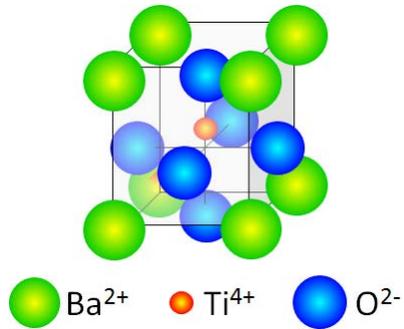


14章 問題解答

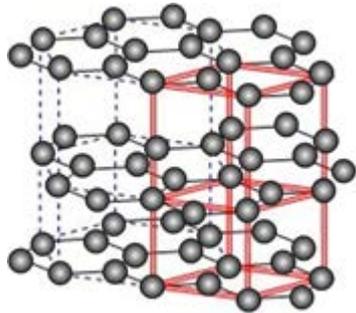
予習

1.

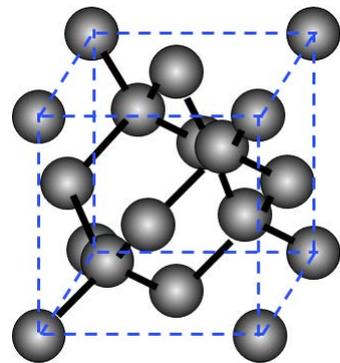
(1)チタン酸バリウム 化学式： BaTiO_3 ，構造：ペロブスカイト型構造



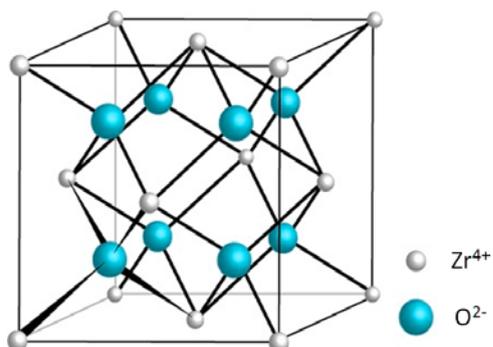
(2)グラファイト 化学式： C ，構造：黒鉛型構造



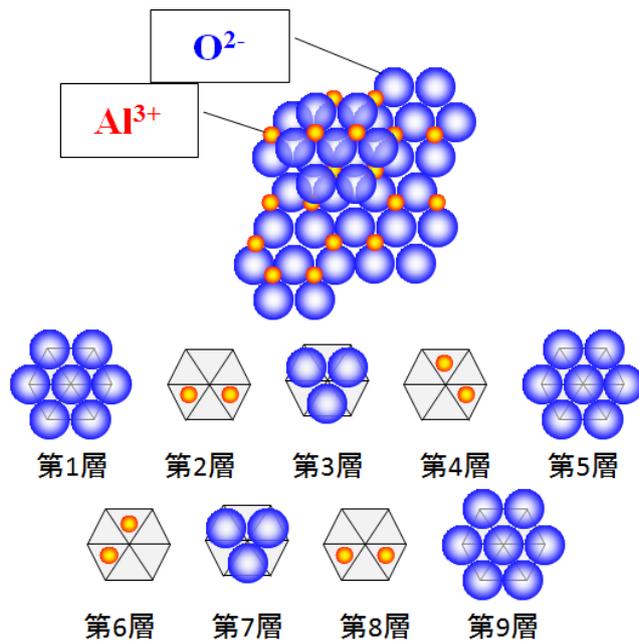
(3)ダイヤモンド 化学式： C ，構造：ダイヤモンド型構造



(4)ジルコニア 化学式： ZrO_2 ，構造：螢石型構造



(5)アルミナ 化学式： Al_2O_3 ，構造：コランダム型構造($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)



演習問題 A

14-A1

酸化物中の金属原子 M (金属イオン M^{m+})と酸素原子 O (酸化物イオン O^{2-})との結合は、共有結合とイオン結合の両方によって形成されている。これらの結合性は、金属元素と酸素との電気陰性度の差が大きいほど、共有結合性に比べてイオン結合性が強くなり、差が小さいほどイオン結合性に比べて共有結合性が強くなっている。結合に方向性を持つ共有結合性が強い酸化物の場合、 $M-O$ 結合の結合距離、 $O-M-O$ 結合や $M-O-M$ 結合の結合角は、結晶構造によって影響を受け、結合の安定度に影響を受ける可能性がある。一方、イオン結合性が強い酸化物の場合、金属イオンと酸化物イオンのイオン半径比によって安定な配位数があるため、結晶構造により配位数が変化することで、結合の安定度に影響を受ける可能性がある。

14-A2

ガラスの強化法には、物理強化法と化学強化法の 2 つがある。物理強化法は、ガラスを軟化点まで加熱し、急冷することにより、ガラス表面に圧縮応力層を形成させ、ガラスを強化する方法である。一方、化学強化法では、イオン交換をガラス転移点より高温の熔融塩中で行う高温イオン交換法とガラス転移点より低温の熔融塩中で行う低温イオン交換法があり、どちらも、ガラス中の小さいイオン半径のアルカリイオンを大きいイオン半径のアルカリイオンで置換することで表面に大きな圧縮応力を発生させる。このことで原子(イオン)が眼鏡橋の石積みのような構造になり強化される。他には、ガラスを結晶化させることで、強度の強い結晶相を析出させることや析出により応力を発生させることで強度を上げる方法もある。なお、析出結晶の大きさを制御すれば、散乱がおさえられるので透明性を確保しながら、強

化も可能である。

14-A3

純粋なジルコニアは 1170 °C で単斜晶から正方晶に、さらに 2200 °C では正方晶から立方晶へ可逆的に変態し、その変態と同時に大きな体積変化を起こし、自己破壊する。そのため、耐火煉瓦として利用できない。そこで、MgO および CaO を ~10%、または Y₂O₃ を ~5% 添加したジルコニア(部分安定化ジルコニア(立方晶、正方晶または単斜晶の混合物))にして変態による体積変化を抑制したり、MgO および CaO を 10~20%、または Y₂O₃ を 5~10% 加えたジルコニア(安定化ジルコニア(立方晶))にして変態を抑制して、これらは耐火煉瓦として利用できるようになる。

14-A4

焼結は、次のようにして起こる。①成形体を構成する粉末粒子の界面付近の原子が表面拡散と気相拡散を起こし、粒子間にある空格子が粉末粒子内部に拡散し、ネック成長により結合面積が増大する。②ネック成長が進行し、粉末粒子間の空隙が独立気孔(閉気孔)となる。③独立気孔が粒界拡散して外部に放出されることで密度が向上し、多結晶体となる。

14-A5

無機材料は、金属材料や有機材料に比べて、次の点で優れており、生体材料として利用できる。①金属材料の場合、腐食による重金属イオンの溶出、有機材料(高分子)の場合未反応のモノマーの溶出が起こる可能性があるが、無機材料は、体内で長期に安定で、人体に害(毒性、発癌性、血栓性)を与えることが無い。②生体組織になじみやすい成分(水酸アパタイトなど骨に近いもの)とすることができる(生体親和性がある)。③摩耗し難く、機械的強度を確保できる。④金属材料や有機材料と同様に希望の形状に成形・加工できる。⑤アルコール、酸、熱などで殺菌が容易にできる。

演習問題 B

14-B1

代表的な成分：70SiO₂-20Na₂O-10CaO (%)

SiO₂ は、ガラス形成酸化物で、ガラス化させるために加えられた成分である。Na₂O は、ガラス修飾酸化物で、ガラス形成酸化物の結合を切断し、低分子化させて液相温度を下げる効果がある。これにより、ガラスの熔融温度を下げるだけでなく、軟化点も同時に低下するので、ガラスの加工温度も低くでき、加工も容易になり、省エネルギー化の効果もある。CaO も、ガラス修飾酸化物で、Na₂O と同様の効果がある。さらに、CaO はガラスの耐水性を向上させる効果があり、ガラスを大気中で長期に安定して使用できるようにしている。

このソーダライムシリケートガラスは、ソーダ石灰ガラスと呼ばれ、地殻に多量にある成分からなり、安価であると同時に、大気中で非常に安定であり、埋め立てても害もない。ま

た，ガラスで窓ガラスや瓶ガラスとして広く利用されているため，破損したガラスを再溶融してリサイクルすることが容易である。

14-B2

材料：透光性アルミナ(数百 μm の大きな結晶粒子からなる $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ をランプケースの形状にするために，粉末冶金法(焼結法を含む)によって作製されている。この透光性セラミックスは，同じ組成の不透明な白いセラミックスに比べて結晶粒子が大きいため強度が弱いといった欠点がある。そのため，製品の輸送などには注意が必要である。しかしながら，この透光性セラミックスは，結晶粒子が透過する光の波長より十分に大きいため，光の散乱(ミー散乱)が抑制され，可視光が透過する。これにより，通常散乱により不透明なセラミックスに透光性を生み出し，ランプの光が透過できるようにし，ランプケースとして利用できるようにしている。