

酸化アルミニウムに関する研究

1978

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第15号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 研究概要	1
1.2 研究構成員	1
2. 研摩材としてのアルミナの研究	3
—オーステナイト不銹鋼の鏡面仕上げについて—	
2.1 試験片の研摩	3
2.2 コロイド化学的摩砕反応	3
2.3 鏡面の磁気及び誘電解析	5
2.4 オーステナイト鋼鏡面の特性	6
2.5 コランダム懸濁水による鏡面仕上げ	6
2.6 総括	7
3. 摩砕反応の応用の一例	9
3.1 試験片の作成	9
3.2 鉄板表面のS-Se共晶体層の構造	9
3.3 表面層の半導体性	9
3.4 総括	10
4. アルミナー白金系触媒の製造法	11
—ビールピー層の応用—	
4.1 アルミナ白金触媒の製造法	11
4.2 Al_2O_3 -Pt中の白金含有量の測定	11
4.3 アルミナ白金エマルジョンの生成機構	12
4.4 触媒能の試験	12
4.5 触媒の構造	14
4.6 合金触媒	15
4.7 総括	16
5. 磁性—誘電性エマルジョンの製造法	18
5.1 製造の方法と過程	18
5.2 エマルジョンのマルテンサイト含有量	19
5.3 エマルジョンの磁性誘電性の観測	19
5.4 ヘマタイト—軟鋼エマルジョン	21
5.5 総括	21
5.6 補遺	22
6. ルビーの電場ひずみ	25

6.1	ルビーの試験片	25
6.2	入射電子線に対する試片の方位の観測	25
6.3	ルビー単結晶に対する荷電	26
6.4	試片における電場の実測	27
6.5	ルビーの結晶格子の電場ひずみ	27
6.6	ルビーの電場励起	28
6.7	総括	28
7.	電子顕微鏡用静電レンズのデバイス	30
7.1	静電レンズのデバイス	30
7.2	電子顕微鏡	30
7.3	電子回折法	31
7.4	討議	31
8.	アルミニウムの亜酸化物	33
8.1	試験片の作製	33
8.2	可変電圧電子回折による観測	34
8.3	Al-Al ₂ O ₃ 境界層の観測	35
8.4	亜酸化アルミニウム	35
9.	歯科用陶材の合金との接着の問題	37
9.1	含珪素合金	37
9.2	合金表面の選択酸化	37
9.3	合金表面のシリカの挙動	38
9.4	含スズ合金	38
9.5	総括	40
10.	太陽光吸収体としてのアルミナ	41
10.1	銅板の黒色無光沢表面の構造	41
10.2	白金黒の構造	42
10.3	プランクの黒体の模型	43
10.4	太陽光吸収板としてのアルマイト	44
10.5	総括	44
11.	電気化学的方法によるアルミナ皮膜の生成に関する研究	46
11.1	実験方法	47
11.2	実験結果及び考察	47
12.	酸化コバルト (CoO) とアルミナ (Al ₂ O ₃) の固相反応に関する研究	55
12.1	CoO·Al ₂ O ₃ スピネルの合成に関する研究	55
12.2	CoO·Al ₂ O ₃ スピネルへの Al ₂ O ₃ の固溶に関する研究	57
13.	電子線照射により β'-Al ₂ O ₃ 中に生成した欠陥構造	59

13.1	超高圧電顕による β'' - Al_2O_3 の観察	59
13.2	実験及び解釈	59
13.3	総括	60
14.	超高圧電子顕微鏡の設置と応用研究	62
14.1	超高圧電子顕微鏡の設置	62
14.2	応用研究	63
15.	バンド幅の広い縮退磁性半導体における磁気整列機構の理論	67
15.1	基本的考察	67
15.2	物理的内容	68
15.3	系の全体的振舞いの様子—数値計算の結果—	69
15.4	実験との比較	71
16.	後記	73
17.	研究成果	74
17.1	発表論文	74
17.2	特許出願	75

1. 研究概要及び構成

1.1 研究概要

アルミナはマグネシア及びシリカと共に窯業材料の3本柱の一つである。その意味でアルミナは当研究所においては単味であれ複合材であれ常に取り上げられるべき無機物質である。

昭和48年度から52年度にかけてその研究活動を継続した酸化アルミニウム Al_2O_3 研究グループは、研磨材としてのアルミナ、担持触媒におけるアルミナ担体、ルビーの誘電特性とその応用、アルミニウムの亜酸化物アルマイト、無機顔料テナール青等について得た研究成果をここに報告する。

アルミナ粉体の懸濁液を用いて金属合金表面を研磨し、それを鏡面にまで仕上げるときに研磨面で起こる摩砕物理化学的反應を研究した。研磨によって生ずる金属表面ビールビー層中にアルミナ粉体は埋め込まれると同時に金属地と固体化学反應を起こし、特に地が磁氣的マルテンサイト変態をするときにはこの固体反應はヘドヴァル効果によって触媒的に促進された。調製された磁性誘電性鏡面はオプトエレクトロニクスへの応用が考慮された。

非磁性オーステナイト系ステンレス鋼をアルミナ懸濁液で研磨することによって製造された研ぎ汁は強磁性マルテンサイト粒子を含む誘電性エマルジョンであって、磁気録音テープへの応用が可能であった。

新型のアルミナ白金触媒を摩砕物理的方法によって製造し、その性能テスト及び実用化を行った。白金のインゴットをアルミナ懸濁液を研磨材として研磨することによって製造された研ぎ汁は20~50Åサイズの白金微粒子を含むアルミナのエマルジョンであって、直ちに石油化学用触媒として使用することができた。ここではアルミナは研磨材であると同時に触媒担体でもあった。

ルビーの電磁特性の研究からその結晶内には Al_2O_3 双極子分子が互に鏡像をなして配列してい

て、その表面に電子を荷電させることができ、その結果、その表面近傍には cm 当り約一万 kV の電場が実現されていることが証明された。この極端に強い電場の電子レンズへの応用が試みられた。

アルミニウムの亜酸化物の実在は疑問視されてきたが、それがアルミニウム地とその表面に生成する安定なアルミナ層との間の界面に実在していることが、可変電圧電子回折法によって確認され、アルミニウム表面の酸化膜の固着性の謎の一部が解かれた。

シリコンを含有するアルミニウム基金の表面を特定の条件の下で電解酸化することによって得られるアルマイトは黒色無光沢であって、太陽光吸収体としての応用が研究された。

無機顔料の典型であるテナール青が研究題目として取り上げられた。アルミニウム検出の最終的決め手は1,000°C 近くまで加熱しても溶融ビード化しない結晶性スピネル型テナール青 Al_2O_3CoO の生成である。少量のシリカあるいはナトリウムイオンを含むときには、 Al_2O_3-CoO 系は結晶化することなくガラス化する、すなわち、ガラスと結晶のメカニズムをスピネル型結晶を基準として追求する場合にテナール青は有利な物質であった。

比較的短い期間であったが、アルミニウム板表面の陽極酸化によって生成するアルマイトの構造と物性とを、特に着色アルマイトについて研究し、その応用を試みた。また、イオン電導体として知られているベータ型アルミナの超高圧電子顕微鏡による構造解析を行い、新しい知見を得た。

1.2 研究構成員

酸化アルミニウム (Al_2O_3) 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第4研究グループ	昭和48年4月発足
総合研究官 山口成人	(48年4月~52年3月)
内田健治	(52年4月~53年3月)

主任研究官	堀内繁雄 (48年4月～53年3月)	和田健二 (50年9月～53年3月)
	毛利尚彦 (48年4月～53年3月)	松井良夫 (48年4月～53年3月)
	(50年1月主任研究官)	客員研究官 中山忠行 (48年4月～51年3月)
研究員	大坂敏明 (48年4月～52年3月)	青山芳夫 (48年4月～53年3月)
	畑野東一 (48年10月～53年3月)	宇田応之 (48年6月～53年3月)
	梅原雅捷 (48年4月～53年3月)	

2. 研磨材としてのアルミナの研究

—オーステナイト不銹鋼の鏡面仕上げについて—

18-8オーステナイト不銹鋼の表面を機械的に研磨するときには、その表面層がマルテン化する現象は既知である。¹⁾ この際、非磁性オーステナイトは構造変態と同時に磁気変態をうける。²⁾ 以下に述べられる研究ではオーステナイトステンレス鋼のこの表面特性が注目された

機械的研磨のためにマルテン化したステンレス鋼表面の耐食性は低下するので、電解研磨によってこの表面層を除去する方法が行われる。本研究では、ステンレス鋼表面をアルミナ懸濁水で研磨することによって、それを鏡面に仕上げると同時に表面層の中にスピネル型酸化物の微粒子を埋め込むことを試みた。得られた鏡面は、良好な耐食性を示すと同時に、強磁性と誘電性を持つていた。

2.1 試験片の研磨

ステンレス鋼の試験片として、マルテン化抑制

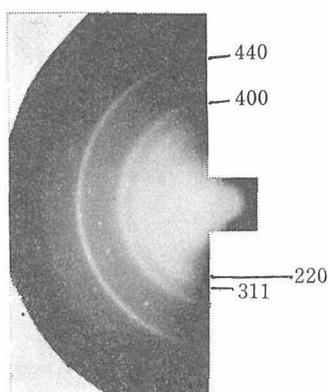


図1 ガンマ型のアルミナの懸濁水で機械的に研磨することによって仕上げられたオーステナイトステンレス鋼の鏡面からの電子回折反射模様。当該回折模様は、格子定数 7.90 Å, 空間群 Fd 3 m のスピネル型格子に固有な反射からなっている。回折模様の中心近傍においてバックグラウンドが高いのはビールビー層の形成に基づく。用いられた電子線の波長: 0.0306 Å (加速電圧: 180 kV)。試片—乾板間の距離: 50 cm。陽写 2.3 倍拡大。

元素 (Retarder) を含まない SUS 304 TK 鋼 (Cr:18, Ni:8, C:0.2%以下) が用いられた。³⁾ 試験片の表面をガンマ型アルミナ⁴⁾ の水懸濁液によって十分に研磨することによって表面を鏡面にまで仕上げた。この光沢面を電子線反射回折法によって観測した。撮影された回折模様が図1に示されている。図1はその格子定数が 7.90 Å であるような欠陥スピネル型構造 (空間群: Fd 3 m) の酸化物粒子の均一分散状態を示している。図1における反射の半値幅から酸化物粒子の平均サイズとして約 50 Å が算定される。図1においてバックグラウンドが高いのは、研磨の際に生成するビールビー (Beilby) 層によるものと解釈される。これらの観測データから、試験片の鏡面には酸化物微粒子が埋め込まれていることが推論される。

2.2 コロイド化学的摩砕反応

研磨材として用いられたガンマ型アルミナの電子回折模様が図2に示されている。また、このガンマ型アルミナの懸濁水を研磨材として白金板の

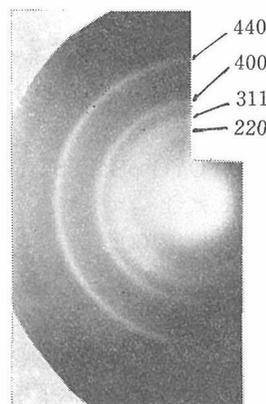


図2 研磨材として用いられたアルミナ粉体からの電子回折模様。本回折模様を図1と比較することによってアルミナ粉体がステンレス鋼鏡面に埋め込まれていることが理解される。

表面を鏡面にまで仕上げ、この鏡面からの電子回折模様が図3に示されている。図2と図3とはほ

とんど区別されないでガンマ型アルミナの回折が観測される。それに対して、図1は図2及び図3とは異なった反射を示し、ステンレス試片表面と

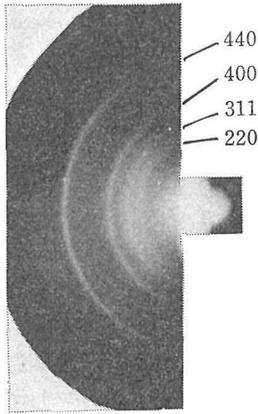


図3 ステンレス鋼試片に対して同様の方法で仕上げられた白金板の鏡面からの電子回折反射模様。本回折模様を図1及び図2と比較することによって、図1のステンレス鋼鏡面では化学反応が起きていることが理解される。

(Al, Cr, Fe)₂O₃によって表わされるようなスピネル型複合酸化物の生成が当然考えられる。事実、ステンレス鋼鏡面から観測された電子線反射模様図-1のバックグラウンドにおける衛星反射 (Satellites) 及び反射強度の非対称分布は、複合酸化物が生成していることを否定しない。⁵⁾

非磁性オーステナイト鋼の表面は、それが機械的に研磨される時、強磁性マルテンサイト相へ応力誘起変態 (Strain-induced Transformation) を受ける。固体の化学反応が、その構造ないしは磁気変態の際に促進される現象は Hedvall 効果として知られている。⁶⁾ 化学方程式 (1) で示される固体反応は、オーステナイト鋼の場合、マルテンサイト変態による磁気触媒効果 (Magneto-catalytic Effect) を受け、その結果、加速される。この触媒効果を証明するために、鑄鉄の表面をオーステナイト鋼表面に対して行ったのと同方法で鏡面に仕上げ、この鏡面からの電子回折反射模様を観測した。観測された模様は、図3の白金の鏡面からの回折模様とほとんど同一であった。また、

研磨材との間で摩擦反応 (Tribochemical Reaction) が起こったことを推測させる。化学的に安定な白金の表面では摩擦反応は起こり難く、得られた鏡面には酸化アルミニウムの粒子が一様に埋め込まれ、分散しているにすぎない。

ステンレス鋼の試片面をアルミナ懸濁液で研磨するとき、研磨液は最初は中性であったが、試片面の研磨が進行し研磨液が灰色を呈するにつれてアルカリ性となることが認められた。すなわち、研ぎ汁の pH が TOYO pH TEST PAPER SET の BTB 及び CR によって8であることが確認された。この事実は、固体反応



が試験片表面と酸化物懸濁液との間で起こったことを意味する。この場合の水素ガスの発生は、懸濁液研磨剤中の水素イオンを低下させ、研磨液 pH の上昇となる、すなわちアルカリ性になることを引き起こす。この現象は、金属ナトリウムを水中に投ずるときに水素ガスを発生し、水がアルカリ性になる現象と相似である。

化学方程式 (1) は、Fe に関して書かれているが、18-8 ステンレス鋼の場合には、(Ni, Fe)O₂

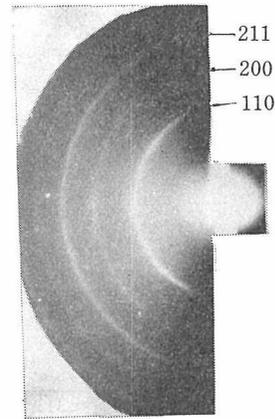


図4 やすりでもって機械的に研磨されたオーステナイトステンレス鋼の表面からの電子回折反射模様。この回折模様は機械的研磨の際の応力誘起変態から結果した擬等軸体心型構造に相当する。

研ぎ汁の pH は 7 に近かった。これらの観測は、方程式 (1) の摩擦反応はオーステナイトステンレス鋼の表面で進行しやすいことを示唆している。

2.3 鏡面の磁気及び誘電解析

やすりでもっての乾燥研磨によって仕上げられたオーステナイト鋼試験片の表面は、図4の電子回折模様を与えた。図4は擬体心型の強磁性マルテンサイト相の存在を示している。図4は試片面にある磁場の影響を受けている。この磁場を検出するために、二重露出法 (Double Exposure Method) が応用された。⁷⁾ すなわち、図5に示され

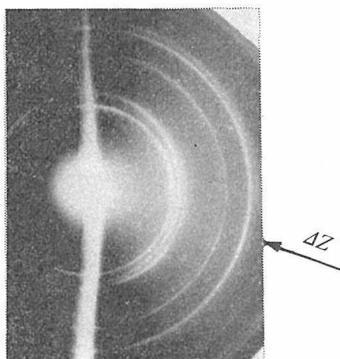


図5 磁気解析のための二重露出模様。非磁性金ばくの標準模様が図4の上に重ね合わされている。図4における試片の表面にある磁場 \vec{B} によって引き起こされる回折環の間の偏心が観測される。 \vec{AZ} はこの偏心のベクトル表示を示す。

るように、図4の上に非磁性標準試片金ばくからの回折模様が重ね合わされた。図5の二重露出模様において金ばく及び試片からの回折環が、試片のもつ強度 \vec{B} の磁束密度のために、偏心を示している。Lorentz 効果に基づくこの偏心 \vec{AZ} は、図5の上で直接に測定され、 \vec{B} との関係は

$$\left| \vec{AZ} \right| = \frac{eLl\lambda}{h} \cdot \left| \vec{B} \right| \dots\dots\dots (2)$$

によって与えられる。ここで、 e は電磁単位で表わされた電子荷電 (1.6×10^{-20})、 L は試片と乾板との間の距離 (50cm)、 l は電子線の有効磁場路程 (約 0.1mm)、 λ は電子線の波長 (0.0306Å)、 h はプランク定数 (6.6×10^{-27} erg·sec) を示す。おな、ここで

$$\vec{AZ} \perp \vec{B}$$

図5において $\vec{AZ} = 0.48\text{mm}$ が測定されるので、

式(2)から $|\vec{B}| \approx 130$ ガウスが算出される。この $|\vec{B}|$ の値は試片表面に生成したマルテンサイト層の残留磁気の値として妥当である。⁸⁾

オーステナイト鋼の表面を機械的に研磨することによって形成されたマルテンサイト表面層は、化学的ないしは電解研磨によって除去され得る。その結果、地の非磁性オーステナイト相 (空間群: Fm3m) が電子回折反射法によって観測されるようになる。⁹⁾

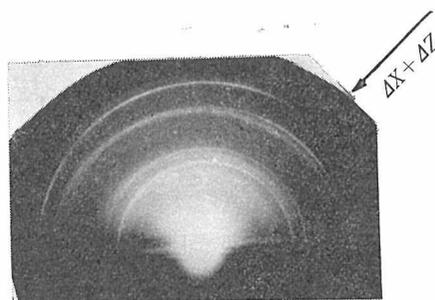


図6 図1に対する金ばく回折模様の二重露出模様。回折環の偏心は図5におけるそれよりも大きく、また方向が異なっている。このことは図1における反射は磁場 \vec{B} の影響のみならず試片面の荷電に基づく静電場 \vec{E} の影響も受けていることを意味する。 \vec{AZ} は \vec{B} による電子線の変位を、 \vec{AX} は \vec{E} によるそれを意味する。

以上の実験を予備実験として図1の磁気及び誘電解析が行われた。図1の上に金ばくからの標準回折模様が重畳された二重露出模様が、図6に呈示されている。図6で注目されることは、ベクトルとしての回折環の偏心が、その方向並びに大きさに関して、図5におけるそれとは異なっていることである。この事実、図6が磁場 \vec{B} と同時に静電場 \vec{E} によっても影響されているとして解釈される。この電場 \vec{E} は、試片表面に存在する酸化物誘電体層に電子回折実験において電子が荷電 (Charge-up) するために生ずる。 \vec{E} によって生起する電子線の変位を \vec{AX} によって表わすと、図6において $\vec{AX} + \vec{AZ}$ が測定される。この場合のベクトル関係が図に示されている。図6において

$$|\vec{AX} + \vec{AZ}| = 0.65\text{mm}$$

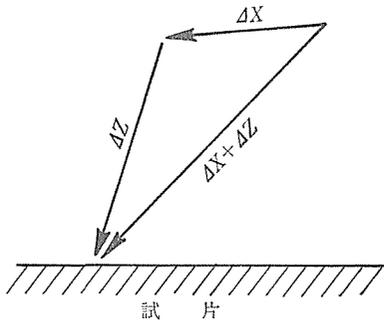


図7 図6のベクトル解析 $\vec{\Delta Z}$: 図5で実測される電子ビームの磁気的変位, $\vec{\Delta X}$: 電子ビームの電場による変位. ベルクトル和 $\vec{\Delta X} + \vec{\Delta Z}$ が図6で実測され, 本ベクトル解析から $\vec{\Delta X}$ が算出される.

が実測されるので, 図7のベクトル解析に従って

$$|\vec{\Delta X}| = 0.28\text{mm}$$

を得る. ここで, $\vec{\Delta Z}$ は図5において観測された値 (0.48mm) に近似的に等しいものと仮定された.

$\vec{\Delta X}$ と \vec{E} との関係は

$$\vec{\Delta X} = \frac{Ll}{2} \cdot \frac{\vec{E}}{V} \dots \dots \dots (3)$$

によって表わされる.¹⁰⁾ ここで, $\vec{\Delta X} \not\parallel \vec{E}$, l は電子線の有効電場飛程 (約 0.1mm), V は電子を加速するための電位差 (180kV). 上に得られた値 $|\vec{\Delta X}| = 0.28\text{mm}$ を式 (3) に代入することによって $E \approx 20\text{kV/cm}$ を得る. この \vec{E} の値は試片面に生ずる静電場の強度として妥当な値である.¹¹⁾ このことは, 試片面に誘電体酸化物が埋め込まれていることの証明に相当する.

以上の実験結果とその解析とから, 試片鏡面はマルテンサイト相の中にスピネル型酸化物が埋め込まれた状態であることが結論された (図8参照). 機械的に仕上げられた研磨面はいわゆる「ビールビー層」と呼ばれているが, 図8に示される構造モデルはそのマイクロ構造に相当する.

2.4 オーステナイト鋼鏡面の特性

以上のようにして, コロイド化学的研磨法によって仕上げられたオーステナイト鋼の鏡面は強磁

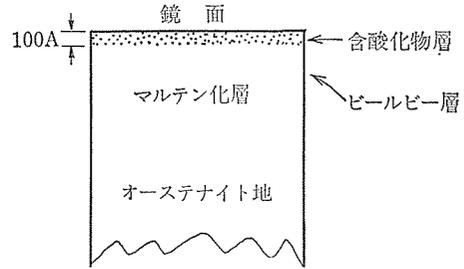


図8 磨砕物理化学的方法によって仕上げられたオーステナイトステンレス鋼の表面状態の断面.

性体として, また同時に誘電体として挙動し得ることが証明された. この光学的鏡面は光線を十分に反射することができるのでファラデー及びカー効果を示すものと推定され, この鏡面は光学的シャッターとして応用されるであろう.

図2に示される鏡面の光沢は, 大気中で長時間曇りを示さなかった. また, 臭素水による腐食試験に対して完全に耐食的であった. すなわち, 鉄鋼材料のエッチピットの電子顕微鏡レプリカ像を観察するために通常, 研磨面の臭素水エッチングが行われるが,¹²⁾ この方法は本研究で得られた鏡面に対しては全く無力であった.

2.5 コランダム懸濁水による鏡面仕上げ

マルテン化抑制元素 (Mo, Ti, Ta, Nb, W) を含むステンレス鋼,¹³⁾ なかんずく SUS347 の圧延板の研磨にアルファ型アルミナ⁴⁾ の懸濁水が用いられた. 図9に研磨鏡面からの電子回折反射模様を示されている. 図9におけるすべての反射がコランダムに対応している. 鏡面に埋め込まれている酸化物粒子は粗大で約 500Å のサイズをもつ. 図9の場合には, 化学方程式 (1) に相当する化学反応の生起が弱いことが図1と図9とを比較することによって推論される. アルファ型のアルミナがガンマ型のそれよりも化学的に不活性であること, 試験片が変態し難いこと, 及びアルミナ粉体の粒子が大きいことがその原因と考えられた.

硬質の不銹鋼の研磨には, 合成ルビー粉体の懸濁水が有効であった. この場合のルビーの中には約 0.1mol% の Cr_2O_3 が含まれていた. ルビーを研磨材として応用することに対する理由は, そ

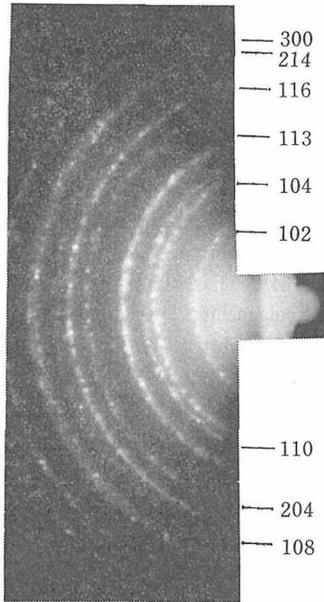


図9 コランダム粉体の懸濁水を研磨材として仕上げられたオーステナイトステンレス鋼鏡面からの電子回折反射模様。反射はコランダム(空間群: $C3m$, 格子定数 $a_0=4.76$ $c_0=13.0$ A) に固有である。中心近傍の高いバックグラウンドは非晶性ビールビー層の存在による。図1の場合と異なって表面における固体反応はほとんど起こっていない。

れの硬度が高いことと、含クロムであるために含クロム鋼のルビーの埋め込まれの良好を期待したことにある。図10にこの場合に作製された鏡面か

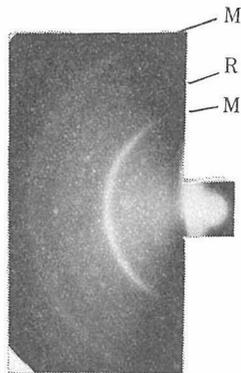


図10 ルビー粉末の懸濁水を研磨材として仕上げられたステンレス鋼鏡面。マルテンサイト相の中にルビー粉末が埋め込まれている。本図を図4及び図9と比較せよ。M: マルテンサイト相, R: ルビー粉末。

らの電子回折反射模様が示されている。

2.6 総括

オーステナイト不銹鋼の表面を機械的に研磨する際に発生する磁性及び構造変態を Hedvall 効果の検証に応用した。すなわち、ガンマ型活性アルミナの水懸濁液を研磨材として仕上げられた試験片鏡面には、スピネル型複合酸化物 $(Fe, Ni)O \cdot (Al, Cr, Fe)_2O_3$ が検出された。

当該鏡面は強磁性と同時に誘電性を示し、したがって入射光線の反射に対して電気光学的効果を与えることが推察された。また、コロイド化学的摩砕反応によって作製されたステンレス鋼鏡面は長時間にわたって曇りを示さない良好な耐食性を示した。

試験片鏡面の物理分析には電子回折反射法(RHEED)が応用され、この方法が鏡面の結晶構造、磁性及び誘電性の解析を行い得ることが示された。RHEED法はESCA、オージェ、LEED法と同程度に材料表面薄層の検出を行い得るので、¹⁴⁾RHEEDは諸種のステンレス鋼の品質検査を、特に方程式(2)を応用することによって定量的に遂行し得る。すなわち、鏡面のマルテン化の程度を方程式(2)によって \vec{B} の値として算出することができる。方程式(2)に対する \vec{AZ} の実測値の有効数字は2桁であるから、算出される残留磁気の値も2桁の精度をもつ。もちろん、この場合に試片の寸法及び研磨の条件が規定される必要がある。試片に対して数エルステッドの外部磁場を印加することによってマルテンサイト相の自発磁化を観測することができ、¹⁵⁾したがって、方程式(2)の \vec{B} は $10^3 \sim 10^4$ ガウスに達し、 \vec{AZ} の値は増大し、その実測が容易になる。いずれにしても、数多くの種類のオーステナイト鋼についての \vec{AZ} の実測値の比較が行われねばならない。

金属材料の物理的研磨面の状態は従来ビールビー層として知られているが、¹⁶⁾本研究の結果によれば、図8で示されているように、表面層に研磨粉体が埋め込まれることによって両者は合体(Incorporate)しており、更に両者の間で固体反応が起こっている。

参 考 文 献

- 1) J. T. Burwell: J. Chem. Phys. 6, 749 (1938); J. T. Burwell and J. Wulff: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. 135, 486 (1939); S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 47, 95 (1956).
- 2) S. Yamaguchi: J. Chem. Phys. 27, 1310 (1957).
- 3) E. Houdremont: "Handbuch der Sonderstahlkunde" (1956), p. 649 (Springer-Verlag); "Sonderstahlkunde" (1935), p. 224 (Springer-Verlag).
- 4) S. Yamaguchi: Z. Anal. Chem. 270, 191 (1974).
- 5) S. Yamaguchi: Z. Anorg. Allgem. Chem. 324, 106 (1963).
- 6) A. Hedvall: "Einführung in die Festkörperreaktion" (1952), p. 138 (Vieweg Sohn Braunschweig); P. W. Selwood: "Magnetochemistry" (1956) p. 405 (Interscience Publishers); S. Yamaguchi: Z. Anorg. Allgem. Chem. 325, 334 (1963); ヘドヴァル著 (井上勝也訳): "固体状態の化学" (1968), p. 82 (東京化学同人) : 岩井津一
: 材料科学 13, 110 (1976).
- 7) 山口成人: 鉄と鋼 56, 1383 (1970).
- 8) S. Yamaguchi: Z. Angew. Phys. 10, 138 (1958).
- 9) S. Yamaguchi: J. Iron and Steel Inst. 188, 351 (1958); S. Yamaguchi and Y. Aoyama: Anal. Chem. 31, 318 (1959); S. Yamaguchi: Werkstoffe u. Korrosion 10, 499 (1959).
- 10) S. Yamaguchi: J. Appl. Phys. 35, 1654, 2559 (1964); 36, 2084 (1965).
- 11) S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 56, 789 (1965).
- 12) S. Yamaguchi: J. Appl. Phys. 22, 680 (1951); 23, 445 (1952); 25, 927 (1954).
- 13) R. C. Gibbons and N. E. Woldman: Engineering Alloys" (1973), p. 1219 (Van Nostrand Reinhold Co. USA).
- 14) J. Tousset: Analisis 3, 221 (1975).
- 15) S. Yamaguchi and H. Sawamura: Z. Metallkunde 57, 590 (1966).
- 16) з. г. Пинскер: "Диффракция Электронов" (1949), p. 348 (Издательство А. Н. СССР); E. Bauer: "Elektronenbeugung" (1958), p. 174 (Verlag Moderne Industrie München).

3. 摩砕反応の応用一例

アルミナ粉末を金属合金の表面研磨に用いるとき、アルミナ粉末粒子は地金表面層に埋め込まれるばかりでなく、地金と固体反応を起こすこともあることが既に報告された。¹⁾ このような摩砕反応 (Tribochemical Reaction) を合成カルコゲンガラス系粉末と鉄板表面との間の固体反応に応用し、ここで得られた表面層の物性状態が電気的半導性を示すことがデモンストレートされた。

ここで用いられたカルコゲンガラスは硫黄とセレンとからなる共晶体で、硫黄もセレンも鉄に対して化学的親和力をもつ。したがって、共晶体による鉄表面の研磨に際しては常温ですでに化学反応が起こることができた。

3.1 試験片の作製

原子比 3:2 の S 及び Se の混合物を 200°C で熔融し、それを室温まで徐冷した。このようにして製造した S-Se 共晶体インゴットで軟鋼板の表面を研磨したときには共晶体は鋼表面に良好に塗りつけられた。また、この共晶体インゴットは適当な脆性と硬度を示したので、ダクタイルな軟鋼の研磨には適切であった。このようにして軟鋼表面に作られた S-Se 共晶体層の厚さは約 5 μm で

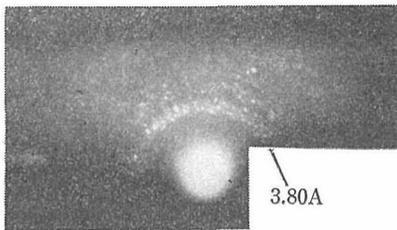


図1 S-Se 共晶体で研磨された軟鋼板表面からの電子回折反射模様。接近した無数の反射の存在は、S と Se との間でほとんど連続的に変化している濃度勾配に対応している。代表的反射に相当する面間隔 3.80 Å は純粋な S 及び Se 結晶の 3.85 Å 及び 3.78 Å に近似している。電子線の波長: 0.0307 Å。カメラ距離: 50 cm。陽画 2.3 倍。

あった。この表面を電子回折反射 (RHEED) によって観測したとき図 1 に示される回折模様を得られた。

3.2 鉄板表面の S-Se 共晶体層の構造

図 1 の電子回折模様から直ちに了解されることは、試料共晶体は超格子構造をもっていること、特に濃度勾配を示す混晶が生成していることである。このことは非常に接近した無数の回折斑点が現われていることに基づく。しかし、3.80 Å の面間隔に相当する反射が図 1 の中で代表的であることは、純粋な S 及び Se 結晶に特有な面間隔 3.85 Å 及び 3.78 Å が現われていることを意味している。²⁾ このように、S-Se 系のガラス状態は濃度勾配によって特徴づけられる。

既報の状態図によれば、³⁾ S-Se 系では中間化合物は現われなくて、一定の組成で共晶体が生成する。図 1 の観測結果に従えば、この共晶体の構成粒子は純粋な S, Se ではなくして、それぞれ異なった、しかし接近した濃度勾配をもっている。

3.3 表面層の半導体性

図 1 の回折模様を与える鉄板表面に作製された

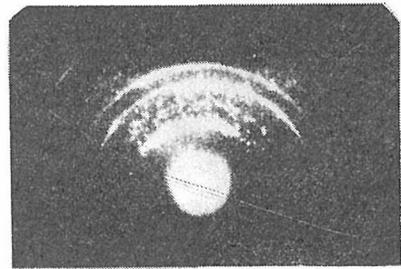


図2 図1を与える鉄板面上に作られたS-Se層が電導性を示すことを証明するために、図1の上に、電導性の標準試料金ばくからの電子回折模様が重畳されている。金ばくからの回折環と試片からのそれとの間の偏心は無視できる程度に小さい。このことは試片表面に電子荷電が起こらないこと、すなわちそれが電導体であることを意味している。

S-Se 層が半導体であることが電子回折二重写し法 (Double Exposure) によって証明された。⁴⁾ すなわち、図1の上に金ぱくからの標準回折模様が重畳された。このようにして得られた二重写しが図2に示されている。図2では、試片からの回折環と金ぱくからのそれとの間の偏心は非常に小さい。このことは試片の S-Se 層に入射及び反射電子の荷電が起こらないこと、すなわち、表面層が導体であることを証明している。この場合の電子衝撃による試片の温度上昇は 80°C 前後に達している。⁵⁾ 室温では試片が比較的高い電気抵抗値を示すことから試片が半導性をもっていることが当然考えられる。

以上の観測結果から推論される試験片表面の構造モデルが図3に説明されている。S-Se 共晶体層と鉄板地との間の界面には摩砕反応によって硫セレン化鉄層 Fe(S, Se) が生成していることが、S-Se 共晶体インゴットで鉄板を研磨するとき S-Se 層が鉄板表面に良く塗りつけられることから考えられる。

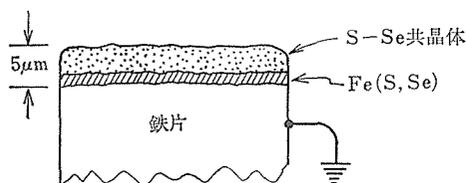


図3 S-Se 共晶体を研磨材として研磨された軟鋼表面の構造。硫セレン化鉄の層は摩砕反応の結果生ずる。この層が生成するために S-Se 共晶体が鉄板表面に一様に塗りつけられる。このようにして得られた表面複合層は半導体として挙動する。

3.4 総 括

セレンは本来光電導性を示す物質であるから、本研究において製造された鉄板表面の S-Se 共晶体膜も光電導性をもっている。また、地金鉄板を励磁することができるので、この半導体層を磁場内に置くことによってその電磁特性を応用することができる。

摩砕法によって S-Se 共晶体を塗りつけることのできた金属板に鉄以外にアルミニウムがあった。研磨材としてのカルコゲンガラスとしては As-S, As-Sb, Sb-Se 等があり、これに対応する金属材料が考えられる。

カルコゲンガラス S-Se から観測された図1の電子回折模様から、このガラス状態は S と Se との間でほとんど連続的に異なった濃度勾配を示す固体であって、固体全体は単結晶ないしは普通にいわれるガラス状態と同様にネットワークを形成している。これがカルコゲンガラスの特徴である。

参 考 文 献

- 1) 山口成人：鉄と鋼 63 668, (1977)
- 2) American Society for Testing Materials: the Joint Committee on the Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods, Philadelphia 1970.
- 3) M. Hansen: "Constitution of Binary Alloys" 1958 Mc-Graw-Hill Book Co., New York S. 1162.
- 4) S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 56, 789 (1965).
- 5) S. Yamaguchi: Z. angew. phys. 8, 221 (1956).

4. アルミナ-白金系触媒の製造法

— ビールビー層の応用 —

第二次大戦中の石油化学における最大の発見の一つはプラットフォーム (Platformer) と呼ばれるアルミナ白金触媒である。この触媒は米国の V. Haensel によって開発された。¹⁾ 構造解析によれば、この触媒焼結体は約 100Å サイズの白金粒子とガンマ型アルミナ粒子とからなる見事に均質な親媒型エマルジョンである。²⁾

本研究ではアルミナ白金系の均質コロイド状態の製造法に努力が向けられた。製造法の着想は、刃物を砥石で研ぐときに研ぎ汁が灰黒色に変化していく現象の注目にある。この場合の研ぎ汁は典型的なコロイド懸濁液であって、この中には鉄の極端超微粒子が一樣に分散している。鉄製の刃物の代わりに白金板を、アルミナ珪酸塩の砥石の代わりにガンマ型アルミナを用いる摩擦物理学的方法によって白金アルミナ触媒の製造が行われる。

4.1 アルミナ白金触媒の製造法

この触媒を製造するための出発物質は、高純度の白金板、ガンマ型アルミナ粉末³⁾ 及び水であった。アルミナの懸濁液を研磨材として白金板の表面を研磨することによって、アルミナの中に白金の微粒子が一樣に分散している灰黒色のペースト状研ぎ汁を製造することができた。この研ぎ汁を得るために市販の砥石の上でアルミナ懸濁液を研磨材として白金板表面を研磨することが行われてもよいが、砥石から研ぎ汁に入る不純物を避けるためには、図1に示されるように、2枚の白金板の間にアルミナ懸濁液を置いて両白金板間で共ず

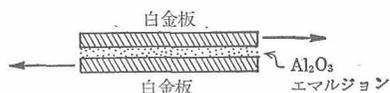


図1 アルミナの懸濁水を研磨材として二枚の白金板の表面を共ずりすることによって白金の研ぎ汁を製造する方法。この場合、白金の表面は鏡面となる。

りを行う方法が取られた。ここで用いられたアルミナ懸濁水のアルミナ濃度はクリチカルではないが、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}=7:3$ 程度が適当であった。

製造される研ぎ汁中の白金含有量は、一定量のアルミナを用い、研磨の時間をコントロールすることによって、約10~90重量%の間で任意に処方することができた。ガンマ型アルミナとしては国産及び欧米からの輸入品種6類が試用され、その差異については触れないが、粒度の均一な、粒サイズ約50Åの欠陥スピネル構造を示すアルミナが好成績を与えた。

4.2 Al_2O_3 -Pt 中の白金含有量の測定

調製されたペースト状研ぎ汁中の白金の含有量を電子回折によって定量することを試みた。図2

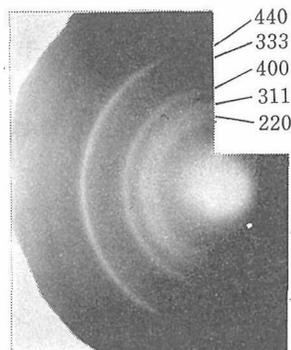


図2 白金板の研磨材として用いられた無傷のガンマ型アルミナ粉末からの電子回折模様。欠陥スピネル型(空間群: $\text{Fd}\bar{3}m$)。欠陥構造のために(333)反射が弱い。

は用いられたガンマ型アルミナからの電子回折模様である。図3は約80%の白金を含有する研ぎ汁試料からの回折模様である。図2と図3とを比較することによって、図3においてはアルミナから

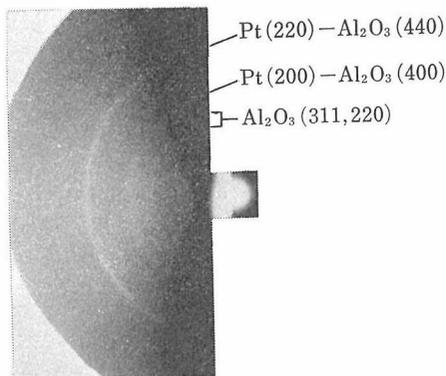


図3 約80%重量の白金を含有するアルミナー白金研ぎ汁からの電子回折模様。白金結晶の(111)反射が観測されない。アルミナからの反射の位置と白金からのそれとは一致している。

の(220)及び(311)反射が顕著に弱くなっているのを認める。このようにして、アルミナからの(220)及び(311)反射の強度を各試料について比較することによって、試料中の白金の含有量を概算することができる。

4.3 アルミナ白金エマルジョンの生成機構

図1に示される2枚の白金板の共ずり法によって目的のアルミナ白金エマルジョンの生成する際、白金の研磨面は鏡面となった。図4はこの鏡面からの電子線反射回折模様である。この回折模様をガンマ型アルミナの回折模様図2と比較することによって、図4はアルミナ粒末からの回折模様と一致していることが確認される。したがって、アルミナ懸濁液による機械的研磨によって生成する白金板の鏡面には約50Åサイズのアルミナ粉体が埋め込まれていることが結論される(図5参照)。図4におけるアルミナからの反射は、図2それよりも明瞭に切れて見える。この事実は、図2の場合には電子線によるアルミナ粒子の反跳が起きているのに対して、図4の場合には反跳が凍結されていることを考察することによって解釈される。⁴⁾したがって、電子線反射のプロファイルの形からも、図5に示されるように、問題の白金鏡面にはアルミナ粉体が埋め込まれていることが推

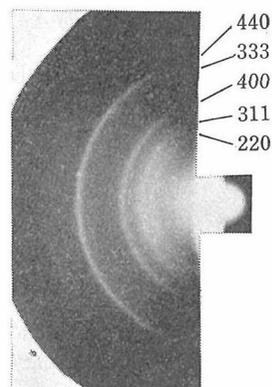


図4 図1に示されている共ずり研磨法によって作られた白金板の鏡面からの電子線反射回折(RHEED)模様。反射は主としてガンマ型アルミナに一致している。スピネル型アルミナに指数づけされている。電子線の波長: 0.0315Å, 試片-乾板間距離: 50cm, 陽画2.3倍拡大。この場合の反射の半価幅は図2のそれよりも小さい。

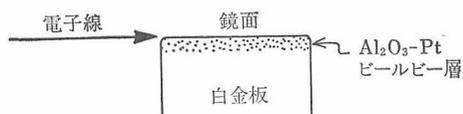


図5 図4のRHEED模様から推論される白金鏡面の状態。表面に生成したビールビー層中にアルミナ粒子が埋め込まれている。この Al_2O_3 -Pt ビールビー層が機械的に破壊されることによって白金アルミナ系エマルジョン触媒が製造される。

論され得る。

白金板とアルミナ懸濁液とで摩砕物理学的に製造されたPt- Al_2O_3 系エマルジョンは、図5に示されるように、アルミナ粉末がたいはんは白金板の表面層中に埋め込まれ、そこでビールビー(Beilby)層が形成され、その後、このビールビー層が摩砕反応によって破壊されるときに生成してることが、図4の回折模様の観測から結論される。

4.4 触媒能の試験

摩砕物理化学的に製造されたアルミナ白金エマルジョンの触媒としての能力試験が、まず定性的に、ついで定量的に行われた。

市販のアスベストの細かい繊維の表面に白金含有

量約20%重量の $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ ペーストを塗りつけたものを、炭化水素ガスの緩慢酸化用触媒に応用した。触媒能の定性的テストのための装置のデザインが図6に示されている。反応容器の上部に $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt}$ ペーストを塗りつけられたアスベストの束が配置されていて、容器の下部には沸点約 80°C

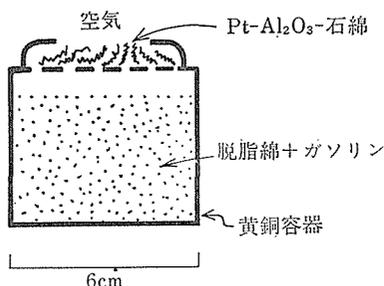


図6 製造されたアルミナ白金エマルジョンの触媒能を試すためにデバイスされた装置。エマルジョンを塗布した石棉繊維の束が反応容器の上部に置かれている。沸点約 90°C のガソリンが脱綿にソークされている。反応容器の厚さは1cm、エマルジョンがいったん着火させた後には緩慢連続燃焼が約 400°C で石棉の束全体にわたって起こった。

のガソリンでぬらされた脱脂綿が置かれている。容器は熱伝導性の黄銅で作られている。このようにして、触媒は空気と混合したガソリン蒸気と常に接触している。触媒が一たび着火された後には炭化水素ガスの連続緩慢燃焼が触媒体の表面が約 400°C で起こった。3ヶ月の連続使用の後でもなお触媒の活性の低下は認められなかった。

当該触媒の定量的試験は以下のような方法によって行われた。まず、図7に示される白金線コイル抵抗体素子が2個準備された。この場合の白金線の径は 0.03mm 、コイルの巻き数は、12回、コイルの電気抵抗値は約 $2\ \Omega$ (室温)。コイルは製造されたアルミナ白金ペーストで被覆されている。これら2個の抵抗体素子が図8に示されているホイートストン・ブリッジにおける2個の抵抗体として組み込まれ、両方とも通電による加熱によって約 400°C に保たれた。図8におけるミリボルトメーターMで電位差の零点を見だし、ブリッジのバランスが得られた後、一方の抵抗体素子に対してだけ 0.6 重量%のイソブタンガスを含有す

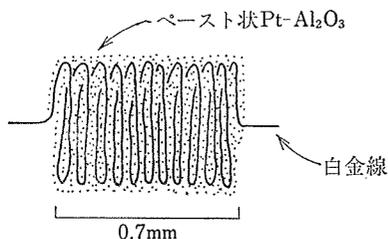


図7 アルミナ白金系エマルジョンの触媒能テストのための電気抵抗体素子。白金線の径： 0.03mm 、白金線コイルの巻き数：12、コイルはエマルジョンで被覆されている。コイルの電気抵抗値： $2\ \Omega$ (室温)。この抵抗体素子個がブリッジに組み込まれる。

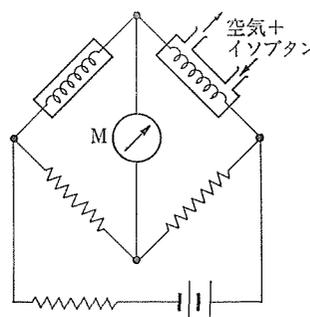


図8 製造された触媒エマルジョンの触媒能の定量的テストのための Wheatstone Bridge。2個の抵抗体素子は通電によって約 400°C に加熱され、その状態でミリボルトメーターM上で電気的相殺が確認された後に、燃料ガスが一方の抵抗体素子に送り込まれる。触媒表面で燃焼が起こると素子の抵抗値が上昇し電位差VがM上で観測される。

る大気が送り込まれた。このときイソブタンの燃焼が触媒表面で起こり、その結果、問題の抵抗体素子の温度が上昇し、その抵抗値が上昇し、同時にブリッジのバランスが崩れるので、メーターMの上で電位差(ミリボルト単位)が記録された。実測結果が図9に示されている。

図9の中に照合データとしてアルミナに染み込まされた塩化白金酸カリの熱分解によって化学的に製造された従来型のアルミナ白金触媒に関する実測値が示されている。図9のから了解されるように、化学的に製造された触媒は反応の初期最初の1週間くらいまでは摩砕物理的に製造された触媒よりも活性であるが、70日間の連続使用の

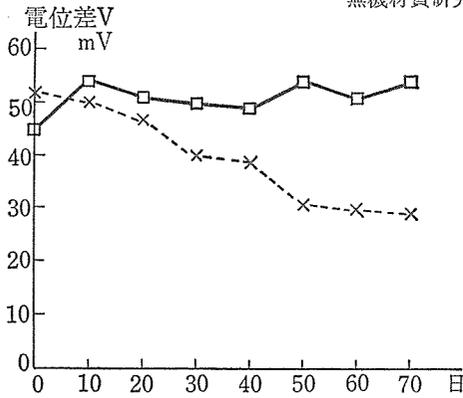
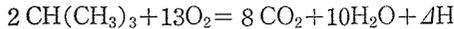


図9 図8のM上で測定された電位差V（ミリボルト単位）の時間依存。時間は日単位。—□— □—：本研究で製造された触媒。…×…×…：塩化白金酸塩を熱分解することによって製造された従来型の触媒。反応の初期では前者の活性は後者のそれに劣るが、約10日以後では前者は活性ライフを70日間保った。

後では、前者はその活性が約半分にまで落下している。それに対して、後者の触媒の活性はこの期間中では全く衰えをみせていない。

図8の測定方式によってMの上で読みとられるミリボルトの最高値は、イソブタンガスが完全燃焼するときの化学方程式



によって与えられるエンタルピー差 ΔH に比例する。

触媒能の実効値Pは

$$P = \int_0^t V(t) \cdot dt$$

によって表現され得る。ここで、 $V(t)$ は図8のMで読みとられる電位差を、 t は触媒の使用時間を意味する。この場合の $V(t)$ は熱力学的意味での示強変数、 t は示量変数である。図9に示されている $V(t)$ の時間的変化からの概算によれば、2種類の触媒について70日間の使用時間の場合のPの値の比は約1.4である。触媒能のテスト結果は一般にばらつきを示すが、このP値の比は異なった試料についてほとんど一定であった。

4.5 触媒の構造

図3の回折模様における反射の半価幅から触媒構成粒子のサイズが20~50Åであることが推定される。このサイズは接触固体触媒にとって好適値

である。

図3の回折模様の解析結果が表に揭示されている。表1で注目されることはアルミナ結晶（空間群：Fd 3 m）の面間隔が白金のそれと一致していることである。アルミナ中の酸素のイオン半径は1.40Å、白金中のPtの金属結合半径は1.39Åで

表1 図3の電子回折模様の解析結果

d(Å)	Al ₂ O ₃	Pt
4.56	111	—
2.80	220	—
2.38	311	—
2.28	222	—
1.97	400	200
1.52	333	—
1.40	440	220

d(Å)：回折模様図3における各反射に相当する面間隔。ガンマ型アルミナの格子定数7.90Åと白金のそれ3.92Å（ $\approx 7.90/2$ ）とは一致している。これが白金粒子のアルミナ研ぎ汁における均一分散を引き起こすと考えられる。白金の(111)反射が消失していることが注目される。

あって、両者は接近している。アルミナ結晶のO²⁻及び白金中のPtはいずれもそれぞれ等軸最密充てんの配列をとっている。このようにしてアルミナ粒子と白金粒子との間で格子整合(Lattice Fit)が起こり、²⁾この粒子間の弱い結合が両者間の均一分散を引き起こし、親媒型コロイドの形成に導びくように思われる(図10参照)。

図3及び表1から理解されるように、白金結晶の(111)反射が触媒からの回折模様の中で欠如している。触媒を製造する際の摩砕操作のために白金結晶の(111)面がすべりを起こすためと考えられる。このように問題のアルミナ白金中の白金の構造は正常ではない。

図3における白金からの反射の相対的強度関係は、空間群Im3mかPm3mの存在を予想させる。前者は白金結晶の摩砕によるマルテンサイト変態を意味し、この現象はしばしば実測される。⁵⁾回折模様の観測によるIm3mとPm3mとの区

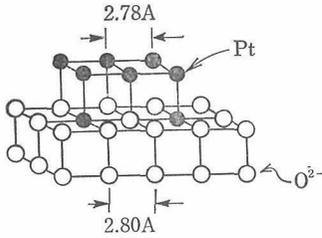


図10 ガンマ型アルミナ (欠陥スピネル型, 空間群: $Fd\bar{3}m$, 格子定数 $\cdot\cdot$ 7.90Å) と白金粒子との間に実現される格子整合, アルミナの (220) 面間隔がアルミナ中の O^{2-} イオン間距離に一致する (表1参照). 白金結晶における 2.78Å は白金の原子半径の和に等しい. この格子整合が行われるために, アルミナ-白金系の均一エマルジョンが得られる.

別は第7番目の反射の有無によって行われる. すなわち, $I m \bar{3} m$ と $P m \bar{3} m$ とに対して

$$\sqrt{h^2+k^2+l^2} \text{ の比は}$$

$$\sqrt{2} : 2 : \sqrt{6} : \sqrt{8} : \sqrt{10} : \sqrt{12} : \sqrt{14} :$$

$$\sqrt{16} = 1 : \sqrt{2} : \sqrt{3} : 2 : \sqrt{5} : \sqrt{6} : \square :$$

$\sqrt{8}$ によって与えられるからである.

図3の回折模様においては, 面間隔 0.815 と 0.706Å との間に第7番目の反射を見いだすことは困難である. このことは触媒中における $P m \bar{3} m$ に属する白金粒子の存在を支持する.

なおまた, 図3において白金からの第2番目の反射が第1番目のそれと比肩的に強いことが注目される. $I m \bar{3} m$ の単体結晶の与える (200) 反射は (110) 反射よりも弱い. このことも問題の触媒における単純等軸型の白金の存在を支持する.⁶⁾

単体では $P m \bar{3} m$ は普通実現しない (例外: P_0)⁷⁾. しかし, 本研究で述べられたような特定の条件下での摩擦物物理化学的方法によって白金が超微粒子化されるとき $P m \bar{3} m$ に属する格子構造 (格子定数: 1.97Å) をとるようになる.

図11は, 塩化白金酸カリウムを化学的に熱分解することによって得られた触媒白金黒からの電子回折模様で, 典型的な $F m \bar{3} m$ に属し, 白金粒子のサイズは100~500Åである.⁸⁾ 図11に対応する白金の状態と図3で示されるそれとは, その粒子のサイズのみならず, その結晶構造についても区別される. 図11の白金触媒が図9の触媒テストにおける低触媒能の従来型触媒に相当する.

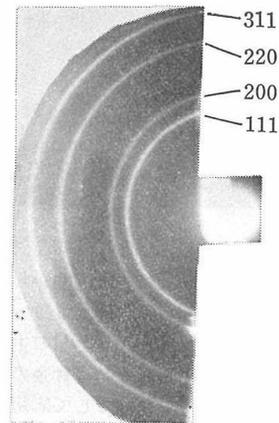


図11 塩化白金酸カリウムを熱分解することによって製造された白金黒スポンジ触媒の電子回折模様. 各反射の強度はこの場合の白金結晶の構造は完全であることを証明している. この触媒の活性能は図9における点線で示されたカーブに相当する. 図11と図3とを比較し, (111)反射の両図における相違に注目されたい.

4.6 合金触媒

炭化水素ガス, 特にメタンガスの緩慢酸化触媒としては, 白金はパラジウムに劣る. しかし, 後者は酸化されやすく, そのために揮発性となる. この困難を乗り越えるために Pt-Pd 系合金アルミナ触媒の製造が試みられた. まず, Pd を10% (重量) 含有する Pt-Pd のインゴットを鑄造し, その平滑面をアルミナ懸濁液で研磨することによって, アルミナ中に Pt-Pd 合金微粒子が分散した灰黒色の研ぎ汁を得た.

用いられた Pt-Pd インゴット表面からの電子回折模様が図12に示されている. この回折模様は 86.5Å の長周期を示す金属間化合物 Pt_5Pd に相当する. この合金表面をガンマ型アルミナ懸濁液を研磨材として研磨することによって製造された研ぎ汁 (合金含有量: 約80%) は図13の電子回折模様を与えた. この模様は図3の白金アルミナエマルジョンからの回折模様に相似である. すなわち, 20~50Å の合金微粒子がアルミナ中に均一に分散していることが推論される. なお, このことは試料を変電圧電子回折法によって観測することによっても証明することができた.⁹⁾ アルミナ

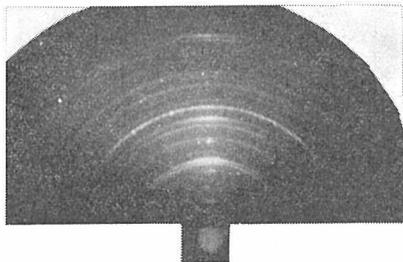


図12 Pt-Pd 合金インゴット表面からの電子回折模様。Pd の含有量：10重量%、長周期86.5Åを示す金属間化合物 Pt₅Pdの生成がこの回折模様から推定される。本合金のアルミナ研ぎ汁を石油化学用触媒として応用した。

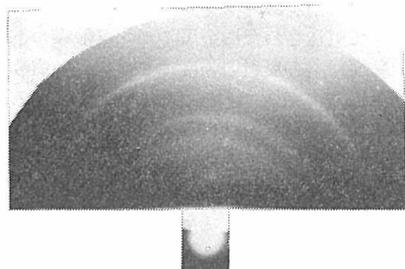


図13 図12の Pt-Pd 合金のアルミナ研ぎ汁からの電子回折模様。合金の含有量：約50重量%。この模様は図3の模様と相似であることが注目される。この模様と相当する研ぎ汁の触媒能は、ライフに関してPd-Al₂O₃ 研ぎ汁のそれよりも優れていた。

白金触媒に対して行われた触媒能のテスト法が、このアルミナ合金触媒にも応用され、後者の活性及びライフは前者に劣らないことが現在までに観測されている。

4.7 総 括

本研究において用いられた欠陥スピネル型ガンマアルミナの懸濁液は白金板、白金合金インゴットの研摩材の役割をなすと同時に、製造された金属微粒子に対する担体助触媒の役割も果している。

この場合の摩砕物理化学的触媒製造法を諸種の担体酸化物及び金属合金に対しても応用することができる。たとえば、酸化セリウム、酸化チタン、酸化トリウム、酸化バナジウム等の単味に限らない混合物の懸濁液を研摩材として遷移元素 Ni、

Co, Fe, Ir, Os, Ti 等及びこれらの合金表面を研摩することによって研ぎ汁を製造し、この研ぎ汁を触媒として用いることができる。

従来の白金アルミナ触媒は、アルミナ中で塩化白金酸塩を化学的に熱分解することによって製造されるので、塩素、アルカリ金属等の触媒毒の触媒体への介入が避けられないばかりでなく、熱分解の際の高温加熱のために触媒粉体の焼結粗粒化が起こる。それに対して、本研究の物理的製法では純粋な白金、水及びアルミナが出発物質であるので、触媒毒の介入の機会は全くなく、また触媒製造は室温で行われているので触媒構成粒子の粗大化は起こりえない。

触媒の能力はそれを構成する物質それ自体の他に、そのコロイド科学的状態によって発揮される。本研究で製造されたアルミナ白金触媒も一つの新しいコロイド状態に対応する。

本研究における触媒製造法は白金板表面に生成したビールビー層の応用によって特徴づけられる。すなわち、あらかじめ研摩法によって生成したアルミナ白金系のビールビー層を摩砕物理的に破壊することによってアルミナ白金エマルジョンが製造されている。研摩法によって金属表面に作られるビールビー層は非晶質ないしは液体状態に近い。このような白金の状態を触媒化しているところに本製造法の特徴がある。

ここで触媒を構造している白金粒子のサイズは20~50Åであって従来型の白金触媒のそれよりも一桁小さく、また白金結晶粒子の構造は面心型ではなく、単純立方格子に近い。このこともまた本製造法の特徴の一つに挙げられる。

触媒を大量に製造する際には、塩化白金酸塩の熱分解による触媒製造法では発生する典型的公害ガス塩素の処分が問題になるが、本研究の触媒製造法ではこれが全く避けられる。

参 考 文 献

- 1) M. L. Kastens and R. Sutherland: *Indust. Engin. Chem.*, **42**, 582(1950).
- 2) S. Yamaguchi: *J. Chem. Phys.*, **27**, 1114 (1957); *Kolloid-Zeitschrift*, **157**, 59(1958); R. A. van Nordstrand, A. J. Lincoln and A. Carnevale, *Anal. Chem.*, **36**, 819 (1964).

酸化アルミニウムに関する研究

- 3) S. Yamaguchi: Z. Anal. Chem., 270, 191 (1974).
- 4) S. Yamaguchi: J. Collid Sci., 18, 596 (1963); J. Appl. Phys., 34, 3536 (1963).
- 5) J. T. Burwell: J. Chem. Phys., 6, 746 (1938); J. T. Burwell and J. Wulff: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs., 135, 486 (1939); S. Yamaguchi: J. Chem. Phys., 27, 1310 (1975).
- 6) S. Yamaguchi: Kristall u. Technik, 12, K34 (1977).
- 7) A. F. Holleman, Holleman-Wiberg: "Lehrbuch der anorganischen Chemie" 1971 Walter de Gruyter de Gruyter & Co. Berlin p.362.
- 8) S. Yamaguchi and T. Katsurai: Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research, 68, 106(1974).
- 9) S. Yamaguchi: Z. Phys. Chem. N.F., 10, 340(1957); S. Yamaguchi and T. Takeuchi: J. Phys. Chem., 61, 1023 (1957); S. Yamaguchi: J. Chem. Phys., 27, 1114(1957).

5. 磁性—誘電性エマルジョンの製造法

非磁性オーステナイト系ステンレス鋼 (Cr:18, Ni: 8) の表面層は機械的研磨によって歪誘起変態 (Strain-Induced Transformation) を受けてマルテンサイト相に変質する。¹⁾ その結果, 非磁性オーステナイトの表面層は強磁性体となる。ダクタイルなオーステナイト鋼のこの特性をペースト状磁性誘電体の製造に応用した。

金属表面は, それが機械的に研磨されるときには一般に非晶性に近いピールビー層に変わる²⁾ オーステナイト鋼表面の機械的研磨がアルミナ粉体懸濁液を用いて行われたとき, アルミナ粒子がマルテンサイトピールビー層の中へ埋め込まれた。このピールビー層の摩砕物理的破壊を継続することによって得られた研ぎ汁は, 磁性マルテンサイト及び誘電性アルミナ粒子からなる磁性誘電体として挙動した。

5.1 製造の方法と過程

2枚のステンレス鋼圧延板 (JIS:SUS 304 TK鋼) を, その間にアルミナ懸濁液の研磨材を置いて

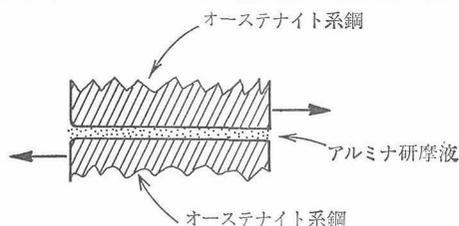


図1 非磁性オーステナイト系ステンレス鋼の圧延板の間にアルミナ懸濁液を置いて2枚の板を共ずりすることによって灰黒色の強磁性研ぎ汁を製造する方法。この場合, 鋼の表面は鏡面を示すピールビー層となる。

図1に示されるような方法で共ずりを行うことによって, 灰黒色の研ぎ汁を製造した。この共ずりによって鋼板の表面は金属光沢を示す鏡面となった。この鏡面を電子線で走査したところ, 図2に示される電子回折反射 (RHEED) 模様が観察された。この反射模様における回折環はほとんどすべてガンマ型アルミナに固有である。図3は用い

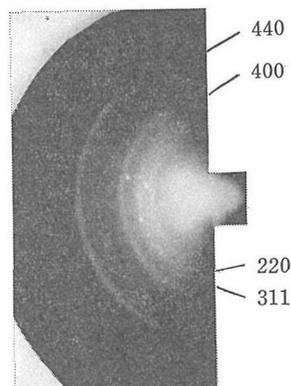


図2 図1に説明される二枚の鋼板の共ずり法によって得られた鋼板鏡面からの電子線反射回折 (RHEED) 模様。反射は主としてガンマ型アルミナに対応する指数はスピネル型 Al_2O_3 (格子定数: 7.90\AA , 空間群: $Fd\bar{3}m$) からの反射に与えられている中心部の高いバックグラウンドはピールビー層の生成を現わす。用いられた電子線の波長: 0.0306\AA (加速電圧: 180kV)。試片写真板距離: 50cm 。陽画 2.3 倍拡大。

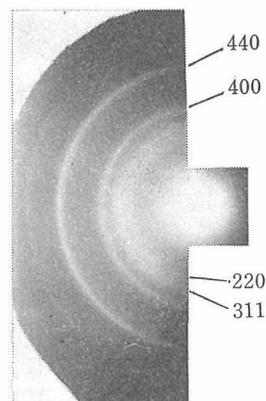


図3 無傷のガンマ型アルミナ粉体からの電子回折模様。本図と図2とを照合することによって図2を与えたステンレス鋼鏡面のピールビー層中にガンマ型アルミナの粒子が埋め込まれていることが証明される。

られたアルミナ粉末からの電子回折模様である。図2と図3とを比較照合することから, 研磨鏡面にはアルミナ粒子 (サイズ: 約 $50\sim 100\text{\AA}$) が埋め込まれていることが推論される。

図2の RHEED 模様におけるバックグラウンドが高いことは、試片面に結晶性でないビールピー層の生成を証明している。このビールピー層中にアルミナ粉体が分散していることが結論される。図1に示される共ずり法によって製造された合金粒子研ぎ汁は、アルミナ粒子を含むビールピー層を機械的に摩砕することによって得られたエマルジョンである。

図2と図3とを比較対照するとき、前者の各反射が後者のそれよりもシャープに切れていること

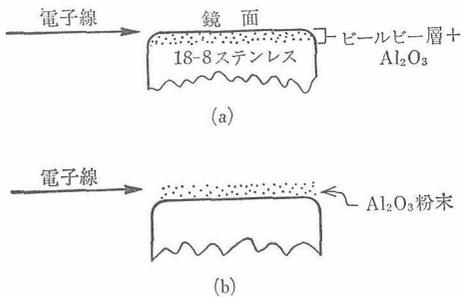


図4 (a)図1に示される共ずり法によって得られたステンレス鋼鏡面の構造。機械的研磨のさいに生成するビールピー層の中に Al_2O_3 粉体粒子は埋め込まれている。この場合には Al_2O_3 粒子の入射線電子による反跳は凍結されている。したがって、 Al_2O_3 からの電子線反射はシャープである。(図2参照)。この現象は Mössbauer 効果における反跳凍結と相似である。

(b) 図3の電子回折模様を観測した場合の Al_2O_3 粉体の状況。試料粉体は電子線束の中で反跳のためにゆらぎを示し、その結果粉体からの反射はディフューズになる(図3参照)。

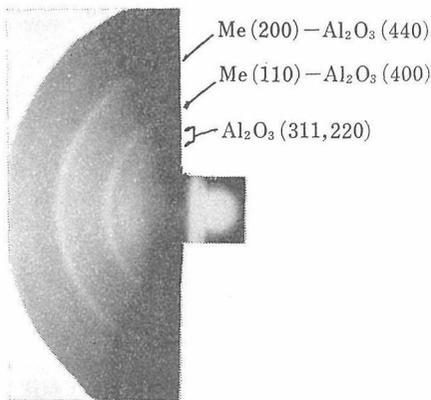


図5 図1で説明されているステンレス鋼板の共ずり法によって得られた研ぎ汁からの電子回折模様。この場合の研磨材はガンマ型アルミナの懸濁水。研ぎ汁エマルジョン中の合金の含有量は約80%重量。本エマルジョンは強磁性を示す。

が注目される。これら両回折模様を観測するときの実験配置が図4(a)及び(b)に示されている。図4(a)の場合には、アルミナ粒子は金属中に埋め込まれているので、入射線電子線の衝突によるアルミナ粒子の反跳 (Recoil) は凍結されている。それに対して、図4(b)の場合にはアルミナ粉体の粒子は入射電子線の衝突による反跳によるゆらぎを示すので、その結果、観測されるアルミナ粒子からの反射はディフューズになる。³⁾ これらの観測も問題のオーステナイト研磨鏡面にはアルミナ粒子が埋め込まれていることを証明する。

図5は図1に説明されこいる共ずり法によって製造された灰黒色の研ぎ汁からの電子回折模様である。この模様における各反射にマルテンサイト及びアルミナに対する指数が与えられている。図5を与えた灰黒色研ぎ汁は普通の小型磁石に敏感な応答を示した。

5.2 エマルジョンのマルテンサイト含有量

図1合金板共ずり法によって得られた研ぎ汁中のマルテンサイトの含有量は、一定量のアルミナを用いて研ぎ時間をコントロールすることによって処方することができた。エマルジョン中の合金含有量の近似的定量をそれから観測される電子回折模様における反射の強度から行うことが可能であった。すなわち、純粋なアルミナからの回折模様図3とエマルジョン試料からの図5とを比較するとき、図5におけるアルミナからの(220)及び(311)が顕著に弱くなっているのが認められる。このことは試料中のアルミナの含有量が低下し、合金のそれが上昇していることを意味する。異なった試料からの回折模様における(311)及び(220)反射の強度を補完することによって試料中の白金の含有量を概算することができた。図5におけるマルテンサイトの含有量は約80%重量である。

5.3 エマルジョンの磁性誘電性の観測

試料の磁性誘電体解析を電子線を用いて行った⁴⁾。図6に明らかにされているように、非磁性電導体の平滑面上に塗布された試料エマルジョンを単色電子線で走査した。この場合に観測された回折模様が図5である。図5における各反射は既

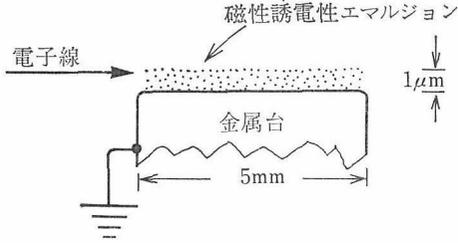


図6 図1に示される共ずり法によって製造された磁性誘電性エマルジョンの磁気及び誘電体解析のための実験配置。試料エマルジョンは電導性金属台の表面に塗布されている。試料に対して電子線を擦過させることによって電子回折模様が撮影される。回折模様は試料における磁場及び試料に荷電した電子による電場の影響を受ける。これらの効果を金ばくからの標準回折模様への二重写し (Double Exposure) 法を応用することによって観測することができる。

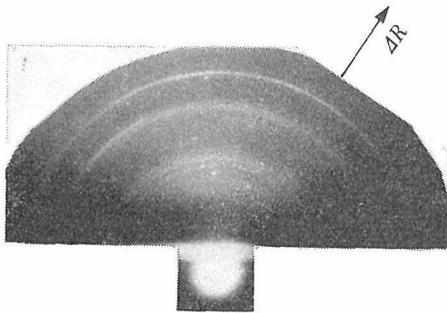


図7 図6で説明されている方法で観測された試料からの回折模様の上に金ばくからの標準模様が重畳された二重写し。金ばくからの回折環と試料からのそれとは、電磁場によるローレンツ効果のために偏心している。この偏心は $\vec{\Delta R} = \vec{\Delta Z} + \vec{\Delta X}$ で与えられる。ここで $\vec{\Delta Z}$ は磁場による電子線の変位を、 $\vec{\Delta X}$ は電場によるそれを示す。

に静磁場及び静電場の影響を受けている。この影響を定量的にデモンストレートするために、図5の上に磁場にも電場にも擾乱されていない標準試料金ばくからの電子回折模様を重畳した。このようにして得られた二重写し (Double Exposure) が図7に示されている。図7において、試料からの回折環と金ばくからのそれとが偏心している。この偏心の大きさを2個のベクトルの和 $\vec{\Delta R}$ として表現され得る。すなわち、

$$\vec{\Delta R} = \vec{\Delta Z} + \vec{\Delta X} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $\vec{\Delta Z}$ 及び $\vec{\Delta X}$ はそれぞれ反射の磁気及び

誘電変位を意味する。次の2方程式が、図6に示される試片と観測乾板との間の相対的配置に対して成り立つ。

$$|\vec{\Delta Z}| = eLl\lambda \cdot |\vec{B}|/h \dots\dots\dots(2)$$

$$\vec{\Delta Z} \perp \vec{B}$$

及び

$$\vec{\Delta X} = Ll \cdot \vec{E} / 2V \dots\dots\dots(3)$$

$$\vec{\Delta X} \parallel \vec{E}$$

方程式(2)及び(3)において、 \vec{B} は試料ペースト中のマルテンサイト粒子の残留磁気、 \vec{E} は電子回折実験の際に試料誘電体に荷電した電子によって与えられる静電場の強度、 e は電磁単位での電子電荷 (1.6×10^{-20}), L は試料一乾板間の距離(50cm), l は反射を与える電子線の通過する有効磁場及び電場路程 (約0.1mm), λ は用いられた電子線の波長(0.0347Å), h はプランク定数 (6.6×10^{-27} erg·sec), V は電子を加速するための電位差(140kV)を表わす。

図7において、

$$|\vec{\Delta R}| = 0.7\text{mm}$$

が実測されるので、方程式(1)、(2)及び(3)にしたがって

$$|\vec{B}| \approx 100\text{G}$$

を算出することができる。ここで、 $\vec{\Delta Z} \perp \vec{\Delta X}$ 及び $E \approx 20\text{kV/cm}$ であることが仮定された。⁵⁾ 計算さ

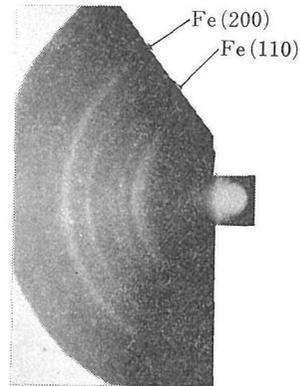


図8 ヘマタイトの水懸濁液を研磨材として軟鋼を研磨することによって製造された研ぎ汁エマルジョンからの電子回折模様。体心型Feからの反射が指数づけられている。2.53及び1.48Åに相当する位置における高いバックグラウンドは磨砕反応によって生成したFe₃O₄の(311)及び(440)反射に一致している。エマルジョン中のFeの含有量は約50%重量。

れた \vec{B} の値約100Gはマルテンサイトの残留磁気として妥当である。このような比較的弱い磁場を検出できるのは、方程式(2)における l がRHEED (Reflection High Energy Electron Diffraction)では十分に長いからである(図6参照)

5.4 ヘマタイト-軟鋼エマルジョン

オーステナイト系ステンレス鋼とアルミナとで製造された磁心誘電性エマルジョンの特性を強調するために、軟鋼板を図1に示される方法で合成ヘマタイト粉体の懸濁液で研磨することによって製造されたエマルジョンの磁性誘電性及び化学的

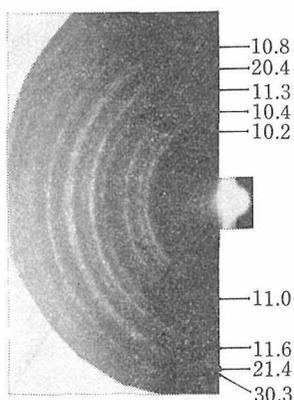


図9 図8のエマルジョンを製造するために用いられた人造ヘマタイト粉体からの電子回折模様。空間群: $R\bar{3}m$ 。格子定数: $a_0=5.03$, $c_0=13.7\text{\AA}$ 。図8におけるヘマタイトからの反射と比較照合せよ。

性質を比較検討した。図8は約50%の鉄を含むペースト状ヘマタイトから電子回折模様である。図9は研磨材として用いられた無傷のヘマタイト粉

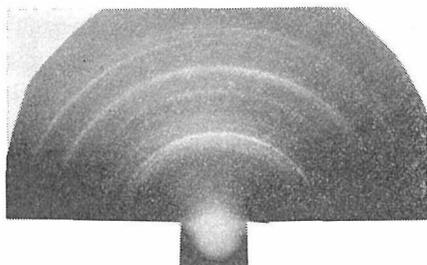


図10 図8のFe- Fe_2O_3 エマルジョンからの回折模様の上に金ばくからの標準模様が重畳された二重写し(Double Exposure)。両者の回折環の間に認められる偏心は小さい。このことはエマルジョン試料の誘電率及び残留磁気が小さいことを意味する。

体からの回折模様である。図8と図9とを比較することによって問題の研ぎ汁ペースト中に研ぎ鉄微粒子が分散していることが了解される。図8におけるヘマタイトからの(11,0)及び(21,4)反射の近傍の高いバックグラウンドは、面間隔2.53及び1.48 \AA に相当する(311)及び(440)反射を与えるスピネル型 Fe_3O_4 の摩砕化学的生成によるものと解釈される⁵⁾。

図10はヘマタイト-鉄エマルジョンの磁気誘電性解析のために図8の上に金ばくからの標準回折模様が重畳されている二重写しである。図10における回折環の偏心の程度は図7におけるそれと比較して著しく小さい。この観測事実はFe- Fe_2O_3 エマルジョンの残留磁気が低く、また電導性もっていることを意味する。このエマルジョンは数週間大気に露呈しおくととき変色し変質し始めた。この現象は鉄粒子の酸化によるものと理解された。これに対して、ステンレス鋼-アルミナ泥状体は十分な耐候性を示した。

5.5 総 括

オーステナイト系ステンレス鋼にはマルテン化抑制元素Ti, Mo, W等含有する規格品がある。⁶⁾したがって、これらの市販品を適当に選択することによって所要の残留磁気を示すエマルジョンを本研究の方法で製造することができた。

本方法で製造されたエマルジョンの誘電性は、用いられた研磨材の誘電特性及びペースト中のその濃度に依存した。強誘電体ペロブスカイト及び電気石の粉体を研磨材としてステンレス鋼から磁性強誘電体エマルジョンを製造することができた。

所要のエマルジョンを大量に得るには、ステンレス鋼の丸棒インゴット2本を旋盤にとりつけ、それらをアルミナ研磨液で共ずりする方法がとられた。

残留磁気ないし保磁力の大きい材料は一般に高硬度を示し、脆性である。この種の磁性体、例えばCo-Si-B-Fe(66:15:10:9)系非晶質磁性体及びMK鋼から磁性エマルジョンを製造するためには高硬度の研磨材ルビー及び酸化チタン粉体が用いられた。

可鍛性オーステナイト鋼を出発物質として摩砕

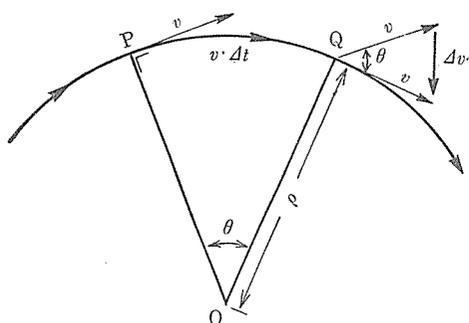


図11 等速円運動を行っている質点には常に中心Oに向かう力が作用していることを証明するためのベクトル解析。v:質点の速度。ρ:円運動の半径。Δt:微小時間。Δv:質点がP点からQ点に動いたときの速度の変化量。θ:v·Δt/ρ。

法によって製造されたエマルジョン中のマルテンサイト粒子(サイズ:約50Å)は均一であった。また、各合金粒子は誘電体によって被覆されていた。したがって、当該エマルジョンでは変動磁場によるフーコー電流に基づく発熱が小さいことが考えられる。この性質はこのエマルジョンが記憶装置テープとして応用されるとき有利である。

5.6 補 遺

磁気解析に用いられた方程式(2)の導出過程を以下に説明する。図11に示されるように質点が速度(speed)vで等速円運動をしていて、その円運動の半径をρとしよう。例えば円周上のP点からQ点に時間Δtの後に質点が変位したときには速度vはもちろん変化しないが、その速度(Velocity)の方向はΔvひだけ変化している。円の中心をOとすれば図11から明らかであるように

$$\theta = \frac{PQ}{OP} = \frac{v \cdot \Delta t}{\rho} \approx \frac{\Delta v}{v}$$

が成り立つ。ここでθは∠POQである。この近似式はΔtが小さいほど等式に近づき、微分学の定義に従って

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{v^2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta v}{\Delta t} = \frac{1}{v^2} \frac{dv}{dt} = \frac{\alpha}{v^2}$$

ここで、αは等速円運動を行っている質点の加速度を表し、図11においてΔtが十分に小さいときに理解されるように加速度αの方向は常に中心Oに向っている。円運動を行っている質点の質量をmとすれば

$$m\alpha = F = m \frac{v^2}{\rho} \dots \dots \dots (4)$$

で表わされる力Fが中心Oに向ってmに常に作用している。ここで、論理的逆(Converse)を適用すれば、質点の運動方向に常に直角方向に力が作用するときにはこの質点は等速円運動を行うという命題が得られる。

一定速度vの電子線がそれと垂直方向の磁束密度Bに入射されるときには電子線はフレミングの左手の法則あるいはローレンツ力に従ってv及びBに垂直な方向に力Fをうける。このFは

$$F = evB \dots \dots \dots (5)$$

で表わされる。ここでe:電子荷電(CGSemu)。この状況が図12において電子線は紙面内、Bは、紙面に垂直な場合に対して説明されている。電子線は磁束Bの中では上述の命題に従って紙面内で円運動を行う。この円運動の半径をSとすれば式(4)及び(5)から

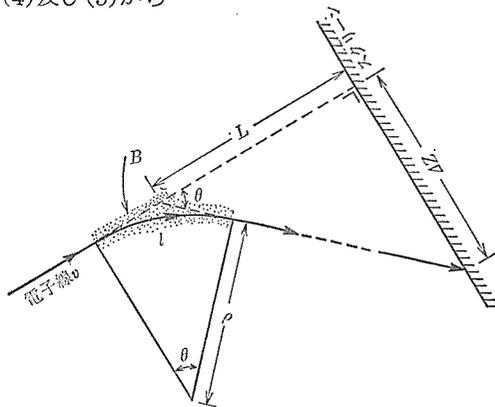


図12 紙面に垂直な磁束Bに垂直に入射する電子線の挙動を説明するための幾何学的解析図。入射電子線は紙面内でその速度はv。電子線に作用するローレンツ力F=evBはつねにvに垂直、したがって電子線は磁場B内で円運動を行う。l:磁場の拡がり。L:磁場の中心から観測スクリーンまでの距離。L>>l。ΔZ:スクリーン上に観測される電子線の磁場による偏向位置。ΔZ⊥B。θ≈ΔZ/L≈l/ρ。ρ:円運動の半径。

$$\frac{1}{\rho} = \frac{eB}{mv} \dots \dots \dots (6)$$

電子線に垂直に磁場の中心からLの距離に電子線観測用のスクリーンが置かれている。スクリーン上で観測される磁場Bによる電子線の変位をΔZで表わせば図における幾何学によって

$$\tan \theta = \frac{\Delta Z}{L} \approx \frac{1}{\rho} \dots\dots\dots(7)$$

ここで、電子線の磁場路程 l は十分小さく、すなわち θ は十分小さいと仮定する。 $L \gg l$ が成りたつと仮定する。したがって、式 (6) と (7) とから

$$|\vec{\Delta Z}| = \frac{e\hbar l}{mv} |\vec{B}|$$

を得る。ここで $\vec{\Delta Z} \perp \vec{B}$ 。更に、de Broglie 波の波長 $\lambda = h/mv$ を導入すれば、式(2)すなわち

$$|\vec{\Delta Z}| = \frac{e\hbar \lambda L}{h} |\vec{B}| \dots\dots\dots(2)$$

が得られる。ここで h : プランク定数、 \vec{B} が均一でない場合には

$$|\vec{\Delta Z}| = \frac{e\hbar L}{h} \int_0^l |\vec{B}| dl$$

で表わされる。

ここに導き出された方程式 (2) が適用されるためには、波動としての電子線の波束のサイズが式 (2) における l よりも小さいことが必要である。ところが、電子線の波束は、それが流れていく時間 t と共に広がる (Spread) 性質をもっている。 t の関数としての波束は以下のようにして表現される。

電子線に対するスリットのサイズを δ で表わせば、このスリットを通過した後の電子線の波束 δ^2 に対するハイゼンベルク型の運動方程式は

$$\frac{d\delta^2}{dt} = [\delta^2, H] \dots\dots\dots(8)$$

ここで、 $[\]$: ポアソン括弧⁷⁾、 H : ハミルトニアン、 δ は時間 t の関数で、スリットのサイズは $\delta(0)$ である。

$\delta^2(t)$ のテイラー展開を行えば

$$\delta^2(t) = \delta^2(0) + \left(\frac{d\delta^2}{dt} \right)_{t=0} t + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\delta^2}{dt^2} \right)_{t=0} t^2 + \dots\dots\dots(9)$$

が得られ、この中の各微係数を見いだすことが与えられた問題である。式 (8) のポアソン括弧をくずせば

$$[\delta^2, H] = i\hbar(\delta^2 H - H \delta^2) \dots\dots\dots(10)$$

ここで、 \hbar : ディラックの h 。式(8)と(10)とから量子力学的交換関係法則を用いることによって

$$\frac{d\delta^2}{dt} = \delta \frac{d\delta}{dt} + \frac{d\delta}{dt} \delta$$

が得られ、ここで $\frac{d\delta}{dt}$ を運動重 p と質量 m とで表わせば、

$$\frac{d\delta^2}{dt} = \frac{1}{m} (\delta p + p \delta) \dots\dots\dots(11)$$

となる。ここでは長くなり過ぎるので計算を行わないが、 $\pm(\delta p + p \delta) \doteq \hbar$ がハイゼンベルクの不確定性原理を用いて得られる。⁸⁾

2次微係数 $\frac{d^2\delta^2}{dt^2}$ は式(11)に対して(8)式を適用することによって容易に

$$\frac{d^2\delta^2}{dt^2} = \frac{2p^2}{m^2} \dots\dots\dots(12)$$

となる。3次微係数は零となる。したがって、式(9)は

$$\delta^2(t) = \delta^2(0) \pm \hbar \frac{t}{m} + \frac{1}{m^2} (p^2)_{t=0} t^2$$

となり、不確定性原理 $\delta^2(0) \cdot (p^2)_{t=0} \doteq \hbar^2$ を適用すれば、

$$\delta^2(t) = \delta^2(0) \pm \hbar \frac{t}{m} + \left(\frac{\hbar}{m} \right)^2 \cdot \frac{t^2}{\delta^2(0)} \dots\dots\dots(13)$$

が最終目的の式である。 $\delta(0)$ は結晶格子を用いている場合には面間隔 d で表わされる。式(13)の左辺の第3項から了解されるように、 $\delta(0)$ が小さいほど、電子線の波束の広がり時間は時間と共に著しい。本研究における式(2)を用いての磁気解析は、電子線の回折線格子内磁場の観測に応用しているところに、すなわち、式(13)の初項の波束が用いられているところに重要な意味がある。また、回折線を磁気解析に用いているので式(2)における波長 λ はコヒーレントであって、一定値をもっている。この点で、入射電子線をそのまま磁場測定に応用した方法とは本研究の磁気解析は区別されねばならない。

参 考 文 献

- 1) J. T. Burwell: J. Chem. Phys. 6, 749(1938)
J. T. Burwell and J. Wulff: Trans. Am. Inst. Mining Met. Engers. 135, 486 (1939); S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 47, 95 (1956); J. Chem. Phys. 27, 1310 (1957).
- 2) E. Bauer: "Elektronenbeugung" (1958), p. 174 [Verlag Moderne Industrie, München].
- 3) S. Yamaguchi: J. Appl. Phys. 34, 3536 (1963); Optik 20, 528(1963).

- 4) 山口成人: 鉄と鋼 56, 1383 (1970); S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 56, 789 (1965).
- 5) S. Yamaguchi: J. Colloid and Interface Sci. 57, 187 (1976); J. Appl. Phys. 47, 783 (1976).
- 6) E. Houdremont: "Handbuch der Sonderstahlkunde" (1956), p. 1084 [Springer-Verlag, Berlin]; N. E. Woldman and R. C. Gibbons: "Engineering Alloys" (1973), p. 1219 [Van Nostrand Reinhold Co. New York].
- 7) P. A. M. Dirac: "The Principles of Quantum Mechanics" (1963), p. 85 [Oxford University Press].
- 8) S. Tomonaga: "Quantum Mechanics" (1966) Vol. II p. 462. [North-Holland Publishing Co.]

6. ルビーの電場ひずみ

ルビー単結晶を極端に強い静電場内に配置したときには、この結晶は特定の方位に沿って機械的ひずみを受け、その結果、この結晶の本来もっている対称の中心が消失するのが観測された。これらの観測結果から、ルビー結晶内にある Al_2O_3 分子の双極子の方位を決定することができた。

誘電体ルビーに対する静電場の印加は、試験片の表面に電子回折実験を行いながら電子を荷電することによって実現され、したがって、電極を用いることの困難が避けられた。実現された静電場の強度は cm に対して千万ボルトのオーダーであることが推定された。

静電場ひずみを受けているルビーに数万ボルト加速の電子線が衝突したときには、約600nmの波長の赤色光を輻射した。

6.1 ルビー試験片

くさび形の試験片が用いられた。試験片のサイズは $1 \times 1 \text{mm}^2 \times 200 \text{\AA}$ であった。試験片の作製はレーザー用合成ルビーの大きい単結晶をハンマーで機械的にたたくことによって行われ、得られた破片の中から適当なサイズのくさび形のもので探された。入射電子線を可干渉的に透過させるためには、くさび形試験片の比較的薄い部分が必要であった。用いられたルビーの中には約0.03原子パーセントのクロムがコランダム Al_2O_3 に対して含まれていた。

6.2 入射電子線に対する試片の方位の観測

入射方向に対するルビー試片の結晶学的方位を見出すためにくさび状試験片の薄い箇所に対して比較的硬い単色電子線を投射した。このとき観測された回折模様が図1に示され、ここでは各反射が近似的に正方形をとって配列していることが注目される。この場合の試片単結晶、観測スクリーン及び電子線の配置が図2に示されている。図1における反射斑点の配列はルビー結晶が等軸晶系

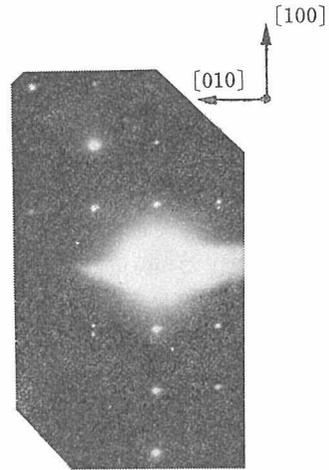


図1 ルビー試片の比較的薄い箇所からの電子回折模様。反射の配列は擬正方形、コランダム結晶を格子定数6.96Å擬岩塩型とみなすことができる。入射線は [001] に平行。Fm3m の (100) 及び (010) は $R\bar{3}m$ の (10, 2) 及び $(\bar{1}1, 2)$ に相当する。 $(10, 2) \wedge (\bar{1}1, 2) = 94^\circ$ 。用いられた電子線の波長：0.0330Å。試片—感光面間隔：50cm。陽画2, 3倍拡大。

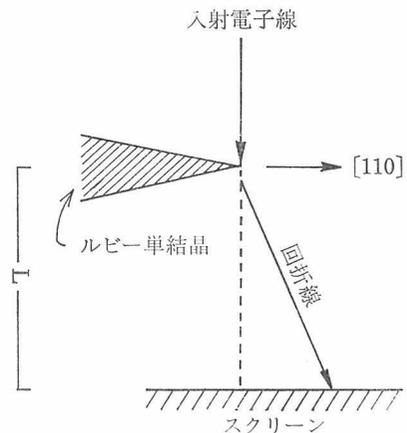


図2 図1を観測するためのルビー試片及び撮影スクリーンの配置。入射電子線は擬 NaCl 型ルビーの [001] に平行。L: カメラ距離 (50 cm)。ルビー試片はくさび状で、サイズは約 $1 \times 1 \text{mm}^2 \times 200 \text{\AA}$ 。

に属することを示している。事実、ルビーを格子定数 $a_0 = 6.96 \text{\AA}$ の NaCl 型擬立方晶と近似的に

みなすことができる。この場合、岩塩結晶の Na 及び Cl の位置に Al_2O_3 双極子分子が互いの間で対掌体をなして配列している。図1における (100) 及び (010) 反射はそれぞれコランダムの (10, 2) 及び $(\bar{1}1, 2)$ 反射に相当している。ここで $(10, 2) \wedge (\bar{1}1, 2) = 94^\circ$ である。¹⁾

6.3 ルビー単結晶に対する荷電

図2に示される実験配置ではルビーが誘電体であるのでルビー単結晶表面における電子の荷電は避けられなかった。この荷電の程度を測定するために二重写し法 (Double Exposure) がとられた。すなわち、図1のルビー単結晶からの回折模様の上に電場の影響を全く受けていない金ばくの回折模様を重畳した。このようにして得られた二重写しが図3に示されている。この二重写しではルビーの模様と金ばくのそれとの間のずれ (Discrepancy) は小さい。このことはルビー試片での電子の荷電は小さく、したがって、試片に印加されている静電場が弱いことを意味する。図1に観測されているルビーからの反射が試片の薄い部分 (厚さ約 200Å 以下) からのものであることがその原因である。

図4の電子回折模様はルビー試験片の比較的厚

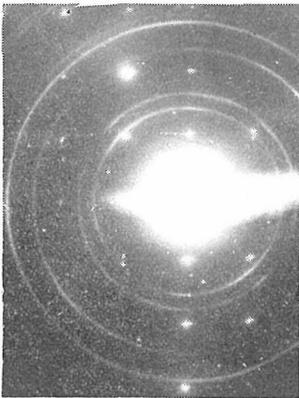


図3 図1の回折模様を与える誘電体ルビー試片における電子荷電に基づく静電場の影響を知るために、図1の上に金ばくからの標準回折模様が重畳されている。この二重写し (Double Exposure) ではルビーからの回折模様の中心の金ばくからのそれのずれ (Discrepancy) は小さい。このことは試片に印加されている電場が小さいことを証明している。



図4 ルビー試片の比較的厚い部分からの電子回折模様。試片の厚さ：約2,000Å。各回折斑点が分裂を示していることが注目される。図1の反射と比較せよ。分裂の方向は [110] に平行。電子線の波長：0.0305Å。陽画拡大なし。

い部分から観測された。その厚さは約2000Åと推定された。図4における反射斑点は図1におけるそれとはその形に関して全く区別される。すなわち、図4における反射はいずれも [110] 軸に平行に6個に分裂している。この反射分裂をデモンストレートするために図5に図4が拡大されている。このような強い荷電状態でルビー試片を電子回折法が観測しているときにはしばしば試片の絶縁破壊 (Dielectric Breakdown) が観察された。このことは図5の反射分裂を与える試験片が印加

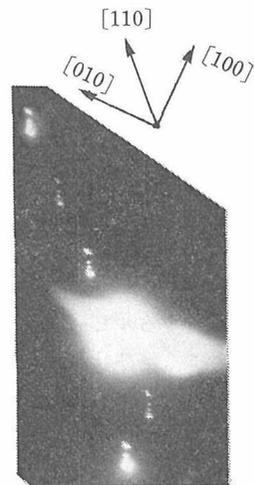


図5 図4における各反射の分裂の状態及び分裂の結晶学的方向を知るために光学的に拡大されている。陽画2, 3倍を拡大。



図6 図4における回折模様を試片電場による影響を知るため、図4の上に金ばくの標準模様が二重写し法によって重畳されている。

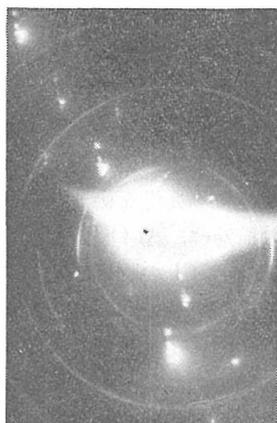


図7 ルビー単結晶試片に印加されている静電場の強さを定量的に計算するために、図5の回折模様に金ばくの標準回折模様が重畳されている。ルビーの回折模様の中心の金ばくのそれから変位が著しいことが注目される。図3の二重写しと比較せよ。図5を与えるルビー試片に印加されている静電場 \vec{E} は $2 \times 10^4 \text{ kV/cm}$ である。

された強い電場のために機械的に強くひずんでいることを証明している。

図4及び図5における回折模様が静電場の効果を受けていることを明示するために、ここでも二重写し法が採用された。すなわち、図4及び図5に対して金ばくの標準模様が重畳された二重写しそれぞれ図6及び図7に示されている。図6及び図7では Al_2O_3 模様の中心の Au 模様のそれからのずれ (Displacement) は著しい。このことは試片に印加された静電圧は図6の場合には図1

の場合におけるよりもはるかに大きいことを証明している。

6.4 試片における電場の実測

図7の二重写しから試片における静電場の強さ \vec{E} を実測することができる。図2に説明されている実験配置では方程式

$$\vec{\Delta X} = \frac{L\vec{l}}{2} \cdot \frac{\vec{E}}{V} \dots\dots\dots(1)$$

が成り立つ。²⁾ ここで、 $\vec{\Delta X}$: 図7で測定される Al_2O_3 模様の中心の Au 模様のそれからのずれ、 L : 図2に示される試験片と乾板との間の距離 (50cm)、 V : 入射電子線を加速するための電位差 (180kV, 0.0305A)、 l : 電子の通過する有効静電場路程。

図7で $\Delta X = 3 \text{ mm}$ が実測される。したがって、 $\approx 1 \mu\text{m}$ をとれば、方程式 (1) から

$$\vec{E} \approx 2 \times 10^4 \text{ kV/cm}$$

が算出される。

比較的弱い静電場 40 kV/cm の方解石に対する印加が既にその対称の中心をずらすことができる事実が報告されている。³⁾ ルビーが方解石と同一の空間群をもち、また同様な誘電性を示すことから本研究で実現された強い印加電場 $2 \times 10^4 \text{ kV/cm}$ はルビーが本来もっている対称の中心を消すことが考えられる。

6.5 ルビーの結晶格子の電場ひずみ

ルビーの結晶構造を近似的に NaCl 型とみなすことができる。この場合には、 Al_2O_3 双極子分子が Na 及び Cl の位置に互に対掌体をなして配列している (図8参照)。したがって、これらの双極子の間で内部あるいは分子内償却 (Internal Compensation) が起こっている。事実、コランダム結晶は空間群 $R\bar{3}m$ に属し、したがって対称の中心をもち圧電性を示さない。しかし、この分子内償却は、ルビー結晶が十分に強い電場中に置かれているときには、破られる。このときの電場の方向は擬 NaCl 型ルビー結晶の $[110]$ 軸に平行であった (図2参照)。

図5の回折模様における各反射が $[110]$ 方向に分裂している現象はルビー結晶内に超格子構造が

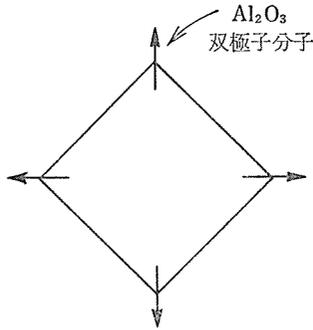


図8 擬 NaCl 型とみなされるルビー結晶内の Al_2O_3 分子の配列. NaCl 型結晶における Na 及び Cl の代わりに Al_2O_3 双極子分子が互いの間で対掌体をなして配置されている. その結果, 双極子の分子内償却が起こり, 結晶は対称の中心をもつことになる. 図1の回折模様は擬岩塩型構造に対応する.

静電場ひずみのために発生していることに基づく. 図9に示されるように, $[110]$ 軸に平行な Al_2O_3 双極子は $[110]$ 軸に平行な電束密度 \vec{E} のために周期的に伸縮している. 図5の各反射から計算される長周期は約80Åである.

図5に観測される反射の分裂は, 通常の超格子構造の示す反射分裂に比較して不規則に配列している. このことは電子の荷電する試片表面が平滑でないこと, すなわち, 試片に印加された電場が均一でないことによると思われる. 事実, 平滑な表面を示す方解石の試片をルビー試験片の場合と同様な方法で観測したときには, 規則正しく分裂した回折斑点が認められた.

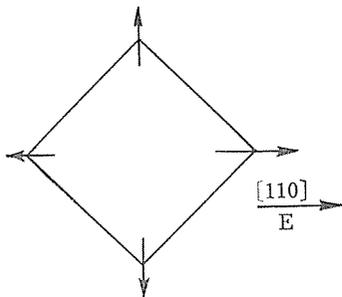


図9 図8に示されている擬 NaCl 型ルビーの $[110]$ 方向に平行に強電場 \vec{E} が印加されるときには, Al_2O_3 双極子分子は $[110]$ 軸に沿って伸縮を示し, その結果, $[110]$ 軸に平行に長周期をもつようになる. このようして生成する超格子構造が図5の回折模様によって観測されている.

6.6 ルビーの電場励起

上述の電子線回折実験が行われているときルビー試験片は, 波長約 600nmの赤色光を輻射した. この光の波長はルビーレーザー光のそれに類似であり, また入射電子線のエネルギー範囲 50~200 kV に無関係であった. この赤色輻射線の強度は, しかしながら, 入射電子線のエネルギーの上昇と共に増大した. これらの観測事実は静電場ひずみをうけたルビー結晶は結晶内電子の励起を示し, その自発発光が入射電子によって起こっていることをデモンストレートしている.⁵⁾

6.7 統括

誘電体ルビー結晶の表面に 50~200kV 加速の電子線でもって電子を荷電することによって, 表面近傍に $2 \times 10^4 \text{kV/cm}$ の強電場を作製することができた. この強電場を応用することによってルビーの構造及び電場発光を研究した. すなわち, ルビー結晶の構造は, Al_2O_3 双極子分子が NaCl 型結晶の Na 及び Cl の位置に互いに鏡像をなして配置された擬岩塩型であることがデモンストレートされた. ルビー結晶内では Al_2O_3 分子の各双極子能率の間で内部消却が実現している所以对称の中心が存在することになり, ルビーの空間群 $R\bar{3}m$ と矛盾しない. 強電場中のルビーのひずみ構造は $[110]$ 軸に平行な周期80Åの超格子構造によって特徴づけられた. また, 電場ひずみをうけたルビー結晶の電子線照射による発光はレーザー光発生の可能性を示唆した.

本研究が実現された無電極強静電場は, 構造解析, 電場発光以外にも応用されることが期待される.

参考文献

- 1) R. W. G. Wyckoff: "The Structures of Crystals" Second Edition 1931 New York p.252; "Crystal Structures" Vol. II 1967 New York p.6.
- 2) S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 56, 789 (1965); J. Appl. Phys. 36, 2084 (1965); 35, 2559 (1964).
- 3) J. E. Bjorkholm and A. E. Siegman: Phys. Rev. 154, 851 (1967).

酸化アルミニウムに関する研究

- 4) S. Yamaguchi: Naturwiss. **53**, 380 (1966). Photons” 1968 Gauthier-Villars Paris p. 75.
- 5) L. de Broglie: “Ondes Electromagnétiques et

7. 電子顕微鏡用静電レンズのデバイス

真空中で誘電体を電子線で衝撃するときには、その表面に電子が荷電され、その結果、誘電体表面近傍に強い静電場が実現される。このような電場を例えばルービールを用いて電子回折法によって実測することができた。¹⁾ この場合の電場の強度は約 10^4 kV/cm に達していた。本研究では、このような強い静電場を電子顕微鏡に応用することを試みた。

1950~1960年頃までは静電型電子顕微鏡が実用化されていたが²⁾、その後は磁界型電顕がそれに代わり汎用され今日に至っている。³⁾ 静電型電顕では電子レンズに対して外部から電子加速用の高電圧が印加されているが、本研究の方式はこれとは全く区別され、電子レンズ内に充てんされた誘電体を入射電子線が荷電するときに、電場レンズが得られるようにデバイスされている。

7.1 静電レンズのデバイス

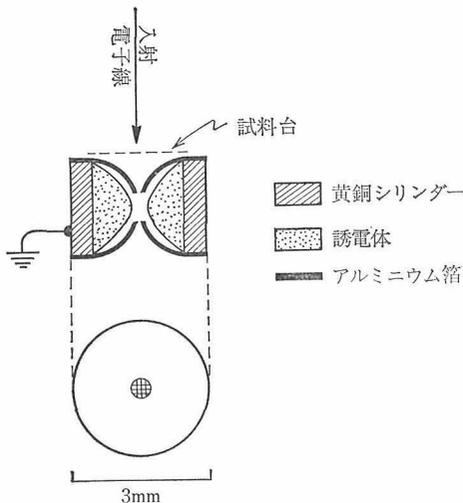


図1 電子顕微鏡用静電レンズ。黄銅製シリンダーの内部に誘電体物質が充てんされていて、それにアルミニウムの電極板が配置されている。誘電体は入射電子線の電子によって荷電され、その周囲に静電場が作られる。したがって、レンズは電子線が通過しているときのみ、電子線の収束作用を行う。

考案された静電レンズの構造が図1に説明されている。黄銅製シリンダーの小片の内部に誘電体を充てんし、誘電体に対して2枚のアルミニウムはく電極板が配置されている。アルミニウム板の表面は平滑で鏡面仕上げがなされている。2枚の電極板及び誘電体を通して電子線通過のための3個のピンホールが一直線上同心的に開孔されている。誘電体は電子線がレンズを通過しているときには電子によって荷電されている。この場合に誘電体の表面近傍に作られる静電場は、レンズを通過する電子線が不変である限り、定常的であった。

7.2 電子顕微鏡

電顕像のテストのためには電顕慣用のシートメ



図2 電顕用シートメッシュの図1の単レンズによる像。直接倍率：250倍。光学的に10倍拡大。メッシュにおける小突起が観察されている。

ッシュが適当であった。図2に撮影されたメッシュの像が示されている。同一メッシュの光顕微鏡像が図3に示されている。図3におけるシートメッシュのサイズは既知であるから、図2と図3とを比較することによって図2の電顕像の拡大率を

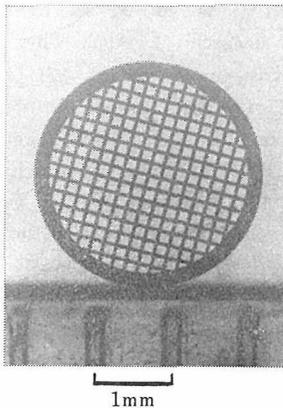


図3 図2のシートメッシュの光学顕微鏡写真。この写真は図2の拡大率を決定するために用いられる。

計算することができる。図2の電顕像は図1の静電レンズが十分な分解能を与えることを証明している。図2を得るために用いられた電子線の条件は、電子電流：0.05mA、電子線の加速電圧：80kV、電子線束の径：0.1mmであった。レンズ内の誘電体としては非晶性ガラス、パラフィンあるいはポリエチレンが用いられた。

レンズの焦点距離 f は電子線の電流及び加速電圧 V をコントロールすることによって適当に変化させられることが可能であった。すなわち

$$\frac{1}{f} = \frac{3}{16} \cdot \frac{1}{V^2} \int_0^l \left(\frac{\partial \phi}{\partial Z} \right)^2 dZ \quad \dots (1)$$

で与えられるからである。ここで、 ϕ : Z 軸に沿っての電位分布、 $l \approx 5 \text{ mm}$ 、 $V \approx 10^2 \text{ kV}$ 、 $\phi \approx 10^3 \text{ kV/cm}$ を仮定すれば $f \approx 1 \text{ mm}$ が得られる。この f 値は合理的な値である。

7.3 電子回折法

電顕像を与える物体から電子回折模様を観測するためには、図1においてレンズのみを電子線の通路の外に移動させ、物体はそのままの位置にとどめておくことが行われた。図4はこのようにしてメッシュ上に置かれた金ばくからの回折模様である。図1におけるレンズは小形で、また軽量であったので、レンズの機械的移動は容易であった。このような機械的操作は従来型の電子顕微鏡では不可能である。また、図4の回折模様はレン

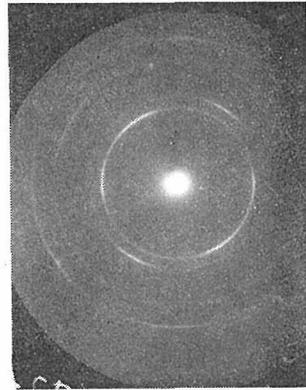


図4 図1における試料台 (Object) 上に置かれた金ばくからの回折模様が、図1における電子レンズの部分のみを電子線の通路の外側に移動させたときに観測された。電子線の波長：0.0444Å。試料と写真乾板との間の距離：50cm。この回折模様はレンズの影響を受けていないので、その解析は正確に行われ得る。

ズ作用を全く受けていないので、その解析は正確である。この点も従来の顕微回折法と図4を与える回折法とは全く区別される。

7.4 討 議

従来型の静電レンズの最大の欠点の一つは、放電による陰極表面の損傷であったが、図1のレンズでは放電現象は比較的少なく、また放電が起ってもその後、レンズ内電子線の通過を数分間継続するとレンズの状態は復元した。

図2の電顕像は図1の単レンズで既に約2,500倍拡大像であるから、複合レンズを用いればより以上の高倍率の達成の可能性がある。

図1における入射電子線の電流密度を変化させることは方程式(1)における $(\partial \phi / \partial Z)^2$ を変化させることを意味し、焦点距離 f をこのようにしてコントロールすることができた。

図4の回折模様の観測は、従来型の磁界電顕における顕微回折法によるそれとは異なり、はるかに精密である。

図5の顕微像は銀粒子を高分子中に分散させた接着剤「銀ペースト」の糸状態が観測され、本研究の静電レンズがある程度の応用を行い得ることをデモンストレートしている。この場合の分解能

は約1ミクロンである。

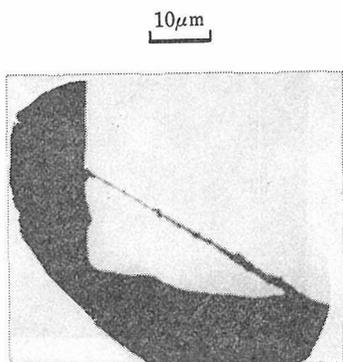


図5 図1の静電レンズを用いて銀ペーストの糸状態から観測された電子顕微鏡像。

参考文献

- 1) S. Yamaguchi: J. Appl. Phys. 46, 439 (1975); Krist. u. Techn. 10, 271 (1975).
- 2) V. E. Cosslett: "Introduction to Electron Optics" Sec. Ed. 1950 Oxford Clarendon Press p. 42; C. E. Hall: "Introduction to Electron Microscopy" 1953 McGraw-Hill New York p. 65.
- 3) M. von Ardenne: "Tabellen zur angewandten Physik" I. Band Elektronenphysik, Übermikroskopie, Ionenphysik 2. Auflage VEB Deutscher Verlag der Naturwissenschaften Berlin 1973 S. 392.

8. アルミニウムの亜酸化物

アルミニウムの酸化数 (Oxidation Number) は一般には 3 であるが、1 及び 2 の存在が仮想的に主張されている。本研究ではアルミニウム金属板の表面に生成する Al_2O_3 (Sesquioxide) 層と地金との間に亜酸化アルミニウム $\text{Al}_2\text{O}-\text{AlO}$ が形成されていることが、可変電圧 (30~200kV) 電子回折法によって立証されている。

ここで得られた研究結果は、アルミニウム板の酸化表面、例えば商品名アルマイト、アルミライト、エロキザル等で知られる実用材料の表面の耐蝕性の本質を解明することに役立った。また、本研究結果を踏まえて着色酸化膜をアルミニウム板表面に製造する方法、この着色酸化層の実用的応用等が考えられた。

本研究で行われた電子回折法は可変電圧法の成功した一例である。

8.1 試験片の作製

高純度のアルミニウムはくを出発物質とした。市販の当該薄膜の膜厚は約 $1\ \mu\text{m}$ で、それから

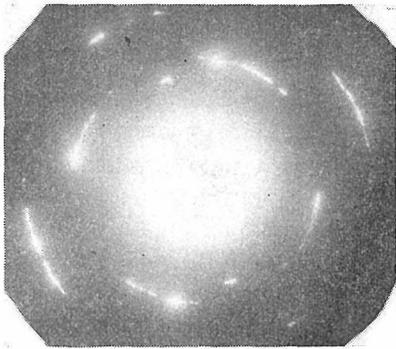


図1 酸化実験に用いられたアルミニウムはくの電子回折透過模様。反射は試験片が純粋なアルミニウムであることを証明している。電子線の波長： 0.0374\AA 。試片—乾板間隔： 50cm 。陽画2、3倍拡大。

観測された電子回折透過模様が図1に示されている。図1はアルミニウムはくが氧化物その他の不純物を含有しない純物質であることを証明してい

る。

上述のアルミニウムはくを 300°C 、空气中で4

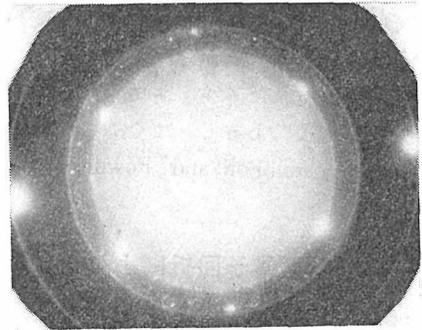


図2 図1の回折模様を与えたアルミニウムはくを 300°C 、数秒、空气中で弱く酸化した後の試片からの電子線透過回折模様。Al結晶に相当する斑点反射及びガンマ型 Al_2O_3 に対応する回折環以外に、前者の斑点の周囲に衛星反射 (サテライト) が無数に認められる。これらのサテライトは亜酸化アルミニウムに相当する。電子線の波長： 0.0434\AA 。この電子線が中等程度に硬いことが重要である。

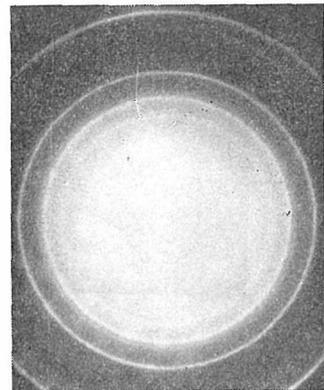


図3 図1を与えたアルミニウムはくを 300°C 、空气中で1時間以上加熱した試片からの電子回折透過模様。反射はすべてスピネル型 Al_2O_3 に属する。アルミニウムの酸化は完結している。アルミニウムはくの不完全酸化に相当する図2と比較せよ。

~5秒間加熱した。このとき試片表面は灰色を呈するようになった。この試片からの電子回折透過

模様は図2に示されている。図2ではアルミニウム単結晶からの回折斑点、酸化アルミニウムからの回折環等が観測されている。この場合の電子線の波長は0.0434Åであった。

アルミニウムはくを 300°C、空气中で1時間以上加熱することによって試片の酸化を十分に行った。この試片からの電子回折透過模様は図3に示されている。図3における反射はすべてスピネル型 Al_2O_3 に対応している。

ここで用いられたアルミニウムはくはアルミニウム板を圧延法によって、はくにされた薄層で、Kawamoto Metal Foil and Powder Co. 製品であった。

8.2 可変電圧電子回折による観測

作製された酸化の程度の異なる試験片に対して可変電圧電子回折法が応用された。まず、図2の回折模様を与えた試片、すなわちアルミニウムはくを弱く酸化したサンプルを 35keV (波長: 0.0652Å) 及び 194keV (0.0278Å) 加速電子線を用いて観測した。194keV 電子は硬いので約 500Å

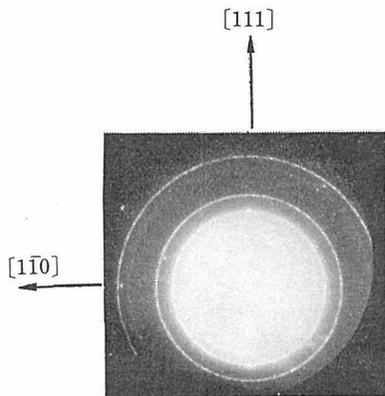


図4 図2の回折模様を与えた弱酸化試片を軟電子線で観測した場合に得られた回折模様。電子線の波長: 0.0652Å (35keV)。ガンマ型 Al_2O_3 に対応する回折環が強く明瞭に現われている。それに対して、アルミニウム結晶からの反射斑点は非常に弱い。入射電子線はアルミニウム結晶の $[1\bar{1}2]$ に平行。カメラ距離: 50cm。陽画は拡大されていない。

径の厚い粒子をコヒーレントに、すなわち可干渉的に透過することができた。それに対して、35keV 電子は軟らかいので約 500Å 径の粒子の表面を擦

過するにすぎなかった。このように可変電圧電子回折法によって与えられた粒子の内部と表面とを区別することができた。図4は軟電子線 (35kV 加速) による弱酸化試片からの回折模様である。図4ではガンマ型アルミナ (Al_2O_3 , スピネル型、格子定数: 7.90Å) に属する回折環が強く明瞭に現われている。それに対して、アルミニウム結晶からの回折斑点は非常に弱い。

図5は図4を与える試片の箇所と同一のそれを硬い電子線 (194kV 加速) で観測したときに得られた回折模様である。図5ではアルミニウムからの回折斑点が著しく強く現われていることが注目される。図4と図5とを比較せよ。

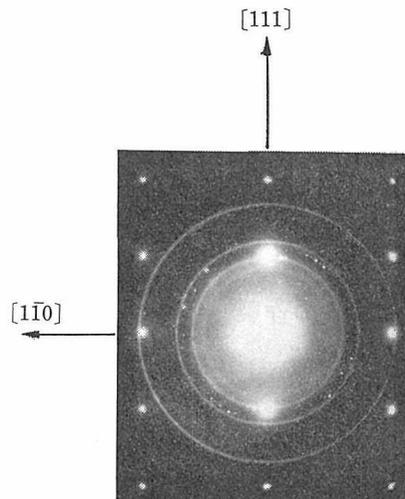


図5 図4の回折模様を与えた試料中の場所と同一の場所からの硬電子線回折模様。電子線の波長: 0.278Å (194keV)。図4における反射と比較せよ。図5ではアルミニウム結晶からの反射斑点が図4におけるよりも著しく強く現われている。なお、アルミニウムからの反射斑点の周囲に弱くはあるがサテライトが認められる。 Al_2O_3 からの回折環は図4におけると同程度に強く現われている。図4との比較のために陽画は2, 3倍拡大されている。

上述の観測結果から試片における Al と Al_2O_3 との間の相対的配置を推論することができる。この配置図が図6に示されている。すなわち、Al 結晶は Al_2O_3 粉体結晶によって被覆されている。軟電子線は酸化アルミニウムのみを検出するにすぎないが、硬電子線は粒子の内部に存在する未酸

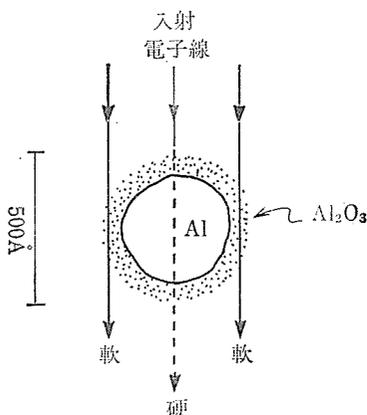


図6 軟電子線回折模様図4及び硬電子線回折模様図5から逆推論される試片構成要素 Al 結晶及び Al_2O_3 粉体の相対的配置. 高エネルギー硬電子線 (194keV) は500Åサイズ粒子をトンネル効果によって貫通することができるが, 低エネルギー軟電子線 (35keV) は粒子の表面だけを擦過する. Al 結晶とそれを被覆している Al_2O_3 粉体との界面部分を観測するためには, 中等程度のエネルギーをもつ電子線 (79.6keV) が用いられ, その場合の回折模様がサライトの多い図2である.

化の金属アルミニウムを検知している.

以上のような硬軟電子回折による粉体粒子の表面内部構造の研究は既に $\text{MgO-Cu}^{1)}$, $\text{ZnCr}_2\text{O}_4\text{-ZnO}^{2)}$, 及び $\text{FeS-Fe}_3\text{S}_4^{3)}$ の粉体について行われていたので, これらの結晶と本研究の $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 系粉体の問題との比較検討が可変電圧電子回折法の理解を深めるのに役立つ.

8.3 Al- Al_2O_3 境界層の観測

図6に示される $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 複合粒子の外部酸化被覆層と内部金属芯との境界域を観測するためには, 35kV と 194kV との間の中程度の硬度の電子線が応用されねばならない. 図2は図4及び図5を与える試片を 79.6keV (波長: 0.0434Å) 電子によって観測された回折模様である. 図2においてアルミニウムからの反射の周りに衛星反射 (サテライト) が無数に現われていることが注目される. これらの衛星反射は, 硬電子線回折模様図5にわずかではあるが既に現れている. サテライトの出現は原則として与えられた試験片における超格子構造の存在を意味する. すなわち, ここではア

ルミニウムと酸素との間に生成する不定比化合物 (Berthollide) が図2におけるサテライトを与えることが考えられる.

図3は完全酸化をうけたアルミニウムはくからの回折模様であって, ここでは図2で認められたサテライトは消失している. したがって, サテライトは Al と Al_2O_3 の間に, すなわち, Al が安定酸化物 Al_2O_3 にまで酸化される中間状態に相当する. ここで当然サテライトを与える物質は亜酸化アルミニウムであることが考えられる.

8.4 亜酸化アルミニウム

アルミニウム原子は3個の価電子をもっているので, 3種類の化学種 Al_2O_3 , AlO 及び Al_2O の生成が可能である.⁴⁾ 図2の回折模様におけるサテライト反射はこれらの3種類の酸化物の濃度勾配をもつ固溶体から観測されたと解釈される. これらのサテライト反射はアルミニウムからの斑点の周囲に現われていて, 面間隔から計算される格子定数は4.06~4.30Åの間で変動している. すなわち, アルミニウムの結晶格子の膨張した状態に相当している.

亜酸化アルミニウムは金属アルミニウム及びその安定酸化物と固溶しうることが考えられ, 図7

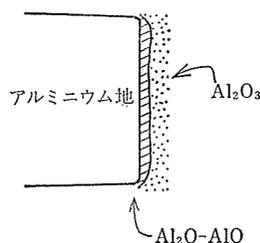


図7 アルミニウムの酸化過程に対して30~200keV 可変エネルギー電子回折を応用することによって得られた結果から結論される耐候性アルミニウムの酸化表面の構造模型. $\text{Al}_2\text{O-AlO}$ で示される亜酸化物層のために安定酸化膜 Al_2O_3 は他からはく離しない. 亜酸化物層はアルミニウム地及び Al_2O_3 層と固溶することができる.

に示されるようにアルミニウム板表面に生成した安定酸化物 Al_2O_3 層と地金との間の境界に介在している.

陽極電解酸化法によって処理されたアルミニウムの不動態表面からも図7に示されるような表面構造に近い状態を観測することができた。この不動態層の地金アルミニウムへの強い固着は亜酸化アルミニウムの介在によって説明される。

参 考 文 献

- 1) S. Yamaguchi and T. Takeuchi: J. Colloid Sci. 12, 263 (1957); S. Yamaguchi: Z. Phys. Chem. N.F. 10, 340(1957).
- 2) S. Yamaguchi: J. Chem. Phys, 27, 1114 (1957).
- 3) S. Yamaguchi and H. Wada: J. Colloid and Interf. Sci. 31, 578 (1969); Kolloid-Z. und Z. Polymere 236, 176 (1970).
- 4) G. Grube, A. Schneider, U. Esch und M. Flaid: Z. anorg. allgem. Chem. 260, 120 (1949).

9. 歯科用陶材の合金との接着の問題

アルミナ及びシリカを主成分とする陶材が歯科医学において使用されるが、この陶材の歯質との接着の他に歯科用合金との接着の問題は重要な研究テーマである。本研究においては、現行の歯科用合成陶材と歯科用金—白金基合金との間の接着のメカニズムが物性論、結晶学、化学等の立場から取扱われた。

歯科用合金の表面の観察には RHEED 法 (Reflection High Energy Electron Diffraction) が特に役立つ、得られた知見のなかで例えば選択酸化 (Selective Oxidation) のごときは学術的に興味あるばかりでなく、歯科用実用材料の今後の開拓にも資するものであった。

また、歯科用合金の鉍物化された表面の生体への順応の問題が示唆され、とりわけこの表面の生体内水分との接触によって起こるゲル化が論ぜられた。

9.1 含珪素合金

本合金の成分は、重量%でそれぞれ Au(72), Pt(13), Pd(10), Ag(3.4), Rh(1), Ir(0.5) 及び Si(0.1) であって、その無傷表面からの電子回折模様が図1に示されている。この図における反射のプロファイルから等軸面心型結晶 (空間群: $Fm\bar{3}m$) には濃度勾配が存在していることが推論される¹⁾。図1で認められる回折斑点は合金成分間で生成する少量の金属間化合物の存在を証明している。本合金は Au-Pt 基置換型固溶体であるのでその可鍛性が得られているが、適当な靱性と硬度とは上述の濃度勾配と金属間化合物とによって付与されている。

9.2 合金表面の選択酸化

一般に歯科用合金を陶材と接着させるときには、まえもって合金を大気中で約 900°C 以上に加熱、脱気することが行われる。このように熱処理された表面からの電子回折反射模様が図2に示されている。図2の解析結果は表1に掲げられている。この解析結果によれば、合金試片表面には

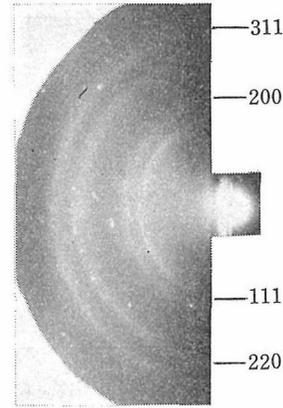


図1 Au-Pt 基歯科用合金の未処理表面からの電子回折模様。反射のプロファイルは Au に対する Pt の固溶の際の濃度勾配の存在を証明している¹⁾。反射の配列は空間群 $Fm\bar{3}m$ に固有である。ここで測定される固溶体の格子定数は 4.05Å。ミラー指数づけは等軸面心型結晶に対してなされている。回折斑点は合金内に生成した金属間化合物の存在を示す。用いられた電子線の波長: 0.0343Å。試片—写真フィルム間距離: 50cm。陽画 2, 3 倍拡大。

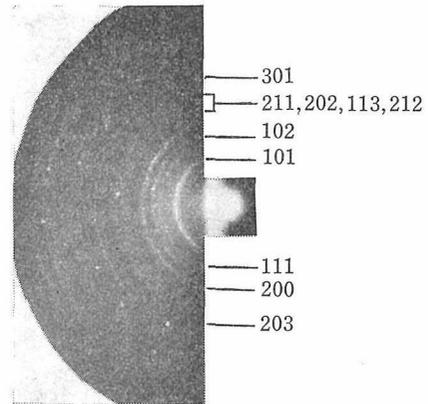


図2 含けい素歯科用合金 (Si: 0.1 重量%) の 1000°C 脱気表面からの RHEED 模様。反射はすべて正方晶クリストバライト ($P4_12_12, a_0 = 4.94, c_0 = 6.92\text{Å}$) に固有である²⁾。合金表面は SiO_2 によって被覆されている。 SiO_2 粒子のサイズは約 1.000Å。

正方形クリストバライト SiO_2 が存在し地金を被覆している。合金の微量成分である Si (0.1 パーセント) の酸化物だけが合金表面に現われるこの

表1 図2の回折模様の解析結果. d(A):各反射に対応する面間隔の実測値. I:反射の相対的強度(任意単位).

d(A)	hkl	I
4.05	101	10
3.18	111	3
2.87	102	4
2.47	200	6
2.11	211	3
2.02	202	3
1.97	113	3
1.90	212	3
1.69	203	2
1.61	301	5

現象は典型的な選択酸化(Selective Oxidation)である³⁾. このように鉱物化された(Mineralized)合金表面はもはや金属としてではなく,セラミックスとして挙動することが考えられる.

9.3 合金表面のシリカの挙動

歯質と歯科用合金とを接着させるためには,リュウサイト(擬等軸晶, $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$)に近似の合成陶材“Ceramo”(米国セラモ社製品)が使用される. 本陶材の成分は, $43SiO_2$, $32Al_2O_3$, $10SnO_2$, $9K_2O$, $5Na_2O$, その他に MgO , CaO 及び Li_2O である. すなわち, SiO_2 を多量に含んでいる. このことは, 鉱物化された含さい素合金表面が本陶材と固溶接着し得ることを示唆する

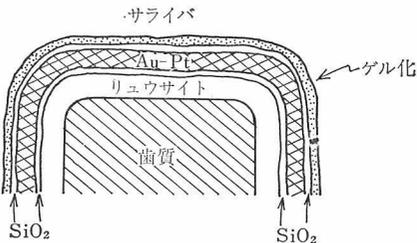


図3 口腔内で使用されているときの歯科用金—白金基合金,リュウサイトに近い合成陶材及び体液の環境の説明図.合成陶材は歯質(Dentin)に直接に接着し,陶材と合金とは後者の表面に選択酸化法によって生成したシリカを接着剤として接合している.合金の体液サライバと接触している表面では,選択酸化によって生成したシリカはゲル化し生体との順応を行うことができる.

(図3参照).

歯科用合金の表面に生成したシリカは水と接触するときコロイド状態に移行し,コロイドに特有なシキソトロピー(Thixotropy)を示すことができる.すなわち,合金表面のシリカゲルはその分散媒が動いているかぎり凝結することはない⁴⁾.この現象が口腔内の歯科用合金の表面で起こる.このことは合金の生体への順応を意味する.図3を参照せよ.

9.4 含スズ合金

歯科用合金として含スズ金—白金基材料すなわち, $Au(72)$, $Pt(13)$, $Pd(10)$, $Ag(3)$, $Rh(1)$, $Ir(0.5)$, $Sn(0.4)$ 及び $Si(0.1)$ がしばしば用いられる.脱気していない合金の表面は図1と同様な回折模様を与えたが,大気中で数分間 $1,000^{\circ}C$ で加熱脱気した合金表面からは図4の電子回折反射模様が観測された.図4における反射はすべて

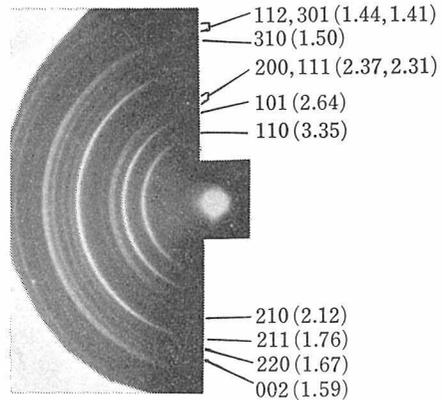


図4 $1,000^{\circ}C$ で脱ガスをれた含スズ歯科用合金($Sn:0.4\%$)の表面からのRHEED模様.各反射は正方晶 SnO_2 (空間群:P/mnm, $a_0=4.74$, $c_0=3.19A$)に対応する.()内の数値は実測された面間隔を示す.各反射に対してミラー指数が付与されている.合金表面は SnO_2 層で被覆されることによって鉱物化され酸化スズ陶材と固溶接着することができる.観測に用いられた電子線の波長: $0.0392A$.カメラ距離: $50cm$.陽画2,3倍拡大.

正方晶 SnO_2 からのそれと一致している.事実,図4における各反射は図5に示される純粋な SnO_2 標準粉体試料からの各反射に同定される.したがって,含スズ合金の表面でも含さい素合金の場合と同様に典型的な選択酸化が起こって,その結

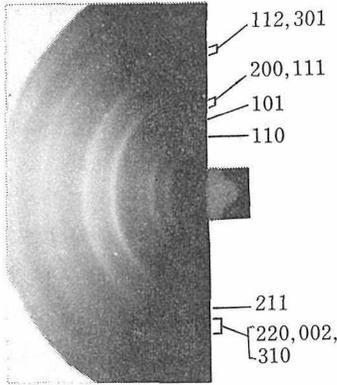


図5 市販の化学的に純粋な SnO_2 からの電子回折模様。図4の同定は本図と比較することによって解析によらずに直接に行われ得る。結晶性に関しては、選択酸化によって合金表面に生成した SnO_2 (図4) が化学的に純粋な SnO_2 (図5) よりも優れていることが注目される。

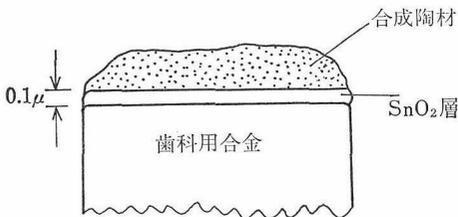


図6 選択酸化法によって鋳物化された表面をもつ金—白金基歯科用合金は SnO_2 層を接着剤として含酸化スズ歯科用合成陶材と固溶接合することができる。 SnO_2 層は電導性をもち、そのために地金合金と表面合金を作り地金と固着し得る。

果、合金の表面は二酸化スズの粉体によって被覆された状態になっている。

歯科用合金としては含スズ合金の方が含けい素合金よりも優秀であることが経験的に知られている。上記の歯科用合成陶材“Ceramo”が10%の SnO_2 を含有しているのはこの陶材が含スズ合金の選択酸化表面と固溶接合することをねらったものと解釈される (図6参照)。陶材との接着に関する限りでは、含けい素合金も含スズ合金も同様であるが表面酸化層 SiO_2 と SnO_2 とはその電導性に関して全く区別される。すなわち、 SnO_2 層は地金合金と電導電子の交換を行って接合することができるが、それに対して、 SiO_2 層は絶縁体であるので地金合金と電子交換を行わず、したがって地金との接着は弱い。

二酸化スズが半導体であることは既知であるが、図4に示される合金表面 SnO_2 層が半導体であることが図7にデモンストレートされている。すなわち、図4の電子回折反射模様の上に電導性金ばくからの標準回折模様が重畳されて二重写し (Double Exposure) が図7に示されている。この二重写し法は与えられた試験片が電導体か絶縁体かの区別のためにしばしば用いられる⁵⁾。

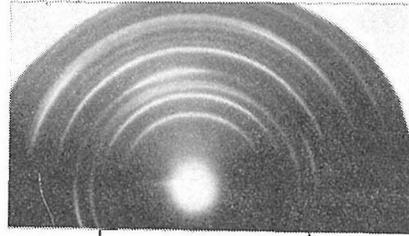


図7 図4の上に金ばくの標準回折模様が重畳された二重写し (Double Exposure)。 SnO_2 層からの回折環と Au はくからの回折環との間の偏心は非常に小さい。このことは SnO_2 層が電導性をもっていることを証明している。

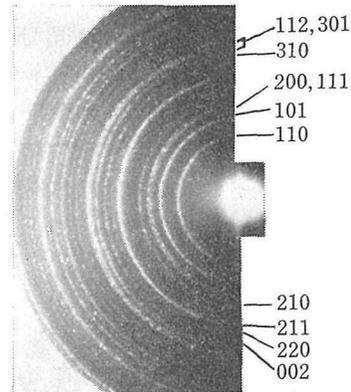


図8 含スズ歯科用合金の脱ガス時間を延長した場合の表面からの電子回折模様。 $1,000^\circ\text{C}$ 、加熱時間30分。 SnO_2 の粗子は粗く、約 $1,000 \text{ \AA}$ のサイズをもっている。図4における SnO_2 と比較せよ。歯科医が実際に用いる合金表面は図8を与える。

図8の回折模様は脱ガス酸化を 1000°C で30～60min 間行った含スズ合金表面から観測された。反射はここですべて正方晶 SnO_2 に対応するが、 SnO_2 粒子のサイズが図4では $100 \sim 200 \text{ \AA}$ であるのに対して図8で $1,000 \text{ \AA}$ 以上に成長している。歯科医は通常、図8の状態の合金表面を実際に用

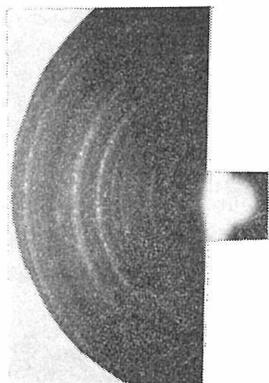


図9 図8を与える歯科用合金の実用表面を大気中に約一週間放置した後にその表面から観測される電子回折模様。この模様から物質を同定することはできないが、既に SnO_2 でなくなっていることは確かである。図9を与える合金表面は陶材との接着能力を失っている。

いている。

図9は図8に示される脱気合金表面を一週間大気中に露呈した後にその表面から観測された。図9における反射は図8におけるそれとはほとんど一致していない。すなわち、図9では酸化スズが他の物質に変化している。十分な解析は図9に対して行い得ないが、水酸化物、炭酸塩等の生成が考えられる。大気中に放置したためにこのように変質した合金表面は歯科用に用いられない。歯科用合金は脱気直後に陶材と接着される必要があることを図9の観測は示唆している。

9.5 総 括

歯科用実用合金の表面に生成するシリカ及び酸化スズの薄層の検出が RHEED 法によって結晶解析的に行われ得ることが本研究では報告されているが、この方法の検出限界は、ESCA, LEED 等のそれと比肩的であることが注目される⁶⁾。

歯科用合金の適当な可鍛性、靱性及び硬度がその置換型固溶体における Au-Pt に関する濃度勾配の存在、また少量であるが金属間化合物の生成に基づくことが明示された。

歯科用合金の表面は常に鋳物化されていて、例えばシリカ、酸化スズのような酸化物層によって

被覆され、この層が歯科用陶材と固溶するので、合金地と陶材との間の良好な接着が達成されている。電氣的半導体である SnO_2 層は陶材にも地金合金にも接着を行うので、含スズ合金は特別に優れた歯科用であることが結論された。

含けい素合金の表面に選択酸化によって現われるシリカ層は体液、特に唾液と接触するときコロイド状となるために生体との順応が得られ、この点では、地金との接着性は含スズ合金に劣るにもかかわらず歯科用合金として含けい素合金は推称に値する。

歯科用合金表面は選択酸化法によって鋳物化された後直ちに陶材と接着させねばならない。もしこれを怠れば、合金表面の酸化層は大気中の水分炭酸ガス等によって風化 (Weathering) をうけ、その活性を失い陶材との接着能が低下してしまう。

参 考 文 献

- 1) S. Yamaguchi: Z. anal. Chem. Fresenius 184, 412(1961).
- 2) American Society for Testing Materials: X-Ray Diffraction Cards, Joint Committee on the Chemical Analysis by X-Ray Diffraction Methods 1970.
- 3) U. R. Evans: "Metallic Corrosion, Passivity and Protection" 1948 Edward Arnold & Co. London, p. 111.
- 4) S. Yamaguchi: Kolloid-Zeitschrift 126, 155 (1952); 149, 125(1956); J. Appl. Phys. 23, 1057 (1952).
- 5) S. Yamaguchi: J. Appl. Phys. 35, 1654(1964); 2559(1964); 36, 2084 (1965); Kolloid-Zeitschrift Z. Polymere 201, 64 (1965); Z. Metallkunde 56, 789 (1965).
- 6) J. Tousset: Analisis, France, Chimie Analytique Méthodes Physiques d'Analyse 3, 221 (1975); E. Bauer: "Elektronenbeugung" 1958 Verlag Moderne Industrie, München (Germany) S. 17.

10. 太陽光吸収体としてのアルミナ

省エネルギーの立場から太陽光線の高効率の利用は世界的課題である。太陽光の熱エネルギーの変換法として諸種の吸収板が知られているが、ここではアルミニウム板の表面を黒色酸化し、それが問題の吸収体として応用され得ることをデモンストレートしている。有能な吸収板として実用化されているものの中の一つは銅板の黒色酸化表面である。この黒色表面がなぜ光を有効に吸収するかを物理化学的に調査することを予備実験として行い、それから得られた消息をアルミニウム表面に作られるアルミナの光線吸収能力の強化に役立てた。白金海綿も古くから知られた光の吸収体であるが、そのコロイド化学的状態の解明もまたアルミナ光吸収体の再発見に導いた。高効率光吸収体は熱力学で取扱われる黒体のその構成物質に依存しない状態に近似していることを指摘した。

10.1 銅板の黒色無光沢表面の構造

銅板表面に太陽光線吸収層を生成するための化

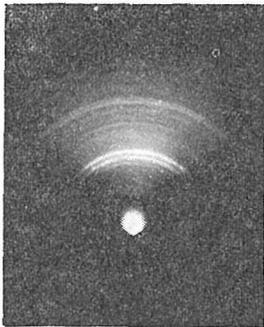


図1 太陽光吸収板として実際に用いられる銅板黒色無光沢表面から観測された電子回折反射模様。この模様の解析結果は表1に掲示され、それによれば反射は主として CuO (空間群: $C2/c-C6_{2h}$) の対応するが、少量の等軸型 Cu_2O ($a_0=4.27\text{\AA}$) の存在が認められる CuO (020) 反射の地金に対する優先配向がみられる。CuO 粒子のサイズは約 500 \AA 。本回折模様におけるバックグラウンドは低く、模様が明瞭であることが注目される。

学的処理は以下のようにして行われた。清浄にされた銅の表面を亜塩素酸ナトリウム $NaClO_2$ とカセイソーダ $NaOH$ との混合溶液 (10及び5重量パーセント, 残り H_2O) によって $60^\circ C$, 5分間酸化した。このようにして得られた銅表面は黒色であると同時に光沢を示さなかった。銅板の黒色表面を直射日光に露呈したときには、その背面に置かれた液体を $130^\circ C$ まで昇温することができた。

図1は上述の銅板表面の光吸収層の与える電子線反射回折模様である。この模様の解析結果が表1に掲示されている。試験片表面から図1の電子回折模様を観測する際に試片面における電子の荷電現象はほとんど認められなかった。この観測は銅表面の酸化層が電導性をもっていることを証明

表1 図1の解析結果, d: 各反射に対して測定された面間隔, I: 各反射の相対的強度の実測値。これ等のデータは単斜晶 CuO のデータ¹⁾と一致する。 Cu_2O は微量介在物である CuO の格子定数: $a_0=4.65$, $b_0=3.14$, $c_0=5.11\text{\AA}$ 。

d(\AA)	I	h k l
3.08	0.5	110 (Cu_2O)
2.75	2	110
2.53	10	002- $\bar{1}11$
2.46	1	111 (Cu_2O)
2.33	10	111-202
1.94	3	$\bar{1}12$ - $\bar{2}02$
1.82	3	112
1.67	5	020
1.55	4	202
1.45	4	$\bar{1}13$
1.38	8	002- $\bar{3}11$
1.35	7	220

した。²⁾ 表1 図1の解析結果によれば、銅表面の酸化層は主として CuO 結晶 (空間群: $C2/c-C6_{2h}$, $a_0=4.65$, $b_0=3.14$, $c_0=5.11\text{\AA}$) 粒子からなり、少量の Cu_2O を含有している。この場合

の CuO 粒子のサイズは約 500Å で、そのサイズはそろっていることが図 1 における反射のプロファイルから判断される。図 1 の模様において CuO の (020) 反射が試片表面に対して優位配向を示していることが注目される。図 1 の回折模様はバックグラウンドの低い明瞭な図形である。以上の観測結果から結論される銅の黒色無光沢表面の構造が図 2 に示されている。

この銅の光吸収板の表面のみかけは海绵状の白

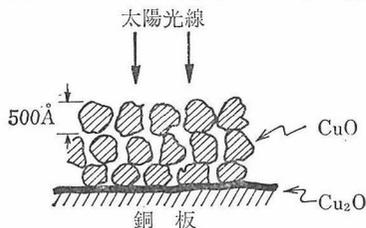


図 2 無光沢黒色銅吸収板の表面の図 1 から推論される構造。500Å サイズの CuO 粒子が粗い状態で、すなわちスポンジ状に存在していて、そのサイズが太陽光線の波長よりも小さいので太陽光は表面で反射されことなくスポンジに吸収される。Cu₂O 界面層は CuO 層と Cu 地との間の接着剤の役をしている。

金黒及びすすのそれに酷似している。この現象を解明するために、白金黒を製造しそのコロイド科学的状態を調べようを試みた。

10.2 白金黒の構造

典型的な白金黒の層を金属板表面に以下のような方法で製造することができる。クロロ白金酸カリ (K₂PtCl₄) の水溶液を 190°C まで加熱することによって水熱分解させ、このとき生成する沈殿を金属板上に沈着させることによって目的の無光沢黒色のスポンジ層を調製することができる。³⁾ このスポンジ層を図 1 の場合と同様に電子回折によって観察するときには図 3 が撮影された。図 3 の回折模様は等軸面心型白金結晶 (空間群: Fm3m, a₀=3.92Å) に特有である。反射の半価幅から白金粒子のサイズは約 500Å であることが推定される。

図 3 の回折模様の特徴を明らかにするために、圧延白金板の光沢のある鏡面からの電子線反射模様を撮影した (図 4 参照)。図 3 では非可干渉性 (Incoherent) バックグラウンドが顕著に低い

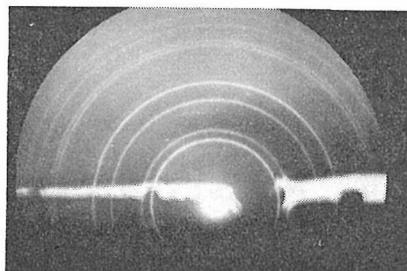


図 3 塩化白金酸塩を熱分解することによって製造された漆黒の (samtschwarz) 白金スポンジからの電子回折模様、典型的な Fm3m 模様で、バックグラウンドが低く明瞭であることが注目される。電子線の波長: 0.0383Å カメラ距離: 50cm, 白金黒の構成粒子のサイズ: 約 500Å

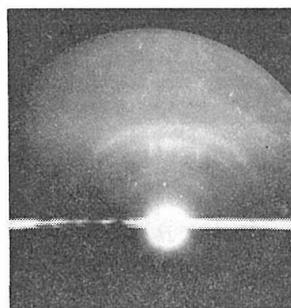


図 4 白金圧延板の光沢鏡面からの電子反射模様。バックグラウンドが高いのは、表面ビールビー層の電子線に対する非可干渉性に基づく、図 3 及び 4 はいずれも同一物質白金の電子回折模様であるが、そのコロイド科学的状態の相違がこれら二つの模様の相違に導いている。電子線の波長: 0.0329Å

に対して、図 4 ではそれが非常に高い。このように同一物質白金であるにもかかわらずスポンジ状態と光沢面とで全く異なる電子回折模様が観測される。図 3 及び 4 の回折模様から、それぞれ図 5 (a)及び(b)の対応する表面構造が推論され得る。(a)の場合には入射光線はスポンジ層に吸収され反射されない。それに対して(b)の場合には、白金の光沢面で太陽光線は強く反射される。

図 5(a)において理解されるように、サイズ 500 Å の白金結晶粒子は電子線の透過回折干渉に最適である。同一の条件が図 1 及び図 2 の銅板の黒色無光沢表面についても成り立っている。図 1 の電子線回折模様において非可干渉性バックグラウン

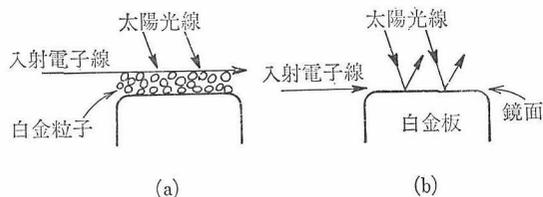


図5 (a): 入射電子線に対して可干渉透過回折を与える白金のスポンジ状態。入射太陽光はその波長がスポンジを構成している白金粒子のサイズよりも長いのでスポンジの表面で反射されないのでその内部へ進行し吸収される。(b): 白金の機械的研摩鏡面に入射電子線に対してそのピールビー層のために高いバックグラウンドを与える。入射太陽光はピールビー層の擬液体表面でそれが不透明体であるので完全に反射される。(a)の状態が図3の回折模様を(b)が回4を与える。

ドが低い事実は、図2に示されるように、CuO結晶粒子からなるスポンジ状態が太陽光吸収板の表面に生成していることを意味する。約 500Å の結晶粒子が比較的粗く集合している状態は一般に明瞭な電子回折模様を与える。

白金黒の場合にも黒色酸化銅の場合にも、これらの物質のスポンジ状態を構成している粒子のサイズ 500Å は、太陽光線の波長よりも小さいことが注目される。図2及び図5(a)に示されるように、入射太陽光線は表面にある粒子によって反射されないので、回折を繰り返しながらスポンジの内部へ回り込んでいき、その結果、表面は暗黒に見えることになる。

10.3 プランクの黒体の模型

上述のようにして解明された銅及び白金素材の太陽光吸収体の構造を熱力学的黒体の模型でシミュレーションすることを試みた。

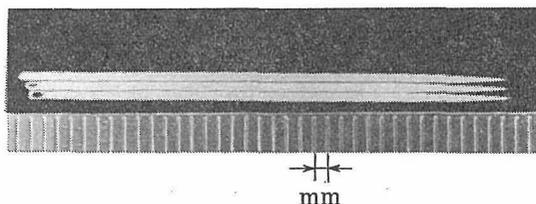


図6 黒体の模型を作製するために用いられた縫針の実体厚真。針の先端のディメンションは太陽光線の波長よりも小さいことが重要である。

図6の実物写真に見られるように縫針を100本以上集積することによって針束を作ると針の先端のみから構成される表面が得られる。この表面は太陽光の下で完全に暗黒に見える。この状態が図7に示されている。針の先端のディメンションは太

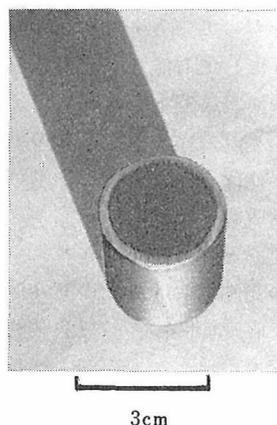


図7 図6に示される針を約500本束ねて作られた集積表面が太陽光線の下で漆黒に見えることが証明されている。この表面が集積体の影よりも暗黒に見えることが注目される。この表面は黒体表面の典型である。

陽光の波長よりも小さいので、そこで入射光線は反射を起こすことなく回折して針束の内部へ進行し、針の側面で鏡反射をくり返ししながら吸収されていまい。このメカニズムが図8に説明されてい

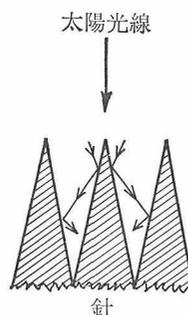


図8 入射太陽光線の波長は針の先端のディメンションよりも長いので、そこで反射することなく回折され、針の集積体の内部に進み、針の側面で反射を繰り返しながら吸収されていまい。本研究における繊維スポンジ状 CuO、白金黒等はこの黒体モデルに近い。

る。針束の内部は光線に対して迷路となっている。ここで示された針束モデルはプランクの黒体

現象が黒体の構成物質には依存しないことを実証している。

銅素材吸収板及び白金黒の構成粒子のディメンションがいずれの場合にも太陽光線の波長よりも小さいことは、図8における黒体を構成している縫針の先端部が太陽光線の波長よりも小さいことと同じ意味をもっている。

以上のようにして有能な太陽光吸収体はその構成粒子が光の波長よりも小さいスポンジ状態であることが結論される。また、図8の黒体の構成要素である針の側面の光に対する挙動から理解されるように、構成粒子は光に対する不透明体であることが必要である。

図8の針の先端における光の回り込みの現象を光の回折及び直進の問題として数学的に説明することも可能である。⁴⁾

10.4 太陽光吸収板としてのアルマイト

銅板を素材とした太陽光線吸収体は有能であるが、その高重量、耐食性耐候性の不足及び高価格が欠点とされている。これらの欠点から逃れるために、本研究ではアルミニウム素材を吸収板として応用することが試みられた。

7%のシリコンを含有したアルミニウム圧延板の表面の電解陽極酸化を行った。この場合の地金板はAl-Si系共晶合金であった。しゅう酸-硫酸(2.4及び0.14%重量)の浴中で酸化が行われ、その後で表面酸化層を安定なペーマイト(ガンマ型 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)に変えるために沸騰水による封孔処理が行われた。このようにして得られたアルマイトは無光沢黒色を呈し、その外見は銅素材太陽光吸収板及び白金黒スポンジと見劣りがなかった。この黒色アルマイトの太陽光に対する熱効率率は銅吸収板のそれに接近した。前者は後者に比して塑性加工が容易である点が注目された。

アルマイトの無光沢黒色状態を構成している物質の同定は困難であったが、電子回折的観測によればアルミニウムの低位の酸化物(酸化数1及び2)がスポンジ状態を形成していることが推論された(図9参照)。⁵⁾この場合の陽極酸化電流密度は $2\text{A}/\text{dm}^2$ 、浴温度は 10°C であった。

アルマイト化処理と類似の表面酸化処理をステ

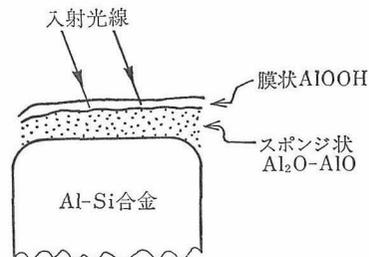


図9 Al-Si系共晶合金の圧延板表面を陽極電解酸化することによって得られた黒光無光沢アルマイト層の構造。スポンジ状の亜酸化アルミニウム層は図2におけるCuO層と同等である。ペーマイトAlOOH膜は陽極酸化の後に行われた水熱封孔の安定化処理によって生成した透明層である。

ンレス鋼に対して行うことによっても、耐候耐食性の太陽光吸収板を得ることができた。例えば、Cr-Mo-Ti鋼(Cr:18, Mo:1, Ti:0.4%重量)の重クロム酸処理によって得られた無光沢黒色表面は太陽光吸収体として好成績を与えたがこの表面は図10に示される電子回折反射模様を与え

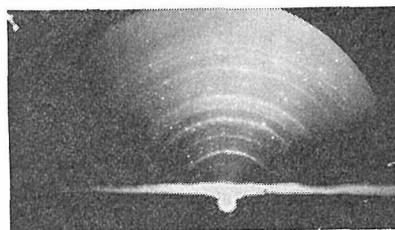


図10 Cr-Mo-Ti系ステンレス鋼の表面に作製された太陽光吸収体として用いられる酸化物層からの電子回折反射模様。回折模様は明瞭で、そのバックグラウンドが低く、図1及び図3と同等である。有能な光吸収体に特有な繊維状スポンジの形成が推論される。

た。この回折模様による物質同定はさておき、構成粒子のサイズが光の波長よりも小さいこと及び回折模様におけるバックグラウンドが低いことに関する限りでは図10は図1及び図3と同等である。ステンレス鋼素材吸収板が特に耐食性に関して優れていることは論をまたない。湿度の高い我が国では銅素材吸収板の表面には一年以内で緑錆(Verdigris)の発生が認められた。

10.5 総括

黒色無光沢アルマイトは熱対率に関しては銅素

材太陽光吸収板に劣るが、低廉及び軽量の点では優れており、耐候耐食性に関してはステンレス鋼素材吸収板に劣るが、機械加工の容易である点ではこれに優れていた。

太陽光線に対して高い吸収能を示すアルマイト、酸化銅、白金黒及び鉄合金酸化物はいずれも太陽光の波長よりも小さいディメンションの粒子からなる繊維性のスポンジ海綿体であった。この粒子のサイズは約 500Å であった。これら黒色スポンジの製造法一般については文献⁶⁾を参照されたい。

500Å サイズの粒子から構成される太陽光線吸収体の構造を直接に観察することが困難であったので、500Å のディメンションを示す先端をもつ市販の縫針の集積体でもって太陽光吸収体のシミュレーション（モデル化）を行った。この針の集積体はプランクの熱力学的黒体の模型であって、その構成要素が物質に依存しないことを証明した⁷⁾。これらの研究結果から、諸種の黒体類似太陽光吸収板の製法が今後期待される。

太陽光のエネルギー変換は大別すれば化学的、機械的及び熱的方法によって行われるのが普通である。化学的方法は非能率である。最近ニッケル-チタン合金が光吸収によって伸長することを利用した機械エネルギー変換法が発表されたが、⁸⁾熱力学の第二法則によればすべての種類のエネルギーは熱エネルギーにも最も変りやすいとされているので、太陽光のエネルギー変換は熱的方法がもっとも有利であると思われる。

参 考 文 献

- 1) R. W. G. Wyckoff: "Crystal Structures" Vol. 1, p. 140, Wiley-Interscience, New York (1963); Selected Powder Diffraction Data for Minerals First Edition 1974, Joint Committee on Powder Diffraction Standards USA.
- 2) S. Yamaguchi: Z. Metallkunde 56, 789 (1965); S. Yamaguchi u. T. Katsurai: Z. anal. Chem. 235, 179 (1968).
- 3) S. Yamaguchi and T. Katsurai: Scientific Papers of Phys. Chem. Research. Tokyo 68, 106 (1974).
- 4) M. Born: "Optik", Springer, Heidelberg 1965, S. 143.
- 5) S. Yamaguchi: J. Appl. Phys. 45, 3207 (1974).
- 6) A. F. Holleman u. E. Wiberg: "Lehrbuch der anorganischen Chemie" Walter de Gruyter & Co., Berlin 1971, S. 884, 454.
- 7) cf. P. T. Landsberg: "Thermodynamics" Interscience Publishers, New York 1961, p. 250.
- 8) R. Banks: Naturwiss. 62, 305 (1975).

11. 電気化学的方法によるアルミナ皮膜の生成に関する研究

アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化すると、その表面に多孔質の酸化皮膜が生成することは、一般的に良く知られている。皮膜の外側の層は、アルミニウムの表面に対して垂直で微細なシリンダー状のポアーを含んでおり、バリアー層がアルミニウムと多孔質層とを隔てている¹⁻²⁾。SheasbyとCooke³⁾が、アルミニウム陽極酸化皮膜の電解着色に関して歴史的に概観したように、電解着色法はCaboni⁴⁾が交流を用いて、皮膜のポアー中に銅、ニッケル及び銀などを電析させたことがその始まりといわれている。しかし実際には、日本の浅田⁵⁻⁷⁾が1963年にこの方法を更に発展させることによって、実用化を可能にしたことが世界的

に知られるようになったゆえんである。その後も多くの方法が開発されたけれども、得られる色はいずれもほぼアンバー色、ブロンズ色及び黒色を主体としている⁸⁻¹³⁾。しかし従来法でも、金属塩の種類を変えれば黄色、橙色、ワインレッド色などの着色皮膜を生成させることはできるが、色の再現性が悪くかつ、実用面での工程が増加して煩雑になるため、ほとんど採用されていない。最近、浅田は¹⁴⁾金属塩の種類を変えずに黄色、ブロンズ色、青色及び黒色を得ることに成功したけれども、虹の色のような多色の皮膜は得られていない。このため、当研究グループでは金属塩の種類を変えずに、電解の経過時間の変化に伴って様々な色

表1 陽極酸化の条件と着色皮膜の色調

システム	テスト	液 組 成			電 解 条 件					電解時間の経過に伴って得られる色	
		No.	液 濃 度		PH	順 序	電 源 波 形	電 圧 [V]	電 流 密 度 [A/dm ²]		経 過 時 間 [min]
一浴一段	A	—	りん酸	20-60	>1	—	AC	30-50	0.9-1.6	5-60	淡赤色, 淡黄緑色 淡緑色
	B	—	りん酸 硫酸 ほう酸 酢酸ニッケル ジエタノールアミン	20-60 0.5-1 30-60 20-50 5-30	>3	—	AC	10-50	0.8-1.2	2-30	青色, 暗青色, 黄 緑色, 緑色, 黄色, 橙色, 紫色
一浴二段	C	—	りん酸	20-60	>3	第一段	DC	5-50	0.04-0.2	10-90	淡青色, 淡黄緑色, 黄緑色, 緑色, 淡 紫色, 淡茶色, 赤 茶色
			硫酸 ほう酸 酢酸ニッケル ジエタノールアミン	0.5-1 30-60 20-50 5-30		第二段	AC	10-20	0.2-0.5	2-10	
二浴	D	1	りん酸 硫酸	20-60 0.5-1	>1	第一段	AC	10-30	0.8-1.2	5-60	褐色, 赤紫色, 青 紫色, 青色, 黄色, 橙色, 赤色, 緑色, 黄緑色, 暗褐色, 黒色
		2	ほう酸 酢酸ニッケル ジエタノールアミン	30-60 20-50 5-30	5-8	第二段	AC	10-20	0.5-0.8	0.5-10	
二浴二段	E	1	りん酸 硫酸	20-60 0.5-1	>1	第一段	DC	5-50	0.04-0.2	2-60	褐色, 赤紫色, 青 紫色, 青色, 黄色, 橙色, 赤色, 緑色, 黄緑色, 暗褐色, 藍色, 暗青色, 暗 緑色, 黒色,
		2	ほう酸 酢酸ニッケル ジエタノールアミン	30-60 20-50 5-30	5-8	第二段	AC	10-20	0.2-0.5	0.5-5	

呈するアルミナ皮膜を形成させることに成功したので、その概要について報告する。

11.1 実験方法

実験には純度 99.8%、厚さ 0.1mm のアルミニウムはくを使用した。アルミニウムはくは、陽極酸化処理に先立って、表面の光沢を失なわせることのないように、トリクロロエチレンを湿せた脱脂綿で軽くふいて脱脂した。

陽極酸化は表 1 に示したような幅広い条件で処理した。そしてこれらの条件内で得られた、代表的な着色皮膜の色も併せて示した。表 1 に示されているように、陽極酸化皮膜の電解着色は、次の三つの方法で行われた。第一の方法は一浴一段法と呼ばれる電解法で、単に一種類の電解浴中で交流電解して着色皮膜を得る方法である。第二の方法は一浴二段法と呼ばれる電解法で、あらかじめ直流で無色透明皮膜を生成後、引き続いて同じ電解浴中で交流電解を行って着色させる方法である。第三の方法は二浴二段法と呼ばれる電解法であらかじめ直流か交流のいずれか一方で皮膜を生成後、異なった電解浴中で更に交流電解を行って着色皮膜を得る方法である。

電解液に使用した化学薬品は、原則として、一級試薬であり、陽極酸化は対極としてカーボン板（電極面積比 1 : 1）を用いて、液温 15~30°C で行った。

皮膜の着色は、一浴一段法を除けば普通第二電解時の交流電解の際に行われる。したがって本研究においては、第二電解時の時間の経過に伴う着色の効果を見いだすために、1 対の電極を浴中に沈めて一定時間電解後、皮膜で覆われた方の電極のみを約 20mm 引き上げ、更に電解を続けた。そしてこの電解のサイクルは、同一試料に対して 10 回以上繰り返して実施した。

着色皮膜の色は、スガ試験機（株）製の直読測色色差コンピューター¹⁵⁾により色差 L、a 及び b を測定して考察を加えた¹⁵⁾。

湿度による着色皮膜の色の変化は、片側の閉じた口径 100mm のガラス管中で観察した。このガラス管の底には水を入れ、ヒーターで加熱して湿度を調節し、湿度と着色皮膜の色との関係を求め

た。

皮膜の表面と断面及び皮膜中のポアー底に析出した電析物の微細構造は、日本電子製の JSM-50 走査型電子顕微鏡と日立製の HU-11D 電子顕微鏡によって観察した。

ポアー中の電析物の色の変化は、約 99°C のりん酸とクロム酸の混酸浴中に着色皮膜を約 5 分間浸漬して、アルミナ皮膜のみを溶解した後の試料について測定した。

11.2 実験結果及び考察

表 1 に示した実験結果の中では、テスト D と E の二浴二段電解法が有望であるように思われた。この報告書では、主にテスト E の結果について報告する。第一段及び第二段電解の実験は、以下に示したような要領で行なった。第一段目の電解は 30g/l のりん酸に 1g/l の硫酸を添加した溶液中で直流を印加し、アルミニウムの表面に O'Sullivan と Wood²⁾が述べているような、ポリマー層と多孔質層とからなる非晶質のアルミナ皮膜を生成させる。続いて第二段目の電解では、30g/l の酢酸ニッケルに 30g/l のほう酸と 10g/l のジエタノールアミンを加えた溶液中で交流電解を行い、ポアーの底に電析物を形成させた。これによって陽極酸化皮膜は、交流電解時の時間の経過に伴って様々な色に着色した。

第一段電解時に、りん酸+硫酸電解液の代わりに硫酸あるいはしょう酸のどちらか一方で置換えて類似の電解条件により皮膜を形成させたのち、第二段の酢酸ニッケルを主体とした電解液中で交流電解したところ、多色の着色皮膜が得られることを認めた。更に、りん酸に硫酸を添加した電解液中で第一段電解を行った後、硫酸錫、硫酸鉄、硫酸コバルトおよび硫酸銅をそれぞれ主体とした第二電解液中で交流電解した結果、皮膜はすべて多色化した。この結果は表 2 に示した。

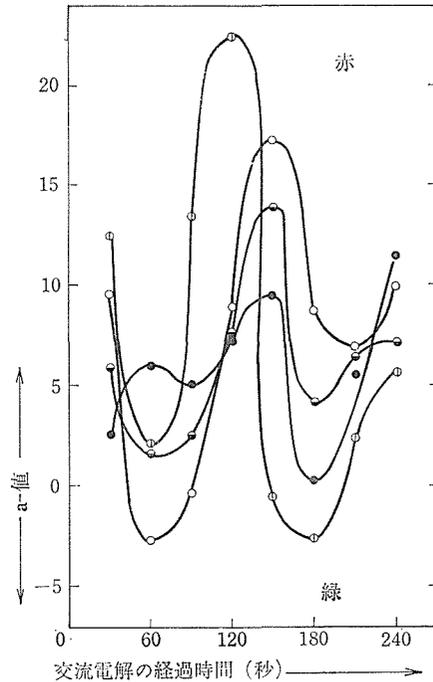
宮田と鯨井¹⁶⁾によれば、皮膜の吸湿性は皮膜が薄いほど顕著で、かつ湿度が約 60% 以上で急に吸湿力が増加すると述べている。我々の研究においては、湿度が約 60% 以上になると、皮膜の色が湿度の違いによって、様々な色に変化する現象が見いだされた。この現象は、水蒸気よりもアルコー

表2 種々の金属によって得られる着色皮膜の色調

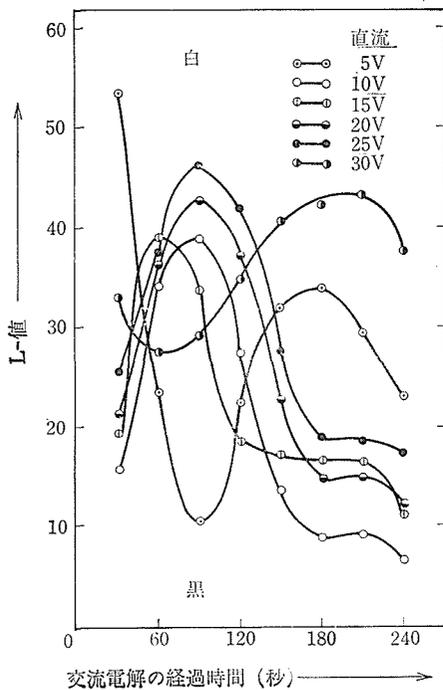
液組成 [g/l]		色の種類	着色皮膜の色
硫酸スズ	10~40	桃色, 青色, 茶色, 黄色, 橙色, 赤色, 緑色, 赤褐色	
ほう酸	5~20	暗赤褐色, 黄緑色, 黒色	
ジエタノールアミン	1~10		
硫酸鉄	10~40	赤褐色, 緑色, 黄緑色, 黄色, 黒色	
ほう酸	5~20		
ジエタノールアミン	1~10		
硫酸コバルト	10~40	褐色, 青紫色, 青色, 黄色, 橙色, 赤紫色, 黄緑色, 暗赤褐色, 黒色	
ほう酸	5~20		
ジエタノールアミン	1~10		
硫酸銅	10~40	黄色, 黄緑色, 赤褐色, 淡黄色, 淡黄緑色, 青色, 褐色, 暗褐色, 暗赤褐色	
ほう酸	5~20		
ジエタノールアミン	1~10		

ルやアセトンのような溶剤雰囲気中の方が長期間にわたって観察することができる。なおこの場合、皮膜が表面の吸着水を失うと、皮膜の色は再び元の色に戻り、再現性は非常に良かった。

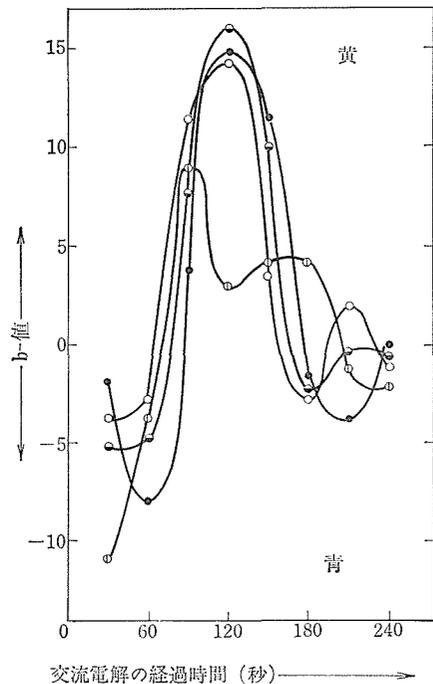
図1(a), 図1(b)及び図1(c)は、第一段電解時の直流電圧を5~30Vまで6段階に変えた場合の、交流電解の経過時間の変化に伴う色の変化を、色差L値(白~黒), a値(赤~緑)及びb値(黄



(b)



(a)



(c)

図1 直流の電解電圧を変化させた場合の、交流電解時間の経過に伴う着色皮膜の色差(L値, a値, b値)の変化を示す

図1(a); L-T曲線
図1(b); a-T曲線
図1(c); b-T曲線

～青)でそれぞれプロットして得た曲線である。なお第一段電解時の電解条件は液温 22°C、電解時間30分とし、第二段電解時の電解条件は、交流電圧9V、電流密度約 0.2A/dm² で液温は室温とし、30秒間隔で、240秒まで8段階に引き上げた試料を測定に供した。図1(a)に示された曲線は、二つのグループに分類することができる。一つは第一段目の電圧が5Vと30Vの曲線で、他のグループは10V、15V、20V及び25Vの曲線である。前者の皮膜の色は、目視ではいずれも多色を示さなかった。すなわち5Vで処理された皮膜は、暗褐色から青褐色、黄褐色に至る様々な濃淡色として観察され、30Vの皮膜は薄い青味を帯びた緑色の濃淡を呈していた。一方、後者のグループに属する皮膜の色は、時間の経過に伴ってあたかも虹色を思わせるような、鮮やかな多色を示した。またこれらの曲線から明らかのように、第一段目の直流電圧の増加と共にL値が増加する傾向を示しており、皮膜の色も同様に電圧の増加に伴って鮮やかな色調を呈した。佐藤¹⁷⁾らは、浅田法^{5~7)}で処理されたブロンズ色系の着色皮膜について、二段目の交流電解時の時間の経過に伴うL値の変化を求めている。この結果によれば、L値は時間の経過と共に指数関数的に減少する傾向を示している。したがって、我々の結果と佐藤らの結果を比較して考えられることは、従来法^{5~7)}と本方法との差は電析物の析出機構が異なることである。

図1(b)の曲線は、図1(a)と同様に二つのグループに分類され、一つは5Vと30Vの曲線で、他のグループは10V、15V、20V及び25Vの曲線である。図1-(b)には、複雑化をさけるために5Vと30Vの曲線を省略した。直流電解10V、15V、20V及び25Vで処理され着色皮膜の曲線には、交流電解150~180秒後に皮膜の色が赤から緑に変わることが示されているが、この傾向は目視でも同様に観察された。

図1(c)の曲線の中では15Vの曲線のみが異なった傾向を示しているが、他の曲線はいずれも類似しており、交流電解60~120秒後に青から黄色に変わる傾向にあり、目視でも同様のことが観察された。

第一段電解時に25Vの直流電圧を印加して生成した皮膜の、交流電解の時間の経過に伴う色の変

化は、ほぼ次のような傾向にあることが認められた。

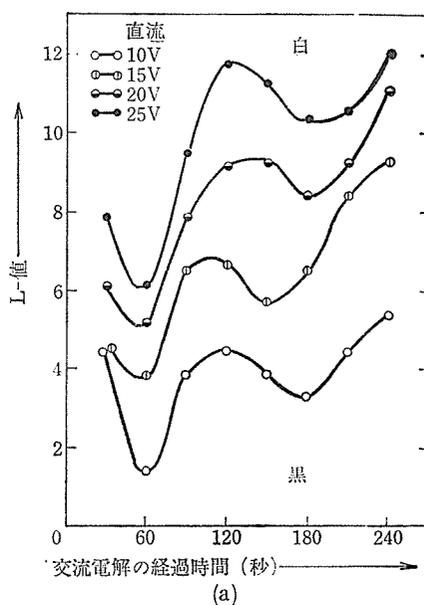
暗褐色→青色→黄色→橙色→赤色→暗赤緑色→緑色→暗赤紫色

次に、図1を求める際に使用した着色皮膜をそのまま試料とし、この試料の皮膜部分のみを溶解した後の電析物の色の変化を測定した。図2は、第一段電解時の直流電圧を10Vから25Vまで4段階に変えた場合の、交流電解の時間の経過に伴う電析物の色の変化を色差L、a、bでそれぞれプロットしたものである。

図2(a)に見られるように、すべての曲線は類似した傾向にあり、L値は初めに減少した後著しい増加を示し、更にわずかに減少した後再び徐々に増加する傾向にあった。しかし、これらの曲線から想像される電析物の色は、目視による色とは必ずしも一致していない。

このことは、電析物表面の色差を測定する際の測定角度(入射角45°、反射角45°)と目視による観察角度との差に起因していると推定される。

図2(b)の曲線は、直流電圧を変えた場合の、交流電解の時間の経過に伴う色差a値の変化を示したもので、10Vの曲線は他の三つの曲線に比べて高い値を示している。しかし、これらの電析物の色は、目視ではいずれも大差は認められなかった。そして目視によって、これらの電析物に観察され



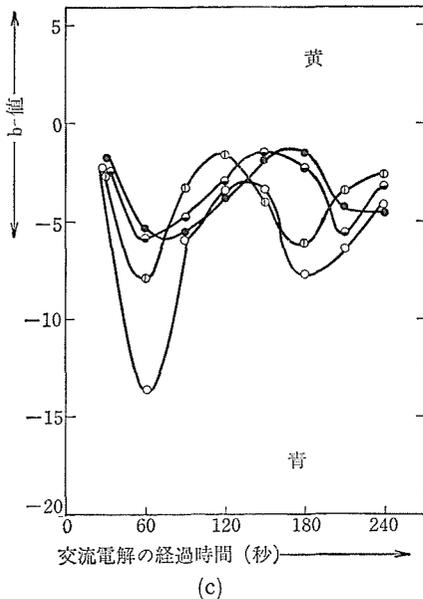
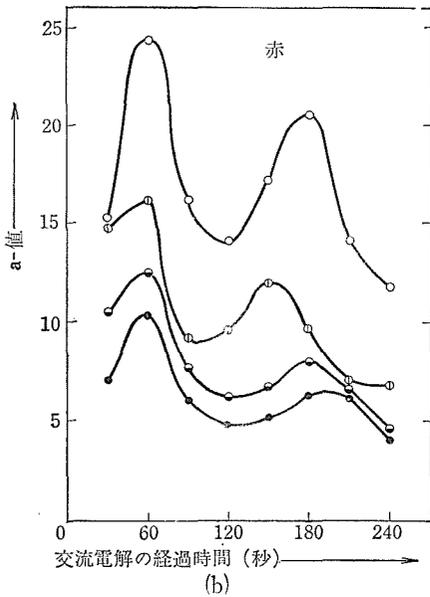


図2 直流の電解電圧を変化させた場合の、交流電解時間の経過に伴う電析物の色差 (L値, a値, b値) の変化を示す。

図2(a); L-T曲線

図2(b); a-T "

図2(c); b-T "

なかった緑色は、図中にも示されていない。

図2(c)に示されたすべての曲線は、いずれもb値が負であって、類似の傾向を示している。これらの電析物の色は、目視では鮮やかな黄色と青色

として観察された。

ここで、第一段電解時に25Vの直流電圧を印加して得た皮膜について、皮膜のみを溶解した後の電析物の色を、目視で観察した結果、次のような変化を示した。

明褐色→褐色→青色→明青色→濁った明褐色→濁った褐色→濁った暗褐色→黒色

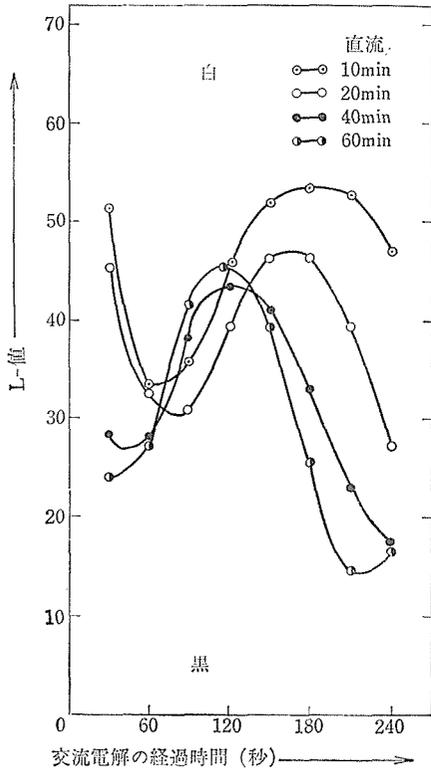
このように電析物の色は、皮膜の色とは一致していない。ただし、第一段目の電解の際、直流電圧5Vを印加して得た着色皮膜の色だけが、電析物のそれと類似の傾向を示した。それゆえ、この事実に基づき、直流電圧5Vを一定電圧として、電解時間を10分、30分、80分及び120分として皮膜の厚さを変えた場合の、第二段電解による皮膜の色に及ぼす影響を追求した。この結果、どの皮膜も多色化せず、また観察の方向による色の変化も認められなかった。したがって皮膜の厚さが、色に与える影響はつかめなかった。

以上の実験結果からは、直流25Vで電解したときの皮膜の色が、最も鮮やかで有効であるように思われた。したがって以後の実験では、第一段電解時の電解条件を25V, 0.08A/dm², 22°Cに統一した。

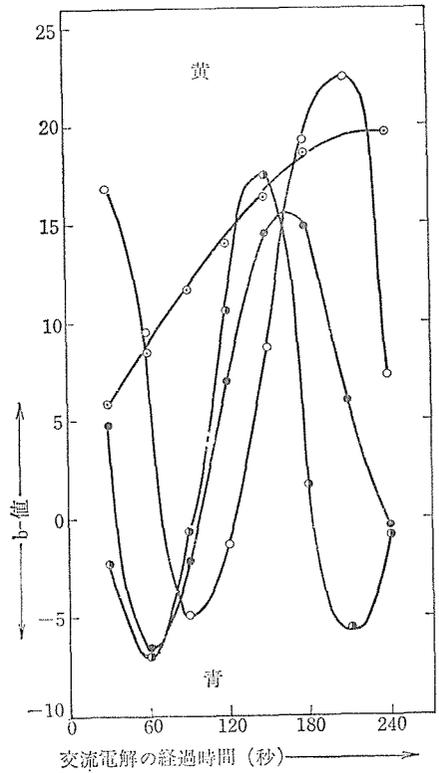
図3は、第一段電解時の電解時間を10分から60分まで4段階に分けて、皮膜の厚さが色に及ぼす影響を調べた結果である。

図3(a)に示されている曲線は、交流電解の時間の経過に伴うL値の変化をプロットしたもので、比較的類似の傾向を示している。しかしながら、10分と20分処理した皮膜の曲線は、40分と60分処理した皮膜のそれに比べて、いくらか時間的なずれを有している。図3(b)中の曲線では、一段目に10分電解した曲線のa値が不規則な変化を示しており、他の三つの曲線には異なった傾向が見られる。20分電解して得られた皮膜の色は、目視では紫色から橙色まで変化するように観察された。一方、40分電解と60分電解して得られる皮膜の色はいずれも虹色のような多色の変化を示した。

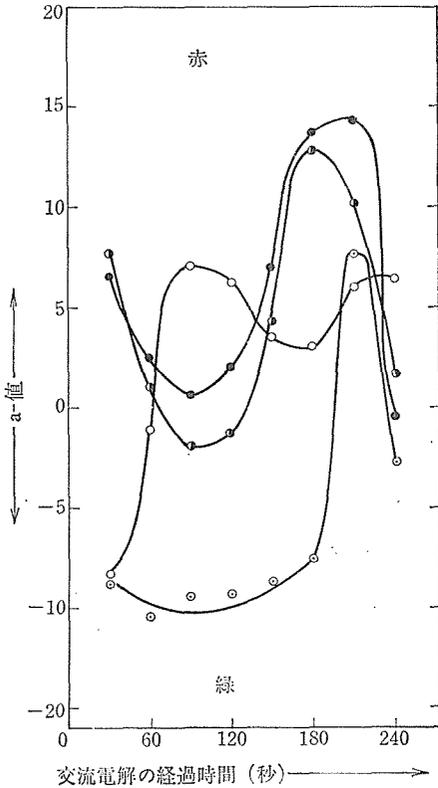
図3(c)においては、第一段電解が10分の曲線のみが異なった傾向を示しており、この条件下で得られた皮膜は多色化せず、目視で黄色から暗黄色まで変化するのが認められた。20分、40分及び60分に対する曲線は、これとは異なった傾向を示して



(a)



(c)



(b)

図3 直流の電解時間を変化させた場合の、交流電解時間の経過に伴う着色皮膜の色差 (L値, a値, b値) の変化を示す。

図3(a); L-T曲線

図3(b); a-T曲線

図3(c); b-T曲線

おり、皮膜は様々な色に着色し、特に40分と60分の皮膜はそれぞれの曲線から想像される色とほとんど同じ色を呈した。

図3(b)と図3(c)の双方の曲線から想像されるように、第一段電解が10分で処理された皮膜の色は、交流電解の時間の経過に伴って緑色の濃淡から黄色の濃淡まで徐々に変化するのが目視でも観察された。一方、40分と60分処理で得られた皮膜の色は、虹と類似の色を示した。

第二段目の交流電解時の、電解時間の経過と電流密度との関係 (I-T曲線) は、図4に示した。この実験で使用した試料は、第一段電解時の電解時間を40分一定とし、電圧を様々な変化させて得た皮膜である。結果から明らかなように、直流電解時の電圧が増加すれば、交流の電解開始時の電

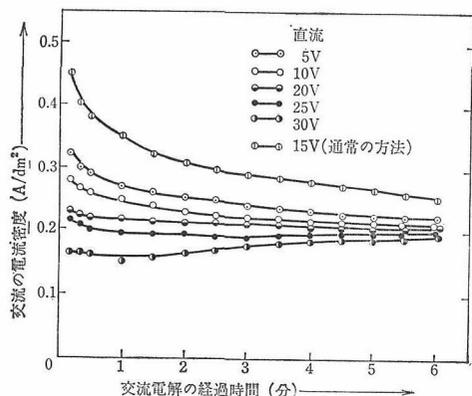


図4 直流の電解電圧を変化させた場合の、交流電解時間の経過に伴う交流の電流密度の変化を示す。

流密度は逆に減少している。このことは、第一段電解時の電圧が増加するに伴って、ポアーの底に形成されるバリアー層の厚さも厚くなり、電気抵抗が増加していることを物語っている。直流の印加電圧が5Vと10Vの場合、交流の電流密度ははじめは時間の経過と共に徐々に減少するが、これはポア中の電析物による電気抵抗の増加に起因するものと思われる。そしてその後は、電析物がまだ成長しているにもかかわらず、電気抵抗はほとんど一定になる。一方、従来法で得^{5~7)}られた皮膜の曲線は、図4に見られるように、交流電解の開始時の電流密度が他の曲線よりもはるかに高いことを示している。そして、この曲線はある時間まで電流密度が急激に減少し、その後は徐々に減少する。これに反して、我々の開発した方法では、例えば20Vと25Vで得られた曲線はいずれも、交流電解約30秒以内に電流密度は、ほぼ一定値に達している。これは、電析物が連続的に成長しているにもかかわらず、電気抵抗が変化しないことを示している。したがって、本方法と従来法とでは電析物の析出機構が異なるものと推定される。更に、30Vで得た皮膜の曲線は、交流電解時の電解時間の経過に伴って、電流密度が逆にある値まで増加する傾向にあった。そしてこの結果得られた皮膜の表面には、着色皮膜というよりはむしろ斑点状の電着物¹⁸⁾が無数に付着していた。

皮膜のポアと電析物の微細構造は、電子顕微鏡によって観察した。図5は第一段電解が25V、 $0.08\text{A}/\text{dm}^2$ 、 22°C 60分の条件で生成した皮膜の

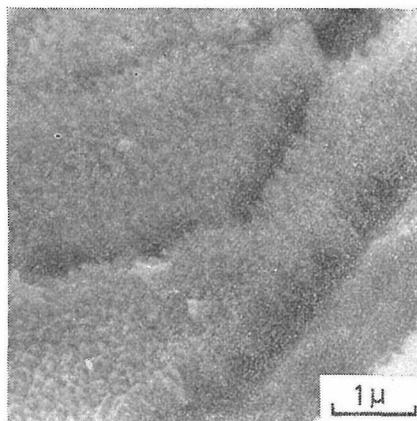


図5 陽極酸化皮膜のじゅうたん状表面

表面と破断面を表わしている。この図が示すように、この方法で形成された皮膜の表面は、従来法によるそれに認められないジュータンの表面に類似した特異な微細構造を有している。このことは、皮膜の表面がりん酸による化学溶解作用の影響を受けた結果を示しているものと考えられる。

図6は、アルミナ皮膜のみを溶解した後の電析物の成長状態を観察したもので、沢山の小さな円柱状電析物が規則的に成長しているのが分かる。なおこの際の第二段電解は、AC、11V、 $0.2\text{A}/\text{dm}^2$ 、180秒、室温の条件で行った。

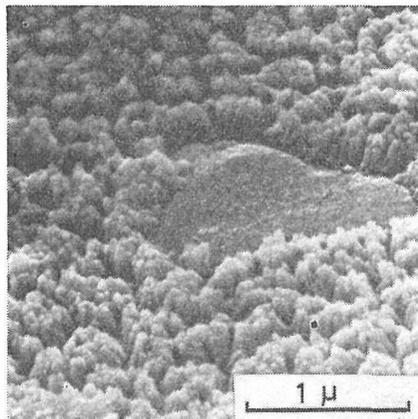


図6 皮膜を溶解した後の円柱状電析物の成長状態

更に、円柱状電析物の一つを高分解能電子顕微鏡で観察したのが、図7である。従来法によって生成する電析物は、針状、及び板状の形体を取るといわれているが、この方法で得られるそれは微粒子からなることが分かる。また、この微粒子は様々な形を有していて、特有の配向を示していな

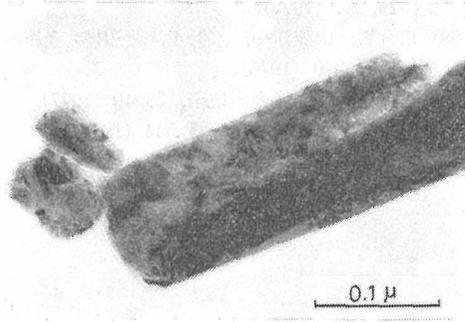


図7 微粒子を含む円柱状電析物

い。

図7で代表される円柱状電析物の典型的な電子線回折像は、図8に示したように回折リングとハローとからなるのが認められ、前者は微粒子に基づく金属ニッケルと同定され、後者は非晶質物質であって、微粒子を支えている電析物に起因しているのであろう。我々は、この非晶質の化合物が



図8 電析物の電子線回折像

ニッケルの水和物と酸化物とからなることを推定している。また、微粒子の多い円柱状電析物が、磁気を帯びる事実からも、上記の同定結果を裏付けている。

第二段電解液中の金属イオンは、ポアーの底で還元され^{19~20}、電析物を形成する²¹。このとき従来法で得られる電析物は、ポアーの大きさと形状、金属塩の種類及び電解条件の差によって様々な形態になることが報告されている^{22~26}。一方、馬場²⁷らは完全に陽極酸化された皮膜を隔膜として利用した、細孔電解法を採用して、ポアー中のイオンの移動度を測定することによって、電析物の析出機構を研究している。彼は結論として、交流電解の電流密度とポアー中でのイオンの移動との関係が明確にならない限り、この析出機構は解明できないと述べている。我々はこの研究では、電析

物の析出機構を解明するための研究は行わなかった。

陽極酸化皮膜の着色の原因としては、ポアー底から成長した金属析出物に基づくコロイド説^{3,28}や、金属粒子の光学的な散乱説^{29~30}などがあるが、いまだに定説はない。ところで我々の実験結果では、皮膜の色が電解条件で自由にコントロールできることから考えて、着色の原因は主に、ポアーと電析物の大きさに基づく光学的な干渉に起因するものと結論づけられた。

参 考 文 献

- 1) F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson: J. Electrochem. Soc. 100, 41 (1953).
- 2) J. P. O'Sullivan and G. C. Wood: Proc. Roy. Soc. London, A, 317, 511 (1974).
- 3) P. G. Sheasby and W. E. Cooke: Trans. Inst. Met. Finish. 52, 104 (1974).
- 4) V. Caboni: Itali. Pat. 339,232 (1936).
- 5) 浅田太平: 日本特許, 301,401 (1963)
- 6) T. Asada, Brit. Pat. 1,022,927 (1966).
- 7) Asada, U. S. Pat. 3,382,160 (1968).
- 8) 川合慧, 水沢正: 日本特許, 20,568 (1971).
- 9) 川合慧, 水沢正: 日本特許, 37,823 (1972).
- 10) 小泉年央, 塚本武夫: 日本特許, 19,842 (1971).
- 11) E. Herrman: Galvanotechnik 63, 110 (1972).
- 12) S. Wernick and R. Pinner: The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloys, Robert Draper, London, 1972, p. 546
- 13) 浅田太平: 金属表面技術, 21, 495 (1970).
- 14) 浅田太平: 日本特許, 1,337 (1976).
- 15) スガ試験機(株), 直読測色色差コンピュータカタログ, (1975).
- 16) 宮田聡, 鯨井恒太郎: 理化学研究彙報, 5, 489 (1926).
- 17) 佐藤敏彦, 針塚聡一, 和田昭人: 金属表面技術 27, 542 (1976).
- 18) 雀部俊樹, 秋山明胤, 佐治孝: 金属表面技術, 27, 535 (1976).
- 19) A. S. Doughty, G. E. Thompson: J. A. Richardson, and G. C. Wood: Trans. Inst. Met. Finish. 53, 33 (1975).
- 20) 馬場宣良: 金属表面技術, 24, 34 (1973).
- 21) W. Sauter, G. Ibe, and J. Meier: Aluminum 50, 143 (1974).
- 22) 川合慧, 水沢正, 金属表面技術, 20, 272 (1969).

- 23) S. Kawai and R. Ueda: J. Electrochem. Soc. 122, 32 (1975).
24) 川合慧: 軽金属, 23, 153 (1973).
25) 川合慧: 軽金属, 23, 148 (1973).
26) L. Sandera: Aluminum 49, 533 (1973).
27) 馬場宜良, 中村盛雄, 吉野隆子: 金属表面技術, 26, 224 (1975).
28) 川合慧, 山際洋一, 水沢正, 渡辺博: 金属表面技術, 27, 320 (1976).
29) 佐藤敏彦: 金属表面技術, 28, 40 (1977).
30) 蓮精: 金属表面技術, 28, 544 (1976).
27) 馬場宜良, 中村盛雄, 吉野隆子: 金属表面技

12. 酸化コバルト(CoO)とアルミナ(Al_2O_3)の固相反応に関する研究

12.1 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの合成に関する研究

$\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スピネルは青色の顔料として用いられ、また定性分析のアルミナの検出反応や、固相反応の研究材料として用いられている。今回の研究は $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系スピネルを高温で合成し、生成物の格子定数の変化や色の変化を検討した。

炭化けい素発熱体管状炉で雰囲気を変えられるように気密質の炉心管を用いて、アルミナボートに入れた試料を $1,000 \sim 1,500^\circ\text{C}$ で 1~50時間焼成した。

試料は $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を乳鉢でよく混合してえた混合粉末またはペレットに成形したものを試料として用いた。焼成は空気中のほか、窒素、酸素及び水素の各雰囲気下で行った。格子定数の測定は、X線ディフракトメーターを用い、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの最強線(311)のピークから、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の(104)のピークを内部標準として、スピネルの格子定数を求めた。格子定数の測定精度は $\Delta a = \pm 0.003\text{\AA}$ である。またペレットの試料を研磨したあと熱燐酸でエッチングして、反射顕微鏡で観察し、色は自記録式分析器で測定した。

(CoO 50, Al_2O_3 50mol%)の組成の混合物を空气中で焼成した場合、 900°C から温度の上昇と共に

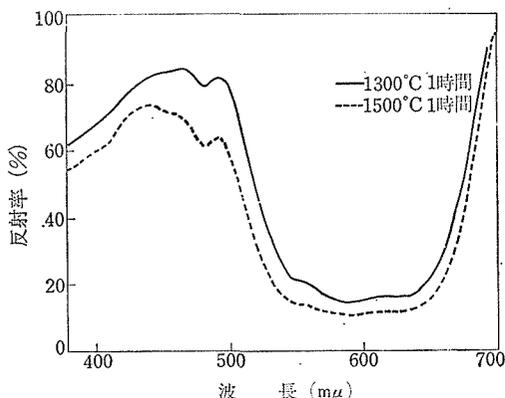


図1 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの反射分光曲線

に、淡い青色から濃い青色になる、 $1,200 \sim 1,300^\circ\text{C}$ では濃い青色、 $1,400 \sim 1,500^\circ\text{C}$ では紫青色になる。自記録式分光分析器により反射率を測定した結果を図1に示す。この図のごとく $1,300^\circ\text{C}$ 、1時間焼成のものと $1,500^\circ\text{C}$ 、1時間焼成のものでは、 $1,500^\circ\text{C}$ の方が $480\text{m}\mu$ あたりの青緑色の領域の波長の吸収が大きくなるため紫青色になる。色の変化は粒子の大きさの変化によるものと考えられ、粒子が大きくなるにつれて、淡い青色から青色、紫青色へと変化する。粒径が約 10μ 以上になると色の変化はあまりなくなる。 900°C では20時間の焼成で全部反応して青色になるが、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルのX線回折強度は粒子が小さいため弱い。しかし $1,300 \sim 1,500^\circ\text{C}$ で焼成すると強度は強くなる。X線回折結果からその格子定数値を算出した結果、図2(A)に示したように 900°C 以下で

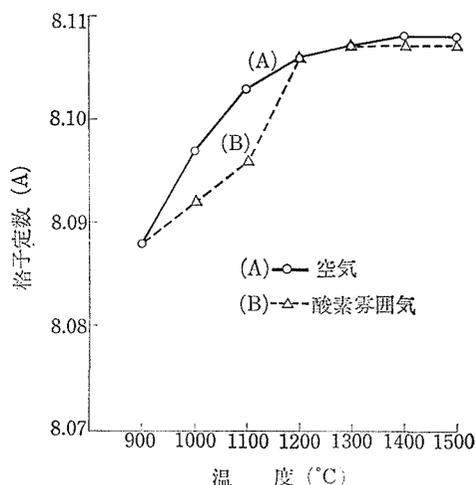


図2 ($\text{CoO}50$, Al_2O_3 50mol%)の試料の空气中及び酸素雰囲気中で合成した時の $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの格子定数の変化

は $a_0 = 8.088\text{\AA}$ であるが、温度の上昇と共に格子定数は大きくなり、 $1,500^\circ\text{C}$ では $a_0 = 8.108\text{\AA}$ になる。特に $900 \sim 1,200^\circ\text{C}$ の間で格子定数の増加は大きい。これは欠陥スピネルが $1,200^\circ\text{C}$ 以下で生成し、 $1,200^\circ\text{C}$ 以上で定比組成の $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ス

スピネルが生成するためと考えられる。

しかし 1,200°C 以下で 50 時間の焼成を行った場合、900°C では 70 時間の焼成でも $a_0=8.093\text{\AA}$ でまだ平衡に達していないが、1,000°C 以上では図 3 に示すごとく、ほとんど 1,200°C 以上の定比組成の $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの値に近づくので、

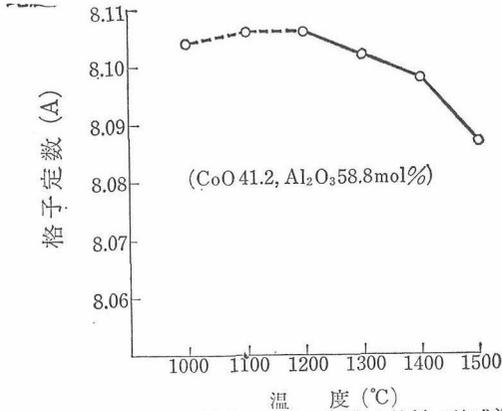


図3 (CoO 41.2, Al₂O₃ 58.8mol%) の試料で焼成温度を上昇させた時の $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの格子定数の変化。

1,300°C 以上では過剰の Al_2O_3 は $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ に固溶し、1,200°C 以下では 50 時間の焼成で $(\text{CoO})_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ の x の値は 0 に近づく

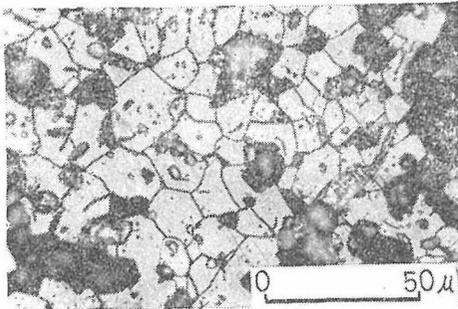


図4 1,500°C で合成した $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの反射顕微鏡写真

1,200°C 以下で存在する $(\text{CoO})_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ 欠陥スピネルは、構造解析が報告されている、CoO が 4 配位にあり、空位がほとんど 6 配位にある欠陥スピネルと同じものと考えられ、時間と共に定比組成の $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルになると考えられる。

電子顕微鏡で粒子の大きさを測定した結果、粉末焼成試料で、1,000°C, 0.07 μ 、1,200°C, 0.08 μ 、1,300°C, 0.15 μ であった。1,500°C 5 時間焼成したペレットの試料を反射顕微鏡で観察した結果、粒子の大きさは平均 11 μ であった。CoO·

Al_2O_3 スピネル粒子内の格子欠陥による三角形のエッチピットが観察された。図 4 に写真を示す。

次に (CoO 50, Al_2O_3 50mol%) の組成で窒素雰囲気で焼成した場合、空気中とは異なった色の変化があり、淡い青色となった。X線回折では、

1,200°C 以下で $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの回折線が弱い、これは空気中では酸素があるため、欠陥スピネル $(\text{CoO})_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ が 1,200°C 以下で生成するが、窒素雰囲気では酸素がないため、欠陥スピネルが生成しにくくなるものと考えられる。

次に酸素雰囲気で行った場合、試料は空気中で焼成したときよりも濃い青色になる、格子定数の測定結果は 1,100°C までは空気中の場合より小さく、1,100°C で、 $a_0=8.096\text{\AA}$ で、1,100°C までは酸素雰囲気では欠陥スピネルが生成しているものと考えられる。900~1,100°C と 1,200°C 以上の間に格子定数の大きな違いがみられ、1,200°C では定比組成の $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルになっていると考えられる (図 2(B))。

水素雰囲気で行った場合、還元雰囲気なので青色にならない。CoO は高温になるほど蒸発し、1,400°C 以上では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみになる。1,300°C までは黒色のスピネルが共存する。これは多分 $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルが酸素欠陥をもったためと思う。このスピネルは 900~1,100°C の間、 $a_0=8.086\text{\AA}$ で格子定数は変化しない。

$\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネル— Al_2O_3 系で高温で平衡状態に達してから、(CoO50, Al_2O_3 50mol%)~(CoO 44.4, Al_2O_3 55.6mol%) の範囲で固溶体をつくること、H. Schmalzried によって報告されている。そこで 1,000~1,500°C の温度範囲で (CoO 41.2, Al_2O_3 58.8mol%) の原料を各々の温度で 50 時間焼成し平衡に達した試料の格子定数を、図 3 に示す。1,000°C 以下の焼成では平衡状態に達していなかったので意味ある格子定数を求めることができなかった。1,200~1,500°C で同じ温度での 1 時間焼成物と 50 時間焼成物の格子定数を比べると、1,200°C では $a_0=8.106\text{\AA}$ で同じ値であるが、1,300~1,500°C では 50 時間焼成の方がわずかに小さい値を示す、50 時間の焼成で 1,200~1,500°C の $\text{CoO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルへの Al_2O_3 の固溶量は平衡状態に達しているものと考えられる。1,200°C 以上では温度の上昇と共に格

子定数は小さくなり $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルへの Al_2O_3 固溶量は増加する。

12.2 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルへの Al_2O_3 の固溶に関する研究

$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルに Al_2O_3 が固溶することについて前章で述べたが、本章は $1,600 \sim 1,850^\circ\text{C}$ における固溶量の検討と、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Spinel) — Al_2O_3 系の $1,850^\circ\text{C}$ までの固相線下の状態図を作成した。

シリコニット超高温炉を用い、99.5% アルミナボートに試料を入れ、 $1,600 \sim 1,850^\circ\text{C}$ で焼成した、試料は $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 50 : 50 mol% から 15 : 85 mol% までの比率にして乳鉢でよく混合し、粉またはペレットで気空雰囲気中で焼成し急冷した、格子定数の測定は X 線 ($\text{CuK}\alpha$) ディフракトメーターを用い、 $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの (440) 回折線を対象とし、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を内部標準として格子定数の精密測定をした、ペレットの試料を用いて反射顕微鏡観察し、更に $1,850^\circ\text{C}$ の試料を用いて屈折率の測定をした。

試料は $1,600 \sim 1,850^\circ\text{C}$ で焼成したら青紫色になり (JIS 標準色票 5PB3/8), アルミナが多くなるに従って紫色が強くなる (7.5PB3/12)。反射顕微鏡で観察した 100 個粒を数えた平均粒径は、 $\text{CoO}50 : \text{Al}_2\text{O}_3 50 \text{ mol}\%$ の試料で、 $1,600^\circ\text{C}$ 12.9 μ ; $1,700^\circ\text{C}$, 15.7 μ ; $1,800^\circ\text{C}$, 24.3 μ ; $1,850^\circ\text{C}$, 26.5 μ であった。 $1,850^\circ\text{C}$ の反射顕微鏡写真を図 5 に示す。

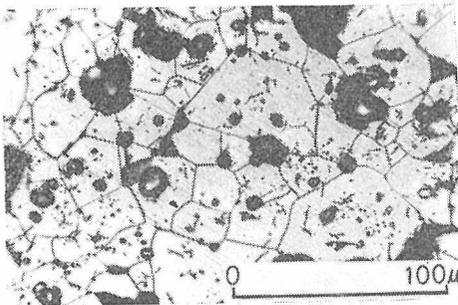


図 5 $1,850^\circ\text{C}$ で焼成した $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの反射顕微鏡写真

$1,850^\circ\text{C}$ の試料について屈折率の測定を行った結果を図 6 に示す。測定は偏光顕微鏡を用い、ナトリウム D 線で、沃化メチレン— α —モノブromナタ

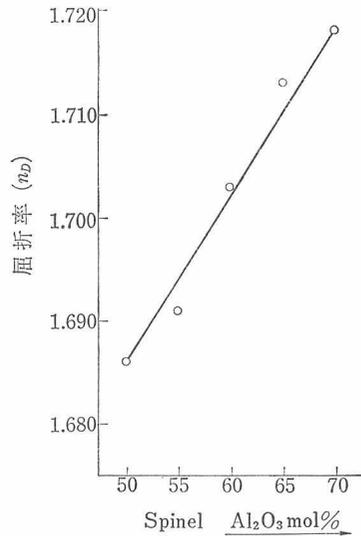


図 6 $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの Al_2O_3 の増加と共に変化する屈折率

リン系浸液法によるベッケ線移動を観察し、その浸液の屈折率は K 屈折計により測定した。屈折率は固溶量の増加と共に大きくなる。

$1,600^\circ\text{C} \sim 1,850^\circ\text{C}$ の試料について格子定数の測定結果を図 7 に示す。 $1,600^\circ\text{C}$ 1 時間焼成では $\text{CoO}50 : \text{Al}_2\text{O}_3 50 \text{ mol}\%$ $a_0 = 8.104 \text{ \AA}$ から格子は小さくなり $\text{CoO}40 : \text{Al}_2\text{O}_3 60 \text{ mol}\%$ では $a_0 = 8.059 \text{ \AA}$ で X 線回折では $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルのみであ

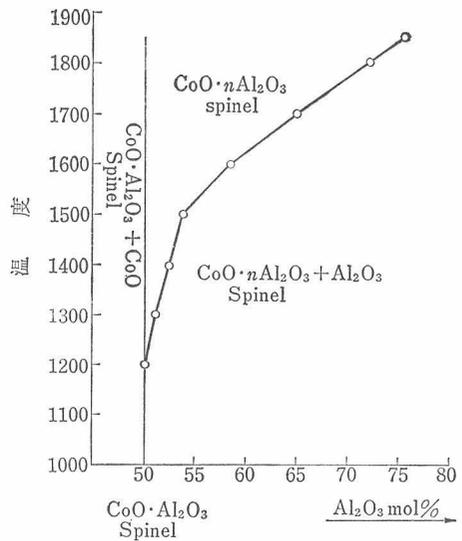


図 7 $\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ スピネルの $\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ mol}\%$ の変化による格子定数の変化

る。CoO35 : Al₂O₃ 65mol% より Al₂O₃ が多い組成では格子はわずかに小さくなるが、X線回折では CoO·nAl₂O₃ (スピネル) + α-Al₂O₃ である。次に 1,700°C 1時間焼成して格子定数の変化を測定した結果は、CoO50 : Al₂O₃50 mol% では a₀=8.104Å, CoO40 : Al₂O₃ 60mol% では a₀=8.051Å でここまでは組成と格子定数の変化は直線的に変化する。CoO30 : Al₂O₃70mol% a₀=8.025Å まで格子定数の変化はやや緩やかになるが固溶量は増加していく。CoO35 : Al₂O₃65 mol% までは X線回折で CoO·nAl₂O₃ スピネルのみであるが、CoO30 : Al₂O₃70 mol% では CoOnAl₂O₃ スピネル + α-Al₂O₃ で 1,700°C における固溶限界の格子定数は a₀=8.025Å である。1,800°C 30分焼成した場合 CoO50 : Al₂O₃50 mol% では a₀=8.103Å, CoO35 : Al₂O₃65 mol% では a₀=8.022Å でここまでは固溶量は直線的に変化する。CoO25 : Al₂O₃75 mol% で a₀=7.990Å で固溶量の変化は最大となる。1,850°C で焼成すると CoO50 : Al₂O₃50 mol% で a₀=8.103Å, CoO30 : Al₂O₃70 mol% で a₀=8.005Å で、ここまでは格子定数の変化と組成の変化は直線になる CoO20 : Al₂O₃80 mol% で a₀=7.972Å で格子の変化は最大である。ここでは CoO·nAl₂O₃ スピネルのほか α-Al₂O₃ のピークが出る。CoO50 : Al₂O₃50 mol% からの格子定数の変化は Δa₀=0.131Å である。1,700°C 以上の高温で固溶限界を越えた組成の格子定数は低角側に出るブロードなピークのため不正確になるのでグラフからは省略した。これらのデータを基に前章で述べた、1,500°C 以下のデータも再測定して、CoO·Al₂O₃ スピネル - Al₂O₃ 系の 1,850°C までの状態図を検討した。

格子定数より固溶組成を求める直線は 1,850°C の格子定数の変化が組成に対して直線的に変化し、1,800°C 以下の値もだいたいこの直線上にある。内そう法により固溶限界の格子定数の、この直線上の値から縦軸に直線を引いた点の組成が固

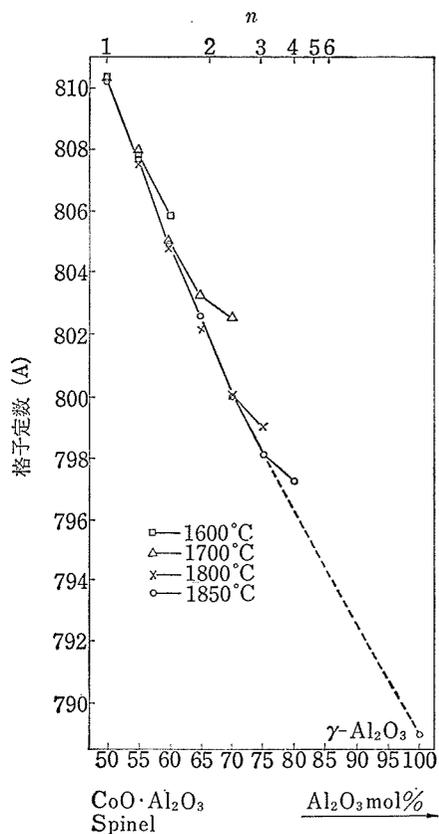


図8 CoO·Al₂O₃ スピネル-Al₂O₃ 系の状態図

溶限界になるので、固溶限界の組成は、1,200°C CoO·1.01Al₂O₃, 1,300°C CoO·1.05Al₂O₃, 1,400°C CoO·1.07Al₂O₃, 1,500°C CoO·1.17Al₂O₃, 1,600°C CoO·1.41Al₂O₃, 1,700°C CoO·1.88Al₂O₃, 1,800°C CoO·2.61Al₂O₃, 1,850°C CoO·3.12Al₂O₃ となる。以上の結果をプロットした状態図を、図8に示す。1,850°C では CoO·Al₂O₃ スピネルは 51.4% の Al₂O₃ を固溶する。γ-Al₂O₃ スピネルの格子定数は a₀=7,890Å で、今回の実験の固溶限界の格子定数の変化は γ-Al₂O₃ の値とだいたい直線でつながる。

13. 電子線照射により β'' - Al_2O_3 中に生成した欠陥構造

13.1 超高压電顕による β'' - Al_2O_3 の観察

β - $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3)$ は古くから耐アルカリ性電鍍レンガの主成分として用いられ、基本的な結晶構造も知られていた。¹⁾ しかし1966年に β - Al_2O_3 を固体電解質とするNa-S二次電池が発表されて以来、その高いイオン伝導性に関連して、²⁾ より詳細な結晶学的研究(不定比性、点欠陥、面欠陥等)が行なわれるようになった。^{3,4)}

β - Al_2O_3 には多くの関連物質があるが、 β'' - Al_2O_3 、特にMgOを少量添加して安定化したもの($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$)は極めて良いイオン伝導性を持ち、応用的に注目されている。⁵⁾ β'' - Al_2O_3 は β - Al_2O_3 と非常に類似した構造を持ち、物性的にも共通点が多いとされているが、両者を結晶学的立場から比較検討することは興味ある問題である。

β 及び β'' - Al_2O_3 は共に六方晶で、酸素4層のスピネルブロックとNa-O層が、交互にC軸方向に重なる(図1(a)(b))。 β (P63/mmc, $a=5.6, c=$

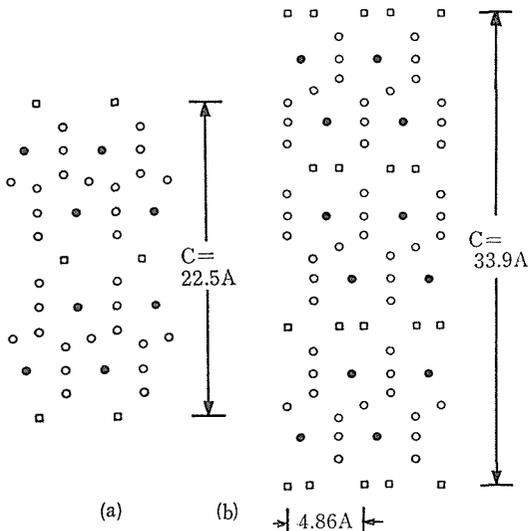


図1 β - Al_2O_3 (a)及び β'' - Al_2O_3 (b)の $(11\bar{2}0)$ 面への投影図。□…Na, ○●…Al又はMg●は○に比べて投影方向に2倍の密度をもって配列する。酸素位置は省略。

22.5Å)ではNa-O層が鏡面となり上下のスピネルブロックは2回ら旋で関係づけられる。一方 β'' ($R\bar{3}m, a=5.6, c=33.9\text{Å}$)では、そのような鏡面関係は消失し、三つのスピネルブロックが3回ら旋の関係で結ばれる。その為 β'' は β に比べてC軸が約1.5倍となる。^{6,7)} また β'' ではNa-O層のNa, Oの比は2:1で β の1:1に比べてNaが過剰に存在する。電気的な中性を保つために、多くの場合MgOを添加してスピネルブロック中の Al^{3+} の一部を Mg^{2+} で置換して構造的に安定させることが行われる。このように β'' ではNa-O層とスピネルブロックが各々単独に電気的中性条件を満たしているのが大きな特徴である。

β 及び β'' - Al_2O_3 の電顕観察に際して、電子線照射に対する両者の挙動が全く異なることを我々は見いだした。すなわち β'' - Al_2O_3 ではNa-O層が一方向に逐次放出され、その跡にスピネルブロックの合体が生じる。これに反して β - Al_2O_3 はスピネル層内から先に損傷が起こる。以下に述べるように、超高压電顕像により β'' - Al_2O_3 中に生成した欠陥の構造を解析した結果、この現象が両結晶の構造的差異を強く反映したものであることが明らかとなった。⁸⁾

13.2 実験及び解釈

MgOを少量(4%)添加した β'' - Al_2O_3 焼結体を軽く粉碎して得た結晶片を最初に100kV電顕で観察した。電子照射によりNa-O層が一方向から連続的に消失し、上下のスピネルブロックが合体してより厚いブロックを形成することが見いだされた。次に超高压電顕でより詳しい観察を行った。図2は $(11\bar{2}0)$ 面に電子線を入射させて撮影した欠陥ブロックの像である。最も白い点は、投影図上で近接した二つのNaの中点に対応することが、色収差を考慮したコンピュータシミュレーションから明らかとなった。欠陥ブロック上下の白点の配列様式から、酸素原子はC軸方向にcubic close packingの構造を持つことが

分かった。そのためには二つのブロックを単純に c 軸方向に合体させるのではなく、互いの横方向へのずれを伴った合体を考えねばならない。ひず

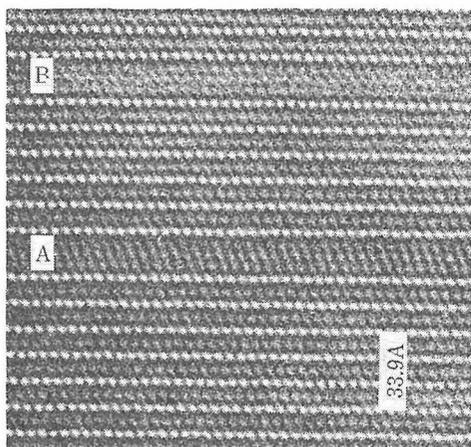


図2 電子線を(11 $\bar{2}$ 0)面に垂直に入射させて撮影した $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ の高分解能超高圧電顕像。A及びBで示したのは、Na-O層の放出により生成した欠陥ブロック。

みのエネルギーの立場からは一見不利であるが cubic cloce packing をとることによるエネルギーの得点がより大きいとして説明されよう。そのようなずれの内、ずれ幅の最小のケースが三通り考えられ、内二つが図2 B、一つがAの欠陥像を与える。しかし、その場合欠陥ブロック中央部で二つの Al イオン同志が互いに接近し過ぎて、そのままでは安定に存在し得ない。この問題を解決

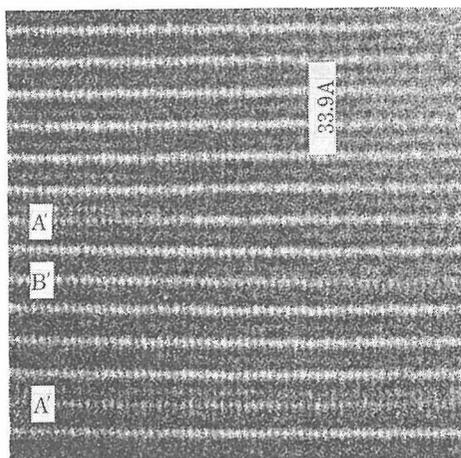


図3 電子線を(10 $\bar{1}$ 0)面に垂直に入射させて撮影した高分解能超高圧電顕像。A'及びB'が生成した欠陥ブロックを示す。

するために欠陥像を(10 $\bar{1}$ 0)面への垂直入射で撮影した(図3)。その結果、これらの Al イオンは元来4配位の位置を占めるが、一方の Al が隣りの6配位空孔へ移行することが明らかとなった。図3の写真は100kV電顕では原理的に二次元像を得ることが不可能なものであり、超高圧電顕の有用性を示す一例といえよう。

13.3 総括

本実験で観察された現象が、 β 及び $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ の構造的特徴といかに関連づけられるかをまとめると、

(1) 電気的中性条件

β'' ではNa-O層とスピネルブロックが各々単独に中性条件を満たしているのに対し、 β は異なっている。その為 β'' ではNa-O層を構成する原子のみをそっくり放出しても中性条件が保たれる。

(2) 酸素パッキングの問題

酸素原子はcubic cloce packingを形成することが生成した欠陥の安定性に寄与していることが分かった。しかし $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ では元々上下のスピネルブロックが鏡面関係にあるため、いかに合体させても酸素8層のcubic cloce packingを形成することは不可能である。

(3) スピネルブロックの安定性

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ではスピネルブロックは欠陥スピネル型の構造をとっている可能性が高い。そのために電子線照射に対して敏感であると考えられる。一方 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ではMgの添加でスピネル層の構造が安定化されており、電子線照射に対し鈍感であると考えられる。

(4) Na-O層の構造

$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ においてNa-O層はスピネルブロックに比べてまばらな構造をもつ。したがって合体後、生成ブロック中央部は多くの空孔が有り、一部の陽イオン同志が異常に接近した場合、容易に近傍のvacant siteへ移行し安定化し得る。

最後に、MgOを添加した $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ は極めて良いイオン伝導体として期待されているにもかかわらず、 β に比べて寿命が短いという点で実用上問題がある。この理由を調べるためにイオン伝導体として実際に使用した $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 焼結体を電顕

観察したところ、電子線照射した場合とよく似た欠陥が生成していることが見いだされた。

参 考 文 献

- 1) C. A. Beevers and M. A. Ross: *Z. Kristallogr.* **9**, 59 (1937)
- 2) Y. Y. Yao and J. T. Kummer: *J. inorg. nucl. Chem.* **29**, 2453 (1967)
- 3) C. R. Reters, M. Bettman, J. W. Moore and M. D. Glick: *Acta Cryst.* **B27**, 1826 (1971)
- 4) W. L. Roth: *J. Solid State Chem.* : **4**, 60 (1972)
- 5) J. T. Kummer: *Progress in Solid State Chemistry* **7**, 141 (1972)
- 6) G. Yamaguchi and K. Suzuki: *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 93 (1968)
- 7) M. Bettman and C. R. Peters: *J. Phys. Chem.* **3**, 1774 (1969)
- 8) Y. Matsui and S. Horiuchi: *Proc. 5th International Conference on High Voltage Electron Microscopy* P321 (1977)

14. 超高压電子顕微鏡の設置と応用研究

加速電圧が 300kV 以上のいわゆる超高压電子顕微鏡は日本国内だけでも既に十数台製作されているが、それらは主として、透過力が増すことを利用して、金属材料内の転位の観察を目的としていた。また、最近では、電子線損傷の観察や臨界電圧の測定を目的とした超高压電顕も作られている。

一方、100kV 級の電子顕微鏡は生産台数も多く、その性能向上は著しい。このために特定の撮影条件下では、結晶内のポテンシャルが解像されるようになってきた¹⁾。このような像は crystal structure image あるいは、単に structure image と呼ばれ、それから結晶内の原子群が読みとれるので格子欠陥の状態を調べるのに主として利用されてきた。欠陥が不規則的に分布する場合に、他のいかなる観察手段に優れて効力を発揮し、複酸化物などの無機化合物の相関係や相変化における欠陥の役割に関して貴重な成果が挙げられている^{2,3)}。

structure image の結像理論は 1972年に完成した。⁴⁾ この理論によれば、加速電圧が 100kV である限り、撮影技術がいかに進歩しても、3 Å より高い分解能は得られない。実際に、これまでに、ごく特殊な場合を除いて、結晶内の原子を 1 個 1 個分離して観察することはできなかった。このような分解能の壁を乗り越えるためには、電子線の波長を短くしなければならぬ。すなわち、加速電圧を増大しなければならぬ⁵⁾。

このような状況下で、我々は高分解能観察を目的とする超高压電顕の製作を計画した。装置の仕様の設定に約 1 年、製作及び調整に約 2 年費やし、1976年 7 月に完成した。本電顕は、これまでのいかなる電顕も達成し得なかった高い分解能を有し、以下に示すように、応用研究の新しい分野を開いた。

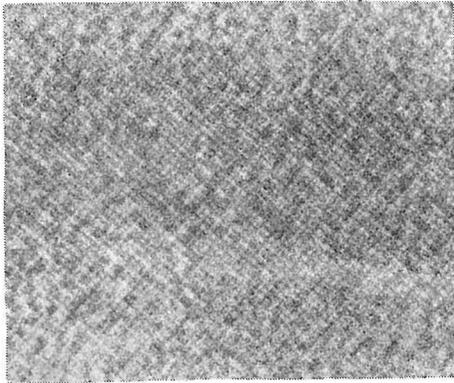
14.1 超高压電子顕微鏡の設置

既存の超高压電顕と比べて、本超高压電顕の設

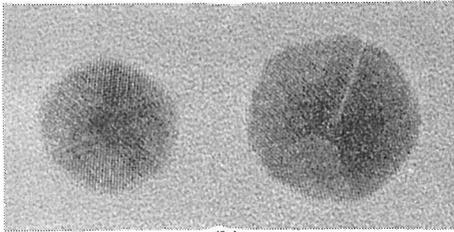
置に際しての主な改良点は次のとおりである。本電顕の加速電圧は 200~1,250kV 間を可変であるが、下記の数値は加速電圧 1 MV の場合のものである。

- (1) 対物レンズの励磁を強めたこと。このために球面及び色収差が減少した。IN/ \sqrt{E} =17、ここで IN は対物レンズのアンペア・ターンである。Cs (球面収差係数) \approx 10mm。Cc (色収差係数) \approx 4.4mm。
- (2) コッククロフト・ウォルトン式昇圧回路において、検出抵抗の精度を高め、電圧安定度の向上を計った。
- (3) レンズ回路はすべてトランジスタあるいは IC 化した。このために、大容量にもかかわらず長時間にわたって安定したレンズ電流が得られた。
- (4) (1)及び(3)と関連して、倍率を最高50万倍まで可能とした。このために試料支持用カーボン膜の粒状組織をスクリーン上で直接見ながら、非点補正できる。
- (5) ゴニオメーターの駆動機構を 2 軸傾斜式とした。最大傾斜角度は 35° である。このために結晶を極めて短時間に、正確に方位づけすることができる。
- (6) 加速管内はイオンポンプで、鏡体は大型の油拡散ポンプで、更に、カメラ室は別の拡散ポンプで各々独立に排気する。その結果として、加速管内は 3×10^{-7} Torr 以下の、鏡体は 5×10^{-7} Torr 以下の真空に保つことができる。更に、試料近傍には 3 個の独立な液体窒素トラップが装着されており、長時間にわたって同一視野を汚染なしに観察できる。
- (7) 本電顕用の建家を半地下式に建設した。このために、大きな外乱振動はほとんど建物に伝わらない。更に、鏡体及び昇圧タンクを乗せた架台を防振ゴムを媒介として吊り下げた。このために、振幅 1 μ 以上及び振動数 3 Hz 以上の振動はすべて除去された。

以上のような改良の結果、本顕微鏡の分解能は



(a)



(b)

図1 超高压電顕で撮影した金の格子像。(a) 2.04 Å, (b) 2.35 Å. 加速電圧 1 MV, 軸上照射, 試料傾斜機構付.

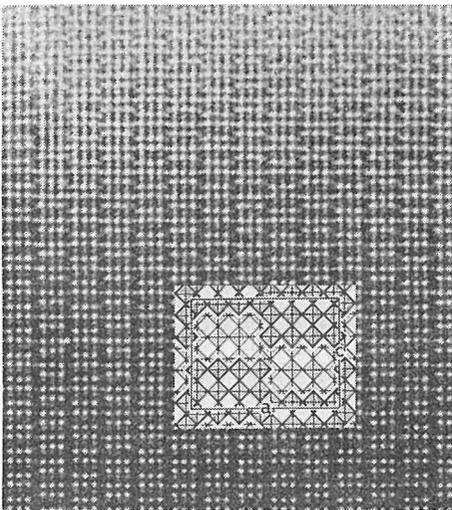


図2 $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 結晶 ($a=28.9$, $c=20.7\text{Å}$) の structure image

著しく向上し, 加速電圧 1 MV, 軸上照射, 及び, 試料傾斜機構付で 2.0 Å の結晶格子縞を解像し得る. 図1は真空蒸着で作成した金の薄膜(a)及び微粒子(b)の電顕像である. それぞれに 2.04 Å ((200)面) 及び 2.35 Å ((111)面) 幅の格子縞が明瞭に認められる. これは, 本電顕の色収差に基づく分解能限界が 2.0 Å 以下であることを証明する⁶⁾.

図2は $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$ 結晶 (Orthorhombic, $a=28.9$, $b=3.84$ & $c=20.7\text{Å}$) の structure image である. 写真に挿入した構造モデルとの比較から分かるように, 個々の Nb イオンの位置が黒点として解像されている. 別のいい方をすれば, b 軸に伸びた大きなトンネル A のみならず, 小さなトンネル B ($\sim 1.9\text{Å}\phi$) も白点として解像されている. この写真は, 本電顕の球面収差に基づく分解能限界が 2.0 Å 以下であることを証明する⁷⁾.

14.2 応用研究

高分解能超高压電顕の応用研究として我々が最初にとりくんだのは, structure image による結晶構造解析である. 結晶構造解析は, これまで専ら, X線あるいは中性子線回折によりなされてきた. しかし, 原子の種類と位置を決定するという本来の意味からすれば, 以下に示す structure image によるのも一種の構造解析といえよう. この方法は, 単結晶が得られない場合, あるいは, 構造が非常に複雑な場合に特に有用である. 後者の場合, 精度は X線に及ばないにせよ, 構造の概略が判明するだけでも価値がある. 現在, この方法により各種の酸化物及び硫化物が調べられているが, それらのうち, 解析が終了した二つの例について以下に記述する.

14.2.1 $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ ⁸⁾

本結晶は強誘電性を示す. 結晶が小さいために X線構造解析はできなかった. また, 単位胞が細長い (斜方晶系, $a=5.45\text{Å}\approx b$, $c=58.1\text{Å}$) ために, 100kV 電顕では 1 次元の格子縞しか得られない. 一方, 1 MV 電顕では高次の回折波まで結像に使えるから structure image を得ることができる.

結晶の $[110]$ 方向に電子線を入射させた場合, 電顕像上で, 幅の異なる 2 種の帯が c 軸方向に交互に並んでいる. コントラストの詳細な解析の結果幅の広い帯及び狭い帯はそれぞれ既知の $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の構造と一致することが判明した. また, 帯を隔てる黒いジグザグ状模様は Bi_2O_2 層として解釈された.

次に, 結晶を c 軸の周りに 45° 回転し, 電子線

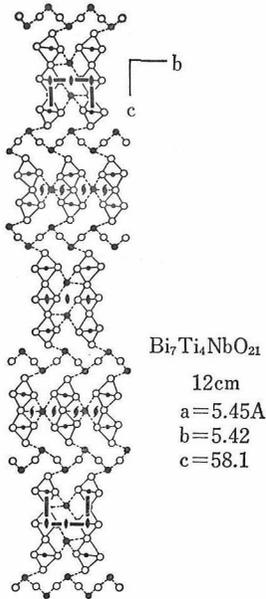


図3 高分解能超高压電顕像より決定された ($\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$) の結晶構造のモデル。

を [100] 方向より入射させた場合、模様の異なる structure image が得られたが、このコントラストも、幅広の帯及び狭い帯をそれぞれ $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ の構造を基にして解釈し得た。[010] 方向に電子線を入射させたときもこれとほぼ同じ像を得た。

一方、電子回折点の消滅則から、本結晶の空間群は $I2cm$ か $Imcm$ であるといえる。このうち、 $Imcm$ はあり得ない。というのは、八面体の中心にある金属原子には強誘電性の原因となる a 軸方向へのわずかな変位があるはずであるからである。

以上の実験観察から最終的に決定された結晶構造は図3のようである。 Bi_2O_2 層内の Bi と八面体の先端の酸素との強い結合のために、八面体は a 軸の周りに少し回転している。回転方向は一帯ごとに逆である。このために幅の広い帯と狭い帯の2対で1周期をつくる。

14.2.2 $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$ 系化合物は、ある組成範囲 ($4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3 \sim 2\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{WO}_3$) にわたって、その結晶構造が、正方晶タングステンブロンズ (以下において TTB と略す) 型の subcell よりなる。これまでに X線回折に基づいて得られた構造のうちいくつかは互いに矛盾している。本研究では

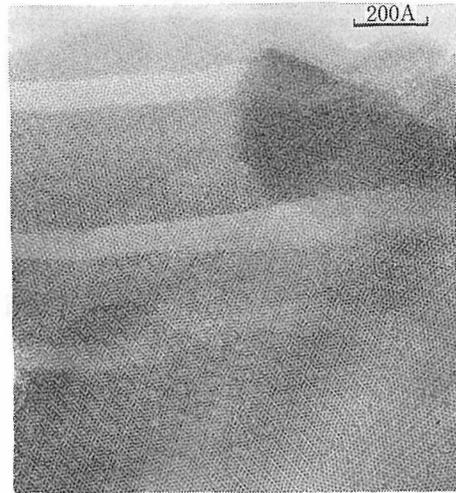


図4 domain よりなる $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ 結晶の 1 MV 高分解能電顕像。

$4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ 結晶について、高分解能超高压電顕で観察した。

1, 300°C での短時間加熱で生成した結晶は、図4は示すように、数百Åの大きさのドメインより

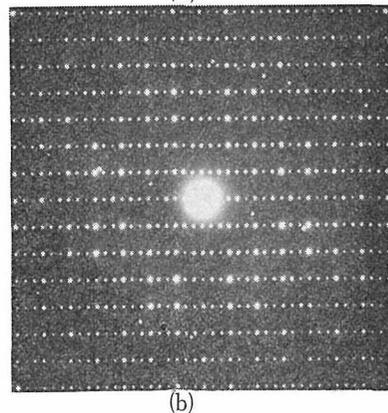
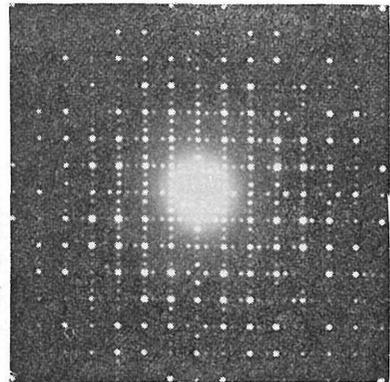


図5 (a)図4の全領域からの電子回折像。(b)一つの domain からの回折像。

なる。多数のドメインを含む領域より得た電子回

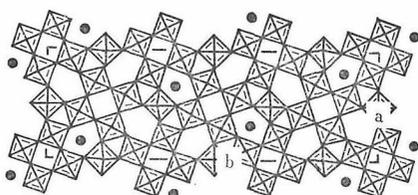


図6 $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ の結晶構造のモデル ($a=12.3$, $b=36.6\text{\AA}$).

折像は図5(a)のように4回対称を示し、一見Cragらによって報告されている構造¹⁰が正しいことを示唆する。一方、1個のドメインからの回折像は図5(b)のように2回対称を示す。それ故に、Slightによって与えられた3個のTTB subcellよりなる結晶構造(図6)¹¹が正しいと結論される。

1,300°Cで長時間加熱すると、ドメインは消失し、結晶は大きく成長する。このとき、還元により、結晶は黄白色から黒色へと変色する。この結晶から得た structure image は図7のようである。図6の構造モデルとの対応から分かるように、1

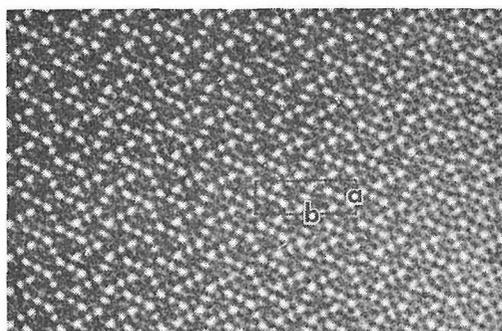


図7 還元された $4\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 9\text{WO}_3$ 結晶の structure image. $a=12.3\text{\AA}$, $b=36.6\text{\AA}$.

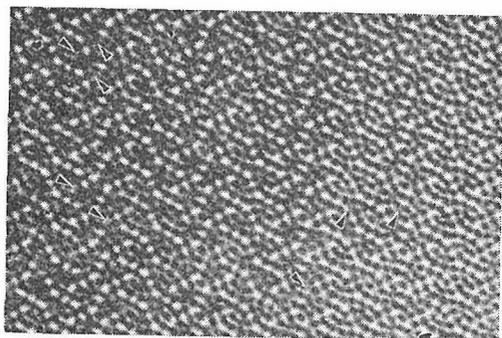


図8 電子線照射による構造の変化。本来空の五角形トンネル(矢印)が移動した原子によって占有された。

個1個の陽イオンの位置が黒点となって解像されている。

本結晶を900°Cで再加熱すると、淡茶色透明となり、同時に重量が増加する。これは酸化による。増量を精密に測定した結果、前の還元状態では、単位胞当たり1.2個の酸素が欠けていることが判明した。欠損した酸素の位置は次の実験から明らかになった。

還元された結晶は電顕観察中局部的に構造を変える。図8は、図7と同じ領域を20min観察した後の像である。図中矢印で示した空の五角形トンネルの位置は、コントラストを白色から灰色に変えている。一方、これに隣接する陽イオンで占有されていた五角形トンネルの位置はコントラストを黒色から灰色に変えている。これは、五角形トンネルを占有していた陽イオン一部が、電子線の照射により knock-on されて、隣の空いたトンネルへ移動したことを示す。一方、低温での再加熱により酸化された結晶では、図7と同じ structure image が得られるがこのような変化は観察されなかった。

以上の観察結果から、還元状態では、五角形トンネル内の陽イオンは化学結合力が弱くなっているといえる。この原因として、トンネルを占める一陽イオン—酸素—陽イオン—酸素—陽イオン—の原子列において、還元の際、一部の酸素が放出されたことが考えられる。

五角形トンネルを占める陽イオンは(A) Nbのみである¹⁰。あるいは (B) Nb 及び W が統計的に分布する¹¹との二つの説があった。structure image 上のコントラストと、電算機による simulation の結果から説(B)が正しいことが判明した。

参考文献

- 1) N. Uyeda, T. Kobayashi, E. Suito, Y. Harada and M. Watanabe: J. Appl. Phys. 53 5181 (1972)
- 2) S. Iijima, S. Kimura and M. Goto: Acta Cryst. A29 632 (1973)
- 3) S. Horiuchi, M. Saeki, Y. Matsui and F. Nagata: Acta Cryst. A 31 110 (1975)
- 4) J. M. Cowley and S. Iijima: Z. Naturforsch. 28 445 (1972)
- 5) S. Horiuchi and Y. Matsui: Phil. Mag. 30

- 777 (1974)
- 6) S. Horiuchi, Y. Matsui, Y. Bando, T. Katsuta and I. Matsui: J. Electron Microscopy 29 23 (1978)
- 7) S. Horiuchi, Y. Matsui and Y. Bando: Jap. J. Appl. Phys. 15 2483(1976)
- 8) S. Horiuchi, T. Kikuchi and M. Goto: Acta Cryst. A 33 701 (1977)
- 9) S. Horiuchi, K. Muramatsu and Y. Matsui: Acta Cryst. A 33 (1978)
- 10) D.C. Craig and N.C. Stephenson: Acta Cryst. B 65 2071 (1969)
- 11) A.W. Sleight: Acta Chem. Scand. 20 1102 (1966)

15. バンド幅の広い縮退磁性半導体における 磁気整列機構の理論

半導体に、母体の元素とは異なる原子価を持った不純物原子を入れると、それらの原子は、結晶に対して、ドナーあるいはアクセプターの役割をする。この場合、不純物濃度が薄い場合は、ドナー準位の電子は、いわゆる、活性化エネルギーを伴ったホッピング伝導を示す。しかし、濃度が増えるにつれて、ドナー準位にある電子の波動関数の重なり合いが増加し、やがて不純物伝導帯を形成し、バンド電子的な振舞を示すようになる。¹⁾ もちろん、この場合でも、伝導に預かる電子の数は、金属の場合に比較して、ずっと少ない。

このような状況下で、半導体の母体原子が磁性を担っている場合には、不純物帯を運動する伝導電子と、母体原子の磁気モーメントとの間の相互作用のため、母体原子のみの場合の磁気秩序とは異なる新しい磁気秩序が出現する。この新しい磁気秩序は、後に見るように、伝導電子濃度に依存すると同時に、また温度にも依存する。ここでは、このような状況下での局在スピン系の磁気整列機構の問題を理論的に扱い、いくつかの実験との比較をすることにしよう。

15.1 基本的考察

そのための、出発ハミルトニアンとして、次のものを仮定する。

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_s + \mathcal{H}_f + \mathcal{H}_{s-f} + \mathcal{H}_z, \dots \dots \dots (2.1)$$

$$\mathcal{H}_s = - \sum_{k, \nu} \epsilon(k) a_{k\nu}^* a_{k\nu},$$

$$\mathcal{H}_f = - \sum_{mn} J_{mn} S_m S_n,$$

$$\mathcal{H}_{s-f} = - \frac{1}{N} \sum_{k', k} I(k' k^-) e^{i(k' - k) R n} \{ (a_{k'}^* + a_{k+} - a_{k'}^* - a_{k-}) S_{nz} + a_{k'}^* + a_{k-} S_n - a_{k'}^* - a_{k+} S_{n+} \},$$

$$\mathcal{H}_z = - \mu_B \{ H \sum_k (a_{k+}^* a_{k+} - a_{k-}^* a_{k-}) \} - g \mu_B H \sum_n S_{nz}, \dots \dots \dots (2.2)$$

\mathcal{H}_s は伝導電子の運動エネルギー、 \mathcal{H}_f は局在スピン間の相互作用で、ここでは、反強磁性的な秩序を与える場合を扱う。 \mathcal{H}_{s-f} は、前述の伝導電子と局在スピンとの相互作用で、以下、これを $s-f$ 交換相互作用と呼ぶことにする。最後の \mathcal{H}_z は、外部磁場との相互作用を示す。

我々は、以下 eq. (2.1) で記述される系を考える。計算に対する仮定は、次のとおりである。

仮定(1) 伝導電子のバンド幅 $E_0 \equiv \epsilon(k=0)$ は、 $s-f$ 交換相互作用 IS よりも大きいとする。すなわち、 $IS/E_0 < 1$ 。

仮定(2) 前述のように、伝導電子濃度は十分薄く、したがって電子のフェルミエネルギー $\mu_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ 、(n は単位体積中の伝導電子の数) は、バンド幅 E_0 と比較して、十分小さく、 $\mu_0/E_0 \ll 1$ とする。

さて、系の振舞いを調べるのに、図1のような、二つの部分格子を持った局在スピン系の cant した (傾いた) 状態を設定しよう。すなわち

$$\left. \begin{aligned} \langle S_{1z} \rangle &= \langle S_{2z} \rangle = SM \cos \theta = SM_z, \\ \langle S_{1x} \rangle &= - \langle S_{2x} \rangle = SM \sin \theta = SM_x, \end{aligned} \right\} \dots \dots (2.3)$$

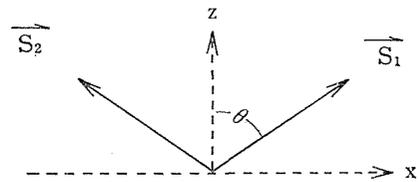


図1 局在スピン系の cant した状態。
2つの部分格子のスピン S_1, S_2 は、角度 2θ をなして cant している。

ここで、1, 2は、部分格子を表わす添字である。我々の最終目的は、eq(2.3) で示される、部分格子の磁化 M 及び cant の角度 θ が、伝導電子濃度、あるいは温度と共に、あるいはまた、外部磁場と共に、どのように変わっていくかを求めることである。そのために、図1で与えられる局在スピ

ン系のもとでの、上向きスピン、及び下向きスピンに対する電子系のエネルギー、及び局在スピン系のエネルギーを求め、更にその結果を用いて、温度 T における系のフリーエネルギーを計算する。前述の仮定(1)及び仮定(2)は、電子系の(フリー)エネルギーの計算の際に用いた。また、局在スピン系に対しては、分子場近似を用いた。詳細は、文献2)を参照していただくとして、全系のフリーエネルギーは次のようになる。

$$F = F_e - n \frac{(IS)^2}{E_0} \left[\frac{1}{2} (1 + \alpha) M^2 (1 - \cos^2 \theta) + \beta \left(1 + \frac{1}{S} - M^2 \right) \right] - N [J(\mathbf{Q}) S^2 M^2 (1 - \cos^2 \theta) + J(0) S^2 M^2 \cos^2 \theta + \kappa T \mathcal{E}(M) + g \mu_B H S M \cos \theta], \dots (2.4)$$

ここで、

$$F_e = n \mu - \kappa T \{ \xi(x_+) + \xi(x_-) \}, \dots (2.5)$$

$$\xi(x_{\pm}) = \int_0^{\infty} \ln \{ 1 + \exp(x_{\pm}) \} D(E) dE, \quad (2.6)$$

$$x_{\pm} = (\mu \pm H_{\text{eff}} - E) / \kappa T, \dots (2.7)$$

$$H_{\text{eff}} = IS \gamma M \cos \theta + \mu_B H, \dots (2.8)$$

$$J(\mathbf{Q}) = \sum_{Rm-Rn} J_{mn} e^{iq(Rm-Rn)}, \dots (2.9)$$

Eq. (2.4) における F_e は、伝導電子の運動エネルギーと、 $s-f$ 交換相互作用の一次の摂動の結果を含めた電子系のフリーエネルギーであり、 $(IS)^2/E_0$ に比例する項は、 $s-f$ 交換相互作用の二次の項からの寄与である。最後の N (単位体積中の磁性原子の数) に比例する項は、局在スピン系のフリーエネルギーを与えている。

こうして求めたフリーエネルギーは、部分格子の磁化 M 及び cant 角 θ の関数であるので、変分法により、フリーエネルギーを最小にする両者を決定する。

15.2 物理的内容

変分法によって求めた M 及び $\cos \theta$ に対する方程式は、自己無撞着に解く必要があり、実際には、数値計算に頼らなければ解けない。しかし、系の振舞の物理的内容を把握するためには、解析的に解ける極限の状態を調べれば良い。詳しい議論は文献2)の §3 を参照していただきたい。ここでは、その結果から得られる物理的内容を、定性的に述べることにする。

局在スピン系が、図1のように cant すると $s-f$ 交換相互作用により、伝導電子系には、eq. (2.8) で与えられる有効磁場 H_{eff} が働き、伝導電子のバンドは、上向き及び下向きスピンバンドに分離する。この分離の程度により、局在スピンの cant の機構は、大まかに次の二つに分けられる。

(i) $\mu_0 \gg H_{\text{eff}}$

この領域は、 M_z の小さな場合で、具体的には、反強磁性から cant への転移領域、及び高温の常磁性状態への磁気転移点近傍が含まれる。この領域では、伝導電子は、上向き及び下向きスピンバンドの両方を占めており、伝導電子のスピンは、いわゆる、不完全分極状態である。この場合の cant の機構は、既知の機構でいえば、RKKY 相互作用³⁾ と幾分関連している。しかし、我々の場合は、前述の仮定(2)が本質的な役割を演じ、そのため、局在スピンは cant することが可能になる。このことを、もう少し詳しく見るために、この領域の絶対零度におけるエネルギーを示すと、

$$E = -\frac{3}{5} n \mu_0 - n \frac{(IS)^2}{E_0} \left[\frac{1}{2} (1 + \alpha) + \beta \frac{1}{S} \right] - N J(\mathbf{Q}) S^2 - \cos^2 \theta \left[\frac{3}{4} n \frac{(IS \gamma)^2}{\mu_0} - \frac{1}{2} n (1 + \alpha) \frac{(IS)^2}{E_0} - N \{ J(\mathbf{Q}) - J(0) \} S^2 \right] + \frac{n}{16} \frac{(IS \gamma)^4}{\mu_0^3} \cos^4 \theta, \dots (3.1)$$

となる。前述のように、電子系は有効磁場 H_{eff} の存在のため、一次の摂動の結果として分離する。この効果を考慮すると、一次の摂動エネルギーは、 $\left(\frac{IS}{\mu_0} \right)$ の展開として表わされる。その主要項が、eq. (3.1) の $-\frac{3}{4} n \frac{(IS \gamma)^2}{\mu_0} \cos^2 \theta$ であり、次の項が $\frac{n}{16} \frac{(IS \gamma)^4}{\mu_0^3} \cos^4 \theta$ である。前者は、強磁性を有利にし、後者は反強磁性を有利にする。 $\cos^2 \theta$ に比例する括弧の中の第2項は、cant 状態において存在する反強磁性成分による二次の摂動エネルギーで、第3項は、cant のために生ずる局在スピン系の交換エネルギーの損失を示している。我々の場合、伝導電子濃度が薄いため、eq. (3.1) の一番最後の項が重要な意味を持ち、その

ため、局在スピンは cant 可能となる。

しかし、局在スピンは、常に cant できるわけではない。Eq. (3.1) から明らかなように

$$\frac{3}{4}n \frac{(IS\gamma)^2}{\mu_0} - \frac{1}{2}n(1+\alpha) \frac{(IS)^2}{E_0} - N\{J(\mathbf{Q})-J(\mathbf{0})\}S^2 > 0 \dots\dots\dots(3.2)$$

が満たされたとき、cant することが可能となるのである。有限温度の場合の議論も簡単にできて、例えば、正味の磁化 $M_z = M \cos \theta$ は次のようになる。

$$M \cos \theta = \frac{\mu_0}{IS\gamma} \left[6 \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\kappa T}{\mu_0} \right)^2 \right\} - \frac{4(1+\alpha)}{\gamma^2} \frac{\mu_0}{E_0} - \frac{8}{a} \frac{E_0^{3/2} \{J(\mathbf{Q})-J(\mathbf{0})\}S^2}{\mu_0^{1/2}(IS\gamma)^2} \right]^{1/2} \dots(3.3)$$

ここで

$$\frac{n}{N} = a \left(\frac{\mu_0}{E_0} \right)^{3/2} \dots\dots\dots(3.4)$$

である。

我々の場合、伝導電子は縮退しているので、 $\kappa T / \mu_0 \ll 1$ であり、したがって、局在スピンの cant 領域における M_z の温度変化は、反強磁性—cant 転移濃度近傍を除けば、ほとんど一定となる。

(ii) $\mu_0 \leq 2^{2/3} H_{\text{eff}}$

我々の場合は、仮定(2)により、伝導電子濃度が薄いため、上記の条件を満たす場合が存在する。このとき、伝導電子のスピンは、ほとんど完全分極状態—すなわち、片方のスピンバンドのみを占める—となる。そのため、この状態では、局在スピンの cant により、 $s-f$ 交換相互作用の一次の項でエネルギーの得が存在するようになる。 $(\mu_0 > H_{\text{eff}}$ の領域では、eq. (3.1) が示すように、 $s-f$ 交換相互作用の得は、 $\left(\frac{IS}{\mu_0}\right)^2$ の次数から始まる。) この $s-f$ 交換相互作用の一次の得と、主として、cant することによる局在スピン系の歪のエネルギーとの吊り合いにより、局在スピンの cant 角が決定される。この場合の cant 領域における正味の磁化 M_z は、Eq.(3.5)の式で与えられ

$$M_z = \frac{IS\gamma \left[1 - \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{\kappa T}{\mu_0} \right)^{3/2} \exp \left\{ - (2IS\gamma M \cos \theta - 2^{2/3} \mu_0) / \kappa T \right\} \right]}{(1+\alpha) \frac{(IS)^2}{E_0} + \frac{1}{a} \left(\frac{E_0}{\mu_0} \right)^{3/2} \{J(\mathbf{Q})-J(\mathbf{0})\}S^2} \dots\dots\dots(3.5)$$

る。したがって、この領域でもまた、cant 領域における正味の磁化は、ほとんど温度に依らず一定となる。

上記(i)及び(ii)の領域における考察から、我々の系の大きな特徴は、(1)局在スピン系は、eq. (3.2) を満たすとき、cant することが可能になり、伝導電子濃度と共に、反強磁性、cant 及び強磁性領域が出現する。(2) cant 領域における正味の磁化は、ほとんど温度によらず一定となり、したがって、温度の上昇と共に、強磁性に転移する。ただし反強磁性—cant 転移濃度近傍の cant 状態は、温度の上昇に伴い、ある臨界温度で反強磁性に転移する。しかし、この濃度領域は、ごく狭い。反強磁性状態は、温度を上げて反強磁性状態が維持され T_N を迎える。

15.3 系の全体的な振舞いの様子 ——数値計算の結果——

次に、系の全域における振舞いを示そう。

以下で示す例は、

$$E_0/IS = 11.43, \kappa T_{NO}/IS = 0.00246, S = 3.5 \\ a = 0.3821, \alpha = 0.0, \beta = 1.0, J(\mathbf{Q}) = -J(\mathbf{0}) \\ (T_{NO} \text{ は、伝導電子の存在しない場合の Neel 温度。})$$

に対して、数値計算から求めた結果である。

図2に、伝導電子の縮退している場合の典型的な磁性相図を示した。図から、分かるように、

(i)磁性相図は、反強磁性、cant、強磁性及び常磁性領域に分類される。

(ii)局在スピンは、有限な伝導電子濃度において cant する。(Eq. (3.2) を満足する濃度で、cant し始める。Eq. (3.2) から、 $\frac{E_0}{IS} \frac{\{J(\mathbf{Q})-J(\mathbf{0})\}S^2}{IS} > \frac{a\gamma^3}{2\sqrt{2}(1+\alpha)}$ の場合には、いかなる濃度においても cant しないことが示せる)

なお、点線で囲まれた領域は、伝導電子の完全分極領域である。

次に、図2の a ~ e の濃度における系の温度変化の様子を図3に示した。図2の横軸 a ~ e との対応は次のとおり。

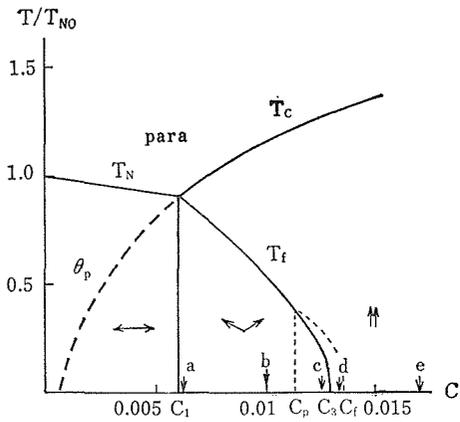
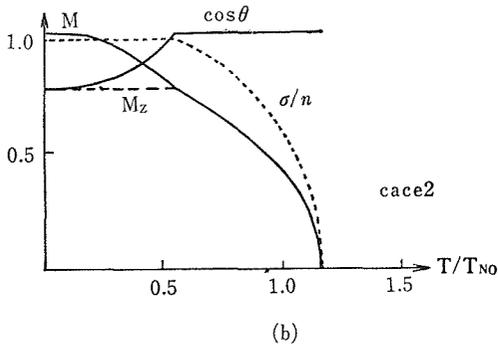
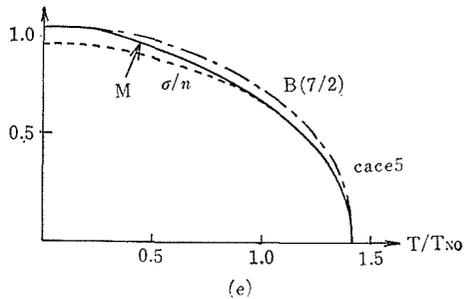
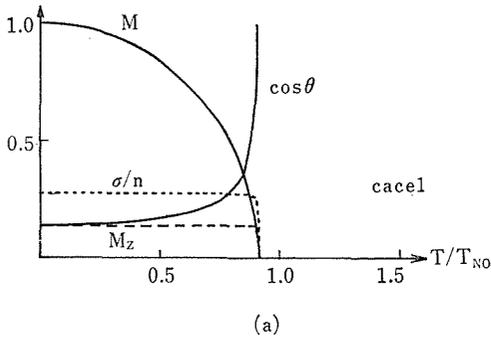
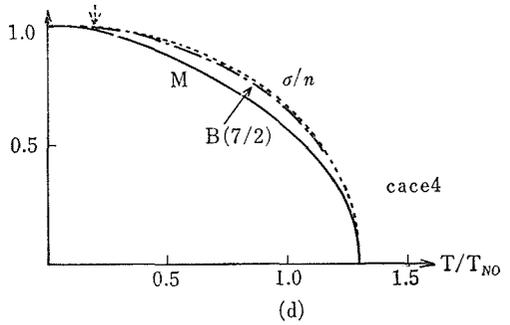
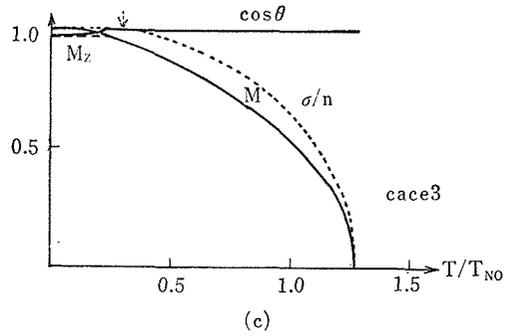


図2 外部磁場の存在しない場合の典型的な磁性相図.

$$C = \frac{n}{N} : \text{伝導電子濃度}$$

T_N : Neel 温度, T_C : Curie 温度

θ_p : 常磁性 Curie 温度, T_f : Cant-Ferro 転移温度.



- a ($C=0.00625$) — 図 3 (a) — case 1
- b ($C=0.01$) — 図 3 (b) — case 2
- c ($C=0.0125$) — 図 3 (c) — case 3
- d ($C=0.0133$) — 図 3 (d) — case 4
- e ($C=0.017$) — 図 3 (e) — case 5

図3 図2の濃度a, b, c, d, eにおける系の温度変化.
 M : 部分格子の磁化, M_z : 磁化の強磁性成分 ($=M\cos\theta$) θ : cant角 (図1参照)
 σ/n : 伝導電子の分極率

これらの図から次の特徴を見ることができる.

(i) 反強磁性—cant 転移濃度付近における, 温度の上昇に伴う cant—反強磁性転移は, 伝導電子が縮退している我々の場合においては, 非常に狭い領域でのみ起こるので, 実験的には, 観測困難かも知れない.

(ii) 正味の磁化 M_z は全 cant 領域を通じて, ほとんど温度によらず一定である. また, 局在ス

ピンの cant 状態は、温度の上昇と共に、強磁性に転移する。

(iii) 磁化 M は、cant—強磁性転移温度で折曲を示し、強磁性領域での磁化は、cant 領域よりもゆっくりと減少する。

(iv) 強磁性領域の磁化の温度変化は、一般に通常の分子場近似での Brillouin 関数からずれる。比較のため、図 3 (d), 3 (e) に $B(S=3.5)$ の値を合わせ示した。

(v) 反強磁性—cant 転移濃度近傍の濃度における (図 3 (a) 参照) $\cos \theta$ の値は小さく、かつ転移点 (T_C) 近傍を除けば、温度変化は非常に弱い。

その他、帯磁率、比熱の濃度及び温度変化も同様にして計算できる。

図 2, 図 3 の例からも分かるように、数値計算から求めた結果は、§ 3 で議論した結果とすべて一致している。

15.4 実験との比較

バンド幅の広い縮退半導体という意味では、ドーブした $\text{EuTe}^4)$ や、空格子の存在する $\text{Gd}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4^5)$ (V は空格子) 等が良い例と考えられるが、実験データの不足のため、現段階では比較できない。しかし、 $\text{Gd}_{3-x}\text{V}_x\text{S}_4$ の例では、伝導電子濃度の薄い Gd_2S_3 では、反強磁性秩序が、電子濃度の濃い Gd_3S_4 では、強磁性秩序が実現

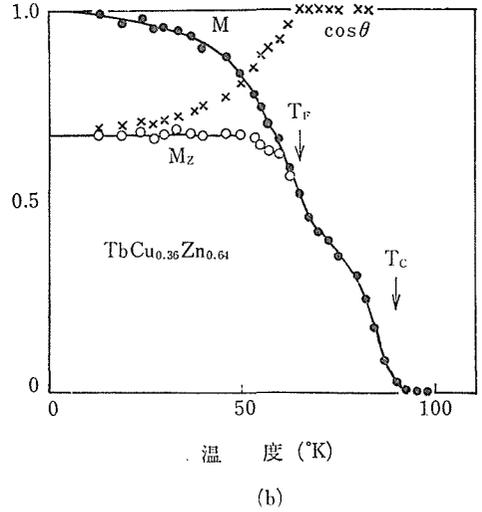
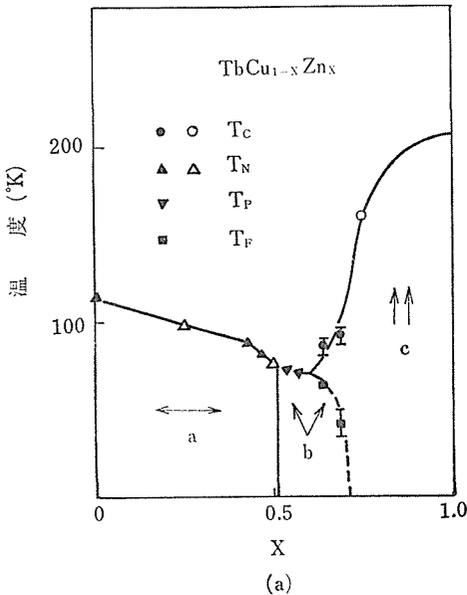


図 4 (a) $\text{TbCu}_{1-x}\text{Zn}_x$ の磁性相図 (図 2 参照)
(b) $\text{TbCu}_{1-x}\text{Zn}_x$ の cant 領域 ($x=0.64$) における系の温度変化 (図 3 (b) 参照)

していることが分かっている。両物質とも、今後の実験が期待される。

最近、 $\text{TbCu}_{1-x}\text{Zn}_x$ の x の全領域における磁性相図が完成され、また幾つかの濃度における系の温度変化も詳しく調べられた。⁶⁾ これらの実験結果は、図 4 に示すように、我々のモデル計算と良く一致している。この物質は、典型的な金属であるが、この種の物質特有なバンド構造⁷⁾ を考慮に入れることによって、我々のモデルも適用可能になると考えられる。また、金属特有の reservoir が、我々の cant の機構に与える影響に関して、筆者の仕事⁸⁾ があるが、ここでは触れない。

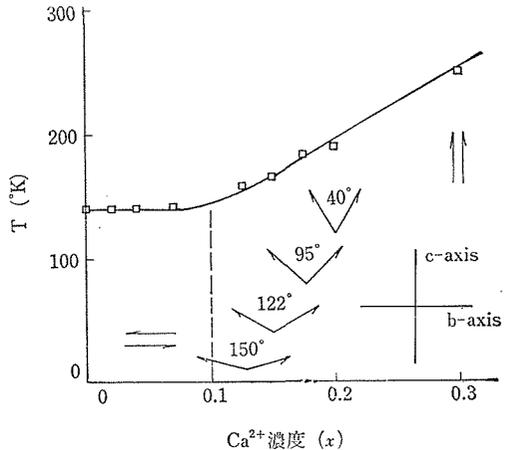


図 5 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の磁性相図 (図 2 参照)

$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は de-Gennes⁹⁾の二重交換相互作用*)の論文以来、二重交換相互作用の典型的な物質と考えられてきた。しかし、松本¹⁰⁾によって得られた磁性相図(図5)は、de-Gennesのものとは異なり、むしろ、ここで述べた我々の相図と良く一致している。また、最近、当研究所の田村¹¹⁾は、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_{3+y}$ ($x=0.2$)なる試料を作成し、 T (温度)– y 平面における磁性相図を実験的に決定し、松本の結果と定性的に等しい結果を得ている。この物質の強磁性出現の機構は種々いわれているが、いまだ決定的な結論が出ていない。この機構を明確にすることも、実験、理論ともに、今後の課題であろう。

以上、ここでは、縮退磁性半導体における局在スピンの磁気整列機構の問題を扱った。

これは、前述のように、伝導電子濃度が、かなり濃い場合であるが、逆に薄い極限においては、磁氣的ポーラロンの出現が期待される。反強磁性体中における磁氣的ポーラロンに関しては、ここでは触れないが、絶対零度の場合に関しては、文献12)を、有限温度の場合に関しては、文献13)を参照して頂きたい。

*) 二重交換相互作用は、我々の場合と異なり、狭いバンド幅の極限に対する機構である。

参 考 文 献

- 1) 例えば、Mott and Davis: *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press Oxford, 1971).
- 2) M. Umehara and T. Kasuya: *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 13 (1976).
- 3) 例えば、T. Kasuya: *Magnetism II B*, ed. Rado and Suhl (Academic Press, N. Y. & L., 1966).
- 4) N. F. Oliveira, Jr. S. Foner, Y. Shapira and T. B. Reed: *Phys. Rev.* **B5**, 2634, 2647 (1971).
- 5) S. von. Molner and F. Holtzberg: *AIP Conf. Proc.* **10**, 1259 (1972).
- 6) T. Yashiro, Y. Hamaguchi and H. Watanabe: *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 63 (1976).
- 7) A. Hasegawa and J. Kübler: *Z. Phys.* **269**, 31 (1974).
- 8) M. Umehara 1976年日本物理学会秋の分科会(予稿集 B 179), to be published in *J. Phys. Soc. Japan* **45**, (1978).
- 9) P. G. de Gennes: *Phys. Rev.* **118**, 141 (1960).
- 10) G. Matsumoto: *Int. Conf. Ferrites*, in Japan p. 578 (1970)
- 11) S. Tamura. 1977年日本物理学会秋の分科会(予稿集 B 137).
- 12) M. Umehara and T. Kasuya: *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 602 (1972).
- 13) M. Umehara and T. Kasuya: *J. Phys. Soc. Japan* **40**, 340 (1976).

16. 後 記

当研究所では創設以来異なった無機化合物が取上げられたが、その触媒能を研究テーマの前面に積極的に押し出した研究グループはかつてなかった。当研究所の運営会議、とりわけ初代所長の山内先生は当研究所に触媒を中心テーマとしたグループが認められてもよいとの意向をもたれ、それに呼応して触媒としてのアルミナが昭和48年から52年にかけて第4研究グループの業務計画の中にとりいれられた。この場合にも、当研究所の変らぬ姿勢である合成化学の線をくずすことなく、この報告書に既に記述したように「新型アルミナ白金触媒の製造」が成功裡に行われた。

アルミナはアランダム、エメリーと呼ばれる粉体研磨材の代表であって、これによる金属材料の仕上げ面の問題は精密機械工学者、冶金学者の格好な研究対象であるが、本研究グループはこれも含めて研磨の際に生成される研ぎ汁の特性、構造及び応用を取扱ったことは本報告書に詳しい。

アルミニウム板の表面の陽極酸化によって作られるアルマイトは典型的なアルミナである。当研究所の第2代所長田賀井先生は黒色アルマイトの研究に従事され、その長い経験からアルミサッシ以外のその応用を第4研究グループに問題提起された。それに答えるべく様々な種類の黒色アルマイトの表面状態を精査した結果、それが熱力学的黒体に近似することをつきとめ、太陽光吸収板として役立つことを本報告書に報告している。

本報告書の中に風変りな研究が一つある。それは歯科用陶材としてのアルミノ珪酸塩である。日本歯科大学の土屋及び西川両博士とのこの共同研究は当研究所の長谷川安利主任研究官の指導によるものであって、西川歯科医学者の学位論文の部分的役割を果し、その成果を評価したい。

本研究グループのメンバーの数は昭和43年から47年にかけて行われた硫化鉄の研究を聞いた。一見、酸化アルミニウムと硫化鉄とは無縁に思われるが、Alの原子番号は13、Feのそれはその2倍の26、Oのそれは8、それに対してSのそれはその2倍の16であり、またそのうえに Al_2O_3 及

び Fe_2S_3 はある条件下で合成されるときスピネル型 $Fd3m$ 構造をとる。したがって、これら両者はX線粒子線の回折において全く相似の回折模様を与え、硫化鉄に関して得られた構造論的経験は直ちにアルミナの構造研究に役立った。更に硫化鉄パイライトの点群は $\frac{2}{m}\bar{3}$ 、酸化アルミニウムのコランダムのそれは $\frac{2}{m}\bar{3}$ で軸のとり方を別とすれば対称の類体が同一であることも注目された。

アルミナは研磨材、触媒担体としての特性のほか、それが少量の遷移元素 Cr, Co, Fe などを含むとき特異な性質を発揮する。当研究グループは含コバルトアルミナすなわち、テナール青を取り上げた。テナール青は安定な無機顔料として広汎な応用面をもっているが、この物質の生成か不生成かは分析化学におけるアルミニウムの検出の最終的決め手になっている。テナール青は約千度に空気中で加熱してもビード状ガラスにならないスピネル型結晶である。テナール青と同じコバルト色を呈するが、ビード表面を示す物質が多数ある。例えば、燐塩球、硼砂球がそれである。アルミニウムを検出するためにはその水酸化物沈澱にコバルトイオンを加えて強熱し結晶性のテナール青を生成するのであるが、そのとき検体がナトリウムイオン、あるいはシリカを微量でも含有しているときには焼成体はビード化する。すなわち、テナール青がガラス状態となる。ここにガラスと結晶との間の境目がある。本研究グループでは行われる時間がなかったが、テナール青を特殊なサンプルとして結晶⇌ガラスの現象の普遍を見いだす研究が近い将来になされる必要がある。そのほかにも終了するのに時間が足りなかった問題にテナール青の磁性がある。ある条件下で合成されたテナール青が強磁性を示した。この磁性テナール青における Co の濃度、結晶構造、磁気構造の研究は今後のテーマとして採用さるべきである。スピネル型テナール青の強磁性の問題を解明する目的が、本研究グループで純理論的立場からその研究の端緒につかれ、ある成果が得られた。

17. 研究成果

17.1 発表論文

以上の研究成果に関して昭和48年から昭和53年3月末までに公刊された論文を以下に掲げる。

- 1) S. Yamaguchi: Electron Diffraction Analysis of Al_2O_3 of Gamma-Type
Z. Anal. Chem. **270**, 191 (1974).
- 2) S. Yamaguchi: Suboxides of Aluminium as Revealed by Electron Diffraction
Kristall u. Technik **9**, 23 (1974).
- 3) S. Yamaguchi: Zur Oxidschicht von Aluminium
Werkstoffe u. Korrosion **25**, 325 (1974).
- 4) S. Yamaguchi: Note on the aluminum suboxides
J. Appl. Phys. **45**, 3207 (1974).
- 5) S. Yamaguchi: Experimentelle Technik zur Untersuchung der Metall-Oxid-Grenze mit Hilfe der Elektronenbeugung
Exp. Techn. Phys. **12**, 365 (1974).
- 6) S. Yamaguchi: Electric Field Induced Deformation of Ruby
J. Appl. Phys. **46**, 439 (1975).
- 7) S. Yamaguchi: Untersuchung von Oxidschichten auf Aluminium durch Elektronenbeugung
Z. Phys. Chem. Leipzig **256**, 337 (1975).
- 8) S. Yamaguchi, T. Tsuchiya u. M. Nishikawa: Untersuchungen an einer Zahnärztlichen Gold-Platin-Legierung
Werkstoffe u. Korrosion **26**, 356 (1975).
- 9) 山口成人: アルミナの物性と応用セラミックス **10**, 38 (1975).
- 10) S. Yamaguchi: Structure of the Sunshine Absorbent
J. Colloid and Interface Sci. **51**, 550 (1975).
- 11) S. Yamaguchi: Electron Diffraction Study on the Electrostriction of Ruby
Kristall u. Technik **10**, 271 (1975).
- 12) S. Yamaguchi, Y. Hasegawa u. H. Tagai: Zur halbleitenden S-Se-Eutektoidschicht auf Eisenblech
Exp. Technik der Phys. **23**, 375 (1975).
- 13) S. Yamaguchi: The Mirror Surface of Stainless Steel Prepared by a Colloid Chemical Reaction
J. Colloid and Interface Sci. **57**, 187 (1976).
- 14) S. Yamaguchi: Zur kolloidchemisch fertiggestellten Spiegelfläche der Eisenlegierung
Exp. Techn. Phys. **24**, 311 (1976).
- 15) S. Yamaguchi: Preparation of a Dielectric and Ferromagnetic Mirror Surface on Stainless Steel
J. Appl. Phys. **47**, 783 (1976).
- 16) S. Yamaguchi u. T. Moori: Rubinpulver als Schleifmittel
Ber. Dt. Keram. Ges. **53**, 154 (1976).
- 17) S. Yamaguchi: Oberflächenbehandlung von austenitischen Chrom-Nickel-Stahl
Z. Metallkunde **67**, 135 (1976).
- 18) S. Yamaguchi: Zum Aufbau von Metalloberflächen, die als Sonnenlichtabsorber dienen
Exp. Techn. Phys. **23**, 551 (1975).
- 19) S. Yamaguchi: Zum Vergleich des Planckschen schwarzen Körpers mit Absorbern für Sonnenstrahlung
Z. phys. Chem. Leipzig **257**, 1057 (1976).
- 20) S. Yamaguchi: Structural Study of the Sunlight Absorbent
J. Electrochem. Soc. **123**, 1586 (1976).
- 21) 山口成人: オーステナイトステンレス鋼の鏡面について

- 鉄と鋼 63, 668 (1977).
- 22) S. Yamaguchi: Preparation of Alumina Supported Palladium-Platinum Catalyst—A Novel Tribophysical Technique—
Platinum Metals Review 21, 25 (1977).
- 23) S. Yamaguchi, T. Tsuchiya, M. Nishikawa and Y. Hasegawa: Keramische Oberflächen zahntechnischer Legierungen
Ber. Dt. Keram. Ges. 54, 151 (1977).
- 24) 山口成人: 新型アルミナ触媒の製造法—ビールピー層の応用—
石油化学 21, 70 (1977).
- 25) S. Yamaguchi: Zur Herstellung magnetischer und dielektrischer Emulsionen
Exp. Techn. Phys. 25, 349 (1977).
- 26) S. Yamaguchi: Structure of the Pt-Al₂O₃ Catalyst
Kristall u. Technik 12, K34 (1977).
- 27) 山口成人: 摩砕法によって製造された白金アルミナ触媒
日本化学会誌 12, 1917 (1977).
- 28) S. Yamaguchi: Katalysatoren von Metall-Tonerde
Materials Chemistry 2, 73 (1977).
- 29) S. Yamaguchi: Tribophysikalische Darstellung des Al₂O₃-Pt-Pd-Katalysators
Z. Phys. Chem. N.F. 105, 109 (1977).
- 30) S. Yamaguchi: Preparation of Magnetic and Dielectric Emulsion
J. Electrochem. Soc. 124, 1813 (1977).
- 31) S. Yamaguchi: Tribophysical Preparation of Al₂O₃-Pt-Pd Catalyst
J. Catalysis 50, 541 (1977).
- 32) 山口成人: アルミナ触媒および磁性誘電体の製造法
ニューセラミック工業と製品 No. 60 320 (1977/78)

17.2 特許出願

出年月日	出願番号	発明の名称	発明者
48.10.27	48-120944	磁気記憶装置	山口成人 高橋俊郎 田賀井秀夫
"	48-120945	アルミニウム電解コンデンサー用誘電体	山口成人 高橋俊郎 田賀井秀夫
"	48-120946	アルミニウム合金材の塗膜形成法	山口成人 高橋俊郎 田賀井秀夫
49.10.30	49-125256	光導電性被膜の作成方法	山口成人 長谷川泰 田賀井秀夫
51.11.22	51-140523 " 51-140525	繊維構造を有する多色のアルミニウム又はアルミニウム合金陽極酸化皮膜体及びその生成法	和田健二 山口成人 田賀井秀夫
"	51-140526 " 51-140528	アルミニウム又はアルミニウム合金の多色電解着色法	和田健二 田賀井秀夫
53.1.31	53-9448	磁性誘電体の製造法	山口成人 長谷川泰

無機材質研究所研究報告書第15号

酸化アルミニウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒300-31 茨城県新治郡桜村並木一丁目一番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
