

希土類アルミノけい酸塩ガラス に関する研究

1990

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第61号

目 次

1. 研究概要および構成	1
1.1 はじめに	1
1.2 研究概要	1
1.3 研究構成員	2
1.4 ガラスおよび非晶質状態研究会	2
1.5 執筆分担	3
2. 高温熔融法による希土類アルミノけい酸塩ガラスの合成と物性に関する研究	4
2.1 はじめに	4
2.2 アルカリ土類含有希土類アルミノけい酸塩ガラスの合成と物性	4
2.3 CaO含有希土類アルミノけい酸塩系マシナブル結晶化ガラスの合成と特性	6
2.4 シラス, イットリアコンセントレートを主原料とする希土類アルミノけい酸塩ガラスの合成とその物性の研究, およびその結晶化ガラスのマシナブルセラミックスへの応用の研究	9
3. ゼルゲル法によるガラス, 非晶質体の合成に関する研究	15
3.1 はじめに	15
3.2 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系着色コーティング膜の形成	15
3.3 機能性ハイブリッド物質の創製と特性	17
3.4 ゼルゲル法による多孔体膜の複合化と孔径制御	23
3.5 アルコキシドからのゼルゲル法によるアルミナの合成	29
4. ガラスおよび関連物質の微構造に関する研究	37
4.1 各種ガラスの構造解析	37
4.2 遷移金属を含むけい酸塩の構造と安定性	43
4.3 希土類含有結晶の構造解析	55

5. 残された問題と将来の展望	61
6. 研究成果	62
6.1 発表論文	62
6.2 特許出願	68
6.3 受賞・表彰	68

1. 研究概要および構成

1.1 はじめに

本報告は無機材質研究所の第9研究グループが希土類アルミノけい酸塩ガラスをテーマとして取り上げ、昭和60年4月から平成2年3月まで5か年にわたり行なった研究をまとめたものである。

研究の主題は新種の希土類けい酸塩ガラスの創製とそれ等の物性の解明であり、この目標に向けて専門分野の異なる各研究者がそれぞれの持味を生かし多様な手段を駆使して研究を行ってきた。

それぞれの研究は研究者個人の発想と興味が根底にあり、お互いにそれを認めあいながら十分な討議を重ねて進めてきたもので、一見バラバラのように見えるが、相互に関連する問題を鮮明にする努力と開かれた意見の交換が本研究を支えてきた。

この報告に盛られた内容のほとんどは学会誌などで報告されたものであるが、一部に未発表の資料が含まれている。この報告書が今後この分野の研究に従事される方々に少しでも参考になれば幸いである。また内容に不備な点や誤謬などお気付きの点があれば御教示を得たいものと思う。本研究グループの研究活動に対して終始変らぬ期待を寄せられ、御指導を頂いた元所長山内俊吉先生、田賀井秀夫先生、田中広吉先生、後藤優先生、並びに運営委員の諸先生方に深く感謝の意を表します。

1.2 研究概要

ガラス、非晶質固体には、結晶質固体よりも秀れた特性が数多くあり、例えば、その特性を活して、光ファイバー用ガラスなど光機能材料として実用化されている。希土類アルミノけい酸塩ガラスは、希土類を多量に含むガラスであり、希土類固有の各種特性を保持した新しいガラス（ニューガラス）として期待されるものである。このガラスを基礎組成とした窒化ガラス、結晶化ガラスも新種ガラスとして興味深く、高温溶融法、ゾルーゲル法等を利用して、希土類アルミノけい酸塩ガラ

スおよびその関連物質を創製し、その物性、構造を明らかにすることが研究の主目標である。5年間の研究の結果、種々の希土類含有ガラスや新規な機械加工性結晶化ガラスが合成された。またガラスに関連した新しい非晶質物質の合成もゾルーゲル法や電気化学的手法により可能であり、 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系膜、有機分子と非晶質シリカとの機能性ハイブリッド物質、アルミナ多孔体、一次元トンネル構造非晶質アルミナ繊維組織物などが創製された。結晶質固体においては、その結晶構造を足がかりとして研究が発展してきたが、ガラス、非晶質体の構造は、そのつかみにくい構造の故に、未開拓な研究分野となっている。しかし、最近の精密な各種機器とデータ処理技術の発展により、X線、中性子による非晶質体の構造に関する研究も進展しつつあり、SOR（軌導放射光）を使用した多波重RDF法等により一部ガラスの構造が明らかとなった。これらについて、各章において詳しく述べられている。

第2章においては、高温溶融法によって合成された希土類アルミノけい酸塩ガラスのガラス化や、密度、熱膨張係数、ピッカース硬さ等の基礎物性について述べられ、特に、これらのガラスが部分結晶化した場合に特異な微結晶が析出することを発見した。この結晶化ガラスは、 ZnO 含有イットリアアルミノけい酸塩系においては、表面に析出し、硬い微結晶が凸状に形成される。そのために、ガラスの基地を外部からの加傷に対して保護の役割をするものと思われる。 CaO 含有のイットリアアルミノけい酸塩系結晶化ガラスにおいては、針状のパイプ状微結晶が内部にランダムに析出していることがあり、この結晶化ガラスは、アシナブル（機械加工性）結晶化ガラスであることが明らかとなった。このアシナブル結晶化ガラスは、従来知られている雲母（マイカ）析出タイプのものより約3倍高硬度で、また無アルカリであることが特長である。 Y_2O_3 を実用材料の原料とする場合に、その価格は種々問題となる。より安価な原料として、希土類の精製中間で得られるイットリア

コンセントレートを使用すると応用、実用化の可能性が広がるものと思われる。九州に広く分布する火山灰より得られるシラスのより精製された二次シラスは、アルミノけい酸塩ガラス粉が主構成成分であり、これらを原料として新しいマシナブル結晶化ガラスの合成研究を行なった。またこれらの原料を利用したガラスは20種類近い成分を含むガラスであり、その物性の予測と実測についても言及した。

第3章においては、ゾルーゲル法によって創製された新しい非晶質体について述べられている。

ゾルーゲル法は主に金属アルコキシドを原料としてその加水分解、ゾル化、ゲル化のプロセスを経て新しい組成、膜、粉体、繊維、バルク体などが作製され、最近各方面で注目されている。この章においては、黄色に着色する $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 膜の作成方法とその特性が述べられ、特にこの膜は、紫外線カット膜となること、金属基体へは、耐化学性の向上膜として機能することを明らかにした。分子、原子レベルで、機能性の有機物と無機物を複合一体化したいわゆるハイブリッド材料の創製は各方面より期待されているが、いかにこのような物質を作製するかが問題であった。このゾルーゲル法を利用して、新規な機能性の有機・無機ハイブリッド物質を創製することが可能となった。この物質のフォトケミカルホールバーニング(Photo Chemical Hole Burning, PHB)現象が確認された。この他に、種々の機能を持つ有機分子を非晶質シリカと複合一体化することが可能となった。ゾルーゲル法は注意深い制御が必要であり、合成条件は非常に重要なものがあり、その一部が明らかとなった。また、電気化学的手法により作製したアルミ上の非晶質膜の特異な細孔構造中にこのゾルーゲル法を適用し、高次の複合皮膜の創製が行なわれ、その基礎的知見が述べられている。また、アルミナ(Al_2O_3)は金属アルコキシドのゾルーゲルプロセスでも作成されるが、その過程の化学反応は複雑である。このゾルーゲル過程を詳しく調べその一部を解明し、また、特異な積層多孔体組織のアルミナを創製することができた。

第4章においては、ガラスおよび希土類含有結晶、けい酸塩結晶の構造解析について述べられている。異常分散を考慮した部分動径分布解析を各

種ガラスについて行ない、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系ガラスのYを中心とした平均原子間距離を算出しており、また、遷移金属を含むけい酸、種々の希土類を含む結晶の原子構造を明らかにしている。

1.3 研究構成員

希土類アルミノけい酸塩ガラス($\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass)研究グループの構成員並びに客員研究官の官職、氏名、任期は次のとおりである。

第9研究グループ 昭和60年4月発足
総合研究官

下平高次郎(昭和60年4月～昭和61年3月)

後藤 優(所長, 併任)(昭和61年4月～昭和61年7月)

瀬高信雄(所長, 併任)(昭和61年7月～昭和62年9月)

牧島亮男(昭和62年10月～昭和63年3月)

牧島亮男(併任, 昭和63年4月～平成2年3月)

主任研究官

牧島亮男(昭和60年4月～昭和62年9月)

大橋晴夫(昭和60年4月～平成2年3月)

和田健二(昭和60年4月～平成2年3月)

貫井昭彦(昭和60年4月～平成2年3月)

磯部光正(昭和60年4月～平成2年3月)

井上 悟(平成元年4月～平成2年3月)

研究員

若桑睦夫(昭和60年4月～平成2年3月)

小谷和夫(昭和60年4月～平成2年3月)

客員研究官

宗宮重行(昭和60年4月～昭和61年3月)

作花濟夫(昭和60年4月～平成2年3月)

下平高次郎(昭和61年4月～平成2年3月)

1.4 ガラスおよび非晶質状態研究会

希土類アルミノけい酸塩ガラス研究グループの研究会は、昭和47年度にカルコゲンガラス研究グループの発足と同時に設けられたガラス状態研究会の主旨を引き継ぎ、昭和50年4月に再編成されたアルミノけい酸塩ガラス研究グループ、昭和55年4月に再編集された希土類けい酸塩ガラス研究グループ、さらに、昭和60年4月に再編成された当研究グループと続いて研究会を開催し、研究問題の解決及び研究の促進に貢献した。開催された研究会の議題及び参加願った外部研究者は次のと

希土類アルミノけい酸塩ガラスに関する研究

ガラス及び非晶質状態研究会

回	年月日	議 題	外 部 出 席 者
1	S 61.11.20	ゾルーゲル法によるニューガラスの作成	作 花 濟 夫 (京都大学化学研究所教授)
2	S 62.7.9	ガラスの強度と疲労	友 沢 稔 (レンスレーア工科大学材料工学科教授)
3	S 62.7.31	コーニング社における最近の研究	Dr. G.P. Smith (米国, コーニングガラス社研究所)

おりである。

1.5 執筆分担

本報告はグループの各研究官が分担して執筆した。各担当区分は次のとおりである。

第1章 牧島亮男

第2章 2.1, 2.2, 2.3 牧島亮男, 2.4 小谷和夫

第3章 3.1, 3.2, 3.3 牧島亮男, 3.4 和田健二

3.5 若桑睦夫

第4章 4.1 貫井昭彦, 4.2 大橋晴夫

4.3 磯部光正

第5章 全員

第6章 全員

2. 高温熔融法による希土類アルミノけい酸塩ガラスの合成と物性に関する研究

2.1 はじめに

著者らは先に希土類を含有するガラスの研究において、アルミノけい酸塩に希土類が大量に溶解し、希土類アルミノけい酸塩系ガラスが多く得られることを明らかにした。このガラスをさらに発展させ、この系のガラスに、他のアルカリ土類を添加してガラス化の拡大、ガラス熔融温度の低下、部分結晶化、結晶化ガラスの合成へと発展させた。希土類固有の性質とマトリックスガラス組成の特性の組合せにより新規な特性も期待できる。

2.2 アルカリ土類含有希土類アルミノけい酸塩ガラスの合成と物性^{1,2)}

2.2.1 実験方法

光学ガラス用酸洗い珪石粉、試薬 Al_2O_3 、希土類酸化物、 CaCO_3 、 ZnO を所定比に充分混合し、約30gを高純度アルミナルツボに入れ、 $1,500^\circ\text{C}$ のSiC発熱体電気炉中で2時間熔融し、その後、熔融した場合には炉外に取り出し、流し出し、ガラスを得た。全てがガラスになるわけではなく、部分結晶化してしまうものや、熔融しない場合もあり、

ガラス化の組成範囲の決定してゆく。得られた試料のガラス化は、肉眼観察、光学顕微鏡、X線回折等で判定し、必要に応じて電顕観察も行った。

2.2.2 結果および考察

$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (又は ZnO)- SiO_2 系の上記の実験条件で決定したガラス化範囲を図2.1と図2.2に示す。同じ2価のアルカリ土類金属酸化物であってもそのガラス化範囲は大きく異なっている。 CaO 含有のイットリアアルミノけい酸塩ガラスのガラス化範囲は広く分布している。このガラス化範囲の差異については、ガラス化の複雑な機構が関与しているものと思われる。

得られたガラスについて、基礎物性である密度、熱膨張係数、ビッカース硬度等を測定し、その結果を三角図表上に図示した。その結果を図2.3から図2.7までに示す。これらのガラスは、いわゆる無アルカリガラスであり、 Na_2O 、 K_2O 等を含んでいないガラスである。比重が $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、熱膨張係数 $60\times 10^{-71}/^\circ\text{C}$ 、硬さは、ビッカース硬度で $750\text{kg}/\text{mm}^2$ と比較的低熱膨張で硬めのガラス組成であることが分る。

これらの組成のガラスは、熱処理をしたり、場

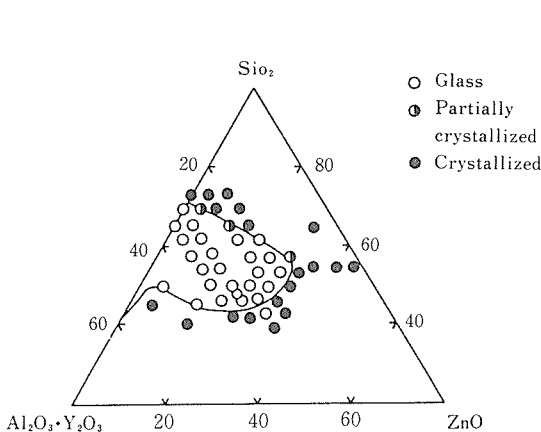


図2.1 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラス化範囲(モル%), 白丸: ガラス化, 黒丸: 結晶化, 半白丸: 部分結晶化

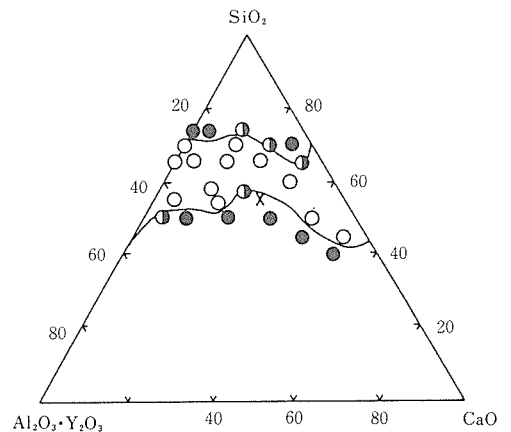


図2.2 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系のガラス化範囲(モル%), 白丸: ガラス, 黒丸: ガラス化せず, 半白丸: 部分結晶化

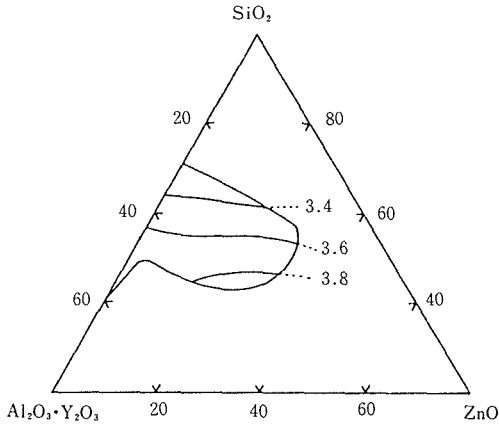


図2.3 Y₂O₃-ZnO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの密度 (g/cm³)

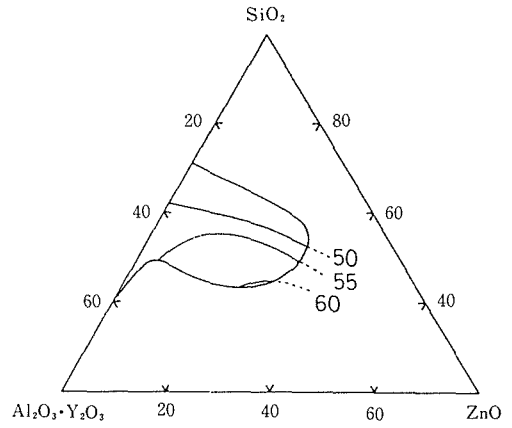


図2.4 Y₂O₃-ZnO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの熱膨張係数 (×10⁻⁷/°C)

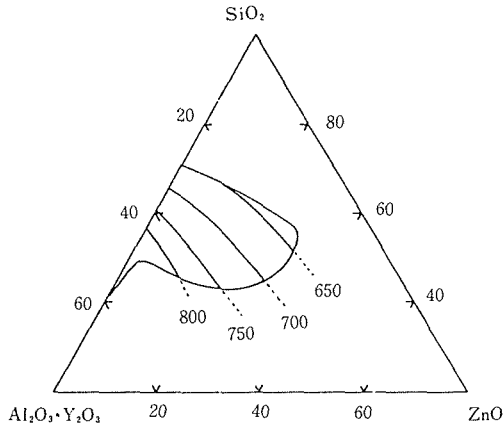


図2.5 Y₂O₃-ZnO-Al₂O₃-SiO₂系ガラスのビッカース硬度 (kg/mm²)

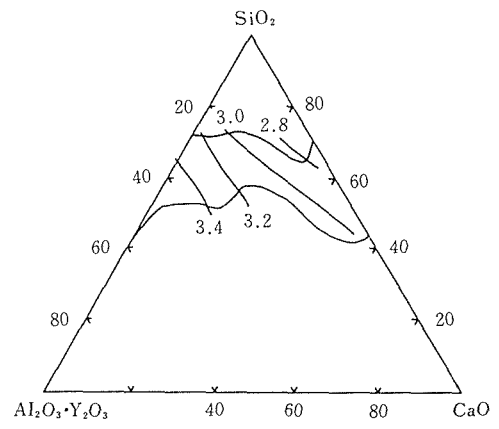


図2.6 Y₂O₃-CaO-Al₂O₃-SiO₂系のガラスの密度 (g/cm³)

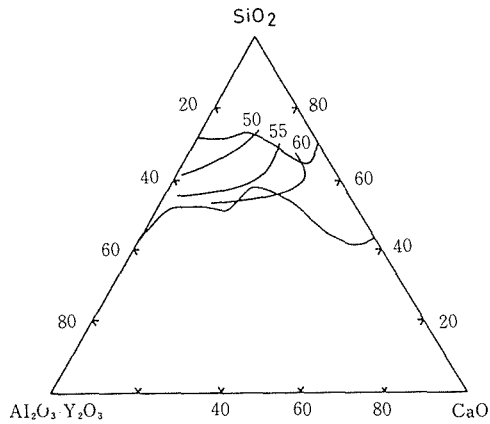


図2.7 Y₂O₃-CaO-Al₂O₃-SiO₂系のガラスの熱膨張係数 (×10⁻⁷/°C)

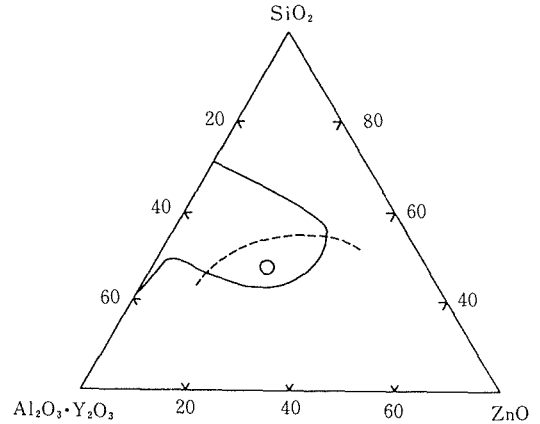


図2.8 ガーネット結晶の析出領域 (点線内)

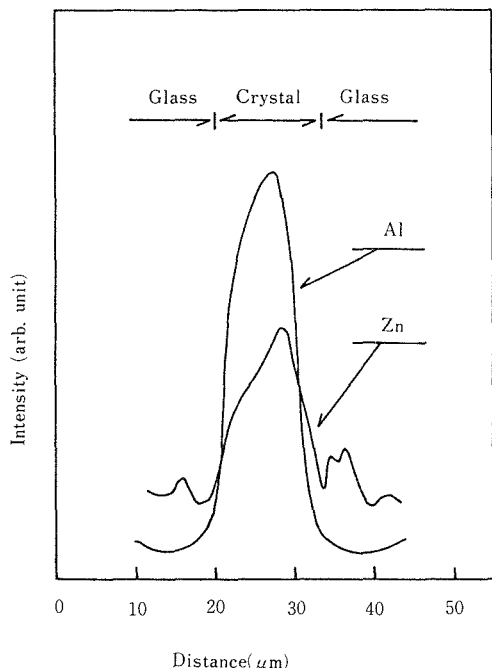


図2.9 表面析出結晶のEPMA組成分析

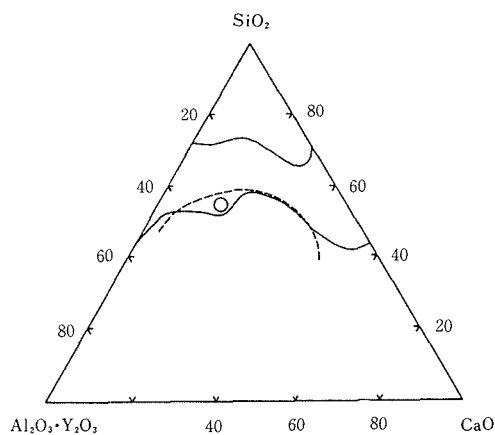


図2.10 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 針状結晶の析出領域 (点線内)

表2.1 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系結晶化ガラスの熱処理と結晶相

Heat treatment (°C/h)	Appearance	Crystal phases*
1000/2	Translucent Trace	
1100/1	Opaque	CYS, CAS
1200/1	Opaque	CYS, CAS, YS
1300/1	Opaque	CYS, CAS, YS

*CYS = $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$, CAS = $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite), YS = $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$.

合によっては、熔融ガラスを流し出した際に部分結晶化する。例えば、ZnO含有のイットリアアミノけい酸塩ガラスにおいては、図2.8に示す白丸印を含む点線で示すガラス組成においてガラスの表面にピラミッド状の結晶がランダムに析出する。この表面結晶は表面に凸状に形成され、その組成分析をEPMAで行なうと図2.9に示すようにAlとZn成分の結晶であり、数10 μm のオーダーの結晶であることが分った。X線分析と合せて、この結晶はガーナイト ($\text{Zn}\cdot\text{Al}_2\text{O}_4$, gahnite) であることが分った。ガーナイトはモース硬度が7.5から8であり、比較的硬い。石英はモース硬度7である。そこで、この表面を石英粉で表面に傷を付け、SEMで表面状態を観察すると、このガーナイトの結晶で引かき傷が止まっていることが観察された。この微結晶を表面に析出させたガラスは、耐傷性の高いガラスとなると予想される。また、CaO含有のイットリアアルミノけい酸塩ガラスにおいては、同様に結晶化の処理や、溶融体を流し出した後に特徴的な部分結晶化ガラスが得られた。例えば、図2.10に示す三角図表において、白丸を含む点線の組成範囲において、針状でパイプ状の微結晶の $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ が析出することが明らかとなった。この結晶の析出の挙動は熱処理の条件によって異なってくる。この様子を表2.1に示す。熱処理の温度が高くなると、この針状微結晶の他に、アノサイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, anorthite), YS ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) などが析出してることが分った。これらの結晶化ガラスは後に述べるマシナブルセラミックとなる。

2.3 CaO含有希土類アルミノけい酸塩系マシナブル結晶化ガラスの合成と特性³⁾

2.3.1 はじめに

マシナブルセラミックスは所望の設計形状のものが短時間に得られ、また、形状の微調整が可能であり、しかも、「セラミックス」の良い特性を保持しているために実用材料として、各種機器の部材として賞用されている。従来知られているマシナブルセラミックスは、雲母(マイカ)析出の結晶化ガラスタイプと各種セラミックス粉末を焼き固めた焼結体タイプのものがある。結晶化ガラスタイプのは、ガラスより作製するので、気孔率はゼロで構造は緻密である。焼結体タイプのも

のは、微細な気孔が内部に残存し、構造欠陥となる欠点がある。したがって、結晶化ガラスタイプのマシナブル結晶は、その特長より、例えば、スペースシャトルの各種部材として使用されている。

著者らは、本研究グループテーマの希土類アルミノけい酸塩ガラスの研究過程で、新しいタイプのマシナブル結晶化ガラスを作成した。

2.3.2 マシナブルセラミックスとは

マシナブルセラミックスは最近種類も多く、種々の組成のものが開発されている。大別すると焼結タイプのもものと結晶化ガラスタイプである。

焼結タイプのもものは、雲母とガラス粉末を焼き固めたもの、CaO-SiO₂系結晶(ワラストナイト)、Al₂O₃-TiO₂系結晶、SiC系の粉体を焼結させ、微細な気孔を残存させたり、熱膨張変化によるクラックを残存させたもの、また、BN(窒化ホウ素)を焼結させたり、BNと他のセラミックス粉体を焼き固めたものである。雲母は、その結晶型の特徴から、層状構造であるために、平板状に割れやすく、いわゆる「ヘキ」開を起す。このために、一般の旋盤、ドリル等で切削機械加工が可能な、マシナブルとなると説明されている。BNは結晶により容易に平板状に割れやすい性質があり、これを利用して、焼結タイプのマシナブルセラミックスとなる。

結晶化ガラスタイプのもものは、雲母の析出しやすいガラスを作製し、熱処理をして、微細な雲母結晶を析出させて、結晶化ガラスにするものである。この方法以外に一部に「ゾルーゲル」法を適当して、マシナブルセラミックスにしたものが知られている。

「マシナブル」という場合に、特に明確な定義があるわけではない。渡部らは⁴⁾、マシナブルセラミックスの基準として次の点を挙げている。

- 1) 高速度鋼、超硬の工具を用いて、単一刃により切削加工ができるセラミックスであること、
- 2) 機械加工により、10μmオーダーの寸法精度が容易に確保できるセラミックスであること、
- 3) 「ファインセラミックス」であること、つまり、
 - i) 高度に精選された原料であること、
 - ii) 正確に設計された組織であること、
 - iii) 再現性があること、

と言われている。

開発されているマシナブルセラミックスの全て

がこの基準に全て合致するかどうかは不明であるが、明快な基準であると思われる。

焼結タイプのもものと結晶化ガラスタイプのももの性質の差は最近ではあまりなくなっているが、先にも述べたように、焼結タイプのもものは、気孔、構造欠陥となる空隙が残存しているのに対し、結晶化ガラスタイプのもものは、気孔率がゼロで、気体を透過しないなどの利点がある。

2.3.3 Y₂O₃, CaO含有アルミノけい酸塩系マシナブル結晶化ガラス

著者らは、希土類含有アルミノけい酸ガラスの研究において、CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスのガラス化範囲を調べた。Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ガラス系よりもガラス化範囲が拡大し、また、ガラスの熔融温度の低下が期待されるからである。その結果、特定のガラス化範囲において、偶然にも、部分結晶化し、しかも析出結晶が、針状で、パイプ状の微結晶がランダムに析出していることを見出した。図2.11にSiO₂-Al₂O₃・Y₂O₃-CaO系のガラス化範囲を示す。この三角図内において、実線内の組成が良好なガラスが得られる領域である。この図で、点線で示される範囲は、先に述べた、針状の結晶が析出する部分であって、この結晶は、X線回折の結果、Ca₄Y₆O(SiO₄)₆の結晶であることが判明した。

この興味ある事実をさらに詳しく研究して、結晶化ガラスを得た。光学的ケイ石粉、試薬のAl₂O₃, Y₂O₃, CaCO₃を原料とし、秤量、混合し、電気炉中で1,500°Cで熔融し、るつぼから流し出し、

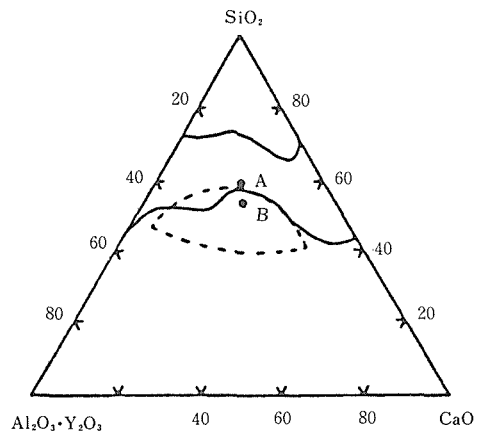


図2.11 CaO-Al₂O₃・Y₂O₃-SiO₂系のガラス化範囲(mol%)と熔融して流れ出したガラス中にCa₄Y₆O(SiO₄)₆結晶が析出している範囲(点線)

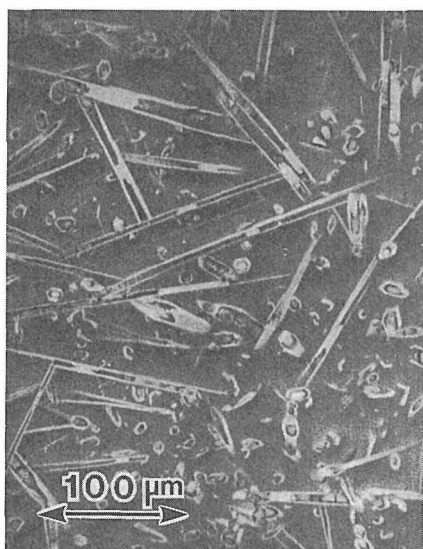


図2.12 ニュータイプのマシナブル結晶化ガラス ($\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系)の微構造 (走査型電子顕微鏡写真)

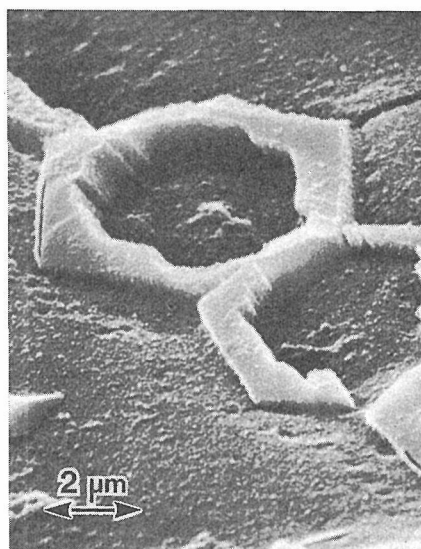


図2.13 図1の走査型電子顕微鏡写真の一部の針状のパイプ状結晶の横断面 (走査型電子顕微鏡写真)

徐冷し、ガラスを得た。次にこのガラスを、 $1,100^\circ\text{C}$ で2時間熱処理し、結晶化を起こさせて、白色棒状の $\text{CaO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の結晶化ガラスを得た。

この結晶化ガラスの内部構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、数 μm から数十 μm の太さで、長さ数十 μm から100 μm 近くの針状結晶が、全くランダムに析出していた。この結晶の横断面をやはりSEMで詳しく観察すると六角柱状で、内部がガラスでパイプ状をしていることが分った。これらの様子を図2.12、図2.13に示す。この結晶は、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ であることがX線回折であることが確認された。このようにランダムに針状で、パイプ状の微構造の結晶が内部に析出している例はあまりみられない。この結晶化ガラスの性質をさらに調べてみた。

実際に得られた結晶化ガラスを旋盤を使用して切削実験を行なった。以前に市販のマシナブル結晶化ガラスを切削加工をした経験があり、ほぼ同様の条件を使用した。金属加工用の超硬バイトP30を使用し、切削速度44m/min、切り込み0.2mm、送り0.17mm/回転で、図2.14のように切削加工ができた。また、直径3mmの超硬ドリルを使用し、回転数450rpm、約1.5mm/minの速度で穴あけも可能であった。この穴のあいた試料もこの図2.14の右上に示してある。

従来は、雲母を利用したマシナブルセラミックスが大部分であったが、針状パイプ状の微結晶が析出した新しいタイプのマシナブルセラミックスが創製された。このマシナブル結晶化ガラスのいくつかの性質を評価した。図2.15にこの系の結晶化ガラスのCaO成分を変化させた場合の熱膨張係数の変化を示す。この図で熱処理をした結晶化ガラスの熱膨張係数を黒丸で示してある。 $55\sim 65\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ の範囲である。酸化アルミナ、 Al_2O_3 の熱膨張係数と類似である。図2.16はビッカース硬度とCaOの含有量の関係を示す。CaOの量が増加すると硬さは減少の傾向にある。しかし、硬さは、 $650\sim 720\text{kg}/\text{mm}^2$ であり、マシナブル結晶化ガラスとしては高い硬度である。雲母 (マイカ) 析出タイプの結晶化ガラスは $230\text{kg}/\text{mm}^2$ であるので、2～3倍の硬さであり、これが、新しく創製したマシナブル結晶化ガラスの特長の一つとなっている。図2.17は超音波法で測定したヤング率の値とCaO含有量の関係である。CaOが増大するとヤング率は減少の傾向にある。ヤング率も高いほうであり、高い硬度であることを裏付けている。

この Y_2O_3 、CaO含有アルミノけい酸塩系結晶化ガラスはマシナブルであり、高硬度であることが特長の1つであるが、この組成より分かるように、無アルカリである。従来の雲母析出タイプのもは、約10%の K_2O 成分を含み、またF(フッ素)

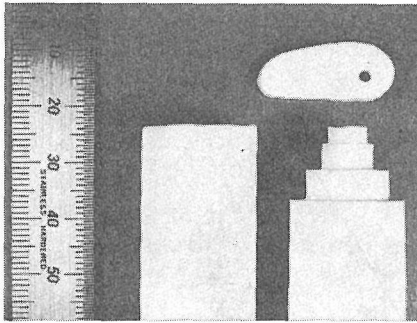


図2.14 旋盤、ドリルで切削加工したCaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系結晶化ガラスの例

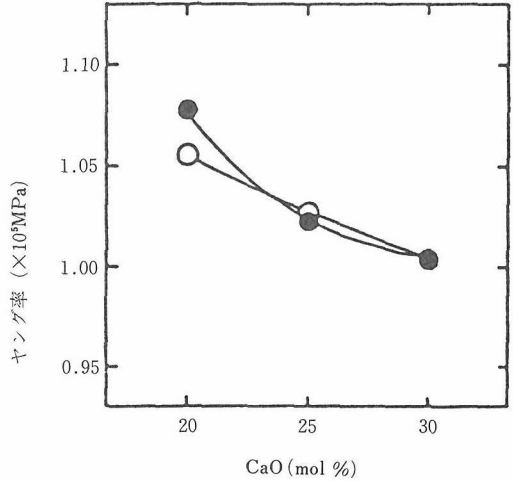


図2.16 図2.15と同じでヤング率とCaO含有量の関係

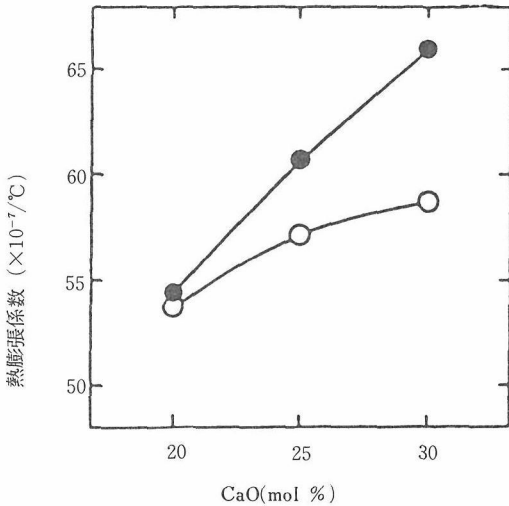


図2.15 Y₂O₃, CaO含有マシナブル結晶化ガラスの熱膨張係数とCaO含有量の関係 (黒丸は熱処理したもの)

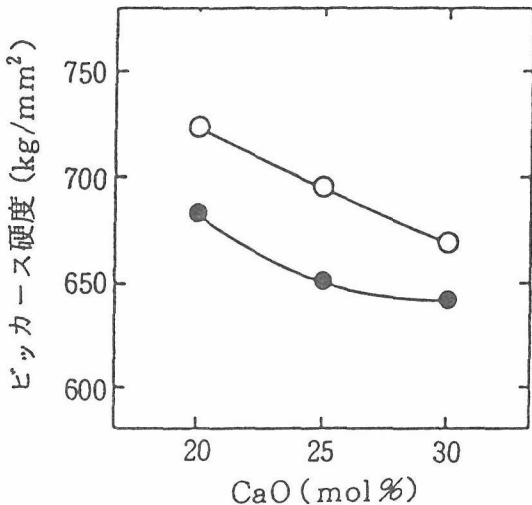


図2.16 図2.15と同じで、ビッカース硬度とCaO含有量の関係

も含有している。

このように、このマシナブル結晶化ガラスは、従来のものに比較して、高硬度で、無アルカリであり、高温真空条件でも蒸発物のないなどの特長があり、電子材料部材、高温真空機器、回転部材等への応用が期待される。

参考文献

- 1) A. Makishima, H. Kubo and T. Shimohira, J. Am. Ceram. Soc., **69**, C 130-131 (1986).
- 2) A. Makishima, H. Kubo, K. Kotani, M. Tsutsumi and M. Asami, J. Am. Soc., **69**, C 294-296 (1986).
- 3) A. Makishima, M. Asami and Y. Ogura, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1024-1026 (1989).
- 4) 渡部敬一, 福永克明, 金属 **59** (12), 45 (1989).

2.4 シラス、イットリアコンセントレートを主原料とする希土類アルミノけい酸塩ガラスの合成とその物性の研究、およびその結晶化ガラスのマシナブルセラミックスへの応用の研究

2.4.1 はじめに

Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-CaO系における結晶化ガラスの機械加工性セラミックスの発見^{1,2)}を受けて、より安価な原料として、Al₂O₃, SiO₂の代わりに南九

州産の火山灰ガラスであるシラス（以下SVGと記す）、 Y_2O_3 の代わりに希土類鉱石ゼノタイムからの中間生成物であるイットリアコンセントレートを用いて同様の機械加工性セラミックスの合成の可能性をさぐった。CaOを含むシラス（SVG）を利用したガラスの合成に関しては栗尾等³⁾のSVG-CaO-ZnO系での研究があり、ガラス化範囲の関係からCaO対ZnOの重量比を16：7に固定して、シラス（SVG）- Y_2O_3 コンセントレート-CaO-ZnO系でのガラス化領域の解明及びその結晶化についての研究を行った。

2.4.2 シラス、イットリアコンセントレート、CaO、ZnOを原料とする系のガラス化領域の研究

2.4.2.1 実験方法

シラスガラス、イットリアコンセントレート、及び試薬の $CaCO_3$ 、ZnOを所定比に混合した。シラスガラス及びイットリアコンセントレートの化学組成^{4,5)}を表2.2に示す。混合物30gをアルミナ坩堝に入れ、1,500°CのSiC発熱体電気炉で2時間溶融した。溶融物をAl板上に流して急冷した。その後800°Cでアニールし徐冷し歪を取り除いた。ガラス化範囲は目による観察及び粉末X線回折により決定した。

2.2 実験結果

図2.17に、シラス（SVG）- Y_2O_3 コンセントレート-CaO-ZnO系でのガラス化範囲を示す。ガラス化範囲はSVG100%を頂点にSVG-CaO/ZnO線上から Y_2O_3 の方向に広がっている。

2.4.3 密度、膨張率、ヴィッカーズ硬度と組成との関係の研究

2.4.3.1 実験方法

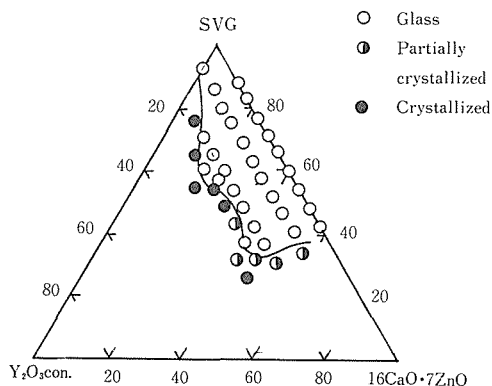


図2.17 SVG- Y_2O_3 con.-CaO-ZnO系におけるガラス化範囲 (wt%)

ガラス化した全試料について、密度、膨張率、ヴィッカーズ硬度の測定を行った。密度は蒸留水を用いたアルキメデス法により、測定した。膨張率はレーザー光を用いた光干渉式示差膨張計により測定した。ヴィッカーズ硬度は明石制作所製の微小硬度計モデルMVK-Eを用い、測定条件は荷重100g、15秒である。

3.2 結果と考察

密度、膨張率、ヴィッカーズ硬度の測定結果を図2.18、2.19、2.20に示す。密度は Y_2O_3 コンセントレート含有量が増えると大きくなる。熱膨張率はCaO・ZnO含有量が増えると大きくなる。ヴィッカーズ硬度は Y_2O_3 コンセントレート含有量が増えると大きくなる。なお78SVG-16CaO-7ZnO (wt%)の組成で密度と熱膨張率の値は栗尾等と一致した³⁾。

比容（密度の逆数）と組成の間には線形関係が存在することが知られているが、著者等はけい酸塩ガラスにおけるHugginsの式⁶⁾に従って整理を

表2.2 原料の化学組成

Yttria concentrate		Shirasu	
Compn. (Wt%)	Compn. (Wt%)	Compn. (Wt%)	Compn. (Wt%)
Y_2O_3	62.9	SiO_2	72.58
CeO_2	3.14	Al_2O_3	12.29
La_2O_3	2.23	Fe_2O_3	1.86
Eu_2O_3	0.02	CaO	1.04
Dy_2O_3	11.3	MgO	0.18
Ho_2O_3	3.8	Na_2O	3.32
Sm_2O_3	1.4	K_2O	3.31
Nd_2O_3	4.3	Ig. loss	5.43
Pr_6O_{11}	0.88	Total	99.81
Gd_2O_3	2.7		
Er_2O_3	1.43		
Yb_2O_3	5.0		

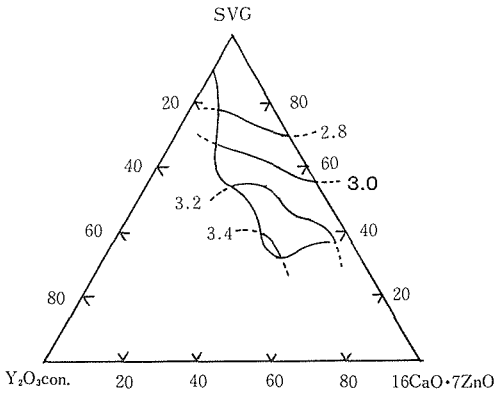


図2.18 SVG-Y₂O₃con.-CaO-ZnO系における密度 (g/cm³)

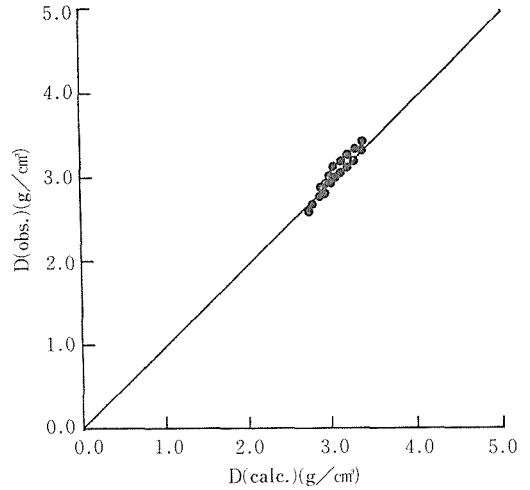


図2.21 密度の計算値と実測値の比較

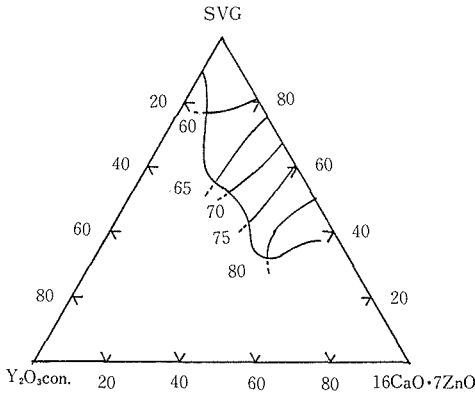


図2.19 SVG-Y₂O₃con.-CaO-ZnO系における熱膨張率 (10⁻⁷/°C)

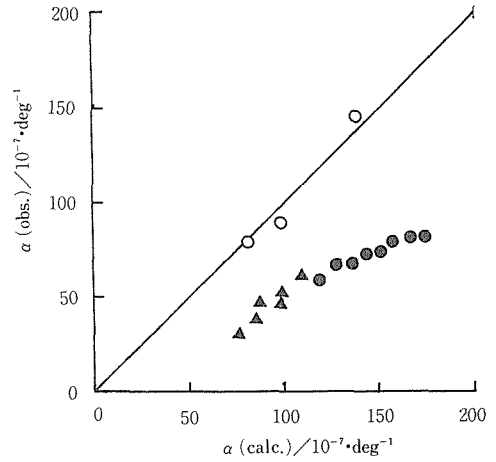


図2.22 熱膨張率の計算値と実測値の比較

- : 本研究
- ▲ : SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃
- : SiO₂-Na₂O-Al₂O₃

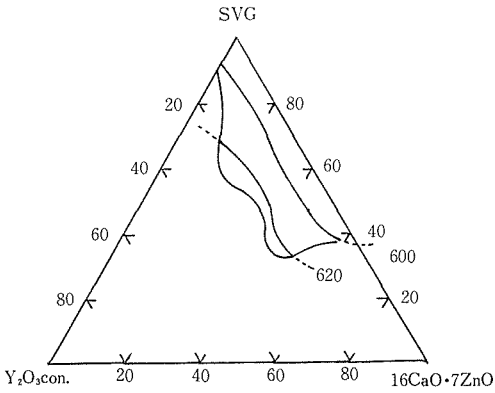


図2.20 SVG-Y₂O₃con.-CaO-ZnO系におけるヴィッカース硬度 (kg/mm²)

してみた。比容は次式で与えられる。

$$v = (k + b_{si})S_m F_m + V_m F_m \quad (1-1)$$

ここで k はアニール条件で決まる定数, b_{si} , S_m , V_m は構成酸化物ごとに決まる Huggins の係数,

F_m は各成分の重量分率である。密度 D は次の式で与えられる。

$$D = 1/v \quad (1-2)$$

(1-1) 式による計算結果と実測値との関係を図2.21に示す。実線は傾き1の直線である。すなわち両者は良く一致している。

熱膨張率と組成の間にもある種の線形関係が存在することが知られている。グリユナイゼンの関係式によれば熱膨張率は次の式で与えられる。

$$\alpha = \frac{\gamma C_v}{3KV} \quad (2-1)$$

ここで γ はグリユナイゼン定数, C_v は定容比熱, K

表2.3 熱処理ガラスの粉末X線回折の解析結果

Heat-treat. (°C/h)	Composition A		Composition B	
	Appearance	Phases*	Appearance	Phases*
900/2	Transparent	—	Translucent	Trace
950/2	Opaque	CYS, CAS	Opaque	CYS, CAS
1000/2	Opaque	CYS, CAS	Opaque	CYS, CAS
1100/2	Opaque	CYS, CAS	Opaque	CYS, CAS
1200/2	Opaque	CYS, CAS	Opaque	CYS, CAS

*CYS=Ca₄Y₆O(SiO₄)₆, CAS=CaAl₂Si₂O₈ (anorthite)

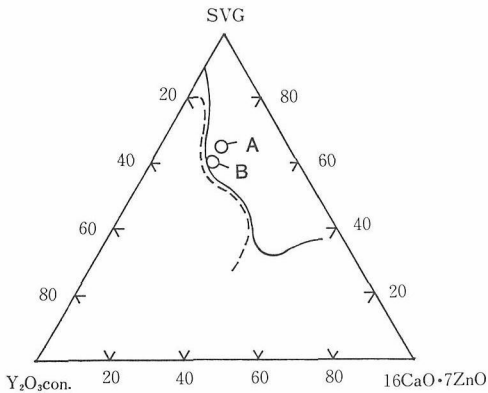


図2.23 放冷時Ca₄Y₆O(SiO₄)₆の析出する範囲(破線より左), 組成A, Bのガラスを熱処理した。

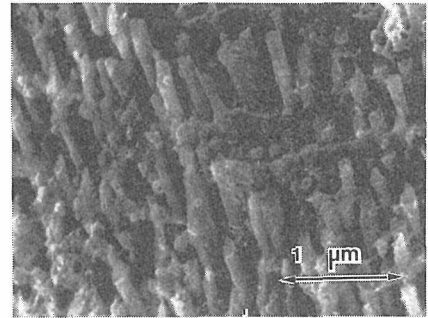


図2.24 HF-HCl溶液でエッチングした表面のSEM写真 (1,000°C処理)

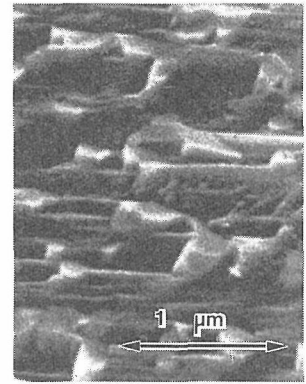
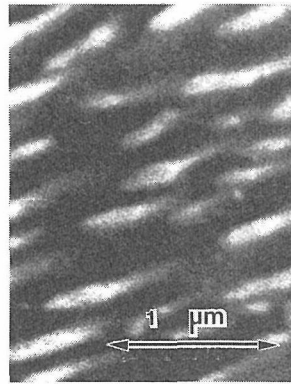
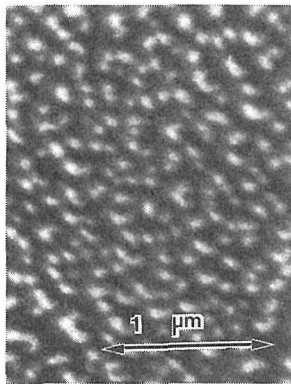


図2.25 熱処理時間による変化
(1)1時間 (2)4時間 (3)24時間 (975°C処理)

は体積弾性率, Vはモル体積である。各因子に組成への加成性を仮定して牧島によって次の式が導かれている⁷⁾。

$$\alpha = \frac{D\{11.2(V_i - 0.4)\Sigma(R_{ci}/R_a)\bar{X}_i\}(4.18\Sigma C_{pi}X_i)}{(3V_i^2\Sigma G_i X_i \Sigma M_i X_i)10^4}$$

(2-2)

(2-2)式による計算結果と実測値との関係を図2.22に示す。実線は傾き1の直線である。即ち本系においては実測値は計算値の半分である。他のアルミノ珪酸塩ガラスでの熱膨張率の報告を探索してみるとSiO₂-Na₂O-Al₂O₃系のように一致するものも見られるが, 本系での不一致の理由は不

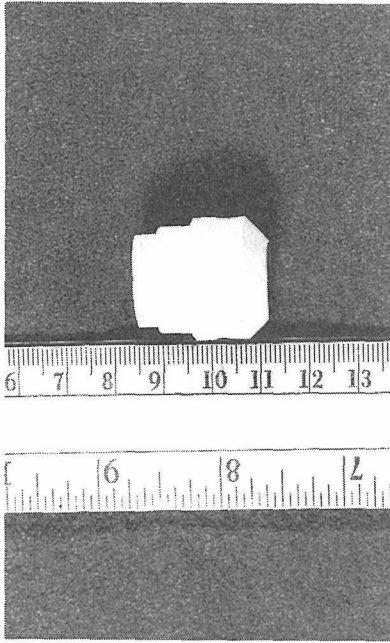


図2.26 旋盤加工した結晶化ガラス試料

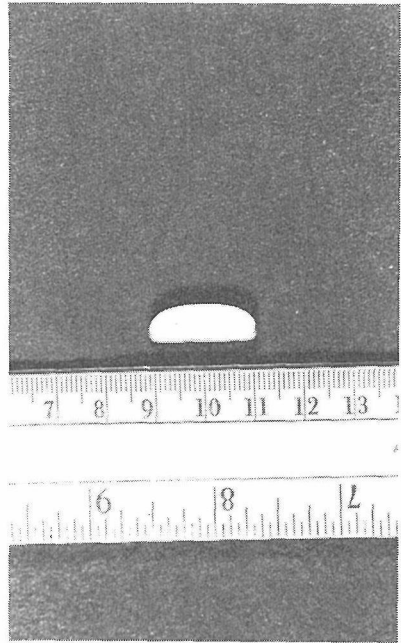


図2.27 ドリルで穴あけした結晶化ガラス試料

明である。

2.4.4 結晶化ガラスの合成と機械加工性セラミックスへの応用の研究

2.4.4.1 結晶化領域と熱処理による結晶化

図2.23中で、破線より左側の領域では、結晶化した試料の粉末X線回折の結果、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ のみが観測された。重量百分率で組成がSVG64.75%、 Y_2O_3 コンセントレート18%、CaO12%、ZnO5.25%のものを組成A、組成がSVG59.75%、 Y_2O_3 コンセントレート23%、CaO12%、ZnO5.25%のものを組成Bとした。この2種のガラスについて、900°Cから1,200°Cまで温度を変えて2時間、熱処理した。粉末X線回折と眼による観察の結果を表2.3に示す。なお、DTAによる組成Bのガラスの測定結果によれば結晶化の補外開始温度は876°Cである。これは表2から解る定性的結果と一致する。表からわかるように熱処理によって得られた結晶化ガラスは必ずアノーサイト ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)を伴い、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ 単味のものとは得られなかった。1,000°Cで熱処理した結晶化ガラスを走査電子顕微鏡で観察した。図2.24に顕微鏡写真を示す。直径0.2 μm ~0.4 μm の針状結晶が平行に配列し、またこれに直角に配向しているのが観察され

る。また、975°Cにおいて、加熱時間を1時間、4時間、24時間と変えて処理した結果を走査電顕で撮影したものを、図2.25に示す。1時間では少ししか結晶化していないが、24時間では、ガラス相はほとんど観察されない。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系での報告では¹⁾、 $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6$ の結晶は10 μm と太く、中空で、配向はランダムである。不純物等による結晶成長条件の違いが考えられる。

2.4.4.2 切削加工性の検討

特定の組成のガラスを1,550°Cで熔融し、型に流し成形後、950°Cで4時間、1,000°Cで20時間熱処理して結晶化ガラスの丸棒を得た。丸棒試料について旋盤による切削を、薄板についてボール盤による穴あけを試みた。旋盤の切削条件は、切削速度38m/min、切り込み0.02mm、送り0.12mm/revである。旋盤加工の結果を図2.26に、穴あけの結果を図2.27にしめす。この切削加工性結晶化ガラスのヴィッカーズ硬度は700kg/mm²で、純粋な試薬から製造された $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO}$ 系結晶化ガラス¹⁾と同等であり、切削加工性を持つ雲母析出型結晶化ガラス⁸⁾の硬度の3倍の大きさを持ち、従って耐摩耗性は高いと考えられる。

参考文献

- 1) A. Makishima, H. Kubo, T. Shimohira, J. Am. Ceram. Soc., **69**, C 130-131 (1986)
- 2) 牧島亮男, セラミックス, **23**, 199-201 (1988)
- 3) 栗尾晋治, 福重安雄, 平田好洋, 島田欣二, 昭和57年ガラス討論会予稿集 (1982) pp 7-8
- 4) 中島忠夫, 黒木裕一, 日本化学会誌, No. 8, 1231-38, (1981)
- 5) 「レアアース」, 加納剛, 柳田博明編, 技報堂, p 91 (1980)
- 6) M.L. Huggins, K.H. Sun, J. Am. Ceram. Soc. **28**, 4-11 (1943)
- 7) A. Makishima, J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solid, **22**, 305-13 (1976)
- 8) K. Chyung, C.H. Bell, D.G. Grossman, Proc. 10th International Congress on Glass, The Ceram. Soc. Japan (1974) No. **14**, pp 33-40

3. ゴルーゲル法によるガラス、非晶質体の合成に関する研究

3.1 はじめに

ゾルーゲル法は、主に金属アルコキシドを原料として溶液中の加水分解、脱水縮合の反応が起り、ゾル化、ゲル化が進行して、種々の組成、種々の形状のものが得られるため興味深いプロセスがある。ここでは、薄膜の形成、機能性有機・無機ハイブリッド物質の創製、また無機多孔質膜との複合化、アルミニウムイソプロポキシドを原料としたゾルの調整条件の制御により得られる積層多孔質体の形成などについての研究を述べる。これらの新しい物質はこのゾルーゲル法の特長を十分に活かして得られたものであり、その基礎的研究も重要である。

3.2 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系着色コーティング膜の形成

3.2.1 はじめに

Si, Al, Zr, Tiの金属アルコキシドのアルコール溶液をガラス、セラミックス、金属の表面に付着させ、加水分解、加熱処理を行ない、それぞれの酸化物の薄膜を基板上に形成することができる。この過程において、ゾルーゲル反応が進行し、最終的に加熱処理により酸化物膜が形成される。この方法は、他のコーティング膜の形成方法に比較して、1) 蒸着法より簡単、2) 成形品への着色が可能、3) コーティング膜による耐化学性、耐磨耗性の向上などの特徴がある。従来、着色効果を与えるコーティング法として、Shroder, 山本らの SiO_2 -遷移金属酸化物膜、著者らの $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ 系の報告がある。本研究においては、この系の膜形成の条件を検討し、さらに $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系膜の

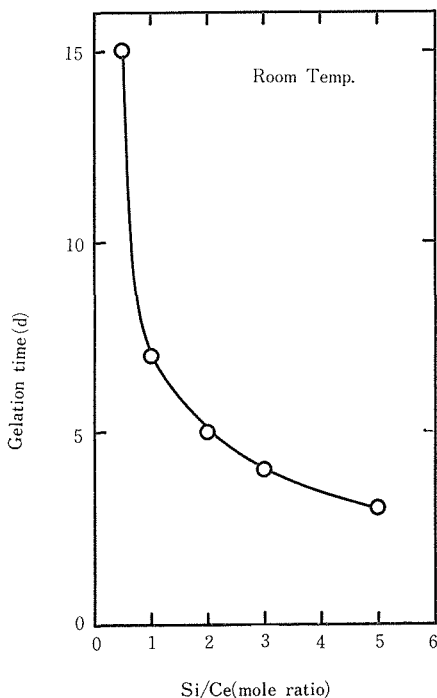


図3.1 $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系膜形成原料のSi/Ce (モル比) とゲル化時間

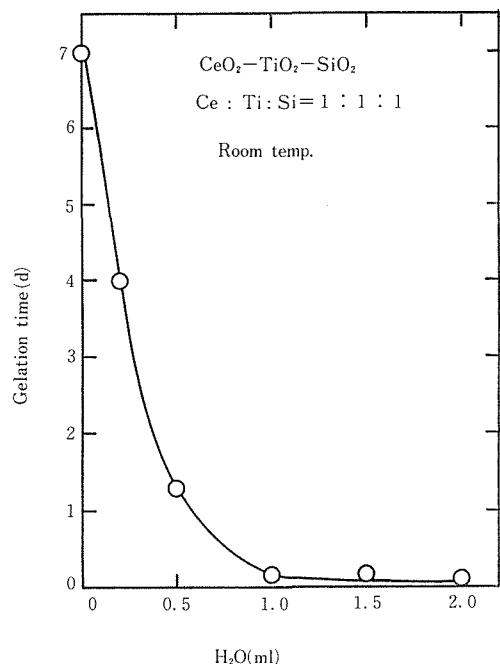


図3.2 原料溶液への水の添加量とゲル化時間

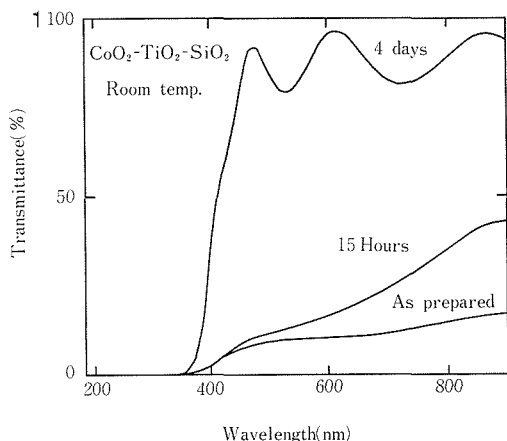


図3.3 CeO₂-TiO₂-SiO₂系薄膜の透過率と原液の熟成時間

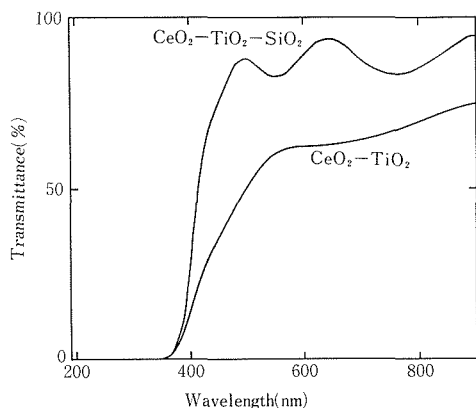


図3.4 得られたCeO₂含有膜の光透過率

形成について研究を進展させ、条件によって、黄色膜、紫外線吸収膜、耐化学性膜が形成されることを明らかにした。

3.2.2 実験方法および結果

30mlのC₂H₅OHに2.5gの塩化セリウムを溶解し、1.9gのチタンアルコキシドTi(OCHCCH₃)₂を溶解し、さらにSi(OC₂H₅)₄(TEOS)を溶解し、Ce:Ti:Siのモル比で1:1:0.1~10の溶液を調整した。少量の水を添加し、混合し均質な溶液とし、一定時間の熟成した。この溶液にスライドガラス、またはアルミニウム箔を浸漬し、引き上げ、乾燥後に500°Cで5分間処理を行なった。

図3.1は溶液のゲル化時間とSiとCeの比の関係を示す。ゲル化時間は、容器を傾けても溶液が流動しなくなった時間とした。この結果では、Siの量が多くなると、ゲル化時間が短くなる傾向にあ

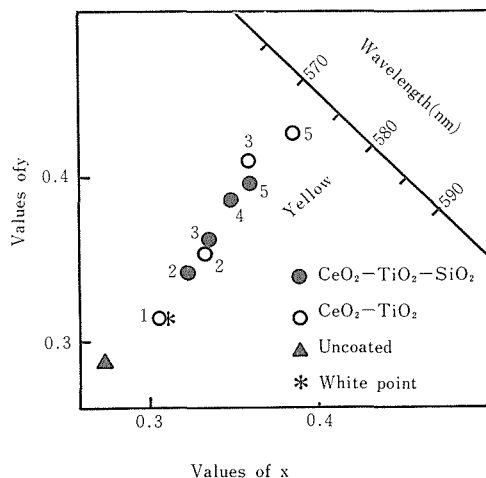


図3.5 CeO₂含有薄膜の色度図、図中の数字はコーティング回数を示す

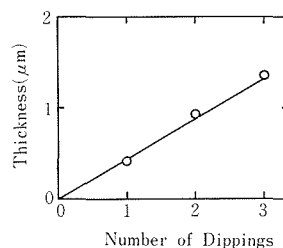


図3.6 CeO₂-TiO₂-SiO₂系薄膜の漬積回数と膜の厚み

る。Siのモル比が6を越えるとゲル化が困難となってくる。ゲル化に必要な水分は、この場合に、CeCl₃·7H₂Oの結晶水であるからである。Siのモル比が3以下の場合に、適当な熟成時間で均質で透明な膜が得られた。なお、Siのモル比が5の場合には、加水分解が完全でないためか、透明な膜は得にくい傾向にあった。以後、Ce:Ti:Siの比を1:1:1と固定し、透明な黄色膜について性質の測定を行なった。

溶液に水を添加した場合のゲル化時間と添加水の量の関係を図3.2に示す。水の添加量の増大に従って溶液のゲル化時間は短くなっている。水を多く添加すると、溶液に沈澱が生じるようになった。このように、水分の添加によってもゲル化時間を制御することが可能である。図3.3に得られたコーティング膜と熟成時間の関係を示す。この図で分るように、まず、350nmよりも短い波長、すなわち、紫外線領域の波長の光は透過していないことが分る。すなわち、紫外線カット薄膜であ

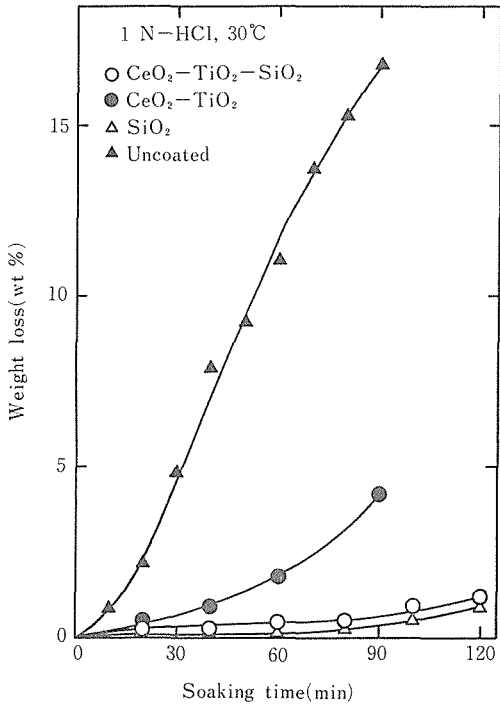


図3.7 アルミ箔上にコーティングした試料の耐酸性実験結果

る。また、溶液の調整後の室温における熟成の時間が長くなるに従って形成された薄膜の透過率が向上している。4日間の熟成時間の溶液より形成された膜は透過率が高く、また長波長側で干渉による波形がみられる。

図3.4はCeO₂-TiO₂-SiO₂系膜とCeO₂-TiO₂膜の光透過率を比較したものである。可視部において、この3成分系の膜のほうが、よく光を透過することが分る。いずれにしても、この2種類の膜は紫外線カット膜となる。これらの黄色を色度計により測定したのが図3.5である。この図において黒丸は三成分系のCeO₂-TiO₂-SiO₂系膜、白丸はCeO₂-TiO₂系膜の黄色であり図中の数字はコーティング回数を示している。コーティング回数が増えるほど、黄色(約570μm)に近づいてゆき、黄色が濃くなってゆくことを示している。膜厚計で測定したこれらの膜厚の結果を図3.6に示す。この結果、横軸の漬積の回数が増えるに従って、ほぼ直線的に膜厚が増加していることが分る。また、本実験の場合、1回の漬積で、約0.4μmの厚みの膜が得られることが分る。最後に、これらの膜をコーティングしたアルミ箔の耐化学性の結果を

図3.7に示す。30°Cで1Nの塩酸中の耐触性の評価であり、3回コーティングしたCeO₂-TiO₂-SiO₂系コーティングの場合に、CeO₂-TiO₂系膜よりより良い耐触コーティング膜で、SiO₂膜もほぼ類似の耐触性の向上がみられる。

3.3 機能性ハイブリッド物質の創製と特性

3.3.1 はじめに

新素材の創製が希求されているが、無機、有機、金属の各材質においてそれぞれの特徴を活かした新素材の開発研究が盛んに行われている。では新材料の開発の方向としてどのような方向があるであろうか。航空・電子等技術審議会から出された第7号答申において、材料開発の新しい展開として、

- ① 極限化、多機能化、高集積化など、材料に対する要請の高度化、
 - ② 金属、セラミックスおよび有機高分子といった従来の区割を超えた複合化およびハイブリッド化、
 - ③ 構造制御技術、プロセス技術などの高度化、
- などがあり、さらに効率的な材料開発のための材料設計の必要性をあげている。

ここで第2番目のハイブリッド化材料とは無機-金属、無機-有機、金属-有機の物質の分子レベルでの混成した材料であって、従来の無機、有機、金属材料にはない新しい性質や互いのよい特性を保有した性質の新材料が開発される可能性があるものである。

このように分子レベルで複合一体化した「ハイブリッド化材料」の創製が注目され、新しい特性が期待されているが、一口に「分子レベルで複合一体化、新しい機能を持つ新物質を創製する」と言っても容易なことではない。どのような合成プロセスで、どのような機能の新物質を作成するかが大きな課題である。

本稿において、ゾルーゲル法により、有機物と無機物を分子レベルで複合一体化した新しい「ハイブリッド化材料」を創製したので、その合成と特性の一部を紹介する。

3.3.2 ゾルーゲル法による機能性有機・無機非晶質体の合成

有機物と無機物を複合一体化するプロセスにお

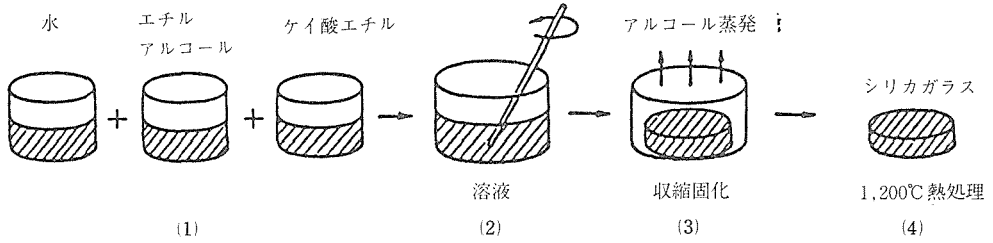


図3.8 金属アルコキシドの加水分解，脱水縮合反応によるシリカ (SiO₂) ガラスのゾルーゲル法の概念図

いて、有機物は高温処理に耐えられないために、高くても有機物の融点，または分解，変質しない温度までしかプロセスの温度を上げることはできない。一方，一般にガラス，セラミックスを合成するためには高温を必要とし，その温度では，ほとんどの有機物が燃焼または分解してしまう。そこで，金属アルコキシドの加水分解を利用するゾルーゲル法を利用して有機-無機のハイブリッド化合物を合成した。この方法は，種々の化学組成の液体原料より，ゾル状態，そしてゲル状態を経て固体状のガラス，セラミックスなどを合成する方法である。ゾルとは「液体を分散媒とするコロイド，すなわち原子あるいは低分子よりは大きい普通の顕微鏡では見えない微細粒子として物質が分散しているもの」を言い，「約1,000 Å以下の大きさの微細粒子が分散しているもの」言う場合もある。ゲルとは，「ゾルがゼリー状に固化したもの」である。このゲルには，次の3種類がある。

- ゲル {
 ライオゲル (Lyogel)
 コアゲル (Coagel)
 キセロゲル (Xerogel)

ライオゲルはゼリー状のものであり，コアゲルは沈澱ゲルといわれ，多量の水を含んだ無定形の沈澱物である。これらのゲルを乾燥させたものがキセロゲルである。ゾルーゲル法でガラスを合成する場合は，一般には，ゼリー状のライオゲルを作成し，次に養生，乾燥プロセスを経てキセロゲルを作成し，これを加熱処理してガラスを得るのである。この方法の典型的なものとしてシリカ (SiO₂) ガラスの合成プロセスを図3.8に示す。この例では，金属アルコキシドであるケイ酸エチル (Si(OC₂H₅)₄) を加水分解し，脱水縮合，1,200°C 加熱処理を経てシリカガラスを作成するが，この方法を有機・無機ハイブリッド化合物の合成に利

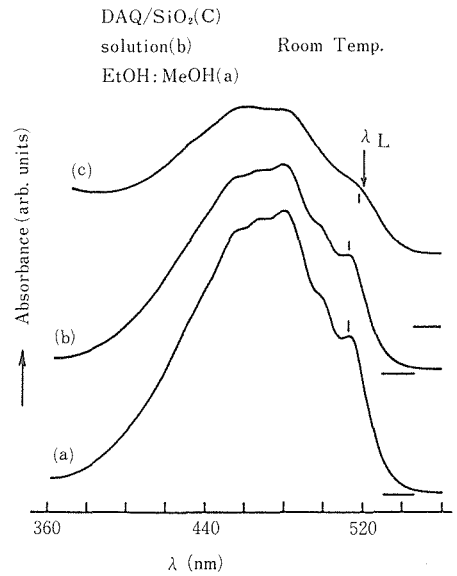
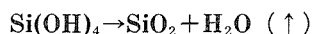
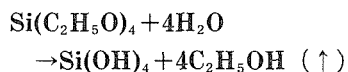


図3.9 キニザリンの各種溶液，非晶質体中の光吸収スペクトル，(a)エタノールとメタノールの混合溶液，(b)エタノール-水-ケイ酸エチル混合溶液，(c)合成されたキニザリン-非晶質ハイブリッド化合物

用するが，加熱処理温度は，有機物分解しない程度以下でなければならない点が，従来より知られているゾルーゲル法と異なる。

このプロセスにおいて，ケイ酸エチルは，次の反応により，加水分解，脱水縮合が進行して最終的にはSiO₂の3次元構造をつくる。

すなわち，



これらは，概念的な一般の反応式であり，実際にSiO₂の網目構造が形成されていく過程はより複雑である。この反応の進行に伴い，粘性の変化が

あるため、それを利用して、ファイバー化することや、基板上に薄膜コーティングも可能であるし、また溶液状態において条件を制御する ϵ 微粒子も合成される興味深いプロセスである。

このプロセスは原料溶液の割合、pH、温度、湿度など種々の条件によってゾル化、ゲル化の進行状態は異なり、また、蒸発させるアルコール、水

の蒸発速度の制御も必要になってくる。これらの種々の条件を精密に制御することにより、有機分子を均一に分子状態で SiO_2 網目構造中に取り込んだ、割れのない一定形状の有機分子含有の非晶質シリカが合成される。

有機・無機の複合物を作成する際に、数多い有機物質のなかから、いわゆる機能性有機分子とい

表3.1 機能性有機物の構造、機能、エチルアルコール溶液の色(A)、非晶質シリカとのハイブリッド物質の色(B)

Organic compound	Chemical structure	Chemically important functionality	Color
Quinizarine		Photochemical hole burning	(A)Light yellow (B)Yellow
Naphthazarine		Dye laser	(A)Light red (B)Light red
Acridine		Fluorescence probe	(A)Colorless (B)Very light yellow
Pyrene		Fluorescence probe	(A)Colorless (B)Colorless
Bixin		Photoconduction	(A)Yellow (B)Yellow
Coumari		Dye laser	(A)Colorless (B)Colorless
Rhodamine B	Dye laser	(A)Red (B)Red	
Rhodamine 6, G	Dye laser	(A)Light orange yellow (B)Orange yellow	

われているものを選び、その保有する機能を発現するハイブリッド化物質を合成した¹⁻⁷⁾。機能性有機分子としては、たとえば、超高密度光メモリに利用される光化学ホールバーニング (Photochemical Hole Burning, 略してPHB), 有機色素レーザー発振, 光導電性, 光超電力性などの機能を発揮するキニザリン (DAQ) などのアントラキノン系分子, ナフタザリンなどのナフトキノン系分子, ローダミンBなどのキサンテン系分子, クマソン誘導体, ビキシンなどの鎖状ポリエン, アクリジン分子, フタロンアニン系分子, ピレンなどの縮合多環芳香族炭化水素などを利用した。これらの物質をアルコールまたは水に溶解してアルコール溶液とし, ケイ酸エチル, 水を原料として均一な溶液として, 一定温度, 一定湿度の条件で加水分解, 脱水縮合を進行させた。

機能性有機分子の種類にもよるが, $10^{-4} \sim 10^{-6}$ モル/l のオーダーの溶液の場合に, 上記の方法で, 種々の一定形状の有機・無機のハイブリッド化材料を数多く合成することができた。調整した均一溶液がアルカリ性の場合には, 均質固体は得にくく, 中性, 弱酸性の場合に一定形状の試料が得られた。アルカリ性の場合に固化体の微細構造は数

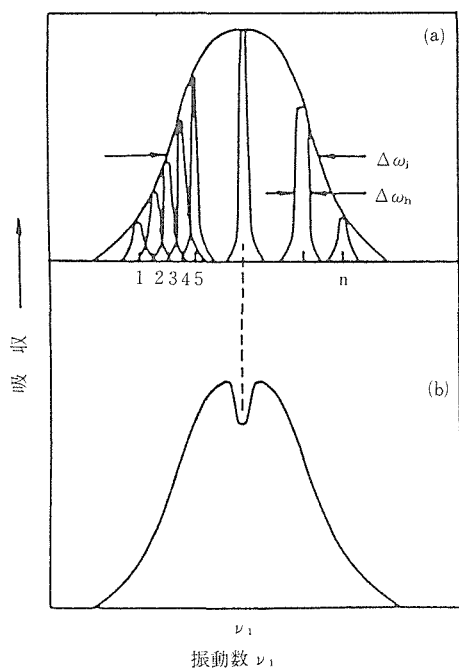


図3.10 光吸収スペクトル(a)と低温において振動数 ω_1 のレーザー光をあてたときのホールのようす(b)

10 \AA 微粒状体の集合組織であり, 酸性の溶液の場合にこのような微細構造はみられない。有機・無機の複合一体化の際に均質固化体が得られるかどうかは, このように微細構造に関連しているものと思われる。なお, すべての有機分子がこの方法により複合一体化できるとはかぎらず, 均質に複合一体化できない場合もある。

機能性有機物のエチルアルコール溶液の色, およびその吸収スペクトルの形は, 得られた固化体の色, およびその光吸収スペクトルと大きな差はなく, また蛍光スペクトルも類似のものであり, 有機物が分子のオーダーで非晶質シリカの中に分散し, ハイブリッド化していることが明らかとなった。たとえば, キニザリン (DAQ) の場合について光吸収スペクトルを図3.9に示す。この図において(a)はキニザリンのエチルアルコール溶液のものであり, 500 nm 付近に吸収があり, 黄色を示しているが, この溶液を上記のゾルーゲル法を使用し, 得られたキニザリン含有の非晶質シリカのハイブリッド化物質の固化体の光吸収スペクトルが(c)であり, 本質的に吸収スペクトルの型に大きな差はない。(b)はキニザリン-エチルアルコール-水-ケイ酸エチルの混合溶液のスペクトルである。キニザリン, ローダミンB, ナフタザリン, アクリジン, ピレン, ビキシン, クマリンI, ローダミン6Gなどについての化学構造, 機能, およびエチルアルコールに溶解した時の色(A)と非晶質シリカとハイブリッド化した場合の色(B)を表3.1に示す。この表に示すように, (A)の色と(B)の色はほとんど変わらないが, ハイブリッド化した固化体

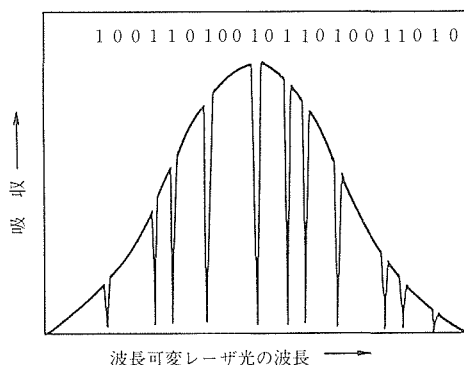


図3.11 PHBを示す物質に波長可変レーザー光の種々の波長の光を照射したときにできるホールを1とし他は0としたときの1, 0のビット (PHB利用光メモリの原理)

のほうが、多少色が濃い外観であった。これらの有機分子の構造を見るとベンゼン環が少ないものから多いもの、鎖状構造のものなど種々のものが分子オーダーで複合化できることがわかる。またこれらの物質の機能は、安定な硬質の非晶質シリカの中にあるため、環境の変化に対して安定に接続する傾向にある。

3.3.3 フォトケミカルホールバーニング (PHB) 原理

特性に関する研究は進行中で、「有機物の分子素子としての機能を有する無機物」というのが現在の部分的な結論であり、新しい機能の発現を探索しているところである。興味深い例として合成したキニザリン/非晶質シリカ系 (略してDAQ/a-SiO₂) ハイブリッド化合物のフォトケミカルホールバーニング (Photochemical Hole Burning, 略してPHB) について述べる。

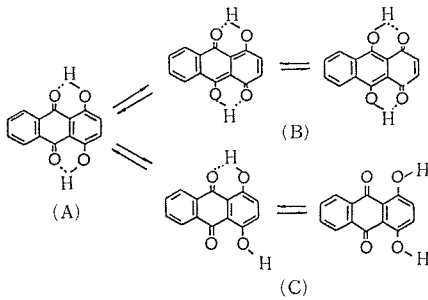


図3.12 キニザリン (DAQ) のプロトンの位置の変化, (A), (B), (C)の状態は周囲の構造や光照射の条件により変化する

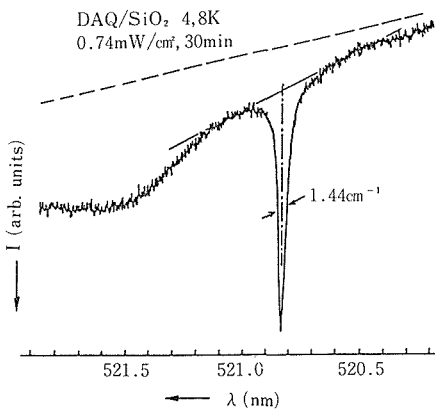


図3.13 キニザリン-非晶質シリカのハイブリッド化合物における観測されたフォトケミカルホールバーニング (PHB) の例

着色物質に光をあてると、一般可視部に光吸収スペクトルが得られる。たとえば、図3.10の(a)のような吸収スペクトルである。スペクトルには幅があるが、これは実は、1, 2, 3, 4, 5, …… nのようなシャープな吸収が重なり合っこのような幅のある吸収スペクトルとなるのである。この1, 2, 3, 4, 5各シャープな光吸収は、光吸収物質 (分子、イオンなど) と媒体との相互作用の差異により相応する波長 (振動数) のところに吸収が現れるのである。Δω₁はこの光吸収スペクトルの幅であるが、結晶質固体中よりも、一般に非晶質固体中のほうが、このΔω₁幅は広く、ブロードである。実は、このことは後で述べる光メモリとして使用する際に大きな利点となる。次にこの光吸収スペクトルの振動数γ₁の波長を持つレーザー光を低温で照射すると、ω₁に相当するスペクトルの吸収は小さくなり、たとえば図3.10(b)の

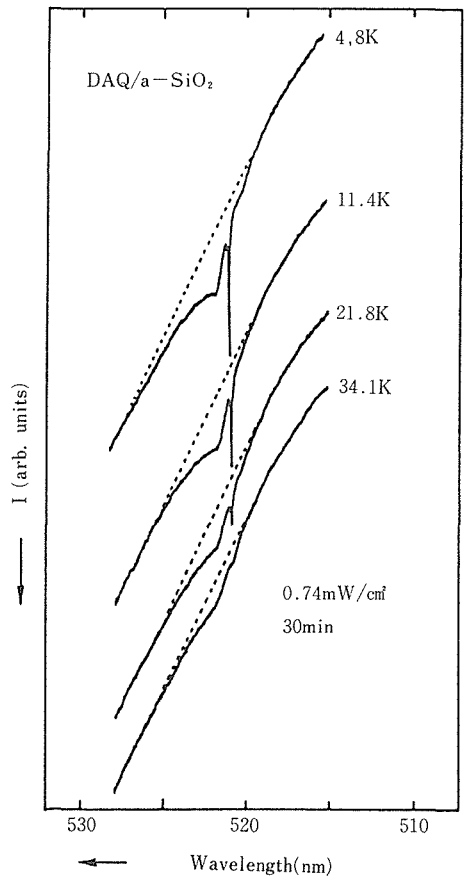


図3.14 キニザリン-非晶質シリカのハイブリッド化合物のPHBの温度依存性

ようなスペクトルとなる。このような部分をホールと呼ぶ。一種の漂白作用である。このような特殊なスペクトルとなることをPHBと呼ぶ。

ではこのPHBがどのように光メモリ、しかも高密度メモリとして利用されるのであろうか。図3.11にその原理図を示す。現在、研究の盛んな光磁気等を利用した光メモリは、約 1μ に絞った一定波長（波長は固定）報も与えてくれる。このように、ゾルーゲル法により新しく合成したDAQ/a-SiO₂ハイブリッド化合物においてPHBを確認することに成功し、近い将来、光コンピュータのメモリに重要なシステム素子として使用されることを期待しているが、先のことであり、まだ解決しなければならない問題が山積している。

いずれにしても、本稿で紹介したゾルーゲル法により合成した、新しい有機・無機ハイブリッド化合物の新しい展開を期待している。

3.3.4 ハイブリッド物質のPHBの測定

合成したキニザリン-非晶質シリカのハイブリッド化合物の光吸収スペクトルは図3.9の(c)のようなものである。このようなブロードな吸収幅は、非晶質シリカ中のキニザリン(DAQ)の分子のプロトンの位置が種々あることを示唆している。図3.12は、キニザリンの構造とそのプロトン、Hが種々の位置にある可能性を示している。このプロトンの移動の仕方や位置は、このDAQ分子を囲むマトリックスの影響を受ける。

この新物質を液体He温度にして、そのPHBを520.8nmの波長のクリプトンレーザーを照射して測定したところ、図3.13に示すような、非常にシャープなホールが観測された。このホールは、温度が高くなると熱振動の影響を受け次第に小さくなっていく。その例を図3.14に示す。PHBの温度依存性や、ホールの半価幅の変化などは、PHB現象や非晶質構造そのものに対する情のレーザー光を使用する。この一定波長の光に対して、0, 1に

相当する記録をする。これに対してPHBを利用する場合に、光を約 1μ に絞ることは同じであるが、それと同時に、光の波長を変化できる光波長可変レーザー光(Tunable laser)を使用する。すると、たとえば、図3.11に示すような、種々の波長に相当するところにホールがいくつもある光吸収スペクトルが得られる。この際に、各ホールに相当するところを1とし、軸のところを0とすると数多くの1, 0の組み合わせのビットが可能となる。一般に非晶質物質においてはこの光吸収スペクトルはブロードであるために、このホールをより多くつくることができる。このような原理により、理論的には、現在研究中の光メモリよりも1,000倍も高密度化する可能性があるといわれている。IBM, アルメイダ研究所をはじめ、各国でこのPHBの研究が盛んに行われている。

本研究は、電子技術総合研究所の谷俊朗主任研究官らとの協力のもとに行なわれたものであり、厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 谷俊朗：化学と工業，38(10)：741, 1985.
- 2) A.R. Gutierrez, J. Friedrich, D. Haarer, H. Wal-fum.; IBM J. Res. Dev., 26: 198, 1982.
- 3) T. Tani, A. Makishima, H. Namikawa, K. Arai.; J. Appl. Phys., 58(9): 3559, 1985.
- 4) A. Makishima, T. Tani.; J. American Ceramic Society, 69(4) c72, 1986.
- 5) A. Makishima.; Proc. 1st Intern. Symp. on New Glass. The Association of New Glass Industries, Tokyo, 143, 1987.
- 6) D. Avnir, D. Levy, R. Reisfeld.; J. Phys. Chem., 88: 5956, 1984.
- 7) A. Makishima, T. Tani.; Functional Organic-Inorganic Composite Amorphous Materials and Process for its production, U.S.P. 46393229, Jan. 27, 1987.

3.4 ゴルーゲル法による多孔体膜の複合化と孔径制御

3.4.1 はじめに

多孔質構造を有するアルミニウムのアノード酸化皮膜（以下皮膜と略記）はこれまで細孔中に金属、無機物、有機物を様々な方法で充填したり孔壁を修飾しようとの試みがなされてきたが^{1)~5)}、未だに孔径を制御するに至っていない。皮膜以外の多孔体についても孔径制御を試みた報告はあるが^{6)~8)}、微細構造は確認されておらず詳細は明らかではない。本研究はこうした問題を解明するために、最近機能性セラミックス及び機能性ガラスの作製法として脚光を浴びている金属アルコキシドを用いたゾルーゲル法^{9)~13)}を利用して、最も簡単なディッピング法で細孔中に無機酸化物が入るかどうかが、孔壁修飾が可能か、さらに高い目標として孔径制御が可能かどうか等について微細構造を主体に検討したものである。

一般にゾルーゲル法は無機酸化物をコーティングできることが一つの特徴であるが、本研究では金属アルコキシドとして最も一般的なシリコンのエトキシド（ケイ酸エチル、TEOS等とも呼ぶ）とチタンのイソプロポキシドを用いて多孔体のコーティングに適したゾルの組成、性質及び複合化のための最適条件、微細構造などを調べ機能化のための基礎的知見を得た。

3.4.2 実験方法

(1) アルミニウムの材料と前処理

Al材は純度99.3%または99.99%以上の厚さ100 μm のAl箔を用いた。Al箔の表面はアセトンにより脱脂した。

(2) アノード酸化

1) 皮膜の作成

Al材は濃度3%，20 \pm 1 $^{\circ}\text{C}$ のシュウ酸溶液中で直流50V定電圧電解により5分間陽極酸化した。皮膜の厚さはおよそ1 μm とした。以下皮膜は電解液の名を付けてシュウ酸皮膜と呼ぶ。

2) 化学溶解法による孔径拡大

シュウ酸皮膜は必要に応じて40 $^{\circ}\text{C}$ 、1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硫酸溶液中に静置する自然化学溶解法により、孔径の拡大処理を行った。

(3) ゴルーゲル液の組成、熟成条件及びコーティングの方法

1) ゴルの組成

① Siゾル

実験に用いた金属アルコキシドはSiのエトキシド（テトラ・エチル・オルソ・シリケート：TEOS）であり、ゾルの組成は次の通りである。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/2\text{H}_2\text{O}/4.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}\cdots\cdots$ （モル比）

上記ゾル液のpH：7

添加剤：1 $\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$

1 $\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$

2 $\times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{CH}_3\text{COOH}$

1 $\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{NH}_4\text{OH}$

② Si-Tiゾル

実験に用いた金属アルコキシドはSiのエトキシドとTiのイソプロポキシドである。

0.95 $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/2\text{H}_2\text{O}/4.5$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})+0.05\text{Ti}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_4$

添加剤：1 $\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HCl}$

2) 熟成条件

① 熟成時間 $\cdots\cdots$ 加水分解直後のゾル，1日，2日，4日，5日，7日，35日

② 熟成温度 $\cdots\cdots$ 室温または50 $^{\circ}\text{C}$

3) コーティングの条件及び方法

① 操作手順

皮膜へのコーティングは図3.15に示した順序で行った。

② ゴル中での皮膜の浸漬時間 $\cdots\cdots$ 10分

（但し酢酸添加の場合 $\cdots\cdots$ 1時間，21.5時間）

③ 加熱温度

ゾルから引き上げた皮膜は，一旦室温で5分乾燥後500 $^{\circ}\text{C}$ の電気炉中で5分間加熱した。

④ 真空脱気処理

この処理は孔中に一旦充填されたゾルが真空脱気により抜け出し，再びトンネル状にしかも細孔化されることを期待して行った。

真空度は約0.133 \sim 0.013Pa（1 $\times 10^{-3}\sim 1\times 10^{-4}$ Torr）で，ゾルから引き上げた皮膜を素早くベルジャーに入れ処理した。

(4) ゴルーゲル液の特性

1) 動粘度及び比重

Si-Tiゾルに1 $\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸を添加したゾルの室温及び50 $^{\circ}\text{C}$ での熟成による動粘度と比重

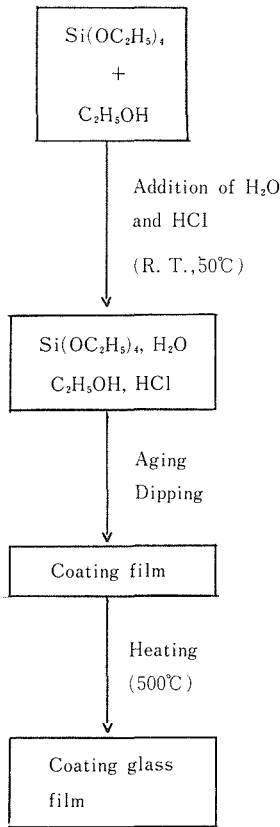


図3.15 Siゾルによるディップコーティングの方法

の変化を測定した。動粘度は電気式落球粘度計(協和科学製)で測定した。

2) 添加剤の効果及びAl素材の影響

Siゾル中の添加剤が、アルミニウムの純度の異なる皮膜上へのコーティング量に及ぼす影響を化学天秤による重量法で調べた。

(5) 複合膜の評価

1) 重量変化の測定

添加剤の種類とゾル(以下シリカゾルとも呼ぶ)の熟成時間による細孔中へのゾルの浸入状態を予め予測するため、複合膜500°C、5分加熱後の重量変化を化学天秤により測定した。なお熟成時間の経過とともにコーティング膜の厚さが増加して、重量変化に影響を及ぼすことが考えられたため、ゾルから引き上げた皮膜は表面のゾルを素早く紙で拭き取った。

2) 微細構造と孔径制御

細孔中へのゾルの浸入状態、真空脱気の影響および皮膜とコーティング膜との密着性などについて

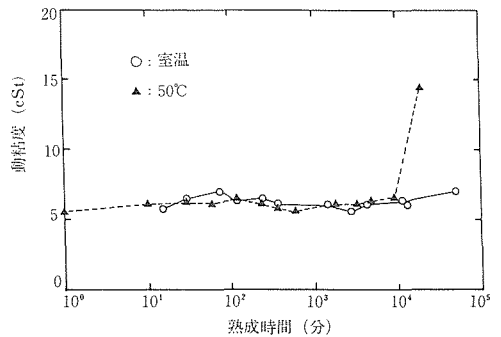


図3.16 Si-Tiゾルの熟成温度と熟成時間による動粘度の変化
○: 室温熟成
▲: 50°C熟成

て、明石ビームテクノロジー(株)製高分解能SEM: DS-130Cを用いて調べた。試料への蒸着はエイコー(株)製IB・5型イオンスパッタリング装置によりPtを用いて、およそ10秒間行った。

3.4.3 実験結果及び考察

(1) ゾルの特性

1) Si-Tiゾルの熟成と動粘度

ゾル中に塩酸を添加し、熟成による動粘度の変化を調べたところ、図3.16に示したような結果が得られた。図から明かなように室温で放置したゾルには7日まで変化が認められず、50°C熟成ゾルにも6日まで粘度の増加は認められない。しかし50°C熟成ゾルに6日~13日の間で急激に粘度が上昇してゲル化することが分かった。室温に放置したゾルでも35日経過すると、僅かではあるが粘性に増加が認められる。ゾルはゲル化するとコーティングができないので、いかにゾル状態での最適条件を見だしコーティングを制御するかが重要である。

2) Si-Tiゾルの熟成と比重

図3.17に示したように室温(約23°C)と50°Cで熟成したゾルの比重は、時間の経過とともにどちらも僅かに増加する。熟成時間が1日程度まではほぼ同等の比重であるが、それを過ぎると50°C熟成ゾルは急激に比重が増加し、ゲル化への進行が推測される。こうした傾向からゾルのコーティングのためには20°C前後での熟成が適当と考えられる。熟成温度が高くなるほど高分子化が促進され、

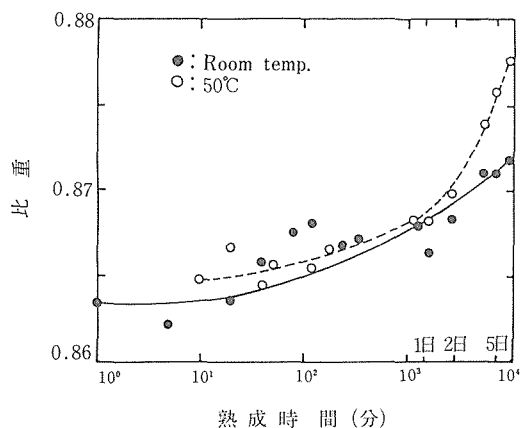


図3.17 Si-Tiゾルの熟成温度と熟成時間による比重の変化

● : 室温熟成
○ : 50°C熟成

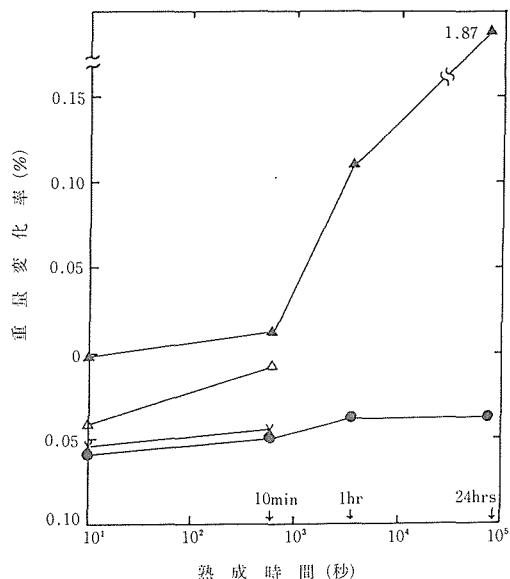


図3.18 種々の添加剤を含むSiゾル中への浸漬時間によるコーティング膜の重量変化

● : イオン交換水
▲ : $1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{HCl}$
△ : $1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$
× : $1 \times 10^{-3} \text{N} \cdot \text{NH}_4\text{OH}$

これはバルクガラスを作製するには良いが、長期間コーティング液として利用したい場合には低温のほうがよい。

3) Siゾル中の添加剤の効果

図3.18は添加剤の異なるゾル中での皮膜の浸漬時間と皮膜へのゾルのコーティング量との関係を比較した曲線である。アンモニア水を添加したゾルはイオン交換水と同様の傾向を示し、複合化のための添加効果は小さい。なお重量変化率が零以下を示しているのは、皮膜中の水が加熱によって脱水したためである。

4) コーティングに及ぼすAl素材の影響

純度の異なるAl素材面に生成したシュウ酸皮膜の表面状態がSiゾルのコーティングに及ぼす影響を検討した。結果は図3.19に示した様に、コーティング回数とコーティング量との間にほぼ比例関係が得られている。コーティング量は純度の低い99.3%Alに生成した皮膜のほうが大きく、表面状態が最初のコーティングにのみ影響を及ぼしていることが分かる。なおSiゾルは室温で35日まで熟成させたがゲル化しなかった。これに対して50°Cで熟成させた場合には、塩酸を添加したゾルにのみ7~11日の間でゲル化が起こった。

(2) 多孔質膜との複合化

1) Siゾルの孔中への浸入と重量変化

図3.20はゾルが細孔中に浸入するかどうかを予め予測するために、ゾルへの添加剤及び熟成時間による皮膜の加熱後の重量変化との関係を求めた

結果である。添加剤としての効果は、図から明かなように酢酸より塩酸のほうが優れている。塩酸でも濃度の低いゾル (pH1.3) の場合に重量変化が大きく、しかも熟成時間が2日のとき変化率が最大でゾルの孔中への浸入が予想された。酢酸添加の場合にも僅かに重量変化は認められるが、処理した皮膜の表面が局部的に白くなり、また微小クラックも観察された。

2) 複合膜の微細構造

① Siゾルによる複合膜

塩酸を添加した標準ゾルを用いて、ゾルの熟成時間によるシュウ酸皮膜中へのゾルの浸入状態と微細構造の変化をSEMにより調べた。

図3.21はゾル中への皮膜の浸漬処理前後における、皮膜表面層の破断面SEM像を比較したものである。像(A)は浸漬前の状態であり、(B)は1日熟成ゾル中で処理した皮膜の破断面を示している。孔径は表面付近でおよそ40nm、孔底付近で30nm程度であり、通常のTEM像観察の場合と比べて大きめの傾向にあるが、孔の形状は幾分ラッパ状を呈している。この相違は孔壁の化学溶解時間の差によると思われる。図から明かなように1日熟成し

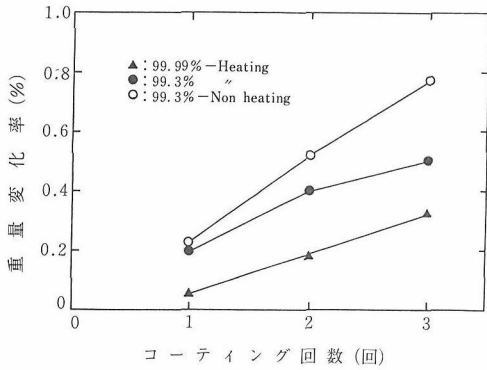


図3.19 室温で1日熟成したSiゾルのコーティング回数がアルミニウム素材の異なるシュウ酸複合膜の重量変化率に及ぼす影響

- ▲ : 99.99%Al複合膜 (500°C, 5分加熱)
- : 99.3%Al複合膜 (500°C, 5分加熱)
- : 99.3%Al複合膜 (加熱処理なし。室温放置, 乾燥)

た皮膜の孔は細孔化しており、この結果を裏付けるように像のコントラストがつきにくい傾向が認められる。しかし孔底付近には細孔化は認められず、表面層側での孔径制御であることが判明した。1日熟成ゾルでも皮膜の浸漬時間を長くすればゾルが孔中深く浸入すると思われるが、一般的には皮膜の耐久性に悪影響を及ぼすであろう。

熟成時間が2日になると図3.20の重量変化率にピークが認められたように、ゾルは孔中に入り易くなる。このことを裏付けたのが図3.22に示したSEM像である。図はゾルが孔底まで完全に浸入したことを実証している。矢印で示した部分は特に孔中の充填物が顕著に観察されたところである。この充填物はSiO₂に近い組成と思われるが¹⁴⁾、僅かに不純物として炭素及びOH基を含むものと思われる¹⁵⁾。熟成が2日を過ぎる頃からゾルはアルコールと水を遊離してポリマー化が進行し、徐々に孔中に入りにくくなるようである。しかし熟成が4日のゾルを用いると孔径は表面から孔底までほぼ同程度となり、15~16nmの孔に制御されている。すなわち孔径は処理前に比べ60%以上細孔化しており、孔壁の強化されたセラミック膜を形成している。

図3.23は2日熟成したSiゾル中で処理したシュウ酸皮膜上のコーティング膜の表面SEM像である。表面には一部に丸いくぼみが認められるが、全体的には平滑であり粒子化は認められない。

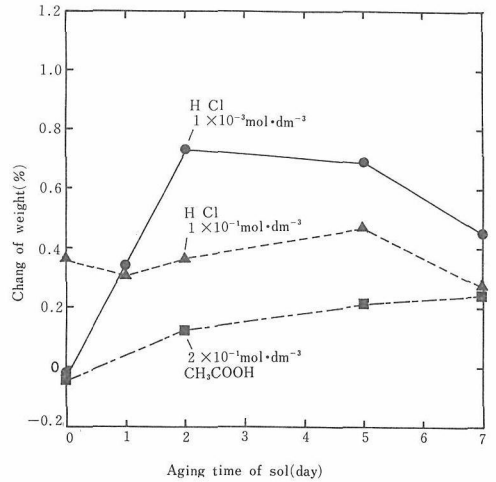
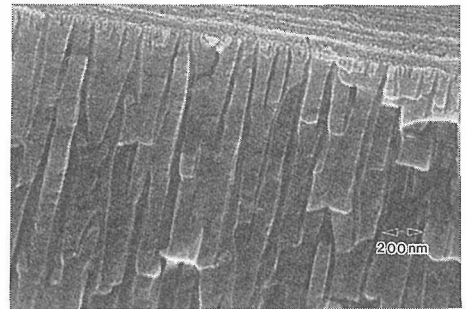
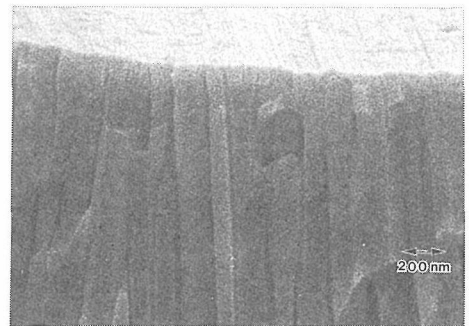


図3.20 多孔体膜のコーティングに及ぼす熟成時間の影響と添加剤の効果



(A)



(B)

図3.21 ディップコーティングによる細孔化
(A)コーティング前
(B)コーティング後……1日熟成Siゾル

図3.24は18分化学溶解したシュウ酸皮膜を室温で4日熟成したゾル中で処理した複合膜の破断面SEM像である。ゾルが孔中に浸入し細孔化している。皮膜とコーティング膜との密着性は良好なようである。コーティング膜の厚さは約1μmと厚くなっており、膜中には粒子が認められず密で

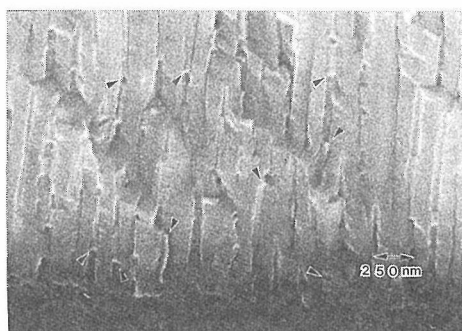


図3.22 SiO₂によって充填された微細孔

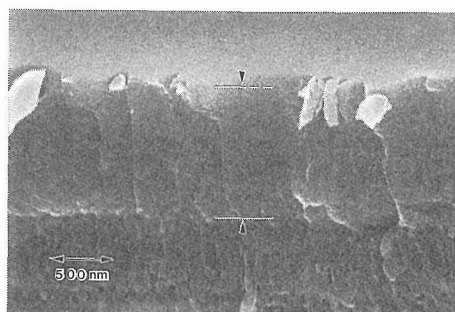


図3.24 室温で4日熟成したSiゾル中で処理した複合膜の破断面SEM像
(シュウ酸皮膜の化学溶解：18分)

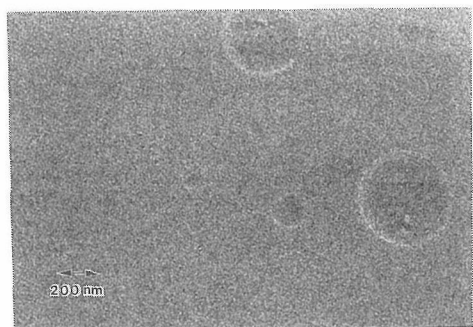


図3.23 室温で2日熟成したSiゾル中で処理したコーティング膜の表面SEM像

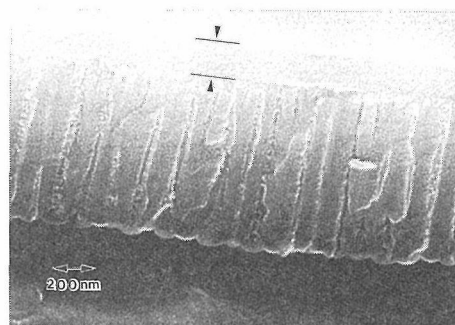


図3.25 50°Cで1時間熟成したSi-Tiゾル中で処理した複合膜の破断面SEM像

ある。それゆえ複合膜の耐化学性、耐摩耗性などの特性の向上が予測される。

熟成が5日のゾルで処理した皮膜の表面層側の孔径は、処理前に比べて半分程度にまで細くなっている。孔底付近の孔径も10nm以上細くなっており、ほぼ孔径は深さ方向に均一である。なお孔底付近には15nm~30nmの大きさの微粒子が認められ、ゾルが孔壁を伝って孔底まで下降し沈積することを物語っている。7日以上熟成したゾルはポリマー化の進行によって段々孔中に入り難くなり、単なる皮膜上へのコーティングとなる。ゲル化直前のゾルでは見かけ上密で光沢のあるSiO₂膜がコーティングされるが、この複合膜の密着性はゲル化とともに低下する傾向が認められる。

② Si-Tiゾルによる複合化

図3.25は50°Cで1時間熟成したゾル中で処理したシュウ酸複合膜の破断面SEM像である。ゾルが孔中に浸入して孔を細孔化している様子が認められるが、孔は充填されていない。コーティング膜には粒子化の兆候が認められ、図3.23及び図3.24

に比較して密性は劣る。このように熟成温度が高いと、熟成時間を短くしてもゾルの重縮合反応が加速度的に進行する。図3.26はSi-Tiゾルを50°Cで1時間熟成した液中で処理した膜の表面SEM像である。図から明かなように、膜面は平滑であるが20nm程度の大きさの粒子からなることが分かる。

3) Siゾルによる孔径制御

上記結果に基づいてゾルの熟成時間による皮膜の孔径の変化をまとめると、図3.27のような興味ある結果が得られる。図中の黒丸の曲線は表面層側の孔径変化を、白丸の曲線は孔底側の孔径変化を示したものである。どちらの曲線も熟成が2日の時孔はSiO₂で充填されるが図はその前後の熟成時間で孔径制御できることを明かにしている。加水分解直後のゾルでは表面層側の孔径のみが2.8nmほど細孔化し、ゾルが孔壁を伝って孔中に浸入した結果を現している。1日経過したゾルでも同様の傾向を示し、表面層側の孔径が約14nmと大幅に細孔化しているにもかかわらず、孔底側の孔

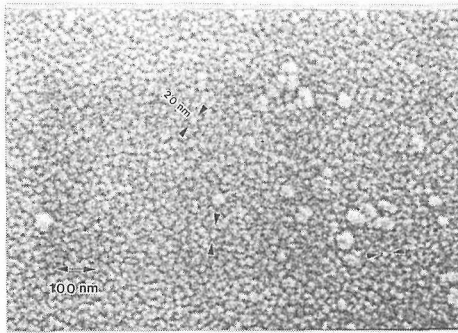


図3.26 50°Cで1時間熟成したSi-Tiゾル中で処理したコーティング膜の表面SEM像

径には変化が認められない。これに対して4日以上熟成したゾルでは、表面側から孔底側まで孔全体が細孔化し孔径制御できることを示している。こうした結果は、非晶質アルミナ膜とシリカとからなるセラミックス複合膜の多くの利点を示唆するものである。

4) 真空脱気処理の効果

金属アルコキッドを用いたゾルーゲル法によって生成した膜は、通常微粒子で構成されている¹⁴⁾。本研究のSiO₂膜の場合も同様であったが、例えば4日熟成ゾルではおよそ20~50nmの微粒子であることが分かった。この4日熟成ゾルで処理した皮膜を真空脱気して孔をトンネル状にすることを試みたが、微粒子化の促進が認められるのみで、トンネル化は起こらなかった。すなわち脱気処理はコーティング膜中の溶媒と水を急速に蒸発させるため、皮膜および孔壁にコーティングされた膜は平滑とならず、隙間のある凹凸をもたらす。従ってこの処理は、トンネル状分離膜として利用しようとする場合には逆効果になる。しかし一方ではこうした微粒子からなる隙間を一種の分離膜としても活用でき、複合分離膜等としての発展が期待される。

3.4.4 むすび

本研究は皮膜の細孔を高度に制御して、機能化のための基礎的知見を得る目的で行ったもので、Siのエトキッド及びTiのイソプロポキッドを用いたゾルーゲル法により細孔中への無機酸化物の充填、孔壁修飾、孔径制御及び複合化について検討し、以下の結論を得た。

1) ゼルの組成及び熟成時間を制御することによって、シュウ酸皮膜の孔径が制御できること

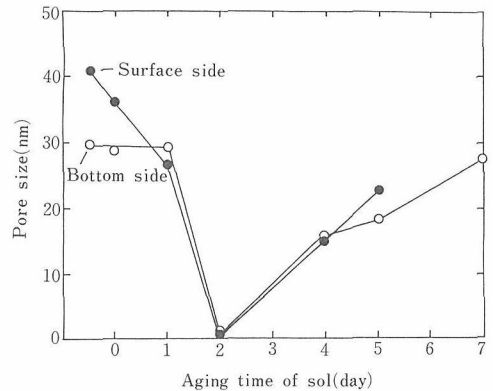


図3.27 室温熟成Siゾルの熟成時間による多孔体の細孔化

● : 皮膜の表面層側
○ : バリヤー層 (孔底) 側

を明らかにした。

- 2) 細孔中への無機酸化物の充填と孔壁へのコーティングを行い表面平滑化に優れ、しかも耐久性、耐摩耗性及び機能化の可能性を示唆する複合膜の作製に成功した。
- 3) 真空脱気はコーティング膜の微粒子化を促進させることが分かった。
- 4) ゼルーゲル法により皮膜への密着性に富んだセラミックコーティングに関する基礎的知見を得た。

参考文献

- 1) A.S. Doughty, G.E. Thompson, J.A. Richardson and G.C. Wood, Transactions of the Institute of Metal Finishing, **53**, 33 (1975)
- 2) Satoshi Kawai and Ryuzo Ueda, J. Electrochem. Soc., **122**, 32 (1975)
- 3) L. Sandera, Aluminium, **49**, 533 (1973)
- 4) 馬場宣良, 吉野隆子, 辻史郎, 応用物理, **49**, 33 (1980)
- 5) 森崎重喜, 山室正明, 馬場宣良, 表面技術, **40**, 152 (1989)
- 6) 浅枝正司, 膜 (MEMBRANE), **10**, 297 (1985)
- 7) 盛岡良雄, 岡田重紀, 小杉宏子, 小林純一, 日本化学会誌, (4), 653 (1989)
- 8) 水上富士夫, ケミカル・エンジニアリング, (2), 45 (1988)
- 9) H. Dislich, Angew. Chem. Inst. Ed. Engl., **10**, 363 (1971)
- 10) S. Sakka, Am. Ceram. Soc. Bull., **64**, 1463 (1985)
- 11) 作花濟夫, 日本化学会誌, (3), 243 (1988)
- 12) A. Makishima, H. Kubo, K. Wada, Y. Kitami and

- T. Shimohira, J. Am. Ceram. Soc., **69**, C-127 (1986)
 13) A. Makishima, M. Asami and K. Wada, J. Non-Cryst. Solids, **100**, 321 (1988)
 14) M. Yamane, S. Aso. T. Sakaino, J. Mat. Sci., **13**, 865 (1978)
 15) J.D. Mackenzie, J. Non-Cryst. solids, **48**, 1-10 (1982)

3.5 アルコキシドからのゾル-ゲル法によるアルミナの合成

3.5.1 はじめに

ゾル-ゲル法はガラスを始め、広大な範囲のセラミックスを作製するために、近年非常に多くの研究がなされている。Yoldas^{11,2)}はアルコキシドからのアルミナのゾル-ゲル過程を研究し、水/アルコキシド比、解膠剤として加える酸の種類と量、加水分解・解膠温度などのプロセスパラメーターがアルミニウム水酸化物ゾルやゲルの性質に与える影響を報告した。そして透明なバルク状アルミナは、水/酸/アルコキシドのモル比が100:0.07:1、加水分解・解膠温度が80°C以上などの条件下で調製されたゾルから得られる事を明らかにした^{3),4)}。また水酸化物を解膠して透明なゾルにするためには、酸の種類・量が重要であり、アルミニウムイオンと錯体を作らない強酸(硝酸、塩酸、過塩素酸、酢酸など)を用いなければならないと報告している。さらにYoldasはゾルのゲル化体積が、用いた酸のある量において最小となる事を報告している。その後、PierreとUhlmann^{5),6)}はゾル調製条件をモル比で1.12までのより酸の多い所に拡張した。そしてモル比0.28以上では20から90°Cの間の温度で安定なゾルが得られる事を報告した。

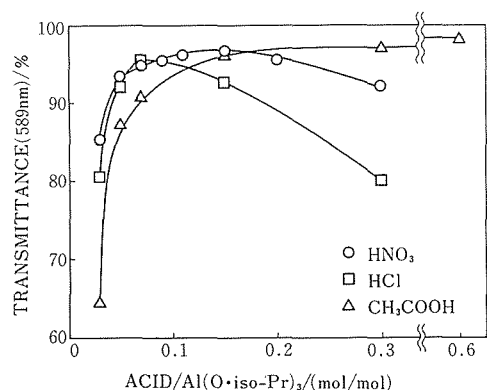


図3.28 酸添加量とゾルの透過率との関係

しかしYoldasの方法を用いた他の研究者達の研究は、ほとんどがモル比0.07から0.3までの範囲であり、しかもそのゾル-ゲル過程の詳細は十分に研究されているとは云い難い。ここでは、アルミニウムイソプロポキシドからのアルミニウム水酸化物ゾル、ゲル、およびその焼成体の構造・諸性質に与える酸の種類と量の影響を、酸量がモル比で0.03から1.2までの広い範囲にわたって調べた結果⁷⁻⁹⁾を報告する。

3.5.2 アルミニウム水酸化物ゾルとゲル

アルミニウム水酸化物ゾルは、Yoldasとほぼ同様の方法で調製した。アルミニウムイソプロポキシドをモル比で100倍のイオン交換-蒸留水を加えて、80°Cで1時間、激しく攪拌しながら加水分解した。次にアルコキシドに対してモル比で0.03から1.2の3種類の酸(硝酸、塩酸、酢酸)のうち1種類を加え、攪拌しながら80°Cに保った。0.03から0.3モルの場合は7日間、0.6モル以上では1から48時間この温度に保持した。これにより白色の懸濁液が解膠され透明なゾルが得られた。加水分解と解膠は密栓をした三角フラスコ中で行ったので、その期間中に組成の変化は起こっていない。その後このゾルをガラスシャーレーに移し、蓋をしないで室温で放置してゲル化と乾燥を行った。空気中の水分の影響をさけるため、アルコキシドの秤量と保存は乾燥窒素ガスを満したドライボツ

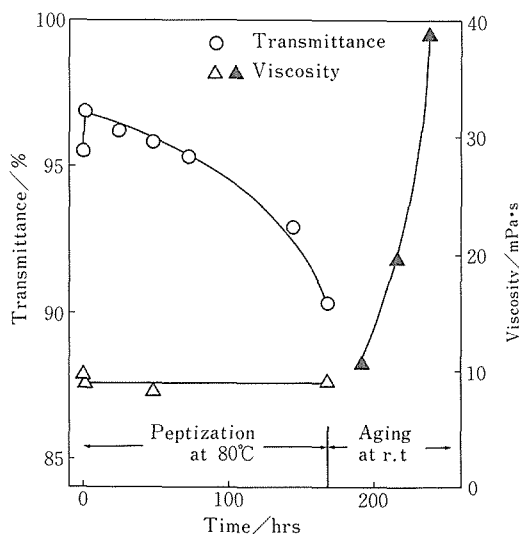


図3.29 硝酸をアルコキシドに対してモル比で0.3加えたゾルの解膠及びエージング期間中の透過率と粘性の変化

表3.2 アルコキシドに対してモル比で0.6以上の硝酸または塩酸を加えたゲルの焼成前後の諸性質

Sample No.	Acid/ Alkoxide mol. ratio	Peptiza- tion Time /h	Relative Gelling Mass/%	before		after		S_{BET} /m ² ·g ⁻¹	
				Appearance	Weight ^{a)} / g·mol ⁻¹	Weight ^{b)} Loss /%	Phase		
N 60	HNO ₃	0.60	92	translucent	110	50	γ -Al ₂ O ₃	169	
N120		1.20	~100	opaque	152	56	γ	189	
		24	~100	opaque	150	56	γ		
H 60	HCl	0.60	1	~100	transparent	101	(46)	γ	195
			24	79	transparent	100	(49)	γ	
			48	77	transparent	99	(45)	γ	
H120		1.20	1	59	white	137	γ	173	
			24	39	white	136	59		γ

a) シリカゲルを入れたデシケーター中でのゲルの一定重量（アルコキシド 1 モルあたり）

b) 80°Cで数時間乾燥したゲルの、500°C 1時間の焼成による重量減少。() は80°Cで乾燥していないゲルについての値

クス中で行った。

ゲル化点（容器を傾けてもゾル表面が流れずにそのままに保たれる点）のゲルの重量を測定し、比ゲル化重量（ゲルの重量／ゾルの重量）を計算した。可視域におけるゾルの透過率を分光光度計で測定した。X線回析（XRD）はNiフィルターをしたCuK α 線で行った。BET比表面積はBET一点法にもとづいた表面積計で測定した。また、ゲル及び焼成体を走査型電顕（SEM）により観察した。

以下でゾル、ゲル及び焼成体は、用いた酸の種類によってN（硝酸）、H（塩酸）、及びAc（酢酸）で、酸量はそれに続く数字で略記した。例えばN05は硝酸をアルコキシドに対するモル比で0.05加えた事を示す。

3種類の酸の量とおおのこのゾルの透過率の関係を図3.28に示した。ゾルの透過率は酸量の増加とともに硝酸の場合はアルコキシドに対するモル比で0.15（以下0.15モルの様に略す）、塩酸の場合は0.07モルまで急激に増加し、さらに酸量が増えるにつれてしだいに減少した。一方酢酸を加えたゾルの透過率は、酸量が少ない所では他の2つのゾルよりも低い値を示すが、酸量の増加につれてしだいに増加し、約0.2モル以上では他の2つのゾルよりも高い値を示した。この酸量と透過率の関係は、同じアルコキシドから塩酸と酢酸を用いて作られたゾルについての鈴木らの関係¹⁰⁾と、透過率は我々のゾルの方が高い値を示したが、良く一

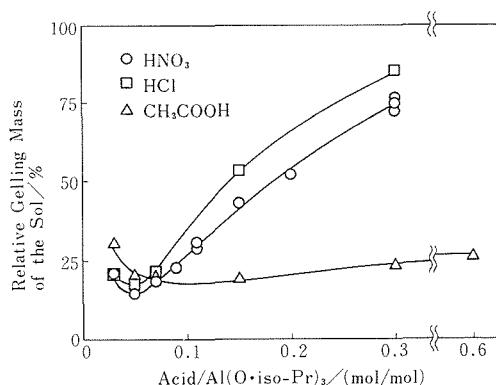


図3.30 酸添加量とゲル化点におけるゾルの重量との関係

致した。

解膠の速度は酸の量が増加するのに伴って大きくなった。酸の量の少ないものは白色の懸濁液を透明なゾルにするのに数日かかるのに対し、N及びHゾルの場合、0.3モル以上ではほとんど添加直後に透明なゾルに変化した。Acゾルは酸量が多いものでも2～3日を要した。0.3モル以上の酸を加えたN及びHゾルは解膠中に透過率と粘性が変化する事が認められたので、N30ゾルについて解膠中の透過率の変化と解膠中とその後のエージングによる粘度変化を測定した（図3.29）。N30ゾルの透過率は酸添加直後に急激に増加し、解膠期間中しだいに減少した。一方粘度は解膠期間中一定であり、密栓をしたまま室温でエージングすると急激に増加した。このゾルは2～3ヵ月間放置すると

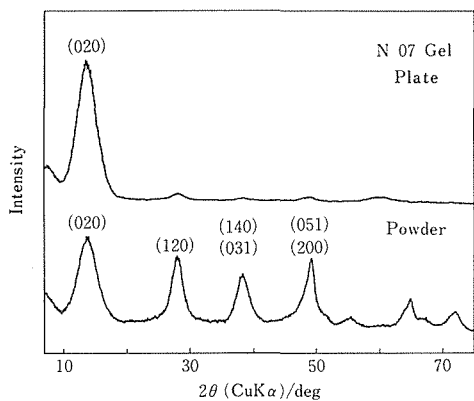


図3.31 硝酸をアルコキシドに対してモル比で0.07加えたゲル粉末と薄板のX線回折図

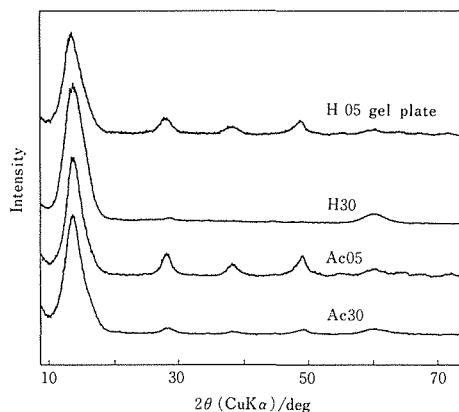


図3.32 塩酸と酢酸を加えて調製したゲル薄板のX線回折図

ゲル化して流動性を失うが、振る事によって再び流動性を現すというチクソトロピーを示した。H30ゾルの透過率は解膠期間中N30ゾルと同様に変化する様に見えたが、このゾルは解膠中にしだいに粘性が増加し、終了直前には内部から気泡がゆっくりと上昇する位の粘調なゾルとなった。N15ゾルは長期間のエイジングによってもゲル化しなかったが、H15とH30ゾルは数ヵ月のエイジングによってチクソトロピーを示すゲルとなった。N60とN120ゾルは解膠終了時にいずれも粘性の高いり状のゾルとなり、エイジングによってゲル化した。0.6モル以上のHゲルは、解膠によって粘調なり状のゾルとなるが、解膠が進むにつれて粘性が低下するのが認められた。これらのゾルもエイジングによってゲル化した。これに対してAcゾルは解膠終了後のエイジングによる変化は

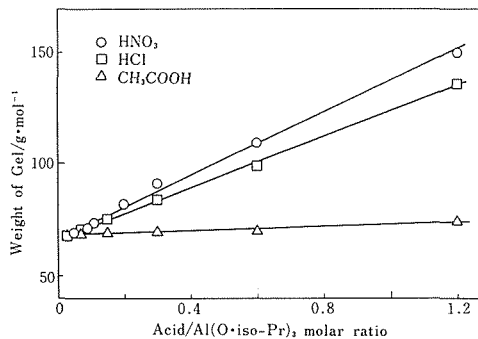


図3.33 酸添加量とシリカゲルを入れたデシケーター中のゲルの一定重量との関係

わずかで、0.6モル以上のゾルのみが長期間の放置によってチクソトロピーを示すゲルとなった。

これらのゾルをガラスシャーレ中で溶媒などを蒸発させてゲル化した時の比ゲル化重量を図3.30、表3.2に示した。これらも透過率と同様、加えた酸の種類・量に対して大きな変化を示した。N及びHゾルの比ゲル化重量は0.05モル、Acゾルについては、0.1モル付近で最小値を示した。アルミニウムsec-ブトキシドから硝酸と酢酸を使って作られたゾルを沸点付近でゲル化したもの⁴⁾や、同じアルコキシドから硝酸を使って作られたゾルを50°Cでゲル化したもの⁵⁾について同様の結果が報告されている。この点より酸量の多いゾルの比ゲル化重量は急激に増加し、Nゾルでは1.2モルでほぼ100%、Hゾルでは0.3モルで約85%に達した。0.6モル以上のHゾルは前述した様に解膠の進行とともに粘性が低下し、比ゲル化重量もそれに伴って減少した。H60及びH120ゾルは1時間の解膠でほぼ100%と約60%の値となるが、48時間の解膠によっておのおの約77%、約40%に減少した(表3.2)。Acゾルについてはこの酸量による増加はゆるやかでAc120ゾルでも約50%にとどまった。ゲル化点を過ぎててもゲルの重量減少は続き、主に厚み方向に収縮してクラックを生じ、ある重量に達するとほとんど重量減少は止った。0.3モル以下のN及びHゲル、すべてのAcゲルは透明薄板状のゲルが得られたが、0.6モル以上のN及びHゲルは透明なゲルは得にくく(表3.2)、酸量の少ないゲルとくらべてその性状も著しく異っていた。

粉碎したゲルのXRDとIR測定の結果、すべてのゲルはアルミニウム一水酸化物であるペーマイト

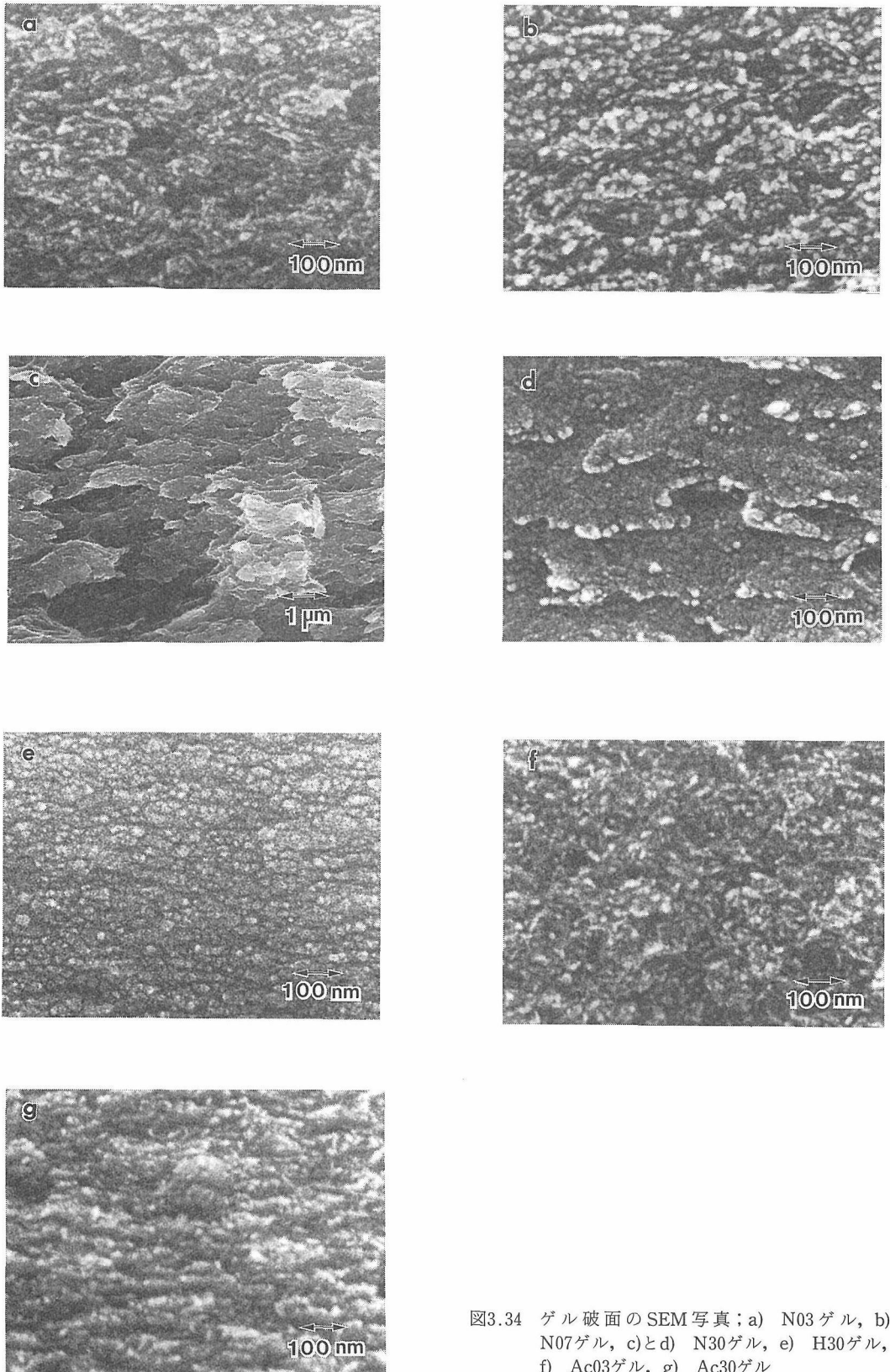


図3.34 ゲル破面のSEM写真；a) N03ゲル, b) N07ゲル, c)とd) N30ゲル, e) H30ゲル, f) Ac03ゲル, g) Ac30ゲル

(AlO(OH))であり、三水酸化物は生成していなかった。また、ゲル薄板を無反射石英板にはりつけて測定したXRDの結果から、Pierreらが報告している様に⁵⁾にゲルはペーマイトの $\langle 0\ 1\ 0 \rangle$ 方向に強く配向している事が解った。図3.31にN07ゲル粉末と薄板について、図3.32にH及びAcゲル薄板についてのXRDの結果を示した。これから酸量が多い程配向性が強くなる事、Acゲルは同じ酸量のNやHゲルとくらべて幾らか配向性が弱い事が明らかとなった。

これらのゲルをシリカゲルを入れたデシケーター中で一定重量になるまで乾燥し、アルコキシド1モルあたりの重量で表した(図3.33)。この値は酸の量に比例して、N及びHゲルでは大巾に、Acゲルではわずかに増加した。N及びHゲル中には加えた酸が一定のかなりの割合で残存していると考えられるのに対し、Acゲル中には加えた酢酸の極くわずかしか残存しないと考えられる。ゲル中のアルミニウムはペーマイトの形になっていると仮定すると、ゲル中に含まれる水、アルコール類や酸の量は、Nゲルで8から91、Hゲルで8から76、Acゲルで8から14g・mol⁻¹と推定される。実際に0.3モル以上のN及びHゲルは非常にベトベトとした状態で、そのままでは乳鉢と乳棒で粉碎が不可能であった。

次にゲル破面の構造をSEMによって観察し図3.34に示した。加えた酸量の少ないN及びHゲルにはいずれも30nm以下の粒状の組織が観察されたが(図3.34a, b)), 0.3モルゲル, 特にN30ゲルにはこれらの粒状の組織はほとんど認められな

かった(図3.34d,e)。さらにN30ゲルには1 μ m以上の大きな空隙も観察された(図3.34c)。すべてのAcゲルはより小さな粒状の組織(<20nm)を示し(図3.34f,g)), N及びHゲルにくらべて酸量による組織の変化は小さかった。さらに比ゲル化重量の最小点より酸量の少ない0.03モルゲルには、この点よりも酸量の多いゲルと比較して、より小さい不規則な形状の粒子が乱れて積重なった組織が見られた(図3.34a,f)。最小点付近の酸量のゲルは粒子が水平方向にそろった組織を示している(図3.34b))。この組織の変化は、ゲル薄板のXRDの結果からの配向性の増加とも矛盾しない。酸量の違いによる組織の変化は、Pierreら¹⁴⁾が提案した薄板状粒子の正に帯電した表面と負に帯電した端との間の静電的結合モデルによる構造の変化に良く対応していると考えられる。それによれば、酸量の増加につれて薄板状粒子の乱れた積重なりから、薄板状粒子の面と面の間のより密な充填に移り、比ゲル化重量の最小を引き起こす。SEMで実際に観察された最小点より酸量の少ないゲルから最小点付近のゲルへの組織の変化が、この構造の変化を示していると考えられる。そのモデルによれば、さらに酸量の多いゲルは粒子の端と面との間の結合によるカードハウス構造をとり、比ゲル化重量の増大がおこる。酸量の多いNゲルがこのカードハウス構造をとっているかどうか、もしとっているならばゲル化点を過ぎた後の厚み方向の収縮に伴って変形し、N30ゲルに実際に見られた様な組織を示すかどうか結論するには、他のいろいろな証拠が必要であると思われる。

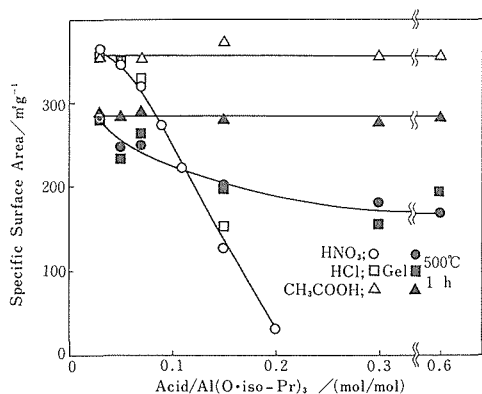


図3.35 酸添加量とゲル及び焼成体の比表面積との関係

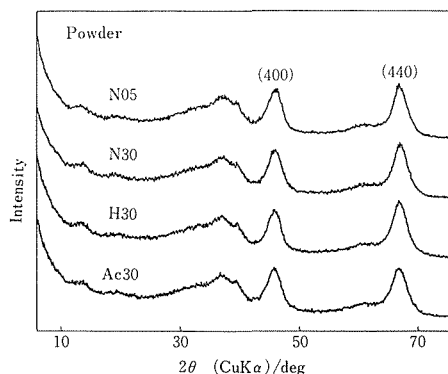


図3.36 500°Cで1時間焼成したゲル粉末のX線回折図

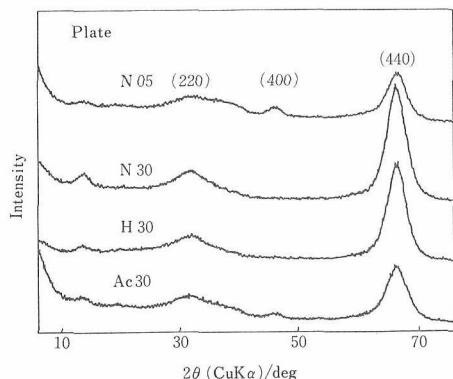


図3.37 500°Cで1時間焼成したゲル薄板のX線回折

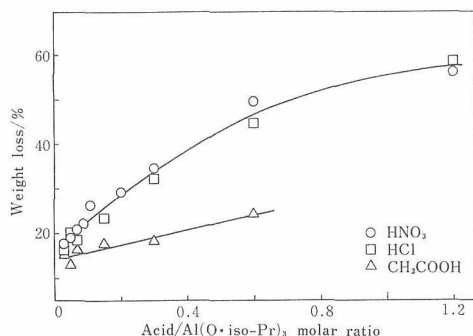


図3.38 酸添加量と焼成 (500°C, 1時間) によるゲルの重量減少との関係

これらの酸量による組織の変化は、ゲルの比表面の大きな変化を伴っていた(図3.35)。これらの値は110°Cで1時間予備処理をしたゲルについて測定したものである。N及びHゲルのBET比表面積は0.03モルゲルの約360から0.2モルゲルの30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ へと急激に減少し、さらに酸量の多いゲルはほとんど無視できる程度の小さな値しか示さなかった。これと対照的に、Acゲルは酸量にかかわらずほぼ360 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ の一定の値を示した。

以上の事から、ゾル及びゲルの構造・性質は解膠剤として加えた硝酸や塩酸の量によって大きな影響を受ける事が解った。それらは酢酸の量によっては大きな変化は示さず、硝酸や塩酸を加えたゾルやゲルの構造・性質とは明らかな違いが見出された。

3.5.3 アルミナ

ここでは前節に述べたアルミニウム水酸化物ゲルを500°Cで焼成した結果について報告する。ゲルは200°C/hの昇温速度で加熱し、500°Cに1時間

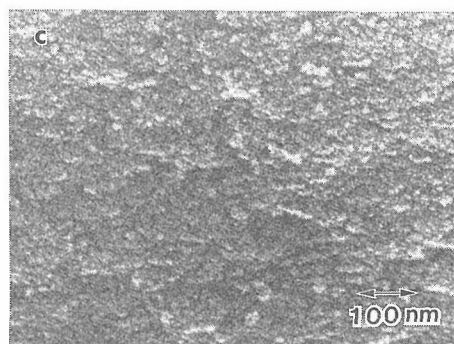
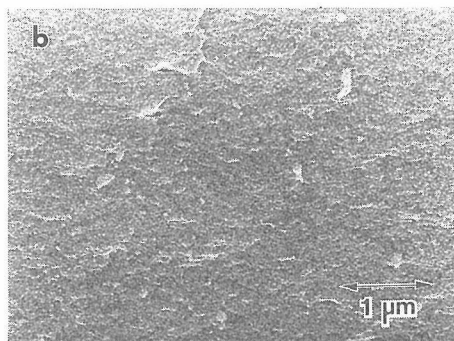
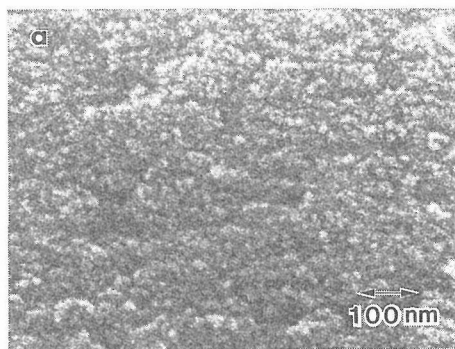


図3.39 硝酸を添加して調製したゲル焼成体の破面のSEM写真; a) N05ゲル焼成体, b)とc) N30ゲル焼成体

保った後、自然放冷した。デシケーター中に保存したゲル焼成体について前節と同様の測定を行った。

500°Cでの1時間の焼成によって、0.3モル以上の酸を含むN及びHゲルは透明性を失った。0.6モル以上のNゲルは厚み方向にかなり膨張し、一方0.6モル以上のHゲルの膨張の程度はわずかであったが、いずれもかなり脆い焼成体を得られた。これに反してすべてのAcゲル焼成体は透明性を保っていた。ゲル焼成体粉末のXRDの結果を図

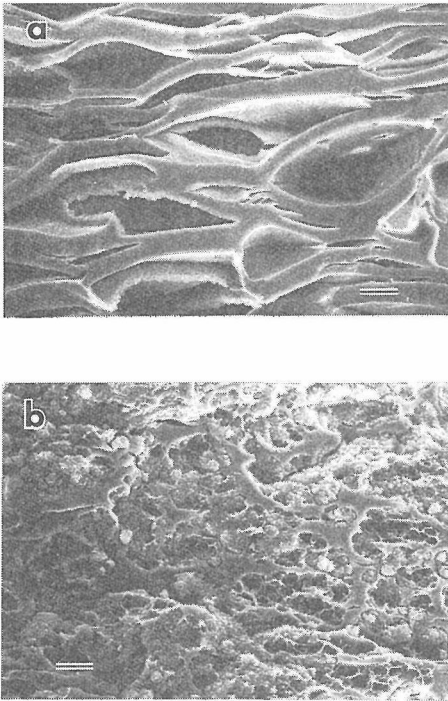


図3.40 500°Cで1時間焼成したゲル焼成体の破面のSEM写真；a) N60ゲル焼成体, b) H120ゲル焼成体。横軸=10 μ m

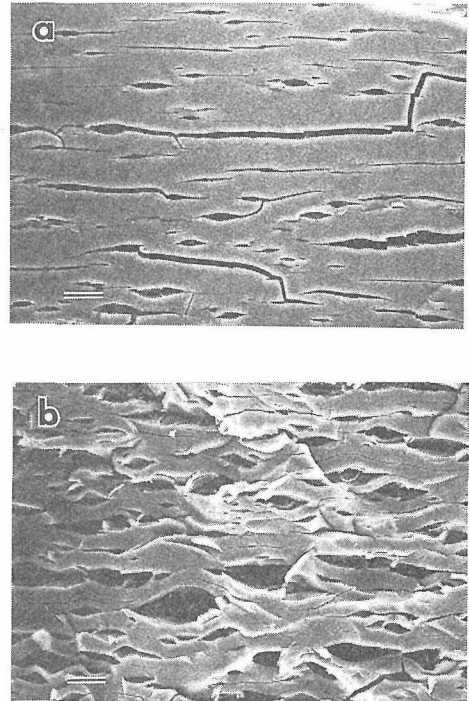


図3.41 硝酸をアルコキシドに対してモル比で0.6加え調製したゲルを130°Cで a) 4時間, b) 14時間加熱した後の破面のSEM写真。横軸=10 μ m

3.36に示した。回折のピークはかなり巾広くて同定は難かしいが、すべてのゲルが γ -アルミナに変化していると考えられる。また0.3モル以下のゲル焼成体薄板のXRDの結果を図3.37に示した。これから焼成体も焼成前のペーマイトの配向を保ったまま、 γ -アルミナの $\langle 110 \rangle$ 方向に配向している事が認められた。これはPierreらの硝酸/アルミニウムsec-ブトキシドのモル比0.28ゲル焼成体についての結果⁵⁾と一致している。またゲルと同様に、酸量の多い程焼成体の配向性が強い事も明らかとなった。Acゲル焼成体の配向性も、同じモル数の酸を加えたN及びHゲルよりも幾分小さい事もゲルについてと同様であった。

焼成によるゲルの重量変化を測定し図3.38に示した。ゲルのデシケーター中の一定重量(図3.33)からも予測される通り、酸量の多いゲルほど重量減少が大きく1.2モルゲルで約60%にも達した。Acゲル焼成体はN及びHゲル焼成体よりも重量減少はかなり小さい値を示した。

Nゲルでは前に述べた様に、酸添加量によってその組織が大きく変化する事が認められたが、0.3

モル以下のNゲル焼成体の破面のSEM写真を図3.39に示した。焼成による組織の変化は、特にN30ゲル(図3.34c,d)と焼成体(図3.39b,c)のSEM像を比較する事で明らかとなる。このゲルに見られた空隙を伴った大きな板状の集合体の組織は、焼成体では見い出せず、より均一な粒状の組織へと変化した。また酸添加量の違いによる焼成体の組織の変化は、ゲルに比較して著しく小さくなり、いずれのNゲル焼成体も類似の組織を示す様になった(図3.39a-c))。H及びAcゲル焼成体についても図3.39のNゲル焼成体と類似の組織が見られ、酸量の違いによる組織の変化もNゲル焼成体と同様に小さくなった。

0.6モル以上の酸を加えたN及びHゲルは前述した様に、これ以下の酸を加えたゲルとその性状が著しく違っていたが、これらのゲル焼成体には特異な組織が形成されている事が認められた。図3.40にこれらのゲル焼成体の破面のSEM写真を示した。N60ゲル焼成体は数10 μ m程度の網目状の組織を示し(図3.40a))、同様の組織はN120ゲル焼成体についても観察された。これに対してH60ゲ

ル焼成体はこの様な組織を形成せず、表面に平行に多くのクラックが延びた組織を示した。H120ゲル焼成体には、他と非常に異った組織が見い出された(図3.40b))。

焼成によってゲルの比表面積も図3.35に示した様に変化した。N及びHゲル焼成体では酸添加量の少ないものはゲルより表面積が減少し、酸添加量の多いものはゲルより大きな表面積を示した。その結果、酸量によるゲル表面積の急激な減少と比較してゆるやかな減少を示す様になった。これに対してすべてのAcゲル焼成体はゲルよりも表面積は減少するが、酸の量にかかわらずほぼ一定の値を示した。

実験を進める途中で、Nゲルは500°Cよりも低い温度で膨脹を始める事が解った。次に図3.40に見られる網目状組織が形成される温度を、定温乾燥器中でN60ゲルを80から200°Cまでの間で加熱する事によって調べた。110°C以下の加熱では、ゲル表面に平行にクラックを生じるだけであった。130°Cで4時間の加熱によりゲルはいくらか膨脹し(図3.41a)), さらに10時間の加熱によりゲルはさらに膨脹して500°Cで焼成したものと類似の網目状組織を示した(図3.41b))。150°Cで2時間加熱したゲルは130°Cで14時間加熱したゲルと同様な組織を示していた。XRDの結果から、150°C2時間の加熱後もゲルはペーマイトままであり、比表面積も無視できる程小さい。一方500°Cで焼成したものは γ -アルミナに転移し、大きな表面積を有していた(表3.2)。アルコキシドからのゲル中の分子状の水や有機物は150°C以下で失われ¹²⁾¹³⁾、(擬)ペーマイトは約300°Cで γ -アルミナに転移する¹³⁾⁻¹⁵⁾事が示されている。我々の結果とあわせて、この網目状組織は150°C以下で水や有機物の放出によって引き起こされ、ペーマイトの γ -アルミナへの転移によるものではないと結論される。

以上の事から、硝酸または塩酸添加量の少ない(アルコキシドに対してモル比で0.3以下)ゲル焼成体の構造・性質はゲルとは違って酸添加量にか

かわらず比較的類似のものとなった。一方酢酸を添加したゲル焼成体の構造・性質はゲルと同様に酸添加量によって大きな影響を受けなかった。また硝酸を0.6モル以上添加した焼成体にのみ特異な網目状組織が形成され、この形成は150°C以下で始まる事が明らかとなった。

参考文献

- 1) B.E. Yoldas, J. Appl. Chem. Biotechnol., **23**, 803 (1973).
- 2) Idem, Am. Ceram. Soc. Bull., **54**, 289 (1975).
- 3) Idem, *ibid.*, **54**, 286 (1975).
- 4) Idem, J. Mater. Sci., **10**, 1856 (1975).
- 5) A.C. Pierre and D.R. Uhlmann, "Better Ceramics through Chemistry", edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (North-Holland, New York, 1984) p. 119.
- 6) Idem, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 28 (1987).
- 7) M. Wakakuwa, M. Kawashima, and A. Maki-shima, "Sintering '87", vol. 1, (Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, Tokyo, November 1987), edited by S. Somiya et al. (Elsevier, London, 1988) p. 139.
- 8) Idem, J. Mater. Sci. Lett., **9**, 1304 (1990).
- 9) Idem, (投稿準備中).
- 10) 鈴木文男, 小野里健二, 柳沼淳子, 黒川洋一, 高分子論文集, **43**, 767 (1986).
- 11) A.C. Pierre and D.R. Uhlmann, "Better Ceramics through Chemistry II", edited by C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ulrich (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, 1986) p. 481.
- 12) D.E. Clark and J.J. Lannutti, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1984) p. 126.
- 13) R.K. Dwivedi and G. Gowda, J. Mater. Sci. Lett., **4**, 331 (1985).
- 14) V. Saraswati, G.V.N. Rao, and G.V.R. Rao, J. Mater. Sci., **22**, 2529 (1987).
- 15) B.C. Lippins and J.J. Steggerda, "Physical and chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", edited by B.G. Linsen (Academic, New York, 1970) p. 171.

4. ガラスおよび関連物質の微構造に関する研究

4.1 各種ガラスの構造解析

4.1.1 はじめに

ガラスは結晶と違い長周期性がなく、全体の構造を一義的に構築するのは困難である。その様な原子配置とともに化学結合の多様性のため種々の物理的・化学的性質が結晶のように定まらずある幅を持って存在している場合が多い。言い替えればガラスにとって、それだけ正確な短・中距離秩序内での構造の解明が要求される。希土類アルミノけい酸塩ガラスは従来のアルミノけい酸塩ガラスに希土類酸化物 Ln_2O_3 が一部加わったことにより、種々の性質が変わり、特に高じん性などの機械的性質が向上し、しかも耐アルカリ性、耐酸化性などの腐食性が改善される。 Ln_2O_3 が SiO_4 四面体と Al_2O_3 四面体(八面体)で形作る網目構造中でどのような配置をしているのか正確な構造解明は未開拓のまま残されている。それ故、組成や物性との関連においても正確な構造を知る必要がある。ここではガラスの局所構造を従来の解析法に比べ、より高度で、より正確に解析し得る可能性がある原子対(部分)動径分布法を二成分系(Ge-Se系ガラス)と三成分系(Ge-As-Se系ガラス)で段階的に検討し、多成分系ガラスの構造解析に有用であること示すとともに希土類アルミノけい酸塩ガラスに適用した結果を報告するものである。

4.1.2 原子対動径分布解析

ガラス構造を調べるX線手法として、これまでの特性X線を使った単一の波長での、いわゆる動径分布解析(RDF)が一般的であった。これは無秩序系における中距離範囲(例えば第二、第三隣接原子間程度の原子配置)の情報を含んでいるが、反面多成分系に適用した場合、結果として構成原子種の各々のペアー相関が混然一体となった情報であり、解釈に曖昧さが残る。一方強力X線源である軌道放射光が出現し、非晶質物質に対する新たな構造解析手段が可能となった。それは構成原子種の吸収端波長を考慮したもので二つの異なった方法がある。一つは吸収端近傍の吸収スペクト

ルの微細変化を観察する、いわゆるEXAFS法であり、他は吸収端波長の散乱に基づき異常散乱を考慮した原子対(部分)動径分布解析法である。前者は従来の動径分布に対し、多成分系においても吸収中心となる構成原子種毎の周囲の局所構造が得られるが、主に最近接原子間の情報に限られている。後者、即ち異常散乱を考慮した原子対動径分布解析は構成原子種の”ペアー”毎の構造情報に分離することが可能であり、しかも散乱に基づく手法であり、最近傍より更に広範囲な局所構造を反映している。従い従来のRDF法やEXAFS法に比べ多成分系の非晶質物質の構造に関し、より詳細でしかも広範囲な局所構造の正確な解明が期待出来る。

4.1.2.1 データ解析の基礎

実験で得られるRDFにおける構成原子種間の原子間距離の重なりはKrogh-Moe⁹により導きだされた以下の強度式に基づいて分離が可能となる。

$$I(s, \lambda) = \sum_{j=1}^J \sum_{k=1}^J C_{jk} [f_j^*(s) + f_j^*(\lambda)] * [f_k^*(s) + f_k^*(\lambda)] X_{jk}(s) \quad (1)$$

ここで

f^* ; 原子散乱因子

f^* ; 異常散乱項

X_{jk} ; 部分構造因子

C_{jk} ; 構成原子比

$s = 4\pi \sin D / \lambda$

また $f = f^* + f^* - if^*$ であり式の中で f^* の項は省略してある。

(1)の式から実験条件に応じて二つの解析方法がある。一つは部分動径分布関数であり、他は原子対動径分布関数である。前者は構成原子種の各々の吸収端波長で測定した強度と両者の吸収端から離れた波長で測定した強度との各々の差強度、例えばGeSe系ガラスでは以下の(2)式で表される ΔI_{Ge} (ΔI_{Se}) が得られる。(2)式から判るように部分構造因子 X_{SeSe} (或は X_{GeGe}) の寄与が分離している。三成分系においても同様に展開され、例えばGe原子に関する強度式は X_{GeGe} , X_{GeAs} , X_{GeSe} が残

り X_{AsAs} , X_{AsSe} , X_{SeSe} が分離する。それらの強度式を(3)に従いフーリエ変換するとGe原子, Se原子あるいはAs原子の周りの局所構造を表す部分動径分布関数が求められる。

$$\begin{aligned}\Delta I_{Ge} &= C_{Ge} [2f'_{Ge} * f'_{Ge} + f'_{Ge}{}^2] X_{GeGe} \\ &\quad + 2C_{Ge} C_{Se} [2f'_{Ge} * f'_{Se}] X_{GeSe} \\ \Delta I_{Se} &= C_{Se} [2f'_{Se} * f'_{Se} + f'_{Se}{}^2] X_{SeSe} \\ &\quad + 2C_{Ge} C_{Se} [2f'_{Se} * f'_{Ge}] X_{SeGe}\end{aligned}\quad (2)$$

後者は二成分系の場合、構成原子種の吸収端波長を含む三つ以上の異なった波長で各々の強度を測定すると、三つの未知部分構造因子; X_{GeGe} , X_{GeSe} , X_{SeSe} に対し三つ以上の異なった強度式が得られることから、原理的にはその方程式を解くことにより各々の構造因子が求まり、それらを(3)に従いフーリエ変換すると各々の原子対の動径分布; $G(r)_{GeGe}$, $G(r)_{GeSe}$, $G(r)_{SeSe}$ が得られる。GeあるいはSeの吸収端波長で測定した強度と両者の吸収端から離れた波長で測定した強度との強度差は最大10%以下であり、特に原子対動径分布関数を求めるにはSN比の良い実験データが必要である。そのためシンチレーション検出器の代わりに半導体検出器を導入し、より正確な散乱強度の収集を試み、最終的に原子対動径分布関数を得たが、ここではそれについては割愛する。

$$\begin{aligned}4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0]_{Ge(Se)} \\ = \frac{2}{\pi} \int_{s_{min}}^{s_{max}} \mathbf{s} \cdot [\mathbf{I}_{Ge(Se)} \text{ or } \Delta \mathbf{I}_{Ge(Se)}] (\mathbf{s}) \sin(sr) ds\end{aligned}\quad (3)$$

式の中の ρ_0 はガラスの平均原子密度である。

4.1.3 二成分系ガラスの構造解析

4.1.3.1 Ge—Se系ガラス研究背景

解析の対象としてカルコゲナイドガラスを選んだ。それは(1)重要な半導体性質を持っている。(2)典型的な二成分ガラスであるにもかかわらず構造状態に大きな論争がある。(3)使用出来るSR光及び回折計の分光結晶に対し構成原子種の吸収端波長での測定が精度よく行える事による。

Ge—Se系の非晶質の構造に関し幾つかの動径分布解析研究がある (e.g. Fawcett et al¹やMolnar et al²)。しかしそれらは Ge_xSe_{1-x} 系で $x = 0.29$ から 0.73 の組成の非晶質薄膜状試料について電子回折で行なったものであり構造の論議は基本的なものである。一方 Malaurent et al³ は Ge_x

Se_{1-x} ガラスに関し $x = 0$ から 0.40 の組成に渡り $x = 0.05$ 毎の組成で単一の波長 ($MoK\alpha$) を用いて通常の動径分布研究 (RDF) を行っている。また Sayers et al⁴ は非晶質薄膜状の $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ 試料を用い EXAFS 法で検討した結果、その組成を持つ結晶の構造と全く違っている事を報告している。いずれにしてもそれらの研究の結果として二つの違った構造モデル (3—3 配位と 4—2 配位モデル) がそれぞれの Ge/Se 比に応じ提唱された⁵⁻⁶。この結果は通常の RDF 解析によるものであり、構成原子種のペア—相関の分離が難しい事によるものと思われる。最近 Fuossら⁷ は非晶質薄膜状の $Ge_{0.5}Se_{0.5}$ とガラス状 $GeSe_2$ の二つの試料について異常分散を考慮した部分動径分布解析で検討した結果、前者は 3—3 配位、後者は基本的には 4—2 配位である事を示唆した。

本研究は Se リッチな組成を持つガラスが融体の急冷から形成され得ることから、一連の Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.4$) ガラスの構造を解明するとともに Fuoss らの結果と比較しつつ異常分散を考慮した部分動径分布関数の有用性を示したものである。その内、特に $Ge_{0.15}Se_{0.85}$ と $Ge_{0.25}Se_{0.75}$ ガラスの構造に関し報告する。

4.1.3.3 実験方法

Ge_xSe_{1-x} ($0 \leq x \leq 0.4$) ガラス試料は融体の急冷によって合成されたものを用いた (長谷川⁸)。比重は Ge の組成が 0 の時 4.44 で Ge が増すに従って連続的に変化し、 $x = 0.4$ の時 4.37 になる。測定は高エネルギー物理学研究所軌道放射光施設 BL—4 ポートに設置した粉末 X 線回折計を用いた。この装置は本研究を含む種々の目的に応じるため軌道放射光用に設計・製作したものである。装置の詳細は他報に記載されているので省略する。測定は主に以下の三つの異なる波長を用いて行われた。

$$\lambda_1 = 1.1917 \text{ \AA} \quad (\text{Ge, Se の吸収端から離れた波長})$$

$$\lambda_2 = 1.1170 \text{ \AA} \quad (\text{Ge の吸収端波長; } 1.1165 \text{ \AA})$$

$$\lambda_3 = 0.9807 \text{ \AA} \quad (\text{Se の吸収端波長; } 0.9798 \text{ \AA})$$

Se 吸収端の近くでは Ge と一部の Se の蛍光 X 線と Compton 散乱を取り除くため検出器の前に平板のグラファイト分光結晶を装置した分光計を付置した。

本装置により Ge 或は Se の吸収端波長で測定した強度と両者の吸収端から離れた波長で測定した

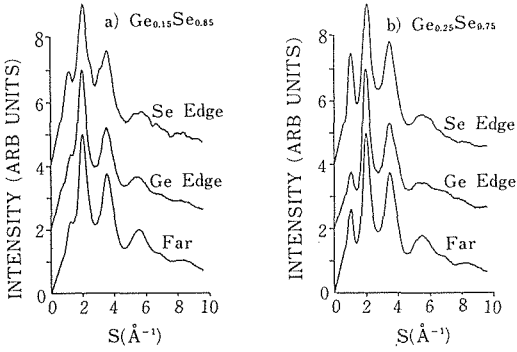


図4.1 三つの異なった波長；1.1917, 1.1170(Ge吸収端), 0.9807 Å (Se吸収端)で測定したX線強度分布

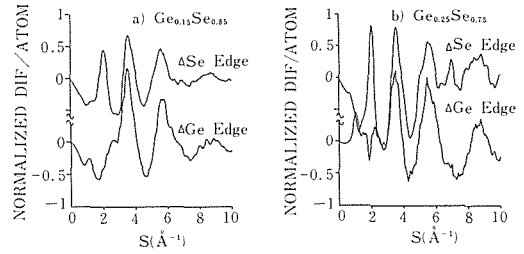


図4.2 図4.1のX線強度分布から導かれた差干渉関数。各々の試料について上の曲線は1.1917と0.9807 Åで測定したX線強度の差から、下の曲線は1.1917と1.1170 Åで測定したX線強度の差から導かれた差干渉関数を示す。

強度との差強度を異常分散項を考慮し (f'_{Ge} と f''_{Ge} の値は佐々木の表¹⁰から測定したX線波長に並び、各々-7.705と0.493を f'_{Se} と f''_{Se} に対しては-0.6307と0.50が用いられた) 規格化した後、フーリエ変換し構造情報を得た。

4.1.3.4 Ge-Se系ガラスの構造

図4.1aと4.1bに $\text{Ge}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ と $\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ガラス各々について三つの異なったX線波長で測定した散乱強度分布を示す。一つの試料につき三つの異なった波長で測定した散乱強度を観察すると互いに似通って見えるが詳細に見るとハローピークの高さ及びプロファイルに差異がある。三者の差に異常分散効果が寄与していることになる。Malaurantは吸収端から離れた波長 ($\text{MoK}\alpha$) だけで測定した $\text{Ge}_{0.20}\text{Se}_{0.80}$ ガラスの散乱強度曲線に関し、実験と計算で得られた両者の結果を比較すると 1Å^{-1} にあるピークはGe-Ge原子対の欠如に対応するとしている。しかしここではその 1Å^{-1} のピークの解釈は違っている。図4.1から判るように 1Å^{-1} のピークは三つの異なった波長で測定され各々の散乱曲線において観測されている。また 1Å^{-1} の高さは組成のみならず異常分散効果によって変化している事が判る。

図4.2に $\text{Ge}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ と $\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ガラスの差干渉関数を示す。例えば図4.2中の下部の差干渉曲線は1.1917と1.1170Åの各々で測定された強度の差、 ΔI_{Ge} から導き出され、同様に上部は1.1917と0.9807Åで測定された差強度、 ΔI_{Se} に基づいている。Geに関する差干渉関数においてSe-Seペアの寄与は除外されており、この差干渉関数はGe

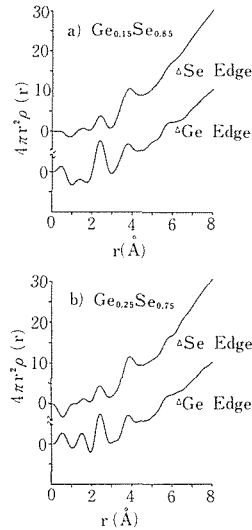


図4.3 図4.2の差干渉関数をフーリエ変換し、得た部分動径分布曲線を示す。上の曲線はSeの周りの、下の曲線はGeの周りの局所構造を表わしている。

-Ge, Ge-Seペアで成り立っていると考えてよい。それにもかかわらず 1Å^{-1} のピークが観測されている。この結果は 1Å^{-1} のピークがGe-Geペアの欠如によって生ずるとするMalaurantの解釈と違って来る。この事実はまたSeに関する差干渉曲線においても 1Å^{-1} のピークが観測されない事からも裏づけられる。それ故干渉曲線における最初の 1Å^{-1} のピークは必ずしもGe-Geペアの欠如を意味するというよりはむしろSe原子を中心にした原子配列に基づくものと思われる。

図4.2においてGeとSeの差干渉曲線を見ると異常分散の効果によりピークの高さとプロフィールに

表4.1 $\text{Ge}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ と $\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ 試料について通常の動径分布解析で得られた結果(表, 最上部)と部分動径分布解析より得られた原子間距離と配位数を併記して示す。

	ATOMIC DISTANCES		COORDINATION NUMBERS
	1ST PEAK	2ND PEAK	
$\text{Ge}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$			
RDF_{FAR}	2.36 Å	3.74 Å	2.4(AVERAGE)
RDF_{SE}	2.36	3.75	2.1
RDF_{GE}	2.36	3.71	3.9
$\text{Ge}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$			
	ATOMIC DISTANCES		COORDINATION NUMBERS
	1ST PEAK	2ND PEAK	
RDF_{FAR}	2.37 Å	3.80 Å	2.4(AVERAGE)
RDF_{SE}	2.37 Å	3.81 Å	2.2
RDF_{GE}	2.39 Å	3.78 Å	3.0

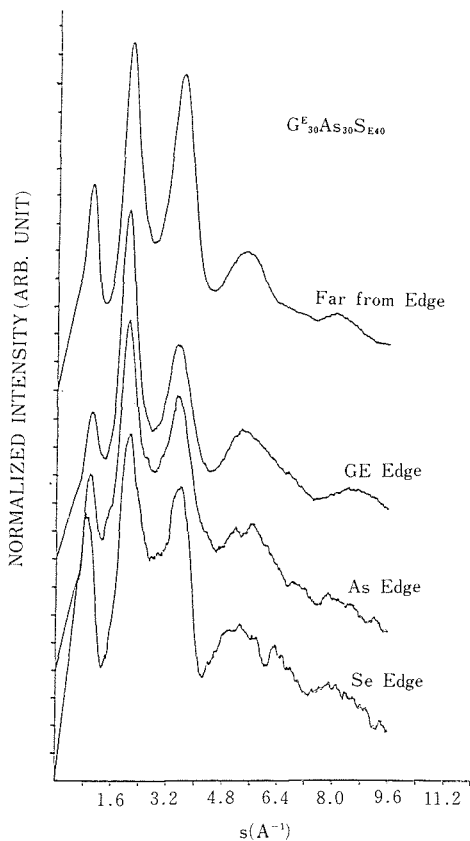


図4.4 $\text{Ge}_{0.3}\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.4}$ ガラス試料につき、4つの異なる波長で測定したX線強度分布を示す。
 1.1917 (3者吸収端より離れた波長)
 1.1170 (Geの吸収端波長)
 1.0478 (As ")
 0.9807 (Se ")

違いがある。特に測定した全ての組成のガラスに共通してSeの差干渉曲線で観測される 2Å^{-1} のピークがGeの差干渉曲線では消えている。Fuossは GeSe_2 の組成のガラスについて同様な現象を報告している。これらの事から、今の所理由は判らないにせよSeリッチな組成のGe-Seガラスに本質的な現象であると思われる。

これらの差干渉曲線関数を(3)の式に従ってフーリエ変換し、いわゆる部分動径分布関数を得た。その結果を図4.3に示す。部分動径分布関数で得られた原子間距離や配位数の結果を表1に示す。部分動径分布解析の結果を論議する前にMalurentのRDF解析の結果と比較するために $\lambda_1 = 1.1917\text{Å}$ の単一波長での測定強度を使用し、更にフーリエ変換したRDFを求めた。その結果 $\text{Ge}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$ ガラスの平均配位数は2.4であり、一方Malurentの場

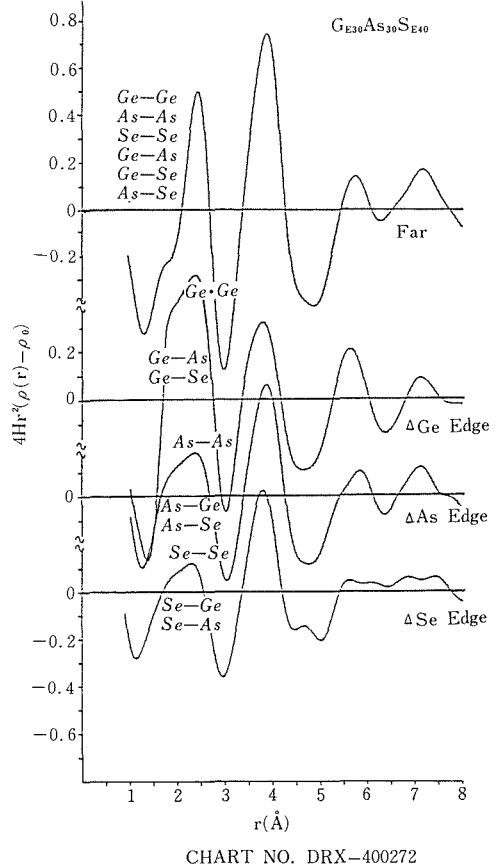


図4.5 三成分系 $\text{Ge}_{0.3}\text{As}_{0.3}\text{Se}_{0.4}$ ガラスの部分動径分布曲線を示す。各々の曲線は最上部曲線を除き上からGe, As, Seの周りの局所構造を表わしている。

合2.35であった。以下対応するMalurentの結果を括弧の中に示す。Ge_{0.25}Se_{0.75}ガラスの平均配位数は2.4 (2.43) である。第一と第二の平均近接原子間距離はGe_{0.15}Se_{0.85}ガラスでは2.36 (2.36) と3.74Å (3.77Å) であり、Ge_{0.25}Se_{0.75}ガラスでは2.37 (2.38) と3.80Å (3.85Å) である。この結果からすると両者のガラスの平均構造は殆ど一致している事が判る。ここでは更に進んだ本質的な結果が部分動径分布解析により得られている。

Ge_{0.15}Se_{0.85}ガラスの部分動径分布関数, RDF_{Ge(Se)}の第一ピークの領域からGeの周りに3.9個の原子がそしてSeの周りには2.1個の原子が存在すると計算された。またGeを中心にした最近接原子間距離は2.36Åであり, Seに関しては2.36Åであった。同様にGe_{0.25}Se_{0.75}ガラスではGeの周りに3.8個, Seの周りに2.2個の原子が存在した。Geを中心にした最近接原子間距離は2.37Å, Seに関しては2.39Åであった。

従来のRDFから得られるGe_{0.15}Se_{0.85}ガラスの第一近接原子間距離は同組成のガラスのGeの周りの部分動径分布関数, RDF_{Ge(Ge—Ge, Ge—Se ペア—を含む)}からのそれとほとんど同じである。この事はRDFにおける第一ピークはGe—Seペアが主であり, Ge—Geペアは存在するとしても僅かであることを意味している。もし多くのGe—Geペアが存在するなら, Geの共有半径の方がSeのそれより大きいので対応する原子間距離は大きくならなければならない。

上記の結果を考慮すると, Seリッチな組成のGe—Seガラスは基本的にはGeは4配位で, Seは2配位であり, いわゆる4—2配位構造モデルを実験結果として結論づけられる。

4.1.4 三成分系のガラスの構造解析

異常分散を考慮した部分動径分布解析を三成分系のGe—As—Seガラスに適用し構造の解明を試みたものである。

解析したガラスの組成はGe_{0.3}As_{0.3}Se_{0.4}, Ge_{0.2}As_{0.2}Se_{0.6}, Ge_{0.3}As_{0.1}Se_{0.6}である。

用いた波長は

$\lambda_1 = 1.1917\text{Å}$ (三者の異常分散効果が無視できる波長)

$\lambda_2 = 1.1770\text{Å}$ (Geの吸収端波長)

$\lambda_3 = 1.0478\text{Å}$ (Asの吸収端波長)

$\lambda_4 = 0.9807\text{Å}$ (Seの吸収端波長)

表4.2 Ge_{0.3}As_{0.3}Se_{0.4}とGe_{0.2}As_{0.2}Se_{0.6}試料について通常の動径分布解析で得られた結果(表, 最上部)と部分動径分布解析より得られた原子間距離を併記して示す。

Ge _{0.3} As _{0.3} Se _{0.4}		
ATOMIC DISTANCES		
	1-ST PEAK	2-ND PEAK
RDF _{FAR}	2.42 Å (2.42)	3.84 Å (3.85)*
DPD _{Ge}	2.46	3.80
DPD _{As}	2.37	3.86
DPD _{Se}	2.39	3.84
Ge _{0.2} As _{0.2} Se _{0.6}		
ATOMIC DISTANCES		
	1-ST PEAK	2-ND PEAK
RDF _{FAR}	2.39 Å	3.78 Å
DPD _{Ge}	2.26	3.86
DPD _{As}	2.41	3.77
DPD _{Se}	2.35	3.75

*POLTAVTEV ET AL..

である。図4.4に各々の波長で測定した散乱強度を示す。異常分散を無視出来る波長で測定した強度と各々の吸収端波長で測定した強度の差, $\Delta I_{Ge}(\lambda_1-\lambda_2)$, $\Delta I_{As}(\lambda_1-\lambda_3)$, $\Delta I_{Se}(\lambda_1-\lambda_4)$ をフーリエ変換し, Ge, As, Se原子の周りの各々の局所構造を表す部分動径分布関数を求めた。代表として得られたGe_{0.3}As_{0.3}Se_{0.4}ガラスの示差部分動径分布曲線を図4.5に示す。図4.5aは通常行われてきた特性X線での単一波長測定による示差動径分布曲線である。この示差曲線における第一ピークは図4.5aに示されている様に6個の”原子対”が寄与している。一方三つの示差部分動径分布曲線は各々の構成原子種を中心にした3個の部分”原子対”が主に寄与している。この部分動径分布関数から得られた第一及び第二隣接の原子間距離を表2に示す。図4.5b—dにおける第一ピークは二つのピークが寄与していると考えられる。それらは構成原子間の結合距離に対応すると思われるが初めての結果であり, 誤差等について再検討する必要がある。しかしこれらの結果は, 従来の動径分布解析では構造モデルからの推察で求められるものであり, 従って実験事実から求められることは特に多

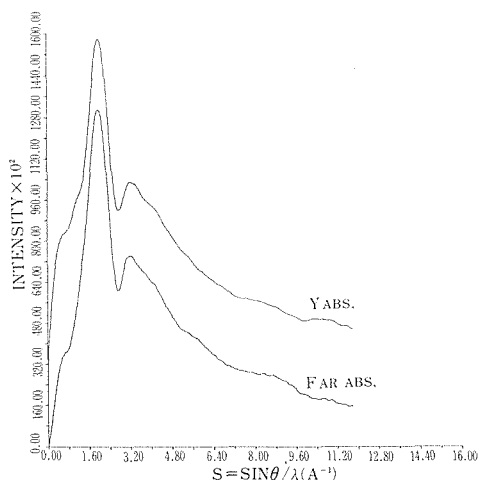


図4.6 Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスにつき、二つの異なった波長(Yの吸収端波長と吸収端より離れた波長)で測定したX線強度分布を示す。

成分系のガラスの構造解析にとって極めて有効であると思われる。

4.1.5 希土類アルミノケイ酸塩ガラスの構造

耐アルカリガラス等種々の材料として期待されているY₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスでは合成及びバルクの性質の研究が比較的多く、ガラスの性質・特性の解明及び予測の基礎となる構造に関する研究は少ない。従ってY₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系ガラスの構造に関し異常分散を考慮した部分動径分布解析によりまずYの局所構造の解明を試みたものである。

解析したガラスの組成は18Y₂O₃・24Al₂O₃・58SiO₂である。用いた波長は

$\lambda_1 = 0.9800\text{Å}$ (異常分散効果が無視できる波長)

$\lambda_2 = 0.7279\text{Å}$ (Yの吸収端波長)

である。異常分散を無視できる波長(λ_1)で測定した強度と吸収端波長(λ_2)で測定した強度の差、 $\Delta I_Y(\lambda_1 - \lambda_2)$ をフーリエ変換しY原子の周りの局所構造を表す部分動径分布関数を求めた。図4.6は異常分散が影響しない(λ_1)で測定した散乱強度分布(a)とYの吸収端波長で測定した散乱強度分布(b)を、図4.7bは単一の波長(λ_1)で測定した散乱強度に基づきフーリエ変換した示差動径分布を、図4.7aは差強度、 $\Delta I_Y(\lambda_1 - \lambda_2)$ をフーリエ変換したもので部分動径分布関数である。三分系系の酸化物ガラスであり、観測されるピークに各々の原子対を単純に対応させることはできない。これま

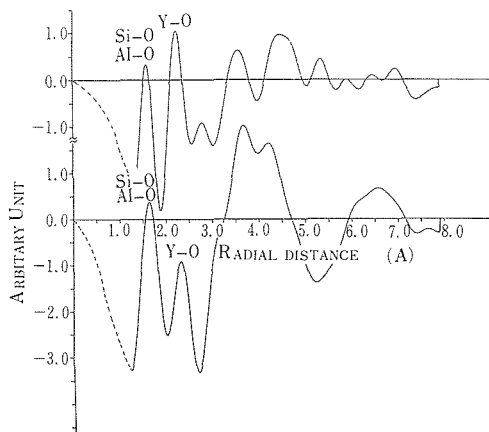


図4.7 図4.6のX線強度から差干渉関数を導きフーリエ変換し、得られた部分動径分布曲線を示す。上の曲線は通常の動径分布で得られるものであり、下の曲線が異常分散を利用した結果、得られたYの周りの部分動径分布曲線である。

表4.3 通常の動径分布法と部分動径分布法より得られた結果を示す。

18Y₂O₃・24Al₂O₃・58SiO₂

	ATOMIC DISTANCES(Å)			
	M ₁ -O	Y-O	Y-M ₁	M ₁ -M ₁ Y Y
RDF _{FAR}	1.67	2.35	...	(3.0) 3.65
Δ RDF _Y	1.66	2.34	2.81	3.54

でのAl₂O₃-SiO₂系動径分布研究¹⁾の結果を参考にすると $r_{M_1(Si,Al)-O}$ 距離が1.66Å、 $r_{M_2(Y)-O}$ が2.34Åと推定できる。 $r_{M_1-M_1}$ は2.81Åに、また3.54ÅのピークはYの原子対が主に寄与しているものと思われる。 $\Delta I_Y(\lambda_1 - \lambda_2)$ をフーリエ変換した部分動径分布関数はY-Y、Y-Al、Y-Si、Y-Oの各原子対を含むをY原子の局所構造を示しており、それらの実験事実を考慮して得られた原子間距離を表3に示す。通常の動径分布と比較するとY-O対の寄与が相対的に増加しているのが判る。この部分動径分布においてSi-O、Al-Oが寄与している第一ピークは理論的には減少するはずであるが、実際にはそれほど減少していない。この点に関し実験誤差の検討が必要であるが、部分動径分布関数から得られる傾向としてY-O原子対分布が分離強調されることにより正確なY原子の周りの局所構造の解析の可能性を示している。

参考文献

- 1) R.W. Fawcett, C.N.J. Wagner and G.S. Cargill III, J. Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 369.
- 2) B.J. Molnar and D.B. Dove, J. Non-Cryst. Solids 16 (1974) 149.
- 3) J.C. Malaurent and J. Dixmier, J. Non-Cryst. Solids 35 & 36 (1980) 1227.
- 4) F. Betts, A. Bienenstock, D.T. Keating and J.P. deNeufville, J. Non-Cryst Solids 7 (1972) 417.
- 5) A. Bienenstock, J. Non-Cryst. Solids 11 (1973) 447.
- 6) D.E. Sayers, F.W. Lytle and E.A. Stern, J. Non-Cryst. Solids 8-10 (1972) 401.
- 7) P.H. Fuoss, P. Eisenberger, W.K. Warburton and A. Bienenstock, Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1537.
- 8) Y. Hasegawa, NIRIM reports No. 10 (1975) 9.
- 9) J. Krogh-Moe, Acta Chem. Scand. 20 (1966) 2890.
- 10) S. Sasaki, KEK Reports, KEK 83-22 (1984) 1.

4.2 遷移金属を含むけい酸塩の構造と安定性

4.2.1 はじめに

珪酸塩固溶体は結晶構造や化学組成が複雑である。また、多くは商品化する性質を備えていない。このため、しばしば地球科学的関心からのみ、研究が進められてきた。けれども、複雑さは自由度でもありうるわけで、遷移金属イオンなど、非球対称イオンの結晶化学的性質を明らかにするうえで、あるいはまた、電子状態の変化に伴う有効イオン半径の変化や電気陰性度の変化を調べるうえで、珪酸塩固溶体は多くの情報を提供してくれる。

不混和領域を持つ固溶体は、無機化合物の構造

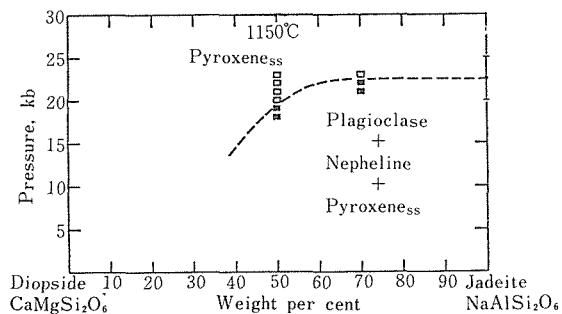


図4.8 NaAlSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系キ石固溶体の安定域の圧力依存性

と安定性の関係を調べる上で、格好の場である。固溶体の構造を系統的に調べることにより、不混和域組成の化合物の構造を推察し、その化合物が、なぜ存在しないのかを検討することが可能だからである。同型置換体の構造を相互比較し、金属イオンの性質と不混和現象との関係を明らかにすれば、原子レベルから、ものの安定性について論じることが出来る。

結晶内交換平衡の成立する固溶体は、金属イオンの性質、とりわけ有効イオン半径や電気陰性度について、検討を加えるのに格好の場を提供する。席選択、すなわち、似かよった2つのサイトに、似かよったイオンがいかなる比率で分布するかは、純相においては現れにくいイオンの性質が、顕在化する場面である。席選択率はまた、金属イオンの性質についてばかりでなく、それが、いかなる因子（イオン半径や電気陰性度）によって支配されているかにより、珪酸塩の性質（イオン性や共有性）についても、知見を与えてくれる。

4.2.2 不混和域をもつキ石固溶体の構造と安定性

4.2.2.1 (Na, Ca) (Cr, Mg)Si₂O₆キ石における不混和現象

NaM(3+)Si₂O₆キ石とCaM(2+)Si₂O₆キ石とは、同一構造で、NaとCaは8配位席、M(3+)とM(2+)は6配位席をしめる。M(3+)とM(2+)は、種々の大きさのイオンの置換が可能で、M(3+)イオンとしては、Al, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Ga, In, Yなどが、M(2+)イオンとしてはMg, Mn, Fe, Co, Ni, Znなどが、知られている。また十分には研究されていないが、Naキ石と

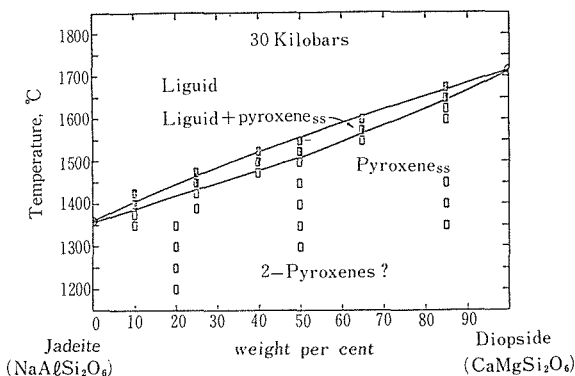


図4.9 NaAlSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系キ石固溶体の30kbにおける安定域

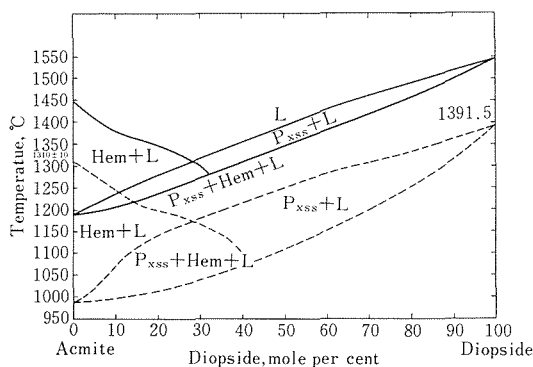


図4.10 NaFeSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系キ石固溶体の1気圧および10kbにおける安定域

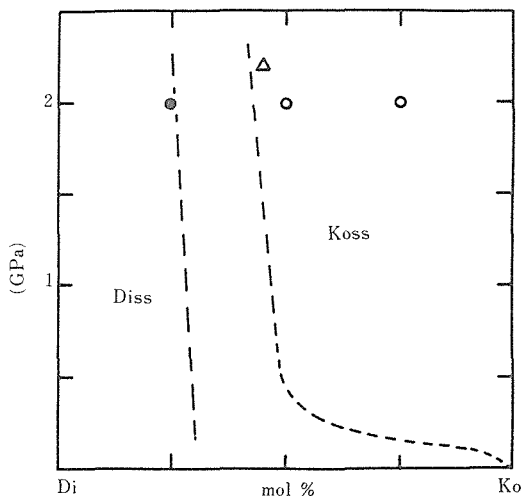


図4.12 NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系におけるキ石の安定域の圧力依存性

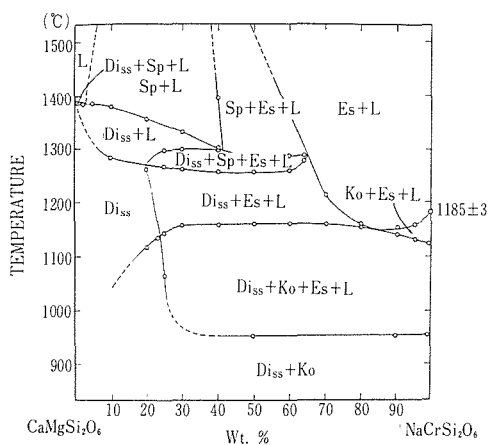


図4.11 1気圧におけるNaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系の相図

Caキ石の間には種々の固溶体が形成される。連続固溶体を形成するものとしては、NaAlSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系やNaFeSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系がある。

CaMgSi₂O₆(diopside)キ石は1気圧で安定で、NaAlSi₂O₆(jadeite)キ石は高压下でのみ安定である(1気圧ではNaAlSi₃O₈(albite)+NaAlSiO₄(nepheline)が安定)。このためCaMgSi₂O₆-NaAlSi₂O₆系は、図4.8¹⁾に示すように、圧力の増加と共にキ石相の領域を広げ、高压下で連続固溶体を形成する(図4.9)²⁾。

他方、NaFeSi₂O₆(acmite)キ石は1気圧で安定で、同じく1気圧で安定なCaMgSi₂O₆キ石との間に、連続固溶体を形成する。図4.10は1気圧および10kbにおける相図である³⁾。

以上は、{Al-Mg}、{Fe(3+)-Mg}など、球状イオンが6配位席を占める場合の安定関係である。これに対し、非球状イオンのCr(3+)が6配位席を占める場合には、Naキ石とCaキ石の間に、連続固溶体は形成されない。

図4.11⁴⁾にみるように、NaCrSi₂O₆キ石もCaMgSi₂O₆キ石も、ともに1気圧で安定である。しかし両者の間には、きわめて広い不混和域が1気圧では存在している。すなわち、NaCrSi₂O₆キ石にはCaMgSi₂O₆キ石はほとんど固溶せず、CaMgSi₂O₆キ石にはNaCrSi₂O₆キ石は最大で20mol%程度固溶するだけである。

高压下では図4.12⁵⁾に概略を示すように、NaCrSi₂O₆キ石へのCaMgSi₂O₆キ石の固溶度が増す。しかしCaMgSi₂O₆固溶体は安定域を減らす傾向にある。したがって、狭まっはいるが、両者の間に不混和域が残る。

Cr(3+)のイオン半径($r = 0.615 \text{ \AA}$)や電気陰性度($x = 1.65$)は、Al($r = 0.535 \text{ \AA}$, $x = 1.5$)とFe($r = 0.645 \text{ \AA}$, $x = 1.8$)の間である。しかるにNa-Caキ石系の相図はこのように球状イオンと非球状イオンとでは、まったく異なっている。

4.2.2.2 NaMSi₂O₆(M: Ti, V, Cr, Mn)キ石の構造

Na-Caキ石は種々のイオン置換が可能なこと

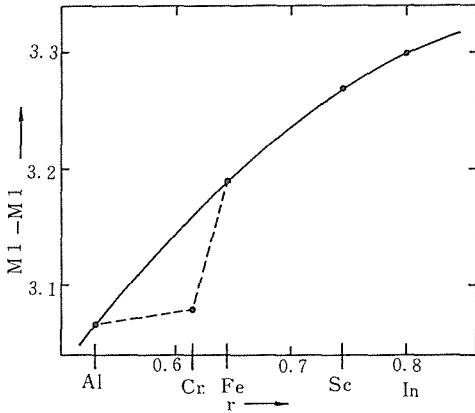


図4.13 Naキ石におけるM(3+)–M(3+)距離

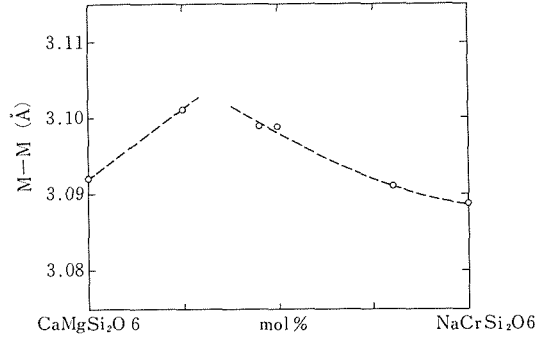


図4.14 NaCrSi₂O₆–CaMgSi₂O₆系キ石におけるM–M距離

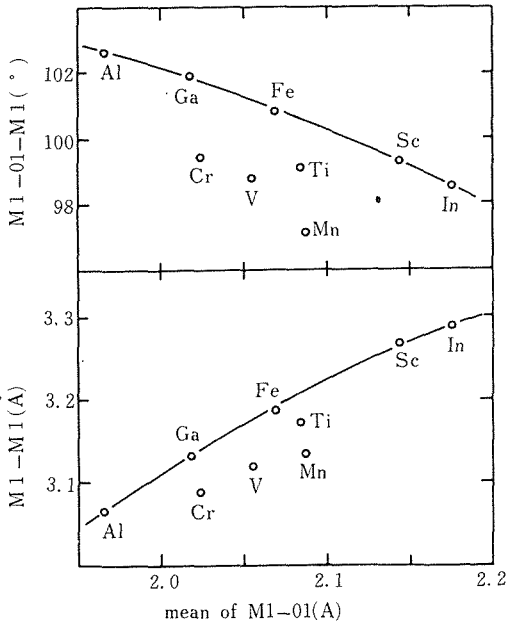


図4.15 Naキ石におけるM–M距離およびM–O–M角

が示すように、自由度の高い{結合様式を持つ}化合物である。こうしたことを考え合わせると、Crを含むキ石系において認められる不混和現象は、Crイオンの結晶化学的性質を、強く反映しているとおもわれる。

従来、Crキ石では球状イオンの場合に比べて、M–M距離が短くなっているとの指摘があった(図4.13)⁶⁾。また、NaCrSi₂O₆–CaMgSi₂O₆系キ石固溶体のM–M距離は、不混和域部分で最大になる傾向があった(図4.14)⁷⁾。このため金属–金属結合や磁氣的相互作用がCr–Cr間に働いて、Cr

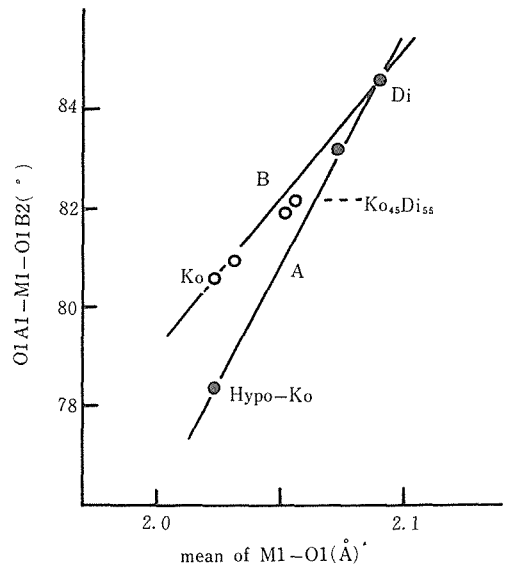


図4.16 NaCrSi₂O₆–CaMgSi₂O₆系キ石におけるM1–O1平均距離とO1–M1–O1角の関係

濃度の高い相(NaCrSi₂O₆固溶体)とCr濃度の低い相(CaMgSi₂O₆固溶体)とが共存し、不混和現象が起こるのではないかと、仮説がたてられていた。けれども金属–金属結合や磁氣的な力が働いているという証拠は見つからなかった⁸⁾。

そこでCrイオンの他にTi, V, Mnなどの非球状イオンの置換体について検討したところ、こうした非球状イオンでは、いずれの場合もM–O–M角が90度に近づいており、その結果M–M距離が短くなっているとの仮説がたてられた(図4.15)⁹⁾。またM–O–M角が90度に近づくのは、

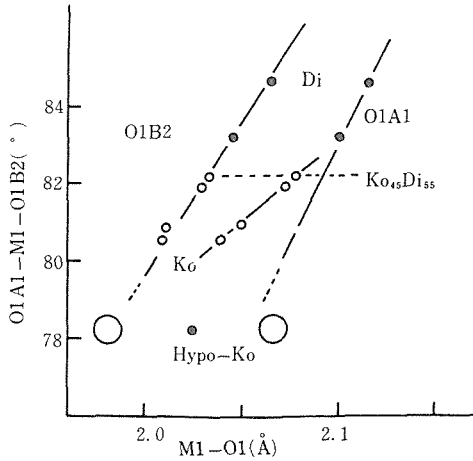


図4.17 NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系キ石におけるM1-O1距離とO1-M1-O1角の関係

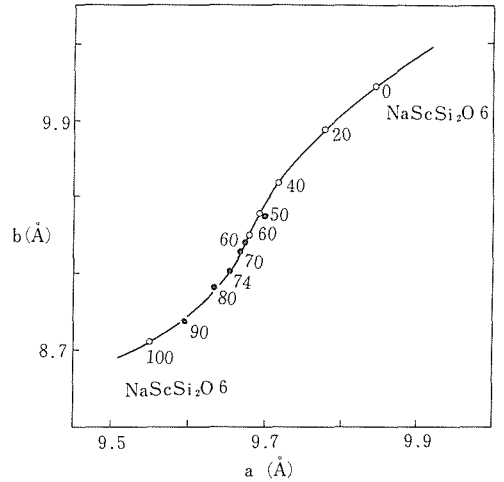


図4.19 NaCrSi₂O₆-NaScSi₂O₆系キ石のa軸とb軸の関係 (白丸は1気圧で安定, 黒丸は高压下でのみ安定)

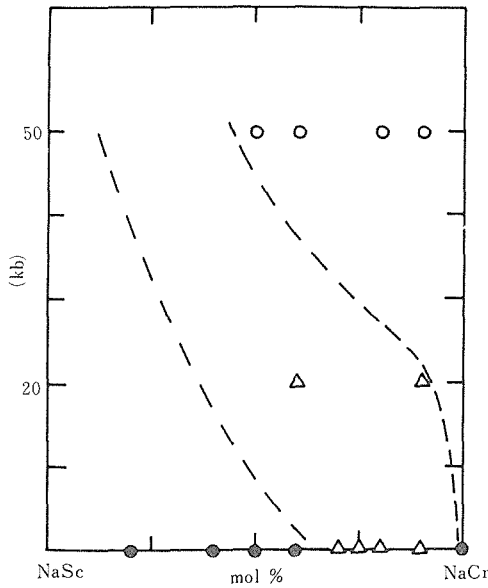


図4.18 NaCrSi₂O₆-NaScSi₂O₆系キ石の安定域の圧力依存性

非球状イオンのd電子とO1酸素との間に、反発力が働くためと考えられた。

4.2.2.3 (Na, Ca) (Cr, Mg) Si₂O₆キ石固溶体の構造

純相において認められた3d電子—O1酸素間の反発作用は、固溶体相において、いかに働いているだろうか。

(Na, Ca) (Cr, Mg) Si₂O₆キ石固溶体におけるM1—O1平均距離とO1—M1—O1角の関係は、図4.16¹⁰⁾にみられるように、不混和域の左と右とで

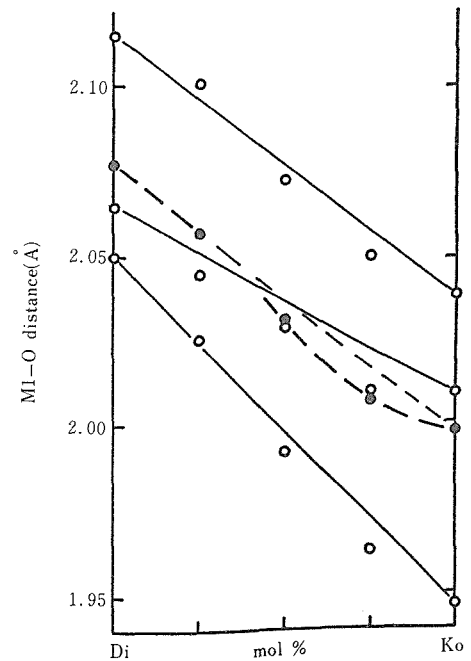


図4.20 NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆系キ石における金属—酸素間距離 (黒丸は平均値, 白丸は個々の値)

違った傾向を示す。図中のHypo-Koは、Cr(3+)が球状イオンとして振舞い、3d—O1反発作用が無い場合の関係を示している。黒丸はCr濃度の低いところ (図4.12で不混和域の左側に当たるキ石固溶体) を示す。Hypo-Koを含めて、これらは直線A

で結ばれる。このグループにおいては、3d電子—01酸素間の反発作用はないと思われる。

他方、白丸はCr濃度の高いところ(図4.12で不混和域の右側に当たるキ石固溶体)を示している。これらにおいては3d電子—01酸素の間に反発効果があり、01—M1—01角が広がっている(なお01—M1—01角とM1—01—M1角は補角の関係にある)。

個々のM1—01距離の変化についてみると、図4.17¹⁰⁾に示すように、M1—01A1距離が不混和域の左と右とで不連続な変化を示している。CrやMgがはいる6配位席は、4つの01酸素と2つの02酸素により囲まれており、01A1酸素はそのうち最も遠くにある酸素である。図4.17に見られる変化は、NaCrSi₂O₆キ石固溶体においては、01—M1—01角やM1—01—M1角が90度に近づくと共に、M1—01A1距離が短くなっていること、すなわち6配位席が正8面体に、より近づいていることを示している。

4.2.2.4 Na(Cr, Sc)Si₂O₆キ石固溶体の安定性

Cr(3+)イオンは3ケのd電子を持ち、6配位席においては、それらは非結合性軌道を占める。このためCr(3+)イオンが歪みの少ない6配位席をとり易いことは、その電子構造から容易に推察がつく。しかし、すでに見てきたように、Cr濃度がうすい場合には、丸いイオンのようにふるまって、固溶することも可能である。

3d電子と01酸素との間の反発効果が、Cr(3+)イオンをして歪んだ6配位席を占めさせないのなら、大きな6配位席を持つ化合物においては、多量のCr(3+)が丸いイオンとして固溶するであろう。このような仮説のもとに、NaCrSi₂O₆—NaScSi₂O₆系キ石固溶体の安定性を調べた。

図4.18¹¹⁾は得られた結果である。1気圧のもとでは、NaCrSi₂O₆キ石にたいし、Scはほとんど固溶せず、50kbでは60%は固溶する。反対に、NaScSi₂O₆キ石にたいしては、1気圧でおよそCrが60%固溶し、圧力が高くなると固溶量は減少する。1気圧および50kbで得られたキ石のa—b軸の関係を図4.19に示す。白丸が1気圧で、黒丸が50kbで合成されたものである。

Scはイオン半径が0.745Åと大きく、Sc—O距離が長い。このためCrが丸いイオンとして置換し易く、1気圧で60%も入るものと思われる。

NaScSi₂O₆キ石におけるSc—Oの平均距離は2.102Å、NaCrSi₂O₆キ石におけるCr—Oの平均距離は1.998Åである。もし固溶体において(Cr, Sc)—O平均距離がこれらの相加平均であるとするなら、Na(So_{0.4}Cr_{0.6})Si₂O₆キ石における(Cr, Sc)—O平均距離は、およそ2.04Åである。Cr(3+)の3d電子と01酸素の間の反発作用は、Cr—O距離がこの位に近づくると生じるもようである。

ちなみに、CaMgSi₂O₆—NaCrSi₂O₆系キ石固溶体における(Mg, Cr)—O距離は図4.20⁷⁾の様な変化を示す。この系では(Mg, Cr)—O距離が2.06Åぐらいに近づくると、Cr(3+)は球状イオンとしては固溶出来なくなる。Caキ石では6配位席を形成する酸素の平均電荷が-2.26で、Naキ石における-2.04より、強い結晶場効果を持つ¹²⁾。このため、0.02Å程長い距離でも3d—01反発効果が生じ、丸いイオンとしてのCrの固溶を抑えているのだろう。(この説明は非球対称イオンが大きなイオンを置換する場合には説得力がある。けれどもNaAlSi₂O₆—NaCrSi₂O₆系キ石固溶体など、非球対称イオンが小さなイオンを置換する場合には成立しない¹³⁾。)

4.2.2.5 3d電子—01酸素反発効果との関連からみた興味ある物質

NaCrSi₂O₆キ石がMgやScなど球状イオンを6配位席に固溶させるのに、なぜ高压が必要なのかは明かでない。この点について論議するには、6

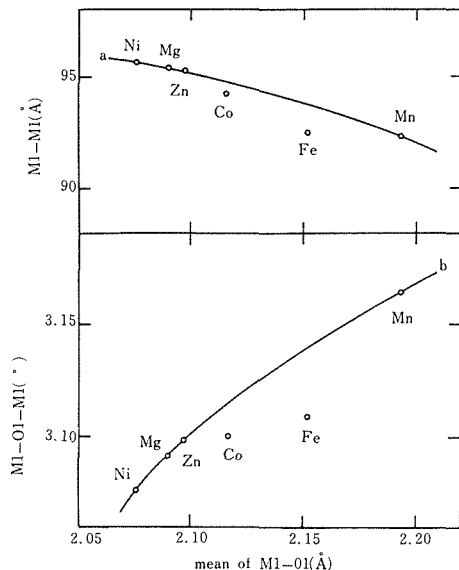


図4.21 Caキ石におけるM(2+)-M(2+) 距離

表4.4 斜方キ石における席選択

No.	Chemical Composition					Site occupancy					Ref.							
						M2 site		M1 site										
1	Mn	0.90	Mg	1.10	Si 2 0 6	Mn	0.782	Mg	0.218	Mn	0.118	Mg	0.882	(a)				
2	Fe	0.79	Mg	1.21	Si 2 0 6	Fe	0.604	Mg	0.396	Fe	0.190	Mg	0.810	(a)				
3	Zn	0.45	Mg	1.55	Si 2 0 6	Zn	0.383	Mg	0.617	Zn	0.067	Mg	0.933	(a)				
4	Co	0.74	Mg	1.26	Si 2 0 6	Co	0.475	Mg	0.525	Co	0.265	Mg	0.735	(a)				
5	Ni	0.38	Mg	1.62	Si 2 0 6	Ni	0.169	Mg	0.831	Ni	0.211	Mg	0.789	(a)				
6	Zn	1.0	Mg	1.0	Si 2 0 6	Zn	0.64	Mg	0.36	Zn	0.36	Mg	0.64	(b)				
7	Co	1/3	Ni	1/3	Zn 1/3 Si 0 3	Co	0.39	Zn	0.46	Ni	0.14	Co	0.27	Zn	0.20	Ni	0.53	(c)

References: (a) Ghose, et al., 1974; (b) Morimoto, et al., 1975; (c) Tsukimura, et al., 1986.

No.	A/B	$r_A (\text{Å})/r_B (\text{Å}) = (\text{ratio})$	$K_D = \left\{ \frac{(A/B)M_2}{(A/B)M_1} \right\}$	$\ln K_D$	synthetic condition (Kbar) (°C)	
1	Mn/Mg	0.830/0.720 (1.153)	26.812	3.289	20	1150
2	Fe/Mg	0.780/0.720 (1.083)	6.502	1.872	20	1150
3	Zn/Mg	0.750/0.720 (1.042)	8.644	2.157	20	1150
4	Co/Mg	0.745/0.720 (1.034)	2.509	0.920	20	1150
5	Mg/Ni	0.720/0.690 (1.043)	1.315	0.274	20	1150
6	Zn/Mg	0.750/0.720 (1.042)	3.160	1.151	70	1400
7	Zn/Co	0.750/0.745 (1.007)	1.592	0.465	60	1300
7	Zn/Ni	0.750/0.690 (1.087)	8.707	2.164	60	1300
7	Co/Ni	0.745/0.690 (1.080)	5.468	1.699	60	1300

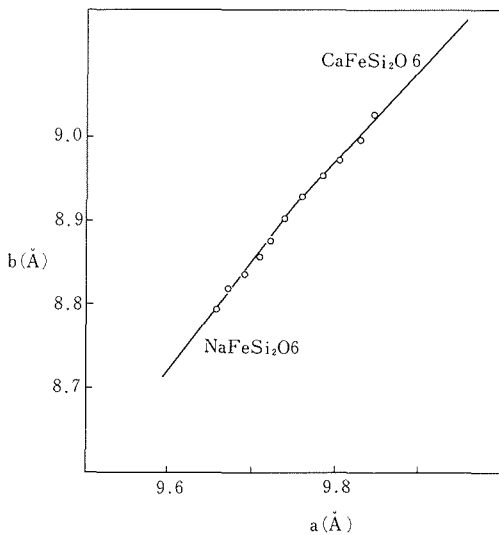


図4.22 NaFeSi₂O₆-CaFeSi₂O₆系キ石における a 軸と b 軸の関係

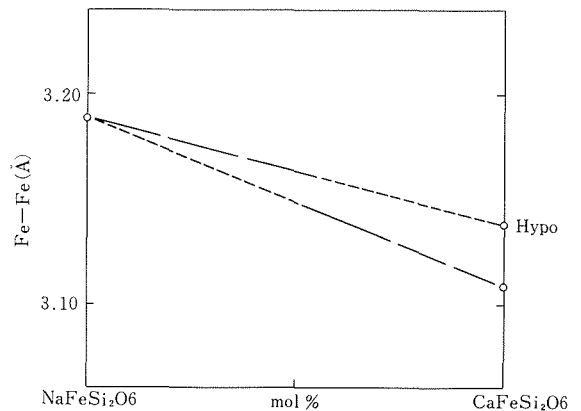


図4.23 NaFeSi₂O₆-CaFeSi₂O₆系キ石における Fe-Fe 距離 (HypoはFe(2+)が丸いと仮定したときの値)

配位席における陽イオンの短距離規則度に関する情報や、高圧下での構造を知る必要がある。ともあれ、非球状イオンと球状イオンとが共存するキ石系においては、不混和域が存在し、圧力条件により不混和域が移動する、ということが経験的にいえるのである。

またCrに富むキ石固溶体が、純相の相加平均ではなく、より正8面体に近い6配位席をとるということは、(1気圧下でも、高圧構造を保存する傾向にあることを意味し、このことは) Crが何らかの秩序配列をとっていることをうかがわせる。

さらに3価のイオンでみられた反発効果は2価の非球状イオンの場合にも認められる(図4.21)¹⁴⁾。

これらのことを考え合わせると、(Mn³⁺, Mn²⁺), (Fe³⁺, Fe²⁺), (Ni³⁺, Ni²⁺)などを6配位席に含有する(Na, Ca)キ石では、電荷移動と不混和現象との絡み合いによって、特異な伝導現象や磁氣的性質が期待される。{ただしキ石におけるM—M距離は3.1—3.3Å程度で、Ti₂O₃やV₂O₃などのコランダム型電気伝導性酸化物におけるM—M距離(2.6—2.8Å)に比べると、その距離は長い¹⁵⁾。}

なお、(Fe³⁺, Fe²⁺)系は連続固溶体を形成するとされている(図4.22)¹⁵⁾が、Fe²⁺が球状イオンとして振舞う場合と非球状イオンとして振舞う場合とでは、(Na, Ca)FeSi₂O₆キ石固溶体のFe—Fe距離は、図4.23に示すように2系列に分かれ

るはずである。従って固溶体のFe—Fe距離は、いずれかの部分において、不連続な変化をひき起こすはずで、そこではFe—Fe距離ばかりでなく、他の性質にも変化が生じるであろう。

4.2.3 珪酸塩固溶体における遷移金属の席選択率

4.2.3.1 斜方キ石における陽イオンの分布

斜方キ石には、よく似た6配位席が2種類ある。複数の陽イオンを含む斜方キ石を高圧高温で合成し、単結晶構造精密化により、陽イオンが2つの席にどのように分布するかを検討した。表4.4はその結果で、より大きな6配位席(M2サイト)により大きなイオンが、より小さな6配位席(M1サイト)にはより小さなイオンが、分布する傾向がある。イオン半径比に対して分配係数(1nKD)をプロットすると、図4.24が得られる¹⁶⁾。

席選択率は一般に、圧力、温度、化学組成などによって影響を受けるが、斜方キ石における席選択率は、イオン半径比によって定まっているようである。ただし20kb, 1150°Cで合成した(Mg, Ni)キ石と(Zn, Mg)キ石の場合は、実線で示した相関性から著しくずれる。これらのずれは以下に述べるように、NiやZnの電子状態が圧力によって変化し、有効イオン半径を違えているために生じて

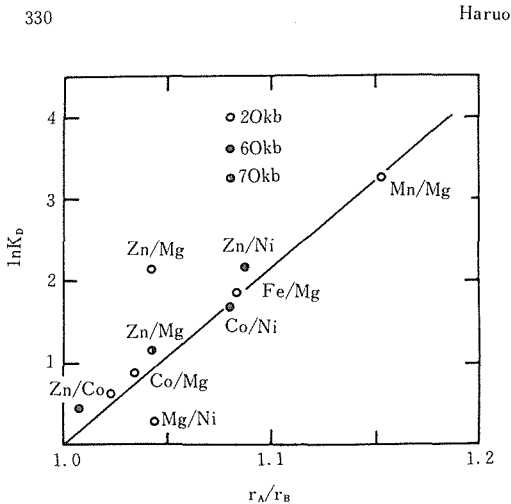


図4.24 斜方キ石における席選択

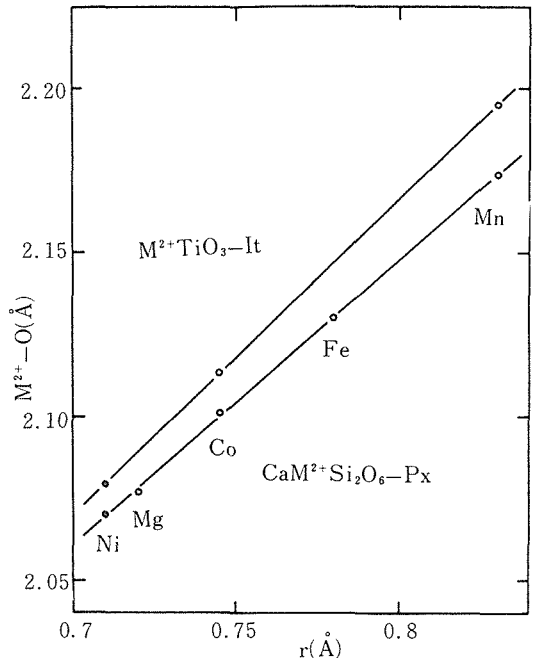


図4.25 Caキ石およびイルメナイトにおける金属—酸素間距離

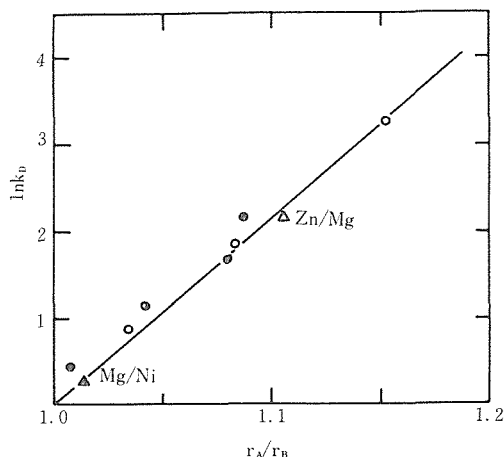


図4.26 斜方キ石における席選択

いる。

6配位を占めるNi²⁺は強い結晶場ではd電子がt_{2g}状態に6ヶ、e_g状態に2ヶ分布し、小さなイオン半径(0.690Å)をとる。けれども弱い結晶場ではt_{2g}状態にあった電子が(電子間の反発により)一部e_g状態に移る。このため有効イオン半径は大きくなる。CaMSi₂O₆キ石やMTiO₃イルメナイトなどにおけるM—O距離(図4.25)は、これらの化合物中でNi²⁺の有効イオン半径が0.710Åであることを示している。

20kb, 1150°CでのNi²⁺の有効イオン半径としてこの値を用い、Mg/Niキ石の分配係数をプロットしなおすと図4.26の黒三角印が得られる。Znについても同様な電子状態の変化が生じているもようで、60—70kbでは有効イオン半径が0.750Åであるが、低圧では異常に大きな値となる。

MSiO₃単斜キ石におけるcell volume(図4.27; $V = 365.66r\{M(2+)\} + 152.67A^3$ は、Zn(2+)の有効イオン半径が、低圧で0.796Åであることを示している。20kb, 1150°CでのZn²⁺の有効イオン半径としてこの値を用い、Zn/Mgキ石の分配係数をプロットしなおすと、図4.26の黒三角印が得られる。図4.26は斜方キ石における席選択がイオン半径比によって定まっていること、さらにNiやZnの有効イオン半径が、電子状態の変化によって20—60kbの間で変化することを示している。

このことは、CaNiSi₂O₆キ石(NiSiO₃キ石は純相が得られない)やZnSiO₃キ石が、この圧力領域で相転移を起こすことを示唆している。この仮定

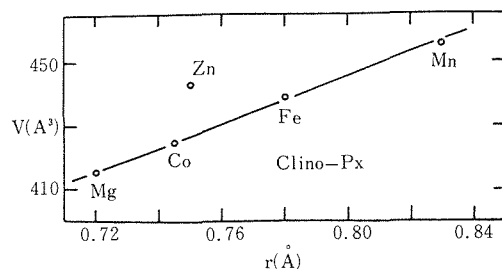


図4.27 MSiO₃単斜キ石におけるcell volume

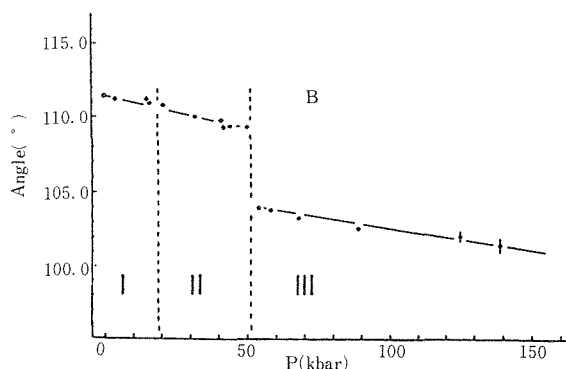


図4.28 ZnSiO₃キ石の高圧相転移

のもとに進められた、ZnSiO₃の高圧下での相転移に関する研究(図4.28)は、Znが有効イオン半径0.796Åおよび0.750Åの2種類の電子状態の他に、第三の状態をとることを示している¹⁷⁾。図4.28の第3相のunit cell volume(V)の圧力依存性は $V = -0.264P(\text{kb}) + 414.63A^3$ であり、1気圧では414.63A³となる。この値を図4.27にあてはめると、第3の状態の有効イオン半径はおよそ0.72Åとなる。

なお、60—70kbで合成したキ石中のNiやZnは、高圧下の電子状態を必ずしも保存しているわけではない。拡散障壁のため、分配係数は高圧下の状態を保存し易く、その結果、高圧下のイオン半径が導かれるのである。一般に有効イオン半径は結合距離や格子定数などから求められる。けれども、それらの値は測定条件下の値であって、必ずしも合成条件下の値ではない。このてんで席選択率は、拡散障壁ゆえに、合成条件下の値を求めやすい。

4.2.3.2 Ca—キ石における陽イオンの分布

斜方キ石における結晶内交換平衡は2つの6配位席間でおこなわれた。これに対しCaキ石(単斜キ石)における結晶内交換平衡は6配位席と4配

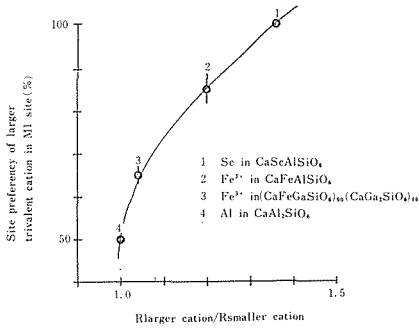


図4.29 Caキ石における席選択

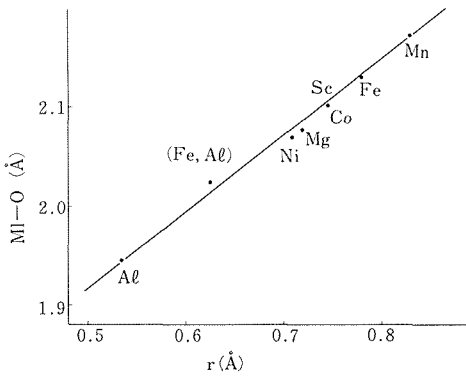


図4.31 Caキ石における金属{M(2+),M(3+)}-酸素間距離

位席の間で起こる。

一般にCaキ石の化学組成はCaM²⁺Si₂O₆で示され、Caは8配位席、M²⁺(Mgなど2価イオン)は6配位席、Siは4配位席を占め、それらに交換平衡は成立しない。しかし(Mg, Si)を(M³⁺, M³⁺:M³⁺)で置換すると、6配位席-4配位席間で交換平衡が成立する。図4.29は3価イオンのイオン半径比に対しプロットした6配位席の選択率(%)である。イオン半径比が大きいほど、6配位席の占有率が高まる。

Caキ石の6配位席および4配位席の金属-酸素間距離は、ほぼイオン半径の和に等しい(図4.30および図4.31)¹⁹⁾。またメスバウワー・スペクトルによりもとめたアイソマー・シフトは、6配位席で0.36mm/s、4配位席で0.33mm/sほどである。これらのことはCaキ石における6配位席の結合、4配位席の結合がイオン性に富んでいることを示している。

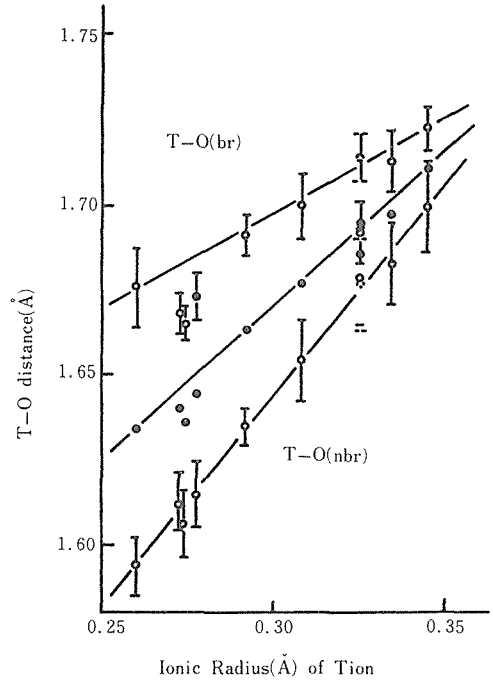


図4.30 Caキ石における金属(Si,Al,Fe)-酸素間距離

席選択率がイオン半径によって支配されることと、結合の性質がイオン的事実であることは、調和している。

4.2.3.3 メリライトにおける陽イオンの分布

斜方キ石およびCa-キ石における席選択率はイオン半径比によって定まる。これは金属イオンと酸素イオンとの結合が、これらの化合物中でイオン性を強く帯びているためである。共有結合性の高い化合物においては、席選択率はイオン半径だけでなく、電気陰性度によっても支配されるであろう。

メリライトはよく似た4配位席を2種類持っている。しかもそれぞれの席の金属-酸素間距離はイオン半径の和にくらべて短い。X₂YSi₂O₇型メリライト(のT1サイト)におけるY-O距離を表4.5¹⁹⁾に示す。{r+1.38(Å)}はイオン半径の和であり、Y-O(A)は実測値である。実測値がイオン半径の和より短くなっている。T2サイトにおけるSi-O距離も、表4.6¹⁹⁾に示すように、イオン半径の和{0.26+1.38=1.64Å}に比べ短くなっている。

T1サイトおよびT2サイトの一部をFe³⁺イオンで置換し、メスバウワー・スペクトルによりアイソマー・シフト(I.S.)を求めると、他のイオン

表4.5 メリライトにおけるY-O距離

	z	r (Å) *	(z-x**)/r ³	r+1.38 (Å) ***	Y-O (Å)
Mg	12	0.57	54	1.95	1.915(2)
Mg	—	—	—	—	1.942(4)
Mn	25	0.66	80	2.04	2.011(7)
Be	4	0.27	102	1.65	1.654(1)
Al	13	0.39	169	1.77	1.762(3)
Zn	30	0.60	130	1.98	1.937(4)
Co	27	0.58	128	1.96	1.926(5)

*Shannon(1976)**2 or 3***ionic radius of oxygen in tetrahedral site

表4.6 メリライトにおけるSi-O距離

	(Å)	x*	Reference
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	1.619	1.2	Kimata and Ii(1981)
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇	1.617	1.2	Kimata(1983b)
Sr ₂ MnSi ₂ O ₇	1.618	1.4**	Kimata(1983c)
Ca ₂ BeSi ₂ O ₇	1.623	1.5	Kimata and Ohashi(1982)
CaNaAlSi ₂ O ₇	1.622	1.5	Louisnathan(1970)
Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇	1.6175	1.6	Louisnathan(1969)
Ca ₂ CoSi ₂ O ₇	1.608	1.8	Kimata(1983a)

*Pauling(1960)**Gordy and Thomas(1956)

結晶におけるI.S.に比べ、小さい値が得られる(図4.32)²⁰⁾。原子間距離が短いこと、そして小さなI.S.をもつことは、T1サイトもT2サイトも共に共有性を強く帯びていることをうかがわせる。

Ca₂M²⁺Si₂O₇型メリライトにおいては、M²⁺イオンはT1サイトを、Si⁴⁺イオンはT2サイトを占める。すなわち2つの4配位席の間で結晶内交換平衡は成立しない(もしM(2+)とSiの置換がおこると、酸素の電荷に異常をきたすためと思われる)。けれども(M²⁺, Si)を(M³⁺, M³⁺)で置換したCa₂M³⁺Si₂O₇型メリライトにおいては、結晶内交換平衡が成立する可能性がある。そこで(Al, Fe)あるいは(Fe, Ga)といった2種類の3価イオンの共存するメリライトを合成し、メスバウアー・スペクトルにより3価のイオンの分布を調べた。

その結果、表4.7—4.8²⁰⁾に示すように(イオン半径効果と電気陰性度効果が打ち消しあって)見かけ上無秩序に分布するように見える場合もある

が、小さいT2サイトに電気陰性度の高いイオン{Ga(x=1.9)やFe(x=1.8)}が、大きいT1サイトに電気陰性度の低いイオン{Fe(x=1.8)やAl(x=1.5)}が、濃集する傾向が認められた。

4.2.3.4 オリビンにおける陽イオンの分布

メリライトの4配位席を置換できるM³⁺イオンは種類が限られている。そのためイオン半径効果と電気陰性度効果とが、どの様に混ざりあっているのか、十分には検討できない。これに対し、オリビンはMg, Mn, Fe, Co, Ni, Znなどの2価イオンが2種類の6配位席を置換する(Caでは大きすぎて秩序型(モンチセライト構造)になる)。どちらのサイトにおいても金属イオンと酸素イオンの距離はイオン半径の和に近い(表4.9)が、理論値と実測値との差は、金属イオンの電気陰性度の増加と共に、小さくなる。これは金属イオンと酸素イオンとの結合が(メリライトほどではないが)共有性を帯びていることを示唆する。

表4.7 メリライトにおけるFe(3+)の席選択 (AREA)

No. ^b	Fe ³⁺ (T1)				Fe ³⁺ (T2)				X ²
	IS	QS	FWHH	AREA	IS	QS	FWHH	AREA	
1	0.100(3)	1.202(6)	0.41(1)	100					1.36
2	0.095(3)	1.161(5)	0.36(1)	50(1)	0.078(2)	1.825(4)	0.29(1)	50(1)	1.31
3	0.107(4)	1.256(7)	0.33(1)	47(1)	0.096(2)	1.930(5)	0.28(1)	53(1)	1.10
4	0.154(3)	1.086(6)	0.37(2)	43(2)	0.125(4)	1.888(6)	0.30(1)	57(2)	1.30
5	0.184(3)	1.322(7)	0.38(2)	52(2)	0.145(4)	1.780(7)	0.29(1)	48(2)	1.33

^aIS: referred to a metallic iron absorber(mm/s); QS:(mm/s); FWHH: full width at half height(mm/s); AREA: area ratio (%); X²: per degree of freedom; Standard deviations in parentheses

^b1: AK₅₂SFM₄₇FGeh₁; 2: Ak₅₀FAGeh₄₈Geh₂; 3: AK₆₉FAGeh₂₉Geh₂; 4: Geh₅₀FAGeh₅₀; 5: SrGeh₅₀SrFAGeh₅₀(mol%)

[NaCa] ^{viii} [AlSi ₂] ^{iv} O ₇	Sodamelilite	SMel
[NaCa] ^{viii} [Fe ³⁺ Si ₂] ^{iv} O ₇	Sodaferriemilite	SFM
[Ca ₂] ^{viii} [MgSi ₂] ^{iv} O ₇	Åkermanite	Ak
[Ca ₂] ^{viii} [Al ₂ Si] ^{iv} O ₇	Gehlenite	Gch
[Ca ₂] ^{viii} [Fe ³⁺ ₂ Si] ^{iv} O ₇	Ferrigehlenite	FGeh
[Ca ₂] ^{viii} [Fe ³⁺ AlSi] ^{iv} O ₇	Ferrialuminumgehlenite	FAGeh
[Sr ₂] ^{viii} [Al ₂ Si] ^{iv} O ₇	Strontiumgehlenite	SrGeh
[Sr ₂] ^{viii} [Fe ³⁺ AlSi] ^{iv} O ₇	Strontiumferri- aluminumgehlenite	SrFaGeh

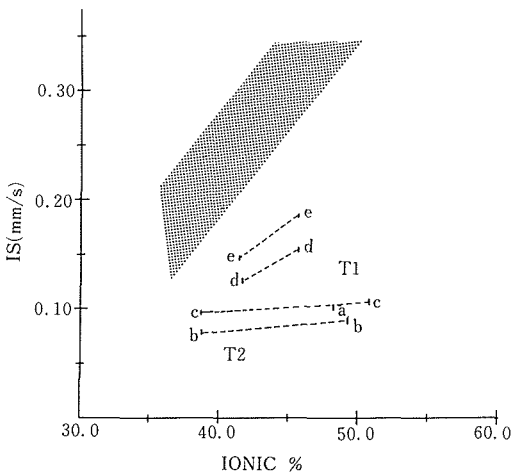


図4.32 各種珪酸塩中の4配位Fe(3+)のアイソマー・シフト {a-dはメリライトにおけるFe(3+)}

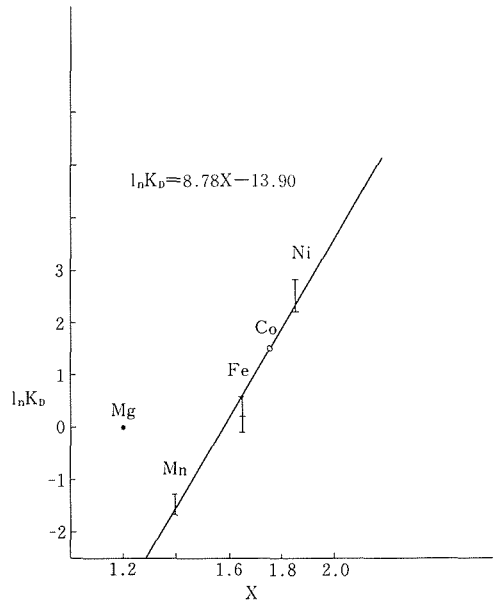


図4.33 オリビンにおける席選択の電気陰性度依存性

表4.8 メリライトにおけるFe(3+)の席選択 (AREA)

Sample No. ^b	Fe ³⁺ (T1)				Fe ³⁺ (T2)				X ²
	IS	QS	FWHH	AREA	IS	QS	FWHH	AREA	
1	0.216(6)	0.866(8)	0.53 (1)	66(2)	0.119(6)	1.841(5)	0.30 (1)	34(2)	1.33
2	0.219(5)	0.895(6)	0.558(8)	68(1)	0.129(5)	1.856(4)	0.309(7)	32(1)	0.96
3	0.151(9)	0.84 (1)	0.52 (2)	50(2)	0.125(5)	1.816(9)	0.35 (2)	50(2)	1.32

^aIS: referred to a metallic iron absorber(mm/s); QS: (mm/s); FWHH: full width at half height(mm/s); AREA: area ratio (%) ; X²: per degree of freedom; Standard deviations in parentheses

^b1: Ak₅₂FGGeh₄₂GGeH₆; 2: Ak₆₂FGGeh₃₆GGeH₂; 3: GGeH₅₀FGGeh₅₀(mol%)

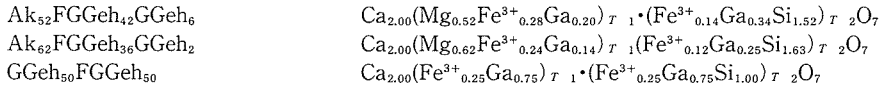


表4.9 オリピンにおける金属-酸素間距離 (Å)

	r(Å)	M-O _{cal.}	M-O _{ob.}	⟨mean⟩	Δ	X
Mg	0.72	2.10	2.094	2.1115	0.0115	1.2
			2.129			
Mn	0.83	2.21	2.206	2.217	0.007	1.4
			2.228			
Fe	0.78	2.16	2.161	2.169	0.009	1.65
			2.177			
Co	0.745	2.125	2.118	2.1285	0.0035	1.75**
			2.139			
Ni	0.71*	2.09	2.080	2.0895	-	1.85**
			2.099			

*Ohashi(1986)¹⁰⁾**Ohashi(1987)²¹⁾

表4.10 Mgオリピンにおける席選択率

	K _D	lnK _D
Mn-Mg	0.192-0.281	-1.46
Fe-Mg	1.0-1.3 (0.9-1.8)	0.24
Co-Mg	4.604	1.53
Ni-Mg	4.8-16.9	2.5

Mgと遷移金属イオンが共存する場合に、2つの6配位席にどのように陽イオンが分布するかを検討した結果を表4.10にしめす。オリピンにおける席選択率は温度、圧力、化学組成などに敏感に依存する。そのため表4.10に示すように、K_Dはイオンごとにかかりの広がりを持つ。イオンの性質と席選択率との関係を調べるには、これらの複雑さを避けるために、本来は、温度、圧力、化学組成(陽イオン比)などの条件をそろえてデータをとるべきである。

とりあえず、K_Dの平均値をもとにlnK_Dをもとめると、それらは図4.33に示すように遷移金属イオンの電気陰性度と直線的な関係(lnK_D=8.785x-13.903)をなす。またlnK_Dとイオン半径との関係も図4.34に示すように直線的関係(lnK_D=-33.412r+26.305)をなす。

ここで注意すべきは、(Mg, Mg)の組合せの場合、上式のいずれれもが成立しないことである。すなわち(Mg, Mg)の場合にはlnK_D=0で、図4.33と図4.34とでは、黒丸印で示すように、逆方向に

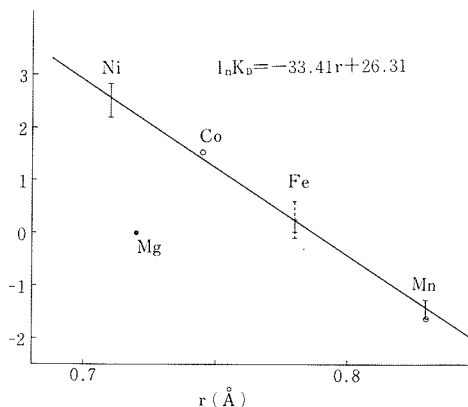


図4.34 オリピンにおける席選択のイオン半径依存性

ずれている。そこで上式が (Mg, Mg) の場合も含めて成立すると仮定すると, (Mgの r と x は, それぞれ $r = 0.72 \text{ \AA}$, $x = 1.2$ であるので) Mgオリビンにおける $\ln K_D$ は, 電気陰性度に 1 の重さ, イオン半径に 1.5 の重さで依存する ($\ln K_D = \ln K_D(x) + 1.5 \ln K_D(r)$)。すなわち, $\ln K_D = 1/2.5(8.785x - 50.118r + 25.555)$ となる。

以上はMgと他のイオンの組合せにおける席選択率について導かれたものだが, 遷移金属間の席選択率を論じるには, さらに一般的な記述が必要である。そのためには遷移金属間の席選択に関するデータの蓄積が望まれる。

4.2.3.5 席選択率からみた珪酸塩の性質

席選択率は合成条件下におけるイオンの性質を調べるのに有効な方法である。拡散障壁があるため, たとえ電子構造の変化が合成後におこっても, それ以前の情報を得ることが可能だからである。また席選択率は, それがいかなる因子によって定まっているかによって, 珪酸塩の性質についても論じることが出来る。

キ石は単鎖構造をなし (SiO_4 が重合し) ているので, イオン性と共有性とは混ざりあっていると思われたが, 席選択率からみると, 金属と酸素の結合はイオン性が高いことが明らかになった。一方, メリライトは dimer, オリビンは monomer で, SiO_4 が 2 つ, あるいは, 1 つと重合度が低いにもかかわらず, 共有性が高いことが判明した。

席選択率は技術的に簡単な方法でもとまるが, イオン性共有性の割合についても (オリビンの場合のように) 定量的に論じることが可能な場合がある。

参考文献

- 1) P.M. Bell and J. Kalb, Carnegie Inst. Washington, Year Book, **97**, (19)
- 2) P.M. Bell and B.T.C. Davis, Amer. J. Sci., **267A**, 17. (1969)
- 3) K. Yagi, Am. Mineral., **51**, 976 (1966)
R.M. Cassie, Carnegie Inst. Washington, Year Book, **69**, 170 (1971)
- 4) K. Ikeda and K. Yagi, Contr. Min. Petr., **36**, 63 (1972)
- 5) H.S. Yoder, Jr., and G. Kullerud, Carnegie Inst. Washington, Year Book, **155** (19)
K. Ikeda and H. Ohashi, J. Min. Petr. and Econ.

- Geol., **69**, 103 (1974)
- J.J. Vredevoogd and W.C. Forbes, Contr. Min. Petr., **52**, 147 (1975)
- 6) F.C. Hawthorne and H.D. Grundy, Acta Cryst., **B29**, 2615 (1973)
- 7) H. Ohashi and T. Fujita, J. Min. Petr. and Econ. Geol., **74**, 16. (1979)
- 8) 無機材質研究所研究報告書 第36号 40p.
- 9) H. Ohashi, T. Osawa and K. Tsukimura, Acta Cryst., **C43**, 605 (1987)
- 10) H. Ohashi and T. Fujita, J. Min. Petr. and Econ. Geol., **82**, 211 (1987)
- 11) H. Ohashi and T. Osawa, J. Min. Petr. and Econ. Geol., **82**, 100 (1987)
- 12) W.H. Baur, Am. Min., **56**, 1573 (1971)
- 13) H. Ohashi, J. Min. Petr. Econ. Geol., **82**, 311 (1987)
- 14) H. Ohashi, J. Min. Petr. Econ. Geol., **83**, 440 (1988)
- 15) J. Nolan, Min. Mag., **37**, 216 (1969)
- 16) H. Ohashi, J. Min. Petr. Econ. Geol., **84**, 329 (1989)
- 17) Y. Kudoh, H. Takeda and H. Ohashi, Min. J. **14**, 383 (1989)
- 18) H. Ohashi, T. Fujita and N. Ii, J. Min. Petr. Econ. Geol., **74**, 280 (1979)
- 19) H. Ohashi, J. Min. Petr. Econ. Geol., **79**, 235 (1984)
- 20) M. Akasaka and H. Ohashi, Phys. Chem. Min., **12**, 13 (1985)
M. Akasaka, H. Ohashi and I. Shinno, Phys. Chem. Min., **13**, 152 (1986)
- 21) H. Ohashi, Thermochimica Acta, **111**, 185 (1987)

4.3 希土類含有結晶の構造解析

4.3.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造

4.3.1.1 緒言

銅を含むペロブスカイト型酸化物が高い転移温度, T_c を持つ超伝導物質として近年注目を集めている^{1,2)}。 T_c が 90K 付近をもつ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の結晶構造は酸素欠陥型構造であることが知られている³⁻⁵⁾。この物質は Y と Ba が秩序配列しており, 秩序配列している方向に理想的ペロブスカイトの 3 倍の周期構造を持っている。この秩序配列により,

表4-11 XMAによる化学組成と T_c

Sample	Composition(at.%)				$T_c(K)$
	Y	Ba	Cu	Al	
O	17.1	33.3	47.4	2.2	90
ψ Q	16.4	31.6	49.1	2.9	60
Q	15.8	32.1	48.3	3.8	

表4-12 結晶学的データ

Sample	O	ψ Q	Q
System	Orthorhombic	Orthorhombic	Tetragonal
Space group	Pmmm	Pmmm	P4/mmm
a(A)	3.839(1)	3.870(2)	3.875(1)
b(A)	3.888(2)	3.870(2)	—
c(A)	11.692(3)	11.710(3)	11.727(2)
Z	1	1	1
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	281	281	281

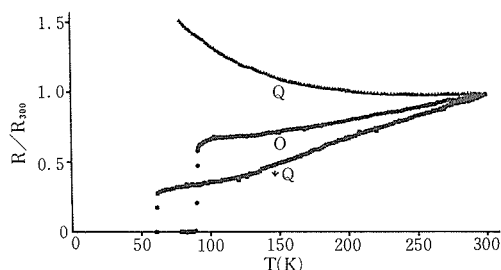


図4.35 電気抵抗の温度変化

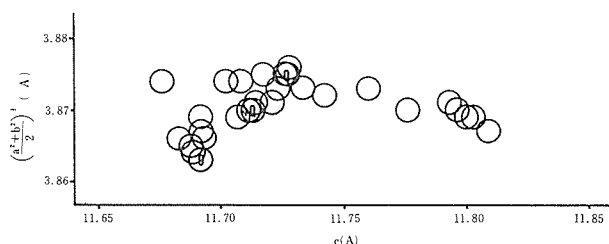


図4.36 単結晶X線解析法による格子定数

Cuは結晶学的に異なる2つの配位席に存在する。1つは、一対のBa層の間にあるCu(1)席, 他の一つはYとBa層の間にあるCu(2)席である。従って, 2つのCu配位席は異なる酸素配置を持っている。電気伝導におけるCuの役割を探るために, Cu配位席の一部をAlおよび他の原子に置き換えた単結晶について結晶化学的考察を行った。ここではAlに置き換えた $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶における電気抵抗の温度変化および結晶構造について述べる。

4.3.1.2 実 験

$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$ 単結晶は Y_2O_3 , BaCO_3 , CuOと Al_2O_3 粉末をアルミナるつぼ中で 1400°C 2時間溶融し作成した。冷却方法は大気圧の酸素中において 10°C/hr で 500°C まで徐冷し, 500°C で24時間保持後炉中で放冷した⁶⁾。得られた結晶中より, $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-y}\text{Al}_y\text{O}_{7-\delta}$ である黒色板状結晶を選び出した。結晶の大きさは $400 \times 400 \times 20 \mu\text{m}^3$ 程度である。約20個の結晶について位相差顕微鏡下で単結晶であること確かめた後, c面上にファン・デル・ポー配置に銀電極を付け電気抵抗値の温度変化を測定した。測定後単結晶の一部を切り出し, 室温における空間群および格子定数をCuK α 線を用いた振動写真およびワイセンベルグ写真により

決定した。さらに精密な格子定数をグラフアイトで単色化したMoK α 線を用いた単結晶回析計により求めた。

各単結晶の電気抵抗測定の結果は3種類の型に分類できた。300Kの電気抵抗値で規格化した3種類の値を図4.35に示す。それらはOで示すTcが90K付近, ψ Qで示すTcが60K付近, Qで示す半導体的抵抗変化を示すグループである。300Kにおける抵抗値はそれぞれ約2, 30, 40 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$ である。図4.36に各単結晶の格子定数 $((a^2+b^2)/2)^{1/2}$ とcの関係を示す。電気抵抗値に対応して, Oは斜方晶系, ψ Qはaとbがほぼ等しい斜方晶系, Qは正方晶系グループに分類できた。3種のグループの代表的単結晶O, ψ Q, QについてXMAにより組成分析を行った。分析結果をTcと共に表4.11に示す。Y:Ba:Cuは1:2:3であり, Alの含有量が各グループにより異なっている。

結晶構造を決めるため上記3種類の単結晶O, ψ Q, Qについて, 強度データをグラフアイトで単色化したMoK α 線を用いた単結晶回析計により収集した。測定に用いた結晶の大きさはそれぞれ $67 \times 60 \times 20$, $67 \times 57 \times 9$, $60 \times 60 \times 13 \mu\text{m}^3$ である。結晶学的データを表4.12に示す。測定法は ω - 2θ

表4.13 原子パラメータ

		O	ψQ	Q
Y	$x(=y=z)$	1/2	1/2	1/2
	B_{eq}	0.47(3)	0.55(3)	0.47(3)
Ba	$x(=y)$	1/2	1/2	1/2
	z	0.1858(1)	0.1866(1)	0.1895(1)
	B_{eq}	0.87(3)	0.90(2)	0.88(3)
Cu(1)	P	0.78(4)	0.77(2)	0.68(3)
Al	P	0.22	0.23	0.32
	$x(=y=z)$	0	0	0
	B_{eq}	0.66(9)	0.75(7)	1.10(10)
Cu(2)	$x(=y)$	0	0	0
	z	0.3566(2)	0.3572(1)	0.3594(2)
	B_{eq}	0.56(3)	0.62(3)	0.53(3)
O(1)	P	0.79(13)	0.45(6)	0.83(12)
	$x(=z)$	0	0	0
	y	1/2	1/2	1/2
	B_{eq}	0.75(52)	1.25(73)	2.48(81)
O(1)'	P	0	0.46(7)	—
	x		1/2	
	$y(=z)$		0	
	B_{eq}		1.57(79)	
O(2)	$x(=y)$	0	0	0
	z	0.1609(18)	0.1571(9)	0.1547(15)
	B_{eq}	1.24(20)	1.52(16)	2.58(29)
O(3)	x	0	0	0
	y	1/2	1/2	1/2
	z	0.3775(13)	0.3782(7)	0.3782(7)
	B_{eq}	0.73(17)	0.71(13)	0.71(15)
O(3)'	x	1/2	1/2	—
	y	0	0	
	z	0.3775(13)	0.3786(8)	
	B_{eq}	0.59(15)	0.81(13)	
R		0.0491	0.0298	0.0375
N		379	380	234

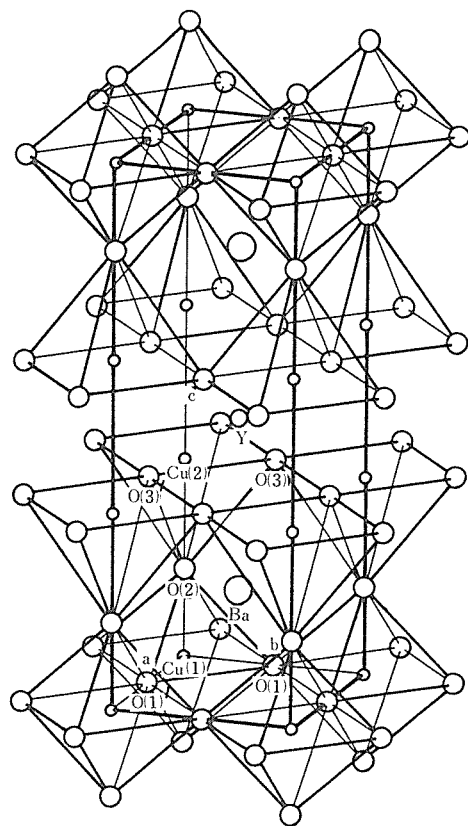


図4.37 結晶構造図

パラメータとして計算を行った。重みはすべての反射について単位重みを用いた。原子散乱因子および異常分散補正はInternational Tables for X-ray Crystallography⁷⁾の値を用いた。最終原子パラメータをR因子、計算に用いた反射数データと共に表4.13に示した。

4.3.1.3 考察

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta = 0$) の基本構造を図4.37に示す。Yは8個の酸素に囲まれており、立方体型配位多面体中にある。Baは12個の酸素に囲まれ、2つの頂点がない立方八面体型配位多面体中にある。Cuは2つの結晶学的に異なる配位席にある。Cu(1)は基本的には酸素8個に囲まれる八面体型配位席に、Cu(2)は5個の酸素に囲まれる四角錐中にある。表4に結合距離を示す。Cu(1)–O(2)が異常に短い。これはCu³⁺は平面四角形を好み、Cu²⁺とCu³⁺をそれぞれ四角錐、平面四角形と置くと化学量論組成となる。表4.13で示される様に、Alは2つの異なるCu配位席のうち、一対のBa層の間

スキャン法を用い、スキャン速度は ω で1°/minで行った。測定領域は $2\theta < 70^\circ$ で、すべての結晶について斜方晶系対称の独立な逆空間について測定した。強度はローレンツ、偏光因子および吸収補正を行った。 $|F| > 3\sigma(|F|)$ の反射データを構造解析に用いた。正方晶系結晶の独立な反射データは補正後の等価な反射の平均値を用いた。構造は酸素欠陥型ペロブスカイト構造であることが知られている³⁻⁵⁾。それらの原子座標と空間群を考慮して初期値として、二次の消費効果を等方的と仮定して最小二乗法により原子パラメータを精密化した。酸素の欠陥量およびAlの原子位置を最小二乗法の

にあるCu(1)配位席に入る。Alは実際にCuと置換し、少なくとも $y < 0.23$ 以下は $YBa_2Cu_{3-y}Al_yO_{7-\delta}$ 化合物となる。Alは電気抵抗の測定において転移温度の急激な降下が認められる。 $y = 0.2$ を越えると金属的性質が半導体的性質に変化する。

参考文献

- 1) Bednorz, J.G. & Muller, K.A. (1986). Z. Phys. **B64**, 189.
- 2) Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.J., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.J., Wang, Y.Q. & Chu, C.W. (1987). Phys. Rev. Lett. **58**, 908.

表4.14 結晶学的データ

	LuFeCoO ₄	LuFe ₂ O ₄
M _r	353.74	350.66
Space group	R $\bar{3}m$	R $\bar{3}m$
a(A)	3.4180(1)	3.4406(1)
c(A)	25.28(1)	25.28(1)
V(A ³)	255.8(1)	259.2(1)
Z	3	3
D _x (Mgm ⁻³)	6.89	6.74
μ (MoK α)(mm ⁻¹)	37.64	36.56
F(000)	468	465

表4.15 実験条件

	LuFeCoO ₄	LuFe ₂ O ₄
Crystal shape & diameter(mm)	Sphere 0.120	Sphere 0.120
No. & θ (°) range for lattice parameters	18 41-46	18 41-46
Transmission factors	0.054-0.132	0.059-0.137
θ_{max} (°)	60	60
Range of h(=k) & l	0-7 0-60	0-7 0-60
No. & variation (%) of standard reflections	3 -0.3	3 -0.6
Measured reflections	555	564
Observed reflections (I>1.5 σ (I))	497	480
R	0.016	0.029
R _w	0.019	0.031
S	1.3	2.0
(Δ/σ) _{max}	0.01	0.01
Min. & max. $\Delta\rho$ (eA ⁻³)	-1.8, 2.8	-8.6, 8.1
Extinction factor (x10 ⁶)	8.3(1)	9.6(1)

- 3) Hazen, R.M., Finger, L.W., Angel, R.J., Prewitt, C.T., Ross, N.L., Mao, H.K., Hadjidakos, C.G., Hor, P.H., Meng, R.L. & Chu, C.W. (1987). Phys. Rev. **B35**, 7238.
- 4) Siegrist, T., Sunshine, S., Murphy, D.W., Cava, R.

表4.16 原子パラメータ

$$x = y = 0, U_{11} = U_{22} = 2U_{12}, U_{13} = U_{23} = 0, B_{eq} = (8\pi^2/3) \sum_j U_{1j} a_j^* a_{1j}$$

		LuFeCoO ₄	LuFe ₂ O ₄
Lu	z	0	0
	U ₁₁	0.0037(1)	0.0041(1)
	U ₃₃	0.0235(1)	0.0432(2)
Fe/Co	B _{eq}	0.81(1)	1.35(1)
	z	0.21485(2)	0.21518(3)
	U ₁₁	0.0072(1)	0.0100(1)
O(1)	U ₃₃	0.0074(1)	0.0090(2)
	B _{eq}	0.57(1)	0.76(1)
	z	0.1284(1)	0.1281(3)
O(2)	U ₁₁	0.012(1)	0.019(1)
	U ₃₃	0.017(1)	0.047(4)
	B _{eq}	1.1(1)	2.3(1)
O(2)	z	0.2923(1)	0.2926(2)
	U ₁₁	0.009(1)	0.013(1)
	U ₃₃	0.008(1)	0.008(1)
B _{eq}	0.7(1)	0.9(1)	

表4.17 結合距離(A)と結合角(°)

	LuFeCoO ₄	LuFe ₂ O ₄
Lu-O(2 ¹)(6x)	2.230(1)	2.237(2)
Lu-O(1)(2x)	3.247(3)	3.240(8)
O(2 ¹)-O(2 ¹¹)(6x)	3.418(1)	3.441(1)
O(2 ¹)-O(2 ¹¹¹)(6x)	2.865(3)	2.861(4)
O(2 ¹)-Lu-O(2 ¹¹)(6x)	100.1(1)	100.5(1)
O(2 ¹)-Lu-O(2 ¹¹¹)(6x)	79.9(1)	79.5(1)
Fe/Co-O(1 ¹)(3x)	1.989(1)	2.002(1)
Fe/Co-O(2)	1.957(2)	1.957(4)
Fe/Co-O(1)	2.185(3)	2.200(8)
O(1 ¹)-O(1 ¹¹)(3x)	3.418(1)	3.441(1)
O(2)-O(1 ¹)(3x)	2.962(3)	2.972(6)
O(1)-O(1 ¹)(3x)	2.763(3)	2.782(8)
O(1 ¹)-Fe/Co-O(1 ¹¹)(3x)	118.4(1)	118.4(1)
O(2)-Fe/Co-O(1 ¹)(3x)	97.3(1)	97.3(2)
O(1)-Fe/Ce-O(1 ¹)(3x)	82.7(1)	82.8(2)

Symmetry code: (i) 2/3, 1/3, 1/3-z; (ii) -1/3, 1/3, 1/3-z; (iii) 1/3, -1/3, -1/3+z.

- J. & Zahurak, S.M. (1987). Phys. Rev. **B35**, 7137.
- 5) David, W.I.F., Harrison, W.T.A., Gunn, J.M.F., Moze, O., Soper, A.K., Day, P., Jorgensen, J.D., Hinks, D.G., Beno, M.A., Soderholm, L., Capone II, D. W., Schuller, I.K., Segre, C.U., Zhang, K. & Grace, J. D. (1987). Nature **327**, 310.
- 6) Haneda, H., Isobe, M., Yamamoto, T., Hishita, S., Yanagitani, T., Ishizawa, Y. & Shirasaki, S. (1987). Appl. Phys. Lett. **54** 1848.
- 7) International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)

4.3.2 (RFeO₃)_n(MO)_mの結晶構造

4.3.2.1 緒言

R₂O₃-A₂O₃-MO(R=Sc, Y, In, Ho, Er, Tm, Yb, Lu; A=Al, Fe, Ga; M=Mg, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cd)系の相平衡の研究において、君塚等¹⁻³⁾は新しい(RAO₃)_n(MO)_mと記述できる化合物を見だし、粉末X線および電子回折より結晶構造を推定している。しかし単結晶X線回折の研究はm=1について、n=1, (Yb_{0.5}Eu_{0.5})Fe₂O₄⁴⁾, YbFe₂O₄⁵⁾, およびn=2, Yb₂Fe₃O₇⁶⁻⁷⁾があるが、他の組成の結晶構造の詳細は知られていない。それ故、RFeO₃-MO系の結晶化学的研究に寄与するため各種n, m組成の結晶構造を決めた。ここではLuFeCoO₄とLuFe₂O₄について述べる。

4.3.2.2 実験

実験に用いた試料は飯田等⁸⁾によりフローティング・ゾーン法により作成された単結晶を用いた。強度データの収集法は4.7.1同様である。結晶学的データを表4.14, 実験条件を表4.15, 最終原子パラメータを表4.16に示す。

4.3.2.3 考察

n=m=1であるRFeMO₄の結晶構造の(110)面投影を図4.38に示す。類似構造であるIn₂ZnS₄⁹⁾やYbFe₂O₄⁵⁾と同様に、これらの構造において酸素原子は細密充填しており、Lu原子は八面体空隙に、FeまたはCo原子(以後Mと記述)は四面体空隙に存在する。c軸に沿って連続した(m+1)枚のM原子層で構成されるブロックがあり、このブロック間に1枚のLu原子層がはさまれている。表4.17に各配位多面体内の結合距離と角度を標準偏差と共に示す。LuO₆八面体はc面内で稜共有し

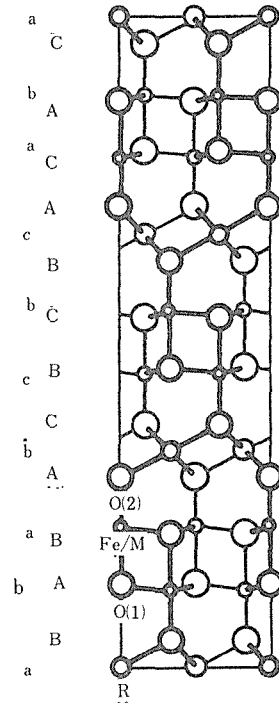


図4.38 (110)面投影図

ており、O-Lu-O結合角は理想値90°より約10°ずれている。M原子は配位四面体の重心より、c軸に沿って頂点酸素原子と反対方向にずれており、反対側四面体頂点酸素原子との距離が短く(2.185(3)-2.220(8)Å)なり三方両錐体配位となる。LuFe₂O₄において、LuおよびO(1)のU₃₃が著しく大きい事より、真の空間群はR3mでない事が考えられる。低い対称性への僅かなずれの可能性を確かめるためにLu原子についてのみc軸に沿って分離させる試行計算を行った。Lu原子は±0.13Åずれて、R因子は0.029より0.021に低下した。しかしこのずれが真実であるか不明であるので、少なくとも平均構造は表4.16で示される構造であると結論した。

参考文献

- 1) Kimizuka, N. & Takayama, E. (1981). J. Solid State Chem. **40**, 109.
- 2) Kimizuka, N., Mohri, T., Matsui, Y. & Siratori, K. (1988). J. Solid State Chem. **74**, 98.
- 3) Kimizuka, N. & Mohri, T. (1989). J. Solid State Chem. **78**, 98.
- 4) Malaman, B., Evrard, O., Tannieres, N., Aubry, J., Courtois, A. & Protas, J. (1975). Acta Cryst. **B31**,

- 1310.
- 5) Kato, K., Kawada, I., Kimizuka, N. & Katsura, T. (1975). *Z. Krist.* **141**, 314.
- 6) Kato, K., Kawada, I., Kimizuka, N., Shindo, I. & Katsura, T. (1976). *Z. Krist.* **143**, 278.
- 7) Malaman, B., Evrard, O., Tannieres, N., Courtois, A. & Protas, J. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 749.
- 8) Iida, J., Takekawa, S. & Kimizuka, N. (1990). *J. Crystal Growth* (in press).
- 9) Lappe, F., Niggli, A., Nitsche, R. & White, J.G. (1962). *Z. Krist.* **117**, 146.

5. 残された問題と将来の展望

希土類を多く含有したアルミノけい酸塩ガラスは、組成範囲が広く、またまだガラス化の可能性があるガラスであり、希土類の種類を変えたり、また、添加できる可能性のある他の成分も多いように思われる。そのかなりの組合せについて、実験を行なってはいるが、その特性評価は未解決として残っている。また、このガラスの結晶化の挙動はほんの一部しか解明されなかった。組成によって種々異なった挙動を示し、その組織は複雑であることも明らかとなった。その一例として、マシナブルの結晶化ガラスが得られた事は、偶然の実験結果に基づいていることを記しておきたい。恐らくこのように微細な針状結晶がランダムに分散した組織は人工では作製されないであろう。

CaOとZnOを含有した場合は、それぞれ結晶化挙動やガラス化範囲が異なっているという事実は今後の研究の進展に役立つものと思われる。さて、創製されたマシナブルガラスをより実用化レベルにするために、種々の問題点が残っている。よりマシナブルにするためにどうしたら良いか？、結晶の大きさ、分布、結晶化度、また、結晶の配向性の制御等々、は大きな影響を及ぼすものと思われる。また、この新しいマシナブル結晶化ガラスのマシナブルになる機構はなになのか？ 現在もはっきりしていない。ガラスにおいて、その組成より諸物性を推測する場合に、ある程度可能ではあるが、本研究におけるような希土類を含有した場合については、特に希土類諸元素の基礎データを集積する必要がある。

ゾルーゲル法は今後も可能性のある合成プロセスとして発展するものと思われる。一つの方向は薄膜への応用である。この一例としてCeO₂含有の薄膜を作製することができた。これらの膜はその調整にポイントがあり、ゾル化、ゲル化の初期に未開拓な研究課題が多い。有機・無機ハイブリッド物質は、ゾルーゲル法により合成が可能となったが、新規な物質がまだまだ創製されると思われる。PHBの機能だけでも、より高温でPHBを発現させるマトリックスと機能性有機物との組合せや、

ホール形成の効率の向上など問題点は山積している。

アルミニウム-水酸化物（ペーマイト）ゾルの性質は、数多くのプロセスパラメーターによって大きく影響される。このゾルから調製されるゲルひいては最終的な酸化セラミックスにまでこれらの影響が及んでいる。いろいろな構造・性質をもつセラミックスを得るためには、ゲルの乾燥過程はもとより、ゲル形成過程におけるこれらの影響を詳細に研究する必要がある。ゾルの²⁷Al NMRによる測定やコロイド化学的な手法を用いた研究などによって、より直接的な知見が得られるものと期待される。さらにに現存研究を進めている80°C以下でのゾル調製温度の影響を含めて考察する事によって、ゾルーゲル形成過程がより明らかにされると思われる。

ケイ素のアルコキシドのような単成分系のゾル・ゲル薄膜コーティングでは多孔体との複合化はほぼ制御できることが分かったが、多成分系のコーティングについて組成、最適処理条件の把握、密着性及び複合膜の諸特性の向上を中心に検討する必要がある。特に機能化の問題はさらに基礎的方面からの検討が必要である。実用化のためには新たな問題が生ずるであろうが、本法の特徴を良く理解すれば対処可能と思われる。そしてゾル・ゲル法はまだ未解決な点が多く可能性を秘めており、応用面でも利点が多いため今後の発展が期待できる。

通常のX線散乱の基づく動径分布解析は系の平均構造を算出するのに対して、原子対動径分布解析は個々の構成原子種の周りの、あるいは最終的にペア毎の構造状態が判るので、正確なガラスの局所構造の解明が期待される。しかし本手法を遂行するに当り、本文で述べたように精確な強度収集が要求される。すなわちガラスは単距離秩序に基づいており、観測される散乱ハローの強度は弱く、また多波長での測定強度間の差が小さい。しかも構成原子種の吸収端波長を用いることから、発生する蛍光X線が解析の阻害要因になる。これ

までの研究でそれについての実験条件の改善，すなわち連続超強力X線源であるSR光の利用，SR光用回析装置の設計・製作，検出器付置分光結晶の導入等を試みた。さらに半導体検出器を検出器に用い，散乱X線の精密な波高分析を行うことにより，相対的に強い散乱X線の保持や障害要因の

蛍光X線を解析の意図した精度内に分離することが現時点で可能となった。今後この手法を用いることにより，これまでほとんど未開拓であった多成分系のガラス構造の解明を通して説得力のある物理的・化学的等の性質を説明することが可能となるであろう。

6. 研 究 成 果

6.1 発 表 論 文

- 1) Akio Makishima and Toshiro Tani, "Preparation of Amorphous Silicas Doped with Organic Molecules by the Sol-Gel Process", J. American Ceramic Society, Vol. **69** (4) c72-c74 (1986).
- 2) Akio Makishima Hajime Kubo, and Takajiro Shimohira, "Formation and Crystallization of Yttrium Aluminosilicate Glasses Containing Calcium Oxide", J. American Ceramic Society, Vol. **69** (6) c130-c131 (1986).
- 3) Akio Makishima, Hajime Kubo, Kenji Wada, Yoshizou Kitami and Takajiro Shimohira, "Yellow Coatings Produced on Glasses and Aluminum by the Sol-Gel Process", J. American Ceramic Society, **69** (6) c127-c129 (1986).
- 4) Akio Makishima, Hajime Kubo, Kazuo Kotani, Masayuki Tsutsumi and Mitsuaki Asami, "Formation and Crystallization of Yttrium Aluminosilicate Glasses Containing Zinc Oxide", J. American Ceramic Society, Vol. **69** (12) c294-c296 (1986).
- 5) T. Tani, A. Makishima, H. Namikawa, K. Arai, "Photochemical Hole-Burning Study of 1, 4-dihydroxy-9, 10-anthraquinon in Amorphous Silica Prepared by Alcoholate Method", J. Appl. Phys. **58** (9) p3559-3565 (1985).
- 6) Akio Makishima, Mitsuaki Asami, Yoshio Ishizawa, and Osamu Fukunaga, "Preparation of Superconductive Ceramics Containing Rare Earth Oxides by Using Yttria-Concentrate", J. Ceram. Society, Japan, **95** (7) 756-757 (1987).
- 7) Akio Makishima, and Tatsuya Nagata, "Application of the Sol-Gel Process to Lower the Melting Temperature of Glaze", J. Non-Crystalline Solids, **100** (1-3) 519-522 (1988).
- 8) Akio Makishima, Mitsuaki Asami, and Kenji Wada, "Preparation of CeO₂-TiO₂ Coatings by the Sol-Gel Process", J. Non-Crystalline Solids, **100** (1-3) 321-324 (1988).
- 9) Shirou Konishi, Kazuo Shingyouchi, and Akio Makishima, "r-GRIN Glass Rods Prepared by a Sol-Gel Method", J. Non-Crystalline Solids, **100** (1-3) 511-513 (1988).
- 10) Kazuo Shingyouchi, Akio Makishima, and Shirou Konishi, "Determination of Diffusion Coefficients of Dopants in Wet Gels During Leaching", J. American Ceramic Society, **71** [2] c82-84 (1988).
- 11) Akio Makishima, "Preparation and Properties of New Organic-Inorganic Hybrids Materials", Proceedings of the 1st International Symposium on New Glass, p 43-49 (1987).
- 12) Kazuo Shingyouchi, Akio Makishima, Masayuki Tsutsumi, Satoshi Takenouchi, and Shirou Konishi, "Determination of Diffusion Coefficient of Titanium Ion in TiO₂-SiO₂ Wet Gel Prepared from Metal Alkoxides During Leaching", J. Non-Crystalline

- Solids, **100** (1-3) 383-387 (1988).
- 13) Akio Makishima, Kazuo Shingyouchi, Yoshizo Kitami, and Masayuki Tsutsumi, "Microstructural Studies of Leached TiO₂-SiO₂Gel", J. Non-Crystalline Solids, **102**, 275-279 (1988).
 - 14) Akio Makishima, Mitsuaki Asami and Kenji Wada, "Preparation and Properties of TiO₂-CeO₂ Coatings by the Sol-Gel Process", J. Non-Cryst. Solids, **121**, 310~314(1990).
 - 15) Akio Makishima, Akira Mamiya and Kenji Wada, "Preparation and Properties of CeO₂-TiO₂-SiO₂ Coatings by the Sol-Gel Process", J. Non-Cryst. Solids (投稿中) (1990).
 - 16) Akio Makishima and Tatsuo Hara, "The Thermal Expansions and Chemical Purabilities of Yttria-Aluminosilicate Glasses Containing Na₂O and ZrO₂", J. American Ceramic Society, (印刷中) (1990).
 - 17) Akio Makishima, Mitsuaki Asami and Yoshiji Ogura, "A Machinable Calcium-Alumina-Yttria-Silica Glass-Ceramic", J. American Ceramic Society, **72** (6) 1024-26 (1989).
 - 18) Akio Makishima and Mitsuaki Asami, "Preparation and Properties of Black and Machinable Glass Ceramics in the System of CaO-Y₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TRxOy (TR=Transition Metal)", MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Vol 5,145-50 (1989).
 - 19) K. Kotani, A. Makishima, M. Asami, "Formation and Crystallization in the Glasses containing Shirasu, Yttria-Concentrate, Calcium Oxide and Zinc Oxide, and application of the Glass to the Machinable Glass Ceramics" 日本セラミックス協会術論文誌, **97** [2] 95-100 (1989).
 - 20) M. Wakakuwa, M. Kawashima, and A. Makishima, "Study of the Sol-gel Process of Alumina using Aluminum iso-Propoxide", "Sintering '87", vol.1, (Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering, Tokyo, November 1987), edited by S. Somiya et al. (Elsevier, London, 1988) p. 139.
 - 21) M. Wakakuwa, M. Kawashima, and A. Makishima, "Preparation of Gel-derived Cellular Alumina", J. Mater. Sci. Lett., (印刷中).
 - 22) K. Wada, T. Shimohira, M. Yamada, N. Baba, "Microstructure of Oxide Films on Aluminum" J. Mater. Sci., **21**, 3810-16 (1986).
 - 23) 和田健二, "陽極酸化皮膜の高機能化" 表面科学, **9**, 727-33 (1988).
 - 24) 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 和田一洋, 馬場宣良, "沸騰水処理によるアルミニウム多孔質アノード酸化皮膜の細孔構造変化" 表面技術, **40**, 1039~40 (1989).
 - 25) 和田健二, 新行内和夫, 牧島亮男, "アルミニウムのアノード酸化皮膜のゾルーゲル法による孔径制御と複合化" 表面技術, **40**, 1372~76 (1989).
 - 26) 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 和田一洋, "超微細孔を持つ気体分離膜として開発されたアルミニウムアノード酸化皮膜の構造と生成挙動" 表面技術, **40**, 1381~87 (1989).
 - 27) 和田一洋, 小野幸子, 和田健二, 吉野隆子, 馬場宣良, 黒田孝一, 高橋 修, 河原全作, 藪下 信, "陽極酸化多孔質アルミナ膜の吸光ならびに気体透過特性" 表面技術, **40**, 1388~93 (1989).
 - 28) 和田健二, 牧島亮男, 山田 翠, 馬場宣良, "アノード酸化多孔質アルミナ膜中へのSnの電解析出挙動" 近畿アルミニウム表面処理研究会誌, **142**, 4~9 (1990).
 - 29) 和田健二, 牧島亮男, "多孔質アノード酸化皮膜のゾルーゲル法によるセラミックコーティング" アルトピア, **20**, 9~17 (1990).
 - 30) 貫井昭彦, "シリカ相のポリモルフィズム", セラミックス, **20** [4] 266 (1985).
 - 31) 貫井昭彦, 雪野 健, 森川日出貴, "RDF Study of Ge_{0.2} Se_{0.8} Glass Employing Anomalous Dispersion Effects", PF Activity Rep., **1986**, 146 (1986).

- 32) 福田和生, 片山慎也, 片山利一, 貫井昭彦, 牧島亮男, "The Radial Distribution Function of a $Tb_{21}Fe_{79}$ Amorphous Film" Jap. J. Appl. Phys., **25**, 1640 (1986).
- 33) 貫井昭彦, O.W. Flörke, "Three tridymite structural modifications and cristobalite intergrown in one crystal" Am. Mineral., **72**, 167 (1987).
- 34) 貫井昭彦, 森川日出貴, 清水川豊, 大偶一政, "RDF studies of Ge_xSe_{1-x} glasses employing anomalous scattering" The Physics of Non-Crystalline Solids, Ed. S. Sakka. North Holland Pub. Amsterdam, p 433 (1987).
- 35) 貫井昭彦, 雪野 健, 森川日出貴, 宇野良精他, "Application of RDF Analysis employing Anomalous X-ray Scattering to Structural Studies of Binary Ge_xSe_{1-x} Glasses" PF Activity Rep., Vol 5, **144** (1987).
- 36) 貫井昭彦, 森川日出貴, 長谷川泰, "RDF study of Ge-As-Se Glass Employing Anomalous Scattering" Acta Cryst., Vol A **43** Supplement, C-262 (1987).
- 37) 宇野良精, 小沢春雄, 山中高光, 大偶一政, 貫井昭彦, "Fundamental Characteristics of new Powder Diffractometer" PF Activity Rep., Vol. 5, 141 (1987).
- 38) O.W. Flörke, 貫井昭彦, "Strukturelle Pathologie von Tridymiten" Neues Jahrbuch Miner. Abh., Vol 158, 175-182 (1988).
- 39) R. Uno, H. Ozawa, T. Yamanaka, H. Morikawa, M. Ando, K. Ohsumi, A. Nukui, K. Yukino, and T. Kawasaki, "Powder Diffractometry at the Tsukuba Photon Factory", Australian J. Phys., **41** 133-144 (1988).
- 40) Y. Sasaki, Y. Nishina, R. Akihama, Y. Okamoto, and A. Nukui, "Metastability of Au/Ge Multilayer Studied By Raman Scattering Proc. Advanced Materials, (1988).
- 41) Y. Shimizugawa, K. Itoh, S. Yamazaki, H. Morikawa, F. Marumo, A. Nukui, H. Ozawa, R. Uno, and K. Ohsumi, "The Structure Study of $GeO_2-P_2O_5$ Glasses with Anomalous X-ray Scattering", Photon Factory Activity Report, **6** 158 (1988).
- 42) H. Ozawa, R. Uno, T. Yamanaka, K. Ohsumi and A. Nukui, "Basic Characteristics of a Powder Diffractometer for the Photon Factory", Photon Activity Report **6** 155 (1988)
- 43) M. Kagamida, H. Kanda, M. Akashi, A. Nukui T. Osawa and S. Yamaoka, "Crystal Growth of Cubic Boron Nitride using Li_3BN_2 Solvent under High Temperature and Pressure". J. Cryst. Growth **94** 261-269 (1989).
- 44) H. Ozawa, R. Uno, T. Yamanaka, H. Morikawa, M. Ando, K. Ohsumi, A. Nukui, K. Yukino and T. Kawasaki "New powder diffractometer for the Photon Factory" Rev. Sci. Instrument, **60** 2382 (1989).
- 45) Y. Sasaki, Y. Nishina, R. Akinama, Y. Okamoto and A. Nukui "Metastability of Au/Ge Multilayer Studied by Raman Scattering" MRS Int'l Mtg. on Adv. Mats., **10** 563 (1989).
- 46) M. Akasaka, H. Ohashi, and I. Shinno, "The distribution of Fe^{3+} and Ga^{3+} between two tetrahedral sites in melilites, $Ca_2(Mg, Fe^{3+}, Ga, Si)_3O_7$. Phys. Chem. Minerals., **13**, 152-155. (1986).
- 47) H., Ohashi, T. Osawa, and K. Tsukimura, "The electronegativity of Cd^{2+} in $Cd_3Al_2Si_3O_{12}$ garnet". J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol., **80**, 499-502. (1985).
- 48) H. Ohashi, "Relation between electronegativity and heat of formation in AX_4 halide (A: tetravalent ion; X: halogen ion)". J. Japan Assoc. Min Petr. Econ. Geol., **81**, 333-339. (1986).
- 49) S. Ghose, F.P. Okamura, and H. Ohashi, "The crystal structure of $CaFe^{3+}SiAl_6O_{16}$ and the crystal chemistry of $Fe^{3+}-Al^{3+}$ substitution in calcium Tschermak's pyroxene". Contrib. Min. Petr. **92**, 530-535. (1986).
- 50) H. Ohashi, "Relation between heats of formation of alkali and pseudo alkali halides and electronegativities of halogen ions". Thermochemica Acta, **108**, 189-198.

- (1986).
- 51) H. Ohashi, "Relations between heats of formation of MX_2 halides and electronegativities of halogen ions". *Thermochimica Acta*, **111**, 185-193. (1987).
 - 52) H. Ohashi, T. Osawa and K. Tsukimura, "Refinement of the structure of Manganese Sodium Dimetasilicate, *Acta Cryst.*, **C43**, 605-607. (1987).
 - 53) K. Tsukimura, S. Sasaki, and H. Ohashi "Determination of the site-occupancy parameters for a ternary system, (Co, Ni, Zn)SiO₃". *Photon Factory Activity Report 1986*, 4, 170. (1986).
 - 54) H. Ohashi, "Relations between the heats of formation of MX_3 halides and the electronegativities of the halogen ions". *Thermochimica Acta*, **120**, 115-120. (1987).
 - 55) H. Ohashi, and T. Osawa, "Contrast behaviour of octahedral Cr³⁺ in clinopyroxenes at elevated pressure". *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **82**, 100-105. (1987).
 - 56) H. Ohashi, and T. Fujita, "Crystal-chemical studies on the immiscibility phenomena in NaCrSi₂O₆-CaMgSi₂O₆ pyroxene system". *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **82**, 211-215. (1987).
 - 57) H. Ohashi, "Reexamination of the pressure-composition diagram for the system NaCrSi₂O₆-NaAlSi₂O₆". *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **82**, 311-314. (1987).
 - 58) H. Ohashi, "Reexamination of the pressure-composition diagram for the system NaCrSi₂O₆-NaAlSi₂O₆: Reply to S. Banno". *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **82**, 446-447. (1987).
 - 59) M. Sekita, H. Ohashi, and S. Terada, "Raman spectroscopic study of clinopyroxenes in the system CaScAlSiO₆-CaAl₂SiO₆". *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 319-322. (1988).
 - 60) H. Ohashi, "Relations between the heats of formation of the alkali chalcogenides and the electronegativities of the chalcogen ions (O, S, Se and Te)". *Thermochimica Acta*, **130**, 115-119. (1988).
 - 61) H. Ohashi, "Relations between the heats of formation of lanthanide trihalides and the electronegativities of the halogen ions". *Thermochimica Acta*, **132**, 187-191. (1988).
 - 62) M. Kimura, H. Ohashi, and T. Osawa, "Effect of the contraction of Zn-O bonds on X-ray emission spectra". *Phys. Chem. Minerals*, **15**, 545-547. (1988).
 - 63) H. Ohashi, and T. Osawa, "Synthesis of LiNiSi₂O₆ and LiTiSi₂O₆ spodumenes". *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **83**, 308-310 (1988).
 - 64) H. Ohashi, "Unit cell dimensions of the NaScSi₂O₆-CaNiSi₂O₆ series pyroxenes formed at atmospheric pressure". *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **83**, 440-442. (1988).
 - 65) H. Ohashi, T. Osawa, and A. Sato "Unit cell dimensions of the LiAlSi₂O₆-LiGaSi₂O₆ series spodumenes formed at 60 kbar pressure". *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **84**, 70-73. (1989).
 - 66) H. Ohashi, "Effective ionic radii of Ni and Zn in orthopyroxenes". *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, **84**, 329-334. (1989).
 - 67) Y. Kudoh, H. Takeda, and H. Ohashi, "Pressure induced phase transitions of ZnSiO₃ in the monoclinic pyroxene structure". *Mineral. Jour.*, **14**, 383-387. (1989).
 - 68) S. Takafuji, S. Suzuki, K. Koizumi, K. Tadokoro, H. Ohashi, M. Muranaka, and T. Miyamoto "Enhancing Effect of Suspended Particulate Matter on the IgE Antibody Production in Mice". *Int. Arch. Allergy Appl. Immunol* 1-7. (1989).
 - 69) K. Tsukimura, S. Sasaki, and H. Ohashi, "Determination of Ternary System Cation Distribution in (Co,Ni,Zn)SiO₃ pyroxene Employing Two-wavelength Anomalous-Dispersion Method with Synchrotron Radiation". *Acta Cryst.* B46, 493-497. (1990).
 - 70) I. Kawada, M. Isobe, F.P. Okamura, H. Watanabe, K. Ohsumi, H. Horiuchi, T. Sato,

- & T. Ishii, "Time-of-Flight Neutron Diffraction Study of Li_3N at High Temperature" Mineral. J. Japan **13**, 28-33 (1986).
- 71) N. Niimura, K. Yamada, T. Kubota, M. Isobe, F. Okamura, I. Kawada, A. Masaki, & H. Horiuchi, "A Semicircle One-Dimensional Position Sensitive Detectors of FOX" KENS Report-VI, 49-55 (1987).
- 72) A. Masaki, M. Isobe, F.P. Okamura, N. Niimura, H. Horiuchi, H. Takagi, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka, & A. Katsui, "Structural Study of Single Crystal $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ ($x=0.25$) by Neutron Diffraction" KENS Report-VI, 106-108 (1987).
- 73) H. Haneda, M. Isobe, S. Hishita, Y. Ishizawa, S. Shirasaki, T. Yamamoto & T. Yanagitani, "Single-crystal Preparation and Some Characterization of the Superconducting Y-Ba-Cu Oxide" Appl. Phys. Lett. **54**, 1848-1850 (1987).
- 74) H. Haneda, M. Isobe, A. Watanabe & S. Shirasaki, "Single Crystal Growth of $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)(\text{Al}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_4$ Solid Solutions and Their Mossbauer Effect" J. Cryst. Growth **92**, 155-164 (1988).
- 75) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama & M. Isobe, "Structure of $\text{K}_{0.56}\text{V}_2\text{O}_5$ " Acta Cryst. **c46**, 536-538 (1990).
- 76) Y. Kanke, K. Kato, E. Takayama & M. Isobe, "Crystal structure of $\text{NaV}_6\text{O}_{11}$, related compound of the R-blocks of magnetoplumbite" Acta Cryst. (投稿中).
- 77) M. Isobe, N. Kimizuka, J. Iida & S. Takekawa, "Structures of LuFeCoO_4 and LuFe_2O_4 " Acta Cryst. (印刷中).
- 78) M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura & T. Mohri, "Structure of YbMnO_3 " Acta Cryst. (印刷中).
- 79) M. Isobe, N. Kimizuka, M. Nakamura & T. Mohri, "Structures of $\text{LuFeO}_3(\text{ZnO})_m$ ($m=1, 4, 5$ and 6)" Acta Cryst. (投稿中).
- 80) 牧島亮男, "ゾルーゲル法による有機・無機非晶質複合体の合成", FC Reort, Vol 4 (4) p. 13-18 (1986).
- 81) 牧島亮男, "生物化学におけるバイオセラミックスの利用", 化学と生物, Vol. **24** (5) p 292-293 (1986).
- 82) 牧島亮男, "光機能を持つニューガラス", 日経ハイテク情報, (1986・8・4) Vol **45** 25-28 (1986).
- 83) 牧島亮男, "光ファイバー", 現代商品大辞典—新商出版, p 69-70 (1986).
- 84) 牧島亮男, "ガラス, ほうろう" 化学便覧応用化学編 II (日本化学会編) p 921-929 (1986).
- 85) 牧島亮男, "光関連材料" 化学便覧応用化学編 II (日本化学会編) p 980-984 (1986).
- 86) 牧島亮男, 「強いガラス」, Boundary, **2** (2) 7-10 (1986).
- 87) 牧島亮男, "無機材料の透光性, 導光性, 複屈折, 偏光性", 高機能材料, 新構造材料利用上必要な諸特性に関する研究, 中小企業団, Vol 3, p 160~163, p 180~182 (1985).
- 88) 牧島亮男, "ガラスにおける知識システム構造", 産業材料知識ベース開発のための研究, 日本産業技術振興協会, p 43~44, p 53~57 (1985).
- 89) 牧島亮男, "ゾルーゲル法によるガラス, 非晶質の合成", New Glass Technology, vol 5 **83** P 22-29 (1985).
- 90) 牧島亮男, "ガラスの材料設計", 無機材質の材料設計, 日本科学技術広報財団, P117-129 (1985).
- 91) 牧島亮男, "Preparation and Properties of Oxynitride Glasses", Proc. Japan. Korea Seminar on Ceramics, p 15-16 (1985).
- 92) 牧島亮男, "無機材料の塑性加工性, 成形性" 高機能材料・新構造材料の利用上必要な諸特性に関する研究, 中小企業事業団, Vol 5, p 44-46 (1985).
- 93) 牧島亮男, "オキシナイトライドガラスの機械的性質", New Glass, Vol 1, No. 3 p 26-35 (1986).
- 94) 牧島亮男, "ガラスの材料設計" 日本の化学と技術, Vol **28**, p 54-57 (1987).
- 95) 牧島亮男, 原 龍男, "バイオセラミックス (バイオプロセス用)" 「新素材 '87」 p 76-81 (CMC, (1987)).

- 96) 牧島亮男, “ゾルーゲル法による2成分系酸化物コーティング, 工業材料, **35** No 9 p 58-60 (1987).
- 97) 牧島亮男, 原 龍雄, “バイオセラミックス(バイオプロセス用)” 「新素材レビュー'88」, シーエムシー(1988).
- 98) 牧島亮男, “多孔体” 「セラミック材料プロセス」, オーム社, p 253-259 (1987).
- 99) 牧島亮男, “ハイブリッドガラス, 他7件”, 「機能材料キーワード」, 工業調査会, p 80-81, 他, (1987).
- 100) 牧島亮男, “結晶化ガラスの析出処理”, 材料技術, **5**(11) p 570-573 (1987).
- 101) 牧島亮男, “セラミックスにおける細孔化技術”, 「新素材プロセス総合技術」, R & D プラニング, p 891-897 (1987).
- 102) 牧島亮男, “ガラス, 特殊セラミック焼結体の塑性加工と成形性”, 「材料利用ハンドブック」, 日刊工業新聞社, p 675-677 (1988).
- 103) 牧島亮男 “ニューガラス材料設計支援エキスパートシステム”, 富士通ジャーナル, **14** (1) p 58-61 (1988).
- 104) 牧島亮男, “凝固と機能性ガラス”, 金属, **58** (3) p 54-57 (1988).
- 105) 牧島亮男, “ガラス”, 「理化学辞典第4版」, 岩波書店, p 249-250 (1987).
- 106) 牧島亮男, “新しい機能発現の予知のあるニューガラス”, M&E, 1987年5月号, p 59 (1987).
- 107) 牧島亮男, “マシナブル結晶化ガラスの微構造”, セラミックス, **21**, [3] 199-201 (1988).
- 108) 牧島亮男, “光学的機能, 透光性, 導光性, 偏光性, 他”, 「材料利用ハンドブック」, 日刊工業新聞社, p 464-468, 他 (1988).
- 109) 牧島亮男, “窒素含有ガラスの機械的性質”, 日本ガラス技術研究会誌, No 25, p 31-40 (1987).
- 110) 牧島亮男, 原 龍雄, “バイオプロセス用セラミックス—最近の応用例から”, 機能材料, **8**, [3] p 48-52 (1988).
- 111) 牧島亮男, “エレクトロオプティクス材料における高純度化と新機能創製”, 未踏科学技術, vol 216, 1月号, p 32-38 (1988).
- 112) 牧島亮男, “希土類含有ガラスの機械的性質”, New Glass, vol 3, No 3 p 41-46 (1988).
- 113) Akio Makishima, “Characterization of Aluminosilicate Glass Containing Rare Earth Oxides”, 「Fine Ceramics」 (ed. Shinroku Saito) Elsevier Applied Science Publishers, p 104-112 (1988).
- 114) 牧島亮男, “ニューガラスの研究・開発動向”, 日本照明学会誌, **72**, (4) 198-202 (1988).
- 115) 牧島亮男, “機能性ガラスの開発現況——トピックスの焦点——”, セラミックデータブック'88, p 344-348 (1988).
- 116) 森田一樹, 牧島亮男, “ニューガラスの最近の動向” 先端技術ハイライト, 第60号, 9月6-10 (1988).
- 117) 森田一樹, 牧島亮男, “最近の新しいガラスの動向”, ファインセラミックス, 第9巻, p60-214 (1988).
- 118) 牧島亮男, “バルク状有機・無機非晶質体の合成と特性”, 金属エトキシドからのニューガラスの製造及び利用技術に関する調査研究報告書, (社)ニューガラスフォーラム, p 96~101 (1989).
- 119) 牧島亮男, “ガラスの材料設計とエキスパートシステム”, 化学と工業, 41巻, 5号, p 424-425 (1988).
- 120) 牧島亮男, “ガラスの構造” 「材料の組織と機能」, 東大出版会, p 101-109 (1988).

6.2 特許出願

6.2.1 国内

出願日	出願番号	発明の名称	発明者
60. 6.21	60-135783	セリウム酸化物含有アルミノけい酸塩ガラス	牧島 亮男・久保 肇 下平高次郎
60. 6.21	60-135784	シラスとセリウム酸化物含有アルミノけい酸ガラス	牧島 亮男・久保 肇 下平高次郎
60. 7.22	60-161589	耐傷性結晶ガラス及びその製造法	牧島 亮男・久保 肇 下平高次郎
60. 7.26	60-166186	Ta ₂ O ₅ ・nH ₂ Oおよびその製造法	下平高次郎・中西 圭太 高宮 陽一
61. 8.11	61-188300	機械加工性の針状結晶析出結晶化ガラスの製造方法	牧島 亮男・浅見 光昭
61.10.20	61-249346	金属・無機質物の固体表面に着色する方法	牧島 亮男・浅見 光昭
62. 5. 1	62-109521	希土類含有超電導物質の製造法	牧島 亮男・浅見 光昭 石澤 芳夫・福長 脩
62.11. 5	62-279972	金属表面へのコーティング用ガラス	牧島 亮男・原 龍雄
63. 1.13	63-005488	窒素含有のコーティング用ガラス	牧島 亮男・原 龍雄
63.10.20	63-264675	ガラス設計支援装置	牧島 亮男
63.11.16	63-289803	機械加工性の優れた黒色結晶化ガラス及びその製造方法	牧島 亮男・浅見 光昭

6.2.2 外国

国名	出願日	出願番号	発明の名称	発明者
米 国	1985. 9.19	No. 777492	FUNCTIONAL ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE AMORPHOUS MATERIAL AND PROCESS FOR ITS PRODUCTION (機械性有機無機非品質材料及びその製造法) (電子技術総合研究所と共同出願)	牧島 亮男 谷 俊朗
米 国	1987. 2.13	014844	PROCESS FOR PRODUCING A MACHINABLE CRYSTALLIZED GLASS HAVING NEEDLE-LIKE CRYSTALS PRECIPITATED THEREIN (機械加工性の針状結晶析出結晶化ガラスの製造方法)	牧島 亮男 浅見 光昭
米 国	1989. 2.23	314075	APPARATUS FOR SUPPORT OF GLASS DESIGN (ガラス設計支援装置)	牧島 亮男

6.3 受賞・表彰

牧島亮男	セラミック協会) のFellowの称号授与
科学技術庁長官賞注目発明	昭和62年 4月
平成元年 4月	
牧島亮男, 堤 正幸	貫井昭彦
セラミック写真展優秀賞	昭和61年 5月
牧島亮男	The Mineralogical Society of America (アメリカ鉱物学会) のFellowの称号授与
The American Ceramic Society (アメリカ)	昭和60年 9月

発行日 平成2年11月21日

無機材質研究所研究報告書第61号

希土類アルミノけい酸塩ガラスに関する研究

編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所

〒305 茨城県つくば市並木1丁目1番地

電話 0298-51-3351
