金属学を発展させるための基礎研究

紀 隆 雄*

表記のような題目で何か書くようにとの編集委員会からの依頼を受けたが、基礎研究とは何かという問いかけにも人によってかなり違った答えが返ってくる現状からしていささか困惑した。しかし本特集号の主題が“夢の金属へのアプローチ——基礎研究と高性能化”ということなので、長年金属の格子欠陥の研究に携わってきた者の立場から最近考えていることを述べてみる。

まず金属学という限り、金属の本質そのものを知る必要がある。ところが私の経験からすると本当に純粋な金属の性質は未だ誰も知らないといっても過言ではないと思っている。例えば、鉄は20年前までは硬いものと思われていたが、純度が99.999%にもなるとかなり柔らかくなる。また、水素添加によって鉄の降伏応力は増加するものと考えられていたが、高純度鉄では水素添加によって逆に軟化する。筆者が子供の頃アルミニウムは塩酸には溶け易いものと習ったが、99.9999%にもなるとなかなか溶けないで、白金と間違える程である。したがって、従来知られていた純金属の性質は希薄合金の性質と考えるべきであろう。

次に、高性能化ということは、ある有用な性質がすでに知られていて、その効率を高めるとか、より使いやすいものにするとか言うことで、全く新しい機能を発見し開発することとは異なる。そのような場合、よく問題になるのは材料の均質性である。金属の場合、均質性を乱す者は、大きなものでは介在物の存在から構成原子の不均一分布まで含み、広い意味での格子欠陥の存在とも言える。一つの端的な例として挙げられるのが、超LSIの開発過程で問題になったシリコン結晶中の微小欠陥の存在である。もちろん不純物ドーピング濃度の均一化も重要である。以前にはシリコンに限らず金属

結晶でも無転位結晶作成の成功が伝えられたこともあったが、現在では真の完全結晶は一つの理想であって、ちょうど温度を絶対零度に近づけることはできても、絶対零度には到達できないのと同じである。

以上のような観点に立つと、機能性材料の高性能化は先ず材質的によく制御されたものが必要になってくる。ここでよく制御されたというのは、先ずその構成元素が的確に把握されている必要がある。それにはなるべく純度の高い素材を原料として材料の調整がされなければならない。また調整の間に他からの不純物の混入を避けるのは当然のことである。したがって金属学を発展させるための基礎研究の第一歩は、各種金属の純度をできれば99.9999%以上に上げることと考える。ここで99.9999%というのは、ppm程度の不純物が予想もしない効果を及ぼすからである。最近、鉄鋼材料を初めとして各種の金属材料の精練に携わっている企業でも、一層の高純度化に多大の努力が払われていることは、目先にとらわれない先見的企業努力として、誠に喜ばしいことである。

さて金属の純度については、苦い経験がある。40年も前未だ研究者として駆けだしの頃、アルミニウム中の原子空孔の回復過程を電気抵抗の測定で調べていた時のことである。原子空孔が粒界や転位に消滅して一定値になるはずであるのに、一端は減少してほとんど平衡になるが、しばらくすると今度は逆に増加しはじめる。これは今から考えると当然のこととて、その時用いたアルミニウムが純度99.99%のもので、当然銅などの不純物を含んでいる。この僅かな不純物が凍結空孔の存在に助けられてG-P帯を形成するために電気抵抗の増加が見られたわけである。高々0.01原子%の原子空孔の存在に対して同程度の不純物の存在は当然電気抵抗の変化に

* 広島電機大学教授；工学部(〒739-03 広島市安芸区中野6-20-1)

Fundamental Research for Development of Metal Science; Takao Kino (Faculty of Engineering, Hiroshima Denki Institute of Technology, Hiroshima)

Keywords: metal science, fundamental research aluminum high purity metals

1994年12月14日受理

は微妙な効果を与えるはずである。これはアルミニウムの純度を99.999%にしてもまだ不十分で、99.9999%にして初めて原子空孔の挙動を的確に捉えることができた。

今一つの経験は、同じアルミニウムの単結晶を作っていたことである。当時歪焼鈍法により圧延材を予備焼鈍して結晶粒を揃え、数%の予備歪を与えた後、移動炉を使って二次再結晶を利用して単結晶化していたが、その予備焼鈍や予備歪みの最適条件が、99.9%, 99.99%と純度がよくなる度に変わるわけで、その条件を探すのに苦労したものである。この条件探しは純度向上とともに益々難しくなり、99.999%以上では純度が同じでもその素材が違えばかなりの差異が見られる。このことも、残存不純物の量は同じでもその種類により異なることは当然のことと言える。純度の悪いアルミニウムの方が単結晶化し易いのは、雑多な不純物が多くなると結晶粒の微細化と相俟って、むしろ巨視的には材質が均一になっているものと見做せるからである。以上のような経験をすると研究に使用する試料の純度は非常に気になる。特に格子欠陥に関わる実験では、欠陥濃度と不純物濃度の相対値が問題になる。したがって余り純度の良くない試料で決定された拡散係数や合金の状態図など、そろそろ検討し直してもよい時期に来ているのではなかろうか。このような見直しも基礎研究としては極めて重要なことである。

これまで述べてきたのは、現在の実用材料をより高性能化するための高純度化であったが、基礎研究として最も重要なのは、高純度化することによって初めて現れる金属の本性である。先に述べたアルミニウムの耐食性や鉄の水素添加による軟化などもその類であるが、ここでは最近見いだされた面心立方金属における電気抵抗の異方性について紹介しておく⁽¹⁾。元来、立方対称性を持つ金属の電気抵抗は等方的なものとして考えられて来たが、抵抗比($\rho_{300}/\rho_{4.2}$)が 5×10^4 にもなると異方性が現れる。すなわち電流軸方向にそれぞれ $\langle 001 \rangle$, $\langle 011 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ をもつ短冊状の3本のアルミニウム単結晶の残留抵抗を測定したところ、その電気抵抗率は $\langle 011 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ の順に大きくなる。更にアルミニウムの純度を上げて抵抗比を約10万にすると、この異方性は表1に示すように一層顕著になる。この実験結果からアルミニウムが本来持っている電気抵抗の異方性が、1 ppm 程度の不純物の存在でも、その不純物散乱によって等方化されているものと考えられる。このように高純度化することによりこれまで予期しなかった現象が顕在化するものと期待される。

高純度化で大分紙数を費やしたが、金属学の基礎研究には

表1 高純度アルミニウム単結晶における残留抵抗の異方性。

抵抗比($\rho_{300}/\rho_{4.2}$)	$\rho\langle 001 \rangle/\rho\langle 011 \rangle$	$\rho\langle 111 \rangle/\rho\langle 011 \rangle$
約 5×10^4	1.50	1.22
約 10^5	1.74	1.29

極限状態での物性研究が不可欠である。もちろん、高純度完全性の追及も極限状態の一つであるが、その他、超低温、超高压、超高真空、無重力、非晶質化など、いろいろな極限が考えられ、それぞれに未知の世界が広がっている。そのような環境下での実験研究にも非晶質は別として、何れの場合も高純度金属での実験が基本になることは言うまでもない。

次に基礎研究を進める上で欠かせないのが測定技術の向上である。最近の新しい技術の開発はめざましく、放射光の利用など従来のX線発生装置では考えられもしなかった実験が進められている。一方、従来からの技術にしても測定精度の飛躍的向上からこれまで不可能と考えられていたような実験でも再検討してみる価値がある。例えば金属の温度を上げて熱的に生成される原子空孔の発生過程を追跡するには、数百度の温度で百分の一度以下の温度制御や、7桁の電気抵抗を測定する必要があることから、これまで不可能と考えられていたが、温度制御法の改良などで測定できるようになり、転位密度の低い金属では原子空孔が熱平衡濃度になるのに10 ks 程度もの長い時間を要することが明らかになった⁽²⁾。金属の高純度化の面でも、微量分析の技術の向上が不可欠であることは言うまでもない。

最後に、基礎研究を進める上で大事なことは単なる金属学の専門家だけではなくて、電気屋、生物屋なども含めた協力的な体勢が必要である。高純度化の仕事にしても精練、分析、物性評価それぞれに高度の知識、経験、技術が要求される。これまでよく基礎研究は大学で、応用開発は企業でなどといわれていたが、両者の協力なしにはいかなる研究の発展もありえない。特に高純度化では素材はもちろんその原料になる鉱石から吟味する必要がある、また分析にしてもそれぞれの金属に相応しい分析法の開発が必要で、一研究室程度の規模では到底応じきれない。

以上述べてきたことを一口にまとめてみると、これまで半導体材料で進められて来た技術革新を、他の金属でも試みようということである。ゲルマニウムやシリコンも最初はその精製から始められたわけで、当時と比べると分析機器をはじめ各種の計測技術も遙に進歩しており、技術面での障壁は見当らない。ただこのような基礎研究は目先の開発研究と違って、世の中の景気が悪くなるとまっ先に研究費が圧迫される。しかし日本の経済力も世界的なものとなった現在、産官学が揃って基礎研究の拡充に努力して欲しいものである。一方では元来基礎研究は個人的な興味から始められる場合が多く、研究費は少なくとも清貧に甘んじてそれに立ち向かう位の気概も、研究者には欲しいものである。

文 献

- (1) E. Hasimoto, Y. Ueda, H. Tamura and T. Kino: J. Phys. Soc. Japan, **62**(1993), 4178.
- (2) H. Osono and T. Kino: Rev. Sci. Instr., **66**(1995), No. 1.