

無機材研ニュース

第 3 号

昭和 44 年 1 月

酸化ベリリウム(第二研究グループ)の研究概要

第2研究グループは、酸化ベリリウム(BeO)に関する研究を行なうために昭和42年度から発足し現在定員は9名である。

本研究所で BeO をグループ研究の対象として選んだのは、次のような根拠が認められたからであった。

(1) BeO は、後述するような多くの優れた性質があり、工業材料としての将来性が極めて大きいこと。

(2) BeO に関する研究を推進するには、化学的、物理的および特に極めて高温の領域での、多くの問題を解決していかなければならないが、これらはいずれも酸化マグネシウム(MgO)その他いくつかの純酸化物セラミックスといわれる材料の基礎科学的研究と共通するところが多く、それらの発展にも間接的に寄与できると考えられること。

(3) BeO は強い毒性を有し、その取扱いにはかなりの設備が必要であるから一般の研究室では扱いにくいこと。

I. BeO(ベリリア)の主な性質と用途

既存の材料に見られなかったいくつかの特性がある。その主な性質は、熱伝導度が極めて高い——室温で $0.67 \text{ cal/cm, sec, } ^\circ\text{C}$ (アルミニウムよりやや高い)——、優れた電気絶縁性がある——比抵抗は $1,000^\circ\text{C}$ で $9 \times 10^{13} \Omega\text{-cm}$, $2,000^\circ\text{C}$ で $8 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ ——、耐熱性が大きい——融点は $2,570^\circ \pm 30^\circ\text{C}$ ——などであり、さらに、比較的軽いこと、十分な強度と硬度を有すること、極超短波に対する良好な透過性があること、熱衝撃に強いこと、水蒸気やフッ化水素などを除けば高温で化学的に安定であること、放射線の損傷作用に対して

かなり強い抵抗性を持たせ得ることなどがある。これらの各特性は、例えば熱伝導性と電気絶縁性というように組合わせて見ると一層よくその利用価値の高いことが分る。

またさらに、BeO は熱中性子の吸収が極めて小さく、高速中性子を有効に減速する能力が高いなど優れた核特性を有しているので、前記の諸特性と合わせて、高温ガス冷却形式の原子炉、あるいは宇宙飛行用の噴射推進原子炉の減速材、反射材あるいは燃料分散材として囁目されている。

原子炉用のほかに BeO の用途は、最近先進国においては急に拡大しつつある。比較的軽いということや前記諸特性のためにロケットや宇宙船で盛んに用いられる。また、電子工業も BeO の有望な需要先になっており、熱伝導性と電気絶縁性の良さから大型真空管、アンテナ窓、その他多くの電子装置の構成要素や熱吸収あるいは放熱用部品、放射に強いシールド材などとして注目されている。

その他、るつぼや熱電対の保護管など高温実験用磁器製品として、あるいは溶融アルミニウムを取扱うパイプその他冶金工業の分野においても用途が考えられている。

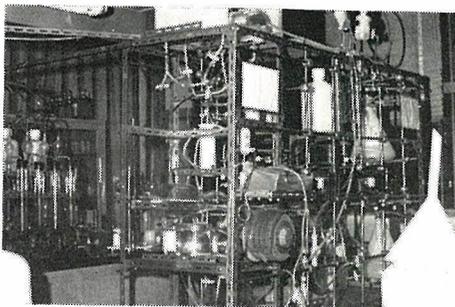


Fig 1. 連続溶媒抽出装置

II. BeO研究の問題点

背景は一般の酸化物セラミックスの場合と一致するのであるが、問題点は大きく2~3のカテゴリーに分けて考えられる。すなわちその一つは、化学的純度の問題であり、第2番目は、組織に関する問題である。もちろん他にも種々の問題はあ

まず、純度が重要なことはいうまでもないことで、微量の不純物が混入しているだけで、その本来の性質が隠ぺいされてしまうことは他の材料でもしばしば体験されているところである。よって、基礎科学的に確かないいわゆる本来そのものに具わっている特性を把握するための実験試料としてもできる限り高純度のものを調製することが絶対に必要なことは改めて論ずるまでもない。問題は純度の目標をどのあたりに置くかということとなる。特別な根拠はないが、半導体における程の超高純度はすぐには難かしいので、従来すでに市販されているものの純度など勘案して一応4~5ナインを目指すべく考えている。そして高純度物質を得ることは本研究最大の目標の一つであるから、本グループにおいても可能な限り高純度の BeO を調製することを第一の目標としている。

第2のカテゴリーでいう組織とは、多結晶体における結晶粒子（あるいは結晶子）の大きさ、形状、配向性および気孔率などによって決まるもので、しばしばこれらを総称して微構造という。もちろんさらに微細な結晶格子中にある欠陥あるいは歪を含めて考える必要のあることも多い。

蒸気圧、比熱、融点、密度（真）、表面張力やさらに平衡的化学性などの諸性質は、このような組織の影響を比較的（実際にはほとんど）受けないと見なせるが、熱伝導、電気伝導、熱膨張、弾性などは大きな影響を受ける。特に機械的強度、動的化学反応性、クリープなどはそれが最も著しい。従って、これらの諸性質を記載するデータには、そのものがどんな組織をもっているか付記されていないと、他のデータと比較するとき、使いものにならない。

ところで、このように重要な組織は、共存（添加）す

る微量の成分（純度）によっても変わるが、使用原料の生成履歴を含めて、広く製造方法により定まる。金属材料のように後から加工その他の処理によって改質することは一般に難かしいので、このような問題点をカバーし解明する研究が、基礎科学的にも工業技術的にも極めて必要となるのである。

第3のカテゴリーは、このようにして得られる素性の明らかな試料を用いて物理的、化学的な性質を正確に測定しデータを蓄積していく問題である。BeO のように高い温度で用いられることの多い材質では、多くの性質を非常な高温で測定する必要が生じ、ここにまた難かしいがしかし大切な問題がある。さらに組織の影響を間接的に明らかにし基礎的性質を知るために単結晶や欠陥のないヒゲ結晶の調製なども必要となってくる。

III. 研究計画

上記のような目標と問題点に対し、第2研究グループは以下に逐次紹介するような諸課題を取り上げ、互いに有機的な関連を保ちながら研究を進めている。最初は必要な研究装置や設備の整備、調整から始め、その完了を待って本格的な研究に入っている。新しく組立てた装置が多くその調整に苦心しているところもあるが、かなりの成果を収めている課題もある。高純度 BeO 試料の自主的な調製も大体軌道に乗り、研究の体制ができたので近く大きな進展が見られると期待されている。

現在進行中の研究の内容は次のようである。

1. 高純度ベリリウム塩の調製に関する研究

BeO は、各種ベリリウム塩、有機ベリリウム化合物の熱分解あるいは熱分解酸化によって得られる。また、ベリリウム金属の酸化によっても得られる筈である。従って、それらの高純度のものを調製することが必要である。われわれは、まず高純度の Be^{2+} 水溶液を得るために溶媒抽出法に着目して研究を進めている。

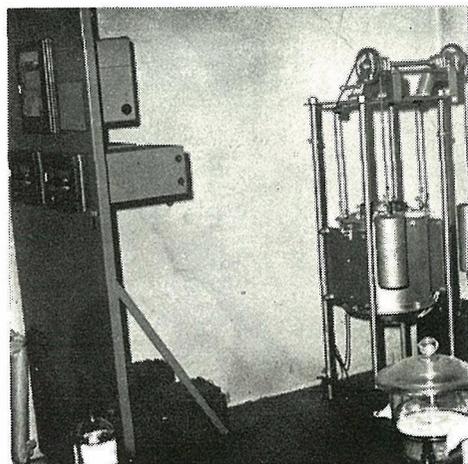


Fig 2. 単結晶合成炉

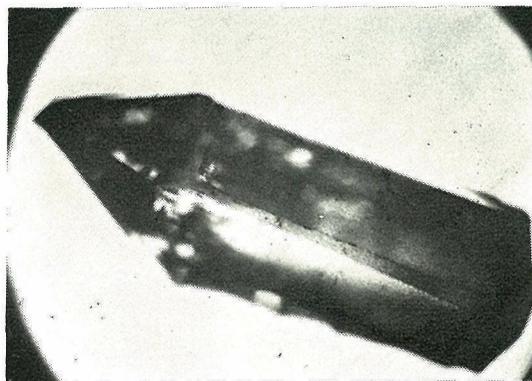


Fig 3. BeO 単結晶

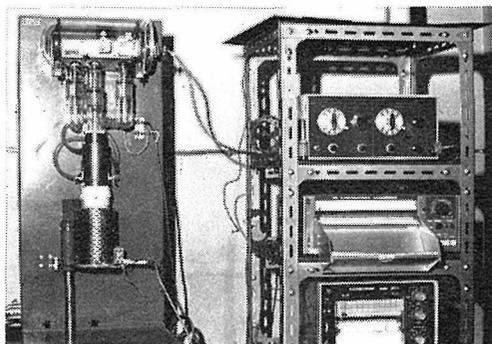


Fig 4. 高感度熱天秤

(a) 溶媒抽出法の基礎的研究

やや不純な Be^{2+} 水溶液に EDTA (エチレンジアミンテトラ酢酸) をあらかじめ混合し不純物イオンを安定なキレート化合物として水溶液相中にとどめ、 Be^{2+} のみを有機金属錯体として有機溶媒中に分配抽出させる方法につき PH, Be^{2+} 濃度, 抽出率, 分配比など基礎的条件を詳しく研究している。有機相に移った Be^{2+} を酸により逆抽出しさらに均一沈殿法によりベリリウム塩とする方法も研究している。一応十分な成果が得られたので、さらにこの方法を用いて各種の高純度のベリリウム塩を作り、他の研究の試料として提供するように作業を急いでいる。

(b) 溶媒抽出法の化学工学的研究

上記の基礎研究の結果を活用し高純度ベリリウム塩を安定した状態でかなりの量まで調製できるようにするために、ミキサーセトラーを中心とした連続溶媒抽出装置を設置し研究を進めている。この装置は、一部手動を用いるが大体自動化されている。Fig 1. はその外観である。この装置を無塵室中で運転することにより近い将来、十分高純度のベリリウム塩が (BeO も) かなりの

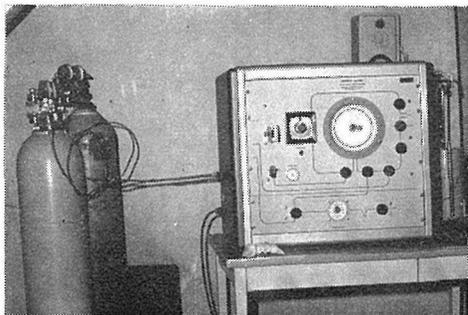


Fig 5. ソアーベッド装置 (粉体表面積測定器)

量、自由に供給できるものと期待されている。

2. BeO 薄膜の研究

基板の種類, 温度, ガス濃度などを変化できるスパッタリング装置を用い, スパッタ速度なども変えて BeO 薄膜を形成させ, 各条件の影響を主として電子顕微鏡, 電子回折により検討する。将来, それらの表面状態をも研究していく計画である。当面は焼結機構解明の一翼を分担するために薄膜の厚さを粒子径と見合わせて, それらを加熱しながら表面張力により凝集していく過程を追跡して研究する。なお, 真空蒸着法による研究も検討中であるが, 現状はいずれも装置が未完成であるので各種の準備をしている。

3. BeO 単結晶の育成研究

$\text{MoO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ 系溶融塩を溶媒とし, 人工水晶と同様に温度差を保つ方法により単結晶を育成する方法の研究をしている。予備的研究として, Fig 2. の合成炉を用いて, まず徐冷法を行ない, 1~2 mm の単結晶を多数得ている。Fig 3. にはそれらの1例を示す。これらを種結晶として, 更に大きな単結晶に生長させる方法に関し研究している。

別に水熱法による単結晶育成の研究をするための装置を準備中である。

4. BeO 粉体の焼結に関する研究

(a) BeO 粉体の研究

1—(a) の研究により提供される高純度のベリリウム塩を用いて分解条件と得られる BeO の粒子の状態との関連性を研究している。研究にはカーン社の高感度熱天秤 (Fig 4), アミンコ社のソアーベッド装置 (Fig 5) を活用し X 線や電子顕微鏡による方法と合わせて, 出発原料—分解条件—粉末の相関関係を正しく把握するための研究を進めている。

(b) 焼結過程の動力学的研究

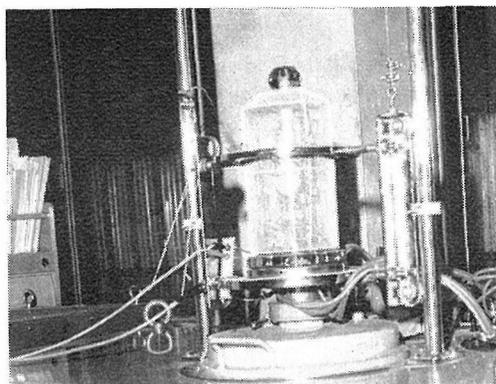


Fig 6. 焼結機構解析装置

焼結過程は初期、中期、末期に分けて考えるのが、便利であり、収縮による速度解析、首部（ネック）の成長、粒子成長など種々の研究方法がある。現在は高温熱膨張計を改造した焼結機構解析装置（Fig 6）を用いて、まず易焼結性 BeO 粉末の初期焼結過程の研究を行なっている。そして易焼結性粒子の焼結過程の特徴を明らかにしたが、さらに難焼結性その他各種の BeO 粉末についても詳しい研究を行ない相互に比較し焼結機構を詳しく解明していく計画である。

5. BeO の物性に関する研究

(a) 熱伝導度の研究

BeO 単結晶の結晶軸方向別の熱伝導度を正確に測定することを目標として、正弦波変調電子ビーム方式による温度伝導度の測定装置（Fig 7）を用いて研究を行なっている。現在装置の調整とタングステン(W)、酸化マグネシウム (MgO) など標準物質を用いて 2,000°C 以上に至るまでの測定を行ない、精度の検定などを行っているが、大型単結晶試料が作製され次第、その測定にとりかかることになっている。もちろん多結晶試料あるいは

さらに SiC など他の材質の測定をも進めていく計画である。

(b) BeO の高温クリープの研究

すぐに使えるような市販装置がないので、その原型となる装置を開発するための研究からとりかかっている。

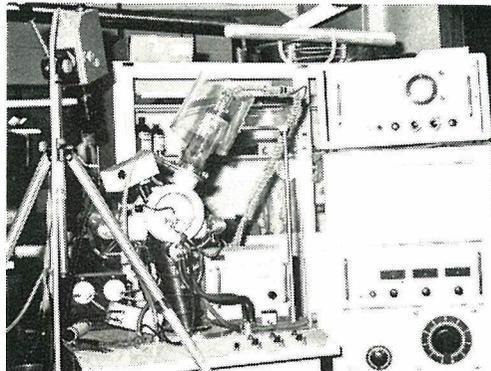


Fig 7. 高温度伝導率測定装置

「固体の反応性に関する第6回国際シンポジウム」 に参加して

第3研究グループ 中平 光興
総合研究官

3年毎に開催されるこのシンポジウムは、今年第6回目をむかえ、アメリカ・ニューヨーク州スケネクタデーのゼネラル・エレクトリック社の中央研究所で開かれた。集まった研究者約200名、討論された論文は約80である。ちょうどチェコ問題が起これ、ソヴィエト等からの参加は急に取り消された。この事件の起こる前にチェコを出発していた Bergstein は、幸いに参加できて“Spinel, $Cu_{0.5} Mn_x Fe_{2.5-x} O_{4+y}$ ”の討論の中心となることができた。ロビーでの雑談の一つはなんとといってもこのチェコ問題であったことはもちろんである。

国際会議というものが次第に大きくなるにつれてその当初の目的——真に科学的知識の交換——からずれ、フェスティバル的になってきているが、それと同時にできるだけ実質的な討論をめざしたいいわゆる小集会が、また国際的な規模で開かれることが多くなってきた。この会はこの後者に属し、あらかじめトピックスの中心を選び、審査委員会で申込まれた論文のスクリーニングを行

ない、その結果約90編の論文の全文をプリプリントとして約一ヶ月前に登録者全員にくばられた。従って会議はもっぱら討論を中心として進み、会場およびロビーでの討論は実に活発に行なわれた。いわば金を使ってでも参加する価値のあるものであった。そして会のこうした性格上いわゆる“Ticket to the Conference”型のものが全然なかったのは気持ちのよいものであった。

会は八つのセッションにわけられ、そのそれぞれは Plenary lecture ではじまる。今ここに会のトピックスの傾向を示すためそれらをあげる。

- (1) A. D. Wadsley: Crystallographic shear and planar faults in solids.
- (2) M. Kahlweit: On the kinetics of precipitation.
- (3) P. W. M. Jacobs: Thermal and photochemical decomposition reactions of inorganic solids.
- (4) K. Häuffe: Corrosion of metals in gases and aqueous solutions.

- (5) M. E. Jones: The epitaxial growth of semiconductors.
- (6) H. Schmalzreid: Chemical reactions between crystalline solids.
- (7) W. B. Hillig: Glass as a medium for controlling physico-chemical reactions.
- (8) C. Rooymans: Chemical processes and high pressure systems.

固相反応といえば元来は窯業研究の分野で育ってきたものだが、ここ十数年の発展やまたこの会の主題「固相反応における点欠陥の役割」ということもあって、固体化学的ないし固体物理的なアプローチが殆んどすべての討論の中心であった。またとりあげられている物質に目を向けると磁気的ないし電気的性質との関連性とも連なっているせいもあるが、遷移元素や稀土類の化合物が半数以上もしめており、一つの世界的な傾向としてうなづけるものがある。

焼結や熱分解の研究も上述のように、より固体化学的な面に重心がおかれ、それが従来より巨視的な方法や議論とどのような結びつきに至るかに多くの人々の努力が向けられている。私自身非常に興味をおぼえたのはオランダのフィリップスの Reijnen の“Non-stoichiometry and sintering of ionic solids”や Jacobs の plenary lecture (3)で、ことに後者は従来定性的に観察、議論されていたいわゆる topotaxy (もとの固体とそれから変わった固体との間の構造的な関係)の現象を、分子軌道のつくりやすさという概念を導入して考えようとしているのが印象的であった。

国際会議というものは、また同時に国境を越えた個人的交流の場でもある。会場のロビーやまた同じ宿にとまり、同じ釜の飯をたべ、単に科学的な議論でなく、それぞれの国の日常生活や感覚の違いが入り乱れて一つの統一体を作り得るのもこうした共通の目標をもった小さな研究集会ではじめてたくらむことなく自然とできること

であると思った。ちょうどシカゴの民主党大会の様子が TV で再放送され、その混乱ぶりと警棒の雨は、人々の間に日本の全学連と機動隊との話題をとりあげる機会ともなったのである。

私自身は、アルコールは飲めないでスケネクタデーの夜景には余り関心はなかったが、人々の話ではしよせん小さな町にすぎないとのこと。それよりも会の途中であった Lake George の遊覧船上の半日やゴルフクラブでの Clam steam の会等が、会議での肩のこる議論から解放された人々の楽しさがあふれたものであった。ユーモアのクライマックスは、会の組織や進行に絶大の努力をはらった Prof. Mitchell や Drs. Roberts および DeVries の三人にオリンピックメダルに似た努力メダルが Clam steam の会なかばに贈られた時である。事実、この会の委員長である Prof. Mitchell の努力はたいへんなもので、会議で入り乱れる討論を整理し、一分の隙もなく会を進行させた活動は、私達自身国際会議を主催する場合のよい参考にもなったし、またこの年になって(写真参照)はじめて結婚したという彼の活力をまざまざとみせつけられたものでもあった。



写真は Hero の名称を与えられた会の三人の世話役：右から Prof. J. W. Mitchell (バージニア大学), Dr. R. W. Roberts (G. E.) および Dr. R. C. DeVries. (G. E.)

研究発表

* 誌上

題 目	発 表 者	誌 名 等
The direct observation of a cluster of screw dislocations in silicon carbide	猪股 吉三 小松 啓 三友 護 井上善三郎	J. Crystal Growth '68年10月号
昇華法による SiC 結晶の成長過程	猪股 吉三 三友 護 井上善三郎 田中 広吉	窯業協会誌 43年10月号

* 口頭

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
2 H型 α -SiC whisker の気相成長について	瀬高 信雄	化学関係学協会 連合大会 (仙台市)	43. 10. 1
サリチリデンアミノ-2-フェノールを用いる銅の抽出吸光光度定量	石井 一	日本分析学会 (広島市)	10. 7
水銀-ビリジン錯体として抽出後ジチゾン発色による微量塩素の間接吸光光度定量	〃	〃	〃
気相反応法による β -SiC whisker の成長について	瀬高 信雄	人工鉱物討論会 (名古屋市)	11. 5
昇華法による SiC 結晶, 特に初晶について	三友 護	〃	〃
SiC 単結晶の育成温度とその多形との関係	井上善三郎	〃	〃

《MEMO》

運営会議

11月4日, 第17回運営会議が開催され, 各研究グループの研究の進捗状況について説明があり, 意見の交換が行なわれた。

研究会

11月29日, 炭化けい素研究会 (第3回) が開催され, SiC 結晶のポリタイプの熱的安定性, 成長機構などについて意見の交換が行なわれた。

民間研究所長との懇談会

10月24日, 当所の研究と関連する12の民間研究所長と懇談を行なった。当日出席した研究所長は次のとおり。

旭硝子(株)研究所長

石川島播磨重工業(株)技術研究所長

小野田セメント(株)中央研究所長

昭和電工(株)中央研究所長

ソニー(株)研究所長

東京芝浦電気(株)中央研究所長

日本セメント(株)研究所長

日本電気(株)中央研究所長

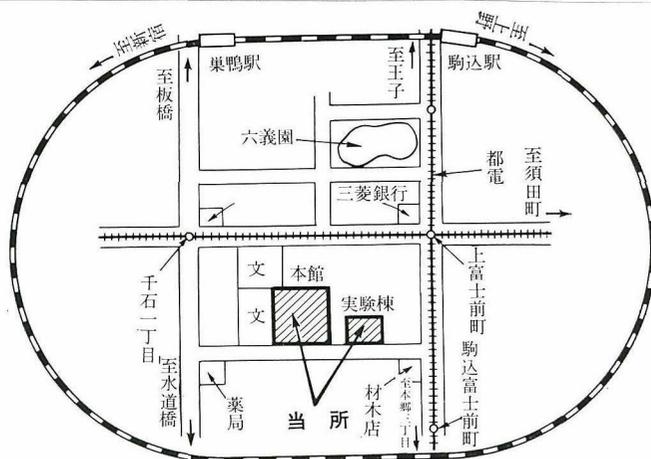
(株)日立製作所中央研究所長

富士製鉄(株)中央研究所長

三井金属鉱業(株)中央研究所長

三菱原子力工業(株)研究所長

本研究所案内略図



編集・発行

科学技術庁無機材質研究所
〒113
東京都文京区本駒込2の29 電話 03 (944) 5371

発行日 昭和44年1月1日 第3号