

酸化亜鉛に関する研究

1987

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第50号

目 次

| | |
|-----------------------------------------------------|----|
| 1 . 研究概要及び構成 | 1 |
| 1.1 はじめに | 1 |
| 1.2 研究概要 | 1 |
| 1.3 研究グループ構成員及び執筆分担 | 3 |
| 1.4 研究会 | 3 |
| 2 . ZnO総論 | 4 |
| 2.1 ZnO概説 | 4 |
| 2.2 ZnOの物性データ | 11 |
| 3 . 焼結理論に関する研究 | 16 |
| 3.1 粉体の圧密過程の解析 | 16 |
| 3.2 焼結過程で起る現象の理論化 | 23 |
| 3.3 粒成長理論 | 35 |
| 4 . 含Zn化合物及び関連化合物の焼結と粉末特性に関する研究 | 42 |
| 4.1 マンガン亜鉛フェライトの焼結 | 42 |
| 4.2 Zn_2TiO_4 の合成と焼結 | 48 |
| 4.3 MgOの粉末特性と焼結 | 54 |
| 4.4 粒子の充填性 | 62 |
| 5 . ZnO及び関連化合物の拡散と焼結に関する研究 | 64 |
| 5.1 ZnOの酸素拡散と焼結性 | 64 |
| 5.2 含Znフェライトの酸素拡散 | 71 |
| 5.3 MgO, Al_2O_3 , MgO添加 Al_2O_3 の酸素拡散と焼結 | 75 |
| 5.4 粉体交換反応炉の試作と拡散係数測定 | 83 |
| 6 . ZnOバリスタの構造と物性に関する研究 | 88 |
| 6.1 ZnOバリスタの製造方法 | 88 |

| | | |
|-----|------------------------------------------------------|-----|
| 6.2 | ZnOバリスタの導電・劣化機構 | 93 |
| 6.3 | ZnOバリスタの電気特性と微細構造 | 103 |
| 7. | 関連化合物の物性と構造に関する研究 | 109 |
| 7.1 | La添加多結晶チタン酸バリウムの電気的特性と欠陥構造 | 109 |
| 7.2 | 過剰La添加チタン酸バリウムの絶縁化機構 | 114 |
| 7.3 | $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の規則・不規則転移 | 118 |
| 7.4 | ニオブ酸鉛マグネシウムの合成と誘電特性 | 124 |
| 8. | 研究成果 | 130 |
| 8.1 | 紙上発表 | 130 |
| 8.2 | 特許出願 | 133 |

1. 研究概要及び構成

1.1 はじめに

本報告は、当研究所の第1研究グループが酸化亜鉛(ZnO)を研究題目として取り上げ昭和57年4月から昭和62年3月まで行った研究の概要である。研究成果の多くは既発表となっているが、未発表のも多数残されており、これらは漸次適当な論文誌や特許として公表される予定である。

本研究で取り扱ったZnOはペロブスカイトと共に代表的機能性セラミックスであり、バリスタ、ガスセンサ、表面弾性波素子としての用途をもっている。これらの材料は合成法⇔構造・組織⇔物性(機能、特性)との三者関係によって記述される。構造にはX線的に特定される基本構造の他に多様な高次構造(点欠陥、転位、非平衡、粒界、陽イオン分布、積層欠陥、表面各構造など)がある。この様な多様な構造の存在がセラミックスの本質の理解を困難にしていると云って良い。この様な高次構造と平行、且つ相関して各種の高次組織がある。多孔質、ヘテロ分散、人工格子、ヘテロ接合(p-n接合)、ヘテロ結合などがこのカテゴリーに入っている。一方合成法に注目すると、粉末合成技術、焼結技術、構造制御技術、組織制御技術、加工技術などを包含している。

上記三者関係を確立することが学術的研究のゴールであり、三者関係に根ざして開発を進めることが材料設計的開発手法である。残念ながらZnOを含む多くのセラミックスについて、構造・組織、特に高次構造について、従って三者関係についての理解は極めて不十分である。この様な状況に鑑み、当研究の第一の目標は高次構造の完全な理解及びこれらと合成法、物性との関係におかれた。

この様な研究過程を通して、出来るだけ多くの高次構造を対象とする様心がけた。どれか数点にしぼって重点的に研究すべきとの声がないわけではないが、セラミックスの本質を理解するには広範な高次構造、高次組織を手がけないと最終的理解に達し得ないとするのが私共の立場である。

この様な広範な視点からの検討を行う場合、ZnO材質一本にしぼることは必ずしも適切でない場合があり得る。この様な場合はZnOにこだわらず適宜適切な材質を取りあげることにした。

当研究は前記した如く昭和57年から昭和62年の5ケ年にわたっているが、ほぼ期間を同じくして昭和57年から昭和61年迄ほぼ同じメンバーが特別研究「オプトエレクトロニクス焼結材料」に取り組んだ。従って物理的にもZnOに全力投球と云うわけにもいかない事情を生じた。「オプトエレクトロニクス焼結材料」研究の基礎的部分は一部本研究報告書にやはり関連研究として取りあげている。

1.2 研究概要

焼結理論の研究は、圧粉体の圧密過程、焼結現象における物質移動過程、粒成長過程について実行された。圧密過程の研究ではプラスチック粒子を用いて2次元の圧密過程を解析することにより、凝集体粒子と単一粒子の挙動の違いを明らかにし、理論的解析の基盤データとした。焼結現象の研究においては、その中期、末期過程に注目し、①小さい粒子から気孔表面への物質移動 ②大きい粒子から気孔表面への物質移動 ③小さい粒界の気孔表面から大きい粒子に接触する気孔表面への物質移動及び④粒界を横切る物質移動を起すための力を評価することによって焼結理論式を導出した。最後の粒成長に関する研究では、系の粒度分布と粒成長速度との関係を記述する理論を導出している。

焼結性に関する研究ではマンガン亜鉛フェライト粉末の共沈法による合成とHIPによる場合の焼結性が検討された。その結果HIP処理によってほぼ100%の相対密度体を作成した。

更に蛍光体として期待されるZn₂TiO₄セラミックスの作成を、ジエチルアミンによる共沈、仮焼体のHIP焼結によって行った結果透光体が達成されている。

関連化合物として取りあげたマグネシウム、ニオブ酸鉛は代表的強誘電体であるが、これを乾式

法によって合成すると誘電率の低いパイロクロア相が共生する。私共は NbCl_5 を加水分解させたニオブ酸が熱シュウ酸水に可溶であることに注目し、これと鉛、マグネシウムイオンとの共存溶液を共沈することにより特性の優れた粉末を作成し、これを焼結して高い誘電率を有するPNMの合成に成功した。

粉末特性に関する研究では、主として塩基性炭マグの生成過程、沈殿過程、熟成過程、洗浄過程、乾燥過程を詳細に検討することによって、得られた母塩の粒子形態に影響する要因を明らかにした。更に母塩に含まれる各種不純物(Ca, Si, Na)の精製方法についても検討を加えた。この様にして得られた母塩を熱分解したものを $1,300^\circ\text{C}$ 、真空中で焼結することによって半透明焼結体の作成に成功している。

拡散研究ではZnO, 含Znスピネル, MgO, Al_2O_3 , MgO添加 Al_2O_3 を対象とした。いずれも O^{18} の固気交換法から得られる焼結体の見掛けの拡散係数, D_a を、各種粒子径の粒子について測定し、この D_a の粒子径依存性から酸素の体積拡散係数を計算した。

ZnO系では、Al添加体、無添加体、Li添加体について測定した結果、高温域での拡散レベルの大きさはAl添加体、無添加体、Li添加体の順であり、低温域ではその逆の順序であった。高温域での拡散レベルの順序はまた導電率の大きさの順序と一致し、従ってこの種の電気伝導は酸素の空孔と電子の生成に関係するものと結論された。

更に酸素の体積拡散特性と焼結性(緻密化、粒成長)との関係を検討した結果、ZnOの焼結現象が酸素の拡散律速で進行することが判明した。焼結性と酸素の拡散係数との関係は関連化合物としてのMgO, Al_2O_3 , MgO添加 Al_2O_3 系についても検討され、両者の良好な対応が明確になった。これらの研究を通しての結論は、焼結現象を理解するためには、焼結過程での拡散が有効であると云うことである。

Znフェライトの拡散研究においては、該物質の単結晶を作成してその酸素の体積拡散係数を測定し、このデータと多結晶を用いて測定した値とを比較検討した。その結果両者の体積拡散特性はほぼ一致し、多結晶を用いて体積拡散係数を算定する手法の妥当性が確認された。

酸化物粉体の点欠陥構造や拡散特性は焼結体、単結晶のそれとは著しく異なることが予想される。粉体の拡散特性を O^{18} の交換によって測定する場合の問題点として、粉体との早い交換を追跡可能にすること及び表面交換反応の寄与を除去することが必要である。このことを測定する装置が開発され、 SrTiO_3 粉体、MgO粉体についての拡散係数が測定された。

ZnOに Bi_2O_3 を添加して高温処理后空气中で徐冷するとバリスタを作成できる。該系をアミン法によって作成すると広い焼結温度範囲で高い α 値をもたせることが可能となった。これは実用的に重要である。

一方 Bi_2O_3 -ZnO系あるいは更には多成分系ZnOバリスタを N_2 中で処理することによってバリスタ特性が消滅し、再酸化することによって特性が回復することが明らかにされた。また N_2 処理体を O^{18} を含む酸素ガス中で処理すると、 O^{18} が粒界に濃縮されることが判明した。これらの事実からこれらバリスタの電子空乏層が粒界層の選択的酸化に係ることが予想された。

バリスタを強電界中で劣化した場合には顕著なEBIC像が検出され、このことは劣化過程において粒界近傍の障壁が非対称に変形することを示唆した。更にZnO系バリスタの酸素雰囲気下でアニリングの効果を検討した結果、低い α 値が得られた。このことはフェルミレベルと伝導帯エッジ間の結晶粒界準位の密度を下げる結果として説明された。

少量のLa-添加チタン酸バリウムでは高温では半導体であるが徐冷しても半導性を維持する。一方多量La添加体では徐冷した場合絶縁化する。この理由を定量的に説明するために高温から低温まで酸素の体積拡散係数、導電率を測定した。その結果、少量添加体の挙動は、高温で発生した酸素空孔と電子が冷却処理において非平衡的に安定化することによるものと結論された。

“過剰”La添加チタン酸バリウムの絶縁化機構(高温、常温で共に絶縁体)は、過剰のLa添加によって陽イオン空孔が殆んど消滅し、その結果系の化学結合強度が高まり、高温で加熱しても半導性の原因となる酸素空孔と電子ペアが発生しないことによるものと結論された。

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ は 730°C 以下で Li^+ と Fe^{3+} が規則配

列し、それ以上の温度で不規則配列となる。本報告では該リチウムフェライトに幾つかの陽イオンを置換固溶させた系について長距離規則度を検討した結果、長距離規則を保存するもの (Na^+ , Al^{3+}), 長距離規則をほぼ保存するもの (Ni^{2+} , Ca^{2+}) 及びほとんど長距離規則を有しないもの (Zn^{2+} , Cd^{2+}) のあることを確認した。これらの三つのカテゴリーは、各 Li^+ , Fe^{3+} 位置を置換して各サイト内で電荷補償する構造、置換イオンがB位置を占める構造、置換イオンがA位置を占める構造に対応していることが結論された。

1.3 研究グループの構成員及執筆分担

1.1.3 ZnO研究グループの構成員

構成員及び客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

| | |
|----------|--------------------|
| 第1研究グループ | 昭和57年4月発足 |
| 総合研究官 | 白崎信一 (57年4月～62年3月) |
| 主任研究官 | 大島弘歳 (57年4月～62年3月) |
| | 松田伸一 (57年4月～62年3月) |
| | 守吉佑介 (57年4月～60年4月) |
| | 山村 博 (57年4月～61年3月) |
| | 池上隆康 (57年4月～62年3月) |
| | 羽田 肇 (57年4月～62年3月) |
| 研究員 | 渡辺明男 (57年4月～62年3月) |
| | 菱田俊一 (61年4月～62年3月) |
| 客員研究官 | 加藤誠軌 (57年4月～61年3月) |
| | 木村脩七 (57年4月～61年3月) |
| | 山村 博 (61年5月～62年3月) |
| | 藤本正之 (61年4月～62年3月) |

1.3.2 執筆分担

本報告の執筆分担は次の通りである。

- 第1章 白崎信一
- 第2章 白崎信一
- 第3章 池上隆康
- 第4章 羽田 肇, 渡辺明男, 松田伸一
(執筆項目順)
- 第5章 白崎信一, 近藤秀信, 羽田 肇, 松田伸一 (執筆項目順)
- 第6章 菱田俊一, 藤本正之 (執筆項目順)
- 第7章 白崎信一, 柳谷高公, 渡辺明男
(執筆項目順)
- 第8章 白崎信一

1.4 研究会

研究会の開催状況は以下の通りである。

| 回 | 年 | 月 | 日 | 議 題 | 出 席 者 |
|---|-----|-----|----|-------------------|--------------------------------|
| 1 | 57. | 11. | 16 | 固体イオニクスの最近の発展と応用 | P. Worrel (ペンシルベニア大学教授) |
| 2 | 58. | 1. | 27 | 焼結過程での凝集体の挙動 | F. F. Range (ロックウェル国際科学センタ) |
| 3 | 58. | 2. | 14 | マイクロ波用誘電体セラミックス | 野村昭一郎 (東京工大教授) |
| 4 | 59. | 12. | 20 | 韓国のセラミックスの研究・開発現況 | Sung Do Jang (KAIST部長) |

2. ZnO 総論

2.1 ZnO 概説

2.1.1 ZnOの多様性と位置づけ

ZnOはペロブスカイト化合物と並んで電子セラミックス材料として双璧をなす材質である。応用範囲も、ゴム加硫促進補助剤及び増量剤、顔料、陶磁器、電線、医療、印刷インキ用の古典的なものから、バリスター、表面弾性波フィルター、電子写真用感光剤、メタノール合成用触媒、ガスセンサー、蛍光体などのファインセラミックスのカテゴリーに入るものまで多種多様である。いずれの材質も、一般に合成法⇔構造・組織⇔特性の三者関係として記述できるが^{1)~3)}、これらの関係、特に合成法⇔高次構造⇔特性の関係についての理解は誠に不十分で、このことがこの種の材料のファインから超ファインへの展開を阻んでいる。このことはひとりZnOセラミックスに限ったことではない。

材料の特性の立つ構造として、組成により特定されるような低次構造と、多様な高次構造とを考えることができる。高次構造には、点欠陥構造⁴⁾⁵⁾、非平衡構造⁶⁾、粒界構造、折出・偏析構造、転位構造、組成変動⁷⁾、表面構造、相界面構造、陽イオン分布構造などがある。この中でも点欠陥、非平衡、粒界各構造の実体を理解することは、セラミックスの科学、技術の進展と直接結びついている。

(i)セラミックス材料では特性（電子伝導、イオン伝導、電氣的・機械的損失、ポーリング特性、光学的特性など）を高めたり、新しい特性を獲得するために、そしてそれにも増して焼結性を制御するために、第2成分、第3成分を添加する例は枚挙にいとまがない。この場合は、不純物添加による点欠陥構造の消長を通して、特性や焼結性を制御することになる。(ii)いかに高性能の材料が得られたとしても、その特性に再現性がなければ実用材料として世に問うことはできない。このような再現性にかかわる構造として多岐にわたる非平衡構造及びそれと不純物とのかかわり合いを考え

ることができる。非平衡構造に関する学理的整理は当面誠に不十分なものである。(iii)セラミックスのセラミックスたるゆえんは粒界の存在にある。最近では上記ZnO系バリスターを始めとする粒界利用機能材料(PTCR素子, Ca, Si添加低損失フェライト, Cu₂S-CdS太陽電池, BLコンデンサーなど)の開発が盛んである。

ファインセラミックスとしてのZnOのうち、バリスター、触媒、蛍光体、電子写真用感光剤、ガスセンサーなどの材料はいずれも点欠陥構造に関係しているし、実用上の多くの問題点（再現性、経時変化など）は非平衡構造に無関係ではない。一方ZnO系バリスターは粒界利用機能材料の中でも代表的な存在で、これに関して現在まで500報近い報告があるが、粒界構造の実体は依然として未解明のままである。

ファインセラミックスをハイブリッド的材料と非ハイブリッド的材料とに分類することは一つの考え方と言える⁸⁾。前者は高次構造、高次組織（多孔質組織、複合組織、粒界組織など）を巧妙に利用して高い機能、新しい機能を目指す材料で、ZnO系バリスター、ガスセンサーはこのカテゴリーに含まれる。後者は不必要な高次構造（転位や点欠陥など）を排除した低次構造、低次組織を指向した材料で、Siウエハー、表面弾性波フィルター、固体レーザー、光ファイバーなどが挙げられる。ZnO膜を使った表面弾性波フィルターはLiNbO₃単結晶、PZT焼結体表面弾性波フィルターとともに現在賞用されているが、高次構造排除について精力的な努力が続けられている。

一方ファインセラミックスの合成法に注目してみると、ここにも多くの問題点が山積している。ZnO実用材料の形態には、粉体、焼結体、薄膜などがあるが、粉末合成法⇔粉末特性との関係、焼結における粒成長⇔密化⁹⁾、焼結性⇔自己拡散特性、焼結性⇔粉末特性との各関係、更には薄膜生成における膜構造・組織と下地、下地温度、気相との関係についての整理は意外と進んでいない。

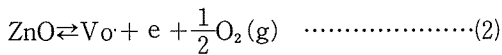
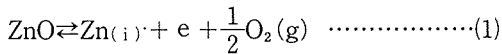
このように考えてみると、ZnOの各種材料には、

高次構造, 低次構造, 合成法の本質にかかわる多様な問題点が付帯して、これら問題点が解決されればZnOの科学・技術のみならず広く機能性セラミックスの科学・技術の進展に大きく寄与することになるとと思われる。この限りにおいて、ZnOの機能材料としての重要性は、構造材料の代表的材質としてのMgO, Al₂O₃と同じように高く位置づけることができよう。

2.1.2 結晶構造と基本物性

ZnOは天然に紅亜鉛鉱として産出するウルツ鉱型(六方晶系)構造をもっていて、結合の様式はイオン結合と共有結合の中間に位置している。 $a=3.249\text{Å}$, $c=5.207\text{Å}$ で、 c 軸方向に極性がある。 c 軸方向に直角にへき開すると、Znが表面に露出した(0001)面(Zn面と呼ぶ)、及びOが露出した(000 $\bar{1}$)面(O面)が得られる。その他無極性の(11 $\bar{2}$ 0)面や(10 $\bar{1}$ 0)面がある。表面にはテラスやステップの存在することが多い。

ZnOは典型的なn型半導体で、これは基本的には次式のいずれかによって生起する。



ここで、Zn_(i)は1個の電子を解離した格子間亜鉛イオン、V_Oは1個の電子を解離した酸素空孔、eは電子である。単純なバンド構造は図1のよう

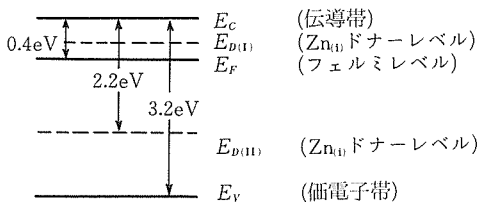


図1 ZnOのエネルギーレベル

なもので¹⁰⁾、ここではドナーは格子間亜鉛に基づくものとして表現されているが、これが酸素空孔に基づくか、格子間亜鉛に基づくかについては決着はついていないわけではない。いずれにしてもZnが過剰に存在することがn型半導体の原因となっており、その過剰量の決定については幾つかの報

告がある¹¹⁾。Hagemarkの結果¹²⁾を図2と(3)式に与えた。

$$\log x_{\text{zn}} = -\frac{4750}{T} + 5.6 \quad \dots\dots\dots(3)$$

その他、基本的な物性については本誌“ZnOの物性データ”の項を参照されたい。

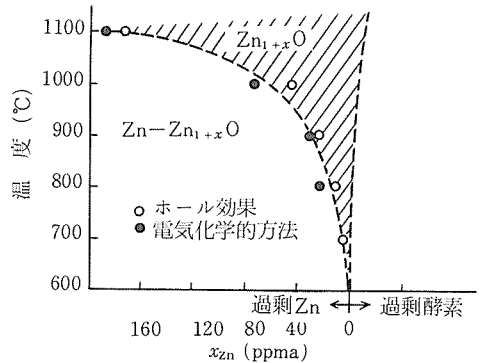


図2 Zn-Zn_{1+x}Oの相図(一部)。●は電気化学的データから、○はホール効果から求めた結果である。過剰酸素の界面は単なる示唆で、具体的データから求めたものではない。

2.1.3 ZnO粉末の合成法¹³⁾, 精製法¹⁴⁾, 鉱石の産地¹⁴⁾, 用途¹³⁾など

ZnO(亜鉛華)の工業的合成法には、(i)フランクリナイト、(Zn・Mn)FeO₄, スミソナイト, ZnCO₃のような揮発性の少ない亜鉛鉱石を石炭、コークスなどの還元剤とともにばい焼してZn蒸気を得、これを酸化する方法(アメリカ法)、(ii)亜鉛鉱石から一度金属Znを作製し、これを蒸発、酸化する方法(フランス法)、(iii)塩化亜鉛水溶液にソーダ灰溶液を加えて塩基性炭酸亜鉛を沈殿させ、水洗、乾燥後、仮焼して製造する方法(湿式法)などが代表的なものである。

高純度のZnOを得る場合にはZnの状態で精製する。Zn中の不純物は、原料鉱石としての硫化亜鉛(閃亜鉛鉱, 繊維亜鉛鉱), フランクリナイト, スミソナイトなどの種類とその品位によって異なる。このうち、Fe, Pbを除去するには溶解度を利用する。つまり反射炉中でZnを溶解し、鉛, 鉄を下部に沈め、上部の亜鉛を採取するもので、Znとして99%前後の品位が得られる。更に高純度のものを

得るためには、Pb (1,620°C) Zn (905°C), Cd (778°C)の沸点の差を利用する。最初にPbを液体として残し、Zn, Cdを揮発させ、次いで、Znのみを液体として残す。この場合Znとして99.99%程度の高品位のものが得られる。より一般的な精製法は湿式精錬によっている。例えば硫化鋳を酸素中でばい焼してZnO、一部ZnSO₄とし、これを硫酸で抽出してZnSO₄溶液を得る。含まれる不純物としてのFe, Cu, Sb, Co, Cdのうち、SbとFeは石灰によって沈殿させ、Cu, Co, CdはZn粉末で沈殿させて浄液とする。浄液は鉛を陽電極、アルミ板を陰極として電解し、金属Znを得る。99.95%程度の品位である。

鋳石のうち前出スミソナイト、フランクリナイトなどの酸化鋳の主生産地はアメリカである。大半は硫化鋳として産し、アメリカ、ドイツ、ベルギー、カナダ、ポーランド、日本が産地である。日本では神岡(岐阜)、細倉(宮城)、中竜(福井)、豊羽(北海道)、秩父(埼玉)などが著名である。硫化鋳には方鉛鋳を随伴し、黄銅鋳、Cu, Feの硫化物が入る場合も多い。

用途として、ゴム加硫補助剤及び増量剤、陶磁器、顔料、電線、医薬、ガラス、絵具、印刷インキ、触媒用の順に多く、その他、化粧品、染色・油脂クロス、石油精製、電池、フェライト用にも需要がある。

2.1.4 機能性ニューセラミックスとしてのZnOの現状の概観

ZnOは一つの材質で多様な機能(半導性、圧電性、蛍光性、光導電性)を兼ね備えていて、ニューセラミックスとしてのZnOはこの特性のいずれかに関係している。ガスセンサー(焼結体)、触媒(焼結体)、バリスター(焼結体)は半導体を、電子写真用感光剤(粉体)は光導電性を、表面弾性波フィルター(薄膜)は圧電性を、表示板は蛍光性を各々利用したものである。

半導体ガスセンサーとしてのZnOでは(i)焼結体のネックの太さを空間電荷層の厚さ(デバイ距離)以下にすること、(ii)ガス吸着速度を促進して、できるだけ低温で作動することが要請される。(i)の目的のために、焼結性を抑制するための助剤(Cr₂O₃, Sb₂O₃など)が添加され、(ii)の目的のためにPt, Pdなどの貴金属が添加される。現在まで、ZnO薄膜(還元性、酸化性ガス用)¹⁵⁾、ZnO+Pt+Ga系

(NH₃, CO, O₃, HCl, SO₂, 炭化水素ガス用)¹⁶⁾、ZnO+Pt系(炭化水素ガス, H₂, CO用)¹⁷⁾などが開発されている。一般的な問題点としてSnO₂系半導体ガスセンサーに比べ作動温度が高いこと、及び被検ガスに対する選択性が悪いことなどが挙げられる。後者の問題点は半導体ガスセンサーに共通したものである。

ZnO系バリスターは、ZnOに0.5mol%程度のBi₂O₃, Cr₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnOなどを添加、1,100°C前後で焼成することによって得られる非オーム性素子で¹⁸⁾、従来のゼナーダイオードに匹敵する鋭い立ち上がり特性を示す。電気回路の電源安定化、電圧サージ吸収用として広く実用化されている。この系のバリスターは、(i)任意のバリスター電圧が得られる、(ii)パルス応答性が速い(50ns以下)、(iii)サージエネルギー耐量大きい、などの特長を備えている。松下電器での開発に刺激されて、以来ZnO系の避雷器の応用(明電舎)¹⁹⁾、SrTiO₃系(太陽誘電)²⁰⁾、TiO₂系(TDK)²¹⁾、Pr₆O₁₁, Co₃O₄添加ZnO系(富士電機)²²⁾の開発が相次いだ。

電子写真は1937年Carlson²³⁾によって発明されたもので、光導電性物質(Se, ZnOなど)を塗布した感光紙を暗所でコロナ放電させて帯電させ、次いで光導電性を利用して光像を静電潜像とする(露出過程)。これに着色荷電粉体を付着させて可視像に変え、赤外線ランプで加熱して定着するのである²⁴⁾。感光体としてSeを用いたXerox系に対して、ZnOを用いたものをエレクトロファックスと呼んでいる。ZnO感光紙は高抵抗、光導電性のZnO粉末を樹脂に分散した液を紙面に塗布して作られるが、ZnOの光吸収はせいぜい40μmまでで、Seに比べて感光性が劣っている。増感のために、ZnO粉末にいろいろな熱処理を加えて感光領域を近赤外まで広げるか(構造増感)、ローズベンガルやアクリジンオレンジなどの色素を吸着させる(色素増感)。

最近、低速電子線励起発光のZnO蛍光体が、自動車のスピードメーター、カラーテレビ用ブラウン管の低電圧化、新しいディスプレイを目指して注目されている²⁵⁾。一般に蛍光体を光らせるには、20kV程度の高電圧が必要である。これは低電圧では蛍光体表面の帯電によって入射電子にかかる電圧が下がってしまうためである。したがって低電圧で発光させるためには帯電が起こらない低抵抗

のものが必要である。低抵抗を達成させるために、(i)母体そのものの比抵抗の低いものを選ぶ、(ii)ドーピングによって抵抗を下げる、(iii)比抵抗の低い材料を蛍光体に混合する三つの方式が並行して検討されている。ZnOの比抵抗は $10^3 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ で、(i)のカテゴリーに入り、ZnO:Zn系について青緑と赤の開発が行われ実用化の段階に入っている。その他黄色の(Zn·Mg)O:Zn, Cl系が注目されている。

ZnOの低い誘電率と高い電気機械結合係数の特長は、現在バルク超音波デバイスと表面弾性波デバイスとして実現されている。ただこの場合は圧電性を発現するために結晶方向が配向していることが必要で、普通の焼結体では当面達成できない。C軸配向させるには各種PVD方式が有効である、スパッターで膜形成させる場合は、放電状態を安定に持続するためにターゲットが $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下にすることが必要で、このためにZnOにLiを添加したものが用いられることがある。rfスパッターによってZnO膜形成を行う場合、c軸配向(基盤に直角)の温度はスパッターの条件、例えば基板表面の性質、基板温度、基板の配向位置、ガス圧、Arと酸素の混合ガス割合、膜の折出速度によって変化し、最適条件の検討が行われている^{26),27)}。バルク超音波デバイスとしては、横波用トランスジューサー²⁸⁾、複合共振子²⁹⁾、液中超音波トランスジューサー³⁰⁾などがあるが、何と言っても表面弾性波デバイスとしての表面弾性波フィルターの実用化が、ZnOの圧電材料としての位置を高めた。これはZnO膜上にインターデジタル電極を設け弾性波を励振させるもので、フィルター周波数は電極ピッチ λ 、と表面波の伝搬速度 v 、とから $f = v/\lambda$ で決定される。基板に要求される特性は、電気機械結合係数、伝搬損失、温度特性、位相速度、信頼性などで、結合係数の大きさは基本的性能としての挿入損失や比帯域幅に関係している。

2.1.5 超ファイン時代のZnO

(1) 構造制御技術の高度化

ZnOは酸素不足型のn型半導体で、大半の機能材料の特性は点欠陥構造にかかっている。一方ZnOセラミックスの作成は一般には焼結によって達成される。焼結は自己拡散によって進行し、自己拡散は点欠陥が存在して初めて生起する。つまり焼結現象の理解もまた点欠陥構造が解明されて

始めて可能となるのである。いずれにしてもZnOのかかわる機能高度化は、点欠陥構造の正確な理解にかかわる部分が極めて大きいのである。

残念ながらZnO及び不純物添加ZnOの点欠陥構造についてわかっていることはあまりにも少ない。学理的整理が要請される問題として、(i)半導性にかかわるドナーは格子間亜鉛によるのか、酸素空孔によるものなのか、(ii)不純物の添加によって直接制御される点欠陥(extrinsicな欠陥)の種類、(iii)不純物添加に伴う熱的に生成する欠陥の消長、(iv)広域にわたる欠陥(extended defects)の種類と消長、(v)ショットキー欠陥の生成及びショットキー平衡の成立の可否、などが挙げられる。

セラミックスの研究、開発に携わっている研究者が機能や焼結性を制御するために不純物を添加する際、適切な不純物をフィロソフィカルに選択できないのはまさに上記の諸問題が整理されていないゆえである。つまり、要求される機能を指定した場合、それに見合う構造・組成、合成法を材料設計的に選択、確立することが可能な実状にはないのである。このような状況を踏まえて点欠陥構造について二、三の側面から見てみよう。

最も重要な問題は、点欠陥の温度による消長にかかわるものである。従来、点欠陥の温度変化を考える基盤は、NaClにCaCl₂を添加した場合の陽イオンの自己拡散係数のデータに根ざしている³¹⁾。つまり、extrinsicな欠陥は不純物添加によって多かれ少なかれ消長するが、熱的に発生する点欠陥は微量の不純物添加によっては影響されないとするもので、この状況を図3(a)のように模式的に表現することができよう。このような模式図は多くの材料について普遍的なものではないのである。図3(b)、図3(c)のような消長方式がより一般的なものとして存在する。例えば、ZnOの酸素欠陥の消長は図3(b)型³²⁾であり、BaTiO₃や多くの化合物の酸素欠陥の消長は図3(c)型⁴⁾である。いずれの場合も熱的に生成する欠陥の消長は微量の不純物によって影響を受ける。この限りにおいてこの種の欠陥は従来考えられるようなintrinsic(真性)なものではない。重要なことは、不純物を添加した場合の熱的に生成する欠陥の消長を、純粋なものから類推することは当面難しいということである。このことが、不純物添加による点欠陥構造、及び関係する特性の系統的な理解を困難にしてい

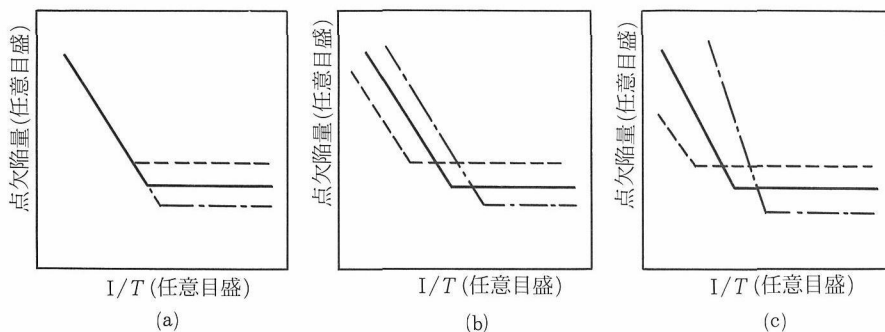


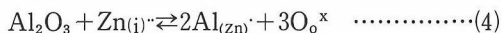
図3 点欠陥量の温度依存性の模式図，実線は無添加，点線，一点鎖線は不純物添加した場合。(a)は，従来のケース，(b)，(c)は新しいケース。

る第一の原因なのである。

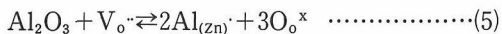
ZnOの導電性は何らかの高温で熱的に生成した点欠陥とかかっていることは疑いのない事実である(前述)。しかし，多くの点欠陥のかかわる特性が常温で測定されるとすれば，高温で発生した点欠陥が室温まで冷却される過程でどのように消長するかを見極めなければならない。これは欠陥科学の未踏領域に属している。

一般に高温では点欠陥は平衡的に消長するが， $\leq 1,000^{\circ}\text{C}$ では非平衡的に安定化する場合が多い。安定化の程度は点欠陥の消長にかかわる電子やホールの系内でのトラップされやすさによっても決定される。この種のトラップ中心は微量の不純物の格子への固溶によって形成されることが多い。ここにも不純物の種類によって，欠陥量が制御される重要な側面が存在している。いずれにしてもこの種の非平衡性点欠陥をどのような学理にしたがって制御するかが，点欠陥制御技術の高度化につながっているのである。

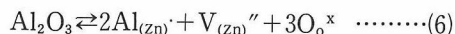
次にextrinsicな欠陥に注目してみよう。従来，例えばZnOに Al_2O_3 を添加，固溶した場合，次のような欠陥平衡式が提案されている。



ここで $\text{Al}_{(\text{Zn})}$ はZn位置を置換したAlイオン(実効電荷プラス1)， O_o は正規位置の酸素イオン(実効電荷0)である。この式の真偽はともかくとして，(5)式が成立することは事実で³²⁾，



更に(6)式を考慮しなければならない。



これら3式の位置づけをはっきりさせることは極めて重要で，ここにもZnOの欠陥科学の問題点が

ある。

ZnO材料を通して要請されるより重要な問題は，Bi添加ZnOバリスターの粒界構造，粒界組織と特性との関係を確立することである。このことによってセラミックスの粒界についての理解が大きく進展することが期待されている。

一般にバリスターの粒界構造は，粒界準位に粒表面の電子がトラップされて空乏層が生成するものとして理解されている。一方粒界構造にかかわる重要な実験データとして，格子像³³⁾(図4)，走査型透過電子顕微鏡³⁴⁾(図5)及びDLTS(deep level transient spectroscopy)³⁵⁾(図6)の結果が報告されている。これら三つのデータから得られる結論は，Bi及び関連化合物が粒界に沈殿していてもバリスター特性を示すが，Biの粒表面での偏析は確実に認められることである。DLTSの

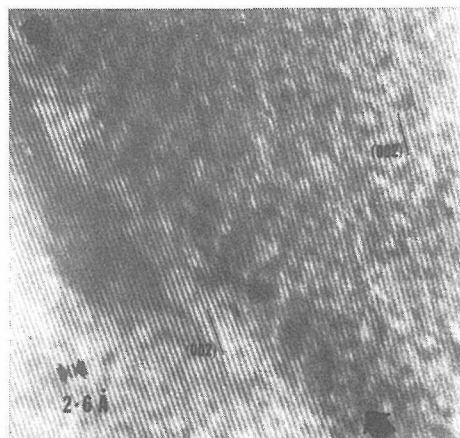


図4 Bi添加ZnOバリスターの粒界近傍での格子像。太い矢印を結んだあたりが粒界で，格子は粒界近傍でもきちんと並んでいて乱れは認められない。

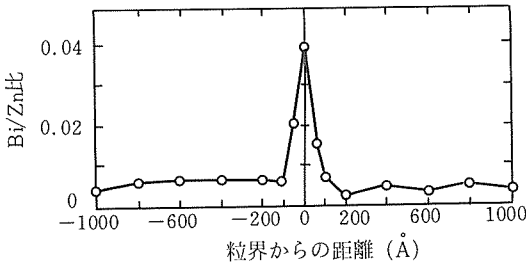


図5 粒界に沈澱がないBi添加ZnOパリスターの、粒界近傍のBi/Zn濃度比。

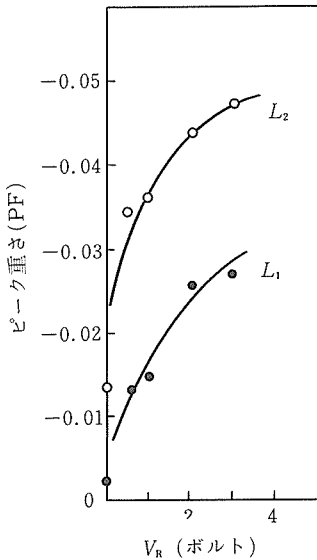


図6 DLTSのシグナルのピークの高さのバイアス電圧依存性。ピーク高さはトラップ密度に、 V_R は空乏層の粒表面の距離に対応している。2種類のトラップ中心に L_1 、 L_2 がある。

結果からはトラップセンターが粒表面から粒内部にわたって相当深いところまで存在していて、粒界に厳密に局在してはいないことが示唆されている。それでは空乏層にかかわる粒界構造とは、また粒界単位とはいかようなものなのだろうか？これだけのデータから明確なイメージはもち論得られない。

このような事情において、筆者らは粒界近傍での電子を捉えた酸素空孔濃度を測定し、その濃度はLiを添加したZnO(絶縁体)の空孔濃度とほぼ等しいことを示した。また、ZnOのキャリアが酸素空孔にかかわる電子であることが判明し、これらの事実から粒表面の空気酸化の結果として電子空

乏層が生成することが示唆されている³²⁾。粒表面の選択的酸化が生起するためには酸素の粒界拡散が体積拡散に比べて極めて大きいことが要請されるが、このような条件もこの系においては満足されているのである。このような酸素空孔がパリスター特性にかかわっているらしいことは欧米でもややわかりかけていて³⁶⁾、更に詳細な検討が要請される。

このような点欠陥構造制御の問題点は、ZnO系蛍光体においても指摘されている³⁷⁾。低速電子線で作動する蛍光体としてのZnOの近紫外部発光は励起子によることがほぼ明らかになっているが、緑色発光にかかわる欠陥構造については着者がついていない。還元構造に基づくもの、 Cu^{2+} の不純物に基づくものなどが提案されている段階である。その他赤色発光ZnO:Znが知られているが、緑色発光ZnO:Znとの区別は当面不明で、今後適切な点欠陥構造のキャラクタリゼーションが要請されている。

(2) 合成上の諸問題

蛍光体、顔料、電子写真用感光剤としてのZnOは粉体の形で供される。ZnOの粉体特性は出発母塩によって影響される。ZnOの工業的製法は蒸気Znの酸化によっているが、制御の方法によって針状のもの、球状のものなどが得られる。シュウ酸亜鉛を熱分解したものは触媒活性が高く、塩基性炭酸亜鉛を熱分解したものは、焼結した場合多孔質になりやすいと言われる。しかし後者の母塩から出発したもので、母塩の制御の仕方によっては焼結性の良いものが得られる。つまり母塩の種類によって、得られた粉末の特性や焼結性を一義的に決定することはできないのである。

最近 SnO_2 系微粒子ガスセンサーが注目されているが、ZnOの場合もこれは一つの方向である。ZnO粉末は無害なことから家庭用電子写真用感光剤として期待されているが、Se感光剤に比べて感度が悪い。感度を増すために増感剤の検討のほかには粉末特性制御も重要となろう。

パリスターやガスセンサーは焼結体として実用に供される。前者は良好な焼結性を、後者は焼結性のほどほどの抑制が要求される。粉末から出発して良い焼結体を得るための基本は、粒子の成形時から焼結完了まで組織に不均一性を導入しないことである。このために $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 前後の2次粒

子を含まない、むしろ球形に近い粉末を作製することが肝要である。このように制御されたZnO粉末を用いて800°Cでホットプレスすることにより透光性のZnOセラミックスが得られている³⁸⁾。

一方多孔質ZnOセラミックスを得るために、 Sb_2O_3 、 Cr_2O_3 添加が有効とされる。一般に焼結性は粉末特性のほか自己拡散特性によって制御されるが、後者についての系統的研究は見当たらない。この系での焼結性の抑制にかかわる拡散特性についてのデータが要請される。現在のところAl添加、無添加、Li添加ZnOの酸素の体積拡散係数と焼結性（粒成長、ち密化）との定性的関係は得られており³⁹⁾、したがって Sb_2O_3 の添加による多孔質ZnOのセラミックスの生成は、添加に伴う酸素の自己拡散の抑制結果として推定される。

(3) 未来材料

ZnOの未来材料として、ZnOの特異な特性を利用したもの、集積化・多機能化にかかわるもの、従来の材料の延長上にあるが更に超ファイン化されたものなどが考えられる。

最初のカテゴリーに属するものとしては、やはりZnOが低速電子線で発光する唯一の蛍光体である特長を生かしたものとして、この蛍光体を利用した夢のテレビと言われる壁掛けテレビの開発であろう。従来のテレビの致命傷は何と言っても20kVの高い加速電圧を必要とする大きなブラウン管を使用することにある。数十ボルトの低速電子線で光る蛍光体が三原色について開発されれば、発光は小型の真空管で達成され、テレビの薄型化が可能となる。ZnO:Znで青緑と赤の発光が可能であるが、やはり鮮明な三原色をそろえるには従来の高圧用蛍光体の低抵抗化⁴⁰⁾の方向が本命となる。

集積化にかかわる未来材料として期待されるものとして、表面弾性波励振ZnO膜を組み込んだアクティブデバイスであろう。表面弾性波が伝搬する時には、圧電性を介して高周波電界が形成され、したがって圧電物質の周辺に半導体を置くと半導体のキャリアと高周波電界との相互作用が起り、種々のアクティブデバイスの可能性が出てくる。弾性表面波増幅器⁴¹⁾、コンボルバー、メモリーなどはいずれもZnO圧電膜と半導体とのモノシリク化によって達成できよう。ZnO膜を形成させるための半導体基板としてSi、GaAs、SOS (Si on

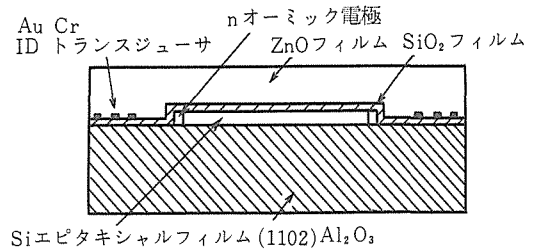


図7 表面弾性波増幅器の構造

sapphire) が検討され始めている。久間らの考えた増幅器の構造例を図7に示した。SOS板上にオーミック電極、 n^+ 領域と交叉指電極を設置し、Si膜をスパッターZnO気体から保護するために SiO_2 膜($\approx 1,500 \text{ \AA}$)を付着させる。その上にZnO圧電膜をスパッターによって形成させる。電極にドリフト電圧をかけてSi部分にドリフト電流を流すと表面弾性波の増幅が可能となる。

このようなモノシリク化による素子からデバイスへの移行はガスセンサーにおいても考えられている。一般に素子としてガスセンサーを動作させるには数百°Cに加熱しなければならないが、平均粒径数 \AA の超微粒子 SnO_2 、ZnO半導体を使用すると、動作温度を百数十°C程度に下げることが期待される。こうなると、モノシリク半導体回路チップ上にガスセンサーを形成させても、半導体動作温度の領域でセンサーの動作が可能となりデバイスとしての可能性が出てくる⁴²⁾。可能なデバイスについての構造については省略するが、いずれにしてもシリコン拡散抵抗の両端に電流を流してガスセンサー膜を加熱する機構を組み込んだタイプのものとなろう。

超ファイン化によって従来よりも高い機能をもった素子の開発は、基本的には構造制御技術の高度化にかかっている。このような高度化は、機能 \leftrightarrow 構造（特に高次構造）との関係が確立させて初めて可能となる部分が多い。バリスターの粒界にかかわる構造は従来粒界単位に基づく物理的イメージで理解されてきたが、このモデルが打倒可否かとは別に、このモデルからは当面機能の高度化のための構造制御技術の適切な方向は見いだしがたい。前述した“酸化皮膜説”であれば少なくとも構造制御の方向は見いだせよう。このような方向に従って更に高い機能のバリスターの開発が

可能となるものと思われる。

参考文献

- 1) 白崎信一, 材料科学, **16**, 238 (1980).
- 2) 白崎信一, 日本の科学と技術, **34** (1982).
- 3) 白崎信一, 化学工場, **27**, 37 (1983).
- 4) S. Shirasaki, H. Yamamura, H. Haneda, K. Kakegawa and J. Moori, *J. Chem. Phys.*, **73**, 4640 (1980).
- 5) S. Shirasaki, M. Tsukioka, H. Yamamura, H. Oshima and K. Kakegawa, *Solid State Commun.*, **19**, 721 (1976).
- 6) S. Shirasaki, K. Takahashi and K. Kakegawa, *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 430 (1973).
- 7) K. Kakegawa, J. Moori, K. Takahashi and S. Shirasaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, 515 (1982).
- 8) 白崎信一, 航空電子等審議会資料 (科技厅) p. 3.
- 9) T. Ikegami, M. Tsutsumi, S. Matsuda, S. Shirasaki and H. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **49**, 52 (1978).
- 10) K. Hauffe, *Angew. Chem.*, **72**, 730 (1960).
- 11) J. M. Kruse, *Anal. Chem.*, **43**, 771 (1971).
- 12) K. I. Hagemark and P. E. Toren, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 992 (1975).
- 13) 日本化学会編 “化学便覧, 応用編” 丸善 (1965) p. 423.
- 14) 無機化学ハンドブック編集委員会 “無機化学ハンドブック” 技報堂 (1965) p. 1189.
- 15) 清山哲郎, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
- 16) A. Bott, *Ger. Offen.*, 2142796.
- 17) 一ノ瀬 昇, 電子装置研究会資料, EDD-75-53, 電気学会 (1975).
- 18) M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 736 (1971).
- 19) 林 正彦, 羽場方紀, エレクトロニク・セラミクス, 夏号, **12** (1980).
- 20) 山岡信立, 塚田 旭, 笹沢一雄, エレクトロニク・セラミクス, 夏号, **18** (1980).
- 21) 宮林 進, 淀川正忠, 森沢松雄, エレクトロニク・セラミクス, 夏号, **22** (1980).
- 22) 向江和郎, エレクトロニク・セラミクス, 夏号, **37** (1980).
- 23) C. F. Carlson, U. S. P. 2297691 (1937).
- 24) 井上英一, 化学と工業, **13**, 801 (1960).
- 25) 柘 元宏, 第175回蛍光体同学会講演要旨集 (1979) p. 1.
- 26) R. L. Raimondi and E. Key, *J. Vac. Sci. Tech.*, **7**, 961 (1970).
- 27) T. Shiosaki, Proc. 6th Conf. Solid State Devices, Tokyo, *J. Japan Soc. Appl. Phys.*, **44**, Suppl, 115 (1975).
- 28) N. F. Foster, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4203 (1969).
- 29) 中鉢憲賢, 三野宮利男, 音響学会講演論文集 (1976) p. 561.

- 30) N. Chubachi, *Electronics Letters*, **12**, 595 (1976).
- 31) D. E. Mapother, H. N. Crooks and R. J. Maurer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1231 (1950).
- 32) 白崎信一 “機能性無機材料の設計と作製” 文部省総合研究 (A) 総合報告 (1983) p. 81.
- 33) D. R. Clerk, *J. Appl. Phys.*, **49**, 24079 (1978).
- 34) W. D. Kingery, J. B. Van der Sande and T. Mitamura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 221 (1979).
- 35) N. Shohata, T. Matsumura, K. Utsumi and T. Ohno, “Advances in Ceramics”, Vol. 1, (1981) p. 349.
- 36) T. K. Gupta, Private communication.
- 37) 森本 清, 第189回蛍光体同学会講演予稿集 (1982) p. 19.
- 38) Y. Moriyoshi, W. Komatsu, M. Isobe and Y. Hasegawa, *J. Mater. Sci.*, **12**, 2347 (1977).
- 39) 白崎信一, 未発表.
- 40) M. Hirai, A. Kagami, T. Hase and Y. Mimura, *J. Luminescence*, **12**, 13 (1976).
- 41) 久間和生, 百武純一, 森泉豊栄, 安田 力, 第37回応物学術講演予稿集 (1976) p. 276.
- 42) 一ノ瀬 昇, *FOP*, **56**, 26 (1982).

2.2 ZnOの物性データ

2.2.1 結晶データと基本物性

ZnOは常温でウルツ鉱型構造 (六方晶) をもつが, 高圧下では食塩型 (立方晶) (図8) となる¹⁾. 銅線上に析出したZnを酸化したものは高圧型のものより格子定数が約10%大きな立方晶が得

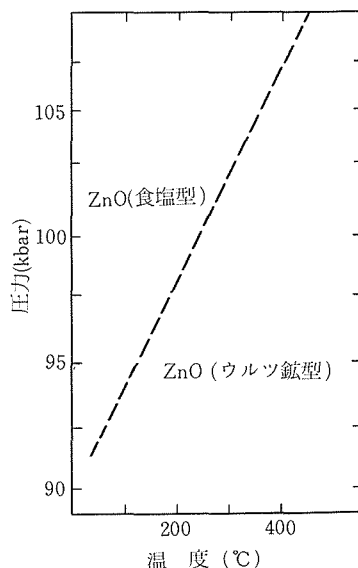


図8 ZnOの食塩型, ウルツ鉱型構造のP-T相図

表1 ZnOの基本的物性データ

| | |
|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 融点°C | 1975 |
| ΔH_{vap} , kcal·mol ⁻¹ | 129 (気相としてZnO) |
| 蒸気圧, mm | 12/1500°C, 760/1950°C $\log p$ (mm) = -129000 / (T × 4.57) + 17.02 (T=1620-1770K) |
| C_p , cal·deg ⁻¹ ·mol ⁻¹ | 9.62 |
| S° , cal·deg ⁻¹ | 10.43 |
| ΔH_f° , kcal·mol ⁻¹ | -83.24 |
| ΔG_f° , kcal·mol ⁻¹ | -76.08 |
| 格子エネルギー, kcal·mol ⁻¹ | 964 |
| 密度, g·cm ⁻³ | 5.7 (ピクノメーター) 5.67 (X線) |
| 溶解度, g/100g H ₂ O | 3 ~ 5 × 10 ⁻⁴ /25°C |
| 溶解度積 | 3 × 10 ⁻¹⁸ |
| 誘電率 | 36.5/22°C |
| 誘磁率, c.g.s.単位 | -0.31 × 10 ⁻⁶ /0°C |
| 結晶構造 | (i)六方晶, ウルツ鉱型構造 $a=3.250$, $c=5.207$, $Z=2$; $d(\text{Zn-O})=1.95$ (ii)立方晶, NaCl構造(100kbar) $a=4.280$, $Z=4$;密度6.912g·cm ⁻³ (iii)立方晶面心構造 $a=4.62$, $Z=4$ |
| 硬度 (モース) | 4 ~ 5 |
| 熱伝導度, cal·s ⁻¹ ·cm ⁻¹ ·deg ⁻¹ | 6.03 × 10 ⁻² /93°C |

られる²⁾。これらの格子定数を表1に示し、同時にZnOにかかわる基本的物性を総括した³⁾。

ZnOをZn蒸気中で処理すると、過剰Zn量に応じて、黄色、緑色、茶色、赤色に変化する。アンモニアと一酸化炭素の混合ガス中で加熱しても赤色のものが得られる⁴⁾。これはZn₃N₂が含まれるためでもあるらしい。

ZnOにLi₂Oを添加すると導電率が減少し、M₂O₃ (M: Cr, Al)を添加すると逆に増大する。Li₂Oを添加した場合の導電率は10³~10¹²Ω·cmにわたる。絶縁化したZnO結晶はSiO₂ (石英)に比べて約4倍の圧電効果を示す。ホール効果から求めた電子密度は10¹⁵/cm³程度である。

2.2.2 ZnOを含む複酸化物の構造データ

ZnOの複酸化物の結晶構造のデータを表2に示す⁵⁾。多くの複酸化物は正もしくは逆スピネル型で、Zn 4配位か、4配位と6配位の混合配位を示す。6配位以上の配位数をもった化合物は知られていない。

Zn₂Mo₃O₃では金属結合の寄与がある。Zn₂TiO₄は白色顔料として、ZnCr₂O₄は触媒として実用化されている。最重要用途はもち論フェライト磁性体で、この中にはZnFe₂O₄のような常磁性体のも

表2 ZnOを含む複酸化物の結晶構造

| Zn原子数 | 化合物 | 構造 |
|-------|---------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | SrZnO ₂ | 斜方晶, $a=5.84$, $b=3.35$, $c=11.37$, $Z=4$. Zn[4] by O; $d(\text{Zn-O})=1.97-2.01$. Sr[7] by O; 3-d ZnO ₂ 網目構造は変形したβ-クリストバライト構造をもつ |
| | BaZnO ₂ | 六方晶, $a=5.927$, $c=6.707$, $Z=3$; Zn[4] by O. Ba[6] by O. |
| | K ₂ ZnO ₂ | 斜方晶, $a=5.96$, $b=10.4$, $c=5.40$, $Z=4$; 密度, 3.36g·cm ⁻³ ; Zn[4] by O, $d(\text{Zn-O})=2.04$; ZnO ₄ 四面体はc軸に沿った鎖と結合している; K[6] by O; $d(\text{Zn-Zn})=2.70$. |
| | ZnWO ₄ | 単斜晶, NiWO ₄ 構造, 変形した酸素のh.c.p.構造; $a=4.691$, $b=5.720$, $c=4.925$, $\beta=90^\circ 38'$; Zn[6] by O; W[6] by O (不規則). |
| | ZnAl ₂ O ₄ | 立方晶, 正スピネル, $a=8.0883$, $Z=8$; Zn[4] by O, Al[6] by O. |
| | ZnM ₂ O ₄ | M=Co, Cr, Fe, Rh, V; ZnAl ₂ O ₄ と同型. |
| | ZnMn ₂ O ₄ | 正方晶, 変形スピネル, $a=5.72$, $c=9.225$, $Z=4$. |
| | ZnSb ₂ O ₄ | 正方晶, Pb ₃ O ₄ 構造, $a=8.491$, $c=5.920$; Zn[6] by O; ZrO ₆ 八面体の二つのエッジが共有=Sb[3] by O (ピラミッド状). |
| | LiZnVO ₄ | 六方晶, Zn ₂ SiO ₄ 構造, $a=14.18$, $c=9.49$, $Z=18$; Zn, Li, V[4] by O. |
| | LiZnSbO ₄ | 立方晶, 正スピネル, $a=8.55$, $Z=8$, Li[4] by O; Zn, Sb[6] by O. |
| | ZnMnCrO ₄ | 正方晶, 変形スピネル, $a=5.82$, $c=8.63$, $Z=4$, Zn[4] by O; Mn, Cr[6] by O. |
| | ZnSb ₂ O ₆ | 正方晶, 変形ルチル, $a=4.66$, $c=9.24$, $Z=2$; Zn, Sb[6] by O; $d(\text{Zn-O})=2.02$. |
| | ZnNb ₂ O ₆ | 斜方晶, $a=14.18$, $b=5.715$, $c=5.036$, $Z=4$; 酸素のh.c.p.; Zn, Nb[6] by O; ルチル類似, ZnSb ₂ O ₆ 構造, 八面体は結合様式異なる. |
| | ZnMn ₅ O ₇ ·3H ₂ O (chalcophanite) | 三斜晶, $a=7.54$, $b=7.54$, $c=8.22$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=117^\circ 12'$, $\gamma=120^\circ$, $Z=2$; MnO ₆ 八面体は層状に結合, 水素結合水分子の層はZnによって分類. Zn[6] by O; $d(\text{Zn-O})=1.93, 2.15$. |
| | Li ₂ ZnGe ₃ O ₈ | 立方晶, 混合スピネル, $a=8.190$, $Z=4$. |

| | | |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| | BaZnFe ₆ O ₁₁ | 六方晶, β-アルミナ構造, a=5.876, c=43.56, Z=6. |
| 2 | Zn ₂ SiO ₄ (willemite) | 菱面体, phenacite構造, a=8.62, α=107°44', Z=6; Si, Zn[4] by O; O[3] by 2 Zn, Si. |
| | Zn ₂ TiO ₄ | 立方晶, 逆スピネルa=8.467, Z=8; Ti, (1/2) Zn[6] by O; (1/2) Zn[4] by O. |
| | Zn ₂ Ge ₃ O ₈ | 立方晶, 混合スピネルa=8.213, Z=4. |
| | Zn ₂ Mo ₃ O ₈ | 六方晶, a=5.775, c=9.915, Z=2;酸素のh.c.p.; Zn(1)[4] by O; Zn(2)[6] by O;Mo[6] by O; d(Mo-Mo)=2.53. |
| | Zn ₇ Sb ₂ O ₁₂ | スピネル, a=8.594; Sb, (1/7) Zn[4]; (6/7) Zn[6]. |
| > 2 | Li ₃ Zn ₅ M ₃ (GeO ₄) ₈ (M=Al, Fe Ga) | 混合スピル, a=8.189(Al); 8.275(Fe); 8.240(Ga). |

の, BaZnFe₆O₁₁のような強磁性体のものがある。逆スピネルのZn₂TiO₄は抵抗の温度係数が高い(>0.4%/°C)ので測温抵抗体として使用されている。ZnSnO₃は構造未知であるが、優れた半導体である。

2.2.3 熱化学データ

(1) 塩類の熱分解温度

各種亜鉛塩類の脱水, 熱分解温度を表3に与えた。

表3 種々のZn塩類の脱水, 熱分解温度 (空气中)

| 塩 | 類 | 分 解 温 度 |
|------------------------------------------------------|---|----------------------------|
| Zn(OH) ₂ | | -H ₂ O; 125°C |
| ZnCO ₃ | | -CO ₂ ; 300°C |
| ZnSO ₄ | | -SO ₂ ; 740°C |
| ZnSO ₄ ·6H ₂ O | | -5H ₂ O; 70°C |
| ZnSO ₄ ·7H ₂ O | | -7H ₂ O; 280°C |
| Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | | m.p.; 36°C |
| | | -6H ₂ O, >105°C |

(2) ZnOと各種気体との反応の平衡定数

ZnOとHCl, NH₃, H₂, Cl₂, HgCl₂ガスとの反応平衡定数のデータは, ZnO単結晶をCVD法によって作製する場合重要なものである。

以下の反応の平衡定数の温度変化を図9に示した⁸⁾。

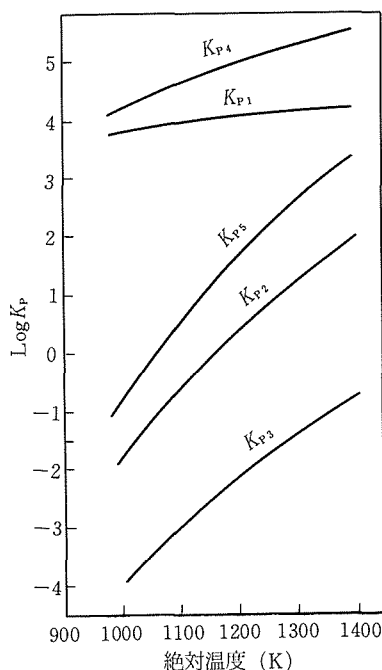
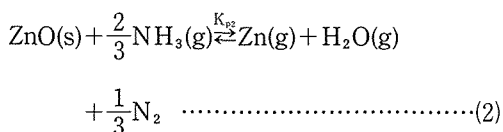
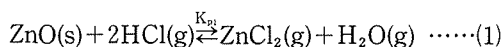
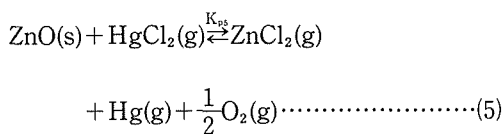
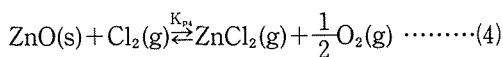
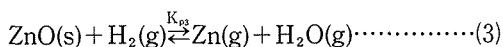


図9 ZnOの輸送反応の平衡定数 (本文参照)



(3) 自己拡散係数

ZnO中のZn及び酸素の自己拡散係数の値を表4に示す。特に説明は加えないこととする。

(4) ZnOへのZnの溶解度

ZnOの導電率や光学的性質はZnO中のZnの過

表4 ZnOの中Zn, Oの拡散の活性化エネルギーと頻度因子

| 拡散種 | D_0 (cm^2/s) | Q (kcal/mol) | 雰囲気 | 温度範囲 ($^{\circ}\text{C}$) | 文献 |
|-------|----------------------------------------------|---------------------------|--------------|-----------------------------|-----|
| Zn | 10^2 | 76 | Zn | 1,000~1,070 | 12) |
| Zn | 4.8 | 73 | Zn | 850~1,100 | 7) |
| Zn | 1.7×10^2 | 76 | Zn | 770~1,100 | 10) |
| Zn | $10 \sim 10^2$ | 73 | Zn | 750~850 | 11) |
| Zn | 1.3×10^{-5} | 43.5 | O_2 | 950~1,280 | 8) |
| Zn | 1.3~3.5 | 70.4~73.7 | 空気 | 820~1,150 | 9) |
| ----- | | | | | |
| O | 6.5×10^{11} | 165 | O_2 | 1,100~1,300 | 8) |
| O | 1.4×10^{-11} | 22 | O_2 | 820< | 13) |
| O | $1.3 \times 10^{-3} \sim 8.9 \times 10^{-2}$ | 63.2~63.8 | O_2 | 820~1,078 | 13) |
| O | 3.2×10^{14} | 172.7 | O_2 | >1,078 | 13) |

剰量と関係している。過剰Zn量は、電気化学的方法、ホール効果の測定、化学分析などから決定されるが、導電率の測定による方法は簡便である。飽和Zn蒸気と平衡させたZnOを室温まで急冷し、導電率を測定する。この値から酸素中で処理した試料の導電率を差し引き、電子のモビリティを設定することによって、ドナーの溶解度が決定される(図10)¹⁴⁾。こう配から求めた溶解熱は $2 \times$

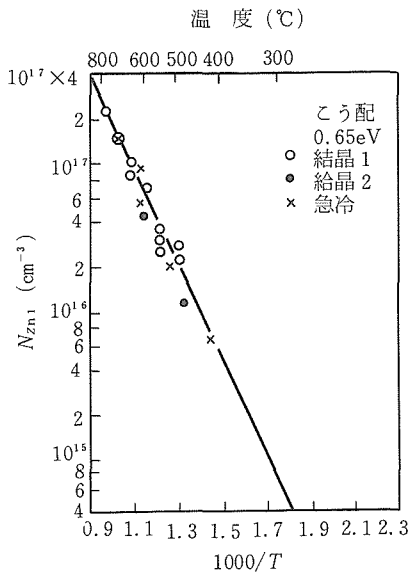


図10 飽和Zn蒸気中でのZnO中のZnの溶解度

$0.65 = 1.3\text{eV}$ であり、液体Znの蒸気熱が 1.23eV であることを考慮すると、Znの溶解熱はほとんど0になる計算である。

2.2.4 光学データ

Zn蒸気中、種々の温度で処理した試料の吸収スペクトルを図11に示す。基本吸収が 3.3eV に認め

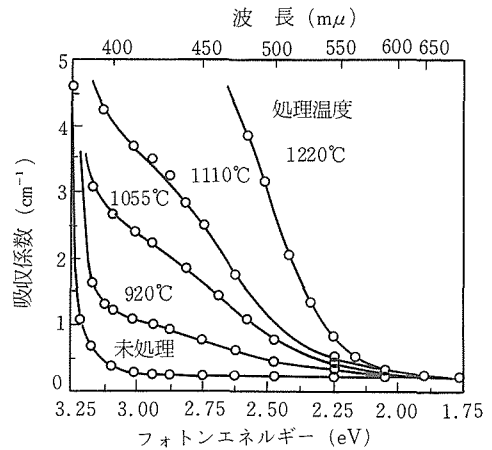


図11 Zn蒸気中で種々の温度で処理した場合のZnO結晶の吸収スペクトル

られ、吸収係数は $>10^5\text{cm}^{-1}$ である。このほかに着色の原因となる幅の広い吸収が認められ、熱処理温度の上昇とともに高波長側にシフトする。この吸収は格子欠陥によるものとされている¹⁵⁾。

ZnOにLi, Cu, Fe, Mnなどを添加した場合の光吸収及び関連データを表5に示す。添加物の種類によって黄色、緑色、赤色、オレンジ色を示す¹⁶⁾。

ZnOは低速電子線で発光する唯一の材質である。その発光スペクトルを図12に示す。近紫外部の吸収が 390nm に、緑色発光が 500nm に現れる。前者の減衰時間は $\leq 5 \times 10^{-8}\text{s}$ 、後者は $2.8 \times 10^{-6}\text{s}$ であ

表5 不純物添加ZnOの光学データ

| 性質 | 結晶 | | | Mn-ZnO | | |
|--------------------------|------------------|---------------------|-----------------|--------|----------------------------------|-------|
| | Li-ZnO | Cu-ZnO | Fe-ZnO | 1 | 2 | 3 |
| 色 | 青黄 | 黄 | 暗緑 | 赤オレンジ | 赤 | 深赤 |
| 晶癖 | ピラミッド | プリズム | プリズム | | プリズム | |
| 不純物濃度 | 3~5 ppm | 10 ² ppm | 0.5x% | 0.1x% | 0.4x% | 1.2x% |
| 伝導度 (Ωcm ⁻¹) | 10 ⁻⁵ | 10 ⁻² | 10 ² | | 10 ² ~10 ³ | |
| 吸収波長 (mμ) | 398 | 440 | 490 | 510 | 530 | 550 |
| 光導電効果 | ○ | ○ | ? | | ? | |

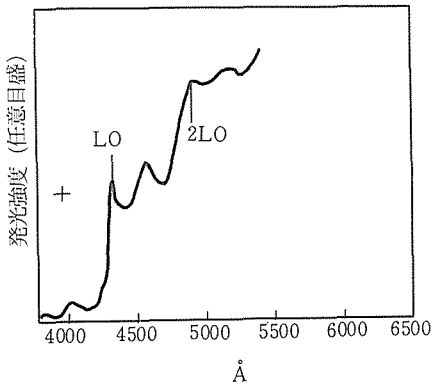


図12 1.6KでのZnOの発光スペクトル

る。前者の発光はエクシトンにかかわるものであるが、後者の発光は格子間亜鉛によるものかCu²⁺センターによるものが当面明らかにされていない¹⁷⁾。

2.2.5 弾性、圧電、誘電定数

ZnOの圧電定数と誘電定数についてはJaffeらによる値とChrislerらのデータが食い違っていたが、最近Smithら¹⁸⁾が改めて測定を行い1969年詳細なデータを発表した。彼らの結果を表6に示す。

参考文献

- 1) C. H. Baler, W. B. White and R. Roy, *Science*, **137**, 993 (1962).
- 2) W. L. Bragg and J. A. Dartyshire, *Trans. Farad. Soc.*, **28**, 522 (1932).
- 3) J. C. Bailar, Jr., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973) p. 217.
- 4) S. Larach and J. Turkevich, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1519 (1968).
- 5) J. C. Bailar, Jr., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon (1973) p. 221.

表6 ZnO単結晶 (Li混入) の弾性、圧電、誘電定数

| | (10 ¹¹ N/m ²) | (10 ⁻¹² m ² /N) | (10 ⁻¹¹ F/m) |
|------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|
| c ₁₁ ^E | 2.096 | s ₁₁ ^E 7.824 | ε ₁₁ ^S 7.57 |
| c ₁₂ ^E | 1.205 | s ₁₂ ^E -3.403 | ε ₃₃ ^S 9.03 |
| c ₁₃ ^E | 1.046 | s ₁₃ ^E -2.196 | |
| c ₃₃ ^E | 2.106 | s ₃₃ ^E 6.929 | ε ₁₁ ^T 8.11 |
| c ₄₄ ^E | 0.423 | s ₄₄ ^E 23.64 | ε ₃₃ ^T 11.19 |
| c ₆₆ ^E | 0.445 | s ₆₆ ^E 22.46 | |
| | ρ = 5.665 (10 ³ kg/m ³) | | |
| | (C/m ²) | (10 ⁻¹¹ C/N) | |
| e ₁₅ | -0.480 | d ₁₅ -1.134 | k ₁₅ 0.259 |
| e ₃₁ | -0.573 | d ₃₁ -0.543 | k ₃₁ 0.184 |
| e ₃₃ | 1.321 | d ₃₃ 1.167 | k ₃₃ 0.419 |
| | | | k _t 0.290 |

- 6) M. Shiloh and J. Gutman, *J. Cryst. Growth*, **11**, 105 (1971).
- 7) E. A. Secoco and W. J. Moor, *J. Chem. Phys.*, **26**, 942 (1957).
- 8) W. J. Moore and E. L. Williams, *Discussion Farad. Soc.*, **28**, 86 (1959).
- 9) R. Lindner, *Acta. Chem. Scand.*, **6**, 457 (1952).
- 10) Lamatsch, *Discussion Farad. Soc.*, **28**, 123 (1959).
- 11) E. A. Secco, "Reactivity of Solids" Edited by J. H. deBoer, Elsevier Pub. Co. (1961) p. 188.
- 12) F. Münnich, *Naturwiss.* **42**, 340 (1955).
- 13) 白崎信一, 守吉佑介, 山村 博, 羽田 肇, 掛川一幸, 真鍋和夫, 小川 誠, *材料*, **31**, 850 (1982).
- 14) D. G. Thomas *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 229 (1957).
- 15) E. Z. Schrowsky, *Z. Physik.*, **135**, 318 (1953).
- 16) N. Sakagami and S. Hasegawa, *窯協*, **77**, 309 (1969).
- 17) R. Dingle, *Phys. Rev. Lett.*, **23**, 579 (1969).
- 18) R. T. Smith, *J. Acoust. Soc. Am.*, **45**, 105 (1969).

3. 焼結理論に関する研究

3.1 粉体の圧密過程の解析

3.1.1 はじめに

セラミックスにとって、焼結は大変重要な現象であるので、理論的¹⁻³⁾、実用的⁴⁻⁶⁾研究が数多くなされている。これらの研究によって、理論面では焼結現象を説明するための基本的概念に不足を感じることは無くなった。一方実用的研究においても、種々の優れた性質を持つセラミックスが発明されている。このように、それぞれの視点で行った研究では、かなりの成果が得られているが、一方の研究で得られた知見を他方の研究に応用できることはまれで、特に実用的研究は経験則に頼ることが多い。これは、理論的研究では2粒子間又はそれに近い非常に単純化された微細領域での焼結現象を取扱っているのに対し、実用的研究では複雑な多粒子系である圧粉体の巨視的な焼結現象が問題になるためである。しかしながら、もし、圧粉体内の粒子の充填構造が分れば、微細領域ごとの焼結現象を統計的に処理することで、理論的研究と応用的研究を結びつけることが可能になるであろう。勿論、この計算に際し微細領域ごとの焼結現象を単純にたし算することはできず、微細領域の焼結と全体の焼結との関係をよく検討しておく必要がある。

粒子の充填構造に関する定量的研究^{7,8)}では、問題を単純化するため粒子間の付着力が無視できる、比較的大きい粒子の充填を問題にしている。このため、充填構造に関しては定量的知見を得ることができるが、非常に低い圧密圧でも密充填し、粒子の架橋構造や微細領域間の密度分布があまり無い等、焼結用粉体の充填構造とはかなり異っている。このため、それらの知見を焼結現象の解析に応用することは難しい。一方、実用粉体の圧密過程を取扱った研究^{9,10)}では、圧密現象が複雑なため圧密のモデル化が不十分で、圧密過程の数学的解析のみが先行しすぎるきらいがあった。

本研究の最終目標は、圧粉体内の粒子の充填構造を解析し、焼結の理論化に応用することにある。

しかし、粉体の圧密は3次元であるので、この過程を視角的に把握することが難しく、それだけ理論化も難しい。ここではより易しい2次元粒子の圧密過程を検討した。

3.1.2 実験

図1に本実験で用いた圧密装置を模式的に示す。

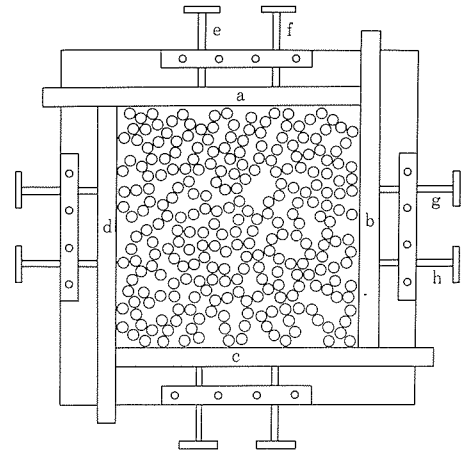


図1 圧密装置の模式図。

この装置の可動棒 a～d の内側に直径が10mmφ、高さが16mmの亚克力製の円柱を500個ばかり置き、ハンドル e, f 等を回転させて可動棒を押し込み圧密し、この過程を写真撮影した。付着力を持たせるため、円柱の側面に両面接着テープを貼り付けた。これらの円柱と可動棒との接着を防止するため、可動棒の内側に両面接着テープに付属している接着防止のテープを覆い、セロハンテープを用いて可動棒の外側で固定した。

実験は、円柱をランダムに入れた場合と、あらかじめ約20個の円柱で凝集粒子を形成していた場合について行った。又、実験的に得られる密充填の1つの基準にするため、両面接着テープを張り付けずに付着力の無視できる円柱の圧密状態も解析した。各充填状態の密度は解析した円柱のなかで、最も外側にある円柱の中心を結ぶ領域内にある円柱の全面積と、その領域の面積の比で表わした。

3.1.3 結果と考察

(1) 圧密過程の観察

付着力の無い円柱を適当に分散させた後圧密し

ていくと、可動枠に近い所から円柱の再配列によってできた密充填領域(図2 A)が内側に広がっていく。この段階では枠は楽に動かすことができ

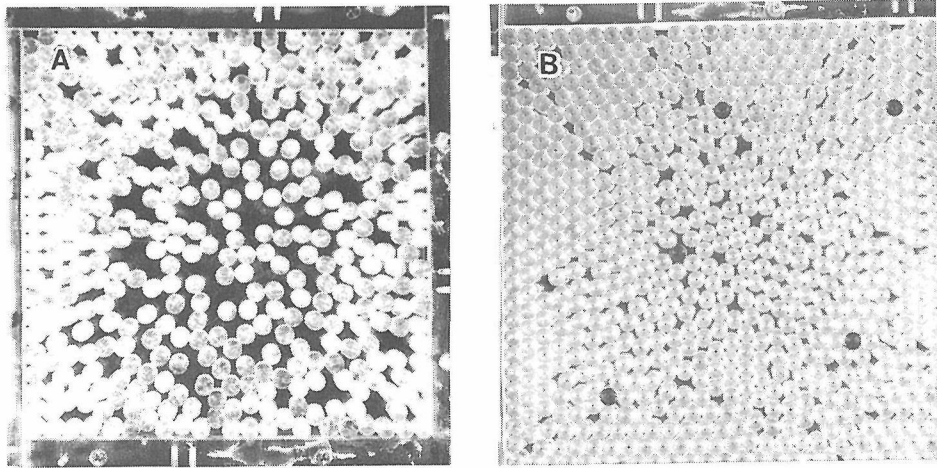
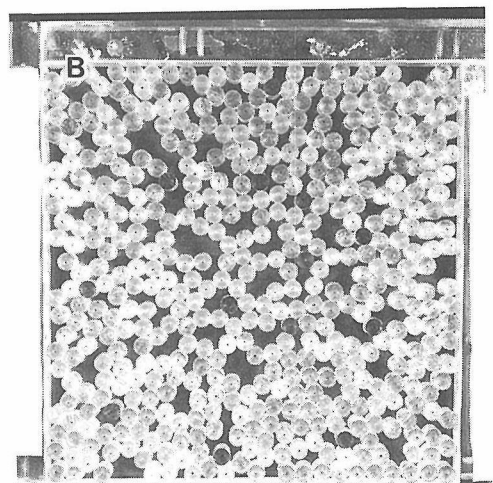
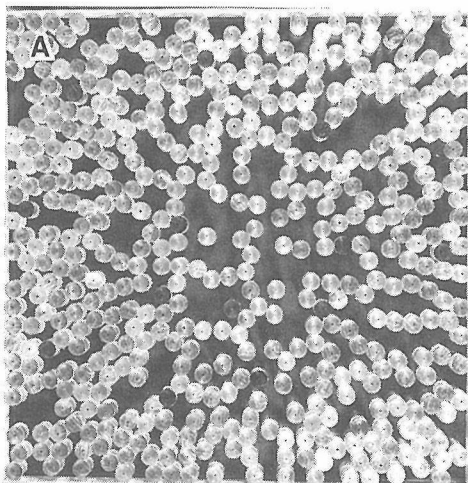


図2 摩擦係数が小さい円柱の圧密過程。

るが、疎な領域が消失した時点から抵抗が急に大きくなり、円柱の再配列は殆ど止まる。図2 Bは十分に高い圧力で圧密したときの密充填構造(これを C_1 で表わす)を示す。枠から3層ばかりの円柱の大部分は枠に平行で、ほぼ最密充填している。これに対し、中心部は相当乱れていたため、 C_1 に対しては第4列から内側にある円柱の充填構造を解析した。

図3は両面接着テープを貼り付けた円柱をランダムに置いた場合の圧密過程を示す。枠の移動とともに、枠に近い領域の円柱の密度はしだいに増

加する(図3 A)。しかしながら、円柱間には付着力があるので、図2 Aの場合とは異なり、枠の移動によってかなり内部の配列まで影響がおよぶ。さらに圧密を続けると、周辺部と中心部の密度差はしだいに小さくなる(図3 B)。この差がある程度小さくなると、密度は場所によらずほぼ同じ割合で増加する。圧密に必要な力は図3のAからB、Cの順でしだいに大きくなるが、Cを越えると圧密に対する抵抗は急に大きくなり、同図Dに示した状態以上に本装置で圧密することは困難であった。



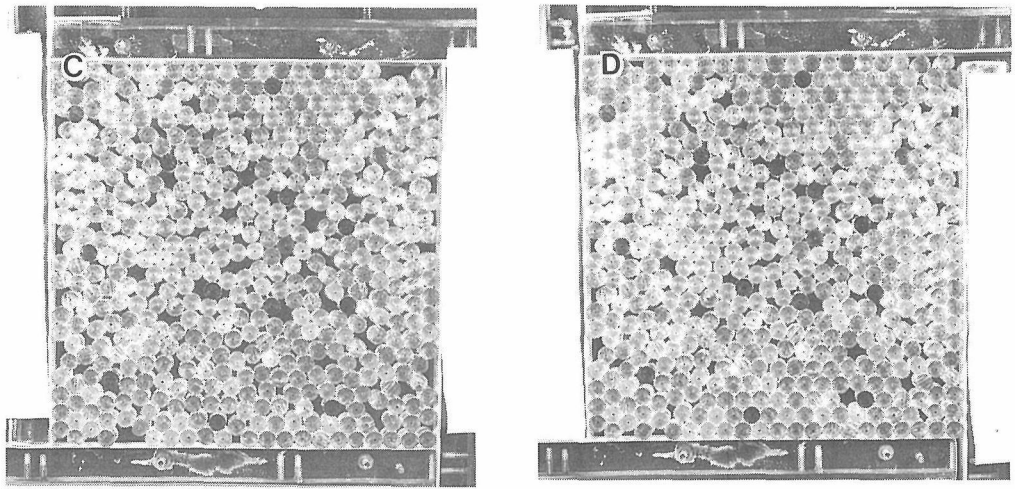


図3 側面に両面粘着テープを張り付けた円柱をランダムに配列した場合の圧密過程。

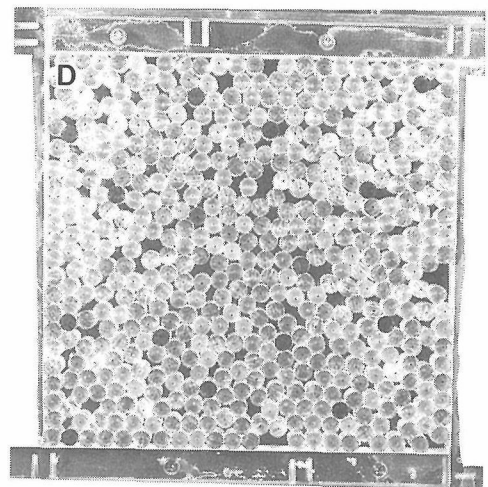
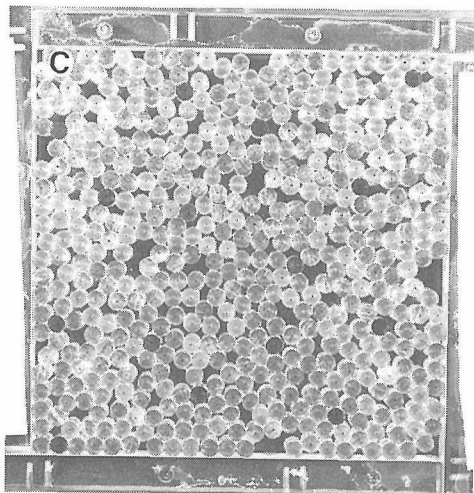
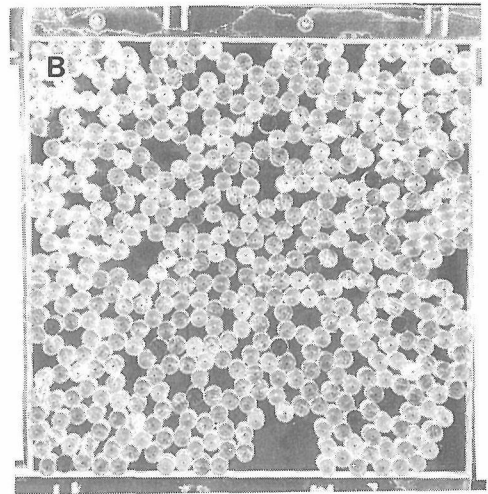
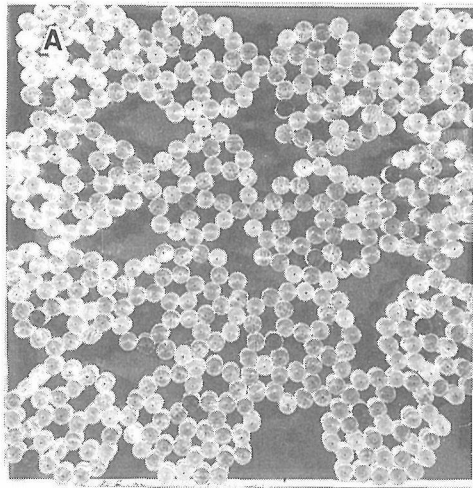


図4 側面に両面粘着テープを張り付けた円柱を造粒した粒した場合の圧密過程。

酸化亜鉛に関する研究

図4は凝集粒子の圧密過程を示す。初期の圧密は主に凝集粒子の間に形成される接合面の近傍にある粒子の再配列によって進む(図4Aや4B)。この過程で凝集粒子どうしの接合が進むと、凝集粒子は変形し、ついには崩壊する(図4C)。その後の圧密は全面的にほぼ同じ速度で進行する。AからCまでの圧密では、圧密圧の増加はそれほど大きくないが、Cを過ぎると急に大きくなり、D以上に圧密することは非常に困難であった。

図3や図4から分るように、可動枠から2列目

までの円柱の配列は枠の影響を受け、内部の配列とはかなり異なる。このため、これらの系では枠の影響をできるだけ無くすため、最も強く圧密した状態で枠から2列目までにあった円柱は、圧密の程度によらず解析の対象から外した。

(2) 粒子の配位数の変化

充填構造の解析は見掛上、初期の構造が認められなくなったものについて行った。表1と2に解析した写真の充填密度 ρ_d と C_p 個の円柱で囲まれた気孔の数 n_p を示す。これらの表で測定構造名 M_n

表1 ラングムに配列した系の密度 ρ_d と C_p 個の円柱で囲まれた気孔の数 n_p

| Sample | R_1 | R_2 | R_3 | R_4 | R_5 | R_6 | R_7 | R_8 | |
|--------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C_p | ρ_d | 57.9 | 61.1 | 62.5 | 66.2 | 67.5 | 70.0 | 74.1 | 75.3 |
| 3 | 54 | 64 | 87 | 93 | 113 | 139 | 158 | 233 | |
| 4 | 21 | 36 | 46 | 48 | 61 | 64 | 75 | 75 | |
| 5 | 17 | 19 | 20 | 23 | 30 | 37 | 35 | 43 | |
| 6 | 8 | 13 | 12 | 13 | 12 | 14 | 20 | 10 | |
| 7 | 10 | 8 | 9 | 9 | 8 | 11 | 9 | 2 | |
| 8 | 7 | 9 | 7 | 8 | 10 | 6 | 2 | 2 | |
| 9 | 5 | 7 | 7 | 8 | 5 | 1 | 1 | | |
| 10 | | 1 | 3 | 3 | 2 | 2 | | | |
| 11 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 1 | | | |
| 12 | 4 | 4 | 2 | | | | | | |
| 13 | 3 | 4 | 1 | 1 | | | | | |
| 14 | 1 | | | | | | | | |
| 16 | 1 | | | | | | | | |
| 21 | | | 1 | 1 | | | | | |
| 22 | 1 | 1 | | | | | | | |

表2 造粒した系の密度 ρ_d と C_p 個の円柱で囲まれた気孔の数 n_p

| Sample | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | A_5 | A_6 | A_7 | A_8 | |
|--------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| C_p | ρ_d | 60.0 | 61.7 | 64.9 | 67.1 | 67.7 | 69.9 | 71.6 | 73.7 |
| 3 | 65 | 74 | 89 | 94 | 117 | 132 | 148 | 189 | |
| 4 | 24 | 26 | 34 | 34 | 41 | 57 | 57 | 67 | |
| 5 | 17 | 19 | 21 | 21 | 25 | 32 | 40 | 46 | |
| 6 | 27 | 27 | 23 | 23 | 25 | 22 | 21 | 15 | |
| 7 | 15 | 15 | 18 | 16 | 17 | 10 | 12 | 7 | |
| 8 | 8 | 9 | 8 | 10 | 7 | 8 | 5 | 1 | |
| 9 | 4 | 2 | 2 | 3 | 3 | | 1 | 2 | |
| 10 | 3 | 4 | 6 | 6 | 2 | 3 | | | |
| 11 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 | | | | |
| 12 | | 1 | 1 | | | | | | |
| 13 | 1 | | | | | | | | |
| 14 | | | | 1 | 1 | | | | |

| | | | |
|----|---|---|---|
| 15 | | 1 | |
| 16 | | 2 | 3 |
| 17 | 2 | 1 | |
| 18 | 1 | | |
| 21 | 1 | | |

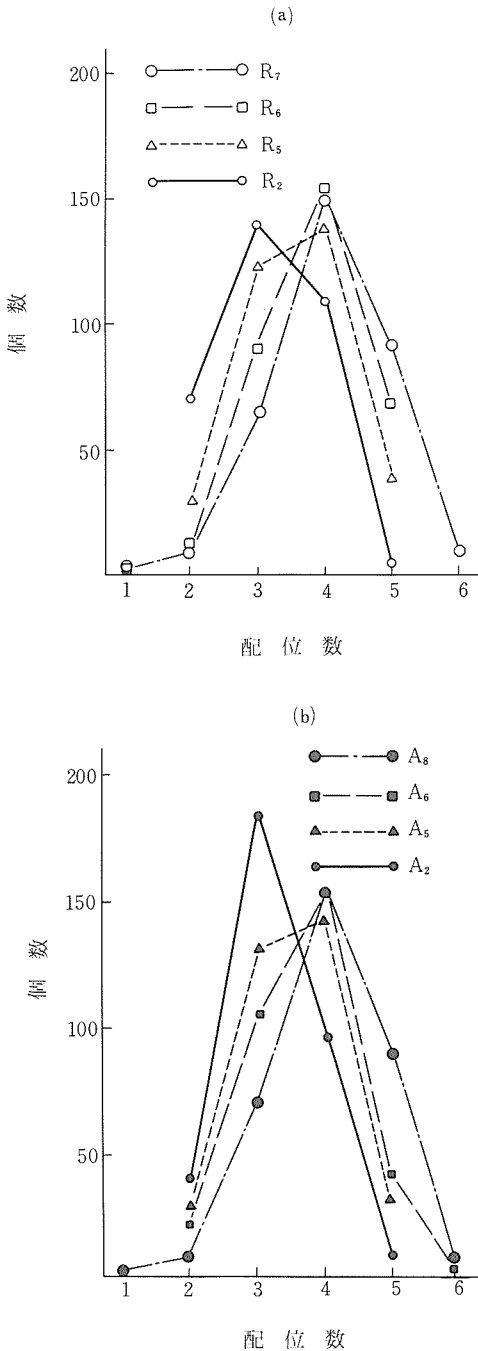


図5 ランダム, R_n, と造粒, A_nした系の円柱の配位数分布.

のM=Rは円柱をランダムに置いた系, M=Aは凝集粒子を形成した系を表わし, 添字のnは圧密圧が増加するのに従い大きくなる数字で表わした.

図5は ρ_d がほぼ等しいR_nとA_nの円柱の規格化した配位数分布を示す. この図から, ρ_d が61%までの配位数分布には初期の充填構造の差が認められるが, それ以上圧密すると両系列ともほぼ同じ分布を持つことが分る. これは密度が61%以上になると初期の充填構造が崩解し, 円柱の再配列が微細領域でも進むためであろう.

図6にR₈とC₁の規格化した配位数分布を示す.

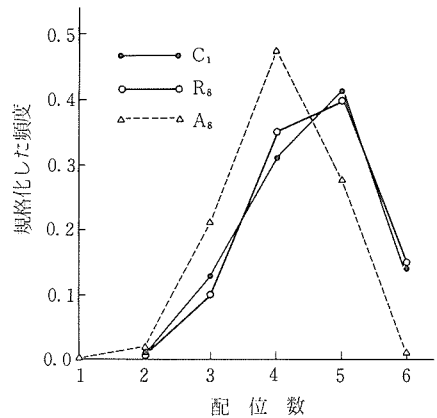


図6 C₁, R₈, A₈の規格化した配位数分布.

両分布は良く似ていて, 大変広い. 円柱間の摩擦係数が非常に小さいと, 円柱間に作用する力はほぼ圧縮応力のみになるので, 配位数の分布の広がりや応力分布の広がりには, ある関係があるであろう. この視点から図6を解析すると, 円柱間に作用する応力分布はかなり広いことになる. このことは図7に示したように, C₁の充填構造の骨格を壊すことなく, かなり多くの円柱を, しかも種々の大きさの集団で抜き取れる, すなわち, 可動枠を動かして円柱群を四方から加圧しても, 力の作用していない領域がたくさんあることから支持される.

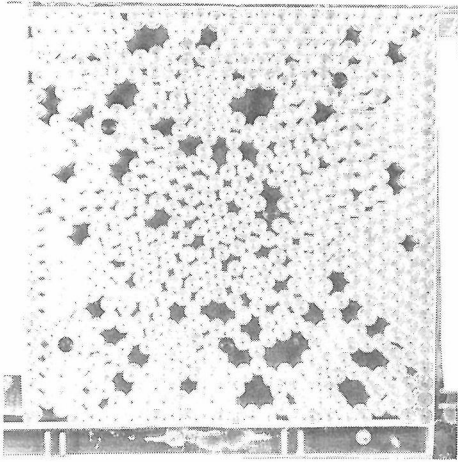


図7 摩擦係数が小さい円柱を強く圧密した後、充填の骨格を破壊することなく円柱を抜き取ったあと。

(3) 気孔を囲む円柱の数の変化

表1や2から分るように、 n_p の値は一般に C_p が大きくなるほど小さい。R_n系で、逆の場合もあるが、これは観察領域が非常に狭く、測定個数が限られていたためであろう。もし、無限に広い系で同様な実験ができれば、他の例と同じく C_p が大きくなるほど n_p は単調に減少するものと考えられる。一方図8 bに示した規格化した n_p の分布曲線から分るように、A₂やA₅の分布は $C_p = 6$ を中心にした小さい山を有していて特異的である。この特異性は観察領域が狭かったという実験技術上の原因よりも、凝集粒子を形成していたことによる、より本質的な原因によるであろう。しかし、この分布の山も圧密が進むにつれ低くなり、A₅以後では消失した。

一般に圧密が進行するとともに C_p が大きい気孔は小さい気孔へと変化する。この変化は充填構造によって変ると考えられるので、 ρ_d が61%から74%近くまで圧密したときの変化率で充填構造の影響を検討した。

R_n系のデータによると、 $C_p = 3$ に対する n_p の増加率は2.4倍、 $C_p = 6$ のそれは1.5倍で、この増加率は $C_p = 6$ になるまでは C_p が1つ増加するごとに約0.3倍づつ減少したにすぎない。しかし、 $C_p = 7$ の気孔数は殆ど変化せず、又、7以上になると逆に急速に減少した。このことから、R_n系の圧密による n_p の変化の傾向は C_p が6と7を境にして非常に変化していることが分る。

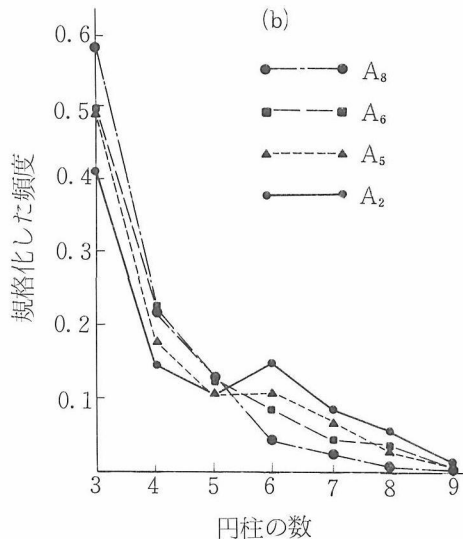
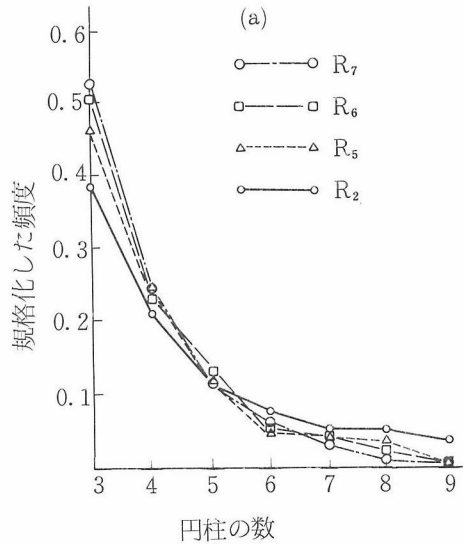


図8 n_p 個の円柱で囲まれた気孔の分布、a...R_n系、b...A_n系。

一方、A₂からA₈の圧密では、 C_p が3から5までは C_p の値によらず2.5倍増加する。しかし、 C_p が6以上になると n_p は急激に減少した。このように、圧密による n_p の変化は円柱の配位数分布の場合と異なり、円柱の初期の充填構造によって非常に変化した。

(4) $C_p = 3$ の気孔の平面分布

粒子の充填構造を特徴づける因子として、気孔径の量的分布ばかりでなく、平面的分布も重要である。一般に、後者の分布を数学的に表現することは難しい。ここではおおまかに $C_p = 3$ の気孔どうしが稜を共有する度合で特徴づけた。表3と4

表3 R_n系の全気孔数に対するC_p=3の気孔の集団の割合
T_n…計算値, E_n…実験値

| Sample | R ₂ | | R ₄ | | R ₆ | | R ₇ | | R ₈ | | | | |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|----------------|----------------|----|
| | n | E _n | T _n | E _n | T _n | E _n | T _n | E _n | T _n | n | E _n | T _n | n |
| 1 | 21 | 9.0 | 22 | 7.6 | 21 | 6.1 | 16 | 5.6 | 1 | 10 | 3.0 | 10 | .3 |
| 2 | 6 | 6.3 | 5 | 5.6 | 5 | 4.6 | 6 | 4.2 | 2 | 4 | 2.1 | 11 | .3 |
| 3 | 1 | 4.5 | 1 | 4.2 | 2 | 3.4 | 1 | 3.1 | 3 | .2 | 1.5 | 12 | .3 |
| 4 | | 3.3 | 1 | 3.2 | 1 | 2.7 | | 2.4 | 4 | | 1.9 | 22 | 3 |
| 5 | | | .5 | | .7 | | 1 | | 5 | .5 | | 23 | .3 |
| 6 | | | .5 | | | | .7 | | 6 | .5 | | 47 | .3 |
| 7 | | | | | .4 | | .3 | | | | | | |
| 8 | | | | | .4 | | .3 | | | | | | |

表4 A_n系の全気孔数に対するC_p=3の気孔の集団の割合
T_n…計算値, E_n…実験値

| Sample | A ₂ | | A ₄ | | A ₆ | | A ₈ | |
|--------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | n | E _n | T _n | E _n | T _n | E _n | T _n | E _n |
| 1 | 21 | 8.5 | 16 | 7.4 | 16 | 6.3 | 11 | 4.3 |
| 2 | 5 | 6.4 | 5 | 5.5 | 5 | 4.7 | 4 | 3.2 |
| 3 | 1 | 4.5 | 2 | 4.1 | 2 | 3.5 | 3 | 2.3 |
| 4 | 2 | 3.3 | .5 | 3.2 | 1 | 2.7 | 1 | 1.8 |
| 5 | | | 2 | | .7 | | 1 | |
| 6 | | | | | .4 | | .9 | |
| 7 | | | | | .4 | | .3 | |
| 9 | | | | | | | .6 | |
| 11 | | | | | | | .6 | |
| 12 | | | | | .4 | | | |

のE_nは実験的に得たC_p=3の気孔群の出現率, T_nはこの気孔の形成されやすさが場所によらないと仮定して導いた(1)式から計算した出現率である。

$$T_n = K(1 - n_T)^{2+n} n_T^n \dots \dots \dots (1)$$

ここで, n_TはC_p=3に対するn_pと全気孔数の比で, nは気孔群中の気孔の数, Kはn=1, 2, 3, 4…に対して, それぞれ, 1, 3, 9, 28…で与えられる定数である。nが大きくなるほどKの値の計算は急に複雑になるが, そのような計算をあえて行うほど有用な知見が得られそうもないので, ここではn ≤ 4に対するT_nのみを計算した。表3と4から分るように, 両系ともn=1に対するE_nの値はT_nの値に比べかなり小さい。これはC_p=3の気孔が同じC_pの気孔に隣接した所よりも, 他の場所で発生しやすいことを意味する。この差がA_n系よりR_n系の方が大きいことは, R_n

系の方がC_p=3の気孔を生成しやすい場所が相対的に多いことを示唆する。このような場所の多さが, A₈のρ_aよりもR₈のそれの方が大きかった理由の1つと考えられる。しかし, 硬い場所と脆弱な場所があると, 力は硬い所に集中¹¹⁾する性質があることに注目する必要がある。C_p=3の気孔を形成する円柱の配列は強固であるので, この事はC_p=3の気孔群の領域に力が集中することを示唆する。R₇からR₈の圧密でC_p=3の大きい気孔群が出現したのは, 集中した力がこの領域の周辺にある3 < C_pの気孔をC_p=3の気孔へ強制的に変化させたためと考えられる。

3.1.4 総括

以上の実験および考察から次の事が分った。

- (1) ある程度圧密した円柱の配位数分布は, 初期の配列状態によって殆ど影響されなかった。これ

に対して、圧密密度やある数の円柱で囲まれる気孔の数の分布は、それに敏感である。

(2) あらかじめ凝集粒子を形成した系の圧密密度が低い理由は、凝集粒子を形成している円柱間の比較的強い接合力で説明できた。

(3) 3個の円柱で囲まれた気孔は、圧密の初期では主に3個以上の円柱で囲まれた気孔近傍で発生するが、圧密の進行とともに、 $C_p = 3$ の気孔が発生しやすい場所は消失するので、 $C_p = 3$ の気孔に隣接した所でも出現するようになる。

参考文献

- 1) G. C. Kuczynski, J. Appl. Phys., **21**, 632 (1950).
- 2) W. D. Kingery, and M. Berg, *ibid.*, **26**, 1205 (1955).
- 3) M. F. Ashby, Acta Metall., **22**, 275 (1974).
- 4) P. J. Jorgensen, and J. H. Westbrook, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 332 (1964).
- 5) T. K. Gupta, Science of Sintering, **10**, 205 (1978).
- 6) C. Greskovich, and J. H. Rosolowski, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 336 (1976).
- 7) G. D. Scott, Nature, **194**, 956 (1962).
- 8) T. Mogami, Trans. of JSCE, **129**, 39 (1966).
- 9) 川北公夫, 津々見雄文, 材料, **14**, 707 (1965).
- 10) A. R. Cooper and L. E. Eaton, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 97 (1962).
- 11) 長尾高明, セラミックス, **18**, 804 (1983).

3.2 焼結過程で起る現象の理論化

3.2.1 焼結過程で起る現象の概観

焼成によって、圧粉体中には種々の現象が起るが、これらの現象は相互に影響しあう。このため、個々の現象を他と切離して理論化すると、その理論は特殊化しすぎて、実際の焼結現象にはあわない可能性がある。この危険をできるだけ避けるためには、実際に進行する焼結の流れをよく概観することが極めて重要である。

Coble¹⁾はこの流れを3段階に分けて理論化した。焼結現象を概念的に理解するには、この分類は大変有効であるので、Cobleの説に従って焼結の流れを追ってみる。圧粉体を焼成すると、まず粒子間の接触点でネックの急激な成長(図9)が起る。この焼結を初期焼結という。緻密化も進む物質移動機構(図9の経路1)の体積拡散機構や2)粒界拡散機構等)による物質移動でネックが成長すると、同時に粒子の中心間距離の収縮(緻密化)が起る。ネック半径が粒子半径の0.2~0.3

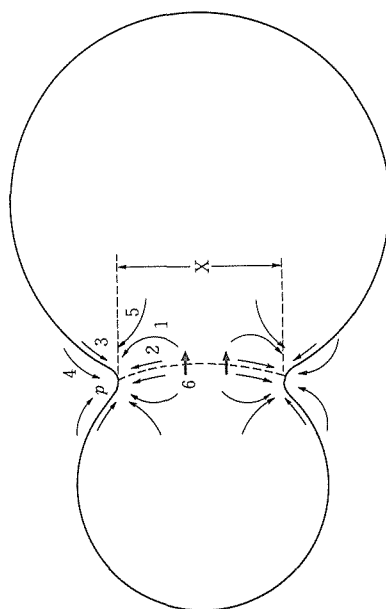


図9 初期段階の微構造と物質移動経路, 経路1…体積拡散, 経路2…粒界拡散, 経路3…表面拡散, 経路4…蒸発-凝縮, 経路5…流動, 経路6…粒界を横切る拡散.

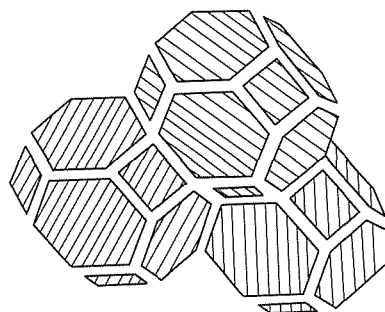


図10 中期段階の微構造モデル. 粒子の稜に沿って円筒状の気孔がある.

まで成長すると、気孔は粒子の稜(図10)に沿った円筒状に変化する。この間に圧粉体は4~5%線収縮する。この段階になると、ネックの括れは浅くなっているのも、もし粒度分布があると、大きい粒子は小さい粒子を浸食し平均粒径は増大(粒成長)する。これ以後の焼結を中期焼結という。相対密度が95%近くになると、円筒状気孔はその中心部付近から括れてきて、最終的に気孔は粒子の角に孤立する(図11)。これ以後の焼結を後期焼結という。適切な方法で調整した粉体は、この段階の焼結で気孔をほぼ完全に取除くことができる。しかしながら、通常の方法で調整した粉体

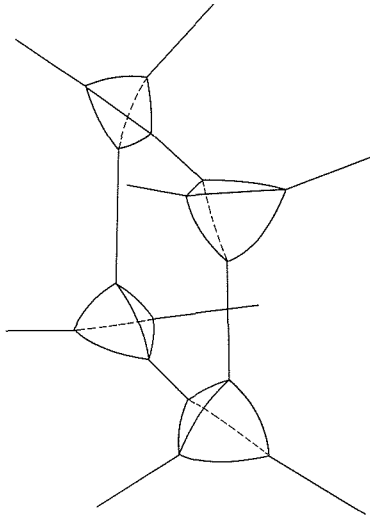


図11 後期段階の微構造モデル。粒子の角にある小さい4面体が孤立気孔。

の圧粉体では、ミクロ的な充填密度に大きなバラツキが生じ、結果として、焼結体の密度もミクロ的に不均一になる。このように焼結体組織が不均一になると、粒成長も場所によって異なるため、異常粒成長が起る。この粒成長が起ると気孔は粒内⁹⁾に取込まれる。このような気孔を完全に取除くことは困難であるので、緻密化は事実上終る。その後、小さい気孔から大きい気孔への空位の拡散、すなわち、オスト・ワールドライブニング⁹⁾が目立つようになり、平均気孔径が増大する。

3.2.2 従来の焼結理論の問題点

従来の焼結理論^{1,4,5)}は、問題を取扱いやすくするため、非常に単純化した焼結モデルを基に組立てられていた。研究の初期にはこの方法は適切であるが、それらの理論を応用する場合、単純化したことによって重要な因子が切り捨てられた可能性があることに注意する必要がある。

酸加物セラミックスの場合、焼結用原料粉は通常各種の金属塩を熱分解、仮焼して調整する。熱分解直後の結晶子の大きさは数十Å⁹⁾で、仮焼温度が高くなると結晶子の平均粒径は増大する。これは仮焼過程で粒成長が起っていることを示している。すなわち、結晶子間のネックは十分に成長していることを意味する。たとえ、仮焼後に粉碎処理を施しても、凝集粒子をある程度細かく分割するのみで、大部分の成長したネックは破壊され

ることなく残る。このため、圧粉体を作成した時点で多くのネックはすでに中期段階の構造をしていると考えられる。収縮量的には初期段階であっても、粒成長が起るのはこのためであろう。しばしば、通常の方法で調整した圧粉体の初期焼結は、ネックの急激な成長を理論化した従来の初期焼結速度式で解析されてきたが、前提となる微構造が全然異なるので、得られた解析結果は正しくないはずである。報告された初期焼結の解析データ⁷⁾の間に大きな差異が指摘されているが、この原因の1つとして理論式の不適切な適用も考えられる。

又、従来の中期焼結理論では、緻密化は粒成長と同時に進行するが、物質移動機構は独立した現象であると暗黙のうちに仮定していた。それ故、それらの理論式^{1,5)}によると、緻密化速度は粒径の n 乗に反比例するので、粒成長が早いと緻密化速度は抑制されることになる。粒内に気孔が取込まれる現象が起きていない場合や、表面拡散や蒸発—凝縮等の緻密化をとまなわない物質移動が無視できる系では、上記の理論から予想されることは逆に、粒成長の速いものほど緻密化速度も早い。従来の焼結理論とこれらの問題点を矛盾なく説明できるように、焼結理論を大系化することは、学問的に重要であるばかりでなく、実用的にも有役な知見をもたらすものと期待できる。

3.2.3 実用的粉体の焼結理論

報告された焼結理論の多くは初期段階^{8,9)}の焼結を取扱っている。これは、初期段階の圧粉体の微構造が単純なために理論化しやすいと信じられてきたためである。すでに指摘したように、通常の圧粉体では初期段階の微構造をもつ微細領域ばかりでなく、中期段階のそれを示す微細領域も混在しているので、実際には初期段階の理論化はきわめて難しい。本研究グループにおいては、より易しいと考えられる中期および後期焼結理論の大系化を試みた。

(1) 理論化のための過程

理論化にあたって、(1)圧粉体中の粒子の充填は均一である。(2)粒度分布は以上粒成長が進行しない程度に狭く、又、気孔径分布も非常に狭いと仮定する。

(2) 中期焼結理論

粒径が異なる粒子間にできる粒界は表面張力や界面張力の間の力学的平衡を保つため、図12に示

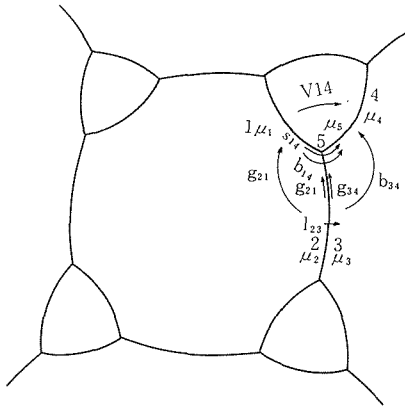


図12 中期段階の物質移動現象の模式的。

したように小さい粒子の中心に対し凸の曲率を持つ。凸面を持つ粒子には界面張力により圧縮力が働く。もし、原子が実質上動きうる温度になると、この圧縮力から解放されようとして、小さい粒子から大きい粒子へ界面を横切って物質移動が起きる。又、凹面である気孔表面には外向きの力が動くので、粒界から気孔表面への物質移動も起きる。図12にこれらの物質移動経路を模式的に示した。同図で、1から5の数字は場所を示す。すなわち、1は小さい粒子の気孔表面、2は同粒子の界面、3は大きい粒子の界面、4はその気孔表面、5は界面と表面が交叉する所をそれぞれ示す。 μ_i ($i = 1$ から 5) は各 i 点における原子の化学ポテンシャル μ_A と空位の化学ポテンシャル μ_V の差を表わす。 q_{ij} の q は物質移動の場を表わす。すなわち、 $q = b$ は体積拡散、 $q = g$ は粒界拡散、 $q = s$ は表面拡散、 $q = v$ は蒸気相を通る拡散、 $q = I$ は粒界を横切る拡散を意味する。添字の ij や q_{ij} の ij は地点 i から地点 j への物質移動の方向を示す。

2点間の化学ポテンシャルの差は経路によらないので、

$$\mu_2 - \mu_1 + \mu_4 - \mu_5 = \mu_2 - \mu_3 + \mu_3 - \mu_4 \quad \dots\dots\dots(2)$$

の関係が成立する。 $\mu_i - \mu_j$ は地点 i と j の間の圧力差 ΔP_{ij} に比例する。又、 ΔP_{ij} と地点 i の面積の積は地点 i と j に働く力の差 F_{ij} に等しい。それ故、中期段階の微構造 (図10) を基にした各地点の面積を用いると、(2)から

$$\frac{k_{21}F_{21}}{\Gamma_g - \Gamma_p} + \frac{k_{14}F_{14}}{\Gamma_p} = \frac{k_{23}F_{23}}{\Gamma_g - \Gamma_p} + \frac{k_{34}F_{34}}{\Gamma_g - \Gamma_p} \quad \dots\dots\dots(3)$$

が得られる。ここで、 r_p は円筒状気孔の半径、 r_g は

粒界を囲む気孔の中心線で結ぶ面積と同じ面積を持つ円の半径、 k_{ij} は定数である。 b_{21} と b_{34} の拡散場は同じような構造をしているので、 k_{21} と k_{34} はほぼ等しい。初期焼結理論によると、物質移動の終点はネック表面 (地点5) であるので、 μ_1 から μ_5 のなかで μ_5 が最も低いことになる。しかしながら、中期段階では気孔は粒界に引きずられて移動する。これは地点1から5を通り、4へ向かう物質移動があることを意味するので、通常は μ_4 が最も低いことになる。同じ拡散場の場合、2点間の μ_i の差はそれらの距離に比例すると考えられるので、 $(\mu_3 - \mu_5) / (\mu_3 - \mu_4)$ はあらか $(r_g - r_p) / (r_g - k_c r_p)$ で与えられる。ここで、 k_c は1より小さい定数である。当然、 $\mu_5 < \mu_1$ すなわち、(4)式

$$k_{34}F_{34}(r_g - r_p) / (r_g - k_c r_p) + k_{23}F_{23} < k_{21}F_{21} \quad \dots\dots\dots(4)$$

が成立すると、小さい粒子の気孔表面から大きい粒子の気孔表面への直接的な物質移動は無い。

図12に示した各拡散経路を通る物質の移動量に対して、すでに種々の理論式¹⁰⁻¹²⁾が提案されている。それらの式では、各物質移動のための駆動力は、微構造のみに依存し、他の物質移動速度に依存しないと仮定されている。実際には、微構造ばかりでなく、各経路を通る物質移動の速度にも依存する。ここでは、この点を考慮して、理論的に最も妥当と考えられる報告された式の、駆動力の項を F_{ij} で置き換えて利用する。又、 b_{ij} や g_{ij} を通る物質移動の実効拡散距離に対して、従来の説では $r_g - r_p$ で与えられていたが、実際は r_g と $r_g - r_p$ の間にあるので、ここでは $r_g - k_c r_p$ ($k_c < 1$) に比例するとした。その結果、経路 q_{ij} を通る物質移動による隣接した粒子の中心間距離の収縮速度 dl_{qij}/dt は

$$\frac{dl_{bij}}{dt} = \frac{k_{ib}F_{ij}}{(r_g - r_p)^2 (r_g - k_c r_p)} \quad (ij=21, 34) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\frac{dl_{gij}}{dt} = \frac{k_{ig}\delta_g F_{ij}}{(r_g - r_p)^2 (r_g - k_c r_p)^2} \quad (ij=21, 34) \quad \dots\dots\dots(6)$$

で与えられる。ここで、 δ_g は粒界の易拡散層の厚さで、各式の全定数項 (式(7)から(10)においても) は κ_q 、 $q = b, g, I, g, v, pb$ 等でまとめた。Wを粒界を横切る物質移動の実効的拡散距離とすると、粒界の移動速度 dM_A/dt は

$$\frac{dM_A}{dt} = \frac{k_1 F_{23}}{W (r_g - r_p)^2} \quad \dots\dots\dots(7)$$

で与えられる。

球状気孔の移動速度に対する *Shewmon* の式¹¹⁾ を円柱状気孔の移動速度 dM_s/dt にあうように補正すると

$$\frac{dM_s}{dt} = \frac{k_s \delta_s F_{14}}{r_p^3 (r_g - r_p)} \dots\dots\dots(8)$$

が得られる。ここで、 δ_s は表面の易拡散層の厚さである。蒸気相を通して地点 1 から 4 へ動く物質量は気孔表面積に比例するが、拡散距離には依存しないので、この物質移動による気孔の移動速度 dM_v/dt は

$$\frac{dM_v}{dt} = \frac{k_v F_{14}}{r_p (r_g - r_p)} \dots\dots\dots(9)$$

で与えられる。気孔の移動速度が比較的遅い場合、体積拡散によって地点 1 から 4 へ拡散する物質量は無視できる。しかしながら、その移動速度が速くなるとこの物質移動も考慮する必要がある。その拡散場の広がりをおよびで表わすと、これによる気孔の移動速度 dM_b/dt は

$$\frac{dM_b}{dt} = \frac{k_{pb} \delta_b F_{14}}{r_p^3 (r_g - r_p)} \dots\dots\dots(10)$$

で与えられる。

もし、 $F_{21} \geq 0$ が成立つと、実際の気孔の移動速度 dM_p/dt は

$$\frac{dM_p}{dt} = \frac{dM_s}{dt} + \frac{dM_b}{dt} \dots\dots\dots(11)$$

である。もし、 $F_{21} < 0$ であると、気孔の移動は b_{14} , b_{21} , g_{21} を通る物質移動でも進行するので、 dM_p/dt は

$$\begin{aligned} \frac{dM_p}{dt} = & \frac{dM_s}{dt} + \frac{dM_{pb}}{dt} + \frac{dM_b}{dt} \\ & - \frac{S_c}{S_p} \left\{ \frac{dl_{b21}}{dt} + \frac{dl_{g21}}{dt} \right\} \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

で計算しなければならない。ここで、 S_p は大きい粒子の気孔表面積、 S_c は界面積である。粒界の実際の移動速度 dM_A/dt と dM_p/dt の差 dM_D/dt

$$\frac{dM_D}{dt} = \frac{dM_A}{dt} - \frac{dM_p}{dt} \dots\dots\dots(13)$$

は径路 b_{34} や g_{34} を通る物質移動を促進、 b_{21} や g_{21} を通る物質移動を抑制する。粒界を横切って大きい粒子に入ってくる物質移動量 $S_c dM_D/dt$ は当然、大きい粒子の径が dr_d 増加したときの物質移動量 $S_T dr_d/dt$ に等しい。ここで、 $S_T (=S_c + S_p)$ は大きい粒子の全面積、 dr_d/dt はその粒成長速度である。この粒成長によって気孔の中心がずれる。こ

のずれる速度 dM_s/dt は

$$\frac{dM_s}{dt} = \frac{S_c}{2S_p} \left\{ \frac{dl_{b34}}{dt} + \frac{dl_{g34}}{dt} - \left| \frac{dl_{b21}}{dt} + \frac{dl_{g21}}{dt} \right| \right\} \dots\dots\dots(14)$$

で与えられる。 dr_d/dt は dM_s/dt の 2 倍に等しいので

$$\frac{dM_D}{dt} = 2S_{TC} \frac{dM_s}{dt} \dots\dots\dots(15)$$

が成立する。ここで、 S_T と S_c の比を S_{TC} で表わした。式(5)から(10)、および式(14)や(15)を用いて式(11)を整理すると、

$$\begin{aligned} \frac{k_l F_{23}}{w (r_g - r_p)} \approx & \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s) F_{14}}{r_p^3} \\ & + \frac{S_{TP} [k_g \delta_g + k_b (r_g - k_c r_p)] (F_{34} - F_{21})}{(r_g - r_p) (r_g - k_c r_p)^2} \dots\dots\dots(16) \end{aligned}$$

が得られる。ここで、 S_{TP} は S_T と S_p の比を表わす。式(16)は $F_{21} \geq 0$ のとき成立する。もし、 $F_{21} < 0$ ならば、式(11)のかわりに式(12)を用いる必要があるので、

$$\begin{aligned} \frac{k_l F_{23}}{w (r_g - r_p)} \approx & \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s + k_{pb} \delta_b) F_{14}}{r_p^3} \\ & + \frac{[k_g \delta_g + k_b (r_g - k_c r_p)] (S_{TP} F_{34} + S_{GT} + F_{21})}{(r_g - r_p) (r_g - r_c r_p)^2} \dots\dots\dots(17) \end{aligned}$$

が成立つ。ここで、 S_{GP} は S_c と S_p の比を意味する。 dt 時間の間にこれらの物質移動のために使用されたエネルギー dE は力 F_{ij} と粒界の移動距離で換算した長さの積に等しい。当然、図12に示した物質移動のために消費される全エネルギー

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} \approx & W \frac{k_l F_{23}^2}{(r_g - r_p)^2} + \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s + k_{pb} \delta_b) F_{14}^2}{r_p^2 (r_g - r_p)} \\ & + \frac{[k_g \delta_g + k_b (r_g - k_c r_p)] (F_{34}^2 + F_{21}^2)}{(r_g - r_p)^2 (r_g - r_c r_p)^2} \dots\dots\dots(18) \end{aligned}$$

は表面積や粒界面積の増減によって解放される過剰の表面エネルギー γ と界面エネルギー γ_l ($\gamma dS_p/dt + \gamma_c dS_c/dt$) の和に等しい。ここで、 dS_p や dS_c はそれぞれ S_p や S_c の変化量、 n_c は粒子の配位数である。 dS_p や dS_c は粒子の充填構造ばかりでなく、粒界や気孔の移動速度にも依存する。

隣接した粒子の中心間の実際の収縮速度 dl_d/dt は全 dl_{gij}/dt ($q = b, g$ で $ij = 21, 34$) の和に等しいので、式(5)と(6)から

$$\frac{dl_d}{dt} \approx \frac{[k_g \delta_g + k_b (r_g - k_c r_p)] (F_{21} + F_{34})}{(r_g - r_p)^2 (r_g - k_c r_p)^2} \dots\dots\dots(19)$$

で与えられる。

もし、 $F_{21} \geq 0$ のとき、大きい粒子の実際の増加速度 dr/dt は $dM_p/dt + dr_d/dt$ に等しいので、式(5)、

(6), (8), (9), (11), (13), (15)から,

$$\frac{dr}{dt} \approx \frac{(k_p r_p^2 + k_p \delta_s) F_{14}}{r_p^3 (r_g - r_p)} + \frac{S_{GP} [k_g \delta_g + k_b (r_g - k_c r_p)] (F_{34} - F_{21})}{(r_g - r_p)^2 (r_g - r_p)^2} \dots (20)$$

が得られる。もし、 $F_{21} < 0$ であるならば,

$$\frac{dr}{dt} \approx \frac{(k_p r_p^2 + k_p \delta_s + k_{pb} \delta_b) F_{14}}{r_p^3 (r_g - r_p)} + \frac{S_{GP} [k_g \delta_g + k_b (r_g - k_c r_p)] F_{b34}}{(r_g - r_p)^2 (r_g - k_c r_p)^2} \dots (21)$$

k_v を粒子の体積に係る形状因子とすると、焼結体中の粒子の全体積 V_0 や粒子数 n_G , 平均粒径 R の間には $V_0 = k_v n_G R^3$ の関係が成立つ。 dl_d/dt と粒界の回りの気孔の中心で結ぶ面の面積 S_E の積を全て積算すると、焼結体の体積変化速度 dV_d/dt

$$\frac{dV_d}{dt} = -\frac{V_0}{2k_v R} \sum_{j=1}^{n_{nc}} k_E \frac{dl_d}{dt} \dots (22)$$

が計算できる。ここで、 K_E は S_E に関する形状因子である。相対密度 ρ , 長さ L の焼結体の収縮速度 $(dL/dt)/L$ は $\rho (dV_d/dt)/3V_0$ に等しいので,

$$\frac{dL}{dt} = -\frac{\rho L}{6k_v R} \sum_{j=1}^{n_{nc}} k_E \frac{dl_d}{dt} \dots (23)$$

$d\rho = -\rho^2 dV_d/V_0$ の関係が成立つので、 dl_d/dt から密度の増加速度

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\rho^2}{2k_v R} \sum_{j=1}^{n_{nc}} k_E \frac{dl_d}{dt} \dots (24)$$

が計算できる。

(3) 後期焼結理論

2-2-2) で行った各種の定義を後期焼結に適合するように直すならば、この段階の理論式も容易に導くことができる。図13は後期段階の粒界の模

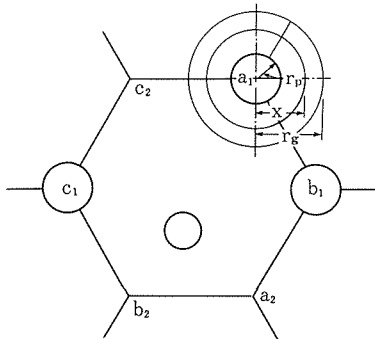


図13 通常の後期段階の微構造モデル。小さい円は孤立気孔。

式図を表わす。同図で r_p は孤立した球状気孔の半径である。 S_E は、粒界の角に気孔が存在するとき気孔の中心 $(a_1, b_1, -, -)$, それが無いときは角の頂点 $(a_2, b_2, -, -)$ を結ぶ面の面積とする。この段階の r_g は式 $S_E = n_p \pi r_g^2$ で定義される半径である。ここで、 n_p は粒界面1面当りの気孔数である。力 F_{ij} , 面積 S_q ($q = T$ や G, P), 面積の比 S_{ij} ($ij = TG, TP, GP$). 定数 K_{ij} や K_q 等は 2-2-2) のそれらと同じ意味をもつ。図13に対して、地点2や3の面積は $\pi (r_g^2 - r_p^2)$, 気孔の面積は $4 \pi r_p^2$ で与えられるので、式(3)に対応する化学ポテンシャルの差が径路によらないことを表わす式は

$$\frac{k_{21} F_{21}}{r_g^2 - r_p^2} + \frac{k_{14} F_{14}}{r_p^2} \approx \frac{k_{23} F_{23}}{r_g^2 - r_p^2} + \frac{k_{21} F_{34}}{r_g^2 - r_p^2} \dots (25)$$

で与えられる。

中期焼結理論にかんする研究はそれほど多くないが、初期焼結の研究によって得られた知見が中期焼結の研究にも応用できるので、理論的に妥当な焼結速度式が得られている。これに対し、後期焼結に関する理論的研究^{1,13)}は殆どなされてなく、それだけ信頼性のある速度式は提案されていない。このため、この段階の理論化にあたっては、図13を基に式(5)と(6)に対応する式を導びく必要がある。

もし、 K_b と r_g の積が k_g と δ_g の積に比べ、無視できるほど小さいと、粒界から気孔表面への物質移動は、実質上、厚さ δ_g の半径が r_g と r_p の円筒間の物質移動で表わすことができる。半径 x をもつ円筒から出ていく物質移動量は $\pi (r_g^2 - x^2)$ に比例するので、式

$$x \frac{d\mu}{dx} = K_g (x^2 - r_g^2) \frac{dl_{gij}}{dt} \dots (26)$$

が得られる。ここで、 K_g は定数である。図11や12から分るように、 x は r_p から r_g の間、すなわち地点2や3から5の間でのみ意味をもつ。しかしながら、物質移動は地点5をすぎて、地点4まで進むので、ここでは μ_2 と μ_1 又は、 μ_3 と μ_4 の間の化学ポテンシャルの差 $\Delta\mu$ を概算するため、 x の範囲は $k_c r_p$ から r_g であると便宜上仮定した。式(26)をこの範囲で積分すると、

$$\Delta\mu = \frac{K_g}{2} \left\{ 2r_g^2 \ln \left(\frac{r_g}{k_c r_p} \right) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2 \right\} \frac{dl_{gij}}{dt} \dots (27)$$

が得られる。 $\Delta\mu = F_{ij}/\pi (r_g^2 - r_p^2)$ と $K_g = 2/K_g \pi$ から、

$$\frac{dl_{gij}}{dt} = \frac{K_g \delta_g F_{ij}}{(r_g - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(28)$$

を導くことができる。初期および中期段階に対する焼結速度式(5)と(6)によると dl_{bij}/dt と dl_{gij}/dt の比は拡散場の広がりの方に比例する。この関係が後期段階の物質移動に対しても成立つとすると、式(28)と $(r_g - k_c r_p)/\delta_g$ の比から

$$\frac{dl_{gij}}{dt} = \frac{k_b(r_g - k_c r_p) F_{ij}}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(29)$$

が得られる。

径路 $s14$ や $b14$ を通る物質移動によって進む気孔の移動速度 dMq/dt はそれぞれ Shewmon の式¹¹⁾によって

$$\frac{dM_s}{dt} = \frac{k_s \delta_s F_{14}}{r_p^4} \dots\dots\dots(30)$$

$$\frac{dM_b}{dt} = \frac{k_{pb} \delta_b F_{14}}{r_p^4} \dots\dots\dots(31)$$

表わすことができる。蒸気相を通る物質移動速度 dMv/dt は実質上拡散距離によっては変化せず、拡散場は πr_p^2 に比例するので、

$$\frac{dM_v}{dt} = \frac{k_v F_{14}}{r_p^2} \dots\dots\dots(32)$$

で与えられる。勿論、粒界の移動速度 dM_A/dt は

$$\frac{dM_A}{dt} = \frac{k_l F_{23}}{W(r_g^2 - r_p^2)} \dots\dots\dots(33)$$

から計算できる。

$F_{21} \geq 0$ であると、粒界の移動速度と気孔の移動速度が等しいことを表わす式(16)に対応する式

$$\frac{k_l F_{23}}{W(r_g^2 - r_p^2)} \approx \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s) F_{14}}{r_p^4} + \frac{S_{TP} [k_g \delta_g + k_b(r_g - k_c r_p)] (F_{34} - F_{21})}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(34)$$

を式(28)–(30), (32), (33)から導くことができる。もし、 $F_{21} < 0$ であるならば、

$$\frac{k_l F_{23}}{W(r_g^2 - r_p^2)} \approx \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s + k_{pb} \delta_b) F_{14}}{r_p^4} + \frac{[k_g \delta_g + k_b(r_g - k_c r_p)] (S_{TP} F_{34} + S_{GP} F_{21})}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(35)$$

が成立つ。

後期段階の物質移動に使用される全エネルギーは

$$\frac{dE}{dt} \approx \frac{k_l F_{23}}{W(r_g^2 - r_p^2)} + \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s + k_{pb} \delta_b) F_{14}}{r_p^4}$$

$$+ \frac{[k_g \delta_g + k_b(r_g - k_c r_p)] (F_{34} + F_{21})}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(36)$$

から計算できる。

隣接した2つの粒子の中心間距離の収縮速度 dl_a/dt は

$$\frac{dl_a}{dt} \approx \frac{[k_g \delta_g + k_b(r_g - k_c r_p)] (F_{21} + F_{34})}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(37)$$

で与えられる。もし、 $F_{21} \geq 0$ であると、大きい粒子が成長する速度 dr/dt は

$$\frac{dr}{dt} \approx \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s) F_{14}}{r_p^4} + \frac{S_{GP} [k_g \delta_g + k_b(r_g - k_c r_p)] (F_{34} - F_{21})}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(38)$$

から計算できるが、 $F_{21} < 0$ であると

$$\frac{dr}{dt} \approx \frac{(k_v r_p^2 + k_s \delta_s + k_{pb} \delta_b) F_{14}}{r_p^4} + \frac{S_{GP} [k_g \delta_g + k_b(r_g - k_c r_p)] F_{34}}{(r_g^2 - r_p^2) [2r_g^2 \ln(r_g/k_c r_p) - r_g^2 + k_c^2 r_p^2]} \dots\dots\dots(39)$$

を使用する必要がある。

(4) 4つの化学ポテンシャルの相対的高さと物質移動モードとの関係

物質の流れる方向や量は4つの μ_i ($i = 1$ から 4) の相対的高さによって変化する。 μ_i はそれぞれ独立した関係にあるから、この物質移動現象を一義的に記述するためには4つの独立した式が必要になる。しかしながら、 μ_i の間に特別な関係が成立つと解析に必要な式は少なくなるので、問題は非常に簡単になる。ここでは、6つの特別な関係について検討する。

A) $\mu_4 = \mu_1 < \mu_2 = \mu_3$

粒子の種々の性質が等方的で、しかも同じ大きさの場合、この関係が成立する。 $F_{21} = F_{34}$, $F_{14} = F_{23} = 0$ の関係が成立するので変数は1個となり、この焼結現象を記述するのに、式は1つで良い。報告された多くの中期^{11,10)}および後期焼結理論^{1,13)}では、式(4)が暗黙のうちに仮定されるので、それらの焼結では、上記の关系到近い $\mu_4 < \mu_1 < \mu_5 \ll \mu_3 < \mu_2$ が成立つ。このために、緻密化は粒成長と同時に進むが、粒成長機構には依存しない。

B) $\mu_4 < \mu_3 < \mu_2 = \mu_1$

$F_{21} = 0$ になるので、この焼結現象を表わすには3つの独立した式が必要となる。もし、径路 $v14$ や $s14$ を通る物質移動が無視できる ($dM_p/dt = 0$) と、式(19)と(20), 又は(37)と(38)から

$$\frac{dr}{dt} = S_{GP} \frac{dl_d}{dt} \dots\dots\dots(40)$$

が成立つ。この式¹⁴⁾には力の項が入っていないので、緻密化速度は粒成長速度のみによって一義的にきまることが分る。

C) $\mu_4 = \mu_3 < \mu_2 = \mu_1$

この関係から $F_{21} = F_{34} = 0$ が成立つので、緻密化は進まないことが分る。式(16), (17), (34), (35)のそれぞれに $F_{21} = F_{34} = 0$ を代入すると、いずれの式からも

$$\frac{dM_A}{dt} = \frac{dM_P}{dt} \dots\dots\dots(41)$$

の関係を得ることが出来る。式(41)が成立すると、式(18)や(30)から

$$F_{14} + F_{23} = \frac{dE/dt}{dM_P/dt} \dots\dots\dots(42)$$

を導くことができる。エネルギーを距離で割ると力の元を持つので式(42)の右辺は気孔をとまなう粒界移動のための力の総和に等しいことが分る。明らかに、式(41)と(42)は気孔を含む系の粒成長に対して提案された式^{15,16)}とまったく同じ式である。

D) $\mu_1 - \mu_2 = \mu_3 - \mu_4$

この関係から、 $F_{21} = -F_{34}$, $Q_{b21} + Q_{g21} + Q_{b34} + Q_{g34} = 0$, $Q_{v14} + Q_{s14} + Q_{b14} + Q_{b34} + Q_{g34} = S_P dM_P/dt$ が成立する。ここで、 Q_{qij} は径路 qij を通る物質移動量を表わす。これらの式からも、式(41)や(42)を得ることが出来る。それ故、たとえ v_{14} や s_{14} を通る物質移動が無くても、気孔は体積拡散 (Q_{b14} , Q_{b21} , Q_{b34}) や粒界拡散 (Q_{g21} や Q_{g34}) で移動できることが分る。

F) $\mu_4 < \mu_3 = \mu_2 < \mu_1$ で $\mu_1 - \mu_2 < \mu_3 - \mu_4$

粒界の移動度 $K_l/W(r_g - r_p)$ 又は $K_l/W(r_g^2 - r_p^2)$ が他の物質移動の移動度に比べて圧倒的に大きい場合、上記の関係が成立つ。この場合、Zener の関係¹⁷⁾ や Kuczynski¹⁸⁾ の理論が示すように、粒成長速度は気孔の移動速度にのみ依存する。

$\mu_3 - \mu_4 < \mu_1 - \mu_2$ は $Q_{b34} + Q_{g34} < -Q_{b21} - Q_{g21}$ になるので、表面積や気孔率の増大をもたらす。もし、気孔に不溶性ガスがトラップされていないならば、このような関係は実現しない。

(5) 第2相を含む多結晶体の粒成長

気孔の所が、第2相介在物であると仮定すると、4つの式 $Q_{v14} = 0$, $Q_{b21} + Q_{g21} + Q_{b34} + Q_{g34} = 0$, $dM_P/dt = dM_A/dt$, $dE/dt = \gamma_c dS_c/dt$ が先験

的に成立する。この物質移動現象は $Q_{v14} = 0$ で $dS_P/dt = 0$ であるときの(C)や(D)でみられる現象に相当する。しかしながら、気孔をとまなう粒成長の場合とは異なり、 $k_{pb} \delta_b F_{14} \approx$ 又は $\gg k_b (\gamma_p - k_c \gamma_p) F_{34}$ の関係が成立することもあるので注意する必要がある。

3.2.4 圧粉体の焼結現象への焼結理論の応用

3.2.3では、流動機構以外の焼結現象にかかわる全ての物質移動機構を考慮して理論化しているので、得られる式はガラスなどの特殊な場合を除いて、多くの焼結現象を記述するのに有効である。しかし、それらの式は一つの粒界面を中心にした微構造を基に誘導したものであるので、圧粉体の緻密化のようなマクロ的焼結に対してそれらの式を応用するには、さらに一工夫する必要がある。ここでは、マイクロ焼結とマクロ焼結を結びつける2つの方法と、その妥当性について述べる。

(1) 圧粉体の中期段階における緻密化

通常の粉体は焼成により緻密化ばかりでなく、粒成長もかなり進むことが知られている。この焼結挙動は4つの μ_i の関係が3.2.3(B)に近いことを示すので、ここでは3.2.3(B)の場合について検討する。

半径 r をもつ粒子の数を Z とすると、粒度分布は $Z = Z_m f(r/r_m)$ で表わすことができる。ここで、 Z_m はモード径 r_m をもつ粒子の数である。 r/r_m を u に置いて平均粒径 R を計算すると、 R は

$$R = r_m \left[\int_0^\infty u f(u) du \right] \left[\int_0^\infty f(u) du \right]^{-1} \dots\dots(43)$$

で与えられる。規格化された粒度分布 $Z/Z_m = f(r/r_m)$ の広がり g が、粒成長の間変化しないとする(仮定(1))と、式(43)の積分の比 $[\int_0^\infty u f(u) du] [\int_0^\infty f(u) du]^{-1}$ は定数 k_1 になる。 k_v を体積に関する形状因子とすると、焼結体の粒子の全体積 V_0 は $Z_m r_m^3 \int_0^\infty k_v u^3 f(u) du$ で与えられる。仮定(1)から、積分項 $\int_0^\infty k_v u^3 f(u) du$ もやはり定数 k_2 である。 R によって Z を微分した dZ/dR は、 dR だけ粒成長したときに変化する粒子の数を示す。粒子数が増加した粒子の全体積増加量 dV/dR は dZ/dR と $k_v r^3$ の積を、 $dZ/dR = 0$ を与える r_0 から無限大の領域で積扮したものに等しい。

$$\frac{dV}{dR} = \frac{V_0}{k_2 R} \int_{r_0}^\infty k_v u^3 [-4f(u) - u \frac{df(u)}{du}] du \dots\dots\dots(44)$$

ここで、 $v_0 = r_0/r_m$ である。仮定(1)から式(44)の積

分項はやはり定数 k_3 になる。 k_3/k_2 を k_C に置換すると、式(44)から

$$dV/dR = k_C V_0/R \dots\dots\dots(45)$$

が得られる。粒成長により気孔の数 dn は減少し、気孔径は増大する。これらの増加率は

$$dn_i/n_i = -3(dR/R) \dots\dots\dots(46)$$

$$dr_{p1}/r_p = dR/R \dots\dots\dots(41)$$

で与えられる。微細領域 j の体積の減少量 $S_E dl_{dj}$ は気孔体積の減少量 dv_{pj} に等しい。この関係と式(40)を用いて dv_{pj} と dr_j の関係を計算し、 j について積算すると

$$dV_d = -\frac{\sum_{j=1}^m S \sum_{j=1}^m S_{pj}}{\sum_{j=1}^m S} \sum_{j=m} s dr_j \dots\dots\dots(47)$$

を得る。ここで、 $dV_d = \sum_{j=1}^m dV_{pj}$ である。 m を $-\sum_{j=1}^m S_{Tj} dr_j = \sum_{j=1}^m S_{Tj} dr_j$ によって定義すると、 $\sum_{j=m} S_{Tj} dr_j$ は dV に等しい、もし、緻密化が均一に進むと仮定すると、気孔の収縮割合 dr_{p3j} は $R + r_{pj}$ に比例する。このときの比例定数を k_4 とすると、この定数は

$$k_4 = \frac{dV_d}{\sum_{j=1}^m \frac{\partial v_{pj}}{\partial r_{pj}} dr_{pj}} \dots\dots\dots(48)$$

から概算できる。気孔表面の曲率は気孔半径ばかりでなく、粒成長速度¹⁹⁾にも依存するので、表面原子の化学ポテンシャルを評価することは大変難しい。もし、前者の影響が特に大きいと、緻密化のための駆動力は $1/r_{pj}$ に比例する。それ故、駆動力が異なることによって変化する気孔径の減少量 dr_{p2j} は $k_5/r_{pj} S_{pj}$ から計算できる。ここで、 k_5 は Z_{pj} を r_{pj} の気孔数としたときの $V = -\sum k_5 Z_{pj}/r_{pj}$ から計算できる。もし、 m' を $dV/2 = -\sum_{j=1}^{m'} k_5 Z_{pj}/r_{pj}$ から計算できる j とすると、実際の気孔径の変化量 dr_{pj} は

$$dr_{pj} = dr_{p1j} + dr_{p3j} + dr_{p2j} - dr_{p2m} \dots\dots\dots(49)$$

から与えられる。

一方、 dr_{p2j} の変化が無視できると、 dr_{pj} は

$$dr_{pj} = dr_{p1j} + dr_{p3j} \dots\dots\dots(50)$$

で与えられる。

もし、 $Z = Z_m f(r/r_m)$ や気孔径分布 $Z_p = Z_{pm} f_p(r_p/r_{pm})$ が測定でき、粒子の充填構造が解明できると、 dR だけ成長した後の気孔径分布が計算できる。この計算をくり返すと、中期段階の微構造の変化を記述できる。

(2) 実 験

平均粒径が $0.36\mu\text{m}$ の Al_2O_3 粉(AKP-20)に焼結性を改善するため、アルコールで稀釈した $0.5\text{wt}\%$ の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を添加する。 70°C で蒸発後、 O_2 雰囲気中で 900°C 、8時間仮焼して、ほぐす程度に軽く粉砕する。この粉体を金型を用いて、 $3 \times 10^7 \text{Pa}$ の圧で一次成形する。 $2.0 \times 10^8 \text{Pa}$ の圧で静水圧的に二次プレスして焼結用錠剤を作成した。真空中、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し適当な温度に到達すると、炉電源を切り室温まで冷却する方法で、種々の相対密度を持つ焼結体を得た。焼結した錠剤を破砕し、一部はSEM観察用に回し、残りは水銀圧入法による気孔率測定のため $150 \sim 270$ メッシュの間に篩分けた。比表面積は -196°C の N_2 吸着によるBET法によって測定した。

(3) 結 果

測定した試料の生嵩密度は理論密度の 0.584 で、真空中、 1550°C で1時間焼成すると相対密度 ρ は 0.98 まで増加した。図14は典型的な圧粉体および、

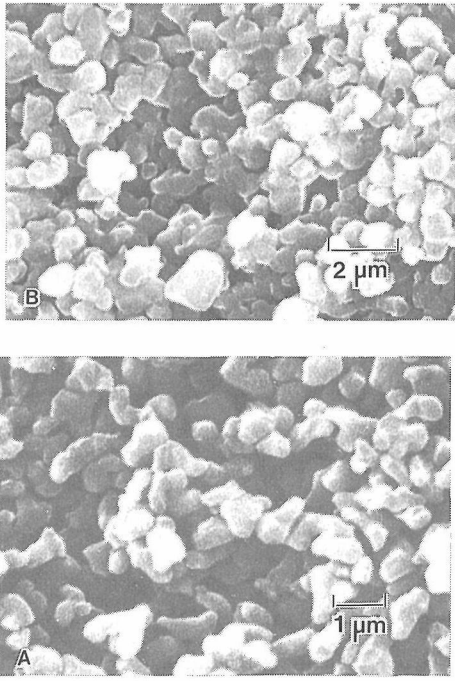


図14 圧粉体(A)および焼結体(B)の典型的な破断面のSEM像。

焼結体の破断面のSEM像である。この写真から分るように、使用した粉体には大きな凝集粒子は認められなかった。図15は $\rho = 0.64, 0.77, 0.94$ に對

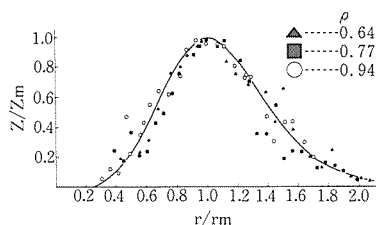


図15 MgO添加Al₂O₃の規格化された粒度分布.

する規格化された粒度分布 $Z/Z_m = f(r/r_m)$ を示す。この図から分るように、粒径はある程度分散しているが、焼結によって分散の程度が変化することは無かった。 $f(u)$ はほぼ

$$f(u) = \frac{C_0 u^4}{\left[\left(u - \frac{2K_R}{4-3K_R} \right)^2 - \frac{4 \left(4-3K_R-K_R^2 \right)}{(4-3K_R)^2} \right]} \exp \left[-\frac{6K_R}{\sqrt{4-3K_R-K_R^2}} \tan^{-1} \frac{(4-3K_R)u - 2K_R}{2\sqrt{4-3K_R-K_R^2}} \right] \quad \dots(51)$$

で表わすことができた。ここで、 C_0 は $f(u)$ を規格化するための定数、 K_R は粒度分布の広がり程度で定まる定数で、本測定では0.8であった。図16は

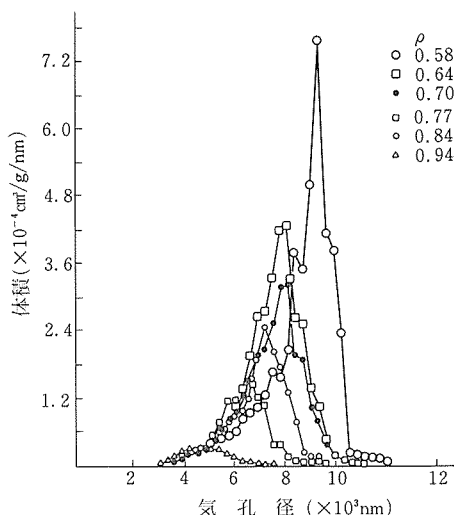


図16 焼結によって変化する気孔径分布.

焼結によって起る気孔径分布の変化を示す。始めに、気孔の大きさはほぼ同じ割合で減少するが、 $\rho = 0.70$ 以上になると見掛上大きい気孔のみが消失していた。 $\rho = 0.70$ 以上の気孔径分布は2つの山を持っており、ほぼ

$$v_p = v_{pm1} \exp[-33.75 (r_p/r_{pm1} - 1)^{1.947}]$$

$+ v_{pm2} \exp[-33.75 (r_p/r_{pm2} - 1)^{1.947}]$ (52) で表わすことができた。この式で添次1と2はそれぞれ気孔径が大きい方の山と小さい方の山を意味する。図17は $\rho(1-\rho_s)/\rho_s(1-\rho)$ と R/R_s の関係を示す。ここで ρ_s や R_s はそれぞれ $P = 0.70$ に対する ρ や R である。図18は比表面積と気孔率の

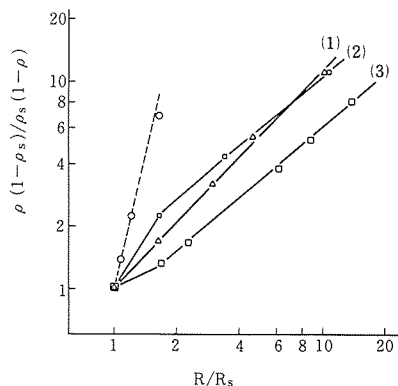


図17 $\rho(1-P_s)/P_s(1-\rho)$ と R/R_s との関係、破線は理論的に計算した値、白丸印は実験値。(1)と(2)はそれぞれ $\rho = 0.31$, $\rho = 0.50$ の $Al_2O_3^{21}$, (3)は $\rho = 0.46$ の BeO^{22} 。

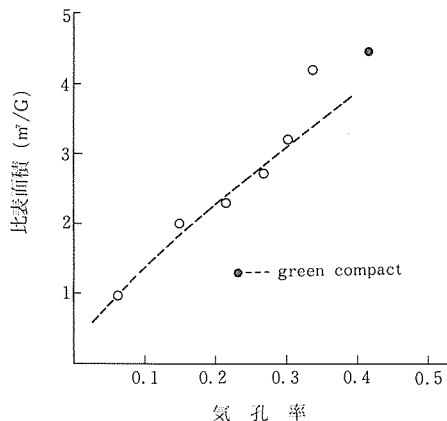


図18 比表面積との気孔率の関係.

関係を示す。

(4) 考 察

図16と17から、 $\rho = 0.7$ を境にしてかなり焼結挙動が変化することが分る。 $\rho = 0.7$ より前の焼結は初期段階の焼結で、それより後の焼結が中期焼結であると考えられるので、後者の焼結過程の解析を試みた。

一般に、中期段階の v_p と r_p の間には

$$v_p = (k_x r_p^2 R - k_y r_p^3) \quad \dots(53)$$

の関係が成立つ。ここで、 k_x と k_y は粒子の充填構造によって定まる定数である。水銀圧入法による気孔径は気孔の大きさばかりでなく、気孔の断面の形状²⁰⁾によっても変化するので、実際の大きさより大きい値が得られる傾向にある。ここでは次の方法で図16の r_p の値を補正した。

等大球が単純立方で充填すると、相対密度は $\rho=0.524$ となる。多面体粒子をかなり高压で単純立方に充填すると、 ρ はもっと大きい値になると考えられる。本試料の生嵩密度が $\rho_0=0.584$ であるので、図16の高い山の方の気孔径分布は単純立方に充填した微構造を反映していると考えられる。この場合、式(53)の k_x は3.89、 K_y は2.91で与えられる。これらの値を代入した式(53)と図16から計算した気孔量と実際の気孔量が等しくなるように r_p の測定値を補正した。補正係数は0.694であった。低い山のピークの補正をした気孔径は最密充填を仮定して式(47)から計算した気孔径にほぼ等しかった。このため、低い山の気孔径分布を与える気孔は最密充填領域のものであるとして、 $k_x=3.53$ と $K_y=3.55$ および補正した r_p の値を式(53)に代入して気孔1個当りの体積を計算した。 v_p の計算値と実際の気孔量の比較から、各気孔径をもつ微細領域の数を計算した。以上の知見を活用すると、式(44)–(51)を用いて微量dRだけ粒成長したときの微構造の変化を完全に記述することができる。図17, 18, および19の破線は上記の計算をくり返して計算した結果を示す。これらの図から、いずれの場合も

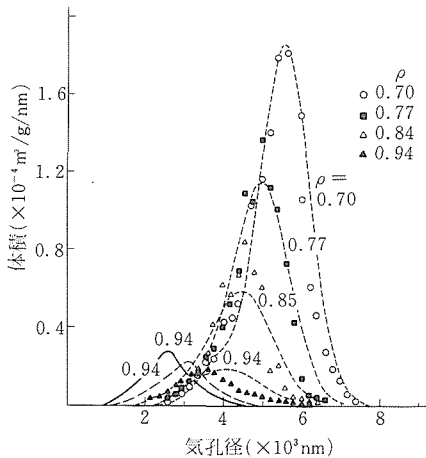


図19 理論的に計算した気孔径分布の変化 (短い破線) 長い破線は式(44)のかかわりに式(45)を使用して計算、実線は粒成長が無いと仮定して計算。

理論値は実験値にきわめて良く一致することが分る。

図17^{21,22)}の実線は報告された焼結データを点綴したものである。これらの線の傾きが理論値のそれより非常に緩いことは、粒成長の割には緻密化速度が遅いことを意味している。このように、緻密化するために過剰の粒成長が必要であったのは、1) 経路s14, v14等の緻密化を進行させない経路を通る物質移動が無視できないことや、2) 粒子の充填が不均一で、微細領域と圧粉体全体の緻密化現象に乖離が生じたこと等が考えられる。

(5) 後期焼結への応用

ZnO粉とMgO添加Al₂O₃粉の後期段階の焼結速度を調べ、理論計算との比較を試みた。MgO添加Al₂O₃の試料調整や、焼結方法は2.4.2で行ったのとまったく同じである。一方、ZnOは酢酸亜鉛をO₂気流中、500°Cで2時間仮焼して得た。2.4.2で行った方法で錠剤を作成した後、O₂気流中4°C/minの速度で所定の温度まで昇温しt時間保持したのち試料を空冷した。いずれの焼結体の密度とも、水を用いたアルキメデス法で測定した。焼結が終始一定温度で進行したと仮定したときの焼結時間tは、 $\rho=K_c t^m$ を用いて計算した。ここで、 K_c やmは定数である。微構造を観察するため、焼結体を研磨した後、MgO-添加Al₂O₃は1250°Cで8時間熱エッチし、ZnOは1対30の割合で水で稀釈した水酢酸で化学エッチした。エッチ面は光学顕微鏡で観察した。

(6) 結果

図20は1380, 1440, 1480°Cで焼結したMgO添加

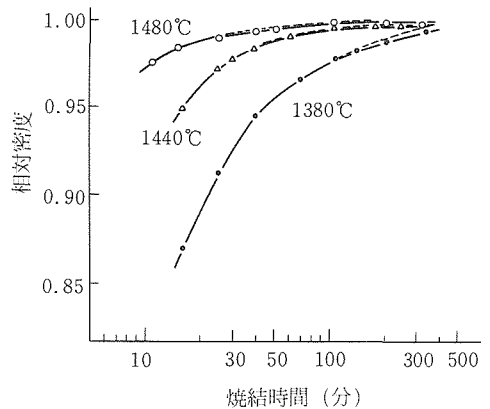


図20 MgOの添加Al₂O₃の後期焼結段階における緻密化曲線、破線は理論的計算値。

Al₂O₃の等温緻密化曲線を示す。1440°Cで2時間焼結すると99.4%近くの相対密度のものを得ることができるが、99.7%以上に焼結することは非常に困難であった。図21はMgO添加Al₂O₃の典型的

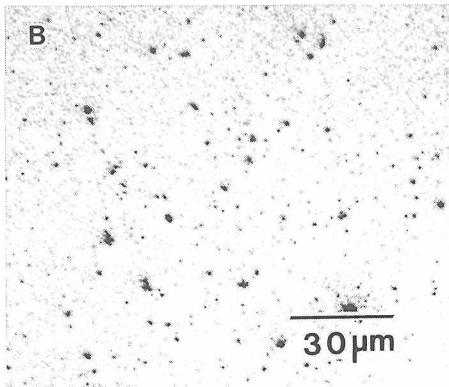
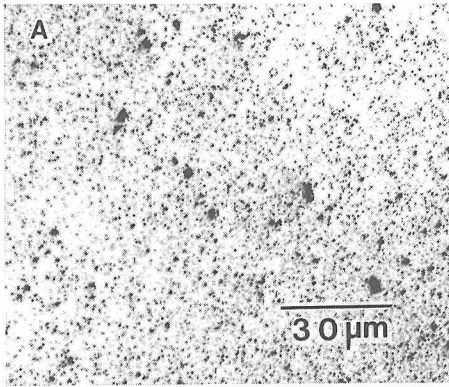


図21 MgOの添加Al₂O₃の研磨面, (A)…1380°C, 20分間真空焼結, (B)…同じ温度で200分真空焼結.

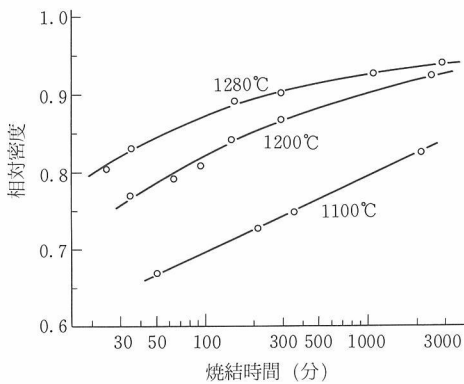


図22 ZnOの後期焼結段階における緻密化の曲線.

な微構造を示す。この写真から微細な気孔の海に分散した比較的大きい気孔が存在することが分る。多くの気孔は粒子の角にあり、粒内に取り込まれた気孔は殆ど存在しなかった。図22はO₂気流中で、1200、1280、1380°Cで焼結したZnOの緻密化曲線を示す。ZnOの緻密化はMgO添加Al₂O₃に比べ緩やかで、ここで行った焼結条件で、95%以上のρまで焼結することはできなかった。図23は、粒子ばか

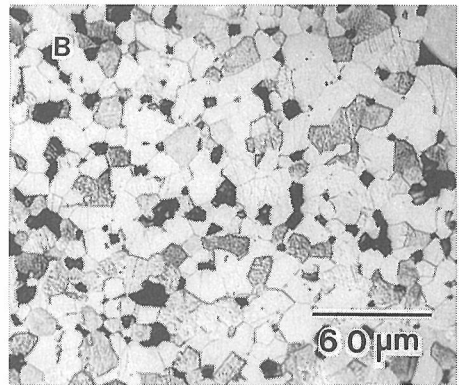
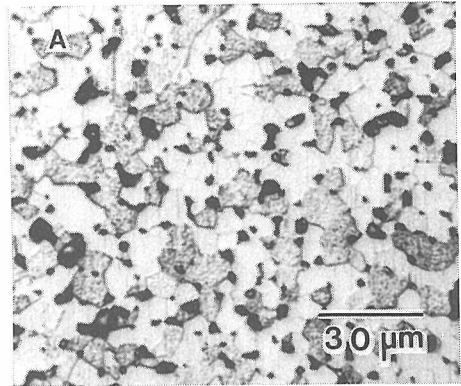


図23 ZnO焼結体の研磨面, (A)…1200°C, 2480分, (B)…1280°C, 1960分.

りでなく気孔もかなり成長したZnO焼結体の典型的な微構造を示す。この試料も粒内に取り込まれた気孔はきわめて少なかった。

(7) 考察

MgO添加Al₂O₃の中期段階における4つのμiの間には、2.3(B)¹⁴⁾の関係が成立する。この関係は後期段階でも成立つものとして、実験の解析を行った。

中期段階の粒子の充填は単純立方¹⁴⁾が支配的であると考えられた。しかし、焼結が進むと一般に

粒子の配位数は増加するので、後期段階では12配位であるとした。この結果、 $n_p=5/4$ になる。 $\rho=0.95$ における平均粒径は実験的に $0.6\mu\text{m}$ であった。 γ や γ_c はそれぞれ $900\text{erg}/\text{cm}^2$ 、 $450\text{erg}/\text{cm}^2$ とおいた。 k_c 、 k_g 、 k_{ij} を概算することは、焼結体の微構造が複雑なこと、報告された拡散係数^{1,23-27)}が大変分散している(図24)等の理由で大変難しい。

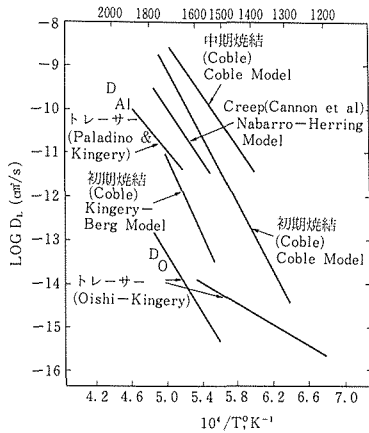


図24 種々の拡散データ。

又、報告された δ_s 、 δ_g 、 W の値等も信頼できないので、ここでは $k_c=1/2$ 、 $k_{21}/k_{23}=1$ 、 $k_{14}/k_{23}=2$ 、 $k_l=k_g=10^{-20}\text{cm}^5\text{erg}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $k_b=10^{-22}\text{cm}^5\text{erg}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $\delta_s=\delta_g=\delta_b=10^{-7}\text{cm}$ であると仮定した。ちなみに、上記の k_q の値を与える D_q の値は $q=g$ や I に対しては $10^{-3}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ 、 $q=b$ に対しては $10^{-15}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$ である。 MgO 添加 Al_2O_3 の粒成長は時間の3乗に比例するので、 W は $10^{-7}R/R_0\text{cm}$ で与えた。図25は

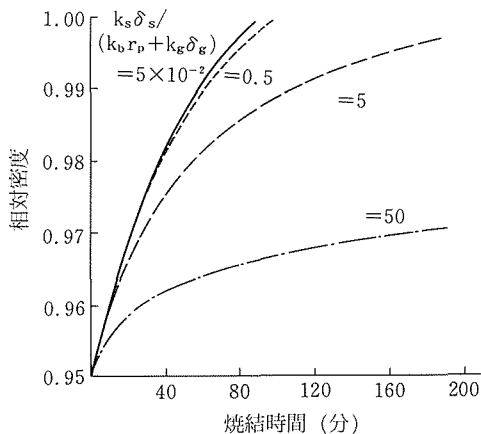


図25 $k_s \delta_s / [k_b r_p + k_b (r_g - k_c r_p)]$ によって変る等温焼結速度。

上記の値を用いて、式(25)-(30)から計算した緻密化曲線を示す。この図から、 $k_s \delta_s / (k_b r_p + k_g \delta_g)$ の値が大きくなるに従い緻密化速度は遅くなること分る。勿論、 $k_s \delta_s / (k_b r_p + k_g \delta_g) \gg 1$ になると、孤立気孔への変化が起きないので、上記の計算は無意味になるが、それでもその値が大きくなると緻密化速度が遅くなることに変わりはない。図20の破線は、式(54)

$$t = (t_1 - t_0) (t' - t'_0) / (t'_1 - t'_0) + t_0 \quad \dots\dots\dots(54)$$

を用いて、ある密度 ρ に対する焼結時間 t を補正して得たものである。ここで、 t 、 t_0 、 t_1 は図20の ρ 、 ρ_0 、 ρ_1 に対する時間、 t' 、 t'_0 、 t'_1 は図25の $k_s \delta_s / [k_b \delta_g + k_p (r - k_c r_p)] = 5 \times 10^{-2}$ の曲線の前記密度にそれぞれ対応する焼結時間である。焼結温度が 1380°C では ρ_0 と ρ_1 は 0.95 と 0.965 、 1440°C では 0.953 と 0.973 、 1480°C では 0.97 と 0.987 であった。図20の実線と破線の差が 0.3% 以内であることは、上記の計算が妥当であることを示唆する。又、破線の方が実線より低いのは、小さい気孔の海に分散した大きい気孔を除去することが困難なためであろう。

これに対し ZnO の緻密化は遅い。粒成長と同時に気孔も成長していることや、粒内に取込まれた気孔が非常に少ないことなど(図23)から、 ZnO の焼結では径路 s_{14} や v_{14} を通る物質移動もかなり寄与することが分った。

参考文献

- 1) R. L. Coble, J. Appl. Phys., **32**, 787 (1961).
- 2) P. J. Jorgensen and J. H. Westbrook, J. Am. Ceram. Soc., **47**, 332 (1964).
- 3) R. Watanabe, K. Tada, and Y. Masuda, Z. Metallk., **67**, 619 (1976).
- 4) G. C. Kuczynski, J. Appl. Phys., **21**, 632 (1950).
- 5) W. D. Kingery and M. Berg, *ibid.*, **26**, 1205 (1955).
- 6) 富沢俊昭, 橋本栄久, 茂木今朝吉, 工業化学雑誌, **69**, 2263 (1966).
- 7) T. Ikegami, Acta Metall., **35**, 667 (1987).
- 8) D. L. Johnson, J. Appl. Phys., **40**, 192 (1969).
- 9) M. F. Ashby, Acta Metall., **22**, 275 (1974).
- 10) R. L. Eadie, G. C. Weatherly, and K. T. Aust, Acta Metall., **26**, 759 (1978).
- 11) P. G. Shewmon, Trans. AIME, **230**, 1134 (1964).
- 12) W. Beere, Acta Metall., **23**, 139 (1975).
- 13) J. H. Rosolowski, and C. Greskovich, J. Appl. Phys., **44**, 1441 (1973).
- 14) T. Ikegami, and Y. Moriyoshi, J. Am. Ceram. Soc.,

- 67, 174 (1984).
- 15) R. J. Brook, *ibid.*, **52**, 56 (1969).
- 16) F. A. Nichols, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4599 (1966).
- 17) C. S. Smith, *Trans. AIME*, **175**, 15 (1949).
- 18) G. C. Kuczynski, *Z. Metallk.*, **67**, 606 (1976).
- 19) B. Wong, and J. A. Pask, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 138 (1979).
- 20) R. P. Mayer, and R. A. Stowe, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3867 (1966).
- 21) C. Greskovich, and K. W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 142 (1972).
- 22) 服部豪夫, 鈴木弘茂, 窯協誌, **79**, 387 (1971).
- 23) Y. Oishi, and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **33**, 480 (1960).
- 24) Y. Oishi, K. Ando, and Matsuhiko, *Japan J. Ceram. Soc.*, **85**, 522 (1977).
- 25) A. E. Paladino, and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **37**, 957 (1962).
- 26) R. L. Coble, *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 55 (1958).
- 27) R. M. Cannon, W. H. Rhodes, and A. H. Heuer, *ibid.*, **63**, 46 (1980).

3.3 粒成長理論

3.3.1 はじめに

セラミックスの実用的に重要な性質, 例えば機械的性質, 電気的性質, 光学的性質は微構造によって非常に変化する。それ故, 微構造を制御することは工業的に大変重要である。微構造は焼結と粒成長によって変化するのので, 微構造を制御するためには, それらの現象を良く理解していることが望ましい。3.2章では中期および後期段階のみではあるが, 焼結現象を一般的に記述する理論を紹介した。ここでは, 粒成長に関する理論について述べる。

3.3.2 理論式の誘導

理論の展開にあたって, 1) 規格化された粒度分布の広がりには変化しない, 2) 不純物の影響は無視できると仮定する。

(1) 微構造の解析

図26に2次元的なMgO-添加Al₂O₃の粒成長挙

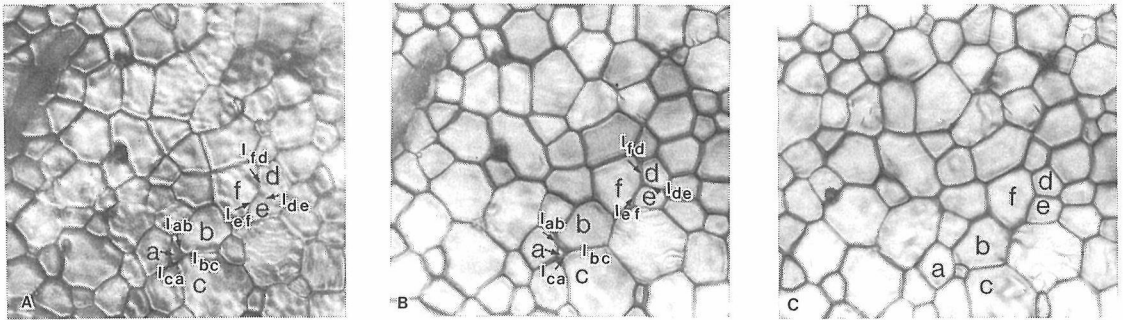


図26 1700°Cで, 6時間(A)および12時間(B)と(C)焼成したMgOの添加Al₂O₃の微構造。(B)と(C)は薄片の反対面の関係にある。aからfは同じ粒子を示す。l_{pq}はpとqの粒子間にできる粒界。

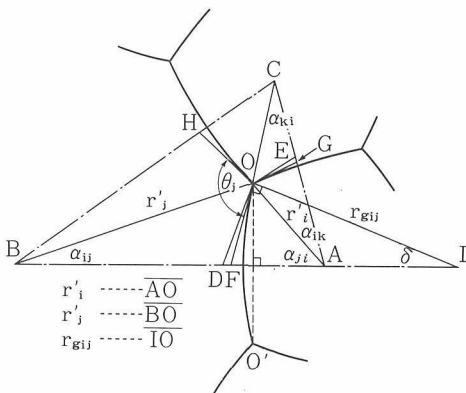


図27 2次元微構造の模式図。

動を示す。この写真から, 粒界の長さ $2 \times l$ や粒子の角の角度 θ は統計的に, 隣接した粒子の大きさに依存することが分る。図27はこの2次的微構造の模式図である。この図から, 粒界の曲率が小さいときは, 実際の粒界の長さ OO' ($2l$) は二つの三重点 OO' 間の長さ ($2 \times l'$) にほぼ等しいことが分る。粒子を同じ面積をもつ円でおきかえると, i および j の粒子の半径 r_i と r_j は式(55)と(56)で与えられる。

$$r_i \approx r'_i (1 + \cos \alpha_{ij}) / 2 \dots\dots\dots (55)$$

$$r_j \approx r'_j (1 + \cos \alpha_{ij}) / 2 \dots\dots\dots (56)$$

ここで, r'_i と r'_j は 3 重点 O と粒子 i と j の中心 A

とB間の距離で、 α_{ij} と α_{ji} は $\angle OAB$ と $\angle OBA$ である。もし、粒子*i*と*j*間の粒界の長さ $2 \times l_{ij}$ がそれらの粒子の半径 r_i と r_j のみによってきまれば、

図28に示した粒子の4つの集合体が自動的にきま

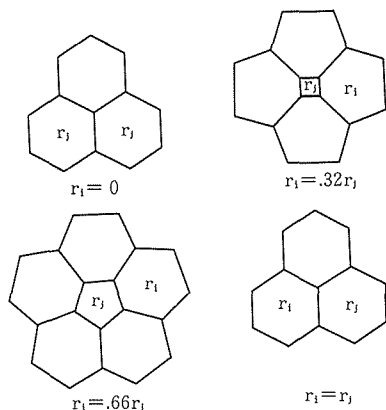


図28 粒界の長さが隣接した粒子の半径にのみ依存すると仮定すると、4つの構造が一義的にきまる。

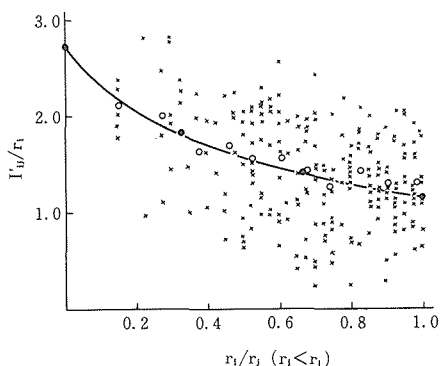


図29 l_{ij}/r_1 と r_1/r_2 ($r_1 < r_2$) の関係。黒丸は図3の構造から計算した値。実線は l_{ij}/r_1 と r_1/r_2 とともに連続的に変化すると仮定して計算した値、白丸は実験値の平均値。

る。図29の黒印はこれらの構造を基に計算した l_{ij}/r_1 と r_1/r_2 の関係を示す。この図の実線は l_{ij}/r_1 と r_1/r_2 の関係が連続的に変化すると仮定して計算した結果を示す。角度 α_{ij} は

$$\alpha_{ij} = \sin^{-1} l'_{ij}/r'_i \dots\dots\dots(57)$$

から計算できる。同様に、

$$\alpha_{ji} = \sin^{-1} l'_{ji}/r'_j \dots\dots\dots(57)$$

ここで、 l' の添字は α の添字にあわせた。当然 $l'_{ij} = l'_{ji}$ である。もし、ODが $\angle AOB$ を2等分すると、 $\angle AOD = (\pi - \alpha_{ij} - \alpha_{ji})/2$ 。同様に $\angle AOE = (\pi - \alpha_{ik} - \alpha_{pi})/2$ 、粒子*i*、*j*、*k*のどのような組合せ

に対しても、 $\angle DOE$ はほぼ 120° である。もし、界面エネルギー γ_i が等方的 γ_0 であると、三つの粒界は 120° で交わる。それ故、粒界が等方的である場合、三重点における粒界の接線はODやOEで代用できる。3つの界面が交叉する所での実際の平衡な構造は

$$\gamma_{1ij} - \gamma_{1jk} \cos \beta_j - \gamma_{1ki} \cos \beta_k + \sin \beta_j (\partial \gamma_{1jk} / \partial \beta_j) + \sin \beta_k (\partial \gamma_{1ki} / \partial \beta_k) = 0$$

or

$$\sum_{i=1}^3 (\gamma_{1i} t_i + \partial \gamma_{1i} / \partial t_i) = 0 \dots\dots\dots(58)$$

で定義¹⁾できる。ここで、 β_p ($p=i,j,k$) は π マイナス粒子*p*の内角 θ_p で、 γ_{1pq} ($p,q=i,j,k$) は粒子*p*と*q*の間の粒子の γ_1 で、 t_i は図の平面の単位ベクターである。実際の粒界の接線をOF、OG、OGで表わす。1は $\angle AIO$ 、 δ と粒界の曲率半径 r_g の積に等しい。 $l' = r_g \sin \delta$ の関係と、式(55)と(57)から

$$\delta \approx \sin^{-1} [2 \gamma \sin \alpha (1 + \cos \alpha) r_g] \dots\dots\dots(59)$$

を得る。ここで、 r_i や α_{ij} のかわりに r や α を用いた。 n_s 個の辺をもつ粒子に対し、 $\alpha = \pi/n_s$ であるので、 α は n_s に反比例する。図30は×印で実験的に求めた δ と α の関係、太い破線($k_{\gamma 2} = 0$)は γ_0 の場合

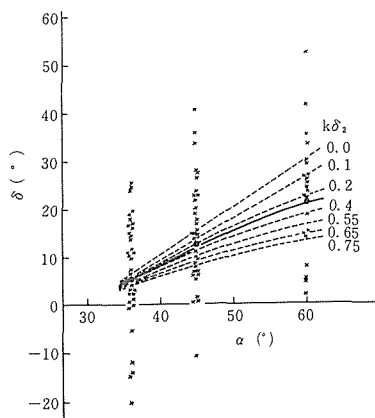


図30 $\delta \approx \sin^{-1} [2r \sin \alpha / r_g (1 + \cos \alpha)]$ から計算した δ と α の関係。黒丸は実測値の平均値、太い破線は粒界が等方的であるときの δ の値、細い破線は $k_{\gamma 2}$ を変えて式(5)-(7)から計算した δ の値で、実線は $k_{\gamma 2} = 0.28$ を与えたときの δ の値。

の関数を示す。同図で、実験データが非常にばらついているのは、 γ_1 の値が粒界の方向によってかなり変化するためであろう。このように、粒界の性質はかなり異方的であるにもかかわらず、図4

で実験的に測定した l/r の値(×印)が実線の周囲に偏りもなくランダムに分散していることは、粒成長はマクロ的に等方的であったことを意味する。このような等方的粒成長に対し、2つの説が可能である。1つは、粒界の移動度 M と粒成長の駆動力 F を統計的に計算すると、それらの異方性が相殺され、見掛上、等方的になるとする説。別の1つは、 M と F の異方性が粒成長に対して、反対方向にしかも均衡して影響するので、それらの異方性が相殺されてしまうとする説である。もし、後者が妥当であるすると、実験的に測定した δ と α にはある偏りが認められるはずである。しかし、実験的に得た δ の平均値が α により単調に増加していることは、後者の可能性が少ないことを示している。それ故、本実験の場合、前者の説が妥当であろう。もし、粒界面の異方性以外に γ_i に影響する因子が無いと、 γ_i の平均値は一定で、 $\partial\gamma_i/\partial\beta=0$ になるであろう。図30が示すように実測値は γ_i =定数を仮定して計算した値(太い破線)からかなりずれているので、本試料の γ_i に対しては他の因子も考慮する必要がある。図31に曲率が変化す

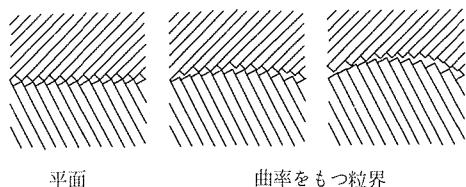


図31 粒界の拡大図。

ることで粒界構造も変化する様子を模式的に示す。この図から、色々な結晶面が出現する割合やキックやステップの濃度が曲率によって変るようすが分るであろう。それで γ_{ij} は

$$\gamma_{ij} = \gamma_{0ij}(k_{\gamma 0} + k_{\gamma 1}\delta_{ij} + k'_{\gamma 1}/r_{gij} + k_{\gamma 2}\delta_{ij}^2 + k'_{\gamma 2}/r_{gij}^2 \dots) \quad (60)$$

のように展開できる。ここで、 γ_{0ij} は想像上の平面 OO' の粒界エネルギーである。不純物は粒界に偏析したり、キックやステップに補足されることが多い。Rが大きくなると粒界面積は減少するので、それと同時に単位面積当りの不純物量も増加することがありうる。それ故、式(60)の全ての定数 $k_{\gamma 0}$ 、 $k_{\gamma 1}$ 、 $k'_{\gamma 1}$ ……等は温度や不純物、R等に依存することが分る。 $\theta=60^\circ$ では $\partial\gamma_i/\partial\delta$ ($\partial\beta=-\partial\delta$)は

0であるので、 $k_{\gamma 1}=0$ になる。図3の細い破線は $k_{\gamma 0}=1$ で、 $k_{\gamma 2}$ 以外の定数は0であると仮定して、図28に対して式(57)と(59)を用いて計算した δ と α の関係を示す。実験的に得た δ の平均値は $k_{\gamma 2}=0.28$ (実線)を用いて計算した δ 値に近い。このように、実際の γ_i は δ によって変化するが、 δ が最も大きい三角形をした粒子の γ_i は、 $\delta=0$ である六角形粒子の γ_i よりわずかに1.03倍しか大きくないことに注目する必要がある。それ故、実質上 γ_i は δ に依存しないと考えられる。又、不純物による拡散係数 D_i の変化に比べ、 γ_i の変化は無視できるので、 γ_i は γ_0^2 と考えて良いことになる。しかし、見方を変えると、 γ_i がわずかに変化しても δ は非常に変化するので、粒成長挙動は非常に変化することに注意する必要がある。

(2) 粒成長速度式

粒子iとjの間の粒界の移動速度³⁾は

$$\frac{dr_{ij}}{dt} = -\frac{k_1 \Omega \gamma_{ij} D_{ij}}{kT W_{ij} r_{gij}} \dots \dots \dots (61)$$

で与えられる。ここで、 k_1 は定数、 kT は通常の意味をもつ、 D_{ij} は粒界ijの拡散係数、 W_{ij} はその粒界の W である。図31から D_i と W_i の値は δ や r_g に依存することが分る。それで、 D_{ij} や W_{ij} は

$$D_{ij} = D_{0ij}(k_{D0} + k_{D1}\delta_{ij} + k_{D1}/r_{gij} + k_{D2}\delta_{ij}^2 + k'_{D2}/r_{gij}^2 + \dots) \dots \dots \dots (62)$$

$$W_{ij} = W_{0ij}/(k_{w0} + k_{w1}\delta_{ij} + k_{w1}/r_{gij} + k_{w2}\delta_{ij}^2 + k'_{w2}/r_{gij}^2 + \dots) \dots \dots \dots (63)$$

のように展開できる。ここで、 D_{0ij} や W_{0ij} はそれぞれ、想像上の平面 OO' の真性の D_i や W_i である。これらの式の定数項は勿論、温度や不純物、R等によって変化する。

Gleiter⁴⁾は粒界の移動は次の5つの段階をとって進むことを指摘した。

- (A) 粒界のキックからステップへの原子の解離
- (B) ステップ上での移動
- (C) ステップから粒界面への離脱
- (D) 粒界面上の拡散と粒界面層への離脱
- (E) 隣接した粒界面への移動

物質移動のための活性化エネルギーは、キック、ステップ、粒界面からの離脱の順で大きくなるので、粒界移動の原子の拡散源は温度が高くなるに従い上記の順序で変化する。もし、粒成長が粒界面から直接離脱する原子によって進む場合、 D_i や W_i は δ や r_g に依存しない。多くの粒成長理

論^{5,6)}では暗黙のうちにこの条件下での粒成長を問題にしている。

粒界面の異方性があっても、巨視的な粒成長は等方的であるとみなせるならば、統計的に計算した $D_{0,ij}$ や $W_{0,ij}$ は定数 D_0 や W_0 となる。このことを考慮すると、式(33)は

$$\frac{dr_{ij}}{dt} = -\frac{K_1 \Omega \gamma_0 D_0}{kTW_0 r_{gij}} F(\delta_{ij}, r_{gij}) \dots\dots\dots(64)$$

のように整理できる。ここで関数 $F(\delta_{ij}, r_{gij})$ は

$$F(\delta_{ij}, r_{gij}) = (k_{D0} + k_{D1} \delta_{ij} + k'_{1}/r_{gij} + k_{D2} \delta_{ij}^2 + k'_{D2}/r_{gij}^2 + \dots)(K_{w0} + K_{w1} \delta_{ij} + k'_{w1}/r_{gij} + k_{w2} \delta_{ij}^2 + k'_{w2}/r_{gij}^2 + \dots) \dots\dots\dots(65)$$
 で与えられる。粒界を横切って大きい粒子の方へ単位時間当たり入ってくる物質移動量 dv_{ij}/dt は dr_{ij}/dt と粒界の面積 $2l_{ij}b$ の積に等しい。ここで b は試験片の厚さである。もし、統計的に計算した γ_i, D_i, W_i の値が粒界面の方位に依存しないならば、粒子 i の粒径の変化速度 dr_i/dt は

$$\frac{dr_i}{dt} = \frac{K_1 \Omega \gamma_0 D_0 Y_0(\delta_i, r_i)}{\pi kTW_0 r_i} \dots\dots\dots(66)$$

で与えられる。ここで、

$$Y_0(\delta_i, r_i) = -\int_0^\infty n_s \delta_{ij} F(\delta_{ij}, r_{gij}) f(r_j/r_m, r_m) dr_j / \int_0^\infty f(u, r_m) dr \dots\dots\dots(67)$$

$2\pi r b (dr/dt)$ と Z の積を $dr/dt = 0$ を与える r_0 から無限大まで積分すると、平均粒径が dR だけ成長したときに粒成長に有効に働いた物質移動量 dV が計算できる。一方、粒度分布の変化から計算した dV は第3.2章の式(44)に似た式で与えられる。 dV' と dV は等しいので、

$$\frac{dr_m}{dt} = \frac{2K_1 \Omega \gamma_0 D_0}{\pi kTW_0} \int_{r_0}^\infty Y_0(\delta, r) f(u, r_m) dr / \int_{r_0}^\infty r^2 [-3f(u, r_m) - u \frac{\partial f(u, r_m)}{\partial u} + r_m \frac{\partial f(u, r_m)}{\partial r_m}] dr \dots\dots\dots(68)$$

を得る。 D_i や W_i は δ や r によって変るので、その依存のしかたによって種々の粒成長速度式になる。これらの式は、 $Y_0(u, r)$ が u と r に関して変数分離ができるか否かによっても分類できる。もし、変数分離が

$$Y_0(\delta, r) = Y(u) / r^{n-2} \dots\dots\dots(69)$$

可能ならば、式(66)と(68)の比は R や時間に依存しない。その結果、粒成長は時間の $1/n$ 乗に比例し、 $Y(u)$ は一つの変数 u しかもたないことになる。3.4節で式(69)が成立すると、規格化した粒度分布の広

がりがいいつも一定であることを示す。その他の場合、粒度分布の広がりには粒成長とともに変化する。

3.3.3 3次元粒成長

2次元粒成長を記述するために用いた種々の変数の添字に S を加えて、3次元粒成長の変数とした。すなわち、 γ_{ij} のかわりに γ_{sij} 、 D_{ij} のかわりに D_{sij} 等のように表わした。粒成長速度 $d\gamma_{sij}/dt$ は

$$\frac{dr_{sij}}{dt} = -\frac{K_s \Omega \gamma_{s1ij} D_{s1ij}}{kTW_{s1ij}} \left(\frac{1}{r_{s1}} + \frac{1}{r_{s2}} \right) \dots\dots\dots(70)$$

ここで、 K_s は定数、 r_{s1} と r_{s2} は粒界の主曲率半径である。もし、 γ_{s1} が r_{s1} や r_{s2} に依存しないならば、 D_{s1ij} は K_s' を適当な定数とすると $K_s' D_{s1ij} / D_0$ で与えられるであろう。もし、 $\gamma_{1ij} \approx r_{s1ij}$ 、 $W_{1ij} \approx W_{s1ij}$ ならば、3次元での個々の粒子の成長(又は縮小)速度は2次元粒成長のデータから近似できる。一方、 γ_{s1} が r_{s1} や r_{s2} に依存するならば $r_g \neq r_{sg}$ となるので2次元系に対するデータから D_{s1} を概算することは大変難しい。

3.3.4 粒度分布関数と粒成長速度定数の関係 粒度分布関数 $f(u, r_m)$ は連続の式⁷⁾

$$\frac{\partial Z_m f(u, r_m)}{\partial t} = -\frac{\partial [Z_m f(u, r_m) \times r]}{\partial r} \dots\dots\dots(71)$$

から導くことができる。式(72)の左辺

$$\frac{\partial Z_m f(u, r_m)}{\partial t} = -\frac{V_0}{k_2 r_m^4 b} \frac{dr_m}{dt} \times \left[3f(u, r_m) + u \frac{\partial f(u, r_m)}{\partial u} - r_m \frac{\partial f(u, r_m)}{\partial r_m} \right] \dots\dots\dots(72)$$

と右辺

$$\frac{\partial [Z_m f(u, r_m) \times r]}{\partial r} = \frac{V_0}{k_2 r_m^4 b} \left[r \frac{df(u, r_m)}{du} + r_m f(u, r_m) \frac{dr}{dr} \right] \dots\dots\dots(73)$$

から

$$\left(\frac{dr_m}{dt} \right) \left[3f(u, r_m) + u \frac{\partial f(u, r_m)}{\partial u} \right] - r_m \left(\frac{dr_m}{dt} \right) \frac{\partial f(u, r_m)}{\partial r_m} = \left[r \frac{df(u, r_m)}{du} + r_m f(u, r_m) \frac{dr}{dr} \right] \dots\dots\dots(74)$$

が成立する。式(74)から、 $f(u, r_m)$ は $(dr/dt)/(dr_m/dt)$ と $(dr/dt)/(dr_m/dt)$ にのみ依存することが分る。もし $Y_0(\delta, r)$ の u や r が $Y_0(\delta, r) = Y(u) / r^{n-2}$ のように変数分離できると、上記の2つの比は R や時間に依存しない。その結果、式(66)–(68)と(74)から

$$[k_3 u^n - Y(u)] \frac{df(u)}{du}$$

$$(u) = \left[\frac{dY(u)}{du} - \frac{(n-1)}{u} Y(u) - 3k_3 u^{n-1} \right] f(u) \dots\dots\dots(75)$$

を得ることができる。\$u_0 = r_0/r_m\$, \$u_0' = r_0'/r_m\$ と置く

$$k_3 = \frac{2 \int_{u_0}^{\infty} \frac{Y(u)f(u) du}{u^{n-1}}}{\int_{u_0'}^{\infty} u^2 [-3f(u) - udf(u)/du] du} \dots\dots(76)$$

が成立つ。一方、\$u = 1\$ のとき \$df(u)/du = 0\$ であるので、\$k_3\$ は又

$$k_3 = \frac{dY(u)/du_{u=1} - (n-1)Y(u)_{u=1}}{3} \dots\dots(77)$$

から求めることができる。

(A) 式(75)から粒度分布関数の誘導

もし、\$Y(u)\$ が与えられると、式(75)から簡単な1次の線型微分方程式が得られる。その式を積扮すると

$$f(u) = C_0 \exp \int_0^u \frac{dY(u)/du - \frac{n-1}{u} Y(u) - 3K_3 u^{n-1}}{k_3 u^n - Y(u)} du \dots\dots(78)$$

になる。ここで、\$C_0\$ は積分定数である。

(B) \$f(u)\$ から \$Y(u)\$ の計算

式(75)を\$f(u)\$で割ると、再び1次の線型微分方程式

$$\frac{dY(u)}{du} + \left(\frac{\frac{df(u)}{du}}{f(u)} - \frac{n-1}{u} \right) Y(u) = 3k_3 u^{n-1} + k_3 u^n \frac{df(u)/du}{f(u)} \dots\dots\dots(79)$$

を得る。\$u = \infty\$ のとき \$f(u) = 0\$ で \$Y(u)\$ は有限の値を持つとして上記の式を積分すると、

$$Y(u) = C_0' \left[- \frac{2 \int_0^{\infty} f(u) du}{f(u)} + u \right] u^{n-1} \dots\dots(80)$$

になる。ここで、\$C_0'\$ は積分定数である。

(C) 3次元系の \$f_s(u)\$ と \$Y_s(u)\$

3次元系の粒度分布は

$$Z_s = \frac{V_0}{K_{s2} r_m^3} f_s(u, r_m) \dots\dots\dots(81)$$

のように表わせるので、式(71)を用いると \$f_s(u)\$ は

$$f_s(u) = C_{s0} \exp \int_0^u \frac{dY_s(u)/du - \frac{n-1}{u} Y_s(u) - 4K_{s3} u^{n-1}}{k_{s3} u^n - Y_s(u)} du \quad (82)$$

\$Y_s(u)\$ は

$$Y_s(u) = C'_{s0} \left[- \frac{3 \int_0^{\infty} f_s(u) du}{f_s(u)} + u \right] u^{n-1} \dots\dots(83)$$

となる。ここで、\$u_s\$ や \$r_{sm}\$ のかわりに \$u\$ や \$r_m\$ を用いた。\$k_{s2}\$ や \$k_{s3}\$, \$C_{s0}\$, \$C'_{s0}\$ はそれぞれ、2次元系の \$k_2\$, \$k_1\$, \$C_0\$, \$C_0'\$ に対応する定数である。

3.3.5 実験方法

高純度マグネシウム金属(純度99.99%)を精密分析用塩酸水溶液で溶解した後、同じグレードのアンモニア水を加え \$Mg(OH)_2\$ 沈澱物を得る。洗浄、ろ過、乾燥後、\$O_2\$ 気流中、\$900^\circ C\$ で8時間仮焼し、\$MgO\$ 粉をつくる。この粉末と \$MgO\$ 添加 \$Al_2O_3\$ を2.4.2で行ったのと同じ方法で成形し、1時間、真空焼結する。焼結体の片面を鏡面になるまで研磨した後、研磨面をデコチンスキー・セメントでスライド・ガラスに接着した。試料の厚さが \$30 \sim 50 \mu m\$ になるまで他方の面を機械的に研削する。その後は順次細かい研磨材を用い、最終的には厚さが \$10 \sim 15 \mu m\$ の両面を鏡面研磨した薄片を作成する。加熱してスライド・ガラスから試片をはがし、アセトン、アルコール、蒸溜水の順で良く洗浄する。\$O_2\$ 雰囲気 で \$1000^\circ C\$、6時間焼成した後、真空中で \$10^\circ C/min\$ の速度で \$1700^\circ C\$ まで加熱し、適当時間保持して粒成長させる。この焼成でできる深い粒界溝は粒子の形状を不鮮明にし、粒子の内角を測定する際の誤差の発生源になるので、粒成長後、再びスライド・ガラスに接着し、粒界溝が消える程度に再び鏡面研磨する。上記の方法で試片を洗浄した後、真空中で、\$1250^\circ C\$、6時間熱エッチする。この熱エッチ面をSEMや光学顕微鏡で観察し、\$\delta\$ や 1等を測定した。

3.3.6 結果

図26に観察結果の例を示す。この観察により粒成長には2つのモードがあることが分った。もし、ある粒子(a)が周囲の粒子(bやc)に比べ非常に小さいと、粒子bとcの間にある粒界は動かないにもかかわらず、小さい粒子の粒界(\$I_{ab}\$と\$I_{ca}\$)は小さい粒子の中心に向って移動する。もし、2つの小さい粒子(dとe)がほぼ同じ大きさであると、最も大きい粒子(f)と他の粒子(dとe)間にできた粒界(\$I_{ef}\$や\$I_{fd}\$)は小さい粒子の中心に向って移動し、残りの粒界(\$I_{de}\$)は殆ど動かない。すなわち、3つの粒界が同時に動くことはあまりなかった。

図29の×印はMgOに対する l_{ij}/r_j と r_i/r_j ($r_i < r_j$)の測定結果を示す。データは大変分散しているが、 l_{ij}/r_j の平均値(○印)は実線とよく一致していた。δを直接測定すると誤差が大きかったので、測定した r_g とαを式(6)に代入してδ値を計算した。図30はMgOのδ値を示す。MgO添加Al₂O₃についても同様な結果が得られた。図32はMgOの粒度分

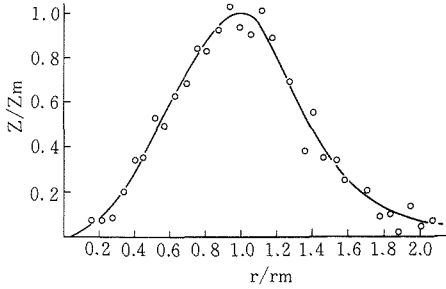


図32 MgOの粒度分布.

布の測定値を示す。

3.3.7 考 察

異方的な粒成長⁹⁾や非定常的な粒成長⁹⁾も報告されているが、ここで誘導した式はこれらの粒成長を記述することはできない。図29や30のデータは偏りなくバラツキているので、本実験で用いた試料の粒成長は統計的には等方的であると考えられる。当然、実際の粒成長を記述するには、このような分散をも表わすことのできる微構造モデルが望ましい。しかし、ここで提案した統計的な方法も図29の r_i/r_j に対する実験値や、図30のα = 36°, 45°, 60°に対するδの実験値等の平均値を物理的に意味づけるのに有効である。

Mullins¹⁰⁾は γ_l やMが等方的であるときの2次元粒成長を解析した。彼は個々の粒子の面積の変化速度 dA/dt と粒子の辺の数 n_s との間には

$$\frac{dA}{dt} = \frac{M\gamma_l \pi (n_s - 6)}{3n_s} \dots\dots\dots(85)$$

の関係が成立つことを示した。相対半径uの粒子のδと n_s の平均値の関係を $\delta_a = -\pi (n_a - 6) / 6n_a^2$ で表わすと

$$Y_0(\delta, r) = -n_a \delta_a \dots\dots\dots(86)$$

が成立する。2乗則に従って粒成長する場合、本粒成長理論は、δはuに依存するが、rやRに依存しないことを示している。式(84)から $Y(u) = -n_a \delta_a$ とn = 2の関係を導くことができる。図30の太い破線は δ_a とαの関係を、図33の実線はY

(u) = $-n_a \delta_a$ とuの関係を示す。粒成長速度式^{5,6)}は一般に

$$\frac{dr}{dt} = \frac{A}{R} - \frac{B}{r} \dots\dots\dots(86)$$

で表わされている。ここで、AとBは定数である。もし dr/dt が $1/r_g$ に比例するならば、 $Y_0(\delta, r)$ はほぼ $-n_a \delta_a$ で表わすことができる。図33の破線(b)は

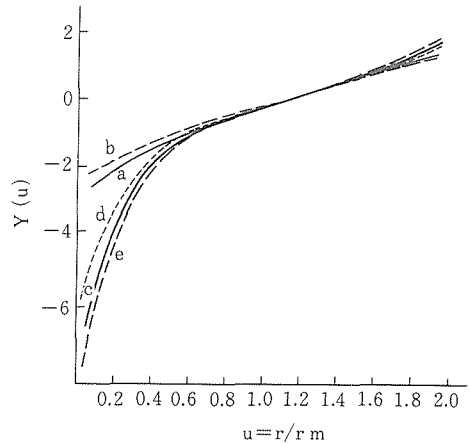


図33 種々の方法で得られたY(u)。曲線aは $\delta_a = -\pi(n_a - 6) / 6n_a^2$ から計算されるδの関数 $Y(u) = -n_a \delta_a$ 。bは実測値δの関数 $Y(u) = -n_a \delta$ 。cは図7に示したf(u)を用いて式(27)から計算したY(u)。dは $D_{111} / \bar{W}_{111} = D_0 \delta^2 / W_0$ を用いて式(15)から計算したY(u)。eは $D_{111} / \bar{W}_{111} = D_0 \delta^2 / W_0$ を式(19)に代入して計算したY(u)である。

測定したδ値を $Y(u) = -n_a \delta$ に代入した値を示す。曲線(a)と(b)は大変似ている。これは前提となっている粒成長モデルが似ているためであろう。Mullinsの粒成長モデルでは、全ての粒界が等方的であるという、最も単純化した粒界を仮定している。uに対するδの値が $\delta_a = -\pi (n_a - 6) / 6n_a^2$ と物質によらない値になっている。

MgOの粒成長^{11,12)}では、n = 2が報告されている。この値から本実験で用いたMgOの粒成長も式(86)で記述できそうである。しかしながら、図33に示したように、測定したF(u)を式(79)に代入して計算したY(u) (実線c)はu ≪ 1の領域で式(84)と(85)を用いて計算したY(u) (aとbの細線)よりはるかに小さい。このことは、実線は $Y_0(\delta, r) = -n_a \delta^n$ でn > 1であることを、すなわち、AとBはRに

は依存しないが u には依存することを意味する。本粒成長実験では2次元粒成長になるように心懸けたが、かならずしも粒界は薄片の表面に垂直でなく、粒界の曲率に3次元の要素が多少入っている。特に、粒子が小さくなるとこの事は重要になるので、 $D_a \delta^2 / W_0$ を2次元粒成長に対する式(86)の $D_{l\ ij} / W_{l\ ij}$ と3次元粒成長に対する式(70)の $D_{s\ ij} / W_{s\ ij}$ に代入してそれらの式を計算した。図7の短い破線(d)と長い破線(e)はそれぞれ計算した $Y(u)$ や $Y_s(u)$ を表わす。実験から求めた $Y(u)$ がこれらの曲線(dとe)の間にあることは、 n' がほぼ2に等しいことを示している。粒成長に及ぼす粒界溝の影響の程度を評価することができないので、 $n' \approx 2$ の物理的な意味づけを行うことは難しいが、MgOの粒成長では $n = 2$ で $1 < n'$ であることは間違いないであろう。

MgO添加 Al_2O_3 の粒成長が $n = 2$ でなく $n = 3$ の式に従う理由として、介存物や気孔等の粒成長抑制効果^{2,13)}が提案されている。しかしながら、高純度(99.99%)で、高密度(理論密度の99.6%)の Al_2O_3 の粒成長でも $n = 3$ で、粒成長速度もほぼ同じであるという例¹⁴⁾も報告されている。この粒成長を上記の粒成長抑制効果で説明することは難しい。本粒成長理論は $n = 3$ の粒成長に対し、

$D_l / W_l \propto 1/R$ の可能性があることを示唆する。

参考文献

- 1) J. M. Blakely; pp. 19-24 in Introduction to the Properties of Crystal Surfaces. Pergamon Press, New York, 1973.
- 2) A. Mocellin and W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., **56** [6] 309 (1973).
- 3) D. Turnbull, Trans. AIME, **191** 661 (1951).
- 4) H. Gleiter, Acta Metall., **17** [7] 853 (1969).
- 5) S. K. Kurtz and F. M. A. Carpay, A. Appl. Phys., **51** [11] 5725 (1957).
- 6) M. Hillert, *ibid.*, **13** [3] 227 (1965).
- 7) D. D. Fitts; pp. 9 in Nonequilibrium Thermodynamics, McGraw-Hill, New York.
- 8) K. T. Aust and J. W. Rutter, Trans. AIME, **224** [1] 111 (1962).
- 9) M. F. Yan, Mater. Sci. Eng., **48** 53 (1981).
- 10) W. W. Mullins, J. Appl. Phys., **27** [8] 900 (1956).
- 11) T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi, and H. Suzuki, Yogyo-Kyokai-Shi **88** [12] 746 (1980).
- 12) T. K. Gupta, J. Mater. Sci., **6** [1] 25 (1971).
- 13) W. D. Kingery and B. Francois, J. Am. Ceram. Soc., **48** [10] 546 (1965).
- 14) 石飛裕・島田昌彦・小泉光恵・速水諒三, 昭和52年窯業協会年会講演予稿集 BC44 (1977).

4. 含Zn化合物及び関連化合物の焼結と粉末特性 に関する研究

4.1 マンガン亜鉛フェライトの焼結

4.1.1 緒言

磁性材料用の出発原料として化学的な共沈法により得られた粉体を使う事がある¹⁾。これは、固相法に比して微細で均一なかつコンタミネーションの少ない粉体を得る事ができるからである。

この項目では、塩基性炭酸塩共沈体を合成し、それについての焼結、添加物効果、HIP処理について述べる。ここで、共沈粉体を選んだ理由としては、より純粋な粉体を得る事で少量の添加物の影響を明確にするためである。また組成変動の少ない粉体を得る事もその理由の一つである。

4.1.2 実験

共沈方法としては、アンモニア水と炭酸水素アモニウムの溶液中に金属イオン溶液を加える事で得た²⁾。すなわち、表1に示したような4N以上の

表-1 原料金属中の不純物

| | Fe | Zn | Mn |
|----|------|-----|-----|
| B | — | 2 | — |
| C | 10 | — | — |
| Mg | < 1 | — | 50 |
| Al | 1 | — | — |
| Si | 7 | < 1 | < 1 |
| S | < 10 | — | — |
| Cr | 1 | — | — |
| Mn | 1 | — | — |
| Ni | 3 | — | — |
| Cu | < 1 | — | < 1 |
| Ag | < 1 | < 1 | — |
| Cd | — | 1 | — |

ジョンソンマッセイ製の金属を硫酸にとかしこみ、出発溶液とした。金属は全イオンで1.5Mの濃度と

した。これを NH_4HCO_3 と NH_4OH を1:1にした1.5Mアルカリ溶液に $\text{pH}8.0\sim 7.5$ になるまで加えて共沈体を得た。金属溶液はすべて2価としたが、これは、この価数で溶解度積がほぼ同じ値をとるからである³⁾。また、一部の鉄イオンが3価になるのを防ぐため、共沈前に少量のアスコルビン酸を加えた。共沈は、すべて 27°C で行ったが、その後、約1日間攪拌放置後、洗浄口過した。

得られた共沈体を乾燥後、様々な温度で仮焼、混合を繰返した。添加物は、珪素とカルシウムを選んだ。この理由は、低損失のフェライトを得るために、工業的によく利用されるからである。添加物を添加した材料は、一回仮焼後、エタノールを媒液としたボールミル混合する際、珪素はコロイダルシリカの形で、またカルシウムは硝酸カルシウムをエタノールにとかしたものを所定量加え、2日間混合後、蒸発乾固した。

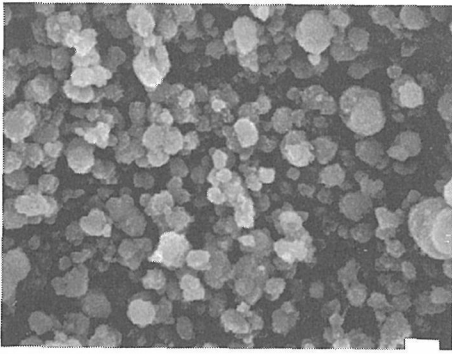
得られた粉体を、 $2\text{t}/\text{cm}^2$ の静水圧下でペレットに整形し、所定温度で24h空气中で焼結した。その後、試料を室温まで急冷した。これは、空气中の場合、急冷しないと、低温でヘマタイトが析出するからである。HIP処理は、あらかじめ空气中で予備焼結した試料について、Pt-Rh発熱体を用いたHIP炉で行った。

4.1.3 実験結果と考察

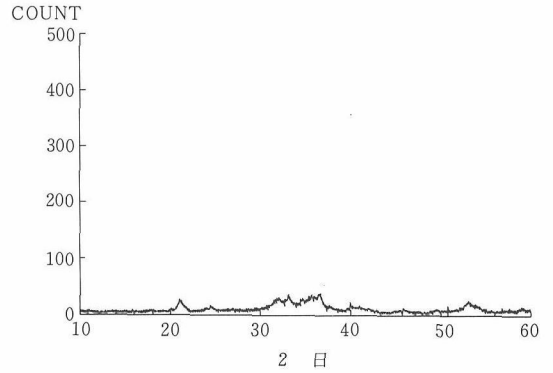
(1) 沈澱

上記のような沈澱方法をとった場合、図-1のような塩基性炭酸の球状沈澱を生じた。これらの沈澱は、図-2に示したように、X線的には結晶性の悪い非晶質に近いものであった。X線のピークは、現在まで報告されているような、水酸化物、オキシ水酸化物、炭酸塩等に該当する以外にも帰属不明のピークが数多く見られる。

焼結後の分析値を表2に示した。括弧内の値は出発溶液の組成であるが、ほぼ誤差範囲内で目的



図一 共沈乾燥物のSEM写真
(白いバーが1 μm)

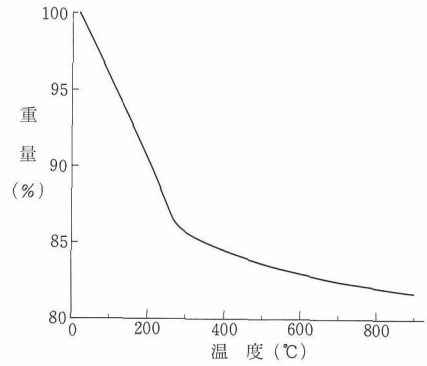


図二 共沈乾燥物の粉末X線回折

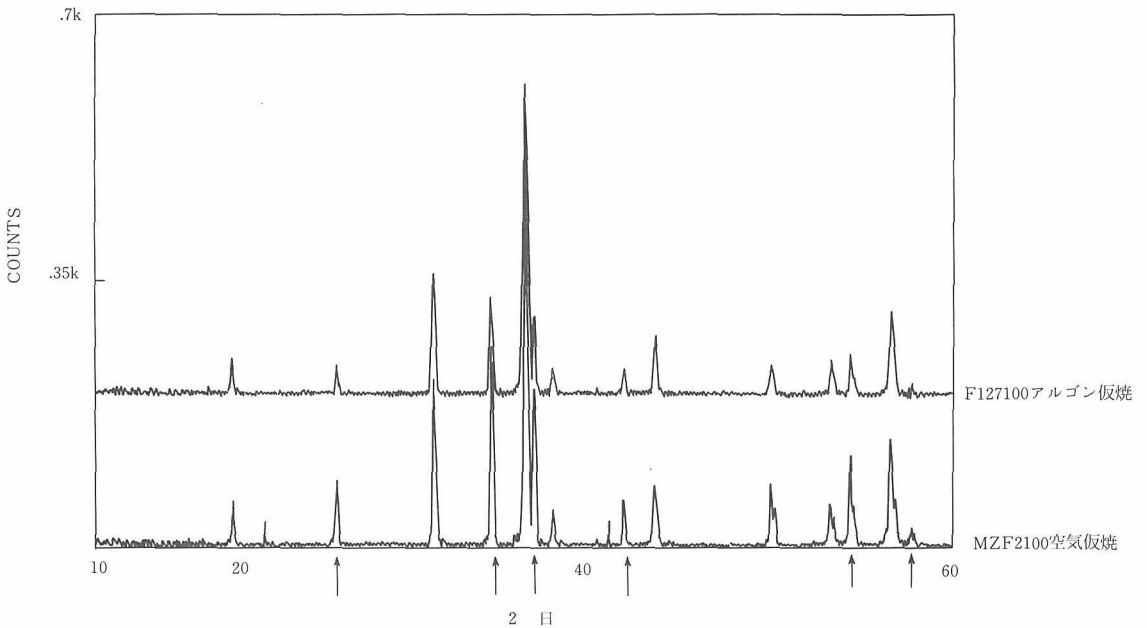
表一 無添加焼結体の組成

| | | | |
|--------------------------------|-------|------|--------|
| Fe ₂ O ₃ | 53.5 | mol% | (53.3) |
| MnO | 27.0 | mol% | (26.9) |
| ZnO | 19.5 | mol% | (19.8) |
| Si | 0.001 | wt% | |
| Ca | 0.001 | wt% | |

注：鉄は2価でも存在するがすべて3価であるとして計算した。



図三 共沈体の熱重量減少



図四 仮焼粉体の粉末X線回折パターン
(矢印がヘマタイトと思われるピーク)

の組成が得られている。さらに、この系の主な不純物であるカルシウムとケイ素の値も十数ppmと低い値をとっており、添加効果を調べる上で支障がない事が判明した。

上記共沈物の加熱した際の重量減少を図-3に示したが、400°Cでほぼ一定となるが800°Cでもやや減量が観測された。

(2) 仮焼条件

得られた共沈粉体試料について、空气中、あるいはアルゴンガス中で仮焼した。800°Cで仮焼した場合のX線回折図形を図-4に掲げたが、空气中、アルゴンガス中ともヘマタイトのピークが存在しており、反応が十分でない事をうかがわせる。しかしながら、アルゴン中ではかなりヘマタイトが少ない事から、空气中では若干平衡的に折出しているものも含まれていると思われる。この事実とともに、図-3に示したTGの結果から推定すると、分解とともに、鉄イオンは3価となり、徐々に過剰の鉄が反応しながら2価に変化するものと思われる。

次に最適仮焼温度を検討するため、空气中において種々の温度で仮焼した粉末の焼結を試みた。焼結は1200°C、12h空气中で行った。この結果が図-5であるが、仮焼温度が上昇するにつれ生嵩密度は大きくなり焼結性は向上する。約800°Cで焼結密度は極大に達し、その後、生嵩密度が大きくなるにもかかわらず、到達密度は悪くなる。この低

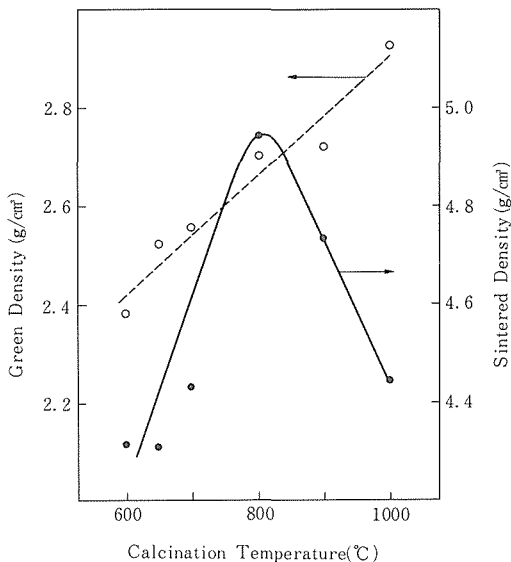


図-5 焼結密度・生嵩密度の仮焼温度依存性

下は高温仮焼物では仮焼の際に粒成長が著しく進行し、活性が失われるためと推定される。

(3) 粒成長・焼結におよぼす雰囲気・添加物の効果

共沈体をアルゴン中700°Cで仮焼し、ボールミル混合後、800°Cで再度仮焼、粉碎した。添加物は、このボールミル混合時に添加した。焼結密度は、鉄の2価の存在量が不明のため理論密度を算出する事はできないため、研磨面の空孔面積より求めた。グレインサイズは、エタノール-濃塩酸の混合液により化学研磨し、SEMまたは光学顕微鏡により求めた。1200°Cで焼結した試料のX線回折図形を図-6に示したが、完全にスピネル構造一相であった。このことは、光学顕微鏡を用いての研磨面観察でも同様であった。

無添加試料を1200°Cで焼結した場合、雰囲気密度・粒径に与える影響はまったく見出せなかった(表-3)。この共沈体試料においては、1200°Cでほぼ焼結は終了するが、それ以上の温度域では粒成長が著しい。また、この温度域においては、雰囲気の影響も強く現われる。1320°Cだけの熱処理だけでは、アルゴン雰囲気下でのグレインサイズは、空气中下のそれに比して半分以下となり、粒成長が押えられている。しかしながら、一度空气中で焼結した試料を、1320°Cで再びアルゴン雰囲気処理すると0.1mm以上の巨大なグレインを生ずる。これは、酸化雰囲気焼結した試料がやや還元雰囲気(10ppm程度の酸素圧)にさらされる事で、試料の一部酸素がぬけ粒成長が促進するものと推察される。以上のように、無添加のまま、温度スケジュール、雰囲気をコントロールする事で、10 μ ~260 μ までのグレインサイズのものを、焼結密度をかえる事なく得られる事が明らかとなった。

不純物添加効果をみるため、表-4の組成になるようにケイ素、カルシウムを単独、あるいは同時添加した。1200°Cの場合、少量添加試料では密度はやや低下しただけだが、粒成長が著しく押えられた。しかしながら、1320°C焼結では逆に少量添加したものが、無添加のものに比して倍ほどの大きさになった。これは、1200°C以上の温度でこの系に少量の液相が生じるためと思われる。

また大量添加の場合、焼結密度に影響したものはカルシウム添加の試料である。この場合、約90%

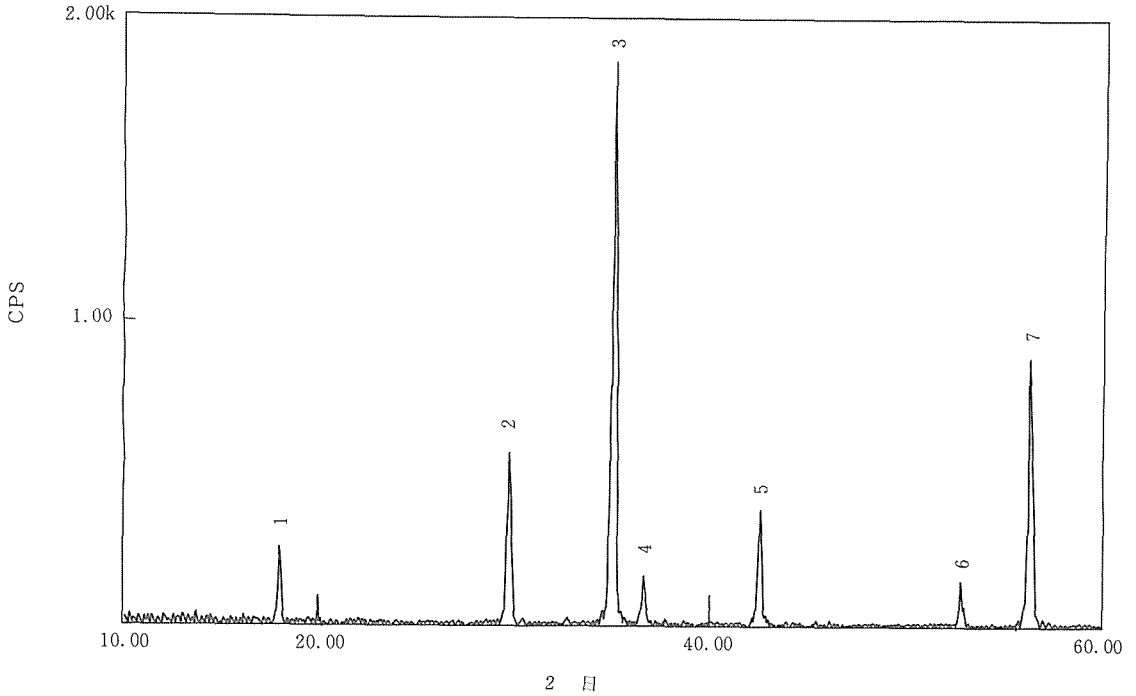


図-6 焼結体の粉末X線回折パターン

表-3 マンガン亜鉛フェライトの焼結におよぼす雰囲気の影響

| 試料番号 | 処理 (合計 12時間) | 相対密度 (%) | グレインサイズ (μm) |
|------|-----------------------------|----------|--------------|
| 3232 | 空気 (1,200°C) | 98.5 | 10 |
| 3236 | アルゴン (1,200°C) | 98.3 | 9 |
| 3234 | 空気 (1,320°C) | 98.0 | 60 |
| 3235 | アルゴン (1,320°C) | 98.9 | 26 |
| 3231 | 空気 (1,200°C)+アルゴン (1,320°C) | 98.8 | 120 |
| 3233 | 空気 (1,320°C)+アルゴン (1,320°C) | 98.7 | 260 |

表-4 燃焼・粒成長におよぼすCa, Siの影響

| 試料番号 (括弧内燃焼温度) | Ca(ppm) | Si(ppm) | 燃系体の 相対密度 (%) | グレインサイズ (μm) | 格子定数 (Å) | (844) の 半値幅 (μg) | |
|-------------------|---------|---------|------------------|-----------------|-------------|-----------------------|----------|
| 3232(1,200°C) | 20 | 20 | 98.5 | 10 | 8.4816 | 0.19 |) 無添加試料 |
| 3235(1,320°C) | 20 | 20 | 98.9 | 26 | — | — | |
| 3243(1,200°C) | 500 | 100 | 97.1 | 5 | 8.4821 | 0.24 |) 少量添加試料 |
| 3242(1,320°C) | 500 | 100 | 96.6 | 250 | — | — | |
| 4141(1,200°C) | 4,000 | 20 | 90.0 | 5 | 8.4898 | 0.29 |) 多量添加試料 |
| 4151(1,200°C) | 20 | 800 | 98.4 | 4 | 8.4820 | 0.24 | |
| 4161(1,200°C) | 4,000 | 800 | 98.4 | 22 | 8.4850 | 0.22 | |

の相対密度しかなく著しく焼結を阻害している。これは、粒界の性質よりも、粒内の性質が変化しただけのためと思われる。この事を明らかにするため、

粉末X線回折からの精密格子定数、及びひずみを観察するため(844)面の半値幅を測定した。この結果も表-4に示したが、カルシウム多量添加試

料のみ著しく格子定数が大きくなり、カルシウムが固溶している事が判明した。また、半値幅もカルシウム多量添加では大きくなっており、粒内の性質が著しく変化しているものと思われる。多量同時添加試料では、フェライト中からケイ素がカルシウムをとり込み、その変化が減じている事がわかる。

一方、粒成長に関しては、単独で加えた場合は少量添加と同程度のグレインサイズとなり、抑制効果がある。また同時添加試料では、粒成長が著しい。これは上記したように、ケイ素が多量のカルシウムをとり込む事で、若干の液相を生じたためと思われる。

以上の事を整理すると次のようになる。

- (a)少量・多量添加にかかわらず、液相量が少ない場合には不約物に粒成長抑制効果がある。
- (b)一度、液相が出はじめると著しく粒成長する。
- (c)焼結抑制効果はカルシウム添加試料のみ著しい。これは粒界よりもむしろ粒内の性質が変化したためと推定された。

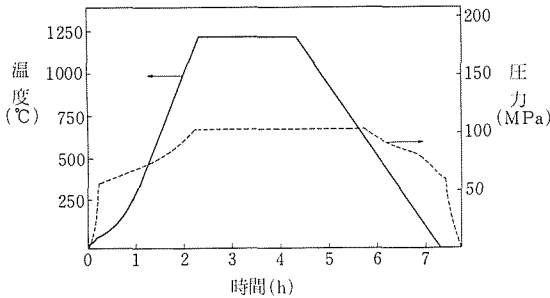


図-7 典型的なHIPスケジュール

(4) HIP処理

上記のように焼結した試料のHIP処理を試みた。図-7に典型的なHIPダイヤグラムを示した。また、処理前後の焼結密度、粒径等を表-5に示した。

表-5からうかがえるように、粒径が大きいとほとんどHIPの効果がない。このことを明確にするために、HIP前の粒径とHIP後の空孔率の減少量を図-8に示した。この原因は、粒界付近にある空孔のみ消滅するためである。すなわち、HIP前の粒径が小さい場合、その空孔は粒界に存在する

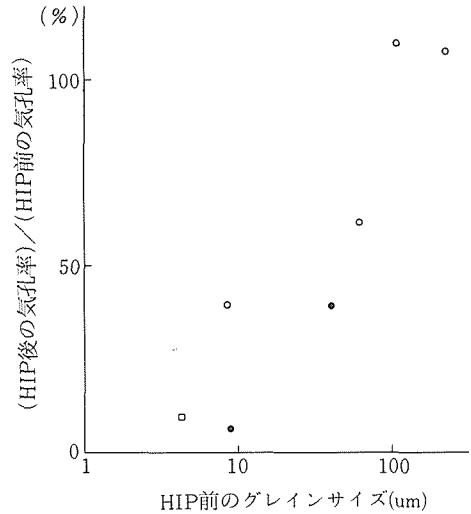


図-8 HIP後の気孔率に対するHIP前のグレインサイズの影響
 ○無添加, 1,200°C HIP処理
 ●無添加, 1,280°C HIP処理
 □少量添加, 1,280°C HIP処理

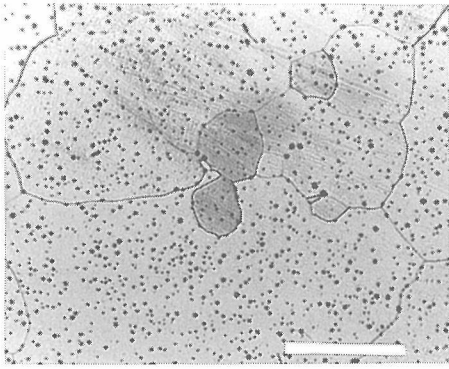
表-5 マンガン亜鉛フェライトのHIP処理

| サンプル番号 | HIP前の相対密度 (%) | HIP前のグレインサイズ (μm) | HIP(1,200 °C, 1,000 kg/cm ²)後の相対密度 (%) | HIP後のグレインサイズ (μm) |
|--------|---------------|-------------------|----------------------------------------------------|-------------------|
| 3231 | 98.8 | 120 | 98.6 | 123 |
| 3232 | 98.5 | 10 | 99.5 | 10 |
| 3233 | 98.7 | 260 | 98.7 | 210 |
| 3234 | 98.0 | 60 | 98.4 | 70 |
| 3235 | 98.9 | 26 | 99.6 | 35 |
| 3236 | 98.3 | 9 | 99.9 | 10(14) |
| 3242 | 96.6 | 250 | 95.3 | 330 |
| 3243 | 97.1 | 5 | 99.8 | 6(71) |

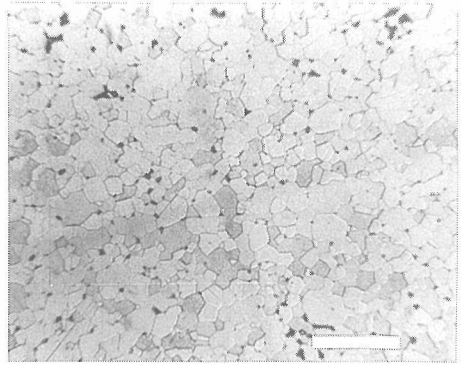
注1 サンプル番号は他の表の処理に対応している。

注2 HIP後のグレインサイズの括弧内の値は1,280°C 2,000kg/cm²での値

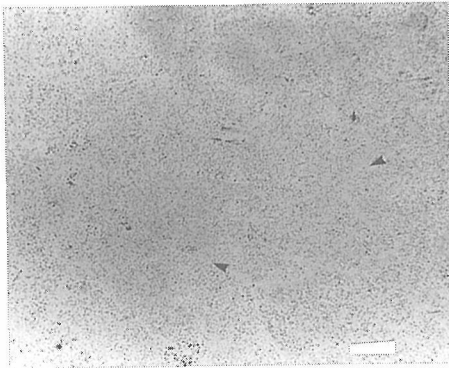
注3 99%以上の密度は、研磨時のチップングにより低めに出ている。



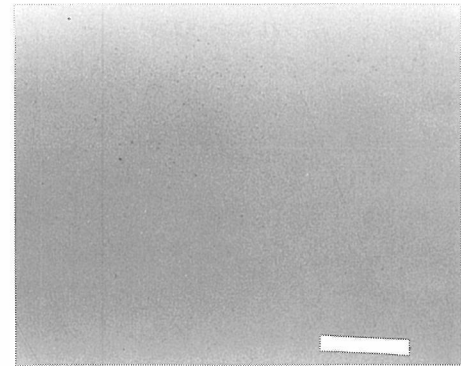
HIP前化学腐食面
(白バー=100 μ m)



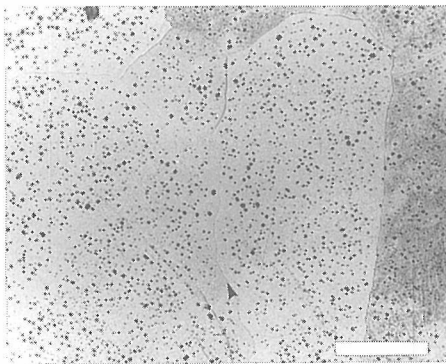
HIP前化学腐食面
(白バー=50 μ m)



HIP後鏡面
(白バー=200 μ m)

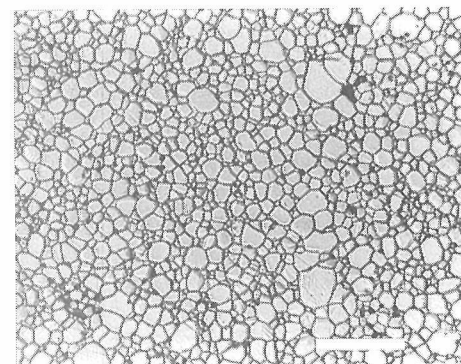


HIP後鏡面
(白バー=50 μ m)



HIP後化学腐食面
(白バー=100 μ m)

3242試料 (少量添加)



HIP後熱腐食面
(白バー=50 μ m)

3236試料 (無添加)

図-9 HIP前後における組織の光学顕微鏡写真
(矢印が気孔の消滅した粒界)

が、粒径が大きくなると粒内にほとんどが分布する。実際に図-9の写真にみるように、粒径の大きい場合、粒界にそっての空孔は減少しているが、内部の空孔は粒界までの拡散距離が長くなるため残存している。空孔の消滅した領域は粒界からおよそ 8μ 程度である。したがって 8μ 程度の粒径では、たとえ粒内に空孔が残存していたとしても空孔は完全に消滅する。この事は、図-8の結果ともよく一致している。

表-5に一部高温高压での結果を掲げたが、無添加でも若干の粒成長がみられた。この粒成長は常圧焼結と同様添加物を含むものに顕著であった。この事も若干の液相によると考えられる。なおXMAの分析によれば、実験の前後に優位性のある組成の変化はみられなかった。

以上HIPについて整理すると次のようになる。

- (a)約 10μ 以下のグレインサイズを持つ試料では、ほぼ100%の相対密度となった。
- (b) 1200°C CHIP処理の場合には、粒成長する事なく密度をあげる事ができた。しかしながら、 1280°C の処理では、粒成長が観測された。また、液相を形成すると思われる添加試料で、この粒成長は顕著であった。
- (c)HIP前後の組成の変化は認められなかった。

参考文献

- 1) Takada, pp. 3 in Ferrite, Edited by H. Watanabe, S. Iida, and M. Sugimoto. Centre for Academic Publications, Japan, 1981.
- 2) A. Goldman, A. M. Laing, J. Phys. (Paris) Collog. c1-297 (1977).
- 3) H. Robbins, pp. 7 in Ferrite, Edited by H. Watanabe, S. Iida, and M. Sugimoto. Centre for Academic Publications, Japan, 1981.

4.2 Zn_2TiO_4 の合成と焼結

4.2.1 緒言

ZnO を主成分とする化合物の多くは、 ZnO が蒸発するため高温で焼成しても緻密な焼結体が得られなかったり、化合物の組成が変化して単一相でなくなることがよく知られている^{1,2)}。 ZnO の蒸発を抑制するため、こうした化合物に対してはガス圧下での焼結が有効であろうと考えられる。また、一般に複酸化物は共沈法により合成すると反応が促進されたり、低い温度で緻密化が進行すること

が知られているが³⁾、 ZnO を主成分とする系では Zn がアンモニアと錯イオン $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^+$ を形成して溶解するため、共沈法による合成を行うには溶液中のpHを精密に制御しなければならない⁴⁾。我々は共沈法による合成に有機アルカリを使用すると良好な化合物が容易に合成できることを見出し⁵⁾、 ZnO を主成分とする化合物に対しても有機アルカリを使用すると共沈法により容易に合成でき、HIPによる焼結を組み合わせることで低温での合成・焼結が可能となると期待できる。本研究では、こうした化合物の典型例として Zn_2TiO_4 を取り上げ、共沈法による合成とHIPによる焼結を試みた。

4.2.2 実験

原料には市販の ZnO (白水化学 1号亜鉛華)を使用した。Ti成分としては市販のTi-イソプロポキシド(半井化学97%)を加水分解させた後濃硝酸に溶解させて作成した $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 、及び市販の TiCl_4 (関東化学 鹿特級)、 $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ (関東化学27%)の3種を使用した。混合溶液は ZnO を希硝酸に溶解させた後、所定比のTi成分を加えて作成した。次いでジエチルアミン水溶液(1:1)中に滴下した。洗浄は1時間1回行った。濃度は沈澱が生成した時点で Zn_2TiO_4 として 0.05mol/l とした。(図-10)

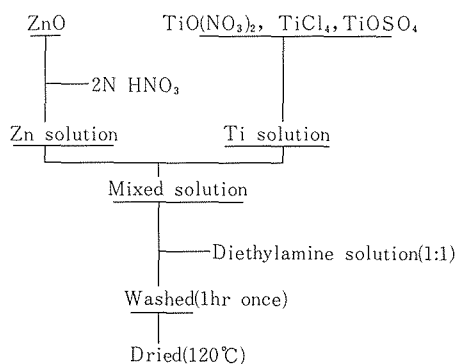


図-10 実験のフローダイアグラム

対照試料は ZnO と市販の TiO_2 (高純度化学99.9%)をボールミルで48時間混合して作成した。

試料の同定は理学電機X線装置($\text{Cu K}\alpha$)を使用した。粒度分布の測定はセイシン企業SKA-5000を使用した。

焼結は約 $12\text{mm}\phi \times 5\text{mm}$ の形状に 0.5ton/cm^2 で1次成型した後、静水圧下で 1.6ton/cm^2 で2次成型し

て行った。また、HIP処理は(株)神戸製鋼所製の熱間静水圧加圧装置を使用した。

4.2.3 結果と考察

(1) ZnO-TiO₂系化合物の合成

ZnO-TiO₂系にはZn₂TiO₄ (スピネル型構造)、ZnTiO₃(イルメナイト型構造)、及びZn₂Ti₃O₈ (規則化スピネル型構造) の3種の化合物が報告されている⁶⁾。そこで、Zn:Ti=2:1, 1:1及び2:3の混合比について共沈法による合成を行った。

得られた沈澱はZn:Ti=2:1の組成については口過性は良好であったが、Znの相対量が少なくなる程沈澱は細かく分散され口過し難くなり、Ti成分のみ(Ti(OH)₄)では口過による沈澱の回収はできなかった。一方、同じTi(OH)₄の沈澱でもアンモニア水を用いて作成すると白色ゲル状の沈澱になるが口過は容易である。これは、アンモニア水には沈澱を凝集させる性質があるため⁷⁾、有機アルカリでは凝集せず口過し難くするものと考えられる。

各組成の沈澱を空气中で600°C 2時間焼成した試料の粉末X線回析線を図-11に示す。なお、120°C乾燥物は組成比にかかわらずアモルファスであった。Zn:Ti=2:1では550°C以上の焼成によりZn₂TiO₄のスピネル相のピークを示した。

(図-11・a) 焼成温度を上昇させてもピークの形状はシャープにはなるが他の相は示さなかった。Zn:Ti=1:1では550°Cの焼成により規則格子線を伴うスピネル相のピークと、わずかではあるがイルメナイト型のZnTiO₃のピークを示した(図-11・b)。規則化スピネルからイルメナイトへの転移は非常に遅く、焼成温度を600°Cのまま焼成時間を48時間にしても、焼成時間を2時間とし800°Cで焼成しても規則化スピネルとイルメナイトのピーク強度の比は殆んど変らなかった。なお、800°Cで48時間焼成することによりイルメナイト単一相が得られた。また、1000°Cで2時間焼成したところ、Zn₂TiO₄とTiO₂ (ルチル) の混合相となった。

Zn:Ti=2:3では550°Cの焼成温度ではアモルファスであった。600°CではTi成分としてTiO(NO₃)₂あるいはTiCl₄を使用した場合はイルメナイトとルチルの混合相であった(図-11・c)。一方、TiOSO₄を使用した場合はイルメナイト、ル

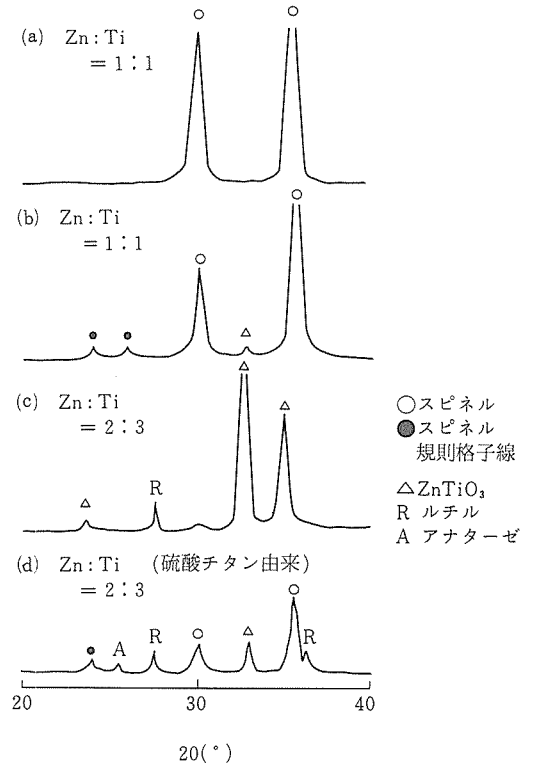


図-11 各組織の沈澱の600°C焼成物の粉末X線回析線図

チルの他に規則化スピネル及びアナターゼのピークも示した(図-11・d)。また、焼成温度、焼成時間を変化させても規則化スピネルZn₂Ti₃O₈の単一相は得られなかった。

以上の結果は久保らの報告⁴⁾とほぼ一致し、黒崎ら⁷⁾の結果(図-12)とはかなり異っている。黒

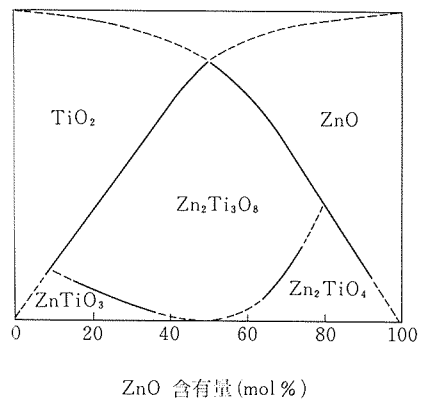


図-12 ZnO-TiO₂系共沈物質の550°C焼成物の生成相(黒崎ら⁷⁾による)

崎らは共沈体の合成に強酸性のZn, Tiの混合溶液中にアンモニア水を滴下し、亜鉛アンモニア錯イオンを形成しないpHで沈澱を回収しているが、この方法では先にTi(OH)₄の沈澱が折出してからZn(OH)₂が沈澱するため沈澱中でTi成分とZn成分が十分に混合されない可能性がある。今回の実験で容易に単一相となったZn₂Ti₃O₈の単一相が得られてないことから十分に混合されていないものと推定される。

従来までの研究によってZn₂Ti₃O₈の合成にはTiO₂としてはルチルでは合成できず、アナターゼを使用しないと得られないことが報告されており^{6,8)}、通常は低温で作成したTi(OH)₄を熱分解するとアナターゼ相になることが知られている⁹⁾ので、本実験では容易にZn₂Ti₃O₈が得られるものと想定していたが単一相は得られなかった。Zn:Ti=2:3の組成では焼成試料中でのTiO₂としてルチルが出現している。ZnはTiO₂のアナターゼからルチルへの転移を促進することから、本実験では共沈によりZnとTiが良く混合されているためルチルへの転移が低温で進行し、その結果Zn₂Ti₃O₈にならずZnTiO₃が生成するものと考えられる。アナターゼからルチルへの転移が非常に遅いTiOSO₄を使用した場合に限りTiO₂としてルチルの他にアナターゼが出現しており、ZnTiO₃の他にZn₂Ti₃O₈が生成するものもこの様な考え方で説明できる。

(2) ZnTiO₄の焼結

共沈法により得られた試料と固相法により得た試料について600~900°Cの各温度で空气中2時間仮焼して原料粉末を作成した。得られた粉末について光透過式粒度分布測定装置により粒度分布を調べた。図-13に粒度分布より求めた平均粒径の仮焼温度による変化を示す。共沈法による粉末ではいずれも粒径は小さく約0.5μmで、600~800°Cまでは変化がなく、900°Cでは増大し始めた。Ti原料としては硝酸塩、硫酸塩由来では差は認められず、塩化物由来ではすべての仮焼温度で硝酸塩、硫酸塩由来の粉末より粒径が大きかった。これはClによって仮焼段階で粒成長が促進されているもの¹⁰⁾と考えられる。一方、固相法により得た粉末は共沈法による粉末より粒径がかなり大きく、仮焼温度の上昇により急速に増大する。

粒度分布の典型例として共沈法により得た試料

(硝酸塩由来 仮焼温度800°C)の結果を図-14に、固相法により得た試料(仮焼温度900°C)の結果を図-15に示す。また、同一試料のTEM写真を図-16、図-18に、SEM写真を図-17、図-19に

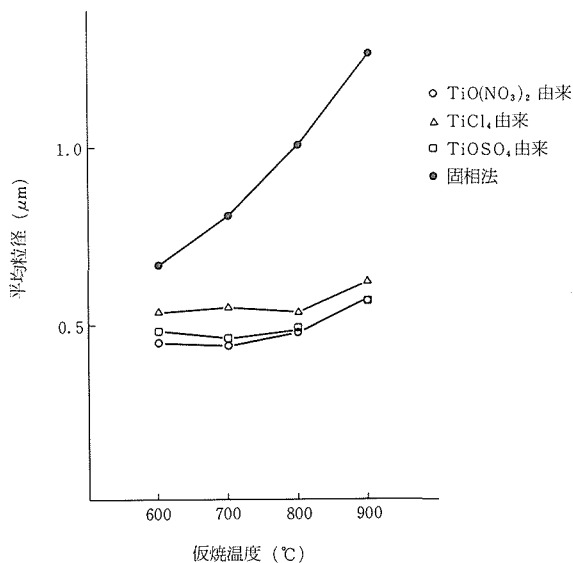


図-13 仮焼温度による平均粒径の変化

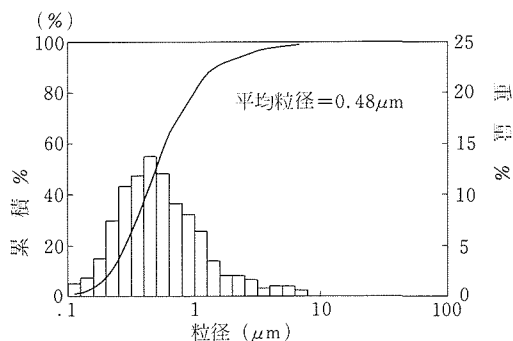


図-14 共沈法による粉末の粒度分布

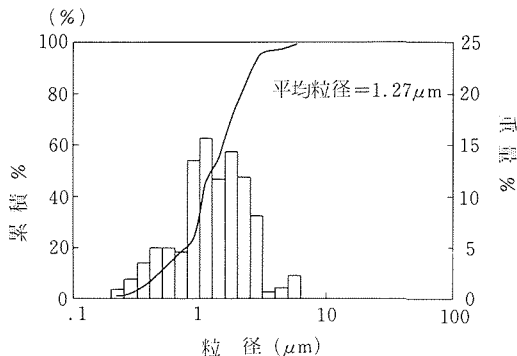
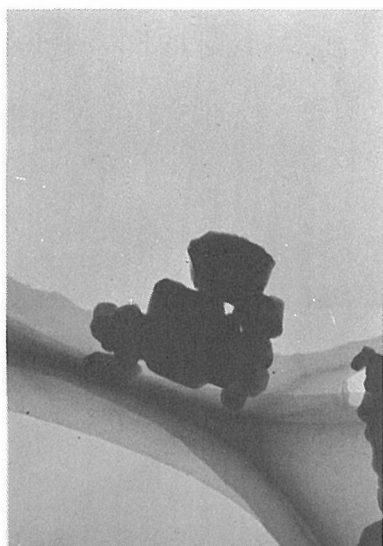
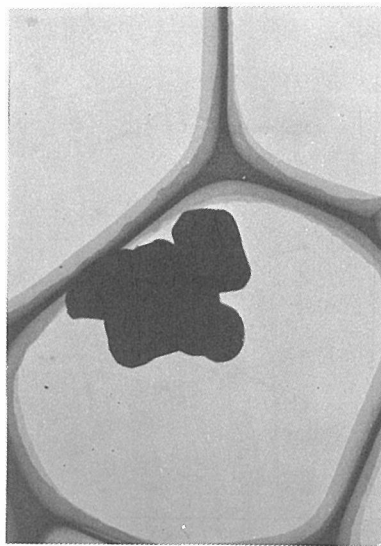


図-15 固相法による粉末の粒度分布



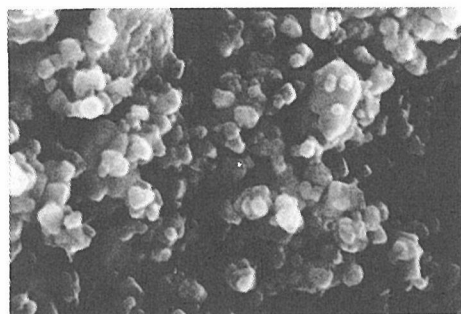
0.1 μm

図-16 共沈法による粉末のTEM写真



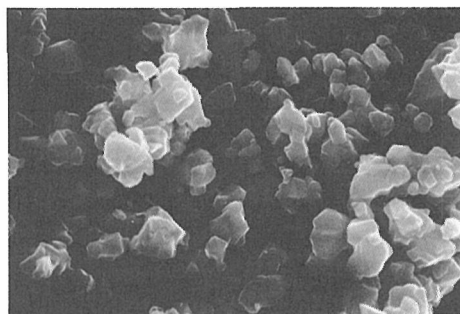
0.4 μm

図-18 固相法による試料のTEM写真



0.2 μm

図-17 共沈法による粉末のSEM写真



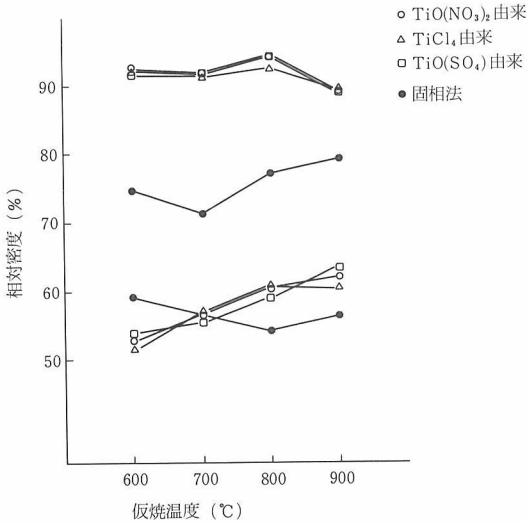
1.0 μm

図-19 固相法による粉末のSEM写真

示す。共沈法による試料の一次粒子の粒径はTEM及びSEM写真からおよそ $0.1\mu\text{m}$ 以下と推定され、水溶液から沈澱を作成したことに由来する $0.3\sim 0.4\mu\text{m}$ の凝集粒子となっていることがわかる。固相法の試料では強い凝集は認められないが、粒子そのものが大きく $1\mu\text{m}$ 程度の粒子であった。これは粒度分布による結果とよく一致している。

次いで、各温度で仮焼した粉末について酸素雰囲気中で2時間焼結させ、充填密度と焼結密度を調べた(図-20)。共沈法により得た粉末の充填密度はTi原料の由来の違いによる差は認められず、いずれも仮焼温度の上昇とともに大きくなり

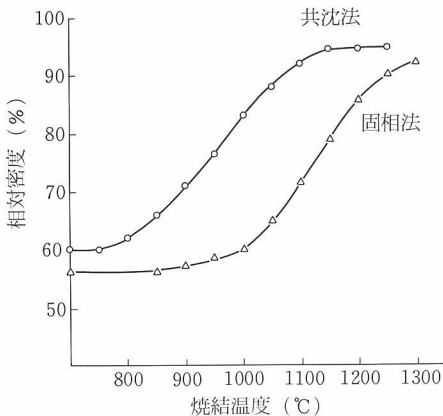
900°C で最大となった。焼結密度は 600°C という低温で仮焼した試料でも90%以上となり、仮焼温度の上昇とともに密度も増大し、 800°C で最大となり 900°C では密度は急速に低下した。 900°C で焼結密度が急速に低下するのは平均粒径が増大する(図-13)のに対応しており、この温度では既に粒成長・焼結が進んでいるためと考えられる。Ti原料の由来の違いによる差は硝酸塩由来、硫酸塩由来では差は認められず、塩化物由来の試料では、 800°C での焼結密度がわずかに小さかった。これは、その差が小さいことから系内に取り込まれたClによるものなのか実験誤差なのかは判定できな



図一20 仮焼粉末の充填密度と焼結密度

かった。一方、固相法により得られた粉末では充填密度は600°Cの時最大となり仮焼温度の上昇に対して低下して800°Cで最小となった。焼結密度は充填密度が最大の600°Cではなく900°Cの時に最大となった。これは600°CではZnOとTiO₂の反応は起っていないため焼結過程中に緻密化より固相反応が先行して¹¹⁾、900°Cの試材ではZn₂TiO₄単一相となっているため緻密化が進行することによるものと考えられる。

共沈法と固相法でそれぞれ最大の焼結密度を得た粉末（硝酸塩由来800°C仮焼，及び固相法900°C仮焼）を各温度で酸素雰囲気中2時間焼結を行っ



図一21 焼結温度による相対密度の変化

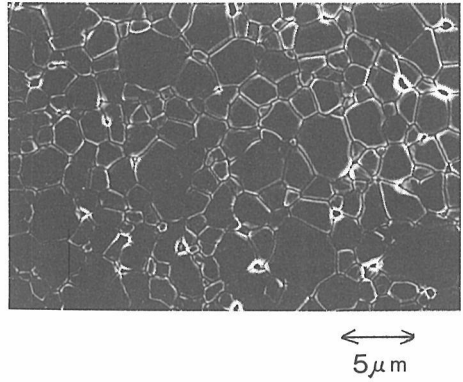
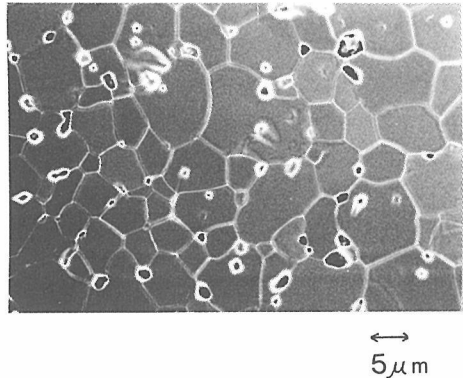


図22 共沈法による焼結体のSEM写真 (1,150°C10分間熱腐蝕)

た（図一21）。共沈法による試料では800°C付近から焼結が進行し始め、1150°Cでほぼ終了し約95%となった。固相法による試料では900°C付近から焼結が進行し始め1350°Cでほぼ終了し約95%となった。図一22，図一23にそれぞれ95%となった焼結体を10分間熱エッチングしたSEM写真を示した。



図一23 固相法による焼結体のSEM写真 (1,300°C10分間熱腐蝕)

粒径は共沈法で約2.8μm，固相法で約6.8μmであった。

(3) Zn₂TiO₄のHIP

共沈法により得られた試料についてHIP処理を行った。処理温度は1150°C，処理圧力は800~1500 kg/cm，圧力媒体にはArを用いた。代表的なHIPパターンを図一24に示す。HIPには室温である程度まで増圧した後，昇温させ所定の処理温度・圧力にした。

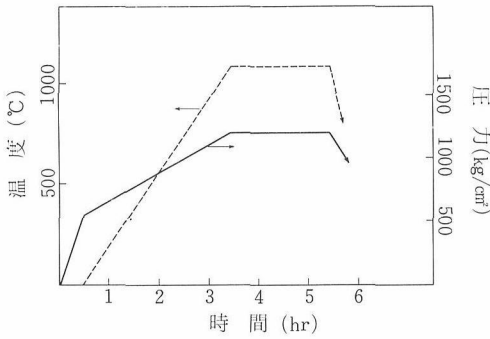


図-24 代表的HIPパターン

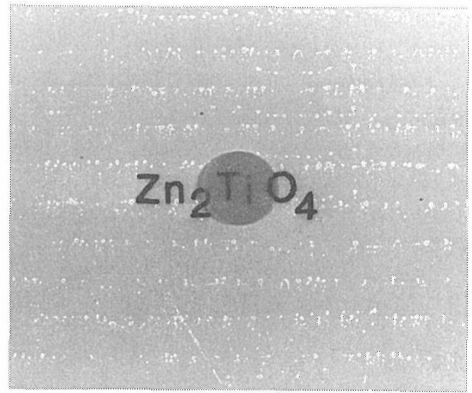


図-26 Zn_2TiO_4 の透明焼結体

HIP処理は1150°C焼結試料と800°C仮焼粉末を成型した試料についてカプセルを使用しないで行った。

焼結試料はHIPにより還元され黒色となり半導

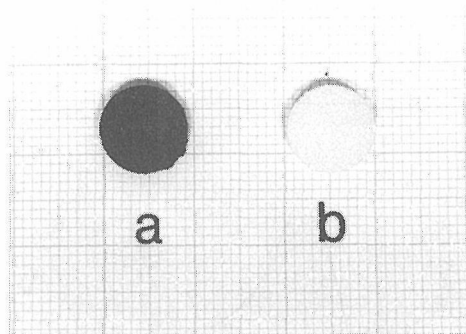


図-25 HIP後の焼結体(a. アニール前, b. アニール後)

性を示すようになる(図-25・a)。空气中で800°C 1時間アニールすると再酸化されて白色試料となる

(図-25・b)。HIP処理により緻密化は進行し処理圧力1200kg/cm²以上では透明な焼結体が得られた(図-26)。図-27に処理圧力と焼結密度の関係を示した。

一方仮焼のみの試料は十分に緻密化は進行せず、さらにアニールによってペレットの型状が損われた。これはアルゴン雰囲気での強い還元作用によるものと考えられる。

4.2.4 結論

Zn_2TiO_4 について共沈法により合成を行い、さらに焼結・HIPを行った。

1) 有機アルカリであるジエチルアミンを用いると容易に共沈法で合成ができ、 Zn_2TiO_4 は550°Cで

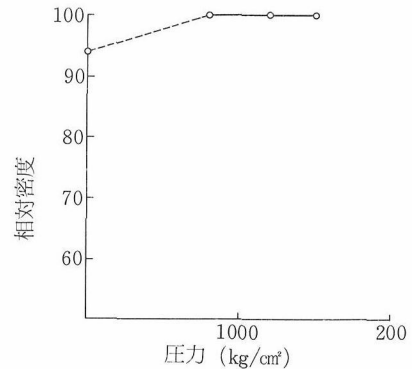


図-27 HIP圧力と相対密度(アルキメデス法による)

単一相が得られた。

2) 共沈法により得られた原料粉末はTi成分の由来にかかわらず平均粒径0.5μmと非常に細かく、かつ固相法により作成した原料粉末と比較して易焼結性であった。

3) 共沈法により得られた原料粉末を酸素雰囲気中で一次焼結した後、HIP処理することによって Zn_2TiO_4 の透明焼結体が得られた。

参考文献

- 1) 久保輝一郎他, 工化, **66**, 403-7 (1964)
- 2) S. B. Desu *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., **68** 546-51 (1985)
- 3) 宮内克己他, オプトセラミックスp.89(1984) 技報堂出版
- 4) 久保輝一郎他, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **11**, 197-209 (1965)
- 5) 渡辺明男他, 第 回窯業基礎討論会
- 6) S. F. Bartram *et al.*, J. Am. Ceram. Soc., **44**

- 493-499 (1961)
- 7) 黒崎章人他, 日化誌, 210-215 (1981)
- 8) A. I. Sheinkman *et al.*, Izv. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Mat., 13 1447-1450 (1977)
- 9) 無機材質研究所研究報告書, 第19号, p.56 (1979)
- 10) 池上隆康他, 窯協誌, 86, 97-101 (1978)
- 11) 水谷惟恭他, セラミックプロセッシング, p.159 (1985) 技報堂出版

4.3 MgOの粉末特性と焼結

4.3.1 緒言

出発母塩の化学種やその製造履歴によって、酸化物の焼結性が支配されることは衆知の事実である。酸化物の製造履歴は極めて複雑なので、その粉末特性もまた複雑に変化する。そして、酸化物の焼結性は一つの粉末特性で支配されることは少なく、複数の粉末特性に依存することが多い。それ故、活性粉末の作製は、これまで殆ど経験と勘に頼ることが多かった。酸化物の焼結性と粉末特性の関係が種々の角度から定量化されるならば、活性粉末作製法のメニューが表示できるのみならず、焼結性の難易メカニズムもまた解明できる可能性がある。原料粉末の一次粒子や二次粒子、結晶のバルクや表面、さらには微量不純物等を測定すると、それ等の特性はいずれも焼結性と直接関係で表される¹⁾。従って、一つの特性だけから焼結性との関係を結論づけることはできない。

塩基性炭酸塩由来のマグネシアでは、原料粉末の違いによって焼結密度に約15%、焼結温度に約450°Cもの差が現れる²⁾。このような焼結性の難易は、出発母塩の合成条件によってほぼ決定されてしまい、それ以後の製造工程制御や添加物利用等では殆ど改良することはできない。これと類似の現象は、他の酸化物でも認められる。それ故、マグネシアに就いて上記関係を明らかにすれば、それが普遍的なものになると考えられる。

このような観点から、出発母塩である塩基性炭酸マグネシウムの合成条件とその化学組成、不純物含有量および粒子形態を調べた。

4.3.2 実験

(1) 化学組成の分析

沈澱過程および熟成過程で得られた未乾燥の各種生成物について、X線回析により鉱物相および結晶度を測定した。代表的な生成物については、キレート法によってマグネシウム量、中和滴定法

によって炭酸ガス量を測定し、その化学組成を決定した。

(2) 不純物の分析

生成物に含まれる主要不純物については、ナトリウムは原子吸光法、塩素は吸光光度法（チオシオン酸水銀法）、カルシウムはICP法、珪素は発色法（ANS還元法）により分析した。また、生成物の粒子形態はSEMおよびTEMにより観察した。

(3) 焼結

出発母塩を、酸素雰囲気中400°Cで十分脱水した後500°Cで熱分解し、さらに900°Cで16時間仮焼した。この仮焼マグネシアを150kg/cm²で一次成形した後2 ton/cm²で二次成形し、約7φ×3mmのペレットを作製した。これを真空電気炉中10°C/minにて定速昇温し、1600°Cで2時間焼成した。グリーン密度および焼結密度はペレットの重量と寸法から求めた。

4.3.3 母塩の合成条件と焼結性

図-28および図-29には、それぞれ塩基性炭酸

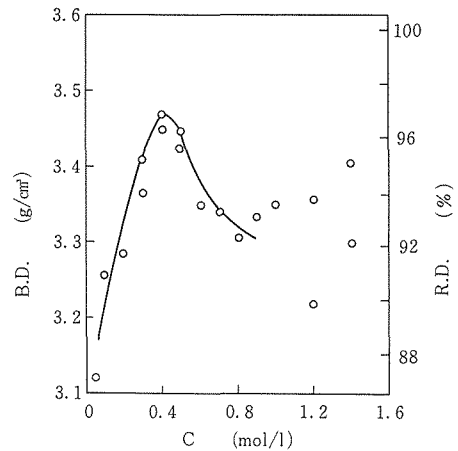


図-28 溶液の初濃度と焼結密度

マグネシウムを合成する際の、溶液の初濃度および熟成温度と焼結密度の関係を示す²⁾。溶液の初濃度が約0.4mol/lの場合、もっとも高い密度の焼結体を得られた。初濃度約0.4mol/lで得られた粉末の一次粒子および二次粒子のサイズは、それぞれD=420ÅおよびR=0.62μmであった。この変曲点より初濃度を著しく薄くしても濃くしても焼結密度は急激に低下した。変曲点より低濃度および高濃度で得られた仮焼物の場合、一次粒子のサ

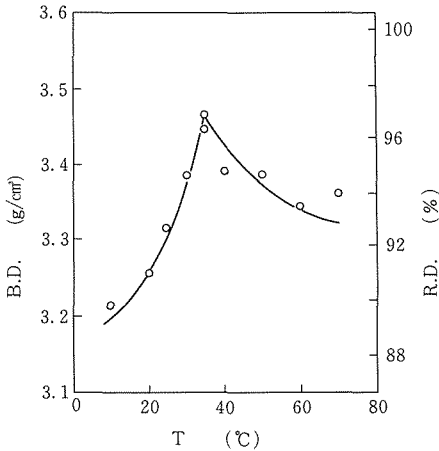


図-29 熟成温度と焼結密度

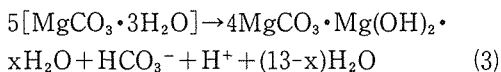
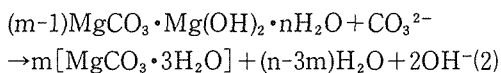
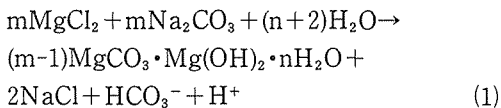
イズは変曲点の値よりそれぞれ約-10%および約+29%変化した。また、二次粒子のサイズは変曲点の値よりそれぞれ約+32%および約+64%変化した。

熟成温度が約35°Cの場合、もっとも高い密度の焼結体が得られた。熟成温度が約35°Cより低くても高くても焼結密度は急激に低下した。この場合も同様に、密度が高い焼結体は一次粒子のサイズ(D=360Å)および二次粒子のサイズ(R=0.56μm)が小さく、且つ不純物含有量(Na=32, Ca=68, Si=24ppm)が低かった。他の合成条件を変えた場合も、溶液の初濃度や熟成温度の場合と類似の傾向が認められた。

4.3.4 母塩の生成過程と化学組成

(1) 母塩の生成過程

塩基性炭酸マグネシウム (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O) は、塩化マグネシウム (MgCl₂) と炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) の水溶液反応から合成した。塩基性炭酸マグネシウム (以下、BC塩とする) は通常以下の3段階の反応過程を経て合成される³⁾。



ここに、x = 8, 5, 4である。(1)式はコロイド状沈澱の生成過程、(2)式は正炭酸マグネシウム

(MgCO₃·3H₂O)の生成過程、(3)式はBC塩の生成過程である。

このような複雑な沈澱生成過程は、(1)~(3)式から分かるように、母液のpH変化から追跡できる。その一例を図-30に示す。図-30のA領域はコロイド状沈澱の生成過程、B領域はコロイド状沈澱の溶解過程、C領域は正炭酸マグネシウム (以下、C塩とする) の生成過程、D領域はC塩の成長過程、E領域はC塩の溶解およびBC塩の生成過程、F領域はBC塩の成長過程に相当する。pH曲線は合成条件によって上下左右に変化するが、その基本的なパターンは変わらない。

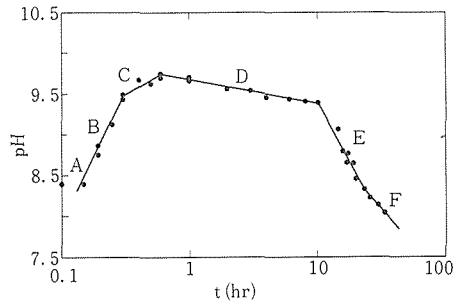
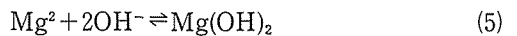
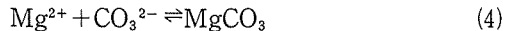


図-30 熟成時間と母液のpH

(2) C塩の沈澱過程

ソーダ灰法では、水溶液中において以下の2つの反応が競合している。



それ故、質量作用の法則から次の関係が導かれる。

$$\frac{[\text{MgCO}_3]}{[\text{Mg}(\text{OH})_2]} \propto \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{OH}^-]^2} \quad (6)$$

(6)式から分かるように、C塩の生成を容易にするには溶液の初濃度を濃くするか、または母液のpHを低くすることである。C塩の結晶度は、熟成時間や沈澱の化学組成を制御する上で重要である。

C塩の結晶度が高くなると、熟成時でのC塩の溶解速度が遅くなるため熟成時間を長くしなければならない。一方、C塩の結晶度が低くなると、沈澱中の不純物のレベルが高くなり、それがBC塩の純度に悪い影響を及ぼす。C塩の結晶度は溶液の初濃度、反応温度および母液のpH等に依存する。C塩の結晶度に対しては、溶液の初濃度の効果をもっとも大きい。

図-31(a)には、熟成時間が20時間の場合の、溶液の初濃度と生成物の化学組成の関係を示す。初

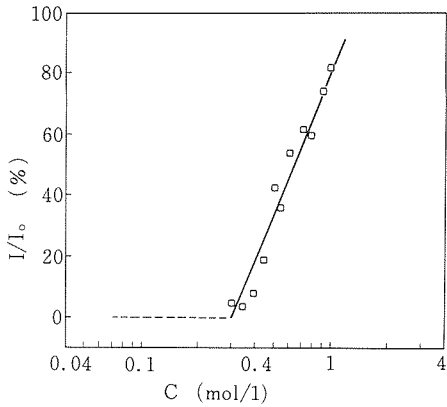


図-31(a) 溶液の初濃度と正炭酸マグネシウムの結晶度

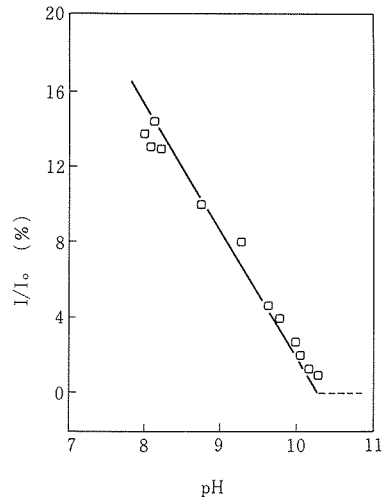


図-31(c) 母液のpHと正炭酸マグネシウムの結晶度

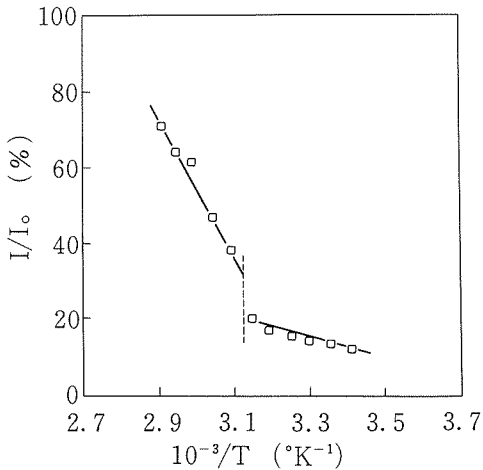


図-31(b) 熟成温度と正炭酸マグネシウムの結晶度

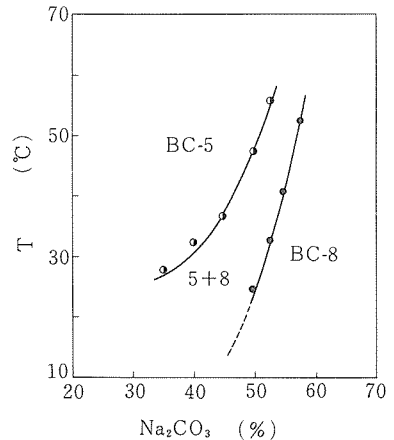


図-32 塩基性炭酸マグネシウムの種類と $[\text{Na}_2\text{CO}_3]/[\text{MgCl}_2]$ 混合割合および熟成温度の関係

濃度が約0.3mol/lにおいて、C塩の結晶度に変曲点が現れる。変曲点より低濃度領域になるとコロイド状沈澱が混入してくる。さらに、初濃度が約0.05mol/l以下の希薄溶液になると、コロイド状沈澱のみが得られる。一方、変曲点より高濃度領域になるとC塩のみが得られ溶液濃度が濃くなるほどC塩の結晶度が高くなる。さらに、約1.0mol/l以上の濃厚溶液になると、沈澱は著るしく不均一になる。

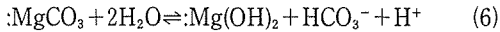
図-31(b)には、熟成時間が20時間の場合の、反応温度と生成物の化学組成の関係を示す。反応温度が約47°Cにおいて、C塩の結晶度に変曲点が現れる。変曲点より低温領域では、反応温度が高くなるほどC塩の結晶度が高くなるが、そのレベル

は極めて低い。一方変曲点より高温領域では、反応温度が高くなるほどC塩の結晶度が高くなるが、そのレベルは低温領域よりかなり高い。反応温度が約70°C以上になると、最初からBC塩が得られる。

図-31(c)には、熟成時間が20時間の場合の、母液のpHと生成物の化学組成の関係を示す。母液のpHが低くなるほどC塩の結晶度が高くなる。但し、通常変化する母液のpH範囲は、 $\text{pH} = (1/2) \cdot (\text{pk}_1 + \text{pk}_2) = 8.3$ および $\text{pH} = \text{pk}_2 = 10.3$ である。母液のpHが10.3に近付くと、コロイド状沈澱が混入してくる。

(3) BC塩の熟成過程

C塩を含む水溶液中では次の平衡が成立している。



それ故、質量作用の法則から次の関係が導かれる。

$$[:\text{Mg}(\text{OH})_2] / [:\text{MgCO}_3] \propto 1 / [\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] \quad (7)$$

(7)式から分かるように、BC塩の生成速度を速くするには水溶液中の重炭酸イオン濃度または炭酸イオン濃度を低くし、pHを高くすることである。(3)式によれば、C塩を構成する1/5の炭酸イオンが母液中の水酸イオンと交換反応することによってBC-4塩が生成することになる。BC塩には結晶水の数(X)が異なる3種類の化合物がある。即ち、8水塩(4MgCO₃·Mg(OH)₂·8H₂O)、5水塩(4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O)、4水塩(4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O)である。BC塩の化学組成は、不純物の濃度制御や洗浄効果上重要である。

図-32には、BC-8塩およびBC-5塩の生成条件を示す。BC-8塩は炭酸ナトリウムの比率が高く(pHが高い)、温度が低い領域で得られる。一方、BC-5塩の生成条件は炭酸ナトリウムの比率が小さく(pHが低い)、熟成温度が高い領域で得られる。しかし、BC-8塩およびBC-5塩の生成領域はかなり重複している。熟成温度または乾燥温度を約70°C以上に高くすると、BC-8塩やBC-5塩がすべてBC-4塩に変化してしまう。

C塩の溶解速度およびBC塩の生成速度は、溶液

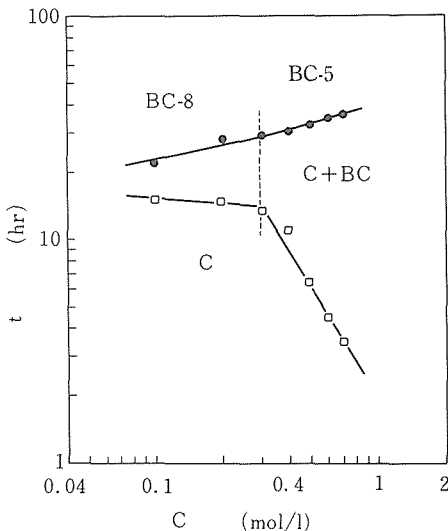


図-33(a) 沈澱物の種類と溶液の初濃度および熟成時間の関係

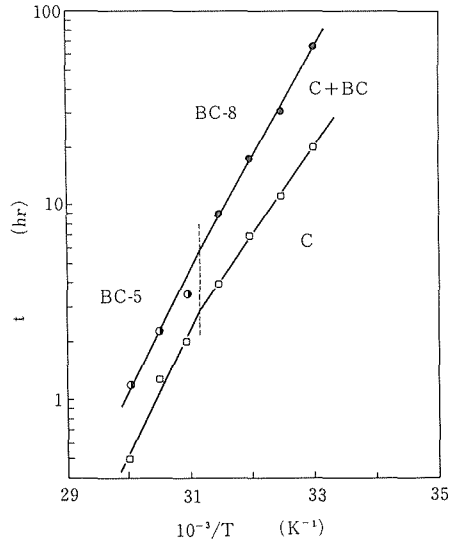


図-33(b) 沈澱物の種類と熟成温度および熟成時間の関係

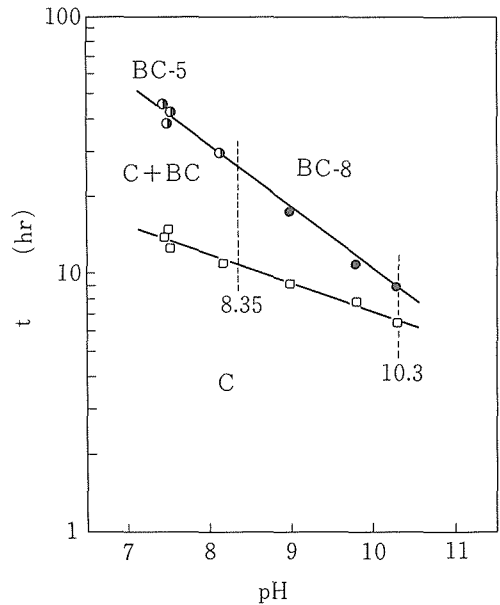


図-33(c) 沈澱物の種類と母液のpHおよび熟成時間の関係

の初濃度またはC塩の濃度、熟成温度、母液のpH等に依存する。図-33(a)および図-33(b)には、それぞれ溶液の初濃度および熟成温度とC塩の溶解速度およびBC塩の生成速度の関係を示す。C塩の場合と同様、溶液の初濃度0.3mol/lおよび熟成温度47°Cにおいて、それぞれC塩の溶解速度およびBC塩の生成速度に変曲点が現れる。溶液の初濃度が濃くなるとC塩の溶解速度は遅くなり、BC塩の

生成速度は逆に速くなる。それ故、熟成の律速段階はC塩の溶解速度である。母液を新しい水に交換すると、C塩の溶解速度およびBC塩の生成速度はともに著しく速くなる。熟成温度が高くなると、C塩の溶解速度およびBC塩の生成速度はともに速くなる。また、母液のpHが高くなっても、C塩の溶解速度およびC塩の生成速度がともに速くなる。

図-34には、熟成時間が20時間の場合の、C塩

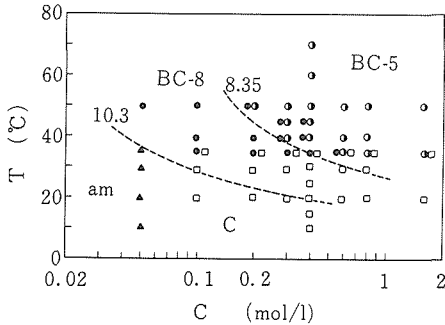


図-34 溶液の初濃度および熟成温度と沈澱物の生成ダイアグラム

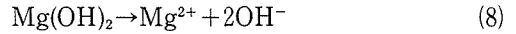
およびBC塩の生成ダイアグラムである。熟成時間を20時間より短縮すると、C塩の生成領域が高温方向へ広がり、コロイド状沈澱の生成領域が高濃度方向へ幾分広がる。一方、熟成時間を20時間より長くすると、BC-塩の生成領域が5°C程度低温方向へ広がる。また、熟成温度を幾分低くして熟成時間を長くすると、BC-8の生成領域が右上方向へ広くなり、BC-5に生成領域が狭くなる。従って、熟成温度と熟成時間を変化させることによって、各種生成物の混合比率を大幅に変化させることが可能である。

(4) 沈澱の洗浄過程

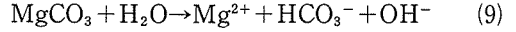
沈澱の洗浄は、残留不純物の除去および生成物の化学組成や粒子形態を制御する上で重要である。洗浄前のBC塩中には、通常副生成物(NaCl)と幾らかのC塩が残存している。副生成物の除去は、通常4回程度の洗浄回数で十分である。一方、C塩の溶解度(0.13g/100g-H₂O)はBC塩(0.025g/100g-H₂O)より約5倍大きいので、BC塩の収率を低下させることなく除去することが可能である。

沈澱物を含む溶液をデカンテーションすると、母液中に存在する重炭酸イオンと水素イオンが除

去される。これに洗浄水を加えると、溶液中において次のような加水分解反応が起こる。



洗浄回数が多くなると母液の比率が急速に小さくなるため、母液のpHもまた急速に上昇する。そして最終的に、pHは一定値(pH=10.6~10.7)に到達する。C塩が残存している場合には、さらに次の反応が加わる。



その結果、pHは幾分緩やかに上昇し、幾分低いpH値(pH=10.3~10.4)で飽和する。そして、C塩が完全に溶解した後pHが上昇して一定値(pH=10.6~10.7)になる。従って、洗浄回数は熟成条件、つまりC塩の残存量に応じて変化させなければならない。例えば、熟成温度が35°Cの場合、熟成時間を20時間にすると洗浄回数は約13回も必要であるが、熟成時間を30時間にすると約6回で十分である。

(5) ケーキの乾燥過程

洗浄後の沈澱は十分水を含んだケーキなので、乾燥過程において急速に熟成が進行する。従って、C塩を含んだ沈澱や複数のBC塩からなる沈澱でも、乾燥後にはすべてBC-4塩に変化してしまう。

4.3.5 母塩の精製

(1) C塩とBC塩における不純物

熟成過程では、C塩の炭酸イオンが母液の水酸イオンと交換反応する。この陰イオン交換反応では、結晶格子の一部イオンが固相のまま置換されるのではなく、C塩の結晶格子が崩壊してBC塩の結晶格子が新しく形成される。それにも拘らず、BC塩中の不純物は間接的にC塩中の不純物の影響を受けている。

不純物濃度は、C塩の生成速度、BC塩の化学組成および生成速度等に依存する。C塩およびBC塩における不純物濃度は、熟成温度と不純物の関係を示した図-35から分かる^{4,5)}。つまり、変曲点より低温領域ではC塩が得られ、高温領域ではBC塩が得られるからである。図-35には、C塩およびBC塩における不純物濃度を示す。C塩中にはBC塩より塩素や珪素が多く、ナトリウムやカルシウムが少ない。一方、BC塩中には逆にC塩よりナトリウムやカルシウムが多く、塩素や珪素が少ない。これらの事実は、陰イオン交換反応によって塩素や珪素が除去されるが、逆にナトリウムやカルシ

ウムがBC塩中へ取込まれることを示唆している。ナトリウムやカルシウムは水溶液中において陽イオンとして存在するが、塩素や珪素（メタ珪酸イオン）は陰イオンとして存在する。従って、C塩には陰イオン不純物を、またBC塩中には陽イオン不純物を取込む性質があると考えられる。従って、陽イオン不純物と陰イオン不純物除去は、それぞれ別のプロセスを利用しなければならない。

(2) C塩中の不純物

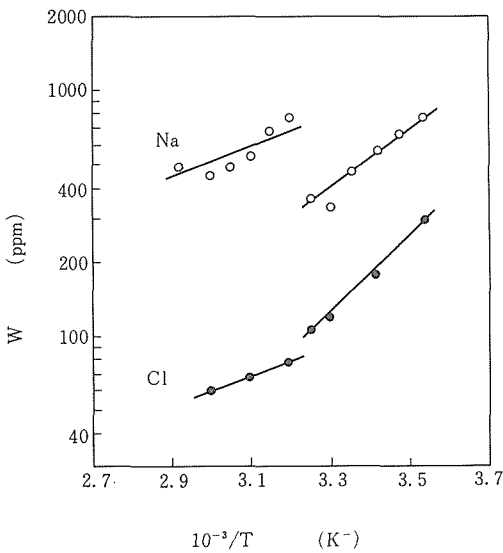
図-35(a)および図-35(b)から分かるように、反応温度が高くなるとC塩中のナトリウムやカルシウムあるいは塩素は減少するが、珪素だけは逆に増加する傾向を示す。一般に不純物の吸蔵は沈澱の生成速度に比例し、不純物の吸着は温度に逆比

例する。それ故、ナトリウム、カルシウムおよび塩素は、温度依存性が負なので、C塩の表面に吸着している可能性がある。

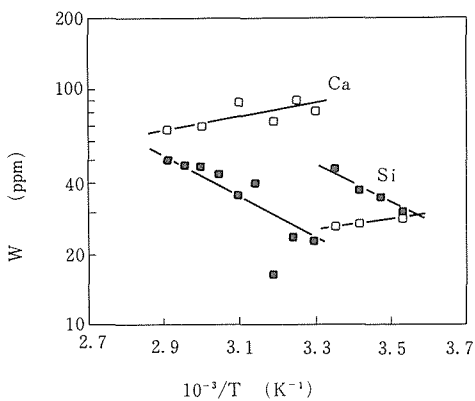
(3) BC塩中の不純物

BC塩でもC塩と同じように、珪素だけは熟成温度が高くなると減少する傾向がある。従って、珪素以外の不純物はBC塩の表面に吸着している可能性がある。一方、珪素の温度依存性は正なので、BC塩に吸蔵していると考えられる。この場合、珪素は恐らくゲルとして吸蔵しているのであろう。

図-36(a)および図-36(b)には、溶液の初濃度と

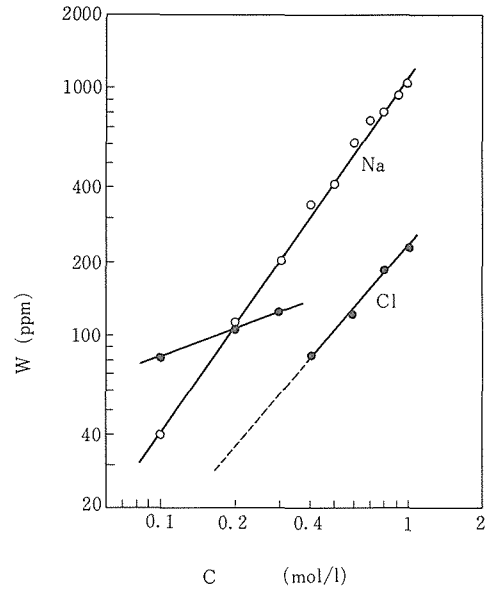


(a) Na, Cl

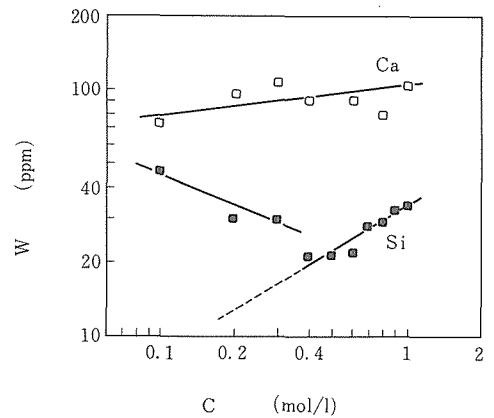


(b) Ca, Si

図-35 熟成温度と不純物



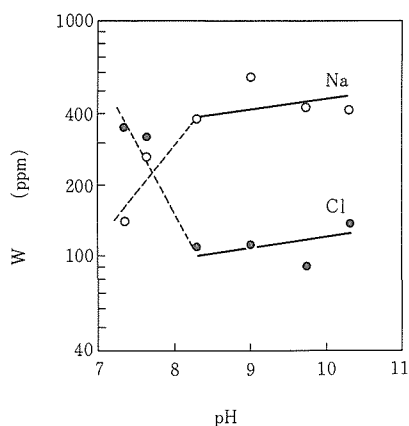
(a) Na, Cl



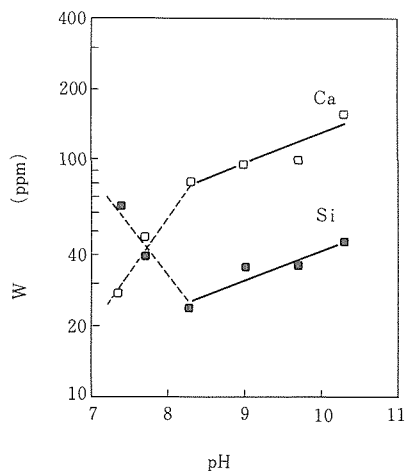
(b) Ca, Si

図-36 溶液の初濃度と不純物

不純物の関係を示す。溶液の初濃度約0.3mol/lにおいて変曲点が現れる。変曲点より低濃度領域では、塩素や珪素が多くなる。これらの不純物は多分コロイド状沈澱に吸着しているのであろう。変曲点より高濃度領域では、溶液の初濃度が濃くなるといづれの不純物も増加する傾向を示す。沈澱の生成速度は初濃度に比例するので、不純物はBC塩に吸蔵している可能性がある。不純物の混入を避けるためには、一般に濃度が希薄にされる。しかし、溶液の初濃度をあまり希薄にすると、コロイド状沈澱が混入するのみならず、陰イオン不純物が大量取込まれる。それ故、溶液の初濃度を0.3 mol/l以下にはしてはならない。



(a) Na, Cl



(b) Ca, Si

図-37 母液のpHと不純物

図-37(a)および図-37(b)には、母液のpHと不純

物の関係を示す。母液のpH約8.3において変曲点が現れる。変曲点より高いpH領域では、過剰の水酸イオンがBC塩表面のマグネシウム・イオンに引き付けられ、その外側にはカウンターイオンとしてナトリウム・イオン層が形成される。それ故、pHが高くなるほどBC塩に吸着するナトリウムが多くなる。カルシウムはナトリウムよりpH依存性が遙かに大きい。これは、カルシウムの電荷の数が多く、イオン半径が小さいからであろう。変曲点より低いpH領域では、陰イオン交換反応が極めて遅くなるので、C塩が残存する。そのため、不純物はpHの影響より残存C塩の影響を強く受ける。それ故、pHが低くなるほど塩素や珪素が増加し、ナトリウムやカルシウムが減少する。

(4) ナトリウムの除去

ソーダ灰法では、副生成物として塩化ナトリウムが大量生成する。副生成物が全て塩化ナトリウム分子として沈澱中に取込まれるならば $[Na]/[Cl] = 1$ になり、ナトリウム・イオンとして取り込まれるならば $[Na]/[Cl] \neq 1$ になる筈である。実験結果によれば、 $[Na]/[Cl] > 1$ である。従って、大部分がイオンとして選択的に沈澱中に取込まれていることになる。ナトリウムの吸着係数は極めて小さい ($D = 1.92 \times 10^{-4}$, at $35^\circ C$) が、母液中における濃度が大きいので、沈澱中に取込まれる量もまた多くなる。

沈澱物に付着した副生成物は約4~5回の洗浄によってほぼ完全に除去される。しかし、沈澱中に一旦取込まれたナトリウムは、洗浄によって除去することは難しい。ナトリウムを減らすには、3つの方法がある。第1の方法は熟成温度を変曲点近くにすること、第2の方法は熟成時における母液中の濃度レベルを低下させること、そして第3の方法は反応時における溶液の滴下速度を遅くすることである。溶液の滴下速度(V)とBC塩中のナトリウム量(W)の間には、次の実験式が得られた。

$$W = 2.5 \times 10^3 V^2 \quad (10)$$

合成条件の中で、滴下速度を遅くすることがナトリウム量の減少に最も効果的である。しかし、それを約80ml/min以下にすると、沈澱初期と後期の生成物が異なるために不均一な母塩になる。

(5) カルシウムの除去

沈澱物中のカルシウム濃度 ($[Ca]_p/[Mg]_p$) と母液中のカルシウム濃度 ($[Ca] - [Ca]_p)/[Mg]$

$-[Mg]_p$)の関係は、以下に示すBerthelot-Nernst均一分配則の式で表される。

$$[Ca]_p/[Mg]_p = 0.6([Ca] - [Ca]_p)/([Mg] - [Mg]_p) \quad (11)$$

このことは、 Ca^{2+} イオンがBC塩と混晶を形成しており、沈澱の表面から内部まで均一な化学組成であることを示唆している。カルシウムはBC塩中に固溶するので、陰イオン交換反応を利用して除去することはできない。最も好ましい方法は、熟成時における母液中の濃度レベルを低下させることである。

(6) 珪素の除去

沈澱物中の珪素濃度 ($[Si]_p$) と母液中の全珪素濃度 ($[Si]$) の関係は、以下の式で表される。

$$[Si]_p/[Mg]_p = 0.8([Si]/[Mg]) \quad (12)$$

このことは、珪素がBC塩の表面で吸着していることを示唆している。吸着種は多分メタ珪酸イオン (SiO_3^{2-} , $H_2SiO_4^{2-}$) またはゲルであろう。珪素の除去には、陰イオン交換反応を利用する方法がもっとも有効である。

4.3.6 母塩の粒子形態

C塩は柱状結晶である。そのサイズは長軸が約30~80 μm 、短軸が約3~10 μm であるが、合成条件によって変化する。母液のpHが低い場合や反応温度の高い場合には、大きな柱状結晶が放射状に発達したFlocusとなる。一方、母液のpHが高い場合や反応温度が低い場合には、小さな柱状結晶が多数集合してハウスカード状のFlocusとなる。

熟成過程では、C塩の柱面から徐々に溶解が始まる。それと同時に、柱面に垂直方向へ極めて薄い板状結晶が多数成長してくる。そのサイズは直径が約2~10 μm 、厚さが約0.03~0.06 μm であるが、合成条件によって変化する。C塩が溶解して全部BC塩になっても、BC塩のFlocusの外形はC塩のFlocusの外形に類似している。

BC塩を洗浄すると、Flocusの強度によって壊れる様子が異なる。ハウスカード状Flocusは洗浄しても大きく壊れない。しかし、小さな欠片が内部に詰まるために洗浄回数が多くなると急速に洗浄効果が低下する。放射状Flocusは洗浄によって壊れるものと、壊れないものがある。前者は母液のpHが比較的高い場合に得られる。洗浄回数が多くなると、壊れた板状結晶が海苔状に積重なるために洗浄効果が著しく低下する。一方、後者は母液

のpHが低い場合に得られる。洗浄回数が多くなると、幾つかのブロックに壊れるために洗浄効果に殆ど影響がない。

4.3.7 結 論

(1) C塩およびBC塩の生成範囲

ソーダ灰法において、C塩・BC-8塩・BC-5塩・BC-4塩の生成範囲を明らかにした。上記マグネシウム塩の生成範囲は熟成時間依存性があるので、非平衡なものである。従って、その境界領域では複数のマグネシウム塩が共存する。しかし、乾燥過程においてマグネシウム塩はすべてBC-4塩に変化してしまう。それ故、乾燥試料を使って組成分析・X線回析・SEM等から製造履歴の違いを解析することは難しい。

(2) 母塩の精製

母塩の合成条件と主要な残留不純物の関係を明らかにした。この結果を基にして、合成条件を厳密に制御することにより、99.99%程度の高純度マグネシア粉末の作製法を確立した^{7,8)}。

(3) 焼結

BC塩の合成条件を厳密に制御することによって、真空中1300°Cで半透明の焼結体 ($\rho/\rho_0 = 97.5 \sim 98.5\%$) を得ることができた。洗浄が不十分な母塩は不純物濃度が高く、粒子形態が不均一になる。このような母塩の仮焼物は難焼結性である。C塩の混入した仮焼物もまた例外なく難焼結性になる。易焼結性粉末は、一次粒子および二次粒子のサイズが小さく、不純物濃度の低いことが多い。しかし、すべての粉末がこの条件を満たしている訳ではない。

予備実験によれば、粉末特性、バルクの特性、表面特性、残留不純物等の性質と焼結性とは、いずれの場合も直線関係で表されることが多い。それ故、測定した一つの性質がたまたま焼結性と直線関係にあるからと言って、その性質のみが焼結性を支配すると結論づけることには問題がある。

参 考 文 献

- 1) 松田伸一, "超微粒子の実用化技術". p.96 (1984) シー・エム・シー
- 2) 松田伸一, 池上隆康, 守吉佑介, 白寄信一, 窯協年会, (1984)
- 3) 松田伸一, 日本学術振興会, 高温セラミック材料第124委員会, (1984)
- 4) 松田伸一, 池上隆康, 小浜弘之, 石膏と石灰, No.202,

142 (1986)

- 5) 松田伸一, 小浜弘之, 池末明生, 小林美智子, 白壽信一, 石膏と石灰, No.209, 199 (1987)
- 6) 松田伸一, 堤正幸, 池上隆康, 石膏石灰年会, (1986)
- 7) 松田伸一, 特願 昭57-41,944 (1982)
- 8) 松田伸一, 池上隆康, 白壽信一, 小浜弘之, 特願 昭59-13,040 (1984)

4.4 粒子の異方性と充填性

4.4.1 緒言

成形体のグリーン密度は、微構造の均一性や寸法精度等に関連して極めて重要である。球形粒子の充填性に関しては数多くの研究があるが、異方性の粒子に対しては殆ど研究されていない。しかし、実際得られる粉末粒子は、特殊な合成法でないかぎり自形を示す。例えば、MgOは立方体粒子であり、ZnOは針状粒子である。通常の成形法では、これ等の粉末粒子は理論密度の50%程度しか充填しない。この主原因は勿論微粒子の付着性であるが、形状の影響も無視できないように思われる。また、これ等の粒子の充填には、球形粒子とは異なり、回りや回転運動に対して粒子の異方性を考慮する必要があるであろう。このような観点から、粒子の異方性と充填性の関係を検討した。

4.4.2 実験

粒子の材料には、真鍮、アルミニウム、パイレックスガラス等を用いた。粒子は均一サイズで200 μm 以上とし、寸法精度を $\pm 1 \sim 2\%$ 以内とした。その形状は、立方体を基準にして、アスペクト比の異なる粒子を使用した。粒子数は、2200~4000個とした。見掛け密度の精度は、 $\pm 0.5\%$ である。容器の材料にはガラスを用い、その形状は円筒とした。容器のサイズが小さいと壁効果¹⁾が大きくなるので、予備実験を基にして $2R/l=10$ および $H/l=12$ とした。

形状は、粒子の長さ(l)、幅(w)、厚さ(h)から、伸長度(l/w)および扁平度(w/h)で表した。例えば、立方体は $l = w = h$ 、柱状粒子は $l > w = h$ 、板状粒子は $l = w > h$ 、短冊状粒子は $l > w > h$ で表される。

4.4.3 結果と考察

図-38及び図-39には、それぞれ柱状粒子の伸長度および板状粒子の扁平度と見掛け密度の関係を示す^{2,3)}。立方体の見掛け密度は約63.0%であっ

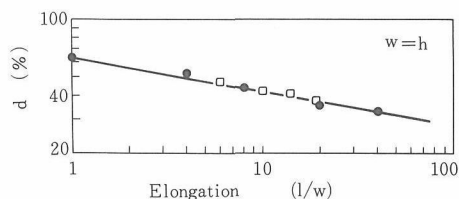


図-38 伸長度と見掛け密度

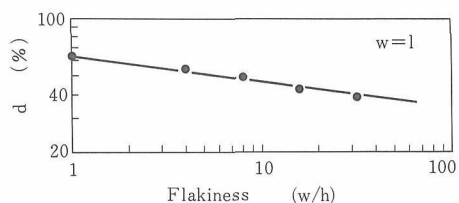


図-39 扁平度と見掛け密度

た。柱状粒子および板状粒子では、それぞれ伸長度⁴⁾および扁平度が大きくなると見掛け密度が低下した。しかし、短冊状粒子では、伸長度が大きくなると見掛け密度が低下するが、扁平度が大きくなると逆に見掛け密度が高くなる傾向を示した。

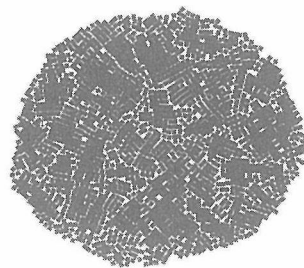


写真-1 立方状粒子の充填状態

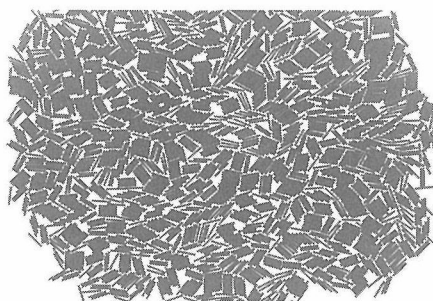


写真-2 柱状粒子の充填状態

アスペクト比の異なる粒子は、均一に充填するのではなく、配向度の高いドメインを形成して充填する。写真一1および写真一2には、それぞれ2次元配列した場合の立方体および柱状粒子のドメインを示す。ドメイン内部は殆ど理論密度にまで充填しているので、空隙は各ドメインの境界に大部分存在している。ドメインを形成している粒子の接触面は、最も発達した面である。柱状粒子は柱面で接触するので、ドメインは柱面で配向する。一方、板状粒子は卓面で接触するので、ドメインは卓面で積重になる。粒子のアスペクト比が

大きくなると、ドメインを形成する粒子の数が多くなる。その反面、各ドメインの境界付近では空隙が多くなる。その結果、配向が高くなっても見掛け密度は逆に低くなることになる。

参考文献

- 1) R. M. McGeary, J. Am. Ceram. Soc., 44, 513 (1961)
- 2) 松田伸一, 池上隆康, 第23回窯業基礎討論会, (1985)
- 3) 松田伸一, 池上隆康, 羽田肇, 白峯信一, 窯協, (投稿中)
- 4) H. Kuno and Y. Hayashi, Proc. Fac. Eng. Keio Univ., 6, 6 (1953)

5. ZnO及び関連化合物の拡散と焼結に関する研究

5.1 ZnOの酸素拡散と焼結性

5.1.1 はじめに

ZnOは典型的n型半導体であり、ガスセンサ、弾性波フィルター、バリスタの素材として賞用されている。これらの物性の多くは欠陥構造、電子的欠陥構造と多かれ少かれ関係している。欠陥構造についての情報を得るために自己拡散係数を測定することは重要である。

一方拡散係数特性はZnOの焼結の基礎過程を理解するためにも重要である。本項ではこの目的のために酸素の拡散特性を評価し、これと焼結性との関係を記述することとする。

5.1.2 拡散係数とその測定法

(1) 基本原理 NaCl型の単純な化合物に例をとってみよう。当該化合物がショットキー欠陥を生成する場合、陽イオン空孔分率 N_{vc} と陰イオン空孔分率 N_{va} の積は次式によって表現される。

$$(N_{vc})(N_{va}) = \exp \frac{-\Delta G_{va} - \Delta G_{vc}}{RT} = \exp \left(-\frac{\Delta G_s}{RT} \right) \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 ΔG_{va} は陰イオン空孔の生成自由エネルギー、 ΔG_{vc} は空孔対生成のモル自由エネルギーである。もし陽イオンが空孔機構で拡散するとすれば、トレーサー拡散係数 D_T は、

$$D_T = \gamma a_0^2 N_{vc} W_T \dots\dots\dots(2)$$

となる。ここで γ は1に近い定数、 a_0 はジャンプ距離に係わる定数、 W_T は空孔の隣にいるときに陽イオントレーサーのジャンプ頻度で、次式で与えられる。

$$W_T = \nu \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \dots\dots\dots(3)$$

つまりジャンプ頻度は、ある拡散方向に沿って振動する振動数 ν と、その振動が原子を拡散方向の隣接サイトに押しやる確率 $\exp(-\Delta G_m/RT)$ の積と考えられる。 ν の正確な定義は難しい問題とされているが、通常デバイ振動数と等しいとおかれる。

以上の諸式より、十分高温では D_T は次式のように与えられる。

$$D_T = \gamma a_0^2 \exp \left(-\frac{\Delta G_s}{2RT} \right) \cdot \nu \exp \left(-\frac{\Delta G_m}{RT} \right) \\ = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta H_s/2 - \Delta H_m}{RT} \right) \dots\dots\dots(4)$$

ここで、 ΔG_m は移動のための自由エネルギー変化、 ΔH_m は移動のエンタルピー変化、 ΔH_s はショットキー欠陥生成のエンタルピー変化である。一方低温域では、不純物によって制御されて発生する N_{vc} の値が、熱的に生成する N_{vc} の値をりょう駕し、かつその値は温度によって不変であるゆえに

$$D_T = \gamma \cdot a_0^2 \cdot \nu \cdot N_{vc} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_m}{R} \right) \\ \exp \left(-\frac{\Delta H_m}{RT} \right) = D_0' \exp \left(-\frac{\Delta H_m}{RT} \right) \dots\dots\dots(5)$$

となる。

したがって低温域、高温域での拡散係数を測定することによって ΔH_m 、 ΔH_s が求まり、 γ 、 a_0^2 、 ν は既知であるから、 ΔS_m がわかれば各温度の N_{vc} の値が原理的に求めることができる。 ΔS_m の正確な値を求めることは当面難しいが、金属系での経験則を用いて算定することはできよう。ただ、機能性セラミックスの物性や機能に係わる点欠陥量を求める場合は、桁数で変わる点欠陥量を問題にする場合が大部分で、したがって ΔS_m の多少の不確定性があっても問題にならない場合が多い。

(2) 測定法

陽イオンの自己拡散係数は放射性同位体を使って、陰イオンの自己拡散係数は安定同位体を使って測定されることが多い。ここでは後述の場合を概説することとする。

例えば金属酸化物中の酸素の自己拡散係数の測定には、安定同位元素 ^{18}O を用いる気相一固相同位体交換法がある。測定装置の例を図-1に示す。この装置を用いて所定の大きさの試料酸化物を ^{18}O を含む O_2 ガス中で所定温度、所定時間拡散焼鈍すると、次式のように固体試料と気体の間に同位

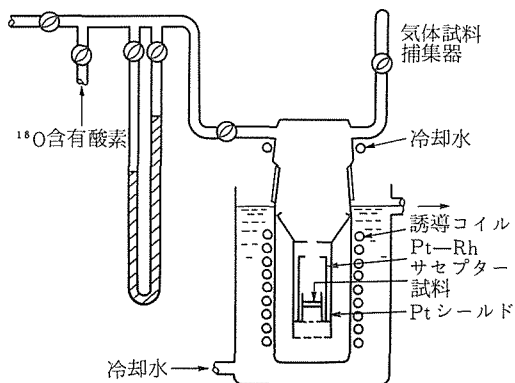
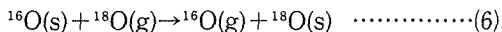


図1 気相-固相同位体交換法の装置

体交換が行われる。



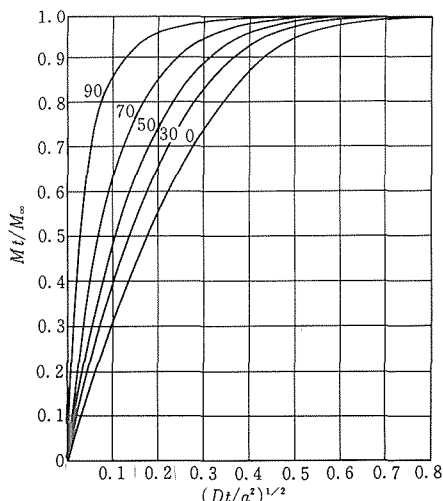
固体試料に入った¹⁸Oは試料内部に拡散し、固体試料表面での交換反応が拡散速度に比べて十分速い場合は、気体中の¹⁸O量の減少速度あるいは固体中の¹⁸O量の増加速度は自己拡散係数によって制御される。気体中の¹⁸O量の減少速度は¹⁸O/¹⁶O同位体比を質量分析計によって測定して追跡する。

*t*時間後の交換量 M_t/M_∞ と拡散係数 D との関係はCrankの式によって与えられる。

$$\frac{M_t}{M} 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp(-Dq_n^2t/a^2)}{9+9\alpha+q_n^2\alpha^2} \dots\dots(7)$$

ここで q_n は $\tan q_n = 3q_n / (3 + \alpha q_n^2)$ の零でない根、 a は球形試料の半径、 α は気体と固体に存在する酸素量比、 M_t/M_∞ は無限時間経過後の気相中での¹⁸O濃度に対する *t* 時間後の比率で、 M_∞ の値は α 値を用いて計算できる。 M_t/M_∞ と $(Dt/a^2)^{1/2}$ との関係を図-2に示した。FFUは気体中の¹⁸Oが最終的に球形試料にとり込まれる量(%)で、この値も α 値から簡単に算定される。各時間での M_t/M_∞ を質量分析計を用いて計算し、(1)式あるいは図-2を用いて $(Dt/a^2)^{1/2}$ を求める。*t*、 a 値を与えてやれば拡散係数 D が算定される。

試料として単結晶粒子を用いた場合には、粒子半径として a を与えて計算すれば試料の体積拡散係数が直ちに決定できる。一方多結晶粒子を試料とした場合は事情が異なる。 a の値として粒子半径 a_p を与えるか、球形粒子中に含まれるグレンの半径 a_g を与えるかによって算定される拡散係数の値は多かれ少なかれ変化する。粒界拡散係数 $D_g \gg$



図中の数字はFFU(本文)を示す。

図2 定容積の気体と球形固体試料との交換速度と拡散係数との関係

体積拡散係数 D_l の場合には一般に次式が成立する。

$$D_l/a_g^2 = C \dots\dots\dots(8)$$

この場合、仮に a_g の代りに a_p を与えて計算すると見掛けの拡散係数 D_a は、

$$D_a = a_p^2 C, \text{ あるいは } \log(D_a) = 2\log(a_p) + C' \dots\dots\dots(9)$$

となる。

一方 $D_g = D_l$ の場合を考えてみると、異なった粒子径の試料に対して次式が成立する。

$$D_l/a_p^2 = f(a_p) \dots\dots\dots(10)$$

この場合、もし a_p の代りに a_g を与えて D_a を計算すれば、次式が得られる。

$$D_a = f(a_p) a_g^2 = D_l a_g^2/a_p^2 = C''/a^2, \text{ あるいは } \log(D_a) = C''' - 2\log(a_p) \dots\dots\dots(11)$$

いずれの場合も $\log(D_a)$ と $\log(a_p)$ との関係は直線関係を与えることが示される。このような状況を模式的に図-3に示す。

実際の試料では、 a の値に粒子半径を与えた場合でも、 a の値にグレン半径を与えた場合でも勾配をもつのが普通である。典型的例を、無添加MgO多結晶を1,400°Cで焼結した試料について図-4に示すこととする。明らかなように、 a_g を用いて計算した場合には粒子の大きさに対して正の勾配をもち、 a_p で計算した場合は負の勾配をもち、両直線の交点は球形粒子中に1個のグレンを含む、いわば単結晶粒子に対応し、した

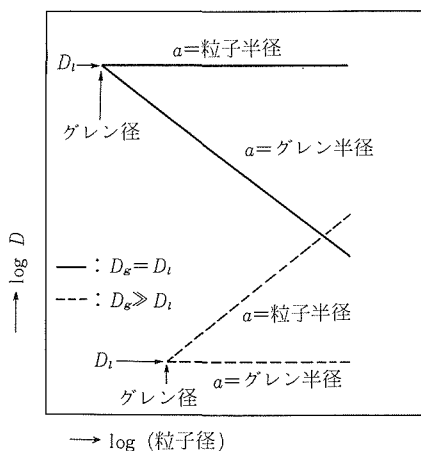


図3 $D_g \gg D_i$ および $D_g = D_i$ の場合の $\log D$ と \log (粒子径) との関係

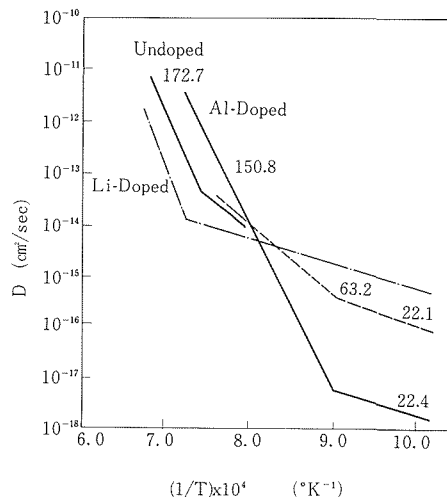
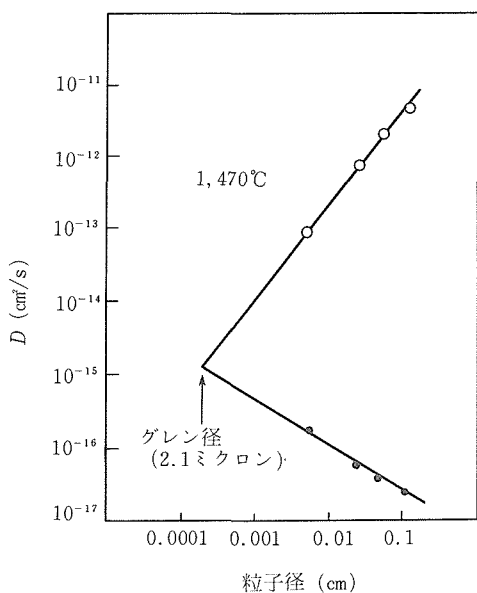


図5 Al添加, Li添加, 無添加ZnOの酸素の体積拡散係数の温度依存性



白丸は a_p を, 黒丸は a_g を Crank 式に与えて計算した場合を示す。

図4 1,400°Cで焼結した無添加MgOセラミックスの $\log D$ と \log (粒子径) との関係

がって交点での拡散係数が体積拡散係数を与えることになる。

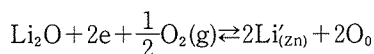
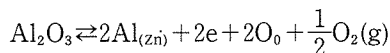
5.1.3 拡散係数の測定結果と考察

図5に0.5mol%Al添加, 0.5mol%Li添加及び無添加ZnOの酸素の体積拡散係数のアレニウス点綴の結果を示す。無添加ZnOは三つの領域 (172.

7kcal/mol, >1,078°C; 63.2kcal/mol >820°C; 22.1kcal/mol, <820°C) が観測される。一方Al添加体では, 高い活性化エネルギー領域では無添加体より拡散レベルが大きく, 低い活性化エネルギー領域では無添加体に比べてそのレベルが小さくなる。またLi添加体ではその逆で, 高温域でレベルが小さく, 低温域では無添加体に比べてそのレベルが大きく増加している。

従来拡散学においては僅かの不純物によって熱的に発生する欠陥による拡散係数が殆んど影響されず, この領域を真性領域とみなされていた。当該系では僅かの添加物によって熱的欠陥発生域の拡散レベル, もしくは点欠陥レベルがかなり変化している。従ってこの領域もまた外因性領域とみなすことができる。

従来Al添加ZnOでは導電性が増加し, Li添加体では逆に減少することが知られている。この事は典型的原子価制御機構であり, 次式によって表現されてきた。

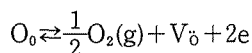
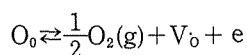
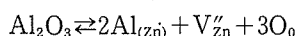


今図1の結果に基づいてこの妥当性について検討してみよう。高温での酸素空孔の熱的生成域での拡散係数の活性化エネルギーは添加, 無添加に拘らずほぼ一定であること, 低温の外因性域での活

性化エネルギーもほぼ一定であることである。この事実は拡散係数のレベルがそのまま酸素空孔のレベルに対応することを示唆している。重要なことは高温での拡散レベルがAl-添加体、無添加体、Li-添加体の順に大きいと云うこと、及びこの順序で導電率も大きいと云うことである。この事実は導電率を酸素空孔レベルとの何らかの関係において説明することを要求する。

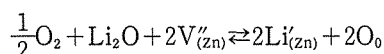
私共はすでにLa添加チタン酸バリウム添加半導体の半導体化機構について、“酸素の熱解離説”を提案、実証して来た。要するにLa添加によって陽イオン空孔が電気的中性条件を維持するために生成し、その結果系の化学結合強度が弱化する。従ってこのものを高温に加熱すると酸素副格子が熱解離し、固体に酸素空孔と電子を残すとするものである。

この考え方はそのまま添加系統ZnOについても該当するものと思われる。つまりAl添加によって導電率が上昇するのは、第一段階として次式によって陽イオン空孔を生成し、 V_{Zn}^{\prime} の存在によって、酸素副格子 O_0 の熱



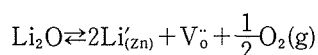
解離が促進され V_0 、 V_0^{\cdot} 、 e が生成し、この e が導電性増加の原因になると考えられる。

Li添加によって導電性が減少するのは次式によって外因性陽イオン空孔が減少し、

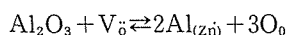


この結果、酸素副格子の結合強度が増大し、 O_0 の熱解離が抑制されるからである。

次に純外因性領域に注目してみよう。従来外因性領域が異種原子価をもつドーパントによってどの様に抑制されるかについて具体的事実は示されていない。注目することは、外因性領域での酸素空孔量が、Li添加によって増大し、Al添加によって減少することである。この結果は次の欠陥平衡式によって記述されよう。



一方Al添加時には



によって酸素空孔が減少するのである。

拡散による外因性域には上記一連の欠陥式で示される様な純外因性欠陥の他に転位のパイプ拡散によるもの及び高温域で発生した関連欠陥が冷却過程で非平衡的に安定化した型のものなどが想定される。Laを少量添加したチタン酸バリウムやAl添加MgO、Si添加MgOでは非平衡性の酸素空孔が外因性領域を形成する。しかしZnO系では上記欠陥式によって矛盾なく拡散係数のレベルが説明できることから、純外因性領域として考えて良いものと思われる。

5.1.4 焼結実験

(1) 試料の調整

ZnO (和光純薬工業株, 特級), $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (関東化学株, 特級), $LiCO_3$ (関東化学株, 特級)を所定のモル比で秤量し、ZnO粉末をメチルアルコール中に分散させた懸濁液に、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ の水溶液あるいは $LiCO_3$ の水溶液を滴下する方法で、ZnOにAlあるいはLiをドーブした。ドーブ量は0.5mol%に調整した。

懸濁液を蒸発乾固して得た粉体は、めのう乳鉢で解砕後白金ボートに入れ、空気中で800°Cに保持した電気炉中で1時間加熱する方法で仮焼した。仮焼粉はめのう乳鉢でエチルアルコールを用いて30分間湿式粉碎した。組成の均一化のため、上記操作を2度繰り返した。なお、無添加の場合も添加の場合と同様の操作で試料の調整を行った。

この様にして得られた微粉末を、金型で約98MPaで円板状に成型した。この圧粉体を白金ボートに入れ、空気中、所定温度に保持した電気炉中で2時間焼成する方法で焼結した。焼成は700~1,350°Cの範囲で行い、試料は急熱、急冷した。

(2) 焼結性の測定

焼結性は粒成長とち密化で評価した。粒成長の調査のため、試料の表面および破面のSEM観察を行い線引き法で平均粒径をもとめた。なお、結晶粒の大きさは、表面と破面では大きな差は認められなかった。

ち密化の調査のため、収縮率およびアルキメデス法により嵩密度を測定した。なお嵩密度の計算には次式を用いた。

$$\text{嵩密度} = W_1 \rho_{H_2O} / (W_3 - W_2)$$

W_1 : 乾燥重量, W_2 : 水中重量, W_3 : 含水重量

5.1.5 焼結性

(1) 粒成長

焼成温度と粒子径の関係を図6に示す。ZnOにLiを添加し焼成した場合、仮焼段階ですでに顕著な粒成長が起きることがわかった。しかし焼成温度が高くなっても粒径はそれほど大きくならなかった。

これに対して、Alを添加した場合は、低温での粒成長が遅いにもかかわらず、焼成温度が高くなると著しく粒成長することが明らかになった。

焼成時の粒成長とZnOの酸素の体積拡散係数とのデータを比較するため、平均粒径からもとめた焼成後の粒子の体積 (V_T) から仮焼後の粒子の体積 ($V_{仮焼}$) を差し引き、焼成中の粒子体積の増分 (ΔV_s) をもとめて図7に示した。白崎らもとめた酸素の体積拡散係数のデータを図8に示すが、両者の傾向は定性的に一致することが確認された。

(2) ち密化

焼成温度と嵩密度および径方向の収縮率との関係をそれぞれ図9, 10に示す。粒成長のデータに対応して、ZnOにLiを添加した場合は、低温焼成時の収縮率および嵩密度は大きいですが、焼成温度が高くなっても収縮率および密度はあまり増加しな

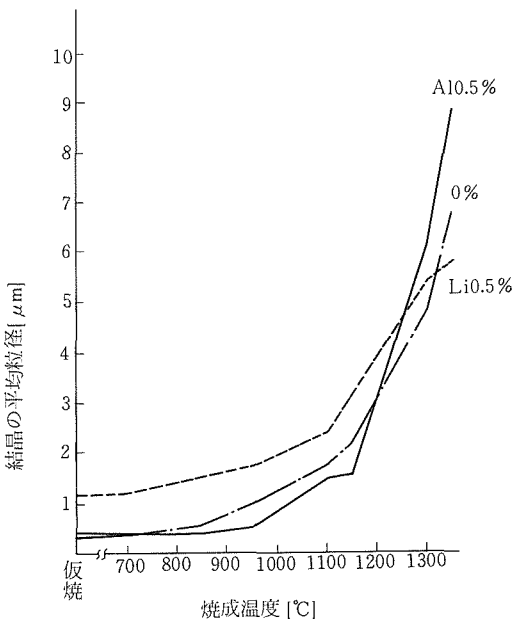


図6 焼成温度と平均粒径の関係

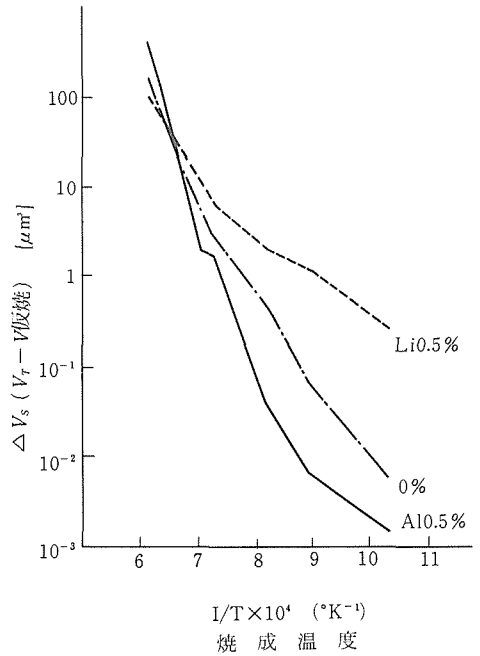


図7 焼成温度と粒子体積増加量の関係

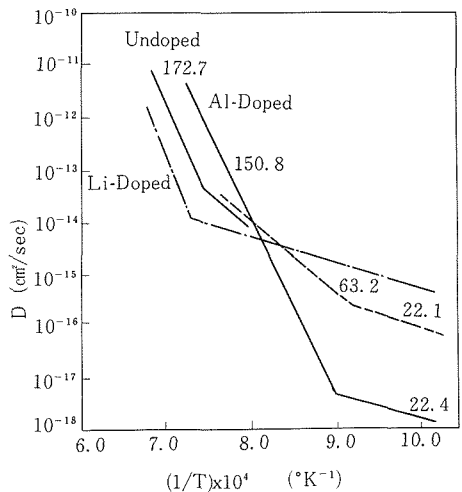


図8 無添加および0.5mol%Al or Li添加ZnOの酸素の体積拡散係数の温度変化

かった。

これに対して、Alを添加した場合は、高温焼成では収縮率が著しく大きくなりかつ高密度の焼結体が得られた。ち密化の調査結果も酸素の体積拡

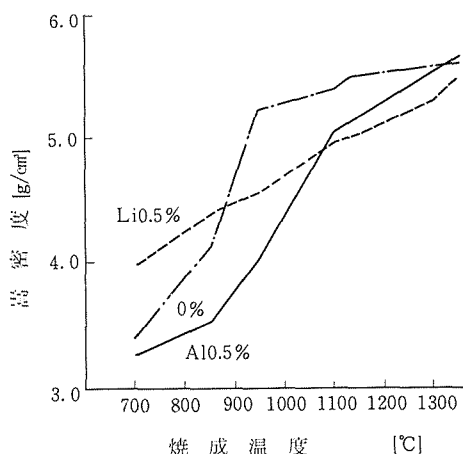


図9 焼成温度と嵩密度の関係

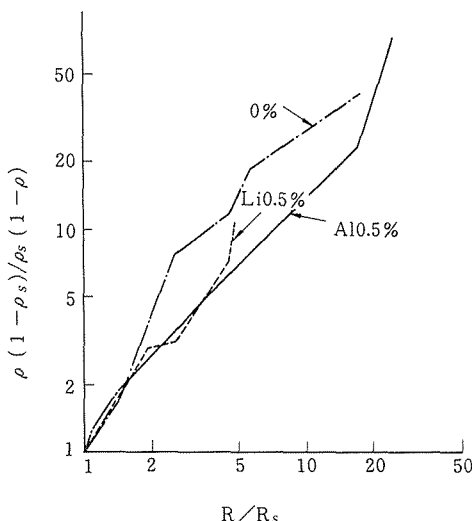


図11 粒成長とち密化の関係

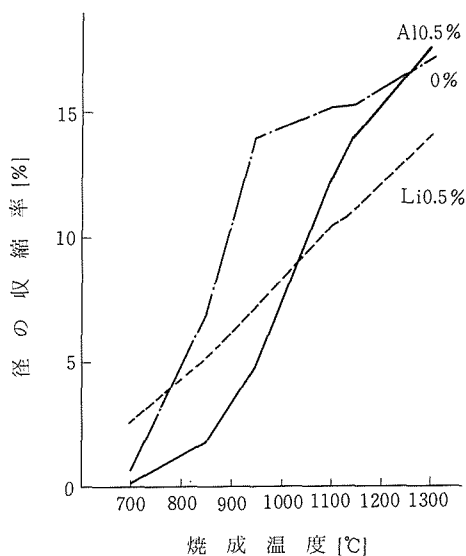


図10 焼成温度と径方向の収縮率の関係

散係数のデータと傾向は定性的に一致することが確認された。

(3) 粒成長とち密化

ち密化と粒成長の関係を池上らが導出した次式によって整理した結果を図11に示す。

$$\log \frac{\rho(1-\rho_0)}{\rho_0(1-\rho)} = k_c \cdot \log \frac{R}{R_0} \dots\dots\dots (12)$$

ここで ρ は嵩密度, R は粒径, ρ_0 と R_0 は ρ や R の初期値, k_c は定数で粒度分布の不均一性に対応する。

AlあるいはLiを添加した場合は無添加に比較して, 焼結過程での粒度分布は不均一である。これは添加したAlやLiが必ずしも粒界に均一分

散しておらず, 低温焼成時に不均一粒成長を促進したと考えられた。しかしながら高温焼成時には, この不均一性は解消されている。

(4) 粒界の偏析, 析出

1,100°Cで焼成した無添加およびAlあるいはLiを0.5mol%添加した焼結体のSEM像を写真1に示す。

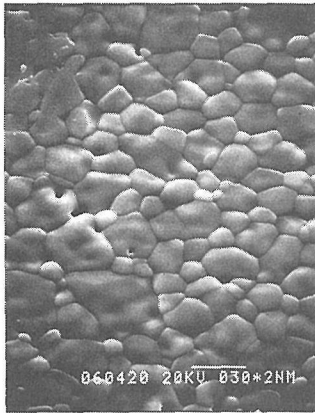
いずれの場合にも粒界には明確な析出物は認められなかった。写真2にはAlあるいはLiを5mol%添加した焼結体のSEM像を示す。Alを添加した場合は粒界に明瞭な析出物が, Liを添加した場合は粒内に析出物が認められた。しかしながらLiを添加した場合は, 低温焼成でも著しい粒成長が認められることから, Liを0.5mol%添加した場合Liの大部分は固溶しているものと考えられた。

5.1.6 考 察

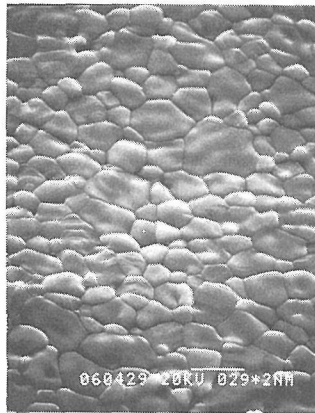
以上の結果から, 無添加, Al添加, Li添加ZnOの焼結性はZnOの酸素の体積拡散係数と相関があると判断された。したがってZnOの焼結はおもに酸素の体積拡散によって支配されると考えられた。

なお, 図7に示した粒子体積増加量を表わすデータでは, 3つの曲線が交差する温度は約1,220°Cであるが, 図8に示した酸素の体積拡散係数を示すデータでは約960°Cである。この理由を以下で考察する。

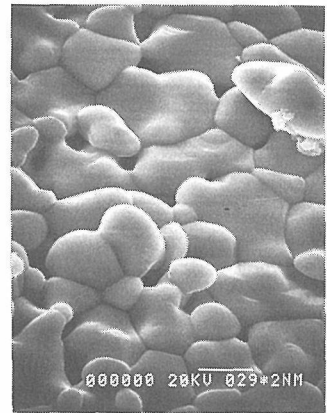
一般に粒成長には体積拡散のほかに粒界拡散および粒界偏析, 析出が影響する。粒界拡散の影響は低温域で相対的に顕著に現われる。



a ZnO ×5,000

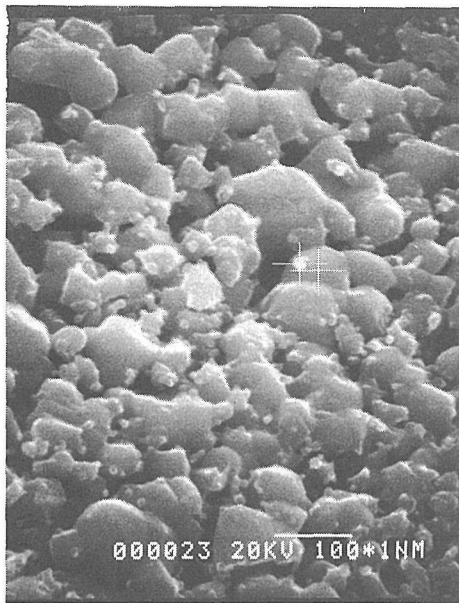


b Al 0.5mol%添加ZnO ×5,000

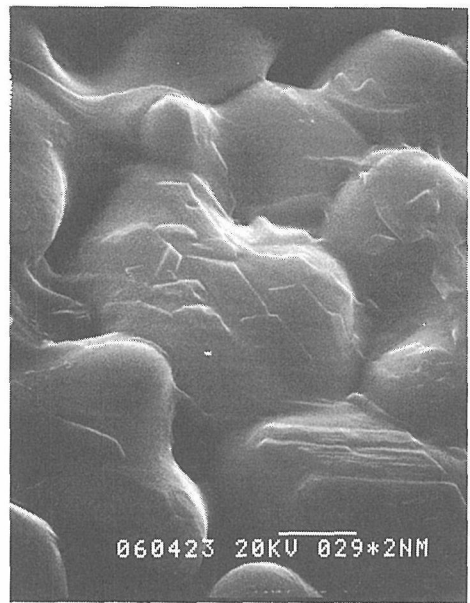


c Li 0.5mol%添加ZnO ×5,000

写真1 焼結体のSEM像 (1,100°C, 2hr)



a Al 5 mol添加ZnO (×15,000)



b Li 5 mol添加ZnO (×5,000)

写真2 焼結体のSEM像 (1,100°C, 2hr)

Liを添加した場合、Liは低温焼成でもほぼ固溶しているものと考えられ、したがって図7のLiの低温焼成のデータには粒界拡散の影響が相当含まれていると考えられる。すなわち、図2に示したLi添加ZnOの低温焼成時の ΔV_s は、体積拡散だけから予想される ΔV_s に比較して大きくなると考えられる。したがって図2でLi添加時の ΔV_s の曲線は無添加時の ΔV_s の曲線とより低温側で交差すると読みかえることができる。

一方、Alを添加した場合、Alは低温域で一部は粒界に析出しているものと考えられる。高温域で

はAlが濃化した粒界層が厚くなるため、体積拡散だけから予想される ΔV_s に比較して小さくなると考えられる。したがって図2に於て、Al添加時の ΔV_s の曲線は無添加時の ΔV_s の曲線とより低温側で交差すると読みかえることができる。

以上の考察より図2の焼結性に関するデータは、ZnOの酸素の体積拡散係数のデータと矛盾無く対応するものと判断された。

5.1.7 結 論

無添加およびAlあるいはLi添加ZnOの焼結現象は、おもにZnOの酸素の体積拡散によって説明

することができる。

5.2 含Znスピネル中の酸素拡散

5.2.1 結 言

焼結、粒成長、クリープや固相反応のような速度過程は、しばしば酸素イオンの固体内拡散によって律速される。さらに固体内の拡散係数を知る事で固体の欠陥量についての情報を得る事が可能である。特に欠陥平衡の完全な理解のためには、陽イオンのみならず酸素イオンについての拡散は極めて重要である。

この項目では典型的な正スピネルである亜鉛フェライトと、磁性材料としての工業的 중요さを持ち、かつ物理・化学的な興味から広くとりあげられているマンガング亜鉛フェライトをとりあげ、酸素拡散を測定した結果について考察する。

特に、亜鉛フェライトにおいては、多結晶体の実験で体積拡散の求める過程について述べる。ここではまた、小川らによって求められた陽イオンの拡散係数¹⁾と比較する事で拡散機構についても若干、議論する。さらに、異種イオン(ここではLiイオン)の効果、粒界拡散についても検討を試みた。

マンガング亜鉛フェライトでは、機械的性質の興味から、西川らは4点まげによるクリープ実験を詳細に行っている²⁾。その結果によれば、グレイン径80 μm 以上においては、クリープ速度は酸素体積拡散に律速されるとしている。ここでは、単結晶のトレーサー拡散についての結果とクリープデータとを比較検討した。

5.2.2 亜鉛フェライトの酸素拡散

(1) 実 験

(i) 試料合成

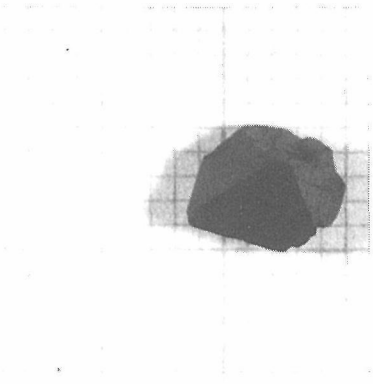
多結晶フェライトは通常のセラミックス製造法に従い合成した。すなわち、原料粉末にZnO, Fe₂O₃とLi₂CO₃を用い、所定量乾式混合した。空气中1,000°Cで仮焼、混合を2回繰り返した。無添加試料は、0.6t/cm²でペレットにした後、空气中1,400°C 12h焼結し、空气中室温に急冷した。なおリチウム添加試料では1,300°Cで焼結した。得られた焼結体を標準ふるいでふるい分け拡散実験用の試料とした。熱エッチあるいは化学エッチをほどこした後、グレイン径をSEMあるいは光学顕微鏡で測定した。無添加11.5 μm 、Li添加12.5 μm とほぼ等しかつ

た。

単結晶亜鉛フェライトは、BaO-Bi₂O₃-B₂O₃系フラックスを用い合成した³⁾。フェライト成分の原料には多結晶と同じものを用い所定量フラックスと混合した。混合物を70mlの白金ルツボにとりかき込んだ後、縦型炉で1,320°Cまで加熱し約1日間放置した。1,150°Cまで1°C/hで降温した後、約12hかけて室温まで冷却した。得られた単結晶を、希硝酸で洗浄しフラックスを除去した。得られた結晶の一部を図12に示した。この一部の介在物(主にフラックス成分、結晶の大きな物に多い)の少ない物を、多結晶試料同様、粉碎しふるいかけた。また、残存する介在物を除く意味で、フラックスの融点まで加熱、冷却後、希硝酸、イオン交換水、エタノール、アセトンで洗浄した。この過程で、フラックス成分は0.05wt%以下にする事ができた。さらに、処理中に破損した結晶を除くためアセトン中で超音波洗浄後、ふるいかけた。

(ii) 拡散実験

ふるいかけた粒子の酸素拡散係数は¹⁸Oをトレーサーに用いた気相-固相交換法により測定した。真空(10⁻⁴torr程度)に引いた交換容器(320cc)中に¹⁸Oを約20%濃縮した酸素ガスを導入した。全圧は40torrである。所定温度に、Ptルツボの中に入れてPtサセプターを高周波を用い加熱し、気相中の¹⁸Oの減少量を二重収束質量分析計により測定した。見掛けの拡散係数の算出には、CarmanとHaulの式⁴⁾を用いた。



Zinc ferrite single crystal grown from a 23.4BaO : 62.4Bi₂O₃ : 14.2B₂O₃ flux in a 70ml crucible.

図12 フラックスにより合成した亜鉛フェライト単結晶

(2) 結果

(i) キャラクタリゼーション

粉末X線回析の結果、単結晶・多結晶ともスピネル構造一相であった。密度・格子定数測定、あるいはX線のピーク強度から、酸素の割合 ($f_o = [O]/[A]+[B]+[O]$, ただし $[O]$, $[A]$, $[B]$ は酸素, と $[A]$, $[B]$ サイト原子の濃度を示す.), f_o を求めた⁵⁾。無添加では、0.5714と定比であったが、Li添加試料では0.5683と酸素不足の状態にある。また、単結晶では0.5738で、陽イオン欠損を示している。

(ii) 拡散結果

図13にCarmanとHaulの式より求めた無次元項, Dt/A^2 の、時間, t 依存性を示した。原点を通る直線によく整理できることから、気相一固相交換反応は、表面での交換は十分速く、バルクの拡散によって律速される事を示している。従ってこの直接の傾きから拡散係数を算出する事ができる。しかしながら、多結晶体試料では、粒界の影響で使用する試料径で、この拡散係数は変化する。それ

ゆえ、この拡散係数は見掛けのそれである。一方、単結晶試料では粒界がないため、計算された値がそのまま体積拡散係数となる。

多結晶中に見掛けの拡散係数の試料径依存性を図14に示した。このように、真の体積拡散係数は、見掛けの拡散係数をグリーン径に延長した値となる。図一15に求めた体積拡散係数の値を単結晶のそれとともに示した。単結晶及び多結晶無添加試料では、2つの温度領域に分れ、多結晶試料では次の2式で表わす事ができる。

$$D = 3.91 \times 10^7 \exp(-560 \text{ kJ/mol/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (> 1,330^\circ\text{C}) \dots\dots\dots(13)$$

$$D = 2.85 \times 10^{-4} \exp(-230 \text{ kJ/mol/RT}) \text{ cm}^2/\text{sec} \quad (< 1,330^\circ\text{C}) \dots\dots\dots(14)$$

図一15にみるように、多結晶試料ではすべての温度領域で単結晶のそれとよく一致している。このことは、外挿して体積拡散係数を得る方法の妥当性を示している。

(3) 考 察

無添加亜鉛フェライトの酸素拡散係数を、他のスピネル構造を持つ物質の酸素イオン拡散あるい

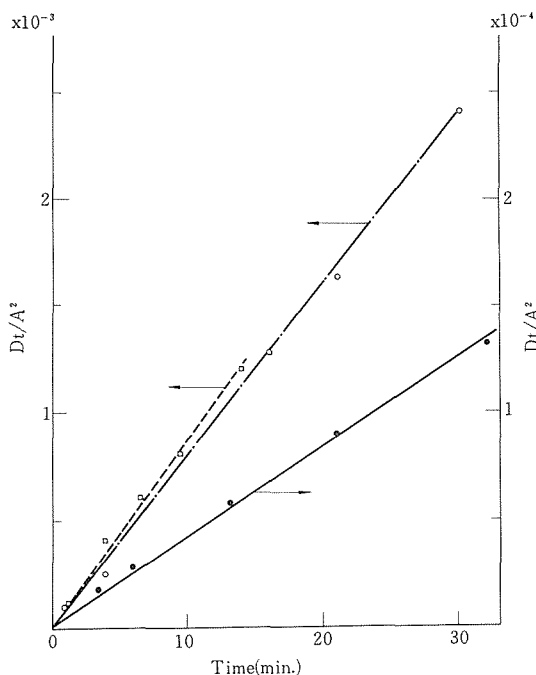


図13 無次元項 Dt/A^2 の時間依存性
 …□… リチウム添加亜鉛フェライト ($A = 98 \mu\text{m}$, $1,055^\circ\text{C}$ 実験)
 —○— 無添加亜鉛フェライト ($A = 48 \mu\text{m}$, $1,083^\circ\text{C}$ 実験)
 —●— 単結晶亜鉛フェライト ($A = 48 \mu\text{m}$, $1,220^\circ\text{C}$ 実験)

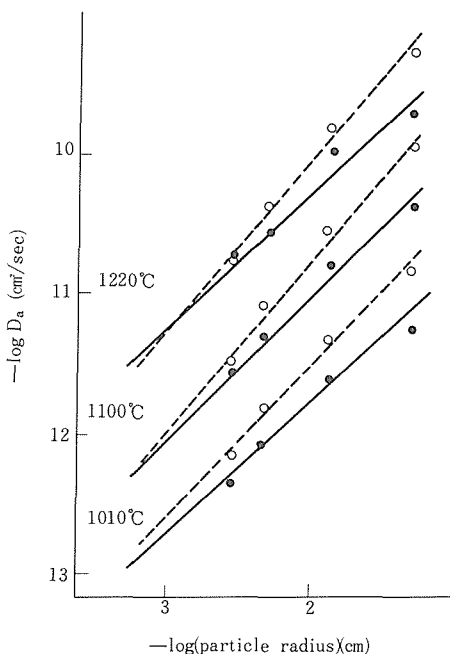


図14 見掛けの拡散係数の試料径依存性 (CarmanとHaulの式の半径に試料径を与えて計算した値)
 …○… リチウム添加亜鉛フェライト
 —●— 無添加亜鉛フェライト

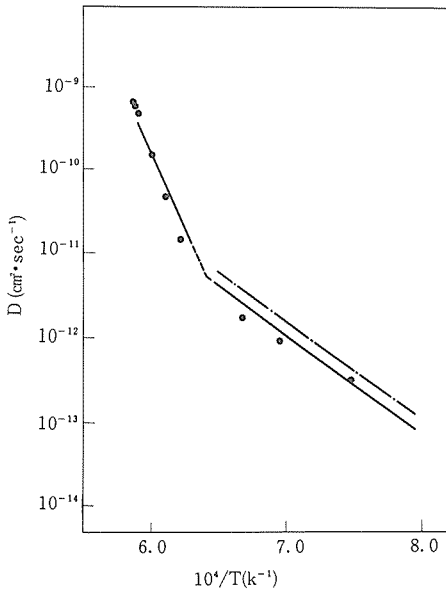


図15 亜鉛フェライト中の酸素イオン体積拡散係数の温度依存性
 ● : 単結晶亜鉛フェライト
 — : 無添加亜鉛フェライト
 - - : リチウム添加亜鉛フェライト

は陽イオンの拡散係数を比較したのが図-16である。重要な事は、酸素拡散係数に2つの温度領域が、 $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ やMn-Znフェライト中にも表われる事である。低温部でのそれは、Extrinsicな領域であり、従ってそのエネルギーは移動に要するものである。一方、高温部は酸素欠陥の生成過程を含んでおり、従ってエネルギーは、移動のそれに加え欠陥形成に要するエネルギーを加えたものとなる。

O'Brayan⁶⁾らは、スピネル中の酸素拡散をCo-vacancy機構で説明した。彼らによれば、酸素拡散は必ず陽イオン欠陥の拡散を伴う。従って酸素拡散の活性化エネルギーは陽イオンのそれに一致し、かつ酸素拡散は陽イオン欠陥数が増せば、大きくなる。実際には、図-16にみる通り、陽イオン活性化エネルギーは両温度領域とも一致しない。また、傾向としては、陽イオン欠陥の減少は、若干の拡散係数の増大を示しており、Covacancyモデルでは説明し得ない。

さらに、低温部の活性化エネルギーがすべて等しい事、陽イオン不足の単結晶 ($f_0=0.5738$, 約0.3%の陽イオン不足)と陰イオン不足のリチウム添加試料 ($f_0=0.5683$, 約0.5%酸素不足)がほぼ

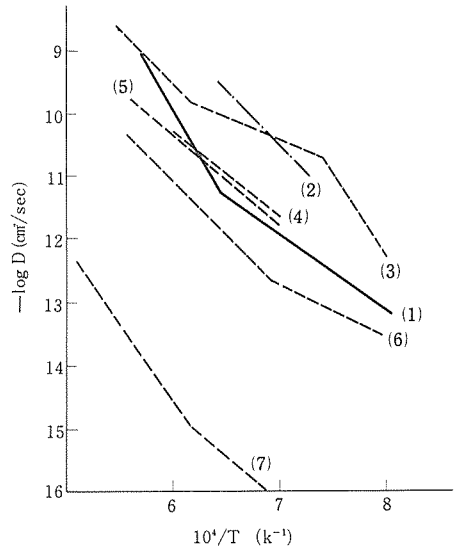


図16 スピネル構造中の自己拡散係数

- (1) 亜鉛フェライト中の酸素イオン (本研究)
- (2) 亜鉛フェライト中の鉄イオン (文献1)
- (3) マンガン亜鉛フェライト中の酸素イオン (後述)
- (4) ニッケルフェライト中の酸素イオン (文献6)
- (5) ニッケルクロマイト中の酸素イオン (文献10)
- (6) マグネシウムフェライト中の酸素イオン (文献11)
- (7) マグネシウムスピネル中の酸素イオン (文献11)

同じオーダーの値を持つ事、これらの事実は単純なショットキーモデルあるいはフレンケルのモデルでも説明し得ない事を示している。したがってこれらの値を定量的に説明するには、複合欠陥等をも考慮したモデルを構築せねばならない。しかしながら、これらの解明に必要な、酸素分圧依存性、圧力依存性等のデータが欠如しているため、完全な理解は得られなかった。将来に残された問題であろう。

酸素の拡散が、粒界の存在によって促進される事は、 Al_2O_3 ⁷⁾や Mg_2TiO_4 ⁸⁾等の例にみられるごとく一般的な現象である。亜鉛フェライトの場合でも、やはり粒界拡散は体積拡散に比して相対的に早かった。気相-固相交換法の場合、この事は図-3の粒径依存性に表われる。すなわち、粒径依存性が、粒界拡散の体積拡散に対する相対的な大

きさを示している。見掛けの拡散係数を算出する際、CarmanとHaulの式の半径に、試料径を代入した場合、粒界拡散の影響で正の傾きを持つ。この傾きが大きければ大きい程、粒界拡散は大きい。

体積拡散係数がほぼ等しく、グレイン径もさほど変らなければ、2種の異った試料間で、粒界拡散の相対的な大きさを比較し得る。今回の場合、明らかにLi添加試料の方が無添加試料より傾きが大きく(図14参照)、粒界拡散も無添加より大きい事を示している。これは、Li添加試料では、粒界にリチウムイオンが濃縮する事で酸素欠陥量が粒界で増大したためと思われる。同様の現象が、マグネシウムフェライト中でも観測される⁹⁾。この場合、2価の鉄イオンが高温で増加する事で粒界拡散が高温で相対的に速くなる。

5.2.3 マンガン亜鉛フェライトの酸素拡散

(1) 実験

今回は、単結晶のみを用いた。単結晶には東北金属社製のマンガン亜鉛フェライトを用いた。蛍光X線分析の結果、組成は $Mn_{0.429}Fe_{2.103}O_{4.18}$ であった。EPMAの線分析からみると、この単結晶は約1% (EPMAの限界) の範囲で均一であった。試料を鏡面研磨の後、リン酸でポリッシュした後、酸化亜鉛を含んだ白金スポンジ上におき10% H_2SO_4 でエッチした¹²⁾。その結果、平均的なエッチピット密度は 2×10^4 個/ cm^2 であった。しかしながら、一部では準粒界を形成している。

上記単結晶を、1,019, 1,000, 295, 246, 175, 146, 104, 74, $43\mu m$ のふるいを用いふるいわけた。拡散実験前にいくつかの条件で焼鈍を試みた。焼鈍の後、再びふるいわけた。

拡散実験は前項目と同様である。拡散係数は、CarmanとHaulの式に従って算出した。

(2) 実験結果

拡散実験前の焼鈍の影響をみるため、拡散実験前に1,200°CでNi, air, O_2 中で一日間焼鈍をほどこした。一般的には、無処理の結晶と熱処理をほどこした結晶では拡散係数に差を生ずる¹³⁾。これは結晶成長時に非平衡に固定した酸素欠陥が、拡散実験時に影響をおよぼすためである。この影響の結果を表1に掲げたが、ほぼ誤差範囲内で同一の結果を得た。これは、実験中に平衡的に拡散係数が変化するためである。従って以下の実験はすべて空气中処理のものを用いた。酸素の拡散係数

表1 様々な熱処理 (1,200°C) をほどこした試料の1,190°Cでの酸素拡散係数

| 雰囲気酸素分圧 (Pa) | 拡散係数 (cm^2/sec) |
|-------------------|------------------------|
| 無処理 | 4.28×10^{-11} |
| 2.0×10^2 | 3.85×10^{-11} |
| 5.3×10^0 | 4.03×10^{-11} |
| 1×10^5 | 4.73×10^{-11} |

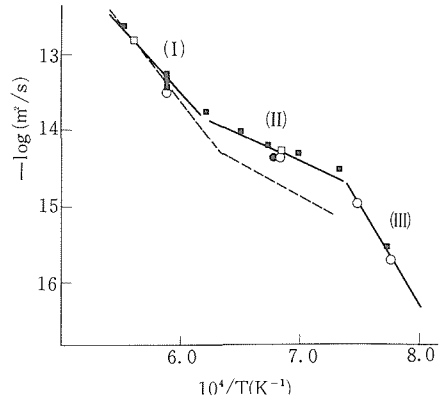


図17 単結晶マンガン亜鉛フェライト中の酸素イオン体積拡散係数
試料半径
□ $5.5 \times 10^{-4}m$ ■ $1.3 \times 10^{-4}m$
○ $5.7 \times 10^{-5}m$ ● $2.9 \times 10^{-5}m$
—— トレーサー拡散 (本研究)
..... クリープデータ (西川ら⁹⁾)

の温度依存性を図17に示した。この図からもわかるように、拡散係数は粒径に依存しない。従って若干存在する準粒界の影響は無視しうる。温度依存性は3つの領域からなり、次の3つの式で表わす事ができる。

領域(I) $D = 6.70 \exp(-330kJ/mol/RT)$
 $cm^2/sec > 1,350^\circ C \cdots (15)$

領域(II) $D = 3.94 \times 10^{-6} \exp(-137kJ/mol/RT)$
 $cm^2/sec 1,100 - 1,350^\circ C \cdots (16)$

領域(III) $D = 782 \times 10^6 \exp(-507kJ/mol/RT)$
 $cm^2/sec < 1,100^\circ C \cdots (17)$

(3) 考察

西川ら⁹⁾は高温で多結晶体のクリープ実験を行い、クリープ速度が酸素イオン体積拡散に依存するとして酸素イオン拡散係数をWeertmanの式を用いて求めている。この結果も図中に点で示したが、今回のトレーサーでの結果とよく一致している。このことは、この温度領域では、クリープ速度は酸素拡散で律速されるという西川らの考えを

支持するものである。

領域(I)の高い活性化エネルギーを持つ領域は、前節でも述べたように、 D_0 が同じスピネル構造を持つ $MgAl_2O_4$ と同様の値を示す事から、酸素欠陥生成のプロセスを含むものと思われる。また領域(II)は、他のスピネル構造と同様酸素欠陥の移動のエネルギーを示しており、従って欠陥生成のエネルギーは 200kJ/mol 程度と思われる。

低温域(領域(III))で高い活性化エネルギーが得られた事は注目に値する。これと同様の振舞が酸素イオン伝導体中の電気抵抗の測定結果に、KilnerとWatesら¹⁴⁾によって見いだされている。彼らは、酸素欠陥が他の欠陥と複合する事で、拡散に関与する酸素欠陥の減少をまねくとしている。また、同様の現象は、 MgO あるいは CaO -安定化ジルコニア中の酸素トレーサー拡散にも、大石ら¹⁵⁾によって見出されている。安定化ジルコニアの低温領域は、単斜晶系のジルコニアが一部析出するため、この第2相の影響で拡散係数の減少をきたすとしている。マンガン亜鉛フェライトの系でもこの組成では、低温域ではヘマタイトが析出する。しかしながら本実験では、長時間拡散焼鈍した後一相であった。以上の事から、現時点では、明確な機構を呈示する事はできないが、第2相をも含めた意味での複合した酸素欠陥生成のため、自由な酸素欠陥の減少を来し、低温部に高い活性化エネルギーを持つ部分が表われたものと思われる。

参考文献

- 1) S. Ogawa and Y. Nakagawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **23** 179 (1967).
- 2) T. Nishikawa and Y. Okamoto, pp. 306~309 in *Ferrite*, Edited by H. Watanabe, S. Iida, and M. Sugimoto. Center for Academic Publications, Japan, 1981.
- 3) D. Elwell, A. E. Morris, and B. W. Neate, *J. Cryst. Growth*, **16** 67 (1972).
- 4) P. C. Carman and R. A. W. Haul, *Proc. Roy. Soc., A* -**222** 109 (1954).
- 5) H. Yamamura, H. Haneda, M. Isobe, Y. Moriyoshi, and S. Shirasaki, *Yogyo kyokai shi*, **89** 177 (1981).
- 6) H. M. O'Bryan, Jr., and F. V. DiMarcello, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** 413 (1970).
- 7) Y. Oishi and W. D. Kingery, *J. Chem. Phys.*, **33** 480 (1960).

- 8) S. Shirasaki, I. Shindo, H. Haneda, M. Ogawa, and K. Manabe, *Chem. Phys. Lett.*, **50** 459 (1977).
- 9) H. Haneda, H. Yamamura, I. Shindo, and S. Shirasaki, *J. Mat. Scic.*,
- 10) W. D. Kingery, D. C. Hill, and R. P. Nelson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **43** 473 (1960).
- 11) H. Haneda, H. Yamamura, I. Shindo, and S. Shirasaki, *J. Sol. Stat. Chem.*印刷中
- 12) M. Mizushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** 893 (1968).
- 13) H. Haneda, Y. Miyazawa, and S. Shirasaki, *J. Cryst. Growth*.
- 14) J. A. Kilner and C. D. Waters., *Solid State Ion.* **6** 253 (1982).
- 15) Y. Oishi and K. Ando, and M. Akiyama, *Nippon Kagaku kaishi*, 1981 1445 (1981).

5.3 MgO , Al_2O_3 , MgO 添加 Al_2O_3 の酸素拡散と焼結

5.3.1 易焼結性 MgO の酸素拡散と焼結

(1) はじめに

MgO を始めとする酸化物圧縮体の焼結(緻密化、粒成長)と拡散については膨大なデータが山積されているにも拘らず焼結の実体が明らかになつたとは云い難い。

図18は $Gnpta$ が MgO について、直接測定された Mg 及び酸素の自己拡散係数及焼結やクリープの動力学から間接的に求めた拡散係数を総括した結果である。明らかな様に間接的に測定された拡散係数はほぼ4桁にわたって分散しており、直接測定されたデータとの対応を見出すことが困難である。従って MgO の焼結現象を理解することは困難な状況にあると云わなければならない。

この様な状況において私共は MgO 中の酸素の体積拡散係数が焼結体と単結晶において著しく異なることが報告して来た。本項では焼結体中での酸素の自己拡散特性によって焼結現象を理解することが可能かどうかについて定量的に解析した結果について述べる。

(2) 実験方法

湿式法で作成した塩基性炭酸マグネシウムを 900°C で16時間仮焼して原料粉末を作成した。これら原料粉末を所定温度にて再仮焼後、 2 ton/cm^2 の条件で加圧成型し、定昇温法によってその収縮率の温度(時間)変化を測定した。同時に各過程での粒径をX線回析法からS. E. M.によって測定した。

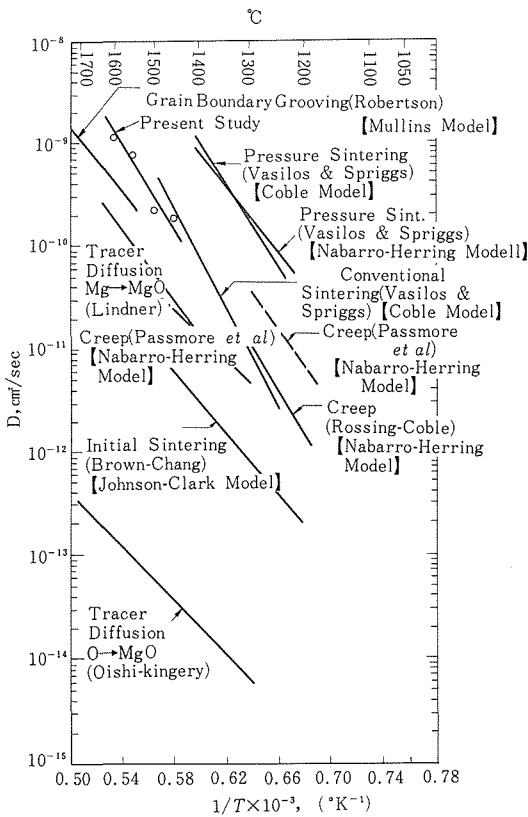


図18 MgOの固相反応(焼結, クリープ, 粒界グルビング)から間接的に測定された拡散特性と固位体を使用して直接測定された体積拡散特性

一方焼結体の酸素の自己拡散係数の測定はO¹⁸の固液交換法によった。この方法の詳細についてはZnOの拡散係数測定の記事に示してある。拡散実験用の試料は900°Cで仮焼したMgO粉末を同じく2 t/cm²で加圧成型し、これを所定温度(1,200°C, 1,400°C)で焼結後、粉碎し、ふるいによってミッシュ粒子(14~325メッシュ)に分級することによって調製した。

拡散実験温度は1,050~1,510°Cの範囲である。

(3) 結果と考察

Bannisterは初期焼結の式として次式を与えている。

$$d(\Delta L/L_0)/dt = K/(\Delta L/L_0)^n \dots\dots\dots(18)$$

ここで幕指数nが焼結機構に係るものでn = 1では体積拡散が支配的であり、n = 2では粒界拡散

が支配的であると考えている。Kの内容は次式によって示される。

$$Dv \text{ 律速の場合: } K = (1.95 \cdot \gamma \cdot \Omega \cdot D_v / kr^3 T) \dots(19)$$

ここでγ: 表面エネルギー, Ω: 拡散種の原子容, D: 拡散係数, K: ボルツマン定数, r: グレン半径, T: 絶対温度である。

(1)式においてd(ΔL/L₀)を収縮率変化からdtは昇温速度から時間を決定することにより、nを与えればKを決定できる。nは(20)式によって決定

$$\frac{\ln \cdot \Delta L / L_0}{\ln^2} = n \dots\dots\dots(20)$$

できる。更に、γ=1,000erg/cm², Rはその温度におけるグレン径, Ω・12.61×10⁻²³cm³, k = 1.38×10⁻⁶ erg/°Cを与えることによってDvを計算することができる。なおnはその温度範囲で定数を置かないとdataに信頼性がなくなるので、各温度でのnの値の平均値を求めて使用した。

以上の測定値を以下に示す。図19はn値の焼結温度依存性で、実験温度域でほぼn ≈ 1とにおいて良い。このことは焼結が体積拡散律速で進行することを意味している。図20は焼結温度に対するグレン径変化を示している。該データは5°C/minで昇温した場合の結果であるが1°C/min, 10°C/minの場合でも本質的の差は認められなかった。これらのデータはDvを前式で求める場合の重要データとなる。

図21はΔL/L₀の温度依存性(1,350°C仮焼試料)を示したものである。明らかな様にほぼ1,400°Cを境として2つの温度域に分離することができる。

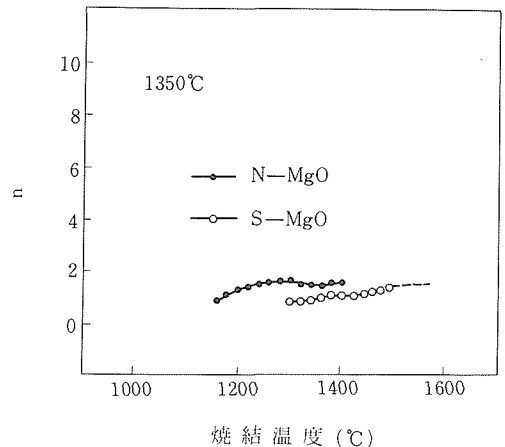


図19 n値と焼結温度との関係

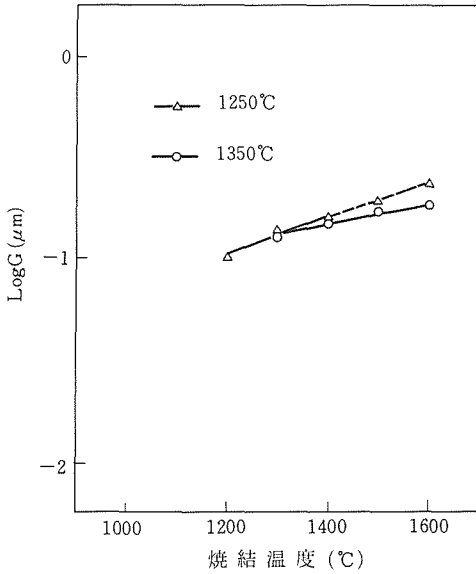


図20 グレン径と焼結温度との関係

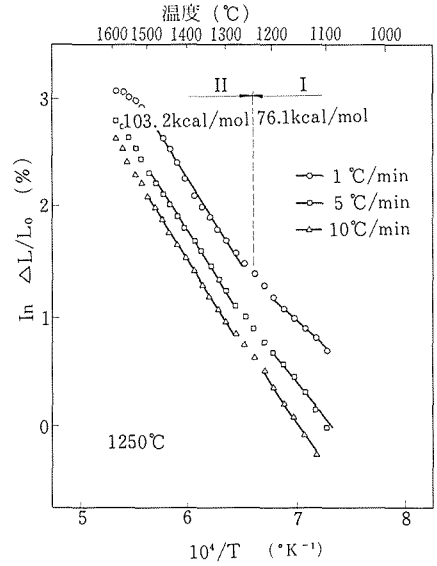


図22 $\Delta L/L_0$ と温度との関係 (1,250°C仮焼試料, 三つの昇温速度下での結果が示されている)

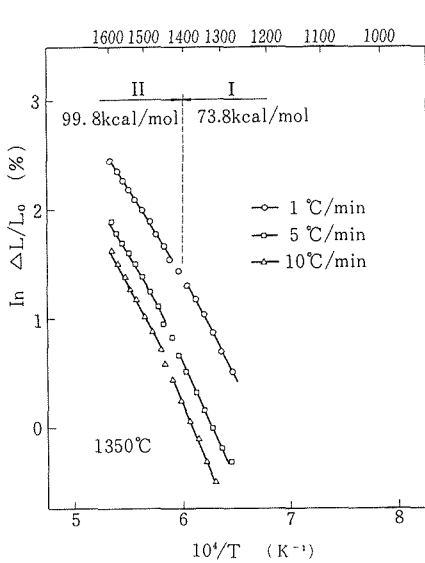


図21 $\Delta L/L$ の温度依存性 (1,350°C仮焼試料, 三つの昇温速度での結果が示されている)

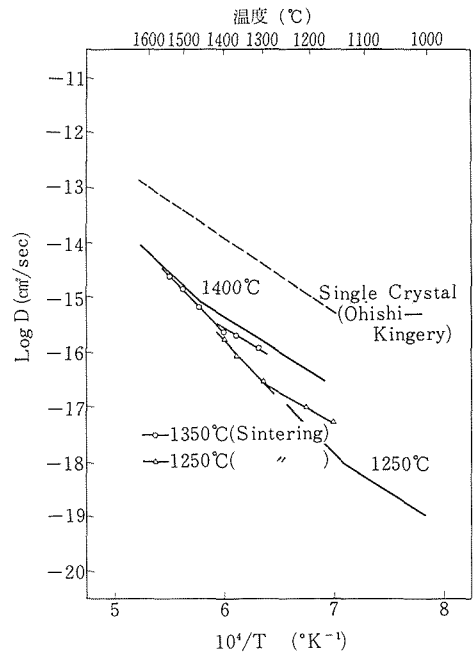


図23 直接, 間接測定されたMgOの拡散特性の比較

このデータから得られる活性化エネルギーは高温域で99.8kcal/mol, 低温域で73.8kcal/molである。図22はMgO粉末をより低温1,250°Cで仮焼したもの、の圧縮体の $\Delta L/L_0 \sim 1/T$ 曲線で、この場合も、高温域の活性化エネルギー、103.2kcal/mol, 低温域では76.1kcal/molを与える。活性化エネルギーに関するかぎり高温域、低温域とも仮焼温度によら

ずほぼ一致している。

図23は前式に基づいて種々のデータを与えて各温度での拡散係数 D_v を計算した結果である。拡散レベルについて言えば、高温域のレベルは仮焼温度に依らず一つの直線によって整理できる。一方低温域ではそのレベルは仮焼条件によって著しく変

化する事実は注目される。

問題はこのようなデータが拡散データによって説明可能かどうかと云うことである。図22には単結晶及び1,400°Cと1,250°Cで焼結したセラミックスの酸素の体積拡散のデータを同時に示している。この場合にも高温域でのレベルは同じ様に一つの直線によって整理されるが、低温域では仮焼温度依存性が強く現れていることである。更に重要なことは単結晶での体積拡散特性が多結晶のそれと著しく異っていることである。

高温域での拡散は従来の拡散学のカテゴリーに従えば真性領域と云うことになる。しかし、今回結果を示さなかったが、僅かのSi添加、Al添加によって高温域の拡散レベルと活性化エネルギーが著しく影響をうけることが知られており、その限りにおいて真性領域と呼ぶことはできない。いずれにしても高温域も構造敏感性を示すのである。

一方、外因性領域は仮焼温度によって著しく異なることは既に述べた。このような違いは従来、転位のパイプ拡散の項で説明されて来た。しかし、試料を粉碎して転位を導入した試料と、粉碎工程を含まない試料の外因性領域での拡散レベルとでは大きな差違が認められない事実から、この領域が転位に係るものとは思われない。今高温での欠陥の熱的生成域での拡散がMgOの酸素副格子の熱解離による酸素空孔の生成に対応するものと仮程しよう。そうすると、もしその熱解離反応が平衡的におこるものであれば、高温で発生した酸素空孔が冷却過程で減少して拡散係数は高い活性化エネルギー(≈100kcal/mol)を維持したまま平衡的に減少することになる。

しかしもし高温で発生した酸素空孔が非平衡的に安定化することができれば、安定化が起る温度より低温度では欠陥量はほぼ一定に保たれる。この場合は見掛上、外因性の拡散挙動を示す。このような非平衡的安定化はSiやAlをMgOにドーパした場合に顕著におこる。これらのドーパントはMg位置を置換し、 $\text{Si}_{(\text{Mg})}$ 、 $\text{Al}_{(\text{Mg})}$ の様な有効電荷プラスのセンタを形成する。これらのセンタは電子受容体として働く。したがって高温でMgOの副格子の熱解離によって発生した酸素空孔と電子のうち、電子をトラップする機能をもつものと思われる。このような状況においては、試料を高温から冷却する過程において、たとえ酸素空孔や雰囲気酸

素ガスが十分多量にあっても、酸素空孔の消滅は起りがたく、酸素空孔は非平衡的に安定化することが可能となる。このことについての詳細は原報を参照されたい。

外因性領域が酸素空孔の非平衡的安定化によるかどうかを更に検証するためにCaを添加したMgOの酸素の体積拡散特性が測定された。その結果を図24に示す。もし“非平衡的安定化説”が正しいとすれば、Ca添加体では $\text{Ca}_{(\text{Mg})}$ センタが生成したとしても、電子のトラップは起らず、従って非平衡的安定化は生じし難いはずである。図24から明らかな様に、事実Ca添加体では実験温度の範囲内において少くとも拡散の外因性領域は出現しないのである。この事実は外因性領域が転位に係るものではなく酸素空孔の非平衡的安定化によることの証明となり得るであろう。このような考え方に従えば単結晶の拡散では高い外因性領域のみが現れる事実を直ちに説明できる。単結晶MgOの合成は≈2,000°Cの高温で実行され、従ってかなり高温から非平衡的安定化が生じし、外因性領域のレベルが高くなると考えられよう。勿論単結晶、多結晶の

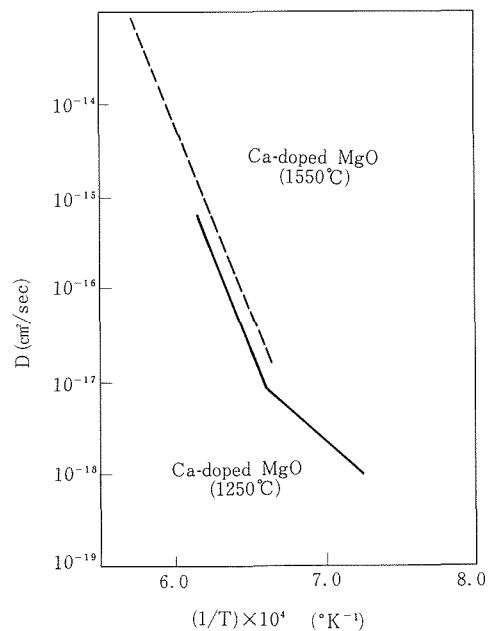


図24 Ca添加MgOの酸素の体積拡散特性 (図内の温度は焼結温度を示す)

外因性域の拡散レベルはこの様な熱処理温度の他に微量存在する不純物や故意に添加したドーパントの種類と量に多かれ少かれ依存している。何故ならばこの様な第2成分の存在によって高温域の拡散レベルが左右されるからである。

最後に図22の結果を再び見てみよう。明らかな様に O^{18} の交換速度から算定される D_V の値と、緻密化速度から間接的に測定される D_V の値の一致は極めて良い。これは図1に示した様なデータの大巾な不一致の下で見ると驚くべきことと云わなければならない。更に交換速度及び緻密化の動力学から得られた拡散特性は、ほぼ同じ温度で折れ曲りが認められることである。この二つの重大な事実から焼結現象は、焼結体について直接計った酸素の体積拡散特性に基けば理解可能であると云うことができる。

単結晶や焼結が完了した試料で焼結現象を理解することは不可能なことがわかる。残念ながら現在まで、いわば焼結過程での拡散特性を正確に測定した例は、本例を除いて皆無であり、このことが焼結現象を理解することが困難な第一の理由として結論される。今回多くの酸化物、非酸化物系についてこの種、拡散特性が測定されて焼結現象の理解に結着がつけられることが期待されるのである。

5.3.2 難焼結性MgO, Al_2O_3 , MgO添加 Al_2O_3 の酸素拡散と焼結

(1) 緒言

酸化物の焼結機構に関しては、Kinetics的手法によって多くの研究がなされてきた。マグネシアの場合、焼結のKineticsから間接的に計算された拡散係数は約5桁、その活性化エネルギーは約2倍ものバラツキがある¹⁾。また、 ^{18}O の同位元素から直接測定された拡散係数と比較すると、焼結から計算された拡散係数は常に約3~4桁も高い値を示している。このような不一致は、単にマグネシアのみならず、他の酸化物でも認められる。しかし、その原因が何に基づくのか、現状ではまだ未解決である。従来、焼結のKineticsは活性粉末で実験され、その計算に利用される拡散係数は十分焼鈍された単結晶の値が用いられてきた²⁾。それ故、焼結と拡散を同一試料で実験すれば、両者の値が一致して焼結機構が解明される可能性がある。

このような観点から、高純度マグネシアを用い

て焼結のKineticsと酸素拡散を同一試料で測定した。さらに、高純度アルミナおよびMgOを添加したアルミナについても同様の実験を試みた。

(2) 実験

(i) 試料

高純度マグネシアには、易焼結性粉末（以下、S-MgOとする）および難焼結性粉末（以下、N-MgOとする）を使用した³⁾。両試料は、ともに著者らが確立したBC塩を出発母塩としている。これら2種類の出発母塩は、それぞれ酸素雰囲気中900°Cで16hrs間仮焼された。焼結実験用試料には、上記仮焼物をさらに1,250~1,350°Cで4 hrs間再仮焼したものをを用いた。拡散実験用試料には、1,250°Cおよび1,400°Cで4 hrs間再仮焼したものをを用いた。

高純度アルミナには、住友化学製AKP-20を使用した。焼結実験用試料には、AKP-20を1,200°Cおよび1,400°Cで4 hrs再仮焼したものをを用いた。また、拡散実験用試料には、1,200°C, 1,400°Cおよび1,520°Cで4 hrs間再仮焼したものをを用いた。

MgOを添加したアルミナには、AKP-20と $Mg(NO_3)_2$ をメタノール中で1 hr間混合した後十分乾燥し、酸素雰囲気中700°Cで2 hrs間仮焼したものをを用いた。MgOの添加量は、250および2,500 ppmとした。これを高純度アルミナと同様の温度で再仮焼し、焼結および拡散実験用試料とした。

(ii) 焼結実験

再仮焼物を乳鉢で十分粉碎し、それを2 ton/cm²の静水圧でペレットに成形した。このペレットを超高熱膨脹計にセットし、定速昇温法（1~10°C/min）により酸素雰囲気中1,600°Cまでの熱収縮速度を測定した。初期焼結のKineticsは、以下に示すBannister⁴⁾の式で解析した。

$$d(\Delta L/L_0)/dt = K/(\Delta L/L_0)^n \dots\dots\dots(13)$$

但し、体積拡散機構の場合には $K = 1.95 \gamma \Omega D_V / kr^3 T (n=1.0)$ 、粒界拡散機構の場合には $K = 0.48 \gamma \Omega D_V / kr^3 T (n=2.1)$ となる。ここに、 γ は表面エネルギー、 Ω は拡散種の容積、 D_V は体積拡散係数、 k はボルツマン定数、 r は粒子半径、 T は絶対温度、 $\Delta L/L_0$ は線収縮率である。線収縮率の変化は3%以内までとし、しかも殆ど粒成長しない温度範囲で実験した。

(iii) 拡散実験

焼成したペレットを乳鉢にて軽く粉碎し、これ

を14~325#の篩で4試料に分けた。これ等の試料をトレーサー¹⁸Oを含む拡散用容器中にセットし、1,050~1,510°C間において、試料中の¹⁸Oと気相中の¹⁸Oの交換反応速度を質量分析計にて測定した。酸素の自己拡散係数はCrank⁵⁾の方法で解析した。

(3) 焼結と拡散

(i) 易焼結性(S)および難焼結性(N)マグネシア

図-25および図-26には、それぞれ1,350°Cで4hrs間仮焼したS-MgOおよびN-MgOの等速昇温

による線収縮率と温度の関係を示した^{6,7,8)}。両MgOとも収縮曲線に変曲点が存在し、2段階の焼結挙動を示す。この変曲点は試料の再仮焼温度に相当する。低温および高温領域における焼結に対する見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ約 $\Delta E_1 = 70\text{kcal/mol}$ および約 $\Delta E_2 = 100\text{kcal/mol}$ であり、両MgOともほぼ同じ値を示した。図-27には、Bannisterの式から求めたnの値を示す。両MgOとも、焼結初期においてはほぼ $n = 1$ に近い。これ等の事実は、両MgOとも体積拡散機構で初期焼結が進行していることを示唆している。図-29には、それぞれ1,250°Cおよび1,400°Cで仮焼したS-MgOおよびN-MgOの酸素の拡散係数と温度の関係を示す。両MgOとも酸素の拡散係数に変曲点が存在する。低温および高温領域における酸素拡散に対する見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ約 $\Delta E_1 = 70\text{kcal/mol}$ および約 $\Delta E_2 = 100\text{kcal/mol}$ であり、両MgOともほぼ同じ値を示した。焼結のKineticsから間接的に求めた ΔE およ

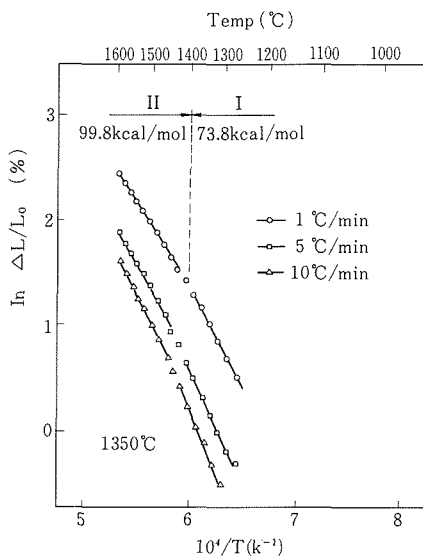


図25 S-MgOの線収縮率の温度依存性

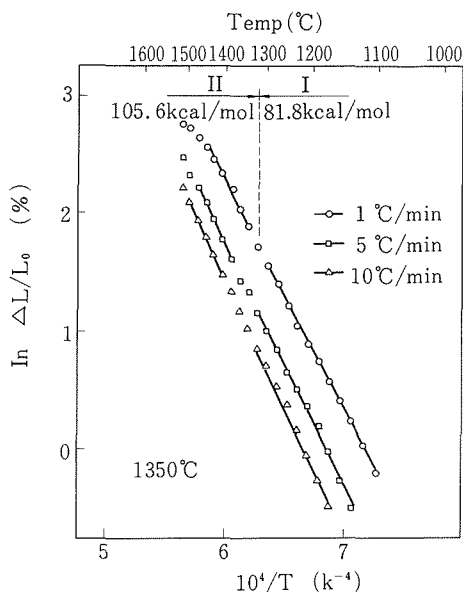


図26 N-MgOの線収縮率の温度依存性

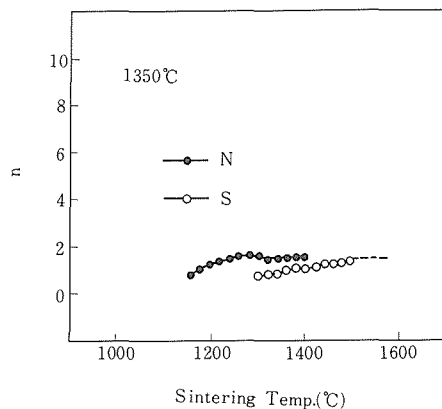


図27 S-MgOおよびN-MgOにおける係数nの値

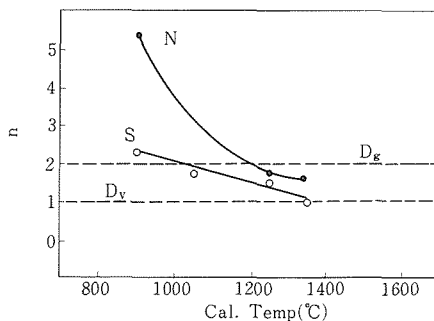


図28 仮焼温度と係数nの値

び体積拡散係数 (D_V) と、 ^{18}O の交換反応から直接的に求めた ΔE および酸素の自己拡散係数 (D_V) を比較すると、双方の値ともほぼ一致した。これ等の事実は、両MgOとも初期焼結が酸素の体積拡散に支配されていることを示唆している。そして、S-MgOとN-MgOの違いは、焼結機構の違いではなく、単に速度レベルの違いである。

図-28には、仮焼温度と焼結のKineticsから求めた n 値を示す。焼結温度が低くなると両MgOとも n 値が高くなる傾向を示す。 n 値が $n > 2$ になると、Bannisterの式では解析できない。この $n > 2$ 値は水分と密接な関係があるので、低温での焼結にはその影響が大きく現れた可能性がある。

(ii) 高純度アルミナ

図-30には、 $1,200^\circ\text{C}$ で4 hrs間仮焼したpure Al_2O_3 の等速昇温による線収縮率と温度の関係を示した。線収縮曲線に変曲点が存在し、マグネシアの場合と同じように、2段階の焼結挙動を示す。この変曲点は、試料の再仮焼温度より幾分高い温度(約 50°C)である。低温および高温領域における焼結に対する見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ約 $\Delta E_1 = 140\text{kcal/mol}$ および約 $\Delta E_2 = 160\text{kcal/mol}$ であった。図-31には、Bannisterの式から求めた n の値を示す。 $1,400^\circ\text{C}$ 以下の焼結温度範囲では、 $n = 1.05 \sim 1.17$ を示した。これ等の

事実は、pure Al_2O_3 の初期焼結は体積拡散機構で進行していることを示唆している。図-32(実線)には、 $1,200^\circ\text{C}$ で再仮焼したpure Al_2O_3 の酸素の拡散係数と温度の関係を示す。線収縮曲線と同じように、酸素の拡散係数にも変曲点が存在する。低温および高温領域における酸素拡散に対する見掛けの活性化エネルギーは、それぞれ約 $\Delta E_1 = 140\text{kcal/mol}$ および約 $\Delta E_2 = 165\text{kcal/mol}$ であった。

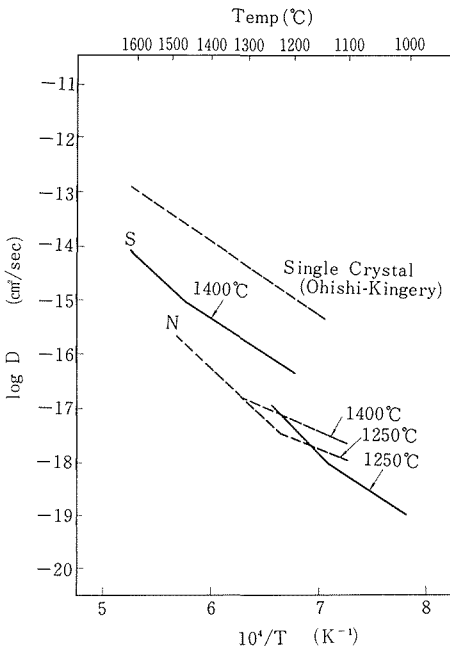


図29 S-MgOおよびN-MgOの酸素拡散係数の温度依存性

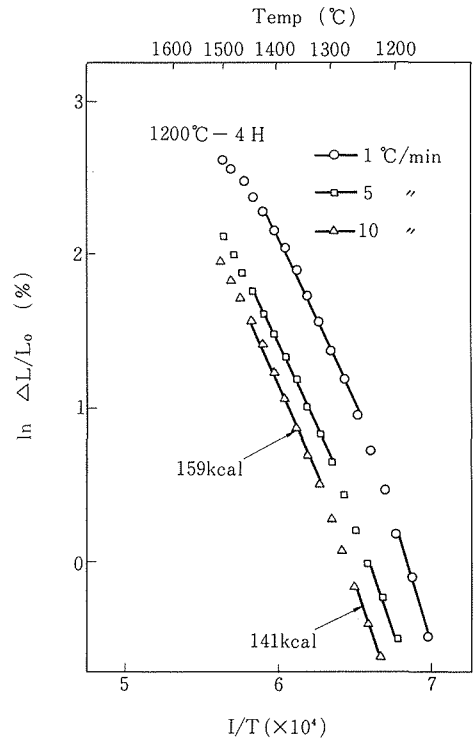


図30 pure Al_2O_3 の線収縮率の温度依存性

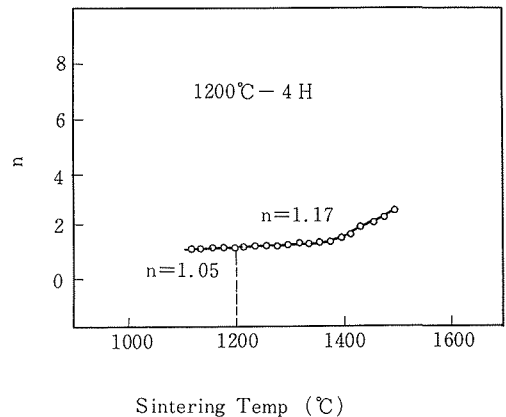


図31 pure Al_2O_3 における係数 n の値

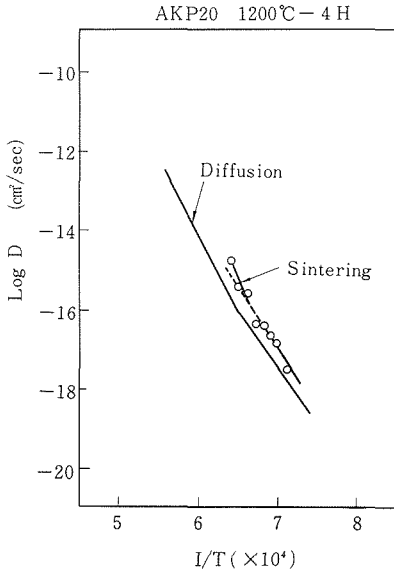


図32 pure Al₂O₃における拡散係数の温度依存性

焼結のKineticsから間接的に求めた ΔE および D_v と、¹⁸Oの交換反応から直接的に求めた ΔE および酸素の D_v を比較すると、図-32の実線と破線から分かるように、双方の値ともほぼ一致した。これ等の事実は、pure Al₂O₃の初期焼結が酸素の体積拡散に支配されていることを示唆している。

(iii) MgOを添加したアルミナ

図-33には、1,200°Cで4 hrs時間再仮焼したMgO-doped Al₂O₃の等速昇温による線収縮率と温度の関係を示した。MgO-doped Al₂O₃の線収縮曲線は、その添加量を変えても約1,450°C以下ではpure Al₂O₃の値と殆ど変わらなかった。しかし、焼結温度が約1,450°C以上(後期焼結段階)になると、2,500ppm添加したMgO-doped Al₂O₃は極く僅か緻密化が進行した。図-34には、1,200°Cで再仮焼したpure Al₂O₃とMgO-doped Al₂O₃の酸素の拡散係数と温度の関係を示す。MgO-doped Al₂O₃における酸素の拡散特性は、pure Al₂O₃の拡散特性に極めてよく類似している。ただし、MgO-doped Al₂O₃における酸素の拡散係数は、pure Al₂O₃より約0.5桁高い値を示した。しかし、MgOの添加量に変化してもMgO-doped Al₂O₃における酸素の拡散係数は殆ど変わらなかった。それ故、MgO-doped Al₂O₃の焼結は酸素空孔モデルで説明できる。

(4) 結 論

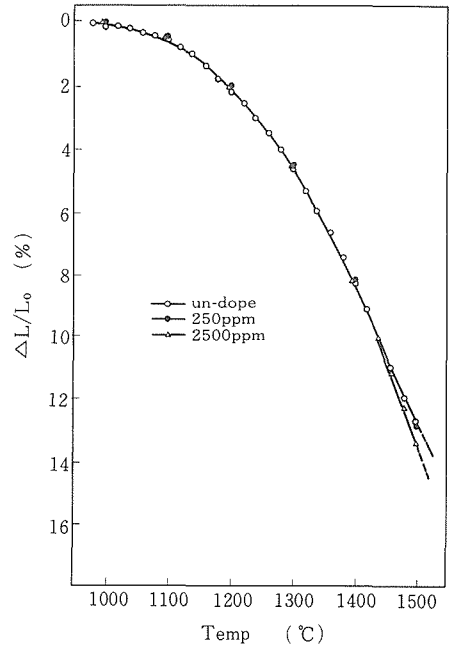


図33 MgO-doped Al₂O₃におけるMgO添加量と線収縮曲線の関係

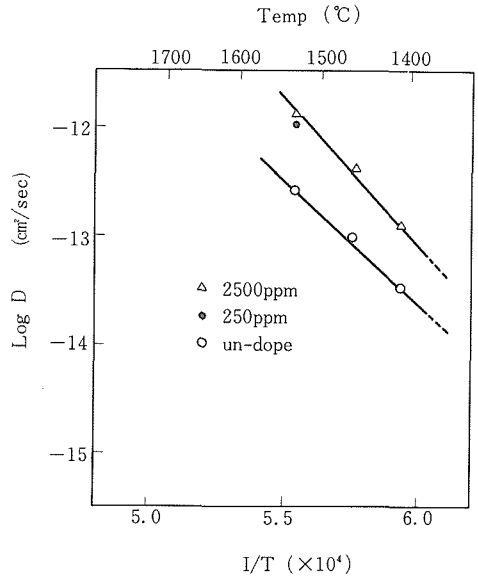


図34 MgO-doped Al₂O₃における酸素の拡散係数

同一試料を用いて同一条件で焼結および拡散実験したところ、実験から計算した体積拡散係数と拡散実験から直接測定した酸素の体積拡散係数が、高純度マグネシアおよび高純度アルミナにおいてほぼ一致する値が得られた。その結果、これまで不確かだった酸化物の焼結機構が一応解明できる

ようになった。しかしながら、まだ幾つかの未解決の問題が残っている。例えば、 $n > 1$ となる試料、粒成長がある試料、ネックが不明確な試料等は解析できない。また、Bannister以外の速度式とは必ずしも一致しない。これ等の解決は今後の問題である。

参考文献

- 1) T. K. Gupta, J. Mater. Sci., 6, 25 (1971)
- 2) S. Shirasaki, S. Matsuda, H. Yamamura and H. Haneda, Advance in Ceramics, vol. 10, Ed. by W. D. Kingery, p. 474 (1982)
- 3) 松田伸一, 羽田肇, 池上隆康, 白崎信一, 第24回窯業基礎討論会, (1986)
- 4) M.J. Bannister, J. Am. ceram. soc. 51, 548 (1968)
- 5) J. Crank, Mathematics of Diffusion, p. 88 (1956) Clarendon Press
- 6) 池末明生, 松田伸一, 池上隆康, 白崎信一, 窯協年会, (1986)
- 7) 池末明生, 松田伸一, 池上隆康, 白崎信一, 第25回窯業基礎討論会, (1987)
- 8) 池末明生, 松田伸一, 池上隆康, 白崎信一, 窯協年会, (1987)

5.4 粉体交換反応炉の試作と拡散係数測定

5.4.1 緒言

酸化物固体の関与する速度過程を理解する上で、酸素イオンの自己拡散係数についての知見を得る事は重要である。そのため、酸化物固体について数多くの報告がなされている(例えば文献(1)~(3))。

酸素イオン自己拡散の測定は、大別して二つの方法によりなされている。一つは、なんらかの方法で固体表面に酸素トレーサーを含んだ薄膜をつくる方法⁴⁾、他の一つは気相-固相交換反応を利用するものである¹⁾。後者の方法で、拡散係数の解析には、主としてSIMS(あるいはIMA)を使用して深さ方向のトレーサー濃度変化を測定、解析する事⁵⁾が多いが、所定時間での気相-固相間の同位体の全交換量を求め算出する事⁶⁾も行われている。この全交換量を解析する方法によれば、SIMS法では困難である。焼結途上の拡散係数も測定する事が可能である。

最近では、Komatsuらによって熱天秤を利用した交換法も考案され、粉体試料では、内部に比し

て早い交換をする易拡散層の存在を見出した⁶⁾。このような早い現象は、従来の試料ビン²⁾あるいは試料採取系³⁾を用いた質量分析の方法では精度のよい解析はできない。

ここでは、上記したような粉体上の早い現象に対応すべく、拡散焼鈍容器中の気相成分を、直接、質量分析する装置を考案、検討した。

5.4.2 実験

(1) 装置

実験層のダイヤグラムを図35に示した。系全体は、拡散ポンプ、ロータリーポンプを用いて 10^{-5} torr台まで真空に引ける。酸素のリザーバーは、様々な濃度の酸素安定同位体(^{18}O)の使用を考慮して数個もうけた。

反応容器の写真を図36に示したが、反応実験時での容積は 526cm^3 である。今回は、質量分析計になるべく近づけ、かつ昇温時間を十分に早くする目的で、高温部分にはすべて白金を用いた。ガラス部分にはすべて石英ガラスを用いた。金属(SUS 304)との接合部、ガラス部分は、酸素との交換あるいは反応を防ぐ目的で十分水冷できる構造とした。炉制御用の熱電対は計測用と別とし、炉上端部より導入し固定した。計測用熱電対は、一端封じの白金パイプ下部より導入し試料ルツボ直下まで近づけた。試料交換を迅速にするため、試料ルツボは、二重Oリングを介して本体と接合する熱電対用白金パイプ上に置いた。また、この白金パイプは急速昇温可能のように上下できるようになっている。

拡散容器は、一つのリークバルブと、一つのストップバルブを介して質量分析計(日立、RMS4型単収束質量分析計)の直接導入口と結合している。このストップバルブならびにリークバルブは、真空漏れが少なくかつ再現性のいい、日電アネルバ(株)製のポリイミドバルブとバリアブルリークバルブ(最少リーク量、 $7 \times 10^{-9} \text{Pam}^3/\text{sec}$)を用いた。この選択で、質量分析計への直接結合による、質量分析計測の真空の低下はいっさいみられなかった。質量分析計と炉との間にリザーバーを設けていないため、拡散焼鈍容器内の気相成分の変化を直接観察でき、かつ、従来のリザーバー(気体試料の場合、通常、質量分析計に附属のリザーバーに気体を拡散させ、オリフィスを介してイオン化室に導入される。)を介したものに比して

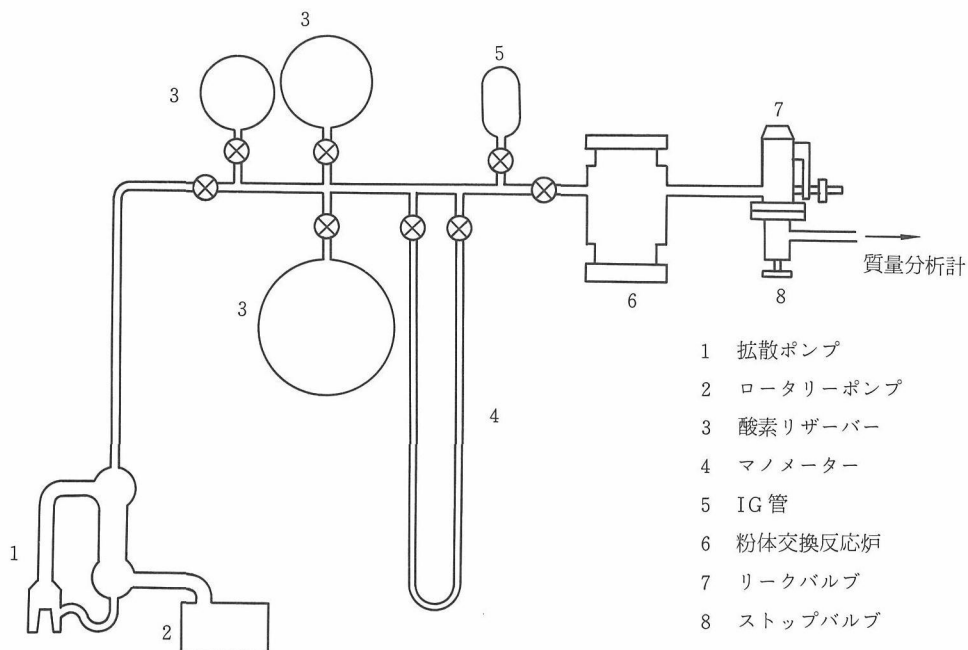
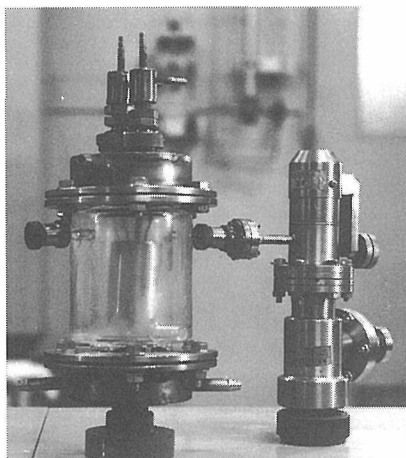
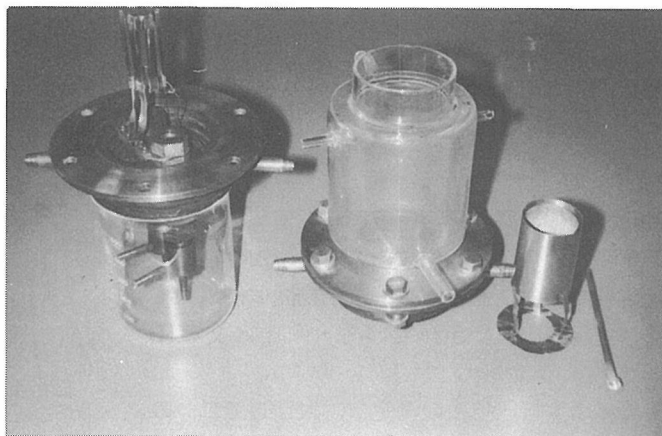


図35 粉体交換反応装置のダイヤフラム



(a) 炉を組み立てたもの



(b) 炉を分解したもの

図36 粉体交換反応炉

10,000倍の測定点を取る事が可能である。

(2) 交換反応

固相-気相交換反応用の試験として、高純度塩基性炭酸マグネシウム (99.99%) を900°Cで分解したMgO粉末、ならびにSrTiO₃粉末を試料とした交換実験を行った。

酸化マグネシウム粉末の一次粒径は、X線回析の半値巾から、約400Åであった。

チタン酸ストロンチウムは試薬特級のSrCO₃と

TiO₂の混合物を1,100°Cで、数回、仮焼、混合を繰り返したものをを用いた。SEMの観察によれば一次粒子の大きさは0.44μmであった。比較のため、同一の試料を焼結粉碎したものについても、拡散係数を求めた。

拡散係数の算出には、試料を球形と近似して次の二式を用いた^{8,9)}。

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

$$-\frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \operatorname{erfc} \left\{ \frac{3\gamma_2}{\alpha} \left(\frac{Dt_1}{a^2} \right)^{1/2} \right\}$$

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} \left\{ \left(1 + \frac{4}{3}\alpha \right)^{1/2} + 1 \right\}$$

$$\gamma_2 = \gamma_1 - 1 \dots\dots\dots(21)$$

ここで、 M_t 、 M_∞ は、拡散時間 t 後と無限時間後の拡散量である。 α は気相と固相中の酸素原子の比、 a は試料半径、 D は拡散係数である。表面交換の影響がある場合には、次式で表わす事ができる。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = (1 + \alpha) \left[1 - \frac{Z_1^2 - Z_1(S\sqrt{D}/3 - K/\sqrt{D})}{(Z_1 Z_2)(Z_1 - Z_3)} \operatorname{erfc}(-Z_1 \sqrt{t}) \right. \\ \left. - \left\{ \frac{Z_2^2 - Z_2(S\sqrt{D}/3 - K/\sqrt{D})}{(Z_2 - Z_3)(Z_2 - Z_1)} \right\} \operatorname{erfc}(-Z_2 \sqrt{t}) \right. \\ \left. - \left\{ \frac{Z_3^2 - Z_3(S\sqrt{D}/3 - K/\sqrt{D})}{(Z_3 - Z_1)(Z_3 - Z_2)} \right\} \operatorname{erfc}(-Z_3 \sqrt{t}) \right]$$

K は表面交換係数、 Z_1 、 Z_2 、および Z_3 はつぎの三次方程式の根である。

$$Z^3 + Z^2 \left(\frac{K}{\sqrt{D}} - \frac{S\sqrt{D}}{3} \right) + Z \left(\frac{KS}{\alpha} - \frac{KS^2 \sqrt{D}}{3\alpha} \right) = 0, \\ S = \frac{3}{a} \dots\dots\dots(22)$$

(3) 実験結果・考察

装置が粉体の拡散実験に対応しうるか否かを検討するため、昇温速度、質量スペクトルの定量性、応答性について試験した。

(i) 白金炉の昇温特性

炉の上昇速度の大小は、等温焼鈍で行う事の多い拡散実験の際には重要なファクターとなる。すなわち、反応が昇温に比して早い系では、昇温途上で気相との交換反応が進行してしまうからである。

実際には、室温から300°Cまで、あるいは900°Cから1,100°Cまで昇温するのに2分間程要した。この時間は、ほぼ通常の交換反応に対しては十分な早さであるが、早い反応の場合、試料ルツボの上下機構を用いれば、およそ半分の時間に短縮する事ができる。

(ii) 質量スペクトルの精度、安定性

固相と気相との交換反応は、該当する分子種の圧力変化として現われる。そこで、空気を標準ガスとして、28 (N_2 に相当) と32 (O_2 に相当) amuの質量スペクトル強度の圧力依存性を調べた。

この結果を図-37に示した。28amu、32amuと

も良い直線性を示し、32amuのパターン係数も28amuに対し、0.158と文献値、0.171とほぼ一致していた。分析精度は、約3桁と満足のいく値ではないが、多数の点をとる事で多少よくする事ができる。

(iii) 装置の応答性

応答速度が十分でない、と、交換反応の速度にスペクトルの強度が追従しなくなる。この応答速度を検討するため、容器内の圧力の急激な変化、あるいはバルブの開閉による、スペクトル強度の緩和について調べた。

図-38に圧力を急激に変化させた時の強度変化を掲げた。ほぼ10秒足らずで完全に平衡に達している。この変化はバルブの開閉、あるいは増圧、減圧でもさほど変化しない事から、拡散容器のバル

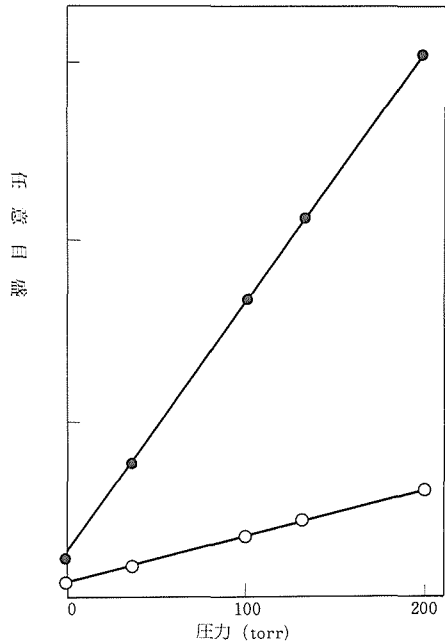


図37 スペクトル強度の圧力依存性
○ : 28amu, ● : 32amu

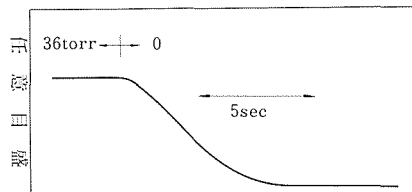


図38 圧力変化に伴うスペクトル強度 (28amu) の変化

ブからイオン化室にいたるまでのパイプのコンダクタンスに依存していると思われる。

(iv) 粉体の拡散係数

次にMgO, SrTiO₃粉体の測定を試みた。

SrTiO₃粉体を970°Cで焼鈍した場合の¹⁸O同位体減少量を図-39に示した。この方法の有利な点は常にスペクトルの強度をモニターしながら実験を進める事が可能な事である。この図-39によれば、970°Cに達するとすぐに¹⁸Oの量が減少しはじめている事がわかる。この結果を(2)式で解析した結果を図-40に掲げた。この結果、(2)式で良いフィットが得られた事から、SrTiO₃粉体では、表面での反応が大きく交換反応に影響をおよぼす事が判明した。得られた拡散係数を、焼結体の体積拡散係数とともに図-41に示した。焼結体に比して見掛け上、2桁ほど低い値となった。

表面反応の影響がある場合、得られた拡散係数は大きな誤差をとまなう¹⁰⁾。したがって図示した

粉体の拡散係数は、その下限値とみてさしつかえない。しかしながら、白崎らのMgO²⁾の焼結途上の拡散係数の挙動も考慮すると、0.44μ程度の粒径をもつ場合、焼結体の拡散係数よりも小さいと考えられる。

MgO粉体についても同様の実験を試みた。¹⁸O

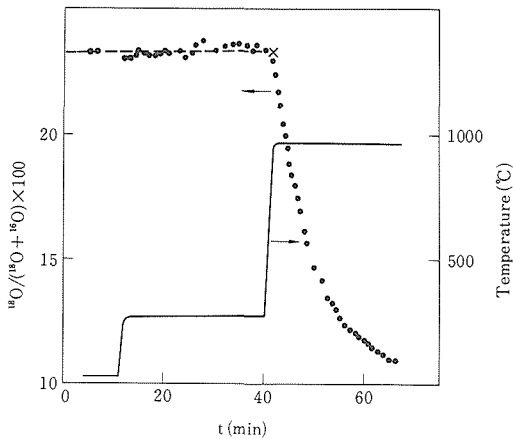


図39 SrTiO₃粉体の気相-固相交換反応

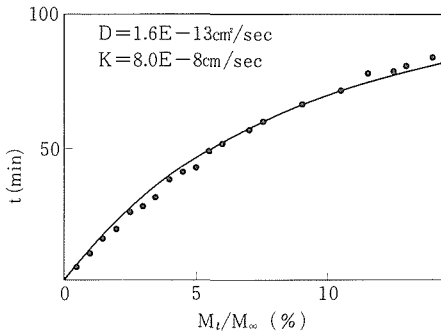


図40 交換反応量, Mt/M∞の時間依存性

● 実測値
— (2)式を用いた計算値

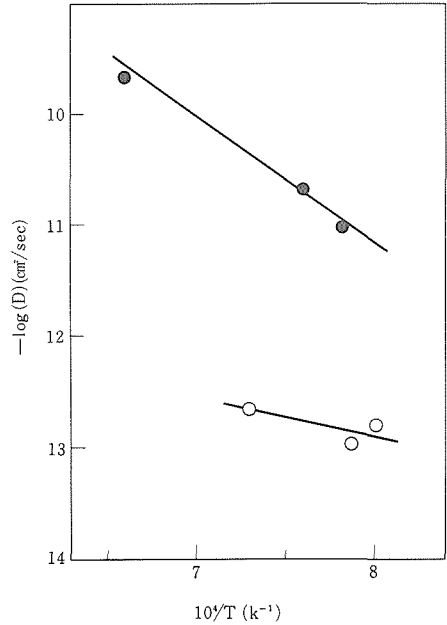


図41 SrTiO₃中の酸素イオン自己拡散係数

● 焼結体
○ 粉体

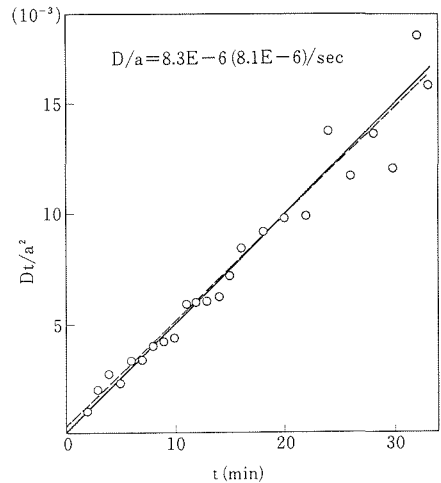


図42 (1)式で算出したMgO粉体の無次元項Dt/a²の時間依存性

— 原点を通る式で整理した場合
..... 一次式で整理した場合

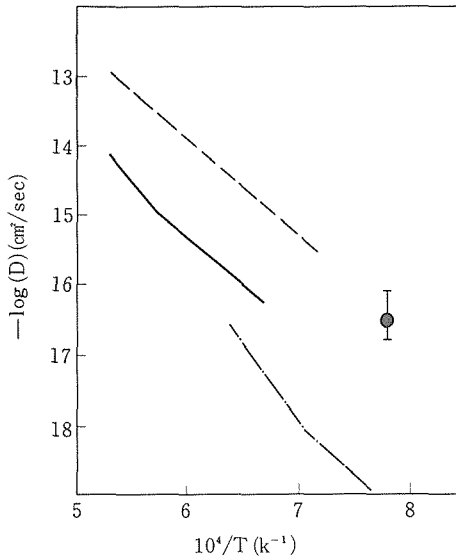


図43 MgO中の酸素イオンの自己拡散係数
 単結晶(文献(12))
 ——— 高純度1,450°C焼結(文献(2))
 - · - · 高純度1,200°C焼結(文献(2))
 ● 粉体試料

の減少量を式(1)で解析した結果を図-42に示した。実線は、無次元項、 Dt/a^2 、と時間、 t 、が比例するとして最少二乗計算したもの、点線は単純な一次式で計算した結果である。傾きはほぼ一致し、かつ、点線は原点に極めて近い位置を通ることから、交換反応は酸素イオンの自己拡散係数によって完全に律速される事が明らかとなった。また今回の場合、Ikuma¹¹⁾らが指摘した表面易拡散層の存在は認められなかった。この値を白崎らの焼結途上の拡散係数の図にプロットしてみた(図-43)。純粋なMgOに比して約二桁ほど大きな値を示している。焼結温度をあげるとMgO中の拡散係数は大きくなるが、この値よりさらに大きく、単結晶でのデータに近い。この事から、MgO中の拡散係数は、仮焼→焼結途上→焼結後とへる間、大→小→小と変化すると思われる。

(v) 表面での交換反応

また、この装置を用いて、固体表面での、 $^{18}O_2 + ^{16}O_2 \rightarrow 2 ^{16}O^{18}O$ のような交換反応も観察する事ができる。図-44に600°C(白金だけの場合、1,100°C)での上記反応を示したが、粉体を導入しない場合には白金表面だけでは、ほとんど反応が進行しなかった。MgOはSrTiO₃に比してかなり反応が早い、これはMgOの比表面積が大きい

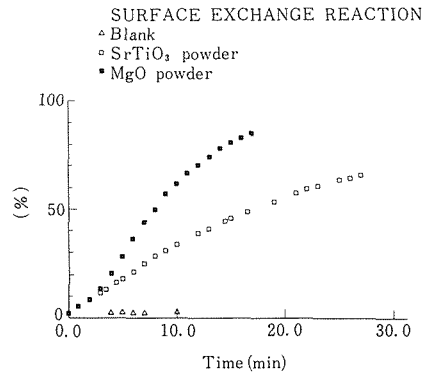


図44 交換反応 ($^{18}O_2 + ^{16}O_2 \rightarrow 2 ^{16}O^{18}O$) 量の時間依存性

めと思われる。

(4) まとめ

気相-固相交換法を用いた酸素拡散係数測定用の電気炉と質量分析計の直接結合を試みた。考案した装置の特性を検討し、粉体の拡散係数測定を試みた。その結果、MgOでは、焼結体と同程度の拡散係数であったが、SrTiO₃では小さい事が判明した。表面での反応にも有効である事を明らかにした。

参考文献

- 1) Y. Oishi and W. D. Kingery, J. Chem. Phys. 33 480 (1960)
- 2) S. Shirasaki, S. Matsuda, H. Yamamura, and H. Haneda pp. 474-489m Advances in Ceramics Vol. 10. Am. Ceram. Soc. (1984)
- 3) K. P. R. Reddy and A. R. Cooper, J. Am. Ceram. Soc., 65 634 (1982)
- 4) D. J. Reed and B. J. Wuensch, ibid. 63 88 (1980)
- 5) C. Dubois, C. Monty, and J. Philibert, Phibs. Mag. 46 419 (1982)
- 6) W. Komatsu and Y. Ikuma, Z. Phys. Chem. Neue Folge, 131 79 (1982)
- 7) H. M. O'Bryan, Jr. and F. V. DiMarcello, J. Am. Seram. Soc. 53 413 (1970)
- 8) P. C. Carman and R. A. Haul, Proc. Roy. Soc., A222 1041 (1954)
- 9) R. Haul, G. Dumbgen and D. Just, Z. Physik. Chem. Neve Folge, 31 39 (1962)
- 10) M. Nanba, Y. Oishi, and K. Ando, J. Chem. Phys. 75, 913 (1981)
- 11) Y. Ikuma and W. Komatsu, pp. 464-473 in Advances in Ceramics Vol. 10 (1984)
- 12) Y. Oishi, and W. D. Kingery, J. Chem. Phys. 33 905 (1960)

6. ZnOバリスタの構造と物性に関する研究

6.1 酸化亜鉛バリスタの製造方法

6.1.1 はじめに

酸化亜鉛に、ビスマスまたはプラセオジウムをはじめとして、アンチモン、コバルト、クロムやその他の金属酸化物を添加した焼結体が、ツェナーダイオードに匹敵した鋭い電流立ち上がり特性をもった非オーム性を示すことが1968年に松下電器㈱の松岡らによって発見されて以来¹⁾、電子回路の電圧安定化や電圧サージの吸収用の素子として(酸化亜鉛バリスタ)、広く実用に供されている。

この酸化亜鉛バリスタの特徴は、電流—電圧特性における大きな非直線性と、大きなエネルギー吸収能力の両者を兼ね備えていることにあり、しかもその適用電圧範囲を広く変化し得ることが、実用上の大きな利点となっている。図1に酸化亜鉛バリスタの電流—電圧特性の典型的なカーブを示した。一般にこの特性は次の3領域に分類することができる²⁾。

- I 前降服 (プレブレイクダウン) 領域
- II 降服 (ブレイクダウン) 領域
- III バルク領域

Iの領域は、抵抗の非直線現象が起こる前の領域で、オーミックな領域から徐々に非オーミックへと変化していく。特に印加電圧の低い所では、非常に高抵抗であり、絶縁体といってもよい。

IIの領域は大きな非直線性を示す領域で、電流

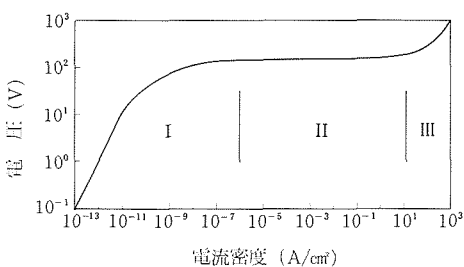


図1 酸化亜鉛バリスタの電流—電圧特性

密度の変化に対して、電圧はほとんど変化しない。一般にバリスタの電流—電圧特性は次式で近似されるが、この式が

$$I = KV^\alpha \dots\dots\dots(1) \quad (K \text{は定数})$$

適用される領域であり、 α はバリスタ特性を評価する最も重要な指標の1つである。もう1つの重要な指標として降服電圧 V_b がある。 V_b の一般的な定義はなく、各研究者により電流密度が $10^{-6} \sim 10^1$ A/cm²の範囲内の一定の値における電圧として用いている。

IIIの領域は、大電流領域における低非直線領域である。この領域では酸化亜鉛の結晶粒のバルク抵抗が支配的で、最終的にはオーミックになる。

酸化亜鉛バリスタの素子としての有用性が認識されるに従い、その応用範囲が電子回路のみならず、高電圧の電力移送システムへと広がり始め、高電圧用で小型化された素子の開発も要望されて来ている。

一方、酸化亜鉛系バリスタについての様々な報告から、そのバリスタ特性は粒界に起因しており、しかも1粒界当りの電位障壁が2~3Vである事が解ってきている³⁻⁷⁾。そのため、高電圧用で小型化された素子の開発のために、各種の手法により粒径の小さい焼結体を作製する試みがなされている。

松岡らはZnO-Bi₂O₃-CoO-MnO-Cr₂O₃-Sb₂O₃系で、添加物を酸化物として混合し、空气中常圧焼結法により、 α 値25~50、 V_b 600~100V/mm(1mA/cm²)のバリスタを作製した⁸⁾。これに対し、Snowらは、ZnO-CoO-PbO-Bi₂O₃系で、添加物は酸化物として混合し、ホットプレスにより、 α 値30~20、 V_b 1~6KV/mm(10A/cm²)のバリスタを作製した⁹⁾。但し、Snowらは電極として銀ペーストを用いている。銀は酸化亜鉛に対してオーミックな接触を作らないために、 α 値に関しては実際は更に低いと考えられる。LaufらはZnO-Bi₂O₃-CoO-MnO-Cr₂O₃-Sb₂O₃系で、添加物を各水酸化物のゾルとして混合し、ゲル化後仮焼し、ホットプレスとそれに続く酸化処理により α 値30~40、

V_b 1~0.5KV/mm ($100\mu\text{A}/\text{cm}^2$) のバリスタを作製した⁹⁾. 更に, Sonderらは同様の系で添加物の硝酸水溶液に尿素を加え, 加熱によりメラミンを合成し, これを脱脂することにより得た粉末をホットプレス, 続いて酸化処理することによりバリスタ作製した⁷⁾. しかしSonderらはホットプレスにより作製したバリスタはかなり不均一で, V_b が粒径以外の因子で大きく変動すると報告している.

本研究では, アミン類を沈澱剤として用いる手法を開発し, これにより得た粉末を空气中常圧焼結することにより作製した酸化亜鉛バリスタについて, その電流-電圧特性について検討した.

6.1.2 実験方法

用いた系は既に松岡によって報告されており, Lanfら, Sonderらも用いた $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{CoO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ 系で, 各々の濃度は97.0, 0.5, 1.0, 0.5, 0.5, 0.5mol%である. 出発原料としては, ZnO , Bi_2O_3 , SbCl_3 , $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の特級粉末を用いた. 各原料を塩酸に溶かし原液を作製した.

本研究では, これらの原液を用い, 以下の3種の粉末を合成した.

- A. Zn, Bi, Sb, Co, Cr, Mnの共沈酸化物粉末
- B. ZnO粉末とBi, Sb, Co, Cr, Mnの共沈酸化物粉末の混合物
- C. 各酸化物の混合粉末

Aでは, 各原液の所定量の混合水溶液に過剰の塩酸を加えた溶液を用いた. 過剰の塩酸は, BiとSbがpHが中性に近い領域では容易に加水分解してしまうのを防ぐためである. この混合溶液を過剰の0.6~1.0Nのジエチルアミン水溶液中に滴下し, 各水酸化物の共沈物を得た. 沈澱を形成した水溶液のpHは8~9に保つことにより, 沈澱の再溶解を防いだ. 得られた共沈物を, 口過, 洗浄, 乾燥後, 空气中500°C, 2時間仮焼することにより酸化物粉末を得た. 得られた粉末の粒度分布を図2に示す.

Bでは, Aと同様にして得られたBi, Sb, Co, Cr, Mnの仮焼酸化物粉末と, Zn原料をジエチルアミン水溶液に滴下して得られた水酸化物の仮焼粉末を, 所定量ボールミルにより混合することにより粉末を得た. ここで用いたBi, Sb, Co, Cr, Mnの5成分酸化物の粒度分布を図3に示す.

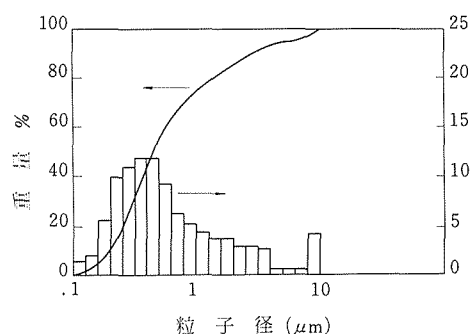


図2 6成分共沈物から得られた酸化物粉末(A)の粒度分布

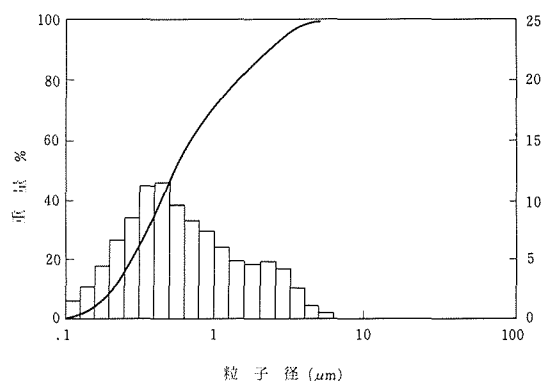


図3 5成分共沈物から得られた酸化物粉末の粒度分布

Cでは, 原液から得た各水酸化物の沈澱を, 各々仮焼し, 所定量秤量後, ボールミルにより混合して粉末を得た.

これらの粉末を, 静水圧下180MPaの圧力で円柱状に成形し, 空气中900~1300°Cで焼成し, 焼結体を得た. 得られた焼結体から半径約5mm, 厚さ約0.5mmの円盤を切り出し, In-Ga電極を付けバリスタを作製した.

6.1.3 結果と考察

図4に1200°C, 30分間焼成により得た焼結体の電流-電圧特性を示す. これから共沈法により作製した焼結体が α 値及び V_b の両方で優れていることがわかる.

図5にAの粉末における電流-電圧特性の焼結温度依存性を示す. 焼結温度が低いほど V_b が高い

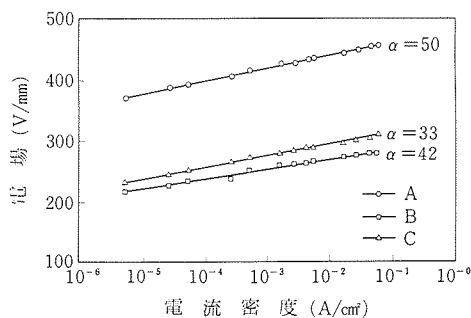


図4 各粉末調整法より得た焼結体の電流-電圧特性

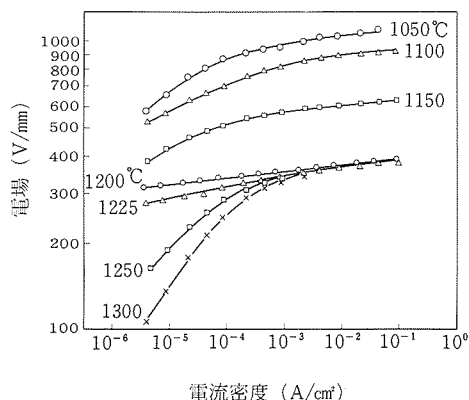


図5 共沈法により調整した粉末から作製したバリスタの電流-電圧特性の焼結温度依存性

ことがわかる。また α 値は焼結温度に対して極大値を取る領域があることもわかる。ここで得られた結果を松岡により報告されている値と比較したのが図6, 7である。松岡は酸化物の混合体を空气中、常圧で焼結することにより試料を得ている。組成は我々のものと同一である。高い α 値を得るための最適温度を持つことは松岡の報告と同じであるが、その温度が松岡では1350°Cと高く、また最適温度の範囲が極めて狭いのに対し、本研究で開発した共沈法による方法では、最高 α 値は松岡の報告とほぼ同じであるが、その α 値を得るための焼結温度が低く、しかも1100~1250°Cと広い範囲が存在するという特徴を持つことがわかる。これはバリスタの製造において非常に有利な点となる。なぜなら、焼結温度が低いということは、焼成に必要なエネルギーが少なくて良いということであり、また焼結可能温度範囲が広いということは焼結温度の制御が簡便ですむということの意味

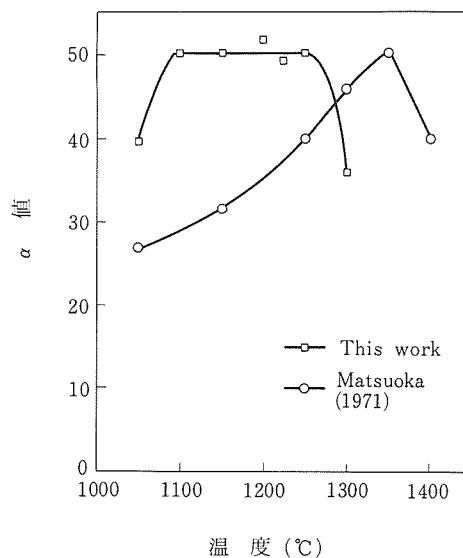


図6 α 値の焼結温度依存性

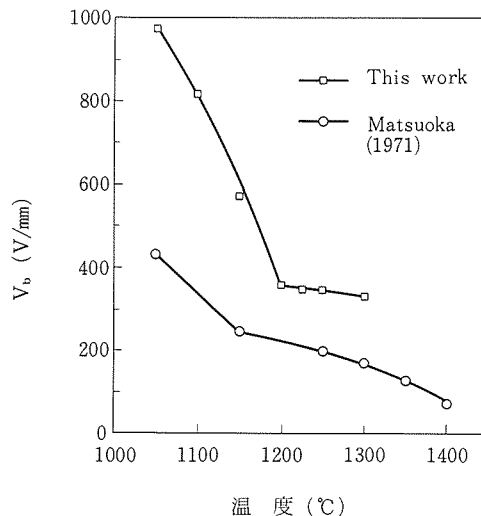


図7 V_b (at 1 mA/cm²) の焼結温度依存性

するからである。図7に示した V_b の焼結温度依存性は、ほぼ同じ傾向を示しているが、本研究の手法の方がより高い V_b 値を示すことから、バリスタ素子の小型化においても有利であることがわかる。

更にホットプレスを用いることにより V_b を向上させることを試みた例と比較したのが図8である。Lauf et alの用いた組成は本研究で用いた組成と同じである。 V_b は電流密度100 μ A/cm²での電圧をとった。Lauf et alの方が最高 V_b は若干高いが、 α 値は本研究により得られたものよりかなり低いことがわかる。一方、焼結体の平均粒径と V_b の関係を示したのが図9である。焼結体組織を粒子抵

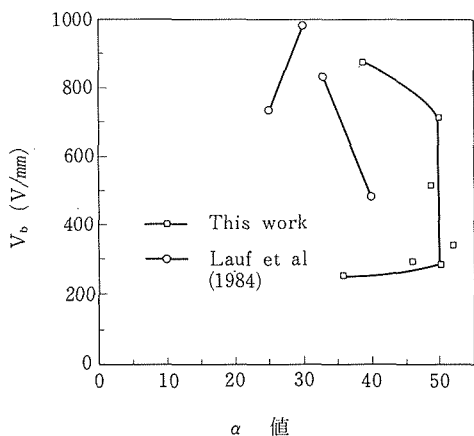


図8 V_b (at $100\mu A/cm^2$) vs α 値

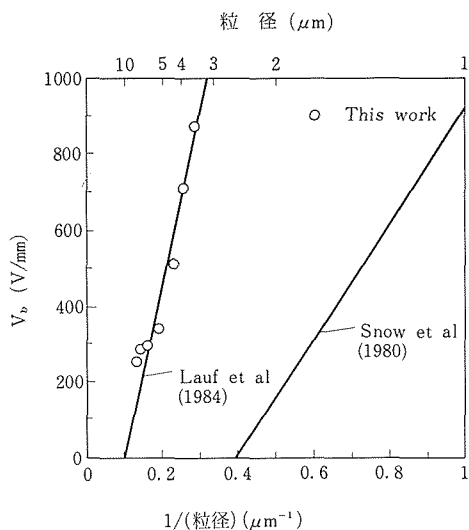


図9 V_b (at $100\mu A/cm^2$) の粒径依存性

抗と粒界抵抗の直例モデルと仮定すると、酸化亜鉛粒子の抵抗は数 Ω のオーダーであることから、バリスタにおける電位障壁はほとんど全て粒界によるものと考えられる。また粒界の厚さは粒子径に比べて十分薄いと考えられることから、 V_b を粒径の逆数に対してプロットすることにより、その直線の傾きから粒界1個当りの電位障壁を計算することができる。図9におけるSnow et alの用いた組成は本研究で用いた組成と違うため単純な比較はできないが、彼らの系では粒径は $0.7\sim 2.0\mu m$ と小さいが、1粒界当りの障壁は約 $1.6V$ と小さい。一方、本研究で用いた系では、ほとんどLauf et alと一致しており、1粒界当りの障壁は約 $5.2V$

と大きい。この値は従来報告されている1粒界当りの障壁 $2\sim 3V$ よりかなり大きい。1粒界当りの電位障壁の計算には統計的要素が含まれ、粒径の分布については考慮していないために、本研究で用いた手法により作製したバリスタ中の粒径分布が従来法に比べて鋭どかったため1粒界当りの電位障壁が高く計算されたとも考えられるが、これについては現在のところ明らかではない。又、 V_b を定義した電流密度に対しても、得られる電位障壁は影響を受けることにも注意する必要がある。

それはともかくとして、図9で明らかのように V_b を更に大きくするためには、粒径を小さくすれば良いことがわかる。 α 値に対する要請がそれほど高くない場合には、本研究で用いた焼結温度よりも低温で焼結することにより、より高い V_b を達成することが可能であることがわかる。

本研究で得られた高い α 値、高い V_b の発現機構について考察するために、先のA, B, Cの各粉末を用いて比較・検討を行なった。

図10に各粉末から作製した焼結体の密度の温度依存性を示す。焼結温度が高くなるに従い密度が減少する傾向はA, B, C共に同様であるが、密度はAが常に最も高く、A, B, Cの順に低下するのがわかる。図11は焼結による重量変化について示したものである。A, C共に温度の上昇に伴ない、急激に重量減が起きていることがわかるが、Aの方がCより減少した重量が多いことがわかる。図12にA, B, C各粉末を $900^\circ C$ 、1時間焼成時の粉末X線回折図を示す。Wongによれば、SP (Spinel)は $Zn(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_3$ 、PY (Pyrochlore)は $Bi_2(Zn_{4/3}Sb_{2/3})O_6$ であり¹⁰⁾、InadaによればPY

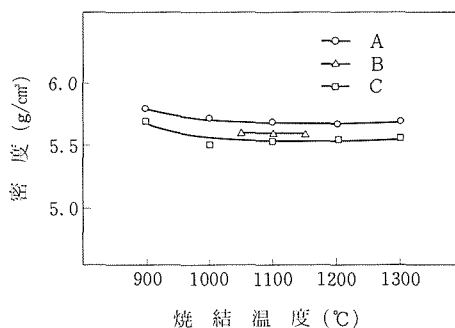


図10 密度の焼結温度依存性 (焼結時間30min)

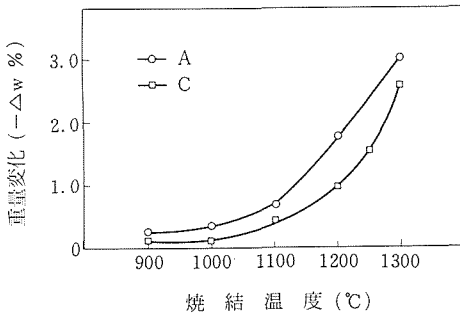
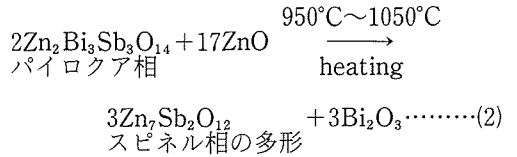


図11 バリスタ試料の重量変化の温度依存性 (焼成時間30min)

量となったのち、950°C付近まで急激に減少する。その後1250°Cまではわずかに存在する。スピネル相は700°C付近から生成し始め、1150°C付近まで順調に生成量が増大し、1150°Cから1350°Cの間ではほぼ一定である。ピスマス相は、1050°C付近からβ相あるいはδ相として生成し始め、1250°C付近からβ相は減少するがδ相は増加するとしている。そして、ピスマス相互の生成反応として次式を提出している。



つまりパイロクロア相の消失に伴ないピスマス相が生成するというモデルであり、バリスタ特性の発現はこのピスマス相の出現によりなされるもので、パイロクロア相及びスピネル相はバリスタ特性に直接関与していないと考えた。

Wongも同様にパイロクロア相(組成はInadaとは違う。前述)と酸化亜鉛の反応により、スピネル相と伴にピスマス相が生成すると考えた¹⁰⁾。

一方、本研究で用いた共沈法による粉末は、900°Cでの焼成で既にピスマス相が生成し、その後1300°Cまで粉末X線回折パターンに本質的な変化がない。

以上のデータから、本研究で開発した共沈法では、900°C以下の低温からピスマス相が生成するために、従来手法に比べ低い温度で高いα値を示す試料が合成できたと考えられる。また低い温度で高いα値を持つバリスタを合成できることから、酸化亜鉛粒子の粒成長を抑えることが可能となり、高いV₀を持つバリスタとなることにも成功したと考えられる。図10に示した密度の高さもピスマス液相による焼結の促進として説明でき、高温化に伴う絶対密度の減少、及び図11に示した乾式法よりも大きな重量減少は、ピスマス相の蒸発によるものであると説明できる。

6.1.4 おわりに

本研究により、ジエチルアミンを共沈剤として用いる新しい6成分酸化亜鉛バリスタの合成法が開発できた。本方法は、高いα値及び高いV₀を持つバリスタを低い温度で、容易な温度制御で作製することを可能にするものである。その機構は、共沈法により粉末活性が優れた原料粉末を合成す

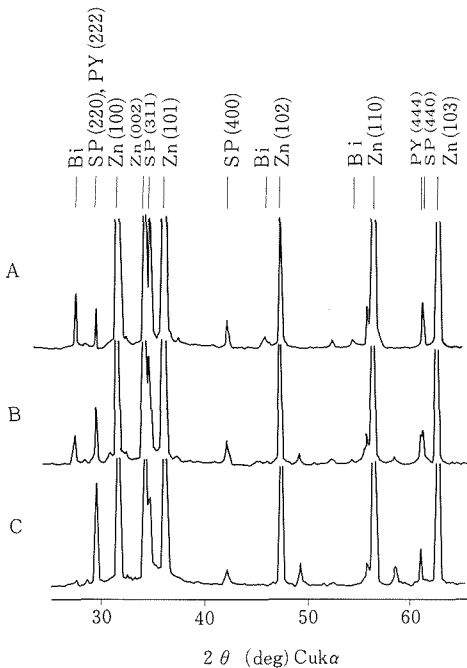


図12 A, B, C各粉末の900°C, 1h焼成時の粉末X線回折パターン
Zn, ZnO, SP: spinel, PY: pyrochlore, Bi: Bi-rich phase or Bi₂O₃

はBi₃Zn₂Sb₃O₁₄の組成である¹¹⁾。図12より共沈法により合成した場合には、乾式法と比較して、パイロクロアが生成せずにピスマス相が出現する。またスピネルの生成量も多いことがわかる。Inadaは、本研究で用いた組成に比べ添加物の総量が約3倍多い系における相関係の温度依存性について報告している¹²⁾。Inadaは酸化物の混合により試料を合成した。それによれば、パイロクロア相は750°C付近から生成し始め、850°C付近で最大生成

ることができたため、従来法よりも低い温度でピスマス相を生成することを可能にしたことによると説明することができた。

謝辞 本研究における合成法の開発にあたり、中国科学院上海硅酸盐研究所助理研究員姚堯氏の多大な協力を頂いた。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 増山, 松岡, 飯田, National Technical Report, **15**, 216-28 (1969)
- 2) L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **46**, 1332-41 (1975).
- 3) W. G. Morris, J. Vac. Sci. Technol., **13**, 926-31 (1976)
- 4) J. Wong, J. Appl. Phys., **47**, 4971-74 (1976)
- 5) U. Schwing and B. Hoffmann, p. 383 in Advances in Ceramics I, edited by L. M. Levinson, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio, 1981
- 6) G. S. Snow, S. S. White, R. A. Cooper and J. R. Armijo, Am. Ceram. Soc. Bull., **59**, 617-22 (1980)
- 7) E. Sonder, T. C. Quinby and D. L. Kinser, Am. Ceram. Soc. Bull., **65**, 665-68 (1986)
- 8) M. Matsuoka, Jpn. J. Appl. Phys., **10**, 736-46 (1971)
- 9) R. J. Lanf and W. D. Bond, Am. Ceram. Soc. Bull., **63**, 278-81 (1984)
- 10) J. Wong, J. Appl. Phys., **46**, 1653-59 (1975)
- 11) M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., **17**, 1-10 (1978)
- 12) M. Inada, Jpn. J. Appl. Phys., **19**, 409-19 (1980)

6.2 酸化亜鉛バリスタの導電・劣化機構

6.2.1 はじめに

酸化亜鉛バリスタは、酸化亜鉛にピスマスあるいはプラセオジウムを含む数種の微量元素を添加することにより、電流-電圧特性において高い非直線性を有する素子で、広く実用に供せられている。その電流-電圧特性における非直線性の発現については、バリスタ電圧が粒界の数に比例すること¹²⁾などから、近年粒界に起因するものという点において異論はない。そのため粒界における微小な物理的現象として、それをもとに多くの工業的応用や技術的な向上がなされている³⁾。しかし、その導電機構については数多くの理論が提出されているものの、現在までのところ確立されたものはない。増山らが最初に酸化亜鉛バリスタの開発に成功したが⁴⁾、その素子では粒界に数 μm もの析出層が絶縁層を形成していたために、松岡は空間

電荷制限電流 (SCLC) によって非直線性が発生すると考えた⁵⁾。Levinsonらは $\sim 100\text{\AA}$ の厚さの絶縁層が酸化亜鉛粒子を包みこんでいると考え、トンネル電流によりバリスタ特性が出るとした⁶⁾。Levineは粒界層は存在しないが、粒界にショットキーバリアが存在し、熱励起による電子がこのバリアを越えることにより非直線性が現われると考えた⁷⁾。Mukaeら¹⁾、Eda⁸⁾、Mahanら⁹⁾は粒界層が存在し、そこにショットキーバリアが形成され、このバリアを電子がトンネル機構により通ることによりバリスタ特性が出ると考えた。Bernasconiらも粒界にショットキーバリアがあり、粒界の深い準位からのトンネル電流によりバリスタ特性が発現すると計算した¹⁰⁾。一方、Emtageは粒界層もショットキーバリアも存在するが、その導電機構は熱励起電子によると考えた¹¹⁾。Pikeらは粒界絶縁層は存在しないが、粒界にショットキーバリアが存在し、熱励起された電子がバリアを越えることにより非直線性が現われるとした¹²⁾。Einzingerは粒界絶縁層はなく、粒界をはさんでn-i-n構造 (iはintrinsic領域)が存在し、これをトンネル電流が通ることによりバリスタ特性が現われると考えた¹³⁾。

現在のところ、粒界層の存在については高分解電子顕微鏡等による観察から、ZnO-ZnO粒間に析出層として存在している必要はない、存在していたとしても 50\AA 以下であり、しかも偏析層であろうと考えられている。また、容量のバイアス依存性¹⁴⁾及びDLTS法により検出されたアクセプター型の界面準位の存在¹⁵⁾などから、粒界に2重ショットキー障壁が形成されていると考えるのが定説となっている。しかし、その導電機構についてはまだ定まっていない。

本研究では、その導電機構について考察するために、酸化亜鉛バリスタの劣化特性から検討した。酸化亜鉛バリスタにおける劣化過程としては、熱的劣化、酸化、還元特性、リーク電流劣化、直流高電界劣化、交流高電界劣化などがあるが、ここでは酸化、還元特性及び直流高電界劣化から調べた。

6.2.2 酸化亜鉛バリスタの酸化・還元特性

(1) 実験方法

バリスタ系として単純化するためにZnO-Bi₂O₃系を用いた。試料はアミン法により合成した。

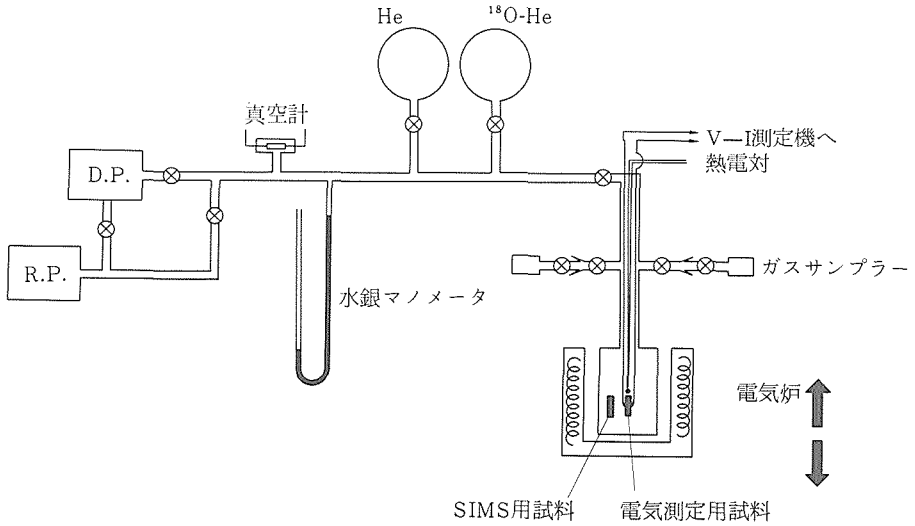


図13 ヘリウム，酸素同位体による酸化・還元実験装置の模式図

所定量の亜鉛とピスマスを含む塩酸酸性水溶液を1Nジエチルアミン水溶液に滴下し、水酸化物を共沈させた。滴下終了後のpHは8～10に制御した。沈澱をろ過後、Cl⁻が検出されなくなるまで0.01Nジエチルアミン水溶液で洗浄した。沈澱を乾燥後、500°C 2時間仮焼することにより0.5mol%Bi₂O₃添加ZnO粉末を調整した。この粉末を180MPaで静水圧加圧後、900～1350°C、1時間空气中で焼成することによりバリスタとした。更に窒素気流中及び／あるいは酸素気流中で加熱処理した。

バリスタ特性はIn-Ga電極を用いて測定した。

酸素の効果について検討するためには、図13に示す実験装置を用い、電流-電圧特性の変化、気相成分の変化及び試料中の酸素の分布について調べた。試料を設置後、10⁻⁵mmHgまで真空に引き、その後ヘリウムガスを50～100mmHg導入した。還元処理はヘリウム中で～600°Cに加熱することにより用なった。その後、ヘリウムガスを脱気し、次に¹⁸O-He(5 : 1)ガスを～200mmHg導入し、このガス中で～600°Cに加熱することにより酸化処理を用なった。電流-電圧特性は、電気炉をはずし、強制風冷により急冷した試料について測定した。また、2次イオン質量分析計(SIMS)により¹⁸Oの分布について測定した。気相の分析は気体質量分析計により用なった。

(2)結果と考察

バリスタ特性として、通常次式により定義されるα値により評価した。

$$J = KE^\alpha \dots\dots\dots(3)$$

ここではJは電流密度(A/cm²)、Eは電界(V/cm)、Kは定数である。本研究では簡単のために、実用上用いられている次式によりα値を計算した。すなわち、試料を流れる電流値が10mA時の電圧及び1mA時の電圧から求めた。

$$\alpha = \frac{1}{\log(V_{10mA}/V_{1mA})} \dots\dots\dots(4)$$

図14にα値及び焼成による重量変化の焼成温度依存性を示す。焼成時間は1時間である。α値、重量減少の温度依存性は6成分系バリスタとほぼ同

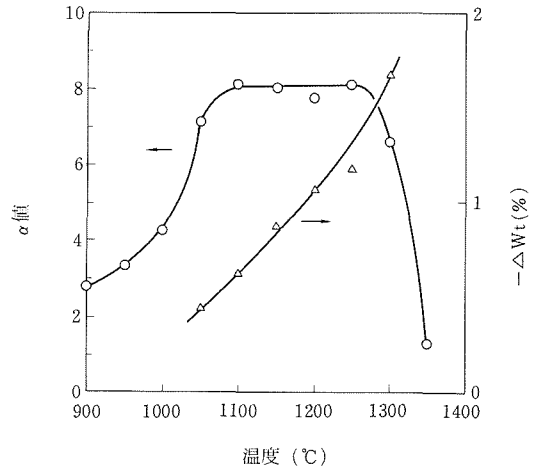


図14 0.5mol%Bi₂O₃添加ZnOのα値及び重量変化の焼成温度依存性
焼成時間=1h

じ傾向を示している。本研究の目的のためには、より簡単な系にすることが有利であるため、ピスマスがより少なく、 α 値ができるだけ高い試料を合成できる条件として、図2より空气中1250°C、1時間焼成を選択した。この場合、重量減少を全て酸化ピスマスの蒸発によるものと仮定すると、添加量の約50%が飛散していることになる。

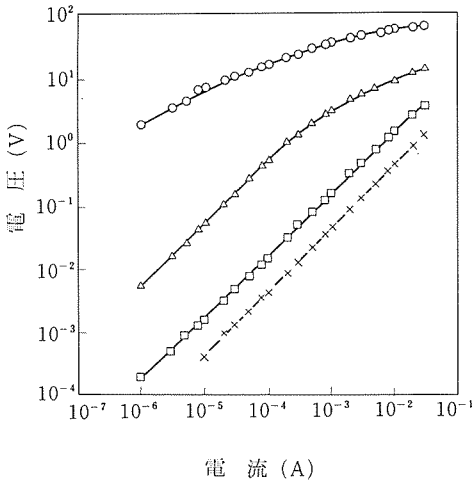


図15 窒素還元処理されたバリスタの電流-電圧特性
 (○)：空气中1250°C, 1h, (Δ)；窒素中200°C, 0.5h, (□)；窒素中300°C, 0.5h, (×)；窒素中400°C, 0.5h

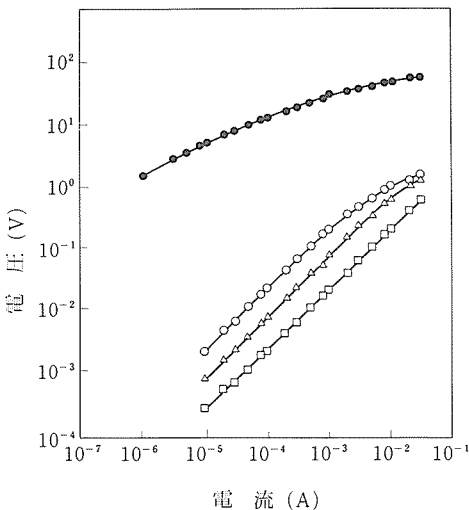


図16 窒素中400°C, 1.0h試料における還元処理の影響の深さ依存性
 試料の大きさ, (○)：φ6.2×h0.51mm, (Δ)：φ5.5×h0.41mm, (□)：φ4.5×h0.22mm, cf. (●)：空气中1250°C, 1h

図15に1250°C、1時間焼成により得られたバリスタを窒素気流中で還元処理した場合の電流-電圧特性を示す。400°C、0.5hの還元処理で $\alpha \approx 1$ になっているのがわかる。図16に400°C、0.5h、窒素中還元処理試料の還元処理の影響の深さ依存性について示した。これは試料を両側から研磨することにより得たものである。若干の深さ依存性はあるものの、試料の全域にわたりほとんどすべてが還元処理の影響を受けていることがわかる。

図17に窒素中400°C、0.5hの還元処理を受けた試料を再酸化した場合の電流-電圧特性の再酸化温度依存性について示す。500~600°Cでの再酸化により、ほとんど最初の特異性(空气中1250°C、1h焼成)に戻っていることがわかる。

図18に酸化・還元による試料の容量変化を示す。図19に示したように、粒界近傍に2重ショットキーバリアが存在し、粒界には局所準位が存在するようなバンド構造を仮定すると、バイアス電界がかけられた場合(b), 粒界の単位面積当りの容量Cは次式で与えられる¹⁶⁾,

$$1/C = (2/q \epsilon_s N_d)^{1/2} [(\phi - V_1)^{1/2} + (\phi + V_2)^{1/2}] \quad (5)$$

ここで、 q は電子の電荷、 ϵ_s は酸化亜鉛の誘電率、 N_d は酸化亜鉛中のドナー濃度、 ϕ は障壁高さ、 V_1 、 V_2 は障壁高さの増・減分である。順バイアス側の V_1 は無視できるほど小さく、 V_2 は印加電圧 V

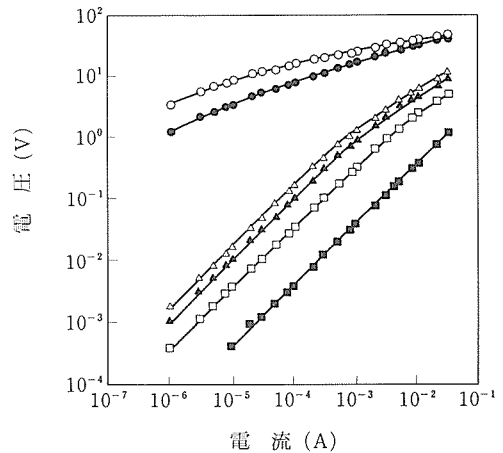


図17 再酸化されたバリスタの電流-電圧特性
 (○)；酸素中600°C, 0.5h, (●)；酸素中500°C, 0.5h, (Δ)；酸素中400°C, 0.5h, (▲)；酸素中300°C, 0.5h (□)；酸素中200°C, 0.5h, cf. (■) 窒素中400°C, 0.5h

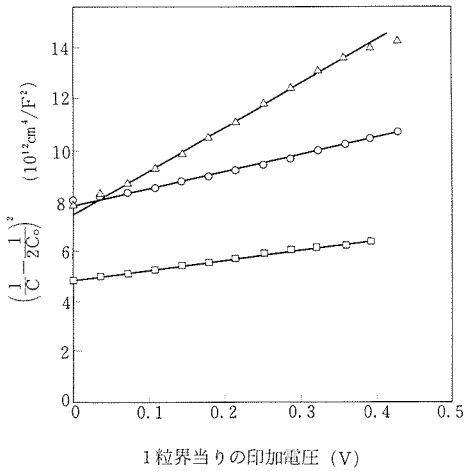


図18 $(1/C - 1/2C_0)^2$ vs V プロット
 (○) : 空气中1250°C, 1h, (△) : 窒素中200°C, 0.5h, (□) : 窒素中400°C, 0.5h還元後, 酸素中600°C, 0.5h再酸化

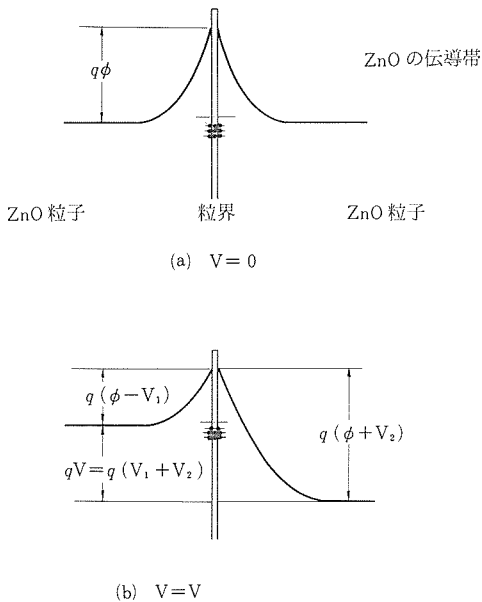


図19 酸化亜鉛バリスタの粒界近傍のバンド構造の模式図

と同じと近似することにより, (1)式から次式が得られる¹⁷⁾;

$$\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0}\right)^2 = \frac{2}{q \epsilon_s N_d} (\phi + V) \dots\dots\dots(6)$$

ここで

$$\frac{1}{C_0} = 2 \left(\frac{2\phi}{q \epsilon_s N_d} \right)^{1/2}, V = V_1 + V_2 \approx V_2 \dots\dots(7)$$

これより $(\frac{1}{C} - \frac{1}{2C_0})^2$ と V をプロットすることによ

表1 酸化亜鉛バリスタ中のドナー濃度 N_d 及び障壁高さ ϕ

| 処 理 条 件 | $N_d(\text{cm}^{-3})$ | $\phi(\text{V})$ |
|----------------------------------------|-----------------------|------------------|
| 1. 250°C, 1h, 空气中* | 2.38×10^{18} | 1.14 |
| 200°C, 0.5h, 窒素中** | 0.95×10^{18} | 0.42 |
| 400°C, 0.5h, 窒素中後* 600°C, 0.5h, 酸素中 | 3.96×10^{18} | 1.14 |

* : 測定周波数 1 KHz

** : 測定周波数 100Hz

り, その傾きと V 切辺から N_d, ϕ を求めることができる. 表1にその結果を示す. 処理前及び再酸化後のバリスタ ($\alpha = 6 \sim 8$) では, N_d, ϕ 共に既に報告されている値¹⁷⁾とほぼ等しい. 一方, 還元処理を施した試料 ($\alpha = 2.2$) では N_d, ϕ 共に小さくなっており, 還元処理により粒界バリアが変化していることがわかる.

図20に図13に示した実験装置で得られた空气中での電流-電圧特性の温度依存性を示す. 270°C以上の温度ではバリスタ特性をほとんど示さないことがわかる. しかし, 空气中で加熱した試料は室温まで冷却することにより, もとのバリスタ特性を示すようになった. このことから熱励起電子はかなり容易にショットキーバリアを越えることができると考えられる.

一方, ヘリウム中で加熱された試料における, 加熱時の α 値と, その雰囲気中で急冷した場合の室温での α 値を比較したのが図21である. 静的雰囲気であるため図3(窒素気流中)の場合と α 値の劣

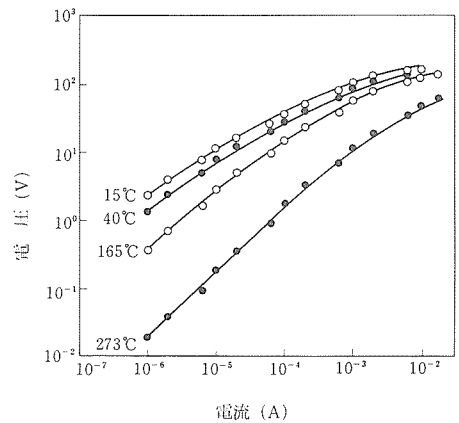


図20 酸化亜鉛バリスタの電流-電圧特性の温度依存性 (空气中)

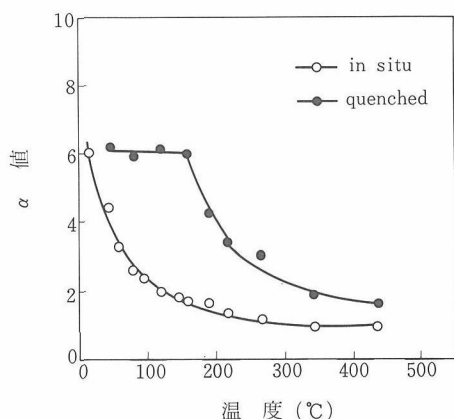


図21 酸化亜鉛バリスタの α 値の加熱温度依存性 (ヘリウム中)

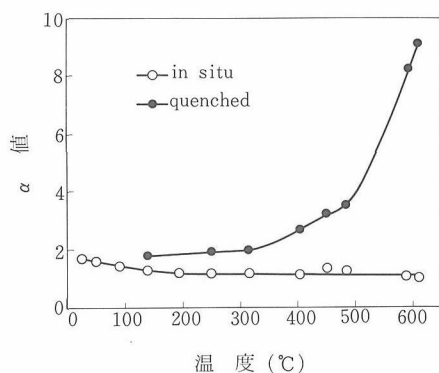


図22 酸素-ヘリウム混合ガス中での加熱・再酸化による α 値の加熱温度依存性

化の度合に若干差異が認められるが、約150~200°Cでの加熱処理により α 値の劣化が起り始めることがわかる。

還元処理された試料が再酸化により、再び α 値が回復する様子を示したのが、図22である。試料は先ず窒素気流中、435°C、1hの加熱処理により $\alpha \approx 1$ に還元された。その後、酸素-ヘリウム混合ガス中(O₂:He=5:1、全圧=120mmHg)で加熱された。図17の場合と同様に約600°C前後で最初の α 値まで戻っているのがわかる。より高い温度では最初の α 値よりも更に向上しているが、これについては、Kimらによる検討もあるが¹⁸⁾、現在のところ解決されていない。

酸化・還元処理に伴う気相の変化は質量分析

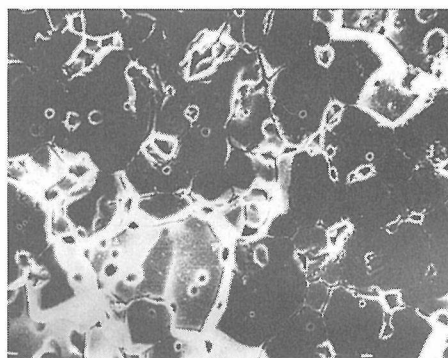
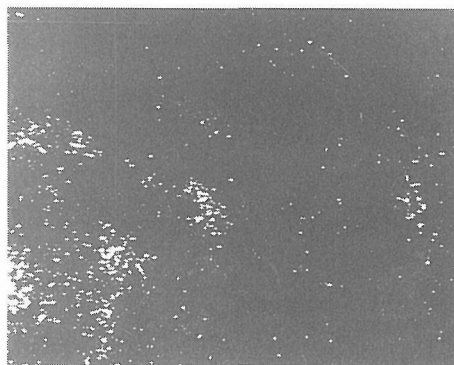


図23(a) ¹⁸Oの分布を示したSIMS像
(b) (a)と同一視野のSEM像

計により調べた。そのデータによれば、ヘリウム中での加熱により気相中に酸素が放出されることは確認できたが、酸素・ヘリウム混合ガス中での加熱処理中に気相の酸素濃度が減少したかどうかについては、測定機の精度問題から、確認することはできなかった。

一方、酸素の安定同位体¹⁸Oを混入した雰囲気中で再酸化した試料のSIMSによる¹⁸O 2次元分布図と、同一視野のSEM像を図23に示す。SIMS像で白く表われているところが¹⁸Oがエンリッチした部分である。試料表面の凹凸のために若干不鮮明であるが、SEM象との比較により¹⁸Oが選択的に粒界に存在していることが明らかである。ただし、¹⁸Oは全ての粒界に存在しているわけではなく、各粒界によりその存在度にばらつきがある。このことは、全ての粒界が同一のものではないことを示唆していると考えられる。

以上のことから、バリスタ特性の発現には酸素が粒界に存在することが不可欠であることが明らかとなった。しかし、全ての粒界に酸素が取り込

まれたわけではないことから、CSL (Coincident Site Lattice) 粒界あるいは添加したピスマスの焼結・冷却過程における不均質な再分配等について考慮する必要があると思われる。また、取り込まれた酸素が直接に粒界で局在準位を形成するのか、酸素の取り込みにより、他の欠陥（例えば亜鉛の空格子あるいは侵入型原子等）の形成に影響を与えるのかについて、今後検討する必要があると考えられる。

6.2.3 酸化亜鉛バリスタの直流電界による劣化

(1) 実験方法

バリスタ試料は前項で示したと同様に、共沈法による粉末を1250°C、1h空气中で焼結し、In-Ga電極をつけることにより作製した。

劣化は室温で100~150V/mmの直流電界を15~60分間にバリスタに印加することにより引き起こした。

劣化による粒界バリアの変化については電子線誘起電流 (Electron Beam Induced Current; EBIC) を測定することにより調べた。EBIC像は通常のSEM装置と同様の装置を用い、電子線加速電圧5~30KV、ビーム電流5~30 μ A、ビーム径50~200 μ mの条件で観測した。図24に用いたEBICシステムの概要を示す。通常のSEMに対して、誘起電流を増幅する前置増幅器が真空チャンバー内に設置してある。

EBICは、電場勾配を持つ試料に電子線を注入することにより流れる。図24では i_0 で示してある。

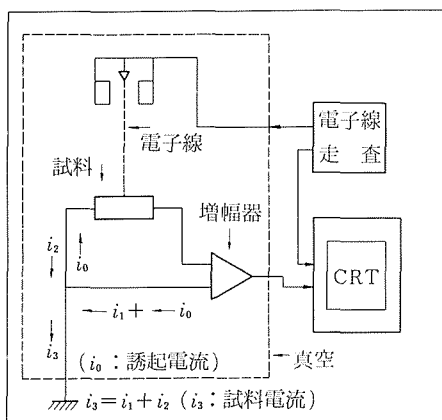


図24 EBIC測定系の模式図

誘起電流は試料の一方の電極から、外部を經由して他方の電極に流れる。その時、増幅器を通り、増幅された信号がCRT上に表示される。ただし、流れる電流の向きにより符号が逆転するので、CRT上では向きに対応して白黒のコントラストが表示される。一方、注入された電子線の電子は試料電流としてグラウンドに流れる(i_1, i_2)。 i_2 は直接グラウンドに流れるためCRT上に表示されないが、 i_1 は増幅器を通るためCRT上に表示される。従ってEBICの測定では、誘起電流の全てと試料電流の一部が合成されてCRT上に表示されることになる。

(2) EBICの原理

電子線が試料に注入された時、エネルギーを持った電子と試料の価電子帯の電子の相互作用により、価電子帯から伝導帯に電子が励起され、価電子帯には正孔が残される。これらのキャリアはランダムに拡散し、どこかでトラップされ再結合する。ところが試料中に電場が存在すると、その電場に従いキャリアが移動するために電流が起きる。これがEBICである。ここでの電場は、試料中に存在するp-n接合や、外部からの電界、表面バリア等により供給される。p-n接合の場合の例を図25

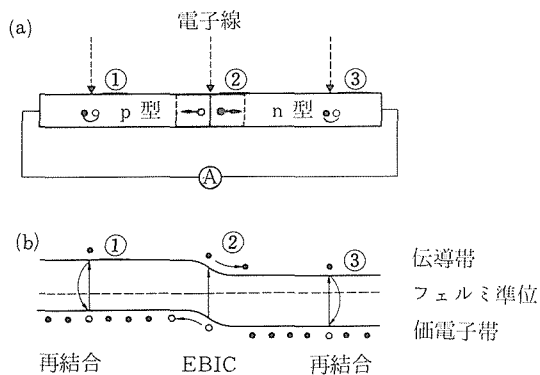


図25 (a) p-n接合ダイオードにおけるEBICの原理

(b) (a)と同等のエネルギーダイアグラム、縦軸はエネルギー
●：電子，○：正孔

に示す。高いエネルギーを持つ電子が注入されると、図中の①、③の領域では同数の電子と正孔が

発生し、ランダムに移動した後、再結合する。しかし、②の場合は内部電場により、電子と正孔は再結合するまえに反対方向に移動し、外部に電流を誘起する。

p-n接合におけるEBICの起源は比較的簡単に説明されているが¹⁹⁾、2重ショットキーバリアにおけるEBICについてはまだ完全には説明されていない。

(3) 実験結果

図26に劣化前後の酸化亜鉛バリスタの電流一電

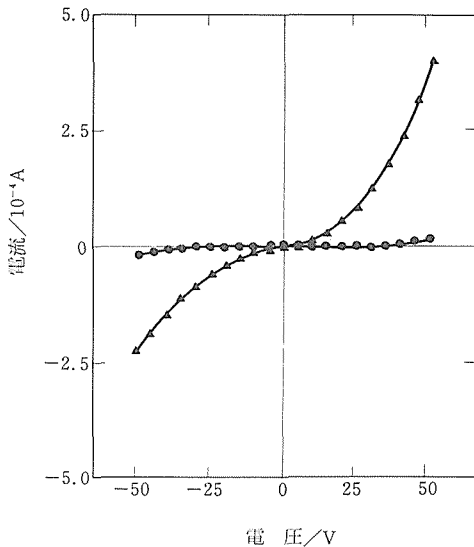


図26 劣化前後における酸化亜鉛バリスタの電流一電圧特性
 (●)；劣化前、(▲)；劣化後、劣化条件；
 直流140V/cm, 30min印加, 25°C

圧特性を示す。劣化処理により、低電圧域における電流が大きくなり、また逆バイアス側の電流が順方向に比べ約50%大きくなり電流一電圧特性が原点に対して非対称になっていることがわかる。ただし、この劣化特性は試料間により差が見られた。すなわち、劣化しやすい試料とし難い試料が存在した。

劣化したバリスタにおいてEBICが観測された。図27にEBIC像と、それと同一視野のSEM像を示す。SEM像では試料の組成・形状・結晶方位に起因する極めて弱いコントラストが観測されるだけである。それに対して、EBIC像では粒界に沿って線状のコントラストが観測される。コントラスト

の白は誘起された電子が上方に、つまり誘起電流としては下方に流れたことを示している。黒いコントラストはその逆である。図から誘起電流が下方に流れる白い粒界(+S)、上方に流れる黒い粒界(-S)、白と黒が背中合わせの粒界(±S)、弱いコントラストあるいはコントラストの存在しない粒界(W)の4種類の粒界があることがわかる。

更にEBICコントラストの他に、幾つかの焼結粒子を含み面状に広がったコントラストが観測される。濃さは上方から下向に段階的に変化する。このコントラストは試料電流によるものである。電子線により注入された電子は上下いずれの方向に流れていく。上方に流れる電子の割合が大きければ大きいほど、強い白いコントラストとなっていく。この試料電流によるコントラストは、+S, -S, ±Sの粒界でその強度が変化し、Wの粒界では変化しないのがわかる。

図28に+S, -Sの粒界におけるEBIC強度の変化を示す。EBIC強度は粒界に垂直に線状に測定した。中央に見える白いコントラスト(a)、あるいは黒いコントラスト(b)が粒界位置である。これらの粒界ではEBICが粒界の一方側の粒子内でのみ観測されている。これに対し±S粒界では両側の粒内でEBICが観測されていた。

(4) 考察

電流一電圧特性が非対称に劣化したことから、粒界に存在する2重ショットキー障壁が非対称に変化したと考えられる。

粒界にショットキーバリアが存在する時に、粒界近傍での電荷の分布は図29(a)のように与えられる。ここで N_s は粒界での電荷密度(cm^{-2})、 N_d はドナー濃度(cm^{-3})、 X は空乏層の厚さ(cm)である。電荷中性の原理から、粒界面の電荷 Q_{int} と電荷空乏層の電荷 Q_{dep} の間には、

$$Q_{int} = -N_s q = Q_{dep} = 2 \cdot N_d \cdot X \cdot q \dots\dots\dots(8)$$

の関係がある。ここで q は素電荷である。

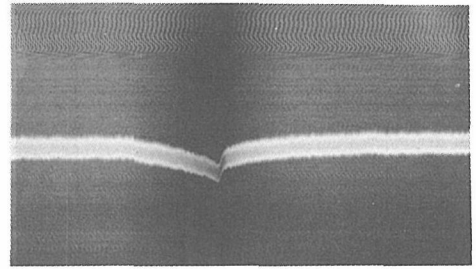
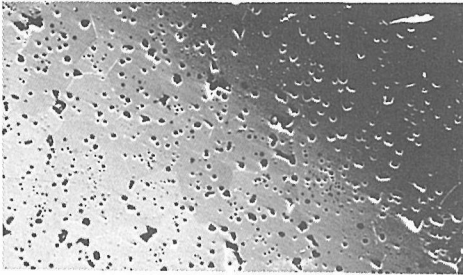
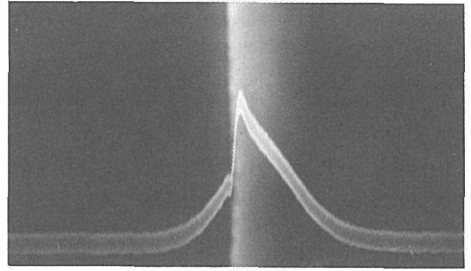
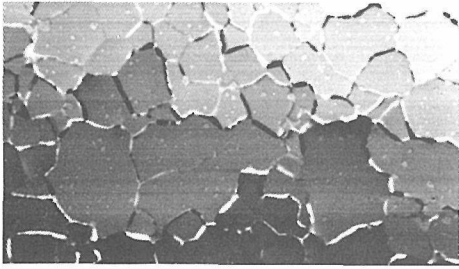
粒界を平面と仮定すると、粒界でのポテンシャルバリアの形は1次元のポアソン方程式

$$\frac{d^2}{dx^2} \Phi(x) = \frac{N(X)}{\epsilon \epsilon_0} \dots\dots\dots(9)$$

を以下の条件下で解けばよい。

$$N(X) = N_d q [\theta(X + X_{10}) - \theta(X - X_{r0})] - N_s \cdot q \cdot \delta(X) \dots\dots\dots(10)$$

ここで X_{10} , X_{r0} は左側及び右側の空乏層の厚さ



50 μm

2 μm

図27(a) 劣化した酸化亜鉛バリスタのEBIC像
(b) (a)と同一視野のSEM像

図28(a) + S 粒界のEBIC強度
(b) - S 粒界のEBIC強度

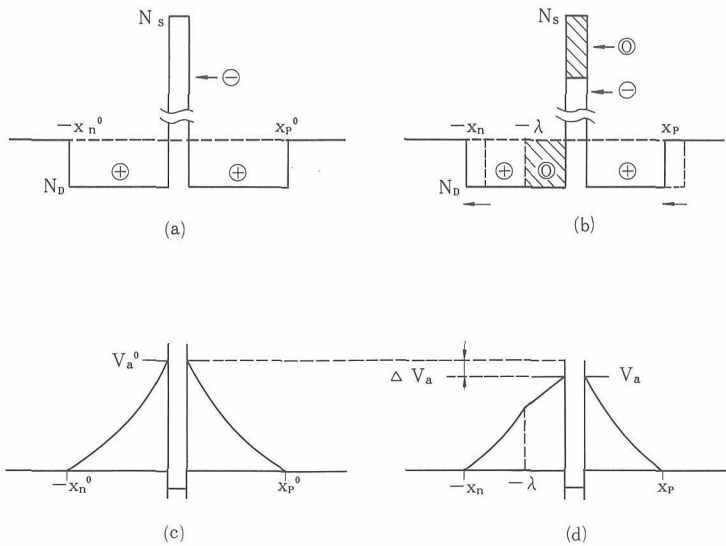


図29(a) 劣化前の2重ショットキー障壁の電荷分布
(b) 劣化後の2重ショットキー障壁の電荷分布
(c) 劣化前の2重ショットキー障壁のエネルギーバンド
(d) 劣化後の2重ショットキー障壁のエネルギーバンド

であり ϵ は酸化亜鉛の比誘電率, ϵ_0 真空の誘電率である。また $\theta(X)$ はヘヴィサイドのステップ関

数, $\delta(X)$ はディラックのデルタ関数である。劣化前には粒界のエネルギーバンドは対称である (図

29(c)) ことから

$$X_{i0} = X_{r0} = X_0 = N_s / 2N_d \dots\dots\dots(11)$$

よってバリアの高さは

$$\Phi_{max}^0 = N_d \cdot q \cdot X_0^2 / 2\epsilon\epsilon_0 \dots\dots\dots(12)$$

ここで表1で求められた値, $N_d = 2.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\Phi = 1.14 \text{ V}$ を用い, $\epsilon_{ZnO} = 16^{8)}$ とすると $X_0 \approx 30 \text{ nm}$ となる. 粒界の厚さが 50 \AA ($= 5 \text{ nm}$)以下であることから粒界の厚みを無視すると式(9)より $N_s = 1.43 \times 10^{13} / \text{cm}^2$ となる.

劣化処理として 140 V/mm の電界を印加すると, 酸化亜鉛内の抵抗は \sim 数 $\Omega \text{ cm}$ のオーダーであることから, 電界はほとんど粒界近傍に集中する. $X_0 \sim 30 \text{ nm}$ とすると試料の平均粒径が $30 \sim 40 \mu\text{m}$ であることから, 約 10^6 V/cm の直流バイアスが1個の粒界——1つの2重ショットキーバリアに集中していることになる. このような高電界が存在するために, シリコンのMOSデバイスで知られるような $^{20)}$ ホットエレクトロンによる衝撃イオン化が起きていると考えることができる. 負にバイアスされた側から正にバイアスされた側へ電子が加速され, 正にバイアスされた側の電荷空乏層において電荷の中和が起きる(図29(b)). これにより空乏層中のドナー(欠陥)濃度が N_R に減少すると考えられる. これに伴ない空乏層の厚さが X_d だけ変化する. この状況でのポアソン方程式(7)の境界条件は

$$\begin{aligned} N(X) = & N_d q [\theta(X + X_{i0}) - \theta(X - X_{r0})] \\ & - N_R q [\theta(X + X_d) - \theta(X)] \\ & - (N_s - N_R X_1) q \cdot \delta(X) \dots\dots\dots(13) \end{aligned}$$

となる. これを定性的に示すと図29(d)のようになり, バリアが非対称で高さが低くなる. この非対称性は非平衡的に凍結されるために加熱することによりそのエネルギーが解放されるはずである.

図30に劣化したバリスタにおける熱刺激電流(TSC)スペクトルを示す. 電流の極性が, 正にバイアスされた側でドナー密度が減少していたことと対応しているのがわかる. Edaらと同様にして $^{21)}$ TSCから劣化された準位の安定化エネルギーを求めると 0.5 eV 以上であることがわかった. この値はGuptaらにより提唱されている Zn_1 の拡散エネルギー $-0.55 \text{ eV}^{22)}$ とよく似ている. しかし放出された電子数は $7.5 \times 10^{14} \text{ e}$ で, 計算される量より $10^2 \sim 10^3$ 倍多く, これについては説明できない.

TSCを放出した試料では, バリスタ特性が劣化

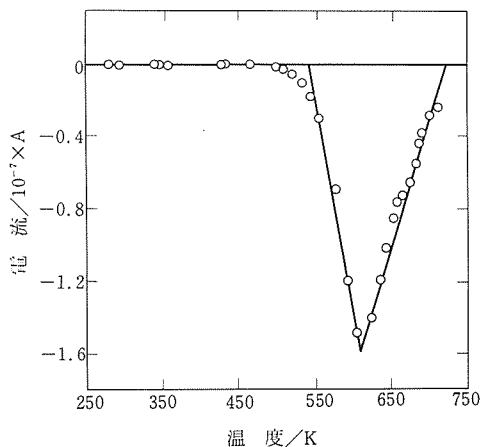


図30 劣化したバリスタで観測されたTSCスペクトル

前とほぼ同じ状態に回復し, EBIC像も観測されなくなった. このことから, EBIC像とバリスタの劣化現象はよく対応しているといえる.

式(11)の境界条件ではポアソン方程式を解くことができないことから, 熱電子放出モデル $^{23)}$ によるシミュレーションにより, Φ , X_d について検討した.

粒界を通り正にバイアスされた側へ流れる電流 j_0 は,

$$j_0 = A^* \cdot T^2 \cdot \exp[-(q\Phi_{max} + E_t) / K_B T] \dots\dots\dots(14)$$

となる. ここで A^* はリチャードソン定数, E_t はフェルミエネルギー, T は温度, K_B はボルツマン定数である. また逆方向の電流は $\exp(-qV / K_B T)$ 倍されることから正味の電流は,

$$j = j_0 [1 - \exp(-qV / K_B T)] \dots\dots\dots(15)$$

となる. 界面の電荷密度は印加電圧により変化する $^{24)}$ が, 低電圧領域を議論の対象とすることでそれを無視し, $N_R \approx N_d$ として X_d / X_0 をパラメータとして電流—電圧特性を計算した結果を図31に示す. 図13との比較から $X_d / X_0 \approx 0.3$ が最も妥当であると考えられる. この値からバリア高さの減少は約 0.3 eV と計算された.

以上は, 酸化亜鉛バリスタ中の粒界が全て同等であるとの仮定に基づくものである. しかし実際には図15に示したEBIC像から明らかなように, 各粒界での現象はかなり不均一であることがわかる. 今後はこの不均一に基づいて研究を進める必

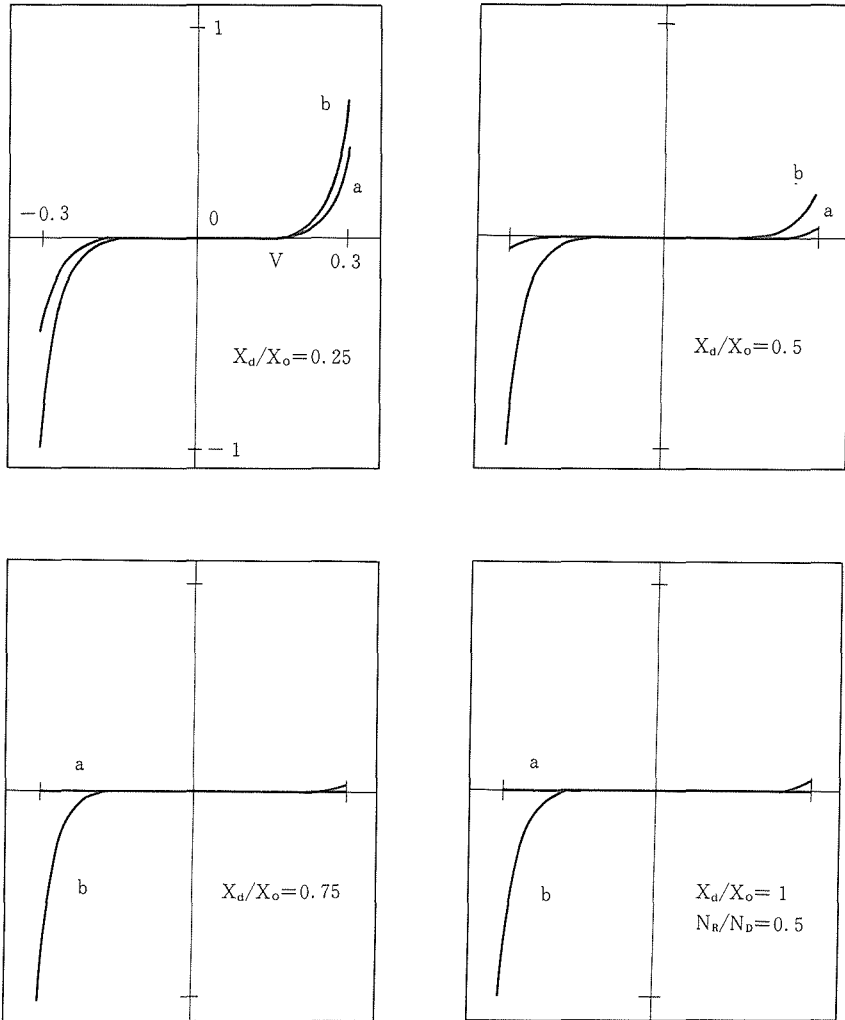


図31 バリスタの電流—電圧特性のシミュレーション例

要があると考えられる。

3.2.4 おわりに

酸化亜鉛バリスタの劣化過程として、酸化・還元処理、直流電界印加の2つの過程を対象にして調べ、酸化亜鉛バリスタの粒界構造について検討した。2つの劣化過程から共に粒界構造の不均一性が明らかにされ、今後その不均一性を考慮する必要があることが明らかにされた。また、バリスタ特性における酸素の役割をさらに明確にすることにより、酸化・還元処理及び電界印加による2つの劣化過程を統一的に説明できるかどうかについて検討することが今後の課題として残された。謝辞 本研究において、論文“*Inhomogeneous degradation process in ZnO varistor*” (投稿中)

の共著者田中順三氏 (10G) 及び姚堯氏 (中国科学院上海硅酸盐研究所) の多大な協力を頂いた。また東京大学柳田博明教授にはSIMS分析において協力を頂いた。ここに記して感謝します。

参考文献

- 1) K. Mukae, T. Tsuda and I. Nagasawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 1361-68 (1977)
- 2) J. Wong, *J. Appl. Phys.*, **47**, 4971-74 (1976)
- 3) “*Polycrystalline Semiconductor*”, vol. 57 of Springer Series in Solid-State Sciences. edited by G. Herbeke, Springer, Berlin, 1985
- 4) 増山, 松岡, 飯田, *National Technical Report*, **15**, 216-28 (1969)
- 5) M. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **10**, 736-46 (1971)

- 6) L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **46**, 1332-41 (1975)
- 7) J. D. Levine, Crit. Rev. Solid State Sci., **5**, 597-608 (1975)
- 8) K. Eda, J. Appl. Phys., **49**, 2964-72 (1978)
- 9) G. D. Mahan, L. M. Levinson and H. R. Philipp, J. Appl. Phys., **50**, 2799-2812 (1979)
- 10) J. Bernasconi, S. Strässler, B. Knecht, H. P. Klein and A. Menth, Solid State Comm., **21**, 867-70 (1977)
- 11) P. R. Emtage, J. Appl. Phys., **48**, 4372-83 (1977)
- 12) G. E. Pike and C. H. Seager, J. Appl. Phys., **50**, 3414-22 (1979)
- 13) R. Einzinger, Appl. Surf. Sci., **3**, 340-408 (1979)
- 14) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, J. Appl. Phys., **50**, 4475-76 (1979)
- 15) 津田孝一, 向江和郎, 第4回電子材料研究討論会予稿集 (1984)
- 16) R. Stratton, Proc. Phys. Soc. London, **69**, 513 (1956)
- 17) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, J. Appl. Phys., 4475-76 (1979)
- 18) E. D. Kim, M. H. Oh and C. H. Kim, J. Mater. Sci., **21**, 3491-96 (1986)
- 19) H. J. Leamy, J. Appl. Phys., **53**, R51-80 (1982)
- 20) M. V. Fischetti, Phys. Rev., **B31**, 2099 (1985)
- 21) K. Eda, A. Iga and M. Matsuoka, J. Appl. Phys., **51**, 2678-84 (1980)
- 22) T. K. Gupta and W. G. Carlson, J. Mater. Sci., **20**, 3487-3500 (1985)
- 23) S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, Chap. 5, John Wiley & Sons, New York, 1981
- 24) G. Blatter and F. Greuter, Phys. Rev., **B33**, 3952-66, (1986)

6.3 ZnOバリスタの電気特性と微細構造

6.3.1 はじめに

Bi₂O₃その他の添加物を加えたZnOバリスタにおいて二次的な熱処理の電気的特性に及ぼす影響はよく知られている。一般に熱処理の結果として pre-break down抵抗値と非直線係数 α が低下すると報告されている¹⁾²⁾。そしてまたこれによりバリスタの電気特性は安定したものになる²⁾。この原因は微細構造の変化に起因するものなのか²⁾、結晶粒界の電気的構造変化に起因するものか³⁾、今だにはっきりしていない。

そこで我々は酸素加圧アニール処理を行って極めてdegradationに強いであろう試料を作製することを試みた。そしてこの微細構造と結晶粒界の

電気的構造を調べることによって、粒界電気特性と非オーミックな電流-電圧特性との相関を解明することを試みた。

6.3.2 実験

試料は純度99.9%のZnOにやはり純度99.9%0.5mol%のBi₂O₃とCoOを加え、これをエタノールで15hrボールミルで混合した。得られた粉末は乾燥のち、有機バインダーによって造粒、1.5ton/cm²圧力で円板状(15mm ϕ ×3mmt)に成型された。この成型された試料は大気中で2時間、1200°Cで焼成のち100°C/hrのcooling rateで冷却された。この試料中の添加物以外の不純物はFe, Ca, Al, Tiのそれぞれで、いずれも原子吸光分析の結果から200ppm以下であった。

焼成された試料はタンザグ状に切断加工をしたのち市販の加圧容器(マイクロリアクター-MRA-114R, LECO)に入れ約70気圧の酸素圧下で700°C, 800°Cのそれぞれの温度で加熱処理を行った。加圧容器の加熱にはシリコンITT型炉を用いた。ここで800°Cアニール処理試料は50°C/minで冷却され、700°Cアニール試料は100°C/hrで冷却された。

この試料の他にair中急冷試料として、1200°Cで30分間再加熱し、液体チッ素中に投下して急冷試料を作製した。この際、特別に設計された急冷炉を用いた⁴⁾⁵⁾⁶⁾。

試料の微細構造はTEMを用いて調べられた。そして結晶粒界の電気的構造と電流-電圧特性は非処理試料、O₂加圧アニール処理試料について調べられた。air中急冷試料は電流-電圧特性のみ調べた。

それぞれの試料は数十ミクロン研磨した後、Alを電極として蒸着した。電極のオーミック性はIn-Ga合金電極を塗布したものと比較して確認した。抵抗温度特性、電流電圧特性はガードリング電極を形成して表面電導率を最小にして測定した。

ゼロバイアス状態の Φ_{B0} (バリア高さ)は直流抵抗測定により、決定された。また静電容量は100KHzで、さらにバイアス電圧を印加して測定した。電気伝導のための活性化エネルギー E_A はゼロバイアス時抵抗 R_0 と1/Tプロットの傾きとから求めた。

粒界におけるフェルミレベルは温度によってゆっくりと変化すると仮定すると電気伝導のため

の活性化エネルギーは障壁層の高さに関連して次のように表わされる⁷⁾。

$$E_A \approx \phi_{B0} + \xi \dots\dots\dots(16)$$

ここで ξ は伝導帯のエッジと結晶粒内のフェルミレベルとの差である。 ξ は赤外反射法により測定された粒内の自由電子密度から計算された。

粒界の単位面積あたりの静電容量 C は対称型の障壁で障壁高さ ϕ_B に関して、以下のように表わされる⁷⁾。

$$C = (e^2 \epsilon \epsilon_0 N / \phi_B) \dots\dots\dots(12)$$

ここで N は電子空乏層中のイオン化されたドナー密度である。これは空乏層中で均一であると仮定している。

空乏層エッジにおけるイオン化ドナー密度は静電容量—電圧特性から計算された。平衡化したフェルミレベルと伝導帯エッジとの間の粒界単位の密度はトランジェント静電容量スペクトロスコピーで測定された。すなわち、粒界部で平衡状態にあるフェルミレベルより上の電子トラップは電圧パルスにより満たされる。次に過剰の容量は解放される。パルス幅14秒でパルス高が粒界あたり

2.5Vのものが用いられた。時間による粒界荷電密度の変化 Q は次式で与えられる。

$$dQ/dt = -[Q_N(t)/\xi_0] \exp\{-(E_C - E_T)/KT\} \dots\dots(11)$$

ここで $Q_N(t)$ は非平衡状態の粒界荷電密度、 $E_C - E_T$ は伝導帯エッジ以下にあるトラップ深さである。それゆえ、 dQ/dt を測定することによって異なる温度における $Q_N(t)$ が与えられる。そして dQ/dt と $1/P$ とのプロットによって $E_C - E_T$ が計算により求められる。

今回の試料においてフェルミレベル上の準位はほとんどひとつである。すなわち電圧パルスにより満たされた後は、粒界における準位はすべての粒界電荷のfractionとなる。そしてこれは $1 - C_s/C_0$ で与えられ、 C_s は飽和準位である。

6.3.3 結果及び考察

ZnO—Bi₂O₃, CoO二成分系バリスタにおいて非処理試料のpre-break down抵抗値と非直線係数 α は急冷試料及び酸素加圧アニール試料に比して大きい(図32)。急冷された試料は測定レンジで

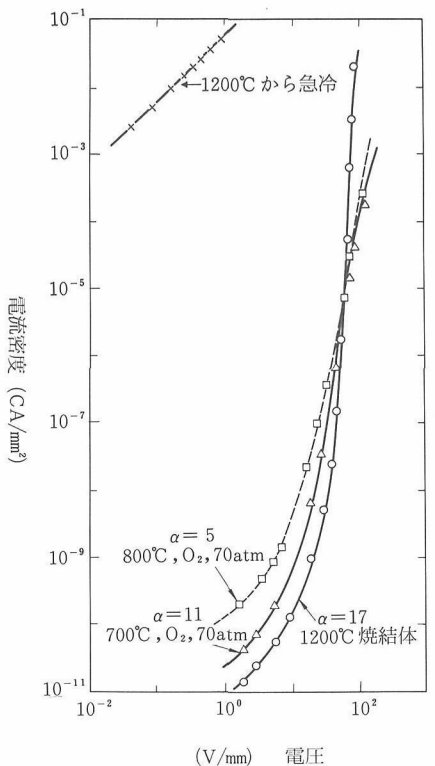


図32 各試料の直流—電圧特性

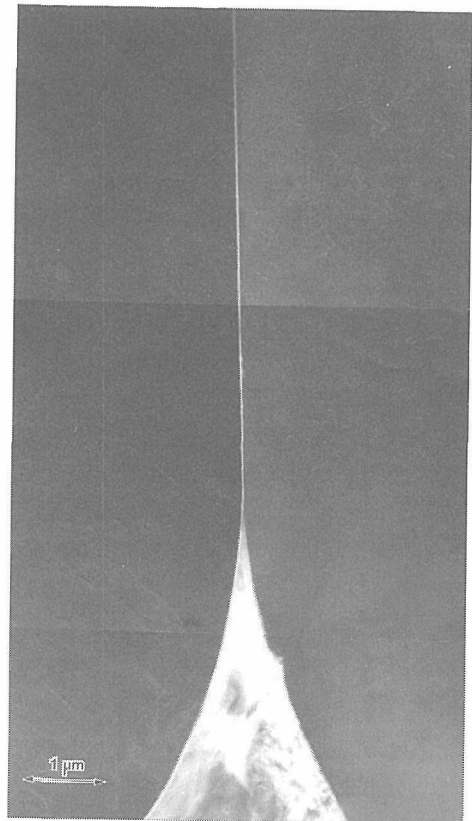


図33 1200°Cより急冷試料TEM暗視野像(白い部分は液相を示す。)

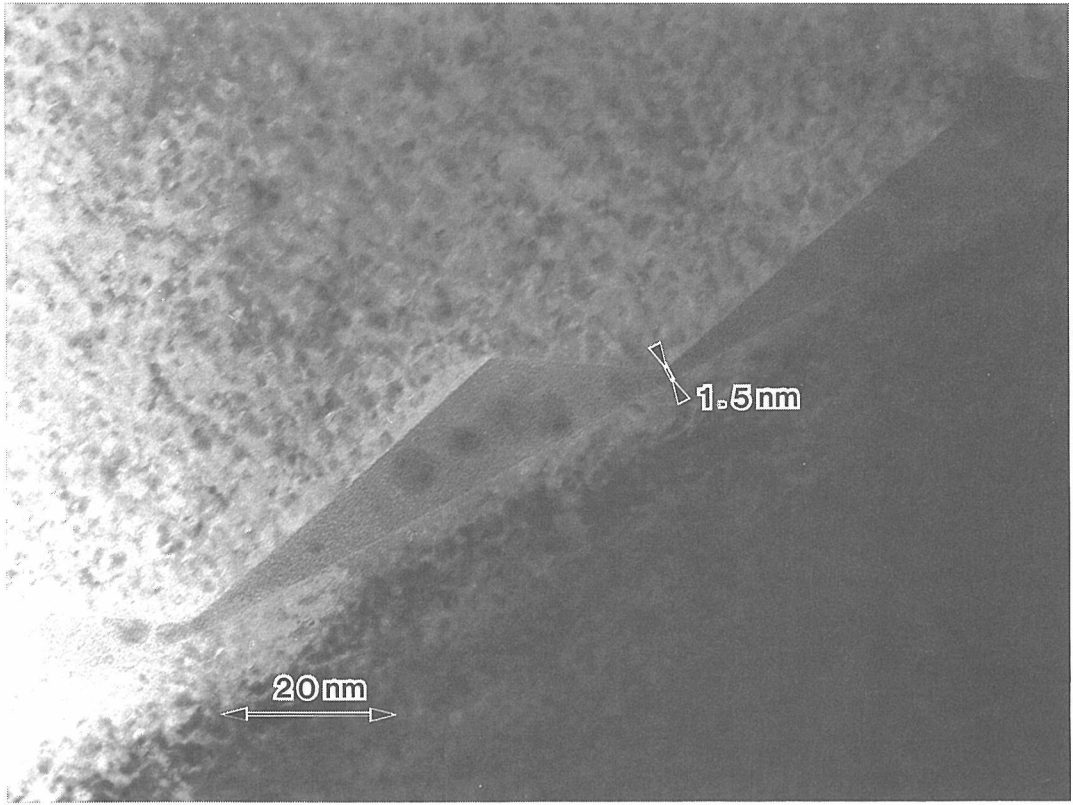


図34 徐冷された試料粒界明視野像。(粒界二次相と発達したZnO hexagonal prim planeがわかる。)

はほとんどオーミックであった。

微細構造は著しく熱処理と冷却条件に依存しており、すべての試料でZnO結晶粒、酸化ビスマス二次相、そしてポアが認められた。しかしいずれの試料も結晶粒の二面接触角は著しく異っており、特別設計の急冷炉により急冷された試料ではすべての粒界は二次相によってめらされている(図33)。一方air中で徐冷された試料で二次相によってぬれている粒界と、ぬれていない粒界の二種類が存在した。典型的な二次相が粒界をぬらしている状態を示すTEM像を図34に示す。粒界二次相をはさんで下の粒子はZnOのhexagonalのbasal planeが粒界相に接している。一方上の粒子はbasal plane (0001)が紙面に垂直にあり、粒界相に沿ってprism plane ($1\bar{1}00$) ($\bar{1}100$)etcが発達している。これは焼成時に液相焼結の溶解析出機構をへて、徐冷過程でZnO粒子表面が液相成長によって著しい結晶方位性を有する結晶粒界を、形成したであろうことが推定された。これらの試料と著しく異なる微構造を有するのは酸素加圧処理試料で、

二面接触角は著しく大きく粒界における二次相は確認できなかった(図35)。

抵抗値Rと1/Tのプロット(図36)は低温と高温域で直線的でこの二つの直線域は70°C近傍で交差している。それゆえ印加電圧が低く、温度が25°Cから150°Cまでの領域ですべての試料の電気伝導度 ζ_s は以下のように表わされる。

$$\zeta_s = \delta_L \exp(-E_{AL}/KT) + \delta_H \exp(-E_{AH}/KT) \dots\dots(19)$$

ここで δ_L と δ_H は実験的にフィットされたpre-exponentialの限界点である。そして E_{AL} と E_{AH} は70°C以下と以上、それぞれでの活性化エネルギーである。

b_L の値は b_H に対してどの試料でも3ケタ低いものになっている。これは非常に抑制された電流パスの存在を示唆している。これに対して高温側での活性化エネルギーは粒界障壁層に依存しているだろうと推測される⁹⁾。

概して E_{AL} と E_{AH} とともに上昇する。700°Cで酸素処理した試料に関して言えば、 E_{AH} の値はほとんどアニール未処理試料と変わらない。このことは

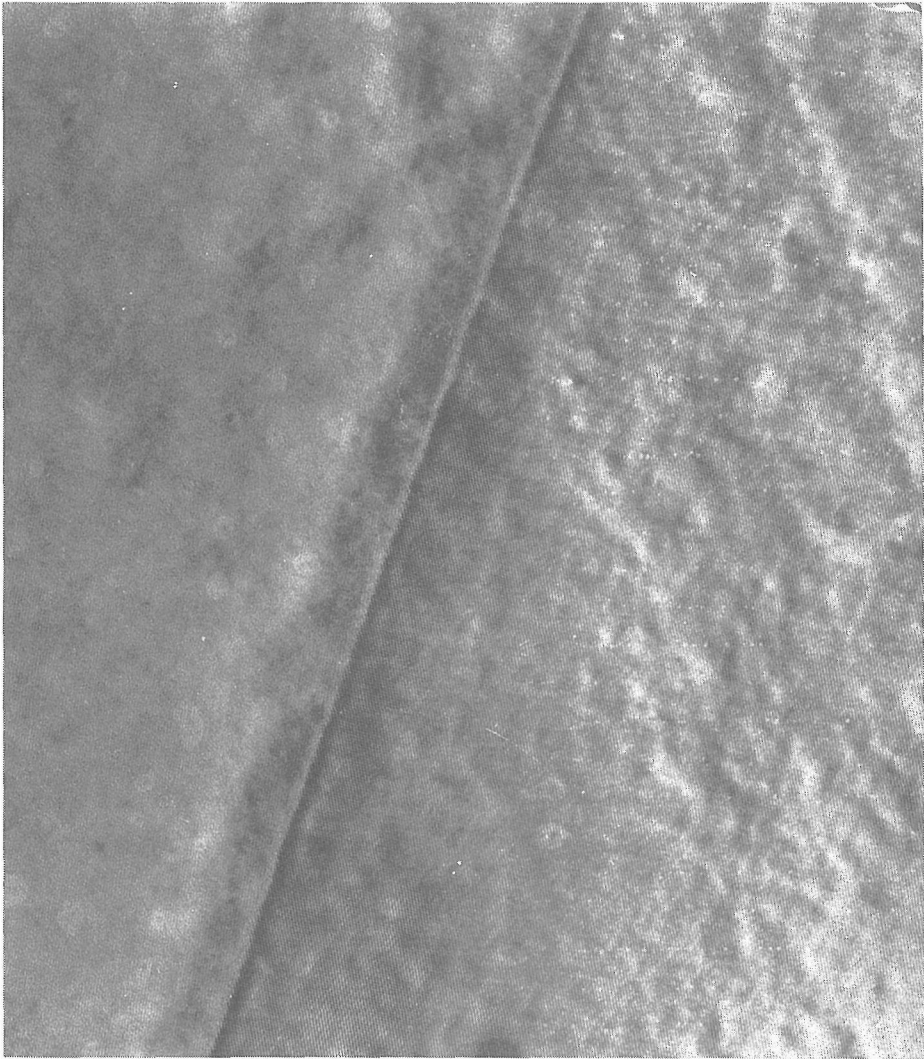


図35 酸素加圧700°C試料高分解能TEM像 (二次相の粒界での存在は認められない。)

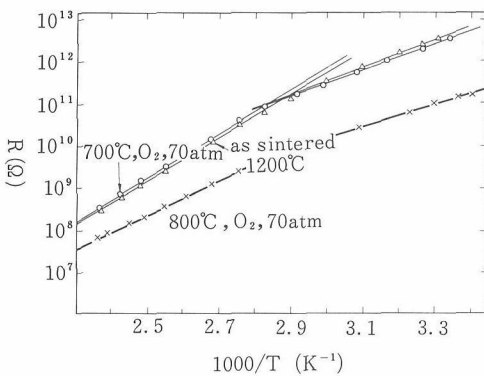


図36 焼結したまま及び酸素下アニールした試料の $\log Rvs1/T$

低いバリア高をもつ境界においてトラップされている荷電のみが700°C酸素加圧処理試料で変化している。

Pre-break down抵抗は E_{AL} とともに上昇している。しかし E_{AH} はアニール未処理試料と700°C処理試料ではほとんど同じになっている。これは室温領域でのPre-break down抵抗値は主に低い障壁層をもつ境界層に支配されていることを示している。

赤外反射法により調べられた結晶粒中の自由電子濃度 n はほとんどの試料でも同じ ($\sim 4.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) で室温中での ξ は約0.05eVで、これは(1)式により計算された。

$(1/C - 1/2C_0)^2 vs. V$ プロット⁹⁾は全試料について

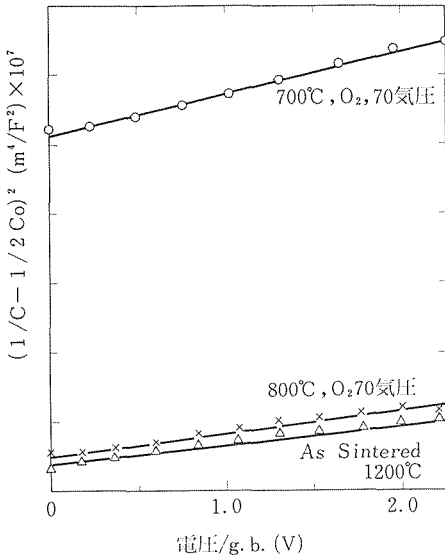


図37 $(1/C - 1/2C_0)^2$ vs 電圧

て図37に示した。これにより得られた試料のドナー密度 N_c は800°C酸素加圧処理をした試料ではほとんど未処理試料と等しいが700°C酸素処理試料では1ケタ小さいものになっている。

ゼロバイアス時の障壁高は(2)式より $N = N_c$ として計算した。未処理試料に関しては電気伝導のための高温活性化エネルギーについて計算した値に静電容量を用いて計算した値とがほぼ一致した。

この結果はごく当然のことですべての試料のほとんどの結晶粒界は高温時活性化エネルギー E_{AH} から計算されたものに近い障壁高をもっている。しかしながら酸素処理された試料の Φ_{B0} 値は E_{AH} から計算された値よりも相当大きくなっている。これは粒界コア近傍でのドナー密度 N が空乏層エッジのところのそれよりも相当に小さいことを示している。Bi, Coの粒界近傍における分布が未処理試料と酸素処理試料とで同じであるというSTEM分析による結果(図38)はより低いドナー密度をもたらしているのは粒界近傍のnativeのドナー(Zn_i or V_o)密度の減少によるものであることを示唆している。

結晶粒内のドナー密度は赤外反射の結果を見ても二次的加熱処理の影響をうけていないと思われる。とすると、以上の結果は、選択的な粒界酸化が起きており、拡散物質の粒界拡散が体積拡散に比して極めて大きい事を意味している。そして未

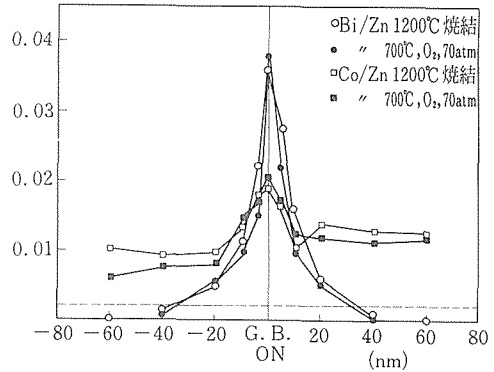


図38 各試料についての粒界偏折プロフィール

処理試料においては最も高いイオン化ドナー密度を空乏層にもっているのにもかかわらず、最も高いPre-break down抵抗値と α 値とをもっているのである。

トランジェント静電容量スペクトロスコピーは未処理試料および700°C酸素加圧試料においてどちらも伝導帯エッジの下0.6eVほどのところにトラップが存在することを示した。加えてこの0.6eVのトラップの密度の上昇によって α 値が上昇していることがわかる。

以上の得られた結果を整理すると以下のような結論を得るすなわち

- (1) 粒界二次相の形態は温度処理条件に著しく依存する。
- (2) 室温においてPre-break down抵抗値は低障壁パスの活性化エネルギーとともに上昇する。低障壁パスは粒界のごく一部あるいは粒子間相にある。
- (3) 障壁高とフェルミレベル以上にある粒界準位密度は酸素処理をした試料の方が未処理試料に比べて低い。それゆえPre-break down抵抗値と α 値は小さくなる。
- (4) 粒界近傍のnativeのドナー(Zn_i or V_o)は酸素加圧処理を行った試料の方が未処理試料よりも低い。これがおそらく電気的特性を安定させる原因である。

参考文献

1) A. Iga, M. Matsuoka and T. Masuyama, Jpn. J. Appl. Phys. 15 [6], 1161-1162 (1976).
 2) A. Jga, M. Matsuoka, and T. Masuyama, Jpn. J.

- Appl. Phys. **15** [9], 1847-1848 (1976).
- 3) R. Salmon, M. Graciet, G. Leflem, and P. Hagemullar, J. Sol. Stat. Chem. **34** 377-380 (1980).
- 4) D. P. Birnie III and W. D. Kingery, J. Mater. Sci. **20** 193-2198 (1985).
- 5) M. Fujimoto and W. D. Kingery, J. Ame. Ceram. Soc. **68** 169-173 (1985).
- 6) M. Fujimoto, D. P. Birnie III and W. D. Kingery, J. Ceram. Soc. Jpn. 906-909 (1986).
- 7) G. E. Pike and C. H. Seager, in Grain Boundary Phenomena in Eleefronic Ceramics, L. M. Levinson, Ed., Ame. Ceram. Soc., Columbus, OH 1981, p. 53-66.
- 8) C. H. Seager and T. G. Casther, J. Appl. Phys. **49** 3879-3889 (1978).
- 9) K. Mukae, K. Tsuda and I. Nagasawa, J. Appl. Phys. **50** 4476-4476 (1976).

7. 関連化合物の物性に関する研究

7.1 ランタン添加多結晶チタン酸バリウムの電気的性質と欠陥構造

7.1.1 はじめに

チタン酸バリウムにランタン等を添加し、これを1300°C以上の温度で熱処理することによって半導体化することは知られた事実である。佐分利はこれについて $Ba_{1-x}La_xTi_{1-x}O_3$ が生成しホッピング伝導することを示唆した。他の多くの研究者は、 Ba^{2+} を置換した La^{3+} からドナー電子を直接生成するとした。この様ないわば原子価制御機構によって説明することには多くの難点がある。佐分利のモデルではESRによって Ti^{3+} のシグナルが認められないことを説明できない。また上記二つのモデルでは Ag^+ を添加した場合P型でなく、やはり同じ様にn型に半導体化する事実を説明できない。更に重大な難点は、両モデルが正しいとすれば、LaがBa位置に固溶した瞬間に系はn型に半導体化しなくてはならない。事実はこれに反し、Laの固溶は $\approx 1000^\circ C$ で生起するが、その温度で系は絶縁体である。この様な難点を解体するために私共は新しい半導体化機構を提案して来た。その要点は次の様である。 Ba^{2+} を置換した La^{3+} によって生成する過剰の正電荷は Ba^{2+} 位置もしくはTi位置の空孔の生成によって補償される。 Ba^{2+} 位置空孔の生成は系の化学結合強度を著しく弱体化させ、従って系を高温に加熱した場合容易に酸素を熱解離、固体に酸素空孔と電子を残す。この電子がn型半導体の原因となるとするものである。

La^{3+} を少量添加した系はPTCR素子としてまた粒界層コンデンサのホストとして多様されている。重要なことは、この種添加型半導体は常温附近で実用に供せられると言うことである。その故、高温で示す半導性、それに係る高次構造が、常温までの冷却過程において如何様に変化するかについての知見が必要である。

一般に電子材料セラミックスにおいては、その特性の重さの他に、特性の信頼性、再現性に注目することは極めて重要である。この様な信頼性、

再現性の欠落は、系の非平衡構造に深く係っていると云うことができよう。従ってセラミックスの生成過程における非平衡構造についての知見は極めて重要である。

本項では La^{3+} 添加チタン酸バリウムの冷却過程での非平衡構造に注目して電気的性質を検討した結果について述べる。

7.1.2 実験方法

(i) 試料合成

$BaCO_3$ (和光純薬), TiO_2 (岸田化学), La_2O_3 (レアメタル社)の特級試薬を用いた。これらを所定の混合比にボールミルを用いて20h混合した。混合組成は“ $Ba_{1-x}La_xTiO_{3+\delta}$ ”において $X=0.001$ と $X=0.01$ である。混合後1100°C, 2h, 空气中で仮焼した。得られた仮焼体を $1t/cm^2$ で静水圧で加圧し、原則として空气中で1400°C, 4h焼結した。二種類の試料, I ($X=0.001$), II ($X=0.01$)を徐冷または急冷することによって実験試料とした。

一方、この様にして得られた二種類の徐冷試料を粉碎、シーブして14-16メッシュ, 32-48メッシュ, 60~100メッシュ, 200~325メッシュ粒子を作成した。この場合これらの粒子に附着している微粒子を除くために超音波洗滌を行った。この様にして得られた粒子径の異なるメッシュ粒子を酸素拡散測を試料とした。これらの焼結体粒子の平均グレン径は各々, 25.6 μm (I), 0.48 μm (II)であった。

(ii) 電気伝導度の測定

電導度測定は焼結試料を $0.6 \times 9 \times 20mm$ のサイズに切断した試料を用い、Pt線を用いて4端子法により行った。その範囲は、常温及び900°C~1250°Cであり、高温測定では PO_2 を $1 \sim 10^{-5}atm$ を変えて測定した。

(iii) 酸素拡散係数の測定

酸素の自己拡散係数の測定は、 O^{18} を含む酸素ガスと試料酸化物との交換反応によった。測定温度範囲は、917~1350°Cである。なお、酸素ガスは約20%の O^{18} を含むものを使用した。交換反応用の容

器は透明シリカガラスとし、その外壁は、内壁中の酸素と気体酸素との交換を抑制するために実験中常に水冷した。各時間での交換量は、気相中のO¹⁸濃度を質量分析計によって測定することによって決定した。

拡散係数, Dは次式に従って計算した。

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

ここでq_n'sはqn=3q_n/(3+αq_n²)の零でない根である。αは気相中酸素と固相中酸素のg・atom比, Mt/M_∞は無限時間後での固体中でのO¹⁸に対する各時間での固体中でのO¹⁸の比である。またaは試料球体の半径である。

7.1.3 結 果

(i) 室温での導電率

二種類の試料 I, II を高温 (1400°C) で焼結後、徐冷及び急冷した。これらの試料の室温での導電率を表1に示した。明らかな様急冷試料は共に半導性を示すが、徐冷した場合は試料 I では半導性を、試料 II では絶縁性を示す。この様な奇異な挙動についてその原因を明らかにすることは極めて

表1 試料 I, IIの室温での抵抗値

| 試 料 | 抵 抗 (ohm ⁻¹ cm ⁻¹) | |
|--------|-------------------------------------------|------------------|
| | 急 冷 | 除 冷 |
| 試 料 I | Several tens | Several tens |
| 試 料 II | ≈100 | ≈10 ⁹ |

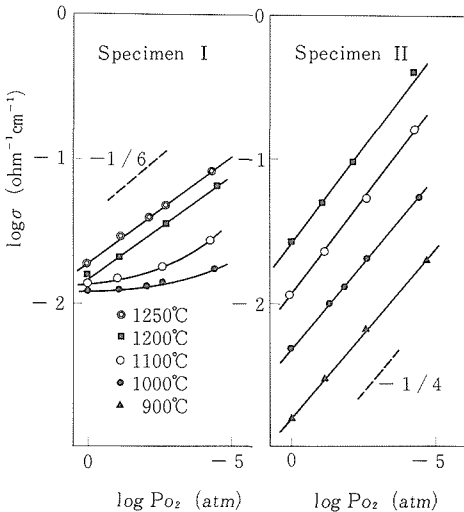


図1 試料 I, IIの導電率のPo₂依存性

重要である。

(ii) 高温でのPo₂の関数としての導電率。

図1は試料 I, IIを焼結後除冷した後、高温、各種Po₂下で測定した導電率, a, の値を示している。図中試料IIのlog-log点綴の勾配は-1/4.1である。

一方試料IIにおいてはλのPo₂依存性は奇妙な特性を示している。1000°C, 1100°Cではlog-log点綴は直線性を与えない。1200°C, 1250°Cで始めて直線性が成立している。この温度での勾配は-1/6.9である。

(iii) 酸素の拡散係数

試料 I, II についての酸素空孔量についての目安を得るために酸素の拡散係数を測定している。典型的なDt/a²~t点綴を図2に示した。すべてのデータが原点を通る直線によって示されている。このことは表面拡散が律速にならないことを示唆している。今aの値にグレン半径, a_gか、粒子半径 a_pを与えて見掛けの拡散係数を計算してみよう。図3は試料 I についての見掛けの拡散係数D_aを示したものである。明らか様にD_aは粒子の大きさ及びa_g, a_pの選択によって変化することが知られる。この事実は酸素拡散が体積拡散の他に粒界拡散によって影響されることを示している。

図4は試料IIについてのD_aの値である。この場合には試料 I の場合とは異ってa_pを与えて計算すれば、すべてのデータは一つの直線によって整理されることがわかる。

粒界拡散係数, D_gと体積拡散係数の相対的値は、三つのカテゴリに分けて考えることが出来る。即ち、D_g ≧ D_l, D_g > D_l, D_g = D_lである。

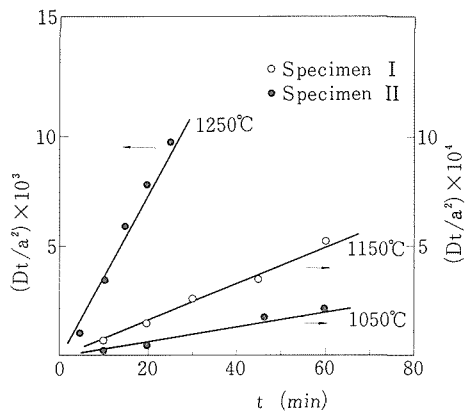


図2 試料 I, IIのDt/a²~+点綴

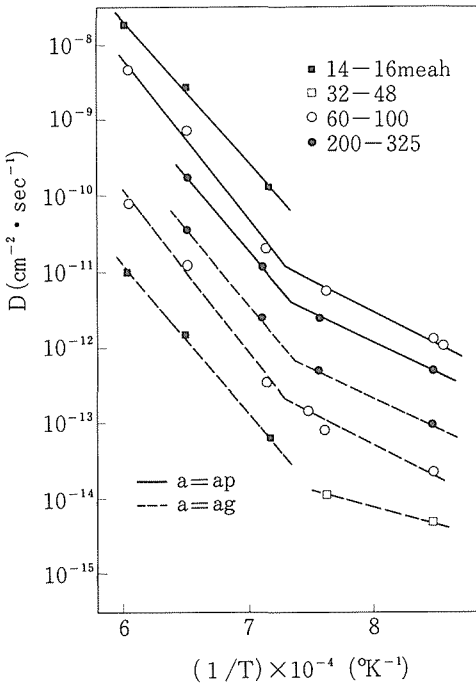


図3 各種粒子径の試料Iの見掛けの拡散係数の温度依存性 (a = a_gとして計算)

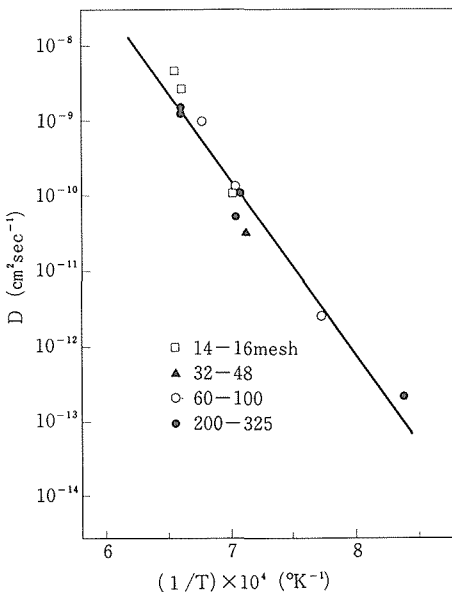


図4 試料IIの見掛けの拡散係数の温度依存性 (a = a_pとして計算)

$D_g \gg D_1$ の場合には、粒界層における O^{18} の濃度は気相中の O^{18} の濃度と常に等しい場合に対応している。この場合には使用した粒子の大きさに依らず、定温度では次式が成立する。

$$D_1/a_g^2 = c \dots\dots\dots(2)$$

今仮りに Da の計算を a_g の代りに a_p を与えることによって計算すると(3)式が得られる。

$$Da = a_p^2 c \text{ 或いは } \log Da = 2 \log(a_p) + c' \dots\dots(3)$$

一方 $D_g = D_1$ の場合には、異った粒子径に対して(4)式が成立する

$$D_1/a_p^2 = f(a_p) \dots\dots\dots(4)$$

この場合 a_p の代りに a_g をとって D_a を計算すれば次式を得る。

$$D_a = f(a_p) a_g^2 = D_1 a_g^2 / a_p^2 = c' / a_p^2 \text{ 或いは } \log(D_a) = c'' - 2 \log(a_p) \dots\dots\dots(5)$$

いずれにしても $D_g \gg D_1$, $D_a = D_1$ の様に両極端の条件では、 $\log(D_a) \sim \log(\text{粒子径又は粒子半径})$ を点綴すれば直線関係を得る。この様な状況を図5に模型的に示す。

図3の試料Iのデータから $\log(Da) \sim \log(\text{粒子半径})$ との関係点を点綴することが可能である。(図6)。図6中上のカーブは $a = a_p$ として、下は $a = a_g$ として計算した場合のものである。これらの点綴を極端な条件 ($D_g \gg D_1$, $D_g = D_1$) の場合得られる点綴と比較することによって試料Iでは $D_g \gg D_1$ と $D_g = D_1$ のカテゴリーの中間に位置することがわかる。これを $D_g > D_1$ と表現することとする。今、上記上向きの直線と下向きの直線を補外することに交点を求めれば、この値はこの系の酸素の

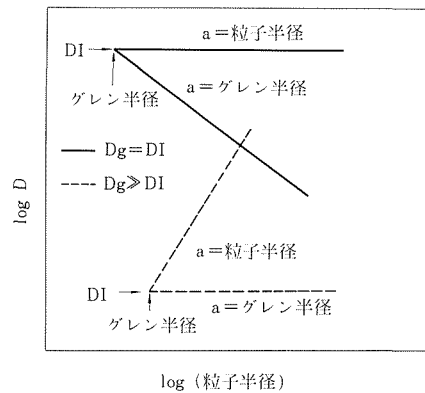


図5 $D_g \gg D_1$, $D_g = D_1$ の場合の見掛けの拡散係数と粒子径との関係の模式図

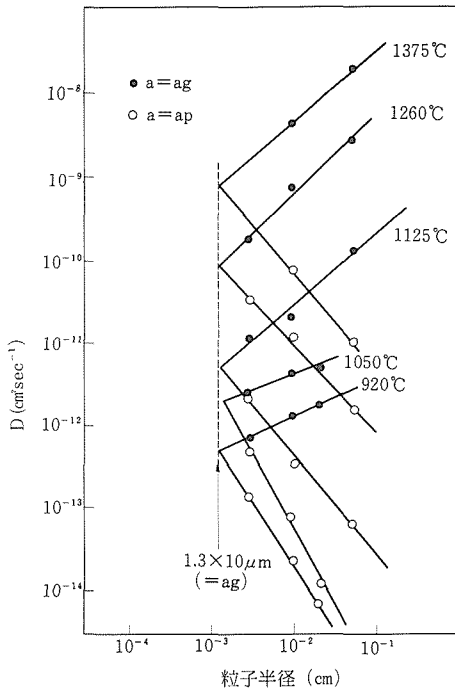


図6 試料IについてのDaと粒子半径との関係 (a=a_g, a=a_pとして各々計算)

体積拡散係数を与えることになる。この交叉は横軸のグレ半径 (12.8μm) のところで起る。このことはこの様にして計算される体積拡散係数の値が妥当なものであることを示唆している。

試料Iの体積拡散係数の値は次式で与えられる。

$$D_1 = 2.4 \times 10^3 \exp \left[-\frac{429.0(\text{KJ/mol})}{RT} \right],$$

$$1128^\circ\text{C} \leq T \leq 1375^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$D_1 = 2.4 \times 10^{-6} \exp \left[-\frac{153.2(\text{KJ/mol})}{RT} \right],$$

$$920^\circ\text{C} \leq T \leq 1128^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots(7)$$

一方試料IIの場合は a = a_p とに計算した場合には D_a の粒子径依存性は認められない。このことは D₁ = D_g であることを意味し、D_a の値そのまま D₁ を示す。D₁ の値は次式で与えられる。

$$D_1 = 6.0 \times 10^{-6} \exp \left[-\frac{452.0(\text{KJ/mol})}{RT} \right],$$

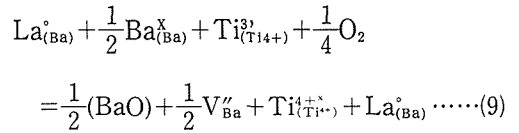
$$917^\circ\text{C} \leq T \leq 1247^\circ\text{C} \quad \dots\dots\dots(8)$$

7.1.4 考 察

(i) 高温での半導性

チタン酸バリウムやチタン酸ストロンチウムに希土類を添加した場合の高い Po₂ (= 1 atm <

Po₂ < ≈ 10⁻⁸ atm) での欠陥平衡は一般に次の様に考えられている。

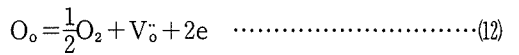
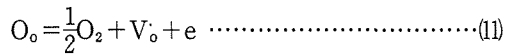


表現はすべて Verwey の方式によっている。この式は、過剰のプラス電荷 La_(Ba)[•] が低 Po₂ では Ti³⁺ の生成によって、高 Po₂ では V_{Ba}'' の生成によって補償されることを示している。(9)式は(10)式が得られる

$$[n] \propto \text{Po}_2^{-\frac{1}{m}} = \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}} \quad \dots\dots\dots(10)$$

ここで [n] は電子濃度である。実際 Balachandran と Error は La 添加チタン酸ストロンチウムの研究において m = 4.0 ~ 4.7, Daniel と Hardtl は La 添加チタン酸バリウムの研究において m = 3.7 を報告しており、(10)式に対応している。しかし、彼等の研究では欠陥構造にいての直接的な事実は示されていない。

高い Po₂ での他の可能な式は次の様なものである。



質量作用の法則により(11)式は次式になる

$$[V_\circ] [n] = K_1 \text{Po}_2^{-\frac{1}{2}}$$

$$= K_1' \text{Po}_2^{\frac{1}{2}} \exp(-\Delta H_f / RT) \quad \dots\dots\dots(13)$$

ここで ΔH_f は(11)式の標準エンタルピー変化である。[n] = [V_•] とし移動度、μ を一定とすれば一次式を得る。

$$a = e\mu [n] = K_1'' \text{Po}_2^{-\frac{1}{4}} \exp(-\Delta H_f / 2RT) \quad \dots\dots\dots(14)$$

同様に(12)式から次式を得る

$$a = K_2 \text{Po}_2^{-\frac{1}{6}} \exp(-\Delta H_f' / 3RT) \quad \dots\dots\dots(15)$$

ここで ΔH_f' は式(12)の標準エンタルピー変化である。図1に示した様に試料IIの導電率の Po₂ 依存性から m = 4.1 を計算できる。これは導電性が電子が1個解理した V_• によるものであることを示唆している。しかし m の値からだけでは(a)式が妥当でないと云うことは出来ない。

(11), (12)の妥当性を検討するために酸素の体積拡散係数のデータは有効と思われる。La-添加チタン酸バリウムの酸素拡散は、ペロブスカイト構造の密充填構造から推察される様に、酸素空孔モデルによることが知られている。従って D_1 の値は酸素空孔量の一つの目安とみることができる。私共はすでに $E=400\text{KJ/mol}$ の値がペロブスカイト中の酸素副格子の熱解離によることを示して来た。従って試料 I の 429.0KJ/mol の拡散領域及び試料 II の 452.0KJ/mol の拡散領域のいずれもが上記ケースであると信じられる。一般に高温での拡散の E の値から移動に要する活性化エネルギーを差し引くことによって酸素空孔の生成エネルギーを算定することができる。試料 I ($x=0.001$) の移動のエネルギーは 153.2KJ/mol と算定される ((7)式)。残念ながら試料 II については移動のエネルギーを算定することが可能な外因性拡散領域は本実験では得ることが出来なかった。しかし、私共は $x=0.1$ のLa添加剤についてその移動のエネルギーが 65.3KJ/mol であることを報告している。従って試料 II についての移動エネルギーは、前記二つの移動エネルギーの間に落ちるとして良い。この様にして式(14)の $\Delta H_f/2$ として $149.4\sim 193.3\text{KJ/mol}$ (試料 II) と見積ることができる。一方、試料 I については σ の Po_2 依存性は $\sigma \propto \text{Po}_2^{-1/6.9}$ (1200°C , 1250°C)であり、これは二つの電子を解離した $\text{Vo}\cdot$ による導電機構を示唆している。かくして、該試料については 429.0KJ/mol と 153.2KJ/mol のデータから、 $-\Delta H_f/3=92.0\text{KJ/mol}$ を計算できる。

次に図 1 とデータを用いて $\text{Po}_2=50\text{mmHg}$ (拡散実験を行った条件)における a のアレニウス点綴を作成することができる。(図 8)。明らかな様に試料 I については a の二つの領域が試料 II については一つの領域が存在する。重要なことは、この図において二つの曲線が交叉する温度と図 7 において D_1 が交叉する温度がほぼ一致すること、二つの試料についての σ と二つの試料につづいての D_1 との定性的相対関係が酷似していることである。これらの事実から両試料に見られる σ が、酸素空孔と密接に関係していると言える。

これらの相互関係をより定量的に見てみよう。試料 I の σ の E は 105.0KJ/mol であり、試料 II では 155.3KJ/mol である。これらの値は酸素拡散から

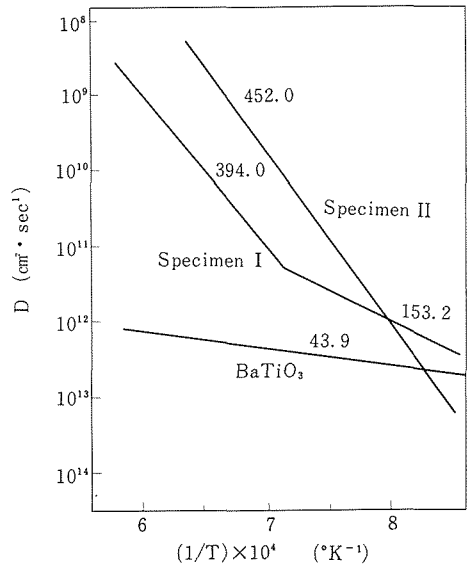


図 7 試料 I, II 及び BaTiO_3 の酸素の体積拡散係数の温度依存性 (図中の数字は活性化エネルギー, kJ/mol を示す)

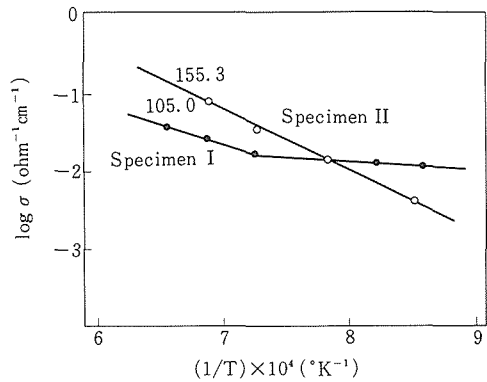


図 8 試料 I, II の導電率の温度依存性 (図中の数字は活性化エネルギー kJ/mol を示す)

計算した E の値と極めて良く一致している。結局、両試料の高温、 $\text{Po}_2=1\sim 10^{-5}\text{atm}$ における半導性はイオン化した酸素空孔モデルによるものと結論づけることができる。

ここで添加型チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムの σ の大きさに注目してみよう。図 8 では、例えば 1000°C 以上での σ の大きさは、試料 II では試料 I に対して約3.3倍である。一方試料 II のLa添加量は試料 I の10倍である。このような不一致は多くの“ドナー”添加、“アクセプター添加ペロブスカイト”について現在までしばしば観測されている。Balachandran等はチタン酸ストロンチウム

の電氣的性質の研究において、低い P_{O_2} において認められる P_{O_2} に不敏感な σ の領域において、 σ の値は $[n] = [La_{i(Ba)}]$, $\mu = 0.1 \text{ cm}^2/\text{sec} \cdot \text{V}$ として計算した σ の値よりかなり小さいことを示している。この様な状況は少量La添加チタン酸バリウム系についても報告されている。この事実は従来の原子価制御機構が疑わしいことを示唆している。

この様なLa添加量と得られる σ の値との不一致は我々のモデルによれば直ちに解消される。前述した如く、 σ の値はペロブスカイトの酸素副格子の熱解離によって発生した、 Vo^{\cdot} , $Vo^{\cdot\cdot}$ と e^- の量に係っている。発生量はLa添加量に直接関係するわけではなく、ペロブスカイト系の酸素-陽イオンの結合強度に関係することになる。私共はすでにA位置空孔の存在が結合強度に大きな役割を示すことを報告した。つまり、La添加によって“ $Ba_{0.9}La_xTi_{3+\delta}$ ($x \geq 0.1$)組成は $(Ba_x, La_y, \square_{1-x-y}, Ti_z, \square_{1-z}, O_3)$ の欠陥構造となり、 \square_{1-x-y} の存在が化学結合強度を弱化するのである。この考え方を試料Iに適用するとその欠陥構造は $(Ba_{0.99884}La_{0.00099}\square_{0.00017})(Ti_{0.99983})(\square_{0.00017})O_3$ となり、試料IIの欠陥構造は $(Ba_{0.98836}La_{0.00998}\square_{0.0017})(Ti_{0.99834}\square_{0.00166})O_3$ と計算できる。明らかな様に試料IIの方が試料Iに比率べてA位置空孔量は多く、それだけ化学結合強度(陽イオン-酸素イオン)が弱いはずで、従って高温に加熱した場合酸素空孔と電子の発生量が増大して σ が大きくなるはずである。事実もまさにそうなっている。いずれにしてもこのモデルでは $[n] = [La_{i(Ba)}]$ となる理由はないのである。

(ii) 冷却過程での電氣的性質

試料I, IIは高温では何れも半導性を示す。ところがこれを室温まで徐冷した場合、前者は半導体のままであるが、後者は絶縁体に変化する。室温での導電率の彼我の差は実に 10^8 にも及んでいる。La添加体の電氣的性質を理解するためには、上記の奇異な性質を正確に説明することが必要である。

一般に式(11), (12)は冷却することによって左側に進み、その結果イオン化した酸素空孔は減少する。最初に試料Iにおいては酸素の粒界拡散が体積拡散に比べて極めて早い、試料IIでは $D_g = D_l$ である事実に注目しよう。この事実から試料IIを冷却することによっておこる絶縁化は、粒界拡散が早

いことによって酸素空孔と電子のペアが酸化を受けて絶縁化するのではないと言える。必然的にこの様な奇異な現象はすべてバルクでの何らかの構造変化に帰しなければならない。

ここで図7における D_l の相互関係は図8の σ の相互関係に酷似していることに再び注目しよう。この事実から、試料Iの低温域での σ も酸素空孔と電子ペアとの関係で説明されなければならない。この様に低温まで高い σ を維持することは上記ペアが低温まで非平衡的に安定化することによって説明することができる。

一般に(11), (12)の反応は冷却することによって、酸素空孔と電子が自由に動くことが可能な場合に限り、左側に進行する。この結果酸素と電子が減少して導電性は減少する。しかし若し、酸素空孔を通しての酸素の拡散が制限されるならば、非平衡的安定化が起こることになる。

最後に図1の二つの試料についての $\log \sigma - \log P_{O_2}$ 関係に注目してみよう。明らかな様に試料IIは標準的な挙動を示すのに対し、試料Iは特に低温実験において異常な挙動を示している。1000°C, 100°Cでの σ は P_{O_2} に対して極めて不敏感である。この様な挙動は前記した酸素空孔と電子の非平衡的安定化の概念によって直ちに説明できよう。

7.2 過剰La添加チタン酸化バリウムの絶縁化機構

7.2.1 はじめに

チタン酸バリウムに微量の希土類を添加することによって半導体化する事実は良く知られている。この半導体化機構について原子価制御機構が提案されている。これに対して私共は“酸素熱解離機構”を提案した。その要点は次の様なものである。

(i) チタン酸バリウムにLaを添加することによって生成した過剰の正電荷、 $La_{i(Ba)}$ は陽イオン欠陥 V_{Ba}^{\cdot} , $V_{Ba}^{\cdot\cdot}$ の生成によって電氣的に補償される。

(ii) 陽イオン欠陥のうち V_{Ba}^{\cdot} の存在は系の化学結合強度を著しく弱体化させる。

(iii) その結果この系を高温に加熱することによって、酸素副格子を熱解離し、酸素空孔(有効電荷プラス)と電子を生成し、この電子がn型半導体の原因)になる。とするものである。

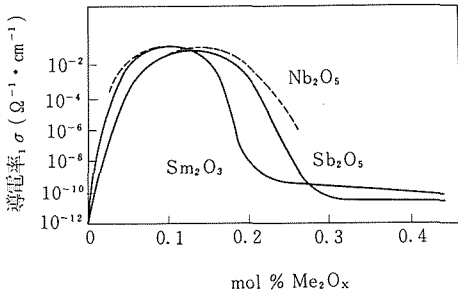


図16 添加型チタン酸バリウムの導電率と添加量との関係

一方チタン酸バリウムに“過剰”の希土類等を添加すると絶縁化する事実があり、このような現象は他の半導体化では見られない興味あるものである(図16)。このような現象を説明するために、過剰の希土類がペロブスカイトABOのB位置に置換し、 $La_{(Ba)}^{\circ}$ とは逆の有効電荷($La_{(Ti)}'$)を持つようになることに原因があるとされている。残念ながらこの様な説明に対する具体的事実はない。

若し私共が提案した半導体化機構としての酸素熱解離説が正しいものであるとすれば、上記絶縁化機構も酸素の熱解離が抑制される結果として説明しなければならない。本項ではこのことについてやや具体的に記述する。

7.2.2 実験方法

$BaCO_3$, TiO_2 , La_2O_3 を“ $Ba_{0.9}La_xTi_{3+\delta}$ ”組成になる様に混合、仮焼したものを用いてプレス成型し、所定温度に焼結した。一方 $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ を主原料として用い、これに若干不足分の TiO_2 を加え更に所定量の La_2O_3 を添加混合し、仮焼焼結して同じ組成の試料を作成した。後者試料の均一性は前者試料に比べて優れていることが予想される。

室温での電気伝導度は、試料にIn-Ga電極を塗布し、直流2端子流で測定した。この場合ペレット表面をエメリーによる研磨により取り除いた。

また酸素の自己拡散係数の測定は O^{18} の固気変換法によりCrankの式を用いて行った(次式)。

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(\alpha+1)\exp(-Dq_n^2t/a^2)}{9+9\alpha+q_n^2a^2} \dots\dots\dots(16)$$

ここで α は固体と気体の酸素の容積比パラメーター、Dは拡散係数、tは拡散時間、aは試料を球体と仮

定した場合の半径、 q_n は $\tan q_n = 3q_n(3 + \alpha q_n^2)$ の0でない根である。試料粒子は焼結体を粉砕して各メッシュに分級したものを用いた。

7.3.3 結果と考察

図17はシウ酸チタンルバリウム由来組成“ $Ba_{0.9}La_xTiO_{3+\delta}$ ”体を各温度(1400°C, 1300°C)で焼結後、その温度から室温に急冷した試料の組成と電気伝導度との関係を示したものである。明らかな様に $x=0.132$ 以下では半導性を、それ以上では絶縁性を示す。半導性 \rightarrow 絶縁性の変化は極めてシャープである。

図18は乾式法由来組成体を1400°Cで焼結後、室温に急冷した試料についての結果である。同じ様に $x=0.132$ 近傍に半導性から絶縁性へと“転移”が認められるけれども、その“転移”はなだらか

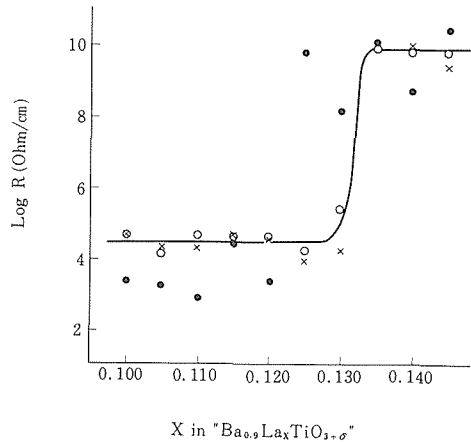


図17 シウ酸チタンルバリウム由来試料の組成と室温での抵抗値との関係 (○: 1400°C, 3 hr 焼結後急冷, ●: 1300°C, 3 hr 焼結後急冷)

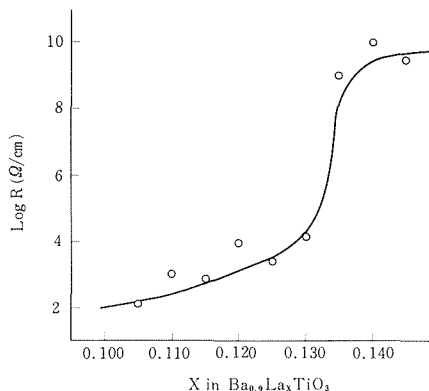
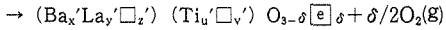
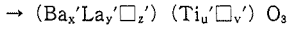
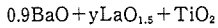


図18 乾式法由来試料の組成と抵抗値(室温)との関係(1400°C, 3 hr 焼結後急冷試料)

表2 $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ 組成の点欠陥構造と格子定数, 理論密度及び1400°C, 3hr焼結した場合の相対密度



| y | 0.100 | 0.105 | 0.110 | 0.115 | 0.120 | 0.125 | 0.130 | 0.135 | 0.140 | 0.145 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| x' | 0.8852 | 0.8831 | 0.8809 | 0.8788 | 0.8766 | 0.8745 | 0.8724 | 0.8703 | 0.8682 | 0.8661 |
| y' | 0.0984 | 0.1030 | 0.1077 | 0.1123 | 0.1169 | 0.1215 | 0.1260 | 0.1305 | 0.1350 | 0.1395 |
| z' | 0.0164 | 0.0139 | 0.0114 | 0.0090 | 0.0065 | 0.0041 | 0.0016 | -0.001 | -0.003 | -0.006 |
| u' | 0.9836 | 0.9812 | 0.9788 | 0.9764 | 0.9740 | 0.9717 | 0.9693 | 0.9670 | 0.9646 | 0.9623 |
| v' | 0.0164 | 0.0188 | 0.0212 | 0.0236 | 0.0260 | 0.0283 | 0.0307 | 0.0330 | 0.0354 | 0.0377 |
| MW(g/mol) | 230.36 | 230.59 | 230.83 | 231.06 | 231.29 | 231.52 | 231.75 | 231.97 | 232.20 | 232.43 |
| lattice constant(Å) | 4.000 | | | | | | | | | 4.000 |
| density(g/cm ³) | 5.979 | 5.985 | 5.991 | 5.997 | 6.003 | 6.009 | 6.015 | 6.021 | 6.027 | 6.033 |
| relative density(%) | 72.75 | 75.19 | 79.24 | 80.01 | 86.97 | 93.03 | 94.85 | 62.76 | 63.80 | 62.26 |

におこっている。

この様な“転移”の原因を明らかにするために該系の陽イオン欠陥構造を計算した。計算においてペルブスカイト ABO_3 のA:B:O=1:1:3であること, Laの原子価は3, Tiの原子価は4であると仮定した。その結果を表2に示した。欠陥構造式 $(\text{Ba}_x, \text{La}_y, \text{O}_z) (\text{Ti}_u, \text{O}_v) \text{O}_3$ におけるBa位置空孔 \square_{Ba} , (V_{Ba})の量はLa添加量の増加と共に減少し, $x=0.130\sim 0.135$ の間ではほぼ零になることに注目したい。なお \square_{Ti} , (V_{Ti})量はLa添加量と共に増大し, 計算した $x=0.145$ 組成までどこにも特異点が存在しない。なお, この表には格子定数, 理論密度及び1400°Cで3時間焼結した場合の相対密度等を示した。

以上の結果から半導性 \leftrightarrow 絶縁性の“転移”は $x=0.130\sim 0.135$ の間で起り, この組成で V_{Ba} の量はほぼ零になることがわかる。従って V_{Ba} の存在が系の化学結合強度を弱体化させ, 高温処理した場合に酸素を熱解離して酸素空孔と電子を発生するとするいわゆる“酸素解離説”が正しいことがうかがわれる。

この説の妥当性を更に検討するために各組成($x=0.130, x=0.120, x=0.115, x=0.100$)についてその半導体化が起る温度と V_{Ba} 量との関係を測定した(図19)。明らかな様に V_{Ba} 量の増大と共に半導体化温度が顕著に低下することがわかる。この事実も私共の“酸素熱解離説”が正しいことを示している。

この様な事実を背景として $x=0.130\sim 0.135$ 以上での絶縁化機構について次に述べることにする。

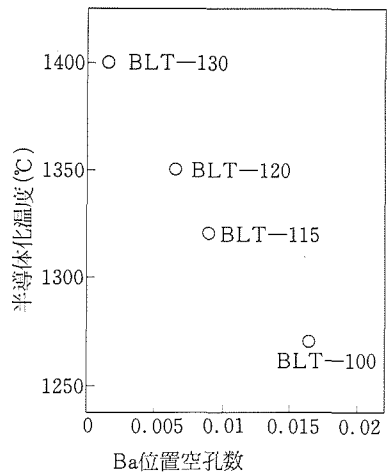


図19 Ba位置座孔数と半導体化温度との関係 (図中の数字はx値)

この組成以上では V_{Ba} 量は極度に減少することは表1に示した通りである。従ってこの組成以上では酸素の熱解離が抑制されることが推定される。

酸素の熱解離に伴って発生する酸素空孔量を見積るには酸素の自己拡散係数を測定することが有効である。急冷試料で半導性を示す組成“ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.12}\text{Ti}_{3.08}$ ”(x=0.120)と絶縁性を示す組成“ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.135}\text{Ti}_{3.1025}$ ”(x=0.135)の酸素の体積拡散係数のアレニウス点綴を図20に与えた。x=0.135試料では $a=a_g$ とに計算する限りにおいて, 粒径によらず得られる拡散係数は不変であった。従って $a=a_g$ で計算することによって直ちに体積拡散係数が得られる。一方x=0.120試料では, 拡散式 $Mt/M_\infty = f(Dt/a^2, \alpha)$ のaに a_g 及び a_p (粒子半

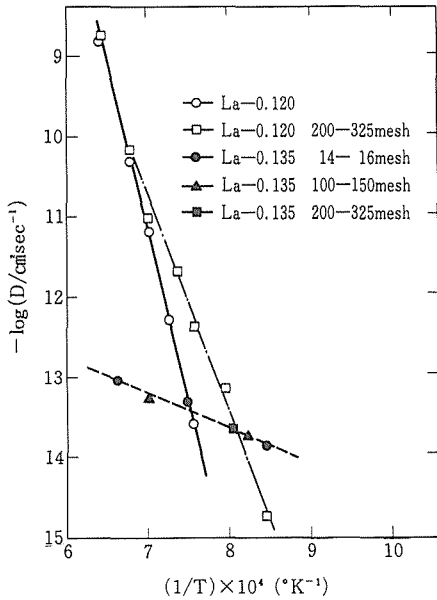


図20 x=0.120, x=0.135試料の酸素の体積拡散係数の温度依存性

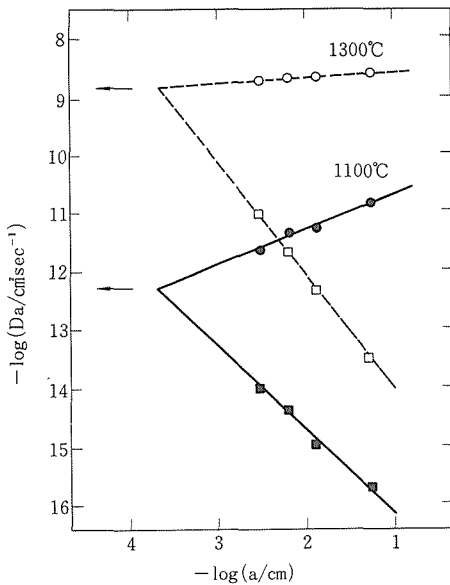


図21 x=0.120試料の見掛けのDaと粒子径との関係 (a=agで計算(□, ●) a=apで計算(○, ●))

径)の何れを与えても得られる見掛けの拡散係数は用いた粒子の大きさに大きく変化する。典型的例を図21に示す。この図から正勾配の直線と負勾配の直線との交点が体積拡散係数を与えることになる。

図20から明らかな様に半導体試料の拡散係数は高温域における高い活性化エネルギーと高い拡散

係数によって特徴づけられる。一方絶縁体試料のそれは、低い活性化エネルギーと低い拡散レベルによって示される。高い活性化エネルギーは酸素空孔の生成エネルギーと移動エネルギーの総和からなり、一方低い活性化エネルギーは移動エネルギーからの寄与によっている。従って前者においては高温域において熱的に生成する酸素空孔(及び電子)が顕著であることを示している。

ここまでの結果を総括すると半導体試料では熱的に生成する酸素空孔と電子の生成が高温において顕著に起り、これは V_{Ba}'' の存在による系の化学結合強度の弱化に依存している。一方絶縁体試料ではこれとは逆に V_{Ba}'' の存在量が極度に少く、従ってこれを高温で熱処理しても酸素副格子の熱解離が殆んど起らないと言うことができる。これは過剰La添加した場合の絶縁化についての新しい機構の提案である。

再び図17, 図18を見てみよう。同じ組成についての導電性変化についての結果であるが、その挙動はかなり異っている。図17におけるシャープな転移は系内の組成変動が殆んど生起していないことにより、他方図18は組成の不均一性の結果転移が拡散しているものと推察される。この様な不均一性は、ペロブスカイト $(Ba \cdot La \cdot \square)(Ti \square)O_3$ のA位置中でのBa, La, V_{Ba}'' 及びB位置でのTiと V_{Ti}''' との不均一分布に由来すると思われるが、このことについての詳細な検証はX線回析図形を解析して $\beta \cos \theta - \sin \theta$ の点綴を行うことによって達成される。このことについてはいずれ報告する予定となっている。

次にこれら試料の焼結性(緻密化, 粒成長)について触れることにする。普通の条件での焼結は拡散律連とに進行する場合は圧倒的に多い。拡散は各種欠陥が存在して始めて生起する。ここで焼結性に対する陽イオン空孔, 酸素イオン空孔の役割についてみてみよう。

図22は“ $Ba_{0.9}La_xTiO_{3+\delta}$ ”試料のx値と粒径との関係を示している。明らかな様に、半導体領域では粒成長が顕著におこり、絶縁体領域では粒成長の抑制が認められる。この様な状況は緻密化過程でも認められる。その結果を図23に与えることとする。以上の結果から半導体化の原因としての V_{Ba}'' や酸素空孔($V_O^\bullet, V_O^{\bullet\bullet}$)の存在が焼結促進に有効であることがわかる。 V_{Ti}''' の量はLa添加量の

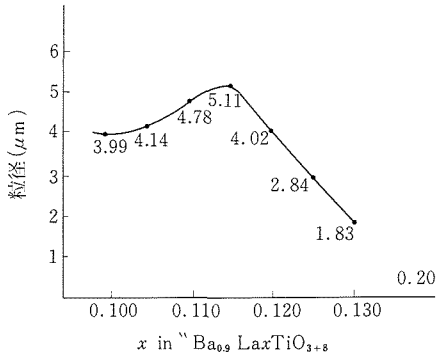


図22 “ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ ”組成を 1400°C で加熱した場合の結径とx値との関係

増加と共に増加する事実(表1)から、焼結性に殆んど関与しないものと結論される。しかし焼結に重大な影響を与える種として酸素空孔か V_{Ba} かを当面特定することができない。

この例でもわかる様に、“酸素解離説”においては V_{Ba} の存在が V_{O} 、 V_{O} の生成に密接に関係している。従来セラミックスの物性や焼結性を制御する欠陥構造及び欠陥平衡式について数多く成果が山積されている。この中で最も重要な平衡式の一つは原子価制御機構であり、他の一つはショットキー平衡であろう。ショットキー形欠陥がある種の固体について存在することは現在までの物理学、化学における成果に基いて疑い得ないと思える。ただ、ショットキー平衡が実際存在するか否かについては現在まで具体的事実はない。重要なことは、La添加チタン酸バリウム系では V_{Ba} の存在がむしろ陰イオン空孔量を増加させる原因によることである。この事実はショットキー平衡も現実的には成立しない重大な根拠とみることが出来る。

7.3 $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の規則・不規則転移

7.3.1 諸言

リチウムフェライトは面心立方でスピネル型構造をとり、その陽イオン分布はAサイト(四面体サイト)は Fe^{3+} により占有され、Bサイト(八面体サイト)は Li^+ と Fe^{3+} の各イオンに1:3の割合で占有されており $\text{Fe}(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5})\text{O}_4$ と表記される。また、この化合物は約 730°C 以下の温度ではBサイト中の Li^+ と Fe^{3+} が規則配列をし、それ以上の

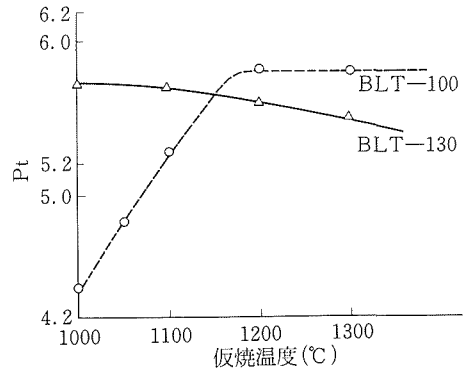


図23 La添加チタン酸バリウム“ $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_x\text{TiO}_{3+\delta}$ ”の仮焼温度と焼結密度(BLT130 $^\circ$ ($x=0.130$)の理論密度は6.015, BLT100($x=0.100$)のそれは5.979である)

温度では不規則な配列をするいわゆる規則・不規則転移をすることが知られている¹⁾。このリチウムフェライトの規則・不規則転移については、Katoにより長距離規則度の温度変化が²⁾、また雨宮によって不規則格子から規則格子への転移速度について報告されている³⁾。

本研究では、リチウムフェライトに幾つかの陽イオンを置換固溶させたところ、長距離規則度が置換イオンの原子価、及びその占有するサイトに依存することが明らかとなったので報告する。

7.3.2 実験

原料には市販特級(関東化学)の Li_2CO_3 、 Fe_2O_3 及び固溶させる陽イオンの酸化物(NiO 、 ZnO 、 Al_2O_3)あるいは炭酸塩(CaCO_3 、 CdCO_3 、 Na_2CO_3)を用い、リチウムフェライトの組成及び固溶させる他方の端成分のスピネルに相当する組成($\text{M}^{\text{II}}\text{Fe}_2\text{O}_4$ などにそれぞれ混合し、 950°C で2時間仮焼して原料とした。

各原料を所定比に秤量した後、乳鉢で2時間乾式混合し、空气中 1100°C (Ca^{2+} 、 Al^{3+} を含む系では 1200°C)で3時間焼成して室温まで急冷し再び粉碎・混合した。この焼成・混合を3回繰り返した後、 550°C で48時間アニールして試料とした(図24)。

上記により作成した試料の同定、格子定数の測定及び規則格子線の相対強度の測定には日本電子社製粉末X線回析装置を用い、線源には $\text{Fek}\alpha$ 線、

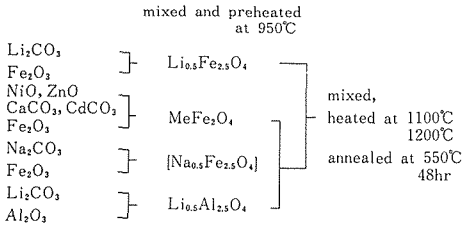


図24 実験フロー

Mnフィルターを使用した。また、格子定数の測定には金属Si粉末を標準物質として使用した。

長距離規則度Sの測定は、粉末X線回折より得られた規則格子線の積分強度と、規則あるいは不規則状態とは無関係な回折線の積分強度から次式を用い求めた。

$$S^2 = \frac{I_{ss}}{I_{fund}} \cdot \frac{F_{fund}[m(1+\cos^2\theta)\operatorname{cosec}^2\theta\sec\theta]}{F_{ss}[m(1+\cos^2\theta)\operatorname{cosec}^2\theta\sec\theta]} \dots (17)$$

ここで、Iは回折線の積分強度、Fは構造因子、mは多重度、θはBraggの回折角である。また、サフィックスssは規則格子線を、fundは規則・不規則状態とは無関係な回折線を示す。本実験では前者に(210)を、後者に(220)を用いた。

7.3.3 結果と考察

(1) 格子定数変化

Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄にZnFe₂O₄、NiFe₂O₄、CdFe₂O₄及びLi_{0.5}Al_{2.5}O₄を固溶させた系の格子定数変化を図25に示す。それぞれの端成分の格子定数に対応してCdFe₂O₄ (a₀=8.705Å)系とZnFe₂O₄ (a₀=8.443Å)系では置換量の増大に伴い格子定数は急速に増大し、Li_{0.5}Al_{2.5}O₄ (a₀=7.909Å)系では減少

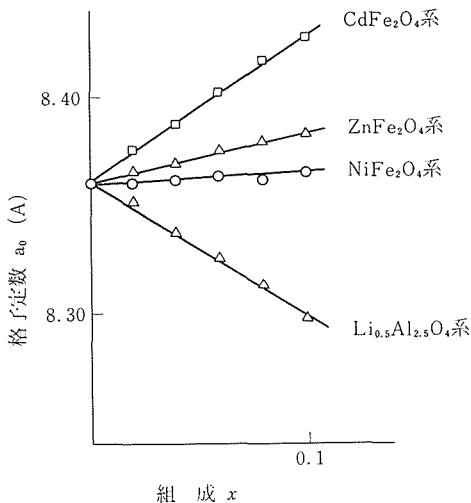


図25 各固溶系における格子定数変化

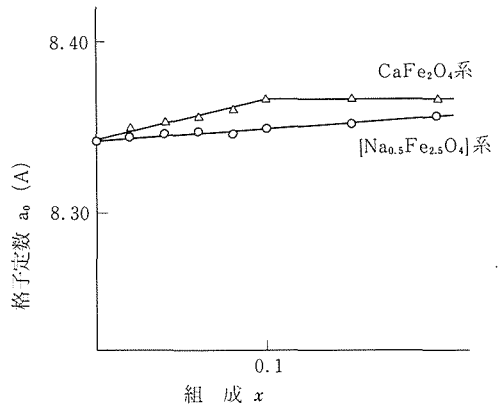


図26 CaFe₂O₄及び[Na_{0.5}Fe_{2.5}O₄]を固溶させた時の格子定数変化

し、またNiFe₂O₄ (a₀=8.339Å)系では殆んど変化しなかった。

Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄にCaFe₂O₄及び[Na_{0.5}Fe_{2.5}O₄]を固溶させた系の格子定数変化を図26に示す。CaFe₂O₄系ではx=0.20の組成まで異相の析出は認められないものの、格子定数は置換量の増加に伴い増大するが、x=0.10でa₀=8.342Åとなり以後ほぼ一定の値となる。このことから、この系の固溶限界はx≈0.10と推定される。一方、[Na_{0.5}Fe_{2.5}O₄]系では置換量の増加に伴い格子定数も増大し、x=0.20でa₀=8.338Åであった。従ってこの系の固溶限はx>0.20と推定される。以上のことからLi_{0.5}Fe_{2.5}O₄とは連続固溶体を形成しないCaFe₂O₄系及び[Na_{0.5}Fe_{2.5}O₄]系でも本研究の対象とする組成範囲(0 ≤ x ≤ 0.10)では連続固溶体を形成する系と同様に取扱って差支えないものと考えられる。

(2) アニール条件の決定

Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄の規則度は冷却速度あるいはアニール温度・アニール時間によって変化するため、本研究ではまず規則が完了するためのアニール条件について検討した。

Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄とLi_{0.45}Zn_{0.10}Fe_{2.45}O₄ (0.9Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄・0.1ZnFe₂O₄以下0.1ZFと表す)の組成の試料について450~750°Cの温度範囲で24時間アニールしてそれぞれの長距離規則度Sを調べた。(図27) Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄については450~700°CのアニールではS=1となり、750°CではS=0となった。これは

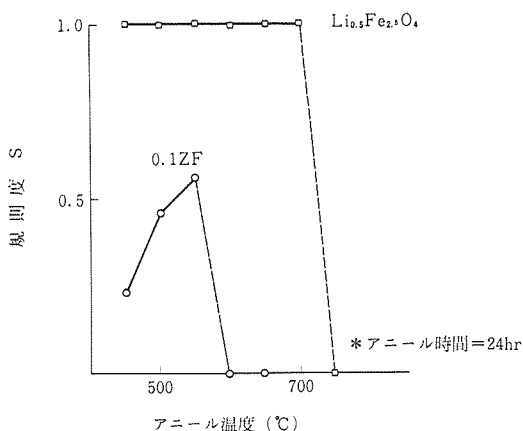


図27 アニール温度による規則度の変化

$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の規則-不規則転移の転移温度が730°C付近にあるためである。一方、0.1ZFではアニール温度の上昇とともに規則度は大きくなるが600°C以上では $S=0$ となった。これは転移温度が低下して600°C付近になったためと考えられる。また、アニール温度の低下とともに規則度が小さくなっているのは不規則状態から規則状態への規則化速度が低温では遅くなるため24時間のアニールでは規則化が終了しないことによると考えられる。

次に $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 、0.1ZF及び $\text{Li}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{Fe}_{2.45}\text{O}_4$ ($0.9\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4 \cdot 0.1\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 以下0.1NFと表す)の各試料についてアニール温度は550°Cとし、アニール時間を変化させてその規則度を調べた。(図28) いずれの試料でもアニール開始とともに規則度は増大し、アニール時間が長くなるとそれぞれ一定の値に収束した。その値は $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ で $S=1$ 、0.1ZFで $S=0.54$ 、0.1NFで $S=0.84$ であった。

以上からアニール温度は転移温度より低い範囲内で高いことが望ましく、アニール時間は長い方が望ましい。また、転移温度の高い $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の

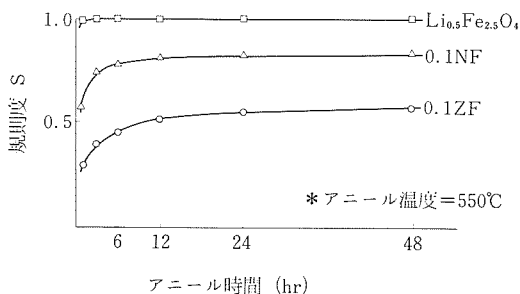


図28 アニール時間による規則度の変化

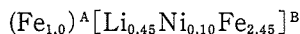
方が低温でまた短時間で容易に規則化することから、多量の置換元素を含み規則化速度の遅い系で規則化が終了する条件であれば置換量の少ない試料ではすべて規則化が終了すると考えられる。そこで本研究では、アニール条件すべての試料について550°C；48hrとした。

(3) 各固溶系の規則度

アニール条件の決定には便宜上従来より用いられている規則度Sを使用した。この規則度は組成は一定とした時の占有するサイトの割合を示すものであり⁴⁾。置換元素がある場合以下の様な欠点が生じてしまう。

1) 組成が理想状態でないため、理想的に規則化しても $S=1$ とならない。

0.1NFではそのカチオン分布は Ni^{2+} がすべてBサイトを占めるから



となり、理想的な規則状態を Li^+ のすべてがLiサイトを占め、 Fe^{3+} がすべてのFeサイトを占めたとしてその規則度はLiサイトについて

$$S_{\text{Li}} = \frac{\text{占有イオン数}}{\text{占有すべきサイト}} = \frac{0.45}{0.5} = 0.9$$

Feサイトについて

$$S_{\text{Fe}} = \frac{\text{占有イオン数}}{\text{占有すべきサイト}} = \frac{1.45}{1.5} = 0.97$$

なお、理想的なりチウムフェライトの1：3規則では

$$S_{\text{Li}} = \frac{0.5}{0.5} = 1, S_{\text{Fe}} = \frac{1.5}{1.5} = 1$$

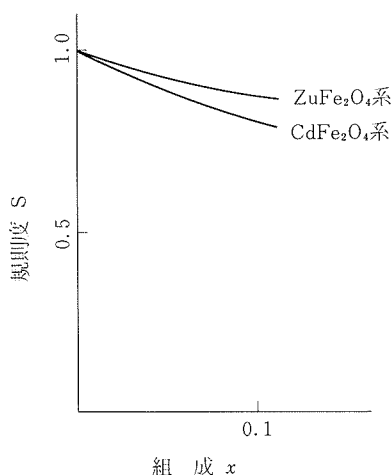


図29 固溶元素の違いによる見かけの規則度の変化

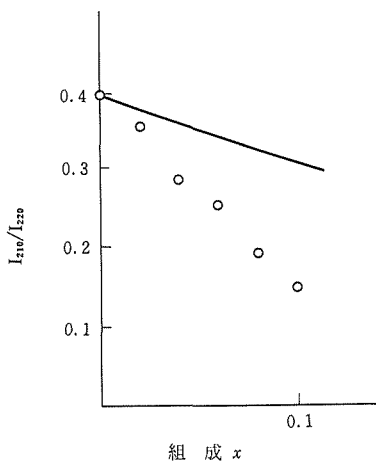


図30 ZnFe₂O₄固溶系でのx線強度比の変化

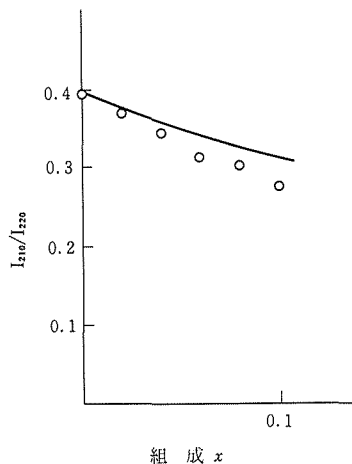


図31 NiFe₂O₄固溶系でのx線強度比の変化

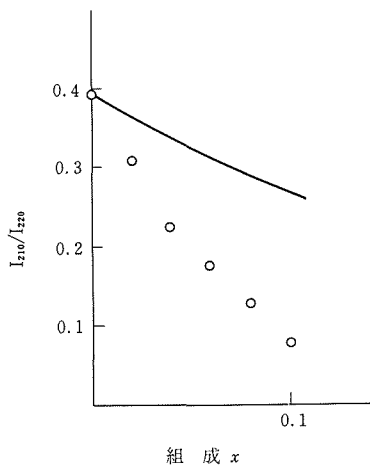


図32 CdFe₂O₄固溶系でのx線強度比の変化

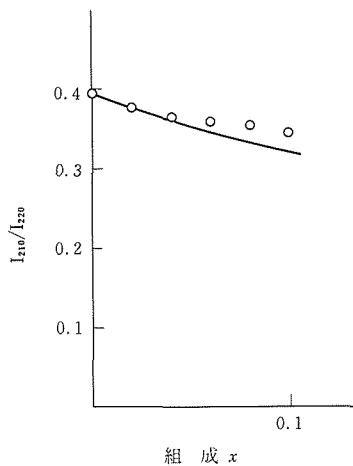


図33 Li_{0.5}Al_{2.5}O₄固溶系でのx線強度比の変化

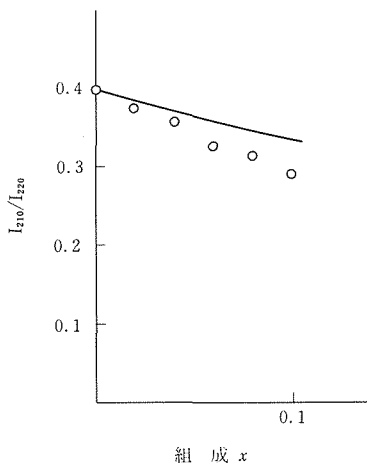


図34 CaFe₂O₄固溶系でのx線強度比の変化

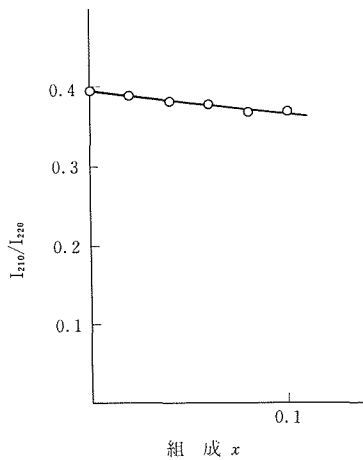


図35 [Na_{0.5}Fe_{2.5}O₄] 固溶系での強度比の変化

である。

2) 粉末X線回析により規則度を導出する場合、原子散乱因子に置換元素の項が入っていないため、置換元素の種類が異なると規則度が等しくならぬ。

図29に ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 が置換して、 Zn^{2+} 及び Cd^{2+} がいずれもAサイトを占有し、 Li^+ と Fe^{3+} はその組成で理想的に規則化したと仮定した時の見かけの規則度の変化を示す。

以上の様に、本研究で従来の規則度を用いるのは適当ではないので、各系での規則状態の相違について調べるため、図30から図35まで各系については、その組成で理想的に規則化した時の規則格子線(210)と規則・不規則転移により強度の変化をしない。(220)の積分強度比を実線で示し、また実測した強度比についてはプロットで示す。

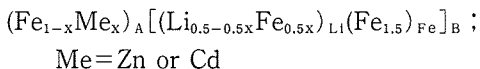
ここで、その組成で理想的に規則化した状態とは以下の様な条件を満たす場合である。

- 1) 存在する Li^+ イオンはすべてLiサイトを占有する。
- 2) 存在する Fe^{3+} イオンは優先的にFeサイトを占有する。
- 3) 置換元素はAサイトかBサイトのいずれか一方にしか占有しない。

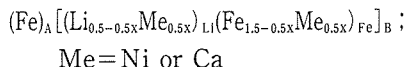
一般にスピネルフェライトではカチオンはA、B両サイトに分布することが知られているが⁵⁾、本研究においては、特にAサイトあるいはBサイトの一方を占有する可能性が高いもののみを固溶系として選んだ。即ち、 ZnFe_2O_4 系、 CdFe_2O_4 系については $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 固溶体の磁気特性の研究から、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} いずれもAサイトのみを占有することが報告されている^{6,7)}。同様に $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_4$ 系では $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 近傍の組成では Al^{3+} はBサイトのみを占有することが報告されている⁸⁾。 NiFe_2O_4 系については典型的な逆スピネルであることから⁹⁾、 CaFe_2O_4 系、 $[\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4]$ 系については置換元素のイオン半径から¹⁰⁾ Ni^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ については $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 近傍の組成についてはBサイトのみを占有するものとして差支えないものと考えられる。

以上から、次の様なカチオン分布を仮定した。

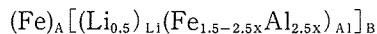
1. ZnFe_2O_4 系、 CdFe_2O_4 系



2. NiFe_2O_4 系、 CaFe_2O_4 系



3. $\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{2.5}\text{O}_4$ 系



4. $[\text{Na}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4]$ 系

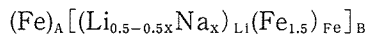


図30～図35の各図から $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ 固溶体における置換元素の長距離規則への影響は次の3通りあることが認められた。

1. 長距離規則をよく保存するもの
(Na^+ , Al^{3+})
2. 長距離規則からのズレの小さいもの
(Ni^{2+} , Ca^{2+})
3. 長距離規則からのズレの大きいもの
(Zn^{2+} , Cd^{2+})

これはそれぞれの置換元素に対して

- 1) Li^+ 、 Fe^{3+} サイト内を1価及び3価で置換して各サイト内のcharge balanceは保たれる。
- 2) 置換元素がBサイトを占める。
- 3) 置換元素がAサイトを占める。

にそれぞれ対応している。

- (4) 静電的安定性

スピネル型化合物の規則化とすることによる安定化のエネルギーについては、de Beer等により静電的モデルに基づいた計算が行われているが¹¹⁾、それによると $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ の安定化エネルギー(ΔE)は、

$$\Delta E = 4.88\text{eV} = 113\text{kcal/mol}$$

となり、これは実測されている。転移熱

$$\Delta H_{0-d} = 4.3\text{kcal/mol}^{12)}$$

とは著しく異なっていて、この計算(値)については定性的な概念を与えるものと考えられている。本実験の様な固溶系に彼らの方法で安定化エネルギーを計算することは取扱いの難しさに反して得られる結果からは定性的な傾向しか議論できない。そこで、取扱いを簡単にす目的で、本研究では結晶化学におけるPaulingの規則を基にして考察した。

Paulingの規則の第2則は

「陽イオンの各電荷をZe、その配位数をnとし、この2つを使って各配位陰イオンに対する静電結合の強さSを

$$S = \frac{Z}{n}$$

定義すると、安定なイオン構造における各陰イオンの原子価Pは

$$P = \sum_j s_i = \sum_j \frac{z_i}{n_i}$$

すなわち、隣の陽イオンからの陰イオンへの静電結合の強さsの総和に等しいかほぼ等しい」と定義される¹³⁾。この定義から新たに各々の陰イオンにおける配位陽イオンとの電荷のズレ Δ を

$$\Delta = p - \sum_j s_i$$

と定める。この値が小さい程結晶は安定であり、Paulingによれば天然に認められる鉱物で

$$\Delta = \pm 1/6$$

となることは殆んどである。

また、単位格子当りの Δ の総和は陽イオンと陰イオンの電荷が等しいから、単位格子内部での電荷分布によらず常に

$$\sum_j \Delta_j = 0$$

となる。そこで Δ の絶対値の総和 $\sum_j |\Delta_j|$ を考えると、これは単位格子当りの各陰イオンとそれを配位する陽イオンとの電荷のズレの大きさを表し、 Δ と同様にその価は小さい程その構造が安定であることを示す。

この方法が実際の化合物に適用できるかどうか代表的なスピネル型化合物について計算をした。

i) $ZnFe_2O_4$

正スピネルであり、各 O^{2-} イオンはすべて4配位の Zn^{2+} イオンと6配位の Fe^{3+} イオンで配位されている。また単位格子の O^{2-} イオンは32個であり、

$$\sum_j |\Delta_j| \text{ ZnFe}_2\text{O}_4 = |Z - (1/4 \times 2 + 1/6 \times 3 \times 3)| \times 32 = 0$$

ii) $NiFe_2O_4$

逆スピネルであり、各 O^{2-} イオンは4配位の Fe^{3+} イオンと6配位の Ni^{2+} 、 Fe^{3+} イオンで配位されている。 Fe^{3+} と Ni^{2+} が統計的に分布しているとすると、 O^{2-} に配位する6配位の陽イオンは、 Fe^{3+} が3、 Fe^{3+} が2と Ni^{2+} が1、 Ni^{3+} が1と Ni^{2+} が2、 Ni^{2+} が3の4種の組合せが存在し、その比率は確率的に扱えるから、

$$\begin{aligned} \sum_j |\Delta_j| \text{ NiFe}_2\text{O}_4 = & \{ |2 - (1/4 \times 3 + 1/6 \times 3 \times 3)| \times 1/8 \\ & + |2 - (1/4 \times 3 + 1/6 \times 3 \times 2 + 1/6 \times 2)| \times 3/8 \\ & + |2 - (1/4 \times 3 + 1/6 \times 3 \times 1/6 \times 2 \times 2)| \times 3/8 \\ & + |2 - (1/4 \times 3 + 1/6 \times 2 \times 3)| \times 1/8 \} \times 32 = 4 \end{aligned}$$

以上の様に本方法で計算すると「2.3スピネルでは正スピネルの方が逆スピネルより安定である」との結果が得られる。Verwey等のMadelungエネルギーの計算から得られた結果¹⁴⁾と一致した。

また、同一の構成元素からなる規則格子の $\sum_j |\Delta_j|$ も同様計算できる。

iii) $NiFe_2O_4$ 規則格子

O^{2-} イオンに配位する6配位の陽イオンは、 Fe^{3+} が2と Ni^{2+} が1、 Fe^{3+} が1と Ni^{2+} が2の2通りであり、ii)と同様に計算すると、

$$\sum_j |\Delta_j| \text{ NiFe}_2\text{O}_4 \text{ ordered} = 2.67$$

以下同様な方法で計算した結果を表3に示す。この表から本方法とMadelungエネルギーから計算した結果は比較的良好に対応しており、かつ実際に存在する化合物の結果ともよく一致している。このことから、 $\sum_j |\Delta_j| \text{ dis} - \sum_j |\Delta_j| \text{ o}$ は大きい程規則格子が安定であるという安定性を表す目安として扱って差支えないことがわかる。

次いでこの方法を本実験の $Li_{0.5}Fe_{2.5}O_4$ の10%固溶体について適用した(表4)。この表からわかる様に1価か3価の陽イオンで置換した系では $\sum_j |\Delta_j| \text{ dis} - \sum_j |\Delta_j| \text{ o}$ は一定値となる。また、2価

表3 実在する規則型スピネル化合物における $\sum |\Delta|$ と規則化によるMadelungエネルギー

| | ordered $\sum \Delta $ | disordered $\sum \Delta $ | ordered $\sum \Delta $ | disordered $\sum \Delta $ | $\Delta E (e^2/a)$ |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------|
| $Fe(NiFe)O_4$ | 2.67 | 4.00 | 1.33 | | 1.0 |
| $Zn(ZnTi)O_4$ | 5.33 | 8.00 | 2.67 | | 4.0 |
| $Fe(Li_{0.5}Fe_{1.5})O_4$ | 4.00 | 6.75 | 2.75 | | 2.8 |
| $Zn(\square_{0.5}Ti_{1.5})O_4$ | 8.00 | 13.50 | 5.50 | | 11.2 |

表4 10%固溶系での $\Sigma|\Delta|$

| | ordered $\Sigma \Delta $ | disordered $\Sigma \Delta $ | ordered $\Sigma \Delta $ | disordered $\Sigma \Delta $ | ordering |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------|
| Fe(Li _{0.5} Fe _{1.5})O ₄ | 4.00 | 6.75 | | 2.75 | |
| 0.1ZF-0.9LiF | 4.67 | 6.69 | | 2.02 | × |
| 0.1NF-0.9LiF | 4.10 | 6.53 | | 2.43 | △ |
| 0.1[NaF]-0.9LiF | 4.00 | 6.75 | | 2.75 | ○ |

の陽イオンで置換した場合は $\Sigma|\Delta_j|$ dis- $\Sigma|\Delta_j|$ | oは常に小さくなるが、特に2価の陽イオンがAサイトを占める場合に著しく小さくなる。この結果は、本実験での粉末X線回析から求めた結果に一致した。

(5) 結 論

Li_{0.5}Fe_{2.5}O₄にNa⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺, Al³⁺の各イオンを置換固溶させて長距離規則への影響を調べたところ

- 1) 長距離規則をよく保存するもの (Na⁺, Al³⁺)
- 2) 長距離規則からのズレの小さいもの (Ni²⁺, Ca²⁺)
- 3) 長距離規則からのズレの大きいもの (Zn²⁺, Cd²⁺)

の3通りがあった。これはそれぞれの置換イオンに関して

- 1) Li⁺, Fe³⁺サイトを1価, 3価で置換して各サイト内のcharge balanceを保つもの
 - 2) 置換イオンがBサイトを占めるもの
 - 3) 置換イオンがAサイトを占めるもの
- に対応した。この結果は結晶化学におけるPaulingの規則によりよく説明された。

参 考 文 献

- 1) P. B. Braun, Nature **170** [4339] 1123 (1952)
- 2) E. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan **31** [1] 113-17 (1958)
- 3) 雨宮政博, 窯協誌 **82** [8] 436-441 (1974)
- 4) J. B. Cohen et al, Phase Transformation sec. 17 American Society For Metals (1968)
- 5) 大坪義雄他, 日化誌 **82** (5) 557-560 (1961)
- 6) E. W. Gorter Philips Res. Rep., **9** 295 (1954)
- 7) N. Rezlescu et al., Phys Stat. Sol., (a) **26** K41-44 (1974)
- 8) J. A. Schulkes et al., J. Phys. Chem. Solids **24** 1651-1655 (1963)

- 9) W. G. Wyckoff, Crystal Structure vol 3 p. 79 (1965) John Wiley & Sons, Inc.
- 10) Shannon, Acta Cryst., **32A** 751 (1976)
- 11) F. De Beer et al., J. Chem. Phys., **18** 1032-4 (1950)
- 12)
- 13) L. Pauling Chemical Bonding
- 14) G. Blasse Philips Res. Rep. Suppl., **3** p. 8 (1964)

7.4 ニオブ酸鉛マグネシウムの合成と誘電特性

7.4.1 諸 言

ペロブスカイト型のニオブ酸鉛マグネシウムPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (以下PMNと表記する)とブロードな誘電率の極大を持つ、いわゆる散乱型相転移をする代表的な強誘電体化合物である^{1,2)}。このPMNとPMNを主成分とした材料は誘電率が大きいことから、キャパシター等へ利用されているが、近年は特にアクチュエーター等の電歪材料としての応用が期待されている^{3,4,5)}。

しかしながら、このPb(Me²⁺_{1/3}Nb_{2/3})O₃型の複ペロブスカイトは合成の際に、誘電率の低いパイロクロア相が反応途中で副生成物として生成してしまい、かつこのパイロクロア相は安定で、容易にペロブスカイト単一相は得られない^{6,7)}。その結果、誘電率が著しく低下する。報告されているもので単結晶のPMNの誘電率が約20000であるのに対し通常のセラミックス手法で作製された焼結体のPMNの誘電率は12000~13000である⁸⁾。

従来より共沈法でセラミックスを作製すると構成元素が均一に混合され、かつ反応性も良好となることは良く知られており、PMNについても共沈法で合成すればパイロクロアフリーのペロブスカイト単一相が容易に合成でき、従って焼結体での誘電特性も改善できるものと推定される。しかし、本研究の様にNbを構成元素としている系ではNb₂O₅は酸に不溶であり、NbCl₅なら塩酸あるいは

はエタノールに可溶であるが、塩素が鉛と反応して不溶性の $PbCl_2$ を形成してしまい共沈法の原料として適当でないことから、従来は試みられたという報告はない。我々は $NbCl_5$ を加水分解させたニオブ酸($Nb_2O_5 \cdot xH_2O$)が熱シュウ酸水に可溶であり、このニオブのシュウ酸溶液が共沈法のためのニオブ原料として有効であることを報告した⁹⁾。

本実験ではこのニオブのシュウ酸溶液を使用して共沈法によるPMNの合成を行い、高い誘電率を持つパイロクロアフリーのPMN焼結体を作成した。

7.4.2 実 験

ニオブ溶液では市販の $NbCl_5$ (三津和化学 99%) 粉末を用い、アンモニア水と反応させてニオブ酸($(Nb_2O_5 \cdot xH_2O)$)の沈殿を作り、これを熱シュウ酸水に溶解して作成した。ニオブ濃度の測定は、溶液を一定量採取し、アンモニア水を滴下して沈殿を作成し重量分析により行った。

鉛の溶液は市販特級の $Pb(NO_3)_2$ (関東化学)を純水に溶解して作成した。マグネシウムの溶液は市販特級の $Mg(OH)_2$ を希硝酸に溶解して作成した。混合溶液はモル比で $Pb : Mg : Nb = 3 : 1 : 2$ となる様に混合して作成した。次いで得られた混合溶液を各種の沈殿剤の溶液中に滴下して沈殿を作成し、洗浄、乾燥した後、酸素雰囲気中で $900-1200^\circ C$ で焼成した。(図36)

試料の同定には理学電機X線回析装置($CuK\alpha$)を使用した。熱分析は理学電機TG-DTA高温型を使用した。原料粉末の粒度分布の測定はセイシン企業SKA-5000を使用した。また、焼結体の誘電率の測定はYHP LFインピーダンスアナライ

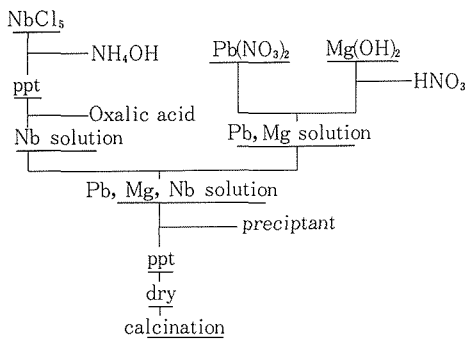


図36 PMNの合成のフロー

ザー4192Aを使用した。

なお、口液中の残存金属イオンの分析は、口液を蒸発乾固させた後 $1000^\circ C$ で焼成した。焼成後、残存物質が得られた場合には粉末X線回析により同定した。

7.4.3 結果と考察

(1) ニオブのシュウ酸溶液

本実験で作成したニオブのシュウ酸溶液と $NbCl_5$ の塩酸溶液についてそれぞれ2Nアンモニア水を滴下してニオブ酸の沈殿が析出するpHを調べた。(表5)

$NbCl_5$ 塩酸溶液ではアンモニア水を加えるとすぐに白濁し始め、pH2では既に沈殿の析出は終了していた。一方、ニオブのシュウ酸溶液ではpH \approx 4になるまで白濁せず、安定なpH領域が広がっていることがわかる。化学分析に関してアルカリ融解して作成したニオブ溶液の安定化にシュウ酸アンモニウムを加えることが行われている¹⁰⁾。このようなニオブの安定化はシュウ酸根が溶液中のニオブに配位して錯体を形成しているためと推定される。

表5 沈殿状況

| | start | end |
|------------------|---------------|---------------|
| Nb oxalate soln. | \approx pH4 | \approx pH6 |
| $NbCl_5$ soln. | \approx pH0 | \approx pH1 |

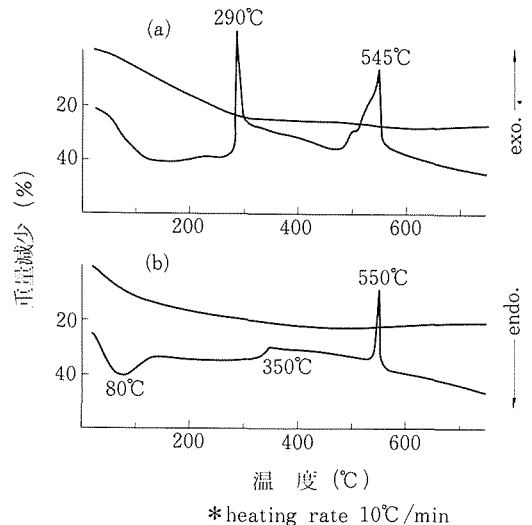


図37 沈殿物のDTA-TG曲線

図37にそれぞれの溶液にアンモニア水を加えて得た沈殿(120°C乾燥物)のDTA-TG曲線を示す。a)はシュウ酸溶液由来の沈殿、b)は NbCl_5 塩酸溶液由来の沈殿である。なお、粉末X線回析の結果し両者ともDTA前はアモルファス、DTA後は $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ であった。 NbCl_5 由来の沈殿は80°C付近に脱水による重量減少を伴う吸熱ピークと550°C付近に結晶化による発熱ピークを示した。一方、シュウ酸溶液由来の沈殿はこれりとはかなり異なり、300°C付近まで重量減少を伴うブロードな吸熱ピーク、重量減少の終了と同時に起る発熱ピーク、及びわずかに重量減少を伴い550°C付近に発熱ピークを示した。アルカリ金属とアルカリ土類金属を除く金属のシュウ酸塩では200~300°Cで分解するものが多く¹¹⁾、そのDTA-TG曲線は分解時に重量減少を伴う吸熱ピークと重量減少の終了と同時に発熱ピークを示すことから、このシュウ酸溶液由来の沈殿においても沈殿形成時にシュウ酸根を一部とり込んで、そのシュウ酸根が2-300°Cで熱分解することによりこの様な曲線になったものと考えられる。また、550°C付近の結晶化による発熱ピークもシュウ酸根をとり込んだことで熱分解プロセスが異っているためにピークの形状が違ってきているものと推定される。

(2) PMNの合成

PMNを共沈法により合成する場合に問題となるのは、溶液中のすべての Mg^{2+} イオンを沈殿として回収しなければならないことである。そこで各種沈殿形成剤を使用して共沈法を行い、PMNの合成を試みた。(表6)

アンモニア水+炭酸アンモニウムあるいはジエチルアミンを沈殿剤として使用した場合はペロブスカイト単一相にはならなかった。これは口液中に Mg^{2+} イオンが残存しており、沈殿中のMg量が

表6 各種沈殿剤と生成相

| 沈 殿 剤 | 口液中溶存物 | 生成相(1000°C焼成) |
|-------------------------------------|------------------|---------------|
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Mg^{2+} | per. + pyro. |
| oxine | — | per. + pyro. |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ | Mg^{2+} | per. + pyro. |
| $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ | — | per. |
| $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}^*$ | — | per. + pyro. |

*PN-M

欠乏してその結果パイロクロアが生成するものと考えられる。

水酸化テトラメチルアンモニウムを沈殿剤として使用すると、パイロクロアフリーのPMNの単一相が得られた。これは水酸化テトラメチルアンモニウムの溶液が強アルカリであり、すべての Mg^{2+} イオンが $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として沈殿したためである。

一方、オキシンを沈殿剤として使用した場合は、口液中に残存する金属イオンは無いにもかかわらずパイロクロア相が生成していた。沈殿剤に水酸化テトラメチルアンモニウムを使用しても、沈殿を作成するプロセスを変えて、PbとNbの2成分の混合溶液を滴下して沈殿を生成させ、次いでMgの溶液を滴下して沈殿を生成させると、PMNの単一相とはならずパイロクロア相が出現する。この場合は、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ は十分に混合されても、これと $\text{Mg}(\text{OH})_2$ とは十分には混合されない。こうした沈殿中での組成変動もパイロクロア相の生成の原因となる。

オキシンを沈殿剤として使用した場合にパイロクロア相が出現するのもこの沈殿中での組成変動が原因であると考えられる。Mg-オキシ錯体の沈殿を生成させるには、オキシ溶液のpHは9~10に保つ必要がある¹²⁾。このpH領域ではPbとNbはそれぞれ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ として沈殿するが、この沈殿は口過性の悪いゲル状の沈殿である。一方、Mg-オキシ錯体は重量分析に使用される微細口過性に優れた沈殿である。こうした沈殿の性質の相違から、ゲル状の $\text{Pb}(\text{OH})_2$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の沈殿の間では付着力が作用するのに対して、これらの沈殿とMg-オキシ錯体との間では付着力があまり作用しない。従って、これら3種の沈殿を同時に生成させても、沈殿生成時あるいは洗浄時の攪拌等によってMg-オキシ錯体richの沈殿とMg-オキシ錯体poorの沈殿に分離してしまうものと推定される。

図38に水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて作成した沈殿を700~1000°Cで仮焼した時のX線回析パターンを示す。700°Cでは未反応物質及びパイロクロア相が存共し、800°Cではわずかのパイロクロア相が認められ、900°C以上ではペロブスカイト単一相となった。この共沈法によるPMNの生成プロセスは、混合酸化物を出発試料とした時

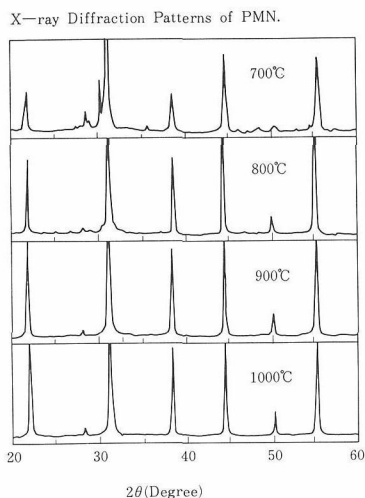


図38 各仮焼温度における粉末X線回折線

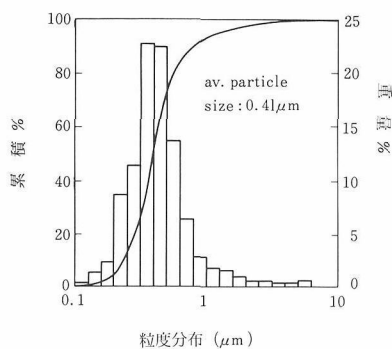


図40 800°C仮焼粉末の粒度分布

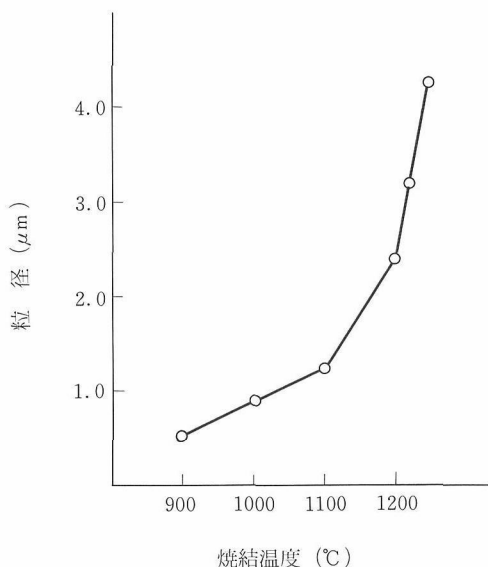


図42 焼結温度による粒径の変化

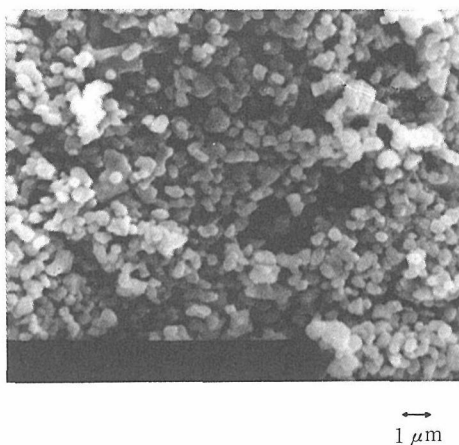


図39 800°C仮焼粉末のSEM写真

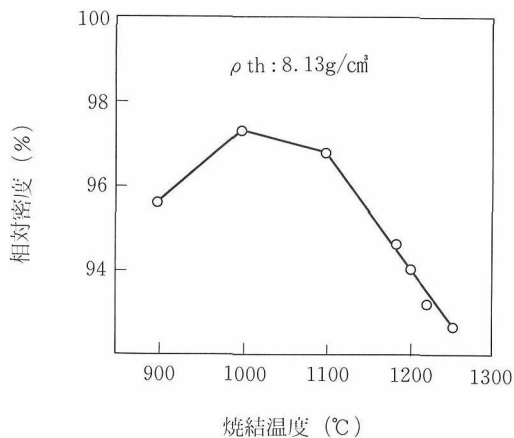
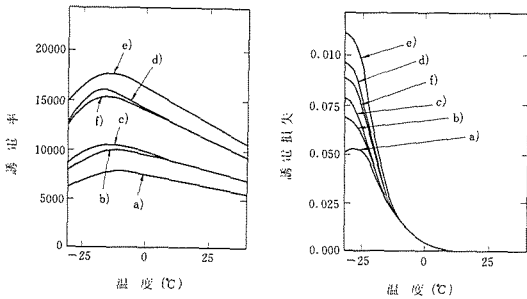


図41 焼結温度による相対密度の変化

の生成プロセスとはかなり異っている^{6,7)}。

図39には800°Cで2時間仮焼したPMN粉末のSEM写真を示す。粉末は0.3μm程度の均一な粒子であった。図40に同一試料の粒度分布を示す。粒度分布から得られた平均粒径とSEM観察の結果とほぼ一致した。

この粉末を900—1250°Cで焼結した時の焼結密度の変化を図41に、焼結体の粒径の変化を図42に示す。焼結密度は1000°Cで最大となり97.3%であった。これは混合酸化物を出発原料としたものより焼結温度は低く、また焼結密度は大きかった¹³⁾。焼結温度を1100°C以上にするると焼結密度は急速に低下し、一方、粒径の変化はそれに対応して1100°C以上で急速に増大した。また、1250°Cで焼結した試料の粉末x線回折の結果はPMNの単一相となり、PbOの蒸発に困ると推定される様な



* Sintering temperature : a) 900°C,
 b) 1000°C,
 c) 1100°C,
 d) 1200°C,
 e) 1220°C,
 f) 1250°C.

図43 焼成温度による誘電率の変化

他相のピークは示されなかった。

以上の様に、共沈法によってよく混合された出発試料では700°C付近でPMNの生成が開始し、1250°CまではPbOの蒸発によって分解することなくPMNの単一相である。このことは、パイロクロアの生成の主な理由は出発試料での混合が不十分なことであって、反応過程でのPbOの蒸発¹⁴⁾ではないことを示している。通常のセラミックスの手法でPMNを作製する際にパイロクロアの生成が避けられないのは酸化物粉末を混合したのでは均一な混合物が得られないためである。類似した例に掛川らによるPZTの合成がある¹⁵⁾。通常のセラミックスの手法ではモルトフォトリック相境界付近のPZTは2相となり単一相にならないが、湿式法に導入することによってPZTの単一相が得られる。

(3) PMNの誘電的性質

各温度で焼結したPMNの1kHzでの誘電率の温度変化を図43に示した。焼結温度の上昇とともに誘電率の最大値も増加し、1220°Cで焼結した時、Curie点での誘電率は最大になった。また損失係数も同様であった。焼結温度を1100°Cから1200°Cに上昇させると誘電率が急速に増大するが、これは粒

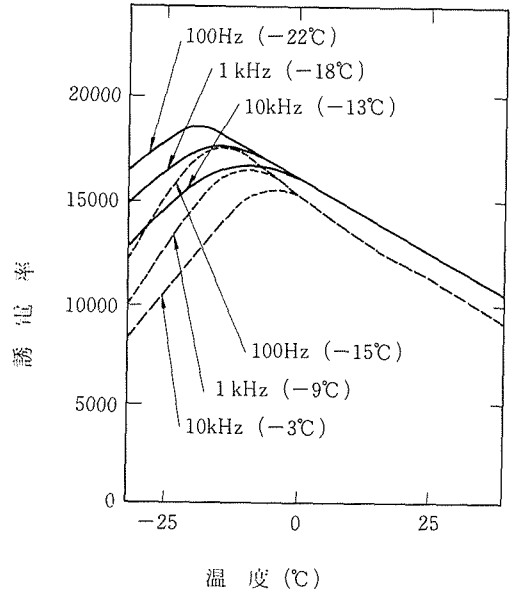


図44 誘電率の温度変化

径の変化とよく対応している。このことは粒径に誘電率が依存していることを示しており、Shwartzらの報告とも一致している¹⁶⁾。

共沈法により合成したPMNの各周波における誘電率の温度依存性をShwartzらの結果とともに図44に示す。いずれの周波数においても本方法により合成したPMNの誘電率が大きかった。Curie温度はわずかに低くなり、また周波数の変化によるCurie温度の変動も小さくなった。一般には、PMNの相転移の散乱と周波数の変化によるCurie温度の変動は、単一相となっているPMN結晶中の微少部分での組成のゆらぎに起因するものと考えられている¹⁷⁾。この差が固相法によるものより小さいのは、共沈法によって合成されたため、均一性が増大したことによるのではないかと推定される。

参考文献

- 1) G. A. Smolenskii et al., Sov. Phys. Tech. Phys., 3, 1380-2 (1958)
- 2) V. A. Bolkov et al., Sov. Phys. Solid State, 3, 613-23 (1961)
- 3) K. Uchino et al., J. Appl. Phys. 51, 1142-5 (1980)
- 4) S. Jang et al., J. Ferroelectrics, 27, 31-4 (1980)
- 5) S. Nomura et al., Ferroelectrics, 41, 117-32 (1982)
- 6) S. L. Swartz et al., Mater. Res. Bull., 17, 1245-50 (1982)
- 7) M. Lejeune et al., Ceramics Int., 8, 3, 99-103 (1982)

酸化亜鉛に関する研究

- 8) V. Ya. Fritsberg et al., *Sov. Phys. Crystllogr.*, **24**, 492-3 (1979)
- 9) J. W. Mellor, *A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry*. Vo 1 9, p. 861, Longmans (1964)
- 10) L. Marta et al., *Rev. Roum. Chim.*, **24**, 1115-22 (1979)
- 11) 化学便覧 基礎編 第3版 日本化学会
- 12) H. R. Fleck et al., *Analyst* **58**, 338 (1933)
- 13) M. Lejeune et al., *Mater. Res. Bull.*, **20**, 493-9 (1985)
- 14) M. Lejeune et al., *Ferroelectrics*, **54**, 191-4 (1984)
- 15) K. Kakegawa et al., *Solid State Commun.*, **24**, 769-772 (1977)
- 16) S. L. Swartz et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 311-5 (1984)
- 17) V. A. Isupov et al., *Sov. Phys. Solid State*, **5**, 136-40 (1963)

8. 研 究 成 果

8.1 誌上発表

- T. Ikegami, S. Matsuda, Y. Moriyoshi and H. Suzuki, "Normal Grain Growth in Porous and Dense Compacts", *J. Mat. Sci.* **17**, 2855 (1982).
- 池上隆康, 守吉佑介, "セラミックスの原料調製と焼結性", *FOP***56**, 59 (1982).
- 守吉佑介, 池上隆康, "焼結の基礎理論と高密度焼結体の製造", *セラミックス***17**, 930 (1982).
- 守吉佑介, 小松和蔵, "酸素物の焼結" *CMC76* (1982).
- 白崎信一, 守吉佑介, 山村博, 羽田肇, 掛川一幸, "ZnO粒子の酸素拡散と欠陥構造", *材料***31**, 850 (1982).
- 白崎信一, "微小欠陥に挑む", *日本の科学と技術***23**, 34 (1982).
- 白崎信一, "酸素センサ", *センサ技術* **2**, 164 (1982).
- 守吉佑介, 板東義雄, "セラミックスの粒界と組成", *日本結晶学会誌***24**, 206 (1982).
- 守吉佑介, "バリスタの粒界", *セラミックス***17**, 597 (1982).
- Y. Moriyoshi, M. Kamo, Y. Sato, and W. Sedaka, "The Microstructure of Natural Polycrystal Diamond; Carbonado and Ballas", *J. Mat. Sci.* **18**, 217 (1983).
- 山村 博, "機能性セラミックスについて", *エレクトロニクスニュース***97**, 18 (1983).
- 白崎信一, "無機系機能材料の現状と問題点", *化学工場***27**, 237 (1983).
- 山村 博, "溶液法によるチタン酸バリウムの合成およびその応用", *機能材料* **2**, [11] 1 (1982).
- 白崎信一, "オプトエレクトロニクスセラミックス", *未来産業技術***3**, 456 (1982).
- 白崎信一, "無機系センサ機能材料", 1990年代における機能材料**68** (1982) 日本機械連合会篇。
- T. Ikegami, and Y. Moriyoshi, "An Interrelation Between a grain size Distribution and Rate Constants in a Kinetic Equation of Grain Growth", *窯協誌***91**, 475 (1983).
- S.J. Park, H. Yamamura and K. Hirota, "HIP Treatment of Pure SnO₂", *Ceramics Int'l* **10**, 116 (1984).
- H. Haneda, H. Yamamura, I. Shindo and S. Shirasaki, "Oxygen Diffusion in Single and Polycrystalline Magnesium Ferrite", *J. Mat. Sci.* **19**, 2948 (1984).
- 白崎信一, "拡散", *化学便覧 (丸善)* 63 (1984).
- S. Shirasaki, S. Matsuda, H. Yamamura and H. Haneda, "Oxygen Diffusion and Defect Structure of Undoped and Impurity-Doped Polycrystalline MgO" *Advance in Ceramics* **10**, 474 (1985).
- 白崎信一, "ZnO総論", *セラミックス* **18**, 965 (1983).
- 白崎信一, "ZnOの物性データ", *セラミックス* **18**, 918 (1983).
- Y. Moriyoshi, T. Ikegami, A. watanabe and H. Yamamura, "ZnO₂Al₂O₃セラミックスの微細構造", *ジルコニヤンセラミックス (I) (内田老鶴圃)* 97 (1983).
- Y. Moriyoshi, "Dislocation in MgO", *Advance in Ceramics* **10**, 258 (1984).
- K. Kakegawa, J. Moori, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Preparation of Pb(Zn · Ti) O₃ Through the Use of Cupferron", *J. Am. Ceram. Soc. C-2* (1984).
- K. Kakegawa, J. Moori, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb(Zr · Ti) O₃, Prepared by Application of Electric Field", *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, 515 (1982).
- K. Kakegawa, J. Moori, H. Ishiguro, K. Takahashi and S. Shirasaki, "Synthesis of (Be · Pb) TiO₃ Solid Solution Having No Compositional Fluctuation", *Chem. Letters* 1655

(1982).

A. Watanabe, Yamamura, Y. Matsui, Y. Moriyoshi and S. Shirasaki "Crystal Structure of LiFeSnO_4 ", J. Mat. Sci. Lett. 1, 116 (1982).

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

K. Takahashi, K. Muramatsu, H. Yamamura and S. Shirasaki, "Crystallization of Amorphous Leed Titanate Prepared from. an Aqueous. Solution", J.S. Material Science Jap. (1982).

池上隆康, "セラミックスの緻密化", セラミックスの強度310 (1983).

池上隆康, 垣尾寿彦, 千田幸雄, 守吉佑介, "易焼結性及び難焼結性 Al_2O_3 粉体の焼結挙動", 粉体及び粉末冶金200 (1984).

松田伸一, "焼結特性", ニューセラミックス粉体ハンドブック387 (1983).

松田伸一, "セラミックスと超微粒子", 超微粒子の生成法, 応用ハンドリング (CMC) 96, (1984).

白崎信一, "オプトエレクトロニクス焼結体", 自動車技術37, 920 (1983).

白崎信一, "オプトエレクトロニクスセラミックス総論", オプトエレクトロニクスセラミックス (CMC) 1 (1983).

千田幸雄, 守吉佑介, 池上隆康, "透明性セラミックス", 化学と工業36, 551 (1983).

K. Takahashi, S. Shirasaki, K. Takamatsu, N. Kobayashi and Y. Mitarai, "Pyroelectricity of Preferably Oriented $\text{Pb}_5\text{Ge}_{3-x}\text{SnO}_{11}$ Thick Film Prepared by the Printing Technique", Proc. of the 4th Meeting on Ferroelectric Material and their Applications, Jap. J. Appl. Phys. 22, suppl. 22 (1983).

白崎信一, "ファインセラミックスの展望", 材料技術1, 44 (1983).

白崎信一, "夢多いセラミックス電子材料", 新技術への機能材料 (工業調査会) 102 (1983).

T. Ikegami and Y. Moriyoshi, "Development of Microstructure during Intermediate-and Final-stage Sintering", 窯協誌92, 728 (1984).

守吉佑介, 池上隆康, "透光性酸化亜鉛焼結体", エレクトロニクスセラミックス15夏号, 41 (1984).

小松和蔵, 守吉佑介, 伊熊泰郎, "焼結論の進歩", 窯協誌92, 299 (1984).

H. Haneda, H. Yamamura, A. Watanabe and S. Shirasaki, "Oxygen Self Diffusion in Single-Crystal Mn-Zn Ferrite", J. Am. Ceam. Soc. 68, 53 (1985).

山村 博, "PLZTセラミックスの開発", FC Report2, 14 (1984).

山村 博, "PLZT透明焼結体", トリガー62 (1984).

山村 博, "透明系セラミックスPLZT", 電子技術26, 64 (1984).

白崎信一, "オプトエレクトロニクスセラミックス", 未来産業技術3, 456 (1984).

白崎信一, "湿式法によるペロブスカイト粉末の合成法", プロメテウス9, 113 (1985).

H. Haneda, Y. Miyazawa and S. Shirasaki, "Oxygen Diffusion in Single Crystal Yttrium Aluminium Garnet", J. Cryst. Growth. 68, 581 (1984).

白崎信一, "酸素センサ", センサデバイスバンドブック311 (1984).

白崎信一, "ニューセラミックスの構造制御と組織制御", ニューセラミックスの時代49 (1984) 工業調査会.

白崎信一, "酸化亜鉛", 工業と製品59 (1984).

白崎信一, "最近のセラミックス研究の動向", 機械工学における機能材の調査研究394 (1984).

Y. Kimura. E. Yasuda, and Y. Moriyoshi, "Boundary structure Observed in MgO Bycrystals", Advances in Ceramics 10, 347 (1984).

守吉佑介, 池上隆康, 板東義雄, "透過電子顕微鏡によるセラミックスのモルフォロジー", セラミックス10, 347 (1984).

白崎信一, "セラミックスの特性制御と構造制御", セラミックコーティング技術21 (1984).

白崎信一, "ファインセラミックス機能材料の現状と問題点, 電気評論9, 151 (1984).

白崎信一, "セラミック開発に思う", 機能材料5, 281 (1985).

白崎信一, 掛川一幸, “無機系センサ機能材の基本特性”, センサ機能材料マニュアル29 (1984).

S. Shirasaki and K. Arai, “Structure-Property Relationships for Dielectric and Semiconductor of Perovskite Type” Proc. of US-Jap. Seminar on D.P.C. 199 (1984).

白崎信一, “構造敏感な性質”, 機械工学における機能材の調査研究399 (1984).

白崎信一, “無機材料開発の諸問題”, 機械工学における機能材の調査研究421 (1984).

T. Ikegami and Y. Moriyoshi, “Evaluation of Grain Growth Parameters”, J. Am. Ceram. Soc. **68**, 597 (1985).

池上隆康, “講座: 焼結現象, 焼結現象と粒成長—I”, 耐火物 投稿中.

池上隆康, “講座: 焼結現象と粒成長—II”, 耐火物 投稿中.

松田伸一, 池上隆康, 小浜弘之, “塩基性炭酸マグネシウムの水溶液反応”, 石膏と石灰 **8** (1986).

松田伸一, “原料粉末の特性と焼結性”, 耐火物.

白崎信一, “機能性セラミックスの材料設計”, 金属**55**, 271 (1987).

白崎信一, “機能性セラミックスの高次構造と物性”, 結晶学会誌**28**, 186 (1986).

S. Hishita and A. Masuda, “Thousandfold Variation in $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ Ratio Observed in a Uranium Sample from Oklo”, Naturwiss. **74**, 241 (1987).

掛川一幸, 千葉俊一, 毛利純一, 高橋紘一郎, 白崎信一, “(Ba·Pb)TiO₃の合成と組成変動の検討”, 日本化学会誌 **9** (1985).

掛川一幸, 毛利純一, 今井 賢, 白崎信一, 高橋紘一郎, “アルコキシド法によるPb(Zr·Ti)O₃の合成と組成変動”, 日本化学会誌**4**, 692 (1985).

白崎信一, “易焼結性微粒子の合成—多段湿式法”, エレクトロニクスセラミックス **9**月号 **9** (1985).

白崎信一, “ペロプスカイト系粉末”, ファインセラミックス新素材**45** (1985).

白崎信一, “マイクロイオンパス利用セラミックス機能材料”, 機能材料**5**, **8** (1986).

H. Yamamura, A. Watanabe, H. Haneda, M. Tanada and Shirasaki, “Preparation of Barium

Titanate by Oxalate Method in Ethanol Solution”, Ceramics Int'l **11**, 17 (1985).

H. Yamamura, H. Haneda, M. Tanada and S. Shirasaki, “Preparation of PLZT by Oxalate Method in Ethanol Solution”, Ceramics Int'l **11**, 23 (1985).

H. Yamamura, H. Haneda, and A. Watanabe, “Hot Pressing of Barium Titanate Prepared by Oxalate Method in Ethanol”, Jpn. J. Appl. phys. Supplement **24**, 433 (1985).

H. Yamamura, M. Tanada, Byung-Moo. Song Doh-Yeon Kim and S. Shirasaki, “Preparation of PLZT by Oxalate Method in Ethanol”, Jpn. J. Appl. Phys. Supplement **24**, 439 (1985).

白崎信一, “セラミックス系光技術材料の現状と問題点”, 工業材料**33**, 35 (1985).

白崎信一, “材料の近未来予測”, 工業材料**34**, 60 (1986).

白崎信一, “機能性ニューセラミックス(1)~(26)”, 日本工業新聞昭和60年10月~昭和61年3月迄

山村 博, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一“ニッケルフェライトにおける格子不整と飽和磁化” 窯協誌, **94**, 393 (1986).

山村 博, 倉本成史, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一 “しゅう酸エタノール法によるPb(Zr·Ti)O₃の合成(1)” 窯協誌, **94**, 470 (1986).

山村 博, 倉本成史, 羽田 肇, 渡辺明男, 白崎信一 “しゅう酸エタノール法によるPZTの合成(2)” 窯協誌, **94**, 545 (1986).

藤本正之, 山岡信立, 白崎信一 “Electrical Property of SrTiO₃ Bycrystals” J.J. Appl. phys 投稿中.

白崎信一“オプトエレクトロニクスセラミックス” 新素材レビュー87'CMC, 印刷中.

白崎信一 “粒界構造制御” ファインセラミックスシリーズ セラミックス材料プロセス (オーム社) 309 (1987).

白崎信一 “機能性セラミックスの材料設計” 金属**27** (1986).

白崎信一 “格子欠陥” 新機能材料の評価と制御, **51** (1986) サイエンスフォーラム

白崎信一 “点欠陥構造, 非平衡構造制御” セラミックス材料プロセス (オーム社) 289 (1987).

白崎信一“無機材質研究所，第1研究グループ”
エレクトロニクセラミックス 18, 54 (1987).

T. Ikegami, “Microstructural Development during Intermediate- and Final-Stage Sintering”, Acta. Met., 35, 667 (1987).

池上隆康“金属酸化物微粒子の焼結”，表面，
25, 253 (1987).

池上隆康“焼結における粒成長とマイクロ組織の
形成”，セラミック工学ハンドブック 印刷中.

池上隆康“セラミック粉末の表面特性”，日本潤
滑学会，投稿中.

松田伸一，池上隆康，小浜弘之，“塩基性炭酸マ
グネシウムの水溶液反応”，石膏と石灰，202，
142 (1986).

松田伸一，“原料粉末の特性と焼結性”耐火物，
38, 419 (1986).

松田伸一，小浜弘之，池本明生，小林美智子，
白崎信一，“塩基性炭酸マグネシウムの微量不純物
に及ぼす合成条件の影響”石膏と石灰，202，
(1987).

菱田俊一“IMA(SIMS)”耐火物，38，
728 (1986).

菱田俊一“ファインセラミックス事典”技報堂
(1987).

J. Tanaka, S. Hishita, Y. Yao, S. Shirasaki,
“Inhomogeneous Degradation. Process in ZnO
Varistor” J.J. Appl. Phys 投稿中.

S. Shirasaki, H. Haneda, K. Arai and M.
Fujimoto “Electrical Property and Defect
Structure of La-Doped Barium Titanate”, J.
Material Science 印刷中.

S. Shirasaki and K. Kakegawa, “Structure-
Property Relationships in Perovskite Electronic
Ceramics” Fine Ceramics, Elsevier Science Pub.
Co. In 印刷中.

A. Watanabe, S. Kuramoto, H. Yamamura,
H. Haneda, S. Shirasaki, “Preparation of Lead
Magnesium Niobate by Coprecipitation
Method” 投稿中.

8.2 特許出願 (国有特許)

| 出願年月日 | 出願番号 | 発 明 の 名 称 | 発 明 者 |
|------------|-----------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 59. 8. 18 | 59-171244 | 湿式法による易焼結性ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一 山村 博 松田 伸 一 堀田 泰 業 |
| 59. 8. 18 | 59-171245 | 易焼結性ペロブスカイト固溶体原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一 掛川 一 幸 守吉 佑 介 高橋 紘一郎 |
| 59. 8. 18 | 59-171245 | 多重湿式法による易焼結性ペロブスカイト固溶体の原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一 山村 博 羽田 肇 |
| 59. 10. 2 | 59-206932 | 高性能チタン酸バリウム系ポジスターの製造方法 | 白崎 信 一 荒川 克 彦 広田 和 士 |
| 59. 10. 29 | 59-227096 | 高密度PZT系圧電セラミックスの製造方法 | 白崎 信 一 中西 秀 樹 掛川 一 幸 |
| 59. 10. 30 | 59-228760 | PLZT透光性セラミックスの製造方法 | 白崎 信 一 中西 秀 樹 掛川 一 幸 |

| | | | |
|-----------|-----------|-------------------------------|--------------------------------------|
| 59. 11. 6 | 59-223841 | 対水和性高緻密度マグネシア焼結体の製造方法 | 松田伸一 羽田肇 白崎信一 |
| 60. 1. 16 | 60-005327 | 粉末分散湿式法による易焼結性ペロブスカイト原料粉末の製造法 | 白崎信一 松田伸一 山村博 |
| 60. 2. 13 | 60-024437 | 誘電体微粉末の製造方法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 |
| 60. 2. 13 | 60-024438 | 鉛含有酸化物微粉末の製造方法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 |
| 60. 2. 13 | 60-024439 | 鉛含有酸化物微粉末の製造方法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 |
| 60. 2. 13 | 60-024440 | 鉛含有酸化物微粉末の製法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 |
| 60. 4. 18 | 60-73716 | 誘電体磁気製造用の低温焼結性原料粉末の製造方法 | 白崎信一 権平英昭 吉本哲夫 加藤石生 |
| 60. 4. 8 | 60-73717 | 誘電体磁気製造用原料粉末の製造方法 | 白崎信一 権平英昭 吉本哲夫 加藤石生 |
| 60. 4. | 60-86142 | ペロブスカイト構造を持つ化合物の原料粉末の調製方法 | 白崎信一 |
| 60. 6. 28 | 60-140289 | 高純度鉛含有酸化物微粉末の製造法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 |
| 60. 5. 7 | 60-96541 | ペロブスカイト型酸化物微粉末の製造方法 | 山村博 倉本成史 白崎信一 |
| 60. 6. 28 | 60-140478 | 湿式法による易焼結性ペロブスカイト原料粉末の製造方法 | 白崎信一 倉橋優二 大段恭基 花木幸助 伊藤幸助 |

酸化亜鉛に関する研究

| | | | |
|------------|-----------|------------------------------------|--------------------------------------|
| 60. 6. 28 | 60-140479 | 粉末分散湿式法による易焼結性ペロブスカイト原料粉末の製造方法 | 白崎信一 倉橋優二 大段恭二 花木基治 伊藤幸助 |
| 60. 7. 17 | 60-156072 | 多段湿式法による強誘電性セラミックスの製造方法 | 白崎信一 田中陽一 杉本正信 宮部和夫 |
| 60. 7. 17 | 60-156073 | 粉末分散多段湿式法による強誘電性セラミックスの製法 | 白崎信一 田中陽一 杉本正信 宮部和夫 |
| 60. 7. 23 | 60-161257 | 易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体原料粉末の製造方法 | 白崎信一 倉橋優二 大段恭二 花木基治 伊藤幸助 |
| 60. 8. 6 | 60-171818 | 易焼結性ペロブスカイト仮焼粉末の製法 | 白崎信一 倉橋優二 大段恭二 花木基治 伊藤幸助 |
| 60. 9. 6 | 60-195768 | チタン含有易焼結性ペロブスカイトおよびその固溶体の原料粉末の製造方法 | 白崎信一 倉橋優二 大段恭二 花木基治 伊藤幸助 |
| 60. 9. 17 | 60-203359 | 易焼結性ペロブスカイト粉末の製造方法 | 白崎信一 倉橋優二 大段恭二 花木基治 伊藤幸助 |
| 60. 9. 19 | 60-205274 | 微粉体の製造方法 | 白崎信一 富永力博 木内規博 |
| 60. 9. 24 | 60-210771 | ジルコニウムを含むペロブスカイトセラミックスの製造方法 | 白崎信一 |
| 60. 10. 2 | 60-219526 | ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法 | 白崎信一 |
| 60. 10. 2 | 60-219527 | ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法 | 白崎信一他 |
| 60. 10. 2 | 60-219528 | ペロブスカイト及びその固溶体の原料粉末の製造方法 | 白崎信一他 |
| 60. 10. 15 | 60-227751 | 多重湿式法による易焼結性ペロブスカイト及びその固溶体の原料の製造方法 | 白崎信一他 |

| | | | |
|------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| 61. 3. 4 | 61-45177 | 多段湿式法による易焼結性の複合ペロブスカイトの原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 60. 10. 11 | 60-227337 | PLZT透光性セラミックスの製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 60. 10. 14 | 60-228432 | 電気光学特性を有するセラミックスの原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 60. 10. 14 | 60-228433 | 特に透光性に優れたセラミックス用粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 60. 10. 14 | 60-228434 | 電気光学特性を有するセラミックス用粉末の製造法 | 白崎 信 一他 |
| 60. 12. 17 | 60-283652 | 高純度Ba[Zn _{1/3} (Ta・Nb) _{2/3}]O ₃ ペロブスカイトセラミックスの製造方法 | 白崎 信 一他 渡 辺 明 男 山 村 博 |
| 60. 12. 23 | 60-289702 | ペロブスカイト及びその固溶体原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 60. 12. 27 | 60-299162 | 複合酸化物触媒の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 1. 7 | 61-000305 | PLZTの仮焼粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 1. 13 | 61-004716 | チタン酸ジルコン酸鉛微粉末の製法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 2. 8 | 61-026504 | 低湿焼結性PZT系圧電セラミックス粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 2. 18 | 61-034140 | 高密度・チタン酸バリウム焼結体の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 2. 18 | 61-034141 | 高密度ジルコニウム・チタン酸カルシウム焼結体の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 2. 18 | 61-034139 | 高周波用セラミック焼結体の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 3. 4 | 61-045177 | 多段湿式法による易焼結性の複合ペロブスカイトの原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 3. 28 | 61-68514 | 易焼結性ペロブスカイト粉末の製法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 3. 29 | 61-072010 | ペロブスカイト型化合物の製造法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 3. 29 | 61-072011 | タングステンを含むペロブスカイト型化合物の製造法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 3. 6 | 61-049320 | ニオブ含有鉛系ペロブスカイト型複合酸化物セラミックスの原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 61. 2. 23 | 61-030159 | 圧電セラミックス原料粉末の製造方法 | 白崎 信 一他 |
| 57. 4. 14 | 57-062258 | 高緻密マグネシア焼結体の製造法 | 松 田 伸 一 小 浜 弘 之 羽 田 肇 白 崎 信 一 |
| 57. 8. 25 | 57-147034 | ペロブスカイト型酸化物粉末の製造法 | 山 村 博 棚 田 正 英 |
| 57. 9. 13 | 57-159357 | 高緻密マグネシア焼結体の製造法 | 松 田 伸 一 小 浜 弘 之 池 上 隆 康 白 崎 信 一 |
| 57. 11. 22 | 57-206793 | 多結晶人造ルビーの製造法 | 池 上 隆 康 守 吉 佑 介 千 田 幸 雄 白 崎 信 一 |
| 58. 1. 18 | 58-6032 | ジルコニウムを含むペロブスカイト型酸化物粉末の製造法 | 山 村 博 棚 田 正 英 |

酸化亜鉛に関する研究

| | | | |
|------------|-----------|----------------------------------|---------------------------------------------------|
| 58. 3. 17 | 58-45546 | 着色透明アルミナセラミックスの製造法 | 池 上 隆 康 守 吉 佑 介 千 田 幸 雄 白 崎 信 一 |
| 58. 6. 2 | 58-98515 | 高密度焼結体の製造法 | 守 吉 佑 介 池 上 隆 康 千 田 幸 雄 山 村 博 |
| 59. 1. 27 | 59-13040 | 高純度マグネシア粉末の製造法 | 白 崎 信 一 松 田 伸 一 池 上 隆 康 白 崎 信 一 |
| 59. 2. 27 | 59-35711 | PLZT透明焼結体の製造法 | 小 浜 弘 之 山 村 博 白 崎 信 一 棚 田 正 英 |
| 60. 6. 14 | 60-130269 | タングステンプロンズ型酸化物の易焼結ぶ原料粉末の製造法 | 渡 辺 明 男 山 村 博 |
| 60. 1. 23 | 61-012660 | $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ 透光性焼結体の製造法 | 渡 辺 明 男 山 村 博 松 田 伸 一 |
| 60. 1. 28 | 60-013910 | ペロプスカイト型酸化物の製造法 | 山 村 博 高 橋 邦 昌 柴 田 治 雄 織 田 亨 子 |
| 61. 12. 17 | 61-300745 | 多成分系セラミックスの製造方法 | 白 崎 信 一 |
| 61. 12. 17 | 61-300748 | ジルコニウムを含むペロプスカイトセラミックスの製造方法 | 牧 野 太 輔 内 藤 正 孝 白 崎 信 一 |
| 61. 12. 17 | 61-300743 | アルミナ磁器の製造方法 | 葛 岡 馨 山 田 馨 吉 田 一 郎 松 廣 泰 |
| 61. 12. 17 | 61-300744 | アルミナ磁器の製造方法 | 白 崎 信 一 葛 岡 馨 三 輪 直 人 内 藤 正 孝 白 崎 信 一 |
| 61. 12. 17 | 61-300742 | 強誘電体磁器組成物の製造方法 | 富 田 正 弘 藤 井 章 丹 羽 準 三 輪 直 人 白 崎 信 一 |

| | | | |
|------------|-----------|------------------------|--------------------------------------|
| 61. 12. 17 | 61-300746 | 強誘電体磁器組成物の製造方法 | 富田正弘 丹羽準章 藤井章人 三輪直人 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-300747 | 複合セラミックスの製造方法 | 星崎博紀 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-300741 | 複合セラミックスの製造方法 | 星崎博紀 鈴木博文章 川原伸章 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-300894 | 高誘電率セラミックスの製造方法 | 佐分淑樹 大屋信之 大白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-300895 | 高誘電率セラミックスの製造方法 | 佐分淑樹 大屋信之 大白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-300897 | 誘電体共振器材料の製造方法 | 大屋信一 佐分淑樹 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-300896 | 誘電体共振器材料の製造方法 | 大屋信一 佐分淑樹 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298905 | ジルコン酸チタン酸鉛系圧電磁器の製造方法 | 頼永宗男 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298902 | ジルコン酸チタン酸鉛系圧電磁器の製造方法 | 頼永宗男 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298908 | チタン酸ジルコニウム系セラミックスの製造方法 | 松廣泰孝 内藤正信 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298904 | チタン酸ジルコニウム系セラミックスの製造方法 | 松廣泰孝 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298901 | PLZTの製造方法 | 久永道夫 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298906 | PLZTの製造方法 | 鈴木一徳 内藤正孝 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298903 | ジルコン酸鉛の製造方法 | 佐伯清一 白崎信一 |
| 61. 12. 17 | 61-298907 | ジルコン酸鉛の製造方法 | 佐伯清一 白崎信一 |

酸化亜鉛に関する研究

| | | | |
|-----------|----------|-------------------------------|---------------------------------------|
| 62. 3. 23 | 62-68578 | 多成分セラミックスの製造方法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 渡辺清一郎 |
| 62. 3. 23 | 62-68579 | ジルコニウム及び鉛を含有する誘電体粉末の製造方法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 渡辺清一郎 |
| 62. 3. 23 | 62-68580 | 多成分セラミックスの製法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 渡辺清一郎 |
| 62. 4. 3 | 62- | 多成分セラミックスの製造法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 渡辺清一郎 |
| 62. 4. 3 | 62- | 多成分セラミックス原料粉末の製造法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 渡辺清一郎 |
| 62. 4. 3 | 62- | 多成分セラミックス原料粉末の製法 | 白崎信一 高城東一 飴谷公兵 清水晃一 渡辺清一郎 |
| 62. 3. 6 | 62-52812 | ジルコニウムを含むペロブスカイトセラミックス粉末の製造方法 | 白崎信一 菅原誠 荒木修市 中西秀樹 福本好隆 |
| 62. 3. 26 | 62-73862 | PLZT粉末の製造方法 | 白崎信一 菅原誠 荒木修市 中西秀樹 内海正人 |
| 62. 3. 26 | 62-73863 | PLZT原料粉末の製法 | 白崎信一 菅原誠 荒木修市 中西秀樹 |

| | | | |
|------------|-----------|----------------------------------------------|------------------------------------------|
| 62. 3. 26 | 62-73864 | PLZT原料粉末の製法 | 白崎 信一 菅原 誠 荒木 修市 中西 秀樹 |
| 62. 3. 26 | 62-73865 | ジルコニウムを含むペロブスカイトセラミックス粉末の製造方法 | 白崎 信一 菅原 誠 荒木 修市 中西 秀樹 |
| 62. 3. 26 | 62-73867 | ジルコニウムを含むペロブスカイト型セラミックス粉末の製造方法 | 白崎 信一 菅原 誠 荒木 修市 中西 秀樹 |
| 62. 3. 26 | 62-73868 | ジルコニウムを含むペロブスカイトセラミックス粉末の製造方法 | 内海 正人 白崎 信一 菅原 誠 荒木 修市 中西 秀樹 |
| 62. 3. 26 | 62-73869 | ジルコニウムを含むペロブスカイトセラミックス粉末の製造法 | 白崎 信一 菅原 誠 荒木 修市 中西 秀樹 |
| 61. 8. 22 | 61-196710 | PLZT透明焼結体の製造方法 | 山内 隆 渡辺 明男 山村 博 |
| 62. 1. 13 | 62-5469 | ペロブスカイト型のニオブ酸鉛マグネシウムの製造法 | 白崎 信一 倉本 成史 渡辺 明男 倉本 成史 |
| 61. 10. 30 | 61-259496 | Zn ₂ TiO ₄ の透光性焼結体の製造法 | 白崎 信一 渡辺 明男 山本 泰生 |
| 62. 3. 13 | 62-057988 | 酸化亜鉛バリスタの製造方法 | 白崎 信一 菱田 俊一 姚 堯 白崎 信一 山本 泰生 |

発行日 昭和62年11月20日

無機材質研究所研究報告書第50号

酸化亜鉛に関する研究

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