

<記事>気相制御研究分野 (2000.1-2000.12) (研究活動報告)

著者	板垣 乙未生, 日野 光久, 大塚 誠, 小林 忠之, 清水 保史, 千葉 広樹, 磯川 真治, 大井 淳, 竹田 由彦, 亀谷 真太郎, 鈴木 基彦, 中村 充
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	56
号	1/2
ページ	124-125
発行年	2001-03-01
URL	http://hdl.handle.net/10097/34352

【研究活動報告】 気相制御研究分野 (2000. 1~2000. 12)

教 授 : 板垣乙未生

助 教 授 : 日野光久

助 手 : 大塚 誠

研究留学生 : D. G. Mendoza

大学院 生 : C. Wedel, H. M. Henao, 小林忠之, 清水保史,
千葉広樹, 磯川真治, 大井 淳, 竹田由彦,
亀谷真太郎, 鈴木基彦, 中村 充

本研究分野では、レアメタル合金および非鉄ベースメタルの気相制御を中心とした高温プロセスに関する研究を行っている。2000年の研究活動の概要を以下に紹介する。

1. スパッタリング法により作製された Ni₂MnGa 合金薄膜の特性評価

Ni₂MnGa 合金は強磁性と形状記憶特性の2つの機能を有する多機能材料である。本合金をスパッタリング法により薄膜化した場合、粒径の微細化や結晶配向性などが生じ、バルク材での欠点とされる脆性の改善、また、応答速度の向上が期待され、マイクロマシン用のアクチュエータへの応用が考えられる。そこで、スパッタリング法により成膜条件（ターゲット組成、高周波電力）を変化させて Ni₂MnGa 合金薄膜を作製し、基板から剥離した後、種々の熱処理を施して、組成、組織、変態温度について調査した。薄膜の組成は、高周波電力の増加に伴い、ニッケルおよびマンガン含有量は単調に減少し、ガリウム含有量は増大した。一方、熱処理温度には影響されなかった。成膜したままの薄膜の組織は、柱状組織を持つ結晶質となった。熱処理を施すことによりその間隔は広くなり、1073 K では柱状組織が不明瞭となり、熱処理温度の上昇に伴い析出物 (MnO) が観察された。また、薄膜の変態温度は、薄膜中のニッケル含有量の増加に伴い上昇し、キュリー温度はわずかに低下した。そこで、成膜条件を変化させることにより、薄膜の変態温度などを制御できることがわかった。

2. Ni₂MnGa 強磁性形状記憶合金薄膜の開発

従来の形状記憶合金は、熱あるいは外部応力場に対するセンサーおよびアクチュエータとしての機能性を有する材料として考えられてきた。一方、磁場により形状記憶効果を制御できれば、その応答速度はさらに向上し、制御系は単純化されるとともに遠隔操作が可能となる。Ni₂MnGa 合金は強磁性の温度領域内でマルテンサイト変態を起こし、外部磁場で制御される形状記憶効果の発現が期待される材料の1つである。本研究では、基板から剥離後に 1073 K で 3.6 ks の熱処理を施した Ni₂MnGa 合金薄膜を用いて形状記憶特性を調査した。マルテンサイト変態温度が室温以上である合金薄膜に対して室温で曲げ変形を加えた後、加熱した結果、逆マルテンサイト変態に起因する形状回復が確認された。本合金薄膜の機械的特性（弾性率、回復ひずみなど）および外部磁場に伴う形状記憶効果の発現に関しては、現在調査中である。

3. スパッタリング法により作製された LaNi₅ 合金薄膜の水素吸蔵特性

水素吸蔵合金薄膜は、水素透過膜電極、水素の分離・精製膜および各種センサーなどへの応用が期待される。本研究では、スパッタリング法により成膜条件（基板材料、高周波電力、基板温度など）を変化させて LaNi₅ 合金薄膜を作製し、薄膜の組成、組織、構造を系統的に調査した。

また、水素吸蔵特性を評価した。薄膜のニッケル含有量は高周波電力の増加に伴い単調に減少した。薄膜の構造は、高周波電力および基板温度の増加に伴い非晶質から結晶質へと変化した。ニッケル基板上に作製された薄膜の水素吸蔵量は、ガラス基板上に作製されたものに比べて増大し、バルク材のものに近くなった。

4. Ni-Mn-Ga 合金の高温相関係と熱力学的性質

Ni-Mn-Ga 合金の溶製および焼鈍プロセスの基礎として重要な本合金系の高温相関係を拡散対実験および急冷試料の組織観察により 1073~1273 K の温度で定め、強磁性形状記憶特性を有する Ni₂MnGa 合金を中心とする β 固溶体相の安定組成領域を確定した。また、急冷試料の結晶構造と合金組成の関係を明きらかにした。さらに、β 相中のマンガンの活量などの熱力学量を CaF₂ 固体電解質を用いた起電力測定法により 973~1073 K の温度域で求め、sublattice model に基づいて結果を解析した。

5. 還元拡散法による水素吸蔵合金粉末の直接製造

合金構成金属の混合・溶融→凝固→粉体化という従来の水素吸蔵合金粉末の製造法に置き替わる省エネルギー・低コスト化プロセスとして、カルシウムを還元剤として用い、酸化物原料から直接的に合金粉末を得る還元拡散法の適用を Ti-V-Ni 系 BCC 合金および Zr-Ni-Mn 系ラーベス合金に対して試みた。Zr-Ni-Mn 合金では、副相をほとんど含まず格子定数の大きい ZrNi_{1.3}Mn_{1.1} 合金が優れた水素吸蔵特性を示すことが明きらかとなった。また、組成の均一な Ti-V-Ni 合金粉末を得るためには合金中のニッケル含有量の制御が重要であることが分かった。

6. Ni-H 系二次電池材料の再生法の開発

高価なレアメタルで構成されている Ni-H 系二次電池の負極活物質を使用済み電池から効率的に回収するため、負極活物質と水素化カルシウムの混合体を高温で加熱して負極中酸化物から希土類金属-ニッケル合金を得る工程、B₂O₃ フラックスを添加して熱還元工程で副生する CaO をスラグ化するとともに負極中の合金を溶融し、スラグと分離して回収する工程とから成るプロセスを提案した。本プロセスを具現するため、レアメタル酸化物の還元反応、合金化反応などの機構やこれらの反応に及ぼすプロセス条件の影響について調べた。

7. 溶融混合酸化物中の重金属成分の揮発特性

スラグや焼却灰などの二次産物中の重金属成分の除去に有用な揮発プロセスの基本として重要な溶融酸化物融体中の重金属成分の平衡蒸気圧を堅型流動法装置を用いて測定した。溶融 FeO_x-SiO₂ 基スラグ、FeO_x-SiO₂-CaO-Al₂O₃ 基スラグ中の鉛、ヒ素、アンチモン成分の平衡蒸気圧とこれらの成分のスラグ中濃度、スラグの塩基度、酸素分圧、温度などとの関係を体系的に明らかにした。