

科学技術庁

金属材料技術研究所

物質表層構造の解析／

セラミック強化チタン合金／

宇宙材料実験を終了

物質の表層構造を単原子スケールで解析

—— SET(表面電子分光断層解析法)の開発 ——

合金や化合物半導体などの固体表面の最上層から数原子層の領域は、固体内部の組成や原子配置とは異なった状態にある。しかも一原子層ごとに配置や組成が変化している場合が多い。このような表層の特異性は、表面において原子の結合手が切れていることから発生する過剰な自由エネルギー（表面自由エネルギー）を最小化するように表層原子が再配列することに起因している。例えば、合金の場合の熱平衡表面偏析やシリコンなどの半導体の複雑な再構成表面はこれに起因する。一方、最近の結晶成長技術の進歩に伴い、単原子層の物質を交互に成長させる原子層制御材料の開発が期待されている。このような背景から、精密な表面解析技術の必要性が増してきているが、従来の表面解析手法では組成と原子配置を同一の手法で同

時に測定解析することが困難であり、また原子層ごとの解析も不可能であった。

当研究所では、これまでの定量電子分光技術開発の蓄積に基づいて新しい表面構造解析法の開発に着手し、これをSET(Surface Electron-spectroscopic Tomography: 表面電子分光断層解析法)と名付けた。これは従来手法とは異なり、同一手法で表層の組成と原子配置を単原子層ごとに決定するものである。固体表面に電子線やX線、紫外線などを入射すると、表層において発生したオージェ電子や光電子は、真空中へ放出されるまでに周囲の原子や自由電子によって弾性散乱や非弾性散乱を受ける。その結果、表面からのオージェ電子や光電子の放出スペクトルは、表層の原子配置や組成を反映した放出角度依存性をもつことになる。SETの測定原理はこの放出電子の角度依存性を利用したものである。実際の測定は**概念図**に示すように、高分解能の電子分光器を用い、単結晶試料表面上の空間にわたって方位角 α と極角 β を変えながら全放出電子スペクトルを採取することによって行う。電子分光器のエネルギー掃引と移動、放出電子の検出、データ解析はすべて計測用ワークステーションを用いる。

本プロジェクトは平成4年度から3ヶ年計画で装置開発、理論解析、単原子層制御構造物質作成の分野にわたって進められている。

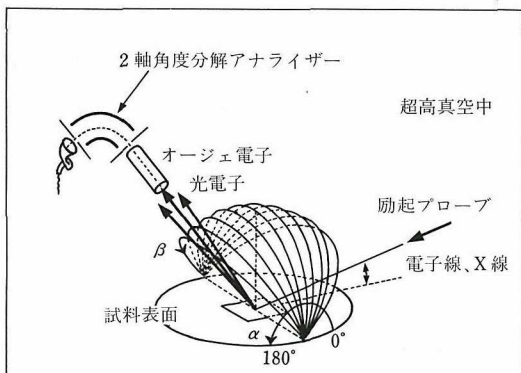


図 SET(表面電子分光断層解析法)の概念図

セラミック粒子で強化した新チタン合金

—— 高温特性に優れた軽量金属材料を開発 ——

チタン合金は破断応力が高い、耐酸化性に優れている、などの特性を持つ高比強度合金である。このため、航空、宇宙用の機体への応用を目的として種々の組成の高強度、高じん性の合金が多数開発されてきた。それと同時に高温用チタン合金の研究開発も活発に行われ、現在では使用上限温度が600℃に達する合金が開発されている。

宇宙往還機などに将来使用する場合を考えると今後ともさらに上限温度を高めることが期待されるが、その一方でチタン合金の使用温度は600℃が限界とも言われている。これは、600℃を超えるとチタン合金中の添加元素の拡散が活発になるため強度が低下し、酸化反応も急速に進むからである。

当研究所では、合金粉末法や素粉末混合法などの粉末や金の手法を用いて、チタン合金をマトリックスとし、高温特性の優れたセラミック粒子や金属間化合物粒子などを第2相として分散させることによって600℃以上の温度域でも使用できる高温強度特性に優れた粒子強化型複合材料の開発を試みている。以前に、マトリックスとしてチタン-アルミニウム-スズ-ジルコニウム-モリブデン合金(Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo)、第2相としてTiAlを選び、これらの粉末(粒径約180 μm)を混合、焼結して、マトリックス中にTiAl相を30体積%含んだ複合材料を試作した(金材技研ニュース、1991年 No.10)。その高温引張り強度、および、クリープ強度を評価検討した結果、高温特性の改善は認められたもののTiAlは分散粒子としての高温強度が十分でないために強化相としては不適當であることなどが

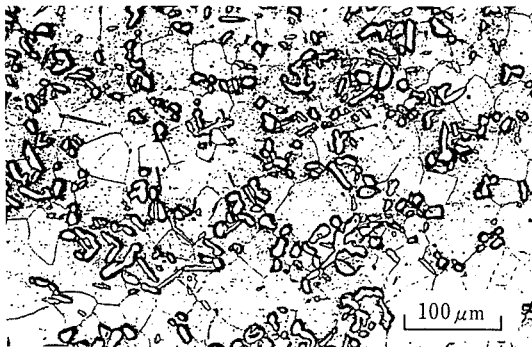


写真 TiCを分散させた複合材料の組織の光学顕微鏡写真

わかった。

そこで今回、強化相として高温強度が著しく高い炭化チタンTiCとホウ化チタンTiBを選び、これらの粒子の分散による高温強度の向上を試みた。ただし問題は、これらの市販の粉末は粒径が約1 μm と小さく、粒径約180 μm のマトリックス粉末と均一に混合させることが難しいこと、粉末の内部にしばしば欠陥を含み材料破壊の起点になること、などの難点がある。そのため本研究では、炭化クロム(Cr₃C₂)粉末あるいはホウ化鉄(FeB)粉末と純チタン粉末および母合金粉末とを混合し、真空中で焼結を行うことによりTiCあるいはTiBを反応析出させる、という新しい方法で粒子強化型合金を作製した。一例としてTiC粒子強化合金の場合を述べると、粒径約50 μm のCr₃C₂粉末と100 μm 以下の高純度Ti粉末およびTiAl₃粉末とを均一に混合し、圧粉・成型したものを真空中、1300℃で4時間焼結し、さらに熱間静水圧プレスにより930℃で約100MPaの圧力を加えて、Ti-5Al-13Crの組成のマトリックス中にTiCを15体積%含んだ複合材料を作製した。TiC粒子の分散は均質であることを光学顕微鏡で確認した(写真)。また、これらセラミック粒子の分散により材料の高温特性(図)、弾性率などが大幅に向上した。現在、粒径や粒子間距離などの制御方法を探索しており、延性を有し、かつ高温で使用可能な軽量高強度材料の実現を目指している。

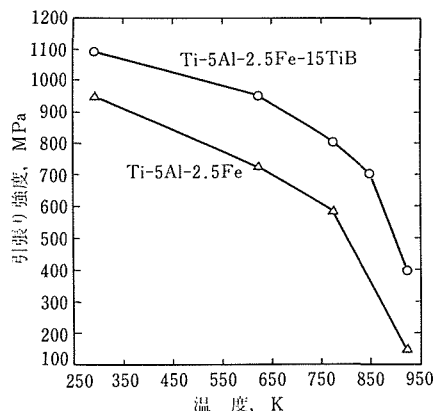


図 TiBを分散させた複合材料の高温引張り強度

成功裡に宇宙材料実験を終える

—— エンデバー号の8日間を地上から支援 ——

スペースシャトル・エンデバー号は毛利衛宇宙飛行士ほか6名の米国宇宙飛行士を乗せて現地時間9月12日朝ケネディ宇宙センターから打ち上げられ、8日間の宇宙飛行を終えて9月20日朝無事に帰還した。今回の飛行では、わが国の22項目の材料科学実験と12項目の生命科学実験が日米双方の宇宙飛行士によって行われた。当研究所が材料科学実験に深く関与し、地上での予備実験を重ね、宇宙飛行士に材料科学実験の教育訓練を施してきた経緯についてはすでに記した。(金材技研ニュース、1992年 No.9) この地上予備実験の結果をもとにして宇宙開発事業団が製作した4台の汎用材料実験装置は、エンデバー号の中の8番ラックと10番ラックに積み込まれ、当研究所が提案した5項目の材料実験が行われた。その実施概況について報告する。

(1)第1日目に熔融金属の拡散を調べる研究が連続加熱型電気炉を用いて行われた。金と銀を接合した6個の棒状試料が約1100°Cまたは1300°Cで90分間加熱保持の後に徐冷または急冷された。(2)第2日目、超電導材料の作製を目的とした実験が同じく連続加熱型電気炉を用いて行われた。アルミニウム-鉛-ビスマス合金および銀-希土類元素-バリウム-銅合金の、それぞれ組成の異なる計6種類の試料が約1300°Cで17分間加熱保持の後に室温まで冷却された。(3)第4日目、鋼の脱酸過程を調べる研究が高温加圧型電気炉を用いて行われた。微量の酸素を含有する鉄にアルミニウム、ケイ素またはマンガンを加えた12種類の試料をまとめて試料カートリッジ中で溶解させた。最高加熱

時の状況はエンデバー号と地上との位置関係からコントロール室では直接把握できなかったが、その前後のデータから、目的通り1600°Cまで加熱され、計画を達成したと判断される。(4)第6日目、高温強度耐熱合金としてアルミナ粒子や炭化チタン粒子を分散させたニッケル合金を作製する実験が高温加圧型電気炉を用いて行われた。試料温度が計画通り1400°Cに達し、母相のニッケル合金は溶解し、ち密化するための2回の加圧処理も順調に進んだ。(5)第7日目から第8日目、インジウム・アンチモン化合物半導体の大形単結晶を作る実験がイメージ炉を用いて行われた。この実験は動きのある映像を実時間で見ながらの、地上と宇宙との連携が最も必要とされたものであった。地上では直径5mmの結晶しか育成できないが、宇宙では直径20mmの結晶が育成できた。この実験を最後にエンデバー号での材料実験は終了した。

今回の材料実験は予定の実験条件をすべて満足して完了した。このような高い成功率は過去の有人宇宙実験において例がない。しかし、これら一連の実験が必ずしも円滑に実行されたわけではない。温度勾配炉や大型加圧電気炉を載せた10番ラックの冷却水洩れ事故、イメージ炉の回転軸の作動不良など不測の障害が生じたが、いずれも地上の速やかで的確な判断と宇宙飛行士の優れた修復作業によって、実験システムはすべて完全に回復した。今回を省みて、材料実験の成功に加え、将来の宇宙実験のために残すべき多くの重要な教訓を得たことは大きな収穫であった。



写真1 マーシャル宇宙センターの実験運用中央管制所

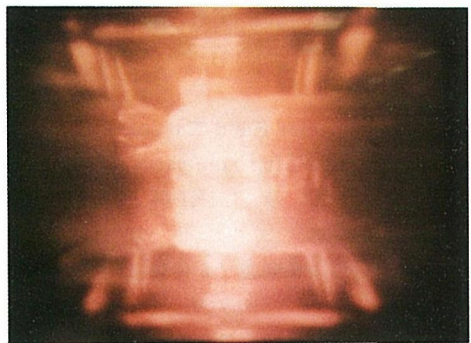


写真2 インジウム・アンチモン化合物半導体の結晶成長実験

海外での研究発表 (1992年7—12月)

プラズマ物理国際会議 (6月29日～7月4日, オーストリア・インスブルグ)

- 1) Experimental Study on Plasma Effect on Oxidation of Solid Surface.
北島正弘, 新野 仁; 黒木 博, 河部隆也(筑波大学)

磁性流体国際会議 (7月20日～25日, フランス・パリ)

- 1) Iron-Nitride Magnetic Fluids Prepared by Vapor-Liquid Reaction and Their Magnetic Properties.
中谷 功, 土方政行, 小澤 清
- 2) Effect of Heat Treatment on Properties of Co Magnetic Fluids.
中谷 功; 山本浩和, 菅野隆夫(NOK(株)筑波技術研究所)
- 3) Mössbauer Studies of Iron Magnetic Fluids Prepared by Evaporation.
古林孝夫, 中谷 功

マルテンサイト変態国際会議 (7月20日～25日, アメリカ・カリフォルニア)

- 1) Cyclic $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ Transformation Behavior and Its Effect on the Shape Memory Characteristics in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy.
大塚秀幸, 梶原節夫, 石原只雄
- 2) Effect of Stress on Bainitic Transformation in a Fe-Mn-Si-C Alloy.
松崎明博(新技術事業団), HKDH Bhadeshia(ケンブリッジ大学); 原田広史

国際電子顕微鏡学会 (8月2日～6日, 中国・北京)

- 1) HREM Observation of the Effect of 180MeV Cu^{11} Ion Irradiation on the Crystal Structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.
B. Chenevier, 池田省三, 熊倉浩明, 戸叶一正

デンバーX線会議 (8月6日～8日, アメリカ・デンバー)

- 1) X-Ray Diffractometric Determination of Lattice Parameter and Strain in Nickel-Base Superalloys under High Temperature.
大野勝美, 横川忠晴, 山縣敏博, 原田広史; 大隈一政(KEK)

第21回半導体物理国際会議 (8月10日～14日, 中国・北京)

- 1) Arsenic Coverage of GaAs(001) C (4×4) and (2×3) Reconstructed Surface.
H. Nörenberg, 小口信行

第39回International Field Emission Symposium (8月10日～14日, カナダ・ハリファックス)

- 1) Atom Probe Microanalysis of Nickel-Base Single Crystal Superalloy.
原田広史, 石田 章; HKDH Bhadeshia(ケンブリッジ大学), 山崎道夫(新技術事業団)

第10回国際結晶成長会議 (8月16日～21日, アメリカ・サンディエゴ)

- 1) Formation of Spiral Shape on Czochralski Grown Dysprosium Garnet Single Crystal.
木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 前田 弘

日中高温強度シンポジウム（8月19日～22日、中国・洛陽）

- 1) Effects of Oxidation on High-Temperature, High-Cycle Fatigue Properties of Engineering Steels.
金澤健二, 佐藤守夫, 木村 恵

応用超電導会議（8月23日～28日、アメリカ・シカゴ）

- 1) Ion and Electron Irradiation Effects on Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Tapes.
熊倉浩明, 北口 仁, 前田 弘, B. Chenevier, 池田省三, 戸叶一正; 下山淳一(旭硝子), 岡安 悟, 教又幸生(原研)
- 2) Fabrication of Bi-2212/Ag Pancake Coils and Their Properties.
下山淳一, 森本 剛(旭硝子); 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘; 野村克己, 清藤雅弘(日立電線)
- 3) Design and Construction of 40 Tesla Class Hybrid Magnet System.
井上 廉, 竹内孝夫, 木吉 司, 伊藤喜久男, 和田 仁, 前田 弘; 藤岡 勉, 村瀬 暁, 和智良裕, 花井 哲(東芝)
- 4) Superconductivity of Nb_3Al Formed by Solid State Reaction of Nb with Ag-Based Alloy.
竹内孝夫, 小菅通雄, 飯島安男, 井上 廉
- 5) Multifilamentary Nb_3Al Wires Reacted at High Temperature for Short Time.
小菅通雄, 飯島安男, 竹内孝夫, 井上 廉, 木吉 司, 入江宏定; 渡辺和雄(東北大学)
- 6) Generation of Magnetic Fields over 20T Using a Newly Developed Superconducting Magnet System.
木吉 司, 井上 廉, 伊藤喜久男, 竹内孝夫, 和田 仁, 前田 弘; 黒石一夫(日立製作所)
- 7) VAMAS 2nd Intercomparison of Critical Current Measurement in Nb_3Sn Wires.
太刀川恭治(東海大学); 北口 仁, 伊藤喜久男
- 8) N-Value and Second Derivative of the Superconductor Voltage-Current Characteristic.
L. F. Goodrich, A. N. Srivastava(NIST); 湯山道也, 和田 仁

国際溶接学会（9月6日～12日、スペイン・マドリッド）

- 1) Standards of Electron Beam Welding in Japan.
入江宏定
- 2) Apparatuses and Application of Electron Beam Welding in Japan.
入江宏定
- 3) Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Variable-Amplitude Loading in Synthetic Sea Water.
太田昭彦, 前田芳夫; 町田 進, 吉成仁志(東京大学)
- 4) Effect of Young's Modulus on Basic Crack Propagation Properties Near Fatigue Threshold.
太田昭彦, 鈴木直之, 廻 俊夫
- 5) Effect of Yield Strength on Basic Fatigue Strength of Welded Joints.
太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之

第7回表面分析の定量化に関する国際会議（9月8日～11日、イギリス・サリー）

- 1) AES Round Robin Analysis of Co-Ni Alloys by Using Common Data Processing System.
吉原一紘

第3回ASEAN科学週間材料科学技術分科会（9月21日～25日、シンガポール・シンガポール）

- 1) Application of Chemical Potential Diagrams to Metallic Corrosion.
小玉俊明

Gilbert. R. Speich 講演会 (10月10日~12日, カナダ・トロント)

- 1) The Tempering of Martensite under the Influence of an Externally Applied Stress.
松崎明博(新技術事業団), HKDH Bhadeshia(ケンブリッジ大学); 原田広史

第12回分子線エピタキシー・ワークショップ (10月11日~15日, カナダ・オタワ)

- 1) New MBE Growth Method for Direct Formation of GaAs Quantum Dots.
小口信行, 石毛桂子, 高橋 聡

第12回国際真空会議及び第8回国際固体表面会議 (10月12日~16日, オランダ・ハーグ)

- 1) Thin Shape Memory Film of TiNi Formed by Sputtering.
石田 章, 武井 厚; 宮崎修一(筑波大学)
- 2) Adsorption of Hydrogen on Ni and Ni-TiO₂ Composite Ultrafine Particles.
打越哲郎, 目 義雄, 大野 悟, 奥山秀男, 吉原一紘
- 3) Extermely High Vacuum System for Long-Distance Transport.
土佐正弘, 板倉明子, 吉原一紘
- 4) Development of Material Using Boron Nitride Surface Precipitation for Extermely High Vacuum System.
土佐正弘, 吉武道子, 吉原一紘
- 5) Oxidation of Silicon in Rf Plasma Measured by a Rapid In-Situ During-Process Ellipsometry.
新野 仁, 北島正弘

米国TMS会議 (11月1日~5日, アメリカ・シカゴ)

- 1) Synthesis and Growth Kinetics of Pd-Te Intermetallic Compound Films by Molecular Beam Epitaxy.
欠田雅規, 中村恵吉; 小川恵一(横浜市立大学)
- 2) Mechanism by Which Dispersed Y₂O₃ Exerts Benefical Effect on High Temperature Ceramic Coating.
池田雄二, 鷲頭直樹
- 3) Cryogenic Properties of High Manganese Austenitic Steels for Superconducting Fusion.
石川圭介

第2回傾斜機能国際会議 (11月1日~6日, アメリカ・サンフランシスコ)

- 1) Thermal Stability of Plasma Sprayed Ni-Cr-Al-Y/PSZ FGM in Uniform and Gradient Temperature Fields.
篠原嘉一, 今井義雄, 池野 進, 塩田一路, 福島 孟

アジア結晶学会 (11月13日~16日, シンガポール・シンガポール)

- 1) Crystal Structure Changes in Oxygen-Deficient YBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconducting Thin Films.
葉 金花, 石井 明, 中村恵吉

米国材料学会 (11月30日~12月4日, アメリカ・ボストン)

- 1) Flux Pinning in 180MeV Cu¹¹⁺ Irradiated Bi-2212.
熊倉浩明, B. Chenevier, 池田省三, 北口 仁, 前田 弘, 戸叶一正, 下山淳一; 岡安 悟, 数又幸生(原研)

磁性及び磁性材料に関する会議 (12月1日~4日, アメリカ・ヒューストン)

- 1) Curie Paramagnetism of Chromium Ultrafine Particles.
古林孝夫, 中谷 功

平成4年度研究発表会を開催

当研究所の研究活動の一端を紹介する定例の研究発表会を、去る11月12日(木)に目黒本所において開催した。

本年度は、超高真空、強磁場などの極限場を利用した材料研究に関する5件の研究発表を行い、盛会のうちに終了した。



◆特許速報◆

●出願

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
金属鑄塊の製造方法とその製造装置	4 . 9 . 14	04-269191	佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎
Cu-Ag合金導体の製造方法	4 . 9 . 16	04-246888	坂井義和, 井上 廉, 前田 弘, 他4名(昭和電線電纜(株)との共同 出願)
帯電処理による複合粒子を利用した材料製造 法	4 . 9 . 17	04-272545	新谷紀雄, 江頭 満, 京野純郎, 岸本 哲
高強度・高導電率銅合金板材	4 . 9 . 17	04-272548	坂井義和, 井上 廉, 前田 弘
Ti/Ti ₅ Si ₃ 系傾斜機能材料とその製造方法	4 . 9 . 17	04-272549	辻本得藏, 岡田厚正(客員研究官), 梅木 亨(外来研究員)

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
モリブデンまたはその合金とジルコニアの複 合成形体及びその製造法	4 . 9 . 17	1692884	村松祐治, 原田幸明, 新居和嘉
溶銑中に含有する塩基性酸化物となる元素の 分離回収方法	4 . 10 . 14	1699837	佐藤 彰, 福沢 章, 尾崎 太, 荒金吾郎, 吉松史郎
プラズマ気相反応による超微粒子製造装置	4 . 10 . 14	1699902	中谷 功, 古林孝夫
イットリウム粒子分散型γ'相析出強化ニッケル 基耐熱合金	4 . 10 . 14	1699936	川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫

12月・1月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発 表 題 目	発表者（所属）
日本表面科学会第12回講演大会（東京・早稲田大学国際会議場）	12.15～12.17	1. Co-Ni合金を用いたオージェ電子分光法のラウンドロビンテスト	吉原 一紘(第4)
The International Symposium on Simulation and Design of Applied Electromagnetic System (北海道・厚生年金会館)	1.26～1.30	1. Levitation Melting by Duplex Configuration on Inverters with Different Frequency	櫻谷 和之(反応)ほか

〔1992年金材技研ニュース主要題目一覧〕

- | | |
|---|--|
| <p>○No. 1（通巻第397号）
新年のごあいさつ
走査型トンネル顕微鏡を用いた微小反応量の測定
加圧溶浸によるセラミックス-金属の層状複合化</p> <p>○No. 2（通巻第398号）
マイクロマシン用超小型駆動源
鉄, モリブデン, ジルコニウム中の超微量元素の定量
原子レベルでのひずみ観察法の開発</p> <p>○No. 3（通巻第399号）
極高真空利用ファクトリーの構築
核融合炉プラズマ対向用材料の開発
酸化イットリウム中の原子の極微小変位を観察</p> <p>○No. 4（通巻第400号）
極限場研究センターの建設へ
疲労き裂成長のマクロ支配因子
クリープの新概念“基底強度”を提唱</p> <p>○No. 5（通巻第401号）
核融合実験炉の低温照射下クリープを予測
統計熱力学モデルによる耐熱合金の設計
金属/セラミックス傾斜機能材料の熱処理現象</p> <p>○No. 6（通巻第402号）
材料マイクロ組織変化のその場観察に威力
ケイ素添加によるβ型チタン合金の組織の微細化
セラミックスの疲労現象</p> | <p>○No. 7（通巻第403号）
同位体組織制御した材料の合成をめざして
高温酸化物超電導薄膜の元素分析
分散強化型合金の耐酸化性の機構</p> <p>○No. 8（通巻第404号）
高性能のラボラトリ EXAFS 装置を開発
ビスマス系酸化物超電導体のイオン照射効果
膜厚30nmのビスマス系酸化物超電導薄膜</p> <p>○No. 9（通巻第405号）
いよいよ始まる宇宙材料実験
超高真空界面創製装置の開発
粉末冶金法によるチタン・アルミ合金の製造</p> <p>○No. 10（通巻第406号）
材料データベース技術の交換, 共有を促進
アトムプローブによる原子配置の解析
ビスマス系超電導体の構造解析</p> <p>○No. 11（通巻第407号）
スーパーヘビー級の伝導電子を観測
混合ガス中のアーク放電プラズマの内部構造
自己組織型情報ベースシステムの構築</p> <p>○No. 12（通巻第408号）
物質の表層構造を単原子スケールで解析
セラミックス粒子で強化した新チタン合金
成功裡に宇宙材料実験を終了</p> |
|---|--|

発行所 **科学技術庁金属材料技術研究所**
 (本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
 TEL (03)3719-2271, FAX (03)3792-3337
 (筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
 TEL (0298)51-6311, FAX (0298)51-4556

通巻 第408号 平成4年12月発行
 編集兼発行人 松 岡 浩
 印刷 所 株式会社 三 興 印 刷
 東京都新宿区西早稲田2-1-18