

酸化マグネシウムに関する研究

1977

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第11号

目 次

1. 研究概要及び構成	1
1.1 緒 言	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員及び執筆分担	2
1.4 研 究 会	3
2. 高純度 MgO の調製に関する研究	6
2.1 二相間分配平衡	6
2.2 加水分解・析出反応	8
2.3 考 察	9
2.4 残された問題点	10
3. MgO の焼結に関する研究	11
3.1 透明 MgO 焼結体の製法	11
3.2 易焼結性 MgO 粉末の製法	11
3.3 MgO の焼結に及ぼす有機溶媒の効果	14
3.4 MgO 粉末の表面	16
3.5 MgO の結晶子の粒成長及びち密化に及ぼす陰イオンの添加効果	17
3.6 粒成長によって促進される焼結機構	19
3.7 海水マグネシアの焼結における酸化カルシウムの添加効果	22
4. MgO の酸素拡散	30
4.1 単結晶及び多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の酸素拡散特性の関係	30
4.2 構造敏感な MgO の酸素拡散	32
4.3 MgO 中の酸素拡散における Si^{4+} 添加効果	34
4.4 MgO 中の酸素拡散におけるアルカリ金属の添加効果	37
4.5 $\text{MgO}-\text{Fe}^{3+}$ 系の拡散	39
5. MgO の水和・溶融に関する研究	43
5.1 MgO の水和過程	43
5.2 太陽炉による MgO の溶融（単結晶の合成）	45
5.3 CaO を含む MgO の太陽炉による溶融	46
6. 金属酸化物の平衡欠陥構造，不定比性と物性	52
6.1 $\text{MgFe}_2\text{O}_4-\text{Ti}^{4+}$ 系の欠陥構造	52
6.2 希土類添加 BaTiO_3 の欠陥平衡と物性	53
6.3 Nb^{5+} 添加 BaTiO_3 の欠陥平衡と物性	56

6.4	V_2O_{3+x} 系の不定比性とその性質	58
7.	複酸化物の非平衡構造と物性	62
7.1	$MgO-V_2O_3$ 系の非平衡構造	62
7.2	$MgV_2O_4-Mg_2VO_4$ 系固溶体における陽イオン分布	65
7.3	ペロブスカイト化合物の非平衡状態とその特性	66
8.	関連化合物に関する研究	70
8.1	$Al-O-N$ 系の加圧焼結	70
8.2	Si_3N_4 の窒素拡散	72
8.3	新しい PZT 系の合成と構造及び物性	73
8.4	オーソフェライトの非平衡欠陥と磁性	73
8.5	$(La, Na)FeO_{3+\delta}$ 系のメスバウースペクトルと磁性	74
8.6	$CaFeO_{2.5}-CaTiO_3$ 系の構造	74
8.7	Fe^{57} をドーブした Si_3N_4 のメスバウー効果	74
9.	将来の展望	75
9.1	固相反応（焼結，クリープ，固体間反応など）と拡散	75
9.2	固体の構造，物性における不純物，点欠陥の役割	76
9.3	非平衡状態の構造と性質	77
10.	研究成果	79
10.1	研究発表	79
10.2	特許出願	81

1. 研究概要及び構成

1.1 緒 言

本報告は、当研究所の第1研究グループが酸化マグネシウム (MgO) を研究題目として取り上げ、昭和47年4月から昭和52年3月までに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、これらはやがて各論文誌に掲載される予定である。

MgO といった国内外において研究しつくされた感のある材質を取り扱うにあたり、如何にして新しい視点から独創的な研究を成し得るかといった点に常に留意したつもりである。このような初期の目標は、半ば達成されたが、多くは解散後のグループでの成果に期待された。一方、この五年間に得られた多くの実験事実は止揚されて多くの研究哲学を生み、基礎及び応用科学の分野において広がりある研究テーマとなった。このことについての概要は再編成研究グループ研究課題(案)、マグネシウム複合酸化物の部(無機材質研究所)に述べられている。他方、MgO といった化合物を多角的に研究して行く過程で、従来の科学、特に多結晶体の関与する物性、キャラクタリゼーション、反応の分野において数限りない誤りをおかしている事実と直面して、如何に基礎的研究が欠落しているかを痛感させられた。今後、この事実を踏まえて、研究結果を決して間違いのない、積み重ね可能な状態で提供していきたいと考えている。

1.2 研究概要

MgO の物性、反応性、キャラクタリゼーションに関する諸研究を遂行するに当り、当該多結晶が極めて構造敏感な性質をもつ事実に基づいて、MgO の精製に多くの労力が費やされた。このような構造敏感性の因ってきたる原因は微量の不純物の存在及び非平衡的に存在する各種欠陥が想定されたが、前者の可能な原因を一応消去した試料を作成し、これを標準試料として、一般のマグネシウム塩類を熱分解して調製した多結晶 MgO 試

料と対比しつつ研究を進めて行った。MgO の精製に関する研究概要は第2章に述べられている。

いうまでもなく、MgO は耐熱材料として広く実用に供せられており、その焼結性の良否は材料の特性を決定する。一方、多くの電子材料、磁性材料は焼結体で得られ、この場合も焼結性はその性能と密接に関係している。いずれにしても良い焼結体を作製することは、この研究グループの大きな研究目標となっている。従来、PLZT, MgO, Al_2O_3 などがホットプレス的手段によって透明化できることが知られてきたが、当グループでは MgO に微量の第二成分を巧妙に添加、真空焼結することにより透明化可能である事実を認め、この研究に多くの労力が費された。他に、微量の陽イオン添加による焼結性の向上について新しい視点から検討を加えている。一般に、圧粉体を高温処理すれば多かれ少なかれ焼結するが、この過程は収縮と粒成長とに分類できる。焼結の動力学をこの何れかによって追跡するかによって、動力学的パラメーターが変ってくる。したがってこの二つの過程の相関関係を確立することは焼結の動力学を取り扱う手始めとなる。以上のことについての研究結果が第3章で示されている。

上記焼結過程の多くが拡散律速によって進行する。したがって焼結の動力学を拡散データに基づいて検討することは一般的手法といえる。多結晶体の拡散研究は単結晶のそれに比較して数段複雑である。これは体積拡散係数(以下 D_i と略記)の他に粒界の厚さ (δ)、粒界拡散係数 (D_g) を考慮する必要があるからである。これらの三つのパラメーター、 D_i , δ , D_g を実在の多結晶で正確に決定した例はない。当グループでは D_g と D_i の相互関係が如何なる場合でも D_i を正確に決定する方法を確立している。 δ の直接測定も可能な段階にきており、したがって D_g の正確な決定も時間の問題となっている。以上の手法を駆使して、多くの多結晶体の D_i が決定された。一方多くの多結晶体が、その物性や反応性において構造敏感性を示すことが知られていたが、拡散データに関す

る限り、むしろ構造敏感性が認め得ないとするのが世界的情勢であった。これに対して、当グループでは顕著な構造敏感な拡散データを初めて提出している。更に MgO に Li^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} を添加した場合の酸素の拡散特性を検討し、従来の常識を破って Si^{4+} などの高い原子価不純物を添加した場合でも酸素の拡散係数が増大することを示し、その理由を Verway や Kröger 等の確立した欠陥平衡の考え方とは全く異なった方式によって明らかにした。 MgO-Fe^{3+} 系は恐らく反応性、物性研究の好個の対象であってきしたが、拡散データは欠落していた。この拡散データが当グループによって決定されて、従来の多くの研究結果が誤りであることが決定的になった。以上の結果の概略が第4章に示されている。

第5章では、 MgO の溶融及び水和過程のように比較的実用的に重要な現象をとらえ、その基礎的解析結果を示している。溶融は太陽炉を用いて行ったことに特徴があり、その成果の進展は今後に期待がもたれる。

第6章にはマグネシウム複合酸化物及び関連化合物の欠陥構造と物性に関する研究が述べられている。従来ホストの原子価に比較して高い原子価の第二成分を添加した場合、その電気的中性条件はホストの原子価の減少によって満足されと考えられていた。このような考え方は正しいだろうか？ 結論を急げば、このような第二成分の添加による電気的中性条件は陽イオン欠陥の生成によって満足される場合が多く、その結果、化学結合強度が大巾に変化することが示された。このような欠陥体を高温で処理すれば容易に酸素解離を起し、電子を捕獲した酸素空孔が生成しやすくなる。このような一連のスキームが多くの系について確立させることが当研究の目的で、 MgFe_2O_4 - Ti^{4+} 系、 BaTiO_3 - La^{3+} 系についてこの章で述べられている。いずれにしても、従来教科書に記載されている Verway 流の欠陥平衡の考え方、及び化合物半導体のキャリアーの発生源についての定説は、おおむね誤りであろうと考えられた。

酸化物を可及的に同一条件で合成しても、その反応性、物性が同一でない事実に遭遇することが多い。このことは固体に非平衡構造の存在し得ることを示唆するものと受けとれる。材料の性能を

再現性よく作ることは市場性のある材質の場合重要であるが、これには非平衡構造の何たるかを知必要がある。第7章では $\text{MgO-V}_2\text{O}_5$ 系及びペロブスカイト系などの複合酸化物系を例にとって、新しい視点から非平衡構造を検討した結果について述べる。

第8章には関連化合物の研究について示されている。 Al-O-N 系の加圧焼結の研究では、 AlN と Al_2O_3 を出発物質として加圧焼結を行い、生成する結晶相について詳細に検討した。 Si_3N_4 については、窒素の自己拡散係数を世界に先がけて決定し、貴重な結果が得られた。その他、新しい方法による PZT の合成とその組成変動の問題、新しい強誘電体 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{□}_{x-y}$)($\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}$) $\text{O}_{3-x+(y/2)}$ の合成と誘電特性、ランタンオルソフェライト LaFeO_3 の磁性などが検討された。

1.3 研究構成員及び執筆分担

1.3.1 MgO 研究グループの構成員

MgO 研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第1研究グループ	昭和47年4月発足
総合研究官	田賀井秀夫(兼)
	(47年4月~49年4月)
	白崎 信一(49年5月~52年3月)
主任研究官	長谷川安利(47年4月~50年3月)
	(50年4月 $\text{RO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 Glass 研究グループへ)
	酒井 利和(48年4月~52年3月)
	永長 久彦(47年4月~49年3月)
	(49年4月 TiO_2 研究グループへ)
	松田 伸一(47年4月~52年3月)
	(48年10月 主任研究官)
研 究 員	大島 弘蔵(47年4月~52年3月)
	進藤 勇(47年4月~48年4月)
	(48年5月 $\text{Y}_3\text{X}_5\text{O}_{12}$ 研究グループへ)
	池上 隆康(47年4月~52年3月)
	小松 優(49年7月~50年3月)
	(50年4月 $\text{RO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 Glass 研究グループへ)
	森 泰道(47年4月~49年3月)

酸化マグネシウムに関する研究

(49年4月 $Y_3X_5O_{12}$ 研究グループへ)

技 術 員 羽田 肇(50年5月～52年3月)
 技 術 員 小林美智子(48年10月～52年3月)
 事 務 員 鎖守真知子(47年4月～50年3月)
 高野 幸子(50年4月～52年3月)
 客員研究官 山根 典子(48年1月～50年3月)
 小松 和蔵(48年1月～49年3月)
 木村 脩七(49年4月～52年3月)
 岡 明(50年4月～51年3月)
 岡本 祥一(51年4月～52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分担し、その全体を白崎が統一的に整理したものである。

第1章 白崎信一、第2章 永長久彦、小松優、森泰道、第3章 松田伸一、池上隆康、第4章 白崎信一、羽田肇、進藤勇、第5章 長谷川安利、第6章 白崎信一、大島弘蔵、第7章 大島弘蔵、白崎信一、第8章 酒井利和、白崎信一、第9・10章 白崎信一

1.4 研 究 会

所外の MgO 及び関連化合物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。研究会のメンバーは国内、国外の一級の研究者を含み、毎回活発な討論が展開され、私共の研究の進展に効果的であった。

回	年 月 日	議 題	出 席 者
5	48. 2. 6	(1)応力下における粒界転移の移動 (2)仮焼ベリリア粉末の粒子形態及び表面状態とその焼結性	鈴木弘茂 (東京工業大学) 石田洋一 (東京大学) 加藤修三 (名古屋工業技術試験所) 小松和蔵 (東京工業大学) 水渡英二 (京都大学) 上田隆三 (早稲田大学)
6	48. 3. 13	(1)酸化マグネシウムの焼結 (2)加圧焼結の機構	定永両一 (東京大学) 石田洋一 (東京大学) 上田隆三 (早稲田大学) 加藤修三 (名古屋工業技術試験所) 江尻公一 (東京大学)
7	48. 8. 20	焼結に関連した諸現象について	鈴木弘茂 (東京工業大学) 井関孝善 (東京工業大学) 木村脩七 (東京工業大学) 安田栄一 (東京工業大学) 小松和蔵 (東京工業大学) 守吉佑介 (東京工業大学) 山口悟郎 (東京大学) 柳田博明 (東京大学) 定永両一 (東京大学)
8	48. 10. 12	(1)太陽炉とその利用について (2)超耐火物研究所における太陽炉による高温研究について (3)ピレーネ山の45m太陽炉の現況について	Dr. A. J. Rouanet (フランス国立超耐火物研究所) 野口哲男 (名古屋工業技術試験所)
9—1	49. 1. 22	The History of Lucalox Development	Prof. R. L. Coble (アメリカ・マサチューセッツ工科大学)
9—2	49. 2. 12	(1)焼結研究における問題提起 (2)研究報告	小松和蔵 (東京工業大学) 浜野健也 (東京工業大学) 木村脩七 (東京工業大学)

			井関孝善 (東京工業大学) 松本秀夫 (名古屋工業技術試験所) 加藤修三 (名古屋工業技術試験所) 加藤泰三 (株・旭硝子)
10	49. 4. 10	SEM ホットステージによる Cu, Ni, Al ₂ O ₃ の焼結現象の直接観察について	Prof. R. M. Fulrath (アメリカ・カリフォルニア大学)
11	49. 6. 28・29	(1)氷の焼結過程 (2)粉体の特長づけ (3)MgOの焼結について	黒岩大助 (北海道大学) 山口 喬 (慶応大学) 鈴木弘茂 (東京工業大学) 木村脩七 (東京工業大学) 井関孝善 (東京工業大学) 安田栄一 (東京工業大学) 村田芳治 (東京農工大学) 鈴木重尚 (北海道大学) 岩井津一 (東京工業大学) 浜野健也 (東京工業大学)
12	49. 8. 6	固体の活性について	桐山良一 (大阪大学)
13	50. 7. 11	マグネシアの微細組織と機械的性質	Prof. J. A. Pask (アメリカ・ペンシルバニア州立大学)
14	50. 7. 30・31	(1)多結晶体における粒境界の役割 (2)多結晶体特有の物性	桐山良一 (大阪大学) 小松和蔵 (東京工業大学) 鈴木弘茂 (東京工業大学) 中川善兵衛 (東京工業大学) 佐々木宏 (株・エック) 岡 明 (東京新技術開発事務所) 中村哲郎 (東京工業大学) 井関孝善 (東京工業大学) 木村脩七 (東京工業大学) 安田栄一 (東京工業大学) 曾我直弘 (京都大学) 北沢宏一 (東京大学)
15-1	50. 12. 15	エレクトロセラミックスにおける粒境界の役割	一ノ瀬昇 (株・東芝)
15-2	51. 3. 16	酸化マグネシウムの転移の動的挙動の連続観察	小松和蔵 (東京工業大学) 守吉佑介 (東京工業大学)
16	51. 10. 7	酸化物系の相分離	Prof. V. S. Stubican (アメリカ・ペンシルバニア州立大学)
17	51. 12. 17・18 (アルミナ研究会と合同)	触媒研究者及びセラミストからみた粉体・多結晶体	田辺浩三 (北海道大学) 河口武夫 (東京学芸大学) 高石哲夫 (立教大学) 鈴木弘茂 (東京工業大学) 桐山良一 (大阪大学) 木村脩七 (東京工業大学) 曾我直弘 (京都大学) 柳田博明 (東京大学) 岡本祥一 (理化学研究所)

酸化マグネシウムに関する研究

			市来英一（株．住友化学） 渡辺佳弘（株．住友化学） 岡崎 進（茨城大学）
18	52. 1. 6 （アルミナ研 究会と合同）	(1)MgO 中への溶解と欠陥 (2)表面と界面での析出	Prof. W. D. Kingery（アメリカ・マサチュ ーセツ工科大学）

2. 高純度 MgO の調製に関する研究

“材質科学 (Material Science)” は研究対称として取り扱う物質の固有の (intrinsic) 性質を解明することをその出発点とする。このためには、研究対称物質が高純度であることが先ず第一に要求されることになる。物質の高純度化は

(1) 化学的な不純物の除去に基づく精製 (化学的高純度化) *)
及び

(2) 欠陥、転位などの構造的な不完全さの除去に基づく完全化 (物理的、構造的な高純度化) の二段階を含む。これらの二段階のうちでは(1)が先行することは自明であり、いい換えれば、材質科学は研究対称物質の化学的高純度化から始まるといっても過言ではない。

このような観点に基づき、更に前研究グループ (酸化ベリリウム) における成果をも発展的に継承するといった点をも考え合せ、当研究グループにおいても酸化マグネシウムの化学的精製、高純度化を研究計画の一部として掲げることとした。当研究所がある方向性をもった基礎的研究を標榜する以上、精製、高純度化についてもいたずらに応用、開発的指向をとることを避け、あくまでも高純度 MgO の調製の可能性を基礎科学的立場から追求するとともに、これに続く諸種の研究遂行に必要とされる程度の高純度精製品の各研究担当者への提供が行い得ることを研究目標とした。

MgO などの化合物の精製を考える場合、

- (a) もとの化合物の形を変えずに不純物のみを適当な方法で溶出除去する方法
- (b) もとの化合物を一たん別の形 (特にイオン種) に変えた後、主成分と不純物とを適当な方法で分離し、主成分を高純度化させ、最終的にもとの化合物の形に変える方法

の二つが主として考えられるが、固体内部での不純物の存在状態などにいまだ不明な点が多い現在

では、(b)の方法を操るのが賢明であろう。このため、当研究においては、モデル系に Mg(II) の不純物を含む水溶液系を選びこれからの Mg(II) の分離に基づく精製、高純度化に焦点を絞った。すなわち、適当な有機配位子を用いる Mg(II) 及び不純物の二相間分配系 (液-液系及び液-固系) における挙動である。この過程を経て単離された Mg(II) は最終的に水酸化物を経て強熱、MgO に変えられるが、その際の副次的な精製効果をも期待し、Mg(II) の加水分解・析出反応についても合せて検討することとした。

2.1 二相間分配平衡

MgO の製造には従来、原料として炭酸塩鉱物 (MgCO₃ など) が主として用いられてきたが、最近では海水、かん水なども MgO 供給源として考えられるようになり、特に後者については海水マグネシアとして人口に会しやされている。したがって、不純物としては MgO の原料に由来するものを中心に考えれば良く、例えばM社 (米) の酸化マグネシウム [純度 (強熱基準) : 99.7% 以上] 中の不純物としては、比較的多量 (0.01~0.25%) のナトリウム、カリウム、珪素その他、微量 (0.001~0.01%) の鉄、マンガン、銅、鉛、こん跡量 (0.001% 以下) の硼素 (海水マグネシアの場合にはかなり多量に含まれていることが明らかにされている)、アルミニウム、バリウム、ニッケル、クロムなどが報告されている。(塩化物、硫酸塩などの陰イオンの存在については、MgO を最終的に強熱して得る方法を用いるため、最終的には存在しないものと判断した) これらの不純物は、化学的性質の上からはナトリウム、カリウムなどのイオン性の強いアルカリ金属元素、マグネシウムの類縁元素としてのカルシウム、ストロンチウム、バリウム、重金属元素としての鉄、銅、鉛、マンガン、ニッケル、難溶性水酸化物を形成するアルミニウム、クロム(III)など、及びオキソ酸イオンを形成しやすい珪素、硼素などに分類することができる。

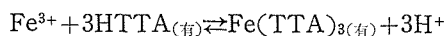
*) 帯融法などによる物理的高純度化は、あらかじめ純度がある程度高められたものに対して適用しうるものであるため、化学的高純度化に続くものとして考えることとなる。

有機配位子を抽出剤又は沈殿剤として用いる場合^{*}、アルカリ金属元素及び珪素、硼素などのオキソ酸として存在する元素は、通常の条件下ではキレート錯体を生成し難く、アルミニウム、クロム(Ⅲ)などは配位水分子の交換反応速度が小さいため、キレート錯体の生成は迅速には行われ難いという一般的特性を有する(後者の場合には反応速度差を利用して分離することが可能になる)。したがって、モデル系としての不純物にはマグネシウムの類縁元素としてのカルシウム(又はストロンチウム)、重金属元素としての鉄を選ぶことにより、MgOの精製、高純度化に対する二相間分配平衡の適用性を明らかにすることができる。

Mg(Ⅱ)は水溶液中で6配位をとり(Mg(OH)₂)₂⁺の形で主として存在している、キレート化学的には五ないし六員環を形成するN, O-配位ないしO, O-配位の有機配位子が錯形成剤として望ましいことが予測される。そのため、液-液系については、鉄(Ⅲ)に着目し、O, O-配位の二座配位子、すなわちβ-ジケトン類を選び、液-固系についてはカルシウムに着目し、N, O-配位の8-ヒドロキシキノリン(別称: 8-キノリノール, オキシソ)を選び、それぞれ検討を行った。更に別の一つの試みとして、マグネシウムの類縁元素のストロンチウムをイオン会合錯体として分離する方法の可能性についても合わせて追求した。

2.1.1 液-液系(溶媒抽出法)

β-ジケトンとして2-テノイルトリフルオロアセトン(CF₃COCH₂COC₄H₉S, HTTAと略記)を用い、鉄(Ⅲ)を水溶液相[4.0M(H, Na)ClO₄]から水と不混和性の有機溶媒相[四塩化炭素、クロロホルム、メチルイソブチルケトン(MIBK)など]に抽出する場合¹⁾、鉄(Ⅲ)は酸性条件下から次の平衡



に従って効率良く有機相に移行する(この条件下では、Mg(Ⅱ)は有機相に移行しない)が、この系の律速段階は水溶液相でのFe³⁺とHTTAないしTTA⁻との会合に基づくFe(TTA)₂²⁺の生成過程にあり、その反応速度は抽出溶媒として四塩化

炭素などの溶媒和性をもたない溶媒の代りに配位能を有するMIBKを用いることにより高め得ることが明らかとなった。なおこの場合には、Fe³⁺が過塩素酸塩の形[Fe(ClO₄)₃]で一旦有機溶媒相に分配され、それが続いて有機溶媒相中のHTTAと反応する過程を経るが(これが律速段階となる)、有機溶媒相中でのFe(TTA)₂²⁺の生成速度の方が水溶液相中でのFe(TTA)₂²⁺の生成速度よりも大きいことによるものと判断された。

次に抽出剤としてのβ-ジケトン(HAと略記)の化学構造の影響について明らかにするため、アセチルアセトン(CH₃COCH₂COCH₃)、ベンゾイルアセトン(C₆H₅COCH₂COCH₃)、トリフルオロアセチルアセトン(CF₃COCH₂COCH₃)、ペンゾイルトリフルオロアセトン(C₆H₅COCH₂COCH₃)及びヘキサフルオロアセチルアセトン(CF₃COC₂H₄COCF₃)を新たに追加し、検討を行った結果(抽出溶媒: 四塩化炭素)²⁾、これらの配位子との錯形成反応の律速段階は水溶液相でのヒドロキシ鉄(Ⅲ)イオン(FeOH²⁺)とエノール型のHAとの会合に基づくFe(A)₂²⁺の生成過程であり、テノイルトリフルオロアセトンの場合とは異なったものとなること、及び抽出剤としては、抽出速度定数の面からはアセチルアセトンが最も好ましいことが明らかとなった。最適の抽出剤の決定のためには、抽出平衡定数、Mg(Ⅱ)に対する分離係数などを合わせて考慮することが必要であるが、β-ジケトンを抽出剤として用いた場合には鉄(Ⅲ)などの重金属類が酸性領域で抽出されるのに対し、Mg(Ⅱ)はアルカリ性領域で始めて抽出されるようになるため、Mg(Ⅱ)からの重金属の分離除去に関する限り、β-ジケトン類は用い得ることが結論づけられる。

Mg(Ⅱ)を含めてアルカリ土類金属元素はアルカリ金属元素よりは小さいが比較的大きいイオン性を示し、そのためアルカリ土類金属元素についてはキレート錯体としての抽出分離の他、イオン会合錯体としての抽出分離の可能性も考えられる。そのため、対アニオンにテトラフェニル硼酸イオン[B(C₆H₅)₄⁻]を選び、過塩素酸ナトリウム水溶液と水に不混和性の有機溶媒(ニトロベンゼン、トリ-n-オクチルホスフィンオキシド含有ヘキサン)との間での分配平衡について、Mg(Ⅱ)

*) 沈殿剤として無機配位子をも用いることができるが、有機配位子を用いる場合に比べて一般的に沈殿への他元素の随伴が行われやすいことが認められている。

の類縁元素のSr(II)に着用して検討を行った³⁾.
その結果, Sr(II)の上記イオン会合錯体は, 抽出する有機溶媒の種類により有機溶媒相での溶存状態が異なるが, いずれにせよ有機溶媒相へ抽出され, カリウムなどのアルカリ金属との分離が可能であることが明らかになった.

2.1.2 液-固系 (析出分離法)

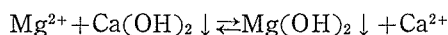
Mg(II)とオキシンの錯形成については既に多くの報告があり, オキシン濃度が低い場合には水和錯体(Mg(II):オキシン=1:2)が, 逆に高い場合には配位水分子がオキシンと置換した附加錯体(Mg(II):オキシン=1:4)がそれぞれ生成し, 前者は有機溶媒には溶媒抽出を行い得ることが明らかにされている. しかしながら今回は固体としての析出分離法の可能性を追求することを主眼としたため, 水和錯体としての分離, 高純度化に限定することとした⁴⁾. なおこの場合に注目した不純物は, 前述のようにカルシウムであるが, 2.1.1においてβ-ジケトンについて行った考察をそのままオキシンに対しても当てはめることができ, したがって鉄(III)その他重金属類からの分離ももちろん可能である.

この点について, 種々検討の結果, 少量のカルシウムを含むMg(II)水溶液にオキシンを加え, PH₁₀付近で反応を行わせることにより, Mg(II)のみが選択的にオキシン錯体として沈殿析出し, その際には反応も定量的に進行することが判明した. この反応を最適条件下で実験室規模で行い, 生成物を最終的に水酸化物に変えた後, 強熱してMgOに変えた場合, 随伴されるカルシウムの量は0.01%以下となり, したがって99.99% (four 9)以上の純度のMgOを容易に調製し得ることが明らかとなった.

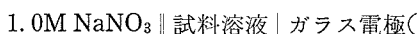
更にこの結果に基づき, 調製規模を大きくする(kg量)ための試み(スケール・アップ)をも合わせて行った. このような場合には外部からの不純物汚染が重要な問題となり, したがって全操作を密閉状態で行う必要があるが, その際には単位操作上の化学工学的観点からの問題点が新たに生じてくる. 今回はあくまでも高純度MgOの調製の可能性の追求を目的としたため, これらについては今後の問題として残し, この段階で一応実験上の追求を終えることとした.

2.2 加水分解・析出反応

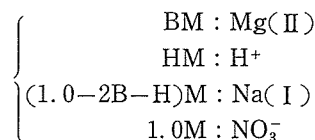
MgOを他の塩の形で高純度化した後, 強熱して酸化物に変える方法を採用する場合, その際の究極の形としては水酸化物が望ましい. この水酸化物としての析出反応については副次的な精製効果も認められ, したがってのMg(OH)₂の析出機構を理解することは副次的な精製効果の向上の上からも望ましい. また我が国ではMgOの大部分を海水から得ており, これらは海水中の溶存Mg(II)とCa(OH)₂(石灰乳)との間の複分解反応



に由来している. したがって海水マグネシアの製造時のカルシウム, 硼酸などの海水中的不純物の挙動を明らかにするためにも, Mg(OH)₂の析出挙動を把握することが望まれる. しかしながら, この反応についての詳細な研究は現在のところほとんど見当たらないようである. このため, 系として1.0M(H, Na)NO₃水溶液を選び, 25℃での電池系

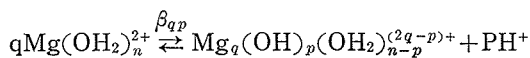


試料溶液:



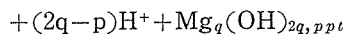
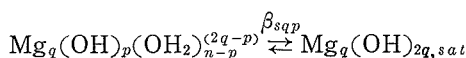
での起電力の測定に基づく平衡水素イオン濃度の決定及び水溶液中の溶存Mg(II)濃度のキレート適定による定量に基づいて検討を行った^{5,6)}.

MgO(II)の加水分解・析出反応は一般的に次のように表すことができる.



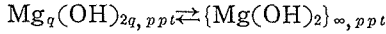
$$\beta_{qp} = [\text{Mg}_q(\text{OH})_p(\text{OH}_2)_{n-p}^{(2q-p)+}] [\text{H}^+]^p /$$

$$[\text{Mg}(\text{OH}_2)_n^{2+}]^q$$



$$\beta_{sqp} = [\text{Mg}_q(\text{OH})_{2q, sat}] [\text{H}^+]^{(2q-p)} /$$

$$[\text{Mg}_q(\text{OH})_p(\text{OH}_2)_{n-p}^{(2q-p)+}]$$



また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度積 K_{sqp} は次のように表される。

$$K_{sqp} = [\text{Mg}_q(\text{OH})_p(\text{OH}_2)_{n-p}^{(2q-p)+}] [\text{OH}^-]^{(2q-p)}$$

ここで $\text{Mg}(\text{OH}_2)_n^{2+}$ からの平均放出プロトン数、溶存 $\text{Mg}(\text{II})$ 量などの項を与え、更に系の物質収支、電荷中和性を考慮し、測定した平衡水素イオン濃度などの値から“カーブ、フィッティング”法を適用して解析を行った結果、 $\text{Mg}(\text{II})$ の加水分解、析出反応は図1に示すように表されることが明らかになった。すなわち、 $\text{Mg}(\text{II})$ は加水分解反応の進行に伴い、“trunkated core+links”理論⁵⁾に従い、ポリカチオンを形成し、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ はモノカチオン $\text{Mg}(\text{OH}_2)_n^{2+}$ から溶存 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を経て析出することが判明した。

2.3 考 察

以上、今回の一連の研究を経て得られた結果は次のように要約することができる。

- (1) MgO の高純度化に対しては、適当な有機配位子を選ぶことにより、溶媒抽出法、析出分離法のいずれをも適用することができ、99.99%程度の MgO を調製することができる。
- (2) $\text{Mg}(\text{II})$ を水酸化物として析出させる場合、錯形成能を有する塩が共存しない限り、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形で純粋に沈殿させることができる。

さて、ここで以上の結果から、海水マグネシウムの製造の際に問題となる硼素の随伴について若干考察を加えることとする。既に良く知られているように、海水中の $\text{Mg}(\text{II})$ を石灰乳により水酸

化物として析出させる場合、溶存硼素がかなり水酸化マグネシウムに随伴され、続いて仮焼して MgO を製造する際に煙道に凝縮するのが認められることが多い。この硼素 (B_2O_3 として) は MgO の高温での機械的性質を劣化させるため、 B_2O_3 量の少ない MgO の製造が工業的にも要望される。水酸化マグネシウムへの硼素の随伴については、その研究の一環として行う予定であったが、今回は諸種の事情により延期することとした。しかしながら、現在までの研究結果からこの問題についてある程度の考察を行うことは可能のように思われる。

海水中では硼素は主として H_3BO_3 の形で存在し [$\text{pK}_{a1}=9.23$, $\text{pK}_{a2}=12.74$, $\text{pK}_{a3}=13.80$ (25℃)], 溶液中の水酸イオン濃度の増加とともに H_2BO_3^- , HBO_3^{2-} などのアニオンとして存在する他、 $\text{B}(\text{OH})_4^-$, $\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^-$ などの形⁷⁾ で存在することも報告されている。従来の化学的考え方からすれば、 H_3BO_3 が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に吸着などの形で保持され、随伴されるものと思われるが、当研究結果から、 $\text{Mg}(\text{II})$ が $\text{Mg}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Mg}_3(\text{OH})_4^{2+}$ などのポリカチオンの形で存在することが明らかになったため、 $\text{Mg}(\text{II})$ への硼素の随伴に対しては、前者のもの及びポリカチオンと後者のもの及びポリアニオンとの会合による共沈現象をも考慮すべきであることがわかる。この考察は実験的に確認したわけではないが、これが妥当であるとすれば、硼素の随伴を避けるためには、硼素のもの及びポリアニオンとの錯形成反応を副反応として適当に行い得るような系を探し、利用すれば良いことになり、したがって溶液化学的見地からこの問題に解決を与えることが可能になるであろう。

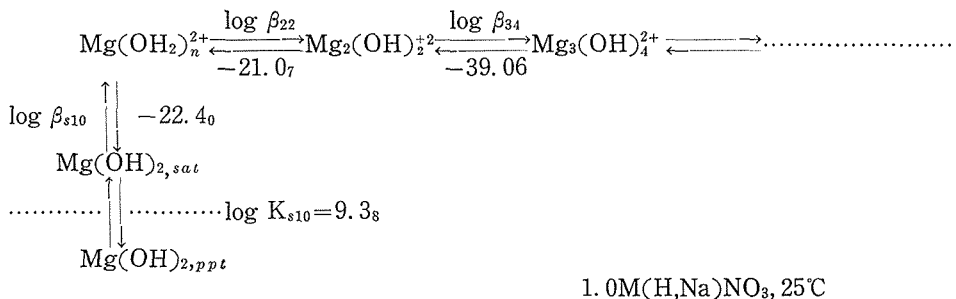


図1 $\text{Mg}(\text{II})$ の加水分解・析出反応様式

2.4 残された問題点

以上、高純度 MgO の調製の可能性について、主として基礎的立場から検討を行ってきた。しかしながら、いかに基礎的研究とはいえ、実社会に役立ち得る程度の応用についても潜在的ながら考慮しておく必要があり、これで始めて“方向性をもった基礎的研究”の意義が対外的にも認識されるものと思われる。このことから、今後に解決を残した問題点としては、

- (1) 経済性をも考慮した良好な有機配位子の追求
- (2) 精製プロセスのスケール・アップ及び自動化

を挙げることができる。

また、当研究では 99.99 % 程度の純度の MgO の調製を目標としたが、この目標が妥当であったかどうかについては考慮の余地があり、それは他の分野の研究の進行に伴う MgO 純度に対する新たな要求をもって始めて明らかになることである。したがって、MgO の本質がどの程度の純度で顕在化するかと関連して、

- (3) MgO の超高純度化（物理的高純度化を含む）

が今後必要となるであろう。これに関しては、他

の物性との関連の面から目標純度が自から明らかになる筈である。更にこれと関連する事項として、超高純度 MgO 中の極微量不純物の信頼すべき分析法がまだ確立されていない現在、

- (4) 超高純度 MgO 中の極微量不純物の分析法についてもテーマとして取り上げる必要があらう

また工業的問題に対する寄与としては、

- (5) 海水中からの水酸化マグネシウムの析出分離法

とりわけ硼素の随伴の防止があり、これに対しては溶液化学的アプローチが好ましいものと思われる。

参 考 文 献

- 1) 小松 優, 関根達也: J. Inorg. Nucl. Chem. **37** 185 (1975)
- 2) 小松 優, 本田博史, 関根達也: J. Inorg. Nucl. Chem. **38** 1861 (1976)
- 3) 小松 優, 関根達也: 分析化学 **24** 94 (1975)
- 4) 森 泰道: 日本化学会第 29 秋季大会 予稿集 (1973)
- 5) 永長久彦: 日本化学会 第 31 秋季大会 予稿集 (1974) J. Chem. Soc. Dalton Tr. 912(1977)
- 6) 永長久彦: 第 25 回錯塩化学討論会 予稿集 (1975)
- 7) 垣花秀武: 分析化学 **15** 1029 (1966)

3. MgO の焼結に関する研究

3.1 透明 MgO 焼結体の製法

透光性 MgO 焼結体の製法としては、LiF の存在下におけるホットプレス法¹⁾や $2\text{CaO} \cdot \text{Ga}_2\text{O}_3$ 添加による液相の生成を利用した普通焼結法²⁾ などがある。普通焼結法はホットプレス法に比較して工業的に有利であるが、出発原料の製造履歴、雰囲気、添加剤等の効果を巧みに利用しなければ、透光性を出すことは難しい。われわれはベンゼンで MgO 粉末を表面処理し、真空焼結によって透明 MgO 焼結体を得る新しい製法を見出した³⁾。

出発原料は塩基性炭酸マグネシウム（純度 99.96%）を用いた。この原料母塩を空气中 900℃ にて 16 時間熱分解及び仮焼した。得られた MgO 粉末を直ちにベンゼン溶媒中に浸して完全に表面処理した後、空气中 70℃ にて遊離ベンゼンが残存しないよう十分乾燥した。この粉末を更に空气中 300～400℃ にて熱処理し、MgO 表面に吸着したベンゼンの吸着量を制御した。この粉末をメノウ乳鉢にて軽く粉碎した後、 2 ton/cm^2 の静水圧下にて成形した。得られた圧粉体の生嵩密度は $1.70 \sim 1.73 \text{ g/cm}^3$ (47.5～48.3%) であった。この圧粉体をタングステン発熱体真空電気炉 (10^{-5} torr) を用い、昇温速度 10°C/min 、焼成温度 $1,600^\circ\text{C}$ 、焼成時間 2 時間にて真空焼結した。

得られた透明 MgO 焼結体を、図 1 に示す。また、その透光性の典型的な例を、図 2 に示す。透明 MgO 焼結体の特性は表 1 に示す。焼結体の嵩密度、気孔率、平均粒径などはかなり変動してい

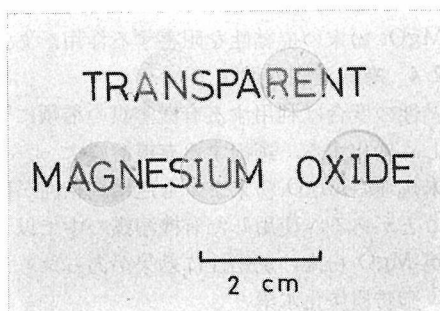


図 1. 透明 MgO 焼結体

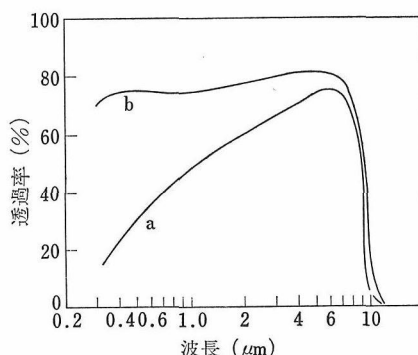


図 2 MgO 結晶における光の透過率
a. ベンゼン処理による MgO 焼結体 (厚さ 0.6 mm)
b. Spicer 製 MgO 単結晶 (厚さ 1.0 mm)

表 1 透明 MgO 焼結体の特性

嵩 密 度	$3.53 \sim 3.58 \text{ g/cm}^3$ (98.6～99.7%)
気 孔 率	1.50～0.3%
線 収 縮 率	19.2～19.7%
平均粒径	10～80 μm

るが、これらの値は MgO 粉末の仮焼温度、仮焼雰囲気、保存状態、ベンゼンの吸着量、熱処理温度・熱処理雰囲気等の違いやその変動に依存する。

3.2 易焼結性 MgO 粉末の製法

MgO 粉末の焼結性はその出発原料の種類や製造履歴の違いなどによって著しく異なる。添加剤を利用しない限り、その焼結性を変えることはほとんどできない。われわれはベンゼン等の有機溶媒を利用して易焼結性 MgO 粉末の製法を確立したので、その製造条件を述べる。

3.2.1 出発原料の種類

MgO 粉末は主として Mg の無機塩類の熱分解から得られる。それらの焼結性は図 3 に示す。 CO_2 , H_2O を含む Mg 塩類は一般に焼結性が良く、加水分解で酸性を示す Mg 塩類は焼結性が悪い。前者から得られた MgO 粉末は、ベンゼンの表面処理によって更に易焼結性粉末になるが、後者ではその効果がない。これらの中で、塩基性炭酸マ

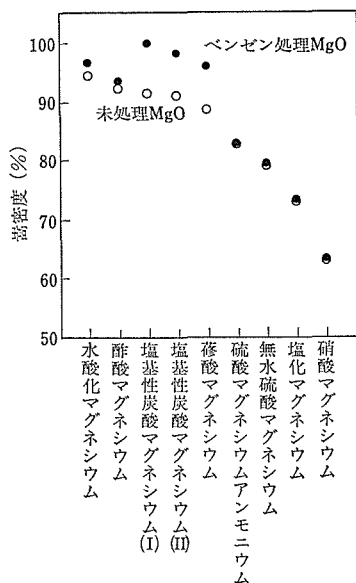


図3 出発原料とMgOの嵩密度

グネシウム由来のMgO粉末はもっとも易焼結性であった。

3.2.2 沈澱条件

塩基性炭酸マグネシウム由来のMgO粉末であっても、沈澱条件の違いによって、ベンゼンの効果が著しく異なる。沈澱条件及びそのプロセスが十分制御されなければ、ベンゼンの効果は期待できない。沈澱条件としては以下の8条件が重要である。

- (1) Mg塩 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , MgSO_4 など) 及び塩基性沈澱剤 (Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 など) の種類と組合せ
- (2) 滴下 (塩基性沈澱剤にMg塩を適下) ・逆滴下 (Mg塩に塩基性沈澱剤を滴下) とその滴下速度
- (3) Mg塩及び塩基性沈澱剤の初濃度
- (4) Mg塩と塩基性沈澱剤の混合比
- (5) 反応溶液のpH
- (5) 溶液の温度
- (7) 熟成温度, 時間, pH
- (8) 洗浄回数, 温度

これらの沈澱条件を適切に組み合わせることによって、ベンゼンの効果を大幅に変えることが可能であるが、現段階ではまだ系統的に完全に明らかに

されていない。

3.2.3 仮焼条件

仮焼温度とMgOの焼結性の関係は、図4に示す。仮焼温度700～1,000℃のMgO粉末は易焼結性である。ベンゼンの効果もこの結果に準ずる。仮焼温度が700℃以下では、残留 CO_2 や H_2O がMgO表面へのベンゼンの吸着を妨げる。一方、仮焼温度が1,000℃以上になると、MgO粉末の比表面積が少ないためベンゼンの吸着量もわずかである。仮焼温度700～1,000℃のMgO粉末はベンゼンの吸着性が良く、その表面処理によって著しく焼結性が増す。

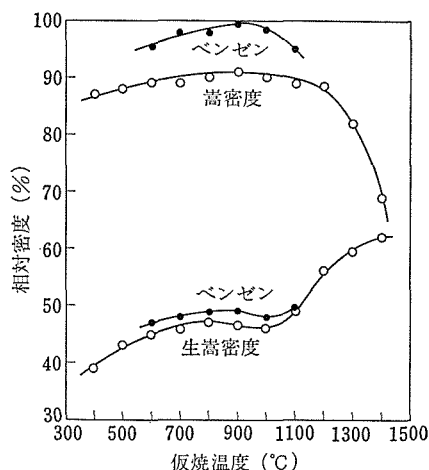


図4 仮焼温度とMgOの生嵩密度及び嵩密度

真空又は不活性ガス雰囲気中の仮焼では、不完全な熱分解によってMgO粉末中に遊離カーボンが形成される。これらの残留カーボンはベンゼンの吸着に影響しないが、焼結プロセスに悪い影響を及ぼす。仮焼雰囲気中特に効果の大きいものは、わずかに含まれる CO_2 及び H_2O である。これらはともにMgO表面へのベンゼンの吸着を妨害し、MgO粉末の焼結性を阻害する作用がある。

3.2.4 有機溶媒の種類

焼結性の度合は利用する有機溶媒の種類によって著しく変化する。選択する有機溶媒によっては、未処理のMgO粉末よりも逆に焼結性が低下することがある。使用した有機溶媒の中で以下のものがMgO粉末の焼結性に効果があった。

(1) 脂肪族炭化水素

$\text{C}_5\sim\text{C}_{10}$ に至るパラフィン系炭化水素, $\text{C}_5\sim$

C₈に至るオレフィン系炭化水素が MgO 粉末の焼結性に効果がある。その中でも、ペンタン、ヘキサン、ペンテン、ヘキセンは特に効果がある。

(2) 脂環族炭化水素

C₅~C₈に至る炭化水素が MgO 粉末の焼結性に効果がある。その中で、特にシクロペンタン、シクロヘキサンが良好である。

(3) 芳香族炭化水素

ベンゼン、トルエン、キシレン等が MgO 粉末の焼結性に効果がある。

(4) アルコール

C₁~C₁₀に至る1価アルコール、エチレングリコールやグリセリン等の多価アルコール、その他分子量の小さい不飽和アルコール等が MgO 粉末の焼結に効果がある。それらの中で、ブチルアルコールは特に効果が大きい。

(5) ケトン

C₃~C₉に至るケトンが MgO 粉末の焼結性に効果がある。特にアセトン、メチルエチルケトンは効果がある。

(6) エステル

C₃~C₉に至るエステルが MgO 粉末の焼結性に効果がある。その中で、酢酸メチルや酢酸エチルが比較的效果的である。

(7) エーテル

C₂~C₈に至るエーテルが MgO 粉末の焼結性に効果がある。その中で、エチルエーテルはもっとも効果的である。

(8) ニトロパラフィン

C₁~C₃に至るニトロパラフィンが MgO の焼結性に効果がある。その中で、ニトロメタンは比較的效果が大きい。

(9) アミノパラフィン

C₃~C₅に至るアミノパラフィンが MgO の焼結性に効果がある。その中で、ブチルアミンは比較的效果が大きい。

(10) 芳香族ニトロ化合物及びアミノ化合物

C₅~C₆に至る芳香族ニトロ化合物及びアミノ化合物が MgO の焼結性に効果がある。それらの中で、ニトロベンゼン、アニリンは比較的效果が大きい。

他に塩化メタン、クロロフォルム等の Cl を含む

有機溶媒も MgO の焼結性に効果があった。また、メタン、エタン、プロパン、ブタン、エチレン、プロピレン、ブテン、メチルプロパン、アレン、アセチレン等の有機ガスも同様の効果が認められた。デンプン、砂糖、パラフィン等の固体状の有機化合物は、MgO の焼結性に影響を与えたがむしろ阻害効果が大きかった。更にまた、原子炉用黒鉛、カーボンブラック、ピッチコークス等のカーボンは MgO の焼結性に幾分効果が認められたが、阻害効果ははるかに大きかった。

以上の有機溶媒の中で、MgO の焼結性に対し特に効果のあるものは、ヘキサン、ヘキセン、シクロヘキサン、ベンゼン、アセトンであった。一般に、分子量が小さいもの、炭素数の少ない炭化水素が MgO の焼結性に対して効果が大きく、水素や炭素以外の元素(酸素、窒素、塩素など)を含む有機溶媒は焼結性に及ぼす効果は小さい。

3.2.5 吸着条件

0~80℃ の温度範囲では、温度の影響はほとんど認められない。各温度において吸着時間を1時間以上にすると、ベンゼンの吸着量は約 2wt% に飽和した。

3.2.6 熱処理条件

0~80℃ の温度範囲で吸着したベンゼンは吸着力が弱い、空気中で熱処理することによって吸着力は強くなる。熱処理度に対するベンゼンの吸着量は、図5に示す。MgO 表面に吸着したベンゼンには、焼結を促進させるものと抑制するもの

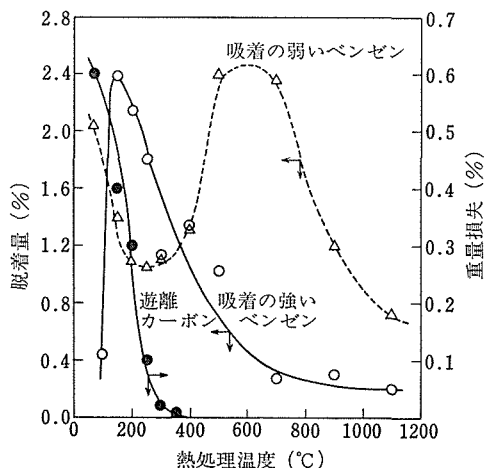


図5 熱処理温度と脱着量

がある。真空中約 500℃ 以下で脱離するベンゼンは不完全な分解によってカーボンになる。このカーボンは MgO の焼結を妨害する。一方、真空中約 900℃ 以上で脱離するベンゼンは完全に分解し、焼結を著しく促進させる。熱処理温度が約 300℃ 以下では、吸着力の弱いベンゼンが多く、吸着力の強いベンゼンの効果を抑制してしまう。一方、熱処理温度が約 700℃ 以上では、吸着力の強いベンゼンが著しく減少し、その効果が極めて小さくなってしまふ。したがって、300~400℃ の熱処理温度がもっとも効果的である。

3.2.7 吸着量

吸着力の強いベンゼンの吸着量と MgO の焼結性の関係は、図 6 に示す。吸着量が 0.6wt % のとき、MgO の焼結性は最大になる。吸着量が更に増加すると逆に焼結性が低下し、2 倍以上増加すると未処理 MgO よりも焼結性が悪くなる。最適量は約 0.017 molecules/A² であり、被覆率は約 0.592 であった。

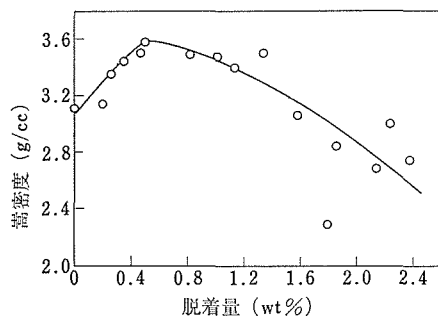


図 6 脱着量と MgO の嵩密度

3.2.8 焼結条件

焼結雰囲気がもっとも重要な条件である。ベンゼンの効果は真空又は還元性雰囲気においてもっとも効果的である。しかしながら、酸素雰囲気中では効果が小さい。

3.3 MgO の焼結に及ぼす有機溶媒の効果

MgO 粉末表面にベンゼンを吸着させると、その焼結が著しく促進される。その焼結促進効果の違いを明らかにした。しかしながら、その焼結機構や粉末の特性づけについてはまだ十分明らかではない。

3.3.1 線収縮曲線

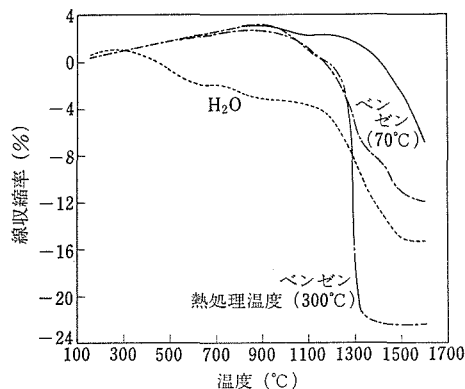


図 7 MgO 圧粉体の線収縮率曲線

ベンゼン吸着 MgO と未処理 MgO 圧粉体の熱収縮曲線を、図 7 に示す。MgO 粉末表面に吸着したベンゼンは、焼結温度を著しく低下させる効果がある。

3.3.2 脱離曲線

ベンゼン吸着 MgO と未処理 MgO 粉末の脱着曲線を、図 8 に示す。未処理 MgO 粉末は、約 300℃ において多量の表面 OH 基を脱着し、引続き 900℃ 以上においてもわずかの表面 OH 基を放出している。一方、ベンゼン吸着 MgO 粉末は、幾分かの表面 OH 基及び吸着力の弱いベンゼンを約 300℃ で脱着するが、圧粉体の収縮とともにベンゼンが脱着及び分解している。

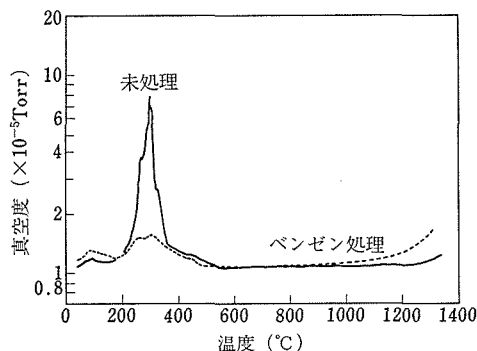
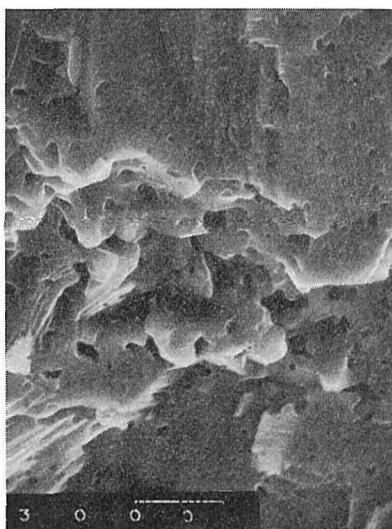


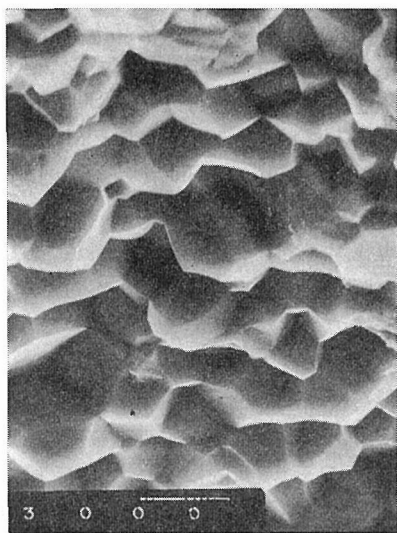
図 8 脱離昇温曲線

3.3.3 焼結体の微構造

ベンゼン吸着 MgO と未処理 MgO 焼結体の SEM 写真を、図 9 に示す。未処理 MgO 焼結体は、多数の小さな気孔を含んだ粗粒子と大きな空隙を残したままの細粒子からなる不均一な微構造



未処理 MgO



ベンゼン処理 MgO

図9 MgO 焼結体の微構造

を示す。一方、ベンゼン吸着 MgO 焼結体は、気孔のないそろった粒子からなる微構造を示す。

3.3.4 H₂O の効果

エチルアルコール中に含まれる H₂O 量と MgO 焼結体の嵩密度の関係を、図10に示す。MgO 中の残留 H₂O 及び有機溶媒中の H₂O は著しく MgO の焼結を阻害する。

3.3.5 C の効果

各種有機溶媒の吸着量をそれぞれ一定にしても、圧粉体中にカーボンが残留すれば、MgO の

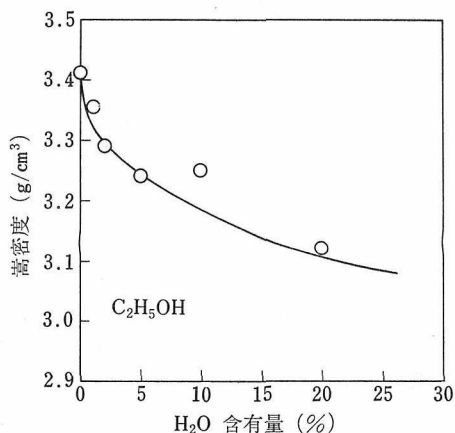


図10 アルコール中の H₂O 含有量と表面処理された MgO の嵩密度

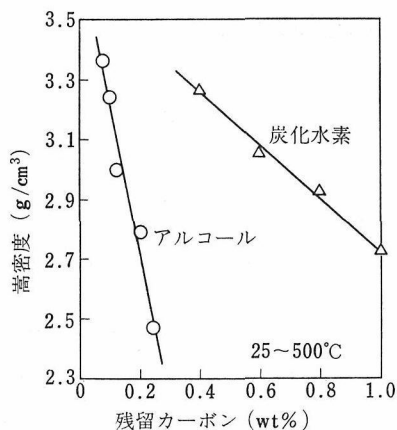


図11 アルコール及び炭化水素を吸着した MgO の嵩密度と残留カーボン量

焼結は著しく妨害される。図11には、アルコール及びパラフィン系炭化水素が 0.3mol% 吸着した MgO について、残留カーボン量と焼結体の嵩密度の関係を示す。

3.3.6 ベンゼンの焼結促進効果

ベンゼン吸着 MgO と未処理 MgO では、粉末表面以外の粉末特性（結晶子の大きさや形状、二次粒子の形態、比表面積、格子定数、格子歪、真比重など）はほとんど変わらない。したがって、MgO 粉末の易焼結化は主として粉末表面のみに関係するものと思われる。昇温脱離、赤外線吸収スペクトル、質量分析の予備的実験によれば、ベンゼン等の有機溶媒には次の二つの作用が考えられる。一つは表面 OH 基との置換作用であり、他は脱着による還元作用である。

(1) 表面 OH 基の置換作用

水素結合した MgO の表面 OH 基は焼結を阻害する作用がある。その詳細な機構はまだ明らかではないが、ベンゼンはその表面 OH 基を排除し、その阻害効果をなくする働きをする。

(2) 脱着による還元作用

吸着力の強いベンゼンは 900℃ 以上の高温まで MgO 表面に存在する。その吸着機構は明らかではないが、その脱着によって生成した炭素と水素が MgO 表面又は粒界近傍の酸素を還元し、CO 及び H₂O を生成している。これらの事実から、MgO 表面又は粒界において非平衡的な酸素欠陥が生成し、それが MgO の焼結を促進させるのであろう。

3.4 MgO 粉末の表面

酸化物の焼結に用いられる粉末は極めて微細であるため、比表面積（粉末 1 g 当りの表面積で、焼結に用いられる粉末の比表面積は約 20m²/g）が非常に大きい。そのため、そのような粉末の性質はその表面状態によって非常に影響される。すなわち、酸化物の焼結性、粒成長性等に関係した現象を理解するには、粉末表面の性質を調べる必要がある。しかしながら、粉末表面に関する研究は手探りの状態にあり、表面と焼結現象とを結びつけるには、まだ多くの問題点が残されている。それゆえ、どの測定手段が焼結現象の解明に役立つかを検討することから始めなければならなかった。

表面に関する測定として、水に対する湿潤熱や酸への溶解熱、粉末表面からの各種脱ガスの同定と半定量、不純物の表面又は粒界層への偏析等を測定した。

3.4.1 水に対する MgO 粉末の湿潤熱

MgO は大気中の水蒸気と反応して水和することからもわかるように、水との反応性が強く、MgO 粉末を水に湿潤すると、固体表面分子と水分子が反応するばかりにとどまらず、時間とともに表面分子からしだいに内部の分子までも $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ の反応式に従った反応で水と反応して水酸化マグネシウムが生成される。そのため、湿潤した際、まず、湿潤による急激な発熱が起り、その後、ゆっくりとした水和反応が続く

ことになる。伝導型の熱量計ではこれらの熱を分離することは困難であるが、恒温壁型の熱量計では反応に対する反応速度が早く、これらの発熱を分離できることがわかった。

3.4.2 酸に対する溶解熱

MgO が酸に溶解しやすい性質を利用し、MgO の酸への溶解熱を測定した。当研究によって得られた MgO の溶解熱は、従来の測定値とはほぼ等しい値が得られた。しかし溶解熱への表面による寄与はたかだか数%であるので、測定精度の面から焼結性の議論ができるデータは得られなかった。

3.4.3 MgO 粉末からの脱ガス

水酸化マグネシウム由来の MgO 粉末から脱着してくるガスの組成分析を行った。その結果、脱ガスの化学種は水酸化マグネシウムと表示できても、その試料がどのような方法で製造されたかという、いわゆる製造履歴によって異なることがわかった。例えば、硫酸マグネシウム水溶液にアンモニア水を加えて得た水酸化マグネシウムは、それを加熱すると、900℃ 付近から SO₂ や SO₃ 等の脱ガスがみられた。このことは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を充分洗浄したつもりでも SO_4^{2-} を完全に取除くことは困難であることを示している。硝酸マグネシウムや塩化マグネシウム由来の試料からは NO や Cl₂ 等の脱ガスはみられないことからこれらのイオンは洗浄で容易に取除くことができることがわかった。水酸化物由来の MgO 粉末の場合、水酸化物の製造履歴によらず、脱ガスの大部分は H₂O 又は OH であった。また、脱ガス量は高温になるほど減少していた。量的にはわずかであるが、200～300℃ では CO₂、400～500℃ では CO が比較的多量に脱着していた。加熱温度が 900℃ 以上になると、H₂O や OH よりも、CO の脱ガス量の方が多かった。固体表面から各種の化学種が脱着することは、その表面の化学反応性を増すことになるので、脱ガスと焼結とは興味ある対応関係の得られることが期待できる。

3.4.4 表面及び粒界への不純物の偏析

フッ素イオンを添加した MgO 粉末の焼結過程における、フッ素イオンの挙動を調べるため、ESCA を用いて、表面層の組成分析を行った。温度が 1,200℃ 以下ではほとんどすべてのフッ素イオンは表面層又は粒界に存在することがわかつ

た。

3.5 MgO の結晶子の粒成長及び密化に及ぼす陰イオンの添加効果

3.4.3 で述べたように、固体間の反応性、例えば焼結性等は各化学種の脱ガス挙動によって左右されることが推定される。脱ガスの化学種はほとんどが陰イオン系であることから、陰イオンが酸化物の焼結性には非常に影響すると考えられる。従来も、陰イオンの添加効果に注目⁴⁾した報告はなされているが、 Cl^- 以外肯定的結果は得られていない。しかしながら、本実験結果によると、これらのイオンの添加効果は添加される MgO 粉末やマグネシウム化合物の性質、更に、その試料の仮焼条件によって非常に異なることがわかった。すなわち、添加効果がないとされていた F^- の場合、適当な MgO 粉末やマグネシウム化合物に F^- を添加した後、ある条件で仮焼すると、従来にないほど焼結性の優れた粉末を得ることがわかった。

3.5.1 試料の調製

高純度金属マグネシウム (99.99%) を塩酸に溶解し、アンモニア水で水酸化マグネシウムを沈澱させた。炉過後、乾燥し、ほぐす程度に粉碎した。この試料をエチルアルコール中で分散させた。マグネチックスターラーを用いて良く攪拌しながら、エチルアルコールで稀釈したフッ酸、又は、塩酸水溶液を加え、 F^- や Cl^- を添加した。添加後、再び、炉過、乾燥し、アルミナ乳鉢でほぐす程度に粉碎した。この試料を種々の条件で仮焼した。仮焼は O_2 気流中で、昇温速度は $6^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。

得られた MgO 粉末を金型を用いて成形し、 $2\text{ ton}/\text{cm}^2$ の圧でハイドロスタティックプレスを行って圧粉体を得た。この圧粉体を W ヒーターの真空電気炉で加熱して焼結させた。真空度は約 2×10^{-5} torr で昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ であった。焼結過程での試料からの脱ガス挙動も調べるため真空度の変化も記録した。

3.5.2 仮焼過程での MgO 粉末の粒成長に及ぼす陰イオンの添加効果

図12及び図13に仮焼過程での粒成長挙動を示した。結晶子の大きさは仮焼温度によって非常に変化するが、仮焼時間によってはあまり変化しな

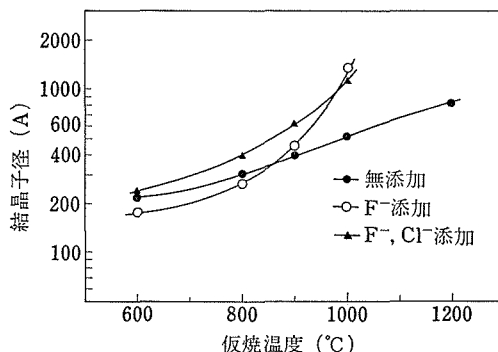


図12 4時間保持したときの仮焼温度と結晶子径の関係

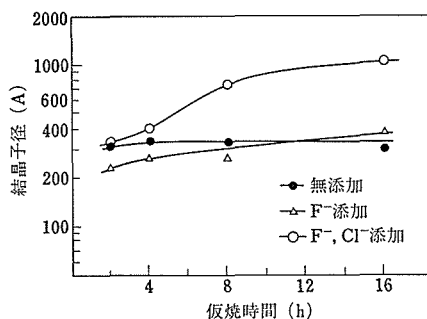
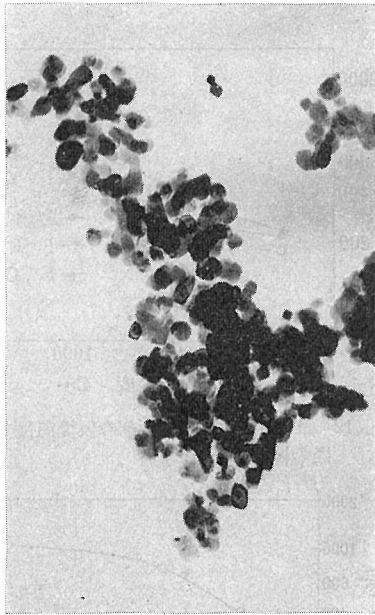
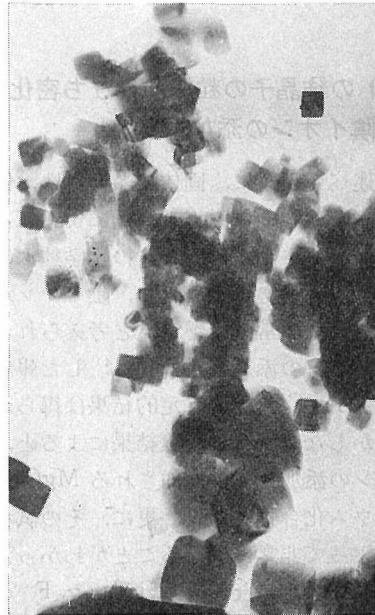


図13 900°C に保持したときの結晶子の成長

い。特に、無添加の MgO はその傾向が強かった。陰イオンの添加効果として、 Cl^- は粒成長を促進するが、 F^- の場合、仮焼温度によって添加効果は異なっていた。仮焼温度が 900°C 以下では粒成長を抑制するが、 950°C 以上では逆に促進していた。陰イオンの添加効果を理解するには、添加物が粒子のどの部分に存在するかを知る必要がある。Rice 等⁵⁾は MgO に MgF_2 を添加し、ホットプレスをした試料の破断面のオージェ測定を行い、 F^- は粒界又は表面の4~5層までに存在すると報告している。 F^- のように、 O^{2-} のイオン半径に近いイオンでも、MgO の内部に固溶する量は極めて少ないことから、 Cl^- は更に表面又は粒界に偏析しやすい性質を持っていると考えられる。これらのイオンを添加された試料の粒子が成長する場合、物質移動はこの偏析層を通して行われることになる。すなわち、偏析層の性質が粒成長挙動に大きく影響すると考えられる。異なった物質に対し、物質移動性を比較する場合、タンマン温度として良く知られているように、その物



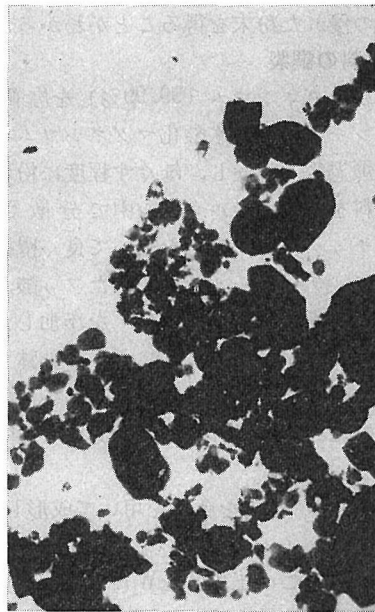
Cl⁻ 添加
700°C 仮焼



Cl⁻ 添加
900°C 仮焼



F⁻ 添加
900°C 仮焼



F⁻ 添加
1,100°C 仮焼

図14

質の融解温度との関係によって検討するのが便利である。すなわち、融解温度に近づくにつれ、物質移動性は急激に増加することが知られている。MgO-MgCl₂ 系の共融点は 700°C 付近であることから、700°C という低い温度で仮焼しても表面層の物質移動性は非常に大きいと推定される。こ

のことは粒成長の実験結果と良く一致している。F⁻ の場合、950°C 以上で粒成長を促進した理由は上述の説明で良いであろう。一方、900°C 以下で粒成長を抑制したのは、偏析層の物質移動性が小さくなったと同時に、偏析層の厚さが大きいことも原因していると考えられる。すなわち、粒成長

とはある粒子を構成しているイオンが、隣の粒子へ粒界等を拡散していき、その粒子の結晶格子に組入れられることであるから、偏析層が存在することは、 O^{2-} や Mg^{+2} 等のイオンの拡散する距離が長く、それだけ拡散に対する抵抗が大きくなることを意味しているからである。

電子顕微鏡観察によると、 Cl^- を添加したものは $700^\circ C$ 付近で因塩の形骸粒子はほぼ完全に消失していた。また、結晶子は角ばった多角形であった(図14)。 $700^\circ C$ 以上に加熱すると、それは立方体に近い形となった。 F^- を添加したものは、 $900^\circ C$ 以下で仮焼したものは結晶子の形やその集合状態(母塩の形骸粒子)は無添加のそれとあまり変らなかった。しかし、 $900^\circ C$ 以上に加熱したものは、角に円味のある非常に成長した粒子であった。

3.5.3 ち密化に及ぼす陰イオンの添加効果

F^- の添加効果は非常に特徴的で、図15からわかるように、ある温度から急激なち密化が進行することがわかった。その温度は、仮焼温度が $900^\circ C$ 以下では $1,000\sim 1,100^\circ C$ であるが、 $950^\circ C$ 以上では、その温度は仮焼温度が高くなるに従い急激に高くなっていった。

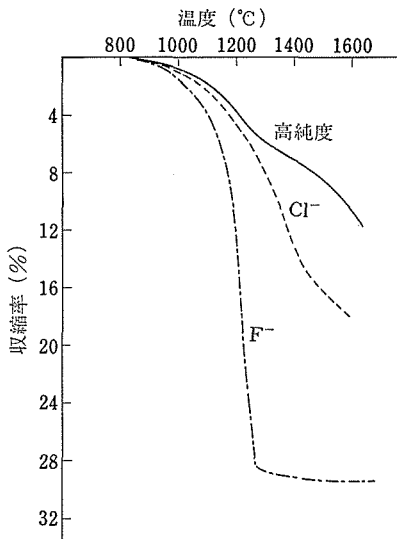


図15 等速昇温中での MgO 圧粉体のち密化曲線 (昇温速度 $10^\circ C/min$)

F^- を添加した試料の焼結においてみられるち密化曲線は液相が関与⁸⁾する焼結の際得られている。

る。それに非常に似ていた。 $MgO-MgF_2$ 系の共晶温度は $1,210^\circ C$ であり、また、粉末には CO や CO_2 等を吸着又は吸蔵していることから、 $MgO-MgF_2-MgCO_3$ の共晶点は $1,210^\circ C$ より低いと考えられるので、 $1,000\sim 1,100^\circ C$ 付近で急激なち密化が起るのは液相焼結による可能性も強い。しかし、仮焼温度が $950^\circ C$ 以上になると、その温度は $MgO-MgF_2$ 系の共晶点よりもはるか高くなることから、このち密化を液相焼結によって説明することは無理である。微量添加による焼結性の機構として、弱化モデルが提案⁸⁾されている。このモデルは、表面又は粒界に存在する偏析層の物質移動性が非常に高くなるという考え方を基礎にしている。 MgO の焼結の F^- の添加効果を弱化モデルで説明することは可能であるが、直接的にそれを証明する証拠はない。これは今後の問題として残されている。

Cl^- の添加効果は図15からわかるように多少ある。これは Cl^- を添加したことによる形骸粒子の消失のためであろう。形骸粒子が存在することは圧粉体のち密化には不利である。 $MgCl_2$ は $700^\circ C$ 以上ではほぼ完全に蒸発すると考えられるので、焼結時での Cl^- のち密化促進効果はないと考えた方がよい。

3.6 粒成長によって促進される焼結機構

従来、焼結の中期における動力学的な式を導出する際には、問題を単純化するため、ち密化と粒成長は一応無関係であると仮定しており、嵩密度と時間の関係において動力学的式が求められていた。しかしながら、現在までの報告からも、当グループの焼結実験データからも、焼結体の粒子径と嵩密度とはある関係が成立することがわかっている。圧粉体の中期焼結過程で、いつもこの関係が成立することは、粒成長とち密化とはある密接な関係のあることを意味しているのであろう。粒成長も焼結に劣らず複雑な現象であるが、両現象を結び合せて考えた場合、それぞれの現象に影響する因子が互いに相殺し合って嵩密度と粒子径の間に、ある簡単な関係式が成立することを理論的に見出した。

3.6.1 理論

図16に粒成長によって促進される焼結のち密化

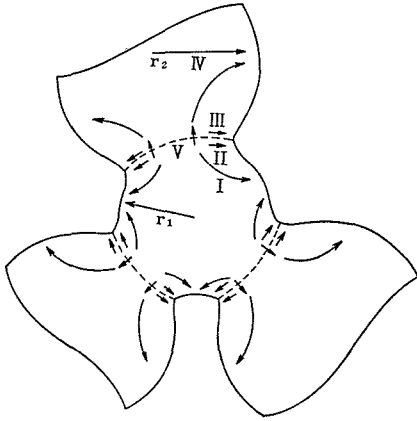


図16 粒成長過程でのち密化モデル

モデルを示す。従来の理論では、ち密化は径路 I～IVによって進行すると考えられていたが、粒成長が進行する場合、径路Vもそれに関与してくる。一見、径路IとIIを通しての物質移動によるち密化は粒成長に無関係に進行しているようにみえるが、その径路を通して移動した物質は最終的には粒界を越えて大きな粒子の方へ移動し、大きな粒子の成長に使用されることになる。大きな粒子が成長する場合、方向によらず一様に大きくなると考えられるので、図16から明らかなように、平均粒径 R が dR だけ増加したとき、粒成長に使用された物質 dV は粒子の全面積 S (粒界の面積 S_l と気孔に接した表面積 S_s との和) と dV の積に等しい。また、粒成長に使用された物質のうち、ち密化に使用される物質 dV_D は $S_s dR$ であることが図16からわかる。

図17に粒成長過程における圧粉体の粒度分布の変化を示す。斜線で示した部分が粒成長に使用さ

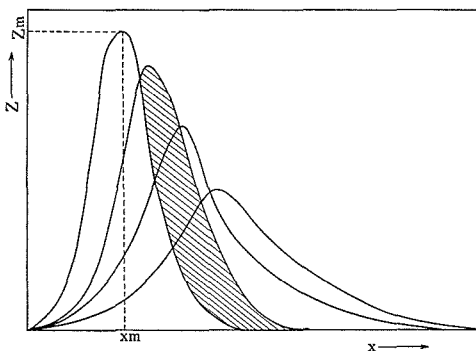


図17 粒成長過程での粒度分布の変化

れた物質である。一般に、圧粉体の粒度分布は式(1)で表される。

$$z = z_m f\left(\frac{r}{r_m}\right) \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 z は直径 r を持った粒子の数、 r_m は z が最大 (z_m) であるときの r の値である。もし、粒成長が進行しても規格化された粒度分布の広がりがある一定であるならば、粒成長に使用された物質量は簡単に計算できる。

$$\frac{dV}{dR} = \frac{K_G V_0}{R} \dots \dots \dots (2)$$

ここで、 V_0 は粒子容積の総和で、 K_G は粒度分布の広がりによって決まる定数、

DeHoff等⁹⁾ は焼結の中期では S_s は焼結体の気孔率 $(1-\rho)$ に比例し、 $S_s = m(1-\rho)S$ で記述できることを示した。この関係から、ち密化に使用された物質 dV_D は $m(1-\rho)dV$ に等しい。すなわち、

$$\frac{dV_D}{dR} = m(1-\rho) \frac{K_G V_0}{R} \dots \dots \dots (3)$$

dV_D/V は $d\rho/\rho$ に等しいので

$$\frac{d\rho}{\rho(1-\rho)} = m K_G \frac{dR}{R} \dots \dots \dots (4)$$

積分して

$$\log \frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} = m K_G \log \frac{R}{R_0} \dots \dots \dots (5)$$

粒成長の一般式 $R^n - R_0^n = Kt$ (K は定数、 t は時間) を用いると、嵩比重と時間の関係

$$\log \frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} = \frac{m K_G}{n} \log \left\{ \frac{Kt}{R_0^n} + 1 \right\} \dots \dots \dots (6)$$

が得られる。

3.6.2 実験

理論的に得た式(5)の有効性を検討するために二種類の MgO 粉末を製造し、焼結実験を行った。

(1) 湿式混合法によって 0.5mol% の $BaCl_2$ を添加した $Mg(OH)_2$ を O_2 気流中で 1,100℃、16 hr 仮焼して MgO 粉末を得た。この粉末を金型を用いて1次成形した後、0.5, 2, 5 ton/cm² の圧力でハイドロスタチックプレスを行って圧粉体を得た。これらを O_2 気流中で、1,200℃及び 1,400℃で適当時間焼成した。

(2) 陰イオンの添加効果で述べたと同じ方法で 3 wt% F^- と 2wt% Cl^- を $Mg(OH)_2$ に添加した。これを、900℃、16hr、 O_2 気流中で仮焼し

た。仮焼して得た粉末を金型を用いて一次成形し、更に、 2 ton/cm^2 の圧力でハイドロスタチックプレスして圧粉体を得た。これをWヒーターの真空電気炉を用いて焼結した。昇温速度 10°C/min の昇温過程で適当量収縮した後、炉の電源を切り急冷した。

各試料の嵩密度と粒径を測定し、理論式を検討した。

3.6.3 実験結果及び考察

図18に、真空中で 10°C/min の昇温過程での上記二種類の MgO 圧粉体の収縮曲線を示した。図18から、不純物の添加効果は顕著であることがわかる。

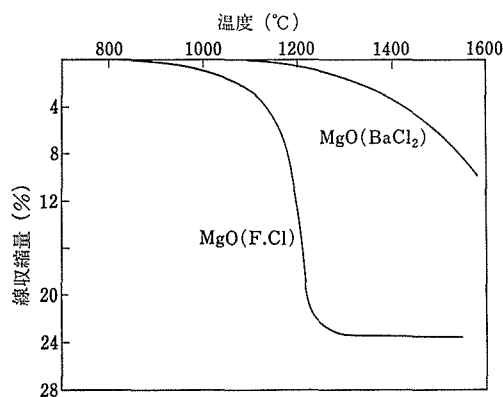


図18 MgO の焼結に及ぼす BaCl_2 や F, Cl の添加効果 (昇温速度 10°C/min)

図19に BaCl_2 添加 MgO 圧粉体の焼結過程での粒度分布を示す。この図19から、粒度分布は $Z = Z_m \exp\{-C^2[(r/r_m)^{1/2} - 1]^2\}$ で記述でき、 C の値は焼結過程においてあまり変化せず5.3であった。一方、ハロゲンイオンを添加し試料のそ

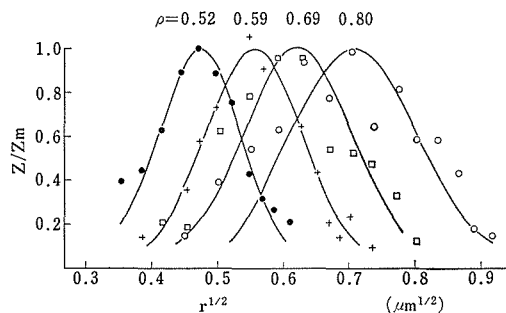


図19 ち密化過程での粒度分布の変化

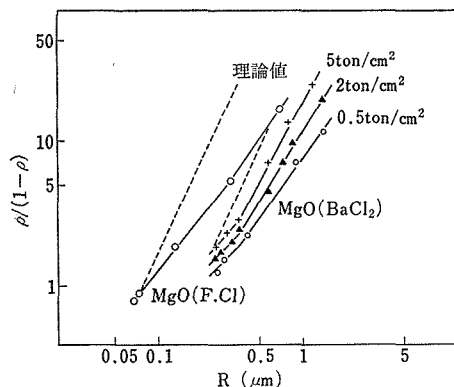


図20 $\rho/(1-\rho)$ と R との関係

れは同じ式で表現でき、 C は4.0であった。

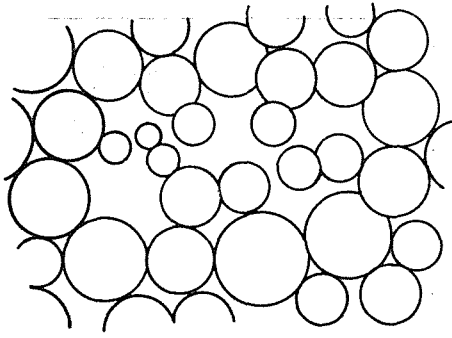
図20に理論 (破線) 及び実験的に得た $\log \rho/(1-\rho)$ と $\log R$ の関係を示した。明らかに、理論計算によって得た曲線の方が傾きは急である。この原因として、粒子のパッキングの不均一性によることが考えられる。圧粉体の粒子の粒成長速度は、その嵩比重によって変えることは明らかである。もし、圧粉体中に微視的観点から極部の嵩比重の変化がある場合、それからの領域での粒成長速度は互いに違ってくる。理論計算では、圧粉体中すべてが均質に粒成長するものと仮定されていたが、このような圧粉体では個々の領域での圧粉体のち密化への寄与は一樣でないで、それぞれの領域におけるち密化への寄与を総計しなければならない。問題を単純化するため、ち密な領域と気孔の多い領域に分けて考えると式(3)は

$$dV_D/V_0 = m(1-\rho_1)C_1 \frac{K_G dR_1}{R_1} + m(1-\rho_2)C_2 \frac{K_G dR_2}{R_2} \dots (7)$$

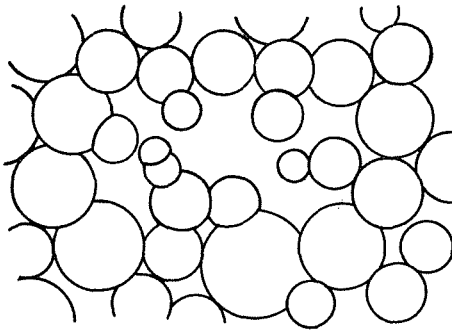
ここで、添字1や2はち密な領域と気孔の多い領域を意味している。 C_1 と C_2 はそれらの領域における粒子の容積と全体の容積に対する割合である。粒成長の一般式は、 $dR/R = dt/nt$ であるから、

$$dV_D/V_0 = mK_G(1-\rho_1)C_1 \frac{dt}{nt} + mK_G(1-\rho_2)C_2 \frac{dt}{nt} \dots (8)$$

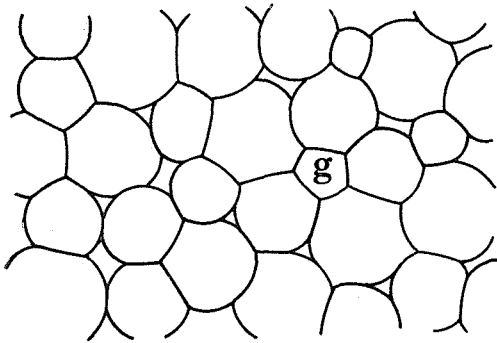
更に、 $dt/nt = C_1 dR_1/R_1 + C_2 dR_2/R_2$ であるから、



(a)



(b)



(c)

図21 焼結体中の粒子の配列モデル

$$dV_D/V_0 = mK_G(1-\rho) \left\{ \frac{C_1 dR_1}{R_1} + \frac{C_2 dR_2}{R_2} \right\} \dots (9)$$

図19から、 C_2 は C_1 に比べ小さく、また、 dR_2 は dR_1 に比べ小さいから、 $C_1 dR_1/R_1 \gg C_2 dR_2/R_2$ である。

$$\log \frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} = mK_G C_1 \log(R_1/R_0) \dots (10)$$

これらの計算はち密化が理想的に進行していると仮定されている。すなわち、粒子のすべてが欠陥のない網目構造を形成していると仮定されている。しかし、現実の圧粉体中には図21(a)に示されるように、大きな気孔を含んでおり、そこでは網目構造は切れている。この部分の粒成長は、明らかに気孔が大きくなるだけでも密化には結びついてはいない。もし、このような部分が相当量存在すると式(10)は式(11)のように補正しなければならない。

$$\log \frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} = mK_G C_1 K_p \log(R_1/R_0) \dots (11)$$

K_p は1より小さい定数である。

図21(c)のように気孔を含まない領域での粒成長も密化に寄与しない。しかし、そのような領域は充分焼結した試料でもあまり観察されないので、この領域の存在による式(10)の補正はあまり重要ではないであろう。図21(a)のような構造は初期の圧粉体にはしばしばみられることから式(11)は図20の気孔率の高い領域で用いられるべき式であると考えられる。しかし、ち密化に寄与しない粒子も他の粒子と同様に、焼結過程で消失していくので、それらが消失した後は欠陥のない網目構造を形成したことになると考えられる。その段階での焼結に対しては式(10)が適応できると考えられる。

圧粉体中のち密な領域は生嵩密度が増加するに従い増加すると考えられるので、それだけ C_1 も大きくなる。すなわち、図20の BaCl_2 添加試料の ρ_0 の変化による C_1 の変化は上述の理由によると考えられる。

3.7 海水マグネシアの焼結における酸化カルシウムの添加効果

海水マグネシアクリンカーは、海水から抽出したマグネシアを粒状に焼き固めたもので、塩基性耐火物の重要な原料である。海水マグネシアクリンカーは、現在、全世界で約200万t/年、日本では70万t/年に近い生産が行われている。

マグネシアは、その融点が $2,800^\circ\text{C}$ と高いので、純粋なマグネシアは高温において、十分な強度を示すことが期待される。しかし、マグネシアクリンカーの組織は、多結晶のマグネシア粒子がマグネシア以外の他の成分 (CaO , SiO_2 , Fe_2O_3 ,

Al_2O_3 , B_2O_3 など) を主成分とするマトリックスによって結合されているので、マグネシアクリンカーの性質は、このマトリックスの性質によって定められることが多い。マトリックス成分のうちでも、特に重要な成分は、 CaO と SiO_2 とみられており、現在市販されているマグネシアクリンカーの分類には、 CaO と SiO_2 の組成比が用いられることが多い。マグネシアクリンカーの CaO と SiO_2 の組成比による分類のなかでも、 CaO と SiO_2 の組成比が2以上のマグネシアクリンカーは、マトリックスの融点が高く、熱間での強度も大きいことが知られている。したがって、 CaO と SiO_2 の組成比が2以上で、なおかつ、よく焼結したマグネシアクリンカーが得られれば、このものは、塩基性耐火物の優れた原料となりうる。

海水マグネシアクリンカーの製造において、 CaO と SiO_2 の組成比を2以上にする最も簡単な方法は、海水マグネシアに CaO を含む物質、例えば、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウムを添加することである。しかしながら、マグネシアの焼結における酸化カルシウム添加の効果については、その効果が負かあるいは効果ないとする研究結果がほとんどであり^{10~14)}、このことは実際の海水マグネシアクリンカー製造の際にも認められた¹⁵⁾。すなわち、従来の海水マグネシアクリンカーの製造プロセスにおいては、 CaO と SiO_2 の組成比が2以上のマグネシアクリンカーの焼結は、 CaO と SiO_2 の組成比が1あるいは1/2のものに比較して、より困難であるとみられていた。

ここでは、新しく開発された海水マグネシアクリンカーへの CaO の添加方法¹⁶⁾について、水酸化マグネシウムの合成からマグネシアの焼結までの過程について検討し、 CaO がマグネシアの優れた焼結促進の効果をもたらす物質であることを示すとともに、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の固溶、水酸化マグネシウムの熱分解、マグネシアクリスタリットの成長及びマグネシアの初期焼結過程についての新しい知見について報告する。

3.7.1 水酸化マグネシウムの合成方法と水酸化マグネシウムの性質

海水マグネシアクリンカーの原料である水酸化マグネシウムは、海水に石灰乳を添加して Mg^{2+}

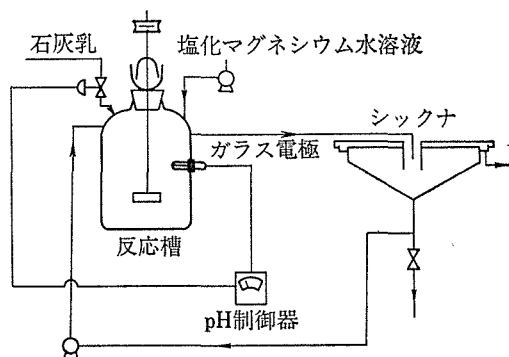


図22 水酸化マグネシウム合成装置

+ $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Ca}^{2+}$ の反応によって合成される。この反応は、工業的に広く行われているのにもかかわらず、水酸化マグネシウムの合成条件と得られる水酸化マグネシウムの性質との関係についてはほとんど報告されていない。

ここでは、合成条件を変化して得られる水酸化マグネシウムについて、化学分析、発光分光分析、電子顕微鏡、電子線回折、X線回折などにより、比較検討し、水酸化マグネシウムの合成条件と水酸化マグネシウムの性質との関係を求めた。その結果、反応条件によっては、水酸化マグネシウムに水酸化カルシウムが固溶するとみられる現象を認めたので¹⁷⁾、この点について報告する。

水酸化マグネシウムの合成装置は図22のものを自作した。装置の材料は合成樹脂を主材料として、一部分ガラス及びゴムを用いた。この合成装置の1より塩化マグネシウム水溶液又は海水を40 l/h の一定速度で導入し、2より、石灰乳を加えて激しく攪拌させながら反応させた。石灰乳の添加量は反応槽に取り付けたpH調節計で制御し、pH調節計の制御数値を、あらかじめ求めた水酸化カルシウムの過剰率とpHの関係に従って設定した。反応生成物は3より取り出し、シクナで水酸化マグネシウムを沈降させ、この沈降した水酸化マグネシウムを抜き出し、その全量を4を通じて反応槽に結晶の種として循環した。シクナの上澄液は5より廃棄した。反応は一試料について6時間連続して行ったのち、反応を停止し、シクナの沈殿物を6より抜き出し、水洗、研過、乾燥したものを試料とした。表2に Mg^{2+} に対して $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が5 mol% 少ない条件 (pH10.8) で合

表2 水酸化マグネシウム試料の分析結果

試料 No.	1	2	3
化学分析(灼熱基準)			
MgO	99.9%	98.2	97.7
CaO	0.07	1.72	2.20
SiO ₂	0.01	0.01	0.03
Al ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01
Fe ₂ O ₃	0.01	0.01	0.01
発光分光分析*			
Mg	V S	V S	V S
Ca	W	M	M
Si	W	VW	W
Al	VW	VW	VW
Fe	VW	VW	VW
Na	T	T	T
Cu	T	T	T
Cr	T		
Cl**	0.07	0.02	0.01

* VS>S>M>W>VW>T

** 化学分析

表3 反応 pH の変化による Mg(OH)₂ 格子定数の変化

試料 No.	格子定数 (Å)	
	a ₀	c ₀
1	3.1454	4.7726
2	3.1489	4.7743
3	3.1495	4.7762

成した試料 (No.1) 及び Mg²⁺ に対して Ca(OH)₂ がおのおの 5 mol% 過剰 (pH 11.7, No.2), 及び 10mol% 過剰 (pH 12.5, No.3) の条件で合成した試料の化学分析並びに発光分光分析の結果を示す。

X線用のシリコンを標準物質とする。内挿法の粉末X線回折法で、水酸化マグネシウムの 300 及び 213 回折線の回折角度を測定した。この回折角度から計算で求めた各試料の格子定数の値を表3に示す。この表3にみられるとおり、水酸化マグネシウムの格子定数の値は水酸化マグネシウム生成反応時の水酸化カルシウムの過剰率の増加に従い、大きくなる傾向にあることが認められる。

Mg²⁺ と Ca²⁺ は制限固溶しやすいイオンであることが知られている。当研究の場合も、Mg(OH)₂ に Ca(OH)₂ が固溶したとして、水酸化カルシウ

ムが当量より過剰の反応条件で合成した水酸化マグネシウムと水酸化カルシウムが当量以下の反応条件で合成した水酸化マグネシウムの格子定数の差を求め、この差と、ASTM の Mg(OH)₂ と Ca(OH)₂ の格子定数の差を比較し、Vegard の法則により、固容量を推定した。その結果、試料 No.2 では a₀ の差から 0.79mol%, c₀ の差から 1.2mol%, 試料 No.3 では a₀ の差から 0.92mol% c₀ の差から 2.6mol% となった。一方、表2の分析結果に示される CaO がすべて Ca(OH)₂ であるとして、各試料に含まれる Ca(OH)₂ の量を計算で求めると、試料 No.2 では 1.2mol%, 試料 No.3 では 1.6mol% となる。したがって、X線回折で求めた Mg(OH)₂ への Ca(OH)₂ の固容量と化学分析値から求めた Ca(OH)₂ の含有率はほぼ見合う量であることがわかる。

当研究の合成方法で得られる水酸化マグネシウムの結晶は小さく、Mg(OH)₂ と Ca(OH)₂ の固容量を正確に求めるまでには至らなかった。しかし、Mg(OH)₂ へ Ca(OH)₂ が固溶することは最近になって Ca(OH)₂ を共存させた MgO+H₂O → Mg(OH)₂ 反応で得られる水酸化マグネシウムについても確められている¹⁸⁾。

3.7.2 水酸化マグネシウムの熱分解過程に関する研究

水酸化マグネシウムの熱分解は海水マグネシアクリンカーを製造する場合に必須の反応である。

一般に熱分解反応の機構としては多数のモデルが提出され、おのおののモデルに基づく速度式が求められている。しかし、水酸化マグネシウムの熱分解反応に限れば、現在までに提出された主なものは、次の3式であり、これらの式への適合性から水酸化マグネシウムの分解機構が論じられている。

$$(1-\alpha)^{1/3}=1-kt/R^{19)}$$

$$(1-\alpha)^{1/2}=1-kt/R^{20)}$$

$$\ln(1-\alpha)=-kt+\text{Constant}^{21)}$$

ここで α は分解率、 k は分解の速度定数、 R は水酸化マグネシウムの分解初期の半径、 t は分解時間を示す。

水酸化マグネシウムの熱分解機構については、このようなさまざまな機構に基づく速度式が提出されているばかりでなく、同じ熱分解機構を主張

する研究者の間でも分解速度の見掛けの活性化エネルギーの値は一致していない。

この研究では、感量 0.1mg の直示天秤と内径 20mm の管状炉を組合せた熱天秤を自作し、この熱天秤により水酸化マグネシウムの等温熱分解速度を測定し、従来の速度式への適応性を確かめるとともに、水酸化マグネシウムの熱分解について考察した。

熱分解の実験には前項で合成した水酸化マグネシウムの他、工業用に合成した水酸化マグネシウムも試料として用いた。主な結果は次のとおりである。

図23に試料 No.1 の各温度における等温熱分解による重量の減少率を示す。図23に示した点は一本の滑らかな曲線で近似することも可能であるけれども、この測定点の分散にはかなり規則性があり、しかも、一本の滑らかな曲線で近似した場合の測定点の分散は、工業用の試料について同様の近似を行った場合に比較して大きくなった。そこで、測定点に沿って、一本の滑らかな曲線にこだわらずに近似したところ、図23に示すように、分解曲線にいくつかの節が現れることが認められた。このような、分解曲線の節は程度の差こそあれ、従来の実験にも認めることができる。特に、当研究と同じように、合成した高純度の水酸化マグネシウムを試料とした場合には、かなり明りょうに、分解曲線の節とみられるものが認められる。この分解曲線の節は、従来の研究においては、すべて実験誤差とみなされている。しかし、ここでは、分解曲線に節を生じるような分解の可能性についても考慮すべきものと判断した。

図24に試料 No.1 と試料 No.2 の分解曲線を同一の座標の上に描いた結果を示す。図24に示される

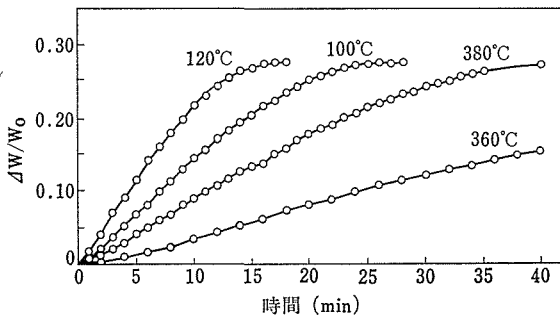


図23 熱分解曲線 (試料No.1)

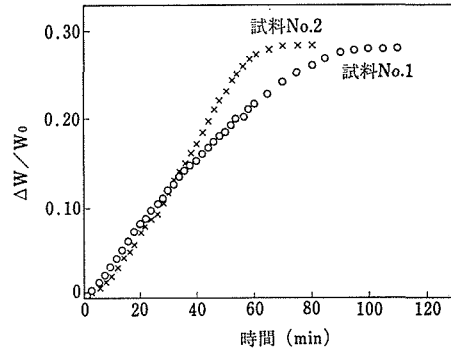


図24 熱分解曲線の交差 (360°C)

ように、この二つの分解曲線は、分解途中で交差することが認められた。先に示した、水酸化マグネシウムの三つの分解速度式においては、そのいずれの式においても、分解率と分解時間以外の数値は、分解の初期条件で定まる定数であり、したがって、分解時間が定まれば、その分解率が一義的に定まる式の形をとっている。このことから、試料 No.1 と試料 No.2 の熱分解機構が、先に示した三式で表されるどれか一つの同一の分解機構をとるとするならば、この二つの試料の分解曲線が分解途中で交差することはありえないはずである。

試料 No.1 の水酸化マグネシウムの大きさは、電子顕微鏡の観察によれば、約 2000Å であった。一方、この水酸化マグネシウムを熱分解して得られるマグネシアクリスタリットの大きさは約 100 Å であった。同様の現象は従来の報告²⁰⁾のなかにも見出される。水酸化マグネシウムの熱分解においては、水酸化マグネシウムの <001> 軸がマグネシアの <111> 軸に変化する関係が知られている²²⁾。このことは、水酸化マグネシウムが熱分解して得られるマグネシアには水酸化マグネシウムの骨格がそのままマグネシアに受け継がれることを意味している。すなわち、100Å のマグネシアを得るには、100Å のマグネシアに相当する大きさの水酸化マグネシウムが必要になるものと考えられる。ところが、試料 No.1 の水酸化マグネシウムは、約 2000Å であり、この大きさは、水酸化マグネシウムがマグネシアへ変化する際の体積収縮を考慮しても、100Å のマグネシア一個の原料としては、はるかに大きなものとみなされる。こ

のことは、水酸化マグネシウムの熱分解の過程のどこかに、水酸化マグネシウムの粒子がマグネシアクリスタリットの大きさに相当する大きさに崩壊する過程が含まれることを意味する。水酸化マグネシウムが熱分解してマグネシアに変化する際には、その体積は45%に収縮するので、その収縮の過程で、水酸化マグネシウム粒子をマグネシアクリスタリットの大きさに細分化する力が作用することは十分に考えられる。

ここで、水酸化マグネシウム粒子の細分化の過程を、試料 No.1 について考察してみる。試料1は試薬から合成した高純度の水酸化マグネシウムであり、電子顕微鏡観察の結果、その結晶の形状が整っており、しかも、粒子径もかなりそろっていることが認められた。この水酸化マグネシウムが加熱されると、まず、結晶の外周が熱を受け、外周部に沿って分解が始まるものとみられる。更に、分解がある程度進行すると、熱分解に伴う体積収縮により、分解部分がマグネシアクリスタリットの大きさに相当する大きさに細分化して、水酸化マグネシウムの表面から離脱する。この過程により、元の水酸化マグネシウムの結晶には新しい外周部が出現し、先の細分化の過程を繰り返すものとみられる。試料 No.1 の水酸化マグネシウムは、粒子の形状及び大きさがそろっているもので、各粒子ごとの細分化の過程が合算された場合でも、分解曲線の節とみられる部分が現われたものとみられる。

一方、試料 No.2 の水酸化マグネシウムの場合には、水酸化マグネシウムに水酸化カルシウムが約 1mol% 固溶しているものとみられるので、この固溶しているとみられる水酸化カルシウムが熱分解の際、酸化カルシウムとして析出し、この析出した酸化カルシウムが、熱分解過程での核生成を促進するなどの作用によって、水酸化マグネシウムの細分化する速度に速め、その結果、水酸化マグネシウムの加熱表面積が増加し、熱分解が加速されたものとみられる。

以上、水酸化マグネシウムの熱分解の機構を論ずる場合、水酸化マグネシウムの細分化の過程が無視できないのではないかとということを中心に述べた^{23,24)}。

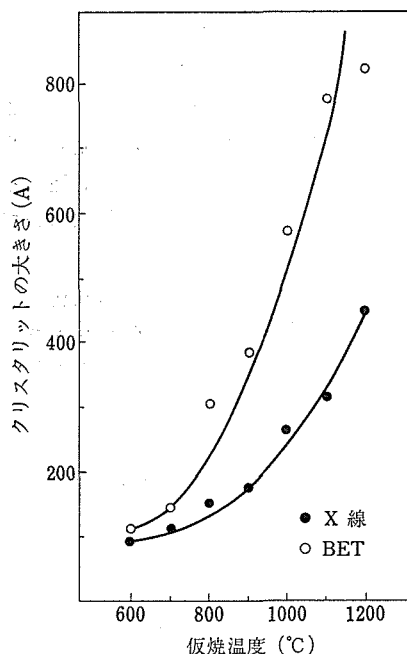


図25 仮焼温度とクリスタットの大きさとの関係(試料No.1)

3.7.3 酸化カルシウムがマグネシアクリスタリットの成長に与える影響

水酸化マグネシウムを熱分解して、生成する活性マグネシアを仮焼する際のマグネシアクリスタリットの変化については既に多数の報告がなされている。しかし、現在までに報告されている仮焼温度とマグネシアクリスタリットの大きさとの関係はいずれも高純度に近いマグネシアを試料としたもので、酸化カルシウムを含む試料を調製して、酸化カルシウムがマグネシアのクリスタリットの成長に与える影響について検討した報告は見当たらない。ここでは、酸化カルシウムを含むマグネシア試料について、仮焼温度を変化させた実験を行い、酸化カルシウムがマグネシアクリスタリットの成長に与える影響について検討した。

試料は、a項で合成した試料No.1~No.3及び、試料 No.1 に石灰灰を加えCaOの含有率を2%に調製した試料No.4を用いた。仮焼は試料を粉末状のまま箱型電気炉中で各温度各1時間焼成した。クリスタリットの測定は、BET法による比表面積相当径とX線の回折線の半価巾の広がりを用いたシェラーの式にあてはめる二通りの方法で行った。

実験の結果を図25及び図26に示す。この二つの

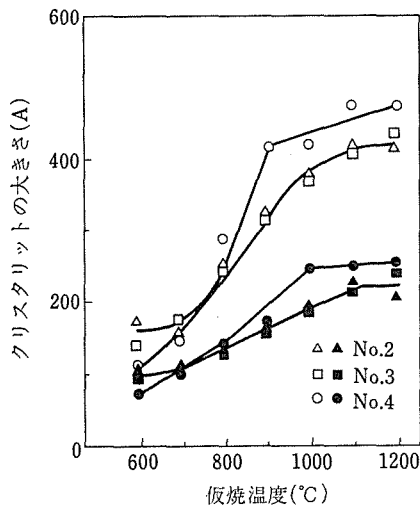


図26 仮焼温度とクリスタリットの大きさとの関係 (△○□ BET 法, ■▲● X線法)

図についてみると、酸化カルシウムにほとんど含まない高純度のマグネシア（試料No.1）では、仮焼温度が900℃以上になるとクリスタリットの急激な成長が認められ、このことは従来の研究結果²⁵⁾と傾向において一致した。これに対し、酸化カルシウムを含む試料においては、900℃以上の仮焼温度で、クリスタリットの成長が顕著に抑制されているのが認められる。このことから、酸化カルシウムにはマグネシアクリスタリットの成長を抑制する作用があるものと考えられる。また、同じ量の酸化カルシウムを含むマグネシア試料において、クリスタリットの成長の仕方が異なっており、このことは、マグネシア中での酸化カルシウムの分散状態も大きな要因となることを示すものと考えられる。

3.7.4 酸化カルシウムを含むマグネシアの焼結

酸化カルシウムがマグネシアの焼結を阻害する物質とみられていること、及び、この研究がマグネシアの焼結における酸化カルシウムの役割を明らかにすることを目的としていることは既に述べたとおりである。

ここでは、ガス炉、電気炉、熱膨張収縮計、EPMA、SEMなどで検討したもののなかから、従来マグネシアの焼結における酸化カルシウムの効果として知られていなかったとみられる結果を

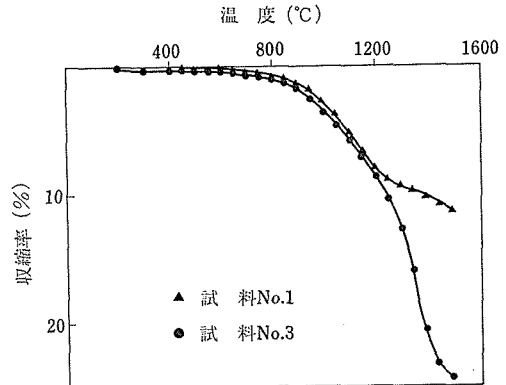


図27 焼成収縮曲線

示す。

図27は、カルシウムを含むマグネシアとカルシウムを含まないマグネシアの熱膨張収縮計による収縮率を測定したものである。試料は、a項で合成した、No.1及びNo.3を700℃、1時間仮焼したものを用いた。図27にみられるように酸化カルシウムを含むマグネシアは、1,200℃附近から酸化カルシウムを含まないマグネシアに比較して著しく焼結が進むことが認められる。すなわち、均一に分散された酸化カルシウムはマグネシアの初期焼結を著しく促進することが認められる。ついで、これらのマグネシア試料を成形し、1,000～1,500℃で30分～4時間電気炉で焼成を行い、得られた試料の破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。観察結果の一部を図28（試料No.1酸化カルシウムをほとんど含まぬ試料）及び図29（試料No.2酸化カルシウムを含む試料）に示す。この二つの図を比較すると、試料中に酸化カルシウムが存在するか否かによって、焼結初期におけるマグネシアの結晶成長が著しく異なることがわかる。酸化物の初期焼結の過程には、従来の焼結機構によらない機構すなわち、粒子の再配列、合体による粒成長機構の存在が報告されている^{26,27)}。この実験においても、両図にみられるとおり、急激な粒成長とみられる現象を観察した。

酸化物の初期焼結については、まだ明らかにされていない点が多い。しかし、初期焼結の過程は酸化物の焼結において避けて通ることのできない過程であり、今後の研究が強く望まれる。

3.7.5 まとめ

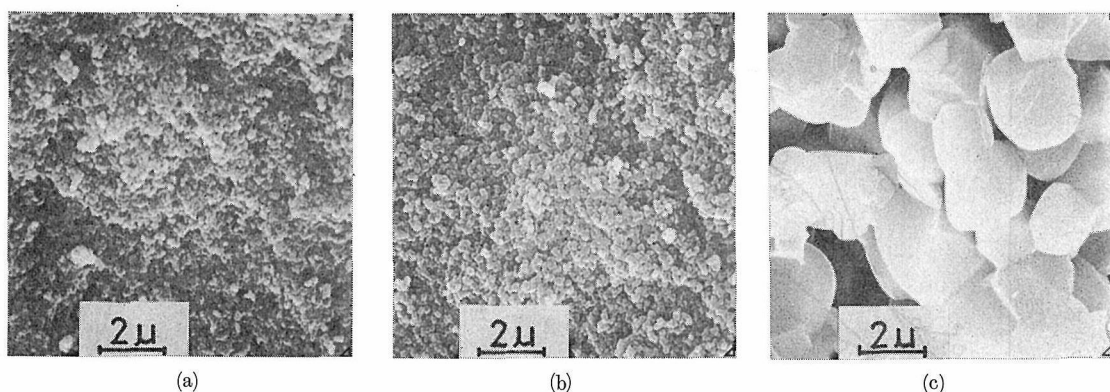


図28 保持時間を変化させて焼成した試料破断面の EPMA による観察 (試料No.1, 1, 200°C)
(a) 35分 (b) 65分 (c) 240分

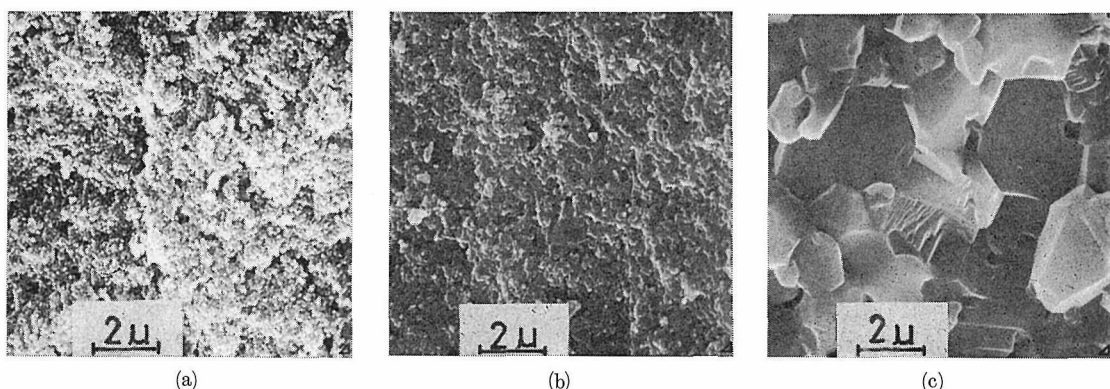


図29 保持時間を変化させて焼成した試料破断面の EPMA による観察 (試料No.2, 1, 300°C)
(a) 43分 (b) 92分 (c) 240分

マグネシアの焼結を促進する物質については既に多数の研究が行われている。しかし、従来の焼結促進剤の役割は、(1)液相の生成、(2)固溶による空孔濃度や歪の増加によるイオン拡散の促進、(3)第2成分の粒界への吸着により、急激な粒成長を防止し、粒内への気泡の取込を押えるなどの考えがなされている。添加剤のこれらの役割は、高温度になるほどその効果が高められるので、従来の添加剤の効果を確める実験は主として、焼結の中期及び終期の段階で行われている。

当研究では、酸化カルシウムがマグネシアの焼結促進の顕著な効果を発揮するのはむしろ、その初期焼結の段階にあることを明らかにした。マグネシアの焼結促進剤については、酸化カルシウムと同じ観点から、今後再検討してみる必要があるものとみられる。

参考文献

- 1) G. D. Miles et al.: Trans. Brit. Ceram. Soc. **66** 319 (1967)
- 2) U. S. Pat. 3556823
- 3) S. Matsuda, T. Ikegami, S. Shirasaki and H. Suzuki: J. Am. Ceram. Soc. (投稿中)
- 4) 加藤悦郎, 林 保行, 斎藤 肇: 昭和 45 年窯業協会年會講演要旨集
- 5) W. C. Johnson, D. F. Stein and R. W. Rice: J. Am. Ceram. Soc. **57** 342 (1974)
- 6) 佐野資郎, 加藤修三, 石井英一, 伊賀武雄: 名工誌報告 **14** 201 (1965)
- 7) J. A. Pask: 私信
- 8) S. Tacvorian: Bull. Soc. Franç. Ceram. No. 23 3 (1954)
- 9) R. T. DeHoff, R. A. Rummel, H. P. LaBuff and F. N. Rhines: "Modern Developments in Powder Metallurgy" Vol. 1 Edited by H. H.

- Hausner. Plenum Press. New York.
- 10) G. K. Layden and M. C. Mcquarrie: J. Am. Ceram. Soc. **42** 89 (1959)
 - 11) J. W. Nelson and I. B. Cutler: J. Am. Ceram. Soc. **41** 406 (1958)
 - 12) H. J. S. Kriek, W. F. Ford and J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc. **58** 1 (1959)
 - 13) 浜野健也, 田村信一: 昭和 49 年窯業協会年会講演要旨集 102 (1974)
 - 14) 中富慶介, 出浦盛男, 山元公聖: 日本国特許, 特公昭49—40602
 - 15) W. C. Gilpin: Refractories J. June 214 (1963)
 - 16) 土居賢次, 高宮陽一, 鈴木康生: 日本国特許, 特公 昭49—4638
 - 17) 高宮陽一, 小西秀雄, 田賀井秀夫: 窯業協会誌 **83** 133 (1975)
 - 18) 白須賀公平, 山口悟郎, 関谷道雄: 石膏と石灰 **109** 223 (1975)
 - 19) S. J. Gregg and R. I. Razouk: J. Chem. Soc. (London) S.36 (1949)
 - 20) P. J. Anderson and R. F. Horlock: Trans. Faraday Soc. **58** 1993 (1962)
 - 21) R. S. Gordon and W. D. Kingery: J. Am. Ceram. Soc. **50** 8 (1967)
 - 22) W. Bussem and F. Koberich: Z. Physik. Chem. **17B** 310 (1932)
 - 23) 高宮陽一, 小田康義, 田賀井秀夫: 耐火物 **26** 202 (1974)
 - 24) F. Freund: Ber. Dt. Keram. Ges. **52** 53 (1975)
 - 25) Y. Kotera, T. Saito and M. Terada: Bull. Chem. Soc. Japan **36** 195 (1963)
 - 26) 服部豪夫, 鈴木弘茂: 窯業協会誌 **79** 387 (1971)
 - 27) S. Saito, K. Konno and A. Sawaoka: J. J. Appl. Phys. **11** 628 (1972)

4. MgO の酸素拡散

4.1 単結晶及び多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の酸素拡散特性の関係

多くの金属酸化物の酸素の自己拡散係数が ^{18}O をトレーサーとした気体⇌固体交換法によって検討されてきた。多結晶体の拡散特性を完全に理解するためには、体積拡散係数 (D_i)、粒界厚み (δ)、粒界拡散係数 (D_g) の三つのパラメーターを必要とする。残念ながら実在の多結晶体について、このパラメーターを信頼できる形で一緒に算定した例はない。このパラメーターのうち二つのパラメーターが算定できれば、交換実験データと特定のモデルを使ってコンピュータシミュレーションしたデータと比較することによって他の一つのパラメーターも算定できる。 δ の直接測定について目下検討中であるが、今回は $D_i \cdot \delta$ と D_g との相対的な大きさがどのような場合であっても D_i を独立に算定する一般法及びその妥当性について述べることにする。

一方 Al_2O_3 , MgO , BeO 中の酸素の自己拡散の活性化エネルギーは多結晶の場合の方が単結晶のそれに比較して多かれ少なかれ、小さいことが報告されている。この理由について検討した報告はない。本節ではこの理由についても簡単に触れることとする。

4.1.1 単結晶、多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_3$ の合成

4-N MgO (マリンクロット製) と 99.5% 純度の TiO_2 (キンダ化学) を原料とし、所定量混合して $1\text{t}/\text{cm}^2$ で成型し、 $1,400^\circ\text{C}$, 1昼夜焼成して多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ を得た。一方、成型体を $1,550^\circ\text{C}$, 2hr 焼成した多結晶を赤外線集中加熱加圧装置を用い、travelling solvent zone melting 法によって単結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ を得た。ちなみに当該単結晶は世界で最初に合成されたものである。単結晶及び多結晶体をおのおの粉碎して、14-16, 48-80, 115-170, 200-280メッシュ粒子を集め、これを拡散実験試料とした。多結晶体のグレン径は約 8.6μ であった。

4.1.2 D_i の算主法とその信頼性

半径 a の球体中での拡散係数 D は Carman-Hall の式から算定される。

$$\frac{Mt}{M_\infty} = (1+\alpha) \left[1 - \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} \text{erfc} \left\{ \frac{3\gamma_1}{\alpha} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \text{erfc} \left\{ -\frac{3\gamma_2}{\alpha} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} \right] \dots\dots\dots (1)$$

ここで Mt , M_∞ は時間 t 及び無限時間での ^{18}O 交換量, $\text{erfc} = \exp z^2 \text{erfc} z$, $\gamma_1 = \frac{1}{2} \left(1 + 4\alpha/3 \right)^{\frac{1}{2}} + 1$, $\gamma_2 = \gamma_1 + 1$, α は体積比である。もし多結晶体で $D_g \cdot \delta$ が D_i に比較して極端に大きい場合には $a = \text{グレン半径}$ として D_i を算定できる。この例を図1に示す。このデータは塩基性炭酸マグネシウムを熱分解して得た MgO 酸素拡散データで、 $a = \text{粒子半径}$ として計算するかぎり、使用した粒子径によって見掛けの D が変化するが、 $a = \text{グレン径}$ とし

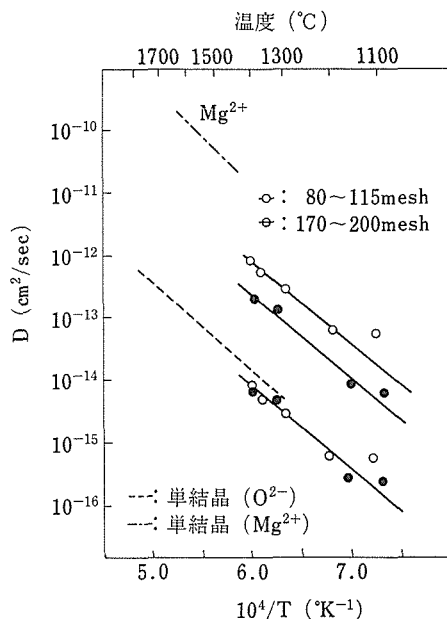


図1 多結晶 MgO の酸素拡散係数
単結晶 MgO の酸素拡散係数 (Oishi と Kingery) と Mg^{2+} 拡散係数 (Lindner と Parfitt) が同時に示されている

て計算すれば使用した粒子の大きさによらず同一の D を与えることを示している。この系では $Dg \cdot \delta \gg D_i$ で a = グレン半径として計算した D は D_i を与える。ちなみに、このようにして計算した D_i

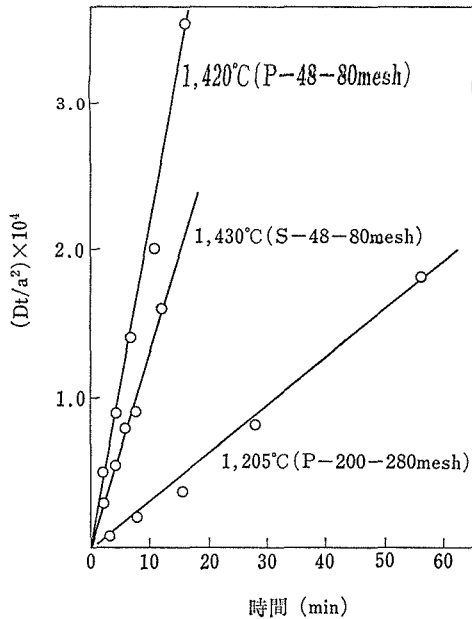


図2 単結晶, 多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の拡散における $Dt/a^2 \sim t$ 点綴 (S: 単結晶, P: 多結晶)

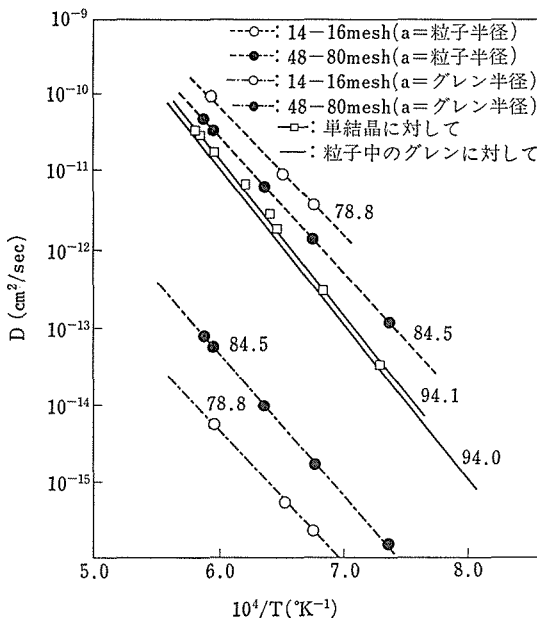


図3 多結晶, 単結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の酸素拡散係数 (図中の数字は活性化エネルギーを示す)

は単結晶 MgO の D_i と一致する。なおこの場合は, Carman-Hall 式は厳密に適用できる。

ところが多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の拡散特性の事情は上記 MgO の場合とは全く異なる。図2は単結晶, 多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の $Dt/a^2 \sim t$ の点綴で, S は単結晶, P は多結晶を示す。単結晶の場合 $Dt/a^2 \sim t$ の点綴は原点を通る直線を示し, 拡散律速で交換が進行することを示している。一方多結晶の場合も直線性を与え, その勾配から見掛けの D を算定することができる。このようにして算定した見掛けの D のアレニウス点綴を図3に示す。図3中白丸は14-16メッシュ粒子を, 黒丸は48-80メッシュ粒子についての結果を, また点線は a = 粒子半径として, 一点鎖線は a = グレン半径として計算した結果を示す。明らかなように, D は使用した粒子の大きさと計算法によって大きく変化する。単なる Carman-Hall 式の適用によって信頼できる D もしくは D_i を計算することは可能ではない。今, このような結果を D 粒子径との関係において再点綴してみよう (図4)。白丸は a = 粒子半径, 黒丸は a = グレン半径として計算した結果を示している。 $\log D \sim \log (\text{粒子径})$ の関係は何れの場合も直線で整理できることに注目しよう。この両直線が十分小さい粒子径まで外挿できるとすれば, 両直線の交点は, その温度での D_i を与

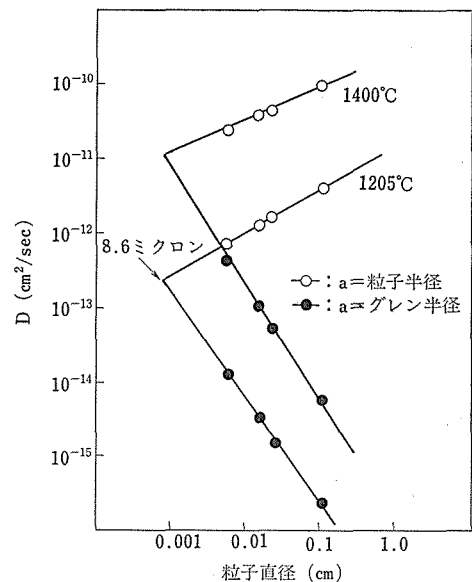


図4 多結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の拡散における見掛けの D と粒子径との関係

えることは明白である。なお、白丸点綴が勾配をもつことは、 $D_g \neq D_i$ を、黒丸点綴が逆の勾配をもつことは $D_g \gg D_i$ をそれぞれ示し、結局当該多結晶中の D_g と D_i との相互関係は $D_g > D_i$ と表現できる。このように D_g が D_i に比べてやや大きい金属酸化物系は当該系のみならず、数多くの系について認め得る。

いずれにしても、このようにして二、三の温度で測定した D_i のアレニウス点綴 (図3中の直線) を与えることができる。このような算定法の妥当性を検討するために、単結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の D_i が測定され、この結果は図3中白四角印によって与えられる。明らかなように、多結晶、単結晶 $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ から測定された D_i はほぼ一致し、 $D_g > D_i$ の一般的多結晶中での D_i の当該測定法は妥当なものと考えられる。

なお図3中、単結晶のEと見掛けのDの点綴から得られる多結晶のEを比較すると、多かれ少なかれ後者が小さい値を示している。その理由は明白で、多結晶の見掛けのEは D_i と D_g の相互寄与の結果と考え得る。したがって緒言で述べたような、 Al_2O_3 , MgO , BeO で多結晶のEが単結晶のそれに比較して小さい事実も、同様の原因によるものと考えられ、これらの多結晶のD及びEは単に見掛けの値に過ぎないと結論できる。いずれにしても、このようなデータは再検討する必要があるだろう。

4.2 構造敏感な MgO の酸素拡散

MgO の単結晶の酸素拡散が extrinsic なものとして報じられてから数10年の年月を経ている。したがって拡散がもし構造敏感性を示すとすれば、製造履歴によって MgO の拡散係数は大きく変化して良いはずである。ところが現在まで拡散の構造敏感性に触れた報告はほとんどない。大石等は製造履歴の異なった Al_2O_3 の酸素拡散を測定し、その有意差を認めていない。拡散が構造敏感性をもつか否かは、拡散研究者にとって重要な問題である。一方 MgO について、クリープ、焼結、粒界グルーピングなどの固相反応の速度過程の解析から間接的に拡散係数が算定されている。この結果をみると、活性化エネルギー約 $60 \sim 130 \text{ kcal/mole}$ にわたり、拡散係数の大きさは約 10^5

桁の差が認められる。この事実が、試料による拡散特性の違いによるものか、焼結を検討した圧粉体の微構造の違いによるものかは定かではない。もし、拡散特性の構造敏感性が極めて小さいものであれば、拡散係数の測定結果をもって、固相反応の動力学的性質を検討する従来の手法は基本から考え直す必要がある。この項では MgO の製造履歴を変えた試料について酸素の拡散特性を測定した結果についてまとめる。いずれにしても拡散特性の構造敏感性は極めて顕著で、固相反応の動力学パラメーターの分散する事実は、拡散特性の違いによることが示唆された。

一方 MgO の酸素拡散については、単結晶について大石、Kingery 等のデータ、多結晶について私共のデータがある。多結晶中での粒界拡散は体積拡散に比較して十分早く、Carman-Hallの式の球体半径 a にグレン半径を与えて計算すると体積拡散係数 D_i が算定でき、この D_i は単結晶について測定した D_i とほぼ一致する。このように粒界拡散が非常に早い場合には、多結晶体の D_i を簡単に求めることができる。この結果については“Introduction to Ceramics”の教科書に採用されて、多結晶体の拡散特性測定のスタンドラードになっている。ところが、多結晶データを更に詳細に検討すると、 $a = \text{グレン径}$ を与えて D_i を測定する手法は MgO 多結晶について厳密にはあてはまらないことが次第に判明し、これについての refinement が要請された。

4.2.1 MgO 多結晶拡散データの精密化

多結晶 MgO は塩基性炭酸マグネシウムを $1,000^\circ\text{C}$ で熱分解して得た。このものを静水圧下で加圧成型し、 $1,400^\circ\text{C}$ で 12hr、1 昼夜焼結したのち、粉碎して 14-16, 48-80, 115-170, 200-270 メッシュ粒子を得、これを拡散試料とした。各メッシュ試料について、 $a = \text{粒子半径}$ にとって計算した見掛けのDのアレニウス点綴の一例を図5に示す。明らかなように、見掛けのDは使用した粒子の大きさに依存して変化する。なお、ここには示さなかったが、 $a = \text{グレン半径}$ として計算した場合は、 $a = \text{粒子半径}$ とした場合とはまた異なった見掛けDの値となった。いずれにしても、拡散係数の値は、計算法、粒子の大きさによって変化する、このままではどうにもならない状態になっている。

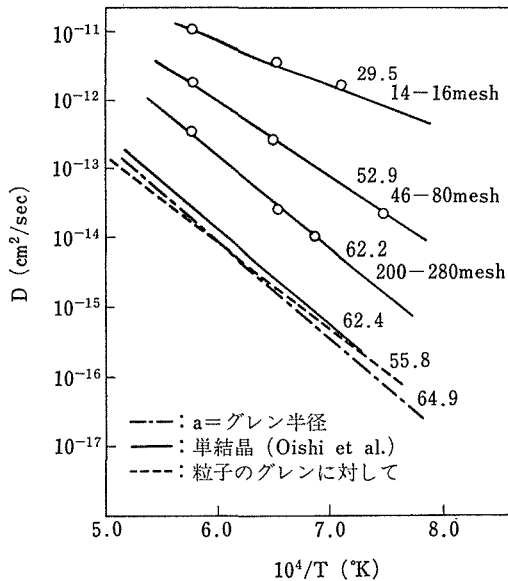


図5 多結晶 MgO の a =粒子半径とした場合の D と、粒子中の単結晶グレに対して D

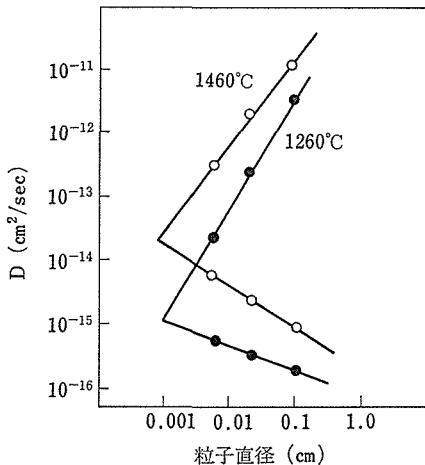


図6 a =グレ半径, a =粒子半径として計算した D ~粒子径

図5のデータを、横軸に粒子直径、縦軸に見掛け D をとって再点綴することができる(図6)。明らかなように、いづれのデータ点も直線によって整理することができる。左下がりの直線は a =粒子半径として計算したデータで、もしこの直線が横軸に平行であるとすれば、 $D_g = D_i$ と考えてよいから、この場合の結果は $D_g > D_i$ を示唆するものと受けとることができる。一方左上りのデータは a =グレ半径として計算した結果で、もしこ

の直線が横軸と平行であれば、 a =グレ半径を与えた場合に D_i を計算できる程度に D_g は D_i よりも大きい($D_g \gg D_i$ と記す)ことを示すから、この場合の結果は $D_g \geq D_i$ を示すものと考えられる。二つの結果を総括すると両拡散係数の相対値は定性的に $D_g > D_i$ と示すことができる。このような傾向を示す金属酸化物は極めて多い。この図5において両直線がほとほとの粒子直径値まで外挿できるとすれば、両直線の交叉点が多結晶の D_i を与える。この考え方の妥当性は4.1において示されている。このようにして二、三の温度で測定した多結晶 MgO の D_i のアレニウス点綴を再び図5に与える。この活性化エネルギーは64.9kcal/mole で、単結晶MgOの62.4kcal/mole と実験誤差の範囲で一致するとみなすことができる。なお、以前 a =グレ半径として計算したデータの活性化エネルギーは55.6kcal/mole で、この値は単結晶のデータとはかなり異なっていることに注目されたい。一方、これらの多結晶データの拡散係数の大きさは単結晶のそれと大きく変わらない。これは偶発的な事実か否かについては、まもなく説明することとする。

次に高純度 MgO 多結晶(99.99%純度)の拡散特性について触れることとする。図7に見掛けの D と粒子直径との関係を示す。なおこのデータは便宜上 a に一定値を与えて計算した結果で、これは a =グレ半径として計算した結果に対応している。この場合は塩基性炭酸マグネシウムを熱分解して得た多結晶 MgO の場合とは対象的で、粒子直径に対する見掛け D の依存性は認められず、したがってこのデータそのままがほぼ D_i に対応することになる。

このようにして計算された D_i のアレニウス点

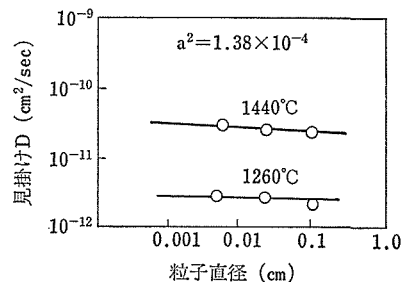


図7 99.99%純度 MgO
 a =一定値とした D の値

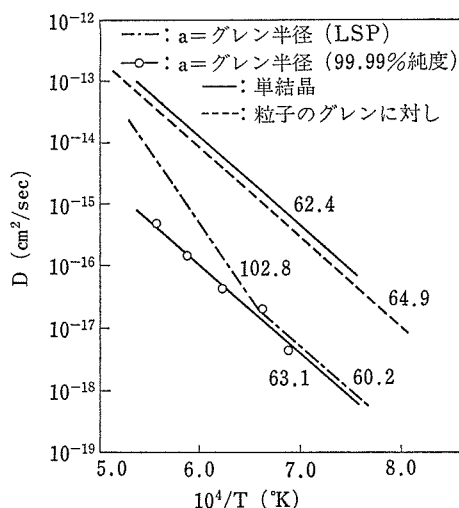


図8 単結晶，多結晶（高純度，不純，完全焼結，不完全焼結試料）の D

綴を図8に示す。これらの結果から MgO は製造履歴によって拡散係数の大きさは約2桁の範囲にわたって分散することがわかる。同時に塩基性炭酸マグネシウムを熱分解して得た多結晶 MgO の D_i が単結晶の D_i と近い値にある事実は単に偶発的なものと考えて良い。他に $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCl_2 を熱分解して得た単結晶 MgO ，タテホ化学及びアメリカ MRC の単結晶 MgO について酸素拡散係数が測定されたが，いずれもその大きさは大幅に変化し，構造敏感性を示した。

次にこのような構造敏感性の原因の因ってきたところはどのようなものであるかを考えてみよう。これらの試料についての Si^{4+} , Fe^{3+} , Ag^+ , Na^+ , B , Ca^{2+} を化学分析もしくは分光分析の結果から，試料による一価カチオンの変化は比較的少なく， Si^{4+} の試料による変化が極めて顕著であることが注目された。しかも Si^{4+} の含量が多くなるほど，拡散係数が増大する傾向をもつ。この場合その活性化エネルギーは試料によらずほぼ一定であった。 MgO に一価カチオンが固溶置換されれば，酸素空孔の発生をみることは単純な欠陥平衡式によって説明される。しかしもし Si^{4+} の含量の増大に伴って酸素空孔が増大するとすれば，これは従来のどのような思想によっても説明できない。6. において BaTiO_3 に高原子価の La^{3+} などの希土類を添加した場合に化学結合強度が減少して，高

温でこのものを熱処理した場合酸素空孔を発生しやすくなる事実を合理的に示した。 MgO-Si^{4+} 系の場合もこの思想を適用することは妥当と思われる。すなわち Si^{4+} の添加によって $(\text{Si}^{4+}\text{Mg}^{2+}\square)\text{O}$ のように陽イオン空孔を生成し，その結果，高温で熱処理した場合非平衡的に酸素空孔を生成するだろう。ここで非平衡的の意は一度酸素空孔を高温熱処理によって生成した場合，この試料を低温に置いた場合でも酸素空孔の消滅が非常に起りにくいことをいっている。何故このような非平衡的酸素空孔が安定に存在するかについての詳細は別の機会に触れることとする。

図8には更に塩基性炭酸マグネシウムを1,000℃で熱分解して MgO を得，その圧粉体を比較的低温で焼成した場合の酸素の拡散係数を一点鎖線で示している。この場合の酸素の拡散特性は極めて異常で，ある温度から拡散が容易に進行する状況が認められる。これは，当該温度から，遊離していた Si^{4+} がホストに固溶し始め，その結果酸素空孔が拡散焼鈍過程で生成するものと考ええると，前述した考え方と一致させることができる。この場合の拡散係数のレベルは，塩基性炭酸マグを極めて高温で焼結した場合の D_i のレベルを越えることはない事実から，前述した思想は妥当なものかも知れない。このような Si^{4+} の固溶過程での拡散の高い活性化エネルギー（約100kcal/mole）に注目することは重要である。従来固相反応（焼結，クリープなど）の速度過程から間接に測定される拡散の活性化エネルギーは，100kcal/mole あたりになる場合が多い。この値は酸素の自己拡散の約60kcal/mole， Mg の自己拡散の約75kcal/mole に比較してかなり大きな値で，私共は，圧粉体中で遊離して存在する Si^{4+} が高温焼結過程で固溶し，その結果酸素空孔が生成する場合の活性化エネルギーと考えている。

4.3 MgO 中の酸素拡散における Si^{4+} 添加効果

MgO 中の酸素の自己拡散が実用温度範囲で，extrinsic な領域¹⁾にある以上， MgO 中の各種不純物の拡散に対する影響が考えられ，また拡散現象に支配されるような焼結等の固相反応もまた不純物の量，種類等の差異で反応性が敏感に変化^{2,3)}

表 1

記 号	試 料	焼 結 条 件	生嵩密度	焼結体嵩密度
A-MgO	*小宗—MgO, 無添加	1,400℃, 20時間, 空気中	—	—
B-MgO	小宗—MgO, Si ⁴⁺ 0.3 atomic %	1,400℃, 20時間, 空気中	1.42	3.39
C-MgO	小宗—MgO, Si ⁴⁺ 2.0 atomic %	1,400℃, 20時間, 空気中	1.48	3.35
D-MgO	小宗—MgO, Si ⁴⁺ 0.3 atomic %	1,200℃, 10時間, 空気中	1.42	3.09
E-MgO	**高純度 MgO, 無添加	1,400℃, 20時間, 空気中	1.45	3.33
F-MgO	高純度 MgO, Si ⁴⁺ 0.3 atomic %	1,400℃, 20時間, 空気中	1.46	3.40
Mg ₂ SiO ₄	高純度 MgO+SiO ₂ 粉末→Mg ₂ SiO ₄	1,400℃, 72時間, 空気中	1.34	2.69

* 小宗 MgO は小宗化学製の塩基性炭酸マグネシウム由来のもの

** 高純度 MgO は高純度化学研究所製の金属マグネシウムを硝酸に溶解しアンモニア水で Mg(OH)₂ として沈殿させ仮焼したもの

する。それゆえ、拡散そのもののみならず固相反応の立場からみても、酸素拡散に対する添加物の効果を検討することは必須のことと思われる。

マグネシア粉末は少量の SiO₂ (0.3 atomic % 程度) を含む場合、よい焼結性を示すことが知られている。しかし、このような現象が、この反応で律速と考えられる酸素の拡散の実験を通して論じられた例はない。

4.3.1 実験方法

実験に使用した試料は以下(表1)に示すような多結晶焼結体である。各焼結体をメノウ乳鉢で粹砕しメッシュにふるいわけて拡散試料とした。酸素の拡散実験は、気相—固相交換法を用いた。この場合、気相に5~20%の酸素の安定同位体 ¹⁸O を含んだ酸素を用い、この気相中の ¹⁶O/¹⁸O 比を質量分析計で測定し、その減少量速度から拡散

係数を式(1)⁴⁾に基づいて算定した。

4.3.2 1,400℃焼結試料の体積拡散係数

図9に、A-MgO(無添加)、B-MgO(0.3 atomic % Si⁴⁺ 添加)、C-MgO (2.0 atomic % Si⁴⁺ 添加)、E-MgO (無添加) についての拡散係数の実験結果を、温度の逆数に対して示した。この拡散係数は、4.1で述べた方法で粒界拡散の影響を除いた体積拡散係数である。これらの試料はそれぞれ式(2)で示されるような温度依存性を示した。

$$\text{A-MgO : } D = 4.5 \times 10^{-11} \exp \left(-\frac{60,200}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{sec} \cdots \cdots (2)$$

$$\text{B-MgO : } D = 4.5 \times 10^{-5} \exp \left(-\frac{70,400}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{sec} \cdots \cdots (3)$$

$$\text{C-MgO : } D = 3.5 \times 10^{-3} \exp \left(-\frac{82,400}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{sec} \cdots \cdots (4)$$

$$\text{E-MgO : } D = 1.3 \times 10^{-7} \exp \left(-\frac{64,400}{RT} \right) \text{ cm}^2/\text{sec} \cdots \cdots (5)$$

なお F-MgO (E-MgO に 0.3 atomic % Si⁴⁺ 加えたもの) は、A-MgO とほぼ同じ値の拡散係数をもっている。

A-, B-MgO を比較する限り、Si⁴⁺ の体積拡散係数への影響は小さいように見えるが、小宗の塩基性炭酸マグネシウムより純度のよい高純度化学製の金属マグネシウムを出発原料とした場合、無添加の E-MgO はほぼ一桁小さい値をもっており、F-MgO は“小宗”由来試料と同じ値をとっている。この事実から、無添加の“小宗マグネシア” A-MgO が大きい拡散係数を持つのは、A-MgO 中の不純物に原因することが示唆され、MgO が extrinsic な領域である以上、この考え方に矛盾はない。以上、Si⁴⁺ イオンが MgO に添加

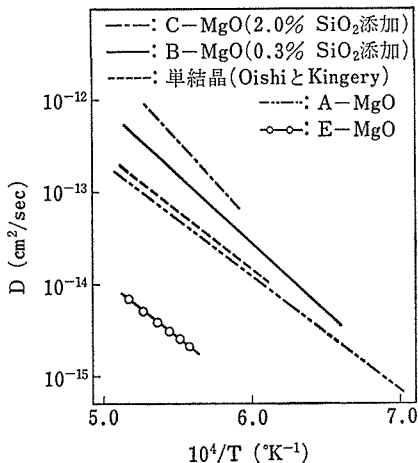


図9 “純粋” 及び Si⁴⁺ 添加 MgO の拡散係数の 1/T に対する関係

されることによって酸素の拡散が容易になると結論することができるが、これは従来考えられていた欠陥平衡の理論では考えられない。その機構について4.2で述べた。

4.3.3 1,200℃で焼結した試料の拡散特性

焼結途上の純粋な MgO において、焼結後とはまったく異なった酸素の拡散特性が見出された⁵⁾が、 Si^{4+} 添加試料においても、低温焼結(1,200℃)試料 D-MgO は、1,400℃焼結の MgO とは異なった拡散特性をもっている。図10に Dt/a^2 対 t (分)

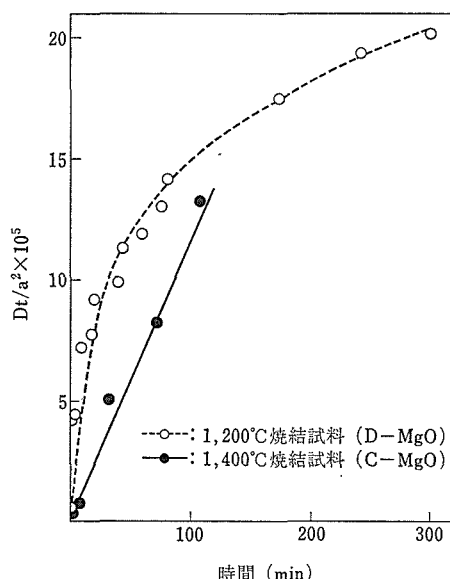


図10 Dt/a^2 と t との関係

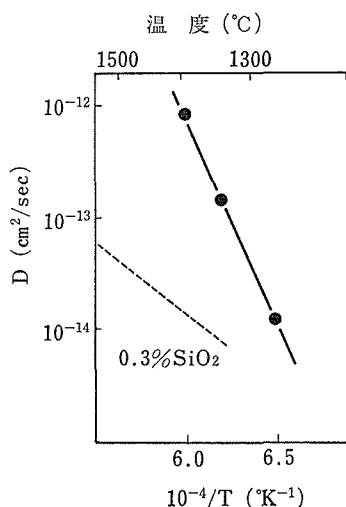


図11 初期易拡散層の見掛けの拡散係数

のグラフを示したが、1,400℃焼結のC-MgOではよい直線性を示しており、実験時間内で拡散係数は一定であるが、一方D-MgOにおいては、初期(5~15分)に鋭い立ち上がりがあり、その後 Dt/a^2 は緩やかに増加する。この初期の易拡散層の見掛けの拡散係数は図11のようになったが、この温度依存性は式(6)で与えられる

$$D = 3.7 \times 10^8 (-158, 200/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \dots \dots (6)$$

この拡散係数は、従来のものより、1桁~2桁大きな値で、活性化エネルギーも倍以上の値をもっており、 Si^{4+} イオンを添加したときの易焼結性と大きな関係をもっていると思われる。なおこのように算定されたDは全く見掛けのもので、今後正確な拡散モデルに基づいて再計算される予定である。

4.3.4 粒界拡散

MgO においては、粒界が高速拡散路である以上^{6,7)}、多結晶体 MgO 中の酸素の拡散係数を測定する場合、粒界の効果を無視することはできない。

メッシュ値の半径を式(1)に代入して得られる拡散係数は、粒界拡散からの寄与があり、見掛けの値 (D_a) として実際の体積拡散係数 (D_i) よりも一般に大きな値をとる。仮に、粒界拡散が著しく早く、粒界の ^{18}O の濃度と気相のそれとが近似的に等しいとみなし得れば、式(1)の a にグレンの半

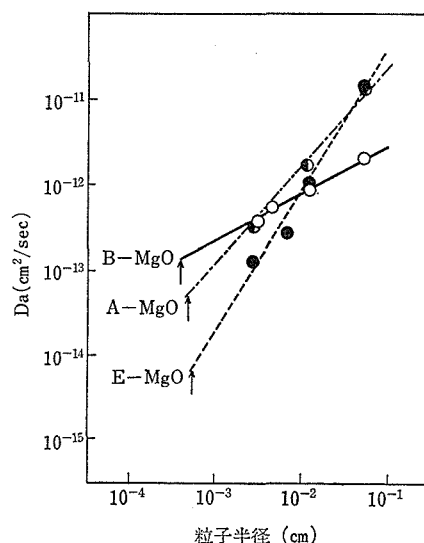


図12 見掛けの拡散係数 (D_a) の粒径依存性 [矢印の位置が体積拡散係数 (D_i)]

径を代入したものが D_i になる。逆に粒界拡散が体積拡散と等しければ、メッシュ値の半径を代入したものが D_i になる。実際には、多くの酸化物は上記二つの極端カテゴリーの中間に入る。図12は、それぞれA-, B-, E-MgO の測定結果にメッシュからの半径を代入して算出した見掛けの拡散係数を縦軸にとり、その半径を横軸にとったものである。粒径に対して正の傾きをもつのは、粒径が大きくなるほど粒界の効果が大きくなるからである。また、矢印で示した値はグレ半径に対応しており D_i を与える。この3者のうちB-MgOの勾配が著しく緩やかであるのは、粒界拡散が著しく小さいことを示している。この粒界拡散係数の減少は、粒界の構造の変化に対応している。実際EPMAの分析(図13)では粒界に Si^{4+} イオンが偏析しており、純粋の MgO と粒界の性質を異にしている。なお、MgO 量は十分過剰であるから、粒界は Forsterite 様の構造をもつと考えられ、実際 C-MgO ではX線で同定されており、赤外吸収(図14)からも予測された。実際に Forsterite 中の拡散係数を測定した結果が図15である。図15より明りょうなように、Forsterite 中の酸素の拡散係数は B-MgO よりはるかに低く、活性化エネルギーも大であることから、 Si^{4+} イオンが粒界に析出して Forsterite 様の構造をつくり、その結果酸素の粒界拡散が B-MgO では遅くなると考えられ

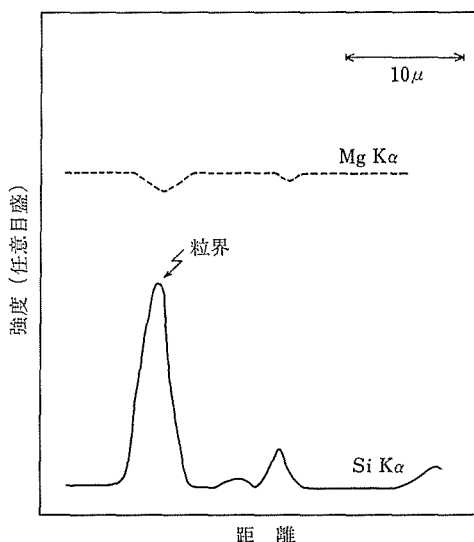


図13 粒界付近で EPMA のによる元素分析

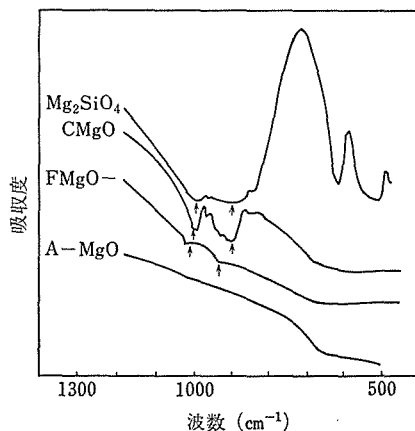


図14 赤外吸収 (KBr法) による観察
(矢印位置の吸収が Forsterite の吸収)

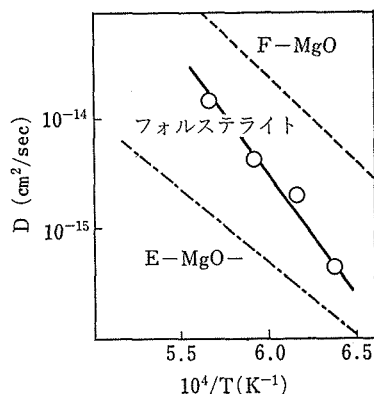


図15 フォルステライトの拡散係数

る。以上のことをまとめると、MgO に Si^{4+} イオンを添加すると粒界拡散は遅くなるが、体積拡散は早くなり、また低温焼結では易拡散層が認められた。

4.4 MgO中の酸素拡散におけるアルカリ金属の添加効果

一価金属のうち Li^+ (特に LiF の形) は MgO の焼結を促進させるが、一方 Na^+ では焼結を阻害する^{2,3)}。このことを酸素拡散の立場から検討してみた。

4.4.1 焼結特性

出発物質は関東化学特製の特級 $Mg(OH)_2$ を用いた。この原料に、 $LiOH$ 及び $NaOH$ 溶液を計算量湿式で混合し、蒸発乾固した後、 $900^\circ C$, 2hr 仮焼した。得られた MgO を $2t/cm^2$ の静水圧のも

とでペレットに成形し, 1,400℃, 20hr 空气中で焼結した. Li, Na の分析は原子吸光法を用いた. 900℃ 仮焼においては, ほとんど計算量の Na^+ , Li^+ を見出したが, 焼結後は大部分のアルカリ金属が揮発し, 特に Na^+ の揮発が顕著であった.

図16に到達密度と添加量との関係を示した. Li は 0.3~0.5 atomic % 添加で最大を示し, Na^+ は単調減少を示している. 図17に, 式(7)³⁾ で求めた生嵩比重の項を含む値 K

$$K = \frac{1/\sqrt[3]{d_p} - 1/\sqrt[3]{d_F}}{1/\sqrt[3]{d_p} - 1/\sqrt[3]{d_T}} \dots\dots\dots (7)$$

d_p : 生嵩密度 d_F : 焼結後の密度 d_T : 真密度と添加量との関係掲げた. この場合も, Li^+ は 0.3~0.5 atomic % 添加に最大値を持ち, Na^+ は

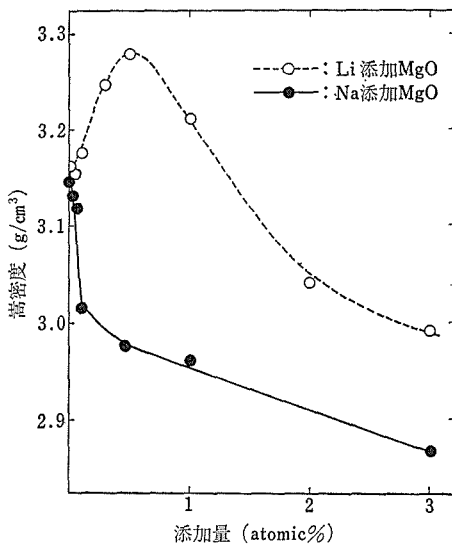


図16 Li^+ 及び Na^+ 添加試料の焼結後の嵩密度

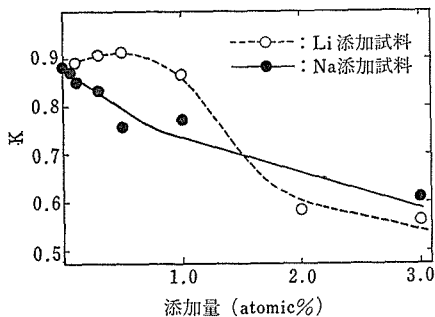


図17 Li^+ 及び Na^+ 添加試料の K 値

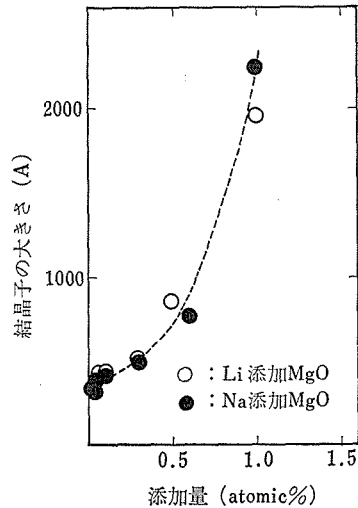


図18 Li^+ , Na^+ 添加試料の結晶子の大きさ

単調減少を示している. またX線からの結晶子の大きさと添加量との関係を図18に示した. ここでは, Li^+ と Na^+ 添加の場合とも, まったく同じ結果が得られた.

4.4.2 拡散特性

これら各試料について 1,400℃ で酸素の拡散係数を測定した. 図19がその測定結果の一例であ

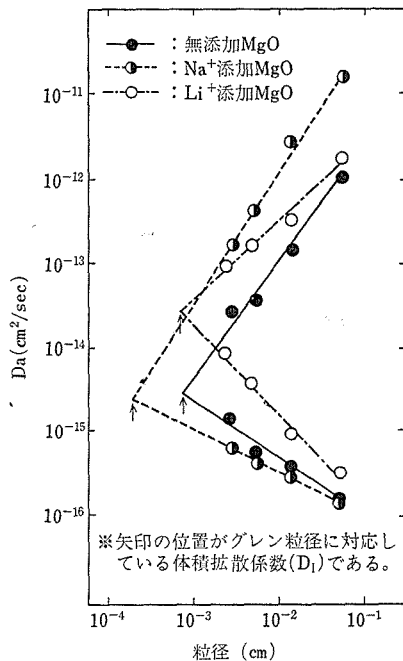


図19 無添加, Li^+ , Na^+ 添加 MgO の見掛けの拡散係数 (D_a) の粒径依存性と体積拡散係数 (D_v)

表 2

試 料	仮 焼 時 濃 度	焼 結 後 濃 度	1, 400℃における拡散係数
無添加 MgO	0.012 atomic % Na ⁺	—	2.9×10^{-15}
Na 添加 MgO	3.0 atomic % Na ⁺	0.008 atomic % Na ⁺	2.5×10^{-15}
Li 添加 MgO-1	0.01 atomic % Li ⁺	0.004 atomic % Li ⁺	7.2×10^{-15}
Li 添加 MgO-2	0.05 atomic % Li ⁺	0.008 atomic % Li ⁺	1.6×10^{-14}
Li 添加 MgO-3	0.1 atomic % Li ⁺	0.018 atomic % Li ⁺	1.9×10^{-14}
Li 添加 MgO-4	0.3 atomic % Li ⁺	0.020 atomic % Li ⁺	2.9×10^{-14}

る。Na⁺を0.008 atomic %添加した試料の拡散係数は、無添加の撰散係数とまったく一致した。一方、0.02 atomic % Li⁺を含む試料では、1桁無添加試料より大きな値を示している。表2にみるように、Li⁺の場合0.004 atomic %添加程度でも効果があることを考慮すると、Na⁺添加の場合はその大部分は粒界に存在し固溶し得ないものと思われる。(無添加物は5ppm以下のNa⁺を含んでいる)一方、Li⁺の場合添加量が増加するにつれて、Dは増加する傾向(表2)を示しているが、粒界拡散は相対的には遅くなっている。以上のことを考慮すれば、Li⁺、Na⁺とも、仮焼時に粒成長し、焼結を阻害する傾向をもつが、Li⁺添加の場合、ある添加量までMgOに固溶することによって拡散係数が大きくなり、焼結を促進しており、この両方の効果の総合的な作用で0.3%付近に最大値をもつと考えられる。一方、Na⁺は、MgOの格子中に固溶し得ないため、促進効果を持たず単調減少の傾向を示すと結論してよい。

4.5 MgO-Fe³⁺系の拡散

セラミック研究においてMgO-Fe₂O₃系ぐらいいろいろな角度から検討された系は少ない。しかし、この系の固相反応、構造についてのよりよい理解のためには、自己拡散係数の測定は必須のものであるといえる。不幸にして、これらの実測データの報告はなされていない。私共はMgOに種々の原子価をもつ不純物を添加した場合の酸素の自己拡散係数を測定してきたが、この項ではFe³⁺添加効果についての結果を要約する。Ca²⁺、Na⁺、Si⁴⁺などの不純物は、原子価変化は期待できないが、Fe³⁺の場合は典型的な遷移金属で自在にFe³⁺⇌Fe²⁺の変化が起り、したがってこの系を通して遷移金属一般についての添加の役割を明らかにしようとするものである。

一方MgOの拡散は4.2で述べたようにextrinsicな領域に属し、微量の不純物の存在によって拡散係数が変化する。このようないわば構造敏感な拡散の原因を明確にするためにも積極的に不純物を添加した場合の拡散特性を検討することは重要と思われる。更に固体の欠陥構造を詳細に検討するためのもっとも敏感な測定法として自己拡散係数の測定をあげることができる。例えばMgOにSi⁴⁺を添加した場合、ホストへの固溶量は極微であって格子定数の変化は相当精密なX線回折法によっても可能ではないが、自己拡散係数の変化は十分大きい事実を挙げることができる。いずれにしても、ほんのわずかの構造変化が起り得るか否かが研究の出発点になる場合、自己拡散係数の測定は好個の手段といえることができる。

4.5.1 Fe³⁺添加MgOの酸素拡散特性

0.3% Fe³⁺添加試料、1.0% Fe³⁺添加試料を調製し、その圧粉体を1,350℃で一昼夜焼結したのち粉碎し、48-80, 60-80, 80-115, 115-200各mesh及び0.5~1.0, 1.0~2.0cm径の粒子を得、これを拡散試料とした。図20には0.3% Fe³⁺添加試料について、a=粒子半径として計算した場合の見掛けの、及びa=一定値を与えた場合の見掛けDを示した。左下りの白丸は前者で、このような勾配をもつ事実が定性的にD_g>D_iを示す。左上りの黒丸は後者の結果で、このような勾配をもつ事実はD_g≥D_iを示す。いづれにしてもこの系では、aにグレン半径を与えることによってD_iを計算できるほどD_gは大きくもなく、またD_g=D_iでもない事実を示している。図20で注目すべきことは白丸のデータの左下りの程度は高温ほど顕著であることである。一般に、D_g/D_iは高温ほど小さくなるはずである。これはこれらの拡散の活性化エネルギー(E_g, E_i)がE_g<E_iの関係にあるからである。図20の結果では高温ほどD_g/

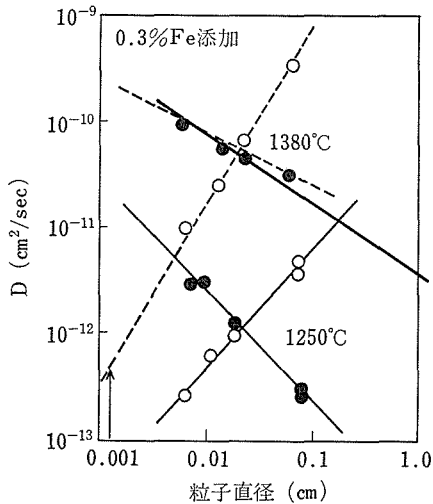


図20 0.3% Fe 添加 MgO の D ～粒子直径との関係

D_i の相対値が小さくなることを示唆している。勿論粒界の厚さ δ_i が高温になるにつれて厚くなることによる場合も想定し得る。もし δ がこの温度範囲でほぼ一定であるとすれば、高温で Dg の値が大きくなるような粒界構造の変化が期待できる。

図20の白丸は直線によって点綴可能でこの直線を粒子直径＝グレン径のところまで補外できるとすれば、その値はこの多結晶での、その温度での D_i を与える、1.0% Fe^{3+} 添加試料についての同じような解析結果を図21に示す。いずれにしてもこのようにして求めた D_i のアレニウス点綴を図22に示す。同時に無添加単結晶 MgO の拡散特性

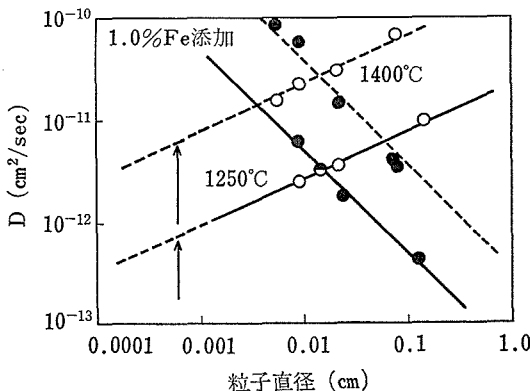


図21 1.0% Fe 添加 MgO の D ～mesh 粒子直径との関係

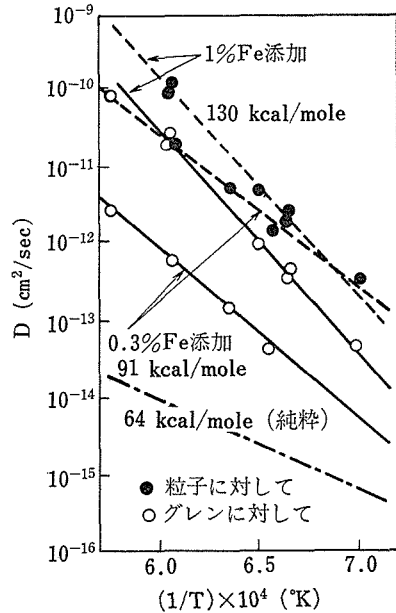


図22 0.3%, 0.1% Fe 添加 MgO の見掛け及び体積拡散係数

を示している。 Fe^{3+} の添加量とともに D_i と E は増加する。

以上の結果は、基本的には $BaTiO_3-La^{3+}$ 系, $MgFe_2O_4-Ti^{4+}$ 系, $MgO-Si^{4+}$ と同じように説明できる。すなわち Fe^{3+} の固溶によって低温では陽イオン欠陥を生成し、高温になると $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ に伴って酸素空孔を生成するものと考えられる。

4.5.2 クリープ特性

4.5.1 での拡散係数の決定によって従来の反応性、物性研究に大きな役割を与えることになるはずである。その典型的例を示すこととする。Temper⁸⁾ 等は Fe^{3+} 添加量 0.05～5.3%, stress 26～270 kg/cm², 温度 1,250～1,450°C, 酸素分圧 1～10⁻⁹ atm 範囲で MgO の定常クリープを詳細に検討し、この分野での仕事として代表的なものとなっている。クリープ速度 $\dot{\epsilon} = J_0 a^N$ における N は $=1.0$ で、この実験条件下で粘性クリープとみなし得る図23は 2.65% Fe^{3+} を添加した場合のクリープ速度の P_{O_2} 依存性を示し、 $P_{O_2} \leq 10^{-2}$ atm ではクリープ速度は P_{O_2} に敏感に変化するが、 $P_{O_2} \geq 10^{-2}$ atm ではクリープ速度は P_{O_2} に比較的鈍感になる。 Fe^{3+} 添加量が少なくなればこの“鈍感な領域”は消滅し、 Fe^{3+} 添加量が 2.65% 以上にな

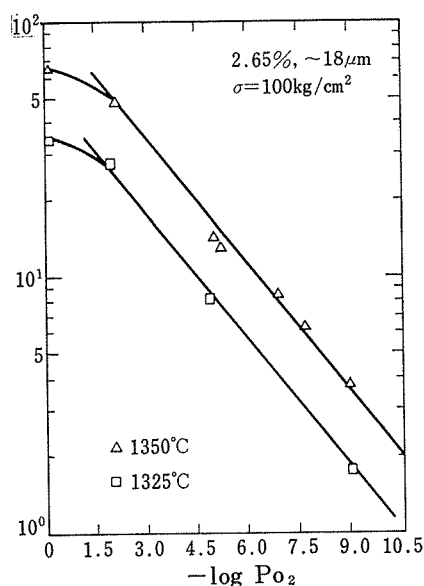


図23 2.65% Fe 添加 MgO のクリープ速度の P_{O_2} 分圧依存性

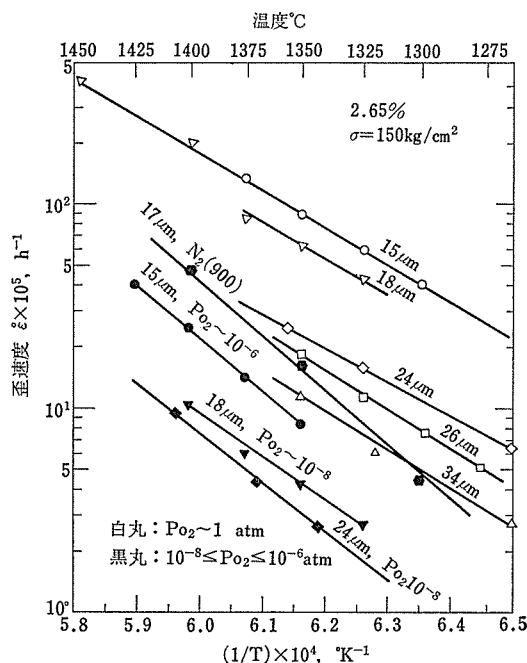


図24 2.65% Fe 添加 MgO の酸化、還元雰囲気でのクリープ速度～温度との関係

ると鈍感な範囲は更に低い P_{O_2} 側にまで延長される。各領域でのクリープ速度の温度依存性の一例を図24に示す。0.53% Fe^{3+} 添加試料のクリープの活性化エネルギーは P_{O_2} に関係なく 115～135

kcal/mole, 2.65, 5.3% Fe 添加試料では高 P_{O_2} で 73～86 kcal/mole, 低 P_{O_2} で 96～121 kcal/mole である。一方クリープ速度はグレンの大きさに $\sum_{i=1}^{\infty} (GS)^{-m}$ の形で依存している。いずれの添加濃度でも、クリープ速度は P_{O_2} の減少とともに減少する領域があり、 P_{O_2} が減少すれば Fe^{3+} 濃度が減少し、したがって陽イオン空孔が減少すると考え、拡散クリープは Mg イオンの拡散律速として進行するとしている。この仮定に基づき、Nabarro-Herring 式から Mg の体積拡散を算定している(図25)。このデータと拡散データとの類似性は顕著で、酸素の拡散律速として進行することが示唆される。Mg の自己拡散の活性化エネルギーが Temper のクリープ実験の活性化エネルギーとかなり異なっていることも上記示唆が正しいものと考えられる。一方 P_{O_2} 分圧に鈍感な、低いクリープ活性化エネルギーの領域は、酸素の粒界拡散が律速であるとした Temper 等の考え方は、前記酸素拡散データと矛盾しない。すなわち、 Fe^{3+} 添加

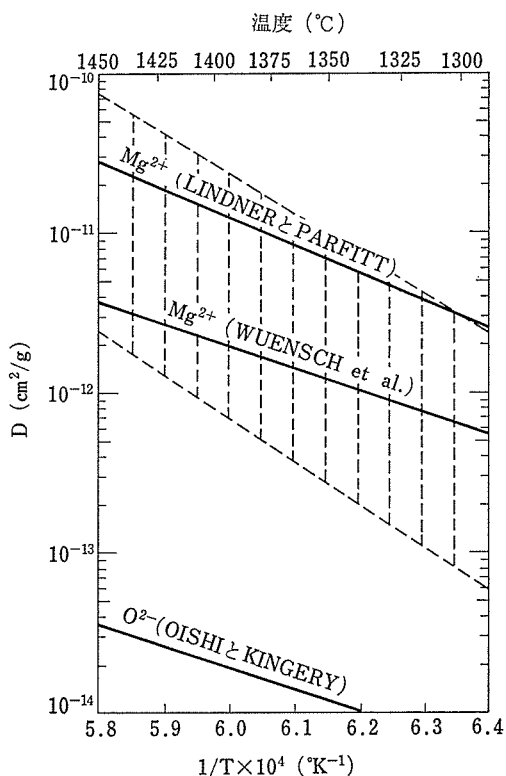


図25 Nabarro-Herring 式から計算した Mg 体積拡散係数

量の増大とともに Po_2 に鈍感なクリープ速度領域（低い活性化エネルギー領域）は低 Po_2 側に広がるが、これは Fe^{3+} 添加量の増大とともに粒界拡散律速的になるとした前結果と一致している。また高い Po_2 領域でのクリープ速度がグレンの大きさが大きいほど減少するとして Temper の結果は、グレンの大きさが大きいほど一定の添加量でも粒界に濃縮する Fe^{3+} 量の増加し、したがって粒界拡散が遅くなることと良い対応を示している。

参 考 文 献

- 1) Y. Oishi and W. D. Kingery: J. Chem. Phys. **33** 905 (1960)
- 2) J. W. Nelson and I. B. Cutler: J. Am. Ceram. Soc. **41** 406 (1958)
- 3) G. K. Layden and M. C. Mcquarrie: J. Am. Ceram. Soc. **42** 89 (1959)
- 4) P. C. Carman and R. A. W. Haul: Proc. Roy. Soc. **222 A** 109 (1954)
- 5) S. Shirasaki and, M. Hama: Chem. Phys. Letters **20** 361 (1973)
- 6) H. Hashimoto, M. Hama and S. Shirasake: J. Appl. Phys. **43** 4828 (1972)
- 7) D. R. McKenzie et al.: J. Am. Ceram. Soc. **54** 188 (1971)
- 8) R. T. Temper and R. A. Geddings, J. D. Hodge and R. S. Gordon: J. Am. Ceram. Soc. **57** 421 (1974)

5. MgO の水和・溶融に関する研究

5.1 MgO の水和過程

マグネシアの湿分に対する反応性，すなわち，マグネシア焼結体並びに電融マグネシアの水和性は，これらの材料を使用するうえでの一つの重要な問題である．ここでは，マグネシアの水和過程についてより深く知るために行った研究結果^{1,2)}について述べる．

一般にマグネシア焼結体の水和条件，すなわち，水和温度，蒸気圧を一定として，水和増量率を縦軸に，水和時間を横軸によると，水和増量率の増加速度は水和の初期に比較して，消化がある程度進行したのちのほうが大きくなる．いわゆる，シグモイダルな関係が認められる．このように，水和増量率の時間変化がシグモイダルな曲線になる理由については，水和反応の進行に伴い，焼結体粒子が崩壊し細分化するためとみられている³⁾．この粒子の細分化は粉化とも呼ばれる現象であり，この粉化の過程が存在するために，マグネシアクリンカーなどのマグネシア焼結体の水和過程を定量的に解析することは非常に困難とみられている．

マグネシアの水和反応機構を求めた従来の報告をみると，粉化の影響を少なくする意味から，試料として，マグネシアの細い粒子を用いたものが多い．従来求められたマグネシアの水和機構につ

いてみると，その水和の速度が一次式で示されるとするもの，マグネシア粒子の表面積に比例するとするもの^{4,5)}，マグネシア粒子中に存在する気孔の表面積に比例するとするもの³⁾，水蒸気がマグネシアのマイクロポア中で液化して，この液化した水により水和が行われるとするもの，あるいは消化率は $1 - \exp(-kt^{3/2})$ に従う⁶⁾ などの報告がある．

試料は表1に示すマグネシアクリンカー及び電融マグネシアを用いた．マグネシアクリンカーは，いわゆる高純度マグネシアクリンカーのなかから，CaO と SiO₂ の組成比が2以上のものとCaO と SiO₂ の組成比が1のものを選択した．電融マグネシアは，その粒子のほとんどが透明な立方体で，マグネシアのへき開面である(100)面で囲まれた単結晶とみなせるものであった．マグネシアクリンカーはフレッツミルで粉碎したのちふるいわけし，おのおの 3.36~2.00mm の部分を試料とした．更に，水和実験に用いたオートクレーブ装置は，試料を入れた容器に液体の水が侵入しないように設計したものをを用いた．これは，マグネシアの水和は水中と蒸気中とは著しく異なるためである．すなわち，試料容器へ液体の水の不規則な侵入がある場合には，得られたデータの信頼性が乏しくなり，有益な情報が引出せないことが報告されている⁷⁾．この実験では，試料の水和が水蒸気のみで行われるように留意した．

表1 試料の化学組成と物理的諸性質

試料 No.	1	2	3
	マグネシア クリンカー	マグネシア クリンカー	電融マグ ネシア
化学組成	(%)		
MgO	97.8	97.8	99.8
CaO	1.3	0.9	0.03
SiO ₂	0.4	0.9	0.03
Fe ₂ O ₃	0.1	0.1	0.02
Al ₂ O ₃	0.1	0.1	0.04
B ₂ O ₃	0.1	0.1	
物理的諸性質			
嵩比重	3.39	3.31	
見掛気孔率	1.42	1.09	

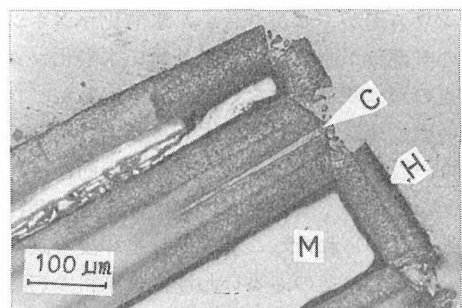


図1 消化した電融マグネシアの切断面
M：マグネシア，H：水酸化マグネシウム層，C：亀裂

図1に電融マグネシアの水和後試料の破断面を反射顕微鏡で観察した結果を示す。図1では、マグネシアの(100)面の上に、ほぼ均一な厚さの水酸化マグネシウムの層が生成しているのが認められた。しかも、この水酸化マグネシウムの層には、その角の部分にはっきりとした空間が残されている。このことから、電融マグネシアの水和は、粒子の表面で水酸化マグネシウムが生成し、この水酸化マグネシウムが層に成長する場合、マグネシアから水酸化マグネシウムを生成する際の約2.2倍に及ぶ体積膨張をマグネシアの(100)面に垂直な方向の成長に変換する過程の存在を推定した。更に図1には、恐らく表面上の欠陥によると思われるが、その欠陥部分から水和が起り、その水和に伴う体積膨張によって、マグネシアの粒子が楔の作用と同様の作用を受け、亀裂がしだいに電融マグネシア粒子の内部に進行し、電融マグネシアの粒子が粉化してゆく過程とみられる現象が認められる。マグネシアクリンカーの場合にも、電融マグネシアの水和の場合と同様に、その粒子の表面に水酸化マグネシウムの層が生成しているのが認められ、しかも、表面の欠陥とみられる部分から亀裂が内部に進行し、マグネシアクリンカーが粉化してゆく過程とみられる現象が認められた。ただし、マグネシアクリンカーの表面に生成した水和層の厚さは、電融マグネシア上に生成する水酸化マグネシウム層に比較してはるかに薄いものとなった。このことは、多結晶体であるマグネシアクリンカーの場合には、多結晶体の個々の粒子の結晶方向が異なるため、水酸化マグネシウム層の成長方向も異なり、隣接した異なる方向をもったマグネシア結晶から成長する水酸化マグネシウム層がぶつかり合い、水酸化マグネシウム層の一部分が脱落する結果、厚い水酸化マグネシウムの層は残存できないものと推定した。

反射顕微鏡観察の結果、水和後のマグネシアクリンカー及び電融マグネシア粒子の表面には、ほぼ均一な厚さの水酸化マグネシウムの層が存在することが認められた。ここでは、水和後の試料をふるいわけし、そのふるいわけ後の試料の灼熱減量を測定し、その値から各ふるいわけ部分の水和量とその粒子表面積の関係を求めた結果を図2に示す。

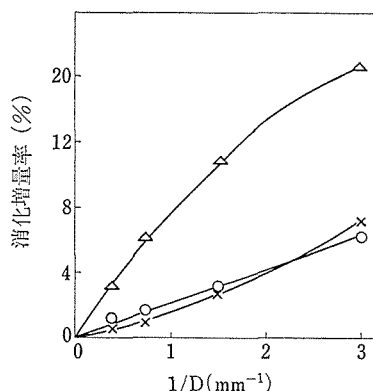


図2 消化増量率と粒子径の逆数との関係
○試料 No.1 (143°C, 3 h) ×, △試料 No.2, No.3 (170°C, 5 h)

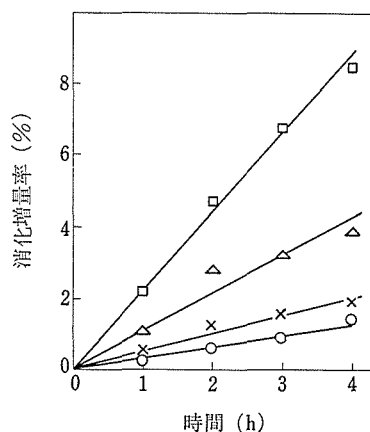


図3 消化増量率と粒子径との関係
試料No.1 133°C, ○ 3.36~2.00mm, × 2.00~1.00, △ 1.00~0.50, □ 0.50~0.25

図2から、水和後のマグネシアクリンカー並びに電融マグネシアの粒子表面には、一定の厚さの水酸化マグネシウムの層が存在することが確認された。

図3にマグネシア粒子上に生成する水酸化マグネシウムの初期の成長の状態の一例を示す。図3から、水酸化マグネシウムの生成量はマグネシア粒子の表面積と消化時間に比例すると仮定して、各粒度別に速度定数を求めると、各粒度別に求めた値が一致し、マグネシアクリンカー並びに電融マグネシアの水和速度は粒子の表面積と水和時間に比例するものと推定した。

図4に電融マグネシアの(100)面上に生成し

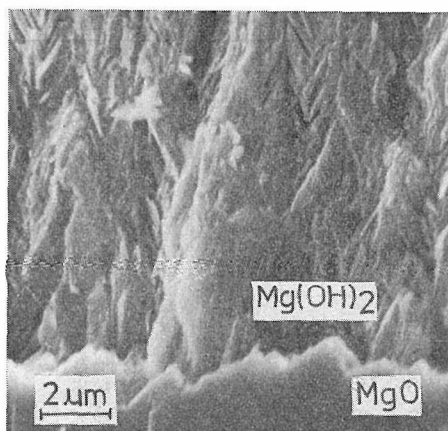
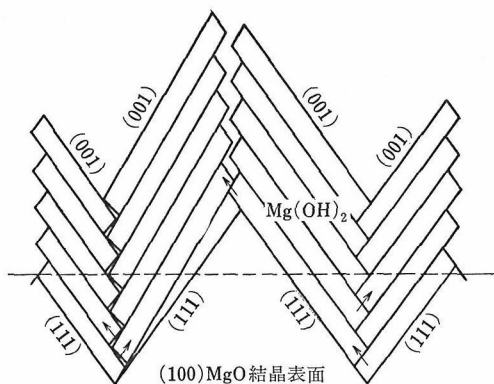


図4 消化した電融マグネシアの破断面

た水酸化マグネシウム層のマグネシアとの境界部分を示す。図4から、マグネシアの表面は鋭く上がった凹凸から成り立ち、そのうえに小片状の水酸化マグネシウムが規則的に積み重なっていることが観察される。そこで、マグネシアの結晶面と生成する水酸化マグネシウムの結晶面との関係をX線回折を利用して調べたところ、マグネシアの(100)面と水酸化マグネシウムの(101)面及びマグネシアの(111)面と水酸化マグネシウムの(001)面がほぼ平行に近い関係にあることを見出した。そこで、マグネシアの水和の際にはマグネシアの(111)面が水酸化マグネシウムの(001)面に変化するというトポタキシャルな関係を仮定すると、マグネシアクリンカー並びに電融マグネシアの水和過程を矛盾なく説明できることを見出した。すなわち、図5は、マグネシア

図5 MgO の(100)面上に生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 層の成長過程の模式図

の(100)面上に生成する水酸化マグネシウム層の成長過程を上記の仮定に基づいて模式的に表現したもので、図3の観察結果に対応するものである。図5について説明すると、マグネシアの(111)面上に生成した水酸化マグネシウムはぶつかり合い、そのへき開面である(001)面でへき開し薄片となり、その薄片がマグネシアの(100)面に垂直な方向に積み重なり、矢羽根のような模様を形成する。更に、この薄片はマグネシアの(111)面で囲まれた頂部分で回転され、その際、水酸化マグネシウムの層内に多数の空孔を生成し、この空孔を通して水蒸気がマグネシアの表面に供給されるので、水酸化マグネシウムの生成量が時間に比例する関係が得られるものと推定した。

5.2 太陽炉による MgO の溶融(単結晶の合成)

マグネシアの単結晶合成法として、アーク溶解法⁸⁻¹⁰⁾、フラックス溶解法^{11,12)}が試みられている。前者のアーク溶解法は工業的に広く使われており、高純度透明体の単結晶を効率よく合成することが可能であるが、結晶成長時の温度勾配が大きいために、欠陥が高レベルで含有する欠点がある。後者のフラックス溶解法は一般的合成法としてほとんど使われていないが、ディスロケーション密度がアーク溶解法に比して少ないものが合成されている。しかしながらフラックスの結晶成長時の混入などもある。

太陽炉による MgO 単結晶の育成の試みはほとんど見当たらない。当グループでは東北大学科学計測研究所の口径 10M, 焦点距離 3.2m, 口径比 3.1 の大型太陽炉¹³⁾を使ってマグネシア焼結体の表面に高温を発生させ、マグネシアを溶融した。溶融面の表面観察の結果、マグネシア単結晶が生成していることを確認した^{14,15)}。

5.2.1 実験方法

マグネシア試薬として Mallincrodt Chemical 社のものを使用した。この分析値を表2に示した。

この試薬を $10 \times 20 \text{ mm}$ の柱状体にプレスし、 $1,200^\circ\text{C}$, 100時間焼結後、供試体として使用した。このサンプルを上記太陽炉に約10分間照射後、大

表2 マグネシアの分析値

テ ス ト	仕 様	典型的分析結果
外 観	白色粉体	白色粉体
臭 い	無臭	無臭
SO ₄	0.02%Max	0.02%以下
HCl 不溶解性	0.030%Max	0.030%以下
SiO ₂	0.020%Max	0.016%
アンモニア沈澱	0.01%Max	0.006%
Ca	0.05%Max	0.05%以下
Loss	3.0%Max	1.5%
溶解度	0.50%Max	0.20%
Cl	0.005%Max	0.005%以下
硫化アンモニウム金属類	0.005%Max	0.005%以下
Mn	0.0001%Max	0.0001%以下
Cu	0.0005%Max	0.0005%以下
重金属類	0.005%Max	0.0025%以下
Na	0.25%Max	0.25%以下

定性分光分析結果

Max 0.01% —K

Max 0.001% —Al, Ba, Ni

Max 0.0001%—Ag, B, Cd, Cr, Li

検出されず As, Au, Be, Bi, Co, Cs

Mg, Mo, Pb, Sn, Ta, Ti

Tl, V, Zn

気中にて自然冷却した。

2.5.2 実験結果

太陽炉にて一部表面を溶解した試料について光学顕微鏡で観察した一例を図6に示す。50~150 μ 程度のマグネシア単結晶が溶解部表面に析出している。この単結晶の集合体について EPMA 及び LMA によって微量不純物の分布について分析を行った。分析の結果、この試料の結晶粒界への微量不純物の偏析は認められなかった(表3)。

別にマグネシア溶解時発生したマグネシアスモークがマッフルに付着した試料について、EM に

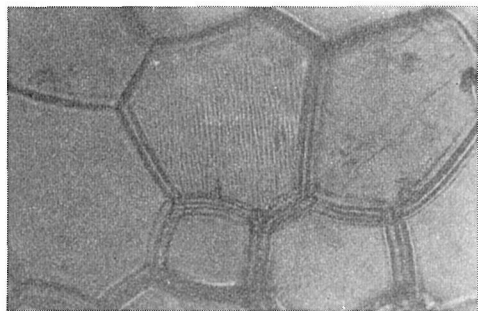


図6 太陽炉により合成された MgO 焼結体の顕微鏡写真

表3 照射溶解面における分光分析結果

	Mg	Si	Fe	Ca	Al	照射位置	クレーターの直径(μ m)
1	V S	V W	V W	W	V W	内部	20
2	V S	V W		W	V W	内部	20
3	V S	V W		W		内部	50
4	V S	V W		W	V W	粒界	20
5	V S			V W		粒界	16
6	V S			W		粒界	16
7	V S			V W		粒界	16
8	V S			V W		粒界	14
9	V S	V W	V W	W		粒界	
10	V S	Tr	V W	W		粒界	
11	V S	Tr		W		粒界	
12	V S	V W		M~W		粒界	45
		W		W		溶解前	20

よる観察を行った結果、マグネシアウィスカー、立方晶マグネシア等が生成していた。マッフルの溶解部に近い部分は温度の比較的低い部分よりも各結晶ともよく成長していた。

5.2.3 考察

太陽炉によるマグネシアの溶解によって生成した結晶群は急速加熱、急速冷却による結晶成長のために、生成した結晶粒界に微量不純物の偏出が認められなかったが、これは急速溶解から急激な冷却条件での生成と考えられる。

5.3 CaO を含む MgO の太陽炉による溶融

マグネシアは塩基耐火物の最も重要な素材であり、その使用される条件も、製鋼技術の進歩によって、年々過酷化に伴い、マグネシアの性質を調べる実験手段も、製鋼の操業条件を上回る、より過酷な条件が要求されている。しかしながら、現在使用されているガス炉及び電気炉では、最高到達温度が低いか、あるいは最高到達温度が高くとも、そのほとんどが、還元又は真空中などの特殊な雰囲気でのみ使用が可能であり、酸化雰囲気で2,100℃以上の高温で使用できるものは少ない。

太陽炉は、既に知られているごとく^{16,17)}、空気中は勿論、種々の雰囲気中で3,000℃以上の高温で試料を加熱することが可能であり、しかも、急熱急冷などの特殊な実験操作ができるほか、加熱部分がごく小さな範囲に限られているので、試料を支持する物質からの汚染がないなど、数々の特

長を備えている。

本報告は、酸化カルシウムの含有率を変化させたマグネシア試料を空气中で太陽炉によって溶解し、その熔融過程でのマグネシアの揮発量を測定するとともに、空气中に放冷した試料をX線、反射顕微鏡、EPMAによって観察した結果について述べたものである。

5.3.1 実験方法

(1) 試料

試料は和光純薬製の特級酸化マグネシウムに同じ和光純薬製の酢酸カルシウムとメルク社製の炭酸カルシウムを配合して調製した。試料の分析結果を表4に示す。

表4 酸化カルシウムの分析値

試料No.	CaO wt%	CaO 源
1	0.06	試薬
2	1.10	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
3	5.13	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
4	20.8	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CaCO}_3$

配合した試料は、ハIALミナ製のるつぽに入れ、カンタル炉中で1,000℃、1時間の焼成を行ったのち、内径40mmφの金型を用いて、500kg/cm²の圧力で成形した。この成形体から、10×10×20mmを目安に短冊型の成形体をかみそりを用いて切り出し、この短冊をシリコンITT炉中で1,300℃、40時間焼成して太陽炉熔融用の試料とした。

(2) 太陽炉

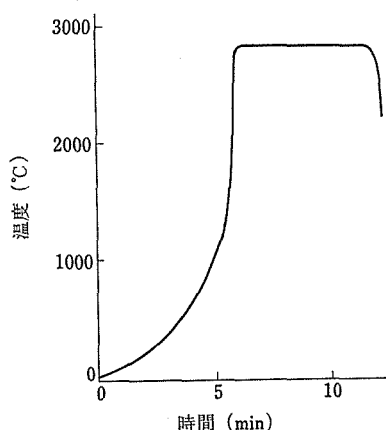


図7 試料の加熱冷却曲線

東北大学科学計測研究所の太陽炉を使用し、その焦点部分に試料を置き熔融させた。熔融は4試料が同一条件で実験できるように天候の安定した日を選んで行った。温度の測定は、東北大学科学計測研究所で開発した方法で行った。試料の加熱冷却曲線を図7に示す。太陽光の照射による試料の揮発量は、照射前の試料の重量から照射後の試料の重量を差し引いて求めた。

(3) 酸化カルシウムの固容量の推定

熔融後の試料の表面部(約1mm)を削り取り、ハIALミナ製の乳鉢で粉碎し、X線用のシリコンを標準物質として添加した試料を作製した。この試料を銅を対陰極とする自動記録式粉末X線回折装置にセットし、ニッケルフィルター、30kV-10mA、2θを1/4分の条件で走査した。酸化カルシウムのマグネシアへの固容量の測定は、マグネシアの420回折線の2θの回折位置の変化をシリコンの531及び440回折線の2θの回折位置の変化をシリコンの531及び440回折線を基準として求め、この変化量を格子定数の差に換算し、この格子定数の差をNBSのマグネシアの格子定数と酸化カルシウムの格子定数の差をもとに、ベカーズ法則により固容量を推定した。

(4) EPMAによる観察

試料の熔融面に垂直な破断面をクロシンを用いた湿式法で、400番のアルミナ、2000番、4000番のシリコンカーバイトで順次研磨したのち、8000番のシリコンカーバイトでバフ研磨を行った。研磨した試料は研磨面の反射顕微鏡観察を行ったのち、研磨面にカーボン蒸着し、熔融面から試料内部にかけてのカルシウムとマグネシウムの特性X線の強度をEPMAを用いて測定した。

5.3.2 実験結果並びに考察

(1) 照射後の試料の状態

太陽光照射後の試料の状態は、図8に示すように、No.1試料の熔融した面積が一番少なく、しかも、熔融表面は滑らかであった。試料No.2の熔融表面はNo.1同様、滑らかであった。熔融面はやや広がる傾向がみられた。これに対して、No.3の試料では、熔融表面に多数の小さな突起を表し、熔融面積も更に広がった。No.4の試料では

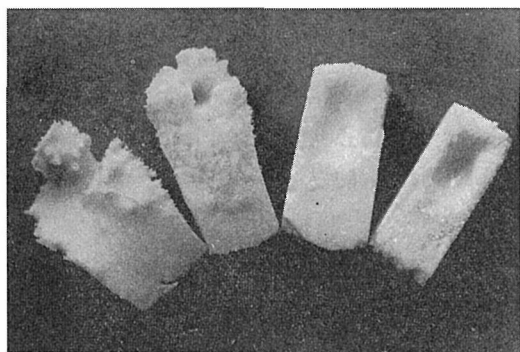


図8 溶融後の試料の状態
左から右へ試料 No.1~No.4

溶融表面に凹凸があるものの、その程度は No.3 の試料より滑らかになった。No.4 の試料では溶融面は更に広がるものの他の三つの試料のようにヒームの中心部が当たった部分のみが深くくぼむことはなかった。

(2) 揮発量の変化

マグネシアは、その融点が高いにもかかわらず、酸化物のなかでは揮発しやすい物質である。このため、純粋なマグネシアである試料 No.1 の太陽光照射の場合には試料温度の上昇とともに、揮発したマグネシアが白煙となって立ち昇るのが観察された。この白煙の生成は試料の溶融直前が最も激しく、試料が溶融するとほとんど観察されなくなった。

照射による白煙の生成は、No.1以外の試料の場合にも認められたが、酸化カルシウムの配合割合

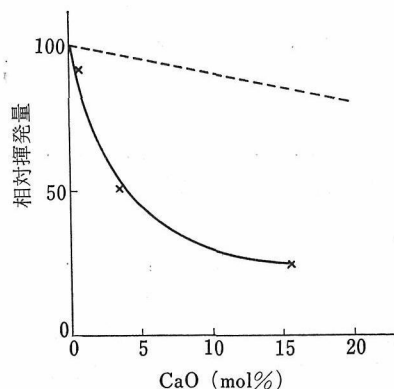
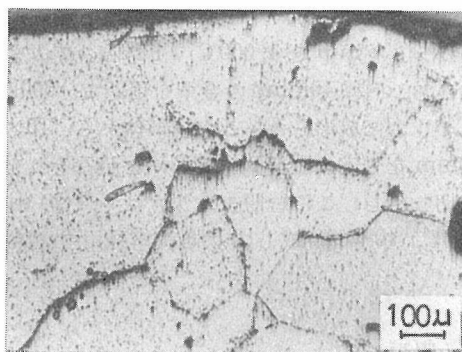


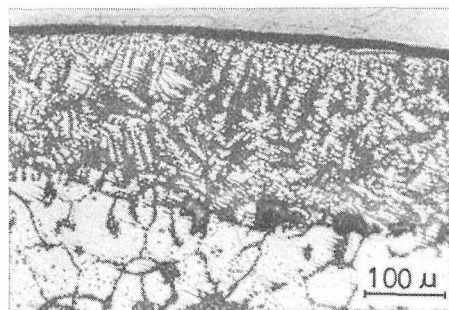
図9 試料 No.1 の揮発量を100とした場合の相対揮発量の酸化カルシウム含有率に対する変化

が多くなるに従って、白煙の生成量が急激に減少することが観察された。このことから、試料No.1の揮発量 100 をとして、各試料の揮発量の割合を計算すると図9のようになる。この図9において、破線で示したのは酸化カルシウムの揮発量が零であると仮定し、更に混合物の揮発量が組成比に単純に比例するとした場合の仮想線である。図9に示されるように、マグネシアに添加された少量の酸化カルシウムは、その組成比から予想されるよりも、マグネシアの揮発を抑える大きな効果があるものと推定される。このことは、マグネシアの揮発が問題になる場合にはとくに留意すべき点と考えられる。

白煙の発生が試料表面の溶融によって減少する理由はマグネシアの溶融温度附近では、マグネシアの比表面積が急速に減少するためと考えられる。これについて、笹本等¹⁹⁾はマグネシアの揮発速度は10のP乗(Pは試料の気孔率)に比例するとしており、本実験の場合にもマグネシア試料の表



(a)



(b)

図10 溶融面に垂直に切断した試料断面の反射顕微鏡観察

(a) 試料No.3 (b) 試料No.4

面では溶融によって $P \rightarrow O$ となり、溶融状態では温度が高いにもかかわらず、マグネシアの揮発量が減少したものとみられる。

マグネシアに酸化カルシウムを添加してゆくに従って白煙の生成量が急速に減少し、試料の揮発量も減少する原因については、マグネシアに酸化カルシウムが固溶することにより蒸気圧が低くなる場合と、蒸気圧の高いマグネシアが先に揮発した結果照射表面に酸化カルシウムの濃縮された被膜ができる場合とが考えられる。

(3) 反射顕微鏡観察

溶融面から垂直方向に各試料の内部組織を観察した。その結果、溶融後の試料は表面から 250～500 μ の溶融部分と、それに続く、3～4mm の多結晶部分、更にそれ以後の結晶の外形がはっきりと確認のできない未焼結の部分に分かれていることが認められた。

溶融部分の反射顕微鏡写真を図10に示す。試料 No.1～No.3 では、急冷の試料にもかかわらず、マグネシアの大きな結晶が生成しているのが認められた。これに対して酸化カルシウムを20%含む試料No.4では、マグネシアと酸化カルシウムの結晶成長が互いに阻害されるためか、両者の小さな結晶が絡み合った網目状の構造になっているのが観察された。

反射顕微鏡の観察結果をもとにして、試料内部の温度勾配を推定してみた。試料No.4の場合、溶融した層の厚さは表面から 250 μ 、それに続く、マグネシアクリンカーのような結晶が観察される焼結部分の厚さは 3.5mm で溶融面からそれ以上離れると、もはや反射顕微鏡ではマグネシア結晶粒子の形状が確認できない未焼結の部分となる。そこで、溶融層の温度を 2,800 $^{\circ}\text{C}$ 、反射顕微鏡でマグネシア結晶粒子の形状が確認できる限界の温度を 1,600 $^{\circ}\text{C}$ とすれば、今回の実験では試料 1mmあたり、約 350 $^{\circ}\text{C}$ の温度勾配が存在したものと推定される。この温度勾配は実験条件によってさまざまに変化するものとみられるが、太陽炉を用いる実験においては十分に注意する必要があるものと考えられる。

(4) 酸化カルシウム固溶量の推定

マグネシアの格子定数の変化にベガーズの法則をあてはめた結果を表5に示す。マグネシアに酸化カルシウムが固溶する場合にはその固溶限界まではベガーズの法則が成立することは、既に報告されているデータ²⁰⁻²²⁾にも認められる。表5の結果では No.3 と No.4 の試料の固溶量がともに約 4%となったとおり、この温度での固溶限界とみられる。そこで、この値を Doman 等²⁰⁾が窒素雰囲気中で求めた相図に当てはめてみた。この実験における試料は溶融表面から約 1mm の厚さの部分を採取しているので、試料内部の温度勾配を利用して次式により、太陽光照射時の試料の採取部分の平均温度を推定した。

表5 溶融後の試料の格子定数とマグネシアへの酸化カルシウム固溶量の推定

試料No.	格子定数	CaO の固溶量 (計算)
1	4, 210 A	—
2	4, 216	1.4wt%
3	4, 227	3.9
4	4, 228	4.2

試料平均温度 = 2,800 $^{\circ}\text{C}$ $\times$ (溶融層の厚さ 0.25 mm)

$$+ \int_{0.25}^1 2800 - 350t dt \div 2,700^{\circ}\text{C}$$

Doman 等の相図により、2,700 $^{\circ}\text{C}$ におけるマグネシアへの酸化カルシウムの固溶限界を求める。と約 4%であり、先に X線回折で求めた固溶量と一致した。すなわち、マグネシアへの酸化カルシウムの固溶量は窒素雰囲気中でも空気雰囲気中でもあまり変化がないものと推定される。試料No.2の酸化カルシウムの固溶量が配合量より多くなっている。

(5) EPMA による観察

No.2試料の溶融表面から試料の内部へラインスキャンの方法によって求めた。カルシウムとマグネシウムの特性 X線の強度をカルシウムとマグネシウムの強度比になおし、溶融表面からの距離との関係を求めた結果を図11に示す。反射顕微鏡観察によれば、図11の表面から 240 μ までの部分が溶融したとみられる部分であり、しかも、この部分が 1個の結晶をなしているものである。カルシ

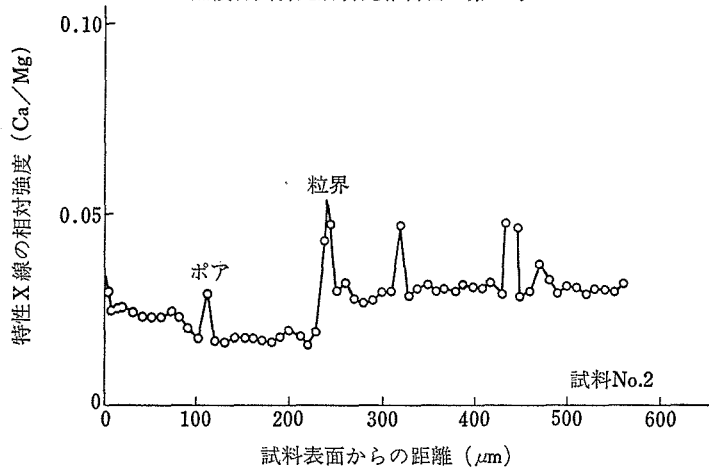


図11 カルシウムの特性X線強度と溶融表面からの距離の関係 (試料No.2)

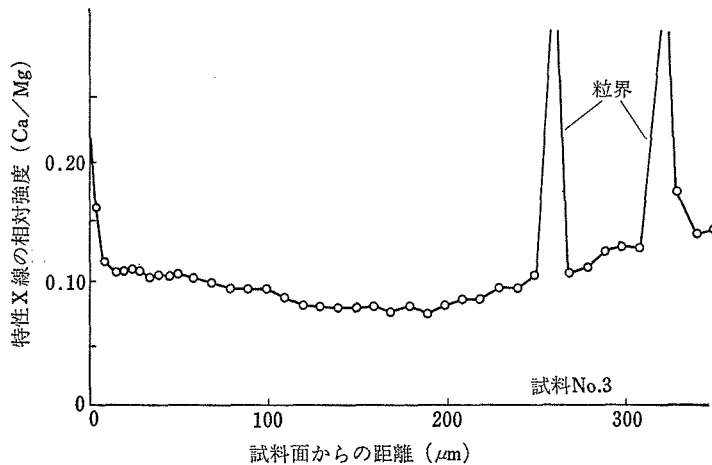


図12 カルシウムの特性X線強度と溶融表面からの距離の関係 (試料No.3)

ウムとマグネシウムの特性X線の強度比は溶融部分と未溶融の部分とでは、はっきりと分けられる。すなわち、カルシウムは、溶融表面あるいは未溶融部分との境界に集まる傾向がみられ、溶融部分に析出したマグネシア結晶の内部ではカルシウムは結晶の中心部を中心とする懸垂型の分布をしていることが認められた。この傾向は図12に示すように試料の No.3 ではより顕著に認められた。このことは、溶融物からマグネシア結晶が析出する際に、カルシウムの移動がかなりすみやかに行われたためと考えられる。

溶融層から試料の内部へ入ると、No.2～No.4の試料ともマグネシウムの結晶とみられる部分で

は、カルシウムとマグネシウムの特性X線の強度比の分布に変化は認められず、各試料ごとに、ほぼ一定の値を示した。No.2 及び No.3 の試料においては、溶融層に接する未溶融部分のカルシウムとマグネシウムの特性X線の強度比は溶解層の強度比の値より大きく、溶解層に特にカルシウムが集中している傾向は認められなかった。すなわち、マグネシア揮発量の変化は、蒸気圧の低い酸化カルシウムが溶融表面に蓄積されるためと考えるより、マグネシアに酸化カルシウムが固溶し、マグネシア自体の性質が揮発しにくいものに変化したためと考えられる。No.4の試料では溶融層のマグネシアと酸化カルシウムの結晶が小さく、No.2,

No.3の試料のような解析はできなかった。

更に、試料熔融面の背面にあたる未焼結の部分について、同様に、カルシウムとマグネシウムの特性X線の強度比を求めたところ、背面にゆくほど強度比が幾分低下する傾向が認められた。すなわち、温度の高い部分ではカルシウムの固溶が顕著になるため、温度の低い背面部分のカルシウムが熔融面の方向へ拡散し、このことが、試料No.2の酸化カルシウムの固溶量を配合量より多くする原因の一つになったものと考えられる。

5.3.3 総括

マグネシアと酸化カルシウムの組成比を変化させた試料を太陽炉で熔融し、その熔融前後の重量差からマグネシアの揮発量を求めた。また、熔融した組成物の組織、空気中でのマグネシアへの酸化カルシウムの固溶量について、反射顕微鏡、X線回析及び EPMA により検討した。その結果、少量の酸化カルシウムの添加はマグネシアの揮発を顕著に抑制すること、酸化カルシウムのマグネシアへの空気雰囲気での固溶限界は 2,700℃ で約 4%とみられ、この固溶限界は Doman 等が窒素雰囲気中で求めた値と一致することなどの事実を明らかにした。

参 考 文 献

- 1) 高宮陽一, 松野 望, 田賀井秀夫: 窯業協会誌 **82** 297 (1974)
- 2) 高宮陽一, 太田千里, 田賀井秀夫: 窯業協会誌 **83** 56 (1975)
- 3) H. J. Kriek, W. F. Ford and J. White: Trans. Brit. Ceram. Soc. **58** 1 (1959)
- 4) R. J. Bratton and G. W. Brindley: Trans. Faraday Soc. **61** 1017 (1965)
- 5) 新谷光二: 昭和49年窯業協会年会講演要旨集 **72** (1974)
- 6) 北原重登, 古田直子: 日本化学会第26年会講演要旨集 **429** (1972)
- 7) 前田 稷, 柴山尚之, 加藤隆弘: 窯業協会誌 **78** 81 (1970)
- 8) A. Rabonau: Chemie-Ing-Tech. **Nr. 5** 542 (1964)
- 9) T. B. Reed and E. R. Pollard: J. Cryst. Growth **2** 243 (1968)
- 10) C. T. Buttler, B. J. Strum and R. B. Quincy: J. Cryst. Growth **8** 197 (1971)
- 11) F. W. Webster and E. A. D. White: J. Cryst. Growth **5** 197 (1969)
- 12) H. Vora: Mat. Res. Bull. **5** 977 (1970)
- 13) T. Sakurai, O. Kamada, K. Shishido and K. Inagaki: Solar Energy **8** 117 (1964)
- 14) 長谷川安利, 田賀井秀夫, 高宮陽一, 桜井武磨, 嵐 治夫, 山根典子: 窯業協会1973年年会要旨集 **45**(1973)
- 15) 長谷川安利: 昭和 50 年度サンシャイン計画委託調査報告書, 太陽エネルギー利用システム調査研究(太陽炉) **60** (1976)
- 16) 桜井武磨: 精密機械 **29** 197 (1963)
- 17) 桜井武磨: 精密機械 **32** 177 (1966)
- 18) 嵐 治夫, 桜井武磨: 日本物理学会講演要旨集第2分冊41頁 3a-KE-7 (1974)
- 19) 笹本 忠, 佐多敏之: 窯業協会誌 **82** 420 (1974)
- 20) R. C. Doman, J. B. Barr, R. N. McNally and A. M. Alper: J. Am. Ceram. Soc. **46** 313 (1963)
- 21) J. W. Henney and J. W. S. Jones: Trans. Brit. Ceram. Soc. **68** 201 (1969)
- 22) D. R. F. Spencer, T. W. Beamond and D. S. Colman: Trans. Brit. Ceram. Soc. **70** 31 (1971)

6. 金属酸化物の平衡欠陥構造, 不定比性と物性

表1にVerway等が原子価制御説を提唱したとき報告された実験結果をまとめる. 第一欄はホスト, 第2欄は添加物質, 第3欄はホストの金属イオンの正常原子価第4欄は添加物質によって正常イオンの原子価が変化したこと第5欄は結晶構造をそれぞれ示している. このような考え方は以来Kvöger等によって発展させられて, 現在では, 反応性や物性研究に重要な基盤を与えている. しかし, 不純物添加効果をこのような考え方で整理しようとしても数々の障害に突き当るのが現状である. この項では不純物添加効果について全く新

表1 Verway の原子価制御表

I (ホスト)	II (添加物)	III (定常イオン)	IV (制御イオン)	V (結晶構造)
NiO	Li ₂ O	Ni ²⁺	Ni ³⁺	MgOtype
CoO	Li ₂ O	Co ²⁺	Co ³⁺	
MnS	Li ₂ S	Mn ²⁺	Mn ³⁺	
CaTiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	} perovskite (灰チタン 石, Ca Ti O ₃)type
SrTiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	
BaTiO ₃	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	
CaMnO ₃	La ₂ O ₃	Mn ³⁺	Mn ³⁺	
LaMn ^{III} O ₃	CaO	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
LaMn ^{III} O ₃	SrO	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺	
LaFe ^{III} O ₃	SrO	Fe ³⁺	Fe ⁴⁺	
ZnFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	spinel (セ ン晶石, Mg Al ₂ O ₄)type
MgFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
NiFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
CoFe ₂ O ₄	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	hematite (赤鉄鉱) type
Fe ₂ O ₃	SnO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
Fe ₂ O ₃	WO ₃	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
SnO ₂	Sb ₂ O ₅	Sn ⁴⁺	Sn ³⁺	rutile (ル チル)type
TiO ₂	Ta ₂ O ₅	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	
MgWO ₄	Cr ₂ O ₃	W ⁴⁺	W ⁵⁺	wolfrinite (マグネシ ウム重石) type
NiO+MgO	Li ₂ O	Ni ²⁺	Ni ³⁺	
Fe ₂ O ₃ +Cr ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ³⁺	Fe ²⁺	
SrTiO ₃ + SrZnO ₂	La ₂ O ₃	Ti ⁴⁺	Ti ³⁺	

しい視点から検討した結果について簡単に述べる
こととする. 対象とした系は BaTiO₃—La³⁺ 系
BaTiO₃—Nb⁵⁺系, MgFe₂O₄—Ti⁴⁺ 系のような
複酸化物であるが, 私共の終局の目的は, この新
しい考え方を単純酸化物系にも普遍的に成立する
ことを確認することで, 特に代表的 P 型半導体
NiO や代表的 n 型半導体 ZnO 等の不純物を添
加した系についての欠陥平衡式が従来の考え方
では説明つかないことを立証することである. 一方
V—O 系等について多くの研究結果が報告されて
きたが, ここでは磁気的特性をパラメーターとし
てその欠陥構造, 特にその会合状態について検討
を加えている.

6.1 MgFe₂O₄—Ti⁴⁺ 系の欠陥構造

微量の添加物を添加した場合の欠陥構造を精度
よく特長づけることは必ずしも簡単ではないの
で, Ti⁴⁺を大量に添加した系を取り扱った. 試料
は MgFe₂O₄ と “Mg (Fe_{0.95}Ti_{0.05}) O_{3+δ}” とで,
これら酸化物は単純な固体間反応によって合成し
た. 添加体の欠陥構造の可能な型は従来の考え方
によれば, Ti⁴⁺添加によって生じた余分のプラス
電荷を単に Fe³⁺→Fe²⁺ になることによって補償

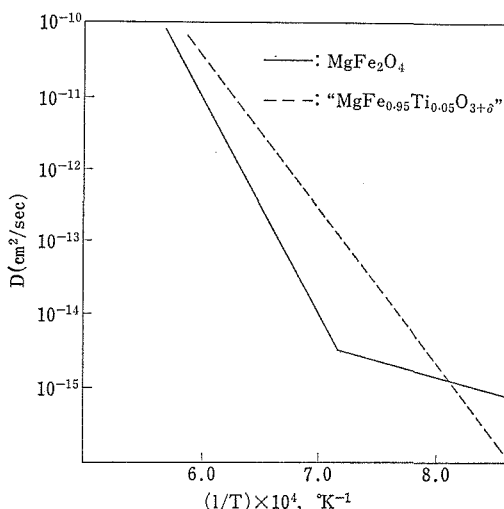


図1 MgFe₂O₄ 及び “Mg (Fe_{0.95}Ti_{0.05}) O_{3+δ}” の
体積拡散係数

するとするものである。私共は Ti^{4+} , Fe^{3+} はそのまま変化せず、各位置数が不変であるとの条件によって欠陥構造の生成を考えた。その結果は $\text{Mg}(\text{Fe}_{0.95}\cdot\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ は $(\text{Mg}_{0.988}\cdot\Box_{0.0123})(\text{Fe}_{0.938}\cdot\text{Ti}_{0.0494}\Box_{0.0123})_2\text{O}_4$ となる。この構造の妥当性を検討するために、この欠陥組成と単位胞パラメーターとから計算される比重を計算した。その値は 4.424 であった。一方ピクノメーターによる測定結果は 4.418 で極めて接近した値であった。仮に従来の原子価制御体による理論比重は実測値から十分かけ離れた値になった。このような欠陥体と MgFe_2O_4 との酸素の自己拡散特性を図 1 に与える。このデータは各多結晶体の単結晶グレインに対する D_i と考えてよい(4. 参照)。このデータから次のことが予想される。高い活性化エネルギー領域は intrinsic な拡散、低い活性化エネルギー領域は extrinsic な拡散に対応するであろう。このようにやや低温で生起する intrinsic な酸素欠陥は単純な酸素解離現象によるものと考えてよいだろう。このことについての厳密な討論は 6.2 に示される。そうすると欠陥を含んだスピネルは欠陥を含まない MgFe_2O_4 に比較して酸素を離しやすことが示唆される。このことについての厳密な説明も 6.2 に示す。いづれにしても欠陥体には電子をトラップした酸素空孔を容易に発生しやすい。例えば両者を高温処理後、空气中で室温まで徐冷した場合、欠陥体の伝導度は欠陥をもたない MgFe_2O_4 に比較して大きい。これらの事実から、intrinsic な酸素欠陥が単に酸素の解離によるものとする考え方が妥当なものであることがうかがえる。

一方 extrinsic な領域をみると Ti^{4+} 添加した方が酸素空孔のレベルはずっと小さいことが予想される。これは添加した Ti^{4+} のほんの一部が酸

素空孔量の減少に使われることを意味する。いづれにしても添加物の効果は、添加物の原子価によって酸素空孔量を制御するやや低温域と、このような低温域での構造もしくは化学結合の強度が第二の効果として表れる高温域とに分離して考えていく必要がある。一般に固相反応は、ここである高温領域での反応を取り扱う場合が多く、したがって低温域での欠陥構造の知識だけでは役に立たない場合が多い。高温域での欠陥生成の挙動は、単なる欠陥平衡式の運用だけで理解することは不可能で、化学結合の様式や強度をパラメーターとして理解する必要があるだろう。このような考え方をより鮮明に示すために、 BaTiO_3 —希土類の系を選ばれ本項より深みのある論議を行った。

6.2 希土類添加 BaTiO_3 の欠陥平衡と物性

6.2.1 欠陥構造

BaTiO_3 に希土類元素を " $\text{Ba}_{0.9}^{\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}}\text{O}_{3+(3x-0.2)/2}$ " 組成になるように添加した場合を考えてみる。当該組成体は BaCO_3 , TiO_2 , La_2O_3 を所定量混合して約 1,000°C で焼成して得られる。 $0.1 \leq x \leq 0.135$ の範囲でペロブスカイト相で得られる。これを 1t/cm^2 で加圧成型し、原則として 1,400°C で加熱後、空气中で急冷する。電気伝導度の測定結果では、 $0.1 \leq x \leq 0.13$ 組成で半導体、 $0.13 < x \leq 0.14$ 絶縁体である。ある程度以上希土類元素を添加すると絶縁化する現象は、 BaTiO_3 に希土類元素を添加した場合と同様である。

この添加体の欠陥構造を決定するために、系の電気的中性条件及びペロブスカイト構造で A 位置と B 位置の位置数が常に等しいものと考え、且つ La は 3 価、Ti は常に 4 価であるとの仮定を置く。計算結果を表 2 に与えた。明らかなように、単相ペ

表 2 " $\text{Ba}_{0.9}^{\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}}\text{O}_{3+(3x-0.2)/2}$ " [$\delta=(3x-0.2)/2$] の欠陥構造の型及び計算、観測比重

" $\text{Ba}_{0.9}^{\text{La}^{3+}\text{Ti}^{4+}}\text{O}_{3+(3x-0.2)/2}$ " x における値	0.100	0.115	0.120	0.125	1.130
x'	0.885	0.879	0.876	0.875	0.872
y'	0.0984	0.1123	0.1169	0.1215	0.126
z'	0.0164	0.0088	0.0065	0.0037	0.0017
u'	0.984	0.976	0.974	0.972	0.967
v'	0.0164	0.0234	0.0260	0.0280	0.0308
計算比重 (g/cm^3)	5.98 ₃	6.00 ₃	5.99 ₃	5.99 ₇	6.00 ₇
観測比重 (g/cm^3)	5.97 ₃	5.99 ₃	5.99 ₃	6.02 ₁	5.98 ₇

ロブスカイトの欠陥構造は一般式 $(\text{Ba}_{x/2}^{2+}\text{La}_{y/2}^{3+}\square_{z/2})$ $(\text{Ti}_u\square_v)\text{O}_3$ で示される. このような欠陥構造が実際妥当なものか否かを検討するために, 組成と単位胞体積とから計算される真比重と実測比重が比較された. その結果を同時に表2に示す. 両比重は実際誤差の範囲で一致し, 考えた欠陥構造は妥当なものであることが理解される.

このような欠陥体の高温での酸素欠陥構造を検討するために, このものの酸素の自己拡散係数が決定された. その結果を図2に示す. 同時に欠陥を含まない BaTiO_3 の酸素拡散特性を同時に与えた. BaTiO_3 の酸素拡散は測定温度域にわたって一本の直線で示されるが, 欠陥を含む化合物のそれは二つの折線によって整理できる. なおこれらのデータは何れも多結晶の単結晶グレインに対するデータとして提示されている (4. 参照). 両試料の低い活性化エネルギー (0.53, 0.63eV) は不純物制御域に対応する. この領域では La^{3+} を添加することにより, Dの大きさは極端に減少する. これは La^{3+} の添加によって, 酸素空孔量が減少するためで, これは従来の考え方で理解できる. La^{3+} 添加体の拡散に認められる大きな活性化エネルギー (4.4eV) は従って真性領域の拡散に対応するものと考えてよい. このことは, 1,000°C で酸素空孔の発生を意味し, これは La^{3+} 添加体からの酸素ガスの解離現象によって達成される.

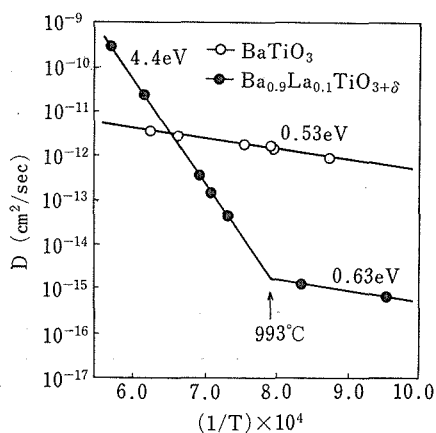


図2 BaTiO_3 , " $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{TiO}_{3+\delta}$ " の酸素拡散特性

いずれにしても, Ba 位置空孔もしくは Ti 位置空孔の存在は, $\text{Ti}-\text{O}_6$ の化学結合強度を弱め, したがってこのものを高温で処理すれば, 酸素を

離脱して, ホストに電子をトラップした酸素空孔を生成するものと考えることができる. 従来, 希土類を BaTiO_3 に添加した場合, 希土類からくる過剰のプラス電荷は $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ に還元されることによって補償されるものと考えられていたが, このような考え方は誤りである.

6.2.2 半導性

従来 BaTiO_3 に La^{3+} を添加した場合の半導性の原因は, 添加体の構造が $\text{Ba}_{1-x}^{2+}\text{La}_x^{3+}\text{Ti}_{1-x}^{3+}\text{Ti}_x^{4+}\text{O}_3$ となり, したがって Ti 位置での電子のホッピングによるものと考えられていた. また, La^{3+} を 0.3 at.% 以上添加すると半導性が失われる事実があり, これは多量添加によって La^{3+} が B 位置に導入される結果アクセプタートラップが形成されるものと考えられていた. このような考え方は妥当であろうか?

6.2.1 で計算したペロブスカイト ABO_3 の A 位置, B 位置の欠陥のうち, 特に前者に注目して, この量と " $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{O}_{3+\delta}$ " との関係を図3に与える. 同時に常温での抵抗の組成依存性を示すこととする. x の増加とともに A 位置空孔の量も減少し, $x=0.1326$ で A 位置空孔は消滅する. $x=0.1326$ を境にして, 低い x 側では半導性, 高い x 側では絶縁性をそれぞれ示すことに注目してみよう. この事実からペロブスカイト中の A 位置空孔の存在は, 直接, 間接のいずれかで, このものの半導性と関係していることになる.

一方 6.2.1 に示したように, 欠陥を含むペロブスカイトは, 高温において酸素解離を起し, ホ

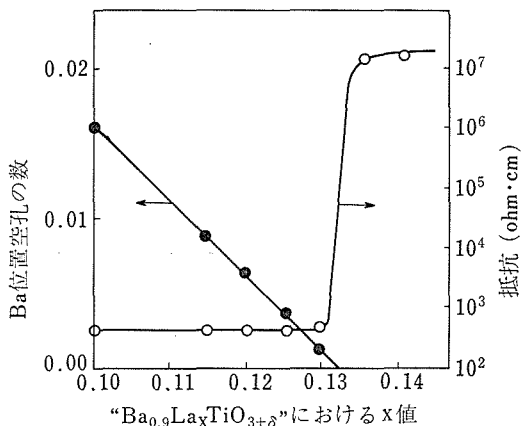


図3 " $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ " の組成パラメーター x, 抵抗, A 位置空孔との関係

ストに電子をトラップした酸素空孔を生成することがほぼ明らかである。したがってA位置空孔の存在は、ホストの化学結合性を制御する役割をもつものと結論され、半導性はA位置空孔の存在と直接には無関係で、高温処理で発生した酸素空孔にトラップされた電子に原因されるものと考えられる。このような半導性の原因についての見解は全く新しいもので、従来は前述したように Ti^{4+} 、 Ti^{3+} のホッピングによるものとされていたが、これは誤りであることが確認された。

他方、このように半導性の原因が明確になると同時に、過剰量の希土類添加による絶縁化現象も説明することができる。今もし、組成“ $Ba_{0.99}La_xTiO_{3+\delta}$ ”を考え、A位置空孔が零になるような値を計算すると0.0133となる。したがって半導性を示す希土類添加量の極限值はBa/Ti比が増加するにつれて減少するといえる。もし“純粋”の $BaTiO_3$ として原子比(Ba/Ti)=0.998程度の試料を選んだとすれば、この添加極限値は0.3 at%程度となり、これは従来の実験値と一致する。いずれにしても、過剰の希土類添加によってアクセプタートラップが形成するといった考え方は極めて疑わしい。

ここで、キャリア電子の発生源が希土類であ

るとした従来の考え方が正しいかどうかをESR測定からも検討を加えてみることにする。この目的のために常法の固体間反応によって“ $Ba_{0.99}Gd_{0.01}TiO_{3.05}$ ”を合成した(1,450°C焼成, 急冷)。ESR測定はXバンドのスペクトロメーターにより室温から液体窒素温度まで行った。いわゆるT-位置の積分強度と標準として添加した $Mn^{2+} : MgO$ の積分強度の比を測定し、これを $1/T$ に対して点綴した(図4)。同時に抵抗と $1/T$ との関係を同一図面上に点綴してある。いまもしドナーイオンが $Gd^{3+}(4f^7)$ 、 $Gd^{2+}(4f^75d^1)$ であるとすれば、 I/I_0 の温度変化は、電気抵抗の温度変化と同じ傾向をもたなければならない。実際は図4のように全く異なっており、希土類からキャリアが発生するといった考え方を否定している。更に上記試料を焼成温度1,450°Cから除冷して絶縁性の Gd^{3+} 添加 $BaTiO_3$ を合成し、そのESRを検討した。その結果を同時に図4に黒丸で与えた。 I/I_0 は半導体の場合と同じ結果を与え、この事実からも、置換体のA位置からキャリア電子が発生するとした従来の考え方には疑問がある。一方水素様のドナー状態を Gd^{2+} 、 Gd^{3+} に仮定するとすれば、伝導の活性化エネルギーは誘電率 ϵ として ϵ^{-2} に比例するはずである。 ϵ はこの化合物では 10^3 のオーダーにあるから $E \approx 10^{-5} eV$ 程度になるはずである。実際の結果は0.24eVで、両者ははるかにかけ離れている。

6.2.3 希土類の置換位置について

6.2.2で述べたように、希土類添加半導体の特徴は、 $BaTiO_3$ に例えば La^{3+} 添加した場合、約0.3 at.%までは半導体化するが、それ以上の添加量では絶縁化する事実である。この理由として従来は、 La^{3+} の微量添加ではA位置置換が起るが、更に添加すると La^{3+} はB位置に入り、アクセプタートラップを形成し始めるからとするのがその考え方であった。この考え方は正しいであろうか？このような置換位置の問題をESR的に検討された。

試料として“ $Ba_{0.99}Gd_xTiO_{3+\delta}$ ”を合成し、 x の変化に伴うESRスペクトルを観測した。図5(a)は $x=0.133$ 試料を1,100°Cで焼成後室温まで徐冷した試料のESRスペクトルである。この試料ではA位置空孔が存在するから高温で焼成すれば

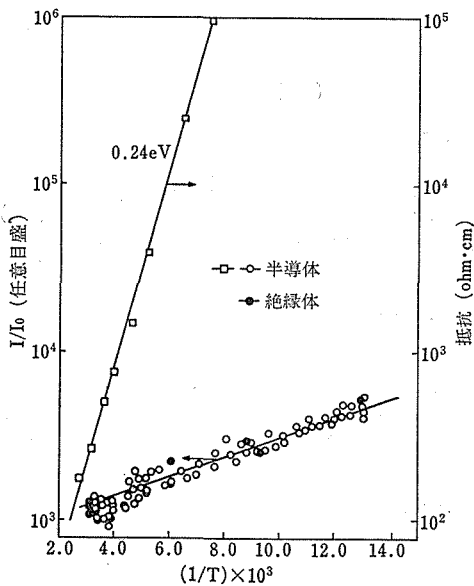


図4 “ $Ba_{0.99}Gd_{0.01}TiO_{3.05}$ ”のGdのESR強度、抵抗の温度依存性

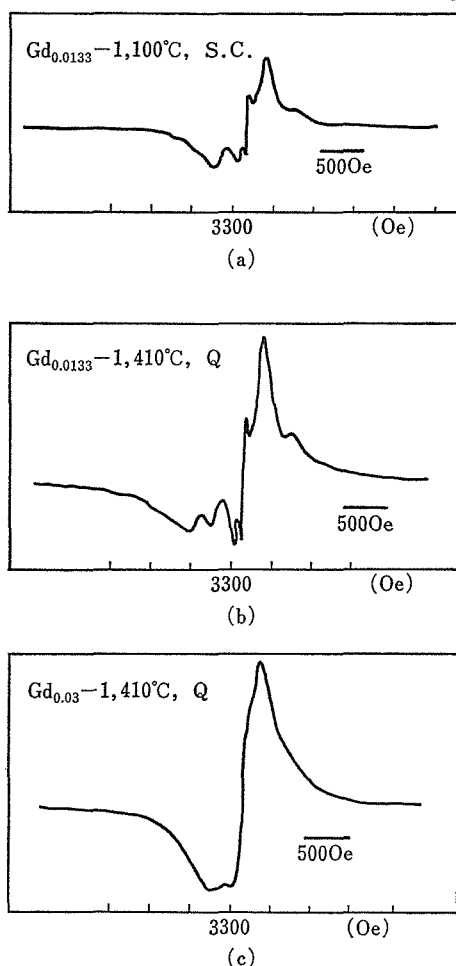


図5 Gd添加チタン酸バリウムの ESR スペクトル

半導体化する可能性があるが、1,100°C 焼成では酸素解離は不十分で、絶縁体である。図5(a)にはいわゆるT-位置シグナル（正方位置周辺）とC-位置シグナル（立方位置周辺）の $-\frac{1}{2} \rightleftharpoons \frac{1}{2}$ の遷移が同時に認められている。この試料を更に高温、1,410°Cで焼成後、空气中に急冷した場合の ESR スペクトルを図5(b)に示す。明らかなように、このシグナルは本質的に前試料と同じである。この試料ではA位置空孔とわずかの酸素空孔が存在するものと考えてよい。次に図5(c)には $x=0.03$ 試料を1,410°Cに焼成したのち急冷した試料のシグナルでC-位置シグナルは消滅している。この試料では Gd^{3+} 添加量の増大によってA位置空孔は消滅し、したがって高温処理にもかかわらず絶縁

体である。この事実は希土類を多量に添加するとTi位置に希土類の導入が起るとした従来の考え方と矛盾している。結局、A位置空孔が存在する場合にC-位置シグナルが発生する事実に基づき、T-位置シグナルは周辺に欠陥をもたないA位置を置換した Gd^{3+} のシグナルで、C-位置シグナルは周辺に欠陥をもったA位置を置換した Gd^{3+} のシグナルと考えてよい。

6.3 Nb^{5+} 添加 $BaTiO_3$ の欠陥平衡と物性

6.2において、 $BaTiO_3$ のA位置に空孔が発生すると、系の化学結合の性質が変化し、高温に加熱した場合に酸素を解離し、ホストに電子をトラップした酸素空孔を発生し、n型半導性の原因となり得ることを示した。この考え方が正しいとすれば、 $BaTiO_3$ に Nb^{5+} 、 Ag^{+} 添加した場合に半導体化する事実も基本的に同じ思想で解析できるはずである。

6.3.1 Nb^{5+} 添加 $BaTiO_3$ の欠陥平衡

Nb^{5+} 添加体は“ $Ba_{0.1}(Ti_{0.95}Nb_x)O_{3+\delta}$ ”の組成になるように各酸化物を混合、焼成して合成した。 x を変えた場合の粉末X線回折図形の変化を図6に与えた。 $x=0.05$ では完全にペロブスカイト相であるが、 $x \geq 0.15$ では未確認の化合物が副生する。したがって、以後の研究は $x \leq 0.10$ のものについて行った。6.2における計算法に基づ

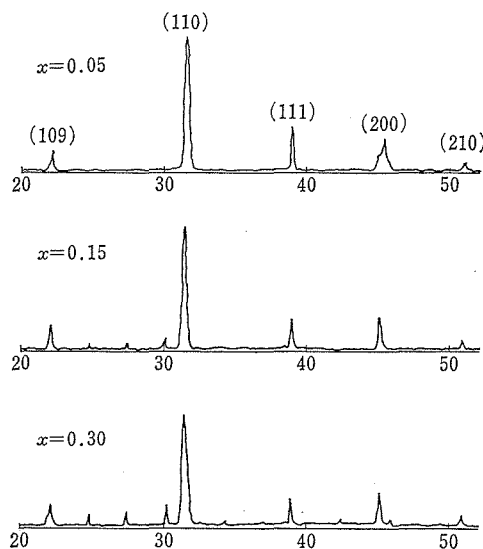


図6 “ $Ba_{1.0}(Ti_{0.95}Nb_x)O_3$ ”のX線回折図形

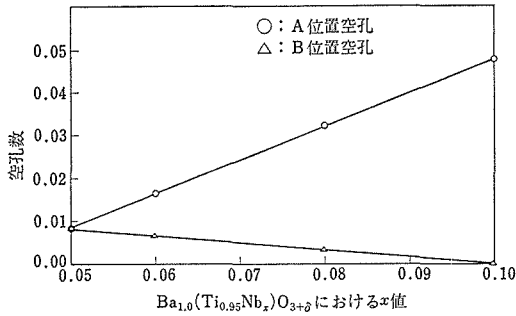


図7 A位置及びB位置空孔と組成パラメーターxとの関係

いて、ペロブスカイト ABO_3 のA位置及びB位置の欠陥量が計算された。例えば、 $x=0.05$ 試料は $(\text{Ba}_{0.9917}\square_{0.00826})(\text{Ti}_{0.9421}\text{Nb}_{0.04959}\square_{0.00826})\text{O}_3$ のように計算された。これらの結果を図7に示す。 Nb^{5+} の添加量とともにA位置空孔は増大し、B位置空孔は減少し $x=0.10$ においてB位置空孔量は零となる。このような陽イオン空孔モデルは正しいものであるか否かを検討するために、理論比重と実測比重とが比較された。両比重は実験誤差の範囲で一致して、この欠陥構造が妥当なものであることがわかった。従来 BaTiO_3 に Nb^{5+} のようにB位置に入りやすい高原子価元素を添加した場合、その電気的中性条件は $\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$ のようにして補償し、その結果ホッピング的な伝導を示すとするのが通説となっていたが、このような考え方には大きな疑問がある。このような状況は6.2の場合と同様で、今後、いろいろな系について欠陥平衡の定式を確立する必要がある。

6.3.2 半導性

6.2にならって“ $\text{Ba}_{1.0}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ”におけるx値と比抵抗値との関係を点綴することができる(図8)。比較のために $(\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x)\text{TiO}_{3+\delta}$ 系の場合も同時に与えてある。この場合横軸の目盛はx値と各位置イオン欠損量との比率が同じになるように配置している。 Nb^{5+} の添加に伴う比抵抗の変化は、 La^{3+} 添加系の場合に比較して緩慢で、十分高い Nb^{5+} 添加量に至るまで、この系は半導体化している事実は注目される。この系は Nb^{5+} を過剰に添加してもA位置空孔は消滅せず、したがってもしA位置空孔の存在が半導性に対する間接的原因であるとするれば、 Nb^{5+} の過剰添加によっても比抵抗は降下しないはずである。図8の結

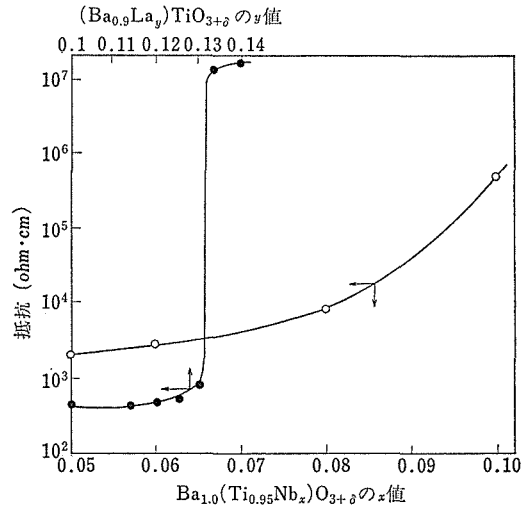


図8 $(\text{Ba}_{0.9}\text{La}_y)\text{TiO}_{3+\delta}$ 及び $\text{Ba}_{1.0}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_x)\text{O}_{3+\delta}$ の比抵抗の比較

果では、 $x \geq 0.08$ で比抵抗はやや増加する。この原因について二つの可能な説明がある。一つはこの添加量以上で絶縁性の第二成分が副生するという考え方が、図6のX線回折結果はこの事実を示唆する。もう一つの考え方は、この濃度附近でB位置空孔量が零(図7参照)になる事実に基づき、B位置空孔が減少することにより、高温での酸素の解離が進まず、ホストに電子をトラップした酸素空孔を発生し得ないとする考え方である。両者の説明のうち、いずれが妥当かを検討するために

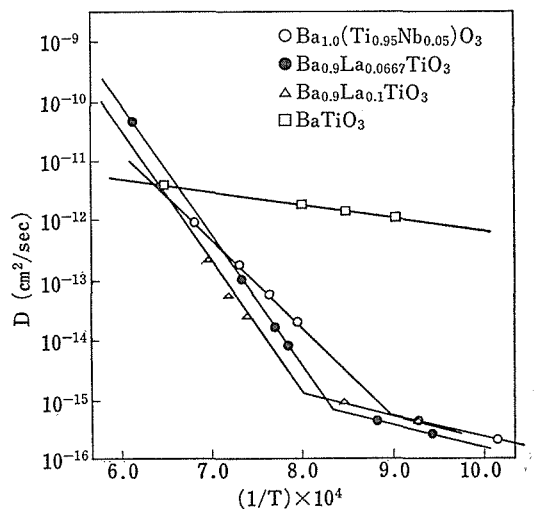


図9 Nb 添加, La 添加チタン酸バリウムの酸素拡散特性

は、A位置空孔のないB位置空孔だけを含む試料を合成し、その酸素の自己拡散係数の測定から高温での酸素解離現象が起り得るか否かを検討すればよい。この結論はここでは報告されていない。

図9は“ $\text{Ba}_{1.0}(\text{Ti}_{0.95}\text{Nb}_{0.05})\text{O}_{3+x}$ ”試料の酸素の自己拡散係数の温度変化を示している。 $(1/T) \times 10^4 \geq 9.0$ 以上での低い活性化エネルギーは La^{3+} 添加試料の場合の低温部の値とほぼ一致し、これは extrinsic な酸素拡散とみることができる。高温部での高い活性化エネルギーは酸素の解離による酸素空孔の発生過程に対応する。いずれにしても、 Nb^{5+} 添加型半導体の半導性の原因は、 La^{3+} を始め希土類添加体のそれと同じものであると結論できる。

6.4 V_2O_{3+x} 系の不定比性とその性質

不定比化合物は、通常遷移元素の可変原子価と密接な関係を有し、遷移元素を含む化合物として数多くその存在が知られている。この不定比化合物は、ある場合には定比よりも酸化側に陰イオン過剰の化合物として、あるいは還元側に陽イオン過剰、またときにはその両側にある範囲の固溶領域をもつことが知られている。鉄族遷移元素化合物は、その典型的な塩で表3にその酸化物の原子価と電子配置を示す。

表3

	原 子 価	3d 電子
Sc	III	$3d^1 (4S^2)$
Ti	II, III, IV	$3d^2 (4S^2)$
V	II, III, IV, V	$3d^3 (4S^2)$
Cr	II, III, IV	$3d^4 (4S^1)$
Mn	II, III, IV, VI, VII	$3d^5 (4S^2)$
Fe	II, III, IV	$3d^6 (4S^2)$
Co	II, III	$3d^7 (4S^2)$
Ni	II, III	$3d^8 (4S^2)$

表3に示された鉄族遷移元素酸化物の内、バナジウム酸化物は $\text{VO} (\text{V}^{2+})$, $\text{V}_2\text{O}_3 (\text{V}^{3+})$, $\text{VO}_2 (\text{V}^{4+})$ 及び $\text{V}_2\text{O}_5 (\text{V}^{5+})$ が知られており、 VO については $\text{VO}_{1\pm x}$, V_2O_3 は V_2O_{3+x} , 更に VO_2 は VO_{2-x} で表される不定比領域が存在する。このうち V_2O_3 の酸化側に存在し V_2O_{3+x} で表される不定比酸化物について、主として磁化率の結果から不定比の特徴を明らかにしたものである。

6.4.1 試料調整

V_2O_5 (和光純薬工業株式会社製試薬特級, 重金属類 max. 0.005%, 鉄 max. 0.005%) を水素気流中, 650°C , 24h の反応条件で V_2O_{3+x} の粉末試料を得た。 650°C を選んだ理由は、 V_2O_5 の融点が 690°C であることを考慮したからである。この V_2O_{3+x} 粉末試料を、更に 1600°K 及び 1700°K で、 H_2 , CO_2 混合ガス気流中, 72h 反応させ、この温度で H_2 , CO_2 混合ガス中の酸素分圧と平衡に達したことを確かめたうえで急冷したものを実験用の試料とした。

6.4.2 実験方法

(1) 酸素分圧の制御装置

酸素分圧を制御するために、L. S. Darken 等の装置を改良したものを組み立てた。この装置は、 H_2 , CO_2 を任意の割合で混合できるように設計したもので、 H_2 , CO_2 の混合比と酸素分圧との関係は、熱力学的に計算で求め、あとで1気圧の酸素を通じた $(\text{ZrO}_2)_{0.85}(\text{CaO})_{0.15}$ の管を反応管の中に挿入し、反応管内部の平衡酸素分圧との間に酸素の濃淡電池をつくり、その起電力を測定して補正した。

(2) 格子定数の測定

粉末試料を線回折装置にかけ、得られた V_2O_{3+x} のピークを六方晶系の格子として指数づけをしたのち、Appleman プログラムを使用し格子定数 a 並びに c を求めた。

(3) 磁化率の測定

磁化率の測定は改良された Curie-chénevau 天秤の一種を使用し Faraday 法によった。本装置は従来型と異なり、磁化による力を水平方向に取り出すように設計されているため、高感度の測定が可能である。

測定温度範囲は、液体窒素温度から常温まで、主として昇温の特性を測定し、一部の試料については降温の特性も同時に測定した。

磁化率測定の基本式は、 $F = m\chi_g H \cdot \partial H / \partial x$ (F : 水平力, m : 試料重量, χ_g : グラム磁化率, H : 磁場強度, $\partial H / \partial x$: 磁場勾配) で表される。

本法では $H \cdot \partial H / \partial x$ を直接測定する必要がなく、既知の磁化率をもつモル塩 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ を標準試料として $H \cdot \partial H / \partial x$ を間接的に求め、その値を使って未知試料の χ_g を計

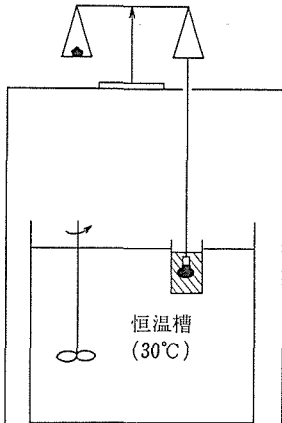


図10 密度測定装置

算で求めることができる特長をもつ。

(4)密度の測定

メノウ乳鉢で粉碎した約 1g の V_2O_{3+x} 試料を容量約1ccのフラスコ型ガラス容器の中に入れ、図10に示す装置で 30°C における溶媒中の V_2O_{3+x} の浮力を測定し、密度を計算した。

溶媒としてはヘキサクロロ-1, 3-ブタジエンを用いた。

(5)試料の分析

試料の分析法としては酸化法を用いた。すなわち、 V_2O_{3+x} 試料約 1g を小型の白金るつぽに入れ、化学天秤で正確に秤量したのち、空气中、650°C に保った電気炉中につるして酸化させ、24h ごとに電気炉から取り出して秤量を繰り返し、重量に変化がなくなったことを確かめたものを V_2O_5 として計算した。なお、この際に白金るつぽの重量変化が無視できることはあらかじめ確かめた。

6.4.3 結果と考察

(1)不定比パラメーターと酸素分圧

不定比パラメーターとして、 $x(V_2O_{3+x})$ を定義した。

1, 600°C, 1700°Kにおける平衡酸素分圧と V_2O_{3+x} におけるの関係を図11に示す。

V-O 系の平衡に関する報文は、G. Andersson に始まり数多くある。この実験はこれらの結果を確認するためのもので、脇原等の結果とはほぼ一致した。

図12は、平衡酸素分圧の対数と V^{4+} イオン濃度の対数をプロットしたものであり、 $x \approx 0.05$ に

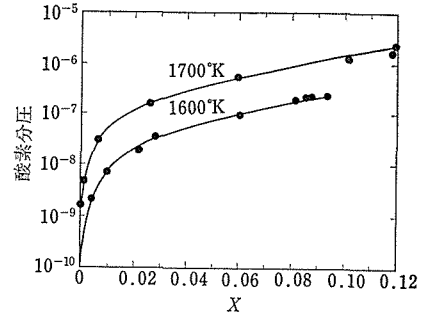


図11 平衡酸素分圧～x

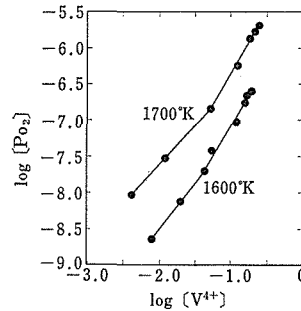


図12 酸素分圧濃度と V^{4+} 濃度との関係

クニックが認められた。定比に近い領域では勾配は、ほぼ1, クニックより酸化側では、勾配はほぼ2になることが確かめられた。

一般に格子点を占める3価の陽イオンが一部酸化されて4価になれば、その電気的中性を保持するため、近傍の陽イオン格子点に空位ができると考えるのが普通である。すなわち、この場合は、 $2V_V^{3+} + 1/2O_2 \rightleftharpoons 2V_V^{4+} + 2/3[\square]^{''} + O_O^{2-}$ という反応が起っているものとして質量作用の法則を適用すると、

$$K = \frac{[V_V^{4+}]^2 [\square]^{''2/3} [O_O^{2-}]}{[V_V^{3+}]^2 P_{O_2}^{1/2}} \dots \dots \dots (1)$$

$$[V_V^{3+}][O_O^{2-}] = \text{constant} \dots \dots \dots (2)$$

$$[\square]^{''} = [3V_V^{3+}] \dots \dots \dots (3)$$

$$K' = \frac{[V_V^{4+}]^{2.67}}{P_{O_2}^{1/2}} \dots \dots \dots (4)$$

$$\log P_{O_2} \propto 5.3 \log [V_V^{3+}] \dots \dots \dots (5)$$

勾配は5.3になり、実験結果とは著しい差異を示す。この点についての理由は不明である。

(2)磁気特性と不定比の関係

V_2O_{3+x} の磁化率—温度特性を図13に示す。前報の結果について、更に精度の高い測定を行って

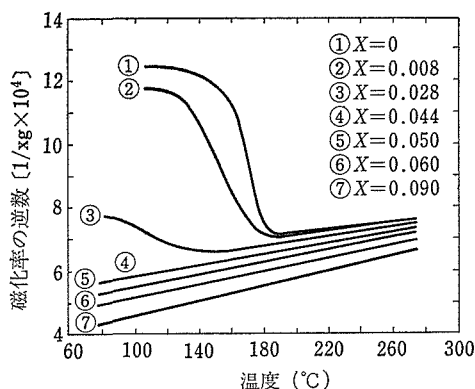


図13 1,600°C で加熱した V_2O_{3+x} の磁化率の温度依存性

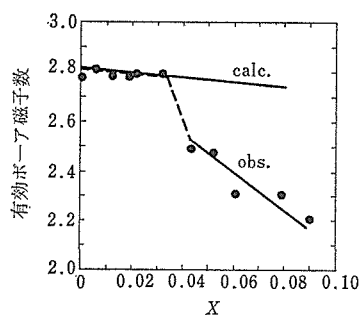


図14 V_2O_{3+x} の n_{eff} の計算値と観測値

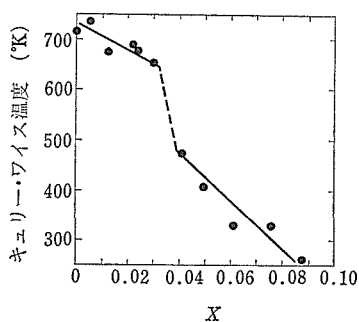


図15 キュリー・ワイス温度と x との関係

修正したもので、その結果、二三の事実が明らかになった。

(a) Néel 点は x の増加とともに低温側にシフトし、 $x \approx 0.03$ を越ると Néel 点は消滅する。

(b) Néel 点より高温側の常磁性領域について Curie-Weiss 法則を適用して有効ボーア磁子数 n_{eff} を求め、 V_2O_{3+x} の磁性イオンを V^{3+} 、 V^{4+} として計算した値と対比したものを図14に示す。

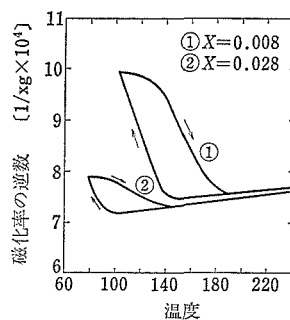


図16 V_2O_{3+x} の磁化率の加熱、冷却曲線

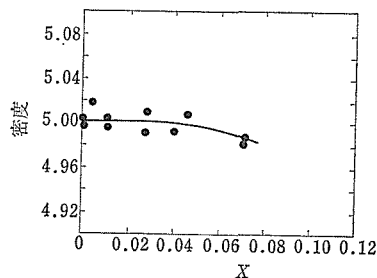


図17 密度と x との関係

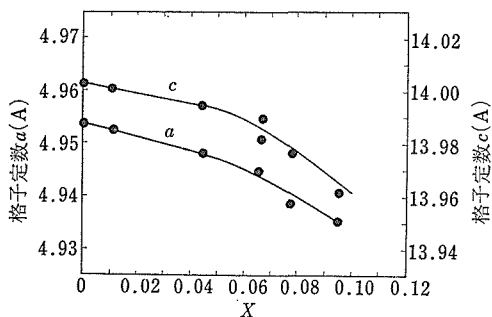


図18 格子定数と x との関係

$x \approx 0.03$ 、すなわち、Néel 点の消滅と同時に計算値と実測値の間に不一致が認められた。これは x に対する g 値の不連続な変化によるものと考えられる。

(c) 常磁性領域で Curie-Weiss 法則の適用から求めた Curie-Weiss 温度 θ を図15に示す。 n_{eff} と同様 $x \approx 0.03$ に不連続性が観測された。 θ の減少は磁性イオン間の相互作用の減少を意味し、これは Néel 点の消滅する事実を説明することになる。

(d) 磁気特性の温度履歴については前報の結果を再確認した。図16に示す。

(3)密度と不定比の関係

密度と不定比パラメーターの関係を図17に示す。密度は $x < 0.04$ の範囲で変化が観測されず、 $x \simeq 0.04$ を越ると減少する。 $x \simeq 0.03 \sim 0.04$ における密度の変化量は、磁気特性の変化量に比較してかなり少ない。このことは構造に対する敏感性がより小であることを示している。

(4)格子定数と不定比の関係

格子定数と不定比パラメーターの関係を図18に示す。格子定数の場合は、 $x < 0.05$ の範囲で a 、 c ともに x に対して直線的に減少する。そのうち $x \simeq 0.05$ でクニックがあり、前報に示された格子定数の変化について異方性が認められず、 a 、 c ともに x に対して急激に減少する。

なお、Superline 観測されなかった。

(5)密度と格子定数の関係

密度変化の観測では、 $x \simeq 0 \sim 0.04$ の間ではほぼ一定値を保ち、一方、格子定数は $x \simeq 0 \sim 0.05$ の範囲で Vegard の法則が成立し、直線的に減少している。

x の増加は陽イオン空位の増加を意味し、空位がランダムに分布していると仮定すれば、 x の増加とともに空位のため格子が収縮し、密度はほぼ一定に保たれるとして説明ができる。

(6)焼成温度

1600°K 及び 1700°K で焼成した V_2O_{3+x} の試料について磁気特性、密度及び格子定数を測定した結果、クニック点がずれるほか両者に特別な物性上の差異はない。固溶領域の幅 (x_{max}) はかなり異なりそれ以下に示す。

$$x_{max}(1600^\circ K) \simeq 0.094$$

$$x_{max}(1700^\circ K) \simeq 0.12$$

7. 複酸化物の非平衡構造と物性

7.1 MgO-V₂O₃ 系の非平衡構造

固体の物理的性質の多くが構造敏感性を示し、その原因の一つに固体の非平衡状態に由来するものがある。

拡散が律速である固相反応では、拡散速度が気体、液体のそれに比べて極めて遅く、反応生成物として一つの相が認められたとしても、反応の初期段階では、その条件下で完全に平衡に達したとは考えられず、ある過渡的な状態にあると見なされる場合が多い。したがってこの問題を解明し、現実には得られる試料の状態分析を行うことは固体を取り扱う場合には極めて重要と思われる。

本章は、MgO と V₂O₃ の固体間反応によるスピネル (MgV₂O₄) の生成過程における過渡的な中間生成物の状態分析に関するものである。

MgO と V₂O₃ との還元雰囲気中での固体間反応によって“欠陥を含まない”MgV₂O₄が生成する過程について可能な中間生成物を想定した場合図1によって与えられるであろう。この場合、Vは常に3価の状態にあるものとしている。図1は、MgO に V₂O₃ が一部固溶した MgO : V 領域、V の拡散が不十分な結果として起る V 及び酸素欠陥スピネル (MgV_{2-x}O_{4-(3/2)x}) 領域、更に両領域の遷移段階として食塩構造からスピネル構造への結晶転移領域が示されている。この転移領域では構造を持たないものであってもよい。(図1では非晶質スピネルとして示した)。他方、V₂O₃ に MgO が拡散して MgV₂O₄ が生成する場合も同様に V₂O₃ : Mg の領域、非晶スピネル領域、Mg 及び酸素欠陥スピネル (Mg_{1-y}V₂O_{4-y}) の領域が考えられる。

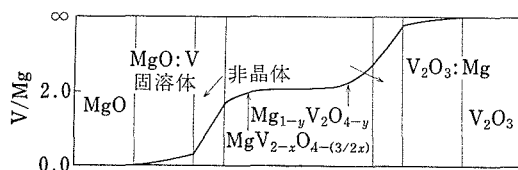


図1 MgO と V₂O₃ の固体間反応過程

以上のことから、固相反応の中間過程としては、まず MgV_{2-x}O_{4-(3/2)x} 及び Mg_{1-y}V₂O_{4-y} が生成し、ついで x 及び y が 0 に近づいて部分的な組成不均一性が解消し反応が終結すると考えられる。

当研究は、図1中 MgV_{2-x}O_{4-(3/2)x} もしくは Mg_{1-y}V₂O_{4-y} で表される過渡的な中間生成物の存在を明らかにし、その特徴を分析することを目的とした。

7.1.1 試料調製

V₂O₅ (和光純薬製試薬特級) を水素気流中、650℃、24 時間の反応条件で得た V₂O₃ と MgO (関東化学製試薬特級) との混合物を V₂O₃/MgO 比が 1.00~1.13 までの間で数種調製し、メノウ乳鉢で十分粉碎したのち、水素雰囲気、1,100, 1,150及び1,200℃で所定時間焼成し急冷したものを実験用試料とした。なおX線回折図形の測定は水素雰囲気、1,000℃の試料を用いた。

以上の実験でVはすべて3価であることが確かめられている。

7.1.2 実験方法

粉末X線回折法で、格子定数、回折強度及び回折図形の測を行った。

格子定数は、V₂O₃/MgO 比を変化し、100時間焼成した試料につき、回折角 2θ が 100° 以上の 6 本の回折線の各 2θ から求めた a を外挿関数 1/cos²θ/sinθ + cos²θ/θ で外挿したものである (標準試料 Si)。

回折強度は、各回折線 3 回測定の前平均値を求め、最強線を 100 とした相対強度を算出した。また回折線の理論強度は、最強線の回折強度を 100 とした相対強度 (I_{calc}) の他に四面体位置 (A)、八面体位置 (B) 及び酸素格子 (O) の各部分格子からの寄与にわけて計算した。結晶データは、陽イオン分布、u パラメーター及び格子定数の値を、陽イオン分布については正スピネルから逆スピネルまで、u パラメーターとして u=0.370~0.395 まで、更に格子定数も独立に変化させて計算した。実測強度測定には 1,200℃、100 時間焼成

の試料を用いた。

回折図形については、低角までの回折線のガウス分布からのずれに着目し、その非対称性及び回折図形の時間的変化を明らかにするためにピーク高さの $\frac{1}{2}$ 、 $\frac{1}{4}$ 及び $\frac{1}{8}$ での回折線幅をトップから下ろした垂線によって分割しその比 L/R を算出した (図7 参照)。

7.1.3 結果と考察

(1)格子定数

格子定数と x ($\text{MgO} \cdot x\text{V}_2\text{O}_3$) との関係を図2に、焼成温度との関係を図3に示す。 $\text{V}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ 比 x が 1.00~1.13 までのすべての試料につき 1,200℃ 焼成のものが 1,100℃ の試料に比べて格子定数が大、かつその差は x の増大とともに減少し、 $x=1.13$ においてほぼ一致することが認められた。

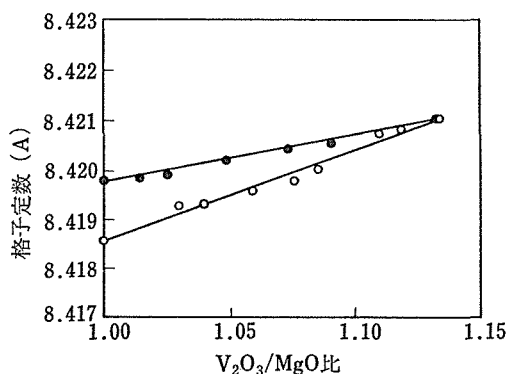


図2 マグネシオバナデートの格子定数の温度依存性 (試料焼成温度: 100時間)
● 1200℃ ○ 1100℃

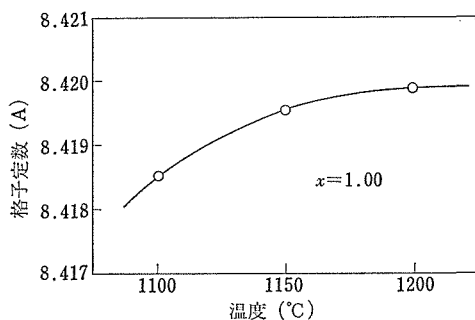


図3 格子定数の温度依存

この格子定数の焼成温度による差異は、スピネルが過渡的な組成と構造をとることから生ずるものであろうと考えられ、前記の $\text{MgV}_{2-x}\text{O}_{4-(3/2-x)}$

もしくは $\text{Mg}_{1-y}\text{V}_2\text{O}_{4-y}$ で表される化合物の生成によるとして説明できる。次に x の増大による格子定数の差の減少は、過剰の V_2O_3 がスピネル相に固溶する領域に相当するため格子に乱れを生じ、その結果、酸素の拡散が促進され、よりはやく平衡に達する結果によるものと考えられる。なお以上の過渡的な組成をもつスピネルには、 MgO 又は V_2O_3 の酸素格子がスピネルの酸素格子に組み替えられるさいの再配列不整による構造の乱れも同時に存在していると考えられる。

(2)回折強度

理論強度の計算結果を1,200℃, 100時間焼成試料 ($x=1.00$) の実測強度と対応させ、結晶データとして正スピネル分布、 $u=0.385$ を得た(図4,

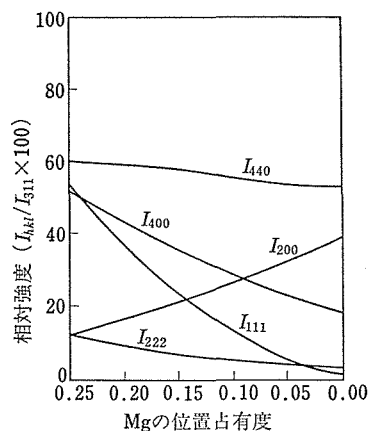


図4 $u=0.385$ に対する計算強度と位置占有率との関係

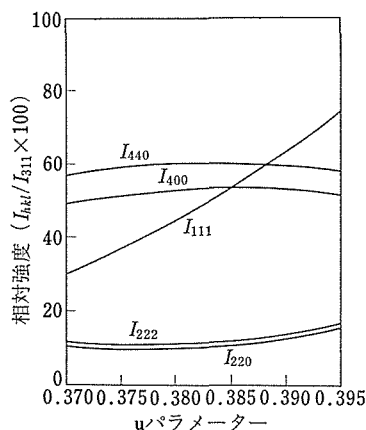


図5 正スピネルの計算強度と u パラメータとの関係

表1 スピネル化合物の計算及び観測強度の比較

hkl	各位置の寄与			$I_{calc.}$	$I_{obs.}$	$I_{obs}/I_{calc.}$
	A	B	O			
111	54	151	16	53.0	65.5	1.24
220	72	0	3	12.4	13.5	1.09
311	49	132	5	100.0	100.0	1.00
222	0	260	144	13.4	7.3	0.54
400	65	200	114	52.4	57.1	1.10
440	97	197	53	59.6	58.6	0.98
622	0	142	72	6.0	5.5	0.92

図5). なお格子定数は理論強度には無関係である。これは Reuter 等の結果と一致した。

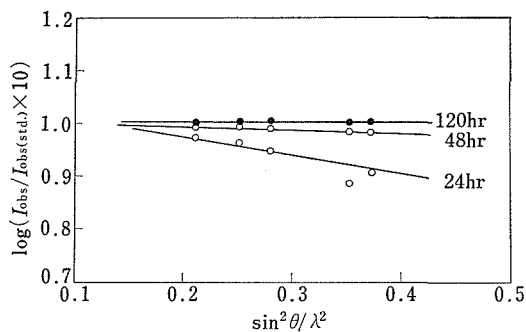
以上の結晶データで計算した理論値と実測値を比較したものを表1に示す。この結果、222の回折強度が異常で理論強度の60%以下に過ぎないことが確かめられた。また222以外の回折線では、実測強度と理論強度の結果はほぼ一致することが認められた。この222の回折には四面体位置陽イオンの寄与がなく八面体位置陽イオン及び酸素部分格子のみによるものであるから、正スピネル分布の八面体位置にはVのみが入り、したがって上記の結果は、 $MgV_{2-x}O_{4-(3/2)x}$ 及び $Mg_{1-y}V_2O_{4-y}$ のうち前者の存在が確認されたとみなされる。また四面体位置による回折線の強度が極めて弱く、四面体位置のMg欠損を強度的に検出するのは困難なので、 $Mg_{1-y}V_2O_{4-y}$ の存在の確認は難しい。

なお、V欠損が見掛け上222の回折にのみ影響し、ほぼ同じ条件の622の回折が著しい異常性を示さないことは、222の回折は八面体位置イオンの回折強度依存性が高く(表1)、かつV欠損がランダムに分布せず222の回折に寄与する格子点の欠損のみが特に著しいことよるとして説明でき、その理由は、 $MgO:V$ (図1)で表される状態からMgOの固溶限界を越えてVが拡散するさいに生ずる転位方向に関係があると考えてよい。

(3)温度因子

1, 100°C, 100時間焼成のものを標準試料とし、焼成時間の異なる試料と標準試料の回折強度比の対数を $\sin^2\theta/\lambda^2$ に対してプロットしたものを図6に示す。この場合、勾配は標準試料との間の一般温度因子の差に相当し、温度因子Bは下式により原子の平均変位 $\bar{\sigma}$ と関係づけられる。

$$B = 8\pi^2\bar{\sigma}^2$$

図6 強度と $\sin^2\theta/\lambda^2$ との点綴

B: 等方性温度因子

$\bar{\sigma}$: 原子の熱振動を含む平均変位

1, 100°Cにおいて還元気流中で24, 48, 100時間焼成した試料間に差が認められ、これは各スピネルが異なった格子欠陥濃度をもつことによると考えてよく、短時間焼成のものは、Bが大、すなわち原子の格子点からの変位が顕著で、このような現象は格子欠陥が存在するさいによくみられるものでそれが時間とともに減少していることから非平衡的なものと考えられ、回折強度の結果から確かめられた特定の方向又は面に存在する欠損の他に結晶全体にわたっても非平衡的な欠損が分布していることを示している。

(4)回折図形

過渡的なスピネルの回折線のうち111の回折図形に異常が観測された。すなわち図7に示すようにガウス分布からのずれが認められ、その非対称度をパラメーター L/R で表した場合、それは焼成時間とともに増大してある値を示したのち減少する。

このような非対称性の原因は明らかではないが、散漫散乱によるピークが重なった結果と考え

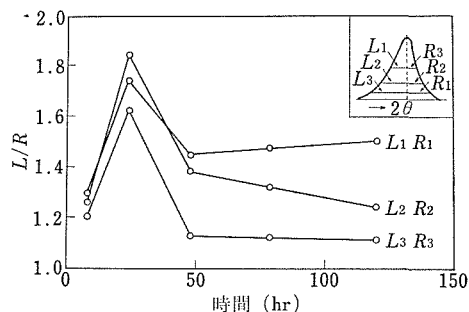


図7 111 反射の 1, 100°C での L/R 比の時間依存性

られ、図7に示す L_2/R_2 の減少のしかたから、 L_2 左端の 2θ 近傍に散漫散乱のピークが位置するものと推定される。

7.1.4 総括

$MgO-V_2O_5$ 系固相反応における反応生成物の状態分析を行った結果、反応初期のものは非平衡スピネルと見なすことができ、それは以下のような特徴を持つものである。

(1)低温、短時間の焼成体は格子の乱れが顕著である。

(2)低温、長時間の焼成体は格子定数が小である。

(3)高温、長時間の焼成体は、格子の乱れも少なく、格子定数は平衡スピネルにほぼ等しいものと考えられる。しかるに 222 にはなお欠損の存在が認められる。

7.2 MgV_2O_4 - Mg_2VO_4 系固溶体における陽イオン分布

MgV_2O_4 - Mg_2VO_4 系固溶体の端成分、 MgV_2O_4 及び Mg_2VO_4 の陽イオン配置は、それぞれ $Mg^{2+}[V^{3+}]_2O_4$ 及び $Mg^{2+}[Mg^{2+}V^{4+}]O_4$ ($[\]$ は 6 配位位置を示す) であり、その中間のスピネル固溶体、 $xMgV_2O_4(1-x)Mg_2VO_4$ は、 $Mg^{2+}[V_{2x}^{3+}(Mg^{2+}V^{4+})_{1-x}]O_4$ で表される配置であると考えられる。すなわち、本固溶系での酸化反応は、B-site を占める $2V^{3+}$ が (Mg^{2+} , V^{4+}) で置換される反応に相当する。この (Mg^{2+} , V^{4+}) が B-site でいかなる状態にあるかを平衡酸素分圧と化学分析の結果から検討した。

図8に格子定数と組成の関係を示した。格子定

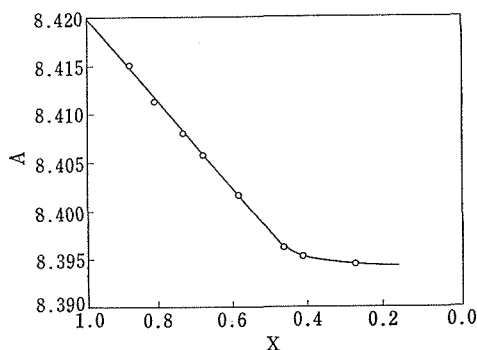


図8 スピネル固溶体の格子定数の組成依存性

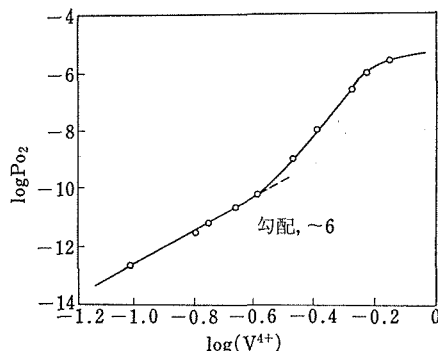
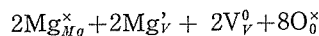
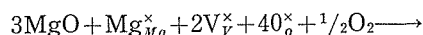


図9 $\log Po_2 \sim \log [V_v]$

数は、 $0.5 \leq x < 1.0$ の領域(領域 I)で組成に対して直線的に減少しこれは B-site の $2V^{3+}$ が (Mg^{2+} , V^{4+}) で置換されることによる。一方、領域 II ($0 < x \leq 0.5$) では格子定数は組成依存性を示さない。この場合、置換した ($Mg^{2+}V^{4+}$) の B-site における分布が領域 I のそれと異なることを意味し、領域 II では、置換した ($Mg^{2+}V^{4+}$) が凝集して、部分的に Mg_2VO_4 の構造をとることによるとして説明できる。

領域 I における ($Mg^{2+}V^{4+}$) の分布を明らかにするために平衡酸素分圧と V^{4+} 濃度の関係を図9から求め、以下二つのモデルによる計算値と比較した。



(a) Mg^{2+} , V^{4+} がランダムに分布する場合

$$K_1 = \frac{[Mg_{Mg}^x]^2 [Mg_v^x + V_v^x]^2 [O_0^x]^8}{[Mg_{Mg}^x] [V_v^x]^2 [O_0^x]^4 Po_2^{1/2}}$$

$$[Mg_{Mg}^x] = \text{constant}, [V_v^x] = \text{constant},$$

$$[O_0^x] = \text{constant}$$

$$\log Po_2 \propto 8 \log [V_v]$$

(b) $Mg^{2+}V^{4+}$ が会合して分布する場合

$$K_2 = \frac{[Mg_{Mg}^x]^2 [Mg_v^x + V_v^x]^2 [O_0^x]^8}{[Mg_{Mg}^x] [V_v^x]^2 [O_0^x]^4 Po_2^{1/2}}$$

$$[Mg_{Mg}^x] = \text{constant}, [V_v^x] = \text{constant},$$

$$[O_0^x] = \text{constant}$$

$$\log Po_2 \propto 4 \log [V_v]$$

モデル(a)では $\log Po_2$ vs $\log [V_v]$ の勾配は 8、モデル(b)の場合は 4 である。一方 $\log Po_2$ vs $\log$

[V_v] の実測値は図2に示すように両モデルの中間の値6, すなわちMg²⁺とV⁴⁺はB-siteで両モデルの中間の状態で存在するものと考えられる。

7.3 ペロブスカイト化合物の非平衡状態とその特性

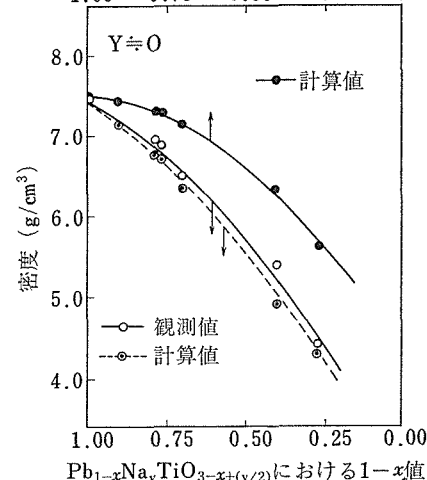
固体の反応性や物性が, その製造履歴に敏感な事実は良く知られているが, その原因について明確な報告をした例はない. 4.において, 製造履歴の異なった MgO の酸素の自己拡散係数を測定し, その結果, 拡散においても異状な構造敏感性を示すことが明確になった. その原因として, 微量に存在する不純物Siの混入が示唆された. このように構造敏感性の原因の一端は微量に存在する不純物の存在によることが示されたが, 一方固体の製造過程では種々の非平衡欠陥が導入され, これも構造敏感性の原因になり得ることが想定される. 平衡的欠陥のうち熱的に誘起されるようなものは, 原則として製造履歴に敏感なものとなり得ないが, 不純物の種類と量が考えている試料によって違っている場合には, このような平衡欠陥の存在も構造敏感性と原因となり得るはずであるが, このことについては本報告では述べてない. この節では固体間反応によって複酸化物が合成される場合は, どの程度の非平衡欠陥が導入されるかについて, 湿式合成体の場合と比較しながら検討を進めて行くこととする. いづれにしても, 固体の物性, 反応性研究において, 当該固体がどの程度の非平衡的に存在する欠陥をもつかを特長づけることは極めて重要で, 特に市場性のある材料を取り扱う場合には, その機能の再現性が重視され, したがって構造敏感性的原因について考慮しなければならない.

7.3.1 試料

Pb²⁺を強アルカリ(NaOH)溶液に溶解し, これにTiCl₄を滴下すると, 白色沈殿を生ずる. このものを乾燥したものは, X線には非晶体である. この場合, 沈殿する場合の Pb²⁺/Ti⁴⁺ の大きいものから順に, 生成した固体試料について A_N, B_Nと記すこととする. 非晶体 A_Nを1,200℃と800℃で焼成して A_W, B_Wとする. また B_Nを800℃に焼成して試料 C_Wを得る.

一方乾式合成法とによってペロブスカイトを合

Pb_(1-x)TiO_{3+x}TiO_{2+y}NaO_{1/2}混合体の1-x値



—○— : Pb, O 空孔モデル
—●— : PbTiO₃, TiO₂, Na₂O の共存モデル
図10 計算, 観測比重の組成依存性

成した. PbO, TiO₂, Na₂CO₃ の混合比(原子比)は, おの おの 1.0 : 1.0 : 0.0, 0.9 : 1.0 : 0.0, 0.7 : 1.0 : 0.0 及び 0.41 : 1.0 : 0.11 とし, 得られたペロブスカイトをおの おの, A_D, B_D, C_D, D_D と呼称する.

7.3.2 非平衡欠陥のキャラクタリゼーション

上記乾式, 湿式合成したペロブスカイト型化合物のうち, A_D, B_D, D_D, B_W, C_W は少なくともX線的には単相のペロブスカイト相を与えるが, C_D, A_W は極めて少量の TiO₁ (ルチル)を副生する. この副生量の TiO₂ は特殊X線回折法によって巧妙に決定された. また湿式合成体の場合には, Pb²⁺, Na⁺, Ti⁴⁺ の分析が行われた. この結果, これらの化合物は一般式 Pb_{1-x}Na_yTiO_{3-x+(y/2)} で与えられることが判明した. 各組成パ

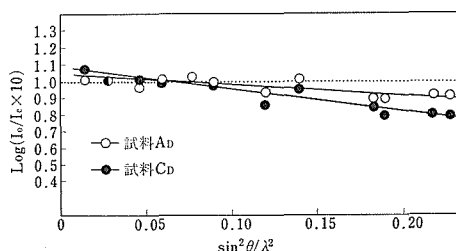


図11 A_D と C_D 試料の log (I_{obsd.}/I_{calcd.}) と sin²θ/λ² の点綴

ラメーターを図10に示す。同時に鉛欠損量を附記する。異状に多量のA位置及び酸素位置空孔が系内に導入されるだろうことが示唆されている。このような欠陥構造が妥当なものか否かを検討するために、組成と単位胞パラメーターから計算される計算比重と実測比重とが比較された(図10)。不定比性のない PbTiO_3 と TiO_2 及び Na_2O の混合物と考えた計算比重と実測比重とは一致せず、 PbTiO_3 に前述したような陽イオン欠陥と酸素イオン欠陥を含むと考えた欠陥モデルによって実測比重は説明できる。このような欠陥ペロブスカイト $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ もしくは $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{TiO}_{3-x+(y/2)}$ の存在を更に確認するために、これら試料のX線強度測定が行われた。一般にX線積分強度の計算値と観測値との間には次式が成立する。

$$\ln(I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}) = \ln S + \ln A - 2B_{\text{eff}}(\sin\theta/\lambda)^2$$

左辺と右辺と $\sin\theta/\lambda^2$ との点綴を試料 A_D と C_D について行った結果を図11に示す。試料 A_D (PbTiO_3) と欠陥を含むと予想される C_D とのデータのばらつきの程度は同じ位であって、 C_D に前記したような欠陥を含むと考えることは、この結果からも妥当である。ここで二つの直線の勾配はいくらか異なり、これは有効温度係数が二つの試料で異なることを示している [$B_{\text{eff}} = 0.80\text{Å}^2(A_D)$, B_{eff}

$= 1.51\text{Å}^2(C_D)$] 多量の欠陥を含む場合、熱振動の振幅が大きくなることは予想と一致している。いずれにしてもこのような欠陥体がペロブスカイトに存在することは明らかで、これは全く新しい事実に属する。

7.3.3 欠陥構造と物性

このような乾式、湿式合成体の正方歪(自発分極の目安)の温度依存性を図12に与える。 PbTiO_3 は強誘電性⇌常誘電性転移が490℃に認知され、これは白根等のデータと一致している。一方欠陥体のキュリー点は欠陥量の増加とともに降下する傾向があり、同時にその自発分極は温度の降下とともに徐々に増加する、いわゆる拡散転移挙動を示す。いずれにしても、これらの欠陥体は常温で十分大きな正方歪をもち、強誘電体とみなすことができる。ここで注目すべき事実は乾式合成体では、キュリー点が製造履歴によらずほぼ一定であること、これに反して、湿式合成体は欠陥体の組成パラメーター x に依存してキュリー点も変化する点である。組成パラメーターの変化によるキュリー点及び常温での正方歪の変化を図13に与えることができる。一応一般的な傾向として、組成パラメーターの x 増加は T_c 及び c/a を減少させる傾向をもっている。勿論その減少傾向は乾式合成体と湿式合成体とで大きく異なっている。

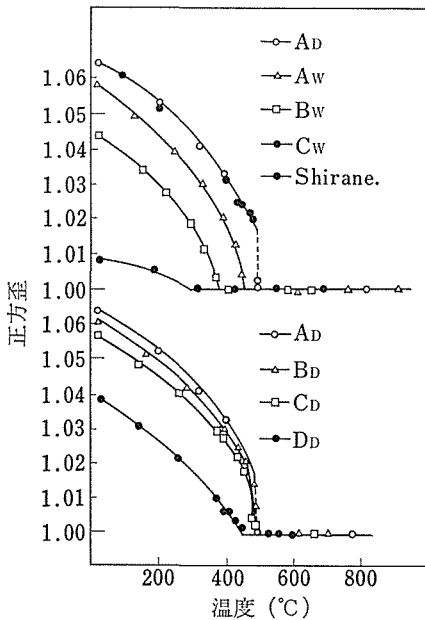


図12 正方歪の温度依存性

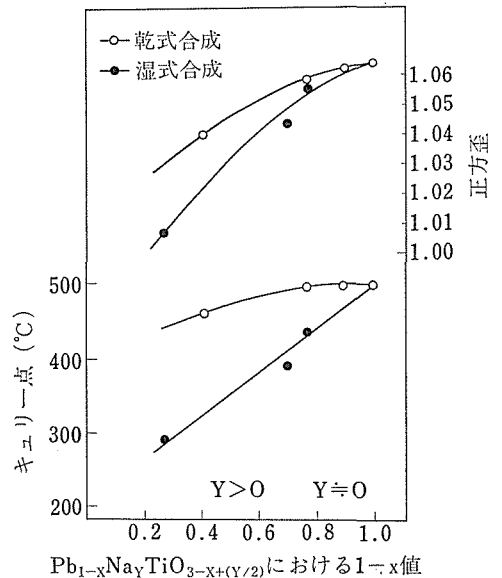


図13 乾式、湿式合成体のキュリー点、正方歪の組成依存性

表2 乾式, 湿式合成欠陥体の組成と組成変動値

試料	化学式 $\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\text{TiO}_{3-x+(y/2)}$			鉛欠陥量 $x-y$	$\Delta d/d$ (%)	組成範囲 $\Delta(1-x)$
	$1-x$	y	$3-x+(y/3)$			
A _D	1.00	0.00	3.00	0.00	0.000	1.00-1.00
B _D	0.90	0.00	2.90	0.10	0.022	0.80-1.00
C _D	0.77	0.00	2.77	0.23	0.047	0.60-0.98
D _D	0.41	0.21	2.57	0.38	0.085	0.36-0.78
A _W	0.78	0.00 _s	2.78	0.22	0.024	0.93-0.78
B _W	0.70	0.00 _s	2.70	0.29	0.031	0.83-0.58
C _W	0.27	0.51	2.61	0.22	0.038	0.56-0.13

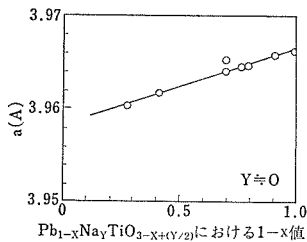


図14 各種チタネートの格子定数の平均組成依存性

このような一般的傾向について可能な説明は次のようなものである。Slater が示したように、自発分極は、分極の方向に平行に並んだ酸素イオンと Ti との相互作用の結果によって決定される。もし、この酸素イオンが欠損すれば、Ti-O の相互作用は弱まり、自発分極、したがって正方歪は減少する。

ここで特に注目すべき事実は、一つの組成に対して、少なくとも二つの異なった c/a , T_c をもつということである(図13)。このことの理由を説明するために、私共は最初に欠陥をもつペロブスカイトは乾式合成体、湿式合成体に限らずいわゆる拡散転移を示すことに注目する。これはこの欠陥体が組成変動を示す事実と関連して考案できる。すなわち $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ の代りに $(\text{Pb}_{1-x}\square_{Px})\text{Ti}(\text{O}_{3-x}\square_{Ox})$ と書くことによって明らかに、A 位置及び O 位置にはおのおの二種類の species を含み、したがって各位置で組成変動が起り得る状況が発生する。この組成変動の程度がどのようなものかを当てることは興味がある。図14は 550℃ 以上の常誘電相で測定した格子定数と組成との関係である。乾式合成体、湿式合成体の如何を問わず一つの直線によって整理でき、格子定数に関する限り構造敏感性を示すことはない。

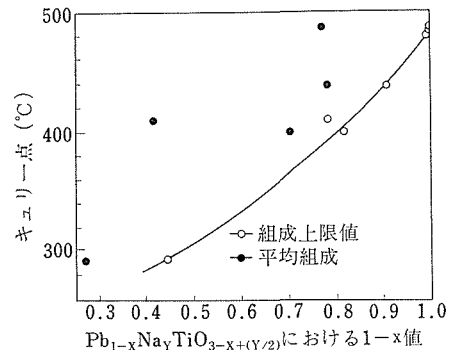


図15 湿式, 乾式合成ペロブスカイトのキュリー点と組成上限値, 平均組成との関係

もし、各物質が組成変動を示すならば、X線回折図形は拡散することが期待される。結局 $\Delta d/d$ 値(表2)はそのものの組成変動の目安と見ることができる。表2から明らかに PbTiO_3 (A_b) は組成変動を示すことはない。図14の格子定数と組成との関係及び $\Delta d/d$ 値とから組成変動値 $\Delta(1-x)$ を計算される。この値を同時に表2に与えた。結局 Pb 及び O 欠陥の存在がこの物質の組成変動の大きな原因と考えることができる。

C_D と A_W 試料の $\Delta d/d$ 値を比較からいえることは、組成を一定とした場合に、乾式合成体は湿式合成体に比較して大きな組成変動値をもつことである。これは固体間反応過程、すなわち拡散過程で拡散種の濃度勾配が常に存在することと関係する。一方湿式合成体は、 $\Delta d/d$ の値はより小さな値を示し、これはその生成過程を考慮すれば当然である。

強誘電的性質が組成及び組成変動によって決定されることは明らかである。キュリー点は組成の

上限値によって定まるだろう。この結果を図15に示す。組成の平均値とキュリー点の間には何らの相関性はないが、上限値組成とは系統的な関係が認められる。一方、一つの平均組成がいろいろな c/a 値をもつことができるという事実を説明する必要がある。今組成変動のない物質を考える。この場合には、組成パラメーター x の増加につれて $c/a \sim$ 温度の関係は低温側に移動するとともに c/a の大きさそのものが減少する。一方キュリー点は組成によって変化し、これは図15によって与

えられる。かくして、平均組成が一定の場合不均一性の大きな試料では大きな正方歪をもつことができる。

いずれにしても、湿式合成体、乾式合成体の特長を総括すると、前者は組成変動は小さいが、非平衡欠陥は大量に導入されやすく、後者はその逆の傾向をもつ。このような事実が固体に多様な構造敏感性を支え、その結果固体の物性や反応性に大きな寄与をすることを知る必要がある。

8. 関連化合物に関する研究

8.1 Al-O-N 系の加圧焼結

窒化アルミニウム(AlN)はそれ自体耐熱材料、高熱伝導性絶縁体として期待されるほか、他の耐熱材料と組合せた複合材料としての用途の開発が期待されている。しかし、高純度の AlN 、特に酸素を含みぬ AlN の合成は困難であり、またその粉末は極めて焼結し難い¹⁾。一般に AlN の焼結は粉末表面の酸素を含む層を通して進み、この層がその焼結性及び焼結体の特性に強く関係する。酸化物との複合体の合成の際も、粒界には酸素を含む固溶体、又は oxynitride の存在が予想される。

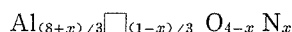
ここでは AlN と Al_2O_3 を出発物質として加圧焼結を行い、その間に生成する結晶相について研究した。

AlN は金属アルミニウムを窒素気流中で窒化して製した市販品を、精製後粒径 5μ 以下に粉砕して使用した。 Al_2O_3 は純度 99.9% 以上、粒径 0.5μ 以下の研摩材を用いた。この両者を各混合比に加え十分に混合した粉末 950mg を、内径 10mm の BN を塗布した黒鉛型中で $200\text{kg}/\text{cm}^2$ に加圧し、窒素中で $33^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定速度で昇温し、 $1,600\sim 2,100^\circ\text{C}$ の所定温度で 1 時間保持した。この条件で作った焼結体の嵩密度を図 1 に示す。図 1 中の点線は昇温時に収縮の終了する温度を示す。焼結速度は

AlN 55mol % 以下では Al_2O_3 の収縮と大きな差はないが、 AlN 量 60mol % 以上では、 AlN の増すに従って収縮速度は急激に減少し、収縮の終了する温度も $1,700^\circ\text{C}$ から次第に高くなり、 AlN 90mol % 以上では、この条件では理論密度に達しない。1 時間保持後の嵩密度の最大値が必ずしも高温焼結に結果しないのは、後に述べるように焼結体内での固相反応により緩やかな膨脹が起るに因る。 AlN 98.5 mol % 以上の場合、この条件ではほとんど焼結しない。

加圧焼結中に生成する結晶相は、図 2 にみるようにスピネル構造をもつ oxynitride, X 相及び Y 相が見られた。X 相には同じ結晶形をもつ 5 種の結晶が認められた。

スピネル構造の Al-oxynitride (以下スピネルと記す) の構造は次のように表される²⁾。



$\square$ はスピネル中の空孔で、 x は $0.22\sim 0.57$ の値をとる。 AlN のモル比で表せば $16\sim 33\%$ であり、これに対応して格子常数 a は $7.927\sim 7.950\text{\AA}$ と変わる²⁾。

当研究では、スピネルは $1,700^\circ\text{C}$ の Al-O-N のほとんど全組成範囲で析出した。その格子常数は AlN 29 mol % 以下では AlN 量の増加するに従って $7.923\sim 7.950\text{\AA}$ まで増加し、 AlN 30mol % $\sim$ 95

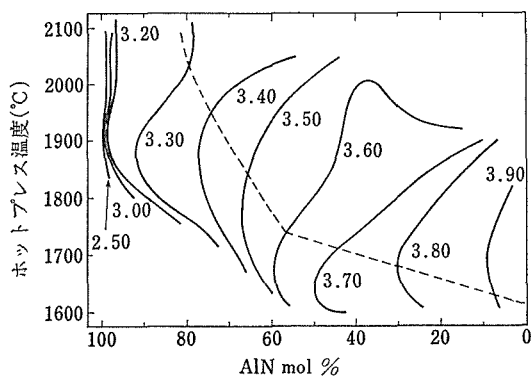


図1 $\text{AlN}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の加圧焼結体の嵩密度、点線は定速昇温時に収縮の完了する温度

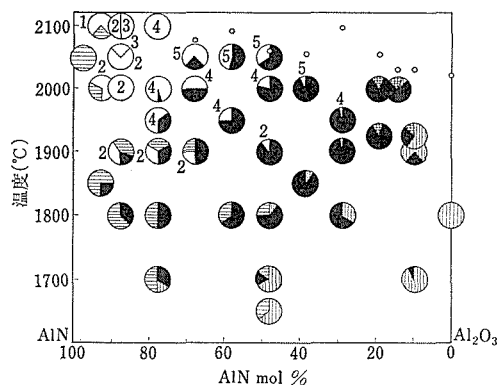


図2 加圧焼結体中の結晶相。圧力 $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 、1 時間。
● AlN 、○ X 相、◐ スピネル型 oxynitride、◑ Y 相、
● Al_2O_3 、・ 溶融又は昇華

mol%までは7.950~7.955へわずかに増加した。焼結温度の影響は少ない。同一組成、同一焼結温度であっても、焼結時間が10分間のものは約7.92 Aと小さいが、1時間保持した場合は組成に応じ7.92ないし7.95へ増大した。加熱時の最初に生成するスピネル相は、Lejus³⁾によれば AlN 16mol%の組成に近いもので、恐らく欠陥の多い構造をもつであろう。

AlN 28~48mol%の組成の、1,900~2,000℃の焼結体は、X線回折の結果ではほとんどすべてがスピネルである。これらの密度は3.58~3.63である。AlN·2Al₂O₃スピネルの $a=7.95$ とすると、理論密度は3.70と計算され、AlN·Al₂O₃でスピネル構造をとるとすれば3.78となる。試料の気孔率は明らかではないが、破面のSEM観察を行い、2%以下になるまで密化は十分進行していると見られた。このことから、この実験の条件下では、スピネル成分の密度が3.70を越えることはないと考えられる。AlN-Al₂O₃間のスピネルはその比が1:2に近い、欠陥のある構造であろう。

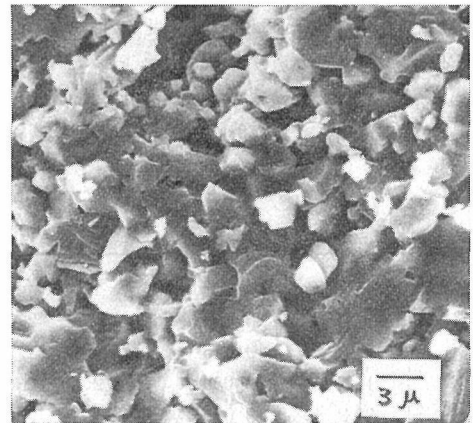
AlN 比が50mol%以上の組成では、焼結温度1,900℃以上でX相の生成が見られる。X₂, X₄は先行研究者等^{2,4)}が未確認相としたもので、Jack⁵⁾がAlNポリタイプ21Rと推定し、Al₇O₃N₅の組成を持つと考えたものである。実験の結果ではこ

の結晶相は、酸素量の多寡により析出領域を異にする二種類に区別された。X₄のX線回折データとRamsdellの表記によるAlNポリタイプ21Rと仮定して面間隔を計算したものとを表1に示す。両者は極めてよく一致している。格子常数から求めた密度は3.31である。X₂は同じく27Rと解析された。AlNを97.7mol%及び93mol%を含む粉末をそれぞれ2,000℃で加圧焼結した試料の破断面のSEM観察の結果を図3に示す。前者はX線回折の結果ではAlNであり、後者は27Rを多く含む。柱状に成長した27Rの構造が見られる。

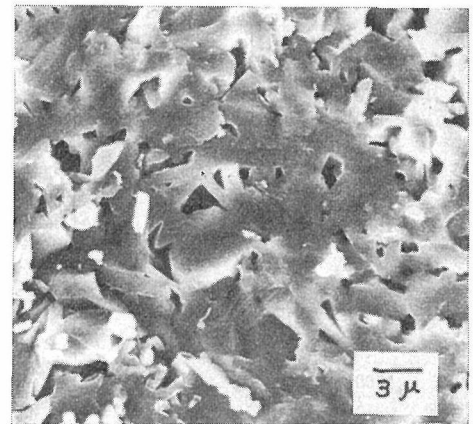
AlN 50mol%以上の粉末を2,050℃以上で加圧焼結する場合は、X₁, X₃, X₅の結晶の析出が見出された。X線回折の結果では、これらはそれぞれJack等がサイアロン中に見出したAlNポリタ

表1 21R AlN ポリタイプ構造としてのX線回折データ

h	k	l	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I
0	0	18	3.178	3.173	vw
0	0	21	2.724	2.724	vs
1	0	1	2.634	2.634	vs
1	0	5	2.570	2.572	m
1	0	8	2.474	2.476	m
1	0	10	2.395	2.396	s
1	0	11	2.352	2.354	w
1	0	13	2.262	2.263	w
1	0	14	2.216	2.217	w
0	0	27	2.119	2.118	w
1	0	22	1.851	1.854	m
1	1	0	1.522	1.524	s
1	1	4	1.514	1.513	w
1	1	17	1.387	1.390	m
1	1	21	1.329	1.331	m
2	0	1	1.318	1.318	vw



(a)



(b)

図3 焼結体破断面のSEM写真
(a)AlN (b)AlN+27R

イブ群のうち2H δ , 16H, 12Hに相当する周期構造を持つと解析された。16Hはサイアロン中には見られなかったポリタイプである。これらのポリタイプを六方晶として計算した単位格子の大きさを表2に示す。今これらポリタイプ構造が、Jack等の主張するようにメタル/ノンメタルの原子比によって規定される⁵⁾と仮定し、電荷の中性を考慮してO:N比を与えれば、AlN/Al₂O₃比が計算される。求めた組成を各ポリタイプの出現温度域の図4に示す。

焼結時間を変えて析出する結晶形の変化をみた結果では、AlNとAl₂O₃間にスピネルが生成し、このスピネルを経てポリタイプ21R又は27Rに変ると考えられる。この変化は、スピネル組成に近い場合は2,050℃までスピネルが存在することから、相転移ではなく、共存するAlN中への酸素の拡散によると思われる。ポリタイプ相互間では、27R+スピネルから21R+スピネルへ、21R+スピネルから12H+スピネルへと、Oの少ない結晶からよりOの多い結晶へと変るのがみられ

表2 ポリタイプを六方晶として計算した単位格子の大きさ

No.	型	a	c	c/n
X ₅	12H	3.043	33.276	2.773
X ₄	21R	3.045	57.204	2.724
X ₃	16H	3.059	43.072	2.692
X ₂	27R	3.060	72.171	2.673
X ₁	2H δ	3.077	5.268	2.634

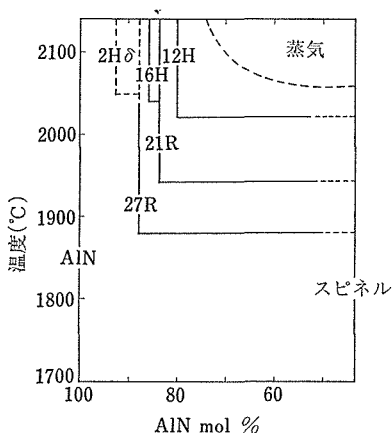


図4 AlN-Al₂O₃ 加圧焼結による AlN ポリタイプ の出現範囲

た。

Al₂O₃ が70mol%以上の組成では1,700℃で理論密度に達し、加圧焼結の条件としては十分である。この組成を1,925℃以上に加熱するときは図2のY相が生成した。この組成・温度域では δ 相が生ずる^{2,4,6)}と報告されているが、Y相は単一相としては得られず、結晶形も決定できない。

酸素を含むAlN又はAlNと酸化物との複合体の焼結の際に粒界にはスピネル又はAlN-スピネルの固溶体が生ずることが予想される。この種の粒界層の特性が焼結体の特性に強く影響するであろう。図3にみる互いに交叉した柱状構造は焼結体の機械的性質を向上させることが期待される。

8.2 Si₃N₄ の窒素拡散

窒化物中の窒素の自己拡散特性について報告された例はなく、したがって窒化物の関与する固相反応の速度過程解析に大きな障害となっていた。このように共有結合性の顕著な化合物の自己拡散係数は一般には非常に小さいことが期待され、したがって交換実験に対して十分な配慮が要請される。

気相析出法によって得られた99,999%純度のSi粉末を400kg/cm²で圧粉体となし、これを1,410℃, 4hr窒化した。得られた化合物は少なくともX線的に単相の α -Si₃N₄で、これを1,700℃, 8hr加熱して β -Si₃N₄を得た。 α -Si₃N₄, β -Si₃N₄のグレン直径は500, 1500Åであった。75 μ と1.0mmの粒子径で、a=粒子半径として計算した見掛けの拡散係数は約2桁のへだたりが認められる。一方、a=グレン半径として計算すれば、両者のデータは一致し、これは粒界拡散が非常に早いことを示唆している。したがって、このように一致して得られたDはD_iに相当する。このデータは式(1)で示される。

$$D = 1.2 \times 10^{-12} \exp(-55,700/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (1)$$
同様にして β -Si₃N₄に対する拡散係数は式(2)で示される

$$D = 6.8 \times 10^{-6} \exp(-185,700/RT) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (2)$$
このデータの活性化エネルギーは、Betha等がSi₃N₄の熱分解から間接的に測定された拡散の活性化エネルギーと一致している。

現在まで報告されている窒化反応から間接的に計

算される拡散の活性化エネルギーは 33.8~200 kcal/mole にわたっているが、常識的には低い活性化エネルギーは α - Si_3N_4 の、高い活性化エネルギーは β - Si_3N_4 の窒素拡散によるものと推定される。なお両 Si_3N_4 の活性化エネルギーの違いは、 α - Si_3N_4 が extrinsic、 β - Si_3N_4 が intrinsic 拡散に対応するもののようで、後者が低温でこの領域が出現するのは β - Si_3N_4 が開放構造で結合強度が低いことと関係づけられよう。

8.3 新しい PZT 系の合成と構造及び物性

アメリカクレバイト社で合成された PZT は優れた圧電体として現在もなお生き続けている。以来主として我が国で、これを変成したような圧電体、例えば $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 系化合物などが開発されて実用に供されてきた。私共は PZT 誘導体を別の視点からとらえ、新しい型の圧電体を開発してきた。

8.3.1 PZT の組成変動

固体間反応によって合成された $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の x の分布が定量的に異り扱われた。 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ の正方晶領域において、 x の増大に伴い a 軸の長さが増大するが、 c 軸の長さはほとんど変化しない。このものの粉末 X 線回折結果は、 $4c/c$ がほとんど 0 になるのに対し、 $4a/a$ が大きな値をもつ。このような事実は、この試料がペロブスカイト ABO_3 の B 位置に Zr と Ti の分布があるものとして合理的に説明された。格子定数と組成パラメーターとの関係及び $4a/a$ の値とから実際の x の上限値と下限値とが決定された。このような方法を用いて固相反応によって作った PZT 系の熱処理条件と組成変動との関係が定量的に示された。

8.3.2 PZT 及び新 PZT の正方晶、三方晶境界での組成変動

固相反応で得たモルホトロピック相境界附近の組成の PZT の X 線回折図形では正方晶と三方晶との共存であった。しかしこの物質はキュリー点以上では鮮明な正方晶一相の回折図形を与えた。湿式一乾式合成法で得られた PZT はどの組成領域でも両相の共存はなく、その限りにおいて画期的な PZT とみなされる。その境界相での誘電率は極めてシャープに増大し、この組成で電気機械

結合系数も十分大であることが予想された。

8.3.3 $(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\Box_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{3-x+(y/2)}$

圧電体

PbO 、 Na_2CO_3 及び TiO_2 、 ZrO_2 の共沈体との反応すなわち $(1-x)\text{PbO} + x\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{Zr} \cdot \text{Ti})\text{O}_2$ により $(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\Box_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{3-x+(y/2)}$ 型の新しいペロブスカイト型酸化物が合成された。最適焼成条件は 800°C 、1hr 程度で、焼成温度が $1,000^\circ\text{C}$ 以上の場合には ZrO_2 が分離した。 ZrO_2 と TiO_2 に単独酸化物を用いた場合には、 $1,000^\circ\text{C}$ 以下でチタン酸鉛が共存し、単一相の化合物は得られなかった。

$(\text{Pb}_{1-x}\text{Na}_y\Box_{x-y})(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_{3-x+(y/2)}$ の構造は計算密度と実測密度の比較及び X 線回折強度の計算値と実測値との比較結果から、この欠陥構造が妥当なものであることが結論された。誘電率～温度特性において強誘電相⇌常誘電相転移に対応する突ったピークが出現し、このものは新しい強誘電体と考えられる。 $4a/a$ 、 $4c/c$ 及び格子定数～組成との関係から A 位置イオン濃度にゆらぎが考えられ、これにより上記拡散したピークが説明された。

8.4 オーソフェライトの非平衡欠陥と磁性

La^{3+} と Fe^{3+} の共沈水酸化物を熱処理することにより LaFeO_3 を合成した。 700°C 以下で焼成すると不完全な構造を持つ立方ペロブスカイト相になり、焼成温度を高くすると GdFeO_3 型構造に変わる。化学分析及び密度の測定から低温焼成試料はすべての成分元素を含み、しかもその割合が LaFeO_3 に等しい欠陥があるような新しい欠陥モデルを導入した。その X 線回折線に著しい広がり認められ、この原因は結晶子による効果と面間隔変動による効果に分離して議論した。

LaFeO_3 の磁気的性質を調べた結果、格子欠陥量の増加につれてネール点を低下させ、また反強磁性⇌常磁性転移ピークは次第にブロードになる傾向が認められた。またネール点の変化については上記の新しい欠陥モデルに基づいて計算した結果と比較的よく一致することがわかり、ここで提唱した欠陥モデルが妥当であることが確認された。

8.5 (La, Na)FeO_{3-δ}系のメスバワースペクトルと磁性

(La_{1-x}Na_x)FeO_{3-δ} 固溶系はX線回折により $x=0.0\sim0.25$ の組成範囲でGdFeO₃型構造が保たれる。メスバワースペクトルにおいて $x=0.15\sim0.25$ の組成範囲で酸素6配位の鉄(III) (内部磁場523にkOe)以外に新しい吸収線が現れ、 x の増加とともに強くなる傾向が認められた。新しい吸収線の異性体シフト、内部磁場はそれぞれ0.193mm/sec, 387kOeと求められた。これらのメスパワーパラメーターから判断して、新しく生じた吸収線は酸素欠陥によって生じた4配位の鉄(III)であると推定された。

またこの系は $x=0.10$ 以上の組成の磁化の強さは測定雰囲気酸素分圧に強く依存し、低酸素分圧下では小さい磁化を示す。この傾向は x が大きくなるにつれて著しくなる。この現象は酸素分圧の変化に従って、結晶、気相間の酸素の出入りに関係していることが解った。

8.6 CaFeO_{2.5}-CaTiO₃系の構造

ブラウンミラーライト構造を持つCaFeO_{2.5}のFeをTiで置換固溶した系CaFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ}において1,200℃で空気中で焼成すると $x\approx0.3$ で新しい結晶相が現れることを見出した。この相は鉄が3価であることから、組成式はCaFe_{0.7}Ti_{0.3}O_{2.65}と表記できる、酸素欠陥を多量に含むペロブスカイト相であると推定される。この新相は斜方格子に基づいて指数づけされ、格子定数は $a=11.056$, $b=10.889$, $c=11.205\text{\AA}$ と求められた。なおこのときの格子はペロブスカイト基本格子を2倍に選んだものである。

メスパワー効果の測定でこの相は室温で常磁性を示し、二種類の鉄の位置が存在することがわかった。メスパワーパラメーターの解析より、その

一方は6配位の鉄、他方は4配位の鉄と帰属できた。また両スペクトルとも比較的大きい四極子分裂を示していることからひずんだ八面体、四面体で囲まれていると推定される。窒素温度でのメスバワースペクトルはmagnetic hyperfineを示し、温度変化を追うことによってネール点は290°Kと求められた。磁気測定により、このネール点以下では反強磁性体になることが判明した。

8.7 Fe⁵⁷をドーブしたSi₃N₄のメスパワー効果

Fe⁵⁷をドーブした α -Si₃N₄についてメスパワー効果を調べた。鉄のSi₃N₄への固溶限界は1,430℃で0.6atm%であり、それ以上鉄を添加すると、金属鉄が析出することが解った。固溶限界内の試料でのメスバワースペクトルは0.531mm/secの四極子分裂を示した。またこのとき鉄は3価の状態を示していることが解った。この分裂の原因を調べるため、Si₃N₄のSiの位置にFeが置換して固溶したと仮定し、点電荷モデルに従って、電場勾配を計算したところ、窒素イオンの欠陥を仮定したときの計算値と比較的よく一致した。この事実からFe³⁺の固溶によって窒素イオン欠陥を生じたと理解された。

参考文献

- 1) T. Sakai and M. Iwata: J. Mater. Sci. (投稿中)
- 2) R. Collongues, J. C. Gilles, A. M. Lejus, M. Perez, Y. Jorba and D. Michel: Mat. Res. Bull. **2** 837 (1967)
- 3) A. M. Lejus: Bull. Soc. Chim. Fr. 2123(1962)
- 4) I. Adams, T. R. AuCoin and G. A. Wolff: J. Electrochemi. Soc. **109** 1050 (1962)
- 5) K. H. Jack: J. Mater. Sci. **11** 1135 (1976)
- 6) G. Long and L. M. Foster: J. Am. Ceram. Soc. **44** 255 (1961)

9. 将来の展望

MgO といった国内外で研究しつくされた感じのある材質を通していろいろな角度から検討した結果、多くの特性が発見され、問題意識がもたれた。このうち将来大きく拡大されることの期待される研究テーマを総括して、解散報告の終結としたい。

9.1 固相反応(焼結, クリープ, 固体間反応など)と拡散

どのような分野に携わる研究者であれ、多かれ少なかれ固相反応を取り扱っている。この際固相反応の動力学性質が、原料の製造履歴に敏感な事実遭遇して当惑する。ここに大きな問題点がある。現在までこの原因について満足できる解決は得られていない。これら高温固相反応は、構成成分の自己拡散によって律連されるのが普通である。しかし、上記固相反応の速度過程から間接的に計算される拡散係数は、直接測定された拡散係数と一致しない場合の方がむしろ多い。ここにも大きな問題がある。一方これら固相反応を利用して多くの実用に供される材料が作り出される。焼結は固相反応のなかでも、普遍的な材料製造手段であり、焼結体の良し悪しは材料の特性に大きな影響を及ぼす。

9.1.1 焼結過程での自己拡散

従来焼結速度過程解析に用いられてきた直接測定による拡散係数の値はすべて単結晶もしくは良く焼結された多結晶体に関するものであった。もし焼結途上での試料の拡散特性が“焼結完了”試料での特性と大きく異なるとすれば、上記焼結速度解析の従来の手法は根本から見直す必要がある。このような視点に立った、焼結を始め固相反応の速度過程の解析法を多くの酸化物系に適要してみることは極めて重要である。この種の仕事を実行するために当面 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$, MgO などが適切と思われる。

9.1.2 透明焼結体

従来 Al_2O_3 , MgO , PLZT などの透明焼結体が主として加圧焼結の方法で作られてきた。しか

しこの方法は実用性には欠けている。綿密に計画された原料調製法と真空焼結法との組み合わせによって、多くの多結晶酸化物が透明化可能の段階にきている。フッ素もしくは炭素を含む化合物の添加によって粒境界相に多量の酸素空孔を導入する方法、ある種の陽イオンを添加して高い拡散速度を与える粒境界相を形成する方法などが考えられ、大きな成果が期待される。

9.1.3 多結晶ファイバー焼結体

転位を含まない、機械的強度の大きい単結晶ホイスカーが一時もてはやされたが、このものの実用性は限られている。一方、二、三の酸化物(Al_2O_3 など)の多結晶ファイバーが比較的容易に合成され、その機械的強度が相当する単結晶に比較して十分大きいものであることが示されている(私信)。単結晶、多結晶の材質集団と並んで多結晶ファイバーに注目することは、当研究所に超高压電頭が設置され転位についての研究手段が完備した現在、実用的にも学術的にも重要と思われる。多結晶中での転位の直接観察技術における最大のネックは試料調製法にあるが、多結晶ファイバーと同じ位の容易さで多結晶フィルムが作り得ることは幸運である。この種の仕事を実行するために $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 材質は妥当なものである。

9.1.4 粒境界相とその拡散

高温固相反応解析の基礎となる多結晶体の自己拡散係数の直接測定のための最大のネックは、粒境界拡散係数の測定が境界相の厚さが知られない限り不可能であることで、現在まで粒境界相の厚さ測定について信頼できるデータはない。この厚みの新しい測定法として次のような方法が考えられる。粒界拡散 $\gg$ 体積拡散を満足する温度域で、目的とする多結晶酸化物を $^{34}\text{O}_2$ 雰囲気中で拡散焼鈍したのち、その酸化物を炭素で還元して一酸化炭素とする。しかるのち、純鉄触媒を用いて炭酸ガスに転化して質量分析計によって炭酸ガス中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を決定する。拡散焼鈍後の気相の ^{18}O 濃度、炭酸ガス中の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比、SEMによって決定されるグレーンの大きさの各値から粒境界

層の厚さが決定される。

従来粒境拡散は体積拡散に比して早いと考えられてきた。このことは必ずしも正しくないことがわかり始めている。MgO-M_xO_y系について各係数の相対値を集積する必要がある。一方粒境界に第二成分が析出すると粒界拡散が著しい影響をうける事実も明らかになりつつある。このような事実の原因を明確にし、固相反応の動力学研究に基盤を与え、且つ固相反応による材質作成に役立てる必要がある。

9.2 固体の構造、物性における不純物、点欠陥の役割

固体の反応性や物性が不純物の添加や欠陥の導入によって変化することはいうまでもないことであるが“純粋”固体における特性も実はわずかに存在する不純物や欠陥によって支配されている場合は極めて多い。したがって固体の物性、反応性を本当に理解するためには、不純物や点欠陥の固体への導入による構造変化を間違いなく理解し、引き続いて特長づけられた構造と物性、反応性との相関性を検討して、得られたデータを確かにすることは研究の第一歩といえる。固体中への不純物の導入による構造変化に関して、Verway等の原子価制御機構は一応確立された理念として、物性、反応性研究の基礎を与えている。しかしこのような基盤が事実でないとしたら、現在まで報告された関係分野の仕事はどのようになるであろうか？

9.2.1 化合物半導体

MgO・Fe₂³⁺O₃にTi⁴⁺を添加した場合を考えてみよう。Verway流の考え方に従えばFe³⁺はTi⁴⁺に置換され、系の電気的中性条件を満足するためにFe³⁺、Fe²⁺の混合原子価の状態をとるものと教科書に記載されている。このような考え方は正しいのだろうか？メスパワー、ESR、酸素の自己拡散、X線強度の各測定の結果によれば、この系ではTi⁴⁺を添加した場合、陽イオン位置に空孔を発生することにより電気的中性条件を満足する。このような空孔の存在はスピネル構造の化学結合の強度を大巾に変化させ、したがってこのものを高温で熱処理した場合には酸素の解離量もしくは電子をトラップした酸素空孔の発生量

が著しく多くなる。このような不純物添加⇔陽イオン空孔の生成⇔化学結合性の変化⇔酸素解離量の変化⇔電子をトラップした酸素空孔量の変化の一連のスキームがどの程度の広がりをもって不純物を添加した酸化物において成立するかを問題にしなければならない。Ba²⁺TiO₃⁴⁺にLa³⁺を添加した場合は証明済みである。典型的なn型半導体ZnOにAl₂O₃、Fe₂O₃にTiO₂をおのおの添加した場合にはどのような結論が得られるであろうか？この結論の如何によっては、確実に成立するとされてきた原子価制御機構は確実に成立しないことになる。更にZnOのキャリアーが酸素空孔にトラップされた電子なのか、格子間に入ったZn²⁺と自由電子の組合せの結果として生成するものかを併行して検討することも必要である。

この種遷移金属を含む化合物の伝導機構は従来、スモールポラロン、ホッピングによるものとして示されてきたが、上記キャリアー発生機構が正しいものとすれば、多量の陽イオン空孔、陰イオン空孔が常に存在することにより、このことによって格子振動モード、振動数の変化が期待されるだろうし、また伝導帯の静的変動が起るであろう。いずれにしてもこのような多量の欠陥が存在する場合の電子の散乱は大きなテーマになり得る。

9.2.2 化学結合性

9.2.1で示した新しいスキームが固体科学の基本的理念として定着させるためには、欠陥の導入による金属—炭素の結合強度の変化を詳細に検討する必要がある。当該結合が材質全体の拘束力に大きな役割を占めるとすれば、欠陥体のメスパワー・スペクトロスコーピーにおける無反跳分率から結合力の目安を得ることができよう。一方ESCAもこの種の問題に接近する手段として有効と思われる。ESCAによって得られる、結合に関係した元素の電子の核に対する結合エネルギーや元素間の電子移動の情報から結合力や結合のイオン性について間接的知識が得られるであろう。その他赤外吸収法によって力の定数を計算してみるのも便法であろう。

9.2.3 易焼結性

酸化物に陽イオン空孔が導入されたものを高温加熱した場合酸素空孔が発生しやすいとすれば、このような試料では陽イオン、陰イオンの自己拡

散が同時に起りやすい条件を満足していることになる。したがってこのような不純物添加手法は良い焼結体を作る一般的な方法として提案することができよう。実際、 $\text{BaTiO}_3\text{--La}^{3+}$ 、 $\text{MgFe}_2\text{O}_3\text{--Ti}^{4+}$ 、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_3\text{--Ti}^{4+}$ 系の焼結性は極めて良好なものである。 $\text{MgO--M}_x\text{O}_y$ 系を例にとって、焼結性と不純物の種類との関係を実行してみる必要がある。

9.2.4 欠陥平衡

遷移金属を含む複化合物の関係する相図には、組成と結晶構造との対応についての記載があるだけで、欠陥構造についての知識は与えられていない（基本的にはVerway流の原子価制御機構を念頭に置いている）。前述したスキームを考慮して、組成 $\leftrightarrow$ 結晶構造 $\leftrightarrow$ 欠陥構造の関係を責任をもって検討するならば、他の研究分野に携わる研究者にとって、思恵ははかり知れないものになるだろう。

一方 $\text{MgO--M}_x\text{O}_y$ 系で M_xO_y が不純物である場合を考えよう。 MgO に Li^+O 、 Ca^{2+}O 、 Fe^{3+}O_3 、 Si^{4+}O_2 を添加した場合、酸素空孔のレベルは添加物の如何を問わず上昇する。この事実は遷移金属を含まない系でも原子価制御機構が必ずしも成立しないことを示唆している。例えば MgO に Si^{4+} を添加した場合□ Mg を発生し、この存在が酸素欠損発生に役立つのか、これら異種イオンの導入による格子歪の発生が酸素欠陥の生成の原因になるのかといった状況を系統的に検討してみる必要がある。

9.3 非平衡状態の構造と性質

酸化物固体を可及的に同一条件で合成しても、その反応性、物性が同一ではない事実遭遇することが多い。このことは固体に非平衡構造の存在し得ることを示唆するものと受けとられる。材料の性能を再現性よく作るとは市場性のある材質の場合重要であるが、これには非平衡構造の何たるかを知る必要がある。触媒は一般には金属塩類の低温熱処理によって得られ、非平衡状態を好妙に利用したものともみることができるが、このような非平衡状態を実用性にまで高めることは他にも可能であろうか？

9.3.1 非平衡構造

私共は種々の複化合物において、構成陽イオン陰イオンの存在比が不変であるが、その比重は製造履歴によって大きく変化する事実を確認してきた。これはこのような固体では構成各イオンが成分比で欠損しているような非平衡欠陥の存在を示唆している。このような事実が広く酸化物固体に存在し得るか否かを検討することは、非平衡の科学、触媒科学の研究の第一歩であると考えられる。更に物性、反応性における非平衡的に存在する点欠陥の役割を明確にする必要がある。

9.3.2 非平衡合金

一般に合金粉末は構成金属の混合物を不活性気圏で熱処理して得られ、その相と結晶構造は多くの系について確立されている。例えば、 Pb と Sn は狭い固溶領域と広い $\text{Pb}(\text{Sn})$ 、 $\text{Sn}(\text{Pb})$ の共存領域によって特長づけられている。もしこのような共存領域において、両金属が完全固溶するとすれば、これは新しい金属として実用的にも学術的にも大きな期待がもたれることは疑い得ない。他の多くの合金系についても同じことがいえる。実際このような“非平衡合金”を安定に存在させることはある系について可能である。 M_xO_y における M の組み合わせの中にそのような合金が発見されることを期待したい。

9.3.3 寄生強磁性

M_xO_y として Fe_2O_3 を考えてみる。この材質はその構造自体の対称性から寄生強磁性を示すものとして知られている。しかし Fe_2O_3 中に $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$ のスピネル様クラスターが非平衡的に存在するとすれば見掛け上寄生強磁性を示すことができる。一般に非平衡状態は急激な速度過程で固体中に導入されやすい。したがって鉄塩類の生成過程及び熱分解による Fe_2O_3 の生成過程を生成速度の視点で考察し、その結果と Fe^{2+} の存在量（若し存在するとすれば）との関係を検討する。 Fe^{3+} の等価位置が一種類なのか、数種存在するかをメスバウースペクトロスコピー始め種々のスペクトロスコピーの手段によって考察していくこともこの種研究の重要な部分を占める。

9.3.4 触媒能

一般に触媒は活性状態（比表面積の増加、表面エネルギー増加）を実現するために、金属塩類を低温で焼成して作られる。しかし最近、例えば高

高温焼成 MgO ($>1,000^\circ\text{C}$)で特異な触媒活性を示すことが明らかにされた(私信). このような高温焼成体は比表面積の著しい減少によって一般には実用に供されてはいないが, 高い比表面積をもった高温焼成体を作り得れば実用に供されるはずである(このことは可能である). いずれにしても焼成

条件によって酸化物の表面構造は確実に変化しており, バルクに比較してその変化の程度は多様であるはずである. LEED や ESCA は表面状態のキャラクタリゼーションのための有力な武器であることはいうまでもない.

10. 研 究 成 果

10.1 研究発表

10.1.1 高純度 MgO の調製に関する研究

Y. Komatsu and T. Sekine "Kinetic Studies of the Solvent Extraction of Metal Complexes (IV)" J. Inorg. Nucl. Chem. **37** 185 (1975)

小松 優, 関根達也 "テトラフェニルホウ酸イオンとストロンチウム(II)のイオン対抽出" 分析化学 **24** 94 (1975)

Y. Komatsu, H. Honda and T. Sekine "Kinetic Studies of the Solvent Extraction of Metal Complexes (V)", J. Inorg. Nucl. Chem. **38** 1861 (1976)

H. Einaga "Hydrolysis of Mg(II) in 1.0 Mole (H, Na) NO₃ aqueous Solution" J. Chem. Soc. Dalton Tr. 912 (1977)

10.1.2 MgO の焼結に関する研究

T. Ikegami, S. Matsuda and H. Suzuki "Effect of Halide Dopants on Fabrication of Transparent Polycrystalline MgO" J. Am. Ceram. Soc. **57** 507 (1974)

高宮陽一, 小田康義, 田賀井秀夫 "マグネシアの低温ホットプレス中の結晶子成長" 窯業協会誌 **83** 332 (1975)

高宮陽一, 福田隆生, 今井秀喜, 田賀井秀夫 "MgO の焼結に対する CaO の効果" 窯業協会誌 **84** 9 (1976)

S. Matsuda, T. Ikegami, S. Shirasaki and H. Suzuki, "Fabrication of Transparent Polycrystalline MgO by Vacuum-Sintering Technique" J. Am. Ceram. Soc. (投稿中)

T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki "A Sintering Model on Densification Followed by Grain Growth" J. Appl. Phys. (投稿中)

10.1.3 MgO の酸素拡散

H. Hashimoto, M. Hama and S. Shirasaki "Preferential Diffusion of Oxygen along Grain Boundaries in Polycrystalline MgO"

J. Appl. Phys. **43** 4828 (1972)

白崎信一 "金属酸化物への異種金属の微量溶解" 化学と工業 **26** 348 (1973)

S. Shirasaki and M. Hama "Oxygen Diffusion Characteristics of Loosely-Sintered Polycrystalline MgO" Chem. Phys. Letters **20** 361 (1973)

S. Shirasaki, H. Yamamura, M. Hama and H. Hashimoto "Oxygen Diffusion in Li-Doped Polycrystalline MgO" Japan. J. Appl. Phys. **12** 1654 (1973)

白崎信一 "最近のセラミックスの研究動向" 電気評論 **59** 1018 (1974)

K. Kijima and S. Shirasaki "Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride" J. Chem. Phys. **65** 2668 (1976)

S. Shirasaki, I. Shindo and H. Haneda "Relationships between Oxygen Diffusion Characteristics of Polycrystalline and Single Crystal 2MgO·TiO₂" Chem. Phys. Letters (印刷中)

S. Shirasaki, S. Matsuda, T. Ikegami and H. Haneda. "Structure Sensitive Diffusion of Oxygen [in Polycrystalline MgO]" J. Am. Ceram. Soc. (印刷中)

10.1.4 MgO の水和・熔融に関する研究

高宮陽一, 松野 望, 田賀井秀夫 "高純度マグネシヤクリンカーならびに電融マグネシヤの消化" 窯業協会誌 **82** 297 (1974)

高宮陽一, 小田康義, 田賀井秀夫 "水酸化マグネシウムの熱分解について" 耐火物 **26** 202 (1974)

高宮陽一, 太田千里, 田賀井秀夫 "MgO の {100} 面上に生成した Mg(OH)₂ の構造" 窯業協会誌 **83** 56 (1975)

高宮陽一, 小西秀雄, 田賀井秀夫 "Mg(OH)₂ への Ca(OH)₂ の固溶について" 窯業協会誌 **83** 133 (1975)

高宮陽一, 長谷川安利, 田賀井秀夫, 嵐 治夫 "CaOを含む MgO の太陽炉による溶融" 耐火

物 27 242 (1975)

10.1.5 金属酸化物の平衡欠陥構造, 不定比性と物性

大島弘歳 “不定比 V_2O_{3+x} の研究” 窯業協会誌 **81** 421 (1973)

大島弘歳 “酸化バナジウムの合成法と物性” エレクトロニク・セラミックス **4** 23 (1973)

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)

S. Shirasaki, H. Yamamura, M. Tsukioka and H. Tanaka “Characterization and Properties of Rare-Earth-Doped Barium Titanate” Characterization of Ceramics **5** (1977)

10.1.6 複酸化物の非平衡構造と物性

S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa “Ferroelectric-Paraelectric Phase Transition in Lead Titanate Containing Lattice Defects” J. Am. Ceram. Soc. **56** 430 (1973)

K. Kakegawa, J. Mori, H. Yamamura and S. Shirasaki “Defect Ferroelectric Material of Type $Pb_{1-x}Na_yTi_{3-x+(y/2)}$ ” Japan. J. Appl. Phys. **12** 1821 (1973)

掛川一幸, 毛利純一, 白崎信一, 山村 博, 高橋 紘一郎 “欠陥チタン酸鉛の乾式合成およびその誘電的性質” 日本化学会誌 No.1 10 (1974)

山村 博, 白崎信一, 高橋 紘一郎, 高木 実 “チタン酸バリウムの湿式合成およびその誘電的性質” 日本化学会誌 No.7 1155 (1974)

S. Shirasaki, H. Yamamura, K. Muramatsu and K. Takahashi “A New Pyrochlore System $Pb(Ti_xSn_{1-x})O_3$ and its Transition to a Perovskite System” Bull. Chem. Soc. Japan. **47** 1568 (1974)

S. Shirasaki, K. Takahashi, H. Yamamura, K. Kakegawa and J. Mori “Defect Ferroelectrics of Type $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ ” J. Solid State Chem. **12** 84 (1975)

H. Oshima, H. Yamamura and S. Shirasaki

“Some Aspects of the Solid-solid Reaction Products between MgO and V_2O_3 ” Bull. Chem. Soc. Japan. **49** 333 (1976)

大島弘歳, 山村 博, 白崎信一 “酸化マグネシウムと酸化バナジウム(III)の反応過程で生成する過渡的スピネル生成分” 日本化学会誌 No.10 1539 (1976)

10.1.7 関連化合物に関する研究

掛川一幸, 渡辺 潔, 毛利純一, 山村 博, 白崎信一 “ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ の組成変動” 日本化学会誌 No.3 413 (1975)

掛川一幸, 毛利純一, 高橋 紘一郎, 山村 博, 白崎信一 “ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ の正方晶, 三方晶境界での組成変動” 日本化学会誌 No.5 717 (1976)

T. Sakai and M. Iwata “On the Final Stage in Pressure Sintering Process” Japan. J. Appl. Phys. **15** 537 (1976)

山村 博, 大島弘歳, 白崎信一, 高橋 紘一郎, 福長 脩, 掛川一幸 “非平衡欠陥を含む $LaFeO_3$ の磁性” 窯業協会誌 **84** 1 (1976)

H. Yamamura, S. Shirasaki, H. Oshima and K. Kakegawa “Magnetic Properties of Lanthanum Orthoferrite Containing Lattice Defects” J. Solid State Chem. **18** 329 (1976)

H. Yamamura, S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa “Mössbauer Effect in the Defect Perovskite System $La_{1-x}Na_xFeO_{3-x}$ ” J. Am. Ceram. Soc. **59** 533 (1976)

H. Yamamura, K. Kijima, S. Shirasaki, Y. Inomata and H. Suzuki “Mössbauer Effect of ^{57}Fe -Doped Silicon Nitride” J. Mat. Science **11** 1754 (1976)

掛川一幸, 毛利純一, 高橋 紘一郎, 山村 博, 白崎信一 “ $(Pb_{1-x}Na_y□_{x-y})(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_{3-x+(y/2)}$ の合成と誘電特性” 日本化学会誌 No.3 297 (1977)

K. Kakegawa, J. Mori, K. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki “On the Coexistence Behavior of Tetragonal and Rhombohedral Phases in $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ” Solid State Commun. (印刷中)

10.2 特許出願

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
48. 9. 10	48—101969	欠陥を含むペロブスカイト型複酸化物誘電体の乾式合成法	白崎信一・山村 博
49. 6. 1	49—062249	易焼結性酸化マグネシウムの製造法	池上隆康
49. 6. 13	49—067306	酸化マグネシウム焼結体の製造法	池上隆康
49. 10. 24	49—122687	酸化マグネシウム焼結体の製造法	池上隆康
49. 10. 24	49—122940	酸化マグネシウム焼結体の製造法	池上隆康
50. 1. 9	50—005139	高純度マグネシア焼結体の製造法	松田伸一
50. 1. 9	50—005140	高純度マグネシア焼結体の製造法	松田伸一
50. 1. 9	50—005141	高純度マグネシア焼結体の製造法	松田伸一
50. 1. 9	50—005142	高純度マグネシア焼結体の製造法	松田伸一

無機材質研究所研究報告書第11号

酸化マグネシウムに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒300—31 茨城県新治郡桜村大字倉掛
筑波研究学園都市

電話 0298—51—3351
