

**セラミックパウダーの形態制御
に関する研究**

(Morphological Control of Ceramic Powder)

2001年1月

橋本 忍

目次

第1章 序論	1
文献	3
第2章 気相を介するセラミックウイスキーおよび針状結晶粒の合成	5
第1節 はじめに	5
文献	6
第2節 MgOウイスキー, Mg ₂ SiO ₄ ウイスキー, MgAl ₂ O ₄ ウイスキー	7
2.1 緒言	7
2.2 実験方法	8
2.3 結果	9
2.3.1 MgOウイスキーの合成	9
2.3.2 Mg ₂ SiO ₄ ウイスキーの合成	9
2.3.3 MgAl ₂ O ₄ ウイスキーの合成	12
2.4 考察	13
2.4.1 ウイスキーの生成に対する最適混入CO ₂ (g)量	13
2.4.2 生成気相種とその分圧	14
(i) Mg ₂ SiO ₄ ウイスキーの場合	15
(ii) MgAl ₂ O ₄ ウイスキーの場合	17
2.5 まとめ	18
2.5.1 MgOウイスキー	18
2.5.2 Mg ₂ SiO ₄ ウイスキー	19
2.5.3 MgAl ₂ O ₄ ウイスキー	19
文献	19
第3節 Cr ₂ O ₃ ウイスキー	20
3.1 緒言	20
3.2 実験方法	21
3.3 結果	22
3.4 考察	24
3.5 まとめ	25
文献	26
第4節 針状β-Ca ₂ SiO ₄ 結晶	27
4.1 緒言	27
4.2 実験方法	27
4.3 結果と考察	28
4.3.1 針状結晶のキャラクタリゼーション	28
4.3.2 熱力学的考察	30
4.4 まとめ	32
文献	33
第5節 針状MgCr ₂ O ₄ 結晶および中空Cr ₃ C ₂ 多結晶体	34
5.1 緒言	34
5.2 実験方法	35
5.3 結果	35
5.3.1 中空Cr ₃ C ₂ 多結晶体の場合	35

5.3.2 MgCr ₂ O ₄ ウイスキーの場合	37
5.4 熱力学的考察	39
5.4.1 中空Cr ₃ C ₂ 多結晶体の場合	39
5.4.2 MgCr ₂ O ₄ ウイスキーの場合	40
5.5 まとめ	42
文献	43
第6節 針状β-CaCr₂O₄結晶	44
6.1 緒言	44
6.2 実験方法	44
6.3 結果と考察	45
6.3.1 針状結晶の生成	45
6.3.2 成長機構	47
6.3.3 大きさおよび収率	48
6.4 まとめ	50
文献	51
第7節 針状ZnO結晶	52
7.1 緒言	52
7.2 実験方法	52
7.3 結果と考察	53
7.3.1 キャラクターゼーション	53
7.3.2 成長機構	54
7.4 まとめ	57
文献	57
第3章 液相(フラックス)を介するセラミック針状結晶、板状結晶、および球状結晶粒の合成	59
第1節 はじめに	59
文献	60
第2節 板状アルミナ結晶	61
2.1 K ₂ SO ₄ フラックスの使用	61
2.1.1 緒言	61
2.1.2 実験方法	61
2.1.3 結果と考察	62
(i) 板状アルミナ粒凝集体の生成	62
(ii) 成長機構	65
2.1.4 まとめ	69
文献	69
2.2 Na ₂ SO ₄ フラックスの使用	71
2.2.1 緒言	71
2.2.2 実験方法	71
2.2.3 結果	72
(i) 板状アルミナ結晶粒の形成	72
(ii) 出発原料の加熱挙動	74
(iii) Na ₂ SO ₄ フラックス量の影響	76
2.2.4 考察	77
(i) 板状アルミナ粒凝集体の形成	77

(ii) 六角板状 α -アルミナ粒の形成	79
(iii) 板状 α -アルミナ粒の形成に及ぼす $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の役割	79
(iv) Na_2SO_4 フラックスの量の影響	79
2.2.5 まとめ	80
文献	80
第3節 針状ムライト結晶	81
3.1 緒言	81
3.2 実験方法	81
3.3 結果と考察	82
3.3.1 針状ムライト結晶の合成	82
3.3.2 針状ムライトの形成過程	83
3.3.3 K_2SO_4 フラックス量の影響	87
3.4 まとめ	89
文献	89
第4節 針状リューサイト結晶	90
4.1 緒言	90
4.2 実験方法	90
4.3 結果	91
4.3.1 針状リューサイト結晶の生成	91
4.3.2 加熱温度の影響	91
4.3.3 保持時間の影響	94
4.3.4 出発混合粉末の加熱性状	96
4.4 考察	96
4.4.1 出発混合粉末の加熱性状	96
4.4.2 針状リューサイト結晶の形成機構	99
4.5 まとめ	99
文献	100
第5節 球状リューサイト結晶	101
5.1 緒言	101
5.2 実験方法	101
5.3 結果	102
5.3.1 球状リューサイト結晶の形成	102
5.3.2 加熱温度の影響	102
5.3.3 保持時間の影響	105
5.3.4 加熱中の混合粉末の性状	107
5.4 考察	109
5.4.1 リューサイト結晶の形成	109
5.4.2 球状リューサイト結晶の形成機構	110
5.5 まとめ	110
文献	111
第4章 総括	112
4.1 気相を介した合成	112
4.2 液相を介した合成	113
謝辞	114
著者発表論文リスト	115

第1章 序論

科学技術の発展に伴い、その根幹たる材料にはより高い性能が要求されてきた。‘軽く’て‘強く’は、現在まで金属、有機、無機材料を問わず常に追求され続けている基本性能である。ますます過酷な使用環境に対応させるため材料に求められる要求性能が高まる中、もはやモノリシックな材料では対応できず、金属、有機、無機材料間のあらゆる組み合わせ、即ち複合化による性能向上が計られている。

本研究は、他材料へ複合化することでその機械的特性を改善させるためのウイスキー、針状粒あるいは板状粒など、各種セラミックパウダー(Filler材料ともいう)の形態を制御する方法について基礎的に研究したものである。現在までに研究された代表的なセラミックウイスキーとしては、SiCウイスキー、Si₃N₄ウイスキー¹⁾、チタン酸カリウムウイスキー²⁾などがあり、一部自動車用エンジンピストンや樹脂製バンパーの添加強化材に利用された。しかしながらまだまだその実用化は遅れているといえる。セラミックスウイスキーの合成研究は、歴史的には1970年代に大きなブームをみた^{3,4)}。製造装置が特殊である、出発原料を含めた合成までの反応経路が複雑で品質管理が難しいなどの理由から、その後研究は大きく進展しなかった。今後はその合成法の簡略化、容易化が計られ、さらに新たな機能や特性が見出されるなど材料開発に貢献し、大いに発展するものとみられる。

本研究では、はじめに気相を介する方法⁵⁾でセラミックパウダーの形態制御を試みた。加熱中雰囲気酸素分圧を変化させることによって、試料から発生する気相種の蒸気圧を変化させ、ウイスキー状に凝縮させる方法を検討した。

さらに、フラックス⁶⁾、すなわち高温で液相を介する方法により、針状結晶粒を合成する試みを行った。フラックス法は、比較的低温でしかも純度の高い結晶が得られる特徴がある。次にこのフラックス法を、板状Al₂O₃結晶粒の合成に適用した。板状結晶粒が分散された複合材料は、その機械的特性が向上し、またアスベストのような吸引による人体への健康障害は少ないと推定されるので、添加強化材料として適していると注目されている。板状セラミックス粒は、Al₂O₃に限らず他の物質⁷⁾も含めて、今後多いに利用発展が

期待される。さらに、ウイスキー、針状結晶粒や板状粒という一般の添加強化材以外の特性が期待される材料として、球状結晶粒からなるセラミックパウダーの合成にも成功した。物質名はリュウサイトであり、この材料は歯科用陶材などへの添加分散強化材料として注目されている。球状粒子分散複合材料における機械的特性の強化機構は、未だに詳しく解明されておらず⁸⁾、材料強度学の立場からもこの球状粒の合成は注目される。

本論文は、1-4章で構成されている。第1章は、この研究を行う背景および本論の構成を記した序論である。第2章および第3章では、具体的な各種セラミックパウダーの合成方法を各論的に報告している。大別すると第2章は、気相を介する合成法、第3章は、液相を介する合成法について紹介している。最後の第4章は、本合成実験全般を通じて得られた新しい知見を総括として述べている。次に、本論の主要な研究成果である第2章および第3章の内容について概説する。

第2章では、添加強化材として発展性が期待されながらもこれまでに合成報告例が少ない各種セラミックスウイスキーおよび針状結晶粒を、種々の雰囲気制御法により合成した。加熱中、酸素分圧を変化させることで試料から生成する気相種の蒸気圧を変化させ、ウイスキー状に凝縮させる。管状雰囲気炉を用い、はじめにCO(g)を流入させて $p_{CO}=0.1\text{MPa}$ に保ちつつ出発試料を加熱し、Mg(g),SiO(g),Al(g)あるいはAl₂O(g)などの反応性の高い種々の気相種を生成させる。そこへCO₂(g)を混入することで局所的に p_{O_2} を上昇させ、生成気相種をウイスキーとして再酸化凝縮させるという方法である。まず基礎的に単一酸化物であるMgOウイスキーの合成を試み、それに成功した。さらに出発原料を工夫することで、複合酸化物のMg₂SiO₄ウイスキーおよびMgAl₂O₄ウイスキーの合成に成功した(第2節)。出発原料と炭素を混合した粉末を加熱することによってもウイスキーや針状粒を形成させることができる。この反応を簡便に行わせるためにアルミナ坩堝を用いた。酸素分圧を高めるためにアルミナ坩堝には必要に応じて、蓋あるいはその側面に適当な大きさの穴を設ける工夫をした。Cr₂O₃ウイスキー(第3節)の他、針状β-Ca₂SiO₄結晶(第4節)、中空Cr₃C₂多結晶体(第5章)、MgCr₂O₄ウイスキー(第5章)、針状β-CaCr₂O₄結晶(第6節)、中空ZnO多結晶体(ZnO針状結晶を含む)(第7節)を形成さ

せることに成功した。

第3章では、液相を介する合成方法として、フラックスを用いた各種セラミックパウダーの合成実験を試みた。 K_2SO_4 および Na_2SO_4 の硫酸塩フラックスを用い、まずはじめに板状 $\alpha-Al_2O_3$ 結晶粒を形成させる方法について研究した(第2節)。次に K_2SO_4 をフラックスとして用い、針状のムライト($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)結晶粒を合成することに成功した(第3節)。用いる原料は同じであるが、その出発原料の混合比、加熱温度を変えることにより、リューサイト($KAlSi_2O_6$)の球状結晶粒(第4章)および針状結晶粒(第5章)を合成することにも成功した。特にこの球状結晶粒の生成については結晶学的にも非常に珍しく、その詳しい生成条件の決定および生成機構について考察した。

以上各論的に詳しく述べたウィスカー、針状結晶粒、板状結晶粒および球状結晶粒などからなるセラミックパウダーの合成方法において、気相を介する成長の場合には、可能な限り安定凝縮相および生成気相種に関する熱力学的考察を試みた。液相を介する合成方法の場合には、出発試料の加熱に伴う変化を詳しく調べ、その形成機構を考察した。

第4章では、セラミックパウダーの形態制御法に関して、2章および3章の各論的な研究を通じて明らかとなった主要な成果を、気相を介する合成法、および液相を介する合成方法の合成方法別に総括しまとめた。

文献

- 1) 田中稔ら, セラミックス, **19**, 118 (1984).
- 2) (株)東レリサーチセンター編, “アドバンスト・セラミックスの新展開”, p.154.
- 3) 山村勝美ら, セラミックス, **5**, 543 (1970).
- 4) 斎藤肇, セラミックス, **11**, 305 (1976).
- 5) 斎藤肇, セラミックス, **3**, 490 (1968).
- 6) たとえば, 藤木良規ら, 窯業協会誌, **85**, 155 (1977).
- 7) たとえば新しい板状結晶粒の例として、

S. Hashimoto et al., *J. Mater. Sci.*, **33**, 4835 (1998).

8) J. N. Nielsen, *J. Appl. Mech.*, **1**, 39 (1933).

第2章 気相を介するセラミックウィスカーおよび針状結晶粒の合成

第1節 はじめに

ウィスカーとは文字どおり‘猫のひげ’のような形態をした微細な単結晶のことであり、金属、有機、無機すべての材料にその形態の微細な結晶が見出されている。ウィスカーそのものの歴史は古く、1574年にErkerが、Ag-Sulfide ore（輝銀鉱）から成長しているhair silver（毛髪状結晶：自然銀の一種）を「毛のようなもの」として観察したのが最初¹⁾といわれている。それは現在も大英博物館に保管されているとのことである。一般には18世紀のおわりごろに、天然の鉱物中に繊維状のものがあることで知られるようになった。このウィスカーが一躍脚光を浴び注目されるようになったのは、今からおよそ50年ほど前に起きたある出来事、およびそれに関する調査、研究によるといわれている。1940年代終わりごろ、アメリカでしばしば電話回線の短絡事故が発生した。1951年、原因究明にのり出したベルテレフォン社のComptonらは、原因はコンデンサーの電極版メッキ表面にSnとCdの金属繊維状単結晶が成長し、それが漏電を引き起こしたためである¹⁾と発表した。それだけにとどまらず、同社のHerringとGalt³⁾は、その繊維状Sn単結晶、すなわちウィスカーの機械的特性について調べ、それまでに知られているSnとくらべ100倍の弾性歪みに耐えることを発見した。さらにそのウィスカーの高強度発現は、欠陥をほとんど含まない完全結晶に近い構造に起因することを明らかにしたのである。「将来、ウィスカーで強化した複合材料が、航空、宇宙関係の機体材料として使われるであろう。」と予測される⁴⁾など、ウィスカーは夢の材料として注目されるようになり、その後研究は大きく進展したのである。

ウィスカーの定義としては、1968年、「断面積が $8 \times 10^{-5} \text{in}^2$ 以下で、長さが断面の平均的直径に比して10倍以上の単結晶」⁵⁾とされたが、「直径が μm 前後、形状比(長さ/直径:アスペクト比)が大略20以上で、伸線などによらず結晶の育成によって得られた高強度

材料」⁶⁾とか、「直径が0.1 μ mから数十 μ m、長さは数十 μ mから数百 μ m以上のものを対象に、アスペクト比は10以上で一般には10-200程度のもの」⁷⁾や「径がミクロンの程度で長さが径の10倍以上くらいの1次元形状をもつ単結晶」⁸⁾としている教本もあり、これという確定された定義はないようである。さらに、ウィスカーよりアスペクト比の大きいものをファイバー(繊維)と称したり、逆に小さいものを針状結晶として区別している報告もあるが、今日では多結晶体であることまで含めてかなり広義にウィスカーという名称を用いているようである。

本論文においては、セラミックスウィスカーと針状結晶の呼称において厳格には区別していないが、概略アスペクト比が20以上のものをウィスカー、それ以下のものを針状結晶としてとり扱う。

文献

- 1) L. Erker, “*Treaties on Ores and Asoaging*” (1580) (2nd ed.) Translated by A.G. Sisco and C. S. Sanith, University of Chicago (1951) p.177.
- 2) Compton et al., *Corrosion*, **7**, 327 (1951).
- 3) C. Herring and J. K. Galt, *Phys. Rev.*, **85**, 1060 (1952).
- 4) G. A. Hoffman, *J. Metals*, **10**, 595 (1958).
- 5) H. W. Rauch et al., “*Ceramic Fibers and Fibrous Composite Materials*”, Academic Press, New York (1968) p.3.
- 6) 山村勝美, 富田忠治, セラミクス, **5**, 543 (1970).
- 7) 藤木良規, 三友護, “ウィスカー” 産業図書編, p.1.
- 8) 金子聰, “ひげ結晶-結晶成長機構から応用まで” 日本表面化学会編, p.2.

第2節 MgOウイスカー、Mg₂SiO₄ウイスカーおよびMgAl₂O₄ウイスカー

2.1 緒言

ウイスカーを気相を介する方法により生成させる場合、大気中での単純加熱など、平衡環境もしくはそれに近い安定な環境では難しい。一般には、非平衡な環境下で反応性に富む蒸気圧の比較的高い気相種を生成させ、次にその気相種を安定環境に導き、酸化・窒化・炭化など再凝縮させてウイスカーを得るという手法がとられる。ウイスカー状に凝縮させるためには雰囲気制御が難しく、複雑なプロセスを必要とし、必然的にその成長装置は複雑となる¹⁻³⁾。

本研究に用いるウイスカーを合成するための雰囲気炉は、SiC発熱体を備えた箱形電気炉にアルミナ燃焼管(反応管)を組み込んだ、極簡単な構造のものである。反応管内に、試料粉末を載せたアルミナボートを挿入する。その反応管内をCO(g)で充てんし、大気圧と等しい0.1MPaに保つ。試料を反応管ごと抵抗発熱体で加熱し、その試料から蒸気圧値の高い反応性気相種を生成させる。次に、気相種が生成している適当な場所へ、細いアルミナ管を用いてCO₂(g)を混入し、局所的にO₂(g)分圧： p_{O_2} を上昇させる。混入するCO₂(g)量が適当であると、生成気相種は再酸化されてウイスカー状に凝縮するようになる。この方法によれば、出発原料を工夫することで一度に異種の気相種を発生させられ、それらを同時に酸化すれば、複合酸化物ウイスカーも形成できる。

本研究では、まずウイスカーを合成させる本雰囲気炉を立ち上げる目的から、単純酸化物であるMgOウイスカーの合成実験から開始した。MgOウイスカーの生成報告は意外に多い⁴⁻⁶⁾。しかしながら、 p_{O_2} の制御による酸化還元反応を用いたMgOウイスカーの合成は行われていない。続いて、複合酸化物であるMg₂SiO₄およびMgAl₂O₄の各ウイスカーの合成を試みた。MgAl₂O₄ウイスカーの生成報告は、本来の合成目的(MgOウイスカー)でない副産物として生成したものの例⁷⁾、および数件の特許^{8,9)}にみられる合成例以外ほとんどなされていない。Mg₂SiO₄ウイスカーにおいては、調査した限りその合成報告例はない。

2.2 実験方法

本装置としては、図 2-1 に示した管状雰囲気炉を用いた。SiC を発熱体とする電気炉に $\phi 42\text{mm} \times 1000\text{mm}$ のアルミナ燃焼管を組み込んだ。アルミナボートに原料粉末を載せ、その燃焼管内に挿入した。複合酸化物を生成させる場合、異種の気相種を生成させる目的のために、図 2-1 のように、異なる原料粉末を載せたアルミナボートを 2 つ並べて置いた。先端に 1~3mm の穴を設けた $\phi 5\text{mm}$ のアルミナチューブを、その 2 つのアルミナボートの連結付近上部に導いた。一つのアルミナボートのみで実験する場合 (MgO ウィスカーを合成する場合) には、図 2-1 中ボート 2 の位置に置いた。また、MgO ウィスカーを合成する場合のみ、出発原料粉末を約 80MPa で一軸加圧し、 $20 \times 20 \times 10\text{mm}$ の成形体とし、それをボート中央に載せて加熱した。電気炉の昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、 500°C まで、 $\text{Ar}(\text{g})$ を $0.2\text{ l}/\text{min}$ でアルミナ燃焼管に流入し、空気を排出した。 500°C で、 $\text{Ar}(\text{g})$ を止め、 $\text{CO}(\text{g})$ を $0.2\text{ l}/\text{min}$ でアルミナ燃焼管に流入させた。目的温度に到達直後に $\phi 5\text{mm}$ のアルミナチューブから $\text{CO}_2(\text{g})$ の混入を開始した。混入量は、手前に設けた三角フラスコ内の、不揮発性油を通過させることで出る泡の数で制御した。所定時間経過後に $\text{CO}_2(\text{g})$ の混入を停止し、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で降温した。降温時、 500°C で $\text{CO}(\text{g})$ を止め、流入ガ

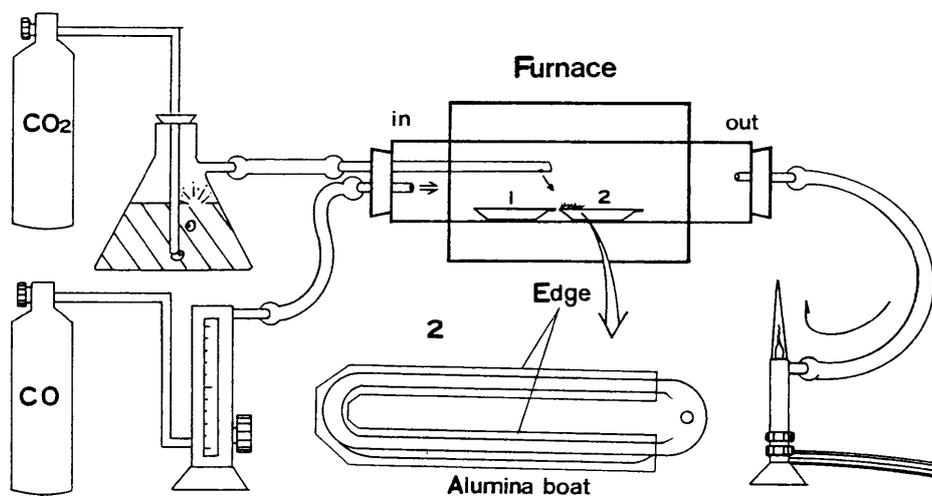


Figure 2-1 Apparatus for whisker growth

スをAr(g) (0.2 l/min) に替えて室温まで冷却した。Mg₂SiO₄ whiskerの成長方向は、X線回折プリセッションカメラ法、MgAl₂O₄ whiskerの成長方向は、透過型電子顕微鏡(TEM)による電子線回折結果から決定した。目的 whisker 別出発原料粉末を、表 2-1 に示す。

Table 2-1 Starting materials (mass%)

MgO whisker	boat 2 only : AlMg : Al ₂ O ₃ : MgO : C = 36 : 51 : 4 : 10
Mg ₂ SiO ₄ whisker	boat 1 : SiC : C = 50 : 50
	boat 2 : MgO : C : Al = 45 : 45 : 10
MgAl ₂ O ₄ whisker	boat 1 : Al : C = 50 : 50
	boat 2 : MgO : C : Al = 45 : 45 : 10

2.3 結果

2.3.1 MgO whiskerの合成

図 2-2 に (CO₂(g)を1分間に20泡、体積で2.8cm³/minで混入した環境で)、1500°C, 2時間加熱した場合に生成したMgO whiskerの、外観およびSEMによる微細形態を観察した結果を示す。成長したMgO whiskerは、径が数μmから40μm、長さは20mm程度に達するものが成長した。この装置によりMgO whiskerを気相成長させられることがわかった。生成した十本以上のMgO whiskerを粉砕せずXRD分析ホルダーに両面テープを使って保持して測定したところ、(200)面の回折線強度が異常に大きく、逆にその他の回折線強度は小さく検出された。このことより生成した多くのMgO whiskerは軸方向に成長していると考えられた。

2.3.2 Mg₂SiO₄ whiskerの合成

Mg₂SiO₄ whiskerは、主に図 2-1 のボート 2 の周縁上に生成した。図 2-3 には、そ

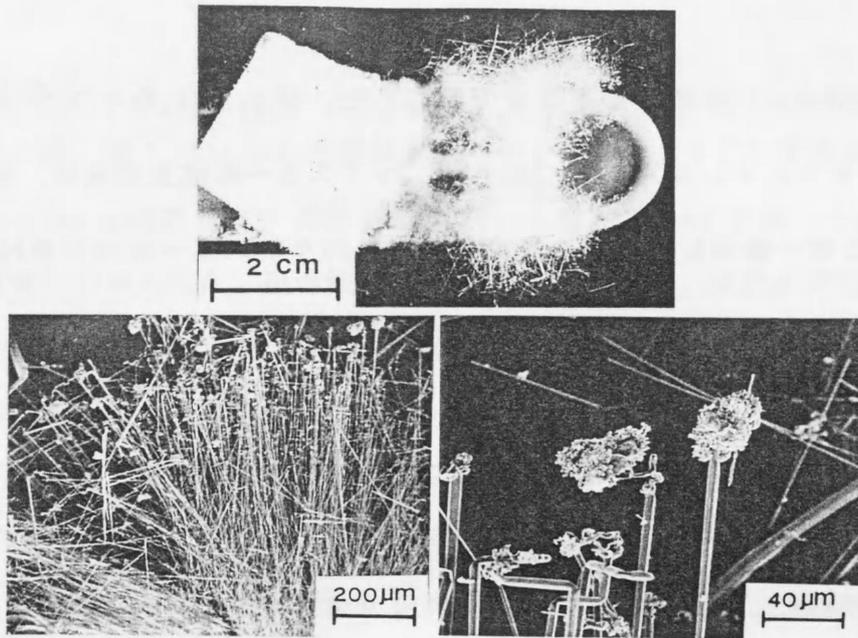


Figure 2-2 MgO whiskers grown on the compact after heating.

の生成外観およびSEMによって微細観察した結果を示す。ウィスカーの伸長方向に垂直な断面は長方形を呈していた。図 2-4 に、保持時間に対するウィスカー断面長方形の長径、およびウィスカーの伸長方向の長さの変化を示した。6 時間保持まで径および長さ

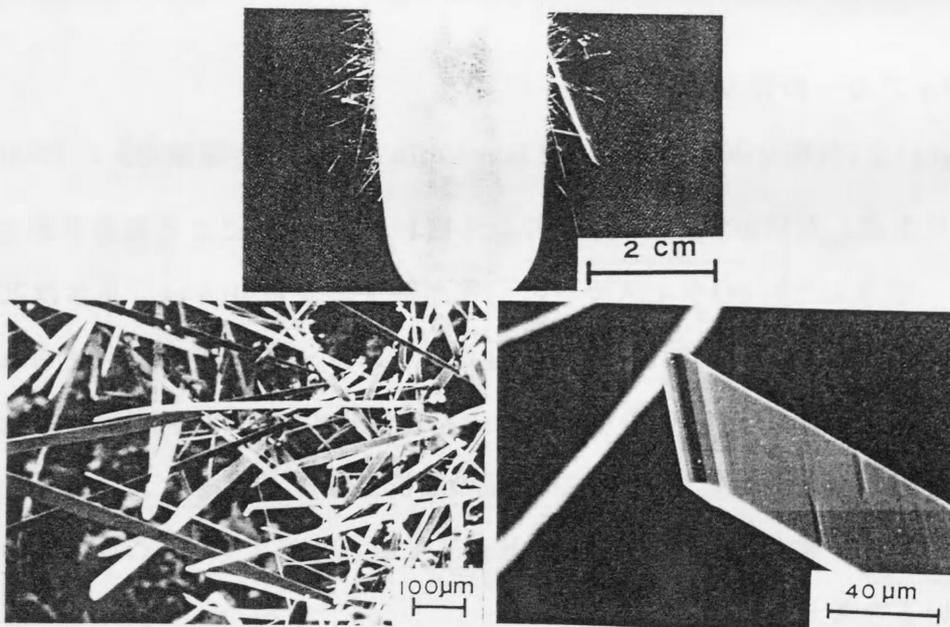


Figure 2-3 SEM photographs of Mg_2SiO_4 whiskers grown at $1400^\circ C$ for 4h.

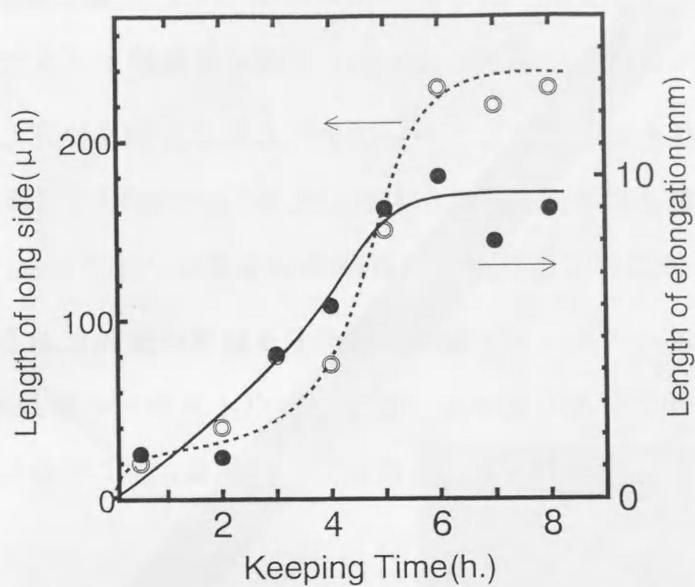


Figure 2-4 Changes of average length in elongate direction and in long side of rectangle of Mg_2SiO_4 whiskers with duration time at $1500^\circ C$.

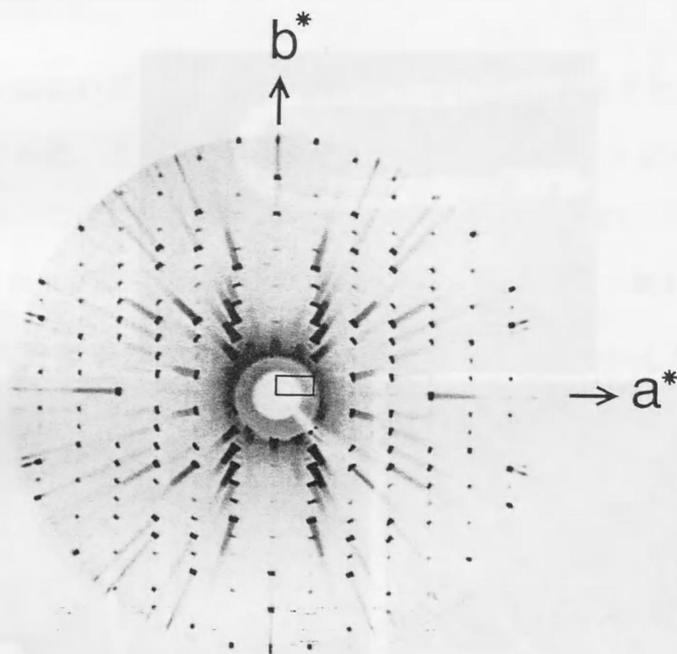


Figure 2-5 Precession photograph of a Mg_2SiO_4 whisker. Incident beam parallel to the whisker axis. Space group Pbnm. Zr-filtered Mo $K\alpha$, $\mu - 30^\circ$. Zero layer. Heavy lines depict the subcell.

もに成長し、平均で径約 $220\ \mu\text{m}$ 、長さ約 $13\ \text{mm}$ に達した。任意に選出した径 $100\ \mu\text{m}$ の Mg_2SiO_4 ウィスカーを $6\ \text{mm}$ 長に切断したものをX線回折装置：プリセッションカメラを用いて結晶学的方位関係を明らかにし、ウィスカーの伸長方向を決定した。ウィスカーの伸長方向と平行、即ち紙面に垂直にX線を入射した場合のX線回折図形の結果を、図2-5に示す。ウィスカーの伸長方向と紙面の位置関係は垂直にある。 Mg_2SiO_4 は斜方晶系であり、この結晶系の逆格子ベクトルと実格子ベクトルは平行関係にある。紙面垂直方向に逆格子ベクトル $c^*\uparrow$ が存在することから、測定したウィスカーの伸長方向は c 軸と導かれる。さらに数本のウィスカーの測定を行った結果、同様に c 軸に伸長していることが判明した。

2.3.3 MgAl_2O_4 ウィスカーの合成

MgAl_2O_4 ウィスカーの生成箇所は、 Mg_2SiO_4 ウィスカーと同じく、図2-1に示したボート2周縁上であった。図2-6にそのSEM観察写真を示す。 MgO ウィスカーや Mg_2SiO_4 ウィスカーに比べて大きさは小さいが、アスペクト比（長さ/径）は極めて大き

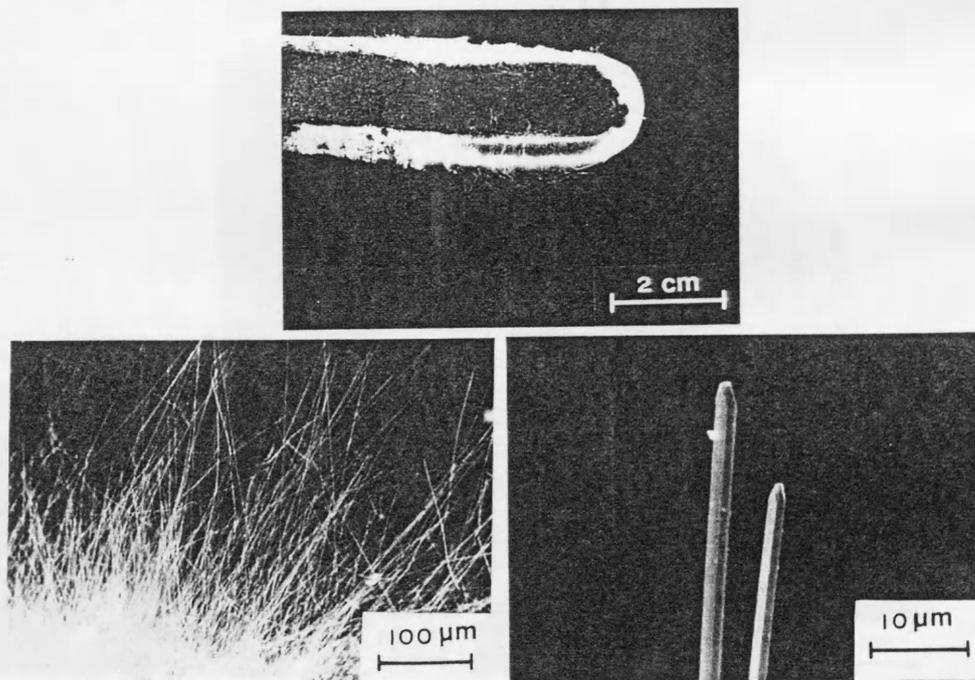


Figure 2-6 SEM photograph of MgAl_2O_4 whiskers grown by heating at 1500°C for 4 h.

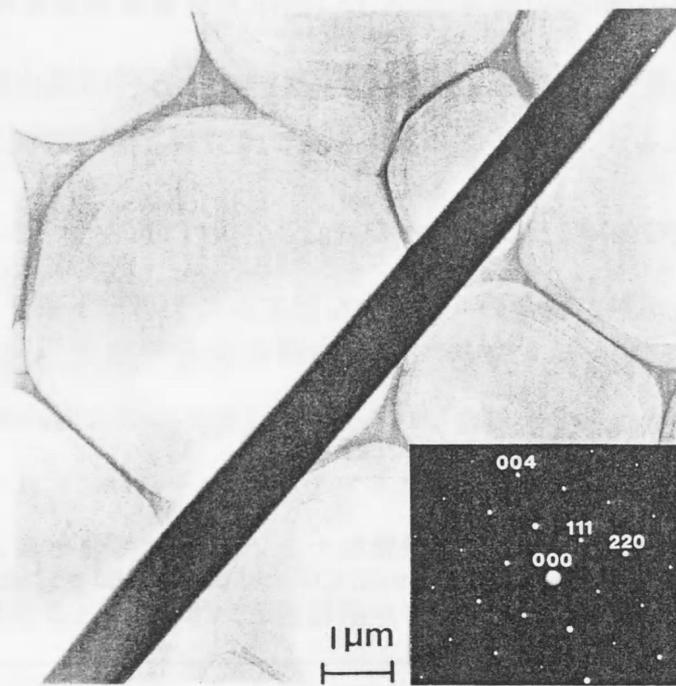


Figure 2-7 TEM bright-field image and SAD pattern of a MgAl_2O_4 whisker.

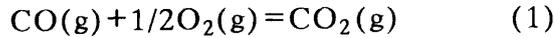
い。保持時間に対する成長を調べた結果、6時間までは成長を続けたが、それ以後は大きな変化は見られなくなった。アスペクト比は、2時間保持後のウィスカーで700、6時間保持後のウィスカーの場合には1300に達した。8時間保持後に生成していたウィスカー中には、径 $3.1\ \mu\text{m}$ 、長さ4mmに成長したものも観察された。図2.7には、 MgAl_2O_4 ウィスカーのTEMによる明視野観察像写真および、電子線回折図形を示した。結果から、観察された MgAl_2O_4 ウィスカーの伸長方向は、 $[111]$ 方向であることがわかった。

2.4 考察

2.4.1 ウィスカーの生成に対する最適混入 $\text{CO}_2(\text{g})$ 量

MgO ウィスカー、 Mg_2SiO_4 ウィスカーおよび MgAl_2O_4 ウィスカーの混入 $\text{CO}_2(\text{g})$ 量に対する各ウィスカー生成量変化は、ほぼ同じ傾向が得られた。熱力学的に再酸化環境を以下に考察する。

表 2 - 2 に、CO(g)が0.1MPaの環境下、CO₂(g)がある量混入された場合、その混入後平衡に達した場合のp_{O2}を、JANAFの熱力学データ¹⁰⁾および(1)式に基づいて算出した結果を示す。



ただし、CO₂(g)の混入が無い場合の、Cを含んだアルミナボート直上の環境は、(2)式から算出した。



Table 2-2 Amount of CO₂(g) mixed with CO and calculated p_{O2} near the

CO ₂ (g) inlet*.				
Bubbles/min	0-10	10-20	20-30	40-60
CO ₂ (cm ³ /min)	0-1.4	1.4-2.8	2.8-4.2	5.6-8.4
p _{O2} near the inlet at 1800K(MPa)	10 ^{-16.6} -10 ^{-12.1}	10 ^{-12.1} -10 ^{-11.5}	10 ^{-11.5} -10 ^{-11.1}	10 ^{-10.9} -10 ^{-10.5}

*The flow rate of CO was nearly 100 cm³/min.

CO(g)の混入量が10-20 bubbles/min の場合、即ち、p_{O2}が10^{-12.1}から10^{-11.5}MPaと計算される条件の場合に各ウイスキーはいずれも最大に生成する結果となった。p_{O2}が10^{-11.5}MPaより大きい場合には、酸化凝縮物は粉末状になり、ウイスキーは生成しなかった。一方、p_{O2}が10^{-12.1}MPaより小さい場合には、原料粉末表面は黒っぽいままで、酸化凝縮物は少ない結果となった。

2.4.2 生成気相種とその平衡分圧

ここでは、加熱中各出発原料粉末から生成する気相種を熱力学的に考察する。MgOウイスキー合成の場合、出発原料として、AlMg合金、Al₂O₃、MgOおよびCを用いたが、

高温加熱中の原料粉末の構成相変化から、それは $MgAl_2O_4$ ウィスカーおよび Mg_2SiO_4 ウィスカーを生成させるための、 $Mg(g)$ を発生させるための原料粉末を加熱した場合とほぼ同様に考察できるので、複合酸化物である Mg_2SiO_4 ウィスカーおよび $MgAl_2O_4$ ウィスカーの生成機構を中心に述べる。

(i) Mg_2SiO_4 ウィスカーの場合

アルミナボート別に生成する気相種について考察する。アルミナボート1には、50mass%のSiCと50mass%のC(グラファイト)の混合粉末を入れた。アルミナボート2には、45mass%のMgO、45mass%のC(グラファイト)および10mass%のAlからなる混合粉末を入れた。それらの出発原料をアルミナ燃焼管中 $p_{CO}=0.1$ MPaの環境下、1500°Cに加熱された場合を考える。図2-8は、近似温度である1523°C(1800K)での、(a)Si-C-O系

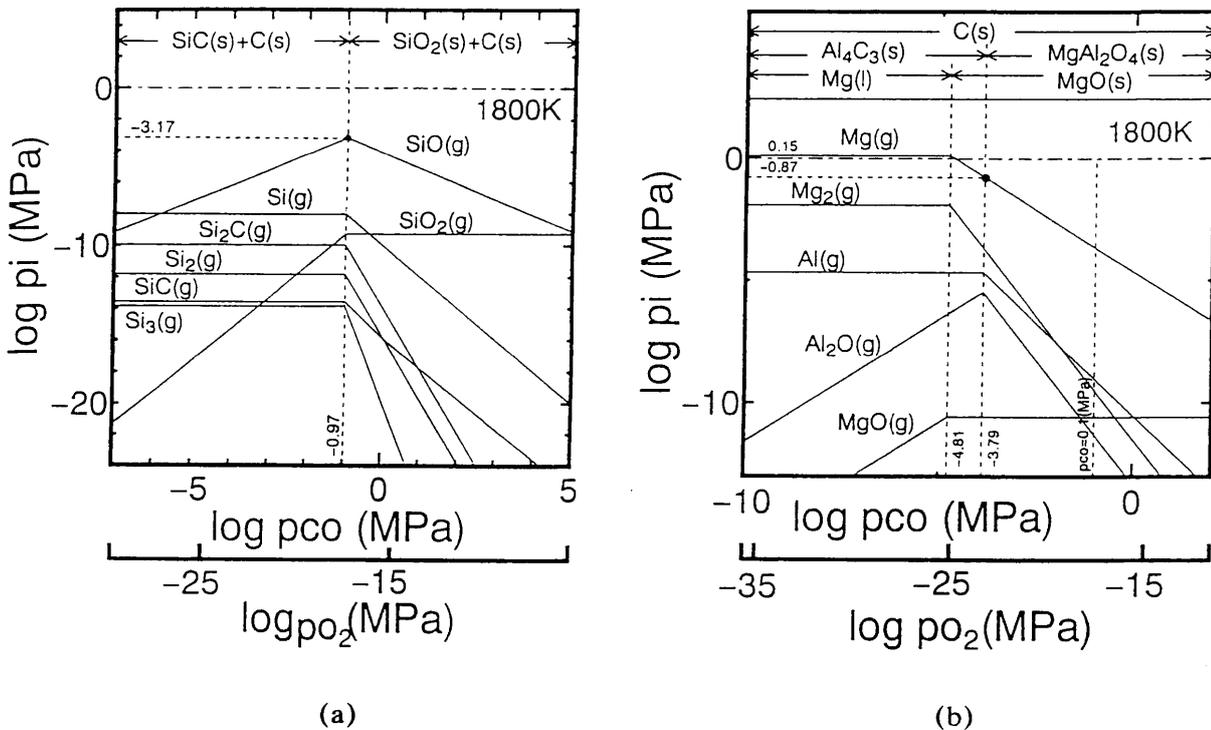
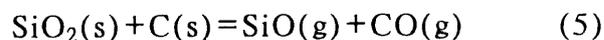


Figure 2-8 Relationships between the equilibrium partial pressures of the gaseous species, the stable condensed phases, and the log p_{CO} (log p_{O_2}) in the system (a) Si-C-O and (b) Mg-Al-C-O at 1800K (1523°C).

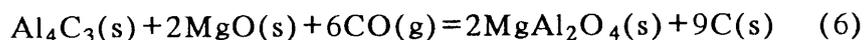
および(b)Mg-Al-C-O系の、 p_{CO} (あるいは p_{O_2} : C(s)が共存するので(1)式により換算できる)に対する安定凝縮相、気相種、およびその気相種の平衡分圧: p_i (i =気相種)の関係をJANAFの熱力学データ¹⁰⁾を基に作図し、それぞれ示した。アルミナボート1において、加熱後の原料粉末のXRD分析から、SiC(s), SiO₂(s)とC(s)が同定された。三成分が共存していることから、加熱中原料試料内での $\log p_{CO}$ (MPa)は、JANAFの熱力学データと(3)式から-0.97と計算される。



出発原料から生成する最も蒸気圧の高い気相種はSiO(g)であり、 $\log p_{SiO}$ (MPa)は-3.17と、(4), (5)式の双方から、JANAFの熱力学データおよび $\log p_{CO}$ (MPa)=-0.97値を代入することにより計算される。



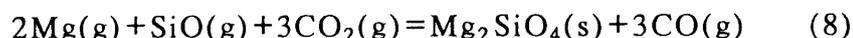
これは図2-8(a)中の黒点に相当する。一方、アルミナボート2の原料粉末からは、加熱後MgO(s), MgAl₂O₄(s), Al₄C₃(s)とC(s)が同定された。これよりアルミナボート2内の原料粉末内の平衡 p_{CO} は、次式より計算され、 $\log p_{CO}$ (MPa)=-3.79である。



この場合の最も高い蒸気圧をもつ気相種はMg(g)であり、(7)式から同様にその平衡 p_{Mg} は、 $\log p_{Mg}$ (MPa)=0.15と計算される。図2-8(b)中の黒点に相当する。



アルミナボート1からはSiO(g)が、アルミナボート2からはMg(g)が主に生成したものと考えられる。これら生成した気相種は、CO₂(g)の混入により p_{O_2} が上昇し、前項で考察したウィスカー形成に最適な p_{O_2} の環境で、以下に示す(8)式の反応によりMg₂SiO₄ウィスカーとして凝縮したと考えられる。



(ii) MgAl_2O_4 ウィスカーの場合

アルミナポート 1 には、出発原料として 50mass% の Al と 50mass% の C (グラファイト) の混合粉末、およびアルミナポート 2 には、45mass% の MgO、45mass% の C (グラファイト) および 10mass% の Al からなる混合粉末を入れた。アルミナポート 2 から生成する気相種の考察は、前項の Mg_2SiO_4 ウィスカーのアルミナポート 2 の場合と同様であり、主に $\text{Mg}(\text{g})$ が供給されるものと考えられる。アルミナポート 1 から供給される気相主について考える。図 2-9 は、1523°C (1800K) での、Al-C-O 系の、 p_{CO} (あるいは p_{O_2}) に対する安定凝縮相、気相種、およびその気相種の平衡分圧: p_i (i =気相種) の関係をそれぞれ示す。

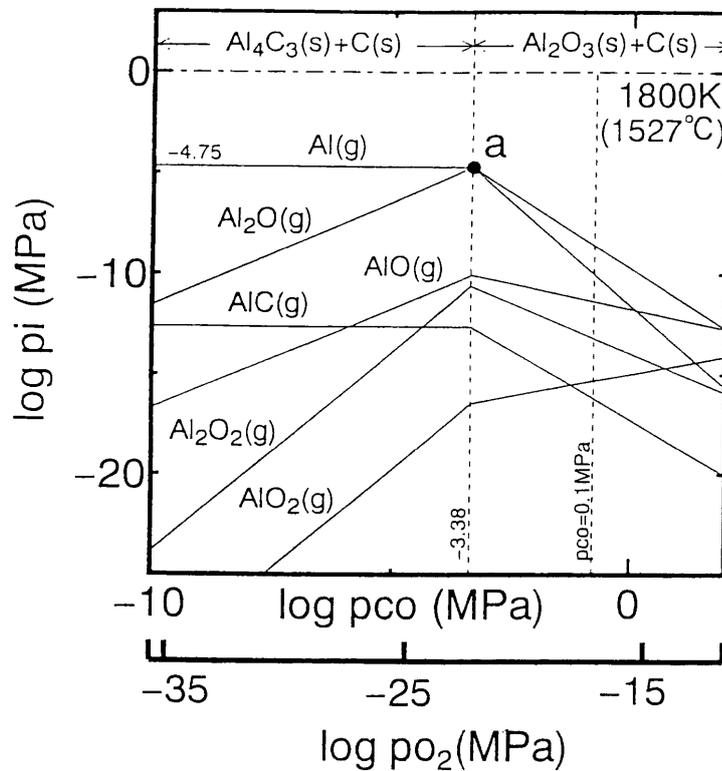


Figure 2-9 Relationships between the equilibrium partial pressures of the gaseous species, the stable condensed phases, and the $\log p_{\text{CO}}$ ($\log p_{\text{O}_2}$) in the system Al-C-O at 1800K (1523°C).

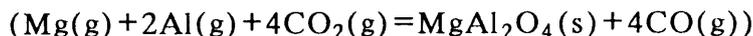
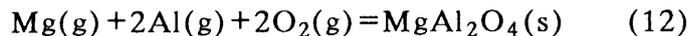
$p_{CO} = 0.1 \text{ MPa}$ の環境下、 1500°C で加熱された後、XRD分析により出発原料粉末は $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, $\text{Al}_4\text{C}_3(\text{s})$ および $\text{C}(\text{s})$ に変化していた。加熱中原料粉末内での平衡 p_{CO} は(9)式により計算され、 $\log p_{CO} (\text{MPa}) = -3.38$ であったと考えられる。



最も平衡分圧の高い気相種は、ほぼ値が一致している $\text{Al}(\text{g})$ と $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$ である。そこで $\text{Al}(\text{g})$ 値で考える。平衡 p_{Al} は(10)式あるいは(11)式により計算され、 $\log p_{\text{Al}} (\text{MPa}) = -4.75$ である。



アルミナポート1からは、主に $\text{Al}(\text{g})$ ($\text{AlO}(\text{g})$ もほぼ同値)が供給され、アルミナポート2からは、主に $\text{Mg}(\text{g})$ が供給されることにより、それらが $\text{CO}_2(\text{g})$ の混入により p_{O_2} が上昇し、先に考察したウィスカー形成に最適な p_{O_2} の環境で、(12)式の反応により MgAl_2O_4 ウィスカーとして凝縮したと考えられる。



2.5 まとめ

$\text{CO}(\text{g})$ 雰囲気($p_{CO} = 0.1 \text{ MPa}$)中、 $\text{CO}_2(\text{g})$ を混入させることで生じる酸化・還元反応により、 MgO ウィスカー、 Mg_2SiO_4 ウィスカーおよび MgAl_2O_4 ウィスカーを合成することに成功した。各ウィスカー共に、 p_{O_2} が $10^{-12.1}$ から $10^{-11.5} \text{ MPa}$ と計算される $\text{CO}_2(\text{g})$ 混入量時に最大に生成した。生成した各ウィスカーの特徴は以下の通りである。

2.5.1 MgO ウィスカー

1500°C で2時間加熱した場合に生成した MgO ウィスカーは、径が数 μm から $40 \mu\text{m}$ 、長さは 20 mm 程度に達するものが成長した。多くの MgO ウィスカーは軸方向に成長してい

るとみられた。

2.5.2 Mg₂SiO₄ ウィスカー

1500°Cで6時間保持まで径および長さともに成長し、平均で径約220 μm、長さ約13mmに達した。結晶学的にはc軸に沿って成長していた。

2.5.3 MgAl₂O₄ ウィスカー

1500°Cで8時間保持後に生成していたウィスカー中には、径3.1 μm、長さ4mmに成長したものが観察された。多くのMgAl₂O₄ ウィスカーの伸長方向は、[111]方向であった。

文献

- 1) A. L. Levitt, *Mater. Standard*, **2**, 64 (1966).
- 2) J. V. Milewski et al., *J. Mater. Sci.*, **20**, 1160 (1985).
- 3) Z. Bojarski et al., *J. Cryst. Growth*, **52**, 290 (1981).
- 4) C. O. Hulse, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 572 (1961).
- 5) B. D. Brubaker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 624 (1967).
- 6) 林真輔ら, 窯業協会誌, **82**, 7 (1974).
- 7) E. G. Wolff et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 279 (1965).
- 8) S. A. Suvorov et al., Austrian Pat. No. **AT 354 981** (1980).
- 9) General Electric Company, Br. Pat. No. **GB1 121 823** (1968).
- 10) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, Suppl. 1 (1985).

第3節 Cr₂O₃ウイスキー

3.1 緒言

酸化還元反応は、炭素と共存する試料を加熱する方法でも行わせることができる。この反応を行わせるのに適材なアルミナ坩堝を用いる。アルミナ坩堝に炭素粉末を一杯に詰め入れ、蓋を被せて電気炉で加熱すると、坩堝と蓋との隙間から空気が侵入して付近の炭素から酸化されはじめ、やがて坩堝下部の炭素へと順次その酸化が進行していく。経験的には口径40mm、内容積10cc程度の坩堝に炭素粉末を一杯に詰め入れ蓋を被せた場合、1500℃で10時間加熱しても坩堝内の炭素は完全には焼失せず、わずかながらも坩堝底に残留していることが多い。蓋や坩堝上部に穴を開けると炭素の酸化は急速に速まるが、この穴の大きさを制御することで炭素の酸化焼失時間はある程度調節できる。炭素粉末を入れた坩堝内部では、加熱中、蓋と坩堝の隙間付近の酸素分圧(p_{O_2})は高く、炭素が十分存在する場所での p_{O_2} は低くなっている。この p_{O_2} の差を利用すれば、試料から生成する蒸気種の平衡分圧を変えることができ、ウイスキーを凝縮形成させることができる。

実際、ZnO¹⁾, γ -Al₂O₃²⁾, SnO₂³⁾などに、セラミックス製坩堝を用いた、炭素と共存した試料の加熱によるウイスキーの合成例がある。

Cr₂O₃は、融点が約2265℃¹⁾と高く、高温で製鋼用スラグあるいはアルカリなどを含む化学侵食物に対する抵抗性に優れる²⁾ことから、Cr₂O₃ウイスキーが多量に得られれば、侵食性の物質に晒される環境で使用される材料への添加強化材として期待される。しかしながらCr₂O₃ウイスキーの合成は、山口³⁾の報告以外ほとんどみあたらない。山口は、出発原料にムライト(3Al₂O₃・SiO₂)を用いたが、そのムライトは、炭素と共存する高温ではAl₂O₃とSiO₂に容易に分解する。そこで本研究では出発原料としてAl₂O₃, SiO₂, Cr₂O₃およびC(炭素)を用い、それら出発原料の混合比、加熱温度および保持時間が、生成するCr₂O₃ウイスキーの形態に与える影響について詳しく調査した。この方法で形成されるCr₂O₃ウイスキーの多くはその先端にドロップレットを有しており、その形態からVLS機

構4)で成長したものとみられるが、詳しい成長機構は明らかにされていない。そこで、EPMAによりウィスカー先端のドロップレットの構成元素を分析し、さらに加熱に伴う原料粉末から生成する気相種について熱力学的に検討することで、 Cr_2O_3 ウィスカーの成長機構について考察を行った。

3.2 実験方法

用いた出発原料は、 Al_2O_3 (平均 $2.3\ \mu\text{m}$), SiO_2 (350メッシュ以下、非晶質フラワー), Cr_2O_3 ($0.5\ \mu\text{m}$)およびグラファイト粉末(99.9%, $5\ \mu\text{m}$)で、全て特級試薬を用いた。図2-10に示したように、まずはじめにアルミナ坩堝にグラファイト粉末を入れ、その上に Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 をさまざまな比に秤量したもの(80mass%)とグラファイト粉末20mass%を混合した粉末をのせ、蓋を被せた。電気炉にそのアルミナ坩堝を入れ、 $600^\circ\text{C}/\text{h}$ の加熱速度で昇温し、所定温度、所定時間加熱した。冷却後、混合粉末表面に生成したウィスカーをSEMにより観察し、XRDにより構成相を同定した。ウィスカー先端に観察

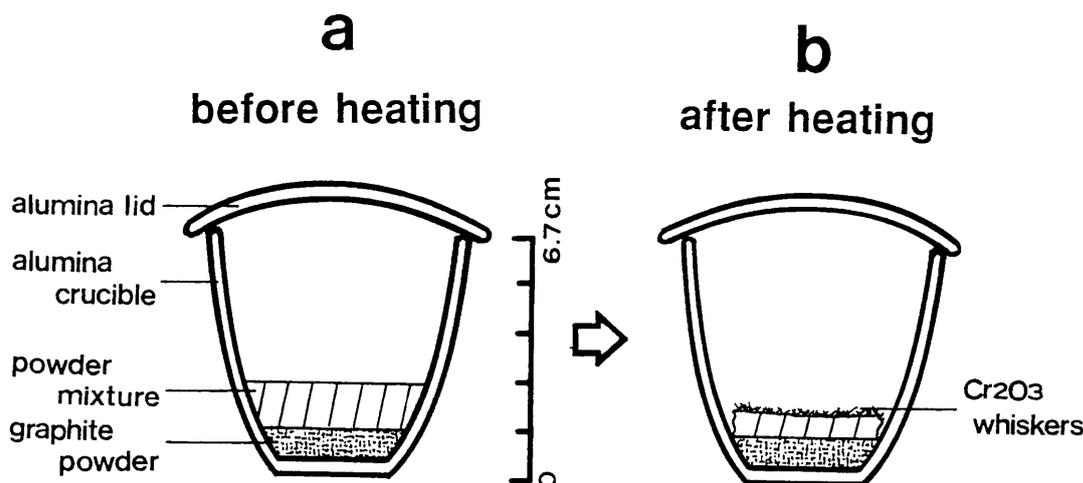


Figure 2-10 Schematic drawing of the crucible in which Cr_2O_3 whiskers were formed: (a) before heating, and (b) after heating.

されるドロップレットについては、EPMAによる元素分析をおこなった。

3.3 結果

図2-11は、1400℃で4時間加熱した場合に生成したウイスキーの量と、出発原料の Al_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 の組成比の関係を示したものである。特に20mass% Al_2O_3 , 20mass% SiO_2 , 40mass% Cr_2O_3 と20mass% Cの混合粉末を用いた場合にウイスキーの生成量は最大となった。XRD分析の結果、このウイスキーは Cr_2O_3 と同定された。以後、その最大にウイスキーが生成した組成比をもって出発原料粉末とする。図2-12は、出発原料粉末を1400℃で4時間加熱した場合に生成した Cr_2O_3 ウイスキーのSEM観察写真である。拡大写真からも明らかなように、ウイスキー先端には、ドロップレットが観察された。EPMA観察から、このドロップレットからSiが強く検出され、さらにOとわずかのCrが検出されたことから SiO_2 が主な成分であるとみられた。

図2-13に、出発原料粉末をさまざまな温度で4時間加熱した場合に生成した Cr_2O_3 ウイ

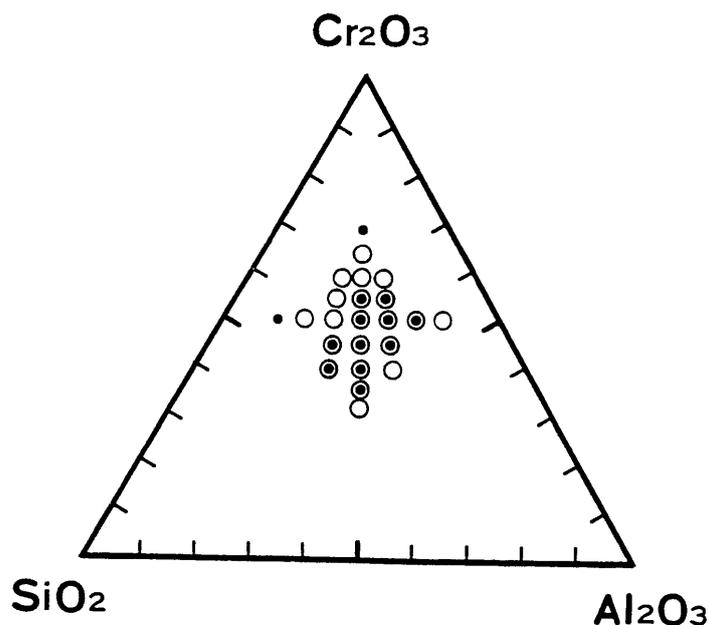
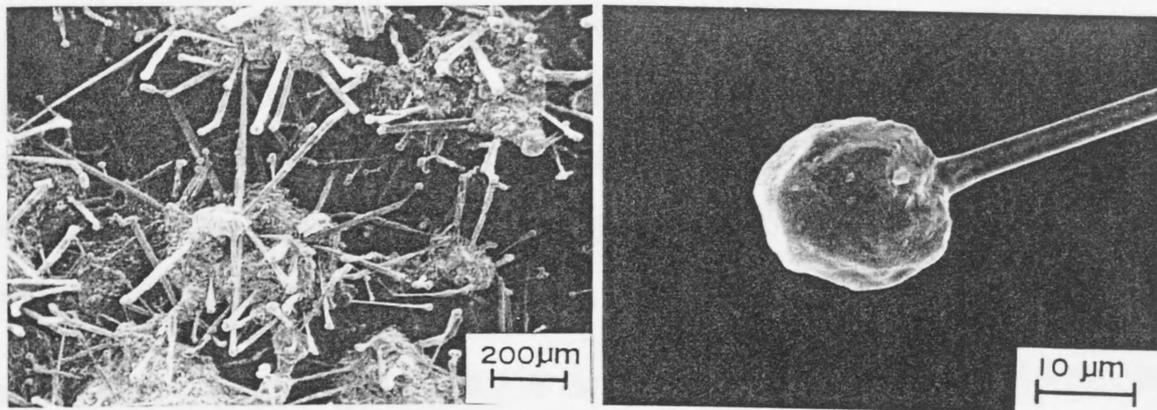


Figure 2-11 The amount of Cr_2O_3 whiskers grown by heating at 1400°C for 4 h for various compositions: (⊙) large, (○) small, (●) none.



1400°C

Figure 2-12 SEM photographs of the whiskers grown at 1400°C for 4 h.

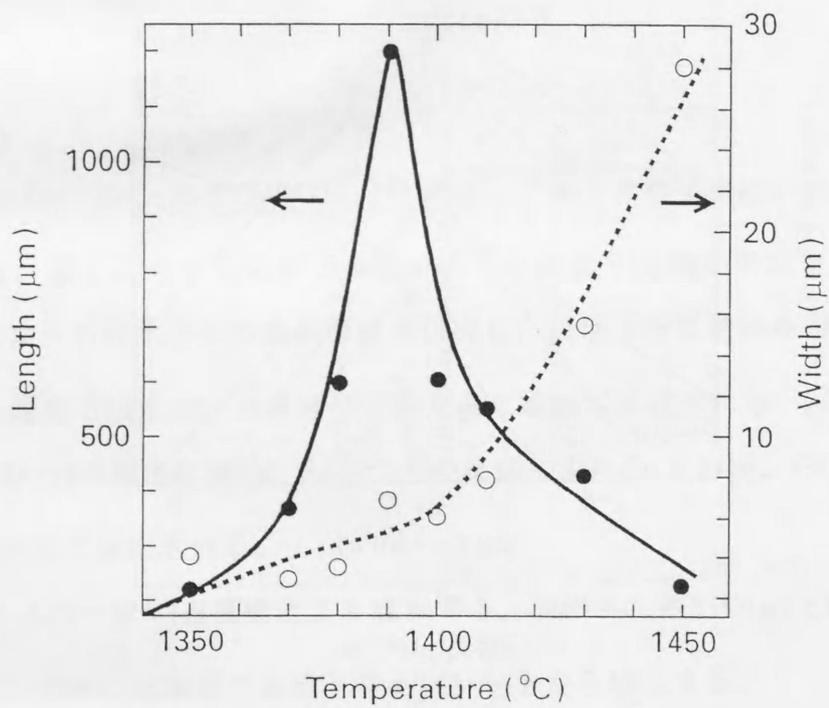


Figure 2-13 Changes of average length (●) and width (○) of Cr_2O_3 whiskers with temperature softer 4 h.

スカーの、平均長さおよび平均径を示す。1390°Cで加熱した場合に最も大きく成長し、長さ1200 μm、平均径6.8 μmであった。

3.4 考察

1400°Cで4時間加熱後の原料粉末からは、Cr₂O₃-Al₂O₃s.s., SiO₂(クリストバライト)、わずかのCr₂O₃およびCr₃C₂が同定された。さらに炭素粉末と共存下にあることをふまえ、加熱中原料粉末から供給される気相種を熱力学的に考察する。図2-14に1427°Cにお

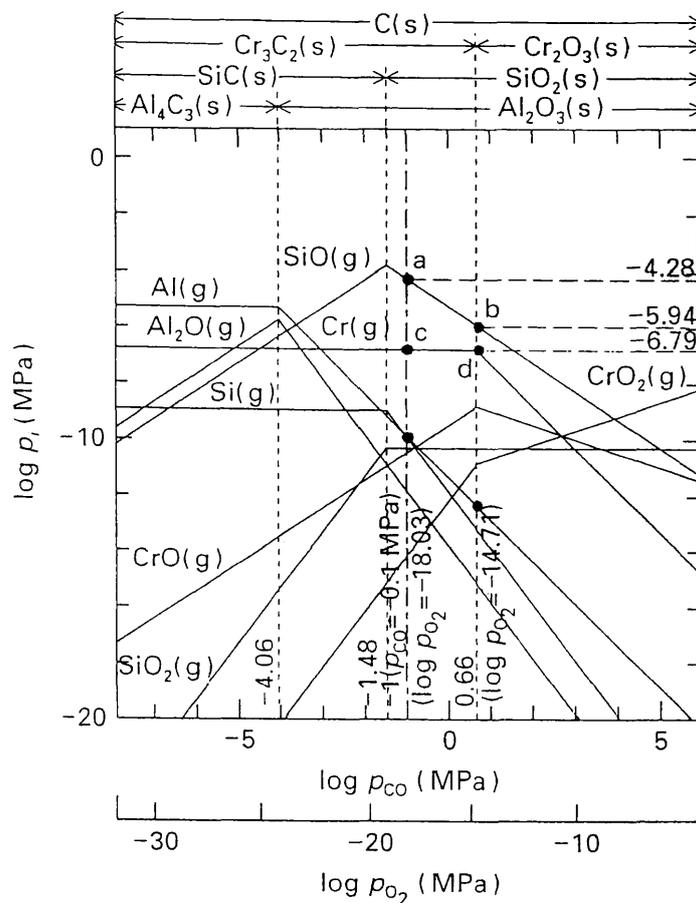


Figure 2-14 Relationship between the partial pressures of gaseous species and stable condensed phases for $\log p_{\text{CO}}$ and $\log p_{\text{O}_2}$ in the system Si-Cr-Al-C-O at 1427°C.

けるSi-Cr-Al-C-O系の安定凝縮相および生成する種々の気相種の平衡蒸気圧の関係をJANAFの熱力学データ⁵⁾を基に算出した結果を示す。炭素粉末と接触またはその近傍にある出発原料粉末からは、 $p_{CO}=0.1\text{MPa}$ の環境にある⁶⁾と考えられるため、図中a,c即ち平衡蒸気圧値の高いSiO(g)とCr(g)が主に生成するものと考えられる。ドロップレットの主成分はSiO₂とみられたが、わずかにCrも含まれていた。酸素分圧が低い環境ではSi-SiO₂系に存在する融点1405°Cのような、さらにCrが共存するためより低い融点をもつ物質が生成した可能性がある⁷⁾。Cr₂O₃がウィスカーとして生成したため酸素分圧は $\log p_{CO}(\text{MPa})=-14.71$ 以上の値であるとみられるが、この低い酸素分圧で酸素が欠損したSiO_{2-x}-Cr₂O_{3-y}系の不安定融液が生成したものと考えられる。加熱中、ウィスカー先端のこの不安定な融液ドロップレットに原料粉末から供給されるSiO(g)やCr(g)が溶け込み、その基底部に過飽和となったCr₂O₃が析出する反応が起こる。この過程が繰り返されることでウィスカー状にCr₂O₃が成長したものと考えられる。図2-15にその過程を概略図で示す。

3.5 まとめ

Cr₂O₃、Al₂O₃、SiO₂およびCの混合粉末を、アルミナ坩堝中に入れたグラファイト粉末の上に載せ、蓋を被せて電気炉で加熱することにより先端にドロップレットを持ったCr₂O₃ウィスカーを得た。その成長機構を研究し、次ぎような結論を得た。

1. 1290°Cを越える温度で、出発混合粉末内に融液が形成される。試料内から高い蒸気圧値をもつCO(g)の排出に伴い、SiO₂とCの反応によりSiO(g)が、Cr₂O₃とCの反応によりCr(g)が主として放出される。
2. Cr₂O₃ウィスカーはVLS機構により成長する。放出されたSiO(g)とCr(g)が凝縮して形成されるSi-Cr-O系の融液相であるドロップレットから成長する。
3. 40mass%Cr₂O₃、20%Al₂O₃、20%SiO₂および20%Cの混合粉末を用い、1390°Cで4時間加熱した場合には、平均径および長さはそれぞれ6.8 μmおよび1200 μmに達した。

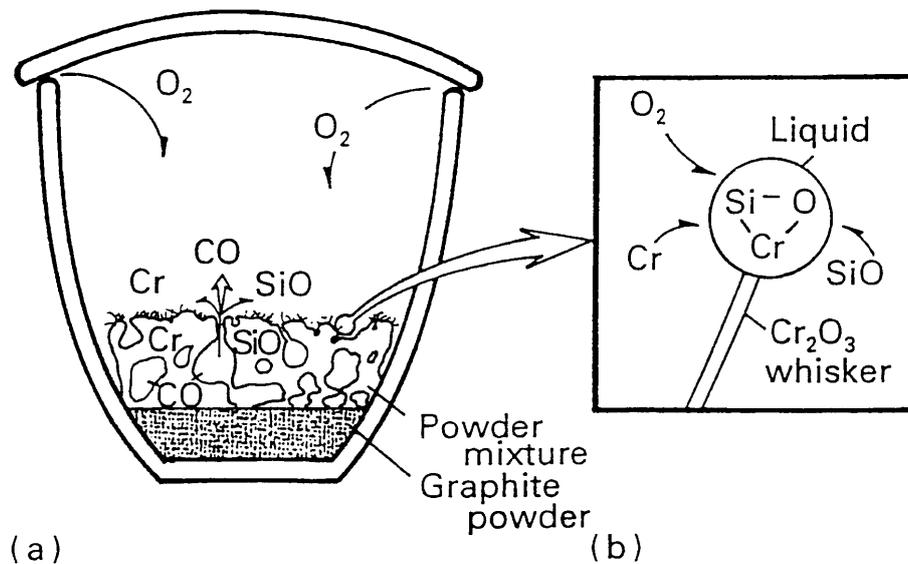


Figure 2-15 Schematic drawing explaining growth mechanism of Cr_2O_3 whiskers: (a) gaseous species exhausting from the powder mixture during heating, and (b) VLS mechanism of a Cr_2O_3 whisker.

文献

- 1) K. Kodaira et al., *Chem. Lett.*, 589 (1975).
- 2) 特公, 昭和 41, 16282.
- 3) 松下徹ら, *日本化学会誌*, 1893 (1974).
- 1) M. L. Keith, *J. Am Ceram. Soc.*, **37**, 490 (1954).
- 2) 山口明良, *セラミックス*, **15**, 254 (1980).
- 3) A. Yamaguchi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 254 (1983).
- 4) R. S. Wagner, *Trans. Met. Soc. AIME* **233**, 279 (1965).
- 5) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. **14**, Suppl. 1 (1985).
- 6) A. Yamaguchi, *Taikabutsu* **38**, 232 (1986).
- 7) A. Yamaguchi et al., *Ceram. Int.*, **12**, 19 (1986).

第4節 針状 β - Ca_2SiO_4 結晶

4.1 緒言

ケイ酸カルシウムファイバーは断熱材として利用されているが、その結晶相は主としてトバモライト(*tobermorite*: $(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)などのケイ酸カルシウム塩の水和物¹⁾である。ケイ酸カルシウムの無水塩の一つ β -ダイカルシウムシリケート(β - Ca_2SiO_4 :ビーライト)はセメント鉱物として知られているが、その針状結晶の合成報告は少ない。CaOと SiO_2 の混合粉末を原料としてハロゲン化アルカリフラックス中で成長させる^{2,3)}か、針状ヒレブランダイト(*hillebrandite*: $\text{Ca}_2(\text{SiO}_2)(\text{OH})_2$)を加熱脱水した場合に得られている⁴⁾。ただし後者は形態としては針状の β -ダイカルシウムシリケートであるが、水和高活性なそれを得ることを目的に作製されたものであり、強度などの機械的特性に関しては未解明である。針状 β -ダイカルシウムシリケート結晶が多量に得られれば、新たな特性、例えば強度特性に優れる断熱材、セメント原料あるいは他材料に直接添加する強化フィラー材などの利用が考えられる。

本研究では、 CaCO_3 と SiO_2 の混合粉末成形体をアルミナ坩堝に入れた炭素粉末中で加熱し、そこで起こる気相反応に注目した。出発原料の混合比、加熱温度および保持時間が、生成する β -ダイカルシウムシリケート結晶の形態に与える影響について調査した。さらに、成長した結晶の結晶学的な伸長方向について調べ、さらに熱力学的に成長機構の解明を行った。

4.2 実験方法

出発原料として、軽質 CaCO_3 (水酸化カルシウム水溶液中に CO_2 ガスを流入させ、 CaCO_3 を沈殿させたもので、粒径約 $2\ \mu\text{m}$ の紡錘形粒子が得られ、易焼結性を有する。純度98.0mol%以上；不純物1.70mol%Mg, 0.20%Al, 0.04%Si, 0.02%Feなど。)および SiO_2 (非晶質シリカ,純度96.3mol%以上；不純物3.60%Na, 0.06%Fe, 0.02%Pb, 0.02%Ti,

0.01%Caなど。)を用いた。両原料をさまざまな比に混ぜ合わせた混合粉末を約12MPaで一軸プレスし、20×20×10mmの成形体を作製した。その成形体を、純度99.0%のグラファイト粉末を一杯に詰め入れたアルミナ坩堝に埋め込み、蓋を被せて電気炉にて加熱した。1300～1650℃で6時間加熱保持した。昇降温速度は10℃/分とした。生成した針状結晶はX線回折装置(XRD)により構成相の同定を行い、走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)により微細組織の観察を行い、制限視野電子線回折法(SAD)により得られた針状結晶の結晶学的な伸長方向について調査した。その場合、電子線の入射方向は試料結晶の伸長方向と垂直であった。

4.3 結果および考察

4.3.1 針状結晶のキャラクタリゼーション

針状結晶は、加熱中成形体が焼結して収縮し充てん炭素粉末との間にできた隙間に生成した。多くの場合、グラファイト粉末表面から成形体に向かって針状結晶は成長していた。図2-16は、1500℃で6時間保持した場合の、SiO₂の添加量に対する生成針状結晶の大きさの変化を示したものである。SiO₂の添加量は2.3mol%の場合に径および長さ共に最

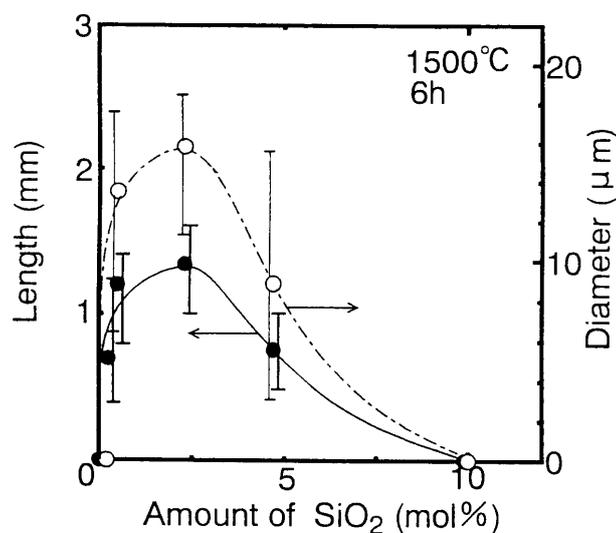


Figure 2-16 Changes in the length (●) and the diameter (○) of the needlelike crystals formed at 1500℃ for 6 h with the amount of SiO₂ in the original compact.

も大きく成長したので、以後の実験にはその添加量を採用した。図2-17は、2.3mol%SiO₂含有成形体試料を各温度で6時間加熱した場合の径および長さの変化を示

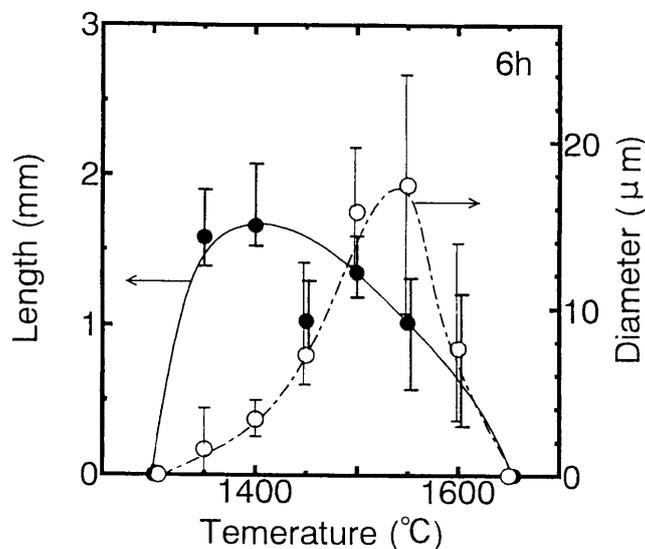


Figure 2-17 Changes in the length (●) and the diameter (○) of the of the needlelike crystals formed with the temperature for 6 h, as used for the compact with 2.3 mol% SiO₂.

したものである。長さにおいては1400°Cで加熱した場合に1.7±4mm、径においては1550°Cで加熱した場合に17.5±0.5μmの大きさが最大となった。XRD分析結果から、1350から1600°Cのすべての温度で生成した針状結晶はβ-ダイカルシウムシリケート結晶であった。しかしながら1550°C以上の加熱では一部、粉末状のγ相も観察された。

図2-18に、2.3mol%SiO₂成形体試料を1500°Cで6時間加熱後に生成した針状β-ダイカルシウムシリケート結晶のSEM観察写真を示す。針状結晶の断面は六角形を呈するものが観察された。この形態はダイカルシウムシリケートの高温多形⁵⁾が影響しているものと考えられる。約1425°Cを境に高温側はα相(六方晶系)を有する。冷却過程中最終的にβ相(単斜晶系)まで転移する。1500°Cで加熱され生成したダイカルシウムシリケートは六方晶系のα相として析出し、その形骸が冷却過程中保持されたために断面が六角形を

1500°C

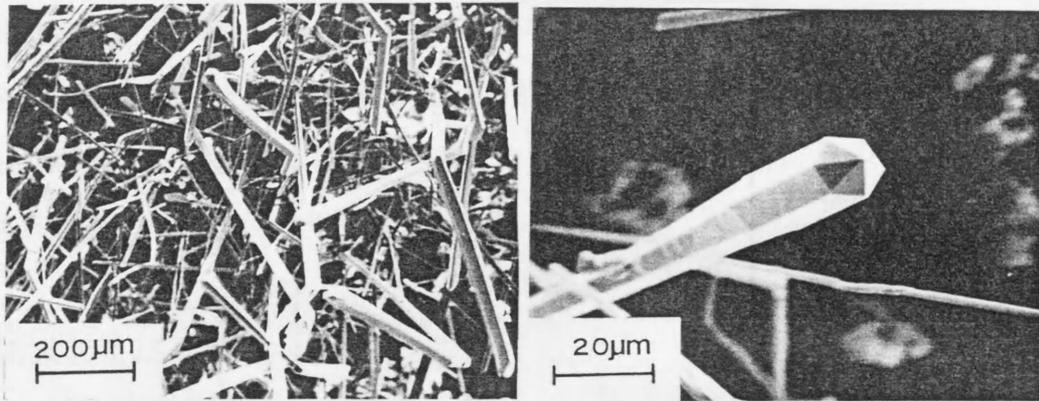


Figure 2-18 SEM photographs of the needlelike β - Ca_2SiO_4 crystals formed at 1500°C for 6 h, as used the compact with 2.3 mol% SiO_2 .

呈する β 相の針状ダイカルシウムシリケート結晶が得られたものと考えられる。一方、1400°Cで加熱された場合に生成した針状 β -ダイカルシウムシリケート結晶には、断面が六角形のものはいみられなかった。1400°Cの温度では、ダイカルシウムシリケートの α' 相（斜方晶系）が安定であり、 α' 相のそれが析出したものが β 相まで転移したため六角形は呈しなかったものと考えられる。図2-19に、1500°Cの加熱で得られた針状 β -ダイカルシウムシリケート結晶をTEMにより観察した結果およびその試料に対する制限視野電子線回折線図形を示す。 β -ダイカルシウムシリケートの空間群は $P2_1/n$ ⁶⁾である。消滅則は $h00$ に対しては $h \neq 2n$ 、 $0k0$ に対しては $k \neq 2n$ である。単斜晶系においては逆格子ベクトル： b^* と実格子： b とは平行関係にあるので、針状 β -ダイカルシウムシリケート結晶は b 軸に成長していることがわかった。

4.3.2 熱力学的考察

加熱後CaO焼結体は炭素粉末に完全に埋まった状態にあり、針状 β -ダイカルシウムシ

リケイト結晶はその焼結体と炭素粉末との隙間に生成しているのみであった。このような炭素が共存した1000°C以上の環境では、 $p_{CO} \cong 0.1 \text{ MPa}$ とみなして良い。実験後の試料成

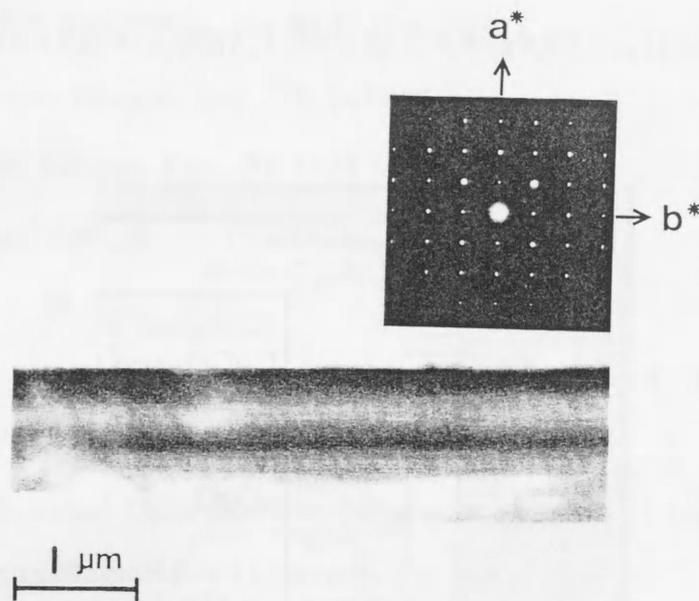
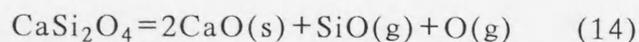


Figure 2-19 TEM photograph of the bright-field image and SAD pattern of a needlelike β - Ca_2SiO_4 crystal.

形体のXRD分析から、CaOと β -ダイカルシウムシリケイト結晶が同定された。試料成形体から供給される気相種としては次のように考えられる。



$p_{CO} \cong 0.1 \text{ MPa}$ の環境下、(13)および(14)式とJANAFなど熱力学データ^{8,9)}をから計算すると、 $\log p_{\text{Ca}} (\text{MPa}) = -5.92$ および $\log p_{\text{SiO}} (\text{MPa}) = -7.29$ となる。次に、一時的にO(g)分圧が上昇し、大気圧値と等しいCO(g)と以下のように反応して、局所的にCO₂(g)分圧の高い箇所が存在することになる。



それが試料焼結体と炭素粉末との隙間の、炭素粉末表面付近であったと考えられる。(13)

および(14)式で生成したCa(g)およびSiO(g)が再びCO₂(g)と以下のように反応してCa₂SiO₄が再凝縮し、針状に成長したものと考えられる。図2-20に上記成長機構の概略図を示した。

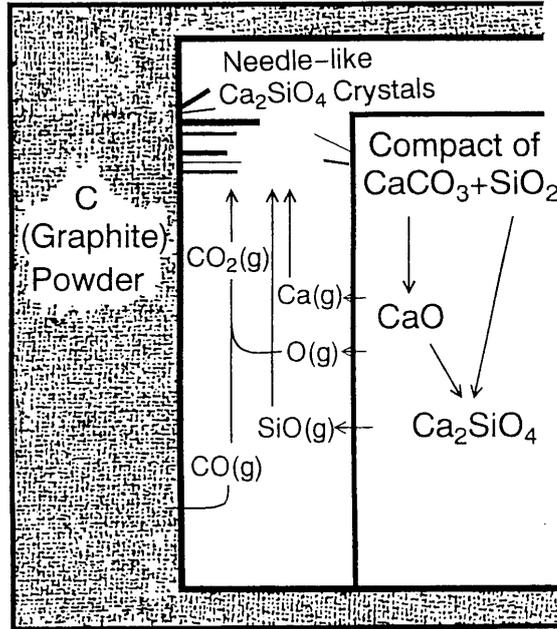
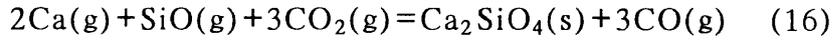


Figure 2-20 Schematic of the growth process of the needlelike β -Ca₂SiO₄ crystals.

4.4 まとめ

SiO₂添加CaCO₃混合粉末成形体を炭素粉末中1350℃から1600℃で加熱した場合に、針状 β -ダイカルシウムシリケート結晶が、CaO焼結体および炭素粉末との間にできた隙間に生成した。2.3 mol% SiO₂添加試料を1400℃で6時間加熱した場合には、長さ1.7±0.5mm、1500℃で6時間加熱した場合には、径17.5±4 μmの針状結晶が得られた。1500℃で加熱した場合に得られた針状 β -ダイカルシウムシリケート結晶の断面は六角形で、伸長方向はb軸であった。

文献

- 1) たとえば、柿木克己, “軽量断熱材”, 冬樹社
- 2) B. Hermoneit et al., *Silikattechnik* **29**, 366 (1978).
- 3) 坂本千秋ら, 姫路工業大学研究報告, No.**40 A**, 124 (1987).
- 4) H. Ishida et al., *J. Am. CERAM. Soc.*, **75**, 2427 (1992).
- 5) W. M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1021 (1988).
- 6) C. M. Midgley, *Acta Cryst.*, **5**, 307 (1952).
- 7) 山口明良, *taikabutsu*, **38**, 232 (1986).
- 8) M.W. Chase, Jr., et al., JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.**14**, Suppl. 1 (1985).
- 9) I. Brain, *Thermochemical Data of Pure Substance, Part II, La-Zr*, 2ed ed., eds. G. Schulz and P. Ryan-Bugler (VCH, Weinheim, 1993).

第5節 針状 MgCr_2O_4 結晶および中空 Cr_3C_2 多結晶体

5.1 緒言

MgCr_2O_4 (ピクロクロマイト)は、融点が約 2400°C ¹⁾と高く、製鋼用スラグなどの侵食性物質に対する抵抗性に優れることから、高温構造材料として注目されている。しかしながら、焼結し難くその緻密体が得られにくいため、現在では主に緻密化の研究が進められている²⁾。ピクロクロマイトの針状結晶が多量に製造できれば、上記特性を生かした他材料への添加強化材料としての利用が期待される。一方、 Cr_3C_2 は融点が 1810°C ³⁾と高く、ピクロクロマイト同様、化学侵食物に対する抵抗性に優れることから、高温構造材料として注目されている。また Cr_3C_2 は、窒素酸化物を還元する特性を有することから、 NO_x 還元触媒としても期待されている⁴⁾。

MgO と Cr_2O_3 から成る混合粉末成形体を、炭素を充てんしたアルミナ坩堝中に埋め込み加熱することで、 MgCr_2O_4 ウイスカー、および針状でしかも中空である Cr_3C_2 多結晶体を生成させた。針状中空という形態を持つ物質の生成報告は意外に多く、 SiC ⁴⁾、 CrB_2 、 CrB ⁵⁾、 Cr_5Si_3 ⁶⁾、 ZnO ^{7,8)}、 ZnS ⁹⁾、 CdSe あるいは CdS ¹⁰⁾などにみられる。これらは、形態の興味深さから生成機構まで詳しく調べられているものが多い一方で、材料としての用途については触れられていない、もしくは検討中であるというものが多い。新しく生成した針状中空 Cr_3C_2 多結晶体の用途についても同様に、触媒機能まで視野にいたした用途を現在開発中である。

MgCr_2O_4 ウイスカーを形成させる場合には、坩堝の蓋に穴を開け、加熱中炭素が焼失することで坩堝中の酸素分圧が大きく変化するように工夫した。他方、中空 Cr_3C_2 多結晶体を形成させる場合には、蓋に穴を開けずに炭素を焼失しにくくし、加熱保持中、試料体は常に炭素粉末に完全に覆われた状態となるようにした。両物質の生成条件の検討を行い、さらに生成機構について熱力学的に考察した。

5.2 実験方法

MgO:Cr₂O₃ = 50 : 50 (mol%)の混合粉末を、約80MPaの一軸プレス成形を行い大きさ20×20×(5-10)mmの成形体を作製し、アルミナ坩堝に入れた炭素粉末中に埋め込んだ。MgCr₂O₄ ウィスカーを形成させる場合には、中央に1mm径の穴を開けた蓋を被せ、一方中空Cr₃C₂多結晶体を形成させる場合には、蓋は穴を開けずにそのまま被せた。そのアルミナ坩堝を電気炉に入れ加熱した。MgCr₂O₄ ウィスカーを形成させる場合には、1550℃から1700℃の範囲で各2時間保持した。中空Cr₃C₂多結晶体を形成させる場合には、1600℃から1700℃の温度で0.5から4時間まで保持時間を変化させた。いずれも昇降温度速度は10℃/分とした。反応生成物の観察には、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。構成相の同定にはX線分析装置(XRD)を用いた。プリセッションカメラ法によりMgCr₂O₄ ウィスカーの結晶学的な伸長方向を決定した。その場合、生成した150μm径のMgCr₂O₄ ウィスカーを2mm長に切断し、入射X線はウィスカーの伸長方向と平行とした。

5.3 結果

5.3.1 中空Cr₃C₂多結晶体の場合

穴を開けていない蓋を被せて加熱した場合、加熱後成形体試料は炭素粉末中に完全に埋もれており、その炭素粉末と成形体試料間にできた空間に多量の針状物が生成した。炭素粉末表面には数十μmから数百μmの反応物層が生じ、その反応物層から試料成形体に向かってその針状物は成長していた。XRD分析から炭素粉末表面の反応物層は主にCr₃C₂と同定された。さらにSEMによりその針状物を観察したところ、その外観から角棒状および厚平板状の2種類に大別された。いずれも中空構造であった。図2-21および図2-22には、その2種類のSEM観察結果を示す。図2-22の厚平板状の場合には、2時間および4時間保持試料の形態を示してある。それによると、はじめ厚板状に大きく成長し、その後先端で小さな幾つもの中空針状物に枝分かれして成長していく様子が観察された。角棒

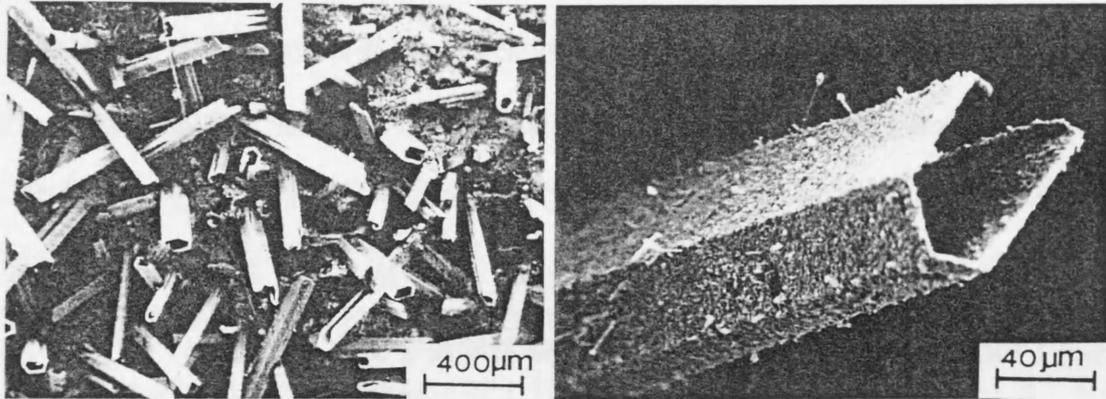


Figure 2-21 SEM photographs of the stick-type hollow Cr_3C_2 polycrystals that were grown by heating at 1700°C for 2 h.

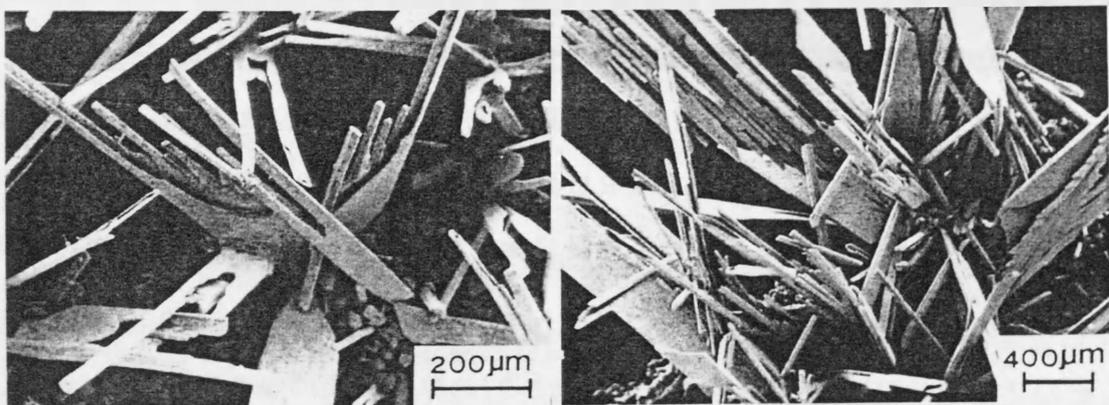


Figure 2-22 SEM photographs of the thick-plate-type hollow Cr_3C_2 polycrystals that were grown by heating at 1700°C for 2 and 4 h.

状に成長したものには、先端で細かい針状物は観られなかった。2種の形態の違いの要因は明かでないが、普通厚板状の針状物が生成した。針状物の表面はいずれも、図2-21に示されたように、微粒子状のものが噴出しているように荒れていた。XRD分析から、角棒状、厚平板状物ともに主たる構成相は Cr_3C_2 であったが、わずかに Cr_2O_3 が同定された。試薬の Cr_3C_2 および Cr_2O_3 を用いて調査したXRD積分強度比の検量線から、この中空 Cr_3C_2 多結晶中には約15-20mass%の Cr_2O_3 が含まれてると見積られた。

5.3.2 MgCr_2O_4 ウィスカーの場合

図2-23に加熱前後におけるアルミナ坩堝の断面概略図を示した。1550°Cから1700°Cの各温度で2時間加熱後には炭素粉末の大半が焼失し、試料成形体は露出した状態となった。この概略図で示されたように、緑色を呈したウィスカーがその露出した成形体側面に多量に生成していた。図2-24に、実際に1700°Cで2時間加熱後に生成したウィスカーの状

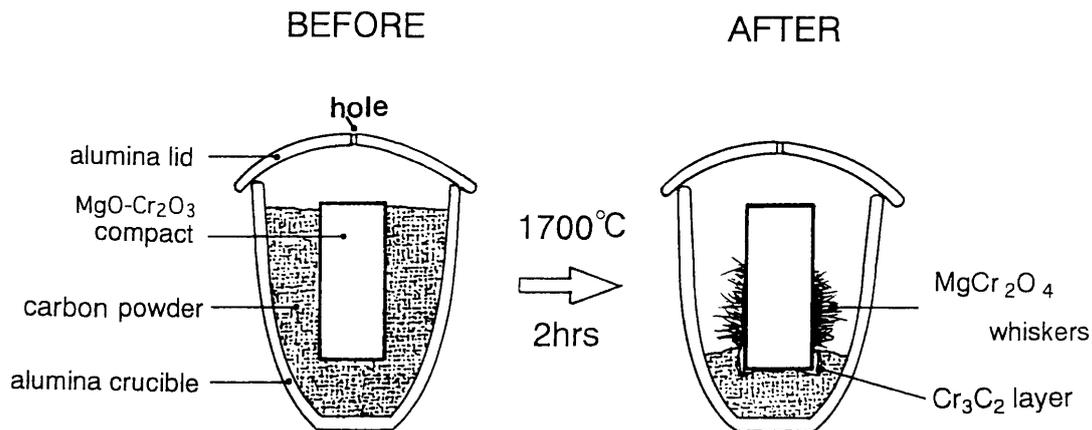


Figure 2-23 Schematic cross section of the alumina crucible and location of the components before and after the experiment.

態の外観写真およびSEMによるウィスカーの微細観察写真を示す。微細組織観察によれば、1本のウィスカーから何本ものウィスカーが途中枝分かれして成長していることや、

ウィスカーの側面は滑らかでその先端は鋭利であることが分かった。最大長さ6mm、径220 μm に成長した。図2-25に、ウィスカーのXRD分析結果およびプリセッションカメラ

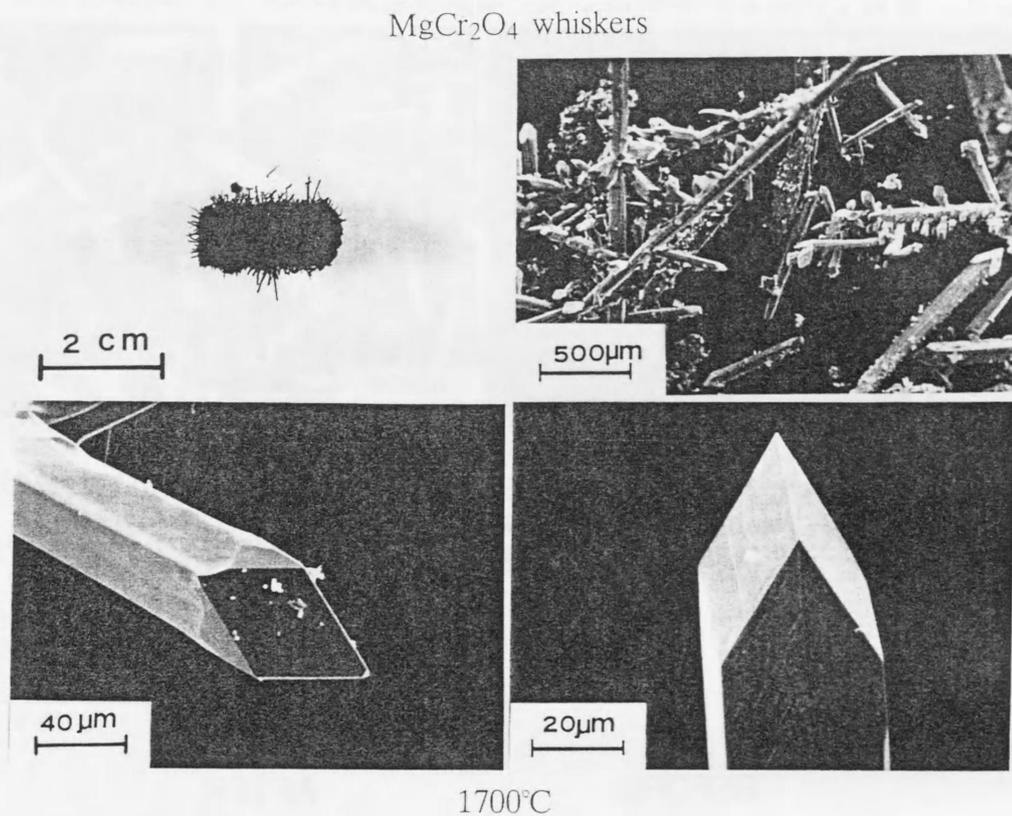


Figure 2-24 Optical and SEM photographs of the whiskers that were grown by heating at 1700°C for 2 h.

写真を示す。粉末XRD分析結果(b)からウィスカーはMgCr₂O₄結晶と同定された。ウィスカーを粉砕せず、試料ホルダー面に数十本のそれを直接張り付けて測定した、即ち多数のウィスカーの側面に同時にX線を入射させて測定した結果(a)から、MgCr₂O₄ウィスカーには配向性があり、(400)面が主たる側面であるとわかった。次にプリセッションカメラ測定結果をみる。MgCr₂O₄はFd₃mの空間群¹¹⁾を持つ。その場合の消滅則は、 $h00$ に対して $h \neq 4n$ 、 $0kl$ に対して $k, l \neq 2n$ および $k+l \neq 2n$ である。MgCr₂O₄は等軸晶系に属しており、紙面に垂直方向すなわちウィスカーの伸長方向は逆格子ベクトル： a^* と一致する。等軸晶系は逆格子ベクトルと平行であるので必然的に測定したウィスカーの成長方向

は a 軸方向となる。また、ウィスカー側面における(400)面からの反射が強く、生成した $MgCr_2O_4$ ウィスカーの多くは a 軸方向に成長していたとみられる。

5.4 熱力学的考察

5.4.1 中空 Cr_3C_2 多結晶体の場合

加熱中成形体は炭素粉末中に完全に覆われた状態にある。炭素と接触している成形体

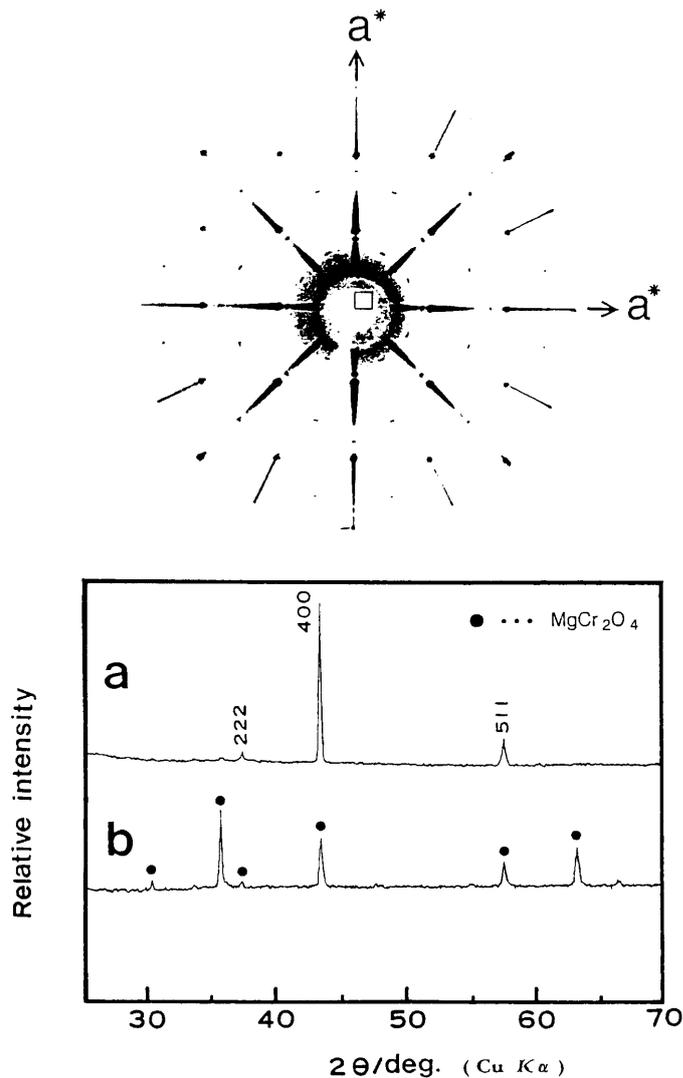
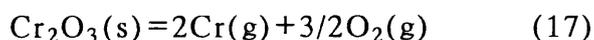


Figure 2-25 XRD patterns obtained from (a) lateral surfaces and (b) whisker powder and a precession photograph of a $MgCr_2O_4$ whisker. Incident beam parallel to the whisker axis. Space group $Fd\bar{3}m$. Zr-filtered $MoK\alpha$, $\mu = 30^\circ$. Zero layer. Heavy lines depict the subcell.

との直接反応か、あるいは成形体から生成した気相種が炭素と反応して生成したかは明らかでないが、成形体を覆う炭素表面には Cr_3C_2 を主成分とする反応相が形成されていた。1000℃を越える温度では、炭素粉末中のC-O系の気相種は $\text{CO}(\text{g})$ でその分圧は $p_{\text{CO}} \approx 0.1\text{MPa}$ ¹²⁾と考えてよい。試料成形体中の Cr_2O_3 は $\text{O}(\text{g})$ 分圧が低い環境では不安定で、次の反応を起こすことで $\text{Cr}(\text{g})$ 分圧が高まる。



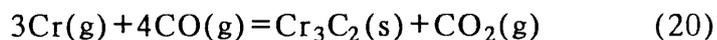
また、炭素が共存する環境では以下の平衡関係が成り立つ。



式(17)+(18)により、炭素と接触、非接触に関わらず、



と表記できる。中空 Cr_3C_2 針状物は、炭素表面の Cr_3C_2 層から成形体に向かって隙間の空間中で成長していたので、生成した気相種が再凝縮して成長したと考えられる。その反応式は次のようである。



この場合、生成する $\text{CO}_2(\text{g})$ は以下のように一部反応することで中空 Cr_3C_2 針状物内には $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ が15-20mass%含まれたものと考えられる。



図2-26に以上の中空 Cr_3C_2 多結晶体の形成機構の概略図を示した。上記の反応において、成形体中の MgO の分解反応により $\text{Mg}(\text{g})$ 蒸気圧も高まると考えられるが、炭素が共存する Cr_3C_2 の成長環境では $\text{O}(\text{g})$ 分圧が低すぎて、平衡蒸気圧値を保ったまま再凝縮しなかったと考えられる。

参考までに著者らは、この熱力学的な安定関係を利用して、窒素酸化物還元触媒への応用を目的に、多孔質 MgCr_2O_4 粒と炭素粉末をアルミナ坩堝中で同時に加熱処理することで、多孔質 Cr_3C_2 粒も合成している¹³⁾。

5.4.2 MgCr_2O_4 ウイスキーの場合

炭素粉末に埋もれた試料成形体から供給される気相種は上記とほぼ同様に考察される。 Cr-C-O 系で最も蒸気圧の高い $\text{Cr}(\text{g})$ は、試料成形体から直接供給されたと考えるより、以下の式(22)式で示されたように、炭素粉末表面に生成が確認されている Cr_3C_2 との平衡蒸

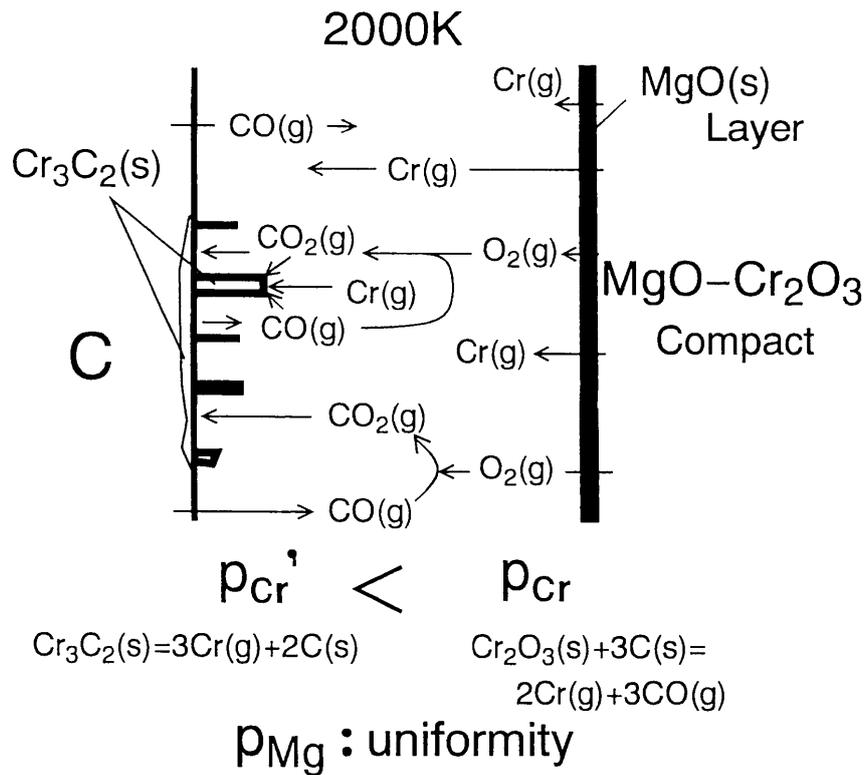
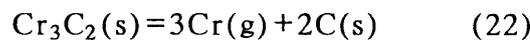
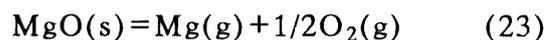


Figure 2-26 Schematic drawing of the growing process of the hollow Cr_3C_2 polycrystals with Cr_2O_3 .

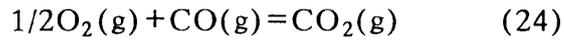
気圧値をもって供給されたと考える方が適当である。



(22)式とJANAFの熱力学データ¹⁴⁾に基づいて計算される 1727°C (2000K)における $\log p_{\text{Cr}}(\text{Mg})$ 値は、-4.92である。Mg-O系で最も蒸気圧値の高いMg(g)は、試料成形体から以下の式のように供給される。



同様に 1727°C (2000K)における $\log p_{\text{Mg}}(\text{MPa})$ 値は、-0.89である。ここで生成した $\text{O}_2(\text{g})$ は、炭素粉末が焼失し成形体が露出した箇所では次なる(24)式の反応を起こして $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧上昇させるものと考えられる。この $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧の上昇は坩堝蓋の穴から侵入する空気中の $\text{O}_2(\text{g})$ と坩堝内の $\text{CO}(\text{g})$ が反応し上昇しているとも考えられる。



いずれにせよ $\text{CO}_2(\text{g})$ 分圧の上昇は、生成した $\text{Cr}(\text{g})$ や $\text{Mg}(\text{g})$ の再凝縮を促し、次なる反応により試料成形体側面に MgCr_2O_4 ウィスカーとして凝縮・成長したものと考えられる。

図2-27は、その MgCr_2O_4 ウィスカー形成の概略図である。

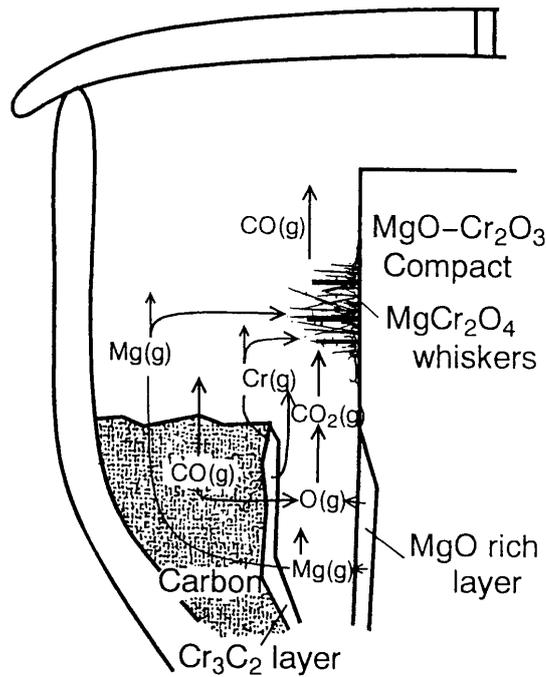
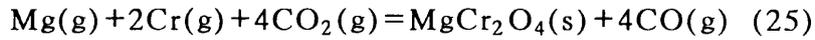


Figure 2-27 Schematic of the growing process of MgCr_2O_4 whiskers.

5.5 まとめ

MgO と Cr_2O_3 の等モル混合粉末成形体を、炭素を充てんしたアルミナ坩堝中に埋め込み、穴のない蓋と穴のある蓋をそれぞれ被せて電気炉で加熱した。穴のない蓋を被せた場合には、 1600°C から 1700°C で加熱した場合に、 Cr_2O_3 を15-20mass%含んだ表面の荒れた中空 Cr_3C_2 多結晶体が生成した。その形態は角柱状のもおよび厚平板状の2種類存在した。 1700°C で2時間加熱した場合の角柱状および厚平板状中空 Cr_3C_2 多結晶体の最大長さ

はそれぞれ、3mmおよび2mmに達した。一方、穴の開いた蓋を被せて加熱をした場合、1600°C以上の温度で、炭素が焼失して試料形成体が露出したその表面にMgCr₂O₄ウイスキーが成長した。1700°Cで2時間加熱した場合には、長さは数mmから6mmに達し、径は数μmから220μmに達した。中空Cr₃C₂多結晶体およびMgCr₂O₄ウイスキーは、両方ともにVS(Vapor-Solid)機構により成長したとみられる。

文献

- 1) A. M. Alper et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 30 (1964).
- 2) A. Yamaguchi et al., *Ceram. Int.*, **15**, 147 (1989).
- 3) A. E. McHale et al., Fig. 8934 in *Phase Equilibria Diagrams*, Vol. **10**, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1994.
- 4) A. Kato et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 236 (1980).
- 5) S. Motojima et al., *J. Cryst. Growth*, **51**, 568 (1981).
- 6) S. Motojima et al., *J. Cryst. Growth*, **55**, 611 (1981).
- 7) H. Iwanaga et al., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 357 (1974).
- 8) H. Iwanaga et al., *J. Cryst. Growth*, **43**, 71 (1978).
- 9) E. Lendvay et al., *J. Cryst. Growth*, **7**, 61 (1970).
- 10) H. Iwanaga et al., *J. Cryst. Growth*, **51**, 438 (1981).
- 11) T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Vol. A. Space-Group Symmetry, 3rd revised ed. (The International Union of Crystallography, The Netherlands, 1992, p.686)
- 12) A. Yamaguchi, *taikabutsu*, **38**, 232 (1986).
- 13) S. Hashimoto et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2503 (1996).
- 14) M.W. Chase, Jr., et al., JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed.: *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. **14**, Suppl. 1 (1985).

第6節 針状 β - CaCr_2O_4 結晶

6.1 緒言

CaCr_2O_4 は、 MgCr_2O_4 と同様に高い融点(低酸素分圧下で 2170°C ¹⁾)を持ち、スラグ抵抗性に優れる²⁾ことから製鋼用耐火材料として注目されている。結晶学的には多形を有し、高温型 α 相と低温型 β 相がある。高温型の α 相は結晶系、格子定数について詳しく調べられている^{3,4)}が、他方の低温型 β 相は、斜方晶系であることから詳しい結晶学的パラメータについてまで、 β - CaFe_2O_4 と同じと仮定されて導出されている程度にしか調べられていない^{3,5)}。詳しい結晶学的な解析を行うためにも大きな β - CaCr_2O_4 の単結晶を作製する意義がある。現在までに β - CaCr_2O_4 単結晶は、長さ $50\mu\text{m}$ 程度の針状結晶が合成されたという報告はあるが⁶⁾、大きな結晶は作られていない。

本研究は、アルミナ坩堝を用いてより大きな β - CaCr_2O_4 結晶を得るための新しい合成方法を検討したものである。さらに、針状 β - CaCr_2O_4 結晶が多量に得られれば、その特性を生かし製鋼用高温材料などへの耐食性添加強化材としての利用も期待される。微細構造観察、XRD分析により生成結晶のキャラクタリゼーションを行い、さらに $\text{CaO-Cr}_2\text{O}_3$ 系相平衡状態図に基づいて、結晶の形成機構について考察を行った。

6.2 実験方法

図2-28に、針状 β - CaCr_2O_4 結晶の合成方法の概略図を示した。60mol% CaCO_3 と40mol% Cr_2O_3 の混合粉末を図中のように、アルミナ坩堝底に敷いた炭素粉末上に載せた。そのアルミナ坩堝(高さ50mm、径40mm)には、高さ中央付近の側面に(1×10mm)の穴を対角方向に二カ所開けた。昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で目的温度まで加熱し、所定時間保持して冷却した。冷却後、炭素が焼失した坩堝底には凝塊物が残留した。それに含まれる針状物を単離するために35%濃塩酸を注ぎ、数時間の攪拌処理を行った。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて得られた針状物の微細観察を行い、その構成相を粉末X線回折線装置(XRD)により同定し、さらにプリセッションカメラを用いて針状結晶の伸長方向を決定

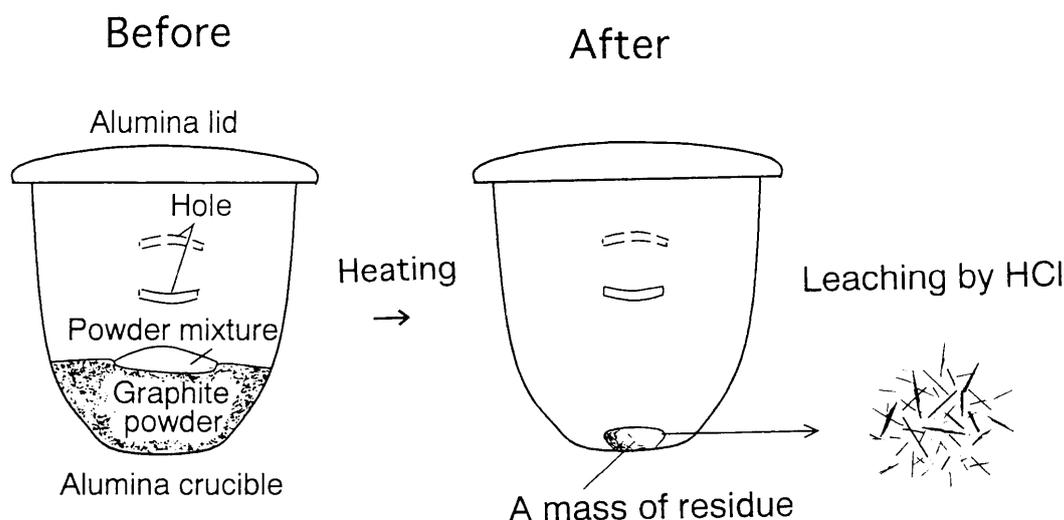


Figure 2-28 Schematic drawing of the synthesis method for obtaining needle-like β - CaCr_2O_4 crystals.

した。

6.3 結果と考察

6.3.1 針状結晶の生成

図2-29は、1650°Cで4時間加熱後の坩堝底に残留していた凝塊物の光学顕微鏡およびSEMによる観察写真、および塩酸処理後の試料のSEM観察写真である。全体に暗緑色を呈した凝塊物は多孔体であり、その表面には針状物が観察された。濃塩酸によりその針状物は分離された。図2-30に得られた針状物の粉末および針状物数十本をそのままホルダーに張り付けて測定したXRD分析結果、および任意に選出した針状物のプリセッションカメラの測定結果を示した。粉末XRD分析結果から針状物は β - CaCr_2O_4 結晶と同定された。 β - CaCr_2O_4 結晶の空間群は $\text{P}n\text{m}$ である。消滅則は $0kl$ に対して $k+l \neq 2n$ 、 $hk0$ に対しては $h \neq 2n$ 、 $h00$ に対しては $h \neq 2n$ 、 $00l$ に対しては $l \neq 2n$ である⁷⁾。 β - CaCr_2O_4 は斜方晶系とみられるので、図2-30Aのプリセッションカメラの結果は、紙面に垂直即ち結晶の伸長

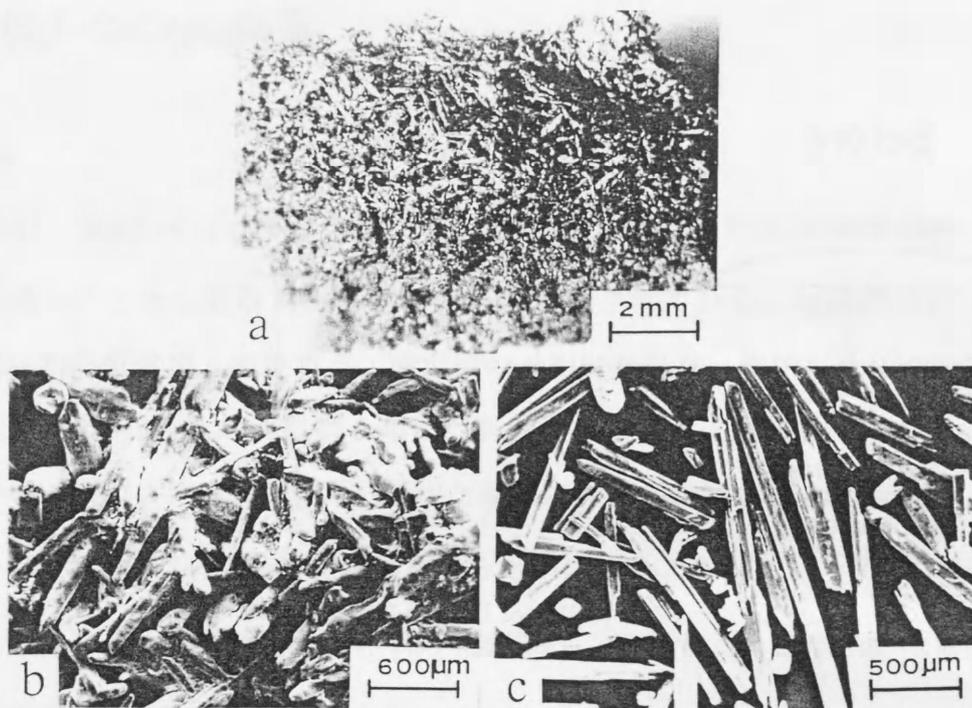


Figure 2-29 Optical and SEM Photographs of the needle-like crystals before (a and b) and after (c) being separated from the mass by hydrochloric acid, which remained after heating at 1650°C for 4 h.

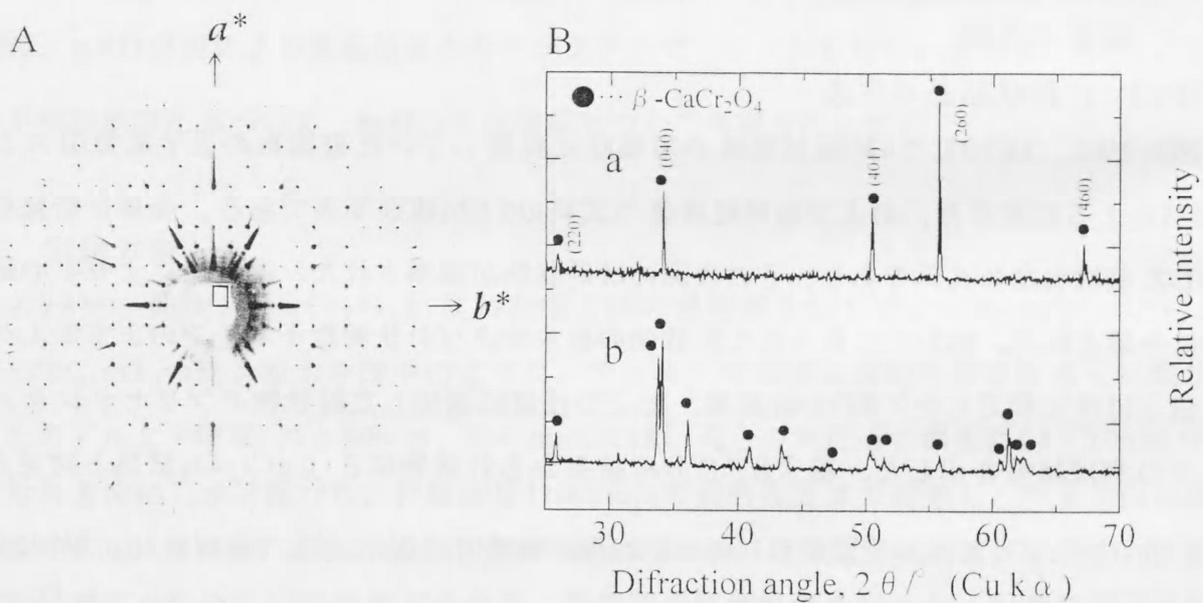


Figure 2-30 Precession photograph (A) and XRD patterns (B) of the needlelike crystals obtained by heating at 1650°C for 4 h. B(a) and (b) are patterns of the surfaces and the powder of the crystals, respectively.

方向と平行に逆格子ベクトル C^* が存在する。斜方晶系の場合、逆格子ベクトル C^* は実空間ベクトル(C軸)と平行関係にあるので、結晶の伸長方向はC軸と決定される。さらに、図2-30B(a)に示された針状 β - CaCr_2O_4 結晶の側面に対するXRD結果から、(220),(040),(260)や(460)などC軸と平行な面からの回折線ピークが粉末の回折線ピークと比較して大きく検出されたことから、多く針状 β - CaCr_2O_4 結晶はC軸に沿って成長しているものとみられた。

6.3.2 成長機構

1650°Cで1時間加熱した後冷却した場合、坩堝中の炭素粉末はまだ残存しており、炭素粉末上の出発混合粉末試料表面および内部には、板状結晶が形成されていた。粉末X線回折分析よりこの板状結晶は α - CaCr_2O_4 と同定された。低酸素分圧下の Cr_2O_3 -CaO系相平衡状態図¹⁾によれば、 α - CaCr_2O_4 結晶は1650°Cでも安定であり、炭素粉末が残存する限り板状 α - CaCr_2O_4 結晶は存在するものと考えられる。1650°Cで2時間保持後には炭素は焼失し、板状 α - CaCr_2O_4 結晶は観られなくなった。変わって図3.5-2で示されたような針状物が表面に観察される多孔凝集物が得られた。塩酸処理により針状物が分離され、XRD分析から β - CaCr_2O_4 と同定された。その場合の針状物の大きさは、1650°C4時間保持の試料と比較して小さかった。高酸素分圧下の Cr_2O_3 -CaO系相平衡状態図^{3,6)}によれば、1650°Cの高温ではCaOが50mol%以上の組成では融液が生成し、 β - CaCr_2O_4 結晶が安定相で、 α - CaCr_2O_4 結晶は存在できない環境であることがわかった。1650°Cで2時間保持以降、坩堝内で炭素が焼失し酸素分圧が上昇すると、板状 α - CaCr_2O_4 結晶が分解して針状 β - CaCr_2O_4 結晶と融液に変化し、その融液中で針状結晶は保持時間の経過に伴い成長すると考えられる。

図2-31に、1650°C1時間加熱した場合に生成した板状 α - CaCr_2O_4 結晶および、それを取り出し空气中1300°Cで0.5時間加熱した場合の板状粒の形態を観察した結果である。試料粉末表面に最も大きな板状結晶が生成し、表面付近のその平均値は径1.5mm、幅3.8

μm であった。板状 $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ 結晶を粉碎せずにその発達した面にX線を入射($2\theta : 10\text{-}70^\circ$)し回折線を測定した場合、(200)、(400)面からの回折線のみが得られたので、板状 $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ 結晶は a 軸と垂直な平面に成長しているとみられた。その板状 $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ 結晶を空气中 1300°C で0.5時間再加熱した場合、板状結晶の表面は荒れ、微細な筋状あるいは

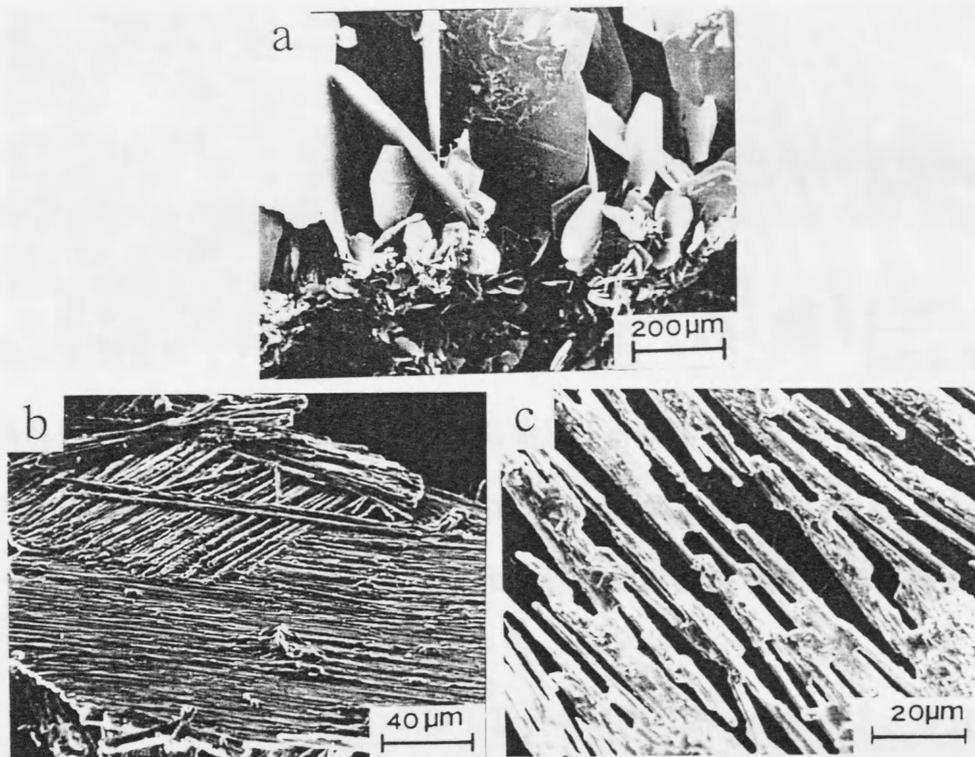


Figure 2-31 SEM photographs of the platelet $\alpha\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ crystals formed near the surface of the starting powder mixture heated at 1650°C for 1 h (a) and the platelet crystal reheated at 1300°C for 0.5 h in air (b and c).

は櫛状に結晶が露出したような組織となった。その場合の結晶相としては $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ が検出された。

6.3.3 大きさおよび収率

1650°C で約2時間保持後に炭素が焼失し、その後酸素分圧の上昇と共に析出する針状 $\beta\text{-CaCr}_2\text{O}_4$ 結晶の、時間経過に伴う大きさの変化を図2-32に示す。本実験

環境では保持時間が4時間でほぼ成長が停止したとみられた。図2-33に加熱温度を1500-1700℃とし、保持時間を4時間とした場合の生成針状 β -CaCr₂O₄結晶の大きさの変化を

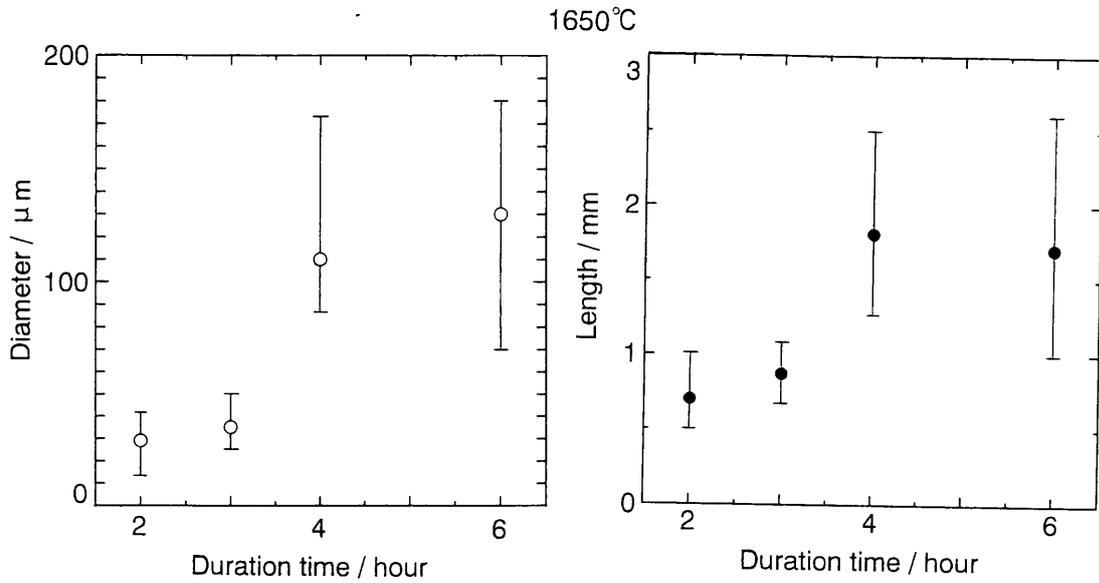


Figure 2-32 Changes in the length and the diameter of the needle-like β -CaCr₂O₄ crystals grown at 1650°C with increasing duration time.

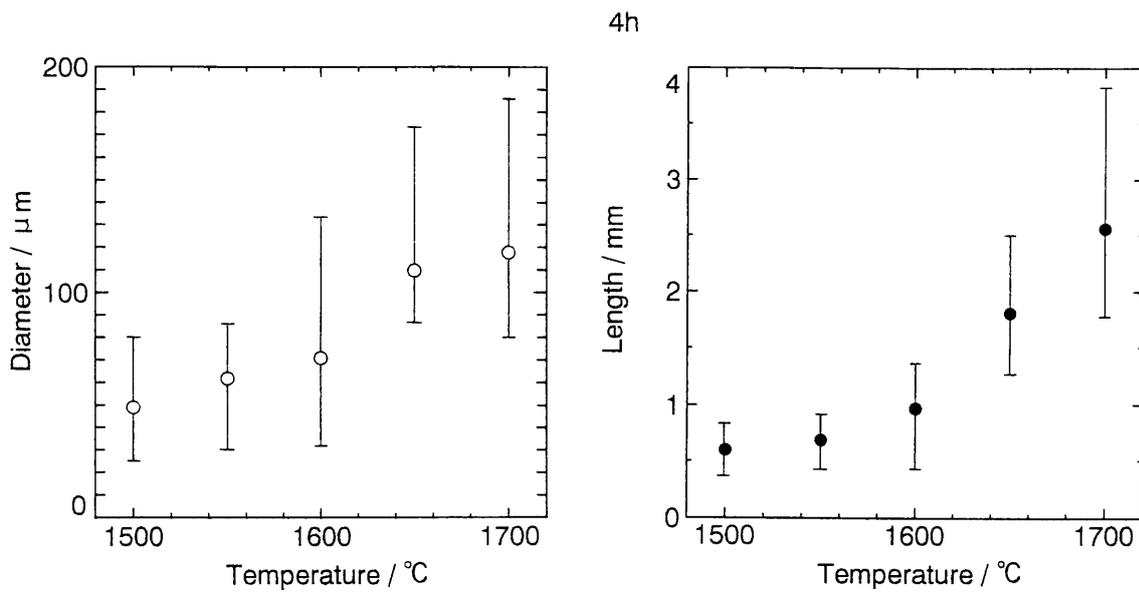


Figure 2-33 Changes in the length and the diameter of the needle-like β -CaCr₂O₄ crystals grown for 4 h, with increasing temperature.

示した。加熱温度の上昇に伴ってより大きく成長した。1700°Cで4時間加熱した場合に成長した針状 β - CaCr_2O_4 結晶の平均径は118 μm 、長さ2.5mmであり、最も大きく成長した結晶では、径187 μm 、長さ3.8mmに達した。

最後に、加熱温度を1500-1700°Cと変化させ、各保持時間を4時間とした場合の生成針状 β - CaCr_2O_4 結晶の出発原料重量に対する重量比（収率）を調べた結果を図2-34に示す。温度上昇と共に針状 β - CaCr_2O_4 結晶の収率は上昇し、1700°Cで加熱した場合には約41%に達した。高温度ほど生成融液の量が増し、析出 β - CaCr_2O_4 結晶核の数も増え、その後の成長も促進化されたものと考えられる。

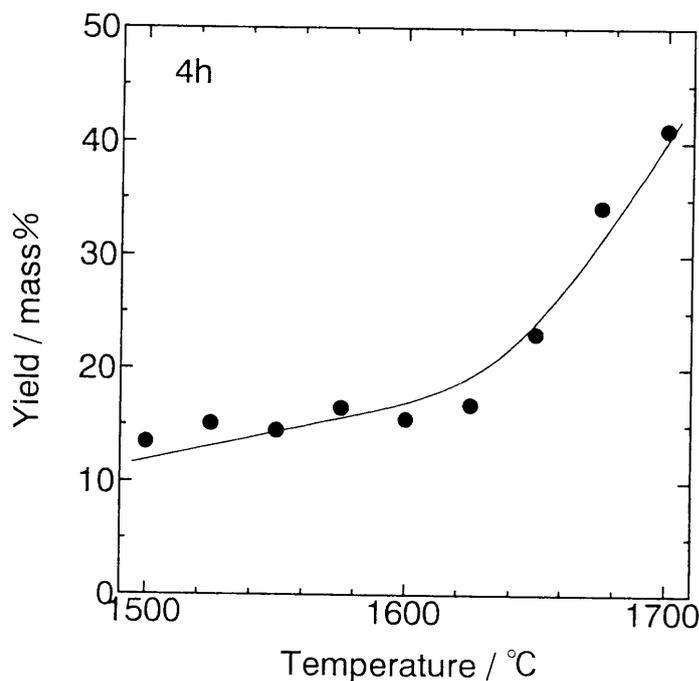


Figure 2-34 Change in the yield of the needle-like β - CaCr_2O_4 crystals grown for 4 h, with increasing temperature.

6.4 まとめ

60mol% CaCO_3 と40mol% Cr_2O_3 の混合粉末を、側面に穴を開け、底にグラファイト粉末を敷いたアルミナ坩堝中に入れて蓋をして加熱すると、1500°C以上の加熱温度で、針状 β - CaCr_2O_4 結晶を含む凝塊物が坩堝底に生成した。塩酸により容易に針状 β - CaCr_2O_4

結晶を分離できた。炭素が残存中には板状 α - CaCr_2O_4 結晶が生成し、炭素焼失後酸素分圧の上昇に従い融液と β - CaCr_2O_4 結晶が生成し、その融液中 β - CaCr_2O_4 結晶が針状に成長したものと考えられる。1700°Cで4時間加熱した場合、針状 β - CaCr_2O_4 結晶の最大のものは、径187 μm 、長さ3.8mmに成長した。その場合の収率は41%に達した。結晶学的にはC軸方向に成長していた。

文献

- 1) Yal. Ol'shanskii et al., *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.* **96**, 1007 (1955).
- 2) J. Zborowski et al., *High Tech Ceramics*, ed. P. Vincentini, p.2415, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 1987.
- 3) W. F. Ford et al., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **48**, 417 (1949).
- 4) H. Pauch et al., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **45**, 113 (1974).
- 5) P. M. Hill et al., *Acta. Crystallogr.* **9**, 981 (1956).
- 6) T. Nishino et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **69**, 70 (1961).
- 7) T. Hahn, *International Tables for Crystallography*, Vol. **A**. Space-Group Symmetry, 3rd rev. ed., p.288, The International Union of Crystallography, The Netherlands, 1992.

第7節 針状ZnO結晶

7.1 緒言

ZnOはn型半導体特性を有し、一般にはバリスターなどエレクトロセラミックス材料として利用されている¹⁾。融点は1975°Cと高い²⁾が、大気中1700°Cを越える高温では昇華が問題となる。その結晶成長については、原料にZnF₂³⁾、ZnCl₂^{4,5)}、ZnBr₂⁶⁾あるいはZnI₂⁷⁾などZnのハロゲン化物を熱分解する、あるいはZn^{8,9)}、ZnS¹⁰⁾やZnSe^{10,11)}を直接酸化させるなどのさまざまな方法が行われ、主として針状結晶が得られている。ZnSe^{12,13)}を使った場合には、中空のZnO結晶が成長した。磁性坩堝中に、ZnOとCの混合粉末を入れて加熱することでも、針状ZnO結晶は形成させられる^{14,15)}。

ZnOの結晶成長において、磁性坩堝中で、ZnOとCの酸化-還元反応により針状ZnO結晶を生成させた小平らの方法¹⁴⁾が注目される。結晶成長に最適な1000-1100°Cの温度範囲で坩堝内に生成する気相種において、最も平衡蒸気圧値が高いのはZn(g)である。一例として1127°C(1400K)におけるその値を、JANAFの熱力学データ^{2,16)}を用いて計算すると、 $P_{Zn} \doteq 8.1\text{MPa}$ となり、実に大気圧の約80倍に相当する。彼らは磁性坩堝内にZnO針状結晶を成長させたが、我々はこの高い蒸気圧値を持つZn(g)を大気中に導き出し、直接大気と反応させることで凝縮するZnOに注目した。大気中という広い空間に、原料となる気相種を導き出すことにより、坩堝中のZnO試料を完全に消費し目的物に変化させられる利点がある。この生成した針状ZnO結晶は、有機材料のフィラー材料として注目される。

7.2 実験方法

純度99.0%のZnO粉末を80MPaで一軸プレスし、20mm×20mm×5mmの成形体とした。これを図2-35に示したように、純度99.9%、平均径5 μm のグラファイト粉末を入れたアルミナ坩堝中に入れた。アルミナ坩堝には穴を蓋との隙間位置に設けた。そのアルミナ坩堝を電気炉に入れて10°C/minで昇温し、目的温度で目的時間保持して冷却した。坩

坩の穴から外側に向かって成長した生成物の微細組織をSEMによって観察し、XRDによりその構成相を同定した。さらに、その形成機構を明らかにするために加熱保持中に電気炉を開け、生成物の成長のその場観察を行った。

7.3 結果と考察

7.3.1 キャラクターゼーション

図2-36は、1200°Cで2時間加熱した場合の生成物の外観写真およびSEMによる微細組織観察写真である。図2-36Bは生成物の先端を、図2-36Cは生成物を破断した断面の組織の

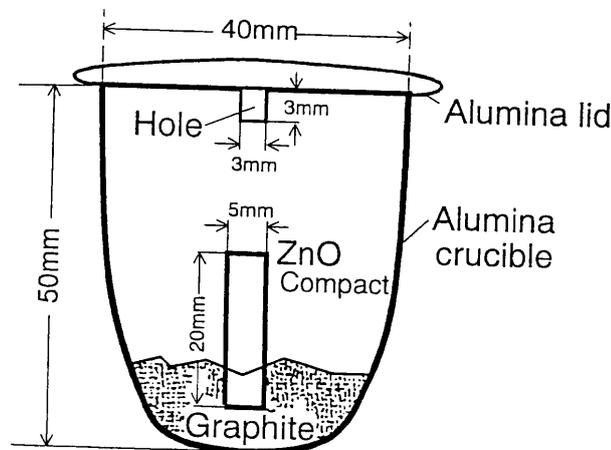


Figure 2-35 Drawing of the cross section of an alumina crucible with zinc oxide compact and graphite powder.

微細組織写真である。この生成物は中空構造をしていることが分かった。XRD分析からZnOのみから構成されていた。中空ZnO多結晶体の詳しい組織観察から、主に針状、他にテトラポット状、樹枝状、リボン状、そしてバルク結晶などが観察された。空間中を成長するこのような中空ZnO多結晶体は約1050°Cから生成しはじめ、1300°C以上の場合に

は、坩堝の表面を伝うなど空間にのびる完全な中空体には成長できなくなった。図2-37は、温度別に2時間加熱した場合に生成した中空ZnO多結晶体の大きさの変化を調べた結果である。

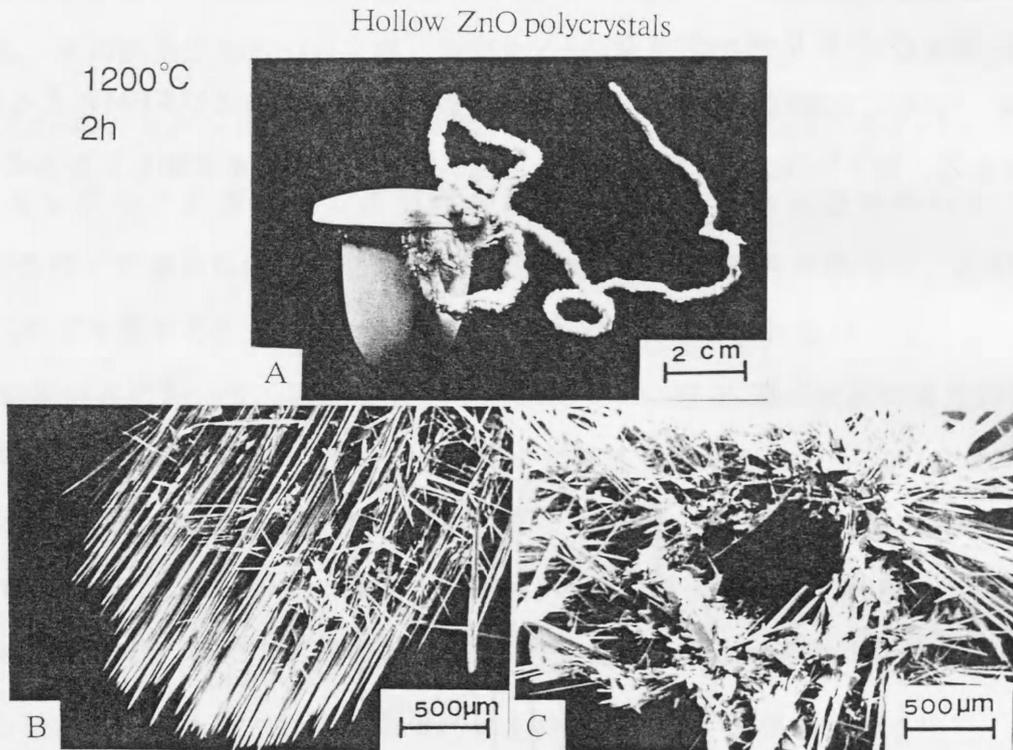


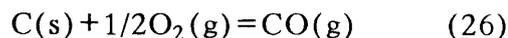
Figure 2-36 (A) Optical photograph of the outside of the crucible after heating at 1200°C for 2 h, and SEM photographs of (B) the top and (C) a fractured surface near the top of the polycrystal.

高温ほど長さは短くなるが、径は大きくなる傾向がみられた。1050°Cで2時間加熱した場合、長さは約20cm、径は約2.2mmであった。最も多く含まれるZnO針状結晶の側面にX線を入射して測定した結果、(100)や(110)面からの回折線が大きく検出され、これより多くのZnO針状結晶はC軸方向に成長しているものとみられた。

7.3.2 成長機構

1000°Cを越える温度での炭素の存在するアルミナ坩堝中は、以下の(1)式の反応が起こ

りCO(g)が発生する。



この時のCO(g)の分圧: p_{CO} は各温度におけるJANAFの熱力学データ^{2,16)}に基づいて計算すると大気圧値を大幅に越えた大きな値であることがわかる。しかしながら坩堝上部には

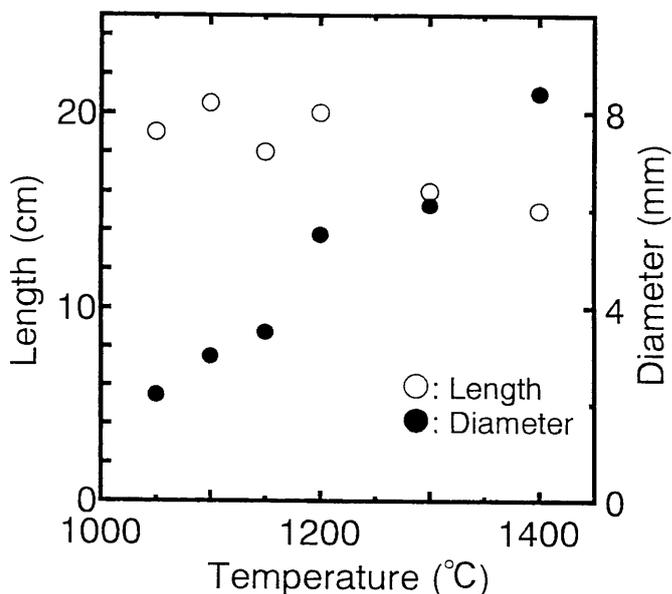
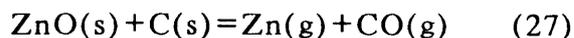


Figure 2-37 Changes in the length and diameter of the hollow polycrystal with temperature for 1 h.

穴が設けてあるので坩堝内部は $p_{\text{CO}}=0.1$ (MPa) に保たれる¹⁷⁾と考えられる。 $p_{\text{CO}}=0.1$ (MPa) に保たれた坩堝内部あるZnOは次なる分解反応をおこし、Zn(g)を生成する。



$\log p_{\text{Zn}}$ (MPa)は温度上昇と共に大きくなり、たとえば1700K(1427°C)の場合には3.21である。このような大きな値を有するZn(g)は坩堝内部から大気中へと坩堝の穴から放出されることになる。放出されたZn(g)は大気と再び以下の式のように反応し、



針状結晶をはじめとする前述したさまざまな形態をもつZnO結晶を析出し、それが全体としては中空形態状に成長した。図2-38に、1200°Cに到達後5分から30分まで保持した電

気炉内における試料坩堝のその場観察を行った結果を示す。中空体先端からは煙状のものが常に吹き出ているのがわかり、さらに中空体先端では発光現象が観測された。この煙状にみえたものはZn(g)であり、それは坩堝内から中空体中を通して先端まで運ばれ、その先端で空気と接触し急激に酸化凝縮することで中空体が成長することが分かった。炭素およびZnOが残存する限り、坩堝外部へこの中空多結晶体の成長は続く。

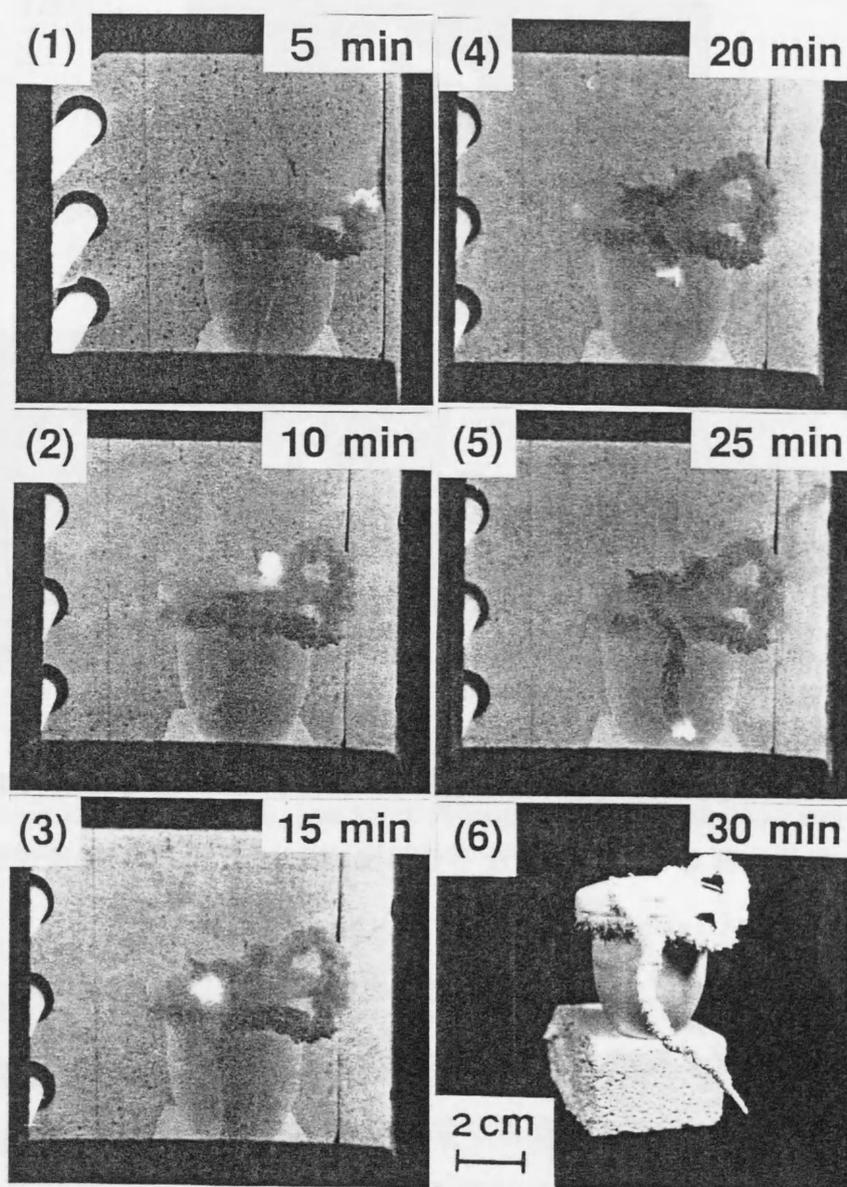


Figure 2-38 A *in situ* observation of growth of the hollow ZnO polycrystal at 1150°C.

7.4 まとめ

上部に穴を設けたアルミナ坩堝に炭素粉末を入れ、そこへZnO粉末成形体を入れ蓋を被せて加熱した場合、1050°C以上の温度でZnO中空多結晶体が坩堝の穴から坩堝外部の空間に向かって成長した。詳しい調査の結果、以下の知見を得た。

(1)そのZnO多結晶中空体は、主に針状、その他リボン状、テトラポット状、樹枝状、そしてバルク形状をなす結晶から構成されていた。

(2)アルミナ坩堝の大きさが40(径)×50(高さ)mm、坩堝上部に設けた穴の大きさが3×3mm²の場合、1050°Cで1時間加熱後には、径2.2mm、長さ20cmの中空多結晶体が成長した。

(3)中空多結晶体の多くを構成しているZnO針状結晶の結晶学的伸長方向は、C軸であった。

文献

- 1) たとえば、ZnOの特集記事,セラミックス, **18**, 918 (1983).
- 2) I. Brain, *Thermochemical Data of Pure Substances, Part II, La-Zr*, 2nd ed. VCH, Weinheim, Germany, 1993.
- 3) I. Kubo, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A-II*, **27**, 99 (1964).
- 4) T. Takahashi et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **5**, 560 (1966)
- 5) E. A. Weaver, *J. Cryst. Growth*, **1**, 320 (1967).
- 6) M. Hirose et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **9**, 726 (1970).
- 7) M. Hirose et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **8**, 402 (1969).
- 8) K. F. Nielsen, *J. Cryst. Growth*, **1**, **3/4**, 141 (1968).
- 9) S. D. Sharma et al., *J. Appl. Phys.*, **42**, 5302 (1971).
- 10) Y. S. Park et al., *J. Appl. Phys.*, **38**, 756 (1967).
- 11) H. Iwanaga et al., *J. Cryst. Growth*, **45**, 228 (1978).
- 12) H. Iwanaga et al., *J. Cryst. Growth*, **24/25**, 357 (1974).

- 13) H. Iwanaga et al., *J. Cryst. Growth*, **43**, 71 (1978).
- 14) K. Kodaira et al., *Chem. Lett.*, 589 (1975).
- 15) T. Matsushita et al., *J. Cryst. Growth*, **26**, 147 (1974).
- 16) JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data*,
Vol.**14**, Suppl. 1 (1985).
- 17) A. Yamaguchi, *taikabutsu*, **38**, 232