

無機材研ニュース

第159号

平成 8 年 9 月

目 次

ダイヤモンド型立方晶B-C-Nの高温高压合成	1
テルライトガラスの電子構造と構造単位	4
セラミックス中の酸素拡散	7
—特許紹介—ビスマス化合物、その製造法と無機陰イオン交換体	10
超塑性窒化ケイ素焼結体	10
外部発表 (投稿)	11
メ モ	12

ダイヤモンド型立方晶B-C-Nの高温高压合成

第 8 研究グループ

研究員 中野 智志



1. はじめに

ダイヤモンドは、宝石のイメージから来る、ある種独特な神秘性と魅力を持って語られる物質である。材料としてこの物質を見たとき、他をはるかに凌ぐ高硬度、高熱伝導性、広いバンドギャップといった特徴から、やはり特別な物質として関心を引くことに違いはない。そして、このダイヤモンドを凌ぐ、あるいは更に異なるパフォーマンスを有する物質の探索へと興味をかき立てる。近年盛んとなっている窒化炭素 (C_3N_4) の合成に関する研究も、この流れの上にある。しかしながら、実際に合成され、材料として用いられているダイヤモンド型物質は、人工ダイヤモンドが報告された 2 年後 (1957 年) に合成が報告された、立方晶窒化ほう素 (cBN) を除いて今日まで他にはない。ダイヤモンドが高温高压下における黒鉛からの相転移で合成されるように、cBN は黒鉛型の六方晶窒化ほう素 (hBN) からの高温高压相転移で合成される (図 1)。

ダイヤモンドとcBNはその構造が非常に類似していることから、それらの固溶体である立方晶B-C-Nが新たなダイヤモンド型物質として期待されていた。しかし、

ダイヤモンドとcBNの混合物の反応により固溶体を合成することは、それぞれが強固な共有結合性を持つ物質であることから、困難である。そこで考えられるのは、ダイヤモンドやcBNの合成と同様に、黒鉛型B-C-Nからの高温高压相転移による合成である。近年になって黒鉛型B-C-Nであると認められる化合物の合成が報告されるようになり¹⁾、それに伴ってその高温高压相転移による立方晶B-C-Nの合成も試みられるようになった。しかしながら、立方晶B-C-Nの生成を明確に示すデータは報告されていなかった。

筆者らは、B-C-N化合物の一つである黒鉛型 BC_2N を静的な高温高压処理し、立方晶B-C-Nを合成する研究を行ってきた。そして、圧力7.7GPaにおいて立方晶への相転移が直接転換で起こることを明らかにした。さらに、当研究所所有の高分解能分析電子顕微鏡により、立方晶B-C-Nの結晶が生成していることを、初めて直接観察により確認した。本稿では、その概要について簡単に紹介したい。

2. 黒鉛型 BC_2N のダイヤモンド型への高温高压相転移²⁾

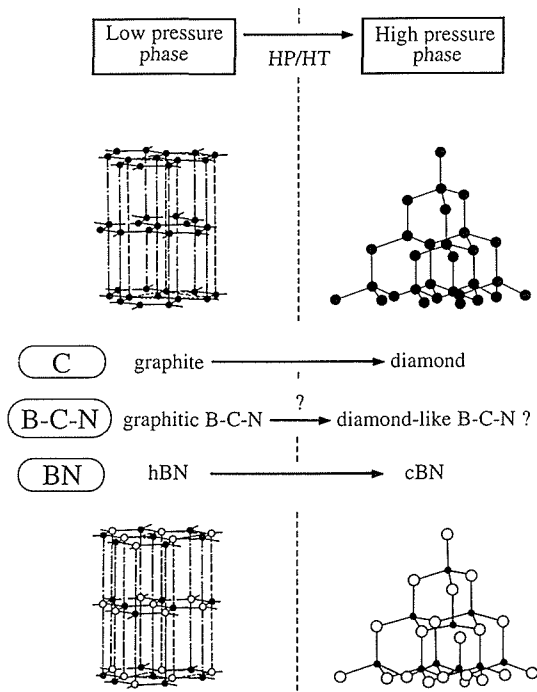


図1 炭素と窒化ほう素の黒鉛型、ダイヤモンド型多形とB-C-N化合物。

出発試料の黒鉛型 BC_2N は、アセトニトリルと三塩化ほう素との気相反応で合成される³⁾。これをモリブデン製カプセルに充填し、シリンダー内径32mmのベルト型高圧装置(FB30H)により高温高圧処理した。処理条件は、7.7GPa、2000–2400°C、15–60分とした。この条件では、hBNは完全にcBNに直接転換するが、黒鉛からダイヤモンドへの直接転換は起こらない。従って、黒鉛型 BC_2N が黒鉛とhBNとの中間的な化合物であるとすれば、直接転換に適切な条件である。

回収試料の粉末X線回折(XRD)パターンを、反応温度とともに図2に示す。反応時間は、いずれも15分であ

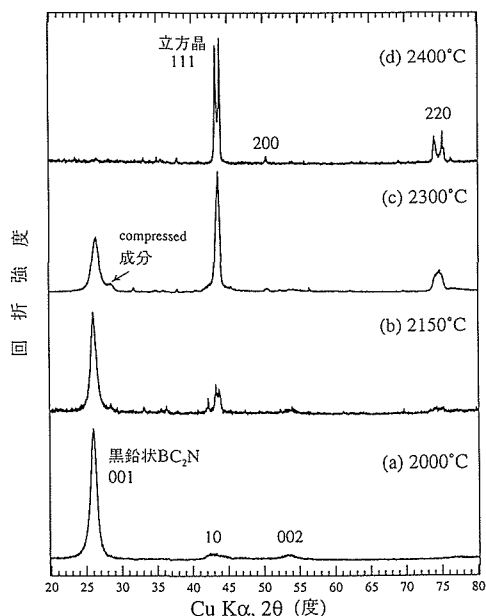


図2 回収試料のXRD図形。いずれも反応条件は7.7GPa、15分。

る。2000°Cで処理した試料は、出発試料の黒鉛型 BC_2N のパターンから変化はなかった。2150°C以上では、ダイヤモンドないしはcBNの位置に新しい回折線が現れ、ダイヤモンド型の立方晶相が生成したことが分かる。2300°Cではさらに相転移が進行、2400°Cでは全て立方晶相に相転移した。以上の結果から、黒鉛型 BC_2N は、7.7GPa、2150°C以上でダイヤモンド型立方晶相へ直接転換し、2400°C、15分で反応が完了することが明らかとなった。

生成した立方晶相の回折線は、その形状から、生成物が複数相の混合物である可能性を示している。とりわけ2400°Cで生成した立方晶相は大きく2本に分離しており、反応温度の上昇に伴い生成する立方晶相が二成分に分離する傾向を示している。2300および2400°Cで得られた立方晶相の回折線について、中間ローレンツ関数を用いてプロファイル・フィッティングを行った結果を図3に示す。図3(a)は、2300°Cで生成した立方晶相が3相からなることを示唆している。図中に示したように、低角側か

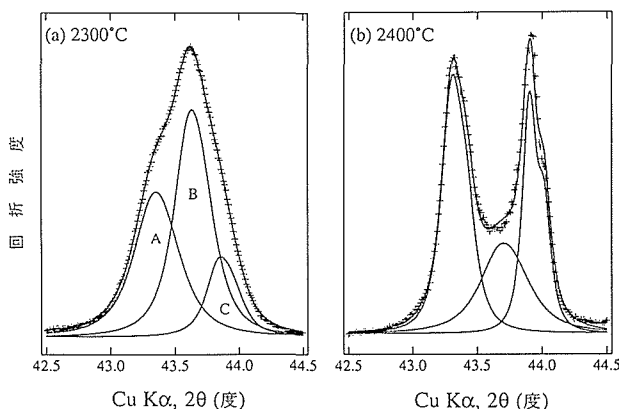
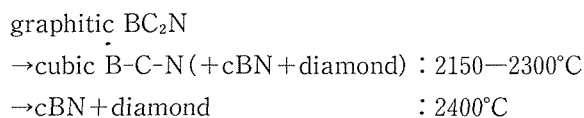


図3 生成した立方晶相の111回折線のプロファイル・フィッティングの結果。十字線(+)は測定値、実線は計算値を示す。

ら順にA、B、C相と呼ぶと、A相はcBN、C相はダイヤモンドの格子定数にほぼ相当する。B相の格子定数は、ダイヤモンドとcBNの格子定数のほぼ中間値となっており、これらの固溶体、即ち立方晶B-C-Nであることを示唆している。ベガード則が成り立つと仮定すれば、この立方晶B-C-Nの組成は出発試料と同じ BC_2N にほぼ相当する。一方、図3(b)で明らかなように、2400°Cで生成した立方晶相は主にAおよびC相からなっており、B相の減少が認められる。これは反応温度の上昇に伴い、cBNとダイヤモンドに分離することを示している。

以上のXRDによる結果は、7.7GPaでの相転移反応が以下のように進行することを表している。



これは、この条件における熱力学的な安定相がcBNと

ダイヤモンドであることを意味しており、立方晶B-C-Nは相転移過程の遷移状態で生成する準安定的な相であることが分かる。反応温度が上昇し粒成長が進行するにつれてcBNとダイヤモンドに相分離する様子は、Auger電子分光によっても確認された。

3. 分析電子顕微鏡による立方晶B-C-Nの確認

黒鉛型BC₂Nの高温高圧相転移の過程で立方晶B-C-Nが得られることが、XRDにより示唆された。直接観察により立方晶B-C-Nの結晶を確認することは、その決め手として必要である。そこで、7.7GPa、2300°C、15分の反応で得られた結晶について、電子顕微鏡を用いた詳細な分析を行った。

まず、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像⁴⁾を図4に示す。結晶の多くは直径20—30nmの微結晶の集合体となっており、単離してその組成を分析することは難しい。このような微細結晶を個別・直接的に観察するために、電子プローブを直径約0.5nmに絞ることが可能な高分解能の分析透過型電子顕微鏡 (ATEM)⁵⁾を用い、格子像の観察と電子線エネルギー損失分光 (EELS) 測定による元素分析を行った⁶⁾。

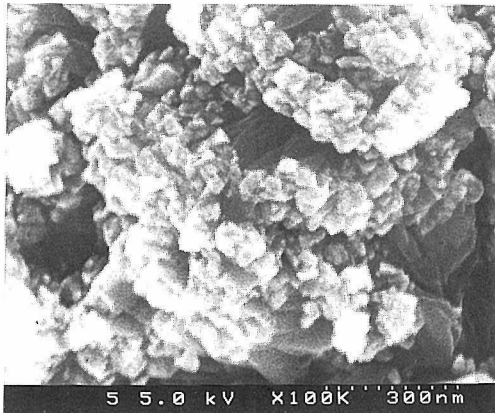
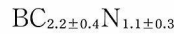


図4 2300°C、15分で生成した結晶のSEM像。

図5は、2300°Cで得られた単結晶の一部を高分解能観察した格子像である。これはダイヤモンド型物質の配列を示しており、ダイヤモンドの(110)格子像に対応している。この領域に対し十分細かいビーム径約1nmの電子線を当てて測定したEELSスペクトルを、図6に示す。この結晶がB、C、N三元素からなることを示しており、図5の格子像は立方晶B-C-N単結晶であることが直接的に明らかとなった。このように立方晶B-C-Nの単結晶が直接観察により確認されたのは、本研究が初めてのことである。同様な観察を多数行ったところ、2300°Cで得られた試料は、立方晶B-C-N、ダイヤモンド、cBNの3相の混合物であることが明らかとなった。この結果はXRD図形のプロファイル・フィッティングによる解析結果と一致している。

また、EELSスペクトルの積分強度から、立方晶B-C-N結晶中の各元素の定量分析を行った。計8個の結晶について分析された平均組成は、



となった。この分析方法の20—30%の測定誤差を考慮すれば、ほぼBC₂N組成を示していると同みなしてよい。すなわち、立方晶B-C-Nの組成は出発試料のBC₂Nをそのまま反映している。XRDによる格子定数とEELSによる組成分析の結果をダイヤモンド、cBNのデータと共に示したのが図7である。本実験の結果からは、ベガード則からの大きなずれは見られない。

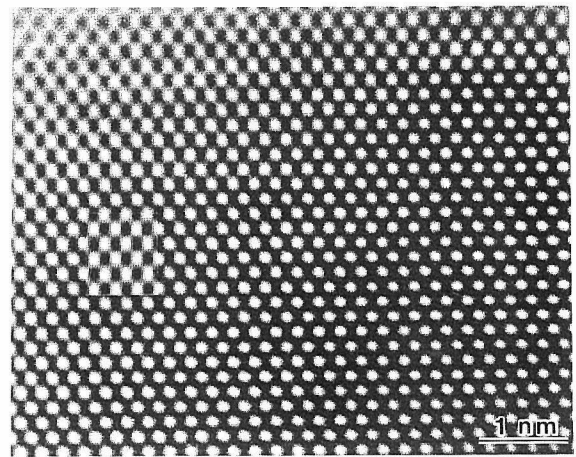


図5 2300°C、15分で生成した結晶の高分解能TEM像。

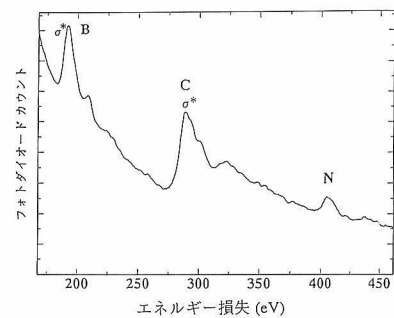


図6 図5の領域から得られたEELSスペクトル。

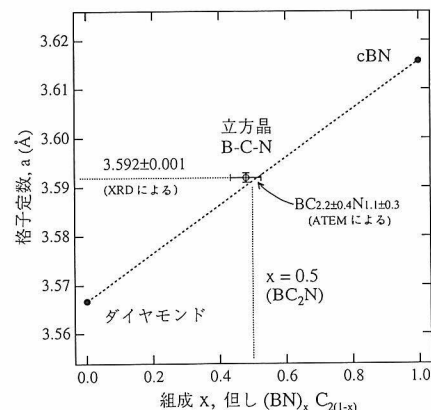


図7 得られた立方晶B-C-Nの格子定数と組成との関係。

4. まとめ

本研究により、ダイヤモンド型立方晶B-C-Nが黒鉛型BC₂Nの高温高压処理により生成することが明らかとなった。更に高い圧力を用いれば、拡散による相分離を起こさない温度で立方晶B-C-N化合物が単相で得られると予想される。今後の課題は、その単相化であり物性測定および材料化に耐え得る試料の合成である。

また、本研究の成果は、黒鉛状BC₂Nという新規化合物の合成、超高压発生装置、高分解能分析電顕といった、本研究所で培われた世界的にも最先端の技術を総合することにより得られたものであることを、最後に付記したい。

参考文献

1) 佐々木高義、NEW DIAMOND、10、14 (1994)。

- 2) S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki and S. Yamaoka, Chem. Mater., 6, 2246 (1994).
- 3) T. Sasaki, M. Akaishi, S. Yamaoka, Y. Fujiki and T. Oikawa, Chem. Mater., 5, 695 (1993).
- 4) S. Nakano, M. Akaishi, T. Sasaki and S. Yamaoka, Materials Science & Engineering A, 209, 26 (1996).
- 5) Y. Bando, Y. Kitami, T. Tomita, T. Honda, Y. Ishida, Jpn. J. Appl. Phys., 32, L1704 (1993).
- 6) Y. Bando, S. Nakano and K. Kurashima, J. Electron Microsc., 45, 135 (1996).

テルライトガラスの電子構造と構造単位

第9研究グループ

研究員 末原 茂



1. はじめに

ガラスは不規則な構造をもつ。しかしよく観察してみると、ある構造を持った小さなブロック（構造単位と呼ばれる）が不規則なネットワークを組んでガラスの構造を形成していることがわかる。通常、簡単にガラスを作りたい場合には、構造単位を形成する成分の他に、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの修飾原子を加えて合成する。加えられた修飾原子は、エントロピーを増大させて液相線温度を下げる、構造単位間のチェーンを破壊するといった役目を果たし、結果的に不規則なネットワークの形成を促進する。例えば、いわゆるガラス（シリケートガラス）の場合は、修飾原子としてNaやCaが加えられている。シリケートガラスの構造単位はSiO₄四面体である。この四面体同士の結合は加えられた修飾原子によって遮られ、結果としてSiO₄四面体の不規則なネットワークが形成される。ここで重要なのは、修飾原子の種類・量に対して四面体内の構造がほとんど変化しないということである。ガラスの基礎的な研究では、このような不規則な構造の中に見つけられる秩序-Short-Range Orderをモデル化して、そこから様々な情報を得ることが多い。したがってシリケートガラスの研究では構造単位であるSiO₄四面体が最初の手がかりとなる。ところで構造単位が修飾原子に影響されて変化してしまう物質の場合はどうであろうか？実はここで紹介するテルライトガラスが、まさにその物質なのである。

テルライトガラス (M-TeO; M=修飾原子) は二酸

化テルル (α -TeO₂)を主体とするガラスで、低融点、高誘電率、高赤外透過性などの特徴を持つ。また、サーモクロミック特性をもつテルライトガラスの合成が既に本研究所でなされており、近い将来様々なデバイスへの応用が期待されている^{1,2)}。一方、ガラスがもつ構造の不規則さのため基礎的な研究はあまり多くみられない。シリケートガラスと違って、テルライトガラスでは構造単位自身が変化してしまうことも、その原因の一つであろう。しかし逆にいえば、構造単位自身が変化してしまう現象は非常に興味深い。

本稿では「なぜ構造単位自身が修飾原子に影響されて変化してしまうのか」に注目しながら、テルライトガラスの構造単位と電子構造の関係について述べる。

2. 構造単位と電荷移動

テルライトガラスの構造単位は、TeO_x (x = 3 - 6) であることがX線・中性子線回折やラマン分光等の実験によって明らかになっている。しかし、ガラスの構造はもともと不規則であるため、実験から構造単位内の原子位置を正確に求めることは本質的に不可能である。従って、これらの構造解析結果をもとに構造単位のモデルを考え、そこからテルライトガラスについて一般性をもつ結果を引き出すことは非常に難しい。ところで、もともとガラスの構造単位は、そのガラスと組成の近い結晶の構造単位とよく似ているので、構造単位だけに注目するのであれば、結晶もガラスもあまり変わらないと考えて良い。そこで、テルライトガラスの構造単位を考察する

にあたって、まず結晶の構造単位を整理してみた（表1）。

表1の構造単位を眺めてみると、 α - TeO_2 の構造単位である TeO_6 が、修飾原子M（M=Zn、Cu、Ba、Li、etc.）の影響を受けて酸素原子を切り放し、 TeO_4 、 TeO_{3+1} 、 TeO_3 という構造単位に変形していることがわかる。これと同様に、テルライトガラス中の構造単位 TeO_x （ $x=3-6$ ）も TeO_6 の変形であると考えてよい。

さて、構造単位の変化はTeとOの結合が切れることに起因しているので、「TeとOの結合はどのような結合であるか」を知ることが重要である。一般に化合物中の結合は、共有結合性とイオン結合性の両方の性質を持つ。ここで、イオン結合度パラメータ δ （ $0 \leq \delta \leq 1$ ）を用いると、 α - TeO_2 中では、Teは $\text{Te}^{4\delta+}$ 、Oは $\text{O}^{2\delta-}$ という状態であるから、構造単位の TeO_6 （以下、 TeO_6 クラスターと呼ぶことにする）のみを考えた場合、その状態は $(\text{TeO}_6)^{8\delta-}$ である。一方、テルライトガラス中では、Mの電気陰性度（0.8—1.9）が、Te（2.1）やO（3.5）よりも小さいことから、構造単位 TeO_6 とMの間には電荷移動が起きるので、修飾原子から移動してきた電荷を n_{CT} とすれば、 TeO_6 クラスターの状態は $(\text{TeO}_6)^{(8\delta+n_{\text{CT}})-}$ となる。図1に電荷移動の様子を示す。ここで δ 、 n_{CT} という2つのパラメータが出てきたが、これらはともに簡単には見積もることができないパラメータである。したがって、しばらくの間、 $8\delta+n_{\text{CT}}$ を TeO_6 クラスターの正味の電荷 n で置き換えることにして、 n がどのような影響をクラスター中の結合に及ぼすのかを調べることにする。

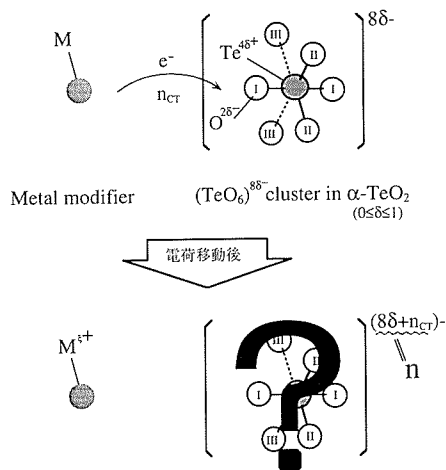


図1 修飾原子Mから TeO_6 クラスターへの電荷移動

3. 構造単位の変化

$(\text{TeO}_6)^{n-}$ の電子状態計算には第一原理分子軌道法の一つであるDV-X α 法を用いた³⁾。計算に用いた TeO_6 クラスターの構造を図2に示す。このクラスターは、中央のTe原子の周りに、3タイプのO原子が、2個ずつ計6個配位している。3タイプの内訳は、axialタイプの O_I 、equatorialタイプの O_{II} 、そして、equatorialタイプではあ

表1 テルライト化合物の構造単位

配位数	構造単位	化合物
4+2		α - TeO_2
4		$\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ CuTeO_3
3+1		BaTeO_3
3		Li_2TeO_3

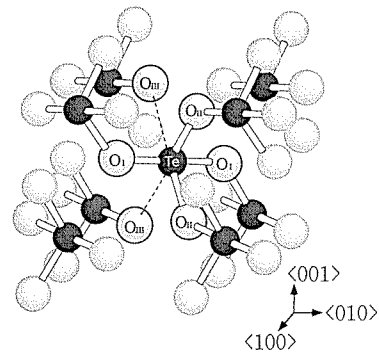


図2 α - TeO_2 の基本構造と TeO_6 クラスターモデル

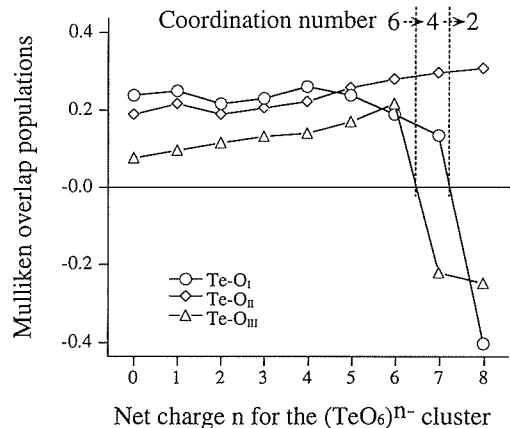


図3 n に対するMulliken overlap populationの変化

るがすこし遠くで配位している O_{III} である。このクラスターは点群 C_2 で表現され、同タイプの原子は計算上では同じ扱いを受ける。

図3に、 $(\text{TeO}_6)^{n-}$ クラスターの n に対するMulliken Overlap Population (MOP)を示す。MOPは、簡単に言えば結合次数 (bond order) を表す値である。 n が増加するに従って、 Te-O_{II} 結合のMOPはあまり変化しな

いが、Te-O_{III}、Te-O_I結合については、それぞれn = 7、8でMOPが大きく減少し、負になっている。MOPが負の領域では結合がないと考えて良い。したがって、n = 6から8の間で、Te原子の配位数が6 → 4 → 2と減少していることになる。この計算結果と図1に示した実際の構造単位とを比較すると、配位数が減少するときに、最初にTe-O_{III}結合が切れ、次にTe-O_I結合が切れていくという点で、よく一致していることがわかる。計算は点群C₂で行われているので、奇数の配位は本質的にあらわれないが、この計算結果は「構造単位の変化が電荷移動で起こる」ことを物語っている。

実際のテルライトガラスでは、構造単位は一つとは限らず、TeO₄やTeO₃₊₁、あるいはTeO₃が混ざって出来ている。これは修飾原子から放出された電子が、全ての構造単位に均一には行き渡らないことに起因していると考えられる。つまり、一つのテルライトガラス中には、電荷移動量の違う構造単位が一種類またはそれ以上存在していると言える。

4. 結合はなぜ切れるのか？

電荷移動で配位数が減少することはMOPの変化から明らかになった。しかし、なぜ電荷移動によってTe-O結合が切れるのだろうか？これを明らかにするために、移動した電子がどのような軌道に入るのかを調べることにする。図4(a)、(b)に(TeO₆)⁰⁻クラスターの価電子帯の電子構造と各結合についてのOrbital Overlap Population (OOP)を示す。OOPは、その値が正(負)の場合、その軌道が結合(反結合)性軌道であることを表している。結合性軌道にいる電子はその結合を強めようとし、反結合性軌道にいる電子は結合を弱める働きをするので、電子が入っている全ての軌道についてOOPの和をとれば、それは結合の強さになる。実はこれが上述のMOPになっている。

nが増えるに従って、電子は図4に示した1、2、3、4の各軌道(各軌道に電子は2個ずつ入る)を順番に占めていくが、軌道1、2、3のOOPは小さいので、これらの軌道を電子が占めた場合でも、各Te-O結合はほとんど影響を受けない。また、これらの軌道の主成分はO2p軌道であり、ここに入った電子は単にO2p軌道のLone Pairをつくるだけであると考えられる^{4,9)}。nが6を越えると電子は軌道4を占めはじめる。この軌道は各結合に対し反結合性であるから、この軌道に電子が入った場合、OOPの値から考えるとTe-O_I結合、Te-O_{III}結合、Te-O_{II}結合の順番で結合が弱められる。ここで、Te-O_{III}結合が最初に切れて、次にTe-O_I結合が切れていくという前述の結果(図3参照)は次のように説明される。すなわち、軌道4の反結合性はTe-O_{III}結合よりもTe-O_I結合に対して強くあらわれるが、Te-O_{III}結合はもともと結合が弱い(軌道4以下でのOOPの合計が小さい)の

で、少しの反結合性が加わっただけでもMOPが負になり、Te-O_I結合よりも先に切れてしまう。一方、Te-O_{II}結合は軌道4以下でのOOPの合計が大きく、軌道4においても反結合性が低いので、n = 8になってもMOPが負にならず結合が切れない、というように説明される。

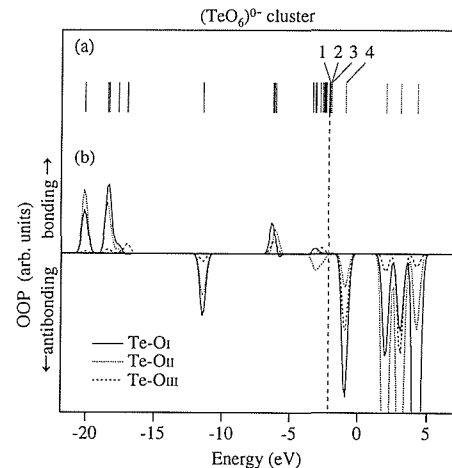


図4 (a) (TeO₆)⁰⁻クラスターの軌道準位 (b)各軌道準位ごとの重なり電子密度 (OOP)

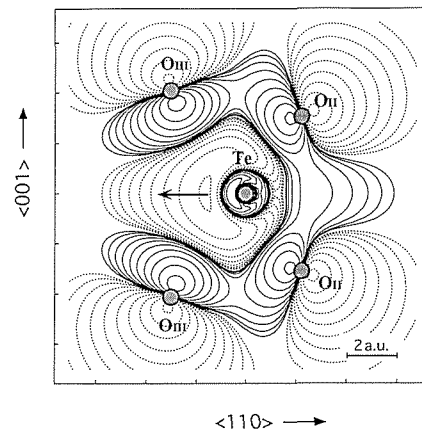


図5 分子軌道4の等高線図 (Te、O_{II}、O_{III}を含む面)

軌道4の等高線図を図5に示す。Te5s、5p軌道の成分と、O2p軌道の成分が反結合的に重なっていることがよくわかる。また、この等高線図から、結合が切れた酸素が動いた後にTe原子のLone Pairが矢印の方向に形成されることも予想できる。これは、いくつかのテルライトガラスの構造解析の報告で示唆されていたことと一致している⁷⁻⁹⁾。

以上の議論から構造単位の変化は、軌道4に入る2個又はそれ以下の電子で引き起こされていることが明らかになった。ここで、表1に挙げた物質を参考にしながら、これまで曖昧にしていたイオン結合度パラメータと修飾原子から移動してきた電荷n_{CT}について少し考察してみる。仮に全ての修飾原子が完全にイオン化しているとしても、α-TeO₂ではn_{CT} = 0、Li₂TeO₃、BaTeO₃、CuTeO₃ではn_{CT} = 2、Zn₂Te₃O₈ではn_{CT} = 4/3となり、実際の化合物中でも2個以下の電子しか移動していないことがわかる。従って、n_{CT}の値は2以下であると考えて

よい。また、電子2個以下の電荷移動によって構造単位が変化するには、構造単位の基本である $(\text{TeO}_6)^{8-}$ クラスターの電荷 δ が、 ~ 6 (i.e. $\delta \approx 0.75$) でなければならない。 $\delta \approx 0.75$ ということは、 $\alpha\text{-TeO}_2$ 中でTe原子とO原子が、それぞれ $\sim +3$ 、 ~ -1.5 という価数であることを表している。これらの数値は、 $\alpha\text{-TeO}_2$ がかなり共有結合的な性質をもった酸化物であることを示している。

5. 計算結果の信頼性

以上、DV-X α 法による TeO_6 クラスターの電子状態計算の結果をもとに、テルライトガラスの電子構造と構造単位との関係を議論してきた。しかし、この計算結果にはどの程度の信頼性があるのだろうか？それを調べるために、XPSを用いて実験的に $\alpha\text{-TeO}_2$ の電子構造を調べ、計算結果と比較してみた。XPS測定に用いた装置はVG社

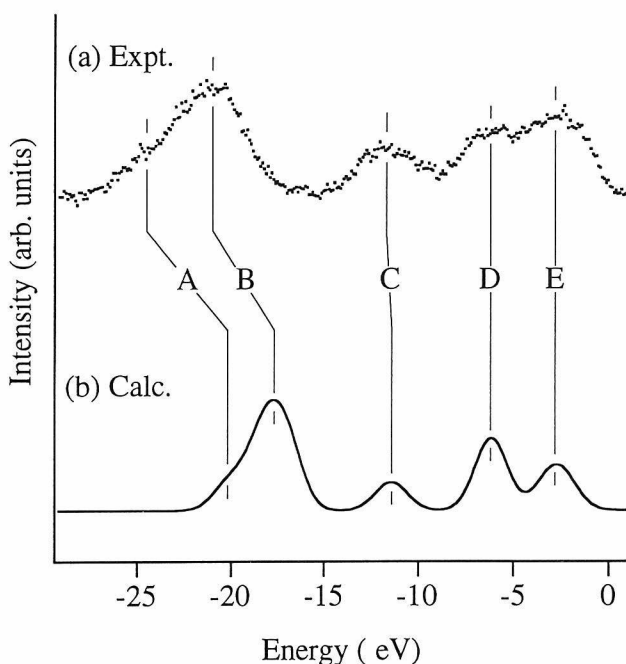


図6 価電子帯スペクトルの比較
(a)実験結果 (XPS) (b)計算結果 (DV-X α)

製のESCALAB200-Xである。X線源はMgK α であり、装置全体のエネルギー分解能は約1.0eVである。測定した $\alpha\text{-TeO}_2$ の価電子帯スペクトルと、 TeO_6 クラスター計算から求めた価電子帯スペクトルを図6(a)、(b)に示す。計算スペクトルと実験スペクトルの概観が非常によく一致していることがわかる⁶⁾。計算のモデルが比較的小さい TeO_6 というクラスターであるにも関わらず、このように現実の電子構造をよく再現しているということは、 $\alpha\text{-TeO}_2$ の電子構造が局所的な原子配置で決まっていることを示している。これは $\alpha\text{-TeO}_2$ に修飾原子を加えてガラス化した場合でも同様であると思われる。したがって、一つの構造単位のみを取り出し、ガラスの構造を云々するという、ある意味では少々強引な(?)これまでの議論も、かなりの信頼性があるのではないだろうか。

参考文献

- 1) S. Inoue, Y. Shimizugawa, A. Nukui, and T. Maeseto, *J. Non-Cryst. Solids* 189, 36 (1994).
- 2) S. Suehara, T. Hatano, and A. Nukui, *Applied Surf. Sci.* *in press*.
- 3) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.* 45, 875 (1978).
- 4) S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, and A. Nukui, *Phys. Rev.* B51, 14919 (1995).
- 5) S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, T. Aizawa, S. Inoue, and A. Nukui, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 407, 197 (1996).
- 6) S. Suehara, K. Yamamoto, S. Hishita, and A. Nukui, *Phys. Rev.* B50, 7981 (1994).
- 7) I.D. Brown, *J. Solid State Chem.* 11, 214 (1974).
- 8) J. Gary, G. Meunier, S. Andersson, and A. Astrom, *J. Solid State Chem.* 13, 142 (1975).
- 9) V. Kozhukharov, S. Noev, I. Gerasimova, and P. Mikura, *J. Mater. Sci.* 21, 1707 (1986).

セラミックス中の酸素拡散

科学技術特別研究員

坂口 勲



1. はじめに

科学技術特別研究員を終えるにあたり、ここで過去3年間の研究を振り返ってみたい。無機材研では、材料内の欠陥の挙動に焦点を当てた研究を行った。欠陥の挙動を直接的に見る方法としては元素拡散が最適であり、酸

素の自己拡散を通して欠陥の挙動を研究した。

材料(バルク)内の欠陥は、その特性を左右する重要な要因の1つである。ここで欠陥には添加物濃度で制御可能な平衡欠陥と非平衡プロセスで導入される非平衡欠陥がある。平衡欠陥の挙動は欠陥モデルで説明可能であ

るが、非平衡欠陥は材料特性を左右するにもかかわらず未解明な点が多い。界面（粒界）は構造材料の機械的強度や機能性セラミックスの機能発現の場として重要であることが指摘されている。そこで粒界の組成（微量添加物・不純物）や欠陥の挙動を評価することが重要である。これらの問題点を踏まえて、

1) 非平衡欠陥の挙動¹⁻³⁾

2) 界面（粒界）での拡散に関する添加物効果⁴⁻⁹⁾を柱に研究を進めてきた。上述の研究には無機材研設置の2次イオン質量分析計（SIMS、CamecaIMS-4f）を用いた。非平衡欠陥の挙動では、イオン注入法により結晶内に非平衡欠陥を生成させ、その熱的挙動^{1,2)}や非平衡欠陥生成時の結晶構成元素の挙動^{2,3)}を研究した。また、粒界拡散の添加物効果に関して、YAGの過剰組成とSiO₂が酸素の粒界拡散に及ぼす影響⁶⁾、アルミナ中の酸素の粒界拡散に関する微量マグネシアの効果^{4,5)}などの研究を行った。

本稿ではアルミナ（Al₂O₃）焼結体中の酸素の粒界拡散に関する微量マグネシア（MgO）の効果の研究を紹介する。

2. Al₂O₃中の酸素拡散

Al₂O₃焼結体には“abnormal grain又はPlate-like grain”と呼ばれる異常粒成長した粒子が見られる。これに対し微量のMgOを添加し焼結した場合、Al₂O₃の異常粒成長は抑制され、透明化することが知られている。まず、Al₂O₃焼結時のMgOの添加効果を考える上で添加したMgの分布が問題である。

図1はMg添加試料で観察されたMgOとCaOの2次イオンイメージで、1次イオンビームの走査範囲は40μm四方である。SIMSクレーター底面の顕微鏡観察からMgO添加試料では、焼結の結果Mgは2次相を形成することなく粒界に強く濃集していることが明らかとなった。これらの結果から、MgOは粒成長時の粒界での物質移動に影響を与えると推定できる。

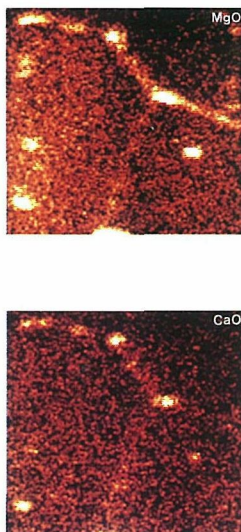


図1 添加物(Mg)と不純物(Ca)の2次イオンイメージ。

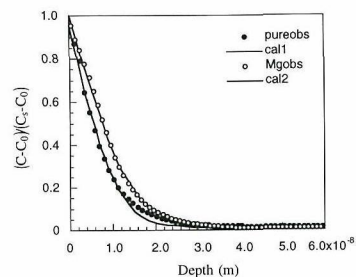


図2 酸素拡散プロファイル。

次に純粋試料とMgO添加試料の酸素拡散を測定し、酸素の体積拡散や粒界拡散に対するMgOの添加効果を検討した。酸素拡散には安定同位体である¹⁸Oを拡散させ、SIMSで測定した。

図2は純粋試料とMgO添加試料中の酸素の拡散プロファイルである。これらのプロファイルを表面濃度一定の解で解析し、体積拡散係数（D_v）を決定した。

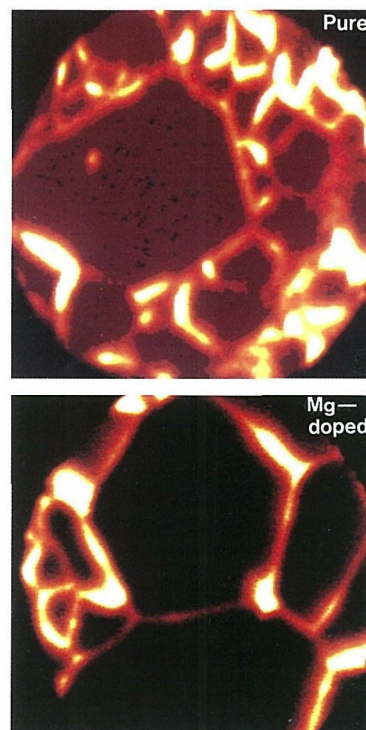


図3 純粋・MgO添加試料中の酸素の粒界拡散の2次イオンイメージ。

図3は純粋試料とMg添加試料中の酸素の粒界拡散の2次イオンイメージである。MgO添加アルミナ試料中のイメージにおいて酸素トレーサー強度が極端に高い粒界が観察される。このような粒界にはAl、MgとCaからなる2次相が存在している⁷⁾。

図4はMgO添加試料中の酸素トレーサーの粒界拡散のプロファイルである。2次相に沿った酸素の粒界拡散プロファイルの酸素トレーサー濃度は、2次相のない粒界から決定したプロファイルの濃度よりも高く、そのプロファイルは2次相の深さ方向の分布に依存している。

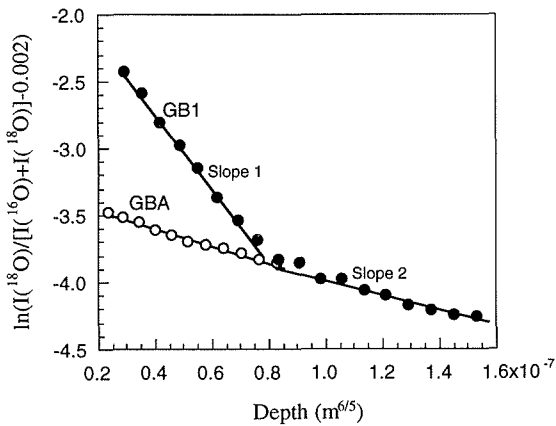


図4 MgO添加試料中の酸素の粒界拡散プロファイル。

2次相の消滅する深さでの酸素トレーサー濃度は、2次相のない粒界から決定した酸素プロファイルの濃度と同じになり、かつ、酸素プロファイルの傾斜も同じになる。つまり、酸素の粒界拡散は2次相の無くなった深さ以上で決定された粒界拡散係数(δD)と2次相の無い粒界で決定された粒界拡散係数は一致している。

粒界に存在する2次相の形成について、酸素拡散実験は純粋試料とMgO添加試料を同時に行ったが、純粋試料には見られなかった。従って、MgO添加試料中に見られた2次相は添加したMgと不純物として存在したCaが酸素拡散アニール中に、粒界を通過して表面へ拡散し、2次相を形成したと考えられる。酸素拡散アニール中のMgとCaの粒界拡散による2次相の生成は、表面付近での酸素の粒界拡散の測定に大きな影響を与える。

図5に決定された酸素の体積拡散係数と粒界拡散係数を過去の研究と一緒にプロットした。MgO添加試料から決定されたDvは純粋試料から決定されたDvよりも大きく、この結果はMgOがアルミナ中に固溶する時の欠陥モデルで期待される通りである。また、Dvは過去に報告された値と良く一致した。

純粋試料中の粒界から決定された粒界拡散係数には約3桁の差が存在する。各粒界での不純物の析出は検出されないことから、このような粒界拡散係数の差は異方性を示している。Mg添加試料において、粒界拡散の差は各々の粒界で1桁程度であり、粒界での酸素拡散の異方性は小さい。酸素の粒界拡散の結果は、添加したMgOがAl₂O₃中の酸素の粒界拡散の異方性を抑制する働きがあることを示している。

最後に、科学技術特別研究員(新技術事業団)の任期を終えるにあたり、SIMSを使える環境を提供して下

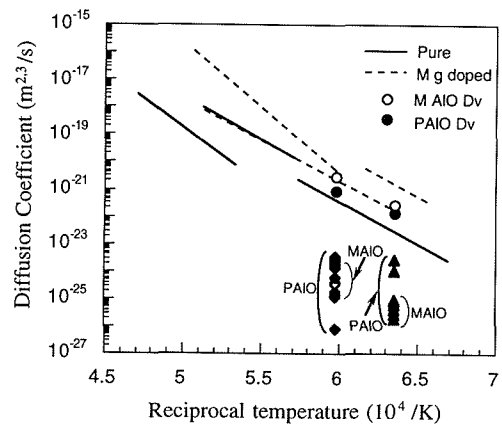


図5 Al₂O₃中の酸素拡散の温度依存性。PAIO、MAIOは純粋・MgO添加試料を示す。

さった、第1研究グループ羽田肇主任研究官ならびに、様々な面で協力していただいた方々にこの誌面をかりて感謝申し上げます。

参考文献

- 1) I. Sakaguchi, H. Haneda, A. Watanabe, S. Hishita, J. Tanaka, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B94 411 (1994).
- 2) I. Sakaguchi, S. Hishita and H. Haneda, *Proc. of 2nd NIRIM Inter. Symp. on Adv. Mater.*, Mar. 1995, (Tsukuba).
- 3) I. Sakaguchi, S. Hishita and H. Haneda, *Mat. Sci. Eng.*, B33 L10-12 (1995).
- 4) I. Sakaguchi, V. Srikanth, T. Ikegami, H. Haneda, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [9] 2557 (1995).
- 5) I. Sakaguchi, H. Haneda, V. Srikanth, T. Ikegami, *Mater. Res. Bull.*, 31 [7] 837 (1996).
- 6) I. Sakaguchi, H. Haneda, J. Tanaka, T. Yanagitani, *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [6] 1627 (1996).
- 7) I. Sakaguchi, H. Haneda, *J. Solid State Chem.*, 124 195 (1996).
- 8) I. Sakaguchi, A. Watanabe and H. Haneda, *J. Eur. Ceram. Soc.*, (in print).
- 9) I. Sakaguchi, H. Haneda, A. Watanabe, S. Hishita J. Tanaka, *J. Appl. Phys.*, (submitted).
- 10) 羽田 肇, 坂口 勲, セラミックデータブック'95, 工業と製品, 77, 73, (1995).

ビスマス化合物、その製造方と無機陰イオン交換体

発明者

小玉 博志 (未知物質探索センター総合研究官)

渡辺 昭輝 (未知物質探索センター主任研究官)

出願番号 特願平7-44824号

出願日 平成7年2月9日

公開番号 特開平7-267643号

公開日 平成7年10月17日

水溶液中に存在する塩化物イオンを除去し、安定な固体化合物として保存する技術は原子力発電に関連して生ずる放射性塩化物イオンの処理、処分などの分野で強く求められている。例えば放射性塩化物イオンの一つであるCl-36は半減期が約30万年であり、これを除去して安定な形で保存する技術が必要とされている。従来、このようなイオンの除去に対して有効に作用するイオン交換体としては有機系化合物が知られているが、反応生成物の安定性に問題があり、長期保存を目的とする固化体として適さない。最近では各種の含水酸化物や水酸化物などの無機系化合物も研究されているが、いずれも反応性や安定性に問題がある。

未知物質探索センターにおいてはBi-O-(NO₃)系に属する化合物の未知物質の探索の研究を行っているが、本発明はその成果の一つで、組成式、Bi₁₀O_{13+x}(NO₃)_{4-2x}

($-0.18 \leq X \leq 0.29$) で表わされる新化合物を合成しその製法を提供する。又、これが塩化物イオンに対して特に有効に作用する無機陰イオン交換体であることを明らかにした。この化合物は中性水溶液中では勿論、酸性及アルカリ性の水溶液中 (pH=2~13) でもイオン交換体として安定に作用する。又反応速度も早く、50°Cでは48時間、75°Cでは10時間以内に反応は終結する。除去率は非常に高い値を示し、例えば50°Cで72時間反応させると、水溶液中の塩化物イオンの99.7~99.9%を除去できた。反応生成物を加熱すると各種のビスマス酸化物塩化物に変化し、これらの化合物は熱や他のイオンの置換に対して安定で、放射性塩化物イオンの固化体として適している。

本発明は原子力発電に関連して生ずる放射性塩化物イオン、例えば海水冷却水のリークによるNaClの放射化、あるいは作業員の汗成分 (NaCl) の放射化など、の除去や固定化に使用する材料と方法に利用できるものとして期待されている。このような技術は放射性塩化物イオンによって汚染された物質を減容化して安定保存するのに役立つ、原子力発電による電力の安定供給を長期にわたって行うためには欠かせないものである。

超塑性窒化ケイ素焼結体

発明者

三友 護 (第3研究グループ総合研究官)

広都留秀樹 (電気化学工業㈱)

末松 久幸 (東京工業大学)

西村 聡之 (第3研究グループ研究員)

出願番号 特願平6-173189号

出願日 平成6年6月30日

公開番号 特開平8-12443号

公開日 平成8年6月10日

セラミックスは加工が困難であり、高温で容易に変形する超塑性を利用して目的形状とする塑性加工が注目されている。超塑性を発現するには、極めて微細な粒子から成る焼結体を製造する必要がある。従来は、炭化ケイ素を少量含む窒化ケイ素粉末を焼結した超塑性材料が知られていた。焼結に高温を必要とするため、1650°C以上でなければ超塑性を示さず実用化に問題があった。また、組織が不均一で塑性加工中に粒成長し、加工速度が低下する加工硬化現象を示した。

本発明は、高温安定のβ型粉末から遠心分離して得た微細で粒度分布が狭い粉末を、低温で液相焼結することにより、微細で安定組織から成る超塑性窒化ケイ素を提供するものである。

本発明の焼結体は、平均粒径が0.3ミクロン以下かつ粒径が0.5ミクロン以上の粒子の含有率が3容積%以下である。液相焼結に寄与する酸化物は液相形成成分、融点低下成分、不可避成分から構成される。原料粉末と酸化物の混合物をホットプレスを用いて1600~1700°Cまで30°C/分で昇温し、保持せずに冷却する。得られた焼結体は相対密度98%以上であり、3~200MPaの応力下、1400~1650°Cの温度範囲で10⁻⁴~10⁻¹/秒の変形速度を示す。本焼結体は組織が均一であるため、加工過程での粒成長が顕著でなく、加工硬化を示さない特徴もある。

本発明によれば、通常窒化ケイ素焼結体の製造温度より200°C以上低い温度で塑性加工が可能な超塑性材料を得ることができる。

外部発表

投稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
3563	Defect structures deduced from the behavior of OH in LiNbO ₃	渡辺 優・宗田 孝之 鈴木 克洋・井伊 伸夫 北村 健二・木村 茂行	Journal of Physics Condensed Matter 7, 3627, 1995
3564	Cubic boron nitride crystallites grown by laser-enhanced plasma chemical vapor deposition	小松正二郎・守吉 佑介 笠松 充男 山田家和勝	Journal of Physics D. 24, 1687-1690, 1991
3565	ラジカルからの結晶成長 —ホウ素薄膜のCVDを例として—	小松正二郎	NEW DIAMOND 7, 2-7, 1991
3566	Growth mechanism and morphology of boron films in plasma-enhanced chemical vapor deposition from B ₂ H ₆ +He (+H ₂)	小松正二郎・守吉 佑介	Advances in Low-Temperature Plasma Chemistry, Technology, Applications, Vol. 3 149-194, 1991
3567	Self-seeding effects on the transition between the low and high-Tc Phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system	高橋紘一郎・太田 正恒 坂田好一郎・竹中 正 関 毅裕・清藤 雅弘	Physica C 185-189, 2385, 1991
3568	焦電材料	高橋紘一郎	セラミックス大観 (21世紀に羽ばたくセラミックス) 394-397, 1991
3569	焦電性	高橋紘一郎	先端材料応用事典第1章 78-80, 1988
3570	焦電性	高橋紘一郎	セラミック工学ハンドブック 1987
3571	Pyroelectric sensors of lead germanate thick films	高橋紘一郎	Fine Ceramics 1, 240-253, 1987
3572	焦電体の電氣的測定	高橋紘一郎・掛川 一幸	化学総説誌「機能性セラミックスの設計」 37, 89, 1982
3573	強誘電性、圧電性、焦電性	高橋紘一郎	化学総説誌「機能性セラミックスの設計」 37, 25-31, 1982
3574	クロスオーバーの時代	高橋紘一郎	耐火物 34-242, 54, 1982
3575	焦電性セラミックス	高橋紘一郎	NK MOOK 88-89, 1982
3576	セラミック焦電体 —新しい感温センサー	高橋紘一郎	セラミックスを知る事典 337-342, 1982
3577	歌うガラス・ファイバー	高橋紘一郎	セラミックス 15, 586-587, 1980
3578	非金属触媒によるダイヤモンド高圧合成とその展望	赤石 實・神田 久生 山岡 信夫・福長 脩	セラミックデータブック '92 263-271, 1992
3579	Theoretical calculation of the rate of crack propagation and time to failure in SiC single crystal	猪股 吉三	Transactions of the Materials Research Society of Japan 167-171, 1990
3580	炭化珪素セラミックス	猪股 吉三	単行本「炭化珪素」 I-1, 1-7, 1988
3581	Ionic conductivity of the system Si-Al-O-N from 850°C to 1400°C	Y. Ukyo・S. Goto 猪股 吉三	Journal of the American Ceramic Society 62, 321-413, 1979
3582	Crystal chemistry of silicon carbide	猪股 吉三	Silicon Carbide Ceramics 1-11, 1990
3583	割れ破壊の臨界応力	猪股 吉三	表面科学 9, 591-594, 1988
3584	微粒子と溶解度および平衡蒸気圧	猪股 吉三	表面科学 6, 60-63, 1985
3585	Free energy theory of material transport controlled by diffusion	猪股 吉三	Fundamental Structural Ceramics 49-61, 1987
3586	Free energy theory of material transport for sintering and diffusional creep	猪股 吉三	Proceedings of the First International Symposium on Ceramic Component for Engine 753-761, 198

人事異動

野口 和子 (管理部会計課収支係長)
 管理部会計課専門職に配置換
 管理部会計課収支係長併任

山本 政明 (管理部技術課専門職)
 管理部技術課安全係長併解

飯島 東江 (管理部技術課安全係主任)
 管理部技術課安全係長に昇任

関 容子 (管理部会計課)
 管理部会計課契約係主任に昇任

高橋 弘光 (管理部研究支援室)
 管理部研究支援室機器設計係主任に昇任

石垣 隆正
 (先端機能性材料研究センター主任研究官)
 研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職併任

井伊 伸夫 (第13研究グループ)
 研究開発局総合研究課材料開発推進室専門職併解
 (以上、平成8年7月1日付)

坂入 一博 (管理部会計課契約係長)
 防災科学技術研究所に出向

藤川 隆博 (管理部企画課業務係長)
 管理部会計課契約係長に配置換

浅野 広子 (管理部企画課業務係主任)
 管理部企画課業務係長に昇任

高橋 和弘 (管理部会計課)
 管理部企画課に配置換

(以上、平成8年7月16日付)

田中 英彦 (第3研究グループ)
 研究開発局総合研究課材料開発推進室長補佐
 (研究所担当) を併解

(以上、平成8年7月19日付)

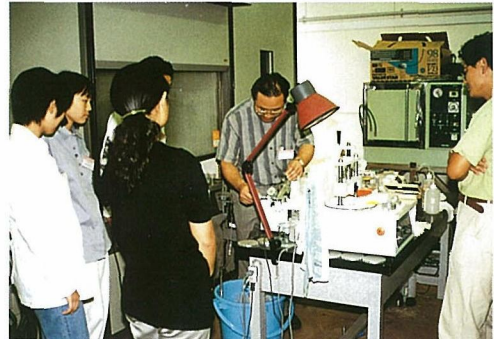
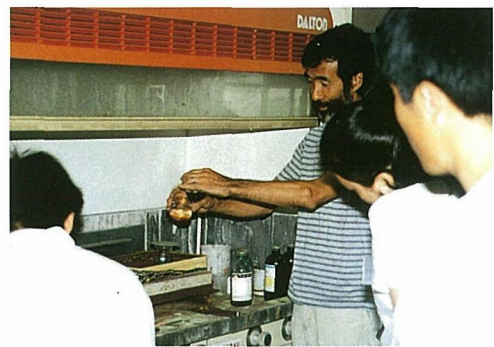
サイエンス・キャンプ'96

7月23日(火)～7月25日(木)にサイエンス・キャンプ'96が開催され、高校生12名が参加して超伝導体、ダ

研究会

年月日	研究会名	題 目
8.7.2	第9回金属硫化物研究会	レニウムクラスター化学における新研究成果
8.7.15	第2回超微細構造解析研究会	センサー用の新物質の開発
8.7.23	第10回超微細構造研究会	粒界における溶質偏析：最近の進歩
8.8.9	第2回生体活性材料研究会	セラミックス界面の応用及びバイオセンサーの現象理解

イヤモンド及びガラスの合成および各種顕微鏡での観察等を行った。



ご案内

無機材質研究所創立30周年記念講演会

日 時：平成8年11月27日(水)11:00～17:00
 場 所：科学技術庁研究交流センター
 茨城県つくば市竹園2丁目20-5

第24回無機材質研究所研究発表会

日 時：平成8年11月28日(木)10:00～17:00
 場 所：科学技術庁研究交流センター
 茨城県つくば市竹園2丁目20-5

発行日 平成8年9月1日 第159号

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所



NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449