



躍動

若手研究者・技術者の取り組みと将来の夢

高温の固液反応界面その場観察への挑戦

Attempt on Direct Observation of Reacting Solid-liquid Interface at Elevated Temperature

吉川 健

Takeshi Yoshikawa

東京大学
生産技術研究所
准教授

1 はじめに

材料への要求性能は年々高まり続け、材料機能の発現のために結晶粒（サブミクロン～ミクロン）から原子レベルの構造まで、様々な大きさでの材料構造制御が不可欠となっています。高温プロセスにより材料を製造する際には、第一に精錬反応により組成制御を行ったうえで、第二に結晶成長や相変態を通じて組織制御を行います。精錬反応と相変化の双方において、異相界面が反応に関与することが殆どであり、反応界面を最適に制御することがこれからの材料プロセスのキーとなることは間違いないと思います。

著者は、学部4年次よりシリコンの溶融精錬や溶鋼精錬などの冶金プロセスの研究と、冶金的手法を応用した新素材（SiCやAlN、FeSi₂）結晶の育成に取り組んできました。主に高温液体を主相として、介在物や成長結晶相などを第二相として捉え、まず各相や各成分の「活量」をベースに主相と第二相の平衡関係を予想・決定し、高温物性を考慮しながら好適な相構成を得る、という流れを基本的なアプローチとして、研究を進めています。主相－第二相のマクロな反応については、比較的良く予想でき、制御を行ってきました。しかし二相間の界面の現象については、不均質反応でも結晶成長においても重要性は認識しながらも、定量的な検討に至らず議論を避けることが多くありました。著者が大阪大学田中敏宏教授研究室で助手・助教として在籍していた際には、田中教授には「見えない」界面に課題を押し付けないように、と折々で指摘を頂いておりました。しかし、高品質結晶を育成するために、いよいよ「界面の制御」が研究の中心課題になり、「見ていなかった」界面を「何としても見る」ように取り組み、高温の固液界面において興味深い現象が観察できるようになってきました。

この度は貴重な機会を頂きましたので、本稿では著者の高温の界面観察に関する研究の取り組みと、観察事例を幾つかご紹介したいと思います。

2 高温の固液界面の観察へ

著者は、溶融合金を溶媒として用いたSiCの単結晶成長の研究¹⁻³⁾を行っています。溶融合金の頂部に種結晶の単結晶SiC基板を接触させ、基板上にSiCの成長層を得る実験を多く行っていたのですが、その折に1400℃の高温でも種結晶と溶融合金の界面で気泡が発生する様子や、長時間の成長時には成長界面の凹凸が、遠目でも見えることに気がしました。SiC結晶はバンドギャップが大きいことが特徴です。特に3.24eVのバンドギャップを有する4H-SiC結晶は、室温での光吸収端が紫外域にあるので可視光をほぼ全て透過し、1600℃の高温であっても赤色光を透過します。よって結晶成長実験の際に界面の様子を見ることができたのは、溶融合金が発する赤色の自発光を、種結晶を通して捉えられたためであると考えられます。この経験から、溶融金属・合金と反応する相が可視光を透過する材料であれば、図1に示すようにその材料の背面から反応界面の直接観察が可能であるとの着想に至りました。ところで、精錬材や反応生成物として製鋼反応に関与する無機物質の多くは、図2に示すように可視光の透過性を有します。耐火物等の実用的な材料では、結晶粒界や空隙による光散乱や不純物相による光吸収のために不透明ですが、主相そのものは光透過性が高いので、単結晶を用意して図1のように配置すれば、原理的には溶融金属との反応界面を観察が可能であるといえます。

実際に、試料やその周辺部材等を1000℃以上に加熱すると、輻射光を強く発します。そのように光った環境で通常の顕微鏡法でどのように界面を観察するのか、といった質問をよく頂きます。もちろん共焦点レーザー顕微鏡を用いれば輻射光の問題は解決できますが、後に触れる干渉計測と明視野観察を同時に行えるように、輻射光の影響を極力抑える工夫をしています。加熱効率が良く輻射光が上方の顕微鏡系へ散逸するのを防ぐように、内側にねじ加工を施したアルミナ管

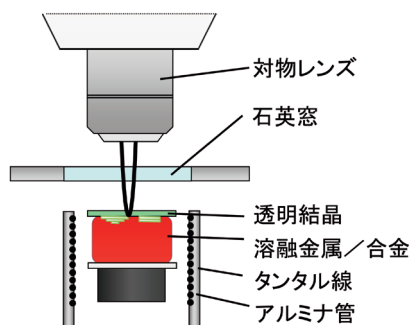


図1 高温の反応界面観察の模式図

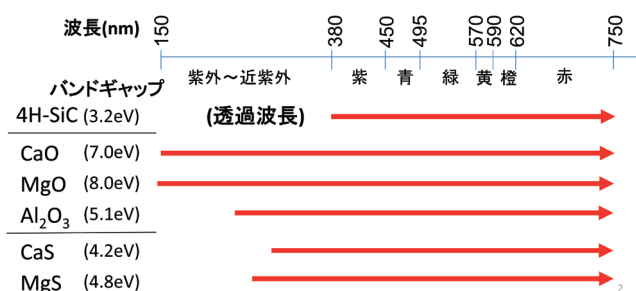


図2 各種材料のバンドギャップと透過波長

のねじ溝にタンタル線を沿わせるように巻いて、発熱体を作製しています。また、高輝度の白色光を光源に用い、光学フィルターにより長波長光を除いています。さらに、長焦点対物レンズを備えた顕微鏡を用いることで、界面の構造を鮮明に観察することが可能となっています。

3 熔融Fe-Si合金とSiC結晶の界面のその場観察

高温の界面観察の一例として、SiC結晶がFe-Si合金に溶解する際の固液界面の様子をまず紹介したいと思います。図3は、単結晶SiC (0001) 基板の下に配置したFe-36mol%Si合金が、1200℃を超えたあたりで熔融して起立し、単結晶SiCに付着した後の、結晶と合金の界面の様子を示しています。溶融合金が単結晶SiCに付着すると同時に、結晶の溶解が開始し、多数の黒点が生じます。黒点は拡大してやがて六角形状となり、六角錐状のピットを形成しながら溶解が進行し、ピットの間に尾根が見えるようになります。ピットの六角形状は、SiC結晶の六方晶の特性に由来すると考えています。結晶成長を行う場合には、研磨により種結晶表面に導入された加工層の除去を行うのが一般的です。この場合も、結晶の表層が比較的均一に溶解することを予想していましたので、初めて六角錐状のピット形成を見たときには非常に驚きました。このピットの形成は、常温で金属材料に酸やアルカリ溶

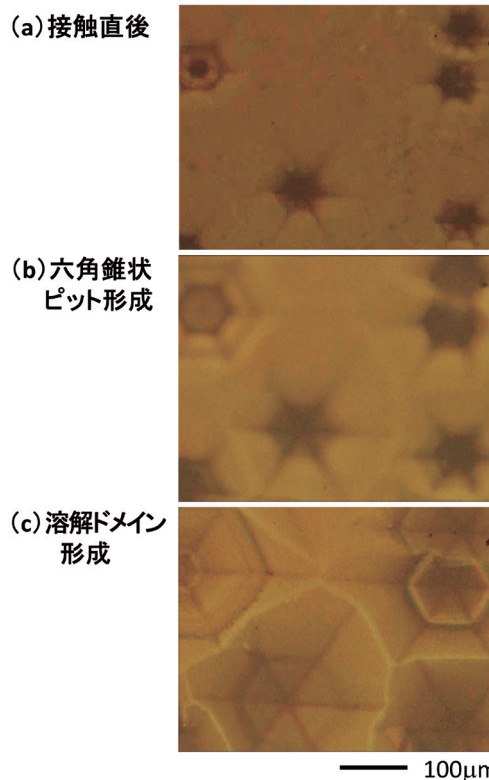


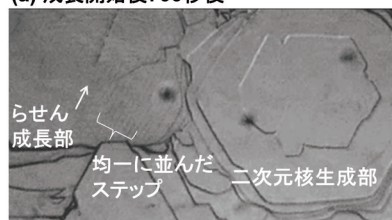
図3 単結晶SiC(0001) 基板が熔融Fe-Si合金中に溶解する様子(1220℃近傍)

液によるエッチングを施した場合に転位の存在箇所でエッチピットが生じるのと同様に、主にらせん転位を起点とした局所的な溶解であることが後に分かっています⁴⁾。

一方で、予め合金にSiCをある程度溶解させておいたうえで合金を結晶に接触させると、ピットはより浅くなり、平滑に近い界面状態で溶解が進行します。(溶液中炭素の飽和溶解度) — (実際の炭素濃度) が大きいほど、転位近傍で鋭角のピットが形成することを明らかにしています⁴⁾。したがって、溶解反応後の界面の凹凸の度合いは、溶解開始時の溶液中溶質濃度に大きく影響を受けるので、予め溶液組成を適切に制御することが重要です。

溶解過程に加えて、4H-SiC結晶の成長過程の観察も進めています。ここでは、結晶成長の初期過程において観察された現象を紹介したいと思います。多結晶SiC基板上でFe-36mol%Si合金を溶融してSiC飽和組成にした後に、上方のやや温度の低い単結晶4H-SiC (0001) 基板に付着させた際に、基板上への結晶成長が進行する界面の様子を図4に示します⁵⁾。視野に見えるラインは、2つの平坦な界面部分の段差（ステップ）を示しており、ステップが移動することで成長が進行します。成長開始から700秒後の図4 (a) では、視野の左側ではらせん転位を起点とするらせん成長モード、右側では二次元核生成・成長モードで成長が進行しています。時間経過とともにらせ

(a) 成長開始後700秒後



(b) 成長開始後1030秒後

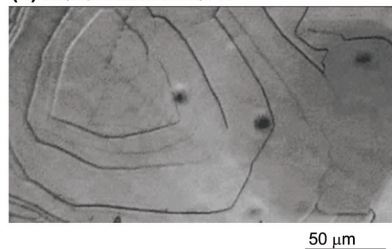


図4 溶融Fe-Si合金より単結晶SiC(0001) 基板への成長が進む様子 (1400℃)

ん成長部の成長がより活発に進み、その中心から供給されたステップが、二次元核生成部を覆って成長を停止させています(図4 (b))。このように結晶成長の開始期には、種結晶に内在する転位や歪を起点として成長核が多数発生して競合した後、少数の優先成長部が支配する成長へと移行します。各成長モードの成長挙動は、結晶や基板の温度、溶融合金の大きさや組成を変化させることで大きく変わります。これらの成長挙動を定量的に評価するためには、奥行き方向への結晶の成長速度とステップの高さの計測が必要であり、その手法の確立を行ってきました。

当初、界面のステップの高さ計測にはマイケルソン干渉計を使うことを考えていました。しかし光路に高温部がある場合、気体のゆらぎにより光路長が変化して干渉計測を困難にさせることが分かってきました。そこで頭を悩ませていたところ、光学機器企業の営業の方に、透明結晶の表面と裏面の反射光の干渉を利用した、結晶の厚み評価の可能性を示唆頂きました。つまり、特に顕微鏡に新たな計測機器を付設せずとも、観察する透明結晶に単色光を照射するだけで、結晶の上表面と下の固液界面で反射した光同士が干渉して厚み分布に由来した干渉縞を作り出し、厚み計測が可能となります。例えば、1300℃にて4H-SiC結晶上に成長を促しながらHe-Neレーザー光(波長632.8 nm)を照射した際に、図5に示すような干渉像が得られます。図中中央に形成した二次元島とその周囲の平坦部とで、二次元島の高さに対応した干渉縞のずれが確認されます。このずれからこの二次元島の高さは26nm(4H-SiCの単位胞(c軸格子定数1.0nm)26ヶ分)であること決定できます。このような干渉縞のずれの解析で、最小7nmのステップ高さが計測可能です。また、図4 (a)に示したよう

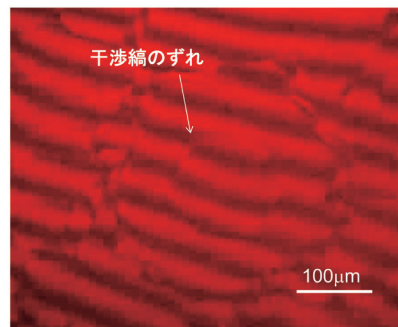


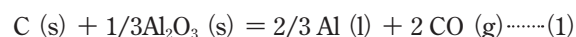
図5 溶融Fe-Si合金より単結晶SiC(0001) 基板への成長時の干渉パターン (1300℃)

ならせん成長部における微小ステップについて、ステップ間隔と奥行き方向の成長速度とを組み合わせることで、2nmのステップの高さ計測にも成功しました。このような観察・計測が現在では1700℃まで可能となっています。

4 製鋼反応の界面観察への応用へ向けて

溶融Fe-Si合金とSiC結晶の界面における現象の観察が可能となりましたので、この観察手法の製鋼反応の界面観察への応用を進めています。2節で述べたとおり、溶鋼中の介在物の多くは透明結晶であり、またスラグも高い光透過性がありますので、原理的には溶鋼との反応界面の観察が可能です。

そこでまず、比較的低温にて溶鉄と透明結晶の界面を明確に捉えられるかを確認するため、鉄の融点より低い温度で溶融可能なFe-C合金と透明なサファイア基板の界面の観察を行いました。この実験では、サファイア基板の直下に電解鉄と黒鉛を接触させた状態で昇温することで、炭素飽和溶鉄を溶製しながらサファイア基板への接触を促しました。1200℃近傍にて黒鉛と電解鉄の接触部で溶鉄が生成したのち、サファイア基板に溶鉄が接触しました(図6)。無事固液界面が観察できたと安堵した矢先に、界面で直径5-200μm大の気泡が連続的に生成する様子が見られました。Al₂O₃の炭素還元は1,800℃以上の高温でのみ進行するという固定観念があり、観察時には気泡発生の要因が思い浮かばず、予期せぬ反応に不安を感じたことを記憶しています。ただし(1)式の反応の平衡定数から、少なくともAl濃度が0.0005 mass%に達するまでは(1200℃)、溶鉄へのAlの溶解を伴いながら、1気圧以上のCOガスの生成が生じることが予想されました。



$$\Delta G_{(1)}^\circ = 448,000 - 195 T^{(6)} \cdots \cdots (2)$$

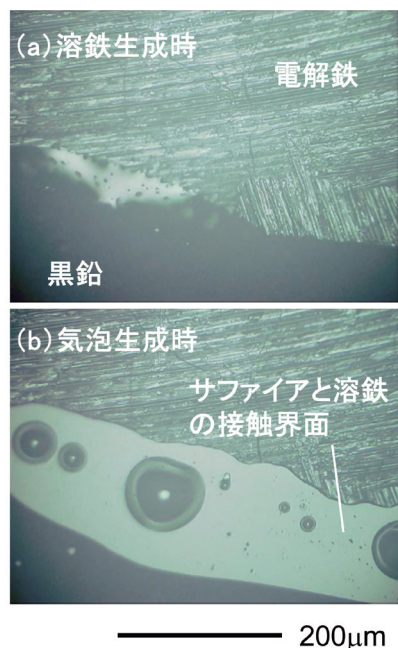


図6 1200°C近傍におけるサファイアと炭素飽和鉄の反応界面観察

よって、界面観察で確認された気泡は、サファイア基板の還元時のCOガス気泡であったと推定されました。この研究とは別に、最大泡圧法によりアルミナ毛細管を用いて炭素飽和溶鉄の表面張力の測定を試みた際に、泡圧が乱高下して安定した測定が困難であった経験がありますが、毛細管の還元によりCOガスが発生していたと分かれば泡圧の乱高下も納得できました。

よって、熔融Fe-C合金とサファイア間の界面を明瞭に捉えることができ、製鋼反応の反応界面の直接観察が可能であることを確認しました。現在は、溶鋼中のアルミナ系介在物の組成変化と、スラグ下の鋼の初期凝固挙動に関する界面観察を進めています。近い将来、それらに関しましても報告を差し上げたいと思います。

5 おわりに

本稿で紹介差し上げました高温の固液界面の観察を開始したときには、高温界面のナノオーダーの構造を観察できるとは全く予想していませんでした。なぜ可視光の波長より2桁以上も小さい高さのステップが「見える」のか、未だに科学的な説明を著者自身では有してはいません。結晶成長の進行中の界面を何とか見てみたい、構造を計測してみたい、と期待を込めて継続して取り組んだところ、期待以上に見えるとい

う僥倖に恵まれました。ただし実際には、著者自身で直接触れたものは限られ、発散しがちなアイデア群の中から、担当した大学院生がまともなアイデアを選別し、工夫を加えながら具体化した結果、達成されたものです。粘り強く必死に取り組む大学院生に共同研究者となって貰ったこと、そのように恵まれた研究環境にあることに深く感謝しています。

界面観察に着手したのは、SiCの溶液成長プロセスの研究開発において、界面が制御できずに多結晶化や多形変化が生じるなどの課題が数多く生じ、成長界面の理解こそが研究の核心課題であると認識したことがきっかけでした。現時点では、この界面観察研究で成功を収めた、とはまだ到底言えませんが、少なくとも課題解決の糸口をつかんだ状況にあると思っています。この観察手法をさらに発展させ、製鋼研究でもブレイクスルーとなるような界面における新事実の発見へと繋げていけるように、一層励んでまいりたいと思います。

研究の根本の課題を見つけること、その課題解決に正面から向かうこと、その双方とも諸先生方にご指導いただいた最重要の研究姿勢ですが、今でも容易に行えず絶えず悩んでいます。ただ、それらから横に逸れずに取り組んでいるときこそ、より高い成果と価値ある副産物が得られている実感があります。研究室の大学院生には、その姿勢の重要性を分かりやすく伝え、身につけた後に研究室から送り出せるように指導にも力を注いで参りたいと思います。

参考文献

- 1) T.Yoshikawa, S.Kawanishi and T.Tanaka : Jpn.J.Appl. Phys., 49 (2010), 051302.
- 2) S.Kawanishi, T.Yoshikawa, K.Morita, N.Okada, K.Kusunoki and K.Kamei: J.Crystal Growth, 381 (2013), 121.
- 3) T.Narumi, S.Kawanishi, T.Yoshikawa, K.Kusunoki, K.Kamei, H.Daikoku and H.Sakamoto : J.Crystal Growth, 408 (2014), 25.
- 4) S.Kawanishi, T.Yoshikawa, K.Morita, K.Kusunoki, K.Kamei, H.Suzuki and H.Sakamoto : J.Appl.Phys., 114 (2013), 214313.
- 5) S.Kawanishi, T.Yoshikawa and K.Morita : Mater.Sci. Forum, 740-742 (2013), 35.
- 6) E.T.Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, London, (1980), 5,7.

(2015年12月2日受付)

先輩研究者・技術者からのエール

東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 教授

須佐 匡裕

日本鉄鋼協会の高温プロセスに関連する分野では、東京大学の鉄冶金学研究室をルーツとした中堅・若手の先生方が数多く活躍されている。吉川先生も、その流れを汲む一人である。熱力学を基調として研究を展開している、将来有望な研究者である。

吉川先生が大学院生の頃、シリコンの溶融合金化と凝固精製を利用した太陽電池用シリコンの精製について研究されていた。基礎的な熱力学データの精緻な測定や固液平衡を利用した新しい測定手法の提案などの発表を聞くたびに、鉄鋼研究における熱力学を上手にシリコン精錬に応用するものだと感心していたことを思い出す。

その後、吉川先生は大阪大学田中敏宏先生の研究室の助教になられ、融体物性分野にも活動の場を広げられた。溶融合金の表面吸着機構に新解釈を与えるなど、特に熱力学をベースとして高温材料の表面や界面の研究を展開している。私は田中先生や中島先生、福山先生らとともに高温物性値フォーラムを組織し、そこで若手研究者が活発に研究や交流を行えるようにと、若手によるセッション企画などを推奨してきた。吉川先生は其中で最も伸びてきた若手の一人である。材料や物性、測定手法を問わず、どの発表に対しても議論を持ちかけ、常に質疑を活性化させている。大学院生にも容赦なく厳しい質

問をぶつけており、良い刺激になっているのではないだろうか。

また最近では、本稿にあるように、高温の固液界面の動的現象の直接観察というチャレンジングなテーマに取り組んでいる。通常の顕微鏡法で高温物質の界面の何が見えるのだろうか、とやや懐疑的に思っていたが、結晶成長中に生じるナノメーターの高さの結晶のステップが見えたというから驚きである。観察体の片方が透明だからという原理は至ってシンプルであるため、確かにその気になれば誰にでもできるのかもしれないが、初めて見たことは称賛に値する。私もこの技術に非常に注目しており、吉川先生には私が主査を務める「スケールの伝熱特性支配因子調査研究会」への参画をお願いし、スケールの内部構造の観察を通して、是非新しい知見を見出してもらえるようにと大いに期待しているところである。

吉川先生は研究室を運営するようになってまだ間もない。かつての自分と同じように（今もそうであるが）、さまざまなことに苦しみながらも、研究の新たな展開を楽しんでいるところだと思う。熱力学という学問ベースはしっかりと守りながらも、既成概念に囚われることなく、是非新境地を切り開いて、高温プロセス分野に新しいサイエンスを築いていってもらいたい。今後ますますの進化を期待している。

新日鐵住金(株) 技術開発本部 名古屋技術研究部 上席主幹研究員

西 隆之

新たな研究の潮流は、科学の精神に立脚した基礎研究と飛躍をもたらす着想、それに粘り強く取り組む意志によって拓かれるものと思います。鉄鋼業は産業の基幹であり、我が国の鉄鋼業は長年にわたって世界をリードしています。この先進性を維持、継承するには、鉄鋼プロセス工学などの生産技術の更なる高度化だけではなく、その基盤となる研究の発展や新たな視点の研究が欠かせないものと思います。

吉川先生は、高温冶金反応とその界面現象という古典的学問に軸を置きながら、その興味を高温反応と結晶成長、それが生じる異相界面反応の可視化と制御という新たな視点の研究に取り組まれています。ここでいう古典的とは長く正統であるということであり、学問領域としての成熟も意味します。それを踏まえた上で、新たな視点を見出して独創性、独自性のある研究をすることは、新たな学問領域に対峙することと同様に、実に野心的な取り組みであります。それゆえに、学問としての成果、鉄鋼プロセス工学への応用までの道のりは困難も想起され、ともすれば迷いも躊躇いもあることと思われます。

これに打ち勝つには、着想を研究として具体化、新た

な知見を示すまでの粘り強く取り組む意思が大切であり、またそれを維持できる研究環境の獲得も必要であろうと思います。すでに吉川先生は、その着想のひとつをSiC結晶のFeSi液相への溶解反応の可視化という研究で、その成果を示されています。可視光観察といっても、高温大輻射光の光学系にあっても動的観察、明視野・暗視野像、干渉光といった様々な計測が可能であり、それを用いることで化合物半導体とそれを応用した大電力対応半導体分野での新たな知見を得られたと思います。

先生は、この一連の研究の向け先の一つとして製鉄製鋼分野における高温反応への適用を考えられており、それに向けての研究に着手されています。製鉄製鋼温度域では、より高温の多成分系であることから輻射光の存在下での可視光透過という制約条件、光学分解能の確保、副次的な反応の抑制など、さまざまな課題があると思われます。一方で、先生の研究取り組みは、古典的学問に立脚していることがむしろ強みになって、我々鉄鋼プロセス工学に新たな切り口を与えてくれると考えます。これからの先生の研究の発展と成果に大いに期待します。