

【研究活動報告】 組成評価研究分野(1999.1~1999.12)

教 授：早稲田嘉夫

助 教 授：井上博文*

助 手：齋藤正敏，柴田浩幸，高橋英志*

大 学 院 生：津宇一，宇田哲也*，T.Darjaa*，石山理*，今永拓男*，
齋藤孝明*，鈴木淳，武山昭徳，宮下正己，大久保和也*，
中村貴宏*，西剛史*

研究留学生：Shin Chul Kang，Pavlin Dakev Mitev，Bingyi Zhou*

本研究グループ員の主な移動は、以下の通りである。大学院博士後期3年の課程を修了した高橋英志が4月1日付で、教務系職員として着任した。井上博文助教授は、昨年8月末から国際協力事業団専門家としてパプアニューギニア工科大学に赴任中である。宇田哲也及び T.Darjaa は3月末で大学院後期3年の課程を修了、宇田は4月1日付で東北大素材研素材再生プロセス研究センターに就職、Darjaa はモンゴルに帰国した。一方、石山理、今永拓男、齋藤孝明の3人は大学院前期2年の課程を3月末に修了、企業に就職した。なお新しいメンバーとして、4月より大久保和也、中村貴宏、西剛史(大学院前期2年の課程)が、10月より Bingyi Zhou (中国) 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1999年の活動を概括すると以下の通りである。

1. 全反射現象を利用する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。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、例えば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り、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線表面回折法によって、試料表面近傍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、X線表面回折法の標準的な対象である基板上に成長させた各種薄膜の構造決定あるいは格子歪等の算出を実施した。さらにエネルギー分散型測定法を導入することによって、水溶液によるX線の吸収に伴う支障を回避し、液体の表面あるいは水溶液などと接触する界面金属に関する原子レベルの情報を得ることを目的に開発した測定法を用いて、電解メッキ浴中の電極表面におけるX線反射曲線を系統的にその場測定した。測定結果は現在解析中である。

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、モリブデン酸をネットワーク基本構造要素とし、銀イオンを含む超イオン導電体ガラスを中心に研究を展開した。

その他、アルゴンイオン衝撃および電子衝撃を利用する角度分解X線光電子分光法を各種素材に応用し、試料表面の偏析層の有効厚さや組成を求め、素材表面の化学的状態などを検討する研究も継続して行った。

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系統的かつ積極的に取り組んでいる。

本年度は、Fe-Nb-B 系を例に、金属ガラスの本質に密接に関わると予想されるガラス遷移温度が「現れる場合」と「現れない場合」について構造的な相違点は何かを解明する構造解析を試みた。すなわち、Fe あるいは Nb の吸収端を利用する X 線異常散乱によって、Fe あるいは Nb の環境構造を解明するための測定および解析を継続中である。また、結晶化温度より低い温度で生ずる構造緩和現象についても本質的な解明を行うため、Pt-Ni-P 系を例に同様の研究を継続中である。

また、X 線異常散乱を利用する 2 成分系における部分構造を分離導出するプロジェクトは、CuI, AgBr などの熔融塩系などについて、系統的な研究を継続している。これらの系統的研究は、部分構造に関する実験データを出発点に積分方程式を解いて、物性の議論に欠かせないペアポテンシャルを導出する目的をもっている。

さらに、X 線異常散乱を X 線表面回折法と組み合わせることによって、基板の上に成長させた多層膜における特定元素の原子数密度を求める新しい手法の開発にも取り組み、Fourier filtering 法を組み合わせることにより、各層の情報を分離して導出できる有効性を、GaAs 基板上に作製した GaAs(100 nm)/AlAs(170 nm)の多層膜を例に確認した。

4. レーザーフラッシュ法による融体を含む各種素材の高温における熱物性評価

1000°C を越える高温における熱拡散率・熱伝導率等の熱物性値は、鋼の連続铸造プロセス、各種ガラスの製造プロセス等の精密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。この要因の一つは高温における測定自身の難しさ、放射に伴う熱移動の影響を除去する難しさ等に起因している。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、とくに高温融体あるいは高温ガラスを対象に、2 層あるいは 3 層試料法をベースにプロジェクトを推進している。昨年度、これまでの実績を基礎に、試料の上部加熱/上部測温; 試料下部加熱/下部測温という異なる基本概念に基づく新しい 2 台の装置を設計・作製した。本年度は、この 2 台の新しい装置を利用して、固体試料、ガラス融体などを例に高温における測定実験を行った。同時に正確に伝導に伴う熱移動現象を把握するため、高温測定では不可避な放射の影響をシミュレーションなどにより検討し、データ解析の確立を試みた。

一方、光の反射率が温度によって非常に敏感に変化する特徴を利用し、フェムト秒パルスのレーザー光源を用いて薄膜を加熱、その後の熱移動現象をピコ秒の温度応答で捉えるという基本原理に基づいて、基板上に成長させた薄膜(厚さ: ナノメートルオーダー)の熱拡散率を測定する新しい手法の開発にも取り組んでいる。

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ついて、系統的な研究を展開している。例えば、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、とくに Al あるいは Ti の優先酸化に及ぼす酸素分圧、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に焦点を合わせ、XPS あるいは AES などによる表面分析結果を基に検討した。さらに、本研究所全体の研究支援として、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継続的に担当した。

6. その他

本研究グループとしては、これまで同様に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、1999 年は、広い過冷却液体領域を示す 3 元系、4 元系合金の液体あるいはアモルファスにおける構造ならびに構造不均一性の解明、各種機能薄膜の構造解析と物性評価、多成分系酸化物の相平衡、金属熱還元プロセスにおける熱力学および電気化学的解析、ナイトライド系の熱力学的研究などを実施した。