

乙
報告番号 * 甲 第 3552号

主論文の要旨

題名

ガス蒸発法における単体超微粒子
および二成分系超微粒子の成長

氏名 大野武久

主論文の要旨

報告番号

※第2号

号

氏名

大野 武久

緒言

ガス蒸発法により作製される超微粒子に関する研究の歴史的背景を概説する中で、本研究の目的を明らかにし、かつ本論文の構成を概要した。

第1部 単体金属超微粒子および二元合金系超微粒子の成長

第1章 序

ガス蒸発法においては超微粒子の集団から成る煙が内部構造を示すことが知られており、本研究ではその内部構造との関連で単体超微粒子の成長について調べる立場を述べた。次に、ガス蒸発法により作製される二元合金超微粒子に関する従来までの研究においては、合金超微粒子の成長過程についてはほとんど触れられていないことを指摘した。それを受けて本研究においては、4種類の二元合金系に対して超微粒子を作製し、ガス蒸発法における二元合金の蒸発に関して検討することを述べ、さらに合金超微粒子が二元蒸気からの凝縮を経て成長することを指摘し、冷却途中における析出過程についても検討することを述べた。

第2章 実験方法

本章では、単体超微粒子および合金超微粒子を作製する方法および作製条件について述べた。次に超微粒子の結晶構造および形態を主に電子顕微鏡を用いて調べる方法について述べた。

第3章 単体金属超微粒子の成長

本章では第1に、Alの煙の幅と内部構造の観察に続き、Al超微

主論文の要旨

報告番号

※^乙第

号

氏名

大野 武 久

粒子の粒径および煙の単位体積中に含まれる粒子総重量が不活性ガスの種類と圧力ならびに成長場所により変化した結果から、ガス蒸発法における単体金属超微粒子の成長過程を明らかにした。第2に、Fe、CoおよびNi超微粒子の鎖状連結状態は煙の成長領域により異なることを指摘し、かつそれら超微粒子の晶癖を明らかにした。第3に、酸素を含む雰囲気中において成長したMg超微粒子の酸化の程度が煙の外部領域に向かうほど著しかった結果から、この酸化が金属蒸気の凝縮過程において起こると結論した。第4に、煙の外部領域で成長したMg超微粒子の中に種々の双晶超微粒子を見出し、それらの双晶面が(10.1)、(10.3)、(11.1)および(11.2)であることを明らかにした。

第4章 蒸気圧がほぼ等しい成分金属から成る二元合金系の超微粒子

本章では、Cu-Au合金材料およびCu-Al合金材料をArガス中で蒸発した場合の、蒸発の進行に伴う超微粒子の組成変化に基づき、前者の系に対しては蒸発しにくいAuの存在によりCuの蒸発が抑制されることを指摘し、後者の系に対しては包晶反応・共晶反応が成分金属の蒸発に影響を及ぼすことを指摘した。

第5章 蒸気圧が大きく異なる成分金属から成る二元合金系の超微粒子

Cu-Zn系およびCu-Mg系の合金超微粒子はそれぞれの成分金属を近接した二つの蒸発源から蒸発する方法により作製したが、ここではまずその煙の形態観察に続き、超微粒子の結晶構造と晶癖を示した。これによって、バルクで知られるほとんどすべての合金相が同時に成長することが見い出され、かつ煙の横断面上の各成長領域における超微粒子の組成がそれぞれほぼ一様であったことから、合金超微粒子は二元蒸気からの凝縮を経て成長することを明らかにした。

主論文の要旨

報告番号

※^乙第

号

氏名

大野 武久

次に、単相超微粒子は結晶構造を反映した晶癖を示すことを指摘したのについで、二つの相から構成された超微粒子の形態を明らかにした。その中で、二つの相が常に特定な方位関係を示した結果から、高温において単相超微粒子として生成された後にその相から他の相が析出する過程が存在することを指摘し、さらに超微粒子はその粒径が小さいことを反映した晶癖を示すことを明らかにした。

第6章 まとめ

本章では、まず4種類の二元合金系とも二元蒸気からの凝縮を経て合金超微粒子が成長すると結論することができることを示し、凝縮後の冷却過程における特徴についてまとめた。また合金相に特有な晶癖についてまとめた。

第I I部 アルカリハライド二成分系超微粒子の成長

第1章 序

本章では、まずアルカリハライドは二成分系超微粒子の成長過程を調べるのに適した材料である理由を述べた。次に本研究で取り扱うNaCl, NaBr, KCl, KBr, RbCl, RbBrおよびCsClの内の二つを成分とする合計19種類の二成分系を五つのグループに分類する基準について述べ、第I I部の構成を概要した。

第2章 実験方法

最初に、混合材料を一つの蒸発源から蒸発することにより二成分系超微粒子を成長させる方法および作製条件について述べ、続いて捕集方法・観察方法について述べた。またその際に生ずる煙を示した。

主論文の要旨

報告番号	※ ^乙 第	号	氏名	大野武久
------	------------------	---	----	------

第3章 単体超微粒子

本章では、まず6種類のNaCl型構造をもつ単体超微粒子に対して観察された形態を述べ、次にCsCl超微粒子の特徴を述べた。

第4章 第1グループ超微粒子(全率固溶体系)

このグループに属する二成分系の超微粒子の格子定数はいずれもベガードの法則から正の側へずれる傾向を示したことを指摘し、その理由としては固溶体相を形成する際に導入されると予想される格子欠陥の存在を挙げた。

第5章 第2グループ超微粒子(二相分離系)

このグループに属する3種類の二成分系のいずれに対しても、超微粒子は互いに平行方位関係を示す二つのブロックから構成されていることが多かった。その形態は一つのブロックがほぼ立方体の形状を示すのに対し、他のブロックはその一部を取り囲むように存在するものであったが、特にその二つのブロックの形は各二成分系に固有な組成を境に逆転した。NaCl-KCl系の場合、その組成はちょうど二相分離曲線の臨界点における組成に対応しており、これら二つのブロックから成る超微粒子の成長過程を二相分離曲線との関連で説明することができた。他の2種類の二成分系に対しては本実験で観察された超微粒子の形態の組成変化に基づき二相分離曲線の存在を推定した。

第6章 第3グループ超微粒子(共晶系)

このグループに属する2種類の二成分系とも、共晶組成から大きくはずれた超微粒子は互いに平行方位を示す二つのブロックから構成されていたのに対し、共晶組成付近の超微粒子ではそうでなかった。こ

主論文の要旨

報告番号

※ 甲^乙第

号

氏名

大野 武 久

の結果から、共晶反応を示す相図との関連でその成長を説明した。

第7章 第4グループ超微粒子（四元系）

このグループには4種類のイオンを含み、かつ室温で全率固溶体を形成しない五つの二成分系が属している。この超微粒子において最も特徴的なことは、軽いアニオンは軽いカチオンと結合し、重いアニオンは重いカチオンと結合するようにイオン交換がなされることであり、このイオンの組み合わせは格子エネルギーの和が小さくなることから妥当であると考えられた。しかも二つの蒸発源からそれぞれの成分を蒸発した場合にも混合材料の蒸発の場合と同様な結果が得られたことから、このイオン交換は二成分蒸気からの凝縮過程においても起り得ることが結論された。またこのグループでは、三つのブロックから構成される超微粒子がしばしば見いだされた。

第8章 第5グループ超微粒子（CsCl型とNaCl型とから成る二成分系）

このグループに属する3種類の二成分系とも、その超微粒子はCsClブロックとNaCl型構造をもつブロックの二つから構成されており、両ブロック間の界面には特定な方位関係が認められた。特に最も頻繁に観察された方位関係は、その界面においてアニオンとカチオンとが最近接になる配置であるため、妥当であると考えられた。

第9章 まとめ

アルカリハライド二成分系超微粒子は二つのブロックから成り、その形態は相図を反映していた。この特徴の由来は、アルカリハライドの熱伝導率が小さいことおよび二相の界面エネルギーが大きいことにあると考えられた。最後に、アルカリハライド二成分系超微粒子の成長過程をまとめ、二成分蒸気からの凝縮相は液体であると推定した。