

## 研究活動報告

## 組成評価研究分野 (1998.1~1998.12)

教授：早稲田嘉夫  
助 教 授：井上博文  
助 手：齋藤正敏，柴田浩幸  
大学院生：篠田弘造，佐藤成男，津 宇一，宇田哲也，  
T.Darjaa，野口敬員，石山 理，今永拓男，  
齊藤孝明，鈴木 淳，武山昭徳，宮下正己  
研究留学生：Chang Yong Park，Shin Chul Kang，  
Pavlin Dakev Mitev

本研究分野グループ員の主な移動は、以下の通りである。4月1日付で柴田浩幸助手が量子精製研究分野からの配置換えにより着任した。井上博文助教授は、8月末から国際協力事業団専門家としてX線分析などの技術移転を目的にパプアニューギニア工科大学に赴いた。篠田弘造及び佐藤成男は3月末で大学院後期3年の課程を修了、篠田は日本学術振興会研究員(PDF)を経て、10月1日付で東北大学工学研究科助手(地球工学専攻)に就職、佐藤は4月1日付で新技術事業団井上過冷金属プロジェクト技術職員に就職した。一方、野口敬員は大学院前期2年の課程を3月末に修了、企業に就職した。Chang Yong Parkは論文提出により学位(工学)を取得し金属学特別コースを修了・帰国した。なお新しいメンバーとして、4月より鈴木、武山、宮下(大学院前期2年の課程)が、10月よりPavlin Dakev Mitev (Bulgaria)が研究生(金属学・素材工学特別コース)として加わった。

本研究分野における1998年の活動を概括すると以下の通りである。

### 1. 全反射現象を利用した各種無機素材の表面構造評価法の開発

物質が微細化すると表面原子の割合が増加し、バルクとは全く異なる特性が出現することが知られている。また、素材プロセスの基本である酸化・還元などの化学反応は、すべて物質の表面を通して進行する。しかし、素材表面の薄い層の構造解析法は、まだ十分確立していない。このような研究上の支障を解決するため本研究グループでは、試料に対して全反射を生じるような、0.1度程度の非常に浅い角度でX線を入射させることによって、深さ方向への侵入を制御し、かつ薄い層の回折体積を増加させるX線表面回折法により、試料表面の数オングストロームから数百オングストローム領域の構造評価を系統的に実施できる新しい素材評価法の開発に積極的に取り組んでいる。

本年度は、独自の設計に基づいて製作したX線表面回折装置を利用して、例えば基板上に成長させた $\text{Co}_9\text{Fe}/\text{Cu}$ 人工超格子膜の格子歪の評価を系統的に試み、とくにCuの厚さによって格子歪の方位も変化することなどの新しい知見を得た。

一方、液体の表面あるいは水溶液などと接触する界面について、原子レベルの情報を得るための新しい装置の開発も継続した。とくにエネルギー分散型測定法を導入して水溶液によるX線の吸収に伴う支障を回避し、電解メッキ浴中の電極表面におけるX線反射曲線のその場測定を試みた。系統的な測定および解析を継続中である。

### 2. 多機能型素材分析法による金属素材表面に生成する薄膜層の評価

金属素材の表面に形成される表面層の組成やその状態の情報を得ることを目的に、本研究グループでは、多機能型分析装置に付属のX線光電子分光法(ESCA)やオージェ電子分光法(AES)を用い、超高真空中でその場処理した試料について評価を行っている。本年度は、準結晶合金あるいは超イオン導電体ガラスについて研究を展開した。特に、 $\text{Al}_{70.5}\text{Pd}_{21.0}\text{Mn}_{8.5}$ 準結晶合金について、客員教授として本研究所に滞在したK.Urban教授(Institut für Festkörperforschung, Jülich/Germany)との共同研究を試み、劈開した単結晶試料の破面を観察・解析した結果、準結晶内には20面体ボイドが存在することを確認するなど、新しい実験事実を見い出した。

その他、角度分解X線光電子分光法による表面偏析層の有効厚さや組成を求める方法を応用し

て、ステンレス鋼表面の状態分析、あるいは初期酸化反応における表面組成の影響などを検討した。

### 3. X線異常散乱による各種無機物質の構造評価

X線異常散乱は、各元素に固有のエネルギー（吸収端）近傍でのみ生ずる。この特徴を利用すれば、原子番号が隣り合うような場合でも元素の識別が可能で、同時にそれぞれの元素を中心とする環境構造を距離の関数として決定できる。本研究グループでは「新しい構造解析手段」として、X線異常散乱法の開発に積極的に取り組んでいる。

本年度は、広い過冷域を示し、バルクアモルファスを形成することで知られているPd-Ni-Cu-P系合金の液体ならびにガラス状態について、X線異常散乱による環境構造解析を実施し、Cuの周囲の環境構造は、Niの周囲の環境構造とは異なっており、しかもその特徴ある環境構造は、これまでアモルファス合金系の構造を説明するのに利用されてきた局所構造単位では説明できないことなど新しい実験事実を得たので、詳細な解析を継続中である。また、アモルファス合金の実用化において非常に重要となる構造緩和現象の精密解析に、X線異常散乱を利用する方法の開発にも取り組み、Pt-Ni-P系あるいはPd-Ni-P系の構造緩和に伴う環境構造変化について実験を行った。さらに、X線異常散乱を利用する2成分合金における部分構造を分離するプロジェクトとしては、AgBrなどの熔融塩系、あるいは二液相分離を示すGa-Bi合金などについて、系統的な研究を展開した。

なお、X線異常散乱実験結果を基に部分構造を導出するデータ解析については、モンテカルロ法と組み合わせる手法を開発しているが、Non-linear least square fitting法とも組み合わせることによって、特徴ある液体・非晶質系の構造の視覚化にも取り組んだ。

### 4. レーザーフラッシュ法による高温融体を含む素材中の熱物性評価

高温における熱拡散率・熱伝導率等の物性値は、鋼の連続鋳造プロセスの精密解析など熱エネルギーの係わるプロセス解析に不可欠であるが、熱力学的物性値に比べデータが不足している。本研究グループでは、測定時間が1,2秒という迅速測定が可能なレーザーフラッシュ法の特徴に着目し、高温セルやデータ解析法の開発を含む系統的な試みを続け、とくに高温融体を対象に、3層試料法を中心に測定法及びデータ解析法の実施している。一方、ピコ秒の温度応答に関する精密測定が要求される基板上に成長させた薄膜（厚さ：ナノメートルオーダー）の熱物性測定法の実現にも取り組んでいる。

本年度は、これまでの実績を基礎に新たな考えを加えて設計したレーザーフラッシュ型熱物性測定装置の制作を実施、完成した新しい装置について固体試料などを例に高温における測定を行い、基本性能の確認、細かい改良などを終了した。

### 5. 表面改質による超合金および金属間化合物の高温特性向上に関する研究

チタン-アルミニウム系金属間化合物の特徴の一つである耐高温酸化性を維持するために重要な、チタンの優先酸化に伴うスケールの剥離を抑制する課題に関連し、低酸素分圧下における熱処理法によって形成させた酸化被膜についてXPS, AESなどによる表面分析を試みた。とくにAlあるいはTiの優先酸化について、酸素分圧、温度、保持時間およびイットリウムなどの第三元素の影響、酸化被膜表面層におけるTiの酸化状態および被膜中におけるTi濃度を低下させるための諸処理条件などを系統的に検討した。さらに、本研究所全体の研究支援としては、多機能型素材分析装置など表面分析機器の整備、熱量計などの熱分析装置の性能評価などを担当した。

### 6. その他

研究所の内外を問わず他の研究グループとの共同研究にも積極的に取り組み、1998年は、メッキ浴など水溶液における構造不均質性の解明、熔融酸化物の構造解析、各種機能薄膜あるいはアモルファス合金などの精密構造解析と物性評価、準結晶合金の構造および物性評価、多成分系酸化物の相平衡、クロール法などの金属熱還元プロセスに関する電気化学、レアメタル系の熱力学的研究などを実施した。