

無機材研ニュース

第 7 号

昭和 45 年 1 月

炭素(第7研究グループ)の研究概要

I. はし が き

炭素という単体の固体材料には結晶構造や組織の異なった各種のものがあるが、本質的にはダイヤモンド、黒鉛、無定形炭素などの三つの同素体に分けられる。

ダイヤモンドの結晶は、各炭素原子が互いに四面体的に隣接炭素原子と連なり共有結合で結晶全体に広がる三次元の巨大分子を構成し、一方、黒鉛の結晶は、1個の炭素原子が3個の炭素原子と共有結合した六角網目状の二次元の平面格子を形成し、この平面格子が規則正しく積み重なったものである。この構造の差異が黒鉛とダイヤモンドと、著しく相反する物性を示す原因となる。

炭素材料は、電極材料、機械材料、耐熱材料として重要なものであることは古くから知られているが、近年原子力工業、宇宙航空工業における新材料の開発の強い要請が背景となって、炭素材料も急速な発展を遂げ、広い領域で工業材料としての重要性が認識されるようになった。例えば、核燃料の被覆材としての熱分解黒鉛(Pyrolytic graphite)、繊維複合材料の補強材としてのカーボン繊維、ガラス状カーボン、フッ素カーボンなどは、その代表例である。この他黒鉛層間化合物の超伝導材料や半金属材料としての応用開発など、今後に残された多くの問題がある。

ダイヤモンドは装飾用として広く用いられているが、近代精密工業の発展に伴ない、ダイヤモンド工具の利用は急速に増大している。例えば特殊磁器、フェライト、単結晶材料の精密加工、半導体単結晶の研磨、切断など広い工業分野で用いられ、ダイヤモンドは近代精密工業にとって、欠くことのできない重要な地位を占めている。

II. 研究上の問題

炭素材料を合成するには有機化合物を熱分解して炭化する操作と、これを 2,000°C 以上の高温で熱処理して黒鉛化する操作とが基本になっている。

炭素材料の性質を理解するためには、この炭化と黒鉛化という二つの過程における構造変化を調べることが重要であることはいうまでもない。黒鉛化機構については、これまでX線回折、電子回折、磁気的特性の研究でかなり多くの知見が得られている。

最近、炭素材料の力学的特性や黒鉛化のしやすさなどは、有機化合物が炭化する初期段階で形成されるメゾフェーズ(mesophase)と関連していることが認識されるようになってきた。すなわち、炭化初期の軟化領域で均質な等方性母体から微小な異方性小球体が生成し、これが異方性モザイク構造に発展する。この異方性小球体の生成は有機化合物の構造、不純物に著しく影響を受ける。この異方性小球体と異方性モザイク構造を総称して mesophase という。この mesophase の加熱過程における構造変化を系統的に研究することは、新しい特性を持った炭素材料の合成、黒鉛化機構を理論的に説明する手がかりを与えてくれるであろう。

黒鉛は、ビスマス、砒素、アンチモンと共に半金属として知られている物質であり、黒鉛結晶の電気伝導、熱伝導の異方性は特筆すべきことである。例えば、網平面方向の電気伝導は、垂直方向のその $10^2 \sim 10^4$ 倍程度の値を示す。

近年、熱分解黒鉛(Pyrolytic graphite)の合成研究に伴って、黒鉛の物性に関する研究が活発に行なわれているが、層格子の積重り不整、格子欠陥などを含ん

でいるために問題がかなり複雑である。

黒鉛の基本的物性を知るために、従来、天然の単結晶が用いられているが、良質の単結晶は極めて小さいものしか得られていない。それにもかかわらず、黒鉛のバンド構造はもっともよく研究されている代表の一つである。しかしながら、ホール定数、磁気抵抗の理論と実験の不一致、あるいは半金属での不純物状態がどのようになっているかなど多くの未解決の課題がある。黒鉛の基礎物性の研究が大きく進展するために、大きな寸法のより完全な単結晶を育成することが望まれている。

一方、ダイヤモンドの合成についての研究は、めざましいものがあり、すでにゼネラル・エレクトリック社では、カラットサイズの人工ダイヤモンドが合成され、その結晶の形態もある程度制御することが可能であるといわれている。しかしながら大型の人工ダイヤモンドについては、宝石用、工業用として使用可能な良質の結晶は合成されていない現況である。

従来、ダイヤモンドは、典型的な絶縁体であると考えられてきたが、近年、半導体的性質を示すダイヤモンド(Ⅱb型)が発見された。それ以来、半導体特性をもつことで特別に関心が払われ、その基礎的研究がダイヤモンドの研究の一つの焦点となっている。

一般に天然のダイヤモンドは、窒素を含有している。この窒素は、ダイヤモンドの結晶構造中特定の格子面上にある炭素原子をすべて置換し、薄板状に析出している場合と、炭素原子1個を置換して固溶体として存在する場合とがある。半導体特性を示すダイヤモンドは後者に属し、窒素の含有量が非常に少なく、不純物としてアルミニウムを含んでいることが明らかとなってきた。半導体ダイヤモンドが天然に発見される割合は、100万個に1個の程度で非常に稀産である。人工では、ボロン、アルミニウムなどを添加することによって合成することが可能であるが、現状では未だ基礎的な研究段階で、応用研究の段階までは至っていない。

Ⅲ. 研究計画

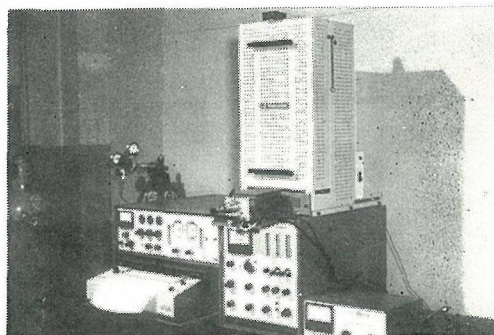
上記のような問題点に対し、第7研究グループは以下に逐次紹介するような諸課題を取り上げて研究を進めている。

(1) 炭化、黒鉛化機構に関する研究

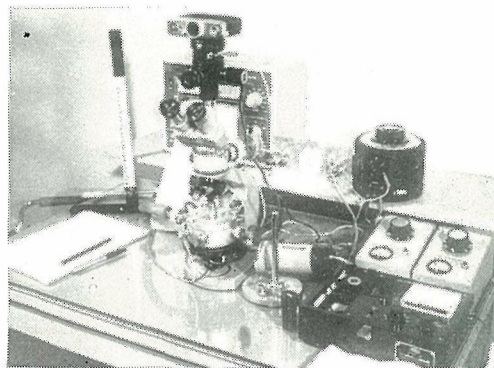
この研究においては、有機化合物が炭化する初期段階で生成する mesophase、特に異方性小球体に焦点を合せ、それとの関連において黒鉛化機構の解明、炭素材料の性質を理解することを目的としている。

モデル物質として、比較的単純な有機化合物を数種選定し、その有機化合物の構造が異方性小球体の生成、な

らびに mesophase の構造変化に及ぼす影響を明らかにし、さらに mesophase の物理、化学的性質を光学的、磁気的方法のみならず、赤外線吸収、高感度ガスクロマトグラフなどの研究手段を総合、応用して調べ、mesophase の制御の可能性について検討する。また、有機化合物の構造—mesophase—黒鉛化、黒鉛の物性ととの相関関係を正しく把握するための研究を計画している。



第1図 高感度ガスクロマトグラフ



第2図 高温顕微鏡

(2) 黒鉛単結晶の合成に関する研究

この研究においては、大型、良質の黒鉛単結晶を育成し、黒鉛の物性の解明に寄与することを目的としている。

黒鉛単結晶は、従来 Al_4C_3 、あるいは SiC を高温で熱分解する方法によって育成されているが、この研究においては、融剤法を採用して黒鉛単結晶の育成の研究を行なう。

融剤として、ニッケル、鉄などの金属、あるいはその合金を用い、高温で炭素を飽和させ、温度勾配を与えながら徐冷して黒鉛単結晶の育成を行なう。まず、有効な融剤の選定、ならびに融剤からの結晶化機構、結晶化の律速過程などについて検討し、層状構造を持つ物質の結

晶成長という観点から研究を進めてゆく。

(3) ダイヤモンドの合成に関する研究

ダイヤモンドの合成方法には、

- (a) 金属触媒を用いた静的な高温高压下での合成、
- (b) 衝撃波や高压放電などのような瞬間的に発生する高温高压下での合成、
- (c) ダイヤモンドあるいはそれと同じ結晶構造を持った結晶を基体とし、大気圧に近い圧力下で気相反応によってエピタキシャル成長させる方法、

などがある。

この研究においては、主として(a)の方法を採用して合成研究を行なう。育成した結晶の表面や結晶内部に残る結晶成長の軌跡を光学的、X線的手段などによって調べ、その核生成、成長過程、あるいは原料炭素がダイヤモンドの成長に及ぼす影響について研究を進める。さらに、静的な高温高压下でのダイヤモンドの成長速度の制御、半導体ダイヤモンドの合成などの研究を計画している。

酸化ジルコニウム(第8研究グループ)の研究概要

I. 研究の目標

ジルコニウムは、Clark および Washington らによれば地球上では 0.02 wt% 含まれており、ニッケルや銅よりもむしろ多く、20 番目に多い元素である。Zr を主に含む鉱物は、普遍的に地球上に含まれているジルコン Zircon ($ZrSiO_4$) と、非常にまれな鉱物としてバドレイ石 Baddeleyite (ZrO_2) とがある。

ジルコニウム化合物は、古くから耐火物あるいは顔料として広く用いられてきたが、近年これらは高温断熱材のみならず、電子材料、圧電材料、原子炉材料などに用いられるようになり、更に高温固体電解質として燃料電池などの材料として注目されるようになった。

このようにジルコニウムの化合物は重要な物質であって、以前より数多くの研究がなされているが、いまだに未解決の問題が多いことから、昭和44年5月、当所に第8研究グループが発足し、 ZrO_2 を中心とした研究に当ることとなった。

ZrO_2 研究グループの中心的な課題としては、まぜイオン性結晶中における電気伝導、拡散などの輸送現象の解明である。更にこれに伴ない相転移を含めて結合というものが基本的な問題である。もっと長期にわたる問題としては、混晶系における組成と物性の関係の研究を行なわなければならない。

II. 研究の問題点と研究計画

ZrO_2 の結晶系

ZrO_2 の常温で安定なものはバドレイ石で単斜晶系に属し、これを加熱すると 1,000~1,100°C 前後で正方晶

系のものに転移する。この転移は、物質の移動を伴わないマルテンサイト型類似と考えられており、その際大きな容積変化を起し、加熱により収縮する。この正方晶系の ZrO_2 を更に加熱すると 1,800~2,200°C で螢石構造の立方晶系となり、大体 2,700°C で溶融する。

ZrO_2 は、このようにながりの高温まで耐火性があるが、上述の 1,000°C 前後の転移の際の容積変化が著しいため結晶の破壊が起る。このことは、 ZrO_2 の応用面で大きな障害であって、このような転移を起さないようにするために、一般に MgO, CaO などの成分を添加して立方晶系のもを常温で安定化することが行なわれている。このような ZrO_2 の安定化に関する研究は非常に多くなされている。

ZrO_2 の高温型は、常温でも超高压力下で安定であり、また非常に細粒の場合にも常温で存在することが知られている。安定化の機構そのものにもまだ多くの解決すべき問題が含まれている。

ZrO_2 の電気伝導

ジルコニウムは、遷移元素の一つであることから Zr と O はかなりの範囲で不定比性がある。

ZrO_2 は、常温ではほとんど絶縁体であるが、高温ではイオン伝導性がある。例えば、 ZrO_2 の中に CaO を約15%混ぜたものは多くの酸素イオンの欠陥ができて、室温では $10^{10}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の絶縁体であるが、1,000°C では約 $10\Omega\cdot\text{cm}$ と非常に低い抵抗となる。このような高温におけるイオン伝導の性質を利用して、 ZrO_2 を基とした燃料電池の開発が行なわれており、酸素濃淡電池を作って $1\sim 10^{-20}$ 気圧位までの酸素分圧を直接測定する装置もすでに実用に供されている。

ZrO₂ 中の電気伝導は、高温では酸素イオンが移動するためのイオン伝導によるものと考えられており、ZrO₂ の性質中で基本的に重要なものの一つで、従来から多くの研究がなされている。しかし近年、伝導が単にイオンによるのみではなく、電子伝導も一部にあることが考えられ、イオン伝導と電子、空孔伝導の混合と見なされる場合の研究が行なわれている。このような電子、空孔、イオンによる伝導は欠陥と複雑に関係し、酸素分圧の変化によって伝導が n 型から p 型に移り変るようなことも知られており、これと結晶型との関係についても明確に整理されねばならぬ点が多い。さらにこれらの関係が明確に整理されるだけでなく、このような空格子点を作るべき操作が、同時に構造の安定性をもたらしている例を理解し、他の固体の理解へとひろがってゆくべきであろう。

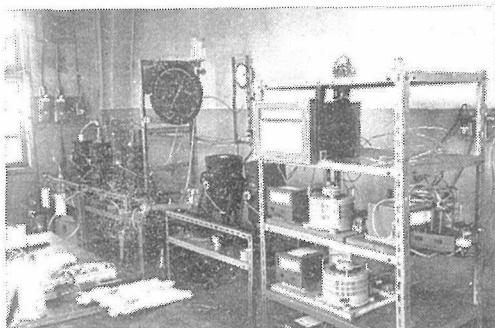
拡散現象

酸素イオンの移動によるイオン伝導現象は、当然物質の移動を起こすことから拡散現象が伴われる。これについては、酸化作用など関連して多くの研究があるが、Zr と O との解離などの基礎的な知識が不足していることなどから未解決の問題が多い。拡散現象の研究には、電子線マイクロアナライザー (EPMA) は有力な装置であるので、これを用いる研究の準備を進めている。

単結晶の合成

ZrO₂ に特徴的な電気伝導や拡散現象は、物質そのものによるのみならず物質の形状に影響を受ける現象である。このような点から、どうしても純粋な ZrO₂ の単結晶を用いた研究を進めなければならない。

しかし、ZrO₂ は約 1,000°C の相転移の際に大きな容積変化を伴うため、大きな単結晶を合成するためには初めから 1,000°C 以下の単斜晶系のもを作らなければならない。このような理由から今までの ZrO₂ の単結晶の合成は、フラックス法と熱水合成法とがやや成功しており、いずれも数 mm 程度の大きさのものが得られている。



第3図 熱水合成装置

従来の報告によれば、フラックス法は PbF₂、LiMoO₃ などをフラックスに用いて溶融させ、約 1,000~700°C まで徐冷しながら結晶を育成する。熱水合成法では NH₄F などの水溶液を用い、大体 2,500 気圧位、700~500°C 前後の条件で、容器の両端に温度差を付けその溶解度の差から単結晶を育成している。

一般には、熱水合成法による結晶の方が純度、完全性が良いが、フラックス法の方が結晶作製が容易であるため、この二つの方法を行なうべく実験を進めている。

熱水合成法やフラックス法による結晶の育成は、比較的経験による面が多く、結晶成長に関する研究は必ずしも多くはない。気相成長をも含めてこれらの結晶成長の研究は、ZrO₂ の重要な課題の一つである。

焼結体の合成

従来から行なわれている焼結体または粉体による研究は、粉末で十分な目的の場合には当然続けて行なわれなければならない。この場合は、特に酸素分圧の制御が必要であり、圧力を加えた場合にもバッファー法による酸素分圧の制御を行なう予定である。最近、焼結体で透明なものがホット・プレスで作製されるようになった。透明であれば光学的手法で内部構造の直接的な解明が可能となるので、この方法も検討する計画である。

物質の特性化

合成した物質の特性化 (characterization) は重要な研究の一つで、必要な解析、測定が行なわれなければならない。特に、ZrO₂ では高温耐火性、高温における電気伝導性等が特徴であることから、高温における物性測定ということが重要なこととなる。

このようなことから、超高温の発生技術および高温度における物性測定の精度を高めることは、単に ZrO₂ のみに限らず一般的に必要なことである。超高温の発生には、目下高周波炉、アーキメージ炉などを考えながら、この方面の計画を検討している。

陽電子消滅 : Positron Annihilation

イオン伝導や拡散現象などは、固体中で物質が移動することによるので、この機構を明らかにするためには物質の結合形式を知ることが必要である。ZrO₂ は、一応イオン結晶と考えられているが、イオン結合か共有結合かを知るための方法として、最近物質に陽電子をあて、その消滅の際放出されるガンマ線の角度分布から物質の外殻電子の運動量を推定し、その結合様式を求める研究が行なわれている。この方法は、高温状態でも直接測定が可能のため、ZrO₂ 研究の有力な手段の一つであり目下準備を進めている。結合の形式を知るとは、ZrO₂ の相転移あるいは安定化という問題にも直接関係すること、より基本的な面からそれらの解明に寄与すること

ができるであろう。

高圧力下の状態

ZrO₂ の高温型は、低温型よりも密度の大きい型であって、高圧力下では常温でも安定に存在し、さらに超高圧力下では、常圧下では存在しない斜方晶系のものが安定であることが知られている。高圧力下の研究はあまり多くはなく、特に高圧力下のイオン伝導、拡散現象、結合様式などには興味ある問題が多く残されている。

混 晶

ZrO₂ に他の成分を添加することによって、相転移、安定化などに見られるようにその物性が変化する。混晶

系における物性の変化は、最近不規則格子の問題として注目され研究が進められている。ZrO₂ の研究でも、このような問題を意識して実験的に取扱うことが必要であって、混晶系における組成と物性の関係を目標に研究を進めるべく計画している。混晶系の研究は、物質を意のままに統御するためには基本的に重要なことである。

超 伝 導

近年 TiC, TiO, ZrC などが超伝導物質として注目されている（無機材研ニュース第6号）。ZrO₂ に関係ある物質にも超伝導物質が期待できることから、超伝導に関する研究も平行して進めている。

III. ZrO₂の諸性質

従来から報告されている ZrO₂ の諸性質は、次表のとおりである。

○格子常数(Å)	a	b	c	β	空間群
単 斜 晶 系	5.1454	5.2075	5.3107	99°14'	P2 ₁ /c
正 方 晶 系	5.074	—	5.16	—	P4 ₂ /nmc
立 方 晶 系	5.272	—	—	—	
斜 方 晶 系	5.110	5.073	5.267	—	

○単斜晶系 ZrO₂(バッデリ石)の性質

硬 度	: 6.5
比 重	: 5.826
屈 折 率	: Nx=2.13 Ny=2.19 Nz=2.20
光 軸 面	: 010, XΛC=-12°, (-)2V=30°, r>v
式 量	: 123.22gr
分 子 容	: 21.15cm ³
標準エントロピー	: S° _{298.15} = 12.12 cal/mole. deg
標準生成熱	: ΔH° _{f, 298.15} = -263,100 cal/mole
標準生成自由エネルギー	: ΔF° _{f, 298.15} = -249,332 cal/mole
平衡恒数	: log k _f = 182.76

○ZrO₂ の熔融に関する熱化学的諸量

融 点	: 2,988°K
潜 熱	: 20,800 cal/mole
エントロピー変化	: 6.96 cal/mole. deg

○熱容量の実験式(C_p=a+bT-cT⁻²)

	a	b	c	温度範囲
単 斜 晶 系	16.64	1.80×10 ⁻³	+3.36×10 ⁵	298—1,478°K
正 方 晶 系	17.80	—	—	1,478—1,850°K

外部発表

* 投 稿

題	目	発 表 者	誌 名 等
クロロピリジン-水銀(II)錯体として抽出後、ジチゾンとの配位子交換反応を利用する微量塩化物イオンの間接吸光度定量		永長久彦, 石井 一	分析化学, 18 (10), p 1211, ('69)
極性結晶の表面微細形態		小松 啓	結晶学会誌, 18 (4), p 200, ('69)
マールブルク大学における経験		川田 功	結晶学会誌, 18 (4), p 291, ('69)
Polyäthylen als Schutzmaterial für pyrophores Eisen-sulfid		山口成人, 和田弘昭 野口民生	Kolloid-Zeit. & Zeit. Polymer, 232 , p 813, ('69)

* 口 頭

題	目	発 表 者	学 会 等	発表日
2-(サリチリデンアミノ)チオフェノールを用いる微量銅の抽出吸光度定量		永長久彦, 石井 一	日本分析化学会第18年会(札幌)	44. 10. 1
ブロモ・イソキノリン・水銀(II)錯体として抽出後、ジチゾンとの配位子交換反応を利用する微量シュウ素の間接吸光度定量		石井 一, 永長久彦	〃	10. 2
ベリリアの固体内電子状態に関するX線的研究		島津正司	日本物理学会(東京)	10. 8
硫酸ベリリウムの熱分解過程		松田伸一, 池上隆康 鈴木弘茂	第8回窯業基礎討論会(仙台)	11. 7
V ₂ O ₅ の格子定数と帯磁率		大島弘歳, 中平光興	〃	〃
Pyrrhotite の水熱成長とその構造		堀内繁雄, 和田弘昭 野崎浩司, 野口民生	日本結晶学会(大阪)	11. 10
Crystal Growth Rate の差によるX線回折像について		本間 茂	結晶成長総合研究 A. B班合同研究会(大阪)	11. 11
β-SiC Whisker の気相成長		瀬高信雄, 井上善三郎	第14回人工鉱物討論会(京都)	11. 12
BeO 粉体の加圧焼結		下平高次郎	日本化学会および化学関係学 協会連合秋季大会(名古屋)	11. 13
炭化珪素ウィスカーについて		瀬高信雄	宇宙・航空工学におけるFRI シンポジウム(東京)	12. 9

★ MEMO ★

運営会議

11月4日、第23回運営会議が開催され、研究グループにおける研究の進捗状況について各総合研究官から説明、意見の交換が行なわれた。

叙 勲

山内俊吉所長は、工業教育に対する貢献と科学技術の

振興に寄与したことによって叙勲され、11月5日新宮殿において、勲二等旭日重光章を授与された。

来 所

韓国科学技術処長官 金基衡大臣は、11月24日来所し、所内を視察された。

× × ×

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所
〒 113

発行日 昭和45年1月1日 第7号
東京都文京区本駒込2の29 電話 03(944)5371(代)
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS
29-3, 2-CHOME, HONKOMAGOME, BUNKYO-KU, TOKYO 113, JAPAN