

中に整合析出する  $a_2$  相 (正方晶) 粒子ならびにその近傍から得られた HOLZ パターンを解析し,  $\alpha$  および  $a_2$  両相にまたがって場所の関数として 0.1% 程度の微小な格子変位を見積ることに成功した。

### Structural Characterization of Non-crystalline Materials by the Anomalous X-ray Scattering (AXS) Method (Review)

By Yoshio WASEDA

入射 X 線のエネルギーが各元素に固有な吸収端に近い場合, 異常 (共鳴) 散乱を生じ, 観測される X 線散乱強度は大きなエネルギー依存性を示す。長範囲の規則性を持たない非晶質系について, 通常の回折実験では構成成分ベアの平均構造しか得られないが, 異常散乱を利用すれば異常散乱を強く起こす元素の周囲の環境構造を求めることができる。元素の吸収端は一般に数百 eV 以上離れているのに対し, X 線異常散乱強度のエネルギー依存性の測定は 200 ~ 300 eV の範囲でよいことから, 従来 X 線では難しいと言われてきた原子番号が隣り合う場合でも目的元素を識別し, 目的元素の周囲の環境構造を決定できる。

本稿では新しい構造解析手段である X 線異常散乱の基本原則とその有効性を,  $\text{GeO}_2$  ガラス, Al-Ge-Mn 系金属ガラスおよび Si 基板上に蒸着させた  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$  系非晶質薄膜の結果を例に示した。X 線異常散乱法は非晶質系のみでなく結晶質物質の構造解明にも有効である。Y-Ba-Cu-O 系超伝導酸化物への応用例を用い, 結晶質物質への有効性についても言及した。

### Crystal Growth of the High- $T_c$ Superconductor in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System

By Shigeo HORIUCHI *et al.*

870°C 以上の高温での加熱に際して, Bi 系超電導体内の低  $T_c$  (80 K) 相の小さな円板状結晶粒は高  $T_c$  (110 K) 相のより大きな板状結晶へと成長する。研磨面の SEM 像において, 超電導相以外のいくつかの相がこの結晶成長の過程において常に観察される。EPMA の測定によれば, これらは次の三つとして同定される。すなわち,

(1)  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$ , ここでは Ca の約 8% が Sr で置換されている。

(2)  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_5\text{O}_x$  ( $x \approx 0.4$ ), ここでは 2% 以下の Bi が含まれている。

(3)  $\text{CuO}$ , これらは光学顕微鏡下で異なる色を呈する。

これらの分率に関する段階的な変化によれば,  $\text{Ca}_2\text{CuO}_3$  または/あるいは  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Cu}_5\text{O}_x$  が他の低  $T_c$  相と反応して, 高  $T_c$  相を生成させると考えられる。

### Characterization of Oxide Superconductor by means of X-ray Diffractometry and X-ray Absorption New Edge Structure

By Masao KIMURA *et al.*

超伝導酸化物 Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O 系について X 線回折および XANES による研究を行い以下の結果を得た。

#### (1) Y 系

この系は酸素量により特性が大きく変化する。X 線回折の Rietveld 解析および XANES により, 酸素原子の一次元の秩序配列が超伝導特性と関係あることが明確になった。

#### (2) Bi 系

この系は作製条件により構造の異なる種々の相が存在する。  $T_c = 72$  K,  $T_c = 105$  K の二相についての Rietveld 解析, XANES による構造解析を行った。構造は Y 系と類似した酸素欠損ペロブスカイト型構造であること, Cu の電子状態も Y 系と類似していることが明確になった。Y 系に見られた酸素原子の秩序配列は存在せず, それに代わる秩序化因子が超伝導特性に関係していると考えられる。

どちらの系においても, ある種の長距離秩序が特性と大きく関係しており, 酸化物系の特徴であると考えられる。

### Characterization of Porous Silicon Layers by means of X-ray Double-crystal Diffractometry

By Hiroshi SUGIYAMA *et al.*

Si 単結晶を 50% ずつ酸中, 100 mA/cm<sup>2</sup> で陽極反応させ, 数 nm の小孔が多数存在する多孔質シリコン層を形成した。この多孔質シリコン層 (PSL) の結晶学的性質を X 線二結晶法によつて評価した。その結果, PSL は単結晶であり, 結晶格子が基板シリコンに対して基板表面の法線方向に弾性的に伸びていることがわかった。また, ウエハーの湾曲を伴うことを確認した。格子の伸びは基板の表面方位や抵抗率 (0.55 ~ 33  $\Omega$  cm) にはよらずほぼ一定の値を示した。しかし, 結晶性については (100) 基板上の PSL より (111) 基板上の PSL の方が, また低抵抗率基板上の PSL の方が良いことがわかった。さらに時間とともに PSL の格子の伸びは増加し, 結晶性は劣化することがわかった。これらの結果は, PSL の格子歪みは孔表面に形成される自然酸化膜が原因であるという考えを支持する。

### Microstructure-PTCR Property Relationships in $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$ Ceramics

By Takashi IJIMA *et al.*

Nb 添加した  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  セラミックスは  $\text{PbTiO}_3$  のキュリー温度 490°C で PTCR 特性を示す。本論文は  $\text{PbTiO}_3\text{-TiO}_2$  セラミックスの組織と PTCR 特性の関係

について明らかにする。本系の PTCR 特性は組織を大きく変化させる焼成温度に依存する。特に、PTCR 特性は  $\text{TiO}_2$  結晶粒が結合することによって消失する。 $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  相の界面での比抵抗-温度特性を直接測定した結果、PTCR 特性は  $\text{PbTiO}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の結晶粒界面で発生する。この結果を基に、粒界層構造を有する新しい  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{TiO}_2$  PTCR セラミックスを提案する。

### Microstructural Characterization of Plasma-sprayed Oxide Ceramics

By Kotaro KURODA *et al.*

プラズマ溶射によって得られたジルコン ( $\text{ZrSiO}_4$ ) およびアルミナ-クロミア ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -50 wt %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の皮膜の微小領域の組織と組成について、エネルギー分散型 X 線分光装置を装備した透過型電子顕微鏡によって解析した。ジルコン溶射皮膜は、プラズマ溶射過程における急冷に伴う相分離によって生じたジルコニアとガラス質シリカより構成されていた。粒径の小さなジルコニアは正方晶であるが、大きなものは単斜晶であった。1300°C で焼鈍した試料では単斜晶ジルコニアとジルコンの二相に相変化した。アルミナ-クロミナ溶射皮膜はおもに粒径約 0.4 $\mu\text{m}$  のアルミナ-クロミナ固溶体によって構成されている。また、ある領域では粒界に多数の析出物が観察された。より還元性の強いプラズマガスを用いると、析出物はほとんどすべての粒界に存在していた。これらの析出物は Cr リッチな Cr-Al 合金であると推察された。1300°C の焼鈍によって析出物は消失した。粒界析出物は溶射皮膜の耐摩耗性を劣化させると考えられる。

### Evaluation of Fracture Toughness and R-curve Behaviour of Y-TZP Ceramics

By T. R. LAI *et al.*

The fracture toughness of tetragonal zirconia polycrystals containing 2 and 3 mol % yttria (Y-TZP) were evaluated by 4 measuring techniques which included (1) Double Cantilever Beam (DCB), (2) Vickers indentation technique by direct measurement of radial cracks or Single Indentation Technique (SIT), (3) from the strength dependence of the Vickers indentation load and crack length or the so called Modified Indentation Technique (MIT), and (4) Single Edge Pre-crack Beam (SEPB). There were considerable differences of  $K_{Ic}$  value between the different techniques with these being exaggerated for 2 mol % Y-TZP material. It was found

that SEPB and DCB techniques gave the most conservative and consistent estimates of  $K_{Ic}$ . The SIT technique was very sensitive to the indentation load for 2Y-TZP, estimates of  $K_{Ic}$  decreasing with increasing load. It was found that  $K_{Ic}$  increased with the ratio of transformation zone size to crack length. Recommendations for determination of  $K_{Ic}$  of TZP materials are made. R-curve behaviour and  $K_{Ic}$  in various environments were determined by the DCB technique. The monoclinic content of different specimen surfaces including as-sintered, as-polished and fracture surface have also been analysed by X-ray diffraction.

### Characterization of Surface Segregation and Selective Oxidation of Manganese in Fe-30Mn-9Al Alloy with Auger Electron and Secondary Ion Mass Spectrometry

By Kazunori SATO *et al.*

A detailed characterization of the ceramic-metal interface was carried out for a  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ni system bonded in vacuum at 1273 K. High resolution electron microscopy and analytical electron microscopy were used in the characterization of the interface. Reaction products such as nickel silicides were not present at the interface. It was demonstrated that  $\text{Si}_3\text{N}_4$  reacts with Ni in accordance with the solid-state reaction mechanism proposed in this study. The final reaction product is thought to be Ni with Si and N in solid solution.

### High Resolution and Analytical Electron Microscopy Study of $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Ni Bonded Interface

By Manuel E. BRITO *et al.*

Fe-30Mn-9Al 合金における表面酸化過程をオージェ電子分光および二次イオン質量分析により、*in-situ* に測定した。超高真空下での酸素露出により、室温ではアルミニウム原子の選択酸化および表面偏析が起こるが、反応温度の上昇に伴い鉄およびマンガン原子の酸化が顕著となる。特にマンガン原子の酸化は高温において、その表面偏析傾向とともに優先的に起こり、高酸素露出では支配的な酸化過程であることが明らかとなった。本合金系の高温および高酸素圧における酸化物ノジュールの形成による酸化抵抗の低下は、マンガン原子の合金表面での富化がマンガン酸化物の生成を容易にし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  保護皮膜の形成を抑制するためであると結論づけられる。

会員には「鉄と鋼」あるいは「ISIJ International」(1989年1月より「Trans. ISIJ」より改題)のいずれかを毎号無料で配布いたします。「鉄と鋼」と「ISIJ International」の両誌希望の会員には、特別料金5000円の追加で両誌が配付されます。