

無機材研ニュース

第105号

昭和62年8月

切削加工可能なニュータイプの結晶化ガラス

第9研究グループ主任研究官 牧島亮男

広義の「セラミックス」は無機材料であるので、焼結体、単結晶、ガラス等を含んでいる。ここで述べる結晶化ガラスは、ガラス中に結晶を析出させた熱力学的には準安定なガラスと安定な結晶との中間物質であり、広義の「セラミックス」の一種類でもある。

セラミックスは、硬く、耐熱性があり耐化学性が高いために、その特徴を活かした新素材として注目されている。しかし、特性は良いが、価格が一般に高いとゆうことが言われている。その要因に、所望の部材として使用するための一定の形状を得るための成形技術、プロセスに時間や複雑な工程が必要とすることが挙げられる。硬いために、ダイヤモンド刃での切削加工も、時間がかかり、また高コスト化してしまう。この常識を破ったのが、一般の金属を機械加工する旋盤やドリルで切削加工できるセラミックス（マシナブルセラミックス(Machinable Ceramics)と言われている）である。

このマシナブルセラミックスは、所望の設計形状のものを短時間に得られ、また、形状の微調整が容易であり、その上にセラミックスの良い特徴を保持しているために、実用材料として各種機器の部材として賞用されている。

従来知られているマシナブルセラミックスの代表的なものは、特殊組成のガラスを作成し、次に、熱処理をして、ガラスの内部に雲母（マイカ）を析出させた結晶化ガラス、雲母・粉末とガラスと焼き固めたもの、セラミックス粉末と雲母粉末と結合剤を焼き固めたもの、などがあり、これらは、雲母の平

板状に割れやすい性質を巧みに利用したものである。

結晶化ガラス系のマシナブルセラミックスは、気孔率がゼロであるために、気体を通過させず、その構造は緻密である。従って精密部材として、スペースシャトルの部材、真空機器に使用されている。これに対して、焼結法で作成したマシナブルセラミックスは、気孔率をゼロにすることは困難であり、微細な気孔がその内部に残存し、構造欠陥となる欠点がある。

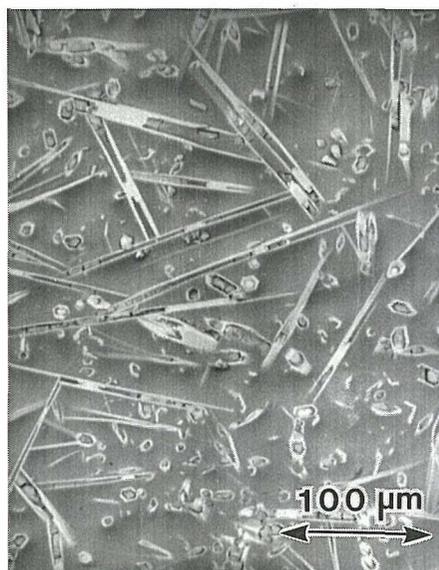


図1 結晶化ガラスの内部の電顕写真

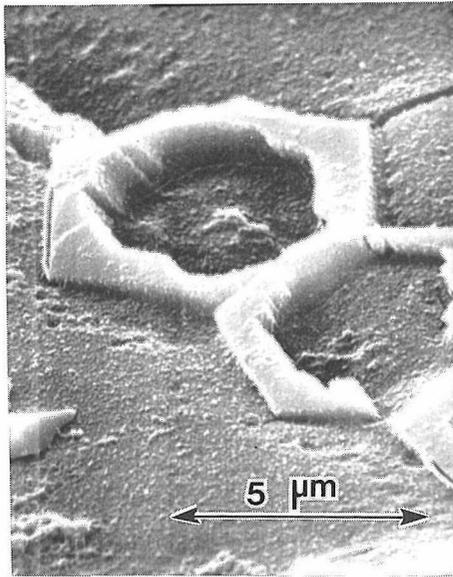


図2 図1の結晶化ガラスの電顕写真の一部のパイプ状針状結晶の破断面

我々は、希土類アルミノけい酸塩ガラスの研究の過程において、その内部に針状でパイプ状の結晶が全く任意の方向に析出した結晶化ガラスを見出した。

光学用珪石粉、試薬の Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 $CaCO_3$ を原料として秤量、混合し、電気炉中で $1,500^\circ C$ で熔融し、ルツボより流し出して徐冷しガラスを得た。次に $1,100^\circ C$ で2時間熱処理して、結晶化処理をし、白色棒状の $Y_2O_3-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系結晶化ガラスの試料を得た。走査型電子顕微鏡(SEM)で内部を観察すると図1に示すように数 μm から数 $10\mu m$ の太さで、長さ数 $10\mu m$ から $100\mu m$ 近くの針状結晶が析

出している。この結晶の横断面をSEMで観察すると図2のように六角柱状の内部がガラスであるパイプ状である。この結晶は $Ca_4Y_6O(SiO_4)_6$ であることがX線回折で確認された。

この棒状結晶化ガラスを旋盤を使用し、切削したところ、金属加工用の超硬バイトP30を使用し、切削速度 $44m/min$ 、切り込み $0.2mm$ 、送り $0.17mm/回転$ 条件で、図3のように、加工が可能であった。また直径 $3mm$ の超硬ドリルを用いて、回転数 $450rpm$ 、約 $1.5mm/min$ の速度で穴あけが可能であった。図4は機械加工した $Y_2O_3-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系結晶化ガラスの例である。

このように、従来は、雲母を利用したマシナブルセラミックスが大部分であったが、針状パイプ状結晶のみが析出した新しいタイプのマシナブルセラミックスが開発された。

この新しい結晶化ガラスのビッカース硬度は、約 $700kg/mm^2$ であり、元ガラスの CaO の量を多くすると硬度は小さくなる傾向にあった。この硬さは、従来知られている雲母析出結晶化ガラスの $232kg/mm^2$ の約3倍の値であり、耐磨耗性は、従来の雲母析出タイプのマシナブル結晶化ガラスよりも高いと思われる。また、雲母析出タイプのものは約10%の K_2O 成分を含んでいるが、本研究のものは無アルカリであり、電気絶縁性が高く、電子部材用としても使用可能であると思われる。

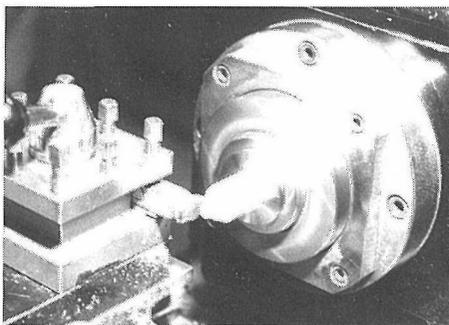


図3 新しく開発した $Y_2O_3-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 結晶化ガラス棒状試料を施盤で機械加工している様子

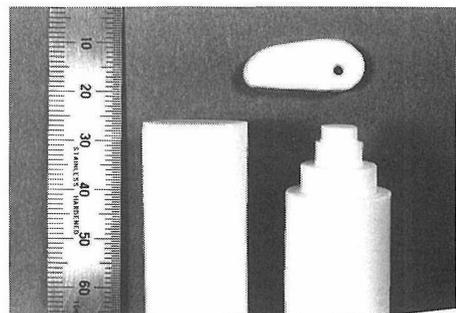


図4 施盤、ドリルで切削加工した結晶化ガラスの例

高周波熱プラズマを用いるダイヤモンド合成

超高温ステーション主任研究官 松本精一郎

高圧安定相であるダイヤモンドを1気圧以下の低圧で化学気相析出法(CVD)により合成できることは、今や良く知られた事実であり、6年前の無機材研の発表以来、各所で活発に研究が行われている。CVD法でダイヤモンドを作るためには気相種の励起が必要であるが、この励起法として、加熱したフィラメントによる熱励起と並んで、放電によるプラズマを用いる方法が最も広く行われている。しかし今までに用いられてきた放電は、圧力数~数十Torr下のグロー放電による低温プラズマ(電子の温度は高いが、イオン・原子・分子の温度は低い非平衡プラズマ)であった。このプラズマは、高温で黒鉛に変化しやすいダイヤモンドの合成には都合がよかったが、反面、プラズマの密度が低く、このためダイヤモンドの成長速度が $0.5\sim 1\mu\text{m}/\text{h}$ と遅かった。今回、当研究所の超高温ステーションでは、気体温度の高い(数千~1.5万度K)熱プラズマを用いるCVDにより、ダイヤモンドの高速合成($1\sim 2\mu\text{m}/\text{分}$)が可能なることを明らかにした。

熱プラズマの定常的な発生法は放電による方法が最も一般的で、電極間のアーク放電を利用する方法と、高周波電流により誘導的にガスを加熱する方法がある。放電の電源としてはそれぞれ、直流、高周波(ラジオ波)が最もよく用いられる。熱プラズマの特徴は、大気圧以上、数十気圧の高圧下でもプラズマ化しうること、電子・イオン・原子分子各温度がほぼ等しく、平衡に近いプラズマであること、プラズマの密度が高く、活性種密度も高いことが挙げられる。

さらに高周波プラズマでは、無電極放電のため電極物質が不純物としてプラズマに混入せず、高純度物質の作成に都合が良く、また各種の反応性ガスの使用が可能である。さらにプラズマの領域を空間的に大きくすることができ(数cmの径)、またプラズマ中のガス流速を数m/sから20m/sと遅くできるため、プラズマ中の原料物質の反応が充分に行われる等の特徴を持っている。

高周波誘導熱プラズマを用いるCVDの装置を図

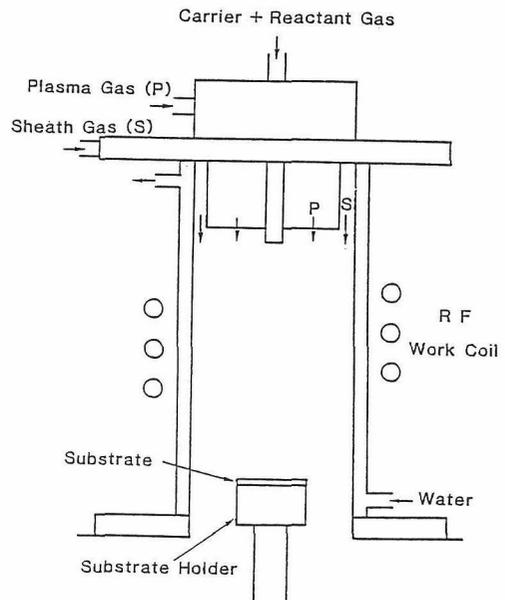
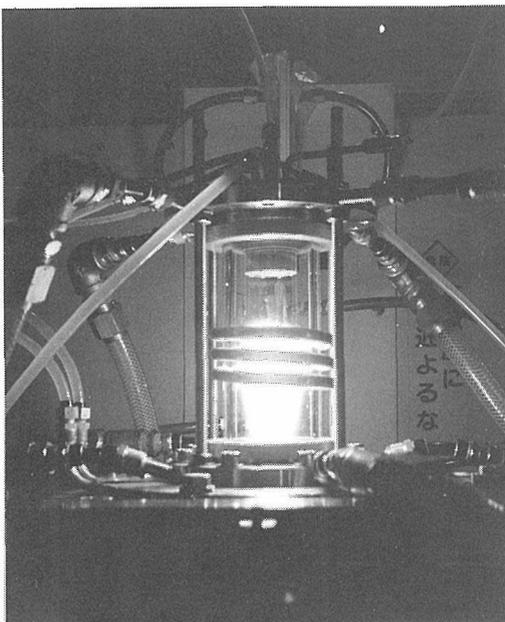


図1 ダイヤモンド合成に用いられたプラズマ Torch とその模式図

1に示す。容器は石英製水冷二重管で、外側にワークコイルが巻かれ、ここに高周波電流を流し、誘導加熱と同じ原理によりガスを絶縁破壊し加熱する。ガスは上部の三重石英管から、管壁を保護するためのシースガス、発生したプラズマを下方に押し下げるためプラズマガス、プラズマ中へ導入する原料ガスとそのキャリアガスをそれぞれ流す。原料ガスはプラズマの尾炎に注入することも多いが、分解を完全に行わせるためにはプラズマ上部から入れる方がよい。シースガスには、シースをよく効かせるため施回流が用いられることも多い。

今回のダイヤモンド合成には、シースガスとしてアルゴンと水素を、プラズマガスとしてアルゴンを、キャリアガスにはアルゴンと共にメタンを導入した。

用いた高周波は、周波数4MHz,出力20~30KWである。ダイヤモンドは図1のようにプラズマ下方に置かれた基板(20φのMo板)上に堆積する。熱プラズマの温度は高いので、基板ホルダーを下から水冷することにより、基板温度の過度の上昇を抑えている。

ダイヤモンドは基板の上に結晶として得られる。図2aは、モリブデン基板上に約10分で得られたもののSEM像である。粒子は自形を示しているが、この図の場合は多重双晶が多い。従来のCVD法(以後従来法と記す)におけると同様に、ダイヤモンドペースト等で基板表面を研磨することにより多結晶膜が得られる。図2bは、このようにして同じく10分間で得られた膜であり、破断面は柱状組織を示している。

構造の同定は粉末X線回折、ラマン分光およびC

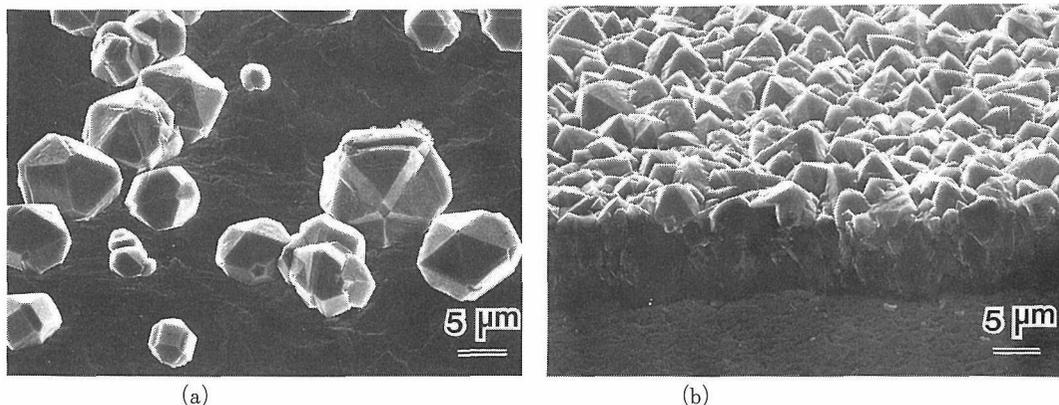


図2 モリブデン基板上に得られた粒状ダイヤモンド(a)と膜状ダイヤモンド(b)

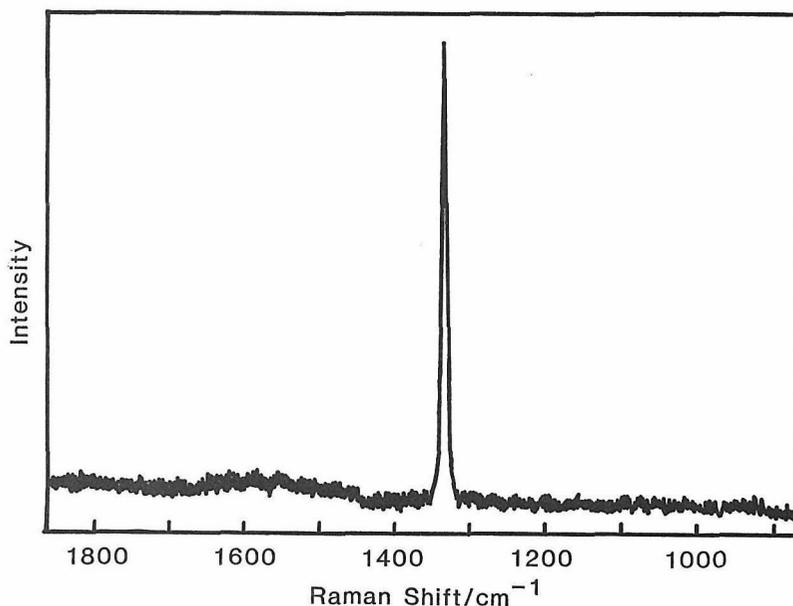


図3 生成粒子のラマンスペクトル

HN分析により行った。X線回折では立方晶ダイヤモンドとして予想される全てのピークが現われ、禁制反射や黒鉛、非晶質物質からの反射は認められず、生成物はダイヤモンドであると同定された。基板上には同時に炭化モリブデンの生成も認められた。

図3は粒状ダイヤモンドのラマンスペクトルであるが、 $1,333\text{cm}^{-1}$ にダイヤモンドによる鋭いピークが現れている。またラマンスペクトルには、 $1,333\text{cm}^{-1}$ のピーク以外に、蛍光によるバックグラウンドの上昇、 $1,500-1,550\text{cm}^{-1}$ のブロードな散乱が見られる場合もあり(図3にもわずかにみられる)、これらは従来法と同じである。CHN分析の結果はC99.74, H0.00, N0.01 (wt%)でほとんど炭素のみからなることが確かめられた。

得られた結晶のモルフォロジーは、従来法と同じく、 $\{111\}$ と $\{100\}$ 面から成る六八面体が一般的であるが、基板が低温の場合には $\{111\}$ のみから成るものも得られる。前述の様に双晶や多重双晶も多い。メタン濃度が高い場合にはボール状の粒子になり易く、ま

た基板温度が高すぎる場合は当然ながら黒鉛状炭素が析出する。ただし、従来法では CH_4/H_2 比が1%以下でなければ、面のきれいな結晶が得られなかったのに比べ、本方法では10%でもきれいな結晶が得られた(放電安定化のためにアルゴンが混ぜられているため、全体としてのメタン濃度は低い)。

ダイヤモンドの成長速度は、現在のところ単結晶の場合最大 $3-5\mu\text{m}/\text{分}$ 、多結晶粒では $15-20\mu\text{m}/\text{分}$ であるが、膜状では膜厚方向に $1-2\mu\text{m}/\text{分}$ である。これらは炭化水素-水素ガスをを用いる従来法の約100倍であり、原料にアルコールやアセトンを用いる方法に比べても10倍程度的高速成長である。

本方法は以上の様な高速成長を利用して、プラズマ溶射法のような高速コーティングの応用が考えられる。しかしながら、まだ、膜厚の均一性、膜の付着性、基板温度の制御性が悪い等の問題点もあり、今後はこれらの改善を行うと共に、更に成長速度を上げる研究を行う予定である。また、プラズマの温度や組成の測定など基礎的研究も行う予定である。

外部発表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1715	Interactions of Low-Energy He^+ , He^0 , and He^* with Solid Surfaces ¹	左右田龍太郎・青野正和	Nucl. Instruments and Methods in Phys. Research B15, 114, 1986
1716	Trajectory-Dependent Neutralization Probability of Low-Energy He^+ Scattered from Solid Surfaces	左右田龍太郎 青野 正和・大島 忠平 大谷 茂樹・石沢 芳夫	Nucl. Instruments and Methods in Phys. Research B15, 138, 1986
1717	リン酸四カルシウムの合成	門間 英毅・後藤 優 牛島 裕・橋本 弘一	Gypsum & Lime 202, 17, 1986
1718	Optical Properties of Growth Induced Anisotropy in LPE Garnet and its Growth Condition Dependence	北村 健二・木村 茂行 J.H.Desuignes・H.Le.Gall	J. Cryst. Growth 74, 453, 1986
1719	塩基性炭酸マグネシウムの水溶液反応	松田 伸一・池上 隆康 小浜 弘之	Gypsum & Lime 202, 8, 1986
1720	アパタイト	門間 英毅	表面科学 6, 5, 41, 1986
1721	Sintering Behavior of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 Addition	三友 護・水野 賢一	窯業協会誌 94, 1, 96, 1986
1722	ファインセラミックスの化学・生物学分野における利用	牧島 亮男	化学と生物 24, 5, 292, 1986
1723	Theory for self-trapped holes in rare-gas solids. I. Formalism and result for solid argon	梅原 雅捷	Phys. Rev. B 33, 6, 4237, 1986
1724	Theory for self-trapped holes in rare-gas solids. II Systematic change in the series of Ne to Xe and its physical origin	梅原 雅捷	Phys. Rev. B 33, 6, 4245, 1986
1725	分析電子顕微鏡によるセラミックスの局所分析	板東 義雄	ぶんせき 3, 107, 1986

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1726	ゾルーゲル法による無機有機複合物質 —ハイブリッド化物質の創製と特性—	牧島 亮男	F. C. Report 4, 4, 13, 1986
1727	Electrical and Magnetic Properties of InFeCoO ₄	酒井 善雄・君塚 昇 毛利 尚彦・津田 惟雄	J. Phys. Soc. Japan 55, 4, 1402, 1986
1728	Isomorphous Oxidation of Sodium Titanium Dioxide Bronze	渡辺 遵・藤木 良規	J. Sol. Sta. Chem. 62, 40, 1986
1729	α型サイアロンセラミックスの開発	三友 護・石沢 健喜 鮎沢 信夫・白仁田 昭 高井 政道・内田 範政	品川技報 29, 1, 1985
1730	α-サイアロン質焼結体の特性	石沢 健喜・鮎沢 信夫 白仁田 昭・高井 政道 内田 範政・三友 護	窯業協会誌 94, 1, 183, 1986
1731	Electrical resistivities in single crystals of TiC _x and VC _x	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Mat. Sci. 21, 1011, 1986
1732	Immobilization of Barium from an Aqueous Solution by Crystalline Hydrated Titania Fibers	藤木 良規・小松 優 佐々木高義	窯業協会誌 94, 3, 313, 1986
1733	Fermi surface properties and bounding nature of TiB ₂ and WC	石沢 芳夫・田中 高穂	Inst. Phys. Conf. Ser. 75, 1, 29, 1986
1734	"ε-Scanning"-A Method of Evaluating the Dimensional and Orientational Distribution of Crystallites by X-Ray Powder Diffractometer	雪野 健・平野 良晴	Jpn. J. Appl. Phys. 25, 5, 661, 1986
1735	Preparation of Single Crystals of YB ₆₆	田中 高穂・大谷 茂樹 石沢 芳夫	J. Less-Common Metals 117, 293, 1986
1736	気相法によるダイヤモンド状炭素膜の生成	松本精一郎	表面 24, 5, 238, 1986
1737	大型超高硬度セラミックス用研削盤の試作 と研削加工	山岡 信夫・赤石 實 増田 安次・小倉 好次 福長 脩	セラミックデータブック
1738	Preparation of Amorphous Silicas Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process	牧島 亮男・谷 俊朗	J. Amer. Ceram. Soc. 69, 4, C-72, 1986
1739	機能性セラミックスの高次構造と物性	白崎 信一	日本結晶学会誌 28, 180, 1986
1740	Superstructure of a NASICON-Related Compound NHTi ₂ P ₃ O ₁₂	堀内 繁雄・小野 晃	J. Sol. Sta. Chem. 62, 335, 1986
1741	高分解能電子顕微鏡によるSiC結晶粒界の 構造解析	市野瀬英喜・猪股 吉三 石田 洋一	窯業協会誌 94, 4, 415, 1986
1742	Dielectric properties of HZr ₂ (PO ₄) ₃ and H ₃ OZr ₂ (PO ₄) ₃ crystals	太田 正恒・岡村富士夫 広田 和士・小野 晃	J. Mat. Sci. Lett. 5, 511, 1986
1743	Field-Heating Effect-Anomalous Thermomagnetization Curves Observed in Hexagonal LuFe ₂ O ₄	飯田 潤二・中川 康昭 君塚 昇	J. Phys. Soc. Japan 55, 5, 1434, 1986
1744	耐熱構造材料用ニューセラミックスの熱処 理	長谷川安利	金属 6月, 40, 1986
1745	焼結現象と粒成長—1	池上 隆康	耐火物 38, -288, 58, 1986
1746	焼結現象と粒成長—2	池上 隆康	耐火物 38—354, 54, 1986
1747	ニッケルフェライトにおける格子不整と飽 和磁化	山村 博・垣尾 寿彦 羽田 肇・渡辺 明男 白崎 信一	窯業協会誌 94, 4, 393, 1986
1748	Calculations of Self-trapped holes in rare-gas solids	梅原 雅捷	Annls of the Isred Phys Soc. 6 ⁽¹⁾ , 279, 1983

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1749	Investigation of Carbon Contamination of Synchrotron Radiation Mirrors	小出 常晴・佐藤 繁 設楽 哲夫・庭野 通夫 柳原 美広・山田 明夫 藤森 淳・三田 晃 加藤 博雅・宮原 恒量	Nucl Instruments and Methods in Phys. Research A246, 215, 1986
1750	Electrical Properties of Proton or Ceutoron Implanted TiO ₂	月岡 正至	Proc. 10th Symp. on ISIAT'86 593, 1986
1751	On Optical Absorption in Semiconducting KTa _{0.87} Nb _{0.13} O ₃	月岡 正至・長田 英次 江原 襄・田中 順三	Jpn. J. Appl. Phys. 25, 6, 918, 1986
1752	Mechanism of B1 ~ B2 Transition of Ionic Crystals under Pressure	岡井 敏	Physica 139 & 140B, 221, 1986
1753	Measurement of Anisotropic Stress Field in a Gasketed Diamond-Anvil Cell	岡井 敏・下村 理 藤城 郁哉	Physica 139 & 140B, 799, 1986
1754	Construction of Liter-Class Large Volume High Pressure Apparatus for Materials Synthesis	福長 脩・山岡 信夫 神田 久生・赤石 實 長島 隆・大沢 俊一 吉川 昌範	Physica 139, & 140B, 792, 1986
1755	Cation-Conductive Ceramics Examined by IMV HRTEM	堀内 繁雄・松井 良夫 小野 晃	J. Electron Microsc. 34, 4, 316, 1985
1756	光機能を持つニューガラス	牧島 亮男	日経ハイテク情報 25, 1986
1757	セラミックスのプラズマ焼結	木島 式倫	工業材料 34, 8, 17, 1986
1758	Photoemission and Auger-electron Spectroscopic study of the Chevrel-phase compound Fe _x Mo ₆ S ₈	藤森 淳・関田 正實 和田 弘昭・	Phys. Rev. B 33, 10, 6652, 1986
1759	原料粉末の特性と焼結性	松田 伸一	耐火物 38-419, 55, 1986
1760	ファインセラミックス原料粉末	三友 護	F. C. Report 4, 6, 5, 1986
1761	シュウ酸エタノール法によるPb (Zr, Ti)O ₃ の合成 (第1報)	山村 博・倉本 成央 羽田 肇・渡辺 明男 白崎 信一	窯業協会誌 94, 5, 470, 1986
1762	Structure and composition analysis of silicon aluminium oxynitride polytypes by combined use of structure imaging and microanalysis	板東 義雄・三友 護 北見 喜三・泉 富士夫	J. Microscopy 142, 2, 235, 1986

★ M E M O ★

運 営 会 議

6月22日, 第107回運営会議が1) 昭和63年度重
要施策について 2) その他 の議題で開催された。

研 究 会

6月13日 第14回高融点化合物研究会が「グラフ
ァイトの表面フォノン分散関係の実験的研究」の議
題で開催された。

7月1日 第2回ガラス及び非晶質状態研究会が
「ガラスの強度と疲労」の議題で開催された。

7月6日 第5回バナジン酸塩研究会が「酸化物
の高温カロリメトリー」の議題で開催された。

7月10日 第18回チタン酸塩研究会が「ガロチタ

ノガリウム酸塩のイオン伝導性」の議題で開催された。

海外出張

第11研究グループ主任研究官山本昭二は、「変調構造解析に関する研究」のため、昭和62年6月11日から昭和62年9月10日までの予定で、スイス国へ出張した。

第15研究グループ主任研究官岡村富士夫は、「酸化物結晶における金属元素の分配平衡と元素のイオン半径、電気陰性度との相関関係の解明」を行うため、昭和62年6月15日から昭和62年7月15日まで、アメリカ合衆国へ出張した。

外国人の来所

- 5月25日 Wang Qing Yun他4名 中国長春光学研究所
 5月27日 Dr. R. Flukiger 西ドイツカールスルーヘ核研究所
 5月27日 李 昌憲 韓国浦項総合製鉄(株)
 5月29日 オーストラリア商工技術省副次官他3名
 6月5日 馬 福康 他1名 中国有色金属工業総公司北京有色金属研究総院
 6日8日 清水 博 カナダオンタリオ研究財団

- 6月11日 游 世高 他2名 台湾中山研究院
 6月12日 李 永植 他2名 朝鮮大学校
 6月16日 Inan Chen 米国ゼロックス社
 6月23日 Mr. Jong-Hsing Bow 他5名 台湾工業技術院工業材料研究所
 6月26日 Mr. Lee, Hyung-Joon 他1名 韓国科学技術院
 7月6日～8日 A. Navrotsky 米国プリンストン大学

第15回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

本年も下記により研究発表会を行います。

—記—

- 日時 昭和62年11月20日(金)10:00～15:30
 場所 科学技術庁研究交流センター 国際会議場
 茨城県新治郡桜村竹園2-20-3
 題目 (1)酸化亜鉛に関する研究
 (2)複合モリブデン硫化物に関する研究
 (3)炭化けい素に関する研究
 (4)バナジウム酸アルカリ金属に関する研究
 参加費 無料
 申込方法 当日会場にて受付
 なお、詳細は次号(106号62.10.1発行予定)をご覧ください。

受賞

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
牧島 亮 男	注目発明	機能性有機・無機複合非晶質材料及びその製造方法	昭和62年4月18日
板東 義雄	窯業協会優秀賞	第十二回セラミックスに関する顕微鏡写真展の出品に対して	昭和62年5月12日
田中英彦	業績表彰	超空間群論に基づいた系統的な変調構造解析法の開発及び四次元超空間群を導き多次元結晶学の発展に貢献	昭和62年5月19日
猪股 吉三			
山本 昭二	業績表彰	超空間群論に基づいた系統的な変調構造解析法の開発及び四次元超空間群を導き多次元結晶学の発展に貢献	昭和62年5月19日
瀬高 信雄	粉体粉末冶金協会研究進歩賞	ダイヤモンドの気相合成	昭和62年6月1日
加茂 睦和	〃	〃	〃
松本 精一郎	〃	〃	〃

学位授与

氏名	論文名	授与年月日	授与大学	学位名
葛葉 隆	層状六方晶窒化硼素の格子振動に関する光学的研究	昭和60年7月31日	筑波大学	理学博士

発行日 昭和62年8月1日 第105号
 編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所
 NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS
 〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
 電話 0298-51-3351