

新規作製方法による一軸配向多結晶体の合成

(名工大院) ○北川 拓也・加藤 諒也・原 晋次・浅香 透・福田 功一郎

【緒言】一般的な焼成方法で作製されるセラミックス多結晶体は、ランダムな方位の結晶粒子から構成され、その機械的特性や物理的特性は全体として等方的である。一方、セラミックスは結晶粒子の高配向化によって特性が著しく向上する場合がある。粒子配向化の代表的な手法として、テンプレート法やホットフォージ法、磁場配向法などが開発されてきた。しかし、これらの手法は複雑な工程や大型設備が必要であるなどの課題がある。本研究では、ランダム配向 La_2GeO_5 多結晶体と $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$ ガスとの間で起こる気相-固相反応拡散法を初めて着想し、ゲルマン酸ランタンオキシアパタイト (LGO) 多結晶体の一軸配向化を試みた。

【実験】 La_2O_3 と GeO_2 試薬から La_2GeO_5 の粉末試料を合成し、更にパルス通電法で円柱状に焼結した。これを適切な大きさに切断し、表面を鏡面研磨して円板状の La_2GeO_5 焼結体を得た。白金坩堝の底に GeO_2 粉末を敷き詰め、円板状焼結体を開口部と底面の間付近に白金線で吊るし (Fig. 1)、大気中 1723 K で 10 h 加熱した。得られた試料は偏光顕微鏡法、顕微ラマン分光法、X 線回折法で評価した。更に焼成温度 (1573 – 1723 K) と焼成時間 (2 – 50 h) を実験変数に設定して、合計 20 種類の試料を作製した。各温度における反応層の厚みを測定して時間変化を求め、反応次数 (n) から反応機構を議論した。

【結果・考察】 La_2GeO_5 多結晶体と $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$ ガスの間で起こる気相-固相反応拡散を利用して、 c^* 軸に高配向した LGO 多結晶体の合成に初めて成功した (Fig. 2)。その反応式は、 $(14+3x)\text{La}_2\text{GeO}_5(\text{s}) + (4-3x)[\text{GeO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})] \rightarrow 3\text{La}_{9.33+2x}\text{Ge}_6\text{O}_{26+3x}$ (x は過剰な La_2O_3 成分量を示す) で表せる。結晶構造を空間群 $P1$ で精密化した結果、Ge 原子に配位する O 原子の一部に位置不規則性がみられた。更に格子間に存在する酸化物イオンの占有率から、 x の値 ($x = 0.17$) と化学式 ($\text{La}_{9.68}\text{Ge}_6\text{O}_{26.52}$) を決定した。この格子間酸化物イオンの存在は、 649 cm^{-1} 付近のラマンバンドからも確認できた。 $n \approx 0.5$ であることから、体積拡散が律速であると考えられる。配向した LGO 多結晶体の生成速度は、 $[\text{GeO} + 1/2\text{O}_2]$ ガスの供給速度に加えて、焼成時間と温度によって強く影響されることが示唆された。

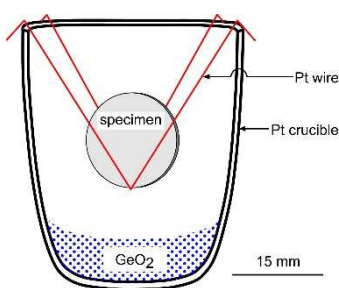


Fig. 1 Schematic assembly drawing of Pt crucible, GeO_2 powder, Pt wire and disc-shaped specimen.

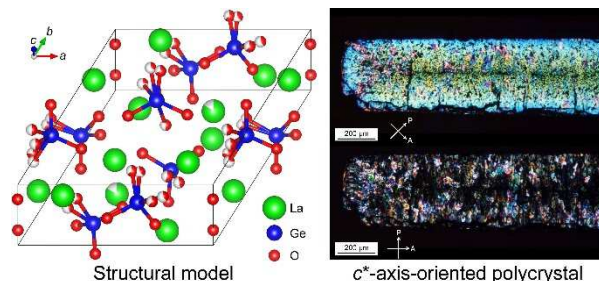


Fig. 2 Crystal structure of $\text{La}_{9.68}\text{Ge}_6\text{O}_{26.52}$ and Polarizing-microscope images of the crystal-oriented sample (thin section) after the reactive diffusion between $\text{La}_2\text{GeO}_5(\text{s})$ and $[\text{GeO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})]$.