

# 水曜会誌

第23卷 第3号

## 目 次

### 講 座

- チタニウムの製鍊の歴史 (VIII) .....森山 徐一郎..... 191

### 総 説

- TBM-Tunnel Driving Alternative for the 21<sup>st</sup> Century .....青木 謙治..... 200

### 談 話 室

- 海外出張も楽じゃない? .....平藤 哲司..... 209

- Cu配線用高耐熱性拡散バリア材料の開発 .....守山 実希..... 214

- 鉄鋼プロセスの研究と関心事 .....内田 祐一..... 219

### 研 究 速 報

- ..... 224

### 会 報

- ..... 245

### 会 員 消 息

- ..... 255

平成12年6月20日発行

京 都 大 学

水 曜 会

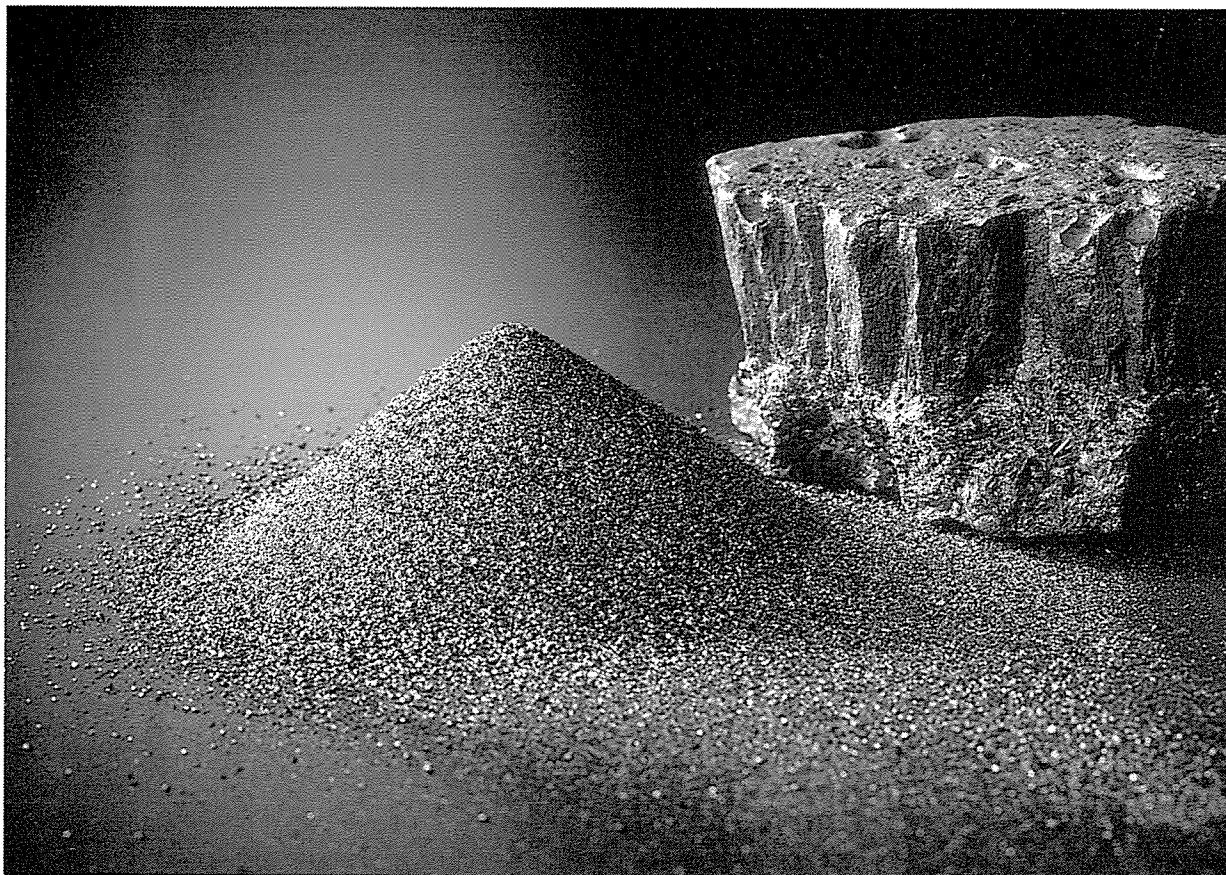
金属箔と金属粉の総合メーカー



All-around manufacturer of Metal Foil and Powder



## ニーズから発想、シーズから創造。 Idea from needs, and creation from seeds.



### お問合せ先

本社・京都工場 〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町20番地  
TEL075-581-2161(代表)

営業本部 〒607-8305 京都市山科区西野山中臣町20番地  
TEL075-593-1590(代表)

東京支店 〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目9番1号  
TEL03-3271-4411(代表)

名古屋支店 〒460-0003 名古屋市中区錦3丁目7番9号  
太陽生命名古屋第二ビル3階 TEL052-961-7851(代表)

大阪支店 〒532-0003 大阪市淀川区宮原3丁目5番36号  
新大阪第2森ビル7階 TEL06-6397-1022(代表)

滋賀工場 〒527-0102 滋賀県愛知郡湖東町大字平柳字北浦514  
TEL0749-45-0841(代表)

### Head Office/

Kyoto Factory: 20, Nakatomi-cho, Nishinoyama, Yamashina-ku, Kyoto, 607-8305  
Japan (phone) 075-581-2161

### Business

Headquarters: 20, Nakatomi-cho, Nishinoyama, Yamashina-ku, Kyoto, 607-8305  
Japan (phone) 075-593-1590

### Tokyo Branch:

9-1, 3-chome, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, 103-0027 Japan  
(phone) 03-3271-4411

### Nagoya Branch:

Taiyo-Seimei Nagoya Daini Bldg. 3rd Floor, 7-9, Nishiki  
3-chome, Naka-ku, Nagoya, 460-0003 Japan (phone) 052-961-7851

### Osaka Branch:

Shin-Osaka 2nd Mori Bldg. 7th Floor, 5-36, 3-chome, Miyahara,  
Yodogawa-ku, Osaka, 532-0003 Japan (phone) 06-6397-1022

### Siga Factory:

514, Azakitura, Oaza Hirayanagi, Koto-cho, Echi-gun, Siga,

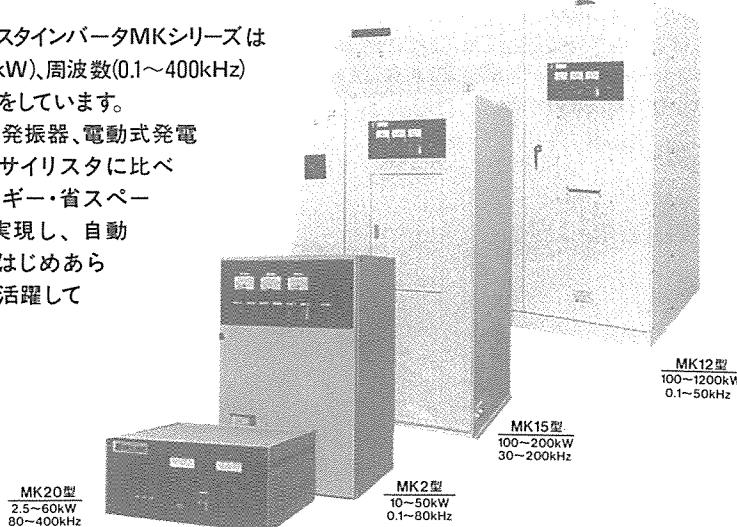
527-0102 Japan (phone) 0749-45-0841

**福田金属箔粉工業株式会社** <http://www.fukuda-kyoto.co.jp>

本社／京都市山科区西野山中臣町20番地 営業本部／TEL.075-593-1590 FAX.075-501-1895

# 高効率・超小型で新時代のニーズに応える MKシリーズトランジスタインバータ

ネツレントランジスタインバータMKシリーズは  
出力(2.5~1200kW)、周波数(0.1~400kHz)  
と豊富な品揃えをしています。  
従来の電子管式発振器、電動式発電  
機(MG)、およびサイリスタに比べ  
大幅に省エネルギー・省スペー  
ス・高信頼性を実現し、自動  
車、建設機械をはじめあら  
ゆる産業分野で活躍して  
おります。



**NETUREN**  
高周波熱鍛株式会社 (ネツレン)

本社  
電機部・営業課  
電機部・平塚工場  
電機部・名古屋工場  
電機部・大阪サービスセンター

〒141 東京都品川区東五反田2-16-21 PHONE.03-3443-5441 FAX.03-3449-3969  
〒141 東京都品川区東五反田2-16-21 PHONE.03-3448-8900 FAX.03-3448-8901  
〒254 神奈川県平塚市田村5893 PHONE.0463-55-1552 FAX.0463-53-1029  
〒470-11 豊明市若掛町八幡前77-41 PHONE.0562-92-8338 FAX.0562-92-8666  
〒555 大阪市西淀川区千舟2-14-8 PHONE.06-475-0512 FAX.06-475-0430



鉄鋼とエレクトロニクスの *ing*  
もっと! 未来形を。

...*ing*

鉄鋼とシリコン。  
それは、住友の基盤事業と先端事業  
から生まれる魅力製品です。  
素材を鍛えるという世界を通して、  
新世紀に力を与え続けてまいります。

テクノハート・カンパニー  
**住友金属**

■住友金属の事業／時代環境の変化に即応し、鉄鋼を核として多角化事業を推進。

鉄鋼、エンジニアリング、シリコン、エレクトロニクス

●ホームページアドレス <http://www.sumikin.co.jp/>

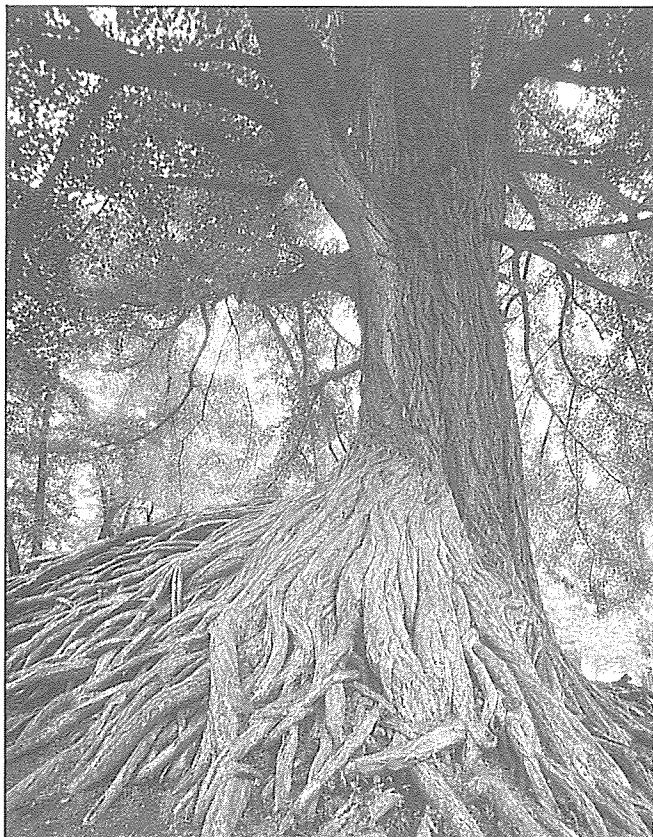
SET

## 素敵な未来を奏でたい。

パッドの上で指が踊り、美しい音色が心に響く。  
それは全てのパッドが役割を果たしてこそ心に届くもの。  
このフルートのように、一世紀の間に蓄積した技術で心に響く未来を創る、  
それが住友電工なのです。



大日本社 〒541-0041 大阪市中央区北浜4-5-33 ☎06-6220-4119 東京本社 〒107-6468 東京都港区元赤坂1-3-12 ☎03-3423-5111 URL <http://www.sei.co.jp>



どうしりと  
新世紀の大地に根ざす。

◆ 住友大阪セメント株式会社  
〒101-8677 東京都千代田区神田美土代町1番地  
TEL. (03) 3296-9600 ホームページ <http://www.soc.co.jp/>

創業以来50余年

私たちは合金生産技術の可能性を  
追求しています。

# 非鉄 中間合金

りん銅、マンガン銅、けい素銅、  
ボロン銅、鉄銅等

## 銅合金 鑄造加工

HZ合金CE、各種青銅、真空脱ガス  
処理による鋳造品



# 株式会社 大阪合金工業所

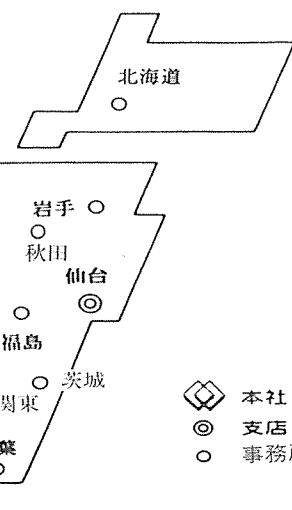
代表取締役社長 水 田 泰 次

本社 〒910-31 福井市白方町第45号5番地9 TEL (0776)85-1811㈹ FAX (0776)85-1313  
 大阪 〒567 茨木市五日市1丁目2番1号 TEL (0726)26-1313㈹ FAX (0726)26-1353  
 東京 〒104 東京都中央区八重洲2丁目6番5号 TEL (03)3278-1188㈹ FAX (03)3278-1329



自然と人を技術で結ぶ 総合建設コンサルタント

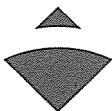
- 建設コンサルタント
  - 測量業者
  - 地質調査業者
  - 一級建築士事務所
  - 補償コンサルタント
  - 計量証明事業



# 株式会社 ニュージェック

取締役社長 吉村 清宏

大阪本社：大阪市中央区島之内1-20-19 TEL. 06-6245-4901  
東京本社：東京都文京区西片1-15-15 TEL. 03-5800-6701



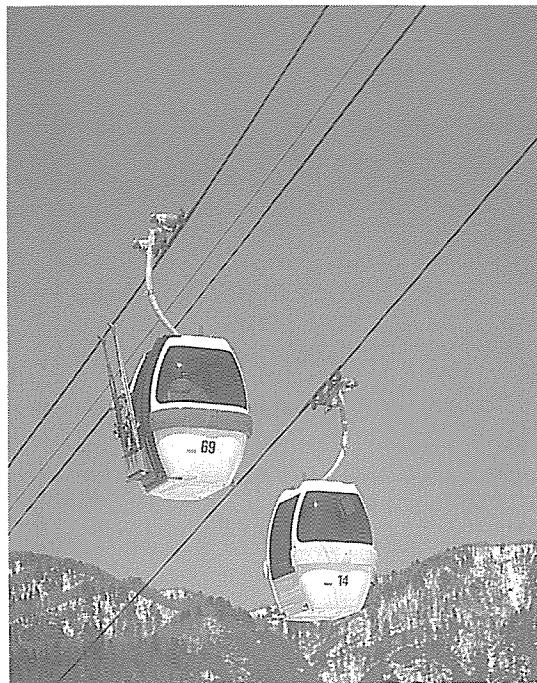
OBAYASHI

# あしたのものがたり

出会いは、  
人をゆたかに変えてくれます。  
ひとりひとりの夢は、  
語られ、共有されて  
あしたのたしかなかたちにな  
なっていきます。  
たてものは、人と未来が  
出会う場所なのです。

大林組

<http://www.obayashi.co.jp/>



「より速く、もっと快適に、  
そしていつも安全に」

営業品目／ロープウェイ  
ゴンドラリフト  
チェアーリフト  
Tバーリフト  
Jバーリフト  
プラットターリフト  
スーパースライダー  
ウォータースライド  
トランスマービル  
人工造雪機  
各種ゴルフ場機器



安全索道株式会社

本社及び工場：滋賀県甲賀郡水口町笹が丘1番地13 (0748) 62-8001  
東京本店：東京都千代田区神田神保町3-10-10 (03) 3288-4101~4

## 講座

## チタニウムの製錬の歴史 (VIII)

森山 徐一郎\*

Metallurgy of Titanium (VIII)  
—A Historical Review—

by Joichiro MORIYAMA

## 22. 四塩化チタンニウムの水素による還元

四塩化チタニウムの水素による還元は初期の時代に考察された。まづ、図84に Münster ら<sup>69</sup>熱力学計算結果を示す。 $TiCl_4 + 2 H_2 = Ti + 4 HCl$  に対して

$$\Delta G^\circ = 87700 - 35.8 T$$

この古典的な計算から、反応の進行には 2200°C 以上の高温が必要であろうと推定される。

1950 年に Battelle の研究所の Jaffe ら<sup>173</sup>は電弧炉中での四塩化チタニウムの水素還元の実験を試みた。彼らが実験前の予測に用いた熱力学数値は Brewer の数表のもので 1949 年、Battelle 研究所の Lockhart により整理されている。(Brewer の数値は Quill<sup>66</sup>の数表中に

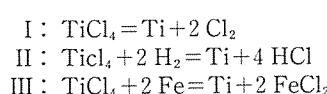
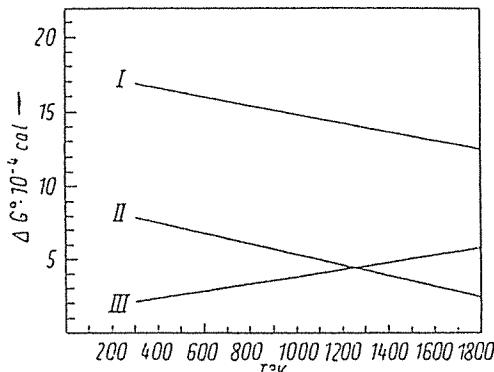


図 84 四塩化チタニウムの水素還元  
Münster ら (1953)。

纏められている。)

Jaffe らの研究ではチタニウムの融点より 100°C 高い 2100 K での上式の平衡定数を  $K=0.167$  と推定した。反応系としては 25°C の  $TiCl_4$  に水素を流し飽和させ、全圧を 1 気圧として計算する。

$$TiCl_4 \quad 12.6/760 \text{ モル}, \quad H_2 \left(1 - \frac{12.6}{760}\right) \text{ モル}$$

$$TiCl_4 \text{ 中の } n \text{ モルが解離すると } \frac{12.6}{760} - n$$

$$H_2 \text{ は } \left(1 - \frac{12.6}{760}\right) - 2n, \quad HCl \text{ は } 4n \text{ モル}$$

ガスの全モル数  $1+n$ , 1 気圧の平衡を考えると、

$$\frac{\left(\frac{4n}{1+n}\right)^4}{\left(\frac{12.6}{760} - n\right) \left\{ \left(1 - \frac{12.6}{760}\right) - 2n \over 1+n \right\}^2} = 0.167$$

となる。

$$\text{これから, } n = 0.0164575$$

最初、1 気圧のガス中に  $TiCl_4 = 0.0165789$  モルあり  $n$  モルだけ解離したので、99.3% がチタニウムに還元される。

Battelle 研究所では小型のアーチ炉で実験を行い、平衡論からの計算値と比較した。内径 2・7/16 in, 高さ 6 in の銅るつぼをつくり、電極として水冷銅管の先に 3/4 in 径のタンクステン棒を用いる。るつぼ中に 293 g (純度 99.24%) のスポンジをいれ、400 A の電流で 1 分間溶解する。その後、 $TiCl_4$  と  $H_2$  の混合物をアーチ炉中に吹き付ける。430 ℥ の混合ガスから純度 94.82% の金属 13.96 g が得られたと報告された。これから 91% の収率で金属がえられたことになる。

\*京都大学名誉教授

古典的な熱力学計算を基礎としての実験結果は上記の通りであり、当時の Battelle 研究所は世界中で一流の研究所であったが、この研究結果は信頼性が乏しい。そ

の後、Battelle 研究所でも大型の実証実験は行われていない。

Ti-H-Cl 系の高温での熱力学計算は Riter<sup>174)</sup>により

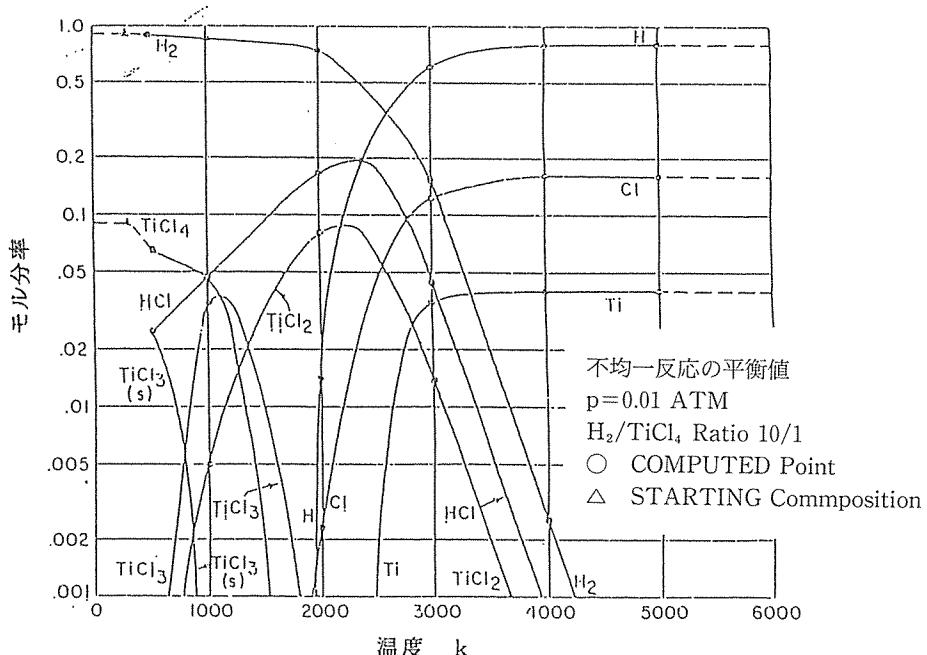


図 85 Ti-Cl-H 系の高温熱力学 Riter. (1973).

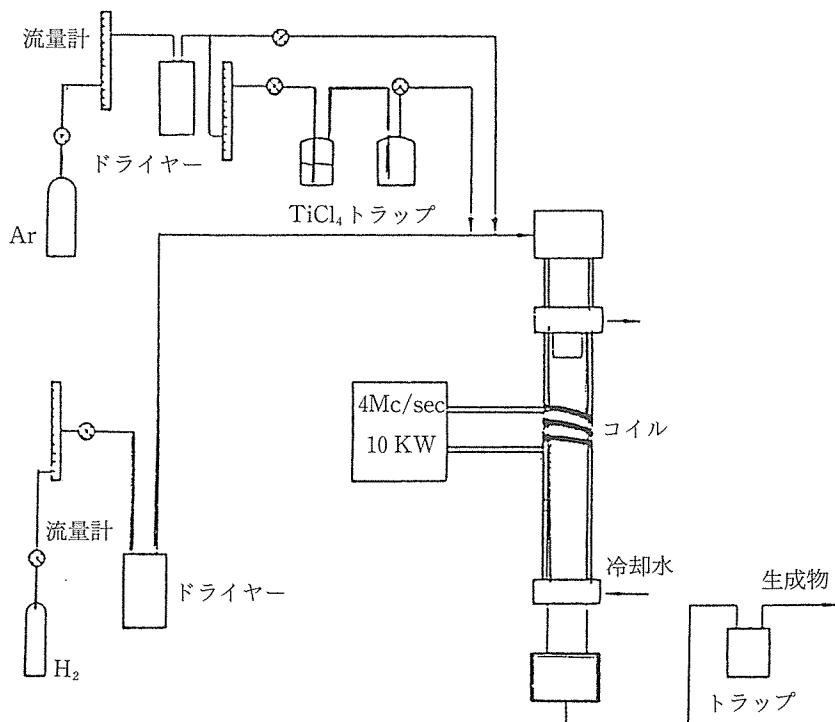


図 86 四塩化チタンの水素還元 Miller, (1969).

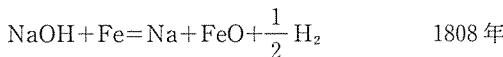
報告されている。この時代になると高温での測定値も多く、また電算機による計算も可能になっている。H<sub>2</sub>対TiCl<sub>4</sub>比、10:1の混合比の混合ガスについて計算すると2000KではTiCl<sub>2</sub>が安定となる。

さらに高温を発生する手段としてはプラズマ・フレームの利用がある。早川らの著書<sup>175)</sup>によると塩化物を出発原料として水素プラズマ中に送入するとNbCl<sub>5</sub>、TaCl<sub>5</sub>、WCl<sub>6</sub>、MoCl<sub>6</sub>、BCl<sub>3</sub>の場合は金属の微粉末が得られると記載されている。TiCl<sub>4</sub>の場合はMillerの実験<sup>176)</sup>が唯一のものである。図86にその装置を示す。高周波プラズマトーチを用いて発生したアルゴンプラズマ中にTiCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>を送り還元について検討した。その結果、トーチに対する入力とTiCl<sub>4</sub>とH<sub>2</sub>の送入量の比が影響することが認められた。一例として、入力2.7~4.3kWでTiCl<sub>4</sub> 20~40 c.c./min, H<sub>2</sub> 25~100 c.c./minの実験ではH<sub>2</sub>/TiCl<sub>4</sub>が1.2以上ではTiCl<sub>4</sub>から70%以上がTiCl<sub>3</sub>に変化する。TiCl<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>系はチタニウム製錬の初期に注目されたが、高温を必要とするのと、低価塩化物、單原子元素の安定領域が出現し複雑な平衡関係となる。

### 23. 四塩化チタニウムのナトリウムによる還元

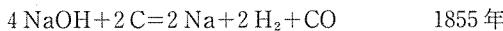
#### 23.1 金属ナトリウムの製造

金属ナトリウムの製造は19世紀のはじめGay Lussacにより、NaOH又はNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を高温でFeにより還元してこれを蒸留して採取された<sup>12)</sup>



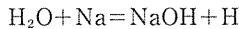
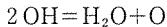
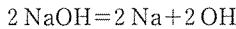
還元剤はFeSi, CaC<sub>2</sub>でもよく、1000°Cで反応が行われる。

Devilleは上記のNa塩を石灰と炭素と共に1000°Cで熱し金属ナトリウムを製造した。



このような熱還元法では出発原料として酸化物が用いられる。塩化物を用いると反応生成物が塩化物となり、蒸気圧が高いので蒸留の際、金属ナトリウムを汚染する。

1890年、Castner槽による溶融塩電解法が出現する。この方法はNaOHを出来るだけ脱水して電解するものであった<sup>177)</sup>。



生成した金属ナトリウムは再び酸化して電解浴となる。また、NaOHの脱水は困難で普通の加熱方法では十分な脱水できない。このような脱水不十分な塩を溶融塩電解すると、はじめに電解による脱水反応がおこる。生じた水分は生成したナトリウムと反応して再びNaOHとなり電流効率を低下させる。電解温度はNaOHの融

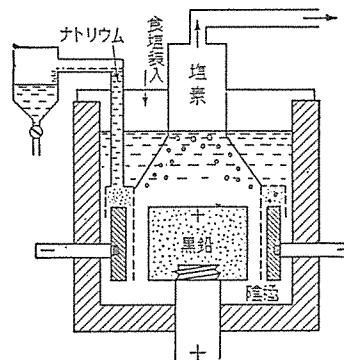


図87 Downs法電解の模式図  
Reine Metalleより

点(319°C)より20°C高い340°C付近であり、溶電圧4.0~4.5Vで行う。電流効率は50%以下と低い。しかし乍ら、Castner槽による溶融塩電解法により金属ナトリウムの生産は第2次世界大戦頃まで工業的に用いられた。

1924年Downs槽による溶融塩電解法が発明された。この方法は溶融塩として食塩を用いる。食塩の融点は80°Cで高温のため食塩40%, 塩化カルシウム60%の2成分系の浴を用いる。この系には上記の重量比の組成に共晶点があり、共晶温度は501°Cと報告されている。図87にDowns電解槽の模式図を示す。鋳鋼製陰極と黒鉛陽極があり、その間は鉄の網の隔膜で分離されている。陰極ではNaClとCaCl<sub>2</sub>の分解電圧の差が少ないので金属カルシウムも析出する。最大電解温度、590°Cでの溶解度約5%のCaを含有することになる。しかし乍ら、蒸気圧の差により、Naの捕集管中に析出する。これをスクリーベーで浴中に落とすと



の反応を生じ電解浴組成を一定に保つことが出来る。原料の食塩は連続的に電解浴表面に加え、浴レベルを一定に保つ。受器にたまつた金属ナトリウムを炉過槽にいれ融点(98°C)より幾分高い温度で炉過を行い金属カルシウムと酸化ナトリウムを除去する。Downs法電解の工業的な実績を表26に示す<sup>178)</sup>。TiCl<sub>4</sub>のMg還元ではTi, 1 tonに対しMg 1.1 tonが必要である。これに対しNa還元では1.92 tonのNaが必要である。それ故、Naの溶融塩電解の電流効率が高いことが望ましい。Castner槽では電流効率は50%以下であったが、Downs槽では90%近い値が報告されている。Downs槽の発明により、Tiの工業的生産に対してNaが還元剤として使用出来るのである。電解温度も600°C以下であり、容器の消耗も少ない。図88に一般的な浴であるNaCl-CaCl<sub>2</sub>系の相図を示す。Downs槽による金属ナトリウムの製造は米国のDuPont社、RMI社、Ethyl社の

表 26 Downs 法電解の成績

日本曹達, 矢島 (1988).

電解槽負荷	(Amp)	38,000
金属ナトリウム生産量	(kg/槽・日)	646
電流効率	(%)	83
電槽電圧	(Volt)	6.9
電解電力	(kWh/Na t)	10,600
隔膜寿命	(月)	1
電解槽寿命	(月)	18
操業温度	(°C)	590

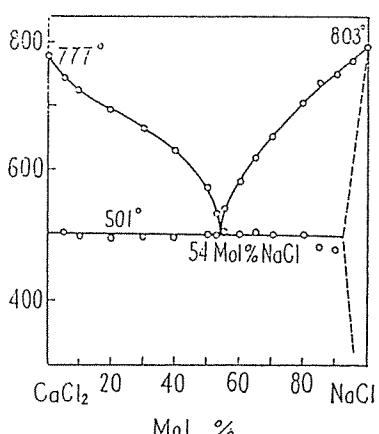


図 88 Downs 槽の浴組成例

他、英國 ICI フランスの Pechney があり、この他、ドイツの Degussa 等において実験が行われた。わが国では金属ナトリウムの工業的な製造が昭和 6 年に、日本曹達(株)二本木工場で Castner 法により行われた。その後、四エチル鉛製造のための金属ナトリウムの需要の増加に応じて、Downs 槽による金属ナトリウムの製造工場が開設された<sup>178)</sup>。

### 23.2 第 2 次世界大戦までの四塩化チタニウムの金属ナトリウムによる還元実験

表 27 に初期の四塩化チタニウムのナトリウム還元の実験結果をまとめた。古い文献によると、この実験が最初に行われたのは 1855 年と記載されている。このことはフランス科学学士院紀要に記録されている。ヨーロッパの化学の歴史の深さを示すものである。この研究について Kern の文献から説明する。溶融金属ナトリウムの上に四塩化チタニウムを流す方法であるが、反応生成物の食塩が還元剤の表面を被覆し反応の進行を妨げる。四塩化チタニウムのナトリウムによる還元反応ではナトリウム融点、97.5°C、沸点 880°C (877°C) と食塩の融点 801°C の物性値が顧慮されねばならない。

この実験に続いて Nilson らの四塩化チタニウムとナ

表 27 初期の Na 還元

Reine Metalle (1939)

Gmelin, Handbuch. der anorg.

Chemie, Titan (1951)

McQuilan, Titanium (1956)

による。

Titanium Tetrachloride (g) Na (l); Kern, (1876)

Na Bomb Reduction, Nilson, Petterson  
(1887)Na Bomb Reduction, Hunter, (1910)  
Lely (1914)

Podszuss (1917)

Petterson (1925)

Botts (1927)

NaCl-KCl eutectic salt

Deutsche Gold-u. Silberscheidanstalt,  
British Patent 470014 (1938)

Quin, British Patent 717930, 720517 (1954)

トリウムの混合物をボンベ中でテルミット反応を行う方法が報告される。この方法はまた、1910 年の Hunter の実験で有名である。彼の実験は J. Amer. Chem. Soc., 32, 330 (1910). に報告されたものであるが、その後、チタニウムの工業生産が発表された時、当時を回想して書いたものがあるので、この報告について説明する<sup>179)</sup>.

1905 年、Hunter は移民としてアメリカに移住して、幸運にも General Electric 社に職を得たのである。当時の GE 社は光輝電球工業の会社であった。その頃の工業技術の背景について述べると、1879 年、Edison は光輝電球を発明した。はじめに用いられたフィラメントは植物繊維からつくられた炭素であった。京都男山の竹が用いられたことは余りにも著明である。その後、GE 社により粉末ヤ金法によるタンクステン線条の製造が可能になった。融点 3410°C の金属が溶解工程を経ないで固体 (solidification) となり、さらに線引きして細線になった。これにより電球工業は異常な発展をとげたのである。19 世紀末から 20 世紀初葉における電球工業の発展、特にタンクステンの製造については、Smithells の名著である “Tungsten” を参照してもらいたい<sup>180)</sup> この電球工業の発展により、大衆が夜の生活を享受することが可能になったのである。この当時、チタニウムの融点はタンクステンの融点より遙かに高いと考えられていた。そこで、Hunter は金属チタニウムの製造実験を試みた。いろいろの予備実験を行った後、1906 年末から 1907 年秋にかけて Bombe 中でのテルシット反応による実験を行った。鋼鉄製 Bombe は蓋部はネジで本体に接続し圧力を耐えるように設計された。第 1 回の一連の実験では内容

積 100 c.c. のボンベ中で 50 g · TiCl<sub>4</sub>, 25 g Na の還元実験を行った。ほぼ理論量の Na を用いて還元反応を行つたことになる。

次に上記の 10 倍の実験を行つた。500 g TiCl<sub>4</sub>, 245 g Na を用いて 120 g の Ti を採取することを試みた。実験の結果は 90% の收率で還元が行われた。107 g の反応生成物のうち金属塊状のものが 71 g 得られた。さらに半工業的な研究が Niagnra Fall の Titanium Alloy Mfg. Co. で 5 lb batch で行われたといわれるが詳細な記録は見当たらない。

Hunter らは得られた金属の加工性について検討した。赤熱状態での鍛造は可能であるが、線引試験では 100 mil 以下の細線の製造は不可能であった。水銀アーチ炉での溶解実験も行われたが、得られた試験片は脆く韌性はなかった。不活性ガスが用いられなかつたことについて、Hunter は Ar, He の不活性ガスは当時は London 大学の Ramsay 研究室以外にはなかったと記載している。

次に金属の鍛造片の融点がタンクステンと同様の真空中で電流を通じる方法で測定された。General Electric 社における測定では 1800~1850°C と推定された。さらに、Bureau of Standard の Burgess らは 1795°C ± 15° と報告した。これらの値は予想した融点よりはるかに低いものであった。Hunter は失望し、GE 社は研究を打ち切つた。TiCl<sub>4</sub> の Na による還元は 19 世紀に、Kern,

Nilson らにより行われている。しかし乍ら、Hnnter の実験は電球工業のフィラメントを目標にしており、General Electric 社で行われたので半工業的な規模で研究が行われた。この点が評価され、その後、Lely, Podszuss, Patterson らにより追試が行われている<sup>30)</sup>。

第 2 次世界大戦前に行われた第三の還元法は Deutsche Gold-und Silberscheideanstalt 社で行われた。この企業は後の Degussa 社であり、Gmelin の集録でも Degussa Venfahsen として記載されている。図 89 に示すように、径 500 mm、高さ 730 mm の鉄製の容器中に鋼製円筒の反応容器がある。この中に NaCl と KCl の 1 対 1 の混合浴が製入せられる。この混合浴は 0.5 分子率に 660°C の共晶点が存在する。この浴の上に融体の金属ナトリウムがある。700~800°C に加熱し TiCl<sub>4</sub> を添加する。酸化を防止するため水素雰囲気で行われ、攪拌により食塩の被膜の形成が出来る。この容量の反応器での装入量はつぎの通である。

15 Kg NaCl, 15 Kg KCl, 46 Kg Na, 85 Kg TiCl<sub>4</sub> この装置により 1938 年 500 Kg, 1941~42 年 670 Kg の純度 98% の Ti が生産された。

### 23.3 金属チタニウム融点

前節で述べたように GE 社における Hunter らの実験は白熱電球のフィラメントの製造を目途としたものであった。融点の測定の結果は予想よりはるかに低く、Reine Metalle<sup>12)</sup>によると当時の融点として Bureau of

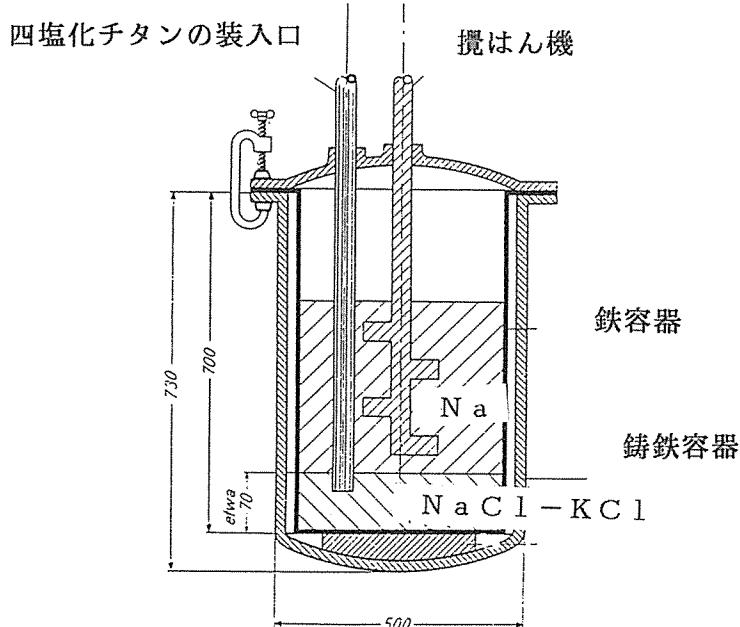


図 89 Deutsbe Gold und Silberscheideanstalt の方法 (1938-) Cmelin 1951.

表 28 チタニウムの融点 McQuillan らによる

	測定者	融点 $^{\circ}\text{C}$
1951	HANSEN, KAMEN, KESSLER and Mc PHERSON	$1716 \pm 25$
1951	OGDEN, MÄYRUTH, FINLAY and JAFFEE	$1690 \pm 10$
1952	ADENSTEDT, PEQUIGNOT and RAYMER	$1696 \pm 15$
1953	MAYKUTH, OGDEN and JAFFEE	$1680 \pm 10$
1953	SCHOFIELD and BACON	$1672 \pm 4$
1954	ORLANI and JONES	$1672 \pm 4$
1954	SCHOFIELD	$1665 \pm 5$
1956	Deardorff and Hayes	1668

Standard の  $1795 \pm 15^{\circ}\text{C}$  を採用している。その後、De Boer のヨウ度法チタンによる実験結果として  $1723 \pm 10^{\circ}\text{C}$  の値を記載している。さらに、1951 年以降、多くの実験値が報告された。表 28 に McQuillan ら<sup>30)</sup>により纏められた結果を示す。この表から 1950 年になると融点は  $1690^{\circ}\text{C}$  から次第に低い測定値が報告されている。また、1956 年の Bureau of Mines の Deardorff らは  $1668 \pm 10^{\circ}\text{C}$  の測定値を示している<sup>181)</sup>。

### 23.4 第 2 次世界大戦後の四塩化チタニウムの金属ナトリウムによる還元実験（一段法）

第 2 次世界大戦後には米国の Bureau of Mines の努力により、四塩化チタニウムのマグネシウムによる還元が工業的に有望であると考えられていた。金属ナトリウムによる還元はこれと競合するものであり、経済的には安価なナトリウムが必要で Downs 槽による工業的製造技術の確立が前提条件であった。ヨーロッパで Downs 槽によるナトリウムの工業生産に最初に成功したのは Degussa 社であったが、このナトリウム金属により四塩化チタニウムを還元する方法については、全身である Deutsche Gold und Silberscheiden Anstalt で研究開発が行われていた。その骨子は液体ナトリウムと四塩化チタニウムはその界面で反応し、還元生成物である食塩は融点が高いので、KCl との共晶点を利用して反応を進行させる方法であった<sup>182)</sup>。図 90 に Degussa 社のナトリウム還元法の工程図を示す。ただし、この報告はアメリカの Ethyl 社の実験である。四塩化チタニウム蒸気は NaCl+KCl 沸浴を通り融体のナトリウムとの界面で反応して金属チタニウムを生成する。ナトリウムは融点  $97.8^{\circ}\text{C}$ 、沸点  $883^{\circ}\text{C}$  であるので水素雰囲気中でこの還元の操作は行われる。

\*この時代、GE 社とオランダの Phillip 社があつたが Incandescent lamp, Glüh-lampe の製造を行った。

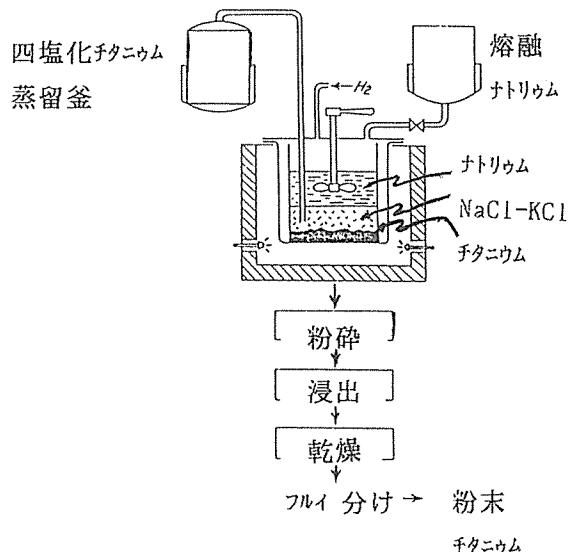


図 90 Degussa 様式の Na 還元法  
Ethyl Corp. (1954).

英国の ICI 社 (Imperial Chemical Industries) もまた、ナトリウムによる四塩化チタニウムの還元の試験を行った。ナトリウムは融点が低いので液体状態でとり扱える。また、反応生成物はチタニウム粉末と食塩であり水による浸出法で分離が可能であるので、マグネシウム還元より原価が安いと考えた。ICI 社の方法<sup>183)</sup>は Bomb 還元である。この方法で、1500 t/年の規模の設備をつくり、1955 年より本格生産を行った。密閉型のポンベ中にアルゴンガスとナトリウムおよび四塩化チタニウムを充填し、 $800 \sim 900^{\circ}\text{C}$  で保持する。反応終了後冷却し、反応生成物を取り出し径 80 cm、長さ 450 cm のロータリー浸出機により金属と食塩を分離する。反応管の寸法は説明がないが、写真から推定すると高さ 1 m、外径 30~40 cm の多数の反応管を用い、遠隔操作により還元を行っている。

密閉型反応管による還元は Electro-Metallurgical's 社、Ohio 州、Ashtabula の工場で、7500 トン/年の目標で行われた<sup>184)</sup>。この工業化試験では反応装置は大型化しており、高さ 14 ft、径 5 ft、肉厚 1 in の不銹鋼製のものが用いられた。図 91 に工程図を示す。まず反応管を排気した後、所定の圧力のアルゴンガスを装入する。つぎに精溜操作により高純にした四塩化チタニウムと液体ナトリウムを充填する。ナトリウムの移送は電磁ポンプによる。温度を上昇し装置に一定量のナトリウムとほぼ当量の四塩化チタニウムを同時に連続的に添加する。一度着火すると激しい発熱があるので外部加熱なしに反応は進行する。ポンベ型の場合と異なり異常な温度上昇もなく、反応は制御できる。還元反応は 5~7 時間続く。反

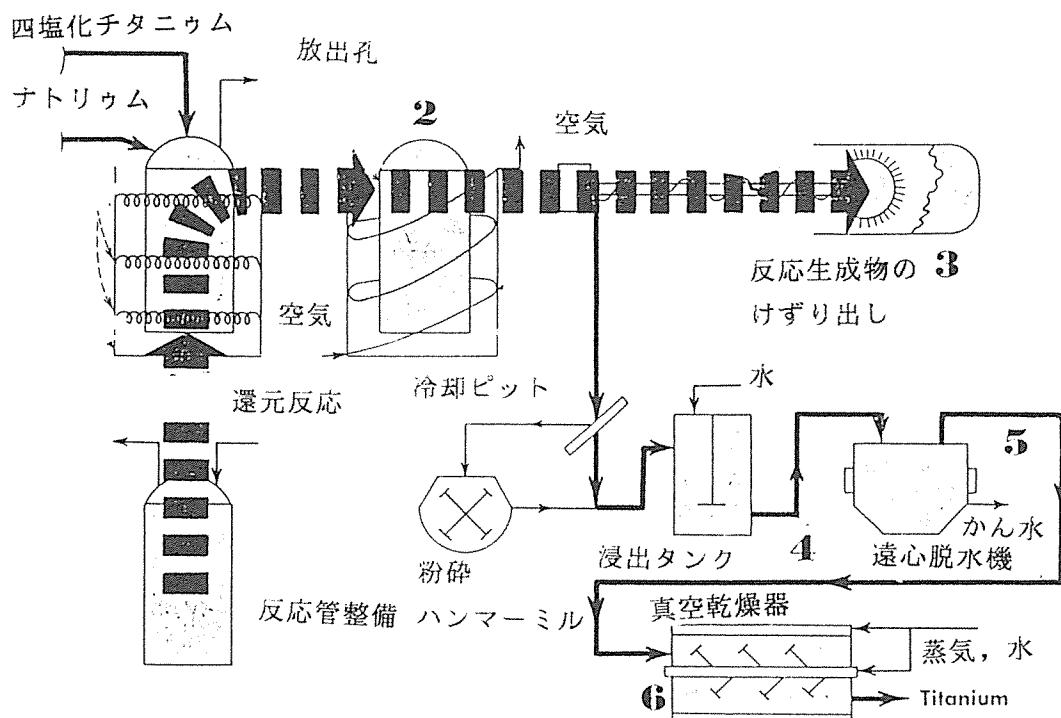


図 91 Hunter 様式 (一段法) による Na 還元法  
Forbath ら, Electro Metallurgical's, Ashtabla, Ohio (1958).

応終了後、さらに反応を完結するために  $1000^{\circ}\text{C}$ で 4~6 時間加熱する。この装置では反応生成物中に約 1 トンの金属が含まれる。反応装置を冷却ピットに運び、冷却管に空気を流す。冷却には 3 日が必要である。蓋をはずした反応管を水平にし、内容物を特殊な旋盤により削り出す。次にハンマーミルで粉碎し篩分けの後、浸出槽に送り食塩に溶解して金属を得る。洗浄後、真空乾燥する。

### 23.5 日本ソーダ（二木工場）による四塩化チタニウムのナトリウム還元による金属チタニウムの製造

日本ソーダ社では 1931 年より Castner 法による金属ナトリウムの製造が行われた。第二次大戦中はアンチノック剤としての四エチル鉛の原料としての需要等により 2000 トン/年の生産量に及んだ。敗戦により生産活動は低迷したがその後、戦後の経済復興とともに再び活況を呈し、1959 年には 3000 トン/年の生産量に達した。1970 年、安全管理とエネルギー効率の上昇を期待して、米国 DuPont 社より技術導入を行い、Downs 法の金属ナトリウム生産工場を完成させた。設備能力は 8640 トン/年と公表されてる。

1972 年、日本ソーダ社は新金属工業（株）を設立して自家生産のナトリウム金属による四塩化チタニウムの還元による金属の生産を開始した。工場の規模および設備の寸法等は記載されたものは見当たらない。還元の方法

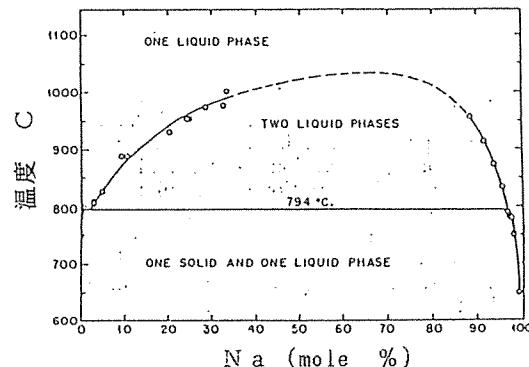


図 92 ナトリウム—塩化ナトリウム系の相平衡  
Bredig ら, Oak Ridge national Lab., (1955).

はナトリウムと四塩化物のほぼ理論量を同時にまた連続的に反応管中に添加し温度および異常な内圧の上昇を抑制する、前記の Electro-Metallurgical's 社の工程に近いものであった。むしろ、より洗練された点も多く、反応前に時間、温度、四塩化チタニウムの滴下量、内圧等のプログラムを組み自動的に反応の進行を行っている。理論的に反応が行われたかについては塩と金属粉末の混合物（Spalt と呼ばれる）の色調により判断する。図 92 に Na と NaCl の相関係を示す<sup>188</sup>。高温では NaCl 中に

Na は溶解する。四塩化チタニウムのナトリウムによる還元が 900°Cで行われていると仮定すると、この際の生成物の食塩はナトリウムを 20 モル%近くまで溶解する。四塩化チタニウムのナトリウム還元において、生成系の食塩は化学量論的であれば無色透明な結晶であるが、四塩化チタニウムが過剰のときは空色となり、またナトリウムが過剰のときは食塩中に 2 倍または 3 倍の塩化物を生じ淡赤色の結晶となる。このことで理論量的反応からのずれを判断する。反応装置から取出し、粉碎は大気中で行われる。食塩は吸湿性がないからである。適当に粉碎した Spalt は向流浸出機で希塩酸で食塩を溶出する。

以上がナトリウム還元法の中で一段法と呼ばれる方法である。

### 23.6 四塩化チタニウムの金属ナトリウムによる還元（二段法）～反応の機構<sup>189)</sup>～

$TiCl_4 + 4 Na = Ti + 4 NaCl$  の型の還元法を一段法反応と呼んでいる。これに対して

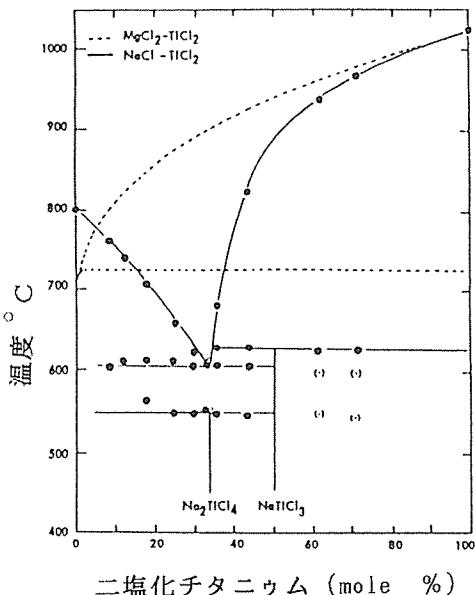
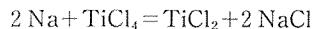


図 93 塩化ナトリウム-二塩化チタニウム系の相平衡  
Komarek ら, New York Univ.  
(1958).

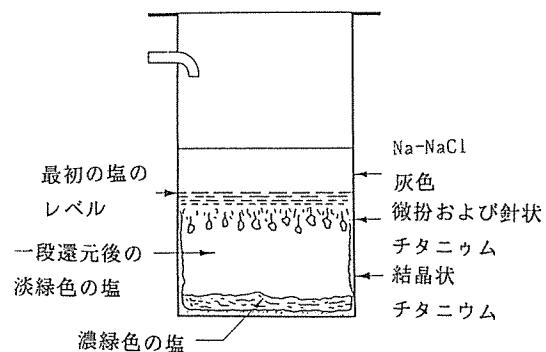


図 94 二段法における金属の析出状況  
Henrie ら, Bureau of Mines (1960).

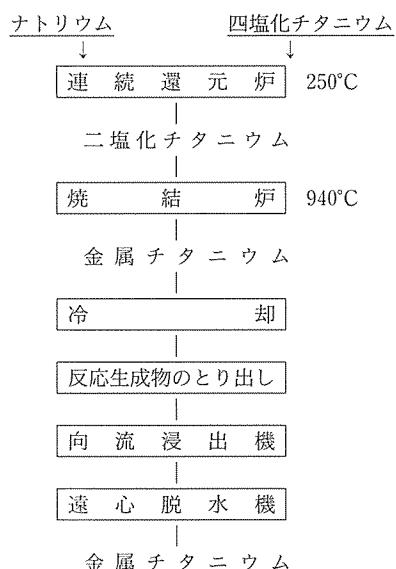


図 95 RMI 社の工程図 (1967).

の低温反応で二塩化チタニウムをつくり、さらに高温で  $TiCl_2 + 2 Na = Ti + 2 NaCl$  の還元反応で金属チタニウムを得る方法があり、二段法反応といわれる。米国の Bureau of Mines で<sup>190)</sup>詳細に検討されているもので、例えば  $TiCl_2$  の生成の場合は 250~400°Cの低温で反応はおこるが、ナトリウムの表面積の影響が多く添加の際の形（例えば微粒状）を考慮する必要がある。図 93 に  $TiCl_2$  と  $NaCl$  の相関係を示している。 $TiCl_2$  は  $NaCl$  と低温で強い結合の化合物をつくることが分る<sup>189)</sup>。相図ではいわゆる “line compound” として示されている。第二段は反応は 800~900°Cで行われる。図 94 は反応館内での金属の析出状況で一段還元後の淡緑色の上部に食塩相があり、ナトリウムはこの食塩にとけ界面で還元反応を開始する<sup>191)</sup>。

二段法ナトリウム還元法は RMI 社で行われた<sup>192)</sup>。図

95に工程図を示す。はじめに一段目の反応でえられた食塩と二価の塩化物は高温の焼結炉に移送され、再びナトリウムを加えて二段目の反応を完結する。反応生成物から金属を採取する方法は一段還元方法と同様である。

ナトリウム還元法によるチタニウム金属は純度は高いが粒度は細い。

### 参考文献

- 173) L. D. Jaffe, R. K. Pitler: Tr. AIME, 188, 1396 (1950).
- 174) Direct Reduction Process for the Production of Titanium Metal, PB Report, 232545 (1974)  
成富辰雄他(大阪チタニウム)訳:チタニウム・ジルコニウム, 24(昭和51年).
- 175) 早川保昌, 松本修:プラズマ化学とその応用, 裳華房, 東京, (昭和46年).
- 176) R. C. Miller, R. J. Ayen: I & EC, Process Design and Development, 8, 370 (1969).
- 177) 西田広三:実験化学講座, 10巻, 稀有金属の製造, 丸善(昭和31).
- 178) 矢島孝二:日本鉱業会誌, 97, 879 (1981).
- 179) M. A. Hunter: J. Metals, 5, 130 (1953).
- 180) C. J. Smithells: Tungsten, London (1936).
- 181) D. K. Deardorff, E. T. Hayes: J. Metals, 8, 509 (1956).
- 182) M. Sittig: Chem. Eng. Progress, 50, 457, (1954).
- 183) E. Swainson: J. metals, 10, 21, (1958).
- 184) T. P. Eorbath: Chemical Engineering, March 10, 124 (1958).
- 185) 山県堅二郎:チタニウム・ジルコニウム, 16, No. 6, 12(昭和43).
- 186) 樋口治雄, 蓮尾任志:資源と素材, 109, 1187 (1993).
- 187) 中尾竣:チタニウム・ジルコニウム, 21, No. 4, 15(昭和48年).
- 188) M. A. Bredig, J. W. Johnson, W. T. Smith: J. Amer. Chemical Soc., 77, 307 (1955).
- 189) K. Komarek, P. Herasymenko: J. Electrochem. Soc., 105, 216 (1958).
- 190) V. E. Homme, M. M. Wong, D. H. Baker: U. S. Bureau of Mines, RI 5398 (1958).
- 191) T. A. Henrie, D. H. Baker: U. S. Bureau of Mines, RI 5661 (1960).
- 192) Reactive Metals, Inc. (RMI): Chemical Engineering, October 9, 126 (1967).

## 総 説

# TBM-Tunnel Driving Alternative for the 21<sup>st</sup> Century

by Kenji AOKI\*

## ABSTRACT

In recent years, hard Rock TBM (Tunnel Boring Machine) have been used to excavate medium or small diameter water and sewer tunnels for infrastructure improvement projects in urban areas. As examples, two of these projects in U.S.A. are reported in this paper, the River Mountains Tunnel No. 2 in Las Vegas, Nevada and the 79<sup>th</sup> Street Water Tunnel Extension in Chicago, Illinois. Recently, various Japanese governmental agencies have launched infrastructure improvement programs and have designed rock tunnel projects. They have created high demands for rapid tunneling by using hard rock TBMs. In order to meet these demands, the author and coworkers have researched and developed new technologies to make it possible to construct tunnels by using hard rock TBMs under complicated and very difficult ground conditions in Japan. "High Speed TBM System" will be expected as effective alternative to the conventional Drill and Blast method for tunneling in coming century. Some of these technologies will be briefly presented in this paper.

## INTRODUCTION

More hard rock TBMs have been used in excavating small or medium diameter tunnels to construct infrastructures such as water, sewer, communication networks etc. These infrastructure improvement programs are expected to continue for a while. The main interests in these projects are reduction of construction cost and timely completion by using rapid tunnel excavation method. Two projects will be presented in this paper as examples of rapid tunneling.

The first project is the water tunnel near Las Vegas, Nevada. The diameter of the tunnel is 4.3 m and the total tunnel length is approximately 6 km. A series of World records were broken on this project. This paper will make mention of the tunneling

system which made it possible to break the record.

The second project is the water tunnel in Chicago, Illinois. The diameter of the tunnel was 5.5 m and the total tunnel length was approximately 6.0 km.

The distinguishable feature of this tunnel was that the work shaft was offset from the main tunnel alignment due to the limited space available around the job site. This paper will report how arrangements were made to cope with constraints imposed of busy streets in the south side of Chicago.

In the third chapter, the author's proposed new type TBM and primary liner, and newly developed Simultaneous Geophysical Logging System will be briefly presented. The author and Kajima Corp. are proposing these systems to meet recent increasing demands for high-speed tunnel excavation system by using Hard Rock TBMs in Japan.

\*京都大学大学院工学研究科教授

## 1. RIVER MOUNTAINS TUNNEL

### 1.1 Description of the project

The project site is located in southern Nevada near Las Vegas. This tunnel project was a part of the program to increase the capacity of the water distribution system for Las Vegas area. In order to meet the increased demand for water due to the rapidly growing population in the area, it was necessary to complete the concrete-lined tunnel by May. 1997. Therefore, rapid tunneling system was required by the contract. This project was successfully completed in January 1997, four months earlier than the contract completion date.

The River Mountains are a low range of rugged mountains separating the Las Vegas Valley from its main supply of water, the Colorado River at Lake Mead.

They are volcanic in origin and the harsh desert environment has left them as expanses of exposed bedrock rising 305 m (1,000 feet) above the valley with little or no vegetation. Lake Mead is 5 km (3 mi) east of the portals of both tunnels, and the Las Vegas Valley is 5 km (3 mi) west of the west portals. The tunnels slope from an elevation of 581.6 m (1908 ft.) at the east portal to 575.5 m (1,888 ft) at the west portal, matching the slope of the existing tunnel.

The River Mountains consist of faulted, NE and NW trending, Tertiary volcanic rocks.

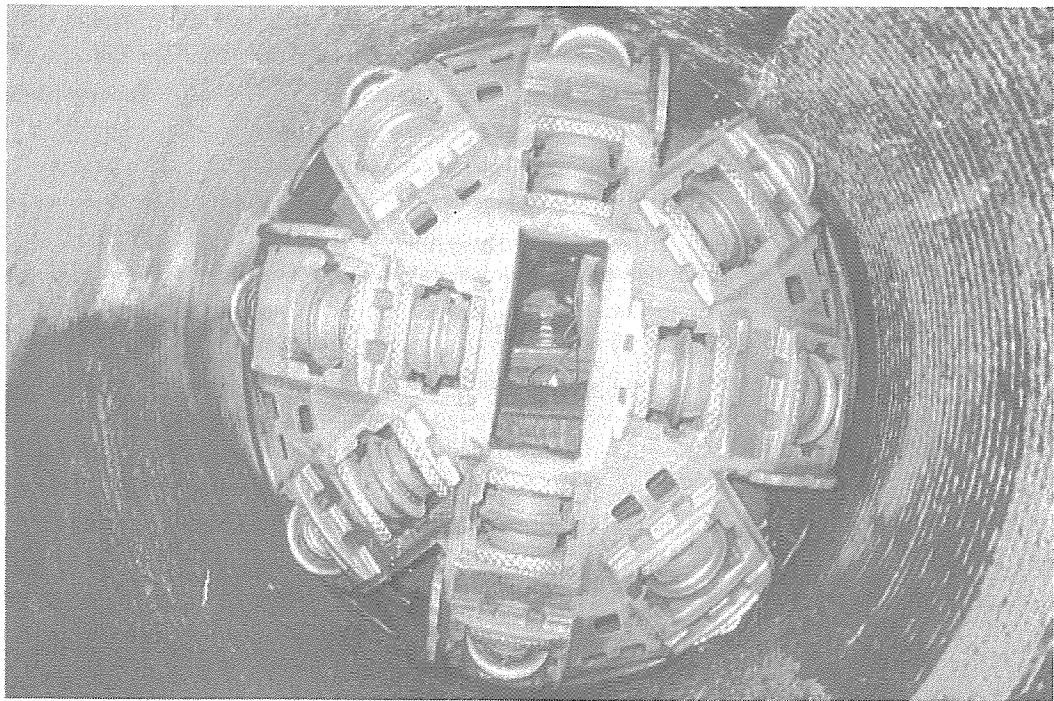
They are flanked on the north, west and east by Tertiary sedimentary rocks and Quaternary allu-

vium. A wealth of information pertaining to the site geology was available from the design and construction of the first tunnel. This included logs from 14 borings drilled along the existing alignment, surface geologic mapping and a geologic profile off the existing tunnel. Records of the previous tunnel excavation including location and type of support, rock stability and excavation rates were also available. Existing data as well as data from seven new borings and geophysical studies were used in citing the new alignment and preparing the Geotechnical Design Summary Report (GDSR). Twenty-six geologic unit were described in the original geologic mapping. From those, rocks with similar engineering characteristics were grouped together and resulted in four engineering geologic units being presented in the GDSR. The units in order of first occurrence in the excavation are Conglomerate, Agglomerate, Rhyolite, and Rhyodacite. Intrusive dikes were also mapped over a small percentage off the excavation. These units, with the exception of the intrusive dikes, were evaluated further for rock mass engineering qualities.

Descriptive interpretations of the qualities of the existing tunnel along with data from laboratory tests on drill core loggings gave analytical data to be used for rock mass classification. Two systems for classification were used: the Rock Mass Rating System (RMR) and the Q-system (ASTM Special Technical Publication 984). Table 1 shows engineering data collected for the different engineering

Table 1 Engineering Properties of Engineering Geologic Units

PARAMETER	AVERAGE VALUES FOR ENGINEERING PROPERTIES			
	Rhyodacite	Agglomerate	Rhyolite	Conglomerate
Bulk Density ( $\text{g/cm}^3$ ) (pcf)	2.18 (136)	1.99 (124)	2.10 (131)	2.23 (139)
Unconfined Compressive Strength	43.32 ( $\text{MPa}$ ) ( $6.28 \times 10^3$ psi)	20.10 ( $\text{MPa}$ ) ( $2.92 \times 10^3$ psi)	32.59 ( $\text{MPa}$ ) ( $4.73 \times 10^3$ psi)	24.40 ( $\text{MPa}$ ) ( $3.54 \times 10^3$ psi)
RQD	73	53	66	47
Fracture Spacing (m) (ft)	0.20m (0.67) (f)	0.13 (0.42)	0.20 (0.67)	0.1 (0.33)
RMR Classification	Good to Fair	Fair	Good to Fair	Fair to Poor
Q-System Classification	Good	Fair to Poor	Good to Fair	Fair to Poor
Anticipated Footage	2034m (6672) (f)	1821 (5974) (f)	1821 (5974) (f)	182 (598) (f)
Actual Footage (m) (ft)	1875 (6150)	1908 (6260)	1977 (6487)	198 (650)



**Photo 1 RIVER MOUNTAINS TUNNEL**

geologic units along with predicted and as excavated lengths of the different rock types (Intrusive dikes account for less than 2% of the excavation and are not included in Table 1).

The tunnel alignments are above the ground water table and no water was encountered during the first excavation. However, stories of leakage from Tunnel #1 during its first year of operation worried both designers and the construction team. Although open joints up 0.3 m (1 ft.) wide were encountered during the excavation for Tunnel #2, no water was encountered (**Photo 1**).

### 1.2 Design of tunneling system

It was crucial to chose most effective and productive rapid tunnel excavation system on this project to meet tough milestone dates. Advance rate of the tunnel excavation by using hard rock TBM is theoretically calculated by  $P \cdot A \cdot T$  ( $P$ : Penetration rate  $A$ : TBM utilization rate  $T$ : Total work time)

The advance rate of the tunnel excavation depends on how TBM was designed and built to achieve maximum penetration rate as well as how entire tunneling system such as mucking system, primary lining system, and maintenance program etc. was designed or chosen to assure maximum TBM utilization. Special consideration was given

in redesigning TBM for this project since used TBM was refurbished for this project.

#### 1.2.1 Design of TBM cutter head

TBM penetration rate  $P$  is theoretically calculated by  $N \cdot d$  ( $N$ : Rotational speed of cutter head,  $d$ : Depth of crushed zone by each cutter) Therefore, penetration rate depends on how TBM is designed to maximize rotational speed and depth of crushed zone.

##### (1) Rotational speed ( $N$ )

Rotational speed of cutter head is generally reduced as the diameter of TBM increases. Normal rotational speed for 4.3 m diameters TBM is 9 rpm. However, rock conditions of this tunnel were predicted to be soft and volcanic. Also, recent development of TBM bearing technology made it possible to allow higher loading. Higher cutter head power and torque capacity were provided along with higher rotational speed of 12 rpm in order to maximize penetration rate.

##### (2) Depth of crushed zone ( $d$ )

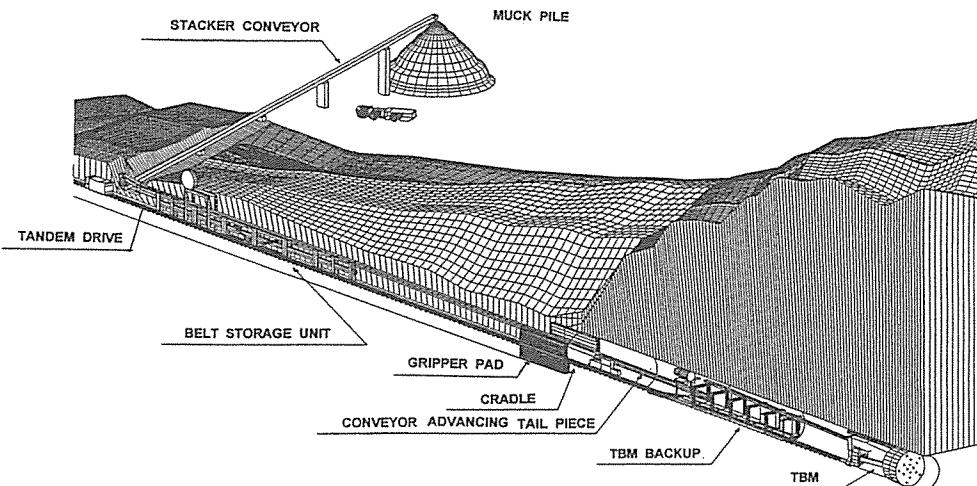
Depth of crushed zone was increased by providing larger cutters with higher loading capacity. 14" disc cutters were normally used for this size of TBM in the past. 17"disc cutters were mounted on this TBM. Recent development of rock cutting technol-

**Table 2** Comparison of calculated daily advance of tunnel excavation for each gripper systems

Gripper System	Instant ROP* (m/Hr)	Re-griptim e(min)	Total Cycle (min)	Work Houts (Hr)	Util. (%)	Daily Advance (m/day)
Single	7.5	5	14.6	20	50	49.3
Double	7.5	0	9.6	20	47**	70.5
Fast Single	7.5	0.5	10.1	20	50	71.3

\* ROP : Rate of Penetration

\*\* Above mentioned three potential problems with double gripper are counted for 3% of down time in the TBM utilization rate.



**Fig. 1** Mucking system

ogy with disc cutters made larger disc cutters available for TBM tunnel excavation. Larger cutters prolong the life of cutters and it further increases the efficiency and advance rate of TBM excavation.

### 1.2.2 TBM propel system

In designing gripper system, special consideration was given to minimize re-gripping time in order to achieve higher advance rate. Comparison study was conducted for single gripper system and double gripper system to evaluate which system will give most efficient propel system for this project. Table 2 shows the results of the study. It is evident that double gripper system will be re-gripped in shorter duration than single gripper system simply because almost no re-gripping time is required. On the other hand, following potential problems exist with double gripper system.

- ① Rear section of the TBM may be dragged in retracting thrust jacks, as weight center of the TBM will be toward rear section.

**Table 3** Means used to increase TBM utilization

Item	Description of Means
Temporary Utilities	Vent Line 150 LM of plastic vent line was prefabricated in the cassette for automatic extension
	Power Line 300 LM of high voltage power line was installed in the basket for automatic extension
Continuous Conveyor System	Mechanical joint was used at the joint of conveyor belt to minimize down time for splicing*
Rock Bolt Drill System	Rotational and sliding dual rock bolt drill system were mounted behind the finger shield for immediate installation of rock bolt.

\* Final splicing was done by vulcanizers on every Saturday with other maintenance work.

- ② It will increase the possibility of mechanical down time, as second gripper will be added to conventional TBM with single gripper system.
- ③ It will make TBM operation more complicated than the one with single gripper and increase the possibility of down time.

A Single gripper system was chosen with "Fast

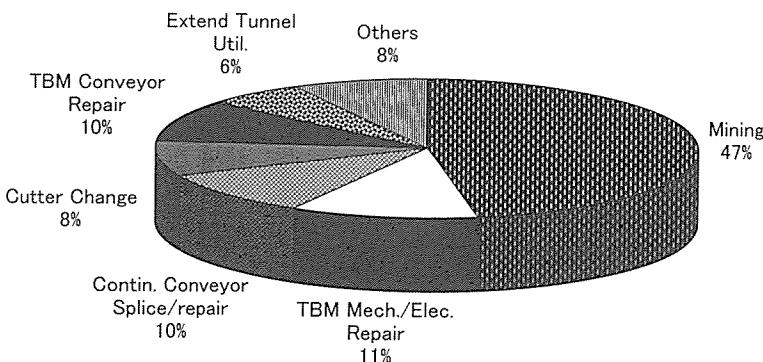


Fig. 2 TBM utilization chart

Gripper System" which would give overall similar re-gripping time to a double gripper system. "Fast Gripper System" was built by modifying hydraulic system of conventional single gripper system. This system was developed for this project and a similar upgrade was used for the 79<sup>th</sup> Street Water Tunnel in Chicago. Re-gripping time was reduced to about 45 seconds on both jobs.

### 1.2.3 Mucking System

In choosing mucking system, comparison study was made among continuous horizontal conveyor system, conventional rail car system, and wheel car system. Productivity, efficiency, and economy of each system were evaluated. As high instant TBM penetration rate was expected on this project, mucking system with high capacity was chosen in order to achieve rapid tunnel excavation. It was decided to use continuous horizontal conveyor system to make continuous TBM push possible by eliminating waiting time for muck car exchange. The capacity of the continuous horizontal conveyor system was designed for 9m/Hr TBM advance rate (Fig. 1).

### 1.2.4 Means used to increase TBM utilization

**Table-3** shows means used to increase TBM utilization on this project. They are contrived from lessons learned in the past. It is crucial to have good maintenance program for maintaining TBM, other mechanical and electrical facilities in good working conditions in addition to them as minor mechanical or electrical problems can shut down entire mining operation and decrease TBM utilization as well as advance rate. Daily maintenance was done at the end of each shift. The tunnel was mined from Monday through Friday and scheduled

**Table 4** World Progress Records (for TBM diameter 4.01-5.00 m) broken on this project

Category	When	Excavated Length (m)	Previous Record (m)
Per 1 shift	4/24/96	83.2	81.7
Per 1 day	2/27/96	150	143.9
Per 1 week	2/26-3/1/96	636.7	632.2

maintenance was done on Saturday.

### 1.3 Actual performances

Tunnel boring was commenced in December, 1995 and completed in April, 1996 with outstanding performance. 6-km-long tunnel was excavated only in four and half months. A series of TBM excavation World Records were broken on this project as shown in the **Table-4**, Fig. 2 shows TBM utilization chart.

## 2. CHICAGO WATER TUNNEL EXTENSION

### 2.1 Description of the project

The project site is located 15 km south of the center of Chicago. This tunnel project was designed to increase the capacity of the water distribution system for southwestern part of Chicago.

79<sup>th</sup> Street Water Tunnel is owned by the City of Chicago and contract duration was from September 1995 to July 1998. Bored diameter of the tunnel is 5.5 m and total tunnel length is 5,854 m.

The distinguishable feature of this project was the requirement to drive sections of tunnel in opposite direction from an access shaft, which is 18.9 m offset from the main tunnel alignment as shown in the **Fig. 3**. The unusual work shaft arrangement was required by condition in the area near the connection that had to be made to the existing tunnel.

A shaft over the tunnel would have been in 79<sup>th</sup> Street and was impossible. The site chosen was in the most suitable nearby vacant lot, which was 250 m from the end of the tunnel. The City of Chicago erected to require than the short tunnel be done mechanically rather than the conventional drill & blast method to reduce disruption by blasting to the neighborhood to a minimum. The TBM was turned 90° at the junction to start the 213 m long East drive. Subsequently, TBM was turned 180° to head off on the 5641 m long west drive. The turn-round system included two transport dollies with 360° pivots, a turntable with bearings, and air powered winches.

## 2.2 Design of tunneling system

It was very important to design the most effi-

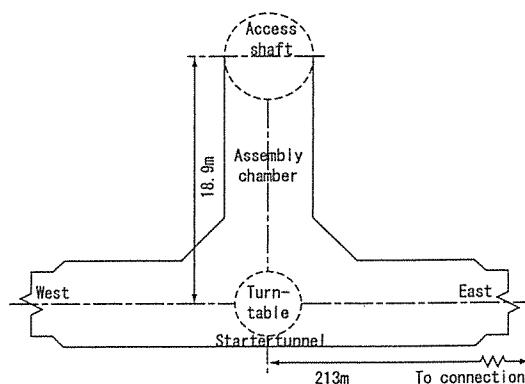


Fig. 3 Access shaft location

cient mucking system on this project in order to maximize the TBM advance rate. This requirement was made more challenging by the fact that the access shaft was 18.9m offset from the main tunnel alignment as mentioned above. The mucking system was designed as shown in the Fig. 4. The muck that came out of the TBM was transported through the continuous horizontal conveyor system to the tunnel junction which was the same conveyor used on the River Mountains Tunnel Project. Subsequently muck was transferred to the bottom of the access shaft through Transfer conveyor and dumped to the hopper of the vertical bucket conveyor system, which transported muck to the surface. Thereafter, muck was transported to the muck bin through the stacker belt. It was crucial system in the best condition and minimize down time in order to achieve high TBM advance rate. Though the 79<sup>th</sup> Street Tunnel was driven from the shaft and the River Mountains Tunnel was driven from the portal, similar concept was used to design the TBM on both projects.

## 2.3 Actual performance

Tunnel excavation was completed in May. 1997 with outstanding performance. A series of world records were broken as shown in the Table-5, Fig. 5 shows TBM utilization chart.

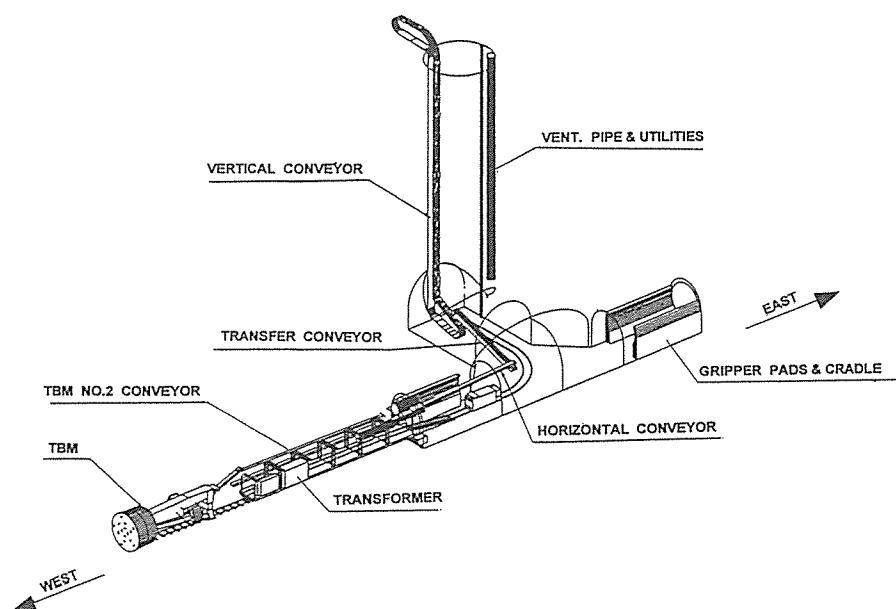
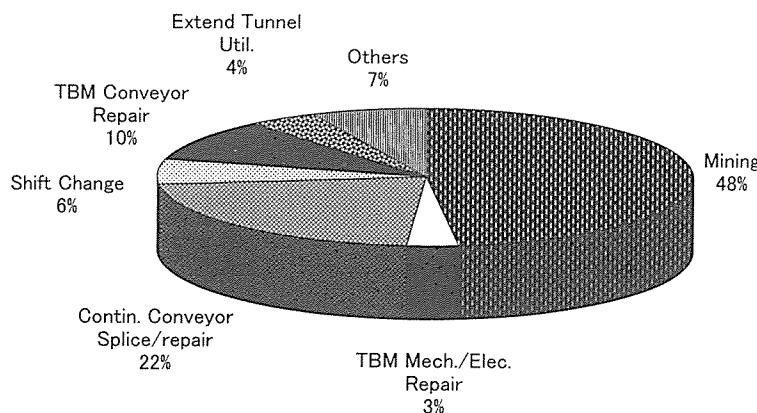


Fig. 4 Mucking system

**Fig. 5** TBM utilization chart**Table 5** World Progress Records (for TBM diameter 5.01-6.00 m) broken on this project

Category	When	Excavated Length (m)	Previous Record (m)
Per 1 shift	4/2/97	37.8	N/A
Per 1 day	3/19/97	98.5	86.3
Per 1 week	3/8-3/14/97	424.3	399.8
Per 1 month	3/14-4/3/97	1513	1401
Most excav. In 24 Hr.	3/19/97	2,393 cum	2,064 cum

### 3. Proposed rapid tunneling system for hard rock tunnel projects in Japan

It was able to achieve rapid tunnel excavation with rock TBMs on the abovementioned projects in the U.S. It has been researching and developing rapid tunneling system with hard rock TBMs which can be used under complicated and difficult ground conditions in Japan. Ground conditions, which usually change frequently and unpredictably, has made it almost impossible to use hard rock TBMs in Japan in the past successfully. Furthermore, most of hard rock tunnel projects have been located up in mountains. High rock cover has made it very difficult and uneconomical to explore rock conditions of the tunnel by boring, which usually gives the most accurate information to predict ground conditions of the tunnel. Prediction of the ground conditions have been done with the information mainly collected from Seismic Refraction Method. There have existed greater deals of uncertainties with respect to ground conditions of tunnel. These constraints have made it very risky to adopt hard rock TBMs to

excavate tunnels in Japan. This situation has generated the requirement for us to research and develop a rapid tunneling system with a hard rock TBM to meet recent increasing demands on infrastructure improvement projects.

The author's proposed rapid tunneling system consists of three developed technologies;

- ① Simultaneous Geophysical Logging System
- ② Hybrid TBM
- ③ Primary Liner

Each technology will be briefly mentioned.

#### ① Simultaneous Geophysical Logging System

Simultaneous Geophysical Logging System is designed to collect useful geophysical information from the tunnel face and predict ground conditions ahead of the tunnel. It consists of Geophysical Logging System, Simplified Seismic Refraction Method, and TSP. **Table 6** and **Fig. 6** show brief feature of each system.

#### ② Hybrid Hard Rock TBM

**Fig. 7** shows conceptual drawing of the hybrid hard rock TBM. It is equipped with four sets of grippers. It is designed to make this gripper system usable in bad ground by reducing the gripping pressure to the surrounding ground. It is also equipped with a shield with a length of around one D (TBM diameter). This shield is designed to support disturbed surrounding ground until primary liner is installed in bad ground. It minimizes down time by avoiding troubles, which may be caused by bad ground conditions. It is also possible to use this multi-gripper system as thrust jacks and push TBM forward by attaching four

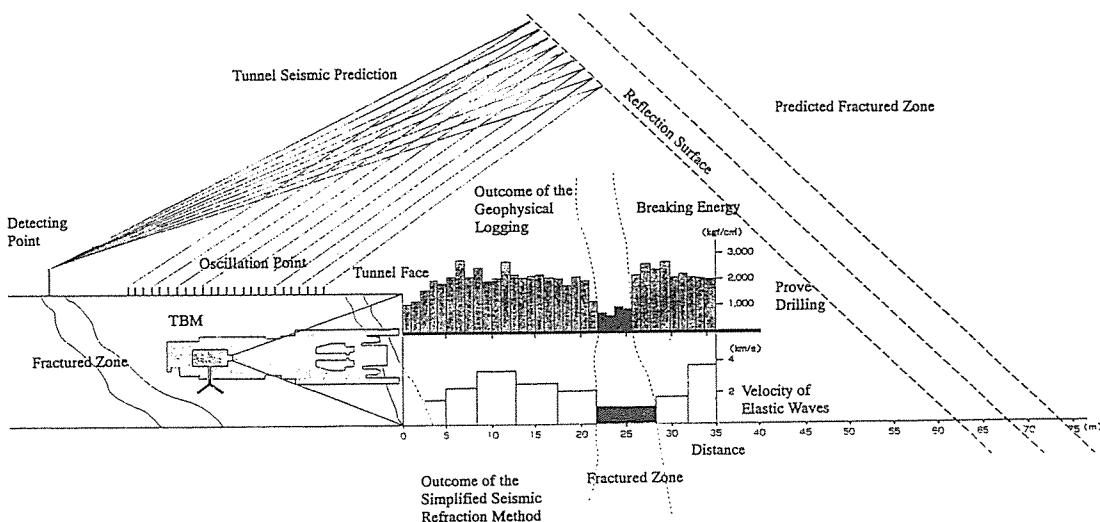


Fig. 6 Simultaneous geological logging system

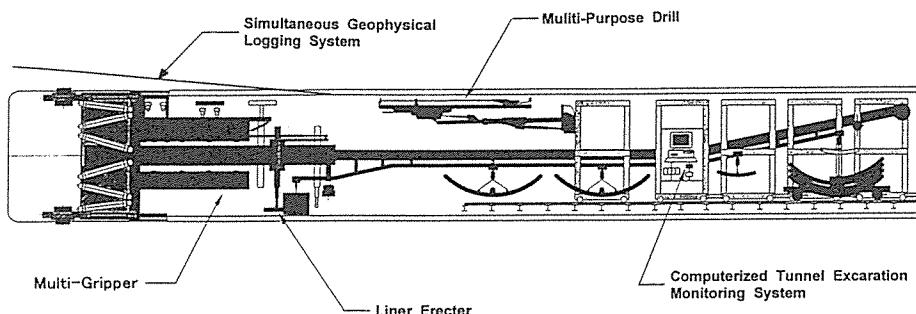


Fig. 7 Proposed hybrid hard rock TBM

Table 6 Summary of Simultaneous Geophysical Logging System

Item	Brief Description	Effective Distance (m)
Geophysical Logging	Developed by Kajima. Predict rock condition by analyzing drilling data. Such as drilling energy and its penetration rate.	Max. 30m from the tunnel face
Simplified Seismic Refraction Method	Developed by Kajima. Predict rock condition by Simplified seismic refraction survey which is done through drilled hole for	Max. 50m
TSP	Developed by Amberg Co. Called Tunnel seismic prediction	Max. 100 – 150m

sets of grippers to each other. This TBM is a hybrid machine between open main beam type and double shield type.

### ③ Primary Liner

This steel segments with hinged joints will be installed inside the shield of TBM when unexpected bad ground is encountered. This Segment will be expanded when they are pushed out of the shield. It is designed to make multi-gripper

system workable in bad ground in order to give the proposed Hybrid TBM capabilities of mining through bad ground.

## CONCLUSION

The tremendous two-step improvement made in the U.S tunneling industry in the past 25–35 years is illustrated by these two River Mountains Tunnel projects. Very few examples exist that give such a clear side-by-side comparison. Step one was the bold decision to use a TBM rather than the drill and blast method in 1968. Step two has been the steady improvement in TBM technology and is clearly reflected in the side-by-side comparison of these two projects. Improvements to the major TBM components, such as cutters, drive system, head design, bucket and conveyor, internal muck handling, ventilation, roof drill, roof support, back-up equipment, modern electronics and muck transporta-

tion away from the TBM, can be found by comparing these two projects built in identical conditions.

TBM tunnel ground support requirements are far different than those of drill and blast tunnels in the same ground. The "RMR" & "Q" systems should be expanded or be re-calibrated to include a separate set of results of TBM projects which have been finished in the past several years.

In order to further take advantage of high TBM advance rates that are now possible, concrete lining also needs to be placed faster. The elimination of

close construction joints, reinforcing for the entire tunnel and the use of modified sloping joints did not diminish quality, but certainly allowed the lining to be placed in the shortest amount of time on both these projects.

Proposed Rapid Tunneling System is being used on the actual hard rock tunnel project since 1998 in Japan. Most of its technologies are already well established. It is expected that they will help in enhancing applications of hard rock TBMs in Japan to the 21<sup>st</sup> century.

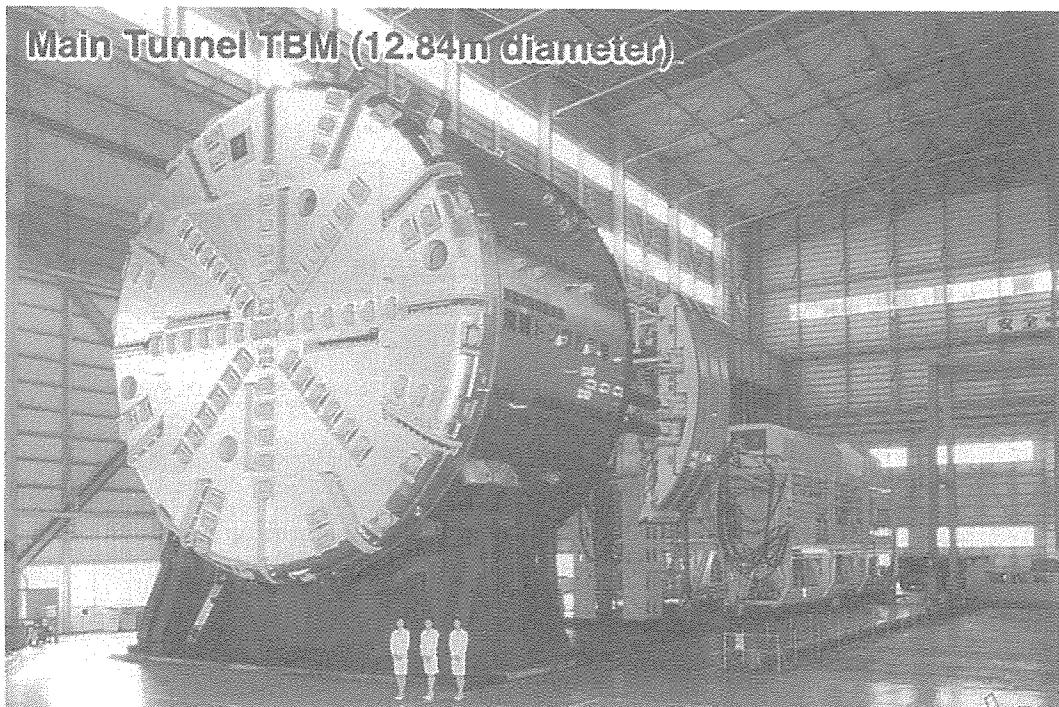


Photo 2 Full Face TMB for HIDA Tunnel

## 談話室

## 海外出張も楽じゃない?

平藤哲司\*

Each Country has its Own Customs

by Tetsuji HIRATO

文部省在外研究員として、1999年7月より2000年4月までの10ヶ月間、ベルギーのルーベン(Leuven)大学に滞在した。本誌前号に海外出張報告が2件掲載されたが、材料工学教室の長期出張者の最後のおつとめは、水曜会のみなさまへの報告ということのようである。水曜会名簿にも海外在住者は多くみられ、またこれから海外出張を命じられることになる会員も多くおられることう。海外出張ではトラブルとまではいかないまでも、いろいろ予想外の事に会ってあわてる事がある。そんなとき、他人の経験談や失敗談を聞くと何となく安心するものである。海外出張と言っても、行き先、時期、期間、目的など様々で、他人の経験が直接当てはまることは少ないかもしれないが、一つの参考例としてご報告する。なお本稿は筆者の記憶に基づいて書かれており、必ずしも正確な資料の裏付けがあるわけではない。筆者の怠慢をお許し頂くとともに留意をお願いする。

## ビザの取得は早めに

ビザの取得の準備は出発の3ヵ月以上前の3月の末からと、余裕を持って始めたつもりであった。大阪のベルギー領事館に問い合わせたところ、1ヶ月以上の長期滞在者は入国前にビザの取得せねばならず、必要な書類は、パスポート、滞在先の招聘状、健康診断書、戸籍抄本、無犯罪証明書、労働許可証などである。このうち、労働許可証は滞在先の大学に所得してもらわねばならないとのことであったが、他は1~2週間もあればそろうだろと安易に考えていた。これが後であわてるもとなる。

ここで滞在国ベルギーについて少し述べておく。ベルギーは立憲君主国であり、ベルギーの王室と日本の皇室

はご親密なことで知られている。人口は約1千万、面積は約3万km<sup>2</sup>である。行政的には北部のフランドル、南部のワロンと首都のブリュッセル3つに分かれている。それぞれ公用語も異なり、フランドルはオランダ語、ワロンは主にフランス語で一部ドイツ語、ブリュッセルは公式にはオランダ語とフランス語であるが、主にフランス語である。おおざっぱに言って、人口約1千万人のうち、6割がフランドル、3割がワロン、1割がブリュッセルに住む。ルーベンはブリュッセルの東約30kmにあり、フランドルに属し、從って公用語はオランダ語である。「フランダースの犬」でお馴染みのアントワープもフランドルの有力都市の一つである。

公用語がオランダ語のため、公文書は基本的にオランダ語である。ビザ取得に必要な書類の一部は英語でも受け付けてくれるが、健康診断はベルギー領事館の指定する神戸市の病院で受けねばならず、戸籍抄本はオランダ語訳が必要であり、予想外に手間取った。4月の半ば過ぎに、ルーベン大学から労働許可証の取得に必要な書類を知らせる手紙が届いた。それには、労働許可書の取得には約6週間を要するのでできるだけ早く書類を送るようにとの但し書きがついていた。どうして6週間もかかるのだろうとは思ったが、そんなことを言つても仕方がない。出発の7月1日までには10週間しかなかつた。こちらからの書類の送付、ルーベン大学からの労働許可証の返送に2週間は見て置かねばなるまい、またベルギー領事館によると、ビザの手続きはすべての正規の書類がそろってから着手するとのことなので、これにも1週間はかかるだろう。ほとんど余裕がないが何とか間に合いそうである。

## 連休にはご用心

ただ一つだけ気になる書類があった。健康診断書にベ

\*京都大学工学研究科助教授

ルギー領事館の認証スタンプをもらわねばならない。とりあえず、健康診断書を急ぎの旨を記した手紙と速達料金の切手を貼った返信用の封筒とともに速達でベルギー領事館に送った。これが1週間以内に返送されなければ何とか間に合うだろう。ところがそこにはゴールデンウィークが迫っていた。結局、ゴールデンウィーク前には、健康診断書は手には入らず、とりあえず、それ以外の書類を先に送付して労働許可証の取得に着手していただくようにお願いした。ベルギー領事館の認証を受けた健康診断書を送付できたのは出発8週間前であった。後は「約6週間」が長い方にずれないことを祈るだけであった。

その後の手続きは旅行代理店にまかせた。幸いこの度の出張では、航空券の手配を大阪に支店のある旅行代理店にお願いしていたので、大阪のベルギー領事館との交渉には都合がよかった。結局、旅行代理店の大阪の支店でビザを手にしたのは出発前日の午後6時前であった。冷や汗をかいたが、終わりよければすべて良し、旅行代理店の担当者とは顔を見合わせて苦笑いであった。

#### 世界遺産に住む

ビザの取得と同様に早めに準備した方がいいのが住居探しである。特に家族連れの場合、適当な住居を探すの

は容易でないらしい。なかなか見つからず1週間以上も教授や友人の家に居候した人の話を聞いた。幸い、筆者は到着したその日から大学の宿舎に入れた。この大学の宿舎は、中世に建てられた修道院を利用したもので、1998年にユネスコの世界遺産に登録されたフランドル地方のベギン会修道院の一つである(写真1)。石畳に煉瓦づくりの建物、定時に聞こえてくるカリオンの音、と中世ヨーロッパの雰囲気が味わえた。建物内にむきだしの太い木の柱は創建当時のままであるが、もちろん内装は改められており、家具、電話付きで大学へも徒歩で20数分と便利で快適な住まいであった。ここには客員教授だけでなく、留学生も多数住んでいた。京都大学にもこのような施設があれば、留学生や客員研究員の受け入れも容易にできるのにとうらやましく思った。

#### 住民登録

住居が決まると住民登録ができる。住民登録が完了し、居住証明書をもらわないと船便の通関手続きができない。到着した翌日、住民登録の手続きのため市庁舎を訪れた。多くのヨーロッパの都市と同様、ルーベンの市庁舎も放射状の道路が集中する町の中心にある。たいていの都市の市庁舎は黒くすすけているが、この市庁舎は最近表面が洗われたらしく、非常に美しく、また聖人た



写真1 大ベギン会修道院 (Groot Begijnhof) -正面のとんがった屋根の建物が教会、筆者の住居は右手の建物の2階。



**写真2** ルーベン市庁舎—手前に見える像はFonskeの愛称で親しまれ、頭からビールをかぶりながら本を読んで勉強しており、大学とビール（ベルギー最大のビール会社がある）の街、ルーベンの象徴である。

ちの彫刻も見事であり、中世ゴシック建築の傑作の一つである（写真2）。現在も市庁舎として使われており、住民登録はこの建物の裏手にある別棟で行う。

先にも述べたが、公用語はオランダ語なのですべての公文書はオランダ語で記される。但し、住民登録の窓口の職員は蘭、仏、独、英の4カ国語に堪能であり、英語でインタビューしながら必要な書類にオランダ語で記入してくれる。しかし、これで住民登録がすむわけではなく、この手続きの後、市から警察に居住の確認の依頼がされ、警察官が居住の確認に訪れ、その報告を受けてから市から改めて出頭の案内が届き、再び市庁舎に出頭してやっと住民登録が完了する。警察官が確認に来てくれたのは約10日後、住民登録の完了には1ヶ月以上かかった。その間、日本から送った船便はロッテルダムの倉庫に眠ったままであった。ルーベンで知り合った日本人の方にうかがうと、これでも早い方だそうである。住居探しに手間取ると手続きが始まられずさらに遅くなる。船便は発送から到着まで2ヶ月かかることもあると聞かされ、早めに発送したのであるが無駄だった。ルーベンへの船便の発送は決してあわてる必要はない。

### Katholieke Universiteit Leuven

これまでルーベン大学と記していたが、正式な名称は表記の通りである。その名の示すとおり、ローマ法王の命により設立された大学である。ルーベンはベルギーのほぼ中心に位置し、1時間半もドライブすれば、フランス、オランダ、ルクセンブルグ、ドイツ、そして北海とすべての国境に到達でき、古くから交通の要所として栄えた。14世紀にそれまでの主産業であった毛織物取引が衰退したことから、1425年、ローマ法王マーチン5世が大学を設立し、その後大学都市として発展してきた。ルーベン大学は、2000年には創立575周年記念事業が盛大に行われるベルギー最古、ヨーロッパでも有数の歴史ある大学である。2度の世界大戦では大きな被害を被ったが、その後復興し、現在では学生数も約30,000人とベルギー最大の大学である。大学は地理的にも拡大しており、人文系のカレッジは市の中心部に残っているが、理工系および病院を含む生物・医学系は市の郊外の森を切り開いた広大な敷地内に点在している。学生は世界中から集まっており、講義はオランダ語で行われるもの、研究室の「公用語」は英語であり、この点は助かった。但し、事務関係の書類はすべてオランダ語であり、毎日のように回ってくる回覧や電子メールでの事務連絡など、いちいち内容を確かめる気も起こらず放置していた。京都大学で働く外国人研究者の気持ちが少し理解できた気がする。

お世話になったJ.-P. Celis教授の研究室は、日本語に訳すと、工学部・金属学および材料工学科・化学系・表面処理分野に属しており、筆者の京都大学での所属、工学研究科・材料工学専攻・材料プロセス講座・表面処理工学研究分野と相似形をなしている。研究室の歴史も、金属系で電気化学を基礎にめっきや腐食などの研究を続けながら、近年は、エレクトロニクス材料などの電気化学的プロセスによる作製に関する研究を行っており、筆者の研究室と類似しており、共通のバックグラウンドを持つため、研究活動はスムーズに行えた。

### 子どもの病気

ルーベンでの正しい医者の掛け方は、ホームドクターに電話で病状を説明し、往診してもらい、さらに治療が必要であれば専門医や総合病院を紹介してもらう、というものである。但し、10ヶ月程度の滞在では、そういう病気になるわけでもなく、病気になる前にホームドクターを決めておくなど、よっぽど用心深い人でなければしないだろう。また得てして、子どもの病気は週末など医者が休みの時に起きるものである。

筆者の4歳の子どもの場合もそうであった。夜、子ど

ものが首が痛いと言い出した。首のリンパ腺が腫れており、何らかの感染症と思われ、医者に抗生物質をもらったほうが良さそうである。こんな時のためにと日本からわざわざ持参した家庭用の医学事典で一応調べてみた。それには簡易診断用のチャートがついており、それに従うと、どうも「おたふく風邪」らしい。確かにこの子は、おたふく風邪の予防接種をしていない。おたふく風邪なら特に治療の必要はないそうで、ゆっくり養生するしかないようだが、熱も高く苦しそうなので、翌日、休日でも診察してくれる近くの総合病院につれて行くことにした。

そこでは、耳鼻科の先生が診察してくれて、その診断も「おたふく風邪」であった。しばらく熱が続くかもしれないが1週間程度でよくなるだろうと、熱冷ましだけを処方してくれた。こちらも自分たちの素人診断と医者の診断が一致したので、安心して帰宅した。しかし、2日たっても熱はいっこうに治まらない。この間、熱冷ましの効力の切れる4時間毎にこどもは苦しみ、目も充血してきた。これは、おたふく風邪ではないんじゃないかなと疑いはじめた。

### おたふく風邪ではない

インターネットで「おたふく風邪」をキーワードに検索したところ、いくつかの医学専門サイトの他に、一般の人人が家族のおたふく風邪体験を載せているホームページが多数ヒットした。そのいずれもが、人相の変わる病状に関するユーモラスなものばかりで、うちの子どものような熱で苦しむ深刻なものは1件もなかった。

これはおたふく風邪ではない、との確信の基に子どもの病状を詳しく調べ、再び家庭用の医学事典にあたった。子どものプライバシーもあるので病名は伏すが、名は聞いたことはあるが詳しくは知らなかつたある病気に行き当たつた。事典の記載事項と子どもの症状を照らし合わせると見事に一致する。医師の国家試験で問題に出されれば、答えはこれしかないと思えるほどであった。この事典によると病気自体は20日ほどで完治するが、深刻な後遺症が残ることがまれにあり、その後遺症の発生を抑えるための治療が必要とのことであった。翌日病院に行くことにした。それに備えて、子どもの病気の発症からその後の経過をできるだけ詳しく記載したものを準備した。これは、前回、こちらが「おたふく風邪」との予断の基に医師に説明を行つたため医師の判断を誤らせたのではないかと思い、今回は事実をできるだけ正確に伝えたいと思ったからである。事典の注意事項にも、この事典を基に勝手に病名を判断せずに医師を信頼しない、との主旨の項目もあり、素人判断をさけ、こちらからは病名を言わないつもりであった。

今回は小児科医が診察してくれた。おたふく風邪では

ないとのことで、筆者の判断と一致した。ただ、何らかの感染症でしょう、しばらくすれば熱も下がるでしょうと、抗生物質もなしの例の熱冷ましだけを処方する診断であった。納得がいかず、言わないつもりの病名を出して質問したが、もちろんその病気は知っているが、ある特徴的な症状が出てないのでその病気ではない、とのことであった。確かに事典に記載されていた7つか8つの症状のうち唯一その症状だけは当てはまらなかつた。さすがプロ、素人とは目の付け所が違う、ということなのか。腑に落ちないながらも、その病気でないのならそれに越したことはない、と自分に言い聞かせ帰宅した。

### ありがたし日本人コネクション

1週間ほどして熱も治まり幼稚園に復帰することになった。そのときには、その病気の回復期に認められる特徴的な症状が現れており、筆者としては、その病気であったことは確信していた。あとは低い確率で起こる後遺症の発生が、わが子には当てはまらないことを祈りつつ、帰国後、検査を受けるつもりであった。その朝、家内が子どもを幼稚園に送つていったとき、同じ幼稚園に通う日本人の家族の方が、子どもの症状を見て、その病気に違いないと指摘された。その方のお子さんも以前同じ病気にかかるので、この病気についてよくご存じであった。後遺症が心配なので早急に検査を受けた方がいいと勧められた。

筆者が夕刻帰宅し上記のことを家内から聞いたときには、すでに家内のもとにルーベン大学の大学病院のある医師の電話番号が届いていた。ブリュッセルに住む日本人で、子どもが日本で同じ病気にかかり軽い後遺症が見つかり、こちらへ来られてからも通院されている人がおり、その医師を紹介されたそうである。ルーベン大学の病院はベルギー最大の病院であり、ブリュッセル在住の方が通院されていることから考えても、この病気に関してこの国で望みうる最高の専門医であろう。わずか半日でこのようなコネクションができるとは、同胞の友情の深さに感謝するばかりであった。翌朝、電話をかけ予約をとりつけ診察を受けた。その際、先に作成した病状の経過を期したメモが大いに役立つ。詳しい検査の結果、幸い後遺症もなく完治とのことであった。その先生は、ホームドクターの紹介もなく、患者が勝手に診断して来たことにはいささか驚いたようだ。事情を説明すると、英語で診断書を書いてくれた。この病気で後遺症が残る確率は、日本人に高く、ヨーロッパ人では低いため、ヨーロッパでは見過ごされがちだとのことであった。筆者の子どもの情報は、その場で電子メールで、この病気を見過ごした医師に伝えられた。ベルギーでのこの病気の認知に少しこそ役立てた。誤解のないように書き添える

が、ベルギーの医療水準は高く、日本からも多くの医師が留学されている。この病気は特殊なケースであり、また日本でも見過ごされることは少なくないと聞いた。

### おわりに

今回の出張で得た教訓は、予定を立てるときは自分の都合ばかりでなく、相手の都合、特に休暇には気を配らねばならないこと、家庭用の医学事典は意外に役に立つこと、海外での日本人の同胞愛のありがたさである。休暇に関しては、4月末に帰国する際、この時期にイースター休暇として、1~2週間のまとまった休みを取ることを知った。ビザ所得に必要な書類のやりとりに時間がかかったのも、担当者の休暇が関係していたようである。家庭用の医学事典は、一般には注意書きにあるとおり素

人判断は危険であるが、水曜会員であれば十分使いこなすことができる。家族連れの海外出張では持参されることをおすすめする。以前、海外に1年ほど在住したときは、独身であったこともあり、現地在住の日本人とはほとんどつきあわなかつたし、今回も日本人会の活動には不熱心であったが、やはり同胞は大切にせねばと反省している。

最後に、筆者を快く受け入れてくださった、Celis教授をはじめとするルーベン大学のスタッフ、学生のみなさま、今回の在外研究を快くお認めくださいった材料工学教室のみなさま、特に粟倉泰弘教授をはじめとする表面処理工学研究室のみなさまに感謝の意を表して、筆を置くことにさせていただく。

## 談話室

**Cu配線用高耐熱性拡散バリア材料の開発**

守山 実希\*

**Development of Thermally Stable Barrier Layers  
for Copper Interconnects**

by Miki MORIYAMA

## はじめに

私は、平成10年6月に材料工学専攻マイクロ材料学講座の助手に着任致しました。着任前は主にCuの双結晶試料を用いて、粒界の諸挙動（移動・析出など）に関する研究を行っていました。学生時代の研究テーマは基礎研究的側面の大きいもので、工学的な応用とは少し距離のあるものでしたが、本学に来てからは「半導体デバイス」という具体的な対象を与えられ、以前とは違った面白さと苦労を味わっています。

当研究室では、半導体デバイスの高性能化・高速化を実現するために、金属薄膜/半導体界面の性質に着目して材料開発や信頼性の検討などを行っています。扱っているテーマは、青色レーザーダイオードとして注目を浴びているGaNや、次世代ディスプレイへの適用が期待されるダイヤモンド薄膜など多岐にわたっています。これらの中で私が担当しているテーマは、「Si半導体デバイスにおけるCu配線材料の適用」に関するものです。Cu配線は、昨年あたりからパソコン雑誌などでも頻繁に目にするようになってきているので、ご存じの方も多いのではないかと思いますが、本稿ではまず簡単にこのテーマの背景について述べ、当研究室における最近の研究内容を御報告します。

## 1. Cu配線実用化の背景

今や半導体デバイスは、我々の身の回りのいたるところで用いられており、近代社会になくてはならない工業製品として確固たる地位を築いている。ここ数年における一般家庭へのインターネットの急速な普及にも、安価なパーソナルコンピュータに十分な情報処理性能を持た

せることを可能にしたCPUやメモリー等のSi半導体デバイスの高性能化が一役買っている。過去数十年にわたって半導体デバイスの高速化は、デバイスのサイズを縮小することで実現してきた。しかし、デバイス中の配線の幅が0.2μm程度になるまで微細化が進んだ現在では、配線断面積の低下による配線抵抗上昇の問題が無視できなくなってきた。これまで、Si半導体デバイスの配線材料にはAlが用いられてきた。Alは抵抗率が比較的小さく配線形成のための微細加工がしやすいなど、配線材料として優れた特性を有しているため、LSIの黎明期から今日まで配線材料として広く使用してきた。しかしAl配線を使用している限り、もはやこれ以上の微細化はかえって配線遅延によるデバイス動作速度の低下を招くことになる。今後、Siデバイスのさらなる微細化・高性能化を実現するためには、より抵抗率の小さい配線材料への移行が必須となる。

CuはAlより抵抗率が小さくコストも安価な為、次世代配線材料の有力な候補と考えられる。しかし、CuはSi基板や層間絶縁膜に用いられるSiO<sub>2</sub>中を容易に拡散し、それによりデバイス性能を著しく悪化させてしまうため、基板上に直接配線を形成することは不可能である。Cuを配線材として用いるためにはSi中への拡散を確実に防止する技術の開発が不可欠となる。これ以外にもCu配線では、従来用いられてきたドライエッチングによる配線形成法を用いることが困難であるという問題もある。これは、Cuではエッチング生成物であるハロゲン化物の蒸気圧が低く、基板を高温に加熱しなければならないことに起因する。これらの様々な問題から、Cu配線の実用化は非常に難しいと考えられていた。

ところが、1997年に米IBMが実デバイスにCu配線を使用することを発表し、各デバイスマーカーに大きな衝撃を与えた。その後IBMの後を追い、各メーカーは

\*京都大学工学研究科助手

Cu配線の実用化に乗り出し始めているが、現時点では生産を行っているのはIBM以外ではMotorola等数社のみであり、国内ではやっと実用化の兆しが見え始めたというような現状である。

米IBMの発表したCu配線実用化技術において注目すべき技術には、①Ta系拡散バリア材料、②めっき法によるCu成膜技術、③CMP(Chemical Mechanical Polishing)による平坦化技術、等が挙げられる。①は、Siあるいは層間絶縁膜とCu配線との間に拡散バリア材を挿入し、前述したCuの拡散を防止する技術である。IBMではTa系バリア材を採用しているとされるが、その詳細は公表されていない。②のめっき法によるCu配線形成技術は、特に注目を集めた技術と言える。既存のドライエッチングが困難なCuでは、前もって層間絶縁膜に配線幅の溝を掘り、Cuを埋め込むことで配線を形成するダマシン法によって微細配線を形成する。これはCuを埋め込んだ後③の手法によって平坦化し、以後同様の工程を繰り返して幾層かに積層された多層配線構造が実現できる。しかし現在のように配線幅が0.2μm程度の微細な溝に対してはCuの埋め込み性が問題となる。これまで成膜法の主流であったスパッタリング法では溝の微細化について埋め込み性が悪化し、溝中に隙間が出来やすい。この問題に対してIBMではめっき法を採用し、電着条件や電解液の組成などを最適化することで、溝の底からCuを隙間なく堆積させる技術を開発した。めっきCu配線はプロセスの大幅な簡略化および低コスト化をもたらすため、Cu配線実用化の大きなメリットとなっている。

## 2. 本研究室における最近の研究

### 高耐熱性TiNバリア材の開発

本研究室では、Cu配線実用化がIBMから発表される以前からこうしたCu配線の有用性に注目し、実用化にあたって大きな課題となるであろう拡散バリア材の開発に着手してきた。開発に当たっては高融点金属およびその炭化物・窒化物に着目し、特にTaNが優れた耐熱性<sup>④)</sup>を示すことを見いだしている<sup>1-4)</sup>。

昨年度はこれらの結果を基に、より高い耐熱性が要求される特殊なデバイスへのCu配線適用を実現するために必要な、700°C、30分という高い耐熱性（注：通常のデバイスでは400°C程度）を満足する高性能バリア材の開発に着手した。Cu配線用バリア材には耐熱性の他に、薄膜化および低抵抗率が要求される。配線幅0.25μmを

採用したデバイスでは、バリア膜厚は少なくとも40nm以下に薄膜化することが要求される。バリア材がこれより厚いとCuの有効配線断面積が減少し、実効的な配線抵抗値がAl配線と同程度になってしまう為Cu適用の意味を失う<sup>5)</sup>。また、バリア材の抵抗率は300μΩ·cm以下が望まれる<sup>5)</sup>。そこで、本研究の開発目標は、①700°C、30分の耐熱性、②膜厚25nm、③比抵抗100μΩ·cm以下、を満たすバリア材と設定した。前述したTaNバリア材は抵抗率が比較的大きく、今後さらに微細化が進んだ場合には、これが問題となることも懸念される。そこで、本研究では50μΩ·cm程度の低抵抗率薄膜が得られやすいTiNに着目した。TiNはすでにAl配線のバリア材として広く使用されており、プロセス互換性の点でも有利である。

バリア材の耐熱性に対する研究は数多く行われているが、報告されている耐熱性の値は同種の材料に対しても研究者によってかなりの差がある<sup>6)</sup>。こうした耐熱性のばらつきの原因是、耐熱性が膜の微細構造に左右されることに起因していると考えられる。TiNでは700°Cという耐熱性がWangらによって報告されているが、これは厚さ100nmという比較的厚いTiN膜に対する結果である<sup>7)</sup>。一般に薄膜の膜構造は成膜条件や膜厚によって大きく異なることが知られており、薄膜化したTiN膜の耐熱性をこれらの値から単純に見積もることはできない。

本研究では成膜条件を変えて作製した種々のTiN膜の微細構造と耐熱性の関係を明らかにし、TiN膜構造の最適化によって上述のような高い要求を満足するバリア材を開発することが可能であるか否かを検討した。

### 高耐熱バリア材開発の指針

まず、膜構造最適化の指針を探るため、透過型電子顕微鏡(TEM)によりTiNバリア材の微細構造解析を

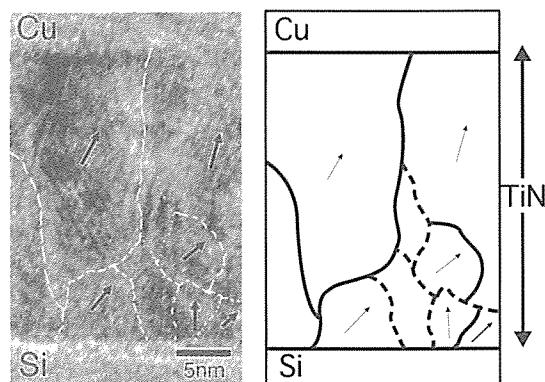


図1 Si/TiN(25 nm)/Cu(100 nm)試料の断面TEM観察結果とその模式図

注) ここでいうバリア材の耐熱性とは、CuとSiの相互拡散を防止できる熱処理の最高温度を指す。本研究では各々の温度で30分間の熱処理を行って決定している。

行った。図1は超高真空スパッタリング装置を用いてAr/N<sub>2</sub>流量比10/1、スパッタ出力150Wで成膜したSi/TiN(25nm)/Cu(100nm)試料の高分解能断面電子顕微鏡観察像である。同図より本TiNバリア材では、膜上層の結晶粒は粒径数十nm程度で、基板膜厚方向に延びた形状となっていることがわかる。これはその形状から柱状結晶粒と呼ばれ、スパッタTiN膜ではよく見られる組織である。一方、その下層(Si/TiN界面近傍)にはこれらとは異なり、結晶粒径5~8nm程度の粒状結晶粒が生成している。格子像のコントラストから、上層の柱状結晶粒は比較的配向性が良い纖維構造(fibre structure)となっているが、下層の結晶粒はSi基板と特別な方位関係を持たず、比較的ランダムに配向していると考えられる。このように本TiNバリア材の膜構造は纖維構造領域と粒状結晶領域から成る二層構造となっている。

以上のようにスパッタTiN膜は多結晶構造であり、粒界を含んでいる。一般に粒界はCu原子の高速拡散路となり、TiNバリア材の拡散防止能を低下させるものと考えられている。しかし、粒界の構造はそれを構成する結晶の方位関係に依存して大きく異なり、それに伴い粒界における諸現象(析出、移動、拡散等)の様子も大きく変化することが知られている<sup>8)</sup>。これを利用し、拡散の遅い粒界から構成される膜構造を実現すれば、多結晶TiNバリア材の拡散防止能を向上させることが可能となる。

粒界拡散の大小は、粒界構造と密接な関係があることが知られている<sup>9)</sup>。定性的には粒界における原子配列の乱れが小さいものほど粒界拡散は起こりづらいと考える

ことが出来る。粒界の両側にある結晶粒間の方位差角が非常に小さい場合や、一部の対応粒界と呼ばれる粒界では、一般的のランダム方位関係にある粒界と比べ規則性は高く、粒界拡散も比較的遅くなる。このことから、図1に見られるような纖維状構造ではその優先成長方位のばらつきが小さいほど粒界拡散は抑制されると考えられ、配向性のよい纖維状結晶粒からなる多結晶バリア材では拡散防止能の向上が期待できる。実際Murakamiらは、Ag/Cu二元系拡散対試料における相互拡散係数をマイカ単結晶上に成膜したAg多結晶試料を用いて精度よく測定し、その拡散係数が多結晶で測定したにもかかわらず単結晶試料による拡散係数と同等の小さい値となることを見出している<sup>10)</sup>。この実験に用いられたAg薄膜は(111)配向性の強い纖維構造となることが知られており、同様の構造が単結晶バリア材と同等の拡散防止能を有する多結晶バリア材開発の指針となることが示唆される。

以上の考察から、TiN膜構造と耐熱性の関係は次のようになるものと予想される(図2)。上層の纖維構造領域は配向性が向上するほど粒界拡散は抑制される。一方、下層の結晶粒界は上層よりも拡散係数は大きい。従って纖維構造領域の厚さの比が増すほど、バリア材の耐熱性は向上する。また、膜の配向性の向上は、上層のみならず下層の粒界の規則性の向上にも寄与すると考えられるので、配向性の向上は高耐熱性バリア材の重要な因子となる。また、粒界拡散によって輸送されるCu原子の総量は膜内における粒界の密度によって異なる。粒径が増大し、単位体積あたりの粒界密度が減少するにつれて、拡散の総量も減少し、耐熱性向上に寄与するだろう。以

- ・上層→小角粒界：拡散遅
- ・下層→ランダム粒界：拡散速

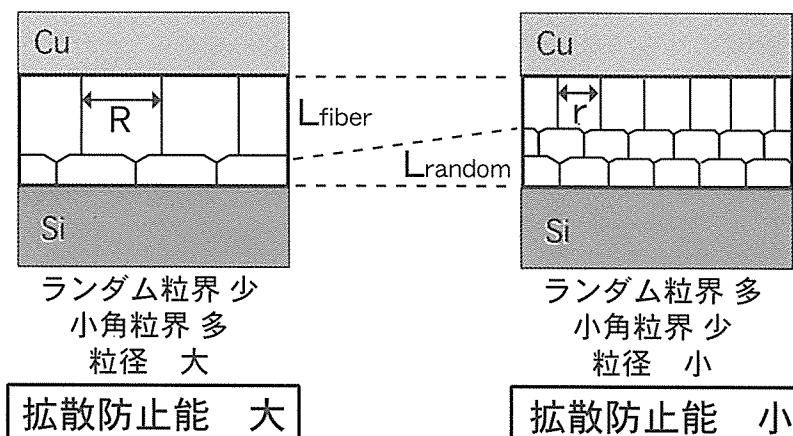


図2 予想される膜構造と耐熱性の関係

上から、配向性と結晶粒径の変化がバリア材の耐熱性向上に重要な役割を果たすことが予想される。

#### バリア材の成膜条件と拡散防止能の関係

一般に、スパッタリング粒子が基板に到達した後の表面拡散距離が大きいほど膜の緻密さが増し、同時に粒径の増大や配向性の向上も促すことが知られている。これにはスパッタ粒子の運動エネルギー増大あるいは基板到達後の熱的エネルギー増大を図ればよく、スパッタリング法では(1)スパッタ出力を上げる、(2)Arガス流量比を大きくしスパッタ率を向上させる、(3)成膜時の基板温度を高くすることによって実現される。従って、これらの成膜条件変化によってTiN膜の配向性向上および粒径の増大が実現できれば、拡散防止能向上が期待できる。

成膜条件変化によるTiN膜構造の差異を平面TEM観察およびX線回折により評価した。スパッタ出力40Wおよび195Wで成膜したTiN膜の平面TEM像から、出力の増加によって基板面方向の結晶粒径が増加していることが確認できる(図3)。よって、スパッタ出力

を増加させれば拡散防止能の向上が期待出来る。紙面の都合上詳細は略すが、Ar/N<sub>2</sub>流量比を変化させた試料および基板温度加熱を行った試料についてもX線回折による構造解析から、膜厚方向の結晶粒径および配向性の変化が認められた。以上の膜構造解析結果から、スパッタ出力およびAr流量比の増大と基板温度加熱は結晶粒径増大および配向性向上を促し、これによってバリア材の耐熱性が向上すると予想される。そこで、これら成膜条件を変えて成膜したTiNバリア材の耐熱性評価を行った。Si/TiN(25nm)/Cu(100nm)試料を、真空間度 $10^{-8}$ torrの超高真空スパッタリング装置で連続成膜し、N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>混合ガス雰囲気で600°C~900°C、30分の熱処理を施した。耐熱温度は熱処理後、試料のX線回折ピークにおけるCuシリサイド形成の有無によって評価した。得られた耐熱温度と成膜条件との関係を図4に示す。同図からわかるようにTiNバリア材の耐熱性は、スパッタ出力、Ar流量比の増加および基板温度上昇とともに向上した。これは前述の考察に基づく予想とよく一致する。特に出力・Ar流量ともに本実験条件範囲内で最大にして成膜したTiNバリア材の耐熱性は、膜厚25nmで850°C、30分を示し、開発目標値を十分満足する性能が得られた。これは成膜条件変化による膜構造制御のみでも十分高い耐熱性を有する多結晶バリア材開発が可能であることを示している。今後は、断面TEM観察を中心とした構造解析を継続し、同様の開発指針が他のバリア材でも適用可能か否かについても検討を行う予定である。

#### おわりに

今後のバリア材開発においては、本報告のような多結

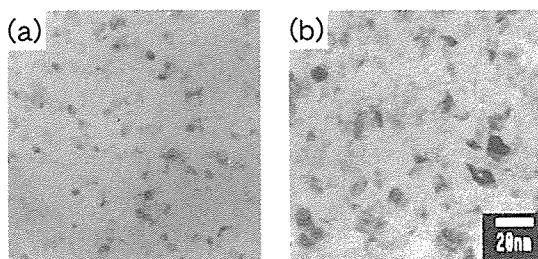


図3 スパッタ出力(a)50W、および(b)195Wで成膜したTiN膜の平面TEM像

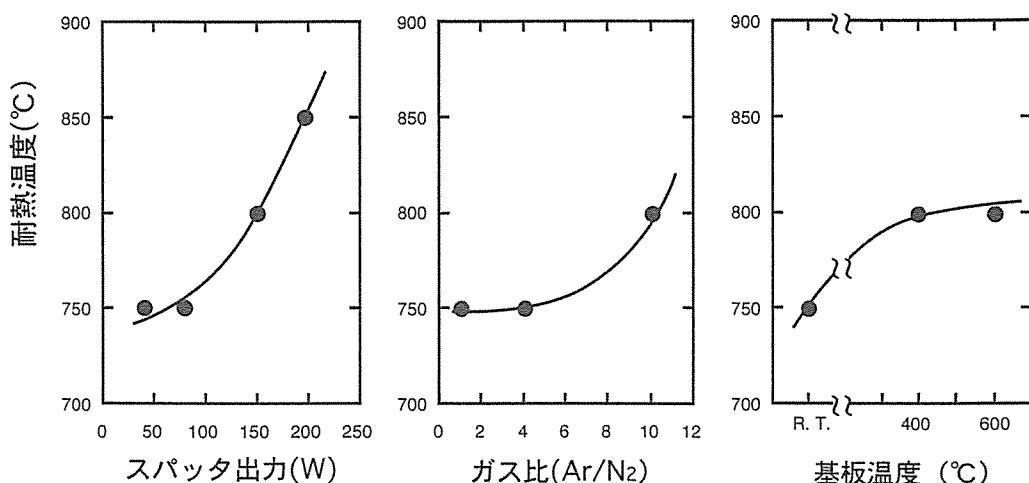


図4 (a)スパッタ出力、(b)Ar/N<sub>2</sub>ガス比、および(c)基板温度変化に伴うTiNバリアの耐熱性の変化

晶バリア材の他にも、アモルファスバリア材の拡散機構の理解や密着性評価法の確立など、さらなる検討を要する材料学的課題が多く残されています。またバリア材以外では、Cu配線の信頼性に対する検討が今後の非常に重要な課題となります。現状では配線信頼性と密接な関係があるCu薄膜の膜構造や薄膜特有の粒成長挙動に対して得られている知見は十分とは言えません。このように本分野において、今後のデバイス高性能化には材料学的検討が不可欠であり、我々材料屋にとっては大変面白く、やり甲斐のある分野であると思います。今後、当研究室では今回ご報告したバリア材開発の他、さらに研究対象を拡大して、Cu配線材自体の微細構造に着目した研究を行う予定です。

### 参考文献

- 1) H. Mori, T. Okada, and M. Murakami: Proc. of Third Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM), 2875 (1998)
- 2) J. Imahori, T. Oku, and M. Murakami: Thin Solid Films 301, 142 (1997)
- 3) M. Uekubo, T. Oku, K. Nii, M. Murakami, K. Takahiro, S. Yamaguchi, T. Nakano, and T. Ohta: Thin Solid Films 286, 170 (1996).
- 4) T. Oku, E. Kawakami, M. Uekubo, K. Takahiro, S. Yamaguchi, and M. Murakami: Appl. Sur. Sci. 99, 265 (1996).
- 5) 上野良和: 半導体デバイス用の電極配線材料の基礎と最近の進歩, p.87 (日本金属学会, 1997) .
- 6) 森英嗣, 村上正紀: Cu配線技術の最新の展開, p159 (リアライズ社, 1998)
- 7) S.-Q. Wang, I. Raaijmakers, B. J. Burrow, S. Suthar, S. Redkar, and K.-B. Kim: J. Appl. Phys. 68, 5176 (1990)
- 8) 三浦博巳: 東京工業大学博士学位論文 (1996)
- 9) 例え G. A. Dixit, F. S. Chen, H. Zhang, G. D. Yao, C. C. Wei and F. T. Liou: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 260, 833 (1992)
- 10) M. Murakami and D. deFontaine: J. Appl. Phys. 47, 2857 (1976)

## 談話室

## 鉄鋼プロセスの研究と関心事

内田祐一\*

My Research and Concern on Iron and Steelmaking Process

by Yu-ichi Uchida

## 1. はじめに

小職はエネルギー科学研究所エネルギー応用科学専攻材料プロセシング分野に所属しています。当研究室では、熱力学の基礎学理を材料の製造加工プロセスに応用し、省エネルギーかつ省資源の追究を目的とした研究が進められています。研究対象は鉄鋼、非鉄金属、ガラス、セラミックスと多岐に及んでいます。ただし当研究室のルーツは「鉄冶金学研究室」であり、100年の長きにわたる鉄鋼精錬の研究をバックボーンとしており、現在もその本質は変わっていません。小職もその流れを汲み、鉄鋼プロセスとの関わり合いを意識しながら研究を行っています。

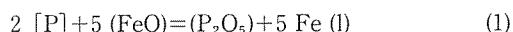
今回、水曜会誌に寄稿の機会を得ましたので、当研究室の最近の研究と、鉄鋼業における技術トピックスを紹介させていただこうと思います。

## 2. 製鋼スラグ発生量低減に関する研究

高炉製鉄プロセスでは、製鋼工程においてスラグ/メタル間反応により溶鉄中の不純物を除去します。製鋼工程では鉄1トン当たり110~130kgのスラグが副産物として発生しており、年間ではその総量が800~1000万トンにも達します。製鋼スラグは再資源化の方法が少なく、昨今では埋め立てにすら使用されていません。また製鋼スラグはバーゼル条約において「強アルカリ性産業廃棄物」に分類されており、その処理は強い法規制の下にあります。したがってスラグ発生量を低減させることは現今の急務となっています。我国は高炉製鉄原料の大半を、燐含有率の高いオーストラリア産鉄鉱石に依存しています。つまり、脱燐反応を制御し、スラグ発生量の

低減を図ることが課題解決の鍵といえます。

脱燐反応は基本的には酸化反応であり、酸化剤としてスラグ中のFeOを利用する場合には次式のように表われます。



上式の平衡を右へ進行させるための条件として、酸化剤のFeOの活量を上げる、反応生成物のP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量を下げる、およびこの反応が酸化発熱反応であることから温度を下げる、の3つが主に挙げられます。

いま、均一な液体スラグを溶鉄(溶銑)と接触させ、脱燐反応を開始した場合を考えます。この時、スラグ中のFeOおよびP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量が反応の進行とともにどのように変化するかを模式的に示すと図1のようになります。すなわち、反応の進行とともにFeOは消費されるのでその活量(濃度)は低下し、逆に生成するP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量(濃度)は上昇します。(1)式の反応は次第に右に進行しにくくなり、平衡に到ります。

さらに反応を右に進行させて燐を除去しようとすると、FeOの活量(濃度)を上昇させるか、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量(濃度)を低下させることが必要となります。このためには、スラグ中へさらにFeOを添加したり、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との化学的親和力の強いCaOなどの酸化物を添加することになります(図1)。しかしこれらの操作がスラグ量の増加に結びつくのは自明であります。

ここで、『反応が進行してもFeOの活量が低下せず、かつP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の活量も上昇しないスラグ』があればどうでしょう。このようなスラグを用いた場合の脱燐反応の状況は図2のようになります。すなわち、脱燐反応の進行によりFeOが消費されて濃度が低下してもその活量は低下せず、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が生成してもその活量は上昇しないのです。これは都合のよいようですが、実は熱力学的には全く不思議ではありません。このようなスラグとは、

\*京都大学エネルギー科学研究所助手

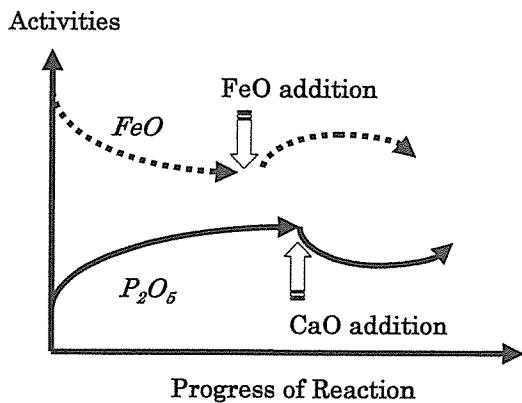


図1 均一液体スラグを用いた脱焼反応のイメージ

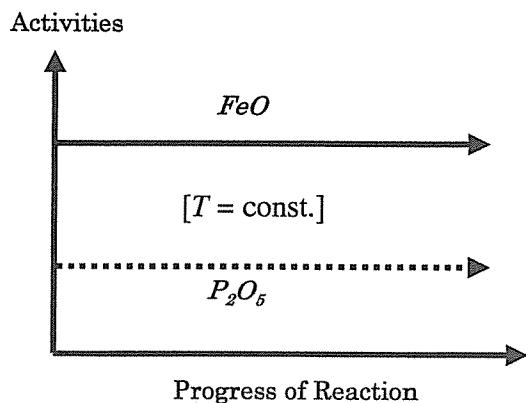


図2 热力学自由度が1の不均一スラグを用いた脱焼反応のイメージ

『热力学自由度が1のスラグ』です。水曜会員諸兄には积迦に説法かもしれません、热力学自由度とは、考えている系内で相の生成消滅を伴うことなく、かつ平衡を保ちつつ変化させることのできる示強変数の数の最大値と定義されます。热力学自由度はギブスの相律により導かれ、下式で表されます。

$$f = C - P + 2 \quad (2)$$

ここで  $f$  は自由度、  $C$  は系内の独立成分の数、  $P$  は系を構成する相の数、最終項の 2 は温度と圧力を意味します。気相の関与を考えなければ圧力の項は無視できるので、左辺最終項は 1 となります。したがって系を構成する相が全て凝縮相（液相もしくは固相）である場合には、「热力学的自由度が1」になる条件とは、3成分系では3つの相が共存する状態、4成分系では4つの相が共存する状態、 $n$ 成分系では $n$ 個の相が共存する状態となります。このとき、系の示強変数は温度のみに依存することになります。

これを脱焼反応に当てはめて考えると、热力学自由度

が1のスラグを使用して温度一定の条件で脱焼を行うと、反応が進行して FeO が消費されても各相中の FeO の濃度は変化せず、また  $P_2O_5$  が生成しても各相中の  $P_2O_5$  の濃度は変化しません。このため、反応が進行しても系の FeO および  $P_2O_5$  の活量は一定に保たれます。さらに FeO の活量が高いまま一定、 $P_2O_5$  の活量が低いまま一定であれば、脱焼に有利な条件のまま反応を進行させられることになります。そのようなスラグでは、過度に FeO や CaO を添加する必要がないので、スラグ発生量の低減が可能になるわけです。

脱焼スラグの最も基本的な系として  $CaO-P_2O_5-FeO$  3元系を考え、上記の議論を検証します。図3は  $CaO-P_2O_5-FeO$  3元系状態図の 1673 K における等温断面です。この系では、3つの相が共存する場合に熱力学自由度が1になります。図3から、1673 Kにおいてこの系には少なくとも4つの3相共存領域 [①  $CaO+C4P+Liquid$  (三角形  $CaO-B-C4P$ )、②  $C4P+C3P+Liquid$  (三角形  $C4P-C3P-L$ )、③  $C3P+2Liquids$  (三角形  $C3P-C-D$ )、④  $C3P+2Liquids$  (三角形  $C3P-F-G$ )] が存在することがわかります。なお図中では複合酸化物  $Ca_4P_2O_9$  を  $C4P$ 、 $Ca_3P_2O_8$  を  $C3P$  とそれぞれ略記しています。

当研究室では、これらの3相共存領域における FeO の活量を測定しています<sup>1,2)</sup>。特に、2固相と1液相の共存する領域①②が脱焼反応において重要と考え、 $P_2O_5$  の活量も測定しています<sup>3,4)</sup>。これらの結果から、この領域にバルク組成を有する不均一スラグは充分に高い FeO 活量および低い  $P_2O_5$  活量を示し、脱焼能の高いことが確認されました。図4に、これらの不均一スラグによって脱焼を行った場合に計算によって求められる鉄中の限界燃濃度を示しました。比較のため均一液体スラグによる現場溶銑予備処理時のデータも示しましたが<sup>5)</sup>、热力学自由度が1のスラグによって極めて低いレベルまで脱焼が可能なことがわかります。現在、この考え方をさらに推し進めるため、 $CaO-P_2O_5-FeO$  3元系に  $SiO_2$  を加えた  $CaO-SiO_2-P_2O_5-FeO$  4元系において、热力学自由度が1になる組成の探索と熱力学量の測定を行っています。

従来、製鋼スラグ発生量の抑制は、操業技術上の課題であるとされてきたように思われ、本稿に紹介したように、学術的に取り上げた例はほとんどありません。我々はここでの考え方を広く提案し、真にスラグ発生量を低減するための議論を深めたいと考えています。

### 3. 廃プラスティックの製鉄原料化

鉄鋼業は全産業の中でも相対的に資源多消費・エネルギー多消費の産業として位置づけられます。したがって

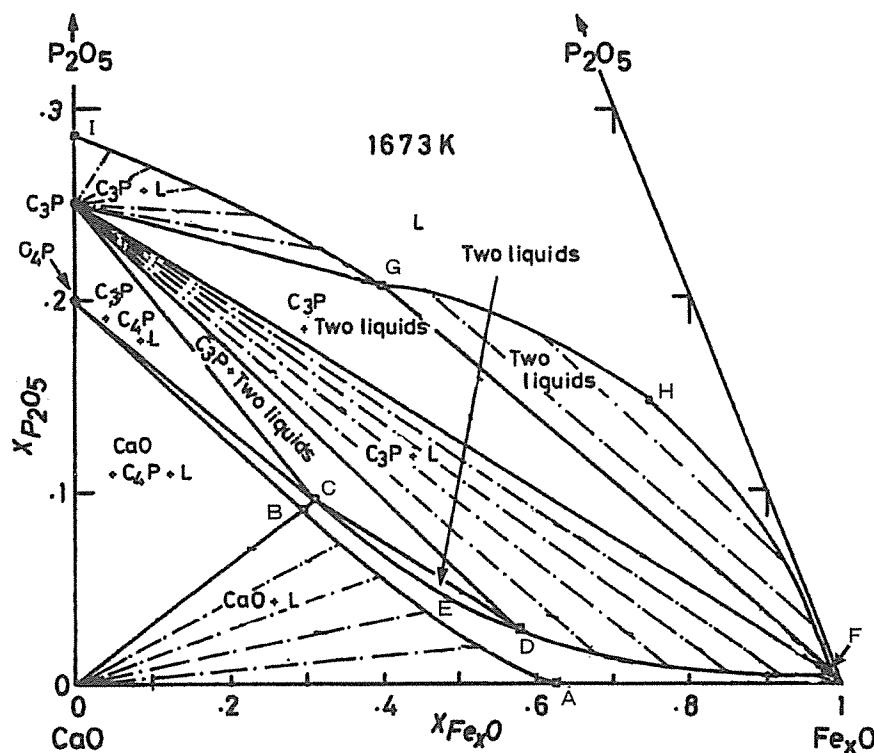
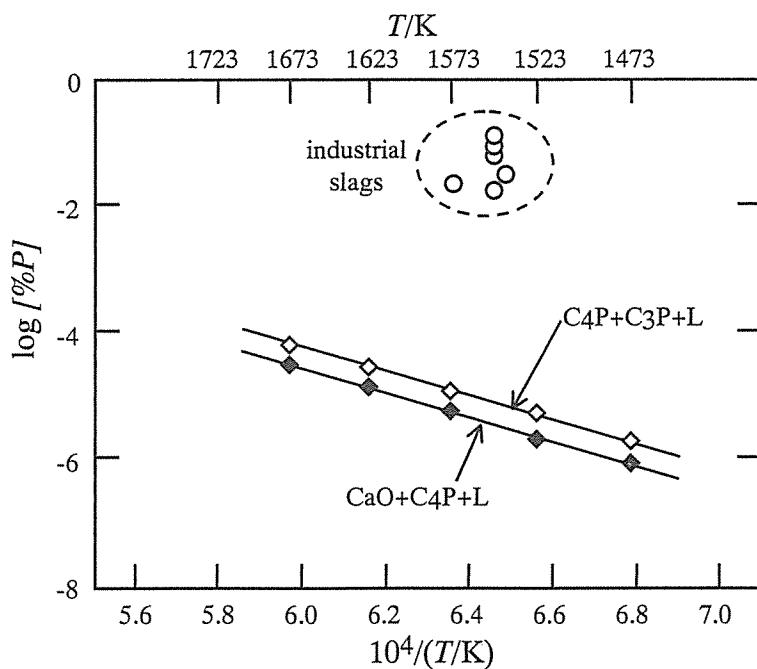
図3 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-FeO 3元系状態図の1673 Kにおける等温断面

図4 热力学自由度が1のスラグによるメタル中限界磷濃度と現場脱燃における溶銑中磷濃度の比較

その技術改善は必然的に省資源、省エネルギー、環境保全を重要な柱としてきました。近年のこれらの取り組み

の中でユニークなものとして、廃プラスティック（廃プラ）の製鉄原料としての有効利用があります。

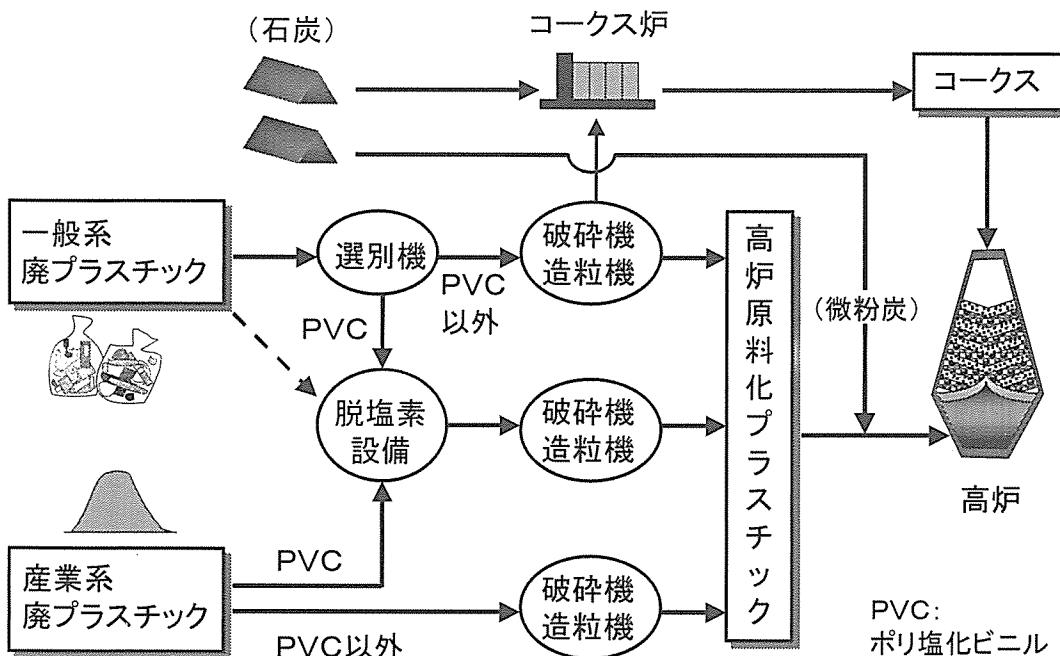


図5 廃プラスティックの製鉄原料化リサイクルシステムの全体像

プラスティックの主成分はC(炭素)とH(水素)です。本技術は、プラスティックを焼却するのではなく、CとHを鉄鉱石の還元に使用することで製鉄原料として活用するというものです、現在2通りの方法が実用段階です。1つは廃プラを微粉炭と共に高炉に吹き込むというものであり、もう1つは廃プラをコークス化し、高炉へ装入するというものです。これらは、鉄鋼業がこれまでに取り組んできた微粉炭の大量安定吹き込み技術や、低品位炭からのコークス塊成化技術に、それぞれ支えられたものです。各社から発表されている技術をまとめて図5に模式的に示しました。

本稿寄稿時に既に実績のあるのが、産業系非塩ビ廃プラを高炉に吹き込むシステムです。これは収集したプラスティックを造粒、破碎し、高炉吹き込みに適した粒度にして羽口より炉内に吹き込むもので、NKKにおいては1996年10月より稼働しており、現在年間4万トン規模に達しています。神戸製鋼所も本年2月より年間1万t規模で操業を開始しています。

我国のプラスティックの生産量は1997年で約1500万tであり、比重を勘案すると体積相当では鉄鋼とほぼ同等になります。国内での製品消費量は年間約1000万tで、そのうち800万t以上が毎年廃棄物として発生します。つまりプラスティック製品はあまり備蓄されずに使い捨てされることが特徴といえます。これは身の回りのプラスティック製品を思い起こせば理解できるでしょ

う。

プラスティックは種類が多岐にわたっており、正しく分別されなければ材料としてリサイクルするのが困難です。現在再生利用されているのは総廃棄量のわずか10%程度で、残りは焼却もしくは埋め立てに回されています。焼却時に設備によってはエネルギー回収されていますが、これを差し引いても全体の75%が無駄に廃却されている現状です。昨今の最終処分場の逼迫や、まだ記憶に新しい京都でのCOP3(気候変動に関する枠組み条約)で決定されたCO<sub>2</sub>排出量の削減目標を受けて、廃プラの処理は社会問題化しています。このような事態に呼応して、本年4月に「容器包装リサイクル法」が全面施行となっています。この法律に則り、およそ考え得る限りのプラスティック製包装容器(フィルム、トレイ、ボトル)を対象として、単純焼却や埋立が認められず、リサイクルが義務づけられています。

高炉法における廃プラ利用は、高炉製鉄の化学原料(還元剤)として廃プラを使用するという意味で、ケミカルリサイクルに分類されています。このシステムは既存のマスプロ型設備による大量受け容れという点で、他のリサイクル法に比して量的優位にあり、今や救世主的とさえいっても過言ではない存在になっています。このような追い風基調を受け、鉄鋼業界では容器包装リサイクル法施行に伴い急増する一般系廃プラを処理するシステムを本年より立ち上げます。

一般系廃プラ処理システムにおける技術上のポイント

は、廃プラの分離選別、特にポリ塩化ビニル(PVC)の選別です。高炉やコークス炉は高温かつ還元性雰囲気であり、PVCから発生する塩素からダイオキシンが発生する心配はありませんが、加熱過程で発生する塩酸による設備の腐食が問題となるためです。自治体から収集される一般系廃プラにはあらゆるプラスティックが混入しており、現状では分別処理が不可避です。NKKおよび新日本製鉄は、PVCを比重分別する設備を備えた一般系廃プラの処理システムを今年相次いで実稼働させることを発表しています。NKKでは京浜と福山で各年間3万tを処理し、高炉へ吹き込みます。新日本製鉄では君津と名古屋で年間各4万tを処理し、コークス炉原料として使用します。なお川崎製鉄では比重分別を行わず、一般系廃プラから塩素分を除去する方法を独自に開発しています。

分離選別後のPVCや産業系廃PVCについても、専用の脱塩素設備による製鉄原料化技術がNKKによって開発中です。本年4月には実用規模の設備が実証運転を開始しています。

鉄鋼連盟の表明した省エネ自主行動計画によれば、2010年には年間100万tの廃プラスティックの受け容れを目標としています。これによって、コークス代替に相当する若干の省エネルギー効果と、CO<sub>2</sub>削減効果が計上されています。しかし、廃プラの製鉄原料化技術の意義は、むしろその出発点にあるように思います。それはこのシステムが、鉄鋼業の既存のプロセスに立脚しながら、従来の枠組みの中でなく異業種や社会の要請にビジネスチャンスを得て生まれたものだからです。しかも着実に成果を収めつつあります。今後の鉄鋼業の技術

開発の一つのあり方を占うという観点で、筆者はこのシステムの動向を見守りたいと思っています。

#### 4. おわりに

“No products, no problem”という言葉を聞いたことがあります。これは裏を返せば、製造業が生産活動を続ける限り、技術課題は発生するということです。そして技術課題のあるところ、それを解決するための基礎研究が不可欠でしょう。当研究室は鉄鋼プロセスを代表とする高温プロセスを学術的に支えるべく、これからも基礎データを提供し続けるでしょう。

本稿の第3章の執筆にあたり、高炉各社の各位に資料提供等で多大なるご協力を賜りました。最後に記して謝意を表します。

#### 文 献

- 1) H. Hoshino and M. Iwase: *Met. Mat. Trans.*, 24B, 375-378 (1996)
- 2) H. Hoshino and M. Iwase: *ibid.*, 24B, 595-603 (1996)
- 3) M. Iwase, H. Fujiwara, E. Ichise, H. Kitaguchi and K. Ashida: *Iron and Steelmaker*, 16, 45-52 (1989)
- 4) H. Yama-zoye, E. Ichise, H. Fujiwara and M. Iwase: *Iron and Steelmaker*, 18, 75-80 (1991)
- 5) M. Iwase, Y. Uchida, A. McLean and K. Katogi: *Proceedings of the 6th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts* (2000)

# 研究速報

## 資源開発工学講座

地殻環境工学、資源開発システム工学、地下開発工学を主たるキーワードとする当専門分野において種々の研究テーマを取り上げ、視野の広い応用開発に至る研究を推進している。平成11年度においては教職員では講座担当指導教官青木謙治教授をはじめ、菅野強助教授及び教官新苗正和助手の配置教官計3名、研究室事務1名、配属学生は大学院修士課程2回生・2名、修士課程1回生・1名、学部4回生・6名で研究室小計13名からなる構成で資源工学専攻における専任講座を構成し研究教育推進してきた。以下、研究速報として修士論文研究及び学部卒業論文研究テーマを挙げ8例について、簡潔に研究内容を報告する。

まず、学部卒論研究テーマとしては下記の5例題を紹介する。

### 1. トンネル湧水とその対策効果に関する解析的検討

トンネル掘削において、その掘進作業に影響を及ぼす因子として、トンネルへの湧水があり、その湧水は地質構造や地下水の状況に左右される。この研究では透水性の高い破碎帯を伴う地質構造を想定、トンネル湧水量及び湧水量軽減対策について数値解析を行った。

### 2. トンネル切羽前方の湧水量予測に関する研究

トンネル切羽及び坑壁からの地下水の急激な湧水問題に対して、水理地質構造を有限要素法を用いて解析的にモデル化し、トンネル掘進時の湧水量を予測しこれらの解析結果と、破碎帯がいくつもある現地地質断面に対する実測データとの比較検討を行った。

### 3. 比抵抗検層データを用いた地下構造解析について

複数のボーリング孔を用いた立体電極配列システムにおいて比抵抗検層データのみによるトモグラフィ解析を9種類の基本構造モデルに対して行い、(1)比抵抗擬似断面電極配列効果、(2)トモグラフィ断面電極配列効果、及び(3)解析精度について検討した。

### 4. 比抵抗インバージョンへのABICの適用について

電気探査結果解析において構造修正の反復毎に情報量基準ABICを算出し最小のABICを与える平滑パラ

メータ $\alpha$ を用いるインバージョン手法を検討し、2極法と4極法、複数構造、観測数によるトモグラフィ解析結果の違いを調べ、有効なABICの利用を検討した。

### 5. キレート試薬を用いた重金属の動電学的土壤浄化

動電学的土壤浄化手法に重金属と安定な錯イオンを形成するキレート試薬であるEDTAを利用した場合の浄化プロセス（土壤内物質輸送現象）を数値解析により明らかにした。

さらに、実験による数値解析結果の評価も行った。

つぎに、修士論文研究テーマとしては下記の3例を紹介する。

### 6. クロスホール透水試験における亀裂性岩盤の透水特性について

地下水の挙動を正確に把握するために、本研究では複数のボーリング孔を用いることによるクロスホール透水試験による孔井間の水圧伝搬に基づく岩盤の水理特性の評価を行った。有限要素法によるいくつかのモデル解析から亀裂性岩盤の透水特性を検討した。

### 7. 比抵抗インバージョン解析の高精度化に関する基礎研究

実際の現場における軟弱地盤の改良を例にとり立体電極配列システムによる比抵抗モニタリングの結果をトモグラフィ解析し、その有効性を検討した。異なる電極配置、観測値の違い、比抵抗構造成・分離、周辺構造の影響などを詳細に調べより高い精度を得た。

### 8. 動電学的土壤浄化プロセスの基礎研究

本技術は土壤中に適当な間隔で電極を配置し直流電流を流すことによって、電気泳動や電気浸透といった動電現象を起こして汚染物質の移動、除去を行う方法である。酸性化土壤領域では効率的に重金属が除去でき、塩基性化領域では蓄積が起こることが分かった。

教授 青木 謙治

助教授 菅野 強

助手 新苗 正和

## 地質工学分野

地質工学分野では、グラウチングによる原位置岩盤の力学的改良効果、数量化理論を用いた岩盤斜面崩落危険度の評価、節理性岩盤におけるグラウト充填メカニズム、地質統計学的手法による地質工学図作成、岩石材料および岩盤の劣化特性に関する研究を行っている。

### グラウチングによる原位置岩盤の力学的改良効果

土木・岩盤構造物基礎岩盤において実施されるグラウチング工は、岩盤の割れ目内に注入材料を填充させることによってその力学的性状ならびに透水性状を改良することを目的として実施されるが、その力学的な改良効果（変形性・強度）については現在のところ数値的に把握されていないのが現状である。本研究では、多数のダム建設現場において、グラウチングの前後に孔内打撃応答試験および孔内載荷試験を実施し、その力学的な改良効果（変形性・強度）に関する検討をこれまでに行ってきただが、今回はその結果を集約し、各種岩盤における改良効果（固密化・均質化・一体化）と岩盤の不連続性との関係について検討を行った。

### 数量化理論を用いた岩盤斜面崩落危険度の評価

本研究においては、北海道の道路斜面（火山岩類・火山碎屑岩類・深成岩類・変成岩類）を対象として、これまでに何らかの岩盤崩壊が発生した箇所ならびにその周辺地域を調査することによって、崩壊危険箇所と安定箇所の岩盤状況を統計的に比較検討した。統計的分析にあたっては数量化理論二類を用い、岩盤崩落現象に関与する因子の抽出およびその影響度の検討を行うことにより、汎用点検票の構築を行った。その結果、危険斜面を高精度で判別できることが検証された。

### 節理性岩盤におけるグラウト充填メカニズム

効率的なグラウチングを実施することは、ダム基礎岩盤の安定性の確保ならびに施工の経済性の観点で非常に重要である。しかしながら、グラウトの配合、注入圧力、ステージ長などの施工パラメータの決定の際には多くを経験に頼っているのが現状である。これらのパラメータを決定するにあたっては、グラウトの充填メカニズムに根底をおく解析的アプローチによる評価・検討が必要であると考えられる。今回は、これまでに提案し注入基準（HTLP工法）に基づき実証実験を4箇所の現場において実施することにより、提案基準の有用性を検証した。

### 時空間統計解析によるダム計測管理システムの構築

本研究は、ダムにおける各種計測データを用いてダムの計測管理項目の再現・予測を目的としたものである。

まず、地下水挙動およびダム堤体及び基礎変位挙動を取り上げ、多変量自己回帰モデルによる時間挙動の予測管理および制御の手法を開発するとともに、実際のデータへ適用して、貯水池周辺の地下水挙動の把握や因果関係を明確にできること、またダム堤体及び基礎変位の予測管理モデルとしての有効性を把握することができた。さらに多変量自己回帰モデルに地質統計学モデルを組み入れた時空間モデルによってダム周辺地下水位挙動の時空間的挙動の評価を行ったところ高い精度で再現できることが判明した。

### 地質統計学的手法による地質工学図作成

掘削面や構造物基礎岩盤の評価に用いる地質工学図は、ボーリング、横坑等による調査データとともに、地質学的考察に基づいた経験的手法によって作成されているのが実状である。このため技術者の主觀が入りやすく、物性値の分布に関して定量的評価を行い難いという問題がある。本研究はこれまで地下資源開発分野で用いられていたクリッギング法の岩盤工学分野における地質工学図作成への適用を試みたものである。今回は、古第三紀の花崗岩を対象に、岩盤の透水性を表すルジオン値および岩級区分のデータについてクリッギング法を適用し、岩盤の透水性に密接に影響を及ぼす地形要素を考慮することにより、良好なルジオン値分布図を作成することができた。岩級区分図については断層、変質等の分布を的確に表現できず、今後さらに検討する必要がある。

### 岩石材料および岩盤の劣化特性

岩石材料の耐久性評価手法を開発するために、様々な岩種について曝露および凍結融解による劣化試験を継続している。今回は、溶結凝灰岩を対象に劣化試験における初期物性値と耐久性の関係について検討するとともに、劣化速度に及ぼす曝露期間と凍結融解サイクルの対応関係について動弾性係数をパラメータとして求めた。これらの関係を用いると凍結融解試験によって曝露環境における長期的な耐久性を予測することができる。次に、斜面災害や構造物基礎の対象となる緩み領域の岩盤は風化によって工学的性質とともに「色」が変化することに着目し、岩盤の工学的性質を定量的かつ簡便に評価するための「色」に関する指標について検討した。今回は古第三紀の花崗岩を対象に「色」指標として一般的な『 $L^*a^*b^*$  表示系』(JIS Z 8729)について検討し、『 $b^*$  値』が岩盤の強度と相関性が高く、岩級区分の指標として有効であることを明らかにした。

助教授 平野 勇

助手 水戸 義忠

## 資源高度利用工学

### <岩盤不連続面の接触状態の定量評価に関する研究>

岩盤不連続面の力学特性や水理学特性は、不連続面の接触状態に大きく依存するため、その接触状態に関する情報は岩盤不連続面の力学特性や水理学特性を評価するうえで重要である。不連続面を透過する弾性波は不連続面の接触部分を通過して伝播することから、不連続面の弾性波エネルギーの伝達率は、不連続面の接触面積率と不連続面の弾性波透過率の積で表現できるものと考えられる。変位不連続モデルによると不連続面の弾性波透過率は、弾性波の周波数、音響インピーダンス、不連続面の剛性の関数として記述されることから、不連続面を透過する弾性波は、不連続面の接触面積および接触部における剛性に関する情報を有していることが期待できる。そこで、平らな接触ではあるが、接触面積率が10%, 20%, 30%と異なる乾燥状態の岩石不連続面供試体を作製して不連続面を透過するP波を観測し、その振幅と接触面積率との関係について調べた。また、圧裂破断面を不連続面とする岩石不連続面供試体に対してせん断試験中の透過P波の観測を行い、せん断変位の増加とともに異なる不連続面の接触状態の変化について考察を行った。その結果、接触面積率が異なる供試体を用いた実験では、直接波のみが観測されていると考えられる時間範囲から求めた透過P波のRMS振幅は接触面積率とほぼ比例関係にあることがわかった。一方、せん断試験中の透過P波の観測では、残留強度になる前で比較すると、ピークせん断強度が見られなかった供試体の直接波のRMS振幅はピークせん断強度が見られた供試体のものの約1/10程度であった。また、残留強度状態での直接波のRMS振幅は、ピーク強度の有無にかかわらずほとんど変化しないことがわかった。したがって、このRMS振幅が接触面積率に比例するものとすれば、ピークせん断強度が見られなかった供試体の接触面積率はピークせん断強度が見られた供試体の接触面積率の約1/10程度であるものと考えられる。また、残留強度状態になると不連続面の接触面積率はほとんど変化しないものと考えられる。

### <採掘跡空洞の破壊の進展と地表等への影響に関する研究>

本研究は、鉱山の閉山等により地下に取り残されている採掘跡空洞の状態（深度、容量、形状、配置、現在の破壊状態など）、周辺岩盤の破壊特性や不連続面特性、地形や初期地圧状態などを考慮し、地下空洞周辺岩盤の破壊進展が地表に影響を及ぼす条件や、大規模な崩壊を引き起す条件、また、これらを防止するための最低充填量などを岩盤力学に基づいた考察を行うことにより明らかにしようとするものである。そこで、充分時間が経過し岩盤強度が低下した空洞の破壊状態を有限要素法弾塑性解析によって予想することでその地表等への影響の可

能性について評価する方法を提案し、まず、ある鉱山の採掘跡空洞についてその検討を行った。その結果、当該鉱山では空洞の破壊が空洞上部約100mにまで達するが、空洞は破壊した岩盤の崩落により充填されるため地表面には破壊の影響が及ばないことがわかった。次に、地表面が平らであり同じ断面形状の空洞が等間隔で平行に多数並んでいる場合の空洞の破壊進展について、空洞のかぶりが空洞高さに対して1倍と2倍の2ケース、鉱柱幅が空洞幅に対して1倍と2倍の2ケース、初期地圧が自重のみによる場合と極端ではあるが自重に対して側圧を3倍とした場合の2ケースを組合せてできる合計8ケースの解析を行い、空洞の破壊が地表に影響を及ぼす条件と大規模な空洞の破壊を引起す条件について考察を行った。その結果、かぶりが空洞高さの2倍以上かつ鉱柱幅が空洞幅の2倍以上あると空洞の破壊が地表に影響を及ぼす可能性がないこと、しかし、鉱柱幅が空洞幅の2倍程度であれば、かぶりが空洞高さと同程度まで小さくなると地表面には地割れ等の破壊領域が広がることがわかった。また、側圧が高く、鉱柱幅が空洞幅の2倍以上であれば大規模な空洞の破壊は発生しないことがわかった。さらに、鉱柱幅が空洞幅の1倍しかない場合には、側圧の大きさにかかわらず地表の陥没を伴なうような大規模な空洞の破壊が発生する可能性が高いことがわかった。

### <フランタル岩盤不連続面のせん断力学特性と水理学特性に関する研究>

これまで、岩盤不連続面の表面形状がフランタルであることからフランタルモデルを用いて表面粗さなどの表面形状特性を記述し、岩盤不連続面せん断力学特性や水理学特性を評価する研究を実施してきた。しかし、これまでの研究で得られた理論式やシミュレーション結果を実験的に確認し、さらに新たな知見を得るために、表面形状のフランタルパラメータを任意に調整した不連続面試料が必要である。しかしながら、圧裂による人工フランタル面や現場から採取した天然のフランタル面では、フランタルパラメータを任意に調整することは極めて困難である。そこで、今回、任意のフランタルパラメータを持つ不連続面を数値的に生成し、その数値データをNCタイプの表面切削装置を用いて切削材料に削り出すことで目的の表面形状を有するフランタル面を作製することを試みた。また、作製された不連続面試料に対して表面形状測定装置を用いて表面形状測定を行い、フランタルパラメータを求めたところ、多少の誤差を含むものの目的とするフランタルパラメータを持つ不連続面が作製されていることが確認できた。今後、この方法でせん断試験や透水試験に用いる試料を作製し、それらに対してせん断試験および透水試験を実施していく予定である。

教授 齋藤敏明  
助教授 朝倉俊弘  
助手 村田澄彦

## 物理探査工学分野

本分野では、物理探査の高精度化とその資源探査及び地盤・岩盤評価への利用に重点を置いて研究を推進している。

### 弾性波を用いたトンネル切羽前方探査

トンネルの設計・施工においては、掘削予定の地山状況を事前に予測することが強く求められる。トンネル切羽前方の調査を行う弾性波探査法としてHSP (Horizontal Seismic Profiling)が開発されているが、計測には切羽の掘削作業を停止する必要がある。そこで、本研究では、トンネル掘削作業の発破を震源として採用することによって、施工を妨げることなく切羽前方の地山状況を把握することを目的とした現場実験を実施した。3次元的に波動の到来方向を考慮した等走時間によるイメージングを行った結果、従来の解析結果と遜色のない結果を得た。

### 反射法地震探査における基本波形の抽出

地震記録は基本波形（ウェーブレット）と反射係数列とのコンボリューションにより形成される。また、受振点で観測される地震記録はいろいろな信号が重なり合って観測される。本研究では、ユークリッドの互除法にアイディアを得た新しいウェーブレット推定手法と、受振記録からの波の分離に情報工学の分野で最近研究開発が行われてきた混合信号から信号を取り出す信号分離のアルゴリズムを適用し、その有効性を検討した。

### 屈折法データ解析に関する研究

屈折法の新しいデータ解析の手法として、コンボリューション結合と深度マイグレーションを用いたイメージング技術を開発した。本手法は従来広く用いられている萩原のはぎとり法を波動論的に見直したものであり、初動走時の読み取りを行う必要がなく波形情報を直接利用して高速にイメージングが行える。この手法の会話型処理プログラムを開発し、現場データに適用した。また、波面を利用した図式解法であるプラスマイナス法を京都盆地南北測線のデータ解析に適用し、基盤構造を明らかにした。

### フルウェーブトモグラフィの現場データへの適用

フルウェーブトモグラフィ(FWT)は観測波形すべてをデータとして用いる方法であり、高精度、高分解能な地下構造のイメージが得られるが、現地調査に適用されるには至っていない。その原因として、計算機資源が大量に必要なことのほかに、震源波形の測定が困難なこと、適切なデータ前処理の手法が確立されていないことが挙げられる。本研究では、まず、波動方程式に基づく震源波形インバージョンの方法について検討した。さらに、バンドパスフィルタ、f-kフィルタ、振幅補正及び正規化などのデータ前処理を施し、FWTを現場データに適用した。

### フレネル・ボリュームを用いた弾性波トモグラフィ

弾性波トモグラフィに新たにフレネル・ボリュームの概念を導入して高速かつ高精度な解析手法を開発した。さらにこの手法を発展させ、逆解析の反復修正プロセスにおいて解析周波数を逐次上昇させる手法を提案した。本手法により解析の初期においては安定であり、解析が

進むにつれて高分解能な結果が得られた。屈折法探査データのトモグラフィ解析に本手法を適用した結果、従来の波線に基づくトモグラフィ解析では解析が困難な、均一な初期速度モデルの場合、震源・受振点配置が粗な場合にも良好な解析結果が得られた。

### 地中レーダのための高精度モデリングとイメージング

地中レーダは地表および坑井近傍の地下構造の推定に有力な物理探査手法である。本研究では、3次元モデリングおよび大量のモデリング計算を必要とするインバージョンに適した電磁波のモデリング手法を開発した。時間領域有限差分法(FDTD法)の微分演算にフーリエ変換を用い、従来のFDTD法と同程度の精度を保った上でメモリおよび計算時間の縮小、境界面での安定な計算が達成できた。また、地中レーダを用いて坑井間の岩盤の導電率分布を推定するための電磁フルウェーブ・インバージョンを開発した。数値計算の結果、坑井間の導電率分布をイメージングすることができた。

### MT法2次元・3次元インバージョン問題における

#### 高速解法

MT法における2次元及び3次元インバージョン問題に対する高速解法としてGRRI法を採用した。また、インバージョン計算における正則化手法について検討し、地表部に比抵抗異常体が存在するモデルを用いて行った数値実験によってGRRI法の効果を確認した。さらに、GRRI法を3次元インバージョン問題へ拡張するとともに、新たに従来のカスケードデシメーション法にコヒーレンシー・ソーティングのアルゴリズムを付加するデータ処理方法を開発してデータの品質向上を図った。

### マルチグリッド法による高速計算に関する研究

物理探査では3次元のモデリング、インバージョン解析を扱うが、それらは連立方程式を解く問題に帰着される。そこで、本研究ではコンピュータの性能を活用し計算時間を短縮できる手法として、マルチグリッド法(MG)、マルチグリッド前処理付き共役勾配法(MGCG)を適用した。MG法は係数が均一な場合では有効であるが、電位分布の計算のように係数が複雑な場合では極端に収束が遅くなること、MGCG法はガウス・ザイデル法の数十倍収束が速く、また、共役勾配法よりも高精度まで計算できることがわかった。

### 地球統計学を用いた天然ガスの埋蔵量評価

地球統計学の手法は、石油・天然ガスの貯留層物性値から貯留層モデルを構築する道具として利用される。本研究では、地球統計学の手法を用いて坑井から得られた天然ガス産出量データの内外挿を行った。その結果、地球統計学の手法の方が従来の手法よりも真値に近い推定値が得られることがわかった。また、地球統計学のシミュレーション手法を用いてガス産出量の空間分布を確率的に評価し、坑井の掘削の成功の見込みを定量的に評価することを試みた。

教 授 芦田 譲

助教授 松岡 俊文

助 手 渡辺 俊樹

## 計測評価工学分野

### 渦流探傷応答のニューラルネットワークモデリングと逆問題解析

金属材料の欠陥検査法の1つである渦流探傷を対象として、平面鋼板の表面探傷によって得られた2次元スキャニング画像（試験コイルのインピーダンス変化の2次元記録）から、表面の欠陥形状分布をもとめる逆問題について検討した。探傷結果から欠陥の形状を推定する問題において、理論的に予測される探傷応答が、実際に観測された応答により近くなるよう欠陥形状の推定を改善していくという逐次的なアプローチを採用する場合、任意の欠陥形状からその探傷応答を予測する順問題モデリングの方法として、より簡便な方法が必要とされる。本研究では、その順問題モデリングにニューラルネットワークを採用した。欠陥形状分布の2値画像を入力とし、渦流探傷応答のフーリエ変換像を出力とするネットワークである。いくつかの代表的な欠陥について学習を行ったネットワークによって、探傷応答が適切に予測できることが示された。さらに、ニューラルネットワークを組み込んだ遺伝的アルゴリズムに基づく逆問題解法を提案し、実際的な速度で探傷画像から欠陥形状が推定できることを示した。

#### 磁化特性による鋼線材の応力評価

鋼材などの強磁性材料は、応力状態によってその磁気的性質が変化する。本研究では、鋼線材の引張応力を磁気的に評価する方法として、強磁界下での磁化の絶対量に基づく方法、強磁界下での透磁率の変化を貫通コイルのインピーダンス変化として検出する方法、磁化過程におけるバルクハウゼンノイズの出現パターンの変化（とくに、励磁電流に対するノイズ発生区間の中心位置）に基づく方法の3つについて検討した。バルクハウゼンノイズによる方法は、低磁界下での測定量を問題とするものであり、前2者に比べ、塑性変形や微細な磁気的不整の影響を受けやすいものの、検出コイルに線材を貫通させる必要がないため、もっとも実際的な方法である。1000 MPaの応力変化に対する測定量の変化は、磁化の絶対量に基づく方法が10%，インピーダンス法が5%程度、バルクハウゼンノイズ法が12%程度であり、いずれも応力評価の方法として有効であることが示された。

#### 架空索道における運転時の索条挙動の解析

架空索道において、支索軌道上の任意の位置に搬器があるときの索条のつりあい形状を簡便に計算する方法、および、搬器がある区間運行する際の索条の動的挙動を解析する方法を提案した。いずれも、索条をいくつかの要素に分割する離散モデルに基づく方法である。前者では、一般に山麓の重錘によって緊張されている支索が、搬器の移動によって山頂山麓間に繰り出されて新たなつりあい形状に移行する状況を、山頂山麓間の釣り合いを維持するために必要な索条の長さを求める問題に置き換えて解く方法で、張力による索条の伸びも考慮できる方法である。本解析法によって求めた搬器の運行に伴う重

錘上下動が実測値とかなりよい一致をみるとともに、線路内の支柱を乗り越える際に支索に大きな張力の変化が加わることなどが明らかとなった。一方後者は、限られた区間を搬器が移動する際の索条の2次元平面内での運動をばね質点系として解析する方法で、運行時の索条の張力変動を計算することができる。種々の運行開始パターンについて、その索条の動的挙動を解析した結果、速度上昇曲線の違いによって、索条の振動に大きな違いが表れることが明らかとなった。

#### 押し作業における対象物の底面摩擦力分布の推定について

人間は重い対象物を持ち上げずに押して移動させる作業を自然に行っているが、このような作業をロボットに自律的に行わせるためには、押される対象物がどのように動くかを予測する必要がある。対象物の動きは対象物底面と床面との間に生じる摩擦力の分布（摩擦力分布）と密接な関係がある。本研究ではこの摩擦力分布を推定するための一手法を提案した。まず複数回対象物を押し、各押し操作での対象物に加えた力と対象物に生じた動きの回転中心を測定する。ここで対象物底面が床面と有限個の仮想的な点で接触しているものと見なし、対象物に加えた力と摩擦力分布との関係を連立線形方程式として表す。これに測定誤差を考慮する条件、摩擦力が正值であるという条件を加えることにより、推定問題を線形計画問題として定式化する。定式化された問題をコンピュータで数値的に解くことにより摩擦力分布を得る。手先に力覚センサを持つ4自由度ロボットアームを使用した推定実験用のシステムを構築し、これを用いた実験により提案した手法の有効性を確認した。

#### ズーム機構を持つ複眼視覚を用いた移動ロボットの自己位置推定

不整地において作業をしながら移動するロボットは、常に自己の位置をできるだけ正確に把握している必要がある。本研究では、複数の目印となる点群（ランドマーク）を利用して、移動ロボットが自己の位置を実時間で推定するための一手法を提案した。基本的な構成は、空間的位置が既知であるランドマークをロボットに搭載した2台のCCDカメラで捕らえ、ステレオ視差によりランドマークからの相対的な距離を計算する方法を用いている。本手法の特徴は以下の点にある。カメラのズーム機構を利用してランドマークができるだけ大きくカメラの視野内に捕らえることにより、デジタル画像の量子化誤差を軽減できる。ビジュアルフィードバックを用いた注視制御を行うことにより、常にランドマークを視野内に適切に捕らえることができる。拡張カルマンフィルタの適用により、注視制御および実時間の自己位置推定の精度を向上させている。なお、提案した手法の有効性をシミュレーションにより確認した。

教授 花崎 紘一

助教授 塚田 和彦

助手 栗栖 正充

## 資源エネルギーシステム学分野

### メタンハイドレートの識別と分解プロセスについて

メタンハイドレートは21世紀のエネルギー資源として注目を集めている。しかしながら、メタンハイドレートを資源として活用するには解決すべき多くの問題を抱えている。そこで本研究では、冷却顕微鏡を用いてメタンハイドレートの分解プロセスの観察を行った。今まで困難であった合成メタンハイドレートの薄片を作製することに成功し、顕微鏡下での観察が可能となった。 $0^{\circ}\text{C}$ 以下の不安定領域においては、分解の進行にともない、数 $10\mu\text{m}$ の氷の結晶が多数成長していくのが観察された。また、相平衡図によると、1気圧- $30^{\circ}\text{C}$ 下は不安定領域であるが、この条件下でメタンハイドレートの薄片は、完全に分解するまで約100分かかり、不安定領域でも分解にはかなりの時間がかかることがわかった。これは、メタンハイドレートの分解にともない成長していく氷の作用により、分解が抑制されるという従来の考え方と一致している。

#### 堆積環境の変化による

#### 生物起源シリカ（珪藻土）の微量元素の動向

化石エネルギーに代わるエネルギーとして、太陽エネルギーの利用が期待されている。太陽電池が普及するために、低コストで安定した太陽電池独自の供給システムの構築が緊急の課題となっている。シリコンは地球上で多量に存在するにもかかわらず、高純度シリコンの資源量は限られている。そこで、本研究では、豊富な埋蔵量を持ち、低エネルギープロセスによる精製が考えられる生物起源珪藻土に着目し、微量元素の傾向について分析し、太陽電池用シリコンの可能性を検討した。その結果、堆積環境による微量元素の含有量に大きな差があり、太陽電池用シリコンとしては、湖成層起源珪藻土がきわめて優れた性質を有することが確認された。

#### 21世紀の銅資源の需給予測

21世紀をむかえ、さまざまな資源エネルギーの枯渇が心配されているが、なかでも銅は、需要が多く、用途も多岐にわたる非常に重要な資源の一つである。1997年時点で、銅の埋蔵量は3.1億トンであるが、その埋蔵量を1997年の銅地金消費量およそ1300万トンで割った静態的耐用年数は23.7年である。しかし、世界の銅消費量は年々増え続けており、実際の耐用年数はもっと短くなるものとみられている。そこで、本研究ではその銅消費量

がどのようにしていくかを、エネルギー消費量と人口、GDPに関係づけて主要な国について分析し考察した。その結果、今後の銅消費量の勢力図は先進国から、東南アジアを中心としたものに移り変わるであろうことがわかった。その中でも特に中国の動きが注目される。

#### アモルファスシリカのコーティングによる 有害物質の流失防止について

環境に対するいろいろな問題に大きな注目が注がれている。たとえば、産業廃棄物などの貯留地、鉱山のズリ堆積場において地盤中を浸透する水によって、有害物質が外部に溶出するなどの問題が起き早急に対処を要する問題となっている。そこで、耐化性、耐高温性に優れたシリカを有害物質の表面にコーティングし元素の溶脱を防止する方法を検討した。このコーティングには莫大な埋蔵量を持ち、水酸化ナトリウムに容易に溶出する珪藻土に含まれるシリカを利用した。その結果、珪藻土から作製したシリカ飽和溶液により、石英あるいは硫化鉱物の表面にシリカをコーティングできることが明らかとなり、有害物質の溶脱防止に役立つ見通しが得られた。

#### 花崗閃緑岩の三軸圧縮試験による

#### マイクロクラックの進展

岩石の破壊にはマイクロクラックの発生や間隙の存在が強く関連していることが明らかにされてきているが、直接観察、評価した研究は少ない。そこで、本研究では、花崗閃緑岩の三軸圧縮試験による破壊プロセスを蛍光法により調べた。その結果、載荷初期の段階においては、連続性の悪いマイクロクラックが発生するが、漸次載荷が進むにつれ載荷方向に比較的長いクラックが集中していき、試料全体に分布するようになる。更に載荷が進むとマイクロクラックの集中したところが現れ、破壊に至る。その後、載荷軸に傾斜した巨視的な破断面が形成され、それが生じることがわかった。また、構成鉱物についてみると、石英は脆性的な破壊を示し、載荷にともない載荷方向に粒間を超えた長いクラックが発生する。黒雲母は載荷が進展すると塑性変形を示す。マイクロクラックは、まず黒雲母の両端から脆性破壊を示す石英粒内へと発達し、黒雲母と黒雲母の間をつなぐ形で連続し、これが集中して巨視的な破断面に至ることがわかった。

教授 西山 孝

助教授 楠田 啓

助手 陳 友晴

## 資源エネルギープロセス学分野

### 固体表面上の半球状液滴と落下液滴の衝突挙動

本研究は、常温の固体平板上に静止している半球状の液滴に、それと同じ体積をもつ液滴を衝突させたときの変形挙動を、実験と数値解析によって研究したものである。まず、液滴の衝突挙動を観察実験によって調べた。それによって衝突直後の液滴の形状は入射液滴の衝突速度に大きく依存することが明らかになった。衝突速度が小さい場合、液滴は衝突後、固体平板上で薄い円盤状に変形する。衝突速度を大きくすると、入射液滴の衝突点の周りにリング状の薄い膜が形成され、時間の経過にしたがって成長する。その結果、液滴は王冠のような形状に変形する。さらに衝突速度を大きくすると、リング状の水膜の形成過程で水膜が破壊され、いくつかの2次液滴が形成される。つぎに、液滴の衝突挙動を数値解析によって研究した。液体の粘性、表面張力、および重力を考慮した自由表面流の解析コードを作成した。数値モデルの妥当性を検討するため、得られた数値解を実験結果と比較したところ、両者の間には非常に良好な対応関係が得られた。数値流体力学的観点から王冠の形成メカニズムを明らかにした。(荻野智行、現、川崎重工業)

### 映像による鉛直管を上昇する固気液三相流の流動特性の観察および解析

深海底鉱物資源の揚鉱システムの確立のための基礎研究として、垂直管を上昇する固気液三相流の流動機構を、視覚的に調査した。管内の流れは高速度ビデオカメラで撮影され、各相の速度や気相スラグおよび液相スラグの長さといった流動特性が測定された。その結果つぎのようなことが確認された。固相粒子は液相スラグ内で加速され、気相スラグ内で減速する。流れ場は特に大気泡末端付近で非常に無秩序である。連続する大気泡の距離が十分でない場合、大気泡間の液相スラグが非常に短いために、無数の小気泡を含むことができなくなり、小気泡は滞留し追従する大気泡に大きな影響をもたらす。気相スラグ内において、固相粒子は大気泡周りの液膜内部を通過する傾向がある。したがって比較的大きな粒子の際には、大気泡界面と管壁との半径方向距離が狭すぎるため、大気泡界面は内側に窪む。また、無秩序な流れ場の観察から、平均化手法に基づいて構築された支配方程式系は、有限差分近似によって单一かつ真の非定常解を与えることができないことが指摘されている。

(中島史貴、現、東レ)

### アルミニウム合金板の温間深絞りにおける伝熱を考慮した有限要素解析

近年軽量材としてのアルミニウム合金の需要が増してきているが、一般に鋼板より成形性が劣るためその板材成形品の用途はまだ限られている。一方、アルミニウム合金板の延性は成形温度の上昇に伴って顕著に向上升ることが知られており、温間成形はアルミニウム合金板の成形性を向上させる手段の1つと考えられる。

アルミニウム合金板の温間成形における最適な条件を見つけ、実用性を増すには温度に依存する材料の機械的性質だけでなく、成形中の温度状態の解析が必要である。そこで本研究では、アルミニウム合金板の温間深絞り成形における塑性変形と伝熱現象を有限要素法を用いて解析した。この解析において材料の変形抵抗はひずみだけではなく温度の関数として与えられる。変形中の材料内の温度分布が計算され、温間成形における成形限界予測が可能となり、実験結果との比較によりその妥当性が検証された。また、数値シミュレーションにより、成形限界の向上には材料内のフランジ部とポンチ肩部との間に温度差が必要であることも確かめられた。

(増田勲勇、現、日本IBM)

### 厚板材を用いたプレス成形における変形挙動と成形限界

近年、環境保全を目的とした自動車の軽量化の要求に応えるため、従来の鋳造部品を厚板材を用いたプレス成形品におきかえることによって、部品体積の低減を図る方法が検討されている。本研究では、プレス成形の基礎試験である円筒深絞り試験と穴広げ試験を厚板材を用いて行い、その変形挙動と成形限界を実験的、解析的に調べた。厚板の変形挙動はポンチ肩半径に大きく影響を受け、ポンチ肩半径が小さくなるほど、また、板厚が大きくなるほど、材料とポンチとの接触面積が減少し、局所的になることがわかった。成形限界については、限界絞り比がポンチ肩半径が大きくなるほど、また、板厚が大きくなるほど増加する傾向が得られた。延性破壊条件式を組込んだ有限要素シミュレーションは、深絞り試験と穴広げ試験の両試験結果と非常に良く対応しており、厚板の成形限界予測が的確に行えることを示した。

(吉井健、現、豊田自動織機)

助教授 宅田 裕彦

助手 藤本 仁

## 宇宙資源エネルギー学分野

宇宙開発は、人類に新たな活動領域をもたらし、有限な地球に存在する人類に限りない将来をもたらすであろう。資源エネルギー科学と宇宙工学との融合により、かけがえのない地球環境の保全を視野に入れながら、「宇宙インフラストラクチャーと宇宙環境における輸送現象」、「宇宙ステーション及び地上における非平衡電気化学プロセシング」、「”地球にやさしい”資源エネルギー・プロセシングとリサイクリング」等をテーマとして、宇宙資源エネルギー工学の構築・発展を目指している。

### 1) 超音速パルスジェットの実験的・数値的研究

円形パルスジェットの時間発展が、広範囲のジェット強度に渡って体系的に研究されている。特に発展の第二段階におけるマッハディスク、第三段階の衝撃波セル構造形成プロセスが重点的に調べられている。全ての音速不足膨張ジェット中には第二衝撃波が形成されるが、それはジェットの強さによりコニカル衝撃波と反射衝撃波を伴うマッハディスクのどちらかに成長する。ノズルリップ近傍に形成される円形渦は、衝撃波セル構造の形成過程に大きな影響を与える。更に第一衝撃波セル構造の形成にはいくつかの異なるプロセスが存在する。強いジェット中に形成されるマッハディスクの3重点からのびるスリップライン上のケルビン・ヘルムホルツ不安定波は、大きな二次渦群を発生させ、ジェット気体と外部気体との強いミックシングをもたらす。

### 2) 気泡と微粒子の衝突に関する数値的研究

水質浄化や浮遊選鉱法では、浮力により液体中を上昇する気泡を用いて不純物や有効鉱物粒子を分離する方法が採用されている。気泡表面への液体あるいは固体微粒子の捕収は、大きく分けて二つのプロセスがあり、一つは気泡と微小粒子の衝突、もう一つは分子レベルの特性に関連した現象である。当研究室では、その物理的プロセスである、気泡と微小粒子の衝突を流体力学的に理論解析を行っている。

### 3) エマルション浮選による固体微粒子の回収に関する基礎的研究

資源の有効利用、地球環境保全などという観点から、未利用資源、都市・産業廃棄物などの微粒子状産物から有用成分を分離する技術の開発が望まれている。この手法としてエマルション系を利用する分離法が注目されている。当研究室では、同方法を利用した微粒子精製法を確立することを目的に、各種固体微粒子を対象とし、界面活性剤等試薬添加・無添加のエマルション系を用い、各微粒子の油滴への捕収現象について界面化学的観点か

ら検討を試みている。

### 4) 地球環境調和型電気自動車リサイクル設計技術

電気自動車開発のリサイクル設計の一翼を担うべく磁石や電池材料を念頭に希土類 (La, Sm, Nd) - 遷移金属 (Ni, Co, Fe) 間化合物のリサイクル設計を取り上げた。晶析逆抽出過程に超音波を照射し La-Ni 複合軽酸塩粒子の合成を試みている。また得られた複合塩粒子を Ca 還元することにより LaNi<sub>5</sub> 単層を得ることが出来た。また、リサイクル技術として、新しい浮選法によるサブミクロン・ダイヤモンドの分離回収、研磨屑からの有用成分微粒子の回収などの研究・プロセス開発が現在進行中である。インジェクション操作に伴う移動速度に及ぼす粒子濡れ性の影響も研究中である。

### 5) 非平衡エネルギー材料プロセシング（地上実験）

太陽電池発電や電気自動車の普及をめぐって非平衡反応場を制御して微細電極界面構造を創製する電気化学プロセシングに期待が集まっている。例えば ULSI の電析銅配線技術に関する基礎研究が進行中である。化合物半導体誘導共析機構に関連して多成分イオン移動速度と表面吸着反応速度のカップリングを研究している。また Li 金属負極でのデンドライト成長過程の現象論的研究を行っている。同様にプラズマ CVD や ICB などの成膜過程でも非平衡過程が複雑に絡み合い、特異な界面構造が創製されている。これらの電気化学及びプラズマプロセシングに in-situ 測定やモデリング技術を導入して新しい非平衡成膜プロセス原理の開発を目指している。

### 6) 宇宙ステーションでの非平衡電気化学プロセシング

宇宙空間での非平衡電気化学界面現象の理解はシャトルやステーション内のエネルギー変換及びライフサイクルの維持からも重要である。落下塔に搭載したレーザー干渉計で微小重力場の電極界面現象をその場計測しつつある。現在、電析表面に発生する気泡を観察し、地上実験との差異を検討中である。落下開始直後から電極面上の安定気泡層領域形成により IR ドロップが増大した。これらの結果を踏まえて宇宙ステーション実験の準備が進行中である。更に宇宙空間における太陽エネルギー変換貯蔵技術や資源エネルギー工学の確立を目指して、落下塔又はロケット内で達成される微小重力環境はもとより遠心力利用過重力場及び超強力磁場中の結晶成長についても研究を行いつつある。

教授 石井 隆次

助教授 福中 康博

助手 日下 英史

## 材料設計工学分野

### ZnO 中の酸素欠陥型点欠陥の電子構造と形成エネルギー（礒谷成志）

平面波基底を用いた擬ポテンシャル法により、ウルツ鉱型 ZnO 中の内因性欠陥となる可能性のある中性 O 空孔および格子間 Zn (8 面体位置および 4 面体位置) について欠陥周囲の原子配列の緩和も考慮した電子状態計算を行い、電子構造および欠陥の形成エネルギーを調べた。欠陥周囲の安定原子配列は O 空孔では欠陥周囲の原子は欠陥側に移動する。格子間 Zn では、Zn-O 間の距離は ZnO 結晶中の距離に近づき、Zn-Zn 間の距離は金属 Zn 中の距離に近くなる。また、欠陥の形成エネルギーは、O 空孔、格子間 Zn(8 面体位置)、格子間 Zn(4 面体位置) の順に高くなる。一方、電子構造は O 空孔の欠陥軌道は伝導帯より低い位置にあり、欠陥軌道を占有している電子は欠陥周囲に局在する。よって、O 空孔が電気伝導に寄与するとは考えにくい。それに対し、格子間 Zn (8 面体位置) および格子間 Zn (4 面体位置) の軌道は正規サイトの Zn の軌道と混合して金属的なバンド構造を形成し、欠陥軌道を占有している電子はセル内に一様に分布する。よって、格子間 Zn は ZnO の n 型導電性に大きく寄与すると考えられる。ZnO の n 型半導性の説明には、格子間 Zn を安定化させる何らかの機構や複合欠陥などを考慮する必要があると考えられる。

### 遷移金属合金の希薄極限における溶解熱のタイトボーディング理論計算（伊藤由起子）

3d, 4d, 5d 遷移金属合金の希薄極限における溶解熱を、実空間 Tight Binding 法である Bond Order Potentials のもと d 電子のみを考慮した d バンドモデルを用いて計算した。計算は Miedema の予測値によく一致するものとなり、計算に用いたモデルの妥当性が証明された。さらにその結果を 2 次モーメント近似を用いた場合と比較することで、2 次モーメントでは考慮し得ない歪んだ d バンドの影響が溶解熱に大きく寄与していることがわかった。溶解熱においてバンド幅の違いに起因するエネルギーと全反発エネルギーが打ち消しあうことがわかった。

### リチウムマンガン系スピネル酸化物の電極電位と電子状態（木山明）

スピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の Mn の 4 分の 1 を 3d 遷移金属元素 M で置換したときの、電極電位と電子状態の変

化について、DV-X<sub>α</sub> (discrete variational X<sub>α</sub>) 法と FLAPW (full-potential linearized augmented plane wave) 法を用いた第一原理計算を行い考察した。LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 中では Li はほぼ完全にイオン化されており、Mn-O 間に強い共有結合性がある。Liを取り除くことにより、Mn-O 間の相互作用はさらに強まり、その結果 Mn ではなく O が酸化された。Mn を置換した場合にも同様に、Li を取り除くと Mn と M が還元され O が酸化し、M の原子番号の増加と共に電子が、Mn から M へと移動する。LiM<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> の理論電極電位 V<sub>ave</sub> を実験の平均電極電位 V<sub>exp</sub> と比較したところ、約 1V のずれはあったものの傾向がよく一致した。置換したときに M-3d バンドがフェルミエネルギーよりも低いエネルギーにきた場合、M が酸化還元反応に寄与し、LiM<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> の V<sub>ave</sub> が、仮想的に Mn を全て置換した LiM<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の V<sub>ave</sub> に影響を受けることが分かった。このため、一部の元素では置換することにより高い電極電位が得られると考えられる。

### 3d 遷移金属一ホウ素系におけるホウ素 K 裂崩起端 ELNES の理論計算（巽一厳）

遷移金属-ホウ素系のホウ素 K 裂崩起端 ELNES (電子線エネルギー損失分光吸収端近傍微細構造) を化学結合状態の観点から解釈するため、分子軌道法による電子状態計算を行った。ELNES スペクトルのエネルギーの絶対値は遷移金属元素種によりエネルギーは系統的にシフトし、それは遷移金属元素の電気陰性度、遷移金属-ホウ素間の反結合的相互作用の強度に起因することが判明した。スペクトルに現れる主要な 4 つのピークの起源は単純な M<sub>6</sub>B クラスターの場合に加えて、B-B 間の反結合的相互作用を考慮することで解析された。また工業的に重要な粒界のホウ素の状態分析手段として B-K ELNES のスペクトル形状が粒界のホウ素の原子配列によりどのように変化するか予測した。多様なホウ素の原子配列をもつ Ti-B<sub>2</sub> 元素化合物をモデルケースとして、ホウ素の偏析状態が B 同士が殆ど相互作用しない状態から B-B 間の最近接原子間距離が単体ホウ素の場合の値に近くなり、またその配位数も多くなるにつれ、スペクトル形状は低エネルギー側に偏寄したものから高エネルギー側にシフトし、エネルギー幅の広いものとなることが予測された。

教 授 足立 裕彦

助教授 田中 功

助 手 西谷 澄人

小笠原一穎

## 表面処理工学分野

### 湿式法による CdTe 半導体薄膜の作製に関する研究

CdTe 化合物半導体は太陽光から電気エネルギーへの高い理論変換効率をもつ太陽電池材料である。硫酸酸性水溶液から電気化学的に CdTe 薄膜を作製する研究は数多く行われているが、酸性浴への Te(IV) イオンの溶解度は非常に小さく、薄膜組成の精密な制御は困難である。これに対し、当研究室では Te(IV) の溶解度が大きく、浴組成の制御が容易なアンモニア-アルカリ性浴からの電析について検討し、緻密で平滑な結晶性 CdTe 薄膜を得るプロセスを確立している。

今年度は、この CdTe 薄膜の太陽電池への応用を目的として、導電性基板である ITO 上に電気化学的手法により CdS および CdTe を積層させ、pn 接合を作製する研究に着手した。また、CdTe 電析時に可視光を照射することで、CdTe の電析速度が加速される光アシスト効果、薄膜特性の電析電位依存に関する詳細な研究も進行中である。さらに、CdTe 電析メカニズムに関連し、Te 原子の基板上へのアンダーポテンシャル析出挙動について、放射光施設 (SPring-8) を用いた研究を行った。

### 硫酸浴からの高速 Zn-Cr 合金めっきに関する研究

Zn-Cr 合金めっき鋼板は既存の亜鉛めっき鋼板に比べて卓越した耐食性を示し、次世代の表面処理鋼板として期待されている。このめっきは  $1 \text{ A/cm}^2$  を超える大電流密度で短時間のうちに実現される高速めっきである。したがって、この合金皮膜は平衡状態図から期待されるものと異なり、その詳細は不明である。本研究ではさまざまな電析条件が電析物におよぼす影響を明らかにするとともに、電析物の結晶構造解析を行っている。Zn-Cr 合金はクロム含有率 5~15 wt% 程度の銀灰色を呈する電析物と、15 wt% 以上の黒色を呈する電析物と 2 種類に分類でき、銀灰色の電析物は Zn に Cr が固溶した hcp 構造であることが X 線回折から明らかになった。また、黒色の電析物は、この hcp 構造の相と、Cr よりわずかに格子定数が大きな bcc 構造の 2 相が共存したものであった。結晶構造と耐食性との相関の解明は今後の課題である。

### 因子分析法による誘起共析型合金めっき浴の解析と最適化

電解浴の改良によるめっき皮膜の特性改善は一般に試行錯誤的に行われる。その結果、工業的なめっき浴は様々な添加剤を含有する複雑溶液系となり、電析挙動に影響をおよぼすと考えられる浴中の化学種の解析は困難である。しかし、これらに関する知見を得ることは電析メカニズムを考察する上で非常に重要である。

本研究では水溶液から単独では電析しないモリブデンやタンゲステンが、ニッケルなどの鉄族イオンおよびクエン酸などの錯化剤の共存下で、Ni-Mo といった合金として電析する誘起共析現象をめっき浴中の化学種の変

化と関連づけて考察している。ここでは電析浴の各種光学スペクトルの解析に因子分析法を導入し、Ni(II) 化学種や Mo(VI) 化学種とクエン酸の錯平衡を調べている。これまでの研究から、Ni-Mo 合金が高電流効率で電析する酸性 Ni(II)-Mo(VI)-クエン酸浴中では、Ni(II) および Mo(VI) はいずれもクエン酸と 1:1 の錯体を形成していることを明らかにした。今年度はこの情報をもとに、新たな Ni-Mo 合金電析浴の設計に着手した。その結果、クエン酸濃度の最適化により、濃度 0.1 M の Mo(VI) イオンに対し、Ni(II) 濃度 0.1~0.005 M の範囲でほぼ一定組成の Ni-Mo 合金が電析することを明らかにした。また、W(VI) を含有する浴についても同様の解析を行った。

### 新しいイミド系室温溶融塩からの金属電析に関する研究

水溶液を用いる電気めっきは、将来にわたって重要なプロセスであるが、亜鉛、クロム、ニッケルに代表される卑金属を水溶液から電析する際には、副反応の水素発生による電流効率の低下は避けられない。これに対し、室温溶融塩と呼ばれるイオン性液体を溶媒として使用する電気化学プロセスが注目され、アルミニウム電析などに応用されている。ここではイミダゾール誘導体塩やビリジニウム塩と塩化アルミニウムからなる擬 2 元系溶融塩について研究が進んでいるが、水分との激しい反応性を避けるため、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{TfO}^-$ 、 $\text{Tf}_2\text{N}^-$  ( $\text{Tf}=\text{CF}_3\text{SO}_2$ ) 等の疎水性を発現する含フッ素アニオンを用いた室温溶融塩も研究されている。また最近、4 級アンモニウムカチオンを含む室温溶融塩が報告され、5 V 以上の電位窓を有することが明らかとなった。本研究では、4 級アンモニウムカチオンと  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  アニオンからなる室温溶融塩を金属電析媒体として使用することを目標としている。今年度は、溶融塩中の銅イオンの酸化還元挙動について調べ、浴中では 1 倍の銅イオンが安定であることを明らかにした。

### めっき法による ULSI 銅配線形成に関する研究

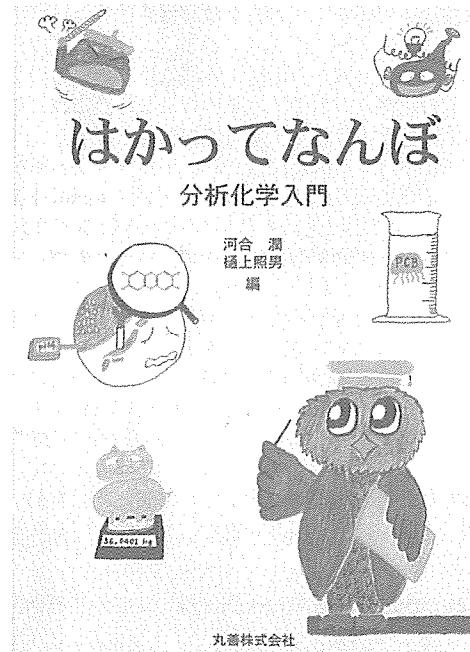
半導体の Cu 配線は従来からの Al 配線に比べ高い導電率とエレクトロマイグレーション耐性を有することから盛んに研究開発が行われている。電析法により半導体集積回路の Cu 配線形成を行う、いわゆるデュアルダマシン技術が IBM と Motorola 社から 1997 年に発表された。デュアルダマシンプロセスでは一般に、シリコンと Cu の高温での反応を防ぐため、シリコン基板上にまず拡散バリア材を積層させ、その上に Cu の埋め込みを行う。その際、基板表面の電位を均一にするとともに、Cu の基板への密着性を向上させる目的で、少量の Cu をあらかじめスパッタリング等の乾式法を用いて積層させておく。本研究ではこのプロセスを省略し、拡散バリア層上に直接 Cu の電気化学的に析出させる研究を進めている。

教授 粟倉 泰弘  
助教授 平藤 哲司  
助手 邑瀬 邦明  
林 好一

## プロセス設計学分野

### 蛍光 X 線ホログラフィー法に関する研究

蛍光 X 線ホログラフィー法は新しい原子像再生法であるが、データの再現性、信頼性については検討されていない。そこで、蛍光 X 線ホログラフィー法のトレーサビリティ\*について検討した。実験は高輝度シンクロトロン放射光 SPring-8 の BL 39 XU アンジュレータビームラインを用いた。スタンダードとして Cu (001) 単結晶を測定した。データの積算回数を増やすため、 $\theta$  を固定し 22 回の測定をおこなった。カウント数は数万のオーダーから数十万カウントへと増加し、積算回数が増えるごとに、データには 4 回対称の結晶構造を反映したホログラムが得られることが確認できた。



\*Traceability: The property of a result of a measurement whereby it can be related to appropriate standards.

### インテリジェント・スペクトロメーターの開発

比較的簡単な構造をもち、用途に応じて測定手順が容易に変更できるスペクトロメータの開発を行った。X 線計測の手順は、試料の回転角を決め、X 線を照射し、計数、記録、データの解析という流れである。

プログラム言語は LabVIEW で、計測器を仮想的にコンピュータ上で表示し、データの収集・処理を表現した。ゴニオメータは分解能が 0.002 度の 2 軸のもので、パルス検出の性能、周波数測定性能、モーションコントロールの初期位置への復元性能などをチェックし、2000 年 4 月には SPring-8 での蛍光 X 線ホログラフィー測定を行った。

### 鉛フリーはんだに関する研究

現在、電子機器などには Sn-Pb 系はんだが数多く使用されており、それらが廃棄処分された後、酸性雨によって鉛が溶け出し、人体に大きな影響が出る恐れが指摘されている。そこで各国ではその対策が急速に検討されている。従来のはんだに代わるものとしていくつかの系が提案されているが、本研究は、特に注目されている Sn-Ag-Bi 系はんだを選び、その濡れ性に焦点を当てたものである。試料は、共晶組成の Sn-Bi はんだに Ag を 1ないし 4% 添加し、アルミナのつぼ内で溶解して均一な試料を作製した。濡れ性測定の母材は厚さ 0.5 mm 幅 15 mm の無酸素銅板を 45 mm 長さに切断したものを用いた。この基盤にはんだを 60 mg 乗せて横型電気炉に挿入して広がりの大きさを測定した。また短時間の拳動を調べるために、はんだを入れたるつぼをオイルバスで 573 K に加熱し、直径 0.5 mm の無酸素銅線を 20 mm に切断した試料をフランクス (FR 384) に浸漬した後、はんだ浴中に所定の時間浸漬した。得られた結果をまとめると次のようになる。

1. Ag 濃度が 2 % のとき濡れ性は最大となった。
2. Ag は接合界面付近に優先的に析出し、保持時間とともに成長して Ag 3 Sn となる。
3. Ag 濃度が 2 % のとき、界面に成長する Cu-Sn 化合物の厚さが最低であった。
4. 基盤母材が Ni あるいは Fe の場合には、界面での Ag の優先的な析出は見られず、Cu/はんだ系固有の現象であることが明らかになった。

### 第 5 回榊賞受賞

X 線・電子を用いた新しい局所状態分析法の開発に対して、日本学術振興会マイクロビームアノリシス第 141 委員会から、榊米一郎先生にちなんだ榊賞を受賞した(左写真)。

### 科研費報告書出版

平成 10 年度文部省科学研究費 10895020 基盤研究 (C) (1) 企画調査「何をはかる? どうはかる? - 分析化学的方法論の新たな展開を目指して -」(代表: 河合潤) によって行った企画調査の最終成果報告書が、2000 年 2 月 25 日に丸善から一般書として出版された(写真)。

助教授 河合 潤  
助手 田辺 晃生

## マイクロ材料学分野

### p型GaNに対する低抵抗電極の開発

GaN半導体は青色半導体レーザーダイオード(LD)への応用が期待されている。この青色LDを光ディスクへ応用できれば、光ディスクの記録密度を飛躍的に向上させることができる。青色LDを実用化するためには、p型のGaNと金属電極との接触界面での接触抵抗値を目標値の $10^{-4}\Omega\text{cm}^2$ に下げる必要がある。当研究室ではp型のGaNに対する電極材として、Ni/AuおよびPtの酸素雰囲気中アニールによる電極とTa/Tiの真空中アニールによる電極で良好な接触抵抗値が得られている。Ta/Ti電極では接触抵抗値は目標値より低い値( $3.2\times 10^{-5}\Omega\text{cm}^2$ )が得られたが、室温で保持すると抵抗値が上昇し、また電流を長時間流すと電極に変形がみられるなど、実際青色LDに用いるには問題がある。Ni/Au電極およびPt電極では接触抵抗値が目標値より若干高いものの(それぞれ $3\times 10^{-3}\Omega\text{cm}^2$ ,  $6\times 10^{-3}\Omega\text{cm}^2$ )、Ta/Tiのような抵抗値の上昇や形状の変化はみられなかった。しかしながら、Ni/Au電極は表面が剥がれやすいために、青色LDには、接触抵抗値が若干高いという問題はあるが、Pt電極が適していることが確認された。

### n型AlGaN/GaN HFET用オーム性電極材の開発

近年、パワーハーフトランジスタの省エネルギー化および高周波化の観点からパワー半導体としてのSi半導体素子の性能限界が懸念されている。これを補う手段として、Si半導体素子に比べて優れた物性値を有する新半導体素子への移行が最も有力な方法であり、その中の1つとしてAlGaN化合物半導体が挙げられる。この材料を用いたAlGaN/GaN高電子移動度トランジスタ(HEMT)はヘテロ接合の形成により高電子移動度を実現する事が可能である。また、これらの材料は高温下で高電圧を負荷した場合にも優れた性質を示す。このような過酷な条件においてこれらの特性を無駄なく引き出すためには、電極/半導体界面における接触抵抗値の低減が必要不可欠となる。当研究室では、これまでにGaNに対して用いられているTiAl電極の特性を評価することにより、抵抗値を測定するための電極材に必要な条件を確立した。しかしながら、実際の抵抗値に関しては十分低い値を示さなかった。今後はAlGaNとの反応性が高いベース金属の選択および作製条件の確立を行うことにより、より低抵抗値を示す電極材の開発を目指す。

### Cu配線材料における異常粒成長機構に対する研究

近年、Si大規模高集積回路(ULSI)デバイスの高性能化に伴い、Al合金配線材からCu配線材への移行が進められている。Cu配線の実用化には配線信頼性的検討が重要であるが、信頼性と密接に関係するCu薄膜材の微細構造に対する知見は不足している現状である。Cu薄膜はAl薄膜とは異なり室温付近の低温でも異常粒成長を起こし、結晶粒径分布が不均一となる。こうした粒径分布の不均一性は配線の局所的変形を招きCu配線材

の信頼性劣化の原因となることが懸念される。そこで本研究では、Cu薄膜材の粒成長挙動を理解するため、基板上に成膜された薄膜材に特有の真性ひずみ、熱ひずみに着目し、実験を行った。その結果、室温における異常粒成長は、真性ひずみの存在によって引き起こされることが明らかとなった。また、熱ひずみの存在も同様に、結晶粒成長を促進させる効果を持つ。これらの粒成長は、薄膜における粒成長は圧縮歪み緩和時のみ起こるとする従来のモデルとは異なり、歪みが圧縮・引張りによらずに起こることが明らかとなった。

### p型InPに対するオーム性電極材の開発

InP系デバイスの高性能化・低コスト化には、オーム性電極材の高性能化が不可欠である。当研究室ではp型InPに対するオーム性電極材を検討し、画期的な結果を得たので報告する。1. PdZnSb電極材について、実用条件を満足する低接触抵抗( $7\times 10^{-5}\Omega\text{cm}^2$ )、現状のAuZn電極材の10分の1未満(<50 nm)の拡散深さ、そして300°Cの高温保管に対して特性が変化しない優れた熱安定性を得た。加えて、この電極材はn型InPに対するAuGeNi電極材と同一の熱処理条件により作製でき、p/n型に対する2種類のオーム性電極材の一括熱処理形成プロセスを可能とする。2. 電極材に添加したZnは、p型InP中に過飽和にドープされているZnアクセプタが電極形成の熱処理過程に基板外部へ拡散するのを抑止していることが明らかとなった。これは、電極材に添加した不純物元素が半導体基板へ拡散することで高キャリア濃度を得るという従来の電極形成モデルとは異なる概念であり、オーム性電極の新たな材料選択指針となりうる画期的なものである。

### 低温CVD成長 DLC膜の電界電子放出特性

近年、新方式のフラットパネルディスプレイであるFED(Field Emission Display)の電子放出素子として、ダイヤモンド系材料の応用が期待されている。当研究室ではこれまで、Si基板上に成長したDLC膜を用いて、約 $10\text{V}/\mu\text{m}$ と比較的低い駆動電界を達成するという結果を得ている。一方FEDの大画面化・低コスト化を実現するために、カソード基板にガラスを用いることが通例となっている。そのため、FEDの電子放出素子としてDLC膜を使用する場合、ガラス基板が耐えうる程度の低温でDLC膜を成長させる必要がある。そこで本年度は、高電子放出能DLCエミッターを低温で作成するための指針を構築することを目的として研究を行った。その結果、成長温度が800°Cから600°C以下に低下することにより、しきい値電界は $10\text{V}/\mu\text{m}$ から $15\text{V}/\mu\text{m}$ へと線形に増加することが分かった。これは成長温度の低下により、電子放出サイトの役割を果たしている膜中のsp3成分比が減少したためと考えられる。これより、高電子放出能エミッターを作製する際には、DLC膜中にsp3成分を多く導入することが必要という指針を得た。

教授 村上 正紀

助教授 小出 康夫

助手 守山 実希

## 量子材料学分野

### フラストレート系遷移金属硫化物の磁性

幾何学的フラストレーションを持つ強相関系遷移金属硫化物の中に新しい物理現象を探索することを目的として、いくつかの物質を調べた。その一つとして三角格子層状化合物  $V_5S_8$  がある。 $V_5S_8$  は古くから研究され、スピン  $S=1$ 、転移点 30 K の反強磁性体と考えられているが、その物性には多くの疑問点が残っている。中性子回折で求められる磁気モーメントはおよそ  $1.5 \mu_B$  であるのに対し、NMR から求められる形式的な値は  $0.22 \mu_B$  と小さく、その不一致の起源が不明である。また、比較的低磁場で逐次メタ磁性転移を起こすなど、様々な興味深い物性を示す。これらの異常の原因を調べるために NMR の実験結果の詳細な検討を行った。現在のところ結論には至っていないが、中性子回折の結果と併せて統一的に解釈するには軌道自由度および電荷自由度の異常を考慮する必要がありそうである。

### フラストレート系 $YMn_2$ の磁気構造

ラーベス相  $YMn_2$  は代表的な強相関電子フラストレート系であり、その基底状態は極端な長周期変調を持つヘリカル秩序であることが知られている。しかし、現在までにいくつかの具体的な磁気構造が提唱されているものの結論には至っていない。一方、NMR で観測される内部磁場は、その長周期性を反映して分布するが、複数のグループによって異なる結果が報告されていた。その原因是核磁気緩和時間の周波数依存性を無視していたためであることが、最近明らかにされた。しかし、その周波数依存性は一見奇妙であり、起源は不明であった。本研究ではそれを説明するために、磁気モーメントの動的揺らぎが異方性磁場の揺らぎをつくるとした現象論を提案した。また、特に、転移点以下で生じる正方対称歪みに着目し、また、 $YMn_2$  と Y (Tb) Mn<sub>2</sub> の NMR と中性子回折の結果を総合的に解析して、 $YMn_2$  に対して 2 軸ヘリカル構造を新たに提唱した。

### $EuPd_2Si_2$ 系化合物の価数転移と電気抵抗

価数振動を示す Eu 化合物で最もよく研究されてきたものに  $EuPd_2Si_2$  がある。低温での Eu の価数はほぼ 3 値 ( $J=0$ ) であるが、160 K 付近で 2 値 ( $J=7/2$ ) に急激かつ連続的に価数転移する。また、Pd を Pt, Au で置換した系では、置換量増加に伴い価数転移温度が低温側にシフトする。同時に、価数転移はより急激になり、ある

置換量以上では一次転移的になる。本研究では、これらの化合物の電気抵抗の温度変化を測定し、価数転移の電気伝導に対する影響を調べた。その結果、価数転移する物質では電気抵抗に極大が現れ、低温では温度の 2 次に従うことがわかった。この振る舞いは、 $Eu^{2+}$  と  $Eu^{3+}$  の仮想的合金で、不純物ポテンシャル散乱が伝導を支配していると考えることで説明できる。また、圧力の印加によって反強磁性状態が不安定になり、価数転移温度が上昇することがわかった。

### Cu 中に析出した微量 fcc Fe-Co 合金の磁性と相安定性

Cu 中に Fe-Co 合金を微量析出させると、fcc Fe-Co 合金を広い組成域で得ることができる。このとき、fcc 相は比較的短時間の時効でコヒーレンスが破れ bcc 相に変態する。しかし、その転移温度、析出 fcc 相のキュリー温度などは不明であった。本研究では時効しながら磁化変化をその場観測することでそれらを明らかにした。すなわち、 $Cu_{0.98}(Fe_{1-x}Co_x)_{0.02}$ において、 $x=0.35-0.55$  では、時効後の昇温時に 2段階の磁化の増加が見られ、転移の可逆性からキュリー点（可逆）および fcc-bcc 相転移点（非可逆）を区別した。また、fcc Fe-Co 合金がインバー特性を示す可能性を議論した。

教 授 志賀 正幸  
助教授 和田 裕文  
助 手 中村 裕之

## 結晶物性工学分野

### TiAl 基合金の一方向凝固

TiAl/Ti<sub>3</sub>Al二相ラメラ組織を有する TiAl 合金の力学特性における異方性、特にラメラ界面と荷重軸とが平行になるとき強度・延性・韌性のバランスが最も優れることを積極的に利用するため、ラメラ界面が結晶育成方向に平行に整列した組織を実現する一方向凝固プロセスの研究を行った。さらに、整列ラメラ組織を保ったまま、脆弱な粗大シリサイド粒子の発生を抑制するなどの組織改善に加え、合金元素を添加することにより、高温強度、室温延性、耐酸化性のすべてに優れる一方向凝固用 TiAl 基合金の開発に成功した。DS 合金の組成は、DS プロセスによって整列ラメラ組織を作り込めることが基準に選ばれる。たとえ高温強度を向上させることができるものであっても、多量の添加によってラメラ方位制御が不可能になれば添加の意義はない。次に重要な点は、ラメラ組織制御に必須の Si 添加による粗大シリサイド粒子の発生を回避するため、0.5%程度の Si 添加で整列ラメラ組織が得られるよう他元素の添加量を適正化することである。この視点に立って、DS 合金系の開発と体系化が進展した。TiAl 基合金の場合、高温強度、特に高クリープ強度を確保することが重要であり、Re, W, Mo の添加が有効である。本年度、これら添加元素の機械的性質、耐酸化性および組織制御性に対する効果を検討した結果、これらの元素の合計添加量と Si 添加量を、それぞれ 1%以下、0.5%Si とすることを前提として、整列ラメラ組織を実現し得る Al 濃度を求める方式を導き出した。その際、Al 濃度が小さくなり、耐酸化性に問題が出れば、3%程度の Nb 添加によって組織制御性を損なうことなく耐酸化性を確保できることも明らかになった。Nb は整列ラメラ組織を保つための Al 濃度に変化を及ぼさず、少なくとも 3%の添加まではラメラ方位制御を困難にすることはない。

### 遷移金属シリサイド薄膜の電気抵抗

遷移金属シリサイド薄膜は電気抵抗が低く、高温まで安定である。この特性を生かして MOSFET における電極材として従来の poly-Si に代わり実用化されるなど電子デバイスへの利用が進められている。とりわけ研究が盛んな MoSi<sub>2</sub> 薄膜や TiSi<sub>2</sub> 薄膜は、成膜直後のアモルファス状態から、高温の熱処理中に、まず中間温度で高抵抗の準安定相に、ついで高温で低抵抗の安定相に相変態する。従って、電気抵抗の低い薄膜を得るには中間相から安定相への相変態温度を低下させることが望まれる。本研究では、実用化が有望視されている TiSi<sub>2</sub> 薄膜について、各相の電子状態解析を基に有効と考えられる添加元素を選択し、その第三元素の添加により相変態温度を低下させることを試みた。その結果、C 49 → C 54 相変態温度に対応すると考えられる電気抵抗の急激な減少が起こる温度が、二元系 TiSi<sub>2</sub> 薄膜に比べ低下し、Nb, Mo を添加した薄膜では約 50°C, Au を添加した薄膜では約 100°C 低下することが明らかになった。さらに、MoSi<sub>2</sub> 薄膜、TiSi<sub>2</sub> 薄膜それぞれの準安定相、安定相の

いずれにおいても結晶中に面欠陥が存在することがわかった。それらを列挙すると C40-MoSi<sub>2</sub> は (0001) 面上で  $1/6<11\bar{2}0>$  の変位ベクトルを伴う積層欠陥、C 11<sub>b</sub>-MoSi<sub>2</sub> は {110} 面を晶癖面とした {112}<111> 双晶、C 49-TiSi<sub>2</sub> は (010) 面上の 90° 回転双晶界面、C 54-TiSi<sub>2</sub> は {001} 面を晶癖面とした {110}<110> 双晶であった。MoSi<sub>2</sub> 薄膜、TiSi<sub>2</sub> 薄膜とともに準安定相の面欠陥は安定相の面欠陥よりも非常に高密度であった。また C 40-TaSi<sub>2</sub> 結晶中にも面欠陥が存在することが明らかになった。

### Re ダイシリサイドの結晶構造と相安定性

ReSi<sub>2-x</sub> はおよそ 0.1 eV の禁制帯幅をもつ半導体であり、赤外吸収などの応用が考えられる。特にオプトエレクトロニクスデバイスの候補材料として有力である。また MoSi<sub>2</sub> とは均一固溶体を形成するとされており、擬二元系ダイシリサイドでは組成の選択で任意の禁制帯幅を得られる可能性がある。ReSi<sub>2-x</sub> は MoSi<sub>2</sub> や WSi<sub>2</sub> と同じく正方晶系 C 11<sub>b</sub> 構造を有すると考えられてきたが、近年異なる実験結果が報告されており、結晶構造に関して一致した見解は得られていない。そこで本研究では、まず電子回折を用いて ReSi<sub>1-x</sub> の結晶構造を同定することを試みた。その結果、(1) ReSi<sub>2-x</sub> は x=0.25 で単相となり、Si 欠損にも関わらず C 11<sub>b</sub> 構造をベースとした結晶構造をとる。比重測定により C 11<sub>b</sub> 構造の Si 原子位置の一部を空孔が占めた構造をしていることが明らかになった。(2) [100] 入射電子回折图形は C 11<sub>b</sub> 構造のものと同一だが、[010] 入射には多くの付加的斑点が現れ、正方晶系 C 11<sub>b</sub> 構造とは異なる対称性をもつ。[010] 回折图形の解析および系統反射実験により ReSi<sub>1.75</sub> の結晶構造を同定した結果、Si 欠損による空孔規則相であり、その結晶構造は Re 原子 16 個、Si 原子 28 個から成る单斜晶で、空間群 C 2/m をもつことが判明した。

### フラックス法による β型 SiC 結晶

本研究室の過去の実験によって、遷移金属シリサイドと SiC の共晶融液から晶出していく SiC は β 型であることが確かめられている。本研究では、遷移金属シリサイド-SiC 擬二元系共晶点より SiC-rich 側で、β-SiC が初晶として晶出することを確認した上、フラックス法による β-SiC 単結晶の育成を試みた。チョクラルスキーラーのグラファイトるっぽを高周波により加熱し、内部の SiC るっぽ中のフラックスを溶解した後、フラックスに種結晶 ( $\alpha$ -SiC, top-seed) を接触させ、種結晶上に SiC が晶出することを確認した。現在、 $\alpha$ -SiC の (0001) 面に β-SiC の (111) 面を成長させ電気的性質の測定を行いつつある。

教 授 山口 正治

助教授 乾 晴行

助 手 伊藤 和博

## 格子欠陥物性学分野

平成 11 年度は、当研究室の小岩が代表者を務める科学研究費特定領域研究「材料組織制御をめざした相変態の微視的機構の解明」の最終年度（第 3 年）にあたり、院生・学生諸氏の協力を得て、分担課題である「拡散型相変態の微視的機構の解明」に関する研究を継続して進めてきた。その内容の紹介を兼ねて、当年度博士学位を授与された 2 名の学位論文の概要を以下に記す。

### 池田 輝之「Diffusion in Ni-based L1<sub>2</sub>-type intermetallic compounds」

L1<sub>2</sub>型構造をとるニッケル基の金属間化合物 Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ga および Ni<sub>3</sub>Ge についてトレーサー拡散係数と相互拡散係数の測定を行い、熱力学的モデルに基づいてそれらの結果を解析して、これらの物質における拡散機構を検討した。

拡散実験の結果、これら三つの化合物においては、各々の融点で温度を規格化すると、主たる構成成分である Ni の拡散の速さは同程度であるのに対し、第 2 成分の Al, Ga, Ge の拡散の速さはそれぞれに異なることが明らかとなった。A<sub>3</sub>B の第 2 成分 B と第 1 成分 A の拡散係数の比は、たとえば温度 0.85 T<sub>m</sub> (T<sub>m</sub> は融点)においては Ni<sub>3</sub>Al で 1/3, Ni<sub>3</sub>Ga で 1, Ni<sub>3</sub>Ge で 1/400 である。また、拡散挙動に特徴ある組成依存性を見出した。Ni のトレーサー拡散係数はほとんど組成に依存しないが、定比組成近傍において Al と Ga の拡散係数は第 2 成分の濃度とともに単調に上昇する。これに対し Ge の拡散係数は定比組成に向かってやや低下する。相互拡散係数は Ni<sub>3</sub>Al と Ni<sub>3</sub>Ga においては第 2 成分の濃度とともに上昇し、Ni<sub>3</sub>Ge では定比組成に向かってより急峻に上昇する。

次に、拡散を担う点欠陥（原子空孔とアンチサイト原子）の性質と拡散における熱力学的因子を統一的に扱う熱力学モデルをペア相互作用モデルに基づいて構築し、これを用いて拡散挙動を考察した。これらの物質では主たる構成成分である Ni は、自身の副格子 ( $\alpha$  副格子) が最近接サイトのネットワークでつながっているのでその副格子を通常の空孔機構で拡散すると考えられる ( $\alpha$  副格子空孔機構)。第 2 成分の原子についても、長距離拡散は同様に  $\alpha$  副格子上で一種の不純物拡散のようにしておこるというモデルを提案し、その妥当性を上述の熱力学モデルによって検討した。その結果、三つの化合物におけるトレーサー拡散係数と相互拡散係数の大きさおよびそれらの組成依存性は、このモデルで定量的に説明できることが明らかになった。このモデルによれば、個々の化合物における拡散挙動の差異は主として規則化エネルギーの大きさの差異に依ると理解される。

### 市坪 哲「FePd 合金の規則一不規則相変態に及ぼす外部応力・磁場効果に関する研究」

材料の組織制御という観点から固体の相変態に対する外場の影響を明らかにすることを目的として、FePd 合

金の規則化過程に対する応力および磁場の効果を実験的および理論的に研究した。

まず、立方晶から正方晶へ変態する合金系で観察されている tweed pattern と呼ばれる特徴的な微細組織の成因を論じた。マイクロメカニクスの手法により 3 種類のパリエントの粒子の相対配置の安定性を調べ、弾性的相互作用が成因であることを示した。また、FePd 合金单結晶の弾性率を測定し、その値を用いて応力付加の下での單一パリエント構造の形成に要する外部圧縮応力を推定した。

この結果を踏まえて、まず応力下における相変態の実験を行った。理論的に推定した値よりはるかに小さい圧縮応力で顕著な応力効果が現れること、また応力効果は転移温度近傍で規則化が進行する場合に特に顕著であることを見出した。さらに、電気抵抗測定により圧縮応力下では相転移温度はほとんど変化しないが、規則化は著しく促進されることを見出した。強磁場下での規則化の実験では、核生成・成長型の相変態が起こる温度領域において熱処理を行った場合には磁場方向に容易磁化軸を持つ單一パリエント構造が形成されることを見出し、非接触状態で組織を制御し得る手法としての可能性を示唆した。応力・磁場のいずれの場合でも、外場による配向型の組織は、比較的高温で熱処理した場合、すなわち核形成・成長型で組織形成が進む場合に顕著であり、より低温で処理した場合、すなわち均一に規則化（スピノーダル規則化）が進む際にはそれほど顕著ではないことを示し、速度論的視点からの考察が重要であることを指摘した。

次に、モンテカルロ法および熱力学的積分を用いて、fcc/L1<sub>0</sub> 相変態の自由エネルギーを計算した。この手法を FePd 合金に適用し、スピノーダル規則化温度を推定した。また、外場下の系について求めた自由エネルギーを用いて配向パリエントと他のパリエントの核生成速度比を計算し、転移温度近傍の高温でその比が非常に大きくなること示し、弾性効果をも考慮に入れて單一パリエント構造の形成メカニズムを論じた。さらに、そのメカニズムを検証することを目的として外部応力場下における組織形成のシミュレーションを行った。応力下で相変態が開始する程度進行した段階では一種類のパリエントが優勢となるが、このとき未変態の母相中には外力と同じ性質の内部応力場が形成され、同一パリエントの生成をさらに促進するという、ある種の協力現象が働くと結論した。これは先に議論した單一パリエント構造の形成メカニズムの妥当性を示している。

教 授 小岩 昌宏 (平成 12 年 3 月末日付 停年退官)

助教授 沼倉 宏

助 手 田中 克志

## 材料物理学分野

### 中性子小角散乱法を用いた第2種超伝導体の磁束格子観察

Abrikosovによって理論的に予言された第2種超伝導体における侵入磁束密度の周期的構造は、磁束格子（Abrikosov格子）と呼ばれるが、電気的に中性でスピン1/2をもつ中性子はこのような磁束格子によってBragg散乱を起こし、結晶格子同様、幾何学的な干渉パターンを生ずる。そのBraggスポットの配置から磁束格子の格子構造が求められるが、本研究ではBraggスポットの強度分布を理論と比較検討することによって、Nb単結晶試料における磁束線の内部構造を求めた。その結果、マイスター状態における超伝導体表面からの磁場侵入長より予想される構造に比べ、磁束状態（混合状態）における磁束線は、より局所的な磁束密度分布をもっていることがわかった。

### 超伝導多層複合材によるピンニング特性の向上

实用超伝導材料の臨界電流密度( $J_c$ )向上のための、析出などによるピンニングセンターの導入には多くの制限があり、その密度や体積分率などを任意に制御することが困難であった。そこで機械的プロセスによってピンニングセンターの分布状態を任意に設計・導入する人工ピンニングの手法を確立することを目的に研究を行った。NbTiとCu基合金の多層複合材を作成し両金属層の界面をピンニングセンターとする高 $J_c$ 材料の開発を試みた結果、5[T]で30[GN/m<sup>3</sup>]という現行材料を超える巨視的ピンニング力が得られた。また層厚を低下させることによって層間隔が量子化磁束線の格子間隔に近づき、層界面によるピンニングがより有効になりピンニング特性が向上することや、さらに層厚を下げることによって近接効果が顕著になりピンニング力が低下することなどが確認された。また、このようなナノメートルスケールの多層積層構造は材料の力学的特性を向上させることができるとKoehlerにより理論的に予言されている。そのため、Ag/Cu多層複合材を用いた力学的特性に関する研究も行っているが、その結果、予測通り力学的特性の向上が認められた。

### Bi2223超伝導材料の特性

作製法が簡易で、均一な膜を様々な形状に形成できるという利点をもつ被膜法により、立方体方位に集積したAg基板上にBi2223超伝導膜の形成を試みた。ゾルゲル法で作製した初期溶液の表面張力をコントロールし、仮焼、熱処理条件を変化させることにより、従来のPIT法に匹敵する体積分率約90%の2223相を含む膜の形成に成功した。また、c軸方向に約5°と非常に高い配向度を有することが確認された。

交流電流通電時の交流損失の解明を目的とした実験を行った。損失の原因をヒステリシス損失と渦電流損失の二つであると考えそれぞれの寄与を調べたところ、低周波領域(100Hz)での損失において、ヒステリシス損失のほうが渦電流損失よりもはるかに寄与が大きいことがわかった。

Ag/Bi2223超伝導複合体の静的、動的負荷による超伝導特性の変化について調べた。静的引張においては、応力-歪曲線の弾性域からのずれと複合体の電圧発生が一致することが確認された。これにより、応力-歪曲線の変化が酸化物内での破壊によるものであることが明らかになった。繰り返し引張応力負荷により複合体の臨界電流( $J_c$ )が低サイクルで徐々に低下し、その後一定値に収束する傾向がみられた。このような、 $J_c$ の変化をAg/酸化物の二成分系複合材料の内部応力の変化により説明できた。

磁場に対する $J_c$ の角度依存性に関する実験を行い、 $J_c$ を左右する因子について調べた。 $J_c$ の異方性は上部臨界磁場の異方性よりもむしろ不可逆磁場の異方性によるものであることが明らかになった。

### 走査ホールプローブ顕微鏡による磁場の観察

三次元駆動可能な走査ホールプローブを作製し、YBCO超伝導薄膜にパターニングを施した試料直上での残留磁束密度分布の観察を行った。薄膜超伝導体はバルク材とは異なる振る舞いをし、試料形状と残留磁束密度の関係に関しては試料の幅が重要になることがわかった。また幅が違う試料を近接させたときの影響について調べることができた。

### 小角散乱法による微小析出物のサイズ分布解析

小角散乱とはダイレクトビームまわり散乱角5°以下にあらわれる散漫散乱のことであるが、この散乱強度を解析することにより実空間で数～数十nmオーダーの構造を解析することができる。例えば当研究室では引張強度900MPaを越す超高強度Al合金中に析出する準安定相のサイズ分布、体積分率などを小角散乱により求め、機械的性質との対応を調べてきた。今回このサイズ分布の解析方法の改善を検討した。当研究室で用いてきた解析方法は複数のパラメータを独立に求め、それらから対数正規分布をしているという仮定のもとでサイズ分布を求めるという煩雑なもので、そこにはデータの変換に伴い誤差が生じていた。今回散乱強度からダイレクトにサイズ分布を求める方法を適用することにより、誤差を取り除き、より正確なサイズ分布を得ることができた。

### CuAu合金の規則不規則変態とその安定性の評価法

拡張ヒュッセル法を用いてCuAu合金のクラスターモデルについて、安定性の尺度として「凝集エネルギー」「エネルギーの揺らぎ」を計算により求め、計算結果と実在するCuAu合金の物理的性質との対応を調べ、この安定性評価法の有効性を考察した。クラスターモデルには原子数が100程度で、球形もしくは正方体のものを用意し、モデルの格子点上にCu原子とAu原子を規則正しくあるいはランダムに配置し、又、組成も変化させて計算した。合金の組成変化について事実とよく合った計算結果を得ることができたが、温度変化については定量的な議論ができるまでには至らなかった。また、モデルは正方体の方がより事実と一致した。

教授 長村 光造

助手 山本 悟

## 材質制御学研究室

本研究室では、鉄鋼材料やチタン合金などの構造材料の組織制御に関する基礎研究として相変態、析出、再結晶の組織学的・結晶学的研究を主に行っている。同時にこれらと密接に関係する現象（形状記憶効果、超塑性変形など）の機構解明や強度、延性等の機械的特性の向上に関する研究も行っている。1999年度は主に以下の4テーマについて研究した。

### 1. 鉄合金の相変態の結晶学、界面構造と変態機構に関する研究

オーステナイト母相が残留する Fe-Si-Mn-C 合金において上部ペイナイトの異相界面構造を調べた結果、オーステナイト/ペイナイト界面は半整合で、misfit 転位および glissile な緩和転位の導入されることで変態歪が緩和されていることがわかった。

また、炭素量が異なる炭素鋼ラスマルテンサイトの結晶学的特徴を調べ、(1) K-S 関係のバリエントのうち双晶関係にある 2 つが優先生成すると從来考えられてきたパケット内のブロック組織は、実際には可能な 6 種類全てのバリエントからなること、(2) 極低炭素鋼・低碳素鋼では、方位差が小角であるバリエントの組み合わせが同一パケット内で頻繁に観察されること、を見出した。オースフォームした 18 Ni マルエージング鋼より生成したラスマルテンサイト組織では、パケット・ブロックが微細化され、バリエントもランダム化することが分かった。

種々の組成の Co-Fe 合金において連続冷却時および等温変態時に形成される  $\gamma$ - $\alpha$  変態組織を調べた結果、組成不变で原子の拡散により構造が変化するマッシュ変態が起こることを見出した。

### 2. 炭素鋼マルテンサイトの焼もどしによる組織変化に関する研究

種々の炭素量を持つ炭素鋼のラスマルテンサイト組織を高温焼もどしした結果、(1) 極低炭素鋼を 1023 K 以上で焼もどすと、ラスマルテンサイトの回復により等軸フェライト粒組織に短時間で変化すること、(2) 炭素鋼では焼もどし時に析出したセメンタイトによる粒界のピン止めのために、長時間の焼もどしでも等軸粒は形成されないことを見出し、ラスマルテンサイト組織は高転位密度にも関わらず本質的に再結晶しにくいことを明らかにした。

機械構造用鋼 (SCM 435) をオーステナイト化後焼入

れして得られるラスマルテンサイト組織を赤外線加熱による急速加熱焼もどしすると、低速加熱の場合よりも炭化物が微細で高転位密度が保たれた組織が形成され、強度-延性バランスに優れた引張特性が得られることを示した。

### 3. 高炭素鋼の ( $\alpha$ + $\theta$ ) 微細二相組織の形成と機械的性質に関する研究

1.0 %C 高炭素鋼のパーライト組織を強冷延-焼鈍した場合に形成される ( $\alpha$ + $\theta$ ) 微細二相組織を調べた結果、(1) 冷延組織の不均一性を継承して、再結晶  $\alpha$  と比較的粗大な  $\theta$  粒からなる領域と、回復  $\alpha$  と微細な  $\theta$  粒からなる領域が混在した微細二相組織が形成されること、(2) 焼鈍材の強度-延性バランスは冷間圧延率が大きいほど優れていること、などを見出した。

### 4. チタン合金の ( $\alpha$ + $\beta$ ) 二相組織の制御に関する研究

near $\beta$  型チタン合金 Ti-10 V-2 Fe-3 Al について、熱延  $\beta$  相を時効した場合に形成される ( $\alpha$ + $\beta$ ) 二相組織と強度との関連について調べた結果、(1)  $\beta$  溶体化直接時効材よりも微細な組織が得られること、(2) 広い範囲の強度-延性バランスを持つ材料が得られること、を見出した。

また  $\alpha$ + $\beta$  型合金 Ti-6 Al-4 V の層状 ( $\alpha$ + $\beta$ ) 二相組織を強圧延すると、非常に不均一な変形組織が形成され、焼鈍時の回復・再結晶組織もやはり不均一となることを示した。

教授 牧 正志

助教授 古原 忠

助手 森戸 茂一

技官 振本 昌治

## エネルギー社会工学分野

### スーパー・メタルに関する研究

#### 1. はじめに

本研究は超微細構造を有するバルク材料をそれと相似な関係にあるマクロ構造から機械加工(圧縮・圧延)により作成し、従来気相成長法でのみ作成可能であった材料を大量に生産する技術を開発することを目的としている。人工的に、ナノメートル寸法の制御された超微細構造をバルク材料として作成することが、単なる圧縮・圧延の繰り返しで達成できたことは、“コロンブスの卵”と呼び得る成果と云えよう。得られた材料は大きな磁気抵抗効果や高い強度など優れた性質を示し、機能材料への応用のみならず、バルクの利点を生かした高強度材料としての応用も考えられる。本研究の成果は学問の発展のみならず多大なる社会への寄与が期待される。

#### 2. 研究開発の内容

試料作成方法： $50\mu\text{m}$ のFe箔と $30\mu\text{m}$ のAgまたはCu箔を交互に100枚重ね合せ、873Kで熱間圧縮した後、573Kで熱間圧延をした試料の適当な大きさに切断した後重ね合せ、再び先程と同じ条件で圧縮・圧延を施し、以下、所定の超微細組織が得られるまでこの検査を繰り返した。

**電気磁気的性質：**近年その効果が発見され固定磁気ディスクのヘッドに利用されつつある巨大磁気抵抗効果(CIP-MR)を測定した。従来、この効果は蒸着薄膜でのみ確認されていたため、試料面に平行に電流を流した結果(CIP-MR)が主に報告されているが、本研究ではバルク材料である点を利用してこれに加えて試料面に垂直方向にも電流を流して測定(CPP-MR)する事にも成功した。CPPは従来測られているCIPの約5倍の大きな磁気抵抗効果を示すことが見出された。

**試料の微細構造：** $5\text{nm} \sim 10\text{nm}$ の厚さのAgとFeとの完全な結晶整合性を持つことが分かる。試料全体ではこの様な層が数万枚ある。

**機械的性質：**ホールペッチの関係式として知られるように超微細組織を有する材料は高強度であることが予想される。従来の多層膜試料では大きさに限りがあるため強度試験はできなかったが、本研究により開発された方法においてはバルク材料が作れるため引っ張り試験を行う事が可能となった。図に示すように純鉄、純銅の複合材料としては非常に高い強度、延性が観測された。

#### 3. 考察

従来一般に用いられている技術である圧縮、圧延、熱処理を用いてナノメートル寸法の制御された層状構造を作成できたことは、“コロンブスの卵”のような意外性と妥当性とがある(2, 3)。組織の超微細化に応じた熱処理温度の決定などに非常に厳密なコントロールを必要とする点などに、従来このような試みの成功しなかった理由がある。本研究の成果を踏まえて、この技術は他の多く

の金属元素の組み合わせなど新たな、大きな研究展開が可能である。

#### 4. まとめ

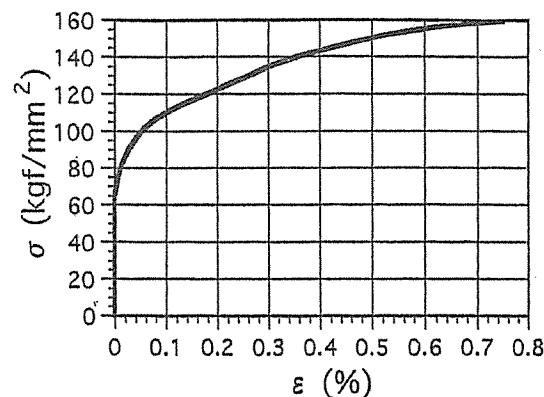
- 1) スーパーメタルと呼び得るバルク材料でナノメートル寸法の制御された超微細構造を持つ材料を人工的に作成することに成功した。
- 2) 得られたAg-Feのスーパー・メタルは、従来材料では測定困難なCPP磁気抵抗効果の測定を可能にした。測定結果、従来法の5倍の磁気抵抗効果を確認した。
- 3) Cu-Feのスーパー・メタルは $160\text{kgf/mm}^2$ の引っ張り強度と0.75%の伸びを示した。

#### 引用文献

- 1) M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, Van Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friedrich, and J. Chazelas, Phys. Rev. Lett. 61, (1988), 2473.
- 2) P.H. Shingu, K.N. Ishihara, N. Yamamoto, and K. Yasuna, Ann. Chim. Fr., 8, (1993), 387.
- 3) K.N. Ishihara, T. Matsumoto, A. Otsuki, and P. H. Shingu, Key Eng. Mater., 103, (1995), 77.

教授 新宮 秀夫

助教授 石原 慶一



#### 新刊

Non-Equilibrium Processing of Materials,  
edited by C. Suryanarayana, 1999, Pergamon  
K. N. Ishihara, ISBN:0-8-042697-2

幸福ということ－エネルギー社会工学の視点から

新宮 秀夫 1998. 08. 25. NHK ブックス [838]

ISBN4-14-001838-0 C1310

京都からの提言－明日のエネルギーと環境、共著

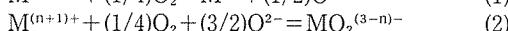
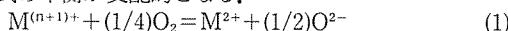
平成10年10月12日、株式会社日工フォーラム社、  
ISBN:4-8191-0909-X C1030

## 材料プロセシング分野

### 多元系ガラス中の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ および $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 平衡

#### 1. 緒言

工業用酸化物融体の多くは多元系であり、その物理化学的性質を支配するのは融体中の酸素イオンの活量である。イオンの活量は原理的に直接測定できないので、複数の値を有する遷移金属元素の酸化還元平衡を利用して、酸化物融体中の酸素イオン活量を間接的に評価する手法が知られている。融体中に添加された遷移金属元素 M の酸化還元比  $M^{(n+1)+}/M^{n+}$  と酸素イオン活量との関係を模式的に示せば Fig. 1 のようになる<sup>1)</sup>。すなわち酸素イオン活量の低い場合 (図 1 の Region I) と比較的高い場合 (図 1 の Region II) で、それぞれ (1) 式および (2) 式の平衡が支配的となる。



(1) 式が支配的であれば酸素イオン活量の増加に伴い酸化還元比は低下し、(2) 式が支配的であれば逆に酸化還元比は増大する。

本研究では、酸化還元対として  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  を用い、これまでに例のない広範な組成範囲の多元系ガラスを用いて、その組成と酸化還元比の関係を調査した。得られた結果から、これらの酸化還元対が多元系ガラス中の酸素イオン活量の定性的なインジケータとして妥当であるかを評価した。

#### 2. 実験方法

所望の組成となるよう前処理したガラスに、wt% M  $\leq 4$  となるように FeO または CuO を添加し試料とした。この試料を白金皿に載せ、酸素分圧を制御した雰囲気中 1473 K で 12~24 時間平衡させた後、直ちに皿ごと急冷した。固化した試料を粉碎し、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^+$ 、全鉄、全銅濃度を化学分析によって求めた<sup>2,3)</sup>。

ガラス組成は 21 種類変化させた。Fig. 2 の左端のデータに相当する  $[\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3]$  2 元系ガラスを基点にして説明すれば、 $\text{B}_2\text{O}_3$  の一部を両性酸化物である  $[\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}]$  で置換し、さらに塩基性酸化物である  $\text{CaO}, \text{Li}_2\text{O}$  で順次置換し、 $[\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{Li}_2\text{O}]$  6 元系ガラスに至る。すなわち本実験の一連のガラス試料においては  $\text{B}_2\text{O}_3$  濃度が連続的に変化し、 $\text{B}_2\text{O}_3$  濃度の低下にしたがい塩基度が高くなる。

#### 3. 実験結果及び考察

Fig. 2 にガラス中の  $\text{B}_2\text{O}_3$  のモル分率  $X(\text{B}_2\text{O}_3)$  と、酸化還元比を酸素分圧で除した値  $\log \{[\text{M}^{(n+1)+}]/[\text{M}^{n+}] \cdot P_{\text{O}_2}^{1/4}\}$  の関係を示す。なおこの図では横軸で右に行くほど  $\text{B}_2\text{O}_3$  濃度が低く、ガラスの塩基度(換言すれば酸素イオン活量)が高いことを意味する。図から、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  平衡および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  平衡のいずれにおいても、塩基度の低い組成では、 $\text{B}_2\text{O}_3$  濃度の低下に伴い縦軸の値は低下した。また比較的塩基度の高い組成では、 $\text{B}_2\text{O}_3$  濃度の低下に伴い縦軸の値は上昇に転じた。横軸の  $\text{B}_2\text{O}_3$  濃度が酸素イオン活量と定性的に対応していることを考え合わせると、この結果は Fig. 1 に模式的に示した傾向をよく反映しているといえる。つまり  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  平衡および  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  平衡は多元系酸化物融体の酸素イオン活量の尺度として、広範な融体組成にわたって適用し得ること

が明らかになった。

#### 文 献

- 1) H. D. Schreiber: J. Geophys. Res., 92 [B9], 9225-9232 (1987)
- 2) M. Iwase, T. Okumura, K. Kawamura, Y. Miyamoto and H. Oh-uchi: Glass Tech., 39, [4], 142-146 (1998)
- 3) S. Ohashi, M. Kashimura, Y. Uchida, A. McLean and M. Iwase: Steel Research, in press (2000)

当研究室の最新の情報についてはホームページ (<http://lupin.mtl.kyoto-u.ac.jp/>) をご覧下さい。

教 授 岩瀬 正則

助教授 藤原 弘康

助 手 内田 祐一

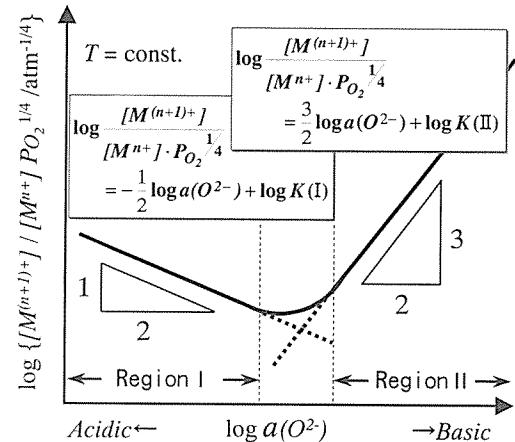


Fig. 1 A schematic illustration for relation between the red-ox ratio and  $\log a(\text{O}^{2-})$  within glass melt.

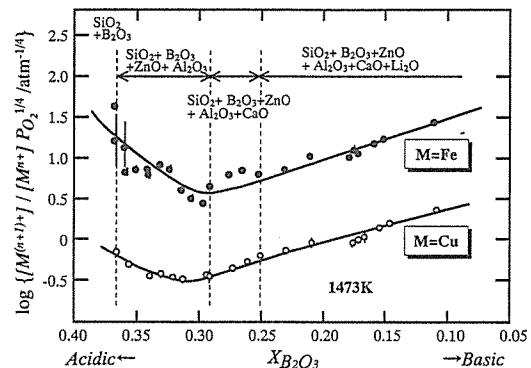


Fig. 2 Relationship between the red-ox ratio and the boric oxide content in glass melts at 1473 K.

## 高温プロセス分野

### 熱電発電

Bi-Te, Pb-Te系化合物半導体は今日、室温付近のゼーベック素子材料としては現在知られている材料の内、もっとも優れた性質を有するとされている。しかしこれらの熱電材料は地球上における絶対量が少なく常温近傍での比抵抗も高い等の欠点があり、大量生産、大規模発電には向かない。そこで、優れた総合性能を有し、かつ大量生産可能な熱電材料の発見が急務になっている。本研究室では容易に、大量入手可能な鉄を母金属とする熱電素子の研究を行っており、二元系 Fe-Al, Fe-Siとそれに V, Mn, Crなどを加えた合金素子では一定の成果を上げてきた。また、性能指數向上の一環として素子を碎いて粉状にし、性能指數の変化を調べることも行っている。

### サーモモジュールの出力特性と最適化

近年は実用化を視野に入れたシステム最適化にも力を入れており、コンピュータを用いた出力特性のシミュレーションを行い、様々なシステム配置、形状における出力の特性を調べている。さらに、実際に素子を製造して風洞を用いてデータを探っており、シミュレーション結果との整合性についての検証も行って行く予定である。具体的には素子一対当たりのP,Nの割合、またシステム構築を考えたときの向流、並流、完全冷却、などの特性についても研究を行っている。

### オゾン酸化

当研究室では、新しい材料合成プロセスへのオゾンの適用を考え、高圧酸素圧下でしか合成できなかった金属および金属酸化物にオゾンを吹き付けることによって過酸化物等の合成を試みている。現在のところ、オゾンを作用させることによって Ag から  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{AgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  から  $\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$  が合成された。この結果からオゾンの酸化力を見積もると純酸素ガスの  $10^{10} \sim 10^{20}$  倍に相当する。また Ta や Cu から薄膜被膜が形成されたことからもオゾンの強酸化力が確認でき、今後の産業への適用がいっそう期待される。

### 溶融塩を使ったチタン・タンタル・ニオブの還元

当研究室では、 $\text{TiCl}_4$ と還元剤である Mg を直接接触させない、溶融塩を使用した  $\text{TiCl}_4$  還元反応プロセスを提案している。この還元プロセスは他の金属に対しても応用できる可能性がある。一方、微粒子粉末製造のために溶融塩中に漂う粉末の焼結を防止することが重要であるが、その検討のためチタンより比重の重いタンタルとの比較を試みた。本実験ではタンタルの塩化物である  $\text{TaCl}_5$  を Mg に直接接触させずに還元反応を行なった。

KCl-NaCl 共晶塩を Ar 気流中で 900°Cまで昇温し、Mg の入った容器を溶融塩中に下ろし 1 時間保持した。ランスを通して  $\text{TaCl}_5$  を溶融塩中に吹き込み、溶融塩中に溶解している Mg に

より還元させ、吹き込み終了後、自然冷却した。冷却後、塩を流水と酸で洗い流した。

黒灰色の粉末が得られ、この粉末は X 線回折及び EPMA の結果金属タンタルであることが分かった。 $\text{TaCl}_5$  の沸点は 241°C であることを考慮すれば、ランス内で気化して溶融塩中に吹き込まれ、溶融塩中のマグネシウムにより還元されたと思われる。また還元の状況により生成したタンタルの形状が異なった。左下図はその一例である。

### カルシウム共還元による超伝導用 Nb-Ti 合金の製造

合金系超伝導体の中では Nb-Ti 系合金がその良好な加工性により、独占的地位を占めている。この合金の製造法としては、別個に還元精製した Nb, Ti を繰り返し溶解し、均一な合金インゴットを溶製する方法が基本的である。しかし、Nb, Ti とも融点が高く、また両者の融点の差が大きいため、溶製による均一化には困難が伴う。そこで、予め微細混合した Nb, Ti の酸化物を、カルシウムによって共還元し、Nb-Ti 合金を製造するプロセスを提案している。これは Nb, Ti の別個精製過程を省略し、なおかつ融体を経由しない固融体化の手法である。このプロセスにより、酸素濃度 8000 ppm 以下の均一な合金粉末製造に成功している。副生する CaO の除去等の問題も抱えているが、今後は合金インゴット製造、さらには超伝導体としての物性値測定を視野に入れた研究を進めて行く。

### シリサイドコーティング

鉄やその合金に適量のシリコンを添加することによつて、耐食性、耐酸化性が改善されることが知られるが、過剰にシリコン添加量を増やすと、強さや韌性が失われるため、加工が難しくなる。シリコンを表面にのみ浸透させることができれば、機械的性質を損なうことなく表面のみ改質、改善できると考えられる。

$\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{Si}$  からなる溶融塩にニッケルや鉄を浸漬すると、約 200 μm の厚さでシリサイド皮膜が基板上に析出する。この手法は高融点金属やその合金のメッキ法として開発され、無電解メッキで被覆に必要な装置が比較的簡便であり、また基板の形状を選ばず、スケールアップが可能である。なお、鉄に被覆する場合、耐酸化・耐食性がある  $\text{Fe}_3\text{Si}$  以外に堅くて脆い  $\text{FeSi}$  や  $\text{FeSi}_2$  の生成が報告されたが、 $\text{Fe}_3\text{Si}$  のみの單一相で均一に被覆できれば、熱処理により  $\text{Fe}_3\text{Si}$  単一相に転換する必要がなく、また被覆に必要な少量のシリコンで済み、工業的に実用化の可能性があると期待できる。

そこで  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{NaF}-\text{Na}_2\text{SiF}_6-\text{SiO}_2-\text{Si}$  からなる溶融塩とシリコンイオン源を用い、約 23 mol% Si の  $\text{DO}_3$ 型金属間化合物  $\text{Fe}_3\text{Si}$  単一相皮膜を鉄基板上に均一に生成した。この浸珪処理には 4 倍の Si イオンと金属シリコンの円滑な不均化反応が重要である。4 倍の Si イオン源として  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  のみを用いると、蒸発によって浸珪量が経時変化する。溶融塩に  $\text{SiO}_2$  を添加して大気中でも長時間安定した被膜が可能となった。高濃度のシリコンイオンにより 973-1173 K で純鉄及び低炭素鋼基板上に生成した皮膜は、共に数時間で 200 μm を越える厚さにまで成長した。

最新情報は研究室のホームページ (<http://ogre.mtl.kyoto-u.ac.jp/>)をご覧下さい。

教授 小野 勝敏  
助教授 鈴木 亮輔  
助手 植田 富幸

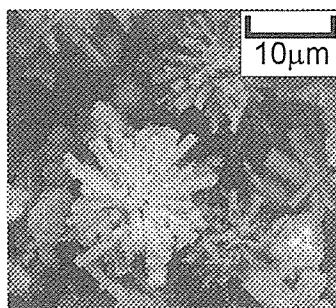


Fig. 1 SEM of Tantalum

## メゾ材料創製学（基礎工学）分野

### バリアハイトイメージングを用いた半導体表面の観察

STM を用いたバリアハイト (BH) イメージングの研究を進めている。昨年度は electronegative な酸素吸着の影響を調べたが、今年度は逆に electropositive なアルカリ金属を吸着した表面の BH イメージングを行った。測定対象は Si (111) の吸着面である。これらの吸着系の STM 観察は橋詰らにより行われているが、我々の観察結果もほぼ彼らの結果と一致している。ただ K および Cs ともにクラスターで吸着している場合が多く、単独の K および Cs 原子は数が少ない。これはおそらく蒸着時の基板温度が高かったためであると思われる。また橋詰らが報告している empty state での異常な像は観測されなかった。吸着サイトでは BH が局所的に低下しており、アルカリ吸着の影響が吸着サイトに限定されていることがわかる。K, Cs クラスターでの BH の低下は、飽和吸着表面における仕事関数の低下量にほぼ見合っているが、いくらかそれよりも小さな値となっている。これはクラスター内での原子配置が飽和吸着表面とは異なっているためであると考えられる。また BH の低下はバイアス電圧の極性によって変化し、電子に対する実効的なトンネル障壁が valence band におけるアルカリ誘起表面状態の位置に密接に関連していることを示している。

### 微小点接合の電子伝導

マクロな接点が離れる直前に、電極間に金属のナノワイヤーが形成され、コンダクタンスに量子化現象が現れる。具体的には、コンダクタンスのヒストグラムを作成すると、量子化単位  $G_0 = 2e^2/h$  の整数倍の位置にピークが現れる。この量子化現象は金接点においてもっとも顕著に表れるが、遷移金属接点におけるコンダクタンス量子化については、まだ明確な結論は得られていない。我々はコンダクタンス量子化と金属の硬さとの関係に注目して、硬度の異なる遷移金属のリレー接点を用意して、そのコンダクタンス測定を室温で行った。用いた金属は、硬さの低いものから順に、Pd, Pt, Ru, Rh, Ir である。Pt 接点ではコンダクタンストレースに多数のプラトーが現れる。特に 0.6 V 以上のバイアス電圧では明瞭なピークが出現するが、ピーク位置は  $0.6G_0$  付近であり、量子化位置からはシフトしている。Ru, Rh 接点の場合にも、コンダクタンストレースにプラトーが見られるものの、ヒストグラムには幅の広いピークしか観測されない。

一方、Ir 接点のコンダクタンストレースにはプラトーはほとんど現れず、ヒストグラムも構造を示さない。このようにコンダクタンスヒストグラムにおけるピーク構造は金属の硬さと相關を持っていることが示唆されるが、比較的軟らかい Pd 接点のヒストグラムがピーク構造を示さないこと、等の問題も残されている。

### 電界放射を用いた合金の仕事関数の研究

電界放射/電界イオン顕微鏡 (FEM/FIM) を用いた合金の仕事関数の組成依存性に関する研究を継続している。電界放射による合金表面の仕事関数の測定では、加熱なしで表面の清浄化を行うことが可能であり、表面偏析による表組成の変化を防ぐことができる利点がある。実験には Pt-Rh 系・W-Re 系を用いた。両合金系とともに、その仕事関数は構成元素の仕事関数を比例配分したもの下回る結果を示している。この比例配分則からすれば、従来得られていた Ag-Au 系の結果と一致しているが、我々が以前に実験を行った Ni-Cu 系とは逆の傾向を示している。この合金系による仕事関数の組成依存性の相違は、各合金の電子状態の組成変化に密接に関連していると考えられるが、詳細は解明されていない。

(大阪府立大学坂田研究室との共同研究)

### 電界放射における量子サイズ効果

Cu エミッタの電界放射像の観察時に、(111) 極にリングパターンが観察される。我々はこの現象に対して、Cu (111) に特有の 2 次元的な表面電子が (111) 極の周囲のステップで定在波を形成しているためにリングパターンが現れる、とする解釈を提案している。(111) 極の FIM 像から極の周囲のステップの幅が評価できるが、リングパターンは表面電子の波長とちょうど共鳴する幅のステップのあたりに現れている。また Cu ワイヤからは (111) 方位のエミッタが得られ難いため、Cu 単結晶からエミッタを作製することも行い、この場合にも (111) 極にリングパターンが観察されることを確認している。

(大阪府立大学坂田研究室との共同研究)

教 授 酒井 明

講 師 諸岡 明

助 手 黒川 修

## 平成12年3月卒業者名簿

改組に伴い、従来の資源工学教室、冶金学教室、金属加工学教室に所属した講座は、工学研究科・資源工学専攻および材料工学専攻、エネルギー科学研究科・エネルギー社会・環境科学専攻およびエネルギー応用科学専攻に所属が変わった。また各専攻には大学院専任講座と、従来の講座を「分野」とし、複数の講座から構成される大講座がある。この名簿では研究科、専攻および講座名は明示せず、研究分野名を用いて「～研究室」として表示した。平成12年3月の卒業者（修士・博士後期課程修了者）には改組のため入学時と卒業時で所属研究室の名称が異なるものもある。本名簿では、卒業者が実際に研究を行った研究室の研究室名で分類した。

## 旧資源系

## 学部卒業者

氏名	研究論文題目	就職先
資源開発工学研究室		
岩本智史	比抵抗検層データを用いた地下構造解析について	京都大学大学院
小川崇	トンネル湧水とその対策効果に関する解析的検討	京都大学大学院
桜澤俊滋	トンネル切羽前方の湧水量予測に関する研究	京都大学大学院
野瀬正樹	キレート試薬を用いた重金属の動電学的土壤浄化	東邦ガス(株)
吉川泰宇	比抵抗インバージョンへのABICの適用について	公正取引委員会
地質工学研究室		
川辺亮介	北海道層雲峠における数量化理論を用いた岩盤斜面危険度の評価・検討	京都大学大学院
桐谷量	古第三紀田上花崗岩におけるダム基礎岩盤の地質工学図作成に関する研究	京都大学大学院
児玉崇	北海道しづかねダム周辺地山における降雨・融雪に伴う地下水時系列変動のモデル化	京都大学大学院
佃十宏	北海道忠別ダム基礎岩盤における高濃度-低圧型グラウチング工法(HTLP工法)の適用性の検討	京都大学大学院
桑野貴	北海道夕張シーパロダム基礎岩盤の不連続面分布性状の地質工学的評価・検討	ゴールドマンサックス証券
資源高度利用工学研究室		
秋元大樹	坑道切羽周辺の塑性域拡大と切羽支保効果の検討	神戸地方裁判所
小崎隆	変形挙動解析に基づく坑道プラグ設計の検討	日立造船(株)
平永敬一郎	任意の表面特性を持つ岩盤不連続面試料の作成とその応用	京都大学大学院
物理探査工学研究室		
青木徹	プラスマイナス法を用いた弾性波探査屈折法に関する研究	京都大学大学院
永岡卓也	段発発破によるトンネル切羽前方探査に関する研究	京都大学大学院
長谷直子	地球統計学を用いた天然ガスの埋蔵量評価に関する研究	京都大学大学院
計測評価工学研究室		
明父克幸	ウェーブレット変換を用いた漏洩磁束探傷信号の処理について	京都大学大学院
池田俊文	ヒステリシスを含む非線形磁化特性のニューラルネットワーク表現について	京都大学大学院
高元寛之	鋼材の弾塑性変形過程における磁化特性変化のモニタリングについて	京都大学大学院
菅原勇介	押し作業における対象物の底面摩擦力分布の推定について	日本テキサス・インスツルメンツ(株)

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
資源エネルギー・システム学教室 大 山 栄 成	花崗閃緑岩の三軸圧縮試験によるマイクロクラックの進展	京都大学大学院
奥 村 昌 弘	アモルファスシリカのコーティングによる有害物質の流出防止について	京都大学大学院
松 尾 浩 也	堆積環境の変化による生物起源シリカ(珪藻土)の微量元素の傾向	京都大学大学院
山 口 和 彦	画像処理による堆積岩の粒子配向の解析	京都大学大学院
岡 本 創	21世紀の銅資源の需給予測	京都大学大学院
白 木 一 弘	三軸圧縮試験によって形成されるマイクロクラックの進展	未定
資源エネルギー・プロセス研究室 奥 龍 司	Cu-Zn合金の熱間変形抵抗の汎用数式モデルの構成	(株)リクルートコスマス
谷 口 武 史	エアリフト方式によって揚鉱される深海底鉱物資源の鉛直管内における流動予測	京都大学大学院
吉 田 哲 幸	アルミニウム合金板を温間成形する時の伝熱現象を考慮した有限要素解析	京都大学大学院
宇宙資源エネルギー学研究室 太 田 真 木	Li金属負極上への電析と Li <sup>+</sup> イオンの移動速度	京都大学大学院
長 田 哲	収束ビーム反射測定法による油-粒子間凝集の直接観察	京都大学大学院
西 山 崇 志	サブミクロンダイヤモンドの微小気泡浮選における金属塩の影響	科学技術庁
東 芳 成	液体中における気泡と微粒子の衝突	京都大学大学院
修士課程修了者		
氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
資源開発工学研究室 青 江 崇 山 本 一	動電学的土壤浄化プロセスの基礎研究 比抵抗インバージョン解析の高精度化に関する基礎研究	応用技術(株) 特許庁
地質工学研究室 日 外 勝 仁 金 子 竜 平 山 本 真 哉	数量化理論による岩盤斜面危険度点検票の構築に関する研究 岩石材料の曝露試験および凍結融解試験による劣化特性と工学的評価に関する研究 多変量自己回帰モデルを用いたダム計測管理システムの構築に関する研究	京都大学大学院 三菱マテリアル(株) 京都大学大学院
資源高度利用工学研究室 木 村 豊	地下空洞の長期にわたる破壊進展予測に関する研究	(株)NTTデータ
物理探査工学研究室 高瀬嗣郎 林 徹 明 廣瀬佳彦 松浦秀登志 丸地明宏	波動方程式に基づくフルウェーブトモグラフィ及びその現場データへの適用に関する研究 地下浅層部調査のための地震探査手法の高精度化に関する研究 マルチグリッド前処理つき共役勾配法および並列計算による数値計算の高速化に関する研究 反射法地震探査における基本波形と反射波形の抽出に関する研究 SWD技術を用いたトンネル切羽前方予測および石油探査への適用に関する研究	応用地質(株) インドネシア石油(株) 側野村総合研究所 東邦ガス(株) 京都市役所

氏名	研究論文題目	就職先
計測評価工学研究室 岡田強 清水賢典 松下高歩 松野郁右 山根幸一郎 久常公也	磁化特性による鋼線材の応力評価に関する研究 架空索道における索条の挙動解析に関する研究 渦流探傷応答のニューラルネットワークモデリングに関する研究 時系列中の雑音に埋もれた異常信号の検出と除去 ズーム機構を持つ複眼視覚を用いた移動ロボットの自己位置推定 交流磁界漏洩磁束探傷に関する基礎的研究	(株)NTTデータ (株)豊田自動織機製作所 日本アイ・ビー・エム(株) 石油資源開発(株) (株)東洋情報システム 富士通(株)
資源エネルギーシステム学教室 上田敏幸 辻上博司 松木東彦 和嶋隆昌	温度履歴とともに花崗岩の間隙構造の変化 メタンハイドレートの識別と分解プロセスについて 串川油田における貯留層の間隙特性と浸透性 地熱発電における還元水の有効利用	MEMC(株) 岩谷産業(株) 日本アイビーエム(株) 京都大学大学院
資源エネルギープロセス研究室 荻野智行 中島史貴 増田勲勇 吉井健	Collision of a Droplet with a Static Hemispherical Droplet on a Solid (固体表面上の半球状液滴と落下液滴の衝突挙動) Photographic Observations and Analyses of Solid-Gas-Liquid Three-Phase Mixtures Flow in a Vertical Pipe (映像による鉛直管を上昇する固気液三相流の流動特性の観察および解析) Finite element simulation of warm deep drawing of aluminium alloy sheet (アルミニウム合金板の温間深絞りにおける熱伝達を考慮した有限要素解析) Deformation behaviour and forming limit in press forming of thick sheet metals (厚板材を用いたプレス成形における変形挙動と成形限界)	川崎重工業(株) 東レ(株) 日本IBM(株) (株)豊田自動織機製作所
宇宙資源エネルギー学研究室 田中洋一 猪山明	銅の電析形態に及ぼす微小重力場及び磁場の影響 固気噴流の吹き込み溶鍊操作に関する物理モデル	ソフト99 コーポレーション 日立造船(株)
博士後期課程修了者		
氏名	研究論文題目	就職先
地質工学研究室 本多真	地質工学における時間及び空間系挙動の確率・統計学的予測に関する研究	清水建設(株)
物理探査工学研究室 真田佳典 Bagus Endar Bachtiar Nurhandoko 山根一修	地中レーダーのための高精度モデリングとイメージングに関する研究 Fresnel zone seismic tomography MT法2次元・3次元インバージョン問題における高速解法に関する研究	シュルンベルジェ(株) バンドン工科大学 地熱技術開発(株)
計測評価工学研究室 劉征	Studies on Data Fusion of Nondestructive Testing	Nanyang Technological University (Singapore)

氏 名	研究論文題目	就職先
宇宙資源エネルギー学研究室 葛 谷 俊 博	晶析逆抽出法による希土類－遷移金属複酸塩粒子の合成	京都大学研修生

博士学位授与者 課程博士

氏 名	研究論文題目	主 査	取 得 年 月 日	備 考
地質工学研究室 武 藤 光	節理性岩盤におけるグラウト充填メカニズムに関する地質工学的研究	菊 地 宏 吉	平成12年1月24日	
猪 狩 哲 夫	ダム基礎グラウチングにおける力学的改良効果の評価システムの構築に関する研究	菊 地 宏 吉	平成12年3月23日	
本 多 真	地質工学における時間及び空間系挙動の確率・統計学的予測に関する研究	菊 地 宏 吉	平成12年3月23日	
物理探査工学研究室 真 田 佳 典	地中レーダーのための高精度モデリングとイメージングに関する研究	芦 田 讓	平成12年3月23日	
Bagus Endar Bachtiar Nurhandoko	Fresnel zone seismic tomography	芦 田 让	平成12年3月23日	
山 根 一 修	MT法2次元・3次元インバージョン問題における高速解法に関する研究	芦 田 让	平成12年3月23日	
計測評価工学研究室 劉 征	Studies on Data Fusion of Nondestructive Testing	花 崎 紘 一	平成12年3月23日	
宇宙資源エネルギー学研究室 葛 谷 俊 博	晶析逆抽出法による希土類－遷移金属複酸塩粒子の合成	石 井 隆 次	平成12年3月23日	

博士学位授与者 論文博士

氏 名	研究論文題目	主 査	取 得 年 月 日	備 考
木 方 建 造	地化学的手法による地熱資源評価に関する研究	菊 地 宏 吉	平成12年1月24日	早稲田大学教育学部理学科地学専修卒業、昭和51年3月
野 澤 是 幸	孔内打撃応答試験機の開発と適用に関する研究	菊 地 宏 吉	平成12年1月24日	東京大学工学部土木工学科卒業、昭和55年3月
貞 弘 丈 佳	貯水池周辺地すべりの地下水挙動と残留間隙水圧の評価に関する研究	菊 地 宏 吉	平成12年3月23日	山梨大学大学院工学研究科土木工学専攻修士課程修了、昭和49年3月
鈴 木 哲 也	熱水変質岩の工学的特性に関する研究	菊 地 宏 吉	平成12年3月23日	北海道大学理学部地質学専門卒業、昭和48年3月

## 旧金属系

学部卒業者

氏名	研究論文題目	就職先
材料設計工学研究室		
井上祐貴	Alの界面構造のシミュレーション	東京大学大学院
印簾啓	BOPによる遷移金属ダイシリサイドの電子状態計算	帝人システムテクノロジー
藤井謙伯	MgOにおける添加Al近傍の安定原子配列	(株)シマノ
藤村幸司	酸化物中遷移金属イオンの光学スペクトルにおける低対称場の効果	京都大学大学院
藤原隆博	新規リチウム電池正極材料の理論計算による探索	京都大学大学院
水野浩行	化合物半導体中遷移金属イオンによる光学スペクトルの 第一原理計算	東京大学大学院
表面処理工学研究室		
荒井健太郎	TiN/Si基板上へのCuの電析挙動	京都大学大学院
植田篤	Ni-W合金めっき液のラマンスペクトルの因子分析	東京大学大学院
岡藤康弘	アルカリ浴からの低過電圧CdTe電析における電位の 効果	京都大学大学院
小川光靖	因子分析に基づくNi-Mo合金めっき浴組成の最適化	京都大学大学院
川勝康弘	f-f遷移による希土類錯体の吸収スペクトルとその因子 分析	未定
佐藤和之	新しい室温溶融塩トリメチルプロピルアンモニウムイミ ド塩の合成とその電気化学挙動	京都大学大学院
飛岡知明	太陽電池をめざした透明導電性基板上への電析法による CdS薄膜の形成	京都大学大学院
プロセス設計学研究室		
鈴木貴史	インテリジェント・スペクトロメーターの開発	京都大学大学院
原田真吾	Sn-Bi系はんだの濡れ性に及ぼすAg添加の効果	京都大学大学院
マイクロ材料学研究室		
置田淳夫	モンテカルロシミュレーションによるダマシン構造への スパッタ膜の形成過程	(株)富士通ビー・エス・シー
小西信也	pおよびn型InPに対するPdZnSbオーミック・コンタ クト材の同時形成	京都大学大学院
中尾文健	Cu薄膜における異常粒成長機構	京都大学大学院
増田晴樹	n型AlGaN/GaNヘテロ接合へのオーミック・コンタク ト材	京都大学大学院
村井俊介	低温合成ダイヤモンド系薄膜の電界電子放出特性	京都大学大学院
量子材料学研究室		
平井栄樹	メスバウア効果による高純度Al中の微少Fe析出物の 挙動	東京大学大学院
谷口健太郎	RInCu <sub>4</sub> (R=Tb, Dy)の磁気転移	京都大学大学院
山田康博	LaNi <sub>2</sub> (SiGe) <sub>2</sub> およびその関連物質中における希薄Eu の価数変化	京都大学大学院
中堂博之	低次元磁性体Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub> の <sup>7</sup> Li NMR	京都大学大学院
中原明仁	三角格子V <sub>5</sub> Se <sub>8</sub> のNMR	京都大学大学院

氏 名	研 究 論 文 題 目	就 職 先
結晶物性工学研究室		
桐 山 和 馬	Ti-22Al-27Nb 合金の水素吸放出特性に及ぼす微細組織の効果	京都大学大学院
桑 原 孝 介	スパッタ法により作製した $\text{ReSi}_{2-x}$ 薄膜の構造	京都大学大学院
野 村 公 平	TiAl 中の $\text{Al}_5\text{Ti}_3$ 相の特異な析出・溶解現象	京都大学大学院
松 浦 友 和	Mg 基金属間化合物の水素吸蔵特性	京都大学大学院
森 田 敏 之	TiAl PST 結晶の拘束変形	京都大学大学院
山 下 泰 治	V 基 bcc 合金の水素吸蔵特性に及ぼす微細組織の影響	京都大学大学院
吉 岡 博 典	PdZr <sub>2</sub> の構造と機械的性質	京都大学大学院
格子欠陥物性学研究室		
池 田 耕 一 郎	固体電解質起電力法による $\text{Ni}_3\text{Ge}$ 中の Ge の熱力学的活量測定	NHK
岡 部 善 治	電気抵抗測定による $\text{Ni}_3\text{Al}$ の規則-不規則転移温度の評価	京都大学大学院
水 畑 明 彦	鉄中のバナジウムと炭素の相互作用	自営
森 岡 一 裕	FePd の規則-不規則変態における試料の巨視的変形	京都大学大学院
済 陽 良 繼	$\text{LaNi}_5$ の弾性的性質に及ぼす Al 添加の効果	レンゴー
材料物理学研究室		
石 原 靖 彦	ナノスケール Ag/Cu 多層複合材の力学的性質	京都教育大学大学院
信 田 誠	Ag/Bi2223 超伝導テープ材における臨界電流密度の解析	未定
田 尻 正 幸	YBCO 超伝導薄膜中の残留磁束密度分布の不均質性	京都大学大学院
民 谷 文 彦	CuAu 合金の規則不規則変態と安定性の評価法	
山 口 崇	Ag/Bi2223 超伝導複合体の直流および交流特性	東京大学大学院
材質制御学研究室		
岸 田 逸 平	オースフォームマルテンサイトの形態および結晶学	京都大学大学院
小 西 亮 平	炭素鋼ラスマルテンサイトの形態および結晶学	京都大学大学院
小 林 勝 也	マルテンサイトの急速加熱焼もどしによる組織および機械的性質の変化	京都大学大学院
田 路 勇 樹	( $\alpha + \beta$ ) チタン合金の強冷延による組織および機械的性質の変化	京都大学大学院
馳 平 憲 一	Co-Fe 合金におけるマッシブ変態組織	東京大学大学院
溝 口 太 一 朗	パーライトの強冷延・焼鈍による ( $\alpha + \theta$ ) 微細二相組織の形成	京都大学大学院
宮 嶋 伸 晃	Fe-Ni-Mn 合金の等温ラスマルテンサイトの形態および結晶学	京都大学大学院
エネルギー社会工学研究室		
青 山 光 彦	ミッショメタルの水素脆性を利用した環境適合型鉄製材料の開発	京都大学大学院
浅 井 英 臣	繰り返し圧縮・圧延により作製した Fe-Ag 多層体の熱起電力の測定および評価	京都大学大学院
岩 井 裕 和	SUS-Ta 系における繰り返し圧縮圧延によるバルクアモルファス化の可能性の評価	(株)ジェーシービー
金 基 行	Ag-Cu 箔を用いた繰り返し圧縮・圧延による人工格子の作製	京都大学大学院
蜷 川 典 泰	SHS Pseudo-HIP 法を用いたダイヤモンド分散型 Ti-Al-C 系複合材料の作製とその評価	京都大学大学院

氏名	研究論文題目	就職先
材料プロセシング学研究室 塚本達朗 広中敬祐 松末真明 松村直樹 山下俊幸	超電力法による $MgO-Fe_xO_2$ 2元系の活量測定 固体 Co 飽和 Co-P 合金の熱力学 固液共存域における溶銑脱焼用スラグの熱力学 2元系アルカリ硫酸塩における $Cu^{2+}/Cu^+$ 平衡の温度依存性 $Cu-Co-P$ および $Cu-Ni-P$ 三元系溶体の熱力学	京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院
高温プロセス研究室 井上修一 太田勝也 京野孝史 田中大輔 田邊健太郎 寺沼考	透明導電膜 (ITO 膜) に関する研究 オゾンガスを用いたクロム酸化物の形成とクロミアコーティング 鉄基合金熱電素子モジュールの設計 熱電発電システムの基礎的研究 鉄基固溶対熱電素子のゼーベック係数に関する研究 溶融塩を用いた鉄シリサイドコーティング	京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院 京都大学大学院
メソ材料創製学(基礎工学)研究室 相羽信行 青木嘉光 佐々木純 宮崎謙太郎 森岡稔博	微小接合破断の MD シミュレーション $Cu(111)$ におけるリングパターン観察 合金微小点接合におけるコンダクタンス 電界放射像におけるサイズ効果 STM トンネル障壁の材料依存性	京都大学大学院 OM ソーラー 東京大学大学院 P & G 東京大学大学院
修士課程修了者		
氏名	研究論文題目	就職先
材料設計工学研究室 磯谷成志 伊藤由起子 木山明 巽一嚴	ZnO 中の酸素欠損型点欠陥の電子構造と形成エネルギー 遷移金属合金の希薄極限における溶解熱のタイトバインディング理論計算 リチウムマンガン系スピネル酸化物の電極電位と電子状態 3d 遷移金属-ホウ素系におけるホウ素 K 鋸歎起端 ELNES (電子線エネルギー損失分光歎起端近傍微細構造) の理論計算	本田技研工業(株) 新日本製鐵(株) トヨタ自動車(株) 京都大学大学院
表面処理工学研究室 垂水喜明 新田耕司 北條伸彦 三宅正男	銅微細配線形成のための拡散バリア層上への銅電析 新しいアンモニウムイミド系室温溶融塩からの金属電析 金基板上へのテルルのアンダーポテンシャル析出とその構造解析 鋼板上への高速電析 Zn-Cr 合金皮膜の構造解析	松下電器産業(株) 住友電気工業(株) 松下電器産業(株) 京都大学大学院
プロセス設計学研究室 佐井誠	蛍光 X 線ホログラフィー法のトレーサビリティに関する研究	(株)神戸製鋼所

氏 名	研究論文題目	就職先
マイクロ材料学研究室 浅 水 啓 州 荒 井 知 之 板 橋 政 治 河 副 貴 之	p型InP半導体に対するPdZn系オーミック・コンタクト材の開発 p型GaNに対するPt系オーミック・コンタクト材の開発 ボロンドープダイヤモンド膜の電界電子放出特性の研究 Cu配線における高耐熱性拡散バリア材の膜構造に関する研究	博士1回生 材料工学専攻 富士通(株) キャノン(株) トヨタ自動車(株)
量子材料学研究室 青 木 剛 鈴 木 茂 弥 高 見 洋 史 山 本 真 樹	フラストレート系遷移金属硫化物の磁性 フラストレート系YMn <sub>2</sub> の磁気構造 EuPd <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> 系化合物の価数転移と電気抵抗 Cu中に析出した微量fcc Fe-Co合金の磁性と相安定性	(株)富士通 日本電気(株) 三洋電機(株) シャープ(株)
結晶物性工学研究室 橋 本 貴 志 星 河 浩 介 村 田 知 生 山 中 貴 光	スパッタ法により作製した遷移金属シリサイド薄膜の相変態と電気的特性 ReSi <sub>2-x</sub> -MoSi <sub>2</sub> 擬二元系における相平衡 遷移金属ダイシリサイドを用いたフラックス法による $\beta$ -SiC単結晶作製 高融点金属元素添加および一方向凝固組織の制御によるTiAl合金の高温強度・室温延性改善	セイコーエプソン(株) 松下寿電子工業(株) 日立製作所(株) ローム(株)
格子欠陥物性学研究室 天 野 雅 之 岡 崎 真 也 西 澤 吉 彦 野 瀬 嘉 太 郎	FePdの規則化に及ぼす磁場効果 LaNi <sub>5</sub> の弾性的特性 $\alpha$ 鉄中の窒素とバナジウムの相互作用 L1 <sub>2</sub> 型規則格子合金 Pt <sub>3</sub> Feにおける拡散	トヨタ自動車 シャープ 村田製作所 大阪大学大学院
材料物理学研究室 小 熊 英 隆 菅 野 未 知 央 武 田 直 樹	NbTi基ナノスケール超伝導多層薄膜における磁束ピニング Bi2223超伝導複合体の動的力学及び電流輸送特性 CUTE-Ag基板上のBi2223超伝導膜の形成とその配向性	三菱重工業(株) 京都大学大学院 シャープ(株)
材質制御学研究室 新 宅 英 城 田 中 博 之 森 谷 智 一	Near- $\beta$ 型チタン合金の $\alpha$ 相析出組織および機械的性質 Fe-C合金ラスマルテンサイトの焼もどしによる組織変化 鉄合金の上部ペイナイトの形態、結晶学および異相界面構造	大阪ガス(株) 新日本製鐵(株) 京都大学大学院博士後期課程
エネルギー社会工学研究室 伊 藤 傑 醍 酐 市 朗 早 田 裕 一 深 澤 恒 典 山 崎 竹 伸 高 乃 基	水素脆性を利用した環境適合型鉄製粉末冶金材料の開発 「繰り返し圧縮・圧延」法を用いて作製されたCu-Fe金属人工格子の評価 核燃料サイクルに関する経済的及び社会的観点からの考察 実測燃料消費による乗用車の省エネルギーの可能性についての研究 Pseudo-HIP法によるTi-Al-C系複合材料の作製とその評価 金属粉末を繰り返し圧縮・圧延することによるFe/Cuナノスケール人工格子の作製とその評価	(株)エヌ・ティ・ティ ファシリティーズ(株) (株)日本総合研究所 科学技術振興財団・研究員 いすゞ自動車(株) 富士電機(株) エキサイト(株)

氏名	研究論文題目	就職先
材料プロセシング学研究室 (1999年9月修了)		
長谷川 将克	A thermochemical study of the $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{FeO}$ system—the regions in equilibrium with solid $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ( $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ 共存下における $\text{CaO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{FeO}$ 系の熱力学)	京都大学大学院博士課程 (1999年10月)
(2000年3月修了)		
中崎 雅也	多元素酸化物融体中の鉄および銅の酸化還元平衡	京都大学教育学部科目履修生
伏谷 健司	固液共存域における溶鉄脱磷用スラグの熱力学	京セラ
安井 雅人	アルカリ硫酸塩融体中の銅の酸化還元平衡とクロムの溶解度	川崎製鉄
高温プロセス研究室		
石井 里依子	溶融塩を使ったチタン・タンタル・ニオブの還元	矢野国内外特許事務所
大島 崇	カルシウム共還元による超伝導用 Nb-Ti 合金の製造	住商情報システム
近藤 亮介	オゾンガスによる酸化物、過酸化物の合成	NTT 西日本
中西 功一	溶融塩を用いた鉄シリサイドコーティング	川崎重工
メソ材料創製学(基礎工学)研究室		
石井 隆祐	合金エミッタの仕事関数の組成依存性	NTT 西日本
結城 研二	遷移金属接点の量子化コンダクタンス	本田技研工業
吉川 潤	アルカリ吸着 Si 表面の STM	日本ガイシ

## 博士後期課程修了者

氏名	研究論文題目	就職先
材料設計工学研究室		
吉矢 真人	Intergranular glassy film in high-purity $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{SiO}_2$ ceramics (高純度窒化ケイ素セラミックスにおける粒界ガラスフィルム層に関する研究)	学振特別研究員
マイクロ材料学研究室		
川上 俊之	p-ZnSe および p-GaN に対するオーム性電極材に関する研究	シャープ(㈱)
格子欠陥物性学研究室		
市坪 哲	FePd 合金の規則不規則相変態に及ぼす外部応力・磁場効果に関する研究	大阪大学基礎工学研究科

## 博士学位授与者 論文博士

氏名	研究論文題目	主査	取得年月日	備考
格子欠陥物性学研究室 池田輝之	Diffusion in Ni-based L1 <sub>2</sub> -type intermetallic compounds	小岩昌宏	平成12年3月23日	

氏 名	研 究 論 文 題 目	主 査	取 得 年 月 日	備 考
材料物理学研究室 宇治原 徹	Nonlinear Effect on Kinetics of Spinodal Decomposition in Alloys	長 村 光 造	平成12年3月23日	
材料設計工学研究室 伊 藤 修	Studies on the Analysis of the Chemical Bonding State for the Development of Metal and Alloys (金属及び合金の開発のための化学結合状態の解析に関する研究)	足 立 裕 彦	平成12年3月23日	京都大学大学院工学研究科修士課程(昭和60年3月修了)
マイクロ材料学研究室 山口 章(住友電気工業㈱)	p型InPに対する高信頼性オーミック・コンタクト材の研究	村 上 正 紀	平成12年3月23日	東京工業大学, 昭和55年卒, 昭和57年修士修了

## 会員消息

### 昭和25年冶金学科卒50周年記念クラス会

今まで毎年、東京は11月の水曜日、関西は3月の水曜日に、クラス会を開催してきた。昨年、来年は卒業50周年なので、東西合同で京都でやり、京大を見学しようとすることになった。

見学については、教室は場所も組織も無くなってしまっており、どうすれば良いか途方にくれたが、幸いその時の教室主任の牧教授に連絡がとれ、しかも先生は我々のクラスの故時実君が助教授の時の第1回の学生さんだと分かり、見学は厚かましくも牧教授に全ておまかせすることにした。

3月8日水曜日に京大正門前に集まったのは11名だった。卒業したのは38名、死亡13名、生存25名、昨年の健康状況では、所属の人があっても14~15名は集

まれると思っていたので、残念だった。でも年を考えればしかたがないかもしれない。

11時集合、記念写真ののち、牧先生から組織の変遷・研究内容の講義をうけ、教室の見学、その後の11名の今浦島達の感想は「どれもこれも変わっているとは思っていたが、これほど変わっていようとは想像もつかなかつた」だった。

懇親会は、京大会館で1時から5時まで、4時間例年通り天下国家・若者の将来の心配等々つきることはなかった。例年と違ったのは、例年大きいテーマになる病気・薬は無く、そのかわり未亡人ははつらつとしているが、男の寡はシェンとしている。男の寡もまけずに頑張ろうという事になった。昨年2人、奥さんを亡くしているのが皆にこたえている為だろう。(世話役 目良元)



写真 左から

和氣 潔、森川節雄、南 嘉一、富岡啓之、小西恭三、石田泰一、牧 幸三郎  
中村 博、大西忠利、森田信昭、目良 元

## 逝去会員

平成11年 1月 2日 広本 照夫 昭31・治  
 平成11年 6月 8日 宮下 俊二 昭7・治  
 平成11年 7月30日 神後 一幸 昭61・資  
 平成11年 9月17日 三田村典次 昭27・治  
 平成11年 9月26日 馬場 博吉 昭8・採  
 平成11年11月28日 久保田友信 昭20・鉱  
 平成11年12月 6日 武尾敬之助 昭13・採  
 平成11年12月12日 浅野 嘉之 昭38・鉱  
 平成12年 2月14日 鈴鹿 恒茂 名誉会員  
 (逝去年月日不明) 高橋 長博 昭17・鉱

ご逝去を悼み、ご冥福をお祈り申し上げます。

## 教室報告

## 教官人事

&lt;旧資源系&gt;

平成12年3月31日 菊地宏吉教授は定年退官された。  
 平成12年3月31日 八田夏夫教授は定年退官された。  
 <旧金属系>  
 平成12年3月31日 小岩昌宏教授は定年退官された。  
 平成12年3月31日 諸岡明講師は定年退官された。

## 平成11年度水曜会誌編集委員

委員長	足立 裕彦						
幹事	乾 晴行	塙田 和彦					
委員	菊地 潮美	岡口 秀治	上原 一郎	酒井 明			
	小出 康夫	莊司 郁夫	下東 昭浩	畠野 等			
	工藤 壽美生	河原 敏博	岡本 浩志	西山 孝			
	村上 建夫	喜多 治之	野世 溪卓也				

平成12年6月15日 印刷	平成12年6月20日 発行
編集兼 発行者	小野 勝敏
印刷者	小林 生男
日本印刷出版株式会社	
553-0006 大阪市福島区吉野1丁目2番7号	
電話 大阪 (6441) 6594~7	
FAX 大阪 (6443) 5815	
発行所 京都大学工学部	水曜会
606-8501 京都市左京区吉田本町	
振替口座 京都 01090-8-26568 電話 (075) 753-7531 (大代表)	
銀行口座 第一勵業銀行百万辻支店	
普通 476-1242526 水曜会	

# 水曜会誌の企画と投稿のお願い

## 水曜会誌編集委員会

本委員会では、会員の皆様の近況や展望など幅広い内容記事を紹介する『談話室』を設け、投稿を募っております。『談話室』は、会員各位の意見・情報交換の場としてご利用頂くことを目的としたもので、投稿規定（次頁に掲載）の分類では『各種記事』に相当します。具体的には、

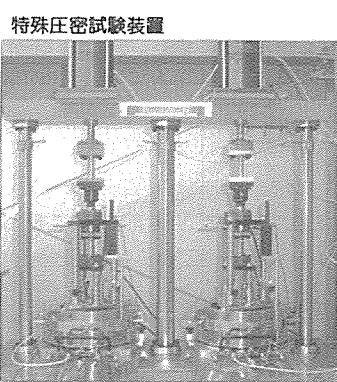
- 第一線で活躍中の会員の幅広い展望・随想
- 各企業の研究所の紹介（特殊機器や意外な研究内容など）
- 研究についてのトピックス（形式は問わない）
- 国際会議や海外出張の紹介・こぼれ話
- 種々の分野でご活躍の会員の特異な体験記事
- 新教官の自己紹介や抱負など
- 水曜会の活動における歴史的こぼれ話

などを企画しております。掲載分には薄謝を進呈いたします。奮ってご投稿下さい。また、他に取り上げるべき企画などご意見がありましたら編集委員会までお知らせ下さい。さらに、投稿規定に従い、論文・講座・総説などにつきましても投稿を随時受け付けております。

会誌発行は現在のところ6月、12月の年2回行っており、各号の原稿締切は3カ月前となっております。また、編集委員会は1月末、7月末に開催しておりますので、皆様からのご意見、ご投稿をお待ちしております。

## 地盤物性の評価は 応用地質株式会社コアラボ大阪へ

コアラボ大阪は、弊社の西日本地域における地盤物性評価の拠点として、平成10年10月に開設しました。実験室には、延べ900m<sup>2</sup>の空間に土や軟岩の物理・力学試験に関する先端的な設備を揃えております。これまで、大阪層群や神戸層群を対象とした室内試験を数多く手掛け、中でも、洪積層の圧密沈下を評価するための圧密試験技術や、地すべりのせん断強度測定技術に力を注ぎました。今後も、正確な地盤挙動予測の実現を目指して、邁進してまいります。



特殊圧密試験装置

供試体と圧密リングの間に発生する摩擦は、圧密特性の誤差となります。

本装置は、この摩擦を考慮して正確な圧密応力を求めることができます。

また、水平方向に排水を許す試験も可能なため、バーチカルドレンの設計にも有効に活用できます。

### 【装置仕様】

供試体寸法：φ30cm H10cm  
最大圧密応力：650kN/m<sup>2</sup>  
排水方向：鉛直および水平  
載荷方式：空圧軸応力制御

(特許出願中)



応用地質株式会社 コアラボ大阪

〒532-0021 大阪市淀川区田川北2-4-66 大阪深田ビル

TEL 06(6885)6357 FAX 06(6885)6379

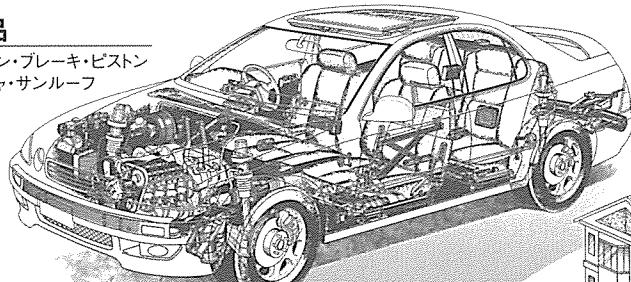
ホームページ <http://www.oyo.co.jp/~corelab/index.html/>

# ここにもアイシン

クルマに暮らしに確かな技術で

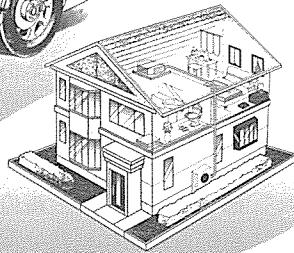
## 自動車部品

トランスミッション・ブレーキ・ピストン  
ターボチャージャ・サンルーフ  
ドアロック 他



## エネルギー＆環境関連機器

クライオポンプ・ペルチェモジュール 他



## 住生活関連商品

ミシン・ベッド・アパレル機器  
ガスヒートポンプエアコン  
シャワートイレ 他

**AISIN**  
アイシン精機株式会社

〒448-8650 割谷市朝日町2-1 <http://wwwaisin.co.jp/>

# 100年をつくる会社

in 鹿島  
KAJIMA CORPORATION

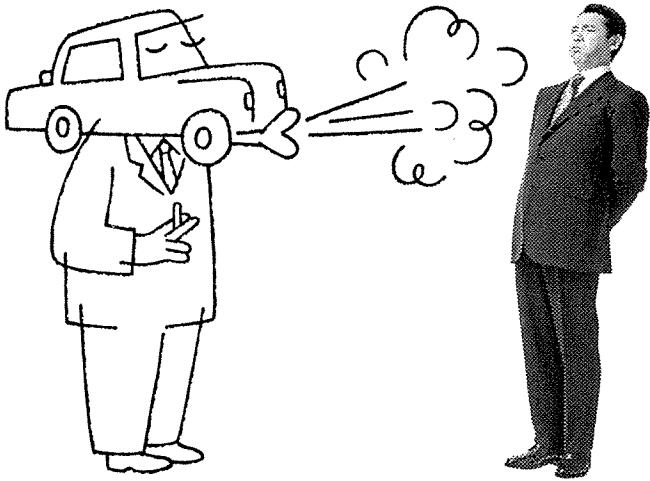
代表取締役社長 梅田貞夫  
常務取締役関西支店長 井保武寿

本 社：東京都港区元赤坂1丁目2番7号 電話03(3404)3311(大代)  
関西支店：大阪市西区阿波座1丁目3番15号・西本町三井ビル 電話06(6536)3311(大代)

●弊社へのご相談・ご意見・ご提言は鹿島相談コーナーへ  
<本 社> 鹿島相談コーナー……………電話03(3404)2266  
<近畿 地区> 鹿島関西相談コーナー……………電話06(6536)3311

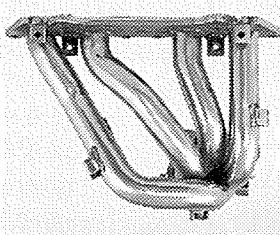
**排出ガス、  
地球にとつては  
吸入ガスだ。**

地球上にも快適なクルマづくりのために。  
排出ガス浄化作用を助ける「エキソーストマニホールド用ステンレス鋼」。



**答える鉄**

**日新製鋼**



日新製鋼株式会社 〒100-8366 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号(新国際ビル) ☎ 03-3216-5566 <http://www.nissin-steel.co.jp>

新・素・材・で・未・来・に・挑・む

**日立金属**



**ブレークスルー。**

私たちはいつも考えています。つねに可能性を追求し、  
カラを破ることを。柔軟な創造力と、たくましい  
行動力で明日を拓く。私たちは日立金属です。

<http://www.hitachi-metals.hbi.ne.jp>

日立金属株式会社 高級特殊鋼 エレクトロニクス関連製品 自動車用部品 配管機器 機械・建築構造品 プラント

# Suiyōkwai-Shi

TRANSACTIONS OF THE MINING AND METALLURGICAL  
ASSOCIATION  
KYOTO

## CONTENTS

### Lecture

- Metallurgy of Titanium (VIII) – A Historical Review – ..... Joichiro MORIYAMA ..... 191

### Review

- TBM-Tunnel Driving Alternative for the 21<sup>st</sup> Century ..... Kenji AOKI ..... 200

### Forum

- Each Country has its Own Customs ..... Tetsuji HIRATO ..... 209

- Development of Thermally Stable Barrier Layers ..... Miki MORIYAMA ..... 214  
for Copper Interconnects

- My Research and Concern on Iron and Steelmaking Process ..... Yu-ichi Uchida ..... 219

### Current Studies in Laboratories ..... 224

### Suiyōkwai Information ..... 245

### Letters to Editor ..... 255