のデータベースを担当した。

このプロジェクトで作成したスペクトルデータベースは、 既に出版されている標準物質の基準スペクトルを収集した データベースとは異なり、ありとあらゆる条件で取得した さまざまな物質表面を、きちんと記述・整理してデータベー ス化したものである。このようなデータベースができあが ると、ユーザーがいろいろな条件で取得したスペクトルを データベース側にインターネットを介して送信すると、 データベースが自動的に判定して回答を戻すことが可能と なる。このためには、①スペクトルデータのデータ構造を統 一化しておくこと、②スペクトルデータがエネルギー軸、強 度軸に対して校正されていること、③スペクトルデータを インターネットを通してダウンロードでき、それを自分の コンピュータで表示し、加工できること、④多数のスペクト ルを収集するシステムを作ることなどを技術的にクリアし なければならなかった。以下、順次これらの技術課題をクリ アした経過について解説する。

# 3 スペクトルデータのデータ構造の統一

AESやXPSなどの表面分析装置が市販されるようになっ て既に約25年が経過した。その間に数多くの表面に関する スペクトルデータが取得されたが、取得されたデータは互 換性がなく共通の知識として有効に役立てることは困難で あった。現在、AESやXPSのスペクトルデータはほとんど 全てが分析装置に取り付けられているコンピュータによっ て処理されているが、そのデータ構造は各分析装置ごとに 異なっているのが実状である。したがって、互いのスペクト ルデータを共有することは不可能であった。しかし、近年、 このような知識はできるだけ共通な形で蓄積しデータベー スとして広く利用されるべきであるという考え方が確立し てきた。

1986年にスタートした VAMAS プロジェクト (Versaille Project on Advanced Materials and Standards:先端材料の 標準化に関する国際共同研究プロジェクト)では、表面分析 が検討分野の一つとして取り上げられ、そこで表面分析の スペクトルデータの共通構造に関して検討した。検討の結 果、1988年にVAMAS委員会ではVAMAS-SCA Standard Data Transfer Format (転送フォーマット)を制定して、スペク トルデータを交換する際にはこのフォーマットに従ってス ペクトルデータを記述することを提案した<sup>1)</sup>。1992年にISO に表面分析を取り扱う委員会 (TC201委員会)が設置され、 その中にデータ構造を審議する第3小委員会(SC3; Sub Committee 3[Data Management and Treatment])が設けら れたことを受けて、この転送フォーマットをISOの規格と して認証することが SC3 に提案された。

一方、データベースを作成するためには、データベースと して検索に必要な情報を含む構造になっていなければなら ないが、我々が検討した結果、上記の転送フォーマットで は、データベースに必要な情報を十分に伝えることはでき ないことが明らかになった。そこで、データベース検索に必 要な新たな項目を含んだフォーマット(情報フォーマット) を策定し、転送フォーマットと同様にISO/TC201委員会の SC3に提案した。現在、転送フォーマットはISO-14976とし てISO規格となり、情報フォーマットはISO-14975とい う番号がつけられ、最終段階の審議に移っている。ここで は、主として我々が提案した情報フォーマットの構造につ いて報告することとする。

#### 3.1 転送フォーマット

転送フォーマット (Transfer Format) は、スペクトルの 取得条件とデータ列からなり、その記述順序は厳しく規定 されている。すなわち、装置名、オペレータ名、励起源など を記述するヘッダーと呼ばれるブロック、各データをどの ような条件で取得したかを記述する情報ブロックと呼ばれ るブロックと、それに引き続いてその条件で取得した強度 データを並べたブロックからなる。多領域スペクトル(一つ のデータにいくつかの測定領域のスペクトルが同時に含ま れているもの)では、この情報ブロックとデータブロックが 測定領域の数だけ繰り返される構造となっている。図1に 転送フォーマットの概念図を記述しておく。ヘッダーブ ロックや情報ブロックの中には、コメントを付け加える領 域が設けられており、必要ならば、ユーザーが自由に記述す ることが可能である。この転送フォーマットはAESとXPS により取得されたスペクトルデータを記述するための検証 は終わっているが、他の表面分析法における使用経験は少 ない。





現状では、表面分析装置メーカーは分析装置のスペクト ルデータ構造を転送フォーマットへ変換することを必ずし もサポートしていない。したがって、各人がそれぞれの装置 上で取得したスペクトルデータを共通の転送フォーマット に変換するソフトウェアが必要である。これには例えば当 研究所で開発した Common Data Processing System [COMPRO]を用いることができる。このソフトウェアは Windows95/98/NT で稼動し、インターネット(http:// sekimori.nrim.go.jp)からダウンロードできる。

#### 3. 2 情報フォーマット

転送フォーマットに記述される項目は、主として装置の 設定条件である。しかし、スペクトルデータベースを構築す る際には、材料の情報、装置の校正条件、データ処理方法な どに関する情報が不可欠である。転送フォーマットにはコ メントを記述する部分があるので、そこにこれらの情報を 記述すればよいのではないかという意見もあるが、データ ベースの検索という面からは、これらの情報は規則に従っ て記述された形式になっていることが望ましい。

我々は、この観点から、試料に関する情報、装置の校正手 順に関する情報、およびデータ処理法に関する情報をいか に記述するかを検討し、今回、情報フォーマット (Information Formats)としてまとめ、ISO/TC201委員会に 提案した。転送フォーマットの使用経験、および転送フォー マットが提案されてからのコンピューターの進歩などを考 慮して、情報フォーマットは記述をブロック化すると共に、 全ての項目にラベル付けをしてプログラマーが容易に情報 フォーマットを読み込むソフトウェアを作ることができる ようになっている。なお、情報フォーマットは対象をAES および XPS データを記述する事に限定している。

情報フォーマットは、試料に関する情報、装置の校正手順 に関する情報、およびデータ処理法に関する情報の3種類 のブロックからなる構造をしており、それぞれの情報ブ ロックにはブロック開始とブロック終了を示す識別子が付 けられている。転送フォーマットにはコメントを入れられ る箇所がある。そこにこれらの情報ブロックを連結させる ことにより、転送フォーマットは情報フォーマットを完全 に包含できる構造となっている。表1に情報フォーマット の構造を示す。試料に関する情報は、米国真空協会で発行さ れている Surface Science Spectra (表面分析スペクトルデー タを収集した雑誌)に定義されている試料情報項目を参照 し、できるだけ両立するように項目を選定した。それぞれの 項目に関する詳細情報については、別に報告してある<sup>2)</sup>。一 般にはこれらの情報を手入力することは難しいが、 COMPROを用いると容易にこれらの情報を入力することが 出来る。COMPROを用いた入力画面を図2に示す。

# 3.3 エネルギー軸および強度軸の校正

データ構造を統一化するだけでは、データを転送されて も互いにそれらを比較することは直ちにはできない。すな 表1 情報フォーマットの構造

# Specimen

Format Identifier

host material name IUPAC chemical name CAS number host material composition known impurity structure form of products

supplier

lot number

homogeneity

crystallinity

material family

special material class

specimen mounting

ex situ preparation

in situ preparation

charge control condition

specimen temperature

comment on specimen information

End of format identifier

# Calibration

Format identifier

energy scale calibration intensity scale calibration resolution calibration

End of format identifier

## Data processing

Format identifier

data processing procedure End of format

わち、表面分析装置によりエネルギー軸および強度軸の基 準が装置毎に異なるため、それらを共通の基準で校正しな い限り、スペクトルデータの互換性は存在しない。

## 3. 3. 1 エネルギー軸の校正

エネルギー軸の校正に関しては、我々はオフセット関数 という関数を用いて校正する方法を提案している。この方 法は AES に関しては Seah らによって報告された Au,Ag,Cu のピークの値<sup>3)</sup>、XPSに関してはAnthonyらによって提唱さ れた、Au,Ag,Cuのピーク値<sup>4)</sup>を用いて、校正するものであ る。ユーザーは各自 Au,Ag,Cuのピーク値を測定した後、測



図2 COMPRO を用いた情報入力画面

定値と基準値の差を用いてオフセット値を計算する。オフ セット関数はこのオフセット値をエネルギーの一次式とし て表したものである。オフセット関数に関するラウンドロ ビン試験を行った結果から、オフセット関数による補正を 施せば互いのスペクルデータのエネルギー軸は十分比較可 能であることが示された。

この結果を受けて、情報フォーマットの校正ブロックに は、各自の装置で計測したAu,Ag,Cuのデータを記入する項 目が設けてある。COMPROを用いると、容易にこれらの情 報を情報フォーマットの形式に従って入力することが可能 である。これらのデータが添付されれば、データを受け取っ た側は添付データを元にエネルギー軸を校正することがで きる。図3にエネルギー軸校正情報の入力画面を示す。

## 3.3.2 強度軸の補正

測定器を通して観測されるスペクトルデータは測定器の 特性により固体表面から放出されたものとは異なったもの となる。したがって、基準となるスペクトルデータとの比較



図3 周期スラブモデル

- 329 -

なしにはスペクトルデータには互換性が存在しない。そこ で、我々は、各自の測定器で測定した Au, Cu のスペクトル を、AESに関しては後藤らによるVAMAS型CMAで取得さ れたAu,Cuのスペクトル5)、XPSに関しては吉武らによるダ ブルパス CMA で取得された Au,Cu のスペクトル<sup>6)</sup>を用い て、割り算することを提唱した??。この割り算によって得ら れた関数を分光器校正関数と定義してスペクトルデータに 添付すれば互いのスペクトルデータは強度に関しては互換 性が存在することになる。校正ブロックには、強度軸補正法 に関して記入する欄が設けてあるが、我々は、各自の装置で とったAuまたはCuのスペクトルを添付することを薦めて いる。図1に示されるように転送フォーマットには任意の 数だけ測定ブロックを添付することが出来るので、転送 フォーマットの最後尾に校正用のAuまたはCuのスペクト ルデータをつけ、その旨を情報フォーマットに記述してお けば、データを受領した方は、添付された Au または Cu の スペクトルデータを用いて、転送データを校正することが 出来る。COMPROには基準となるスペクトルおよび校正用 スペクトルデータを添付するソフトウェアが組み込まれて いる。図4にCOMPROを用いて求めた市販のAES装置の 分光器校正関数を示す。この図は市販の分析装置で取得し た Cuのスペクトルを Compro に添付されている Cuの AES 標準スペクトルでわり算した結果である。

## 3.3.3 分解能の補正

エネルギー分解能の違いにより、スペクトルのピーク位 置が異なることは知られている。したがって、各自の分光器 のエネルギー分解能を報告することは、スペクトルデータ の互換性のためには重要である。現在は XPS に関しては Ag3d5/2の半値幅を報告することを薦めているが、AESに ついてはまだ決めていない。



COMPRO を用いて得られた装置関係 図 4

#### 3.3.4 具体例

これまでの記述のみではわかりにくいので、情報フォー マットの記述の具体例を表2に示す。それぞれのブロックは ブロック識別子によって括られるとともに、項目にはラベ ルが付いている。項目に記述する内容は原則として選択制 にしている。たとえば crystallinity に関しては single (single crystal), poly (polycrystal), amorphous (amorphous), unknown (unknown), N/A (not applicable), other (propose other specification)の中から選択することになっている。

作成された情報フォーマットを転送フォーマットのコメ ントを記述するところに挿入することにより、転送フォー マットは情報フォーマットを保有することが出来る。今後 はこの ISO フォーマットを使用してデータを授受すること となり、この決定により、今後は規格化されたスペクトル データの収集が可能となった。

## 表2 情報フォーマットの具体例

[ISO\_Specimen\_Information\_Format\_1995\_September\_22]

- host\_material=polyethylene IUPAC chemical name=polyethylene chemical\_abstracts\_registry\_number=9002-88-4 host\_material\_composition=C2H4 bulk\_purity=99.5wt% checked by NISSAN ARC LTD. known\_impurities=O:0.3wt%, N:0.1wt% checked by NISSAN ARC LTD. structure=none form\_of\_products=supermarket bag supplier=Mitsubishi Chemical Co. lot number=961017PE homogeneity=homogeneous crystallinity=amorphous material\_family=polymer special material classes=sheet specimen\_mounting=mechanically\_under\_grid ex\_situ\_preparation=degreased by n-hexane in situ preparation=none charge\_control\_conditions=flood+screen specimen\_temperature=298K comment=sample is linear low density polyethylene sheet [end\_of\_specimen\_information\_format] [ISO\_Calibration\_Information\_Format\_1995\_September 22] energy\_scale\_calibration\_feature\_label\_1=XPS\_Cu2p3/2
  - energy\_scale\_calibration\_feature\_nominal\_energy\_1=BE\_932.7eV energy\_scale\_calibration\_feature\_label\_2=XPS\_Au4f7/2
  - energy\_scale\_calibration\_feature\_nominal\_energy\_2=BE\_84.0eV
  - energy\_scale\_calibration\_charge\_compensation=flood\_6eV
  - intensity\_scale\_calibration=attach:Au\_98 resolution\_calibration=FWHM of Ag3d5/2:0.97eV
- [end\_of\_calibration\_information\_format]
- [ISO\_Data\_Processing\_Information\_Format\_1995\_September\_22]
  - data\_processing\_procedure\_l=smoothing by 5 points Savitzky-Golay
- data processing procedure 2=Shirley background subtraction
- [end\_of\_data\_ processing\_information\_format]

# 4 インターネットで検索可能なスペクトルデータベース の構築

オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトルデータ などの収集には、表面分析に関係する業務を実施している 約120機関の方々が「表面分析研究会」という任意団体を組 織して協力していただいている。現在、表面分析研究会の 方々の協力により、試料の選定、データ取得法の決定などを 経て、データを取得していただいた。取得したデータはデー タベース化され、金属材料技術研究所のワークステーショ ン (sekimori.nrim.go.jp) に記録されている。現在までの記 録総数は約70元素3000本である。システム図を図5に示す。 データベースは検索に必要な項目のみを集めた部分 (Index) とスペクトルを集めた部分からなる。ユーザーはイ ンターネットで、このIndexにアクセスする。検索に成功す ると検索項目に合致したスペクトルのリストが表示される ので、その中の一つを選択すると、スペクトルを集めた部分 にアクセスして、該当スペクトルを表示する。また、ダウン ロードも可能である。ここで、最も重要なのは検索用イン ディックスをどのような項目から作るかということであり、 現在走っている検索システムも多くの方々の意見をお聞き して改良していきたいと考えている。

インターネット上で「http://sekimori.nrim.go.jp」と入力 すると、データベース関連のホームページが表示される。 データベースの閲覧は表面分析研究会のメンバーに限って いるが、実はメンバーになるのは非常に簡単で、インター ネットで必要項目を入力して送信すると、データベースへ のアクセスのユーザー名とパスワードが後刻ユーザーに通 知されるシステムになっている。表面分析データベースは ホームページのDatabaseの箇所をクリックするとアクセス できる。次に、スペクトルデータベースと物理パラメータ データベースの選択画面からスペクトルデータベースを選 択すると user name と password の入力画面が現れるので、 研究会から通知された user name と password を入れれば、 図6に示すような検索画面が現れ、検索ができる。

たとえば、図7にはSiのスペクトルを検索した例を示す。 このデータベースは、これまで出版されているデータベー スとは異なり、会員がさまざまな装置を用い、さまざまな条 件で取ったスペクトルが記録されている。このようなデー タベースの場合には、取得条件をきちんと記述することが 重要である。取得条件が正確に記述されていれば、理想的に はあらゆる状態の表面の同定がこのデータベースを用いる ことによって可能となる。検索に成功すると検索条件に合 致したスペクトルデータのリストが表示される。確認した いスペクトルをクリックすると、図8のように検索結果が 表示され、図9のように検索結果のスペクトルが現れる。さ らに自分のコンピューター上にダウンロードも可能である。

# Structure of database



Alastare Monage 13 Martines 3 m	and Germinian Goal	und 🖉 Emuthern 🖉 Web		2000 - <sup>20</sup> M
ASJ Spectral Databas	e inquiry screen			
lect stems for inquiry (Mass = 10 stem	1)			
3				
<u></u>				
Sanch Recal HELP				
Desent Days			VETATION AND A MA	ana san'are

図6 検索条件入力画面



図7 Siスペクトル検索画面

# 5 共通データ処理環境用ソフトウェア(Common Data Processing System)の製作

スペクトルデータベースの利用を推進するためには、イ ンターネットでダウンロードしたスペクトルデータを表示 あるいは加工できるソフトウェアが必要である。我々は異 なった表面化学分析機種から得られたスペクトルデータで も共通でデータ処理できるソフトウェア(Common Data Processing System)を作製した。このソフトウェアの目的 は、①各メーカの装置から出力されるスペクトルデータを 自動的に ISO フォーマットに変化すること、②今まで多く の研究者から提案されたデータ処理法を検証するための共 通のコンピューター環境を提供すること、③各人が使用し ている分光器の特性を決定する指針を与えること、および ④スペクトルのデータベースを作成すること、である。

Common Data Processing System Version 6 は、Windows 95/98/NTで稼働する。言語は、構造化された言語の中では 最も簡単と思われる、Visual-BASIC を採用しており、ソー スプログラムは公開されている。本システムを用いると異 なる機種から得られたスペクトルを一つのコンピュータ上 に表示することが出来る。(Niのオージェ電子スペクトルと X線光電子スペクトル)を同時表示した画面を図10に示す。 なお、Common Data Processing System には、本研究で開 発した感度係数パラメータデータベースも組み込まれてい るので、ダウンロードしたスペクトルを用いて定量計算す ることも可能である。

<b>kesu</b> l	t of search						
nd /0	3 Selected items host material composition material family	Condition include iccual	Searching items Si 1993	Spectra fataol 51 23			
UH D	s Bried to all conditions S ISSNY   Concel   Back		Helf				







図10 開発したスペクトルデータ表示用 共通ソフトウェア

6 結言

これまでは、振興調整費でデータベースを構築してきた が、1999年からは予算は担保されなくなり自立せざるを得 ない。したがって、データの検収やデータベースの維持等の 経費を今後どのようにして工面していくかが、大きな問題 として残っている。データベースを作るということは「科 学」ではないと考える人もいるが、データベースを作成する ことは、データをいかに正確に取得し、それをいかに正確に 記述して伝達するかという研究の集大成であり、これは「科 学」の基本である。このような科学の基盤を形成するような 研究をどのように保証していくかを考えていきたいもので ある。

# 参考文献

- W.A.Dench, L.B.Hazel, M.P.Seah and the VAMAS-SCA Community: Surf. Interface Anal., 13 (1988) 63
- K.Yoshihara and M.Yoshitake: J. Vac. Sci. Technol., A12 (1994) 2342.
- M.P.Seah, G.C.Smith and M.T.Anthony: Surf. Interface Anal., 15 (1990) 293
- 4) M.T.Anthony and M.P.Seah: Surf. Interface Anal., 6 (1984) 95
- 5) K.Goto, N.Sakakibara, and Y.Sakai: Microbeam Analysis, 2 (1993) 123.
- 6) 吉武道子、吉原一紘: 表面科学 16 (1995) 434.
- 7) M.Yoshitake and K.Yoshihara, Surf.Interface Anal., 25 (1997) 209

#### 研究発表

(口頭)

- 1) Sharing of AES & XPS spectral data, K.Yoshihara, ICTFMC98, San Diego, USA, 1998.4.
- Retrieval system of AES/XPS spectra on WWW, M.Yohsitake and K.Yoshihara, ECASIA98, Oleijord, Sweden, 1997.6.

- Sharing of spectral data through the Internet, K.Yoshihara, AVS44, San Jose, USA, 1997.10.
- 4) 表面分析データベースの利用法、吉原一紘、日本金属 学会、東京、1997.4.

(誌上)

- Chemical Analysis of AES, XPS and XRD Data using Self Organizing Maps, K.Obu-Cann, H.Tokutaka, K.Fujimura, and K.Yoshihara, J. Surf. Anal., 5 (1999) 208.
- Application of Self-Organizing Maps (SOM) to Chemical Data Analysis,H.Tokutaka, K.Yoshihara, K.Fujimura, K.Iwamoto, K.Obu-Cann, T.Watanabe and S.Kishida, J. Surf. Anal., 5 (1999) 102.
- 3) Common Data Processing System Version 5, K.Yoshihara,J. Surf. Anal., 5 (1999) 98.
- 4) Sharing of Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy spectral data through the Internet, Kazuhiro Yoshihara and Michiko Yoshitake, J. Vac. Sci. Technol. A16 (1998) 1388.
- 5) Round Robin on Spectrometer Transmission Calibration for AES in the Common Data Processing System, M.Yoshitake and K.Yoshihara, Surf. Interface Anal., 25 (1997) 209.

# 表面歪エネルギーを利用した自己組織化表面単層膜の解析と制御に関する研究

科学技術振興調整費総合研究 極高真空場ステーション 土佐正弘、笠原章、吉原一絃\* \*現在 極限場研究センター 平成8年度~平成10年度

#### 要 約

内発的自己組織化現象を新材料創製のキーテクノロジーと考え、自己組織化現象を制御・利用するため に、自己組織化トリガーの発掘と素構造の解明に関する研究をエネルギーダイヤグラムの観点から推進、 特に、非平衡過飽固溶体混合膜における歪みエネルギーをトリガーとする高周波コスパッタプラズマ蒸着 プロセス制御により自己組織化作用を利用してh-BN層が構造制御された銅膜を鋼基板表面に偏析創製す ることができた。この表面では低表面原子間力、絶縁性のほかに mN レベル台以下の低荷重下での真空 中摩擦係数が低く維持できるという高い性能が安定的に示される等マイクロトライボロジー材料創製の 自己組織化技術の基盤を確立した。

# 1. 緒 言

表面偏析六方晶窒化ホウ素膜(h-BN)は、基板面に垂直 方向に c 結晶軸が配向する多層構造層に形成されやすい<sup>1)</sup> <sup>2),3)</sup>ためにBNの六角網面状 c 面間の結合力が a 軸方向に 比べ格段に小さく劈開が起こりやすくなる。このために基 板に対して水平に力が働くと六角網面状のBN原子層が容易 に滑るため摩擦力は小さくなる。さらに、このような六角網 状結晶面上での弱い吸着力により層面上に物体を近接させ ても固着しない性質は、反発力が作用する原子間隔まで物 体を層面上に最接近させることができ、物体は層面と安定 にナノスケールで一定距離を保てことが予想される。した がって、この性質を利用すれば、原子スケール間隔で安定走 査する原子間力プローブを用いた磁気記録システムの開発 へとつながるものと期待される。そこで、本研究では表面偏 析現象を制御することによりc軸のそろったh-BN膜を自己 組織化創製させるとともに、このBN偏析膜表面の低表面原 子間力をマイクロトライボロジー制御技術に応用した超低 摩擦材料の創製のための基盤技術の確立を目的とした。

## 2 方 法

自己組織化のトリガーとなる歪みエネルギーを高精度に 制御できる極高真空対応の成膜改質装置を試作し、コス パッタ複合成膜内の歪みエネルギーの特性を制御すること によりh-BN偏析膜の自己組織化創製を発現するのに必要な 基本条件を探索する。このh-BN偏析膜の表面特性について は超高真空など圧力可変雰囲気中で表面原子間力等を計測 できる極高真空表面ナノ解析装置(AFM/STM)や微少荷重 下での摩擦特性を計測できる表面ナノ摩擦力測定装置を試 作し、これらの測定装置を用いてh-BN偏析膜表面における 力距離曲線や摩擦係数について評価する。さらに、自己組織 化偏析機構を検討するために試作した極高真空一貫プロセ スへ基板を搬送し、走査型マイクロオージェ電子分光分析 器(AES)やX線光電子分光分析器(XPS)など表面電子分 光分析機器と極高真空中で受け渡しを行い、in situのリアル タイムで自己組織化h-BN膜の結晶構造の均一性、および表 面原子間力の2次元分布を原子スケールで検討し、成膜制 御にリアルタイムでフィードバックを行い、BN自己組織化 の最適条件を見い出すとともに、c結晶面が一様に配向す るh-BNを自己組織化させ、表面原子間力が利用可能な超低 摩擦性被覆材料創製のための指針を検討した。

#### 3 成 果

#### 3.1 自己組織化技術の開発

鋼基板表面へのh-BN層の自己組織化の可能性をコスパッ タ法による歪みエネルギー形成による表面偏析の組み合わ せで検討した。銅は熱伝導率が高いために摩擦熱や電子源 のヒートシンクとなり、固溶水素量が小さくためにガス吸 着やガス放出の少ないBN被覆銅は優れた真空用構造材料と なる。約0.5PaのArガス雰囲気で純銅ターゲット円板とBN 焼結体ターゲット円板とを同時にプラズマスパッタエッチ ングすることにより BN と銅の混合体を鋼基板に約1 µm 蒸着した。図1のオージェ分析結果に示すように、混合膜を 蒸着した銅基板のオージェスペクトルではBとNに対応す るスペクトルピークが観察され、このBとNのピーク形状 および光電子エネルギー値から表面偏析したBとNはBNと して存在しており、表面組成を純元素に対する相対感度を 用いて求めると鋼の混合膜の場合には加熱によりBとNを 併せて90%以上となったが、h-BN混合銅膜の場合には非加 熱でも 60%程被覆され、これは鋼との混合体膜で BN を加



図1 鋼基板上に蒸着したBNと銅の混合体膜の加熱前後の (As received および After Annealing) オージェストス ペクトル

熱により表面偏析させた場合の約2/3の値となった。表面偏 析したh-BNの二次元組成分布をオージェマッピング結果と して図2に示す。空間分解能数百nm &のオージェ分析では ほぼ全面にわたって均一かつ一様にBNが分布しており、し たがって、h-BN混合銅膜表面を60%程被覆した表面偏析h-のと考えられる。さらに、このh-BN面積表面を乾燥大気に 暴露してみたところ、図3にオージェスペクトルを示すよ うに偏析h-BN表面では炭素のピークが未偏析表面のピーク に比べ約1/8程度となり、炭化物系の吸着層や汚染層が表面 に生成しにくくなっていることがわかる。また、高速電子線 回折象からは偏析したh-BN結晶のc結晶面が下地基板面に 水平になるように配向していることもわかった。したがっ て、表面歪みエネルギーを利用した自己組織化生成機能を 発現できる h-BN 膜作製プロセス環境が整備されるととも に、h-BN偏析膜の自己組織化の基盤条件が確立されたとい えよう。

自己組織化作製h-BN偏析膜について表面原子間力や絶縁 性等の表面物性について基礎的検討を行った。混合膜を蒸 着した銅基板の加熱後の表面について力距離曲線をAFMに より計測した結果を図4に示す。比較データとして純銅板、 銅スパッタ蒸着膜、h-BN焼結体、および、h-BNスパッタ蒸 着膜の各力距離曲を併せて図4に記載した。未処理の銅基



**図2** 表面偏析した h-BN の B、N、及び Cu の各 元素のオージェマッピングと SEM 像



図3 h-BN 偏析膜表面(BN)と h-BN 未偏析表面(NoBN)の
 大気暴露後のオージェスペクトル

板表面、に比べ、混合膜作成直後の表面および混合膜熱処理 後表面でははるかに表面原子間力が小さくなり、h-BNの被



図4 鈍銅板(Cu)、銅スパッタ蒸着膜(Cu film)、h-BN 焼結体(Sintered h-BN)、h-BN スパッタ蒸着膜(BN deposited film)、 および混合膜を蒸着した銅基板(Cu/BN film)の加熱後の表面のフォースカーブ

覆率が60%程度と完全に表面に自己組織化形成されていない場合でもh-BN焼結体表面と同程度まで吸着力が小さくなることが示された。さらに、STMで得られたIV曲線からは、 h-BNは基板表面に自己組織形成されると、2V以上電圧を印可しない場合にはトンネル電流(~2nA)がほとんど流れないレベルの絶縁性を持つことが示された。

# 3.2 自己組織化膜の摩擦特性

自己組織化 h-BN 膜表面の摩擦性を評価するために約10<sup>5</sup> Paの大気圧から10<sup>®</sup>Pa台以下の超高真空圧までわたる可変 圧力雰囲気領域で摩擦力測定を数NからmN~µNレベル までの荷重下で行える超高真空表面ナノ摩擦力測定装置を 試作し膜の摩擦特性を検討した。図5に試作した摩擦測定 装置の模式図を、また、その本体と外観の写真を図6に示 す。試作装置は最大移動速度 300mm/min のステッピング モーター駆動による一軸ステージとバランスアームに取り 付けたボール圧子および動歪みゲージから構成され、 SUS304ステンレス鋼製真空容器内に配置した。真空排気系 はタンデム配列のターボ分子ポンプ(350ℓ/sec,60ℓ/sec) の排気により到達真空度 10° Pa 台以下まで到達でき、磁気 浮上搬送装置を内蔵する極高真空一貫プロセスに接続でき る。装置特性を調べる試料としてSUS304ステンレス鋼の機 械研磨した基板を用いた。さらに、高周波マグネトロンス パッタ蒸着により試料表面をTiN膜を約0.55 µm~約5.5 µ m厚に作成した比較試料も用意した。TiNは、硬度が高く、 耐摩耗性に優れているために、TiN膜で被覆した真空材料は 摩擦係数が小さくなるものと期待される。一方、TiNと同じ

室化物系のセラミックスのh-BNは、その六角網面状 c 結晶 面での表面原子間力が小さいためにh-BNのc面で材料表面 を被覆することにより、真空用構造系材料の大幅な低ガス 放出化がはかれるとともに、摩擦係数も小さくなるものと 期待される。測定は大気中と真空中の両雰囲気で機械研磨 した 1/8inchの SUS304 ステンレス鋼ボールを圧子として、 測定速度 30mm/min、測定距離 5 mm、印可荷重 0.5 N~ 980mN で単一方向の繰り返し測定を行った。

図7に化学研磨SUS304 鋼と1.6 µm厚TiN 被覆鋼の摩擦 係数測定の結果を示す。化学研磨基板は、雰囲気圧力が低下 していくと摩擦係数が増大していく傾向を示し、特に、105 Pa以下の超高真空領域にはいると急激に摩擦係数が上昇す ることがわかる。一方、TiN被覆鋼では圧力が低下していく と徐々に摩擦係数が低くなる傾向を示すことがわかる。ま た、図8には大気中での荷重を低下していった場合の SUS304鋼の摩擦係数の変化を示す。印可荷重の低下にとも ない摩擦係数が指数関数的に増大し、0.1gf (980 µ N)の荷 重印可時では摩擦係数の値が17以上に増大した。SUS304鋼 の場合には雰囲気圧力の低下により鋼表面の吸着層が消失 していき、清浄表面同士が接触するために摩擦係数が増大 し、また荷重が低減されると吸着層の摩擦により増大する が、一方、TiN被覆層表面は硬度が高く維持されるために接 触面積(点数)がほとんど変化しないために摩擦係数には変 化がみられないものと考えられる。

図9に、その他の作成試料の真空中摩擦係数変化を、また、図10には、低荷重下摩擦係数変化をそれぞれ示す。圧



図5 試作した摩擦測定装置本体の模式図



図6 試作した超高真空表面ナノ摩擦測定装置の外観及び本体の写真

力低下によって h-BN 焼結体(BN)の摩擦係数は増大し、また、鋼板(SUS) も繰り返し計測で摩擦係数は増大していくが、一方、TiN 焼結体(TiN)と Cu 板(Cu)は摩擦係数が低下し、h-BN混合膜(CuBN)のみが圧力変動にもかかわらず、安定して低摩擦係数が示され、また、mNレベルの低荷重下においても h-BN 混合膜は h-BN 焼結体の摩擦係数とほぼ同等となった。

#### 4 考 察

自己組織化のトリガーとなる歪みエネルギーを高精度に 制御できる極高真空対応の成膜改質装置を試作し、コス パッタ複合成膜内の歪みエネルギーの特性を制御すること によりh-BN偏析膜の自己組織化創製を発現するのに必要な



図 7 化学研磨SUS304鋼とTiN被覆304鋼の雰囲気圧力の 変動による摩擦係数変化



図 8 大気圧雰囲気下における荷重の変動によるSUS304鋼 の摩擦係数の変化



真空雰囲気圧力の変動による摩擦係数の変化



基本パラメターを得ることができた。図11に歪みエネル ギーを表面偏析トリガーとして考えられる自己組織化機構 を模式的に示す。通常の蒸着プロセスではh-BNは結晶面が アトランダムに形成されるが、Cu 膜中に過飽和に BN 分子 を強制固溶させることによってCuの格子歪みが大幅に増大 するために、これを室温に近い低温で表面偏析現象を起こ すドライビングフォースとしてh-BNがその結晶c面が基板 に平行になるようCu膜内に自己組織化形成されるものと考 えられる。

大気中で測定した値は市販の一般の摩擦測定装置で測定 した値と同等で、また、真空中で、同一領域の摩擦によって 表面層の剥離が生じるに伴い、大気中に比べ高い摩擦係数 を示すことが観察され、一般的な解釈と一致した結果が得 られた。このように試作装置は、真空中において使用される 材料の評価に有効であることが示されるとともに、また、 TiNを被覆したSUS304鋼試料の摩擦係数は、未被覆試料の 初期の摩擦係数とはほぼ同程度の値を示したが、摩擦回数 が増えても摩擦係数は上昇せず、この結果から TiN 被覆は 真空材料のトライボロジー特性を向上できるといえる。

大気中や真空中のいづれの雰囲気においても、銅とBNの 自己組織化混合膜の摩擦係数は、鋼および銅の摩擦係数の 1/3以下になることが示されるとともに、mNレベルまで荷 重を低下させていくと、未処理の基板材の摩擦係数は数倍 ないし数十倍にも急増するにもかかわらず、自己組織化 h-BN膜の摩擦係数はほぼ一定値を保つことが示された。これ はh-BN結晶のc面で材料表面がほぼ覆われている自己組織 化混合膜の場合には、そのh-BN結晶の六角網面状 c 結晶面 での表面原子間力が小さいために c 結晶面間で容易に滑り が生じるために、摩擦係数が小さく、また、ガス吸着も起こ りにくいために、雰囲気圧力の変動、特に圧力が低下した場 合でも、摩擦係数には影響が及ぼされないものと考えられ、 したがって、自己組織化h-BN表面偏析混合膜は雰囲気環境 や荷重に関わらず優れたマイクロトライボロジー特性を有



図11 自己組織化機構の模式図

するといえよう。

今後、得られた自己組織化素構造を全体配列制御へとさ らにこの研究を一層発展させるとともに、μNレベルでの コンタクト磁気記録システム開発を考慮に入れた超高密度 磁気記録メディア表面改質材料開発の研究を推進していく ことが望まれる。

# 5 結 言

熱伝導度や電気特性に優れた純銅基板表面に六方晶窒化 ホウ素(h-BN)を極高真空成膜装置を用いて非平衡過飽和 銅BN混合皮膜を成膜することにより歪みエネルギーをトリ ガーとしてc結晶面が水平に配向する膜構造に表面偏析過程 を通じて自己組織化作成することができた。

自己組織化成膜したh-BN表面についてAFM/STM計測を 行ったところ表面原子間力が低下するとともに絶縁性が向 上していることが示され、さらに AES 測定からは炭素系の 気体分子の吸着物が大幅に低減できることが示された。

表面ナノ摩擦力測定装置を試作し、mNレベルでの低荷重 下での摩擦係数を大気中および真空中で測定したところ、 自己組織化生成h-BN膜は荷重を低下しても一般材基板表面 とは異なり摩擦係数の増加がほとんどみられないことがわ かった。

## 参考文献

- 1) 土佐 正弘、吉原 一紘、真空、33 (1990), 520.
- 2) M.Tosa and K.Yoshihara, Vacuum, 41 (1990), 1873.
- 3) 土佐 正弘、板倉 明子、吉原 一紘、日本金属学会報、30 (1993),775.

## 研究発表

- (口 頭)
- 1) 極高真空材料としてのBN処理膜、損傷と偏析、板倉明子、土佐正弘、笠原章、吉原一紘、第39回真空に関する連合講演会、8.10.
- 2) 極高真空一貫プロセスの小型化、土佐正弘、笠原章、吉 原一紘、第39回真空に関する連合講演会、8.10.

- 3) BN表面偏析による表面改質、土佐正弘、笠原章、吉原 一紘、第16回表面科学講演大会、東京、8.11.
- 4) Substrate Delivery System among Vacuum Instruments with Magnetic Levitation Transports, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, AVS 44th International Symposium, 1997.10, San Jose.
- 5) XHV Integrated Process with Magnetic Levitation Transports, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 4th International Symposium on Magnetic Suspension Technology, 1997.10, Gifu.
- 6) 真空材料のトライボロジー、笠原章、土佐正弘、吉原 一紘、第38回真空に関する連合講演会、9.11.
- 7) 極高真空一貫プロセスによる試料搬送操作、土佐正弘、 笠原章、吉原一紘、第38回真空に関する連合講演会、 9.11.
- 8) 真空材料の真空トライボロジー特性、土佐正弘、笠原 章、吉原一紘、第17回表面科学講演大会、9.12.
- 9) Advanced Substrate for Fablication of Nanostructures with XHV Integrated Process, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 3 rd International Symposium on Advanced Physical Fields, February 1998.2. Tsukuba.
- 10) 真空材料の表面改質、土佐正弘、笠原章、李京燮、吉原 一紘、日本材料科学会平成10年度学術講演大会、9.5.
- The Extreme High Vacuum Integrated Process with magnetic Levitation Transports, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, 14th International Vacuum Congress, 1998.8, Birmingham,
- 12) Improvement of coercity and microstructure of NdFeB melt-spun ribbons by addition of Zn, K.S.Lee, M.Tosa, J.C.Ro, S.M.Ra and S.J.Suh, 4th Int.Symp.on Physics of Magnetic Materials, 1998.8, Sendai.
- 13) 表面改質による真空材料の高性能化、土佐正弘、笠原 章、李京燮、吉原一紘、日本金属学会98年度秋季大会、 9.9.
- 14) 極高真空一環プロセスによる搬送試料の表面清浄性、 土佐正弘、笠原章、李京燮、吉原一紘、第39回真空に 関する連合講演会、9.11.
- 15) 真空材料の摩擦特性、笠原章、土佐正弘、吉原一紘、第 39回真空に関する連合後援会、9.11.
- 16) TiN および h-BN 被覆による真空材料の高性能化、李京 燮、土佐正弘、笠原章、吉原一紘、第 18 回表面科学講 演大会、9.12.

(誌 上)

- XHV integrated process with magnetic levitation transports, M.Tosa, A.Itakura, A.Kasahara and K.Yoshihara, Vacuum, 47 (1996) ,493.
- 2) Hydrogen permeation properties and surface of BN-

coated stainless steel membrane, A.Itakura, M.Tosa and K.Yoshihara, Vacuum, 47 (1996),697.

- Measurement of atomic forces between surface atoms using ultra-clean AFM incorporated in XHV Integrated System, M.Tosa, Advances in Colloid and Interface Science, 71 (1997), 233.
- 4) Advanced Substrate for Fablication of Nanostructures with XHV Integrated Process, M.Tosa, A.Kasahara and K.Yoshihara, Journal of Surface Analysis, 4 (1998), 320.
- 真空材料のトライボロジー特性、笠原 章、土佐 正弘、 吉原 一紘、真空、41 (1998), 363.
- 6)極高真空一貫プロセスによる試料搬送操作、土佐正弘、
   笠原章、吉原一紘、真空、41 (1998),340.
- 7) XHV Integrated Process with magnetic levitation Transports, M.Tosa, A.Itakura, M.Harada, A.Kasahara and

K.Yoshihara, Proc. of 4th International Symposium on Magnetic Suspention technology, (1998), 179.

- 8) Improvement of coercity and microstructure of NdFeB melt-spun ribbons by additionof Zn, K.S.Lee, M.Tosa, J.C.Ro, S.M.Ra and S.J.Suh, J. Magn. Soc. Jpn., 23, (1999) 288.
- 9) 真空材料の摩擦特性、笠原 章、土佐 正弘、吉原 一紘、 真空、42、(1999),447.
- 10) 極高真空一貫プロセスにおける搬送試料の表面清浄性、 土佐 正弘、笠原 章、李京燮、吉原 一紘、真空、42 (1999) , 443.

# 特 許

 1)低摩擦六方晶窒化ホウ素材料、土佐正弘、笠原章、吉 原一絃、特願平10-350333、10.12.9.

# ナノスペースラボによる新材料の創製に関する研究

基盤研究 極高真空場ステーション 小口信行、知京豊裕、塚本史郎、石毛桂子 計算材料研究部 大野隆央 物性解析研究部 下田正彦 平成6年度-平成10年度

#### 要 約

原子的規模で成長表面の実空間におけるその場観察ができる界面ナノ空間配列操作・評価装置を新たに 考案・開発した。この装置を用いて、液滴エピタキシー法において重要な基板単結晶表面の安定化の機 構の解明および液滴発生機構の解明を目指した研究を進めた。また、液滴エピタキシィ法により、GaAs を用いた量子ドットおよびフォトニック結晶の作製を目指して研究を行った。

## 1. 緒言

化合物半導体の極微構造は、その大きさが5 nm から 100nm 程度であれば量子ドットと呼ばれる構造ができ、そ の中では電子の波動性に基づくいわゆる量子サイズ効果が 顕著になると予測されている。またサイズが100nm-1 um であれば光の波長と同程度の周期構造を作ることにより フォトニック結晶が形成されると予測されている。量子 ドットを用いることにより、通常のダブルヘテロ構造、量子 井戸構造あるいは量子細線構造をもつレーザよりもさらに 低い電流密度で発振するレーザあるいは高電子移動度トラ ンジスタよりもさらに高速で動作する電子素子が実現でき ると期待されている。またフォトニック結晶を用いること によってもレーザの低消費電力化と発振波長の単色化が達 成できると期待されている。しかし,化合物半導体の極微構 造を用いたこれらの応用はいずれもまだ実現されてはいな い。問題はその創製法にある。通常の微細加工技術を用いて は加工の際の損傷の影響により良好な性能が得られない。 加工損傷の影響を防ぐため、現在は結晶の成長機構を利用 するいわゆる自己形成的な方法でこれらの構造を作製しよ うとする研究が活発に行われている。この中でも特に多く の研究が行われている方法は、薄膜成長の初期過程におけ るStranski-Krastanov型の成長様式にともなって現れる島状 構造を利用する方法である。しかし、この成長様式は基板と 堆積物との間の格子定数が異なる組み合わせにおける歪エ ネルギーに起因しているため、GaAs/AlGaAsのような格子 整合系には適用できない。我々は、低融点の構成元素を含む 化合物半導体であれば、格子定数の一致しない組み合わせ においても、また格子整合系においてもいずれの場合にも 広く適用できる液滴エピタキシー法という方法を考案した。

この方法は、低融点の構成元素の微小液滴をまず基板上に 作製し、これに他の構成元素分子線を照射することにより 化合物半導体極微構造を作製する方法である。原子的規模 で成長表面の実空間におけるその場観察ができる新たな装 置を考案・開発し、この装置を用いて、液滴エピタキシィ法 において重要な基板単結晶表面の安定化の機構の解明およ び液滴発生機構の解明を目指して研究を進めた。また上述 した応用のために、液滴エピタキシィ法により、GaAsを用 いた量子ドットの作製およびフォトニック結晶の作製を目 指した研究を行った。

# 2. 界面ナノ空間配列操作・評価装置の開発と これを用いた研究

2.1 はじめに

結晶成長において、成長の様子をその場観察することは、 高品質で複雑な成長を行う上で極めて重要である。特に近 年盛んに研究されている液滴エピタキシィ法1-3)を用いた 量子ナノ構造の作製には原子レベルでの均一性が要求され、 成長初期過程のその場観察手法・評価は不可欠である。現 在、すでに電子線や光などを用いる手法が実用化され、広く 使われている。しかし、これら従来の手法では、実空間を原 子レベルで評価することはできない。そこで、原子レベルの 空間分解能を持つ走査型トンネル顕微鏡(STM)を評価手 段とする方法が多く検討されてきた4-8)。しかし、化合物半 導体用結晶成長装置である分子線エキタピシィ装置(MBE) ではその原料の蒸気圧が高く、また機器の振動などにより、 MBE内でのSTM観察は、難しいとされている。そこで、STM とMBEを完全合併した界面ナノ空間配列操作・評価装置を 新たに開発し、成長初期過程の観察・評価を試みたので報告 する。さらに、その前段階として、液滴エピタキシィ初期表

面である硫化処理を施したGaAs表面構造の解析を行ったの で報告する。

# 2.2 液滴エピタキシィ初期表面である硫化処理を施した GaAs 表面構造の解析

液滴エピタキシィの初期過程を観察するためには、まず、 その土台となっている硫化処理を施したGaAs表面構造を原 子レベルで解析しておく必要がある。しかしこの表面は今 までに多くの機関において反射高速電子回折 (RHEED) あ るいはX線光電子分光法などにより研究され<sup>9-12)</sup>、(2 x 1) 表面再配列が安定な基本構造と考えられてきたが、実空間 における原子配列およびその安定性などの詳細については ほとんど知られていなかった。またこの観測された(2x 1)表面再配列は、明確なパターンではなく、透過斑点が現 われていることから、表面にはかなりの凹凸が存在するも のと考えられる。これらの原因は、硫化処理に用いる硫化物 溶液のエッチング効果、および大気中で処理を施すことに よる表面酸化の影響により、表面には多くの不純物と原子 的規模の凹凸が存在し、その結果、従来は真の表面を観察す ることが困難だったためである。そこで従来の硫化物溶液 による大気中での処理ではなく、超高真空中での硫化処理 技術を新たに開発し、エッチング、表面酸化の影響なしに GaAs表面にS単原子層を形成した。

本研究では液滴エピタキシィ法の基盤となる同表面の実 空間における様子を明らかにするために、走査型トンネル 顕微鏡、第一原理的計算、光電子回折法、放射光を用いて多 角的に解析したので報告する。

2.2.1 走査型トンネル顕微鏡(STM)による観察結果 まず、この表面をSTMで調べた。その結果、5個のS原 子の2量体と1個の2量体欠損を単位とする(2x6)構造 を観測、その実空間における原子配列を明らかにすること に成功した。同表面のRHEED観測も(2x6)構造を裏付 けるものであった。さらに、従来の硫化物溶液による処理表 面のSTM観察も試み、原子的規模の凹凸の間にやはり(2 x 6)構造を観測することに成功した。これらの結果は、処 理方法に依存せず、実は(2x6)が硫化処理GaAs(00 1)表面の安定な基本構造であることを示唆している。また GaAs 表面の初期状態を変化させ同等の実験を行い、(2 x 6)構造の安定性を確認するとともに、Ga原子と硫黄原子 との結合が(2x6)構造を形成していることを明らかにし た。しかし硫化処理後に表面に残留するAs原子が、S単原 子層形成の際、表面から脱離して表面構造の均一性を乱す こともわかった。そこで硫化処理を2段階に施しAs原子が 脱離した欠陥部にS原子を供給して(2x6)構造の均一性 を向上する手法を考案、その妥当性を示した。

さらに(2 x 6) 表面構造のより詳細なSTM解析を行い、 この構造を構成している個々の2量体のS 原子距離は 0.19nm から 0.28nm の間の値であることを見い出した(図 1)。

続いて同表面の走査型トンネル分光(STS)測定を行い、 GaAsの明瞭なバンドギャップの観測に成功した(図2)。通 常半導体表面には、多数の表面準位が存在し、バンドギャッ プ観測を困難にしている。このSTS測定の結果は、S原子 を1原子層吸着させることにより、その表面準位が消失し たことを示唆している。また伝導帯中に鋭い準位が現れて いることがわかった。S原子が吸着していないGaAs(001) 表面のSTS測定では、このような鋭い準位は観測されない ことから、表面に吸着したS原子による準位と考えられる。

#### 2.2.2 第一原理的擬ポテンシャル法による計算結果

結晶表面の化学結合状態を正しく把握するには、表面の 電子状態を明らかにする必要がある。しかし実験のみから この全体像を得ることは難しく、理論計算のサポートを必 要とする。そこで、第一原理的擬ポテンシャル法を用いてこ の(2 x 6)表面構造の計算を行い実験結果との比較を試み た。2量体消失モデルを用いると、この(2 x 6)構造が GaAs (001)面上で安定であるための条件として、個々の硫 黄2量体からそれぞれ1個の電子が移動することがあげら





(a)

Flat Band

れる。そこで一つの硫黄2量体に於いて電子が移動しない 場合と1個移動する場合でS原子間距離がどのように変化 するかを第一原理的擬ポテンシャル法により解析した。そ の解析モデルを図3に示す。その結果、電子が移動しない場 合、0.390nm、1個移動する場合、0.237nm でそれぞれ安定 となることがわかった。実験結果は後者と一致する。さらに 表面電子状態の計算結果(図4)より、電子が移動しない場 合、GaAs のバンドギャップ中に表面準位が現れるのに対 し、1個移動する場合、ギャップ中の表面準位が消失し、伝 導帯中にフラットバンドが現れることがわかった。このフ ラットバンドは、主に硫黄2量体の反結合軌道に起因する と考えられる。STS測定の結果は、やはり後者と一致し、伝 導帯中に現れる鋭い順位はこのフラットバンドに対応する ものと考えらる。これらの結果から、(2x6)構造に於い て硫黄2量体からの電子の移動が表面原子構造のみならず 化学結合状態を決定する鍵であることが明らかになった。

## 2.2.3 光電子回折法 (XPD) による測定結果

4.0

2.0

0.0

-2.0

-4.0

Ē

Energy [eV]

この電子の移動を確認するためには、その行き先を特定 する必要がある。そのためには、最表面原子のみならずその 直下の原子の状態を把握する必要がある。この点に関して は最表面敏感なSTM測定だけでは不十分である。そこで同 表面のXPD、光電子分光測定(XPS)を行い、STM解析結 果と比較した。その結果、硫黄は単層であり、その下には存





Μ

Х



図4 硫化処理 GaAs (001) 表面での表面バンド構造。 (a) は電子が1 個移動する場合(硫黄原子距離:0.237nm)、(b) は電子が移動しない場合(同:0.390nm)

在しないこと、そしてその硫黄はSTM解析結果と同等の2 量体を形成していること、その直下はGa原子であり硫黄2 量体の形成に伴いかなり歪んでいる可能性があることが明 らかになった。

# 2.2.4 高エネルギー物理学研究所における放射光(SR)を用いた測定結果

XPD、XPSよりさらに最表面敏感な放射光(SR)を用い た内殻励起光電子分光(SRPES)、X線吸収端微細構造 (XANES)、軟X線定在波法(XSW)により、(2x6)構造 を形成している五つの硫黄2量体の内、中心に位置する2 量体が、520℃以上の加熱処理により構造変化(脱離)現象 を起こすことがわかった。このことから、その直下のGa原 子に先に指摘した歪みが存在するものと示唆される。液滴 エピタキシー初期過程において、この位置にまずGa原子が 吸着する可能性が高いと推測される。

## 2.3 界面ナノ空間配列操作・評価装置の開発

近年、MBEとSTMとを別真空容器とし、超高真空対応 ゲートバルブで結合させた複合装置を用いることにより、 成長の素過程についての多くの知見が得られている。特に、 化合物半導体GaAs表面再構成構造については、1990年に米 国ゼロックス研究所のビーゲルセンらがSTMでの観察結果 を報告して以来4)、今まで謎であった多くの表面再構成構造 の実空間における様子が原子レベルで明らかになってきた。 また英国インペリア大学のアベリーらは、1997年に小量の Ga原子を吸着させ、かなり大きい島状レベルであるが成長 初期過程の様子を議論している13-14)。しかし、これらの手法 では、MBE成長を一時中断、基板温度を下げ、試料をゲー トバルブを介して、STM 装置に搬送、観察という工程を経 過しなくてはならない。サンプル移動またはゲートバルブ 開閉時の摩擦により莫大な原子が放出され、基板に付着し、 目的原子との識別ができなくなるため、原子1個レベルの 成長初期過程の様子を調べることは現存する装置では不可 能である。したがって、サンプル移動またはゲートバルブ開 閉をすることなく、MBE成長表面をその場で観察できる装 置を開発する必要がある。本研究では、上記の課題の解決策 として、STM と MBE を完全合併した界面ナノ空間配列操 作・評価装置を開発した。そのメカニズムについて報告す る。さらに実例として GaAs 表面上の Ga 液滴形成初期過程



図5 界面ナノ空間配列操作・評価装置のメカニズム

の観察・評価を試みたので報告する。

#### 2.3.1 界面ナノ空間配列操作・評価装置のメカニズム

STMとMBEを完全合併するために、図5に示す大きなク リアランスを持つ試料ホルダー、STM本体全体を覆う防熱 保護シールド、真空中STM上下機構を導入した。

試料ホルダーは、MBEの基板加熱機構との間に通常のホ ルダーより大きなクリアランスを持ち、基板加熱機構側か ら出ている3本のピンによって支えられている。STMと MBE合体時、このピンは図5に示すように、ホルダー側か ら離れ、クリアランス内に位置することとなり、MBE側か らの振動の伝達を遮断することができる。

また、探針用の針穴およびホルダーを支える3つの突起 物を除くSTM本体全体は防熱保護シールドで覆われ、高蒸 気圧雰囲気に対して保護される。また、このシールドは放出 ガスが少ない高真空機器の材料として有名なSUS304で作ら れており、基板加熱に伴う放射熱に対しては、セラミック板 を2枚のSUS304で挿んだ3重構造により、基板温度600℃ の場合でもその内部では温度を180℃以下に下げることがで き、STMが守られる。さらに探針が装着されているチュー ブスキャナー上部には図に示すよう円形のセラミック板を 取付け、上部からの原料進入および放射熱からスキャナー を守っている。

さらに、真空中STM上下機構により、STMその場観察が 不要な長時間のバッファ成長時などに、全体を下降、下部に 設置した液体窒素シュラウド内に保護することができる。 そして、必要な時に、STMを上昇させ、MBEと合体、観察 することにより、無駄にSTMを高蒸気圧雰囲気中にさらす ことがなくなり、故障を防ぐことができる。

これら3つの新しい装備をSTMとMBEに加えることに よって、成長表面をその場で観察することが可能となる。

## 2.3.2 GaAs 表面上の Ga 液滴形成初期過程の観察

この界面ナノ空間配列操作・評価装置を用いて、GaAs表面上のGa液滴形成初期過程の観察を行った。まず通常の MBE成長手法で、[110]方向に1°傾むいた表面をもつn-GaAs(001)基板をAs雰囲気中、基板温度600℃でクリー ニング、その後580℃でGaAsバッファを約1μm成長させ、 テラス構造を形成する。RHEEDで(2x4)β構造を確認 しながら、As分子線セルのシャッターを閉め、試料温度を As脱離が起こらない200℃に急速下降し、STM上下機構に より、STMを上昇、試料ホルダーを下から3点で捕らえ、持 ち上げる。すると試料ホルダーはMBEの基板加熱機構から 分離され、その広いクリアランス内で、STMと単独合体す る。この状態でSTM探針を試料に接近させ、STM観察モー ドに入る。

次に、Ga分子線セルのシャッターを約1秒間開閉して、 Gaを0.1原子層分供給し、STM観察を行った。その結果を 図6に示す。テラス上に(2x4)β2表面再構成構造が形 成されている。またA-ステップ近傍には吸着原子がほとん ど存在しないのに対し、B-ステップ近傍に多く存在してい ることがわかった。特にB-ステップ近傍の欠損ダイマー列 上の特定のサイトにGa吸着原子が下地の表面再構成構造の 影響を受けながら2個、3個、4個と集結(液滴化)してい く様子がわかった(図7)。



図6 200℃でGaを0.1 原子層供給したGaAs (001) (2x4) β2表面再構成構造のSTM観察結果。 バイアス-3.0V、トンネル電流0.2nA



図7 B-ステップ近傍の欠損ダイマー列上のGa吸着原子。

2.3.3 GaAs 表面上の Ga 液滴形成初期過程の評価 図 6 に示すような、B - ステップ近傍に Ga 原子が多く存 在している現象は、NTTの堀越らにより、1990年に提案さ れた、MEE (マイグレーション・エンハンスト・エピタキ シィ)法のコンセプトと一致する<sup>15-17)</sup>。すなわち、図 8 に示 すような B - ステップを形成する As 原子には、sp<sup>3</sup>的なダン グリングボンドが存在し、表面を移動 (マイグレート) して きたGa原子と反応して、これを捕獲するという考え方であ る。この考え方によれば、Ga原子はステップ上のAs原子と ではなく、ステップ近傍のAs原子付近に存在することとな り、本実験結果を広義であるがよく説明できる。ただ、ス テップ近傍の原子構造は複雑であり、原子レベルでの吸着 現象については単純にダングリングボンドだけでは議論で きない。NTTの伊藤・白石は、1996年に第一原理計算に基



図8 B-ステップを形成するAs原子のsP3的なダングリングボンド<sup>16)</sup>

づくマイグレーションポテンシャルを計算して<sup>18)</sup>、B-ス テップ近傍の欠損ダイマー列上にGa吸着原子にとっての最 安定位置(サイト)が存在することを予測した(図9)。図 10は図7の模式図であり、左図のA原子の位置はこの理論 計算で予測 されていたGa原子の最も安定な吸着サイトと一 致する。しかしながら、B原子は予測では二番目に安定な吸 着サイトにあり、このサイトには堀越らが言及したsp<sup>3</sup>的な ダングリングボンドが存在し、このダングリングボンドに よって捕獲されたものと考えられる。当然のことながら、実 際の成長となるとさまざまな素過程が絡み合ったものとな り、マイグレーションポテンシャルも複雑また原子が最も 安定な吸着サイトに捕獲されるたびに変化していくことに なる。伊藤らは、この動的過程を説明するためにエレクトロ ンカウンティングモデルに基づいたモンテカルロ計算を行 い、2個目のGa原子は、最初の原子の隣のユニットに、3 個目はその隣に来ることを予測した<sup>19)</sup>。C原子については この予測と一致する。しかし、Ga-Gaボンドの形成の仕方が A原子と逆になっていることは予測に反し、B原子の存在 による Ga 吸着原子同士の相互作用によるものと考えられ る。右図のD原子はさらに予測に反しており、Ga吸着原子 の数が増えるにつれて、吸着原子間の相互作用が支配的に なっていくことを示唆しており、半導体的から金属的状態 に変化しているとも考えられる。

# 2.4 まとめ

まず、液滴エピタキシィ初期表面である硫化処理を施したGaAs表面構造の解析を行い、平行してSTMとMBEを完全合併した界面ナノ空間配列操作・評価装置を新たに開発した。硫化処理を施したGaAs表面構造については、As安



図9 第一原理に基づく計算結果<sup>18)</sup>。マイグレーションポ テンシャルを計算して、B-ステップ近傍の欠損ダ イマー列上にGa吸着原子にとっての最安定位置 (Aサイト)が存在することを予測



図10 図7の模式説明図

定化面と違い、その構造決定は至難の技であり、現時点においても、まだ議論を残すところではあるが、同時に多くの知見が得られたことも事実である。装置開発もトラブルの連続であったが、GaAs表面上のGa液滴形成初期過程の観察・評価まで到達することができた。

# 3. GaAs/AlGaAs 量子ドットの液滴エピタキシィ法に よる作製とその評価

# 3.1 はじめに

直径10nm程度の微細な半導体単結晶を別の半導体単結晶 の中に埋め込んだ構造は量子ドットと呼ばれている。この ような構造をもつ材料では、量子サイズ効果が顕著になる ため、従来の3次元的なバルク状半導体には期待できない さまざまな物性や機能が現れてくることが予想されている <sup>20,21)</sup>。量子ドットを作製するためにいろいろな方法が考えら れているが、現在はこれらの中で、InGaAs/GaAs系量子ドッ トの場合に代表される、歪み系の薄膜成長初期過程におい て現れる島状構造を利用する自己形成的な手法が主流に なっている<sup>22,24)</sup>。しかしこの方法はGaAs/GaAlAsのような 格子整合系には適用できない。本章では、低融点の構成元素 を含む化合物半導体であれば、歪み系、格子整合系を問わず 多くの材料の量子ドット作製に適用できる液滴エピタキ シィ法を、GaAs量子ドットの作製を例にとって説明する。

# GaAs (001) 面上におけるGa液滴を利用したGaAs の結晶成長<sup>1,2)</sup>

GaAsをはじめとする各種のШ-V族化合物半導体の薄膜 を分子線エピタキシィ法(MBE)により作製する場合、Ш 族およびV族元素分子線の強度比、いわゆるV/Ш比が小さ い条件でⅢ族元素分子線を基板に過剰に供給してしまうと、 基板表面に多数のⅢ族元素の液滴が生成してしまい薄膜と しては使い物にならなくなってしまう。このような現象は この分野の仕事に携わっている人間ならば多かれ少なかれ 経験することである。この時得られる試料の表面を詳細に 観察すると、大きさのよく揃った多数の微細なⅢ族元素の 液滴ができていることが分かる。この現象を利用し、意識的 に大きさ10nm程度の液滴を作製してこれにV族元素分子線 を照射することにより、量子ドットとして機能するような 多数のⅢ-V族化合物半導体微結晶を、微細加工を用いず結 晶成長機構を利用して、いわば自己形成的に得られないで あろうか。このような素朴な着想が液滴エピタキシィ法に よる化合物半導体量子ドット作製研究の発端になっている。

しかしこの着想は、通常の作製条件では、以下に述べるようにうまくはいかない。以下の実験には、反射高速電子回折装置(RHEED)を備えた通常のMBE装置を使用した。また各構成元素を分子線源として用いた。

GaAs (001) 単結晶を基板として用い、この上にまず590 ℃でGaAsバッファ層を成長させ平坦な表面を作製した。こ の基板の温度を、As分子線セルの温度を下げるとともに、 200℃まで下げ、同基板温度でGaをGaAs換算で0.14分子 層/sの速度で総量2.7分子層分堆積させ、さらにGa分子線 の照射を止めた状態で、As単原子分子換算で5.8 x 10<sup>14</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>1</sup>のAs<sub>4</sub>分子線を照射した。なおこの場合のいわゆるV/Ⅲ 比は、通常のGaAs薄膜成長時よりはやや小さいが、2 程度 に設定してある。この結果、過剰なGa分子線の照射により、 確かに直径10nm程度の大きさをもつ多数のGa液滴ができ る。しかし、この表面はAs分子線照射後ほぼ平坦になって しまい、液滴の痕跡を示すような顕著な構造は認められな い。すなわち、2 次元的な層状成長が優勢に起こってしま う。

このように、通常のGaAs (001)単結晶を基板として用いた場合は、過剰なGa分子線の照射により、微細な多数のGa 液滴はできるが、これはその後のAs分子線照射により2次 元的なGaAs層状成長のためのGa源としておもに消耗され てしまい、GaAsの3次元的な微結晶の成長は優勢にはなら ない。この現象をこのままの状態では量子ドットを自己形 成的に作製する手法としては使えず、GaAsの2次元的な層 状成長を抑制して3次元成長を促進させる必要がある。Ga 液滴からのGaAsの2次元的な層状成長は上述したように、 基板表面へのAs原子の吸着およびGa液滴からのGa原子の 流れ出しという2つの素過程よりなっている。したがって、 2次元的な層状成長を抑制するためにはこの2つの素過程の いずれかを抑制すればよい。

3. 3 液滴エピタキシィ法<sup>1,2),25-28),39,40)</sup>

3. 3.1 基板表面の安定化による As 原子吸着の抑制

As 分子線の照射により GaAs の 2 次元的な層状成長が優 勢になる原因の一つとして、As 分子線の照射により形成さ れる As 安定化面が Ga 原子の吸着に対して活性であること があげられる。したがって、As 原子の吸着を防ぐことがで きれば 2 次元的な層状成長は起こらず 3 次元的な微結晶の 成長が優勢になると考えられる。

Ⅲ-V族化合物半導体の表面を硫化物で処理すると、表面 に1原子層のS原子が吸着し、その表面が外来元素の吸着 に対して不活性になることが報告されている<sup>29-32)</sup>。

このような処理を施した基板表面では、As 原子の吸着が おこらずGaAsの2次元的な層状成長が抑制され、3次元的 な微結晶の成長が優勢になることが予想される。硫化物で 処理をしたGaAs(001)表面の構造、安定化機構等<sup>3338)</sup>に 関しては上記2に詳述してある。

硫黄終端処理を施すことにより安定化されたGaAs基板表 面において、はじめにまずGaをついでAsを照射すること により、大きさのよくそろったGaAsエピタキシャル微結晶 を作製することができる<sup>120</sup>。

この方法によりSで終端処理を施したGaAlAs表面上に GaAsエピタキシャル微結晶を成長させ、その後基板温度を 昇温して表面の微結晶間に存在する吸着S層を剥がし、さ らにGaAlAsエピタキシヤル薄膜で覆うことによりGaAs量 子ドット構造を作製することができる<sup>33</sup>。しかし、この方法 により作製されたGaAs量子ドットからは現在までまだ明確 なフォトルミネッセンスは観察されてはいない。

この方法では、S原子で終端された表面を利用するため、 GaAlAsとGaAsドットの界面にほぼ1原子層のS原子が取 り残されてしまうという問題がある。またドットの成長温 度が低いことに起因する結晶性の悪さも問題である。界面 のS原子が発光にどのような影響を与えるのかについては 明らかではないが、GaAs中のS原子の拡散係数はAs雰囲 気中では大きくなることが知られており、発光強度をあげ るためにはドットを埋め込んだ構造をAs雰囲気中で熱処理 することも一つの方法であろう。さらにこの熱処理は結晶 性の改善にも有効と考えられる。

これらの問題を克服するために上述のプロセスの一部を 入れ替えて、基板表面にGa液滴を堆積したあとにその表面 をS終端処理することによりGaAs量子ドットを作製する方 法<sup>41,421</sup> を考案した。この方法で作製したGaAs量子ドットの 温度20Kにおけるフオトルミネッセンススペクトルを図11 に示す。この場合サイズのばらつきが15%程度で平均直径が 約15nmのGaAs 微結晶がGaAlAsの中に密度4.4 x 10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup> で埋め込まれた構造ができており、波長785nm付近に量子 ドットからの発光が明確に観察される。

## 3.3.2 液滴からの Ga 原子流れ出しの抑制

前述したように、特別な表面安定化処理を施してはいないGaAs(001)面上ではGaおよびAs分子線の照射により



図 11 S終端処理を利用した液滴エピタキシィ法により 作製した GaAs 量子ドットの 20K におけるフォト ルミネッセンススペクトル

GaAsの2次元的な層状成長が優勢に起こるが、3次元的な GaAsの成長もわずかに起こっている。Ga液滴からGaAsの 3次元的な微結晶が成長する機構は、3.1でも述べたように、 気相から分子線として供給されたAs原子が液滴に適合係数 1で直接取り込まれることによる。したがって、3次元的な 微結晶の成長が起こる速度は液滴断面に飛来してきたAs分 子線の強度に律速される。これは硫黄終端処理を施してな い場合についてもあてはまると考えられる。

一方前述したようにAs分子線照射により2次元的な GaAs層状成長が起こる場合は、その成長速度は基板表面へ のAs原子の吸着が律速している可能性と、液滴からのGa原 子の流れ出しが律速している可能性の二つの可能性が考え られる。仮にAs原子の吸着が律速しているとすると、As分 子線の強度を大きくしても、GaAsの3次元的な成長と2次 元的なGaAs層状成長の割合に大きな変化はないことにな る。しかし、液滴からのGa原子の流れ出しが律速している 場合には、強度の強いAs分子線を供給することにより、 GaAsの3次元的な成長を2次元的な成長より優勢になるよ うにすることができる。以前報告した結果から<sup>1)</sup>、堆積した Ga液滴の存在している基板表面にAs分子線を照射した場 合、最初のAs安定化面が現れてからGa安定化面が現れる までの時間は、この条件では約1秒かかっている。

As原子の吸着とGa液滴からのGa原子の流れ出しという 2つの素過程は、1つの過程が完全に終了した後に他の過 程が引き続いて進行するわけではないが、この時間はGa原 子が流れ出す速度の一応の目安になる。この場合Ga原子の 流れ出しを抑制するためには、この時間以内にGaAsの3次 元的な成長が完了するようにAs分子線の強度を設定する必要がある。また液滴からGa原子が流れ出してGa安定化面を形成する過程は、単純な孤立Ga原子の表面移動とは異なるのでGa原子の表面拡散係数をもちいて議論することは難しいが、これは熱的な活性化過程と考えられる。したがって、Ga液滴へのAs分子線照射時の基板温度を低くすることも液滴からのGa原子の流れ出しを抑制してGaAsの3次元的な成長を2次元的な成長より優勢に起こさせるためには 有効であろう。

温度 200℃に保持した GaAlAs 基板の表面に、1.0分子層/ sの速度で総量 3.7分子層分の Ga を堆積させ、さらに Ga 分 子線の照射を止めて基板温度 200℃のまま、およびこれを 150℃に下げた状態で、上記 2 で述べた強度よりも約100倍 強い As 分子線を照射した<sup>43)</sup>。各試料の表面を SEM で観察 した結果を図12に示す。この場合、まず大きさ10nmで10% 程度の分布をもつ Ga 液滴が 3.5 x 10<sup>10</sup> cm<sup>2</sup> の密度でできる が、As 分子線の照射後これは底辺の大きさが基板温度 200 ℃の場合は一辺25nm、150℃の場合は15nmの 3 次元的な微 結晶に変化する。RHEED による観察の結果によれば 200℃ の場合は (113) ファセット、150℃の場合は底面との角度が (113) よりも大きい (111) ファセットがおもに現れている ことがわかる。また、200℃の場合は中心の直径約 10nm 部 分がくぼんだクレータ状になっているのに対し、150℃の場 合はこのような構造は認められない。また、同図には比較の



図12 GaAs エピタキシャル微結晶の成長条件による形状 変化、(a) は基板温度 200℃で作製した Ga 液滴で あり、(b) はこれに同温度で強度の強い As 分子線 を照射した場合、(c) は基板温度を 150℃に下げて 強度の強い As 分子線を照射した場合、(d) は 200 ℃で強度の弱い As 分子線を照射した場合の結果で ある。 ため 200℃の基板温度で強度の弱いAs 分子線を照射した場 合の結果も示してあるが、この場合は 3 次元的な顕著な構 造は観察されない。これらの結果は、強度の強いAs 分子線 の照射により液滴からのGa 原子の流れ出しが抑制され、ま たこの効果は基板温度を下げることにより、より強められ ることを示している。したがって、GaAs の 3 次元的な成長 を 2 次元的な成長より優勢になるようにするためには、低 い基板温度で強度の強いAs分子線を照射することが有効で あることがわかる。

基板温度150℃で成長させたGaAs微結晶をGaAlAsの中 に埋め込むことにより作製した量子ドット構造の断面を SEMで観察した結果を図13に示す。微結晶が確かに埋め込 まれていることがわかる。また図14(a)には、この量子ドッ



**図13** GaAs ドットを GaAlAs 内に埋め込んだ構造の表面 の走査電子顕微鏡写真。



図14 液滴エピタキシィ法により作製した GaAs 量子ドットの 20K におけるフォトルミネッセンススペクトル (a) はドットの大きさが 15nm で(b) はこれが 20nm の場合の結果である。

トの20Kにおけるフォトルミネッセンススペクトルを示す。 同図(b)には、Gaの堆積速度を0.2分子層/sにした以外 は(a)の場合と同じ条件で作製した量子ドットのフォトル ミネッセンススペクトルも同時に示してある。この場合の 微結晶の大きさは約20nmで(a)の場合よりも大きい。

いずれの場合も量子ドットからの強い発光が観測され、 この発光波長は量子サイズ効果を反映してドットのサイズ により変化していることがわかる。

液滴からのGa原子の流れ出しを抑制して3次元的な微結 晶を作製しようという試みは、基板温度250℃という低温で 成長させた GaAlAs を基板に用いる液滴エピタキシィ法に よっても行われている<sup>4446)</sup>。この場合、基板表面に存在する 過剰な As が Ga 原子の流れ出しを抑制していると考えられ ており、底辺の大きさが40nmで高さ2nmのGaAs 微結晶が 作製されている。この場合の微結晶は複雑な形状の尾根で 囲まれたクレータ状になっている。この方法では、電気抵抗 の高い低温成長 GaAlAs を基板として用いる必要があるた め、電流注入型の量子ドットレーザなどの応用を考える際 にはこの点を考慮しておく必要がある。

#### 3. 4 まとめ

液滴エピタキシィ法は、化合物半導体を構成する元素の うち低融点構成元素の液滴をまず基板表面に堆積し、その 後高い飽和蒸気圧をもつ構成元素分子線をこの表面に照射 することによって量子ドットを作製する方法である。この 方法により、結晶成長のみの簡単なプロセスで、大きさの良 くそろった極微細構造を加工損傷なしに自己形成的に作る ことができる。本章では格子整合系のGaAs/GaAlAsを例に とって説明したが、この方法はInGaAs/GaAsのようないわ ゆる歪系にも適用でき、実際にこの系の量子ドットも作製 されている470。また、この液滴エピタキシィ法はⅢ-Ⅴ族化 合物半導体ばかりではなく、Ⅱ-Ⅵ族あるいはⅣ-Ⅵ族化合 物半導体にも適用することが可能と考えられる。ただし、こ のままの方法では、まだ基板表面の任意の位置に微細構造 を規則的に並べることはできない。今後STMによるリソグ ラフィ、微斜面基板の利用あるいは減速収束イオンビーム の利用48,49)等により、配置制御技術を確立していく必要が ある。この分野の今後の進展に期待したい。

## 4. FIBを用いた微結晶配列操作に関する研究

#### 4.1 フォトニック結晶の特徴と必要性

近年半導体結晶を微細加工して波長程度の周期的構造を 作製し、誘電率の異なる領域を周期的に並べることでフォ トニック結晶を実現しようとする試みが提案されている。

フォトニック結晶ではフォトニックバンドが形成され、 このバンドギャップと半導体材料が持っているバンド ギャップとを整合させることで、自然放出によるレーザ発 振が可能になるとされている<sup>1)</sup>。このような構造が実現され た場合、レーザ発振に必要なしきい値電流が下がることが 期待され、低消費電力で長寿命な半導体レーザが実現でき る。特に周期的に配列された結晶が量子ドット構造を持つ 場合、さらなる低消費電力と発振波長の単色化が進むと期 待されている<sup>2)</sup>。

これまでのフォトニック結晶では半導体材料に空間を開 けることで試みられてきたが、期待されているレーザ発振 は報告されていない。その原因として微細加工時に生じる 加工損傷がキャリアーを捕獲し発光効率を大幅に下げてい ることが考えられる。

ここでは微細加工を伴わない、液滴エピタキシィ法による結晶成長<sup>25,28)</sup> と低エネルギー集束イオンビームによる微結晶核の配置制御<sup>49)</sup> を用いてフォトニック結晶の作製を試みた。

# 4.2 液滴エピタキシィ法と低エネルギー集束イオンビーム によるフォトニック結晶の作製

液滴エピタキシィ法で重要な点は自由エネルギーの低い 表面上にGa分子線を供給しGa液滴を形成、その後のAs分 子線を供給することで3次元的なGaAs微結晶を成長させる 点にある。ここではAs終端したSi (001)表面上に1µmサ イズのGaAs微結晶を配置制御することでフォトニック結晶 構造を作製することを試みた。Si上に配置制御されたGaAs 結晶は誘電率に違いがあることから理想的な2次元フォト ニック結晶を実現することができると期待される。

Si (001) 表面を5個の最外殻電子をもつAsがダイマーを 形成して表面を終端した場合、図15(a)に示すように、2 個の電子が下地のSiとの結合に使われ、1個の電子はAs-As ダイマーの結合のために使われる。残りの2個の電子はダ ングリングボンドとして残る。しかし、このダングリングボ ンドは2個の電子で満たされているために反応性が低い。 このことからAs終端されたSi (001)表面は表面自由エネ ルギーの低い表面となる。As終端されたSi (001)表面が安 定なことはKruegerらの第一原理計算からも予測されてい る<sup>52)</sup>。一方、Si清浄表面に形成されるSi-Siダイマーは1個 の電子をもつダングリングボンドが2つ形成される。この ため1個の電子は別のダイマーに移り、2個の電子で満た されたS軌道的でエネルギーの低いものと、電子を失いp軌 道的にでエネルギーの高いものとに別れ、これにより表面 のバックリングが形成される<sup>53)</sup>。

しかし平均してダングリングボンドに1個の電子がある ために反応性の高い表面になる(図15(b))。それぞれの 表面の自由エネルギーを見ても、As終端された表面では 0.38/bondであるのに対して、Si清浄表面のそれは1.45/ bondと大きな値を示している<sup>50</sup>。また、Si-As結合は600℃ まで安定であることが実験からわかっている<sup>55)</sup>。このこと からAs終端されたSi(001)表面は500℃程度の基板温度で 長い表面拡散長によるμmサイズのGaAsの結晶成長が液滴



surface free energy : 0.3 ev/bond

Si : As (2X1) surface

(a)



surface free energy : 1.48 ev/bond

Si (2X1) surface

(b) (a) As 終端された Si(001)表面構造 (b)Si(001)清浄表面の構造

エピタキシィ法により期待される。さらに表面の一部のAs を除去した場合、その場所には Ga が容易に結合し Ga 液滴 のための核となることも期待される。

図 15

これまでの研究から100eV程度のGaイオンを表面に照射 した場合、スパッタ現象により表面原子がはじき飛ばされ、 その深さは1、2原子層であることがわかっている5)。

これらのことを考慮して液滴エピタキシィ法と低エネル ギー集束イオンビームと組み合わせによるフォトニック構 造の作製を行った。

実験に使用した装置は「分子線エピタキシィ部 (MBE)」、 「低エネルギー集束イオンビーム部 (LE-FIB)」、「走査トン ネル顕微鏡部 (STM)」、から構成されているものである。こ れらの装置は超高真空を介して接続されており、試料は3 つの装置を大気に触れることなく移動することができる。

分子線エピタキシィ部ではSi表面の清浄化、As 分子線に よる終端やGa分子線の供給を行なった。低エネルギー集束 イオンビーム装置は液体Gaイオン源をもち、100eVでビー ム径100nmの低エネルギー集束イオンビームを発生し、任 意の間隔でイオンビームをステップ状に走査できる性能を もっている。

走査トンネル顕微鏡は表面の原子配置や化学結合状態を 観測するのに用いた。基板は2 mm×7mmのSi (001) 0.05ohm-cmのものを用いた。この試料を有機洗浄の後、10% 希釈フッ酸にて表面の酸化膜を除去して分子線エピタキ シィ部へ導入した。ここで1.2×10<sup>7</sup>Pa以下の真空度に達し た後、2.0×10<sup>4</sup>PaまでAs分子線で真空内を満たした。その 後3.0mAの電流を瞬間的に試料に流すことで1200℃以上の 加熱による表面の清浄化とAs 終端を同時に行った。

その後、試料を低エネルギー集束イオンビーム部に移動 し、イオン電流50pA、加速エネルギー100eVで2μm間隔 でデジタル走査を行い、40ポイント×40ポイントのイオン 照射したもの作製した。また併せて広い領域にGaイオンこ

の表面を走査トンネル顕微鏡部で観察した。

この試料を再び分子線エピタキシィ部に戻し、基板温度 500℃でGa分子線を照射し、さらに同じ温度でAs分子線を 照射した。表面の様子は走査電子顕微鏡によって行った。

図16にAs終端したSi(001)表面の走査トンネル顕微鏡 による観察結果を示す。30nm間隔のステップとその間に平 たんなテラスが観測される。 テラスには0.25nmのダイマー 列が観測される。このダイマー列の方向は一段異なるテラ スで90度異なっている。このことからSi清浄表面上にAsダ イマーが1原子層形成されていると考えられる。

またテラスには方形をした長い島状の領域も観測される。 これは余分なAsが一部表面に残留しているものと推測され る。図17に100eVのGaイオンを10秒間照射した後のAs終 端Si(001)表面の様子を示す。白い輝点が数多く観測され る。表面の輝点の数はイオン電流と照射領域の面積から予 測される照射量とオーダーで一致している。このことから 輝点はGaイオン照射によってひき起こされた欠陥であると 考えられる。輝点の大きさはダイマー列の幅とほぼ一致し ている。このことから表面の欠陥はAs-Asダイマーがペアで とれたBタイプ欠陥であることがわかる。

図18に100eVのエネルギーで40×40の格子状にイオン ビームを走査させた表面に基板温度500℃でGaを照射させ たときの様子を示す。大きさ1 µmの大きさの Ga 液滴が2 μm間隔でならんでいる様子がわかる。イオンが照射され た領域は表面のAs層が取れ、下地のSiのダングリングボン ドが露出されていると考えられる。表面に供給されたGa原 子はこのダングリングボンドと容易に結合しはじめにGa層 を形成する。その後供給された Ga はこの上で Ga 液滴の核 を形成しその後のGaの供給で液滴が成長したものと考えら れる。液滴間には微小なGa液滴が観測されないことからAs 終端された Si 表面は 500℃では Ga と反応しないこともわ かった。図19に格子状に形成されたGa液滴上にAsを照射
# 金属材料技術研究所研究報告書 22 (2000)



図16 走査トンネル顕微鏡によるAs終端されたSi (001) 表面構造



図18 配置制御された Ga 液滴

した表面の様子を示す。ピーナッツ型の結晶が成長してい る様子が観測された。結晶は概ね2つのドメインに別れて いる。結晶の中心には線状の転位が観測される。また転位の 方向は90度異なる場合も観測される。すべての結晶が同じ ように2つの結晶領域によって構成されている点も興味深 い。これは結晶成長の初期で転位が発生し、その後の結晶成 長はそれぞれの結晶の情報を引き継ぐ形で進んだと想像さ れる。原因については今後の研究が必要であるが、Si (001) 面のステップが1原子ステップであり、ここがGaAsの結晶 構造に対して anti-phase domain の発生につながったと思わ れる<sup>56)</sup>。



**図17** Ga イオンが照射された後の As 終端 Si (001) 表面の様子



図19 配置制御された GaAs 微結晶

光学測定は東工大南教授との共同研究として行った。そ のの結果、He-Neレーザによる光が結晶を通過しその外に 干渉縞を形成した様子が観測された。この様子を図20に示 す。しかし、すべての結晶による干渉は観測できていない。 原因としてまず結晶の間隔が波長に比べて長いこと、また 結晶の中にある転位による光の反射散乱などが考えられる。

以上の結果から液滴エピタキシィ法と低エネルギー集束 イオンビームを組み合わせることでGaAsによるフォトニッ ク結晶が作製できることがわかった。



図20 GaAs 微結晶による光の透過と干渉

#### 5. 結言

原子的規模で成長表面の実空間におけるその場観察がで きる新たな装置を考案・開発し、この装置を用いて、液滴エ ピタキシィ法において重要な基板単結晶表面の安定化の機 構の解明および液滴発生機構の解明を目指して研究を進め た。また液滴エピタキシィ法により、化合物半導体を用いた 量子ドットおよびフォトニック結晶の作製を目指した研究 を行った。

この結果、STMとMBEを完全合併した界面ナノ空間配列 操作・評価装置を新たに開発することに成功した。またこの 装置を用いて、液滴エピタキシィ初期表面である硫化処理 を施した GaAs 表面構造の解析を行なった。また、GaAs 表 面上のGa液滴形成初期過程の原子的規模での実空間におけ る観察・評価を行った。

液滴エピタキシィ法により、明確な量子サイズ効果を示 すGaAsおよびInGaAs量子ドットを作製することに成功した。

さらに液滴エピタキシィ法と低エネルギー集束イオン ビームを組み合わせることでGaAsによるフォトニック結晶 が作製できることがわかった。

参考文献

- N.Koguchi and K.Ishige: Jpn.J.Appl.Phys. 32 (1993) 2052.
- 2) N.Koguchi, K.Ishige, and S.Takahashi: J.Vac.Sci.Technol. B11 (1993) 787.
- N.Koguchi, K.Ishige, and S.Tsukamoto: Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 326 (1994) 269.
- 4) D.K.Biegelsen, R.D.Bringans, J.E.Northrup, and

L.E.Swartz: Phys.Rev.B 41 (1990) 5701.

- I.Tanaka, S.Ohkouchi, T.Kato, and F.Osaka: J.Vac.Sci.&Technol. B9 (1991) 2277.
- 6) B.G.Orr, C.W.Snyder, and M.Johnson: Rev.Sci.Instrum.62 (1991) 1400.
- M.Tanimoto, J.Osaka, T.Takegami, S.Hirono, and K.Kanisawa: Ultramicroscopy 42/44 (1992) 1275.
- 8) T.Hashizume, Q.Xue, J.Zhou, A.Ichimiya, and T.Sakurai: Phys.Rev.Lett. 73 (1994) 2208.
- J.Massies, F.Dezaly, and N.T.Linh: J.Vac.Sci.Technol. 17 (1980) 1134.
- C.J.Sandroff, R.N.Nottenburg, J.C.Bischoff, and R.Bhat: Appl.Phys.Lett. 51 (1987) 33.
- J.-F.Fan, H.Oigawa, and Y.Nannichi: Jpn.J.Appl.Phys., 27 (1988) L1331.
- M.S.Carpenter, M.R.Melloch, M.S.Lundstrom, and S.P.Tobin: Appl.Phys.Lett. 52 (1988) 2157.
- A.R.Avery, H.T.Dobbs, D.M.Holmes, B.A.Joyce, and D.D.Vvedensky: Phys.Rev.Lett. 79 (1997) 3938.
- M.Itoh, G.R.Bell, A.R.Avery, T.S.Jones, B.A.Joyce, and D.D.Vvedensky: Phys.Rev.Lett. 81 (1998) 633.
- H.Yamaguchi and Y.Horikoshi: Jpn.J.Appl.Phys. 28 (1989) L1456.
- Y.Horikoshi, H.Yamaguchi, F.Briones, and M.Kawashima: J.Cryst.Growth 105 (1990) 326.
- H.Yamaguchi and Y.Horikoshi: Jpn.J.Appl.Phys. 30 (1991) 802.
- 18) T.Ito and K.Shiraishi: Jpn.J.Appl.Phys. 35 (1996) L949.
- 19) T.Ito and K.Shiraishi: Jpn.J.Appl.Phys. 37 (1998) 4234.
- 20) H.Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L314.
- Y.Arakawa and H.Sakaki, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 939.
- J.Aphopelto, A.A. Yamaguchi, K.Nishi, A.Usui and H.Sakaki, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L32.
- D.Leonard, M.Krishnamurthy, C.M.Reaves, S.P.Denbaars and P.M.Petroff, Appl.Phys.Lett. 63 (1993) 3203.
- R.Noetzel, J.Temmyo and T.Tamamura, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L275.
- 25) N.Koguchi, S.Takahashi and T.Chikyow, Proc.Int.Conf.MBE, San Diego,1990,VIB- 4,J.Crystal Growth, 111 (1991) 688.
- T.Chikyow and N.Koguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) L2093.
- T.Chikyow, S.Takahashi and N.Koguchi, Surf.Sci. 267 (1992) 241.
- T.Chikyow and N.Koguchi, Appl. Phys.Lett. 61 (1992) 2431.
- 29) Y.Nannnichi, J.F.Fan, H.Oigawa and A.Koma, Jpn. J. Appl.

Phys. 27 (1988) L2367.

- 30) T.Ohno and K.Shiraishi:Phys.Rev.B42,11194 (1990) .
- H.Oigawa, J.F.Fan, Y.Nannichi H.Sugahara and M.Oshima: Jpn, J.Appl. Phys. 30 (1991) L322.
- 32) T.Ohno:Surf.Sci.255, (1991) 299.
- S.Tsukamoto and N.Koguchi, Appl.Phys.Lett..65 (1994) 2199.
- S.Tsukamoto and N.Koguchi, Jpn.J.Appl.Phys. 33 (1995) L1185.
- S.Tsukamoto and N.Koguchi, J.Crystal Growth, 150 (1995) 33.
- S.Tsukamoto, T.Ohno and N.Koguchi, J.Crystal Growth, 175 (1997) 1303.
- M.Sugiyama, S.Maeyama, Y.Watanabe, S.Tsukamoto and N.Koguchi, Appl.Surf.Sci. 130 (1998) 436.
- M.Shimoda, S.Tsukamoto and N.Koguchi, Surf.Sci. 395 (1998) 75.
- 39) 小口信行, 日本金属学会会報, 32 (1993) 485.
- 40) 小口信行, 応用物理, 65 (1996) 926.
- 41) K.Watanabe and N.Koguchi:J.Surf.Analysis 4 (1998) 316.
- 42) K.Watanabe and N.Koguchi, to be published in Jpn.J.Appl.Phys.
- K.Watanabe and N.Koguchi, to be published in Jpn.J.Appl.Phys. (1999)
- 44) C.D.Lee, C.P.Park, H.J.Lee, S.J.Park, K.S.Lee, S.K.Noh and N.Koguchi, Jpn.J.Appl.Phys. 37 (1998) 7158.
- 45) C.D.Lee, C.P.Park, H.J.Lee, K.S.Lee, S.K.Noh and N.Koguchi, to be published in proc.24th Int.Conf.Phys.Semicond. World Scientific Pub. (1999)
- 46) C.D.Lee, C.P.Park, H.J.Lee, K.S.Lee, S.K.Noh, K.S.Lee and S.J.Park, Appl.Phys.Lett. 73 (1998) 2615.
- 47) T.Mano, K.Watanabe, Y.Imanaka, T.Takamasu,
   H.Fujioka, G.Kido, M.Oshima and N.Koguchi, to be published in Jpn.J.Appl.Phys. (1999)
- 48) T.Chikyow and N.Koguchi, Surf.Sci. 386 (1997) 254.
- 49) T.Chikyow and N.Koguchi, Mat.Res.Soc.Symp.Proc. 448 (1997) 211.
- 50) E.Yablonovitch, Phys.Rev.Lett., 58 (1987) 2059.
- 51) C.B.Murray, C.R.Kagan, and M.G.Bawendi, Science, 270 (1995) 1335.
- 52) P.Kueger and J.Pollman, Phys.Rev.B47 (1993) 1898.
- 53) W.A. Harrison, J.Vac.Sci.Technol.,14 (1977) 1016.
- D.K.Biegelsen, R.D.Bringans, J.E.Northrup, M.C. Schabel, and L.E.Swartz, Phys.Rev.B47 (1993) 9589.
- R.D.Bringans and M.A.Olmstead, J.VAc.Sci.Technol, B7 (1989) 1232.
- 56) S.F.Fang,K.Adomi, I.Iyer, H.Morkoc and H.Zabel, J.Appl.Phys.,68 (1990) R31.

(口頭発表) 国内学会

1) SEM-uRHEEDによる GaAs 液滴エピタキシィ過程のその場観察石毛桂子、小口信行、第55回応用物理学会学術講演会、名城大学、1994.9

研究発表

- 2) 真空中S終端及びS保護処理を施したGaAs (001) 表 面のSTM観察、塚本史郎、小口信行、第55回応用物 理学会学術講演会、名城大学、1994.9
- 3) 超高真空トンネル顕微鏡のGaAs表面への応用 一硫化 処理したGaAs表面構造の解析一、塚本史郎、小口信行、 JEOL – STM セミナー、昭島、1994.11
- 4) 真空中S終端処理GaAs (001) (2x6) 表面構造の均一 性、塚本史郎、小口信行、第42回応用物理学関係連合 講演会、東海大学、1995.3
- 5) 減速イオンビームを用いた量子井戸箱の配置制御,知京 豊裕、小口信行:第42回春期応用物理学会,東海大学 1995.3
- 6) 真空中S終端処理GaAs (001) (2x6) 表面構造、塚本 史郎、大野隆央、小口信行、第56回応用物理学会学術 講演会、金沢工業大学、1995.8
- 7) S終端処理 GaAs(001)表面上での分子線照射により 生成したGa液滴のSEM観察、石毛桂子、小口信行、第 56回応用物理学会学術講演会、金沢工業大学、1995.8
- S終端GaAs(001)面の光電子回折による観測、下田 正彦、塚本史郎、小口信行、日本物理学会秋の分科会、 大阪府立大学、1995.9
- 9)結晶の成長機構を利用した化合物半導体量子ドットの 作製、小口信行、インテリジェント材料フォーラム第 12回ワークショップ、理研、1995.10
- 10) 液滴エピタキシィ法によるGaAs量子ドットの作製一量 子ドットの自己形成的創製法一、小口信行、第15回表 面科学講演大会、東京、1995.11
- 11) GaAs 量子ドットの自己形成的創製法―液滴エピタキ シー法―、小口信行、応用物理学会応用電子物性分科 会講演会、大阪、1996.1
- 12) 真空中S終端処理GaAs (001) (2x6) 表面のSTM/STS 観察、塚本史郎、大野隆央、小口信行、第43回応用物 理学関係連合講演会、東海大学、1996.3
- 13) S終端GaAs (001) 面の光電子回折による観測Ⅱ、下 田正彦、塚本史郎、小口信行、日本物理学会第51回年 会、金沢大学、1996.3
- 14) 低エネルギー集束イオンビームを用いたGa液滴の配置 制御,知京豊裕、小口信行,第43回春期応用物理学会, 東洋大学,1996.3
- 15) 液滴エピタキシィ法によるGaAs量子ドットの形成、小 口信行,第57回秋期応用物理学学会,九州産業大学 ,1996.9

- 16) 低エネルギー集束イオンビームによるGaイオンのソフ トランディング条件,知京豊裕、小口信行,第57回秋期 応用物理学学会,九州産業大学,1996.9
- 17) S終端 GaAs (001) 面の光電子回折による観測皿、下 田正彦、塚本史郎、小口信行、日本物理学会秋の分科 会、山口大学、1996.10
- 18)低エネルギー集束イオンビームによるGaAs基板への照 射効果,鹿内周、知京豊裕、小口信行:第16回表面科 学講演大会、早稲田大学,1996.11
- 19) 硫化処理を施したGaAs表面構造の解析、塚本史郎、下 田正彦、大野隆央、小口信行、第6回インテリジェント 材料シンポジウム、青山学院大学、1997.3
- 20) 真空中S終端処理GaAs(001)表面の光電子分光法に よる観察、下田正彦、塚本史郎、小口信行、杉山宗弘、 前山 智、渡辺義夫、第44回応用物理学関係連合講演 会、日本大学、1997.3
- 21) 硫黄吸着 GaAs (001) 表面における S-As 置換反応過程 の放射光による観察、杉山宗弘、前山 智、渡辺義夫、 塚本史郎、小口信行、第44回応用物理学関係連合講 演会、日本大学、1997.3
- 22) 低エネルギー集束イオンビームによるGaAs微結晶の配 置制御,知京豊裕、小口信行、鹿内周:第44回春期応 用物理学会,日本大学、1997.3
- 23) 低エネルギー集束 Ga イオンビームの GaAs 基板への照 射効果,知京豊裕、小口信行:電子情報通信学会、電子 部品、材料研究会(CPM97),いわき明星大学,1997.8
- 24) 低エネルギー集束イオンビームによるGaAs微細構造の 作製,知京豊裕、小口信行:電気学会 電子材料研究会 (EFM 97),工学院大学,1997.9
- 25) 液滴エピタキシィ成長AlGaAs微結晶の埋め込み構造の 作製、渡辺克之、小口信行、第58回応用物理学会学術 講演会、秋田大学、1997.10
- 26) 液滴エピタキシィ法によるGaAs量子ドットの作製、小口信行、ナノスペースラボシンポジウム、金属材料技術研究所、1997.10
- 27) S終端GaAs (001) 面の光電子回折による観測IV、下 田正彦、塚本史郎、小口信行、日本物理学会秋の分科 会、神戸大学、1997.10
- 28) MBE 成長その場 STM 観察装置の開発、塚本史郎、小 口信行、第45回応用物理学関係連合講演会、東京工科 大学、1998.3
- 29) 液滴エピタキシィを利用した量子ドット形成とその配置制御の試み,知京豊裕、小口信行:1997年度同志社大学ハイテクリサーチセンターナノ構造ハイブリッドデバイス物性研究シンポジウム,同志社大学,1998.3
- 30) As終端Si (001)表面でのGaAsの選択成長,知京豊裕、 小口信行:第45回春期応用物理学会,東京工科大学 ,1998.3

- 31) GaAs (001) 表面上の MBE 成長その場 STM 観察、塚 本史郎、小口信行、第45回応用物理学関係連合講演会、 東京工科大学、1998.3
- 32) 液滴エピタキシィ法による InAs 量子ドットの作製、間 野高明、尾嶋正治、渡辺克之、小口信行、第45回応用 物理学関係連合講演会、東京工科大学、1998.3
- 33) 液滴エピタキシィ法によるGaAs量子ドットの作製、渡辺克之、小口信行、第45回応用物理学関係連合講演会、 東京工科大学、1998.3
- 34)低エネルギー集束イオンビームによるGaAs微結晶作製 と配置制御の試み,知京豊裕、小口信行:荷電ビームの 工業への応用132委員会、第3回ナノビーム技術シンポ ジウム,伊豆長岡,1998.5
- 35)量子井戸箱作製とその構造評価および配置制御の試み、 知京豊裕、小口信行:「低次元超構造のコンビナトリア ル分子層エピタキシィ」戦略基礎研究会,福島,1998.7
- 36) 走査トンネル顕微鏡による As 終端 Si (001) 表面構造 観察とGa イオン照射後の構造変化,知京豊裕、小口信 行,第 59 会秋期応用物理学会,広島大学、1998.9
- 37)ステップ近傍吸着原子のダイナミックスその場STM 観察、塚本史郎、第59回応用物理学会学術講演会、広 島大学、1998.9
- 38) 放射光光電子分光法による真空中S終端処理GaAs (001) 表面の解析、下田正彦、塚本史郎、渡辺義夫、杉 山宗弘、前山智、大野隆央、小口信行、第59回応用 物理学会学術講演会、広島大学、1998.9
- 39) 軟X線定在波法とX線吸収端微細構造による硫黃吸着 GaAs (001)の加熱処理過程の解析、杉山宗弘、塚本史 郎、下田正彦、前山 智、渡辺義夫、大野隆央、小口信 行、広島大学、第59回応用物理学会学術講演会、1998.
   9
- 40) GaAs 極微構造の作製と電子・光機能、小口信行、ナノ スペースラボシンポジウム、日本化学会館、1999.1
- 41)量子ドット作製のその場STM観察、塚本史郎、シン ポジウム「ナノスケールの"もの"の作製・評価とその 物性」、名古屋大学、1999.3
- 42) GaAs (001) 表面上の MBE 成長その場 STM 観察(II)、 塚本史郎、小口信行、第46回応用物理学関係連合講 演会、東京理科大学、1999.3
- 43)液滴エピタキシィ法により作製したInGaAs量子ドットの発光特性、間野高明、尾嶋正治、藤岡洋、渡邉克之、小口信行,第59回応用物理学会学術講演会(広島大学)、 1998.
- 44) 液滴エピタキシィ法による InGaAs 量子ドットの作製、 間野高明、藤岡洋、尾嶋正治、渡邉克之、小口信行,第 18 回表面科学講演大会,早稲田大学、1998.12
- 45) 液滴エピタキシィによる量子ドット作製と配置制御の 試み,知京豊裕、小口信行:名古屋大学ベンチャービジ

ネスラボラトりー1998年度第2回VBLセミナー,名古 屋大学1999.2

- 46)低エネルギー集東イオンビームによるフォトニック結晶の作製,知京豊裕、小口信行:1998年度同志社大学ハイテクリサーチセンターナノ構造ハイブリッドデバイス物性研究シンポジウム,同志社大学、1999.3
- 47) 高密度 Ga 液滴エピタキシィ法による InGaAs 量子ドットの作製、間野高明、渡邉克之、今中康貴、高増正、藤 岡洋、木戸義勇、尾嶋正治、小口信行,第46回応用物 理学関係連合講演会,東京理科大学、1999.3
- 48) 液滴エピタキシィ法により作製した GAAS 量子ドット の発光特性、渡辺克之、小口信行,第59回応用物理学 会学術講演会,広島大学、1998.
- 49) GAAS量子ドットの液滴エピタキシィ法による作製とそのフォトルミネッセンス特性、渡辺克之、小口信行,第8回インテリジェント材料シンポジウム(青山学院大学)、1999.3
- 50) 液滴エピタキシィ法により作製した GAAS 量子ドット のフォトルミネッセンス"、渡邉克之、高増正、今中康 貴、木戸義勇、小口信行,第46回応用物理学関係連合 講演会,東京理科大学、1999.3

# 国際会議

- Surface reconstructions of sulfur-terminated GaAs (001) observed by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: 13th Symposium on Alloy Semiconductor Physics and Electronics, Izu-Nagaoka (1994.7) .
- 2) Fabrication of GaAs Quantum Dots by Droplet Epitaxy, N.Koguchi: 13th Symposium on Alloy Semiconductor Physics and Electronics, Izu-Nagaoka (1994.7).
- 3) Surface reconstruction of sulfur-terminated GaAs (001) observed during annealing process by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: 8th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Osaka (1994.8) .
- 4) 2x6 surface reconstruction of sulfur-terminated GaAs (001) observed by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: the 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama (1994.8) .
- 5) Annealing process of in-situ-sulfur-terminated-and-sulfurprotected GaAs (001) observe by high-temperature scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Materials Research Society 1994 Fall meeting, Boston (1994.12) .
- 6) STM observation on sulfur-terminated GaAs surface Improvement of 2x6 symmetry by two step sulfur-termina-

tion -, S.Tsukamoto and N.Koguchi: the 2nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa (1994.12).

- 7) Improvement of 2x6 surface reconstruction on GaAs (001) by two-step sulfur-termination, S.Tsukamoto and N.Koguchi: the 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials, Tokyo (1995.3) .
- 8) Study of Atomic Structure of GaAs (001) (2 x 6) -S Surface by Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Investigation, S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi: the 3nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa (1995.12).
- 9) Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Investigation on GaAs (001) (2 x 6) -S Surface formed by molecular beam epitaxy,

S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi: 9th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Malibu (1996.8) .

- 10) Atomic and Electronic Structure of GaAs (001) (2 x 6) -S Surface, S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi: 15th Electronic Materials, Izu-Nagaoka (1996.7) .
- 11) XPD and AED Investigation of Sulfur-terminated GaAs (001) (2x6) , M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi: 17th Europe Conference of Solid Surface, Enschede (1997.9) .
- 12) Ga-S-Ga bridge bond formation in in-situ S-treated GaAs (001) surface observed by synchrotron radiation photo-emission spectrtoscopy, M.Sugiyama, S.Maeyama, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, and N.Koguchi: the Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surface and Interface, Tokyo (1997.10).
- Realtime in-situ Scanning Tunneling Microscopy Observation on GaAs (001) Surface during Molecular Beam Epitaxy Growth, S.Tsukamoto and N.Koguchi: the 5nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Kanazawa (1997.12).
- 14) InAs Quantum Dots Growth by Droplet Epitaxy, T.Mano, M.Oshima, K.Watanabe and N.Koguchi, 3rd Int. Symposium Advanced Physical Fields, (1998.2)
- 15) InAs Quantum Dots Growth by Droplet Epitaxy, T.Mano, M.Oshima, K.Watanabe and N.Koguchi, 3rd Int. Symposium Advanced Physical Fields, (1998.2)
- 16) GaAs Quantum Dots Growth by Droplet Epitaxy, K.Watanabe and N.Koguchi, 3rd Int. Symposium Advanced Physical Fields, (1998.2)
- 17) Realtime in-situ Scanning Tunneling Microscopy Observation of Ga Adatoms near Step Edges on GaAs (001)
  (2x4) -As Surface, S.Tsukamoto and N. Koguchi: 17th

Electronic Materials Symposium, Izu-Nagaoka (1998.7).

- 18) Atomic-level in-situ Real-Space observation of Ga adatoms on GaAs (001) (2x4) -As surface during Molecular beam Epitaxy Growth, Shiro Tsukamoto and Nobuyuki Koguchi: 10th International Conference on Molecular Beam Epitaxy, Cannes (1998.8) .
- 19) Self-Organizing Process of Ga Adatoms on GaAs (001)
   (2x4) -As Surface, Shiro Tsukamoto and Nobuyuki Koguchi: the 4th International Conference on Intelligent Materials, Chiba (1998.10) .
- 20) Transition from GaAs (001) (2x6) -S to (2x3) -S surfaces observed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, X-ray absorption near edge structure, and X-ray standing waves, S.Tsukamoto, M.Shimoda, M.Sugiyama, Y.Watanabe, S.Maeyama, T.Ohnoa, and N.Koguchi: 25th International Symposium on Compound Semiconductors, Nara (1998.10) .
- Dynamics of Ga adatoms near step edges on GaAs (001) surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi: the 6th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy, Izu-Atagawa (1998.12) .
- 22) Direct Ga deposition by low energy focused ion beam,T. Mano, M.Oshima, H. Fujioka, K. Watanabe, and N. Koguchi:"Fabrication of InAs Quantum Dots on GaAs (001)-c (4x4) Surface by Droplet Epitaxy, The 17th Electronic Materials Symposium (EMS-17). Izu-Nagaoka (1998.7)
- K. Watanabe and N. Koguchi : "Fabrication of GaAs Quantum Dots by Droplet Epitaxy", 17th Electronic Material Symposium (EMS-17), Izu-Nagaoka (1998.7)
- 24) Direct formation of fine structure by low energy focused ion beam, T.Chikyow, N.Koguchi and A.Shikanai, Material Research Soceity, Fall Meeting 96, Boston, (1996.12)
- 25) Micro structure fabrication of GaAs by low energy focused ion beam T.Chikyow and N.Koguchi, 3rd International Japan USA seminor on formation of ion nanobeam and applications to meterial processing Osaka (1997.11.17-20)
- 26) GaAs micro crystal growth on a As-terminated Si (001) surface by low energy focused ion beam, T.Chikyow and N.Koguchi, Material Research Soceity, Fall Meeting 98, Boston (1998.11)
- (誌上)
- 2 x 6 Surface Reconstruction of in situ Sulfur-Terminated GaAs (001) Observed by Scanning Tunneling Microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Japanese Journal of
- 2) Observation of Sulfur-terminated GaAs (001) (2 x 6) Reconstruction by Scanning Tunneling Microscopy,

S.Tsukamoto and N.Koguchi: Applied Physics Letters 65 (1994) 2199.

- 3) Surface reconstructions of sulfur-terminated GaAs (001) observed by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Symposium Record of 13th Symposium on Alloy Semiconductor Physics and Electronics B12 (1994) 35.
- 4) Surface reconstruction of sulfur-terminated GaAs (001) observe during annealing process by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Workbook of 8th International Conference on Molecular Beam Epitaxy A14-25 (1994) 417.
- 5) 2x6 surface reconstruction of sulfur-terminated GaAs (001) observed by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Extended Abstracts of the 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials SI-4 (1994) 52.
- 6) Annealing process of in-situ-sulfur-terminated-and-sulfur-protected GaAs (001) observe by high-temperature scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Abstracts of Materials Research Society 1994 Fall meeting D3-7 (1994) 148.
- 6) STM observation on sulfur-terminated GaAs surface ? Improvement of 2x6 symmetry by two step sulfur-termination -, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Abstracts of the 2nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy P16 (1994) 43.
- 8) Direct Formation of GaAs-GaAlAs Quantum Dots Structure by Droplet Epitaxy. K.Ishige and N.Koguchi, Proc.JRDC Int. Symp. Nanostructure and Quantum Effects. Springer Series in Materials Science 31, ed H.Sakaki and H.Noge, pp238-241, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1994.
- 7) 液滴エピタキシィ法によるGaAs量子ドットの作製(解説)、小口信行、日本表面科学会誌、16(1995)11.
- Surface reconstruction of sulfur-terminated GaAs (001) observed during annealing process by scanning tunneling microscopy, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Journal of Crystal Growth 150 (1995) 33.
- 11) Improvement of 2x6 surface reconstruction on GaAs (001) by two-step sulfur-termination, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Extended Abstracts of the 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials A7-3 (1995) 121.
- 12) Study of Atomic Structure of GaAs (001) (2 x 6) -S Surface by Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Investigation, S. Tsukamoto, T. Ohno, and N.Koguchi: Abstracts of the 3nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (1995) 10.

- Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Investigation on GaAs (001) (2 x 6) -S Surface formed by molecular beam epitaxy, S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi: Abstract book of 9th International Conference on Molecular Beam Epitaxy P4 (1996) 31.
- 14) Atomic and Electronic Structure of GaAs (001) (2 x 6) -S Surface, S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi: Extended Abstracts of 15th Electronic Materials Symposium I-1 (1996) 257.
- 15) 液滴エピタキシィ法によるGaAs量子ドットの形成、小 口信行、応用物理,65 (1996) 926.
- 16) Scanning Tunneling Microscopy and First-Principles Investigation on GaAs (001) (2 x 6) -S Surface formed by molecular beam epitaxy,S.Tsukamoto, T.Ohno, and N.Koguchi: Journal of Crystal Growth 175/176 (1997) 1303.
- 17) Realtime in-situ Scanning Tunneling Microscopy Observation on GaAs (001) Surface during Molecular Beam Epitaxy Growth, S.Tsukamoto and N.Koguchi: Abstracts of the 5nd International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (1997) 27.
- 18) XPD and AED Investigation of Sulfur-terminated GaAs (001) (2x6) , M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi: Abstracts of 17th Europe Conference of Solid Surface (1997) .
- 19) Ga-S-Ga bridge bond formation in in-situ S-treated GaAs (001) surface observed by synchrotron radiation photo-emission spectrtoscopy, M.Sugiyama, S.Maeyama, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, and N.Koguchi: Abstracts of the Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surface and Interface (1997).
- 20) Realtime in-situ Scanning Tunneling Microscopy Observation of Ga Adatoms near Step Edges on GaAs (001) (2x4) -As Surface, S. Tsukamoto and N. Koguchi: Extended Abstracts of 17th Electronic Materials Symposium K2 (1998) 209.
- 21) Atomic-level in-situ Real-Space observation of Ga adatoms on GaAs (001) (2x4) -As surface during Molecular beam Epitaxy Growth, S. Tsukamoto and N. Koguchi: Abstract Book of 10th International Conference on Molecular Beam Epitaxy (1998) 116.
- 22) Self-Organizing Process of Ga Adatoms on GaAs (001)
  (2x4) -As Surface, Shiro Tsukamoto and Nobuyuki Koguchi: Proceedings of the 4th International Conference on Intelligent Materials (1998) 316.
- 23) Transition from GaAs (001) (2x6) -S to (2x3) -S surfaces observed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, X-ray absorption near edge structure, and

X-ray standing waves, S.Tsukamoto, M.Shimoda, M.Sugiyama, Y.Watanabe, S.Maeyama, T.Ohnoa, and N.Koguchi: Extended Abstracts of 25th International Symposium on Compound Semiconductors (1998) Tup15.

- 24) Dynamics of Ga adatoms near step edges on GaAs (001) surface, Shiro Tsukamoto and Nobuyuki Koguchi: Abstracts of the 6th International Colloquium on Scanning Tunneling Microscopy (1998) 16.
- 25) X-ray Standing Wave Study of GaAs (001) (2x6) -S Surface, S.Tsukamoto, M.Sugiyama, M.Shimoda, Y.Watanabe, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi: Photon Factory Activity Report 15 (1998) 243.
- 26) Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy Study of Surfur-terminated GaAs (001) (2x6) Surface, M.Shimoda, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, M.Sugiyama, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi: Photon Factory Activity Report 15 (1998) 244.
- 27) S-treated GaAs (001) Surface Studied by X-ray Absorption near Edge Structure, M.Sugiyama, S.Tsukamoto, M.Shimoda, S.Maeyama, Y.Watanabe, T.Ohno, and N.Koguchi: Photon Factory Activity Report 15 (1998) 245.
- 28) Photoelectron and Auger Electron Diffraction Study of Sulfur-Terminated GaAs (001) - (2 x 6) Surface, M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi: Surface Science 395/1 (1998) 75.
- 29) Ga-S-Ga bridge bond formation in in-situ S-treated GaAs (001) surface observed by synchrotron radiation photoemission spectroscopy, M.Sugiyama, S.Maeyama, Y.Watanabe, S.Tsukamoto, and N.Koguchi: Applied Surface Science 130-132 (1998) 436.
- 30) Coverage analysis of a sulfur-terminated GaAs (001) (2x6) surface: the effect of double sulfur-treatment, M.Shimoda, S.Tsukamoto, and N.Koguchi, Surface Science 402-404 (1998) 669.
- Fabrication of buried GaAlAs microcrystal Structures by droplet epitaxy:K.Watanabe and N.Koguchi, J.Surf.Analysis, 4 (1998) 316.
- 32) Atomic-level in-situ Real-Space observation of Ga adatoms on GaAs (001) (2x4) -As surface during Molecular beam Epitaxy Growth, S. Tsukamoto and N. Koguchi: Journal of Crystal Growth 201/202 (1999) 118.
- 33) Transition from GaAs (001) (2x6) -S to (2x3) -S surfaces observed by synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, X-ray absorption near edge structure, and X-ray standing waves, S.Tsukamoto, M.Shimoda, M.Sugiyama, Y.Watanabe, S.Maeyama,T.Ohno, and N.Koguchi: Institute of Physics Conference Series 162

(1999) 603.

- 34) Surface Stoichiometry of S-terminated GaAs (001) (2x6)-S studied by Synchrotron Radiation Photoelectron Spectroscopy, M.Shimoda, S.Tsukamoto, Y.Watanabe, M.Sugiyama, S.Maeyama, T.Ohno, and N.Koguchi: Photon Factory Activity Report 16 (1999) .
- 35) C.D.Lee, C.P.Park, H.J.Lee, S.J.Park, K.S.Lee, S.K.Noh and N.Koguchi, Jpn.J.Appl.Phys. 37 (1998) 7158.
- 36) C.D.Lee, C.P.Park, H.J.Lee, K.S.Lee, S.K.Noh and N.Koguchi, to be published in proc.24th Int.Conf.Phys.Semicond. World Scientific Pub. (1999)
- 37) Direct Ga deposition by low energy focused ion beam,T.Chikyow, N.Koguchi and A.Shikanai:Surface Science 386 (1997) 254
- 38) Direct formation of fine structure by low energy focused ion beam,T.Chikyow ,N.Koguchi and A.Shikanai: Mat.Res.Soc.Proc. 448 (1997) 211

- GaAs micro crystal growth on semiconductor surfaces by low energy focused ion beam,T.Chikyow and N.Koguchi: J.Vac.Sci.and Technol.B16 (1998) 2538.
- GaAs micro crystal growth on a As-terminated Si (001) surface by low energy fosued ion beam,T.Chikyow and N.Koguchi:Mat.Res.Soc.Proc. 536 (1999) 445.

# 特 許

- 「減速集束イオンビーム堆積装置」
   知京豊裕、小口信行
   平成7年3月6日出願
   出願番号 特願平7-045647
- 2)「結晶成長観察装置」 塚本史郎、小口信行 出願日 平成9年12月10日 出願番号 特願平9-340413

# 次世代高機能鋳鉄の創製と複合化に関する基礎的研究

生活・社会基盤研究 材料創製ステーション 佐藤彰\*1 三井達郎\*2 板垣孟彦\*3 大澤嘉昭\*2 荒金吾郎\*2 高森晋\*2 平成8年度〜平成10年度

#### 要 約

低融点で低密度のアルミニウム合金について、数多くの研究がなされているコンポキャスティング法を 高融点で高密度の鋳鉄に適用し、セラミックス粒子分散鋳鉄創製の可能性を検討した。コンポキャスティ ング法は、半溶融、半凝固域にある金属・合金を撹拌し、初晶デンドライトを分断して組織の粒状化、微 細化を図るとともに増粘状態のスラリーを作製して、セラミックス粒子を添加分散させる方法である。

試作した鋳鉄用コンポキャスティング装置は、るつぼと撹拌子がそれぞれ独立に回転できる構造とし、 回転速度も可変である。また、回転軸を偏心させることにより溶湯全体を効率よく撹拌することができ る。本実験においては、るつぼ回転速度 0.03s<sup>1</sup>、撹拌子回転速度 6.7s<sup>1</sup>の一定とした。

撹拌子材料には、高温のスラリーを長時間撹拌するため、溶融鉄に侵食されにくく、高温強度が高く、 かつ耐熱衝撃性に優れたサイアロンセラミックスを採用した。撹拌子の形状は、先端部が40×30×20mm の平板状である。

分散粒子には、研磨材など幅広い用途に使用されているアルミナ粒子(平均粒径100、50、20 μ m) お よびセラミックスの中でも靭性の高い部分安定化ジルコニア粒子(平均粒径26 μ m) を用いた。また、 鋳鉄とのぬれ性を改善するためにセラミックス粒子表面に CVD 被覆を行うことを試みた。

粒子は、1)セラミックス粒子をそのまま、2)SiC 被覆した粒子、3)粒子1に対して純Fe粉4の 割合で混合した圧粉体(以下、ペレットと呼ぶ)、4)前記ペレットに3%の黒鉛粉を混合して融点の低 下を図ったペレットを用いた。添加方法もるつぼ上部から添加した場合、Fe箔、石英管などを用いて、鋳 鉄スラリー中に強制的に押し込んだ場合など様々な方法を試み、粒子の分散状態を調べた。

### 1. 緒 言

鋳鉄の高強度化、高機能化を実現し、軽量化、長寿命化を 通じて製造、加工、使用時の環境負担の軽減を図る次世代高 機能鋳鉄の創製においては、複合化が重要な課題である。粒 子分散複合材料の創製プロセスは数多く提案されているが、 経済性に優れているとされる溶製法の試みは少ない。溶湯 と粒子の密度差やぬれ性の悪さがネックとなり、均一分散 が困難であることがその理由である。本研究では、アルミニ ウム合金について多くの検討がなされているコンポキャス ティング法<sup>11-41</sup>を、より高密度で融点の高い鋳鉄に適用し て、セラミックス粒子分散鋳鉄創製の可能性を検討した。

コンポキャスティング法は半溶融、半凝固域にある金属・ 合金を撹拌し、初晶デンドライトを分断して組織の粒状化、 微細化を図るとともに増粘状態のスラリーを作製して、セ ラミックス粒子を添加分散する方法である。コンポキャス ティング法においては、固相の初晶金属が、添加された粒子 の浮上、沈降、凝集を阻止するため、液体金属だけの場合に はまったく添加できないか、少量しか添加できないような 粒子でも添加分散させることが可能になる。さらに、一度ス ラリー中に分散された粒子は再溶解後も浮上、沈降、凝集し にくくなるので、再溶解・鋳造による成型も可能である。ま た、固相金属量を減少させ、添加粒子量を増すことによって 多量の粒子を添加することができる<sup>5)-6)</sup>。

本研究においては、コンポキャスティング法を鋳鉄に適 用するための技術的な課題(金属スラリーの撹拌方法、高温 の金属スラリーを長時間撹拌するための撹拌子の選択)を 検討し、鋳鉄用コンポキャスティング装置を開発、試作し た。分散粒子については、鋳鉄との密度差の異なるセラミッ クス粒子を用いた実験を行い、さらに、鋳鉄とのぬれ性を改 善するためにセラミックス粒子表面にCVD被覆を行うこと を試みた。

#### 2. 実験装置

コンポキャスティング装置(以下、コンポ機と呼ぶ)は、 撹拌子とるつぼが回転する構造と撹拌子だけが回転する構

<sup>\*1</sup> 現在:フロンティア構造材料研究センター長

<sup>\*2</sup> 現在:材料創製ステーション

<sup>\*3</sup>現在:評価ステーション

造に大別される。撹拌子とるつぼが回転するものは装置が 複雑になり、2系統のそれぞれに独立したモーターが必要 となるが、撹拌子に無理な力がかからず、小さな撹拌子でも 半凝固スラリー全体を充分に撹拌できる長所がある。これ に対してるつぼが回転しないタイプの装置は全体として構 造が単純になるが、半凝固スラリー全体の均一な撹拌を行 うためには撹拌子を大型化する必要があり、インペラに無 理な力がかかりやすいため操業が難しいという欠点がある。 鋳鉄はアルミニウムに比べて比重が大きく、撹拌子にかか る応力が大きくなると考えられるため、本研究においては、 撹拌子とるつぼが回転する方式を採用し、なるべく単純な 形状の撹拌子を用いた単純撹拌方式とした。試作した鋳鉄 用コンポ機を図1に示す。加熱炉は、炭化硅素発熱体 (200V、10kW)により最高1800Kまで加熱できる。撹拌子 は、高温のスラリーを長時間撹拌するため、溶融鉄に侵食さ れず、高温強度が高く、かつ耐熱衝撃性に優れた素材が要求 される。このような条件を満たす材料として各種セラミッ クスについて検討した。表1に代表的なセラミックス材料 の特性を、図2にその高温強度を示す。サイアロンと窒化硅 素が室温から1270Kまで強度の変化が無く耐熱衝撃性は 650K以上に達することから、他のセラミックスに対して優 れているのがわかる。一方、溶融鉄に対する耐侵食性<sup>7)</sup>を 見ると、表2に示すように、サイアロンは1923Kの普通鋼 溶湯流に1.5ks接触させても侵食がほとんど見られず、窒化 硅素よりはるかに優れていることがわかる。また、筆者らの 以前の研究<sup>8)</sup>でも鋳鉄溶湯中で使用する治具としてサイア ロンが特に優れた特性を示すことがわかっている。以上の ことから、本研究では、撹拌子材料としてサイアロンセラ ミックスを採用した。この撹拌子は先端部が40×30× 20mmの平板状で0~10s<sup>-1</sup>で回転させることができる。る

表1 各種セラミックス材料の特性

	サイアロン	窒化硅素	ジルコニア	アルミナ
	SIALON	Si3N4	ZrO2	Al2O3
カサ比重 Mg/m <sup>3</sup>	3.22	3.15	6.05	3.97
曲げ強度(室温)MPa	1176	784	1176	441
圧縮強さ(室温)MPa	3920	1960	3920	2646
熱膨張係数				
(RT-1273K)10 <sup>-6</sup> /K	3.4	3.2	9.2	8.1
熱伝導率 W/mK	13.4	5.9	0.17	2.1
耐熱衝擊性ΔT(K)	650	700	360	200



図1 鋳鉄用コンポキャスティング装置概略図





つぼは、内径95mm ø、高さ185mmのアルミナ質で、撹拌 子とは独立に0~0.5s1で回転させることができる。スラリー の固相率は、R熱電対を用いて測定したスラリーの温度か ら推定した。また、スラリーの粘度を把握するために撹拌子 とモーターの間にトルクメータを設置して実験中は断続的 にトルクの監視を行った。

# 3. 実験方法

鋳鉄の組成は、半凝固温度域の比較的広い炭素飽和度 (Sc) 0.8相当とした。実験に先立って10kg高周波誘導溶解 炉を用いて電解鉄、電極黒鉛、Fe-75mass%Si合金を原料に 鋳鉄合金 (分析値: 2.72mass%C、1.86mass%Si) を作製した。 実験には、この合金2kgをコンポ機で溶解して用いた。実 験時の鋳鉄組成と液相線温度、共晶線温度を確認するため、 再溶解試料を分析金型に鋳込んで化学分析と示差熱分析を 行った。また、内径 40mm & 、高さ 90mm の炭酸ガス型法 (CO。プロセス)を用いて熱分析も行った。溶湯の酸化を防 止するためにるつぼ上部に黒鉛製の蓋を設置し、Ar ガスを 31/min流通し炉内雰囲気を調整した。実験では撹拌子回転 速度 6.7s<sup>-1</sup>、るつぼ回転速度 0.03s<sup>-1</sup>一定とした。

実験に用いた添加粒子は、鋳鉄スラリーとのぬれ性が悪 く、密度差の大きいAl\_O\_粒子(平均粒径100、50、20 µm)、 鋳鉄スラリーとのぬれ性は悪いが、密度差の小さいZrO。-8%Y,O,粒子(平均粒径26 µm)の2種類である。図3に粒

溶融鉄に対するサイアロンと窒化硅素の耐食性7) 表 2







子の密度とぬれ性を示す<sup>9),10)</sup>。図中の黒丸印が実験に用い た粒子である。この中で SiC は CVD 法による粒子表面改質 に用いた物質である。SiCのぬれ性に関しては、文献値がな いため正確な値ではない。また、SiCは撹拌添加実験にも用 いた。図4に粒子のSEM写真と性状を示す。

図5に流動層CVD 装置<sup>11)</sup>の概略図を示す。CVD 反応槽 の中にセラミックス粒子を入れ、底からAr+H。ガスを流し、 粒子を加熱しながら流動させているところに4塩化硅素ガス を送り込み、化学反応により SiC を被覆する。

粒子は、1) セラミックス粒子をそのまま、2) SiC 被覆 した粒子、3)粒子1に対して純Fe粉4の割合で混合した 圧粉体(以下、ペレットと呼ぶ)、4)前記ペレットに3%の 黒鉛粉を混合して融点の低下を図ったペレットを用いて添 加した。添加方法もるつぼ上部から添加した場合、Fe箔、石 英管などを用いて鋳鉄スラリー中に強制的に押し込んだ場



 $100 \, \mu \, m$ 

Al2O3 (平均粒径100 µm)

ZrO2-8%Y2O3 (平均粒径26µm)

-8.15mass%Y2O3

組成:99.88mass%Al2O3	組成:90.78mass%ZrO2
密度:3.97Mg/m <sup>3</sup>	-815mass%Y2
形状:不規則形状	密度:6.3Mg/m <sup>3</sup> 形状:不規則形状





合など様々な方法を試みた。図6に粒子の添加方法の概略 図を示す。(a) は粒子の状態でるつぼ上部から添加した場 合、(b) は粒子をFe箔で包んで石英管の先端に固定して添 加した場合、(c) はペレットをるつぼ上部から添加した場 合、(d) はペレットを石英管の中に入れてスラリー中に押 し込んだ場合である。ペレットの形状は、 $\phi$  11×2mmで重 さは1gである。また、粒子はあらかじめ773Kに予熱し、100g を 600s間で添加した。ペレットをるつぼ上部から添加した 場合は、20sに一個の割合で100個添加した。石英管の中に 入れて押し込んだ場合は、一回に10個を 180s 間隔で100個 添加した。粒子添加時の鋳鉄スラリーの固相率は、10~20%、 20~30%、30~40%と変化させた。

#### 4. 実験結果および考察

鋳鉄合金のCO2型を用いた熱分析や示差熱分析の結果は、 液相線温度1583K、共晶線温度1423Kであった。状態図か ら概算した、この組成での固相率を図7に示す。まず、鋳鉄 溶湯を約0.17K/sで冷却しながら撹拌し、1533K~1443Kで





サンプリングを行った試料の顕微鏡観察の結果、コンポ機 での半凝固撹拌により初晶オーステナイトが分断され粒状 で存在するのが確認された。しかし、粒状オーステナイトの 分布は均一ではなく、場所によっては初晶粒が認められな い部分やサンプリング温度に対する固相率と大きく食い違 う部分も見られた。図8に半凝固温度域でサンプリングし た試料で観察された粒状オーステナイトを示す。図中の初 晶の量は、スラリー全体の固相率とは必ずしも一致しない が、平均して初晶の形状は温度の低下に従ってより球状化 し、大きくなるのが認められた。次に撹拌子にかかるトルク の変化を図9に示す。大気中で鋳鉄溶湯を撹拌した場合は



 (a)1533K (b)1493K (c)1473K (d)1443K
 図8 サンプリング試料中に観察された粒状 オーステナイト

温度, K



図9 撹拌子にかかるトルクの変化

酸化がひどく、液相線温度近傍ですでに撹拌が困難となっ た。また、Arガスをスラリー表面に吹きかけながら撹拌し た場合は、大気中で行った場合よりも酸化が抑制されたが、 それでも、1480K付近で撹拌が困難となった。これらに対し てるつぼ上部に黒鉛製の蓋をし、Arガスを流しながら撹拌 した場合は、完全に酸化を防止することができ、共晶線温度 近傍の高固相率まで撹拌することが可能になった。得られ たインゴットの形状を図10に示す。(a)はArガスを溶湯表 面に吹きかけながら撹拌した場合でインゴットは複雑な形 状となった。これに対して(b)は黒鉛製の蓋をし、Arガス を流通しながら撹拌した場合であるが、高固相率まで撹拌 を行っても健全なインゴットが得られることがわかる。図 11に7200s間鋳鉄スラリーを撹拌したサイアロン製撹拌子



図10 実験で得られたインゴットの形状



図11 鋳鉄スラリーを撹拌後のサイアロン製撹拌子

を示す。サイアロン製撹拌子は、鋳鉄スラリーに対して高い 耐侵食性を示し、高温強度が高く、耐熱衝撃性にも優れてい るため、ほとんど侵食されていない。また、スラリーの粘度 増大による破損も生じなかった。次に、粒子をスラリー中に 効率良く取り込むための撹拌子の撹拌位置を確認するため に、水モデル実験を行った。図12に水モデル実験の模式図 を示す。粒子としては発泡スチロールを用いた。(a)は撹拌 子を水中に浸せきして撹拌を行った場合であるが、水面に 浮いている発泡スチロールは水中に取り込まれるような動 きを見せたのに対して、(b)の撹拌子を水面で撹拌した場 合、発泡スチロールは外側に追いやられるような動きを見 せた。このようなことから本実験では(a)の方式で撹拌す ることとした。

次に、実際の粒子添加実験の結果を報告する。図13に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を添加したときの実験範囲を示す。粉末のままで 添加した場合は、溶湯の状態から高固相率まで幅広い範囲





図13 Al,O,粒子の添加実験範囲

で実験を行った。また、ペレットで添加した場合も低固相率 から高固相率まで幅広い範囲で行った。得られた組織を図 14に示す。Al,O,粒子は、ごくわずかにインゴット中に取り 込まれているもののスラグと絡んだ状態で数個が凝集して いる。また、一つ一つの粒子が単体で取り込まれている場合 もあるが、そのすべてがスラグと絡んだ状態で入っている。 残りのほとんどのAl,O,粒子は、実験終了後、インゴット上 部から回収された。CVD法によるぬれ性の改善は、Al\_O\_粒 子表面にSiCを被覆することによって行った。図15にSiC 被覆したAl<sub>s</sub>O<sub>s</sub>粒子のEPMA 観察した結果を示す。Al<sub>s</sub>O<sub>s</sub>粒 子のSEM像を見ると、SiCが多く付いているところと薄く 付いている部分があり、必ずしも均一ではないが、被覆する ことができた。ピークプロファイルを見ると薄い部分でも Siのピークが見られる。SiC 被覆した Al,O, 粒子の添加実験 の結果を図16に示す。粒子は、わずかに取り込まれている ものの、粒子の周りはスラグで覆われており、前記の表面改 質を行っていないAl<sub>6</sub>O<sub>5</sub>粒子だけの添加実験と同様な結果で あった。粒子表面にSiC被覆を行いぬれ性を改善したにもか かわらず、このような結果となった理由は、被覆がごく薄い ものであるということと、SiCが比較的鋳鉄に溶け易く、ぬ れ性を維持する効果がごく短時間で失われたためと思われ る。このことを確認するために SiC 粒子だけの添加実験を 行った結果を図17に示す。(a)がSiC添加後の組織で、(b)

はなにも添加せずに撹拌でけを行った母材の組織である。 SiC粒子は粒子としてはインゴット中に存在せず、すべて溶 けてしまった。写真からもわかるように(a)の方が黒鉛量 がやや多くなっていることから、そのことが裏付けられる。 また、平均粒径のより小さなAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を用いた実験におい ても同様な結果であった。以上のことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子を粉 末の状態で添加することは困難であると考え、鉄粉、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子、黒鉛粉を混合してペレットを作り添加することを試 みた。まず、Fe粉とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子のペレットを作り添加してみ たところ、ペレットはインゴット中に取り込まれたが、添加 した形状のままで溶け残っているのが認められた。これは、 スラリーの温度が低いために、融点の高い純Fe粉が溶ける に至らなかったものと思われる。そこで、融点を下げるため



図14 インゴット中のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子(100 µ m)



SiC被覆したAl2O3粒子のSEM像

ピークプロファイル

図 15 SiC 被覆した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の EPMA 観察(a) SiC 層の薄い部分、(b) SiC 層の厚い部分



図16 インゴット中のSiCコートAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (100 µ m)



図17 SiC 粒子添加後の組織と粒子無添加の組織

に黒鉛粉を混合したペレットを作製した。黒鉛の添加量は、 最大で鋳鉄の炭素組成に近い3%とし、0、1、2、3%と 黒鉛量を変化させたペレットを作って、4種類すべてのペ レットを同時に添加した。その結果を図18に示す。(a)は 1/4にカットしたインゴットの断面写真であり、(b)、(c) は そのミクロ組織である。インゴット中には、添加した形状の ままで溶けていないペレットや半分が溶け半分が溶けてい ないペレットが見られるが、完全に溶けてしまったものも ある。(b)は溶けていないペレットの一部分であるが、周 囲を凝固相に覆われた状態でまったく溶けていない。(c)は 半分溶けていないペレットの一部分である。溶けたペレッ トは単体のAl\_O\_粒子としてスラリー中に分散したはずであ るが、インゴット中には数個しか観察されず、そのほとんど がインゴット上部から回収された。このことから、ペレット が溶けて、いったんスラリー中に取り込まれたAl\_O。粒子も スラリーとのぬれ性が悪く、密度差も大きいため、短時間で スラリーと分離浮上してしまったことが考えられる。

次に、ぬれ性はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子とほぼ同程度であるが、密度差の小さなZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の添加実験を行った。図19にZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の添加実験範囲を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の添加実験の 結果から、より高固相率側で添加した方が取り込まれ易い のではないかと考え、高固相率側でのみ添加実験を行った。 実験後のインゴットの組織を図20に示す。(a)では一見分 散しているように見えるが、これは、今まさに溶けようとし ているペレットの一部分である。(b)に観察されるような ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子単体で分散しているところもあるが、その 数はごくわずかで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子の場合と同様に、ほとんどの ZrO<sub>6</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子がインゴット上部から回収された。



図18 ペレット添加後のインゴット組織



a)

図 20 インゴット中の ZrO<sub>2</sub>-8 %Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子
 (a) 溶けかけているペレットの一部分
 (b) スラリー中に分散した ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子

5、結 言

コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分散鋳 鉄の創製実験において以下のような結論を得た。

- サイアロンセラミックスは、高温強度が高く、耐摩耗 性、耐熱衝撃性に優れているため、高融点金属スラ リーを長時間撹拌するのに適している。
- 3)充分な酸化防止対策を行えば、鋳鉄スラリーは40%近 くの高固相率でも容易に撹拌できる。
- 4) CVD法によるAl,O,粒子表面のSiC被覆は可能である。
- 5) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子およびZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子は、前記の方法では 分散させることはできなかった。
- 6) CVD 法による粒子表面改質には、鋳鉄とのぬれ性が 良く、かつ、溶融鋳鉄に溶けにくい物質を選択するこ とが重要である。

参考文献

- 1) R.Mehrabian, R.G.Riek, M.C.Flemings: Met.Trans., 5 (1974) .1899
- 2) R.Mehrabian, A.Sato, M.C.Flemings: The Light Metals., vol II (1975) ,177
- 3) A.Sato, R.Mehrabian: Met. Trans., 7 B (1976) ,443
- 4) 佐藤彰:金属,48(1978),4,22
- 5) 佐藤彰: 鋳物,53(1981),698
- 6) 佐藤彰: 鋳物,62 (1990),12
- 7) K,H,Jack : J.Mater.Sci.,11 (1976) ,1135
- 8) 大澤嘉昭、荒金吾郎、高森晋、佐藤彰、葉石秀機、長森 啓二:鋳物,67 (1995),325
- 9) ゲ・ヴェ・サムソノフ:酸化物便覧(日・ソ通信社)(1969) ,411
- 10) ゲ・ヴェ・サムソノフ、ヴィニッキー:データブック高 融点化合物便覧(日・ソ通信社)(1976),102
- 11) 板垣孟彦:日本金属学会誌,59(1995),1157

研究発表

- (口頭)
- (1) コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分散 鋳鉄の創製とその特性評価,板垣孟彦,佐藤彰,三井達 郎,小野寺秀博,大澤嘉昭,荒金吾郎,高森晋,平成9年 度第1回地域先導研究推進委員会,1997.7
- (2) コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分散 鋳鉄の創製とその特性評価,大澤嘉昭,佐藤彰,三井達 郎,小野寺秀博,板垣孟彦,荒金吾郎,高森晋,平成9年

度第2回地域先導研究推進委員会,1998.2

- (3) 鋳鉄のコンポキャスト装置の開発とその特性,大澤嘉 昭,荒金吾郎,高森晋,三井達郎,板垣孟彦,佐藤彰,日 本鋳造工学会,1998.5
- (4) 鋳鉄のコンポキャスト装置の開発とその特性,大澤嘉昭,荒金吾郎,高森晋,三井達郎,板垣孟彦,佐藤彰,日本鋳造工学会東海支部第132回鋳鉄研究部会,1998.6
- (5) コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分散 鋳鉄の創製とその特性評価, 荒金吾郎, 佐藤彰, 三井達 郎, 板垣孟彦, 大澤嘉昭, 高森晋, 平成10年度第1回 地域先導研究推進委員会, 1998.7
- (6) コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分散 鋳鉄の創製とその特性評価, 荒金吾郎, 佐藤彰, 三井達 郎, 板垣孟彦, 大澤嘉昭, 高森晋, 平成10年度第2回地 域先導研究推進委員会, 1999.2
- (7) コンポキャスティング法による鋳鉄へのセラミックス 粒子の複合化,荒金吾郎,高森晋,大澤嘉昭,板垣孟彦 ,三井達郎,佐藤彰,日本鋳造工学会,1999.5

(誌上)

- (1) コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分 散鋳鉄の創製とその特性評価,佐藤彰,三井達郎,板垣 孟彦,大澤嘉昭,荒金吾郎,高森晋,平成9年度科学技 術庁委託調査研究報告書,(1998),30.
- (2) コンポキャスティング法によるセラミックス粒子分 散鋳鉄の創製とその特性評価,佐藤彰,三井達郎,板垣 孟彦,大澤嘉昭,荒金吾郎,高森晋,平成10年度科学技 術庁委託調査研究報告書,(1999),30.

# マルテンサイト組織の回復・軟化特性を評価する手法の高度化に関する研究

材料創製ステーション 五十嵐正晃, 宗木政一, 木村一弘 評価ステーション 阿部冨士雄 平成10年度

#### 要 約

本研究は、マルテンサイト組織を有するフェライト系耐熱鋼の高温におけるクリープ変形を、変態特性と物性、特に磁気特性の観点から考察することを目的として創始された。まず耐熱鋼の変態特性と磁気特性を簡便、かつ精度良く測定する方法として、高感度大容量示差走査熱量計(DSC)を新規に導入した。DSCを用いて、耐熱鋼の初期合金組成に対応する変態特性・磁気特性を測定すると共に、長時間クリープ変形後の組織変化・母相の組成変化に伴う変態特性、磁気特性変化の検出を試み、母相の組成変化に伴い磁気特性も変化することを明らかにした。次に同手法を用いて高Crフェライト系耐熱鋼の新しい強化法を探索した結果、Pdがオーステナイト生成元素として $\delta$ ーフェライト相の生成を抑制し、Ms点を低下させて固溶強化に寄与するばかりでなく、FePd基L1<sub>0</sub>型規則構造を有する強磁性金属間化合物 a"相を析出して、高温クリープ特性を飛躍的に向上させることを見出した。a"相はマルテンサイト母相と $\{001\}_{M}/\{001\}a$ "、<100> $_{M}/(<110>a$ "の結晶学的方位関係にあり、母相との格子定数差からa軸方向には整合、c軸方向には非整合となって、母相の $\{001\}$ 面に沿ってパンケーキ状に均一微細分散析出する。a"相はMX炭窒化物に比較するとサイズ的にはやや大きいが、パンケーキ状の整合析出形態と、規則構造に起因した弾性異方性によってクリープ抵抗として機能するものと推定される。a"相の強磁性を高温まで安定化できる合金元素の添加により、クリープ抵抗のさらなる向上が可能であることも明らかにした。

#### 1 緒 言

平成9年に開催された地球温暖化防止京都会議でCO<sub>2</sub>等の温室効果ガス排出量の削減目標が国別に定められ、今後 我が国でもその目標到達には極めて厳しい対応が迫られる ことになる。この様な環境の下で21世紀に向けてエネル ギーの安定供給を確保するためには、高効率新型発電の計 画的実用化が喫緊の課題であるが、石炭焚き火力発電の蒸 気条件を高温・高圧化した超々臨界圧発電プラントのさら なる高性能化もその一つである。我が国では既に630°C、 300気圧の蒸気条件を目標とした超々臨界圧発電プラントの 実証試験が進行中であるが<sup>1).3)</sup>、プラントの日常的な起動 停止に対応できるボイラ・タービン部材として、フェライト 系耐熱鋼のさらなる高強度・高耐食化が最重要課題となっ ている<sup>4).5)</sup>。

金属材料技術研究所では平成9年4月に産学官の連携に よる超鉄鋼研究プロジェクトを創始し、その研究課題の一 つとして蒸気条件650℃、350気圧の超々臨界圧火力発電プ ラントの実現を掲げて、高Crフェライト系耐熱鋼の開発に 必要な基礎的指導原理の確立を目指した種々の検討を進め ている<sup>6)</sup>。

クリープ強化の観点からは、これまでにマルテンサイト

母相の熱力学的な安定化と固溶強化を目指した合金設計の 考え方と、析出物の最適化としてMXの高温安定化、 $M_{23}C_6$ の安定化、Laves相の利用が重要であることを示した<sup>7)-9)</sup>。 マルテンサイト母相の熱力学的安定化にはTo (Gr=G  $\alpha$  'と なる温度)を上昇させる元素が、また固溶強化にはMs点を 低下させる合金元素が有効であるが、フェライト生成元素 の中でもMoとWはToの上昇とMsの低下の何れにも有効 であり、最も重要な強化元素であることを明らかにした<sup>7)</sup>。 オーステナイト生成元素は、ほとんどの場合Toを低下さ せ、マルテンサイト相を不安定化させるが、Re、Rh、Ir、Pd、 PtはMsを大きく低下させて固溶強化に寄与する。したがっ てこれらのオーステナイト生成元素をMo、W等と同時に添 加することによって、 $\delta$ -フェライトの生成を抑制出来る だけでなく、より高強度の材料を実現できる可能性がある。

析出物の最適化については、高 $Cr 7 \pm 94$ ト鋼の最終平 衡相が $\alpha$  + MX + M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> + Laves (または $\mu$ ) であり、MX は微細分散析出して主に遷移域でのクリープ抵抗に寄与し、 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> と Laves (または $\mu$ ) 相は旧オーステナイト粒界、お よびラス界面を安定化し、主に加速域でのクリープ抵抗に 寄与することを示した<sup>7</sup>。何れの析出物も凝集・粗大化する とその強化能が低下するため、合金設計においてはこれら の析出物を出来るだけ高温長時間まで安定化できる合金元 素の選択が重要である。前述した新しいオーステナイト生成元素 Re、Rh、Ir、Pd、Pt等は、従来のNi、Cu、Co等に比較して高融点で拡散速度も遅く、析出物の安定化に寄与することが期待されるため、その効果については今後も継続検討が必要である。

本研究ではマルテンサイト組織を有する上記フェライト 系耐熱鋼の高温におけるクリープ変形を、変態特性と物性、 特に磁気特性の観点から考察することを目的としている。 まず耐熱鋼の変態特性と磁気特性を簡便、かつ精度良く測 定する方法として、高感度大容量示差走査熱量計(DSC)を 新規に導入した。DSCを用いて、初期合金組成に対応する 変態特性・磁気特性を測定すると共に、長時間クリープ変形 後の組織変化・母相の組成変化に伴う変態特性、磁気特性変 化の検出を試み、母相の組成変化に伴い磁気特性も変化す ることを明らかにした。次に同手法を用いて高Crフェライ ト系耐熱鋼の新しい強化法を探索した結果、Pdを添加する と、上述したオーステナイト生成元素としての役割以外に、 FePd 基のL1₀型規則構造を有する強磁性金属間化合物(以 後α"相とする)を粒内に均一微細分散析出し、それが高温 クリープ特性を飛躍的に向上させることを見出したので以 下に報告する。

#### 2 実験方法

供試材には 0.08C-0.3Si-0.5Mn-9.0Cr-3.3W-0.2V-0.05Nb-0.005B -0.05N (mass%) を Base 組成として、Pdを1~3 %添加した4 鋼種を10kg 真空誘導溶解により作製した。得 られた供試鋼の化学組成を表1に示す。得られたインゴッ トは1200°Cx2h加熱後、熱間鍛造・熱間圧延により16mm 角材とし、1100°Cx0.5hの焼きならしと770°Cx4hの焼き 戻し処理を実施して試験材を採取した。一部の試験材は焼 きならしままで、DSC (示差走査熱量計) にて10°C/min の昇温・冷却速度でAc1、Ms変態点を測定し、また500~ 840°Cx1hの加熱後に硬さを測定して、焼き戻し軟化抵抗 を評価した。クリープ試験は温度 650 ~ 700°Cで、200~ 100MPaの応力で実施した。析出物の安定性は、600~700 。Cで最長1000hまでの時効処理を施した試験材から、薄膜 試料を採取しTEM観察にて評価した。クリープ変形に伴う 組織変化は650°C、120MPaにてクリープ中断試験を実施 し、薄膜試料を採取して TEM 観察により評価した。

表1 SUS316L ステンレス鋼の組成

	C	Si	Mn	Cr	W	V	Nb	B	$\mathbb{N}$	Pd
Base	0.089	0.32	0.52	8.99	3.23	0.20	0.047	0.0043	0.068	
1%Pd	0.085	0.32	0.52	8.92	3.23	0.20	0.047	0.0048	0.053	0.94
2%Pd	0.094	0.32	0.52	8.96	3.24	0.20	0.046	0.0049	0.056	1.88
3%Pd	0.083	0.33	0.52	8.93	3.25	0.20	0.046	0.0050	0.060	2.80

#### 3 結果および考察

# 3.1 変態特性と焼き戻し軟化抵抗

写真1にBase 鋼、並びにPd添加鋼の1100°Cx0.5h焼き ならしまま材の光学顕微鏡組織を示す。Base 鋼では加工方 向に伸びたδ-フェライト相が認められるが、Pd添加鋼で は何れも典型的なマルテンサイト組織が得られている。1 %Pd添加鋼のDSC測定においても、δ-フェライト相残存 に伴う磁気転移ピークは全く認められなかったことから、 何れもマルテンサイト単相組織が得られていると結論でき る。

図1はBase 鋼、並びにPd添加鋼の1100°C焼きならし 後の硬さと、DSCにて測定したAc1、Ms変態点の変化を 示す。Pd添加に伴いAc1、Ms点は低下する傾向にあり、そ れに伴って焼きならし後の硬さも上昇する。Ac1点の低下 は3%Pd添加鋼で約20°C程度とほぼ3%Co添加の場合と同 程度であり、他のオーステナイト生成元素に比較してその 低下は顕著でない。一方、Ms点の低下は同様に3%Pd添加 鋼で約25°Cあり、3%Co添加鋼の5°Cに比較して極めて 大きい<sup>7)</sup>。これはPdの固溶に伴う格子ミスフィットがCoの 場合よりもかなり大きく、その結果として Ms 点が低下し、 同時に焼きならし硬さも上昇したものと考えられる。この 結果から Pd は固溶強化能に優れていると結論される。

図2は各供試鋼の焼き戻し軟化抵抗を示す。Pd添加によ り全試験温度範囲において焼き戻し軟化抵抗は向上してい る。特に550°C近傍の加熱ではBase 鋼には見られない著 しい2次硬化を示すことが明らかとなった。この2次硬化 の原因は後述するFePd基のL1<sub>0</sub>型規則構造を有する金属間 化合物α"相がマルテンサイト母相に均一微細分散析出する ためである。

#### 3.2 クリープ特性

図3にBase鋼、並びに3%Pd添加鋼の650°Cでのクリー プ速度-時間曲線の一例を示す。Pd添加によって何れの応 力条件においても、遷移域でのクリープ速度の低下が顕著 となり、曲線の勾配(-dlog ε /dlogt)も大きくなる。その 結果、低応力試験でも最小クリープ速度が顕著に低下し、加 速域への移行が遅延している。図4は650°Cのクリープ試 験で得られた最小クリープ速度の応力依存性を、全ての試 験材について示したものである。Pd添加によって全応力条 件で最小クリープ速度が低下しており、Pdの効果は低応力 長時間試験においても消失しない。Pd添加量の影響をみる と、多量添加鋼の方が最小クリープ速度の低下度合いは大 きくなるが、1%添加でもクリープ抵抗の改善効果は大きい ことが明らかとなった。

図5はBase鋼、並びに3%Pd添加鋼の700°C、及び650



**写真1** Base 鋼、並びに Pd 添加鋼の焼きならしまま材の光学顕微鏡組織 a. Base 鋼、b. 1 %Pd、c. 2 %Pd、d. 3 %Pd



図1 Pd 添加による焼きならし硬さ、Ac<sub>1</sub>、Ms変態点の 変化



図2 Base 鋼、並びに3%Pd 添加鋼の650℃における
 クリープ速度一時間曲線

。Cで120MPaのクリープ試験におけるクリープ速度一時間 曲線を示す。Pd添加による最小クリープ速度の低下度合い は、より高温試験である700°Cにおいて顕著に現れてお り、Pd添加が高温でのクリープ強度向上に極めて有効であ ることが推察される。図6はBase鋼、並びにPd添加鋼に ついて650°C、675°C、及び700°Cのクリープ試験で得 られた最小クリープ速度を試験温度の逆数に対して図示し たものである。それぞれの鋼に対してほぼ直線関係が得ら れており、この試験温度範囲においては、アレニウス型の速 度式が成立し、かつクリープ速度は単一の活性化過程に支 配されているものとみなせる。それぞれの直線の傾きから 見かけの活性化エネルギーを算出して、図中括弧内に示し



図3 Base 鋼、並びに3%Pd 添加鋼の650℃における
 クリープ速度一時間曲線



 図5 Base 鋼、並びに3%Pd添加鋼の700℃、650℃に おけるクリープ速度一時間曲線

た。1%以上のPd添加で最小クリープ速度は顕著に低下す るが、試験温度が高温になるほど低下度合いは大きくなっ ている。算出した活性化エネルギーはBase鋼が最も大きく、 Pd添加量の増加と共に小さくなる傾向が認められた。これ はPdの添加効果が、高温ほど大きいことを意味している。

図 7 は Base 鋼、並びに 3%Pd 添加鋼の 700°C、及び 650 °C、120MPa でのクリープ速度をクリープ歪みに対して図 示したものである。Pd 添加鋼では遷移域においてクリープ 速度の対数が歪みと共に直線的に急激に低下し、直線の勾 配(dlog  $\epsilon$  /d  $\epsilon$ ) が極めて大きい。その結果 Base 鋼に比 較して最小クリープ速度が大きく低下する。最小クリープ 速度に到達して加速域へ移行する歪み量は、Base 鋼に比べ



図4 Base 鋼、並びに3%Pd添加鋼の最小クリープ
 速度の応力依存性



て小さくなるが、加速域でのクリープ速度の増大を示す直線の勾配(dlog  $\epsilon$  /d  $\epsilon$ )はBase鋼と同程度である。これは遷移域での勾配が大きい場合は、加速域での勾配も大きくなるとの従来鋼での観察結果とは異なる挙動で、Pd添加鋼の特徴と考えられる<sup>11)</sup>。

3.3 α "相の析出挙動とクリープ強化機構

写真2に3 %Pd添加鋼の600°Cx1000h時効材のTEM組 織を示す。Pd添加鋼は焼き戻しまま材では典型的な焼き戻 しラスマルテンサイト組織を呈するが、時効材ではラス粒 内に微細なパンケーキ状の析出物 a "相が分散析出している ことが明らかとなった。FE-TEMを用いてα"相の元素分析 を行った結果、構成元素はFe、Pdを主体とすることが判明 した。電子線回折図形の解析からは、α "相が母相と特定の 結晶学的方位関係を有し、整合析出していることが明らか となった。図8は母相 $\alpha$ -Fe (b.c.c.) と $\alpha$  "相FePd (L1,型 規則構造)の結晶構造と、TEM 像から推定される格子の マッチングを模式的に示したものである。α "相はマルテン サイト母相と{001}<sub>M</sub>//{001} α "、<100><sub>M</sub>//<110> α "の結晶 学的方位関係にあり、母相との格子定数差からa軸方向には 整合、c軸方向には非整合となって、母相の{001}面に沿って パンケーキ状に均一微細分散析出することが明らかとなっ た。

写真3に3%Pd添加鋼の600°C、及び650°Cx1000h時 効材におけるα"相の析出形態を示す。時効温度600°Cと 650°Cで比較して、α"相の析出形態・大きさ等に顕著な 差異は認められない。このα"相の析出形態と高温での安定 性が、Pd添加による高温クリープ特性の向上に重要な役割 を果たしているものと結論される。従来粒内強化にはMX炭 窒化物の微細分散析出 (焼き戻しままで20~50nm程度)が 有効と考えられてきたが<sup>12)</sup>、α "相はMX炭窒化物に比較す るとサイズ的にはやや大きいが、パンケーキ状の整合析出 形態と、規則構造に起因した弾性異方性によってクリープ 抵抗として機能するものと推定される。

図8はFePdのPdの一部をMn置換した場合のDSC測定 結果を示す。Pdの一部をMn置換すると、FePdがより高温 まで強磁性を保ち、規則相が高温まで安定化されて、クリー プ抵抗をさらに向上できることが明らかとなった。今後ク リープ中断試験等により、α"相によるクリープ強化機構と その高温長時間安定性について、さらに明らかにしていく 必要がある。

# 4. 結 言

マルテンサイト組織を有するフェライト系耐熱鋼の高温 におけるクリープ変形を、変態特性と物性、特に磁気特性の 観点から検討した。耐熱鋼の変態特性と磁気特性は、新規導 入した高感度大容量示差走査熱量計 (DSC) にて簡便、かつ 精度良く測定できることが明らかとなった。DSCを用いて、 耐熱鋼の長時間クリープ変形後の組織変化・母相の組成変 化に伴う変態特性、磁気特性変化を検出した結果、母相の組 成変化に伴い磁気特性も変化することが明らかとなった。 同手法を用いて高Crフェライト系耐熱鋼の新しい強化法を 探索した結果、Pd がオーステナイト生成元素として $\delta$ -フェライト相の生成を抑制し、Ms点を低下させて固溶強化 に寄与するばかりでなく、FePd 基L1<sub>0</sub>型規則構造を有する 強磁性金属間化合物  $\alpha$  "相を析出して、高温クリープ特性を 飛躍的に向上させることを見出した。 $\alpha$  "相は母相の{001}



**図7** Base 鋼並びに 3%Pd 添加鋼のクリープ速度 ークリープ歪み曲線



写真 2 3 %Pd 添加鋼の 600℃x1000h 時効材の TEM 組織



L1<sub>0</sub> cell in b.c.c. lattice.  $\{001\}\alpha'', \langle 100 \rangle \alpha'', \langle 100 \rangle \alpha'', \langle 100 \rangle \alpha''$ 

**図8** α-Fe (b.c.c.) と α"相FePd (L1<sub>0</sub>型規則構造) の結晶構造と格子マッチング模式図 面に沿ってパンケーキ状に均一微細分散析出する。α "相は MX炭窒化物に比較するとサイズ的にはやや大きいが、パン ケーキ状の整合析出形態と、規則構造に起因した弾性異方 性によってクリープ抵抗として機能するものと推定される。 α "相の強磁性を高温まで安定化できる合金元素の添加によ り、クリープ抵抗のさらなる向上が可能であることも明ら かにした。



図9 MnによるFePdの磁気変態点の上昇



**写真3** 3 %pd 添加鋼の 600°C(a)、650°C(b) x1000h 時効材で観察される α"相

# 5. 参考文献

- K. Muramatsu: in Proc. Advanced Heat Resistant Steels For Power Generation, 27-29 April, Miramar Palace, San Sebastian, Spain, (1998) .
- 2) F. Masuyama: in Proc. of the 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, 5-7 October, Liege, Belgium, (1998), Ⅲ. 1807.
- 3) K. Hidaka, Y. Fukui, S. Nakamura, R. Kaneko, Y. Tanaka and T. Fujita: in Proc. Advanced Heat Resistant Steels For Power Generation, 27-29 April, Miramar Palace, San Sebastian, Spain, (1998).
- 4) M. Igarashi and Y. Sawaragi: in Proc. Int. Conf. On Power Engineering-97, vol. 2, p. 107, JSME, Tokyo, Japan (1997).
- 5) Y. Fukuda, K. Tamura and T. Sato: in Proc. of the 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, 5-7 October, Liege, Belgium, (1998), I. 461.
- 6) F. Abe, M. Igarashi, N. Fujitsuna, K. Kimura and S. Muneki:in Proc. of the 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, 5-7 October, Liege, Belgium, (1998), I. 259.
- 7) M. Igarashi, S. Muneki and F. Abe: in Proc. of the 6th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, 5-7 October, Liege, Belgium, (1998), I. 639.
- 8) S. Muneki, M. Igarashi and F. Abe: in Proc. of the 11th Conf. on Heat Treatment and Surface Engineering, 19-21 October, Florence, Italy, (1998) .
- 5)五十嵐、宗木、木村、藤綱、九島、阿部:CAMP-ISIJ、 11 (1998),412.
- 10) 五十嵐、宗木、阿部: CAMP-ISIJ、11 (1998), 1185.
- 11) 阿部:CAMP-ISIJ、11 (1998), 611.
- 12) Y. Kadoya, B. F. Dyson and M. McLean: in Proc. of the 6 th Liege Conf. on Materials for Advanced Power Engineering, 5 - 7 October, Liege, Belgium, (1998), I.
  593.

### 6. 研究発表

(口頭)

- 五十嵐正晃、宗木政一、阿部冨士雄:日本鉄鋼協会第 137回春期講演大会(1999)、「α"析出硬化型高Crフェ ライト系耐熱鋼のクリープ特性」
- 2. 宗木政一、五十嵐正晃、阿部冨士雄:日本鉄鋼協会第 137回春期講演大会(1999)、「析出硬化型Cフリーマル テンサイト合金の高温クリープ特性」

- 3. 五十嵐正晃、宗木政一、阿部冨士雄:日本金属学会春 期講演大会(1999)、「高Crフェライト鋼におけるL1o 型規則相の均一析出」
- 五十嵐正晃、宗木政一、阿部富士雄:日本金属学会春 期講演大会(1999)、「α"析出硬化型高Crフェライト 系耐熱鋼の高温クリープ変形」
- 5. 五十嵐正晃、宗木政一、阿部冨士雄:日本鉄鋼協会第 137回春期講演大会(1999)、「L1o型規則相によるフェ ライト系耐熱鋼の強化」
- 6. 宗木政一、五十嵐正晃、阿部冨士雄:日本鉄鋼協会第 137回春期講演大会(1999)、「Ir添加によるマルテンサ イト組織の長時間安定化」
- 五十嵐正晃、宗木政一、阿部富士雄:日本学術振興会 耐熱金属材料第123委員会、(1999)、「α"析出硬化 型高Crフェライト系耐熱鋼の高温クリープ特性」
- 五十嵐正晃、宗木政一:固相一固相変態に関する国際 会議、"Homogeneous precipitation of L1o type ordered FePd in advanced heat-resistant martensitic steels"、京 都、1999、24 - 28 May.

(誌上)

- 1. 宗木政一、五十嵐正晃、阿部富士雄:「Ir添加によるマ ルテンサイト組織の長時間安定化、1998.12.3、第 3回超鉄鋼ワークショップ講演概要集
- 2. 五十嵐正晃、宗木政一、阿部富士雄:「L1o型規則相に よるフェライト系耐熱鋼の強化、1998.12.3、第3 回超鉄鋼ワークショップ講演概要集
- 五十嵐正晃、宗木政一、阿部富士雄:「α"相析出硬化 型高Crフェライト系耐熱鋼の高温クリーフ<sup>°</sup>特性」、耐熱金 属材料学振 123 委員会研究報告、39(1998)、355.
- 4. M.Igarashi and S.Muneki : Proc. Inter. Conf. on Solid-Solid Phase Transformations, 24-28 May, Kyoto, Japan (1999) ,

"Homogeneous precipitation of L10 type ordered FePd in advanced heat-resistant martensitic steels"

(特許)

- 1. 五十嵐正晃、宗木政一、阿部富士雄:金属材料技術研究 所:「析出硬化型鉄基マルテンサイト合金」、特願平11-51844
- 五十嵐正晃、宗木政一、阿部富士雄:金属材料技術研究 所、住友金属工業:「析出硬化型フェライト系耐熱鋼」、 特願平 11-52005

# コールドクルーシブル浮上溶解法の介在物分離特性に関する研究

二国間型国際共同研究

フロンティア構造材料研究センター 福澤 章、櫻谷 和之、渡邉 敏昭、岩崎 智、小林 能直、宇野 秀樹、片田 康行 英国国立物理研究所

Peter N. Quested, Robert F. Brooks

#### 要 約

鋼中の酸化物を中心とした介在物は疲労破壊、応力腐食割れなどの起因となるため、十分に除去及び制 御されることが望ましいが、従来の溶解・精錬法には基本的に溶鋼からの介在物排出機能はなく、また るつぼ材の剥離による混入などの問題もある。コールドクルーシブル浮上溶解法では、溶融金属に働く 電磁気力により非金属介在物が溶湯の表面に排出される可能性や、容器としての耐火物るつぼ材が不要 なため、従来の精錬プロセスでは困難であった還元性フラックスによる精錬などを行える可能性がある。 本共同研究では、材料の耐食性や信頼性に大きな影響を及ぼす介在物、不純物の除去挙動に関して、当 研究所では冶金学的検討を、英国国立物理研究所では介在物の形状、物性などの物理的検討を行った。本 研究ではその一環として、まず材料の高純度化を目指し、ステンレス鋼の還元性フラックスを用いた不 純物リンの除去挙動、及びCaF2系フラックスを用いた介在物の除去挙動などを明らかにした。

# 1. 緒 言

コールドクルーシブルは図1のように、高周波コイルの 中にいくつかのセグメントに縦割りにされた水冷の銅るつ ぼをセットした金属の浮揚溶解装置である。金属試料をこ の中に置き高周波電源をかけると、試料に誘導電流が流れ ジュール熱により溶解される。このとき銅るつぼに流れる 電流と試料に生じる誘導電流は、逆向きのため反発する方 向に作用し、半球状の銅るつぼの下部では、溶融した金属を 浮揚させる方向に力が働くので、この電磁気力と試料の表 面張力により、溶融した金属を銅るつぼと接触させること なく浮揚保持することができる。この方法によれば、容器と しての耐火物るつぼを必要としないため、チタンやシリコ ンなどの活性な金属及びその合金の清浄な溶融が可能で、 主にこれらの溶製を目的として発展してきた。工業的には、 ドイツのSiemens社の特許1)に端を発し、溶融シリコンの 引き上げ・引き下げ凝固2)やチタンのスカル溶解3)などの 技術開発が行われ、また溶解量の点では、現在溶鉄で50kg のものが開発されている小。研究室レベルでは、るつぼの形 状、コイルの形状、電源周波数と浮揚状態・加熱挙動の関係 の調査5-9) などが行われて、今日に至っている。

著者らは、より安定した溶解や、溶解量の増大を目指して コールドクルーシブルの設計、開発・改良を重ねた結果<sup>10.</sup> <sup>11)</sup>、図1のように、主に誘導加熱力を受け持たせる高周波電 源に接続された上コイルと、主に浮揚力を受け持たせるや や低い周波数の電源に接続された下コイルの上下一対の ワークコイルを持つ2電源方式が望ましいことを見出した。 異なる周波数の電源同士が影響を及ぼし合うのを避けるた



めに上下コイルの間に水冷銅製のシールド版をおくと相当 のエネルギー消耗があるため、シールド板を使用せず、より 耐圧に余裕のない上部電源を先に投入して終了時には後に 落とすなど、上部電源を保護しながら操作する方が望まし いこと<sup>10)</sup> や、上部・下部電源からの浮揚力には加法性が成 り立ち、また、下部電源の方が浮揚力への寄与が大きいこと <sup>11)</sup> などを示し、著者らは主に2電源方式のコールドクルー シブルを用いて、常に開発・改良を行いながら研究を行って きた。

コールドクルーシブルを金属の精錬装置として見た場合、 浮揚溶解法であるのでるつぼ材からの汚染がないため、強 還元性及び活性なフラックスを含め任意の組成のフラック スを用いることができることや、電磁気力による溶湯の活 発な搅拌により精錬反応の促進が期待できること、また溶 湯に働く引き締める力、すなわちピンチ力の反作用により 酸化物などの介在物が溶湯表面に排出されることなど、 様々な利点を有した装置である。そこで本共同研究では、材 料の耐食性や信頼性に大きな影響を及ぼす介在物、不純物 の除去挙動、及びフラックス種を自由に選択できることを 生かしての介在物の生成挙動に関して、当研究所では冶金 学的検討を、英国国立物理研究所では介在物の形状、物性な どの物理的検討を行うこととした。本研究ではその一環と して、まず材料の高純度化を目指し、ステンレス鋼の還元性 フラックスを用いた不純物リンの除去挙動、及びCaF<sub>2</sub>系フ ラックスを用いた介在物の除去挙動などを明らかにした。

ステンレス鋼中のリンは、機械的性質や化学的性質に大 きな影響を及ぼす不純物元素のひとつであり、例えば、 18Cr-10Ni鋼ではリン濃度が0.003~0.005mass%以上になる と MgCl<sub>2</sub>溶液(423K)中で応力腐食割れが生じる<sup>12)</sup>。20Cr-20Ni鋼の場合は、鋼中リン濃度が低くなるほど応力腐食破 断時間が長くなり、実用鋼レベル(0.02~0.04mass%P)で の4~5 hr に対し、0.003mass%Pでは250hr と格段に向上 することが報告されている<sup>13)</sup>。また SUS310S鋼では低リン 化によって溶接部の高温割れ感受性が低下する<sup>14)</sup>との報告 がある。このような見地から、ステンレス鋼からのリンの十 分な除去が望まれている。

従来、鋼中のリンは、(1)式で表される酸化脱リン反応に よりフラックス中へ除去される。

$$1/2P_{2}(g) + 5/4O_{2}(g) + 3/2O^{2-} = (PO_{4}^{3-})$$
 (1)

しかし、ステンレス鋼のようにクロムを含む溶湯を CaO 系のフラックスを用いて酸化脱リンする場合、リンよりもクロムが優先酸化され、(2)式の反応により、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と CaOの中間化合物が生成する可能性がある。

CaO (s) +2Cr (s) +3/2O<sub>2</sub> (g) = CaO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) (2)

$$\Delta G^{\circ} = -1,350,000+344T [J/mol]^{15}$$
(3)

すなわち、メタル中クロム及びフラックス中CaOの活量と、 (3) 式の△G°により精錬時の酸素分圧が規定され、(1) 式 で表される脱リン反応に限界が生じ、これが従来の酸化精 錬によるステンレス鋼の脱リンにおける問題となってきた。 そこで、強還元性元素である金属カルシウムなどを主成分 とするフラックスを用いて、(4) 式で表される還元脱リン反 応によりステンレス鋼中からリンを除去する方法が中村に より提唱され<sup>16)</sup>、これまでESR (Electro-Slag Remelting) 方 式などを中心に、様々な研究が行われてきた。

$$3/2Ca (l) + 1/2P_2 (g) = (Ca1.5P)$$
 (4)

中村らはまず、 $CaF_2$ 中に溶解した金属カルシウムの還元 精錬能を調べるため、18%Cr-8%Crステンレス鋼の $Ca-CaF_2$ フラックスを用いた ESR 法による還元精錬を行った。その 結果、メタル中リンを約0.0240mass%から約0.0030mass%に まで低減したほか、周期表 5 族(N, As, Sb, Bi)、 6 族(O, S, Se, Te)の元素も効果的に低減できることを示し、この手 法を MSR(Metal-bearing Solution Refining)と名付けた<sup>17-19</sup>。

その後、対象メタルを市販の炭素鋼(S45C、S50C材)や Fe-25%Cr合金にも広げ、除去元素としてリンと窒素に着目 し、スラグーメタル間のリンの分配比はフラックス中カル シウム濃度に大きく依存し(図2)、およそLp(リン分配比) =4・(mass%Ca)<sup>2</sup>となること<sup>20)</sup>、鋼種間でリン分配比に差が ないこと、窒素の分配比もカルシウム濃度の二乗に比例し、 普通炭素鋼が最も脱窒がよいことなどを示した<sup>21)</sup>。しかし ながら中村は、メタル中に0.01~0.02mass%程度カルシウ ムが残留することや、フラックスに生ずるジュール熱を熱 源としているため、電気抵抗の問題(図3)からフラックス 中カルシウム濃度に制限があることなど、MSR法にも考慮 すべき問題があることを同時に指摘している<sup>16)</sup>。

このようにESR法を中心としてCa系強還元性フラックス による還元脱リン、還元精錬が研究されてきたが、本研究で は、前述のように様々な利点を有した装置であるコールド クルーシブルを用いて還元脱リンを行うことを考え、浮揚 溶解したステンレス鋼中へ還元精錬剤を添加して脱リン挙 動を調べる実験を行った。還元性フラックスとしてCa-CaF<sub>2</sub> 及びBa-BaF<sub>2</sub>系を選び、溶融ステンレス鋼にフラックスを添 加した後のメタル中リン濃度及びその他の成分濃度を測定 し、コールドクルーシブルを用いた還元脱リンの挙動及び 有効性を明らかにした。

また前述のように、コールドクルーシブル浮上溶解法で は、溶融メタルに作用するピンチ力(中心に引き締める力) の反作用として介在物を溶湯表面に排出する機能があるた め、介在物をフラックス中へ移行させることにより、介在物 フリーの清浄化されたメタルを溶製できる可能性がある。 そこで、本研究ではCaF<sub>2</sub>及びCa-CaF<sub>2</sub>系フラックスを用い た溶解における、ステンレス中非金属介在物の除去挙動を 調べる実験を行った。

## 2. 実験方法

本研究では、るつぼ本体のスケールアップ及び形状の改 良による溶解量の増大も目的の一つとしていたため、実験 では内径60mm、深さ85mm、セグメント数24、上コイル8 mm角9巻、下コイル8 mm角4巻のものと、内径84mm、 深さ150mm、セグメント数20、上コイル10mm角8巻、下 コイル8 mm角6巻のものの2種類の銅るつぼを用い、前 者(溶解量800g)はCa系フラックスの実験に、後者(溶解 量1600g)はBa系フラックスの実験に用いた。上コイルは 周波数約50kHz、最大出力150kWの電源を、下コイルは周 波数約3~9 kHz最大出力100kWの電源を用いた。実験装 置の概略図を図4に示す。内径900mm、與行き1000mmの 真空溶解炉内にセットしたコールドクルーシブル中に、表 1に示すような初期組成の市販のSUS316Lステンレス鋼の 丸棒から切り出したメタルと、Ca系では試薬 CaF<sub>2</sub>または MgF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>(それぞれ純度 99.99%) 30gを、Ba系で は試薬BaF<sub>2</sub>90gを装入する。油回転ポンプ、メカニカルブー スターポンプ、及び油拡散ポンプによる排気と、アルゴンガ ス(純度 99.99% 以上)の導入を3回繰り返してチャンバー



図2 ESR法による Ca-CaF<sub>2</sub>系フラックスを用いた脱リンにおける、リン分配比とフラックス中 Ca 濃度との
 関係(中村<sup>16</sup>)



図3 Ca-CaF。融体中Ca濃度と電気抵抗の関係(中村<sup>16)</sup>)



図4 実験装置の概略図

表1	SUS316L	ステ	ント	レス	鋼の組成
----	---------	----	----	----	------

element	content(mass%)
Cr	16.41
Ni	13.54
Mo	2.06
Mn	0.64
Si	0.54
C	0.013
S	0.001

内を0.66atmのアルゴン雰囲気に置換した後、高周波誘導加 熱により浮揚溶解した。温度測定はチャンバーの上部に取 り付けられたポートより、石英ガラス窓を通し2色高温計 により行った。溶解後、所定の温度(Ca系では1823K、Ba 系では1873Kまたは1923K)に到達した後、Ca系ではあら かじめ鉄るつぼ中で粒状金属カルシウム(純度99.5%)と試 薬 CaF<sub>2</sub>を予備溶融したフラックス(70mo1%Ca – 30mol%CaF<sub>2</sub>)を切り子状に削り出したもの5gまたは20gを、 Ba系では板片状金属バリウム(純度99.0%)15gを、チャン バー内に備え付けたバケットより添加し、所定の時間保持 した。Ca系においてはAIN 製保護管中にセットしたPt/ 6%Rh-Pt/30%Rh熱電対による温度測定も試みた。また、ス テンレス鋼中非金属介在物の除去挙動を調べる実験では、 溶解量1600gの銅るつぼを用い、あらかじめ装入したCaF<sub>2</sub> とともにメタルを溶解し、1873Kで30min保持した。

Ca系ではフラックス添加直後、そのまま銅るつぼ中で急 冷凝固したメタルから切り出したものを、Ba系では金属バ リウムを添加後、所定の時間ごとに石英管を用いて実験中 溶湯から採取し、凝固したメタルから切り出したものを試 料として化学分析に供した。メタル中リン濃度はモリブデ ン青吸光光度法、Ca、Ba、Cr、Ni、Mo、MnはICP発光分 光分析法、Siは重量法、O、NはLECO社製酸素窒素同時分 析装置、CはLECO社製炭素硫黄同時分析装置にて定量を 行った。介在物の除去挙動については、試料の断面を研磨 後、顕微鏡観察を行った結果、及び酸素濃度分析結果から解 析を行った。また自然海水模擬溶液中でのすき間試験片の 浸漬電位の測定を行い、介在物の有無による耐食性の違い の評価を行った。

#### 3. 実験結果及び考察

本研究の実験温度は金属カルシウムの沸点(約1773K)を 越えており、カルシウムの蒸気圧を下げるためフッ化物系 フラックスを用いている。これまで還元精錬フラックスと してはほとんど Ca-CaF<sub>2</sub>系が用いられてきたが<sup>19,20)</sup>、本研究 ではMgF<sub>2</sub>及び他のアルカリ土類金属のフッ化物の適用可能 性を調べるため、予備実験としてMgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub>、SrF<sub>2</sub>、BaF<sub>2</sub>30g を装入して溶解したメタル 800g に対して Ca-CaF<sub>2</sub> フラック ス (70mol%Ca-30mol%CaF<sub>2</sub>) 5gを添加する実験を行った。添 加 10min 後のメタル中リン濃度を表 2 及び図 5 に示す。 MgF<sub>2</sub>を除いては脱リン結果にあまり差がなく、定性的では あるが、カルシウムの活量を下げるためのフラックスは従 来どおり CaF<sub>2</sub>が妥当であることを確認した。MgF<sub>2</sub>において は (5) 式のような置換反応により金属 Mg が蒸発し、金属 カルシウムがほとんど CaF<sub>2</sub>になり脱リン力を失っため、リ ンが低減しなかったものと考えれらる。

 $MgF_{2}(l) + Ca(l) = Mg(g) + CaF_{2}(l)$  (5)

 $\Delta G^{\circ} = -17,500 - 70.8T [J/mol]^{22}$ (6)

この結果より、以降Ca系はCa-Ca $F_2$ フラックスを用い、Ba 系ではCa系との比較のためBa-Ba $F_2$ フラックスを用いて実 験を行った。

図6にCa-CaF<sub>2</sub>系の保持時間10minの実験における、フ ラックス添加量と合金中Cr濃度との関係を示す。還元精錬 であるためCrの損失は見られず、またNi、Mo、Mn、Siと いった主要金属成分の濃度変化もなく、フラックスへの損 失がないことが確認された。

図7に1823KにおけるCa-CaF<sub>2</sub>フラックス添加量5g、20g の実験の、添加直後のメタル中リン濃度(表3)と、1873K 及び1923Kにおける金属バリウム添加実験における保持時 間とメタル中リン濃度(表4)の関係を示す。各実験とも添 加直後にリン濃度は大きく低下し、Ca-CaF<sub>2</sub>フラックス添加 量20gの実験では0.0008mass%までリン濃度を低減すること ができた。既往の還元精錬による脱リンではリン濃度約 0.003mass%くらいが限界<sup>16)</sup>であり、非常によくリンが低減 されている。またBa系でも添加直後にリン濃度は大きく低 下し、その後もおよそ一定のリン濃度を保った。添加後 10min 以降の平均のリン濃度はそれぞれ0.0027mass%、

# 表2 床敷きフラックスを変えた場合のリン濃度の違い

Flux	[mass% P]
raw material	0.0260
$\mathrm{MgF}_2$	0.0220
$CaF_2$	0.0090
${ m SrF}_2$	0.0111
$BaF_2$	0.0092



図6 ステンレスの酸化物のAFM像

0.0043mass%とよく低減され、温度の低い1873Kの実験の方 が平均のリン濃度は低くなった。Ca、Ba系ともリン濃度は 大きく低下し、本方法で迅速かつ効果的に脱リンできるこ とがわかった。また、この非常に迅速な精錬反応の進行は、 電磁気力による溶湯の活発な攪拌を伴うコールドクルーシ ブル精錬の特長の一つであると言える。

本実験ではCa-CaF,フラックス及び金属バリウム添加後は

表3 Ca-CaF,フラックス添加量を変えた場合のリン濃度

Additive(g)	[mass% P]		
5	0.0090		
20	0.0008		

**表 4** Ba-BaF<sub>2</sub>フラックス使用時の保持時間、 湿度とリン濃度

Time(min.)	[mass% P]		
	1873K	1923K	
0	0.0029	0.0044	
5	0.0031	0.0020	
10	0.0020	0.0044	
20	0.0036	0.0033	
30	0.0024	0.0051	

フュームの発生が激しく、2 色高温計での温度測定は不可 能なため、フラックス添加時に予測される温度低下を評価 できない。そこで本研究では強還元性のフラックスにもあ る程度耐えることが期待される AIN 製の保護管を用いて、 Pt/6%Rh-Pt/30%Rh 熱電対による測温を試みた。その結果、 1600gのメタルに対して20gのCa-CaF<sub>2</sub>フラックスを添加し たとき、添加直後約100Kの温度低下が見られ、その後もと の温度に回復するという挙動が観察された。保護管は測温 開始後、約15min後に溶損した。

図8にフラックス中カルシウム及びバリウム濃度と (mass%P) / [mass%P] (フラックス中の重量百分率リン濃 度/メタル中の重量百分率リン濃度)の形で表されるリン分 配比Lpとの関係を、ESR法によるCa-CaF,フラックスを用 いた SUS304 ステンレス鋼の脱リンに関する結果<sup>16)</sup> と合わ せて示す。本実験のリン分配比はメタル中リン濃度の測定 値より、メタル中のリンの減少分は全てフラックス中に移 行したものとして、メタル-フラックス間の物質収支から計 算した。またCa系の実験における添加直後の温度低下につ いては熱電対を用いた温度測定の結果から見積もり、フ ラックス添加量5gの実験では1773K、20gの実験では見積 もり温度がステンレス鋼の凝固点(約1723K)を下回るた め、1723Kとした。Ba系については熱電対を用いた温度測 定の結果から、添加後 10min 以降では元の温度に回復して いると考え、10min以降の平均値をプロットした。リン分配 比はフラックス中のカルシウム濃度の増加に伴って大きく なり、20g添加実験(21.8mass%Ca)では約500に達してい る。またBa系でも78、133と高い値が得られた。本方法で はESR 法よりも高いカルシウム濃度で行うことができ、リ ン分配比も高い値が得られた。また、Ca 系の結果はESR の 高カルシウム濃度側への延長線上に近く、両者の結果はよ く整合している。コールドクルーシブルはESR と並ぶ、有 効な還元精錬装置であると考えられる。

コールドクルーシブル溶解法によるステンレス鋼中非金 属介在物の除去挙動を調べるために、メタルを $CaF_2$ ととも に溶解して 1873K で 30min 保持した試料の組成及び不純物 濃度を、溶解前の母材の値とともに表 5 に示す。ほとんどの 成分濃度に変化はないものの、酸素濃度は 0.003mass% から 0.0003mass%と十分の一に減少しており、フラックス中へ酸 化物系介在物が除去されたことが予想される。写真 1 に溶 解材及び母材の試料断面の研磨後の顕微鏡写真観察結果を 示す。母材の方には 20 ~ 30  $\mu$  m 程度の介在物が見られる のに対し、溶解材の方は 1  $\mu$  m 程度の介在物が僅かに点在 する程度であり、コールドクルーシブル溶解法による介在 物除去により、通常の処理では到達しえない清浄度が得ら れていることがわかった。英国国立物理研究所ではニッケ



図7 Ca-CaF<sub>2</sub>及びBa-BaF<sub>2</sub>フラックスによる脱リンに おける保持時間とリン濃度の関係



図8 フラックス中 Ca 及び Ba 濃度とリン分配比の関係

ル中に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>powder を添加したものを内径 30mm の小型の コールドクルーシブル内で溶解し、試料表面に介在物全体 の 80 ~ 85% が排出されたことを報告しており<sup>23)</sup>、いずれも コールドクルーシブル溶解法により非常に効果的に介在物 が除去できることが示されている。

図9に自然海水模擬溶液中での溶解材及び母材のすき間 試験片の浸漬電位の経時変化を示す。すき間腐食の発生に よる電位の卑化は母材よりも溶解材の方がより貴な電位で 生じており、清浄化により耐すき間腐食性が向上すること を示唆している。また、電位の経時変化挙動から溶解材の方 がより再不動態化傾向が強いことがわかる。

このようにコールドクルーシブル浮上溶解法を用いるこ とにより、従来の耐火物容器中では行えなかった還元精錬 による高純度化、及び電磁気力による介在物除去により従 来の溶解法では不可能なほどの高清浄化が行えることがわ かり、不純物、介在物に起因する金属材料の疲労破壊、応力 腐食割れなどの低減に非常に大きく寄与することがわかっ た。

#### 4. 結 言

金属の浮揚溶解装置であるコールドクルーシブルを用い て Ca-CaF<sub>2</sub> 及び Ba-BaF<sub>2</sub> フラックスによる溶融 SUS316Lの 還元脱リン実験及び、CaF<sub>2</sub>フラックスによる溶融 SUS316L 中の介在物の除去挙動を調べる実験を行い、以下の知見を 得た。

1. SUS316L 中のリン濃度は Ca-CaF<sub>2</sub>系で 0.0008mass%、 Ba-BaF<sub>2</sub>系で 0.0020mass% まで低減し、他の合金成分 濃度の変化なく、迅速かつ非常に効果的に不純物リン の除去を行うことができた。

	C	Si	Mn	Р	S
CC溶解処理後	0.014	0.55	0.61	0.023	< 0.001
原材料	0.014	0.56	0.66	0.026	0.001
	Ni	Cr	Mo	N	0
CC溶解処理後	13.5	16.3	2.10	0.01	0.0003
原材料	13.78	16.82	2.16	0.03	0.003
CC 溶解	5 <mark>処理後</mark>	μm	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	—————————————————————————————————————	<b>α</b> 25 μ m Π
写真1	試料迷	面の光	学顕微釒	竟写真図	I

表5 CC 溶解処理前後の各成分濃度



 図 9 自然海水模擬溶液中の浸漬電位の経時変化(Steel CC:コールドクルーシブル溶解処理後、Steel CS: 原材料

- 2. コールドクルーシブルを用いることにより、ESR法よ り高カルシウム濃度で脱リンを行うことができた。ま たコールドクルーシブルの結果は ESR 法の高カルシ ウム濃度側へのほぼ延長線上にあり、コールドクルー シブルはESRと並ぶ、有効な還元精錬装置であると言 える。
- 3. 電磁気力による介在物の除去作用により、SUS316L中 の酸素濃度は0.003mass%から0.0003mass%に減少し、 顕微鏡観察の結果から、1 μm程度の介在物が僅かに 点在する程度にまで高清浄化を行うことができた。
- 4. 介在物除去処理により、SUS316Lの耐すき間腐食性 が溶解処理前に比べ向上していることがわかった。
- コールドクルーシブル浮上溶解法を用いることにより、還元精錬による高純度化、及び電磁気力による介 在物の除去による高清浄化が可能になり、これらの組 み合わせにより材料の耐食性、信頼性を大きく向上で きることが期待される。

# 参考文献

- 1) ドイツ特許, No.518499 (1931)
- 2) T. F. Ciszek: J. Electrochem. Soc., 132 (1985), p.963.
- 3) D. J. Chronister, S. W. Scott, D. R. Stickle, D. Eylon, and F. H. Froes: J. Metals, 38 (1986), p.51.
- 4) 武達男,藤田満,林静男:富士時報,68(1995), p.225.
- G. H. Schippereit, A. F. Leatherman, and D. Evers: J. Metals, 13 (1961), p. 141.
- D. Delage, R. Ernst, and J. Driole: Proc. Symp IUTAM, Cambridge, (1982), p.108.
- 7) A. Gagnoud, J. Etay, and M. Garnier: Trans. ISIJ, 28 (1988) , p. 36.
- 8) 岩井一彦, 佐々健介, 浅井滋生: 鉄と鋼, 79 (1993), p.152.
- 9) 岩井一彦, 佐々健介, 浅井滋生: 鉄と鋼, 79(1993),

p.1053

- 10) 櫻谷和之,渡邉敏昭,岩崎智,福澤章,山崎素央,武達 男,藤田満:鉄と鋼,80 (1994), p.693.
- 11) 櫻谷和之,渡邉敏昭,岩崎智,福澤章,山崎素央,武達 男,藤田満:鉄と鋼,81 (1995), p.179.
- 12) 小若正倫, 富士川尚男: 日本金属学会誌, 34(1970), p.1047.
- 13) 細井祐三: 鉄鋼協会 91 回講演大会討論会講演概要, (1976); 鋼の特性から見た脱りんの必要性
- 14)川島節雄,青山幸男,福井太,井上正午,原田憲二:鉄と 鋼,62(1976), p. 1386.
- 15) 瀧口新市, 佐野信雄: 鉄と鋼, 74(1988), p. 809.
- 16) 中村泰: 日本金属学会報, 15(1976), p. 387.
- 17) 中村泰, 徳光直樹, 原島和海, 瀬川清: 鉄と鋼, 61 (1975), S137.
- 18) 中村泰, 徳光直樹, 原島和海: 鉄と鋼, 61 (1975), S488.
- Y. Nakamura, N. Tokumitsu, K. Harashima and K. Segawa: Trans. ISIJ, 16 (1976), p.623.
- 20) 徳光直樹, 原島和海, 中村泰: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 230.
- 21) 徳光直樹, 原島和海, 中村泰: 鉄と鋼, 62(1976), S99.

- 22) E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, NY, 1980, p.7, 14.
- L. Barnard, R. F. Brooks, P. N. Quested, and K. C. Mills: Ironmaking and Steelmaking, 20 (1993), p.344.

研究発表

(口頭)

- コールドクルーシブルによるステンレス鋼の脱りん 挙動について:福澤章, 櫻谷和之, 渡邉敏昭, 岩崎智, 小 林能直, 日本学術振興会製鋼第19委員会反応プロセス 研究会, 1999年1月
- 2) コールドクルーシブル浮揚溶解によるステンレス鋼のりんの除去:標谷和之,渡邉敏昭,岩崎智,小林能直,福澤章,日本鉄鋼協会第137回春季講演大会,1999年3月
- 3)SUS316L鋼の耐局部腐食性に及ぼす高清浄化効果: 宇 野秀樹, 片田康行, 岩崎智, 櫻谷和之, 日本鉄鋼協会第 137回春季講演大会, 1999年3月

# 金属基複合材料の界面反応損傷に関する研究

基礎研究

プロセス制御研究部 増田 千利、田中 義久、劉 玉付、福原 熙明\*、植竹 一蔵\*\*、山脇 寿\*\* 平成8年度~平成10年度 \* 退職 \*\* フロンテイア構造材料研究センター、構造体化ステーション

#### 要 約

本研究ではチタン基複合材料の繰り返し荷重下における繊維とマトリックス間に生じる界面反応層損傷 を調べ、損傷進展機構および界面の力の伝達能力の定量評価を行うことを目的とした。さらに損傷を検 出するための手法の開発を目指して、基礎的検討を行った。高温疲労荷重下における界面損傷に関して は、繊維が破断してき裂が発生し、そのき裂が界面に達した後、方向を偏向し繊維とマトリックスの界 面方向に成長することを見いだし、それにより寿命が室温に比べて向上することが明らかになった。高 温では界面での繊維半径方向の圧縮力が低下するため界面せん断滑り応力が低下し相対滑り長さが室温 に比べ大きくなる。界面に存在するナノメータオーダーの粗さを原子間力顕微鏡を用いて測定し、損傷 した界面での疲労摩耗機構を明らかにし、損傷した界面でのせん断滑り応力を定量的に評価した。

# 1. まえがき

連続 SiC 繊維強化 Ti 合金基複合材料 (SiC/Ti) は比強度、 比弾性率がTi単体の約2倍以上であり、約773K付近までそ の値を保っていることからガスタービンやエンジンなどの 中高温域における構造用材料への応用が期待されている。 従って、SiC/Ti の実用化に際して、疲労時に生じる各種損 傷特性を理解し、その寿命を予測することが重要になって いる。SiC/Ti 複合材料の疲労に関する研究は、室温下での ノッチを導入した疲労き裂進展挙動については比較的多く の研究が行われている。それらによると、未破断繊維による マトリックスき裂のブリッジング機構が生じ、き裂の進展 速度が減少することが知られている[1]。また、この機構は 試験温度によって大きく影響を受けることも知られている [2]。

図1にSiC繊維強化Ti基複合材料で形成されたガスター ビン用構造部材への実際の応用例[3]を示す。複合材料はブ レードやリング(図1(a))に応用され、ブレード断面(図 1(b))に示すようにマトリックス中にSiC繊維(図1(c)) が複合化されている。このような構造部材では、高温下での 繰り返し荷重下での使用を想定しており、疲労に対する抵 抗を向上させることが重要な課題となっている。タービン ブレード等に使用されるSiC/Ti複合材料はノッチを導入し ない平滑材であり、この平滑材における疲労損傷機構を理 解し、疲労寿命や疲労限を推定することは信頼性確保の面 から必要である。

この中で、平滑材(巨視的な応力集中源の存在しない場 合)の耐高温疲労特性は、繊維や界面反応層の早期破壊(微



 図1 連続繊維強化 Ti 合金基複合材料(TMC)のガス タービンの構造部材への応用例、(a) TMC で開発 されたタービン用部材、(b) ブレードの断面写真、
 (c) Tiマトリックス内部の繊維構造

小き裂の発生)が応力集中源となり、実用上大きな問題にな ると考えられた。これまでに、室温における平滑材を用いた 疲労損傷進展機構を調べた報告では、早期に反応層や繊維 のマルチプルフラクチャー(微小き裂の発生)を生じ、その 後界面損傷(損剥離や磨耗)を生じ、微小き裂を起点として マトリックスにき裂が成長し、その時に繊維によるブリッ ジングが生じると報告されている[4]。

一方、高温における疲労損傷の発生と成長挙動は、走査型 電子顕微鏡 (SEM) のチャンバー内で高温疲労試験を行い、 その場観察を行うことによって以下のことを明らかにして きた。疲労破断寿命 N,は293Kに比べ823Kの場合、例えば 最大応力 σ<sub>max</sub>=1100MPa の場合には N<sub>t</sub>=1.69×10<sup>4</sup> から 5.85 ×10<sup>4</sup>サイクルに向上した。この主原因として、疲労損傷は 繊維破壊と反応層の破壊による微小き裂が発生し、その後 の進展挙動が試験温度によって大きく異なるためと考えら れた。さらに、823Kの場合には、破断した繊維が界面剥離 生じ、繰り返し数Nの増加に伴い、せん断滑りによる糸く ず状の摩耗粉が繊維方向に生じるとともに、滑り先端近傍 では粒子状の磨耗粉が観察された。界面で磨耗が観察され る長さ1。はNの増加に伴い長くなり、高応力負荷側では磨 耗の損傷が著しくなる傾向にあった。また、1の増大に伴い 界面せん断滑り応力で、が低下することも明らかとなった。 これらの挙動は高温側でマトリックスの塑性がより大きく なることと、残留応力の緩和によるものと考えられた[5]。

以上のように、SiC/Ti複合材料の耐高温疲労特性の向上 の可能性を明らかにし、界面の疲労磨耗現象による界面せ ん断滑り応力 $\tau_s$ a変化が複合材料全体の疲労寿命に大きく 影響を及ぼすことを実験的に明らかにした。界面せん断滑 り応力 $\tau_s$ はクーロンの摩擦法則により $\tau_s = -\mu\sigma_r$ で表さ れる。ここで、 $\mu$ は摩擦係数、 $\sigma_r$ (<0)は界面での繊維半 径方向の圧縮応力である。高温下では繊維半径方向の圧縮 応力 $\sigma_r$ が低下するため界面せん断滑り応力 $\tau_s$ が減少する。 また、疲労繰り返し数Nの増加に伴い界面の摩耗により力 の伝達能力が低下すると考えられるが、高温下での機構は 明らかとなっていない。この界面の疲労磨耗機構と界面せ ん断滑り応力の疲労繰り返しに対する変化を定量的に評価 できれば、繊維の負担する応力やき裂の開口量の定量評価 が可能となる。しかし、界面の疲労磨耗の現象と界面せん断 応力の変化を定量的に検討されていない。

本研究では、界面磨耗の詳細な観察を行い疲労摩耗のメ カニズムと界面せん断応力に及ぼす疲労磨耗の影響を検討 することを目的とした。

#### 2. 実験方法

# 2.1 供試複合材料

実験に用いた複合材料は連続 SiC 繊維(SCS-6, Textron Corp., MA USA)強化準安定型 $\beta$  —型 Ti 合金(Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn:以後、Ti-15-3とする)である。マトリックスの Ti 合金の化学成分はV15.22 wt%、Cr 3.26 wt%、Al 3.12 wt%、Sn 2.94 wt% と Ti75.46 wt% である。Ti-15-3 合金は V により安定 化された  $\beta$  -型チタン合金である。SiC 繊維は直径約 140  $\mu$  mの繊維で、カーボンコア(直径約 36  $\mu$  m)上に SiC を CVD (Chemical Vapor Deposition)法で付着する方法で製造され ている。繊維の強度低下を防止するために表面に SCS コー ティング層と呼ばれる  $\beta$  -SiC 粒子分散 TC(Turbostratic Carbon)で構成されるコーティング層(3~4  $\mu$  m)が施さ れている [6]。

複合材料は、SiC (SCS-6) 繊維を厚さ 130  $\mu$  mの Ti-15-3 箔の間に一方向に並べたものをステンレス製カプセルに挿 入し、873K×7.2ksにて 10<sup>3</sup> Paまで真空にした後、HIP (Hot Isostatic Pressing) 法により 1153 K×1.5 hr×100 MPa の 条件で長さ 200mm、幅 150mm、厚さ 2.5mm の板状に複合 化したものを用いた。SiC 繊維は6層積層されている。その 後、1053K×1.8ksの溶体化処理、755K×60ksの時効処理 を施した。図2に形成された複合材料の繊維方向に対し直角 方向の断面組織写真を示す。繊維含有率は 0.39 でマトリッ クスの結晶粒径は約 100  $\mu$  m である。マトリックスと SCS コーティング層間に反応層が認められ、その厚さは約0.6  $\mu$ m である (図 2 (b))。この反応層の形成と厚さは既に報告 [7]されているものと同様である。



#### 2.2 疲労試験と界面損傷のその場観察

疲労試験を、周波数 2Hz の正弦波による片振り引張条件 下で、応力比R=0.1、2×10<sup>3</sup>Paの真空下、試験温度T=293K、 T=823K、荷重制御モードで繰り返し数 N=10<sup>6</sup>回を目標に破 断までそれぞれ行った。本実験で用いたin-situ観察装置は、 走査型電子顕微鏡(SEM, sm510, (株) Topcon)と電気油 圧サーボ疲労試験機(最大容量 5kN、(株) 島津製作所)を 組み合わせたものである。試験片の加熱はタングステン ヒータを用い、観察面と反対側に取り付けた K 熱伝対に よって温度制御を行った。試験平行部での温度誤差は±4K 以内である。SEM による繊維破断以後の界面疲労磨耗挙動 の in-situ 観察を行った。

複合材料内部での微視損傷の観察を行うために、液温約 323KのKroll溶液(蒸留水、弗酸、硝酸を0.85:0.1:0.05の 割合で混合)を用いて疲労後の試験片からマトリックスを 溶かし、内部の繊維破断挙動や界面損傷挙動をSEMにより 観察した。

## 2.3 繊維破断部の開口量

初期の繊維破断後の界面損傷長さと繊維破断部開口量の 変化の測定は、繰り返し数Ni (i=1,2,・・n) で中断し、繊維 破断部近傍の界面損傷長さl<sub>d</sub>と繊維破断部の開口量2uを走 査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から測定した。

# 2. 4 繊維表面の形態と粗さ

高温疲労試験後の初期に生じた繊維破断近傍のKroll液を 用いて繊維を抽出し、繊維の表面粗さの分布を原子間力顕 微鏡(AFM、Digiital Instrument 社製、タッピングモードを 使用)を用いて測定した。測定は繊維方向の長さ1<sub>x</sub>と円周方 向の長さ1<sub>x</sub>に対して10×10mm<sup>2</sup>、サンプリング数を512× 512の条件で行った。AFM観察は損傷が破断繊維近傍のSCS コーティング層に生じていたことからコーティング層表面 を中心に観察した。

繊維方向の測定長さ $I_z$ と円周方向の長さ $I_c$ に対する表面粗 さのプロファイルは装置に付属したソフトウエアを使用し、 有効表面粗さ $R_z$ と3次元表面粗さ $R_a$ を測定した。ここで有 効表面粗さ $R_z$ は、測定するライン上において、粗さの最大 から5点の平均と最小から5点の平均との相対的差であり、 3次元表面粗さ $R_d$ は次式で定義した面の平均粗さである。

$$R_{a} = \frac{1}{|z|_{\theta}} \int_{0}^{\ell_{z}} \int_{0}^{\ell_{\theta}} |f(z, \theta)| dz d\theta$$
(1)

ここで、f (z,q) 粗さの表面関数で $l_z$ 、 $l_g$ は繊維方向と円 周方向である。

## 3. 実験結果および考察

#### 3.1 複合材料の疲労寿命

図3に本実験のT=293KとT=823Kで得られたSiC/Ti-15-3 複合材料のS-N曲線を示す。図中には同一温度で得られた大 気中での結果を併せて示してある。T=293Kの疲労寿命は Jengら[7]やGabbら[8]の結果とほほ同じであるが、Guoら [9]の得られた結果より長寿命側を示している。これはGuo らの実験条件は試験片サイズや表面仕上げの条件が異なっ ており、試験片の厚さでは相対的に薄く(1mm)、両表面を 研磨している点である。本実験は片側のみの研磨で試験片 サイズも大きい点が異なる。

得られたS-N特性での重要な挙動として、T=823Kの複合 材料の疲労寿命はT=293Kに比べ高寿命側に位置しているこ とである。Gabbら[10]とGaydaとGabb[11]によるT=823K での大気中での結果は、本実験での真空中の結果に比べ低 寿命側に位置している。この挙動は損傷の進展機構の相違 に強く依存していると考えられる。ノッチを導入しない複 合材料の疲労寿命は、室温高温共に繊維応力やひずみ範囲、 あるいは破断ひずみによって整理できると報告されている。 それはPollochとJohnson[12]や他の研究者ら[7,13]が複合材 料中の繊維が負担する応力範囲と繰り返し数Nとに良い関 係性があることを示している。しかし、本実験のT=823Kの 真空中での結果は繊維が負担する応力で整理することがで きない。この破壊機構の詳細は明確になっていないが、主な 原因として界面損傷挙動やマトリックスの局所的延性挙動、 また、雰囲気や試験片表面の研磨状態によって影響大きく を受けると考えられる。以下では、界面損傷挙動に着目して 詳細に検討する。



図3 本実験で得られた複合材料のS-N曲線(T=293Kと T=823K)図中には同一試験温度での文献値を含む

#### 2.3.2 界面損傷進展と破断繊維開口挙動

図4 (a) に疲労前の平均応力 ( $\sigma_a^{mean} = MPa$ ) 下で生じた 繊維破断直後の in-situ 観察例を示す。剥離長さは 420  $\mu$  m であった。SiC繊維内部で発生したき裂はSCSコーティング 層を貫通し、反応層と SCS コーティング層間の界面に偏向 した。このき裂偏向挙動は、Liuら[14]らが繊維、反応層と マトリックスの材料物性値を基に境界要素法を用いて解析 し、実験的検証と併せて行った結果と一致する。また、反応 層の割れも観察されている。図4(b)は剥離した界面の詳 細な観察例である。写真に見られるように、反応層厚さは不 均一で界面に凹凸を生じている。これは、製造時にSCSコー ティング層中のカーボンのα-Tiとβ-Ti相中への拡散率が 異なることにより生じると考えられている[15,16]。剥離は 残留未反応のSCSコーティング層と反応層とに生じた凹凸 に対して局所的に不連続を生じ、表面の凹凸が界面での力 の伝達の働きをしていることがわかる。

繰り返し数 N の変化に対する磨耗挙動の観察例を図 5 に 示す。界面損傷長さと磨耗粉の量は繰り返し数 N の増加に 伴い上昇した。その繊維破断部近傍の概略を図 6 に示す。繊 維破断部から界面滑り先端までの界面損傷長さ1<sub>s</sub>(磨耗粉の 観察された領域と定義)、破断繊維部の開口量2uとし、繊維 の軸方向、円周方向、半径方向をそれぞれz、 $\theta$ 、rとした。 図 7 は界面損傷長さ1<sub>s</sub>と繰り返し数 N との関係を最大応力  $\sigma_{a}^{max}=600$  MPa、それぞれ異なる繊維破断部 で記号を変えて 示す。繰り返し数 N=10<sup>4</sup>回以下では界面損傷長さ1<sub>s</sub>は100~ 400  $\mu$  m の範囲で一定値(ステージ I)を示し、N=10<sup>4</sup>回を 越えて界面方向に繰り返し数 N の増加と共に界面に成長 (ステージ II)し、ばらつきも大きくなる傾向を示した。図 中にはステージIIの平均的関係を1<sub>s</sub>=0.57logN-1.96で示した。 界面損傷長さ1<sub>s</sub>が成長するに伴い剥離長さも成長したが、今





回の実験では、疲労試験機の油圧限の振動と熱電子の影響 により観察倍率が最高約2000倍程度であり、剥離長さを定 量的に測定するのが困難であった。

図8に破断繊維部の開口量2uと繰り返し数Nとの関係を





- 390 -



それぞれ最大応力=960、780、600 MPaに対して示す。ただ し、ここで示した開口量2uは中断試験において平均応力(σ mean) 作用下で測定したもので、それぞれ σ mean=530、430、 330 MPaで記号を変えてプロットしてある。例えば最大応力 =600 MPaでは、繰り返し数N=10<sup>4</sup>回以下で開口量2uは一定 値(ステージI)を示し、N=10<sup>4</sup>回を越えて繰り返し数Nの 増加に従い上昇する (ステージⅡ)。つまり、繊維破断後、剥 離した界面に滑りが生じ、ある遷移繰り返し数Nmに到達 すると界面に磨耗が成長して破断繊維部の開口量2uは繰り 返し数Nの増加に伴って開口量が増大する挙動を示すこと がわかる。この結果は図5.2に示したものと同様である。ま た、初期の開口量2uと界面に磨耗が進展し始める遷移繰り 返し数N<sub>tre</sub>とは明瞭な負荷応力(σ<sup>max</sup>)依存性を示し、負 荷応力が上昇するに従い初期の開口量は増大し、遷移繰り 返し数N<sub>1</sub>は減少する。一方、室温下(T=293K)における 最大応力 σ max=960 MPa での初期の開口量 2u は 1.6 μ m で、 同一最大応力で試験したT=823Kの結果(2u=6.2 µ m)と比 べ大きく減少する。これは、高温下では主に界面の繊維半径 方向の圧縮応力が減少し、せん断滑り応力が低下すること によって、同一試験応力に対してより大きな滑り長さが導 入されるものと考えられる。

# 2.3.3 界面磨耗形態

T=823Kにおいて、疲労後の複合材料( $\sigma_a^{max}=960$ 、N=6.55 × 10<sup>4</sup>回)から抽出した破断繊維近傍の表面形態のAFM像を図9に示す。抽出した繊維の表面には未反応部分のSCS コーティング層が残っており、SCSコーティング層の表面 形態はナノオーダーの磨耗挙動に対応している。それぞれ 繊維破断部からの距離Z=140、210、400、650  $\mu$  m (図中(a)、 (b)、(c)、(d)で示す)において観察したものである。破 断繊維近傍(図9(a)、(b)、z=140、210  $\mu$  m)では繊維軸 方向にヘアライン状の痕跡のアブレシブ磨耗が認められ、 反応層とSCSコーティング層間の相対滑りに起因して生じ たものと考えられる。この領域は糸くず状の磨耗粉が認め



られた領域と一致する。一方、滑り先端近傍 (図9 (c)、z=400  $\mu$  m) では、ヘアライン状の痕跡は僅かに認められるのみ で、界面剥離の生じた先端部 (図 9 (d)、z=650  $\mu$  m) では ヘアライン状の痕跡は全く認められない。

図10は抽出した繊維表面のAFM 像から得られた繊維表 面粗さのプロファイルを繊維破断部からの距離z=210と650 μmの位置において、それぞれ繊維方向zと円周方向θで 示したものである。z=650 μmでの粗さのプロファイルは両 方向で共に同様な粗さの傾向を示しているが、z=210 μmで は表面粗さが明瞭に減少していることがわかる。繊維破断 部からの距離に依存して磨耗形態が変化していることを示 している。有効表面粗さR\_と3次元表面粗さR\_パラメータ として、繊維破断部からの距離との関係を図11に示す。粗 さのパラメータは破断部からの距離に依存して3つの異 なったゾーンに分類される。例えば3次元表面粗さR,の変 化でみると、破断繊維部からの距離 0<z<450 μ m で粗さが 一定を示す領域 (ゾーンI)、450<z<650 µmで急激に増加す る領域 (ゾーンII)、z>650 µmでほぼ一定値 (R\_=44nm)と なる磨耗の生じていない領域 (ゾーンIII) に分類される。繊 維表面のAFM像に認められた繊維方向zのスクラッチ長さ を SCS コーティング層と反応層間での相対変位 u(z)と一 致すると仮定して、3次元平均表面粗さR。と相対変位u(z) との関係を図12に示す。表面粗さR。は粗さの周期(入<sub>0</sub>、図 5.6 (d) のz方向の粗さの周期の平均値) /2を越えて急激に 低下している。また、AFM 画像からの相対変位 u(z)と繊 維破断部からの距離zとの関係を図13に示す。相対変位u (z) は繊維破断部で最大となり滑り先端部で最小となる。 従って、これらの3つのゾーンは反応層とSCSコーティン グ層との相対変位u(z)に起因して形成され、ゾーンIでは 繊維方向の相対変位u(z)が界面の粗さの平均周期( A =1.8  $\mu$  m) /2 以上 (u (z) >  $\lambda_{o}/2$ ) で、ゾーン II では 0<u (z) < λ 。/2であることが判明された。すなわち、アブレシブ磨 耗(ゾーン I)が形成されるためのプロセスゾーン(200 μ m、ゾーンII)が存在することが明らかとなった。



図9 疲労後の複合材料 ( $\sigma_{a}^{max}$ =960、N=6.55 × 10<sup>4</sup> 回)から抽出した破断繊維近傍の表面形態の AFM 像

以上の実験結果を基に、高温下での複合材料の界面損傷 挙動を模式的に図14に示す。繊維破断後の磨耗挙動は、剥 離した界面での相対滑り変位u(z)に依存し、(1)相対滑 り変位u(z)が粗さの平均周期 $\lambda_0/2$ を越える場合(u(z)> $\lambda_{0}/2$ )、(2)相対滑り変位u(z)が粗さの平均周期 $\lambda_{0}/2$  以下の場合に分類される。すなわち、負荷応力が高く、繊維 破断後の初期の相対滑り変位u(z) > λ /2の場合は、硬い 反応層で軟質層の SCS コーティング層にアブレシブ磨耗を 生じ、繰り返し数Nの増加に従って表面粗さが減少し界面 せん断応力が低下する。そして、遷移繰り返し数N<sub>tra</sub>に到達


- 393 -

距離zとの関係



(a) Relative Sliding Length,  $u(z) > \lambda_0/2$ 

 $0 < u(z) < \lambda_0/2$ 

耗が界面に進展すると考えられる。この遷移繰り返し数N<sub>tra</sub> は、負荷応力により相対変位u(z)が異なることに依ると 考えられる。

# 5.4.1 磨耗による界面せん断滑り応力の変化

高温疲労による界面損傷挙動は、繊維破断後の破断位置 から界面方向に存在するナノメータオーダーの表面粗さの 変化に依存して、磨耗の形態が異なり、それに依存して界面 せん断応力が低下すると考えられた。GouとKagawa [17]は 同様の複合材料を用いて室温下での疲労後の荷重伝達能力 の変化は、界面せん断摩擦による磨耗挙動によって大きく 影響を受けるとしている。磨耗粉の形態は試験温度などに よって変化し界面損傷機構が異なると考えられる。室温下 では、粒子状磨耗粉が認められ、SCSコーティング層の表面 粗さの高さが磨耗によって減少するモデルを提案[17]してい る。高温下では、糸くず状と粒子状が混合した磨耗粉が認め られた領域(ゾーン I:界面の相対滑り変位 u (z) が粗さの 平均周期λ。/2を越える場合)、粒子状のみの磨耗粉が認め られた領域(プロセスゾーン (ゾーン II):界面の相対滑り 変位u(z)が粗さの平均周期λ<sub>0</sub>/2を越えない場合)が存在 することが明らかになった。

そこで、異なる磨耗形態に対する界面せん断応力の推定 を試みた。界面の力の伝達が滑り抵抗により行われる場合 には、界面せん断滑り応力 τ<sub>s</sub>は Coulomの摩擦則を基に次 式で表されると考えられている[18]。

$$\tau_{\rm S}^{\rm I} = \mu \sigma_{\rm r} \ (u(z)) \tag{2.1}$$

$$= [\mu_{ad} (u(z)) + \mu_{pl} (u(z))] \sigma_{r} (u(z)) (u > \lambda_{0}/2) (2.2)$$

$$\tau \stackrel{\text{II}}{=} \tau _{0} \exp(-\alpha \text{ Nu}(z)) \quad (0 < u < \lambda _{0}/2) \tag{3}$$

ここで、 $\tau_{s}^{I}$ 、 $\tau_{s}^{n}$ とはゾーンIとゾーンIIにおける界面せん 断滑り応力で、 $\mu$ (u(z))と $\sigma_{r}$ (u(z))はそれぞれ摩擦係数 と界面での繊維半径方向の圧縮応力で繊維軸方向の関数と した。硬質層で軟質層を削り取るようなアブレシブ磨耗が 生じる場合の摩擦係数は、凝着 $\mu_{ad}$ と削り取り $\mu_{pl}$ の項に分 類することが出来る[19]としている。本論文では、滑り界面 での硬い反応層が軟らかいコーティング層の粗さの真実接 触点で削り取ると仮定[19]し、ゾーンIのアブレシブ磨耗の 生じた領域の摩擦係数を凝着 $\mu_{ad}$ と削り取り $\mu_{pl}$ の項に分け て評価した。また、ゾーンIIの界面せん断滑り応力は、Guo とKagawaが提案した表面粗さの有効振幅が繰り返し数の増 加に伴い減少するモデル[17]を用い評価した。ここで、 $\tau_{0}$ と $\alpha$ はN=0でのせん断滑り応力と有効振幅の減少に関連す る定数である。

疲労試験中の界面で生じる磨耗は界面でのせん断滑りに より生じ、磨耗は式(2)中の半径圧縮応力σ<sub>r</sub>に影響を与え る。即ち、σ<sub>r</sub>は磨耗により減少する[20]。負荷荷重一定の 場合、は繊維半径方向の応力成分の総和として、

$$\sigma_r(\mathbf{u}(\mathbf{z})) = \sigma_r^{\mathrm{T}}(\mathbf{u}(\mathbf{z})) + \sigma_r^{\mathrm{R}}(\mathbf{u}(\mathbf{z})) + \sigma_r^{\mathrm{P}}(\mathbf{u}(\mathbf{z}))$$
(4)

で表される。ここで、σ<sup>\*</sup><sub>r</sub>は繊維とマトリックス間の熱膨張 係数差により生じる半径方向の熱応力成分、σ<sup>\*</sup><sub>r</sub>は繊維とマ トリックス間の粗さのミスフィットにより生じる半径方向 の応力成分、σ<sup>\*</sup><sub>r</sub>は繊維とマトリックス間のポアソン比の差 により生じる半径方向の応力成分で、試験方法に依存する 値である。の熱応力成分は、

$$\sigma_{\rm r}^{\rm T}({\rm u}({\rm z})) = {\rm bi} \int_{0}^{\Delta {\rm T}} (\alpha_{\rm f}^{\rm r} - \alpha_{\rm m}^{\rm r}) {\rm d}{\rm T}$$
(5)

$$b_{1} = \frac{\rho E_{m} E_{f}}{E_{m} (1 - \nu_{f}) + E_{f} (1 + \nu_{m})}$$
(6)

として求められる。ここで、 $E_r$ 、 $E_m$ 、 $\nu_r$ 、 $\nu_m$ はそれぞれ マトリックスの弾性率およびポアソン比、とはそれぞれ繊 維とマトリックスの半径方向の熱膨張係数(熱膨張係数は 温度に依存しないと仮定する)、 $\Delta$ Tは製造温度(T=1123K) と試験温度(T=823K)との差、Tは定数であり、一本の繊 維を含む無限体複合材料の場合には1であり、一般的に $\rho < 1$ である[21]。本論文では体積含有率の影響を考慮せず、 $\rho = 1$ とすると、 $\sigma_r$ (0)=-110 MPaが得られる。また、繊維とマ トリックス間の粗さのミスフィットにより生じる半径方向 の応力成分 $\sigma_r^R$ (u(z))は次式で表される。 (7)

$$\sigma_{r}^{R}(u(z))=b_{1}(\frac{h}{R_{f}})$$

ここで、hとR<sub>t</sub>は粗さのミスフィット成分と繊維の半径であ る。初期の界面剥離後、界面が滑るためには、界面に生じた 繊維表面粗さ(凹凸)を乗り越える必要があり、その粗さの 大きさは有効表面粗さ R<sub>z</sub>によって規定されると考えると、 磨耗の生じていない領域ゾーンIIIでの有効表面粗さ R<sub>z</sub>=200 nmから粗さのミスフィットにより生じる半径方向の応力成 分  $\sigma_r^{R}(u(2)) = -155$ MPaとなる。同一製造条件で作成された 複合材料の摩擦係数  $\mu = 0.20$  [22]とすると、繊維破断後の初 期の界面せん断滑り応力  $\tau_s = 53$  MPaとなる。

Sinら[19]は先端部半径rの局面をを持つ円錐状のもので 軟質層を削り取る場合の摩擦係数の削り取り成分を次式で 表した。

$$\mu_{\rm pl}(\mathbf{u}(\mathbf{z})) = \frac{2}{\pi} \left\{ \left(\frac{2\mathbf{r}}{\pi}\right)^2 \sin^{-1} \left(\frac{\mathbf{W}}{2\mathbf{r}}\right)^2 \left(\frac{2\mathbf{r}}{\mathbf{W}}\right)^2 \cdot 1 \right\}^{1/2} \right\}$$
(8)

ここで、wとrは軟質層が削り取られた幅の長さと円錐先端 部の半径である。図 15 に硬い反応層で軟質層の SCS コー ティング層をアブレシブ磨耗する場合を模式的に示す。円 錐先端部の平均半径は、図9(b)の損傷の認められない領 域(ゾーン III、円周方向 $\theta$ )での表面粗さのプロファイル から、反応層の粗さの先端部に局率半径rを持つ円錐形と仮 定し、rは0.15~0.27の範囲でばらついており、平均をとっ てr=0.21とした。また、SCS コーティング層が削り取られ る幅は、図9(d)の円周方向 $\theta$ プロファイルから粗さの周 期の平均値から W=0.13  $\mu$  mとした。式(8)から削り取り 成分は $\mu_{\rm pl}$ (u(z))=0.14と推定される。ここで、ゾーンIは 凝着の成分のみ作用していると仮定し $\mu_{\rm pl}$ (u(z))=0する と、摩擦係数は $\mu_{\rm ad}$ (u(z))=0.06と推定される。

ゾーンIでの磨耗による有効粗さの減少は120nmで、粗さ のミスフィットにより生じる半径方向の圧縮応力減少分は 90 MPaとなる。Bobetら[23]はSiC/Ti-15-3 複合材料の引張 一引張疲労試験中に生じるマトリックスの応力緩和による 熱応力の成分は65%減少するとしている。従って、繰り返し 磨耗に対して熱応力、表面粗さと摩擦係数の減少を考慮に 入れて界面せん断滑り応力を求めると8 MPaと推定される。 図 16 に式 (2.2) と (3) から求めた界面せん断滑り応力の 変化を磨耗形態の変化に対応させて示す。ただし、ゾーンIII での繊維方向zの相対滑り変位 u (z>650 μ m)=0と仮定し た。

#### 4. 結 論

チタン合金基複合材料の疲労破壊のメカニズムを繊維と マトリックスとの界面損傷に注目して、代表的な繊維とマ トリックスの組み合わせについて検討してきた。その結果、 繊維とマトリックスとの界面のせん断強度がそれほど強固 でない場合が、高温疲労特性が有利であることが明らかに



図 16 式(5.1.2)と(5.2)から求めた界面せん断滑り 応力の変化と磨耗形態の変化

なった。これらの知見は、高温疲労特性の改善につながる界 面構造を明らかにするために有益になると考えられる。

紙面の都合で、本テーマ内で行った研究成果、例えば金属 基複合材料に発生したき裂の成長機構の解析結果、さらに 複合材料中の超音波弾性波伝ば挙動の解析及び、その可視 化に関する研究成果は以下の公表リストにのせるだけにした。

#### 参考文献

[1] 例えば P.C. Wang, S.M. Jeng, J.-M. Yamg and A.K. Mal,

Acta Mater., 44 (1996) 1097.

- [2] D. Zheng and H. Hamouda, ASTM STP 1253 (1996) 137.
- [3] R. Leucht, K. Weber, H.J. Dudek and W.A. Kaysser, 7th European Conf. on Composite Mater., London, UK, Vol. 1 (1996) 361.
- [4] S.Q. Guo, Y. Kagawa, and K. Honda, Metall. Trans., 27A (1996) 2843.
- [5] S.Q.Guo and Y.Kagawa, Acta Mater., 45 (1997) 2257.
- [5] Y.Tanaka, Y.Kagawa, C.Masuda, Y.-F.Liu and S.Q.Guo, Metall. Trans., 30A (1999) 221.
- [6] X.J. Ning and P. Pirouz, J. Mater. Res., 6 (1991) 2234-2248.
- S.M. Jeng, P.C. Wang and J.M. Yang, Life Prediction Methodology for Titanium Matrix Composites, W.S. Johnson, J.M. Larsen and B.N. Cox Ed., ASTM STP 1253, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, (1996), pp. 377-394.
- [8] T.P. Gabb, J. Gayda, B.A. Lerch and G.R. Halford, Script. Metall., 25 (1991) 2879-2884.
- [9] S.Q. Guo, Y. Kagawa, J.-L. Bobet, C. Masuda, Mater Sci. Eng., A220 (1996) 57-68.
- [10] T.P. Gabb, J. Gayda and R.A. Mackay, J. Composite Mater., 24 (1990) 667-686.
- [11] J. Gayda and T.P. Gabb, NASA Rep. No.10104, (1992), pp. 51.1-51.1.
- [12] W.D. Pollock and W.S. Johnson, Composite Materials : Testing and Design, G. C. Grimes Ed, ASTM STP 1120, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, (1992), Vol. 10, pp. 175-191.
- [13] B.S. Majumdar and G.M. Newaz, Mater. Sci. Eng., A200 (1995) 114-129.
- [14] Y.-F. Liu, Y. Tanaka and C. Masuda, Acta Mater., 46 (1998) 5237.
- [15] S.Q. Guo, Y. Kagawa, H. Saito and C. Masuda, Mater Sci. Eng., A246 (1998) 25-35.
- [16] C.G. Rhodes and R.A. Spurling, Recent Advances in Composites in the United States and Japan, ASTM STP 864, J.R. Vinson and M. Taya, eds., American Society for Testing and Ma te ri als, Philadelphia, PA, 1985, pp. 585.
- [17] S.Q.Guo and Y.Kagawa, Acta Mater., 45 (1997) 2257.
- [18] J.W. Hutchinson and H.M. Jensen, Mech. Mater., 9 (1990) 139.
- [19] H. Sin, N. Saka and N.P. Suh, Wear, 55 (1979) 163.
- [20] D. Blatt, J.R. Jira and J.M. Larsen, Scripta Metall. Mater., 33 (1995) 939.
- [21] R.J. Kerans and T.A. Parthasarathy, J. Am. Ceram. Soc.,74 (1991) 1585.
- [22] 本田 紘一、香川 豊、日本金属学会誌、58 (1994) 91.

- [23] J.-L. Bobet, C. Masuda and Y. Kagawa, J. Mater. Sci., 32 (1997) 6357.
- 誌上発表(国際会議論文集は除く)
- Yufu Liu , Yoshihisa Tanaka and Chitoshi Masuda, "Debonding Mechanisms in the Presence of an Interphase in Composites", Acta Materialia, Vol. 46, p.5237-5247, 1998.
- Yufu Liu , Chitoshi Masuda and Ryoji Yuuki, "Effect of Microstructural Parameters on the Fracture Behavior of Fiber-Reinforced Ceramics", Mechanics of Materials, Vol. 29, pp. 111-121,1998,
- 3) Yufu Liu, Yoshihisa Tanaka and Chitoshi Masuda, "In-Situ Detection of Fiber Break and Analysis of its Effect on Stress Transfer during Tensile Tests of a Metal Matrix Composite", Composites Part A: Manufacturing and Applied Sciences, 印刷中。
- 4) Yufu Liu, Yoshihisa Tanaka and Chitoshi Masuda, "Analysis of the Fiber-Matrix Cylindrical Model with a Circumferencial Crack", International Journal of Fracture, Vol. 88, pp.87-105, 1997.
- 5) Yufu Liu, Chitoshi Masuda and Ryoji Yuuki, "An Efficient BEM to Calculate Weight Functions and Its Application to Bridging Analysis in an Orthotropic Medium", Computational Mechanics, Vol. 22, pp. 418-424, 1998.
- 6) Yufu Liu, Yutaka Kagawa and Ryoji Yuuki, "Analysis of Initial Debonding Propagation in Layered Materials", Journal of Materials Science Letters, Vol. 18, pp. 131-133, 1999..
- 7) Yufu Liu, Yutaka Kagawa, "Release Rate for Interface Debond Crack in Ceramic-Matrix Composites", Composites Science and Technology, 印刷中.
- 8) Yufu Liu, Yutaka Kagawa, "Finite Element Analysis of Debonding and Frictional Sliding in Fiber-Reinforced Brittle Matrix Composites: A Parametric Study", Mater. Trans., JIM, 投稿中.
- 9) H. Yamawaki, T. Saito, H. Fukuhara, C. Masuda, Y. Tanaka: Non-contact Ultrasonic Imaging of Subsurface Defects using a laser-Ultrasonic Technique, Japan. J. Appli. Phys., 33 (1996) p3075-3079.
- H. Yamawaki, T. Saito: Detection of Ultrasonic Longitudinal and Shear Waves using Optical Heterodyne Interferometer, Japan. J. Appli. Phys., 33 (1996) p3222-3225
- H. Yamawaki, T. Saito: Computer Simulation of Acoustic Waves Propagation in Elastically Anisotropic Materials, Materials Science Forum, 210-213 (1996) p589-596.
- Y.Tanaka, Y.Kagawa, C.Masuda, Y.-F.Liu and S.Q.Guo:
   "Observation of fatigue damage process in SiC/Ti-15-3 composite at high temperature", Metallurgical and Materials Transaction A, 30A (1999) 221.

# 原子レベルの反応損傷評価に関する研究

構造体化ステーション 升田博之、住吉英志、鷲頭直樹、阿部三永子 平成8年度~平成10年度

#### 要 約

金属表面の吸着水の研究はFT-IRやQCM(水晶マイクロバランス法)で一般に行われている。この中 でもQCMは実験が比較的簡単にできることから吸着水の研究手法として高い信頼性がおかれている。し かしQCM表面上の水滴や水膜の成長を直接観察した例はなく、水膜の成長が起こっているのか、また特 定の水滴の成長が起こっているのかなどの機構に対する知見がない。そこで金蒸着された水晶振動子を 用い、QCM測定を行った。またその結果と対比させるため、湿度コントロールが可能な環境セルを用い て相対湿度の変化に伴う水滴の発生、消滅の形態を非接触AFM でその場観察した。その結果、QCMの 表面が非常に清浄で微小な水滴が少ない場合、相対湿度変化に伴うQCM重量変化は小さかった。相対湿 度変化による重量増減は表面に付着した微小な水滴の成長・収縮によることが判明した。また、いまま でのAFM 観察からグラファイトやマイカに純水や、水溶液をかけると小さな水滴や水膜が観察された。 しかし研磨した金属面のように表面が汚れており、かつ表面の凹凸が薄い水膜を観察するには大きすぎ る場合は、表面形状の観察だけでは水膜の存在の有無は判定できない。そこで表面電位分布を測定する ことによる水膜の分布の測定の可能性について調べた。その結果、水膜が存在すると表面電位が低くな り、形状から判別できないような薄い水膜でも表面電位分布を測定することにより測定できることが判 明した。また KFM を用いて海塩腐食のその場連続観察に成功し、腐食形態が、大きく3つに分類され、 1. 人口海水付着部および極近傍の内部に深く進行する腐食、2. 液滴から少し離れた部位に見られる 液体を溢したように表面に拡がる腐食、3.糸状腐食のように細く表面上を進行する腐食があることを 確認した。そして腐食先端部のマイクロガルバニックセルの観察に初めて成功した。

#### 1. 金表面の吸着水滴観察

#### 1.1 緒言

金属の表面に付着した非常に小さな水滴は、腐食、光触媒 反応などを引き起こし、その挙動を知ることは非常に重要 である。金属表面の吸着水の研究はFT-IR<sup>1)</sup>やQCM<sup>2)</sup>(水 晶マイクロバランス法) で一般に行われている。ところで、 吸着水存在の有無はAFM を用いて調べることが可能であ る。例えば、材料の表面をコンタクトモードで走査した後ノ ンコンタクトモードで同じ場所付近を少し広く再走査する と最初にコンタクトモードで走査した領域の外側に水滴の 塊ができることが確認されている<sup>3)</sup>。この中でもQCMは実 験が比較的簡単にできることから吸着水の研究手法として 高い信頼性がおかれている。しかしQCM表面上の水滴や水 膜の成長を直接観察した例はなく、水膜の成長が起こって いるのか、また特定の水滴の成長が起こっているのかなど の機構に対する知見がない。そこで金蒸着された水晶振動 子を用い、QCM測定を行った。またその結果と対比させる ため、湿度コントロールが可能な環境セルを用いて湿度の 変化に伴う水滴の発生、消滅の形態を非接触AFMでその場 観察し水滴の形成機構を検討した。

#### 1.2 実験方法

供試材とし金蒸着されて鏡面仕上げされた水晶振動子 (共振周波数 10MHz)を用いた。大気観察は 23℃、相対湿 度40%の大気中で行った。また湿度をコントロールした試験 は図1に示すような環境制御用セルに精密湿度発生器(ヤ マト科学製)をつなぎ相対湿度を20%から98%までコント ロールしつつ測定を行った。使用したSPM装置はセイ コー社のSP3800で、走査範囲は500nm~5µmとした。探 針は共振周波数25kHzのSiおよびSiに3nmの金コートした ものを用いた。走査速度は1~2.5 μ m/sである。AFM 測 定は、状況に合わせて0.5 Vから7 Vバイアスの非接触AC - AFM モードおよび押し付け圧 1nNの DC コンタクトモー ドで行った。QCM 測定には、水晶振動子ととして密封され たビニール袋から取り出したばかりのもの、2週間開封し て放置されたもの、および何度も使用した後、アセトン洗浄 して除塵スプレーを施したものを用い比較した。水晶振動 子の質量変化 ΔWと共振周波数の変化 Δf との関係は式 (1) で表される。



 $\Delta \mathbf{f} = -\mathbf{f}_0 \quad (\mathbf{N}\mathbf{A} \ \rho)^{-1} \cdot \Delta \mathbf{w} \tag{1}$ 

ここで $f_0$ 、N、Aおよび $\rho$ はそれぞれ水晶振動子の基本共振周波数、周波数定数、電極の面積および水晶の密度で、 $f_0$  = 10MHz, N = 1.67X10<sup>5</sup>Hzcm, A = 0.2cm<sup>2</sup>および $\rho$  = 2.648g/cm<sup>3</sup>である。従って、今回用いた水晶振動子の共振周波数 1 Hzの減少は電極表面上の物質約8.85 X 10<sup>-10</sup> g の増加に相当する。また 1Hzの周波数変化が単位面積当りの重量変化として約4.43X10<sup>-9</sup>g/cm<sup>2</sup>に相当するので、1Hzの周波数変化は水の密度が1g/cm<sup>3</sup>であるとすると約4.43 X 10<sup>-11</sup>mの平均水 膜厚さの変化となる。

#### 1.3 結果と考察

まず使用環境によってどのように表面が変化するのか調 べるために、密封されたビニール袋から取り出したばかり の金コートされた水晶振動子の表面を非接触モードで観察 した。図2(a)に示すように金の表面には、すでにグラファ イトで観察されたと同じような直径 20nm から 30nm、高さ 1nmから3nm程度の粒子が多く観察された。23℃、相対湿 度40%の大気中にビニール袋にいれたまま放置しておくと その数は増していく。図2(b)は大気中に2週間放置した 時の表面であるが、微小な粒子の数は新しいものに比べて 多い。図2(c)は何度も使用した後、アセトン洗浄して除 塵スプレーを施したものの表面の1例であるが、汚れた部 分が多く見られた。比較的表面がきれいな面を用いて付着 している微小粒子の性質を調べると、これらの粒子はグラ ファイト上の水粒子で観察されたのと同じようにコンタク トモードで走査すると容易に移動し、走査領域の外側に合 体して集積する(図3(d))ことがわかった。なおコンタ クトモードでは、これらの粒子は像として観察されず(図3 (c))、またコンタクトモード後、コンタクト走査した部分を





(a) 新品

(b) 40%の相対湿度下に2週間放 置



図2 水晶振動子の表面状態





(a) コンタクト走査前のノン コンタクト走査像

(b) コンタクト走査後のノン コンタクト走査像





(c) コンタクト走査像
 (d) コンタクト走査による微小粒子の移動
 図3 コンタクトモード走査による吸着水の除去

非接触モードで測定した像はほぼコンタクトモードで測定 した像と等しい(図3(b))。次に環境セル中で相対湿度を 変化させ水滴の成長挙動を調べた。その場合2種類の挙動 が観察された。まず最初の例を示す。図4に比較的広い領域 における同一場所での表面の変化を示す。相対湿度が25%の 時は大きな粒子は数箇所にしか観察されない。相対湿度が 60%以上になると全面に微小粒子(水滴)の成長が見られ始 めた(図4(b))。そして相対湿度の増加とともに水滴は成 長し、相対湿度が95%の時は(図4(c))、直径50~100nm、 高さ5~20nmの水滴が発生が全面に見られた。相対湿度が 25%になると大部分の水滴は消滅するがごく一部の粒子は 残った(図4(d))。この相対湿度変化に対する水滴の挙動 はあとで述べるQCM測定の結果と一致する。図5に大き な水滴の成長が見られなかった表面の微小領域について水 滴の相対湿度変化を示す。広い領域で観察されたように相 対湿度が60%を越えると水滴の成長が観察され、相対湿度を 下げると収縮する様子が観察された。次に予めコンタクト モードで走査して目印を付けた場所の相対湿度変化に伴う 表面の挙動を示す。相対湿度を25%から80%に変化させた場 合、前述の例と同じく図6(b)に示すように表面には直径 40nm から 70nm、高さ 5nm から 15nm の大きな水滴の成長 が見られた。またコンタクトモードで走査した領域の外側 の塊にも成長が見られ、塊が液体であることが再確認され た。更に四角で囲んだ部分を拡大して見ると(図7)図中に 矢印で示しているが、凹んだ部分から直径25nmから40nm、 高さ3nmから4nmの小さな水滴も発生していることがわか る。このように水クラスターを核として成長して大きな水 滴が相対湿度が60%より高い場合成長することや凹んだ部



(a) 25% R H





(c) 95% R H(d) 25% R H図4 金上の水滴に及ぼす相対湿度の効果

分から水滴が発生することが判明した。また水クラスター は25%という低い相対湿度でも安定であることが観察結果



(c) 60% PH(d) 40% PH図5 金上の水滴に及ぼす相対湿度の効果(高倍率での観察)



図6 金上の水滴に及ぼす相対湿度の効果



(a) 25% R H
 (b) 80% R H
 (c) 25% R H
 (c) 25

からわかる。次にQCMとの測定結果を図8に示す。どの水 晶振動子においても相対湿度が60%を越えると平均水膜厚 さの増加が見られる。しかし包装から取り出した直後の新 しい水晶振動子を用いた場合、相対湿度を変化させた時の 平均水膜厚さの変化は相対湿度 95% においてもたかだか 0.1nm程度である。大気中に置いておくと表面は水の微小粒 子やごみの付着により汚れていきその結果、相対湿度の変 化に伴う水滴の付着量も増加する。相対湿度80%における平 均水膜厚さの変化は2週間開封して放置されたものでは 0.2nm、何度も使用した後、アセトン洗浄して除塵スプレー を施したものは0.7nmと表面の清浄度によって大幅に変化 する。金コートした水晶振動子の平均水膜厚さの相対湿度 変化について伊藤1) らや大城戸ら2) による最近の報告で は、80%相対湿度下で、それぞれ平均水膜の厚さの変化は 0.45nmおよび1nmである。この値は本研究で何度も使用し た水晶振動子の値に近い。この理由として、これまで報告さ れたもの<sup>1)、2)</sup> は水晶振動子の表面を鏡面仕上げしていない と思われるので表面の粗さによる水分吸着量の変化が考え られる。このように目視では見えない小さなごみは、洗浄に よって簡単に取れず、何度も試験に使用したものは新品の ものに比べて、高い相対湿度で非常に多くの水滴の付着が 起こる。このような水滴の成長、収縮機構は水滴中になんら かの塩の存在を仮定すると相対湿度に対する平衡塩イオン





濃度の変化ということで容易に説明がつくが、非常に水滴 が小さいことからその確認は困難であり、今後の計測技術 の進歩に待たねばならないのが現状である。

## 1.4 結論

金表面の吸着水量の相対湿度変化をQCMで追跡するとと もに、QCM 表面を非接触 AFM で直接観察してその機構を 調べた。その結果、表面が非常に清浄で微小な水滴が少ない 場合、相対湿度変化に伴う QCM 重量変化は小さかった。相 対湿度変化による重量増減は表面に付着した微小な水滴の 成長・収縮によることが非接触 AFM 観察の結果わかった。

## 2. 表面電位分布測定による水膜観察の可能性

#### 2.1 緒言

金属表面に付着している水滴や水膜は湿度の変化により 増減し、腐食を引き起こすことはよく知られている。著者は グラファイトやマイカを用い、その場で剥離することによ り原子レベルで平坦かつ清浄な面を作成し、その表面を水 溶液でぬらすことにより形成したクラスターサイズの水滴 や単層、数層の水膜をAFMにより観察することに成功した 4)、5)。しかし研磨した金属面のように表面が汚れており、か つ表面の凹凸が薄い水膜を観察するには大きすぎる場合は、 表面形状の観察だけでは水膜の存在の有無は判定できない。 このような凹凸の大きい面上の水膜の存在を確かめる手段 としてコンタクトモードで表面を走査した後ノンコンタク トモードで同じ場所付近を少し広く再走査してコンタクト モードで走査した領域の外側に水滴の塊ができることを確 認することにより水膜の存在の有無を調べることができる が6)、水膜の分布形態はわからない。またコンタクトモード を行うと水滴の付着などにより高い確率で探針の劣化が起 こる。このような欠点を解決するため、表面電位測定モード (セイコー電子社のモードはKFM (Kelvin Force Mode)、デ ジタルインストルメント社はEFM (Electric Force Mode)) を用いて水膜分布測定の可能性について調べた。

## 2.2 実験方法

供試材として#1000で乾式研磨した純度99.998%の純鉄、 SUS304ステンレス鋼および層状グラファイトを用いた。試 験は24±0.2℃、湿度36±2%の一定条件環境下での大気中 で行った。水溶液として純水および3%NaCl水溶液を用い、 マイクロピペットで約5 $\mu$ 1試料表面に滴下し放置して一 定の膜厚に安定したことを確認して表面の観察を行った。

表面観察に使用した走査プローブ顕微鏡(SPM)装置は セイコー電子社のSP3800で、走査範囲は $1 \sim 100 \mu$  mとし た。探針は共振周波数 25kHz で、Si に 3nm の金コートした ものを用いた。走査速度は $1 \sim 2.5 \mu$  m/sを用いた。AFM 測定モードはKFMと呼ばれている表面電位同時測定モード を用いた。また水膜の存在を調べるために塑性変形が起こ らないと考えられる押付け圧 1.6nN の微小圧力のコンタク トモードで走査を行い、その後KFMモードで再び観察する 手法を用いた。電位の表示に関してはKFMにおける電位は 金属の仕事関数に相当するもので、電位は探針が金コート されているため、金を基準とした電位として表した。

## 2.3 結果と考察

図9に乾式研摩した純鉄に純水をかけて放置したときの 水にぬらした場所の境界付近のKFM像を示す。図9(a)に 示されている表面形状像ではちょうど水がかかった部分と の境界近傍に汚れが溜まった場所が観察される。この部分 を境に表面電位は大きく変化している(図9(b))。純水を かけた部分は低くかけていない部分は高い。この理由とし て表面に薄い水膜が形成されるもしくは鉄の水酸化皮膜が 形成されることが考えられる。水をかけた部分には電位に 模様のようなものが観察され、その部分を拡大して見ると 図10のようになっている。すなわち電位が低い部分に更に 最大50mV程度電位が低い個所が存在することがわかる。表 面像には模様に相当する形状は存在せず、観察されるのは 比較的大きい水滴のようなものである。水をかけていない 部分の拡大を図11に示すが、このような電位の模様は見当 たらない。次にSUS304ステンレス鋼に純水をかけて放置し たときの水にぬらした場所の境界付近の KFM 像を図12 に 示す。純鉄の場合と同じように水がかかった部分とかから ない部分で電位が大幅に変化しているのがわかる。図13お よび図14に水をかけた部分およびかけていない部分の拡大 を示すが、純鉄の場合と同じように水をかけた部分には電 位像に模様のようなものが観察されが、水をかけていない



図9 純鉄の乾式研磨面と水をかけた部分の境界部分の 形状像(左)および電位分布像(右)







図11 純鉄の乾式研磨面の形状像(左)および 電位分布像(右)の詳細



図12 SUS304 鋼の乾式研摩面と水をかけた部分の 境界部分の形状像(左)および電位分布像(右)



図13 SUS304 鋼に水をかけた部分の形状像(左) および 電位分布像(右)の詳細



図14 SUS304 鋼の乾式研摩面の形状像(左) および電位分布像(右)の詳細

部分にはそのようなものは観察されない。これらのことか ら電位像における模様が水をかけたことに起因することが わかる。

純水をかけることにより電位変化が観察されたので溶液 の影響を調べるため3%NaCl水溶液を用いて同様な実験を行 なった。純鉄は乾燥過程でさびが生成するのでSUS304ステ ンレス鋼のみ観察した。図15にSUS304ステンレス鋼に

3%NaCl水溶液をかけて放置したときの溶液がかかっていた 場所の境界付近のKFM像を示す。純水の時と同じように溶 液をかけた部分の電位が低く、溶液をかけない部分との電 位差は80~120mV程度である。また表面にはNaClの結晶 が多く観察される。図16に拡大して観察したNaClの結晶が ない部分のKFM像を示すが、純水をかけた時と同様に電位 の模様が観察され電位差は最大60mV程度ある。この純水で も観察された模様の性質を調べるためコンタクトモードで 中央部を走査した後再びKFM 像をとり表面電位の変化を調 べた。コンタクトモードで走査することにより表面の水膜 の大部分が走査領域の外側に塊となって集まる。図17に示 すようにコンタクトモードで走査した領域は電位の模様が 消滅し、ほぼ電位が一定でしかも他の部分より高い。しかし 他の部分の電位の高い部分と比較しても10mV程度の差しか なく、水をかけた時の電位変化が表面皮膜の構造変化に伴 うものであることが推測される。またコンタクトモードで 走査した領域では電位の模様が消え、電位が高くなること



図 15 SUS304 鋼の乾式研摩面と 3%NaCl 水溶液をかけた 部分の境界部分の形状像(左) および電位分布像(右)



図 16 SUS304 鋼に 3%NaCl 水溶液をかけた部分の形状像
 (左) および電位分布像(右)の詳細



図 17 コンタクトモード走査後の形状像(左) および電位分布像(右)の変化

から、電位の模様が水膜の厚さに対応してできることが推 定される。すなわち表面に水が付着している場合、水分子の 配向により金属面は酸素が配位しやすいので、金属層がプ ラス、溶液層がマイナスの電気二重層が形成され、電位は金 属から溶液側に低くなる<sup>7)</sup>。電気二重層においては、金属表 面から 0.4nm までの厚さの固定層(内部および外部ヘルム ホルム層)、その外側に数 nm の厚さの拡散二重層が形成さ れ、電位はその層内で変化する<sup>7)</sup>。今回観察した水膜厚さは 10nm以下なので、拡散二重層内の電位変化をそのまま反映 して水膜の厚さの違いによる電位の変化が観察されている と思われる。

この液膜の有無による電位変化を更に確かめるためにモ ノレイヤーレベルの薄い水膜が観察された4) グラファイト を用いて、純水を剥離直後のグラファイトにかけて水膜を 形成させ KFM 測定を行なった。KFM 測定は分解能が通常 よく用いられるサイクリックコンタクトモードなどに比べ て悪いので、高い垂直分解能が必要とされるグラファイト 表面の形状像は取得することができなかった。そこで形状 は別報<sup>1)</sup> で述べた非接触ACモード (Scanning Polarization Force Mode, 略して SPFM) で取り、電位分布像のみ KFM でとることとした。図18に電位分布像、図19に表面形状像 を示す。グラファイト上の水膜は別報4)でも述べたように 絶えず形状が変化するので完全には対応しないが、水膜が ある部分とない部分で約12mVの電位差が観察された。また 水滴がある部分は更に約8mV低くなっている。このことか ら薄い水膜がある場合KFM で形状を測定できることが判明 した。

# 2.4 結論

KFMを用いて薄い水膜の分布を観察できることが判明した。

## 3. 純鉄の海塩腐食の KFM 観察

#### 3.1 緒言

AFMの測定モードの1手法であるKFM(Kelvin Force method)は表面形状および電位分布が高精度、高分解能でとれるため、腐食研究に非常に有用であることを報告した<sup>8)</sup>。そこで腐食速度が大きく、多くの被害をもたらす海塩による大気腐食のメカニズムを調べるため、KFMを用いて海塩腐食のその場観察を行ったので、その結果を報告する。

#### 3. 2 実験方法

供試材として 99.998%の超高純度鉄を用いた。KFM 測定 はセイコー電子の SP3800 を用い図 20 の長期間測定結果が 示すようなほぼ温度24.2℃、湿度36%の一定条件の実験室環 境で行った。カンチレバーは共振周波数約25KHzのSiに金 コートしたものを用いた。スキャナーとしては凹凸の激し い形状に適した120X120X11 μ mのものを用いた。試験は試



図18 グラファイトに水をかけた部分の電位分布像



れた部位に見られる液体を溢したように表面に拡がる腐食、 3. 糸状腐食のように細く表面上を進行する腐食が見られ た。図21に内部に進行する腐食のKFM像を示すが、電位 分布から腐食が局部的なガルバニックセルを形成し、内部



図 21 人口海水によるタイプ1の腐食の KFM 観察



図 19 グラファイトに水をかけた部分の形状像(a) 電位分布 像取得 10 分後(b) 15 分後、(c) 20 分後



図20 試験中の相対湿度および温度

験片を#1000でドライ研磨した後、針にて人口海水を1滴 試料に付着させ、腐食の進展をKFM観察した。

## 3.3 結果と考察

人口海水を付着させると、1日後には全面腐食を起こす。 腐食形態は、大きく3つに分類され、1.人口海水付着部お よび極近傍の内部に深く進行する腐食、2.液滴から少し離





40000nm



(b) 200 分後



(c) 450 分後

図22 人口海水によるタイプ2の腐食のKFM 観察

に進行していることが伺える。図22には液を床に溢したように進展する腐食を示すが、図23に示す糸状腐食の形態と同様に腐食の成長部のみ電位変化が起こっている。また表面を進行する速度は3 $\mu$ m/h以上にも達する。図23には糸状腐食のように成長する腐食を示すが、反応して形状が変わっている部分は電位が低く、そのすぐ付近に電位が高い部分が存在し、電位は明瞭に別れている。また反応を停止してさびだけが残った部分は電位が高くなっている。水平方向の進行速度は1.2 $\mu$ m/h程度である。また一部さびが脱落したと思われる部分があり、その部分近傍の形状計測から侵食深さ70nm、さびの高さ250nm程度あった。KFMでの観察結果は塗膜下で見られる糸状腐食の機構でいわれている腐食先端部がアノードでそすぐ後ろがカソードで腐食が進行する機構と一致する。



図 23 人口海水によるタイプ 3 の腐食の KFM 観察 (50×50 μ m)

# 3.4 結論

KFMを用いて海塩腐食のその場連続観察に成功し、腐食 先端部のマイクロガルバニックセルの観察に初めて成功し た。

# 4. おわりに

原子レベルの反応損傷評価に関する研究では微少腐食機 構の解明ということを念頭に腐食一般、微生物腐食、高温初 期酸化という3つのテーマを掲げて研究を行った。ここで はトピックス的なものを3つ挙げた。

# 5. 参考文献

- J.Itoh, T.Sasaki, M.Seo and T. Ishikawa, Corr. Sci., 39 (1997) 193
- 2) 大城戸忍、石川雄一: 材料と環境、47(1998) 173
- 3) 升田博之:日本金属学会誌、62(1998)、173
- 4) 升田博之:日本金属学会誌、61 (1997)、140
- 5) 升田博之:日本金属学会誌、62 (1998)、173
- 6) 升田博之:日本金属学会誌、62(1998)、617
- 7) 沖猛雄:金属電気化学、共立出版、(1969) p38
- 8) 升田:表面科学、Vol.18, No.2 (1997) 72-78
- 1) 国内誌(和文)
- 升田:「高温初期酸化のSPM観察」、セラミックス、31、p103-106 (1996)
- 升田:「KFMを用いた金属表面の腐食反応の解析」、表面科 学、18、p72-78 (1997)
- 升田:「非接触AFMによるグラファイト上の水滴の直接観察」、日本金属学会誌、61、p140-144 (1997)
- 鷲頭、升田:「金属腐食面上の鉄酸化細菌のAFM観察」、日本金属学会誌、61、p481-485(1997)
- 升田:「非接触AFMによる各種材料上の水滴の直接観察」、 日本金属学会誌、62、p173-180 (1998)
- 升田:「AFMおよびFT-IRによる各種材料上の水滴の直接 観察」、日本金属学会誌、62、p617-620 (1998)
- 升田:「金表面の吸着水滴観察」、日本金属学会誌、62、p961-966 (1998)
- 升田:「表面電位分布測定による水膜観察の可能性」、日本金 属学会誌、62、p1183-1188 (1998)
- 松岡、升田:「マイクロマテリアルの損傷評価法」、材料、47、 p534-539(1998)

升田:「走査プローブ顕微鏡」、ふぇらむ、3、p34-40 (1998)

2) 国際誌(欧文)

H.Masuda:"Nanoscopic Analysis of Aqueous corrosion by Scanning tunneling Microscopy", Corrosion, 52, p435-439 (1996)

H.Masuda, S.Matsuoka:"Effect of youngs modulus on fatigue creak propagation under variable loading",Proc. 9th Int. Conf. Fracture, 3, p1557-1562 (1997)

1) 口頭発表

升田:「SPM測定における探針の影響」腐食防食'96、 (1996) 升田:「非接触AFMによる水膜の観察」第43回腐食防 食討論会、(1996)

H.Masuda:'Observation of water cluster by non-contact AFM':SIEMME'4 (1997)

升田:「KFMによる腐食発生の観察」材料と環境'97、 (1997)

升田:「非接触AFMによる各種材料上の水膜の観察」 材料と環境'97、(1997)

升田:「金属の吸着水の観察」第44回材料と環境討論会、 東北大学 (1997)

鷲頭、升田:「AFM による金属表面上の鉄酸化細菌の その場観察」第44回材料と環境討論会、(1997) 升田:「ナノメータスケールからの腐食研究へのアプ ローチと今後の展望」鉄鋼協会秋季大会、(1997)

升田:「材料表面の吸着水の観察」日本金属学会122回 春季大会、(1997)

住吉、升田:「高温初期酸化皮膜の電気特性」日本金属 学会 122 回春季大会、(1997)

住吉、升田:「高温初期酸化皮膜の導電特性」日本金属 学会秋季大会、(1997)

升田:「純鉄海塩腐食の観察」材料と環境'98、(1998)
 升田:「金属表面の吸着水形態に及ぼす表面状態の影響」材料と環境'98、(1998)

# 光触媒作用による環境浄化機能を備えた金属材料の開発

構造体化ステーション 升田博之、住吉英志、鷲頭直樹、阿部三永子 プロセス制御研究部 大野悟、奥山秀男 平成8年度~平成10年度

## 要 約

鉄鋼の酸化皮膜で光触媒特性があるものを探索することを目的として高温酸化処理で純鉄および組成の 異なるステンレス鋼に種々の条件下で酸化膜を形成し、その上に油脂(サラダ油、機械油)を塗布し、蛍 光灯下で光触媒による油脂の分解能力を精密重量計で調べた。その結果ステンレスの鋼種や鉄酸化膜に 分解能力の差が見られ、分解能力があるようなデータが得られた。また重量変化と同時にFT-IRを用いて 油脂の成分変化を追跡した。その結果表面粗さが大きいとき多くの重量変化が観察された。重量変化に 対応して油の成分が変化していることが確認された。さらに油の分解に光が関与していることを確証す るために光照射による表面電位の変化を調べ、油分解が起こる材料で光照射による電位の変化が起こる ことを実証し、光が反応に寄与することを明白にした。

一方光触媒のメカニズム解明のため材料表面にある吸着水の観察を行った。まず大気中に存在するごみ と水滴を区別するために、容易に原子レベルの平坦で清浄な面を得ることができるグラファイトを用い て、ナノメータオーダの水滴の挙動を非接触AFMで調べた。その結果、純水を新たに作った清浄な面に かけて除塵スプレーで吹き飛ばした面には多くのナノメータオーダの水滴が付着していることが観察さ れた。バイアスをかけゆっくり走査すると水膜が形成され、また水滴も移動することが観察された。純 水を新たに作った清浄な面にかけたままの面には多層の水膜が水滴とともに観察された。これらの水膜、 水滴は目でみえるものとは全く異なる性質を持つことが判明した。またグラファイト表面に純水および 0.01MCuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液をかけ、顕微 FT-IR で AFM で観察された表面の吸着水の検出を試みた。さ らに顕微 FT-IR と AFM で金や純鉄表面の吸着水の有無の判定を試みた。その結果、1590cm<sup>4</sup> 近傍に水と 思われるピークが水溶液をかけたグラファイト、金鏡面および純鉄において観察された。AFM 観察でも 金属表面に厚さ 2nm程度の液体の膜が存在することが判明しておりこれらのことを併せて判断すると今 回観察した金属表面には常に水膜が存在する可能性が高いことがわかった。

#### 1. 光触媒特性をもつ金属の探索

## 1.1 はじめに

近年、居住空間の快適性に対するニーズの高まりから、居 住空間における悪臭、細菌、汚れを分解、除去するようなシ ステムが望まれている。その画期的な手法として、酸化チタ ンを種々の材料にコートしてその光触媒機能を利用にて分 解・除去するという手法が用いられている。しかしすでに悪 臭、細菌、汚れが問題となる台所、浴槽、トイレなどステン レス鋼のような金属素材が多く用いられておりそのような 金属に簡単な表面処理で光触媒機能を持たすことができた なら非常にコストや簡易性に優れることになる。金属の表 面はほとんどの金属において薄い酸化皮膜に覆われている。 この皮膜は半導体的性質を持ち、更に酸化して厚くしてた ものは光触媒機能も持つものもあることがすでに報告され ている。そこで我々はこのような光触媒機能を持ち、かつ実 用的な酸化膜を金属表面(特にステンレス鋼)に形成させる ことを最終目的に研究を押し進めた。具体的には非常に微 量と思われる光触媒の機能の評価手法について検討すると ともに、光触媒反応の影の主役である表面に吸着した水の 形態について調べた。

## 1. 2 実験方法

供試材として各種鉄鋼材料および比較材として純チタン そして金蒸着面を用いた。鉄鋼材料の化学成分を表1に示 す。実験は油分解の重量変化測定による光触媒性能の評価、 AFMによる表面形状観察および赤外分光法による成分変化 および表面電位計測による光励起測定を中心に行った。図 1に重量測定システムを示す。用いた重量測定装置は METLLAR 社 UMT2で、重量測定範囲は0~2gで測定精 度は公称0.2µgである。装置は単体でもまたコンピュータ に接続しても測定可能である。装置はマッキントッシュに 接続して表計算ソフト、エクセルのマクロプログラムとし て構成される。取り込み速度は最小1秒間隔である。AFM 測定に使用した SPM 装置はセイコー社の SP3800で、探針 は共振周波数25kHzのSiを用いた。また走査速度は1~2.5 µm/sを用いた。赤外分光測定はNicoletのMagna760で行っ た。測定は顕微反射モードを用い、分解能は4 cm<sup>1</sup>、基準面 として標準の金鏡面を使用した。表面電位測定に用いた表 面電位計はモンロー社のもので、測定精度は約10mVであ る。モノクロ光の照射には日本分光の超強力モノクロ光発 生装置を用いて波長を制御しながら試験材料に照射してそ の時の表面電位変化を測定した。

#### 1.3 結果と考察

#### 1. 3. 1 重量変化測定

われわれの光触媒機能の利用におけるターゲットの一つ は汚れの付着防止および分解である。居住空間での汚れの 付着は人体からでる油が関与するものが多いと考えられる。 そこで油の分解ということに目標を定め、実験方法を検討 した。測定精度の上で問題となるのは振動と温度ドリフト であるが、装置は除振台の上に配置されているためこの問 題は無視することができる。温度ドリフトを測定すると図 2に示すように朝7時頃から重量増加が始まり、午後6時 頃からまた下がり出す。ちょうど研究所の一日の始まりと 終わりに対応した変動が見られる。通常10~20 µgの変動 が一日に見られる。油分解能力がこれ以上ある場合は問題

ないが、今回のようにほとんどないものを見つける場合は 問題がある。そこで精度よく実験を行うため、毎回ゼロ点補 正と内部秤量を用いた補正を行うことにより高精度な実験 を行った。この場合空調のon-offなどのノイズにより表示 精度と実際の測定精度が異なることが考えられるので、ま ず測定を毎回ゼロ点補正を行い30回測りその時の重量変動 を調べた。図3がその時の結果で、約±1.5 µgの変動が見 られる。つぎに油としてサラダ油を用い金属表面に塗布し、 蛍光灯(紫外線強度 0.090mW/cm<sup>2</sup>)下で、空気孔をもった アクリル容器に金属片を暴露して実験を行った。また試験 片はSUS304鋼以外は高温で初期酸化させ、表面に高温酸化 膜を形成させて試験を行った。金属表面に油を塗布した場 合、表面状態により油の付着形態が異なる。すなわち一部の 表面は油をはじき、また一部は油が浸透し広がる。そのため 油が試料全体に広がり、容器に付着することが考えられる。 そこで、アルミ箔で簡易な容器を作り、容器をも含めた重量 変化をも測定した。また油の蒸発ということも考えられる が、この場合油の量が重要となると考えられる。しかし多く の材料を同じ条件下で試験を行うことによりこの問題につ いて推論することが可能である。図4に各種合金のサラダ 油分解特性を示す。この実験においては光の照射時と非照

表1 試験片の成分

創命	с	9	Min	Р	S	N	a	Other	Fe
SUS310SA	0.04	0.94	1.68	0.030	0.007	19.99	24.79		
SUS310LA	0.064	0.62	1.09	0.019	0.003	20.0	25.5	La:0.150	
SUS310MA	0.072	0.60	1.02	0.020	0.016	20.1	25.2	MM:0.175	Bal.
S55C	0.55	0.25	0.75	0.016	0.019	Ni+Cr=	0.095	Cu:0.0115	
SUS304	0.07	0.51	0.99	0.033	0.008	8.60	18.12		



図1 超微少重量変化計測システム



図2 温度変動による重量変動





射時の油分解挙動の差を見るために、光照射と非照射を交 互に行なった。試験直後の非照射時では全合金において油 の酸化による重量増加が見られる。照射を始めると酸化膜 を生成させていないSUS304鋼以外は徐々に重量が減少する ことが観察された。しかし重量減少が一番早いSUS310MA 材でも類似環境でのTiO<sub>2</sub>塗膜の実験結果<sup>11</sup>に比べてほぼ1/ 40の重量減少速度であり実用的にはほど遠いといえる。今 後更に強い光触媒特性を持つ酸化膜の探索が必要であると 言える。

## 1. 3. 2 AFM 観察

図5に各種ステンレス鋼の酸化物形態のAFM 像を示す が、SUS310MA材が平均的な粒子径が一番小さく50nm程度 で油分解能力は酸化物粒子径とよい対応が見られる。TiO<sub>2</sub> において酸化物粒子が小さくなるほど量子効率が高いこと がよく知られており酸化物粒子を小さく形成させることが 油分解能力を高めるひとつの方法と思われる。

#### 1.3.3 フーリエ変換赤外分光測定

図6に金蒸着面とMA材のフーリエ変換赤外分光測定に よるサラダ油のスペクトル変化を示す。時間ともにピーク 値は小さくなっているが、金蒸着面では3000cm<sup>-1</sup>近傍の ピークが消滅が見られた。一方MA材では3000cm<sup>-1</sup>近傍の ピークの消失および1750cm<sup>-1</sup>近傍に新たなピークが7週間 後に現れており、光により油の成分が変化が大きいことが 判明した。

## 1. 3. 4 表面電位測定

光励起反応の研究は水溶液中で光照射による電位の変化 の測定により調べられている。大気中においても光照射に よる電位の変化は起こると思われるので振動容量型の非接 触表面電位計を用いて光触媒特性の評価を試みた。図7に その時の結果を示すが、油分解能力が高かった MA 材など に大きな電位変化が見られ、光励起能力があることを示唆 するとともに油分解が光触媒による可能性が大きいことが



図4 各種合金のサラダ油分解能力

### 判明した。

## 1.4 まとめ

鉄鋼材料の上に種々の金属酸化膜を形成させ、その光触 媒機能の有無を油分解によって調べた。その結果、一部の材 料に見掛け上分解能力があるデータが得られた。今後さら にいろいろな観点から研究をおし進めることにより、信頼 性の高いデータを出すことが重要と考えられる。

## 2. 吸着水の観察

## 2.1 グラファイト上の吸着水観察

# 2.1.1 緒言

材料の表面に付着した非常に小さな水滴は、腐食、光触媒 反応などを引き起こし、その挙動を知ることは非常に重要 である。湿度と水膜厚さの関係はエリプソメトリーを用い て土井ら<sup>2)</sup>によって調べられているが、装置の性格上平均 的な情報でしかなく、材料のもつ欠陥、転位などと水の吸着 の関係はほどんどわかってない。近年、Huら<sup>3)</sup>はSPFM (Scanning Polarization Force Microscopy)と呼ばれるAFM を金属コート探針を数十ナノメータ試料から離し、電圧を 付加し、鏡像効果を利用して引力を発生させ像を得る手法 でKOH水滴の観察に成功している。この手法を応用し、よ り高精度な水滴の観察手法の開発および水クラスターの直 接観察を試みる。

## 2.1.2 実験方法

供試材としてグラファイトを用いた。試験は23℃、湿度

40%の大気中で行った。試験は大気中のほこりと水滴の区 別をするため以下の4通りの手法を用いた。1.剥離したま まの面の観察、2.剥離して除塵スプレーを行った面の観 察、3.剥離して純水をかけ代替フロン除塵スプレーを行っ た面の観察、4.剥離して純水をかけふって目でみえる水滴 をとばした面の観察。剥離から観察までは空気中のほこり の付着量を軽減するためすべて5分以内で行った。使用し たSPM装置はセイコー社のSP3700で、走査範囲は600nm ~5 $\mu$ mとした。探針は共振周波数25kHzでSi<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>に3nm の金コートしたものを用いた。走査速度は2.5 $\mu$ m/sを用い た。

## 2.1.3 観察条件の設定

Huらの用いたDCノンコンタクトモードや通常のコンタ クトモードでは高精度な画像が取得できなかったので、A Cノンコンタクトモードで高精度な画像を得る条件を検討 した。図8にバイアスを変化させたときのフォースカーブ の変化を示す。バイアスを掛けない場合、探針が試料に接触 すると振幅は急激に減少する。しかし探針が試料からすこ しでも離れると振幅の変化は非常に小さい。距離の変化に 対する振幅の変化が大きいほど分解能は大きいから、この 場合ノンコンタクトモードでは分解能が非常に小さくなる。 一方、探針にバイアスを付加するとバイアスの絶対値が大 きいほど振幅の減衰はなだらかになる。共振状態の探針が 引力Fを受けるとき振幅の減衰量△Aは式(1)で表され る。



$$\Delta A = \frac{2A_0Q}{3\sqrt{3} K} F'(F'=dF/dZ)$$
(1)

ここでA0:共振点における共振振幅、k:カンチレバー のバネ定数、Q:Q値である。クーロン力はバイアスが大き いほど大きく、距離が短いほど大きいので、式(1)から容 易にバイアスの絶対値が大きいほどノンコンタクト領域で の振幅の減衰は大きくなることがわかる。バイアスの影響 に関しては負のバイアスにおいて影響力が強くでている。 これは表面に電荷が存在する場合に起こると考えられるが、 詳しい原因は不明である。また用いた機種の方式では、振幅 を一定に制御することで画像を取得している。バイアスを かけない状態で探針をほぼ接触させた状態にセットした後、 バイアスを付加すると振幅値が減少するので探針は試料か ら離れる。逆にバイアスを付加した状態で探針を近づけ、バ イアスの絶対値を減少させると探針が急激に試料に激突し、 試料を傷つけることになる。バイアスの絶対値を大きくす るほど試料と探針を離しても分解能の低下は少ないが、バ イアスを多く付加するとコンタクトとノンコンタクトの境 目が不明瞭になり、試料をきずつけることが多いので、バイ アスを少し付加することによりノンコンタクトで高分解能 な観察が可能となる。

## 2.1.4.結果と考察

図9および図10にそれぞれ剥離したままの面および剥離 して除塵スプレーを行った面のAFM像を示す。どちらの表 面にもごみのようなものの付着は認められない。またモノ ステップから数原子層のステップが観察されている。

図11(a)、(b)に剥離して純水をかけ10秒後、および 20秒後に除塵スプレーを行った面のAFM像を示す。水滴の 密度はスプレーを行うまでの時間に依存し時間が長いほど 多くの水滴が観察される。また水滴の密度が小さい場合水 滴はステップなど欠陥部に付着する傾向が見られる。また 図12に示すように各水滴はもっと小さな水滴(水のクラス ターと考えられる)の集合体として構成されている。高さは 1~2nm程度のものが多く見られる。写真の左上から右下 にかけて水滴が連続的に連なったものが観察される。高さ は1.5~2nmで幅が20~25nmである。

今回用いた探針は金コートしたものなので、通常の探針 より曲率半径は大きく、探針の影響も受けやすいと考えら れる。そこで探針による像の膨張を考える。探針の先端が半 球のをR、水クラスターの形状も半球形状で半径 r である と仮定すると、単純な計算で膨張率は(2 R/r+1)<sup>1/2</sup> で表される。今回使用した探針の曲率半径は20nm~30nm 程度のものと考えられるので、仮に探針の曲率半径を 25nm、水クラスターの形状が半球するとと高さが15.~2 nmの時、幅の膨張は5.1~5.9倍となり、予想される幅は 17nm~20nmとなり、水クラスターが直径3~4 nmの半 球形状である可能性もあることになる。また走査速度を遅



図6 金および SUS316MA 上に塗布したサラダ油の光蛍光灯照射下での FT-IR スペクトル変化

くして走査するとfig.6に示すように水滴を起点に平均厚さ 約0.28nm程度の水膜が形成される。これはほぼ水の単分子 膜の厚さに等しい。

図13(a)に矢印で示すように図11(a)の中央部2X 2 $\mu$ mの範囲を、図14(b)に矢印で示すように図14(a) の右上2X2 $\mu$ mの範囲をゆっくり走査して(1 $\mu$ m/s)水 膜を発生させその後5X5 $\mu$ mを観察した時の表面状態を 示す。水膜は一旦発生すると絶えず形状を変化させている。 図15(a)~(c)に水膜の発生と水滴の位置変化を示す。 水膜が発生しない速度で走査した場合、水滴の位置は変化 しない。しかし水膜が発生する程度にゆっくりと走査する と水滴の位置も変化が見られる。これは探針との引力に よって水滴が移動したと考えられる。水膜の体積は水滴の 体積よりもはるかに大きいので、水滴が水膜に変化したと は考えにくい。むしろ一旦水滴は移動すると移動が容易に なり、探針の引力によって形状を変化させながら移動し、そ の結果あたかも水膜が存在しているように見えることが、 ひとつの可能性として考えられる。しかしながら、後述する ように水膜が既に存在している場合水滴の位置の変化はほ とんどないことからこの可能性も少ない。これらの水滴の 特徴として非常に長時間(1時間以上)蒸発しないというこ とである。

ー般に表面に到達する分子数のうち分率  $\alpha$  だけ凝縮する とすると、蒸発速度は、式(2)のように表される<sup>4)</sup>。





 $\frac{1}{A} \frac{dW}{dt} = P \alpha \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{1/2}$ (2)

ここでwは凝縮または蒸発した物質の重量、Pは平衡蒸気



図 9 表面の剥離により形成したフラファイト新生面の AFM 像 (バイアス =0V)



図10 剥離してクリーナーガスをかけたグラファイト新 生面のAFM像(バイアス=0V)

圧、Mは分子量、Aは表面積、Rは気体定数である。通常の 大きな純水の水滴では15℃α=0.036程度である<sup>3)</sup>。この 式からは半径10nmの水滴は瞬時蒸発することが分かる。分 率αは単分子膜が水の表面にある場合非常に小さくなるこ とが知られているが、これと同様なことが非常に小さな水 滴にも適用されることが考えられるが詳しいことは不明で ある。









図11 剥離して純水をそそぎクリーナーガスをかけたグ ラファイト新生面のAFM 像 (バイアス = 2.5V)

図16(a)~(c)に剥離して純水をかけふって目でみ える水滴をとばした面のAFM像を示す。表面はほぼ全面水 膜で覆われており、多層の水膜および水滴が観察される。水 膜の平均厚さは約0.25~0.5nm程度である。図でわかるよ うに水膜の形状は常に変化しており、水滴の密度が薄い部 分に水膜が存在していない部分と思われる場所が観察され る。しかし水滴の位置はほどんど変化が見られない。これら の水滴や水膜は長時間安定して存在しており、目で観察で きるような水滴とはまったく違った挙動を示す。目でみえ るような大きな水滴はグラファイトに付着しない排水性で 水滴が小さくなるとすぐ蒸発するが、ナノメータオーダの 水滴は表面に付着し、長時間安定である。



図13 水滴から水膜の形成 (バイアス =2.5V)

2.1.5 結論

ナノメータオーダの微小な水滴や水膜を金属コート探針 を用いて少しバイアスを付加することにより、精度よく観 察できることが判明した。また水クラスターは、ステップな どに吸着しやすく、集合して水滴を形成する。探針をゆっく りと走査させると水滴の移動および水膜の形成が起こるこ とが判明した。しかし水膜の発生メカニズムや水滴や水膜 が長時間安定であることに関しては今後の課題である。

2.2 AFM および FT-IR による各種材料上の吸着水の観察

# 2.2.1 緒言

材料の表面に付着した非常に小さな水滴は、腐食、光触媒

(a)





図14 走査速度が遅い場合の水膜の形成(バイアス =2.5V)。(a) 中央領域,(b) 右上領域

反応などを引き起こし、その挙動を知ることは非常に重要 である。著者は導電性の探針を用いて振動させつつバイア スをかけることによって各種材料上の純水や水溶液の非常 に小さな水滴や水膜の観察に成功した<sup>5)</sup>。その結果、剥離し た直後のグラファイトやマイカには水滴や水膜が存在しな いことがAFM観察から判明した。フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)は高感度反射モードを用いて吸着水の研究などに用 いられているが<sup>6)</sup>、通常基準となる面は金鏡面や研磨面が用 いられるため、すでに吸着水が存在する場合、試料表面の吸 着水を同定するのは困難である。そこで、本報告では基準面 として吸着水が存在しない剥離したばかりのグラファイト を用いて金属表面の吸着水やグラファイトに純水をかけた 時に観察された水滴が観測できるかどうか試みた。また同



(b)







図 15 水膜の形成後の水滴の移動(1.8×1.8μm,(バイ アス=2.5V)。(a)から(b)では水滴の位置変化な し(b)から(C)への水滴の移動を矢印で示す



(b)

(C)

図16 水膜の形成変化 (2×2μm, バイアス=1V)
 (a) 測定開始時,(b) 2分後,(c) 4分後

時にコンタクトおよびノンコンタクトモードでAFM観察を 行い、整合性を確かめた。

## 2. 2. 2 実験方法

供試材としてグラファイト、金鏡面および#1000で乾式 研磨した純鉄を用いた。試験は23°C、湿度40%の大気中で 行った。水溶液として純水および0.01MCuS0<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶 液を用いた。FT-IR測定はニコレ社のMagna760を用い、顕 微の反射モード(光の入射角15度程度)および高感度反射 モード(光の入射角85度)で、基準面として剥離直後のグ ラファイトを使用した。また測定は2d間乾燥窒素を流して 大気中の水分および二酸化炭素を減少させた後、試料を簡 易シールド(カセグレンに付属する上下するふた)し、窒素 吹き込みを行ない一定環境に保持したまま行なった。また スペクトルデータは積算回数256回から512回の間で最もノ イズレベルが低いものを採用し、また分解能は8cm<sup>1</sup>および 一部4cm<sup>1</sup>で行ったが図のデータは8cm<sup>1</sup>で行ったものを表 示した。

表面観察に使用した走査プローブ顕微鏡(SPM)装置は セイコー電子社のSP3800で、走査範囲は500nm~5µmと した。探針は共振周波数25kHzで、Siに3nmの金コートし たものを用いた。走査速度は1~2.5µm/sを用いた。AFM 測定モードは0.5 Vから2.5 Vバイアスを付加して走査する 非接触AC-AFMモードを用いた<sup>5)</sup>。また別報<sup>7)</sup>で示したよ うに表面に水膜がある場合、コンタクトモードで走査した 外側に水の塊が形成される。今回用いた金属材料の表面は グラファイトやマイカのように原子が観察できるほど平坦 でないので薄い均一な水膜がが存在する場合、観察は困難 である。そこで水膜の存在を調べるために塑性変形が起こ らないと考えられる押付け圧1.6nNの微小圧力のコンタク トモードで走査を行いその後非接触AC-AFMモードで再び 観察する手法を用いた。

## 2.2.3 結果と考察

## 2. 2. 3. 1 AFM 観察

別報<sup>7)</sup>で報告したようにグラファイトを剥離して純水を かけた面には主に小さな水滴が0.01MCuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶 液をかけた面には水膜と水滴が観察された。図17 に FT-IR 測定の基準面として用いられる金鏡面のコンタクトモード による走査を行う前と後のノンコンタクトモードによる AFM像を示す。観察した金鏡面の表面には特に微小水滴の 存在は見られないが、コンタクトモードで走査した後には 走査領域の外側に大きな塊が見られる。このことから金鏡 面は一様の厚さの液膜で覆われていたことがわかる。図18 に湿式研摩した純鉄のコンタクトモードで走査を行う前と 後のノンコンタクトモードによるAFM像を示す。湿式研摩 した純鉄の表面には乾式研磨した純鉄の表面と異なり比較 的大きな直径50nm程度の水滴と思われるものが多く観察さ れる。また、コンタクトモードで走査を行った後には走査領 域の外側に塊が見られる。図19に乾式研磨した純鉄のコン

#### 光触媒作用による環境浄化機能を備えた金属材料の開発



トモード走査前, (b) コンタクト走査後 (バイア ス =2.5V) コンタクトモード走査領域は実践部分

タクトモードで走査行う前と後の表面像を示す。垂直方向 の分解能が低いので表面に微小な水滴が存在するかどうか はわからないが、湿式研摩面で見られた比較的大きな水滴 のようなものはコンタクトモードで走査する前は存在しな い。しかし、コンタクトモードで走査した後には金鏡面と同 様にコンタクトモードで走査した領域の外側に大きな塊が 観察された。一部分を拡大して観察した像を図20に示すが、 コンタクトモードで走査した領域は走査しない部分に比べ て平均的に1.2nm低くなっており、1.2nm程度の膜で覆われ  図 18 湿式研磨した純鉄の表面 AFM (a) コンタクト モード走査前,(b) コンタクト走査後(バイアス =2.5V) コンタクトモード走査領域は実践部分

ていたことがわかる。純鉄の場合には粘性の高い不働態皮 膜が存在した可能性が若干あるが、金においてはその可能 性がなく液体が表面に均一に付着していたと判断できる。

# 2. 2. 3. 2 顕微 FT-IR 測定

図21に剥離した直後のグラファイトを基準面としていろ いろな場所の剥離した直後のグラファイトの面を顕微反射 モードで測定した結果を示す。別報<sup>5)、7)</sup>でのAFM観察で 示したように、剥離した直後のグラファイト表面には水や ごみは観察されない。そのため装置が安定していればピー







 図19 乾式研磨した純鉄のAFM像(a) コンタクトモード走査前,(b) コンタクト走査後(バイアス =2.5V) コンタクトモード走査領域は実践部分

クが存在しないスペクトルが観察されるはずである。ピー クが観察される場合、スペクトルとして大気中に存在する 水分、二酸化炭素に起因するもの、および装置自身の持つノ イズが可能性として挙げられる。長時間乾燥窒素吹き込み を行っているので大気中に存在する水分の影響は少ない。 傾向としては、理想的で非常に少ししか装置の持つノイズ パターンが表れないもの(図21 (a))と、装置の持つノイ ズパターンが強く表れる場合(図21 (d) および (e))、お よび中間的なもの(図21 (b) および (c))が観察された。

図 20 図(b) で示したある破面で囲われた部分の詳細 (90 度回転」、バイアス =2.5V)

装置の持つノイズパターンの特徴としては、常に一定のパ ターンを持っていることで、環境が一定に保たれているに もかかわらず図中のbおよびcやdおよびeのようにラン ダムに absorbance の形の上下反転が見られることである。 図22に純水および0.01MCuSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液をかけた場 合の顕微反射モードによる測定結果を示すが、1590cm<sup>1</sup>近傍 に非常に小さいがノイズと異なるピークが観察された。こ のピーク強度は場所によって2倍程度異なった。これは別報 5)、7)でのAFM観察で示したように、場所により水滴の付 着量が異なることに起因すると考えられる。また0.01M CuSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液をかけた場合の 1590cm<sup>-1</sup> 近傍のピー ク強度は純水をかけた場合より大きい。その理由として、 AFM 観察からもわかるように0.01MCuSO, +H,SO, 水溶液 をかけた場合は表面に水溶液が水膜状になっており表面に 存在する水の量が多いためと考えられる。図23に顕微高感 度反射モードを用いた時のグラファイトの剥離面と剥離面 に純水をかけた時の面を測定した結果を示すが、通常の顕 微反射モードに比べてベースノイズおよび1590cm<sup>-1</sup>近傍の ピークも大きく表れている。

また各種金属表面を測定した結果を図24に示すが、基準 面として用いられている金鏡面の表面にもグラファイトに 純水をかけた表面と同様に1590cm<sup>1</sup>近傍にグラファイトの 場合よりピーク強度が大きいピークが観察された。興味深 いことに研磨した純鉄表面に金の鏡面とほぼ同じ大きさの ピークが観察された。AFM 観察の結果、金や純鉄表面に薄 い液体の膜が存在することが判明したが、この膜が水膜で



図21 グラファイト上に水がない場合とない場合のFT-IR 顕微鏡スペクトル



図22 グラファイト上の0.01M CuSO4+H<sub>a</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液のFT-IR 顕微鏡スペクトル

ある可能性は大きいといえる。

# 2.2.4.結論

グラファイト表面に純水および0.01MCuSO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶 液をかけ、顕微FT-IRでAFMで観察された表面の吸着水の 検出および金や純鉄表面の吸着水の有無の判定を試みた。 その結果、1590cm<sup>-1</sup>近傍に吸着水を表していると思われる ピークが水溶液をかけたグラファイト、金鏡面および乾式 研磨した純鉄において観察された。AFM 観察でも1.2nm 程 度の液体の膜が存在することが判明しておりこれらのこと を併せて判断すると今回観察した金属表面には常に水膜が 存在する可能性が高いといえる。



図23 グラファイト上に水がある場合とない場合のFT-IR 高感度反射顕微鏡スペクトル



図 24 各種材料表面の FT-IR 顕微鏡スペクトル

## 3. 参考文献

- 1) 渡辺ら:シンポジウム光触媒最近の展開 (1994) 42
- 2) 土井教史、山下正人、長野博夫:腐食防食'96予稿集、 (1996) 71
- 3 ) Jun Hu, Xu-Dong Xiao, and Miquel Salmeron: Appl. Phys. Lett., 67, (1995) 476
- 4) 桜井俊男、玉井康勝編集:応用界面化学、朝倉書店、 (1967) 208
- 5) 升田博之:日本金属学会誌、61 (1997)、140
- J.Itoh, T.Sasaki, M.Seo and T. Ishikawa: Corr. Sci., 39 (1997) 193
- 7) 升田博之:日本金属学会誌、62(1998),173
- 1) 国内誌(和文)
- 升田:「非接触AFMによるグラファイト上の水滴の直接観察」、日本金属学会誌、61、p140-144 (1997)
- 鷲頭、升田:「金属腐食面上の鉄酸化細菌のAFM 観察」、日本金属学会誌、61、p 481-485 (1997)
- 升田:「非接触AFMによる各種材料上の水滴の直接観察」、 日本金属学会誌、62、p173-180 (1998)
- 升田:「AFMおよびFT-IRによる各種材料上の水滴の直接 観察」、日本金属学会誌、62、p 617-620 (1998)

- 升田:「金表面の吸着水滴観察」、日本金属学会誌、62、 p 961-966 (1998)
- 升田:「表面電位分布測定による水膜観察の可能性」、日本金 属学会誌、62、p 1183-1188 (1998)

1)口頭発表

- 升田:「非接触AFMによる水膜の観察」第43回腐食防食討 論会、(1996)
- 奥山、大野、本間:「高周波プラズマCVDにより合成した Ni-Zr-O系超微粒子の光触媒特性」粉体粉末冶金協会秋 期大会(1996)
- H.Masuda:'Observation of water cluster by non-contact AFM': SIEMME'4 (1997)
- 升田:「非接触AFMによる各種材料上の水膜の観察」材料 と環境'97、(1997)
- 升田:「金属の吸着水の観察」第44回材料と環境討論会、東 北大学 (1997)
- 升田:「材料表面の吸着水の観察」日本金属学会122回春季 大会、(1997)
- 升田、住吉:「光触媒特性をもつ金属酸化膜の探索」材料と 環境'98(1998)
- 升田:「金属表面の吸着水形態に及ぼす表面状態の影響」材料と環境'98、(1998)

# 建築構造用鋼の延性 / ぜい性破壊に関する研究

評価ステーション 松岡三郎、竹内悦男、蛭川 寿 防災科学技術研究所 防災総合研究部 小川信行 東京大学 工学部 建築学科 秋山宏、山田哲、松本由香 平成8年度〜平成10年度

#### 要 約

1995年1月に発生した阪神・淡路大震災の教訓から、鋼構造物の延性/ぜい性破壊挙動を解明すること を目的として、鋼構造骨組の部分架構を想定した実大の柱梁接合から成る大型試験体を用い、阪神・淡 路大震災を模擬した振動台試験を実施した。これと平行し、大型試験体から切出した母材部と溶接部の シャルピー衝撃試験を行った。両試験で得られた破面をSEM等を用いて解析した。その結果、大型試験 体の破壊機構図が得られ、柱梁接合部の破壊起点と破壊経路が明確になった。また、大型試験体とシャ ルピー衝撃試験片の破面形態は類似しており、両者ともぜい性き裂領域の前に延性き裂領域が必ず存在 することがわかった。さらに、シャルピー衝撃試験では、切欠き底に形成された延性き裂深さは吸収エ ネルギーと良い相関があり、重要なパラメータであることが判明した。また、延性き裂深さを仲立ちに すると、実大の柱梁接合部等のじん性をシャルピー吸収エネルギーに置換えて評価できる可能性が明か になった。

#### 1. 緒言

1995年1月に発生した阪神・淡路大震災では、鋼構造物 に多数の被害が生じた<sup>1)~4)</sup>。代表的な被害の一つは図1 (b) に示す高速道路の鋼製橋脚の座屈であり、もう一つは 図1(a)に示す高層住宅の鋼製主柱のぜい性破壊である。こ の場合、微視的破面はへき開様相を呈した。座屈した柱の板 厚は20mm以下であったのに対し、ぜい性破壊した柱の板 厚は40mmに達するものがあったことから、両者の被害の 違いは鋼の延性/ぜい性挙動に密接に関連すると考えられて いる。

本研究では、鋼構造物の延性・ぜい性破壊挙動を解明する ことを目的として、鋼構造骨組の部分架構を想定した実大 の柱梁接合から成る試験体を用い、阪神・淡路大震災の観測 記録を参考にして、実時間軸に即した大型振動台試験を実 施し、一連の試験で破壊した試験体の内から、異なる破壊様 相を示した試験体を選び、その破断部分を走査型電子顕微 鏡 SEM 等を用いて解析した結果を報告する。

## 2. 試験方法

## 2.1 振動台試験

振動台試験には、科学技術庁防災科学技術研究所(茨城県 つくば市)に設置されている電気油圧サーボ式大型振動台 を用いた。本装置では振動台の上に200tonの重錘と試験体 を掲載し、重錘により生じた慣性力を加力梁を介して試験



図1 阪神・淡路大震災において被災した鋼構造物の例

体に与えている。試験体の破壊を目的とする終局加振時の 入力波は阪神淡路大震災神戸海洋気象台記録 NS 成分を用 い、最大速度が100kineとなるように加速度倍率を乗じた。 その他の振動試験の詳細は文献 [5] に示す。

## 2.2. 大型試験体

図2に示すように、試験体は鋼構造骨組の部分架構を想 定した実大の柱梁接合から成るT形で、水平材の両端をピ ン支持し、垂直材の上端を加力した<sup>5)</sup>。表1には、柱梁接合 部の破面解析に用いた6体の試験体の垂直材と水平材の寸 法と断面2次モーメントIz並びに試験温度を示す。文献[6] では、室温における8体の試験体の結果をまとめ、部材の寸



法及びスカラップ形状等をパラメータにして接合した柱梁 接合部の破壊性状を報告しているが、表1の試験体No.1と 5はそれらの内から選んだ<sup>6)</sup>。文献[7]では、室温~-50 ℃における5体の試験体の結果をまとめ、試験温度による柱 梁接合部のぜい性一延性破壊遷移を報告しているが、No.29 はこの内の試験体SC-30と一致する。これら4体の試験体は 垂直材に梁を想定したH型鋼、水平材に柱を想定した冷間 プレス角形鋼管を用いた。文献[8]では、室温における2 体の試験体の結果をまとめ、垂直材に柱を想定した冷間プ レス角形鋼管を用いた試験体の結果を報告しているが、 No.10 はこの内から選んだ。

Specimen	Vertica	1	Horizonta	Test	
	Size	I z	Size	I z	temper.
		x10 <sup>9</sup> (mm <sup>4</sup> )		$x10^{9} (mm^{4})$	
No. 1	H-600x300x12x25	1.41	Box-500x500x16	1. 21	
No. 5	H-600x300x12x25	1.41	Box-500x500x22	1.61	RT
No. 10	Box-500x500x22	1.61	H-700x300x16x36	2.63	
No. 12	Box-500x500x60	3. 47	H-600x200x12x25	0. 99	
No. 29	H-600x300x16x25	1.46	Box-500x500x22	1.61	-30℃
No. 31	H-600x300x16x25	1.46	Box-500x500x28	1.97	

図3に6体の試験体の柱梁接合部(図2中のA部)の詳細 を示す。No.5とNo.31はノンスカラップ、他の4体はスカ ラップを設けてある。接合はCo<sub>2</sub>半自動溶接で行い、その条 件を表2に示す。

供試材はH型鋼、冷間プレス角形鋼管ともにSM490A鋼 である。表3にフランジ母材と柱梁接合溶接部の機械的性



質を示す。降伏応力は溶接部のほうが母材に比べて約50%高 くなっていた。フランジ母材の機械的性質の試験温度依存 性については文献[7]に示すが、温度が15から-50℃に低 下すると、降伏応力は約10%高くなった。

#### 2.3 破面観察

破面観察は表1の6体の試験体について行った。巨視的 観察には目視と光学実体顕微鏡、微視的観察にはSEMを用 いた。低温試験における破面には、結露のため錆が付着して おり、そのままでは観察できなかったので、錆取り処理(10% 硫酸+0.5%ネオレスチン+水、80℃、3分)を施した。この 処理は錆のみを除去し、母材部は保存される。

さらに、シャルピー衝撃試験片についても破面解析を 行った。

# 2.4 シャルピー衝撃試験

シャルピー衝撃試験は大型試験体No.5のフランジ母材部 とNo.29の柱梁溶接接合部から切出して実施した。比較のた め、供試材であるSM490A鋼より降伏応力で約2倍高い高張 力鋼HT80(化学成分:0.2C-0.24Si-1.4Mn-0.8Ni-0.3Cr、降伏 応力:710MPa、引張応力:808MPa)母材についても行った。

-424 -

Welding Welding Heat Interpass Arc wire current Voltage input temperature (A) (kJ/cm) (°C) (Y) Z3312 YGW11 300 60~140 36  $5 \sim 24$ 

表2 溶接条件

表3 溶接条件

Material	Specimen		Yield stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elon- gation (%)
SM490A	No. 1, 5, 12	Base	323	505	43
	No 90 91	Base	366	533	53
	110. 29, 51	Weldment	535	596	33
	No. 10	Base	357	527	30



(a) 試験体No.10

図4 梁端モーメントと部材角の関係

が、30℃試験のNo.29と31に比べてはるかに大きくなった。 これらの試験体に比べ、No.10では室温試験においても、累 積塑性変形倍率はNo.1と5より小さくなった。試験体No.12 では、破壊は垂直材でなく水平材で生じ、ηを求めることが できなかった。

## 3.2 シャルピー衝撃試験結果

図5と図6にSM490A 鋼のフランジ母材と柱梁溶接接合 部のシャルピー衝撃試験結果を示す。図中の斜線部は4章 で述べる大型試験体の吸収エネルギーの推定範囲である。 母材ではエネルギー遷移温度と破面率遷移温度は前者が約-45℃、後者が約-40℃であった。一方溶接部では両者とも約-20℃であった。図7は比較のために用いたHT80鋼母材の結 果であり、エネルギー遷移温度と破面率遷移温度は両者約0 ℃であった。

# 3.3 破面解析

#### 3.3.1 大型試験体

#### 3. 実験結果

#### 3.1 振動台試験結果

図4に2例の垂直材端部におけるモーメントMと部材角  $\theta$  ( $\delta$  /L)の関係を示す。図中の黒三角印は破壊が生じた 点を示す。ここで、 $\delta$ は試験体頂部の変位、Lは水平材上面 から試験体頂部までの長さである。図(a)が室温試験の No.10、図(b)が-30℃試験のNo.29の結果である。モーメ ントと部材角の関係において、モーメントの正側と負側の それぞれについて新たなモーメントの上昇部分をつなぎ合 わせると骨格曲線が求まる。表4に骨格曲線における累積 塑性変形倍率<sup>6)7)</sup>  $\eta$ +と $\eta$ -を示す。 $\eta$ +は正加振方向、 $\eta$ -は負加振方向の値である。

試験体 No. 1 、5 、29 と 31 では、垂直材が H 型鋼、水平 材が角形鋼管で、それらの寸法と断面2次モーメントはほぼ 等しいが、累積塑性変形倍率は室温試験のNo. 1 と 5 のほう



(b) 試験体No. 29

図8に6体の試験体における破壊起点付近の破壊様相を 示す。図中の矢印は後述する破壊機構図から判断した応力 の種類と作用方向並びにき裂進展方向である。室温試験の 場合、破壊起点は図(a)のNo.1の試験体では溶接止端部ま たはスカラップ端部のどちらかは不明であったが、他の図 (b)のNo.5、図(c)のNo.10、図(d)のNo.12では全て溶 接止端部であった。-30℃試験では、図(e)のNo.29はスカ ラップ端部近傍となったが、図(f)のNo.31は水平材の底 部となった。また、垂直材の断面2次モーメントが最大であ るNo.12では、破壊は垂直材でなく、水平材で起こった。

図9に破壊起点付近の巨視的破面様相を示す。図(b)の No.5を除く試験体では、ぜい性破壊を特徴付ける山形模様 が観察された。No.5では延性破壊時に見られる無特徴で平 坦な様相が全面に形成されていた。

図10に山形模様部分をSEM観察して得られた微視的破面 様相をNo.10の試験体について示す。図(a)、(b)、(c)の

Specimen Test  $\eta +$  $\eta$  a (mn) temper. No. 1 15.1 11.5 \* No. 5 RT 15.4 12.5 \*\* No. 10 8.3 5.5 1.2 1.8 No. 12 No. 29 -30°C 2.7 0.2 1.0 0.2 No. 31 0.8 1.8

表4 振動台試験結果

\*:Ductile fracture

\*\*:Ductile and brittle fracture



図6 溶接部のシャルピー衝撃試験結果



観察位置は図9(c)中のa、b、c部に対応する。図10に示 すように、ぜい性破壊を特徴付けるへき開破面が観察され た。へき開破面の川状模様の流れ方向からぜい性き裂の進 展方向がわかるが、図(a)ではき裂は紙面の上方向、図(b) では左方向、図(c)では右方向にそれぞれ進展している。

図11に図9で無特徴のマクロ破面で観察された等軸ディ ンプル(試験体No.10の起点部)と伸長ディンプル(試験体 No.1の中央部)のSEM写真を示す。等軸、伸長ともにディ ンプルは延性破壊時に形成される微視的破面である。

図12に示すディンプル形成モデル<sup>10)</sup>から応力の種類と作 用方向がわかる。応力の種類は、等軸ディンプルでは均一引 張型となり、伸長ディンプルでは両破面のディンプル方向 が反対になるとせん断型、同一になると引裂き型となる。引 裂き型の場合にはき裂進展方向が判明する。

図13に図10と11のような微視的破面様相を基に作成した破壊機構図を示す。これを基に、6体の試験体の破壊様相をまとめると次のようになる。

- (1) 図13 (b) の試験体 No.5の破面全体は伸長ディンプ ルで覆われており、表4の塑性変形倍率が大きいことと 対応している。伸長ディンプル形状は実線と点線で表し ているが、点線は反対破面のものであり、図12のモデ ルを基にすると、板厚の溶接側約半分がせん断型、残り が引裂き型となる。この様相から判断した応力の種類と 作用方向並びにき裂進展方向を図8に示す。
- (2) 図13 (a) の試験体 No. 1 の破面には伸長ディンプル 領域とへき開破面領域が存在する。伸長ディンプル領域 が大きいため、塑性変形倍率はNo. 5 とほぼ同じになっ ている。伸長ディンプルはせん断応力のみで形成されて いるため、き裂の進展方向は不明である。へき開破面領 域では、川状模様の特徴からき裂は左右に分かれ、板幅



図8 試験体の破壊様相

# 金属材料技術研究所研究報告書 22(2000)





(a) 図10(c)のa部



(b) 図10(c)のb部



(c) 図10(c)のc部

図10 SEM 観察で得られたへき開被面



(a) 等軸ディンプル



(b) 伸長ディンプル

図11 SEM 観察で得られたディンプル破面



- (a) 均一引張り-等軸ディンプル
- (b) せん断-伸長形ディンプル
- (c) 不均一引張り(引裂き)-伸長形ディンプル

図12 ディンプル形成モデル









図13 破壞機構図

方向に進展している。この様相から得られるき裂進展 方向は図9の巨視的破面の山形模様から得られる進展方 向と一致している。

(3) 図13(c)の試験体 No.10、図(d)の試験体 No.12、 図(e)の試験体No.29、図(f)の試験体No.31では、へ き開破面領域が主体である。へき開破面の川状模様か
ら、き裂は起点部を中心に板厚並びに板幅方向に放射状に 進展している。しかし、へき開破面が形成される前に、ディ ンプルすなわち延性き裂領域が存在する。ディンプルが先 に形成されたことについては、後述のシャルピー衝撃試験 で得られた破面との類似性から判断したが、No.10、29と31 で等軸ディンプルが形成されたこともその裏付けとなる。

表 4 に板幅方向の平均値として求めた延性き裂領域の深 さaを示す。累積塑性変形倍率  $\eta$  が小さい室温試験のNo.10、  $\eta$  がさらに小さい-30℃試験のNo.29 と 31 では、a は 1.0 ~ 1.8mm となった。一方、 $\eta$  が大きい室温試験のNo. 1 と 5 では、前者は全面延性破壊し、後者は板厚を貫通する延性破 壊領域を形成した後、ぜい性破壊に移行している。

## 3.3.2 シャルピー衝撃試験片

図14に遷移温度付近の-40℃で得られたシャルピー衝撃試 験片の破壊機構図の例を示す。この例のように、伸長ディン プルの方向は上下破面で同一となり、引裂き荷重により切 欠底から延性き裂が発生・進展し、へき開割れすなわちぜい 性き裂に移行したことがわかる。このような様相は図13の 大型試験体で得られた破面様相と類似している。

図15と16にシャルピー衝撃試験で得られた吸収エネルギ ーとぜい性破面率を切欠底の延性き裂深さaに対してプロッ トした結果を示す。aは試験片幅方向の中央の値で代表した (図14)。吸収エネルギーと延性き裂深さの関係は上部棚付 近の衝撃値を示すデータを除き、SM490A 鋼の母材と溶接 部、HT80 鋼の母材並びに試験温度に関係なく、一本の曲線 で表された。一方、ぜい性破面率と延性き裂深さの関係は SM490A 鋼の母材と溶接部では完全に別れ、SM490A 鋼と HT80 鋼の母材ではHT80 鋼のほうが下側になる傾向となっ た。

#### 4. 考察

図13と14の破壊機構図に示すように、ぜい性破面が主体 である場合には、大型試験体とシャルピー衝撃試験片の破 壊は両者とも延性き裂の発生・成長、ぜい性き裂への転化と いう過程から成り、よく似ていることがわかった。さらに、 シャルピー衝撃試験で得られた吸収エネルギーと延性き裂 深さの関係は上部棚近傍を除けば、材料、溶接の有無に依存 しないことがわかった。以下では、延性き裂深さに注目し、 シャルピー衝撃試験結果と振動台試験結果の関係について 考察する。

図17は-50℃の遷移温度付近のシャルピー衝撃試験で得られたSM490A 鋼母材における荷重一変位曲線例である。この図には荷重一変位曲線のそれぞれの過程で今までに知られているき裂伝ば様相<sup>111</sup>を併せて示す。変位が10mm近傍において荷重が垂直に低下しているところまでは切欠底に延性き裂が発生し、進展する。荷重の垂直低下はぜい性き裂の発生・進展と関連し、その後はぜい性き裂周辺で延性き裂が進展する。シャルピー吸収エネルギーは荷重一変位曲線









荷重一変位曲線

の下側の面積となるが、その多くは切欠底の延性き裂進展 部分のエネルギーが占める。この結果、図15において上部 棚を除く領域のシャルピー吸収エネルギーと切欠底延性き 裂深さの関係が一本の曲線で表されたと考えられる。

一方、ぜい性破面率は荷重の垂直低下以後の状態を反映 しているため、切欠底の延性き裂深さとは強い関係がない と考えられる。従って、シャルピー衝撃試験の上部棚以下の 温度領域においては、切欠底延性き裂深さは重要なパラメ 一タに成利得ると考えられる。

図13に示したように、振動台試験で柱梁接合部の溶接止 端部から破壊が生じた場合にも、ぜい性き裂に先立ち延性 き裂が進展する。ぜい性破壊主体の試験体 No.10、12、29、 31においては、表4に示したように延性き裂深さはa=1.0~ 1.8mmとなる。図15の関係から、この延性き裂深さに対応 しては吸収エネルギー90~130Jが見積もられる。この値の 範囲を図5と6に斜線で示すが、シャルピー衝撃試験で得 られた遷移エネルギー(SM490A鋼母材125J、溶接部100J) にほぼ等しく、シャルピー衝撃試験の観点からも大型試験 体においてぜい性破壊が起こり得たことを示している。

図5と6を用いてさらに詳細な検討を加える。試験体 No.29と31の試験温度は-30℃である。この温度は母材の遷 移温度-45℃と溶接部の遷移温度-20℃に近い。従って、大型 試験体の母材部と溶接部にかかわらず、鋼自身がぜい性破 壊する温度領域にある。そのため、これらの試験体は図4 (b) に示すように1サイクル目でぜい性破壊し、表4に示 すように累積塑性変形倍率  $\eta$  も0.2 から 0.7 と小さい。

一方、試験体No.10は室温(13~18℃)で試験している。 室温のシャルピー衝撃試験で得られるエネルギーまたは破 面率遷移温度との差は母材で約65℃、溶接部で約30℃とな る。このことは、大型試験体のじん性はこれらの温度差に相 当する分だけ低下したことになる。

この原因の最大なものは、繰返し塑性変形による鋼のじ

ん性低下が考えられる。本研究で使用したものと同様な大型試験体に一方向荷重を負荷してもぜい性破壊は生じないが、同レベルの荷重を繰返し負荷するとぜい性破壊が起こることはよく知られている<sup>12)</sup>。また、このような挙動を評価する方法として骨格曲線が提案されている。実際、室温でぜい性破壊した試験体 No.10 は図4 (a) に示すように繰返し変形を受けており、表4に示すように累積塑性変形倍率も $\eta$  +=8.3 または $\eta$  -=5.5 と大きい。しかし、冷間プレス成形部材である試験体 No.10 では、シャルピー衝撃試験<sup>8)</sup> における角部の遷移温度は平板部に比べて著しく上昇しており、成形時の塑性加工による角部のじん性低下の影響も考慮する必要がある。

上述の議論と関連しては、試験体の剛性を考慮する必要 がある。負荷した地震力に対して剛性、特に板厚が小さくな ると、き裂発生付近は平面応力状態が強くなる。この結果、 発生した延性き裂はぜい性き裂に転化せず、そのまま延性 き裂として進展してしまう。この状態はちょうど試験体No. 1と5で生じている(表4と図13参照)。逆に剛性が大きい 試験体No.10ではき裂発生付近が平面ひずみとなり、ぜい性 き裂への転化が起こる。このような議論は鋼のじん性評価 を行う KIC 試験<sup>13)</sup>で、コンパクト試験片の寸法に制限を設 け、平面ひずみ状態を満たすことと関連させると分かり易 い。

以上のように、ぜい性破壊前に形成される延性破壊領域 の深さは、実大の柱梁接合部等のじん性評価において、重要 なパラメータに成り得る可能性が考えられる。

#### 4. 結論

鋼構造物の延性/ぜい性破壊挙動を解明することを目的と して、鋼構造骨組の部分架構を想定した実大の柱梁接合か ら成る大型試験体を用い、阪神・淡路大震災の観測記録を参 考にして、実時間軸に即した大型振動台試験を実施した。こ れと平行し、大型試験体から切出した母材部と溶接部の シャルピー衝撃試験を行った。両試験で得られた破面を SEM等を用いて解析した。その結果、以下のことが明らか になった。

- (1) 実大の柱梁接合から成る大型試験体の破壊機構図が 得られ、柱梁接合部の破壊起点と破壊経路が明確になっ た。
- (2) 大型試験体とシャルピー衝撃試験片の破面形態は類 似しており、両者ともぜい性き裂領域の前に延性き裂領 域が必ず存在することがわかった。
- (3) 大型試験体において、延性き裂領域が大きくなると累 積塑性変形倍率 y は高くなる傾向にあることがわかっ た。
- (4)シャルピー衝撃試験では、切欠き底に形成された延性 き裂深さは吸収エネルギーと良い相関があり、重要なパ ラメータであることが明らかになった。また、延性き裂

(口頭)

深さを仲立ちにすると、実大の柱梁接合部等のじん性を シャルピー吸収エネルギーに置換えて評価できる可能性 が明かになった。

## 5. 参考文献

- 日本建築学会近畿支部鉄骨構造部会:1995年兵庫県南 部地震鉄骨構造建築物被害調査報告書,1995.5
- 2)東京大学工学部建築学科桑村研究室:1995年庫県南部 地震被害調査報告一構造物の被害書,1995.5
- 神戸大学工学部建築学科土木系教室兵庫県南部地震学 術調査団:兵庫県南部地震緊急被害調査報告書,1995.
- 4) 地震予知総合研究振興会: 材料・構造物の衝撃的破壊 現象とその防止に関する調査報告書, 1997.3
- 5)秋山 宏,山田 哲,箕輪親宏,寺本隆幸,大竹章夫,矢 部喜堂:慣性加力装置を用いた構造要素の実大振動台実 験方法,日本建築学会構造系論文集,弟505号, pp.139-146,1998.3
- 6)秋山 宏,山田 哲,松本由香,松岡三郎,小倉桂治,北 村春幸:実大振動台実験による柱梁接合部の破壊性状 に関する研究,日本建築学会構造系論文集,弟512号, pp.165-172, 1998.10
- 7)秋山宏,山田哲,松本由香,松岡三郎,大竹章夫,杉本浩一:試験温度による実大柱梁接合部の脆性破壊ー 延性破壊遷移,日本建築学会構造系論文集,第522号, 1999.8
- 8)秋山 宏,山田 哲,松本由香,田中宏志,三山剛史,寺 田岳彦:冷間成形角形鋼管柱の実大振動台実験,日本建 築学会構造系論文集,第521号,pp133~140,1999.7
- 鋼構造建築物終局耐震性研究委員会:阪神淡路大震災 被害に基づく鋼構造建築物の終局耐震性能に関する研 究(中間報告),1997.11
- 10) Beachem, CD., Ed by Liebowitz, H., :Fracture I, Academic Press, Microscopic fracture processes, pp243-439.1968.4
- 11) 須藤一:材料試験法,内田老鶴圃,1987.11
- 12) 建設省建築研究所鋼材倶楽部:材料・溶接と破断分 科会報告書、1999.3
- 13) ASTM stanard E399-90:Standard Test Method for Plane-

Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol.0 3.01, pp412-442, 1992.5

## 研究発表

- 構造用鋼 SS41のぜい性破面のナノフラクトグラフィ、 蛭川寿、松岡三郎、竹内悦男、日本機械学会、MCM<sup>'</sup> 96 材料力学講演会、H8.10.
- 2) 地震波の下で形成された破面様相、竹内悦男、松岡三郎、日本鉄鋼協会、強度部材の変形破壊フォーラム、 H9.10.
- 3) 地震波で破壊した大型試験体のフラクトグラフィ、竹内悦男、蛭川寿、松岡三郎、山田哲、秋山宏、日本機械学会、第75期通常総会講演会、H10.3.
- 4) 大型振動台の地震模擬波のもとで破壊した試験体実験のフラクトグラフィ、竹内悦男、蛭川寿、松岡三郎、山田哲、秋山宏、日本鉄鋼協会、第136回秋季講演会、H10.9.
- 5) 実大振動台実験による柱梁溶接接合部のフラクトグラ フィ、竹内悦男、蛭川寿、松岡三郎、山田哲、松本由 香、秋山宏、日本鉄鋼協会、第137回春期講演会、H11.3.
- 6)地震模擬波大型振動台試験による破壊試験体のフラクトグラフィ、竹内悦男、蛭川寿、松岡三郎、山田哲、秋山宏、松本由香、日本鉄鋼協会、強度部材の変形破壊フォーラム、H11.3.

(誌上)

- 試験温度による実大柱梁溶接接合部の脆性破壊-延性破壊遷移、秋山宏、山田哲、松本由香、松岡三郎、大竹章夫、杉本浩一日本建築学会構造系論文集、弟512号, pp.165-172, 1998.10
- 実大振動台実験による柱梁接合部の破壊性状に関する 研究、秋山宏、山田哲、松本由香、松岡三郎、大竹章 夫、杉本浩一日本建築学会構造系論文集、第522号, 1999.8
- 3)実大振動台実験による柱梁溶接接合部のフラクトグラフィ、竹内悦男、蛭川寿、松岡三郎、山田哲、松本由香、秋山宏、日本建築学会構造系論文集、投稿中

# 強靱ジルコニアの正方晶安定性と高温機械的性質に関する研究

評価ステーション 阿部富士雄 材料創製ステーション 宗木政一 力学機構研究部 平賀啓二郎 第2研究グループ 八木晃一 企画室長 野田哲二 平成8年度~10年度

要 約

立方晶の母相中に正方晶が微細分散した組織のZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOとZrO<sub>2</sub>-8mol%CaOでは、高温で立方 晶が拡散型の共析分解するとMgOあるいはCaO濃度が非常に低い単斜晶あるいは正方晶が生成し、純 ジルコニアと同程度の高温で正方晶/単斜晶変態が進行すること、正方晶ジルコニア多結晶体のZrO<sub>2</sub>-(2-3)mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、高温焼鈍により正方晶の結晶粒を粗大化させると変態が促進されるが共析分解は進行 しないこと等を明らかにした。また、ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの高分解能像を観察し、界面での金属イオンの 配列や結晶方位関係等を原子レベルで明らかにした。ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の各種弾性率を室温から高温まで 非破壊的に測定し、加熱冷却で明瞭なヒステリシスを示すこと等を明らかにした。

高温機械的性質に及ぼす微細組織の効果に関しては、 $ZrO_2$ -9.7mol%MgOの場合室温における高比強度 金属材料と同様に硬さの増加に伴い $K_{te}$ は低下した。更に、高温硬さ試験中に圧痕端部から発生する割れ のその場観察を行って破壊靱性値を評価し、高温硬さと破壊靱性の関係を $ZrO_2$ -9.7mol%MgOと $ZrO_2$ -2mol% $Y_2O_3$ を用いて調べた。両試料とも硬さが低い値を示しているにもかかわらず、高温ではKIcは上昇 しない。高温における硬さと破壊靱性の関係は、室温の場合と異なるので、室温における硬さ一靱性バ ランスから高温のバランスを推定できないことが明らかとなった。

## 1 緒 言

ジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) などのセラミックスは、高強度で耐 熱・耐磨耗性に優れるので超高温材料や耐磨耗性材料とし て期待されいるが、靱性が劣る<sup>11</sup>。セラミックスの分野で は、焼結条件等材料合成面で靭性向上を試みる研究が主体 的に行われてきたが、金相学観点から微細組織を制御して 靭性向上を狙う研究や、利用目的に応じて強度と靭性の最 適バランスを探る研究は非常に少ない。セラミックスの中 でもY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO等で部分安定化したジルコニアは、靭 性が高いという特徴を有する。部分安定化ジルコニアの状 態図は鉄ー炭素系状態図と類似点が多く、しかも鉄ー炭素 合金のマルテンサイト変態に類似した正方晶/単斜晶相変 態を示し、この変態が靭性向上に重要な寄与をする。従っ て、ジルコニアの組織や変態を制御して強度や靭性を向上 させるのに金相学的な手法を応用できる可能性は大きい。 正方晶/単斜晶相変態に影響を及ぼす因子としては、安 定化剤である Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO の濃度、正方晶のサイズ、結 晶粒径、マイクロクラックなどの欠陥等が挙げられている。 一方、焼結やその後の熱処理によって形成される組織形態 は成分系や製法によって異なり、部分安定化ジルコニアは 成分系による分類の他に組織形態によっても分類されてい る<sup>2)</sup>。そこで、組織形態の観点から変態挙動を検討すること は重要と思われる。また、セラミックスの高温機械的性質 は、試料を多数用意して曲げ試験等により強度や延性など が測定されてきたが、バラツキが非常に大きいことが知ら れている。高温硬さ測定を用いれば、一個の試験片で硬さ (圧縮強度)や破壊靱性値を同時に多数回測定可能なので、 一つの組織について機械的性質と微細組織の関係を広い温 度範囲にわたって系統的に評価できることが期待できる。

本研究では、酸化物セラミックスの中でも強靱性の高い 部分安定化ジルコニアについて、変態誘起強靱化に重要な 正方晶の安定性と組織形態の関係を明らかにすること、ヤ ング率や剛性率など弾性率がマルテンサイト変態型の正方 晶/単斜晶変態にどのように関係するかを明らかにするこ と、高温における強度や破壊靱性の変化を正方晶の安定性 や微細組織変化の観点から明らかにすること、並びに、脆性 材料の靱性向上のための微細組織制御手法を確立すること を目的とした。

## 2 部分安定化ジルコニアの相変態挙動及び正方晶の安定性

Claussen<sup>2)</sup>は強靱ジルコニアを組織形態に応じて18種類 に分類しているが、工業用ジルコニアとして代表的なもの は、図1に示すような正方晶分散析出型部分安定化ジルコ ニアと正方晶ジルコニア多結晶体の2つである。前者は、立 方晶の粗大な結晶粒内に微細な正方晶が針状に分散析出し た組織形態で、MgOあるいはCaOを添加した部分安定化ジ ルコニアがこの組織形態をとる。後者は、正方晶の微細な結 晶粒から成り、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>あるいはCeO<sub>2</sub>を添加した部分安定化ジ ルコニアがこの組織形態をとる。このような組織形態の違 いが正方晶/単斜晶変態挙動に及ぼす効果を明らかにする 目的で、正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアとして ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO及びZrO<sub>2</sub>-8.7mol%CaOを、正方晶ジルコ ニア多結晶体としてZrO<sub>2</sub>-2mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を 用いて、加熱冷却中の変態挙動を熱膨張測定及び微細組織 観察により調べた。図2に、ZrO,-MgO系<sup>3)</sup>、ZrO,-CaO系 <sup>4)</sup>、ZrO<sub>9</sub>-Y<sub>9</sub>O<sub>3</sub>系<sup>5)</sup>の状態図を示す。

# 2.1 正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアの組織と 相変態挙動

試料として、MgOの公称濃度が9mol%の東ソー製9MGジ ルコニア焼結棒材(3x4x18mm)、CaOの公称濃度が8mol% の日本セラテック社製8CAジルコニア焼結棒材(直径5mm, 長さ18mm)を用いた。部分安定化材の濃度をEPMAで分 析したところ、9MGでは9.7mol%MgO、8CAでは8.7mol%CaO であった。ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOは、1973K近傍で焼結後室温 まで徐冷して作成されたものである。構成相の体積率をX 線回折により測定したところ、正方晶が0.48、立方晶が0.33、 単斜晶が0.19であった。正方晶の形態を透過電子顕微鏡で 観察したところ、長さ100-200nm、直径20-50nmの針状析出 物として、立方晶母相の(100)面内の3つの[100]方向に直



図1 (a) 正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアと (b) 正方晶ジルコニア多結晶体の組織形態

交して高密度に分布していた。ZrO<sub>2</sub>-8.7mol%CaOは、1900K 近傍で焼結され、体積率0.65の正方晶と0.35の立方晶から 成っていた。

熱膨張の測定は、マックサイエンス社製の差動検出型熱 膨張計 TD-5020 を用い、加熱冷却速度 10K/min (= 0.17 K/ s) で行った。測定温度範囲は、ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO は室温か ら 1490K まで、ZrO<sub>2</sub>-8.7mol%CaO は室温から 1600K までで、 図 2 の状態図からわかるように、共析分解温度より低温の 単斜晶安定域である。標準試料には Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を用いた。

図3に、ZrO<sub>s</sub>-9.7mol%MgOについて加熱冷却を繰り返し ながら熱膨張変化を測定した結果、及び、冷却中の熱膨張曲 線の温度微分曲線を示す。最初の3サイクルまでは、図に示 した1サイクル目の結果と同一で、試料中に正方晶や単斜 晶が多量に含まれているにもかかわらず変態は認められな い。このことは、焼結したままの試料中の正方晶や単斜晶析 出物のサイズが相変態のための臨界サイズより小さいこと を示唆している。正方晶や単斜晶の析出物は立方晶の母相 によって拘束されているため、析出物が小さいと体積変化 を伴う変態が進行できない。4 サイクル以上になると、熱膨 張曲線に屈曲が繰り返し現れるようになる。加熱中に長さ が減少する屈曲は単斜晶から正方晶への変態に、冷却中に 長さが増大する屈曲は正方晶から単斜晶への変態に対応す る。単斜晶の体積は正方晶に比べ4~5%大きい1)。変態は 加熱中、冷却中とも2段階に分かれて進行し、冷却中にはは じめ1000-1200Kで次いで400-700Kで変態が進行する。変態 が進行する2つの温度域を以下では高温ステージ及び低温 ステージと呼ぶ。加熱冷却のサイクル数を増していくと、始 め低温ステージが出現し急速に変態量が増大する。約10サ イクル以上になると、低温ステージでの変態量が減少して いく一方、高温ステージが増大していき、20サイクル以上 では高温ステージが主体となる。変態温度は、サイクル数が 増すにつれ、低温ステージ、高温ステージとも高温側にシフ トし、一定値に近づく傾向が見られる。60サイクル後の高 温ステージの温度は、加熱中は1380K、冷却中は1180Kで、 これは純ZrO。の変態温度<sup>6)</sup>に近い。

加熱冷却サイクル数が増すにつれ、立方晶の体積率が減 少する一方、単斜晶の体積率が増大するとともにMgOが生 成することがX線回折、透過電顕観察によって確認された。 68サイクル後の試料には、MgO濃度が非常に低い単斜晶の マトリックス中にMgO粒子が多数分散するとともに、結晶 粒界に沿って多数のマイクロクラックが生じていた。マイ クロクラックは、変態歪みを緩和するために生じたものと 思われる。MgO濃度が非常に低い単斜晶とMgOの生成は、 図2の状態図からわかるように、焼結材に存在していた立 方晶がMgO濃度が非常に低い単斜晶とMgOに共析分解し たことを示唆している。なお、共析分解温度(1513K)より 低温の1373Kで等温焼鈍を行い予め立方晶の共析分解を起 こさせてから加熱冷却実験を行ったところ、共析分解が進



図2 ZrO<sub>2</sub>-MgO系<sup>3)</sup>、ZrO<sub>2</sub>-CaO系<sup>4)</sup>、ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系<sup>5)</sup>の状態図



図3 ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの加熱冷却中の熱膨張曲線 及び冷却中の温度微分曲線

むにつれ高温ステージが顕著となり、加熱冷却サイクル数 を増した場合(図3)と同様な挙動を呈した。

ZO<sub>2</sub>-MgO系と同様に立方晶のマトリックス中に微細な正 方晶が分散析出した部分安定化ジルコニアに分類される ZrO<sub>2</sub>-8.7mol%CaOについて、共析分解に伴って高温ステージ が出現するかどうかを確認するために、共析分解温度 (1413K)より低温の1353Kで750h等温焼鈍を行った後、加 熱冷却実験を行った。結果を図4に示すが、冷却中に1200K 近傍で正方晶から単斜晶への変態が認められる。これは ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの高温ステージに相当し、共析分解に 伴ってCaO濃度が非常に低い正方晶あるいは単斜相が生成 しこれが加熱冷却中に相変態する過程と結論した。

## 2.2 正方晶ジルコニア多結晶体の組織と相変態挙動

試料として、 $Y_2O_3$ の公称濃度が2および3mol%の東ソー 製2Y、3Yジルコニア焼結棒材(3x4x18mm)を用いた。こ れらの試料は、1800K近傍で焼結された後徐冷して作成され たものである。結晶粒径は、約0.5  $\mu$  mであった。熱膨張の



図4 1353Kで750h等温焼鈍を行い立方晶を共析分解させた後のZrO<sub>2</sub>-8.7mol%CaOの熱膨張曲線及び冷却中の温度微分曲線

測定は、室温から1100Kまでの温度範囲で行った。この温 度範囲は、図2からわかるように共析分解温度より低温の 単斜晶安定域である。

焼結ままでは正方晶は非常に安定で加熱冷却中に変態が 進行しなかったので、1923Kで51h焼鈍して結晶粒を100~ 200  $\mu$  mに粗大化させた後、加熱冷却実験を行った。構成相 は、焼結ままの試料は100%正方晶で構成されていたが、 1923K焼鈍材では焼鈍後の冷却中に正方晶の一部が単斜晶へ 変態していた。ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結果を図5に示す。3サ イクル以降は変態量及び変態温度ともほぼ一定となるが、 加熱冷却中とも変態は1つの温度域で進行し、図3のZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOのように低温、高温の2つのステージに分か れることは認められない。冷却中の正方晶から単斜晶への 変態は700K近傍で進行し、この温度域はZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO の低温ステージに相当する。ZrO<sub>2</sub>-2mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の変態挙動も、 ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と同様であった。



図 5 1923K で 51h 焼鈍した ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 熱膨張曲線及び冷却中の温度微分曲線

## 2.3 相変態挙動に及ぼす組織形態の影響

正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアのZrO。-9.7mol%MgOにおいて低温ステージと高温ステージの2つ が現れた理由を、図6の状態図及び図7の組織変化の模式 図を用いて検討する。まず、焼結ままの試料中には変態に関 与する正方晶及び単斜晶が析出物として多量に含まれてい るが、析出物のサイズが小さいため変態は進行できない。し かし、加熱冷却を繰り返すと、析出物が次第に粗大化し変態 のための臨界サイズ以上となり、低温ステージで変態が進 行するようになる。表1に、部分安定化ジルコニア中で変態 が進行するための正方晶の臨界サイズ<sup>7)</sup>を示す。変態温度 に関しては、正方晶はMgO濃度が9.7mol%と高く準安定化 されているため、かなり低温まで過冷却しないと変態が進 行しない。これが、低温ステージである。さらに加熱冷却を 繰り返すと、立方晶が高温で拡散型の共析分解を起こし、 MgO 濃度の非常に低い単斜晶あるいは正方晶と MgO に分 解する。新たに生成した単斜晶あるいは正方晶はMgO濃度 が非常に低いため、変態は純ZrO。の変態温度に近い高温で

進行する。これが、高温ステージである。また、共析分解に 伴ってMgO濃度の非常に低い単斜晶、正方晶の体積率が増 大するので、低温ステージが次第に減少し高温ステージが 優勢となる。

拡散データ<sup>8)</sup>を用いて加熱冷却中のMgイオンの平均拡 散距離を見積もり、加熱冷却中に共析分解が進行し得るほ どの拡散が十分起こっているかどうかを以下に検討する。 加熱冷却中の平均拡散距離Xは、次式により与えられる。

$$X = \left[ \int_{0}^{\tau} nD_{0} \exp(-Q/RT) dt \right]^{1/2}$$
(1)

$$= [2nR (Tmax)^{2}Dmax / \alpha Q]^{1/2}$$
(2)

ここで、 $\tau$ は1サイクルに要する時間、nは加熱冷却のサ イクル数、D<sub>0</sub>とQは拡散係数[D = exp(-Q/RT)]の前指数 項と活性化エネルギー、 $\alpha$ は加熱冷却速度( $\alpha$  = dT/dt)、 Dmax は最高加熱温度Tmax における拡散係数である。Mg イオン、Caイオン、Yイオンの加熱冷却1サイクル(n = 1) 中の平均拡散距離を最高加熱温度の関数として図8に示す。 Mgイオンは室温からTmax = 1490K までの加熱冷却1サイ クル中の平均拡散距離は5x10<sup>2</sup>  $\mu$  mと見積もられる。ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOでは20サイクル以上で高温ステージが主体と なったが、20サイクル中の平均拡散距離は2x10<sup>1</sup>  $\mu$  mと見 積もられ、透過電顕で観察したMgO粒子間の平均距離約0.2



図6 正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアZrO<sub>2</sub>-9.7 mol%MgOにおける低温ステージと高温ステージ出現領域



図7 (a) 正方晶分散析出型 ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO 及び(b) 正 方晶ジルコニア多結晶体 ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組織変化 と変態挙動の模式図

-	1
10	1
25	

材料	臨界粒子径 (μ m)	徽細組織分類
8. 1mol%MgO 部分 安定化ジルコニア	0.1 - 0.2	正方晶分散型 部分安定化ジルコニア
2.5mol%Y₂O₃ 部分 安定化ジルコニア	0. 32	正方晶ジルコニア 多結晶体
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 15vol%ZrO <sub>2</sub>	0. 3	粒界正方晶ジルコニア 分散型アルミナ
Si₃N₁- 15vol%ZrO₂	0. 1	粒界単斜晶ジルコニア 分散型窒化ケイ素

μ m と同程度となる。従って、共析分解が進行するの必要 な Mg イオンの拡散は十分起こっていることがわかる。

次に、 $ZrO_2-2mol\%Y_2O_3 \ge ZrO_2-3mol\%Y_2O_3$ で高温ステージ が出現しなかった理由を検討する。立方晶の共析分解温度 は、 $ZrO_2-MgO$ 系の約1683K(1410℃)に比べ $ZrO_2-Y_2O_3$ 系 は Yashima ら<sup>5)</sup>の報告では約1223K(950℃)、Scott<sup>9)</sup>の 報告では約800K(500℃)と低い。共析分解は共析分解温度





より低温で進行する拡散型相変態なので、ZrO,-Y,O,系で は温度が低いため共析分解は起こりにくい状況にある。ま た、図8に示すように、YイオンはMgイオンやCaイオン に比べ拡散係数が非常に小さく、式(1),(2)を用いてTmax = 1100K までの加熱冷却中のYイオンの平均拡散距離を見積 もると、1 サイクルで8x10<sup>6</sup> µmと極端に小さい。Yイオン がMgイオンと同様に2x10<sup>1</sup>μmの平均拡散距離に達するに は、Tmax = 1100K までの加熱冷却を 6x10<sup>8</sup>回繰り返す必要 があり、現実的に不可能である。従って、ZrO。-2mol%Y。O。と ZrO,-3mol%Y,O,では加熱冷却中に共析分解は進行し得ない と言える。一方、ZrO,-Y,O,系の共析温度直下の1100Kで等 温焼鈍を行いYイオンが2x10-1 µmの平均拡散距離に達す るには、等温焼鈍を10<sup>10</sup>h行う必要があり、これも現実的に 不可能である。このようにZrO,-2mol%Y,O,とZrO,-3mol%Y,O,ではY,O,濃度が非常に低い単斜晶を生じさせる 共析分解が現実的に進行し得ないので、ZrO。-9.7mol%MgO で認められた高温ステージは出現しないことが理解できる。 ZrO\_-8.7mol%CaOでは1353Kで750h等温焼鈍すると図4に 示したように高温ステージが出現したが、等温焼鈍中のCa イオンの平均拡散距離は2x10<sup>1</sup> µ m と見積もられ、この値 はZrO。-9.7mol%MgOで共析分解が十分進行する条件に相当 している。

低温ステージの出現し易さに関しては、正方晶の微細粒から構成されている $ZrO_2$ -2mol% $Y_2O_3$ や $ZrO_2$ -3mol% $Y_2O_3$ を1923Kの高温で焼鈍すると、結晶粒は粗大化して臨界サイズ

より大きくなるため変態しやすくなる(表1,図7)。変態 温度に関しては、正方晶の $Y_2O_3$ 濃度が高く準安定化されて いるため、 $ZrO_2$ -9.7mol%MgOの低温ステージと同様に変態 温度は純 $ZrO_3$ に比べてかなり低温となる。

#### 2.4 ZrO<sub>o</sub>-9.7mol%MgOの高分解能像観察

正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアのZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOでは、立方晶マトリックス中に微細分散した 針状あるいはレンズ状の正方晶が単斜晶に変態する。正方 晶の安定性や変態のし易さは、MgO濃度だけでなく、析出 物のサイズ、正方晶と立方晶の界面の整合性、界面の応力状 態にも影響を受ける。そこで、2.1節で述べたZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO 試料を用いて、異相界面や単斜晶中の双晶界 面、変態によって生じたマイクロクラック表面での金属 (Zr,Mg) イオンの配列を、高分解能透過電子顕微鏡 (JEM 4000EX)を用い加速電圧 400kV で観察した。

図 9 に、焼結ままの試料の立方晶マトリックス中のレン ズ状単斜晶析出物の高分解能像を示す。入射電子線は、[010] c 及び[010]mと平行である。ここで、添字 c,m は、立方晶、 単斜晶を表す。レンズ状の単斜晶析出物の長軸[001]mは、立 方晶マトリックスの[001]c 方向と平行関係にある。レンズ 状の単斜晶は、(001) m 面に平行なバリアントの双晶から 成っている。図 9 の (001) m 双晶界面近傍の拡大像を図 10 に示す。(001) m 双晶界面の両側で、金属イオンが対照的 な配列している。図で模式的に示した小さい黒丸は (010) m 面内の金属イオンを示しているが、これから単斜晶の格 子構造として a=0.51nm,b=0.54nm,  $\beta$  =99°と求められる。こ れは、Hannink<sup>1)</sup>が ZrO<sub>2</sub>-9.4mol%MgO について X線回折や 透過電子顕微鏡内電子線回折で求めた値 a=0.51172nm, b=0.51770nm, c=0.53031nm,  $\beta$  =98.80° とよい一致を示してい る。

図11に、図8の立方晶マトリックスとレンズ状単斜晶析 出物の界面近傍の高分解能像を示す。図の右半分の立方晶 中では、(010) c面に金属イオンが正方形に配列しているこ とがわかる。立方晶の格子定数はa=0.51nmと求まり、これ はHannink<sup>10</sup> がZrO。-9.4mol%MgO中の立方晶について報告



図 9 ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの立方晶マトリックス中に析出した
 レンズ状単斜晶の高分解能像。M:単斜晶、C:立方晶。



**図 10** ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO 中のレンズ状単斜晶の(001) m 双 晶 界面近傍の高分解能像



 図 11 ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO中の立方晶マトリックスとレンズ 状単斜晶析出物の 界面近傍の高分解能像

している値 a=0.5080nm とよく一致している。図左半分の単 斜晶では a=0.51nm, c=0.54nm,  $\beta$  =99° と求まったが、これも Hannink<sup>1)</sup> による報告とよい一致を示している。界面近傍 の金属イオンの配列から、単斜晶と立方晶の結晶方位関係 は (100) m// (100) c及び[100]m// [100]cとなること、さ らに、(001) mと (001) c面は界面で9°の角度をなすこと が明らかとなった。

図12に、図3に示した加熱冷却実験を繰り返し行った試 料中に生じていたマイクロクラック表面近傍の高分解能像 を示す。電子線は、[111]m方向に入射されている。マイクロ クラック表面の原子配列から、マイクロクラックは(110) m面に沿って[110]m方向に伝播したことわかる。また、マ イクロクラック直下の破線の円で囲んだ領域に刃状転位が 生じていることがわかる。このことは、塑性変形能がほとん ど無いセラミックス中の変態歪みは多数のマイクロクラッ



図 12 加熱冷却実験を繰り返し行った ZrO2-9.7mol%Mg に生じたマイクロクラック表面近傍の高分解能像

クの生成によって大部分緩和されるが、転位の生成によっ ても一部分緩和されることを示唆している。

# 2.5 ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の加熱冷却に伴う弾性率の変化

焼結ままのZrO,-3mol%Y,O,を用いて、非破壊的な超音波 パルス式シングアラウンド法<sup>11)</sup>により、室温から1773Kま での温度範囲でヤング率、剛性率、体積弾性率、圧縮率、ポ アソン比、ラーメパラメータ、音速異方性、縦(伸縮)内耗、 横(せん断)内耗を同時に測定した。ヤング率等の弾性率の 測定はこれまで主として曲げ共振法で行われてきたが、曲 げ共振法の場合、高温では周期的な応力負荷による疲労の 効果が無視できず、弾性率が真の値より低めに出るという 指摘もある。そこで、本研究では応力負荷の効果が無視でき る超音波パルス法を用いた。本手法では、試料の一端から超 音波パルスを伝播させ、他端から反射されて戻ってくるま での伝播時間と伝播距離(試料長さ)から縦波と横波の音速 を求め、これと別途測定した密度の値からヤング率はじめ 種々の弾性率が算出される。内耗は、受信波の音圧を測定し て求められる。試験片は、導波体と試料が一体の丸棒型で、 導波体部が長さ110mm,直径20mm、試料部が長さ20mm,直 径12mmのものを用いた。加熱冷却速度は、熱膨張測定と 同じく10K/minとした。弾性率の測定は、加熱冷却しなが ら30秒間隔で超音波周波数5MHzにて行った。なお、試料 長さの温度依存性を熱膨張計で別途測定し、各温度での音 速を算出する際の超音波伝播距離(試料長さ)を求めた。本 試料は正方晶ジルコニア多結晶体で、100%正方晶の微細粒 から成っていた。

図13に、加熱冷却中のヤング率E及び剛性率Gの測定結 果を示す。図14には、図13のヤング率の温度微分値を示す。 ヤング率及び剛性率とも、温度の上昇あるいは下降ととも に単調に低下あるいは増大するのではなく、加熱中は1000K 近傍と1600K近傍の2つの温度領域で低下が顕著で、冷却 中は700~800Kの温度領域で顕著な増大を示し、加熱と冷 却で明瞭なヒステリシスを示している。同時に測定した他 の弾性率の体積弾性率、圧縮率、ポアソン比、ラーメパラ メータなども、上述の温度域で顕著な変化を示した。図15



図 13 ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の加熱冷却中のヤング率 E 及び剛性率 G の温度依存性



Eの温度微分

に、加熱冷却中の超音波縦波の内耗(伸縮内耗)を示す。加 熱中は1000K近傍に、冷却中は700~800K近傍に明瞭なピー クを示すこと、さらに、内耗も図13の弾性率と同様にヒス テリシスが認められることがわかる。横波の内耗(せん断内 耗)も、図15の縦波の内耗(伸縮内耗)と同様な挙動を示 した。内耗のピーク温度は、図13のヤング率や剛性率の低 温側の顕著な変化の温度域に対応し、図5の熱膨張測定で 認められた変態温度とほぼ一致している。2.3節で述べたよ うに、焼結まま材では微細粒のため正方晶が熱的に安定で 単斜晶への変態は進行しないが、正方晶母相の弾性率や内 耗といった力学物性値はこの温度領域で変化することがわ かる。弾性率や内耗の変化は変態の前駆現象と考えること もできるが、今後さらに詳細に検討する必要がある。

# 2.6 小 括

- (1) 正方晶分散析出型部分安定化ジルコニアのZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOでは、9.7mol%MgO濃度の正方晶析出物が 繰り返し加熱冷却や高温焼鈍により臨界サイズ以上に成 長すると冷却中に単斜晶に変態するようになるが、高濃 度のMgOを含み準安定化されているため変態は400~ 700Kと低温まで過冷却されたのち進行する。高温で長 時間焼鈍して母相の立方晶が拡散型の共析分解をする と、MgO濃度が非常に低い正方晶あるいは単斜晶が生 成し、この正方晶/単斜晶変態は純ジルコニアと同程度 の高温で進行する。ZrO<sub>2</sub>-8.7mol%CaOでも、立方晶の共 析分解に伴って高温ステージで変態が進行する。
- (2) 100% 正方晶の微細粒から成る正方晶ジルコニア多結 晶体の ZrO<sub>2</sub>-2mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>や ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では、焼結ま では正方晶が臨界サイズ以下であるため加熱冷却中に変



図15 ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の加熱冷却中の超音波縦波の内耗

態は進行しないが、高温焼鈍して結晶粒を臨界サイズ以 上に粗大化させると、 $ZrO_2$ -9.7mol%MgOの低温ステージに相当する低温で単斜晶へ容易に変態するようにな る。しかし、 $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 系では共析分解温度が低い上に Yイオンの拡散係数もMgイオンに比べかなり小さいた め、共析分解は実質的に起こらない。このため、 $Y_2O_3$ 濃 度が非常に低い正方晶あるいは単斜晶が生成せず、  $ZrO_2$ -9.7mol%MgOで認められた高温ステージは出現し ない。

- (3) ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの高分解能像を観察した。レンズ 状単斜晶析出物と立方晶マトリックスとの界面や単斜晶 内の双晶界面での金属イオンの配列や結晶方位関係が原 子レベルで明らかとなった。また、変態によって生じた マイクロクラックの表面近傍に刃状転位の生成が認めら れたことから、変態歪みはマイクロクラック生成によっ て大部分緩和されるが、転位の生成によっても一部分緩 和されることが明らかとなった。
- (4) 焼結ままで100% 正方晶の微細粒から成る ZrO<sub>2</sub>-3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の加熱冷却中の弾性率は、加熱中は1000K近 傍と1600K 近傍の2つの温度領域で顕著に低下し、冷 却中は700~800Kで顕著な増大を示し、加熱と冷却で 明瞭なヒステリシスを示した。

#### 3 部分安定化ジルコニアの高温機械的性質

高比強度構造材料は、航空宇宙、海洋、原子力など様々な 分野に適用されてきた。これらの分野においては多くの鉄 鋼、非鉄金属とセラミックスが開発され競合関係にある。こ れらの材料を選択する場合に強度一延性バランスと強度一 靱性バランスは重要なファクターとなる。

本研究では超強力マルエージ鋼、β型チタン合金と部分 安定化ジルコニアの破壊靱性を比較検討した。その際、高硬 度材料では引張試験中に低応力破壊が発生するため、特に ジルコニアの強度を評価するのは非常に難しいことが知ら れている。そこで、本研究では引張強さや曲げ強さの代わり に硬さを用いて評価することにした。

#### 3.1 室温における強度(硬さ)と破壊靱性の関係

図16は、 $\beta$ 型チタン合金の引張強さと破壊報性の関係を示したものである。引張強さが1000MPaから1350MPaに増加すると $K_{lc}$ は約100MPa $\sqrt{m}$ から20MPa $\sqrt{m}$ まで低下する。

図17は、同様の関係を超強力マルエージ鋼について示したものである。引張強さが2500MPaから3200MPaへ増加すると $K_{le}$ は40MPa $\sqrt{m}$ から15MPa $\sqrt{m}$ へ単調に低下する傾向を示した。

図18は、ZrO<sub>2</sub>9.7mol%MgOの硬さと破壊靱性の関係を示 したものである。この図では粒径の影響を調べるために極 端に粒径の異なる試料を作成した。焼結材の粒径が約50 μ



図16 β型チタン合金の引張強さと破壊靭性の関係



図17 超強力マルエージ鋼の引張強さと破壊靭性の関係



m なのに対して、アーク溶解材では約 300  $\mu$  m の粗粒材で あった。しかしながら、硬さ一破壊靱性バランスは粒径に依 存せず、ほぼ一つのバンド内に収まることが明らかとなっ た。すなわち、硬さが 9GPa から 14GPa に増加すると  $K_{lc}$ は 7MPa  $\sqrt{m}$  から 3MPa  $\sqrt{m}$  へと単調に低下した。

図19は、三種類の材料を硬さー破壊靱性バランスでまと めたものである。ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOのプロットが超強力マ ルエージ鋼のバランスの高硬度側の延長線上に位置してい る。このことから、部分安定化ジルコニアは、超強力マル エージ鋼と同様の優れた強度一靱性バランスを有している ことが推察された。しかしながら、β型チタン合金は、低硬 度側に位置しているにもかかわらず、破壊靱性が急激に低 下しており、マルエージ鋼や部分安定化ジルコニアと比べ 図20は、ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの室温から1173Kまでの昇温 中と1173Kから室温にかけての冷却中の硬さの変化を示し たものである。室温では14GPaの高い値を示しているが、 473Kに温度が上昇すると急激に硬さは低下し、8GPaを示 す。さらに673Kまで硬さはゆるやかに低下するが、923Kに かけての温度では低下せずほぼ一定の値を維持している。 更に温度が上昇すると再び急激な低下を示す。そして、 1173Kで4GPaに達する。この試料を1173Kから室温まで冷 却すると、硬さの変化は、昇温中とほぼ同じ軌跡を逆行する ことが明らかとなった。

図21は、ZrO<sub>2</sub>9.7mol%MgOの加熱中の圧痕端部の割れ発 生状況を示したものである。高温で硬さが低下しているに もかかわらず、図に見られるようにほぼ全温度域で割れが 観察される。

図22は、 $ZrO_2-2mol%Y_2O_3$ の1173Kからの冷却中の割れの 発生状況を示したものである。 $ZrO_2-9.7mol%MgO$ の場合と 異なり、割れが発生しているのは高温の1173Kから1023K の範囲で、873K以下の温度では全く割れが発生していない。

図 23 は、 $ZrO_2$ -9.7mol%MgO の 523K から 1173K の温度に おける硬さと破壊靱性の関係を示したものである。硬さが 10GPaから4GPaの比較的広範囲で変化しているにもかかわ らず、 $K_{te}$ はほとんど変化していない。このことから高温に おける構造材料の選択、設計と適用分野において、適用温度





図 21 ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO の加熱中の圧痕端部割れ 発生状況



**図22** ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の冷却中の圧痕端部割れ 発生状況

における強度ー破壊靱性バランスの作成が重要である。

#### 3.3 小 括

高比強度の金属材料と部分安定化ジルコニアの硬さと破 壊靱性の関係を明らかにするため、室温と高温における硬 さー破壊靱性バランスを検討し、以下の結論を得た。

- (1) 室温における硬さと破壊靱性は、すべての構造材料を 総合的に評価する際に有効である。
- (2) 高温において硬さは低下するが K<sub>t</sub> は増加しない。
- (3) 高温における硬さー破壊靱性バランスは、室温の場合 と傾向が異なるため、室温における結果を基に高温にお ける硬さー破壊靱性バランスを推定できない。



図 23 9.7mol%MgO PSZ の高温硬さと破壊靭性の関係

#### 4 結 論

酸化物セラミックスの中でも強靱性の高い部分安定化ジ ルコニアについて、正方晶から単斜晶への相変態挙動は化 学成分のみならず微細組織形態とも密接な関係があること、 特に、高温で拡散型の共析分解が進行するとその後の変態 挙動に大きな影響を及ぼすこと、微細組織面では異相界面 等における金属イオンの配列を原子レベルで明らかにした。 弾性率および内部摩擦は加熱冷却で顕著なヒステリシスを 示し、変態と関連する現象であると推定した。

高温機械的性質に及ぼす微細組織の効果については、強度や破壊靱性 $K_{tc}$ を硬さ試験(圧痕法)により調べ、 $K_{tc}$ は合金間で違いが現れることを明らかにし、正方晶の体積率が高い組織の材料は靱性が高く圧痕端部から割れが生じにくいので、 $K_{tc}$ の評価には曲げ試験も併用する必要があることを指摘した

脆性材料の靱性向上のための微細組織制御については、 著者らがこれまで蓄積してきた金属材料の結果と比較しな がら検討した。硬さ(強度)が増加するにつれKIcが低下す る関係は、ジルコニアでも金属材料でも同様であること、ジ ルコニアは高強度一低靱性側に、金属材料は低強度一高靱 性側に位置すること、硬さを材料の密度で規格化した量を 用いるとセラミックスと金属材料が1本の硬さ一靱性曲線 で表される可能性があることを明らかにした。これらを基 に、ジルコニアの高靱性化には強度を低める組織制御が有 効であると指摘した。

最後に、靱性は構造材料にとって重要な特性の一つであ り、微細組織制御をベースにした靱性向上の考え方は新世 紀構造材料(超鉄鋼)研究の耐熱鋼テーマに引き継がれるこ とを付記しておく。

## 参考文献

1) D.J.Green, R.H.J.Hannink and M.V.Swain, Transforma-

tion Toughening of Ceramics,CRC Press Inc.,Boca Raton,Florida, (1989) ,1.

- N.Claussen, Science and Technology of Zirconia II, (1984), 325.108.
- 3) C.F.Grain, J.Am.Ceram.Soc., 50 (1967) ,288.
- V.S.Stubican and S.P.Ray, J.Am.Ceram.Soc., 60 (1977) ,534.
- 5) M.Yashima,S.Sasaki,M.Kakihana,Y.Yamaguchi,H.Arashi and

M.Yoshimura, Acta Crystallogr., B50 (1994) ,663.

- 6) 吉川 昇、須藤 一、日本金属学会誌,50 (1986),108.
- N.Claussen, Advanced Ceramics, Edited by S.Somiya, Terrapub., Tokyo (1987) ,207.
- Y.Sakka, Y.Oishi and K.Ando, Bull.Chem.Soc.Japan, 55 (1982), 420
- 9) H.G.Scott, J.Mat.Sci., 10 (1975) ,1527.
- 10) R.H. J. Hannink, J.Mat.Sci., 13 (1978) ,2487.
- 11) M.Fukuhara and I.Yamauchi, J.Mat.Sci., 28 (1993) ,4681.

## 研究成果

(口頭)

- ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOの加熱冷却中の組織発達と変態挙動の 変化、阿部富士雄、宗木政一、八木晃一、日本金属学会 第118回講演大会、平8.4.
- Observations of Interfaces in a ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO before and after Transformation,F.Abe,S.Muneki and K.Yagi,Interface Science and Materials Interconnection (JIMIS-8),富山、平 8.7.
- High-Resolution Electron Microscopy Study of Interface Structures and Transformation Behavior in a ZrO<sub>2</sub>-9.7mol% MgO, F.Abe, S.Muneki and K.Yagi, 2nd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns, Australia, 平 8.7.
- ZrO<sub>2</sub>-MgOとZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のt/m変態挙動の比較、阿部富 士雄、宗木政一、日本金属学会第119回講演大会、平8.9
- 5) ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgOとZrO<sub>2</sub>-2mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の高温硬さ、宗木 政一、阿部富士雄、日本金属学会第119回講演大会、平 8.9.
- 6) Relationship Between Hardness and Fracture Toughness of a 9.7mol% MgO Partially Stabilized Zirconia Alloy,S.Muneki,F.Abe and H.Irie,The 13th Korea-Japan Seminar on New Ceramics,Pohang,Korea, 平 8.11.
- 7) High Temperature Hardness and Toughness of MgO Partially Stabilized Zirconia and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Tetragonal Zirconia Ploycrystal,S.Muneki,F.Abe and H.Irie,
  6th Intern.Conf.on the Science of Ceramic Processing,California,USA, 平 9.9.
- 8) Relationship between Hardness and Fracture Toughness

of a 9.7mol%MgO Partially Stabilized Zirconia Alloy and High Specific Strength Metallic Materials, S.Muneki,F.Abe and H.Irie,5th Japan International SAMPE Symposium, 東京ビックサイト、平 9.10.

9) Impurity Control in Heat Resisting Steels and Evaluation of Their Radioactivity, F.Abe and T.Noda,8th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-8),Sendai,Japan,平 9.10

## (誌上)

- Observations of Interfaces in a ZrO<sub>2</sub> -9.7mol%MgO before and after Transformation,F.Abe,S.Muneki and K.Yagi,Proc.Interface Science and Materials Interconnection (JIMIS-8) ,The Japan Institute for Metals, (1996) , 435.
- High-Resolution Electron Microscopy Study of Interface Structures and Transformation Behavior in a ZrO<sub>2</sub>-9.7mol%MgO, F.Abe,S.Muneki and K.Yagi, Proc.2nd International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Cairns,Australia, (1996), in press.
- Effect of Specimen Size on Ductile to Brittle Transition Behavior of Martensitic 9Cr Steels after Various Heat Treatments, F.Abe and H.Kayano, J.Nucl. Mater., 232 (1996), 44.

- Relationship Between Hardness and fracture Toughness of 9.7mol% MgO Partially Stabilized Zirconia Alloy,S.Muneki,F.Abe and H.Irie,Proc.13th Korea-Japan Seminar on New Ceramics,Pohang, Korea (1996) ,216.
- High Temperature Hardness and Toughness of MgO Partially Stabilized Zirconia and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tetragonal Zirconia Ploycrystal, S.Muneki, F.Abe and H.Irie, Proc.6th Intern.Conf.on the Science of Ceramic Processing,California,USA, (1997) ,239.
- Tetragonal to Monoclinic Transformation and Microstructrural Evolution in ZrO<sub>2</sub> -9.7mol% MgO during Cyclic Heating and Cooling,F.Abe,S.Muneki and K. Yagi,J.Mater.Sci.,32 (1997) ,513.
- Relationship between Hardness and Fracture Toughness of a 9.7mol% MgO Partially Stabilized Zirconia Alloy and High Specific Strength Metallic Materials, S.Muneki, F.Abe and H.Irie,Proc.5th International SAMPE Symposium (JISSE-5) ,Tokyo (1997) , 547.
- Impurity Control in Heat Resisting Steels and Evaluation of Their Radioactivity, F.Abe and T.Noda, Proc.8th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-8), Sendai, Japan, (1997), 199.

科	学生	技系	術	庁会	金旺	属空	材起	料牛	技集	術小	研禾	究旦	所
初田	耒	安	貝	T	抑	九	羊权		髤	1,	安	貝	ц
編	集	委	i li	ļ	長			志		賀.	-	F	晃
小	委	*	員		長			平		田	佢	設	也
委					員			打		越	书	斤	郎
		11						楠			5	钇	之
		"						熊		倉	Ý	<b>生</b> 口	明
		11						小		泉			裕
		11						沼		澤	伇	建	則
		11						塚		本	5	セ	郎
		11						木		村	ラ	婱	夫
		11						高		森			晋
事		務	F		局			企	画	室	普	及	係

# 研究報告集 22

平成12年3月27日 印刷 平成12年3月31日 発行 発行所 科学技術庁金属材料技術研究所 〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1 TEL (0298) 59-2045 (ダイヤルイン) FAX (0298) 59-2049 印刷所 株式会社エリート印刷 〒300-1211 茨城県牛久市柏田町3259 TEL (0298) 73-2231

N R I M 2000 ©