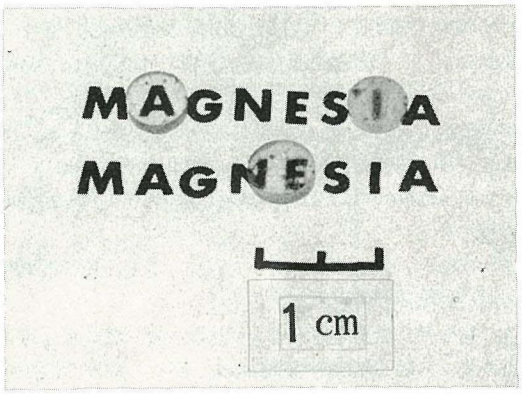
The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

無機材研ニュース

第31号　昭和50年2月

透光性マグネシア(MgO)焼結体

超高温材料として利用が期待されている$MgO, A\ell_2O_3$ BeO等のセラミックスは，一般に，粉末を成型した後，強度，耐食性等を充分発揮させるため焼成して緻密な焼結体とし，耐熱材料等に用いられている。また，これらの物質は，本来透明であることから高純度で，粒径が光の透過に適した大きさで，しかも，気孔をほとんど含まない焼結体では単結晶のように光を透過することができる。そのため，非常に高い温度での透光性材料としてナトリウムランプ等の発光管，耐熱性の各種窓として利用できる。透光性焼結体の製造に最初に成功したのはCoble等である。彼らは，高純度の$A\ell_2O_3$に少量のMgOを添加し焼成過程での粒成長の抑制と緻密化を促進させることによって透光性焼結体を得た。現在，透光性焼結体の製造は$A\ell_2O_3$ばかりでなく，MgOやBeO等多くの物質においても試みられ，成功しているが，そのほとんどが試料を高温で加圧して緻密化を促進するホットプレス法によっている。透光性焼結体の製造法を発明することは焼結に関する研究の大きな目標の一つであるが，ホットプレス等特殊な焼結方法を用いずに，できるだけ低い温度でそれを得ることができれば更に望ましく，そのため，焼結性の良い粉末を調製するための努力がなされている。一般に，金属酸化物の焼結性はその製造履歴によって非常に異なることから，それに関する研究は工業的にも重要であるばかりでなく，学問的にも興味が持たれ，多くの研究がなされている。しかし，粉末の性質は母塩の種類，母塩の調整方法やその条件，微量の不純物の種類と量，仮焼温度やその雰囲気，仮焼時の昇温速度等粉末の調製過程でのあらゆる因子が複雑に影響してくるため，それぞれの因子が焼結にどの様に影響してくるのかほとんど分っていない。



図－1　本製造法で得た透光性MgO焼結体

当研究所においても無機材料に関する基礎的研究という立場から，46年度まではBeO，更に，47年度からはMgOを用いて上述に関する研究を行っている。この研究する過程において焼結性が非常に良いMgO粉末を製造することに成功した(図－1)。本粉末を用いて焼結を行うと，従来1,700℃以上で焼結する必要があったものが，1,200℃でも充分であり(図－2，)更に高い温度で焼結を行うと透光性の非常に優れた焼結体を得ることができた。本方法は，Coble等の陽イオンの添加効果を利用する方法やホットプレス法と異なり，F^-を添加して易焼結性粉末を調製するという，まったく新しい考え方を基礎にしており，それに到達した過程とその製造方法を述べる。

易焼結性粉末とは粒子の大きさ，不純物濃度等から考えられるよりもはるかに焼結性の良い粉末のことで，現存のところ，特定の母塩を仮焼して得ている。このことは，その母塩から得た粉末の焼結性が何故良いのかという原因が解明できれば，より焼結性の優れた粉末を製造することが可能になることを示している。焼結は主に界面層又は，表面層が関係する現象であるので，その原因の追求には焼結と同様な条件で予備処理した粉末の表面層に関係した性質，例えば，湿潤熱，等温吸着線，脱ガ

図 2

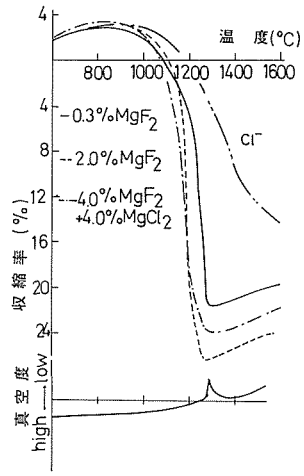


図2 F⁻等を添加したMgOの焼結，昇温速度10℃／min.

スの種類と量等を測定することが望ましい。これらの測定を行うための試料としては，母塩によって焼結性が顕著に異なる物質が実験技術上好ましく，その意味からBeOは最も好ましい物質の一つである。硫酸塩由来のBeOは各塩由来のそれの中で最も焼結性の優れた試料であるので本測定用試料とした。また，比較として，焼結性の悪い水酸化物由来のBeOも同じ測定をした。水に対する湿潤熱の測定や水の等温吸着線の測定によると，硫酸塩由来のBeOの測定値は仮焼温度や前処理条件によって非常に変化した。一方，水酸化物由来のBeOの場合，あまり変化しなかった。湿潤熱の測定からは，粉末表面の原子オーダーの変化が熱量的変化となって表われ，等温吸着線の測定では量的変化となって表われてくるので，硫酸塩由来のBeOは仮焼過程や焼結過程で表面の原子状態が非常に変化することを示している。電顕観察によると，硫酸塩由来のBeOの粒子の形は仮焼温度が高くなるに従い複雑に変化するが，水酸化物由来のBeOのそれは相似的に大きくなるだけである。電顕観察では原子よりも10^2倍以上も大きな粒子オーダーの観察であるにもかかわらず湿潤熱や等温吸着線の測定結果とよく対応していることは興味あることである。以上の測定から，焼結性の良い粉末は活性で加熱によって表面状態や粒子の形が良く変ることが分った。しかし，ここで再び，新たな問題が提起される。“仮焼や焼結過程で硫酸塩由来のBeOの表面をそれほど変化させているのは何か”。その最も直感的解答として不純物が考えられる。同じ試料を出発物質として各種の母塩を調製しても，母塩の違いが仮焼後の不純物濃度に影響することは充分ありうる。従来，焼結性に影響する不純物として陽イオンが重視されていたことから，陽イオンの不純物濃度を調べた。しかし，母塩による差は少ない。次に，陰イオン不純物の分析を行った。陰イオンは陽イオンに比べ加熱処理によりガスとしてはるかに脱離しやすいので，その脱ガスの組成と量を調べることにした。この方法の利点は，陰イオン不純物の全量ばかりでなく，加熱過程での不純物濃度の変化が割に楽に測定でき，焼結の緻密化と陰イオン不純物濃度の変化とが対応できることにある。その結果，焼結性を左右するものとして表面層に存在する陰イオンの存在状態が重要であることが分った。すなわち，硫酸塩由来のBeOの表面又は表面層にはH_2Oばかりではなく，COやCO_2，SO_2やSO_3等を比較的多量に吸着又は吸蔵しており，緻密化が進行する900℃以上でCOやCO_2，SO_2やSO_3が離脱してくる。水酸化物由来のBeOにもそれらは吸着しているが，それらの大部分は緻密化の進行する温度よりも低い温度で離脱する。以上の結果から，易焼結性粉末はガスの離脱によって表面層が活性化され，仮焼過程での表面構造の変化や，焼結の緻密化を促進するものと考えられる。すなわち，陰イオンによっては，陽イオンよりもはるかに焼結性を改善することが可能で，しかも，それらの物質は焼成中離脱するため焼結体の純度を下げることは少ない。実際に，他の酸化物でも同様な現象が起るかを試すためMgOを用いて実験した。MgOもやはり母塩によって焼結性は多少異なるが，BeOほど顕著でないので出発物質としてMgO又は$Mg(OH)_2$を用いた。陰イオンとしてF^-と$C\ell^-$を添加した。実験結果によると，従来，添加効果が無いとされていたF^-は適当な$Mg(OH)_2$やMgOを出発物質にすると，添加効果があるとされている$C\ell^-$よりもはるかに焼結性を改善することが分った。しかも，F^-をMgF_2として0.1モル%添加した場合でも，真空中，1,200℃で1時間焼成し，理論密度98%以上の焼結体を得ることができた。F^-のイオン半径はO^{2-}のそれに非常に近いため，F^-はMgOのO^{2-}の格子点と置換可能であるはずであるが，そのように微量でも充分添加効果を発揮することはF^-が主に表面層や粒界層に濃縮しているためと考えられる。MgOに対するF^-の役割が，BeOのCOやSO_2等の場合と同であるか否かを試べるため，脱ガスの組成と量を測定したところ，焼結による緻密化が進行する温度付近でMgF_2はもちろん，CO等も離脱してくることが分った。F^-を添加していない試料でもCO等は離脱してくるが，量的に少なかった。以上の結果から，F^-の添加効果は焼結過程でMgF_2として離脱する際の粒子の活性化によると考えられる。また，CO等の離脱もMgF_2と同様影響している可能性がある。本方法による易焼結性粉末の製造の利点を挙げると，

1）F^-は焼成中に大部分が離脱し，高純度のMgO焼結体が得られる。

2）同時に，適当な陽イオンを添加すると，更に透光性の良い焼結体が得られる。

3）耐食性，耐蒸発性等のより性質の良い焼結体を得るため種々の陽イオンを添加しても，F^-の添加効果が充分強いため，ほとんど焼結性は悪化しない。

カルコゲンガラスの熱的性質について

カルコゲンガラスは，赤外線を比較的良く透過する材料として知られており，また，実際的に，その方面の応用例もある。このガラスは，全般的に言って，波長域約1$^{\mu m}$～10$^{\mu m}$ 程度までの赤外線を良く透過するので，比較的低温からの熱ふく射に対して透明となり，低温度を対象とする赤外機器の窓材などに有効であると思われる。このような赤外窓材としての有効性を確かめるため，例として厚さ1cmのカルコゲンガラスと通常の窓材であるソーダ石灰ガラスが，300℃ の熱源によってふく射加熱される時の温度応答をシミュレーション計算して見ると(図1)，カルコゲンガラスの温度上昇は，ソーダ石灰ガラスに比較して，かなり緩やかであることが分る。また，このガラス内部での加熱当初の温度分布は，ソーダガラスが15～20℃の温度差があるのに対して，カルコゲンガラスの場合は，内部ふく射が大きく寄与するため，約5℃程度の温度差しか，現われなかった。これらのことから，赤外透過材料としてのカルコゲンガラスの特性は，ソーダガラスと比較するとかなり良いことが分かる。

次に，このカルコゲンガラスの熱的性質の中の熱伝導率，比熱の測定例について簡単に記す。前にも述べたように，このガラスは赤外透過性があるので，熱伝導率の測定に際しては，ふく射による移動熱量について検討しなければならない。全体の移動量（熱伝導＋熱ふく射）に対するふく射の割合は，ガラスの光学定数（吸収係数，反射率，屈折率）の波長依存性及び熱伝導率の値から数値計算によって求めることができる。このふく射伝熱の割合は，試料の厚さが厚くなるほど，また，温度が高くなるほど大きくなり，例えば，As_2Se_3ガラスの場合，200℃ の温度では，厚さ5mmの場合で約20%，10mmの場合では約40%ものふく射伝熱が寄与している。これらの数値計算によって得られるふく射伝熱量を測定値から差し引くことによって伝導のみによる熱伝導率を算出する測定方法は，熱伝導率，比熱及び熱拡散率が同時に求まる連続加熱の非定常比較法を使用した。この方法は，測定試料を標準試料でサンドウィッチ状にはさみ，両側より一定速度で加熱し，一定時間毎に試料内の温度分布を測定して，繰返しのシシュレーション計算を行い，図2にあるように，熱伝導率，比熱及び熱拡散率を求めるものである。この方法によってカルコゲンガラスの熱伝導率，比熱を転移領域温度まで測定し，これらの値の温度依存性，転移領域における変化の模様，あるいは組成依存性などの検討を行うことにより，ガラス状態に対する知見を得る。一例としてAs_2S_3及びAs_2Se_3ガラスの熱伝導率の温度依存性の結果を図3にプロットしておく。

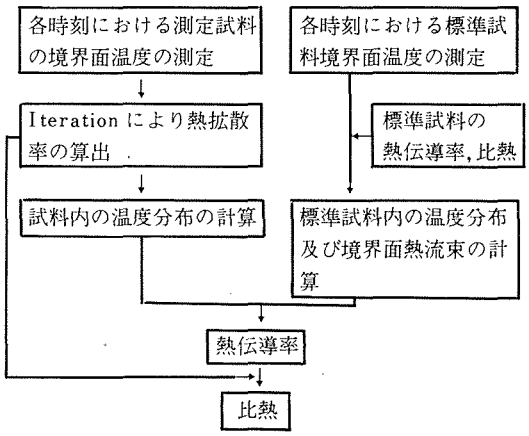


図2　熱伝導率，比熱の算出過程

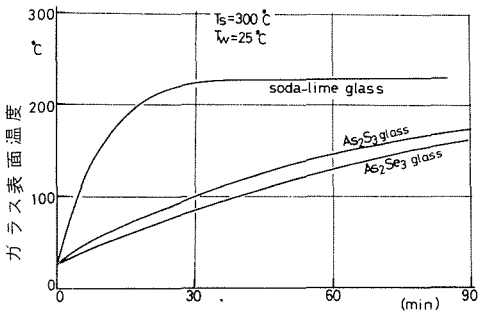


図1　ふく射加熱による温度応答曲線

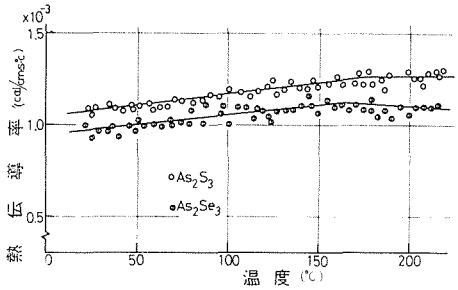


図3　As_2S_3，As_2Se_3ガラスの熱伝導率の温度依存性

水晶の相転移について

水晶は，573℃で原子の位置がわずかに変位することによって構造相転移を起す。このような相転移は変位型相転移と呼ばれている。変位型相転移は，ある格子振動の振動数が転移点の近くで零になることによって引起されることが分っている。この振動はソフトモードと呼ばれ，多くの実験によって確められてきた。水晶にもソフトモードがあることが分っているが，水晶の相転移がソフトモード理論によってどのように把握できるかを簡単に記したい。水晶は，図1のα_1あるいはα_2で示される原子位置から温度を高くするにつれて次第にβ位置に近付き，573℃ 以上ではβ位置の結晶構造をとる。原子は図の位置を中心に格子振動を行っているが，極低温では原子はポテンシャルエネルギーが最小の位置のまわりで微少振動するはずである。図1に見られるように，水晶はα_1とα_2で示される二つのポテンシャルエネルギーが最小の位置がある。したがって各原子をα_1からα_2方向に一斉に変位させる時，図2のポテンシャル曲線が得られる。

このポテンシャル中で，原子はどのように振動するかを考えよう。各原子の一斉の変位を図2のポテンシャル中に置かれた1個のボールにたとえると，低温ではボールに与えられたエネルギーは小さいので，ボールはα_1かα_2の近くで振動する。温度が高くなるにつれて振巾が増大し，振動の中心は次第にβの方向にずれる。更に高温になるとボールはついにβを越えて振動するようになり，振動中心はβになる。これが相転移である。

次に振動数の温度変化を考えよう。高温相を考える。ここではボールのエネルギーが小さくなるにつれてβを通過するのに時間がかかる。すなわち振動数は転移点に近付くに従って小さくなる。これがソフトモードである。今までは一つの格子振動だけを取出して古典的に考えた。

図 1

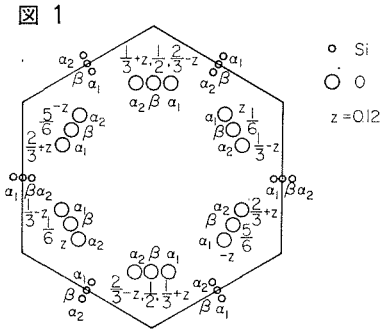
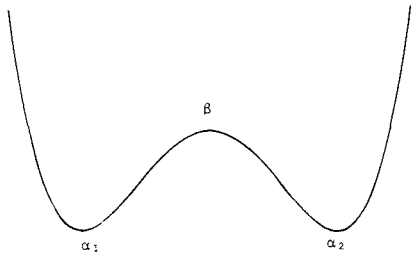


図 2



実際の結晶では多数の格子振動があり，互いに相互作用を及ぼすので，前述の説明はあまり正確ではないが，水晶の相転移を直感的に理解することができる。次に具体的な理論計算の手順とその結果を簡単に述べよう。格子の非調和振動の理論を用いると，自由エネルギーを温度T，β位置からα_1方向への変位η，一様なひずみ$u_{\alpha\beta}$の関数として書表わすことができる。これを$F(T, \eta, u_{\alpha\beta})$としよう。$\eta$及び$u_{\alpha\beta}$は各温度と与えられた外的条件の下で自由エネルギーを最小にする値を取る。したがって圧力を加えない状態では自由エネルギーの偏微分$\partial F/\partial\eta$及び$\partial F/\partial u_{\alpha\beta}$は零でなければならない。この二つの式より次の結果が得られる。ηのゆらぎを無視する近似では，ηは低温相で（To−T）に比例し（Toは 転移温度）高温相では零になる。$u_{\alpha\beta}$すなわち熱膨張は両相共に温度に対して直線的に変化し，転移点で折れ曲る。η及び$u_{\alpha\beta}$での2階微分より弾性率とソフトモードの振動数が求まる。ソフトモード振動数の2乗は$|T-To|$に比例し，弾性率C_{11}，C_{12}，C_{13}，C_{33}は転移点で飛びを示し，C_{44}，C_{66}は不変またC_{14}は低温相で(To−T)の平方根に比例し，高温相で零になるという結果を得た。温度での2階微分より求めた比熱は，低温相で温度に比例した異常を示す。これらの結果は実験を大まかに説明することができるが，転移温度の近くでは，実験とあまり一致しない。この不一致はηのゆらぎを考えることによって取除かれることが分った。圧力を加えた時の種々の物理量の変化も計算し，実験を定性的に説明することができた。

以上の考察から，水晶の相転移の機構及び転移点近傍での物理量の異常は，格子の非調和振動の理論により定性的に説明しうることが分った。

— 外部発表 —

※ 投　稿

表　題	発　表　者	掲　載　誌　等
Lifetime Spectra of Positrons in Deformed Ge	蔵元英一・竹内　伸 野口正安・千葉利信 津田惟雄	Appl. Phys. 4　41　(1974)
The Thermal and Electrcal Conductivities of LaB_6 at High Temperatures	田中高穂	J. Phys. C: Solid State Phys. 7　L 177　(1974)
Electron Diffraction Analysis of Al_2O_3 of Gamma-Type	山口成人	Z. Anal. Chem. 270　3　191 (1974)
Formation of Graphitizable Carbon from Polyfurfuryl Alcohol Under High Pressure	佐藤洋一郎・大橋晴夫 瀬高信雄	Am. Ceram. Soc. Bull. 53　3　261 (1974)
半導体検出器とそのX線回折法への応用	島津正司・中沢弘基	鉱物学雑誌　11　6　411　(1974)
チタン酸バリウムの湿式合成およびその誘電的性質	山村　博・白崎信一 高橋紘一郎・高木　実	日本化学会誌　7　1155　(1974)
The Standard Free Energy of the Formation of $LaFeO_3$ at 1204℃	君塚　昇・桂　敬	Bull. Chem. Soc. Japan 47　7　1801 (1974)
A New Pyrochlore System, $Pb(Ti_x \cdot Sn_{1-x})O_3$, and Its Transition to a Perovskite System	白崎信一・山村　博 村松国孝・高橋紘一郎	Bull. Chem. Soc. Japan 47　7　1568 (1974)
貫入粘度測定法における装置定数と貫入速度	渡辺昭輝	窯業協会誌　82　9　492　(1974)
Thermal Stability of α-Si_3N_4 in Si-N_2-O_2 System at 1730℃	猪股吉三	窯業協会誌　82　9　508　(1974)
Lattice-Dynamical Theory of Structural Phase Transition in Quartz	山本昭二	J. Phys. Soc. Japan 37　3　797 (1974)
Lead Trititanate	加藤克夫・川田　功 村松国孝	Acta Cryst. B 30　6　1634 (1974)
Large Bridgman Anvils and Mechanical Properties of Pyrophyllite	岡井　敏・吉本次一郎	High Temp. —High Pressures 5　675 (1973)
β－Si_3N_4－α－Si_3N_4－Si_2N_2O系の1,600℃以上における安定関係との加熱変化	猪股吉三	窯業協会誌　82　10　16　(1974)
Growth of LaOCl Crystalline Films	堀内繁雄・大島忠平	J. Cryst. Growth 23　239　(1974)
Note on the Aluminum Suboxides	山口成人	J. Appl. Phys. 45　7　3207 (1974)
New Compounds $Yb_2Fe_3O_7$ and $Lu_2Fe_3O_7$	君塚　昇・竹内章郎 笹田義夫・桂　敬	Solid State Commun. 15　7　1199 (1974)
Surface Structures of Aluminum Nitride Crystals	石井敏彦・佐藤忠夫 岩田　稔	Mineral. J. 7　4　384　(1974)
$BaWO_4$－II (A High-Pressure Form)	川田　功・加藤克夫 藤田武敏	Acta Cryst. B30　8　2069 (1974)

※ 口　頭

題　目	発　表　者	学・協会等	発表日
MgOの焼結性とフッ素イオン	池上隆康	フッ素化学討論会	11月1日
Zrの酸化還元接触作用を利用したFの間接定量	塩田　勝	日本分析化学会	11月3日
H_2O－P_2O_5－Na_2O－SiO_2系における石英相への燐の固溶	内田吉茂・広田和士	人工鉱物討論会	11月6日
H_2O－SiO_2系におけるトリジマイトから石英への転移	広田和士	人工鉱物討論会	11月6日
Anatase(TiO_2) 単結晶の水熱育成 (I)	泉富士夫・藤木良規	人工鉱物討論会	11月6日
フラックス法によるYAG単結晶の合成	進藤　勇・宮沢靖人	人工鉱物討論会	11月7日
YAG単結晶中の線状欠陥について	小松　啓・進藤　勇 宮沢靖人・本間　茂 北村健二	人工鉱物討論会	11月7日
合成フェナサイト結晶に見られる双晶について	進藤　勇・児島弘直 小松　啓	人工鉱物討論会	11月7日
電界中におけるトリジマイトの加熱変化	貫井昭彦・畑野東一 下平高次郎	人工鉱物討論会	11月7日
酸素含有量の少ないα－Si_3N_4の合成	木島弋倫・田中広吉 瀬高信雄	人工鉱物討論会	11月7日
Rutile(TiO_2) 単結晶のフラックス育成	藤木良規・泉富士夫	人工鉱物討論会	11月7日
化学輸送法による二酸化ニオブ単結晶の育成	小玉博志・後藤　優	人工鉱物討論会	11月7日

酸素含有量の少ない$\alpha-Si_3N_4$の結晶構造	田中広吉・加藤克夫 井上善三郎・木島弋倫 川田　功	人工鉱物討論会	11月7日
化学輸送法によるV_3S_4結晶の育成	佐伯昌宣・石井紀彦 小野田みつ子・芝田研爾 中平光興	人工鉱物討論会	11月7日
立方晶型窒化ほう素の表面観察	佐藤忠夫・福長　脩 岩田　稔・平岡秀雄	人工鉱物討論会	11月7日
バイアス高周波法によるアルミニウムのスパッタリング	畑野東一	日本真空協会	11月18日
蒸着膜の厚さの影響について	藤木良規	EPMA総合研究シンポジウム	11月19日
マグネトプランバイトの表面微構造	小松　啓	日本結晶成長学会	11月25日
フラックス法によるYAGの結晶育成	宮沢靖人・進藤　勇 小松　啓・本間　茂	日本結晶成長学会	11月25日
Flux grown YAGの欠陥について	本間　茂・森　泰道 進藤　勇・宮沢靖人 小松　啓・北村健二	日本結晶成長学会	11月25日
分割ガードル型高温高圧装置	福長　脩	高圧国際会議	11月26日
$\alpha-Si_3N_4$の単結晶成長に及ぼす不純物効果	木島弋倫	日本結晶成長学会	11月26日
Nb_2O_{5-x}および$PbTi_3O_7$結晶の1000kV電顕格子像	堀内繁雄・松井良夫 村松国孝	日本結晶学会	11月28日
Pressure Dependence of the Structural−Phase−Transition Temperature in $SrTiO_3$ and $KMnF_3$	岡井敏・吉本次一郎	高圧国際会議	11月28日
Cubic　BNの合成	福長　脩・佐藤忠夫 岩田　稔・平岡秀雄	高圧国際会議	11月29日
$YbFe_2O_4$の結晶構造	川田　功・加藤克夫 君塚　昇・桂　敬	結晶学会年会	11月30日
BN, ダイヤモンドにおける黒鉛⇌ダイヤモンド型転移	福長　脩・山岡信夫 遠藤　忠・赤石　実 平岡秀雄	圧力誘起の固相転移に関するシンポジウム	12月2日

★ MEMO ★

運営会議

12月13日，第53回運営会議が「酸化けい素に関する研究の進渉状況について」の議題で開催された。

研究会

シリカ研究会（第6回），12月10日，「微量成分によるPhase Diagramの変化について，X線によるシリカの溶融状況」の議題で開催された。

アルミナ研究会（第4回），12月11日，「アルミナの無機化学について」の議題で開催され，討論が行われた。

窒化けい素研究会（第5回），12月16日，12月17日，「電界イオン顕微鏡の最近の応用（SiCも含めて）」の議題で，大阪大学産業科学研究所の中村勝吾教授を招いて講演が行われた。

結晶成長研究会（第2回），12月19日，「単結晶引上法の実際と問題点」の議題で開催され，討論が行われた。

チタニア研究会（第1回），12月19日，「チタニア研究の現状について」の議題で開催され，討論が行われた。

学位授与

氏　　名	論　　文　　名	授与年月日	授与大学名	学位名
井上善三郎	A Systematic Method of Generating Layer Sequences for SiC Polytypes	昭和49年10月7日	東京大学	理学博士
石井　敏彦	Study of the Growth of Single Crystals of Aluminum Nitride	昭和49年12月9日	東京大学	理学博士

発行日　昭和50年2月1日　第31号
編集・発行　科学技術庁　無機材質研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
〒300−31　茨城県新治郡桜村大字倉掛
電　話　0298−57−3351