

複合マグネシウム酸化物に 関する研究

1 9 8 2

科 学 技 術 庁

無機材質研究所研究報告書第30号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1. 1 はじめに	1
1. 2 研究概要	1
1. 3 研究グループ構成員及び執筆分担	3
1. 4 研究会	3
2. MgO-M _x O _y 系の焼結に関する研究	5
2. 1 出発母塩の製法	5
2. 2 MgOの粉末特性評価	8
2. 3 MgOの粉末特性と焼結性	10
2. 4 易焼結性MgAl ₂ O ₄ 粉末の作成	12
2. 5 MgAl ₂ O ₄ 粉末の仮焼条件と焼結性	12
2. 6 焼結過程における粒成長の理論的解析	13
3. MgO-M _x O _y 系の酸素拡散と点欠陥構造に関する研究	18
3. 1 酸素拡散係数の測定法	18
3. 2 多結晶体の体積拡散係数の算定法	18
3. 3 転位と酸素拡散	19
3. 4 不純物添加に伴う点欠陥構造の消長	20
3. 5 点欠陥の非平衡性	21
3. 6 MgAl _{2-<i>x</i>} Fe _{<i>x</i>} O ₄ スピネル固溶体のメスバウアー無反跳分率と酸素拡散	22
4. スピネル系の磁性に関する研究	28
4. 1 リチウム固溶亜鉛フェライトにおける酸素欠陥	28
4. 2 ニッケルフェライトーカルシウムフェライト系における磁氣的性質	33
4. 3 非平衡欠陥を有するニッケルフェライトの磁氣的性質	35
4. 4 Li _{0.5} Fe _{2.5} O ₄ -LiFeMe ⁴⁺ O ₄ 系の磁氣的性質	40
4. 5 新化合物LiFeSnO ₄ の構造	42
5. MgO-M _x O _y 系セラミックスの微細構造に関する研究	45
5. 1 転位観察の問題点	45
5. 2 MgOの高クリープと転位	45
5. 3 MgOのポリゴン化の機構	50
5. 4 転位の熱的安定性	54
6. CoO-MgO-Al ₂ O ₃ 系状態図	56
6. 1 CoO-Al ₂ O ₃ 系状態図	56

6. 2	CoO-MgO-Al ₂ O ₃ スピネルへのAl ₂ O ₃ の固溶限界	57
6. 3	MgOへのAl ₂ O ₃ の固溶	58
7.	関連化合物に関する研究	60
7. 1	セラミックスの微細構造	60
7. 2	ZnO不純物添加ZnOの酸素拡散と欠陥構造	63
7. 3	PZTのポーリング下での構造変化	65
7. 4	イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)の欠陥構造	67
8.	将来の展望	69
9.	研究成果	71
9. 1	研究発表	71
9. 2	特許出願	74

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は、当研究所の第1研究グループが複合マグネシウム酸化物 ($\text{MgO-M}_x\text{O}_y$) を研究題目として取り上げ、昭和52年4月から昭和57年3月まで行った研究の概要である。研究成果の多くは既発表となっているが、未発表のものも数多く残されており、これらは漸次適当な論文誌に公表される予定である。

本研究で取り扱った材質は、 M_xO_y として各種不純物を想定した不純物添加 MgO と、 M_xO_y に Al_2O_3 、 Fe_2O_3 を与えた各種スピネル系である。前者は耐火物を始めとする構造材料としての利用を、後者は磁気ヘッド材を始めとする磁性材料としての利用を目標としている。ただ、この種の磁性材料を電子セラミックス材料としてみた場合、その範囲があまりにも限定されており、電子材料にまつわる多くの重要な問題の解決をせまられる場合、どうしても関連化合物についての検討が必要となった。この様な要請に従って、各種ペロブスカイト化合物や酸化亜鉛及びイットリウムアルミニウムガーネット (YAG) が関連化合物として取り挙げられている。

セラミックスの開発、基礎研究において最も重要な問題は合成⇄組織・構造⇄特性の三者の関係を正確に確立することにある。最近の電子セラミックス、セラミックス構造材料の開発ポテンシャルはかなりの水準にあるが、組織・構造の学理的整理が不十分なために、これら材料の更に大きな展開の障害になっている。特に構造についての適切なキャラクタリゼーションは、セラミックス研究の中で最も立ち遅れており、従って当グループの5年間を通じて、点欠陥構造、転位構造、非平衡構造、組成変動、粒界構造、不純物添加構造、不均一組織などの高次構造にまず注目し、この理解を通して、特性の正確な理解を目指す様な研究手法が採られている。

一方、セラミックスの合成についていえば、粉末合成⇄粉末特性⇄焼結操作⇄セラミックスの生

成の四者の相関性についての理解は十分なものではない。一般にはファインセラミックスの作成は市販品の粉末から出発するが多いが、これでは適切な構造制御を行うことが出来ない。また焼結技術はファインセラミックス作成の根幹をなすものであるが、このことについての理解、特に粒成長と緻密化との関係、不純物添加に伴う焼結性の変化、拡散と焼結との関係、粉末特性と焼結との関係などの大問題についての学理的理解は極めて不十分なものである。従って当研究におけるもう一つの重点は、粉末特性の制御及び焼結の本質についての理解に置かれている。

1.2 研究概要

固体の焼結性は原料粉末の特性と高温における拡散特性に関係している。同じ体積拡散特性を示す物質でも、粉末特性が変わると焼結性は多かれ少かれ変化する。従って焼結現象を理解するには上記二要因を常に考慮する必要がある。従って当研究の大きな目標を易焼結粉末の作成に置かれた。その結果 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を Na_2CO_3 水溶液中に加える簡単な方式がすぐれた粉末作成に有効であることが示された。その粉末特性、特に二次粒子と一次粒子の存在比や粒径は、沈殿状況や仮焼条件によって大幅に変化し、焼結性を左右することが判明した。

この様な高純度の良好な粉末特性を有する MgO 粉末に $<1000\text{ppm}$ 程度の Si などの添加物を加えて焼結することによって、驚くほど低温度で透明に近い MgO 焼結体が作成された。 Si 添加の有効性は、 Si 添加体の酸素の自己拡散係数の増大と密接に関係することも示された。従来透光性 MgO の作成は弗素化合物の微量添加によって可能であることが示されて来たが、本研究では、これとは本質的に異なる方式で達成されたと言う点で大きな意義があると思われる。

この様な透光性セラミックスの合成は関連化合物 ZnO についても始めて成功している。これも粉末特性制御と拡散特性制御を常に考慮した結果と

解せられる。

一方焼結過程では緻密化と粒成長が相関連して起る。緻密化についての速度式は数多く提案されて来たが、粒成長速度式については現在まで見るべき成果がなかった。当研究では、前グループにおいて緻密化と粒成長との関係についての定量化に始めて成功した基盤に立って、粒成長それ自体について新しい速度式を提案している。この辺のことが第2章に総括されている。

上記焼結現象は高温での自己拡散特性に関係している。従来焼結の動力学は主として単結晶について得られた自己拡散係数のデータを使って解析されて来た。焼結の動力学研究は古くからセラミックス研究の主流を形成していて、無数の報告が見られる。この様な状況下において、当研究の重要なポイントは、MgO系に限らず多くの酸化物系の拡散特性は、単結晶の場合と焼結過程での多結晶体では本質的に異っていることの発見に関係している。この様な焼結過程での拡散特性をもって、焼結現象を理解することはけだし当然で、実際MgOに不純物を添加した系を始め多くの系について、この様な拡散特性によって緻密化速度、粒成長速度を矛盾なく説明できることが結論されている。

一方多結晶体の拡散には体積拡散と粒界拡散が含まれている。その他に粒界厚さが拡散特性を考える場合重要である。従来、多結晶体の拡散実験のデータから体積拡散係数を求めることはそれほど簡単なことではなかったが、本研究では、多結晶粒子の粒径を変えて得られる拡散データを解析することによって、体積拡散係数を求めることに成功している。

自己拡散係数のデータは高温反応解析に有効であるのみならず、セラミックスの点欠陥構造のキャラクタリゼーションのためにも極めて有効である。固体の物理的、化学的性質の中で、点欠陥構造に依存しない例は極めて少ない。特に材料の特性を高めたり、改善する場合不純物を添加することを常とし、これは添加によって点欠陥構造を制御することに関係している。当研究では、点欠陥構造の熱的安定性や非平衡性に着目し、点欠陥構造の消長を従来のVerweyやKrögerの考え方と別な視点から検討されている。更に点欠陥の非平衡性に関して、僅かな不純物添加によって一度高

温で発生した酸素空孔が非平衡的に安定化する場合と、そうでない場合とがあることを始めて明らかにし、将来の点欠陥制御に重要な観点を提供することとなった。

この様な点欠陥の高温における消長は基本的にはその系の化学結合強度に関係しており、当研究ではMgAl₂O₄-MgFe₂O₄系について、その化学結合性をメスバウアースペクトルの無反跳分率を測定して決定し、これと酸素空孔の発生状況との関係について新しいデータを提供している。以上の結果が第3章にまとめられている。

第4章では多くのスピネル系、リチウム添加ZnFe₂O₄系、NiFe₂O₄-CaFe₂O₄固溶系、NiFe₂O₄、Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄-LiFeMe⁴⁺O₄系の磁性に係る問題を総括している。従来スピネル系磁性体にしろ、Liを含むマイクロ波用材料にしろ、構造のキャラクタリゼーションについて研究は大変遅れをとっており、その結果磁性の本質がどのような構造に由来するかについてはっきりしたイメージがない場合が極めて多いのである。この様な状況下において、当研究では構造のキャラクタリゼーションに重点が置かれている。その結果NiFe₂O₄-CaFe₂O₄系においていわゆるGorter流の単純な考え方で磁性を理解することは難しいこと、つまりもっと複雑な欠陥構造の考慮を必要とすることが明らかになった。更にNiFe₂O₄の磁性はその合成条件によってかなり変化し、磁性に及ぼす諸構造の中で格子歪の存在が特に大切であることが明確になったのである。マイクロ波用材料については新化合物LiFeSnO₄の単離に始めて成功しており、新しい磁性材料としての展開が期待されている。

第5章ではMgOの高クリープと転位、ポリゴン化の機構、転位の熱的安定性を取り扱っている。単結晶MgOを高温に加熱すると、0.5~数10 μ mのポリゴンが生成するが、この過程は酸素の自己拡散によって支配されることが明らかにされている。この様な単結晶を更に高温1900℃以上で加熱すると多結晶化が起こり、この様に多結晶化した転位網には不動転位が生成し、外力に対して安定に存在することが結論された。

第6章ではCoO-Al₂O₃-MgO系の相関係についての実験結果を報告している。この系は顔料、サーミスタ材料として重要なものである。

第7章ではZnO, ペロブスカイト, YAGなど関連化合物電子セラミックスについての新しい研究結果が示されている。Bi-ZnO系バリスターの粒界には不純物の沈殿はないが, Biの濃縮した数10Åの薄層が存在すること, ZnOの酸素の自己拡散特性は三つの温度領域によって特長づけられ低温側から外因性領域, ショットキー欠陥の生成域, 酸素空孔の生成域と結論された。この様な三領域が存在する事実に基いて, この種n型半導体が格子間機構ではなく酸素空孔機構によるものと推定された。

PZTは代表的圧電体であるが, その特性の時間変化(エージング効果)の原因について適確な結論は出されていなかった。本研究では相境界組成のPZTをポーリング後, 1年間放置すると正方晶と三方晶が共存する事実を認め, これが電場下での転移の生起と転移核の成長によることが判明し, この様な共存の進行が圧電体のエージング効果の原因の一つと考えられた。

イットリウムアルミニウムガーネットはレーザーホストなど実用上極めて大切な材質であるが, その合成条件と点欠陥構造との関係について適切なデータは殆んど存在していない。当研究では種類の Po_2 下での酸素空孔の消長やファセットの生成原因などについて, 酸素の拡散係数を測定することによって多くの信頼性のあるデータが提供されている。

1.3 研究グループ構成員及び執筆分担

1.3.1 $\text{MgO-M}_x\text{O}_y$ 研究グループの構成員

構成員及び客員研究官の官職, 氏名, 任期は次のとおりである。

第1研究グループ		昭和52年4月発足
総合研究官	白崎信一	(52年4月～57年3月)
主任研究官	大島弘蔵	(52年4月～57年3月) (主任研究官53年1月)
	松田伸一	(52年4月～57年3月)
	守吉佑介	(52年4月～57年3月)
	毛利尚彦	(53年4月～57年3月)
	山村 博	(53年1月～57年3月) (主任研究官53年1月)
	池上隆康	(52年4月～57年3月) (主任研究官54年1月)
研 究 員	羽田 肇	(52年4月～57年3月)
	渡辺明男	(56年1月～57年3月)
客員研究官	加藤誠軌	(54年4月～57年3月)
	木村脩七	(52年4月～57年3月)

1.3.2 執筆分担

本報告はグループの研究者が執筆を分担し, 全体を白崎が統一, 整理したものである。

第1章 白崎信一, 第2章 松田伸一, 池上隆康, 第3章 白崎信一, 羽田 肇, 第4章 山村博, 渡辺明男, 第5章 守吉佑介, 第6章 毛利尚彦, 第7章 白崎信一, 守吉佑介, 羽田肇, 第8章 白崎信一, 第9章 白崎信一

1.4 研究会

所外の $\text{MgO-M}_x\text{O}_y$ 及び関連化合物の研究者と連絡を密にし, 意見を交換するために「焼結研究会」を設け, ほぼ年2～3回の割合で開催した。研究会の出席者は客員研究官の外に国内外のすぐれた研究者から構成され, 当研究の進展に多大の効果があつた。

回	年 月 日	議 題	出 席 者
1	52. 12. 30	エレクトロニクセラミックスの現状と将来 酸化物セラミックスの製造プロセスでの問題点	早川 茂 (松下電器(株)材料研究所長) 浜野 義光 (京都セラミックス(株)常務取締役研究部長) 木村 脩七 (東京工業大学助教授) 柳田 博明 (東京工業大学助教授)
2	53. 10. 9	MHD発電材料固体材料の微構造	H. K. Bowen (米国マサチューセッツ工科大学教授) 植松 敬三 (東京工業大学助手)
3	53. 10. 11	焼結およびその関連現象	D. Lynn Johnson (米国ノースウエスタン大学教授)

回	年 月 日	議 題	出 席 者
4	53. 11. 22 23	金属との比較における酸化物中での塑性 変形と拡散	J. Philibert (フランス国立X線研究所長)
5	54. 7. 10	STEMによるMgO多結晶体中でのFeの 偏析 STEMによるMgOの多結晶体中での金 属酸化物の偏析 MHD電極開発に参加して 酸化亜鉛の活性化焼結	三田村 孝 (埼玉大学教授) 水谷 惟恭 (東京工業大学助教授) 水崎純一郎 (東京大学助手) 丸山 俊夫 (東京工業大学助手)
6	54. 9. 21	酸化物の光電子スペクトル測定	Hn. Chum (ドイツ連邦共和国フランクフル ト大学教授)
7	55. 10. 24	“Grain Boundaries in Ceramics” につ いての講演及び議論	W. D. Kingery (米国マサチューセッツ工科 大学教授)
8	56. 7. 27 28	アルミナのクリープ	小松 和藏 (幾徳工業大学教授) 伊熊 泰郎 (幾徳工業大学講師)
9	56. 10. 26 27	酸化亜鉛及びペロブスカイトの構造と物 性	林 正彦 ((株)明電舎開発本部主任研究員) 渡辺 三玲 ((株)明電舎開発本部主任研究員) 米沢 正智 (日本電気(株)基盤研究所課長) 松村 隆男 (日本電気(株)基盤研究所研究員)
10	56. 11. 4	セラミックス微粉末の合成及び粉末調製 と焼結	浜野 健也 (東京工業大学工業材料研究所長) 加藤 昭夫 (九州大学教授)
	57. 2. 22	固体化学におけるメカノケミストリー	久保輝一郎 (東京工業大学名誉教授)

2. MgO-M_xO_y系の焼結に関する研究

2.1 出発母塩の製法

酸化物焼結体の材料特性は、材質の組成とその微細構造によって支配される。焼結体の微細構造を左右する要因は、主として原料粉末、添加物、焼結条件等である。透光性焼結体が出現して以来、原料粉末に対する関心が高まり、活性粉末の作成や易焼結性の原因の解明がますます重要な研究課題となって来た。

酸化物粉末の焼結性は、その製造履歴の違いによって大きな影響を受けることが知られている。酸化物粉末は、一般に液相反応によって合成された金属塩を熱分解し、さらに適切な温度で仮焼することによって製造される。その結果、酸化物粉末の焼結性は、金属塩の化学種、その合成条件、熱分解条件、仮焼条件、粉碎条件など各製造工程において獲得した粉末特性の積分されたものとして現われる。それらの中でも、出発母塩の製法は活性粉末を作成する上で最も重要な要因と考えられる。

MgO は MgO-M_xO_y の主要成分であるため、MgOの焼結性がMgO-M_xO_yの焼結性を支配すると考えられる。従って、MgO粉末の作成と焼結性を研究することが、MgO-M_xO_yの焼結に対する基礎的知見を得るために必須のことと思われる。このような観点から、高純度易焼結性 MgO粉末の調製、さらにはその出発母塩の製法につい

て検討した。

2.1.1 MgO粉末の純度と焼結性

焼結研究に用いられている市販 MgO 粉末について、その主なカチオン不純物を表1に示す。市販MgO粉末の純度は、それぞれ 99～99.99wt%までの違いが認められる。また、純度レベルが同じであっても、不純物の種類や量にそれぞれ著しい特徴がある。不純物の中でも、特に Ca, Si, B, Na等において相違がある。

これら市販 MgO 粉末について、その焼結性の相違を図1に示す。MgO粉末中に不純物が100～1000 ppm程度存在しても、その焼結性に著しい違いが現われる。従って、焼結研究に市販 MgO粉末を用いる場合、粉末試料の種類によって実験結果に顕著な差異が生ずることが予想される。焼結に関する報告に不一致が多いのは、微量不純物に対する配慮が必ずしも充分でなかったこともその原因の一つかも知れない。さらにまた、出発母塩の化学種や不純物レベルが同じであるにもかかわらず、粉末特性が異なるために MgO の焼結性に著しい違いが現われる場合もある。上記のような結果から、焼結研究に際しては十分特性づけられた原料粉末を使用するか、あるいは十分制御された条件下で調製された原料粉末を使用することが必要と考えられる。

2.1.2 出発母塩の化学種

MgO の出発母塩としては、水酸化マグネシウム

表1 市販 Mg 塩中の主な不純物 (MgO base)

会 社 名	不純物(ppm) 母 塩	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	B ₂ O ₃
K T 社	BC	15000	230	24	540	2650	*
〃	H(1)	79	190～460	55	21	6	*
〃	H(2)	*	240	210	1170	*	8670
W J 社	BC	1050	830	410	590	5780	960
K S 社	BC	60	71	63	24	79	*
I T 社	H	17	170	153	290	16	280
J M 社	BC	15	92	24	30	2	*

BC；塩基性炭酸マグネシウム H；水酸化マグネシウム

*；未測定

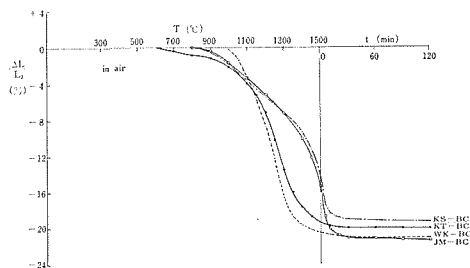


図1 市販 MgO の熱収縮曲線

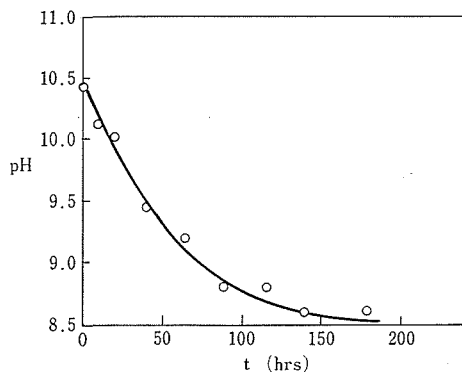
ムや塩基性炭酸マグネシウムがもっとも多く使用されている。その中でも、活性粉末または易焼結性粉末は塩基性炭酸マグネシウムを熱分解及び仮焼して作られる。塩基性炭酸マグネシウムは生成条件によって種々異なった化学組成及び結晶構造の化合物となるため、均一で再現性ある沈澱物を作ることはむづかしい。それだけに、生成条件を充分厳密に制御することによって、種々異なる焼結特性をもった MgO 粉末を得ることが可能である。

塩基性炭酸マグネシウムの製法としては、(1) Mg 塩と炭酸アルカリの溶液反応、(2) Mg 塩と重炭酸アルカリの溶液反応、(3) 水酸化マグネシウム懸濁液と炭酸ガスの反応、(4) 水酸化マグネシウムと重炭酸アルカリの反応などがある。それらの中で(1)の製法は、焼結性の高い粉末が得られること、高純度の粉末が得られること、汙過性のよい母塩が得られること、収率が高いこと、生成条件の制御が容易なこと、等の利点がある。

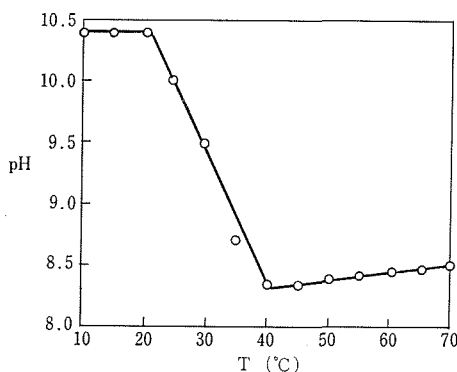
2.1.3 塩基性炭酸マグネシウムの製法

原料 Mg 塩には $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、塩基沈澱剤には

Na_2CO_3 (和光純薬製特級) を使用した。生成条件を、初濃度 $0.4\text{M}/\ell$ (両試薬とも同濃度)、反応温度 25°C 、反応時間 1 hr 、混合比 $1:1$ 、熟成温度 25°C 、熟成時間 18 hrs 、添加方法は Na_2CO_3 中に MgCl_2 を添加し、さらに汙過及び洗浄方法 (水量、水温、回数等) を一定とし、上記生成条件のうち 1 つだけを変えてその影響を検討した。最初生成する沈澱物 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ は準安定な化合物であること、空気中から CO_2 の溶解があること等のため、反応初期の沈澱物と熟成後の沈澱物は結晶性状ばかりでなく、化学組成や結晶構造も異なっている。沈澱物の熟成過程は、反応溶液の pH 変化から追跡できる。図 2(a) 及び (b) には、それぞれ熟成時間と pH 及び熟成温度と pH の関係を示す。炭酸は 2 塩基酸なので、 H_2CO_3 は溶液中で 2 段に解離する。そのため、pH 曲線に 2 つの折曲点が現われる。図 2(b) に示されるように、 $\text{pH} = 10.2 \sim 10.4$ 領域では、溶液中にほぼ等量の CO_3^{2-} と HCO_3^- イオンが共存する。この領域で生成する沈澱物は、化学組成 $3.9\text{MgCO}_3 \cdot 1.1\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、真比重 2.11 g/cm^3 である。この化合物は、化学組成から Dypingite $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ に相当するが、X 線回折から結晶性の悪い Hydromagnesite $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に相当する。この沈澱物は熟成初期または熟成温度が低温の場合に生成するが、反応温度が 40°C 以上または熟成温度が 20°C 以上になると $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ に変化する。沈澱物の熟成が進行するとともに溶液の pH が次第に低下し、最終的には $\text{pH} = 8.3 \sim 8.5$ になる。pH $= 8.3 \sim 8.5$ 領域では、溶液中には CO_3^{2-} イオンが無く、すべて



(a) 熟成時間



(b) 熟成温度

図2 熟成条件と溶液の pH

HCO_3^- イオンのみが存在する。この領域で生成する沈澱物は、化学組成 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、真比重 2.23g/cm^3 、結晶構造 Hydromagnesite に相当する。この沈澱物は反応温度が 40°C 以上で反応初期から生成するが、 $3.9\text{MgCO}_3 \cdot 1.1\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の熟成によっても生成する。なお、塩基沈澱剤として重炭酸アルカリを使用した場合、溶液の pH を約 8.5 より高くしない場合等には十分熟成後 Hydromagnesite が生成する。pH=8.5~10.2 の中間領域では、化学組成 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、X線回折 Hydromagnesite に相当する化合物が得られる。この化合物の真比重は $2.11\text{g/cm}^3 \sim 2.23\text{g/cm}^3$ の中間値であり、ほぼ pH 値に対応して変化している。しかし、pH=8.3~9.0 領域で得られる沈澱物は均一である。これらの沈澱物を濾過及び洗浄すると、加水分解が起こって濾液の pH が変化する。濾液は最終的に pH=10.4~10.6 の一定値になる。沈澱物は母液中では熟成するが、濾液中では熟成しがたい。十分制御された条件下で得られた塩基性炭酸マグネシウム由来の MgO について、発光分光分析により残留不純物を調べた。その結果を、表 2 に示す。MgO 粉末中の不純物は、99.9wt% 純度の市販 KS-BC-MgO 粉末より少ない。MgO 中の主な不純物は、Si 及び Ca である。

2.1.4 沈澱条件と残留不純物

塩基性炭酸マグネシウム中には副生成物である Na 及び Cl が残留していることが予想される。また、これを仮焼して得た MgO 粉末中に含まれる不純物は、主として Si と Ca である。ここでは、出発母塩の生成条件と母塩または MgO 中に含まれる Na 及び Si の間係について調べた。Na 及び Ca は

表 2 原料 MgO 粉末の純度

	WK-CL	KS-BC	NM-BC*
Si	—	+-	---
Ti			
Fe	—	—	
Cu		—	
Mn		—	
Al	—	—	
Zn		—	
Na		—	
B			
Pb			
Ca	---	—	---
Ag			
V			

* 当研究所にて合成

++>+>+->->---

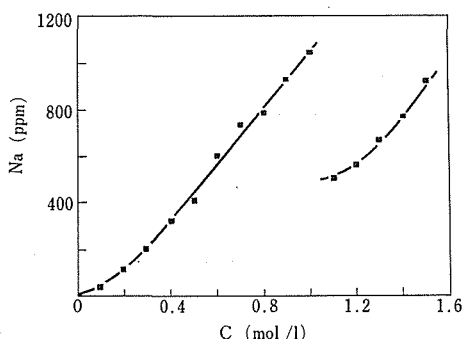
原子吸光法、Si 及び Cl は吸光々度法で分析した。

(1) 初濃度の影響

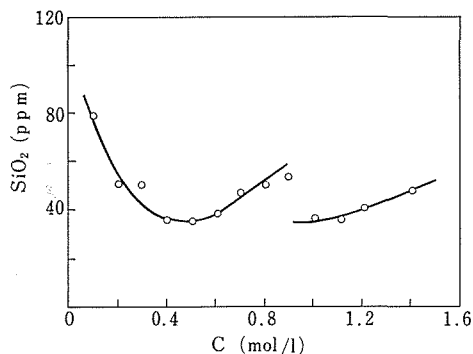
MgCl_2 及び Na_2CO_3 を同じ溶液濃度にした場合、初濃度と母塩中の Na 及び MgO 粉末中の SiO_2 含有量の関係を、それぞれ図 3 (a) 及び (b) に示す。Na 含有量は初濃度に比例して増加する。初濃度約 1M/l 以上になると、Na 含有量は幾分減少するが、初濃度依存性の傾向は変らない。 SiO_2 含有量は初濃度約 $0.4 \sim 0.6\text{M/l}$ で最小値になる。また初濃度約 1M/l 以下になると、 SiO_2 含有量は初濃度に比例して増加する。Na 及び Si は沈澱物に固溶しているのではなく、主として沈澱物の表面に吸着していると考えられる。

(2) 熟成温度の影響

熟成温度と母塩中の Na 及び MgO 粉末中の SiO_2

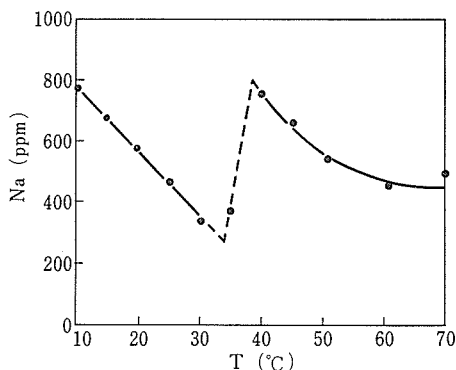


(a) 溶液の初濃度と母塩中の Na 量 (MgO base)



(b) 溶液の初濃度と MgO 中の SiO_2 量

図 3 溶液の初濃度と不純物量



(a) 熟成温度と母塩中のNa量(MgO base)

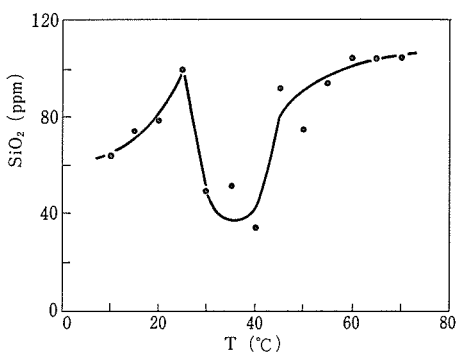
(b) 熟成温度とMgO中のSiO₂量

図4 熟成温度と不純物量

含有量の関係を、それぞれ図4(a)及び(b)に示す。熟成温度35°CでNa含有量に変曲点が現われる。35°Cより低温及び高温領域において、Na含有量はそれぞれ熟成温度に逆比例して減少する。Na/Cl比は、35°C付近を除いて、いずれも大きい。SiO₂含有量は熟成温度にほぼ比例して増加するが、25°C～35°C領域において極端に少なくなる。熟成温度35°C付近において不純物含有量の減少する傾向が認められるが、この現象は熟成温度-pH曲線(図2)に関係していると考えられる。即ち、MgCO₃·3H₂Oから4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂Oへの熟成の際、沈澱物の溶解・沈澱作用によってその表面から不純物が除去されるのであろう。従って、最初から4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂Oが生成する場合、結晶構造の組換えが起らないので、不純物が除去されない。

(3) その他

MgCl₂及びNa₂CO₃の溶液濃度をそれぞれ変えた場合、反応温度・反応時間・MgCl₂/Na₂CO₃混合比・熟成時間・添加方法・洗浄方法などを変えた場合、それぞれの生成条件に応じて不純物の含有量が大幅に変化する。例えば、Na₂CO₃にMgCl₂を添加するか、あるいはMgCl₂にNa₂CO₃を添加するかによって不純物の含有量が異なる。SiとCaは、生成条件に対して同じ傾向で変化するのではなく、それぞれ特異な変化をする。それ故、上記各種生成条件を単純に組合せるだけではなく、そのプロセスを充分考慮しなければならない。溶液反応の生成条件及びその生成プロセスを厳密に制御した結果、本方法で得られたMgO粉末は99.99 wt%純度であり、その主な不純物は

SiO₂ 35ppm, Ca 46ppm, Al 3 ppm, Fe 6 ppmであった。

2.2 MgOの粉末特性評価

MgOの焼結を支配する粉末特性には、単一粒子自体の性質と集合体としての性質がある。前者には、焼結速度式で示されるように、表面エネルギー、拡散係数、粒子径があり、後者には集合組織、熱的性質などがある。粉末特性をすべてにわたって詳細に検討することはできないので、ここでは主としてMgO粉末の生成条件と1次粒子のサイズ及び2次粒子の集合組織について調べた結果を述べる。

2.2.1 母塩の化学種と結晶子の形態

出発母塩を熱分解し、さらに適切な温度で仮焼して得たMgOは、通常{100}面の発達した立方体の形状を示す。さらに詳細に観察すると、通常の水酸化マグネシウム由来のMgO(以下H-MgO)は角張った立方体であり、塩基性炭酸マグネシウム由来のMgO(以下BC-MgO)は僅かに{111}面が現われた立方体の形状を示す。アルコールの加水分解法による水酸化マグネシウム由来のMgO(以下HR-MgO)は、{100}面と{111}面の発達した丸味のある粒状の形状を示す。

仮焼条件を一定にした場合の結晶子サイズは、BC-MgOがもっとも大きく、次いでH-MgOであり、HR-MgOはさらに小さい。粒度分布曲線の分布幅は、H-MgOがかなり広く($\sigma_g=1.38-1.42$)、BC-MgOは比較的狭く($\sigma_g=1.27-1.30$)、HR-MgOは比較的鋭い($\sigma_g=1.21-1.25$)。

H-MgO は出発母塩である Brucite の仮像を形成している。従って、仮像のサイズや形状は Brucite のそれにはほぼ類似している。仮像を形成している MgO 結晶子はかなり配向している。仮像は比較的強固であり、破壊され難い。BC-MgO は出発母塩である Hydromagnesite の形骸を留めている。形骸粒子はおよそ $4 \times 4 \times 0.07 \mu$ のサイズであり、扁平な形状をしている。これらの形骸粒子はさらに集合して $80 \sim 100 \mu$ の多孔性集合体を形成している。形骸粒子を構成する結晶子は殆んど配向していない。形骸粒子の強度は比較的弱い、その度合は生成条件に依存する。図5には、光透過式沈降分析装置で測定した2次粒子の粒度分布曲線を示す。

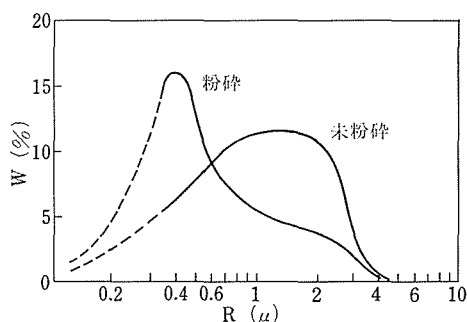


図5 2次粒子の粒度分布曲線

2.2.2 沈澱条件と粉末特性

結晶子のサイズはX線ラインブロードニング法、BET 吸着法、電子顕微鏡写真法から測定した。2次粒子については、粉度分布、微構造、強度などを測定した。粒度分布は光透過式沈降分析から、微構造は電子顕微鏡観察・結晶子の接合

度・細孔分布等から測定した。

(1) 初濃度の影響

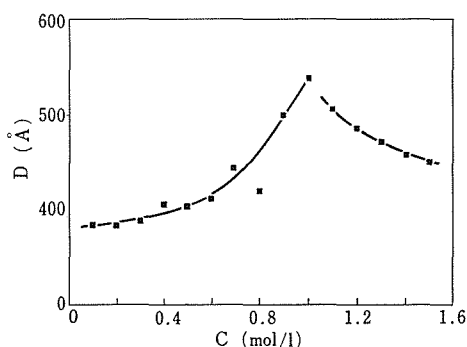
熱分解及び仮焼条件を一定にした場合、溶液の初濃度と MgO 結晶子のサイズ及び初濃度と結晶子の接合度の関係を、それぞれ図6(a)及び(b)に示す。初濃度 1 M/l 以下の領域では、初濃度に比例して結晶子のサイズが大きくなる。初濃度 1 M/l 以上になると、結晶子のサイズは初濃度に逆比例して小さくなる。X線ラインブロードニング法から求めた表面積と BET 吸着法から求めた表面積の差が結晶子の接合による減少量（粒界の生成量に相当）と考え、この百分率を接合度として2次粒子の目安とした。初濃度 1 M/l 以下の領域では、初濃度 $0.4 \sim 0.6 \text{ M/l}$ で接合度が最小になる。また、初濃度 1 M/l 以下になると、接合度は初濃度に逆比例して小さくなる。初濃度に対する Na 含有量及び結晶子のサイズの関係、また、初濃度に対する SiO_2 含有量及び結晶子の接合度の関係には、それぞれ共通した傾向が認められる。

(2) 熟成温度の影響

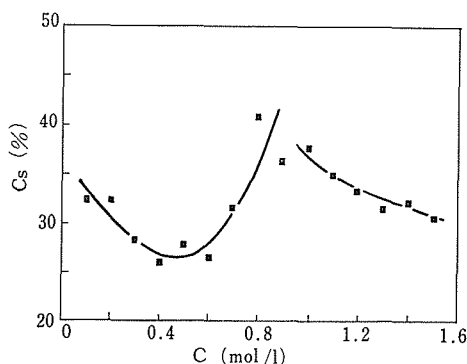
熱分解及び仮焼条件を一定にした場合、熟成温度と結晶子のサイズ及び熟成温度と結晶子の接合度の関係を、それぞれ図7(a)及び(b)に示す。結晶子のサイズ及び接合度の双方とも、ほぼ同じ熟成温度依存性を示す。即ち、熟成温度 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ の領域では、結晶子のサイズ及び接合度は不連続的に小さくなる。この熟成温度領域は、熟成温度-pH 曲線の変曲点に相当する。熟成温度 $30 \sim 40^\circ\text{C}$ 領域を除けば、結晶子のサイズ及び接合度は共に熟成温度に逆比例して小さくなる。

(3) その他

その他沈澱条件を種々変えて得た MgO 粉末に

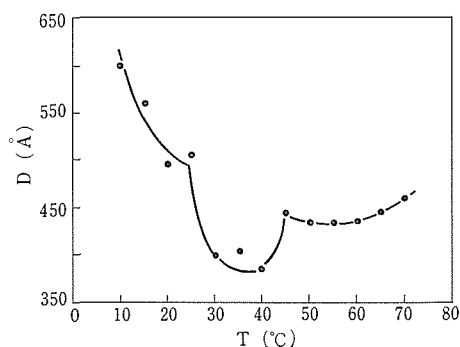


(a) 溶液の初濃度とMgOの結晶子の大きさ

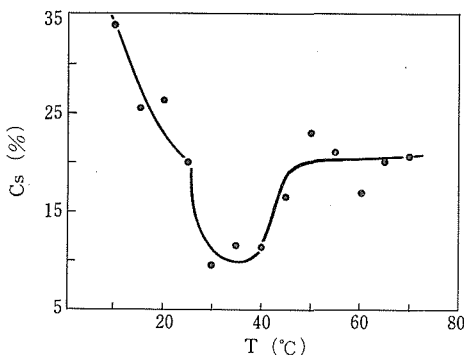


(b) 溶液の初濃度とMgO結晶子の接合度

図6 溶液の初濃度と粉末特性



(a) 熟成温度とMgOの結晶子の大きさ



(b) 熟成温度とMgOの結晶子の接合度

図7 熟成温度と粉末特性

ついて粉末特性を調べた。その結果、沈澱条件に対応して粉末特性もそれぞれ大幅に変化した。なかでも $\text{MgCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合比、熟成時間、添加方法、洗浄条件などは、粉末特性に対し極めて敏感に影響を及ぼした。炉過及び洗浄後の出発母塩は、異物質の添加または特殊処理をしない限り、一度獲得した粉末特性を変えることはむづかしい。

2.2.3 仮焼温度と粉末特性

乾燥 O_2 雰囲気中 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で等速昇温し、所定温度で2時間焼成した場合の仮焼温度と結晶子の接合度の関係を、図8に示す。仮焼温度が高くなると一般に接合度も大きくなるが、熟成温度 35°C で得たMgO粉末は仮焼温度 $850^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ 付近で接合度が著るしく小さくなる。沈澱条件を制御しない場合、BC-MgO及びH-MgO粉末の接合度は、仮焼温度 900°C 付近でありあまり小さくならない。また、HR-MgO粉末では、接合度の温度依存性はないが、その値（接合度約32%）は比較的大きい。

仮焼温度が $500^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 範囲での結晶子サイズと接合度の関係を、図9に示す。BやNaの多いMgO粉末は、相対的に結晶子の接合（ネック成長に相当）が著るしい。HR-MgOは、逆に結晶子の接合は殆んど起こらない。通常のBC-MgOやH-MgOは結晶子の成長及び接合がほぼ同程度で起こる。しかし、特別に制御された条件下で得られたBC-MgOでは、結晶子の接合が起こった後 900°C 付近で接合した結晶子の分離が起こっている。これらの結果から、MgO粉末の製造履歴が異なれば、その粉末特性も著るしい影響を受けることがわかる。

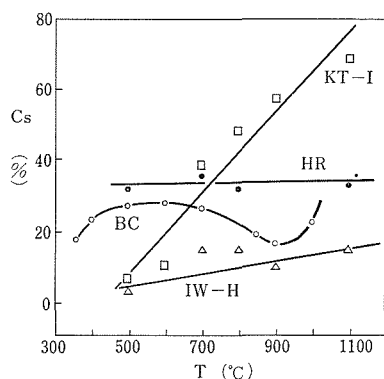


図8 仮焼温度とMgOの結晶子の接合度

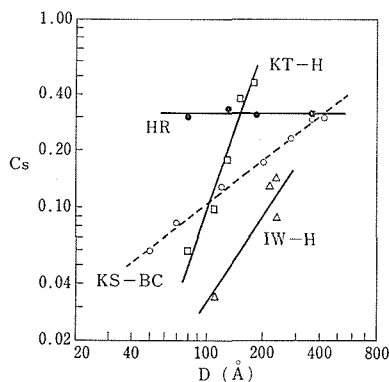


図9 MgO結晶の大きさと接合度

2.3 MgOの粉末特性と焼結性

焼結性と直接関係がある粉末特性は、表面エネルギー、拡散係数及び粒子サイズである。しかし、焼結性はこれらの量だけで一義的に決まるものではなく、粒度分布、形状、2次粒子、結晶内部及び表面の欠陥、不純物などによっても著るし

く影響を受ける。これらの粉末特性は焼結性に同等に影響するのではなく、それぞれの焼結段階において種々の役割を持っていると考えられている。ここでは、主に1次粒子、2次粒子及び微量不純物または添加物と焼結性の関係を調べた。

2.3.1 沈澱条件と焼結性

空气中900℃で18hrs間仮焼したMgO粉末を、乳鉢で軽く粉碎した後、超硬金型で200kg/cm²の圧力で1次成形し、次いで2 ton/cm²の圧力でハイドロスタチックプレスした。この圧粉体を高温熱膨張計を用いて、真空中及び空气中における収縮曲線を測定した。また焼成前後の生嵩密度及び嵩密度を測定した。

(1) 初濃度の影響

真空中(10⁻⁵Torr)1600℃で2 hrs 焼成した場合、溶液の初濃度と焼結前後の生嵩密度及び嵩密度の関係を、それぞれ図10に示す。生嵩密度及び嵩密度は、共にほぼ同じ初濃度依存性を示す。初濃度0.4~0.6M/l以下の領域では、生嵩密度及び嵩密度の双方とも最高になるがその差はあまり大きくない。初濃度1M/l以上になると、生嵩密度及び嵩密度は初濃度に比例して大きくなる。

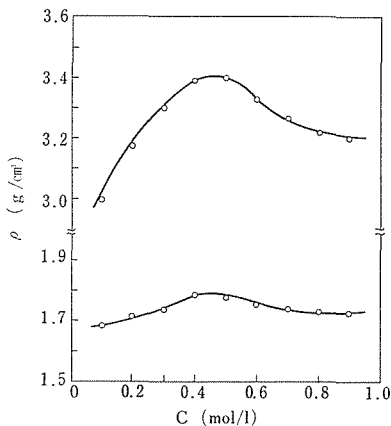


図10 溶液の初濃度と焼結性

(2) 熟成温度の影響

熟成温度と焼結体の嵩密度の関係を、図11に示す。生嵩密度及び嵩密度は、共にほぼ同じ熟成温度依存性を示す。即ち、熟成温度約35℃において、生嵩密度及び嵩密度は最高になる。この熟成温度領域は、熟成温度-pH曲線の変曲点に相当する。このMgO粉末は2次粒子が破壊され易い

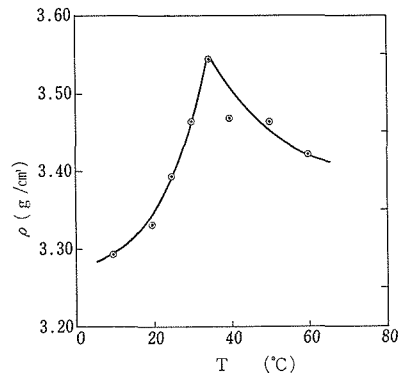


図11 熟成温度と焼結性

特徴がある。

(3) その他

さらに沈澱条件を種々変えて圧粉体の生嵩密度及び焼結体の嵩密度との関係を調べた。その結果、粉末特性に対する場合と同様、焼結性も出発母塩の沈澱条件に対応してそれぞれ変化した。

2.3.2 微量添加物と焼結性

MgOの焼結性は、母塩の沈澱特性に対応してそれぞれ変化した。しかし、MgOの粉末特性もまた母塩の沈澱特性に対応して変化した。それ故、MgOの焼結性を支配するもっとも大きな要因は、残留不純物なのかあるいは粉末特性なのか上記結果のみから確めることができない。そこで、出発母塩の沈澱条件を変えることなく、比較的多く含まれているカチオン不純物をそれぞれ任意に添加し、焼結性に対する影響を調べた。

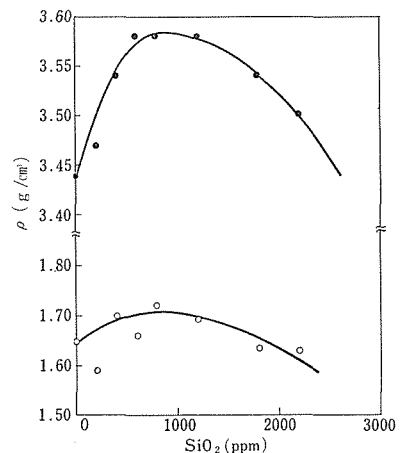


図12 SiO₂含有量と焼結性

(1) SiO_2 の添加効果

けい酸ナトリウムを所定の SiO_2 添加量になるようあらかじめ Na_2CO_3 溶液中に添加し、上記と同様の制御された沈澱、仮焼、成形及び焼成条件下で焼結した。図12には、 SiO_2 含有量と MgO 焼結体の嵩密度の関係を示す。 SiO_2 含有量400~1800 ppmの範囲では、透光性 MgO が得られた。この添加量は、従来の方法より約1桁以上少ない量である。

(2) Al_2O_3 の添加効果

AlCl_3 を所定の Al_2O_3 添加量になるようあらかじめ MgCl_2 溶液中に添加し、上記と同様の方法で焼結した。その結果、 Al_2O_3 を添加した場合でも透光性 MgO が得られた。

2.4 易焼結性 MgAl_2O_4 粉末の作成

セラミックスに透光性を持たせる技術が開発され、ガラスでは考えられない厳しい条件下でも使用可能な透光性材料が製造できるようになった。現在、耐熱性透明材料の用途としては、ナトリウムランプ用の発光管がまず上げられる。アルミナの透光性焼結体(商品名:ルカロックス)¹⁾がすでに実用化されているが、ナトリウム蒸気に対する耐食性、電極金属線との熱膨脹の差、結晶構造が立方晶であること²⁾などから、 MgO や MgAl_2O_4 等の透明焼結体の方が優れていると期待できる。

旧グループでの研究により、 MgO の透光性焼結体を製造する方法は確立し、発光管を製造するための基礎的データは集積した。本グループでの研究では、 MgAl_2O_4 焼結体の透明化を試みた。まず、有利な条件で焼結できる粉末、すなわち、易焼結性粉末の製造法を検討した。

2.4.1 実験および結果

市販の特級試薬 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ を出発原料とした。化学天秤を用いてこれらの試薬を正確に秤量し、ボートに入れ管状電気炉で酸素気流中で注意しながら昇温し、1300℃で3時間保持し酸化物とした後炉冷した。それらの酸化物を同様に秤量して試薬中に含まれる Mg や Al の割合を求めた。

$\text{Mg}:\text{Al}=1:2$ の比で上記の試薬を蒸留水に溶解した。溶液は2つに分け、1つは加熱して水を蒸発させて濃縮し、 Mg と Al が混合した硫酸塩を晶出させた。この塩は50°~100℃に加熱すると放

出した結晶水に溶解する性質があるので、濃縮溶液から全量の硫酸塩固体に変化させることが可能である。

他方の溶液に、アンモニア水を加え $\text{Mg}-\text{Al}$ 水酸化物を共沈させた。Bratton³⁾によると沈澱した水酸化物は $(\text{Mg}-\text{Al})$ 複水酸化物+ギブサイト(アルミニウム水酸化物)で、仮焼によりスピネルに変化する。

これらの試料を管状電気炉を用い、酸素ガス気流中、種々の温度、時間仮焼してスピネル粉末を得た。水酸化物由来 MgAl_2O_4 スピネルは強く結合した凝集粒子を形成していた。又、 BeO や Al_2O_3 と同様に焼結性は良くない。他方、硫酸塩由来のスピネルは焼結性に優れ、1600℃、1時間の真空雰囲気における普通焼結でも、理論密度の約98%まで緻密化できることが分った。しかし、焼結体は乳白色を呈す程度であったので、 $\text{Mg}:\text{Al}$ の比を変えて焼結性を調べた。その比が2より小さくなると、すなわち、スピネルへの Mg の固溶量が増加すると、焼結性は悪くなった。逆に、その比が2より大きくなると、すなわち、 Al の固溶量が増加すると改善され、透光性を示す程度の焼結体は製造できた。しかし、発光管に利用できるまでの透光性は得られなかった。スピネルの固溶限界を越えて Al を加えると、透光性は悪くなった。

2.5 MgAl_2O_4 粉末の仮焼条件と焼結性

硫酸塩由来 MgAl_2O_4 の焼結性は優れていることから、硫酸塩を用いて仮焼条件と焼結性との関係について検討した。

酸化物の焼結性は、一般に母塩の種類によって大きく変化⁴⁾する。母塩の調製条件⁵⁾でもかなり影響するが、本試料の場合、硫酸塩は熱分解過程で放出した結晶水に溶解するため、母塩の調製条件による影響はあまり認められなかった。母塩の脱水を完全に行った後、無水硫酸塩を粉碎して形態粒子を小さくするように努めたが、この効果はあまりなかった。仮焼条件の影響は大きく、適当な仮焼条件があることが分った。

粉末の焼結性を実用的に定義する場合、次の2つが考えられる。

- 1) 比較的低温で良く緻密化する。
- 2) 焼結温度が一定で、到達密度が大きいも

の。

図13に真空中、10℃/minの等速昇温下におけるMg:Al=1:2のスピネルの仮焼温度と線収縮率の関係を示した。本硫酸塩の熱分解がほぼ終る温度は1000℃であるので、仮焼は1050℃以上で行った。この図は、仮焼温度が高くなるほど収縮曲線は高温側にづれることを示している。このことから、1)の定義では仮焼温度が低い方が焼結性は良いことが分る。1600℃、1時間焼成した試料の到達密度は、1100℃仮焼のものが最も大きかった。2)の定義では1100℃で仮焼した粉末が最も焼結性が良いことになる。最も早く収縮した1050℃仮焼粉末の到達密度が小さいのは、粉末が微細なため、圧粉体内の充填が不均一で焼結による収縮が不均一でなくなり、焼結の進行につれ比較的大きな気孔が形成されることによると考えられる。そのような大きな気孔は高温で焼成してもなかなか消失しない。仮焼温度が高くなると到達密度が下がるのは、1次および2次の粒子の大きさが大きくなるためと考えられる。1次粒子が大きくなると、収縮曲線は高温側にづれてくる。又、2次粒子が大きくなると、2次粒子間の気孔は大きくなり、緻密化に不都合な圧粉体となる。仮焼時間の影響はあまりないが、ある程度以上長くなると悪くなる傾向にあった。多くの場合、2時間仮焼のものが最も良い結果を示した。

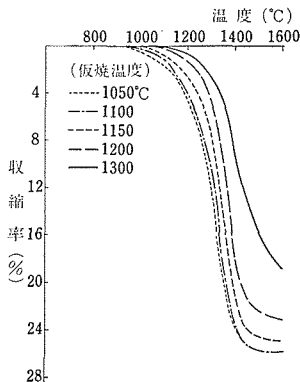


図13 MgAl₂O₄の等速昇温下の線収縮

2.6 焼結過程における粒成長の理論的解析

旧グループにおける研究で、実際に焼結用原料として用いられる酸化物粉末は粒度分布を持って

いるので、緻密化は粒成長により促進されることが分った。促進量が非常に大きいと、密度と平均粒径との間にある単純な関係式⁶⁾が成立することが理論的に解明できた。このことは緻密化を理解するには、粒成長現象に関する知見が必要であることを示唆している。

粒成長は、大きな粒子が隣りのより小さな粒子を侵食していく過程であり、その速度は粒子間の幾何学的形状に依存するので、複雑な微構造を持つ多結晶体の粒成長現象を定量的に解析するには、統計的手法が必要となる。従来、本現象に関する理論的研究⁷⁾⁸⁾では、問題を単純化するため多くの仮定を行っていたため、得られた式からは定性的議論しかできなかった。本研究では、粒成長に関与する因子を出来るだけ取込んだ理論を組立てることにより、問題を定量化し、粒成長を左右する因子の解析を試みた。

2.6.1 理論

仮定1) 物質移動は粒界、粒内、表面層を通して進む。

仮定2) 規格化された粒度分布 $Z/Z_m = f(r/r_m)$ の広がり粒成長の間変化しない。ここで、 Z は半径 r を持つ粒子の数、 r_m は Z が最大である粒子の半径である。

粒成長を起す物質移動経路として、上記の外に気相が考えられるが、本グループの扱う酸化物の解離圧は極めて低いので、1)のように仮定した。仮定2)は本研究のみならず、報告された実験データ^{9),10)}からも確認されているので、得られた式がそのためにスポイルされることは無いと期待できる。

A) 粒内を通る物質移動による粒成長

ギブストンブソンの式から、半径 r_i と r_j を持つ粒子の界面間の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ は、図14から、

$$\Delta\mu = \Omega\gamma_{Iij}\left(\frac{a_{ij}}{r_i} - \frac{b_{ij}}{r_j}\right) \quad (1)$$

a_{ij} , b_{ij} は粒子 r_i と r_j の周囲のトポロジカルな状態に依存する定数である。 γ_{Iij} は界面エネルギー、 Ω は原子の体積である。原子の流束 j はフィックの第1則を用いると、(1)式から

$$j = \frac{\Omega\gamma_{Iij}D_{Iij}}{kTW_{Iij}}\left(\frac{b_{ij}}{r_j} - \frac{a_{ij}}{r_i}\right) \quad (2)$$

が得られる。ここで、 D_{Iij} =自己拡散係数、 k =

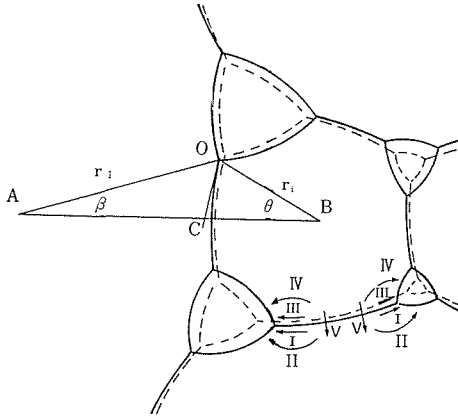


図14 粒成長過程の物質移動経路

ボルツマン定数, T = 絶対温度, W_{Iij} = 粒 界 層の厚さ. これらの粒子間の界面積は $k_{Iij}r_i^2$ で表わされるので, 粒子 r_i の体積変化 dv_i/dt は

$$\frac{dv_i}{dt} = \frac{\Omega}{kT} \int_0^{N_i} \sum_{j=1} \frac{\gamma_{Iij} D_{Iij} k_{Iij} (b_{ij} r_i^2 - a_{ij} r_i) f\left(\frac{r_i}{r_m}\right) dr_j}{W_{Iij}} \int_0^\infty f\left(\frac{r}{r_m}\right) dr \quad (3)$$

ここで, k_{Iij} は r_i の周囲の微構造に依存する定数, N_i は粒子 r_i の配位数である. 成長している粒子の dv_i/dt の総和 dV/dt は

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Omega Z_m r_m^2}{kT} \int_{u_0}^\infty (B_i u_i^2 - A_i u_i) f(u_i) du_i \quad (4)$$

ここで, r_i/r_m は u_i で置換した. $A_1 = \left[\int_0^{N_i} \sum_{j=1} \gamma_{Iij} D_{Iij} k_{Iij} a_{ij} f(u_j) / W_{Iij} du_j \right] \left[\int_0^\infty f(u) du \right]^{-1}$, $B_1 = \left[\int_0^{N_i} \sum_{j=1} \gamma_{Iij} D_{Iij} k_{Iij} b_{ij} f(u_j) / u_j W_{Iij} du_j \right] \left[\int_0^\infty f(u) du \right]^{-1}$, u_0 は $dv_i/dt = 0$ の所の r/r_m の値である.

平均粒径 R は $r_m \left[\int_0^\infty u f(u) du \right] \left[\int_0^\infty f(u) du \right]^{-1}$ で与えられる. 仮定 2) から, 積分項の比 $\left[\int_0^\infty u f(u) du \right] \left[\int_0^\infty f(u) du \right]^{-1}$ は定数 K_1 であるから, $R = K_1 r_m$. 一方, 圧粒体の粒子の全体積 V_0 は $Z_m r_m^4 \int_0^\infty K_V u^3 f(u) du$ で与えられる. K_V は粒子の体積に関する形状因子である. 積分項を K_2 で置換すると,

$$Z = \frac{V_0}{K_2 r_m^4} f\left(\frac{r}{r_m}\right) \quad (5)$$

上述した dV の値は(5)式で R で微分し, 粒子の体積 $K_V r^3$ を掛け, $dZ/dR = 0$ の $r = r_0'$ から ∞ ままで積分した値に等しい. すなわち,

$$\frac{dV}{dR} = \frac{V_0}{K_2 R} \int_{u_0'}^\infty K_V u^3 \left[-4f(u) - u \frac{df(u)}{du} \right] du \quad (6)$$

ここで, $u_0' = r_0'/r_m$. (4)と(6)式から, 粒成長速度式は

$$R dR = \frac{\Omega K_1^2 \int_{u_0'}^\infty (B u^2 - A u) f(u) du}{kT \int_{u_0'}^\infty K_V u^3 \left[-4f(u) - u \frac{df(u)}{du} \right] du} \quad (7)$$

B) 表面層を通る物質移動による粒成長

この場合, 粒子の中心間距離は変化しないので, 物質の移動距離は平均的に R に, 物質が移動する表面層の断面の面積は r_i に比例する. これらの事を考慮して, dV_i/dt を計算すると,

$$\frac{dv_i}{dt} = K_C \gamma \Omega D_S \delta \left(1 - \frac{r_i}{r_m}\right) / 2kTR \quad (8)$$

K_C は粒子の周囲の形状に関する因子, δ は表面層の厚さ, D_S は表面拡散係数. (4)式を得たと同じ方法で dV/dt を計算すると,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{K_C \gamma \Omega D_S \delta Z_m}{2kTR} \int_{r_0}^\infty N_i f\left(\frac{r_i}{r_m}\right) \int_0^\infty \left(1 - \frac{r_i}{r_m}\right) f\left(\frac{r_j}{r_m}\right) dr_i dr_j / \int_0^\infty f\left(\frac{r}{r_m}\right) dr \quad (9)$$

(6)式はこの場合も成立するので,

$$R^3 dR = \frac{\gamma \Omega K_C N D_S \delta k_1'^2 k_3}{2kT k_S' k_4} dt \quad (10)$$

N は N_i の平均値, K_S' は K_V に相当する定数で, K_C/K_S' は 6 に近い値である. k_3 と k_4 は(6)および(9)式の積分項である. (10)式を積分すると 4 乗則の式

$$R^4 - R_0^4 = K_S t \quad (11)$$

が得られる.

C) 粒度分布関数

粒度分布関数は連続の式

$$\frac{\partial Z_m f\left(\frac{r}{r_m}\right)}{\partial t} = - \frac{\partial \left[Z_m f\left(\frac{r}{r_m}\right) \times \frac{dr}{dt} \right]}{\partial r} \quad (12)$$

の解から得られる. 仮定 2) から, $f(r/r_m)$ は変数 r/r_m しか持たないので, 上記の偏微分式は簡

単な常微分方程式に変換できる. $\partial Z_m f(r/r_m)/\partial t = -(V_0/k_2 r_m^5) (dr_m/dt) [4f(r/r_m) + (r/r_m) df(r/r_m)/d(r/r_m)]$, $\partial[Z_m f(r/r_m) \times dr/dt]/\partial r = (V_0/k_2 r_m^5) [(dr/dt) \times df(r/r_m)/d(r/r_m) + r_m f(r/r_m) \partial(dr/dt)/\partial r]$. (3), (8), (9)式を用いると, これらの式から

$$\left(Cu - \frac{B}{3K_V} + \frac{A}{3K_V u}\right) \frac{df(u)}{du} = \left(\frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{B}{3K_V} - \frac{A}{3K_V u}\right) - 4C\right) f(u) \quad (13)$$

ここで, C は(7)式の積分項の比(粒成長速度定数)である. $u = 1$ のとき $df(u)/du = 0$ であるから, $4C$ は $-\frac{\partial}{\partial u} (B/3K_V - A/3K_V u)_{u=1}$ に等しい.

もし, 粒成長の理論的研究で良く行われている仮定, “ A/K_V も B/K_V も r に依存しない”を用いると, (13)式から

$$f(u) = \frac{C_0 u}{(u^2 - 4K_R u + 4)^{5/2}} \exp \left[-\frac{3K_R}{\sqrt{1-K_R^2}} \tan^{-1} \frac{u-2K_R}{2\sqrt{1-K_R^2}} \right] \quad (14)$$

が得られる. ここで, C_0 は積分定数, $K_R = B/A$.

2.6.2 理論式の検討

高純度 Mg 金属チップ (99.99%) を塩酸に溶解させ, アンモニア水を加えて $Mg(OH)_2$ を析出させる. ろ過, 乾燥後, 4mol% の硝酸クロムを湿式で添加し, 再び, ろ過, 乾燥後, アルミナ乳鉢で軽く粉碎する. その後, 酸素雰囲気, 900°C , 16 時間仮焼した. $5000\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧で静水圧的に成形した後真空中, 1500°C 又は 1600°C で焼成した. 焼結体は SiC 粉末で研磨し, 1μ のダイヤモンドペーストで鏡面研磨した. その後, 空气中, 1400°C の温度で 2 時間熱エッチした. 粒子の大きさはエッチ面を SEM で測定して得た.

多孔質の焼結体を, その微構造を破壊することなく研磨することは極めて難しい. それ故, 定量的に本理論式を検討するために, 1500°C や 1600°C のように緻密化を問題にするには高すぎる温度で焼成せざるをえなかった. 図 15 に R^2 と t の関係を点綴した. この図から, 本試料の粒成長は 2 乗則に従って進むことが分る. 傾きから速度定数を計算すると, 1500°C では $1.9 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$, 1600°C では $9.8 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ であった.

図 16 は規格化した粒度分布の例を示した. それらは Aboav と Langdon⁹⁾ が提案した式 (点線)

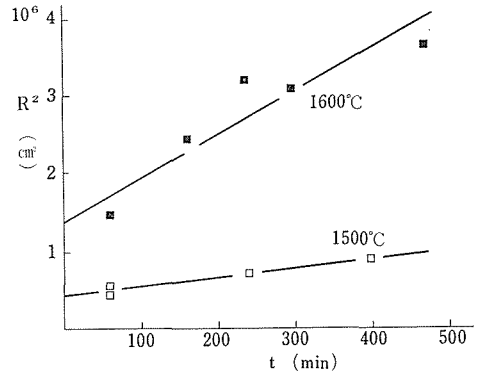


図15 Cr 添加 MgO の粒成長

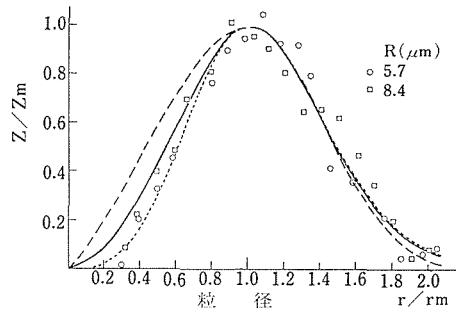


図16 Cr 添加 MgO の規格化した粒度分布

$$Z = Z_m \exp \{ -\alpha^2 [(r/r_m)^{1/2} - 1]^2 \} \quad (15)$$

によく乗った. α の値は R によらず 3.8 (仮定 2)) であった.

3 次元の分布関数である $f(r/r_m)$ の測定は大変骨が折れるので, 2 次元の分布関数 $\phi(r/r_m)$ ^{9), 10)} がしばしば測定されている. Kendall や Moran¹¹⁾ は多結晶体内の粒子が球形である場合のそれらの関係を理論的に導びいた.

$$\phi\left(\frac{r}{r_m}\right) = \frac{r}{r_m} \int_r^\infty \frac{f\left(\frac{X}{r_m}\right) dX}{\sqrt{X^2 - r^2}} \quad (16)$$

多結晶体は種々の形状をした多面体により構成されているので, この式から計算できる $f(r/r_m)$, 特に r が小さな粒子の数は, 図 17 から分るように小さくする. 単純化のため, 全ての粒子の外形が図 17 で表わされ, ある面が粒子を切断する確率が $0 < r < X/2$ の範囲で, $\angle DOF / \angle DOE$ に比例すると仮定すると, より妥当な $\phi(r/r_m)$ は

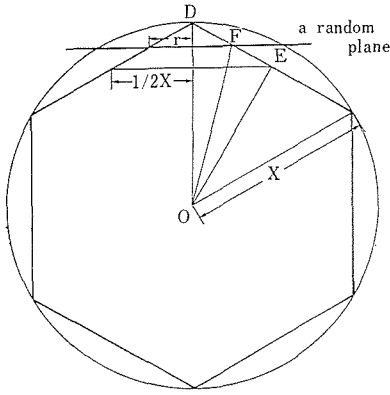


図17 ある平面による球状粒子と多面体粒子の切断

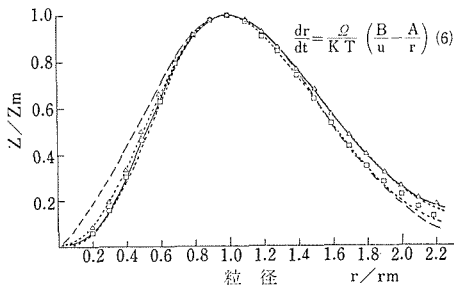


図18 報告された二次元粒度分布

$$\phi\left(\frac{r}{r_m}\right) = \frac{r}{r_m} \int_r^{2r} \frac{f\left(\frac{X}{r_m}\right) dX}{\sqrt{X^2 - r^2}} + \frac{r}{r_m} \int_{2r}^{\infty} \frac{\cot^{-1}\left(\frac{X}{r} - \tan 30^\circ\right)}{30} \frac{f\left(\frac{X}{r_m}\right) dX}{\sqrt{X^2 - r^2}} \quad (17)$$

で表わされる。

図16での破線は $K_R = 0.93$ を用いて(14), (16)式から計算した値を示している。図18は報告された $\phi(r/r_m)$ と本理論式から得た値を点綴したものである。 $u > 1$ のときは良く一致するが、 $u < 1$ では理論値の方が大きい。これは、 a と b が r によらないとして、(3)式から計算される以上に小さな粒子の消失速度は相対的に早くなることを示している。試行錯誤的に導びいた $f(u)$ の関数は

$$f(u) = \frac{C_0 u^4}{\left[\left(u - \frac{2K_R}{4-3K_R} \right)^2 + \frac{4(4-3K_R-K_R^2)}{(4+3K_R)^2} \right]^4} \exp \left[-\frac{6K_R}{\sqrt{4-3K_R-K_R^2}} \tan^{-1} \right]$$

$$\frac{(4-3K_R)u - 2K_R}{2\sqrt{4-3K_R-K_R^2}} \quad (18)$$

で表わされた。図16, 18の実線は $K_R = 0.85, 0.6$ を代入した(18)式を(17)式により処理して得たもので、実験値と良く一致することが分る。

上記の式から、 K_R の値は粒界の性質 (a_{ij} , b_{ij} , k_{Iij} , γ_{Iij} , D_{Iij} , W_{Iij}) に依存していることが分る。粒成長しても、 K_R の値が変化しないのは、 r/r_m の値が等しい粒子は、統計的に同じ性質の粒界を持ち、微構造的には単に大きさが異なるだけで、形状は似ていることを意味している。

もし、微構造が図14で表現でき、 γ_I , D_I , W_I の値が粒子によらないならば、 D_I の値は k_{Iij} , γ_I , W_I の近似値、測定された t , T , K_R , 既知の k , Ω を(7)式に代入して計算できる。 Σk_{Iij} はほぼ 4π に等しい。 $a (=4/b) = (2 \cos \beta/2) / (\cos \theta/2)$ 。CrはMgOによく固溶するので W_I は

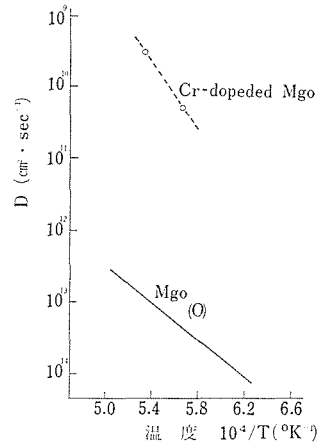


図19 MgO中の拡散係数

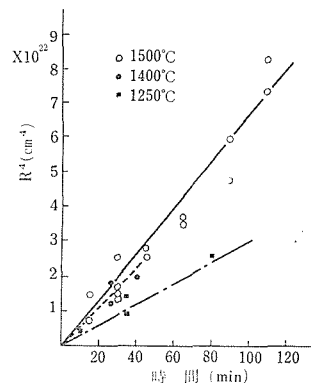


図20 水酸化物経由 BeO の粒成長

5Aと近似できる。 γ_I は表面エネルギーの $1/5 \sim 1/2$ と報告^{12),13)}されているので, MgOの場合 300 erg/cm²と近似した. 図19に酸素の自己拡散係数と, 上記の計算により得た D_I の値を示した. ガス交換法で測定した酸素の自己拡散係数に比べ D_I の値は 10^3 倍大きかった. この値は本試料と高純度MgOの粒成長速度定数¹⁴⁾の比にほぼ等しいので, (7)式は粒成長速度の解析に使用できることが分る. 緻密化過程では, Σk_{Iij} の値は粒子の形状因子ばかりでなく, 相対密度 ρ にも依存する. この場合も, すでに報告した関係, $\Sigma k_{Iij} = 4K_P(1-\rho)$, $\log \rho(1-\rho_0)/\rho_0(1-\rho) = K_G \log(R/R_0)$ を用いると, Σk_{Iij} は形状因子と R により表わすことができるので, それを(7)式に代入すると上記と同様 D_I の値が計算できる.

表面拡散のみにより粒成長が進む例はあまり報告されていない. この1つの例として, 水酸化物由来BeOの粒成長に関するデータを図20¹⁵⁾に示した. 4乗則で表わすことができることから, (10)式が妥当であることを示している.

参 考 文 献

- 1) R. L. Coble, Am. Ceram. Soc. Bull., 38 507 (1959)
- 2) P. Hing, J. Mater. Sci., 11, 1919 (1976)
- 3) R. J. Bratton, Am. Ceram. Soc. Bull., 48 759 (1969)
- 4) R. Cooperstein, Tech. Rept. No UCRL-6725 (1962)
- 5) 浜野健也, セラミックス 7 231 (1972)
- 6) T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki J. Appl. Phys., 49, 4238 (1978)
- 7) J. E. Burke, Trans. AIME 180, 73 (1949)
- 8) M. Hillert, Acta Metallurgica 13 227 (1965)
- 9) D. A. Aboav and T.G. Langdon, Metallography, 1, 333 (1969)
- 10) P. A. Beck, Advances in Physics, 3 245 (1954)
- 11) M. G. Kendall and P.A.P Moran, in Geometrical Probability (Griffin, London 1963) P.86.
- 12) J. F. Shackelford and W.D. Scott, J. Am. Ceram. Soc., 51, 688 (1968)
- 13) R. J. Bratton and C. W. Beck, [ibid., 54, 379 (1971)]
- 14) 池上隆康, 堤正幸, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協誌 88 8 (1980)
- 15) T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki, Yogyo-KyoKai-Shi, 88, 746 (1980)

3. MgO-M_xO_y系の酸素拡散と点欠陥構造に関する研究

- (i) 従来、金属酸化物の自己拡散係数は主として単結晶について測定されていて、多くの高温反応(焼結、クリープなど)の動力学的性質に基盤を与えている。しかし、単結晶のデータが、これらの動力学的解析に常に有効であるとは限らないのである。場合によっては、上記反応の起っている過程での多結晶の拡散特性が、単結晶のそれとは著しく異なることがあるからである。
- (ii) 高温反応のうち、クリープなどの機械的性質を考える場合、転位の役割は重要なものである。しかし、転位の存在によるパイプ拡散やいわゆる stress enhanced diffusion が実際におこり得るかについて明解なデータが示されているわけではない。
- (iii) セラミックスのセラミックスたる所以は粒界の存在にある。従って粒界拡散と体積拡散との相互関係を明確にすることは、多結晶体の拡散研究の基点となる。残念ながら、このことについての基盤も十分なものではない。
- (iv) 自己拡散係数のデータはまたその物質の点欠陥構造についての知見を与えてくれる。多くの機能材料(半導体、誘電体、磁性体、触媒、イオン交換体、イオン導電体、蛍光体など)の機能は、多かれ少かれ欠陥構造に敏感で、微量の不純物を添加することによって欠陥構造を制御し、特性を改善して行く例は枚挙にいとまがない。一方多くの物質は大変不純なものである。その不純物レベルは >100ppm と考えて良い。従って“純粋”物質の点欠陥構造を理解する場合でも、不純物添加による点欠陥構造の消長を考慮することは基本的なことと言える。
- (v) 従来、点欠陥構造の不純物添加について Wagner—Kröger にいたる概念が大きな基盤を与えている。彼らの考え方は簡単に言えば、extrinsic な欠陥量と intrinsic な欠陥量との相互作用を考えることである。この様な考え方は常に妥当なものであるだろうか？

この様に考えてくると、拡散特に自己拡散の研究は古い歴史をもっているにも拘らず、正しい基盤が確立している状況にはない。本項では上記諸問題のうち、いくつかについて、正しい理解を目指して研究した結果について、既往の研究を考慮、対象しながら簡単に述べることにする。

3.1 酸素拡散係数の測定法

酸素の自己拡散係数は、O¹⁸ を使用して固一気交換法によって決定される。測定試料は、単結晶を粉碎して、フルイで分級し(例えば、14~16メッシュ、32~48メッシュ、80~115メッシュ、150~325メッシュなどに)用いるのが常法である。この様なメッシュ粒子が理想球体であると仮定すると、固一気交換量、 Mt/M_∞ を測定し、Crank の式を用いて体積拡散係数を算定することができる。

$$\frac{Mt}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)e^{-Dq_n^2 t/a^2}}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \quad (1)$$

ここで q_n は $\tan q_n = 3q_n/(3+\alpha q_n^2)$ の零でない根である。 t は拡散時間、 D は拡散係数、 a は球体の半径、 α は気相と固相の容積比である。

3.2 多結晶体の体積拡散係数の算定法

一般にセラミックスの拡散係数の測定には焼結体を粉碎して用いる。ここで仮に(1)式を用いて見掛けの D を算定するとした場合、球体の半径 a に粒子半径をとるか、粒子に含まれるグレンの半径をとるかが問題となる。

図1は 2MgO·TiO₂ 多結晶体の各メッシュ粒子について測定、計算した見掛けの D の温度依存性を与えたもので、 D を計算する場合 a にグレン半径をとるか、粒子半径をとるかによって、また測定試料の粒子の大きさによって大幅に変化することが理解される。これらのデータから体積拡散係数を算定するにはどの様にしたら良いだろう

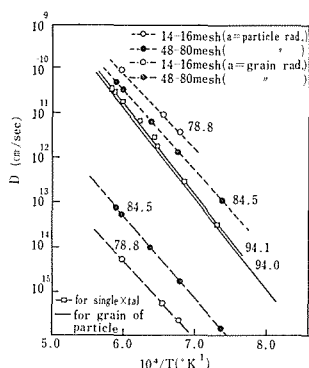


図1 多結晶，単結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の酸素の自己拡散係数の温度依存性，数字は $E(\text{kcal/mol})$

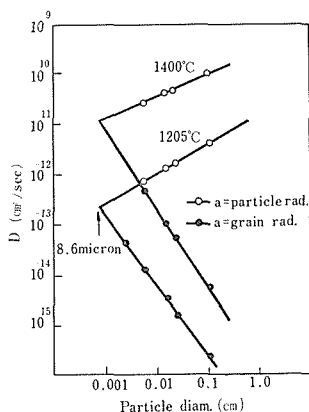


図2 a の値にグレ半径もしくは粒子半径を与えて計算した見掛け D の粒子径依存性

か？ 図2は図1のデータを書き直したもので，横軸に粒子の大きさ，タテ軸に見掛けの D をとっており， a の値にグレ半径をとった場合と粒子半径をとった場合とを示してある．明らかな様に a の値にグレ半径をとった場合には，粒子径の減少と共に見掛けの D は大きくなり， a の値に粒子半径をとった場合には，粒子径の減少と共に見掛けの D は小さくなる．両者の補外線はある一点で交叉し，この交点はその試料のグレ直径＝粒子径とも交わる三重点を形成している．この点での見掛けの D は即，体積拡散係数を与えることになる．この様にして求めた D_g は図1で実線（—）によって与えられ，この値はフローテングゾン法で作製した単結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ について直接測定した D_g （—□—）と誤差範囲内で一致する．

見掛けの拡散係数の粒子径依存性の $\log \sim \log$ 点綴が直線を与えることは $D_g \gg D_\ell$ と $D_g = D_\ell$ の

場合に証明することが出来る．

$D_g \gg D_\ell$ の場合

この場合は一定温度で $D_\ell/a_g^2 = C$ が成立する．ここで a_g はグレ半径， C は定数である．今仮りに a_g の代りに a_p （粒子半径）をとって見掛けの D を計算すれば次の様になる． $D_{app.} = a_p^2 \cdot C$ ，故に $\log D_{app.} = 2 \log a_p + C'$

$D_g = D_\ell$ の場合

この場合は定温度で， $D_\ell/a_p^2 = x$ となる．ここで a_p の代りに a_g をとれば見掛けの D は次式で与えられる． $D_{app.} = X \cdot a_g^2 = D_\ell \cdot a_g^2/a_p^2 = C''/a_p^2$ ，故に $\log D_{app.} = C''' - 2 \log a_p$ ．

いずれの場合も見掛け D の対数と，粒子半径（もしくは粒子直径）の対数は直線を与え，且つ前者は勾配が正，後者は勾配が負になることがわかる．上記の事情を模式的に示したのが図3である．

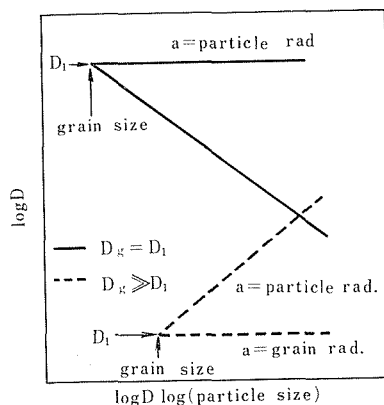


図3 a の値にグレ半径及び粒子半径をとって計算した見掛け及び真の D_ℓ の粒子径依存性

3.3 転位と酸素拡散

前述した様に多結晶体の拡散係数は，所定温度で焼成した焼結体を粉砕し，フルイで分級したものを用いる．粉砕の過程で結晶表面には微小クラックや転位が導入される可能性があり，その結果得られる拡散係数はこの様な欠陥の影響を受けることが想定される．従って粉砕法による D の算定法の評価を与えておく必要がある．

この目的のために粉砕工程を含まない多結晶体が作製され，粉砕法を通して得られたデータと比較された．微小クラックや転位を含まないことが予想される試料の調製法を図4に与えた．この様

転位，微小クラックを含まないと予想される
試料の調製法

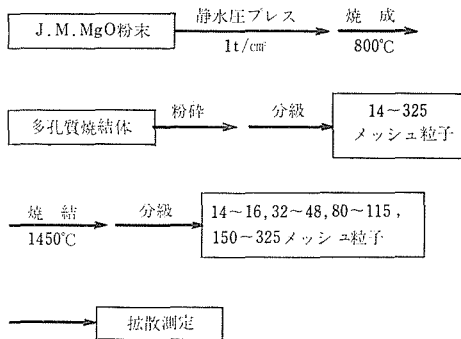


図4 微小クラックや転位を含まないことが予想される試料の調製法

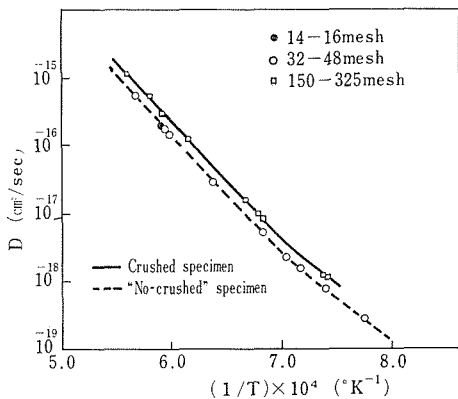


図5 粉碎工程を含むものと含まない Johnson Matthey 社製 MgO 粒子についての D_g の測定結果

にして得られた粒子の体積拡散係数 D_g を求めた結果を，一般の粉碎法によって得た体積拡散係数と比較された(図5)．試料は共に Johnson Matthey 社の高純度 MgO 粉末を用いて作製された．明らかな様に両体積拡散係数の違いは極めて小さい．

以上の結果は次の様に考えられる．i) もし粉碎過程で粒子表面層に転位等が導入されたとしても，粒界層に導入されることがなければ D_g に対する影響は僅小であるはずである．何故ならば，この系では $D_g \gg D_l$ で， O^{18} の交換速度は粒界層の特性に強く影響を受けるからである．ii) もし粉碎過程で粒界層にまで転位等が導入されたとすれば (MgO のパーガースペクトルは小さいのでその可能性は大きい)，図5の結果は転位の存在

が拡散係数にはほとんど影響を与えない結果として受けとることができる．当面粉砕時の粒界についての転位構造を超高圧電顕にて検討中である．いずれにしても粉碎によって得た試料についての D の測定は十分安全であると結論できるのである．このような結論は，NiO セラミックスについても同じ様に得られていることを附記したい．

3.4 不純物添加に伴う点欠陥構造の消長

前グループの研究において希土類添加 BaTiO₃ の半導体化の機構が不純物(希土類)の存在によって系の化学結合強度が変化して，欠陥の熱的生成過程に重要な役割を与えることを示した．

この様な不純物の存在によって intrinsic な拡散が影響をうけるもう一つの例を示そう．NiO は典型的な P 型半導体で，これに Al³⁺ を添加すると導電率が降下する事実が知られている．この事実は，ホールの発生する熱解離平衡式におけるホール，もしくは陽イオン空孔と Al³⁺ を添加することによって生成する V_{Ni}'' 量との相互作用の結果として説明されている (Kröger 等)．図6は NiO 及び 1.0at.%Al を添加した場合の酸素の体積拡散特性を示したものである．明らかな様に両者の intrinsic 領域は一致していない．また Al³⁺ を添加することによって拡散レベルは約 4 桁減少する事実が認められる．この系の酸素拡散は空孔機構によるものとすれば，上記事実は Al³⁺ 添加によって extrinsic な酸素空孔がほぼ 3 桁だけ減少すること

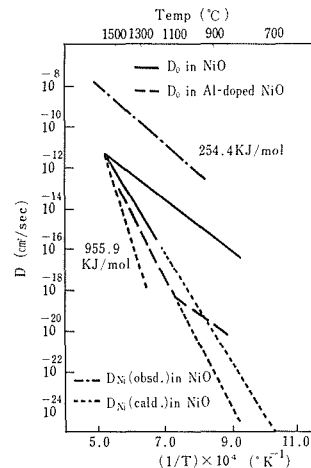
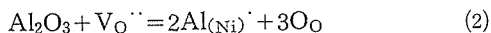


図6 NiO 及び 1.0%Al 添加 NiO の酸素の体積拡散係数及び NiO の Ni の拡散係数の実測値と計算値

を示している。



次にintrinsic領域が一致しない事実注目しよう。仮にこの領域がSchottky過程であるとすれば、NiOの陽イオンの拡散係数は次式の様に計算される。

$$D_{\text{Ni}} = 8.37 \times 10^{-13} \exp(-955.9/RT) \quad (3)$$

(E: kJ/mol)

この計算は、従来考えられている様に、陽イオン欠陥量が、酸素の空孔量とSchottky Productを通して相互作用をもつと考え、且つ $\text{V}_{\text{Ni}}^{\cdot\cdot}$ の移動のエネルギーについての既往の研究結果を用いてなされるものである。明らかな様に計算値と実測値はかなりかけ離れたものとなっている。

また仮にintrinsic領域が酸素の単独解離過程であるとすれば、 Al^{3+} 添加した場合のintrinsic領域は無添加の場合をりをう駕していなくてはならない。事実はこれに反している。いずれにしても、intrinsic領域がSchottky過程であっても、酸素の単独解離過程であっても、extrinsicな酸素空孔量とintrinsicな酸素空孔量との相互作用が生起している事実は認められないのである。結局この系においても、extrinsicな構造が、intrinsicな欠陥量に直接影響を及ぼすものとして、NiO, Al添加NiOの拡散特性を理解することが妥当であるようにみえる。これらについては更に詳細な検討が、化学結合強度に注目して進められている。

3.5 点欠陥の非平衡性

前項では点欠陥を平衡的な観点から取り扱ったが、私共の周辺に見られる点欠陥は温度に対して平衡的挙動をとるものばかりではない。

典型的な強誘電体 PbTiO_3 は PbO と TiO_2 との固体内反応によって作成されるが、これはまた TiCl_4 溶液を大過剰の Pb^{2+} 溶液中に滴下して得られる無定形白色沈澱を仮焼することによっても得られる。この様な湿式合成チタン酸鉛は PbTiO_3 の様に表現することは不適當で、 $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ もしくは $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{TiO}_{3-x+(y/2)}$ の様に示され、大量の鉛欠陥、酸素空孔を含んだものである。これらの非平衡的欠陥を含んだ試料は高温で加熱することによって TiO_2 （ルチル）を遊離して x の減少が起り正規の PbTiO_3 に近づく。従って低温での欠陥量は、その温度での平衡欠陥量に比べて十

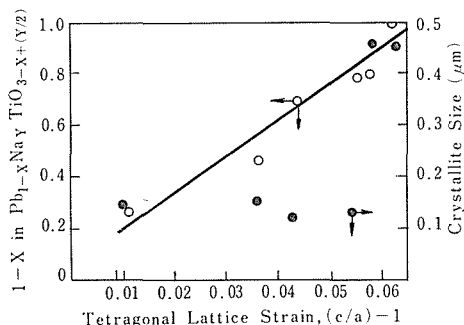


図7 多結晶 $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{TiO}_{3-x+(y/2)}$ の組成パラメーター X と正方歪及びその結晶子の大きさと X との関係

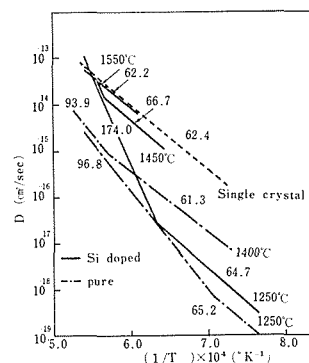


図8 MgO及びSi添加MgO（高温焼成体，低温焼成体）の体積拡散係数の温度変化

分多量に存在していることになる。

このような点欠陥の存在は当該物質の物性に多種多様に影響を及ぼす。図7はそのほんの一例を示したもので強誘電体の自発分極の目安としての正方歪の値と欠陥量との関係を与えたもので、欠陥量の増加につれて、陽イオン陰イオンの相互作用の結果発生する自発分極の大きさが急激に減少して行くことが理解される。従来、微粒子の自発分極はその粒子径との対応で説明されて来たが、当該系では両者の対応は認められない。但し、粒子の育成条件を一定にし、このものを高温で熱処理して粒成長せしめた場合には、粒径と正方歪とは対応関係を与えることがある。この事実は極めて重要である。即ち、この場合には粒成長過程では同時に非平衡欠陥量を減じ、その結果正方歪と粒径との対応が見掛け上現れるが、粒子の生産履歴を多様に変化させた場合には上記相関は認められず図7の様な結果を与えるのである。今後微粒子

の特性をバルクの点欠陥構造に注目して広範囲に検討して行く必要がある。

この様な非平衡性の点欠陥の導入は低温での合成だけに限らない。図8は多結晶MgO及びSi添加MgOの酸素の体積拡散係数を示したものである。各試料について低温で焼結した場合(～1250℃)と高温で焼結した場合とが示されている。Siを添加して低温で焼成したMgOには高い活性化エネルギーをもったintrinsic領域が認められるが、このものを高温で焼成して拡散特性を測定すると、extrinsic領域での拡散レベルが急上昇する。これは一度生成した酸素空孔が非平衡的に高温で安定化することを示している。ここに示した例はほんの一例であるが、他にFe, Ca, Alなどを極微量均一に添加した試料の拡散特性の測定結果から、不純物の種類によって点欠陥の非平衡的安定化の簡単に起るものと、全く起らないものがあることがわかってきている。このことについての機会があったら解説することとしたい。

3.6 MgAl_{2-x}Fe_xO₄ スピネル 固溶体のメスバウアー無反跳分率と酸素拡散

3.6.1 緒言

酸化物中の酸素の体積自己拡散は、不純物の有無によって大きくその特性が変化する事があり、その際、化学結合の性質も大きく変化しているものと思われる。本研究では、MgAl_{2-x}Fe_xO₄スピネル固溶体中の酸素拡散係数を測定し、化学結合のパラメーターとしてメスバウアー効果からのデバイ温度を求め、それらの間の相関々係についての検討を試みた。

固体内の拡散に対する原子論的な取り扱いについては、古くは金属に関して半経験的な理論がZener⁽¹⁾によってなされている。一方、同じ構造をもつ金属中の自己拡散における活性化エネルギーとデバイ温度との間に、次のような関係式が成立する事が知られている。^{(2),(3)}

$$4H = K \cdot m \cdot \theta_D^2 \cdot a^2 \quad (4)$$

ここで、 $4H$ は活性化エネルギー、 m は物質を構成する原子の重量、 θ_D はデバイ温度、 a は格子定数、 K は構造等に起因する比例定数である。March⁽⁴⁾は、この $4H$ のうち、空孔形成に関係するエンタルピー、 $4H_f$ と θ_D との関係を、誘電遮蔽の理論を用い導き出している。また、Glyde⁽³⁾は、

(1)式の関係、拡散に対して絶対反応速度論⁽⁵⁾を適用し説明している。このGlydeの理論によれば、(1)式はイオン結晶においても成立つはずで、本研究においても、この考え方に従って活性化エネルギーの組成依存性の説明を試みた。

3.6.2 実験

MgAl_{2-x}Fe_xO₄ ($x=0.0, 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, 2.0$) 多結晶体サンプルの合成は通常のセラミックス合成法に従った。すなわち、Mg(OH)₂(99.9%)、Fe₂O₃(99.9%)とAl₂O₃(99.99%)を出発原料とし、所定量の原料粉末を混合し、1100℃、一昼夜空气中で仮焼した。得られた粉末を再び混合、同条件で再仮焼後、静水圧下(2t/cm²)においてペレットに整形したものを、1400℃1週間空气中で加熱した。ただし、MgAl₂O₄に関しては、1700℃1週間加熱したサンプルを用いた。また、メスバウアー測定用として⁵⁷Feを少量(0.5wt%)添加したものも合成した。焼成物はX線回折の結果、すべてスピネル相であった。また、拡散実験の比較のため、FZ法を用い合成したマグネシウム-フェライト単結晶⁽⁶⁾も使用した。

デバイ温度は、メスバウアースペクトルの吸収面積強度の温度変化より求めた。メスバウアー効果の測定には、Elscint Co製の装置を用いた。線源には、Pd箔中に⁵⁷Coを分散させたものを使用し、 γ 線の検出は比例計数管によった。速度較正には純鉄ハクを用いた。測定試料(吸収体)の温度のみを、試料が常磁性であるような範囲内で変化させた。

MgAl_{2-x}Fe_xO₄中の酸素の自己拡散係数の測定には、気相-固相交換法を用いた。¹⁸Oをトレーサーとし、一定温度下における、¹⁸Oの濃縮された酸素ガス(O₂: 40torr, ¹⁸O≈20% at t=0)中の¹⁸Oの濃度を、所定時間後に質量分析計を用いて測定した。見掛けの自己拡散係数は、¹⁸Oの濃度変化をCarmanとHaulの式(7)に代入して求めた。また、体積拡散係数の算出には、3.2で述べた方法によった。

3.6.3 結果および考察

—メスバウアー効果—

図1にMgFe₂O₄の1185℃におけるメスバウアースペクトルを示した。この温度においては、この物質は常磁性である。スペクトルは、非対称なダブレットを形成しており、これらのスペクトル

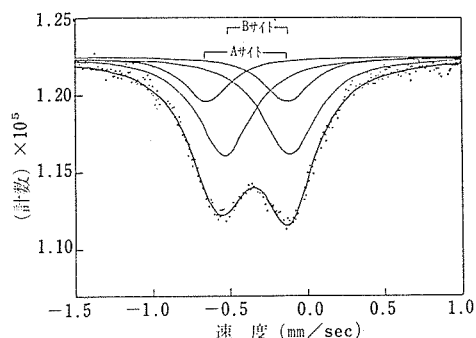


図9 MgFe_2O_4 のメスバウアースペクトル
測定温度: 1185°C

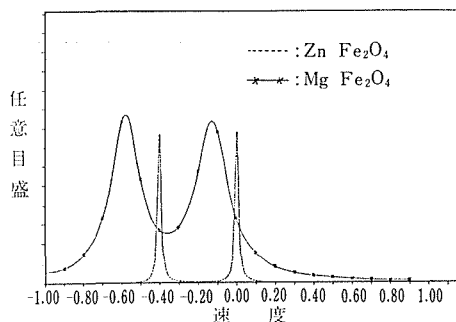


図10 メスバウアー核(^{57}Fe)付近の環境の分布

を、4配位および6配位位置の3個の鉄からのスペクトルに一応分離する事が可能である(図9参照)。

分離されたスペクトルは、純鉄ハクのスペクトルの半値幅(約 0.22mm/sec)より2倍近く広がっている。この事実は、メスバウアー核付近の環境(異性体シフト、四極子分裂)に分布がある事を示唆している。この分布の程度を、単に元のデータをデコンボリューション⁽⁸⁾し、フィッティングする事によって見積ってみた。 MgFe_2O_4 の結果を、比較のための正スピネルである ZnFe_2O_4 の結果とともに図10に示した。 ZnFe_2O_4 中の鉄イオンは、ほぼすべて6配位の位置を占めており、そのため ^{57}Fe 付近の環境もほぼ一定であると考えられる。一方、 MgFe_2O_4 では、陽イオンの配置がランダムであるためにイオン周辺の環境に分布があると思われる。この事は図10によく現われており、 ZnFe_2O_4 のピークは著しく狭くなっているのに対し、 MgFe_2O_4 では約 0.2mm/sec の半値幅をもった分布が存在する。スピネル構造中の

表1 配位数の違いによる異性体シフトの差
 $\Delta = \delta(4\text{配位}) - \delta(6\text{配位})$

(mm)		
物質	Δ	文献
MgFe_2O_4	-0.11	本研究
$\text{MgAl}_{0.4}\text{Fe}_{1.6}\text{O}_4$	0.00	〃
$\text{MgAl}_{0.6}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$	0.05	〃
$\text{MgAl}_{1.2}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$	0.08	〃
CoFe_2O_4	-0.06	(9)
ガーネット平均値	-0.24	(9)

3個の鉄イオンでは、4配位と6配位の異性体シフトでさえ、表1にみるように、約 0.1mm/sec と、ガーネット構造の異性体シフト差⁽⁹⁾(表1)に比較すると小さい。同じ配位数のイオンでの差はさらに小さいと考えられるから、図10で見られるような半値幅でおよそ 0.2mm/sec の分布を、異性体シフトの分布で説明する事はできない。それゆえ、この分布は、陽イオンのランダムな配置によっておこる電場勾配の分布に起因していると結論づけられる。

メスバウアー効果における無反跳分率(f)は、原子核の γ 線遷移に際して、 γ 線の周波数が全く変化しないような成分電磁波の割合に相当し、デバイ模型によれば次式で表わす事ができる。⁽¹⁰⁾

$$f = \exp\left[-\frac{3E_R}{2k\theta_D}\left\{1 + 4\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\theta_D T} \frac{u^2 du}{e^u - 1}\right\}\right] \quad (5)$$

ここで E_R は、自由原子核のときの反跳エネルギー、 θ_D は、デバイ温度、また T は測定温度である。線源の温度を一定にした場合、吸収面積強度は、吸収体(ここでは試料)の量とその無反跳分率に依存する。測定温度が比較的高温の場合、無反跳分率の近似式⁽¹¹⁾を使用すると、面積強度 A_r は、次式で表現する事ができる。

$$A_r \approx K \cdot f \approx K \cdot \exp\left[-\frac{3E_R}{2k\theta_D}\left\{1 + 4\left(\frac{1}{Z}\right)^2 \cdot Z \cdot \left(1 - \frac{Z}{4} + \frac{Z^2}{36} - \frac{Z^4}{3600}\right)\right\}\right], Z = \theta_D/T \quad (6)$$

従って、 A_r の測定温度に対する変化を測る事により、 f と θ_D を算出する事ができる。本実験においては、面積強度として、全面積強度を選んだ。この理由は、上記したように、メスバウアースペクトルの幅が広いため、精度よく4配位、6

表2 見掛けの活性化エネルギーの粒径依存性

測定粒子	#200-270	#115-150	#48-80	#14-16
MgFe ₂ O ₄	87kcal/mol	96	114	142
Mg ₂ TiO ₄	92	87	85	79

表3 MgAl_{2-x}Fe_xO₄固溶体中の酸素自己拡散の各パラメーター

試料記号	x	イントリンシック領域			エクストリンジック領域			空孔対形成のエネルギー	
		D_0 (実) cm ² /sec	ΔH_1 (実) kcal/mol	ΔH_1 (計) kcal/mol	D_0 (実) cm ² /sec	ΔH_2 (実) kcal/mol	ΔH_2 (計) kcal/mol	ギ- (実)	(計)
A	0.0	1.23×10^0	111.6	118.2	2.21×10^{-6}	69.0	71.8	74.6	81.2
B	0.8	2.08×10^3	118.5	109.4	1.70×10^{-4}	70.5	64.0	84.0	79.5
C	1.2	1.33×10^0	92.4	80.6	—	—	46.6	—	59.5
D	1.6	9.65×10^{-2}	80.9	80.0	4.1×10^{-7}	47.0	45.5	59.3	60.5
E	2.0	1.52×10^{-1}	78.5	78.7	1.2×10^{-7}	38.0	43.8	70.5	61.0

注 (実)は実験値, (計)は図10からの計算値

配位の鉄イオンのスペクトルを分離できないからである。それゆえ、得られたデバイ温度は、全鉄イオンの平均的な振動状態を反映するものである。全面積強度の温度依存性の典型例を図11に示した。式(6)を用いて求めた計算値(実線)と観測値はよい一致を示し、この依存性をデバイ模型で十分説明し得る事が確認された。各組成での無反跳分率の温度依存性を図12に示した。MgFe₂O₄とMgAl_{0.4}Fe_{1.6}O₄だけ高温領域のみ示したのは、精度よく面積を求めるため、測定をすべて常磁性温度領域に限定したためである。図12からわかるように、組成のパラメーター $x=1.0$ 付近で大きく

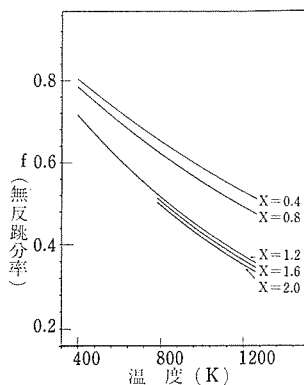


図12 MgAl_{2-x}Fe_xO₄における無反跳分率(f)の温度依存性

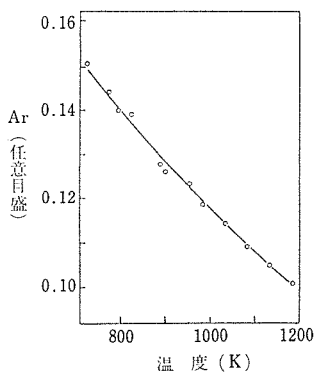


図11 吸収面積強度(Ar)の温度依存性
○: 実験値
—: 式(3)を使用した計算値

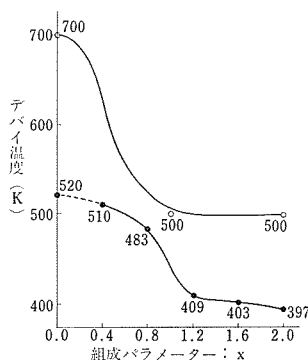


図13 MgAl_{2-x}Fe_xO₄ のデバイ温度
○: 中性子回折 (文献;(12)(13))
●: メスbauer効果 (本研究)

2つの組にわけることができる。この傾向は、図13に示したデバイ温度の組成依存性にもはっきり現われており、またBaconらの同じ系の中性子回折からのデバイ温度^{(12),(3)}も同様の傾向を示している。

MgAl₂O₄に⁵⁷Feを添加した試料では、鉄イオンが2価と3価をとる事と、3価の鉄が常磁性磁気分裂をおこしたスペクトルを与えるため、面積を精度よく求める事ができなかった。そのためMgAl₂O₄におけるデバイ温度は、ほかの値からの外挿値520Kを使用した。この値は、MgFe₂O₄における中性子回折とメスbauer効果の結果の差から判断して妥当な値であると考えられる。

酸素拡散

図14に、Carman-Haulの式の中に表われる無次元項限項 D_t/A^2 の時間依存性の例として、MgFe₂O₄多結晶体と同組成に近い組成をもつ単結晶フェライトの結果を示した。この依存性は原点を通る直線でよく整理でき、この系では、酸素の気相-固相交換反応は、固体内の酸素拡散が律速反応である。この直線の傾きから見掛けの拡散係数、 D_a 、を求めた。

図15、図16にMgFe₂O₄とMgAl_{1.2}Fe_{0.8}O₄についての見掛けの拡散係数の温度依存性をそれぞれ示した。MgFe₂O₄に特徴的な事は、使用した粒径によって、見掛けの活性化エネルギーが違う事である。この特徴は、MgAl_{0.8}Fe_{1.2}O₄には現われなかった。一般的には、見掛けの活性化エネルギーの粒径依存性は、図16のMgAl_{0.8}Fe_{1.2}O₄のように変化しないか、あるいはMg₂TiO₄⁽¹⁴⁾のように、粒径が大きくなる程小さくなる。表2にMg₂TiO₄とMgFe₂O₄の個々の粒径に対する見掛けの活性化エネルギーを示す。この表からも明瞭なように、MgFe₂O₄の場合には、Mg₂TiO₄のような一般的とは逆に、粒径が大きくなるにしたがい活性化エネルギーも大きくなっている。3.2で説明されているように、多結晶体試料を使用して酸素拡散係数を求める場合、単にCarmanとHaulの式を使用しただけでは、見掛けの拡散係数しか求まらない。この理由は、交換反応に酸素の粒界拡散の影響が加わるからである。そのため、測定する試料の粒径を大きくすれば、見掛けの活性化エネルギーは、酸素の粒界拡散の活性化エネルギーに近づく。一般的には、粒界拡散の活

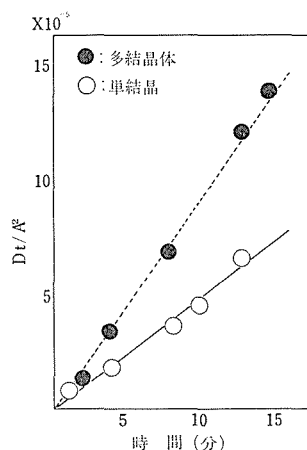


図14 マグネシウムフェライトの無次元項 D_t/A^2 の時間変化

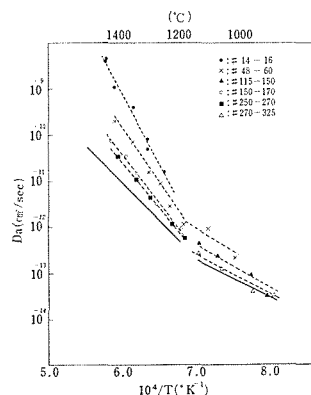


図15 MgFe₂O₄中の見掛けの拡散係数(D_a)の温度依存性
(実線は、3.3.1の方法で求めた体積拡散係数)

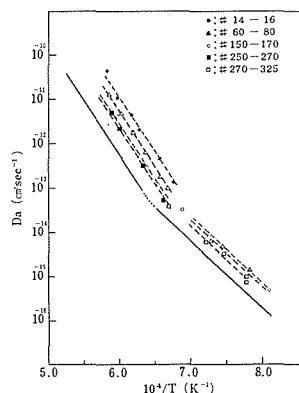


図16 MgAl_{1.2}Fe_{0.8}O₄中の見掛けの拡散係数(D_a)の温度依存性
(実線は、3.2の方法で求めた体積拡散係数)

性化エネルギーは、体積拡散のそれより小さいとされており⁽¹⁴⁾、 Mg_2TiO_4 の場合がそれに 相当する。従って、測定温度が高くなれば、粒界拡散の影響は小さくなるのが普通である。 $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 系の酸素拡散の場合、 MgFe_2O_4 で一般的な場合とはまったく逆になり、高温程粒界拡散の影響が大きくなった。この傾向は、アルミニウムイオンの量が増すにしたがい小さくなり、 $\text{MgAl}_{1.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_4$ では、ほぼ一般的な場合と同じになる（図16参照）。この事実から、鉄イオンの濃度の多い組成で、高温程粒界拡散の影響が顕著なのは、鉄イオンが関係していると推察される。鉄イオンがどのような機構で関与しているかは明瞭でないが、鉄イオンは、高温になるほど、3価から2価に還元する傾向が強い事から、高温において優先的に粒界が還元し、酸素欠陥を形成するのではないかと考えている。

3.2で述べられた方法により、 MgFe_2O_4 および MgAl_2O_4 について、見掛けの拡散係数から求めた酸素の体積拡散係数の温度依存性を、単結晶のデータとともに図17に示した。高温域での多結晶体の値は、単結晶のデータとよく一致し、それゆえ多結晶体の値は真の値を示していると考えられる。多結晶体の結果において特徴的なのは、低温域で低い活性化エネルギーの部分が現われた事である。単結晶を用いた実験では、拡散係数が $10^{-14}\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下になると正確な値を求める事は困難になり、マグネシウムフェライト単結晶では求められなかった。高温域を空孔形成に必要な intrinsic な値(ΔH_1)、低温域を酸素の移動に際し要するエネルギー(ΔH_2)と考え、 $x=0.0, 0.8, 1.6, 2.0$ の組成に対して空孔形成のエンタルピー($\Delta H_f=7/4(\Delta H_1-\Delta H_2)$)を求めた。各組成に対する酸素拡散の各パラメーターを表3にまとめた。

エントロピー項を含んだ D_0 の値は、本実験の精度では正確な値を得る事はむずかしいが、それでも intrinsic な拡散領域に限って言及すれば、 $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ を擬二元系と考えた場合、端成分である MgAl_2O_4 および MgFe_2O_4 の D_0 より固溶体中間組成の方が大きな値をとる傾向は、はっきりしている。スピネル構造の intrinsic 領域における D_0 は次の式で考える事ができる。

$$D_0 = K' \cdot a^2 \cdot \nu \cdot \exp\left\{\left(\frac{4}{7}\Delta S_f + \Delta R_m\right)/R\right\} \quad (7)$$

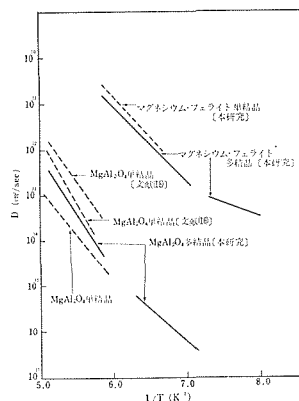


図17 MgAl_2O_4 および MgFe_2O_4 の酸素拡散の温度依存性

ここで、 K' は構造等による比例定数、 a は格子定数、 ν は原子の振動数で一般的にはデバイ振動数がとられる。また、 ΔS_f はショットキー空孔対形成に関するエントロピー、 ΔS_m は空孔移動に関するエントロピーである。 K' 、 a 、 ν の項が桁違いに変化する可能性は考えられないから、固溶体中間組成で D_0 が大きな値をとるのは、式(4)のエントロピー項に起因していると考えられる。

次に活性化エネルギーであるが、intrinsic な領域において、 $x=1.0$ を境に大きく変化している。この傾向は、メスバウアー効果より求めたデバイ温度の傾向とよい対応をなしており、酸化物系の自己拡散においても、デバイ温度と活性化エネルギーに関係がある事をうかがわせる。空孔の形成あるいは移動のエネルギーの計算は、イオン結晶では、通常、シュル模型等を用いた格子力学的な手法⁽¹⁷⁾を用いてなされているが、誘電率等のパラメーターがこの系では得られていないため、ここではより経験な式(1)を用いて検討してみた。この際(4)式の質 m の値に、空孔形成の ΔH_f には平均的な換算質量からの値を、空孔移動に関する ΔH_m には酸素重量からの値をそれぞれ代入して整理してみた。ここで m の値を2通り与えたのは、空孔形成のエネルギーは全格子にかかわる量であり、空孔移動のエネルギーは、空孔に隣接する酸素原子の質量に関係があるからである。図18にその結果を示した。この系が固溶体である事、さらに実験誤差を考慮すれば(1)式はおおむね成立つものとみていい。この図の傾きから、逆にそれぞれの値を見積ってみた（表3参照）。この値から求めた

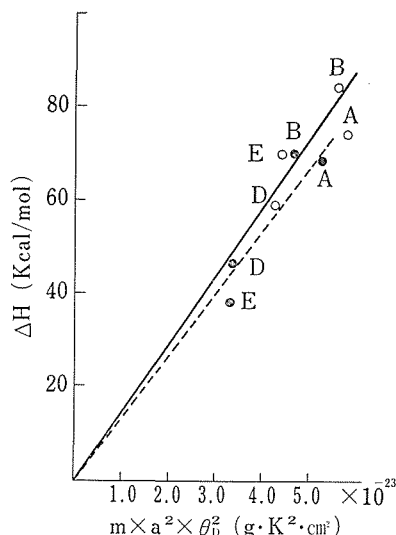


図18 活性化エネルギーとデバイ温度の関係

 -○-: ΔH_f

 -●-: ΔH_2

intrinsicのエネルギーの値と実測値を図19に示した。 $x=1.0$ 付近で大きく傾向が変化する様子が計算値にも現われており、実測値ともよい一致を示している。以上の事から、酸化物固体内の酸素の自己拡散の活性化エネルギーにおいても、絶対反応速度論を用いた取扱いが可能であると思われる。

3.6.4 結 論

$\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ スピネル固溶体について、メスバウアー効果を用いてデバイ温度を求めた。また同じ系の酸素の体積自己拡散係数を固相一気相交換法により求めた。拡散係数の活性化エネルギーは、intrinsic領域で、デバイ温度の組成変化とよい一致を示し、拡散に関する絶対反応速度論より導かれた式で説明がつく事が確認された。

参 考 文 献

- 1) C. Zener, in W. Shockley (ed). p289, "Imperfection in Nearly Perfect Crystals", J. Wiley, New York, (1952).
- 2) K. Mukherjee, Phil. Mag. 12, 915 (1965).
- 3) H. R. Glyde, J. Phys. Chem. Solids, 28, 2061 (1967).
- 4) N. H. March, Phys. Lett. 20, 231 (1966).
- 5) H. R. Glyde, Rev. Mod. Phys. 39, 373 (1967).

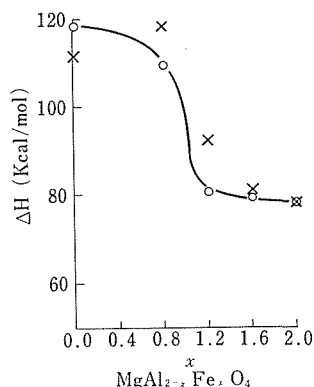


図19 インtrinsic領域の活性化エネルギー

-○-: 計算値

×: 実験値

- 6) 進藤勇, 井伊伸夫, 木村茂行, 第22回人工鉱物討論会講演要旨集 p69. (1977).
- 7) P. C. Carman and R. A. Haul, Proc. Roy. Soc. 222 A, 109 (1954).
- 8) U. Shimony, Nucl. Instrum. Methods. 68, 173 (1969).
- 9) J. J. Van Loef, Physica, 32 2102 (1966).
- 10) 佐野博敏 p.92 "メスバウアー分光学" 講談社 (1972).
- 11) J. Heberle, in I. J. Gruverman p299, "Mössbauer Effect Methodology Vol.7", Plenum, New-York (1977).
- 12) G. E. Bacon, Acta Crystallogr. 5, 684 (1952).
- 13) G. E. Bacon and F. F. Roberts, Acta Crystallogr. 6, 57 (1953).
- 14) S. Shirasaki, I. Shindo, H. Haneda, M. Ogawa and K. Manabe, Chem. Phys. Letters, 50, 459 (1977).
- 15) W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlman, p.255. "Introduction to Ceramics(2nd Ed.)", Jhon Wiley, New York (1976).
- 16) K. Ando and Y. Oishi, Yogyo Kyokai Shi 80, 26 (1972).
- 17) W. H. Gourdin and W. D. Kingery, J. Mat. Sci. 14, 2053 (1979).
- 18) K. Ando and Y. Oishi, J. Chem. Phys. 61, 625 (1974).
- 19) K. P. R. Reddy and A. R. Cooper, J. Am. Ceram. Soc. 64, 368 (1981).

4. スピネル系の磁性に関する研究

4.1 リチウム固溶亜鉛フェライトにおける酸素欠陥

いろいろな磁氣的性質のうち不純物の存在や、製造方法によって性質が変わる、いわゆる“構造敏感性”を示すものに透磁率、保磁力、ヒステリシス損失などが挙げられる。スピネル型フェライトは高周波用磁性材料として重要な磁性材料であり、それゆえ構造敏感性を示す磁氣的性質が特に重要な因子と考えられる。不純物の存在、組成の変動は直接的、間接的に格子欠陥の生成に関係していることが多いこと、更にスピネル型フェライトにおける欠陥構造に関する報告が比較的少ないことなどの理由から、スピネル構造における格子欠陥、特に酸素欠陥の問題に注目した。

Tanaka¹⁾はスピネル型フェライトの磁氣的性質及び機械的性質は化学量論組成からのずれに依存することを報告している。Ohbayashiら²⁾は $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-8}$ について酸素欠陥量の変化に伴う構造及び磁氣的性質の変化を調べた。一方 Li^+ を置換固溶したスピネルについては $\text{Mn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0.0 \leq x \leq 0.5$) に関する報告があるが、 Li 固溶により Mn^{2+} の Mn^{3+} への原子価制御によって説明されており、特に酸素欠陥の存在については触れていない。

本研究は代表的な正スピネル構造である $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ の Zn の一部を Li で置換固溶した系 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ について格子定数、比重、磁気測定及びメスバウアー効果の測定を行い、その結果を $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 系 ($\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系) の結果と比較検討することによって相当量の酸素欠陥が存在し得ることを強調するものである。

4.1.1 試料の調整

出発原料として市販特級の ZnO 、 Li_2CO_3 及び Fe_2O_3 を用い、所定の組成になるようにひょう量した後、らいかい機を用いて一時間乾式混合した。混合試料は 1000°C 空气中で仮焼した後、再び粉碎、混合したものを、 0.6t/cm^2 で円柱状に成

形し、空气中 1200°C で10~15時間焼成した後、空气中に急冷した。なお $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系についても同じ原料、同じ製法で調製した。

4.1.2 粉末X線回折

上記の手法で調製した試料の同定及び格子定数の決定には日本電子社製X線回折装置を用いた。X線源には Mn をフィルターにした $\text{FeK}\alpha$ 線を使用した。格子定数測定のための標準試料としてシリコン粉末(99.99%)を用いた。なおX線回折線の強度測定にはフィリップス社製の回折装置を用いて $\text{FeK}\alpha$ 線で $1/8^\circ/\text{min}$ で走査した時の積分強度を測定した。

4.1.3 密度測定

密度の測定は原理的には試料の重量と試料を媒液に浸した時の重さの変化から浮力を求め、密度を算出する方法である。媒液としては比重が大きく、($\rho_{\text{sol}}=1.675$, 15°C)、蒸気圧が低い(1.5mm Hg , 40°C)ヘキサクロロ-1,3-ブタジエンを使用した。測定は恒温槽中で行い、温度は 28°C に保った。粉末試料の密度測定の際の誤差の原因は粒子中の気泡の存在であるため、試料を媒液に浸した状態で真空デシケーターに入れ、油回転真空ポンプで1~3時間減圧状態を保ち、もはや気泡が生じないことを確認した後、測定に使用した。この脱気の際に試料が相当量飛散するので試料の重量は、測定後乾燥し、ひょう量した。

4.1.4 磁気測定

磁気測定は島津製作所製磁気天びんを用いてファラデー法で行った。この際標準物質としてニッケル粉末(室温における飽和磁化 $\sigma_g=54.39\text{ emu/g}$)を使用した。更に磁化の温度変化は室温以上、 600°C 以下の範囲で 5°C/min の割合で連続昇温しながら測定を行った。測定は油回転真空ポンプで減圧にして行ったが、昇温の際は真空ポンプを止め、同時に少量の He を熱伝導性ガスとして導入した。

4.1.5 メスバウアー効果の測定

試料中の鉄の状態を調べるため、 Pd マトリックスに ^{57}Co を分散させたものを線源とし、エルン

ント社製メスバウワースペクトル解析装置 (ME-G-II) を用いてメスバウワー効果を調べた。線源の駆動は等加速度モードで行い、速度の校正は金属鉄箔を用いた。測定はすべて室温で行った。

4.1.6 実験結果

本研究で得られた1200℃焼成試料 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における構成成分のうち、Li が最も蒸発しやすい成分であると予想されるので、焼成物中の Li について化学分析を行った。その結果を表①に示す。この表から明らかなように Li の化学分析値は計算値とよく一致している。それゆえ焼成による Li の蒸発及び他の構成成分である Zn や Fe の蒸発も無視できると考えた。

表1 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系におけるLiの化学分析値

x	obs. (wt. %)	Calc. (wt. %)
0.1	0.29	0.30
0.2	0.63	0.61
0.3	0.88	0.94
0.4	1.31	1.30
0.5	1.75	1.67

粉末X線回折で試料の同定を試みたところ、 $0.0 \leq x \leq 0.20$ の組成範囲では ZnFe_2O_4 型スピネル相が保たれるが、 $0.30 \leq x$ の範囲ではスピネル相による回折線以外に $d = 2.406 \text{ \AA}$ 及び $d = 2.084 \text{ \AA}$ の位置に新しい回折線が観測され、 x の増加とともにその強度は増大する傾向が認められた。この回折線はそれぞれ $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の(111)及び(200)に相当することが判明した。一方 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系において、 $0.0 \leq x \leq 0.50$ の組成範囲でスピネル単一相であった。

ZnFe_2O_4 の格子定数は $a_0 = 8.440 \text{ \AA}$ と求められ、この値は文献値 8.4411 \AA とよく一致した⁴⁾。Li が置換固溶するにつれて格子定数はほぼ直線的に減少することが分った。この傾向は異相が共存する $0.30 \leq x$ の組成範囲でも変わらないことが特徴である。更に $x = 0.40$ の試料を1200℃で5～15時間の範囲で焼成時間を変化させた時の格子定数を調べたが、変化は認められなかった。それ故本固溶系は平衡相と見なし得る。図1に格子定数の組成変化を示す。なお比較のため同時に $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系の格子定数をも示した。これより明らかなように、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の方が組

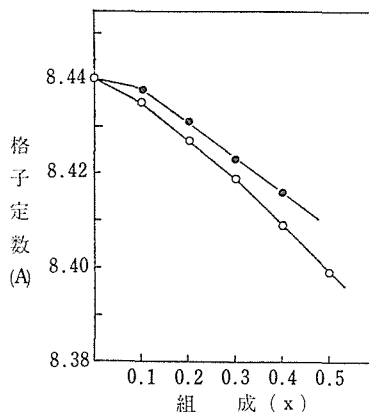


図1 組成による格子定数変化

○ : $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系
● : $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系

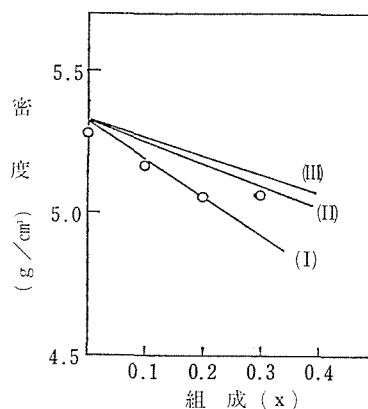


図2 組成による密度変化

(I) : $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における置換型モデル
(II) : $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における侵入型モデル
(III) : $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系における置換型モデル

成による減少率は大きく、同じ組成における格子定数の差は $x = 0.10$ で 0.015 \AA 、 $x = 0.40$ で 0.070 \AA と x が大きくなるにつれて差は増大する傾向が認められた。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系について行った密度の測定結果を図2に示す。 ZnFe_2O_4 の密度の計算値は 5.328 g/cm^3 であるが、1200℃焼成試料で 5.205 g/cm^3 、1300℃焼成試料で 5.231 g/cm^3 と焼成温度が高くなるにつれて計算値に近づく傾向が認められた。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の密度はLi量の増加とともに減少し、 $x = 0.20$ 以上では一定値になることが判明した。この傾向を理解するためにLiが $x = 0.20$ ま

で固溶すると仮定して次の二つのモデルが考えられる. すなわち, (1)酸素欠陥を含む置換固溶, (2)酸素欠陥を含まず, Zn, Li が格子間位置に入る場合である. それぞれのモデルに基いて計算した結果を図2の(I)及び(II)に示す. 図から明らかなように, 実測値はモデル(1)の結果と一致する. しかし $x=0.30$ の試料になるともはやこの欠陥モデルに従わなくなる. 一方, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系の密度についても格子定数を用いて計算したところ, 図2の(III)の直線で示したような結果を得た. これより明らかなように $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系試料の密度は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系のモデルとも異なることが判明した. それゆえ $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の Li は $x=0.20$ までは Zn と置換固溶していると判断されよう. しかし本研究の密度の測定精度 ($\pm 0.005\text{g/cm}^3$) では酸素欠陥の有無について決定することはできない.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系スピネル構造中での Fe, Zn, 及び Li の陽イオン分布及び U パラメーターを調べるために X 線回折強度の実測値と計算値の比較を行った. ただしこの場合 Zn イオンは常に 4 配位位置を占めると仮定した. なおこの時, 実測値と計算値の一致の度合を比較するため $S = \Sigma(I_i^c - I_i^o)^2 / \sqrt{I_i^c}$ で定義した S を導入し, いろいろなモデルに対する S の変化を追った. 上式において, I_i^c および I_i^o はそれぞれ相対強度の計算値お

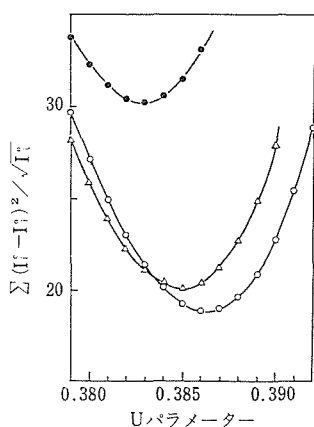


図3 $\text{Zn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_{3.95}$ における X 線回折強度の実測値と計算値の標準偏差

- : $(\text{Zn}_{0.9}\text{Li})[\text{Fe}_2]\text{O}_{3.95}$
- △ : $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})(\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_{1.9})\text{O}_{3.95}$
- : $(\text{Zn}_{0.9}\text{Fe}_{0.05}\text{Li}_{0.05})(\text{Li}_{0.05}\text{Fe}_{1.95})\text{O}_{3.95}$

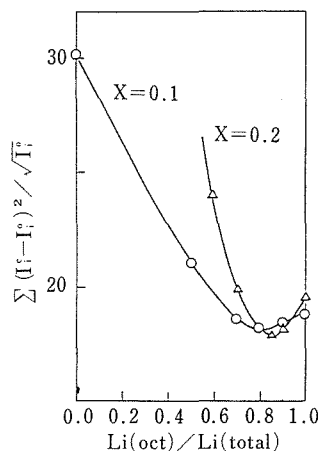


図4 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4-x12}$ 系において, 全リチウム量に対する 6 配位位置のリチウムの割合の関数として X 線回折強度の標準偏差の変化

表2 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における U パラメーターおよび陽イオン分布

x	U parameter	Cation distribution
0.0	0.384	(Zn)Fe ₂ O ₄
0.1	0.386	(Zn _{0.9} Li _{0.02} Fe _{0.08})Li _{0.08} Fe _{1.92} O _{3.95}
0.2	0.385	(Zn _{0.8} Li _{0.04} Fe _{0.16})Li _{0.16} Fe _{1.84} O _{3.90}

表3 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ および $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系における磁気データ

x	$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$		$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$	
	$\sigma_g(\text{emu/g})$	T_N	$\sigma_g(\text{emu/g})$	T_N
0.3	26.5	154	31.8	170
0.4	44.0	218	75.7	250
0.5	53.3	280	—	—

よび実測値を示す. 図3に $\text{Zn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_{3.95}$ について Li がすべて 4 配位位置に入る場合, すべて 6 配位位置に入る場合, 50% の Li が 6 配位位置に入る場合について, U パラメーターの関数として S の変化を示した. こうして U パラメーターの変化に対する S の最小値をできるだけ小さくするようにモデルを変えて計算を行った. その結果, 図4で示すように $x=0.1$ の試料で 80%, $x=0.2$ の試料で 84% の Li が 6 配位位置を占めることが判明した. 表2にその結果をまとめて示した. また酸素欠陥を考慮したモデルの S 値の方が, 考慮しない

値と比較して小さくなることも確認され、本固溶系においてLiの固溶は酸素欠陥の存在を伴うと推定される。

同固溶系試料の磁氣的性質を調べたところ、 $0.0 \leq x \leq 0.20$ の組成範囲の試料は室温以上で常磁性であるが、 $x = 0.30$ 以上の試料は室温で強磁性を示した。しかも、その磁化の大きさは x の増加につれて大きくなる傾向が認められた(表3)。 $x = 0.30$ 以上の組成範囲の試料の磁化の温度変化を図5に示した。ネール温度は $x = 0.30, 0.40, 0.50$ と x が増大するにつれて、 $154^\circ\text{C}, 218^\circ\text{C}, 280^\circ\text{C}$ と高温側に移動することが判明した。しかも強磁性⇌常磁性の転移に際しての磁化の変化は x が小さい試料に対しては緩やかで、 x が大きくなるにつれて急激に変わる傾向が認められた。比較のため $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系でのネール温度を調べたところ、同じ組成に対する $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 高く求

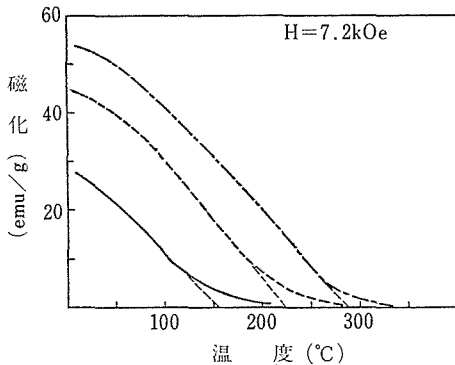


図5 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における磁化の温度変化

— : $x = 0.30$
 : $x = 0.40$
 - · - : $x = 0.50$

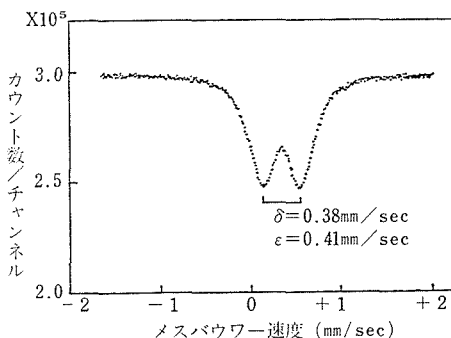


図6 室温における $\text{Zn}_{0.8}\text{Li}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ のメスバウースペクトル

められた。また磁化の大きさも $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系の方が著しく大きな値になることが判明した。表3にこれらの磁氣的性質をまとめて示す。

室温におけるメスバウー効果を調べたところ、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系において、 $0.0 \leq x \leq 0.30$ の組成範囲のメスバウースペクトルは四極子分裂をした2本の吸収線が得られた。図6に $x = 0.20$ のメスバウースペクトルを示す。 ZnFe_2O_4 の異性体シフト(δ)及び四極子分裂(ϵ)はそれぞれ $+0.38\text{mm/s}$ 及び 0.34mm/s と得られた。これにLiが $x = 0.10, 0.20$ と固溶するにつれて ϵ の値は $0.38, 0.41\text{mm/s}$ と増加する。また同時に線幅も増加することが判明した。一方 δ の値はLiの固溶には依存せず一定であった。なお $x = 0.30$ の試料は磁気測定の結果は強磁性であるが、メスバウースペクトルにおいて磁気分裂は認められなかった。 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系のメスバウー効果についても調べたところ、四極子分裂の大きさは、 $x = 0.20$ で 0.36mm/s と求められ、 $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系に比べて大きな組成依存性は認められなかった。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の $x = 0.40$ 及び 0.50 のメスバウースペクトルを図7に示した。これから明らかなようにもはや磁氣的にも単相でなく、常磁性相による吸収線と強磁性相によって磁気分裂した吸収線の重なったパターンが得られている。磁気分裂したスペクトルは少なくとも2種以上のFeの位置を示唆している。このスペクトルの平均的

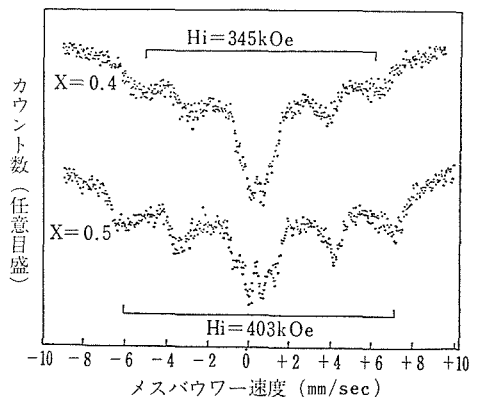


図7 室温における $\text{Zn}_{0.6}\text{Li}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.40$) および $\text{Zn}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.50$)のメスバウースペクトル

内部磁場は $x=0.40$ で345kOe, $x=0.50$ で403kOeであった. なお $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の内部磁場は6配位及び4配位のFeでそれぞれ510及び505kOeと報告されている⁵⁾.

4.1.7 考 察

Znの一部をLiで置換固溶した $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系について, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系と比較検討しながら調べたところ, 格子定数, 密度及びメスbauer効果の測定結果は両固溶系において顕著な差があることが明らかになった.

$\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系において $x \geq 0.30$ の範囲で $\alpha\text{-LiFeO}_2$ の回折線が表われることから, この系におけるLiの固溶限界を調べる時, X線回折による不純物の検出感度が悪いと格子定数の変化を調べることによって固溶限界を決定する手法が用いられる. ところが格子定数はLiが固溶するに伴い直線的に減少し, 異相が析出する $x \geq 0.30$ の組成でもこの傾向は変わらない. それゆえ固溶限界を格子定数の変化から決定することはできない.

一方, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系においては少なくとも $x=0.50$ まではスピネル単一相であり, その格子定数は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系と比較して, 幾分大きい, 同様に直線的に減少する. この事実から判断して本固溶系は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系に準じた構造であろうと推定されよう.

密度の測定結果はLiが置換固溶するモデルに一致したが, この場合酸素欠陥の有無が問題となる. これについて密度の測定値だけでは判別されないが, Feの原子価をすべて3価であると仮定することによって必然的に酸素欠陥が導入されると見なし得る. すなわち組成的には $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_{4-x/2}$ と表記できる. Feがすべて3価であるという仮定は, 例えばLiが固溶しても電気伝導度が変化しないことから妥当であろうと思われる. 更に Zn^{2+} の一部を Li^+ で置換することによって生ずる陽電荷の不足は Fe^{3+} の一部が Fe^{4+} に変わることによって補償される場合も考えられるが, スピネル構造中での Fe^{4+} の存在についてはいまだに報告されていないことを考慮すると Fe^{4+} の存在仮定は無理であろう. 酸素欠陥の存在はまたX線回折線の強度計算からも支持されている. さらにメスbauerスペクトルのLi固溶に伴う変化もまた酸素欠陥の存在を考慮することによって容易に理解されよう. すなわちLi固溶による四極子分裂の増大

は酸素欠陥の導入による8面体位置の電場勾配の増加によると定性的に推定される. なお $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系についてはこのような大きな四極子分裂の変化は認められていない.

スピネル構造における酸素不定比性について, $\text{CuFe}_2\text{O}_{4-\delta}$ に関するOhbayashiら²⁾の研究によると $\delta=0.103$ まで酸素欠陥が入り, 構造の対称性も酸素欠陥が入ることによって正方晶系に変わることが報告されている. 本研究においても固溶限界は $x=0.20$ であることから酸素欠陥量(δ)は0.10となり, 彼らの結果と一致する.

組成 x による格子定数の減少は4配位位置の Zn^{2+} (イオン半径 $=0.60\text{\AA}$)の代わりに Fe^{3+} (イオン半径 $:0.49\text{\AA}$)が置換するためと考えられる. しかしながら $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系と $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系はほとんど同じような固溶系であるにもかかわらず, 前者の方が幾分格子定数は小さく求められている. これは酸素欠陥の存在に起因すると推定される. 一般に, スピネル構造の格子定数 a は $1.155r_a+2r_b+4.569r_0$ で与えられる. ここで, r_a , r_b 及び r_0 はそれぞれ4配位, 6配位位置の陽イオンの半径及び酸素イオン半径を表わす. Shannonら⁶⁾のイオン半径の値を用い, 上式によって, $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_{0.5x}\text{Fe}_{2.0+0.5x}\text{O}_4$ 系及び $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の $x=0.20$ の組成に対する格子定数はそれぞれ 8.375\AA (実測値 8.431\AA)及び 8.383\AA 実測値 8.427\AA となった. 一方 ZnFe_2O_4 の格子定数の計算値は 8.39\AA と得られ, 実測値 8.44\AA と比較すると計算値の方が約 0.05\AA ほど小さく求められている. しかしながらLi固溶による減少率は計算値と実測値とで一致している. ところで両固溶系における $x=0.20$ の組成の格子定数を比較すると計算値においては $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の方が, 大きい, 実測値ではその逆である. この原因は $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の計算の際, 酸素欠陥を考慮しなかったことに起因すると推定される.

ペロブスカイト構造に関するメスbauer効果によると, 酸素欠陥の存在は6配位のFeの一部が4配位に変わることが知られているが⁷⁾, 酸素欠陥を含むと思われる $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系のメスbauer効果の研究では $0.0 \leq x \leq 0.30$ の組成範囲に関する限り, 4配位のFeは認められなかった.

4.2 ニッケルフェライト-カルシウムフェライト系における磁気的性質

NiFe_2O_4 はNi-Znフェライトとして、重要な高周波用磁性材料であり、逆スピネル型構造を有している。一方 CaFe_2O_4 は組成的にはスピネル相と同じであるが、構造的には斜方晶系（空間群： $D_{2h}^{16}-P_{nam}$ ）に属し、Feイオンは酸素6配位、Caイオンは酸素8配位をとる構造で、磁気的性質も室温で常磁性で、200K以下で反強磁性になることが知られている⁸⁾⁹⁾。

CaFe_2O_4 のスピネル構造への固溶については余り詳細に調べられていない。Gorter¹⁰⁾は一連のスピネル化合物の研究において $x\text{CaO} \cdot (1-x)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系を調べ、 CaFe_2O_4 の ZnFe_2O_4 への固溶は1280℃で焼成後急冷した試料では35mol%であると報告している。またこの組成（ $x=0.35$ ）の飽和磁化は $5.30\mu_B$ を示し、本固溶系で最大である。それゆえCaイオンはほぼ6配位位置を占めると推定している。

本研究の目的は CaFe_2O_4 を NiFe_2O_4 に固溶させた系 $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ について磁気的性質を調べた結果、Caイオンが6配位位置に置換固溶するという単純なモデルではネールの理論に基づいて磁化の変化が説明できないこと、更に磁化、格子定数、ネール温度の組成変化は単調でなく、 $x=0.05$ 組成で不連続になるなどの異常が認められたのでその原因を明らかにすることである。

4.2.1 試料の調製及び実験

$\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の試料は市販特級試薬の CaCO_3 、 NiO 及び Fe_2O_3 を出発原料とし、これらを所定の組成になるようにひょう量した後、らいかい機を用いて1時間乾式混合した。得られた混合粉を空气中1000℃で5～6時間仮焼したものを再び粉碎混合し、 1 t/cm^2 の圧力で円柱状に成形した。最後に空气中1200℃で15～20時間、白金ボート上で焼結し、室温に急冷した。こうして得られた焼結体を粉碎し、各種測定用試料とした。

試料の固定及び格子定数の決定はMnをフィルターとした FeK_α 線を線源とし、日本電子社製X線回折装置を用いて行った。この際標準物質としてシリコン粉末を使用した。

磁気測定は島津製作所製磁気天びん（高温側）及びCahnのエレクトロバランス（1000型）を用

いた磁気天秤（低温側）を使用し、いずれもファデー法で行った。各温度における飽和磁化は磁化の磁場（ H ）依存性を調べ、 $1/H=0$ に外そうして求めた。0Kでの磁気モーメントは室温から液体窒素温度までの磁化の温度変化を0Kに外そうして得た。飽和磁化の標準試料として金属ニッケル（室温 54.39emu/g ）を用いた。

4.2.2 実験結果

本固溶系試料 $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ はX線回折の結果から $0.0 \leq x \leq 0.25$ まではスピネル単一相であるが $x=0.30$ 以上の組成ではスピネル相以外に CaFe_2O_4 相に相当する回折ピークが現われる。

NiFe_2O_4 の格子定数は 8.337\AA と得られ、これは文献値 8.339\AA ¹¹⁾とよく一致している。更にCaが固溶するにつれ、格子定数は $x=0.05$ までは余り変化しないが、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ の範囲で急激に

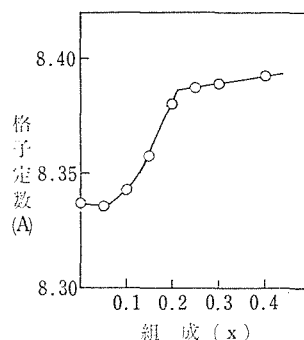


図8 $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における格子定数変化

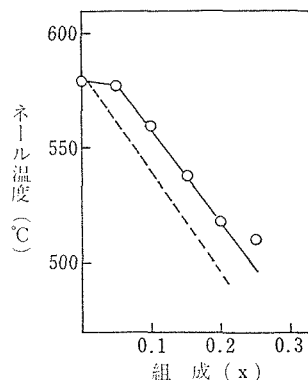


図9 組成によるネール温度の変化。実線は $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系に対応し、破線は $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系についての文献値である⁵⁾。

増加し、更に $x=0.25$ 以上ではほぼ一定になる。この様子を図8に示す。この格子定数の変化から NiFe_2O_4 への CaFe_2O_4 の固溶限界は 20mol% であると判断される。そこで $0.0 \leq x \leq 0.20$ の固溶範囲内の組成の試料について磁気測定を試みた。まずネール温度の組成変化を図9に示す。格子定数の場合と同様にネール温度も $x=0.05$ まではあまり変わらないが、 $x=0.05$ を越えると直線的に減少する。 $x=0.25$ の組成ではこの直線上からはずれが、これは Ca イオンの固溶限界を越えたことに起因すると考えられる。図2に参考のために $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系のネール温度の変化も同時に示した¹²⁾。これから明らかなように $0.05 \leq x \leq 0.20$ の範囲におけるネール温度の組成変化の割合はほぼ $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系におけるそれと同等と見なしでよい。

図10は液体窒素温度から 0 K に外そうして求めた磁気モーメントの組成依存性を示した。磁気モーメントの組成変化は $0.0 \leq x \leq 0.05$ の範囲で減少し、 $0.05 \leq x \leq 0.20$ の範囲で増加するという複雑な結果が得られた。

そこでこの磁気モーメントの組成変化を理解するためいろいろな陽イオン分布を仮定して磁気モーメントを計算し、実測値と比較した。計算に先

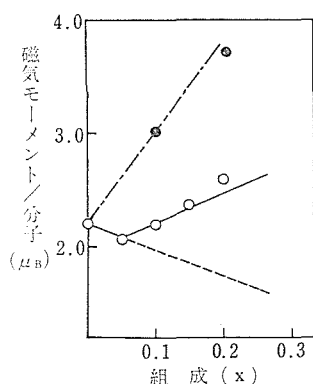


図10 $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における分子当りの磁気モーメントの実測値およびネール理論に基いた計算値

- $(\text{Fe})[\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x]\text{Fe}_2\text{O}_4$ モデルの計算値 (モデル 1)
- $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x)[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ モデルの計算値 (モデル 2)
- $(\text{Ni}_{x-0.05}\text{Fe}_{1-x+0.05})[\text{Ni}_{1-2x+0.05}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1+x-0.05}]\text{O}_4$ モデルの計算値 (モデル 3)

立ち、 Ni^{2+} 及び Fe^{3+} の磁気モーメントについて検討しなければならない。高スピン状態の Fe^{3+} ($3d^5$) のスピンだけの磁気モーメントは $5.0\mu_B$ であり、最低項が S 状態であるため、スピネル構造中の 6, 4 配位の両位置における差は無視してよいと考えられる。一方 Ni^{2+} のスピンだけの磁気モーメントは $2.0\mu_B$ であるが、実際は多少軌道モーメントが加わり、しかもその程度は 6 及び 4 配位位置で異なることが知られている。6 配位位置における Ni^{2+} の磁気モーメントは $2.2\mu_B$ が一般に受け入れられている値であるが、4 配位位置における Ni^{2+} の磁気モーメントの正確な値は分かっていない。Smart¹³⁾ はニッケル・アルミニウム・フェライトの研究において、4 配位の Ni^{2+} の磁気モーメントとして $3.15\mu_B$ を採用している。そこで本固溶系においても Fe^{3+} の磁気モーメントとして 6 配位位置で $2.2\mu_B$ 、4 配位位置で $3.15\mu_B$ としてネールの理論に基づいて計算する。

まず第 1 のモデルとして Ca^{2+} が 6 配位位置に置換固溶する場合を考える。これは構造式として $(\text{Fe})[\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x]\text{Fe}_2\text{O}_4$ と書ける。ここで () は 4 配位位置を、[] は 6 配位位置を示す。この時の磁気モーメントの組成変化は $\mu = 2.2 - 2.2x$ と与えられ、 x の増加とともに直線的に減少するはずである。この変化の様子を図10中の破線で示した。このモデルによる計算値は実測値と $0.0 \leq x \leq 0.05$ の組成範囲でよく一致しているが、 $0.05 < x$ での実測値は計算値とは逆に増加している。そこで第 2 のモデルとして Ca^{2+} がスピネル構造中の 4 配位位置に入った場合を想定すると構造式は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ca}_x)[\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}]\text{O}_4$ となり、磁気モーメントは $\mu = 2.2 + 7.8x$ と得られ、 x の増加とともに直線的に増加する。この様子を図10の一点鎖線で示した。このモデルは $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系の磁気モーメントの変化によくあてはまり、図10において同系に対する Guiland¹⁴⁾ の実測値を黒丸で示した。しかしながら、本固溶系の実測値とは一致しない。それゆえ、 $x \geq 0.05$ の組成範囲において上述のような単純なモデルではなく、他の陽イオンの分布変化をも考慮しなければならない。そこで第 3 のモデルとして $0.0 \leq x \leq 0.05$ の範囲では Ca^{2+} が 6 配位位置に入るが、 $x > 0.05$ になると、 Ca^{2+} が 6 配位位置に移ると同時に、 Ni^{2+} が 4 配位位置に移行し、逆に 4 配位の Fe^{3+} は 6 配位位置に

移ると仮定する. この場合の構造式は $x > 0.05$ で $(\text{Ni}_{1-x-0.05}\text{Fe}_{1-x+0.05})[\text{Ni}_{1-2x+0.05}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1+x-0.05}]\text{O}_4$ と表記できる. この時の磁気モーメントの変化は $\mu = 2.45x + 1.97 (0.05 \leq x \leq 0.20)$ となり, 図10の実線で示したように実測値とよく一致している.

4.2.3 考 察

本固溶系 $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ において, 格子定数及び磁気的性質の組成変化は単調でなく, いずれも $x = 0.05$ を境にして不連続になるが, これはその組成で陽イオンの分布などに何らかの変化が生じたことを示唆するものである. 磁気モーメントの計算から, $x = 0.05$ 以上 Ca が固溶すると, Ni^{2+} が4配位位置に, 代わりに Fe^{3+} が6配位位置に入ることが推定された. Ni^{2+} は結晶場安定化エネルギーの立場からは6配位指向のイオンであるが, NiCr_2O_4 , NiRh_2O_4 では4配位位置を占め, また NiAl_2O_4 では4配位, 6配位のいずれの位置をも占めることが知られている¹⁵⁾. 一方 Gorter¹⁶⁾ は $\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}_4$ 系において Al が6配位中に Fe と置換固溶したモデルで計算した磁気モーメントの変化は実測値と合わないことから, Ni あるいは Al の一部が4配位に入るであろうと考察している. また Smart¹³⁾ は同じ $\text{Ni}(\text{Fe}, \text{Al})\text{O}_4$ 系において, 4配位位置を占める Ni^{2+} は Al^{3+} 濃度の高い組成で10%位であると報告している. いずれにしても4配位の Ni^{2+} の存在を本固溶系において仮定することは無理のある議論ではないと思われる.

4配位位置の $\text{Ni}^{2+}(3d^8)$ はヤーン・テラー効果を示すことが知られ, 正スピネル構造を有する NiCr_2O_4 の正方相 ($c/a = 1.025$) はその代表例である¹⁵⁾. 本研究において仮定した4配位の Ni^{2+} は $x = 0.20$ の組成で15%にすぎず, 粉末X線回折からも立方相から正方相への変化は認められなかった. これは4配位の Ni^{2+} の濃度が低いことに起因すると推定される.

更にイオン半径的に考察すると, 6配位の Fe^{3+} のイオン半径 (便宜上 $\text{Fe}^{3+}(\text{Oct.})$ と書く.) は 0.645\AA で $\text{Ni}^{2+}(\text{Oct.})$ は 0.690\AA , 一方 $\text{Ca}^{2+}(\text{Oct.})$ は 1.00\AA である¹⁷⁾. Ni^{2+} の代わりにイオン半径の大きい Ca^{2+} が置換固溶することにより, 6配位位置にかなり大きなひずみを生ずるとと思われる. このひずみをできるだけ緩和するため Ni^{2+} の一部が4配位に移り, $\text{Fe}^{3+}(\text{Tet.})$ が6配位位置に入って

くると理解される. このような $x = 0.05$ を境にして起る陽イオン分布の変動が, 磁気モーメントのみならず, 格子定数及びネール温度の組成変化に現われている.

ネール温度の低下は磁性イオンである Ni^{2+} と非磁性イオンである Ca^{2+} と置き代わったことによる A-B 相互作用数の減少, 及び格子定数の膨張による A-B 間距離の増大に起因すると推定される. 特に $0.05 \leq x \leq 0.20$ の変化量は $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ 系における場合とよく一致することからもこの考察は妥当なものと考えてよい(図2).

一方格子定数の組成変化において, $0.05 \leq x \leq 0.20$ の変化は Ni^{2+} の代わりに Ca^{2+} が固溶したことによる格子の膨張として理解できるが, $0.0 \leq x \leq 0.05$ における格子定数の変化はイオン半径の立場だけで理解することはむずかしいと思われる.

4.3 非平衡欠陥を有するニッケルフェライトの磁気的性質

多くの複酸化物の粉末試料は通常成分酸化物を混合し, 高温で焼成して得られるが, この過程において出発原料および焼成条件などの選び方によって, 得られた生成物の性質が大きな影響をうける. また原料粉末の混合が不十分な場合も生成物は単一相にならず, 異相を伴うことがある. またたとえX線的には単一相であっても局所的な組成の変動がある場合, これが物性を不安定にする要因になり得る. この種のいわゆる“構造敏感性”の問題を明らかにするため, 格子欠陥を多量に含むチタン酸バリウムおよびチタン酸鉛に関して, すでに格子欠陥と誘電的性質との関係について報告し, さらにオルソフェライトの LaFeO_3 についても, 格子欠陥及び格子不整を多量に含む不完全な結晶と磁気的性質についても報告した^{18)~21)}.

Economou²²⁾ は必要な成分を含む混合溶液から適当な方法で共沈させる方法は均一な沈殿を得やすく, 不純物の混入も避けられることを指摘し, O'Bryan²³⁾ は Fe と Ni の硫酸塩溶液から KOH などのアルカリによって共沈物を得, 加熱変化による微構造の変化を報告している. また Bhattacharya 及び Samaddar²⁴⁾ は Mg と Al の水酸化共沈物を 1100°C で加熱処理すると不定比組成のスピネルが生ずることを報告している.

本報告は代表的な逆スピネル構造を有する Ni-

Fe_2O_4 に着目し、 Ni^{2+} と Fe^{2+} のシュウ酸塩共沈物を空气中、 1000°C 以下で熱処理することによって得た NiFe_2O_4 は格子欠陥および格子不整を多量に含む不完全な結晶であり、これについて化学分析、X線回折、密度測定などを通してキャラクターゼーションを行い、磁氣的性質との関係を明らかにすることを試みた。

4.3.1 試料の調製及び実験

出発原料は $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を用いた。これらの試薬の混合溶液 50ml をあらかじめ調製したシュウ酸溶液 (Ni^{2+} と Fe^{2+} の合計モル数の1.3倍の濃度)50ml 中に一定速度で滴下し、 Ni^{2+} および Fe^{2+} をシュウ酸塩として沈殿させた。こうして得られたシュウ酸塩共沈物をそのまま反応温度と同じ温度で15~20分熟成させ、濾過後、 110°C で乾燥した。シュウ酸塩生成反応に際し、NiとFeの混合比 $\text{Ni}/\text{Fe}=1/2 \sim 1/2.5$ の範囲を変化させると同時に、反応温度も室温から 95°C の範囲で行った。また反応溶液 50ml 全部滴下するのに要する時間を15~120分の範囲で変化させ得られた共沈物中のNi/Fe比への効果を調べた。

共沈物中のNi/Fe比を確認するためNiとFeについて化学分析を行った。乾燥試料をあらかじめ 1000°C 、2時間熱処理したものを塩酸溶液が加熱溶解した後、ジメチルグリオキシムを用いてNiとFeを分離し、それぞれについてEDTA滴定法で定量した。

試料の同定及び格子定数の決定には日本電子社製X線回折装置を用いた。X線源には $\text{FeK}\alpha$ 線を使用した。特に低温焼成試料に関しては線幅の広がりが見られる事実に基づき、回折線の半価幅 β を算出し $\beta \cos \theta - \sin \theta$ をプロットした。その結果得られた直線の勾配から格子不整 $\Delta d/d$ を、 $\sin \theta = 0$ に外そうすることにより結晶子の大きさ

を求めた。この際標準試料としてシリコン粉末(99.99%)を用いた。また $\text{K}\alpha_2$ と $\text{K}\alpha_1$ の分離はJones²⁵⁾の方法で行った。

各温度で2時間熱処理した試料粉末の真密度を求めた。密度の測定は比重びん法で行い、媒液としてトルエンを使用した。測定は恒温槽中で行い、温度は 25°C に保った。粉末試料の密度測定の際の誤差の原因は粒子中の気泡の存在であるため、試料を媒液に浸した状態で真空デシケーターに入れ、油回転真空ポンプで減圧状態を保もちはや気泡が生じないことを確認した後測定した。

磁気測定は5.3で記載した方法で行った。

4.3.2 実験結果

NiとFeの混合比、反応温度、滴下時間を変えて得られた共沈物中のNiとFeの割合の変化を調べたところ、表4に示すような結果が得られた。それによると、NiとFeの混合比が1:2であっても共沈物中ではいく分Fe不足の状態になること、また低い反応温度および短い反応時間の方が設定モル比に近づくことが判明した。本実験ではNo.7の条件ではほぼ定比のものが得られている。各種条件下で得られた共沈物を 1000°C 、2時間空气中で熱処理した試料についてX線回折によって調べたところ、No.6の試料については $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の存在が認められたが、その他の試料では NiFe_2O_4 の単一相であった。以下の結果はNo.1の試料について調べたものである。

乾燥試料のDTA及びTGAによる熱分析の結果を図11に示す。DTA曲線において 220°C に吸熱ピーク、 265°C に強い発熱ピークが認められた。一方TGA曲線は 100°C を越える温度から徐々に、また吸熱ピークが現われる温度からは急激に重量減少が起り、発熱ピークが終了する温度($\sim 300^\circ\text{C}$)で重量はほぼ一定値になる。 1000°C まで昇温させ

表4 いろいろな共沈条件および共沈物を 1000°C で2時間熱処理した後の化学分析結果

Sample No.	Ni/Fe (initial ratio)	Titration temp. ($^\circ\text{C}$)	Titration time(min.)	Ni/Fe
1	0.5	50	40	0.572
2	0.5	50	90	0.591
3	0.5	95	15	0.556
4	0.5	R. T.	15	0.537
5	0.5	R. T.	120	0.592
6	0.4	R. T.	15	0.424
7	0.45	R. T.	15	0.502

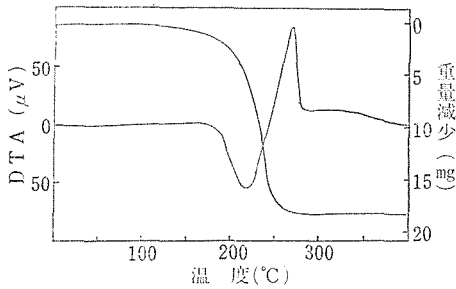


図11 Ni^{2+} と Fe^{2+} のシュウ酸塩のDTAおよびTGA
昇温速度： $10^\circ\text{C}/\text{min}$

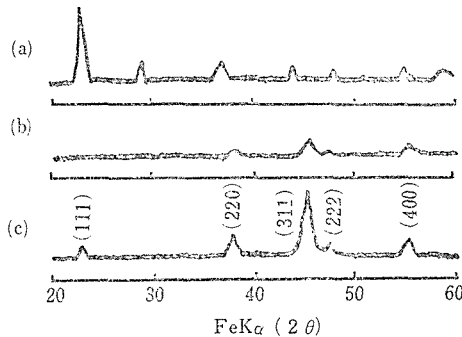


図12 共沈物を $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した時の
X線回折図

- (a) 乾燥共沈物試料
- (b) 240°C から室温に急冷した試料
- (c) 640°C から室温に急冷した試料

た時の重量減少は41.6%であった。一方出発試料の組成を $0.572\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と仮定した時の重量減少は43.09%と計算され、ほぼ実測値と一致していることから、共沈物の組成は近似的に上記の組成と考えてよい。図11のDTA曲線において、a, b, c点で示す温度から室温に急冷した試料についてX線回折で調べた。図12にその結果を示す。a点の乾燥試料は $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合相からなり、結晶性は $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の方がいくぶんよい傾向が認められた。b点の 240°C より急冷した試料のX線回折線は非常に弱く、ブロードではあるが、すでにスピネル相になっていることが分る。c点(640°C)では回折線強度も強くなり、線幅もシャープになって、全ての NiFe_2O_4 の回折線が認められた。なおFe不足の試料にもかかわらず、熱処理温度が 1200°C までの試料についてスピネル相以外の回折線は認められなかった。そこで500, 700, 800, 900, 1000°C でそれぞれ2時間空气中

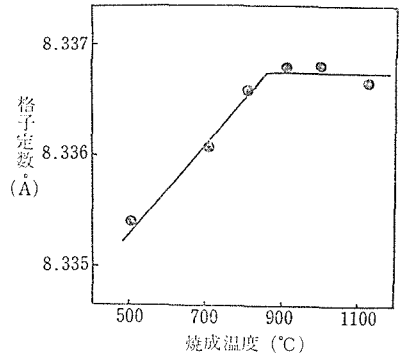


図13 焼成温度による格子定数の変化

で熱処理した試料について各種測定を試みた。

熱処理温度による格子定数の変化を図13に示す。格子定数は 500°C 焼成試料で $a_0 = 8.3354\text{\AA}$ で、温度の上昇とともにわずかに増加し、焼成温度が 900°C を越えるとほぼ一定になることが判明した。この時の値は $a_0 = 8.3368\text{\AA}$ で文献値 8.339\AA ²⁶⁾と比較していくぶん小さく求められている。

一方X線回折線の強度および半価幅の焼成温度による変化は著しい。一般にX線回折線の広がり原因として微粒子に起因する場合、格子欠陥の存在や機械的な応力による格子不整に起因する場合などが挙げられる²⁷⁾。本研究で認められた回折線の広がりを追求するため、走査型電子顕微鏡による粒子の観察を試みたところ、平均粒径は $3 \sim 5\mu$ 程度であることが判り、焼成時間が2時間程度では粒径の焼成温度および焼成時間依存性は認められなかった。しかし走査型電顕で観察した粒子は2次粒子である可能性が強いため、これを明らかにするためX線回折線の線幅から結晶子の大きさを求めることを試みた。同時に格子不整の有無をも検討するため $\beta\cos\theta - \sin\theta$ をプロットし、半価幅の角度依存性を調べた。その結果を図14に示す。図14から求めた結晶子の大きさおよび面間隔の変動($\Delta d/d$)と焼成温度との関係は表5にまとめた。これから判るように回折線の広がりは粒径と格子不整の両方に起因していることが判明した。しかも粒径は 500°C 焼成での 600\AA から 1000°C 焼成での 1850\AA まで焼成温度が高くなるにつれて大幅に変化している。同時に焼成温度が高くなるにつれて $\Delta d/d$ は小さくなり、焼成温度が 900°C 以上になるとほとんど消失する傾向が認められ

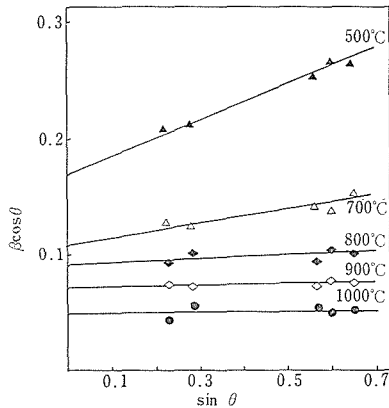


図14 いろいろな温度で焼成した NiFe_2O_4 の $\beta\cos\theta - \sin\theta$ プロット

表5 いろいろな焼成温度で焼成した NiFe_2O_4 の結晶子の大きさおよび面間隔の変動 ($\Delta d/d$)

firing temp (°C)	crystallite size (Å)	($\Delta d/d$) $\times 10^2$
500	600	13.7
700	980	7.1
800	1130	2.1
900	1430	0.3
1000	1850	0.3

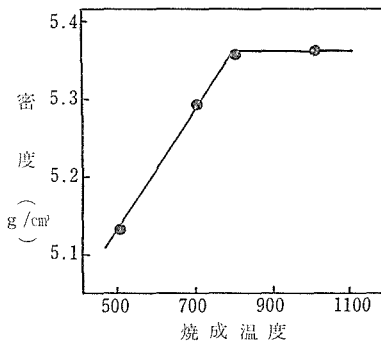


図15 焼成温度による密度の変化

た。

各温度で焼成した試料の密度の変化を図5に示す。500℃焼成試料の密度は5,129g/cm³で、その後焼成温度の増加とともに高くなり、ほぼ800℃以上の焼成温度では一定値になる。1000℃焼成での値は5,363g/cm³と得られた。この値は文献値5,368g/cm³⁹⁾と比較するとはほぼ一致しているが、もともとFe不足の試料であるから NiFe_2O_4 の密

表6 いろいろなモデルに従って求めた密度の計算値

model	composition	density (g/cm ³)
a	$\text{NiFe}_{1.748}\text{O}_{3.622}$	4.890
b	$\text{Ni}_{1.092}\text{Fe}_{1.908}\text{O}_{3.954}$	5.362
c	$\text{Ni}_{1.092}\text{Fe}_{1.908}\text{O}_4$	5.379
d	$\text{Ni}_{1.104}\text{Fe}_{1.831}\text{O}_4$	5.425
e	$0.874\text{NiFe}_2\text{O}_4 \cdot 0.126\text{NiO}$	5.418
Observed value		5.363

度と比較することは意味がない。そこで次のようなモデルを想定し、密度の計算値を算出した。モデル(a)は陽イオン欠陥及び酸素欠陥の両方を仮定した場合、(b)は酸素欠陥のみを仮定した場合の組成である。モデル(c)は酸素欠陥は存在せず、Niの一部が3価になることによって電気的中性を保つ場合、モデル(d)は過剰陽イオンが格子間に存在すると仮定した場合、さらにモデル(e)は過剰NiがNiOとして偏析し、単一相でない場合である。これらのモデルに従って算出した密度の計算値は組成とともに表6に示した。一方1000℃焼成試料の実測値は5,363g/cm³でモデル(b)と非常に良く一致しているが、実測値の誤差 ($\pm 0.01\text{g/cm}^3$) を考慮するとモデル(c)の可能性も否定できない。しかしモデル(a), (d), (e)は実測値と比較して明らかに否定してよい。そこでモデル(b), (c)の2つの可能性が残るが、1000℃の高温で Ni^{3+} の存在を仮定することは無理であると考えられ、結局モデル(b)が最も妥当なモデルであると結論されよう。

一方低温焼成試料で認められた密度の低下の原因として揮発性成分の混入、粒子内に閉じ込められた空孔 (Closed pore) の存在、および低温での結晶化のため、非平衡的に生じた格子欠陥などが挙げられる。しかし、TGA 曲線から分るように300℃以上で、物質の出入りは認められていない事実から、低温焼成試料に揮発性成分は存在しないと考えられる。Closed pore の存在による密度の低下の可能性も十分考慮されるべきであるが、密度が800℃焼成まで増加し、それ以上で一定値になる事実は、Closed pore が焼結が活発になる800℃までに消失してしまうという議論では理解し難い。それ故低温焼成試料の低密度の原因は格子欠陥の存在によると考えられる。しかも化

学分析から求めた組成を満足させる必要がある。そこで La^{3+} と Fe^{3+} の共沈物から得た LaFeO_3 の低温焼成試料に対して導入した非平衡欠陥の考え方⁴⁾を本研究においても採用する。すなわち組成 $\text{Ni}_{1.092(1-x)}\text{Fe}_{1.908(1-x)}\text{O}_{3.954(1-x)}$ と表記し、Ni, Fe, Oの3種のイオンが共通に欠損しているため密度の低下が生じたと仮定する。こうして密度の実測値から算出した格子欠陥量(x)を表4に示す。この格子欠陥量は焼成温度が高くなるにつれて減少し、800℃以上で消失する。

図16に同試料についての定温における飽和磁化の焼成温度による変化を示した。焼成温度の増加とともに飽和磁化も増加し、800℃以上の焼成試料ではほぼ一定になる傾向はX線回折、密度の測定結果と同様である。低温焼成試料の飽和磁化の低下の原因として、格子欠陥の存在あるいは

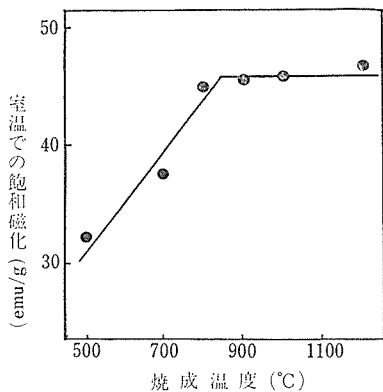


図16 焼成温度による室温での飽和磁化の変化

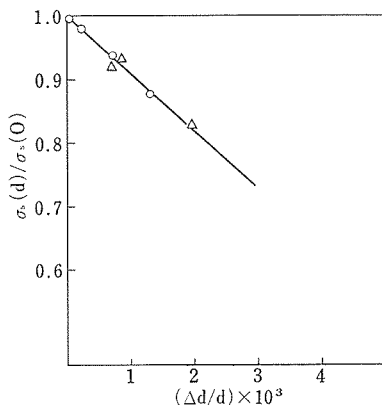


図17 飽和磁化と $\Delta d/d$ の関係

○：共沈物の低温焼成試料
△：固相反応より得た試料を摩砕したもの

$\Delta d/d$ の存在と密接に関係すると考えられる。そこでそのいずれか判定するため、固相反応によって得た NiFe_2O_4 をらいかい機で摩砕することによって格子歪を導入し、その時の飽和磁化の変化を調べた。図17に、飽和磁化を $\Delta d/d$ で整理した結果を示す。但し飽和磁化の方は格子歪みのない試料の値に対する割合($\sigma_s(d)/\sigma_s(O)$)で示してある。これから容易に分かるように飽和磁化の減少率は格子歪の原因にかかわらず、同じ傾向を示している。この事実は飽和磁化の低下の原因は、非平衡な格子欠陥の存在によるのではなくて、格子歪によると考えた方が妥当であろう。

1000℃焼成試料に対して、測定温度を液体窒素温度まで変化させ、0 Kに外そうすることによって磁気モーメントを求めたところ、 $2.14\mu_B$ と得られた。一方 $\text{Ni}_{1.092}\text{Fe}_{1.908}\text{O}_{3.954}$ の組成を用いて、 Ni^{2+} が全て6配位位置を占めると仮定して得た磁気モーメントの計算値は $1.72\mu_B$ と得られ、実測値よりもいくぶん小さくなっている。

4.3.3 考察

すでに BaTiO_3 および LaFeO_3 の湿式合成を通じて低温焼成試料中に非平衡な格子欠陥が存在し、これが強誘電的性質、磁氣的性質に密接に関係していることを報告したが、今回共沈シェウ酸塩から合成した NiFe_2O_4 においても同様の現象が認められた。

焼成試料の粒子の状態は走査型電子顕微鏡で観察するかぎり、粒径の焼成温度依存性は認められず隙間の多い集合状態であった。X線回折線の線幅から求めた粒径は走査型電顕から求めた値より $1/20 \sim 1/80$ の大きさで電顕粒子は2次粒子と考えてよい。密度の低下の原因は前節で検討したように単なる“Closed pore”の存在だけでは説明し得ない。本研究で導入した非平衡欠陥の存在は以下の様に理解される。すなわち、300℃という比較的低い温度で結晶化が起っても完全な結晶になるためには成分元素イオンがさらにエネルギー障壁を越えて拡散する必要がある。ところが低温のため拡散に必要な活性化エネルギーが不足していることにより空格子点を残すと考えられる。

格子歪みと飽和磁化に関する報告は余り例を見ないがGyorgyら²⁸⁾はアモルファス $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ を合成し、その磁性は室温で常磁性を示すことを報告している。この事実は酸素イオンを介する超交換

相互作用は格子の規則性と密接に関係していることを示唆するものである。いずれにしても、非平衡的に導入された格子歪みであれ、機械的に導入された格子歪みであれ、その原因を問わず、飽和磁化の減少率は $\Delta d/d$ だけで説明できることを立証したのは本報告が始めてであり、興味深い問題を含んでいると考えられる。

しかしながら、低温焼成試料の飽和磁化の原因として微粒子による超常磁性 (Superparamagnetism) に起因することも考えられる。そこで室温で NiFe_2O_4 が超常磁性になる臨界粒子半径を求めるを試みた。粒子の体積を v 、異方性エネルギーを K_u 、ブロッキング温度を T_B とすると

$$vK_u \sim 25KT_B$$

なる関係が知られている²⁹⁾。上式において K はボルツマン定数である。この T_B が室温 (300K) で、 NiFe_2O_4 の場合 $K_u = -6.9 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ であるから、 $v = 15 \times 10^{-24} \text{ m}^3$ となり、粒子を球と仮定した時の半径 (r) は $r = 150 \text{ \AA}$ と得られる。すなわち室温において粒子半径が 150 \AA 以下の粒子は超常磁性を示すことになる。しかし X 線回折線の広がりから求めた粒径は 500°C 焼成試料でも 600 \AA であり、計算値よりはるかに大きいことから本研究試料では超常磁性は現われていないと結論されよう。したがって飽和磁化の低下は格子歪みに起因し、その極端な例がアモルファス相における強磁性の消失となるのであろう。

非平衡欠陥の消失した 1000°C 焼成試料の密度の実測値は Ni^{2+} および Fe^{3+} を仮定し、さらに酸素欠陥の存在を仮定したモデルの計算値と一致しているが、このモデルにおいて Ni^{2+} を全て 6 配位位置に仮定した時の磁気モーメントの大きさ $1.72 \mu_B$ は実測値 $2.14 \mu_B$ と一致していない。この不一致の原因の一つとして上記の様な単純な陽イオン分布が適当でないことが挙げられる。一方 Parker および Smith³⁰⁾ による電気伝導度の測定から NiFe_2O_4 への NiO の固溶の問題を検討した結果、 $\text{Ni}_{1+x}^{2+}\text{Ni}_{7-2x}^{3+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{O}_{4-\delta}^{2-}$ および $\text{Ni}_{1+x}^{2+}\text{Fe}_{2-x}^{3+}\text{Fe}_{2-2x}^{3+}\text{O}_{4-\delta}^{2-}$ のように酸素欠陥と同時に Ni^{3+} または Fe^{2+} の存在を考慮している。本研究の場合もそのいずれの可能性も否定できないが、その結論は今後の研究を待たねばならない。

これらの試料のネール点を調べたが、 LaFe-

表7 $\text{Ni}_{1.002(1-x)}\text{Fe}_{1.008(1-x)}\text{O}_{3.954(1-x)}$ 系における格子欠陥濃度 (x)

firing temp. ($^\circ\text{C}$)	Vacancy conc. (x)
500	0.044
700	0.013
800	0.001
1000	~ 0.0

O_3 の場合のような焼成温度によるネール点の顕著な変化は認められなかった。その理由として非平衡 NiFe_2O_4 の格子欠陥濃度が LaFeO_3 のそれに比較して約一桁も低いことが挙げられる。

4.4 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{-LiFeMe}^{4+}\text{O}_4$ 系の磁気的性質

リチウムフェライト固溶体は近年マイクロ波用材料として研究が進められ、4 価の金属を含む複雑な組成の固溶体についてのマイクロ波特性は多く報告されている³¹⁾。単純な $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{-[Li-FeMe}^{4+}\text{O}_4]$ 系の磁気的性質については Blasse³²⁾、Langlet³⁴⁾ によって別々に報告されている。Ti を含む系では両端でスピネル型化合物 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ が存在し、その間では連続固溶体を形成する。しかし報告されている格子定数、磁気特性の値は大きく異なっている。また Ge を含む系については、比較的広い固溶範囲を持つ固溶体の存在を報告しているが、その固溶限界は $(1-x)\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 \cdot x\text{LiFeGeO}_4$ と表現して Blasse によると $x = 0.25$ まで、Langlet は $x = 0.6$ まで、他に $x = 0.7$ までという報告もある³⁵⁾。Ti を含む系と同様に格子定数、磁気特性の値も両者の報告は大きく異なっている。Sn を含む系については Langlet によってのみ報告があり、固溶限界は $x = 0.1$ であるとされている。

本報告では 4 価の金属イオン (Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+}) を含む固溶体のリチウムフェライトに近い組成範囲について行ったキャラクタリゼーションの結果について述べる。

4.4.1 実験

原料には市販特級試薬の Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 、 GeO_2 、 TiO_2 および SnO_2 を用いた。上記原料を所定比に秤量した後、メノウ製らいかい機で 1 時間混合し、 1000°C で 1 時間仮焼、再び粉碎混合し

表8 $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.33}\text{O}_4$ ($x=0.33$)の化学分析

		実 測 値	計 算 値
化学分析 (wt%)	Li	2.29wt. %	2.36wt. %
	Ti	8.09	8.13
	Fe	56.0	56.9

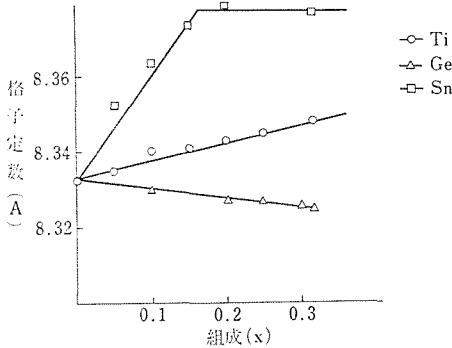


図18 各系の格子定数変化

た。得られた粉末を1 ton/cm²で円柱状に成形し、TiO₂、GeO₂を含む系では1200℃、SnO₂を含む系では1300℃、空气中で10～15時間焼成した後、室温に急冷して試料とした。

焼成温度が比較的高温なので、試料の一部について化学分析を行った。表8に $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.33}\text{O}_4$ ($x=0.33$)の分析値を示す。この表から判る様に、混合組成と分析値は良く一致しておりLiの蒸発は無視できるものと考えられる。

図18に各系の格子定数変化を示す。Ti系固溶体では、置換量の増加に伴ない格子定数は連続的に増大し、 $x=0.33$ で $a_0=8.347\text{\AA}$ であった。この値はBlasseの報告値 $a_0=8.350\text{\AA}$ にほぼ等しく、また30℃での実測密度 $d_{\text{obs}}=4.473\text{g/cm}^3$ はX線密度 $d_{\text{calc}}=4.483\text{g/cm}^3$ と良く一致した。一方、Ge系では置換量の増加に伴ない格子定数はわずかに減少し、 $x=0.33$ で $a_0=8.325\text{\AA}$ となった。しかしながら $x=0.33$ の組成では、時折他の回折線が出現することがある。しかし、単一相を示す試料に関しては、600℃で24時間焼鈍しても他相の出現は認められず、このことは温度による溶解度の差による析出、あるいは非晶質の結晶化によって他の回折線が出現するのではないことを示唆しており、この組成がほぼ固溶限界であって、混合の状態等によっては組成変動が解消されず、反応が終了しない時に他の回折線が出現するもの

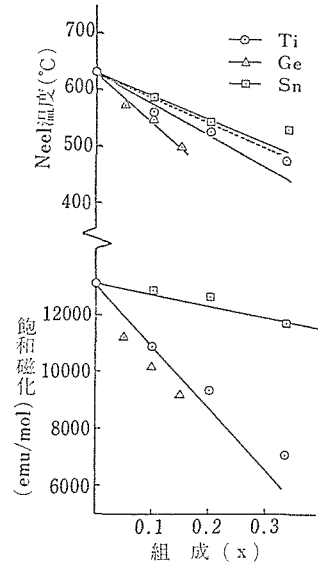


図19 飽和磁化とNéel温度の変化

と推定される。また、30℃での実測密度 $d_{\text{obs}}=4.672\text{g/cm}^3$ はX線密度 $d_{\text{calc}}=4.697\text{g/cm}^3$ とよく一致した。また、Sn系では置換量の増加に伴ない格子定数は急速に増大し、 $x=0.15$ で $a_0=8.376\text{\AA}$ となり、以後一定の値をとる。このことから固溶限界は $x=0.15$ と考えられる。 $x=0.15$ 以上の組成では、スピネル相の他に新化合物 Li-FeSnO_4 が出現する。この化合物に関して行ったキャラクター化の結果については次節に述べる。

図19に室温における飽和磁化とネール温度の組成による変化を示す。 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の飽和磁化は13000emu/mol、またネール温度は630℃であった。図から置換量の増加に伴ない飽和磁化の変化はTiおよびSn系とGe系とで明らかな相違が認められた。Ti、Sn系で急速に減少するのに対しGe系ではわずかに減少するだけである。スピネルフェライト固溶体の磁気特性は陽イオンの分布により変化することはよく知られており、Ti、Sn系とGe系での磁気特性変化の相違も Ti^{4+} 、 Sn^{4+} イオンがスピネル構造中のBサイトを占めるのに対し、 Ge^{4+} イオンがAサイトを占めるためと考えられる。

ネール温度は各系で著しい相違は認められず、ほぼ直線的に減少した。Gilleo³⁶⁾の超交換相互作用に関する研究によると、ネール温度は主に単位

格子中の $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 鎖の数に依存する。本系でのネール温度の低下も Fe^{3+} イオンを Li^+ イオンと Me^{4+} イオンで置換することにより $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ 鎖の数の減少によるものと推定される。そこで、Gilleoの方法に基づきネール温度の変化を計算した。ただし、計算に際しては1) $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ のイオン間距離、2) $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ の結合角に変化はないものとした。計算値は図2中に点線で示した。計算値はGe系に良く一致し、一方Ti, Sn系では計算値より急速に低下した。これはTi系およびSn系では固容量の増加に伴ない格子定数が増大し、 $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ のイオン間距離が増大するためと考えられる。

図20に $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.33}\text{O}_4$ ($x=0.33$) のメスバウワースペクトルを示す。異性体シフトは 0.35mm/sec で、 Fe^{3+} の状態で存在することを示している。また、ピークは6本に磁気分裂し、ピーク幅は $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ に類似して比較的ブロードである。これは、スピネル中のAサイトの Fe^{3+} イオンとBサイトの Fe^{3+} イオンの吸収が分離せずに重なっているためである。内部磁場の値は 485KOe で、 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の値³⁷⁾ (Aサイト 505KOe , Bサイト 510KOe) より小さい。また $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_2\text{Ge}_{0.33}\text{O}_4$ のメスバウワー効果の測定から、その内部磁場は 493KOe でこの値は $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.33}\text{O}_4$ より大きく $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ より小さい。これは前に述べたそれぞれの磁気特性によく対応している。

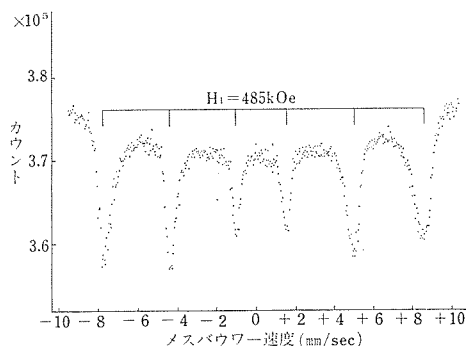


図20 $\text{Li}_{0.67}\text{Fe}_2\text{Ti}_{0.33}\text{O}_4$ のメスバウワースペクトル

4.5 新化合物 LiFeSnO_4 の構造

前節で述べた様に、 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4\text{-LiFeMe}^{4+}\text{O}_4$ 系では、 Ti^{4+} を含む系で広い固溶範囲を持つスピネル相が存在するのに対し、イオン半径のほぼ等

しい Sn^{4+} を含む系では狭い固溶範囲しか認められず、さらに LiFeSnO_4 なる組成にスピネル構造とは異なる構造を有する新化合物が見出された³⁸⁾。本節ではこの化合物に関して行ったキャラクターゼーションの結果について報告する。

4.5.1 実験

原料には市販特級試薬の Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 および SnO_2 を用いた。上記原料を所定比に混合し、 1000°C で1時間仮焼した後、再び粉碎混合した。得られた粉末を 1 ton/cm^3 で円柱状に成形し、空気中で $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 、 $10\sim 16$ 時間焼成した後室温に急冷して試料とした。

1100°C 以下の温度で焼成した試料の粉末X線回折線は LiFeO_2 と SnO_2 との混合相を示し、一方 1200°C 以上で焼成した試料では新化合物の単一相となる。

この化合物は構成元素にLi, Snと蒸発し易い元素を含んでおり、かつ焼成温度も 1200°C 以上と比較的高温であるので化学分析を行った。分析結果を表9に示す。混合組成と化合物の組成に変化は認められず、この焼成条件ではLiとSnの蒸発は無視でき、組成は LiFeSnO_4 であると考えられる。

表9 LiFeSnO_4 の化学分析

wt%	Li%	Fe%	Sn%
理論値	2.82	22.76	48.36
分析値	2.83	22.6	48.0

結晶構造を検討するために電子線回折を行い、その結果この化合物は斜方晶系をとり、またその消滅則から空間群は P_{nam} 、或いは P_{na21} と推定された。以上の結果をもとに粉末X線回折線に指数配当を行い格子定数を求めた。得られた値は $a_0=5.06$, $b_0=9.84$, $c_0=3.10\text{Å}$ であった。表10にこの化合物の指数と面間隔を示す。また、 25°C での実測密度 $d_{obs}=5.22\text{g/cm}^3$ はX線密度 $d_{calc}=5.28\text{g/cm}^3$ とよく一致した。

上記の結果を多くの AB_2O_4 組成を持つ化合物と比較したところ Ca_2SnO_4 ³⁹⁾に非常に類似している。比較のため LiFeSnO_4 と Ca_2SnO_4 の格子定数を表11に示す。そこで、 Ca_2SnO_4 の原子座標を利用してX線の強度計算を試みた。ただし、1) 格子定数は LiFeSnO_4 の実験値を用いる。2) Li^+ と

表10 LiFeSnO₄の指数と面間隔

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀
020	4.92	4.92	6
110	4.49	4.50	100
120	3.53	3.53	2
130	2.73	2.75	26
021	2.61	2.62	10
111	2.53	2.55	36
200	2.53	2.53	36
040	2.46	2.46	6
210	2.46	2.45	6
121	2.32	2.33	6
220	2.25	2.25	2
140	2.22	2.21	2
131	2.05	2.06	5
230	2.00	2.00	4

表11 各化合物の格子定数

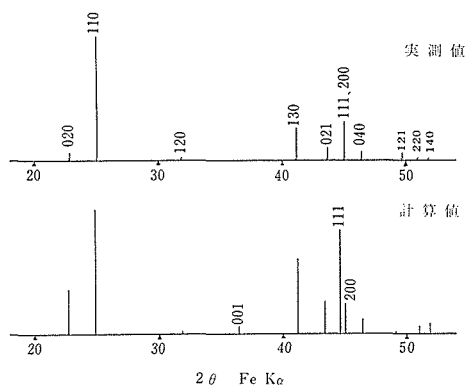
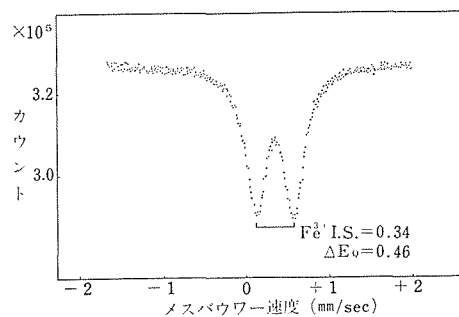
	LiFeSnO ₄	LiScSnO ₄	Ca ₂ SnO ₄
<i>a</i> ₀	5.06	5.11	5.798
<i>b</i> ₀	9.84	10.05	9.696
<i>c</i> ₀	3.10	3.13	3.264
<i>z</i>	2	2	2
<i>d</i> _{calc}	5.28	4.85	4.760
<i>d</i> _{obs}	5.22	4.87	—

Fe³⁺ イオンは不規則に Ca サイトを占める. 3) Sn⁴⁺ イオンは Sn サイトを占める. 4) 原子座標は Ca₂SnO₄ の値をそのまま用いる. 以上の仮定をした.

得られた結果を図21に示す. この図から LiFeSnO₄ の X 線回折線とこの化合物を Ca₂SnO₄ 型構造として計算した回折線には良い一致が認められ, この LiFeSnO₄ は Ca₂SnO₄ に類似した結晶構造をとるものと推定される.

Ca₂SnO₄ の結晶構造というのは図3に示す様に, SnO₆ 八面体が稜を共有し, 鎖状に C 軸方向に伸びて骨格を形成し, その鎖状 SnO₆ 間に Ca が入る.

化合物中の鉄の状態を調べるために室温でメスバウワー効果の測定を行った. (図22) メスバウワースペクトルはほぼ強度の等しい2本のピークからなり, Fe⁵⁷ の異性体シフトは 0.34mm/sec, また四極子分裂は 0.46mm/sec と算出された. 異性体シフトの大きさから鉄イオンは Fe³⁺ の状態で


 図21 LiFeSnO₄ の粉末 X 線回折線

 図22 LiFeSnO₄ のメスバウワースペクトル

いると推定され, また Fe³⁺ は S-state (3d⁵; 6S_{5/2}) であり, それ自身電場勾配を持たないはずであって, この比較的大きな四極子分裂の値から Fe³⁺ イオンの周囲の配位イオンは球対称からかなり歪んでいるものと推定される.

Sn⁴⁺ と Ti⁴⁺ のイオン半径はそれぞれ $r_{\text{Sn}^{4+}} = 0.69 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ti}^{4+}} = 0.605 \text{ \AA}$ と比較的近い値をとるのに, 同じ組成の LiFeMe⁴⁺O₄ 化合物のとり構造は異なる. Ti⁴⁺ イオンを含む化合物がスピネル型構造をとるのに対し, Sn⁴⁺ イオンを含む化合物は Ca₂SnO₄ 類似構造をとる. この相違の原因として, 一つには Sn⁴⁺ のイオン半径が Ti⁴⁺ より大きいことによるものと考えられる. 即ち, スピネル型構造は陽イオンは 4 配位と 6 配位をとるち密な構造であって, 一方 Ca₂SnO₄ では陽イオンは 6 配位と 7 配位をとり, スピネル型よりはすき間の大きい構造である. また, Ca₂SnO₄ と同型の化合物はすべてが SnO₄⁴⁻, 或いは PbO₄⁴⁻ を含んでおり, この MeO₆ 八面体が稜を共有して鎖状に伸びる構造は Sn⁴⁺, Pb⁴⁺ に固有の構造であるのかもしれない.

Blasse⁴⁰⁾によると LiFeSnO_4 は合成できなかったと報告しているが、我々の実験でも 1100°C 以下の温度では LiFeSnO_4 はできなかったことから、彼の実験では焼成温度が合成には低過ぎたのであろうと推定される。こうした結果はこの化合物が 1100°C 以上でのみ安定である可能性も示しているが、 800°C で 24 時間焼鈍した限りでは分解しなかった。

また、幾くつかの $\text{LiMe}^{3+}\text{Me}^{4+}\text{O}_4$ の合成を試みたところ、 LiScSnO_4 がこの化合物と同型であることが分かったので、この格子定数も表 3 にあわせて載せた。

参 考 文 献

- 1) T. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys., 14, 1897(1975); 13, 1235 (1974); 14, 1169 (1975).
- 2) K. Ohbayashi, K. Kahn and S. Iida, J. Phys. Soc. Japan, 21, 2740 (1966)
- 3) T. R. McGuire and F. S. Ferefee, J. Appl. Phys., 34, 1821 (1963)
- 4) National Bureau of Standards, Mono. 25, Sec. 9 (1971), ASTM 22-1012.
- 5) F. Des. Barros, P. J. Viccaro and J. O. Artman, Phys. Lett., 27A, 374 (1965)
- 6) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, Acta Cryst., B25, 925 (1969).
- 7) H. Tamamura, S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa J. Am. Ceram. Soc., 59, 533(1976)
- 8) B. F. Decker and J. S. Kasper, Acta Cryst., 10, 332 (1957)
- 9) H. Yamamoto, T. Okada, H. Watanabe, and M. Fukase, J. Phys. Soc. Japan, 24, 275 (1968)
- 10) E. W. Gorter, Philips Res. Rep, 9, 321 (1954)
- 11) ASTM 10-325
- 12) J. J. Went and E. W. Gorter, Philips Tech. Rev., 13, 185 (1952)
- 13) J. S. Smart, Phys. Rev., 94, 847 (1954).
- 14) K. J. Standley "Oxide Magnetic Materials" Clarendon Press. Oxford (1970). p.70.
- 15) N. N. Greenwood, "Ionic Crystals, Lattice Defects and Nonstoichiometry" Butterworth, London, p.92 (1968)
- 16) E. W. Gorter, Philips Res. Rep., 9, 403-43 (1954).
- 17) R. D. Shannon, Acta Cryst., A32 751 (1976)
- 18) 山村 博, 白崎信一, 高橋紘一郎, 高木 実 日化 1974, [7], 1155-59.
- 19) Shin-ichi Shirasaki, Koichiro Takahashi, Kazuyuki Kakegawa, J. Am. Ceram. Soc., 56, 430-35 (1973)
- 20) 掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋紘一郎, 日化, 1974, [1], 10-16
- 21) 山村 博, 大島弘蔵, 白崎信一, 高橋紘一郎, 福長 脩, 掛川一幸, 窯業協会誌, 84, 1~9 (1976)
- 22) George Economas, J. Am. Ceram. Soc., 42, 628-632 (1959)
- 23) H. M. O'bryan, Jr., P. K. Gallagher, F. R. Monforte, F. Schrey, Bull. Am. Ceram. Soc., 48, 203-8 (1969)
- 24) Hemanta Bhattacharya, B. N. Samaddar, J. Am. Ceram. Soc., 61, 279-280 (1978)
- 25) H. P. Kluy, L. Alexander, "X-ray diffraction Procedures" Wiley (1954). p.501.
- 26) ASTM 10-325
- 27) 久保輝一郎 "メカノケミストリー概論" (第2版) 東京化学同人, 1978 p.73.
- 28) E. M. Gyorgy, K. Nassau, M. Eibschutz, J. V. Waszczak, C. A. Wang, J. C. Shelton, J. Appl. Phys., 50, 2883-86 (1979)
- 29) 太田恵造 "磁気工学の基礎" 共立全書, 1973, p.334.
- 30) R. Parker, M. S. Smith, J. Phys. Chem. Solids, 21, 76-80 (1961).
- 31) エレクトロニク・セラミックス 「マイクロ波用セラミック材料特集」(1979) など。
- 32) G. Blasse, Philips Res. Rep. Suppl. No3(1964)
- 33) G. Blasse, Philips Res. Rep. 20, 528 (1965)
- 34) M. Lenglet, Rev. Chim. Miner. 2, 2 (1965) 217
- 35) H. Takamizawa, Japan Kokai 76 45,796 19Apr (1976)
- 36) M. A. Gilleo, Phys. Rev. 109 (1958) 777
- 37) F. Des Barros et al., Phys. Lett. A27 (1968) 374
- 38) A. Watanabe et al., Proc. Int. Conf Ferrites III (1980) p170
- 39) M. Trömel, Naturwiss. 54 (1967) 17
- 40) G. Blasse, J. Inorg. Nucl. Chem. 25 (1963) 230

5. MgO-M_xO_y系セラミックスの微細構造に関する研究

耐熱構造材料や各種のエレクトロニクス材料としてセラミックスは賞用され、我々の日常生活にしっかりと根をはっている。Si₃N₄、Sialon、SiCなどの材料は耐熱高強度材料として卓越した資質を持ち、世界各国で研究されている。しかし、このようなすぐれた物性とは裏腹に、これらの材料の脆性的な破壊特性は更に広範な応用を制限している。アルミナが絶縁体として種々の機器に賞用されるのは、絶縁体として電気的にすぐれているためよりもむしろ機械的性質が秀れていて破損の問題が少ないからである。セラミックスの応用を考える場合、その機械的性質の理解が先づ重要な問題となる。特に結晶質セラミックス材料における塑性変形、高温クリープ、疲労、破壊などの機械的性質を問題とする際には、転位の熱的動的挙動の理解が不可避である。

基礎研究の立場からすると、研究の対象となる材料は、結晶構造が簡単で種々の物性が明らかであることが望ましい。MgOはこのような要求を具備したモデル物質である。それは食塩型結晶構造で{100}のヘキ開面をもち、{110}面で<110>方向のすべりをする。耐火物として重要な材料であることから、クリープなど機械的性質に関する研究も多く、種々のデータが集積されていて、データ相互間の議論をする上で格好の材料である。本章で述べる主な研究内容は、このような視点からMgO単結晶について行った“転位と高温クリープ”、“転位のサブグレイン形成の速度過程”、“転位の高温安定性”、“セラミックスの微細構造”などに関するものであり、透過電子顕微鏡（電顕）を主要な機器として用いて行った研究結果である¹⁻³⁾。

5.1 転位観察の問題点

転位の観察にはデコレーション法やエッチピット法などの間接法があるが、透過電顕による直接法が最も秀れている。透過電顕による観察のため

には、電子線が十分透過出来る程度にまで試料を薄くしなければならない。金属材料の場合、電解研磨などの方法で比較的容易に薄膜の調製が可能である。これに対して、セラミックス材料の薄膜調製は難しく、セラミックス材料の機械的性質に関する研究が、金属のそれより遅れた所以の一つにあげられる。MgOのように酸に可容で化学的に薄膜の調製がおこなえる場合もあるが⁴⁾、これは単結晶の場合であって、多結晶体では粒界の析出物が酸に不溶であったり、不純物の偏析が酸に対する溶解速度を変えるため、電顕観察にたえうる薄膜の調製は不可能である。

イオン衝撃研磨は、すべてのセラミックス材料に適用できるが、時間がかかるという難点がある。そのためあらかじめ機械的研磨で20から30μm程度にまで薄くしておく必要があるが、この過程で導入された転位はイオン衝撃研磨で取り除きえない。従って、転位の観察が目的であるような場合には、機械的予備研磨を100μm程度の厚さにとめておくことが肝要である。勿論、イオン衝撃研磨でも撰択エッチの問題があることに留意しなければならない⁵⁾。真空蒸着法⁶⁾、気相反応法⁷⁾による薄膜調製も行われているが、機械的性質の研究試料としては満足すべきものではない。セラミック材料の機械的性質の研究を飛躍的に発展させるには、均一で良好な薄膜調製技術の確立が強く望まれる。

MgOでは先づ機械的に薄くし、次いで機械的研磨の過程で導入された転位を化学的に除去し、最後にイオン衝撃研磨をすると好結果がえられる。

5.2 MgOの高クリープと転位

多結晶MgOの定常クリープは一般に、拡散機構で説明される。Nabarro-Herringの理論⁸⁾によれば、変形速度は体積拡散係数と応力に比例し、粒径の2乗に反比例する。Coble⁹⁾の粒界拡散に

よる定常クリープ速度は、粒界拡散係数と応力に比例し、粒径の3乗に反比例する。これら2つの理論を背景に、その後粒成長を考慮したクリープ速度式、粒界すべりによるクリープ¹⁰⁾、粘性流動と拡散の複合機構によるクリープ¹¹⁾など多くの研究が活発になされてきた。Hodge¹²⁾は、温度、粒径および歪速度から多結晶 MgO のクリープ機構を判定する相関図を報告している。転位の上昇運動によるクリープの理論は、Weertman¹³⁾によって展開された。MgO の高温すべりに関する研究はPaskら¹⁴⁾によってなされている。その後、拡散を主体としたクリープの研究が旺盛になって、転位が関係するような高応力下の研究は沈滞気味であった。しかし、セラミックスの高温高強度特性が着目され、高応力下におけるクリープが実用上問題になるにつれ、最近再びクリープにおける転位の問題が注目されるようになった。Hüther¹⁵⁾とClauer¹⁶⁾らはMgOの高温圧縮クリープと引張りクリープをそれぞれ行なって、クリープ過程における転位の構造を調べている。我々は単結晶 MgO の引張りクリープを温度1250℃から1450℃、圧力10~350kg/cm²空気中に行なって、クリープ速度とクリープ後の試料の転位構造とを超高圧電子顕微鏡で詳細に調べた。

5.2.1 実験

純度99.8% (不純物の分析値を表1に示した)の単結晶 MgO を{100}面でヘキ開し、20×10×0.5mm³の薄板を調製した。それを熱リン酸による化学研磨で、図1のような試料を調製した。これを白金箔を介して、図2のようなアルミ製のクリープ装置にとりつけ、昇温速度10℃/min、空気中で所定温度(1250~1450℃)へ加熱し、30分間保持後、所定の荷重を加えてクリープさせた。応力は、10~350kg/cm²の範囲とし、クリープの変位はアルミ棒下端に接続した差動変位測定器で測定した。また、クリープ試料の特徴的な形状を目印とし、実験前後の長さの変化を精測して、クリープデータの補正をした。

5.2.2 実験結果

1400℃における歪速度と応力の関係を図3に示した。図からわかるように、10~80kg/cm²の範囲で歪速度依存性はない。80kg/cm²以上になると、歪速度は応力の2.2乗に比例する。Clauerら¹⁶⁾が1400℃減圧中に行なったデータを図中点線

表1 MgOの不純物

元 素	含有量	元 素	含有量
Be	—	V	—
B	—	Cr	—
Na and K	<10	Mn	<10
Al	650	Fe	70*
Si	300	Co	<10
P	<10	Ni	<10
S	—	Cu	—
Ca	330	Zn	—
Ti	<10		

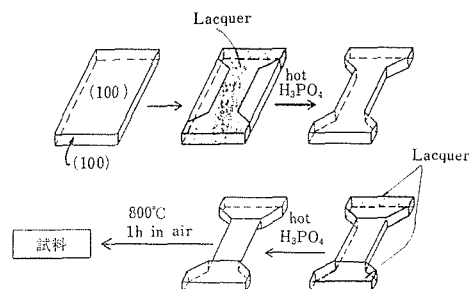


図1 MgO単結晶のクリープ試料の製造プロセス

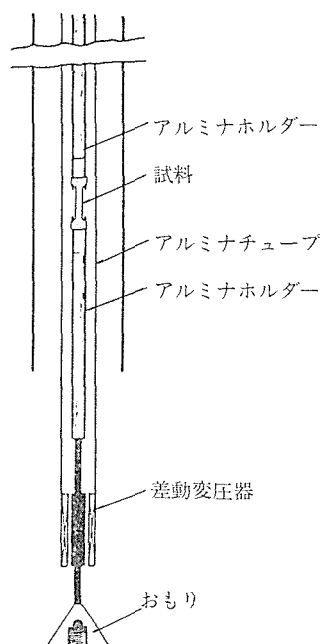


図2 引張りクリープ装置の模式図

で示してあるが、本実験のデーターがそれよりも大きいことがわかる。また、×印を附したデータはCoを1000ppm含むデータであるが、歪速度と

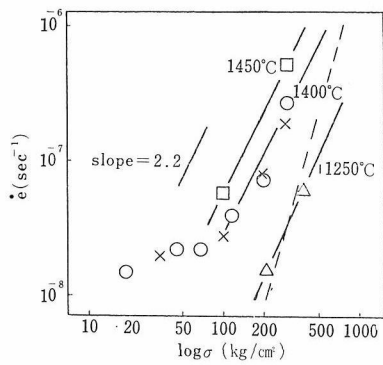


図3 1400°Cにおける歪度速と応力の関係

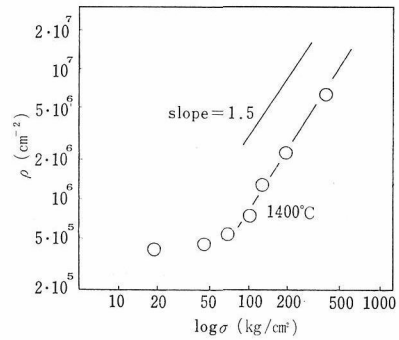
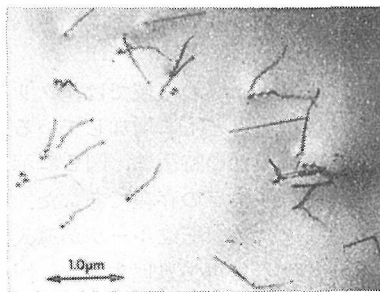
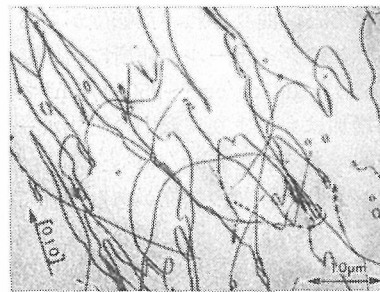


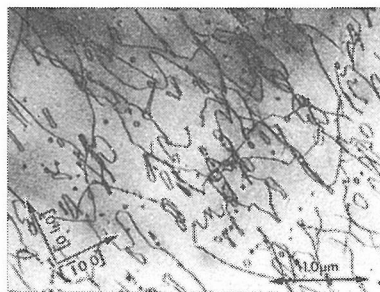
図4 1400°Cにおける転位密度と応力の関係



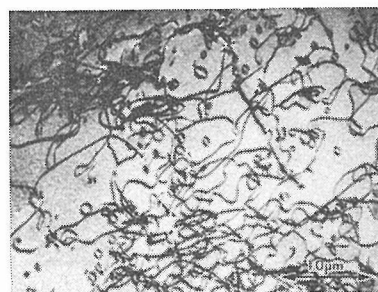
66kg/cm²



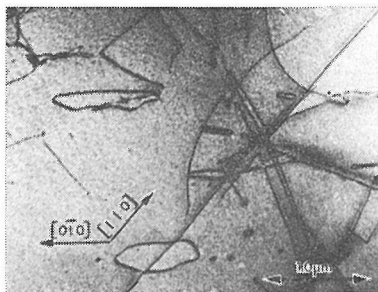
112kg/cm²



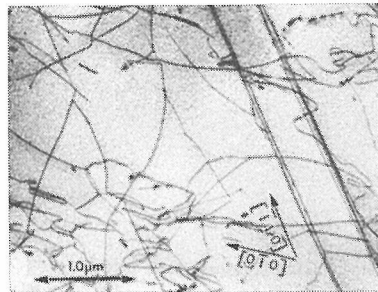
190kg/cm²



250kg/cm²



295kg/cm²



350kg/cm²

図5 1400°Cのクリープ試料における応力と転位模様

応力の関係は、それを含まぬ試料と全く同様である。

1400℃実験試料の転位密度と応力の関係を図4に示した。転位密度の応力依存性は、歪速度のそれとはほぼ同様の結果である。すなわち、10～80 kg/cm²の範囲では、応力依存性が認められず、それ以上の応力範囲で転位密度が応力の1.5乗に比例する。このようなタイプの応力依存性は、MgOのみならず金属についても報告されている。

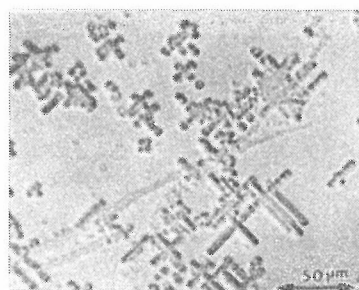
1400℃クリープ試料の典型的な転位構造を図5に示した。66kg/cm²(図5 a)の転位は、通常のヘキ開試料にみられるそれと大差はない。112kg/cm²(図5 b)になると、曲りくねった転位があらわれる。また、転位のダイポールが随所に生成しているのがわかる。190kg/cm²～250kg/cm²では、転位密度の増加はもとより、沢山の転位ループの生成が特徴的である。295kg/cm²と350kg/cm²の写真には、長い直線状の転位があらわれている。図6のエッチピットの濃度と図5の電顕観察の結果とは極めて良く対応している。

5.2.3 考察

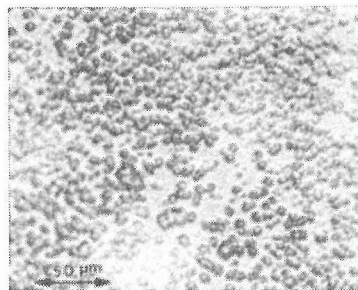
すべての応力において、定常クリープと見なされる部分は非常に短かった。現在この理由は明確ではない。可能な解釈としては、試料の純度があまり高くないために、転位線に沿って不純物の偏析や析出がおこり、これがクリープ速度の時間変化を誘起することがあげられる。

10～80kg/cm²の応力範囲では、転位密度もクリープ速度もほとんど変化しない。これは、単結晶のクリープ速度が転位のすべりや転位の上昇(拡散)に関係していることを示すものである。この領域では転位のすべりがほとんど関与していないと考えられる。つまり、クリープが上昇運動、すなわち拡散によって支配される領域であると結論される。

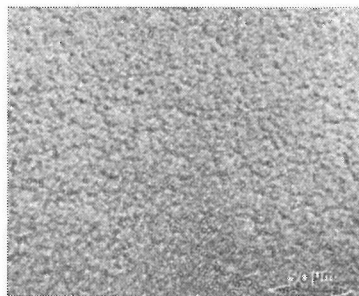
80～250kg/cm²の領域では、クリープ速度も転位密度も応力とともに増加している。この領域における転位模様の特徴は、図5に示したように、沢山の転位ループの存在であった。MgOを塑性変形すると、長い転位ループが導入され、それを1200～1500℃で再熱処理すると、円状の転位ループ



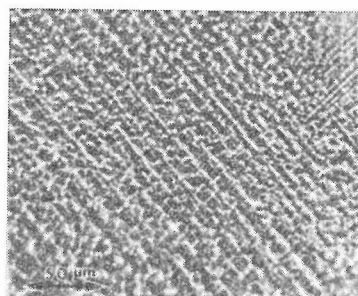
66kg/cm²



112kg/cm²



250kg/cm²



350kg/cm²

図6 1400℃のクリープにおける応力とエッチピット

ブが生成する。これは、GrovesとKelly¹⁷⁾の報告であるが、我々の観察によれば、図7に示すように、ジョグを持つらせん転位が先づすべり運動し、ジョグを基点に長い転位ダイポールが出来る。次いで、転位ダイポールが部分的に結合して細長い転位ループが出来る。時間の経過とともに、これが円状の転位ループとなる。転位ループの直径は、 $0.2\mu\text{m}$ 程度である。これら転位ループのイメージすべてが $g=[20\bar{2}]$ の反射で同時に消滅するから、転位ループは同じバーガースベクトルをもつものであることが推論される。図8に示すように、転位に析出不純物がしばしば観察される。しかしながら、これらの転位ループに与える影響は明確でない。

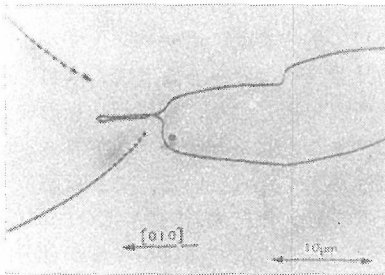


図7 1400°C, 112kg/cm²のクリープにおける転位ループの生成

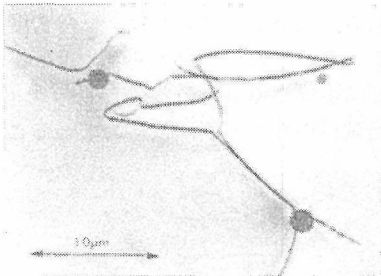


図8 1400°C, 112kg/cm²のクリープ試料における転位上の不純物

いずれにせよ、転位ループは、転位のすべり運動とそれにつづく転位の上昇運動によって形成される。問題は80~250kg/cm²の領域において、どちらのプロセスがクリープを律速するか？である。図9には、190kg/cm²における歪速度の温度依存性を示した。これから分るように、えられた活性化エネルギーは68Kcal/molであり、大石とKingery¹⁸⁾が測定したMgO中のO²⁻イオンの外因的拡散のそれ、62Kcal/molと極めてよく一致

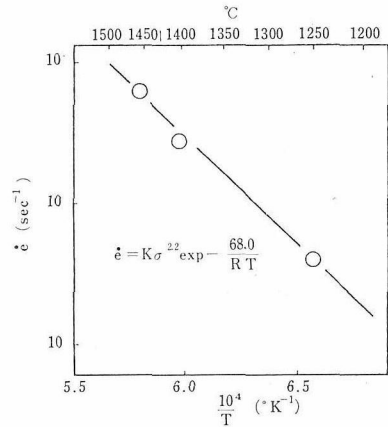


図9 歪速度の温度依存性

する。従って活性化エネルギーだけから判定する限り、クリープ速度はO²⁻イオンの拡散によって律速されるように思われる。

報告されている応力指数 n は3~9までであり、本研究でえられた2.2という値はこれらの中で最も小さい。 $n=4$ は転位ループの解放、 $n=5$ は転位ダイポールの解放がそれぞれ律速する場合であるとChang¹⁹⁾が推論している。Clauer¹⁶⁾は、荷電した障壁を転位が通過するプロセスで $n=3$ となると論じた。この値は、我々の $n=2.2$ に最も近い。しかし、その場観察の結果によれば、転位のすべり運動が多発する状況であれば、直線的な転位が多数観察されるのであるが、80~250kg/cm²の領域では必ずしもそれが見られない。このような事実から推定すると、すべりと上昇の両方が複合してクリープすると考えた方が妥当かもしれない。あるいは、前述のように、どちらかといえば、拡散がクリープを律速するとの考えの方が妥当なのかもしれない。いずれにせよこの他にも不純物のクリープに与える影響なども考えられるから、応力指数 n だけでクリープの機構を推定するのは危険と思われる。CoOはMgOと完全固溶体をつくる。このような不純物は、クリープ特性に全く影響しないことが図3から推定される。

300kg/cm²以上の高応力下では、図5-eおよびfの写真から分かるように、直線状の転位が多発する。これは転位のすべり運動が、析出不純物、固溶物、林転位、ジョグなどの障害を容易にのりこえておこることを示すものであり、クリー

ブが主にすべり運動だけで支配されるのであろう。バーガースベクトルの解析結果によれば、これら直線状の転位はらせん転位であった。これは、らせん転位の方が刃状転位よりも、より低応力ですべり運動することを示している。クリープ過程において、次節で述べるようなポリゴン化は全く観察されなかった。

5.3 MgOのポリゴン化の機構

転位の上昇は拡散によっておこる。転位ループの曲率の変化を測定することによって、転位の上昇運動の律速過程が推察される。NarayanとWashburn²⁰⁾は転位ループの経時変化から直接求められる拡散係数が、大石とKingery¹⁸⁾の測定したMgO中の酸素イオンのそれと一致することを示した。

MgOを機械的に処理すると、 $10^{10}/\text{cm}^2$ 程度の転移が容易に導入される。これらの転位は、熱力学的に不安定なものであり、高温で処理すれば、より安定な形態に配列する。いわゆる転位のポリゴン化がおこる。本節では、このプロセスの研究結果を述べる。

5.3.1 実験

前節と同一のMgO単結晶を{100}面でヘキ開し、それをダイヤモンド粉を塗布した研磨板上にこすりつけて転位を導入した。それを水、アルコール、アセトンで順次洗浄した後、 $1400^\circ\sim 1750^\circ\text{C}$ 空気中で所定時間処理した。熱処理後の試料を非研磨面側から、熱リン酸のジェットをあて

て化学的に薄膜とし、電顕観察の試料とした。転位のバーガース・ベクトルの決定は、イメージと回折図形の対比からおこなった。薄膜の厚さは、{110}面上にある真直ならせん転位の長さより見積った。

5.3.2 実験結果と考察

熱処理前の試料に観察される典型的な転位模様を図10に示した。試料中の転位密度は平均 $10^{10}/\text{cm}^2$ 程度であり、電顕の明視野像とエッチピット法とから決定した。これらの転位は無秩序に配列している。また、矢印で示した部分には転位ダイポールが観察される。ジョグをもたせぬ転位のすべり運動によって生成したものであろう。前節のような転位ループは全く観察されなかった。

図10のような転位の試料を所定温度時間熱処理すると図11に示すようにポリゴン化する。図10と図11を対比させれば分かるように、図11では、転位が1ヶ所に集積したり、網目構造を形成したりしている。また、明視野像のコントラストは、ある部分だけが黒くなっている。これは転位がより安定な配置をとった結果、結晶が部分的に偏位し、そのために電子線に対する回折条件が部分的に異なったことを反映している。すなわち、多結晶化（ポリゴン化）したことを示している。粒子（ポリゴン）の大きさは、 $0.5\mu\text{m}$ から数十ミクロンの範囲である。大きなポリゴンは、転位密度の比較的低い部分に、また小さなポリゴンは転位密度の高い部分に生成することから、ポリゴンの粒径は、出発試料の転位密度に依存していることが推

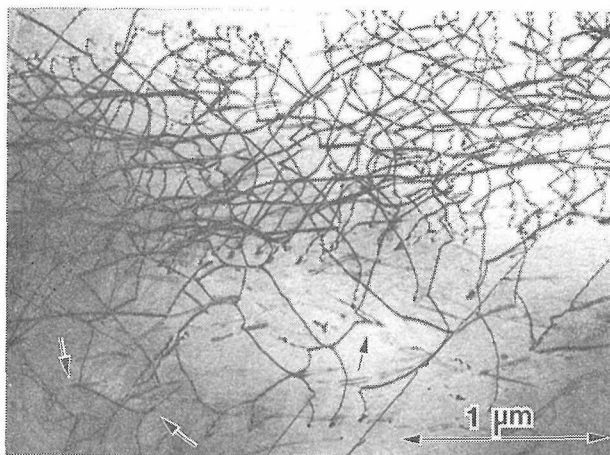


図10 ダイヤモンド塗布の研磨板上でポリッシュした時に導入される転位。矢印は転位ダイポールを示す。

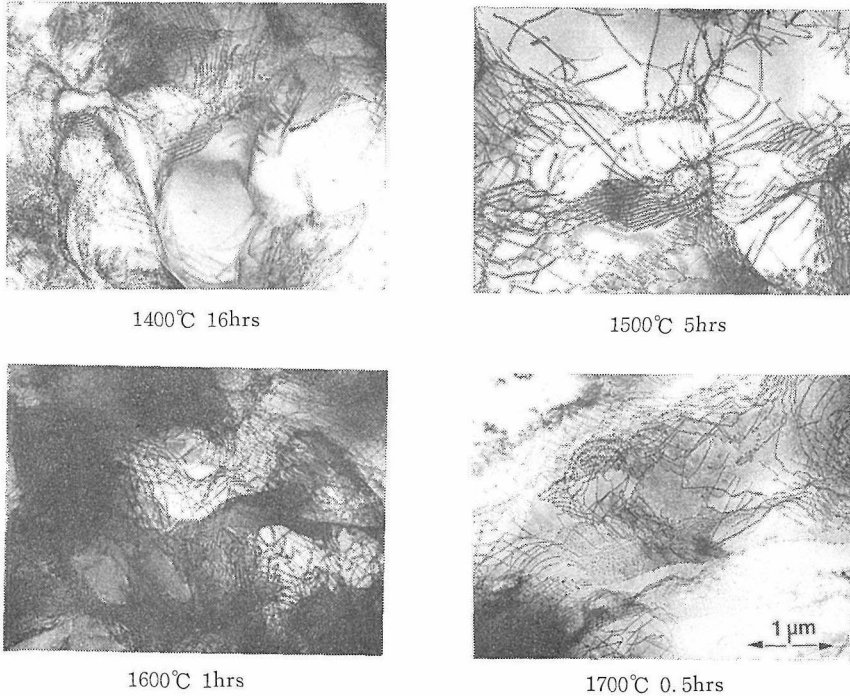


図11 ポリゴン化した転位

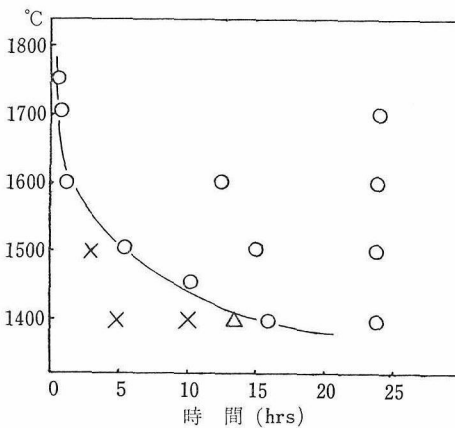


図12 ポリゴン化の時間と温度の関係

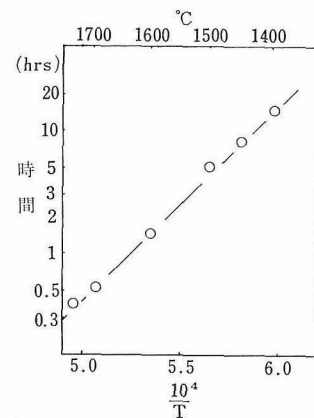


図13 ポリゴン化時間の温度依存性

定される。

図12には、ポリゴン化における温度と時間の関係を示した。図において、×印はポリゴン化していないことを示し、△は部分的なポリゴン化を、○印は完全なポリゴン化を示す。図12の曲線の時間の対数と逆数絶対温度の関係は、図13に示すように、良い直線性を示す。また、それは次式のような実験式でよくあらわされる。

$$t = 3.6 \times 10^3 \exp\left(\frac{3.8 \times 10^4}{T} - 20\right) \quad (1)$$

(1)式において、 t はポリゴン化の時間、 T は絶対温度である。図3および(1)式からわかるように、ポリゴン化の時間は、極めて温度に依存し、1700℃では1時間以内にポリゴン化が完結する。強い温度依存性は、このプロセスが拡散によって律速されることを示唆している。

出発試料中の転位間の最近接距離(X)は、転位密度が $10^{10}/\text{cm}^2$ であるから、 10^{-5}cm 程度と仮定できる。一方酔歩の理論から、拡散距離 X 、拡散時間 t および拡散係数 D との間には、近似的に(2)

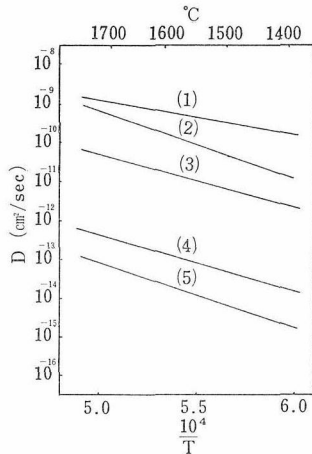


図14 拡散係数の温度依存性の比較

- (1), (2), (3)は MgO 中の Mg^{2+} の自己拡散係数,
 (4)はMgO 中の O^{2-} の自己拡散係数,
 (5)は本研究よりえた値

式のような関係がある.

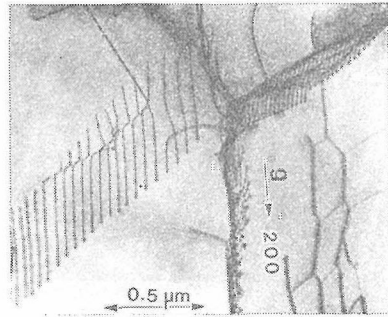
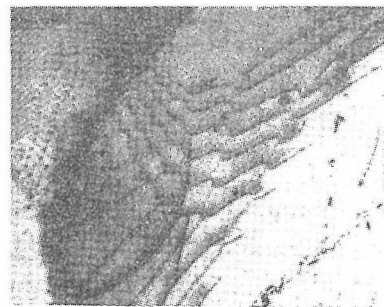
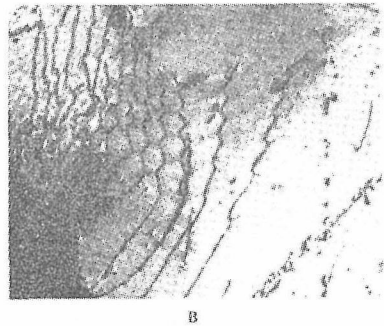
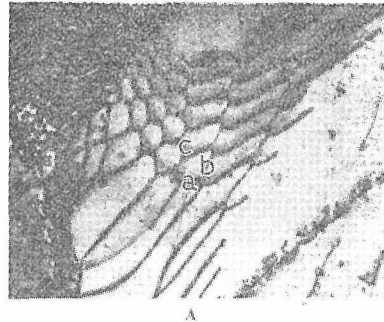
$$X^2 = Dt \quad (2)$$

(1)式と(2)式を組合せ, $X=10^{-5}\text{cm}$ を代入して整理すると, ポリゴン化の拡散係数として次式がえられる.

$$D = 1.35 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{75.5 \times 10^3}{RT}\right) \quad (3)$$

(3)式で表示される拡散係数を文献値²¹⁾とともに図14に示した. 図からわかるように, MgO中の O^{2-} イオンの拡散係数は, MgO中の Mg^{2+} イオンのそれより, $10^3 \sim 10^4$ オーダー小さい. また, ここでえられた拡散係数は O^{2-} イオンのそれより1桁程度小さい. しかしながら, 実験誤差範囲内で, 我々のデータは O^{2-} イオンの拡散係数に極めて良く一致していると考えられる. また, 拡散の活性化エネルギーは O^{2-} イオンのそれが62.4kcal/molであるのに対して, 75.5kcal/molであり比較的近い. これはポリゴン化のプロセスが, MgO中の遅い方の拡散種, すなわち, O^{2-} イオンの拡散によって支配されることを示唆するものである.

逆格子ベクトル(g)とバーガースベクトル(b)の内積が0の時, 転位のコントラストが消滅する. 図15には, らせん転位より成る小傾角粒界の転位を示したが, この解析によれば, これらの転位は逆格子ベクトル $g = [020]$ の回折条件でコントラストが消滅するもので, バーガースベクトルが $a/2[101]$ ないしは $a/2[\bar{1}01]$ である. また図16には,

図15 らせん転位より成る小傾角粒界
1500℃15時間処理試料図16 1750℃30分間処理した試料における
転位網

転位のネットワークを示した. このような転位網は, ポリゴン化した試料中に極めて沢山観察される. これらの転位網は, 3つの異なるバーガースベ

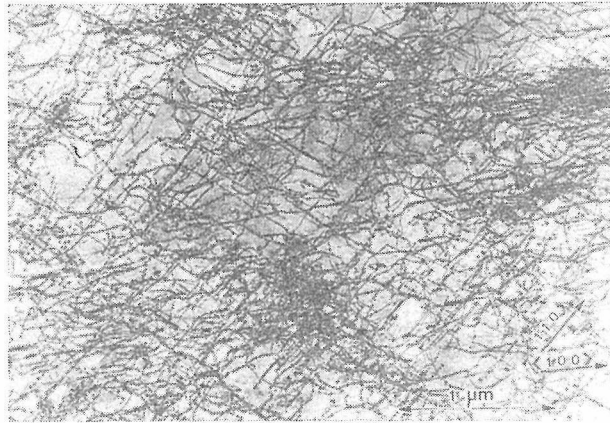


図17 研摩処理試料中の転位

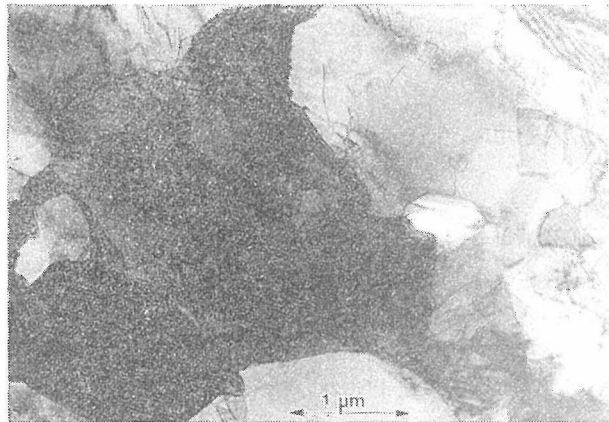


図18 1900℃ 3時間処理試料の電顕写真

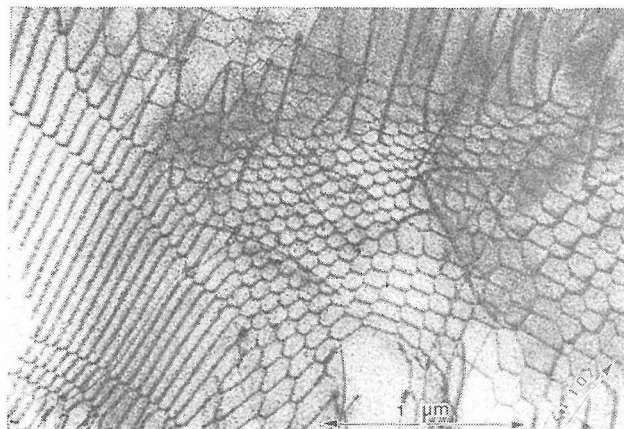


図19 2000℃ 1時間処理試料の転位網

クトルをもつ転位から成り立っている。バーガース・ベクトルの解析によれば、これらの転位のうち、(a)に平行な転位は、バーガース・ベクトルが

$a/2[01\bar{1}]$ あるいは $a/2[0\bar{1}1]$ ，また(b)に平行な転位は、 $a/2[011]$ ないしは $a/2[0\bar{1}\bar{1}]$ であることがわかる。これら小傾角粒界の形成に関与した転位の安

定性については、次節で述べることにしよう。

5.4 転位の熱的安定性

前述のように、転位は熱力学的に不安定なものである。しかしながら、前節で述べたように、機械的に導入された転位は、熱処理によって容易に小傾角粒界を形成する。さらに長時間の熱処理によっても、これら小傾角粒界の形成にあずかった転位を結晶から取りのぞきえない。Clauerら¹⁶⁾は、2000℃30分間の熱処理で、機械的に導入された転位がMgOの結晶から消失すると報告している。しかしながら、実際にこれを実験的に確かめてはいない。我々の実験結果からすれば、高温で簡単に転位が消失するという推論は、非常に疑問である。本節では、小傾角粒界の形成に参与した転位の高温安定性について述べる。

5.4.1 実験

前節と同一のMgO単結晶を用い、同様の実験をした。

5.4.2 実験結果と考察

図17にはダイヤモンド塗布の研磨板上で処理した結晶表面の転位を示した。転位は主に $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向に配向している。その1900℃3時間処理試料の典型的な電顕写真が図18である。図18は、単結晶MgOがサブミクロンから数十ミクロンの多結晶体になっていることを明確に示して

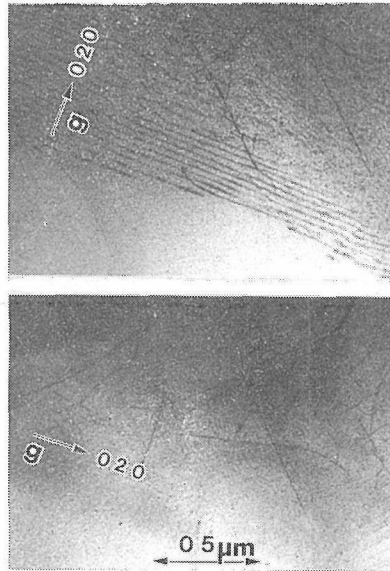


図20 1900℃3時間処理した試料の小傾角粒界の転位

いる。このように多結晶化した試料における転位網を19に示した。

図20には種々の回折条件で撮影した転位の写真の一例を示した。図からわかるように、 $g = [020]$ で転位が見え $g = [002]$ でみえない。これら種々の回折条件での転位の観察結果と、結晶構造的な考察をあわせ推論すると、これらの転位はバーガ

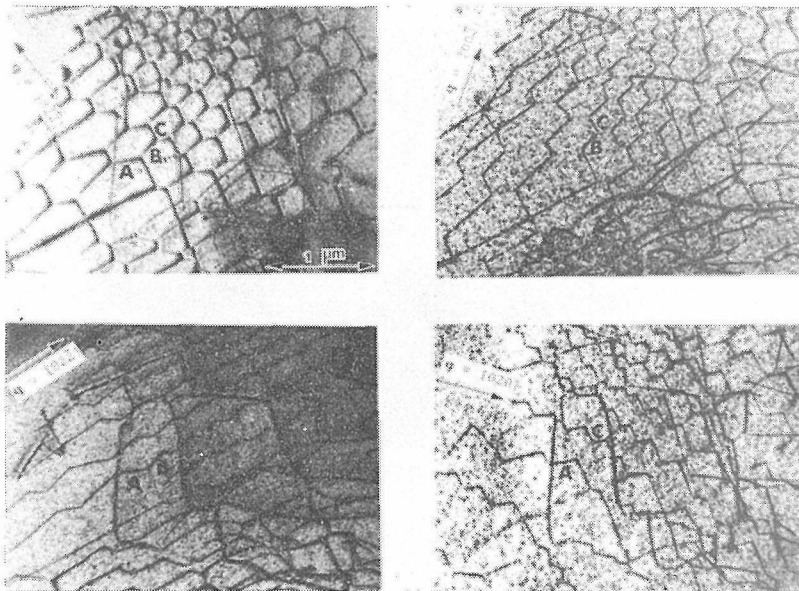


図21 2000℃1時間処理試料における転位網

ース・ベクトル $b = [010]$ であることが考えられる。MgOのすべり面とすべり方向は、 $\{110\}\langle 110 \rangle$ であり、一般にバーガスベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ であるから、 $b = [010]$ の転位は、一般の転位に比べてエネルギー的に動きにくく、実際上不動転位になっていることが推論される。この不動転位は次の反応によって生成するものであろう。

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] + \frac{a}{2}[110] = a[010] \quad (1)$$

図2には、一部分にA, B, Cを付した転位網の電顕写真を示した。図からわかるように、 $g = [02\bar{2}]$ でコントラスト良くすべての転位が見える。それに対して、 $[002]$, $[020]$ および $[02\bar{2}]$ では、A, B, Cのセグメントが見えない。従ってこれらのセグメントに平行な転位のバーガス・ベクトルは、 $a/2[110]$, $a/2[\bar{1}01]$ および $a/2[011]$ であることが推定される。このような異なるバーガス・ベクトルをもつ3つの転位が結合した節の部分では、次のような反応がおこる。

$$\frac{a}{2}[110] + \frac{a}{2}[\bar{1}01] = \frac{a}{2}[011] \quad (2)$$

この反応は、 $(\bar{1}10)$ と (101) 面の互に 120° で交差するすべり面上でおこり、その結果、生成する転位は $[1\bar{1}1]$ に平行な刃状転位である。これはMgOのすべり系 $\{110\}\langle 110 \rangle$ に合致しないものであり、やはり不動転位である。不動転位は通常の転位よりも外力に対してすべり運動しにくく、高温においても安定に存在しうる。Krisnamachariら²²⁾は、CoOにおいて同様の考察をしている。4.3節で述べたように、Clauerら¹⁶⁾のクリープ速度が我々のそれよりも遅い理由の1つに、試料中の転位が小傾角粒界を形成していることがあげられる。彼等は、機械的研磨処理の際に試料に導入された転位を除去するために、試料を2000℃30分間前処理している。この条件下では、転位のポリゴン化が完了している。それらポリゴン化した転位はクリープ速度を遅らせる抵抗として作用するであろう。もし、我々のように、機械的処理の際に導入された転位を化学的に除去していれば、違った結果がえられたように思われる。

Narayan²³⁾は、不動転位に析出ないしは偏析した不純物が、更に転位の動きを抑制すると論じて

いる。確かに、転位線に沿った不純物の析出や偏析は、従来から知られているが、本研究の試料については確認されていない。

参考文献

- 1) Y. Moriyoshi et al, Z. Phys. Chemie, NF 119, 239 (1980).
- 2) Y. Moriyoshi et al, ibid., 118, 189 (1979).
- 3) Y. Moriyoshi et al, Kristall und Technik, 15, 803 (1980).
- 4) J. Washburn et al, Phil. Mag., 5, 991 (1960).
- 5) G. Carter and J. S. Colligon, "Ion Bombardment of Solid," Hememann Educational Books Ltd., London (1968), p.428.
- 6) K. Reichelt, J. Cry. Growth, 19, 258 (1973).
- 7) P. E. Gruber, ibid., 18, 94 (1973).
- 8) F. R. N. Nabarro, Report of a Conference on the Strength of Solids (The Physicol Society, London, 1948) p.75.
- 9) R. L. Coble, J. Appl. Phys. 34, 1679 (1963).
- 10) J. H. Hensler and G. V. Cullen, J. Am. Ceram. Soc., 50, 584 (1967).
- 11) Terwilliger et al, ibid, 53, 241 (1970).
- 12) J. D. Hodge et al, J. Mat. Sci., 72, 1598(1977).
- 13) J. Weertman, J. Appl. Phys. 26, 196 (1957).
- 14) C. O. Hulse and J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., 43,373 (1960).
- 15) W. Hüther and B. Reppich, Phil. Mag., 28, 362 (1973).
- 16) A. H. Clauer and B. A. Wilcox, J. Am. Ceram. Soc., 59, 89 (1976)
- 17) G. W. Groves and A. Kelly, J. Appl. Phys. 34, 3104 (1963).
- 18) Y. Oishi and W. D. Kingery, J. Chem. Phys., 33, 905 (1960).
- 19) R. Chang, "The Physics and Chemuistry of Ceramics", Ed. by C. Klingsberg, Gordon and Breach Science Publishers, New. York. (1963). p. 275.
- 20) J. Narayan and J. Washburn, Crystal Lattice Defects, 3, 91 (1972); Acta Met., 21, 533 (1973).
- 21) B. J. Wunsch et al, J. Chem. Phys., 26, 189 (1957).
- 22) V. Krisnamachari et al., J. Mat. Sci., 12, 666 (1977).
- 23) J. Narayan, ibid., 56, 644 (1973).

6. CoO-MgO-Al₂O₃系状態図

6.1 CoO-Al₂O₃系状態図

CoO-Al₂O₃系スピネルは顔料及び高温用サーミスターとして使用されている。CoO-Al₂O₃系の状態図については、著者の報告^{1),2)}のほか、A. Muan³⁾によってCoO-Al₂O₃-SiO₂系の一部としてのCoO-Al₂O₃系が報告されているにすぎない。本報告⁴⁾はCoO-Al₂O₃系の状態図についての結果である。

使用した電気炉は炭化ケイ素発熱体超高温炉である。温度測定には、1850℃以上の場合、千野製作所製AH-700光高温計を、1850℃以下ではPt:Rh20:40熱電対を用いた。光高温計を使用するに当ってはPt60Rh40 (m. p. 1950℃), Pt80Rh20 (m. p. 1900℃)⁵⁾を用いてあらかじめ温度の検定を行った。温度の測定誤差は、1850℃以下で±10℃以下、1850~2000℃では±12℃である。炉心管内部にα-Al₂O₃を敷き、その上にアルミナボートを置いた。なお、1850℃以上の実験ではアルゴンガスを流して発熱体の酸化を防止した。

固溶限界測定試料は、試料を入れたアルミナボートを所定の温度に加熱した後、アルミナの保護管でつき出して約8ℓの水の中で水中急冷した。

特級試薬2CoCO₃·3Co(OH)₂またはCo(OH)₂を1000℃で加熱して、重量減少を測定し、CoOに

換算した。これをγ-Al₂O₃と所定の組成が得られるように調合し乳鉢で十分均一になるよう混合した。CoOの多い組成ではアルミナをつぼがわずかに侵食されるが、融点の測定には大きな誤差を与えないと考えられる。

格子定数は、X線ディフラクトメータ(CuK_{α1})を用い、ゴニオメータスピード1/4°/min, チャートスピード2 cm/minでK_{α1}のピークの2/3の高さの midpoint によってピークの位置を定め、これから計算により求めた。CoOについては(220), CoO·Al₂O₃ (スピネル)については(751), α-Al₂O₃については(324)からの回折線を用い、MgO(220),

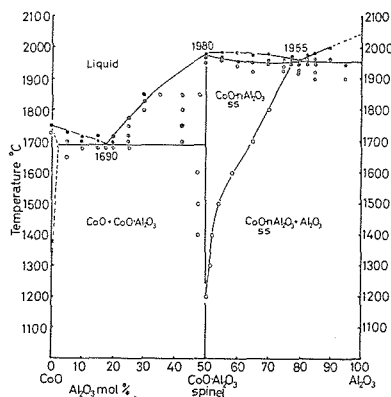


図1 CoO-Al₂O₃系状態図

●: 溶融 ◐: 一部溶融 ○: 溶融せず

表1 空気雰囲気中で実験したCoO-Al₂O₃系相平衡の結果

Composition mol %		Lattice constant		Melting Point (°C)	remarks
CoO	Al ₂ O ₃	<i>a</i> ₀	(Å)		
100	0	4.260±0.002		1350±10	
82.5	17.5			1690±10	eutectic composition
50	50	8.108±0.001		1980±12	
20	80			1955±12	eutectic composition
95	5	4.252±0.002		1650*	S. S. ** with CoO·Al ₂ O ₃
55	45	8.108±0.001		1400~1850*	
22.5	77.5	7.964±0.003		1950*	S. S. ** upper limit
10	90	<i>d</i> =0.9077±0.0001		2000*	

*Firing temperature

**Solid solution

(420)及びSi(531)を各々内部標準とした。固溶限界の決定法の詳細は前報²⁾を参照されたい。

微構造観察は各温度で焼成した試料を薄片とし偏光顕微鏡で行った。

得られたCoO-Al₂O₃系の状態図を図1に示す。融解の有無は試料の焼成後の形態で判断した。すなわち熔融した場合、試料はアルミナボートに広がる。固相線の決定に際しては、るつぼと試料の反応の有無を肉眼で見て、固体状の部分をルーペで拡大して液相の存否を確認した。それらの結果を表1に示す。

偏光顕微鏡による観察結果は、図2に示すように、CoO-CoO·Al₂O₃(スピネル)系の場合は、CoOの黒く映っている部分(実際には茶色に見える)とCoO·Al₂O₃(スピネル)の20μm前後の白い部分(実際には青色の粒子)とからなる。Al₂O₃50~75mol%の範囲ではCoO·nAl₂O₃(スピネル)1本目であった。Al₂O₃80~90mol%ではCoO·nAl₂O₃(スピネル)とAl₂O₃の2相であった。このnの最大値は前報²⁾のスピネルの格子定数と組成との直線関係をAl₂O₃側へ延長して求めたところほぼ3.44と求まった。Al₂O₃80mol%の試料(図3)では青色に着色した塊状のアルミナ

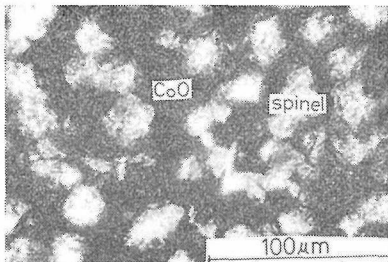


図2 1750℃に加熱した70CoO-30Al₂O₃の微構造。白い部分がCoO·Al₂O₃(スピネル)黒色のマトリックスがCoO(オープンニコル)

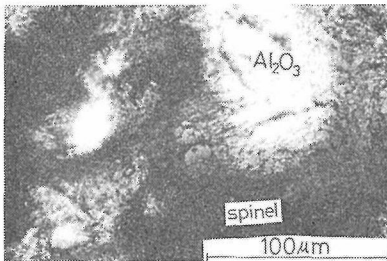


図3 1970℃に加熱した20CoO-80Al₂O₃の微構造。白い部分がAl₂O₃、黒い部分がCoO·3.44Al₂O₃スピネル(クロスニコル)

が、Al₂O₃90mol%の試料を2000℃で焼成すると熔融物中に透明なα-Al₂O₃微結晶集合体の析出を認めた。

本研究で得られた状態図は、MgO-Al₂O₃系、NiO-Al₂O₃系と温度及び固溶量は違うが類似の形である。

6.2 CoO-MgO-Al₂O₃スピネルへのAl₂O₃の固溶限界

この報告⁶⁾はCoO-MgO-Al₂O₃3成分系スピネルへの1850℃までのAl₂O₃の固溶について報告する。

試薬、Co(OH)₂、MgO又はMg(OH)₂、r-Al₂O₃をモル比で一定組成に調査した。CoO-Al₂O₃系については著者が先に報告したデータを用い²⁾、MgO-Al₂O₃系については従来のデータを追試した。結果は従来のデータとよく一致した。この中間組成は0.25CoO·0.75MgO·nAl₂O₃、0.54CoO·0.46MgO·nAl₂O₃、0.75CoO·0.25MgO·nAl₂O₃のnの値を1~4.5にかえて調査した。そして1200~1850℃で空気ふん囲気で焼成し、粉末X線回折装置で、スピネルの(440)回折線からα-Al₂O₃又はMgOを内部標準に用いて、スピネルの格子定数を測定した。CoO-Al₂O₃系で報告したと同じく、格子定数は固溶領域の全組成において、Al₂O₃の固溶量に対して、ほぼ直線的に変化したので、この直線を基に各温度

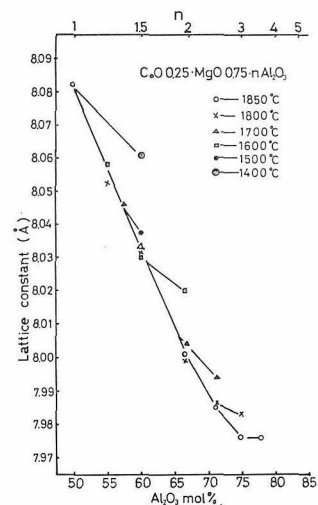


図4 0.25CoO·0.75MgO·nAl₂O₃スピネルの格子定数の変化

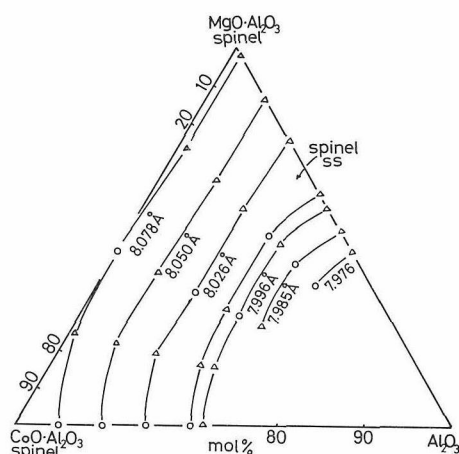


図5 CoO-MgO-Al₂O₃スピネルの格子定数の変化。
○測定値, △外そうによる値

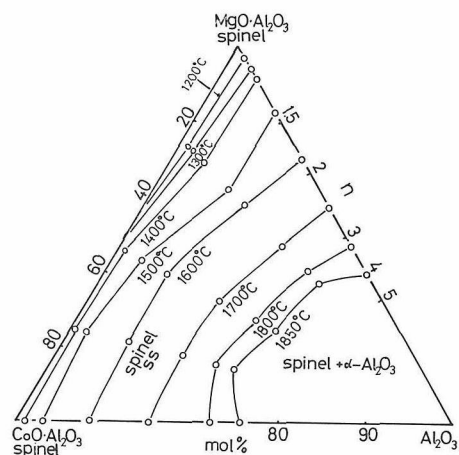


図6 CoO-MgO-Al₂O₃スピネルへのAl₂O₃の
固溶限界

の固溶限界を決めた。

0.25CoO·0.75MgO·*n*Al₂O₃の各温度での格子定数の変化を図4に示す。固溶限界の決定は1850℃の*n* = 1 ~ 2の直線を基に、各温度での格子定数の最大変化点から横軸に平行線を引き、この直線との交点の組成をその温度での固溶限界とした。スピネルの回折線が二組に分離する試料もあったが、ほとんどの試料でスピネルの回折線は一組になり、*m*CoO·*m'*MgO·*n*Al₂O₃系単一相のスピネル固溶体を形成したことが分った。

図5に実験より得た全組成スピネルの格子定数を示す。格子定数の変化はどの組成においても、Al₂O₃の固溶量の増加に比例してほぼ直線的に変

化するが、*m*CoO·*m'*MgO·*n*Al₂O₃組成のものはAl₂O₃の増加に伴って、格子定数の変化はやや大きいので、図5でプロットは曲線になる。

1200~1850℃における固溶限界を上記の方法で求めた結果を図6に示す。MgO·Al₂O₃-CoO·Al₂O₃側がスピネルの領域でAl₂O₃の側が*m*CoO·*m'*MgO·*n*Al₂O₃スピネル+α-Al₂O₃である。0.25CoO·0.75MgO·*n*Al₂O₃及びMgO·*n*Al₂O₃スピネルは1200~1700℃でCoOが多いスピネルよりAl₂O₃を多く固溶する。1850℃における最大固溶量はMgO·4.0Al₂O₃: *a*₀ = 7.976 Å, 0.25CoO·0.75MgO·3.0Al₂O₃: *a*₀ = 7.976 Å, 0.54CoO·0.46MgO·2.77Al₂O₃: *a*₀ = 7.978 Å, 0.75CoO·0.25MgO·2.48Al₂O₃: *a*₀ = 7.981 Å, CoO·3.12Al₂O₃: *a*₀ = 7.972 Åであった。

このスピネルの微構造を観察するため0.75CoO·0.25MgO·1.0Al₂O₃及び0.25CoO·0.75MgO·1.0Al₂O₃の組成の試料をペレットにして1500℃で焼成し、研磨材でみがいたのち、粒界部分をサーマルエッチングするため、1850℃で再び焼成した。

0.75CoO·0.25MgO·1.0Al₂O₃の1850℃, 5分焼成の試料の反射顕微鏡写真を図7に示す。粒内のfacet面がでてくる。1850℃, 5分焼成試料の100個の平均粒径は、0.75CoO·0.25MgO·1.0Al₂O₃, 79 μm; 0.25CoO·0.75MgO·1.0Al₂O₃, 43 μmでCoOの量の多いものほど粒径は大きくなった。

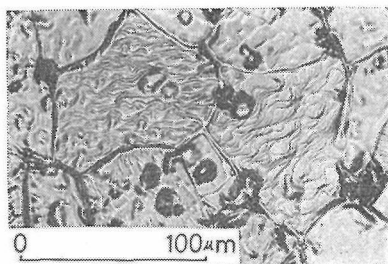


図7 1850℃で焼成した0.75CoO·0.25MgO·1.0Al₂O₃スピネルの反射顕微鏡写真

6.3 MgOへのAl₂O₃の固溶

MgOへAl₂O₃が固溶することはこれまでに報告されている^{7),8)}が、固溶限界はまだ求められていない。著者は、1400~1950℃における固溶限界を格子定数の測定により求めたのでここに報告する⁹⁾。

MgOは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を950℃で仮焼して得た。 Al_2O_3 の添加は二つの方法で行なった。加熱温度が1500℃以下の場合には、混合をよくするためMgOに $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を所定量加え、950℃で仮焼した。加熱温度が1600℃以上の場合には、 Al_2O_3 を固溶したMgOのピークがブロードになるので、あらかじめ灼熱減量を測定した γ - Al_2O_3 をMgOに加え、乳鉢で充分混合した。混合試料は、1600℃以下では5時間、1700～1800℃では1時間、1850℃では15分、1900℃以上では所定温度になったことを確認するまで、それぞれ加熱した後水中に急冷した。このような加熱で平衡が達成されたものと考えられる。なお加熱にはシリユニット超高温炉⁴⁾を用いた。

MgO相（ペリクレス）の格子定数はMgOの(420)のピークについて、 $\text{CuK}\alpha_1$ を用いて測定した。このときSiの(531)を標準とした。測定誤差は $\pm 0.0005\text{\AA}$ 以内と推定された。

図8に1950℃で加熱した試料の組成とペリクレス相の格子定数との関係を示す。格子定数は Al_2O_3 の添加量が増加するにつれて直線的に減少する。1950℃における固溶限界は6.5mol%と推定された。

図8で得られた結果を参照して、他の温度における固溶限界を次のように求めた。各温度で得られた試料のうちから、第二相（スピネル相）が共存する試料についてペリクレス相の格子定数を求めた。（これはその温度において Al_2O_3 で飽和しているペリクレス相の格子定数を与えることになる。）この格子定数に対応するペリクレス相の組成を図8から読みとり、その温度における固溶限界とした。結果を表2に示す。（なおこの方法では熱膨張の影響は考慮していないことになる）これらの結果をもとにして決定したMgOに富む部分のMgO- Al_2O_3 二元状態図を図9に示す。1400℃から温度の上昇と共にMgOへの Al_2O_3 の固溶量は増加した。

参 考 文 献

- 1) 毛利尚彦, 窯業協会誌, 84, 447-49 (1976).
- 2) 毛利尚彦, 窯業協会誌, 84, 539-41 (1976).
- 3) R. R. Dayal, R. E. Johnson and Arnulf Muan, J. Am Ceram. Soc., 50, 537-40 (1967).
- 4) 毛利尚彦, 窯業協会誌, 90, 100-101 (1982).
- 5) シリユニット(株)カタログ (1964).

表2 MgOへの Al_2O_3 の固溶の測定値

℃	Å	Al_2O_3 mol%*
1550	MgO 4.2111	
1400	4.2107	0.1
1460	4.2099	0.2
1500	4.2093	0.4
1600	4.2071	0.9
1700	4.2040	1.5
1800	4.2012	2.2
1850	4.1986	2.7
1900	4.1907	4.4
1950	4.1807	6.5

* Solid solution

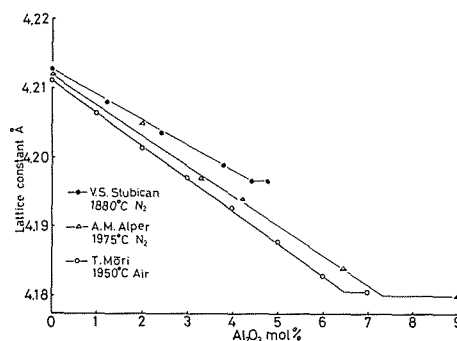


図8 MgOへ Al_2O_3 が固溶した時のMgOの格子定数の変化. 他のデータとの比較.

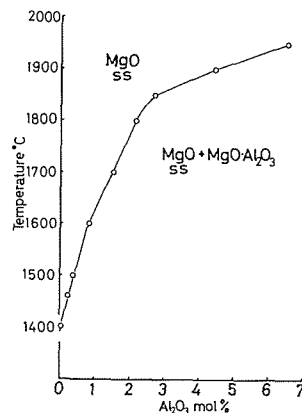


図9 MgOへの Al_2O_3 の固溶状態図

- 6) 毛利尚彦, 窯業協会誌, 88, 640-41 (1980).
- 7) A. M. Alper, R. N. McNally, P. H. Ribbe and R. C. Doman, J. Am. Ceram. Soc., 45, 263-68 (1962).
- 8) V. S. Stubican and Rustum Roy, J. Phys. Chem. Solid., 26, 1293-97 (1965).
- 9) 毛利尚彦, 窯業協会誌投稿中 (1982).

7. 関連化合物に関する研究

7.1 セラミックスの微細構造

焼結によって調製されるセラミックスには必ず粒界が存在する。SrTiO₃やZnO系焼結体のバリスター、BaTiO₃やSrTiO₃系焼結体の絶縁層型キャパシターなどは粒界の特性を利用したものである。窒化物や炭化物の強度は粒界相の性質で定まる。耐火物の変形挙動は粒界のガラス相の物性に依存する。粒成長などの焼結現象は粒界移動の問題である。セラミックスの諸性質の把握に粒界の理解は不可欠である¹⁾。最近では、オージェ電子分光²⁾や分析電顕³⁾が粒界の組成分析に用いられるようになり、粒界の不純物などについて可成りのデータが蓄積されるようになった。しかしながら、粒界現象は複雑であって、このような最近の機器をもってしても、不明の点をはるかに多い現状である。我々は透過電顕による直接観察から粒界構造の解明に努めてきた。本節では、セラミックスにおける粒界観察の問題点や実際の観察結果などについて述べる⁴⁾。

7.1.1 粒界観察の問題点

実際の電顕写真を例に粒界観察の問題点を考えてみよう。一般に結晶粒界両側の結晶は互に任意の方向にあるから、両方の結晶を同時に結像させることが出来ない。これが宿命的な問題点である。

図1には、 β -サイアロン ($\text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, $Z=4$)の粒界の写真を示した。 $2\text{Si}_3\text{N}_4 + 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{AlN} \rightarrow 3\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_4\text{N}_4$ になるように混合し、1750°C 50kg/cm²でホットプレスしたものである。 β -

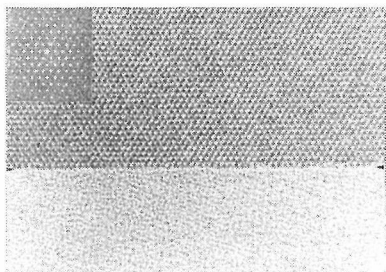


図1 β -サイアロンの粒界

Si₃N₄にAlとOが置換固溶したものと考えられよう。機械的に研磨し、次いでイオン衝撃法で薄膜にして観察したものである。写真は、粒界の片側の結晶を<0001>方向から撮影したものである。一方の結晶では、整然とした原子配列を知ることができるのに対して、もう一方の結晶は、入射電子ビームに対して結像する方向にないため、アモルファス状にみえる。

同様の問題を図2に見ることができる。これは片側の結晶を<103>方向から撮影したZnAl₂O₄の粒界である。写真には一次元の格子縞がみえている。格子縞は粒界まできちんと配列しているが、もう一方の結晶は結像の方位にないためやはりアモルファス状に見える。

双晶粒界の場合、このような問題はない。なぜなら双晶は単に原子の積み重ねが、ある面をさかいにして変っているだけであって、基本的には単結晶の場合と同じである。図3は、ZnAl₂O₄の{1 $\bar{1}$ 1}双晶を<110>方向から観察したものである。矢印で示した双晶粒界の両側の結晶の原子配列が

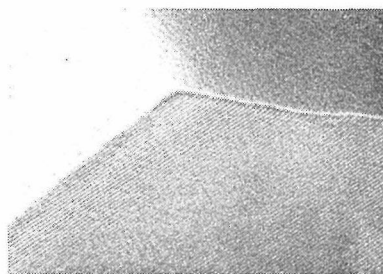


図2 ZnAl₂O₄焼結体の粒界



図3 ZnAl₂O₄焼結体における双晶粒界

ははっきりと観察される。しかし、一般の粒界が双晶粒界のように、電子線に対して晶帯軸を同一にしていることはありえないから、結晶の晶帯軸の同一な傾角粒界 (Bicrystal) を調製し、その観察データから、一般の粒界構造を推論することが最も妥当な方法と考えられる。しかし、4.2 節で述べた試料調製の問題のため、Bicrystal 試料を高分解電顕観察に適するように、厚さ 150\AA 以下の薄膜にするのは大変難しいことである。良い写真撮影には、なによりも薄い薄膜試料の調製が大切である。

7.1.2 ZnO バリスターの粒界

ZnO は典型的な n 型半導体酸化物として知られ、従来から伝導機構やその他の物性などが詳細に研究されている。ZnO に微量の Bi やその他の不純を添加した焼結体は、いわゆるバリスターといわれ、非直線性の電流-電圧特性を示し、電気回路の保護素子として賞用されている。いうまでもなく、バリスターは粒界に起因した現象である。

バリスターの伝導機構には種々のモデルが提案されている。粒界相の Bi_2O_3 中に他の添加物が固溶して深いトラップを形成し、そこに電子が完全に満されると電流が急に流れはじめるという空間電荷制限電流モデル⁵⁾、粒界相と結晶相のバンドモデルの考察からトンネル効果やショットキーバリエーモデルなどが提案されている⁶⁻⁹⁾。

しかしながら、最近では析出相の存在そのものに疑問が持たれるようになり、バリスターの粒界はどのようになっているのか？ それとバリスター特性との関係は？ など明らかにすべき点が見出されている。本節で述べる研究内容は、このような研究動向を踏えて行なった ZnO バリスターの粒界観察の結果である¹⁰⁾。

7.1.2.1 実験

次の 2 試料を電顕観察のために調製した。塩基性炭酸亜鉛 (純度 99.9% 以上) を熱分解し、平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ の ZnO 試料をえた。それに $0.5\text{mol}\%$ の Bi_2O_3 を添加して次の 2 方法で調製した。

試料 I ; 700°C 2 時間空気中で仮焼し、ポリエチレンで被覆したボールミル中で粉碎後、 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ で成形して 1150°C 2 時間本焼成した。それを 600°C まで炉冷し、その温度で 30 分間保持後、室温へ急冷した。

試料 II ; 試料 I と同様のプロセスで、本焼成だ

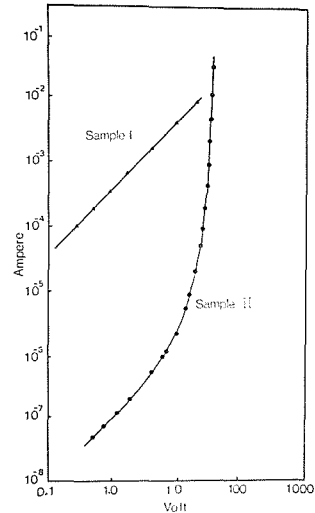


図 4 試料 I および II の電流-電圧特性

けを 900°C 2 時間として調製した。

試料 I および II の電流-電圧特性の測定結果を図 4 に示した。測定にはインジウム銀電極を用い、ジュール熱の発生による試料の温度上昇をさけるため、パルス法で行なった。非直線係数 α ($I = KV^\alpha$) は次式を用いて算出した。

$$\alpha = \frac{\log I_{10} - \log I_1}{\log V_{10} - \log V_1}$$

ここで、 I_{10} および I_1 は 10mA および 1mA の電流値を示し、それぞれの電流に対応する測定電圧が V_{10} および V_1 である。図 4 からわかるように、試料 I はオーミックな電流-電圧特性を示すのに対して、試料 II は非オーミックな特性 ($\alpha = 6$) を示すことがわかる。電顕観察の試料はイオン衝撃法で調製した。

7.1.2.2 実験結果と考察

低倍率の観察によって試料全体の傾向をしっかりと把握し、しかる後に高倍率の観察にうつるのが、全体を見失なわないために重要である。図 5 には、試料 I および II の典型的な組織の写真を示した。いずれの場合にも粒子の 3 重点に析出相が観察される。STEM による分析によれば、これらは Bi に富んだ相である。粒内に Bi は全く検出されなかった。粒子間の粒界には、明確な析出相は全く観察されない。このような粒界相の部分がバリスターの発現に寄与していることは間違いない事実である。図 6 には、STEM による両試料の Bi の分析結果を示した。Bi/Zn のカウント比を粒界から

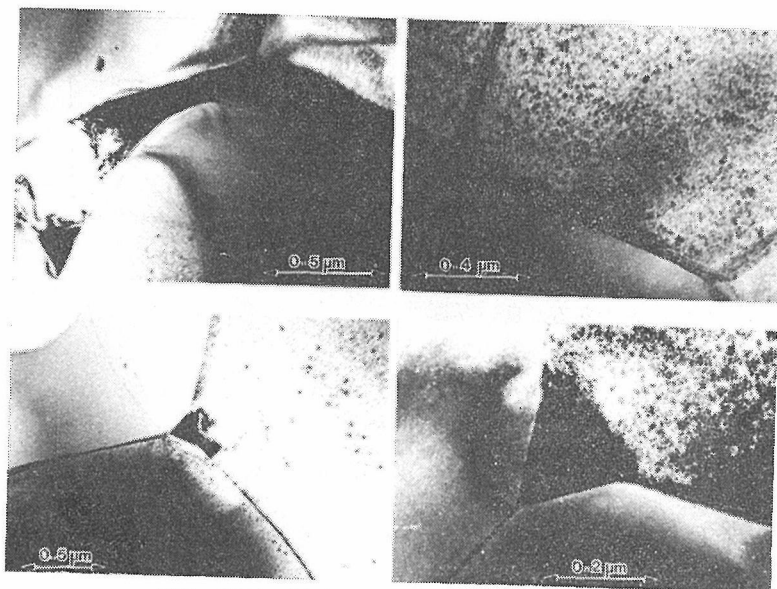


図5 試料Ⅰ(左側)およびⅡ(右側)の電顕写真

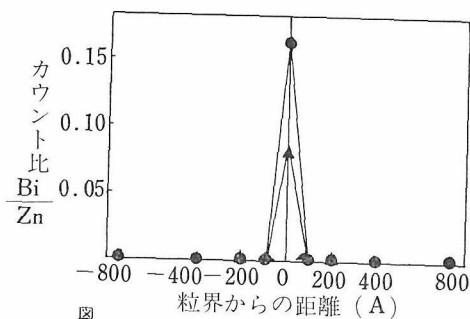


図6 0.5mol% Bi_2O_3 の ZnO の粒界の組成分析
黒マルは $\alpha = 6$ の試料, 三角はオーミックな試料

の距離でプロットしたものである。図からわかるように、いずれの試料でも粒界にBiの偏析が認められる。Biの局在は、粒界の 100\AA 以内であるが、電子線の方向が必ずしも粒界面に平行でないこと、また、 20\AA にしばった電子ビームが結晶内で広がることを考慮すると、実際のBiの局在の幅はもっと狭いことが推定される。試料Ⅰと試料ⅡのBi/Znのカウント比の大小は、必ずしも再現性がなく、粒界による偏析値のバラツキはあるが、Biの偏析は確実に観測される。

試料Ⅰの粒界の写真を図7に示した。回折図形を付した結晶を $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向から撮影したものである。粒界を斜からみているために、両方の結晶のかさなりによるモアレ模様が幅の広い縞として観察される。粒界部分を詳細に観察すると分ること

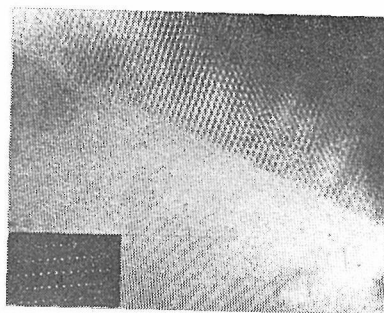


図7 試料Ⅰの典型的な粒界の写真

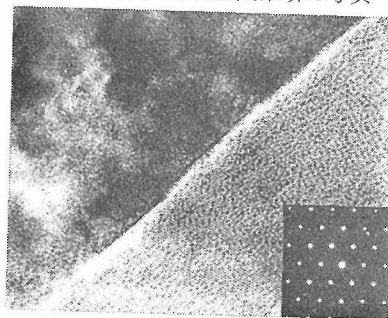


図8 試料Ⅱの典型的な粒界の写真

であるが、格子は粒界まで整然と配列しており、特筆すべき不純物の析出は全く観察されない。

図8には、 $\alpha = 6$ の試料Ⅱの粒界の写真を示した。図折図形からわかるように、粒界の一方の結晶を $\langle 0001 \rangle$ 方向から撮影したものである。写真は必ずしも鮮明ではないが、注意深く観察すると、やはり試料Ⅰの場合と同じように、格子は粒界ま

で整然と配列していることがわかる。析出相は観察されない。写真で見えるかぎり、粒界相の部分は極めて薄く、 20\AA 以下であろうことが推定される。

Biの粒界偏析が 100\AA 以下であるという STEMの結果と電顕観察の粒界相の幅が極めて薄いという結果は基本的によく一致している。すなわち、バリスター特性の発現にかかわる粒界の部分は極めて狭いと推定される。一方、半導体化した Sr-TiO_3 単結晶の間に Bi_2O_3 を $800\sim 3000\text{\AA}$ の厚に制御したバリスターの研究によれば¹¹⁾、 Bi_2O_3 相の厚さとバリスター特性の間には何ら相関性がないことが明らかとなっている。また最近では、添加物を全く含まない ZnO のBicrystalでもバリスター特性が発現することが報告された¹²⁾。このような実験事実は、バリスターの発現には、析出相ではなくて、界面のごく薄い部分が重要な役割をになっていることを推定される。バリスター特性の経時変化の問題や製造条件による特性の微妙な変化などは、界面の薄い部分の状態に関係しているように思われる。このような推論をおし進めてゆけば、バリスターを調製するには必ずしも焼結体である必要はなく、界面を含むものであれば何んでもよいのであって、例えば多層薄膜でも十分バリスター特性を発揮させることが可能であろう。

(謝辞) STEMによる粒界相の分析には、MITのHB-5を使用した。喜んでSTEMを使用させて頂き下さったKingery教授および測定に御努力下さった多島容博士に心より御礼申し上げます。

7.2 ZnO不純物添加ZnOの酸素拡散と欠陥構造

7.2.1 はじめに

ZnO はバリスタ、表面波フィルタ、ガスセンサなどの用途をもっていて、機能性セラミックスの基盤物質とみることができる。 ZnO を中心としてセラミックス研究、無機材質研究をみると、次の様な視点を考えることができる。一つにはバリスタの伝導機構、粒界でのバリアー層の完全な理解を目標とすることによって、セラミックスの粒界についてのよりよい理解を得ることである。恐らくセラミックスの粒界の理解は非平衡構造の理解と共にセラミックスのセラミックスたるゆえんを明確にすることのできる二つの大きな課題であろう。更に ZnO を始めとする酸化物半導体及び

不純物添加半導体の伝導機構を明確にすることを極めて大きな目標とすることができる。従来不純物添加による半導体酸化物の伝導度の変化についてKrögerらの考えが示されてきたが、彼らの考え方は欠陥構造についての確実なデータに基いたものではない。 ZnO からの更に大きな展開は ZnS などのII-VI半導体のGaAsなどのIII-V半導体に向けられよう。この場合にも作成条件と点欠陥構造及び電子との係り合いについて明確なことがわかっているわけではない。

拡散係数の測定は焼結を始めとする多くの固相反応の基礎的過程を理解するために決定的に重要であることはいうまでもない。このことと共に、拡散係数の測定はまた固体の点欠陥構造の消長を理解するために最も有効な手段の一つをみることができる。この目的のためには、出来るだけ小さな拡散係数を測定しなければならない。残念ながら現在まで測定された拡散係数の下限は $\approx 10^{-14}\text{ cm}^2/\text{sec}$ にとどまっている。これに対して私共の提案した方法、つまり多結晶体を用いて“補外法”によって体積自己拡散係数を求める方法によれば $\approx 10^{-20}\text{ cm}^2/\text{sec}$ まで測定可能で、このことによって極微量の点欠陥の消長を検出することが可能となっている。

今回の報告では ZnO 及び Al^{3+} 、 Li^+ 、 Bi^{3+} を添加した ZnO の拡散係数の測定結果を示し、関与する伝導機構やバリスタ機構更には粒界の役割について理解することを目標とする。この種研究は今後も引続いて行われる予定であり、この限りにおいてこの系についての最初の報告である。

7.2.2 実験方法、結果、考察

酸素の拡散係数は O^{18} の気固交換法によった。固気交換量 Mt/M_∞ を測定しCrankの式を用いて見掛けの D を算定した。

$$\frac{Mt}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp(-Dq_n^2t/a^2)}{9+9+q_n^2\alpha^2}$$

ここで q_n は $\tan q_n = 3q_n(3+\alpha q_n^2)$ の零でない根である。 t は拡散時間、 D は拡散係数、 a は球体の半径、 α は気相と固相の同一単位による容積比である。

試料 ZnO 及び Al^{3+} 、 Li^+ 、 Bi^{3+} 添加 ZnO は、各試料を所定の温度で焼成して得たタブレットを粉碎し12-16, 28-48, 60-100, 115-325メッシュに分級して得た。

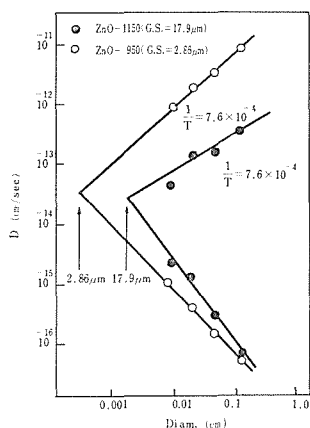


図9 ZnOの見掛けの拡散係数と粒径との関係（正勾配は a =粒子半径，負勾配は a =グレン半径で計算したもの）

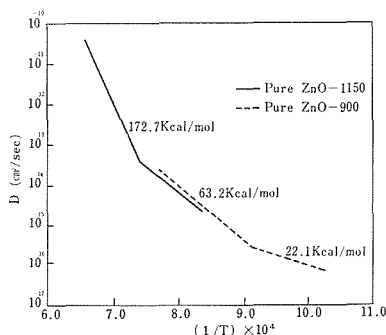


図10 熱履歴の異なるZnOの体積拡散係数のアレニウス点綴。0.5%Bi²⁺添加ZnOの結果が明瞭に示されている

一般にこの様にして得た分級粒子の拡散係数を測定してもCrankの式の a の値にグレン半径を与えるか，粒子半径を与えるかによって，また用いた分級粒子の大きさによって大巾に変化する。この限りにおいて得られた D は見掛けの値で，体積拡散係数，粒界拡散係数，粒界層の厚さ，粒子径，グレン径の複雑な関数である。

私共は種々の粒径の試料について， a にグレン半径及び粒子半径を与えて見掛けの D を計算し，この結果を粒子の大きさに対して点綴した。この一例を図9に示す。図中ZnO-1150，ZnO-950はZnOを各々1150℃，950℃で焼結して得た試料を示す。正勾配のデータは a に粒子半径を，負勾配のデータは a にグレン半径を与えて計算した結果で，その交点が各試料の体積拡散係数を示す。見

掛けの D と粒子の大きさとの関係が何れの場合にも直線になる（log-log点綴）になることは D_g （粒界拡散係数） $=D_l$ （体積拡散係数）及び $D_g \gg D_l$ の場合には証明することができる²⁾。

この様な“補外法”によって D_l の計算法が妥当か否かは，単結晶について直接測定した D_l とが一致するかどうかを検討することが最も良い方法である。現在まで，2MgO·TiO₂，MgFe₂O₄，NiOなどについて両者がほとんど一致することは確められている。今回のZnOについては粒子の大きさが極端に違う二つの試料（ZnO-1150，粒径17.9μm；ZnO-950，粒径2.86μm）についてその体積拡散係数が一致するか否かを検討する方法を採った。図9から明らかな様に $1/T = 7.6 \times 10^{-4}$ において両者はほとんど一致している。

この手法によって得た体積拡散係数の値を図2に示した。ZnOの自己拡散係数には三つの判然な領域が認められる。 E の値が22.1，63.2，そして172.7kcal/molの領域である。最も小さな E を示す領域をextrinsic領域と設定することができる。残る二つの領域がintrinsic領域であり，かつ拡散が空孔機構であるとすれば，この領域で十分な空孔発生が起り得ることを示している。従ってKrögerらの示した欠陥式 $\text{ZnO} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(i)}^{2+} + 2\text{O}_{(i)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ が正しいとすれば上記結果は説明できない。

次にAl³⁺を0.5at.%及び5.0at.%添加した試料の拡散係数（図11）は， a にグレン半径を与える限り，使用した粒子の大きさによらない⁴⁾。この場合は $D_g \gg D_l$ で，このデータがそのままこの系の体積拡散係数を与える。低温域での E は純粋のZnOのそれとほぼ一致し，かつ添加体の方が約2桁小さい。このことはこの領域において新しい欠陥平衡 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{O}_v = 2\text{Al}_{(zn)} + 3\text{O}_0$ が成立することを示している。更に重要なことはAl³⁺添加した場合にintrinsic過程の促進効果が顕著に認められることである。Al³⁺添加による導電率の増加が，この様な酸素空孔の生成及びそれに伴うトラップ電子の増加に関係している様に見える。この様な考え方もKrögerらの概念とは異っている。上記機構が正しいとすればLiを添加した場合に導電率が低下することは既に知られているから，同時にintrinsic領域の抑制効果が認められるはずである。このことについては目下検討中である。な

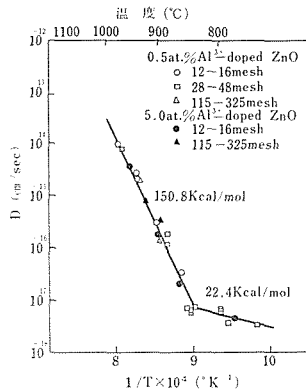


図11 0.5at.%Al³⁺添加 ZnO, 5.0at.%Al³⁺添加ZnOの酸素の体積拡散係数の温度変化

おZnOの63.2kcal/molの領域はSchottky過程の様に見られるが、このことについては更に多くのデータを蓄積する必要がある。

7.3 PZTのポーリング下での構造変化

周知の様にPZTはその相境界組成で高い電気機械結合係数を持ち、圧電体としてフィルタ、振動子、各種エレメントとして広い用途をもっている。私共の前グループでの研究結果では、固相反応によって得たPZTは固相反応で合成した場合、相境界組成のものは必ず正方晶と菱面体晶が共存し、この結果は、ペロブスカイトABO₃のB位置でのZr⁴⁺とTi⁴⁺との組成変動によっておこることを示して来た。この様な組成変動を消滅させるにはZr⁴⁺とTi⁴⁺の混合溶液にアンモニアを加えて沈殿させ、乾燥したものに所定のPbO粉末を乾式的に加えて高温で焼成する方式が有効であった。

今回は、この様な組成変動、従って二相共存を全く示さないPZTをポーリングし、約一年間経過した試料の構造変化に関して報告する。一般に圧電体をポーリングした場合、その特性は時間と共に変化することが知られている。これをエージング効果と言っているが、この原因は当面明確にはなっていない。

7.3.1 実験方法と試料

TiCl₄とZrOCl₂の混合溶液を作成し、これに3N-NH₄OH溶液を添加する。得られる白色沈殿を乾燥し、900℃で1時間仮焼した。この仮焼体にPbO粉末を適量加え、乾式混合したあと、焼成した。この方式を湿式-乾式組み合わせ合成法と呼んでいる。このものの比重は5.9g/cm³であった。

X線による固定と組成変動の確認を行った。正方晶の002, 200線及び菱面体晶の200線を選び格子定数を測定した。菱面体晶では α は89.6°～89.7°でその格子定数はd₁₀₀に等しいとして計算した。

X線図形の半価幅を測定し、物質固有の半価幅を計算した。この値 β を用いて $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ を点綴し、その勾配から組成変動の有無を検討した。

一方試料タブレットに銀ペーストを添布して15KV/cm, 100℃, 1hrの条件でポーリングした。ポーリング後、試料を約1年間放置し、その構造のキャラクタリゼーションを行った。

7.3.2 結果と考察

図12は二つの試料、つまり湿式-乾式組み合わせ合成法及び単なる乾式合成法によって得た試料の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の点綴を与えたものである。これから $\Delta d/d$ を計算すると前者は零、後者は

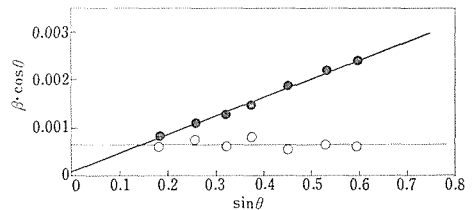


図12 Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ 試料を湿式-乾式組み合わせ方で作った場合と単なる乾式法で合成した場合の $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ の点綴 (焼成温度: 1100℃, 焼成時間: 8hr)

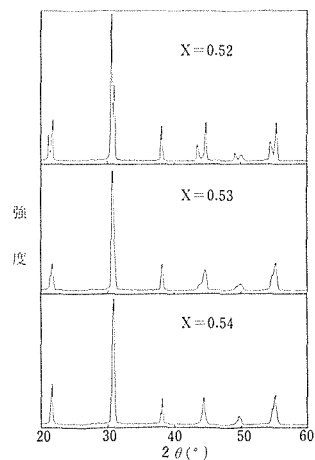


図13 湿式-乾式組み合わせ法で得たPb(Zr_xTi_{1-x})O₃ 単一相のX線回折図形焼成条件: 1100℃, 1hr)

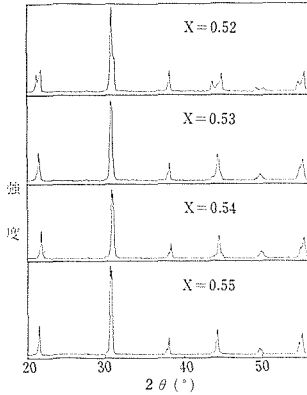


図14 湿式-乾式組み合わせ法で得た $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ をポーリング後1年経過した試料のX線回折図形

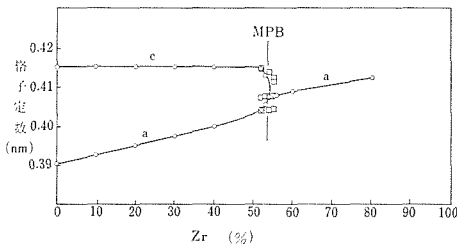


図15 PZTの組成を格子定数：

- ：湿式乾式組み合わせ法で得た組成変動のない試料
- ：上記試料をポーリング後一年経過したもの

0.00631であった。 $\Delta d/d$ がある値をもつことは、系が不均一歪をもつか、組成変動をもつかの何れかである。 PbTiO_3 の様にB位置がTiだけのものは $\Delta d/d = 0$ （乾式合成）であること、試料作成過程で、機械的操作が加っていないことから、この場合は $\Delta d/d$ は組成変動によるものと結論づけられる。

この様にして得られた組成変動のない試料のX線パターンを見よう(図13). $x = 0.52$ と $x = 0.53$ の試料には $2\theta = 45^\circ$ 近傍に二つのピークが現われている。これは正方晶の002, 200線である。一方 $x = 0.54$ の試料には菱面体品の200のみが現われている。何れにしてもこれらの相境界組成体は一相であって二相共存現象は認められない。

次にポーリング後1年を経過した試料のX線図形を見てみよう(図14). 明らかな様にどの試料も多かれ少かれ2相共存している。

次に $x = 0.52$ の試料を湿式-乾式組み合わせ法によって作成し、15KV/cmでポーリングし数日間放置した試料について検討してみると、この場合は二相共存は認められないのである。結局二相共存が認められるには、ポーリングしただけでは不十分で、極めて長時間の経過時間を必要とすることがわかる。

何故にこの様な共存が起るのであろうか。図15は二種類のPZTつまり、湿式-乾式組み合わせ法によって得た試料とポーリング後約1年経過した試料の格子定数を与えたものである。この図で重要なことは、ポーリング後1年経過した試料では菱面体品がZrの低濃度域にまで入りこんで来ており、また正方晶領域がZrの高濃度域にまで入りこんでいることである。もう一つの重要な事実はこれらの共存体では $\beta \cos \theta \sim \sin \theta$ 点綴は勾配をもたないことである。以上の結果から、これらの共存は組成変動の生起に関係しているのではなくて、電場による転位現象に関係していると云うことである。

一般に結晶のギブスの自由エネルギーは次式によって与えられる。

$$G = U - TS - \vec{E} \cdot \vec{P} - \vec{X} \cdot \vec{X}$$

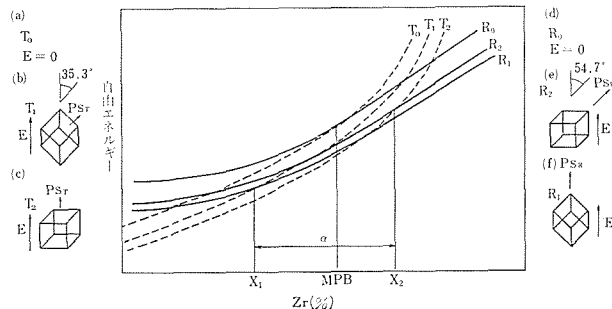


図16 自由エネルギーと組成との模式的関係(用語は本文中)

ここで U , T , S , は内部エネルギー, 温度, エントロピーであり, $\vec{E} \cdot \vec{P}$ は電気項, $\vec{X} \cdot \vec{X}$ は弾性項である. 結局強誘電相での自由エネルギー変化は $-\vec{P}_S \cdot \vec{E}$ で与えられる. 具体的な例を示そう. 例えば正方晶の $\langle 111 \rangle$ 方向が電場と平行である場合, 上記項は $|\vec{P}_{ST}| \cdot |\vec{E}| \cos 35.3^\circ$ だけ減少する. これは 180° ドメンか 90° ドメンの反転によって達成される. ここで $|\vec{P}_{ST}|$ は正方晶の自発分極の大きさである. 一方この場合正方晶から菱面体晶に転移したとすれば, 上記項は $|\vec{P}_{SR}| \cdot |\vec{E}|$ の様に大きくなる. 今 $|\vec{P}_{SR}| = |\vec{P}_{ST}|$ であるとすれば, 転移が起った方が有利となる. この様な状況を模式的に示したのが図16である. ここで, T , R , は各々正方晶, 菱面体晶に関係している. また 0, 1, 2 は各々電場が零の場合, $\langle 111 \rangle$ 方向が電場に平行の場合, $\langle 100 \rangle$ 方向が電場に平行の場合を示している. X の関数としての自由エネルギー曲線は正方晶に対して T_0 , 菱面体晶に対して R_0 で与えられるとする. この交点が相境界である. 今電場が $\langle 111 \rangle$ 方向に平行であるとすると自由エネルギー曲線は T_1 と R_1 になり, 相境界は PbTiO_3 側に移動できる. T_2 , R_2 の場合も同様に考へられる.

ただポーリングした直後の転移核は極めて小さいと考えられ, この核は核とホストの界面に発生する歪に打ち勝って粒成長して行く. この過程は極めてゆっくり進行する. 電場を取り去った場合反分極場が現れ, これも核成長に大きな効果を与えられ.

現在までエージング効果について具体的事実を示した例は殆んどないと言って良い. 本研究におけるこの様な転移及び核の成長過程もエージング効果に関係しているかも知れない.

7.4 イットリウムアルミニウムガーネット(YAG)の欠陥構造

酸化物融液からガーネット単結晶 (例えば $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) を, 引き上げ法で合成する際に, 生じやすい欠陥として, 主に転位, ファセット, ストリーション等があげられる. これらの欠陥は, 結晶の使用目的 (例えば, 固レーザー, バブル磁区基板) によっては重大な弊害をおよぼす. このう

ち, ファセットによるコアのひずみの原因は, まだはっきりとは解明されたとはいえない¹³⁾. 本研究では, このファセットのひずみについて, 酸素拡散係数を測定する事で検討を試みた.

7.4.1 実験

チヨクラルスキー法により育成されたイットリウム, アルミニウムガーネット¹⁴⁾ (YAG) のうち, ファセットを持った単結晶を, ファセットとそうでない部分を注意深く分離した. 引き上げ軸は, $\langle 111 \rangle$ 方向であり, ファセットは (211) よりなっている¹⁵⁾. また比較のため, まったくファセットのない単結晶も使用した. それぞれの単結晶を, アルミナ乳バチで粉碎し, ふるいにかけて, 酸素拡散用試料とした.

酸素拡散係数は, 気相-固相交換法により求めた¹⁵⁾. データの解析には, CarmanとHaul¹⁶⁾の式を用いた.

7.4.2 結果・考察

図1に, CarmanとHaulの式の中に現われる無次元項 Dt/a^2 (D : 拡散係数, t : 時間, a : 測定した試料の粒径) の時間変化を示した. 結晶成長後無処理のYAGでは, この無次元項は, 原点を通る直線よく整理でき, 従って, 酸素の気相-固相交換反応は, 固体内の酸素拡散によって律速される事が確認された. 図1の傾きと使用した試料の粒径から, 酸素イオンの体積自己拡散係数を求めた. 図2に, ファセットのまったくない試料 (A試料) の拡散係数のアレニウスプロットを示した. この酸素拡散係数の温度依存性は, 次のアレニウス式で表わす事ができる.

$$D = 4.23 \times 10^{-3} \exp(-77700/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$

この拡散係数は, アルミニウム蒸気中で処理すると, 一桁程大きくなる. この事実から, 活性化エネルギーの値, 77.7 kcal/mol は, 酸素空孔の移動に際して要するエネルギーである事がわかる. それゆえ, 同温度での拡散係数の大小は, 酸素空孔の多少を直接反映している.

ファセットを持った単結晶から切り出したファセットの部分と, それ以外の部分の拡散係数を, 図1および表1に示した. 図1よりわかるように, ファセット部はA試料のそれより大きく, ファセット周辺部では, A試料よりも小さな値となっている. この事は, ファセット部分の方が,

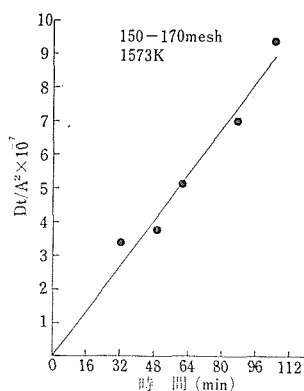
図17 無次元項, Dt/a^2 , の時間依存性

表1 ファセットを持った単結晶 YAG の酸素拡散係数

	ファセット部分 (F), cm^2/sec	ファセット 以外の部分 (U), cm^2/sec	F/U
1380°C			
粒子半径=53 μm	7.8×10^{-13}	1.5×10^{-13}	5.2
1275°C			
粒子半径=29 μm	8.8×10^{-14}	2.6×10^{-14}	3.4

酸素空孔濃度が多い事を示しており, その濃度差は5倍程度である(表1)。

ファセット部分は, それ以外の部分よりも, $\Delta a/a$ で約 10^{-4} ほど格子が膨張している事が知られている¹⁷⁾。この原因として, Cockayneら¹⁷⁾は, (a)不純物, (b)化学量論のずれ, (c)酸素欠陥, (d)転位の4つをあげ, このうち(b)か(c)の可能性が強いと主張している。また, Stacy¹³⁾によれば, 引き上げ法で合成された $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ ガーネット中のルミネッセンスの研究から, 格子定数のファセット部分での膨張の原因は, ファセット部分では酸素欠陥が多いからであると結論づけられている。本研究の拡散係数の測定結果は, この Stacy らの主張を裏づけるものであり, 酸素欠陥として酸素空孔が存在するものと思われる。この酸素空孔の原因としては, 酸素分圧の違った雰囲気中で熱処理すると拡散係数が大きく変化する事から, 高温でとり込まれたショットキー空孔ではなく, 不純物の関与したものであると考えられる。

参考文献

- 1) W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 57, 1

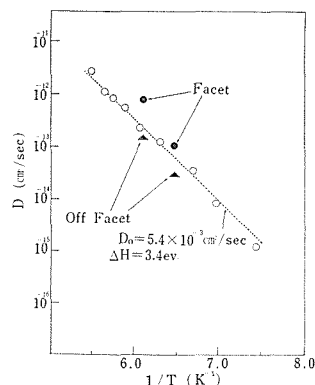


図18 YAG 中の酸素イオン拡散の温度依存性

- : ファセットのない単結晶
- : ファセット部分
- △ : ファセット以外の部分

(1974); ibid 57, 74 (1974).

- 2) Y. M. Chang, et al, ibid., 64, 385 (1981).
- 3) J. B. Vander Sande and E. L. Hall, ibid., 62, 246 (1979).
- 4) 守吉佑介, 松井良夫, 関川喜三, セラミックス, 16, 432 (1981).
- 5) M. Matsuoka, Japan J. Appl. Phys., 10, 736 (1971).
- 6) L. M. Levinson, J. Appl. Phys., 46, 1332 (1957).
- 7) J. D. Levine, CRC. Crit. Rev. Solid State Sci., 5 597 (1975).
- 8) P. R. Em. tage, J. Appl. Phys., 48, 4372 (1977).
- 9) J. Bernasconi et al, J. Elec. Mater., 5, 473 (1976).
- 10) Y. Moriyoshi, Materials Science Seminar at MIT (1981).
- 11) M. Fujimoto, Y. Moriyoshi et al, to be Published,
- 12) C. H. Seager and E. G. Pike, J. Appl. Phys., Letters, 35, 709 (1979).
- 13) W. T. Stacy, R. Metselaar, P. K. Larsen, A. Bril and J. A. Pistorius, Appl. Phys. Lett. 24, 254 (1974).
- 14) 宮沢 靖人, 無機材質研究所報告書第18号 p32 (1978).
- 15) S. Shirasaki, I. Shindo, H. Haneda, M. Ogawa and K. Manabe, Chem. Phys. Lett. 50, 459 (1977).
- 16) P. C. Carman and R. A. Haul, Proc. Roy. Soc. A-222, 1041 (1954).
- 17) B. Cockayne, J. M. Roslington and A. W. Vere, J. Mater. Sci. 8, 382 (1973).

8. 将 来 の 展 望

8.1 粉末物性制御

前グループ、今回の解散グループの研究において、 MgO や ZnO の透明体の作成に成功して来たが、これはいずれも良い粉末の作成が可能となったことに由来している。勿論この他にも、拡散特性の良い粉末を作ること、粒成長をある程度抑制する技術などが達成されないと良い焼結体を作ることは難しい。

代表的基盤セラミックスとして一応、 Al_2O_3 (構造材)、 PbTiO_3 (機能材)、 ZnO (機能材) をあげることが出来るが、これらについて良い焼結体もしくは透明体を作成することが私共の将来の目標である。上記三つの要因を考慮して、可及的に低温度で良い焼結体を作成しなくてはならない。 PbTiO_3 の場合は上記要因のほかに、 490°C のキュリー点を通過した場合に破壊する可能性は強いが、構造を適宜制御することにより理論密度に近いものが作成可能になりつつある。このことが達成されると、 Pb ペロブスカイト系の透光性セラミックス、積層コンデンサ、各種 PbTiO_3 系フィルター、振動子、着火素子の用途が更に拡大されると思われる。 ZnO は現在私共のグループにおいてほぼ透光性のものが得られているが、更に雰囲気を適宜制御することによって完全透明体の作成が可能となると思われる。

8.2 拡 散

粉末の焼結過程は拡散によって制御される。しかし焼結過程と拡散特性（体積拡散、粒界拡散）との関係について結論が出たわけでは決してない。特に焼結過程での拡散特性が、焼結完了時でのそれと著しく異なることがあり、うっかりすれば従来の焼結の動力学的研究が必ずしも正しくないことになるだろう。もう一つのポイントは粒界拡散と体積拡散の相関関係の問題で、現在までこのことについての定量的なデータは殆んどないと言って良い。これでは焼結現象は正確に理解できないことになる。幸い当グループではその相互関

係を算定する実験法がほぼ確立しており、多くの酸化物系、非酸化物系について相関係が検討されつつある。

最近まで拡散係数の測定可能な下限値はせいぜい $10^{-14}\text{cm}^2/\text{sec}$ であったが、私共の手法を用いると $10^{-20}\text{cm}^2/\text{sec}$ まで可能で、すでに Si_3N_4 のおそい拡散係数の測定に成功している。この手法を展開して、低温でも信頼性のあるデータが続々測定されることになろう。

8.3 点欠陥構造

点欠陥構造は自己拡散現象と一体的な関係にある。点欠陥が存在しなければ自己拡散は生じないからである。従来点欠陥構造、特に不純物添加体のそれについて Kröger らの考え方が基盤を形成している。彼等の考え方は、一言で言えば外因性点欠陥と内因性点欠陥の量の相互作用を考慮することであった。果してこのような考え方は常に妥当であろうか？ 私共の研究結果からは、Kröger らの考え方を満足する結果はほとんど得られてない。内因性の点欠陥量はその系の化学結合強度に依存し、この強度は不純物添加によって大幅に変ってくる場合がある。

またショットキー欠陥の存在が云々される場合があるが、確かにこの種欠陥は存在する様であるが、ショットキー平衡、つまり陽イオン空孔が多くなると陰イオン空孔量が減少すると言った考え方を支持するデータはないのである。いずれにしても、確実なデータに基いて（単に伝導度のデータだけでなく）欠陥構造をキャラクターゼーションする時期に来ているのである。

材料開発において何らかの不純物を添加して性能を高めたり、新しい機能を発現させる場合は枚挙にいとまがない。このような不純物添加の結果として必ず点欠陥が生成して性能を制御している。点欠陥研究の重要性は、このような事実に基づいている。材料開発においても一つ重要な問題は、性能の再現性に関する問題である。このような再現性は、材質の非平衡構造に関係している場合

が多いのである。特に非平衡性点欠陥の問題は極めて重要で、このことについての理解なしには材料の本質はわからないと思う。

8.4 機械的強度

構造材料を支配する機械的性質についての理解は当面大変マクロ的なものである。機械的性質が転位の動的挙動に関係していることは事実で、セラミックスの強度を正確に理解するには、セラミックスの高次構造（粒界、表面、不純物析出構造、空孔組織など）において転位が機械的応力下においてどの様にパイルアップして破壊核を形成するかについての基盤的研究がぜひ必要なのである。

最近 Si_3N_4 SiC などの非酸化物の他にタービンブレードを始め高温パーツとして酸化物系の検討が外国、特に西独、米国に於いて盛んである。これは主として ZrO_2 微粒子をホストに分散させることによってじん性を高める様な型の研究で、我国においてもこの種研究の進展が望まれる。

8.5 粒界構造

最近、粒界を積極的に利用した機能材料の開発が盛んである。PTCR 素子、希土類添加 BaTiO_3 半導体の粒界に Mn_2O_3 などを熱拡散させた BL コンデンサ、 ZnO の粒界に Bi_2O_3 や Mn_2O_3 などを偏析させたバリスタ、粒界に SiO_2 、 CaO などを析出させて渦電流損失を小さくした $\text{Mn}\cdot\text{Zn}$ フェライト高周波磁心、そして CdS セラミックスの粒界に沿って $\text{CdS}\text{--}\text{Cu}_2\text{S}$ ヘテロ接合を形成させた太陽電池など多種多様である。

一方 Si_3N_4 はタービン翼材料として期待を集めているが、一般には MgO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 を添加して焼結を行うことによって良い焼結体を作成する。この場合も、その強度を支配しているのは粒界に析出している不純物を含めた粒界構造である。

例をバリスタにとってみよう。従来、バリスタ特性は内部の電子が表面状態にトラップされる結

果生成する空乏層に関係するものと見られて来た。この様な形でポ空乏層が発生し得るかについてははっきりした事実があるわけではない。私共のデータでは、もっと異った様式によって空乏層が発生することがわかっている。いずれが正しいか今後の問題である。

粒界の問題を取り扱うには第1段階として分析電顕 (STEM) は欠かせないが、それだけで粒界の本質を極めることは不可能である。分析電顕結果とどのような実験結果とを組み合わせると粒界の本質に接近出来るかを熟考するのが将来の問題であらう。

8.6 磁性

フェライトの磁性も現在では増々ファインに制御する段階に來ている。このためにはやはり構造制御、構造のキャラクタリゼーションが基本的なこととなると思われる。特に平衡性の欠陥の他に非平衡性欠陥の役割及びこれらの不純物との係り合いあたりが将来の目標となる。

更に磁気異方性を制御するために、構造異方性と形状異方性を与えるための基盤的、実用的研究が要請されるものと思われる。

8.7 焼結

セラミックスは焼結によって作成される。しかし焼結の問題の本質的解決には至っていない。粒成長と緻密化との関係、焼結に及ぼす不純物添加の本質についての理解、雰囲気下の焼結の意義、拡散と焼結、粉末特性と焼結の問題、など未解決の問題が山積している。

今回の研究を通して、これらの重要問題のうちいくつかについて本質的な解明が成されたが、残された問題も多い。私見では、焼結現象についてほぼ間違いのない方向が決定されるにはあと10年はかかると思われる。いずれにしてもこの様な重要な問題点解決に私共のグループが今後深く係って行くものと期待される。

9. 研 究 成 果

9.1 研究発表

9.1.1 焼結に関する研究

W. Komatsu, Y. Moriyoshi, and S. Moon "The Surface Diffusion Coefficient of Al_2O_3 obtained by Free Sintering" 窯業協会誌 85, [4] 185 (1977)

守吉佑介, "焼結の基礎理論" Gypsum and Lime 152, 17 (1978)

Y. Moriyoshi and W. Komatsu "A Method for Obtaining Surface Diffusion Coefficient from Initial Sintering Data" 窯業協会誌 86, [3] 130 (1978)

T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki "A Model of Densification with Simultaneous Grain Growth" J. Appl. Phys. 49, 4238 (1978)

池上隆康, 白崎信一 "湿潤熱" 粉体 (久保輝一郎編, 丸善) 138 (1979)

T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki "Sintering Processes of a Sinterable and a Nonsinterable BeO Powder" J. Am. Ceram. Soc. 61, 532 (1978)

白崎信一, 松田伸一 "MgO透明焼結体" 化学工場 23, [7] 52 (1979)

池上隆康, 堤正幸, 松田伸一, 鈴木弘茂 "MgOの緻密化と粒成長に及ぼす Cr_2O_3 添加効果" 窯業協会誌 88 [1] 8 (1980)

Y. Moriyoshi, T. Ikegami, Y. Bando, Y. Sekikawa, and S. Shirasaki "Formation of Subgrain Boundaries in MgO Single Crystal" Z. Phys Chem. NF118, 137 (1979)

T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki "Rate Equation of Grain and Particle Growth from Statistical View point" 窯業協会誌 88, 746 (1980)

T. Ikegami, M. Kobayashi, Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, and H. Suzuki "Characterization of Sintered MgO Compacts with Flo-

urine" J. Am. Ceram. Soc. 63, 640 (1980)

Y. Moriyoshi, Y. Ikuma and W. Komatsu, "The Retardation of Sintering of ZnO in N_2 Atmosphere" Z. Phys. Chemie, Leipzig 261, 825 (1980)

守吉佑介, 池上隆康 "セラミックスの焼結" 化学工学誌 44, 528 (1980)

守吉佑介, 小松和藏 "酸化物の焼結" CMC 76 (1982)

Y. Moriyoshi, W. Komatsu, M. Isobe and Y. Hasegawa "The Fabrication of Translucent ZnO by Sintering" J. Mat. Sci., 12, 2347 (1977)

守吉佑介 "アルミナセラミックス" セラミックスを知る事典 (アグネ社) 1 (1982)

池上隆康 "耐熱性透明セラミックス" セラミックスを知る事典 (アグネ社) 10 (1982)

T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki "Normal Grain Growth in Porous and Dense Compacts", J. Mat. Sci. 投稿中

Y. Moriyoshi, T. Ikegami and S. Shirasaki "Grain Growth in ZnO ", International Symposium on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, 228 (1978)

守吉佑介, 丸山修, 池上隆康 "透光性 ZnO 焼結体の調製" FOP 6, 27 (1981)

守吉佑介, 岡根一幸, 池上隆康 "透光性 ZnO 焼結体の調製と不純物" FOP 6, 36 (1981)

9.1.2 拡散と点欠陥構造に関する研究

S. Shirasaki, I. Shindo and H. Haneda "Relationships between Oxygen Diffusion characteristics of Polycrystalline and Single Crystal $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ ", Chem. Phys. Letters 50, [3] 459 (1977)

S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and H. Haneda "Defect Structure and Oxygen Diffusion of Undoped and Al-doped Polycrystall-

ine NiO", Proc. of International Symp. on Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics 174 (1979)

白崎信一, 渡辺佳弘 “無機材料開発の諸問題” 化学工場 23, [7] 52 (1979)

白崎信一 “材料設計はどこまで可能か” 材料科学 16, 238 (1980)

白崎信一 “酸素センサ” メカトロニクス 6, 45 (1980)

白崎信一 “金属酸化物多結晶の欠陥構造と拡散” 文部省総研総合報告 51 (1981)

H. Haneda, H. Yamamura I. Shindo and S. Shirasaki “Mössbauer Recoilless Fraction of Magnesium Spinel Series, $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ” Proc. of Int. Conf. on Ferrites (Center of Academic Publication) 159 (1981)

白崎信一 “微小欠陥に挑む” 日本の科学と技術 23, 34 (1982)

S. Shirasaki, Y. Moriyoshi, H. Yamamura and H. Haneda “Defect Structure and Oxygen Diffusion in Polycrystalline NiO and Al-doped NiO” J. Chem. Phys. 投稿中

白崎信一, 守吉佑介, 山村博, 羽田肇, 掛川一幸 “酸化亜鉛及びアルミナ添加酸化亜鉛粒子系の拡散” 材料学会誌印刷中 (9月号)

H. Haneda, I. Shindo, H. Yamamura and S. Shirasaki “Oxygen Diffusion in Single and Polycrystalline Magnesium-Ferrites” 投稿中

白崎信一 “酸素センサ” センサガイドブック (情報調査会) 164 (1982)

白崎信一 “構造敏感な性質” 化学と工業 31 98 (1978)

白崎信一 “固体内拡散, 液体中の拡散, 気体中の拡散, 熱拡散” 化学便覧 (基礎編) (丸善) 印刷中

9.1.3 磁気的性質に関する研究

H. Yamamura and L. N. Mulay “Magnetic Characterization of Semi-amorphous Dispersions of Nickel on Aluminagraphite Substrates” J. Appl. Phys. 50, 7795 (1979)

山村博 “磁気的相転移とセラミックス” セラミックス 15, 887 (1980)

H. Yamamura, H. Haneda, S. Shirasaki

and I. Takada “Magnetic and Electrical Properties in the Defect Perovskite System $La_{1-x}Na_xFeO_{3-\delta}$ ” J. Solid State Chem. 44, 3382 (1980)

Y. Bando, H. Yamamura and Y. Sekikawa “An Electron Microscopic Study of a Perovskite Type Compound $Ca_4YFe_5O_{13}$ ” J. Less-Common Metal 70, 218 (1980)

山村博, 羽田肇, 渡辺明男, 守吉佑介, 白崎信一 “ $NiFe_2O_4$ - $CaFe_2O_4$ 系における磁性” 窯業協会誌投稿中

山村博, 羽田肇, 磯部光正, 守吉佑介, 白崎信一 “リチウム固溶亜鉛フェライトにおける酸素欠陥” 窯業協会誌 89, 175 (1981)

H. Yamamura, H. Haneda, Y. Moriyoshi and S. Shirasaki “Mössbauer Effects and Magnetic Properties in the Defect Perovskite System $Na_{1-x}La_xFeO_{3-\delta}$ ” Proc. of Int. Conf. on Ferrites 397 (1980)

A. Watanabe, H. Yamamura, Y. Moriyoshi and S. Shirasaki “Crystal Chemistry of the Spinel-Type Ferrite Series, $Li_2M^{4+}Fe_6O_{12}$ ($M^{4+}=Ti^{4+}, Sn^{4+}, Ge^{4+}, Si^{4+}$)” Proc. of Int. Conf. on Ferrites. 170 (1980)

A. Watanabe, H. Yamamura, Y. Matsui, Y. Moriyoshi and S. Shirasaki “Crystal structure of $LiFeSnO_4$ ” J. Mat. Sci. Lett. 1, 116 (1982)

9.1.4 セラミックスの微細構造に関する研究

Y. Moriyoshi, W. D. Kingery and J. B. Vander Sande, “Fracture in MgO Bicrystal” J. Mat. Sci. 12, 1062 (1977)

Y. Moriyoshi, W. D. Kingery and J. B. Vander Sande, “Dislocation Motion in MgO” J. Mat. Sci. 13, 2507 (1978)

Y. Moriyoshi, T. Ikegami, Y. Bando, Y. Sekikawa and S. Shirasaki “Stress-induced Dislocation Structure during Tensile Creep in MgO Single Crystal” Z. Phys. Chem. NF 119, 239 (1980)

Y. Moriyoshi, T. Ikegami, S. Matsuda and Y. Sekikawa “Stability of Dislocations in Single Crystal MgO at High Temperature.” Crystal and Tech. 15, 803 (1980)

守吉佑介, “MgO の転位における 熱的 諸問題” 鉱物学会誌 14, 189 (1980)

守吉佑介 “MgO の機械的性質の研究 における透過電子顕微鏡の応用” 石膏と石灰 135 (1977)

守吉佑介 “MgO の転位” 石膏と石灰 23 (1979)

Y. Moriyoshi, O. Maruyama and W. Komatsu, “Welding of NiO Single Crystal” Crystal and Tech. 13, 1221 (1978)

Y. Moriyoshi, T. Ikegami, H. Yamamura, and S. Shirasaki “Welding of MgO Single Crystal by H_3PO_4 ” J. Mat. Soc. 13, 1366 (1978)

Y. Moriyoshi, M. Kamo, Y. Sato and N. Sedaka, “The Structural Defects in Type I Diamond”, Crystal and Tech. 16, 717 (1981)

守吉佑介, 加茂陸和, 瀬高信雄 “天然ダイヤモンドの微細構造” 宝石学会誌 7, 45 (1980)

守吉佑介, 松井良夫, 関川喜三 “セラミックスの粒界” セラミックス 16, 432 (1981)

守吉佑介, 三友護 “高分解電顕によるセラミックス粒界の研究” セラミックデータブック 131 (1982)

Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, U. Lee and M. Isobe, “Segregation of Li_2O at the Grain Boundaries” J. Am. Ceram. Soc. 61 183 (1978)

Y. Moriyoshi, S. Shirasaki, H. Oshima and I. Shindo “A Simple Determination of Crystalline Orientation of Grains in Polycrystalline ZnO” Cryst. and Tech. 13, 1225 (1978)

H. Hashimoto, F. Hayashi and Y. Moriyoshi “Microstructure, in ZnO Thin Plate from Melton Mixed Alkali Solution”, J. Mat. Sci. Letters 1, 4 (1982)

Y. Moriyoshi, T. Ikegami, H. Yamamura and A. Watanabe “Structural Defects in NF Hot-pressed ZnO” Z. Phys. Chem. 122, 225 (1980)

Y. Moriyoshi, T. Ikegami, H. Yamamura and A. Watanabe “Microstructure of

Hotpressed ZnO doped with Potassium” Z. Phys. Chem. NF 125, 107 (1981)

9.1.5 相関係に関する研究

毛利尚彦 “CoO- Al_2O_3 状態図” 窯業協会誌 90, 58 (1982)

毛利尚彦 “CoO-MgO- Al_2O_3 スピネルへの Al_2O_3 の固溶限界” 窯業協会誌 88, 72 (1980)

H. Oshima “Phase Relations in the System $MgO-V_2O_3-VO_2$ at $1200^\circ C$ ” J. Am. Ceram. Soc. 63, 504 (1980)

9.1.6 関連化合物に関する研究

掛川一幸, 毛利純一, 高橋 紘一郎, 山村博, 白崎 信一 “ $(Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-x+(y/2)}$ の合成と誘電性” 日本化学会誌 3 297 (1977)

津田惟雄, 白崎信一, 赤羽隆史, 千葉利信 “Lifetime Spectra of Positrons in $(Ba_{1-1.5x}Gd_x□_{0.5x})TiO_3$ ” J. Phys. Soc. Jap. 44, 3 914 (1978)

白崎信一 “代表的電子セラミックスについての新しい考え方—希土類添加型 $BaTiO_3$ 半導体” FOP 4, [1] 21 (1979)

白崎信一, 掛川一幸 “代表的電子セラミックスについての新しい考え方—PZT 圧電体” FOP 4, [3] 6 (1979)

白崎信一 “代表的電子セラミックスについての新しい考え方— $PbTiO_3$, $BaTiO_3$ 強誘電体” FOP 4, [5] 19 (1979)

白崎信一 “代表的電子セラミックスについての新しい考え方—NiO, P 型半導体” FOP 4, [8] 37 (1979)

S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda, K. Kakegawa and J. Mōri “Defect Structure and Oxygen Diffusion in Undoped and Ladoped Polycrystalline Barium Titanate”, J. Chem. Phys. 73, 4640 (1980)

白崎信一, 高橋紘一郎, 掛川一幸 “強誘電体転移とセラミックス” セラミックス 15, 892 (1980)

白崎信一, “電子セラミックスの構造と物性” セラミックス電子材料の製造・加工技術 (トリケップス企画) 1 (1981)

田中廣吉; 白崎信一 “無機材料研究の現状と将来” 日本金属学会会報 19, 813 (1980)

K. Takahashi, S. Shirasaki, H. Yamamura, K. Kakegawa, "The Formation of Defect Lead Titanate Prepared by the Reaction Between Pb_4SiO_6 Glass and TiO_2 " Proc. 1st Meeting on Ferroelectric Material and Their Application 281 (1978)

K. Kakegawa, J. Mōri, K. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki "A Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Ti-Zr})\text{O}_3$ " Solid State Commun. 24, 11769 (1977)

掛川一幸, 毛利純一, 高田 功, 高橋 紘一郎, 白崎信一 "銀を含むチタン酸バリウム系半導体の電導機構" 日化誌, 1813 (1980)

K. Kakegawa, J. mōri, K. Takahashi and S. Shirasaki "A Slugish Transfomation between Tetragonal and Rhombohedral Phases by the Applicatin of Electric Field" J. Am. Ceram. Soc. 印刷中 (8月号)

K. Takahashi, H. Yamamura, K. Muramatsu and S. Shirasaki "A New Phase of Compound $\text{CaMnO}_{2+\delta}$ " Bull. Chem. Soc. Jap. 55, 619 (1982)

S. Shirasaki, M. Tsukioka, H. Yamamura, H. Oshima and K. Kakegawa "Origin of Semiconducting Behavior in Rare-Earth-Doped Barium Titanate" Solid State

Commun. 19, 721 (1976)

白崎信一 "ニューセラミックスの時代" Cosmo '81 [4] 68 (1981)

白崎信一 "未来技術オプトエレクトロニクス—光, 電子, 新素材の結合" 日経産業新聞 (昭和57年7月28日)

白崎信一 "未来技術オプトエレクトロニクス—固体レーザー" 日経産業新聞 (昭和57年7月29日)

白崎信一 "未来技術オプトエレクトロニクス—有望なPLZT" 日経産業新聞 (昭和57年7月30日)

白崎信一 "未来技術オプトエレクトロニクス—粒界の開発進む" 日経産業新聞 (昭和57年7月31日)

K. Takahashi, K. Muramatsu, H. Yamamura, K. Kakegawa and S. Shirasaki "Crystallization of Amorphous Lead Titanate prepared from Aqueous Solution" Proc. of 25th Congress of Material Research 209 (1982)

白崎信一 "鉄をしのぐ万能選手になるかニューセラミックス" データバンク (夏季版) 7 46, (1981)

藤本正之, 守吉佑介 "ZnOバリスタに関する最近の研究" FOP 7, 34 (1982)

9.2 特許出願

(国 内)

出願年月日	出願番号	発 明 の 名 称	発 明 者
54. 4. 16	54-046527	酸化亜鉛の透光性焼結体の製造法	守吉 佑介, 白崎 信一
54. 5. 25	54-065221	酸素センサー	山村 博, 白崎 信一
54. 11. 9	54-145797	酸化亜鉛の透光性焼結体の製造法	守吉 佑介, 丸山 修, 白崎 信一

発行日 昭和57年11月18日

無機材質研究所研究報告書第30号

複合マグネシウム酸化物に関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話 0298-51-3351
