

1989 No.11

金材技研

ニエース

科学技術庁

金属材料技術研究所

低ガス吸着性BNの新被覆法／遠心噴霧粉の
粒径と飛翔距離／中赤外領域レーザ材料／異
形断面テーパ棒／クリープ－腐食相互作用

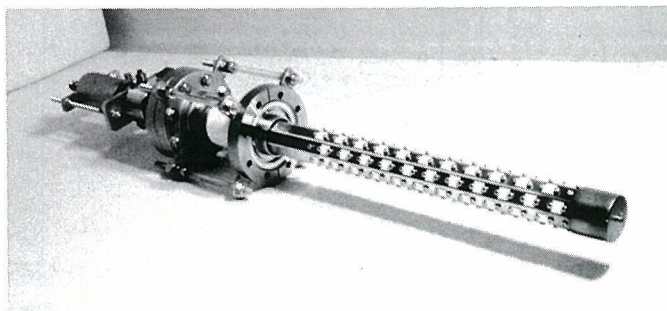
マテリアルアートを支える超清浄環境の実現へ —— 低ガス吸着性皮膜の新被覆法を開発 ——

圧力が 10^{-11} Pa(パスカル, 1 Paはおおよそ10万分の1気圧)以下というような極低圧の環境(極高真空)は、実質的に物質が存在しない超清浄空間といっても差支えない。非常に清浄な表面や界面あるいは超高純度の物質を作り、更にそれらを利用して新しい特性や機能を持つ材料を思うがままに創製する技術、すなわちマテリアルアートを確立するためには、このような超清浄環境の利用が不可欠で、それにはガスの放出が極めて少ない真空容器用材料の開発が重要な課題の一つである。

当研究所は、ガスを吸着する作用が極めて少ない(したがってガスの放出量も極めて少ない)六方晶窒化ホウ素(BN)の皮膜を、SUS304ステンレス鋼基板の表面に作る新しい方法を開発した。既に当研究所では、ホウ素と窒素を添加したSUS304鋼を真空中で約600℃に加熱し、その表面に低ガス吸着性窒化ホウ素の皮膜を析出させることに成功しているが、加熱温度が高いため基板の強度が低下する欠点があった。新しい方法は高周波マグネトロンスパッタ法を用いるもので、SUS304鋼の板の上に窒化ホウ素の小板を並べたものをターゲットとし、これに高周波プラズマを衝突させて

スパッタする。そうするとSUS304鋼の中にホウ素と窒素が溶解している皮膜が基板の表面に出来るが、これを300℃程度の比較的低い温度に真空中で加熱すると窒化ホウ素が析出し、基板表面が窒化ホウ素で一様に覆われる。このような比較的低い温度で作った窒化ホウ素皮膜を大気中に一昼夜放置しても、高温で作った窒化ホウ素皮膜と同じように、炭素や酸素の吸着はほとんど認められなかった。

今回開発した方法は単に加熱温度が低いのみではなく、特別なステンレス鋼を使用する必要もない。したがって、既存の真空容器の内壁に窒化ホウ素の被覆を施してこれを極低圧で利用できる真空容器へと高性能化することも可能で、マテリアルアートの大きく寄与するものと期待される。



試作した高周波マグネトロンスパッタ電極

遠心噴霧による粉末の生成機構を解明

—— 平均粒径や飛翔距離の予測が可能に ——

遠心噴霧法は、毎分2万回転というような高速で回転している回転盤上に溶融した金属や合金を注ぎ、回転盤の遠心力で溶融金属を噴霧して粉末を製造する方法である。装置の構造が比較的簡単で、多様な組成の粉末を試験的に少量作るのにも適した粉末製造法の一つと考えられている。この粉末製造法は、(1)任意の組成の溶融金属を粉末にできる、(2)球形の粉末が得られる、(3)外部からの汚染が生じにくい、(4)均質で微細な急冷凝固組織となる、などの特長がある。しかし、装置構成の単純さにもかかわらず、噴霧条件と得られる粉末の粒径や飛翔距離、冷却条件等の関連が明らかにされておらず、装置設計に必要な指標も定かではないのが現状である。

当研究所では、遠心噴霧装置にビデオカメラや熱映像撮影装置などを取付けて噴霧の状態を記録し、これを詳しく観察した。また、得られた粉末の収集位置や粒径を調べて、これらの情報を基に粉末の生成機構や噴霧容器内での飛翔の状況を明らかにした。

それによると、溶融金属が粉末になる機構は、図1のように考えられる。まず、ノズルから溶融金属が連続した柱となって回転盤上に流れ落ち、膜状に広がる。このとき、ノズルからの流れが不連続になったり乱れが出来たりすると安定な液膜が出来ず、良好な粉末が得られない。また、回転

盤の温度が低過ぎる場合にも、凝固層が出来て安定な液膜が得られない。液膜の厚さはせいぜい10 μm 程度と推定され、得られる粉末の粒径よりも薄い。回転盤の縁に到達した溶融金属により形成される液滴(A)は、即座には回転盤から離脱せず、遠心力が表面張力を超えるまで太った後(B, C)、遠心力で柱状(D)に引伸ばされて回転盤から離脱し、表面張力で球形の粉末(E)になる。しかし、溶融金属は密度が大きい割には粘性係数が小さいため、回転盤上の液膜に乱れ(F)が生じて液滴の成長が不安定となりやすく、特に溶融金属の流量が多い場合には大きな粉末(G)を生成する場合もある。

このようにして明らかになった遠心噴霧による粉末の生成機構を念頭において、噴霧条件(回転盤の半径、回転速度、溶融金属供給速度など)と対象とする溶融金属の物性値(密度、粘性、表面張力など)とから、得られる粉末の平均粒径と飛翔距離を予測する計算式を作った。計算式自体は複雑なので省略するが、この式による平均粒径の計算例を図2に示した。このすべての範囲について実験で確認することはできていないが、装置の設計や操業のための重要なデータとなろう。

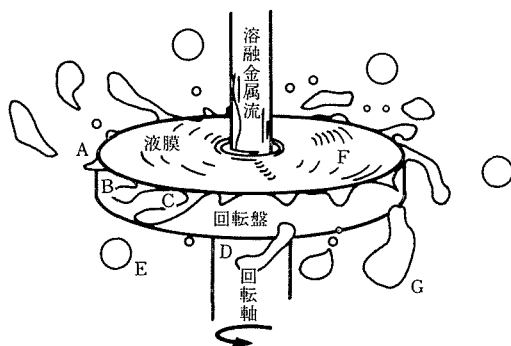


図1 遠心噴霧の概念図

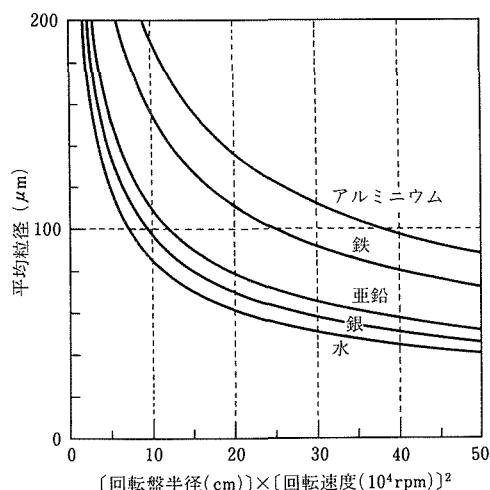


図2 予測平均粒径(融点直上の物性値を使用)

格子ひずみ緩和層の仲介で エピタキシ成長に成功

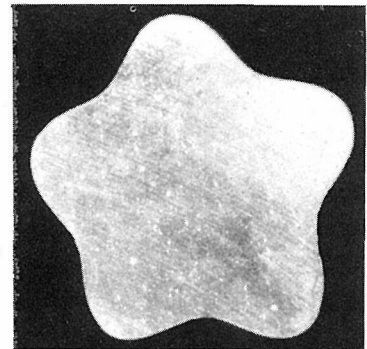
当研究所は、 $\text{Ga}_{0.27}\text{In}_{0.73}\text{Sb}$ の活性層を両側から $\text{Al}_{0.30}\text{In}_{0.70}\text{Sb}$ の閉込め層ではさんだダブルヘテロ接合薄膜を、格子定数が異なる基板からエピタキシ成長させることに成功した。この種の材料は、波長 $2\sim 3\mu\text{m}$ の中赤外領域で発振するレーザダイオード用材料に適した特性を持っているので、中赤外領域で光損失が非常に小さいフッ化物ファイバを用いる次世代光通信システムの光源として有望視されている。しかし、この材料系をエピタキシ成長させるのに必要な格

子定数が整合した基板材料が見当たらないことが、この材料系の実用化を阻んでいた。

当研究所が成功した方法は、 InSb 基板の(001)面上に、まず $\text{Ga}_{0.27}\text{In}_{0.73}\text{Sb}$ を最初 435°C でゆっくりと $0.02\mu\text{m}$ の厚さに、次いで 470°C で $1\mu\text{m}$ の厚さに成長させる。この GaInSb 層を格子ひずみ緩和のための緩衝層とすることにより、その上に同じ 470°C で前述の $\text{AlInSb}/\text{GaInSb}/\text{AlInSb}$ ダブルヘテロ接合薄膜を、分子線エピタキシ法で成長させられることが確認された。得られた積層薄膜は緩衝層を付けたままで、レーザダイオード用材料として使用できる。

無鋳型引上げで異形断面棒、 テーパー付きも可能

当研究所は無鋳型引上げによるアルミニウム棒製造の研究を続けており、既にテーパーの付いた丸棒の製造に成功しているが、今回異形断面棒の製造にも成功した。これは、無鋳型引上げでは $5\sim 20\text{mm}$ の高さの熔融金属柱が出来ていることに着目したもので、この部分に三角や星形などの穴を持つ耐火物の板を位置させる。穴を通抜けた熔融金属柱は輪郭が穴で規制されているので、三角や星形断面の棒材が得られる。丸棒の場合と同じように、引上げ速度、熔融金属の過熱温度、冷却の強さなどを適切に制御すれば、異形断面棒にテーパーを付けることもできた。この方法により、最終製品に近い形状の棒材が、熔融金属から直接得られる。



星形の穴を通した無鋳型引上げで作ったアルミニウム棒の断面

解明進むクリープと 腐食の相互作用

火力発電のボイラ管に使用されているオーステナイト系ステンレス鋼には、外力の作用による機械的損傷のほかに、化石燃料の燃焼で生成した熔融状態の灰による化学的損傷も加わる。その結果、外力の作用だけの場合に比べて、材料の寿命が大幅に短くなることがある。

当研究所では、化石燃料の灰を模擬したアルカリ硫酸塩と塩化ナトリウムの混合物を試験片に塗布し、アルゴンに亜硫酸ガスを2%加えた腐食性のガスを流しながらクリープ試験を行っ

て、クリープと腐食の相互作用を調べている。

現在までに、高温の腐食環境下でクリープ強度が極端に低下するのは、クリープ中に発生する表面き裂によりステンレス鋼表面の保護皮膜が機械的に破損して材料が腐食性媒体と直接反応し、粒界に沿って侵食が選択的に進行するためと、亜硫酸ガスからの硫黄の侵入で粒界が脆くなり、き裂が加速度的に成長して破断延性も著しく低下するためなどであることがわかった。

こうしたメカニズムの解明は、このような環境で使用される材料に対して有効な、寿命延長対策を検討する上で重要な参考になる。

12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）
核融合炉材料国際会議（京都：都ホテル）	12.4～12.8	1. Study of Raman Spectrometry on Carbon Materials with High Current Density Electron Beam.	北島正弘(第2)ほか
		2. Helium Gas Release Due to Grain Boundary Fracture in Neutron-Irradiated High Nickel Austenitic Alloys and a Ferritic Steel	岸本直樹(第2)ほか
		3. Computer Simulation of Early-Stage Irradiation Creep	永川城正(第2)ほか
		4. Helium Bubble Microstructure in SS 316L, 20% C.W. and Its Correlation to the In-Beam Mechanical Properties.	山本徳和(第2)ほか
		5. C Fiber/SiC Composite for Reduced Activation	野田哲二(第2)ほか
		6. Application of Tungsten Single Crystal for Fusion Reactors	平岡 裕(第2)ほか
		7. Alloy Composition Selection for Improving Strength and Toughness of Reduced Activation 9Cr-W Steels	阿部富士雄(第2)ほか
		8. Mechanical Properties and Their Influences Due to Neutron Irradiation of the Welds in Molybdenum and Its Alloys	森藤文雄(第2)ほか
		9. Induced Radioactivity of Commercial Isotropic Graphites for High Heat Flux Tiles	藤塚正和(第2)ほか
		10. Thermal Shock Experiments for Carbon Materials by Electron Beam	藤塚正和(第2)ほか
		11. Structural Change of Deposited $Ti_{1-x}B_x$ Films and Sintered $B_{1-x}C_x$ Due to Neutron Irradiation	藤塚正和(第2)ほか
炭素材料学会 (東京：主婦会館)	12.6～12.8	1. C/C複合材料の高温酸化	宮崎昭光(設計)ほか
日本材料学会 (東京：農林年金会館)	12.7～12.8	1. 電子線モアレ法による高温微小変形挙動の観察	岸本 哲(損傷)ほか
磁性流体研究会 (日吉：慶応大理工)	12.14～12.15	1. 真空蒸着法によるFe-Co合金磁性流体の作製とその磁気的性質	高橋 務(機能)ほか

◆ 短 信 ◆

● 受 賞

応用物理学会賞

第1研究グループ 前田 弘

第1研究グループ 田中吉秋

第1研究グループ 福富勝夫

第1研究グループ 浅野稔久

応用物理学に関する論文「A New High-Tc

Oxide Superconductor without a Rare Earth Element」により、平成元年9月27日、上記の賞を受けた。

日本分析化学会有功賞

計測解析研究部 高橋旦征

「分析化学に関する実務に従事し我が国科学技術の興隆に寄与」したことにより、平成元年10月4日、上記の賞を受けた。

通巻 第371号

平成元年11月発行

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所

〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12

TEL (03)719-2271, FAX (03)792-3337

編集兼発行人

漆 原 英 二

印 刷 株式会社 三 興 印 刷