酸化ベリリウムに関する研究

1972

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第２号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

目　　次

1.　研究の経過 …… 1
1. 1　研究の背景と研究の目標 …… 1
1. 2　研究構成員 …… 2
1. 3　重要研究題目の選定と分担，および研究計画 …… 3
1. 4　主な研究経過の一覧表 …… 6
2.　研究結果の概要 …… 7
2. 1　発表成果の一覧 …… 7
2. 2　各　論 …… 8
2. 2. 1　高純度 BeO 粉末原料の調製およびその化学分析に関する研究 …… 8
2. 2. 2　高純度易焼結性 BeO 粉末の調製に関する研究 …… 14
2. 2. 3　易焼結性 BeO 粉末の初期焼結過程とその機構に関する研究 …… 31
2. 2. 4　BeO 粉末のホットプレス焼結に関する研究 …… 36
2. 2. 5　BeO の薄膜および単結晶の育成に関する研究 …… 39
2. 2. 6　BeO など耐熱性セラミックスの高温物性の測定に関する研究 …… 56
2. 2. 7　その他関連研究 …… 60
3.　残された問題点 …… 65
4.　ま　と　め …… 70

1. 研究の経過

BeOの研究に関する第2研究グループは，昭和42年4月山内所長を兼任のグループリーダーとして5名の研究員をもって設立され，6月10日には鈴木弘茂が同リーダーに就任した．順次人員が補充され，43年4月には10名に達した．発足後5か年昭和47年3月31日で解散するまで各種研究装置，設備の充実を図りつつ，延6名に及ぶ客員研究官の助言を受けながら当初の目標に向って一連の研究を実施した．BeOが極めて有毒な物質であり，必要な防護施設を整備しながらその取扱いに習熟するのにかなりの日時を費したために，研究の進展速度がかなり遅く，未だ多くの点で目標を達成するに至っていないのは残念であるが，2～3の重要な課題については一応の成果を収め，各方面に少なからぬ寄与をなしつつあることは慶ばしいことである．

以下にさらに詳しく，この間の経緯を報告する．

1.1 研究の背景と研究の目標

Beは周期律表第II属金属中で最も原子量の小さい元素であり，BeOの比重も大きくない．BeOはX線や極超短波に対して極めて大きな透過性をもち，また高速中性子の減速能が大きく，熱中性子の吸収が非常に小さい．(n・2n) 反応によって中性子を増殖する作用がある．

MgOに比し機械的強度や硬度が大きく，Al_2O_3に近い．高温における蒸気圧は小さく，安定性が大きい．たとえば真空中炭素と接触しながら2100℃まで使用出来ると言われており，金属酸化物中で最も還元され難い．融点は2570±30℃であるといわれており相当に高く，実用上優れた耐熱性を有している．電気絶縁性に富み高温にいたってもその性質の劣化は少ない。すなわち，比抵抗は1000℃で$9\times10^{13}\Omega-$cm，2000℃でなお$8\times10^{8}\Omega-$cmである．

特筆すべきは，熱伝導度の極めて高いことであり，その常温附近の値約0.55cal/cm・sec・℃は金属アルミニウムに近くむしろそれよりもやや高い．もちろん酸化物中最大でしかも飛抜けて大きい．したがってBeOによって，急冷，急熱など温度の急変によく耐える材料ができる．

BeOは上記のような極めて優れた，あるいは類例を見ない特性を有しているから，従来から既に真空管部品，アンテナ窓，X線透過用窓，多くの電子装置や電流遮断器の構成材料，とくに熱伝導性や放熱性を兼ね備えた耐熱性の大きな電気絶縁材料として実用化されている．ロケットや宇宙船など宇宙開発に関連した装置，原子力工業における中性子反射材，減速材などに用いる材料としても盛んな研究が行なわれた．高温で使用する坩堝，熱電対保護管など高級な耐熱磁器として研究室で，また溶融アルミニウムを扱うパイプその他として冶金工業の分野での需要も増加しつつある。各種放射線の透過率や吸収に対する特性が人体のそれに近く，いったんそれらから吸収したエネルギーは加熱により放出されるという熱ルミネッセンス特性が注目され，合理的な放射線の線量計がBeOを用いて開発されつつある．

今後，科学技術の進展に伴って，さらに幾多の新しい用途が開けてゆくと考えられる．それらの多くは単なる構造材料的なものではなく，貴重な機能材料として登場する可能性が多いと考えられる．

以上のようなBeOの各種の注目すべき特性とそれにもとづく多くの用途，将来の可能性が，第2研究グループの研究の対象としてこのものが選ばれるにいたった背景の主なものである．さらにBeOが現在非常に高価な原料であるということと，とくに極めて強い毒性を有し，取扱いを誤ると大きな健康障害をもたらす危険な物質であるということが，国立研究機関で実施すべき研究としてこれを選んだ第2の理由となった．なおそれらの背景や理由に加えるに，BeOが，性質的にMgOにかなり似ており，また結晶構造的にはAl_2O_3に近いことなどから，このものを十分研究して行

くことは MgO や Al_2O_3 のような現在高温度工業や窯業において莫大な需要のある酸化物セラミックスの技術的進歩にも間接的に十分寄与しうるであろうと考えられたことも付記しておきたい。

次に研究の目標をどのような問題に置いたかについて記述しておく．BeO の数々の特性の真によって来たる原因を把握するためには Be 原子の電子的構造をふまえてBeO結晶内における Be-O 間の結合形態，結晶構造とくに対称性や均質性（調和性）などから入って未知の問題を解明してゆく必要がある．しかし，それらは本来物性物理研究所の研究に待つべきものと考え，本研究グループにおいてはむしろいろいろの意味で純粋な完全性の高い BeO 材質を調製しそれによって将来，物性物理学者が研究する際に役立つように基礎科学的に，価値の高い立派な試料を提供することに第1の目標を置くこととした．純粋といい完全というのは，化学的のみならず，結晶構造的にあるいはさらに多結晶体においては制御された任意の組織をもつ材料という意味でこれについては1.3でさらに幾分詳しく説明する．またもちろん，純度や完全性や組織を特性づけ（Characterize）るために精密な化学分析や各種の測定やそれによる機構の解析を実施する必要があることは申すまでもない．それでそのための研究も目標に加えられた．すなわち，焼結性，クリープ，熱伝導度その他の測定に関する研究にも多くの力を振向けた．それらの結果によってはじめて，得られた材料が立派な試料であるという確証を与えることができるのであるが，さらに重要なことは，それらから無機材質の研究における科学的成果と，技術的進歩を生みだす貴重な知見とがもたらされる筈だからである。

1.2 研究構成員

BeO 研究グループの構成員ならびに客員研究官の官職，氏名，任期は次記のとおりである．

なお4度にわたり焼結研究会を開き，主として BeO の焼結に関連した諸問題討議，研究報告などが行なわれた。第2研究グループ員はこれら研究会に出席，傍聴し，有益な示唆を得た．

記

	氏　名	採用年月日	備　考
総合研究官	鈴木　弘茂	42. 6.10～	41. 5.16～
主任研究官	下平高次郎	42.11. 2～	42.10.10～ 併任群馬大
主任研究官	長谷川安利	41.11. 1～	42. 8. 1～ BeO
主任研究官	永長　久彦	42. 7.16～	45. 2. 1 主任研究官
主任研究官	島津　正司	42.10. 1～	45. 6.16第9配置換
研究員	松田　伸一	42.11. 1～	
研究員	松本精一郎	43. 4. 1～	
研究員	進藤　勇	45. 5. 1～	
研究員	池上　隆康	42. 4. 1～	
研究員	田中　高穂	42. 4. 1～	
研究員	森　泰道	43. 4. 1～	45.10.1～ (研究員)
客員研究官	国谷　保雄	44. 5.16～ 46. 5.15	
客員研究官	水渡　英二	44. 8. 1～ 46.10.31	
客員研究官	上田　隆三	44. 8. 1～ 46.11.30	
客員研究官	大石　行理	43. 2. 1～	
客員研究官	児島　弘直	42.11. 1～ 43. 3.31 43. 4. 1 45. 3.31	
客員研究官	飯田　修一	46. 9. 1～	

焼結研究会

回	年月日	議　題	出　席　者
1	44. 3. 20	当研究所における焼結に関する研究の現状報告と諸問題の討議	鈴木弘茂（東工大）水渡英二（京大） 上田隆三（早大）浜野義光(京都セラミック)
2	45. 3. 9	(1) 粉体の特性と焼結性について (2) 加圧焼結機構について	上田隆三　浜田義光 早川宗八郎（東工大）水渡英二
3	46. 3. 18	(1) 粉体の化学と焼結性 (2) 酸化物セラミックの焼結機構に関する新提案	鈴木弘茂　水渡英二 早川宗八郎　上田隆三

4	47. 1. 20	(1) 薄膜における焼結現象 (2) 複合焼結の解析法 (3) 硫酸アルミニウムから分解したアルミナの焼結 (4) アルミナ磁器の焼結	上田隆三　水渡英二 浜野義光　早川宗八郎 小松和蔵（東工大）　加藤修三（名工試） 桑山則彦（東京医科歯科大）

1.3 重要研究題目の選定と分担および研究計画

前々項1.1で述べた研究の目標のなかで，いくつかの具体的な研究題目を選定し，夫々の分担を決めて研究を開始して行なったわけであるが，その経過を順次説明する．研究計画の詳細は各年度の業務計画を参照されたい．

1.3.1 高純度の BeO 粉末原料の調製およびその化学分析方法に関する研究

高純度あるいは超高純度の材料が如何に必要であるかということは，アルミニウムや亜鉛のような金属において，一般の純度のものと高純度のものとの間に驚く程大きな性質の差が見い出されて以来，金属材料の研究分野で特に喧伝されている．またゲルマニウムやシリコンのような半導体において素材の超高純度であることが絶対的必要条件になっていることは余りにもよく知られている。非金属無機材質においてその材質の本来の姿を知るのに果たしてどれ位の純度が必要なのかは実はまだよく知られていない．対象とする性質によって不純物（あるいは不完全さ）の影響はかなり広い範囲で変わることはもちろんであるが，従来これらの材質ではあまり純度の高いものが得られていないことが多いので調べようにも調べる資料がなかったといってもよい．

BeO は原子炉の減速材に使用しようとする研究が盛んに進められたために酸化物セラミックスの中では比較的高純度のものが得られている方であるが，しかし現在でも99.99％（4ナイン）以上の高純度品を得ることは容易ではない。そこで SiO_2，Al_2O_3 などの特に少ない4～5ナインのものを得ることをまず第1の目標とした．これらは最近の微量分析における不純物の濃縮方法と連続密封溶媒抽出法とを併用する方法を用いて研究することとした．一部，塩化物蒸留法についても検討を加えた．分担は下記のようである。

①—① 高純度 BeO 中の微量不純物元素の分析
分担者：永長久彦，一部は第1研究グループ（SiC）の石井一氏と共同で行なった．

①—② 高純度ベリリウム塩の調製

分担者：下平高次郎，永長久彦，森泰道。溶媒抽出法と均一沈澱法により高純度の $Be(OH)_2$ を得る方法につき研究．とくに連続溶媒抽出装置の開発当初は下平主任研究官が主としてこの仕事にあたり，抽出条件などが解明された後は永長主任研究官と森研究員に引継がれた。そして①—①と緊密な連繋をとりながら装置の運転と改良を繰り返して行なった．得られた一部の高純度試料は他の研究用に提供された．

塩化ベリリウムの減圧蒸留による精製法についても鈴木総合研究官らが研究し種々検討を加えた．

1.3.2 高純度易焼結性 BeO 粉末の調製に関する研究

高融点酸化物では一般に高純度になる程焼結が困難となり，極めて高い温度に加熱しなければ緻密な焼結体は得難いと長い間考えられていた．そしていわゆる鉱化剤とか添加剤とかいうものを加えて行なう焼結研究が極めて多数行なわれてきた．BeO においても CaO，SrO あるいは MgOなど数％加えることが有効なことが報告されている．しかし，それではせっかくの高純度 BeO 粉末を得てもその価値は大きく減退してしまう．一方，焼結理論が徐々に体系づけられ，また原子炉材料のような高い純度を必要とし添加剤の使用を好ましくないとする分野の出現から，出発母塩の選択，仮焼条件その他により，いわゆる易焼結性粉末（Sinterable Powder）が得られ，これを使用すれば高純度高融点の酸化物でも従来考えられていたよりも200～400℃あるいは，それ以上も低い温度で十分焼結し得ることが，Al_2O_3，UO_2，ThO_2 などで実証され，BeO でも同様なことが

既に日本碍子㈱で技術的には立派に達成されている．しかし易焼結性粉末がいかにして得られるか，それらが何故に易焼結になるのか，その焼結の機構などに関する基礎科学的な解明はまだ十分には行なわれていない．結晶粒子の過度の成長を抑制しつつ充分密度の高い焼結体を得ることは，強度の大きな，そして放射線損傷に強い製品を得るためにも根本的に必要であって，それは出来る限り低い温度で短時間に焼結を完了させうる易焼結性粉末を得ることが前提となる．このような理由でこの1．3．2の研究題目を第2番目に選定したのである．この目標に対しては，母塩の種類，その調製および熱分解，仮焼の雰囲気，温度および時間，得られた BeO 粉体の形態，表面状態および吸蔵ガスなどの諸特性，さらに焼結性の概略の比較などについて組織的な研究を行なうこととした．これらは松田伸一，池上隆康および松本精一郎らの研究員が分担することとした．

1.3.3 易焼結性 BeO 粉末の初期焼結過程に関する研究

非金属無機材料は多くの場合，焼結によって形づくられる．電融鋳造法，ガラス—失透法，その他も用いられることがあるが何といっても焼結が最もしばしば用いられる．一方，多結晶質の固体材質の性質は化学的組成および純度のほかに，前に述べたように，構成結晶の粒度，形状，配向性，気孔の大きさ，形状，分布状態，粒界の性質などいわゆる微細組織あるいは高次構造によって大きく影響されるが，これらは焼結の方法によって大部分決まってしまう．金属材料のように圧延，鍛造などによる加工効果を期待したり焼入焼鈍により組織を改良することも難かしい．それで焼結の機構を解明し，それを活用し所望の組織をもつ無機材料を自由に製造する技術を開発することが，我々に課せられた一つの大きな研究課題である．

焼結を詳しく見ると初期，中期，末期の3つの過程に分けて考えると便利である．従来，初期および中期過程が最も多く研究されているが，易焼結性粉末では極く初期に非常に急速な，大きな収縮を伴う過程がありこれが易焼結性の特徴のように思われる．しかしその過程の機構は現在ほとんど解明されていないので第2研究グループの第3の研究題目としてこれを選定した．この研究は鈴木弘茂総合研究官が分担し，松田伸一研究員らとも連繋をとりつつ解析を進めた．

1.3.4 BeO 粉末のホット・プレス焼結に関する研究

常圧下における焼結に比べて，加圧下で燃結するとより短時間で理論密度に極めて近い材料が得られるからホット・プレスに関する研究が盛んになっている．熱伝導度，クリープその他の研究を行なう際には，試料として気孔率の出来るだけ小さい緻密なものが好ましいが，上記1.3.3の項では，その目的に対し十分なものが得られる見込みが少ない．そのためにホット・プレス焼結法を進展させることが必要であるし，かつ，その過程において焼結理論を体系化するのに役立つ幾多の知見が得られるであろうという期待ももてるからこの研究を実施することとした．この研究は下平高次郎主任研究官（現在第11グループ総合研究官）が担当した．

1.3.5 BeO の薄膜および単結晶の育成に関する研究

薄膜では固体表面の性質が強調されてくるという点で，微粉末と共通したところが多い．電子顕微鏡の発達により薄膜の微細構造や成長過程が詳細に研究できるようになり電子顕微鏡の中で微粒子の接合，合体など焼結の素過程ともいうべき現象が直視的に観察されている．また電子工業の進歩に伴って薄膜が工業製品として実用化されている．このように薄膜は，微粒子の焼結現象を側面より解明してゆく上で極めて興味深いものがあり，薄膜の物理的測定をするための試料として，また実際の電子材料としても大きな価値がある．しかし金属による薄膜の研究が最近10～15年位の間に静かなブーム状態にあるのに対し非金属では未だ甚だ少ない．このような状況にかんがみ，第2研究グループにおいては，この研究に一つの目標を置いた．島津正司主任研究官，松本精一郎研究員がこれを担当し，早稲田大学教授上田隆三客員研究官の指導を受けて研究した．鈴木総合研究官も，化学蒸着法によりこの方面の研究を分担した．

単結晶が，無機材料の研究においても極めて重

要であることは改めて詳説するまでもなかろう．相当に完全性の高い固体として各種の基本的物性の測定にかなり大きな単結晶が必要であるし，育成の過程を経て結晶成長に関連したいろいろの知見が得られる．さらに BeO 単結晶の場合，大きなものが得られればそれ自身工業材料としても貴重な価値をもっている．

単結晶の育成方法には従来から，気相反応法，気相分解法，フラックス法，水熱法など各種の方法が研究されているが，まだ十分大きなものが確実に得られるにいたっていない．大型の単結晶を得るには大きな設備が一般に必要とされており，また長期間にわたる忍耐強い研究を繰り返す必要があるが，以前鈴木総合研究官が東京工業大学において予備的に研究をしたフラックス法において1～2mm程度の単結晶を得た経験を有しているので，この方法をまず発展させて行くこととし，次に水熱法をも手掛けてゆくという方針をとった。発足当時この方面の特技経験を有する研究員が本研究グループにはいなかったので山梨大学の児島弘直助教授（客員研究官）の指導を受けて長谷川安利主任研究官（企画課と兼務）がこれに当たることとした．その後，やはり山梨大の国谷保雄助教授，東大理学部の飯田修一教授などつぎつぎに客員研究官に依嘱，指導を受け45年度からは進藤勇研究員が着任し，水熱法を加え主力となってこの方面の研究を担当した．

1.3.6 BeO 焼結体のクリープに関する研究

この研究が充分進められれば，BeO 結晶中における構成イオン，あるいは原子の体積拡散，あるいは粒界拡散，さらに粘性，あるいは塑性流動による物質移動の機構が解明できる足掛りとなり，焼結理論の研究にも非常に有益な情報が得られる．もちろん BeO 焼結体の高温における機械的性質としてそれ自体の価値も高い。先進諸国においては BeO クリープについて既にかなり多くの研究がなされているが，しかし，なお詳細なクリープの機構を説明し得るまでに至っておらず残された問題も多い．とくに本邦においてはこの研究は殆んどなされていないといってよい状態にある．BeOのような融点が非常に高く元来クリープ抵抗の極めて高い材料のクリープ挙動を正確に測定することは技術的に大層難しい．すなわち，試料として十分大きな単結晶が欲しいし，多結晶体にしても純度が高く，粒径，密度など諸点で充分なものが必要であり，測定装置においても均一な温度分布，温度および雰囲気の精密な制御が可能な加熱炉，正確な加重機構，温度および変位の精度の高い測定など難しい問題をかかえている．装置材料にしてもよいものはなかなか得にくい．このようにこの課題はグループの発足当時においては，試料，装置の両面から見て，簡単に実施出来る状況にはないと見なされていた．けれども本研究所においては将来，どうしてもやらなくてはならない研究であるという認識のもとに徐々に準備を進めて行きインストロン試験機など購入をみるにいたって，この問題に取組み将来に備えることとした．担当者としてはセラミックスの取扱いに深い経験を有し，理論的な業績のある下平主任研究官があたることとなった．

1.3.7 BeO などの熱伝導度測定に関する研究

前に述べたように BeO の物性のなかで特別に興味深い点は，その高い熱伝導度であり，金属単体よりその酸化物の方が熱伝導度が高い例はほとんど他に類例をみない．しかもその各結晶主軸方向の正確な値とか，気孔率に対する正確な補正式などまだ知られていない点も少なくない．それで第2研究グループでは，この測定を一つの研究目標としてかかげた．当然，クリープの場合と同様に，単結晶を含めて，好ましい試料の調製と性能の高い測定装置とその取扱い技術とが必要であるが，当分の間は，測定装置の開発整備と BeO 以外の或る程度既知の熱伝導率をもつ試料による測定によってその取扱いに習熟するように努め，試料の準備が出来た後，BeOの測定を実施するように計画した。その際，測定装置としては，(i)十分小型の試片により短時間で測定できること（単結晶による測定を可能にするため），(ii)十分高温に至るまで測定が可能なものとすることを二大目標としてかかげた．純物理学的には極低温における熱伝導度がさらに重要であり，興味がもたれるのであるが，試料の完全性を含めて一層の困難が予想されるので，当面これは考えないこととした．このテーマには田中高穂研究員が深い興味を有してい

たので，その担当者となった．

1.3.8 その他関連研究

以上のほかにも BeO の研究に当っては Be 障害の予防と安全管理が重要な問題となることに注意が払われた．これに対しては全員がそれに協力したが，とくに長谷川安利主任研究官が，中心となって調査と施設の整備に当り万全を期した。定期検診を励行して来たが，グループ解散まで1人の事故者も出さなくて済んだのは，その効果のあらわれであり，同慶の至りである．なお，前に記述した以外に，京都大学の水渡英二教授，九州大学の大石行理教授には客員研究官として，電子顕微鏡を中心とする諸問題，拡散を中心とした諸問題につき折に触れて有効な助言を頂いて来たのでここに併記して深甚なる謝意を表するものである．

研究の問題点と研究計画については，無機材研ニュース第3号（昭和44年1月）にも概要が記載されているから参照されれば幸である．

1.4 主な研究経過の一覧表

歴年を追って主な研究の開始，進行状態など経過を表示すると次表のようである．

主 な 研 究 経 過 の 一 覧 表

課題番号および略称	42年度	43年度	44年度	45年度	46年度	備　考
1. 分析および精製	→ 不純物の微量分析					
		回分法 → 溶媒抽出法	試作と改良 →	連続法 →		
					→ 新技術開発事業団を通して	
		→ 塩化物蒸留法				
2. 易焼結性粉末		→ 熱分解	→ 仮焼条件	→ 焼結性	→	
			→ 表面状態	→ 吸着ガス	→	
3. 初期焼結	→ 動力学（新メカニズムの提唱）					
4. ホット・プレス			→			
5. 薄膜および単結晶		→ スパッタリング法（薄膜）				
			→ 化学蒸着（薄膜）			
		→ フラックス法（単結晶）		（大型フラックス装置導入）	→	
			水熱法（単結晶育成の基礎データ，溶解度の測定）	→		
6. クリープ				→ 試作と改良		
7. 熱伝導		→ (AlN)	(Pyr. C)	(BeO)	→	
8. その他関連研究				→ (SiC)		

2. 研究結果の概要

現在までに BeO 研究グループおよび構成員から学術雑誌，あるいは公の印刷物に発表された研究報告は，関連研究の分を含めて未だ約25編にすぎない．課題の難易にもよるが研究の進度が課題毎に大きく異なったために発表された報告書は，研究グループの全体の目標に対してはなお断片的で，片寄りが著しい．分析，高純度 BeO 粉末の調製（合成），熱伝導度測定などにおいては，一応の成果が収められたが，単結晶や薄膜の育成，クリープなどは十分成果を発表するまでにいたっていない．なお，最近にいたって研究が進展し成果が得られ，報文原稿作成中のものがかなりあるので，ここではそれらを加えて全体的視野に立って成果の概要を取りまとめることとする．なお，中間的な成果については1970年，無機材質研究所の“高純度酸化ベリリウムの研究に関する資料”の中に一部分かなり詳しく記載されているからそれも参照されたい．

2.1 発表成果の一覧

石井一，永長久彦；“サリチリデン—o—アミノフェノールを用いる微量銅の抽出吸光光度定量”分析化学，18,230 (1969).

永長久彦，石井一；“α—ベンゾインオキシムを用いるニッケルの溶媒抽出—紫外吸光光度定量”，分析化学，18,439 (1969).

石井一，永長久彦；“2—（サリチリデンアミノ）チオフェノールを用いる微量ニッケルの吸光光度定量”，日化誌．90,175 (1969)

H. Ishii & H. Einaga ; “Determination of Traces of Constituents with Schiff Bases. Ⅲ. (Extraction-Spectrophotometric Determination of Nickel with Salicylidene-o-aminophenol).” Bull. Chem. Soc. Japan, 42. 1558(1969)

永長久彦，石井一；“クロロ—ピリジン—水銀(Ⅱ)錯体として抽出後，ジチゾンとの配位子交換反応を利用する微量塩化物イオンの間接吸光光度定量”分析化学，18,1211 (1969)

H. Ishii & H. Einaga ; “Determination of Traces of Constituents with Schiff Bases. Ⅳ. (Extraction-Spectrophotometric Determination of Copper with N, N'-Bissalicyldene-2, 3-diaminobenzofuram),” Analyst, 94, 1038 (1969)

T. Hattori, H. Suzuki ; “Properties of Various BeO Powders and Their Sinterability” Bulletin of T. I. T. 90. 4. p. 61 ('69)

鈴木弘茂，松田伸一；“アルミナ質結晶体における微小硬度の測定”；窯業協会誌 77, [5] p. 145 ('69)

石井一，永長久彦；“バナジウム（ⅣおよびⅤ)—カルシクロム錯体およびバナジウム(Ⅳ)—カルシクロム錯体生成を利用するバナジウムの吸光光度定量法”分析化学，19, 3 p. 371 (S. 45)

田中高穂，鈴木弘茂；“The Thermal Conductivity of Aluminum Nitride”. 窯業協会誌78, 5 p. 175 ('70)

“高純度酸化ベリリウムの研究に関する資料” ('70) 無機材質研究所編

石井一，永長久彦；“2-(サリチリデンアミノ）チオフェノールを用いる微量銅の抽出—吸光光度定量”日化誌 91, 8, P. 734 ('70)

石井一，永長久彦；“N. N'-ビスサリチリデン-2, 3-ジアミノベンゾフランを用いる微量ニッケルの抽出吸光光度定量”分析化学19, 10, 1351

H. Ishii, H. Einaga ;“Alpha-Benzildioxime Complexes of Copper (Ⅱ)-A Study by Solvent-Extraction-” Bull. Chem. Soc. Japan 43. 9. p. 2970.

S. Hosoya, T. Fukamachi, M. Shimazu ; “Electron State in AlN Studied by Compton Scattering Measurement” J. Phy. Soc. Japan 30, 1, ('71)

下平高次郎；“マグネシア結晶体のクリープについて”耐火物 23, 2.

H. Einaga, H. Ishii ; “Complex Formation of Beryllium(Ⅱ) with Thorin : Reinvestigation

and an Improved Spectrophotometric Determination of Beryllium" Anal. Chim. Acta 54 p. 113 ('71)
永長久彦，石井一，岩崎岩次；"ブロモ—イソキノリン—水銀(II)錯体として抽出後，ジチゾンとの配位子交換反応を利用する微量臭化物イオンの間接吸光光度定量" 分析化学 20, 11('71)
T.Shimohira ;"On the Two-Dimensional Shape of Polycrystalline Grains" 窯業協会誌79, 11('71)
松田伸一，池上隆康，鈴木弘茂；"硫酸ベリリウムの合成とその熱分解過程" 窯業協会誌 79 10 p. 351 ('71)
服部豪夫，鈴木弘茂；"易焼結性ベリリアの初期焼結過程の機構" 窯業協会誌 79, [16] p. 387('71)
下平高次郎；"酸化ベリリウム粉体の加圧焼結" 窯業協会誌 80. 1 p. 25('72)
田中高穂，鈴木弘茂；"電子ビーム加熱法による各種炭素材料の高温熱伝導度測定"，日本原子力学会誌 14, 6 p. 274('72)
S. Matsumoto, H. Suzuki & R. Ueda ;"Formation of 2H-Type SiC Films by Reactive Sputtering", Japan, J. Appl. Phys. 11 607(,72)
T. Tanaka & H. Suzuki ; "The Thermal Diffusivity of Pyrolytic Graphite at High Temperature", Carbon 10, [3] 253 ('72)

2.2 各 論

2.2.1 高純度の BeO 粉末原料の調製およびその化学分析方法に関する研究

①—①高純度 BeO 中の微量不純物元素の分析

従来から着実に，かつ地道に進められて来た無機材料についての研究は，その本質的な性質について解明するために必要とされる出発原料の高純度化および特性ずけ（Characterization）に対する最近の認識の高まりとともに，高純度化された無機材料中の微量の不純物元素を定量することを強く要求するようになってきた．第2研究グループ（BeO）においては，すでに化学的方法により高純度 BeO の調製方法を開発したが，すでに報告してあるように[1] 現在までに開発されている BeO 中の不純物の分析方法は定量感度，分析操作の煩雑さなどの点で，いずれも不充分であると判断されたため，より高感度，かつ選択性の高い分析方法を開発することの必要性を認め，これらの点について研究を進めることとした．もとより5年間という比較的短い研究期間である上，この問題は後に述べるような理由からひとり BeO のみに関するものではなく，広く"高純度無機材料中の微量不純物元素の分析方法に関する研究"という立場から取り扱うべきものであると判断されるため，研究を完成された形で終了させることが不可能であったが，以下においては現在までの成果をまとめて報告することとする．

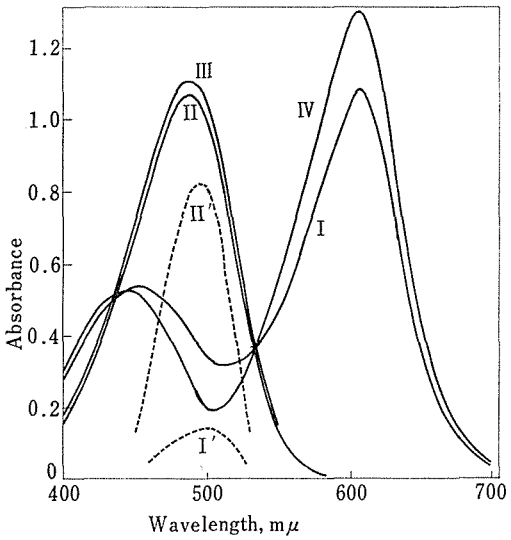
無機材料中の微量の不純物元素の分析方法を確立する場合，先ず考えなければならないことは，定量を目的とする元素についての定量感度を高くする（定量下限濃度を低くする）こととともに，多量に存在する主成分元素および定量妨害元素から目的元素を分離，濃縮することの二つの観点を分けて取りあつかうということであろう．これら両者のうち，後者は分析を目的とする材料の種類によって異なるが，分析操作がこれら両者が相前後して連続的に行なわれるように組み立てられていると考える限り，前者は分析を目的とする材料の種類には依存しなくなる．このような観点から，この研究においては主として光学的および電気化学的手法を用いて，錯形成反応の観点から定量感度の向上を目指すとともに，二相間分配平衡（主として溶媒抽出法およびイオン交換法）の手法を用いて目的元素の分離，濃縮を図ることとした．

先ず，新しい定量方法を確立するという目的で行なった金属イオンと有機配位子との間の錯形成反応を利用した金属イオンの定量方法について述べる．ニッケル(II)についてはすでにジメチルグリオキシムを始めとするジオキシム類による吸光光度定量法が広く利用されているが，モノオキシム系試薬のα-ベンゾインオキシムが微アルカリ性水溶液中においてニッケル(II)と錯体を形成してクロロホルムなどの有機溶媒中に抽出されることを見出し，これを利用してニッケルの紫外吸光光度定量法を確立した[2]．この方法によれば最終溶液中で 0～5ppm 程度のニッケルの定量が可能であるが，これを実際試料に応用するために陽および陰イオン交換樹脂柱を用いてニッケル(II)を主成分元素のベリリウムおよび妨害元素の銅などから分離したのち，定量する方法について検討を行

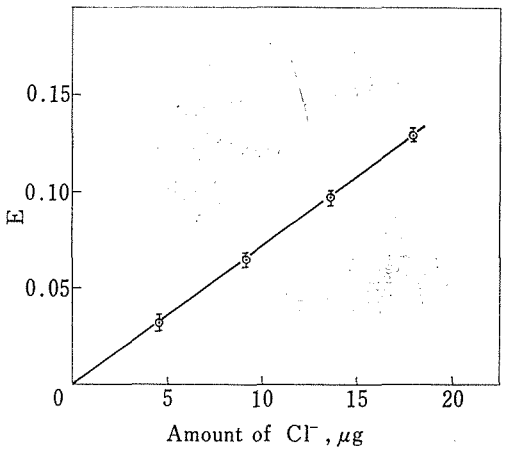
ない，高純度酸化ベリリウム中の微量のニッケルの定量方法を確立することができた．この方法を用いて酸化ベリリウム中のニッケルの定量を行ない，実際試料中に 4 ppm のニッケルが含まれていることを明らかにすることができた．

これと同じような手法を用いた金属イオンの新らしい吸光光度定量法として，サリチリデン-o-アミノフェノール[3]，N, N′-ビスサリチリデン-2, 3- ジアミノベンゾフラン[4]，2-(サリチリデンアミノ) チオフェノール[5] の各配位子を用いる微量銅の定量方法，2-(サリチリデンアミノ)チオフェノール[6]，サリチリデン-o-アミノフェノール[7]，N, N′-ビスサリチリデン-2.3-ジアミノベンゾフラン[8] の各配位子を用いる微量ニッケルの定量方法，カルジクロムを配位子とするバナジウムの定量方法[9] などをそれぞれ確立することができた．これらの方法によれば μg 量の不純物元素を吸光光度法により容易に定量することが可能である．

吸光光度法を用いて微量元素の定量を行なう場合，定量目的元素が陰イオンである場合には従来その陰イオンによるある特定の発色反応に対する副反応を利用して目的元素の定量を行なうことが多かった．このような方法においてさらに抽出分離を併用した，より定量感度の高い分析方法の確立の可能性について検討したところ，塩化物イオン，臭化物イオンなどのハロゲンイオンが水銀(II)とピリジン，イソキノリンなどのような単座配位子の共存下でジハロゲノジピリジン（またはジイソキノリン）水銀(II)錯体，$HgX_2 \cdot L_2$（X：ハロゲンイオン，L，ピリジン，イソキノリン），を形成してクロロホルム中に抽出分配され，クロロホルム中でこの錯体がさらにジチゾン（ジフェニルチオカルバゾン）と配位子交換を行なって，（図①-①-1参照）ジチゾン—水銀(II)錯体となることを見い出しこれを利用して微量の塩化物イオン[10]（図①-①-2 参照）および臭化物イオン[11]の吸光光度定量法を確立することができた。これらの方法は定量時に溶媒抽出操作を併用しているため，妨害元素が非常に少なく，しかも定量感度が高いことを特徴としている．

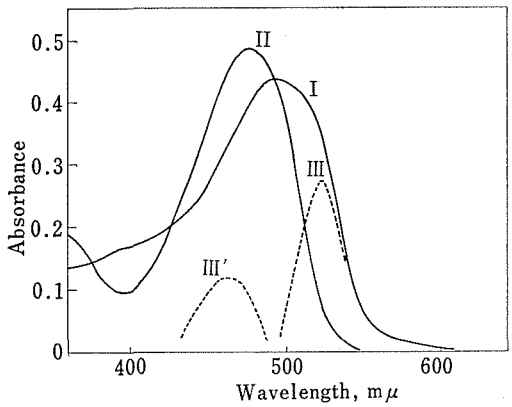


図①-①-1　クロロホルム中におけるジチゾンおよびジチゾン—(II)水銀錯体の吸収スペクトル
I．II：水銀(II)をクロロ—ピリジン錯体としてクロロホルムに抽出したのち，ジチゾンと反応させた場合
III：水銀(II)を直接ジチゾン錯体としてクロロホルムに抽出した場合
IV：ジチゾンのクロロホルム中での吸収スペクトル
I'II'：I，IIとIVの差との吸収スペクトル



図①-①-2　塩化物イオンの検量線
pH：5.7　λ：500mμ

なおベリリウムの精製法の検討のために利用する必要性から，ベリリウムの吸光光度定量法の検討を行ない，（図①-①-3 参照）トリン（1-12-アルソノベンゼンアゾ）-2- ナフトール-3.6- ジスルボン酸）を用いるベリリウムの定量法を確立した[12]．この方法では発色操作時に EDTA（エチレンジアミン-N, N, N′, N′-四酢酸）を共存させておくが，この方法によれば妨害元素がほとんどな



図①-①-3　トリンおよびトリン—ベリリウム(II)錯体の吸収スペクトル
I：トリン，II：トリン—ベリリウム(II)錯体．III：IとIIとの差の吸収スペクトル，pH：10,2.

く，ベリリウムのみをほぼ選択的に定量しうることが可能になった．

以上，光吸収法を利用する微量元素の定量法の確立について述べてきたが，光吸収法と並んで有効と考えられる電気化学的方法の利用についても合せて研究を行なった．それらのうち，ここでは交流ポーラログラフ法を用いた微量の銅の定量法[13]について述べる．銅(II)はアルカリ性チオシアン酸カリウム溶液中においては全く交流ポーラログラムを与えず，アルカリ性トリエタノールアミン溶液中においてもあまり良好な交流ポーラログラムを与えないが，これら両者が共存するとチオシアナトートリエタノールアミン—銅(II)錯体を形成して良好な交流ポーラログラムを与えることを見い出し，この銅(II)錯体の電極反応を利用して微量の銅の定量法を確立することができた．この方法は妨害元素が非常に少ないという大きな利点を有している．

さて，これらの定量方法と並んで，特定の試料中の目的元素の定量へ利用するための，目的元素の分離濃縮法も重要であることはすでに述べた通りであるが，これに対する1つの試みとして銅(II)の α-ベンジルジオキシムによる抽出分離について検討を行なった[14]．この場合，銅(II)は α-ベンジルジオキシムと1：2（金属：配位子）の組成のキレート錯体を形成してベンゼン中に容易に抽出分離，濃縮されることが明らかになった．この方法は微量の銅の分離，濃縮法として有用であると判断される．

以上，微量元素の分離，濃縮法および新しい定量分析法の確立を目的として種々検討を行なってきたが，その結果，いくつかの元素について μg 量程度を定量することが可能になった．これらの方法はいずれも今後，実際分析に対して有効に適用しうるものと思われる．

参考文献

1）無機材質研究所編："高純度酸化ベリリウムの研究に関する資料" p. 18 (1970).
2）無機材質研究所論文集，第1集, p. 57 (1970)
3）同上，p. 37
4）同上，p. 120
5）石井一，永長久彦：日化誌 91，734 (1970)
6）2)，p. 73
7）同上，p. 96
8）石井一，永長久彦：分析化学，19，1351 (1970).
9）2)，p. 153
10) 同上，p. 104
11) 永長久彦，石井一，岩崎岩次：分析化学，20 1355(1971)
12) H. Einaga, H. Ishii : Anal. Chim. Acta, 54, 113 (1971)
13) H. Einaga, H. Ishii : Bull Chem. Soc. Japan 投稿中
14) H. Einaga, H. Ishii : Ibid, 42, 2970(1970)

①-②　高純度ベリリウム塩の調製

①-②-①　溶媒抽出・均一沈殿法

高純度 BeO 粉末を得るための精製法として溶媒抽出法，および得られる高純度硫酸ベリリウム溶液に対する均一沈殿法を併用した．本研究においては粉体の焼結性がどんな因子に規制されるかという焼結現象の本質的理解のために，不純物の効果を最小とする試料粉末の創製が要求され，このため現在技術的に可能な最高純度の粉末を調製することを目的とした．一般的に行なわれている古典的な無機塩の精製操作は再結晶，再沈澱等で

これらの方法によれば含有される不純物元素濃度はある限度以上には小とすることが技術的に困難で，前処理としては採用できてもその限界以上の高純度を要求する精製操作には採用できない．そこで，現在可能であろうと予測される最高純度まで精製効果を期待できる方法を考慮した結果，溶媒抽出法が適当であると結論した．又この方法にて得られる高純度ベリリウム溶液に対して高純度水酸化ベリリウムを調製するため均一沈澱法を適用した．

本法は精製を目的とするため外界からの汚染を防ぐ意味で，外界からしゃ断された容器内で反応を行なう必要が生じた．また反応容器，使用器具などからの汚染も無視できないため，許容できる範囲内においてポリエチレン樹脂，フッ素樹脂などの化学的に安定で不純物を溶出する恐れのない樹脂製品および石英製品を使用しガラス製品は使用を差し控えた．

このような不純物元素の混入を極端にきらう精製操作においては回分式で実験者が手動で行なう方法は外界からの汚染が問題となり真の精製効果を期待することが不可能であるため，圧縮空気を利用する自動注入装置を試作し外界としゃ断して抽出操作を可能とする抽出装置を試作した．次いで本法で得られる抽出液のベリリウム濃度は希薄であるため，必要とされる量を処理するには膨大な時間を要するので自動運転の必要が生じコック等の電動化及びシーケンスプログラマーによるシーケンス制御を試みた．

当グループの主題目の1つは焼結性の難易に対する本質的理解のような焼結現象に関するものであるから，得られる高純度ベリリウム化合物は他の研究員にも試料として与えられる．このため要求があった場合には試料作成も行なわれた．

本法は Be(II) がイオン半径に比較して異常に大きい電荷を有すること，および EDTA のような通常の多座配位子とはそれ程安定なキレート化合物を形成しない反面，酸素を配位子として，アセチルアセトンのような6員環を形成するキレート化剤及び4員環を形成するカルボン酸類とは安定なキレート化合物を形成することを利用して，他の不純物金属元素を EDTA などにより水溶液相にとどめ，Be(II) のみを有機溶媒相に抽出分離し精製効果を期待する方法である．現在までベリリウムの精製に関して溶媒抽出法が適用されている例はアセチルアセトンによる方法がある[1,2]．当研究所においてはこれと類似の構造を有するアセト酸酸エチルを検討した結果，溶媒抽出法のキレート化剤として適用可能であると予測されたので，溶媒としてケロシンを，抽出剤としてアセト酢酸エチルを，他の不純物金属元素のいんぺい剤として EDTA を用い精製効果の検討を行ない，ほぼ満足できる結果を得た．

次いで得られる高純度ベリリウム溶液について均一沈澱法を適用した．均一沈澱法は沈澱を溶液中から均一に生成する方法で，尿素の加熱分解を用いる方法も考えられるがアセチルアセトンを用いる方法[3]を採用した．アセチルアセトンによりベリリウムを安定な溶液とし，他の金属元素を EDTA を用いていんぺいし加熱分解により水酸化物としてベリリウムを得る方法で，精製操作としては均一溶液から沈澱析出が行なえるので，優れた方法であると考えられる．得られる沈澱は沈降性であるため洗浄が容易で固液分離がじん速に行なえる．通常ベリリウムは弱アルカリ性でコロイド状の水酸化物沈澱を生じ，湯せんなどを用い沈澱の熟成を行なった際にはやや改良されるが，固液分離操作は繁雑である．このため高純度水酸化ベリリウムを製造するには不適当であろう．製品は吸引ろ過後真空乾燥され，目的に応じ他の塩の製造原料とされる．

精製効果は不純物元素として数種類を原料に加えておき精製操作を経た後に検出定量を行なった．また製品中の不純物元素濃度についても定量を行ない純度について考慮を行なった．

研究成果

本法で得られる高純度酸化ベリリウムは容易に EDTA でいんぺいされる Ca, Mg, Fe, Ti, Zn, Mn, Ni, Cu などは1ppm 以下まで，又 Aℓ は 1ppm まで濃度を減少させることができる．また Si は約 10ppm 程度まで精製されることが確認された．よって本法によれば酸化ベリリウムが4ナインの純度で容易に得られる．現在，Si がどのような形で混入してくるのか不明であるが Si の濃度を小とすれば5ナインの高純度粉末が調製できることが予測できた．

これらの溶媒抽出法と均一沈澱法を組み合わせた酸化ベリリウムの精製に関して，溶媒抽出法については日本化学会23年会に，また均一沈澱法については同じく25年会にて口頭発表した．本精製法はキレート抽出系が見出された場合，他の元素についても応用可能であり汎用性に富む方法で，この点を重視し特許申請をする価値があると考えられた．そこで「ベリリウム化合物の精製法」として特許申請中である．また本法についての論文は目下投稿準備中である．

参　考　文　献

(1) R. E. Moore, J.H. Shaffer, C. F. Baes, Jr. H. F. McDuffie C. E. L. Bamberger : Nucl. Sci. Eng, 17 268-273 (1963)

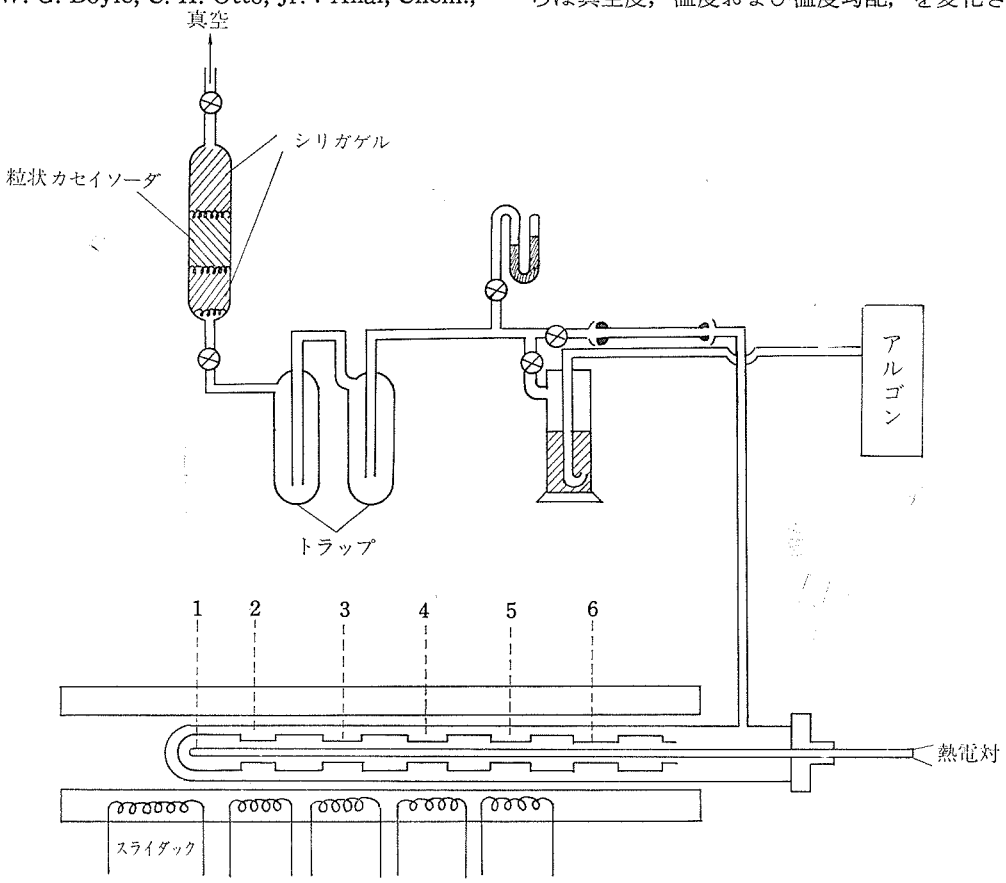
(2) C.E.L. Bamberger, H. F. McDuffie, C. F. Baes Jr. : Nucl, Sci, Eng, 22 14-19 (1965)

(3) W. G. Boyle, C. H. Otto, Jr. : Anal, Chem., 39 1647-1649 (1967)

①-②-② 塩化ベリリウムの減圧蒸留法

すでに大前[1]，H. Nagai[2] らによって研究されているが，吾々も類似の方法によって塩化ベリリウムを精製しかつ，その大きな単結晶を得ることを試みた．得られた高純度の塩化ベリリウムはこれを気化させて水蒸気あるいは二酸化炭素と高温で反応させて BeO の薄膜を調製するのに用いている．

実験装置の略図を図①-②-1に示し，結果の概要を表①-②-1に示す．図①-②-1の1～6はパイレックスガラス製の凝縮管であり，1に原料塩化ベリリウムを入れ順次2～6へと各種の温度勾配をつけるように5個のスライダックを調節する．電気炉の内径は80mm，長さ1000 mmである．アルゴンは十分乾燥して実験終了後装置内に送入し常圧に復させるのに用いる．表①-②-1からは真空度，温度および温度勾配，を変化させた



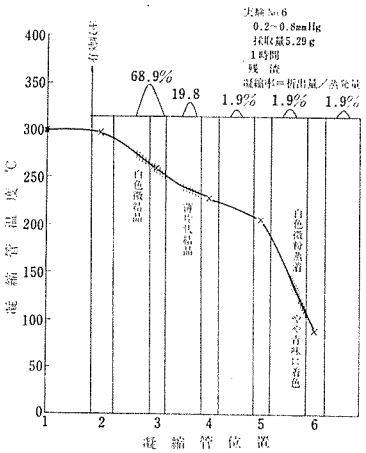
図①-②-1　塩化ベリリウム減圧蒸留装置構成図

表①-②-1　蒸留条件および結果

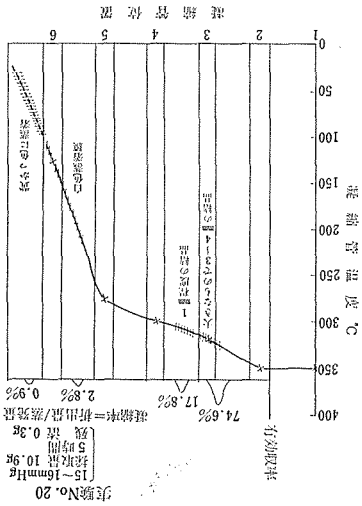
実験番号	真空度〔mmHg〕	温度と温度勾配（測温点の温度〔℃〕） 1	2	3	4	5	6	試料採取量（g）	蒸留時間（hr）	主部の凝縮温度（℃）	全発蒸量（g）	有効収率（%）	残留率（%）	平均発蒸量 g/hr	蒸留物の形態
2	0.1～0.8	350	350	300	245	140	55	9.97	2	245～140	9.89	107	0.8	4.9	白色粉末
3	0.3～0.8	400	400	350	300	250	125	11.85	2.5	250±	11.89	60	−0.3	4.8	〃
6	0.2～0.8	300	300	265	230	210	90	5.29	1	265	5.19	88.7	1.9	5.2	〃
9	7～8	300	300	270	230	250	120	12～13	8.5～4.5	270～230	1.3	160	89.2	0.1	1～2mm 良結晶，砂糖状
9′	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃								
13	5～6	350	300	320	280	260	250	13	5	310～300	13.5	—	−3.8	2.7	1～2mm 良
19	9～10	350	350	320	300	280	100	9.6	5	325	9.3	91.0	3.1	1.9	3～4mm 大結晶
20	15～16	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10.9	5	325	10.6	92.5	2.8	2.1	〃
21	20～21	〃	〃	〃	〃	〃	〃	13.7	5	325	12.3	88.0	10.2	2.5	〃
22	29～30	〃	〃	〃	〃	〃	〃	15.8	5	330		—	—		やや小結晶
23	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃	継続	+5	330	14.7	79.2	7.0	1.47	大結晶
24	39	〃	〃	〃	〃	〃	〃	10.5	10	310	9.6	81.4	8.6	0.96	混(1)
25	150	400	400	380	360	340		10	5	370	9.7	—	3.0	1.9	針状
26	50	350	350	320	340	320	150	12.4	10	335	3.4	91.2	72.6	0.34	混(2)
30	20～30	350	350	320	300	280	100	9.8	10	340	9.7	83.5	1.0	0.97	大結晶 (3)
31	4～5	300	300	270	265	250	80	9.5	9	280	9.1	66.7	4.2	1.1	～3～4mm
33	20～21	350	350	320	300	280	100	8.5	5	325	8.4	83.4	1.2	1.7	2～3mm 板状(4)
34	19～20	〃	〃	〃	〃	〃	〃	11.8	5	320	11.5	82.5	2.5	2.3	1～2mm (5)

(1)　4mm透明度のよい結晶数個あるもかなりの微結晶が混入
(2)　フラスコ2に1～2mmの良結晶，フラスコ5には微結晶あり
(3)　実験23番で得た結晶を再蒸留したもの，透明度がやや低下したようであった。
(4)　実験21番の結晶を再蒸留したもの，板状結晶になった。
(5)　実験21番と大体同じ条件で再実験したもの，結晶はやや小粒になったが透明度はやはり良好

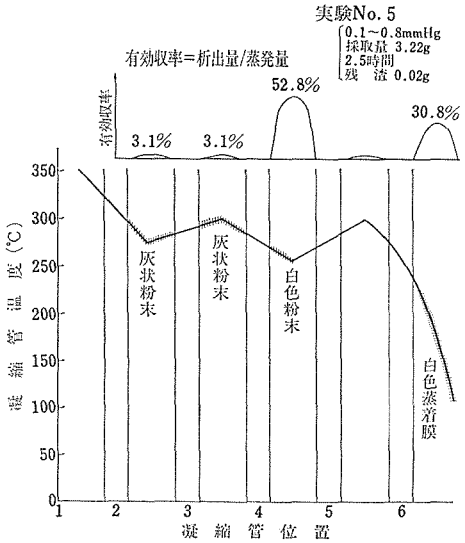
場合の蒸留物の形態(結晶の大きさ)，収率などへの影響がわかる．収率が100%以上になっているものは塩化ベリリウムの吸水性が極めて大きいために秤量操作を誤った結果と思われる．なお塩化ベリリウムは400℃以上でパイレックスガラスを浸し曇りを生ぜしめるのが認められたのでその後は350℃以下で行なうこととした．真空度を良くし蒸発速度を増すと塩化ベリリウムの結晶は得られなくて粉末となり吸水性が強くて良くない試料しか得られない．　5～50mmHg程度の真空度がよい結晶を得るのに最適である．温度勾配もかなり影響があるが，それがゆるやかになるようにすることが大型の良い結晶を得るのに必要である．主な実験の温度勾配，収率，結晶外観などの例を



図①-②-2　塩化ベリリウムの蒸留再結晶状況（1例）



図①-②-3　塩化ベリリウムの蒸留再結晶（1例）



図①-②-4　塩化ベリリウムの蒸留の1例（真空度，温度勾配不適当）

図①-②-2～①-②-4に示す．この装置では温度勾配は2～3℃/cm，蒸発量 0.3～3g/hr あたりで，原料温度350℃，圧力は前述のように 5～50 mmHg の範囲がよい．最も大切な精製効果は，分析の結果表①-②-2のようであり Fe, Si, Mg がやや多い．Si はガラス管を用いた影響のためかもしれない．2度蒸留すると Fe や Mg はさらに減少するが，他の多くのものは，もはや減少しないことがわかる．

総じて極めて純度の高い塩化ベリリウムの綺麗な結晶がこの方法で得られることが確かめられた．

表①-②-2　塩化ベリリウム蒸留前，蒸留回数と純度の分析結果

〔永長久彦，光分析〕

	原　料*	蒸　留 No. 34	再蒸留 No. 33
$BeCl_2$	95%up		
Fe	0.0083	0.001_3	0.000_7
Al	0.0027	0.000_3	0.000_8
Ni	0.0087	0.000_7	0.000_7
Cu	0.0025	極く少量	極く少量
Si	0.0029	0.001_3	0.001_4
Na	0.3027	あ　り	あ　り
Mg	あ　り	0.007	0.005
Ca	あ　り	極く少量	極く少量
その他	BeO H_2O K		

*　日本碍子KKの比色分析結果

参考文献

(1)　大前研一，東京工大原子炉工学修士論文（1967年度）

(2)　H. Nagai, Jap, J, Appl, Phy, 8 10 p. 1221

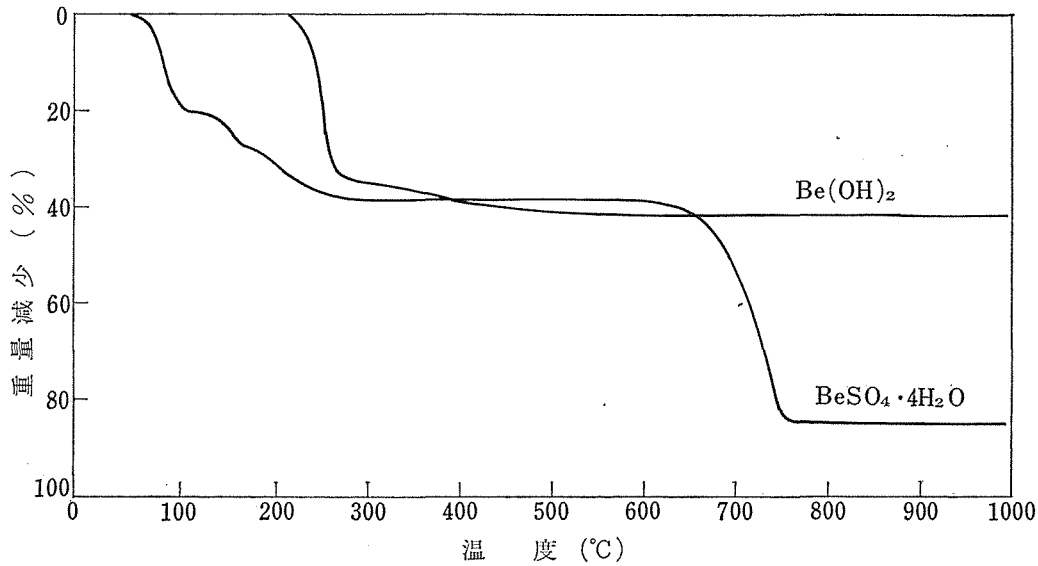
2.2.2　高純度易焼結性 BeO 粉末の調製に関する研究

②-①　熱分解および仮焼による生成 BeO の特性

②-①-①　硫酸塩と水酸化物の熱分解と焼結性（予備的研究）

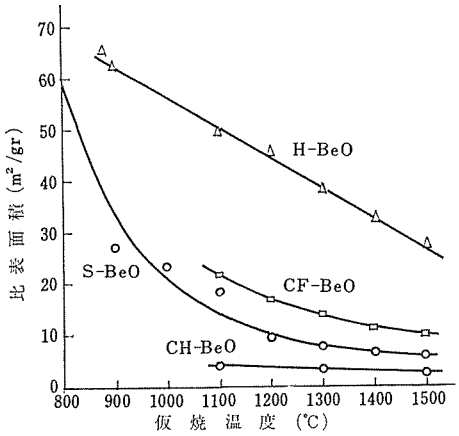
すでにたびたび述べられているように，BeOは出発母塩の種類によって，いいかえれば生成履歴によって焼結性の非常に異なるものができる．硫酸塩，塩基性硫酸塩，塩基性醋酸塩，硝酸塩，蓚酸塩および水酸化物など多種の出発原料から転換されたBeOの焼結性が研究されている．それらの熱分解過程，仮焼による変化については，やはり“高純度酸化ベリリウムの研究に関する資料”（1970，無機材質研究所）p. 59～70に概要の一部が記載されている．

従来の結論によれば硫酸塩系のBeOが最も焼結し易く，水酸化物からのそれは焼結し難いBeOの代表的なものとみなせる．よって本研究グループにおいてはこの両者を選定してより一層詳しく研究した．まず従来筆者らが行なった研究からこれ



図②-①-1　硫酸ベリリウムおよび水酸化ベリリウムのTGA曲線
雰囲気：air　　昇温速度：5℃/min

らの熱分解，比表面積や結晶子寸法の変化および初期焼結性の差違を示すと図②-①-1～4のようである．図②-①-1から，$Be(OH)_2$は約280℃でかなりの部分が分解するがしかし650℃位までは徐々に減量がつづきH_2Oはなかなか完全に離脱し切れないようである．$BeSO_4 \cdot 4H_2O$の分解については後に詳しく論ずる．図②-①-3から見るとこの条件で仮焼した場合，硫酸ベリリウム（pH3でつくり真空中800℃で5時間仮焼したもの）からのBeOは900℃以上で急速に結晶子が成長するがpH8でつくった$Be(OH)_2$からのBeOはc軸方向の大きさのみ900℃以上で僅かに成長するが，他の方向へは1200℃まで殆んど成長しない．1400℃に仮焼しても結晶子はそんなには大きくなっていない．図②-①-2はBET法による比表面積であるが，やはり水酸化物由来のもの(H-BeO)はそれが大きく高温にいたるも低下が少い．なお図のCF-BeOは日本碍子の活性ベリリア製品でありCH-BeOはやはり同社のものであるが結晶が粗大で焼結性のよくないものである．図②-①-4は10℃/minでそれらの圧粉体を真空中で加熱したもので焼結性の差がれき然とあらわれている．以上のように硫酸ベリリウムから得られるBeOは水酸化ベリリウムからのBeOに較べ遙かに焼結し易いことが判ったので，次に両者，と

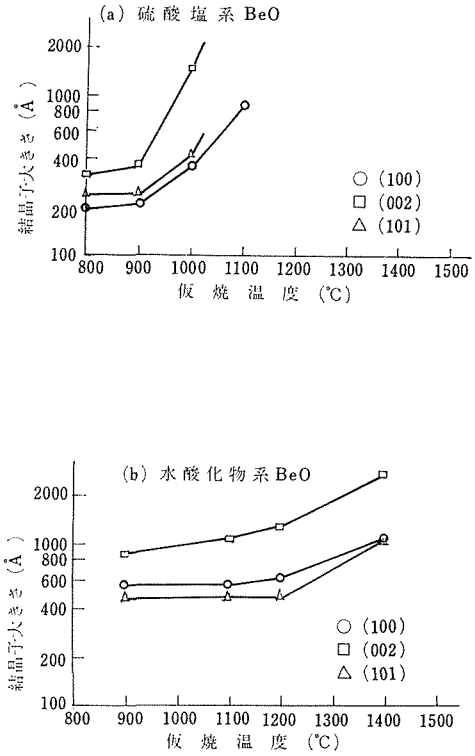


図②-①-2　仮焼温度と比表面積の変化
（仮焼は真空中各温度で1時間）

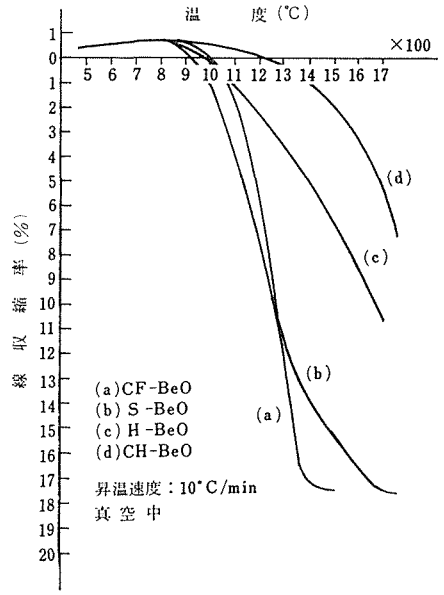
くに硫酸塩系のものも詳しく調べ，水酸化物系のものと比較し，易焼結性が何故生ずるかその機構をつきとめようと研究を進めたわけである．

②-①-②　硫酸ベリリウムの調製と熱分解

硫酸ベリリウムを主体とした塩類からは，前記のように焼結性のよい活性BeO粉末が得られる．硫酸ベリリウムには，結晶水数の異なったものや水飴状のものなど種々の化学組成のものが存在している．そこで，多種多様なこれら硫酸ベリリウムについて，その化学組成と生成条件を明らかに



図②-①-3　仮焼温度と結晶子大きさの変化
(仮焼は真空中各温度で1時間)

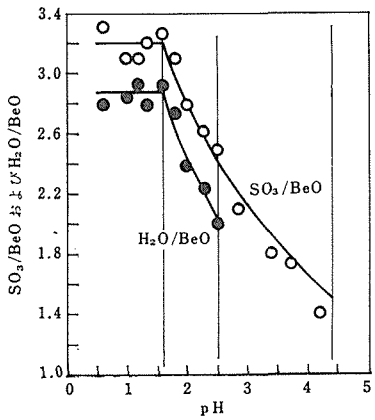


図②-①-4　各種BeO圧粉体の加熱線収縮率変化

した．それらの熱分解過程は相互にかなりの幅をもって変化し，得られる BeO 粉末の形態に著しい差異が現われる．この間の現象を詳しく研究して，高純度硫酸ベリリウムから高純度で焼結性のよい BeO 粉末を製造する方法を確立しようとした．

a　硫酸ベリリウムの調製条件

前記のような各種硫酸ベリリウムは，その水溶液の pH を調節することによって調製できる．2 mole 溶液として pH≅1.6 では正塩 $BeSO_4 \cdot 4H_2O$；～0.5≲pH≲1.6 では H_2SO_4 を吸着した $BeSO_4 \cdot 4H_2O$；1.6≲pH≲2.5では固溶体 $Be(OBe)_x(OH_2)_{4-x}SO_4$（ただし，0≲X≲0.30）；2.5≲pH≲4.4では水飴状の塩基性硫酸ベリリウム $Be(OBe)_x(OH_2)_{4-x}SO_4 \cdot nH_2O$（ただし，0.30≲X≲1.15）；pH≲4.4 では混合物 $Be(OBe)_x(OH_2)_{4-x}SO_4 \cdot nH_2O + Be(OH)_2 \cdot mH_2O$ が得られた．図②-①-5のようである．固溶体では，pH 値が高くなるほど結晶粒径が小さくなる．



図②-①-5　溶液の pH 値と各種硫酸ベリリウム系の化学組成

b　硫酸ベリリウム系の熱分解

各種硫酸ベリリウムおよび塩基性硫酸ベリリウムの熱分解は，約 50～450℃ の低温領域で起こる脱 H_2O 過程と約550～1200℃ の高温領域で起こる脱 SO_3 過程からなる．

b-1　脱 H_2O 過程

正塩(pH≅1.6) の脱H_2O過程は，$BeSO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow[100℃]{-2H_2O} BeSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[200℃]{-H_2O} BeSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow[250℃]{-H_2O}$ $BeSO_4$ で表わされる．

H_2SO_4 を吸着した正塩（$\sim 0.5 \leqq pH \leqq 1.6$）では，$BeSO_4 \cdot 4H_2O \xrightarrow[60℃]{-1^1/_4 \sim 1^3/_4 H_2O} BeSO_4 \cdot 2^3/_4 \sim 2^1/_4 H_2O \xrightarrow[80℃]{-^3/_4 \sim ^1/_4 H_2O} BeSO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[100℃]{-^1/_2 H_2O} BeSO_4 \cdot 1^1/_2 H_2O \xrightarrow[115℃]{-^1/_2 H_2O} BeSO_4 \cdot H_2O \xrightarrow[135℃]{-^3/_4 \sim ^1/_4} \xrightarrow{H_2O} BeSO_4 \cdot {}^1/_4 \sim {}^3/_4 H_2O \xrightarrow[240℃]{-^1/_4 \sim ^3/_4 H_2O} BeSO_4$ となる．正塩が H_2SO_4 を吸着すると，脱 H_2O 温度は著しく低下し，その脱 H_2O 過程はかなり複雑になる．

固溶体（$1.6 \leqq pH \leqq 2.5$）の脱 H_2O 過程は正塩と類似しているが，その脱 H_2O 温度はより高温側へずれる．

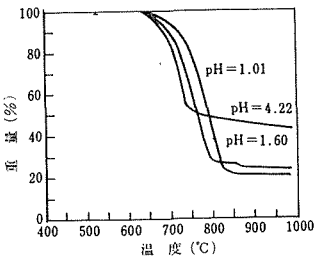
塩基性硫酸ベリリウム（$2.5 \leqq pH \leqq 4.4$）は，広範な温度領域にわたってゆるやかに脱 H_2O する．その脱 H_2O 過程はあまり明瞭ではないが，脱 H_2O 温度は全般的にかなり高温側へずれる．

b-2　脱 H_2O 過程における分解溶融

正塩（$pH \cong 1.6$）を空気中で熱分解すると，加熱速度の速いとき，結晶の大きいとき，水蒸気圧の高いときなど，$BeSO_4 \cdot 4H_2O$ は分解溶融して $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ になる．脱水速度が速い場合には，$BeSO_4 \cdot 4H_2O$ 結晶が完全に溶融するため $BeSO_4 \cdot 2H_2O$ および BeO などの熱分解生成物は球状の形態を示す．脱H_2O速度が遅い場合には，$BeSO \cdot 4H_2O$ 結晶の劈開面 {001} に沿って H_2O が絞り出されるため，$BeSO_4 \cdot 2H_2O$ および BeO などの熱分解生成物は母塩の形骸を留めている．H_2SO_4 を吸着した正塩（$-0.5 \leqq pH \leqq 1.6$）では分解溶融が起り難いが，固溶体（$1.6 \leqq pH \leqq 2.5$）では逆に分解溶融が起り易くなる．

b-3　脱 SO_3 過程

図②-①-6 で示されるように，正塩，固溶体および塩基性硫酸ベリリウムでは，pH 値が高くなるとともに脱 SO_3 温度が高温側へずれる傾向がある．



図②-①-6　各種無水硫酸ベリリウムの熱天秤曲線
（パラメーターは硫酸ベリリウム系のpH値）

②-①-③　水酸化ベリリウムの電子顕微鏡下での熱分解の観察

BeO 粉末の焼結においては，その粉末の生成履歴によって焼結性の難易が非常に左右されるといわれている．例えば，母塩の種類とその分解条件の差などが重要である。ここでは，この熱分解条件が BeO 粉末の性質に及ぼす影響を知る手がかりの一つとして，水酸化ベリリウムを電子顕微鏡下で電子ビームで加熱することにより，その熱分解過程の直接観察を試みた．

a　水酸化ベリリウムの調製と加熱方法

水酸化ベリリウムはその調製の仕方で，非晶質，α 形，β 形の三つの結晶構造をとるが，ここで用いたのは次の三種である．

イ　硫酸ベリリウム水溶液にアンモニアガスを空気中より吸収させて，溶液表面にできた数百～数千Åの非晶質酸化ベリリウム薄膜[1]．

ロ　ベリリウムのアセチルアセトンキレート水溶液をアンモニアもしくはエチレンジアミンで分解してできた大きさ数千Å～2μ，厚さ数百Å程度の α—$Be(OH)_2$ 単結晶[2]

ハ　イでつくった α—$Be(OH)_2$ を濃アルカリ水溶液中で加熱すると α—$Be(OH)_2$ は溶け β—$Be(OH)_2$ が晶出する．このうちの大きさ数千Å～3μ 程度の単結晶[3]．

これらの同定は粉末X線回折図形を文献と比較することにより行なった．非晶質膜は加熱後BeOの回折パターンが現われることにより推論した．

電子線による加熱方法は，非晶質膜はそのままメッシュにすくい，他の結晶はカーボン補強したコロジオン膜上にふりかけて，電子顕微鏡幅に入れ，電子線を試料上に絞って加熱した．

b　実験結果と得られた知見

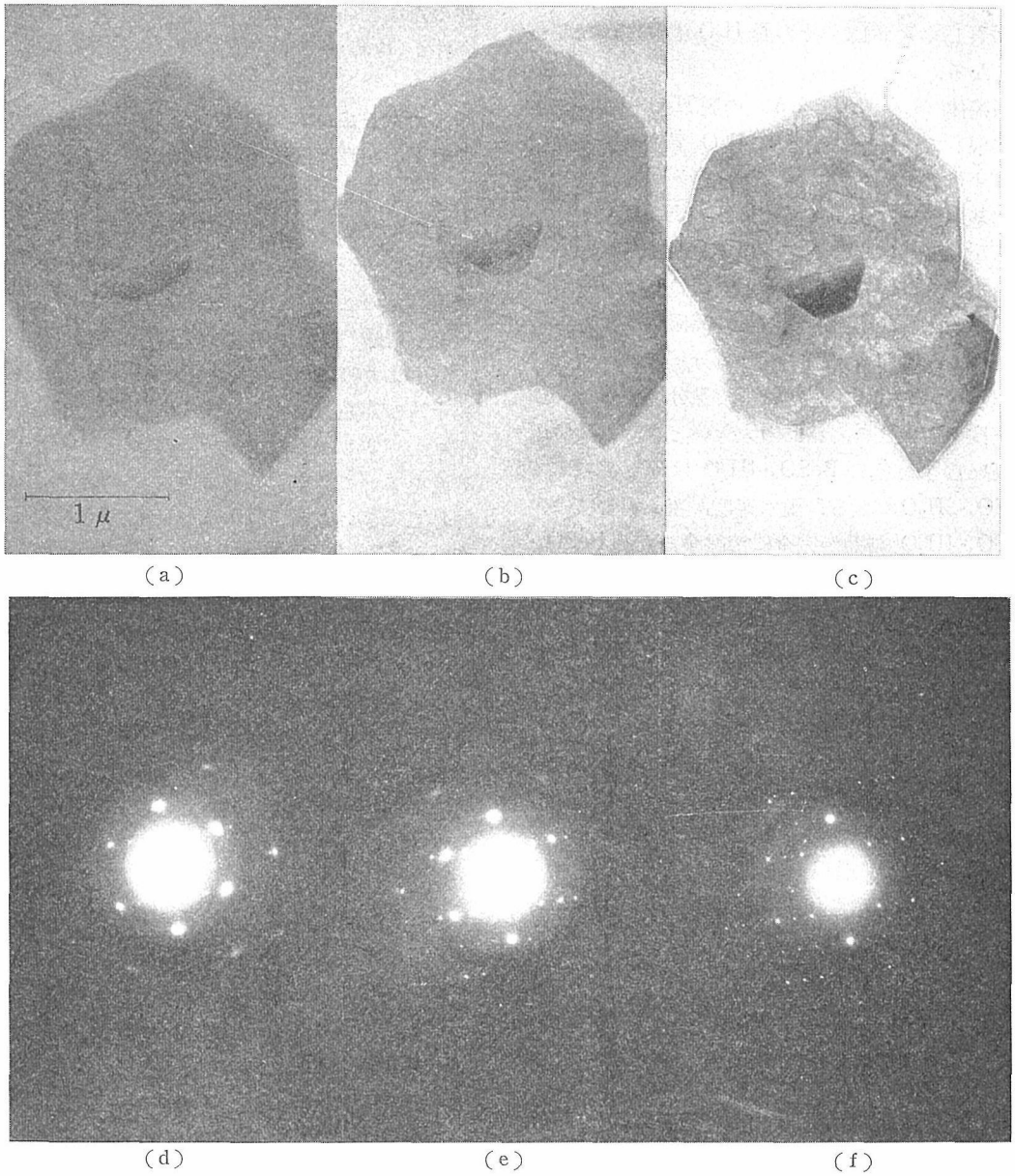
α—，β—，非晶質—$Be(OH)_2$ いずれの場合も電子線照射により，結晶の回折パターンが弱くなり，次第にBeOのパターンが現われてくる．α—，β—$Be(OH)_2$ の分解温度はそれぞれ約 275℃ および約 300℃ といわれている[2]ことから，この電子線照射によって，真空中という条件の差はあるが，その程度までは少なくとも温度上昇があった

ものと考えられる．

まず α−Be (OH)$_2$ についてその分解の過程を述べる．図②-①-7に，α−Be (OH)$_2$ から BeO に変化していく際の電子顕微鏡写真とその電子回折像を示す．図②-①-7(d)は，d＝8.5Å，4.7Å に相当する回折点の交ネット・パターンである．α−Be(OH)$_2$ はまだその粉末X線回折図形にも指数づけが行なわれていないことから，これらはどの結晶面に相当するのかわからない．しかし，これらの反射が粉末X線回折パターンに存在するので，この結晶は α−Be (OH)$_2$ に違いないと思われる．

なお，結晶の形態と，パターンの対称性およびその密度の高さから，電子線は低次の面に垂直に入っていることがわかる．

図からわかるように，BeO変化した後も粒子の



図②-①-7　電子顕微鏡中での電子線による加熱による α-Be (OH)$_2$ の BeO への変化 (a)〜(c)；(d)〜(e) は (a)〜(c)に対応する回折像；(d)→(e)→(f) となるにしたがって α-Be(OH)$_2$ の反射が弱くなり BeO の反射が強くなっている．BeO は C軸が電子線に平行になっている．

形状はほとんど変化しなかった．また，その大きさは，最大10%程度の収縮がみられたが，定量的には測っていない．内部の構造の変化についてみると，図②-①-7(b)にみられるように，分解の初期に結晶中に泡状の形をしたものができ，これがある程度の大きさになると，そこで成長は止まり，次第に結晶のどの部分も電子顕微鏡の分解能では見分けにくい位の不均一性を示すようになる。図②-①-7-(c)．この状態では回折像はほとんどBeOのみとなる．

これらより分解の機構を考察すると，分解は結晶表面のみならず内部からも起り，内部で起った場合は結晶表面に抜けきれない水などが内部で気泡をつくる．さらに分解が進むとこの泡の中のガスも外に出，今度はこれがチャンネルとなって分解が進む．最終的には細かな BeO の結晶子が非常にポーラスな状態でトポタクティックな変化にみられるように単結晶的につながったものになると考えられる．これらの結晶子や小空孔の大きさは，電子顕微鏡の分解能からして50Å以下であろう．したがって気泡状のものは分解をゆっくり行なった場合や，結晶が非常に薄い場合にはあまりみられないことから，反応が結晶の内部からも起っていることを示すものではないかと思われる．

次に β −Be $(OH)_2$ の場合には，α 形の場合と同じように外形の変化はなく，トポタクティックな関係もみられた．しかし，結晶が厚くてわかりにくかったが，内部組織のはっきりした変化はみられなかった．α 形と β 形の構造の違いがわからないこともあって両者の比較はできないが，その機構は大略において同じであろう．

非晶質については，加熱後かなり，はっきりした BeO のデバイ・シェラーリング回折パターンがあらわれたが，できた BeO 膜は電子顕微鏡的には均一で，結晶子の発達はみられなかった．参考までにこの水酸化ベリリウム膜を電気炉で1000℃まで加熱した場合は結晶子の発達がみられた．

参　考　文　献

1) I. S. Kerr, Acta. Cryst. 9 (1956) 879
2) M. Bernier ; Rapport CEA Saclay (France) 2326 (1961)
3) A. Zeitz. et al. Z.anorg. Chem. 261(1950)94

②-①-④　硫酸ベリリウム熱分解物の仮焼条件による BeO 粉末粒子形態の変化

焼結性のよい活性 BeO 粉末は，硫酸ベリリウムを熱分解した後さらに高い温度で仮焼することによって作られる．BeO 粉末を仮焼すると，結晶子の大きさ，形状，その集合状態などが著しく変化する．そこで，BeO粉末を空気中で仮焼し，その粒成長過程と粒子形態の関係を明らかにした．BeO の粒成長は，約700～1000℃ の低温仮焼領域と約1000～1250℃～の高温仮焼領域によって著しく異なる．

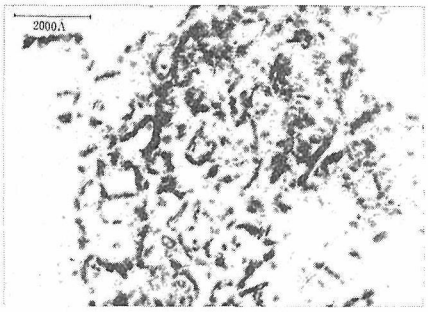
とくに，雰囲気中に含まれる微量の水蒸気が大きな影響をもたらすことがわかったので，その間の事情をやや詳しく研究した．

a　低温仮焼による粒子形態の変化（露点—15℃の場合）

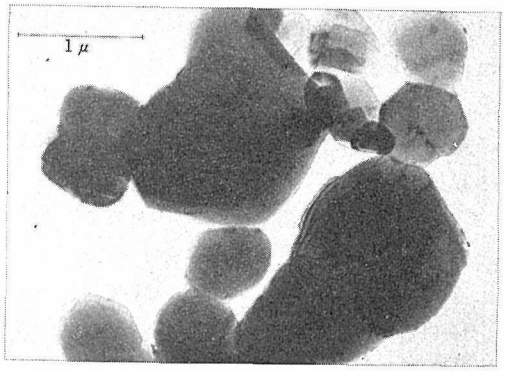
空気（露点—15℃）中5℃/min の定昇温速度で硫酸ベリリウム正塩を熱分解すると，母塩は殆んど分解溶融することなくその形態を留めたまま BeO になる．この形骸粒子は低温領域においてあまり収縮しないので，母塩とほぼ同じ大きさ（約180～200μ）で得られる．形骸粒子は，大体同じ結晶学的方位に揃った BeO 結晶子（約200～500Å）からなり，約90%余の空隙を含んでいる．すなわち形骸粒子全体としてみると，BeO結晶子（hexagonal）のc軸方向と母塩結晶（tetragonal）のc軸方向は大体一致している．個々の結晶子は六角粒状で，それぞれ柱面で規則的に連結している．仮焼温度が高くなると，結晶子の連結個数および連結面積が増し，それらが帯状の集合体から次第に層状の網目状集合体に成長してゆく．帯状および網目状粒子は多数が弱くからみあって，そのさしわたしがおよそ1,000～10,000Å～程度の大きさの粗粒子にまとまってゆく．しかし，それらは結晶学的方位の幾分異なる幾つかの領域からなり，次第に分離してゆく傾向を示す．（図②-①-8参照）

b　高温仮焼による粒子形態の変化（露点−15℃の場合）

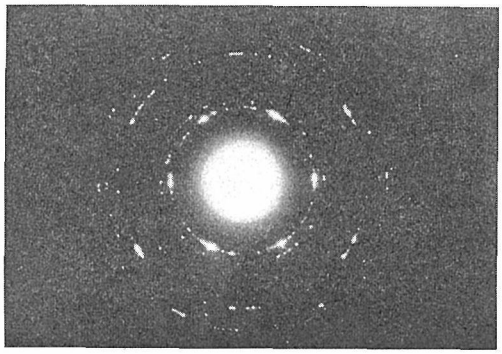
約1000℃を越えると，母塩結晶の外形を留めた形骸粒子およびそれぞれが分裂してできた粗粒子は著しい収縮のために変化してしまう．このような形骸粒子などの顕著な収縮は，主として前記帯状および網目状粒子間の空隙の減少とそれら粒子



図②-①-8　低温仮焼による BeO 粗粒子の電子顕微鏡写真
(a) BeO の結晶子とその集合状態
仮焼温度：750℃，時間：1150min
昇温速度：5℃/min,
雰囲気：空気，露点：−15℃



図②-①-9　高温仮焼による BeO の電子顕微鏡写真
仮焼温度：1150℃，時間：120min
昇温速度：5℃/min
雰囲気：空気，露点：−15℃

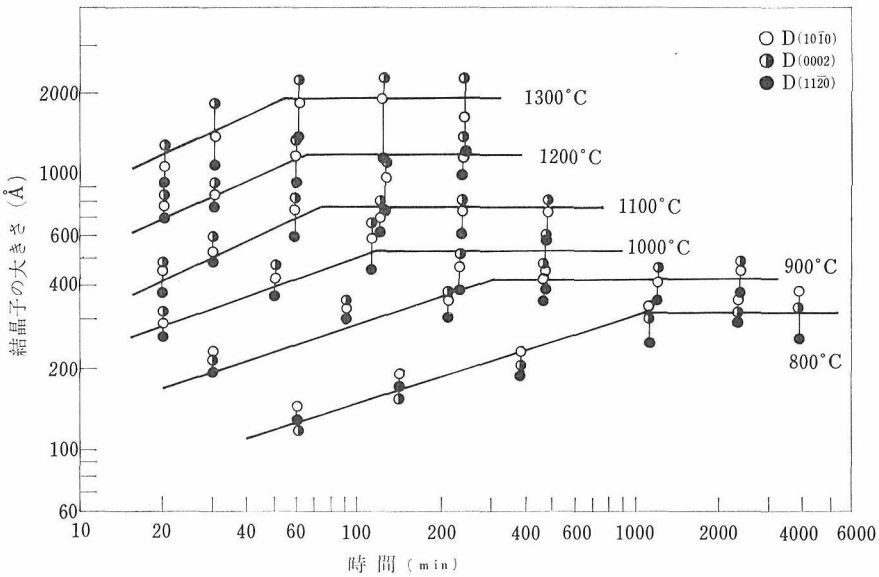


図②-①-8　(b) 全体の電子線回折像

内に存在する六角状気孔の消滅によって，各帯状および網目状粒子は一個またはそれ以上の粒子に成長していく（約1050℃）．より高温で長時間仮焼を続けると，それらは比較的粒径が揃い角がとれ丸味を帯びた六角粒状の結晶に成長していく（約1150℃）．（図②-①-9参照）．しかし，これらの結晶粒子中にはなお多数の欠陥（結晶粒界，転位など）が含まれている．

c　仮焼時間と粒成長

低温仮焼領域では結晶子大きさは仮焼時間の約



図②-①-10　仮焼時間および仮焼温度と BeO の結晶子大きさ

$^1/_3$乗に，また高温仮焼領域では約$^1/_2$乗に比例して大きく成長している．そして，いずれも長時間仮焼を続けると粒成長はほとんど停止してしまい，各仮焼温度において BeO 結晶子はほぼ一定の大きさになってしまう（図②-①-10参照）．高温仮焼領域において，電顕法による BeO 粒子の大きさはX線法による結晶子大きさより大きいが，これは仮焼中に数～数10個の粒子が合体接合するが，しかし，なお該粒子内に多数の粒境界を含んでいるためである．

d　粒成長機構

低温仮焼領域では，BeO 結晶子は母塩の結晶構造の影響を受けて層状に配列し，ほとんど収縮なしに結晶子の成長が徐々に進行している．これに対して高温仮焼領域では，著しい体積収縮を伴ない構成粒子の接近合体が起っている．従って，低温仮焼領域での粒成長は主として表面拡散または蒸発凝縮機構，高温仮焼領域での粒成長は主として体積拡散機構によることが結論された．

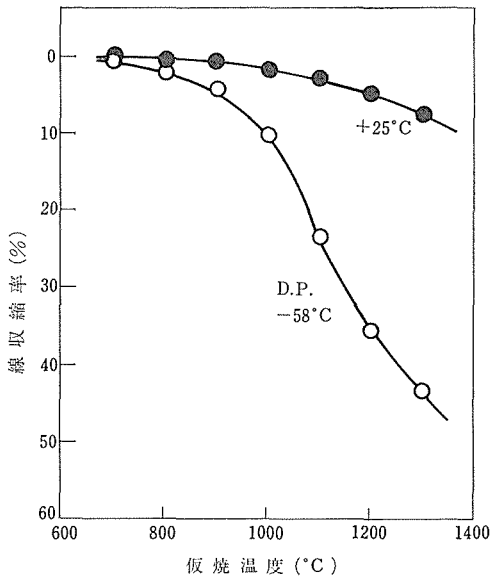
e　雰囲気中の水蒸気の影響

BeOの粒成長は，雰囲気として用いた空気の露点約－50℃～＋20℃において著しい差異が現われる．すなわち，露点が約－50℃以下になると水蒸気圧の効果はほとんどなくなるし，約＋20℃以上になるとその影響は殆んど飽和してしまう．

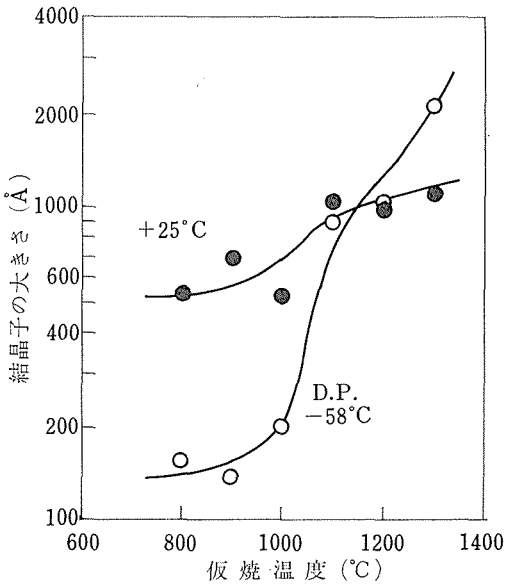
e-1　低温仮焼による粒成長

700～1050℃ の低温仮焼領域では，図②-①-11に示されるように，BeO 粉末系の収縮は雰囲気の露点によって多少の違いがあるが，その収縮量はいずれも小さい．BeO 結晶子の大きさは，図-②-①-12に示されるように，露点約－50℃以下において約150～200Å程度であるが，露点約＋20℃以上になると約500～700Åにまで著しく成長していく．水蒸気による粒成長の促進作用は，主として BeO 結晶子の連結による帯状および網目状粒子の形成に依存している．露点が高くなると，帯状および網目状粒子内に含まれる六角状の気孔はほとんど消失し，{0001} 面の発達した扁平な粒子（結晶境界，転位などが含まれている）が多くなる（図②-①-13）．これは，水蒸気が媒介して BeO の蒸発—凝縮が促進されるか，あるいは表面拡散が助長されるためと考えられる．

e-2　高温仮焼による粒成長



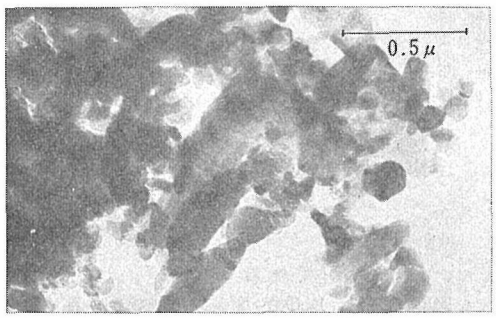
図②-①-11　BeO 粉末系の線収縮率と仮焼温度および仮焼雰囲気の露点の関係
仮焼雰囲気：空気1 atm
昇温速度：5℃/min
仮焼時間：750～950℃，1200min
1050～1250℃，1250min



図②-①-12　BeO の結晶子大きさ$D_{10\bar{1}0}$と仮焼温度および仮焼雰囲気の露点の関係
仮焼雰囲気：空気1 atm
昇温速度：5℃/min
仮焼時間：750～950℃：1200min
1050～1250℃：120min

1000～1250℃の高温仮焼領域では，図②-①-11に示されるように，露点約－50℃以下になると

BeO 粉末系の収縮は約30～50% にも達するが，露点約＋20℃以上ではその収縮は約10%にもならない．BeO 結晶子の大きさは，図②-①-12 に示されるように，露点約－50℃ 以下のとき約900～2500Å 程度（低温仮焼の場合の約6～10倍の大きさ）にまで著しく成長するが，露点約＋20℃以上のとき約1000～1100Å 程度（約1.5～2倍の大きさ）に成長するに過ぎない．すなわち，高温仮



図②-①-13　湿った空気中での低温仮焼による BeO の電子顕微鏡写真
仮焼温度：850℃　　時間：1200min
昇温速度：5℃/min　雰囲気：空気中
露　　点：＋25℃

焼による BeO の粒成長は，低温仮焼による場合とは逆に，水蒸気によって抑制される．仮焼雰囲気中に水蒸気が存在すると，系内において

$BeO(S)+H_2O(G) \rightleftarrows Be(OH)_2(G)$ なる反応が起こり，その高い蒸気圧のため蒸発―凝縮作用による物質移動が優勢になって，逆に体積拡散による物質移動が妨げられるようになったものと考えられる．

②-② 硫酸ベリリウムより転換した各種 BeO 粉末の焼結性

BeO の粒子形態は仮焼条件によって著しく影響される．そこで，硫酸ベリリウムに由来し異なった仮焼条件下で得た BeO 粉末について，その粒子形態と焼結性の関係を調べた．

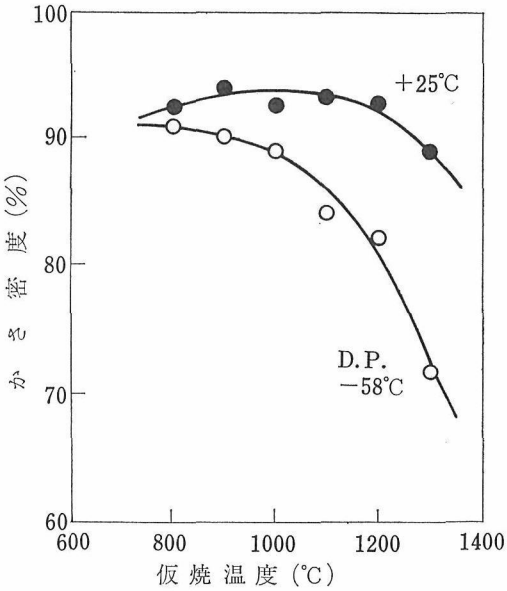
仮焼条件としては，温度，時間，雰囲気の露点などをとり，さらに一部粉砕操作の影響も調べた。

焼結性については，真空中（10^{-6}Torr）1600℃で2hrsの焼結により到達する密度，収縮率，収縮開始温度の概略を調べ，さらに参考のため粉体の圧縮成形に伴う充塡性を生かさ密度から検討した．

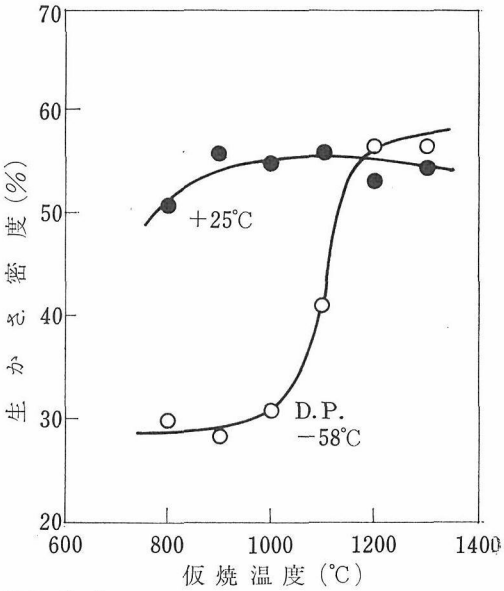
a　仮焼温度と焼結性

a-1　露点－58℃の乾操空気中で仮焼した場合

各温度で長時間仮焼して得た BeO 粉末を，メノウ乳鉢で軽くほぐしてから金型成形し，さらに



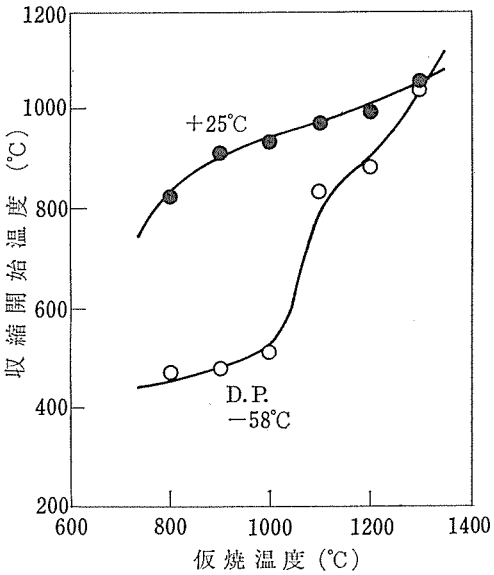
図②-②-1　BeO 圧粉体の生かさ密度および焼結体のかさ密度と仮焼温度の関係
(a)　仮焼温度と圧粉体の生かさ密度
1次成形圧：250kg/cm²
2　〃　：1000kg/cm²
圧粉体寸法：約7.5φ×7mm



図②-②-1
(b)　仮焼温度と焼結体のかさ密度
雰囲気：真空 10^{-6} Torr
昇温速度：10℃/min
焼結温度：1600℃
時間：120min

ハイドロスタティックプレス（1 ton/cm²）により圧粉体とした．

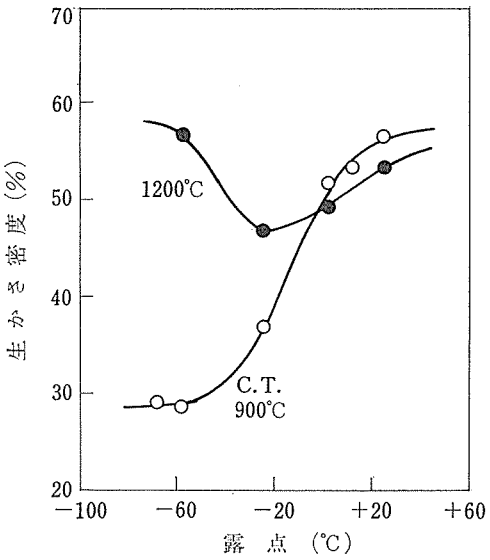
低温仮焼による BeO 粉末では，図②-②-1(a), (b)に示されるように，圧粉体の生かさ密度が著しく低いにもかかわらず（理論密度の約30%），焼結体のかさ密度は比較的高い値（約90%）を示す．圧粉体の充塡性が低いのは，結晶子が著しく小さいこと（約150～200Å），結晶子が帯状および網目状粒子などとして粗粒子を形成しその中に多量の空隙を含んでいること，などに原因している．また図②-②-2に示されるように，BeO結晶子が著しく小さいために圧粉体の収縮開始温度がかなり低温（約450～500℃）になる．



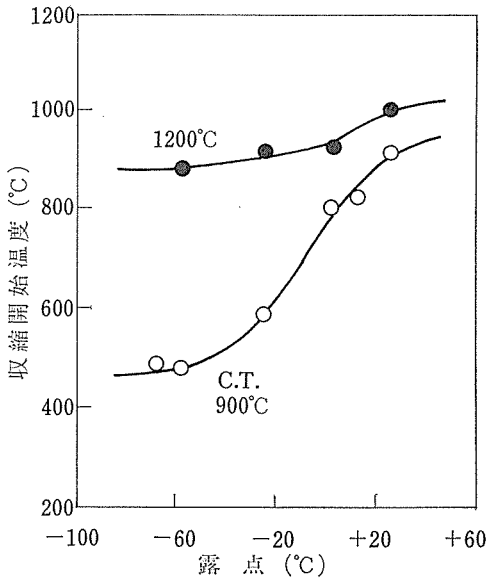
図②-②-2　BeO 圧粉体の収縮開始温度と仮焼温度および仮焼雰囲気の露点の関係
1次成形圧：250kg/cm²
2　〃　：1000kg/cm²
圧粉体寸法：約7.5φ×7mm
雰囲気：真空10⁻⁶Torr
昇温速度：10℃/min

高温仮焼による BeO 粉末では，低温仮焼の場合とは逆に圧粉体の生かさ密度が高くて焼結体のかさ密度が低くなっている．圧粉体の充塡性が高くて収縮開始温度が高いのは，BeO結晶子が大きいからである．これに対して，焼結体のかさ密度が低いのは高度仮焼中に各粒子が局部的に焼結して二次粒子を形成しているためである．

a-2　露点+25℃の湿った空気中で仮焼した場合



図②-②-3　BeO 圧粉体の生かさ密度および焼結体のかさ密度と仮焼雰囲気の露点の関係
(a)　仮焼雰囲気の露点と圧粉体の生かさ密度
1次成形圧：250kg/cm²
2　〃　：1000kg/cm²
圧粉体寸法：約7.5φ×7mm



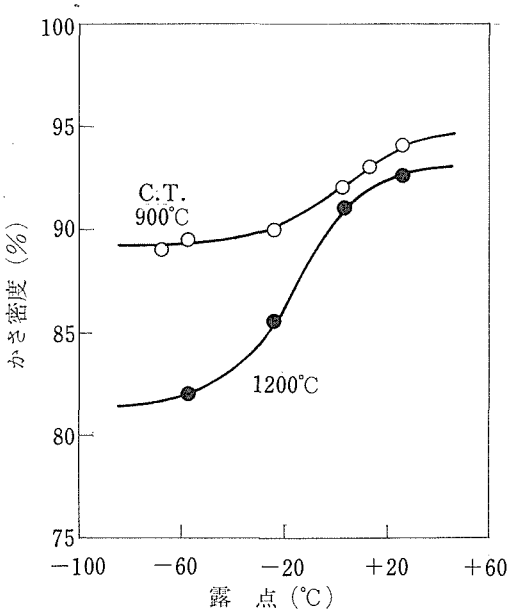
図②-②-3
(b)　仮焼雰囲気の露点と焼結体のかさ密度
雰囲気：真空10⁻⁶Torr
昇温速度：10℃/min
焼結温度：1600℃
時　間：120min

圧粉体の生かさ密度および焼結体のかさ密度は図②-②-1(a),(b)に示されるように，仮焼温度によってあまり変化がない．乾燥空気中(露点−58℃)で仮焼した BeO 粉末と比較すると，一般に圧粉体の生かさ密度，焼結体のかさ密度，収縮開始温度などが高い．これは，結晶子が比較的大きいこと，網目状粒子など空隙を含んだ粗粒子が著しく少ないこと，などによるものと考えられる．

b　仮焼雰囲気中の湿度の影響

b-1　仮焼温度900℃の低温仮焼の場合

圧粉体の生かさ密度，焼結体のかさ密度，収縮開始温度は，図②-②-3(a),(b),および図②-②-4に示されるように，仮焼雰囲気の露点が高くなるとともに高くなっている．乾燥空気中（露点約−60〜−25℃）において，圧粉体の充塡性が低いのは結晶子が小さいこと，結晶子が帯状および網目状粒子を形成していること，などによる．焼結体のかさ密度が低い理由はまだわかっていないが，帯状および網目状粒子などの粗粒子内の空隙や各結晶子の粒成長などが焼結の過程に密接な関係をもっているように思われる．



図②-②-4　BeO 圧粉体の収縮開始温度と仮焼雰囲気の露点の関係
1次成形圧：250kg/cm²
2次　〃　：1000kg/cm²
圧粉体寸法：約7.5φ×7mm
雰囲気：真空10⁻⁶Torr
昇温速度：10℃/min

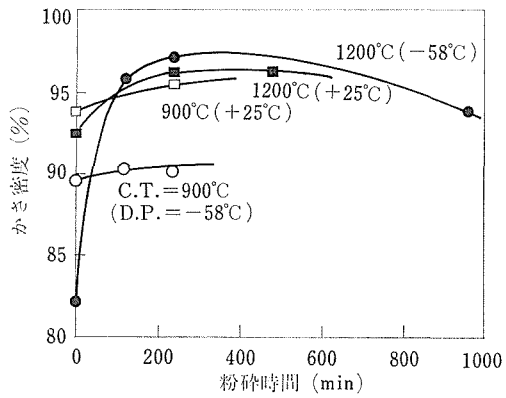
b-2　仮焼温度1200℃の高温仮焼の場合

圧粉体の生かさ密度は露点約−25℃において最低値を示すが，全般的に生かさ密度は高い．圧粉体の充塡性が高いのは，結晶子が大きいこと，帯状および網目状粒子が存在しないこと，等による．これに対して，焼結体のかさ密度は乾燥空気中（露点約−60〜−25℃）において著しく低い値を示す．これは，仮焼中既に各粒子が局部的に焼結して二次粒子を形成し，それが圧粉体中に残存しているからである．

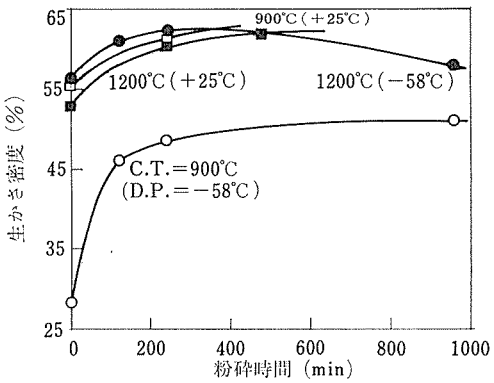
BeO粉末において，圧粉体の充塡性は焼結体のかさ密度に直接関係がない．むしろ粒子の大きさや集合状態が焼結体のかさ密度に著しい影響を及ぼしている．BeO粉末を粉砕処理しない場合に限定すれば，仮焼温度900〜1000℃で湿った空気中長時間仮焼して得た BeO 粉末の圧粉体を真空中（10^{-6}Torr）1600℃で2hrs 焼結すると，かさ密度約94%程度の焼結体が得られる．結晶子大きさが約600〜1000Å程度で，帯状および網目状粒子のない BeO 粉末が一応焼結成がよいという結果を与えた．

c　BeO粉末の粉砕処理と焼結性

アルミナ乳鉢附属のらいかい機を用いてBeO粉末を乾式で各種時間粉砕し，BeO粉末の焼結性を調べた．それらの結果を，図②-②-5(a),(b)に示す．圧粉体の生かさ密度および真空中(10^{-6}Torr) 1600℃で2hrs保持した焼結体のかさ密度は，粉



図②-③-5　BeO 圧粉体の生かさ密度および焼結体のかさ密度と粉末の粉砕時間の関係
(a)　粉砕時間と圧粉体の生かさ密度
1次成形圧：250kg/cm²
2　〃　：1000kg/cm²
圧粉体寸法：約7.5φ×7mm



図②-②-5
(b) 粉砕時間と焼結体のかさ密度
1次成形圧: 250kg/cm²
2 〃 : 1000kg/cm²
圧粉体寸法: 約7.5φ×7mm

砕時間約240minのときにもっとも高くなる．そこで，240min 粉砕したきのBeO粉末について，それらの充塡性および焼結性を調べた．

露点−58℃の乾燥空気中で仮焼した場合，圧粉体の生かさ密度は約6～20%程度増加する．なかでも，低温仮焼による BeO 粉末ではその充塡性の増加が顕著である．しかしながら，焼結体のかさ密度は粉砕効果はあまりなかった．高温仮焼による BeO 粉末では，焼結体のかさ密度は著しく増加した．この理由はまだわかっていない．

露点+25℃の湿った空気中で仮焼した場合，圧粉体の生かさ密度は約5～6%程度増加し，焼結体のかさ密度も約2～3%程度増加した．

BeO粉末を粉砕した場合，一般に低温仮焼よりも高温仮焼の方が圧粉体の生かさ密度や焼結体のかさ密度が高くなる傾向がある．乾燥空気中(露点−58℃) 1200℃の高温仮焼によって得られたBeO粉末を粉砕した場合，真空中 (10^{-6}Torr) 1600℃で2hrs の焼結によりかさ密度約97%程度の焼結体が得られた．

②-③ 母塩の種類，仮焼条件と BeO の表面状態および吸着ガスの放出

BeO 粉体は母塩，仮焼温度，仮焼雰囲気などによってその焼結性に大きな影響を受け，大体同じ化学組成であり，粒径がやや大きくても良く焼結する，いわゆる易焼結性なる粉末と，極めて焼結性の劣る粉末が得られている．我々は，使用される粉末が1μ以下と微細な粒子であり，比表面積が非常に大きいから，粉体の物性には表面状態が大きく影響しているものと考えて，表面状態を理解することにより上述の焼結性の相違についての知見が得られると判断し実験した．表面に関連する性質としては水による湿潤熱，水蒸気の等温吸着，脱ガス量などを測定し，さらに脱着放出されるガスの量および組成の測定をした．

a 実 験

a-1 試 料

a-1-1 易焼結性粉末と難焼結性粉末

試料としては次の様な方法で代表的な性質をもつ BeO 粉体を得た．

小宗化学製特級試薬硫酸ベリリウムを用いてまず各種の Be 塩を得た．すなわち，

硫酸ベリリウム結晶としては，

イ 上記の硫酸ベリリウムを水に溶解し，加熱して適当量の水を蒸発させ溶液を濃縮してから冷却し，再結晶したものと，ロ 上述の溶液をアルコール中に入れ再結晶したものとの2種類を用いた．水酸化ベリリウム沈澱としては，イ 上記硫酸ベリリウム溶液にアンモニア水を加え中和沈澱させたものを濾過し蒸留水で十分洗滌し乾燥したものと，ロ 尿素の熱分解による均一沈澱法により得たものの2種類を用いた．

これらの Be 塩を熱分解してそれぞれ S_1-BeO S_2-BeO, H_1-BeO, H_2-BeO を得た．仮焼条件としては代表的なものとして 1000℃ を選び，その温度に3時間加熱後炉冷した．仮焼雰囲気は乾燥空気（露点約−15℃）で昇温速度は 6℃/min で行なった．なお日本碍子㈱ CF-BeO をつねに標準品として実験に加えた．

a-1-2 高純度粉末

当研究グループの永長および森が精製した硫酸ベリリウムおよび水酸化ベリリウムを用いて仮焼温度による表面構造の変化について調べた．仮焼雰囲気及び昇温速度は上述と同じ条件である．

硫酸ベリリウム由来の BeO で仮焼温度が900℃ 1000℃, 1100℃, 1200℃のものをそれぞれS_{900}BeO, S_{1000}BeO, S_{1100}BeO, S_{1200}BeOとした．又，水酸化ベリリウム由来のBeOも同様にH_{800}BeO, H_{1000}BeO, H_{1200}BeO, H_{1300}BeO とした．

a-2 測定方法

a－2－1　焼結実験

金型を用い約 100kg/cm² で1次プレスし 1ton /cm² でハイドロスタティックプレスした約 7φ×7 mmの圧粉体の等速昇温下における収縮を測定した．表面状態と比較するため収縮開始温度及び収縮速度の温度依存性について考察した．加熱炉はW製電気炉を使用し，雰囲気は 10^{-5} Torr で行なった．

a－2－2　湿潤熱測定

約 0.2gr の試料を 10^{-5} Torr の真空で各温度に3時間加熱脱気し，真空のままアンプルに封じ，25℃における水に対する湿潤熱を測定した．湿潤熱（△Hi）は応用電気研究所製の微少熱量計を用い湿潤用の水は 40cc の蒸留水であった．アンプルを1000℃以上に加熱すると石英ガラスから蒸発があり，BeO 粉末表面にわずかであるが島状に蒸着するので脱気温度は1000℃までとした．

a－2－3　等温吸着量測定

上述の方法で脱気した試料の25℃における水の等温吸着量と，吸着量測定後の試料を再び25℃で真空脱気したものの吸着量を測定した．両吸着量の差から化学吸着量を求め，後者の吸着曲量からBET 式を用い（水に対する）試料の 100A² 当りの吸着原子数を求めた．脱気温度は上述の理由で1000℃までとした．

a－2－4　脱ガスの組成，および，脱ガス量の測定

上述の方法で脱気したガスを液体窒素温度でトラップし，そのトラップ量を測定した．また，そのガスの組成を日立製 RMS-4 質量分析計により調べた．測定温度は1100℃までの加熱において，石英ガラスの BeO 粉体表面への蒸着面積がわずかであり，粉体からの脱気にあまり影響しないと考えられ，又，石英ガラスの蒸発は低温部で蒸着するので脱ガス量及び組成には影響は少ないと考えて1100℃までとした．

a－2－5　赤外吸収測定

ヌヂョールおよび KBr 錠剤法からベリリア自身と，表面に吸着している水の吸着状態を調べた．しかし，有意差のあるデーターは得られなかった．

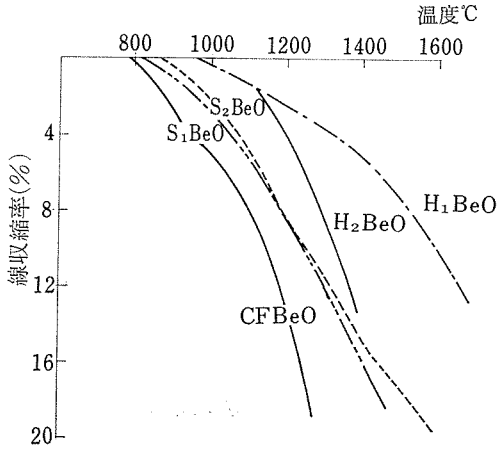
a－2－6　比表面積測定

液体窒素温度における窒素ガスの吸着量から BET の式を用い粉体の比表面積を求めた．

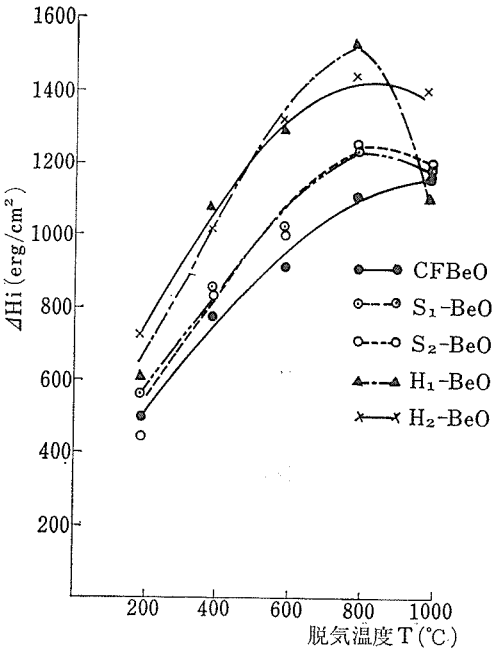
b　実験結果及び考察

各試料の焼結性を確認しておくために実験したところ，図②-③-1からわかるように日本碍子製 CF-BeO が最も焼結性が良く，S_1-BeO, S_2-BeO が次に良く，H_1-BeO, H_2-BeO が最も悪かった．表②-③-1からわかるように粒径によらないで，硫酸塩系であるか水酸化物系であるかが最も影響が大きいことがわかる．

湿潤熱測定の結果は 図-②-③-2 に示すとおりで，それから次のことがわかる．



図②-③-1　10℃/min の等速昇温下での各種 BeO 圧粉体の線収縮率



図②-③-2　各種 BeO 粉末の湿潤熱

表②-③-1　各種 BeO 粉末の比表面積

(a) 各種 BeO 粉末の比表面積 (m^2/gr)

CF-BeO	S_1-BeO	S_2-BeO	H_1-BeO	H_2-BeO
26	30	38	30	46

(b) 硫酸ベリリウム由来の高純度 BeO 粉末の比表面積 (m^2/gr)

S_{900}BeO	S_{1000}BeO	S_{1100}BeO	S_{1200}BeO
98	30	12	6.7

(c) 水酸化ベリリウム由来の高純度 BeO 粉末の比表面積 (m^2/gr)

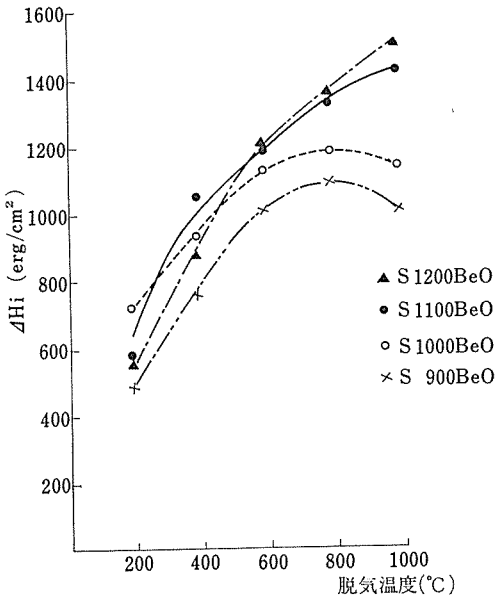
H_{800}BeO	H_{1000}BeO	H_{1100}BeO	H_{1200}BeO
66	47	43	35

(イ) 湿潤熱 (△Hi) は脱気温度が高くなるほど高くなる.

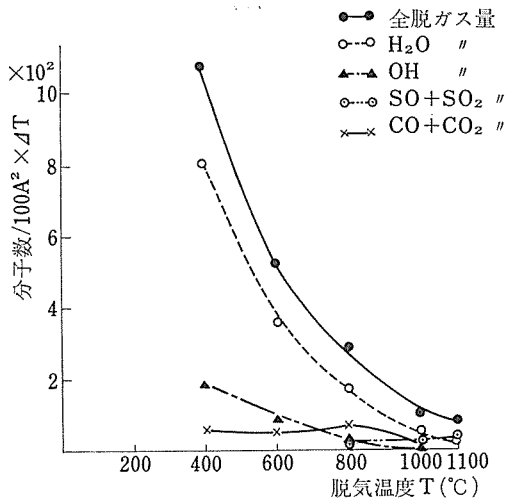
(ロ) CF-BeO 以外は 800℃ で△Hi の極大がある.

(ハ) 焼結性の良い方が△Hi は概して低い.

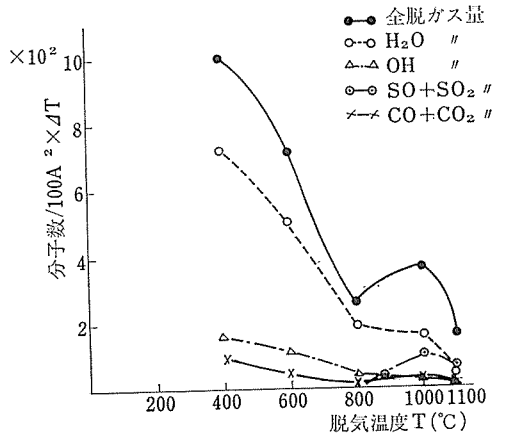
(イ)の原因は次の様に考えられる. 表面からの脱着は脱気温度が高くなるほど多い. これは, 湿潤時の吸着サイトが増加することを意味し, それだけ発熱量も増加する. しかしながら, 高温になると表面原子の動きが活発になり, 活性点の安定化が起り, 吸着サイトの減少, または発熱量の低下となって現われるため△Hi が低くなる. これが(ロ)の意味するところであろう. CF-BeO は化学吸着力が強いため高温にいたるまで多量の脱ガスが観察されており, それが十分多いから本条件の加熱によってもまだ脱着点の1部が活性中心として残るものと考えられる. △Hi は表面エネルギーと密接な関係にあるが, (ハ)によると表面エネルギーの低い方が焼結性は良いことになりこのままでは焼結性の難易の説明が十分なし得ない. そこでより高純度の2種の塩を用い, さらに仮焼温度を変えて粉体の表面構造の変化を調べ, 粉体の特性の変化を検討した. 図②-③-3からわかるように硫酸塩由来の BeO は仮焼温度が高くなるに従



図②-③-3 S-BeO 系粉末の湿潤熱



図②-③-4　温度変化による脱ガス量変化 S_{900}BeO



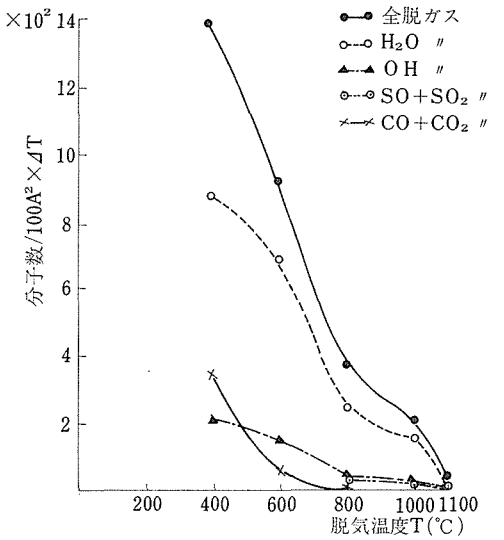
図②-③-5　温度変化による脱ガス量変化 S_{1000}BeO

い△Hiも高くなる．又1000℃以上で仮焼したものは800℃ の極大はなくなる．

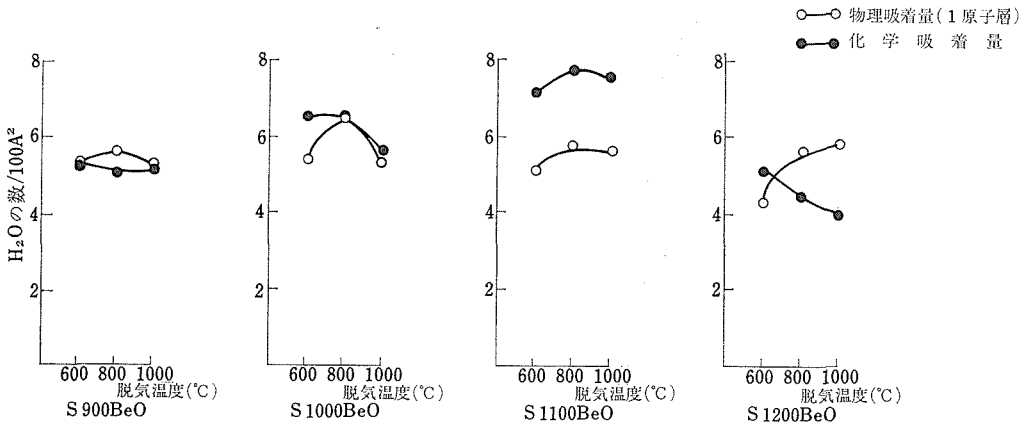
脱ガス量及び成分は 図②-③-4, 5, 6 から分かるように低温域では H_2O が多いが脱気温度が高くなるほど SO, SO_2 の割合が高くなる．これは，この BeO には H_2O または OH よりも SO, SO_2 などを強く吸着するサイトがあり，そのために SO_2 は十分に高温にならないと脱着されないのだとも考えられる．S_{900}BeO, S_{1000}BeO, S_{1100}, BeO の脱ガス量および組成を比較すると次のことがわかる．

㋑ S_{1000} BeO は全体的に脱ガス量は少ない．

㋺ S_{900} BeO は 800～1000℃ 間で多量の脱ガスがあり H_2O が約50%, SO_1+SO_2 は約30%の割合を占める．



図②-③-6　温度変化による脱ガス量変化 S_{1100}BeO



図②-③-7　S-BeO 系の 100A² 当りの水の物理吸着量及び化学吸着量（25℃測定）

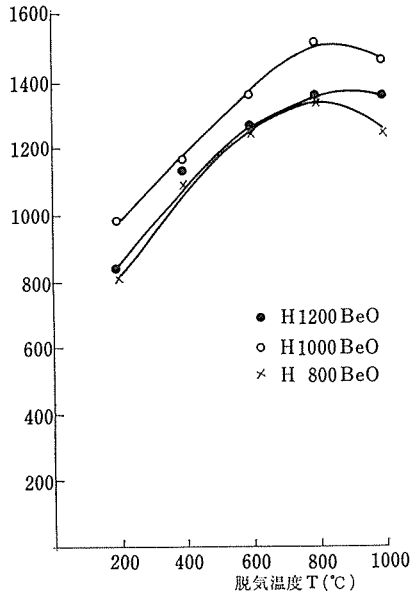
㋩ S_{1100} BeO は全体的に脱ガス量がもっとも多い．この場合とくに $CO+CO_2$ が 700℃以下で多く脱着する．

これらの事実から仮焼温度が1000℃以下では，SO, SO_2 や H_2O などが十分熱分解，脱着されないことを意味する．一方，1000℃以上に加熱すると仮焼中における粒成長過程，または，高温に加熱したためにある種の欠陥が出来たため吸着力の強いサイトが出来たと考えられる．その欠陥が何であるか分っていない．

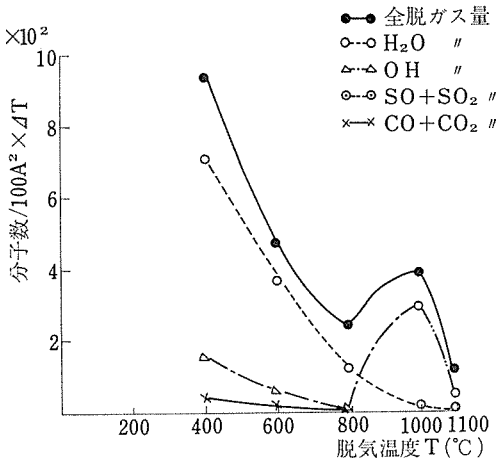
化学吸着量は図②-③-7から分る様に1100℃で極大になる。S_{1100}BeO の場合の化学吸着量は測定値から計算すると 100A² 当り H_2O を 7.7 個吸着する．もし，表面で $BeO+H_2O \rightarrow Be(OH)_2$ の反応が起るとすると15.4個の OH 基となる．(1000) 面が約 16.0/100A², $(10\bar{1}0)$ 面が 16.9 個 /100Å² である，また，800℃ で脱気されずに残っている吸着ガスのサイトを考えると $(10\bar{1}0)$ 面の多い粉体であると考えられる．

水酸化ベリリウム由来の BeO の △Hi は図-②-③-8に示すように仮焼温度が1000℃の時に極大となる。また，硫酸塩由来の BeO と違って全ての △Hi は脱気温度が 800℃ で極大である．

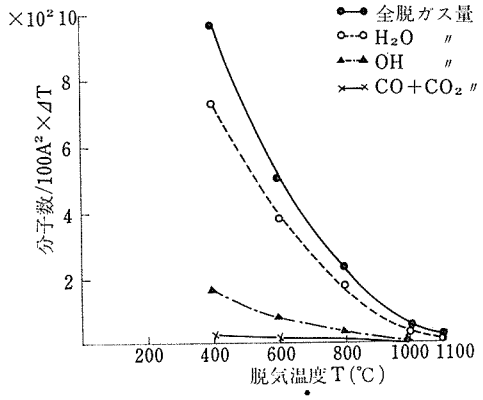
図②-③-9, 10, 11 に示したように硫酸塩由来の BeO に比べ脱ガス量は一般に少なく，次のことがわかる．



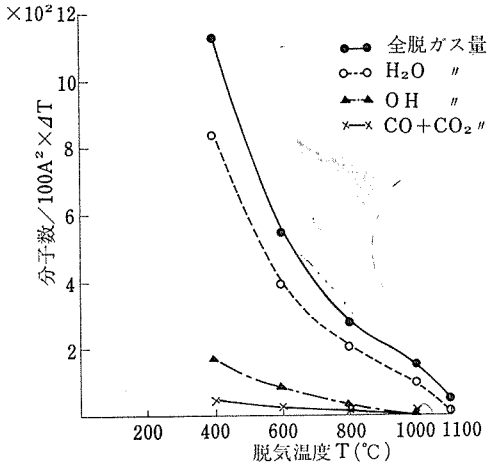
図②-③-8　H-BeO 系粉末の湿潤熱



図②-③-9　温度変化による脱ガス量変化 H_{800}BeO



図②-③-10　温度変化による脱ガス量変化 H_{1000}BeO



図②-③-11　温度変化による脱ガス量変化 H_{1200}BeO

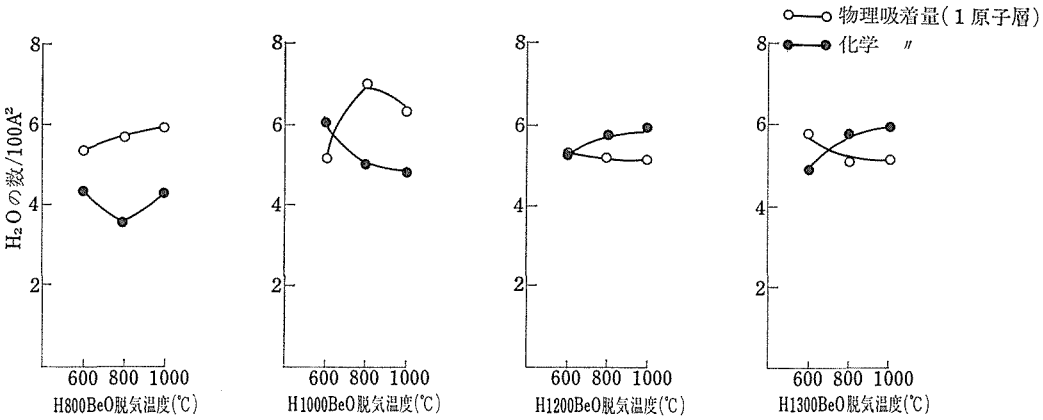
㋑　H_{1000} BeO は全体的に脱ガス量は少ない．

㋺　H_{800} BeO は 800～1000℃ 間で多量の脱ガスがあり，S_{800} BeO に比べ, SO, SO_2 が多い．

㋩　H_{1200} BeO は全脱気温度範囲で脱ガス量が多い．しかし，S_{1100} BeO よりはかなり少ない．

水酸化物由来の BeO も硫酸塩由来の BeO と同様に 1000℃ 以下の仮焼では 800℃ 以上で多量の脱着があるので見掛上熱分解が不十分なようである．しかし，水酸化ベリリウムの熱分解温度は約 300℃ であるから 800℃ では十分熱分解しているものと考えられ矛盾しているようである．高温の脱ガス組成は，SO, SO_2 が大部分であるので熱分解反応 $Be(OH)_2 \rightarrow BeO + H_2O$ は右に充分進んでいるが，何かの原因で SO_2 等が $Be(OH)_2$ に混入したものと考えられる．それが，$Be(OH)_2$ の熱分解によって出来た BeO 粉体表面に吸着したものと考えられる．SO_2 等の混入は実験上（硫酸ベリリウムを中和して $Be(OH)_2$ を得た）から硫酸ベリリウムの硫酸イオンが混入したと思われる．H_{1200} BeO が H_{1000}BeO より脱ガス量が多いのは，S_{1100}BeO の説明と同様にある種の欠陥が存在するためと考えられる．

H_2O の 等温吸着線測定によると 図②-③-12に



図②-③-12 H-BeO 系の 100A² 当りの水の物理吸着量及び化学吸着量 (25℃測定)

示すように，硫酸塩由来の BeO に比べ化学吸着量が少なく，100A² 当り 6 であり，硫酸塩由来の BeO より表面に吸着できる サイト数が 低いと推定される．

上述の考察から，硫酸塩由来と水酸化物由来の BeO の △Hi の違いについて考えてみると次の様になる．硫酸塩由来の BeO の表面はイオンの数が多く，それだけ安定である．一方，水酸化物由来の BeO の場合は，表面にあるイオンの数が少ないので，それだけ不安定である．そのため△Hi も高いと考えられる．

当研究の目的である焼結性と表面状態との関係については次の様に考えられる．すなわち，焼結理論から予想される，焼結の駆動力としての表面エネルギーと，物質移動性としての体積拡散係数を比較すると，拡散係数の大きい方が焼結性は良く，表面エネルギーの影響は少ないか，逆に，悪影響を与えると考えられる．この理由として，次の二つが考えられる．

㋑ 硫酸塩由来の BeO は △Hi の値などから予想されるように，概して表面が安定である．これは，表面自由エネルギーが小さいことを意味し，焼結の原動力は小さいこととなる．さらに，表面拡散がおこりがたく，表面の安定化もしがたい．そのため，高温に加熱された場合には水酸化物由来のものより △Hi は高くなる可能性がある．

また，SO_3 の分解は OH のそれより困難で，その跡はやはり回復しにくい．そこに，各種のガスが強力に吸着され易い．また，その欠陥は体積拡散の仲立ちをするらしい．

㋺ 水酸化物由来の BeO の表面は不安定で，表面自由エネルギーは高い．しかし，800℃ 以上では表面拡散が盛んになり，これは急速に低下してゆく．さらに，表面拡散が早いため，接触した粒子間には neck が急速に形成されるはずで，それは，粒子の再配列，あるいは，体積拡散による収縮，緻密化が妨げられる．このようにして，結局，緻密化が進行し難いと考えられる．以上，やや，無理なところもあるが，両種の BeO の表面状態と焼結性を対比すると上述のような解釈が出来ると思われて，これから，BeO は高真空かあるいは H_2O の殆んどない乾燥した雰囲気で焼結操作をおこなうのがよいことも説明できると思われる．

2.2.3 易焼結性 BeO 粉末の初期焼結過程とその機構に関する研究

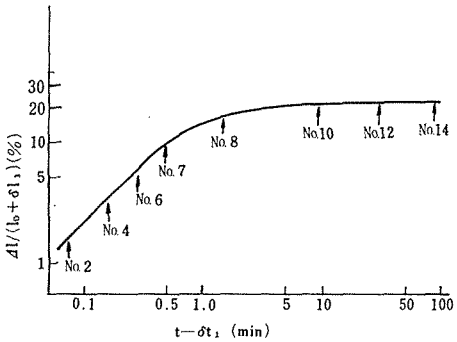
高温熱ぼう張計と熱慣熱の極めて小さな電気炉とを組合わせて自作した，特殊な焼結速度測定装置を用いて，易焼結性 BeO の初期焼結過程を速度論的に研究した結果は“高純度酸化ベリリウムの研究に関する資料” 1970（無機材質研究所）の p. 29～36 に詳しく報告してあるからここではその結論のみを再記すると次のようである．すなわち，試料を真空中，1.250～1.450℃の温度範囲で圧粉体の等温線収縮率の測定により解析した結果，(i)易焼結性 BeO の初期焼結過程は，log（焼結時間）—log(収縮率）プロットにおいて，まず傾きが1の直線で表わされる過程によって進行しており，この過程はたとえば粒子が再配列する過程か，あるいは粒子表面が粘性あるいは塑性流動により緻密化するとしか考えられない．(ii)この過程によっておこる短時間内（約1分程度以内）の急激な緻密化が焼結完結の時間を非常に短かくしておりこれが易焼結性 BeO の最大の特徴である．(iii)この過程に引続いてイオン空孔の粒界あるいは内部拡散による焼結過程がはじまる，ということである．具体的な測定データーを示す図表などはここでは省略する．

ここで気がつくことは，上記の研究は焼結過程におこる試片の収縮のみに注目して理論的に解析したものであって，BeO粉末粒子の形状寸法の変化や接合合併については何も触れていないから，その点を研究することによって，そのよって来たる原因，すなわち焼結機構をさらに詳しく解明することが出来るかもしれないということである．それを遂行した結果，従来全く報告されていない極めて興味深い事実を発見したのでそれをここに簡単に報告する．

1　実験と結果

1—1　試料

試料粉末は前報[1]と同じく易焼結性の CF-BeO（日本碍子㈱製）を用いた．4％のエチルアルコールを加え，500kg/cm²の圧力でラバープレスして作った，大きさ約8mmφ×4mmhの圧粉体を試験片とした．この試験片はピンセットで取扱うに十分な強度をもったものであり，かつ，その側面にナイフを入れることにより，破断面を作り出すことができる程度の堅さであった．寸法と重量から求めたこのものの生かさ密度は 46% T.D である．そして，これを前報に詳述した焼結収縮率曲線を求めるときと同一の装置および加熱スケジュールで加熱した．なお雰囲気もまえと同じ真空中とした．



図③—1　$\log\{\Delta l(l_0+\delta l_1)\}$と$\log(t-\delta t_1)$の関係

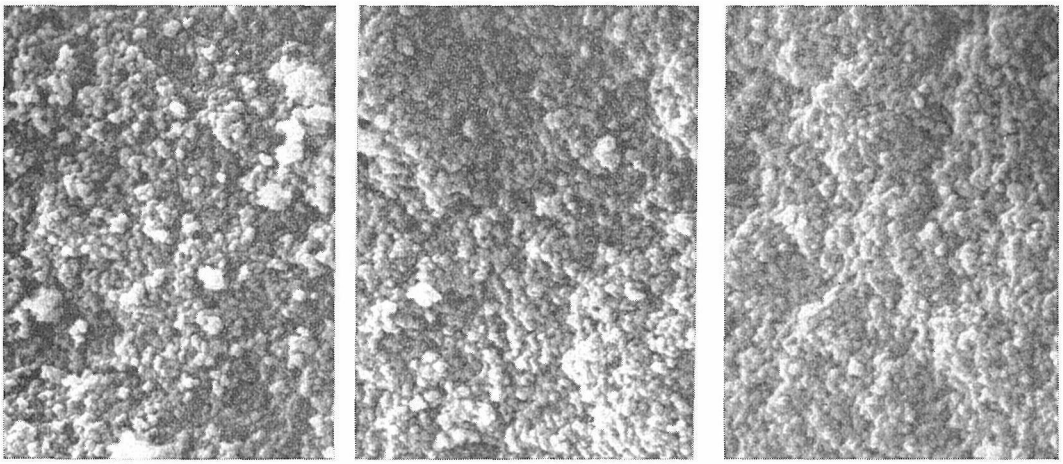
表③—1　試料番号と主な性質

試料番号	相対密度 (% of T.D.)	平均粒径 (μ)
0	46(as pressed)	0.08
2	49	0.08
4	57	0.08
6	66	0.10
7	72	0.17
8	77	0.23
10	88	0.65
12	91	0.85
14	94	1.40

図③—1は本実験における試料の 1450℃ の等温焼結収縮率曲線[1] であるが，この温度で種々の時間保持し，この焼結の進行過程に沿って，それに応じた密度を有する多くの試料を作った．なお，図中の番号は試料の採取位置を示し，表③—1の試料番号と同一である．表③—1はこれら試料の相対密度ならびにおおよその平均粒径を示したものである．そしてこれら各試料の中央部を割って得た破断面を検鏡試料とした．なお，BeO は電気絶縁性が高く，観測中にチャージアップしやすく，それによる分解能の低下を防止するために，検鏡に先き立って試片に金蒸着を施した．

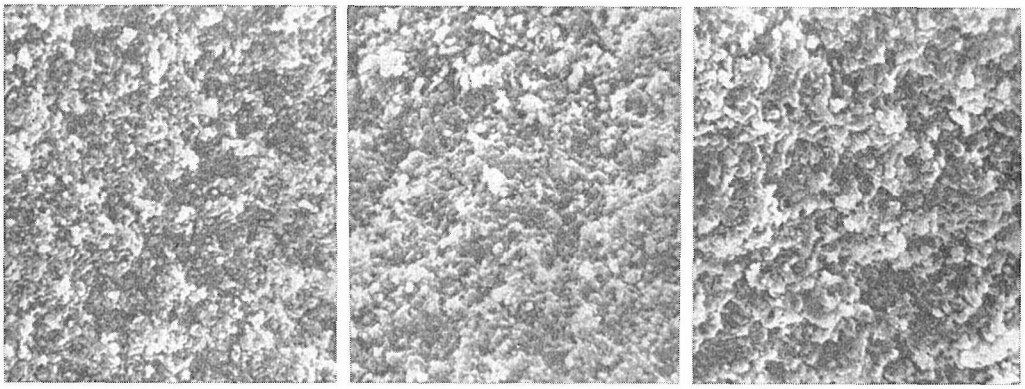
1—2　観察結果

走査型電子顕微鏡により観察した破断面写真の代表例を図③—2～図③—4に示す．No. 0 から

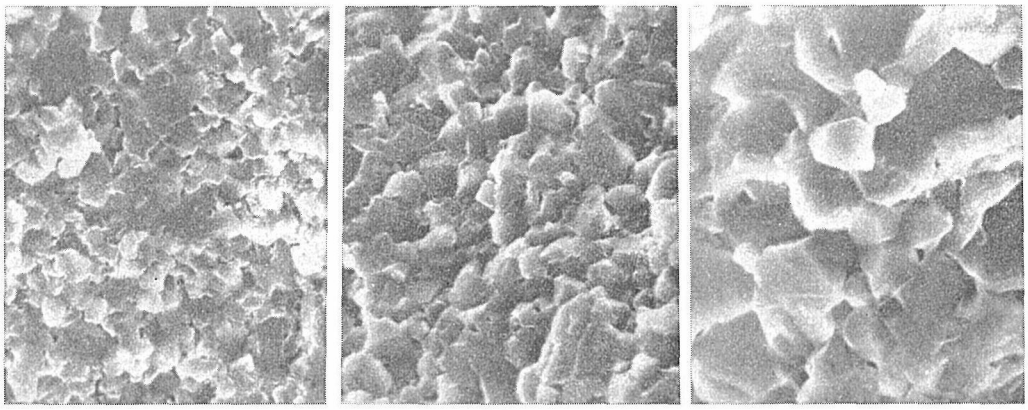


(a) No. 0　　(b) No. 2　　(c) No. 4

図③—2　焼結前試料(a)および短時間焼結試料（No.2およびNo.4）の破断面の走査電顕写真(×15,000)



図③—3　各焼結過程（No.6～No.8）における試片の破断面（走査電顕×10,000）

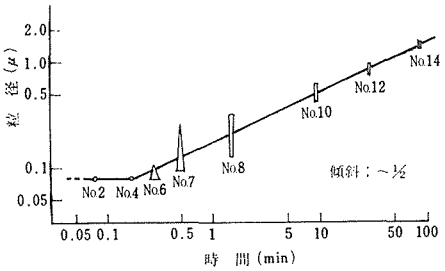


図③—4　各種焼結過程（No.10～14）における試片の破断面（×10,000）

No. 4 までの写真は図③—2のようであるが，この間に密度が46%T. D.から57%T. D.まで増加しているにもかかわらず，その間，粒子の成長がほとんど観察されない．さらにこの間においては粒子の形状は丸味を帯びたもとのままであり，粒子と粒子の接触点にいわゆるネックはまだほとんど生成していない．

つぎに図③—3のNo.6からNo.8まで，すなわち保持時間20，30および90秒のものにおいては，つぎのようないくつかの特徴が観察される．すなわち，(i)全般的に粒子の大きさに著しい幅が生じており，(ii)大きな粒子は次第に多面体化し，丸味を失っていく，(iii)時間の経過とともに大きな粒子が増してゆくが，その最大粒径は約0.2～0.3μでそれ以上著しい成長は認められない，などである．

さらに図③—4の No.10，12および14になると次のような共通点があらわれることがわかった．すなわち，粒子は多面体（ケルビン14面体に近い）よりなり，大きさは時間の経過とともに次第に大きくなりかつ大体一様に揃いはじめてくるように見える．粒子間にところどころ明瞭な空隙が認められる．これらの写真から粒径を測定し，その分布状態の概略とともに時間に対しプロットすると，図③—5のようである．



図③—5　焼結時間と粒径の関係

2　考察

試料に用いた易焼結性 BeO 粉末は極めて微小な粒子からなっており，電子顕微鏡観察から得たその大きさは，直径約 0.08±0.005μ であり，球形に近い丸味を帯びたものである[1]．

図③—2(a)の視野全体から受ける印象は破断面の起伏がはげしく，(c)にくらべていかにももろいといった感じがする．これは等大球の最密充塡密度が約74%（等大球を12配位に最密充塡したときの空隙率が 25.95% であることはよく知られている）であることを考えると，この場合のように強く圧縮（500kg/cm²のラバープレス）したのみの圧粉体では最密充塡にはほど遠い，配位数の小さいものであり，粒子間にはいたるところにわずかずつの空隙が介在している（ブリッジング現象といわれるものがこれである）ことをあらわしている．

図③—2(b)はやや密度の増したものであり，(a)にくらべこの破断面の視野は全体的に滑らかになった印象をうける．

同図(c)でもブリッジングによる空隙はまだところどころに残存しているが，密度は57%T. D.であり，一見して充塡がよくなっていることがわかる．そしてこの場合とくに強調したいのは，各粒子自体は依然としてもとの形態と大きさを保っていることである．

以上の観察結果をまとめてみると，密度が46%T.D.から約57%T.D.まで増加する間では，(1)粒子の形状や大きさに変化がみられないこと，(2)粒子の充塡密度が明らかに増加していること，(3)粒子間のネックの成長は生じていないということなどである．最後のネックについては金を蒸着して観察しているために，図③—2の(c)においても実際には明確に判断できないが，(1)や(2)のことからネックは生成していないといえると思われる．

これらの3つの現象から，はじめに多数存在していた粒子間の空隙が急速に減少し，密度が増加していくことのみがこの過程の実質であることが明らかである．これはまさに，前報[1]で推測した1次粒子の再配列そのものにほかならない．

つぎに，図③—3の No. 6は密度66%T. D.のものであり，これは初期過程の後半期に相当するところである．ここではいままでのものと違って突然大きな粒子がわずかではあるが現われている．そしてこの現象はつぎの No. 7の試料（72%T. D.）で著しく，一部の粒子はさらに大きくなっているが，まだもとのままの微小な粒子も多数残っている．さらに時間を経過した No. 8（77%

T. D.）では，これらの残存微粒子の数は非常に少なく，逆に大きな粒子が多くなっているが，その大きさはNo. 7 のものにくらべ，大きな差はない．すなわち，No. 7 でいったん大きくなった粒子のその後の成長速度は遅いことがわかる．

このようにして，この第2の過程の終るまでに粒子ははるかに大きな，ある一定の大きさをもつ粒子に揃うことが観察された．著者らはこれを1次粒子の多数合体による2次粒子の生成過程と呼び，あとでさらに詳しく論ずることとする．

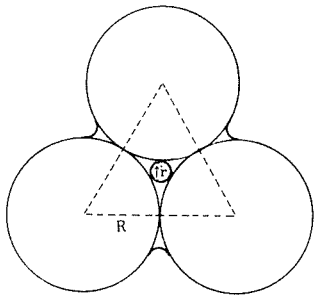
1次粒子が消滅して，すべて2次粒子になると，それらはほとんど等大粒として成長してゆくことがNo.10以降の写真からわかる．この付近での焼結機構は空孔の体積拡散機構であることを前報[1]で報告したが，ここでの実験範囲，すなわち，100分まででは結晶粒成長は時間の大略1/2乗で進行していることは図③—5からもうなずかれるところである．これは従来よく知られているように，拡散過程で説明される粒成長であり，これに伴って密度も増加することを示している．

以上のように，初期過程の終盤において，1次粒子が幾つか集合合体して2次粒子を形成することを見い出したが，このような現象を報告した論文はまだ見あたらない．

この急速な2次粒子の出現について，定性的にはつぎのように考えている．

まず粒子が再配列して最密に近い充塡状態に到着した部分を考えると，そのような状態は系全体にわたり一度におこるのではなくして部分的に逐次到達するが，その部分では粒子はもはや相互に動けなくなるからその接触点でネックが生成しはじめる．その原動力は粒子のもつ表面エネルギーに比例するものであり，その生長速度（ネックは生長しつづいて粒子は合体するが，この速度をさす）は本研究の場合のように粒子半径が小さいと非常に速いことは想像に難くない．そして最初の微細な粒子はある大きさに達するまで合体を繰り返し，比較的速やかに2次粒子にまで成長するが，それ以上は合体はおこらなくなり成長速度は低下する．一方，残りの部分においても再配列が逐次進行し，その完了した部分から，同様に2次粒子の成長がおこる．このようにして比較的短時間の間にある一定の，ほとんど大きさの揃った2次粒子ばかりからなる組織に到達する．

いま最密充塡状態にある等大球群の単位として正四面体の頂点に中心を有する4個の球に注目し，その中心部に存在する空間を考えると，そのそれぞれの球に外接する最大の球の半径γ_1は0.22 R[2]，ただしRは最初のBeO粒を球と見なしその相等球半径，となる．実際には，各球の接触点にまずネックができ，その成長とともに球は互いに接近していくから，厳密にはγ_1は0.22Rよりやや小さくなろう．なお，そのうちの3個の球の間には図③—6に示したようなほぼ円形の空隙が残る。この円の半径は簡単な計算により，$\gamma_2 \leqq 0.15$ Rとなる．不等号はやはり球の近接を考慮に入れた場合である．



図③—6　3個の粒子の間に出来る空隙の幾何学的関係

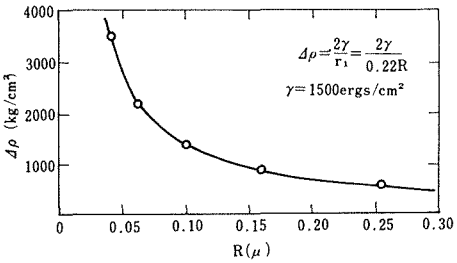
以上のような考え方をまとめると，高温で最密充塡状態に達した球形粒子群の間には最大半径約0.22Rの球状空隙が残され，それらは互いに0.15 Rないしそれ以下の半径をもつパイプ状空隙で連結された状態に達することとなる．このような空隙はまず半径の小さなパイプ状空隙から速やかに収縮閉塞されるが，同時に中心部のやや大きな球状空隙も収縮してゆくこととなろう，4個の粒子の合体にはこの中心の空隙の消滅速度が重要になるのでそれについて簡単に計算すると次のようになる，

中心空隙の相当半径 γ_1 を $\gamma_1=0.22R$ と仮定し，ベリリアの表面エネルギーを $\gamma=1.500\mathrm{erg/cm^2}$ とすると[3]，$R=0.04\mu$ であるから，空隙の表面には

$$-4P=\frac{2\gamma}{\gamma_1}=\frac{(2)(1500)\mathrm{erg/cm^2}}{(0.22)(0.04\mu)}=3.480\mathrm{kg/cm^2}$$

というような極めて大きな負圧，すなわち吸引力が作用していることになる．

BeO のホットプレスが通常1200～1300℃，200 kg/cm² [4] 前後の温度，圧力でおこなわれていることを考えると，ここで得られた 3.480kg/cm²（1.450℃において）という値はBeOが十二分に速く塑性変形をおこし得る値である．いいかえれば，このような微細な粒子は，特別にそれを妨げる要因が生じない限り，たとえば塑性流動*)によって空隙を縮少し，急速に合体し得ることを示している．



図③—7　粒子半径Rと駆動力 ΔP の関係

図③—7は，$\gamma_1=0.22$ としたときの粒子半径Rと塑性変形のための原動力となる負圧 ΔP との関係を示したものである．このように粒子が4個合体すると，半径0.0635μ の新しい粒子ができるわけであるが，これが再び4個合体するときの原動力は，まえと同様にして，$-\Delta P=2.180$kg/cm²と得られる．

粒子が合体を重ね，その半径が増大すれば図③—7からわかるように，その ΔP は急激に減少する．合体が急速におこり得るための ΔP の値を約1,000kg/cm²以上と仮定すれば*)，図③—7からRは約0.15μ付近の値となる．もちろんΔPの下限値の取り方により，Rはたとえば 0.14～0.18μ などとなり得るが，これが2次粒子の大きさになるわけである．

一方，最初半径0.04μ であった粒子が4個合体し，さらにそれが4個，つぎに4個というように合体を繰り返し，合計64個の粒子が合体すると，そのときの粒子半径は R=0.16μ となる．

しかるに，顕微鏡（図③—3の No.7）から測定される2次粒子の大きさは半径約0.17μ である（表③—1参照）．この値は上記の概算から求めた急速な合体をおこし得るだけの内圧を生じさせるための半径の限界値とおおむね比較できる程度の大きさである．

このように2次粒子の大きさの実測値が，上記のように非常に大きな内部負圧により粒子が急速に合体成長するとして概算したときの限度の値とほぼ比較できる大きさであるという事実は，とりもなおさず，2次粒子がそのような機構により生成する証拠であるといえよう．さらに塑性流動による焼結が時間に対して1次の速度過程であることは，粒子の再配列が大体終了した後もなおしばらくは，時間に正比例する焼結過程が続くことをうまく説明できることとなる．

このように2次粒子が生じたあとは，空孔の体積拡散を主体とする一般的な焼結が進行する．その際，2次粒子間のネックが互いに接触するような状態になると，球形であった粒子は多面体（ケルビンの14面体）状になり，各稜に沿ってパイプ状の連続気孔が残るようである[5]．2次粒子内に取り残された微小な空隙は，このパイプまで到達すれば系外に容易に出られるから，ここまではまだ，緻密化速度はかなりはやい．しかしさらに焼結が進行すれば，やがてこのパイプも各所で閉塞され，密封気孔化していくから，それに伴って気孔の消滅，いいかえると焼結の進行は一段と遅くなる．図③—3の(f)には多面体粒子およびその間隙に残った小さな気孔が随所に鮮明に写し出されている．

3　総括

易焼結性 BeO 圧粉体を真空中，急速加熱法により極く短時間のうちに所定温度（1,450℃）に到達せしめた場合，観察される初期焼結過程ならびにそれにつづく等温焼結過程における BeO 粉末粒子の再配列・合体・成長の様子を走査型電子顕微鏡により追跡した結果，つぎのような興味ある現象が明らかになった．

(1)密度が46％T.D.からおよそ57％T.D.にいたる焼結の初期においては，粒子の成長，粒子間のネックの生成は観察されず，成形時に生じていた粒子間の空隙（ブリッジング現象による空隙）が急速に満たされていくことが観察された．これはこの段階では，1次粒子の再配列によって緻密化が生じていることを明らかにしたものである．

(2)初期過程の後半では，1次粒子の集合合体による2次粒子の出現が観察された．

(3)この2次粒子は，本研究試料の場合，50～100個前後の1次粒子が集まったものとみなされ，その大きさはほぼ均等で，1次粒子の数倍程度の直径を有するものである．

(4)2次粒子の生成は1次粒子が十分高い配位数をもつように充填された直後におこり，たとえば，粒子の表面張力を原動力とした塑性流動により進行するものとして説明された．その大きさは温度やその物質の表面張力によって決まることを簡単な計算により示した．

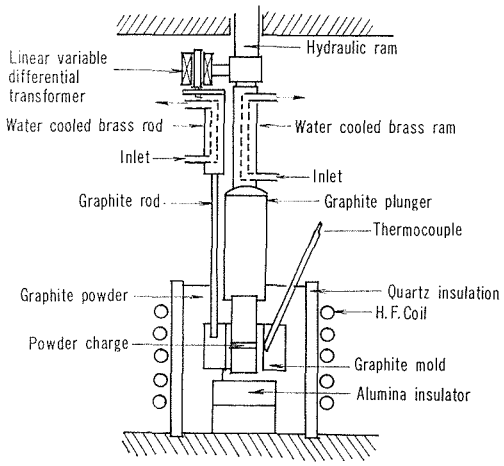
(5)以上のことから，易焼結性の BeO 粉末は形状が球に近く，十分微小な粒子から成り，再配列し易いものであることが示された．

2.2.4 BeO 粉末のホットプレス焼結に関する研究

一般に多結晶体のクリープ，熱伝導度，強度その他各種の性質の真実に近い値を測定するとき，試料は空隙の全くない均一な組織であることが望ましい．そのような試料を得るには加圧焼結すなわちホットプレス法が最適な方法の一つであると判断し，まずホットプレスによる粉体の緻密化機構を知るための研究に着手した．本研究で使用した装置の概要を図④—1に示す．図示の通り黒鉛型を高周波加熱し，油圧で荷重をかける方法とした．これによってほぼ理論密度の98%の均一な組織を持つ BeO 多結晶体を得ることができた．

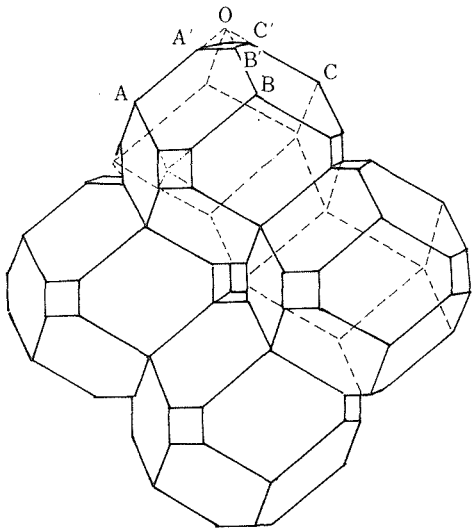
黒鉛型の耐え得る最高応力（約300kg/cm²）において，本実験で使用したCF-BeO粉末（日本碍子㈱製）の最適焼成温度は約 1,400℃であり，それ以上の温度では粒成長が著しくなり，それ以下の温度は理論密度に到達することが不可能であることを明らかにした．

焼結試料の殆どは切断して微細組織を検鏡した．その結果 1,300℃ 以下で加熱焼結した場合顕著なオリエンテーションの傾向が認められ，偏光下で検べるとほぼC軸方向が加圧方向に平行となる傾向が認められた．加圧力を加えずに温度を1,400℃ 附近まで上昇すると，各粒子は著しく成長し，上記のオリエンテーションの傾向は殆ど識別できなくなる．このように低い温度で加圧焼結すると，空孔体積拡散による物質移動によらず，Basal Slipのような塑性変形で緻密化が進行することが推察された．事実，得られた緻密化曲線も

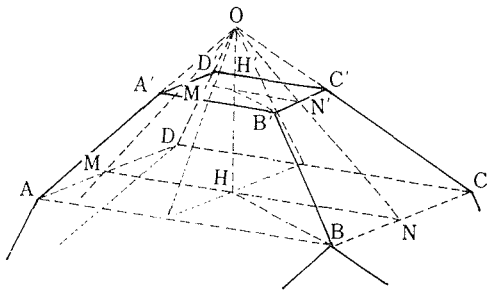


図④—1　加圧焼結炉の概要図

I Packing configuration and remained pores at six-grain corners.

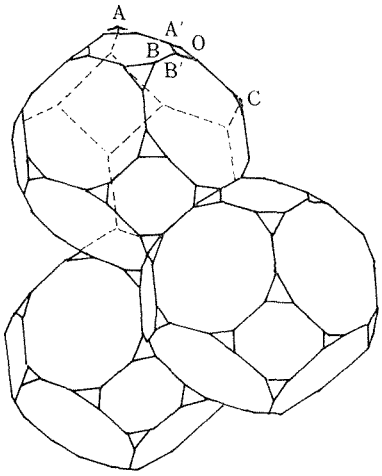


II Detailed figure of pore at corner

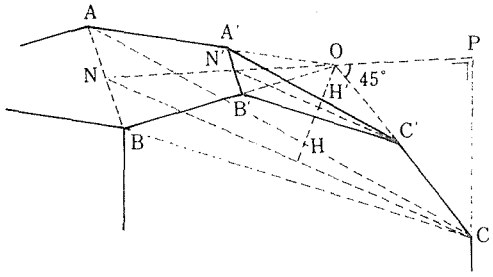


図④—2　6個の斜方12面体で囲まれた気孔の単純化された形，4個の粒子で囲まれた点には残存空隙はないものとした．

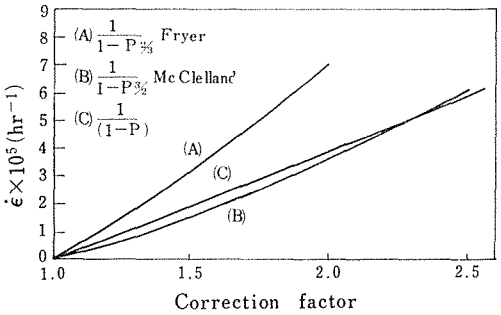
I Packing configuration and remained pores at each corners.



II Detailed figure of pore at corner



図④—3　ケルビン14面体4個で囲まれた気孔の単純化した形



図④—4　アルミナ焼結体のネジリクリープ速度と提案された補正因子の関係，ここで(A)および(B)曲線はFryerの報文から引用したもの，また(C)曲線はこの研究で新しく得られた補正因子によるもの．

* データは Cobel および Kingery[7] の測定結果を引用した．

体積拡散を前提とした前記の理論式に合致せず，恰もクリープ変形の一次クリープに類似した変形挙動を示した．

緻密化機構を検討するために同一直径の球を密充填してこれらを圧縮したときできる多面体をモデルとして，その幾何学的計算から各接触面に働く実効応力を気孔率の函数として求めることのできる一般式を求めた．

斜方12面体およびケルビン14面体のパッキングの状態および残留空隙の形状を図④—2と図④—3に示した．モデルの種類には無関係に一般式は次のようになる．

$$A=S(1-KP^{2/3}) \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

ここにAは多面体1個あたりの接触面積の大きさ，Sは多面体の全表面積，Kは定数そしてPは気孔率である．さらにP<0.3とすれば(1)式より実効応力(σ_e)は次の(2)で示される．

$$\sigma_e=\sigma_a/(1-P)^{3/2} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(2)$$

これまでのこの種の実効応力を与える式は全て経験式であって理論的に誘導されたものはなかった．

本研究によって始めて理論的に誘導されたのであり，従来の式と比較したところ図④—4に示す通り，(2)式が最もよく実測結果と一致することを実証した．

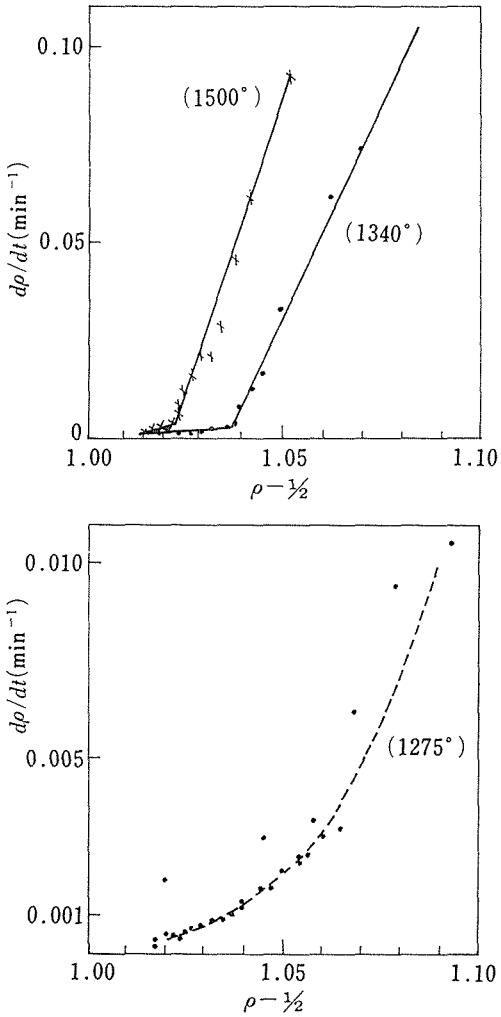
各粒子接触面に働く応力によって Nabarro-Herring の格子拡散クリープが起り緻密化が進行するものとして前述の(2)式とクリープの式から次のような新しい緻密化速度式を誘導した[1]．

$$\frac{d\rho}{dt}=\frac{10\sigma_a D\Omega}{R^2kT\rho^{1/2}} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(3)$$

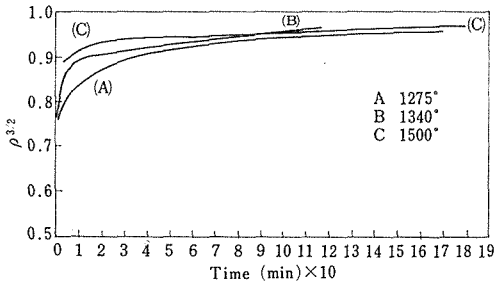
ここでρは比密度，σ_aは外から加えられた荷重，Dは格子拡散係数，Ωは拡散する化学種の容積，Rは粒子の平均径，kとTはボルツマン定数および絶対温度である．この関係から$d\rho/dt$と$\rho^{-1/2}$の間に直線関係のあることが予想される．事実図④—5に示す通り1,340～1,500℃の実測結果は予想通りとなった．1,275℃の結果は多分拡散よりも塑性変形の効果が支配的になったため直線性からずれたのであろうと推論した．さらに(3)式を積分すると，

$$\rho^{3/2}=\frac{30\sigma aD\Omega t}{2R^2kT}+\text{定数} \qquad (4)$$

の関係が成立するので$\rho^{3/2}$と時間の間に直線関係のあることが予想される．実測結果の直線性は図④—6に示した[2]．

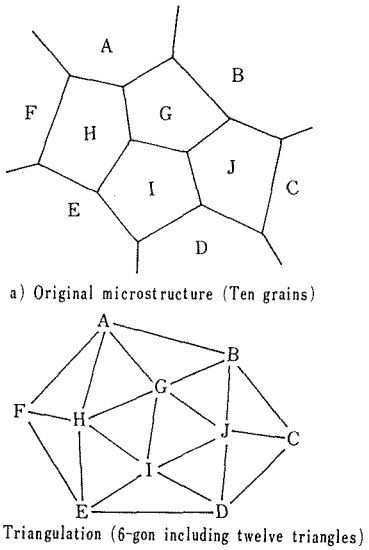


図④—5　289kg/cm² で1,275℃, 1,340℃および1,500℃で加圧焼結したときの緻密化速度と比密度の平方根の逆数との関係



図④—6　289kg/cm² でそれぞれ違った温度で加圧焼結したときの $\rho^{3/2}$ と時間の関係

実測結果との比較と同時に従来種々提案されている加圧焼結の緻密化速度式との比較検討もおこない，本研究で得られた理論式が他のどれよりも



Topological analysis of microstructure.

図④—7　多結晶組織のトポロジカルな解析

表④—1　内部粒子の平均角数

Ni (Number of inner grains)	No (Number of outer grains) 6	7	8	9	10	11	12……
2	10/2	11/2	12/2	13/2	14/2	15/2	16/2…
3	15/3	16/3	17/3	18/3	19/3	20/3	21/3…
4	20/4	21/4	22/4	23/4	24/4	25/4	26/4…
5	25/5	26/5	27/5	28/5	29/5	30/5	31/5…
6	30/6	31/6	32/6	33/6	34/6	35/6	36/6…
7	35/7	36/7	37/7	38/7	39/7	40/7	41/7…
8	40/8	41/8	42/8	43/8	44/8	45/8	46/8…
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

妥当である点を明らかにした．

加圧焼結の速度論的研究と同時に出来上った組織を数値的に表現する方法の研究にも着手した．多結晶体組織は本来3次元的なものであるが，我々はこれを2次元的に観察しているのが現状である．切断面上の各粒子はそれぞれ多角形として表われているが，これらを平均すると力の釣合いの関係から予想される6角形になるよりも，むしろ5角形になることがよく知られているが，その理由は全くわからなかった．そこで図④—7のようにトポロジカルな手法で取りあつかい，表④—1

のような数列であらわし，その個数を無限に増した場合の平均角数を求めることによって平均角数が5角形であることを証明した．

参考文献

1) 下平高次郎，窯協 79〔4〕132—38(1971)
2) 下平高次郎，ibid. 80〔1〕25—30(1972)
3) 下平高次郎，ibid. 79〔11〕440-441(1971)

2.2.5 BeO の薄膜および単結晶の育成に関する研究

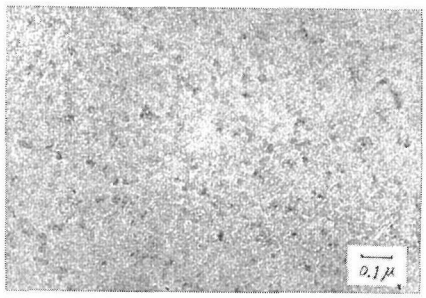
⑤—① スパッタリング法によるBeO薄膜の作成

金属の蒸着過程における接合（coalescense）の現象の観察は，その駆動力が，焼結現象のそれと同じ表面エネルギーの減少と考えられること，実際に焼結に用いられる粉末と比べて欠陥の少ない（下地の影響による歪という点では逆であるが）結晶で，一種の理想化とみなせる事などから焼結現象の研究に対して有力な手がかりを与えるものと考えられる．そこで酸化物においても，薄膜における成長過程を観察して，その焼結に対する知見を得ようという目的で，スパッタリング法によってBeO薄膜の作成を試みて，一応後述のような均一でピンホールの少ない膜をうることができた．しかしBeOが熱によって軟化しにくいこと，高温に耐えて観察に便利な基板材料がないこと，スパッタリングのしかも高温での直接観察が困難であること，BeOの電子線散乱能が小さいため観察に不向きであること等の理由で，接合現象の観察までは行なえなかった．

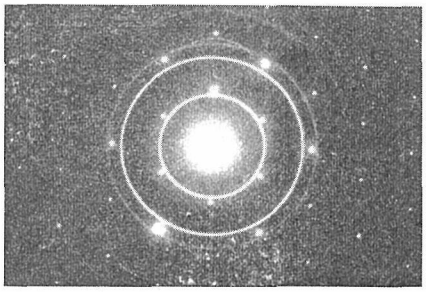
また，BeOは絶縁体膜として，電子材料としての薄膜の形での用途も考えられるが，物性測定までにはいたらなかった．

1. スパッタ－条件と生成膜の構造

スパッタ－条件は次の通りである，高周波二極スパッターで，周波数 13MHz．ターゲット直径60mm の焼結 BeO 板，電圧500～2,500V，Ar圧0.4～2.5×10^{-2} Torr，基板温度室温～700℃，基板は電顕での観察のため，天然グラファイト(0001)へき開面，および真空蒸着したカーボン膜を用いた．典型的な条件，基板温度400℃，Ar圧1×10^{-2} Torr，電圧 1,500V，スパッター時間20分の場合粒径200Å程度，膜厚140Åの均一性のよいBeO薄膜が得られた．図⑤—①—1，図⑤—①—2にそ

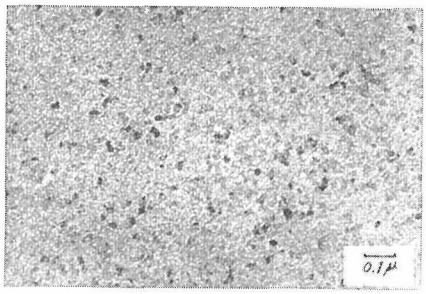


(a)

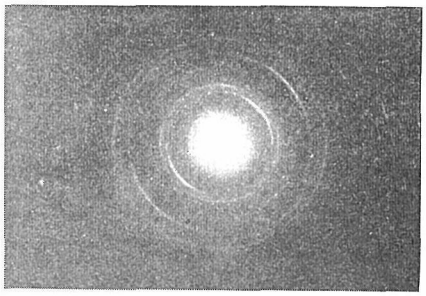


(b)

図⑤—①—1 グラファイト上にスパッターされたBeO膜の電顕写真 (a)明視野像 (b)回折像スパッター条件：電圧 1,500V，Ar 圧 2×10^{-2} Torr，基板温度400℃，スパッター時間20分，膜厚約200Å．(b)のネット・パターンはグラファイトからの反射，リング・パターンがBeOからの反射である．



(a)



(b)

図⑤—①—2 カーボン蒸着膜上にスパッターされたBeo膜の電顕写真 (a)明視野像 (b)(a)を少し傾けた場合の回折像，これより BeO 膜は面に垂直方向に繊維軸を持っていることがわかる。スパッター条件は図⑤—①—1 に同じ．

れぞれグラファイト上，カーボン膜上に得られたBeO 膜の電子顕微鏡写真および電子回折像を示す．図⑤—①—1(b)において，hko 以外の反射が現われていないこと，また図⑤—①—2(b) の繊維軸が少し傾いた場合の特有の回折像により，このスパッターにより得られたBeO膜は，C軸が基板面に垂直な繊維構造をしていることがわかる．カーボン膜上での配向性はやや悪かった．

スパッター条件の影響は次のようであった．基板温度150℃ 以下では非晶質で，それ以下では結晶性のBeOが得られた．粒径は温度が低いときは100Å と小さくなり，また，付着速度温度が高い程小であった．Ar 圧は高い程，付着速度が速くなり，配向性は少し悪くなる．

電圧は高くなると，付着速度の上昇の効果をもたらす．膜厚の効果としては，厚くなると繊維構造の配向性がやや悪くなることがみられた．また Si 上にスパッターした場合も Nagai[2] の結果と同様に繊維構造をもった．

なお，参考のためにMgOをスパッターした場合は，同じ条件で，膜厚はほぼ同じ，粒径は約100Åで，配向性はグラファイト上ではMgO (100) // グラファイト (0001) であったが，蒸着カーボン膜上では繊維構造はみられなかった．

参考文献

1) D. W. Pashley, Advances in Physics, 14, (1965)327

2) H. Nagai, Jap. J. Appl. Phys., 8(1969)1221

⑤—② 化学蒸着法による BeO 薄膜の作成

化学蒸着 (chemical vapor deposition)は拾数年前から急速に研究がなされ注目を浴びている．Pyro-graphite は有名でそれが発表された時，各方面にセンセーションを巻き起こしたことを記憶される方々も多いと思う．その後，高温原子炉用核燃料を被ふくするために CH_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_2H_2, C_6H_6 など各種炭化水素を原料とし H_2, He あるいは Arをキャリアガスとし，温度，濃度，流速，被ふく体表面積，その他多くの要因をかえ詳細な研究がなされた．そして密度，結晶子の大きさおよび配向度が異なる極めて多種類のパイロカーボンが得られている．最近では類似の方法で，メチルトリクロロシラン (CH_3SiCl_3) を原料としSiCの緻密な被膜が実用化されている．酸化物については塩化アルミニウムと水蒸気から，Al_2O_3の薄膜が得られるが，その際には 500～700℃で多孔性に，1,000℃で緻密で0.3μ 位の結晶子が無定形マトリックス中に分散した状態となり，1,200～1,400℃では約25μ の結晶子で構成された多結晶質な緻密堅硬な膜となるといわれている．その頃 BeO の膜も同時に研究されており，BeO は Al_2O_3 よりも高温が必要で，800～1,100℃ ではまだ多孔質で1,400℃ 以上でガスを通さない高密度のものが得られると報告されている．しかし蒸着方法については詳細な記載がない．

我々はこのような情報を考慮しつつ，化学蒸着法によるBeO膜の作製について各種の要因を幅広く変化して研究した結果，興味ある結果を得た．薄膜というには，かなり厚すぎる膜であるが，BeO微結晶の成長や焼結に関し非常に示唆に富む幾多の知見が得られた．先行研究者と異り 600℃程度においても結晶質のものが得られた．まだ夫々の詳しい原因や機構についてまで解明出来ないところも残っているが，それらの概要をとくに簡単に報告しておきたい．

1．反応式

基本反応は，$BeCl_2(g)+H_2O(g)\rightarrow BeO(s)+2HCl(g)$であるが，$BeCl_2$のキャリアガスとして水素を用いたので，それに CO_2を混入することにより $H_2(g)+CO_2(g)\rightarrow CO(g)+H_2O(g)$のような反応により$H_2O$ を供給した．この反応は，830℃以上で生成自由エネルギー ΔG が負になるがそれ以下では正であるので，500～800℃の実験では予め CO_2と H_2 を混合したガスを 900℃以上に加熱してから $BeCl_2+H_2$ ガスに接触させるようにした．その他

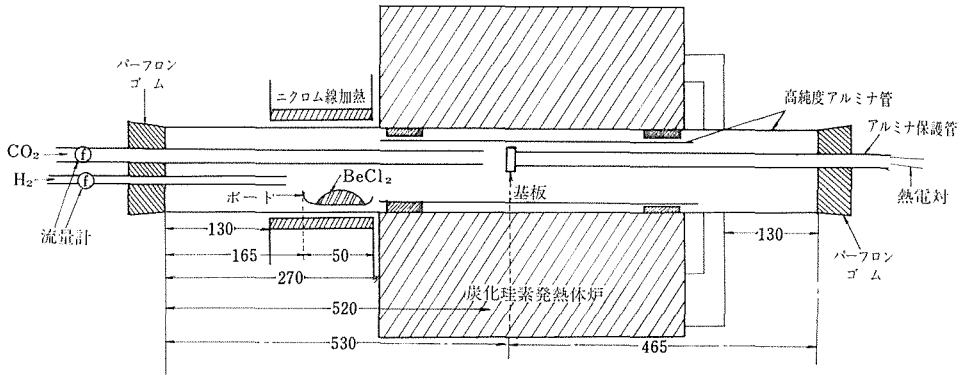
$$BeCl_2(g)+2H_2O(g)\rightarrow Be(OH)_2(g)+2HCl(g)$$
$$Be(OH)_2(g)\rightarrow BeO(s)+H_2O(g)$$
$$BeCl_2(g)+CO_2(g)+H_2(g)\rightarrow BeO(s)+CO(g)+2HCl(g)$$

の各式についても各温度における$\Delta G_T{}^\circ$を計算し，実験温度範囲で十分右辺に進行することを確かめてから実験を行なった．

2．実験装置と実験方法

用いた装置の略図は図⑤—②—1のようである．

蒸着用基板は高純度のAl_2O_3焼結体で表面を平



図⑤—②—1　化学蒸着装置

滑に研磨したものを用いた．$BeCl_2$ は前の①—②—②で述べた蒸留精製した高純度粒状結晶品を用いた．H_2 及び CO_2 は十分乾燥してから浮子型流量計を通して供給した．

反応管など系全体をまず所定の温度よりやや高く加熱し排気し十分乾燥しておく，この際 $BeCl_2$ はもちろん送入しておかない．約 600℃ で水素の流入をはじめ全系を1気圧とする．基板の位置を正しく合わせ水素を流しながら昇温しその温度を所定の温度にする．予かじめ低温度域に置いた $BeCl_2$ を所定の位置に移しその温度を 300～350℃ の所定の温度とする．各部の温度が所定の温度に保てるようになった時 CO_2 管から CO_2 を所定の速度で流入させ蒸着を開始する．Al_2O_3 基板の蒸着面はCO_2管の端から15mm 離した時をAとし，また約 5mm離 した時をBとした．蒸着を終った時，水素の送入を止め同時に $BeCl_2$ の加熱電源を断ち，基板の温度をおおよそ 5℃/min で1,000℃まで降下させ，それ以下の温度では電源を切って自然放冷させた．600℃ でCO_2の供給を止め室温近くになってから基板を取出した．直ちに基板の重量変化，BeO膜の厚さ，その他の測定をし，蒸着膜の表面は走査形電子顕微鏡で観察し，さらにその配向性および結晶子寸法をX線回折法で測定し，最後に基板ごと破断し膜の断面をやはり走査型電子顕微鏡(以下SMと略記する)で観察した．

3．実験結果

主な実験結果を表⑤—②—1にまとめて示す．温度，および $BeCl_2$ の供給量によって膜の組織が大きく変化することが定性的によくわかる．CO_2 によってきまる H_2O の供給量 $H_2O/BeCl_2$のモル比，過剰 H_2O の濃度，H_2 の流速，基板とCO_2吹出端との距離なども大かれ少なかれ膜の生成状態に影響を与えていることもわかる．

膜の組織や生成状態は，外観的に，粉末状，緻密な膜（Ⅰと略記），かなり強く結合しているが多孔質な膜(Ⅱ)，および結晶が大きく成長しかつ多孔質な膜(Ⅲ)などに分類し，結晶子の大きさ，形状，底面の配向性および膜厚の成長速度などを測定して記載した．

なお，蒸着系全体を減圧状態にした場合についても，数回の実験をおこなったのでそれらも一緒に表に含めて示してある．

SMによる膜の表面および断面の高倍率写真を主なものにつき写真⑤—②—1の(a)～㈡に示す．結晶子の大きさ，形状，集合状態など各種各様のものがあることがわかる．

4．まとめおよび考察

条件の細かな制御，測定技術などで難かしいところがあり，未だ実験回数，とくに繰り返し実験数が十分多くないので確性の高い結論を出すことは困難であるが，概要を定性的に述べると次のようになる．

① 緻密な膜は600～1,300℃の各温度で得られるが，$BeCl_2$ の供給量が最も重要な条件で，本実験では基板単位面積当り0.2～0.9g/cm², hr の当りが好適であった．尚，$CO_2/BeCl_2$のモル比も大きな影響を与え，$BeCl_2$ 供給量はやや多くても CO_2 が少なければ（モル比1以下の場合），やはり緻密な膜が得られる．有効 $BeCl_2$[g/hr] が，0.2～

表⑤—②—1　化学蒸着法による実験結果

実験整理番号	基板位置	蒸着温度℃	反応物供給量 H_2 (a) ml/min	反応物供給量 H_2 流速 cm/min	反応物供給量 $\frac{[CO_2]}{[BeCl_2]}$ (モル比)	反応物供給量 $BeCl_2$ (b) g/hr.	結晶子 L_{002}	結晶子 L_{100}/L_{002}	配向度 I_{002}/I_{100}	膜(c)の組織	備考
1	A	500	500(10)	170	1.5	1.34	—	—	—	粉末	
2	B	600	200(20)	201	1.43	0.28	—	—	—	I	
3	A	700	500	378	1.5	1.20	—	—	—	粉末	
4(d)	B	〃	1,500(30)	276	1.07	0.56	727	0.77	1.86	I, II	
5	A	〃	150	113	2.92	0.69	—	—	—	II	
6	A	800	200	378	1.44	1.0	473	0.70	1.21	II	
7	B	〃	200(20)	201	1.30	0.31	633	0.99	3.72	I	
8	A	〃	200	151	2.80	1.43	387	—	—	粉末	
9	B	900	200	183	—	—	1,000	0.75	1.63	II	
10	A	〃	500(100)	170	2.34	1.29	—	—	—	粉末	
11	A	920	200	151	2.72	0.92	491	0.82	1.43	I	
12	A	1,000	230	151	3.48	1.15	$>10^3$	1.3	0.58	II	
13	A	1,100	250(100)	101	1.15	1.31	760	0.66	1.55	I, II	
14	B	〃	300	274	5.55	0.36	416	1.1	3.55	I, 針状混入	
15	A	〃	1,000(100)	318	1.40	1.07	592	1.1	8.47	I	
16(e)	B	〃	1,500(200)	408	71.5	0.84	902	0.61	1.77	I	
17	B	〃	200(100)	274	1.33	0.30	368	1.05	0.31	I	
18	B	〃	500(100)	550	5.41	0.74	423	1.39	2.81	I	
19	B	〃	200(100)	274	11.1	0.36	—	—	—	I	
20	B	1,200	750	686	0.99	1.52 (1.50)	—	—	—	II	
21	B	1,300	1,000	915	0.70	0.57 (0.40)	$>10^3$	0.69	10	I, II	
22	A	〃	600	170	1.21	2.47	—	—	—	II	
23	B	〃	100(7.5)	465	1.39	1.08	$>10^3$	2.06	1.53	II	
24(f)	B	〃	1,500(200)	174	57.4	1.22	$>10^3$	0.68	1.55	II, 針状混入	
25	A	〃	1,350(100)	38	0.86	1.74 (1.50)	—	—	8.2	I	
26	B	〃	200	183	2.04	0.49	—	—	0.90	I, II	
27	B	〃	1,500	1,370	9.15	1.64	—	—	—	II	
28	A	〃	500	378	1.36	1.10	—	—	—	I	
29	B	1,350	1,000	915	0.33	1.20 (0.40)	$>10^3$	0.99	0.60	I	
30	B	〃	1,250	1,140	0.82	1.83 (1.50)	$>10^3$	1.89	1.64	II	
31	A	〃	150	7.5	—	—	958	1.82	1.61	III	
32	A	1,400	150	7.5	2.24	1.34	902	0.84	0.65	I, III	
33	A	〃	100	5.0	1.54	1.30	920	1.64	3.25	I, III	
34	B	〃	200(20)	201	1.70	0.59	$>10^3$	1.15	1.24	III	

〔註〕 (a); この欄の（　）内の数字は炭酸ガス中に混入したH_2ガス量の内訳。

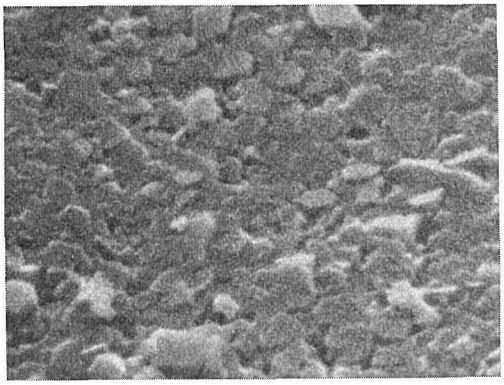
(b); この欄の（　）内の数字は導入 CO_2 量と見合う有効 $BeCl_2$ 量を示す。

(c); "粉末"は焼結していない粉状のもの，"I"は緻密な膜と認められるもの。

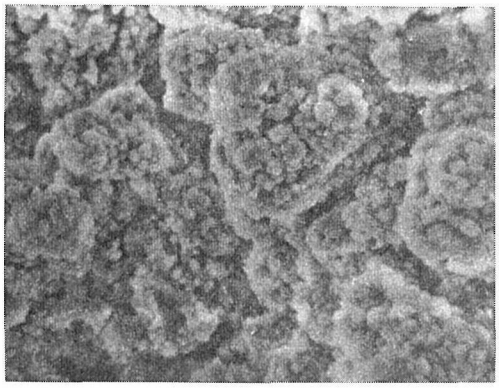
"II"は焼結しているが，微結晶で多孔質なもの，"III"は結晶成長がおこり多孔質なもの。

(d), (e), (f); 反応管内の圧力が1気圧以下の実験，(d); 125～170mmHg, (e); 200mmHg, (f); 85mmHg

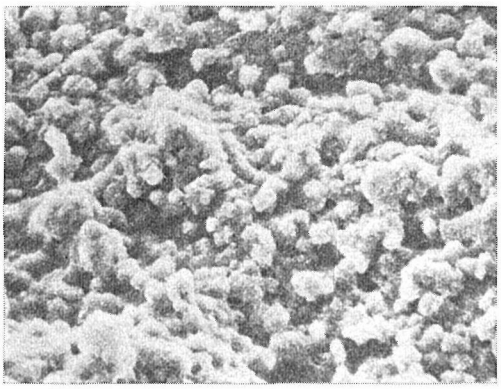
写真⑤—②—1　600～1,400℃における主な蒸着表面と断面



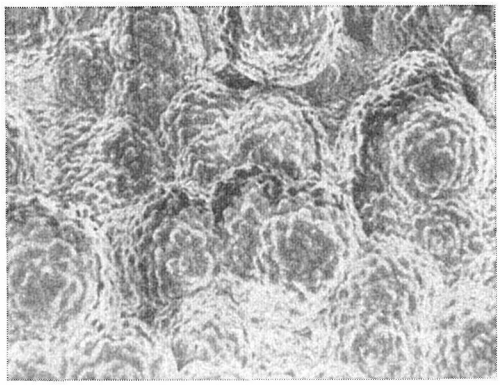
(a)　No. 2,　600℃　10,000倍



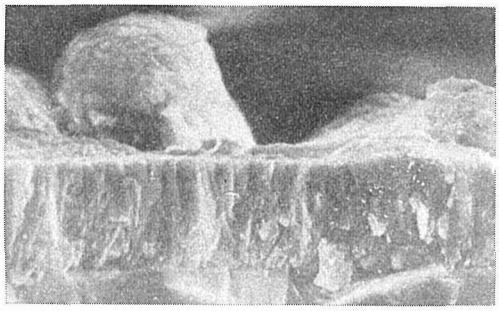
(b)　No.4,　700℃　3,000倍



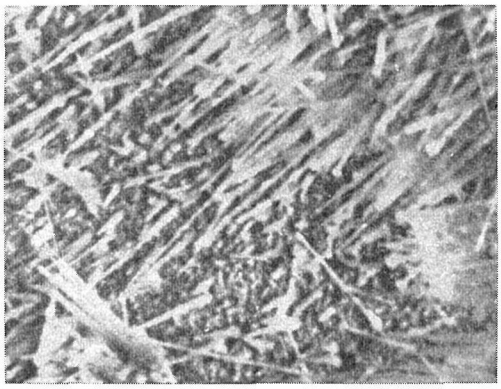
(c)　No.12,　1,000℃　3,000倍



(d)　No.14,　1,100℃　1,000倍(B．外周部)

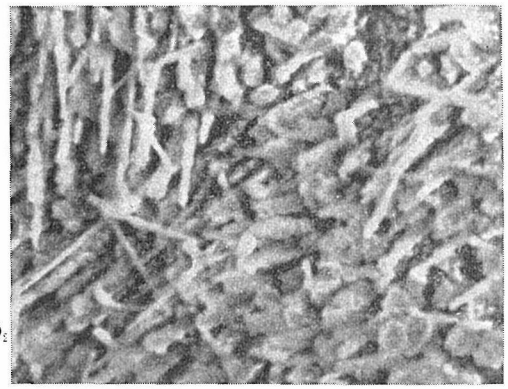


(e)　No.14,　1,100℃　5,000倍　垂直断面(B．外周部)

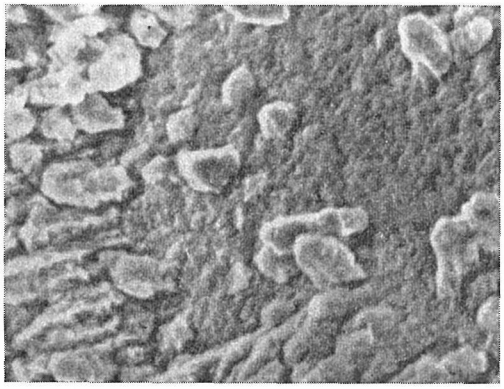


(f)　No.14,　1,100℃　2,00倍

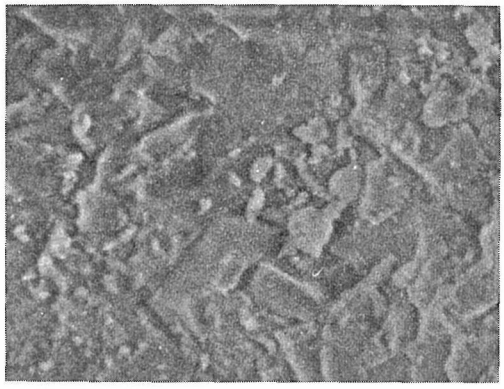
（B、CO_2 吹出管の中心部方向↓）



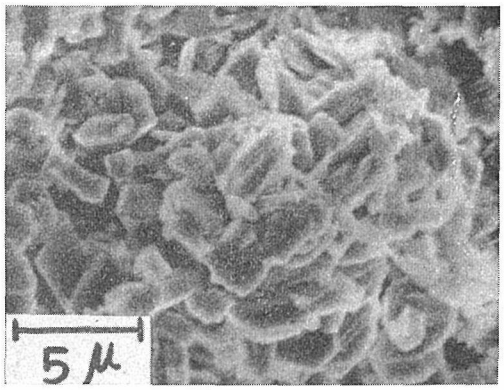
(g)No.14, 1, 100℃ 3, 000倍



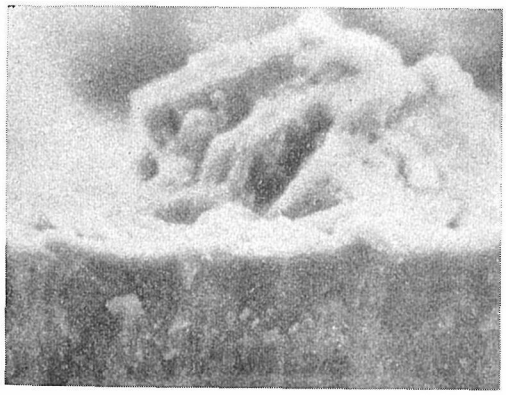
(h) No.14, 1, 100℃ 3, 000倍



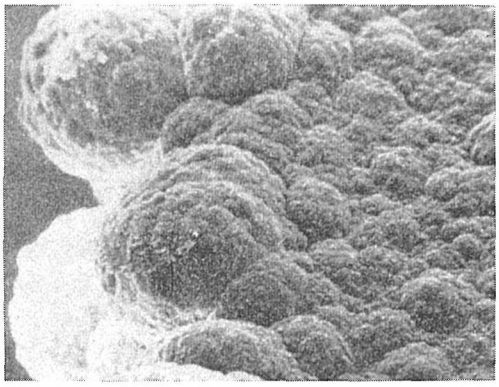
(i) No.15, 1, 100℃ 3, 000倍



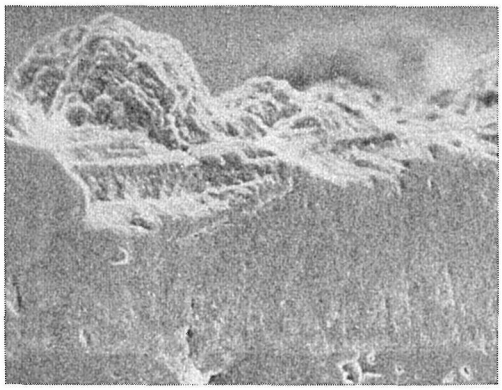
(j) No.16(e)（減圧）1, 100℃ 3, 000倍



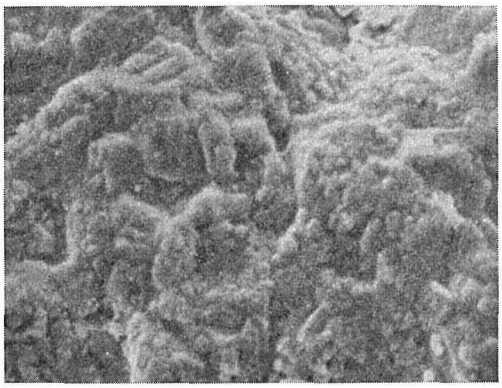
(k) No.16(e) 破断面 5, 000倍 基板



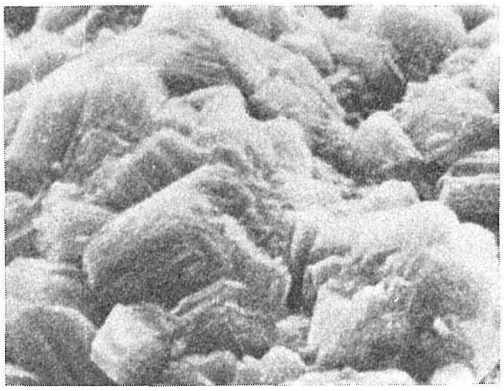
(l) No.17, 1, 100℃→中心部



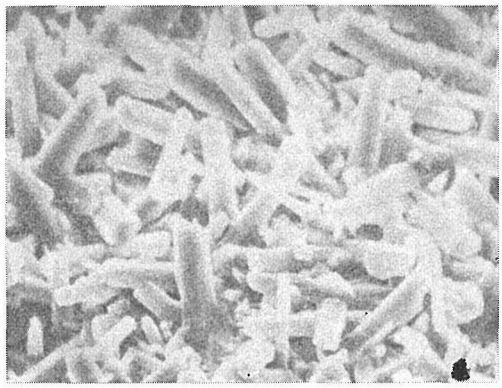
(m) No.17 研磨断面 1,000倍



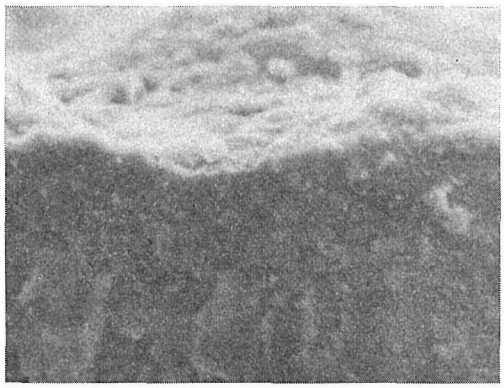
(p) No.22, 1,300℃ 3,000倍



(n) No.17, 表面 10,000倍



(q) No.24, 1,300℃, 85mmHg

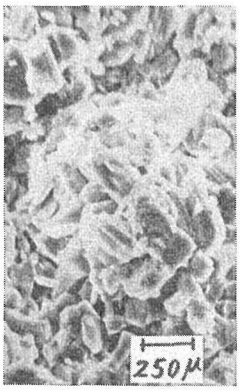


(o) No.18, 1,100℃ 破断面 傾め上方向より4,000倍

～1.5 が好適で温度が高ければこの値は徐々に増大する（表⑤—②—1参照）．温度が 1,300℃ 以上になると結晶が成長し蒸着膜が焼結し局部的に収縮するために層状の空隙の多い部分を生成する傾向がある（例えば写真⑤—②—1の(w), (x)）．

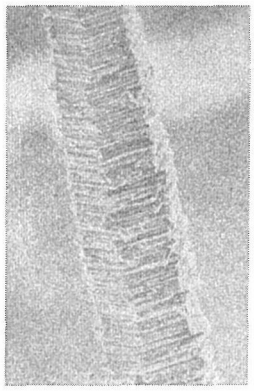
② 減圧下では，本実験の範囲では，割合緻密な膜が生成し易い．然し針状に成長する結晶を伴い易い（(j), (k), (q), (s)その他）．もっとも CO_2 や水素の送入量及び流速の影響もかなり認められるから上記の傾向は減圧による影響のみに帰しうるとは言い切れないかもしれない．

③ 沈積機構としては，基板あるいは既に蒸着された膜の表面においてBeOの生成反応がおこり（壁反応）そこにBeOの結晶核も形成されるとする一般的な考え方のほかに，気相中に既にBeOが生成し核を生じそれらは気流に乗って飛行中に成長しかつ凝集し，多数の結晶子からなる相当大き

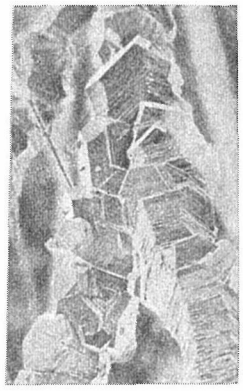


(r) No.24, 表面

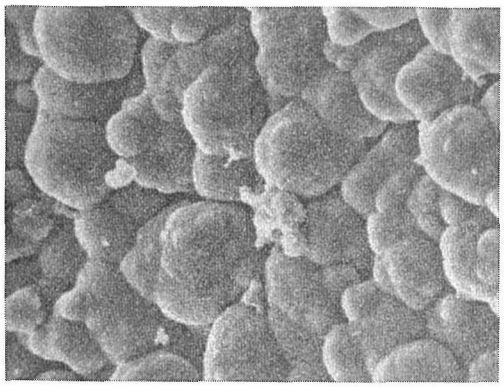
(s) 同左，針状晶部分38倍



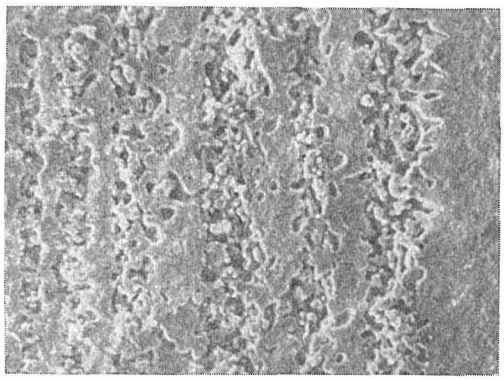
(t) 同左 2,000倍



(u) 同左



(v) No.32, 1,400℃表面3,000倍



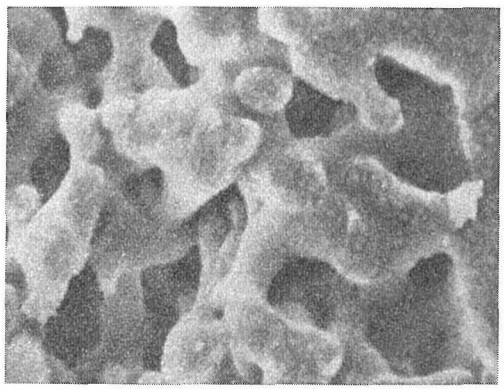
基板

(w) No.32, 断面 600倍

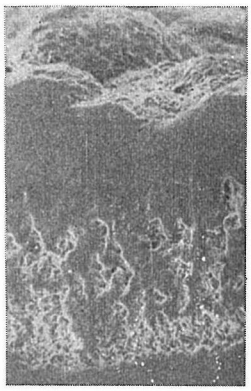
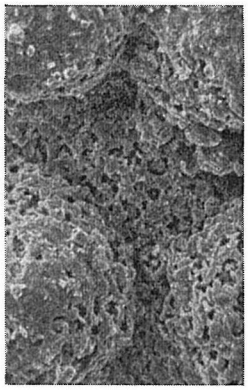
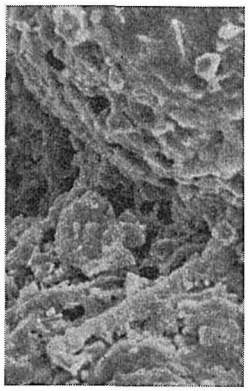
な球形の粒子となって膜面に到達するという現象もしばしば観察される（(d), (e), (j), (k), (l), (m), (v), (y), ㋑, ㋺ など）

④ 結晶の配向性，結晶子の形状などは沈積温度や $BeCl_2$ の供給量（過飽和度）にかなり影響されるほかに，さらに他の因子，たとえば流速，$[CO_2]/[BeCl_2]$ モル比，（これによって水蒸気の分圧が決まることが多い）などが大きく効いてくる可能性が大きい．しかし本実験ではこれらの関係を定量的に解明するには至らなかった．

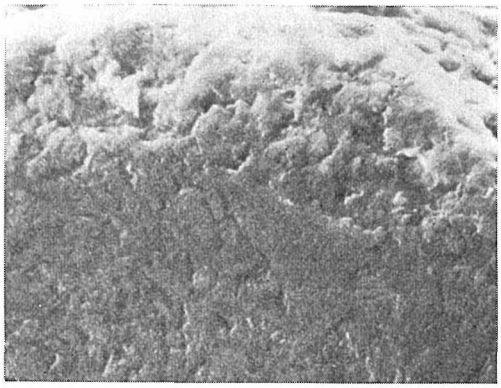
⑤ 蒸着基板の位置は，結局 CO_2 が H_2 と反応し H_2O が生成しそれがさらに $BeCl_2$ と反応して BeO を生ずる際における BeO の過飽和度や，H_2O の分圧と関係するから膜の組織に大きな影響を与える．結晶子の形状，寸法，配向性，膜の密度などと蒸着位置，ガスの状態などを総合的に詳しく研究することによって，BeO焼結機構に関し重大な知見が与えられる可能性があると思われた．



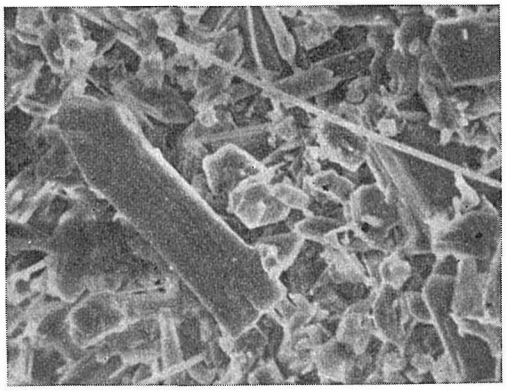
(x) 同左の一部分 5,000倍

(ｙ) No.33, 1,400℃ 200倍　(ｚ) 同左，断面研磨 600倍　(イ)No.33表面 1,000倍　(ロ)同左3,000倍



(ハ) No.33, 断面（研磨）5,000倍



(ニ) No.34, 1,400℃表面　3,000倍

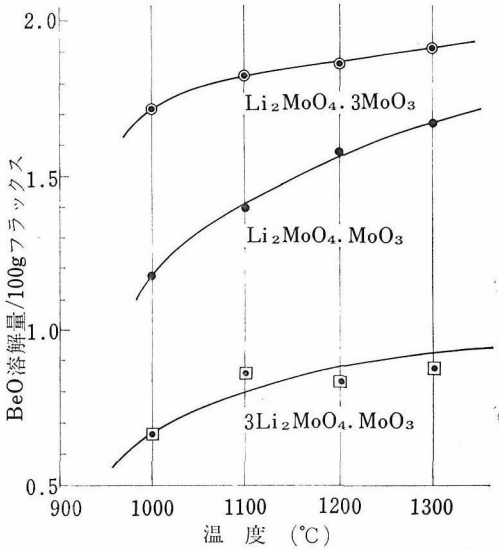
⑤—③　フラックス法によるBeO単結晶の育成

Flux 法による BeO 単結晶の育成[1)~6)]については多くの研究が現になされているが，Flux として Li_2MoO_4-MoO_3 系を使用して BeO 単結晶の育成を試みた．

1．Thermal gradient 法による単結晶の育成

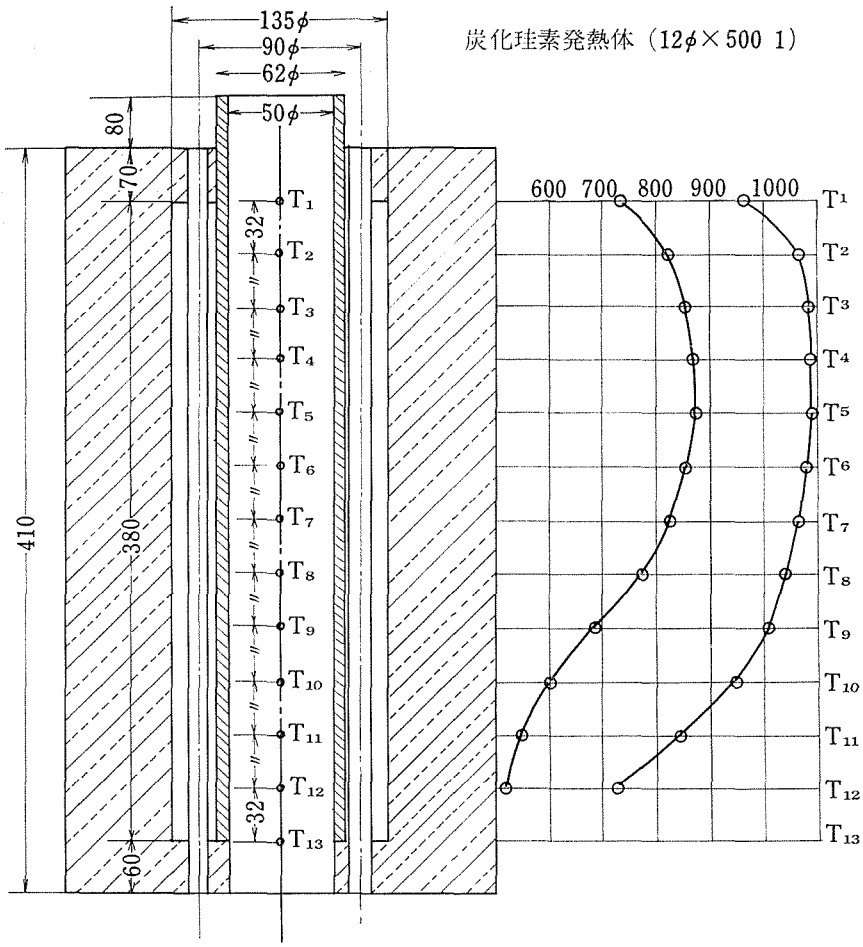
SiC 発熱体を使用した電気炉の炉内温度分布特性をチェックし，温度傾斜法による単結晶育成が可能であることを確認し，結晶育成を試みた．

Li_2MoO_4-MoO_3 系のモル比を 1：3，1:1，3：1にとり，各温度における BeO の溶解度を測定した．（図⑤—③—1）



図—⑤—③—1　Li_2MoO_4-MoO_3 系フラックスのBeO溶解度曲線

温度傾斜法における炉内温度分布は極めて重要な factor[7)]であるので，所定の温度傾斜に保つための炉内温度分布を調査し，温度傾斜法による実験が可能であることを確認した．（図⑤—③—2）実験に使用した白金ルツボは内容量135mlで図⑤—③—3に示すような型状をもつ容器を使用し



図—⑤—③—2　実験炉の炉内温度分布状況

た．炉内での BeO 単結晶育成状況を図⑤—③—4に，単結晶の生成状況を図⑤—③—5に示した．各種温度における結晶の育成結果を表⑤—③—1に示す．得られたBeO単結晶の薄板状および六角錐状の晶癖をもつものの表面微細形態の観察から対称心の無い結晶の極性を識別できることを着目して，正負両卓面を比較検討した結果，BeO単結晶の六角錐状晶の中心部には芯として，逆の極性をもつ双晶が存在し，板状晶にはこの型の双晶が無いことが明らかとなった．この双晶の差が晶癖の決定に重要な役割を果していることが判明した[8]．表⑤—③—1で得られた結果を考察すると，結晶成長速度（この場合温度傾斜率 $\Delta t/\Delta l$ で表す）を steady state から徐々に up して行くと，BeO の晶癖は図⑤—③—6に示すように prism 状から pyramid 状に，pyramid 状から plate 状に移行する[9)10)]．得られた結晶についての数例を写真で示すと図⑤—③—7のようである．

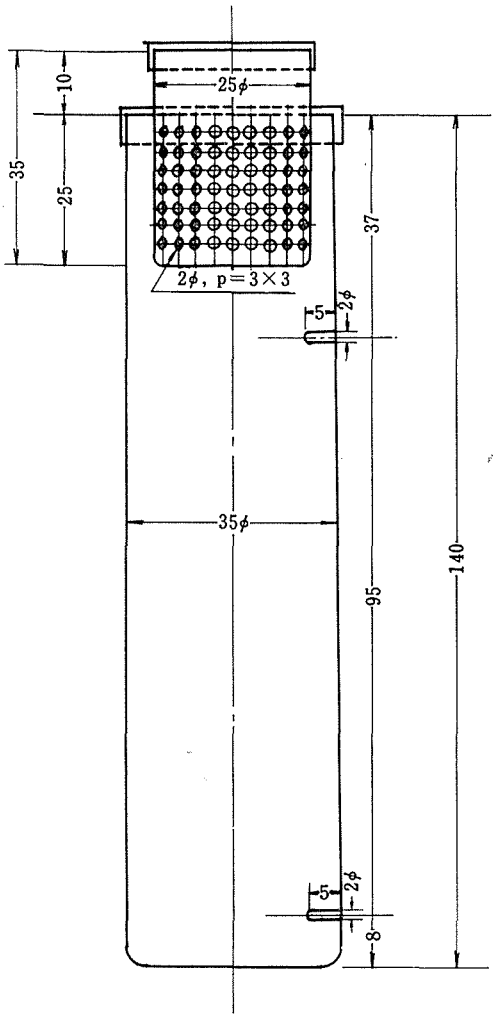
現在大型フラックス炉（25kw, Pt ルツボ容量 1,700ml）が完成して（昭和47年3月）から，これを使用して本格的研究を実施しつつある．

2．Slow Cooling 法による単結晶の育成

温度傾斜法と対比して徐冷法による単結晶の育成を試みた．傾斜法に比し，透明度がやや落ちるが，結晶サイズは傾斜法に比較し，殆んど差がなく，また結晶成長速度の変化による晶癖の変化は傾斜法と同じ傾向を示した[11)]．

3．Flux の高温粘性測定

結晶育成時の Flux の高温時の挙動（特に粘性）についての物性測定データが殆んどないので，Flux の挙動を確認する意味から，Li_2MoO_4—



図—⑤—③—3　白金ルツボ断面図
(内容積 13.5ml)

MoO_3 系 Flux の高温粘性を測定した．(図⑤—③—8) このデータをもとにして，高温粘性領域の結晶育成を種々と試みたが，現在の所良好な結晶は得られていない[12]．

参考文献

1) W. D. Kingery, "Oxides for High-Temperature Applications", Mc Graw-Hill, (1960) p. 76

2) (i) D. K. Smith, C. F. Cline and V. D. Frechette, J. Nucl. Mat. 6 (1962) 265

(ii) T. . WBaker and P. J. Baldcock, Nature 193 (1962) 1172

(iii) S. B. Austerman, J. Nucl. Mat. 6 (1962) 332

(iv) S. B. Austerman, NAA-SR-7654 (USAEC Report) (1963)

3) C. Barta and J. Baner, Chem, Listy 51 (1957)158—59

4) (i) S. B .Austerman, J. Am. Ceram. Soc. 46 (1963) 6—10

(ii) S. B. Austerman, J. Nucl. Mat. 14 (1964) 225

(iii) H. W. Newkirk and D. K. Smith, Am. Mineralogist, 50 (1965) 44

(iv) J. W. Kelly, Intr. Conf. on BeO 56 Oct. (1963)

5) (i) H. W. Newkirk, Inorg. Chem. 3 (1964) 1041

(ii) V. G. Hill and R.I. Harker, J. Electrochem. Soc. 3 (1968) 294

6) E. I. Ryshkewitch, et al. U. S. P. 3,125,416 Mar. 17 (1964)

7) A. B. Chase and J. A. Osner, J. Am. Ceram. Soc. 50 (1967)

8) 小松啓，長谷川安利，昭和44年度鉱物学会 "BeO単結晶の晶相と表面構造"

9) 長谷川安利，進藤勇，鈴木弘茂，第15回人工鉱物討論会 "フラックス法によるBeO単結晶の育成"

10) 投稿準備中

11) 投稿準備中

12) 投稿準備中

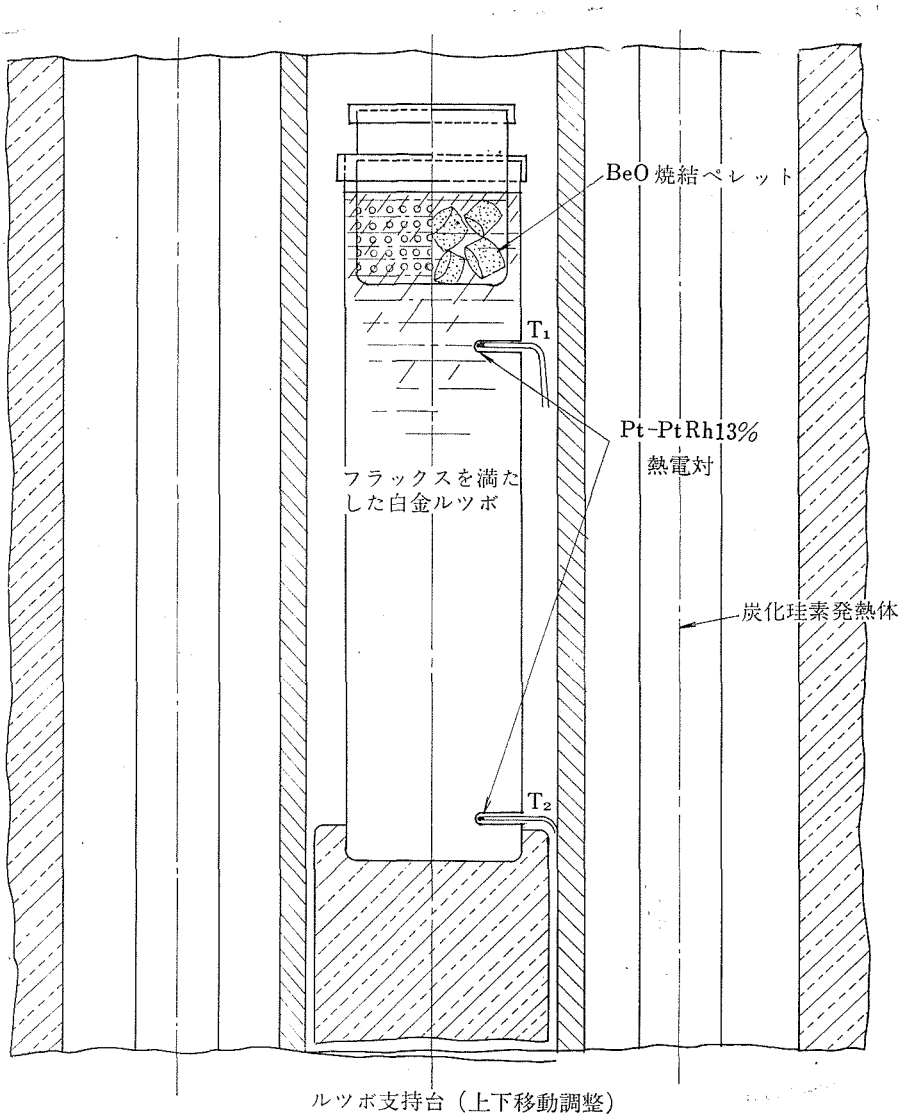
⑤—④　水熱法によるBeO単結晶の育成に関する基礎的研究

(BeOのアルカリ液中への水熱溶解)

1　はじめに

水熱法によるBeO単結晶の合成および水熱条件下におけるBeOの相平衡に関する研究としては，次の様な報告がある．

Newkirk は，BeO-H_2O系の相平衡を β-Be(OH)$_2$を出発原料として，温度100～600℃，圧力～4,500bar までの範囲で検討して，BeO の生成範囲を決定し，又，アルカリ液中での水熱溶解度を測定している．又，Hill らは，同様な条件下で，水熱溶解度を測定すると共に，プレート状単結晶



図—⑤—③—4　炉内における BeO 単結晶育成 状況(断面図)

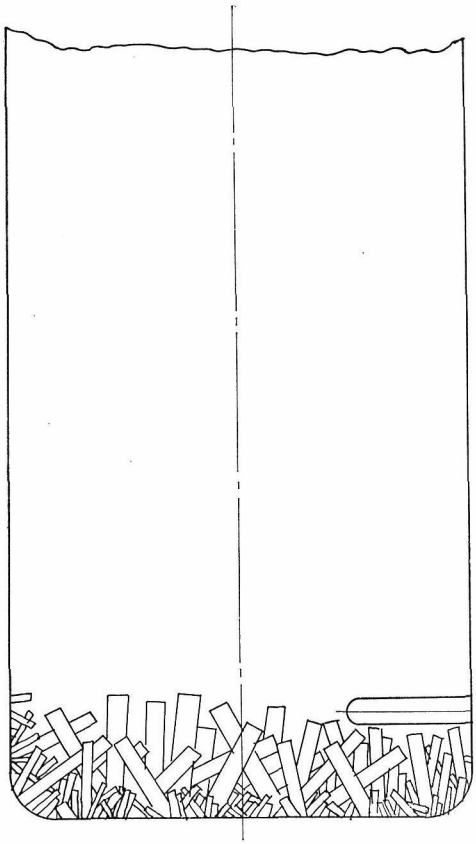
を種子として，水熱育成を試みている．しかるに BeO の NaOH 溶液に対する水熱溶解度の測定結果は，大きなバラツキを示しており，溶解度の測定結果と，単結晶の育成条件との相関性を検討することは不可能である．

本グループにおいて，進藤等は水熱育成法による，単結晶の育成法と，水熱溶解度及び，水熱溶解機構との相関性を検討するために，NaOH溶液中への水熱溶解度を測定し，これを基にして，BeO の NaOH 溶液中への溶解機構を明らかにすると共に，熱力学的諸関数も求めた．

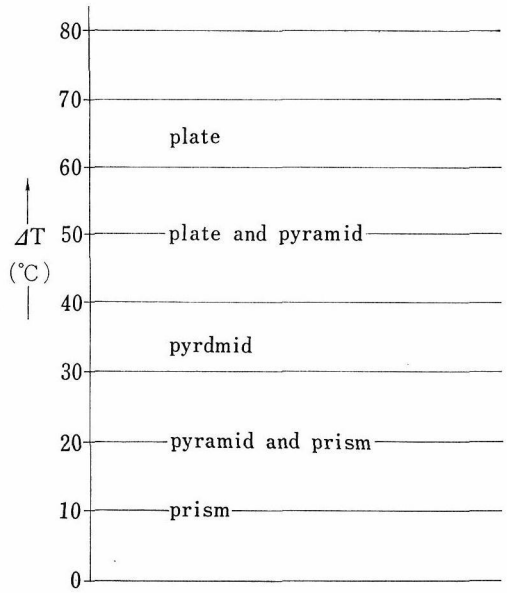
2．　実験方法

実験方法としては，出来るだけクラックの少ない，良質な単結晶を用いるのが望ましい．それで，別に，フラックス法で育成した単結晶を使用して実験した．又，本研究の場合の如く，高濃度のアルカリ液を溶媒として，使用する場合には，アルカリ液によるオートクレーブ内壁の腐蝕及び，試料，溶媒とオートクレーブ材料との反応が無視出来ない恐れがあるので，これらの影響を防ぐために，貴金属封管法を用いて測定を行なった．

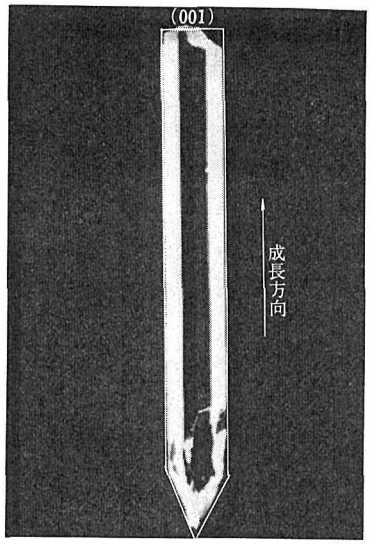
実験装置は図—⑤—④—1に略示する．測定方



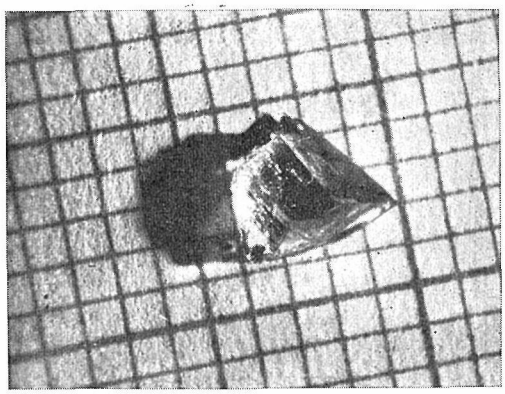
図—⑤—③—5　白金ルツボ内におけるBeO単結晶成長状況



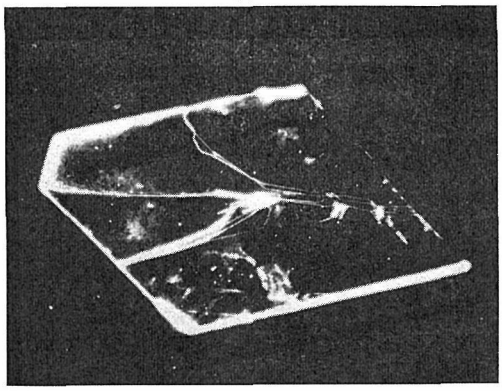
図—⑤—③—6　BeO 晶癖と温度差(T_1—T_2)の関係



(a)



(b)



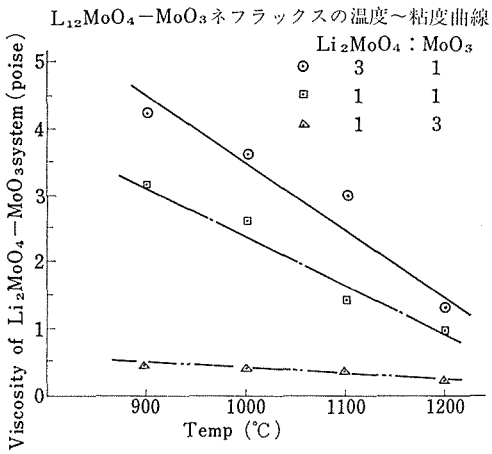
(c)

図—⑤—③—7

法は，Barns 等が，白金カプセルを用いて，α-Al_2O_3 の溶解度を測定した場合の方法と殆んど同じである．概要を次に記す．

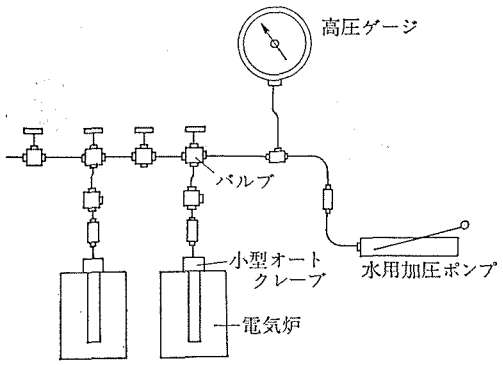
表⑤—③—1　Li_2MoO_4, MoO_3 (1 : 1.25) フラックスによる BeO 単結晶育成結果

No.	温度 ℃			時間	育成結晶		成長速度(mm/hr)	
	T_1	T_2	Δt	hr	habit	size(mm)	c-axis	a-axis
1	1260	1200	60	101	plate	7.0	3.0×10^{-3}	2.5×10^{-2}
2	1240	1200	40	100	plate pyramid	6.0 4.3	2.5×10^{-2} 1.4×10^{-2}	2.0×10^{-2} 1.8×10^{-2}
3	1200	1170	30	240	pyramid	4.5	2.0×10^{-2}	1.1×10^{-2}
4	1208	1200	8	212	prism	7.5	2.5×10^{-2}	3.5×10^{-3}
5	1100	1090	10	100	prism	6.0	2.5×10^{-2}	3.5×10^{-3}



図—⑤—③—8　Li_2MoO_4—MoO_3 系フラックスの温度〜粘度曲線

一端を溶封した金カプセル（内径0.5m/m，長さ50m/m，肉厚0.2m/m，内容積約 700μl）中に重量既知の単結晶 2 〜 3 個（全重量約 30mg）を

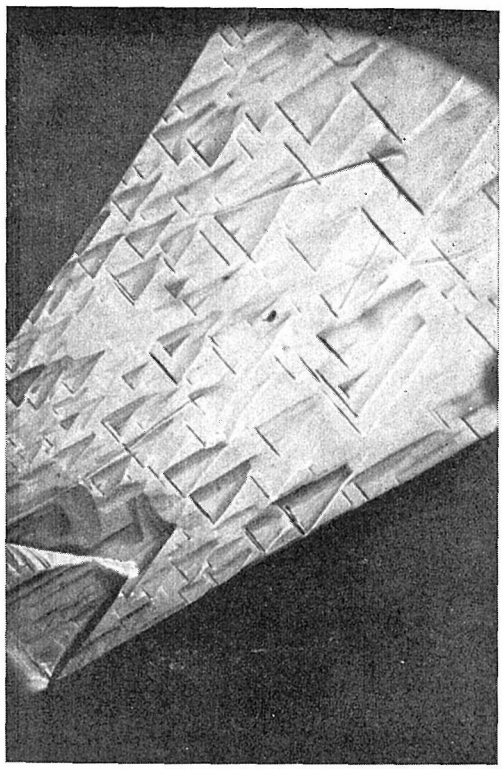


図—⑤—④—1　水熱溶解度測定装置

250μl の溶媒と共に入れた後，他端を溶封する．次にカプセルをテストチューブ型小型オートクレーブ（Tuttle 型，内径3/8インチ，外径 1 1/2インチ，長さ 8 インチ内容積12.5cc）に入れ，上下に温度差がつかないよう，設計した電気炉に入れる．30分間で所定の温度，圧力に上げてから 3 日間，このままの状態に保持する．系が平衡に到達する時間は，この実験範囲では，3 日間で十分であることを別に確かめた．オートクレーブの冷却は，電気炉をはずし，圧縮空気を吹きつけ，次いで水槽中に放り込んで冷却した．実験終了後，カプセルを取り出し，中の試料の重量を測定した．この冷却の際，再結晶化が生じているか否かは，測定値に大きな影響がある．そこで，再結晶化の可能性の最も少ない，カプセル破壊法によって，同様な溶解度を測定し，急冷法との測定値に差が認められるか否かを調べた．カプセル破壊法は，実験終了後，系の圧力を抜いて，カプセル内外に生ずる圧力差によって，カプセルを破壊し，カプセル内部の気相成分を全て系外に取り出す方法である．又，これとは別に，溶解度測定後の結晶表面を，微分干渉顕微鏡を用いて光学的に観察し，再結晶化の可能性の有無を調べた．図—⑤—④—2に溶解度測定後の結晶表面の反射型微分干渉顕微鏡写真を示す．いずれも（100）面，（101）面にそれぞれ特有のエッチングパターンを示しており，再結晶化の可能性は認められなかった．

水熱溶解度Sについては，研究者によりマチマチに定義されているが，ここでは，Marshall らが同じく貴金属封管法によって，Li_2GaO_2 の NaOH液中への水熱溶解度の測定の際に定義した〔mol/l・solvent〕を水熱溶解度として用いた．

(100) 面×300



(101) 面×300

図⑤—④—2　BeO単結晶の水熱エッチングパターン

3．実験結果

BeO の水熱溶解度を，アルカリ濃度3.9, 5.5, 8.7及び13.1M. NaOH, 圧力500, 1000, 1500bars, 温度250～600℃の範囲で測定した．

得られた結果を図⑤—④—3，図⑤—④—4及び図⑤—④—5に示す．BeO の純水に対する溶解度は非常に少さく，例えば，600℃，1,500barsの条件下でも0.02mol/l 以下である．アルカリ濃度が上昇するにつれて，溶解度が上昇しており，この傾向は，13.1Mの高い濃度まで変らない．この現象は Landise らによる α-Al_2O_3 のアルカリ溶液に対する溶解度の測定結果と良く似ており，この実験範囲内で，溶解機構は，おおよそ，単一反応である様にもみなせるが，この点に関しては，後で更に述べる．又，溶解度は，圧力変化に対しては，殆ど独立であるが，この点は，SiO_2 の NaOH溶液に対する溶解度の測定結果と，きわ立った対比を示している．

4．考察

Landise らは，SiO_2 の NaOH 溶液中への溶解機構について Franckらの提案を基に，次の式を提案している．

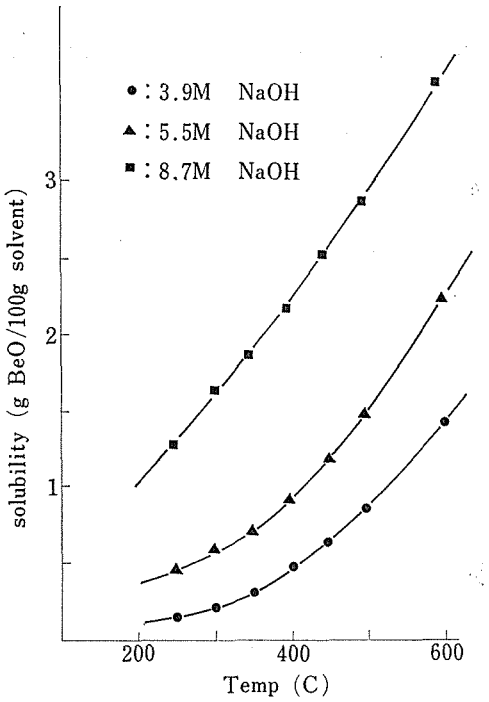
$$2SiO_2+nH_2O+(2a-4)(OH)^- \rightleftarrows SiO_2\cdot nH_2O+SiOa^{(2a-4)-}+(a-2)H_2O \qquad (1)$$

この式で，右辺の第1項は，SiO_2が純水に溶解する場合の又第2項は，アルカリ溶液中で$(OH)^-$と反応して溶解する場合の溶解相を示している．しかるに，BeOのアルカリ溶液中への溶解の場合には，BeOの純水に対する溶解度はきわめて小さいので（0.02mol/l以下）BeO と純水との反応を無視すると，(1)式にならって，次の式が書ける．

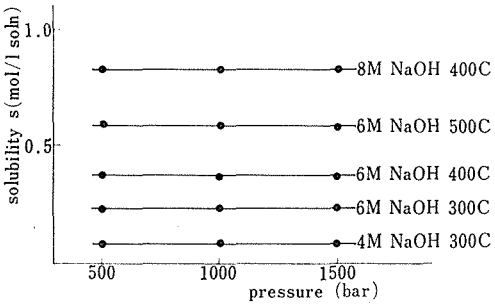
$$BeO+2(m-1)(OH)^- \rightleftarrows BeO_m{}^{2(m-1)-}+(m-1)H_2O^{(m-2)} \qquad (2)$$

但し，(2)式は，生成すると考えられるナトリウムベリレートは完全にイオン化していると仮定している．又，水酸化物が生成する場合には，反応式は，当然(2)式とは違ったものとなる．

溶解反応が(2)式の通りであるとすると，



図⑤—④—3　1,500bar における BeO 溶解度の温度に対する依存性



図⑤—④—4 溶解度Sの圧力に対する依存性

$M=2$のとき

$$BeO+2(OH)^- \rightleftarrows BeO_2^{2-}+H_2O \qquad (3)$$

$M=3$のとき

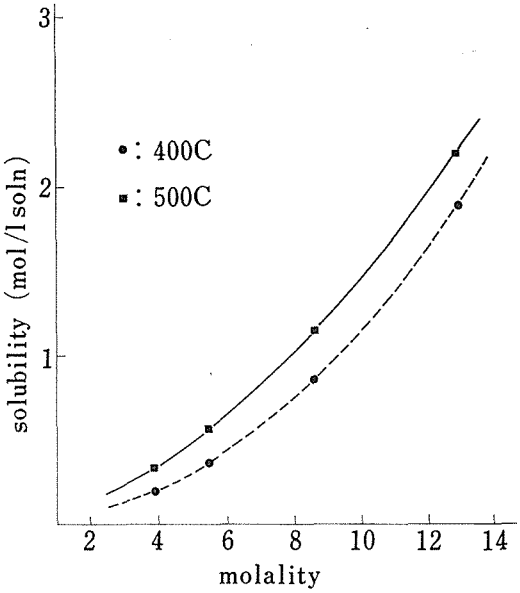
$$BeO+4(OH)^- \rightleftarrows BeO_3^{4-}+2H_2O \qquad (4)$$

(3), (4)式に対して，反応の平衡定数 Ki は次の様に書ける．

$$K_1=\frac{\gamma_{BeO_2^{2-}}C_{BeO_2^{2-}}}{[\gamma_{OH^-}C_{OH^-}]^2} \qquad (5)$$

$$K_2=\frac{\gamma_{BeO_3^{4-}}C_{BeO_3^{4-}}}{[\gamma_{OH^-}C_{OH^-}]^4} \qquad (6)$$

ここに，γ_i, C_i はそれぞれ，考えられている溶解相の活動度係数，濃度である．



図⑤—④—5　1,500barにおける溶解度の NaOH 濃度に対する依存性

平衡定数と温度との間に clausius-clapeyronの式が成り立つとすると次の様になる．

$$\log K=\frac{\Delta H}{4,576}\frac{1}{T}+C \qquad (7)$$

ここで，反応のエンタルピーΔHは，この場合には，溶解の活性化エネルギーであると考えられる．

$\log Ki \sim 1/T$ の関係から，図⑤—④—6 及び図⑤—④—7に示されるように，直線関係が認められるのは，$m=2$ 及び $m=2.5$ の場合のみである．即ち，

約400℃以下では，$m=2.5$　従って(2)式は

$$BeO+3(OH)^- \rightleftarrows BeO_{2.5}^{3-}+1_1/_2H_2O \qquad (8)$$

もしくは，水酸化物イオンが形成されるとすると

$$BeO+3(OH)^- \rightleftarrows BeO_2(OH)^{3-}+H_2O \qquad (9)$$

(8)式及び(9)式のうちでは，(9)式の方がより実際的であると考えられる．

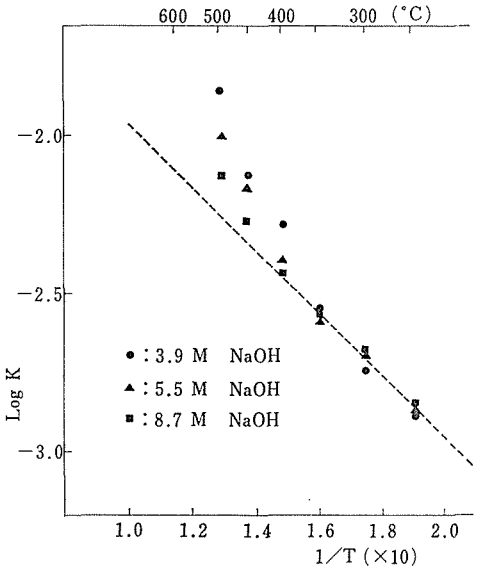
又約400℃以上では，$m=2$でこれは(3)式の通りとなる．

$$BeO+2(OH)^- \rightleftarrows BeO_2^{2-}+H_2O$$

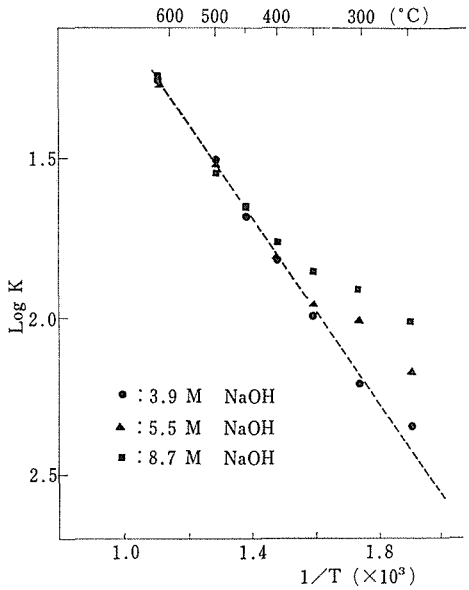
(9)式については，図⑤—④—6の直線部分の勾配から，

$$\Delta H_1=4.6\pm0.1 \text{ Kcal/mal}$$

(3)式については，同様図⑤—④—7から



図⑤—④—6　logK～1/T 相互関係



図⑤—④—7　logK～1/T相互関係

ΔH_2=7.1±0.1 Kcal/mol

以上のことから，BeOのアルカリ液中への溶解は単一反応ではなく，温度もしくは，濃度によって変わることが明らかとなった．

2.2.6 BeO など耐熱性セラミックスの高温物性の測定に関する研究

1.3 で述べたように，高温物性としてはクリープと高温における熱伝導度の2者を選択して研究した．非常に重要な研究項目であるが，測定設備の関係や供試体の関係でいまだ十分な成果を収めるにはいたらなかった．

しかし，高温熱伝導度に関しては高性能をもつ装置の開発に成功し，BeO 以外に AlN，各種炭素材料についても測定をおこない一応の成果を収めることが出来た．

⑥-① BeO焼結体などのクリープに関する研究

高温におけるクリープは転位や空孔など格子欠陥の移動に伴う現象であるから，基礎的な研究には完全性の高い単結晶を試料として用いるのが好ましい．しかし十分大きな単結晶を得ることは困難（現状では）であるから，2.2.4 で研究したホットプレス法により得られた高密度の BeO 焼結体を用いて研究を開始した．

アメリカのインストロン社の装置を活用し，まず圧縮クリープから着手した．しかし試料の厚さ（高さ）が5～6mmと極めて小さく，押棒（黒鉛製）の加熱膨張の影響などもあって十分高い精度で試料の歪速度を測定することに未だ成功するに至らなかった．

現在，曲げクリープ試験機を新しく組立てて測定を実施中である．

なおクリープ試験における理論的背景を，主としてマグネシアについて調査し，ベリリアにおける実験結果の整理に活用したいと考えている．これは耐火物 23［2］83～93（1971）に総説“マグネシア多結晶体のクリープについて”として発表されているからここには詳しいことは省略する．

⑥-② BeO などの熱伝導度測定に関する研究

各種耐熱材料の高温物性のなかでも高温熱伝導度は特に重要な量である．しかしながら高温度領域での熱測定は熱伝導度の測定に限らず非常な困難が伴い，従来各種測定が試みられてはいるものの必らずしも満足のいく結果が得られているとはいえない．酸化ベリリウム（BeO）は室温領域でアルミニウムに匹敵する程の熱伝導度を持ち，一方高電気絶縁性をもあわせ持っている．この特性は高温度領域において減少するもののなお他の耐熱材料に比べて十分良好な材質である．BeO のこれらの特性にかんがみ当グループにおいては BeO の高温度領域での熱伝導度測定を目的とし電子ビーム加熱法を採用，当初測定技法の開発，確立にあたった．さらにこの方法を用いて BeO および関連材質の高温熱伝導度測定をおこなった．

以下にこれらの結果を報告する．

1．測定原理および方法

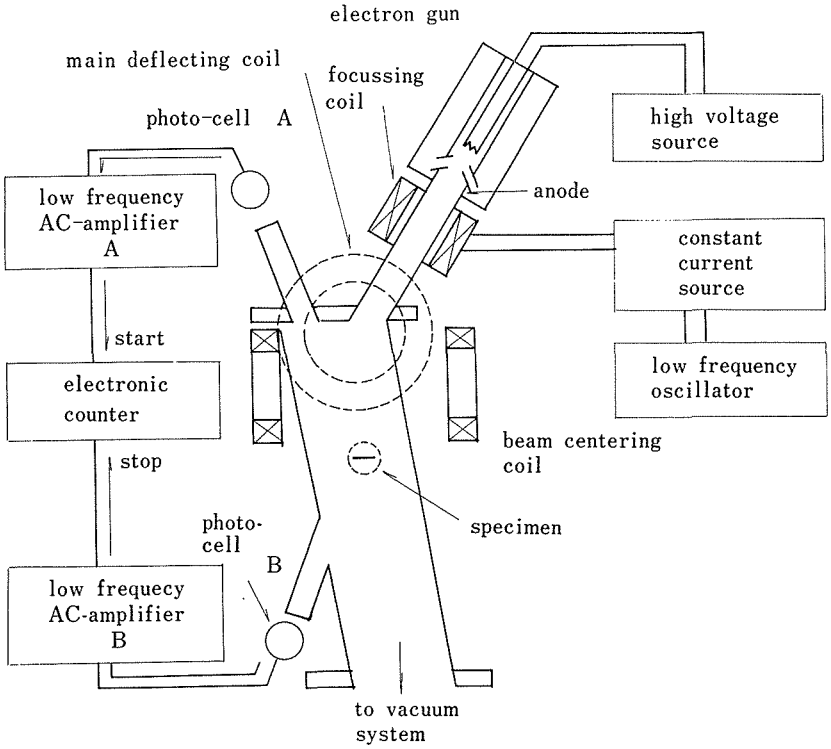
測定原理は1963年に Cowan[1] により提唱され，翌年 Wuheeler[2] が電子ビーム加熱法により実用化したものである．その原理は以下のとおりである．

無限のひろがりを持つ平行平板の表面に一定熱量が加えられ，表．裏面からの熱輻射による熱の逃げがある温度で平衡を保っているとする．この表面にさらに周期的に変化する僅少熱量が加えられ，これにより表面は平衡温度を中心として正弦波状温度変動を起し，この温度変動は裏面に伝わってゆく．裏面に伝わった温度変動は表面の温度変動に比べてある一定の位相遅れを持っており，この位相遅れが試料の熱拡散率と関係づけられる．

試料の熱伝導度はこの測定された熱拡散率および他の測定により得られた試料の密度と比熱の積により求められる．

Wuheeler が実用化した方法では，真空中に円板状の試料を保持し，電子ビームの照射により試料を測定温度まで加熱すると共に，電子ビームの電流を周期的にわずかに変えることにより目的とする試料表面の周期的温度変動を得ている．さらに表・裏面の温度変動を光電管により電気信号として取り出しブラウン管オシロスコープのX・Y軸にそれぞれ入れ，リサージュ図形を描かし，移相器を用いてリサージュ図形が直線になる様調節して，この時の移相器の値から位相遅れを測定している．しかしながらこの方法ではリサージュ図形を肉眼で判定するため，誤差が大きくまた個人差も表われる．この為我々は図⑥-②-1に概略を示すごとく，測定精度の向上を目的として位相遅れを時間間隔に変換してディジタル測定する方法を開発した．

この方法では光電管により電気信号に変換された表・裏面からの正弦波信号は二現象オシロスコ



図⑥-②-1　装置の概略及び光電管回路のブロック・ダイアグラム

ープのモニターにより極低周波交流増幅器で増幅した後振幅が等しくなるように調整される．この振幅の等しくなった二つの正弦波信号が電子式ディジタルカウンターの入力となるのであるが，カウンターはまず表面からの信号がある一定の電圧値を横切った時，時間の計数を始め，裏面からの信号が同様の条件を満たした時，計数を終える．このようにして二つの信号間の位相差が時間間隔としてディジタルに測定される．この時間間隔 Δt と試料の熱拡散率 k との関係は

$$k=\frac{2.9d^2}{2\pi\Delta t} \qquad (1)$$

で与えられる。但し d は試料の厚さである。

また Wuheeler の場合試料に周期的温度変動を起すために，電子ビームの電流値を変えているが，我々は電子ビームの安定度を良くする為に電子ビームの電流値は一定にしておき，収束コイルの電流値を極低周波発振器を用いて制御し電子ビームの収束度を変えることにより試料に周期的温度変動を起させるようにした．

我々の用いた電子ビーム加熱法の利点としては次のようなものがあげられる．

(1) 小さい試料で測定が可能（試料形状:8mmϕ ×1 mm）

(2) 外部熱源を用いず，また非定常測定であるので高温度領域で広い範囲にわたる測定が比較的短時間でできる．

(3) 測定は光電管を通じて行なわれ，試料との熱電対などの熱的接触の問題がない．

(4) ディジタル測定方式である為，測定精度が高く個人差が表われない．

などである．一方欠点としては試料を電子ビームで照射するため，測定温度が高くなると試料のスパッターが無視出来なくなることである．

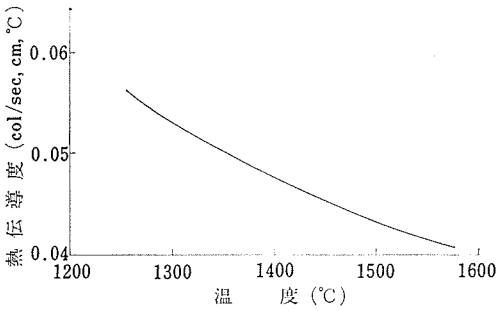
2．BeO および関連材質の熱伝導度

2-1　BeO の熱伝導度

BeO の場合，その高電気絶縁性のために荷電粒子である電子を照射して加熱測定するのは必らずしも容易ではない．さらに Be 原子は質量が小さい為，電子によるスパッターを強くうける．こ

れらの障壁を取り除くために，表面にタングステン薄膜を蒸着し BeO の試料表面に電気伝導性を持たせると同時にスパッターの防護に用いる方法が有効であった．一方それ程高くない温度ではタングステン薄膜なしで直接測定することも可能である．この方法で測定されるのは熱拡散率でありこの測定値，密度および比熱の文献値[3] の積により熱伝導度は計算された．

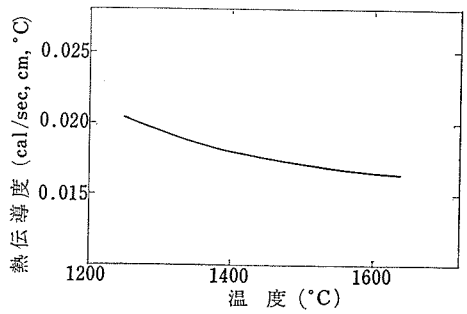
得られた結果を 図⑥-2に示す。 BeO の高温熱伝導度については既に多くの報告があるが，データ集[4] による推奨値に比べて我々の値は幾分高い値を与えている。我々の用いた試料は冷圧焼結体と加圧焼結体の両方を用いたが，密度に大きな差がなかった為もあり特に両者の間には熱伝導度に差は見られなかった．



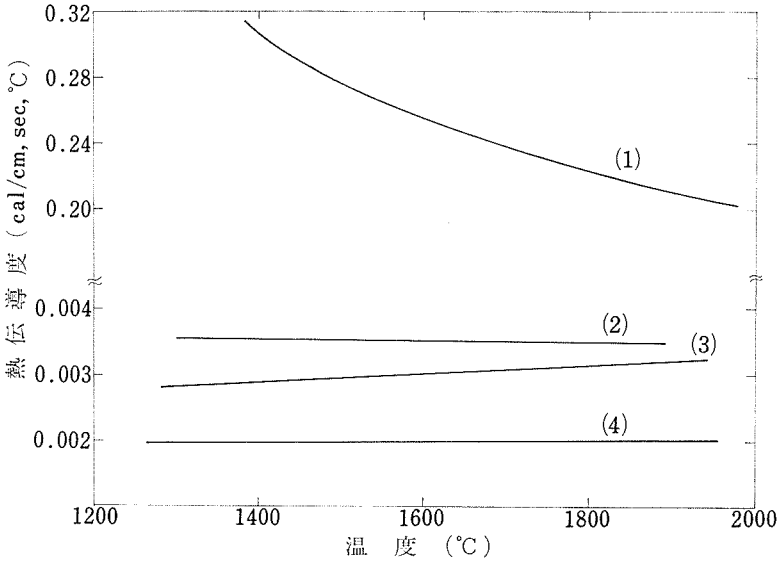
図⑥-②-2　BeO の熱伝導度

2-2　AlN の熱伝導度[5]

得られた結果を 図⑥-3に示す．測定に用いた試料は当研究所，第4グループに於てアーク合成法により作製された高純度 AlN 粉末を冷圧焼結したものである。得られた熱伝導度は Taylor等[6] により報告された値を我々の測定温度に外挿したものよりかなり低い値を与えている．Slack[7] は彼の低温に於ける測定結果から AlN に不純物として入っている酸素がその熱伝導値を大きく下げ

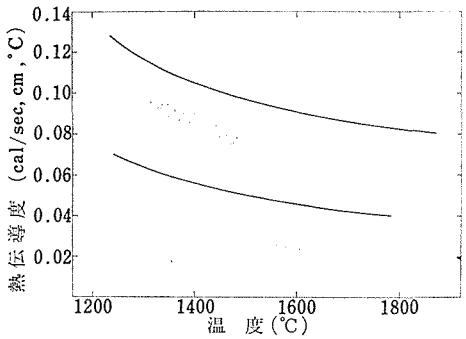


図⑥-②-3　AlN の熱伝導度

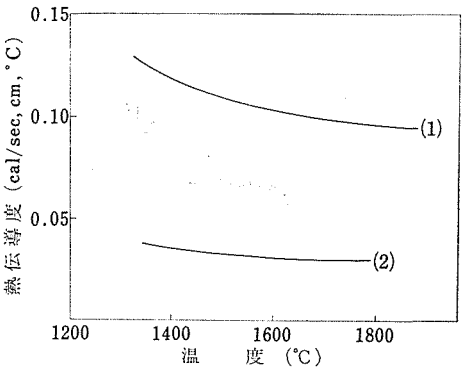


図⑥-②-4　パイロリティック・グラファイトの熱伝導度
(1)　3000℃，1 hr 及び 5 hr 熱処理品の沈積面に平行方向
(2)　3000℃，5 hr 熱処理品
(3)　3000℃，1 hr　〃
(4)　2500℃で沈積させた試料
} 沈積方向

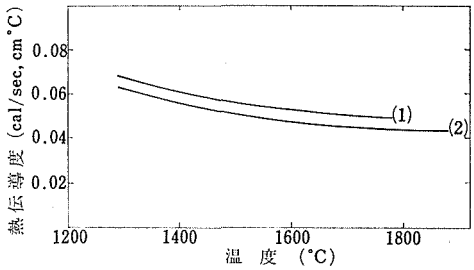
る事を報告している．Slackによると我々の用いた試料には約10％の酸素が含まれることになる[8]．著者の用いた試料について酸素の分析は行なっていないのであるが，その原料ついては分析されており，酸素濃度1％以下であることがわかっている．この原料を用いて窒素雰囲気中で焼結された試料に約10％にのぼる酸素が含まれることは考えにくい．焼結体の熱伝導度に関してはその値を小さくする要因は複雑であり，不純物の他には空孔度および空孔の形状，結晶粒の大きさなども重要な役割を果たしている．この試料についてどれが主因であるかはなお不明である．一方加圧焼結されたAlN試料についても測定を行なったがその結果は図-6-②-3に示されるものより幾分高い値を与えている．



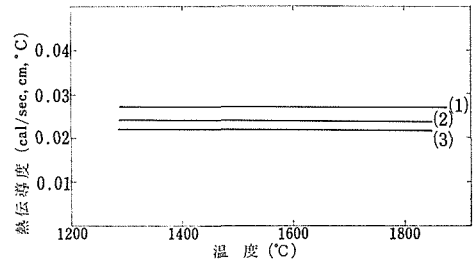
図⑥-5　天然黒鉛材(モールド・プレス品)の熱伝導度
(1)　プレス軸に垂直方向
(2)　プレス軸に平行方向



図⑥-6　人造黒鉛材（押し出し成形品）の熱伝導度
(1)　押し出し方向に平行方向
(2)　押し出し方向に垂直方向



図⑥-7　人造黒鉛材（モールド・プレス品）の熱伝導度
(1)　プレス軸に垂直方向
(2)　プレス軸に平行方向



図⑥-8　グラッシー・カーボンの熱伝導度
(1)　3000℃熱処理及び精製処理品
(2)　3000℃熱処理品
(3)　2000℃熱処理品

2-3　各種炭素材料の熱伝導度[9)10)]

特徴的な数種の炭素材料についての測定を行ない，結果を図⑥-4～8に示す．黒鉛の結晶は結晶軸のふたつの方向に鋭い異方性を持つことが知られており熱伝導度においてもこの性質は顕著である．図⑥-4～8に示されるそれぞれの材料の熱伝導度に表われている異方性はそれらの材料を形成している黒鉛微結晶の製造方法に伴う配向性と関連している．最も黒鉛結晶に近い構造を持つパイロリティック・グラファイトについてはこの異方性は約100であり，順次天然黒鉛材，約3，押し出し成形された人造黒鉛材，約2である．人造黒鉛のモールド・プレス品の場合は成形時に異方性の表われないような配慮が払われており，熱伝

導度値もこの事実を示している．グラッシー・カーボンの場合異方性はなく，またこの測定温度領域でほとんど熱伝導度は温度依存性を示していない．これはグラッシー・カーボンが数10Åの大きさしか持たない擬黒鉛結晶により形成されているという野田等[11]の提唱を支持する結果である．

参考文献

1) R. D. Cowan, J.Appl.Phys. 32. 1363 (1963)
2) M. J. Wheeler, Brit. J. Appl. Phys. 16, 365 (1964)
3) JANAF ThermoChemical Data (1965) 260
4) "Thermal Conductivity" Thermophysical properties of matter, the TPRC Data Series, PLENUM. PRESS. Vol. 2. 163 (1970)
5) T. Tanaka and H. Suzuki, 窯業協会誌 78, 174 (1970)
6) K. M. Taylor and C. Lenie, J. Electrochem. Soc. 107, 308 (1960)
7) G. A. Slack, J. Appl. Phys. to be published.
8) G. A. Slack, pribate communication
9) T. Tanaka and H. Suzuki, Carbon, 10, 253 (1972)
10) 田中高穂，鈴木弘茂，原子力学会誌，14, 274 (1972)
11) T. Noda and M. Inagaki, Bull. Chem. Soc. Japan. 37, 1534 (1964)

2.2.7 その他関連研究

グループ設立以来年々実験研究装置が整備されていった．試料あるいは試験体もグループ研究員の努力によって，より優れた素性の明確なものが得られていった．

しかしその上記にいたる中間過程においては，実験装置が完成してもそれにかける試料が未だ得られない．あるいは逆に試料が得られても装置が間に合わないという状況にしばしば立ちいたった．そのような場合，研究員は1．1．あるいは1．3．に設定した研究題目には含まれていないが，本質的にそれに近く本研究所として重要であると判断された比較的小さなテーマを選び，それを追行しながら準備の完了を待った．下記の三つの小研究結果は，このようにして本研究グループの研究員が実施した関連研究である．

⑦-① スパッタリングによる SiC 薄膜の作成

SiC はその熱安定性，およびバンドギャップの適当な大きさなどにより，高温半導体としての利用が期待されてきた．電子材料として用いる場合，薄膜の形態で用いることが有用であるが，今まで SiC の薄膜の合成法としては有機シラン化合物の比較的高温（1500℃以上）での熱分解が主として行なわれてきた[1]．最近になって，Si 基板を有機ガス中で加熱する方法や[2]，あるいは有機ガス中での Si の reactive sputtering や reactive evaporation[3] によって 900℃ 位の低い温度でつくられるようになった．ここではこの比較的低温での合成法のひとつとして，Si の主として PR ガス（Ar 90%，CH_4 10%）中での reactive sputtering を行い，SiC 薄膜の成長のメカニズムの特徴と，その構造について，電子顕微鏡，電子線回折により研究した．

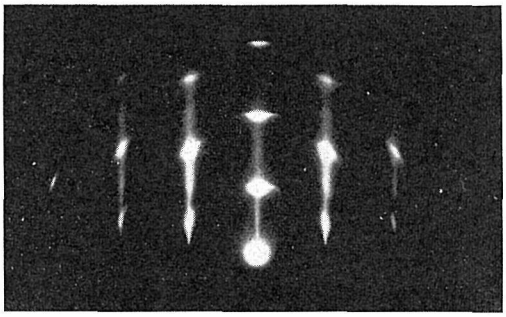
1. 生成条件と結果

高周波二極スパッター装置を用いた。典型的な実験条件は次の通りである。ターゲット有効径60 mm，電極間距離 45mm，電圧 1500V，周波数13 MHz，PRガス圧，6×10^{-3} Torr，基板はSi(111)，石英ガラス，多結晶モリブデン板を主として用いた。基板温度は室温～1200℃の範囲である．

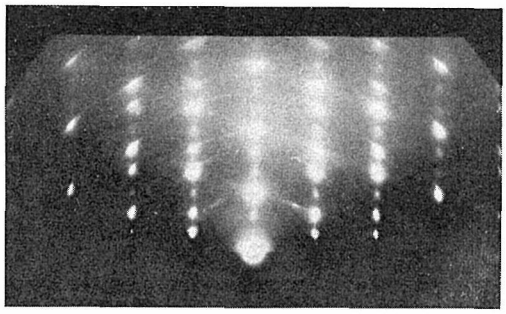
Si 基板の場合，基板温度は結晶性，結晶粒子の大きさ，多形，配向性等に影響を与える．結晶性，結晶粒子の大きさは温度の上昇と共に増大する．配向性は約 850℃ 以下では多結晶性，それ以上ではいわゆるエピタキシャルになるが，1000℃以上ではまた無配向性の部分が現われ，温度の上昇と共にその量が増大する。この高温での乱れは透過電顕像で部分的に結晶粒子間のつながりが壊れていることによることがわかった．多形については，900～940℃付近に反射電子回折によればエピタキシャル 2 H が現われるが（図⑦-①-1(A)）940℃～約1000℃までは 2 H，3 Cの混じったものとなり，温度が高い程 3 Cの量が多くなる（図⑦-①-1(B)）．1000℃以上では 3 C である．石英ガラス上，モリブデン板上では多結晶体が得られるが（図⑦-①-1(C)）基板温度の結晶性，多形に対する影響は同じ傾向である。

2，得られた知見と問題点

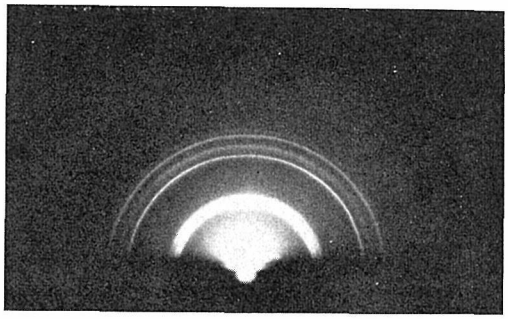
低温で 2 H，高温で 3 Cが得られるという結果は，バルクの結晶やホイスカーなどで一般に得ら



(A)



(B)



(C)

図⑦-①-1　スパッターにより生成した SiC 薄膜の反射電子線回折像

(A)　910℃の Si 上；SiC〔11・0〕azimuth；2H エピタキシャル膜

(B)　1040℃ の Si 上；3C エピタキシャル膜

(C)　1010℃のモリブデン板上；2H 多結晶膜

スパッター条件は本文中の典型的な条件

れている結果と一致している[4]．これは一応，2H の方が低温安定型であって[4),5)] それが現われたものであろうと考えられるが，本実験のような場合は平衡条件よりかなりずれたところで成長しているという可能性や，微結晶である為の効果その他，必らずしもそれのみではないかもしれない．また，このような低温でつくった SiC 薄膜は 3 C 型が多いという今までの結果との差異は今のところはっきりしない．また，長周期の多形が得られないということは，生成温度が低いということもあるが，薄膜での成長機構が大きな結晶の場合と異なって，ラセン転位等によるようなものが考えられないためと思われる．

Si 基板を超高真空排気した後，メタン中で加熱した場合1000℃程度では SiC はできにくいが，スパッタリングでやった場合できやすいということは気相から飛んでくる Si がそれだけ反応しやすいためか，あるいは放電がメタンガスに何らかの影響を与えているためかと思われる．ただし，ガスの純度が悪いと 2 H の生成上限温度が上昇すること，スパッター前の予備排気程度の真空度(7×10^{-7}Torr) では基板温度を上げるだけで SiC が表面にできるなど，成長機構を考える上では，実験上改善すべき点が残っている．なお Ar ガスのみでスパッター したときは Si 膜ができ，SiC の生成はわずかにみられる程度であったから，メタンが何らかの影響を与えていることだけは確実である．

参考文献

1)　S. Minagawa, H. C. Gatos, Jap. J. Appl. Phys., 10 (1971) 1680

2)　A. J. Learn and I. H. Khan, Thin Solid Films, 5(1970)145 など

3)　A. J. Learn and K. E. Haq, Appl. Phys. Letters, 17 (1970) 26 など

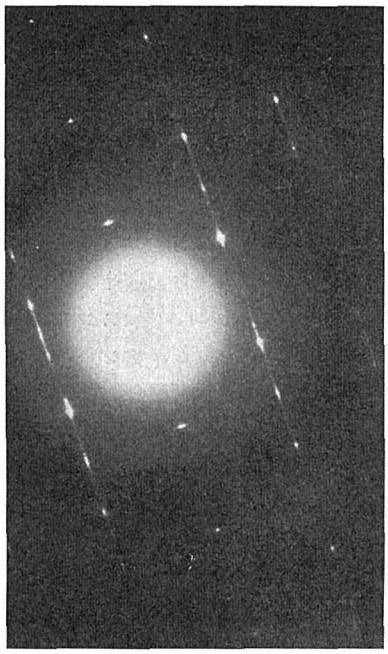
4)　猪股，井上，窯協，78 (1970) 133

5)　W. F. Knippenberg, Philips Res. Rept., 18, (1963) 161

⑦-②　SiC ホイスカーの積層不整の電子顕微鏡による観察

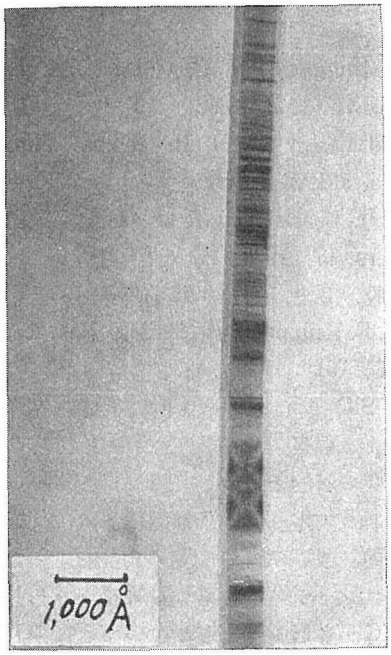
1．研究の目的と概要

SiC ホイスカーの電子顕微鏡像には，成長軸に垂直方向，或いはある一定の角度をもった方向に明暗のコントラストをもつ縞模様がみられる．これは SiC が多形をつくりやすい事と関連して，積層欠陥をつくりやすいためと思われる．ここでは Ⓐ，本研究所猪股氏合成の 2 H型 SiC[1]，および Ⓑ，その相変化を狙って加熱したところ，昇華合成された 2 H もしくは 3 C 型 SiC ホイスカーを試料として，この縞模様の欠陥構造を明らかにし，さらに成長機構の考察に役立てようと試みたが，電顕像回折像を完全に説明しうるまでには到らな

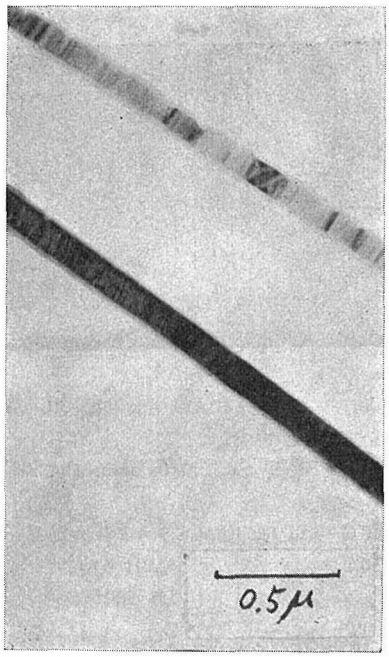


(A)

(C)



(B)

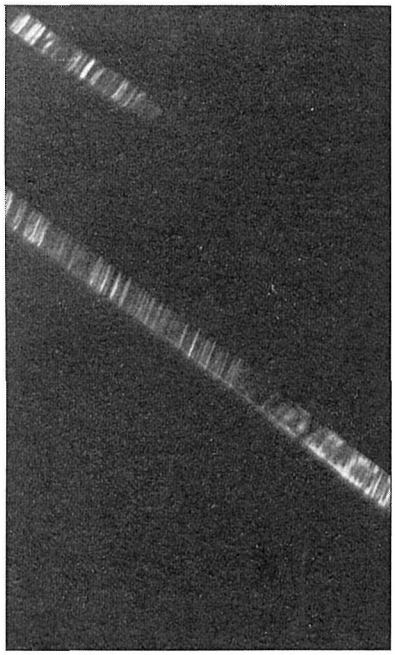


(D)

かった．また，ホイスカー先端の形，径の太さの変化等についても多少の観察を行なったにとどまった．これらを成長機構と関連させるためには，さらに広範囲のホイスカーの観察と成長条件との詳細な対応とが必要であると思われる．以下には観察された事実を簡単に記すのみにとどめる．

2．　積層不整の方向と結晶の外形

明暗のコントラストを示す縞の方向は大きく分けて，成長軸に垂直方向（或いはこれにやや傾いた方向）と，約70°位に傾いた方向の二種であっ



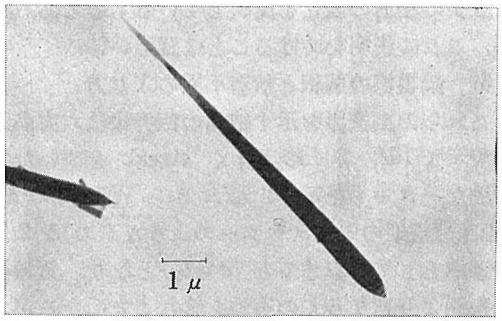
(E)

図⑦-②-1　SiC ホイスカーの積層不整の電顕像
(A)～(B)　2Hに近いもの
(C)～(D)　3Cに近いもの (E) は10ℓ（六方晶の表示で）線上の回折線による暗視野像

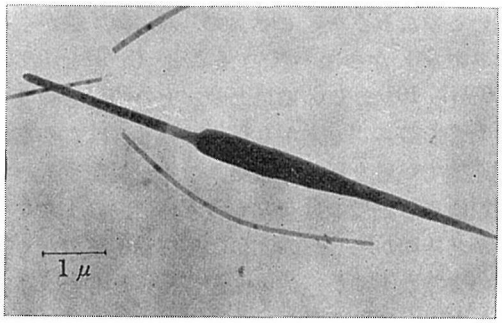
た．前者は2H型の場合も3C型の場合もあるが後者は3C型で成長軸を <111> とすれば，縞の方向は回折像との対応より，<$\bar{1}$11>，<1$\bar{1}$1>，<11$\bar{1}$> に垂直方向であった．前者の3C型は Comer[2]により，後者は Van Torne[3] によりその存在が報告されている．この縞の方向は結晶の途中で一方から他方へ変化することもある．図⑦-②-1 に縞の方向が成長軸に垂直に近い場合で，2H，3C，に近い構造をもつもの，および両者の混じったものの電子顕微鏡写真，電子回折像を示す．

先端の形はⒶに関してはほとんど調べなかったが，Ⓑの場合はとがった“やり”形のものが多くその“やり”の開き方はいろいろである．(図-⑦-②-2 (A), (B),)．しかし，縞の方向は先端が“やり”の形をしていても，成長軸に垂直の場合もあるし傾いている場合もある．また，やりの先端が平らになったものもある．(図⑦-②-2，(C))．

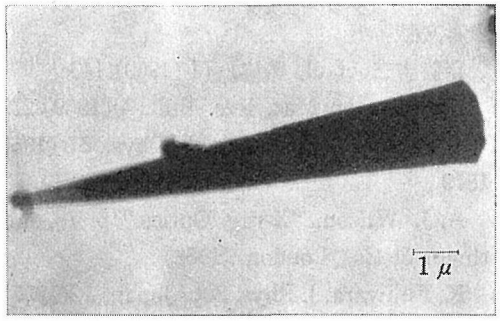
ホイスカーの径の変化についてはⒶの場合はほとんど変化ないが，Ⓑの場合は図⑦-②-2にみられるように途中で徐々に或いは急激に変化している．このように先端の形と径の変化と欠陥の方向



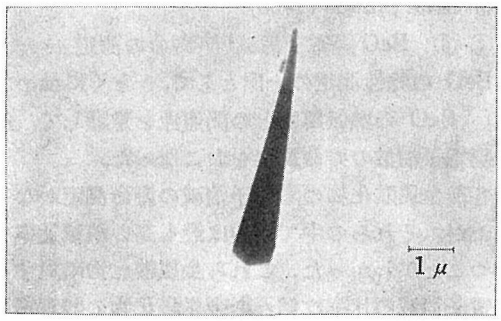
(A)



(B)



(C)



(D)

図⑦-②-2　2H-SiC ホイスカーの昇華によりつくられた種々の形態の SiC ホイスカー

は成長の機構の変化を反映しているものであろうが，これに説明をつけることは難しい．

3. 縞模様の解釈と積層不整の入り方

これらの縞模様を示す結晶の回折像は六方晶系の表示で10ℓ，20ℓ の大きく streak をひいた特徴的なパターンを示す．これから Wilson の α[4]（短距離規則のパラメーターのようなもの）を2Hを基準として計算すると $\alpha \doteqdot 1/3$ となり，電顕の分解能より密な多くの不整を含むことになるが，電顕像にみられる 100～200Å の模様は何を示しているのだろうか．回折像の10ℓ，20ℓ 線が小さなスポットからなっていること（一例を示すと100から101まで60個以上の，その間隔も強度もまちまちのスポットからなっている）はこの事と関連していると思われるが．これを説明するのに周期にある程度の分布をもった長周期のようなものがあるのか[5]，或いは単なる積層不整でなく粒界のようなものか，或いは歪の入ったものが存在するのか，或いは異なった多形の小さな相の重なりなのか[6]など解釈がつかないままである．

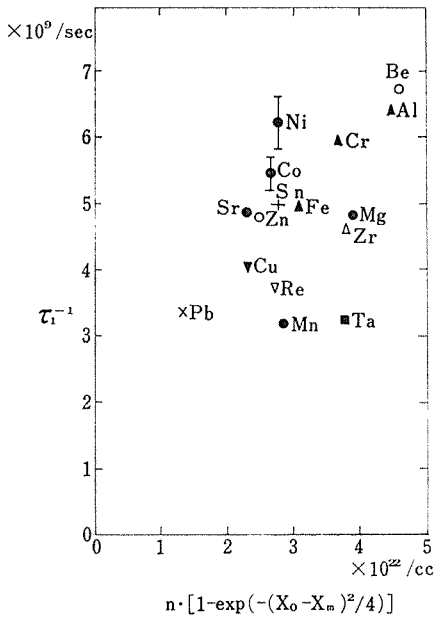
参考文献

1) 猪股吉三 et al, 窯協，77 (1969) 143
2) J. J. Comer, Mat. Res. Bull., 4 (1969) 279
3) L. I. van Torne, J. Appl. Phys., 37 (1966) 1849
4) A. J. Wilson, "X-ray Optics." p. 76, Methuen & Co., London. (1962)
5) K. Fujiwara, J. Phys. Soc. Japan, 12(1957)7
6) H.Hdloway, Proc. Int. Conf. on Reactivity of Solid., p. 453 (1968)

⑦-③ BeO 陽電子消滅[1)2)] 寿命の測定

BeO の物性測定の一環として，とくに極めて高い BeO の熱伝導度との関連性を意識して，その陽電子消滅の寿命測定をおこなった．

各種金属酸化物の陽電子消滅の寿命測定がなされたが，それらの中でBeOは最も高い消滅比率を持つことがわかった．これら金属酸化物に対する陽電子消滅の比率は個々の金属酸化物の酸素密度を ionicity で補正した有効酸素密度に対して最も良い比例関係（図-⑦-③-1）を保つことが示された．したがって BeO は金属酸化物中では最も高い有効酸素密度を持つことになる．一方 BeO が金属酸化物中で最も高い熱伝導度を持つことは良く知られており，このふたつの物性値の間の関連性は興味あるところであるが必ずしも直接の比例関係がある訳ではない．例えば，熱伝導度値は $BeO > MgO > Al_2O_3$ であるが，一方有効酸素密度は $BeO > Al_2O_3 > MgO$ であることから明らかである．このふたつの量の間の関係は今後の問題である．



図⑦-③-1 金属酸化物の陽電子消滅比率と有効酸素密度の関係

参考文献

1) T. Chiba, M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Tanaka and N. Tsuda. J. Phys. Soc. Japan. 31, 1288 (1971)
2) T. Chiba, M. Noguchi, T. Mitsuhashi, T. Tanaka and N. Tsuda, J. Phys. Soc. Japan, 32, No. 5 (1972)

3 残された問題点

重要研究課題として選定した各研究は，2．で報告したように題目によって程度の差はあるが一応の成果を収めたものが多い．それによって貴重なデータや多くの知見を得ることが出来た．しかし研究と言うものは際限のないもので，1つの目標に到達すればその向うには又新しい未知の世界が拡がっているし，一つの疑問が解かれれば，また新しい幾つかの問題が発生するものである．研究が広く深く進めば進む程，疑問もまた増大するといっても過言ではないかもしれない．したがって適当なところで研究を打切ることも必要であろう．

当 BeO 研究グループの研究の経過をふり返って見ると，前に述べた特殊な事情などもあって，丁度研究の展開期に入ったテーマや収穫の半ばで期限が到来したテーマなどが少くなく上記の見方をしても適当な打切り時期であったかどうか疑問に思われる。

したがって，今後のことを考えて残された問題点を整理しておくことが極めて大切であると思う。2.2 の各論とある程度重複するかもしれないが，おもな研究担当者の意見を尊重し，総合研究官の考えている今後に残された問題点を以下，研究題目別に列記することとする。研究のあまり進展しなかった課題では，当初の目標が大部分そのまま問題として残っているから再びそれをここで記述することは省略する。

① 高純度の BeO 粉末原料の調製および化学分析に関し残された問題

i ①-②で記述した方法の有用性と問題点：当研究所では高純度物質の創製が最大の目標である。一般に半導体のようにその本質的性質の理解のために精製が必要である物質は精製に関して充分な検討が加えられ，高純度なものを製造することができるが，酸化ベリリウムのようなアルカリ土類金属の酸化物粉体の高純度化に対する努力は余りなされていない。これらの粉体は母塩を仮焼して得られるが母塩の製造方法は古典的な方法でそれ程変ってはいない。このため前述のように，再沈澱や再結晶を繰り返しても不純物濃度の減少には限度があると考えられ 100ppm 程度の SiO_2，Na_2O 等の不純物が混入してそれ以上の純度の向上は期待できないと考えられる．母塩を仮焼して酸化物粉体を製造する方法を採用する場合，より一層高純度な母塩を得なければならない．このため沈澱作成操作は均一沈澱法のように，沈澱の性状がより精製操作として適していると考えられる新しい方法を採用し条件を厳密に決めて高純度が期待できる製造法を開発しなければならない．

本法の均一沈澱法はベリリウムイオンをアセチルアセトンを用いて安定に水溶液中に溶存させ，加熱攪拌操作を経て，通常得られる水酸化ベリリウム沈澱とは性状の異なる固液分離の良好な沈降性の水酸化ベリリウム沈澱を得る方法で，高純度水酸化ベリリウムを製造するには最適の方法である．又硫酸ベリリウムを製造する必要性が生じたが，本法においては冷エタノール中への投入による溶解度の減少を利用して結晶析出を行なう方法を採用している．この方法もエタノールが容易に分離でき，蒸留によって再生可能で再利用できる事，及び特に硫酸ベリリウムのように過飽和溶液を作り易い物質の晶析操作としては得られる結晶の性状を容易に制御できることからも最適の方法と考えられる．これらの2例からもわかるように精製操作における水溶液中のイオンを水酸化物として得る事，及び濃厚な塩溶液から結晶を析出する等の沈澱分離及び晶析操作は目新しい操作ではないが，これらにも新しい方法をとり入れ，精製という目的で単位操作を見直さなければならない．従来の方法を採用し水酸化ベリリウム沈澱を製造すれば沈澱への不純物元素の吸着が起り沈澱作成操作によりかえって不純物濃度が高くなる恐れがあり，又固液分離が不完全で煩雑となる等精製操作としては不都合を生じやすい．新らしい原理に基く一つの優れた方法を実験室的規模において開発することに成功したから，今後はこれをスケールアップするために化学工学的な研究が必要

である．

ii　他の方法による精製：超高純度酸化物粉末を得る方法は他にも考えられよう．①-②で述べた方法は従来の湿式の方法に改良を加えたものであるが実験室的に考えた場合より精製しやすい物質を経由しての精製操作が考えられる．精製しやすい形で精製操作を行ない，最終的にその目的物質に変えることも考えて良いだろう．塩化物の蒸留による方法は可成り高純度のものが得られて目的いかんによってはより有力な精製方法となるかもしれない．その際パイレックスからの Si 混入をさけるために装置材料の選択が1つの問題点となる．さらに，キレートとしての昇華，金属としてのゾーンリファイニング等も有効であろうと考えられる．現在溶媒抽出方法を採用して精製操作を行なったが，精製操作を能率よく進めるには他の方法も並列的に検討してみるべきで，その中でより高純度化が期待できる方法を採用すべきである．ここで述べた他の化合物を経ての精製法を並列的に進める事により，精製操作の能率が促進され当研究所の高純度物質の創製が円滑に押し進められるであろう．

iii　精製の特殊性：精製の操作には技術的な問題が山積している．高純度物質を創製する場合使用器具，使用試薬等に対しても逐一精製の目的に合致するか否か検討を加える必要性が生じてくる．本法において使用する試薬類においても実験操作上の制約から省略しているものもあるが実験室規模での使用試薬の精製は行なわなければならない．このため溶媒抽出法とはいえ，他の操作手段をも駆使して行なわなければならず常時一連の化学操作について行なえるような状態にあることが望ましい．蒸留，精留，沪過等の実験室的化学操作に対する実験設備の余裕がどうしても必要であろう。また高純度，超高純度がどの程度の不純物濃度の試料についていわれるかは定かでないが，およそ ng/g の位の不純物濃度であろうと考えられる．この様な粉体等の試料には外界からの汚染も無視できない．このため清浄なふんい気中で操作されねばならず実験室内の換気等も無視できない．当分は操作卓（クリーンベンチ）のみであろうが専用の無塵室の要求が高まろう．

分析化学の問題も大である．現在濃縮過程に厳密な検討を加え検出できる程度は定量法の感度，検出手段の問題の難易によるが 1～0.1ng/g と考えられる．このため湿式の分析法にこだわらず鋭敏な検出感度をもった方法を遂次採用し，機器を設置し，高純度化と共に検出手段の研究開発を並行して押し進めなければならない．

前にも一寸ふれたが材質的な問題は容器からの汚染度を考えれば重要な問題でもあることがわかる．一般に化学実験室では硬質ガラス・ホウケイ酸ガラスが用いられているが，微量成分の溶出はさけられない．このため必然的に化学的に安定なフッ素樹脂，貴金属等を使用することになるがいずれも高価である．幸いフッ素樹脂は加工性に秀れ機械工作が容易であるので，試作の段階では工作法に習熟する事により外注による時間の無駄ははぶけるが他の目的とは異なり専用の工作機械が必要となろう．又高純度試料の開発研究が無機材研のメインテーマとなったあかつきには専従の工作機械及びその機械に対する要員も必要となりサービス部門の協力が不可欠であると考えられる．

当研究所も設立の主旨の内容について考えるべき時がきたのではないだろうか．精製に関しても単に高純度物質を創り出すというのではなく，一連の化合物についての標準物質を創製するというような考えで精製操作を考えないと非常に能率が悪いのではないだろうか．関連性のある物質についても精製を試み使用試薬等についても検討を加えていかねば精製の極限を極められない．周辺技術を完成していくという長期的な見通しで無機材研の精製を見ていかねば超高純物質の創製は中途半端なものとなろう．

② 高純度易焼結性 BeO 粉末の調製のために残された問題点

易焼結性の粉末が得やすい硫酸ベリリウムを出発母塩として最も多く詳しい研究が行なわれた．そしていかにして易焼結性が具現されるか，何故焼結し易くなるのかなどが追及された．これを間接的に，あるいは背面から証明しようとして水酸化ベリリウムから転化した BeO についても研究したが，それはまだ十分完了するまでには至らなかった．残された問題点をいくつかに区分し列挙すると以下のようである．

i　母塩について：水酸化物には無定形のもの

α-形，β-形などがあるからそれについても硫酸塩にならって実験する．また，塩基性硫酸ベリリウムについても極めて興味ある問題があると考えられる．これらによって易焼結性粉体の本質が一層完全に解明されよう．

ii　特殊な研究手法の活用あるいは開発：母塩の薄膜を用いて電子顕微鏡の中で分解，仮焼し，結晶の成長，合体などを直接観察する研究を予備的におこなったが電子線加熱のみでは十分昇温出来なかったから Hot Stage など取付けてさらにこれを推進することが必要であろう．スパッターによる薄膜を用いてもこの研究を併せおこないたい．

化学蒸着（Chemical vaper deposition）によると，母塩の分解とは別に気相からの形成が結晶の核化，成長，合体，焼結，などの過程を通して過飽和度，雰囲気の影響を制御しながら研究出来るからこの方面の研究分野に残された問題が多数存在している．なおこれは易焼結性粉体の生成機構とともにその焼結機構の解明にも甚だ有効と思われるからである．

表面状態の研究方法として濡れ熱や水分吸着の研究およびガス放出に関する研究が大層有効であることが判ったが，製造などの都合で約 1000～1200℃までしか実施できなかったが，これを1400℃まで，出来れば1500℃までおこなう必要がある．

iii　基礎的問題について：これまでにわかった，結晶子の成長，その形状，合体などに対する，温度，雰囲気および出発母塩に伴う相違をより深く理解してゆくためには，濡れ熱と表面張力の関係（表面張力の実態），雰囲気と表面張力との関係，表面あるいは内部に残存する OH，SO_3 など，あるいはそれが放出された後に残る結晶の乱れなど，さらに H_2O など周囲の雰囲気によって BeO の表面拡散，内部拡散などがどのように変化するか，何故そうなるかなどをさらに確実に出来れば定量的に理解することが必要で，この領域の研究で残された最大の問題となっている．

iv　各種の微量添加物：高純度 BeO が出来たから，その中に陽イオンのみならず各種の陰イオンを加えてそれらの影響を幅広く解明することもまた重要な課題である．

③　焼結過程の研究において残された主な問題点

易焼結性 BeO の初期焼結過程においては，粒子の再配列と，それにつづいて急速に粒子の合体による2次粒子の生成がおこるという新しい機構を提唱したが，これを裏付けて理論的な体系を確立するために次のような実験が残っている．

i　粒子の再配列とガス放出の関係および再配列と表面拡散の関係を明確にする必要がある．表面拡散あるいは蒸発凝縮機構により粒子間にネックが生成されれば粒子の再配列は困難となり，ガスの放出はネックの生成を抑制し再配列に対し positive に作用すると考えられる．

合体により急速に形成される2次粒子の大きさは，何等かの機構で物質が移動するに要する応力に依存しそれは温度とその粒径によって決まる．したがって温度を幅広く変化させて生成する2次粒子の大きさを実測するとともに，高温における表面張力および各種拡散係数のデーターから計算してそこで支配的に働く機構を見出す必要がある。粒子の合体は，蒸着膜における接合現象に対して Pashley らが言っている表面拡散によるものではなく，多分塑性的流動が主体となっていると考えられるからそれを確認する必要がある．表面構造の乱れや雰囲気の影響で表面張力も変化するであろうし，接合点からの空孔の導入などによって拡散効果がまた大きく変化すると思われる．粒子が丸味を帯びている場合と，角張っていて結晶の外形がよくでている場合との両極端が仮焼 BeO粒子においても認められるが，この原因もまた関連事項として解明されねばならない．

この問題は出発母塩の異る各種の BeO 粒子について実験する必要がある．

ii　昇温速度の影響など焼結に関する技術的問題：本研究においては，初期焼結過程を急速昇温し一定温度に保持し実験した．しかし技術的には雰囲気とともに昇温速度が重要な問題となる．ガスの放出，2次粒子の形成がはじまる温度などを考慮してこの問題を丹念に研究しなければならない．仮焼 BeO の再粉砕の問題なども併せて理論密度の99%以上の高い密度を有し，出来れば透明度の大きな焼結体をうる技術を確立することを期待したい．

④ BeOのホットプレス焼結に残された問題点

従来われわれの研究では，黒鉛型を使用したために最大 300kg/cm^2 程度という加圧圧力に限られた．粒成長を抑制し理論値に近い密度をもつ焼結体を得るために他の材質たとえば超耐熱合金などを使用してさらに高圧力でホットプレスを試みることが，基礎研究の立場からは必要と思われる．これにより通常の焼結体には見られない優れた物性をもつ試片が得られるものと期待される，なおこれらの研究実験は本研究所の超高圧装置を用いれば比較的容易に実施できると考えられる．

理論的扱いにかなり力点を置いて研究を進めてきたが外部応力による空孔の拡散が，体積拡散と粒界拡散とでどの程度の割合で進行するのか，言いかえると粒界拡散の貢献度について一層明確にする必要がある．また一般の焼結の場合のように，あるいはそれ以上に，初期に急速な緻密化がおこるがその理論的説明も残された問題点の一つであろう．

⑤ BeO の薄膜および単結晶の育成における問題点

i スパッタリング法における薄膜の場合：予想外に低い温度（200℃）ですでに結晶性の薄膜を得ることが可能であったが，まだ実験回数が必ずしも十分多くなかったので，装置を改良し基板の種類をかえ，基板の温度を一層高くして実験する必要がある．従来の装置はインピーダンスの整合という点で不十分でスパッター速度も低いものであった．

得られたスパッター膜を用い各種の物性を測定し，熱的，化学的安定性を調べることによってマスク，MOS 構造などへの応用の途が開けると期待される．

さらにこの薄膜を用いて，たとえば電子顕微鏡の中で加熱焼結し粒成長，粒の合併など研究すれば，②や③で述べたように焼結理論の研究上得るところが極めて大きいと信じられる．

ii 化学蒸着法の場合：これらについては②-2ですでに述べたように，スパッターによるとは若干異ったところがあり残された問題も少なくない．

iii フラックス法による BeO 単結晶の育成：主担当者が BeOの障害を防止するため安全管理に腐心しかつ，企画課と併任し筑波地区の建物など建設業務に忙殺されたために充分な研究成果は必ずしも得られていない．しかし限られた期間においても貴重な基礎的データーの集積がおこなわれ，小型装置による予備的実験に成功し，さらに大型フラックス炉および附属装置を完成，整備したから，正に成果はこれから得られる筈というところである．フラックスの組成と粘性，温度および温度差と結晶面の成長速度（結晶のハビット）その他必要なデーターが揃ったから種結晶を適当に切断し挿入して成長させることによって充分大きな単結晶の育成が可能であると思われる．

BeO の単結晶は，熱伝導度をはじめとして各種物性値の正確な測定試料として各方面から強く要望されているし，また工業材料としても広い用途が開けつつあるといわれているから，この残された問題は十分大きなものであると見なせよう．

Ⅳ 水熱法による BeO 単結晶の育成：主担当研究者が着任してから日が浅く，装置の整備を待って，水熱溶解度を中心として基礎的研究を実施して来たが，未だ大きな単結晶を育成し得るに至っていない。NaOH 溶液を溶媒とした場合につき研究したが，先行研究者の報告よりもさらに低い圧力に至るまで BeO の溶解度は圧力によって殆ど変化しないことを見出している．

NaOH のほか，さらに KOH, LiOH その他溶媒として好適なものを見出すための研究をおこない，前記のようなより低圧での育成の可能性と組合わせてゆくという方法が極めて興味ある問題である．

なお，水熱下における育成においては育成条件と溶解機構（あるいは析出機構も）との相関性をさらに詳しく研究することが必要であり，これは BeO 以外の他の酸化物の単結晶を水熱育成する場合にも十分検討さるべき問題である．

⑥ BeO 焼結体の高温物性の測定に関する問題点

i BeO のクリープに関する研究：まだ，実験装置および測定技術上の問題が十分解決できずデーターが得られなかった．これはホットプレスによる十分大きな試験片が得られなかったことなどにも一因があったようにも思われる．曲げクリープについては近くデーターが出るものと期待さ

れている．理論的解析については MgO に対する文献のデーターを用いてある程度進められたが，本研究所としては BeO に限る必要はないが，高融点，耐熱無機材料の高温クリープを正しく測定しうる装置を完成整備し，その取扱い技術に習熟しておくことは残された一つの問題点であると信じられる．

ii　BeO などの熱伝導度の測定：BeO の高温度領域での熱伝導度測定を目的とし電子ビーム加熱法の改良と確立を目指して研究し初期の目的を達成することができた．この装置方法を用いて BeO焼結体のみならず AlN や各種炭素材料の高温における熱伝導度を測定し各方面に報告したことは前章で述べたとおりである．また BeO の陽電子消滅の寿命を測定し，ふたつの量の間に相関のあることを示唆する結果を得た．

今後の問題としては，単結晶により主軸方向の値を正確に測定することで，それ程大きくない単結晶でなくても測定出来る技術が確立されたからこれは是非実行されたい．単結晶育成の成果が得られるわけである．BeO の熱伝導度に対する報告は少くないが単結晶による測定は非常に少ない．

なお単結晶が得られたら，その低温領域での熱伝導度を測定することによって，不純物や欠陥の影響を詳しく研究することが可能となり多くの基礎的知見が得られる筈である．

4 ま と め

5か年近くに亘った第2研究グループのベリリアに関する研究の経過および結果の概要は第1章および第2章に詳しく述べた通りである．研究所の創生期であり，設備や人員の充足が逐次進行するなかで研究がすすめられ，とくにベリリアが有毒な危険物質であり管理態勢の確立や取扱いに習熟するまでにかなりの時間を要した等の特殊事情のために，完全に所期の目標を達成し得たとは言い難いが，以下主な成果を中心に要点をとりまとめておく．

まず，本研究所の主要目標の一つに掲げられている，高純度物質の調製という線に沿ってはじめから力点を置いて研究した結果，従来一般におこなわれていた古典的ともいうべき諸方法から一歩を踏み出して，新らしい原理を活用し，連続溶媒抽出装置により外界と遮断しながら高純度のベリリウム溶液を得，これをさらに均一沈澱法によって高純度 BeO を得るという方法を開発し，内外の特許を申請し，新技術開発事業団と協力してこれが工業技術化に努力した．この方法は，BeO以外の各種の酸化物系無機材質の高純度化工程に対して一つの基準を提供するものと信じられる．

其の他の精製法としては $BeCl_2$ の減圧蒸留法についても研究しかなり有望な結果を得たがこの方は予備的段階でとどめられた．400℃ 前後では耐蝕性の大きな装置材料が得られれば，この方法も能率のよい方法として注目すべきものと思われる．

高純度 BeO を得るために不可欠な高精度の分析方法についても幾多の成果が収められた．（以上は第2章の①参照）

高純度で焼結し易いBeO粉末の調製について母塩の生成条件，その熱分解過程，その仮焼における温度および水蒸気分圧の影響などにつき丹念に研究した結果，科学的に明確な論拠を持って易焼結性の高純度 BeO 粉末を得ることに成功した．それは従来から知られている硫酸ベリリウムを出発母塩として用いるものであるが，各工程で十分これを特性づけ（characterize）ておこなえるようにした点で大きな進歩を遂げたものと認められる．比較対象としては水酸化ベリリウムを出発物質として用い，また微粉末の特徴はその大きな比表面積にあることに注目し表面の特性を詳しく研究して，粉体が易焼結性になるか難焼結性になるかの分岐点をさぐっていった．これは高温で粉体より放出される微量のガス相の量および組成をしらべて強力に裏づけされつつある．

BeO の焼結機構については，易焼結性 BeO の初期焼結過程に対して，従来何人も気づかなかった新しい機構を見出しそれを説明する理論を提出した．もちろんなお不十分な点も少なくないが，それから焼結の研究において将来進めるべき残された問題点を整理することができたから，その進展を待って焼結理論のより完全な体系化が可能になるものと期待される．

ホットプレスによる焼結も研究され興味ある結果を得た．そしてその理論式について従来の諸説を総括して新しい考え方を提案している．

BeO の薄膜あるいはそれに準ずる膜については，スパッタリング法と化学蒸着法により調製し研究をすすめた．第2章の⑤～①および⑤～②に記してあるように一応の成果は得られているが，なお装置部品の不足と技術的難かしさおよび問題自体の奥行の深さのために研究は半ばにおいて終期を迎えざるを得なかった．此の分野は今後科学技術的に一層重要性を増すことは明らかであり，一方基礎的知見もまた此の種研究から多数期待されるから，研究員が此の方面の実験における経験を深めたことはやはり将来に対する一つの成果であると言えよう．

単結晶の育成に関する研究は数粍の大きさのものは多数得られたが1cm 以上の大きな完全度の高いものは残念ながら得られるに至らなかった．大型装置が完成したところで時間切れになった．これもまた薄膜の場合と同様にその小型装置における経験と大型装置の活用によって今後 BeO 以外の無機酸化物単結晶の育成の必要が必ず生じた時に大いに威力を発揮するものと確信している．

BeO の高温熱伝導度測定に関する研究においては満足すべき成果が収められた．電子ビームを利用する装置を改良し高い精度の測定を可能とする技術が確立された．これは日本原子力学会や外国においても認められ，その機関紙や学術雑誌“Carbon”などに論文が掲載された．単結晶のように比較的小さな試料で短時間に高温のデーターが得られるという長所がある．

そのほか小さな点についてはまだ多数の成果が得られているが詳しいことは省略する．そしてこれらに関連して多数の非常に興味深い問題が新たにクローズアップされてきた．これらについては第3章に列記した通りである．これをどうするかが実は今後の大きな問題なのである．吾々の旧グループが必らずしも遂行する必要はないが，何等かの形で誰かがどこかで出来るだけ早い時期にこれらと取組み成果を揚げることができれば本研究所における高融点酸化物の研究に多大の寄与をなすはずである，と確信するものである．

「謝辞」

本研究所前所長山内俊吉先生には，本研究グループの研究目標の達成に大きな期待を寄せられ，問題を深く理解され，終始熱心な指導と鞭撻を賜った．グループ員一同に代って深甚なる敬意と感謝の意を捧げる次第である．

客員研究官大石教授には，固体内拡散の理論的取扱や実験方法について研究員を指導され，焼結についても興味を以って討議された．同じく水渡教授には，豊富な経験に基いて，電子顕微鏡およびそれを活用する研究技術について直接研究員を指導された．多数の貴重な文献資料を提供され焼結研究会にも出席し重要な意見を述べられた．同じく上田教授にはスパッタリング技術および薄膜の電子顕微鏡内における形成，粒子の接合など直接観察という得難い経験とフィルムにより吾々を指導された．やはり焼結理論について貴重な意見を賜った．同じく児島助教授，國谷助教授には夫々専門とされる単結晶育成の分野で，装置の選定，製作から入って経験のない研究員を熱心に指導された．同じく飯田教授は終了間際の短い期間ではあったが，フラックス法による単結晶の育成および物理学の立場からする将来の無機材料について深い造脂をもって指導して頂いた．これら客員研究官の先生方には詫心から謝意を表すものである．熱心な御指導に対し必ずしも充分御酬い出来ず，御期待に沿い得なかった所はお詫び申上げお赦しを得たい．

以上のほか本研究所の所員の中の多くの方々は討論に参加し示唆に富む意見を頂きまた各種の便宜を与えられた．とくに総務課，企画課などの職員の皆様には種々の面において絶大な協力と支援を頂いた．これらの方々にも心底から深く感謝している．

無機材質研究所研究報告書第2号

酸化ベリリウムに関する研究

編集・発行　科学技術庁無機材質研究所
茨城県新治郡桜村倉掛