

## 新しい機能が期待される非平衡金属間化合物の合成

Synthesis of exotic compounds with exotic properties

|       |                                                         |         |
|-------|---------------------------------------------------------|---------|
| 代表研究者 | 京都大学教授<br>Prof., Kyoto Univ.<br>Masaharu YAMAGUCHI      | 山口 正 治  |
| 協同研究者 | 京都大学教授<br>Prof., Kyoto Univ.<br>Masahiro KOIWA          | 小 岩 昌 宏 |
|       | 京都大学教授<br>Prof., Kyoto Univ.<br>Hideo SHINGU            | 新 宮 秀 夫 |
|       | 京都大学助教授<br>Assoc. Prof., Kyoto Univ.<br>Yasuharu SHIRAI | 白 井 泰 治 |
|       | 京都大学助手<br>Res. Assoc., Kyoto Univ.<br>Shigeto NISHITANI | 西 谷 滋 人 |
|       | 京都大学助手<br>Res. Assoc., Kyoto Univ.<br>Haruyuki INUI     | 乾 晴 行   |

Pure metals (Al, Fe, Nb, Ni, Ti and Zr) have been irradiated in air and N<sub>2</sub> gas using a high-power pulse laser, and surface products, nitrides and/or oxides, have been identified by X-ray diffractometry (XRD). Which of the nitrides and oxides are formed on the irradiated surface of these metals mainly depends on the boiling point of the metals.

Deposits of nitrides and oxides of Al and Ti have been also produced by laser irradiation of Al and Ti target in air, N<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub>+N<sub>2</sub> gases. Microstructure and constituent phases in these deposits have been examined by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and XRD. The distribution of metalloid elements has been investigated by Rutherford backscattering spectrometry (RBS). On the basis of the results of these examinations, the nitride and oxide deposits have been shown to be formed by reactions between ambient gas and metal-melt or metal vapor which take place during pulse laser irradiation. The deposits produced by pulse laser irradiation of metal targets, Al and Ti, consist of a thin film condensed from target metal vapor and droplets solidified on the substrate. The constituent phases in the solidified particles have been found to be determined either by the solubility of gas elements in molten droplets or by the subsequent rapid solidification rate of droplets. The constituent phases in the deposited thin films are determined by the formation energy of relevant phases.

Synthesis of exotic compounds under high pressure shock wave compression has been also attempted. Some preliminary results have been obtained, which suggest that exotic materials would be formed in some heavy metal-metalloid element systems under high pressure shock wave compression. Relevant experiments are presently in progress.

## 研究目的

新しく、より高機能の材料を求める動きは、金属材料の分野においても著しく、新材料探索の場は、純金属・合金の域をはるかに越えて、金属同士の化合物である金属間化合物、さらには通常の状態では存在し得ない非平衡金属間化合物にまで及んでいる。この分野は、三元以上の多元化合物を含めれば極めて多数の物質を含む、ほとんど未開拓の分野であり、豊かな可能性をはらんでいる。

本研究の目的は、レーザー照射による超高温超高压合成法と火薬銃による衝撃超高压合成法という二つの先駆的方法を用い、通常的环境下では存在し得ないさまざまな非平衡化合物を、超高温・超高压・超急冷等の極限的环境下で合成することを試みると共に、どのような条件のもとで、どのような非平衡化合物が形成されるかを明らかにし、有用な非平衡金属間化合物を探索するための指針を得ることである。

## 研究経過

[第1年度(昭和63年度)]

レーザー出力: 最大 10 J/パルス, パルス巾: 20 ns, パワー密度:  $10^{10}$  W/cm<sup>2</sup> 以上を目標に、ジャイアントパルスガラスレーザーシステムをHOYA ガラスレーザー研究所に製作を依頼し、本年度後半よりシステムの立ち上げ、予備照射実験を開始した。レーザー照射システムが立ち上がると共に、光学レンズ系の損傷が予想以上に大きいことが判明し、クリーンブース導入等レーザーシステム周辺の徹底した防塵化を行った。

[第2年度(平成元年)]

レーザー照射システムによる照射実験を本格的に開始した。主として大気、窒素ガス中で Al, Ti, Zr, Nb, Fe の表面をレーザー照射した時、その表面に形成される窒化物、酸化物膜を取り上げ、膜の結晶構造、組織等と照射条件の相関について研究した。

レーザー照射実験を遂行すると同時に、火薬銃による衝撃圧力発生装置(GM エンジニアリング社)の導入と立ち上げに取り組み、Ni-Al 系, Ti-Al 系金属間化合物を対象に衝撃合成の実験を開

始した。

なお、当初レーザー照射とともにレーンガンによる衝撃圧力下での物質合成を計画していたが、レーンガンの設計を始め、同時に国内数か所におけるレーンガンの稼動状況、性能等を調査したところ、物質合成に手堅に利用するには、レーンガンよりむしろ火薬の燃焼ガスを用いる方式の方が経費、稼動率共に有利であることを見いだした。そこで計画を変更し、火薬銃による衝撃加圧方式を採用することとした。

[第3年度]

第2段階の照射実験として、ターゲット金属の照射によってターゲットの周囲に配置した下地上に推積する薄膜に注目し、その物質同定、膜組成、膜組織などのキャラクタリゼーションに関する研究を進めた。

照射実験とともに、衝撃合成の実験を押し進め、Ni-Al 系, Ti-Al 系の金属間化合物の衝撃合成の他に、アモルファス金属の衝撃固化、金属間化合物の衝撃変形についても実験を行い、材料技術における衝撃エネルギーの利用に関する研究室の将来テーマの探索も併せ行った。

## 研究成果

### 1. レーザー照射による非平衡化合物の合成

金属表面をレーザー照射すれば、レーザー光の一部は金属の極く表面で吸収され、金属の表層は瞬時に超高温状態となって溶解・蒸発する。写真1に示すように、金属表層の蒸発は、爆発的に起こるため、ターゲット金属は、瞬間的に高温かつ高压状態にさらされる。金属表面に大きな応力がかかることは、照射後の金属表層に通常の変形では考えられない程の転位が導入されていることから明らかである。本研究では、このような高温高压のもとで、ターゲット表面に形成される化合物、およびターゲット表面から噴出するプラズマ化した金属蒸気から下地上にコンデンスしてくる化合物を取り扱う。得られた薄膜について、その物質同定、膜成分、膜組織などのキャラクタリゼーションを行い、照射条件・照射環境と形成される化合物の関係、さらに化合物形成のメカニズムを明らかにし、レーザー照射合成の応用のための基礎的知

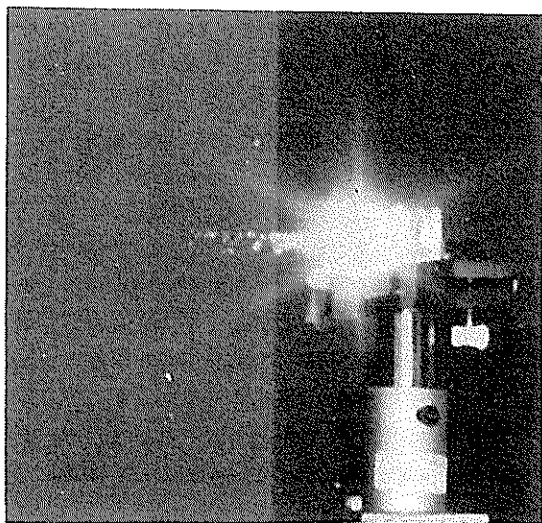


写真1. レーザ照射によってターゲット金属より噴出するプラズマ。

見を得ることを試みた。

#### [A] ターゲット金属表面に形成される窒化物および酸化物膜

ターゲットと照射雰囲気との組み合わせによってさまざまな化合物が形成される可能性があるが、ここでは、興味ある電気的・光学的性質を示すと共に、機能的な表面硬化膜として注目される金属窒化物膜および酸化物膜の形成を試みた。すなわち、Al, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Fe, Ni の 8 種の金属に、大気中ならびに窒素ガス中でレーザー照射し、それぞれの金属表面に形成される窒化物と酸化物を同定した。大気中でレーザー照射したにもかかわらず、Zr, Nb では酸化物相が認められず、また Ti においても  $\text{TiO}_2$  がわずかに認められるにとどまったことは非常に興味深い。酸化物の標準生成自由エネルギーは、窒化物のそれと比較して、広い温度範囲において、はるかに負の位置にあり、酸化物がより安定であることを示している。そのため、レーザー照射による反応が標準生成自由エネルギーの大小に支配されているとすれば、大気中での照射において酸化物が生成するはずであり、本実験の結果は、まさにレーザー照射下では、ふつうの反応とは異なった特異な反応が進行していることを示唆している。実験結果を総括すれば、

1) Zr と Nb には、窒素ガス中照射、大気中照射の場合ともに窒化物のみが生成する。

2) Ti と Al には、窒素ガス中照射では窒化物が、大気中照射では窒化物に加えて酸化物が生成する。

3) Fe と Ni には、窒素ガス中照射では表面皮膜は生成せず、大気中照射で酸化物が生成する。

これらの生成相の金属種による違いは、その融点と沸点とに非常によく対応がある。したがってこの実験結果に対し気液反応と気相反応という観点から反応過程を整理すれば、

1) 金属の沸点が表面の到達温度より高い場合、その金属は融解し気液反応が優勢に起こる。実験結果は、酸化反応の反応速度は、窒化反応のそれより遅く、 $10^{-8}$  s 程度のパルス幅では窒化反応が優先的に起こることを示唆している。

2) 金属の沸点が表面の到達温度より低い場合、その金属は一気に蒸発、プラズマ化し気相反応が優勢に起こる。プラズマ内では酸素、窒素、金属イオンがそれぞれランダムに結合し合うと考えられ、生成物は酸化物、窒化物、Oxynitride などとなる。これらがプラズマのバックフローにより金属表面にごく薄く蒸着すると考えられる。

実際の反応はこの 2 種類の反応が共存し、その優劣によって生成物が決定される。Zr, Nb は気液反応が、Al, Fe, Ni は気相反応が優勢であり、Ti はその中間であると考えると実験結果を統括的に説明できる。

ターゲット上に形成される窒化物あるいは酸化物膜には、次章で簡単に述べるように広範な応用の可能性があるが、膜の均一性に問題があるとともにターゲット上に形成される膜であるため、そのキャラクタリゼーションがむずかしい。そこでターゲット金属より噴出する金属蒸気から下地上にコンデンスする薄膜に注目し、そのキャラクタリゼーションを行い、上記の薄膜形成反応に関する考察をさらに押し進めることを試みた。

#### [B] 下地表面に形成される窒化物、酸化物膜

レーザー照射に伴ってターゲット金属から金属蒸気とともに金属液滴も噴出する。金属液滴の噴出立体角は限られているため、下地の位置を適当

に選ぶことによって、下地上の液滴と気相からコンデンスする薄膜の存在比を変えることができる。同時に、X線回折(XRD)の透過電子顕微鏡による制限視野回折(SAD)、ラザフォード後方散乱(RBS)のように異なった機能の分析方法を採用することによって、下地上に堆積した膜の液滴起源の部分(粒状部分)と気相からコンデンスした部分(薄膜部分)から、別個に構成物質および組成に関する情報を取り出すことができる。

表1は、ターゲットとしてTiとAlを、雰囲気ガスとして大気、窒素ガスおよび窒素アンモニア混合ガス(混合体積比1:1)を用い下地上に形成した膜のXRD, SAD, RBSによる分析結果、ならびにその結果をもとに粒状部と薄膜部の構成相を推定した結果を示している。それによれば、Alの場合には、粒状部は雰囲気気によらずすべてfcc-Alであり、大気中およびN<sub>2</sub>ガス中で形成された膜の薄膜部はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、窒素アンモニア混合ガス中で形成された膜のそれはAlNである。一方、ターゲットがTiの場合には、粒状部はhcp-TiとTiNで構成され、薄膜部はTiO<sub>2</sub>(大気中照射)あるいはTiN(窒素ガス中照射)となる。ここで、

(1) 膜の粒状部の形成には、金属液滴と雰囲気ガス間の気液反応が関与するはずであり、液滴は下地上で急冷されることを考慮して、粒状部には、ターゲット金属の液相に対する溶解度の大き

いガス元素とターゲット金属の化合物、しかも固相域における組成域の大きいそれが形成される。

(2) 一方、薄膜部の形成には、金属蒸気と雰囲気ガス間の気相反応が関与している。気相反応では、会合した金属元素とガス分子とが化合物を形成するか否か、高温における化合物形成エネルギーがそれを支配する。

以上2点を仮定すれば、すでに述べたターゲット上に形成される膜に関する結果を含め、本実験の結果をほぼ満足に説明することができる。したがって金属の酸化物、窒化物の膜に関する限り、照射条件、照射雰囲気等を制御することにより、必要とする物質の膜をレーザー照射によって簡単に形成することが可能となった。

## 2. 非平衡金属間化合物の衝撃合成

Ni-AlおよびTi-Al系には、それぞれ4種および3種の金属間化合物が存在する。本実験では、各々の素粉末を種々の比率で混合した試料に衝撃超高压を負荷し、生成する化合物、反応の程度を明らかにすることから実験を始めた。衝撃圧縮条件は、飛翔体の速度を一定とし(約1.5 km/s)、試料をカプセルにつめるときの充填率を変えることにより制御した。これは、次のように考えることができる。充填率が高い場合、圧縮率は小さく、容易に高压状態が実現される。それに対し、充填率を低くすると、圧縮率が大きくなり、圧力の発

表1. ターゲット金属のレーザー照射に伴って下地上に堆積する窒化物および酸化物膜

| Target metals |           | Ambient gas                      |                                         |                                     |
|---------------|-----------|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|
|               |           | Air                              | N <sub>2</sub> gas                      | NH <sub>3</sub> +N <sub>2</sub> gas |
| Al            | XRD       | Al                               | Al                                      | Al                                  |
|               | SAD       | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+AlN) | AlN                                 |
|               | RBS       | O(T)                             | N(T)+O(T)                               | N(T)+O(T)                           |
|               | Particles | Al                               | Al                                      | Al                                  |
|               | Thin film | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (+AlN) | AlN(+O)                             |
| Ti            | XRD       | Ti+TiN                           | TiN+Ti                                  | —                                   |
|               | SAD       | TiO <sub>2</sub>                 | TiN                                     | —                                   |
|               | RBS       | O(P)+N(P)+O(T)                   | N(P)+N(T)+O(T)                          | —                                   |
|               | Particles | Ti(+O)+TiN(+O)                   | Ti+TiN                                  | —                                   |
|               | Thin film | TiO <sub>2</sub>                 | TiN(+O)                                 | —                                   |

(T): 薄膜部で検出される; (P): 粒状部で検出される。

生効率は低いが、衝撃エネルギーの多くが熱に変換され温度上昇が大きくなる。

Ni-Al 系については、混合比 (Ni:Al モル比) が 1:1 および 2:3 のものについて実験を行ったところ、混合比 1:1 のものについては NiAl が、2:3 のものについては  $Ni_2Al_3$  が主に生成した。反応の程度も充填率を変化させることにより制御することができる。

Ti-Al 系についてもほぼ同様のことが言えるが、Ni-Al 系に比較し、反応の進行程度が低い。原因は、Ti-Al 系のそれに比して反応熱が小さいこと、Ti と Al の比重差が小さく、衝撃負荷時に期待されるメカニカルミキシングの効果が小さいことが考えられる。Ni-Al 系と Ti-Al 系の比較からメカニカルミキシングの効果が予想以上に大きいと考えられるため、メカニカルミキシング効果を積極的に利用すべく、重金属元素に炭素等のメタロイドを熱平衡量以上に固溶させること、および重金属元素の炭化物について平衡状態より高密度の化合物を合成することを試みている。予備実験段階ではあるが、Ni-C の共晶合金粉末に衝撃圧力を負荷することにより、熱平衡量以上の炭素を含むと考えられる Ni を得ている。現在、確認のため、衝撃圧縮条件を変えて実験を続行中である。我々は、ようやく衝撃合成の要諦をつかみつつあるが、さらに多くの実験を積み重ねるため、いまだ少し時間が必要である。

#### 今後の課題と発展

レーザは極めて時間的・空間的制御性に優れ、エネルギー源として卓越した選択性を有しているため、材料技術の世界に応用される時、無限の可能性を秘めていることを実感した。Ti や Al を窒素、酸素の共存する雰囲気中で加熱すれば、当然熱力学の教えるところに従って酸化物あるいは窒化物が生成する。しかしパルスレーザ照射下という極めて短時間かつ非熱平衡的環境における反応を利用すれば、酸化物膜と窒化物膜をターゲット金属あるいは下地上に選択的に形成することが可能である。このことは、レーザの時間的・空間的制

御性の良さを積極的に利用すれば、金属表面上の望むところに望むサイズの窒化物や酸化物の膜を形成し得ることを意味している。今後エレクトロニクス分野への応用が期待される。しかし、本実験で明らかにし得たことは、レーザ照射による金属酸化物膜や窒化物膜の形成にかかわる基礎的な知見であって、この基礎的な知見を応用するためには、形成される膜の膜質に関する研究が今後是非とも必要である。

衝撃合成に関する実験は、実質的に第 3 年度の 1 年間行った段階であるので、レーザ照射に関する実験に比較して実験量がまだ十分ではない。しかし Ni-C 系について極めて興味深い予備実験データを得ており、今後炭化物、硼化物系で新しい非平衡化合物を合成し得ると期待している。

最後に、レーザ照射あるいは衝撃合成のような新しい分野に進出することは必ずしも容易ではない大学の現状の中で、我々にその貴重な機会を与えていただいた日産科学振興財団に深く感謝するとともに、新しい分野ゆえに学生諸君も大いに興味を持ち、自発的に研究を進めつつあることを報告したい。論文は今後つづけて発表する予定であるが、これまでの発表論文 2 編の後に、衝撃合成を担当した大学院学生の一人が自発的にまとめ発表したものを参考までにあげる。助成いただいたテーマは実験として極めて興味深く、胸おどるものであったと同時に、すばらしい教育効果をも発揮したことを付言し、重ねて感謝の意を表したい。

#### 発表論文

- 1) S.R. Nishitani, H. Yamaoka and M. Yamaguchi, Nitride and oxide formation on pure metals by pulse laser irradiation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 2477-2480 (1990).
- 2) S.R. Nishitani, S. Yoshimura, H. Kawata and M. Yamaguchi, Deposition of nitrides and oxides of aluminum and titanium by pulse laser irradiation, submitted to *J. Mater. Res.*
- 3) 白波瀬 章, 衝撃超高压下で金属間化合物を作る, バウンダリー, 印刷中.