複合酸化物ナノ粒子の構造と磁気特性 Structural analysis of mixed oxide nanoparticles and their magnetic properties

原田雅史¹、桑 雅子¹、中川あすみ¹、佐藤良太²、寺西利治² 奈良女子大生活環境¹、京大化研²

【緒言】酸化物ナノ粒子は、独特の電気的・光学的・磁気的特性からさまざまなデバイスに応用されているが、液相中での酸化物ナノ粒子の形成メカニズムについては未だ不明な点が多い。そこで本研究では、マイクロ波急速加熱によりオレイルアミン(OAm)、オレイン酸(OA)、トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)に保護された複合酸化物ナノ粒子(フェライトナノ粒子 MFe₂O₄, M = Co, Ni, Mn, Zn, Fe)を合成し、得られたナノ粒子の粒子径や結晶構造ならびに磁気特性について検討した。

【実験】 OAm, OA, TOPO が溶解した 1-ドデカノール溶液に出発原料の金属錯体(アセチルアセトナート塩)を添加後、マイクロ波を 20 分間(あるいは 60 分間) 照射して、溶媒の沸点近傍(250℃)で複合酸化物ナノ粒子を合成した。マイクロ波照射は、出力 275W のシングルモードのマイクロ波合成装置を用いて

行った。また、粉末 X 線回折(XRD)、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)観察、電子線エネルギー損失スペクトル(EELS)測定および EXAFS 測定による構造解析と VSM 測定による磁性の評価を行った。 EXAFS 測定は、高エネ研 PF の BL-9C にて室温、透過法で行った。

【結果と考察】 HRTEM 観察から、合成して得られた $CoFe_2O_4$ ナノ粒子は、約 3~4 nm の均一な粒子であった(Fig. 1)。XRD 測定から、立方晶系(Fd-3m)のス

ピネル構造を有し、結晶子径を算出すると 3.2 nm 程度であった。Fig. 2 は CoFe_2O_4 ナノ粒子の Fe-K ならびに Co-K 吸端でのフーリエ変換後のスペクトルを示す。フェライトナノ粒子(MFe_2O_4)の XAFS スペクトルと磁化曲線の形状から、の子の配置の仕方(反転度)の異なる混合スピネル構造であることが明らかとなった。

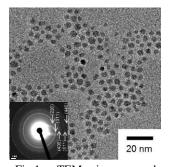
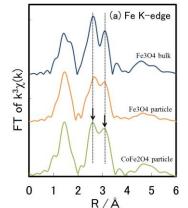


Fig.1. TEM image and electron diffraction pattern of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared by single-mode MW irradiation.



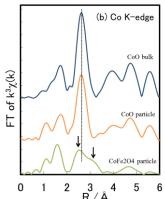


Fig.2. Fourier transforms of (a) Fe K-edge and (b) Co K-edge EXAFS spectra for various references and CoFe_2O_4 nanoparticles prepared in 1-dodecanol by single-mode MW irradiation.

PF BL4B₂

α-SrGa₂O₄の結晶構造 Crystal structure of α-SrGa₂O₄

齋藤圭汰¹、藤井孝太郎²、丹羽栄貴²、八島正知¹² 1 東工大院理工、2 東工大理学院

[序論] $SrGa_2O_4$ は、1440°C で β 相から α 相に相転移することが報告されている。本研究では、高温放射光 X 線粉末回折実験により α - $SrGa_2O_4$ の結晶構造を初めて明らかにしたので報告する。

[実験] $SrCO_3$ と Ga_2O_3 を出発原料として固相反応法により 1250 °C で 12 時間焼成することで β - $SrGa_2O_4$ を合成した。示差走査型熱量測定(DSC)および熱膨張測定を Thermo plus $EVO_2(JJJ_2)$ および $TD_5O_2O_5A(BRUKERAXS)$ を用いて室温から DSC では 1500 °C まで、熱膨張測定では 1450 °C までの範囲で行った。高温 X 線粉末回折データの測定は、高エネルギー加速器研究機構 PF BL_4B_2 にて実施した。 β - $SrGa_2O_4$ を空気中 1480 °C に加熱し α - $SrGa_2O_4$ に転移させたあと、そのまま回折測定を実施した(λ = 1.247005(8) Å)。得られた回折データを用いて DICVOLO6 で指数付けを行い、RIETAN-FPを使って Le Bail 法および Rietveld 法により解析した。

[結果・考察] DSC により転移開始温度および転移終了温度を 1406 °C および 1428 °C と求め、また、熱膨張測定により 1402 °C および 1437 °C と求めた。このことから、これらの温度にて β -SrGa₂O₄ から α -SrGa₂O₄ への 1次相転移の存在が明らかになった。1480 °C で得られた α 相の回折パターンを指数付けおよび Le Bail 解析した結果、1480 °C で α -SrGa₂O₄ は六方晶系空間群 P6322 で、a=5.31149(3) Å、c=8.69005(4) Å であることが分かった。Rietveld 解析の結果、 α -SrGa₂O₄ は、GaO₄ 四面体がつくるトリジマイト(鱗珪石)類似の骨格を持ち、その隙間を Sr が充填する構造を持つことが分かった。 α 相の GaO₄ 四面体の方向配列は、UDUDUD(六員環平面に対して上を向いているものが Up(U)、下を向いているものが Down(D))であり、 β 相の方向配

列(UUDUDD)から変化していることが分かった。また、GaO4四面体の apical 酸素 Oapical が分割して、Ga-Oapical 距離がイオン半径から求めた理想値に近いモデルの解析結果が良く、Bond Valence-based Energy 計算の結果もこれを支持している。加えて、GaO4四面体の basal酸素の異方性原子変位パラメーターは、c軸方向の大きな熱振動を示している。

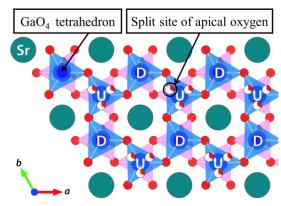


Fig. Refined crystal structure of α -SrGa₂O₄ at 1480 °C.

蛍光 X 線ホログラフィーによる Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金の スピン状態選択局所構造の研究

Spin state-selected local structure study of Fe₆₅Ni₃₅ Invar alloy by x-ray fluorescence holography

細川伸也、出口雄樹、Jens R. STELLHORN·熊本大、八方直久·広島市大、 木村耕治、林好一·名古屋工大、湯蓋邦夫·東北大

これまでの蛍光 X 線ホログラフィー(XFH)による Fe₆₅Ni₃₅ インバー合金の研究では、室温において、Ni のまわりでは X 線回折の結果と同様に fcc 構造を示しているが、Fe のまわりでは局所的に bcc 構造の原子イメージが観測できた。しかしながら 100 K まで冷却すると、Fe のまわりでも fcc 構造が比較的はっきりと現れた。この結果は、温度上昇に伴って fcc 構造の中心の bcc サイトに原子が入り、fcc サイトの原子位置に大きなゆらぎが生じるためと考えている[1]。

XFH 法は、電子状態の異なった状態での原子配列を選別することが可能である。Fig. 1(a)は Fe の XANES スペクトルを示す。Fe のロースピン(LS)およびハイスピン(HS)状態に対応する肩およびピークが観測できる。(b)および(c)はそれぞれのエネルギーの X 線を入射 X 線に用い、室温での XFH 測定で得られた原子像の(001)面を示したもので、破線は単位格子である。(b)では LS 状態のみの原子配列で、図に〇印で示すように fcc 構造であるが、LS、HS 状態の混合した(c)の原子配置は fcc 構造から外れている。したがって、この測定から LS および HS 状態でそれぞれ fcc および bcc 構造と異なった局所構造を好むことを見出した。これまで原子サイズの異なる LS-HS 遷移によってインバー効果は説明されてきた[2]が、今回の XFH の結果は、スピン遷移は局所構造の変化に付随して起こっている可能性を強く示唆している。

- [1] 細川ほか、日本物理学会第 71 回年次大会(2016 年 3 月 19-22 日、東北学院大学泉キャンパス)
- [2] R. J. Weiss, Proc. Phys. Soc. London 82, 281 (1963).

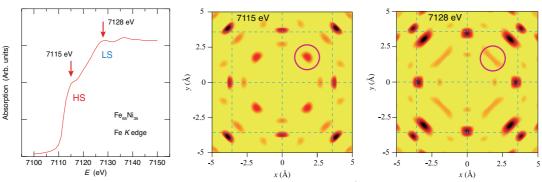


Fig. 1 (a) XANES スペクトル (b) HS 状態の原子像 (c) LS、HS 混合の原子像

X 線異常散乱法を用いた viridine の結晶構造解析 Structural analysis of viridine using X-ray anomalous scattering method

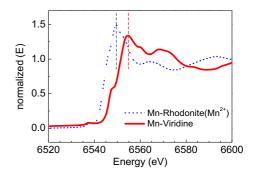
谷 祐樹¹、有馬 寬¹、杉山 和正¹、吉朝 朗²

1 東北大学 金属材料研究所、2 熊本大学 大学院自然科学研究科

【緒言】天然鉱物中に含まれる微量元素の存在形態(占有席、酸化状態および化学結合性)は鉱物の着色あるいは蛍光発光に代表される光特性に関与している。viridine は一般式 Al_2SiO_5 で表される andalusite に Mn や Fe が固溶することで特徴的な緑色を示し、発色の起源として viridine 中の Mn や Fe の存在形態について興味が持たれている。通常の X 線構造解析において、X 線の散乱は主として電子により起きるため、原子番号の近接する Mn と Fe の識別は困難である。そこで本研究では、X 線異常散乱法(AXS)を用いて、Mn の X 線 収端近傍の X 線回折強度と吸収端から十分に離れたエネルギーを用いた X 線回折強度を測定しその強度差を評価することで viridine 中の Mn の存在する占有席の特定を狙い、更に、XAFS を用いて、Mn および Fe 周りの局所構造や価数について調査することで Mn および Fe の存在形態の決定を試みた。 【実験方法】本研究では試料としてスウェーデン V ästanåberget 産の viridine を用いた。まず、実験室系の X 線単結解析装置を用いて平均構造解析を行い、その後 KEK-PF のビームライン BL-GC の A 軸回折計を用いて MnK 吸収端

(6.537keV)のごく近傍(MnK吸収端-25eV)および十分に離れた領域(MnK吸収端-150eV)の X線を用いて散乱強度を測定した。また、BL-9C にて、Mn および Fe 吸収端における XAFS を測定し Mn および Fe の価数や局所構造について調査した。

【実験結果】 MoK_{α} 線を用いた平均構造解析の結果および EXAFS スペクトルとモデル計算の比較から微量元素 Mn あるいは Fe が置換している配位サイトを特定した。また図 1 に示すviridine と参考試料の Mn および Fe 吸収端における XANES スペクトルから viridine には Mn^{3+} および Fe^{3+} が卓越していると考えられる。 Mn-AXS 解析から得られる Mn の分布図や XAFS の局所構造解析を検討することによって、viridine における Mn および Fe の存在形態について最終的な結論が得られると考えている。



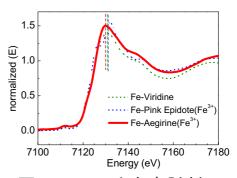


図 1 viridine と参考試料の XANES スペクトル

KEK-PF BL-15A1

硬 X 線セミマイクロビームを用いた XAFS/XRF/XRD マッピング計測 XAFS/XRF/XRD mapping using semi-microfocused hard X-rays

武市泰男,仁谷浩明,木村正雄 KEK-PF

我々は、PFのセミマイクロビーム XAFS 実験ステーション BL-15A1 の整備を行ってきた [1, 2]。このビームラインは短周期アンジュレータを光源としており、 $2.1\sim15~keV$ の領域で $20~\mu$ m 程度のビームサイズに光強度 $10^{11}~phts/sec$ が得られる。この大強度 X 線を照射して試料位置を走査しながら、透過 X 線 (イオンチャンバ)・蛍光 X 線 (SDD)・X 線回折パターン (PILATUS 100k) の測定ができる。これにより、不均一な材料中の化学状態分布や、微小領域の結晶構造を分析することができる。本講演では、最近可能になってきた解析事例について紹介する。

蛍光 X 線は SDD で検出され、計数を行う DSP は 8ch までの ROI に対応している。1 点の積算時間は、対象元素の濃度にも依るが 30~200 msec 程度であり、試料ステージを on-the-fly で走査する。得られた XRF マッピングデータに対し、複数の ROI イメージに色を割り当てた画像を生成したり、元素間の相関を解析したり [3] といった解析作業を現場で行うことができる。XANES マッピングデータは、SSRL で開発されたソフトウェア TXM XANES Wizard [4] を用いた解析に対応しており、エッジジャンプ量やエッジエネルギーの抽出、線形結合フィッティングといった通常の XANES 解析をイメージの全ピクセルに対して行うことができる。

また、PILATUS 100kを用いて対象位置の XRD パターンを測定することができる。1点の露光時間は 1~10 sec 程度を要する。カメラ長にも依るが、2 0 で20 で程度の範囲を一度に取得でき、カメラ角を変えて複数のパターンを測定することで擬似的に広角の Debye-Scherrer 回折パターンを得るスティッチング測定にも対応している。また、ラインスキャンや二次元マッピングによる多数のパターンの取得、その統計解析とコンポーネント分布イメージを生成するアルゴリズムの構築を進めている。

- [1] N. Igarashi, et al., J. Phys.: Conf. Ser., **425** (2013), 072016.
- [2] N. Igarashi, et al., AIP Conf. Proc. 1741 (2016), 040021.
- [3] M. A. Marcus, et al., Geochim. Cosmochim. Acta 68 (2004), 3125.
- [4] Y. Liu, et al., J. Synchrotron Rad. 19 (2012), 281.

PF-BL7A、BL-9C

Co 過剰型 Fe-Co 合金の XAFS および XMCD を用いた 局所構造と磁気構造解析 Structural and Magnetic analysis of Co-rich Fe-Co alloys by XAFS and XMCD

〇佐野世樹¹, 久保田健², 宮永崇史¹ ¹弘前大理工, ²北日本新エネルギー研究所

近年、Co 過剰型(70at%近傍)の Fe-Co 合金多結晶スパッタ薄膜に相構造制御を施すことで 250×10^{-6} を上回る磁歪が得られることが報告されているが、この大磁歪は作製の際に高温から急冷を施した場合のみに得られるものであるので、急冷速度を稼ぐことが出来ない bulk 材では現在までに 140×10^{-6} 程度の磁歪までしか得られていない。[1]

この事から Fe-Co 合金の作製方法による局所構造・磁気特性の違いを解明し、磁歪量の改善が課題となっている。 XAFS および XMCDを使い、組成比や ribbon、bulk などといった作製する形状の異なる試料の局所構造と磁気構造の違いを解明することを本研究の目的とする。 XAFS 解析の試料には Fe₂₅Co₇₅ 合金を急冷した ribbon 試料、ribbon 試料を圧延した rolled ribbon 試料、徐冷した bulk 試料を用意し、比較のため、組成比の異なる Fe₂₉Co₇₁ 合金の ribbon 試料を用意した。 Fe-Co 合金中の Fe K-edge、 Co K-edge はどちらも透過法で測定し、その際、温度依存性を調べるために 25K~300K の間で測定を行った。 XMCD 測定は室温(300K)で上記と同じ試料を電子収量法で測定を行った。

XAFS から Fe-Co 合金中の FeとCo は bcc 構造をとっていることが確認でき、Fe-bcc をモデルとしフィッティングを行ったところ、合金中の Fe 原子周囲、Co 原子周囲の原子間距離は bcc-Fe より短い結合を持つことが分かった。 as-quench 状態の bulk 試料は ribbon や rolled ribbon の試料よりも第二近接距離が長く、Fe-bcc の第二近接原子間距離と近い値を持つことから、急冷されて作製した ribbon 試料の Fe 周囲は合金化しており、徐冷されて作製したbulk 試料の Fe 部分と Co 部分で分離していると考えられる。熱処理温度を730[°C]から750[°C]にすることで bulk 試料の Co 原子の第二近接原子間距離は変わらず、Fe 原子の第二近接原子間距離が短くなったことから Fe-Co 合金の Fe 周囲が order な構造へと変化したことが考えられる。 XMCD から Fe-Co 合金中の Co 原子の磁気モーメントをみると、熱処理を施すことで $m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$ が増えていることが分かり、hcp-Co と比較した Co 原子の $m_{\text{orb}}/m_{\text{spin}}$ よりも大きいことが分かった。

[1]N.Kimura, T.Kubota, T.Yamamoto, S.Fukuoka and Y.Furuya, J.Japan Inst. Met. Mater, Vol.79, No.9 (2015) pp.441-446

PF-BL3C、PF-BL20B

β - Ga_2O_3 のすべり系と転位 Slip System and Dislocations in β - Ga_2O_3

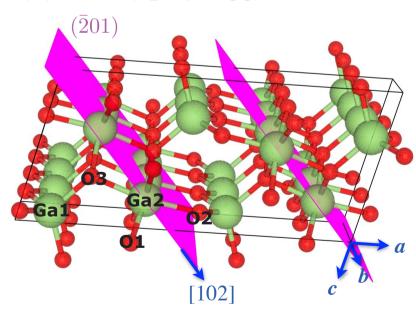
山口博隆¹、倉又朗人²、増井建和²¹産業技術総合研究所、²タムラ製作所

半導体素子の動作において、転位などの欠陥は素子不良の原因になり得るため、その構造や性質を明らかにすることは重要である。ダイヤモンド構造を含む面心立方格子や六方晶系などの代表的な結晶構造をもつ金属や半導体では、結晶欠陥についての多くの研究が蓄積されている。パワーデバイス応用においては、近年 4H-SiC において多くの研究が進められていおり、転位の形態や素子性能への影響が明らかになってきている。しかし β -Ga₂O₃ の欠陥構造については知見がないため、本研究では、転位や積層欠陥の基礎となるすべり系を考察し、これに基づいて X 線トポグラフィによる欠陥観察の解析を試みた。

結晶構造は単斜晶系(空間群 C2/m、a=1.223 nm、b=0.304 nm、c=0.580 nm、 $\beta=103.7$ ° $\beta=103.7$ °)である[1]。それは GaO_6 八面体と GaO_4 四面体の 2 種類の単位構造から構成されているが、酸素副格子を見ると ABCABC…の積層周期の「歪んだ」最密充填構造となっている。最密面は $\{\bar{2}01\}$ 、 $\{\bar{3}10\}$ 、 $\{\bar{3}\bar{1}0\}$ からなる四面体を構成するが、これらの面内の並進対称性を考えることにより、本系のすべり系を考察した[2]。

単結晶試料は

Edge-defined film-fed growth (EFG)法によって育成された結晶からである。反射である。反射である。反射である。反射である。反射である。反射である。反射である。反射では、が一次ではないである。とともに、バーガるとともに、バーガースが行ったがである。を発いているすべり面を発いているすべりである。また、積層欠陥についても見が得られた。



[1] S. Geller, J. Chem. Phys. 33,676 (1960).

[2] H. Yamaguchi, A. Kuramata and T. Masui, Superlattices and Microstructure Vol. 99, 99 (2016).

X 線異常散乱法を用いた Ni-Nb 系非晶質合金の構造解析 Structural Study of Ni-Nb Amorphous Alloys by Anomalous X-ray Scattering

黒田燎¹、有馬寬¹、杉山和正¹、川又透² 1 東北大学金属材料研究所、2 東北大学多元物質科学研究所

【諸言】構成元素のランダム配列を基本とする非晶質合金にも短範囲規則性 (SRO: Short Range Ordering)が存在する。特に、バルク状での作製が可能な 非晶質合金では、三角プリズム型局所構造あるいは正二十面体型局所構造 など特殊な SRO が発達していると考えられている。この局所構造の存在を特定し定量的に議論するためにはシンクロトロン放射光を用いた X 線異常散乱 (AXS: Anomalous X-Ray Scattering)が有効である。本研究ではバルク非晶質合金の形成が確認されているNi-Nb 系非晶質合金に注目し、原子レベルの構造解析を通じてバルク構造を安定化させる要因を特定することを目標とした。

【実験方法】液体急冷法を用いて、 $Ni_{60}Nb_{40}$ 非晶質合金のリボン材を作製した。 リボン材を複数枚重ね回折実験用の試料を準備し、17 keV の入射X線を用いた通常の回折実験および Ni K 吸収端(エネルギー)での異常散乱実験を行った。 Nb K 吸収端での異常散乱実験は、ビームタイムの制約のため現在は未完である。

【結果】通常の回折実験および Ni K 吸収端での AXS 実験によって得られた動

径分布関数(RDF)を Fig.1 に示す。図中には Goldshmidt 半径(Ni: 1.24 Å、Nb: 1.46 Å)から推測される原子相関の位置を併せて示した。RDF の 2-4 Å付近に観測されるピークは3つの原子相関(Nb-Nb、Nb-Ni および、Ni-Ni)の重ね合わせであることが分かる。Fig.1 に示された 2 種類の RDF の形状の違いから、AXS 実験により Ni 周りの環境構造の分離に成功したと判断できる。今後は、通常の X 線散乱、Ni の AXS および Nb の AXS の 3 つの構造データを組み込んだ AXS-RMC(reverse Monte Carlo)法を実施することにより、詳細な 3 次元原子構造モデルの作成を目指す。

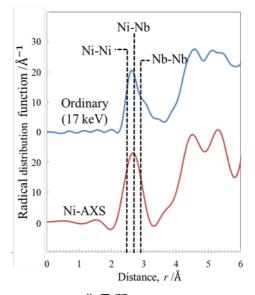


Fig.1 非晶質 Ni₆₀Nb₄₀の RDF

軟X線共鳴散乱による有機太陽電池薄膜の 構造と電子状態の研究

Domain structure and electronic state in P3HT:PCBM blend thin films by soft X-ray resonant scattering

久保田正人¹, 桜井岳暁^{2,3}, 宮寺哲彦^{3,4}, 中尾裕則⁵, 杉田武⁴, 吉田郵司⁴ 1 原子力機構, 2 筑波大, 3 さきがけ, 4 産総研, 5 高工研

We performed soft X-ray resonant scattering experiments on P3HT:PCBM blend thin films to reveal the domain structure and electronic state, where P3HT and PCBM mean regionegular poly (3-hexylthiophene) and [6,6]-phenyl-C61-buteric acid methyl ester, respectively. We measured two films, where chloroform (CF sample) and 1,2-dichlorobenzene (DCB sample) are used as solvents in the fabrication process. There is no X-ray incident angle dependence of the X-ray absorption spectra at the S K-absorption edge in the CF sample, whereas the DCB sample exhibits clear incident angle dependence. We obtained the wave-number resolved spectra at Q = (1, 0, 0)for P3HT molecules in both samples. The packing growth of P3HT molecules is revealed to be much more developed in the DCB sample than the CF sample. In addition, the electronic structure at local sulfur element sites clearly changes for the both samples.

マンガン酸リチウム正極面内の不均一反応の動的解析 Dynamic Analysis of Reaction Distribution on Lithium Manganese Oxide Cathode

山岸弘奈、宮原良太、片山真祥、稲田康宏 立命館大学大学院生命科学研究科

リチウムイオン電池の性能向上を目的に、電極反応の空間的不均一性について盛んに研究されている。高速充放電中の反応分布を動的に測定するため、一次元の空間分解能と砂オーダーの時間分解能を併せ持つ鉛直方向波長分散型 XAFS (VDXAFS) 法を開発した。本研究では、以前の二次元イメージング XAFS 測定を用いた研究で不均一な反応分布が観測されなかったLiMn₂O₄ 正極について、VDXAFS 法を用いて行う高速充放電過程での動的分布解析を目的とした。

VDXAFS 測定用のリチウムイオン電池は Li Mn_2O_4 、導電助剤、結着剤が質量比で 14:3:3 の合剤を AI 箔に塗布した正極と Li 箔負極で構成した。作製した電池の 4.5 V 電圧印加時の Mn K 吸収端における VDXAFS 測定を、高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW2A において行った。

VDXAFS 測定により得られた化学状態マップと電圧化の電流値の経時変化をFig. 1に示した。4.5 V 印がまるのでは XANES スペクトップは XANES スペクトップは XANES スペクトップエネル を電とし、充電前、充電が表でである。化学状態分布の経

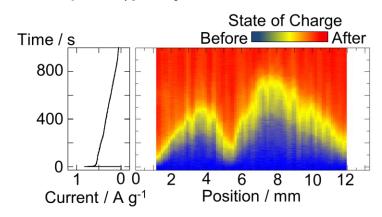


Fig. 1 LiMn₂O₄正極面内における電流値と化学状態 マップの経時変化

時変化から、電解液との接触が良いために反応が優先的に進行したと考えられる正極両端に加えて、5.3 mm の位置においても優先的に反応が進行する反応チャンネルが存在することを見出した。 LiMn_2O_4 正極面内においても、高速な時間スケールでは電極反応が不均一に進行することを初めて明らかにした。また、反応チャンネルからの反応の伝播は一次の反応速度式と拡散方程式の解から成る式(1)によって実験結果をよく再現することがわかった。

$$f(x,t) = \{1 - \exp(-kt)\} \times \left\{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D't}}\right)\right\}$$
 (1)

BL9C, BL15A1

超高温-XAFS/XRD 同時測定セルの開発 Development of in situ XAFS/XRD measurement cell at high temperature

君島堅一¹, 丹羽尉博¹, 武市泰男^{1,2}, 木村正雄^{1,2} 1 KEK-物構研•PF, 2 総研大

航空機用ガスタービンのブレードなど超高温で使用される構造材料の特性を評価するには、温度によって誘起される構造や化学状態の変化を正確に測定する必要がある。熱履歴の問題を考えると高温で誘起された変化を維持した状態での測定が必要になることから、超高温での in situ 測定技術が求められる。一方、不均一に発生する反応の起点を評価するためには、同一箇所を複数の手法で評価する必要があり、たとえば、回折で得られるような長周期構造とXAFSなどで得られるような短周期構造について、同じ試料位置で複数の情報を得ることで解析の幅が拡がる。以上を踏まえて、我々は、(1)超高温で、(2)試料の同位置を、(3)複数の手法で測定するための技術開発を進めている。これまでに、超高温での分光測定について要素技術を検証するためにプロトタイプ炉を製作して、高温での測定技術の蓄積を進めてきた。今回、その技術を基に分光/回折測定用の実証炉を製作し、超高温環境下で同試料位置のXAFS/XRD測定を行ったので報告する。

開発中の高温炉は、昇温の方法として試料の熱伝導率などの特性を受けにくい集光形赤外線炉(ゴールドイメージ炉)をベースにした。航空機エンジンの将来的な実動作環境の温度条件を念頭に、常用 1773 K での測定を目標に、試料位置で約 10x10 mm の均熱域を確保した。この大きさは X 線ビーム照射領域(footprint サイズ)に比べて十分に大きい。分光測定は試料からの蛍光を X 線光軸に対して 90° の方向から SDD で検出、角度分解測定は反射配置で $2\theta = -3\sim45^\circ$ で測定可能な光学系とした。 XAFS/XRD 測定は、セミマイクロビームが利用出来る PF BL-15A1 で、Yb LIII 吸収端(8900 eV)の XAFS および回折 (8046 eV)測定を行なった。加熱は Air の連続流通下で行なった。

昇温試験の結果、1773 K において 30min 間で±3.9 K で安定しており、超高温でのスペクトル測定に問題無いことを確認した。

技術的には、高温での試料の保持や、精密な温度の測定方法について改善すべき課題があることが明らかになった。

当日は、 $Yb_2Si_2O_7$ や Ni 超合金について超高温 XAFS/XRD 測定した結果を中心に発表する。また、今後の技術的な検討課題について議論する。

混合導電性(Sm, Ca)FeO₃の結晶構造と酸素透過性 Crystal structure and oxygen permeation properties of mixed conductive(Sm, Ca)FeO₃

籠宮 功、廣田 有貴、恒川 恭介、柿本 健一 名古屋工業大学

酸素透過性(酸化物イオン・電子混合導電性)セラミックスは、水素を簡単に製造できる次世代エネルギー関連材料として期待が高い。ここで注目する酸素透過性は、メタン/大気間などの酸素分圧差圧下の緻密セラミックス間を、互いに逆方向の電子伝導および、酸素欠陥を介した酸化物イオン輸送により、酸素ガスが透過する現象である。このとき、酸素分圧差のみが駆動源であり、その他の外部電力が不要であるため、優れた省エネ効果を発揮する。しかし、熱活性型を特徴とする酸化物イオン輸送が電子伝導に比べ酸素透過過程の律速段階であり、このことから温度の下降とともに酸素透過性能の極端な低下を招く。このことが、800°C以下で実用に要求される高い透過性能の実現を困難にしてきた。これらの解決のために、より低温で高い酸化物イオン輸送を有する混合導電性セラミックスの創出が不可欠となる。

本研究では、新たな酸素透過性を有する混合導電性酸化物の探索のため、 直方晶ペロブスカイト $(Sm,Ca)FeO_3$ に注目し、その結晶構造とで酸素透過性、 電気伝導性の関係を調べた。

SmFeO $_3$ に Ca をドープすると、酸素透過性が出現した。Ca のドープ量を増加させると、その酸素透過速度 J_{02} は上昇し、 J_{02} の活性化エネルギー E_J が低下した。Ca ドープに伴う結晶構造と電気伝導性の変化に基づいて、この酸素透過性が向上した理由について議論する。

BL6A,BL11A

Mg吸収端でのAI-Mg 合金のASAXSの試み ASAXS measurements of precipitation structure in AI-Mg alloys at K absorption edge of Mg.

奥田浩司 1、浴畑嶺 1、橋本隆弘 1、北島義典 2 1. 京大工 2. KEKPF

アルミニウム合金の中でも AI-Mg, AI-Mg-Si の合金系はすでに広く使われている軽金属材料であるが、原子番号が近い組み合わせであるためにX線によるコントラストがほとんどつかない。AIZnMg,AICu 系などのジュラルミン・超々ジュラルミンとことなり、X 線小角散乱による研究は行われていない。 AI-Mg合金は通常は Mg 組成が比較的低濃度の領域で利用されるが、より高強度である10wt%程度以上の高濃度組成では L12 規則構造を形成することが示唆されている。これは AILi 合金において δ '相が形成されるという現象と同じく、組織形成初期には通常の析出が起こるのか、規則化が先行するのか、といった組織形成についての知見が組織形成過程原理の理解には必要である。しかし相変態初期の組織は AI に対して AI3Mg では完全に相分離した状況でもコントラストが最大 1/4電子程度しかないことになる。そのため、AILi 合金に対して試みられたような X 線小角散乱測定は AIMg 合金では困難である。そこでMg の吸収端での異常分散効果を利用した異常小角散乱によるコントラスト増強を試みた。

Mg の吸収端は約1. 3keV であり、Al 吸収端でのこれまでの小角散乱測定の方法[1]を Mg 吸収端に適用した。BL11A に小角散乱用のチャンバーと CCD を設置し、透過法での測定をおこなった。

標準試料としてMgOによる異常分散効果の確認を行った結果、Mgの吸収端での小角散乱強度変化についても強度の強い散乱体では異常分散効果によるコントラスト変化がほぼ計算による予測に対応する形で現れていることが確認できた。さらにAI-15%Mgなど、従来小角散乱での測定が行われていない試料について、長時間低温熱処理材料に対する測定を試み、測定時間が非常に長く、透過能を最適化した試料調整が困難であるなどの課題はありつつも、相分離組織の異方性をふくめた2次元小角散乱像が得られた。今後相変態初期の解明にどの程度まで利用できるかと言った観点からの検証を進めていく。

参考文献

[1] H.Okuda et al., J.Appl.Cryst. 49(2016)

MgYZn・MgGdZn 合金における LPSO 形成初期機構 Early stage of LPSO formation in Mg85Y9Zn6 and Mg85Gd9Zn6 ternary alloys

京大工 奥田浩司、田中浩登、安岡佑樹、熊本大 MRC 山崎倫昭、河村能人

長周期積層秩序構造(LPSO)を形成する Mg 合金は $Mg(\alpha)+LPSO2$ 相合金 の組織をもつ軽量合金材料としての用途が注目されており、その強化相であ るLPSOは複雑な構造をもつことで興味がもたれている。その形成過程を調 べる目的で我々は液体急冷のアモルファス状態からの結晶化を経た強制固 溶体の実現と、LPSO形成にいたる構造変化を小角高角その場同時測定法 によって追ってきている。その結果、LPSO形成の典型合金系として知られて いるMgYZn3元合金にいて18R構造単相(ほぼ)状態が報告されているMg8 5Y9Zn6組成でのLPSO形成が、クラスター形成とクラスター配列と言う2段 階の相転移を示すことが明らかになってきた[1]。LPSO形成の原理的理解と して、エネルギー論的な安定性はSaalらや飯久保らの第一原理計算研究者 によって進められているが、エネルギー差が少ないこともあって決着がついて いないのが、LPSOのSO、すなわち積層秩序を形成させ始めるトリガーとな る駆動力は何か、という点である。実験的観点からはこの議論についての検 証を行うひとつのアプローチは相変態過程や相安定性が比較的似ているが、 わずかに異なっている合金系についてのキネティクスを比較検討することであ る。そこで同じ組成でYとGdを置換した合金系についての比較検討をおこなっ た。結論としては、実際の組織変化は結晶化に伴う粒界偏析や粒成長、LP SOのホモおよびヘテロ形成などの複雑な因子はあるものの、LPSOにおける 構造相変態を決めている主要な因子が温度である可能性を強く示唆する結 果が得られている。この点についての検討の現状を報告する。

参考文献

[1] H.Okuda et al., Acta Materialia 118(2016)95.