

酸化物超伝導材料の製造プロセスにおける 結晶構造変化の解明

利用者 ○今瀬肇¹、山口浩司²

所属 ¹茨城県企画部、²住友電気工業(株) 解析技術研究センター

1. はじめに（背景、目的等）

酸化物超伝導材料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を用いた超伝導線材は送電線や船舶用・自動車用のモーターなどへの実用化に向けた試作研究が進められており、更なる進展に向け、より大電流を流せる線材の開発が求められている。線材の製造プロセスは、図1に示すように、原料粉末を銀パイプに充填して、これを伸線し、これを60~120本程度束ねて再度伸線する。これを幅4mm・厚さ0.2mm程度のテープ状に圧延した後焼結するというものである。

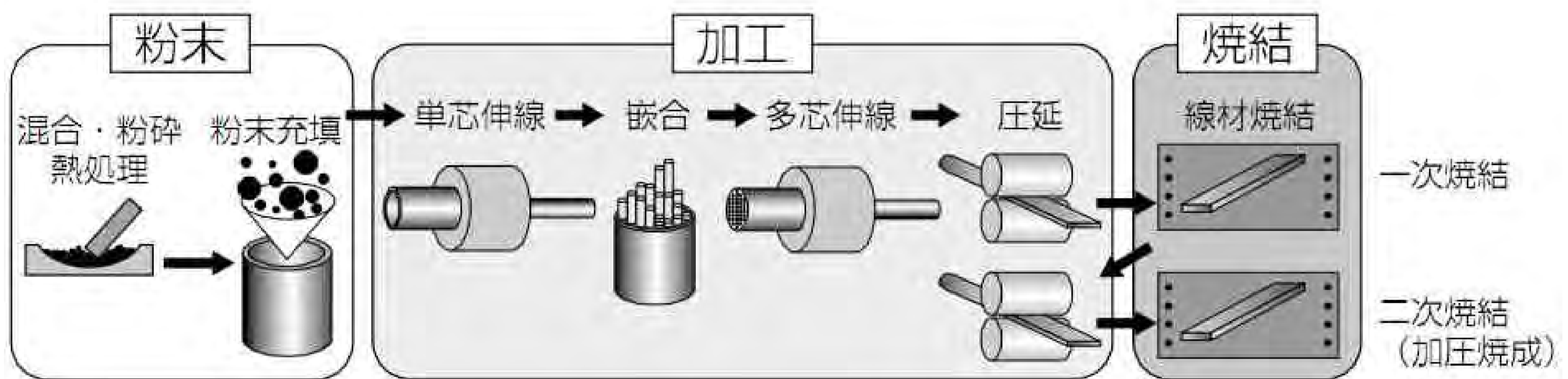


図1 酸化物超伝導線材の製造プロセス。

この中で、圧延後の焼結過程については、試料が薄いため、放射光（高エネルギーX線）を用いることで反応過程や配向性など種々の非破壊評価を実施している。一方、焼結前のプロセスでは、伸線や圧延による原料粉末の破碎や反応が生じていると推定されるが、実態は未解明である。これは、線材を解体すると空気や水分との反応で状態が変化すると考えられているにも関わらず、線径が太く、X線では非破壊評価が不可能なためである。しかし、焼結前の線材中での結晶相や組織の情報を得て、この過程を制御することが、今後の更なる特性向上には必須と考えており、中性子回折による非破壊評価に期待している。今回は、焼結前の太い線材の中性子回折測定を実施し、どの程度のデータが得られるのかを確認し、更なる解析に向けた課題を抽出することを目的とした。

2. 実験方法

測定試料は、単芯の8.25mmφ、2.7mmφの線材、多芯の1.8mmφの3種類の線材である。これらは、何れもバナジウム製の試料筒に入るだけ束にして詰め、測定試料とした。具体的には、8.25mmφは1本、2.7mmφは8本、1.8mmφは10本を試料としていた。なお、試料の両端は水分等との反応による変質を抑えるため、切断後、速やかにエポキシ系接着剤で封止している。実験には波長0.1823nmの中性子線を用いてHRPDを標準的な状態で使用している。強度を稼ぐために、第一コリメータは開放位置（~35'）とし、測定のステップは0.05°とした。また、試料内の配向等の影響を除去するために、測定中は試料を回転させている。測定時間は、各試料を約12時間とした。

3. 実験結果

測定した回折データを図2に示す。図より明らかなように、何れの線材においても銀以外にも回折ピークが多数観察されている。これらのピークの帰属については現在も解析を継続しており、代表的な原料相や中間生成物からの回折ピークと考えているが、現時点では強度が弱く、隣接したピークが分離できないなどの理由で、物質を同定するには至っていない。

4. まとめ

今回の課題の実施により、焼結前の超伝導線材の非破壊回折測定が可能であることが明らかとなった。このようなデータは今回はじめて採られたものであり、今後の線材プロセスの改善にとって、有用な情報を与えるものと期待される。しかし、詳細な物質同定や定量的な化合物量の比較、ピークプロフィールからの結晶性解析を行なうには、更にピークの分解能を上げ、かつ強度も稼ぐ必要がある。現行のHRPDでは、1試料に数日を要することが予測され、J-PARCの利用を検討してゆく。

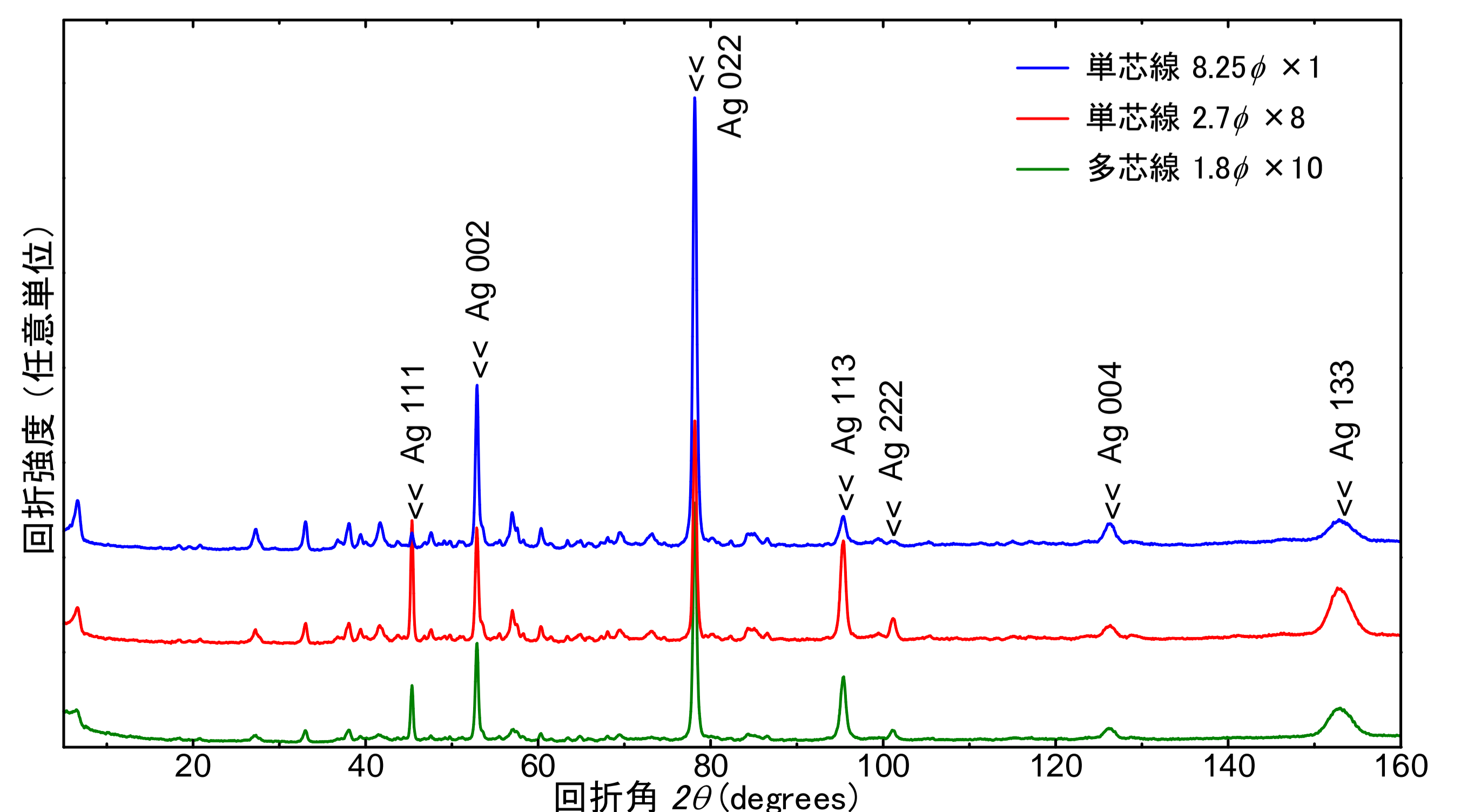


図2 回折データ

「ホウ素ドープダイヤモンド中のホウ素存在状態の評価」

利用者 ○今瀬 肇¹、安藤 豊²、吉川 博道²

所属 ¹茨城県企画部、²トーメイダイヤ株式会社

1. はじめに

ダイヤモンドは電位窓が広くかつ耐腐食性に優れていることから、汚水処理やフッ素ガス発生用など各種化学電極としての応用が期待され、開発が進んでいる。化学電極としては、一般にホウ素(B)をドープした導電性ダイヤモンド(BDD)を用い、その性能は、ダイヤモンドの結晶品質およびBの濃度・存在状態が深く関わっていると予想される。しかしながら、走査電子顕微鏡による表面形態観察、ラマン分光による膜質評価結果と化学電極としての性能との明確な相関は得られていない。結晶構造評価はX線回折で可能だが、軽元素(B)の存在状態を評価するのは困難である。これに対し、中性子回折ならば、結晶構造だけでなくCとBの吸収断面積の違いなどから、ダイヤモンド中に存在するBに関して評価出来る可能性があると考えられる。本実験では、B仕込み量が異なる3種のBドープダイヤモンドを準備し、中性子回折により評価を行うことにより、ダイヤの結晶構造およびBの存在状態に関する知見を得られるかどうかを試みた。

2. 実験方法

熱フィラメントCVD法により、Si基板上に表1に示す三種のBDDを作製した。得られたダイヤモンド膜は図1に示す手順で、試料容器に充填し、中性子回折による評価に供した。

表1 中性子回折評価に用いたダイヤモンド試料

	試料1	試料2	試料3
ホウ素仕込み量 * [ppm]	5,000	15,000	0

*CVD雰囲気ガス中のB/C比をppmで示しており、試料中のホウ素でない。

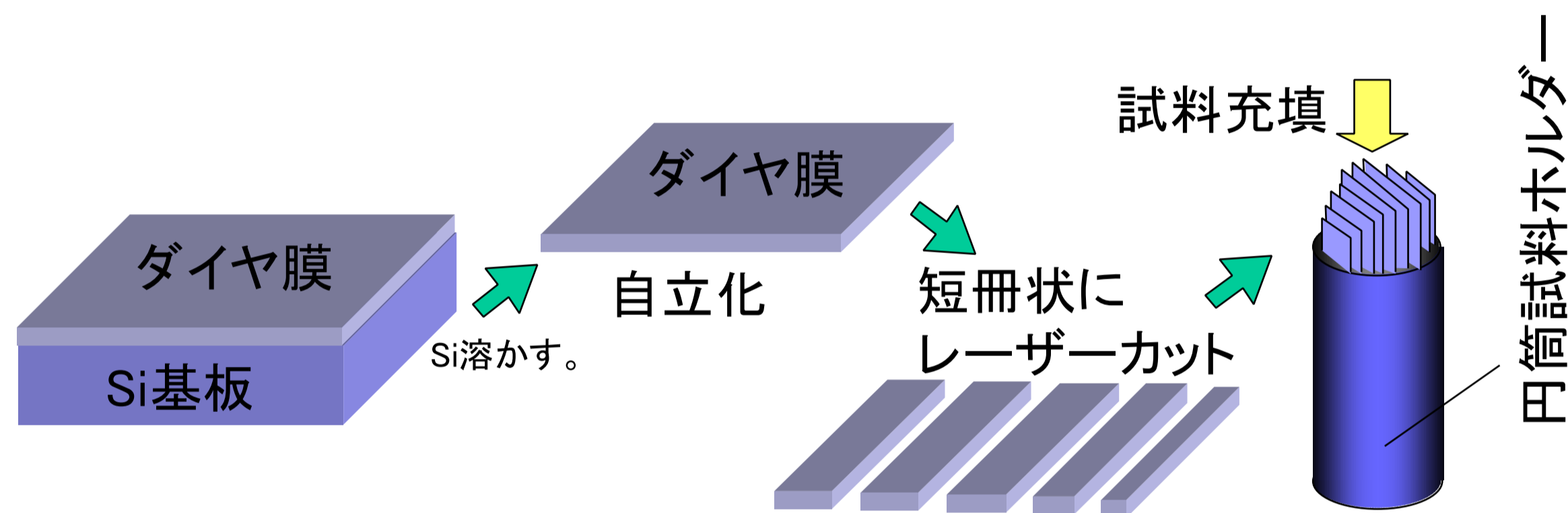


図1 ダイヤモンドサンプルの充填手順

3. 実験結果

得られた中性子回折の結果は各サンプルとも通常のダイヤモンドの(111)、(220)、(311)のピークを強く示し、懸念されたサンプル量の不足による回折強度不足は見られず、サンプル作製方法に問題が無いことを確認できた。

それぞれのピークはボロンのドープ量の増加に伴い低角側にシフトしていることから、ボロンの取り込み量に伴い格子間隔が広がっていることが示された。図2に(220)面の測定結果を示す。特に15000ppmの高ドープサンプルに関しては、ピークの対象性が大きく損なわれ、単一のVoigt関数によるフィッティングが不可能となり、ボロン由来の構造を考慮する必要性も示された。

4. まとめ

今回の評価結果からサンプリング手法に問題が無いことが確認でき、回折以外の構造解析への展開が容易である可能性が示された。構造解析手法としてはボロンの高い吸収係数によるバックグラウンドや、ピーク強度の変化が見られず、評価方法としてはXRD同等と言える。しかしながら評価時に、サンプルの中性子透過イメージをコントラストが高い状態で容易に得られることが確認できたことから、その濃淡はボロンの取り込み量に強く関連していると考え、通常、SIMS等の時間のかかる破壊評価でしか定量が難しい、ダイヤモンド中のボロン取り込み量を容易に評価出来る有効な手法として、中性子が活用できる事がわかった。今後さらに、中性子ラジオグラフィなど種々の評価を行い、ダイヤモンド中のBの存在位置を微視的(粒界・成長セクタ)・巨視的(基板内のドープむら)に観察することなどにより、ホウ素ドープダイヤモンドの化学電極としての性能向上に関する知見を得たい。格子定数は773 Kの方が296 Kより大きな値を示した。

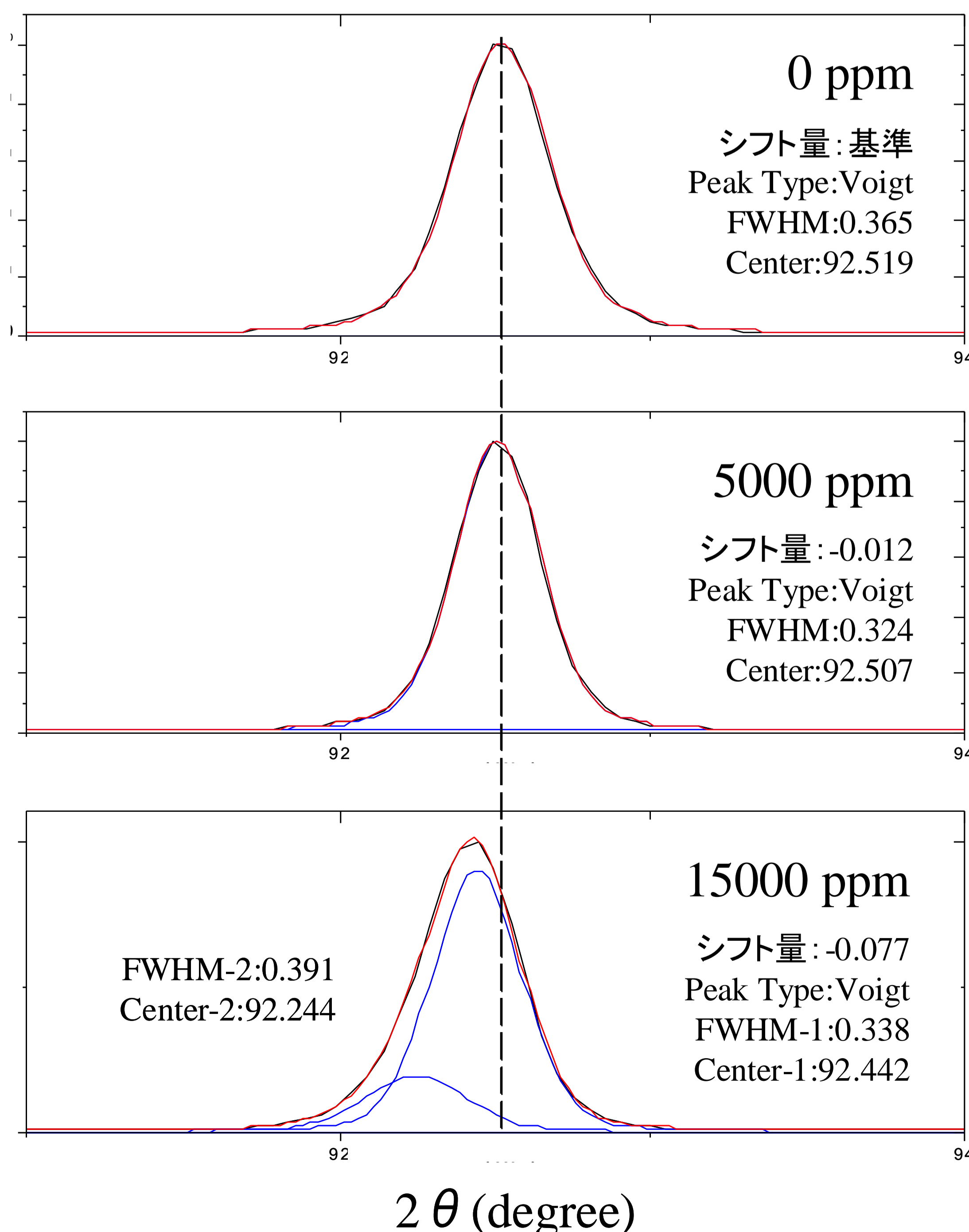


図2 (220)の中性子回折結果、(a)0ppm, (b)500ppm, (c)15000ppm.

中性子による軽水素有機化合物の 構造解析検討

利用者 ○伊藤弘、伊藤孝憲、小林香奈

所属 AGCセイミケミカル(株)

1. はじめに

中性子を用いる構造解析の魅力の一つとして、水素(H)についての情報を得ることができることがある。X線構造解析では有機物のC,N,O等の情報しか得られないが、中性子では反応に重要であるHについて議論が可能となる。しかし、実際はHの非干渉性散乱が大きく、精度の高い構造解析が困難となっている。そこでHを非干渉性散乱が小さく、干渉性散乱が大きい重水素(D)に置換することで改善することが可能となる。(図1参照)しかし、D置換はコスト、時間がかかり、またHを全てDに置換することは困難である。そこで本研究では中性子3軸分光器(TAS-1)にて弾性散乱、偏極中性子によって非干渉性散乱の低減を狙い、D置換なしでも精度の高い構造解析が可能であるか検討することを目的とした。

2. 実験方法

試料としてグルコース(和光純薬製)を用いた。10φのバナジウム管に試料を詰め、室温で測定を行った。波長: 2.357Å、アナライザーによって弾性散乱回折、また偏極中性子を用いて弾性散乱回折を行った。

3. 実験結果

図2に中性子弹性散乱回折パターンを示す。アナライザーによって非干渉性散乱を除くことを試みたが、10%程度しか除くことができなかった。図3にHRPD回折測定とTAS-1弾性散乱、偏極中性子による回折測定の比較を示す。偏極中性子を用いることによって、バックグラウンド(BG)を1/3に低減することができた。Hを含む有機材料等の構造解析には有効であると考えられる。しかし、ピーク半値幅(FWHM)はHRPDと比べると大きく、角度分解能が低い。また、偏極中性子を用いる回折実験は強度が1/10となり、測定時間が長くなる。

4. まとめ

弾性散乱によって非干渉性散乱を取り除くことは困難であった。一方、偏極中性子を用いることで非干渉性散乱を1/3に低減することができた。今後、分解能、中性子強度の高い回折計に偏極中性子測定手法が導入されることによって、有機材料をD置換することなく精度の高い構造解析が可能になると考えられる。

5. 謝辞

TAS-1の測定、偏極中性子に関しまして、日本原子力研究開発機構、中性子偏極解析磁性研究グループ、武田全康博士、加倉井和久博士、HRPDデータ提供に関しては新エネルギー材料研究グループ、井川直樹博士に多大なご協力を頂きここに感謝の意を表します。

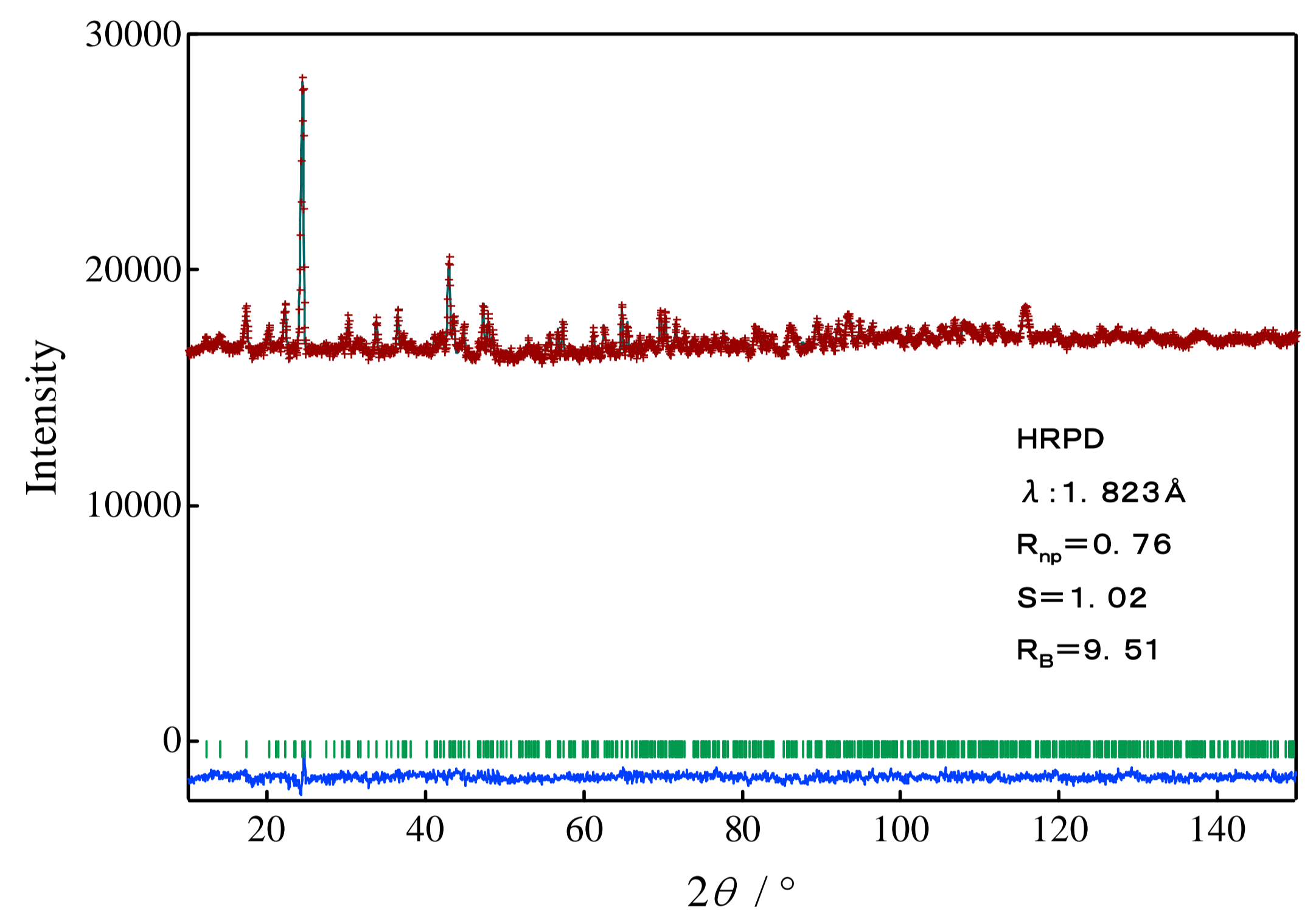


図1. (a) D置換なしグルコース

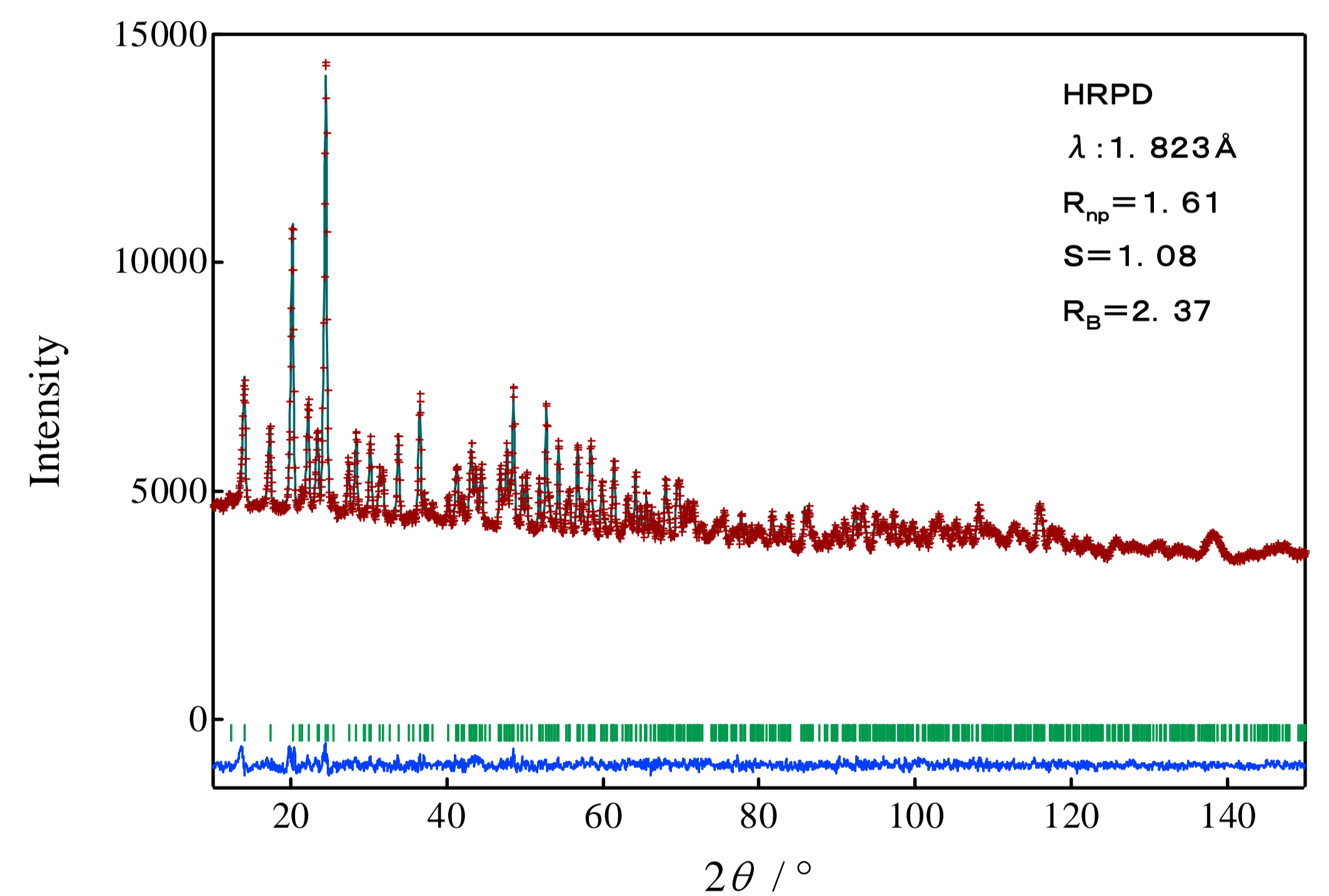


図1. (b) D部分置換グルコース

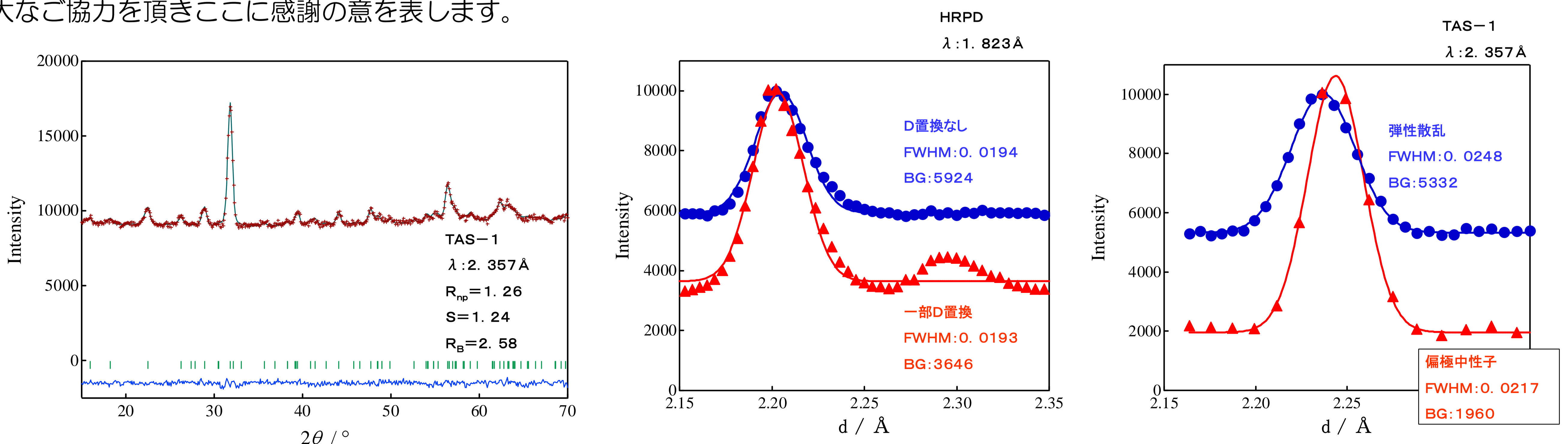


図2. 弾性散乱回折パターン

図3. (a)HRPDにおける回折パターン

(b)弾性散乱、偏極中性子を用いた回折パターン

ジルカロイ-2酸化膜中の水素の構造解析

利用者 ○栄藤 良則、青見 雅樹、坂本 寛、松永 純治
 所属 日本核燃料開発(株)

1. 目的

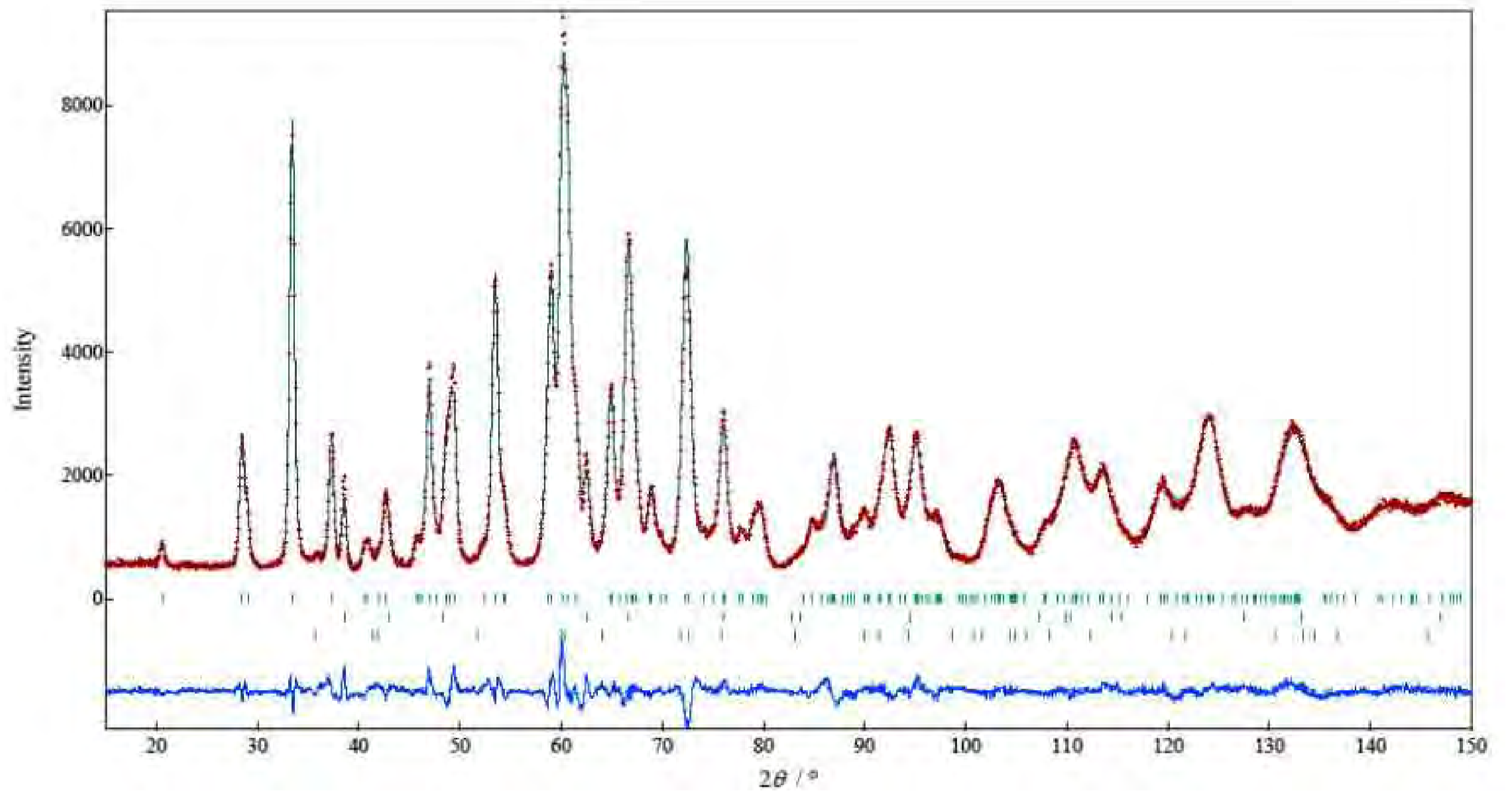
現在、国内の主要な電力供給源となっている軽水冷却型原子炉で使用されている燃料被覆管はZr合金製であり、使用中に冷却水により酸化され、水素を吸収することが知られている。水素吸収は材料の水素脆化をもたらす可能性があるため、水素吸収を抑制できる材料の開発が必要とされている。Zr合金の水素吸収は表面に形成された酸化膜を経由して生じるが、これまでZr合金酸化膜中の水素の挙動に関する情報はほとんど得られていない。よって、中性子回折による酸化膜の構造解析により、水素の存在位置や、移動に関する情報を得ることを目的とする。

2. 方法

Zr合金試料を高温D₂O重水蒸気中もしくは高温LiOD重水溶液中で完全に酸化させ、粉末試料を作製した。市販のZrO₂、Zr(OH)₄、D₂OおよびLiOD酸化粉末の計4試料についてHRPDを用いて中性子回折測定を行った。得られた結果についてRIETAN-2000^[1]を用いてRietveld解析を実施し、ZrO₂および水素の構造解析を試みた。

3. 研究成果

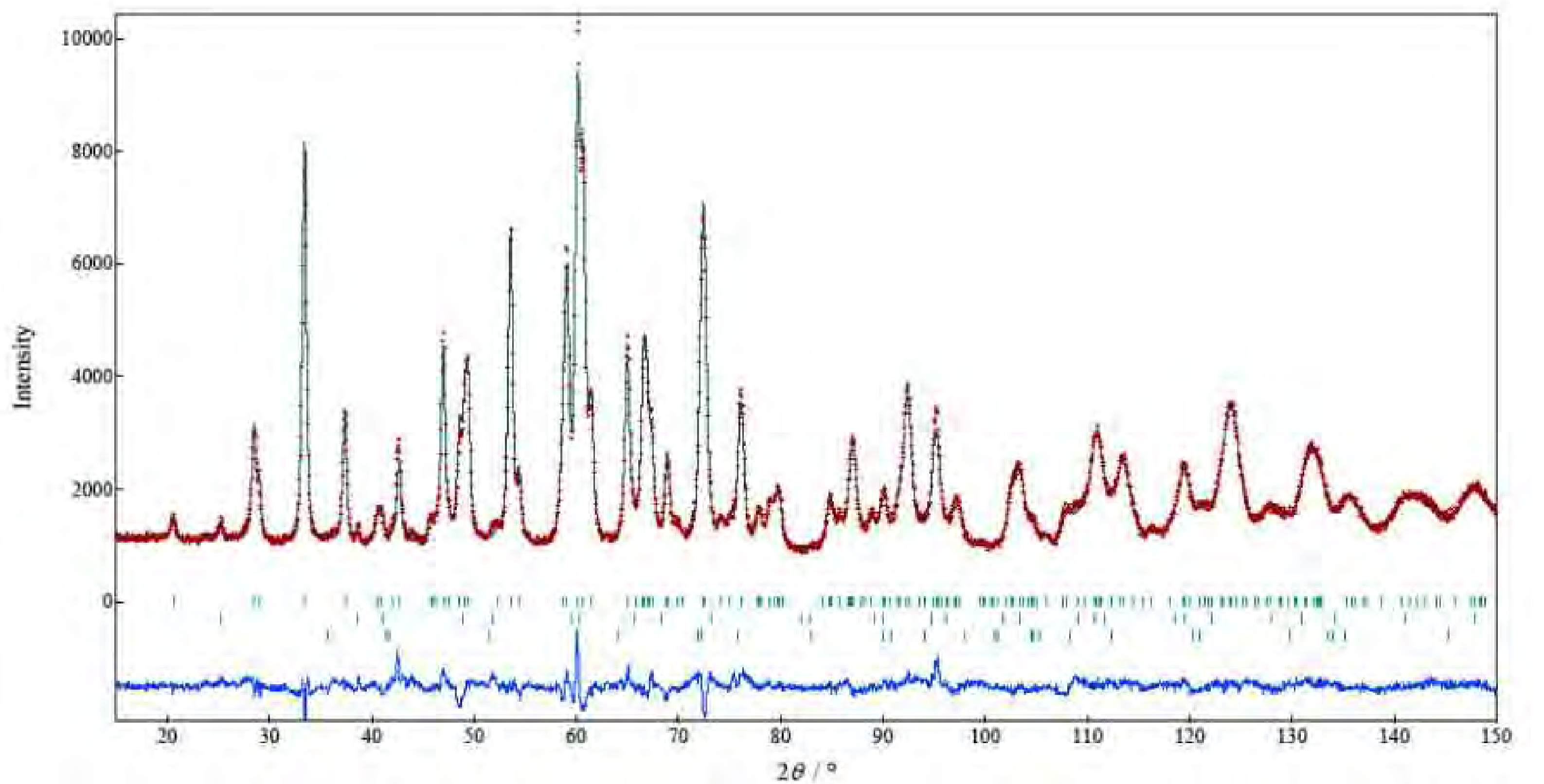
図にD₂OおよびLiOD酸化粉末試料についてのRietveld解析結果を示す。D₂O酸化粉末試料は、単斜晶+正方晶ZrO₂および正方晶ZrD₂の3相、LiOD酸化粉末試料の場合には、単斜晶+正方晶ZrO₂およびLiODの3相から主に構成されたと考えられた。Rietveld解析の定量分析では、ZrO₂中の正方晶の割合はLiOD酸化粉末試料の方がD₂O酸化試料よりも少ない結果となった。また重水素量はLiOD酸化粉末試料の方がD₂O試料よりも少ない結果となった。



(a) D₂O酸化粉末試料

4. 結論・考察

中性子回折データをRietveld解析することは、Zr合金中のDの存在形態の議論のみならず、試料中に結晶化して存在している相や元素の定量分析にも有効であることがわかった。今後、さらに試料の純度を上げたZr酸化粉末試料の中性子回折実験が必要であると考えられる。



(b) LiOD酸化粉末試料

5. 引用(参照)文献等

[1] 中井 泉、泉 富士夫
 粉末X線 解析の 実際-リートベルト
 法入門 朝倉書店

図 Zr合金酸化粉末試料の中性子回折データ
 およびRietveld解析結果

原子炉用水素化物の結晶構造

利用者 ○平井 睦¹、水迫 文樹¹、市川 真史¹、桜井博司¹、黒崎 健²

所属 ¹日本核燃料開発（株）、²大阪大学

1. 概要

HRPDを用いてハフニウム水素化物、並びにジルコニウム水素化物について中性子回折を行い、結晶構造を調べた。いずれも、(220)面に対応するピークが得られなかった。解析の結果、水素による影響であることが確認された。

2. 実験目的

Hf水素化物は、次世代高速炉の長寿命制御棒の有力な候補と考えられ、開発が進められている。しかし、その基礎的な物性に関する情報は十分ではなく、特に種々のH/Hf比のHf水素化物について、水素を含めた結晶構造に関する情報は整っていない。そこで、中性子回折を行い、Hf水素化物の結晶構造を調べ、Hf水素化物の基礎的な特性データを蓄積することを目的とする。ここで、Hf水素化物は、中性子吸収材であり、得られるピーク強度が弱いことを考慮して、Hfと同属でかつ中性子吸収の少ないZrの水素化物についても測定し、データを補強した。

3. 実験方法

試験に用いた試料データを表1にまとめる。Hf水素化物は、 δ 相に若干の α 相が混在するものであり、Zr水素化物は、 δ 相の単相試料である。測定にはHRPD（中性子線の波長：1.823Å）を用いた。バナジウム製試料ホルダーに、Zr水素化物の場合、直径約10.5mm、高さ約10.5mmの試料4個を、Hf水素化物の場合は中性子吸収を考慮して、直径約5mm、高さ約10.5mmの試料4個を装荷した。

4. 研究成果

Hf水素化物、及びZr水素化物について、図1に示す中性子回折パターンが得られた。いずれの試料にも、(220)面に対応するピーク(◆)が殆ど見られなかった。

5. 結論・考察

(220)面に対するピークが検出されなかったことに関し、Zr水素化物とZr重水素化物とについて解析・比較した結果、水素の影響であることが確認された。今回の測定により、中性子吸収の大きいHf水素化物についても測定が可能であることが確認され、水素化物の水素を含めた構造について貴重な情報が得られた。

6. 引用（参照）文献等

なし

表1 試料特性

試料		直径 (mm)	高さ (mm)	H / M	相状態
Zr水素化物	Z-1	約10.5	約10.5	1.60	δ 相単相
	Z-2			1.62	δ 相単相
	Z-3			1.57	δ 相単相
	Z-4			1.58	δ 相単相
Hf水素化物	H-1	約5	約10.5	1.37	δ 相(α 相)
	H-2			1.36	δ 相(α 相)
	H-3			1.36	δ 相(α 相)
	H-4			1.37	δ 相(α 相)

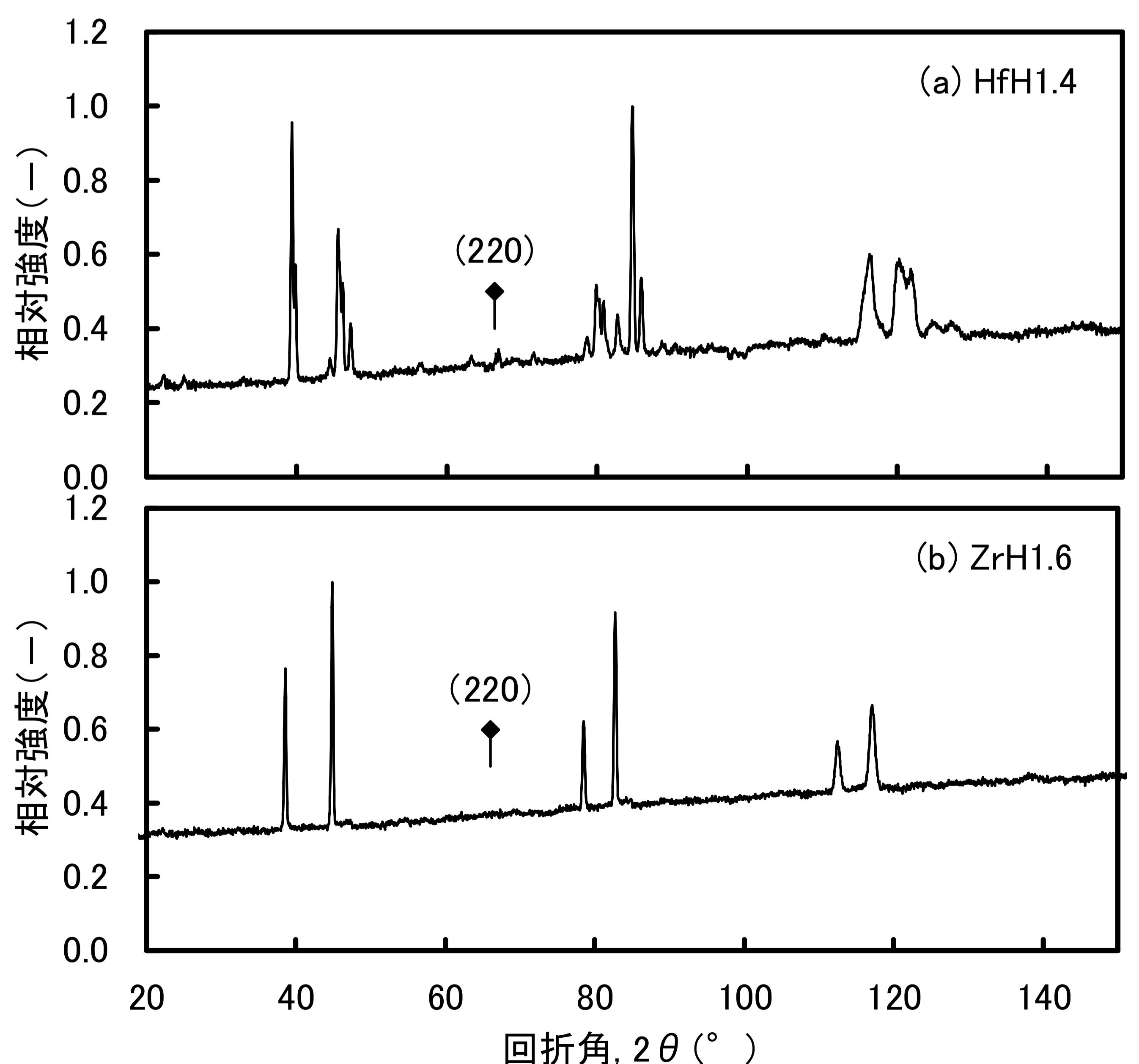


図1. Hf水素化物及びZr水素化物の中性子回折パターン（最大ピーク強度に対する相対強度）

光触媒TiアパタイトのCr,W添加による構造変化の解明

利用者 ○淡路直樹¹、土井修一¹、野村健二¹、塚田峰春¹、若村正人¹、山本孝雄²
 所属 ¹富士通研究所、²富士通(株)沼津工場

1. はじめに

新光触媒材料TiドーブCaアパタイトにおいて、Tiの置換サイト及びCrやWなどの金属ドーブに伴う結晶構造の変化を解明するために、JRR-3において、粉末中性子回折測定を行った。得られた回折データをもとに、Rietveld解析を行った結果、Tiイオンは、4fサイトのCaを置換している可能性が高いことが分かった。

2. 実験目的

新光触媒チタンドープカルシウムヒドロキシアパタイト(略称:Tiアパタイト)は、有機物を特異的に吸着する能力があるCaアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂に、Tiイオンをドーブしたものである。Tiアパタイトは、光を吸収して強い酸化分解力を持つヒドロキシラジカルを生成し、吸着した有機物を水と二酸化炭素にまで完全に酸化分解するため、抗菌マスクやエアコンのフィルターなど、環境材料として利用が進んでいる。また、この材料に微量のWやCrを添加することにより、光触媒活性作用を高めたり、光触媒効果に必要な光波長を可視光領域に近づけたりすることが検討されている。Tiアパタイトの結晶構造については、これまでの分析によりCaアパタイトのCaの約1割がTiに置き換わっていると推定している。光半導体触媒の結晶構造は、伝導帯のバンドギャップ構造に影響を与え、光触媒のラジカル発生性能に直接関係するため重要である。しかし、X線回折においては、Tiアパタイトは軽元素が多く、CaとTiの原子番号が近いこと、精密な構造解析は難しかった。一方、中性子回折では、軽元素にも感度があり、Caの散乱長は正であるのに対し、Tiの散乱長は負であることから精密構造解析に適している。今回我々は、高分解能中性子粉末回折装置(HRPD)の測定から得られるデータについて、Rietveld法による精密結晶構造解析を行うことで、Tiの置換サイトを同定し、WやCrをドーブすることにより引き起こされる結晶構造の変化を解明することを目的とした。

3. 実験方法

Tiアパタイトは、共沈法を用いてCaアパタイトから生成した[1]。生成したTiアパタイトに重水素置換処理を行い、測定試料としてTiアパタイト、WドーブTiアパタイト及びCrドーブTiアパタイトを準備した。また標準試料として、重水素置換処理を行ったCaアパタイトを準備した。準備した試料粉末を、直径15mmφのバナジウム製試料容器に充填し、試料の中性子回折を測定した。中性子回折測定は、中性子の波長:1.82371Å、コリメータ:Open、試料上流のスリット:15mm、2θ角度範囲:2.5~162.35°、角度ステップ:0.05°の各測定条件の下で行った。1試料あたり16~26時間の測定時間をかけることにより、5000カウント以上の中性子回折強度が得られた。

4. 研究成果

得られた中性子回折データをもとにRietveld解析を試みた。Rietveld解析用ソフトにはRIETAN-FP[2]を用いた。今回、Tiアパタイトの結晶構造として、図1に示すCaアパタイトの結晶構造(空間群:P 63/m, 格子定数:a=9.42Å, c=6.88Å)において、Aサイト(P 63/mの4fサイト)のCaがTiに置換された「モデルA」及び、Bサイト(P 63/mの6hサイト)のCaがTiに置換された「モデルB」という2つの構造モデルを仮定した。解析において、標準試料のCaアパタイトの回折データを用いて、各原子の分極座標、原子変位パラメータ及び重水素置換率などの結晶構造パラメータの最適化を行い、Tiアパタイトの構造パラメータの初期値とした。また、回折データには、アモルファス相からのバックグラウンド散乱が観測された。今回、バックグラウンドは、Sonnerveld-Visser法[4]により処理した。図2(a)及び(b)に、Tiアパタイトの中性子回折データについて、それぞれ2つのモデルでRietveld解析を行った結果を示す。図2の回折プロファイルは、アモルファス相のバックグラウンドを除去したプロファイルである。図2の解析結果から、Tiアパタイトの結晶構造モデルとして、モデルAの方がフィッティング後のR因子が小さいことから、ドーブされたTiイオンは、図1のAサイトのCaを置換している可能性が高いことが分かった。このことから、Tiイオンが特定のCaサイトを優先的に置換することにより、光触媒効果が発現している可能性が考えられる。今後のTiアパタイトの解析において、2つのサイトのTi置換率をパラメータにした詳細な解析を行うことや、WやCrをドーブした試料の解析により、WやCrのドーブによる結晶構造の変化を明らかにする予定である。

5. 引用(参照)文献等

- [1] M.Wakamura, FUJITSU 59.2 (2008) 34
- [2] F.Izumi and T.Ikeda, Mater.Sci.Forum, 321-324 (2000) 198
- [3] K.Momma and F.Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653
- [4] E.J.Sonnerveld and J.W.Visser, J. Appl. Crystallogr., 8 (1975) 1

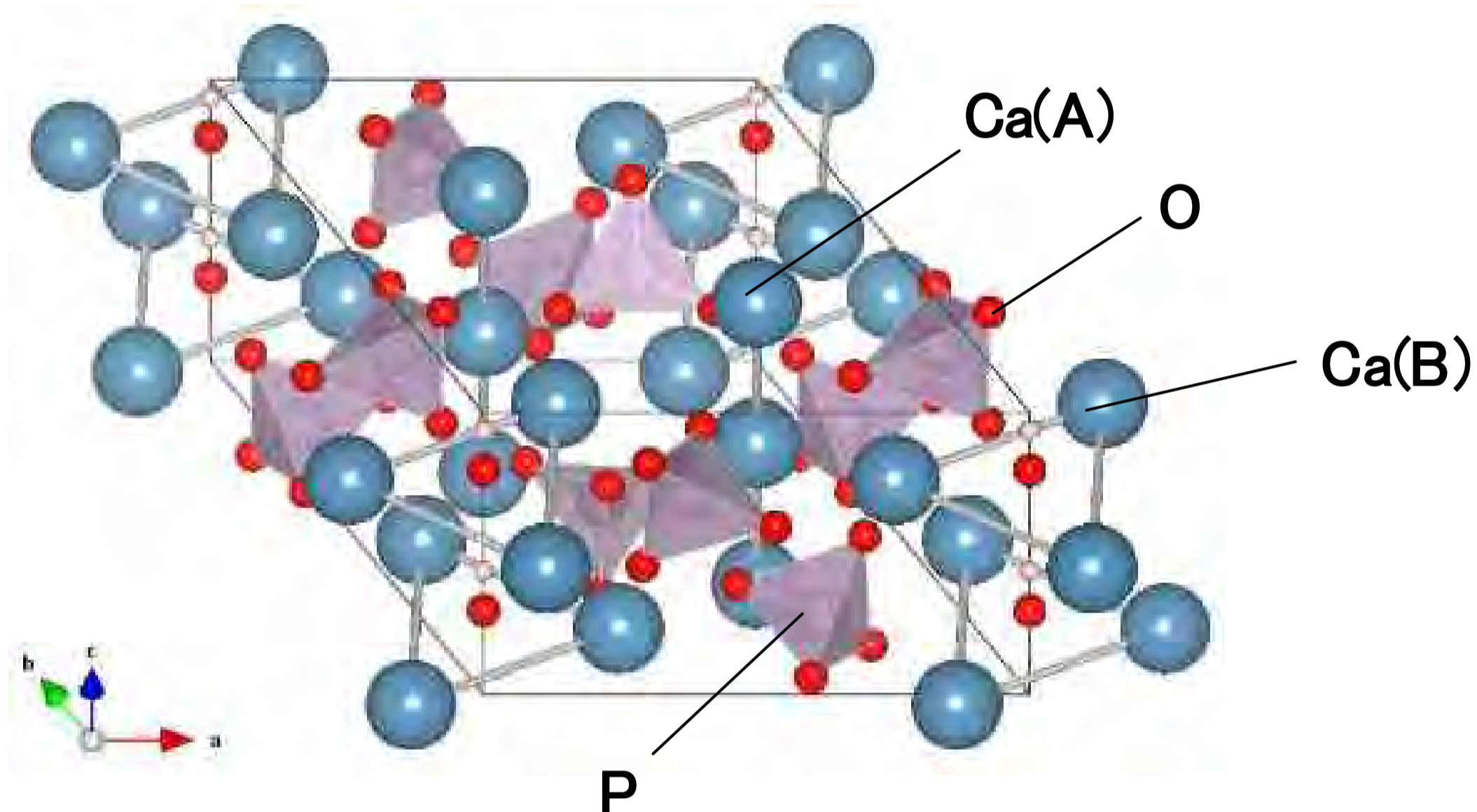


図1 Tiアパタイトの母相となるCaアパタイトの結晶構造。結晶構造の描写には、VESTA[3]を利用した。

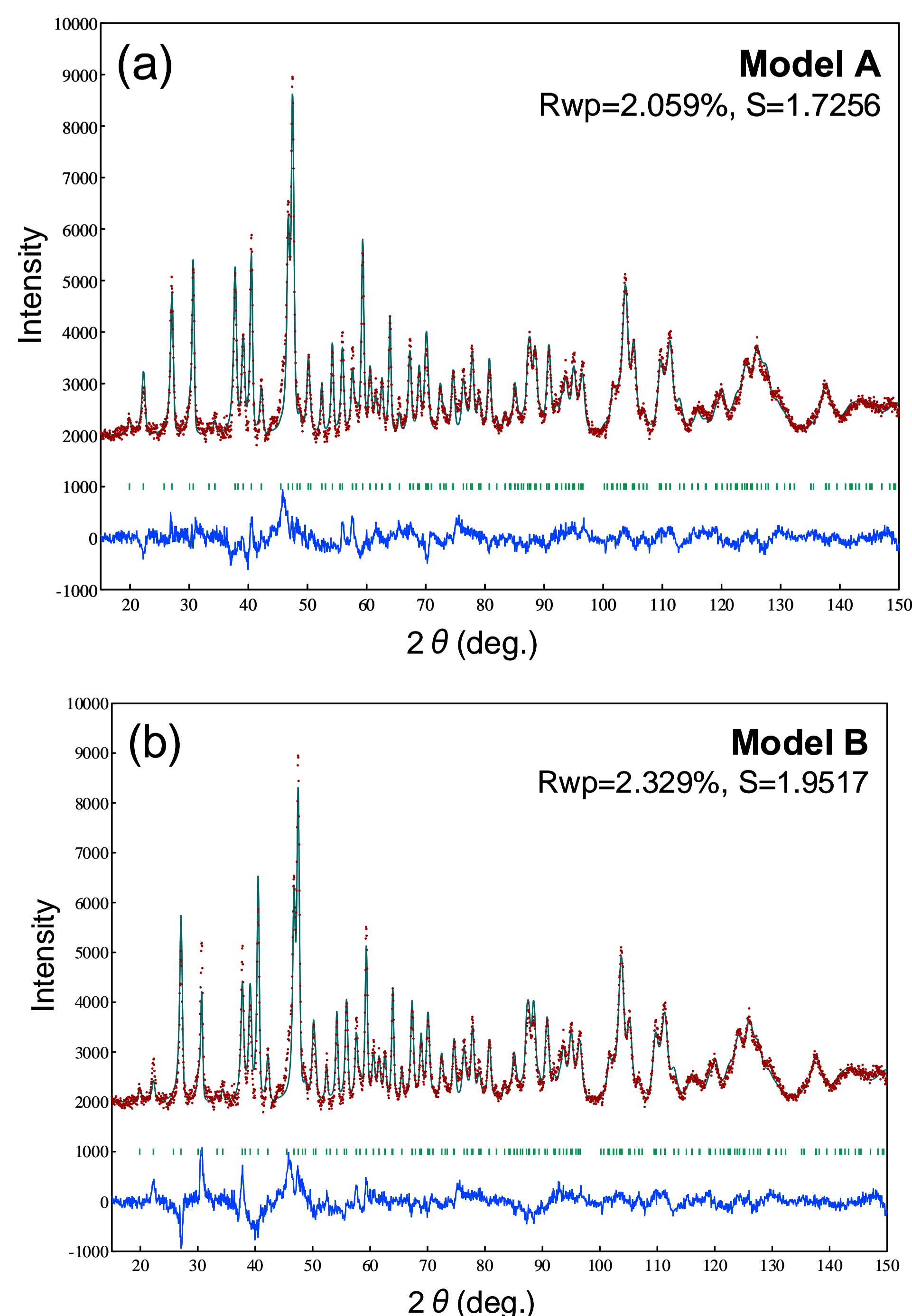


図2 中性子回折プロファイルのRietveld法による解析結果

光触媒TiアパタイトのCr, W添加による構造変化の解明

利用者 ○淡路直樹¹、土井修一¹、野村健二¹、塚田峰春¹、若村正人¹、山本孝雄²
 所属 ¹富士通研究所、²富士通(株)沼津工場

1. 要旨

新光触媒材料チタンアパタイトにおいて、結晶中のTiサイトを同定し、さらにCr,Wなどの金属元素のドーピングに伴う結晶構造の変化を解明するために、JRR-3において、粉末中性子回折実験を行った。得られた回折データをもとに、TiイオンがCaサイトに置換するモデルに基づいて、その置換率を構造パラメータとするRietveld解析を行った。その結果、Tiイオンは、4fサイト及び6hサイトのCaイオンを置換しており、4fサイトの置換率の方が高いことが分かった。

2. 実験目的

光触媒チタンアパタイト（以下、TiHAP）は、有機物を特異的に吸着する能力があるカルシウムヒドロキシアパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂（以下、CaHAP）に、Tiイオンをドーピングしたものである。TiHAPは、光を吸収して強い酸化分解力を持つヒドロキシラジカルを生成し、吸着した有機物を水と二酸化炭素にまで完全に酸化分解するため、抗菌マスクやエアコンのフィルターなど、環境材料としての利用が進んでいる。また、光触媒活性を高めるために、この材料に微量の金属元素を添加することにより、光触媒効果が発現する光波長を可視光領域に近づけることが研究されている。光半導体触媒の結晶構造は、伝導帯のバンドギャップ構造に影響を与え、光触媒のラジカル発生性能に直接関係する。TiHAPの結晶構造については、これまでの分析からCaHAPのCaの約1割がTiに置き換わっていると推定しているが、TiHAPは軽元素が多いためX線回折による精密な構造解析は難しく、その詳細はまだ良く分かっていない。一方、中性子回折は軽元素にも感度があり、特にCa原子の散乱長が正であるのに対し、Ti原子の散乱長は負であることから、TiHAPの精密構造解析に適していると考えられる。我々は、平成21年度に、JRR-3のHRPD装置を利用した粉末中性子回折実験を実施した。（課題番号10A-A120）その実験においては、粉末試料は重水置換処理を行ったものを利用したが、測定の結果、本材料に特有な吸着性により、重水が試料粉末表面に多量に吸着し、逆にこれが粉末中性子回折プロファイルにアモルファス的なバックグラウンドを生じさせることが判明した。一方、比較のために荒く測定した通常試料の中性子回折プロファイルでは、バックグラウンドは低く、詳細なRietveld解析が可能であることが判明した。今回の実験では、重水置換処理を行っていない試料について、高精度の粉末中性子回折測定を行うことにより詳細なRietveld解析を可能にし、TiHAPの構造を解明することを目的としている。

3. 実験方法

TiHAPは、共沈法を用いてCaHAPから生成した[1]。測定試料としてTiHAP及びCrドーピングTiHAPを準備した。また、標準試料としてドーピング前のCaHAP粉末を準備した。すべての試料を650度で熱処理を行った。準備した試料粉末を直径15mmφのバナジウム製試料容器に充填し、試料の中性子回折を測定した。中性子回折測定は、中性子の波長：1.82391 Å、コリメータ：Open、試料上流のスリット：15mm、2θ角度範囲：2.5~162.35°、角度ステップ：0.05°の各測定条件の下で行った。1試料あたり16~20時間の測定時間をかけることにより、5000カウント以上の中性子回折強度が得られた。

4. 実験結果

得られた中性子回折データをもとにRietveld解析を試みた。Rietveld解析にはRIETAN-FP[2]を用いた。図1にTiHAPの母相となるCaアパタイトの結晶構造(空間群：P 63/m, 格子定数：a=9.422Å, c=6.883Å)を示す。CaHAPの結晶構造中には、図中のCa(A)で示したcolumnar Caサイト(P 63/m - 4fサイト)と、Ca(B)で示したscrew-axis Caサイト(P 63/m - 6hサイト)の2つのCaサイトが存在する。今回、Rietveld解析において、TiHAP中のTiイオンは、上記の2つのサイトのCaイオンを置換するというモデルにより、それぞれのサイトの置換比率を構造パラメータとしてフィッティングを実行した。構造パラメータの初期値は、標準試料のCaHAPの回折データを用いて最適化した、各原子の分極座標、原子変位パラメータを用いた。表1および図2に、TiHAPの中性子回折データのRietveld解析から得られた結果を示す。今回、重水置換を行っていない試料を用いることにより、前回の実験で得られた重水置換データよりも、フィッティングの収束が良くR因子も小さくなり、図2のように測定値を良く再現している。表1に示した解析結果から、TiHAP中のTiイオンはCa(A)とCa(B)の両方のサイトのCaイオンを置換しており、特にCa(A)サイトの置換率の方が高いことが分かった。また、解析により得られた格子定数は、a=9.425Å及びc=6.879Åであり、Tiイオンのドーピングにより、CaHAPに比べてa軸がわずかに伸び、c軸が縮んでいることが分かった。今後、W及びCrをドーピングしたTiHAP試料のデータ解析も行い、ドーピングによる結晶構造の変化も明らかにする予定である。

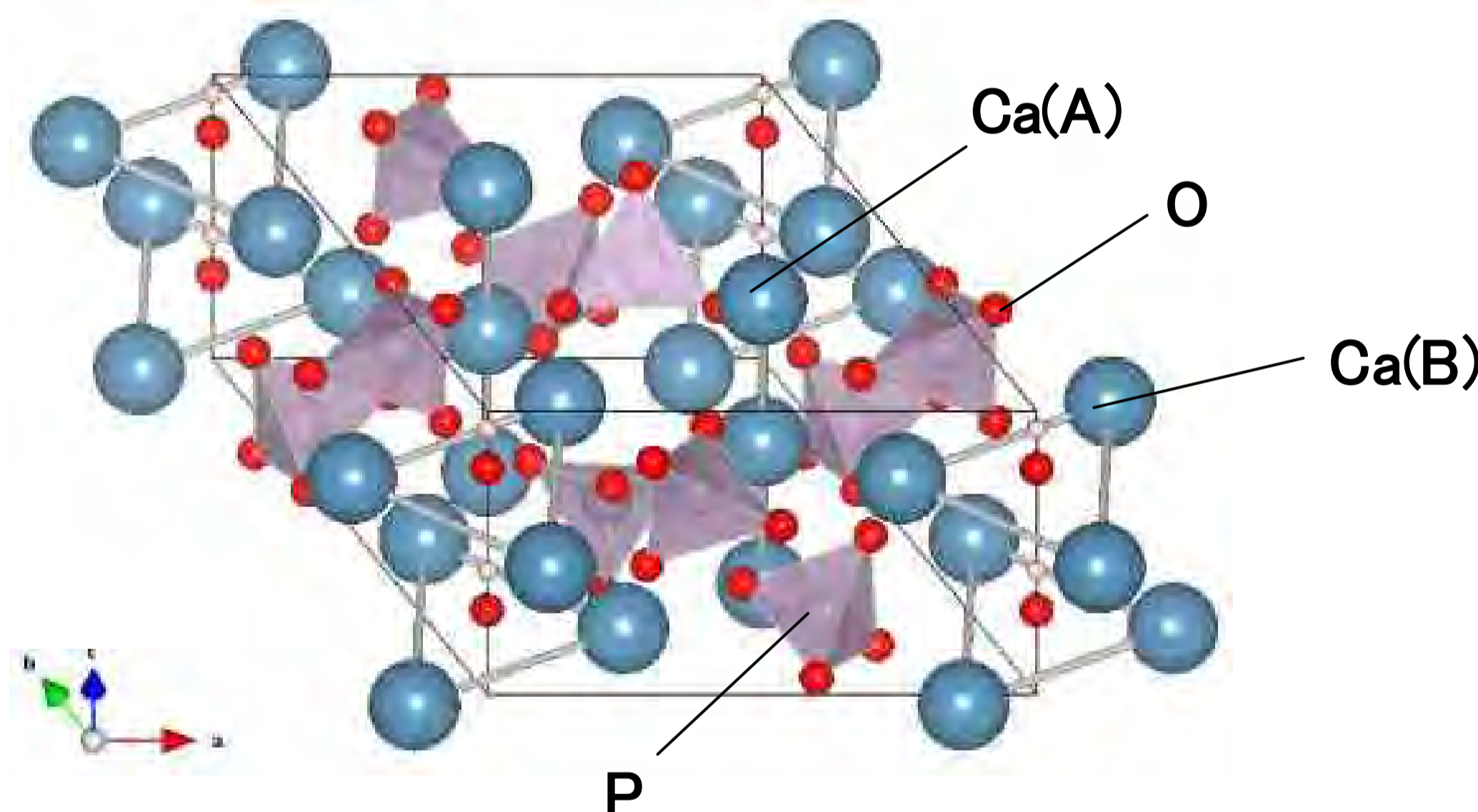


図1 Tiアパタイトの母相となるCaアパタイトの結晶構造。結晶構造の描画には、VESTA[3]を利用した。

表1 Rietan-FPによるRietveld解析結果

空間群及び格子定数	サイト	Atom	サイト占有率	信頼性因子
P63/m a=9.425Å c=6.879Å	Ca(A)	Ca	0.868(3)	R _{wp} = 2.117 S = 1.4815
		Ti	0.132	
	Ca(B)	Ca	0.921	
		Ti	0.079	

5. 引用文献

- [1] M.Wakamura, FUJITSU 59.2 (2008) 34
- [2] F.Izumi and T.Ikeda, Mater.Sci.Forum, 321-324 (2000) 198
- [3] K.Momma and F.Izumi, J. Appl. Crystallogr., 41 (2008) 653
- [4] E.J.Sonnerveld and J.W.Visser, J. Appl. Crystallogr., 8 (1975) 1

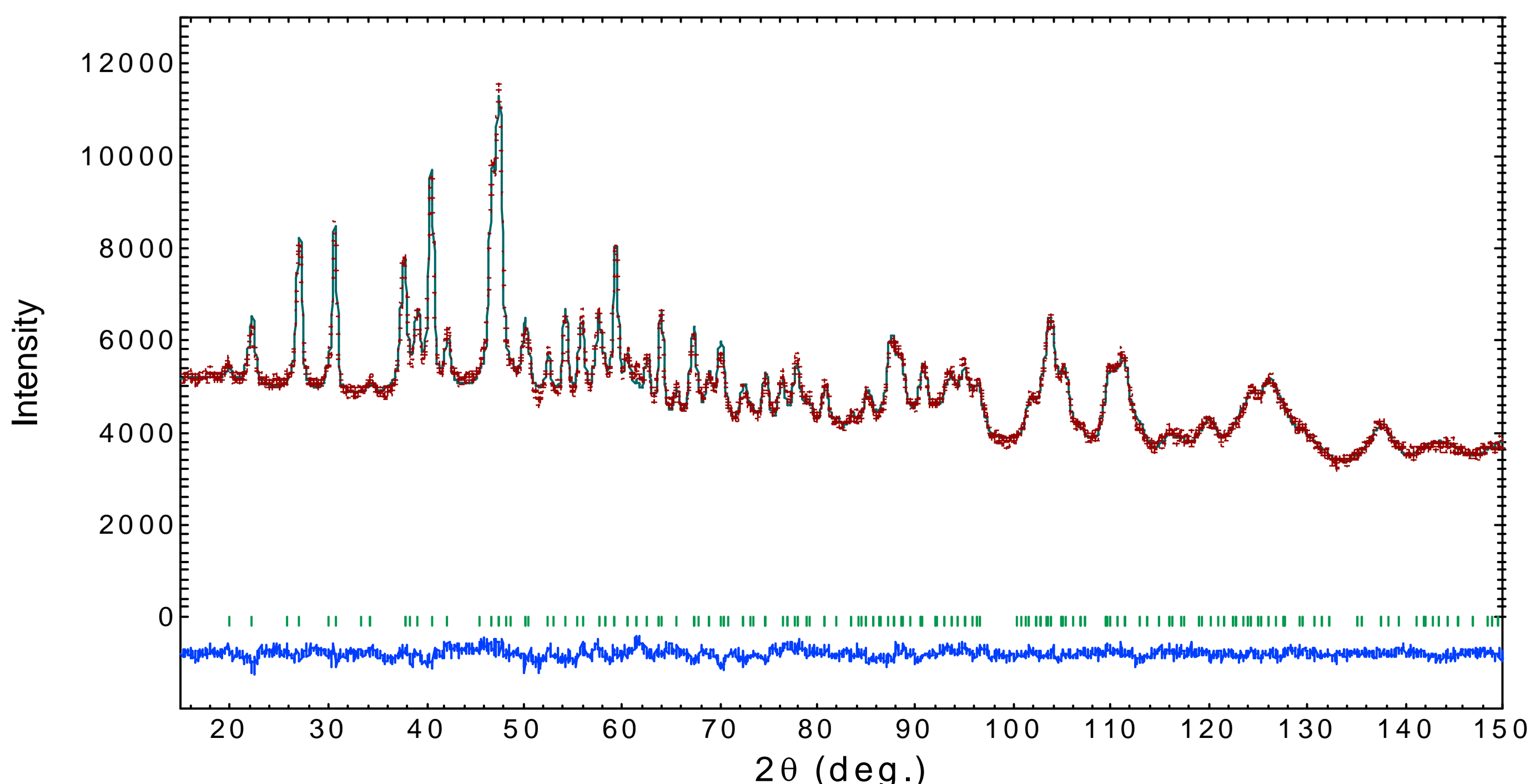


図2 TiHAPの中性子回折測定データ(点)とシミュレーション結果(実線)及び残差

中性子を利用した肉盛溶接硬化層内部の結晶構造およびひずみ解析

利用者 ○安井 治之、鷹合 滋樹
所属 石川県工業試験場

1. はじめに

肉盛溶接技術は、機械部品の修繕や部材における耐熱性・摩耗性向上のために多く利用されている。本技術は、肉盛材料を高温により溶融させ、冷却するという熱履歴と対象材料の希釈による影響および機械的性質のミスフィットにより多くの場合、熱ひずみが生じる。こういった問題に対し、同一形状によるテストピースによる確認などを事前に行っているが、実験的な手法により明らかにすることが必要になっている。ひずみを実験的に評価する技術としてX線による回折方法があるが侵入深さが約0.01mm以下ということで、数mmとされる膜の非破壊検査を行うには不十分と思われる。そこで本研究では侵入深さがX線に比べると数千倍とされる中性子を利用し、肉盛溶接層のひずみ解析を試みた。

2. 実験目的

耐熱性、耐摩耗性および補修技術である肉盛溶接技術は、多くの産業分野に活用されている。本技術は金属あるいはセラミックスを溶融し、非処理材料にコーティングする技術であるが、コーティングと母材間に生じる熱ひずみの解明が必要となっている。ひずみの評価手法として一般に利用されるX線法は表層から約0.01mm以下の表面であり、肉盛層の評価を十分に行うことができない。そこで、本研究では中性子を利用した内部のひずみおよび熱履歴による結晶構造の変化を検討することが目的である。

3. 実験方法

試料の肉盛溶接材料は金属とセラミックスから成る材料であり、処理前の粉末と肉盛層を作製し、その硬質膜部分のみを切り出した材料を比較として選択した。ひずみはJRR-3炉室内の高解像度中性子粉末計HRPDを使用した。装置の外観を図1に示す。



図1 HRPD 測定の外観（左：中性子入射、中央：回転試料台、奥：検出器群、右：ビームストップ（B4C）

4. 研究成果

得られた中性子回折スペクトルを図2に示す。多くのピークが測定範囲に見られており、結晶構造を評価することは難しくなっている。しかし、本課題の目的であるひずみに影響するピークシフトに着目したところ、 $2\theta=150$ 度付近において、ピークシフトが認められた（◆印）。これは溶接による熱履歴により内部の残留応力が変化していることを示している。また、波形の全体をみると、いくつかのピークが溶接後に生成されている傾向があり、熱履歴により新たな結晶構造が生成されていることがわかる。こういった新たな化合物の生成が溶接後における機械的性質の変化、残留応力の発生に寄与していることが予想される。以上の検討により、中性子を利用することで内部の結晶構造を測定することができ、本試料内部のひずみ結晶構造を評価することができた。また、同様の測定をX線により行ったが回折プロファイルは数個のピークしか得られなかった。この事の原因は今のところ不明ではあるが、本肉盛層の構造評価に中性子が適していることが示唆される。

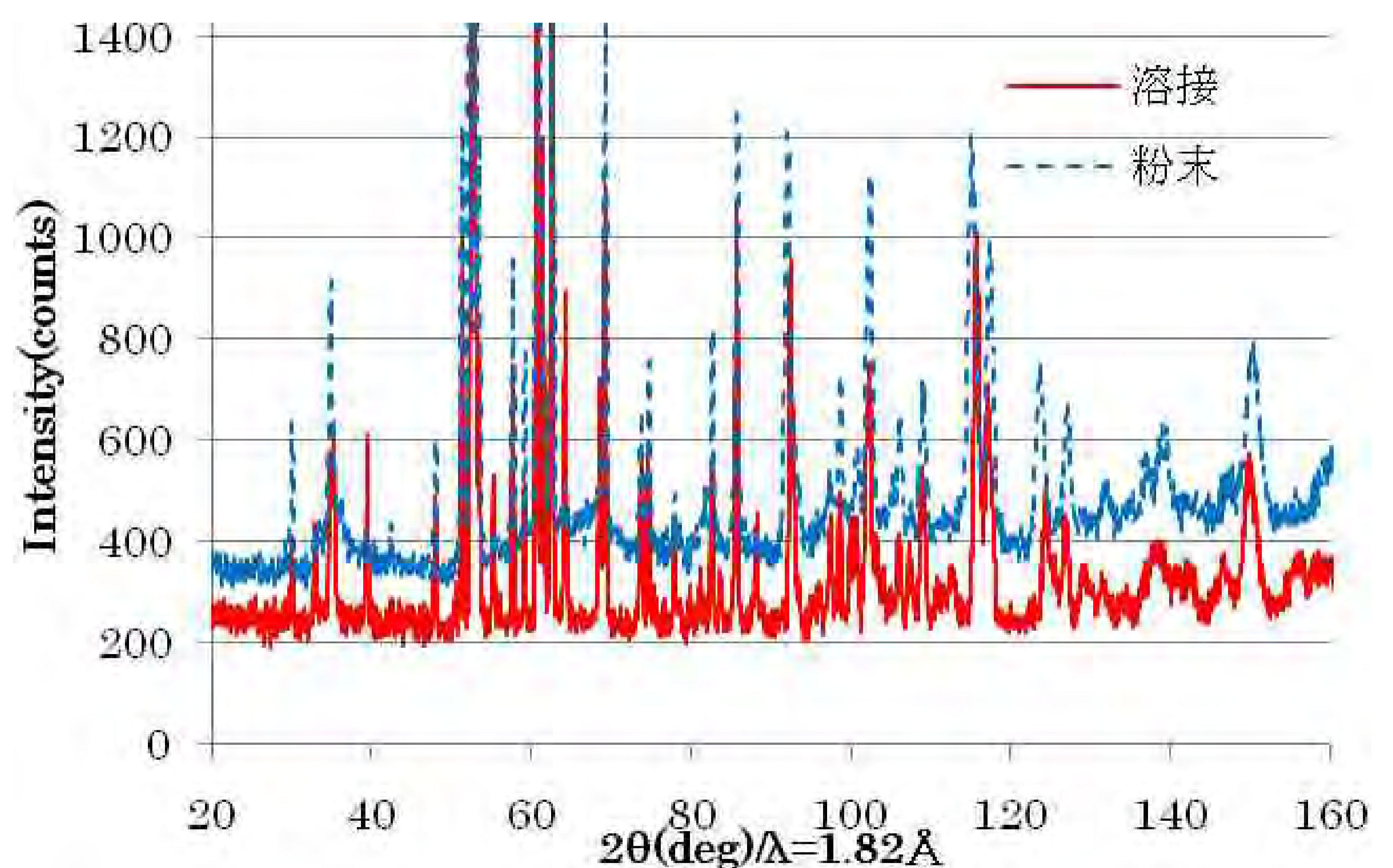


図2 中性子回折プロファイル

5. 結論・考察

溶接試料と粉末による格子面間隔 d をそれぞれ求め、それらの差から格子ひずみを算出することができる。溶接後のピークは低角側にシフトしており、これにより格子面間隔 d は増加し、引張の残留応力が発生していることが予想される。溶接後による残留応力は一般的には引張とされており、これらの抑制は製品の疲労強度や耐食性などに優位にはたらくことが予想される。今後は種々の製造工程の調整（応力除去熱処理、予熱等）の効果を定量的かつ全体的に評価していくことが中性子法に期待される。今後は、ピークシフトに着目した系統的な実験が望まれる。

有機低分子結晶粉末構造解析

利用者 ○中井宗紀

所属 富士フィルム(株)

1. はじめに

X線および中性子の粉末回折により、銅フタロシアニンの結晶構造を決定した。

2. 実験目的

有機低分子材料の機能発現には、単分子の形状のみならず、水素結合など分子間相互作用が重要であることが多い。単結晶試料を得ることが困難な場合、粉末回折による結晶構造解析が不可欠となるが、水素位置の情報を得たい場合は、X線よりも中性子が有利である。さらに、粉末は単結晶よりはるかに短時間で測定できるため、とくに中性子回折では粉末の有効性が大きい。本課題では、種々の機能性材料の骨格として利用される銅フタロシアニン(市販品)を標準試料として結晶構造を決定した。

3. 実験方法

基本骨格をX線回折で、水素位置を中性子回折で決定した。パターンソン法でCuの位置を決定した後、実空間法でパッキングを決定した。また、水素位置は最小二乗法で決定した。

4. 研究成果

粉末X線回折によりパターンソン法で重原子の位置を決定し、それをもとに実空間法でパッキングを決定した。文献値と同様の妥当な結果が得られた。[1]

これを基に、粉末中性子回折により最小二乗法で水素位置を決定し、妥当な最終構造を得た。[2]

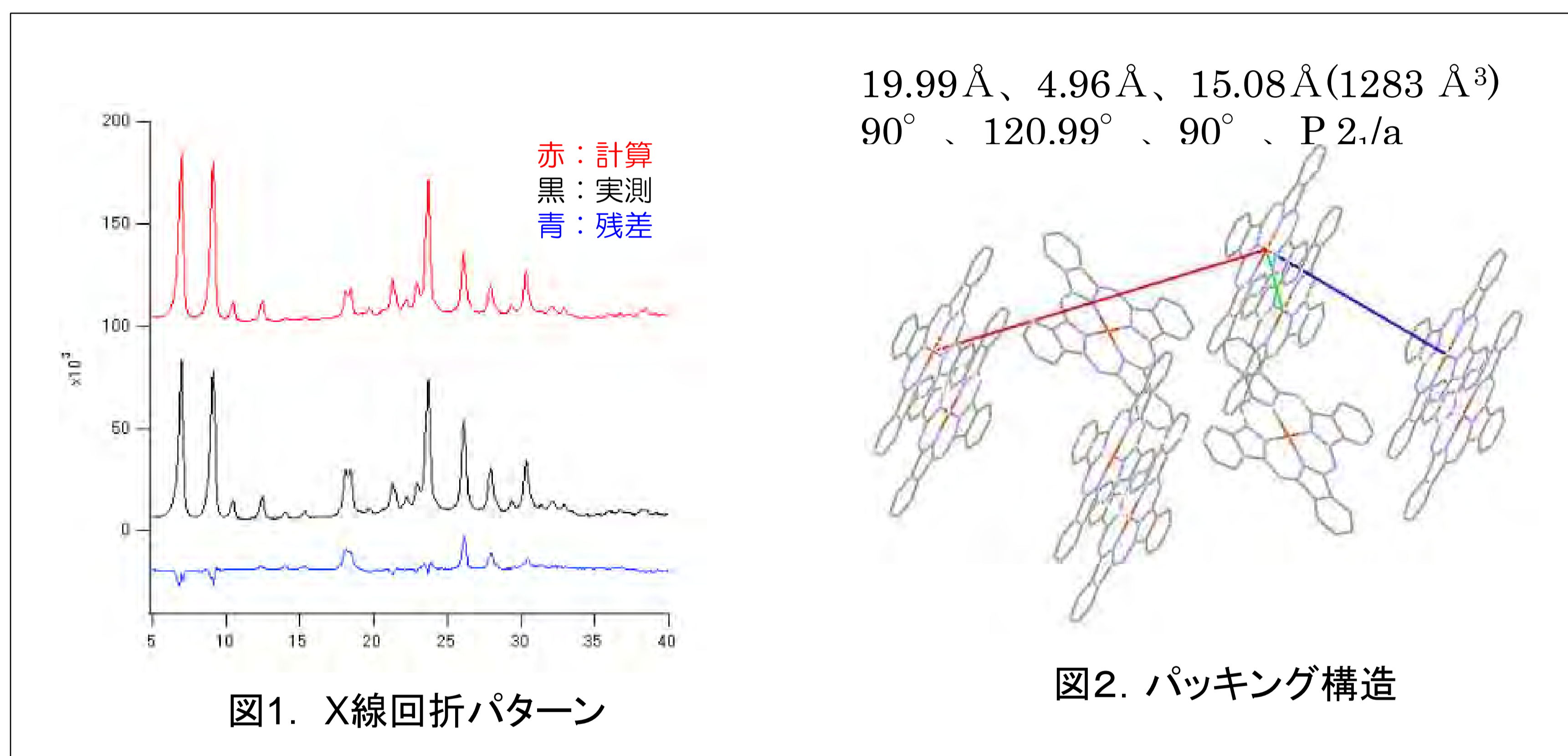


図1. X線回折パターン

図2. パッキング構造

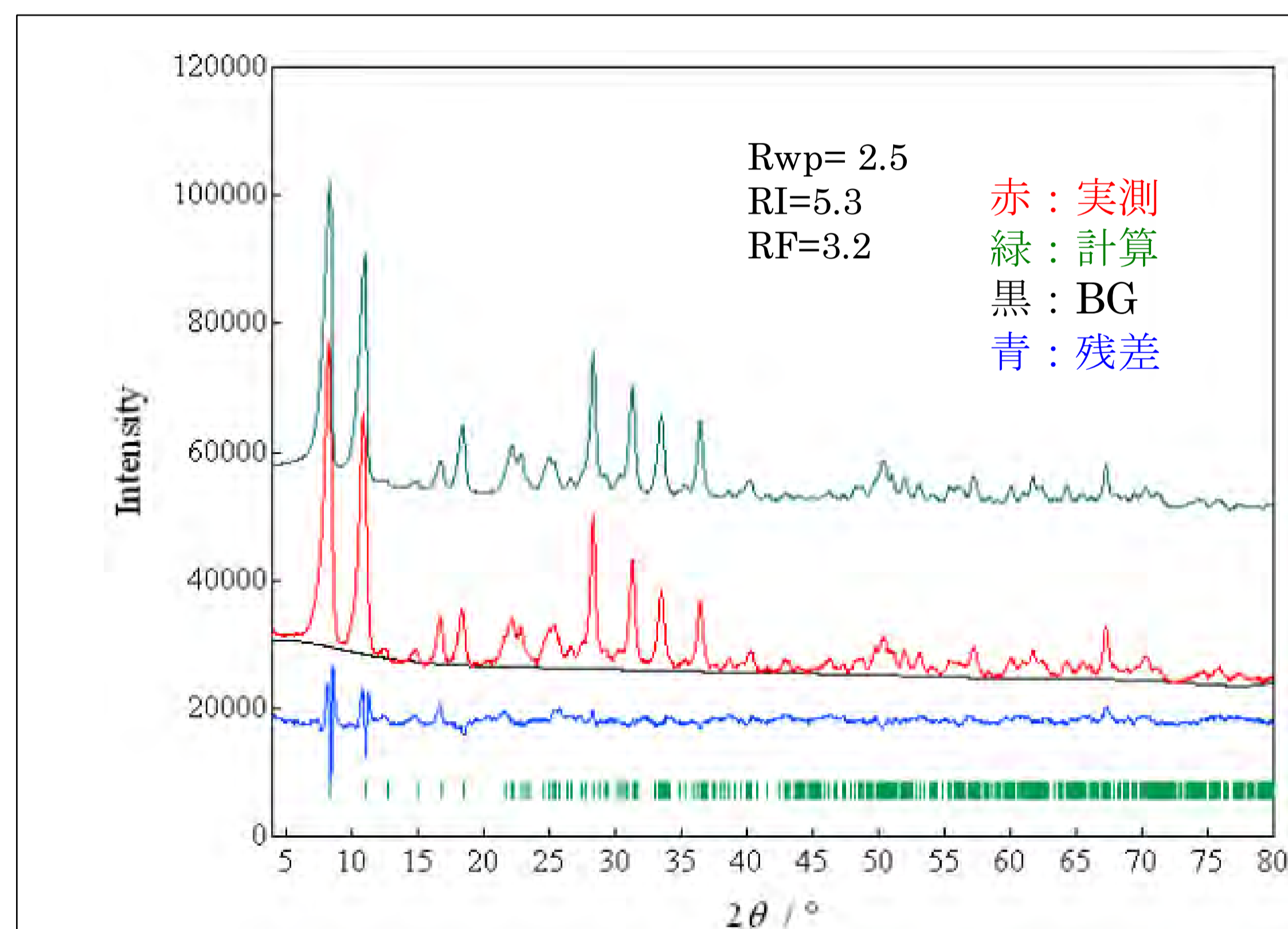


図3. 中性子回折パターン

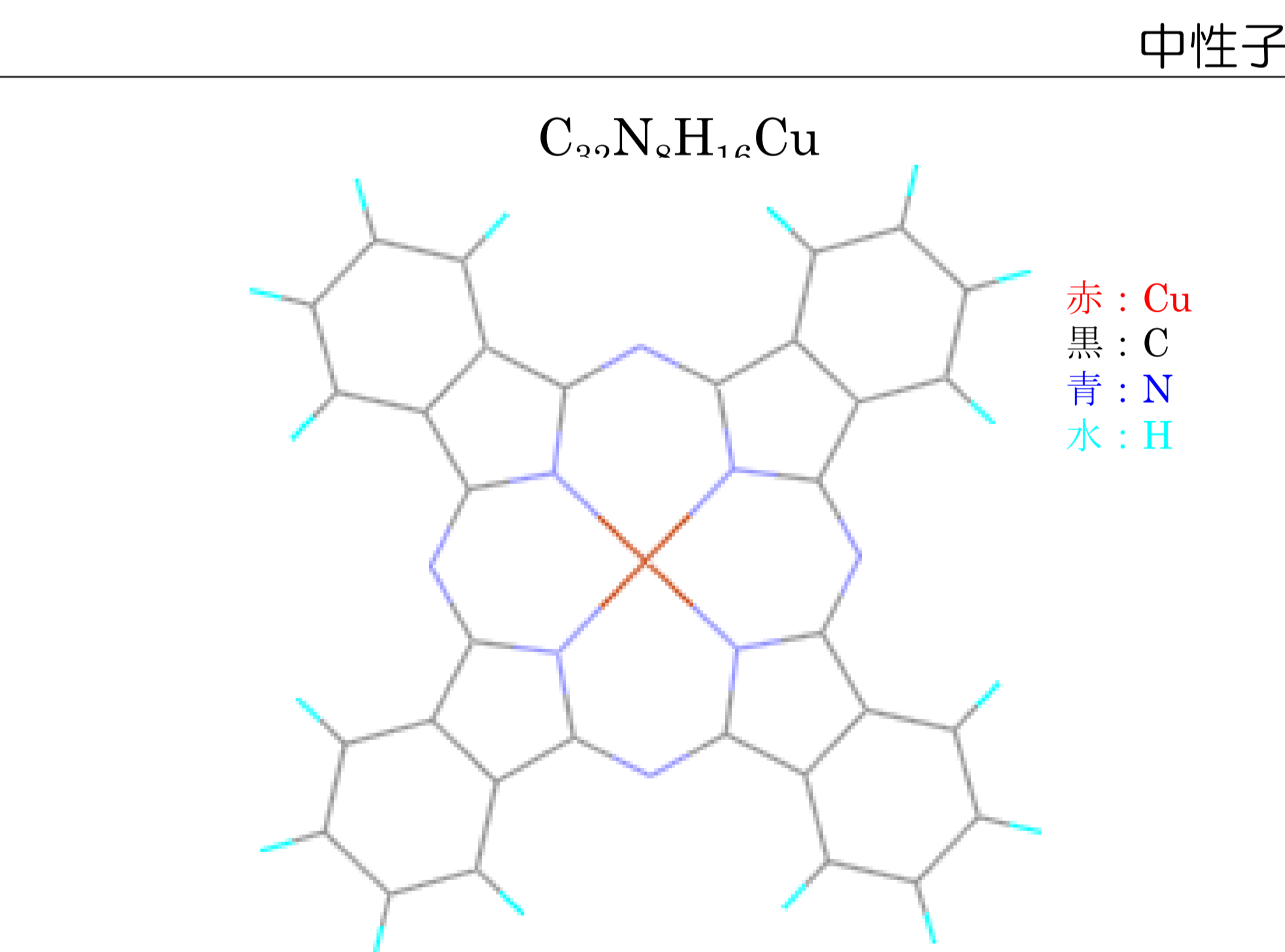


図4. 単分子形状および水素位置

5. 結論・考察

一般にD置換なしではバックグラウンドが大きいですが、D置換なしでも水素の情報を反映した回折パターンが得られた。これは手間の軽減の点で、企業による実用にとって極めて大きな意味をもつ。

6. 引用(参照)文献等

[1] Altomare, et al., J. Appl. Cryst. (2009). 42, 1197-1202.

[2] F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198.

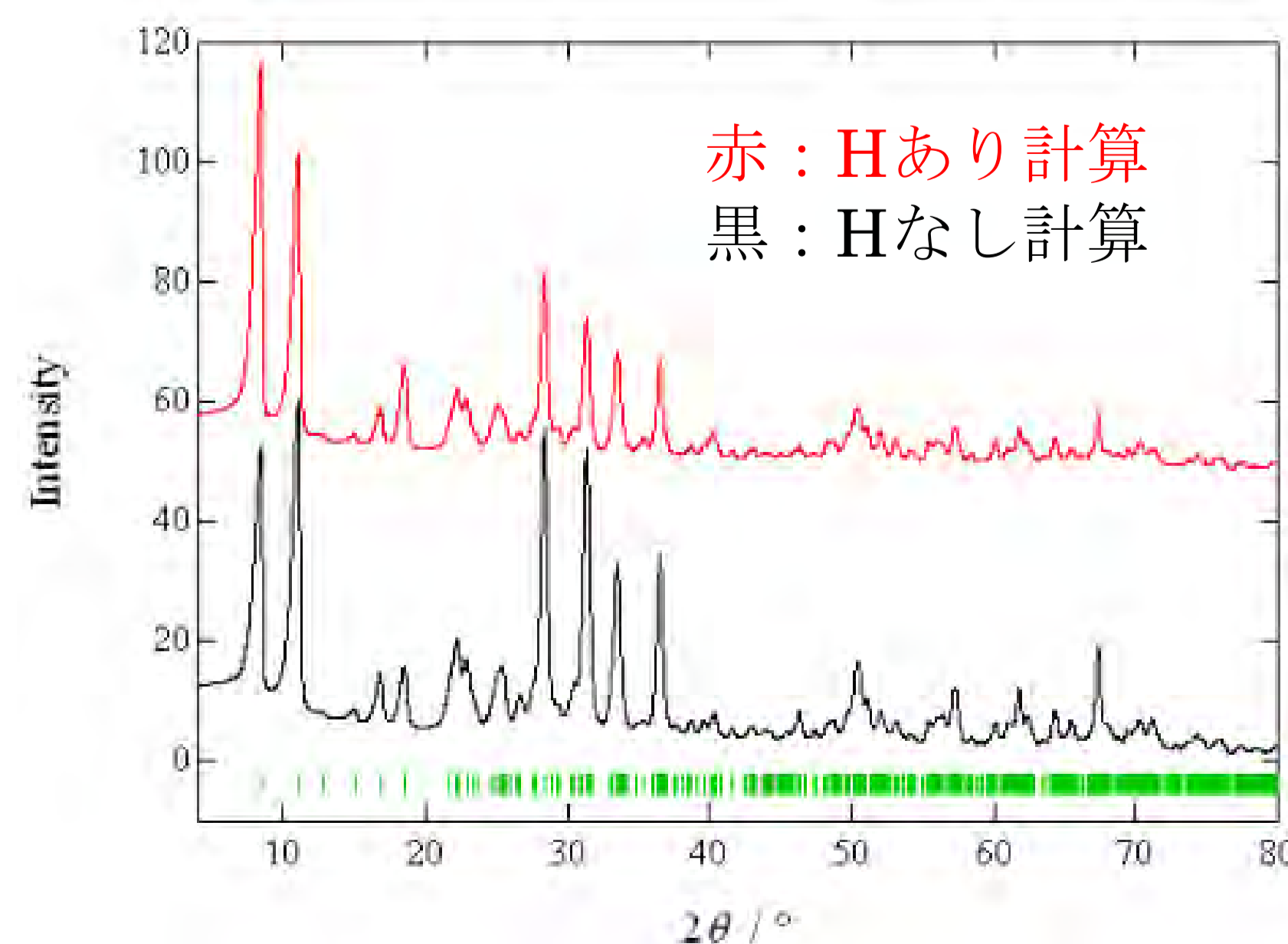


図5. 水素あり(赤)なし(黒)計算パターン比較

ホウ素系熱電変換材料の結晶構造解析

利用者 ○野中 敏¹、菅野 明宏¹、武田 雅敏²、高波 翼²
所属 ¹新潟県工業技術総合研究所、²長岡技術科学大学

1. はじめに

二価の金属六ホウ化物である SrB_6 について、熱電特性と結晶構造、特に格子欠陥の関係について調査した。ゼーベック係数の小さい試料は格子定数が小さく、また、構造解析の結果によると、その試料のSr/Bの比は格子定数の大きい試料に比べて大きいことが明らかになった。

2. 実験目的

二価の金属六ホウ化物 (CaB_6 , SrB_6 , BaB_6 , EuB_6 , YbB_6) は実用化されている熱電材料に匹敵する電気的パフォーマンスを持っているが[1]、作製条件等の違いによりその特性が変化するため、その制御が特性向上にとって重要である。結晶の格子欠陥がその原因の一つと考えられるが、ホウ素が軽元素であるため通常のX線回折では精密な構造解析が困難である。中性子回折では、質量数11のホウ素(^{11}B)は適度な核散乱長を持つためホウ素の原子配列に関してX線回折よりも詳細な情報が得られると期待される。そこで本研究では、 SrB_6 を対象に熱電特性（主にゼーベック係数）と結晶構造パラメータの関係を明らかにすることを目的に、中性子回折による SrB_6 の結晶構造解析を行った。

3. 実験方法

SrB_6 はSrOとB粉末を混合し、真空中、1700Kの加熱により $\text{SrO}+7\text{B}\rightarrow\text{SrB}_6+\text{BO}\uparrow$ の反応を行わせることで作製した。こうして得られた試料をSample#1とする。次に、この粉末試料を1850K、50MPaで焼結しバルク状試料を得た後、粉碎して再び粉末状とした。この試料をSample#2とする。なお、天然ホウ素には中性子吸収断面積の大きい ^{10}B が含まれるため、いずれの試料も濃縮同位体ホウ素 ^{11}B を用いて作製した。粉末回折パターンは、高分解能粉末中性子回折装置（HRPD）を用いて室温にて測定した。波長は1.82438Åである。得られた回折パターンはRietveld法にて解析した。使用したソフトウェアはRIETAN-FP[2]である。

4. 研究成果

SrB_6 は立方晶（Pm-3m）であり、Srは(0,0,0)、Bは(x,1/2,1/2)に位置する。現時点での構造解析結果を表1に示す。表中のocc.はサイトの占有率、 R_{wp} は信頼性因子、Sは R_{wp} を統計的に予想される最小の信頼性因子 R_e で除した値でフィットの良さを表す指標である。なお、表には掲載していないが、原子変位パラメータとしてB原子には異方性、Sr原子には等方性のパラメータを設定して解析を行った。焼結したSample#2では格子定数がSample#1に比べて小さくなっている。しかしながら、格子定数が小さくなっているにもかかわらずSrのサイト占有率は大きくなっており、S値の点からは良好なフィッティング結果であるものの、構造モデル、解析パラメータについて更なる検討が必要と思われる。

表1 中性子回折データのRietveld解析の結果

		x	y	z	occ.	$R_{\text{wp}}(\%)$	$S(=R_{\text{wp}}/R_e)$
Sample#1 a=4.20022 Å	B	0.20318	0.5	0.5	1	7.16	1.31
	Sr	0	0	0	0.9754		
Sample#2 a=4.19624 Å	B	0.20293	0.5	0.5	1	6.86	1.29
	Sr	0	0	0	0.9813		

5. 結論・考察

これまでの研究で、格子定数の小さい試料ほどゼーベック係数 α （の絶対値）が小さいことが明らかになっている。Sample#1の格子定数に相当する試料では α は約 $-150\mu\text{V}/\text{K}$ 、Sample#2に相当するものでは約 $-60\mu\text{V}/\text{K}$ である。前述のように、現時点の解析結果ではサイト占有率の値そのものを使って議論することは難しいが、作製プロセスによってBとSrの比が変化していることは今回の結果からも十分に考えられる。電子状態計算等の結果から、単純にはBとSrの比によってキャリア濃度が増えることが考えられる。つまり、Srから電子がBのネットワークに供給されるため、Srが相対的に多くなるとキャリア濃度が増加する。一方、ゼーベック係数はキャリア濃度が増えると一般にその絶対値は減少する。今回の結果でSr/Bの比を見ると、Sample#2の方が大きくなっており、Sr割合の増加によりキャリア濃度の上昇、それによるゼーベック係数（の絶対値）の減少が起こっているものと考えられる。

6. 引用（参照）文献等

[1] M.Takeda, M.Terui, N.Takahashi and N.Ueda: J. Solid State Chem., **179** (2006) 2823.

[2] F.Izumi and K.Momma: Solid State Phenom., **130** (2007) 15.

新インターカレーション電極の構造と その機能に関する研究

利用者 ○曾根田 靖¹、津村 朋樹²、豊田 昌広²

所属 ¹産業技術総合研究所、²大分大学

1. はじめに

TiN_xO_y へのLi⁺挿入反応に伴う結晶構造変化を中性子粉末回折法により検討した。母材であるTiN_xO_yが単一相ではないため、原子等価位置は求め得なかった。しかし、Li⁺挿入後のTiN_xO_yの回折線に変化はなかった。

2. 実験目的

高速充放電が可能なリチウムイオン電池やリチウムイオンキャパシタ用電極として、導電性を持ち、Li⁺吸蔵能を示すTiN_xO_yをTiO₂のNH₃窒化により合成した。元来TiNはLi⁺吸蔵を示さない不活性な電極であることから、TiN_xO_yにおける吸蔵サイトの特定は材料設計において必須である。本課題では、化学的にLi⁺が挿入されたTiN_xO_yを合成し、反応の前後における結晶構造変化の有無を中性子線回折によって確認することで、TiN_xO_y中のリチウムイオン吸蔵サイトを特定することを目的とした。

3. 実験方法

原料TiO₂をナノ組織化するため、TiO₂粒子を耐圧容器中17 mol dm⁻³の水酸化カリウム水溶液中で150 °C で150 h水熱処理を施し、希塩酸と精製水で洗浄することで直径50nm、長さ数μm程度のチタン酸ナノファイバーを合成した^[1]。このチタン酸ナノファイバーをNH₃流通下800 °C -6 hあるいは850 °C -4 hで窒化し、2種類のTiN_xO_yを合成した^[2-5]。すり栓付三角フラスコにTiN_xO_y粉末2 gとスターラーチップを入れ、1.6mol dm⁻³ n-Butyllithium Hexane Solution 50 cm³を加えてLi挿入反応を行った。スターラーで4 h攪拌後、減圧濾過により粉末状の反応物を取り出し、n-hexaneで未反応のn-Butyllithiumを洗い流した。すべての操作はAr雰囲気グローブボックス中で行った。中性子回折測定は、試料を深さ約50 mm、直径10 mmのバナジウムホルダーに充填して行った。Li⁺挿入試料は、グローブボックス内で試料ホルダーをアルミ製封入缶にセットし、大気との接触を避けて測定に供した。回折実験は独立行政法人日本原子力開発機構量子ビーム応用研究部門 中性子関連ユニットJRR-3炉の1G HRPD 高分解能粉末中性子回折装置を用いて行った。中性子線の波長は1.8239Åであった。

4. 研究成果

Figure 1に合成した2種のTiN_xO_yのXRDパターンを示す。黒丸で示している目的のTiN_xO_yの生成は少なく、主相はチタン酸カリウムK_{1.28}Ti₈O₁₆であった。Li⁺挿入実験にはTiN_xO_y単一相を用いた参照実験においてLi⁺挿入量の最も多かった800°C-6h合成試料を用いた。800°C -6 h合成試料とLi⁺を挿入した試料の中性子回折パターンをFigure 2に示す。角度範囲40から50°のFigure 2aに示すようにLi⁺挿入反応によって、白丸で示すK_{1.28}Ti₈O₁₆に起因する回折線のブロードニングと、ピーク位置の低角度側へのシフトが見られた。一方、角度範囲50から60°のFigure 2bの黒丸で示すTiN_xO_yに起因する回折線にはLi⁺挿入反応によるブロードニングやピーク位置の低角度側へのシフトは観測されなかった。

5. 結論・考察

試料の主相は層状チタン酸カリウム(K_{1.28}Ti₈O₁₆)であり、その層間にカチオンを可逆的にインターカレーションできる。このため、Li⁺の挿入に伴う層間距離の増加に起因する回折線の低角側へのシフトと、Tiの価数変化による構造歪による回折線のブロードニングが観測されていると考えられた。一方、TiN_xO_yに起因する回折線(Figure 2b)にはピークのブロードニングや低角度側へのシフトは観測されないことから、TiN_xO_y相はLi⁺挿入反応に対して不活性であると考えられた。ここで、比較として、TiN_xO_y単一相粒子、および市販のTiN粒子のXPS測定結果をFigure 3に示す。N 1sの領域を見ると(Figure 3a)、合成試料ではTiN_xO_y相のみ観察されるが、市販品ではTiN相のほかTiN_xO_y相に起因する結合が観測されている。O 1sおよびTi 2p(Figures 3b and 3c)からはいずれの試料においてもTiO₂相が見られる。また、TiO₂相のピークはArエッチングによって減少する事も確認された。以上のことから市販のTiNや、合成したTiN_xO_y粒子表面には、アモルファス酸化層(TiO₂)が生成していると考えられる。以上の結果より、TiN_xO_yとTiO₂相のLi⁺挿入反応に対する活性を確認するためには、TiN_xO_y単一相を用いて、中性子回折測定による同様の実験を行う必要がある。また、TiN_xO_y粒子表面酸化層(アモルファスTiO₂)へのLi⁺挿入反応の可能性の確認には、散漫散乱測定などと組み合わせる必要がある。

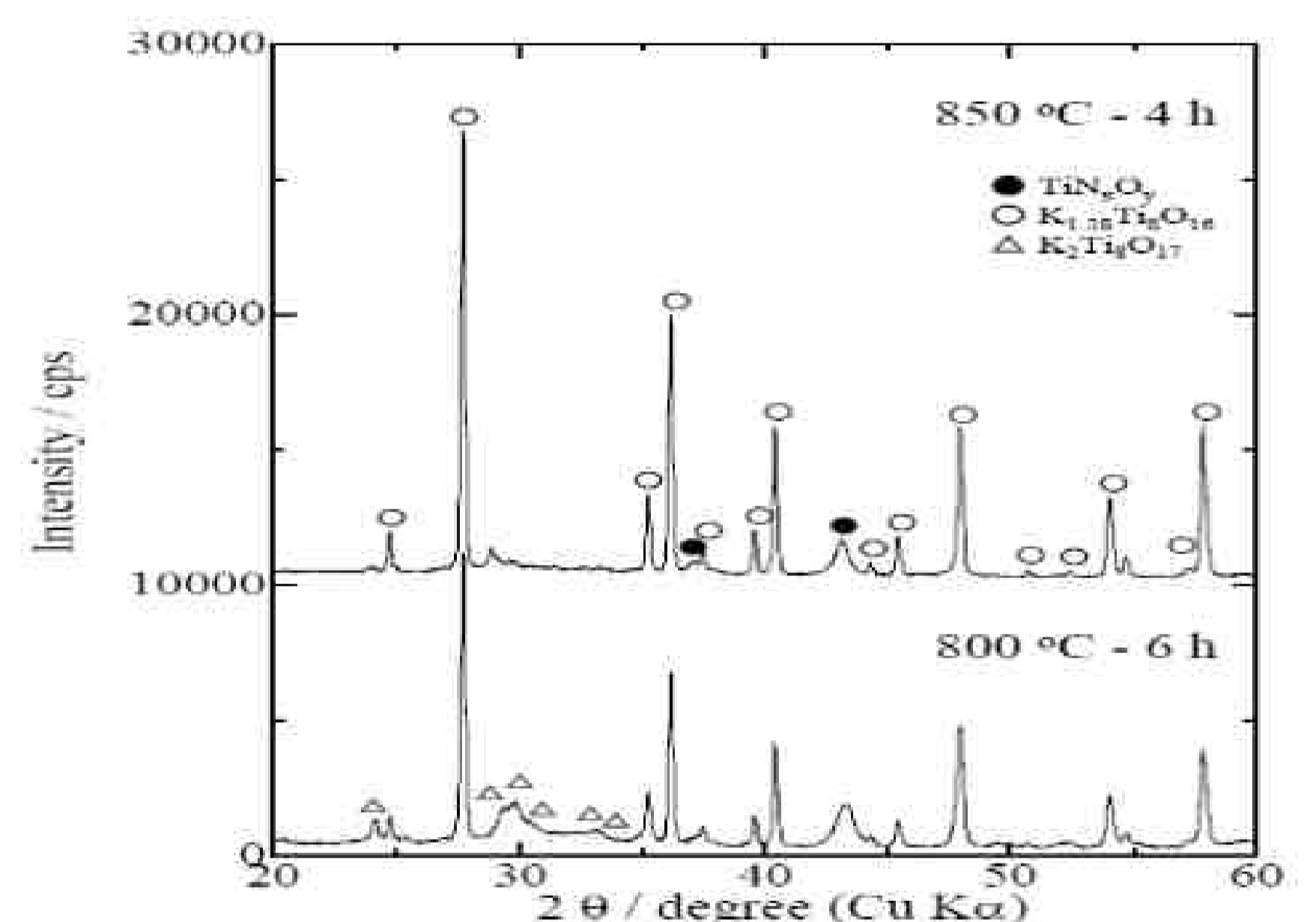


Figure 1 XRD patterns of samples nitrided at 850 °C (upper) and 800 °C (down).

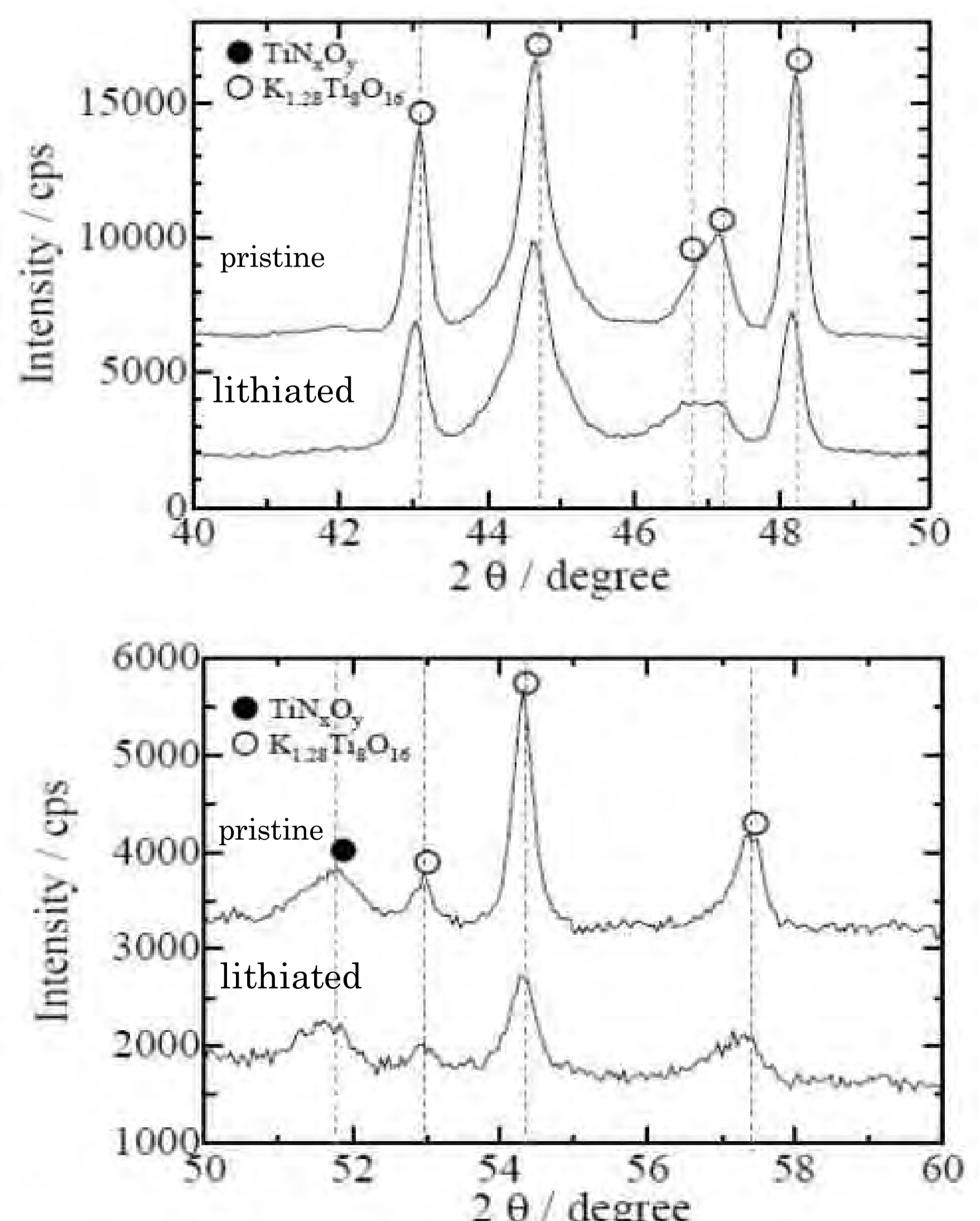


Figure2 Neutron diffraction patterns of samples. Angular range of the patterns is from 40 to 50 degree a) and from 50 to 60 degree b).

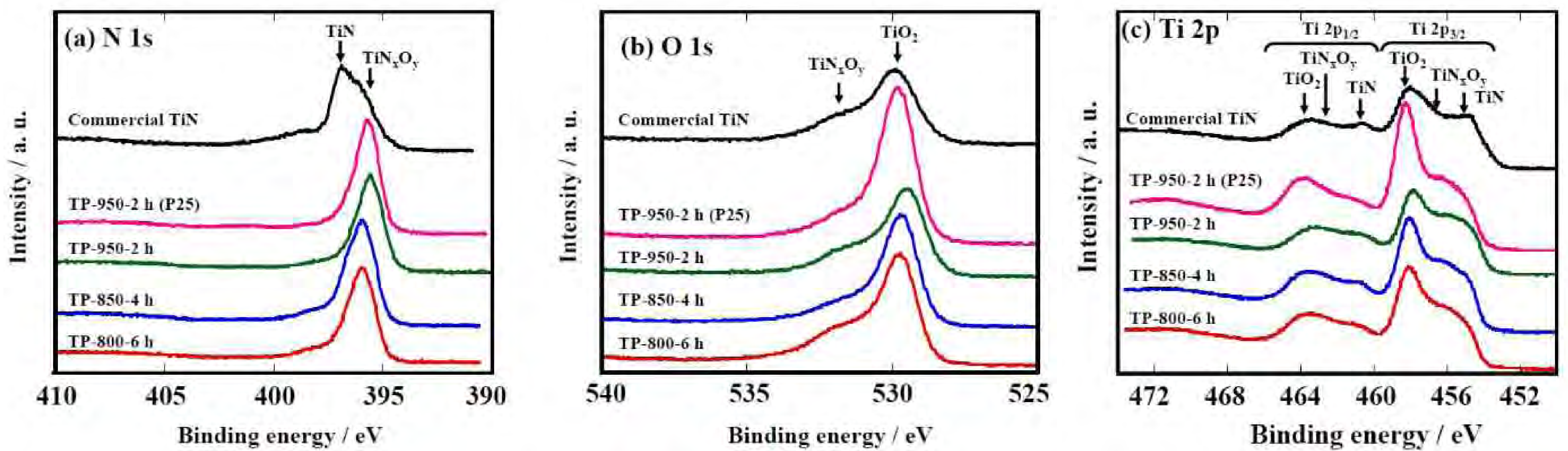


Figure 3 XPS spectra of commercial TiN and TiN_xO_y samples synthesized. N 1s energy region (a) , O 1s energy region (b) and Ti 2p energy region.

5. 引用(参照)文献等

- [1] M. Inagaki, N. Kondo, R. Nonaka, E. Ito, M. Toyoda, K. Sogabe, T. Tsumura, Structure and photoactivity of titania derived from nanotubes and nanofibers, *J. Hazardous Mater.* 161 (2009) 1514-1521.
- [2] O. Tanaike, H. Kiyono, S. Shimada, M. Toyoda, T. Tsumura Ammonia-treated Titania as an Anode Material of Lithium-ion Battery with High-rate Capability *ECS Transaction*, 16 (29) (2009), 151.
- [3] T. Tsumura, O. Tanaike, T. Kiyono, M. Toyoda, Carbon-vanadium Nitride Composite for Electrode with High-rate Capability, *ECS Transactions* 16 (29) (2009) 167.
- [4] S. Shimada, A. Paseuth, H. Kiyono, Coating and spark plasma sintering of nano-sized TiN on alumina particles of different size, shape and structure, *J. Ceram. Soc. Japan*, 117(1), 47-51, 2009.
- [5] 特許出願番号 特願2008-205526 2008年8月8日 名称 電極材料, 電極, リチウムイオン電池, 電気二重層キャパシタ電極用材料の製造方法, 発明者 津村朋樹, 清野肇, 嶋田志郎, 棚池修, 特願2008-205526, 出願人 大分大学, 北海道大学, 産業技術総合研究所

リチウムイオン2次電池用負極材中のLi分布の精密解析

利用者 ○佐竹 秀喜¹、原田 康宏²

所属 ¹(株)東芝 電力・流通産業システム社、²(株)東芝 研究開発センター

1. はじめに

Liイオンを繰り返し吸蔵放出可能な負極材料 (Li_xTiO_2) について、粉末中性子回折実験を行った。その結果、本材料の主相はアナターゼ型二酸化チタン型の結晶構造を持つこと、また、 $X=0.5$ の充電状態においてアナターゼ型とは異なる結晶相の出現が確認できた。

2. 目的

リチウムイオン電池の安全性向上や長寿命化などを目指し、当社でもより高いイオン伝導を示すような高性能のリチウム負極材の研究開発を進めている。これらの構造解析にはX線回折法を用いてきたが、この手法ではLiの正確な結晶学的情報を得ることは困難であった。そこで、より高性能なLi負極材が得られるように解析結果を材料設計にフィードバックすることを目的として、中性子利用技術移転推進プログラムを通し、Liの結晶学的情報を得ることが容易な中性子回折法を用いて材料中のLiの分布やその挙動を調べる。

3 方法

Liイオン電池用負極材 (試料名: チタン酸リチウム Li_xTiO_2) を固相反応法によって作製し、粉碎後、真空減圧下にて24時間乾燥した。未充電試料 ($X=0$) として、得られた粉末をそのまま測定した。一方、充電済み試料は、粉末試料を錠剤成型した後、対極に金属Liを用いた半電池で充電することで、Li挿入量を $X=0.5$ 程度とした。これをAr置換グローブボックス中で密閉型測定容器に封入した。これらの試料に対して、室温にて粉末中性子回折測定を実施した。

4. 研究成果

Li挿入前試料の中性子回折パターンとリートベルト解析結果を図1に示す。この結果、本試料はアナターゼ型二酸化チタンと同じ結晶構造を有することが分かった。その一方で、Liを電気化学的に挿入した $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ においては、アナターゼ型の結晶構造を持つ主相の他に、新たな結晶相の出現が確認された。

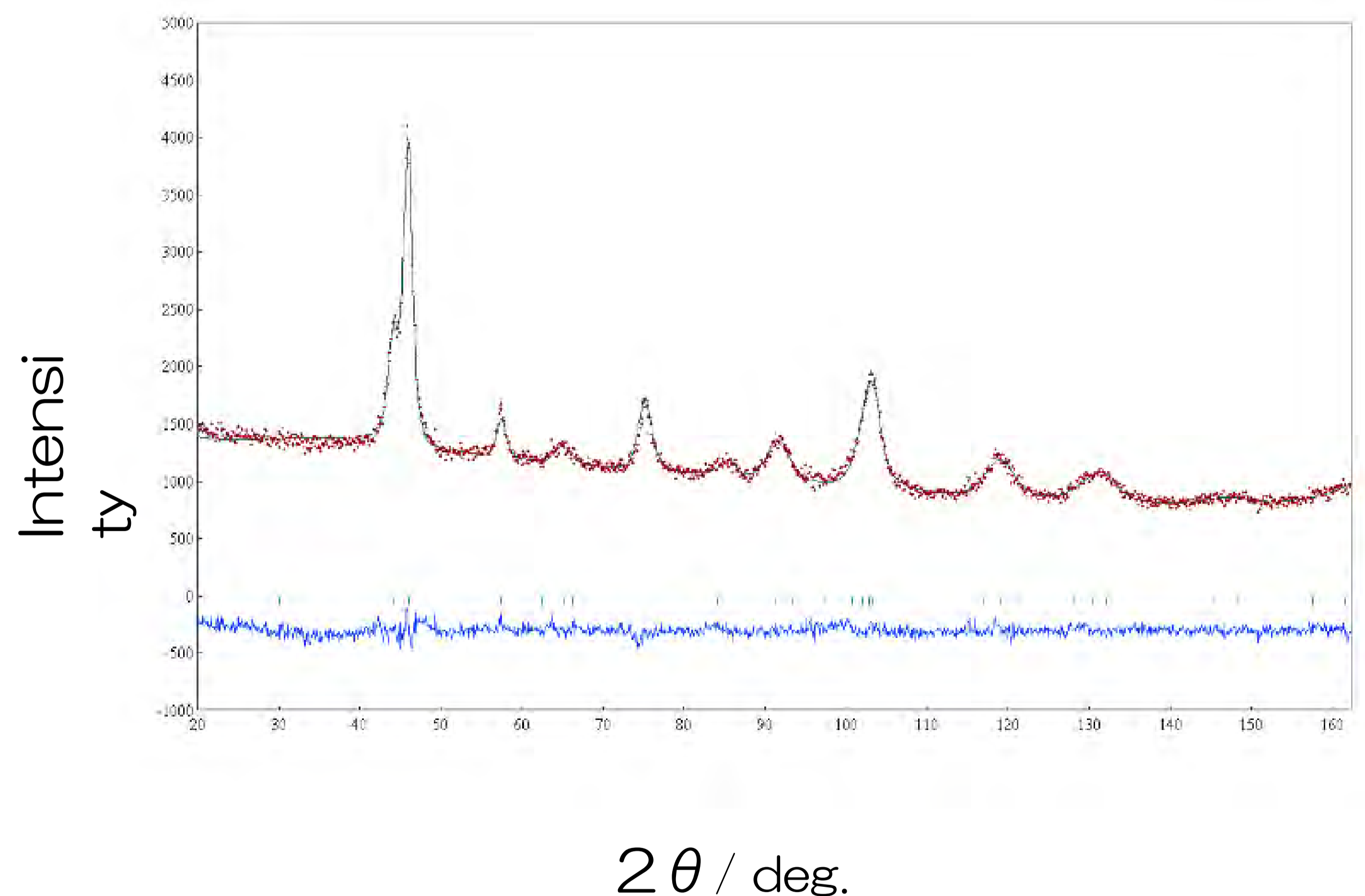


図1. アナターゼ型 TiO_2 の中性子回折プロファイル

5. 結論・考察

Liイオンを繰り返し吸蔵放出可能な負極材料 (アナターゼ型 Li_xTiO_2) について、高分解能型粉末中性子回折を測定した。充電状態である $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ において、XRDでは観測できなかった新たな結晶相の出現が確認された。このことから、アナターゼ型 TiO_2 に安定的にLiが挿入できる閾値があるものと推察され、大変に興味深い結果となった。今後、充電状態をより詳細に変化させ、Li挿入量と結晶状態の変化を調べる予定である。

6. 引用 (参照) 文献等

なし

セメント結晶構造の分析技術の開発

利用者 ○中島靖雄¹⁾、入江正明²⁾、増田健康¹⁾、佐藤 勉³⁾、鬼頭 誠⁴⁾、舟川 勲⁴⁾

所属 ¹⁾(株)ダイレックス、²⁾(株)E-マテリアル、³⁾(財)鉄道総合技術研究所、⁴⁾緑と水の協会

1. はじめに

セメントは水との化学反応により硬化体を形成する無機材料であるが、硬化体を構成する結晶構造は未だに解明されていない。その理由は、結晶構造が非晶質を多く含むことが原因であるためX線を用いた従来技術では特定が難しかった。

そこで本研究は、セメント結晶構造の分析に中性子散乱を用い分析技術の開発を行なうものである。

2. 実験目的

セメントは、1824年にイギリス人レンガ工Joseph Aspdinが特許を取得して以来、産業革命と同時に最も汎用的な建設資材として発展してきた。そしてコンクリートは長期耐久性にすぐれ100年間メンテナンスフリーとも言われ期待された資材であった。このメンテナンスフリーの神話はセメント原材料として純粋な石灰石や天然良質な骨材を使用していた時代の産物で、昨今のCO₂排出削減に代表される環境負荷低減が求められる今日では、セメント原材料が産業廃棄物を用いる時代へと様変わりし、長期性能に疑問が呈されるようになってきた。

セメント材料の長期耐久性を議論するためには、生成結晶等の物質の特定と化学変化を精確に知る必要があるが、力学的性能を力点とした従来の体系では、セメント結晶の特定などはほとんど行われてこなかった。また物質分析技術はX線が主流であったためセメントの耐久性に関連が高い非晶質を捉えることができなかった。

そこで、本研究は、セメント硬化体の結晶構造、特に非晶質を特定することでセメントの耐久性能を評価使用とするものである。

3. 実験方法

ひび割れ界面に生成したセメント結晶を取り出して、その組成を粉末中性子回折装置を用いて分析する。またX線回折も併せて行う。

4. 研究成果

粉末中性子回折装置を用いて、原材料の解析チャートが得られた。この回折データを用いてリートベルト解析法を用いて組成分析を行った。その結果XRD回折との結果とほぼ同じ結果が得られたが、非晶質の特定までには至っていない。

図1にセメントの中性子回折実験で得られた回折パターンを示す。

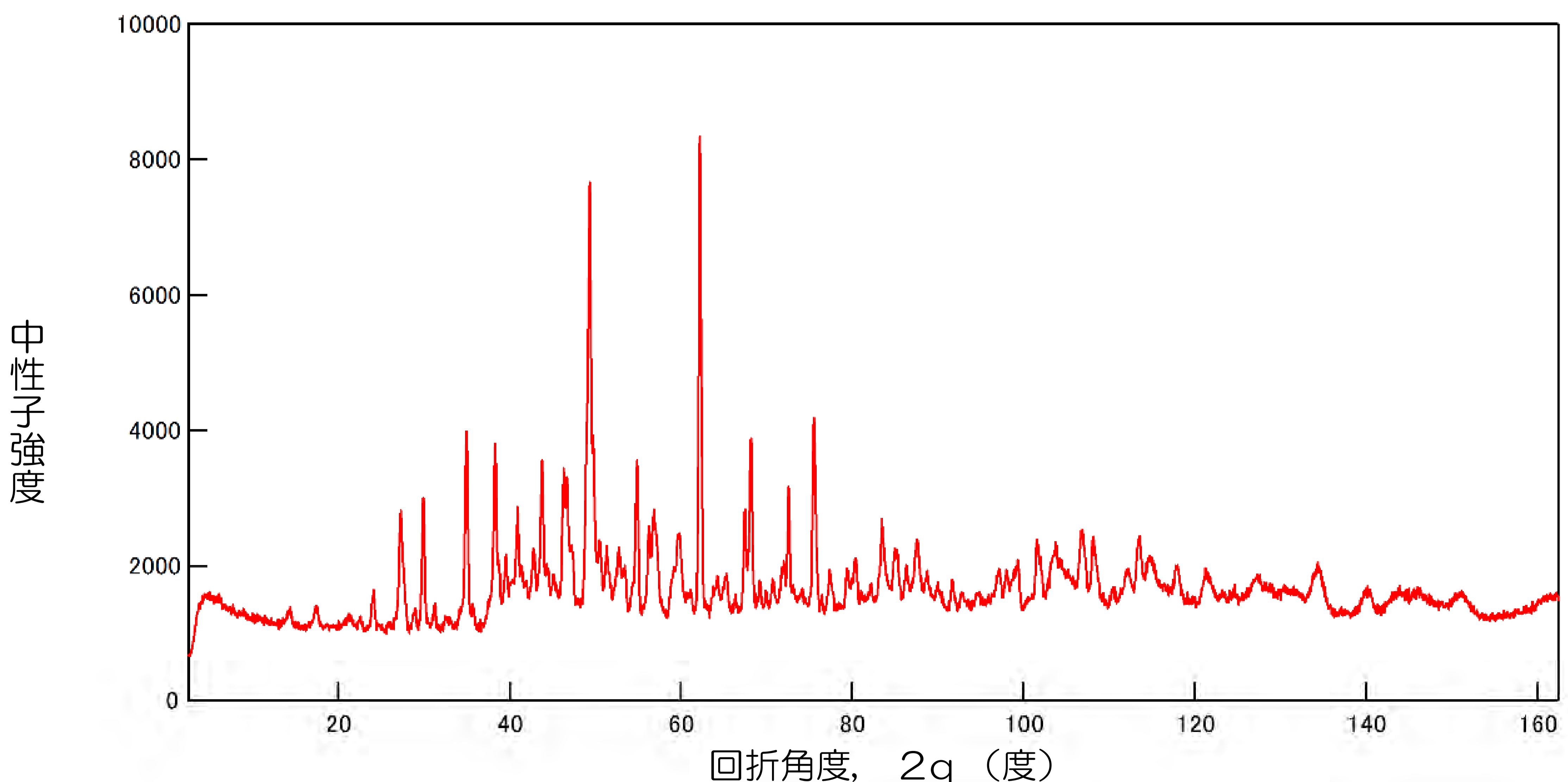


図1 セメント材料の中性子回折パターン

5. 結論・考察

セメントは水和構造を有していることから、セメントの結晶構造を知るには中性子を用いることが有効であることを体感した。また、回折角度43度の場所に非晶質によるものの非常にブロードな強度が観測されたが、その構造については、現在、解析を進めている。

コンクリートのひび割れ自己修復性能の照射技術の開発

利用者 ○中島靖雄¹⁾、江正明²⁾、増田健康¹⁾、佐藤 勉³⁾、鬼頭 誠⁴⁾、舟川 勲⁴⁾

所属 ¹⁾(株)ダイレックス、²⁾(株)E-マテリアル、³⁾(財)鉄道総合技術研究所、⁴⁾緑と水の協会

1. はじめに

コンクリートに発生するひび割れは、コンクリート構造物の耐久性に大きく影響を及ぼすことから、ひび割れ自己修復材を混和して治癒させる方法の開発が進んでいる。本研究は、そのひび割れ修復性能を照査する技術として中性子散乱を用いたものである。

2. 実験目的

鉄筋コンクリート構造物に発生するひび割れは、雨水や塩化物イオンなどの有害物質の浸入経路としての役割を持っているため、鋼材腐食やコンクリート物性の変化などコンクリートの耐久性を大きく低下させるため、ひび割れ自己修復する材料を混和したコンクリートが求められている。そこで、本研究は、筆者らが開発した無機ひび割れ自己修復材（ひび割れ界面にセメント結晶を生成させて修復させようとするもの）を混和したコンクリート構造物のひび割れ自己修復の効果と耐久性診断技術の開発を行うものである。

3. 実験方法

1) ひび割れスリットの測定

ひび割れ界面では時々刻々とセメント結晶が生成され間詰め効果によりひび割れ修復がされていく。このセメント結晶の生成による自己修復の度合いは、ひび割れ界面に水分を入れることで、空隙に存在する水分と水分が入らないセメント結晶部分に分離されることを利用して、自己修復の程度を判定する。この水分の認知は中性子ラジオグラフィ(TNRF)を用いて行った。中性子は、主に水素原子により遮られるので、得られた画像は水素原子の存在に対してちょうど影絵のような像を結ぶ。そこで得られた光量と中性子強度の相関から試料の中性子透過率を求め、水分強度に換算するとともに、画像処理により内部の湿度分布を算出する。実験では、0.2mm(200 μ m)のスリットを入れた供試体を作製し、このスリットに水分を浸透させチャンバー内に静置させて測定を行う。チャンバー内の環境温度は任意（一定温度）とする。

2) 生成したセメント結晶の組成分析

ひび割れ界面に生成したセメント結晶を取り出して、その組成を粉末中性子回折装置(HRPD)を用いて分析する。これにより生成結晶を特定することで、耐久性の照査や劣化に関する要因を持たない結晶であることの確認を行う。なお、基本となるベースセメントの組成や成分を事前に確認しておくことで生成したセメント結晶の特定を行う必要がある。

4. 研究成果

1) ひび割れスリットの測定

供試体は図1に示すようにコンクリートのひび割れ許容値とされている0.2mm(200 μ m)のひび割れとした。実験はこのひび割れスリットに水分を浸透させ、中性子ラジオグラフィ(TNRF)により認知することにした。その結果、図2に示すようにひび割れスリットの認知をすることが出来たが、TNRFの感度が50 μ mであることからひび割れスリットの存在の認知は出来るが、本研究の目的であるセメント結晶が生成してひび割れスリットが修復される様子を窺うには感度の向上が必要なることが分かった。

2) 原材料の鉱物組成解析

粉末中性子回折装置(HRPD)を用いて原材料の回折チャートを得、その結果を用いてリートベルト解析を行った。また、同一試料を用いてX線回折を行い中性子回折との差異も併せて確認した。使用した材料を表1に、使用した機器を図3に示す。図4は、HRPDとX線回折で得られた回折チャートである。いずれも鮮明に回折データが得ることが出来た。なお表2に回折の条件を示す。表3はリートベルト解析に用いた結晶構造系、表4は解析結果である。セメント業界では暗黙の中で特定の結晶を用いることで解析が行われているが、今回の実験では新しい技術の開発であるため、それらに捉われずさまざまな結晶系を用いて解析を試みた。また、図5は、中性子解析で得られた回折チャートからバックグラウンド成分のうちSi成分を抽出したものである。これらの結果から、中性子回折は、従来行われていたX線による手法と同等の解析が出来ること。さらに中性子回折により鉱物組成では水分子の感知が高いことが確認されたため、従来X線回折では非晶質の特定が出来なかったが中性子を用いることで非晶質の特定に利用できる可能性が高いこともわかった。

5. 結論・考察

中性子を用いることでセメント結晶のさまざまな情報を得ることが出来る可能性が高いことが見出された。今後は、セメントの種類や材齢などセメント特有のパラメーターを変化させた実験を数多く行い、ひび割れ自己修復性能の照査技術の開発を目指したい。



図1 ひび割れスリットを入れたセメントペースト供試体

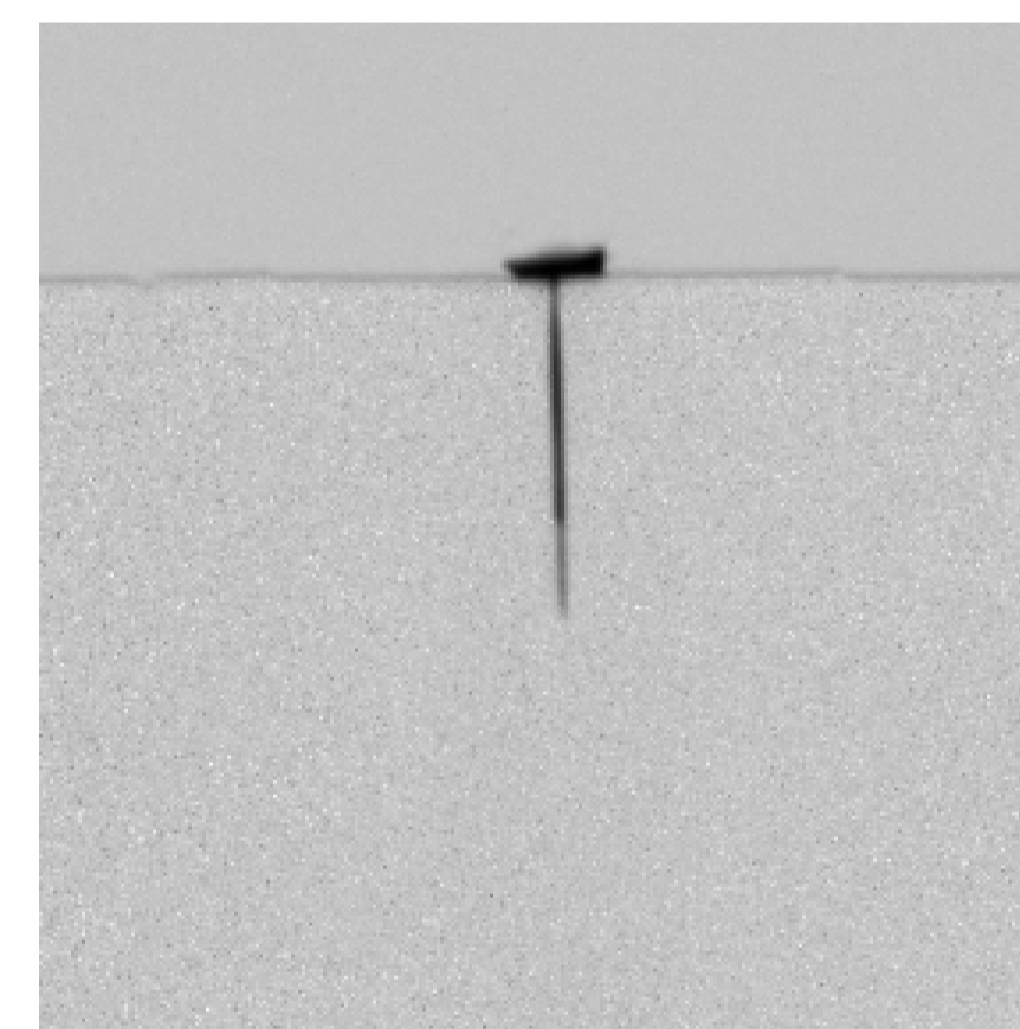


図2 TNRF解析画像

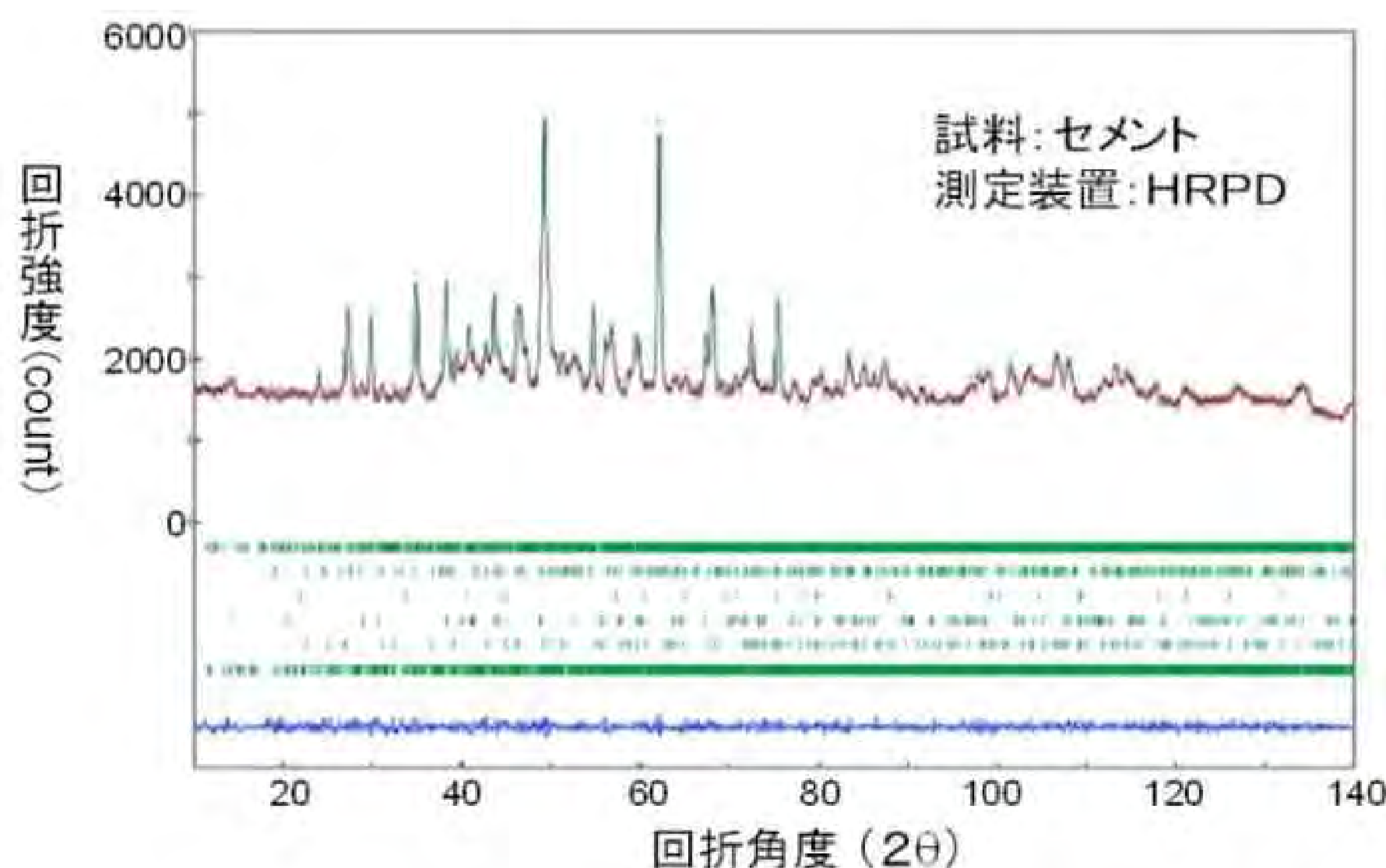


図3 コンクリートの中性子回折パターン

中性子回折によるFe-Co-V合金の規則相の定量化

利用者 ○藤原 義行

所属 日立金属株式会社

1. はじめに

高飽和磁束密度の軟磁性材料として実用化されているFe-Co-V合金を用いて、各熱処理後の規則・不規則相の割合を中性子回折実験により測定した結果、規則相生成の有無と冷間加工性に相関関係が認められた。

2. 実験目的

実用化されている高飽和磁束密度のFe-49mass%Co-2mass%V合金は、Fe-Co二元合金中に存在する規則相(B2規則構造)と呼ばれる脆化相に依存して、冷間加工性の低い合金系である。その冷間加工性を改善するためには、V(バナジウム)の添加と固溶化熱処理と呼ばれる急速冷却を前提とした熱処理により、規則相の生成を抑制する必要がある。

本実験は、一般的には困難とされる規則相の定量化を中性子回折実験から明らかとすることで、実用的な見地から冷間加工性と規則相との相関関係を明確にすることを目的とする。

3. 実験方法

表1に示す化学成分の鍛造材(板厚20mm)と熱間圧延材(板厚2.5mm)を準備した。鍛造材からは、高さ10mm×幅10mm×長さ50mmの中性子回折用試験片を採取し、熱延材からは、板厚2.5mm×幅60mm×長さ300mmの冷間圧延用試験片を採取した。各試験片を表2に示す条件で熱処理を行なった後、中性子回折実験と冷間圧延試験との評価に供した。

ここで、中性子回折の測定条件を表3に示す。また、中性回折によって得られたデータを基に、RIETAN-20001)を用いたRietveld法による多相解析(規則相、不規則相+強磁性成分)を行い、規則相の定量化を試みた。

表1. 化学成分 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	V	Co	Al	Fe	O
0.002	0.04	0.08	0.005	0.006	1.74	48.96	0.002	Bal.	0.0093

表2. 熱処理条件

No.	条件
1	熱処理なし(熱間加工状態)
2	温度1323K, 保持3.6ks, $\leq -0.5^{\circ}\text{C}$ 氷塩水浸漬
3	温度1123K, 保持18ks, 炉中冷却
4	温度1153K, 保持36ks, 炉中冷却

表3. 測定条件(中性子回折)

原子炉	JRR-3
評価装置	高分解能粉末中性子回折装置(HRPD)
コリメータ	第1: OPEN、第2: 40'、第3: 6'
中性子波長	1.82371 Å
測定範囲	$2.5^{\circ} < 2\theta < 160^{\circ}$
測定ステップ	0.05° /step
計測時間	約13min/step

4. 研究成果

図1に、中性子回折により得られた各試験片の強度プロファイルを示す。また、表4に、得られた強度プロファイルを基に、Rietveld法による多相解析から算出した規則相と不規則相の定量値と冷間圧延試験結果を示す。ここで、多相解析では、規則相、不規則ともに磁気モーメントの値はほぼ同じであるとし、Fe、Coの磁気モーメントが互いに平行、且つその値をFe: $2.9\mu\text{B}$ 、Co: $1.8\mu\text{B}$ と仮定2)して算出した。なお、Rietveld法による多相解析から得られた信頼性因子等を表5に示す(信頼性因子等の定義は、例えば文献3), 4)を参照のこと)。

また、冷間圧延試験は、板厚0.15mmまで冷間圧延が可能であったものを「可」、割れ不具合等で冷間圧延ができなかったものを「否」とした。

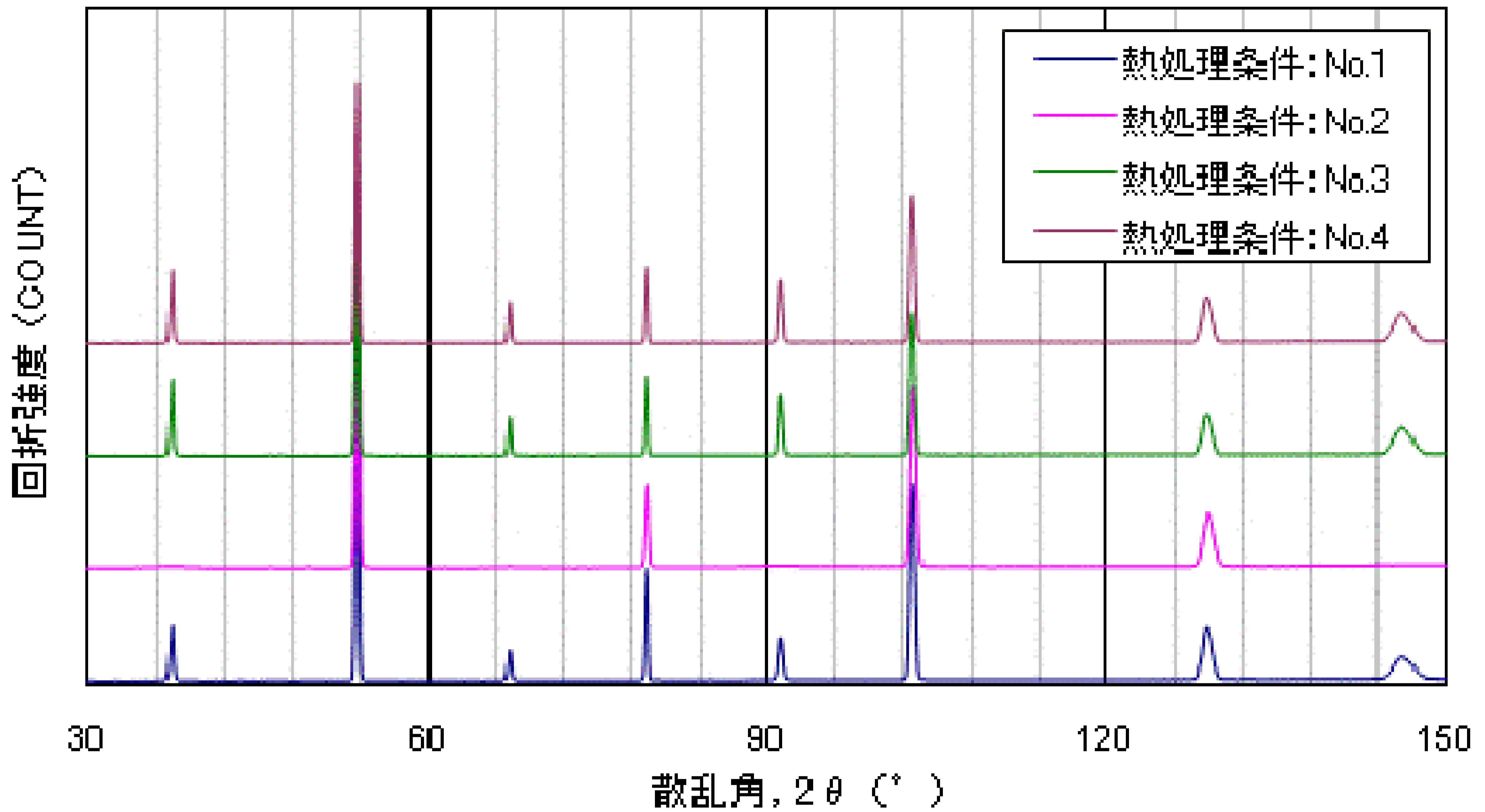


図1. 中性子回折の強度プロファイル

表4. 規則相, 不規則相の定量値(Rietveld法)および冷間圧延試験結果

No	熱処理条件	質量分率(mass%)		冷間圧延性 (可否)
		規則相	不規則相	
1	熱処理なし(熱間加工状態)	50.4	49.6	否
2	温度1323K, 保持3.6ks, ≤-0.5°C氷塩水浸漬	-	100.0	可
3	温度1123K, 保持18ks, 炉中冷却	88.1	11.9	否
4	温度1153K, 保持36ks, 炉中冷却	86.3	13.7	否

表5. Rietveld法による多相解析から得られた信頼性因子等
(信頼性因子等の定義は, 例えば文献3), 4)を参照のこと)

熱処理 No.	R_{wp} (%)	R_p (%)	S	R_i (%)		R_F (%)	
				規則相	不規則相	規則相	不規則相
1	6.44	4.62	1.358	4.70	2.75	4.00	2.48
2	5.36	4.08	1.187	-	1.95	-	1.31
3	6.39	4.65	1.264	4.65	2.80	5.34	2.88
4	5.89	4.27	1.179	4.37	2.46	3.62	1.94

5. 結論・考察

表4から, 冷間圧延が出来なかった熱処理条件1, 3, 4では, 凡そ50%~90%の規則相の生成が認められるが, 冷間圧延が可能であった熱処理条件2では, 規則相の割合は零であり, 規則相の生成が冷間加工性を阻害する要因であることが分かった。

また, 本実験から, 一般的には困難とされる規則相, 不規則の定量化が中性子回折により可能であることが分かった。今後, 熱処理温度, 冷却速度を振った実験を行い, より詳細な規則相の割合と冷間加工性の相関関係について, 調査を行いたい。ただし, 解析精度をさらに向上させるためには, 規則相, 不規則相におけるFe, Co磁気モーメントの正確な値を与える必要がある。

6. 引用(参照)文献等

- 1). F.Izumi and T.Ikeda, Mater.Sci.Forum 321-324(2000) 198.
- 2). G.Parette and I Mirebeau, Physica B 156&157(1987)721.
- 3). “粉末X線解析の実際(第2版)”, 中井 泉, 泉 富士夫[編](朝倉書店, 2009)
- 4). <http://homepage.mac.com/fujioizumi/>