

(2) 結晶構造、磁気構造



高分解能粉末中性子回折装置 (HRPD)

結晶構造や磁気構造を調べる装置です。中性子は軽元素検出能力が高いためX線回折装置に比較して、軽元素が結晶中で占める位置を決めるのに有効です。また、磁気構造の決定にも用いられます。

窒化物蛍光体の精密構造解析

利用者 ○池田宏隆、伊村宏之

所属 (株)三菱化学

【結論】

赤色窒化物蛍光体のCASNの中性子回折測定を実施し、得られた回折パターンのRietveld解析を実施した結果、X線回折では困難であった同一サイトを占有するSiとAlおよびNとOの占有率の定量化および各元素の原子座標から正確な原子間距離を算出することに成功した。

これより、発光波長の変化は、発光中心であるEuが占有するサイトの結晶場が大きく変化（発光中心と配位子の平均距離や配位子の一部がNからOに変化）していることによると説明された。また、輝度の変化については、発光中心であるEuが占有するサイトと配位子の平均距離に相関傾向が確認された。

1. 目的

物質材料研究機構、東京工科大学、三菱化学は、現在知られている青色励起赤色蛍光体の中でもっとも輝度が高く、深い赤色発光を示す窒化物蛍光体CaAlSiN₃:Eu(以後「CASN」と呼ぶ)を共同開発した。蛍光体の特性(発光波長や輝度)は母体の結晶構造や発光中心であるEuを取り囲む配位環境(結晶場)に大きく影響を受けることが知られている。しかし、当該CASNは比較的新しい材料であるため不明な点が多く、特性向上のためにこれら結晶構造に関する詳細な知見を得ることは重要である。

CASNはAlとSiが結晶学的に同一サイトを占有する。また窒素サイトへ部分的に酸素が混入することがこれまでに確認されている。しかし一般的なX線回折法ではSiとAl、NとOは原子番号が近く(周期表で隣り合っており)、その区別が困難である。そこで、それぞれの元素について散乱能が大きく異なる中性子回折法によるRietveld解析によりSiとAl、NとOの区別またEu周りの原子間距離を正確に見積もることを試みた。

2. 試料

中性子回折測定は合成条件の異なるCASN蛍光体の以下4種類について実施した。

表1 試料リスト

試料番号	組成	発光波長	輝度	目的
①	Ca _{0.992} Eu _{0.008} AlSiN ₃	648nm	87%	輝度低下の原因を探る
②		647nm	103%	
③		647nm	70%	
④	Ca _{0.7936} Eu _{0.0064} Al _{0.8} Si _{1.2} N _{2.8} O _{0.2}	601nm	84%	発光波長変化の原因を探る

3. 実験結果

Rietveld解析は泉富士夫らによって開発されたRIETAN-2000*1を用いた。

本報告では、CaとEuが占有するサイトを「CEサイト」、SiとAlが占有するサイトを「SAサイト」、NとOが占有するサイト(結晶学的に独立2サイト存在する)を「NO1サイト」、「NO2サイト」とした。CEサイトを占有するCaとEu(以後の考察ではEuの価数は原則2価とした)は組成に基づき仮想原子種の「M」:Ca/Eu=0.992/0.008)を当てはめた。主な精密化パラメーターは、格子定数、各元素占有率、原子座標、原子変位とした。

各試料のRietveld解析結果最終的な信頼性因子は以下(表2)の通りとなった。

表2 Rietveld解析の信頼性因子

試料	s	Rwp	Rp	Re	RB	RF
①	2.00	6.5%	4.9%	3.3%	2.3%	1.1%
②	1.29	4.5%	3.4%	3.5%	1.7%	0.9%
③	1.80	5.7%	3.8%	3.1%	2.2%	1.2%
④	2.37	8.3%	6.3%	3.5%	4.3%	2.5%

*1 F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198-203.

格子定数を以下(表3)に示した。発光波長の短い試料④の格子定数(但し**b**軸を除く)が特徴的に変化していることが確認された。試料①~③の格子定数には特徴的な変化は見られなかった。

表3 格子定数

試料	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>V</i>
①	9.7962(3)	5.6499(2)	5.0615(1)	280.14(1)
②	9.7969(1)	5.6523(1)	5.0637(1)	280.40(1)
③	9.8001(2)	5.6495(1)	5.0637(1)	280.35(1)
④	9.4279(3)	5.6639(2)	4.9792(2)	265.88(2)

各サイトの占有率を以下(表4)に示した。試料④に代表されるように混入する酸素はNO2サイトへ選択的に置換される(酸素はNO1サイトに置換されない)ことが明らかとなった。また、試料によって、SAサイトのSiとAlの比に差があることも確認された。

表4 各サイトの占有率

試料	CEサイト	SiAlサイト		NO1サイト		NO2サイト	
	M	Si	Al	N1	O1	N1	O2
①	0.96(1)	0.55	0.45	1.00	0.00	1.00(1)	0.00
②	0.97(1)	0.51	0.49	1.00	0.00	0.97(1)	0.03
③	1.00(1)	0.50	0.50	1.00	0.00	0.98(1)	0.02
④	0.63(1)	0.77	0.23	1.00	0.00	0.76(1)	0.24

CEサイト周りの配位距離を以下(表5)に示した。試料④の平均距離は格子定数と逆の傾向を示し、発光波長が短い試料④は平均距離がかなり長くなっていることが明らかとなった。また、試料①~③についても輝度の低下に伴い平均距離が短くなる傾向が確認された。

表5 CEサイト周りの配位距離

試料	CE-NO1a	CE-NO1b	CE-NO2a	CE-NO2b	CE-NO2c	平均
①	2.416(3)	2.416(3)	2.574(5)	2.554(5)	2.506(4)	2.493
②	2.431(2)	2.431(2)	2.604(3)	2.523(3)	2.494(3)	2.497
③	2.420(2)	2.420(2)	2.601(4)	2.524(4)	2.481(3)	2.489
④	2.524(4)	2.524(4)	2.641(7)	2.555(7)	2.407(6)	2.530

4. 考察

各種CASNの中性子回折測定を実施し、得られた回折パターンのRietveld解析を実施した結果、X線回折では困難であったSiとAl、NとOの占有率を定量化と各元素の原子座標から正確な原子間距離を算出することに成功した。

これより、発光波長の変化は、発光中心であるEuが占有するサイトの結晶場が大きく変化(発光中心と配位子の平均距離や配位子の一部がNからOに変化)していることによると説明された。また、輝度の変化についても、発光中心であるEuが占有するサイトと配位子の平均距離に相関傾向が確認された。

リチウム二次電池正極材の精密構造解析

利用者 ○小澤 清、茂筑高士

所属 (独)物質・材料研究機構

1. はじめに

充放電にともなうリチウム二次電池正極材の構造変化を正確に把握することは、電池の高性能化、あるいは安全性の向上にとって重要な研究テーマである。特に、ハイブリッド自動車の電源、あるいは燃料電池の二次電源としてリチウム二次電池の需要が拡大している現在、本研究は、正極材内部の微細構造制御技術と並んで不可欠な研究テーマとなっている。

本応募課題は、正極材物質として Li_xVO_2 を取り上げ、充放電にともなう変化するその構造を、粉末X線回折、及び粉末中性子回折の併用によって精密に解析することを目的とした。

Li_xVO_2 は Li_xNiO_2 と同じ層状構造、空間群($R\bar{3}m$)をとる。 Li_xNiO_2 は高い電位をもつリチウム二次電池として期待されるが、充放電にともない容易に構造変化を起こし(LiとNiの3a、3bサイト間でのdisorder)、しかもその変化は不可逆的であることが知られている。同じような構造変化は Li_xVO_2 でも起こる。粉末X線回折、及び粉末中性子回折の併用によって、このような構造変化を詳細に解析することは、実用的にも、あるいは学術的にも意義深い。

2. 実験方法

Li_xVO_2 粉末は固相反応法によって合成した。すなわち、出発原料として、 Li_2CO_3 及び V_2O_5 粉末を化学両論比で混合し、 H_2 ガス気流中で 500°C 、次いで 700°C で加熱反応させた。

生成物中Li及びV量をICP分析によって決定した。また、得られた粉末について、粉末X線回折、及び粉末中性子回折を実施した。

3. 実験結果

ICP分析の結果、生成物中のLiとVの量はモル比でほぼ1:1であった。粉末X線回折パターンは Li_xVO_2 ($R\bar{3}m$)の単相を示していた。

粉末中性子回折のデータを基に行ったリートベルト解析の結果を表に示す。リートベルト解析の結果からは、Liは3bサイトのみに存在し、酸素空孔の存在が確認できた。一方、粉末X線回折のデータを基に行ったリートベルト解析からは、Vは3aサイトのみに存在することが確認できた。

Table. Summary of the Rietveld refinement for the material of LiVO_2 .

Space group	Atom	Site	Wyckoff positions			Site occupancy	B (\AA^2)	R factors
Lattice parameters (\AA)								
$R\bar{3}m$	V	3a	0	0	0	1.0	0.4	$R_{wp} = 0.083$
$a = 2.8381(2)$	Li	3b	0	0	0.5	1.0	1.7(4)	$R_{exp} = 0.034$
$c = 14.8200(8)$	O	6c	0	0	0.25582(9)	0.96(2)	0.6(3)	$R_F = 0.025$

4. まとめ

粉末X線回折、及び粉末中性子回折の併用によって、 Li_xVO_2 の構造を精密に決定することができた。また、粉末中性子回折の結果からは、酸素空孔の存在が確認できた。 Li_xVO_2 中のVとLiのdisorderについては、一部の研究者によって酸素空孔との関連が報告されているが、本結果はこの点と関連しても興味深い。

現在、 Li_xVO_2 粉末を正極材の原料としたリチウム二次電池セルを作製中である。今後、このセルを用いて充放電実験を行い、それにともなう起こる Li_xVO_2 の構造変化について検討を行う予定である。

充放電サイクルによるLi電池正極材の構造差異評価

利用者 ○平野辰巳、上田篤司、湯浅豊隆、遠山達哉、小西宏明
 所属 日立製作所

1. はじめに

現在、ラップトップパソコン及び携帯電話に代表される小型情報端末用電源として、リチウム二次電池が広く使用されている。また、本リチウム電池システムは、車載用電源及び定置用バックアップ電源にも利用されている。特に、エネルギー・環境問題、原油高騰の状況下で、高容量、長寿命、安全な産業用二次電池の開発が急務となっている。リチウム二次電池の課題の一つは、長寿命化であり、その解決には、長期使用後や高温保存後の劣化状態の分析及びメカニズムの解明が必要である。この電池システムはリチウムイオンが電荷移動担体として機能していることから、機能劣化は正負極内のリチウムの状態及び量が重要な因子となる。そこで、中性子回折による劣化前後の正負極におけるリチウムサイトの特定は、劣化メカニズムの解明に有効と考えられる。リチウム二次電池の劣化状態の分析には、容量劣化前後の電池セルをそのまま分析することが望ましい。しかし、電池セルは、正極、負極、セパレータ、電解液などから構成されており、電池セルそのままでの分析は困難で、電池セルを分解し、各構成品を分析する必要がある。正極は、アルミシート、集電材のカーボン、バインダー、正極材料などからなる。正極シートから正極材料を剥離、溶剤洗浄して、正極材料（+集電材）を抽出して分析する手法が、一般的である。しかし、リチウム二次電池の高容量化に伴い、正極材料の剥離が困難となっている。そこで本報告では、容量劣化前後における正極シートの中性子回折測定を検討した。

2. 実験方法

試料は、LiNiMnCoO系の正極材料で、1)高温（50℃）、長期保存（120日）、4.1V保持により容量が26%低下した電池セル、2)室温、長期保存（120日）、3.65V保持で容量劣化がない電池セルの2試料とした。両電池セルとも初期容量は同じで、18650型電池である。電池セルを分解し、正極シート（48mm×245mm）を洗浄後、丸めてバナジウム管（10φ）に挿入し、バナジウム管をアルミ缶にアルゴンで封止した。電池セルの分解から、アルミ缶の封止まで、すべてアルゴンのグローブボックス内で作業し、正極材料と水分との反応を抑制した。比較のため、集電材、バインダーのみを塗布したアルミシートをバナジウム管に挿入した試料も準備した。高分解能粉末中性子回折装置により、試料の中性子回折を測定した。中性子の波長：1.8236Å、モノクロメータ上流のコリメータ：35'、試料直上のスリット：10mm、 2θ ：2.50~162.45°、ステップ：0.05°で試料を回転させながら測定した。

3. 実験結果

図1 (a)に中性子回折の測定結果を示す。上段は、比較試料のアルミシート+集電材+バインダーの回折プロファイルである。プロファイルの下には、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)で検索した回折線の同定結果を示す。アルミシートは面心立方構造、集電材のカーボンは六方晶構造、rhombohedral構造の2形態からなることがわかる。図1 (a)の下段に、室温（青線）および高温（赤線）で保存した電池セルの正極シートからの回折プロファイルを示す。比較試料からの回折線に加えて、正極材料からの回折線も測定できている。図1 (b)に、図1 (a)を拡大した回折プロファイルを示す。図中矢印で示した強度差異、回折角度差異から、高温長期保存により容量劣化した正極材料は、容量が劣化しない室温長期保存した正極材料に比べて、サイト占有率、格子定数などの構造が異なっていることを示している。

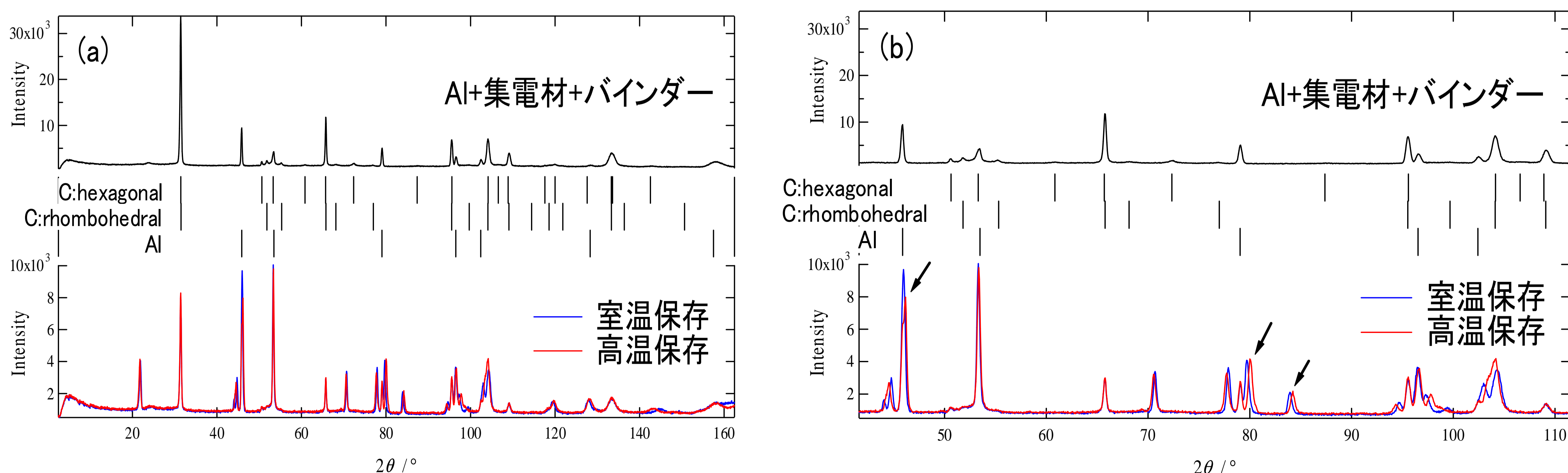


図1 中性子回折プロファイル。(a)：測定した全角度範囲、(b)：(a)の拡大。

Liイオン伝導体の精密構造解析

利用者 古谷龍也¹、○今瀬肇²

所属 ¹ソニー（株）、²茨城県企画部

1. 緒言

リチウム電池は他の電池に比べて単位質量あたりのエネルギー密度が格段に高いことから、種々の電子機器に幅広く用いられ、これからも主たる簡易エネルギー源となると考えられる。リチウム二次電池の電解質には現在、有機電解液が主として用いられている。しかしながら、有機電解液の使用にあたっては、安全性や環境場に対する信頼性などの種々の懸念事項が存在しており、そのため対策が検討されている。この電解液を今後、無機固体電解質に置き換えることが出来れば、安全性と信頼性の高い全固体電池の作製が可能である。そこで本研究では、全固体電池用固体電解質内におけるリチウムイオンの挙動を明らかにすることを念頭にするものである。

2. 目的

リチウム型無機系固体電解質では、固体内をリチウムイオンが拡散する事によりリチウムイオン伝導性を示す。さらなるリチウムイオン伝導性の向上にはリチウムイオンの位置や拡散経路を詳細に調べ、材料設計にフィードバックさせることが有効であると考えられる。そこで我々はX線回折では精密化が困難であったリチウムの位置やその拡散挙動を中性子回折によって調べ、その結果を基により高いリチウムイオン伝導率が得られるような材料の設計にフィードバックさせることを目的とする。

3. 実験

試料準備

ペロブスカイト構造を有するリチウムイオン伝導体 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ は固相反応法で作製した。出発原料は La_2O_3 , Li_2CO_3 , TiO_2 を用いた。回折強度を稼ぐために Li_2CO_3 については中性子吸収断面積が小さい ^7Li に同位体置換した試薬（和光純薬製）を用いた。また、 La_2O_3 は一部 $\text{La}(\text{OH})_3$ となっていたため事前に 1000°C で12時間熱処理を行った。各原料を秤量の後、遊星型ボールミルで湿式混合し、大気中 800°C （4時間）で前焼成の後、 1150°C （28時間）焼成を行った。その後、 $13\text{mm}\phi$ にプレス成形して 1300°C （12時間）で焼結を行った。得られた多結晶焼結体を微粉碎化して本中性子回折用試料とした。

高分解能粉末中性子回折装置HRPDによる測定

得られた粉末試料はバナジウムセル（ $10\text{mm}\phi \times 50\text{mmH}$ ）に充填した。一般に試料に水分が含まれているとバックグラウンドが上昇する。それを防ぐために、本実験では試料を充填したバナジウムセルを乾燥ヘリウムガス置換したグローブバックの中でアルミニウム製のセル中に収めた上で、インジウム金属でシールし、極力、試料の吸湿を防いだ。使用した中性子線の波長は 1.8229\AA であった。試料の測定時間は約4時間であり、1万カウント以上の回折強度が得られた。

4. 結果

得られた中性子回折データを基にリートベルト解析を行った。リートベルト解析用ソフトにはRIETAN-FP[1]、結晶構造の描画にはVESTA[2]を用いた。リートベルト解析に先だて、STRUCTURE TIDYによる結晶構造データの標準化を行った。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.05$)の室温におけるリートベルト解析結果をFig.1、結晶構造図をFig.2に示す。空間群 $Cmmm$ (No.65) $a = 7.72531(9)\text{\AA}$ $b = 7.74726(9)\text{\AA}$ $c = 7.78473(9)\text{\AA}$ Liを $2a$ サイトに置くことでフィッティングできた。

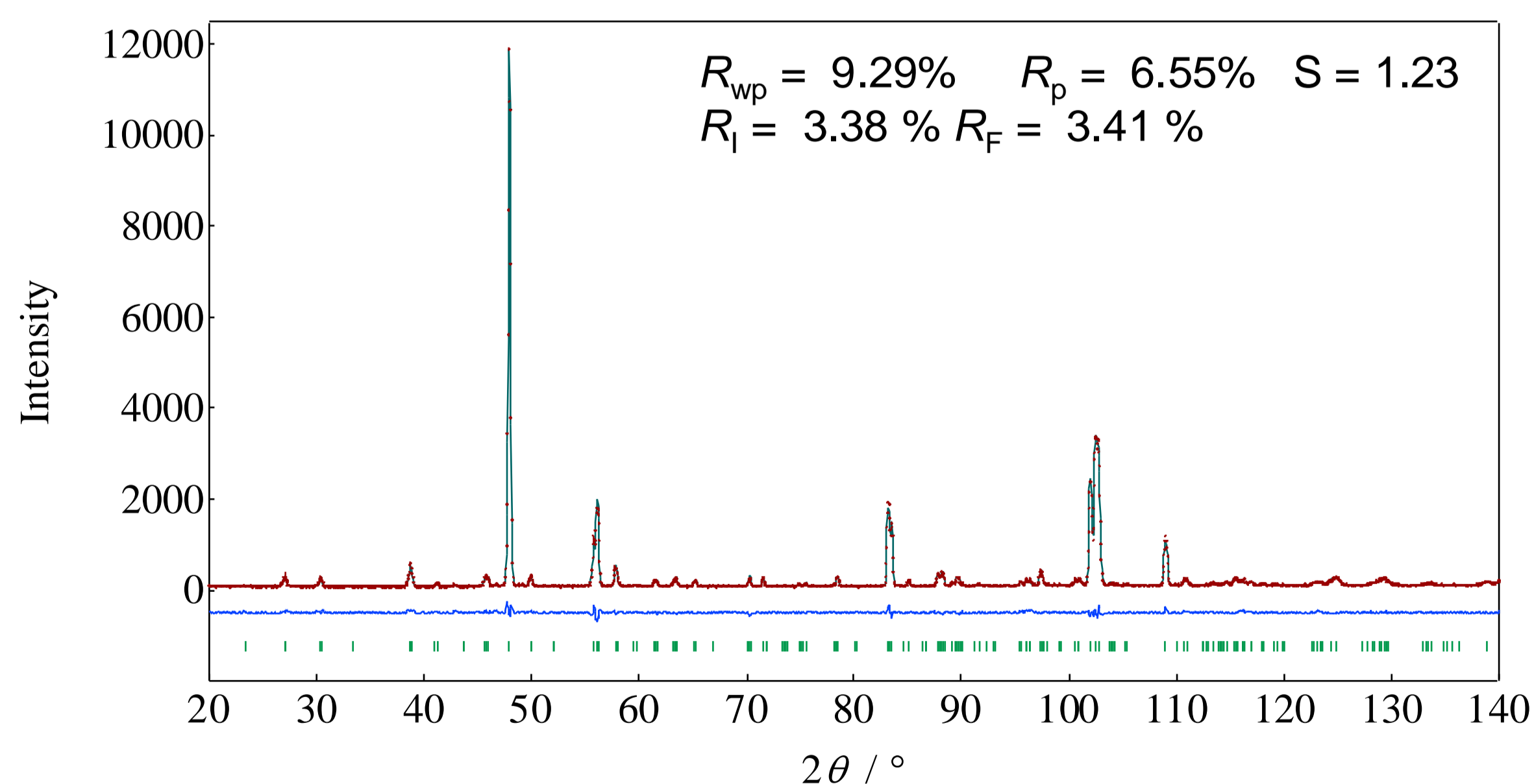


Fig.1 Rietveld refinement of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.05$)

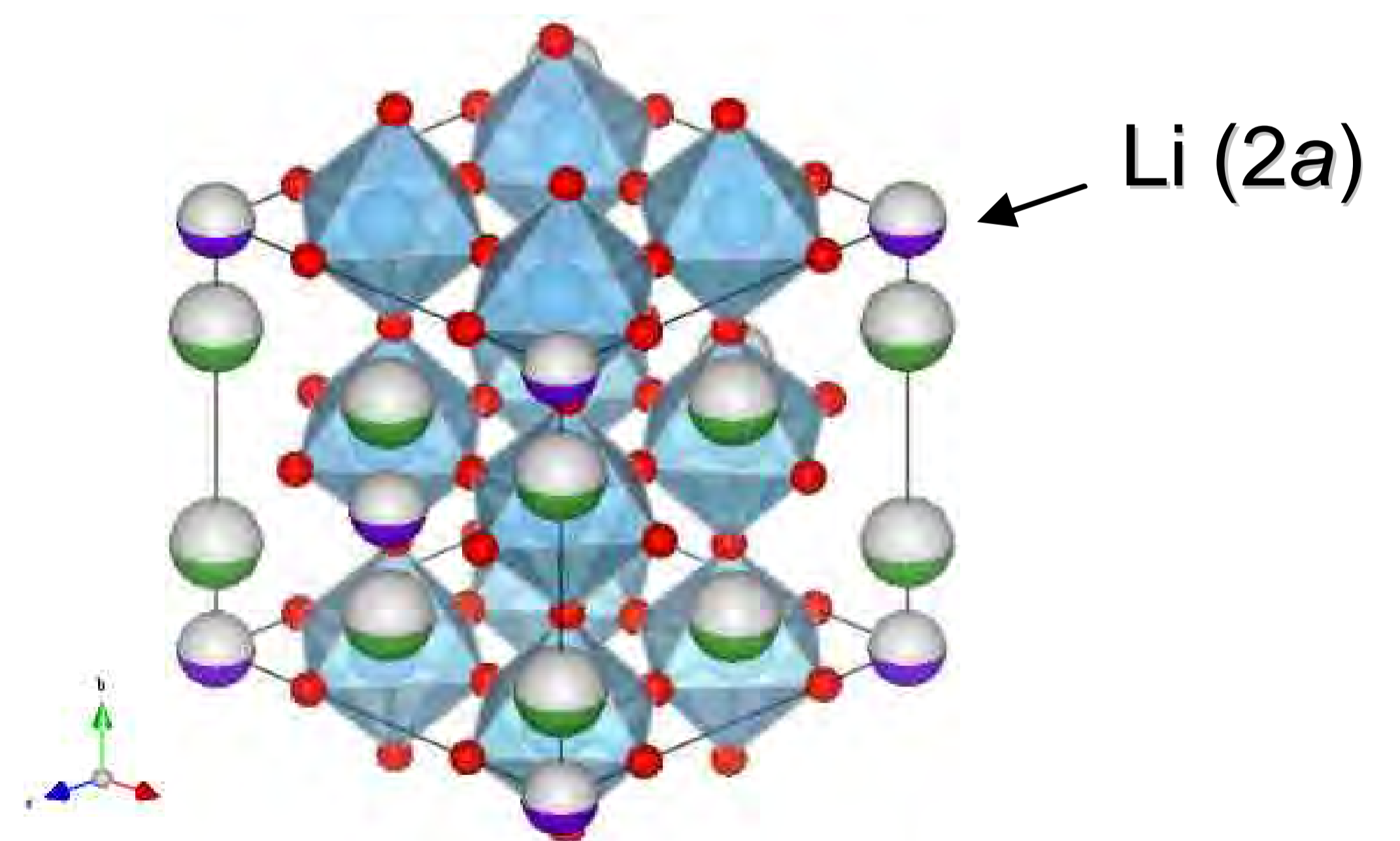


Fig.2 Crystal structure of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.05$)

5. まとめ

高分解能中性子回折装置：HRPDによる粉末中性子回折実験によって $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ の構造を精密に決定することが出来た。この過程で、X線回折法では決定が困難であったリチウムの原子位置を明らかにする事が出来た。この事は今後、本系材料設計を行う上で1つの重要な知見となりうる。

参考文献

- [1] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.
- [2] K. Momma and F. Izumi, Commission on Crystallogr. Comput., IUCr Newslett., No. 7 (2006) 106-119.

GMRを有するCaO-CaMnO₃系酸化物の結晶構造解析

利用者 ○吉永昌史¹、○今瀬肇²

所属 ¹(株)けいはんな、²茨城県企画部

1. はじめに

ペロブスカイト構造をもつABO₃は、AサイトとBサイトに用いる元素の組み合わせによって電気磁気特性がさまざまに変化する。このペロブスカイト型構造として重要なRuddlesden-Popper型構造¹は、(ABO₃)_n-AOあるいはA_{n+1}B_nO_{3n+1}で表され、ペロブスカイト層ABO₃と岩塩型層AOとが交互に重なった層状構造をもつ。

斜方晶ペロブスカイト型構造を有するCaMnO_{3-δ} (0 < δ < 0.11)化合物はGMRを生ずるn-型半導体であり、ネール温度(TN) 125 KのG型反強磁性体である¹。これは酸素欠損の生成によりMn⁴⁺とMn³⁺の混合原子価状態となっていることから、Mn⁴⁺-Mn³⁺間の二重交換相互作用に基づいた現象である。Mnサイトにイオン半径の近いカチオンを少量置換することで電気磁気特性が向上することが示唆され、GMRヘッド材料として注目されている。

一方で斜方晶ペロブスカイト型構造を有するCaVO₃はパウリ常磁性体でVに依存する金属的電気伝導を示し、CaMnO₃には見られない電気磁気特性を示すことが報告されている。CaMnO₃のMnサイトへ微量のV部分置換を試みるとネール温度(TN)は低下するものの磁化率が大幅に増大することが報告されている。また、Ruddlesden-Popperらのモデルを参考にMnサイトへTiを置換したCaO_{-n}(CaMn_{1-x}Ti_xO₃)についても、n = 1に相当する化合物の電気磁気特性を調査し同様の結果が得られると報告されている²。しかし、Ruddlesden-Popperタイプの構造を有する試料は合成が困難であり、CaO_{-n}(CaMnO₃)においてn = 2以上の化合物に関する報告は少なくCa₃Mn₂O₇ (n = 2)が液相法で合成された例はほとんど見当たらない。MnサイトにVを部分置換した報告も皆無である。本研究ではCa₃(Mn_{1-x}V_x)₂O₇をクエン酸ゲル法で合成する条件を決定するとともに、最適なV置換量を電気磁気測定および粉末回折測定により明らかにすることで、低電気抵抗かつ高磁気抵抗比のGMRヘッド材料を開発することを目的とした。

2. 実験方法

Ca₃(Mn_{1-x}V_x)₂O₇粉体合成は出発原料として、硝酸カルシウム(Ⅱ)四水和物(Ca(NO₃)₂・4H₂O) (純度99.0%)、硝酸マンガン(Ⅱ)六水和物(Mn(NO₃)₂・6H₂O) (純度98.0%)、バナジウム標準溶液を化学量論比に基づき秤量しメタノールに溶解し、この混合溶液に無水クエン酸(C(CH₂COOH)₂(OH)(COOH) : CA)とエチレングリコール(HOCH₂CH₂OH : EG)をモル比でCa : (Mn,V) : CA : EG = 3 : 2 : 15 : 60となるように加えゲル状になるまで加熱攪拌し、その後393 Kで24 h乾燥させ、得られた金属クエン酸錯体ゲルを前駆体とした。前駆体を粉砕し、大気中823 Kで5 h熱処理して有機成分を除去し、酸素中1473 Kで12 h仮焼したものを仮焼粉末とした。その後ペレット(20mmΦ, 2mmt)に成形して、酸素中1573 Kで12 h熱処理し焼結体を得た。得られた試料の相の同定には中性子回折(λ = 1.82293 Å, 10° ≤ 2θ ≤ 150°)およびX線回折(λ = 1.540 Å, 20° ≤ 2θ ≤ 70°)で評価した。電気抵抗は銅電極をペレット(13mmΦ)に焼き付け、直流四端子法で測定した。

3. 結果と考察

V置換量 $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ($x = 0 \sim 0.08$)までの粉体の仮焼後のX線回折結果をFig. 1に示す。仮焼粉は $x = 0 \sim 0.04$ の範囲で $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ のXRDパターンと一致することから、単一相であることがわかる。このことより、 $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ におけるVの固溶限が $x \approx 0.04$ であることが推定される。 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の室温での中性子回折の結果をFig. 2に示す。すべてのピークはSG139 $I4/mmm$ で指数付け可能であり、格子定数は $a=b=0.37014$ nm, $c=1.94136$ nmであった。単一相が得られた $x = 0.02$ の試料において温度を変化(303 K~523 K)させてX線回折を行った結果をFig. 3に示す。303 K~523 Kではすべて $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ の単一相のままで構造に変化は見られなかった。また、温度上昇に伴い熱膨張による低角度側へのピークシフトが観測された。これにより、 $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ 焼結体は303 K~523 Kで構造が安定していることが確認された。 Fig. 4に電気伝導率の結果を示す。 Mn^{4+} サイトに V^{5+} イオンを置換することで Mn^{4+} の一部が Mn^{3+} へと変化するため、ハイ-spin状態である場合eg軌道にキャリアとなる電子がドーピングされ、電気伝導率が大幅に増大する様子が観察された。電気伝導率の高かった $x = 0.02$ の試料の磁気抵抗比を調査したところ室温で磁場 ± 1 Tの範囲で83%と高い磁気抵抗比を示した。今後の課題は電気伝導率を3桁程度増大させることおよび100%以上の磁気抵抗比を実現することである。

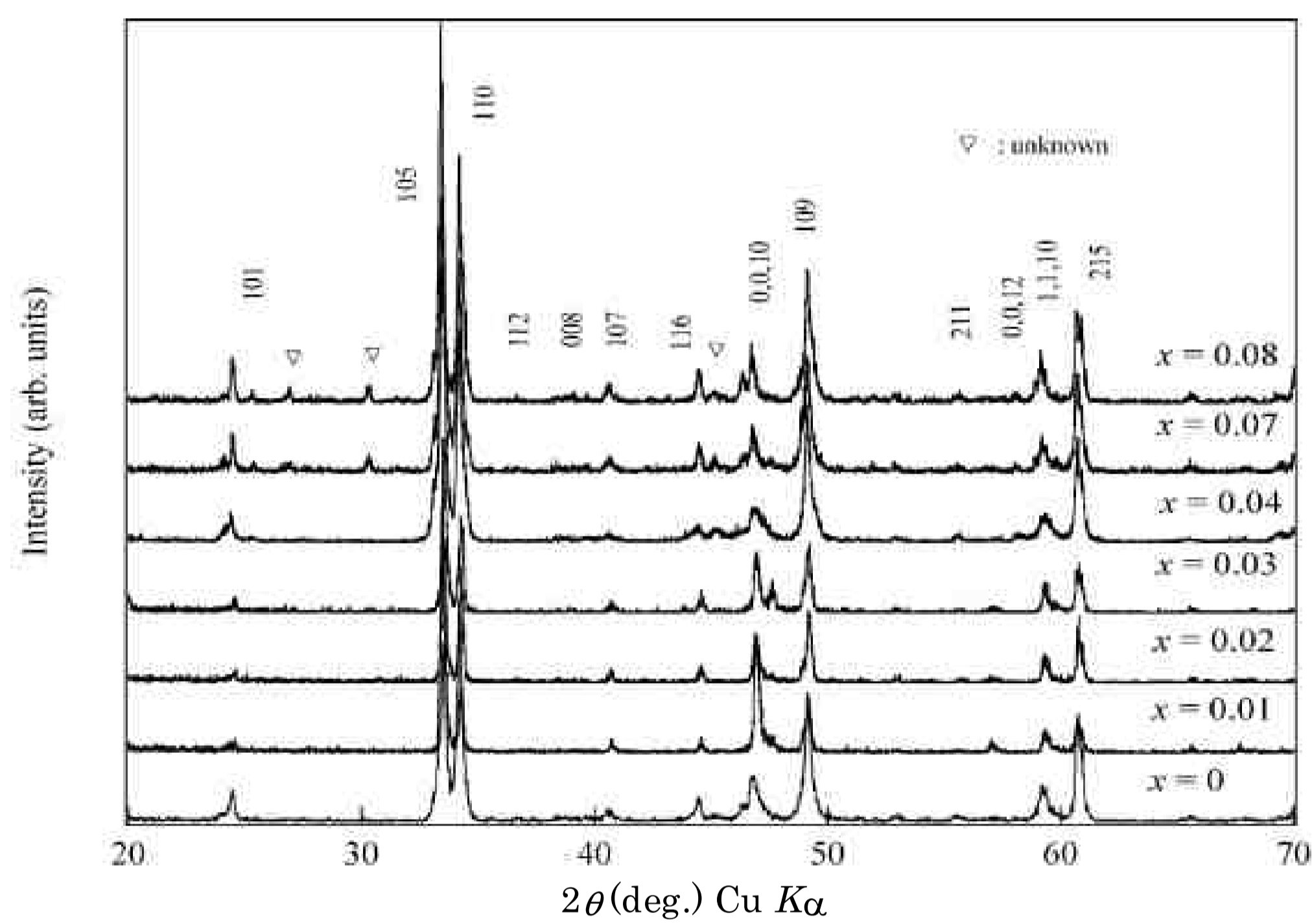


Fig. 1 XRD patterns for $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ calcined powders.

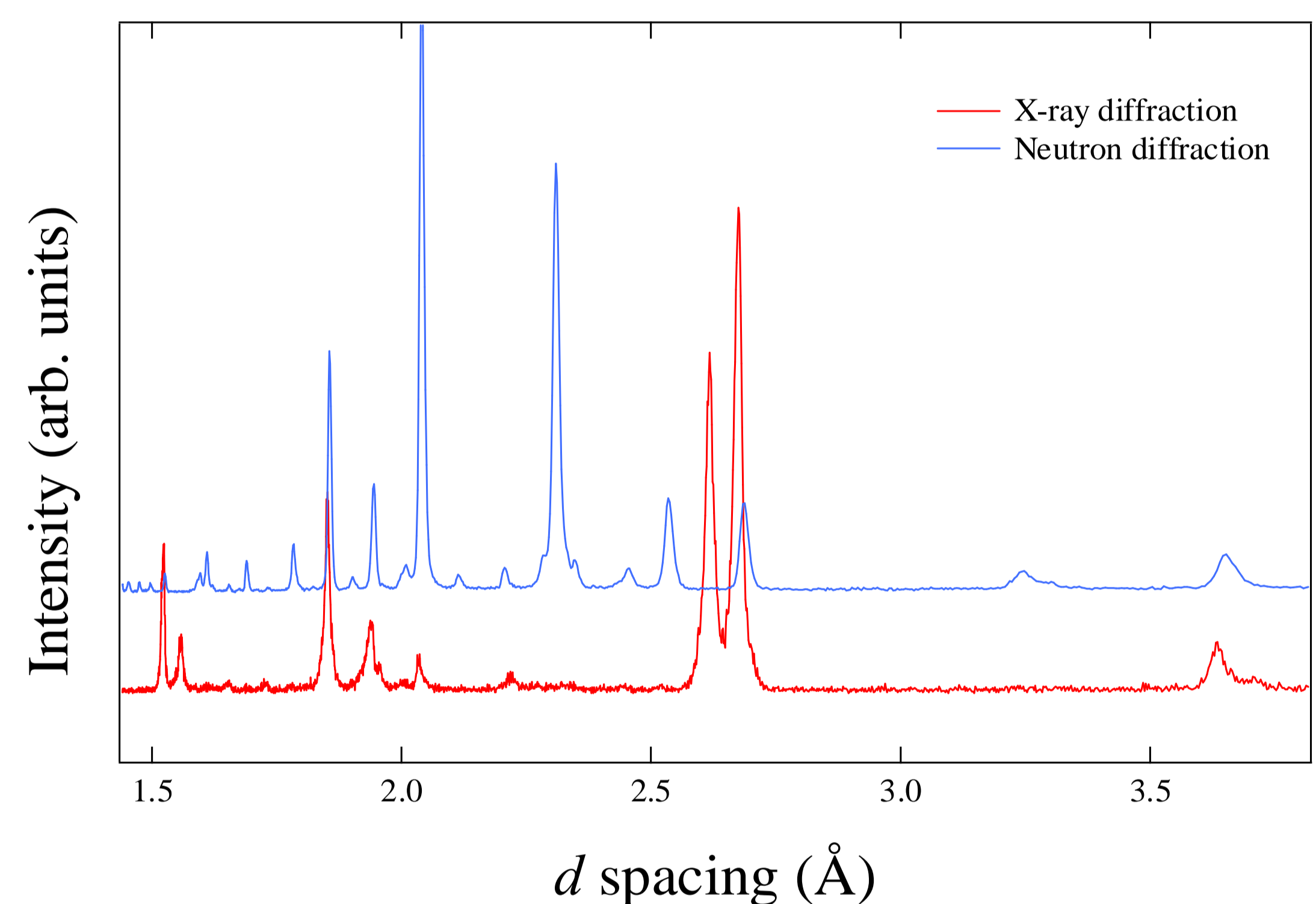


Fig. 2 Neutron diffraction of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$

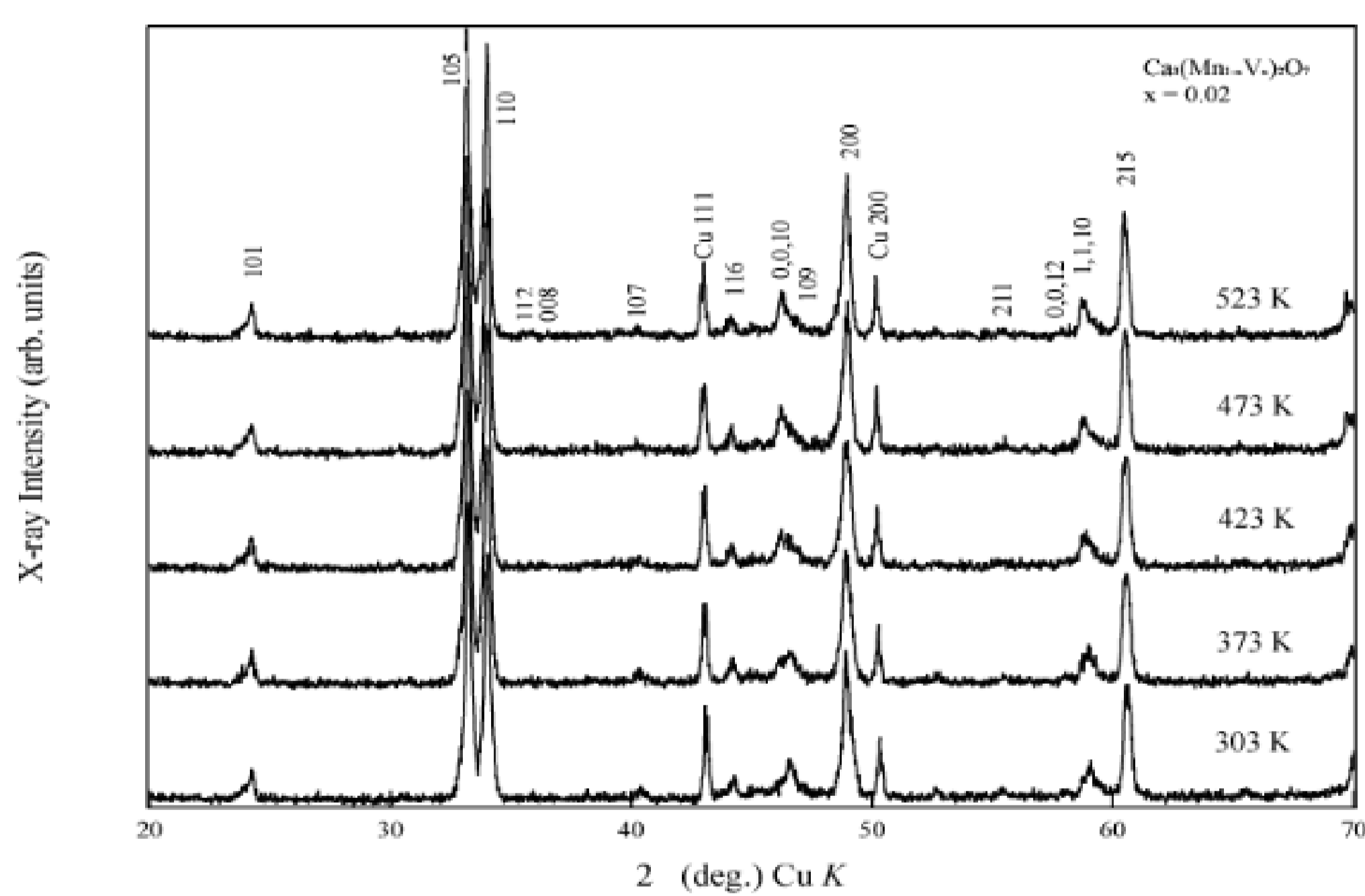


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_7$ ceramics.

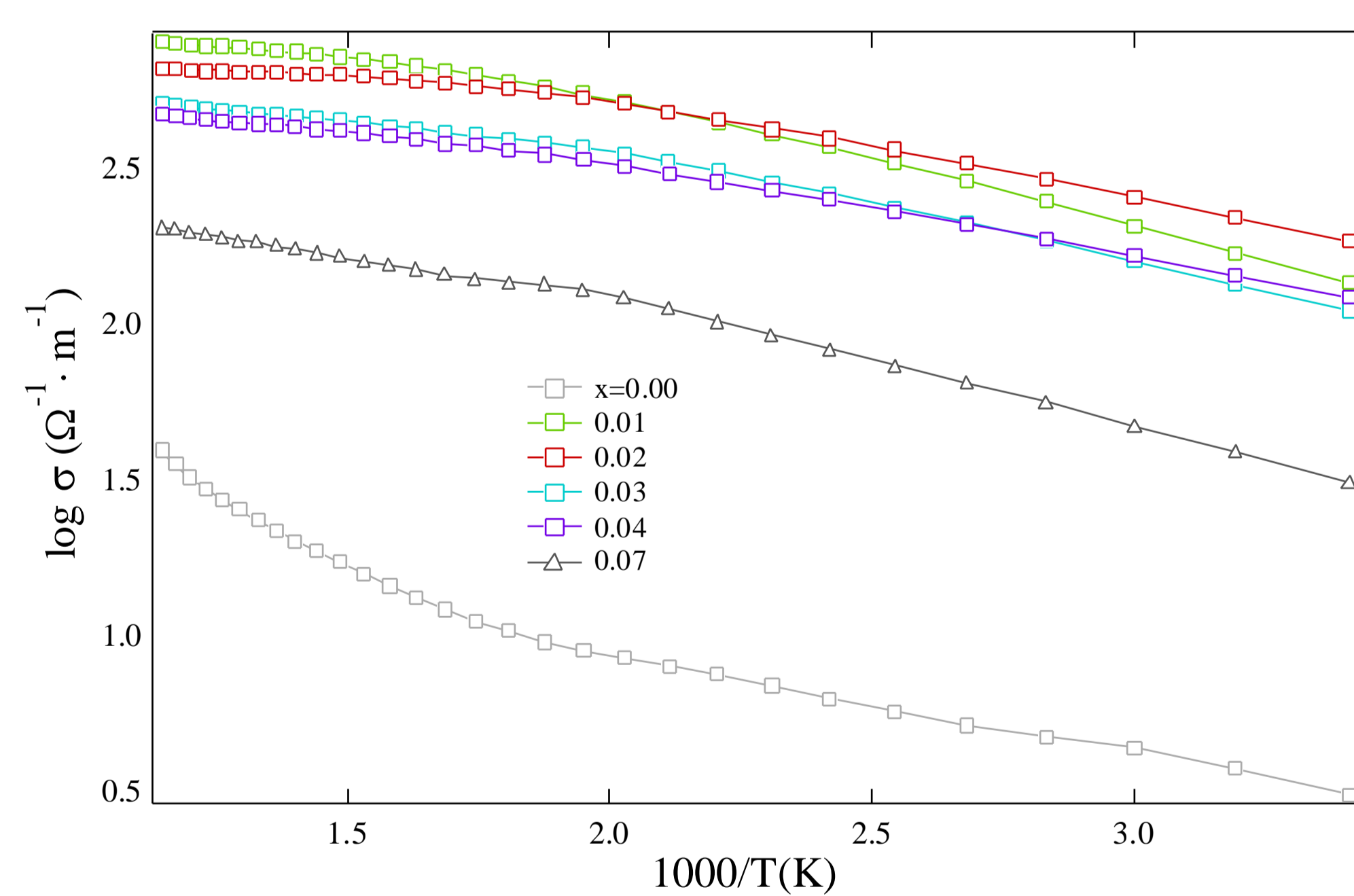


Fig. 4 Electrical conductivity of $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ceramics.

参考文献

- Zeng Z., Greenblatt M., Croft M., Phys. Rev. B, 59, (1999)8784-88. Fig. 3 XRD patterns of $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{0.98}\text{V}_{0.02})_2\text{O}_7$ ceramics. Fig. 1 XRD patterns for $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ calcined powders. Fig. 2 Neutron diffraction of $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$. Fig. 4 Electrical conductivity of $\text{Ca}_3(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{O}_7$ ceramics.
- Katsuyuki Nakade, Ken Hirota, Masaki Kato, and Hideki Taguchi, Materials Research Bulletin, Article in Press, Corrected Proof

多成分系カルシウムフェライト の結晶構造解析

利用者 ○今瀬肇¹、今福宗行²、茂筑高士³、北澤英明³、下田景士⁴、藤岡裕二⁴

所属 ¹茨城県企画部、²(株)日鐵テクノリサーチ、³物質材料研究機構、⁴新日鐵(株)

1. はじめに

鉄鋼材料製造プロセスの上工程における高炉挿入原料として、石灰石と鉄鉱石を混合後1200℃~1300℃程度で高温焼成したいわゆる”焼結鉱”が使用される。この焼結鉱は主として、ヘマタイト、マグネタイト、多成分系カルシウムフェライト(SFCA: Silico-Ferrites of Calcium-Aluminum)、珪酸塩から構成されている。現在までに焼結鉱の組織観察等の膨大な研究が行われ、多成分系カルシウムフェライトは高温で部分溶融することにより焼結鉱の組織と高温還元性を決定付けるKey物質であると考えられるようになってきた。しかしながら、本物質は天然では存在せず、その構造、物性には不明な点が多い。

物質の結晶構造解析のためには、通常粉末X線回折実験が行われるが、軽元素のAl, Si, Oや遷移金属のFeなどから構成される本物質中の複雑なカチオンおよびアニオンの配置サイトを決定することは困難である。そこで本研究では、軽元素にも敏感な高分解能粉末中性子回折実験により、本物質中の各元素のサイトを明らかとし、その構造安定性を解明することを目的として実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

Fe:Ca:Al:Si = 68.9:18.9:7.6:4.6となるようにFe₂O₃, CaCO₃, SiO₂, Al(OH)₃試薬を混合し、800℃-10h→1190℃-60hの二段階焼成を行い、SFCAを作製した。作製した試料はあらかじめXRD測定を行い、SFCA単相であることを確認した。

2.2 粉末中性子回折

測定はHRPDを利用した。中性子線の波長は0.1823 nm で中分解能コリメータ(12')を用いて64本の検出器によりΔ2θ=0.05°で回折強度の測定を行った。試料管には8φのV管を用いた。

3. 実験結果

図1に測定解析結果を示す。構造解析には物質材料研究機構の泉先生作成のRIETAN-FP1を用いた。尚、今回の実験では回折プロファイル中2θ=18°~26°の領域に若干ではあるが回折強度の盛り上がりが見られたため、この領域のデータは解析から除外した。RIETAN-FP1によるFittingの結果、Rwp=5.38、Rp=4.13、RR=3.54、S=1.52を得た。

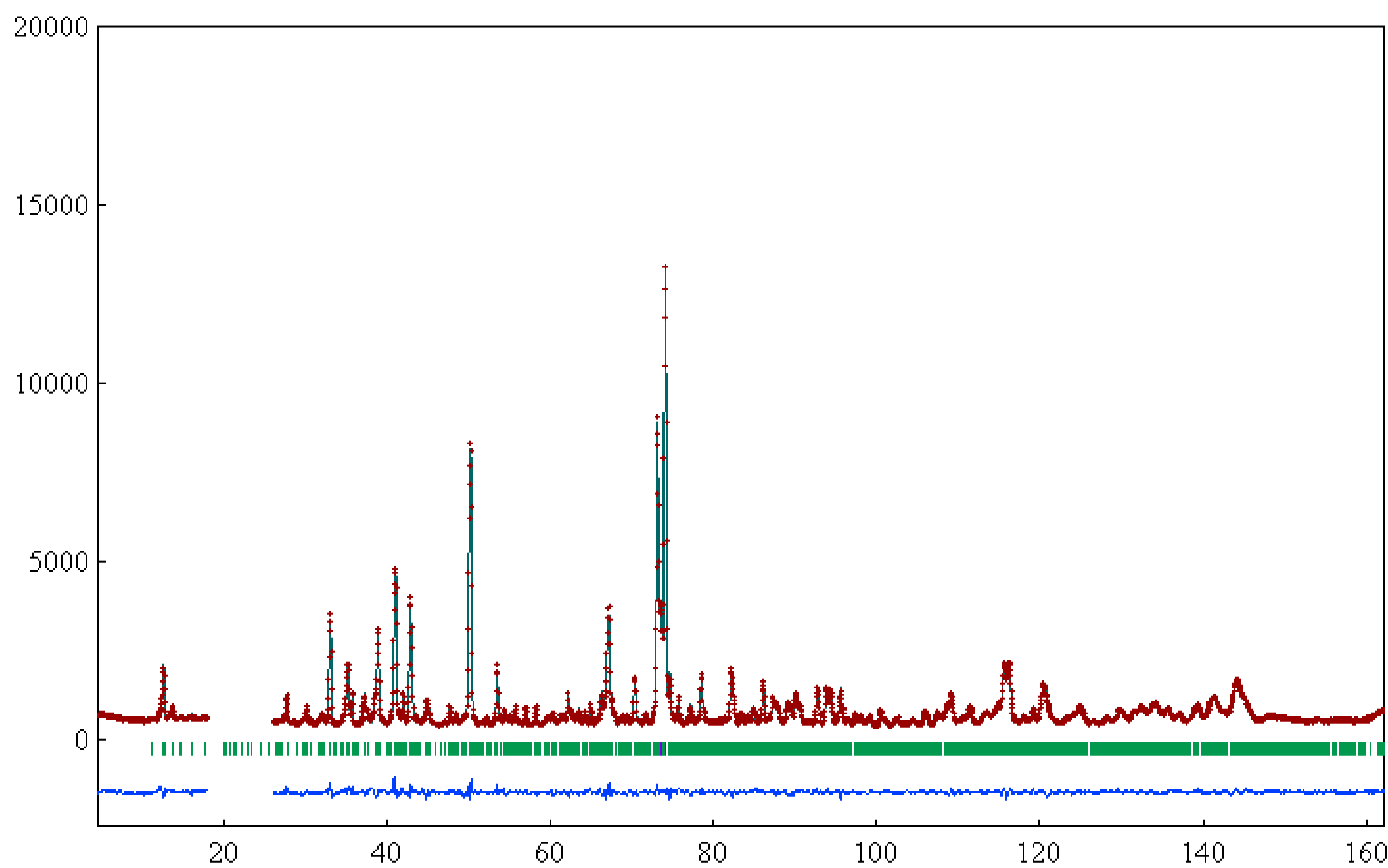


図1. SFCAの中性子回折プロファイルおよびRIETAN-FP1による解析結果。

SFCAの結晶構造は図2のようにFe-O四面体層とFe-O八面体層の積層として考えることができる。今回の実験解析結果によるとSFCA中のCaはFe-O八面体層中の特定のFeサイト(図中Fe9)を置換し、Siはこのサイトの上下にあるFe-O四面体層中の特定のFeサイト(図中Fe15サイト)を優先的に置換していることがわかった。これより、Fe-O八面体層のFe³⁺→Ca²⁺置換と隣接するFe-O四面体層のFe³⁺→Si⁴⁺置換とが局所的に電荷バランスを形成し、安定化しているものと考えられる。一方、AlはSiのように特定のサイトへ優先的に置換している様子は見られないことから、AlはSFCAの構造中で空間的バランスを保つ置換の役割を果たしているものと考えられる。

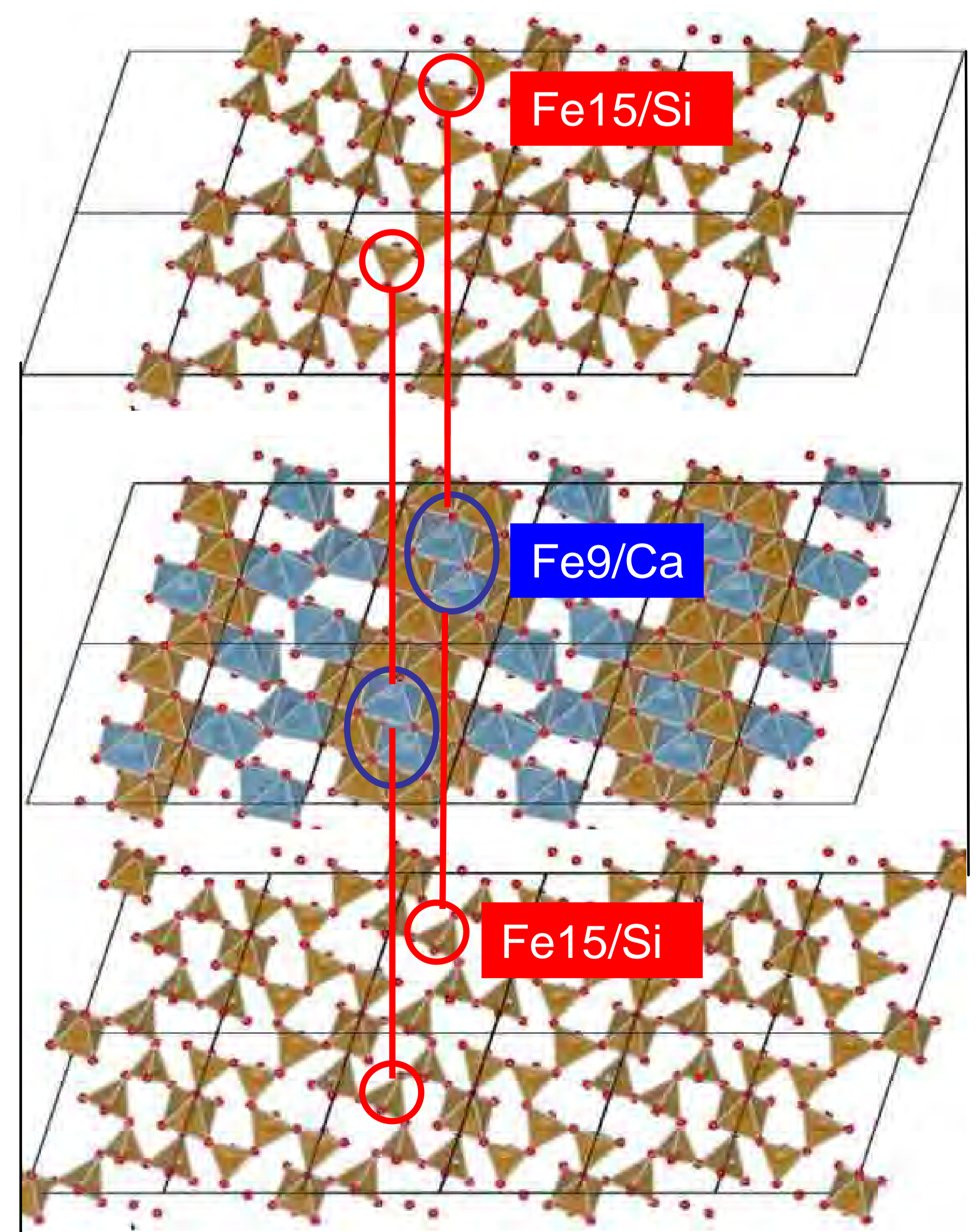


図2. SFCA相の構造モデル。(VESTA1)による描画)

参考文献

- 1) F. Izumi and K. Momma, Proc. XX Conf. Appl. Crystallogr., Solid State Phenom. 130 (2007) 15-20.

鉄スピネルの磁気構造およびFeサイト置換

利用者 ○川崎博行、中井宗紀、松井高史

所属 富士フィルム(株)

1. はじめに

フェライト系磁性体の磁性を理解するには、(1)他元素によるFeサイト置換および(2)磁気構造を決定する必要がある。しかし、Coなど原子番号の近い元素による置換の詳細を決定するのは、通常のX線回折では不可能であり、異常分散が必要となる。また、磁気に関する情報も通常の通常のX線回折では不可能である。ところが、中性子回折を用いると、(1)、(2)ともに決定可能な場合がある。[1]
本実験では、六方晶フェライト系磁性材料の典型であるBaFe₁₂O₁₉(M型マグネトプランバイト)の、磁気構造(磁気モーメント方向および各サイトの磁気モーメント)を決定した。

2. 実験方法

BaCO₃, Fe₂O₃を上記組成どおりに混合・1350°C・10時間焼成・粉砕した。試料を直径1cm×高さ4cmのホルダに入れ、1.8232Åの中性子線で5時間露光し、2.5~160°、0.05°ステップのデータを得た。解析には10~130°のデータを用いた。(図1)

3. 実験結果

文献[2]を初期値とし、RIETAN-FP[3]を用いて単位胞の磁気モーメント方向およびFeサイトの磁気モーメントを含む構造パラメータを精密化した。温度因子は化学種ごとに一定、かつ、Baは鉄の半分、という拘束下で行った。また、c軸からの磁気モーメント方向を最初に0.0°として構造を収束させた後に磁気モーメント方向の0.0°の収束を確認した。各サイトの磁気モーメントはμB≒±3.9となった。主な結果を表1、2に示す。

4. まとめ

単位胞全体の磁化の方向および各サイトのスピンの方向の収束は明瞭であった。(図2)別に測定したキュリー点上(480°C)でのデータとくらべて、(100)反射の強度が大きいこと(図1)は、磁気モーメントがc軸方向を向いていることと調和的である。これらは文献[4]の記述とも一致する。各サイトのFe³⁺の磁気モーメントμBの絶対値が理想値(±5)より小さめに出た理由は不明であるが、温度因子にかけた拘束も原因の一つであると考えられる。

5. 謝辞

中性子回折実験をご指導いただいた原子力研究開発機構の井川直樹先生、および磁気構造解析をご指導いただいた東北大学の山口泰男先生に感謝します。

参考文献

- [1] T.Nakagawa, Y. Takeda, M. Yuya, Y. Fukuta, H. Nitani, T. Tachibana, T. Shimada, S. Kawano, S. Emura, & T. A. Yamamoto : J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy 52-9(2005), p.691-699.
- [2] Townes, W.D.;Fang, J.H.;Perrotta, A.J. : Zeit. Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie, 125(1967), p.11-23, ICSD-database-26834.
- [3] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 198(2000), p321-324.
- [4] 近角聰信、強磁性体の物理(上)、裳華房(2000)、p.230.

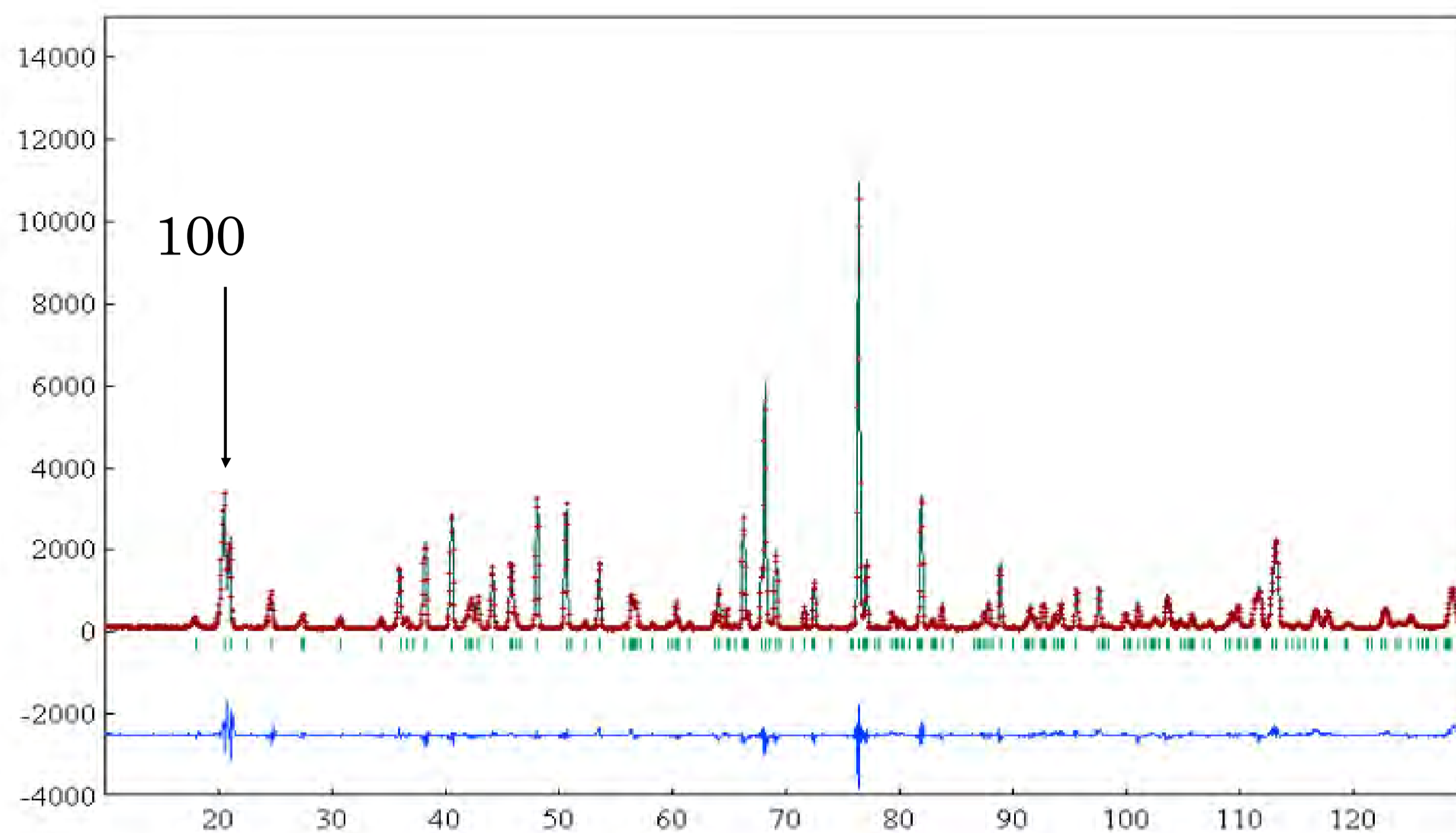


図1. BaFe₁₂O₁₉の回折パターン。矢印は100反射ピーク。

表1. 解析結果

Rwp	10.66
Rp	7.82
Re	5.61
S	1.90
RI	2.77
RF	1.72

表2. 各サイトの磁気モーメント

Site	Wyckoff letter	Magnetic Moment [μ _B]
Fe1	2a	3.9(2)
Fe2	2b	4.0(2)
Fe3	4f	-3.8(1)
Fe4	4f	-4.2(1)
Fe5	12k	3.8(1)

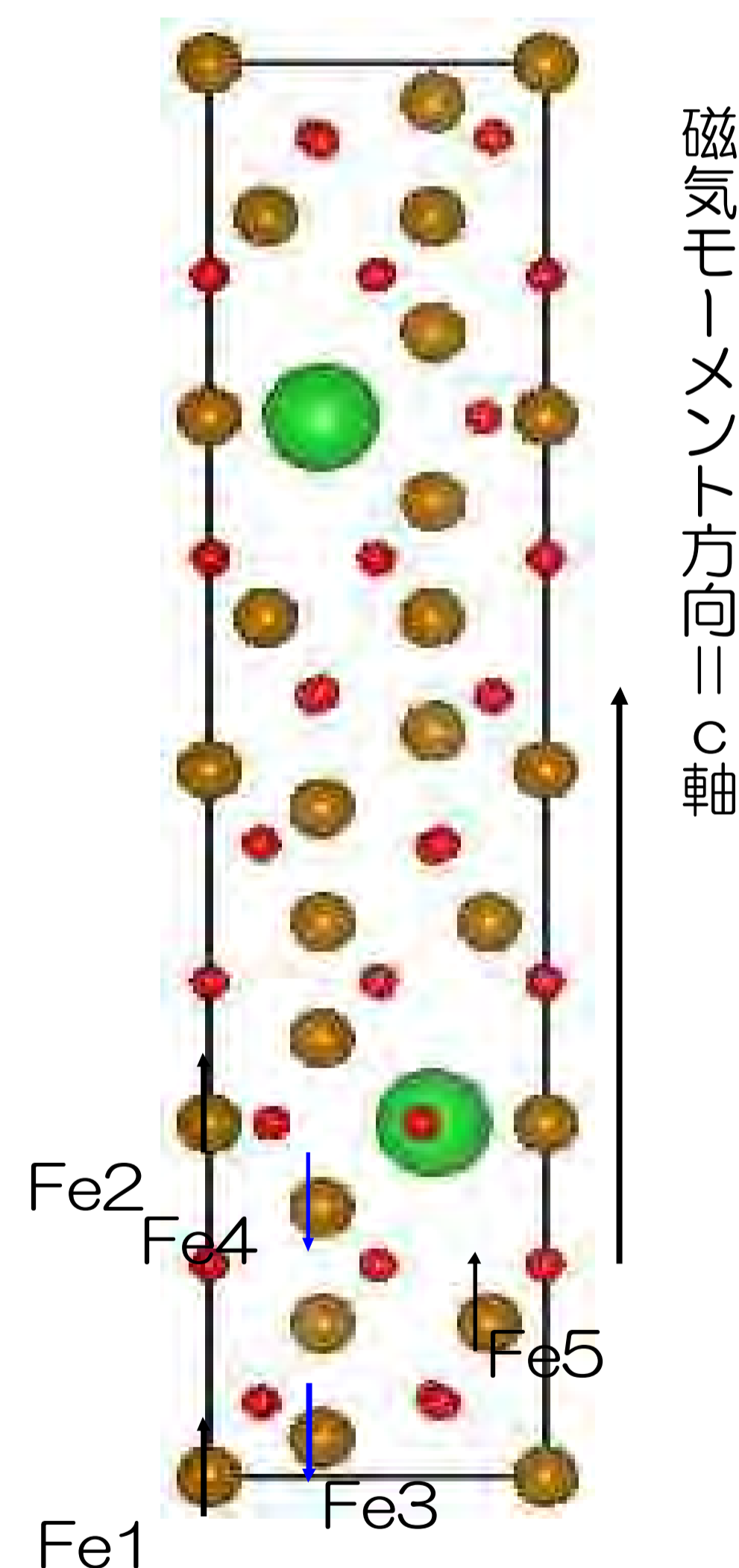


図2. BaFe₁₂O₁₉結晶構造 (M型マグネトプランバイト)

排ガス浄化触媒材料セリアージルコニア化合物の結晶構造の精密化

利用者 脇田崇弘¹、松下能孝²、北澤英明²、○今瀬肇³

所属 ¹第一稀元素化学工業(株)、²物質・材料研究機構、³茨城県企画部

緒言

CeO₂、CeO₂-ZrO₂やCeO₂-ZrO₂-Y₂O₃材料は、自動車排ガス浄化の助触媒として利用されており研究も盛んに行われている[1-3]。CeO₂-ZrO₂固溶体の結晶構造については、八島ら[4-8]によって研究されており準安定正方相であるt'やt''相の存在、これらの空間群がP42/nmcに帰属されることなどが報告されている。しかしながら、CeO₂-ZrO₂-Y₂O₃固溶体の結晶構造については検討されていない。そこで本研究はY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}固溶体の296 Kおよび773 Kでの中性子回折データのリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。さらに、同じ結晶構造を持つCeO₂と比較した。

実験

日本原子力研究開発機構に設置されている高分解能中性子粉末回折装置HRPDを用い、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}およびCeO₂を296 Kおよび773 Kでその場測定した。得られたデータはプログラムRIETAN-FP[9]を用いてリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化した。

結果と考察

Fig.1 (a)に296 KにおけるY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の中性子回折プロファイルを示す。空間群を仮定してリートベルト解析を行った。その結果、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の格子定数はa = 5.3062(3) Å、等方性原子変位パラメーターUはYとCeとZr原子(U(Y,Ce,Zr))が0.0084(4) Å²、O原子(U(O))が0.0240(4) Å²のように精密化された(Table 1)。次に、773 Kで測定したY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の中性子回折データをリートベルト法により解析した(Fig.1 (b))。格子定数はa = 5.3062(3) Å、等方性原子変位パラメーターUはU(Y,Ce,Zr)が0.0128(3) Å²、U(O)が0.0304(4) Å²のように精密化された(Table 1)。格子定数は773 Kの方が296 Kより大きな値を示した。

等方性原子変位パラメーターU(Y,Ce,Zr)とU(O)の値は、773 Kの方が296 Kより大きな値を示した。さらにその値は、U(O)の方がU(Y,Ce,Zr)より大きかった。次に、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}とCeO₂の酸素原子の等方性原子変位パラメーターU(O)を比較した。その値はどちらの温度でもCeO₂よりもY_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の値の方が大きかった。これは、Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9}の酸素原子はCeO₂よりも高い拡散性を有していることを示唆している。

参考文献

- [1]. H.C. Yao, Y.F. Yao, *J. Catal.*, **86**, 157(1984).
- [2]. M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Comp.*, **193**, 73(1993).
- [3]. Y. Sakamoto, K. Kizaki, T. Motohiro, Y. Yokota, H. Sobukawa, M. Uenishi, H. Tanaka, M. Sugiura, *J. Catal.*, **211**, 157(2002).
- [4]. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 1745(1993a).
- [5]. M. Yashima, K. Morimoto, N. Ishizawa, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2865(1993b).
- [6]. M. Yashima, H. Arashi, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1067(1994a).
- [7]. M. Yashima, H. Takashina, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1869(1994b).
- [8]. M. Yashima, S. Sasaki, Y. Yamaguchi, M. Kakihana, M. Yoshimura, T. Mori, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 182(1998).
- [9]. F. Izumi, K. Momma, *Solid. State Phenom.*, **130**:15 (2007).

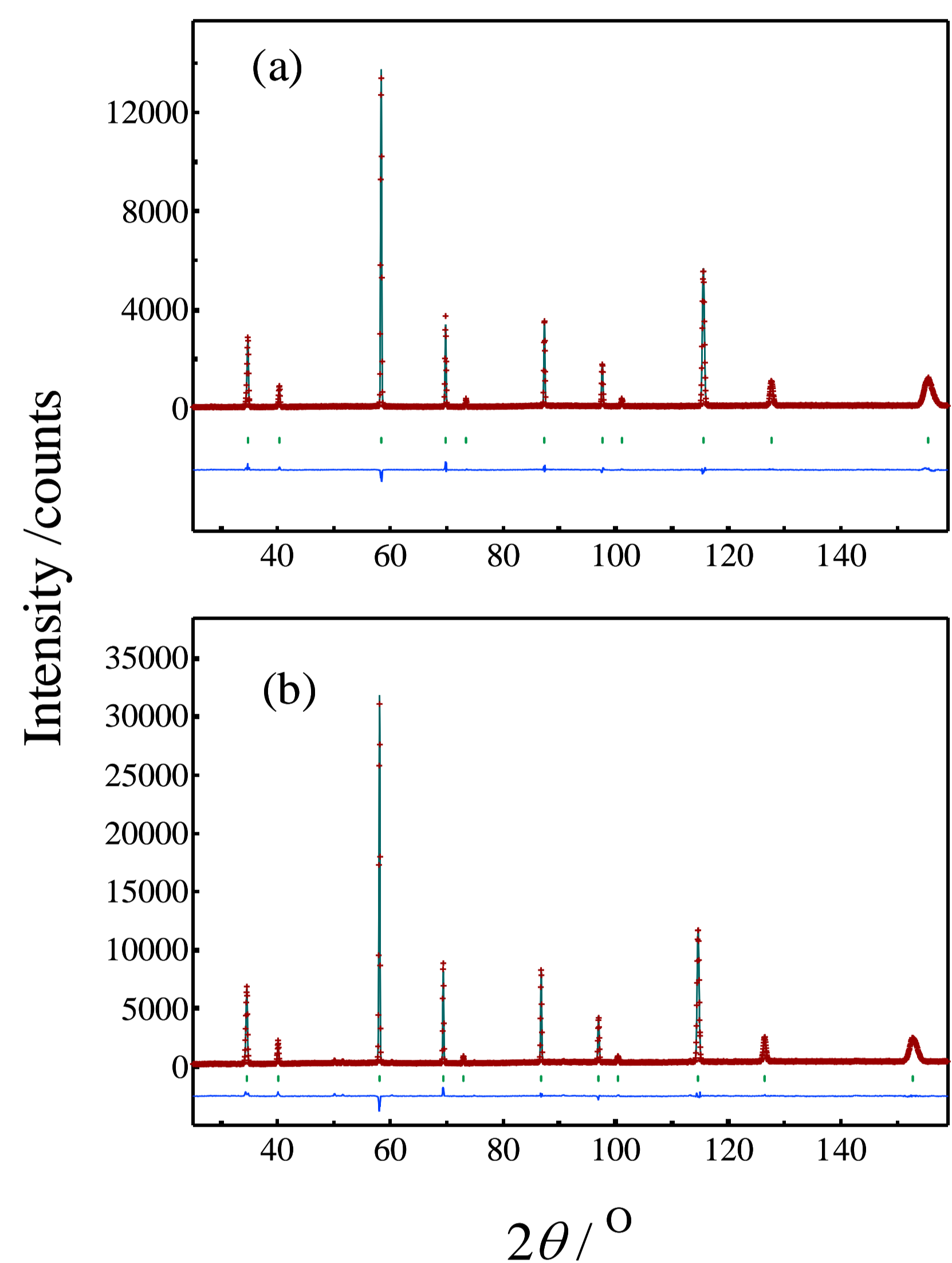


Fig.1. Rietveld fitting pattern for neutron-diffraction data of the Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9} measured at (a) 296 K and (b) 773 K.

Table 1. Crystal parameters and reliability factors of Rietveld analysis of Y_{0.2}(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{0.8}O_{1.9} and CeO₂ measured at 296 K and 773 K.

Temperature (K)	Y _{0.2} (Ce _{0.5} Zr _{0.5}) _{0.8} O _{1.9}		CeO ₂		
	296	773	296	773	
Space group					
Unit-cell parameters	a (Å)	5.27658(11)	5.3062(3)	5.40626(14)	5.43845(12)
Cations	Site	4a	4a	4a	4a
	g (Cations)	1.0	1.0	1.0	1.0
	U (Å ²)	0.0084(4)	0.0128(3)	0.0055(4)	0.0045(4)
O	Site	8c	8c	8c	8c
	g (O)	0.954(5)	0.940(4)	1.0	1.0
	U (Å ²)	0.0240(4)	0.0304(4)	0.0091(4)	0.0111(3)
Reliability factors in the Rietveld analysis	R _{wp} (%)	9.47	6.27	13.84	8.94
	R _p (%)	6.87	4.73	9.62	6.93
	GoF	1.23	1.48	1.19	1.91
	R _i (%)	3.73	4.33	4.46	9.79
	R _F (%)	2.43	2.70	3.17	5.65

中性子構造解析によるニッケル水素電池用 高容量水素吸蔵合金の水素トラップ機構解明

利用者 ○今瀬 肇¹, 尾崎哲也², 遠藤大輔², 川部佳照²

所属 ¹茨城県企画部, ²株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション

1. はじめに

(RE, Mg)(Ni, Co, Al)_x (RE: 希土類, $x = 3.6\text{--}3.8$)の組成比で表される希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金は、約360 mAh/gの高い放電容量をしめし耐微粉化特性にもすぐれていることから、次世代ニッケル水素電池用負極材料として期待されている¹⁾。しかしながら、60°C以上で水素吸蔵状態で長期間保存した場合や、水素吸蔵放出を繰り返した場合に一部の水素が放出されにくくなることがわかっている。結晶構造解析により、水素が合金中のどの部分にトラップされているかを同定することができれば、構造を制御することにより、水素放出を容易にして高温保存後および高温サイクル後の不可逆容量を減少することが可能と考えられる。そこで、本研究では完全に重水素化されたサンプルおよび部分的に重水素がトラップされた合金サンプルについて中性子回折をおこない、結晶構造解析により、重水素トラップ挙動を調べた。

2. 実験方法

(La, Pr, Mg)(Ni, Co, Al)_{3.6}合金は高周波誘導溶解法により作製し、熱処理の後、粉砕した。この合金粉末をジーベルツ型水素吸蔵特性評価装置を用いて、活性化後、80°C 1.0 MPaの圧力で重水素を吸蔵させ重水素化サンプルを作製した。これとは別に同じ合金粉末について、80°Cで重水素の吸蔵放出を10サイクル繰り返した後、30分間真空引することで重水素が部分的にトラップされたサンプルを作製した。両サンプルについてAr置換グローブボックス中でバナジウム製容器(φ9 mm)に充填して、原子力科学研究所の研究用原子炉JRR3のHRPD装置を用いて中性子回折測定をおこなった。得られた回折データからRIETAN2000²⁾を用いてリートベルト解析をおこなうことで、各結晶相の格子定数を精密化した。

3. 実験結果

重水素化サンプルおよび重水素トラップサンプルの中性子回折パターンをFig.1にしめす。重水素化サンプルは六方晶Ce₂Ni₇型、六方晶Pr₅Co₁₉型、菱面体晶Ce₅Co₁₉型の結晶相から構成されることがわかった。これはX線回折パターンから調べた元合金のサンプルの相構造と同一であり、結晶構造を保ったまま重水素を吸蔵して格子膨張することがわかった。また、重水素化によるピーク強度の低下、ブロードニングは観察されず、ひずみの生成は小さいと考えられる。元合金と重水素化サンプルについてX線回折パターン、中性子回折パターンからそれぞれリートベルト解析により格子定数を精密化した。重水素化による格子の膨張は各相ともa軸方向($\Delta a/a$)が6.6~6.7%、c軸方向($\Delta c/c$)が7.9~8.5%、体積膨張率($\Delta V/V$)は22.6~23.5%であり、ほぼ等方的に格子膨張することがわかった。

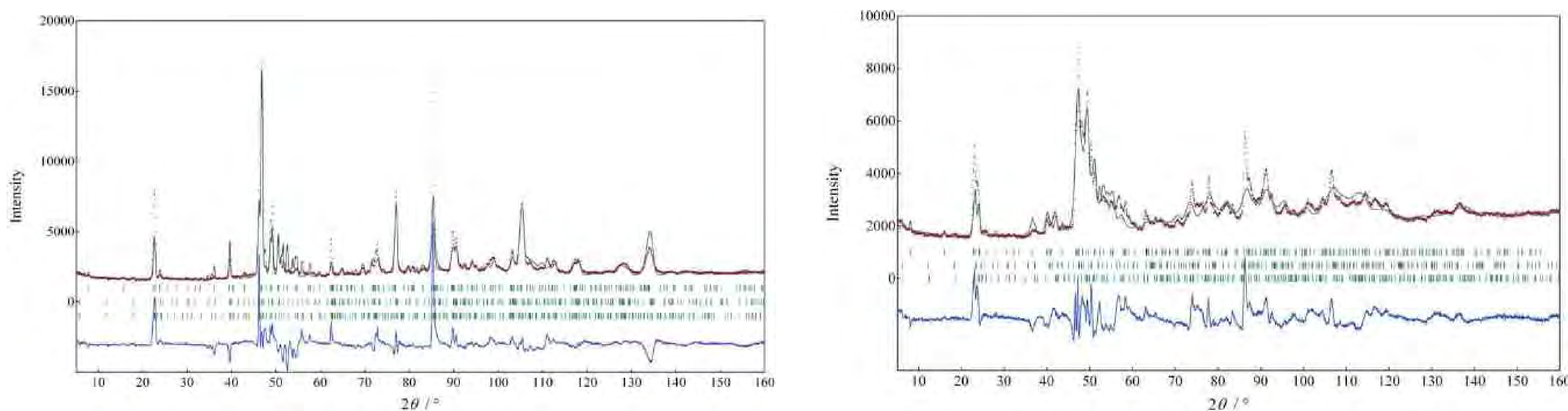


Fig. 1 (La, Pr, Mg)(Ni, Co, Al)_{3.6}合金の(a)重水素化サンプルおよび(b)重水素トラップサンプルのXRDパターン

一方、重水素トラップサンプルは重水素化サンプルに比べて各ピークの強度が小さくブロード化しており、ひずみが形成していることが示唆された。また、元合金と重水素化サンプルにない新たなピークが出現しており、対称性が低下している可能性があるが、同じ結晶構造を仮定して、格子定数の精密化をおこなったところ、格子定数は元合金に比べて依然として大きく、重水素が合金中に残っていることが示唆された。膨張挙動は相によって異なり、Ce₂Ni₇型相は $\Delta a/a$ が5.1%、 $\Delta c/c$ が7.4%、 $\Delta V/V$ が18.7%と重水素化サンプルとの違いが小さく、多くの重水素が残っていることが推察されるのに対して、Pr₅Co₁₉型相は $\Delta a/a$ が0.6%、 $\Delta c/c$ が4.1%とc軸方向に異方的に膨張しており、 $\Delta V/V$ も5.3%と小さく重水素の残存量は小さいと考えられる。すなわち、重水素トラップサンプルでは一部の相に重水素が多く残存していることがわかった。

4. まとめ

これまでの解析結果から重水素トラップサンプルでは一部の相の重水素残存量が多いことが示唆された。このことから水素トラップ現象のメカニズムとして、高温で水素吸蔵状態で保持された場合、または水素吸蔵放出サイクルを繰り返した場合に、相と相の界面にひずみが蓄積されやすくなり、相間の水素サイトエネルギーの差が大きくなり特定の相に水素が残りやすくなることが考えられる。現在、リートベルト解析により重水素占有サイトの同定とトラップサイトの特定を進めている。

参考文献

- 1) T. Ozaki, M. Kanemoto, T. Kakeya, Y. Kitano, M. Kuzuhara, M. Watada, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Alloys Compds.*, **446–447**, 620–624 (2007).
- 2) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321–324**, 198 (2000).

Y型六方晶フェライト結晶における2価金属イオン分布と電磁波吸収体との関係

利用者 ○安井 宏¹、日田 愛子¹、藤井 達生²、中西 真²

所属 ¹株式会社 メイト、²岡山大学

1. はじめに

次世代の高周波磁性材料として期待されている六方晶フェライトは、複雑な結晶構造を有し多様な遷移金属を構成元素として取り込むことから、元素の組み合わせにより特性を制御できる系として研究開発が行われている。組成も含めた様々な作製条件によって磁気特性は大きく影響を受けるが、その原因の一つとして遷移金属イオンの分布と強く関係していることが示唆されている。しかしながら、通常のX線回折測定からは原子番号が近い遷移金属イオンの分布状態を知ることは極めて困難である。そこで、中性子線回折測定による結晶構造解析を行うことで、遷移金属イオンの結晶内での分布状態が明らかになれば、材料開発に利用できるのではないかと考えた。本申請課題においては、特に作製条件や磁気特性が異なる試料における2価金属イオンの分布状態を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

作製した粉末試料を直径10mmのバナジウム箔製の試料ホルダーに2.5~4.5g充填し、JRR-3のHRPDを用いて中性子線回折実験を行った。第1コリメータは12' 第2コリメータは40' の設定で、 2θ が 0.05° 間隔で回折データを収集した。1試料当たり約11時間かけて、計4試料について測定を行った。得られた回折データについてRietan2000を用いて解析を行い、結晶構造中の2価イオンの分布状態を検討した。解析において鉄はすべて3価、それ以外の遷移金属は2価と仮定して、類似化合物の既報の結晶構造パラメータおよび磁気構造データを参考にし、磁気散乱も考慮した。

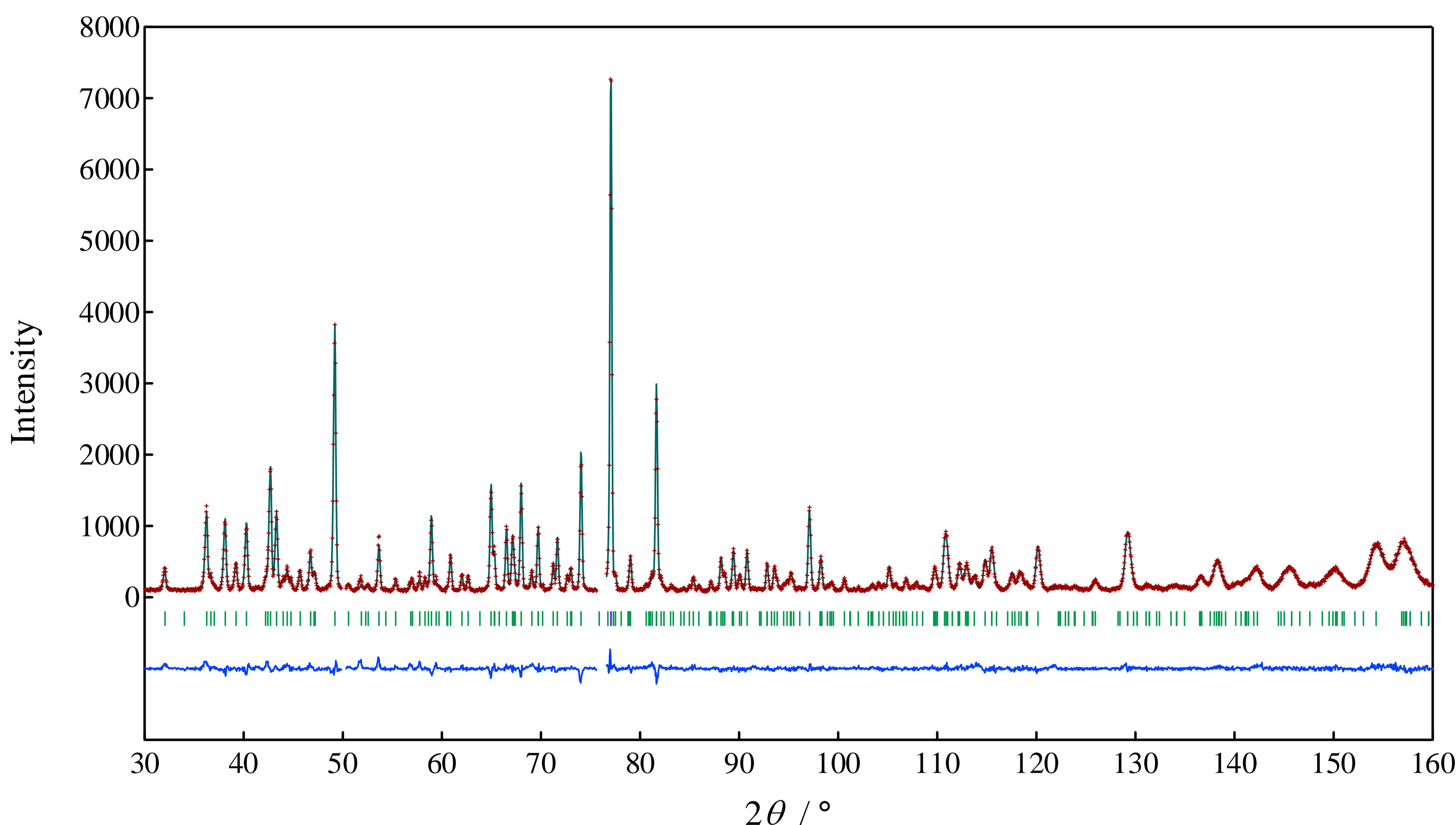


図1 本系での代表的な中性子線回折測定および解析プロファイル

3. 実験結果 (図表を含めて)

代表的な測定データとRietan2000による解析プロファイルを図1に示す。X線回折では認められなかった不純物からの回折ピークと推測される部分が極わずかに認められたが、全体的に見て $30\sim 160^\circ$ の範囲では良くフィッティングできたと判断した。図1のデータの場合、RwpおよびS値はそれぞれ8.6, 1.43であった。その他の試料においては、一部不純物からの回折ピークが認められるものもあったが、同程度のフィッティングができた。収束した解析データを基に構成金属イオンの結晶内での分布状態を詳細に比較検討したところ、多くの金属サイトにおいてはほとんど差がみとめられなかった。随一、表1に示すようにMe5サイトにおける2価金属の占有率が、高い特性を示した試料では特性が劣る試料よりも低くなることが認められた。このことから、鉄とは異なる磁気異方性を有する2価金属の占有率が変化することで、フェライトの結晶磁気異方性が変化し、磁気特性に影響を及ぼしていることが推測される。

表1 Me5サイトの金属イオン種の占有率

金属種	最適試料	比較試料
鉄	0.95	0.92
2価金属	0.05	0.08

4. まとめ

中性子線回折測定による結晶構造解析を行うことで、遷移金属イオンの結晶内での分布状態を詳細に検討した。その結果、同組成であっても作製条件により金属サイトにおける金属イオン分布が変化することが認められた。今後、磁気特性との関係を考慮し、特定のイオン種の占有率を制御する方向での試料作製を含めた材料開発を進め、特性向上につなげていくことを目指す。本申請課題を遂行するにあたり、中性子線回折測定およびRietveld解析で懇切丁寧なご指導とご助言を賜りました日本原子力研究開発機構の井川直樹博士に深く感謝致します。

快削性セラミック材料の結晶量評価

利用者 ○豊田丈紫

所属 石川県工業試験場

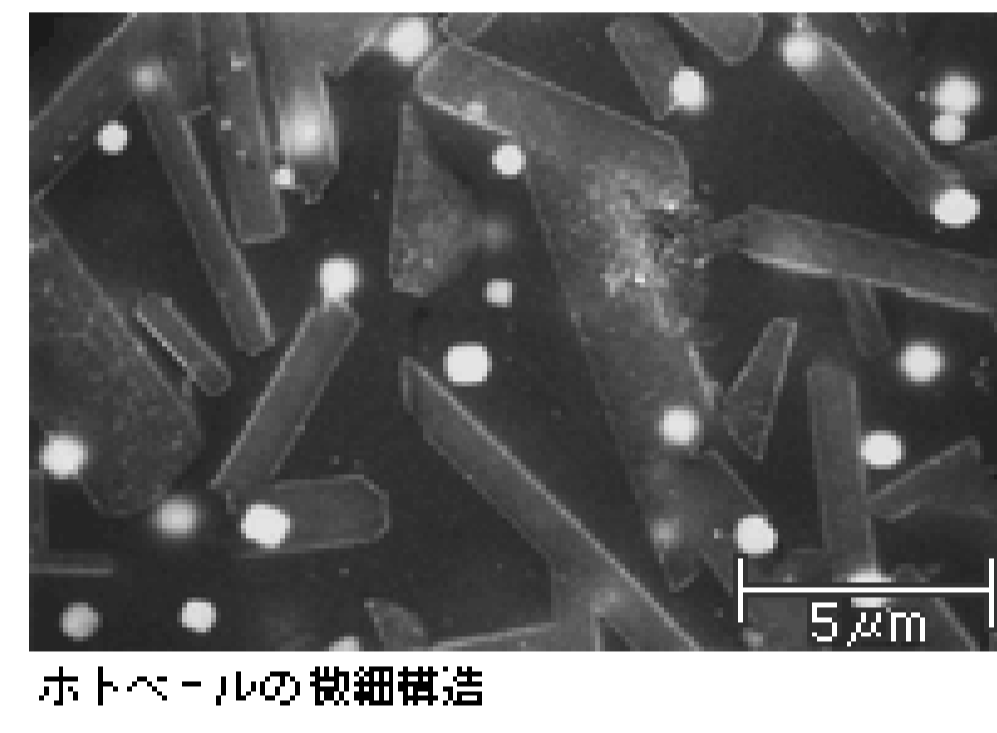
課題内容

マイカガラスセラミックスは機械加工性の他、電気絶縁性、断熱性に優れているため、近年半導体分野における各種部材としての需要が増えている。これにともない、より微細な加工や加工精度が求められるようになり、複合組織の微細化が求められている。当場にて開発したジルコン添加マイカガラスセラミックスは熔融結晶化法によりホウ珪酸ガラス中にマイカ（雲母）結晶とジルコニア粒子が分散する複合材料であり、焼結法に比べて気密性が高く、ガラス中にマイカ結晶が三次元的にランダムに分散するという利点がある。本技術は民間企業へ技術移転を行い、現在実用材料として生産されている。

マイカガラスセラミックスの快削性はガラス中のマイカ結晶の大きさとその量比により特徴付けられる。これまでに、マイカ結晶のガラス中の量比評価には電子顕微鏡観察からの結晶とマトリックスガラスの面積比から算出しており、撮影する視野によって誤差が大きくなるという問題から品質管理の手法として採用されていない。そこで、内標準法による結晶量評価を行うことで品質管理手法を確立することを目的として、X線回折実験ならびに中性子回折実験による信頼性確保を目的とした結晶量評価実験を行った。

快削性セラミックス（マシナブルセラミックス）

主成分はガラスとフッ素金雲母（ $\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）の結晶。用途は半導体や液晶関連製造装置向けの絶縁、断熱部品が大半。精密部品の製造装置に使われるため、加工精度は極めて高い。50~100ミクロンの穴を千から一万穴開け、穴の位置、大きさの誤差はわずか5ミクロンにすぎない。フッ素金雲母は図に示すような結晶構造を持ち、粉碎するとき薄く剥がれやすくアスペクト比が大きくなる特徴があるため機械加工が可能となる。



ホトベールの微細構造



図2.機械加工の様子

図1.快削性セラミックス組織のSEM観察像

成果

本課題の目的である非晶質成分内における結晶量の測定ではアスペクト比が高いフッ素金雲母結晶の配向性の配慮と非晶質ガラス成分による吸収補正考慮した測定が求められる。本研修ではJRR-3に設置されているHRPD（高分解能回折装置）を用いた。以上のような問題点による誤差要因を排除して、より正確度の高いデータ測定を行う必要がある。そこで物質中の透過能力が高く散乱能の角度依存性がない中性子線回折のピーク強度から結晶量比の算出を行い、正確な量比の評価が可能であるかJRR-3施設の中性子回折装置（HRPD）を用いて実験を行った。

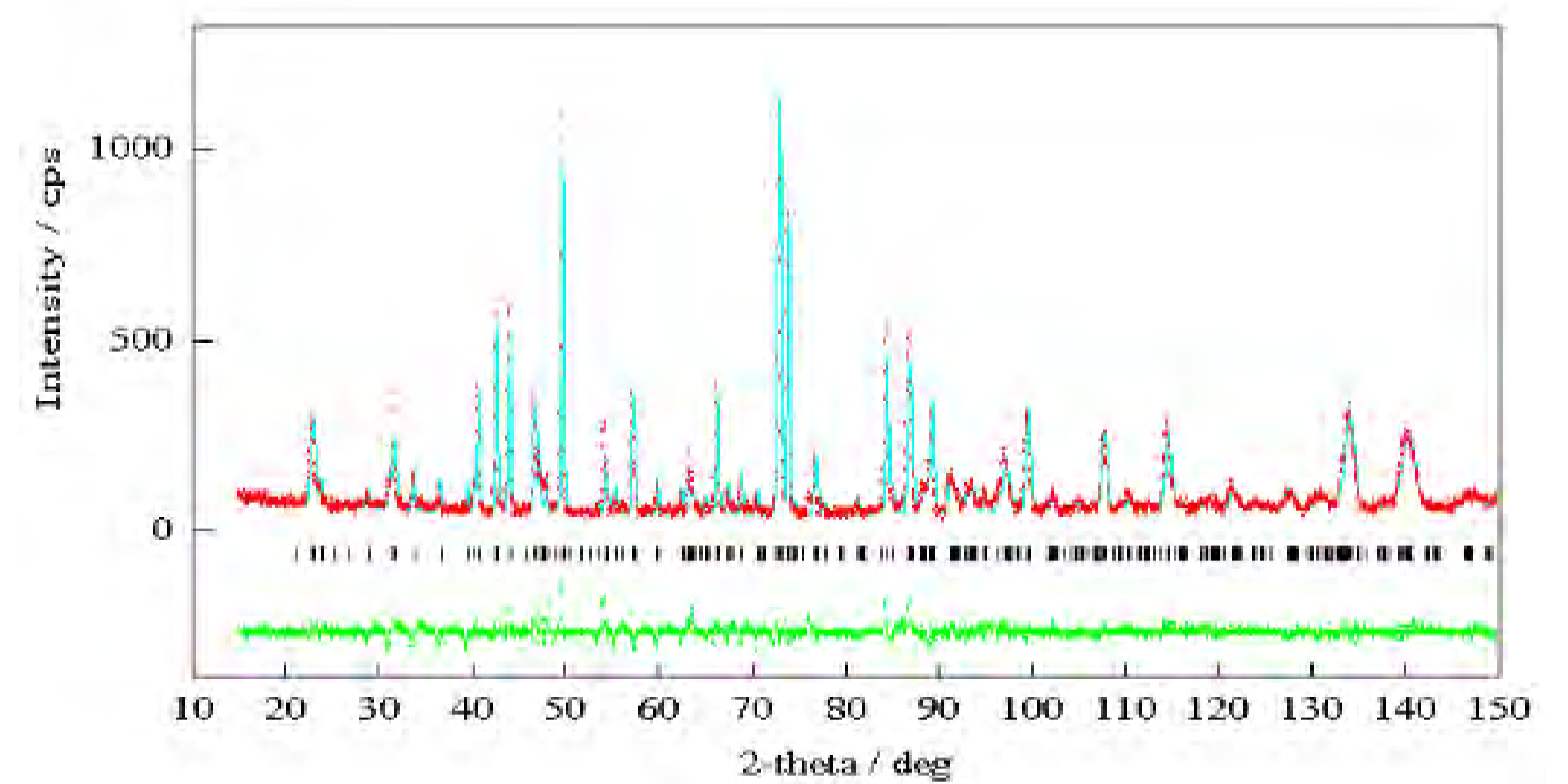


図3. マイカ結晶のリートベルト解析結果

X線回折では試料への進入深さが限定されるため、試料透過能力が高く、しかも回折ピークにより結晶構造の同定と量比の算出が可能な線源として中性子線は高い効果が得られると考える。

HRPDのデバイーシェラー型光学系では、バナジウムセルを回転させながら回折強度の測定が可能であり、マイカ結晶での観測強度に及ぼす選択配向や粗大結晶の効果の軽減に有効であることがリートベルト解析からも明らかになった。

（図3）また、中性子回折の場合は吸収補正が無視できるため、内標準法での定量分析を行った結果、ガラスとの既知の混合成分試料で十分な測定結果が得られることが分かった。

X線回折測定結果

	マイカ (003) 強度(I_M)	内標準 Al_2O_3 (331) 強度(I_A)	強度比 I_M/I_A	含有率% (計算値)
①検量線試料 (合成マイカ100%)	51256	417	122.9	
②含有量既知試料 (合成マイカ50%+ガラス)	31482	330	95.4	77.6% (正解50%)

中性子回折測定結果

	マイカ (003) 強度(I_M)	内標準 Al_2O_3 (331) 強度(I_A)	強度比 I_M/I_A	含有率% (計算値)
①検量線試料 (合成マイカ100%)	8727	1906	4.34	
②含有量既知試料 (合成マイカ50%+ガラス)	4292	1891	2.27	52.3% (正解50%)

快削性セラミックス材料の 内部残留応力の評価

利用者 ○豊田丈紫¹、佐々木直哉¹、佐藤彰繁²

所属 ¹石川県工業試験場、²住金セラミックス・アンド・クォーツ株式会社

1. はじめに

マイカガラスセラミックスは機械加工性の他、電気絶縁性、断熱性に優れるという特徴を有するため、近年半導体分野における各種部材としての需要が増えている。当場にて開発したジルコン添加マイカガラスセラミックスは、熔融結晶化法によりホウ珪酸ガラス中にマイカ（雲母）結晶とジルコニア粒子が分散する快削性材料であり、焼結法に比べて気密性が高く、ガラス中にマイカ結晶が三次元的にランダムに分散するという利点がある（図1）。近年ではHIP（Hot Isostatic Press：高温静水圧加圧）処理を用いた結晶化処理の技術開発を行い、マイカ結晶の長軸長を5 μ m未満に制御可能であることを見出すとともに、次世代材料として実用化に向けた各種評価を行っている（図2）。マイカガラスセラミックスの切削性能は、ガラス中のマイカ（フッ素金雲母）の大きさばかりでなく、アスペクト比や析出量等のパラメータによって特徴付けられる。前者はSEM観察等によって観察が可能であるが、後者は非晶質ガラス中の配向性の高い結晶が対象物であるため、X線回折法では吸収補正や配向性の補正といった多数の誤差要因が生じる。そこで、本事業ではJRR-3に設置されているHRPD（高分解能回折装置）を用いた中性子線回折法を用いて、析出したマイカの結晶構造および結晶量の評価を行うとともに、回折ピークによる面間隔の内部残留応力状態の評価を行った。

2. 実験方法

原料粉末は陶石をベースとしてフッ素金雲母が析出する組成に秤量し、ZrSiO₄をZr添加材として用いた。原料粉末を熔融後に急冷ガラス化処理し、核形成と結晶成長のために再び熱処理を行うことで試料を得た。マイカの結晶量の評価は内標準法とリートベルト法にて行った。内標準法は、内標準物質としてアルミナ（NIST, SRM-676）を用い、アルミナの331反射とフッ素金雲母の003反射の強度比を標準物質と比べることで結晶量を算出した。次に、リートベルト法は解析プログラムRIETAN-2000を用い、全パターンフィッティング法による多相解析から内標準物質とフッ素金雲母の結晶量比を求めた。残留応力の評価は、HIP処理条件を変えたバルク体試料を用い、フッ素金雲母およびジルコニアの最強線ピークの測定を行い、大気処理品や残留応力が開放状態の微粉碎試料におけるピークプロファイルと比較することで行った。

3. 実験結果

図3に中性子回折データのリートベルト解析結果を示す。マトリックス中の非晶質ガラスによる吸収により複雑なバックグラウンドを示したが、非晶質ガラスの回折データによるバックグラウンド補正を行うことにより、内標準法で得られた25.9%に対して全パターンフィッティング法を用いてマイカ結晶量を算出した場合でも27.7%と誤差の範囲での定量解析が可能であった。図4に各種HIP処理条件による最強線の回折パターンを示す。回折プロファイルへの処理圧力依存性は観察されず、面間隔に換算しても0.0001nm以下であった。この結果から、HIP処理を用いた新しい結晶制御技術を用いた場合においても大気中にて処理した場合と同等の結晶性が得られることがわかった。

4. まとめ

本課題では、50%以上が非晶質成分で構成される材質中の結晶量および結晶構造の格子間隔へ影響を及ぼす残留応力の評価を目的としており、アスペクト比が高いフッ素金雲母結晶の配向性の配慮と非晶質ガラス成分による吸収補正を考慮した測定が求められる。X線回折では試料への進入深さが限定されることや非晶質ガラスによる回折線の吸収が大きく、測定が困難となる。そのため、試料透過能力が高く、しかも回折ピークにより結晶構造の同定と量比の算出が可能な線源として中性子線は高い効果が得られることがわかった。

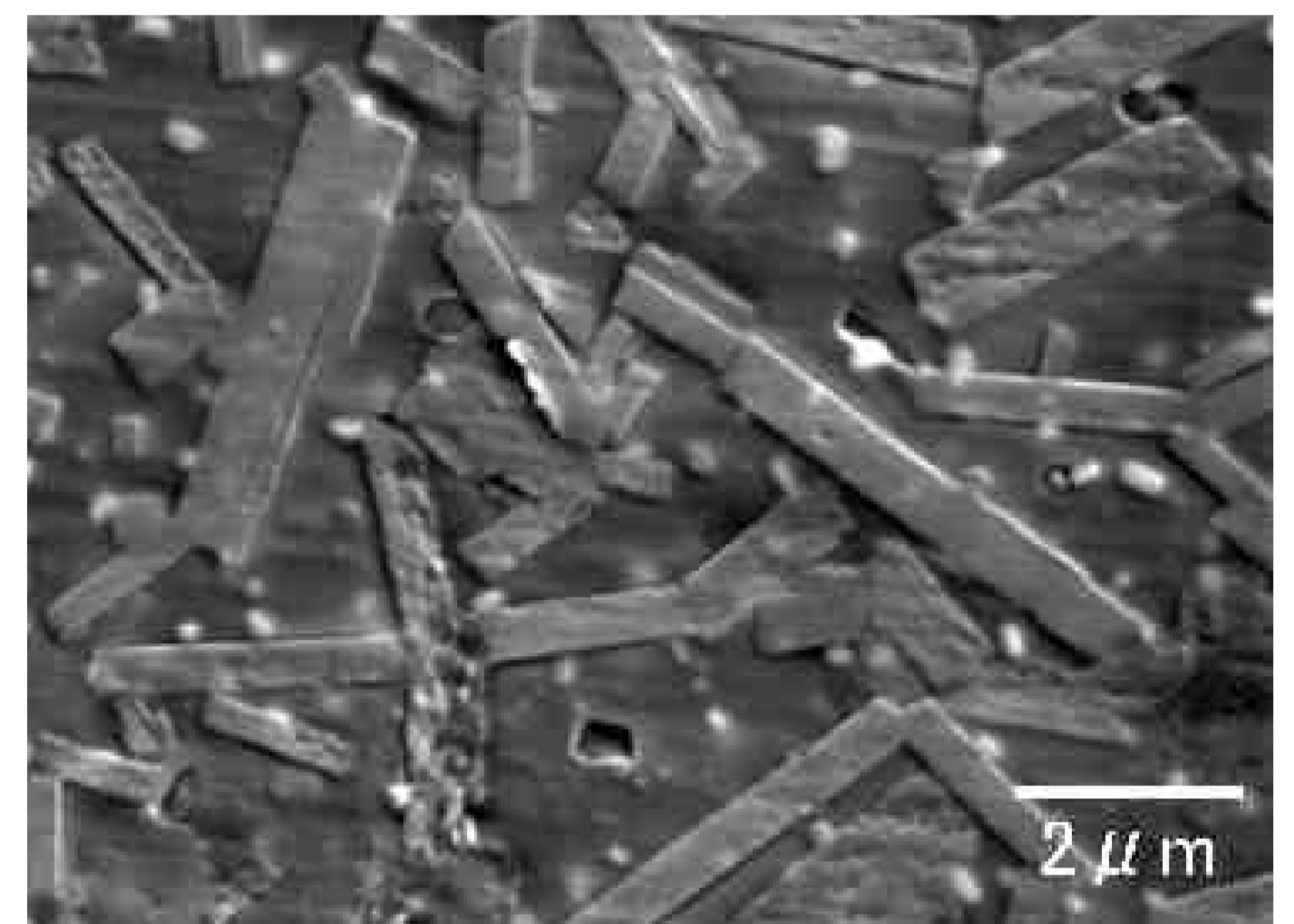


図1.快削性セラミックス組織のSEM観察像

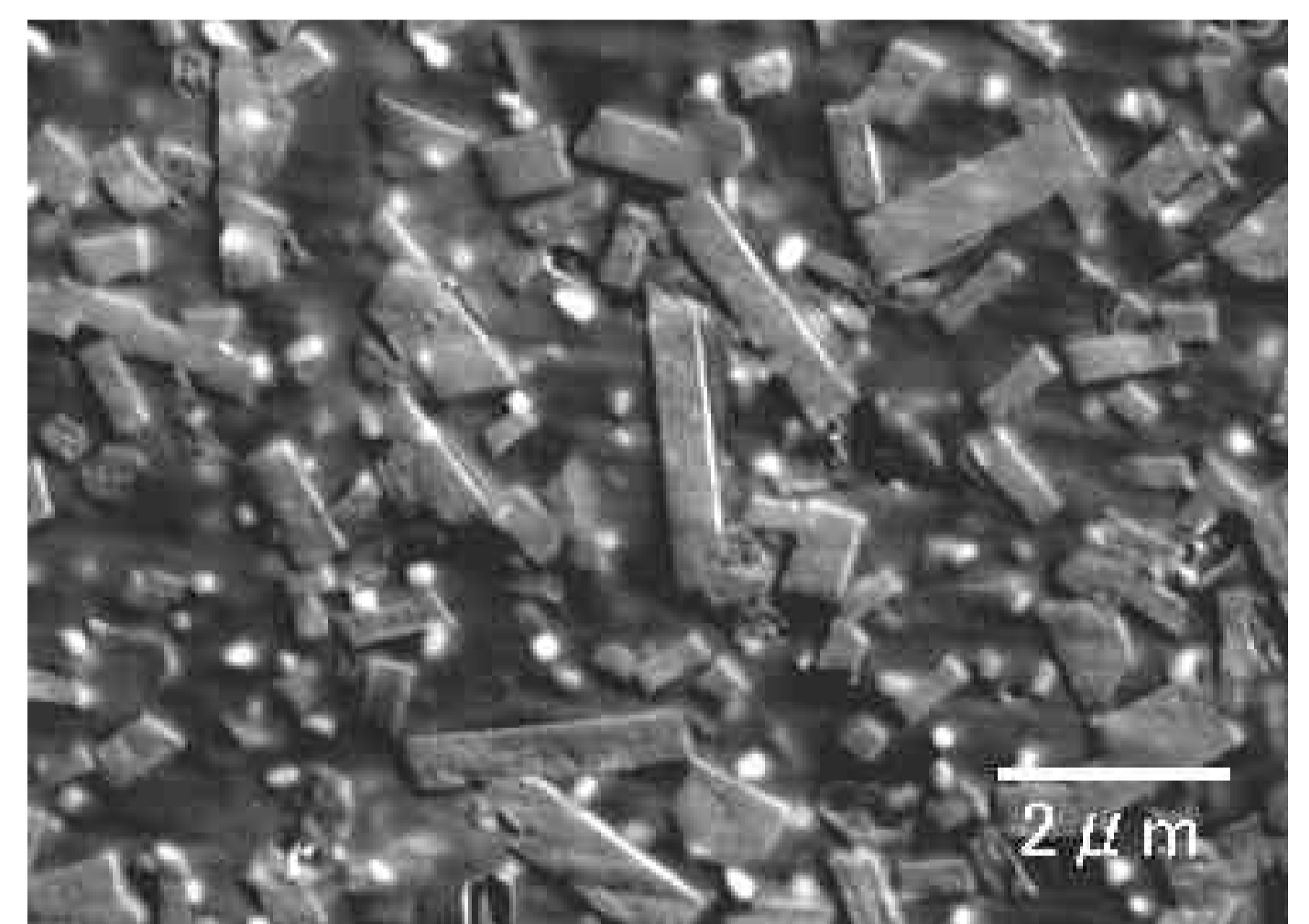


図2. HIP処理を行った組織のSEM観察像

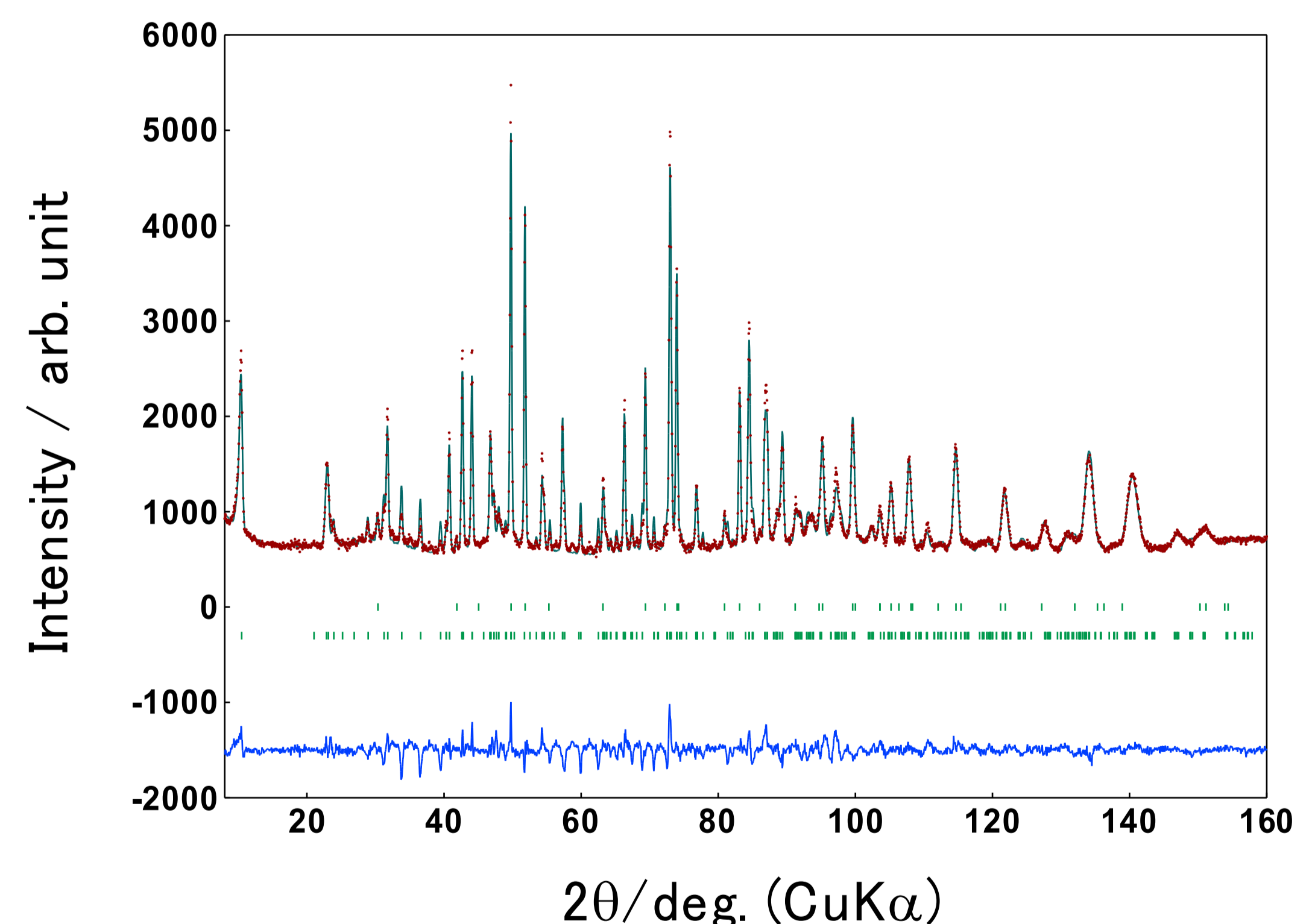


図3.リートベルト解析結果

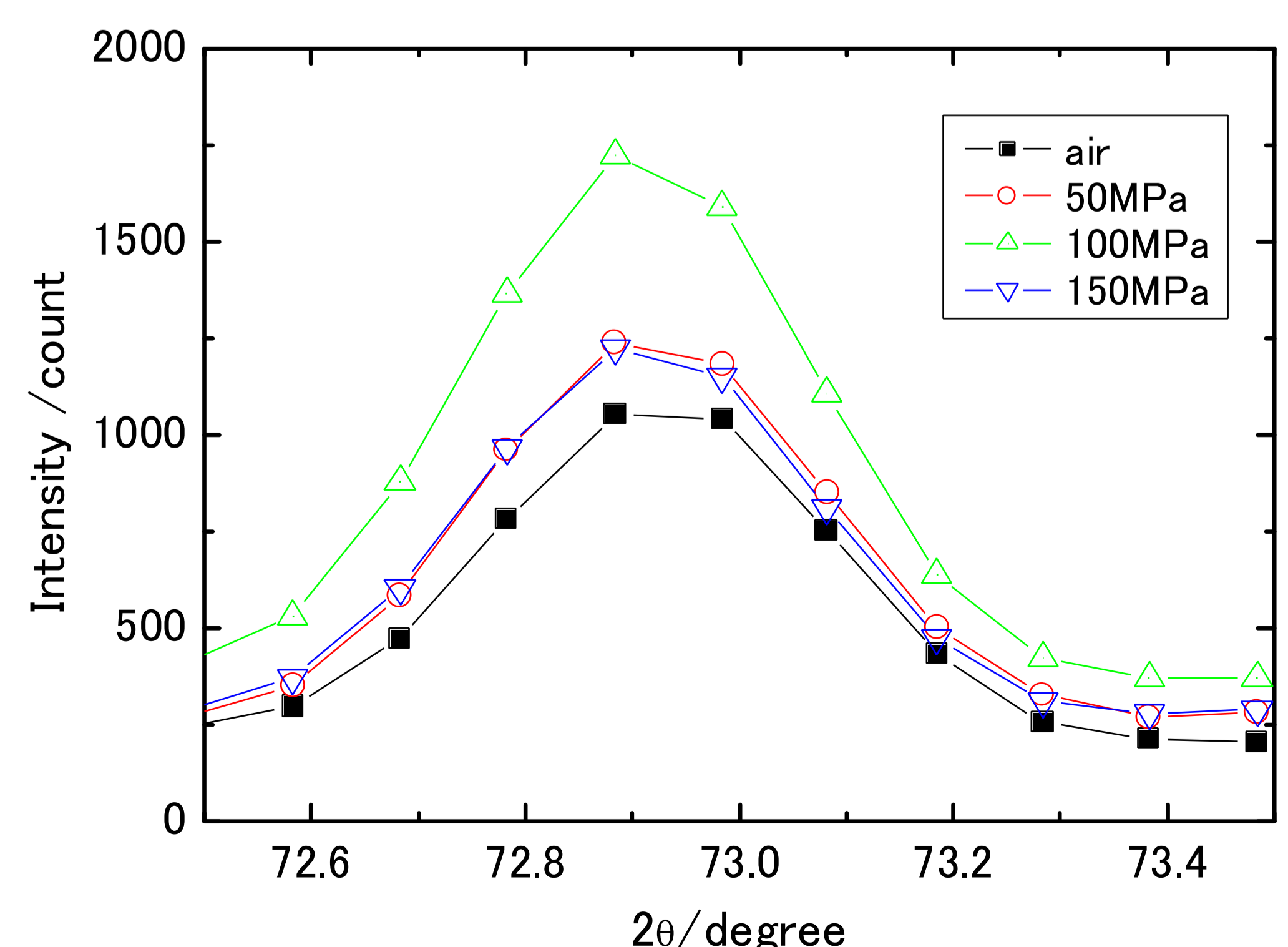


図4.HIP処理品の回折プロファイル

機能的ウッドセラミックスの開発

利用者 ○岡部敏弘、高崎明人¹⁾、須田敏和²⁾

所属 青森県工業総合研究センター、¹⁾ 芝浦工業大学工学部、²⁾ 職業能力開発総合大学校

1. 始めに

ウッドセラミックスは木材や合板、集成材にフェノール樹脂を注入し、熱処理して出来るセラミックスであり、多孔質な物質である。また、廃材の木材や合板、集成材を使用するので、ウッドセラミックスは環境に優しいエコマテリアルでもある。このウッドセラミックスが水素を多く吸蔵することを種々の実験から、我々は見出している。それ故、ウッドセラミックスは、水素のセンサーとして、また、来る水素社会に役立つ水素貯蔵材として、有益な材料物質であると考えている。これまで、X線を用いてウッドセラミックスの結晶構造を焼結温度（焼結度合い）及び水素の吸蔵量の観点から調べているが、X線ではウッドセラミックスのどの位置に水素が存在するのか検知できない。

そこで、水素など軽元素の感知能力に優れた中性子ビームを用い、更に、本プログラムの助けを借り、水素を吸蔵させたウッドセラミックス中における水素の占有位置を明らかにしたい。ウッドセラミックスは木材が原料であることから、炭化した炭の結晶構造回折のみならず、木を構成する細胞のスケールにわたる構造解析が必要であるので、高分解能粉末回折装置と中性子小角散乱装置の両装置を用いて広い運動量空間範囲に渡って回折強度を測定したい。

2. 実験

(1) 試料の準備

試料は、合板にフェノール樹脂を浸透させ、その後、650℃で熱処理を行い、粉末化した。ウッドセラミックスに元々存在する水素と本実験のために吸蔵させる水素とを区別するために、吸蔵操作には重水素ガスを用いた。HRPDの測定のため、バナジウム製のサンプルホルダー（直径10mm×高さ50mm）に重水素を吸蔵させたものと吸蔵していないものの2種類をそれぞれ充填した。測定中に空気中の水分が吸着するのを防ぐために、各々の試料ホルダーをアルミ缶内にシールした。小角散乱測定用として、装置専用の試料ホルダーを用い、試料厚2mm×直径10mmの空間に試料を詰めた。

(2) 高分解能粉末回折装置（HRPD）による測定

水素原子は軽いので拡散しやすい。水素原子の振動を抑えるために、専用のクライオスタットを用い-263℃の低温で測定した。測定時間は試料当たり約1日であった。用いた中性子の波長は0.18nmであった。

(3) 中性子小角散乱装置（SANS-J）による測定

試料と2次元中性子検出器の距離を2mおよび10mにセットして測定を行った。測定温度は室温である。測定は試料当たり12時間であった。

3. 測定結果および考察

(1) 高分解能粉末回折装置（HRPD）による測定

HRPDの測定結果を図1に示した。横軸には運動量 q (\AA^{-1})を、縦軸には中性子散乱強度をとって示した。赤色、青色の線はそれぞれ重水素なし、重水素を吸蔵させた試料についての回折パターンを示している。この図から、3本の非常にブロードなピークが観測されると共にバックグラウンドの強度が非常に強いことが判る。また、 $q=0.8\text{\AA}^{-1}$ より小さい範囲において q の減少につれて散乱強度が急激に強くなる。 $q=1.5\text{\AA}^{-1}$ 付近に観測されるピークの強度は、重水素を含まないものに比較し、重水素を吸蔵させた試料の方が強いことが判った。

(2) 中性子小角散乱装置（SANS-J）による測定

中性子小角散乱測定において、観測した強度、 I 、と運動量、 q 、との関係は $\ln(I) = 4 * \ln(q) + C$ で表せることが判った。比例係数が4であることから、観測した散乱強度は粉末粒子を球状と仮定した場合のそれに一致し、これは妥当な結果である。重水素吸蔵の如何を問わず、観測した散乱強度はほぼ一致していた。当初、吸蔵水素が炭化した木の繊維の層間に存在すると思っていたが、測定結果から、吸蔵水素が層状に配置していないことが明らかになった。

4. まとめ

HRPD及びSANS-Jによる回折測定、小角散乱測定からウッドセラミックスに吸蔵した水素は試料全体に広がっており、層状に分布するという構造を持っていないことが判った。このことから、650℃で熱処理したウッドセラミックスは未炭化な部分が多く存在し、C-O-H形態のHやOが熱処理により放出されて空席となり、水素雰囲気にする事でこの空席を再び水素が埋めることになったと考えられる。また、HRPD回折パターンのバックグラウンド強度から、X線では決して観測できない、水素の濃度を見積もることが可能であることが判った。今後、コーディネータと相談しながら、詳細な解析を進めたい。水素のような軽元素を観測するには中性子が非常に有効なことが判った。

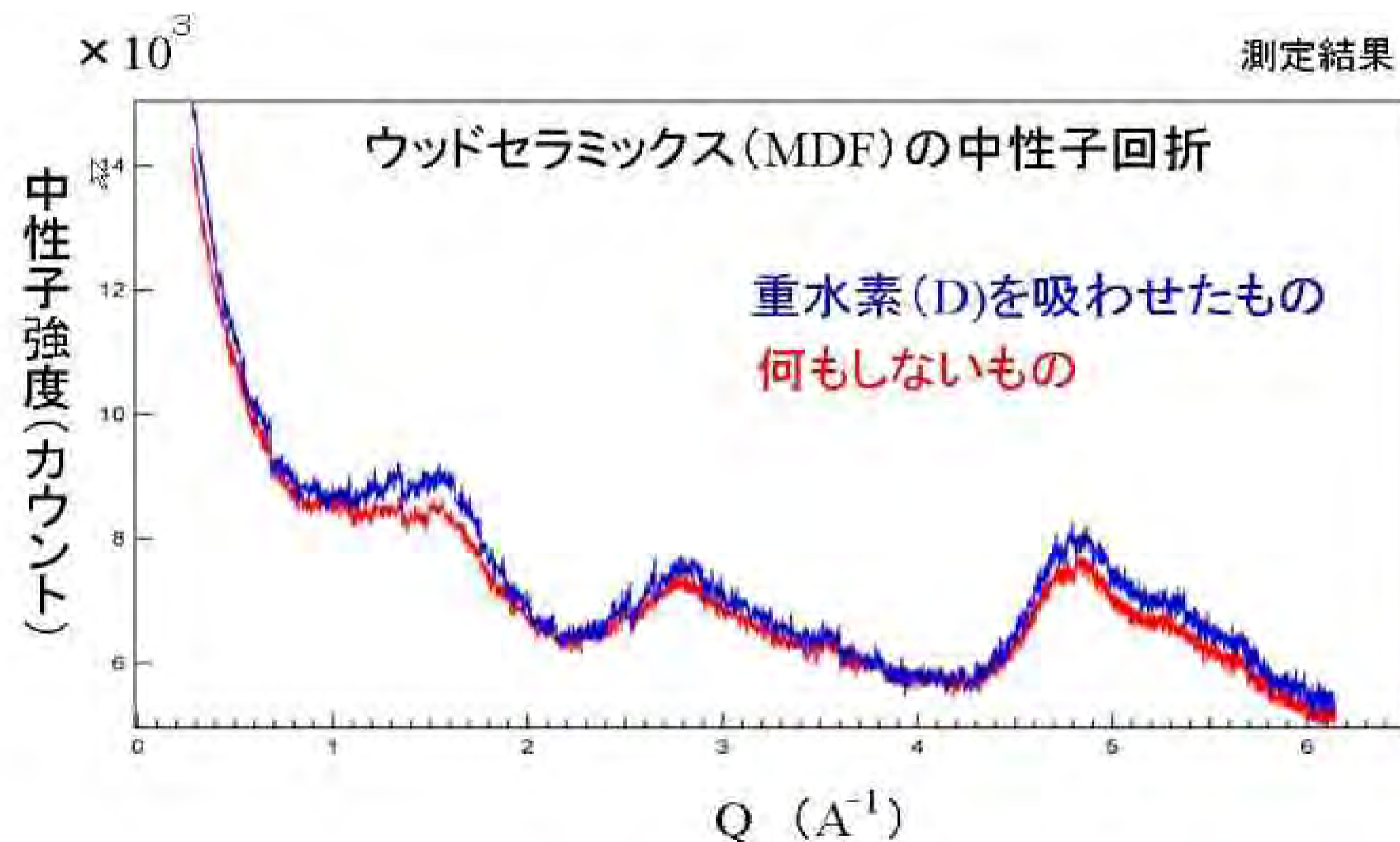


図1 重水素を吸蔵したウッドセラミックスの中性子回折パターン

3本の非常にブロードなピークが観測されると共にバックグラウンドの強度が非常に強いことが判る。また、 $q=0.8\text{\AA}^{-1}$ より小さい範囲において q の減少につれて散乱強度が急激に強くなる。 $q=1.5\text{\AA}^{-1}$ 付近に観測されるピークの強度は、重水素を含まないものに比較し、重水素を吸蔵させた試料の方が強い。

Mnフェライトの構造解析

利用者 ○今瀬 肇¹、野口 伸²、池田秀一²所属 ¹茨城県企画部、²日立金属(株)

1. はじめに

スピネル構造のフェリ磁性体であるMnフェライト ($MnFe_2O_4$) は、インダクターやトランスの磁芯として広く利用されているソフトフェライトの基本をなす物質である。Mnフェライトは、スピネル (Fd3m) の8aサイト (Aサイト) の約80%を Mn^{2+} が占め、残り20%を Fe^{3+} が占める「80%正スピネル」であることが知られている¹⁾。しかし、16dサイト (Bサイト) のイオン配置については若干議論が残っており²⁾³⁾、単純に Mn^{2+} と Fe^{3+} が占めるというモデル (以下モデル①) 以外に、Bサイトでは Mn^{2+} が Mn^{3+} となり、それに伴って Fe^{3+} の一部が Fe^{2+} になっているという説もある (以下モデル②)。Bサイトのイオン配置とりわけ Fe^{2+} の存在は磁気特性だけでなく電気抵抗にも大きな影響を与えるため、これらの実態を把握することはソフトフェライトの基礎物性理解のために重要である。そこで本実験では中性子回折により各サイトのイオン配置と各イオンの価数を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

測定した試料の組成は $Mn_{1.14}Fe_{1.86}O_4$ である。MnフェライトではFeとMnの組成を任意に変化させ得るが、ストイキオメトリの $MnFe_2O_4$ よりもFeリッチ (Mnプア) 組成になると、上記のモデル①でもモデル②でもBサイトに Fe^{2+} が不可避免的に発生してしまう。この場合、どちらのモデルが正しいか?の判定には Fe^{2+} の発生量がどれくらいか?という定量的な議論が必要になる。このためモデルの妥当性についての判定が難しくなる可能性がある。そこで今回の実験では、少なくともモデル①ではBサイトに Fe^{2+} が存在しない筈のFeプア (Mnリッチ) 組成を使用した。試料は、 Fe_2O_3 と Mn_3O_4 を原料に用いて通常の粉末冶金プロセスで作製した。焼結は $1350^{\circ}C \times 8h$ 、空気中で行い、降温時に N_2 フローとして試料の酸化を防いだ。得られた焼結体を粉砕して測定に供した。なお、ICP分析によりFeとMnの組成比が上記分子式記載の組成と矛盾無いことを確認した。中性子回折パターンの測定にはJRR-3のHRPDを使用した。中性子線の波長は0.1823nm、コリメーターは $12' - 40' - 試料 - 12'$ 、測定温度10Kで測定した。試料ホルダーにはバナジウム製の円筒 (直径6mm) を使用した。得られた回折データの構造解析にはRIETAN-2000⁴⁾を用いた。ただし中性子回折で磁性元素を対象とする場合、RIETAN-2000のデフォルト設定では同じ元素で価数の異なるイオンの混在が扱えない。そこで本検討では、核散乱パラメーターが記載されたデータファイルを工夫して Mn^{2+} と Mn^{3+} 、 Fe^{2+} と Fe^{3+} を区別して扱えるようにした。また、測定温度が10Kと低温であることから、各イオンの磁気モーメントを $Mn^{2+} : 5 \mu_B$ 、 $Mn^{3+} : 4 \mu_B$ 、 $Fe^{2+} : 4 \mu_B$ 、 $Fe^{3+} : 5 \mu_B$ に固定した。Aサイト内およびBサイト内では磁気モーメントは平行、A-Bサイト間では反平行 (いわゆるネールモデル) として解析を行った。 Mn^{3+} 、 Fe^{2+} はBサイトを占める傾向が強いことから⁵⁾、これらのイオンはAサイトには存在しないと仮定した。さらに各サイトの占席率 (の総和=1)、組成、電気的中性の各条件を満たすように線形制約条件を課した。

3. 実験結果

図1に測定した中性子回折パターンと各モデルに従ってフィッティングを行った結果を示す。観測された回折ピークは全てスピネル構造からのものであり、試料はスピネル単相であることが確認された。

また、Bサイトに Fe^{2+} は存在しないという仮定 (モデル①) のもとにフィッティングを行った結果を図1の上段に、Bサイトに Mn^{2+} は存在しないとしてフィッティングを行った結果 (モデル②) を図1下段に示した。図1中にはそれぞれのモデルにおけるサイト占席率の表も示したが、どちらのモデルでもAサイトの約80%が Mn^{2+} で占められており、測定した試料も「80%正スピネル」になっていることが分かった。一方、Bサイトのイオン配置に関しては、モデル①よりもモデル②の方がフィッティング度合いの指標であるS値が小さくなっており、Bサイトに Fe^{2+} が存在するモデル②の方が妥当性が高いという結果になった。なお、両モデルとも格子定数は0.851nm、酸素パラメーターは0.386でありMnフェライトに関する文献値⁵⁾ (それぞれ0.850nm、0.385) と概ね一致した。

図1の両者を見比べると、磁気散乱の寄与が大きい(111)ピークや(222)ピークでモデル②の方がフィットが良いことが分かる。Bサイトにおけるイオン配置の変化は一分子あたりの磁気モーメントの大きさに影響するので、モデル①とモデル②の差異の一因として磁気モーメントの違いが考えられる。図1中に示したイオン配置から一分子あたりの磁気モーメントの大きさを求めると、モデル①の場合 $4.86 \mu_B$ 、モデル②で $4.52 \mu_B$ となる。試料の10Kでの磁気モーメントの大きさは未だ測定していないため現時点ではどちらが妥当か明言はできないが、Mnフェライトの低温での磁気モーメントの大きさとしては $4.5 \sim 4.6 \mu_B$ の値が報告されており⁵⁾、この点からもBサイトに Fe^{2+} が存在するモデル②の方が、より妥当性が高いと言える。

今後、試料の磁気モーメントを実測するとともに、メスバウワー分光や滴定法など別手段でも Fe^{2+} の有無を確認するなどして、今回得られた結果を補強・検証していきたい。なお、Mnフェライトの磁気構造に関して上述のネールモデルとは異なるモデル (サイト内でも磁気モーメントが部分的に反平行になるというもの) が最近提案されたが³⁾、このモデルに基づいてフィッティングをかけてもS値で2以上の値しか得られなかった。

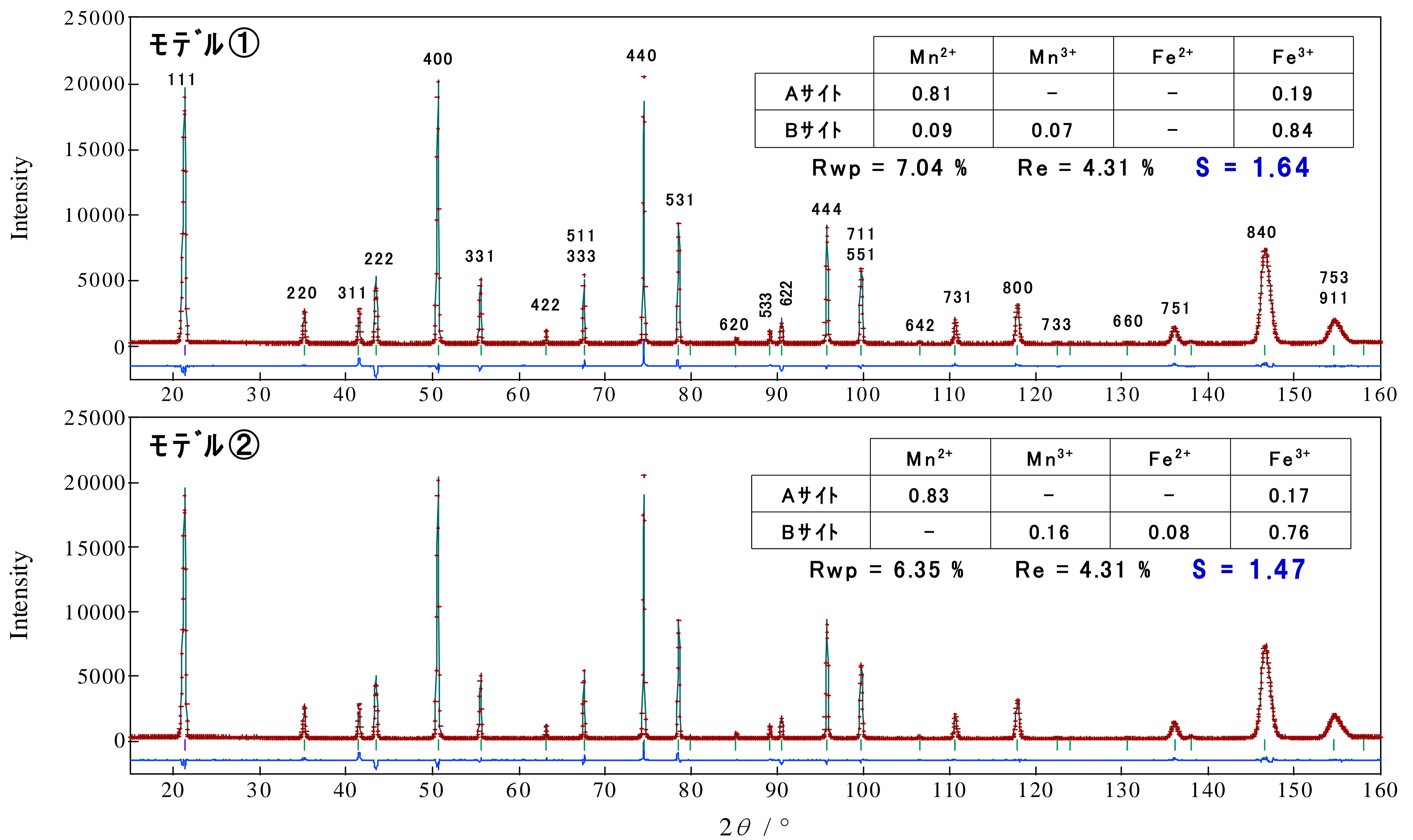


図1 Mn_{1.14}Fe_{1.86}O₄の中性子回折パターン(赤)と各モデルによるフィッティング結果(緑)

4. まとめ

HRPDを用いた低温(10K)での中性子回折実験の結果、Feペア組成のMnフェライトにおいてもBサイトにFe²⁺の存在が示唆された。今回のトライアルユースにより、フェライトのイオン配置を非破壊で明らかにする手段として中性子回折が有効であることが分かった。今後、組成や添加物、プロセス条件などによりイオン配置がどのように変化するかといった調査も行いたい。

5. 謝辞

HRPDでの測定に際しJAEAの山内宏樹博士にご協力とご助言を頂きました。また当社の尾田、金子の両氏には解析について助言頂いた。謹んで御礼申し上げます。

6. 参考文献

- 1) J. M. Hastings and L. M. Corliss: Phys. Rev. **104** (1956) 328.
- 2) F. W. Harrison, W. P. Osmond, and R. W. Teale: Phys. Rev. **106** (1957) 865.
- 3) J. H. Shim and S. Lee: Phys. Rev. B **75** (2007) 134406.
- 4) F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, **198** (2000) 321
- 5) J. Smit and H. P. J. Wijn: "Ferrites" Philips Technical Library (1959).