



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系酸化物の結晶成長法に関する研究
Author(s)	横山, 光伯
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	乙第4277号
Issue Date	1993-03-25
DOI	https://doi.org/10.11501/3093008
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/49901
Type	doctoral thesis
File Information	000000265471.pdf



ジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系

酸化物の結晶成長法に関する研究

1993年

横山光伯

①

ジルコニア系，ハフニア系およびチタニア系
酸化物の結晶成長法に関する研究

橫 山 光 伯

目 次

第 1 章 緒論	
1. 1 はじめに	1
1. 2 ジルコニア系, チタニア系酸化物の特徴および用途	3
1. 2. 1 ジルコニアおよびジルコニア系, ハフニア系酸化物	3
1. 2. 2 チタニアおよびチタニア系酸化物	5
1. 3 結晶育成法	7
1. 3. 1 フラックス法による結晶成長	8
1. 3. 2 融液の蒸発による気相からの結晶成長	11
1. 4 本研究の概要	12
文献	15
第 2 章 イットリアおよび希土類安定化ジルコニア、ハフニア単結晶の フラックス成長	
2. 1 はじめに	16
2. 2 実験方法	17
2. 3 結果と考察	18
2. 3. 1 フラックス剤の検討	18
2. 3. 2 KF-Na ₂ B ₄ O ₇ 系フラックスを用いたイットリア安定化ジル コニア結晶の育成条件の検討	22
2. 3. 3 希土類安定化ジルコニア、ハフニア結晶の育成	29
2. 3. 3. 1 ZrO ₂ -R ₂ O ₃ 系結晶	29
2. 3. 3. 2 HfO ₂ -R ₂ O ₃ 系結晶	34
2. 3. 4 希土類安定化ジルコニアおよびハフニア結晶の格子定数と 希土類酸化物固溶量の関係	41
2. 4 まとめ	45
文献	46

第3章 フッ化物融液を用いた安定化ジルコニア結晶の気相からの成長

3. 1	はじめに	47
3. 2	実験方法	48
3. 3	結果と考察	50
3. 3. 1	ZrF ₄ の気相加水分解によるZrO ₂ 結晶の生成	50
3. 3. 2	Na ₂ ZrF ₆ 原料からの単斜晶ジルコニアの生成	52
3. 3. 3	Y ₂ O ₃ の添加による安定化ジルコニア結晶の生成	56
3. 4	まとめ	62
	文献	63

第4章 希土類チタネート単結晶のフラックス成長

4. 1	はじめに	64
4. 2	実験方法	65
4. 3	結果と考察	66
4. 3. 1	ペロブスカイト型La _{2/3} TiO ₃ 結晶の育成	66
4. 3. 1. 1	育成条件の検討	66
4. 3. 1. 2	ペロブスカイト型La _{2/3} TiO ₃ の立方晶と正方晶の関係	73
4. 3. 2	希土類チタネート結晶の育成	78
4. 3. 3	希土類チタネート結晶の誘電的性質	84
4. 4	まとめ	89
	文献	90

第5章 六チタン酸カリウム長繊維状晶のフラックス成長

5. 1	はじめに	91
5. 2	実験方法	92
5. 3	結果と考察	94
5. 3. 1	Na ₂ O-K ₂ O-B ₂ O ₃ 系フラックスを用いた六チタン酸カリウム 長繊維状晶の育成	94
5. 3. 1. 1	Na ₂ Oの添加による六チタン酸カリウムの長繊維化	94
5. 3. 1. 2	育成条件の検討	98

5. 3. 2	$\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{MoO}_4$ 系フラックスを用いた六チタン酸カリウム長 繊維状晶の育成	106
5. 3. 2. 1	Li_2O の添加による六チタン酸カリウムの長繊維化	106
5. 3. 2. 2	育成条件の検討	109
5. 4	まとめ	115
	文献	116

第6章 フッ化物融液を用いたルチル針状晶の気相からの成長

6. 1	はじめに	117
6. 2	実験方法	118
6. 3	結果と考察	118
6. 3. 1	Na_2TiF_6 原料からのルチル針状晶の生成	118
6. 3. 1. 1	ルチル針状晶の成長	118
6. 3. 1. 2	ルチル針状晶の形態	121
6. 3. 1. 3	Na_2TiF_6 の加水分解反応過程	123
6. 3. 2	$\text{Na}_2\text{TiF}_6-\text{TiO}_2$ 系原料からのルチル針状晶の生成	128
6. 4	まとめ	133
	文献	134

第7章 フッ化物融液を用いたチタン酸カリウム繊維状晶の気相からの成長

7. 1	はじめに	135
7. 2	実験方法	136
7. 3	結果と考察	136
7. 3. 1	K_2TiF_6 原料からのチタン酸カリウム繊維状晶の生成	136
7. 3. 1. 1	六チタン酸カリウム繊維状晶の成長	136
7. 3. 1. 2	六チタン酸カリウム繊維状晶の形態	139
7. 3. 1. 3	K_2TiF_6 の加水分解反応過程	142
7. 3. 2	$\text{KF}-\text{TiO}_2$ 系原料からのチタン酸カリウム繊維状晶の生成	143
7. 4	まとめ	151
	文献	152

第1章 緒論

第8章 総括

153

謝辞

156

第 1 章 緒 論

1. 1 はじめに

酸化物結晶の合成の歴史は、宝石用としてのルビーの製造に始まり、その後、ダイヤモンド類似宝石として、チタニア、チタン酸ストロンチウム、ガーネット、キュービックジルコニアなどが合成されている。この間、精密機械工業、電子工業の発達とともに、これらの結晶は宝飾用以外に、時計、精密機器の軸受けから、IC基板、レーザーホスト結晶、光通信用素子など、用途が広範囲にわたるにおよび、その合成技術も大きく進歩した。そして、現在では多岐にわたる酸化物結晶が新しく合成され、誘電材料、磁性材料、光学材料など主にエレクトロニクス分野で実用材料として多く応用され、また開発が進められている¹⁾。すなわち、酸化物結晶材料は、シリコンおよびGaAsなどの化合物半導体結晶材料と並んで、今日および将来のエレクトロニクス産業を支える基盤材料の一つとして重要な位置を占めているといえる。したがって、既存結晶の大型化、高品質化、ならびにドーピングなどによる改質、さらに、固溶体、複酸化物化などによる新しい特性を持つ酸化物結晶の開発は今後も引続き重要な課題である。

また、酸化物結晶材料にとって、薄膜化、繊維化などの形状制御による、高機能、多機能性材料としての利用も今後の重要な課題の一つである。現在、酸化物結晶は主として、その結晶構造、電子構造などに基づく物質本来の性質を利用してエレクトロニクス用などに応用されているが、形状制御を行なうことによりさらに付加的な機能を与えることができる。すなわち、薄膜化では、2次元的な表面構造の生成による新しい特性の出現や、選択配向による特性の向上などがあげられる。また、繊維化では、例えば導電性繊維のように、文字通り電気的特性と素材とをそのまま利用するような場合のほか、他の材料との複合化のためのコンポーネントとしての利用に大きな期待がよせられている。

本研究で対象とした酸化物、ジルコニア(ZrO_2)、ハフニア(HfO_2)およびチタニア(TiO_2)は、いずれも周期表IV a族のチタン族に属する金属酸化物であり、高融点化合物であるという共通の性質を持つ。また、これらを端成分とする複酸化物あるいは固溶体は、次節以降に詳述するように、構造材料、機能性材料として広範囲の用途をもつ無機材料の主要な構成酸化物である。これらの酸化物結晶についてはこれまでも多くの研究・応用例があるが、なお形状制御あるいは複酸化物化などによる付加的機能の付与、新特性の発現を目的とした結晶育成の研究が進められている。

結晶育成法の中で比較的容易に塊状の大型結晶の育成が可能な方法としては熔融法があげられる。今日、装置技術の発展に伴い、高融点化合物の多くが、熔融法で合成できるようになった。ジルコニア、チタニアなどの結晶育成についても、ほとんどはこの熔融法により行われてきている。しかし、熔融法には、複酸化物あるいは固溶体の結晶を育成する場合、分解熔融、相転移、熱歪、偏析などの問題がある。このような多成分系の均質な組成の結晶の育成には、本来、適当な溶媒を用いた溶液からの結晶成長が有効である。この溶液法には、より低温において、熱歪みが無く組成的にも均質な結晶が得られるという利点があるにもかかわらず、多成分系結晶育成についての研究は熔融法ほど多種類にわたって行われていない。これは、液体状態は一般に複雑であり、出発組成、反応温度などの結晶育成条件を理論的に予測することが困難であるためと思われる。

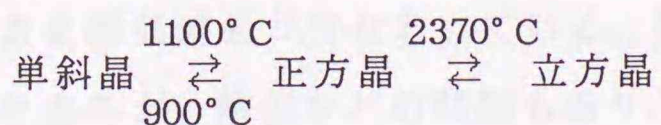
本研究では、特に、 ZrO_2 、 HfO_2 あるいは TiO_2 を端成分とする複酸化物および固溶体結晶の、溶液からの結晶育成法の研究が十分に行われていなかったことに関心を持ち、溶液法的一种であるフラックス蒸発法による育成を試みた。この研究の過程において、フッ化物を含む混合融液を用いることにより、一般に蒸気圧の非常に低いこれらの高融点酸化物結晶が、融液上方の気相から析出することを見出した。この場合結晶成長は気相成長であるが、融液内の成分の分解反応、フッ化物と結晶原料との固相反応などが析出結晶相や成長形態に対して支配的な要因とな

る。本論文は、融液の蒸発を利用した結晶成長法として、通常のフラックス法すなわち融液内の液相からの結晶育成法と、融液上方の気相からの結晶育成法を用い、ジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系について希土類などとの複酸化物および固溶体等の結晶の育成条件を明らかにしたものである。

1. 2 ジルコニア系，チタニア系酸化物の特徴および用途

1. 2. 1 ジルコニアおよびジルコニア系，ハフニア系酸化物

ジルコニウムとハフニウムはその原子およびイオンの大きさはほとんど同じで、化学的性質もきわめて類似している元素である。それらの酸化物であるジルコニアおよびハフニアは高融点（ ZrO_2 :2677°C, HfO_2 :2777°C）²⁾を有し、化学的に不活性で熱伝導率が小さいことから、耐火物として理想的な材料である。純粋な ZrO_2 は温度によって次のような相転移を示す。



（ HfO_2 の単斜晶 $\rightleftharpoons$ 正方晶転移温度は1700～1800°C）

ここで特に単斜 $\rightleftharpoons$ 正方転移に伴う体積変化は約5%と大きく、多結晶体中ではクラックを発生するので、このままでは耐熱材料として使用できない。そこで MgO 、 CaO 、 Y_2O_3 、希土類酸化物などの低原子価金属酸化物を固溶することにより、高温相であるホタル石型立方晶を室温まで安定化することが行なわれる。この安定化ジルコニアはルツボや炉材などの耐火物として広く用いられている。また、安定化剤の量を少なくして、常温で立方晶と正方晶あるいは単斜晶の混合相とした部分安定化ジルコニアは、破壊エネルギーが相転移により吸収されることにより高強度お

よび高靱性を発現する³⁾。これを用いて刃物、工具からセラミックスエンジンにいたる構造材への応用が検討されている。さらに、高温構造用複合材料の強化材として、針状または繊維状のジルコニア単結晶が有望であるが、今のところは多結晶体の繊維状晶⁴⁾しか得られていない。今後は針状または繊維状ジルコニア単結晶の合成が重要な課題である。

また、低原子価陽イオンにより安定化したジルコニア結晶には、電気的中性を保つために酸素格子欠陥が導入され、それが O^{2-} のイオン伝導を与えるために固体電解質として重要である。現在実用化され、将来も重要な酸素イオン導電性材料は、ホタル石型の ZrO_2 、 HfO_2 、 CeO_2 、 ThO_2 をベースにしたもので、電導度は総じて、 CeO_2 系 $>$ ZrO_2 系 $>$ ThO_2 系 $>$ HfO_2 系の順であり、添加元素による電導度は、希土類酸化物 $>$ アルカリ土類酸化物の傾向がある。例えば ZrO_2 系について最近、種々の希土類を添加した場合の電導性について報告されている⁵⁾。応用例としては、燃料電池、酸素センサーなどがある。なお、固体電解質のイオン伝導、拡散の基礎研究には粒界の影響が無い単結晶が必要であるが、 ZrO_2 、 HfO_2 は融点が高いので、高温を発生する工夫をしたスカルメルティング法、アークイメージフローティングゾーン法などの融体の固化による結晶成長が行なわれている。しかし、その品質は宝石としては十分であるが、熱歪などの問題もあり、より高品質の結晶育成という点でフラックス法が期待される。

さらに、ジルコニア、ハフニアは希土類元素と複酸化物をすることにより、原子炉用材料としての用途がある。希土類元素には、中性子吸収能がGdのように周期表中で最も大きい持つものから、La、Yのように極めて小さいものまで非常に多様な性質を示す特徴がある⁶⁾。熱中性子をよく吸収する希土類を含むものは制御材として、反対に熱中性子の吸収の小さいものは構造材としての用途が期待されている。また、窓材としては単結晶が必要とされる。さらに、最近の高温超伝導の開発において、薄膜作成用基板としてマグネシア、チタン酸ストロンチウム、イットリア安定化ジルコニアなどの単結晶が使われるが、イットリア以外の希土類系酸化物超伝導体の薄膜作成には種々の希土類安定化ジルコニア

またはハフニアの単結晶が有利と考えられる。

1. 2. 2 チタニアおよびチタニア系酸化物

チタニア系酸化物の中で、単成分のチタニア (TiO_2) には、ルチル（正方晶）、アナターゼ（正方晶）、ブルッカイト（斜方晶）の3種の変態が存在する。これらチタニアの結晶構造はいずれも6個の酸素イオンからなる TiO_6 八面体から構成されるが⁷⁾、アナターゼ、ブルッカイトではこの八面体は大きく歪んでいる。その安定性はルチル>ブルッカイト>アナターゼの順に減少し、アナターゼとブルッカイトは高温ではルチルに転移する。

チタニアは高融点（ 1835°C ²⁾）を有し、化学的に安定で、屈折率、分散能が大きく、白色顔料として、ペイント、釉薬、プラスチックなどの充填剤等に広く用いられ、現在、チタン塩溶液の加水分解などにより、アナターゼおよびルチル相として国内で約25万t生産されている⁸⁾。最近ではチタニアの触媒活性、吸着活性、光半導体特性、紫外線吸収能など興味ある機能は注目されており、これらの特性を生かした新しい用途が開けつつある。例えば、半導体化したチタニアによる水の光電気分解もその一つである⁹⁾。

単結晶材料としては、前節でも述べたように、ルチルはダイヤモンド以上の屈折率を持つことから、装飾用宝石として用いられてきたが、最近では新しい光電子材料として使われようとしている。例えばカラープリズムに加工されたルチル単結晶は、光の偏向、変調に利用され¹⁰⁾、光ICの開発研究に重要な役割を果たしている。また、屈折率の異方性を利用した光学デバイスへの応用も検討され、その合成法も、従来のベルヌーイ法以外に、光学的な完全性すなわち熱歪の少ない良質の結晶を求めて、フローティング・ゾーン法などによる合成が行なわれている¹¹⁾。

さらに、針状晶としてのチタニア結晶も宇宙航空機材用チタン系セラミックスの強化材、光化学作用を利用した汚水浄化用フィルター材など

が検討され、ルチル針状晶の合成法の確立が期待されている。

繊維状のチタニア系結晶としてよく知られているものにはチタン酸アルカリ結晶がある。なかでも組成式 $K_2O \cdot nTiO_2$ で示されるチタン酸カリウムは、熱的、化学的に安定で、断熱材、摩擦材、フィルター材などの用途で注目されている人工鉱物繊維である¹²⁾。このうち $n=6$ のもの、すなわち $K_2Ti_6O_{13}$ はb軸方向に繊維軸をもち、稜共有した TiO_6 八面体が繊維軸方向に平行するトンネル構造となっている。 K^+ イオンはトンネル内に固定されているので、耐化学性、耐熱性に優れた特性を示す。これに対して、 $n=4$ のもの、すなわち $K_2Ti_4O_9$ では、 TiO_6 八面体は繊維軸に平行する層状構造をとり、層間の K^+ イオンは交換性に富む。このため金属イオン交換材として放射性廃液処理などへの利用が期待される¹³⁾。

ここで針状あるいは繊維状という形状を示す表現には厳密な定義が与えられているわけではない。一般に繊維とは長径と短径の比（アスペクト比）が大きいものとされており、アスペクト比が10以上あれば十分であるという考え方もある¹⁴⁾。一方、針状とは比較的短い繊維を意味する。チタン酸カリウムは当初石綿代替物質として注目されたため、習慣的に繊維状という表現が使われてきている。本論文でもこの表現にならうこととする。

さらに、チタニア系の複酸化物として重要なものには、 $BaTiO_3$ や $SrTiO_3$ などのアルカリ土類との化合物があり、電子材料セラミックスの基幹をなしている。現在でもその単体あるいはPZT ($Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$)、PLZT ($(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$)などの固溶体の研究が続けられている。その中でも、希土類元素を含むチタニア系複酸化物は興味ある物性を持つことが知られ、酸素欠陥による相関係、結晶学的性質、誘電特性、光電気特性などが調べられている。応用面では、キャパシター、超高速光ICのデバイスなどとして注目されている。なお、以上の材料のほとんどは、実際上は多結晶体の形で用いられる。しかし、例えば電気伝導度などは多結晶体の粒界の性質に強く影響されるため、物質本来の性質を評価するためには高純度の単結晶の合成が要求される。単結晶としてのチタン酸塩 ($SrTiO_3$, $BaTiO_3$, etc.) は、チタニア単結晶と同様に、水の

光分解によるエネルギー変換の電極としても研究されているが、それらのバンドギャップは効果的な太陽エネルギーの変換には大きすぎるので、希土類のチタン酸塩単結晶の利用に関心がもたれている^{15, 16)}。

1. 3 結晶育成法

結晶育成法の考えかたは一般に、融体の固化による方法（熔融法）、溶液からの析出による方法（溶液法）、気相からの析出による方法（気相法）に分類される。

合致熔融し相転移もない化合物であれば、融点以上まで加熱し、融体を凝固させる熔融法により容易に単結晶を育成することができる。高融点化合物の結晶を育成するためには高温を発生する工夫とこれに耐える容器が必要となるが、今日では装置技術の発展によりこれらの困難は克服され、多くの高融点化合物結晶がこの方法で育成できるようになった。例えば、熔融法的一种であるスカルメルティング法は、容器周辺を冷却しながら高周波誘導加熱により原料を熔融する方法で、原料粉末自身が容器壁となることにより高融点結晶の育成が可能となる。MgO, Al₂O₃などの高融点酸化物が熔融法で育成されている¹⁷⁾。

しかし、複酸化物結晶や固溶体結晶の育成には必ずしも熔融法が適用できるとは限らない。例えば、目的の結晶が分解熔融するような複酸化物結晶は育成できない。また、組成の均質性や熱歪みの問題がある。これらの結晶育成には溶液法が適当と考えられる。一般に高融点酸化物は常温常圧では水に難溶性であるので、高温高压の水を溶媒とする水熱法、または、熔融状態の塩または酸化物を溶媒とするフラックス法が用いられる。溶媒の種類を選択できる点でフラックス法の方が適用範囲は広い。高温溶媒であるフラックス剤には通常1000°C程度で熔融するものが用いられるので、原料の融点よりも十分に低い温度での結晶育成が可能である。また、熔融法と異なり、希薄環境相からの結晶成長であるので、通常、その結晶の構造と結合を反映した結晶面で囲まれた自形を示す結晶が成長するという特徴がある。

気相法では大型の塊状結晶の育成は困難であり、ウィスカーや薄膜結晶など形状制御を目的とした結晶育成に有効である。SiCウィスカー、GaAs半導体結晶の育成が注目されているが、酸化物では、 Al_2O_3 のウィスカーや $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) 薄膜結晶がこれらの方法で得られる¹⁸⁾。

本研究では、分解溶融や相転移の可能性のある複酸化物結晶または熱歪みの無い均質な固溶体酸化物結晶を育成する目的から、溶液法の一つであるフラックス法を選択した。また、形状制御が重要となる結晶については、フラックス蒸発法の特殊な場合に分類される混合融液の蒸発による融液上方の気相からの結晶育成法を用いた。

1. 3. 1 フラックス法による結晶成長

フラックス法において、結晶成長の駆動力となる過飽和状態を実現するための方法には、徐冷法、温度差法、蒸発法がある。徐冷法では飽和溶液を徐冷することにより結晶を析出させるが、複数の溶質がある場合、育成温度が変化するために各々の溶解度曲線が同じでない限り析出結晶の組成に影響が出る。これに対して、温度差法および蒸発法では一定温度下で結晶を成長させるが、温度差法では温度差の制御、溶液の対流、溶質の拡散など析出結晶の組成に影響する要因が多いと思われる。蒸発法は、一定温度下で溶媒を蒸発させながら結晶を析出させるので、最も容易に組成的に均質な結晶を得る可能性がある。

しかし、液体状態は極めて複雑であり、ごく最近でも単純なイオン性液体の挙動しか明らかにされていない。したがって、フラックス成長に用いる適正な溶媒を理論的に予想することは今日でも不可能である。そのため、これまでに様々なフラックス剤について実験的に試みられてきている。最も一般的に用いられるものは次の4種類に分類される¹⁹⁾。

(1) 鉛およびビスマス化合物

PbOおよび PbF_2 は高融点酸化物の溶解度が大きく、種々のガーネット、ペロブスカイト、スピネルなど広範囲の結晶育成に用いられている。この大きい溶解度は、 Pb^{2+} イオンが強い極性を持ち溶質との錯イオンを形成するためと考えられている。特に PbF_2 は蒸気圧が高く、この点では蒸発法に適しているといえる。 PbO-PbF_2 混合系はPbO単独の場合よりも粘度が低くなり、また融点が下がるという点で溶媒としての性質が改善される。鉛系の難点としては、毒性、白金を腐蝕するなどがあげられる。また、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} などの大きな2価のイオンを含む化合物とは固溶体を形成するので、これらのイオンを持つ結晶の溶媒として適当でない。 Bi_2O_3 系は鉛系と類似の性質を持つが酸化物の溶解度は鉛系の方が大きい。3価のイオンを含む化合物とは固溶体を形成するため、希土類化合物などの結晶の育成には用いられない。

(2) ホウ酸塩

B_2O_3 は粘度が高いのでフラックスとして適当でないが、アルカリイオンを加えることにより、粘度は大きく下げることができる。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ はよく知られたフラックスであり、 BeO 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 など多くの種類の結晶育成に用いられてきている。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ の融点は 741°C で、融点付近での粘度は $300 \sim 400\text{poise}$ であるが、 1000°C では数 poise まで下がる。しかしこれは、PbOの 1000°C において約 $3 \times 10^{-2}\text{poise}$ と比較してかなり大きい。蒸気圧の詳しいデータは無いが、経験的に揮発性であることが知られている。すなわち、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は広範囲の高融点酸化物に対して使えるフラックスであるが、粘度が高く揮発性であるので、小型の結晶を速く成長させるのに適しているといえる。

(3) バナジン酸塩, モリブデン酸塩およびタングステン酸塩

V_2O_5 , MoO_3 および WO_3 は蒸気圧が非常に高いので, 一般にはヴァナジン酸アルカリ, モリブデン酸アルカリ, タングステン酸アルカリがフラックスとして用いられる。例えば K_2MoO_4 は PbO あるいは $Na_2B_4O_7$ よりも蒸気圧は小さい。 K_2MoO_4 の粘度は $1000^\circ C$ において約 2×10^{-2} poise と低い。 $LiMoO_4$, Na_2MoO_4 , K_2MoO_4 フラックスからは BeO , TiO_2 , $ZrSiO_4$ などの結晶が育成されている。 V_2O_5 系からは RVO_4 結晶が育成されている。これらの系のフラックスは水に易溶性である。すなわち, 生成結晶のフラックスからの分離が容易である点が有利である。実用化されている例としては Li_2MoO_4 を用いたエメラルド ($Be_3Al_2Si_6O_{18}$) の合成¹⁹⁾, K_2MoO_4 を用いたチタン酸カリウム繊維の合成²⁰⁾ がある。

(4) ハロゲン化アルカリ, 炭酸塩, その他

ハロゲン化アルカリの中では, フッ化アルカリだけが酸化物を適当に溶解することができる。これに対して, 例えば $NaCl$ は一般に酸化物を 1% 以下しか溶かさない。ハロゲン化アルカリで最もよく用いられるのは KF である。Remeika により $BaTiO_3$ のいわゆるバタフライ結晶が育成されて以来, 種々のペロブスカイト結晶が育成されてきた。 KF の特徴は蒸気圧が高いことと非常に粘度が低いことである。炭酸アルカリは, ニオブ酸アルカリ, タンタル酸アルカリとそれらの固溶体結晶の育成に用いられている¹⁹⁾。

以上酸化物結晶の育成に最も一般に用いられているフラックスについて概観したが, 希土類-チタニアおよび希土類-ジルコニア, ハフニア系複酸化物の育成するには, まず, 両方の端成分に対して共に十分な溶解度を持ち且つ安定な化合物を作らないことが要求される。本研究では, 上にあげた種々のフラックスについて検討し, 主に, (2) の $Na_2B_4O_7$ の欠点である高粘度を下げるために (4) の KF を組み合わせたフラックス

を用いた。これにより、ジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系の結晶の育成を可能にした。

1. 3. 2 融液の蒸発による気相からの結晶成長

高融点酸化物自身の蒸気圧は融点以下では非常に小さい。しかし、フラックスに溶解している場合には、フラックスの蒸発が溶質の蒸発を助けるようになるので、 $1000 \sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度で結晶の原料物質がたやすくフラックスとともに蒸発するようになる。白金容器で融液からとびでた結晶原料物質は、低温度の場所にきてフラックスと分離し結晶として成長する。フラックスはその温度での蒸気圧が大きいので、さらに低温部分までとんでいく。この方法は気相が関与しているがフラックス蒸発法に分類されている。その特色は、(1)大気中で結晶自身の融点よりもはるかに低い温度で、遷移元素イオンなどを一様に固溶させた単結晶をつくることのできる、(2)気相成長によって、格子欠陥の少ない単結晶をつくることのできる、などにある¹⁸⁾。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{!Fe}^{3+}$ 、 YCrO_3 、 ZnMn_2O_4 などの単結晶がこの方法で育成されている¹⁸⁾。

本研究では、この方法による結晶成長においてフラックスと結晶が分離される状態はまだ化学的に解明されていないこと、また、結晶育成に成功した例で用いられたフラックスはすべてフッ化鉛である¹⁸⁾ことに注目した。フラックス法においては、結晶原料のフラックスへの溶解—フラックスからの析出が結晶成長の原理である。しかし、結晶原料の蒸発にはフラックスとの化学反応が関与していることが推定される。すなわち、溶液中での結晶原料のフッ化反応—フッ化物の蒸発—大気中の水分によるフッ化物の加水分解、という過程を経て酸化物結晶が気相から成長する可能性が考えられる。本研究で対象としたチタンおよびジルコニウムに関してもそれらのフッ化物の蒸気圧は十分に高い。そこで、フッ化物を含む種々の成分、組成の融液を用い、高融点複酸化物あるいは固溶体結晶を融液の上方の気相から成長させることを検討した。

1. 4 本研究の概要

本論文は、フラックス蒸発法を用いてジルコニア系、ハフニア系およびチタニア系結晶の育成を試み、融液中および気相からの結晶育成の方法について論じたものである。記述の順序は対象とした物質により整理してある。すなわち、第2, 3章には希土類-ジルコニア系および希土類-ハフニア系の結晶育成法について述べた。続く第4章から第7章には希土類-チタニア系、ルチルおよびチタン酸カリウムの結晶育成法について述べた。

本研究では、まず、安定化ジルコニア単結晶をフラックス蒸発法により育成することを試みた。これまでにフラックス法では、単斜晶のジルコニアが育成されている。単斜晶ジルコニアの育成に熔融法が用いられない理由は、ジルコニアの約 1000°C における相転移に伴う体積変化が大きいため冷却中に破壊現象を起こすからである。安定化ジルコニアは、この点、ホタル石型立方晶構造が室温まで安定化されるので熔融法で育成することができる。実際に熔融法的一种であるスカルメルト法により宝飾用の大型単結晶が育成されている。しかし、熱歪みなどがなく組成的にも均質な結晶を得る方法としてより優れているとされている、フラックス法による育成例は報告されていなかった。

フラックス法で安定化ジルコニアを育成するためには、通常用いられる育成温度である 1000°C 付近においてホタル石型立方晶が安定相であることが必要である。アルカリ土類酸化物あるいは希土類酸化物とジルコニアとの系の約 1000°C における相関係を調べてみると、例えば $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ 系相図には立方晶の安定領域はないが、 $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系相図には $10\sim 30\text{mol}\%$ R_2O_3 に立方晶の安定領域が存在する。これは、析出相の組成がこの範囲となるようなフラックスを選べば希土類安定化ジルコニア単結晶がフラックス法で育成可能であることを示している。そこで、ホウ酸塩系、酸化鉛系、モリブデン酸塩系、バナジン酸塩系などのフラックスを用いて結晶育成を試みた。その結果、 $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスが最も適していることを見出した。出発組成、反応温度、保持時間な

ど結晶育成の最適条件を明らかにし、種々の希土類安定化ジルコニアおよび類似化合物である希土類安定化ハフニア結晶を育成した。また、結晶の格子定数と希土類酸化物固溶量の関係などについて詳細に調べた。これらについては第2章で述べた。

つぎに、 R_2O_3 - TiO_2 系結晶の育成に上記の $KF-Na_2B_4O_7$ 系フラックスを適用することを試みた。 R_2O_3 - TiO_2 系の複酸化物には $R_2Ti_2O_7$ 、 R_2TiO_5 、 $R_{2/3}TiO_3$ などの希土類チタネートがある。これらのうち結晶が育成されているのは一部の $R_2Ti_2O_7$ および R_2TiO_5 のみで、 $R_{2/3}TiO_3$ の結晶は得られていなかった。 $R_2Ti_2O_7$ および R_2TiO_5 結晶の育成には PbF_2-PbO 系フラックスが用いられている。安定化ジルコニアの結晶成長の際には、 PbF_2-PbO 系フラックスを用いた場合よりも $KF-Na_2B_4O_7$ 系フラックスを用いた方が R_2O_3 の固溶量が少ない結晶が得られた。これから類推すると、希土類チタネート結晶の育成においても、 $KF-Na_2B_4O_7$ フラックスを用いればより R_2O_3 の割合の小さい組成の結晶が得られる可能性があると考えられた。すなわち、これまで結晶として得られていない $R_{2/3}TiO_3$ 結晶が育成できることが期待された。実験の結果、希土類がLa, Nd, SmおよびGdの場合に $R_{2/3}TiO_3$ 結晶が成長した。Dy, ErおよびYbの場合は $R_2Ti_2O_7$ 結晶が成長した。これらの結晶の育成条件の詳細および電気的特性の測定結果については第4章で述べた。

1.2節で述べたように、チタニア系複酸化物には人工鉱物繊維として注目されているチタン酸カリウム繊維状晶がある。これについてもホウ酸系フラックスを適用し、蒸発法を用いることにより長繊維化することを試みた。これに加えて、すでに徐冷法で用いられているモリブデン酸塩系フラックスについて、その組成を工夫することにより蒸発法を適用可能とし、より短時間に長繊維状晶を育成することも併せて検討した。これらの検討結果については第5章で述べた。

以上のフラックス法による結晶成長はいずれも蒸発法を用いている。この実験の過程で、フッ化物を含む融液を用いると反応容器である白金ルツボの上縁に希土類化合物が析出することが観察された。これを契機として、適当なフッ化物系融液を原料として用いてジルコニウムあるい

はチタンのフッ化物蒸気を融液上に発生させ、これらを空気中の水分で加水分解させることによりジルコニア系あるいはチタニア系の酸化物結晶を育成することを考えた。この場合、融液の組成が結晶成長の重要な要因となる。そこで、フッ化物系融液を用いた結晶育成法の一環として、融液上方の気相からの結晶育成についても研究を行った。1000°C付近で熔融しジルコニウムあるいはチタンのフッ化物蒸気を発生するような化合物には、 Na_2ZrF_6 、 K_2ZrF_6 、 Na_2TiF_6 、 K_2TiF_6 などがある。これらに R_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 等を加えた融液を用い、ジルコニア系あるいはチタニア系結晶を気相から成長させることを試みた。 Na_2ZrF_6 を主原料として用いた安定化ジルコニア結晶の気相からの成長について第3章で述べた。 Na_2ZrF_6 および K_2ZrF_6 を主原料として用いたルチルおよびチタン酸カリウム繊維状晶の気相からの成長について第6章および第7章で述べた。

文献

- 1) 中西, 無機ファイン材料の化学, 三共出版, (1988)225
- 2) G. J. Janz, Molten Salts Handbook, Academic Press(1967)14
- 3) R. C. Gracie et al., Nature, 258(1975)703
- 4) 岡村, セラミックス, 19(1984)172
- 5) O. Yamamoto et al., J. Mater. Sci. letters, 8(1989)198
- 6) N. E. Topp 著, 塩川, 足立 訳, 希土類元素の化学, 化学同人, (1974) 189
- 7) F. A. Cotton and G. Wilkinson, F.R.S., Advanced Inorganic Chemistry 3rd ed., Interscience Publishers (1972)
- 8) 阿部, セラミックス, 24(1989)864
- 9) 川合, セラミックス, 21(1986)326
- 10) 春名, 西原, オプトロニクス, 11(1982)28
- 11) 中住, セラミックス, 21(1986)291
- 12) 藤木, 三橋, セラミックス, 19(1984)200
- 13) 藤木, 小松, 佐々木, 窯協, 94(1986)313
- 14) 清水, セラミックス 24[4](1989)279
- 15) G. Campet et al., Solid State Commun., 42(1982)93
- 16) G. Campet et al., J. Phys. Chem. Solid 44(1983)
- 17) 高須, 結晶育成基礎技術, 東京大学出版会, (1986)206
- 18) 結晶工学ハンドブック編集委員会編, 結晶工学ハンドブック, 共立出版, (1971)741
- 19) D. Elwell and H. J. Scheel, Crystal Growth from High-temperature Solution, Academic Press, London (1975)
- 20) 藤木, 泉, 窯協, 85(1977)155

第2章 イットリアおよび希土類 安定化ジルコニア，ハフニア 単結晶のフラックス成長

2.1 はじめに

フラックス法による単斜晶ジルコニア単結晶の育成については，これまでに，フッ化鉛，モリブデン酸塩，ホウ酸塩，バナジン酸塩などをフラックスとして用いた研究が報告されている。Chaseらは ZrO_2 10mol%， PbF_2 90mol%の融液を 1050°C から 2.6°C/h で徐冷することにより， $4 \times 2\text{mm}$ の板状単斜晶ジルコニア結晶を成長させた¹⁾。Smithらは Li_2MoO_4 をフラックスとして用い， 1400°C から 4°C/h の徐冷により1mm以下の単斜晶ジルコニア結晶を育成した²⁾。Fujikiらは，局部冷却温度差法により組成 ZrO_2 15wt%， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 42.5wt%，KF 42.5wt%の融液から $4 \times 2 \times 2\text{mm}$ の結晶を成長させた³⁾。また，Shimadaらは， $\text{B}_2\text{O}_3 : \text{V}_2\text{O}_5 = 1 : 4$ （モル比）のフラックスを用い， 1100°C から 5°C/h の徐冷により $4 \times 0.3 \times 0.3\text{mm}$ の針状単斜晶ジルコニア結晶を得ている⁴⁾。しかし，フラックス法による立方晶安定化ジルコニア単結晶の合成の報告はない。

本研究では，イットリアおよび希土類酸化物で安定化した立方晶ジルコニア結晶を，フラックス蒸発法により育成することを試みた。目的の結晶はジルコニアと安定化剤との2成分固溶体結晶である。このような結晶を育成するためには，フラックスが両成分の十分な溶解度を持ち，しかも，両成分と反応して安定な化合物を生成しないことが要求される。また，上記の単斜晶ジルコニア結晶の育成法はいずれも徐冷法か温度差法であるが，本研究では均質な固溶体結晶を得るために一定温度下の蒸発法を用いるので，蒸発法が適用できるフラックスを開発することが要求される。これらの条件を念頭に，はじめに，上記の単斜晶ジルコニアの育成に用いられたフラックスを基本にして，安定化ジルコニア固

溶体結晶の生成に適したフラックスの選定を行った。すなわち、いくつかのフラックスについて、フラックス組成、結晶原料組成（ジルコニア／安定化剤）、フラックス／原料比（F/R）を種々に変化させて安定化ジルコニア結晶の育成を試みた。次に、 $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを選び、さらに詳細に育成条件の検討を行い、種々の希土類安定化ジルコニアおよびハフニア結晶を育成した。

2. 2 実験方法

結晶原料のジルコニア（ ZrO_2 ）、ハフニア（ HfO_2 ）、イットリア（ Y_2O_3 ）および希土類酸化物（ R_2O_3 , $\text{R} = \text{La, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb}$ ）は、市販の試薬を用いた。フラックス剤は、 $\text{PbF}_2\text{-PbO}$ 系、 $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-MoO}_3$ 系、 $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系および $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系について検討した。これらの調合にはやはり市販試薬の酸化鉛（ PbO ）、フッ化鉛（ PbF_2 ）、モリブデン酸リチウム（ Li_2MoO_4 ）、モリブデン酸カリウム（ K_2MoO_4 ）、フッ化カリウム（ KF ）、無水ホウ酸ナトリウム（ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ）、無水ホウ酸（ B_2O_3 ）および五酸化バナジウム（ V_2O_5 ）を用いた。

フラックス組成はモル比で、 $\text{PbF}_2\text{-PbO}$ 系では $\text{PbF}_2\text{:PbO}$ が1:0から11:6まで、 $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系では $\text{KF:N}_2\text{B}_4\text{O}_7$ が1:1から55:27まで、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系では $\text{B}_2\text{O}_3\text{:V}_2\text{O}_5=1:4$ のものをを用いた。結晶原料組成は、原料中の R_2O_3 が5～50mol%の範囲で調合した。フラックスと結晶原料の割合は、結晶原料が全体の7～30mol%の範囲を用いた。

原料とフラックスをよく混合して内容量約50mlの白金ルツボにいれた。白金ルツボ上部に白金板をのせて、あらかじめ所定の温度（900～1150°C）に昇温した電気炉に入れて加熱した。4～447時間反応を行った後、ルツボは室温の空気中に取り出して放冷した。秤量した後、生成物を30%熱硝酸によりフラックスから分離した。

得られた結晶について、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子JSM-T20）により形態を観察し、生成結晶相を粉末X線回折（XRD）（島津COMPAXシステム）により同定した。また、生成結晶の

格子定数測定を、内部標準としてSiを用いてXRD図形の高角側 ($2\theta > 60^\circ$) ピークから最小自乗法により求めた。この格子定数を文献値と比較して、生成結晶中の希土類酸化物の固溶量を推定した。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 フラックス剤の検討

結晶原料を ZrO_2 と Y_2O_3 とし、フッ化鉛系、モリブデン酸塩系、ホウ酸塩系およびバナジン酸塩系フラックスについて、立方晶安定化ジルコニア固溶体結晶の生成の可能性およびフラックス蒸発法適用の可否について検討した。その結果、 PbF_2 - PbO 系、 Li_2O - K_2MoO_4 系、および KF - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いることにより、安定化ジルコニア単結晶を生成することが出来た。バナジン酸塩系フラックスでは、 YVO_4 結晶が生成し、ジルコニアは析出しなかった。

図2-1に、本実験で生成した代表的なイットリア安定化ジルコニア単結晶のSEM写真を示す。

フッ化鉛系フラックスの場合は、出発組成 $65\text{PbF}_2 \cdot 20\text{PbO} \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Y}_2\text{O}_3$ で、 1000°C 、20時間の反応により最大 $40\text{ }\mu\text{m}$ の安定化ジルコニア単結晶が成長した(図2-1a)。この系のフラックスの蒸発は他のフラックスと比較して速く、20時間で41wt%であった。成長した結晶の表面には多くの空隙が観察された。結晶の色は灰褐色を呈しており、これはPbの結晶への混入が原因と考えられる。結晶の格子定数は 0.520nm であった。Pascualら⁵⁾は、イットリア安定化ジルコニアの格子定数と Y_2O_3 固溶量の関係は図2-2のようになると報告している。この図から本実験で生成した結晶中の Y_2O_3 固溶量を求めると34mol%となった。これは、結晶原料中の Y_2O_3 量の33mol%とほぼ一致した。

フラックスとして、 PbF_2 を単独で用いた場合、出発組成 $85\text{PbF}_2 \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Y}_2\text{O}_3$ で単斜晶ジルコニアのみが生成した。したがって、 Y_2O_3 の溶解度は PbF_2 - PbO 系よりも PbF_2 単独の場合の方が大きいとみられ

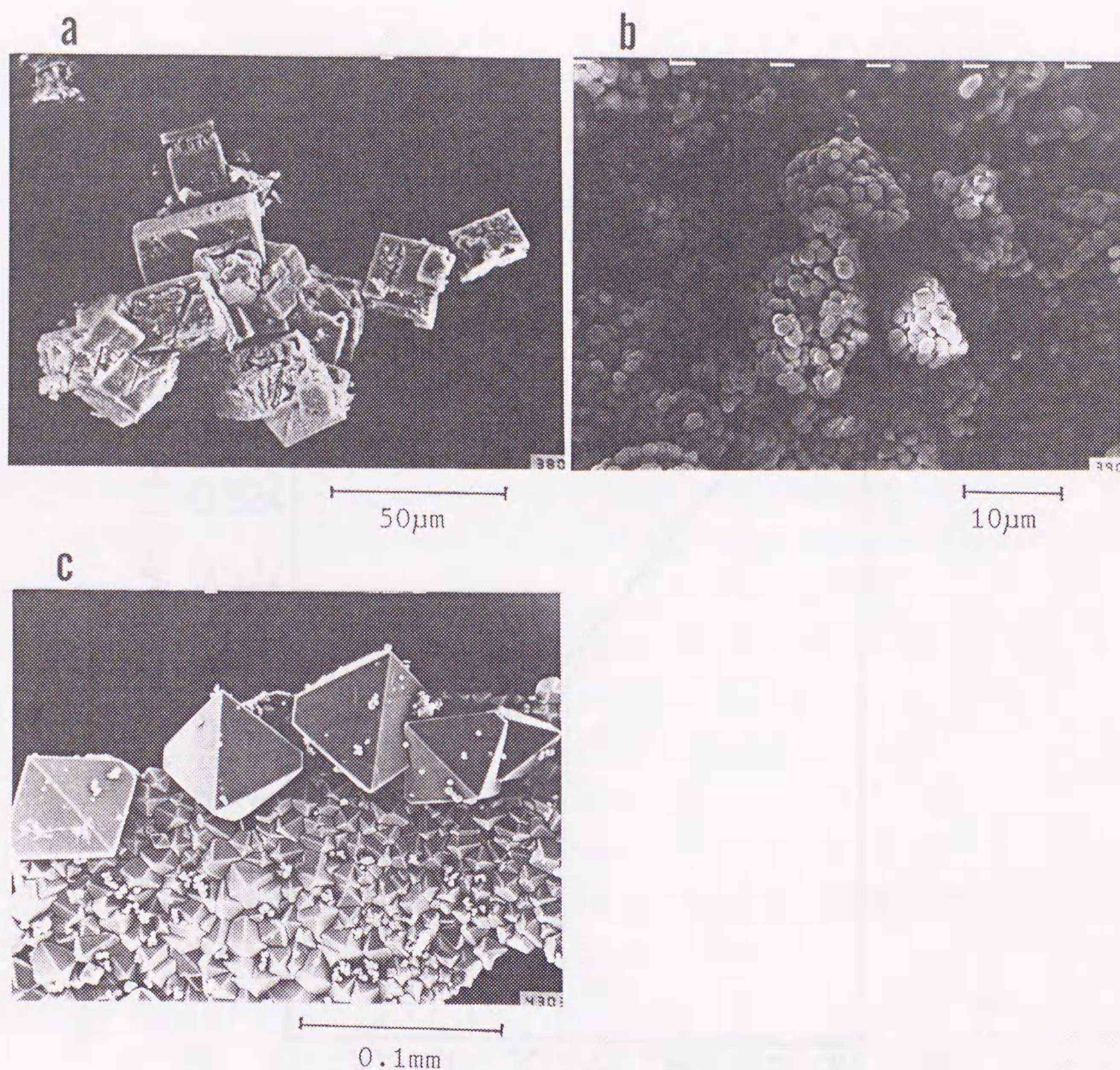


図2-1(a) PbF_2 - PbO 系フラックスから成長した安定化ジルコニア

出発組成: $65\text{PbF}_2 \cdot 20\text{PbO} \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 5\text{Y}_2\text{O}_3$

反応温度: 1000°C , 保持時間: 20h 蒸発量: 41.3wt%

(b) Li_2O - MoO_3 系フラックスから成長した安定化ジルコニア結晶

出発組成: $2.7\text{Li}_2\text{O} \cdot 79.2\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 14.9\text{ZrO}_2 \cdot 3.3\text{Y}_2\text{O}_3$

反応温度: 1100°C , 保持時間: 20h 蒸発量: 3.1wt%

(c) KF - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスから成長した安定化ジルコニア結晶

出発組成: $50\text{KF} \cdot 30\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{ZrO}_2 \cdot 9\text{Y}_2\text{O}_3$

反応温度: 1000°C , 保持時間: 22h 蒸発量: 15.6wt%

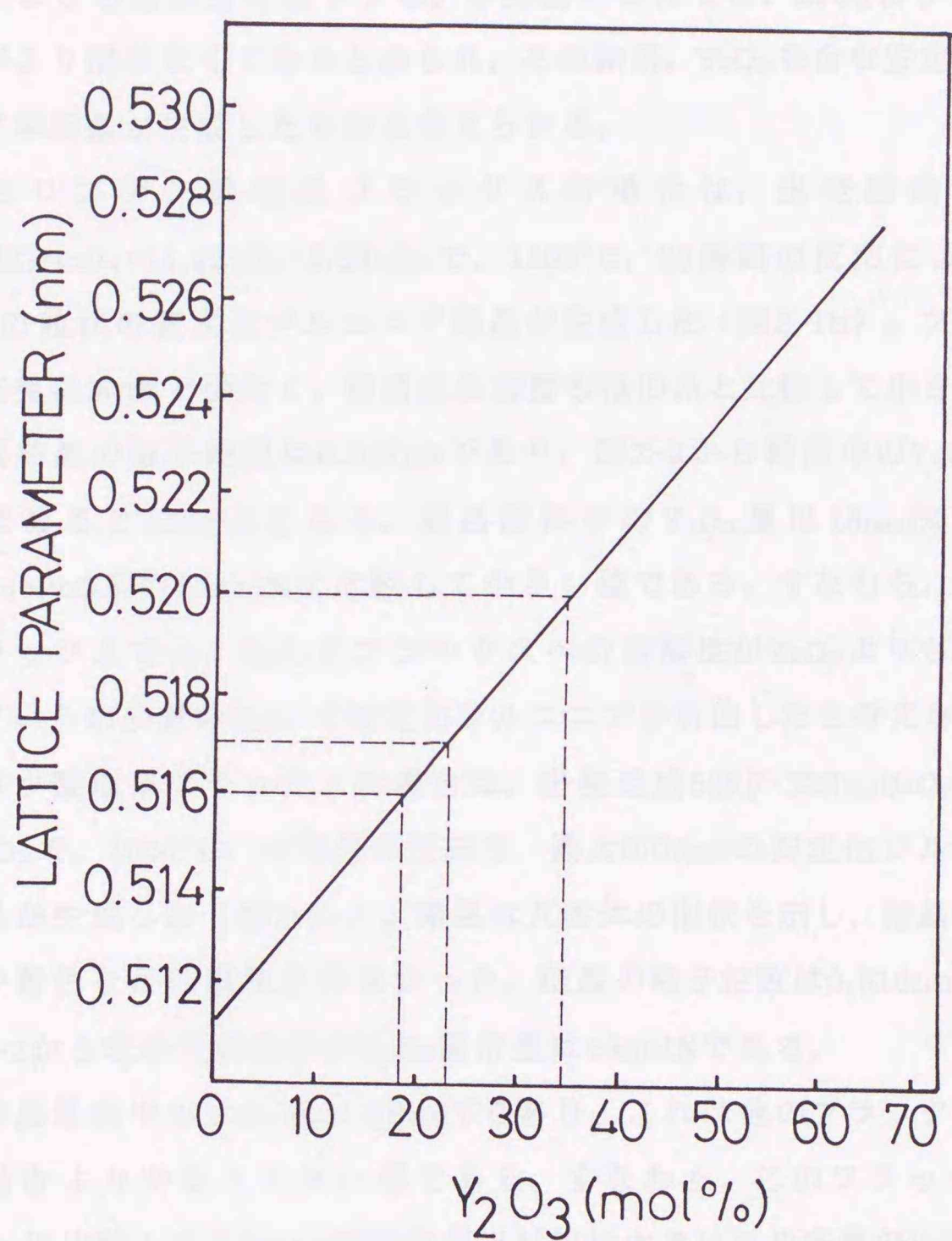


図2-2 イットリア安定化ジルコニアの格子定数と Y_2O_3 固溶量⁵⁾

る。一般に酸化物の溶解度は、 PbF_2 よりも PbO の方が低いとされている⁶⁾。この PbO を加えた PbF_2 - PbO 系フラックスでは、 PbF_2 単独のフラックスよりも溶解度は低下する。本実験の条件では、 ZrO_2 よりも Y_2O_3 の方がより溶けにくくなるとみられ、その結果、 Y_2O_3 を含む安定化ジルコニア単結晶が生成したものと考えられる。

モリブデン酸塩系フラックスの場合は、出発組成 $2.7\text{Li}_2\text{O} \cdot 79.2\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot 14.9\text{ZrO}_2 \cdot 3.3\text{Y}_2\text{O}_3$ で、 1100°C 、20時間の反応により、2～3 μm の粒状の安定化ジルコニア結晶が生成した（図2-1b）。フラックスの蒸発は3wt%と少なく、結晶成長速度も他の系と比較して小さかった。生成結晶の格子定数は0.517nmであり、図2-2から結晶中の Y_2O_3 固溶量を求めると23mol%となる。結晶原料中の Y_2O_3 量は18mol%であり、 PbF_2 - PbO 系の33mol%に比較して小さい値である。すなわち、この系のフラックスでは、 Y_2O_3 のフラックスへの溶解度が ZrO_2 よりも相対的に小さいため少量の Y_2O_3 で安定化ジルコニアが析出したと考えられる。

ホウ酸塩系フラックスの場合は、出発組成 $52\text{KF} \cdot 30\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 9\text{ZrO}_2 \cdot 9\text{Y}_2\text{O}_3$ で、 1000°C 、22時間の反応で、最大0.06mmの安定化ジルコニア単結晶が生成した（図2-1c）。結晶は八面体の形状を示し、結晶表面の空隙や着色などは観察されなかった。結晶の格子定数は0.516nmであり、図2-2から求めた結晶中の Y_2O_3 固溶量は19mol%である。

結晶原料中の Y_2O_3 量は50mol%であり、これは他のフラックスを用いた場合よりかなり大きい値である。すなわち、このフラックスでは ZrO_2 に比較して Y_2O_3 の溶解度が相対的に大きいため多量の Y_2O_3 を必要としたと考えられる。また、反応終了後、ルツボ上縁には YBO_3 が析出していたことから、加えた Y_2O_3 の一部はフラックスと反応して蒸発したとみられる。ホウ酸塩系フラックスを用いる場合の結晶原料組成では、他のフラックスよりも多い Y_2O_3 の量が必要とされよう。

ホウ酸塩系フラックスに KF を加えた目的はフラックスの粘度を下げることにある。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ は酸化物の溶解度が大きい、粘度が高いという難点がある。このため、従来アルカリ金属酸化物またはフッ化物を添加することによりB-O-Bの結合鎖を切断して粘度を低下させてフラック

スとして用いられている。KF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスに関しては、Fujikiらが徐冷法および局部冷却法により単斜晶ジルコニア結晶の育成に成功している。しかし、フラックス組成は本実験とはかなり異なっている³⁾。本実験では蒸発法を用いることから、蒸気圧の高いフッ化アルカリ成分の多いフラックス組成では、蒸発が急激で多量となり組成変動を引き起こすので、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 成分を多くすることが必要であった。

なお、他のフッ化アルカリを用いた系についてもほぼ同様の結果であった。ただし、NaF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系およびLiF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた場合は、KF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系に比べ、単斜晶ジルコニアが生成し易い傾向があった。これは、LiF系またはNaF系では Y_2O_3 の溶解度が ZrO_2 よりも相対的により大きいことが原因と考えらる。

以上の結果、空隙や介在物が少なく比較的大きな結晶を育成するためにはKF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスが最も適していると考えられた。そこでこのフラックスについて、より詳細なイットリア安定化ジルコニア結晶の育成条件の検討を行い、さらに、種々の希土類元素による安定化ジルコニアおよびハフニア結晶の育成を試みた。

2. 3. 2 KF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いたイットリア安定化ジルコニア結晶の育成条件の検討

フラックス蒸発法においては、結晶原料の溶解度および蒸発速度が結晶成長に影響する重要な因子である。溶解度には、出発組成中の結晶原料の割合が関係する。まず、結晶が析出するためには結晶原料の量が溶解度以上であることが必要である。さらに、結晶成長開始時にはほとんどの原料が溶解し、蒸発と共に徐々に析出するような出発組成が望ましい。これは、一般に種子結晶を用いない場合は、核発生数を少なくしたほうがより大きな結晶が成長するからである。未溶解原料が多く残存していると、結晶成長開始時における実質的な核発生数が大きくなる可能性がある。

表 2-1 に、フラックス組成および結晶原料組成をモル比で $\text{KF}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7=60/40$, $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=1/1$ に固定し、 1000°C , 24 時間反応を行なった場合の、出発組成中の結晶原料の割合が結晶析出に及ぼす影響を示す。結晶原料が 24.9wt% では、立方晶安定化ジルコニアが析出した。22.3wt% 以下では、急冷後の試料は透明なガラス状であり、結晶の析出は観察されなかった。出発組成により蒸発量は変化した。すなわち、結晶原料が 24.9 ~ 17.1wt% へ減少するのに伴い、蒸発量は 13 ~ 22wt% へと増加した。

前節で述べたように、 $\text{KF}-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスでは、溶質であるイットリウム分も蒸発する。表 2-1 の結果において、結晶原料の減少分 (24.9 → 22.3wt%) 以上の蒸発量の増加 (13 → 18wt%) にもかかわらず結晶が析出しなかった事実は、溶質がフラックスと共にある程度蒸発することが主な原因と考えられる。また、このフラックスでは KF の蒸発が $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ よりも優勢であるために、溶解度の高い $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ に富んだ組成へと変化する。このため結晶析出分以上に大きいフラックスの蒸発がないと、結晶を析出するための過飽和度に達しないと考えられる。実験的には、結晶が析出した結晶原料組成 25wt% 程度が、 1000°C における安定化ジルコニア結晶育成の出発組成として適当であるといえる。

つぎに反応温度 $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ の範囲で蒸発量について検討した。反応温度を高くすると結晶原料の溶解度も増加することを考慮して、出発組成は $\text{KF}:\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3 = 5:3:1:1$ とした。この組成において、結晶原料 ($\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$) の割合は 28wt% となる。図 2-3 に反応温度が 900, 1000 および 1100°C における蒸発量の時間変化を示す。900°C では 447 時間で約 35 % の蒸発量まで緩やかな速度で蒸発した。900°C において 24 時間から 96 時間の平均蒸発速度は 0.17wt%/h である。1000°C では蒸発量は 900°C より増大し 120 時間で約 30wt% に達する。しかし、蒸発速度としては 24 時間から 120 時間において 0.18wt%/h であり、900°C の場合との差は小さかった。1100°C では蒸発は急激で 19 時間ですでに 40 % 近く蒸発した。

蒸発速度の影響は、反応温度を変化させたときの生成結晶の形態から

表2-1 出発組成の結晶析出への影響

出発組成中の ($\text{ZrO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3$) 量 (wt%)	蒸発量 (wt%)	生成物
24.9	13	立方晶
22.3	18	結晶は析出せず
17.1	22	//

フラックス組成: $\text{KF}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 = 60/40$, 結晶原料組成: $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3 = 1/1$

反応温度: 1000°C , 保持時間: 24h

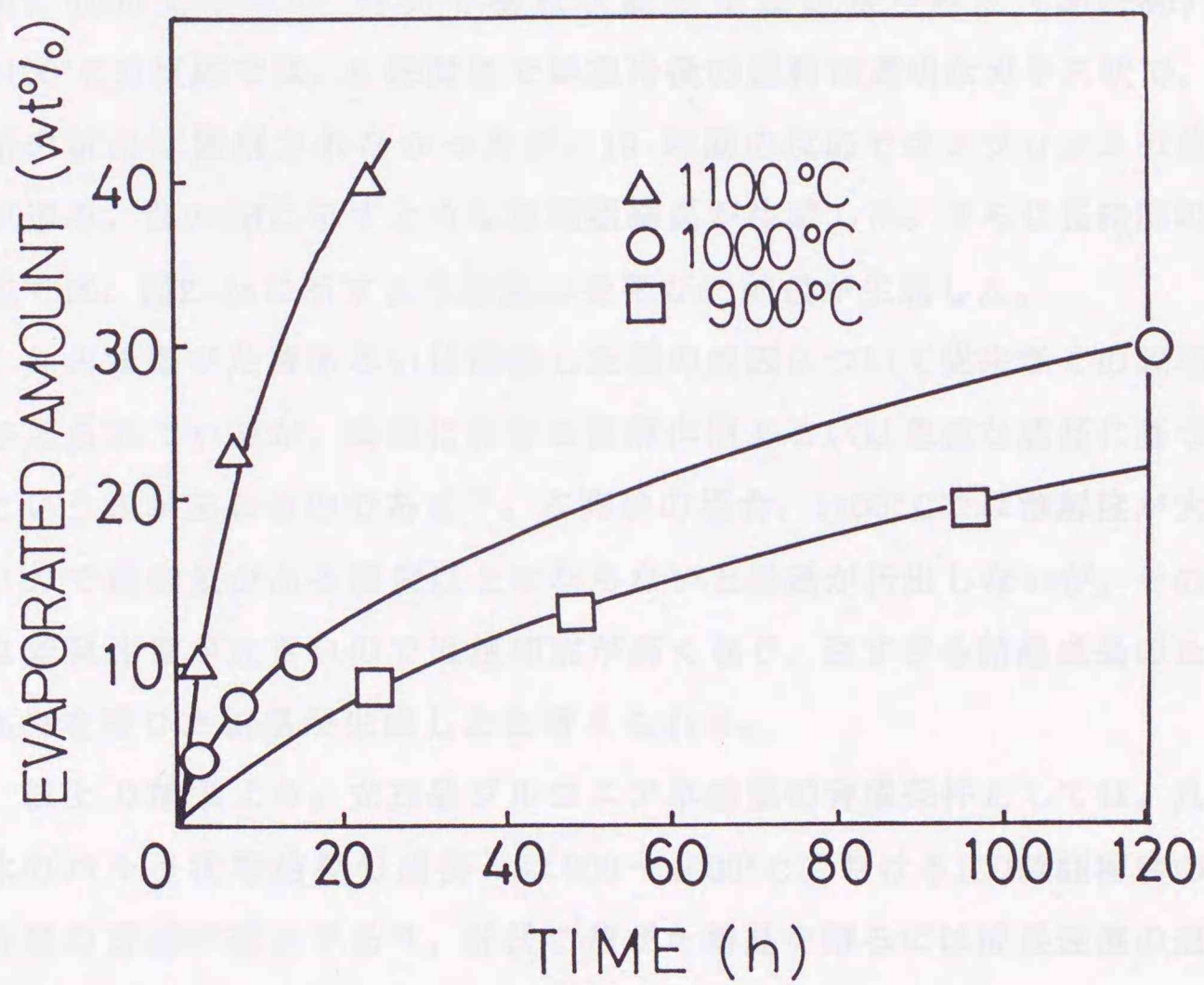


図2-3 出発組成：KF/Na₂B₄O₇/ZrO₂/Y₂O₃=5/3/1/1の試料における蒸発量の時間変化。

比較した。表2-2に代表的な結晶成長実験結果を、図2-4には生成結晶の形態を示す。900～1000°Cの範囲で、立方晶ジルコニア結晶はおもに図2-4a～cに示すような八面体が貫入または接合した形態の結晶として生成した。特に900°Cでは、保持時間の増加とともに、96時間の0.1 mm（図2-4a）から447時間の0.5 mm（図2-4b）と、より大きく成長した。同じ保持時間の比較では、温度が高い方が生成結晶はいくらか大きかったが、1000°Cでは22時間で樹枝状結晶の生成が見られた（図2-4c）。1100°Cの反応では、8時間までは急冷後の試料は透明なガラス状で、結晶の析出は観察されなかったが、19時間の反応ではフラックスの蒸発が進み、図2-4dに示すような樹枝状結晶が生成した。さらに長時間の反応では、図2-4eに示すような丸みを帯びた結晶が生成した。

丸みを帯びた稜あるいは湾曲した面の成因について従来多くの説明が与えられているが、高温における溶解作用あるいは急速な成長に基づくという説が主なものである⁷⁾。本実験の場合、1100°Cでは溶解度が大きいので蒸発量がある程度以上にならないと結晶が析出しないが、その後は蒸発速度が大きいので過飽和度が高くなり、速すぎる結晶成長のため丸みを帯びた結晶が生成したと考えられる。

以上の結果より、立方晶ジルコニア単結晶の育成条件としては、八面体のバルク状単結晶の成長には900～1000°Cにおける100時間程度の長時間の育成が適当であり、針状に伸びた結晶を得るには成長速度の速い1000～1100°Cで24時間程度が適当であると結論された。

表2-2 KF-Na₂B₄O₇系フラックスからのイットリア安定化ジルコニアの結晶成長における反応温度および保持時間の影響

温度 (°C)	時間 (h)	生成物結晶		
		生成相	大きさ	形
900	96	立方晶	0.1 mm	八面体
900	447	//	0.5 mm	//
950	96	//	0.15 mm	//
1000	22	//	0.5 mm	樹枝状と八面体
1100	19	//	1mm	樹枝状

出発組成：KF/Na₂B₄O₇/ZrO₂/Y₂O₃=5/3/1/1（モル比）

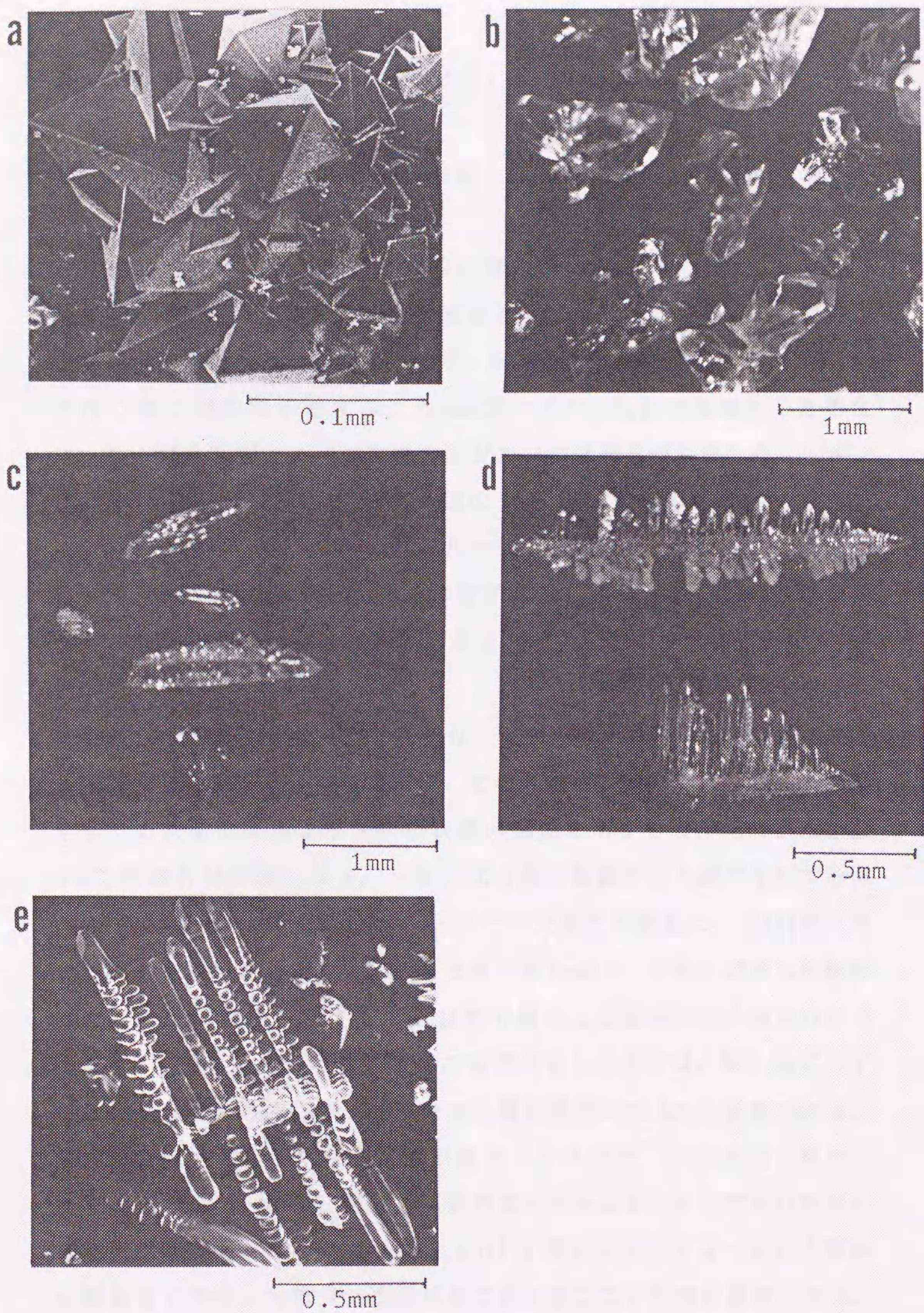


図2-4 KF-Na₂B₄O₇系フラックスから成長したイットリア安定化ジルコニア立方晶。(a) 900°C, 96 h, (b) 900°C, 447 h, (c) 1000°C, 22 h, (d) 1100°C, 19 h, (e) 1100°C, 24 h

2. 3. 3 希土類安定化ジルコニア，ハフニア結晶の育成

2. 3. 3. 1 $\text{ZrO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ 系結晶

Y_2O_3 に替えて，種々の希土類酸化物を用い， $\text{KF} : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{ZrO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 5:3:1:1$ （モル比）を出発組成として結晶育成を行った。代表的な結晶成長実験結果を表2-3に示す。 Sm （0.114 nm）以下のイオン半径を持つ希土類の酸化物すなわち Sm_2O_3 から Yb_2O_3 までを添加した場合には，希土類を固溶した安定化立方晶ジルコニア結晶が生成した。イオン半径が Nd （0.118 nm）以上の希土類の酸化物，すなわち Nd_2O_3 および La_2O_3 を添加した場合は単斜晶ジルコニアが生成した。すべての場合において， $900^\circ \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲では育成温度による生成相の違いはなかった。本実験で得られた代表的な希土類安定化ジルコニア結晶を図2-5に示す。

生成した立方晶ジルコニア結晶は，希土類イオンの種類に関係なく，八面体を基本とする形態であった。その八面体が2個以上接合した結晶や多くの八面体が連なって樹枝状晶の形態を示すものが見られた。図2-6に代表的な形態を示す。一般に立方晶の結晶で正八面体を示す形は $\{111\}$ 面で囲まれている。約0.1 mmまでの大きさの結晶は， $\{111\}$ 面のみに囲まれた独立した正八面体であった（図2-6a）。大きく成長した結晶は八面体が2個ないし3個が (111) 面で接合した形態が多くみられた（図2-6b）。2個の正八面体が1つの面を共有した形では，図2-6bに示すようにそれぞれの八面体のなす角度は幾何学的に 70.53° と計算される。樹枝状晶はさらに多くの八面体が集合したもので， $[100]$ 方向に重なった形を基本とし，それらが互いに直角をなすものと，そうでないものの2種類が観察された（図2-6cおよびd）。図2-6cに示すように，八面体が稜共有で接合した場合は樹枝状晶の幹と枝のなす角度は直角となる。図2-6dに示すように，八面体が面共有で接合した場合，結晶の幹と枝のなす角度は約 70° と測定され，先の幾何学的に計算された値とよく一致している。

表2-3 R_2O_3 - ZrO_2 系安定化ジルコニアのフラックス成長。

R_2O_3	R^{3+} イオン半径 8配位 (nm)	温度 (°C)	時間 (h)	生成結晶		大きさ	色
				生成相	形		
La_2O_3	0.128	1000	20	単斜晶		0.5x1mm	無色
Nd_2O_3	0.118	1000	144	//	針状	1 mm	紫色
//	//	950	120	//	柱状	1.5 mm	//
Sm_2O_3	0.114	950	44	立方晶	八面体（接合 形，樹枝状）	0.5x1.5mm	黄色
Gd_2O_3	0.111	950	119	//	//	3 mm	無色
Dy_2O_3	0.107	950	120	//	//	2 mm	//
//	//	900	234	//	//	2 mm	//
Er_2O_3	0.103	950	118	//	//	2 mm	ピンク
Yb_2O_3	0.100	950	120	//	//	2 mm	無色

出発組成：KF/ $Na_2B_4O_7$ / ZrO_2 / R_2O_3 =5/3/1/1（モル比）



図2-5 フラックス成長した希土類安定化ジルコニア結晶。

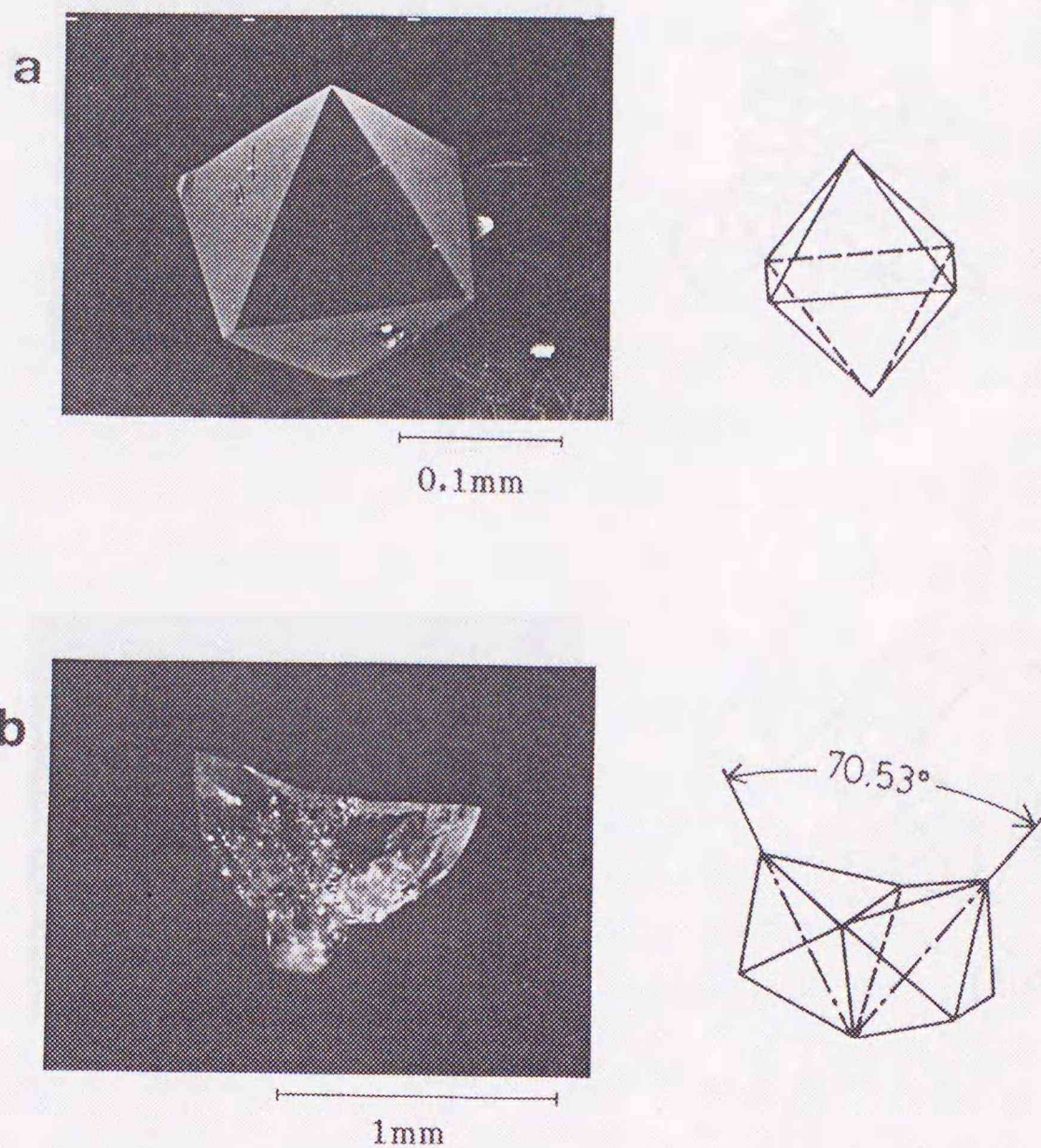


図2-6 フラックス成長した希土類安定化ジルコニア結晶の形態。

(a) 八面体

(b) 2 個の八面体が {111} 面で接合した形

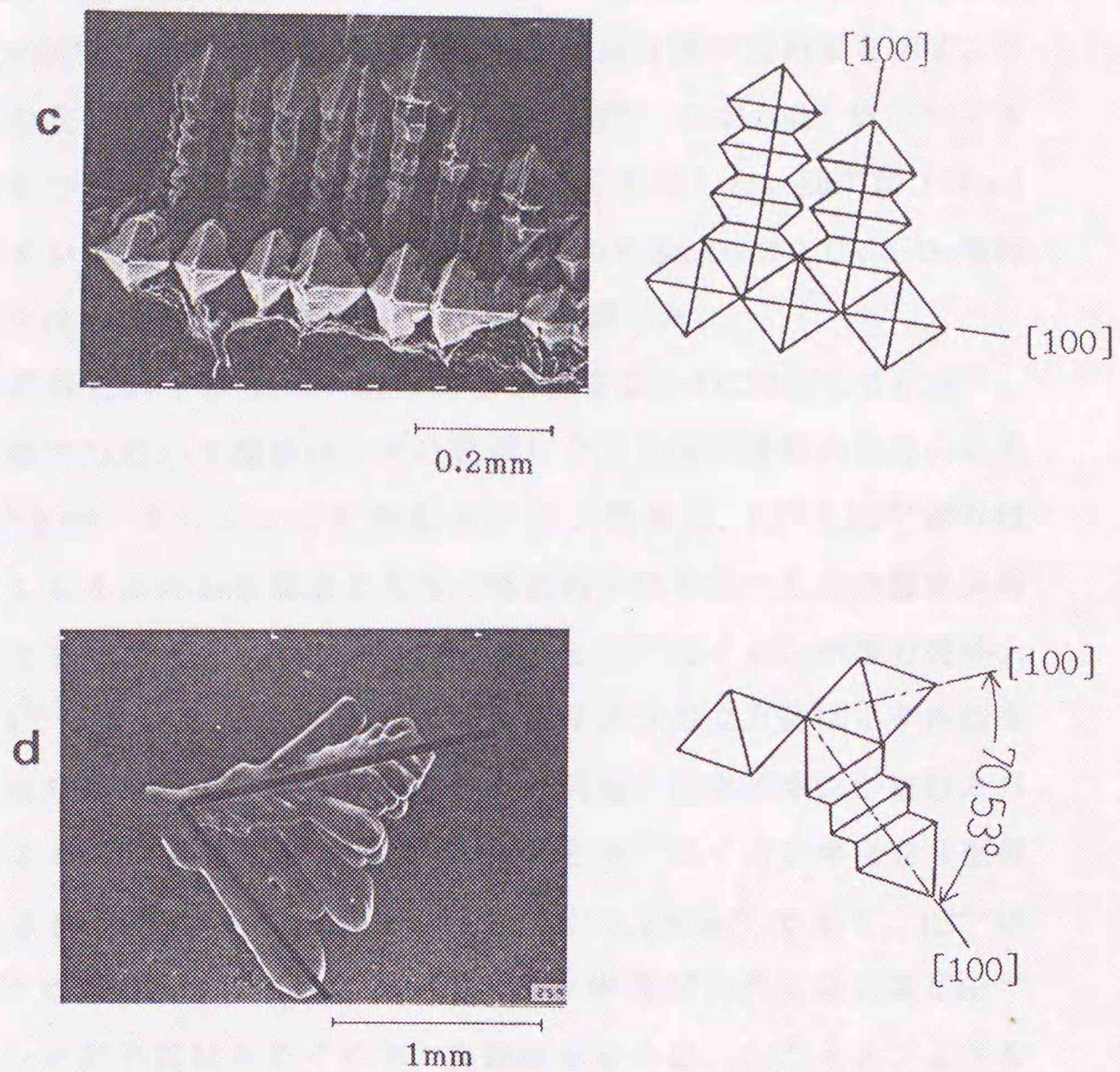


図2-6

(c) 樹枝状晶 (枝と幹が直交する場合)

(d) 樹枝状晶 (枝と幹のなす角が直角でない場合)

2. 3. 3. 2 $\text{HfO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ 系結晶

表2-4に、 $\text{KF} : \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{HfO}_2 : \text{R}_2\text{O}_3 = 5:3:1:1$ (モル比) を出発組成とし、 1000°C 、120 時間の反応を行った結晶成長実験結果を示す。ホタル石型の安定化立方晶ハフニア結晶は、 Gd^{3+} (0.111nm) 以下のイオン半径をもつ希土類の酸化物を用いた場合に生成した。 Sm^{3+} (0.114nm) 以上のイオン半径の希土類の酸化物、すなわち Sm_2O_3 および Nd_2O_3 を用いた場合はパイロクロア型 $\text{R}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 結晶が生成した。

ホタル石型とパイロクロア型の結晶構造を図2-7に対比して示す⁸⁾。図で二重線でつないだ酸素は、その位置に上下2個の酸素のあることを示す。 R^{3+} と Hf^{4+} のイオン半径の差が小さい場合は、 R^{3+} と Hf^{3+} が不規則に配置したホタル石型構造となり、電気的中性を保つための酸素欠陥も不規則に分布する。これに対して、 R^{3+} と Hf^{3+} のイオン半径の差が大きいと、 R^{3+} イオンに配位する8個の酸素イオンの立方体はホタル石型よりもかなり歪み、 Hf^{4+} は立方体の対角線両端の酸素イオンが抜けた6配位をとるパイロクロア構造となる。 R^{3+} と Hf^{3+} のイオン半径を8配位で比較すると、 R^{3+} は Nd^{3+} :0.118nm から Yb^{3+} :0.100nm⁹⁾ であり、 Hf^{4+} は0.083nm¹⁰⁾ である。すなわち、 R^{3+} のイオン半径が大きくなるほど Hf^{4+} とのイオン半径の差は大きくなる。実験結果からは、 Gd^{3+} イオンよりも大きいイオンの場合にはパイロクロア型構造になると考えられる。

図2-8に本実験で得られた代表的な $\text{HfO}_2 - \text{R}_2\text{O}_3$ 系結晶を示す。立方晶安定化ハフニア結晶の形態は、ジルコニアの場合と同様に、八面体を基本とした形態で生成した。DyからYbでは、おもに3個の八面体が接合した形態であった(図2-8d~g)。この形態は、図2-9に示すように、3個の八面体が1つの共有する頂点から隅を接しながら放射状に成長した結果生じたと考えられる。Gdの場合のみ図2-10に示すように多くは八面体が相互に貫入した形態で生成した。パイロクロア型 $\text{R}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 結晶は、図2-11に示すような八面体および板状であった。

表2-4 $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系安定化ハフニア結晶のフラックス成長。

R_2O_3	R^{3+} イオン半径 8配位 (nm)	生成結晶			
		生成相	形	大きさ	色
Nd_2O_3	0.118	ハ°イロクロア	八面体, 板状	1.5 mm	紫色
Sm_2O_3	0.114	//	// , //	//	黄色
Gd_2O_3	0.111	ホタル石型立方晶	八面体 (貫入形)	0.5 mm	無色
Dy_2O_3	0.107	//	八面体 (接合形)	2 mm	//
Y_2O_3	0.105	//	//	1.5 mm	//
Er_2O_3	0.103	//	//	//	ピンク
Yb_2O_3	0.100	//	//	//	無色

出発組成: $\text{KF}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{HfO}_2/\text{R}_2\text{O}_3=5/3/1/1$ (モル比)反応温度: 1000°C

保持時間: 120 h

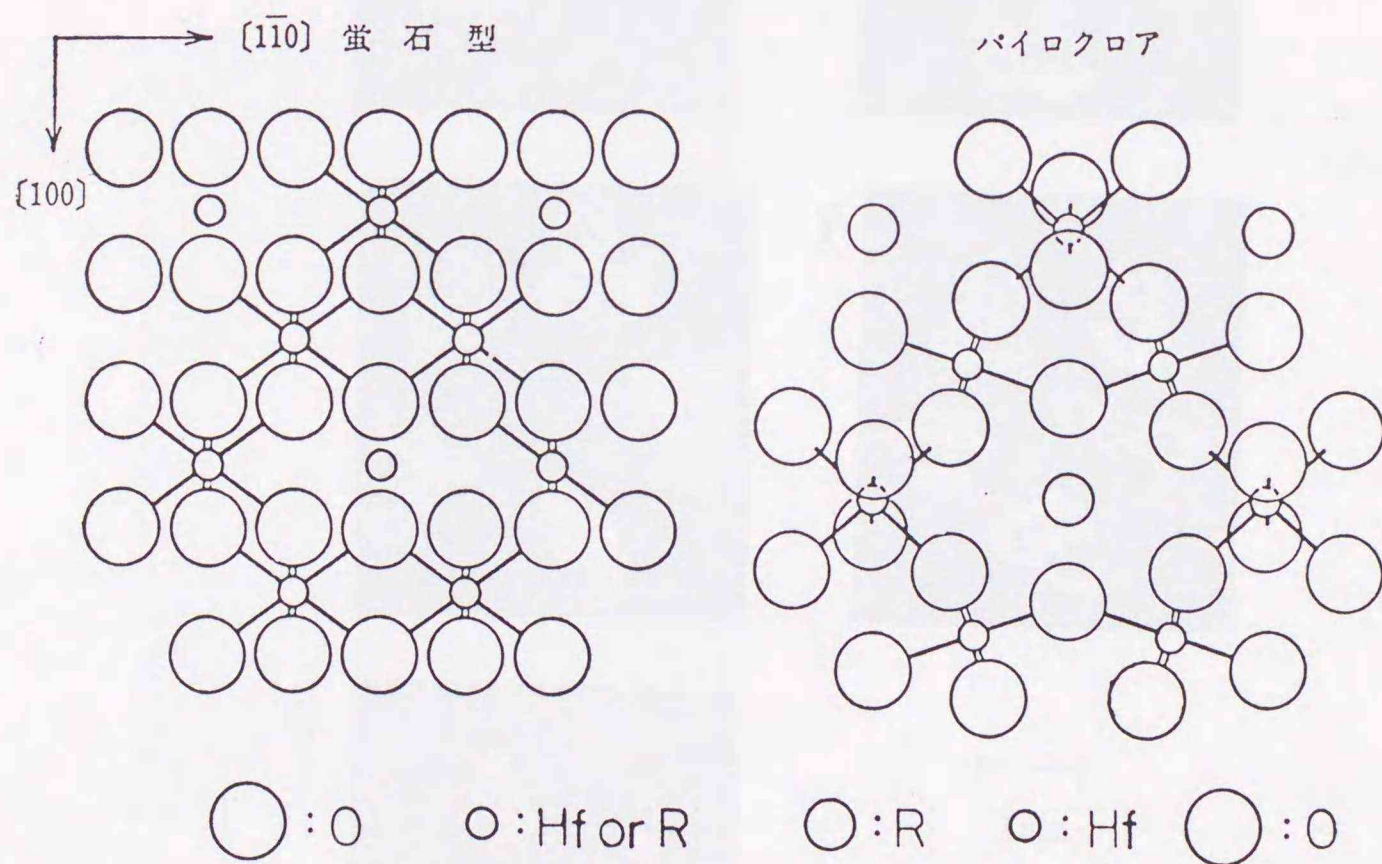


図2-7 ホタル石型とパイロクロア型との対比²⁾

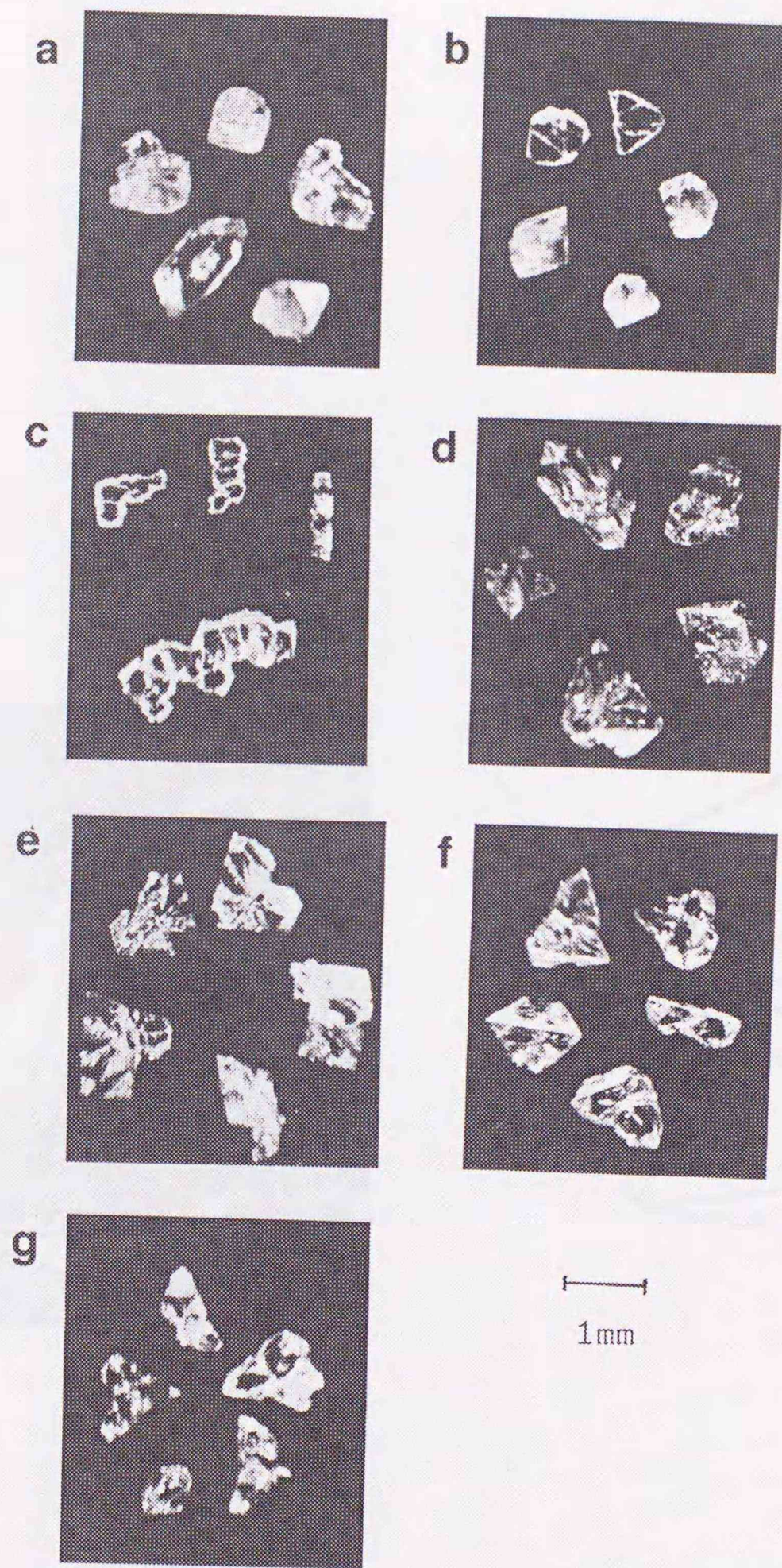
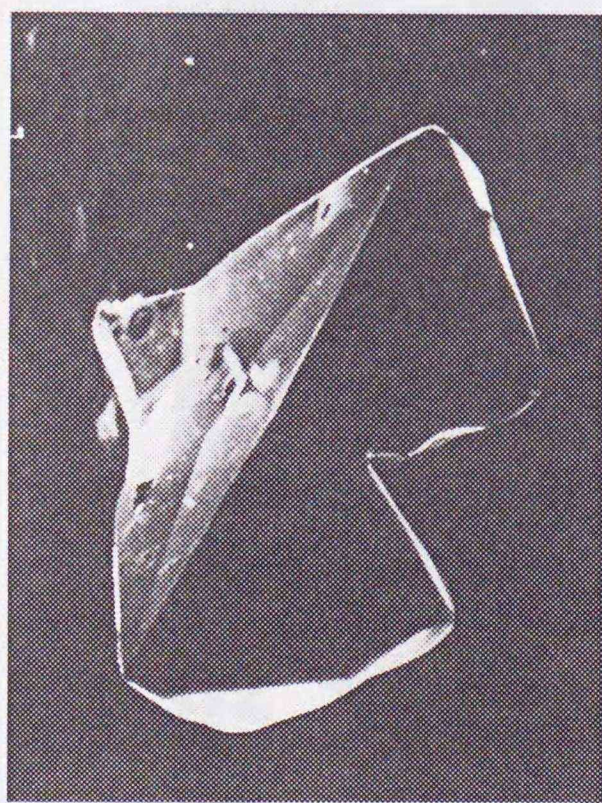


図2-8 フラックス成長した R_2O_3 - HfO_2 系結晶。

(a) Nd_2O_3 系, (b) Sm_2O_3 系, (c) Gd_2O_3 系, (d) Dy_2O_3 系,
(e) Y_2O_3 系, (f) Er_2O_3 系, (g) Yb_2O_3 系。



0.2mm

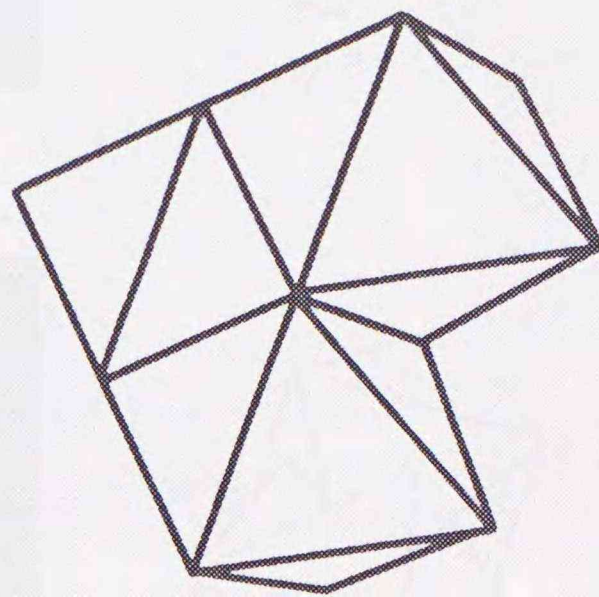


図2-9 フラックス成長した安定化ハフニア結晶の形態

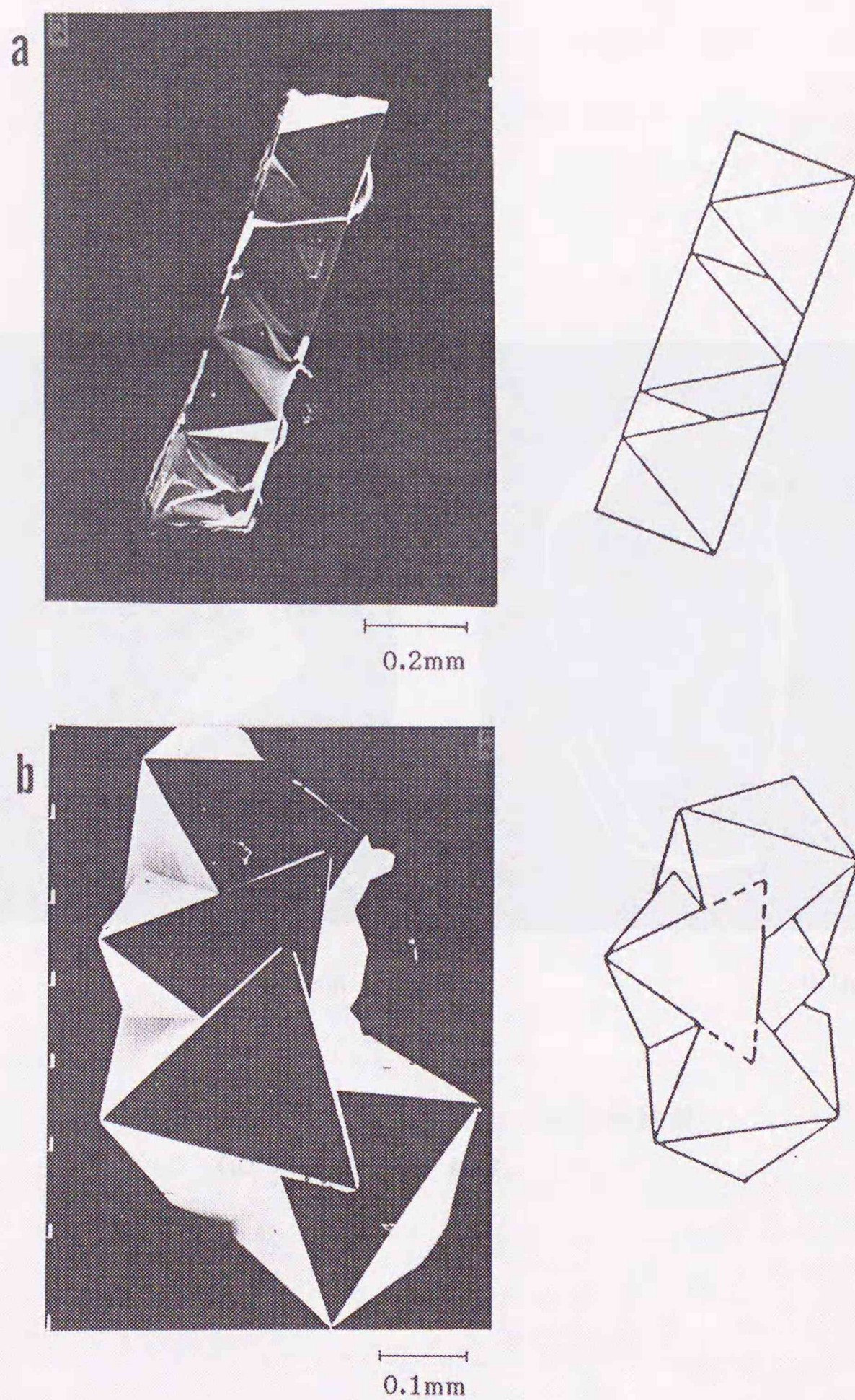


図2-10 Gd_2O_3 安定化ハフニア結晶。

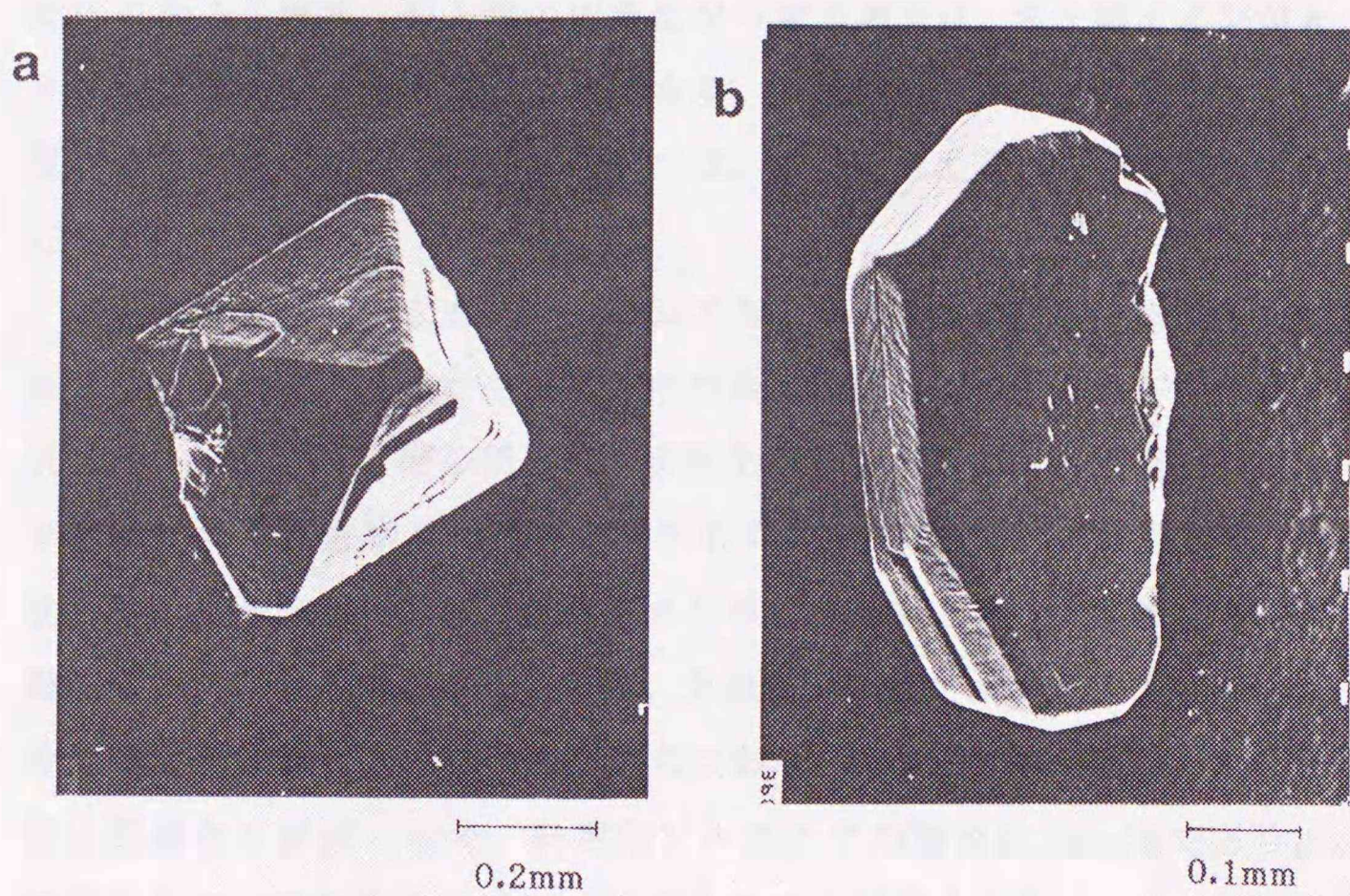


図2-11 パイロクロア型 $\text{HfO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 系結晶。

(a) 八面体, (b) 板状。

2. 3. 4 希土類安定化ジルコニアおよびハフニア結晶の格子定数と 希土類酸化物固溶量の関係

立方晶ジルコニア，ハフニア結晶は希土類の固溶によってホタル石構造が安定化されている。希土類イオンのイオン半径の方がジルコニウムまたはハフニウムイオンよりも大きいので，安定化ジルコニアまたはハフニア固溶体結晶の単位胞は，希土類の固溶量が増加するにしたがって大きくなる。また，希土類の固溶量が一定の場合は，希土類イオンが大きければ固溶体の単位胞は大きくなる。希土類のイオン半径とホタル石型立方晶の格子定数の関係については，各々の希土類について報告されている^{5), 11-19)}。

本研究で生成した立方晶ジルコニアおよびハフニア結晶の格子定数を測定し，文献値を用いて生成結晶中の希土類酸化物の固溶量を求めた結果を図2-12に示す。図の黒丸は，安定化剤として用いた希土類のイオン半径に対する生成結晶の格子定数を示す。若干のバラツキはあるが，生成結晶の格子定数は，希土類のイオン半径の増加とともにほぼ直線的に増加した。これらの格子定数から，文献値を用いて求めた生成結晶中の希土類酸化物固溶量の値が図の白丸である。固溶量は希土類のイオン半径に関係なくほぼ一定で，安定化ジルコニアの場合約18mol%であり，安定化ハフニアの場合は約20mol%であることが示された。

以上の結果は，結晶原料 (ZrO_2 or $\text{HfO}_2 + \text{R}_2\text{O}_3$) における R_2O_3 の割合が50 mol%の場合である。つぎにより広い範囲の固溶体結晶を得るため， Sm_2O_3 を用い，結晶原料組成中の Sm_2O_3 の量を変えて実験を行った。その結果，図2-13に示すように，結晶原料中の Sm_2O_3 が35～60 mol%まで変化しても，生成結晶に固溶する Sm_2O_3 量は約18 mol%であり結晶原料組成には依存しなかった。また， Sm_2O_3 量が35mol%より小さい場合には単斜晶ジルコニアが生成した。

このことは， $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスに対する R_2O_3 の溶解度に関係しているものとみられる。ここで用いた $5\text{KF} \cdot 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスへの

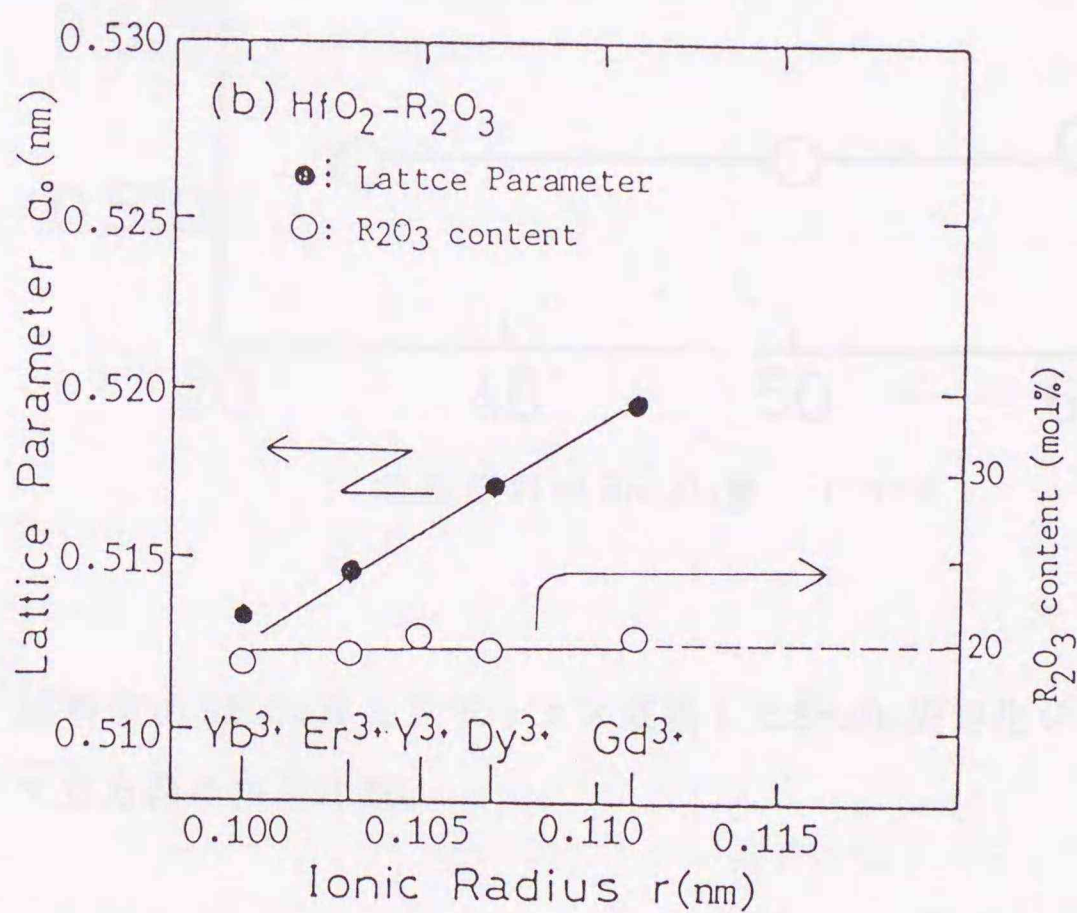
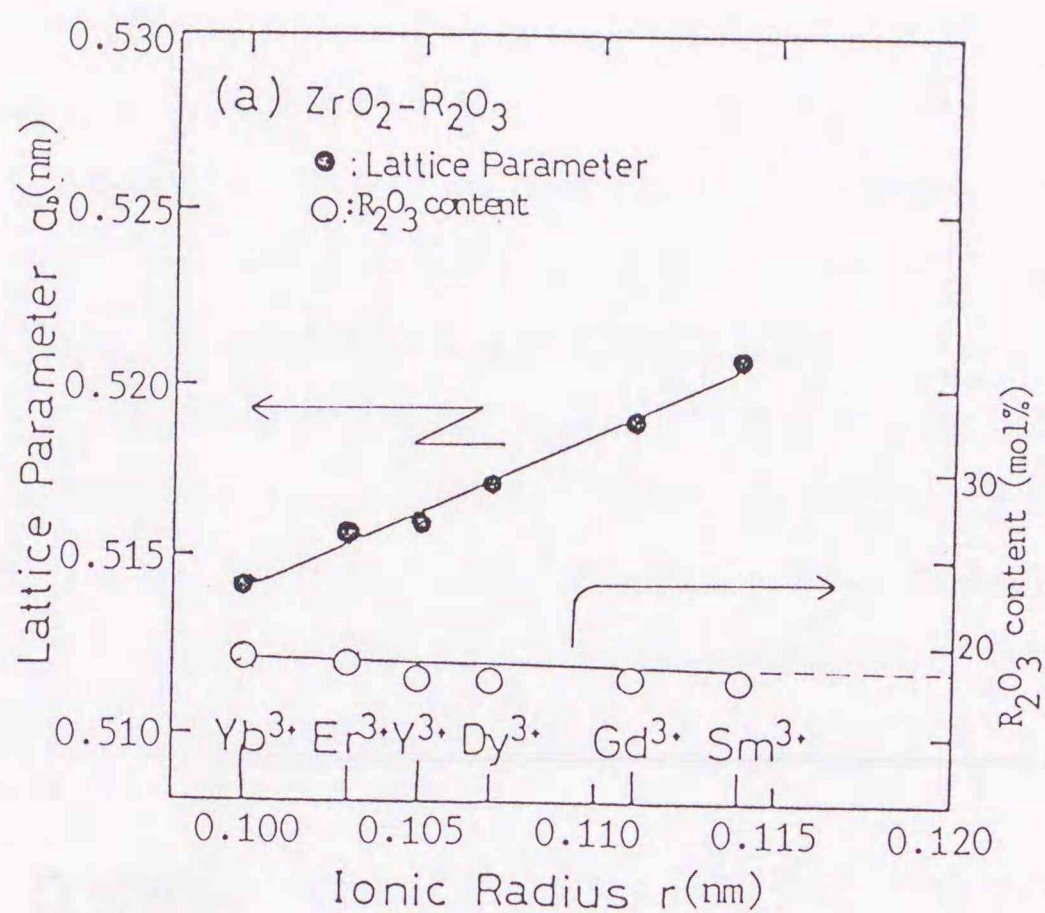


図2-12 (a) 希土類のイオン半径と、希土類安定化ジルコニア結晶の格子定数および R_2O_3 固溶量。

(b) 希土類のイオン半径と、希土類安定化ハフニア結晶の格子定数および R_2O_3 固溶量。

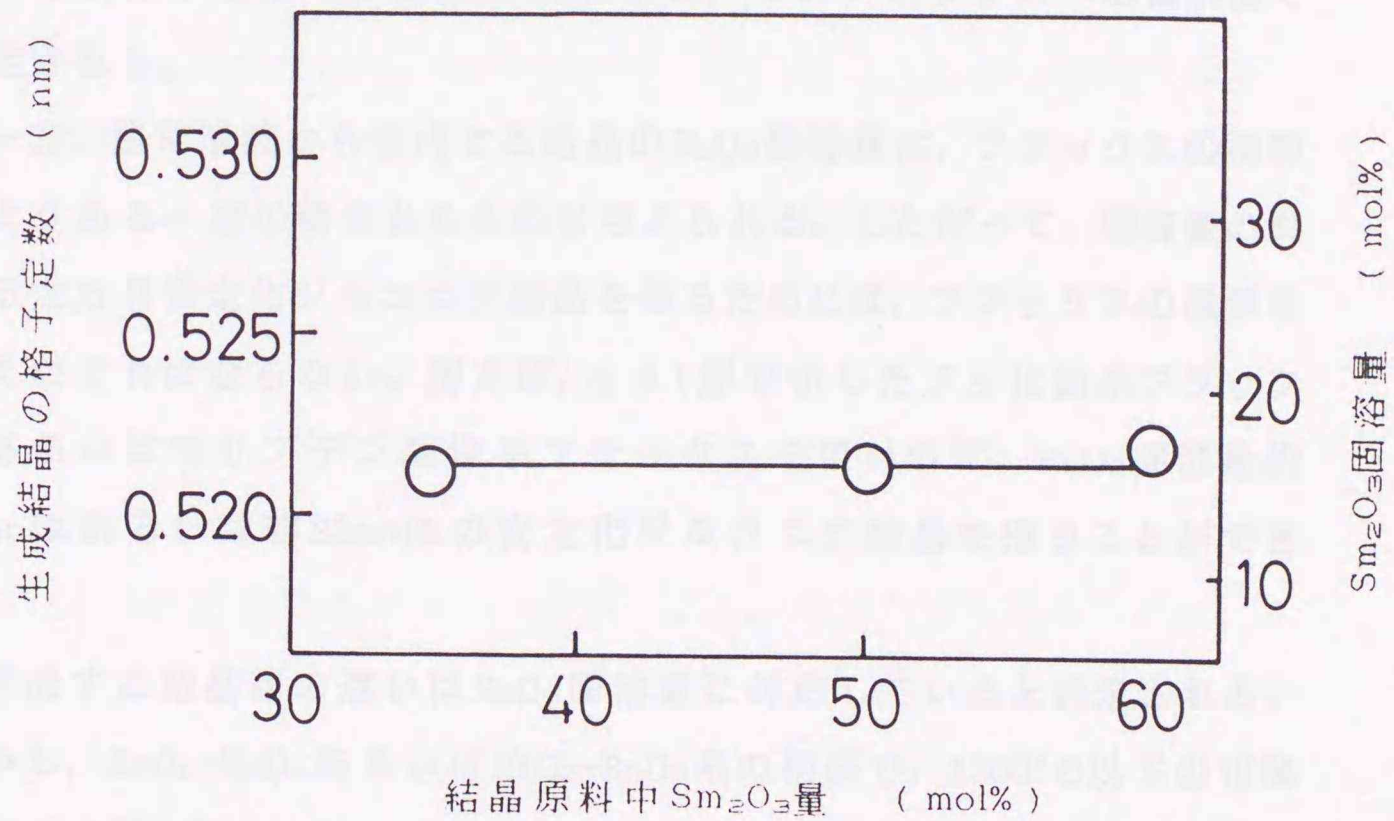


図2-13 原料中の Sm_2O_3 量とフラックス成長した Sm_2O_3 安定化ジルコニア立方晶の格子定数。

Sm_2O_3 の溶解度は、安定化ジルコニアが析出し始める結晶原料組成の 35mol% Sm_2O_3 付近と推定される。これはフラックスに対しては 19wt% に相当する。出発組成において Sm_2O_3 量を、この溶解度を越えて増加させても、未溶解のまま融液中に残存し、結晶としての析出量は増加しない。このため、結晶原料組成によって固溶量は変化しなかったと考えられる。また、 Sm_2O_3 量が溶解度よりも小さい場合は、 Sm_2O_3 が析出しないので単斜晶ジルコニアが生成することになる。希土類元素の性質は互いに類似しているため、他の R_2O_3 でもフラックスへの溶解度は Sm_2O_3 と同様の値であるとみられる。すなわち、出発組成において安定化ジルコニアを析出するために必要な R_2O_3 量は、そのフラックスへの溶解度で決定される。

一方、飽和溶液から生成する結晶の R_2O_3 固溶量は、フラックスの種類によりある一定の値をとるものと考えられる。したがって、固溶量の異なる立方晶安定化ジルコニア結晶を得るためには、フラックスの種類を変えなければならない。例えば、2.3.1 節で示したフッ化鉛系フラックスあるいはモリブデン酸塩系フラックスを用いれば、 R_2O_3 固溶量約 34mol% あるいは約 23mol% の安定化ジルコニア結晶を得ることができる。

生成する結晶相の違いは R_2O_3 固溶量に対応していると推定される。しかし、 ZrO_2 - R_2O_3 あるいは HfO_2 - R_2O_3 系の相図で、1300°C 以下の相関係が示されているものはほとんどない。そこで、例えば 1300°C での HfO_2 - Gd_2O_3 系および HfO_2 - Sm_2O_3 系におけるホタル石型立方晶とパイロクロア型相の境界を比較すると、前者は約 32mol% Gd_2O_3 ¹⁸⁾ で後者は約 22mol% Sm_2O_3 ²⁰⁾ である。すなわち、希土類のイオン半径のより大きい系では、パイロクロア相の境界が R_2O_3 のより低濃度側に移動している。本実験における HfO_2 - Gd_2O_3 系と HfO_2 - Sm_2O_3 系での生成結晶相の違いは、1000°C、20mol% R_2O_3 における安定相が、前者ではホタル石型相であり、イオン半径のより大きい後者ではパイロクロア型相であることによると考えられる。

2. 4 まとめ

フラックス蒸発法により立方晶安定化ジルコニア結晶を育成するため、安定化剤として Y_2O_3 を用い、種々のフラックスを検討した。その結果、 PbF_2 に PbO を加えた系、 Li_2O (or K_2O)- MoO_3 系および $KF-Na_2B_4O_7$ 系のフラックスから立方晶安定化ジルコニアが生成した。特に $KF-Na_2B_4O_7$ 系フラックスからは大きな結晶が生成した。育成条件としては、出発組成 $KF:Na_2B_4O_7:ZrO_2$ (or HfO_2): $R_2O_3 = 5:3:1:1$ (モル比)，育成温度 $900 \sim 1100^\circ C$ が適当であった。

$KF-Na_2B_4O_7$ 系フラックスを用い、安定化剤として種々の希土類酸化物を検討した結果、 $ZrO_2-Sm_2O_3$ ， $-Gd_2O_3$ ， $-Dy_2O_3$ ， $-Er_2O_3$ ， $-Yb_2O_3$ および $-Y_2O_3$ 系では立方晶安定化ジルコニア結晶が成長した。 $HfO_2-Gd_2O_3$ ， $-Dy_2O_3$ ， $-Er_2O_3$ ， $-Yb_2O_3$ ， $-Y_2O_3$ 系では立方晶安定化ハフニア結晶が成長した。 $HfO_2-Nd_2O_3$ と $HfO_2-Sm_2O_3$ 系ではパイロクロア型 $R_2Hf_2O_7$ 結晶が成長した。希土類酸化物固溶量は希土類の種類に依らずほぼ一定で、ジルコニアでは約18mol%，ハフニアでは約20mol%であることが示された。固溶量はフラックスの種類により決定されと考えられた。

結晶の形態は、立方晶ジルコニアは多くの八面体が $[100]$ 方向に重なった形になりやすく、ハフニアでは2～3個の八面体が接合した形になりやすい傾向があった。結晶は最大で約3mmのものが得られた。

文献

- 1) A. B. Chase and J. A. Osmer, *Am. Mineralogist*, 51(1966)1808
- 2) D. K. Smith and H. W. Newkirk, *Acta Cryst.*, 18(1965)983
- 3) Y. Fujiki and Y. Suzuki, *J. Crystal Growth*, 24/25(1974)661
- 4) S. Shimada, K. Kodaira and T. Matsushita, *Z. anorg. allg. Chem.*, 496(1980)128
- 5) C. Pascual and P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1983)23
- 6) D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press(1975)101
- 7) 原田, 鉱物概論 (第2版), 岩波全書, (1975)52
- 8) 中平, 結晶化学, 講談社(1973)141
- 9) N. E. Topp, 塩川, 足立 訳, 希土類元素の化学, 化学同人(1974)10
- 10) 桐山, 無機化学構造, 岩波全書(1978)210
- 11) A. Rouanet, *Rev. Intern. Hautes Temp. Réfractaires* 8(1971)161
- 12) E. Tani, Y. Yoshimura and S. Somiya, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1983) 506
- 13) M. Perez y Jorba, *Ann. Chim.* 7(1962)479
- 14) M. R. Thornber, D. J. Bevan and E. Summerville, *J. Solid State Chem.*, 1(1971)545
- 15) T. Uehara, K. Koto, S. Emura and F. Kanamaru, *Solid State Ionics*, 23(1987)331
- 16) P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(1977)510
- 17) P. Duran, *Bull. Soc. Franç. Ceram.*, 102(1974)47
- 18) F. M. Spiridinov, V. A. Stepanov, L. N. Komissarova and V. I. Spitsyn, *J. Less-Common Metals*, 14(1968)435
- 19) P. Duran, C. Pascual, J. Coutures and S. R. Skaggs, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66(1983)101
- 20) P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(1979)9

第3章 フッ化物融液を用いた 安定化ジルコニア結晶の 気相からの成長

3.1 はじめに

金属酸化物結晶を気相法により合成する際には、蒸気圧の高い金属ハロゲン化物の加水分解あるいは有機金属化合物の熱分解反応が利用される。ジルコニア結晶については、ハロゲン化物として主に塩化物を用いることにより多結晶薄膜が合成されている¹⁾⁻⁵⁾。単結晶に関しては、Finchらによるフッ化物の加水分解による単斜晶 ZrO_2 の結晶成長の報告がある⁶⁾。彼らは、約 1000°C において ZrF_4 - LiF - NaF 系融液の表面での ZrF_4 と H_2O 蒸気との反応により板状の ZrO_2 単結晶を合成している。このことは、蒸気圧の高い ZrF_4 を融液から蒸発させ、気相中で加水分解することにより ZrO_2 結晶を気相成長させる可能性を示唆している。一方2.3.1節では、フッ化物を含む KF - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - ZrO_2 - Y_2O_3 系融液からイットリウム化合物が蒸発することが示された。すなわち、Finchらの研究および本研究第2章の実験事実から、フッ化物を含む融液を用いれば、ジルコニウムとイットリウム両者のフッ化物蒸気を発生させ、これらと水蒸気とを反応させることにより、安定化ジルコニアの結晶をフッ化物融液上方の気相から成長させることが可能であると考えられた。

本研究では、フッ化物系の原料を用い、発生するフッ化物蒸気の加水分解により安定化ジルコニア結晶を成長させることを検討した。はじめに、原料に ZrF_4 を単独で用い、 ZrF_4 蒸気の加水分解により ZrO_2 結晶が析出することを確認した。つぎに、フッ化アルカリジルコニウム系の化合物を溶融して、高温での分解反応によりジルコニウムフッ化物蒸気を発生させることを試みた。フッ化アルカリジルコニウム系化合物で、 1000°C 付近で分解溶融するものに Na_2ZrF_6 と K_2ZrF_6 がある。これらの

化合物の分解反応の詳細は知られていないので、NaFとKFの単独の蒸気圧を比較すると、 1000°C において前者は $4.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (40Pa)で後者は $7.2 \times 10^{-3} \text{ atm}$ (730Pa)である⁷⁾。フッ化アルカリ蒸気はジルコニアの析出にとって望ましくないと思われるので、本実験ではより蒸気圧の低いNaFを含む Na_2ZrF_6 を用いた。これに、イットリウムフッ化物蒸気を発生させるために Y_2O_3 を加えた。さらに、フッ化物蒸気の発生速度の調整を目的として ZrO_2 を加えた。すなわち、 $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系混合融液の組成を調整し、安定化ジルコニア結晶の気相からの成長に適した条件を検討した。

3. 2 実験方法

原料のフッ化ジルコニウム (ZrF_4)、フッ化ジルコニウムナトリウム (Na_2ZrF_6)、酸化ジルコニウム (ZrO_2) および酸化イットリウム (Y_2O_3) はすべて市販の試薬を用いた。 $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の混合原料を用いる場合は、 Na_2ZrF_6 1 mol に対して、 ZrO_2 0~6mol, Y_2O_3 0~1molの割合で加えてよく混合して原料とした。これらの原料約1gを径18mm、高さ13mmの白金ルツボに入れ、精秤した後、内径35mm、長さ1000mmの管状雰囲気炉で加熱した。反応終了後、反応残渣の入った白金ルツボを再び精秤し、蒸発による重量減を算出した。

反応に用いた雰囲気炉の模式図を図3-1に示す。反応管中央に設置した白金ルツボの上に Y_2O_3 安定化ジルコニア焼結体板あるいは白金板をのせて、その下面に結晶を成長させた。炉内雰囲気調整は、バブラーにより水蒸気で飽和した空気を、流量50~600cc/minで導入することにより行なった。水蒸気分圧はバブラーの温度制御により<0.13-20kPaの範囲に調整した。主な実験ではことわらない限り流量200cc/min、水蒸気分圧0.6kPaである。反応温度は800-1400 $^{\circ}\text{C}$ 、反応時間は0.5-16時間の範囲で行なった。

安定化ジルコニア板あるいは白金板下部およびルツボの縁に析出した生成物、および白金ルツボ中に残った反応残渣について、走査型電子顕

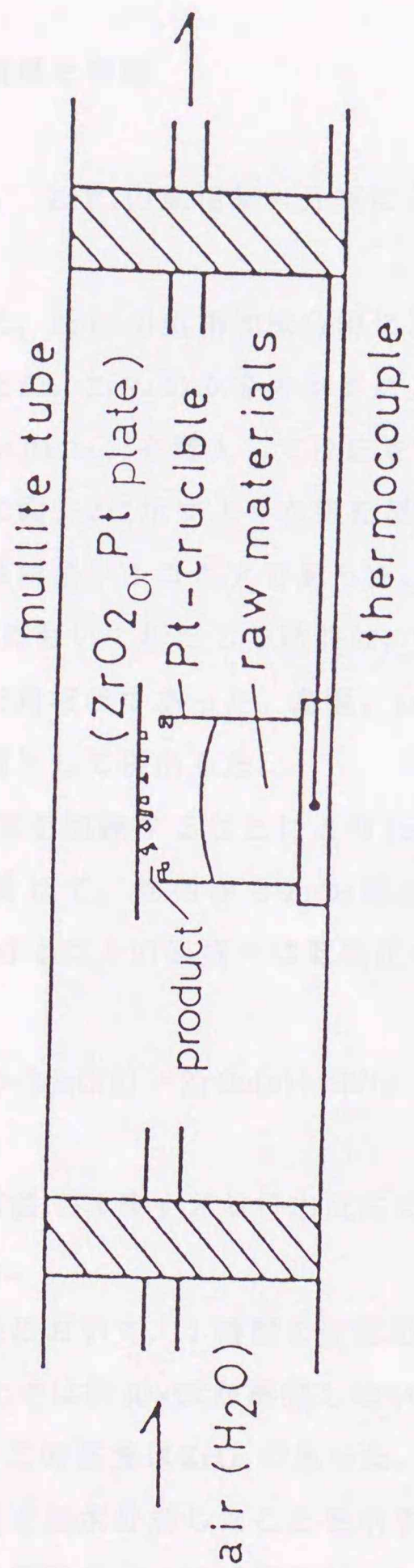


図3-1 雰囲気炉の模式図

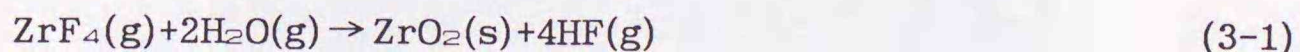
微鏡による観察，X線回折による同定などを行なった。

3. 3 結果と考察

3. 3. 1 ZrF_4 の気相加水分解による ZrO_2 結晶の生成

はじめに， ZrF_4 の気相加水分解により ZrO_2 が生成する反応，(3-1)式を確認するため， ZrF_4 のみをルツボに入れ， $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ で加熱し，水蒸気 ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.6\text{kPa}$) を導入して反応を行った。その結果，ルツボ上に置いた白金板に図3-2に示すような微結晶が析出した。粉末X線回折の結果，析出相は単斜晶ジルコニアであった。 ZrF_4 の昇華点 (906°C) より低い温度， 800°C において析出した結晶は，図3-2aに示すように数 $10\mu\text{m}$ 程度の大きさの三角板状であった。高温， 1400°C では図3-2bに示すような不定形の微結晶として析出した。

ZrF_4 粉末を加熱することにより ZrF_4 蒸気が発生し，(3-1)式の加水分解反応を受けて，気相から ZrO_2 結晶が析出したものと考えられる。 ZrF_4 は 1000°C 以上の温度では蒸気圧が 1atm を越え，激しく昇華する。



このため高温では速すぎる析出反応により ZrO_2 結晶は微結晶となったと考えられる。

この実験において，1時間の反応の後， 800°C では約40wt%， 1100°C および 1400°C では約20wt%が蒸発しないで粉末のまま残存した。粉末X線回折の結果，この残渣は ZrO_2 であった。これは， ZrF_4 の一部は蒸発する前にルツボ内で加水分解したことを示すものとみられる。

本実験の意図する結晶成長法は，ルツボから徐々に ZrF_4 が蒸発し，これが水蒸気と反応して ZrO_2 として析出するという方法である。 ZrF_4 を原料とした場合に最も困難な点は， ZrF_4 蒸気の発生速度を制御できないことにある。この点を克服するためには， ZrF_4 を含む化合物を原料とし，

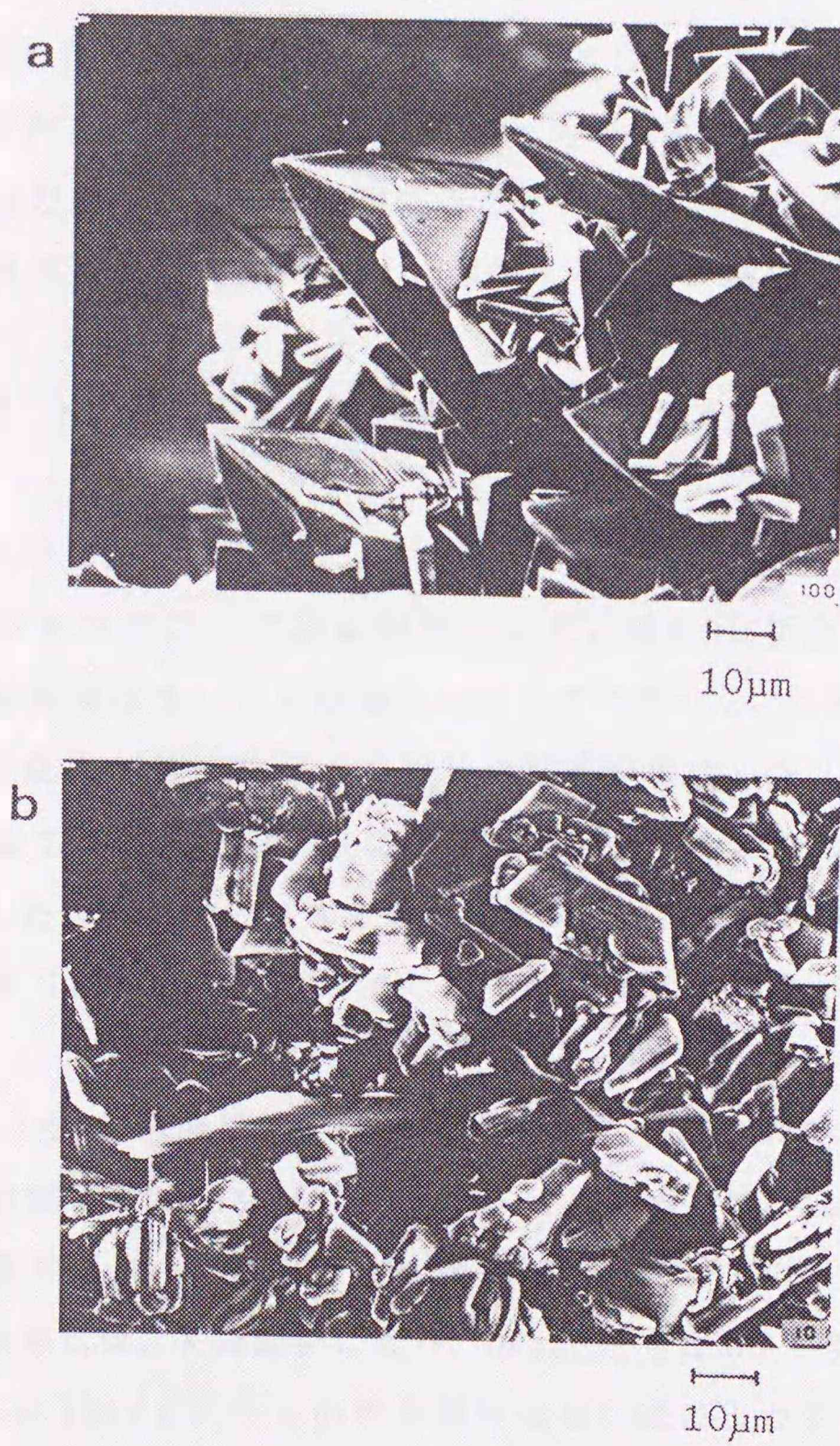


図3-2 ZrF_4 を原料とした場合に気相成長した単斜晶ジルコニア結晶。

(a) 800° C, 1h, (b) 1400° C, 1h

これを加熱溶解することにより ZrF_4 蒸気を徐々に発生させる方法が考えられる。例えば、Finchらの用いた ZrF_4 とフッ化アルカリとの融液が適当と思われる。しかし、安定化ジルコニアの析出にはフッ化アルカリ自身の蒸発は小さいほうがよい。そこで、フッ化アルカリの中で最も蒸気圧が低い NaF を含む化合物である Na_2ZrF_6 を原料として以下に検討を行なった。さらに、ジルコニアの安定化にはイットリウムを必要とするが、フッ化アルカリを含む融液に Y_2O_3 を添加することにより、この Y_2O_3 とフッ化アルカリとの反応により YF_3 が生成し、蒸発することが期待される。

3. 3. 2 Na_2ZrF_6 原料からの単斜晶ジルコニア結晶の生成

Na_2ZrF_6 を加熱することにより ZrF_4 蒸気が発生し、水蒸気と反応して、気相からジルコニア結晶が析出した。図3-3に析出した結晶を示す。析出結晶相はすべて単斜晶ジルコニアであった。反応温度 800°C では1時間の反応で最大約 $50\text{ }\mu\text{m}$ の板状の結晶が生成した（図3-3a）。図3-2aと比較すると、 ZrF_4 を原料として用いた場合よりも結晶はより大きく成長した。 1200°C ではさらに大きな結晶が成長したが、結晶面は湾曲していた（図3-3b）。 1400°C では多結晶体状の結晶が析出した（図3-3c）。

原料 Na_2ZrF_6 の蒸発は $600\sim 800^\circ\text{C}$ で始まり、 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ における蒸発量は1時間で約 $20\sim 30\text{wt}\%$ であった。これに対して、 1400°C における蒸発は急激であり、1時間で 100% 蒸発した。 1200°C 以下での実験における反応残渣には、X線回折により、 $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ と NaF が検出された。

Na_2ZrF_6 の 1200°C 以下での熱分解反応は、次のように考えられる。(3-2)式およびこれに続く(3-3)式にしたがって融液組成が変化し、主に ZrF_4 が蒸発する。 ZrF_4 の蒸気圧は 1atm 以上であるのに対して、 NaF の蒸気圧は 1200°C では $1.3\times 10^{-2}\text{atm}$ (1.3kPa) と比較的小さいので液相として残る。また、反応速度は(3-2)式の方が(3-3)式よりも速いので $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$ も反応残渣中に残存した。一方、 1400°C では、(3-4)式により Na_2ZrF_6 は直接 NaF(l) と $\text{ZrF}_4\text{(g)}$ に分解したと考えられる。 NaF の蒸

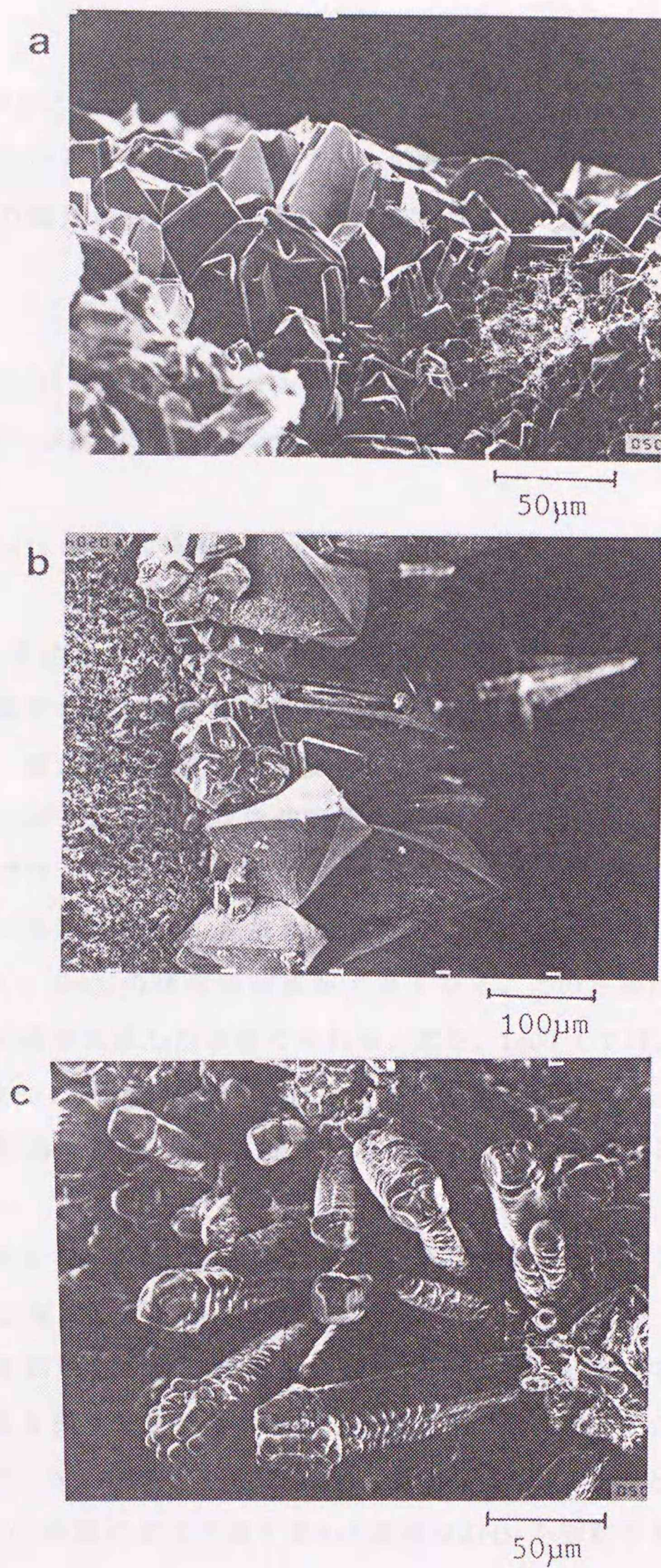


図3-3 Na_2ZrF_6 を原料とした場合に気相成長したジルコニア結晶。
(a) 800° C, 1 h, (b) 1200° C, 1 h, (c) 1400° C, 1 h。

気圧は1400°Cにおいて0.129atm (13.1kPa)であり、1200°Cに比較して大きい。このため1時間の反応では、 $\text{NaF(l)} \rightarrow \text{NaF(g)}$ によりすべて蒸発する。その結果、1400°C、1時間の反応では原料が100%蒸発したと考えられる。

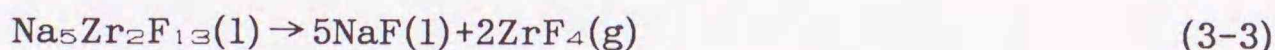
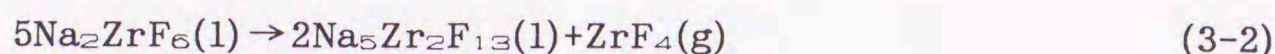


図3-4には蒸発量の保持時間による変化を示す。ここで0時間の蒸発量とは、所定温度の電気炉に試料を挿入し、一旦電気炉のフタを閉めて試料を熔融し、設定温度に到達した後すぐに取り出した場合の値である。蒸発速度は、1200°Cにおいては比較的緩やかで、1時間で約30wt%蒸発した。1400°Cでは15分ですでに100%近く蒸発しており、非常に急激であった。蒸発が速ければ ZrF_4 蒸気が高濃度の状態で加水分解反応が起こることになり、 ZrO_2 の核生成速度が大きくなる。このため1400°Cでは多結晶体状結晶が生成したと考えられる。また、1400°Cでは、前に述べたように、 ZrF_4 の蒸発が終了した後も NaF 蒸気が発生する。このため ZrO_2 結晶の結晶面が NaF 蒸気に曝されることにより腐食を受けるおそれがある。

以上の結果から、 Na_2ZrF_6 を用いて ZrO_2 結晶を育成するには、次の2点について工夫することが必要であるといえる。第1点は、 ZrF_4 蒸気が発生速度を抑制し、 ZrO_2 の核生成速度を下げることである。第2点は、結晶表面を侵す NaF 蒸気が発生を抑制することである。この目的のために、次に、 Na_2ZrF_6 に ZrO_2 を添加した原料を用いることを検討した。 Na_2ZrF_6 の熔融により生成する NaF 融液に ZrO_2 を溶解することにより、融液中の NaF の活量が低下し、 NaF の蒸気圧が小さくなることが期待された。また、 Na または Zr の酸フッ化物が生成することにより、それらのフッ化物蒸気が発生が抑制されることが期待された。

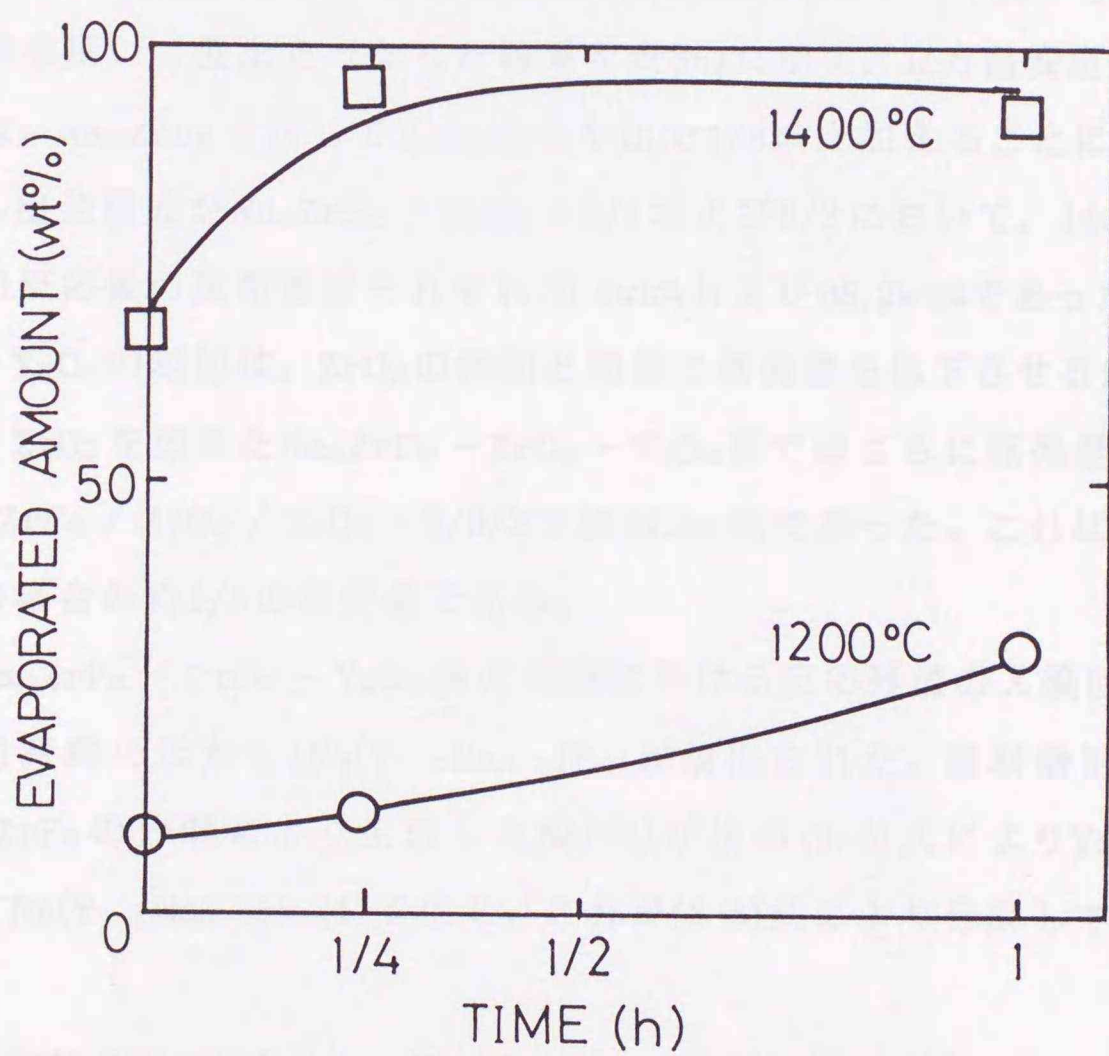


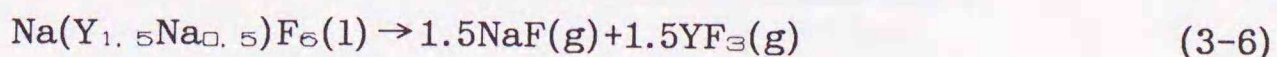
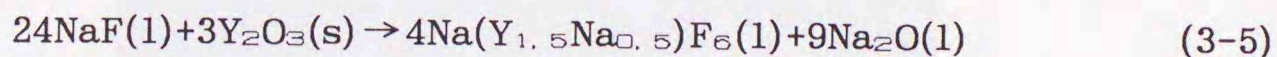
図3-4 Na_2ZrF_6 の蒸発量の時間依存性

実験の結果、例えば $\text{Na}_2\text{ZrF}_6/\text{ZrO}_2 = 1/1$ の組成では、 1400°C 、1時間の反応で蒸発量は約1/2に抑制されることが示された。生成結晶を図3-5に示す。 $\text{Na}_2\text{ZrF}_6\text{-ZrO}_2$ 系混合原料を用いた場合、 1400°C 以上の高温における反応でも単結晶の成長が見られ、図3-3cのような多結晶体状の結晶の析出は少なくなった。

3. 3. 3 Y_2O_3 の添加による安定化ジルコニア結晶の生成

ZrO_2 を安定化するために Y_2O_3 を加えた $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系混合原料を用いて反応を行なった結果を表3-1に示す。立方晶安定化ジルコニアは、 Na_2ZrF_6 に対して Y_2O_3 をモル比で1/8以上加えることにより生成した。出発組成が $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 / \text{Y}_2\text{O}_3 = 8/1$ および $8/2$ において、 1400°C 、1時間の反応後の蒸発量はそれぞれ76.4wt%および68.2wt%であった。すなわち、 Y_2O_3 の添加は、 ZrO_2 の添加と同様に蒸発量を低下させる効果があった。 ZrO_2 を加えた $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系ではさらに蒸発量が減少し、 $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 / \text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3 = 8/8/2$ では44.3wt%であった。これは Na_2ZrF_6 のみの場合の約1/2の蒸発量である。

$\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系の実験における反応残渣のX線回折では、出発原料のほかに $(\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6)$ が検出された。原料融液中では、 Na_2ZrF_6 の分解により生成した NaF(l) が次の(3-5)式により Y_2O_3 と反応して $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6(\text{l})$ を生じ、これが(3-6)式により分解して、



気相中に YF_3 を生じる。この YF_3 が ZrF_4 と同時に加水分解して、安定化ジルコニアが生成したとみられる。また、(3-5)式の反応は(3-6)式の反応に比べて速いために、未分解の $\text{Na}(\text{Y}_{1.5}\text{Na}_{0.5})\text{F}_6$ が反応残渣として残ったと考えられる。

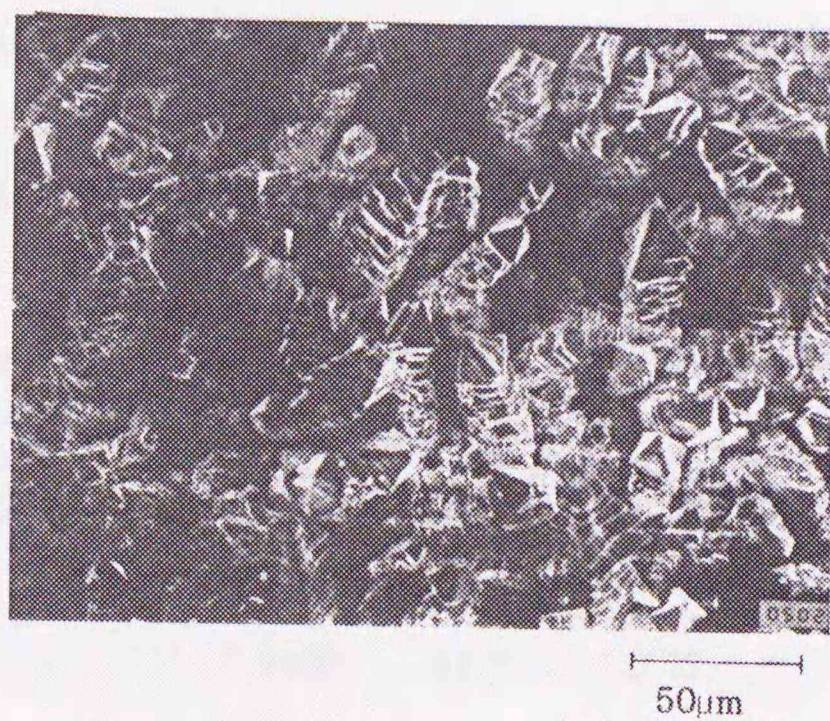
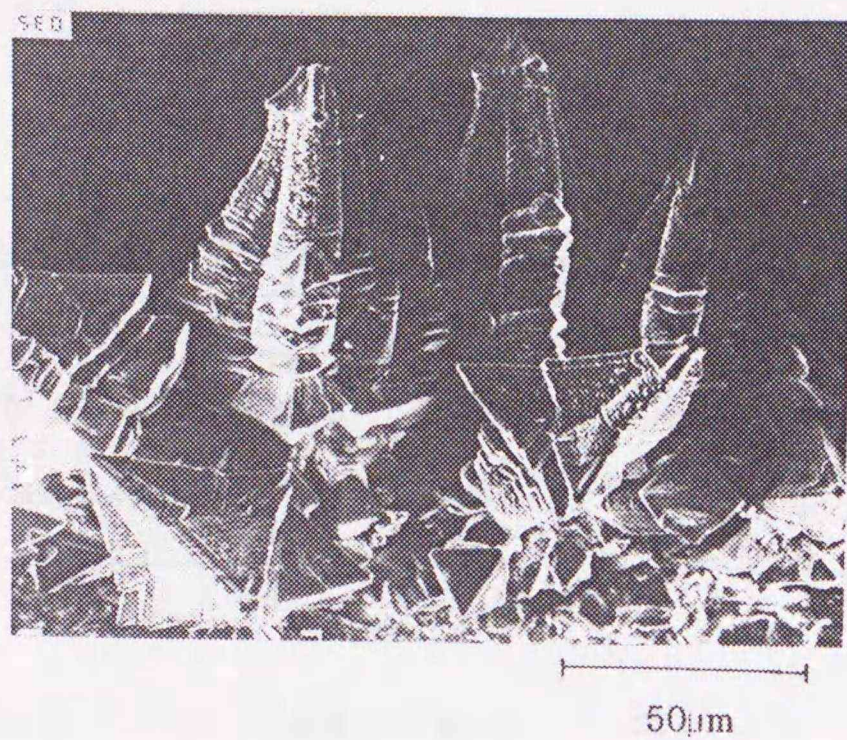


図3-5 $\text{Na}_2\text{ZrFe}/\text{ZrO}_2=1/1$ (モル比) を出発原料とした場合に気相成したジルコニア結晶。(1400°C, 1h)

表3-1 安定化剤を用いた場合に析出したジルコニアの結晶相

出発組成 (モル比) $\text{Na}_2\text{ZrF}_6/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	温度 (°C)	蒸発量 (wt%)	ジルコニアの 析出相
8/ 0/ 0	1400	91.1	単斜
8/ 0/ 1	1400	76.4	立方 > 単斜
8/ 0/ 2	1400	68.2	立方
8/ 8/ 1	1200	34.1	単斜, 立方
8/ 8/ 1	1400	37.5	立方 > 単斜
8/ 8/ 2	1400	44.3	立方

反応時間 : 1 h

図3-6に $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2$ 系原料を用いた場合と $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 - \text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 系原料を用いた場合に生成した結晶を比較して示す。図3-6aに示されるように、 Y_2O_3 を加えない場合は亀裂の多い結晶となった。これに対して、図3-6bに示されるように、 Y_2O_3 を加えた場合に成長した結晶は立方晶に特徴的な八面体の自形を示し、結晶面に亀裂は観察されなかった。立方晶ジルコニアの格子定数はX線回折により $0.514 \sim 0.515\text{nm}$ であることが示された。第2章の図2-2から求めると、この格子定数の値に相当する立方晶中の Y_2O_3 固溶量は $10 \sim 15\text{mol}\%$ となる。

ZrO_2 では、単斜-正方の転移温度が約 1000°C に存在する。結晶は、 1000°C 以下では単斜晶として、 1000°C 以上では正方晶として析出する。 Y_2O_3 を加えない場合に析出した正方晶は、冷却中に単斜晶へと転移するために結晶面に亀裂を生じたものと考えられる。

本実験の反応系は気相でのフッ化物の加水分解による結晶成長であり、気相種の蒸気圧により加水分解反応の反応速度および結晶成長速度が制御されるはずである。これまでの実験で、フッ化物気相種である ZrF_4 および YF_3 の蒸気圧は、 ZrO_2 の添加による融液組成の調整および反応温度によりある程度抑制できることが示された。しかし、結晶成長を制御するためにはもう一方の気相種である水の蒸気圧が重要である。

バブラーの温度制御により、雰囲気炉内の水蒸気分圧を変化させて反応を行なった結果得られた結晶を図3-7に示す。水蒸気分圧が 0.13kPa 以下では、最大 $20\mu\text{m}$ の八面体の形状を持つ結晶が成長した（図3-7a）。水蒸気分圧を 2.7kPa では、一辺が最大約 0.1mm の三角板状の結晶が成長した（図3-7b）。水蒸気分圧が高い（ 20kPa ）場合は、図3-7cに示すように湾曲面でかこまれた多結晶体となった。他の組成、条件においても同様に、水蒸気分圧を高くすると湾曲面となる傾向が示された。水蒸気分圧が高い場合は、加水分解反応が急速に起こり、湾曲面が生成するものと考えられる。

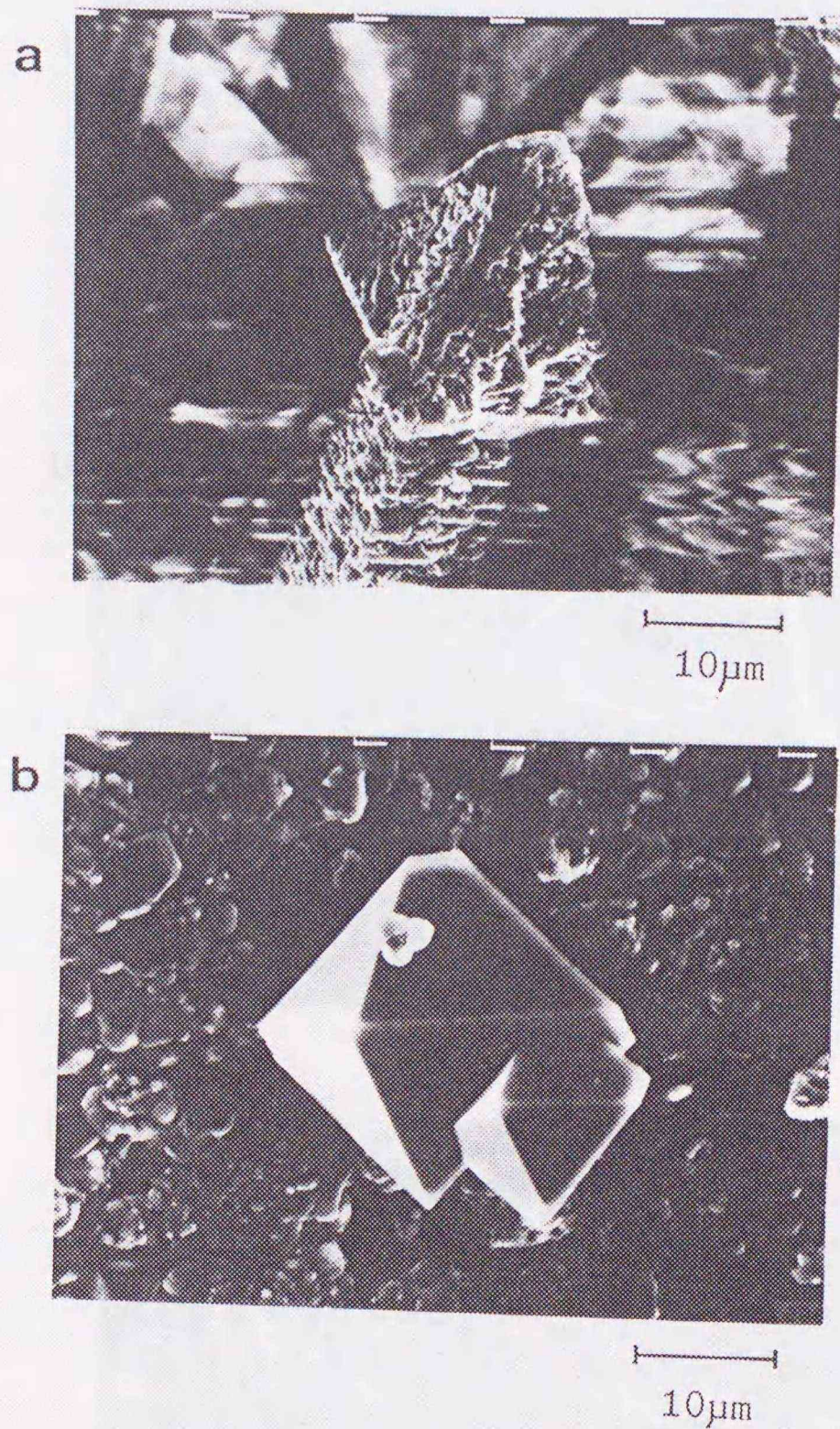


図3-6 (a) $\text{Na}_2\text{ZrF}_6/\text{ZrO}_2=1/1$ (モル比) を原料とした場合に成長したジルコニア結晶。(反応温度: 1200°C)
(b) $\text{Na}_2\text{ZrF}_6/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=8/8/2$ を原料とした場合に成長したジルコニア結晶。(反応温度: 1200°C)

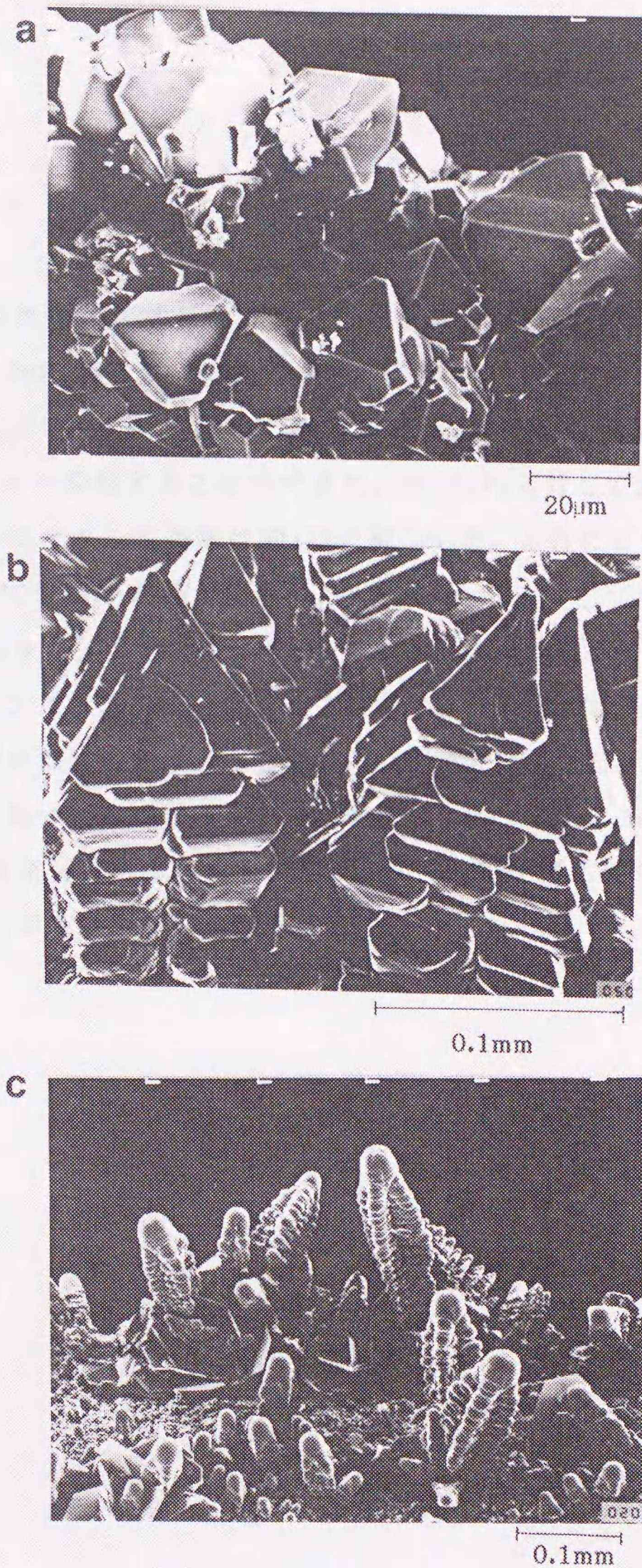


図3-7 安定化ジルコニアの気相成長における水蒸気分圧の影響

$\text{Na}_2\text{ZrF}_6/\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3=8/8/1$, 1400°C, 1 h。

(a) <0.13 kPa, (b) 2.7 kPa, (c) 20 kPa。

3. 4 まとめ

ZrF_4 と水蒸気との気相反応により、ジルコニア結晶を析出させることができた。 ZrF_4 蒸気は、 Na_2ZrF_6 を $800 \sim 1400^\circ\text{C}$ で分解することによって得ることができた。高温での激しい蒸発は、原料に粉末 ZrO_2 を加えることによって抑制することができた。 Na_2ZrF_6 に対して ZrO_2 を等モル加えることにより、蒸発量は約 $1/2$ に減少した。これにより、 1400°C の高温においても ZrO_2 結晶が成長した。

原料に Y_2O_3 を Na_2ZrF_6 に対して $1/8$ モル以上添加することにより、安定化ジルコニア立方晶を成長させることができた。安定化ジルコニア結晶の成長形態には水蒸気分圧が関係した。水蒸気分圧が低い場合に、立方晶の自形を持つ結晶が成長した。出発組成： $\text{Na}_2\text{ZrF}_6 / \text{ZrO}_2 / \text{Y}_2\text{O}_3 = 8/8/1$ ，水蒸気分圧： 2.7 kPa 以下， 1400°C ，1時間において，最大 0.1mm の安定化ジルコニア結晶が成長した。

文献

- 1) R. N. Teuber, A. C. Dumbri and R. E. Caffrey, J. Electrochem. Soc., 118(1971)747
- 2) M. Balog, M. Schieber, S. Patai and M. Mchimann, J. Crystal Growth, 17(1972)298
- 3) ibid., Thin Solid Films, 47(1977)109
- 4) ibid., J. Electrochem. Soc. 126(1979)1203
- 5) K. Kamata, S. Matsumoto and Y. Shibata, Yogyo-Kyokai-Shi, 90(1982)54
- 6) C. B. Finch and P. F. Becher, J. Crystal Growth, 60(1982)321
- 7) G. J. Janz, Molten Salts Hndbook, Academic Press(1967)63

第4章 希土類チタネート単結晶のフラックス成長

4.1 はじめに

KF - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスが、高融点酸化物である R_2O_3 およびチタン族 MO_2 型化合物である ZrO_2 あるいは HfO_2 に対して十分な溶解度を持ち、蒸発法により、 $\text{R}_2\text{O}_3 - (\text{ZrO}_2 \text{ or } \text{HfO}_2)$ 系結晶が合成できることを第2章で述べた。そこで次に、 $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系結晶の合成にもこの系のフラックスを適用することを試み、いくつかのペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶とパイロクロア型 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶を育成した。

$\text{R}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系について報告されている相図には $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系および $\text{Gd}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系の2つがある¹⁾。そこに存在する化合物としては、 $\text{R}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ の比が1:1, 1:2, 2:9の La_2TiO_5 および Gd_2TiO_5 , $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ および $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ が記載されている。しかしこれら以外に、例えば La_2O_3 系には、 $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2$ が2:3, 1:3などのランタンチタネートが知られており²⁾、その相関係には不明な点が多い。複酸化物や固溶体結晶のフラックス成長においては、そのフラックス-原料系に安定な化合物が析出するため、析出結晶の組成は原料組成に関わらず一定となる。すなわち、用いるフラックスの種類により析出結晶相は決定される。例えば、Gartonら³⁾によると PbO フラックスからは $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, R_2TiO_5 などの結晶が析出する。第2章の $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 系においては、 $\text{PbF}_2 - \text{PbO}$ 系フラックスに比べ、KF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスでは R_2O_3 固溶量の少ない結晶が析出した。 $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系においても同様の状況が考えられる。すなわち、KF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いることにより、ペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ が析出する可能性が高いと考えられた。

$\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ は他の強誘電体ペロブスカイトとの固溶体、すなわち $\text{PbTiO}_3 - \text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ ⁴⁾, $\text{BaTiO}_3 - \text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ ⁵⁾, $\text{SrTiO}_3 - \text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ ⁶⁾などにつ

いてその多結晶セラミックスの合成および電気的特性の測定が行なわれている。しかし、端成分である $R_{2/3}TiO_3$ の単一相は得られていない。 $R_{2/3}TiO_3$ の単一相の合成の試みは、Leonoveら⁷⁾により行なわれ、1300°C以上の高温での強い還元雰囲気中で、酸素欠陥を持つ $R_{2/3}TiO_{3-x}$ としての粉体試料が合成されているのみである。その後、Abeら⁸⁾によりこの $R_{2/3}TiO_{3-x}$ の結晶学的性質が研究され、酸素欠陥量の増加により斜方→正方→立方と構造が変化することが示されている。以上により、酸素欠陥の無い $R_{2/3}TiO_3$ の合成およびその電気的特性は大変興味深い。

実験は、まず $La_2O_3 - TiO_2$ 系結晶について行ない、原料組成、フラックス／原料比などの結晶育成条件と析出結晶相を検討した。つぎにその他の $R_2O_3 - TiO_2$ 系結晶に同様な方法を適用し、いくつかの $R_{2/3}TiO_3$ 結晶と $R_2Ti_2O_7$ 結晶を合成した。それらの結晶について電気的特性を測定した。

4. 2 実験方法

結晶原料 (R_2O_3 , TiO_2) およびフラックス剤 (KF , $Na_2B_4O_7$) にはすべて市販の試薬を用いた。フラックス組成は第2章で結晶成長に適した溶解度と蒸発量を持つと判断された $5KF \cdot 3Na_2B_4O_7$ (重量比 $KF/Na_2B_4O_7=0.5$) を採用した。フラックスと結晶原料の重量混合比 (F/R) が1.3~2.3で、合計17-25gの試料を乳鉢でよく混合して出発試料とした。反応温度は900-1050°C、保持時間は6から72時間の範囲で行った。その他の育成および分離、生成結晶の観察評価などについては第2章と同様に行った。さらに本実験では、1 mm以上の大きさに成長した結晶を選んで、2端子法により、比誘電率 (ϵ') を測定した。比誘電率は、デジタルLCRメーター (HP4284A) を用いて、100Hz - 1MHz, 250 - 40°C (冷却中2°C間隔) で測定した。

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 ペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶の育成

4. 3. 1. 1 育成条件の検討

(1) 結晶原料組成 $\text{TiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 比

5KF・3Na₂B₄O₇ フラックスに結晶原料である TiO_2 および La_2O_3 を加え、蒸発法により反応温度 1000°C において 24 時間結晶育成を行なった。第 2 章の立方晶ジルコニアの育成に対して最適であったフラックス原料比では結晶は生成しなかったため、KF : Na₂B₄O₇ : TiO_2 : La_2O_3 = 5:3:3:1 (F/R=1.3 に相当) を用いた。結晶原料のモル比 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ は 2 ~ 10 まで変化させた。 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 比の蒸発量および結晶成長への影響を表 4-1 に示す。蒸発量は 13 ~ 19wt% の間であったが、 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 比および生成結晶の大きさとの相関はなかった。析出する結晶相はいずれも $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ で、他の組成のランタンチタネートは生成しなかった。したがって、1000°C における KF - Na₂B₄O₇ - TiO_2 - La_2O_3 系融液では、 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3 = 3/1$ の組成の $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶が安定相と考えられる。

結晶の大きさには $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 比が影響した。 $\text{TiO}_2 / \text{La}_2\text{O}_3=6$ のとき、最大 3mm の結晶が成長した。 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ 比が 8 以上あるいは 4 以下では、生成結晶は小さくなった。

(2) F/R および温度

950 および 1000°C において F/R を 1.0 から 2.3 まで変化させ、温度および F/R が結晶成長に及ぼす影響を調べた結果を表 4-2 に示す。結晶成長に適切な F/R は、950°C では F/R=1.9、1000°C では F/R=1.3 であった。F/R が小さい場合、原料が過剰のため融液は乳濁ゲル状となり、結晶成長は起きなかった。逆に F/R が大きい場合、フラックスが過剰のため、

表 4-1 $5\text{KF} \cdot 3\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスからの La_2O_3 - TiO_2
系結晶の結晶成長における結晶原料組成
 $\text{TiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ 比の影響

$\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (モル比)	蒸発量 (wt%)	生成結晶	
		生成相	大きさ
2.0	19.3	$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$	1 mm
3.0	17.5	//	1.5 mm
4.0	15.9	//	1.5 mm
6.0	18.9	//	3 mm
8.0	15.2	//	2 mm
10.0	12.8	//	1 mm

F/R=1.3 (結晶原料43.5wt%)

反応温度：1000° C, 保持時間：24h

表4-2 3KF·5Na₂B₄O₇ フラックスからのペロブスカイト型La₂/3TiO₃の
結晶成長

F/R (wt)	温度 (°C)	時間 (h)	蒸発量 (wt%)	生成物の観察	生成結晶相
1.3	950	48	10.4	乳濁ゲル状	
1.9	〃	24	5.5	0.5 mm, 淡緑色	正方晶
2.3	〃	24	5.4	結晶は析出せず	
1.0	1000	24	14.8	乳濁ゲル状	
1.3	〃	24	18.9	3 mm, 暗緑色	立方晶
1.9	〃	24	16.8	結晶は析出せず	

TiO₂ / La₂O₃ = 6

反応後においても原料が溶解したままで、試料は透明なガラス状になった。これは、結晶原料の濃度が溶解度以下であったことを示している。溶解度は温度が高いほど増加するので、ガラス化するF/Rは温度の増加とともに減少した。すなわち、原料の溶解度は、950°CではF/R=1.9~2.3, 1000°CではF/R=1.3~1.9に存在すると考えられる。

生成する結晶に関しては、温度により違いがあった。950°Cでは淡緑色、1000°Cでは暗緑色の結晶が析出した。これらの結晶は、粉末X線回折の結果いずれもペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ であり、淡緑色の結晶は正方晶、暗緑色の結晶は立方晶であった。正方晶と立方晶の関係については次の4.3.2.1節で詳しく述べる。

(3) 保持時間

表4-3に、F/R=1.9, 950°CおよびF/R=1.3, 1000°Cにおける保持時間の結晶成長への影響を示す。950°Cにおいては、保持時間の増加とともに結晶は大きくなった。1000°Cでは12時間まで結晶の析出は起こらなかったが、24時間で最大3mmの結晶が成長した。しかし、それ以上時間を長くしても結晶は大きくならなかった。

図4-1に蒸発量の時間依存曲線を示す。1000°Cにおいては、0~24時間までの平均蒸発速度は0.73wt%/hであるのに対して、24~72時間までの平均蒸発速度は0.11wt%/hであった。すなわち、24時間を境にして蒸発速度は顕著に低下した。950°Cにおける蒸発は48時間まで1000°Cに比較して緩やかに進行し、48時間以降はほとんど蒸発しなくなった。蒸発速度が低下した原因は、KFの優先的蒸発により、粘度の大きいホウ酸分が残るためと考えられる。蒸発が抑止されればそれ以上の結晶成長は期待できない。950°Cでは48時間以上、1000°Cでは24時間以上で顕著な成長が観察できなかったのはこのためである。また、1000°Cで12時間まで結晶が析出しなかった理由は、7.6%の蒸発量ではまだ過飽和に達していなかったためと考えられる。図4-2は反応温度1000°Cと950°Cで成長した代表的なペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶を示す。

表 4-3 $3\text{KF} \cdot 5\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスからのペロブスカイト型
 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の結晶成長における保持時間の影響

F/R (wt)	温度 (°C)	時間 (h)	蒸発量 (wt%)	生成結晶 大きさ (mm)	色
1.9	950	24	5.5	~0.5	淡緑色
//	//	48	7.8	1.5	//
//	//	72	7.9	2	//
1.3	1000	6	4.1	—	結晶は生成せず
//	//	12	7.6	—	//
//	//	24	18.9	3	暗緑色
//	//	48	22.5	3	//
//	//	72	24.0	3	//

$\text{TiO}_2 / \text{La}_2\text{O}_3 = 6$

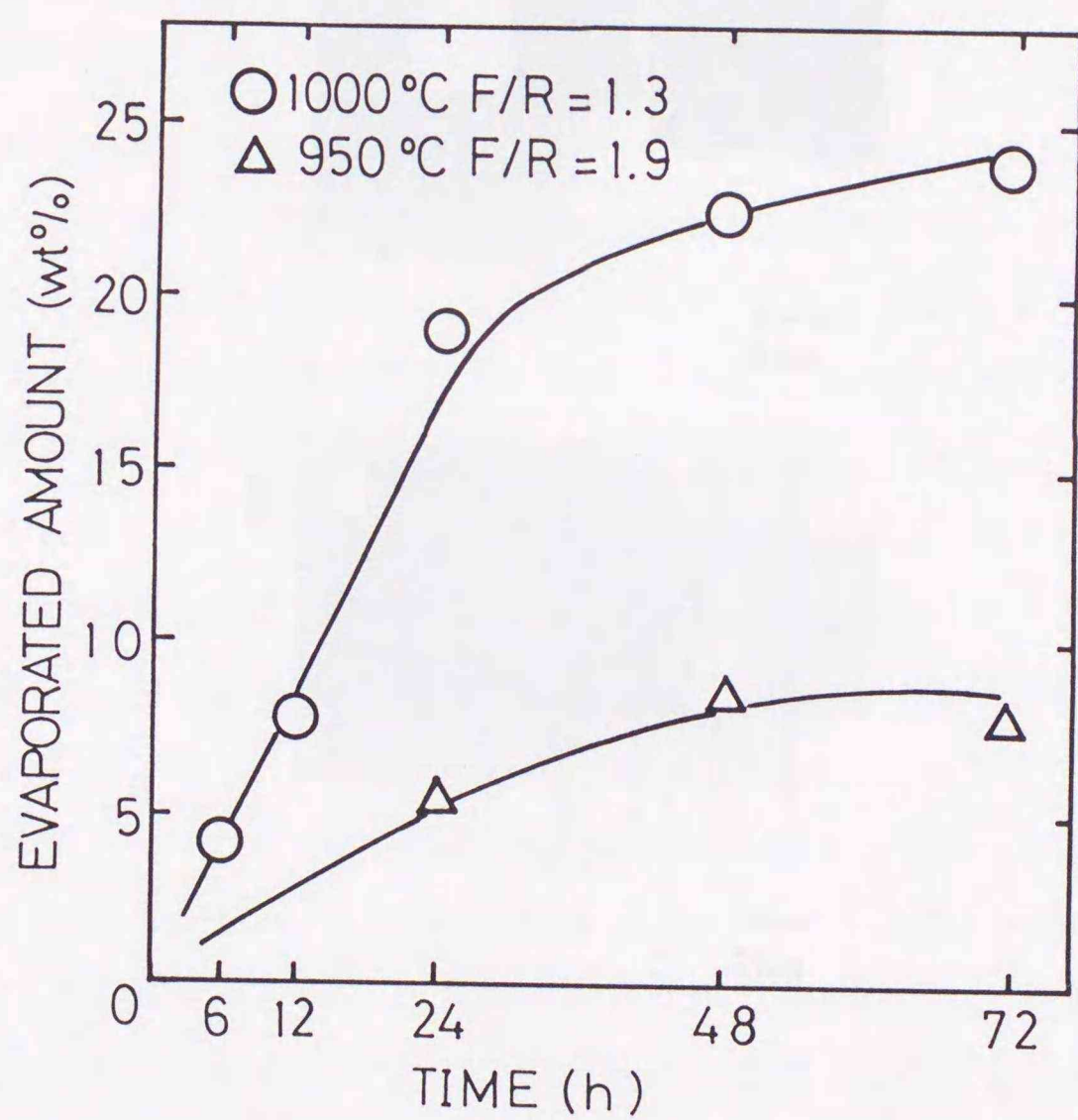


図4-1 KF-Na₂B₄O₇フラックスからのランタンチタネート結晶成長における蒸発量の時間依存性。

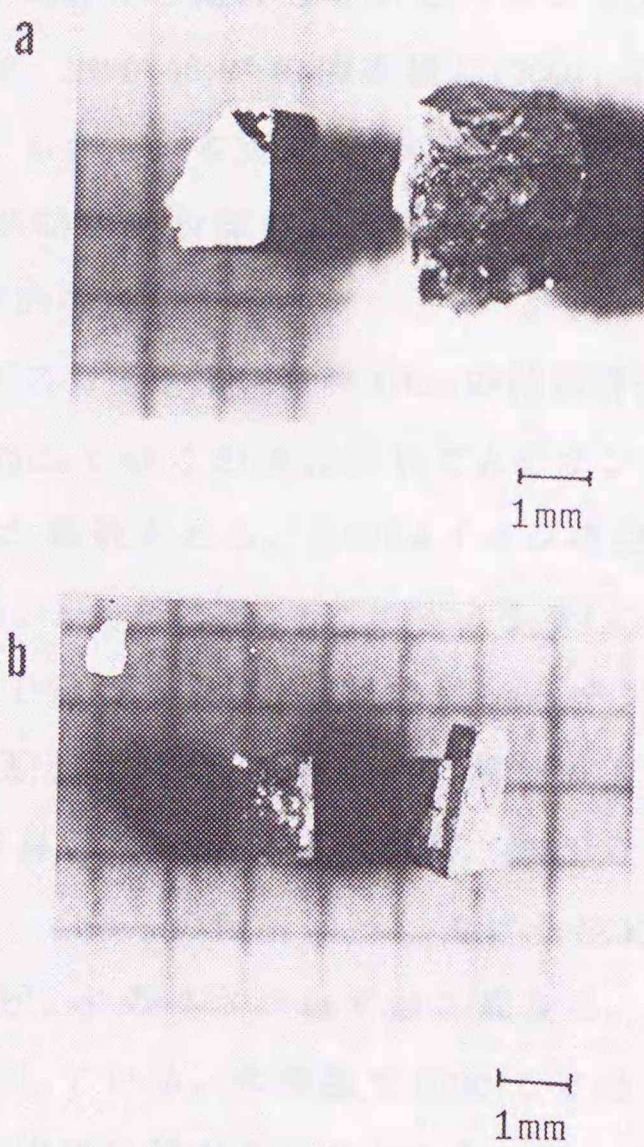


図4-2 フラックス成長した $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶。

(a) 1000°C , 24hの反応で生成した立方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶

(b) 950°C , 72hの反応で生成した正方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶

4. 3. 1. 2 ペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の立方晶と正方晶の関係

図4-3に、 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の粉末X線回折図形を示す。図4-3aは本実験において1000°Cで得られた結晶のX線回折図形であり、明らかに立方晶の基本構造の回折図形であった。これに対して、950°Cで成長した結晶のX線回折図形には(001), (101), (003)などの正方晶の回折線が見られた(図4-3b)。Abeらの報告しているペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ のX線回折図形には、 2θ が46.7°の回折線に(200), (020), (002)の分離が認められている。しかし、本実験で950°Cで得られた結晶については、図4-3bに示した(200)の回折線の詳細が示すように、 $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ による以外分離は認められなかった。

一般にペロブスカイト型化合物 ABO_3 の結晶構造は図4-4のように示される⁹⁾。 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ ではこの図においてAイオンに相当するLaイオンのうち1/3が抜けた構造をとる。このLaイオンの空格子点が無秩序であれば立方晶となる。Abeらは図4-5に示すような $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の単位胞を提案している。斜線で示した空格子点またはLaイオンが、例えば1つおきのc面に規則的に配列すれば、c軸方向に疑似立方晶サブセルの2倍の単位胞をもつ正方晶となり、(001), (101), (003)などの回折線が現れることになる。また、Abeらの回折図形における{200}回折線の分離はこのサブセルの a' , b' , c' の長さがわずかに異なる、すなわち、斜方に歪んでいることを示している。本実験で1000°Cで得られた結晶の回折図形には正方晶を示す回折線がないことから、図4-5においてLaイオンの空格子点の配列が無秩序な立方晶と考えられる。これに対して、950°Cで得られた結晶は、(001), (101), (003)などの回折線の存在により、Laイオンと空格子点が規則的に配列した正方晶と考えられる。また、(200)の分離がないことからサブセルの a' , b' , c' 軸にはほとんど歪がないとみられる。

表4-4に本実験で得られた $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 立方晶及び正方晶の粉末X線回折データを示す。高角側の主要な回折線を用いて最小自乗方により求めた格子定数は、立方晶では $a=0.3880(1)\text{nm}$ 、正方晶では $a=0.3882(1)\text{nm}$ お

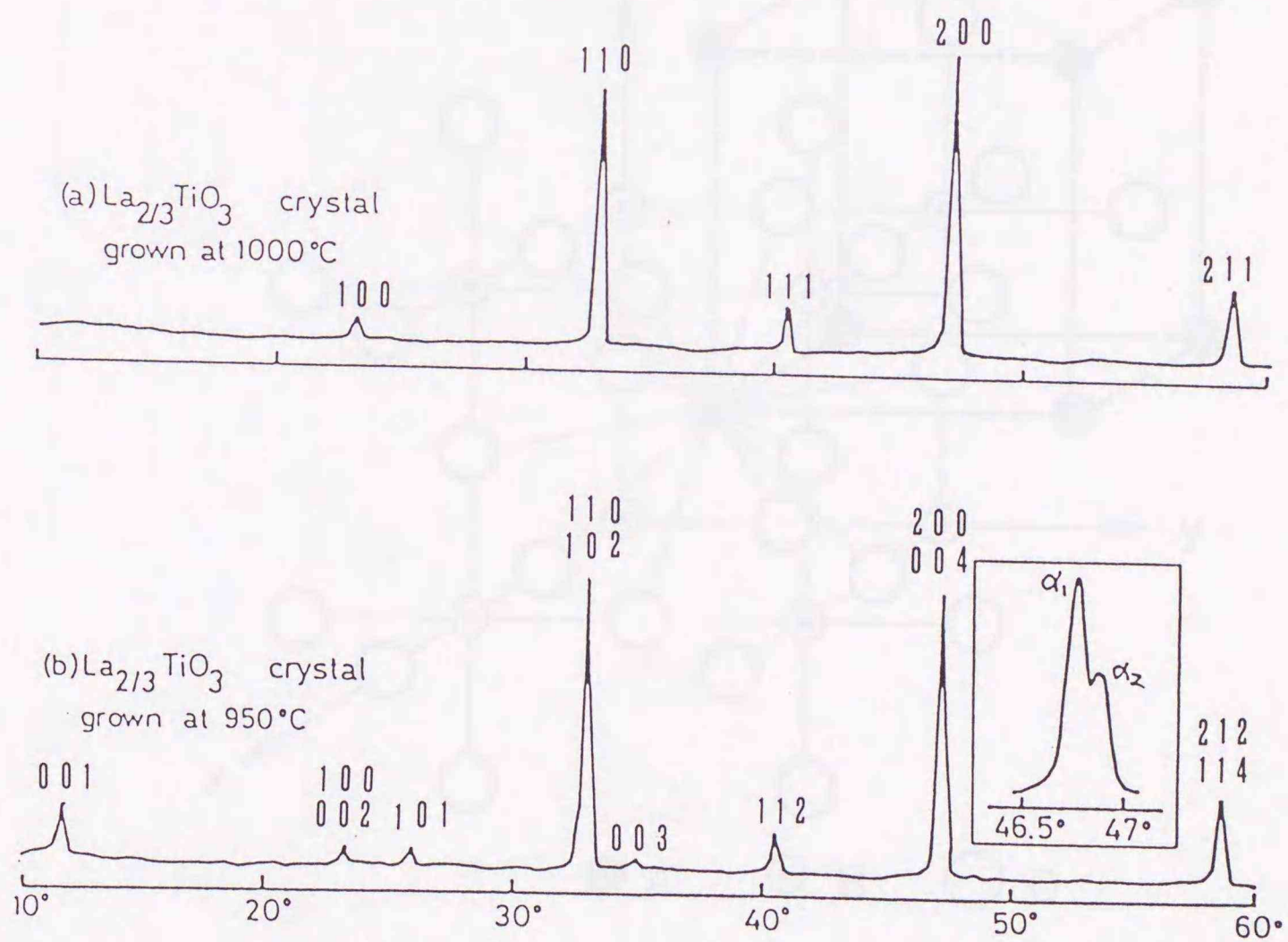


図4-3 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶のX線回折図。

(a) 1000°C において成長した結晶。

(b) 950°C において成長した結晶。

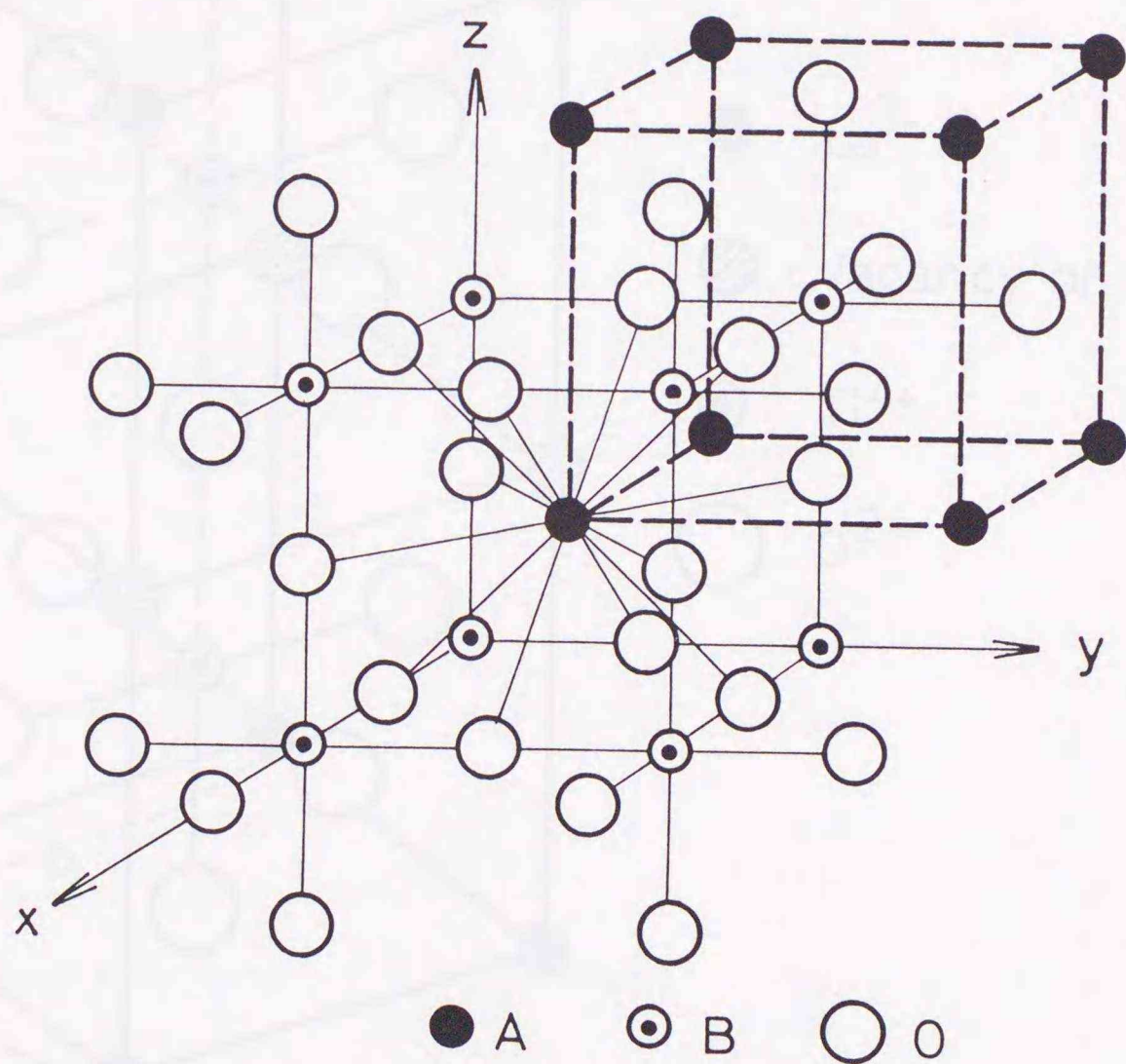


図4-4 ペロブスカイト型の結晶構造^①。

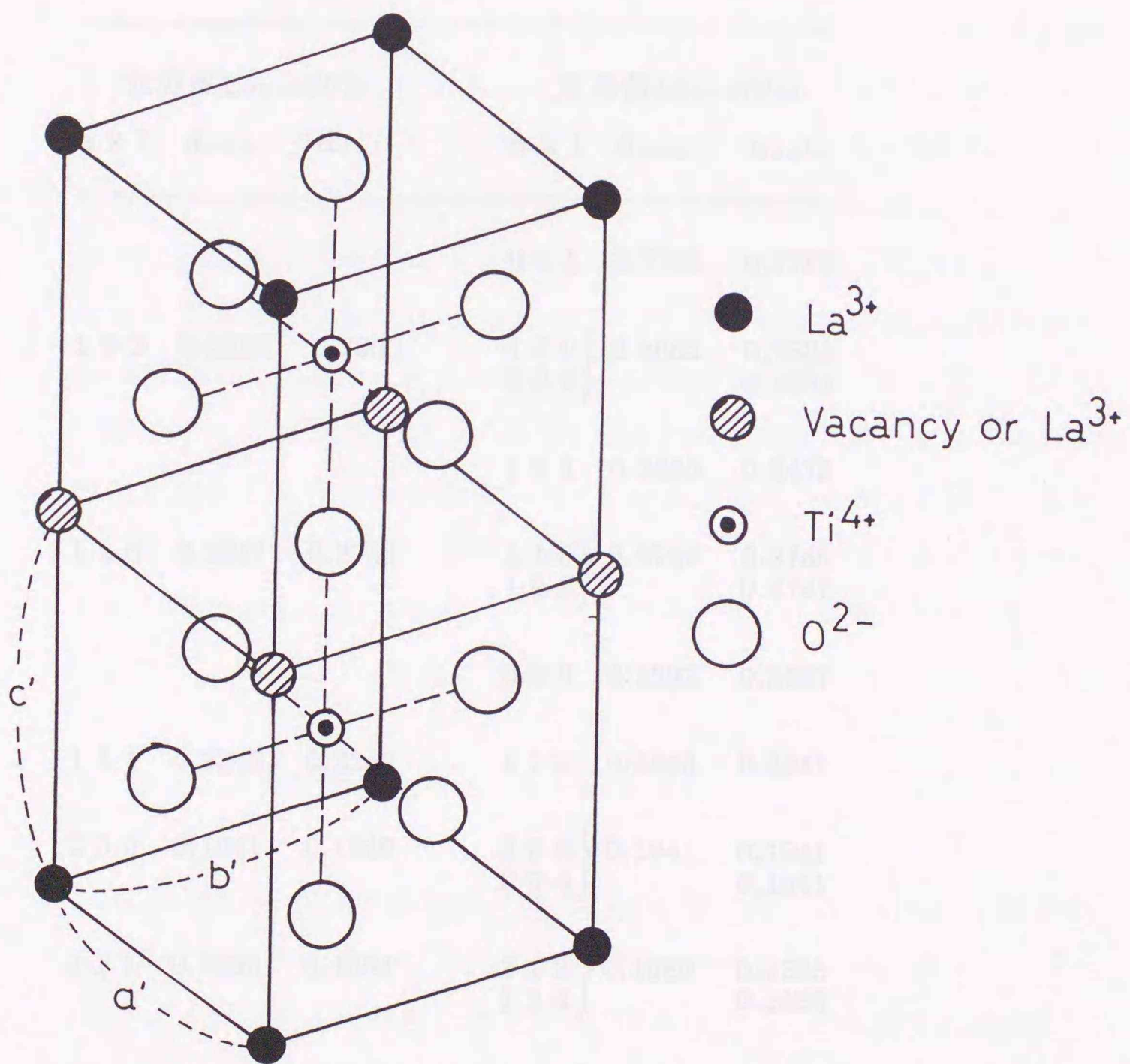


図4-5 Abeらにより提案された $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の単位胞⁵⁾

表4-4 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の粉末 X線回折データ

立方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$			正方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$		
h k l	d_{obs}	d_{calc}	h k l	d_{obs}	d_{calc}
			0 0 1	0.7762	0.7762
1 0 0	0.3883	0.3880	1 0 0 } 0 0 2 }	0.3883	0.3882 0.3881
			1 0 1	0.3480	0.3472
1 1 0	0.2747	0.2744	1 1 0 } 1 0 2 }	0.2747	0.2745 0.2747
			0 0 3	0.2592	0.2587
1 1 1	0.2243	0.2240	1 1 2	0.2243	0.2241
2 0 0	0.1941	0.1940	2 0 0 } 0 0 4 }	0.1941	0.1941 0.1941
2 1 1	0.1585	0.1584	2 1 2 } 1 1 4 }	0.1586	0.1585 0.1585
2 2 0	0.1374	0.1372	2 2 0 } 2 0 4 }	0.1373	0.1372 0.1372
3 0 0	0.1294	0.1293	3 0 0 } 0 0 6 }	0.1295	0.1294 0.1294
$a=0.3880(1)\text{nm}$			$a=0.3882(1)\text{nm}$		
			$c=0.7762(1)\text{nm}$		

よび $c=0.7762(1)\text{nm}$ ($c/2=0.3881(1)\text{nm}$) であった。これらの値は測定誤差範囲内で一致している。すなわち、本実験で育成されたペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶の単位胞の大きさは、空格子点の秩序化によりほとんど変化しないといえる。また、正方晶の単位胞は立方晶のちょうど2倍の大きさである。

Abeらは酸素欠陥量により空格子点の秩序化を説明している。本実験で得られた $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶も、その色が正方晶より立方晶の方が濃いことから、多少の酸素欠陥を含むものと思われる。しかし、TGにより分析した結果、両者とも酸素欠陥量は検出限界 (0.001mg) 以下であった。また、本実験で得られた正方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶を粉砕して粉末状にしたものを空气中で加熱したところ、 950°C 以下の温度で処理した試料のX線回折図には(001), (101), (003)などの回折線が認められ、正方晶のままであることが示された。一方 950°C 以上の温度の処理ではこれらの回折線は消失し、立方晶に転移したことが示された。この立方晶は、正方晶とほとんど変わらない淡い色をしていた。したがって、酸素欠陥をほとんど持たない $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ においては、Laイオンの空格子点の秩序化が 950°C 以下で起こると考えられる。

4. 3. 2 希土類チタネート結晶の育成

$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶の実験結果に基づいて、他の希土類チタネート結晶の育成を行なった。実験条件は、 $F/R = 1.5\text{--}1.9$ 、結晶原料組成 $\text{TiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3 = 4\sim 6$ (モル比) の範囲で行なった。反応温度は、各々の希土類において正方晶、立方晶の両者を得るために $850\sim 1050^\circ\text{C}$ の範囲で行なった。代表的な結果を表4-5に示す。

希土類酸化物として Nd_2O_3 , Sm_2O_3 あるいは Gd_2O_3 を用いた場合には、 La_2O_3 の場合と同様にペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶が成長した。希土類元素の種類により若干の違いはあるが、約 920°C 以上で得られた結晶は立方晶であり、それより低い温度では正方晶が得られた。希土類酸化物として Dy_2O_3 , Er_2O_3 または Yb_2O_3 を用いた場合には、パイロク

表4-5 5KF·3Na₂B₄O₇系フラックスからの希土類チタネートの結晶成長

希土類 酸化物	温度 (°C)	生成結晶 の化学式	結晶構造	生成結晶の観察	
				大きさ	色
Nd ₂ O ₃	940	Nd _{2/3} TiO ₃	ハ°ロブ スカイト 立方晶	1 mm	紫色
	920	//	// 正方晶	2 mm	//
Sm ₂ O ₃	920	Sm _{2/3} TiO ₃	ハ°ロブ スカイト 立方晶	1 mm	黄色
	900	//	// 正方晶	1 mm	//
Gd ₂ O ₃	940	Gd _{2/3} TiO ₃	ハ°ロブ スカイト 立方晶	1.2 mm	無色
	900	//	// 正方晶	1 mm	//
Dy ₂ O ₃	1010	Dy ₂ Ti ₂ O ₇	ハ°イロクロア	1.5 mm	無色
Er ₂ O ₃	1000	Er ₂ Ti ₂ O ₇	//	3 mm	ピンク色
Yb ₂ O ₃	1000	Yb ₂ Ti ₂ O ₇	//	2 mm	無色

TiO₂/R₂O₃ = 4~6 (モル比), F/R = 1.5~1.9, 保持時間: 48 h

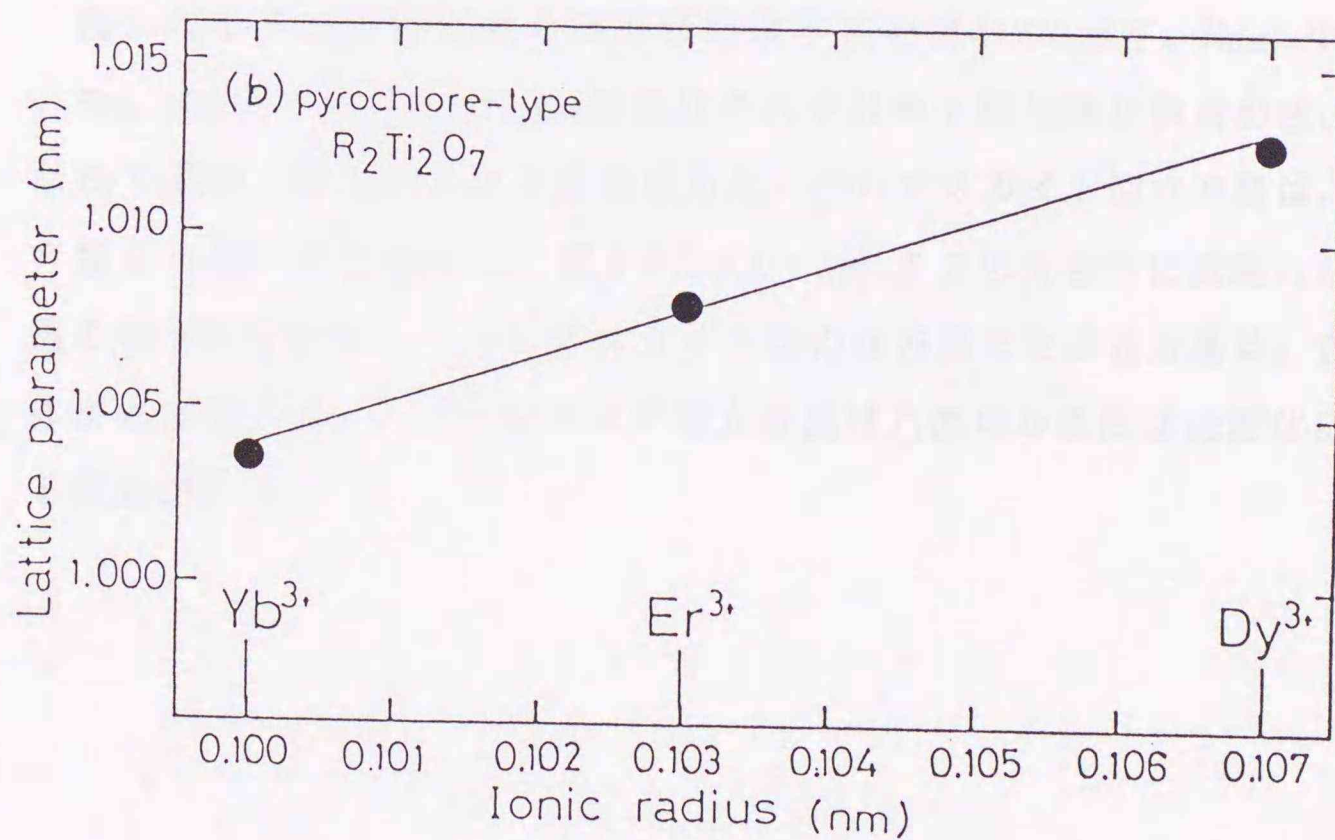
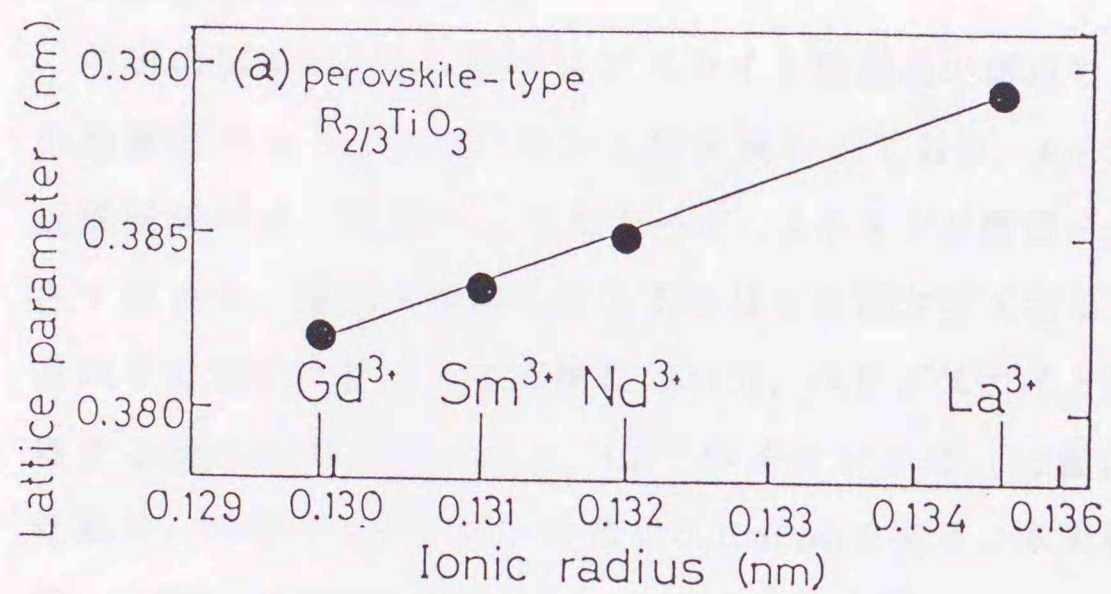


図4-6 希土類のイオン半径と希土類チタネート結晶の格子定数の関係
 (a)ペロブスカイト型 $R_{2/3}\text{TiO}_3$, (b)パイロクロア型 $R_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

ロア型立方晶 $R_2Ti_2O_7$ が成長した。

希土類のイオン半径と、X線回折により決定した $R_{2/3}TiO_3$ 立方晶と $R_2Ti_2O_7$ 立方晶の格子定数との関係を図4-6に示す。本実験の成長条件では、 $R_{2/3}TiO_3$ 、 $R_2Ti_2O_7$ とも、イオン半径の増加にともない格子定数はほぼ直線的に増加した。

前出の図4-4に示したペロブスカイト型結晶の構造では立方細密充填の酸素のうち1つがAイオンと置き換わっており、Aイオンは12個の最近接酸素イオンを持つ。したがって、Aイオンが酸素イオンに比べて小さすぎると、酸素と置換して入るにはすき間が多くなることになり、構造の不安定化を招く。本実験において、ペロブスカイト型結晶として成長する最小の希土類イオン、 Gd^{3+} のイオン半径（12配位）は0.1299nmであり、一方 O^{2-} のイオン半径は0.1346nmである。本実験の成長条件では、イオン半径が0.107nmの Dy^{3+} 以下の希土類では12配位のペロブスカイト構造は不安定で、8配位のパイロクロア型 $R_2Ti_2O_7$ 結晶が成長したものと考えられる。

得られた代表的な結晶の実態顕微鏡写真を図4-7に示す。 $Nd_{2/3}TiO_3$ 、 $Sm_{2/3}TiO_3$ および $Er_2Ti_2O_7$ 結晶はそれぞれ希土類元素に特有の色、すなわち紫色、黄色、ピンク色を呈した。ペロブスカイト型立方晶は、正方晶より暗い色を呈した。図4-8に0.1~1mmまでの大きさに成長した結晶のSEM写真を示す。ペロブスカイト型の正方晶または立方晶は、立方体または直方体に、パイロクロア型立方晶は八面体かまたは12面体になる傾向があった。

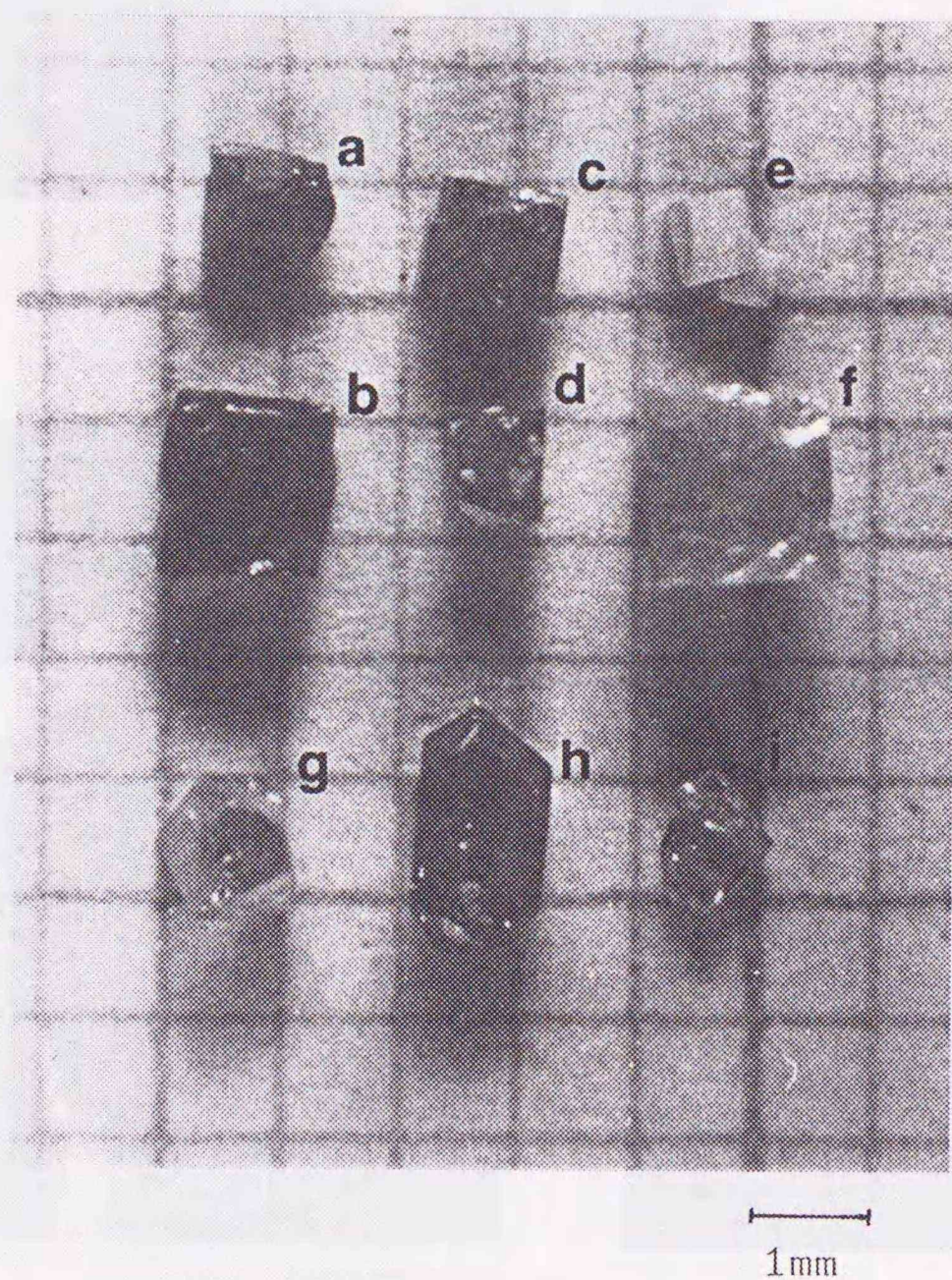


図4-7 KF- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスから成長した希土類チタネート結晶。

ペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$:

(a) 立方晶 $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$, (b) 正方晶 $\text{Nd}_{2/3}\text{TiO}_3$

(c) 立方晶 $\text{Sm}_{2/3}\text{TiO}_3$, (d) 正方晶 $\text{Sm}_{2/3}\text{TiO}_3$

(e) 立方晶 $\text{Gd}_{2/3}\text{TiO}_3$, (f) 正方晶 $\text{Gd}_{2/3}\text{TiO}_3$

パイクロア型 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$:

(g) $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (h) $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (i) $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

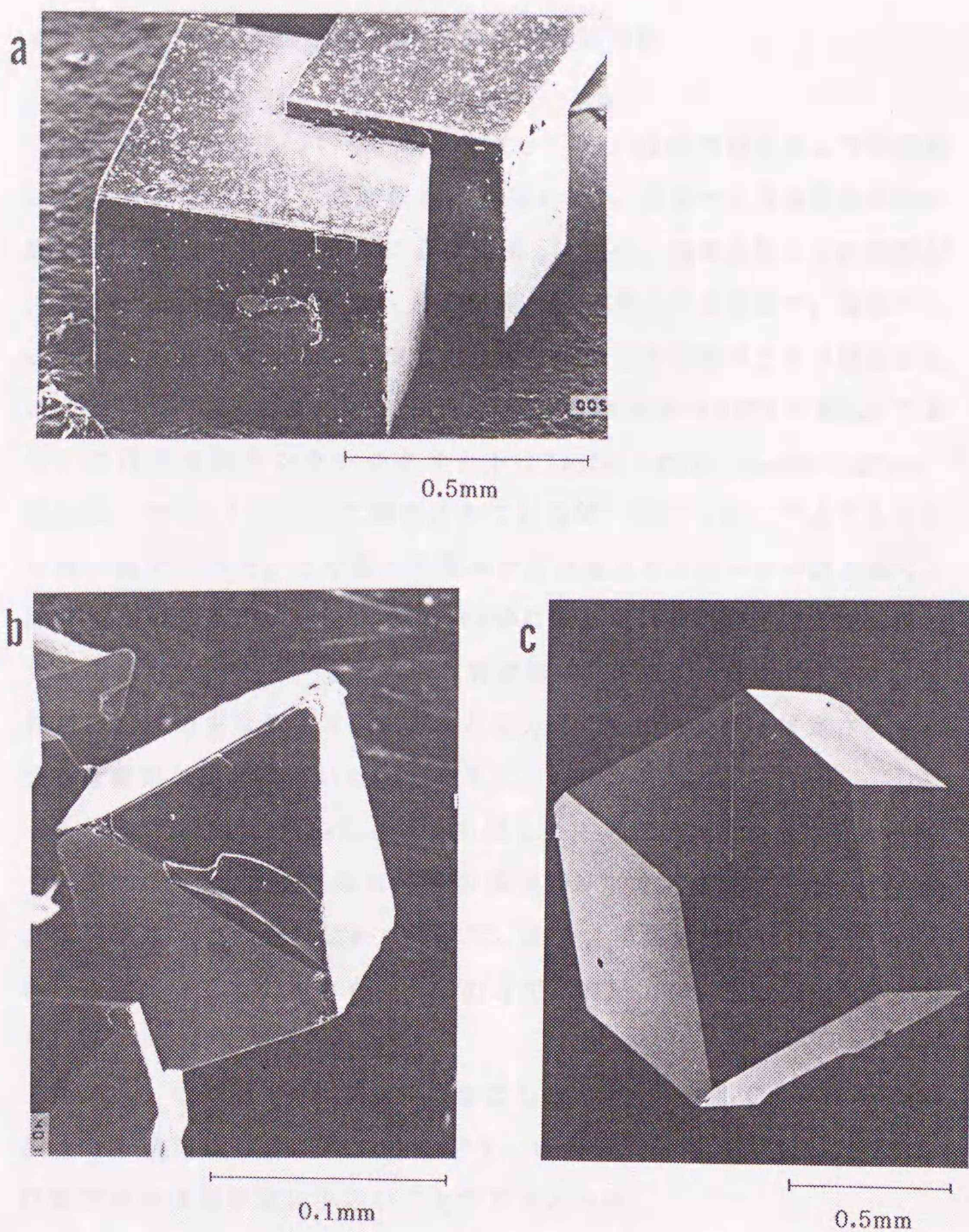


図4-8 フラックス成長した希土類チタネート結晶の形態。

(a) ペロブスカイト型 $R_{2/3}TiO_3$ 結晶,

(b),(c) パイロクロア型 $R_2Ti_2O_7$ 。

4. 3. 3 希土類チタネート結晶の誘電的性質

$\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶について、誘電率 (ϵ') と $\tan\delta$ の温度および周波数依存性を測定した。温度依存性を図4-9に、室温での周波数依存性を図4-10に示す。 ϵ' は温度により増加し、かつ、低周波側でその効果が大きかった。これは、イオン性の結晶に通常見られる現象で、高温になるほどイオンジャンプによる方位分極と空間電荷分極がともに増加することによる¹¹⁾、と説明される。正方晶の誘電率は1MHzで約130であり、これは他のランタンチタネート ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$, $2\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{TiO}_2$) について報告されている値 (約40~60)²⁾ よりもかなり高い値であった。立方晶の誘電率は正方晶より1オーダー以上高く、温度依存性も大きかった。また、 $\tan\delta$ に関しては、正方晶は温度に対して正の依存性があり、立方晶は高周波側で高くなる傾向が見られた。これらの相違の主な原因は、正方晶と立方晶の色の違いから推定されるわずかな酸素欠陥量の違いに起因することが考えられる。

$R = \text{Sm}, \text{Nd}$ および Gd のときに生成した $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 立方晶及び正方晶についても、 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ とほぼ同様の傾向を示した。誘電率 (ϵ') の温度および周波数依存性を図4-11に示す。1MHz, 室温外挿の ϵ' は60~180であったが、いずれの場合も立方晶の方が正方晶よりも強い依存性を示した。

$R = \text{Dy}, \text{Er}$ および Yb のときに生成した $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶における ϵ' の温度及び周波数依存性を図4-12に示す。1KHz以上での周波数依存性および温度依存性が非常に小さいことが見出された。

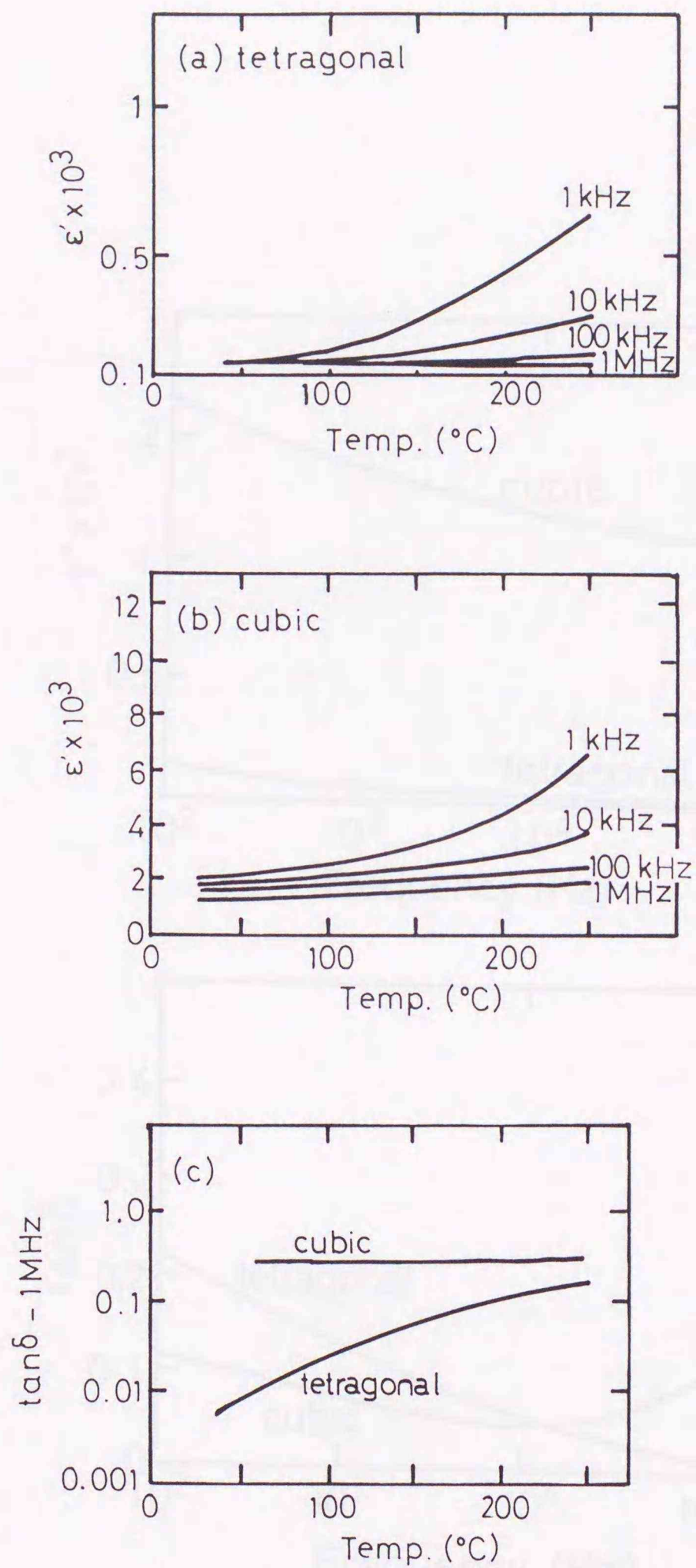


図4-9 ペロブスカイト型 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶の誘電率の温度依存性。

(a) 立方晶の誘電率の温度依存性

(b) 正方晶の誘電率の温度依存性

(c) $\tan \delta$ の温度依存性 (1MHz)

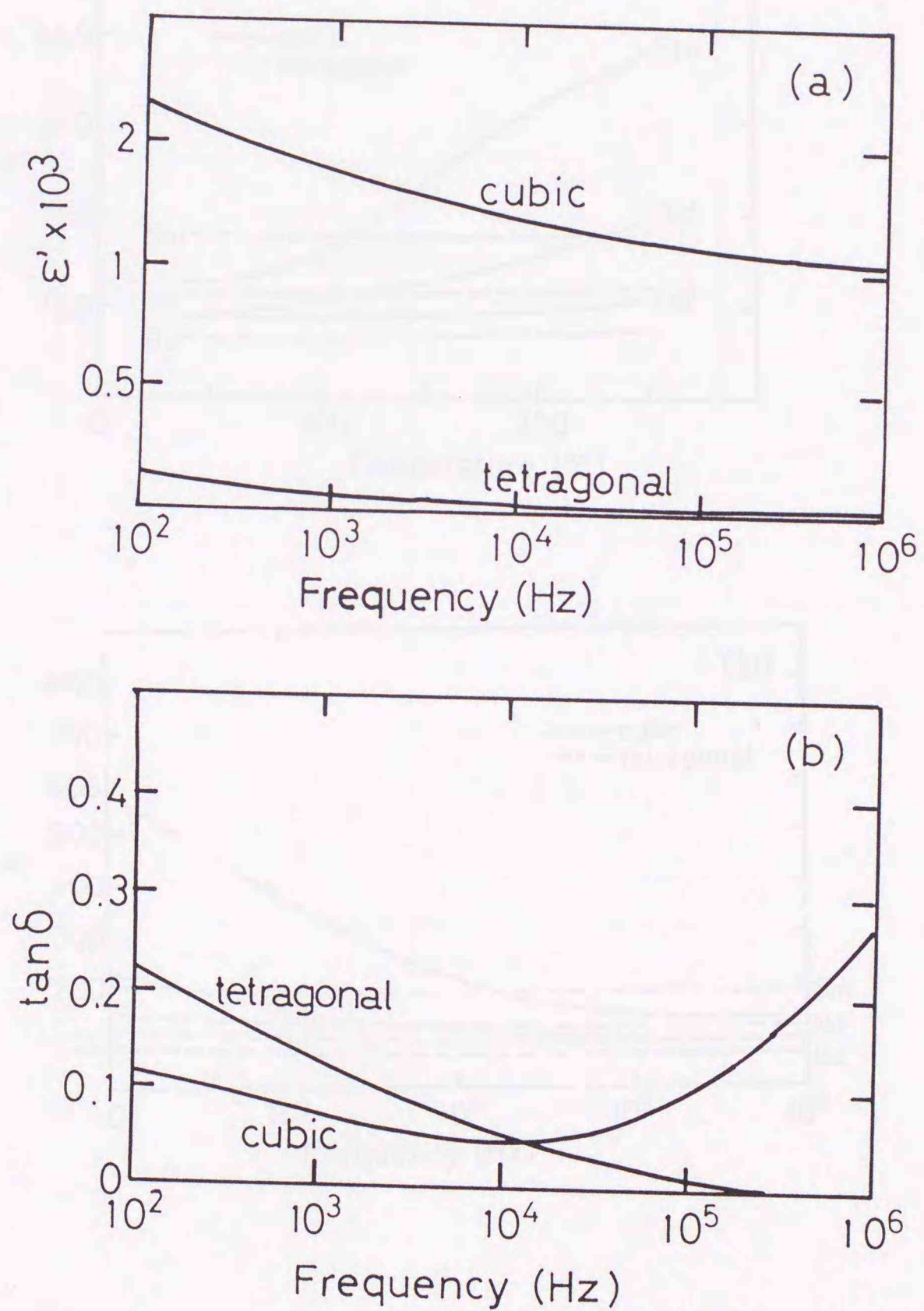


図4-10 立方晶および正方晶 $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ の(a)誘電率と(b) $\tan \delta$ の周波数依存性

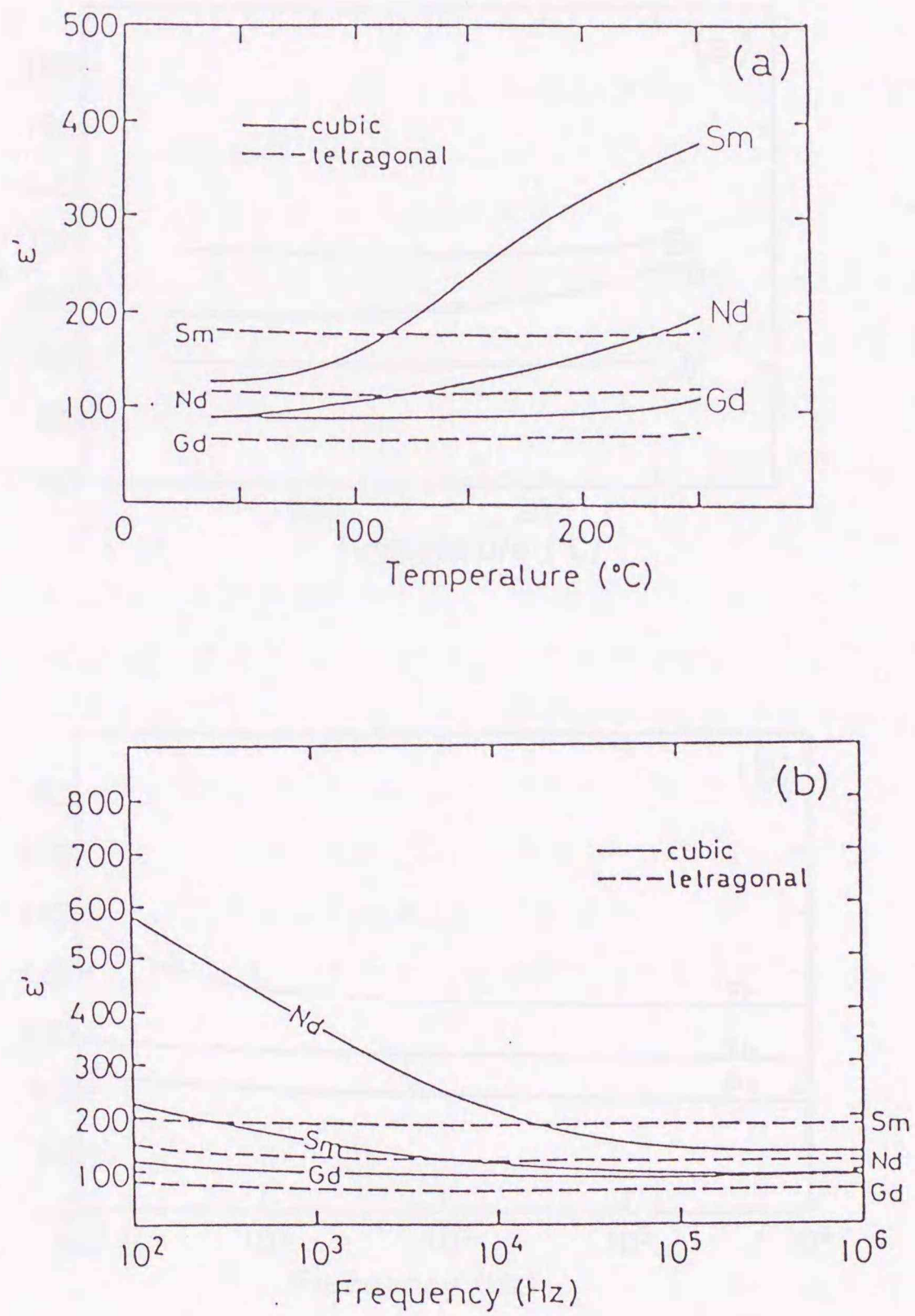


図4-11 ペロブスカイト型 $R_{2/3}TiO_3$ 結晶における誘電率の(a)温度依存性(1 MHz)と(b)周波数依存性(室温)。

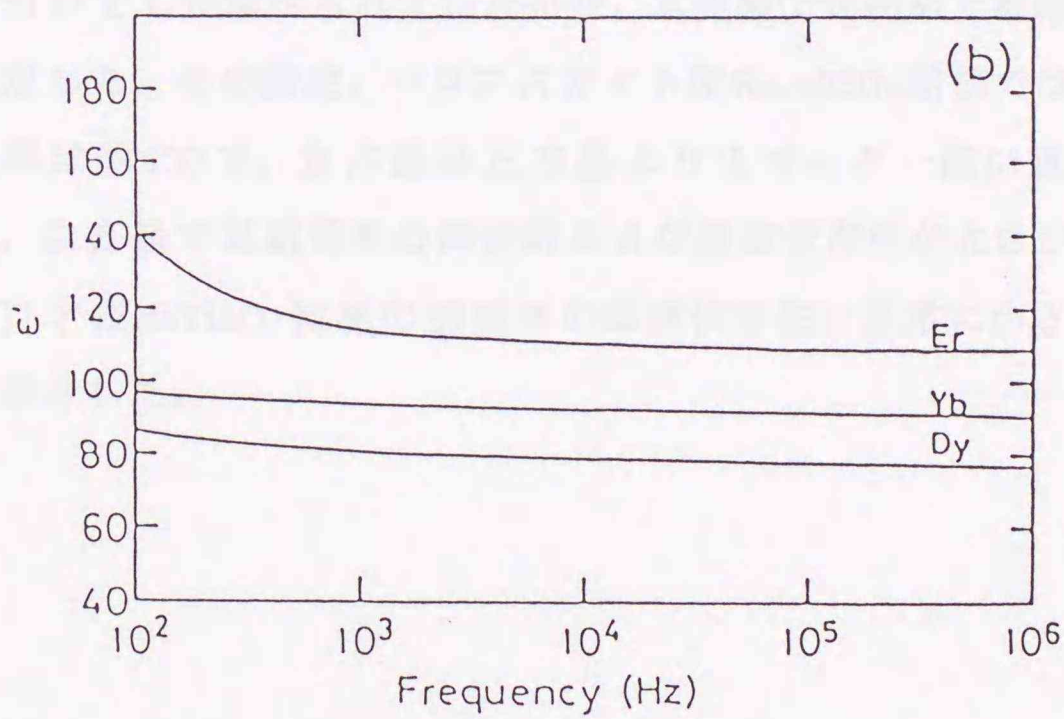
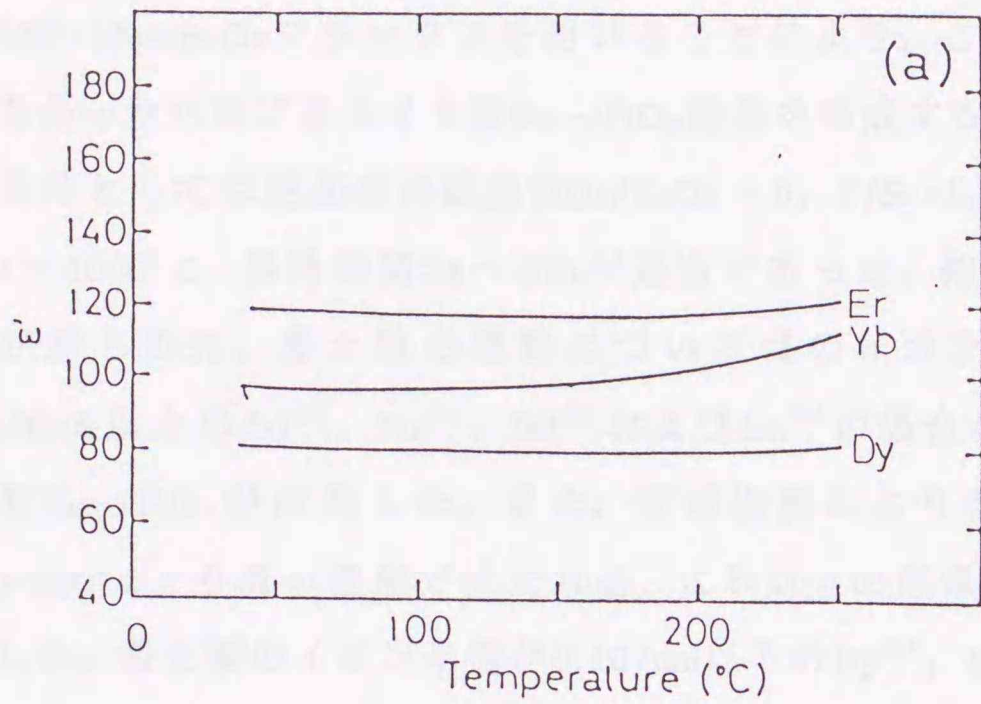


図4-12 パイロクロア型 $R_2Ti_2O_7$ 結晶における誘電率の(a)温度依存性 (1 MHz)と(b)周波数依存性 (室温)。

4. 4 まとめ

5KF・3Na₂B₄O₇フラックスを用いることにより、これまでに得られていなかったペロブスカイト型R_{2/3}TiO₃結晶を育成することができた。育成条件としては結晶原料組成TiO₂/R₂O₃ = 6, F/R = 1.3~1.9, 反応温度920~1000°C, 保持時間24~48hが適当であった。結晶は最大3mmのものが得られた。希土類の種類についてはのイオン半径の大きさが0.130nm以上のGd³⁺, Sm³⁺, Nd²⁺およびLa³⁺の場合に、ペロブスカイト型R_{2/3}TiO₃が成長した。また、育成温度により結晶相は異なり、920-950°Cより高い温度では立方晶、これ以下の低温側では正方晶が成長した。希土類のイオン半径が0.107nm以下のDy³⁺, Er³⁺およびYb³⁺の場合はパイロクロア型立方晶R₂Ti₂O₇が成長した。

これらの希土類チタネート化合物の電気的特性は、これまでに焼結体についてしか調べられていないが、本実験では初めて単結晶の誘電率を測定した。その結果、ペロブスカイト型R_{2/3}TiO₃結晶では、正方晶の誘電率は約130で、立方晶は正方晶より1オーダー高い値を示した。また、立方晶では誘電率の周波数および温度依存性が大きかった。パイロクロア型R₂Ti₂O₇結晶の誘電率の温度依存性は非常に小さいという特徴が示された。

文献

- 1) Am. Ceram. Soc. Inc., Phase Diagrams for Ceramists, (1964-1968) Fig. 2373, 2368
- 2) J. B. MacChesney and H. A. Sauer, J. Am. Ceram. Soc., 45 (1962) 416
- 3) G. Garton and B. M. Wanklyn, J. Mater. Sci. 3(1968)395
- 4) H. Sasaki and Y. Matsuno, Ceram. Bull. 51(1972)164
- 5) H. Sasaki and Y. Matsuno, J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)434
- 6) T. Y. Tien and F. A. Hummel, Trans. Brit. Ceram. Soc., 66(1967)233
- 7) A. I. Leonov, M. M. Piriyutko and E. K. Keler, Bull. Acad. Sci. USSR 5(1966)756
- 8) M. Abe and K. Uchino, Mater. Res. Bull. 9(1974)147
- 9) 中平光興, 結晶化学, 講談社, (1973)194
- 10) G. Campet, M. Jakani, J. P. Doumerc, J. Claverie and P. Hagenmuller, Solid State Commun., 42(1982)93
- 11) J. Wulff編, 永宮健夫監訳, 材料科学入門, (1968)250

第5章 六チタン酸カリウム 長繊維状晶の フラックス成長

5.1 はじめに

人工鉱物繊維として知られている六チタン酸カリウム繊維状晶 ($K_2Ti_6O_{13}$) は、チタニア系複酸化物結晶の中で応用面で重要なものの一つである。この $K_2Ti_6O_{13}$ 結晶は、熔融法¹⁻³⁾、水熱法⁴⁻⁸⁾ およびフラックス法⁹⁻¹⁴⁾ による合成の研究が行なわれてきた。これらのうち工業的製法として、 K_2MoO_4 フラックスを用いたフラックス徐冷法が確立されており、1~5mm以下の短繊維状晶が製造されている。しかし、繊維強化の複合材料においては、強度および靱性の向上につながる繊維径、繊維長の増大が望まれており、チタン酸カリウムについても大型繊維化が課題となっている。

ホウ酸塩系フラックスが R_2O_3 - TiO_2 系複酸化物結晶の育成に対して有効であることは第4章で示した。本研究では、このホウ酸塩系フラックスを $K_2Ti_6O_{13}$ 結晶の育成に適用し、蒸発法により長繊維状晶を合成することを検討した。ホウ酸塩系フラックスを用いた蒸発法による研究例としては、斎藤らによる $3K_2O \cdot 5B_2O_3$ フラックスからの育成があり、 $1050^\circ C$ 、2時間の反応で1mmの長さの $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶が得られている¹¹⁾。しかし、この $3K_2O \cdot 5B_2O_3$ フラックスは、 B_2O_3 に比較して K_2O がより蒸発しやすいため、蒸発とともに B_2O_3 に富んだ組成に変化し、蒸発速度の低下、粘度の増大などの問題が生じる。結晶成長の促進すなわち長繊維化には、より安定な蒸発、蒸発量の増加、粘度の低下などのフラックスの改善が要求される。 K_2O - B_2O_3 系融液の粘度は、アルカリ成分を増加すれば低下する。しかし、 K_2O 量をあまり多くすると、ここでの目的である $K_2Ti_6O_{13}$ 以外のチタン酸カリウム相、たとえば、アルカリ分の

多い四チタン酸カリウム ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) などが生成する可能性を生じる。そこで本研究では、 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系に Na_2O を添加した系のフラックスの使用を検討して $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶を長繊維化した。

つぎに、すでに工業的に使用されている K_2MoO_4 フラックスを用いた長繊維状晶の育成について検討した。 K_2MoO_4 は酸化物に対する溶解度が低く、収率良く長繊維状晶を成長させることは難しいように思われる。また、蒸気圧が非常に低いので一定温度下での蒸発法はそのままでは適用しにくい。Ballmanらは複酸化物のモリブデン酸アルカリ融液への溶解度について研究し¹⁵⁾、アルカリ金属の種類により、溶解度は $\text{K}_2\text{O} < \text{Na}_2\text{O} < \text{Li}_2\text{O}$ の順で Li_2O が最も高いことを示している。このことから、 K_2MoO_4 にアルカリ金属酸化物として Li_2O を加えることにより、溶解度は高められると思われる。本研究では、この効果を期待して、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{MoO}_4$ 系フラックスからの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 長繊維状晶の育成を検討した。

5. 2 実験方法

結晶原料に用いたチタン酸カリウム粉末は、試薬の無水炭酸カリウム (K_2CO_3) と二酸化チタン (TiO_2 , アナターゼ型) の混合物を、白金ルツボ中で 1450°C , 5時間反応させて合成した。混合比は反応中のカリウム分の蒸発を考慮し、また生成結晶の分離を容易にするために、六チタン酸カリウムの化学量論比 (1:6) よりも K_2CO_3 が過剰となる $\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{TiO}_2 = 1.5 : 6$ とした。反応生成物は、未反応カリウム分を水で煮沸除去し、乾燥後乳鉢中で十分に粉碎混合してフラックス成長の結晶原料とした。粉末X線回折図により、この原料は六チタン酸カリウムが主体であり、少量の四チタン酸カリウムが混在することが認められた。未反応の TiO_2 は検出されなかった。

ホウ酸塩系フラックスは、市販特級の無水酸化ホウ素 (B_2O_3)、無水炭酸カリウム (K_2CO_3) および無水炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) を混合して用いた。モリブデン酸塩系フラックスには、市販特級の無水モリブ

デン酸カリウム (K_2MoO_4) および無水炭酸リチウム (Li_2CO_3) を用いた。フラックス組成は、ホウ酸塩系の場合は、斎藤らの用いた $3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ を基本とし、 K_2O が 3mol に対して Na_2O を $0 \sim 1\text{mol}$ 加えた組成を用いた。モリブデン酸塩系の場合は、 K_2MoO_4 に対して Li_2O を $0 \sim 14\text{mol}\%$ の範囲で加えた組成を用いた。

繊維状晶の育成には、蒸発面積約 10cm^2 、内容量約 50ml の白金ルツボを反応容器として用い、上記のフラックスと原料をよく混合した試料を充填した。フラックスと原料の混合比 (F/R) は、ホウ酸塩系の場合は重量比で $0.5 \sim 1.3$ 、モリブデン酸塩系の場合は $2.0 \sim 11.0$ の範囲で行った。充填量は通常約 7g とした。これは熔融状態でルツボの底から約 $1/3$ の高さになる。試料の入ったルツボをあらかじめ所定の温度に昇温した電気炉に入れ、一定時間 ($0.5 \sim 6\text{h}$) 反応後空気中に取り出して放冷した。反応温度は、ホウ酸塩系では 1050°C 、モリブデン酸塩系では $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ とした。

反応条件は、フラックス組成、反応温度、保持時間、フラックス／原料比 (F/R)、蒸発面積について調べた。蒸発量は、反応前後の試料の重量を秤量し、水分及び二酸化炭素の補正をして、仕込んだフラックスに対する重量百分率として算出した。また、蒸発によるフラックスの組成変化を調べるために、フラックス中の Na_2O 、 K_2O および Li_2O を炎光光度法により定量した。

生成結晶は、ホウ酸塩系の場合は 30% 熱硝酸で、モリブデン酸塩系の場合は水で煮沸して、フラックスから分離した。結晶を水洗、乾燥後、X線回折図により生成相を同定し、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡により生成形態を観察した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックスを用いた六チタン酸カリウム 長繊維状晶の育成

5. 3. 1. 1 Na_2O の添加による

六チタン酸カリウム結晶の長繊維化

Na_2O を K_2O が3molに対して0から1molまで加えて、 1050°C で2時間反応させた場合のフラックス蒸発量と析出結晶の大きさを表5-1に示す。蒸発量は Na_2O の添加とともに増加し、これに伴い六チタン酸カリウム繊維状晶の長さも増加した。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{K}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスでは、最大8mmの結晶が成長した。粉末X線回折により、生成相はいずれも六チタン酸カリウムであり、チタン酸ナトリウムは生成していなかった。図5-1に結晶生成状態を示す。六チタン酸カリウム繊維状晶はフラックス表面に生成し、一点から放射状に周辺に向かうように成長した。 Na_2O がより多い組成では六チタン酸カリウム結晶は生成しなくなった。

ホウ酸塩系の融液では、組成による粘度の変化が不連続であることが知られている。例えば $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系の粘度曲線は図5-2のようになる¹¹⁾。図において丸印、三角印および四角印はそれぞれ 700°C 、 800°C および 900°C の粘度曲線を示す。 B_2O_3 へ少量の K_2O を導入していくと、一旦粘度は下がるが、ある程度以上で急激に上昇する。これは B^{3+} イオンの配位数の変化により BO_3 三角形から BO_4 四面体への変化が生じ、この BO_4 の網目構造中に K^+ イオンが蓄積されていくためと説明される¹⁶⁾。この領域を蓄積域という。さらに K_2O が増加すると、酸素架橋が切断され、網目構造の開放化が始まり、粘度は下降する。この領域を切断域という¹⁶⁾。切断域を越えて K_2O が増加すると粘度は次第に低下していく。 $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系における、この蓄積域と切断域の境界は K_2O が約13mol%の位置にある。 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系では、少しアルカリが高濃度側の Na_2O が約17mol%にある。

表5-1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系フラックスからの六チタン
酸カリウム繊維状晶の結晶成長

フラックス組成(mol)				最大結晶サイズ	
Na_2O	K_2O	B_2O_3	蒸発量 (wt%)	長さ	径
0	3	5	18.2	1mm	10 μm
0.1	3	5	20.3	4	100
0.2	3	5	21.1	4	//
0.5	3	5	21.0	5	//
1	3	5	23.4	8	//

F/R=1, 1050° C, 2h

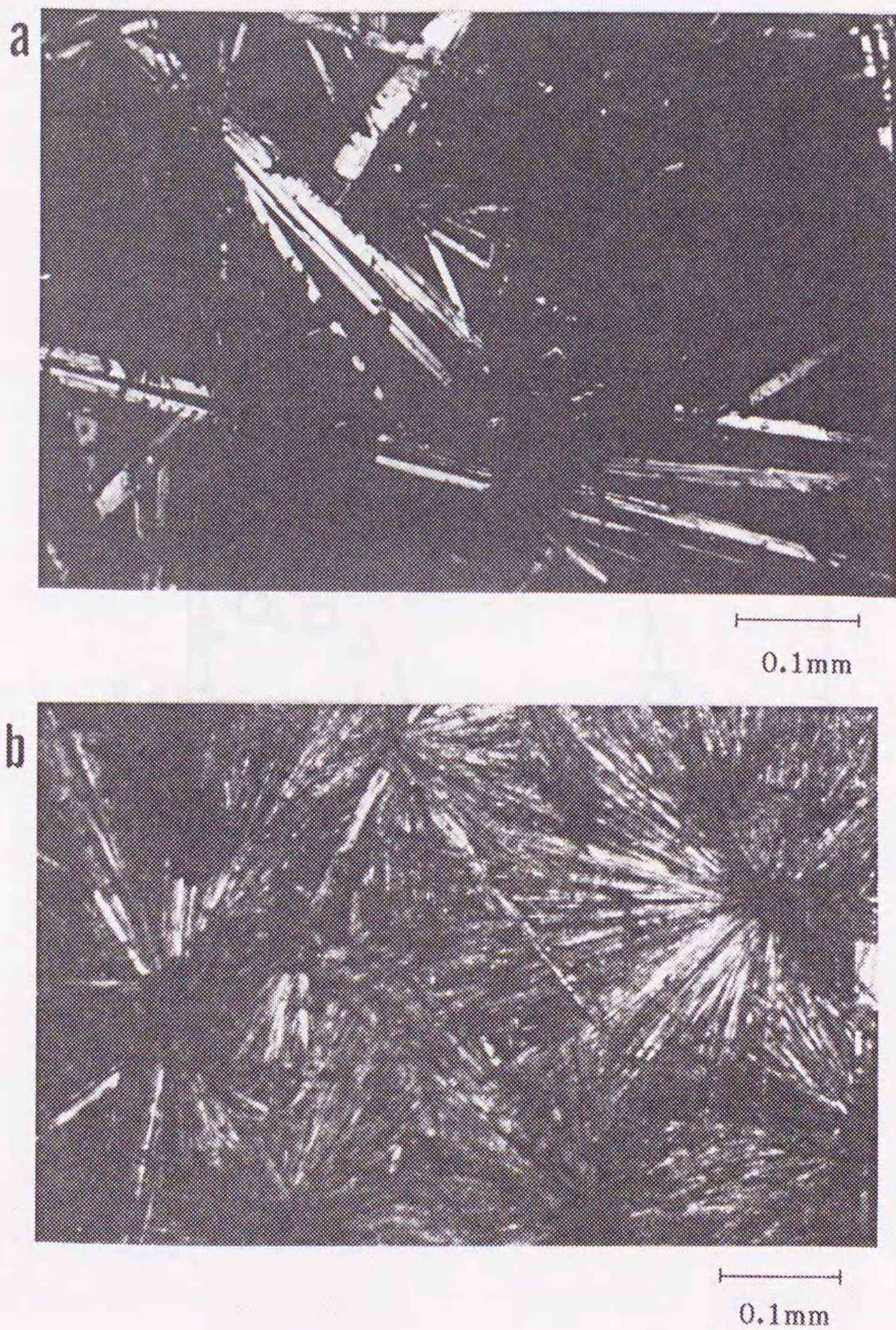


図5-1 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスの表面に生成した六チタン酸カリウム結晶。F/R=1, 1050°C, 2h。

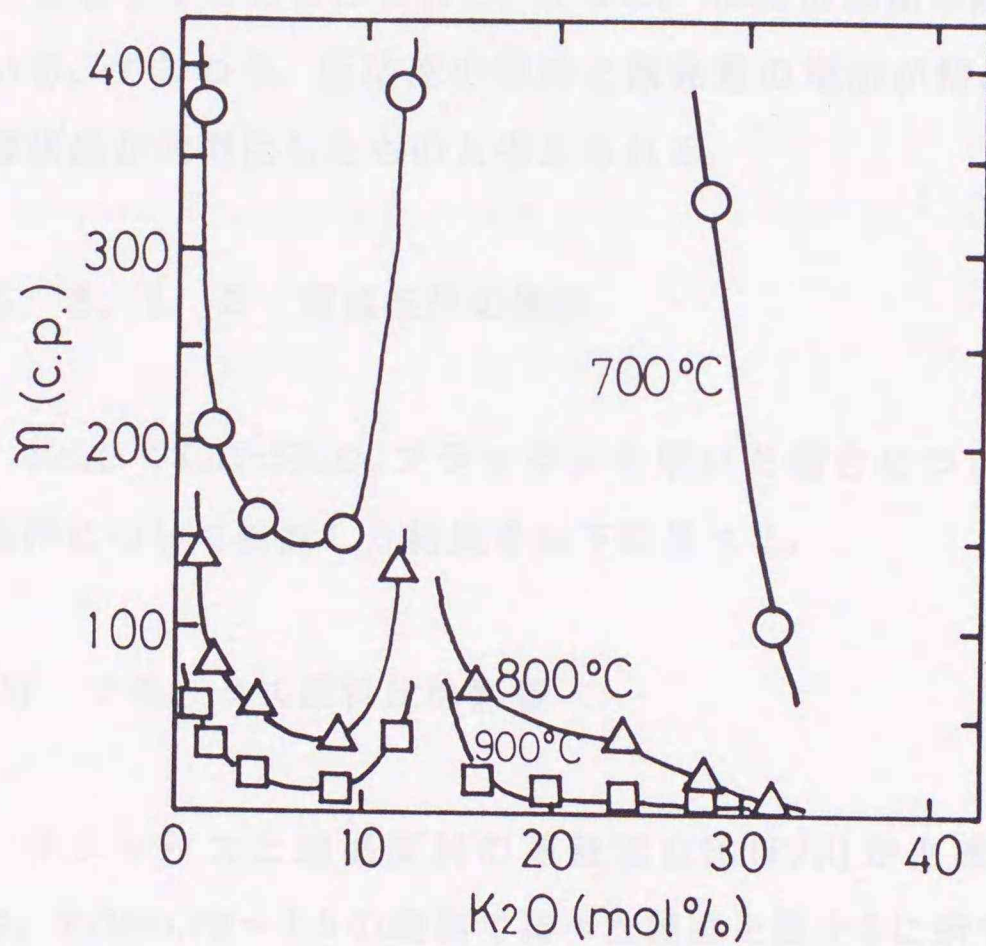


図5-2 $K_2O-B_2O_3$ 系の粘度曲線¹¹⁾

本実験のフラックス組成はアルカリ酸化物 ($K_2O + Na_2O$) が 37.5 から 44.4mol% である。すなわち、アルカリの濃度はすでに切断域を越えており、 Na_2O の添加が粘度の低下をもたらすことは明らかである。また、後に述べるように、 K_2O および B_2O_3 に比較して Na_2O の蒸発速度は遅いため、結晶育成中にフラックスは粘度の高い B_2O_3 高濃度側の組成に変化しない。これは反応時間の経過とともに粘度が増加することは無かったことを示すものとみられる。さらに、 Na_2O の添加は蒸発量を増加させている。すなわち、低粘度の維持と蒸発量の増加が結晶成長を促進し、繊維状晶が大型化したものと考えられる。

5. 3. 1. 2 育成条件の検討

$Na_2O \cdot 3K_2O \cdot 5B_2O_3$ フラックスを用いた場合について、結晶育成の諸条件について検討した結果を以下に述べる。

(1) フラックス原料比の影響

フラックスと結晶原料の重量混合比 (F/R) が生成結晶に与える影響を、 $F/R=0.76 \sim 1.5$ の範囲で調べた結果を表 5-2 に示す。 F/R と蒸発量および結晶成長の関係は直線的にはならなかった。最も長い繊維状晶は $F/R=1$ において生成した。また、 $F/R=1$ と 0.88 の比較においては、図 5-1a に示されるように $F/R=1$ では繊維径の太さにバラツキが生じたが、 $F/R=0.88$ ではほぼ一定の径の繊維状晶が成長した (図 5-3a 参照)。 $F/R=1.5$ では結晶は析出しなかった。この場合、フラックスが多いために 19.2wt% の蒸発量では過飽和状態が実現されなかったとみられる。 F/R が 1 より小さいと、析出結晶は短くなった。これは、フラックス中に未溶解の結晶原料が存在すると核生成箇所になり、結晶成長開始時における見かけの核生成数が多くなることが原因であろう。

表5-2 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスからの六チタン酸カリウム繊維状晶の結晶成長におけるF/Rの影響

F/R	蒸発量 (wt%)	最大結晶サイズ 長さ (mm) 径 (μm)
0.76	8.0	2 20 ~ 40
0.88	7.7	2 10
1.0	23.4	8 10 ~ 100
1.5	19.2	結晶は生成せず

1050° C, 2h

(2) 保持時間の影響

$\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスを用い、 $F/R=0.88$ とし、 1050°C において保持時間を変えた場合の蒸発量および生成結晶の大きさを表5-3に示す。また、代表的な生成結晶の写真を図5-3に示す。保持時間の増加とともに結晶の長さは増大した。また、径は6時間以上において太くなり、最終的に15時間ではアスペクト比が10以下の柱状晶といえる形状となった。

図5-4には $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスのみを加熱した場合の保持時間による蒸発量の変化を、図5-5にはフラックス中の Na_2O および K_2O 量の変化を調べた結果を示す。蒸発速度は約6時間までは一定でそれ以後いくらか低下した。フラックス中の K_2O は保持時間の増加につれて急激に減少し、一方、 Na_2O は相対的に増加した。 Na_2O と K_2O の両者の合計は約4時間までとそれ以後で減少の速度に差があり、初期は速く減少し、4時間以後はより緩やかに減少した。

表5-4に、図5-5の結果から計算したフラックス組成の変化を示す。保持時間が2時間まではアルカリ：ホウ酸の比も $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ の比も大きく変化しなかったが、4時間以後は徐々にアルカリ、特に K_2O が余分に蒸発して $\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ の比は小さくなり、また、アルカリ：ホウ酸の比が4:5から3:5に近づいた。

以上の結果から、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスを用いた蒸発法による六チタン酸カリウム結晶の育成におけるフラックス組成変化と成長形態の関係は次のように考えられる。成長初期には、 K_2O および B_2O_3 が蒸発することにより繊維軸方向の成長が支配的である。蒸発量が多くなり、フラックスが Na_2O に富んだ組成になると、軸方向の成長に加えて径方向の成長速度も速くなり、その結果太く大型の繊維状晶となった。 $F/R=1$ の場合における蒸発量23.4wt%は、フラックスに対する重量比に換算すると46.8wt%であり、表5-4から明らかなようにフラックスは相対的に Na_2O に富んだ組成になり始めている。このため、長く、太い繊維状晶として成長したと考えられる。

表5-3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスからの六チタン酸カリウム
繊維状晶の結晶成長における保持時間の影響

保持時間 (h)	蒸発量 (wt%)	生成結晶		
		最大長さ	平均長さ	径
1	5.6	1.5 mm	1 mm	10 μm
2	7.7	3	2	10
4	13.1	4	2	10
6	18.8	5	2.5	30
8	23.4	10	2.5	30
10	28.7	10	2.5	100
15	34.5	12	2.5	300

F/R=0.88, 1050° C

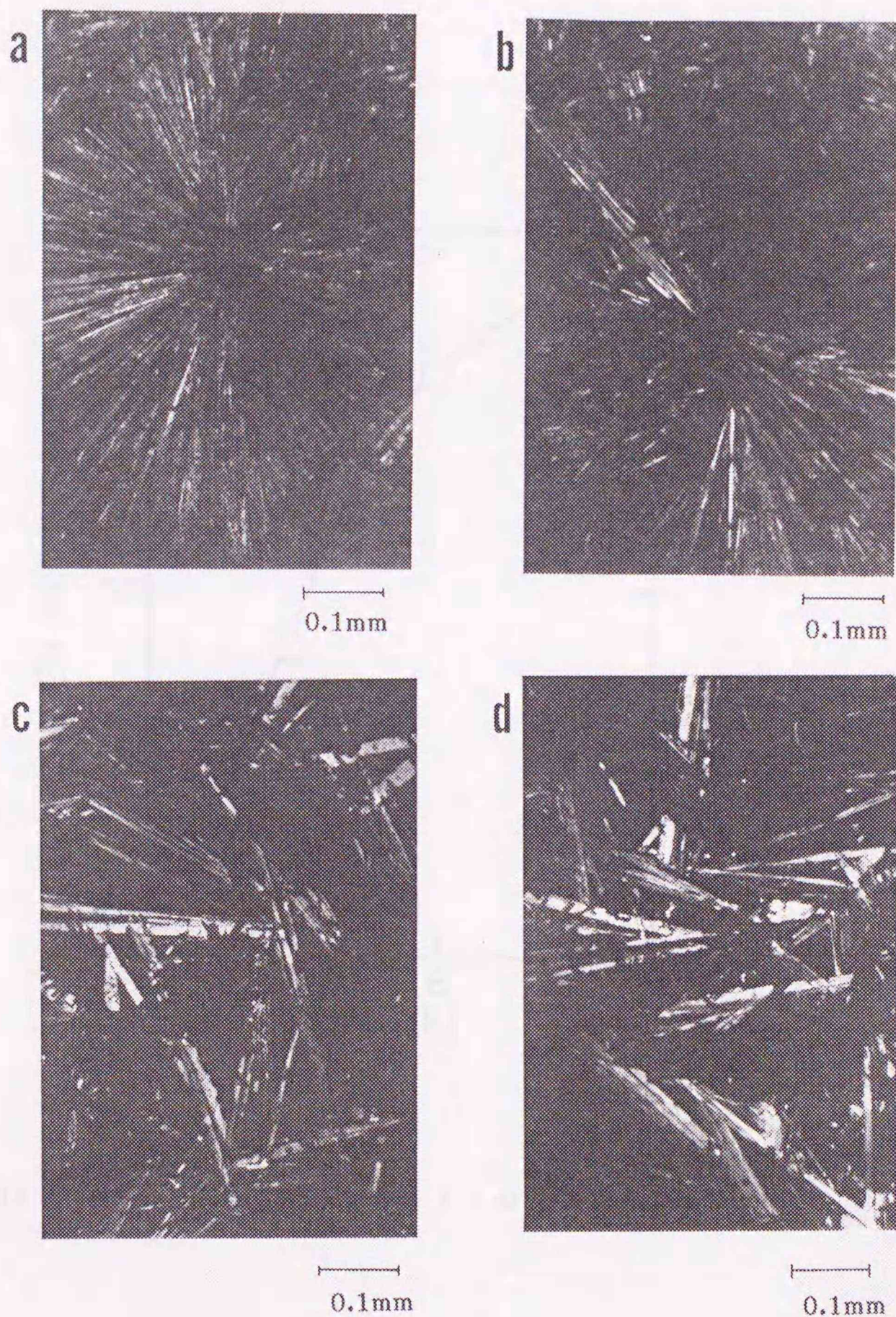


図5-3 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスからの六チタン酸カリウム繊維状
晶の結晶成長における保持時間の影響

(a) 2h, (b) 4h, (c) 6h, (d) 8h, $F/R=0.88$, 1050°C

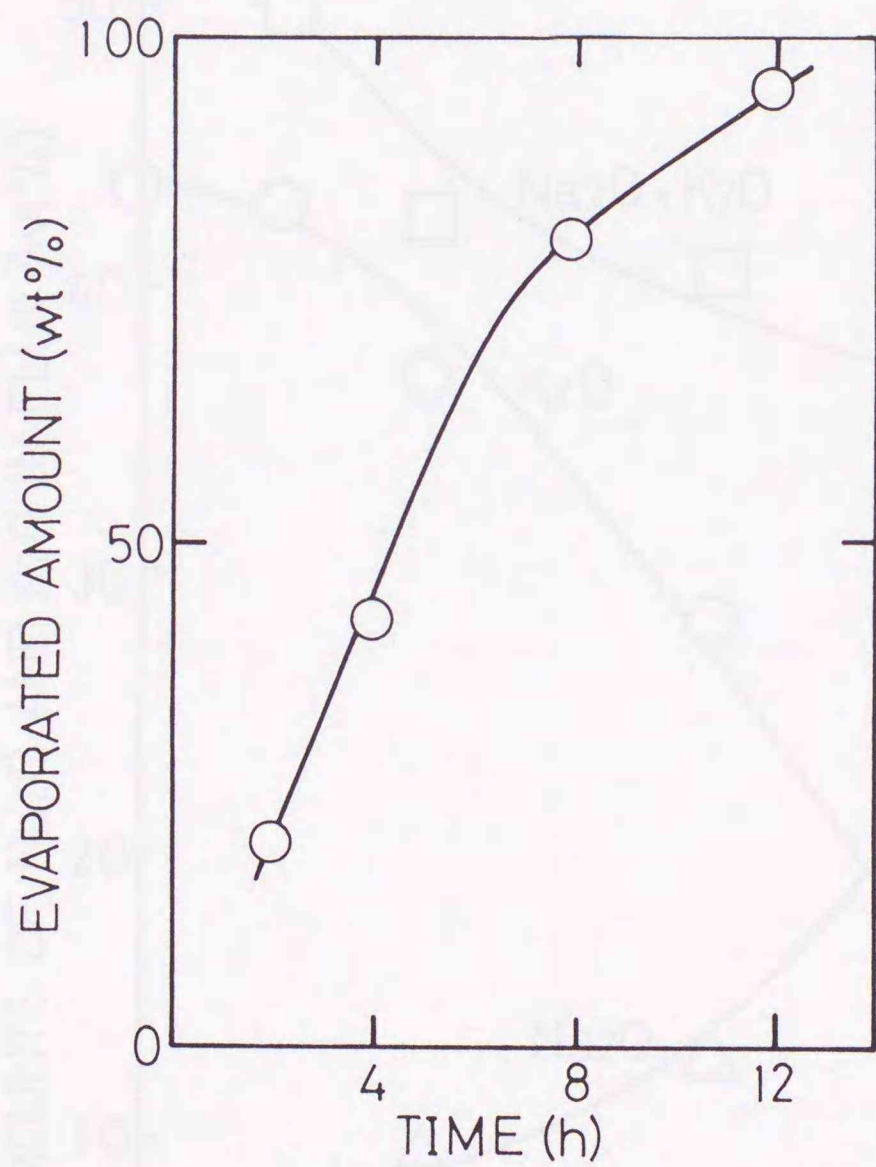


図5-4 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスの蒸発量の時間変化

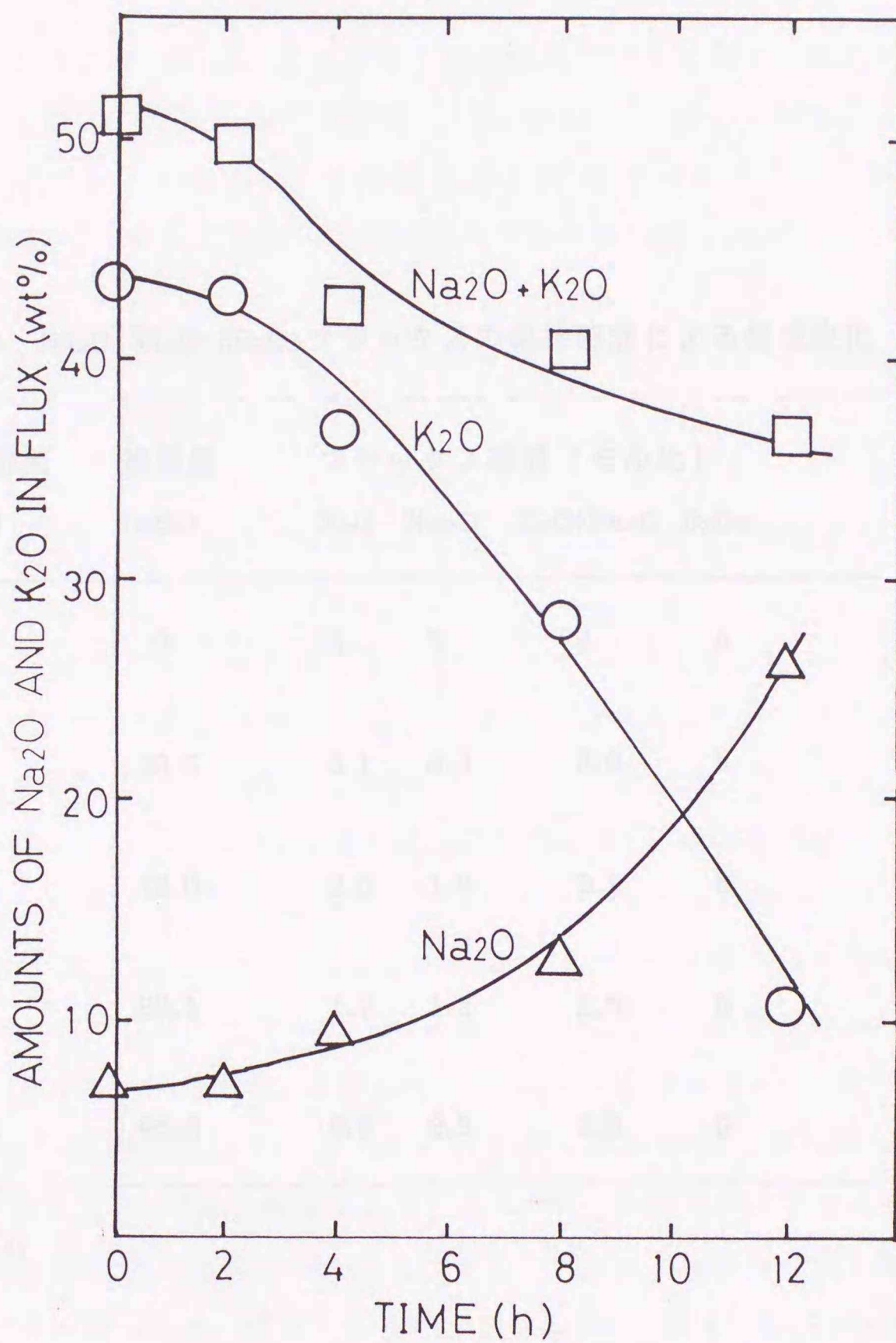


図5-5 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスの保持時間による組成変化

表5-4 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ フラックスの保持時間による組成変化

保持時間 (h)	蒸発量 (wt%)	フラックス組成 (モル比)			
		K_2O	Na_2O	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	B_2O_3
0	0	3	1	4	5
2	20.9	3.1	0.8	3.9	5
4	43.0	2.5	1.0	3.5	5
8	80.1	1.7	1.2	2.9	5
12	95.5	0.6	2.3	2.9	5

1050° C

以上、組成 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$ のホウ酸塩系フラックスを用いて蒸発法により大型の六チタン酸カリウム繊維状晶を育成することができた。しかし、ホウ酸塩系フラックスには水に難溶性であるという難点があり、このため、生成結晶のフラックスからの分離には熱硝酸などの強酸を用いることになる。これが特に繊維状晶のように細かい結晶を多量に分離しなければならない場合は、工業化のためにはやや問題があると考えられる。そこで次に、すでに工業化されているフラックスである K_2MoO_4 フラックスを用いて長繊維化の条件を探索した。

5. 3. 2 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{MoO}_4$ 系フラックスを用いた六チタン酸カリウム長繊維状晶の育成

5. 3. 2. 1 Li_2O の添加による六チタン酸カリウム結晶の長繊維化

Li_2O 量をフラックス全体に対して0から14mol%まで変えて1200°Cにおいて、4時間反応させた場合のフラックス蒸発量と生成結晶の大きさを表5-5に示す。 Li_2O を K_2MoO_4 フラックスに加えることにより、3~12mmのチタン酸カリウム繊維状晶が成長した。結晶相はすべて六チタン酸カリウムであり、四チタン酸カリウム相やチタン酸リチウム相、あるいは Li^+ の固溶した相は検出されなかった。蒸発量は Li_2O を加えることによりいくらか増加した。 Li_2O 量7mol%において長繊維状晶が成長した。7mol% $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$ フラックスからは4時間の反応で最大で0.2 x 12mmの長繊維状晶が成長した。軸方向の最大成長速度は3mm/hである。藤木ら¹³⁾により報告されている K_2MoO_4 単独のフラックスを用いた場合の最大成長速度0.1mm/hと比較し、本実験では非常に速い成長速度で結晶が成長した。代表的な生成結晶を図5-6に示す。 K_2MoO_4 単独の系および4mol% Li_2O 添加系では、1mm以上の結晶と共に直径が10 μm 以下で長さが0.1mm以下の短繊維状晶が多量に生成した。 Li_2O の添加量の増加によりこの短繊維状晶の量は少なくなり、 Li_2O 添加量が7mol%以上では、短繊維状晶は生成しなくなった。

表 5-5 $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{MoO}_4$ フラックスの Li_2O 量の変化が
六チタン酸カリウム結晶成長に与える影響

Li_2O (mol%)	蒸発量 (wt%)	生成結晶
0	0.9	最大 $1 \times 3 \text{ mm}$, 短繊維状晶 ($10 \mu\text{m} \times 0.1 \text{ mm}$)
4	0.8	最大 $1 \times 3 \text{ mm}$, 短繊維状晶 (少量)
7	1.7	最大 $0.2 \times 12 \text{ mm}$, 短繊維状晶なし
14	1.5	最大 $0.1 \times 3 \text{ mm}$, //

F/R=3.7, 反応温度: 1200°C , 保持時間: 4 h

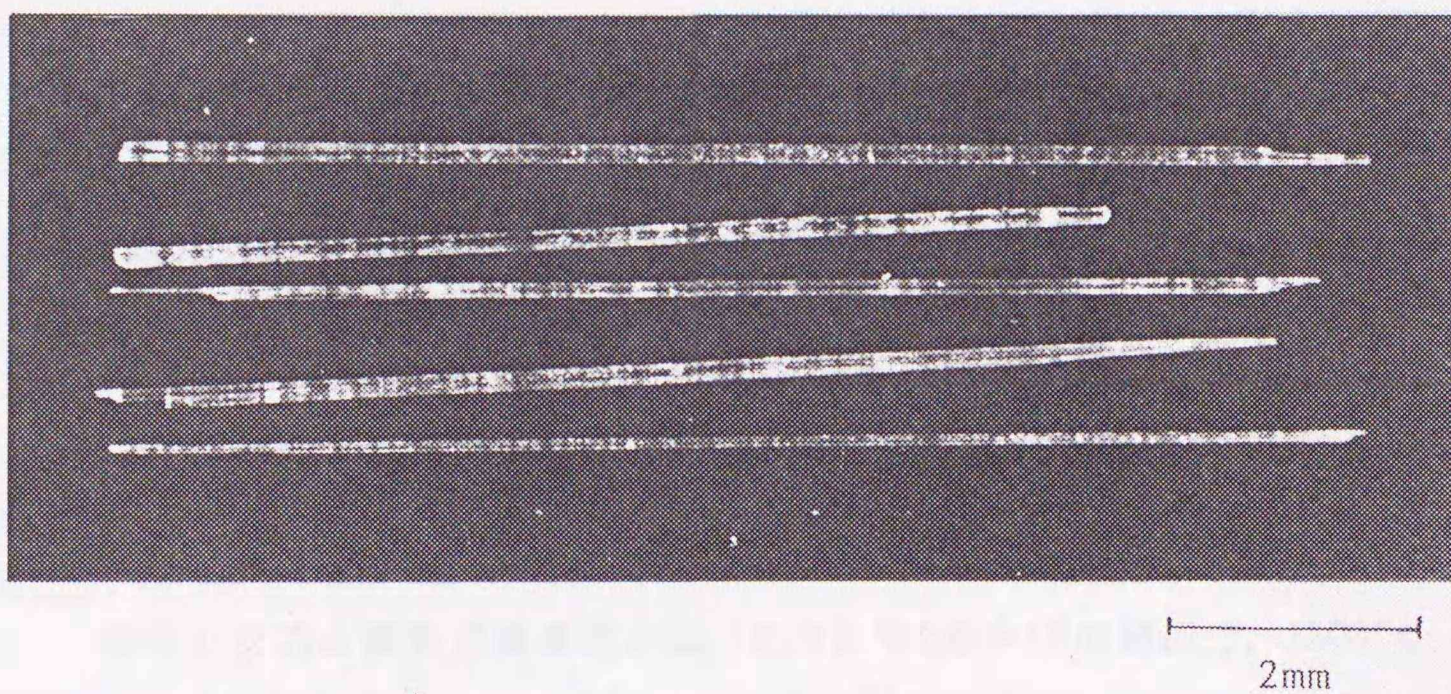


図5-6 7mol%Li₂O·K₂MoO₄フラックスから1200°C, 4hで成長した六チタン酸カリウム長繊維状晶

Li_2O の添加によりチタン酸カリウムが長繊維化した理由は次のように考えられる。5.1節で述べたように Li_2O を添加したフラックスでは結晶原料の溶解度が増加したとみられる。溶解度が大きければ同じ蒸発速度においても過飽和度は増加する。実験結果からは、蒸発速度も若干ではあるが増加している。溶解度の増加と蒸発速度の増加の2つの効果により融液の過飽和度が助長され、その結果、結晶成長速度が加速されて長繊維化したものと考えられる。一方、 K_2MoO_4 単独のフラックスでは、溶解度が小さいために未溶解原料を核として結晶が成長し、多量の短繊維状晶が生成したものとみられる。

5. 3. 2. 2 育成条件の検討

7mol% $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{MoO}_4$ フラックスを用いた場合について、結晶育成の諸条件について検討した結果を以下に述べる。

(1) フラックス原料比の影響

フラックスと原料の重量混合比(F/R)を2.0~11の範囲で、1200°C、4時間の反応を行なった結果、F/R=3.7において最も長い繊維状晶(最大12mm)が生成した。フラックスの割合がより少ないF/R=2の場合、10 μm × 0.1mm程度の短繊維状晶が多く生成した。フラックスの割合が多いF/R=8以上では最大で3mm程度の繊維状晶が少量生成した。

これらの結果は、F/R=3.7付近に結晶原料の溶解度があることを示すものとみられる。F/Rがこれより小さい場合は未溶解原料が多く存在する状態から結晶が成長し、F/R=8以上では、4時間の反応では長繊維の成長に必要な蒸発量が得られなかったのであろう。

(2) 反応温度の影響

結晶成長に及ぼす反応温度の影響を表5-6に示す。反応温度1100°Cか

表 5-6 7mol%Li₂O・K₂MoO₄ フラックスを用いた六チタン酸カリウム結晶成長における反応温度の影響

温度 (° C)	蒸発量 (wt%)	生成結晶
1100	0.8	繊維状晶なし
1150	1.3	//
1200	1.7	長繊維状晶 (最大 12 mm)
1250	1.9	長繊維状晶 (2~3 mm) , 細繊維状晶 (<1 mm)
1300	2.6	長繊維状晶 (2mm) , //

F/R = 3.7, 保持時間 : 4 h

ら1300°Cの間で、保持時間4時間の蒸発量はほぼ温度に比例して増加したが、生成結晶の形態は温度によってかなり異なっていた。

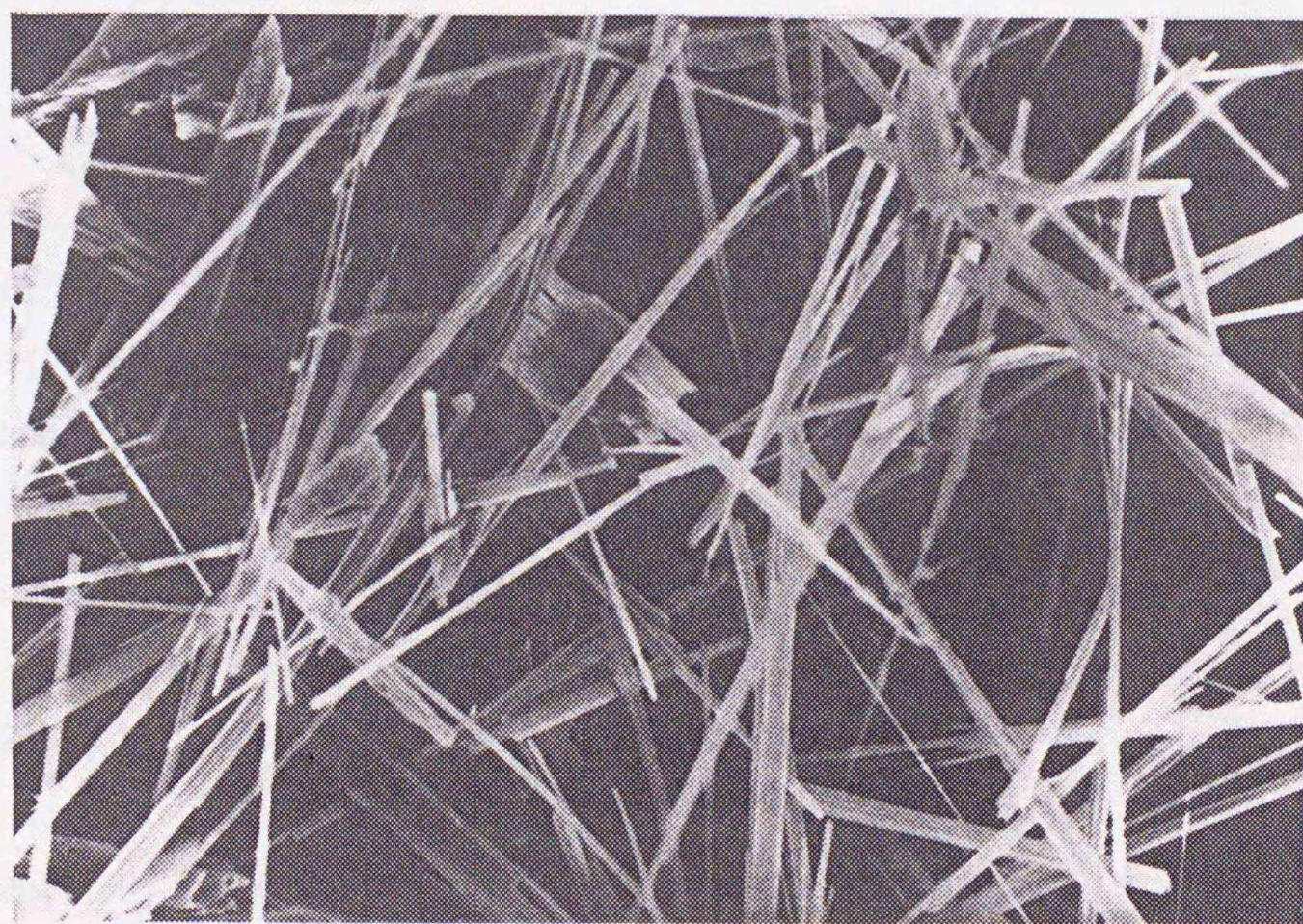
1200°Cが長繊維状晶の成長に最も適当で、先に述べたように最大長さ12mmの結晶が成長した。1150°C以下での反応では原料の多くがそのまま残存し、六チタン酸カリウムは成長しなかった。一方1250°C以上では、繊維状晶は析出したが、1200°Cの場合のように長くは成長しなかった。この場合、図5-7に示すような直径数 μm の細繊維状晶が多量に析出した。

1150°C以下では原料は十分に溶解していないので、結晶成長はほとんど起こらなかったとみられる。1250~1300°Cの高温においては、チタン酸カリウムのフラックスへの溶解度が大きいため4時間の反応では長繊維の成長に必要な蒸発量が得られなかったと思われる。また、細繊維状晶は主に1300°Cあるいは1250°Cからの急冷時に析出したものであろう。

(3) 保持時間の影響

表5-7に、1200°Cにおける保持時間が蒸発量および結晶成長に及ぼす影響を示す。図5-8には蒸発量の時間依存性を示す。蒸発速度は、6時間までほぼ一定であった。生成結晶の長さは、0.5~4時間までは、保持時間に対応して長くなった。保持時間4時間で最大12mmまでの結晶が成長した。しかし、6時間の反応における結晶の長さは4時間の場合と同じであった。原料を含まないフラックスを1200°Cで加熱して、 Li_2O 濃度の変化を調べた結果、10時間まで全く変化していなかった。

1200°Cでは、フラックスの蒸発による過飽和度の維持が結晶成長の推進力となっていると考えてよいであろう。また、 Li_2O 濃度が変化しないことから、保持時間による結晶原料の溶解度の変化はほとんどなく、一定の速度で結晶成長が進行したと考えられる。しかしながら、4時間から6時間において結晶長が増加していない。これは、反応容器の大き



20μm

図5-7 反応温度1300°Cにおいて成長した六チタン酸カリウム細繊維状晶

表5-7 7mol%Li₂O·K₂MoO₄フラックスを用いた六チタン酸カリウム
結晶成長における保持時間の影響

温度 (°C)	保持時間 (h)	蒸発量 (wt%)	生成結晶の大きさ
1200	0.5	0.6	0.2 x 1 mm
1200	1	0.7	0.2 x 5~8 mm
1200	2	1.0	0.1 x 7~10 mm
1200	4	1.7	最大 : 0.2 x 12 mm
1200	6	2.2	最大 : 0.2 x 12 mm

F/R = 3.7

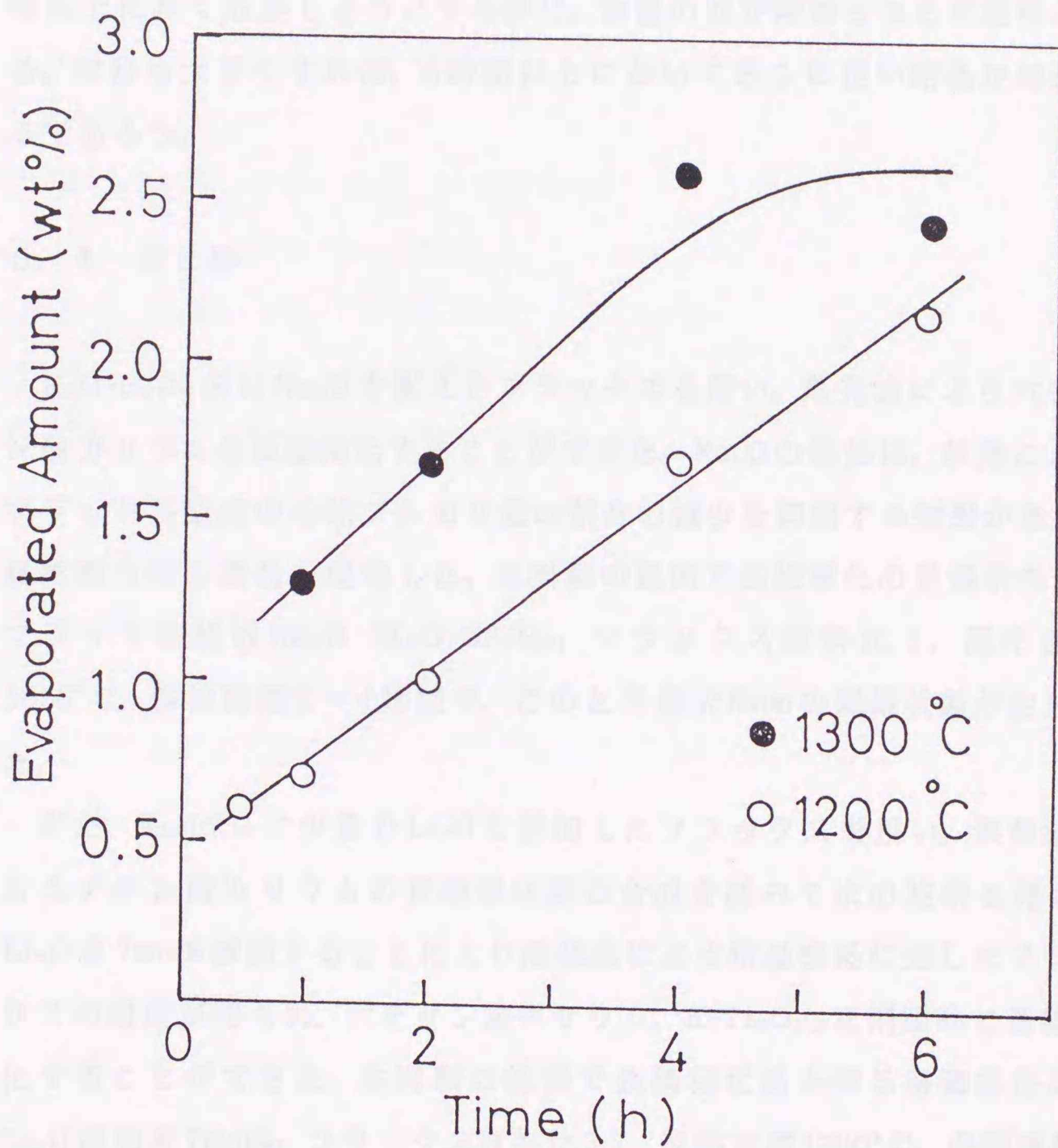


図5-8 7mol%Li₂O·K₂MoO₄フラックスからの六チタン酸カリウム結晶
成長におけるフラックス蒸発量の時間依存性

さに制約されているとみられる。実験に用いた反応容器の白金ルツボの直径は約30mmである。結晶は融液表面に成長するので、この容器の半径以上に長く成長しようとする際に、容器の壁が障害となる可能性がある。容器を大きくすれば、6時間以上においてさらに長い結晶が成長するであろう。

5. 4 まとめ

$K_2O-B_2O_3$ 系に Na_2O を加えたフラックスを用い、蒸発法により六チタン酸カリウムを長繊維化することができた。 Na_2O の添加は、蒸発によるフラックス組成中の総アルカリ量の割合の減少を抑制する効果があり、繊維軸方向の成長を促進した。本実験の範囲で長繊維化の最適条件は、フラックス組成 $Na_2O \cdot 3K_2O \cdot 5B_2O_3$ 、フラックス原料比 1、反応温度 $1050^\circ C$ 、保持時間 2～4 時間で、このとき最大 8mm の繊維状晶が生成した。

また、 K_2MoO_4 に少量の Li_2O を添加したフラックスを用い、蒸発法によるチタン酸カリウムの長繊維状晶の合成を試みて次の結果を得た。 Li_2O を 7mol% 添加することにより蒸発法による結晶成長に適したフラックスの組成が得られ、六チタン酸カリウム、 $K_2Ti_6O_{13}$ を飛躍的に長繊維化することができた。本実験の範囲で長繊維状晶を得る最適条件は、 Li_2O 添加量 7mol%，フラックス原料比 3.7、反応温度 $1200^\circ C$ 、保持時間 4 時間であった。このとき繊維長最大 12mm の結晶が得られた。すなわち、繊維軸方向の最大結晶成長速度は 3mm/h である。なお、上記の条件においてフラックスの蒸発速度は 6 時間まで一定であり、フラックスの組成変化もなかったため、反応容器の大きさの制約が無ければ、 $3mm/h \times 6h = 18mm$ 程度の結晶が成長可能と考えられる。

文献

- 1) K. L. Berry et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 14(1960)231
- 2) H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger, Z. Kristallogr., 117(1962)411
- 3) 清水, 柳田, 橋本, 窯協, 85(1977)567
- 4) U. S. Pat. 2,833,620(1958)
- 5) 武藤, 国富, 工化, 65(1962)1775
- 6) 滝田, 田中, 工化, 66(1963)417
- 7) 清水, 橋本, 柳田, 窯協, 83(1975)305
- 8) 清水, 橋本, 柳田, 窯協, 84(1976)36
- 9) U. S. Pat. 2,841,470
- 10) 斎藤, 田草川, 工化, 67(1964)297
- 11) 斎藤, 田草川, 北海道大学研究報告, 37(1964)19
- 12) A. J. Eastel and D. J. Udy, J. Mater. Sci., 8(1973)1171
- 13) 藤木, 泉, 窯協, 85(1977)155
- 14) M. Kajiwara, J. Mater. Sci., 22(1987)1223
- 15) A. A. Ballmam and R. A. Laudise, J. Am. Ceram. Soc., 48(1965)130
- 16) 成瀬, ガラス工学, 共立出版(1958)214

第6章 フッ化物融液を用いた ルチル針状晶の 気相からの成長

6.1 はじめに

フッ化物を含むチタン酸塩系融液を原料に用いたルチル針状晶の合成に関しては、1960年から1970年代にかけてのいくつかの特許や二、三のソ連の文献に報告がなされている。それらの報告では $\text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{TiO}_2$ 系¹⁾、 $\text{KF} - \text{TiO}_2$ 系²⁾、 $\text{NaCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{TiO}_2$ 系³⁾ および $\text{K}_2\text{TiF}_6 - \text{NaHSO}_4$ 系⁴⁾ などが用いられているが、結晶の生成場所、成長機構などについての詳しい記述はない。すなわち、結晶が融液中で成長するか、融液表面での水蒸気との反応により成長するか、あるいは融液上方に発生する気相種の加水分解により成長するか、などについては明らかにされていない。

フッ化物を含む融液を用いた気相からの結晶成長として、 Na_2ZrF_6 を原料としたジルコニア結晶の育成については第3章で述べた。チタン系についても、類似化合物である Na_2TiF_6 および K_2TiF_6 を原料としてチタニア系結晶の育成を検討した。その結果、これらのフッ化物の融液上に発生する気相種が空気中の水蒸気と加水分解反応を起こし、チタニア系結晶が生成した。すなわち、 Na_2TiF_6 を用いた場合にはルチル針状晶が、 K_2TiF_6 を用いた場合にはチタン酸カリウム繊維が容易に気相成長した。

本章では、 Na_2TiF_6 およびこれに TiO_2 を加えた $\text{Na}_2\text{TiF}_6 - \text{TiO}_2$ 系原料を用い、ルチル針状晶の気相からの成長に適する条件を検討した結果について述べる。

6. 2 実験方法

原料は片山化学工業(株)製フッ化チタンナトリウム (Na_2TiF_6) および和光純薬工業(株)製二酸化チタン (TiO_2 , アナターゼ型) を使用した。 Na_2TiF_6 単独の系の実験では粉末の試薬をそのままで用いた。、 Na_2TiF_6 - TiO_2 混合原料を用いる場合はこれらの試薬を $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{TiF}_6 = 0.25 \sim 2.0$ の割合で乳鉢でよく混合して出発原料とした。これらの原料1～5gを内径30mm, 高さ30mmの白金ルツボに入れ, あらかじめ所定の温度に昇温した箱型電気炉(内容積100 x 200 x 100 mm)で空気中で加熱し, 一定時間保持した後, 炉外に取り出して放冷した。反応温度は600～1100°C, 反応時間は1～48時間のものまで行なった。反応は開放系で行なっており, 水蒸気分圧は特に制御しなかった。実験室の相対湿度から算出した水蒸気分圧はおよそ0.9～2.6kPaの範囲であった。

生成結晶の形態は走査型電子顕微鏡で観察した。生成結晶相は粉末X線回折により同定した。

6. 3 結果と考察

6. 3. 1 Na_2TiF_6 原料からのルチル針状晶の生成

6. 3. 1. 1 ルチル針状晶の成長

Na_2TiF_6 を600～1100°Cの範囲で加熱した結果, 800～900°Cにおいて白金ルツボ上部にルチル針状晶が生成した。生成結晶, 反応残渣および重量損失について調べた代表的な結果を表6-1に示す。また, ルツボ真上から見た針状晶の生成状態を図6-1に示す。

ルチルは青黒い針状晶として図6-1aに示す800°C以上で析出し, 図6-1bに示すように, 900°C, 1時間の反応では1cm以上の長い結晶として析出した。結晶は白金ルツボ上部の内壁から中心に向かって放射状に成長していた。最大の長さは約30 mmであり, これから算出される最大結

表6-1 Na_2TiF_6 の分解生成物と重量損失

温度(°C)	時間(h)	生成結晶	ルツボ中の残渣	重量損失(wt%)
600	48	なし	Na_3TiOF_5 $\text{TiO}_2(\text{A})$	17
800	2	$\text{TiO}_2(\text{R})$	Na_3TiOF_5	9
900	1	$\text{TiO}_2(\text{R})$	Na_3TiOF_5	19
900	2	$\text{TiO}_2(\text{R})$ $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Na_3TiOF_5 NaF	28
1000	2	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	Na_3TiOF_5 NaF	45
1100	2	$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	なし	100

A: アナターゼ, R: ルチル

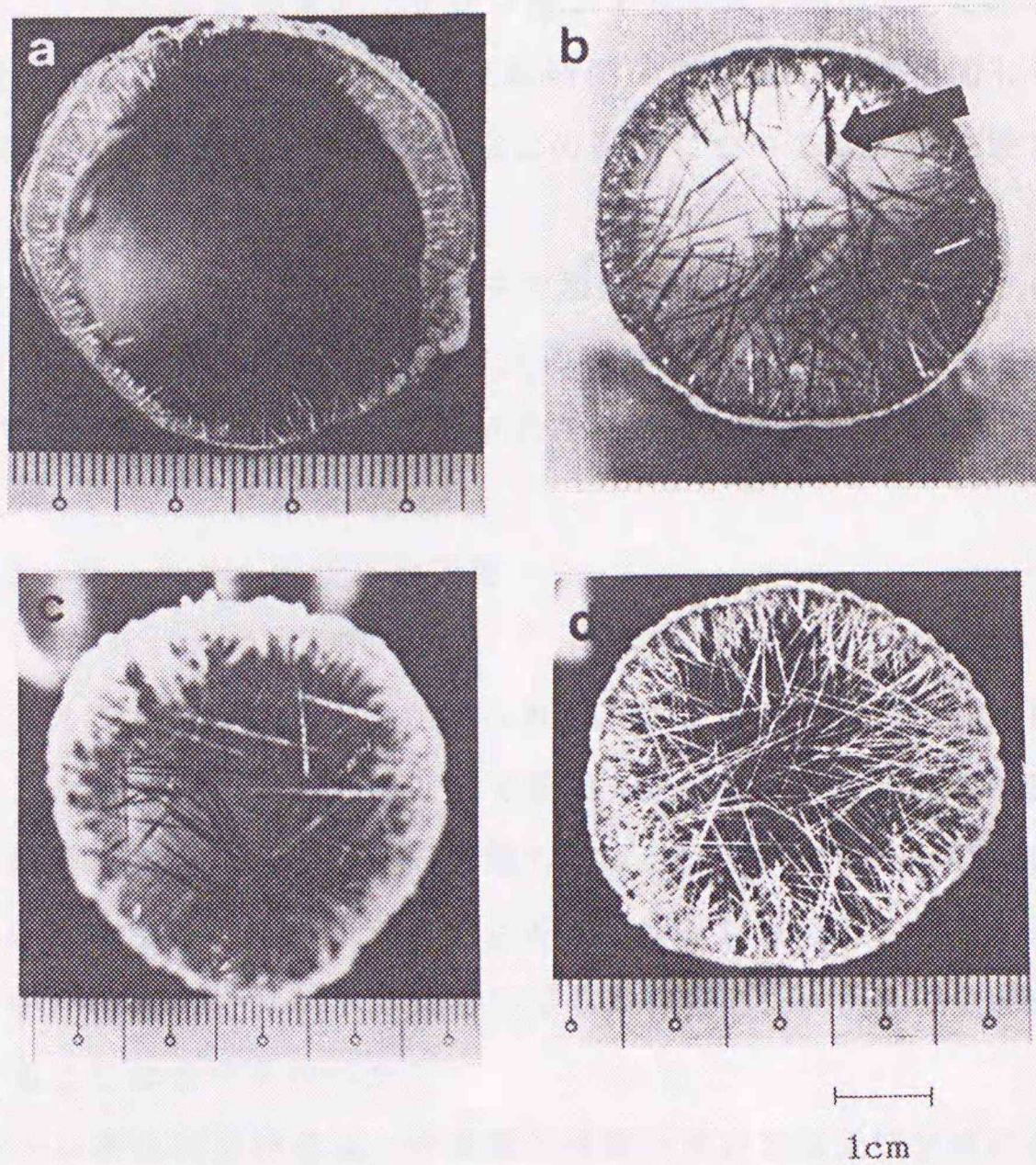


図6-1 Na_2TiF_6 融液を用いて気相から成長したルチル針状晶の生成状態

(a) 800°C, 2h (b) 900°C, 1h (c) 900°C, 2h (d) 1100°C, 2h

晶成長速度は0.5 mm / minである。

図6-1cには同じ900°Cにおいて2時間まで反応させた場合の結晶生成状態を示す。この場合、ルツボ上縁に析出した針状晶の一部は白く変化しており、これは六チタン酸ナトリウム相であった。反応温度が1000°C以上では、図6-1dに示されるように白色針状晶のみとなった。これは六チタン酸ナトリウムと少量の三チタン酸ナトリウムであった。これらの白色針状晶は、反応温度あるいは反応時間の増加とともに増加した。 Na_2TiF_6 の加水分解過程と析出結晶相との関係については6.3.1.3節で詳しく述べる。

以上の結果から、 Na_2TiF_6 を空气中で加熱してルチル針状晶だけを得るためには、反応温度800～900°C、反応時間1～2時間で、蒸発量が約20wt%までの条件が適していることが示された。

6. 3. 1. 2 ルチル針状晶の形態

生成したルチル針状晶は、径が10～30 μm で、その多くは図6-2a,eに示されるような先端が中空の骸晶として析出した。また、図6-1bの矢印で示される結晶のように鳥の羽状の形態もしばしば観察された。図6-2bにそのSEM写真を示す。結晶が階段状に並んで平行に成長していることがわかる。中空の骸晶でない単結晶もいくらか存在したが、その生成条件を特定することはできなかった。

骸晶または骸晶状の結晶は、結晶端の過飽和度が2次元核生成の過飽和度よりも高いときに生成する⁵⁾。本実験においても、フッ化物の発生速度が大きいために高い過飽和度のもとで結晶成長が起こり、その結果骸晶が生成したと考えられる。

生成したルチル針状晶の成長方向に関して調べるため、ルチル針状晶を粉碎せずに粉末X線回折測定を行なった。その結果、ほとんどの場合c軸に平行な(hk0)面の回折線のみが検出された。特に(110)と(220)面のピークが強く現れた。したがって、成長軸はc軸と考えられる。成長面については、側面は成長軸c軸に平行な{110}面と考えられる。また、

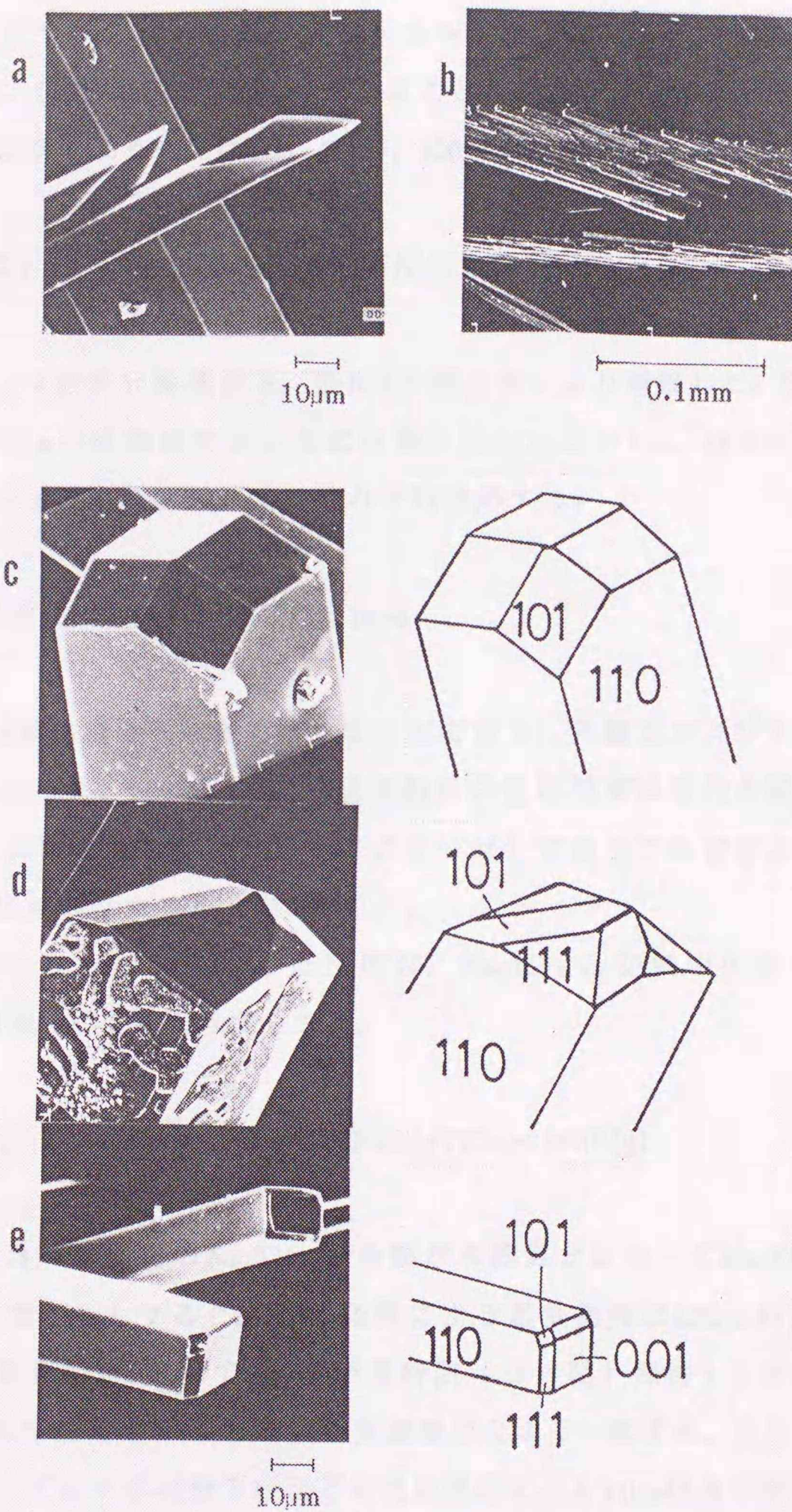


図6-2 ルチル針状晶の成長形態

先端の面については、天然に産出するルチル（金紅石）の結晶面が通常、(110)，(101)および(111)面であること、およびその形から考え、図6-2c,d,eに示すように、(101)，(111)，(001)などであると推定される。

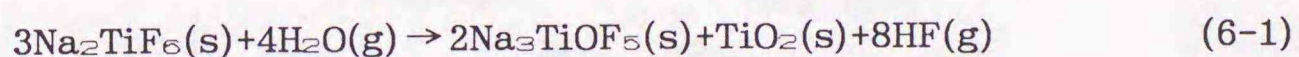
6. 3. 1. 3 Na_2TiF_6 の加水分解反応過程

Na_2TiF_6 の加水分解過程を、図6-3の模式図により考察した。図6-3において、(2)aの段階は前出の生成状態の図6-1aないしb，(2)bの段階は図6-1c，(2)cの段階は図6-1dにそれぞれ対応する。

(1) 低温域（ $< 700^\circ\text{C}$ ）における反応

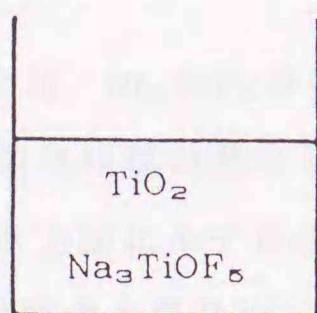
Na_2TiF_6 は室温から 400°C までは安定であり、外観上およびX線的に変化はなかった。 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ では加熱後の反応残渣は青色を呈し、X線回折により Na_3TiOF_5 と TiO_2 （アナターゼ）であることが示された。針状晶は生成しなかった（図6-3(1)）。

Na_3TiOF_5 と TiO_2 が生成した反応は、 Na_2TiF_6 と空気中の水分との(6-1)式の反応によると考えられる。



この式において原料の Na_2TiF_6 の全部が水蒸気と反応して Na_3TiOF_5 と TiO_2 が生成したとすると、HFの蒸発による重量損失は16%と計算される。これは表6-1において 600°C で長時間（2日間）保持した後の重量損失が17%を越えなかったという実験結果とよく一致する。また、この実験においてルツボの壁や縁などに気相反応により TiO_2 結晶が析出した形跡が認められなかったことは、 TiF_4 のようなチタン化合物の気相種が生成しなかったことを示しており、これも(6-1)式の反応を支持するものである。

(1)



(2)

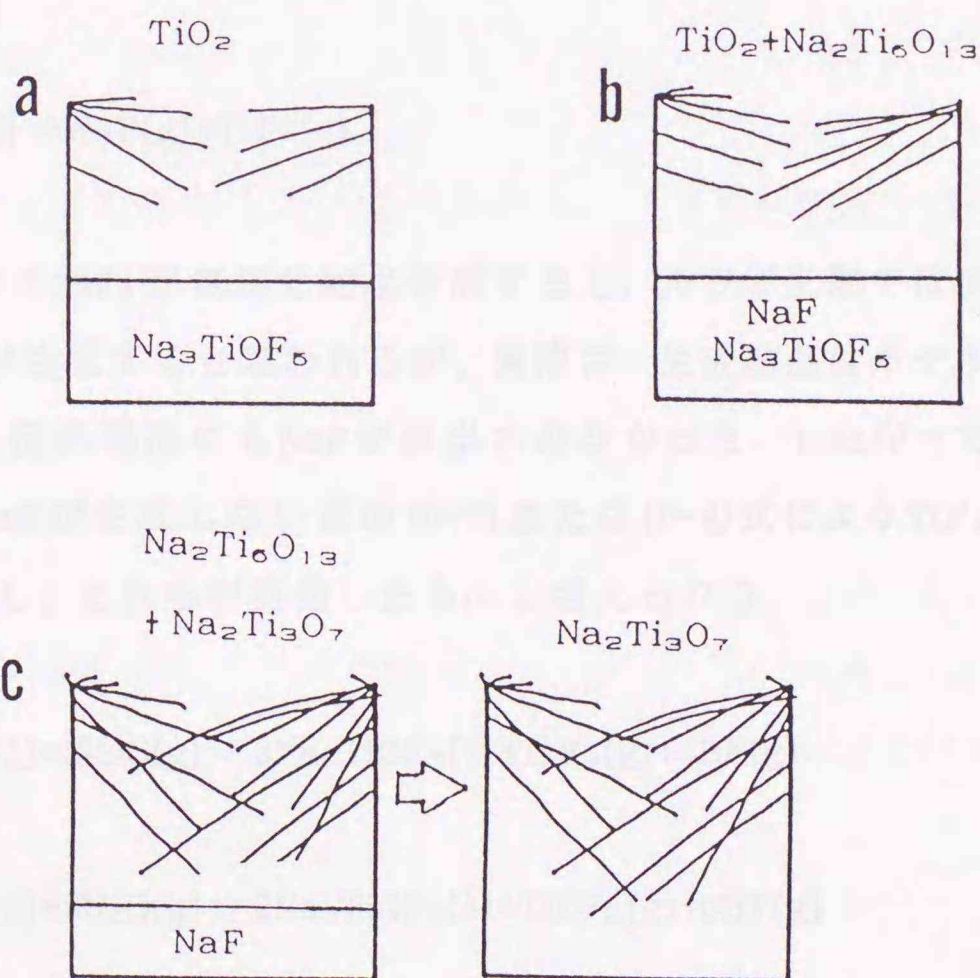


図6-3 Na_2TiF_6 の加水分解

(1)低温域 (<700°C) における反応

(2)高温域 (800~1100°C) における反応

(a)反応初期段階, (b)反応中期段階, (c)反応最終段階

(2) 高温域 (800~1100°C) における反応

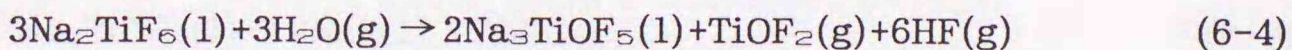
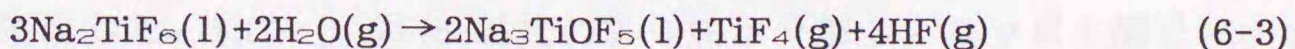
a) 反応初期段階 (例: 800°C - 2h, 900°C - 1h)

800°C以上では, Na_2TiF_6 は融解し, その融液からは白煙を生じ, 明らかに何らかの気相種が発生していることが観察された。白煙の発生とともに, ルツボ上部にルチルの針状晶が析出した。反応残渣のX線回折では図6-3(1)の場合と異なり, Na_3TiOF_5 相のみで TiO_2 相は検出されなかった。

チタンフッ化物蒸気の生成は, もし NaF が蒸発すると仮定すれば, つぎの(6-2)式の Na_2TiF_6 の分解反応が考えられる。しかし, この反応によ

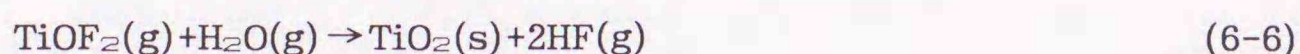
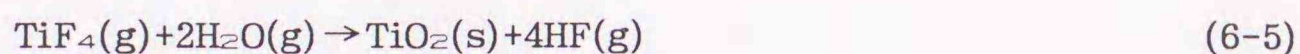


り生じる NaF と TiF_4 が気相で加水分解すると, ルツボ上部ではチタン酸ナトリウムが生成すると思われるが, 実際は, 生成結晶はルチルだけであり, また, 反応残渣にも NaF が検出されなかった。したがって, 融液表面では, NaF が生成しない次の(6-3)または(6-4)式により TiF_4 または TiOF_2 が生成し, これらが蒸発したものと考えられる。



これらの反応式において, Na_2TiF_6 がすべて Na_3TiOF_5 に変化したときの重量損失はいずれも27%と計算される。表6-1に示したように, 900°C-1hの重量損失は19wt%であり, 27wt%を越えていない。すなわち, (6-3)または(6-4)式で生成した Na_3TiOF_5 がさらに分解するような反応は生じていないとみられる。このことから, この段階で NaF 蒸気はほとんど発生していないと考えられる。

ルツボ上部では TiF_4 または TiOF_2 が H_2O と次の(6-5)または(6-6)式にしたがって反応し、ルチル結晶が析出したと考えられる。



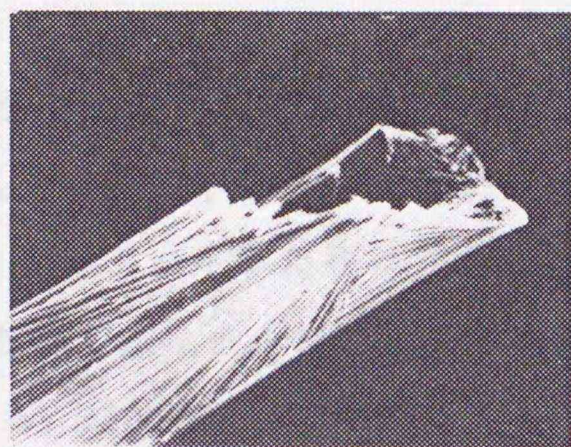
b) 反応中期段階 (例: $900^\circ\text{C} - 2\text{h}$)

a) の段階での析出針状晶はルチルのみであったが、高温あるいは長時間の反応ではこの青色のルチル針状晶は一部白く変化した。この白色の結晶はX線回折により $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ であることが示された。生成結晶の形態を図6-4に示す。微細な針状晶が集合して一本の針状晶を形成している様子が観察された。これは、すでに生成しているルチル針状晶が $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に変化したことを示すものとみられる。反応残渣は Na_3TiOF_5 と NaF の混合相であった。また、この場合、重量損失は(6-3)または(6-4)式から計算される27%を越えていた。

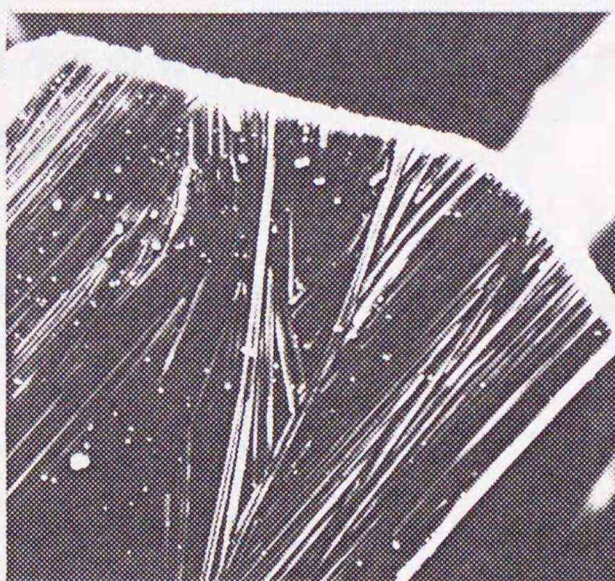
以上の結果から、 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相の生成は、次のように考えられる。まず Na_3TiOF_5 が融液表面で次の(6-7)式により分解し、 $\text{NaF}(\text{l})$ と $\text{TiOF}_2(\text{g})$ が生成した。 $\text{TiOF}_2(\text{g})$ は(6-6)式により加水分解し、ルツボ上部で



ルチルを生成した。 $\text{TiOF}_2(\text{g})$ の発生が終了した後も $\text{NaF}(\text{l})$ の蒸発は続き、 $\text{NaF}(\text{g})$ がルツボ上部ではすでに生成している TiO_2 と反応して $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が生成した。この場合の反応については、次の(6-8)式のように、 NaF が水蒸気の存在のもとで TiO_2 と反応して $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が生成したと考えられる。

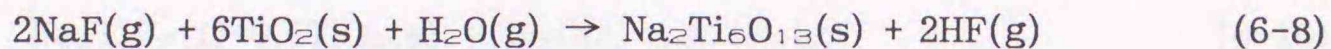


50μm



10μm

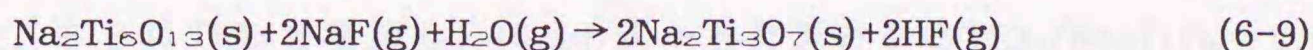
図6-4 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の微細針状晶



c) 反応最終期段階 (例: 1000°C-2h, 1100°C-2h)

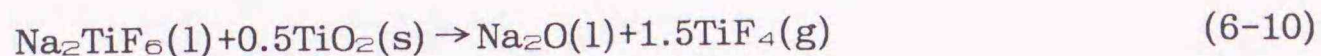
Na_3TiOF_5 の分解は、800°C以上の温度においては反応時間の経過とともにさらに進行し、残渣中にはNaFの相対量が増加していった。このNaFも徐々に蒸発し、最終的にルツボ中の残渣がすべて無くなるまで蒸発が続いた。より高温では蒸発速度が大きく、1000°Cでは2時間で45%の重量損失があった。このとき、ルツボ上部に成長していた針状晶はすべて $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相へと変化し、ルチル相は完全に消失した。反応残渣にはNaFが存在していたので、ルチル相が消失した後もNaF蒸気の発生は続いていたとみられる。1100°Cでは2時間の反応で100%蒸発した。この場合の針状晶は $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のみであった。

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は、次の(6-9)式に示すように、すでに生成している $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が水蒸気の存在のもとでNaF蒸気と反応することにより生成したものと考えられる。



6. 3. 2 Na_2TiF_6 - TiO_2 系原料からのルチル針状晶の生成

より長時間の反応においても副生成物のチタン酸ナトリウムが生成しないようにするためには、式(6-7)により生成するNaFの蒸発を抑制しなければならない。そこで、 Na_2ZrF_6 からの ZrO_2 の生成の場合と同様に、原料融液中に TiO_2 粉末を加えた系について検討した。この場合、 Na_2TiF_6 中のNaFは次の(6-10)式によりNaFよりも蒸気圧の低い Na_2O に変化することが期待された。



Na_2TiF_6 と TiO_2 の混合原料を用い、空気中で 900°C 、2時間反応させたときの生成相の変化を表6-2に示す。 $\text{TiO}_2 / \text{Na}_2\text{TiF}_6$ モル比が0.5以上の原料を用いた場合に、ルチル針状晶だけが成長した。すなわち、 TiO_2 の添加はチタン酸ナトリウムの生成を抑制した。 TiO_2 の添加による蒸発量の変化を図6-5に示す。蒸発量は、 $\text{TiO}_2 / \text{Na}_2\text{TiF}_6$ モル比0.5の場合、 TiO_2 無添加に比べ、いくらか増加し、モル比1以上では減少した。図6-6に $\text{TiO}_2 / \text{Na}_2\text{TiF}_6$ のモル比が0.5および1.5のとき、 900°C において2時間反応させた場合の生成結晶を示す。モル比0.5の場合、蒸発量の増加に伴い、図6-6aに示されるように、 TiO_2 無添加のときよりも析出結晶の量は増加した。モル比1.0の場合、蒸発量は減少し、析出結晶の量も減少した。しかし、結晶の径が細くなる傾向を示し、骸晶状の結晶の生成は減少した。

以上の結果から、 TiO_2 の添加効果は次のように考えられる。(6-10)式の反応により NaF が消費されることによりその蒸発は抑えられ、逆に、チタンフッ化物蒸気の発生が促進された。このため、 TiO_2 無添加の場合よりも長時間の反応においてもチタン酸ナトリウムの生成が抑制された。さらに TiO_2 を増加し、(6-10)式から計算される $\text{TiO}_2 / \text{Na}_2\text{TiF}_6 = 0.5$ よりも TiO_2 を過剰に加えると、融液中への TiO_2 の溶解によりフッ化物の活動度が低下し、フッ化物の蒸気圧が下がる。その結果、蒸発量が減少したと考えられる。

表6-2 Na_2TiF_6 系混合原料を用いた場合の TiO_2 添加量の生成結晶相への影響

$\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{TiF}_6$ (モル比)	生成結晶
0	$\text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
0.25	$\text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$
0.53	TiO_2
1.00	TiO_2
1.50	TiO_2
2.00	TiO_2

900° C, 2h

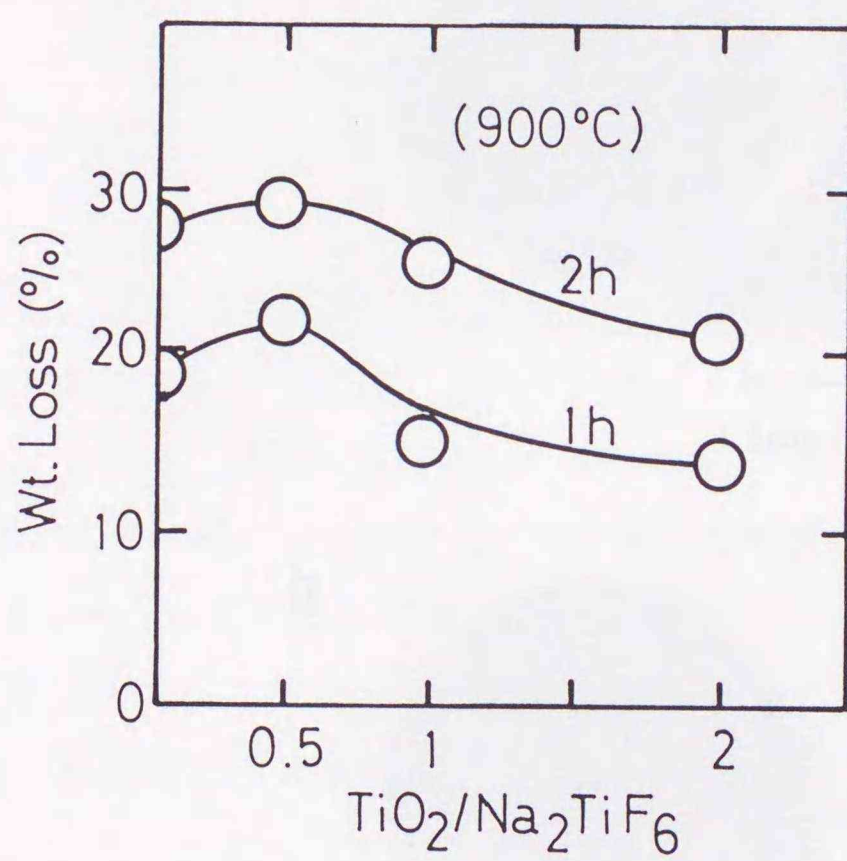
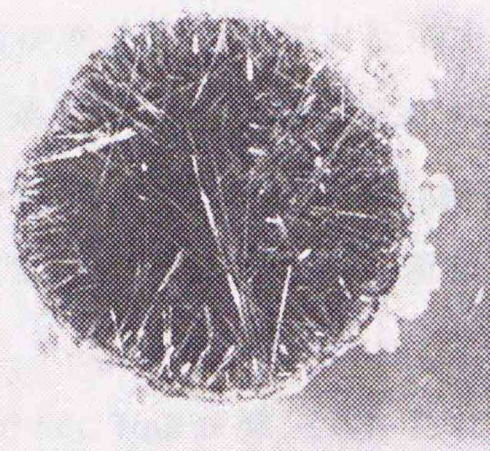


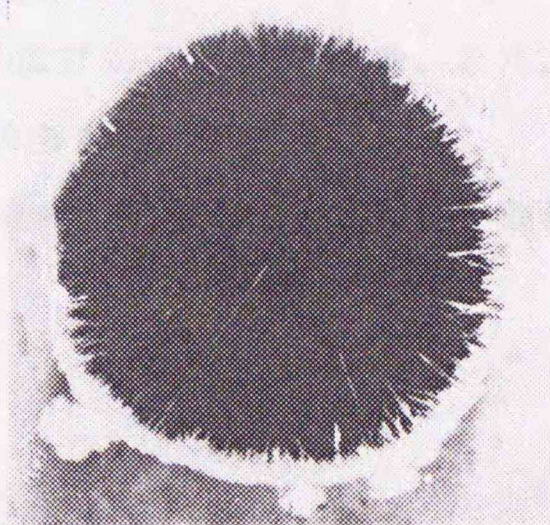
図6-5 Na_2TiF_6 - TiO_2 混合原料の混合比（モル比）と蒸発量

a



1cm

b



1cm

図6-6 $\text{Na}_2\text{TiF}_6\text{-TiO}_2$ 系混合原料を用いた場合のルチル針状晶の生成状態

(a) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{TiF}_6=0.5$, (b) $\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{TiF}_6=1.5$

900° C, 2h

6. 4 まとめ

Na_2TiF_6 を加熱することによりチタンフッ化物蒸気が発生し、ルチル型 TiO_2 針状晶が析出することが示された。 Na_2TiF_6 は約 800°C 以上で融解し、空気中の水分により Na_3TiOF_5 に変化し、分解して TiF_4 または TiOF_2 蒸気が発生した。これがさらに水蒸気と反応することによりルチル針状晶が析出した。最適条件は、反応温度 900°C 、反応時間1時間で、最大長30 mmのルチル針状晶が成長した。結晶成長速度は0.5 mm/minであった。成長方向はc軸方向で、成長面は主に $\{110\}$ および $\{101\}$ と考えられた。

より高温、長時間の反応では、 NaF が発生し、これが生成したルチル針状晶と反応することにより、徐々に六チタン酸ナトリウムへと変化していった。しかし、原料の Na_2TiF_6 に TiO_2 粉末を添加することにより、チタン酸ナトリウムの生成は抑制され、ルチル針状晶の合成条件範囲を 900°C において2時間まで広げることができた。また、 TiO_2 の添加は結晶の形状改善の効果も認められた。

以上の反応は空気中開放系で行なうことができ、簡便で実用的と思われる。

第7章 フッ化物融液を用いた 文献 チタン酸カリウム結晶の

- 1) I. I. Naumova and I. N. Anikin, Mineral. Sb., 20(1966)580
- 2) I. N. Anikin, I. I. Naumova and G. V. Rummyantseva, Soviet Phys.-Cryst., 10(1965)172
- 3) U.S.Pat, 3,338,677(1967)
- 4) Ger. Offen, 2,007,521(1971)
- 5) 結晶工学ハンドブック編集委員会編, 結晶工学ハンドブック, 共立出版(1971)178

第7章 フッ化物融液を用いた チタン酸カリウム繊維状晶の 気相からの成長

7.1 はじめに

気相法による結晶成長は、針状晶、ウィスカーあるいは繊維状晶などの一次元的形状の結晶を育成に適しているとされている。しかし、チタン酸カリウム繊維状晶を気相法により合成したという報告はこれまでにない。これは、元来チタン酸カリウムは繊維状に成長し易い性質を持ち、水熱法、フラックス法など¹⁾⁻¹¹⁾でも比較的容易に繊維状結晶が得られるためと思われる。本論文では、 Na_2TiF_6 を原料としてルチル針状晶を育成する際に、条件によってはチタン酸ナトリウム結晶が気相から析出することを第6章で述べた。このことに着目して、つぎに、原料に K_2TiF_6 を用いることにより、チタン酸カリウム繊維状晶を気相からの育成することを検討した。

K_2TiF_6 に関しては、Sorokinらの研究¹²⁾がある。彼らによれば、 K_2TiF_6 は、白金皿上で加熱することにより空気中の水蒸気と反応して、 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で K_2TiOF_4 になり、 $750 \sim 800^\circ\text{C}$ ではさらに $\text{K}_2\text{TiO}_2\text{F}_2$ を生成する。この間に発生する気相種はHFのみであるとしている。その後さらに $820 \sim 1000^\circ\text{C}$ で加熱することによりKFが蒸発し粉末状の $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が生成すると報告している。チタン酸カリウムを気相から成長させるためには、KFおよび TiF_4 、 TiOF_2 などチタン化合物の気相種を発生させなければならない。

また、第6章のルチル針状晶の育成ではアルカリ分の蒸発を抑制することを検討したが、チタン酸カリウムの析出にはアルカリ分の蒸発が必要である。さらに、これを相対的に大きくすることにより、アルカリ分のより多い四チタン酸カリウム結晶が析出することが考えられる。これ

を目的として、 KF-TiO_2 系混合融液を原料として用いることを検討した。原料の組成および反応温度の変化により、 KF およびチタン化合物の蒸発量が制御されることが期待された。

7. 2 実験方法

原料は市販試薬のフッ化チタンカリウム (K_2TiF_6)、フッ化カリウム (KF) および酸化チタン (TiO_2 , アナターゼ型) の各粉末を用いた。 K_2TiF_6 を用いる場合は、粉末の試薬をそのまま出発物質とした。 KF と TiO_2 の混合原料については、モル比5:1から1:1までのものをよく混合して用いた。これらの出発物質約3gを、内径30mm、高さ30mmの白金ルツボに入れた。出発物質の量は、いずれの場合も熔融状態で白金ルツボの底から約5 mm程度である。加熱装置には内容積が10×10×10cmの電気炉を用い、空気中で加熱した。

出発物質の入った白金ルツボをあらかじめ所定の温度(700-1150°C)に昇温した電気炉にいれ、一定時間(5分~3時間)保持した後炉外に取り出して放冷した。結晶はほとんどの場合ルツボの上縁部に生成したが、これを注意して採取し、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察した。また、粉末X線回折により生成相を同定した。

7. 3 結果と考察

7. 3. 1 K_2TiF_6 原料からのチタン酸カリウム繊維状晶の生成

7. 3. 1. 1 六チタン酸カリウム繊維状晶の成長

K_2TiF_6 はルツボ中で800~1000°Cで加熱することにより分解熔融した。その結果生成した気相種が空気中の水分と反応して、ルツボ上部に $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶が析出した。反応温度および時間と生成結晶について調べた代表的な結果を表7-1に示す。また、結晶の生成状態を図7-1に示す。

表7-1 K_2TiF_6 原料からの六チタン酸カリウム繊維状晶の成長

温度 (°C)	反応時間	重量損失 (wt%)	生成結晶
800	24 h	9.3	$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 3 mm
900	2 h	15	$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 5~6 mm
1000	15 min	4.1	$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ≤ 20 mm
//	3 h	100	$\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, ≤ 20 mm + TiO_2 (ルチル)

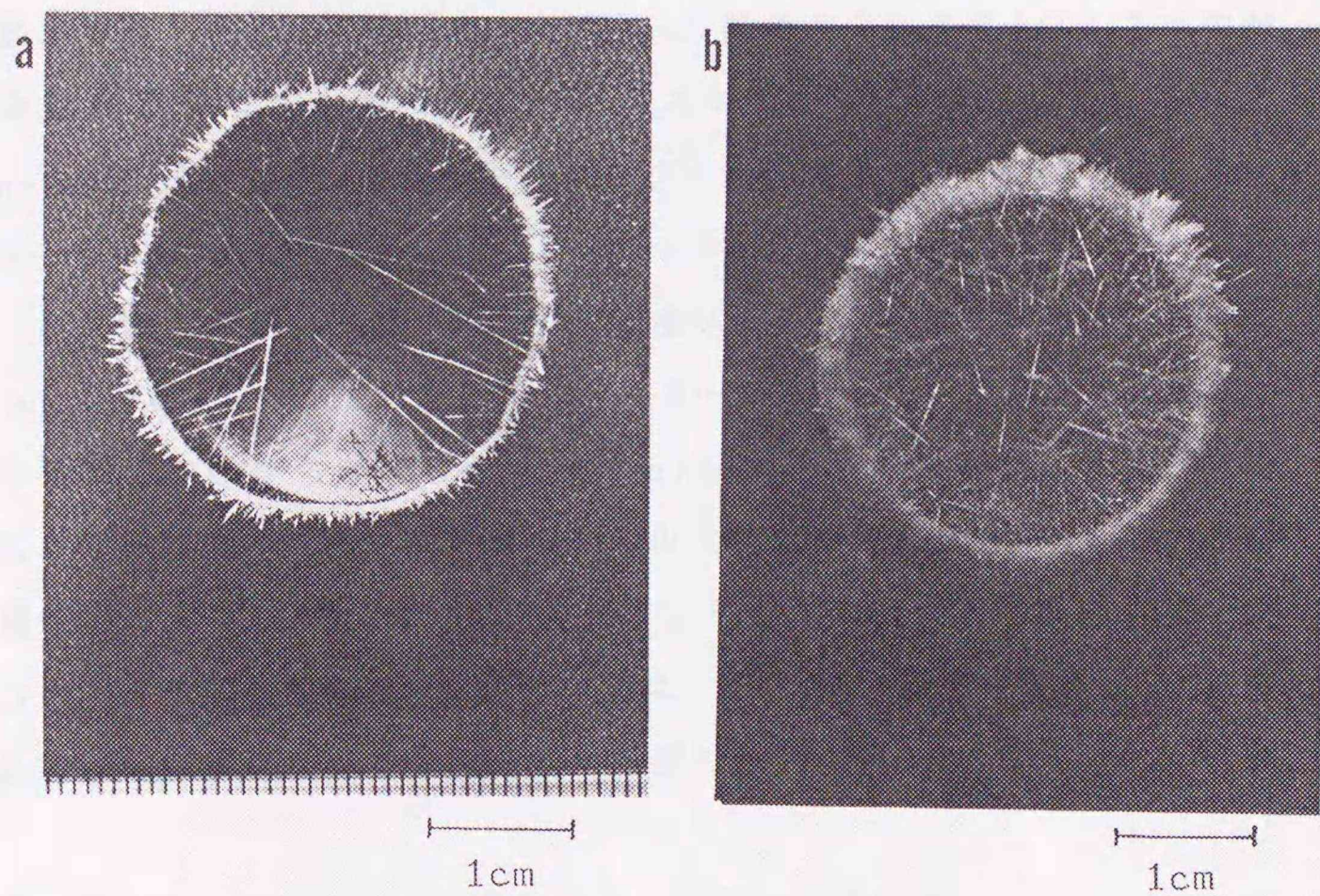


図7-1 K_2TiF_6 を出発原料とした場合の $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶の生成状態。

反応温度：1000° C, 反応時間：(a)15 min., (b) 3 h

$K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶は、ルツボの上部で縁から中心に向かって放射状に析出した。結晶成長速度は非常に速く、 $1000^{\circ}C$ 、15分間の反応で、最大20mmの繊維状晶が成長した（図7-1a）。最大結晶長から算出される繊維軸方向の結晶成長速度は1.3 mm/minである。粉末X線回折では析出結晶相は $K_2Ti_6O_{13}$ のみであり、 $K_2Ti_4O_9$ など他のチタン酸カリウム相は検出されなかった。

さらに、反応時間を長くすると、繊維状晶の収量が増加した（図7-1b）。 $1000^{\circ}C$ 、3時間の反応で原料は100%蒸発した。このときルツボ中央部まで達した結晶では先端から数mmの部分が黒色を呈しているものが少量観察された。大部分の透明あるいは白色の繊維状晶はすべて $K_2Ti_6O_{13}$ 相であり、黒色の結晶はルチル相であることが粉末X線回折により示された。

反応温度が低い場合、結晶成長速度は低下し、結晶の収量も少なくなった。 $900^{\circ}C$ 、2時間の反応では平均5～6mmの長さの繊維状晶が、やはりルツボの縁から成長した（図7-2a）。これらの大型繊維状晶と同時に、幅が数 μm 、長さが数百 μm のウール状結晶が少量成長しているのが走査電顕により観察された（図7-2b）。結晶相は両者とも $K_2Ti_6O_{13}$ であった。さらに低温の $800^{\circ}C$ においては、24時間の反応で最長3mmまでの $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶がルツボの底に成長した。

7. 3. 1. 2 六チタン酸カリウム繊維状晶の形態

本実験で得られた1 mm以上に成長した $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶は、そのほとんどが中空のストロー状であった。比較的整った面をもって成長した結晶の先端を図7-3に示す。結晶の断面は、図のスケッチが示すような変形六角形であった。六チタン酸カリウムの成長軸はb軸と報告されている¹³⁾ので、b軸に平行な結晶の側面は{100}面、{101}面などで囲まれているとみられる。このようなストロー状のチタン酸カリウム繊維状晶はこれまでに報告されていない特異な形状である。断熱性の向上、複合材料の比重の低減、吸着面積の増大などの利点が期待されるものと思わ

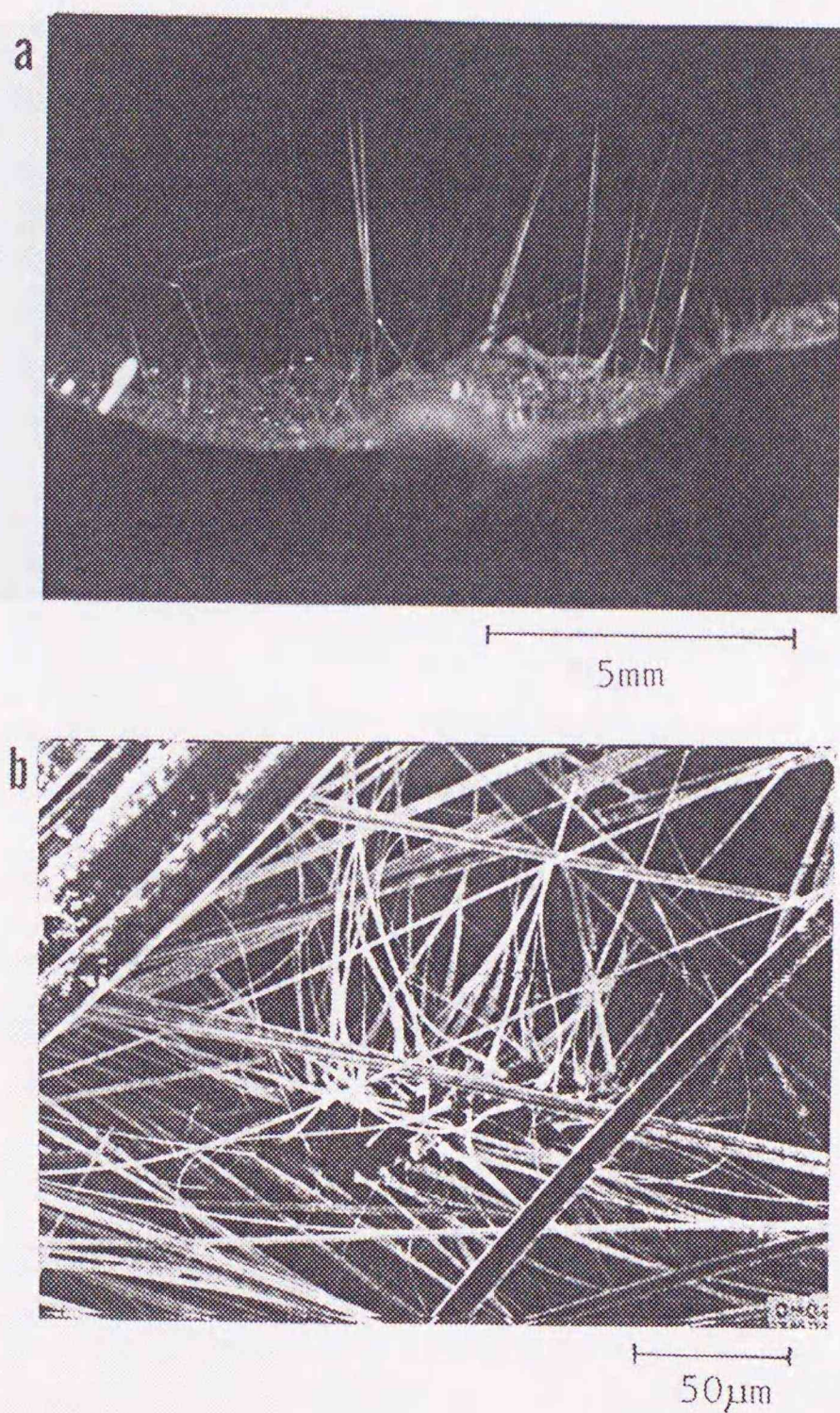


図7-2 K_2TiF_6 を出発原料とした場合に白金ルツボの縁に成長した
 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶。反応温度：900°C，反応時間：2 h

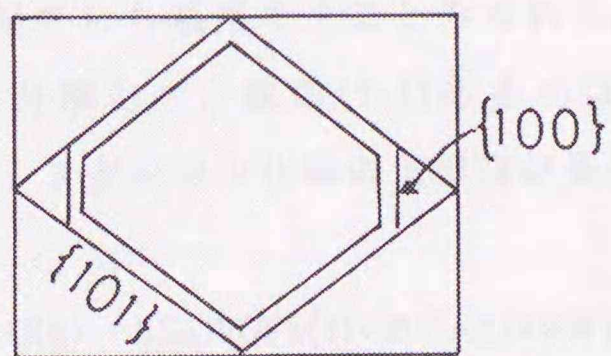
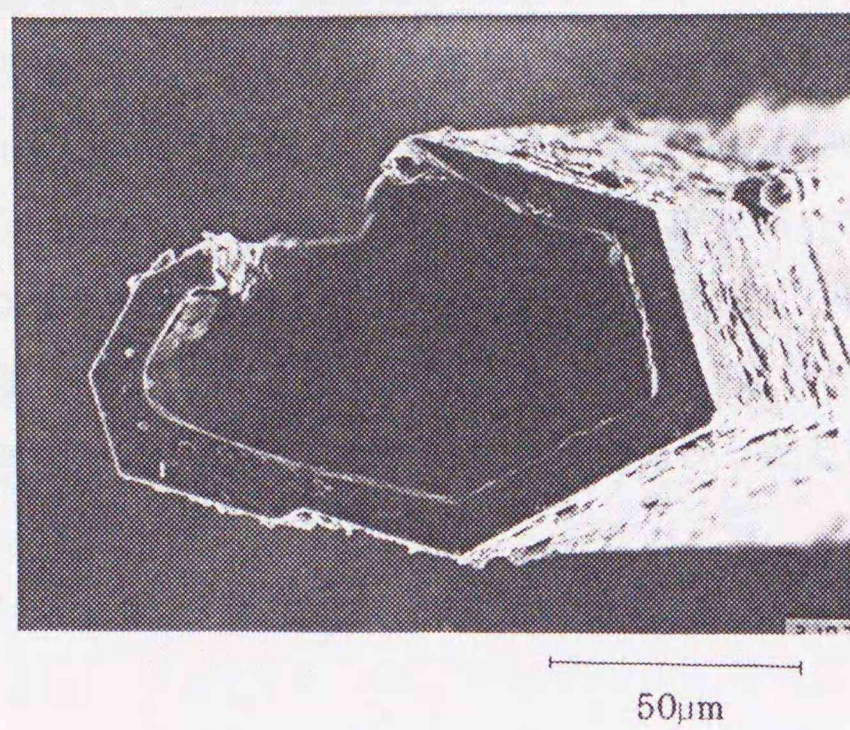


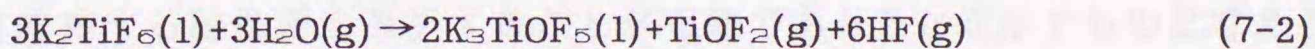
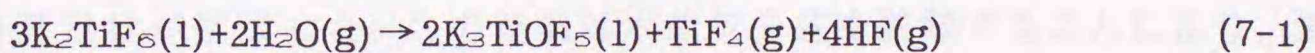
図7-3 気相から成長した $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維状晶状晶の先端。

れる。

また、 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶は、前章に示した図6-4の $Na_2Ti_6O_{13}$ 結晶のような微細繊維状晶の集合体ではなく、単結晶であるとみられた。この形状のちがいは、原料の融解により生成するNaFとKFの蒸気圧のちがいが原因と思われる。NaFとKFの蒸気圧を1000°Cで比較すると、前者は $4.3 \times 10^{-4} \text{ atm}$ (40Pa) であり、後者は $7.2 \times 10^{-3} \text{ atm}$ (730Pa) である¹⁴⁾。すなわち、NaFに比べKFの蒸気圧が高いため、KFは TiF_4 あるいは $TiOF_2$ と共に蒸発して同時に加水分解を受け、直接 $K_2Ti_6O_{13}$ が気相から析出する。このため、一旦 TiO_2 が生成し、これが $Na_2Ti_6O_{13}$ に変化した場合のような微細繊維状晶にはならなかったと考えられる。

7. 3. 1. 3 K_2TiF_6 の加水分解反応過程

K_2TiF_6 の加熱後の反応残渣は、X線回折の結果、 K_3TiOF_5 であることが示された。これは、 Na_2TiF_6 の場合と同様であり、前章の6.3.1.3節の考察が K_2TiF_6 の場合にも適用できるとみられる。すなわち、 K_2TiF_6 はルツボ中で加水分解して、次の(7-1)あるいは(7-2)式にしたがって K_3TiOF_5 に変化し、チタンフッ化物の気相種が発生する。



さらに、これらの反応により生成した K_3TiOF_5 は次の(7-3)式によりKFと $TiOF_2$ に分解する。



Na_2TiF_6 の場合、残渣にNaFも検出されたが、 K_2TiF_6 の場合はKFの存在は認められなかった。したがって、生成したKFは、気相として $TiOF_2$ と共に蒸発すると考えられる。

以上の過程では、KFが蒸発するとしても、(7-1)あるいは(7-2)式によりはじめにチタンの気相種が発生することになり、 TiO_2 結晶が析出することが考えられる。しかし、実験では、低温で短時間の反応においても TiO_2 の生成はなく、また、前節で述べたように、一旦 TiO_2 が生成してそれがKFと反応して $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ に変化した形跡もなかった。したがって、KFが TiF_4 と同時に、はじめから蒸発していることが推定され、次の K_2TiF_6 が直接分解する反応もかなりの程度で起きていると考えられる。



なお、結晶の収量が多く、ルツボ開口部が生成結晶で覆われているときに、ルツボ内部に少量のルチル結晶が生成することがあった。この場合のルチル相の生成は、ルツボ開口部に生成した結晶により気相種の拡散が妨げられ、ルツボ内に気相種が滞留することにより水蒸気分圧が低下したことが原因と思われた。そこで、この点を確かめるために、ルツボの上部を一部白金板で覆うことによりルツボ内に生成する気相種の拡散を阻害するような条件下での反応を試みた。結果を図7-4に示す。白金板の上側すなわち直接外気と接する部分に成長した結晶は $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相だけであり、水蒸気分圧が低いとみられる内側には黒色のルチル相の結晶だけが生成した。この結果は水蒸気分圧を制御することにより、気相成長する結晶相を選択することが可能であることを示すものと考えられる。

7. 3. 2 KF- TiO_2 系原料からのチタン酸カリウム繊維状晶の生成

チタン酸カリウムには六チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)、四チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$)などいくつかの組成の異なるものが知られている。これらの異なる組成の結晶を育成するには、KF蒸気およびチタンフッ化物の蒸気圧を制御しなければならない。融液上に発生する気相種の蒸気圧には融液の組成が最も影響するようと思われる。そこでKFに

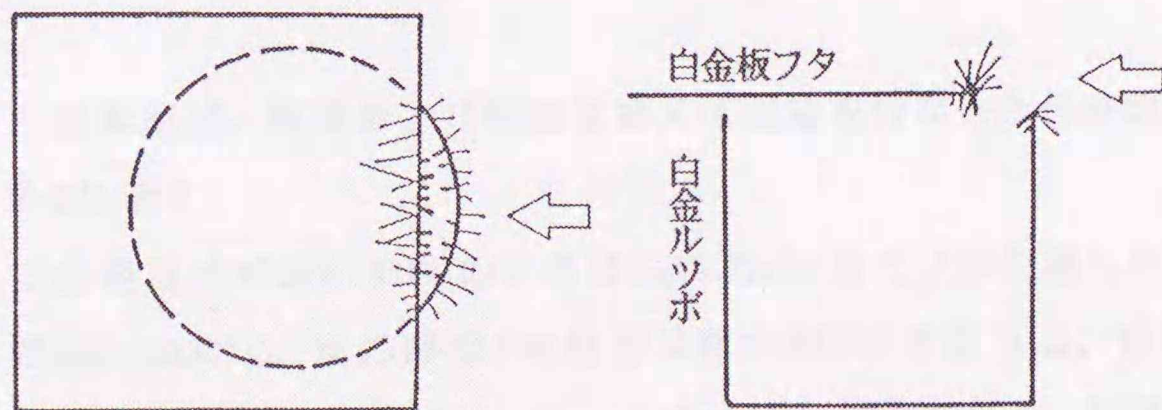
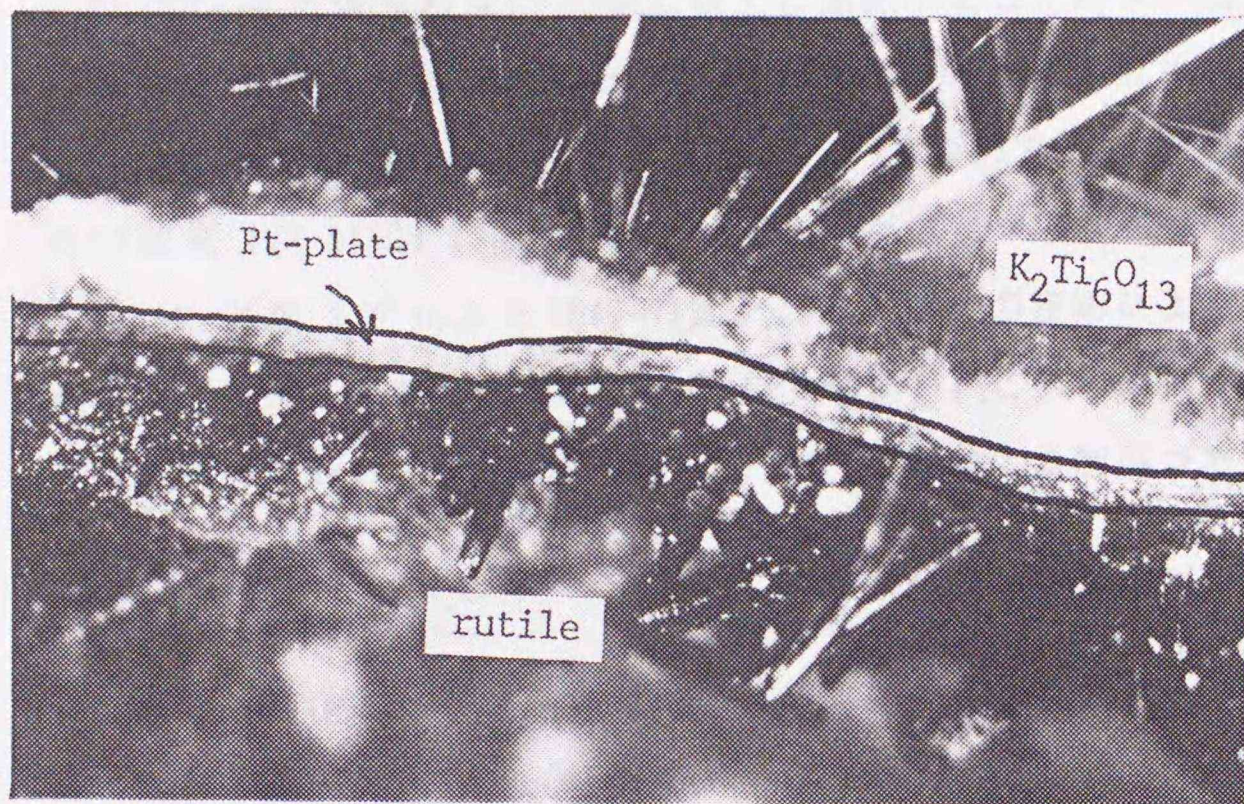
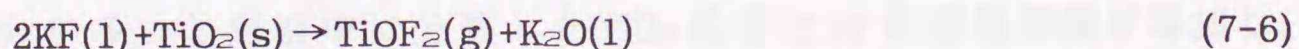


図7-4 ルツボを覆った白金板の外側に成長した $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶と内側に成長したルチル針状晶。

TiO₂を加えたKF-TiO₂系混合原料を用い、原料の組成および反応温度を変化させ、生成するチタンフッ化物およびKFの蒸発を制御して六チタン酸カリウムおよび四チタン酸カリウム繊維状晶を合成することを試みた。

KF-TiO₂系混合原料をKFの融点以上に加熱すると、ルツボ底では熔融したKFと固体粉末状のTiO₂とが反応する。このとき生成する気相種は次の反応式で示される4種が考えられる。すなわち、KF(1)の蒸発によるKF蒸気((7-5)式)、KF(1)とTiO₂(s)との反応により生成するTiOF₂またはTiF₄蒸気((7-6)または(7-7)式)、およびこの反応により生成したK₂O(1)の蒸発によるK₂O蒸気である((7-8)式)。これらの気相種の蒸気圧は、原料におけるKFとTiO₂の比と反応温度により制御できると考えられた。



原料組成、温度および時間を変えて反応を行なった代表的な結果を表7-2に示す。

出発組成が5KF・TiO₂のときはK₂Ti₄O₉結晶だけが生成した。反応温度が900-1000°C、反応時間5時間では図7-5に示すような、径約10 μm長さ0.5~5mmの細繊維状晶と、ウール状の結晶が成長した。細繊維状晶には成長軸方向に平行にへき開が見られた(図7-6a)。K₂Ti₄O₉結晶ではしばしば図7-6bに示すようなへき開が進行した結果と思われる束状の結晶がみられた。

2KF・TiO₂組成の出発原料では、900°C以下の反応ではK₂Ti₄O₉結晶だけが生成したが、1000°Cでは1時間の反応でK₂Ti₄O₉の細繊維状晶とともに、K₂Ti₆O₁₃のストロー状結晶が生成した(図7-7a)。1000°Cで20時間まで反応時間を長くすると、やはり生成結晶はストロー状であった

が、結晶相は $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ だけであった。このとき原料は100%蒸発していた。1050°C, 1時間ではストロー状の $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶だけが生成した(図7-7b)。

TiO_2 の割合の大きい $\text{KF} \cdot \text{TiO}_2$ 組成の原料を用いた場合の1000°C, 1時間における成長結晶は $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相だけであった。

出発組成の KF/TiO_2 モル比が2/1のときに100%蒸発したという結果は、 KF と TiO_2 の反応は前出の(7-6)式が主反応であることを示している。すなわち、発生するチタンの気相種は主に TiOF_2 であると推定される。

生成結晶相の相違は、 KF 蒸気と TiOF_2 蒸気の相対量に依存すると考えられる。すなわち、 TiOF_2 蒸気の発生速度が相対的に大きければ、 TiO_2 分の多い $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相が生成し、 KF 蒸気の発生速度が大きければ、 K_2O 分の多い $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相が生成するであろう。実験結果では TiO_2 が多い出発組成である $\text{KF} \cdot \text{TiO}_2$ を用いた場合に $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 相が生成している。これは、 TiO_2 が多いと融液中に分散した TiO_2 粒子と KF の接触面積が増加し、 TiOF_2 蒸気の発生速度が大きくなったためと考えられる。一方 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相は、出発組成中の KF 量が多いか、あるいは $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 結晶の生成条件よりも反応温度が低い場合に成長している。出発組成については、(7-6)式で必要とされる量よりも過剰に KF が存在すると、 TiOF_2 の蒸発が終了した後にも KF の蒸発が続き、ルツボ上縁では、一旦生成した $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が水分の存在下で KF と反応することによって $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ へと変化していったとみられる。また、反応温度が低い場合は、(7-6)式の反応速度が遅くなり、 TiOF_2 蒸気の発生速度が低下することにより、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 相が生成したのであろう。

表7-2 KF-TiO₂系混合原料を出発物質とした場合のチタン酸カリウムの結晶成長

出発組成	温度(°C)	時間(h)	重量損失(wt%)	生成結晶
5KF・TiO ₂	900	5	5.0	細繊維状晶(K ₂ Ti ₄ O ₉), + ウール状繊維状晶(K ₂ Ti ₄ O ₉)
//	1000	5	14.1	//
//	1100	5	47.5	粉末状(K ₂ Ti ₄ O ₉)
2KF・TiO ₂	860	20	8.4	細繊維状晶(K ₂ Ti ₄ O ₉)
//	900	20	22.6	細繊維状晶(K ₂ Ti ₄ O ₉)
//	1000	1	3.9	ストロー状結晶(K ₂ Ti ₆ O ₁₃) + 細繊維状晶(K ₂ Ti ₄ O ₉)
//	1000	20	100.0	ストロー状結晶(K ₂ Ti ₄ O ₉)
//	1050	1	5.5	ストロー状結晶(K ₂ Ti ₆ O ₁₃)
KF・TiO ₂	1000	1	2.7	ストロー状結晶(K ₂ Ti ₆ O ₁₃)

細繊維状晶: 径約10 μm, 長さ0.5~5mm, ウール状結晶: 径<10 μm, 長さ>1 mm

ストロー状結晶: 径約0.1mm, 長さ1~2mm

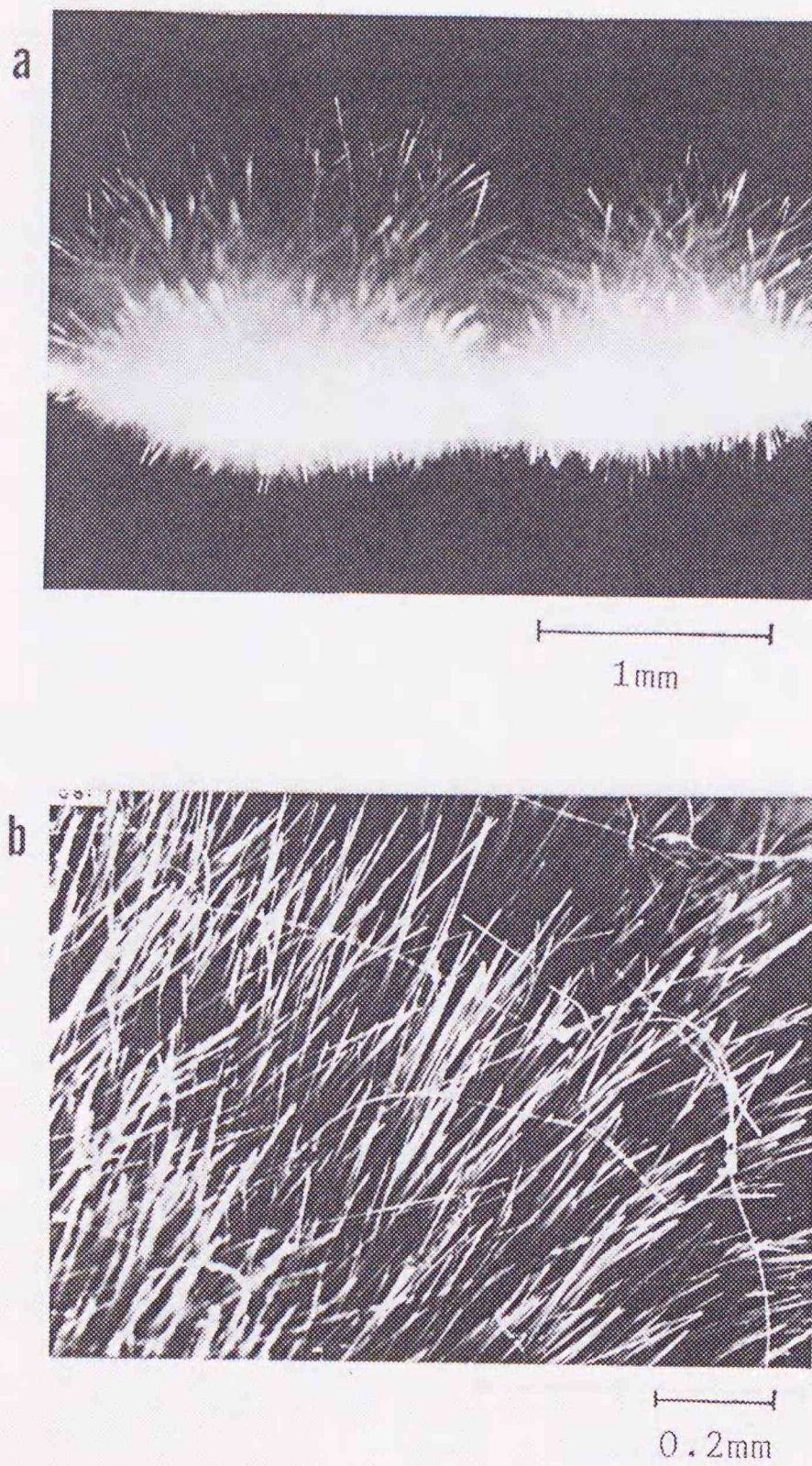


図7-5 $5\text{KF} \cdot \text{TiO}_2$ を出発原料とした場合に白金ルツボの縁に成長した $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維状晶。(a) 細繊維状晶, (b) 細繊維状晶の間に成長したウール状結晶

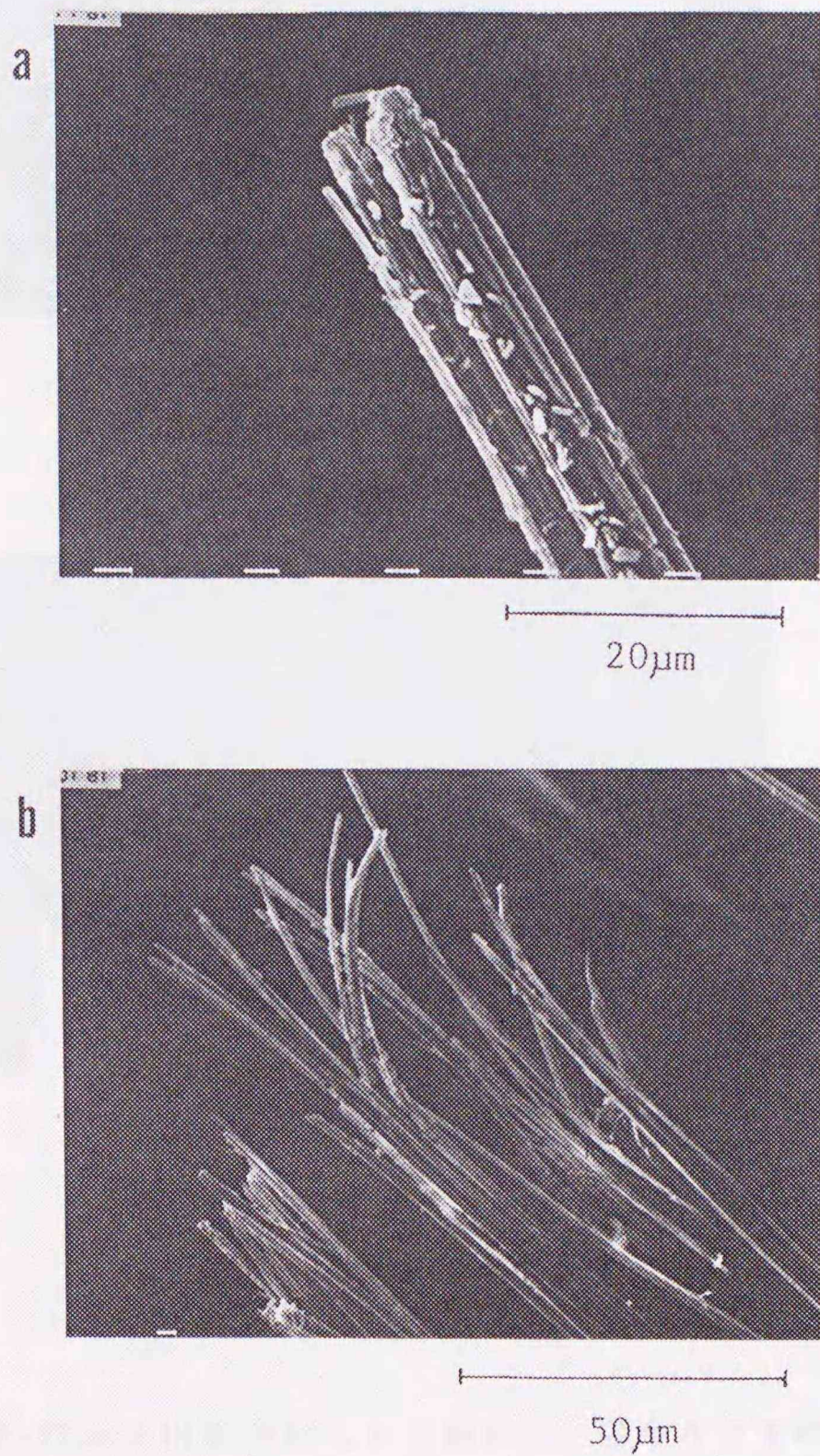


図7-6 $K_2Ti_4O_9$ 細繊維状晶の先端。(a)先端, (b)束状集合
原料: $5KF \cdot TiO_2$, 1000° C, 5h

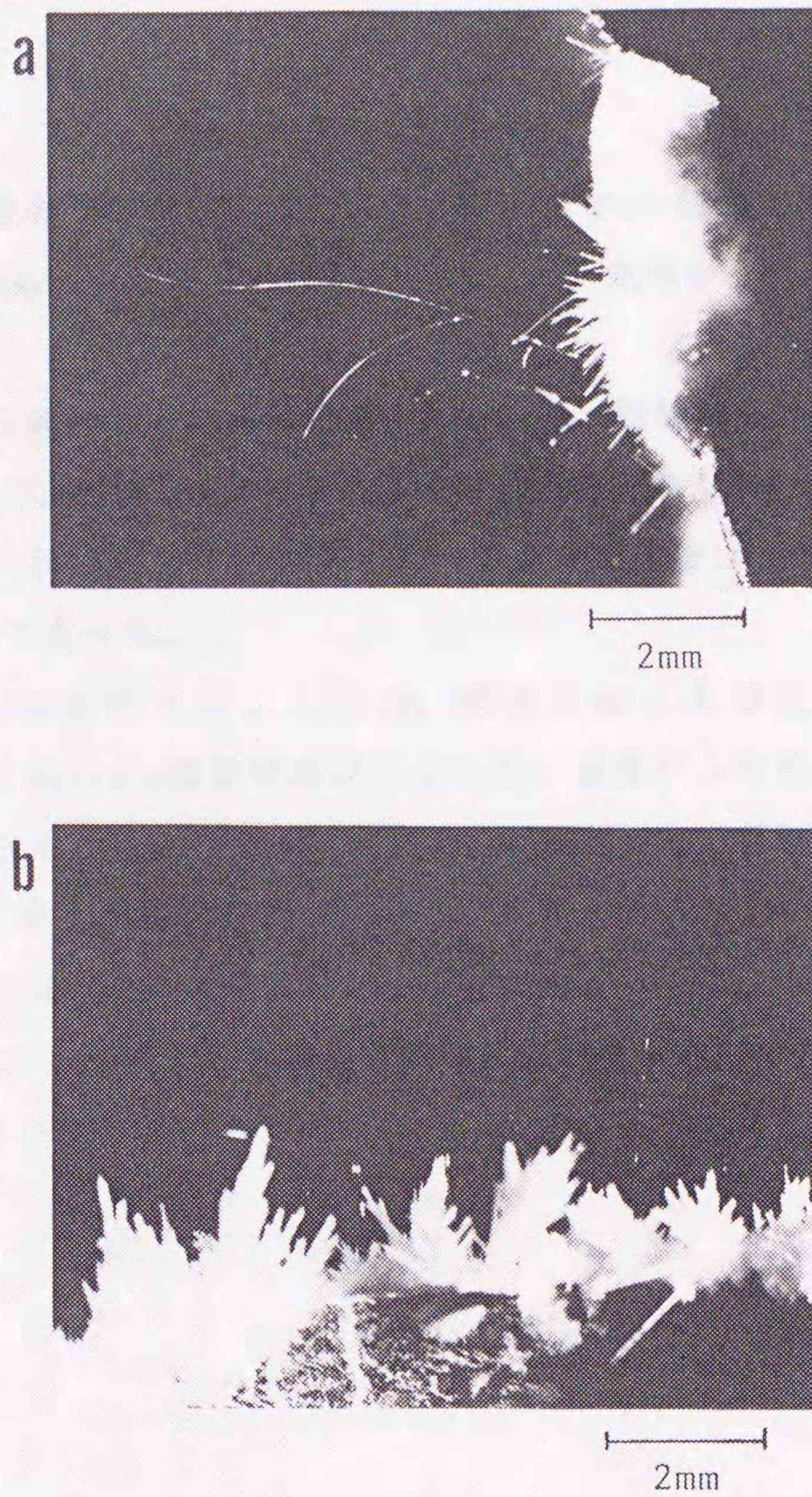


図7-7 $2\text{KF} \cdot \text{TiO}_2$ を出発原料とした場合に、白金ルツボの縁に成長した繊維状チタン酸カリウム。

(a) 反応温度：1000°C，反応時間：1 h，

結晶相： $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$

(b) 反応温度：1050°C，反応時間：1 h，

結晶相： $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

7. 4 まとめ

チタン酸カリウム ($K_2Ti_6O_{13}$ および $K_2Ti_4O_9$) 繊維状晶を, K_2TiF_6 または $KF-TiO_2$ 混合物を加熱することにより, 気相から成長させることができた。

K_2TiF_6 を原料として用いた場合, $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶が $800^\circ C$ から成長し始めた。 $K_2Ti_6O_{13}$ 結晶の成長は非常に速く, 多くの結晶の形態は中空のストロー状の繊維状晶であった。最大成長速度は $1000^\circ C$ において約 $1.3mm/min$ であった。

$KF-TiO_2$ 系原料を用いた場合, 原料組成および反応温度により $K_2Ti_6O_{13}$ と $K_2Ti_4O_9$ 繊維状晶が生成した。融液からの蒸発種は $TiOF_2$, KF および K_2O と考えられた。 $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維状晶は, 原料の KF/TiO_2 モル比が2以下で反応温度が $1000^\circ C$ 以上, 反応時間が1時間以内の時に成長した。 $K_2Ti_4O_9$ 繊維状晶は, KF/TiO_2 モル比が2以上のとき生成し, $860-900^\circ C$ において細くて柔軟な繊維状晶が得られた。

文献

- 1) T. E. Gier and P. L. Salzberg, USPat. 2,833,620(1958)
- 2) 武藤, 国富, 工化, 65(1962)1775
- 3) 滝田, 田中, 工化, 66(1963)417
- 4) 清水, 橋本, 柳田, 窯協, 83(1975)305
- 5) 清水, 橋本, 柳田, 窯協, 84(1976)36
- 6) U. S. Pat. 2,841,470
- 7) 斎藤, 田草川, 工化, 67(1964)297
- 8) 斎藤, 田草川, 北海道大学工学部研究報告, 37(1964)19
- 9) A. J. Eastel and D. J. Udy, J. Mater. Sci., 8(1973)1171
- 10) 藤木, 泉, 窯協, 85(1977)155
- 11) M. Kajiwara, J. Mat. Sci., 22(1987)1223
- 12) I. P. Sorokin, G. E. Dmitrevskii, Yu. I. Kolstov, B. S. Blinov
and A. A. Belitskaya, Russ. J. Inorg. Chem., 11(1966)1524
- 13) 清水, 森田, 柳田, 橋本, 窯協, 85(1977)190
- 14) G. J. Janz, Molten Salts Handbook, Academic Press (1967)63

第 8 章 総 括

高融点酸化物を主体とする固溶体または複酸化物のフラックス蒸発法による育成について研究し、いくつかのジルコニア、ハフニア系およびチタニア系酸化物結晶を成長させた。さらに、フラックス法による研究の過程においてフッ化物を含む融液上方の気相から高融点酸化物結晶が析出することを見出し、フッ化物の加水分解を利用してジルコニア系およびチタニア系酸化物結晶を気相から成長させた。

第 2 章では、安定化ジルコニアおよび安定化ハフニア結晶の、主に $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた蒸発法による育成について研究し、融点よりも極めて低い約 1000°C において種々の希土類により安定化されたジルコニアおよびハフニア単結晶を成長させる方法を示した。希土類のイオン半径により結晶相は異なっていた。 $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系では希土類のイオン半径が Sm^{3+} 以下の場合、すなわち $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$, $\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{-Dy}_2\text{O}_3$, $\text{-Yb}_2\text{O}_3$ および $\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系で、ホタル石型立方晶希土類安定化ジルコニア固溶体単結晶が成長した。 $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ 系においては、 $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{-Dy}_2\text{O}_3$, $\text{-Yb}_2\text{O}_3$ および $\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系で希土類安定化ハフニア結晶が成長した。 $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ 系および $\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 系はパイロクロア型 $\text{R}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 結晶が生成した。ホタル石型立方晶については、格子定数の測定値から推定した希土類酸化物固溶量は一定で、ジルコニア系では約 18mol%, ハフニア系では約 20mol% であった。ジルコニア系の場合もハフニア系の場合も、希土類酸化物固溶量は結晶原料の組成に依存しないことを見出した。

第 3 章では、フッ化物融液を用いたイットリア安定化ジルコニア結晶の気相から成長させる方法を示した。 ZrF_4 蒸気は Na_2ZrF_4 の融液から効果的に発生し、ジルコニア結晶が析出することを見出した。高温における結晶成長にとって激しすぎる蒸発速度は、原料に粉末 ZrO_2 を加えることにより抑制することができた。さらに、 Y_2O_3 を含む原料を用いることにより、イットリウムフッ化物蒸気が発生し、安定化ジルコニア立方

晶を成長させることができた。結晶の形態は水蒸気分圧の影響を受けた。水蒸気分圧が低い方がより大きい安定化ジルコニア結晶が成長した。

第4章では、希土類チタネート結晶の $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 系フラックスを用いた蒸発法による育成について研究し、これまでに結晶としては得られていなかったペロブスカイト型希土類チタネート単結晶が成長することを示した。結晶原料の組成比($\text{R}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$)にかかわらず、一定の組成の希土類チタネートが成長したが、成長結晶の組成よりも TiO_2 が大過剰の結晶原料を用いた方が大きな結晶が得られた。成長結晶相は、用いた希土類酸化物の種類によって異なっていた。希土類酸化物が La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 の場合はペロブスカイト型 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶が、 Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 の場合はパイロクロア型 $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 結晶が成長した。すなわち、希土類のイオン半径により析出相が異なることが見出された。 $\text{R}_{2/3}\text{TiO}_3$ 結晶は、 $920\sim 950^\circ\text{C}$ 以上で立方晶が成長し、反応温度を下げると正方晶が成長した。生成結晶について、誘電率の温度および周波数依存性の測定値を示した。その結果、これまでに固相反応により合成された粉体試料よりも誘電率の温度依存性が小さいなど応用面で興味ある特性が見出された。

第5章では、人工鉱物繊維として知られる六チタン酸カリウム($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)を、ホウ酸塩系フラックスおよびモリブデン酸塩系フラックスから成長させる方法を示した。ホウ酸塩系フラックスを用いる場合は、 $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系に Na_2O を加えることにより、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ の長繊維状晶が育成できた。また、モリブデン酸塩系フラックスについては、 K_2MoO_4 に少量の Li_2O の添加することにより、 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ が飛躍的に長繊維化することを見出した。 $7\text{mol}\%\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{K}_2\text{MoO}_4$ フラックスからは、 1200°C において最大 3mm/h の成長速度で長繊維状晶が得られた。

第6章では、フッ化物融液の分解、蒸発を利用することにより、ルチル針状晶を気相から成長させる方法を示した。原料に Na_2TiF_6 を用いることにより、空気中で加熱するだけで、原料融液の上方に発生する気相種の加水分解により極めて容易に数 cm のルチル針状晶が得られた。結

晶成長速度は大きく、最大で0.5 mm/minであった。さらに、粉末の TiO_2 を Na_2TiF_6 に加えることにより、チタン酸ナトリウムの生成を抑えることが可能であることを見出し、これにより、針状晶の合成条件の範囲がひろがることを見出した。

第7章では、フッ化物融液を用いてチタン酸カリウム繊維状晶の気相から成長させる方法を示した。 K_2TiF_6 および KF-TiO_2 系混合融液から発生するチタンフッ化物蒸気と空気中の水分とを反応させることにより、従来行なわれていなかった気相法からのチタン酸カリウム繊維状晶の成長が可能であることを見出した。 K_2TiF_6 融液上方には、1.3 mm/minの成長速度で最長20 mmの $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 繊維状晶が成長した。 KF-TiO_2 混合融液の場合は、原料組成を調整することによりカリウム分の多い組成の $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維状晶を成長させることができた。

以上の研究により、種々の溶媒に対して一般に難溶性である高融点酸化物の結晶のフラックス蒸発法による育成には、酸化物の溶解度の高い $\text{KF-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ フラックスが適しており、出発組成を調整することにより固溶体または複酸化物結晶を育成できることが示された。この方法を、本研究で対象としたジルコニア系など以外の高融点酸化物結晶の育成に適用すれば、種々の有用な固溶体または複酸化物結晶の育成が可能となるであろう。また、フッ化物融液上に発生する気相種の加水分解により、ジルコニア系およびチタニア系の高融点酸化物結晶を気相から育成できることが示された。析出結晶相、成長速度、形態などは、融液の組成を調整することにより制御できた。これは、特に形状を制御することが重要であるような高融点酸化物結晶の育成に、広範囲に適用可能な方法といえよう。

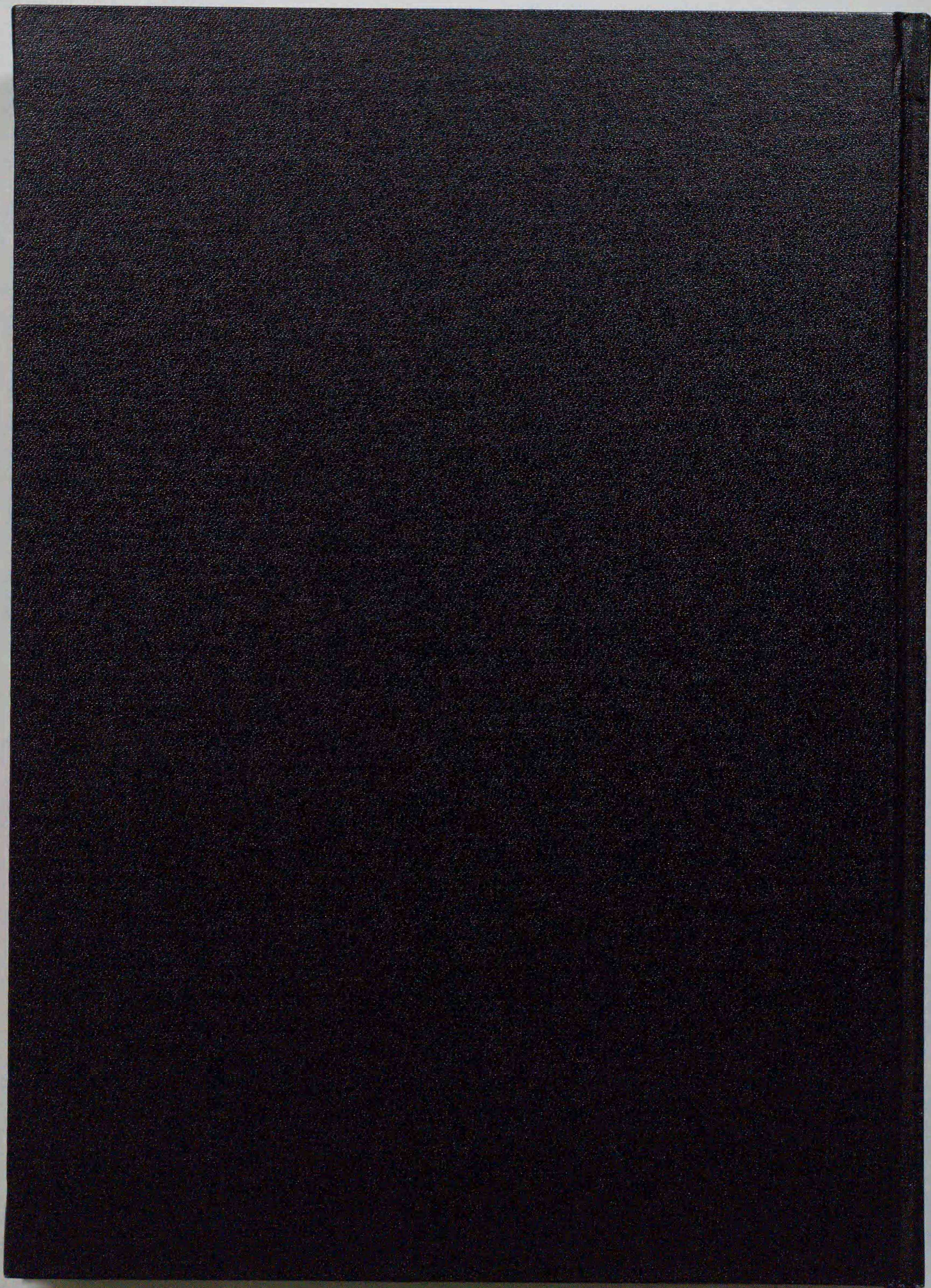
謝 辞

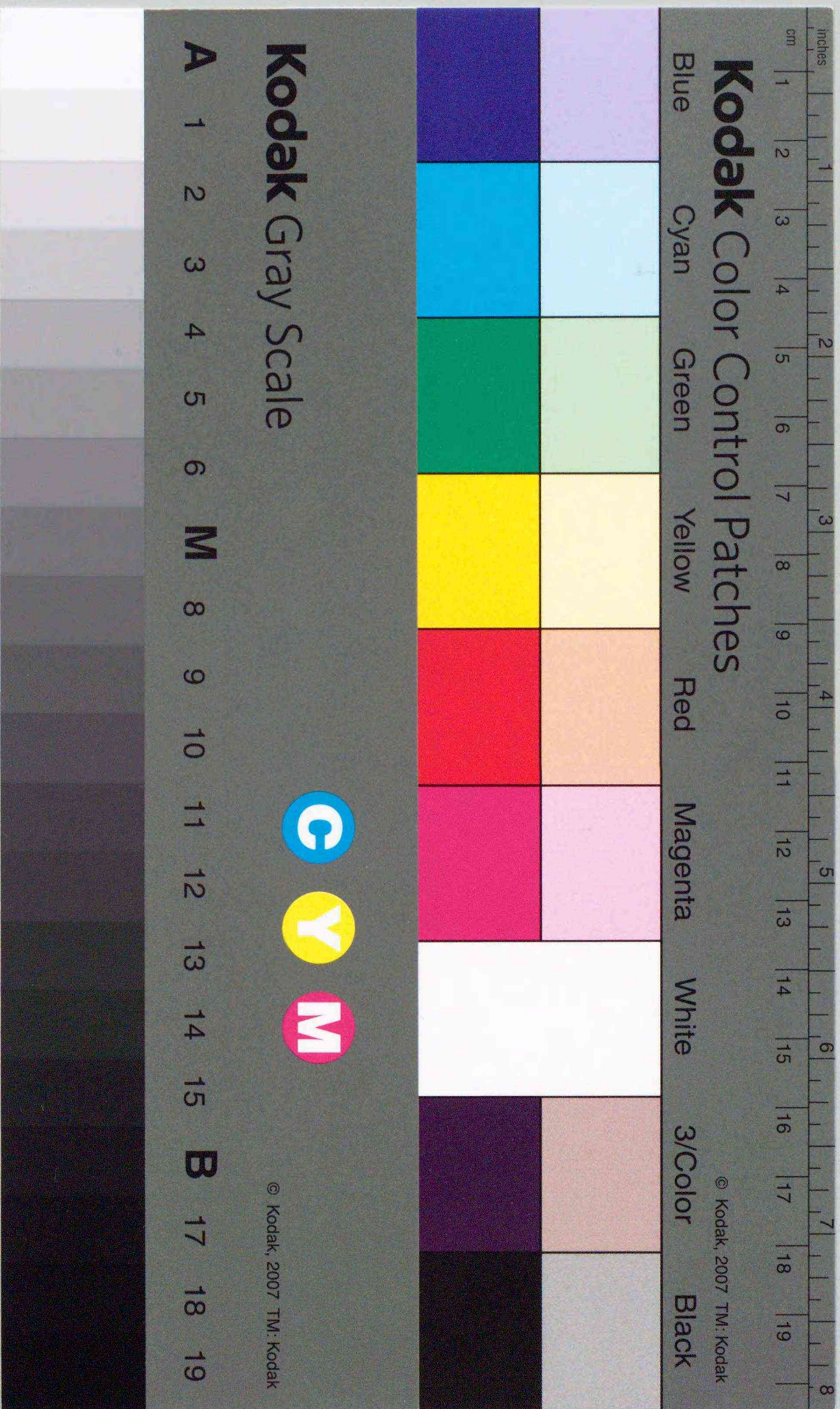
本論文をまとめるにあたり、北海道大学工学部 小平紘平教授より、終始懇切なるご指導と絶えざる激励をいただきました。ここに深く謝意を表します。

本研究は、昭和54年以来、名古屋工業大学工学部付属窯業技術研究施設（現セラミックス研究施設）において、山井巖教授のご指導のもとに行なって来ました。山井教授には、研究全般にわたる適切なご教唆と、実験設備機器の使用に格別のご高配を賜りましたことに、心より感謝の意を表します。実験を進めるにあたっては、同研究施設 太田敏孝助教授に、熱心なご助言と惜しみないご協力をいただきました。また、結晶の電気的特性の測定と評価については、北海道大学工学部 高橋順一助教授に大変お世話になりました。ここに両氏に厚く御礼申し上げます。

平成 4年 6月30日

横山光伯





Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19