

## 材料物性学講座 結晶物性工学分野

### L1<sub>2</sub> 型 Co<sub>3</sub>(Al,W) の力学特性

近年 Co-Al-W 系において、Ni 基超合金と同様の微細組織形態を有する fcc-Co/L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W) 二相合金が見出され新規耐熱構造材料として注目されている。しかし析出強化相である L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W) 相の力学特性はほとんど明らかになっていない。本研究では L1<sub>2</sub>-Co<sub>3</sub>(Al,W) 単結晶の弾性定数などを調べると共に、多結晶材の引張・圧縮変形における塑性変形挙動を調べることを目的とした。まず、得られた単結晶弾性定数から求めた Cauchy 圧の値から Co<sub>3</sub>(Al,W) が延性的な変形挙動を示すと予測され、弾性異方向性が大きいことから cuboidal 組織の形成に有利であることがわかった。また圧縮変形における降伏応力は、室温以下では温度の上昇とともに急激に減少した後、室温から 973 K まで単調に減少し、973～1073 K の狭い温度範囲で逆温度依存性が見られた。TEM による転位組織観察の結果、すべての温度範囲において APB を挟んだ 1/2[110] タイプの部分転位に分解していることを明らかにした。

### Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> の空孔規則構造とリチウム拡散挙動の相関

リチウム二次電池高容量化のための新規負極材料として、Sn や Si を含む金属間化合物が注目されている。電極材料の特性は一般に電極内における Li の拡散挙動に支配されるため、電極材料中の空孔の濃度や規則配列などに依存すると予想される。本研究では空孔配列の規則-不規則変態ならびに空孔配列の組成依存性を有する Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 単結晶を用いて、空孔規則配列とリチウム二次電池負極特性との相関に関する基礎研究を行った。

Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> の高温相は組成によらず六方晶系 B8<sub>2</sub> 構造をとるのに対し、低温相は B8<sub>2</sub> 構造を基礎とする変調構造を有し、その変調周期は組成に依存して変化する。Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 相の定電流充放電試験における充放電容量は、主として試料内の Li の拡散速度を反映しており、結晶方位および組成に強く依存する。得られた結果から、高い充放電容量を得るには、Li 拡散パスのボトルネックのサイズを大きくし、同時に空孔規則配列による空孔列の連続性を高くすることが有効であることを見出した。

### Mn 添加 Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> チムニーラダー化合物の結晶構造と熱電特性

Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> の高温相は、チムニーラダー構造と呼ばれる、遷移金属原子からなる副格子（チムニー）と Si 原子からなる副格子（ラダー）が重ね合わさったような特異な結晶構造を有する。これまでの研究の結果、Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> に Re を添加すると幅広い組成領域において Si 副格子の周期の異なるチムニーラダー相が数多く形成され、Re 置換量の増加によって熱電特性の向上が認められた。しかし、固溶限に達し Re 置換による更なる向上が見込めないため、より幅広い組成領域を有すると考えられる

Ru-Mn-Si 系に着目し、形成されるチムニーラダー化合物の結晶構造と熱電特性の相関を得ることを本研究の目的とした。実験の結果、Ru<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Si<sub>3</sub> チムニーラダー相が Re 添加の場合より広い組成範囲 (0.12 < x < 1) にわたって存在することを確認し、無次元性能指数 ZT は x=0.90, 874 K において最大値 0.76 を示し、Ru-Re-Si 系の場合 (最大値 0.60) よりも向上することが確認された。

### La-Ni 系合金の水素吸蔵特性に及ぼすブロック層構成比の影響

La-Ni 二元系に存在する金属間化合物のうち LaNi<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> の結晶構造は LaNi<sub>5</sub> 層と La<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 層が c 軸方向に特定の周期で積層した構造として記述できる。本研究では、これら一連の La-Ni 系金属間化合物の水素吸蔵特性と水素吸蔵放出前後の結晶構造を明らかにし、水素吸蔵特性に及ぼすブロック層構成比の影響を明らかにすることを目的とした。LaNi<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> および La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> の PCT 曲線は低圧で La<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 層が水素化し、高圧で LaNi<sub>5</sub> 層が水素化する 2 段階プラトーを示した。この時、La<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 層の非常に低い平衡水素圧のため、この層に吸蔵された水素は放出されず、可逆的な水素の吸脱は LaNi<sub>5</sub> 層のみで起こる。また、LaNi<sub>3</sub> と La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> は吸脱サイクルによるアモルファス化が進行するが、La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> は良好なサイクル特性を示すことが明らかになった。この原因として、La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> では 1 段階で吸蔵する水素量が少なく、水素化に伴う格子の歪みが小さいことが考えられる。

### L1<sub>0</sub> 構造を有する FePd 単結晶の塑性変形

L1<sub>0</sub> 構造を有する金属間化合物の塑性変形挙動を理解するためには、多くの研究がなされている TiAl 以外の変形挙動を知ることが重要である。本研究では FePd 単結晶の塑性変形挙動を調べ、塑性変形挙動における共通点と相違点を明らかにすることを目的とした。[ $\bar{6}71$ ] と [253] 方位の単結晶の圧縮試験結果から、液体窒素温度から規則不規則変態点近くの 600℃ までの全ての温度域において、普通転位は容易に活動するのに対して超格子転位の活動は非常に困難であることが明らかとなった。TiAl では超格子転位も容易に活動することから変形挙動が異なることが明らかとなった。どちらの転位の CRSS も液体窒素温度から室温までは負の温度依存性を示し、室温以上の範囲では温度に対してほぼ一定の値を示した。電子顕微鏡による転位組織の観察では、超格子転位が TiAl 同様超格子部分転位に分解しているがその分解様式は異なることが明らかとなった。この分解様式の違いが超格子転位の活動の容易さの違いの原因と考えられる。

教授 乾 晴行  
准教授 田中 克志  
准教授 岸田 恭輔  
助教 岡本 範彦