

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1994 No. 7

ニュース

同位体制御した材料合成／

磁性体微粒子の運動観察／

鉄超微粒子の新奇な磁性

同位体制御による材料の合成をめざして

—— 赤外レーザー照射によりケイ素同位体を分離 ——

材料の作製には通常、天然から得た元素をそのまま用いている。しかし種々の元素のうちの多くは、原子量が異なる数種の同位体から成っており、同位体間の差異は原子核の物理的性質のほかに固体内の格子振動や分子の回転・振動等にも影響する。従って、同位体を分離・純化して材料を作製することにより、従来は単純に材料固有の物性と見なされてきた性質にも変化が生じ、ひいては材料特性の制御・向上に利用し得る可能性がある。

しかし、同位体の含有量を制御した材料の作製には、大量の同位体を容易に得る技術の確立が必要となる。このため、当研究所では同位体純化にレーザーを用いる方法を模索しており、その一環として同位体ケイ素(Si)を連続的に分離し、さらには同位体含有率を制御したケイ素化合物を“その場”合成することを試みている。

天然のSiは、原子量が28, 29, 30の3種の同位体から成っている。このうち、 ^{28}Si の純化は材料の熱伝導率の向上に、 ^{29}Si は放射線被爆環境下でも使用できる低誘導放射化材料の作製に、また核磁気共鳴用の試料に、そして ^{30}Si は半導体のn型添加剤としての利用が考えられる。

本研究では、ケイ素化合物のガスとして、六フッ化シラン(Si_2F_6)を反応セルの中に連続的に流しながら赤外波長域のレーザーを照射することにより、同位体の濃縮を図った。波長が一定の赤外レーザーを照射すると、下記のように特定の同位体を含む Si_2F_6 が分解し、四フッ化シラン(SiF_4)と固体状のケイ素高分子が生成する。

図は反応セル内を一回のみ通過させた Si_2F_6 ガスが分解して生成した SiF_4 中の、 ^{29}Si および ^{30}Si の濃度とレーザー波長との関係を示している。天然のSiでは ^{29}Si と ^{30}Si の含有率はそれぞれ4.67%, 3.10%であるが、950

cm^{-1} 付近の波数のレーザーにより ^{30}Si が約40%に濃縮され、956 cm^{-1} のレーザーにより ^{29}Si が約10%に濃縮される。これらの波数域では未反応の Si_2F_6 中に ^{28}Si が濃縮される。一方980 cm^{-1} 付近の高波数側では、僅かながら SiF_4 中に ^{28}Si が、また、未反応の Si_2F_6 中には ^{29}Si と ^{30}Si が濃縮される。なお、反応セルを通過するガスを950 cm^{-1} のレーザーで照射した場合、 ^{29}Si と ^{30}Si が濃縮した SiF_4 は約4~10%の収率で、また、 ^{28}Si が濃縮した Si_2F_6 は60~70%の高収率で回収され、残りは ^{29}Si と ^{30}Si が濃縮した固体状のケイ素高分子として反応容器内に析出した。この高分子の同定を現在行っている。以上のように、レーザーの波長を適切に選択し、また、照射を繰り返すことにより高濃縮度、高収量のケイ素同位体を容易に得る見通しが開けた。

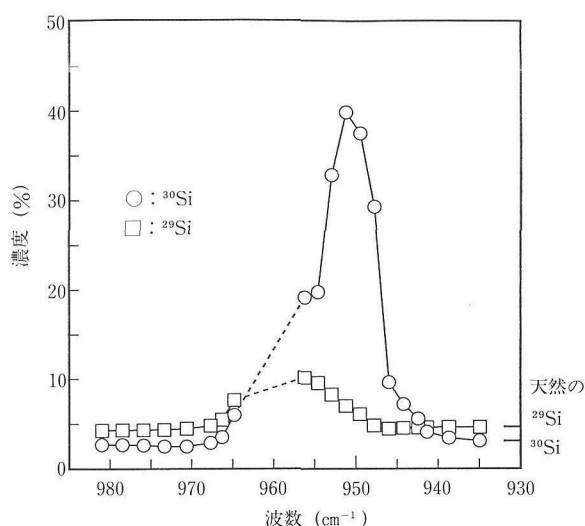


図 赤外レーザー照射によって生成した SiF_4 中の ^{29}Si と ^{30}Si の濃度とレーザー波数との関係

磁性体微粒子のランダムな運動の直接観察

—— 水媒質磁性流体の高粘性や複屈折の原因検証 ——

磁性流体は粒径が 10 nm 程の強磁性体微粒子が水や油などの液体媒質中に高濃度で分散したコロイドである。微粒子は活発に熱運動して他の微粒子との衝突を繰り返す、その頻度は室温で毎秒約 1000 回であることが磁気測定から分かっている。また、水を媒質とする磁性流体に特有の現象として、磁界をかけると磁性流体は異常に高い粘性を示し、かつ、光学的な複屈折を示す。これは微粒子が連なって微小な鎖状の配列をとるためと推測されてきたが、粒径が 10 nm 程であることからその検証は難しく、電子顕微鏡を用いても磁性流体中の熱運動する微粒子を直接観察することはできない。

しかるに、逆説的ながら、本研究では光学的方法により磁性流体中の微粒子の運動や磁界中での形態変化を直接観察でき、激しい熱運動や微小な鎖状配列を検証した。磁性流体に入射した光はその波長よりはるかに小さい微粒子によっても散乱され(レイリー散乱)、その散乱光を顕微鏡の光学系に導くと磁性流体微粒子の 1 個々を光の点として観測することができ、微粒子の運動や磁界中の鎖状凝集体の形成過程ならびに分解過程を実時間で観測し、記録することができた。

図は本研究で用いた光学系である。スライドガラスとカバーガラスの間に水媒質の磁性流体をはさみ、カージオイド集光器を用いて対物レンズの開口角より大きい角度で磁性流体に光を照射した。ここで、対物レンズには散乱光のみが入るようにし、透過光は対物レンズの外に出るようにした。倍率は 600 倍とし、高感度 CCD ビデオ

カメラで画像を撮影した。また、磁性流体をはさんだガラス板に平行に 50~1000 Oe の直流磁界をかけた。

このようにして、磁性流体微粒子の極めて興味深い運動を直接観察できた。その様子はあたかも活発に動き回る生物の集団を見るようである。微粒子はランダムな方向に走り回わるうちに他の微粒子と付いて磁界方向に沿って並ぶようになり、長い鎖状配列を多数作りかけるが、熱ゆらぎのために鎖は途中で切れ、磁界の強さと熱ゆらぎがほぼ釣り合う長さまで鎖は伸びる。その長さは一定ではなくて統計的分布をもつ。磁界を切ると微粒子は再び分散して活発に動き回り、磁界のオン・オフに即応してそれぞれの動的挙動を何度でも繰り返す。写真 1, 2 はそれぞれ磁界ゼロおよび 1000 Oe における微粒子集団の 1 コマである。

この観察により水媒質の磁性流体が磁界中で示す高い粘性や複屈折発現の根源が明らかになった。この動的現象は水媒質の磁性流体にのみ観察され、油媒質の磁性流体には観察されなかった。微粒子の挙動と媒質の粘性等の諸性質との定量的な関係の把握は今後の課題である。

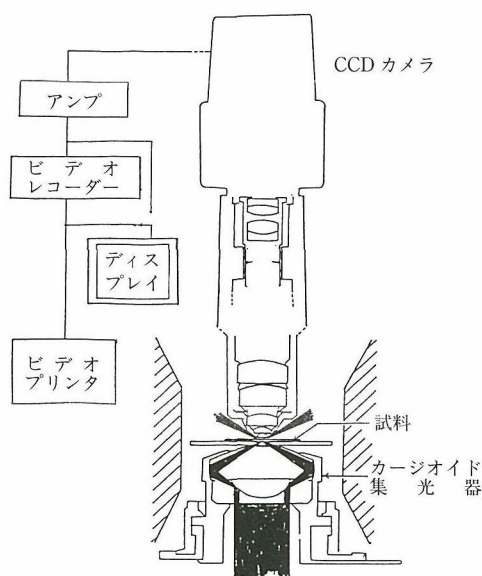


図 微粒子の熱運動を観察する顕微鏡の光学系(断面図)



写真 1 磁界ゼロにおける磁性流体微粒子の様相



写真 2 磁界 1000 Oe における磁性流体微粒子の様相

固体中の鉄超微粒子が示す新奇な磁性

——メスバウアー分光法を用いて探究——

粒径がナノメートルサイズの超微粒子は、大きさから云ってバルクと原子の中間にあり、近年その様々な物性についての研究が行われている。特に強磁性体の超微粒子については、磁性がバルクの場合とどのように異なるかという基礎物性的な観点から注目されるとともに、磁気ヘッド材料、磁性流体、磁気抵抗素子等の応用の面からも重要視されている。本研究ではできるだけ小さな強磁性金属超微粒子を作製し、その磁性を調べることを目的とした。超微粒子を酸化から防ぎ、種々の物性測定を行うには非磁性の固体中に埋め込むことが有効である。鉄(Fe)超微粒子をフッ化マグネシウム(MgF_2)中に埋め込んだ形の試料を作製し、主にメスバウアー分光法によりその状態分析(物質の同定等)ならびに磁性の研究を行って、下記のような超微粒子特有の物性を観測した。

メスバウアー分光法とは、原子核による γ 線の共鳴吸収を利用した状態分析の手法で、主としてFeを含む物質に適用され、酸化等の化学的状態や磁性に関する情報を得るのに用いられる。超微粒子ではX線回折による精密な同定が難しくなることから、メスバウアー分光法はその状態分析に有用な手段である。また本方法のほかに、原子核を用いて電子状態の情報を得る手段にNMR(核磁気共鳴法)があるが、NMRと比較しての長所は、Fe原子の存在状態のいかに関わらず吸収スペクトルが必ず測定でき、Fe原子に関する情報が得られるという点にある。

試料の作製は高真空中(4×10^{-6} Pa 以下)で行った。Feと MgF_2 を別々の蒸発源から同時に蒸発させ、基板上に蒸着させて、厚さ数百nmの薄膜を得た。基板には、 γ 線を良く透過するポリイミドの膜を用い、できるだけ小さい粒子を得るために基板を液体窒素で冷却した。作製した薄膜試料をメスバウアー分光のほか、電子顕微鏡観察、電子線回折およびX線回折によって調べた。

電子顕微鏡観察の結果、粒径が1~2nmのよくそろったFe超微粒子が MgF_2 中に均一に分散していることがわかった。図は、Fe超微粒子を26体積%含有する試料の、各温度におけるメスバウアー分光スペクトルを示す。横軸は照射 γ 線のエネルギーを表し、右側ほどエネルギーが高い。縦軸は γ 線透過率を表す。4.2Kにおいては6本の吸収線が観察され、超微粒子が強磁性状態にあることを示している。スペクトルには酸化物やフッ化物に対応する吸収線は現れておらず、Fe超微粒子がほぼ金属状態にあることが分かる。つまり、Feと MgF_2 を同時蒸着しても化学反応を起こさずに分離している。一方、77Kおよび室温においては、Fe超微粒子が強磁性状態であるにもか

かわらず、1本の吸収線しか現れていない。これはまさに超微粒子特有の「超常磁性」と呼ばれる現象で、磁化の向きが非常に速くゆらぐために起こる。4.2Kではこのゆらぎが抑制されるために6本の吸収線が現れている。超常磁性によって生じた吸収線は、図を見て分かるように、左右非対称であり、複数の吸収線が重なっていることを示唆する。

この重なりは容易に説明できる。すなわち、粒径が1~2nmのFe超微粒子では全体の数十%の原子が粒子表面にあり、表面のFe原子と粒子内部のFe原子による吸収線が重なっていると解釈される。また図中の4.2Kにおけるスペクトルは、バルクの場合のスペクトルと比較すると幅が広がっており、これも超微粒子のFe原子の磁化が均一ではなくて分布をもっていることを示している。超微粒子の平均の内部磁場(磁化の強さに対応する量)は370kOeであり、バルクの場合の340kOeよりも大きくなっているのは、超微粒子の表面効果、 MgF_2 による影響、格子ひずみ等が磁化を強めているためと推測される。

以上のように、 MgF_2 中にFeを分散させた試料は超微粒子の磁性研究に適している。今後はさらに小粒径の微粒子を作成し、新奇な物性の発掘を目指すとともに、バルクから原子サイズへの変遷に伴う物性の粒径依存性を系統的に調べて行く方針である。

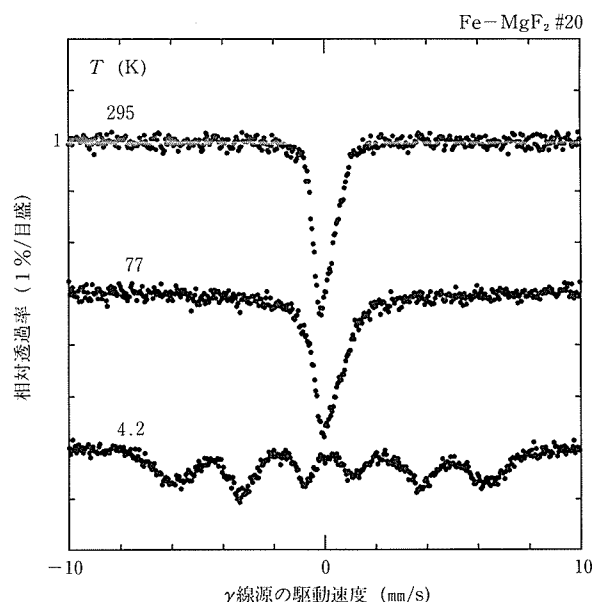


図 各温度における MgF_2 -26 vol%Fe 薄膜のメスバウアー分光スペクトル

8 月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者(所属)
第10回結晶性材料の強度に関する基礎的問題国際会議 (仙台・国際分化交流会館)	8.21~8.26	1. Relationship between Deviations from Slip Planes and Slip Systems of Layered Dislocation Structures in Copper Single Crystals.	川崎 要造 (設計)
		2. Phase Stability and Creep Behavior of 10Cr-30Mn Austenitic Steels.	阿部富士雄 (環境)
		3. Cavity Growth in a Fine-grained Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia during Superplastic Deformation.	平賀啓二郎 (力学)他

◆特許速報◆

●出 願

発 明 の 名 称	出 願 日	出 願 番 号	発 明 者 名
微細加工方法	6.2.16	06-040610	升田博之, 松岡三郎
マンガン基制振合金およびその製造法	6.2.28	06-052590	川原浩司
分散強化型モリブデン単結晶とその製造方法	6.3.2	06-054809	藤井忠行, 本多均一
析出強化型モリブデン単結晶とその製造方法	6.3.2	06-054811	藤井忠行, 本多均一
酸化物単結晶の製造方法とその装置	6.3.2	06-054804	木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典
高温高強度 TiAl 基合金	6.3.2	06-054807	橋本健紀, 信木 稔, 中村森彦, 土肥春夫
ハイブリッドビーム描画装置	6.3.11	06-066432	新谷紀雄, 江頭 満, 不動寺浩
NiTi 系高比強度耐熱合金	6.3.11	06-066435	小泉 裕, 中沢静夫, 呂 芳一, 原田広史
Nb-Al 系合金の高温酸化抑制方法とその Nb-Al 系合金	6.3.14	06-068101	宮崎昭光, 岡本三永子, 富塚功

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
希土類ガーネット単結晶の製造法	6.2.10	1821430	木村秀夫, 沼澤健則, 佐藤充典, 前田 弘
Fe-Ni-Co-Al-C 合金	6.2.10	1821448	大塚秀幸, 梶原節夫
Al-Ti 系焼結合金用母合金	6.2.28	1826405	萩原益夫, 他 1 名 (昭和電工株式会社との共有特許権)
大気汚染測定装置	6.3.15	1828308	小口信行, 高橋 聡, 清沢昭雄, 橋本伸哉
飛行粒子の速度と温度の同時測定装置	6.4.25	1838397	黒田聖治, 北原 繁, 藤森秀木
飛行粒子の速度測定装置	6.4.25	1838398	黒田聖治, 北原 繁, 藤森秀木
金属硫化物の製造方法	6.4.25	1838415	中村博昭, 小川洋一, 笠原 章, 田中正博

◆短 信◆

●受 賞

勲三等瑞宝章

元科学研究官 津谷和男氏は高強度鋼の破壊挙動と靱性改善に関する研究の進展に貢献したことにより、平成6年5月12日、上記の勲章を授与された。

日本熱処理技術協会賞粉生賞

機能特性研究部 笹野久興

我が国の熱処理技術の開発改良に顕著な業績を挙げたことにより、平成6年5月24日上記の賞を受けた。

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
(本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒2-3-12
TEL(03)3719-2271, FAX(03)3792-3337
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL(0298)53-1000(ダイヤルイン), FAX(0298)53-1005

通巻 第427号
編集兼発行人 石 井 利 和
問 合 せ 先 管理部企画課普及係
印 刷 所 前 田 印 刷 株 式 有 限 公 司
東京都新宿区東五軒町1-9