

無機化学

2015年4月～2015年8月

水曜日1時間目116M講義室

第14回 7月22日

ミラー指数 面の間隔 X線回折 ブラッグの法則 (20章材料2:固体)
結晶構造

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

7月15日

(1) 格子定数 a の体心立方格子を考える.

(1-1) 単位格子を図示せよ.

(1-2) (110)面および $[\bar{1}11]$ 方向を図示せよ.

(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$, $2b$, $2c$ で交わる.

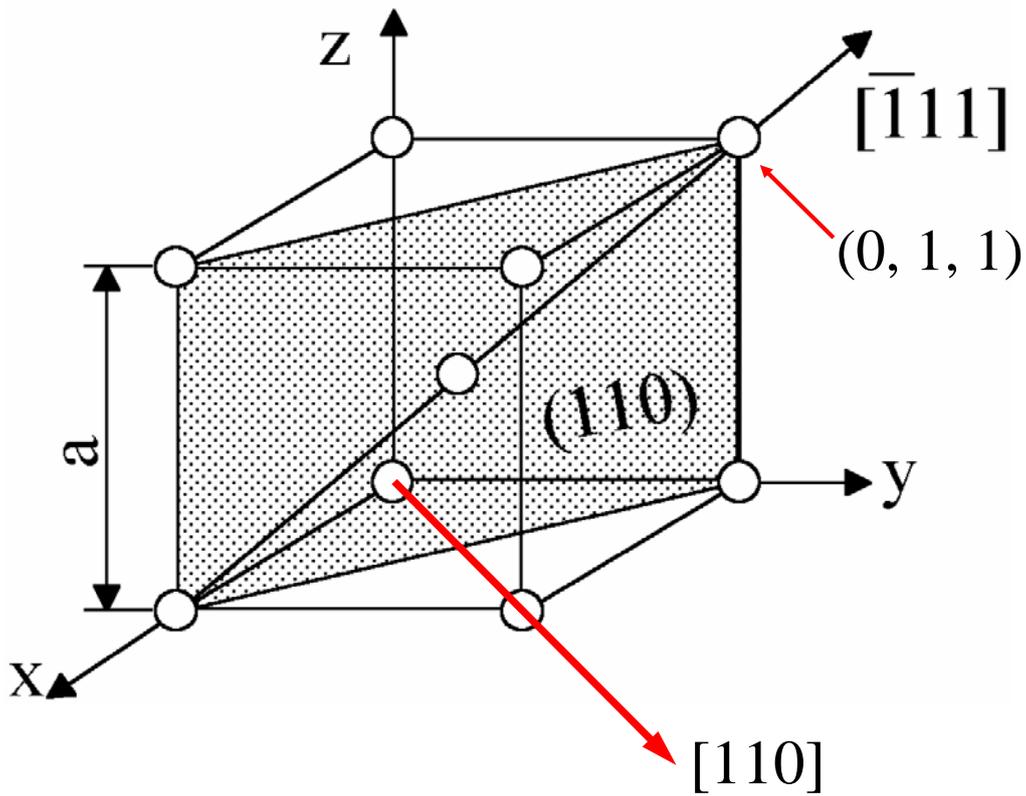
(2-1) この面を図示せよ.

(2-2) この組の面のミラー指数は何か.

(3) 本日の授業に対する意見, 感想など.

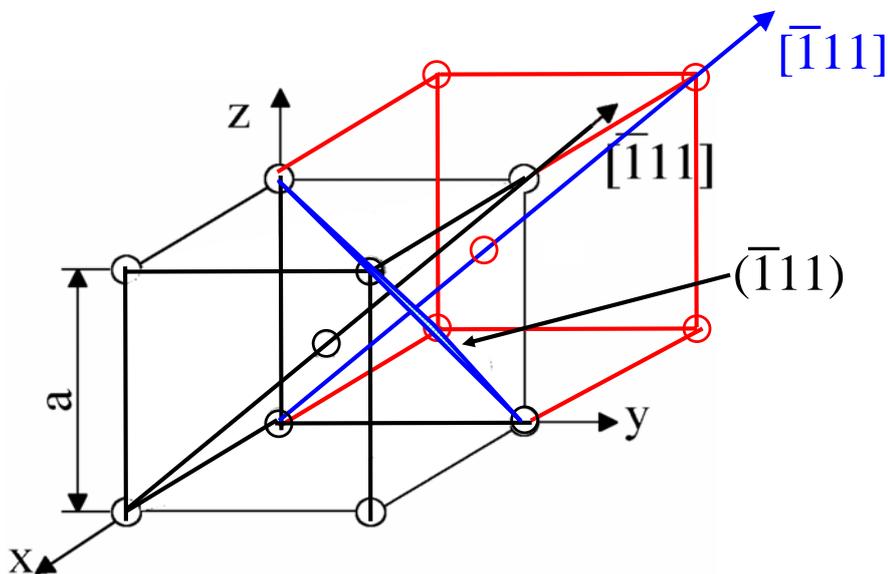
2

- (1-1) 体心立方格子の単位格子を図示せよ. 白丸が格子点である.
 (1-2) (110)面を図示せよ. ハッチがかかっている面が(110)面である.

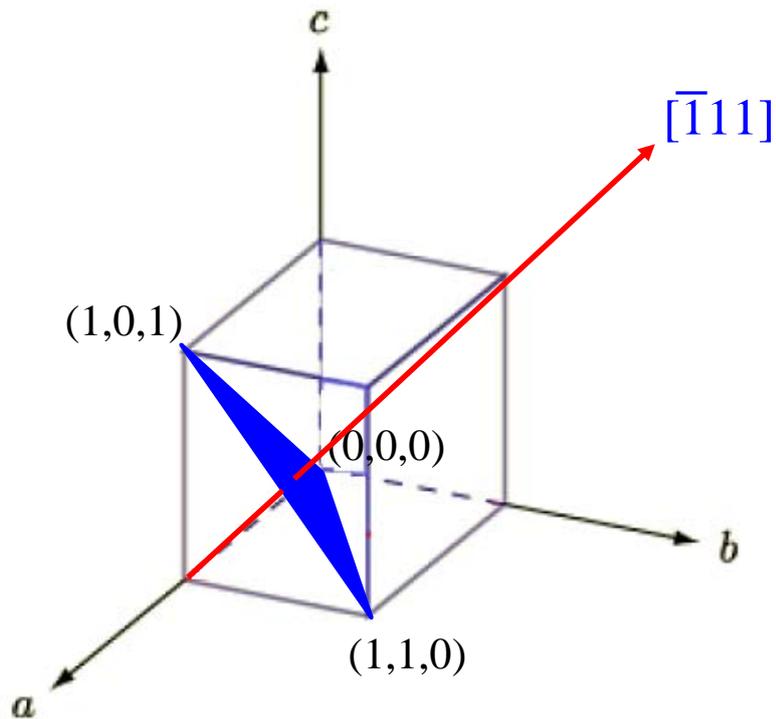


- (1-2) $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向を図示せよ.

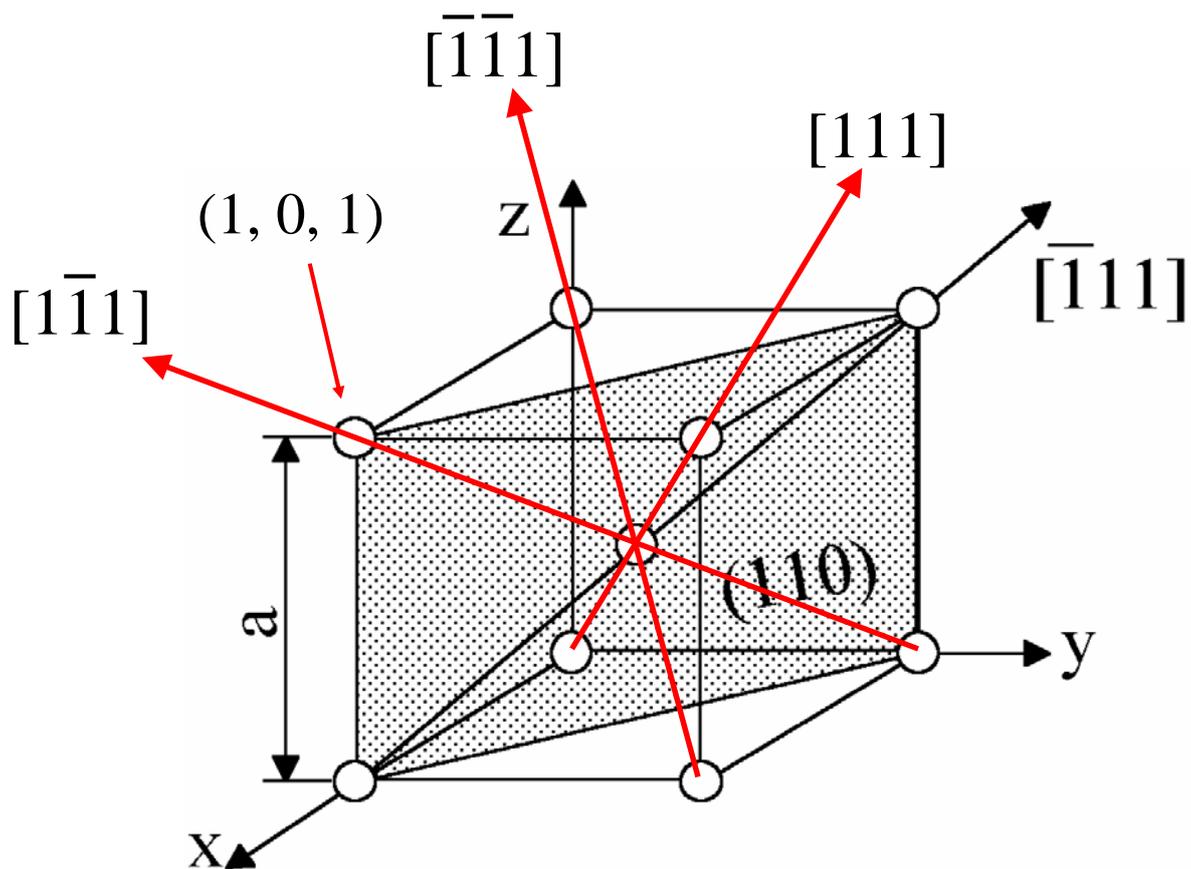
$(-1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$ を結ぶ面 $(\bar{1}\bar{1}1)$ に垂直な方向が $[\bar{1}\bar{1}1]$ である.
 これと平行な全ての方向を $[\bar{1}\bar{1}1]$ 方向という.



$(-1,0,0)$, $(0,1,0)$, $(0,0,1)$ を x 方向に $+1$ ずつ平行移動させた、
 $(0,0,0)$, $(1,1,0)$, $(1,0,1)$ を結ぶ面に垂直な方向が $[\bar{1}11]$ である。



その他, 主要な方向を示す.



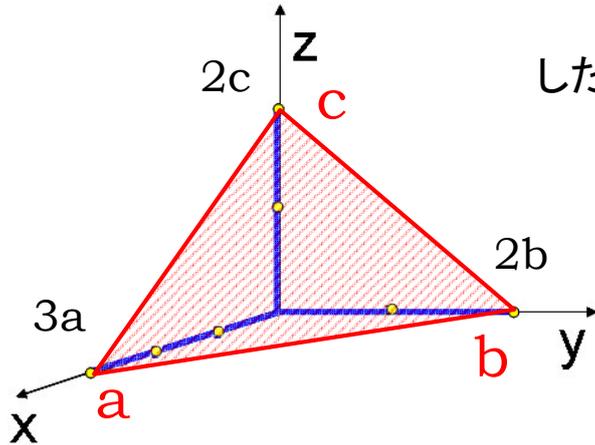
(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$, $2b$, $2c$ で交わる.

(2-1) この面を図示せよ.

(2-2) この組の面のミラー指数は何か.

ある平面が X , Y , Z 軸とそれぞれ a/h , b/k , c/l で交わる場合,
その面は (hkl) 面とよばれる.ただし, hkl の値は整数とする.

(2-1) X 軸を $3a$, Y 軸を $2b$, Z 軸を $2c$ で切っている面を下に示す.



したがって, $h = 1/3, k = 1/2, l = 1/2$



(2-2) $(1/3, 1/2, 1/2)$ を, 最も小さい整数比にすると $(2, 3, 3)$ である.

したがって, この面は $\{2\ 3\ 3\}$ 面である.

7

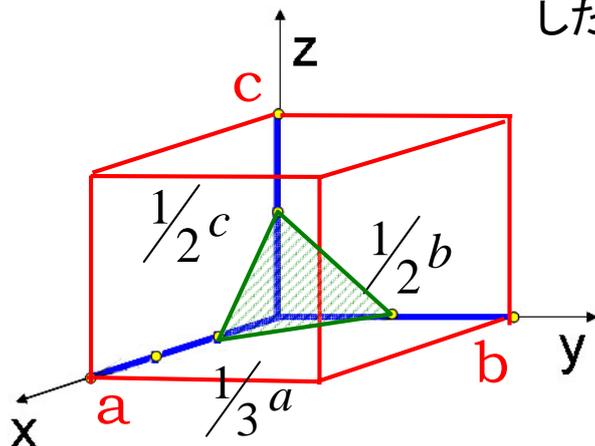
(2) 結晶内にある一組の面のひとつが軸と $3a$, $2b$, $2c$ で交わる.

(2-1) この面を図示せよ.

(2-2) この組の面のミラー指数は何か.

多かった誤りの例:

(2-1) X 軸を $1/3a$, Y 軸を $1/2b$, Z 軸を $1/2c$ で切っている.



したがって, $h = 3, k = 2, l = 2$



(2-2) この面は $\{3\ 2\ 2\}$ 面である.

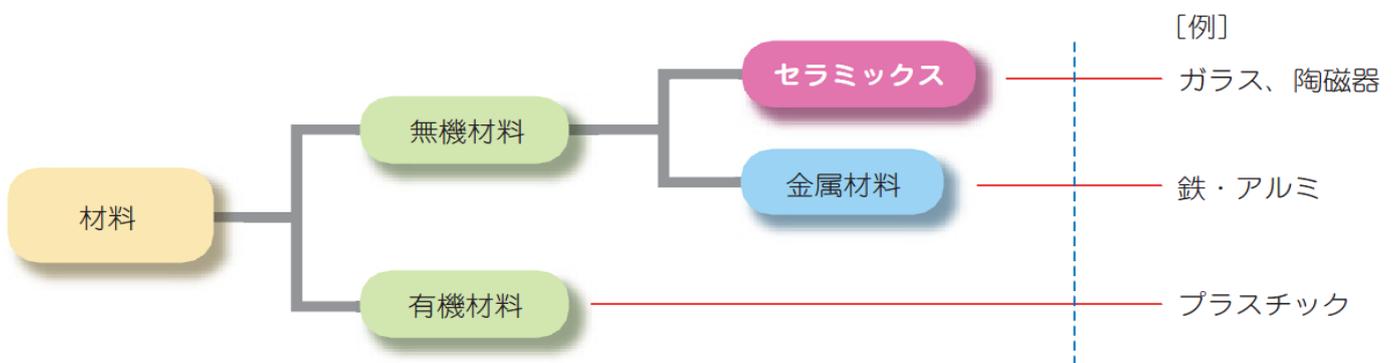
8

○セラミックス(ceramics)とガラス

セラミックスは、人によって造られた「**非金属・無機・固体・材料**」といえます。材料には、無機材料と有機材料(プラスチックなど)がありますが、**無機材料の中で金属(鉄や銅など)以外の材料(ガラス、陶磁器など)がセラミックスです**。陶磁器のように昔から使われている材料であるが、先端科学・工学技術を支える基盤材料に移行・展開しています。

溶融した液体を急冷させて、結晶化させずに、過冷却状態のままで固化させた無機物をガラスという。

日本セラミックス協会ホームページ <http://www.ceramic.or.jp/>
芝浦工業大学 工学部 材料工学科永山勝久教授「セラミックス」
<http://www.sic.shibaura-it.ac.jp/~nagayama/>



物質は、大きく有機物と無機物に分けられます。有機物でできた材料を有機材料、無機物でできた材料を無機材料といいます。

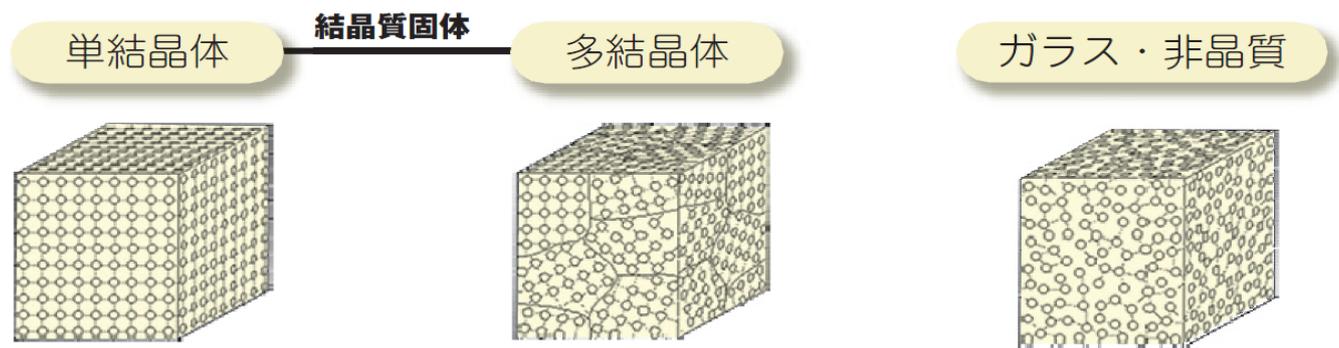
●有機物は、元素としては主に炭素、水素、酸素からできていて、窒素、硫黄、リンなども含みます。有機物を構成する原子は、共有結合によって強く結びついています。

●無機物は、金属と非金属に分けられます。金属元素だけからできているものが金属で、金属結合が特徴です。金属以外の無機物でできた材料がセラミックスです。

2種類以上のセラミックス、金属材料、有機材料が組合わさってできている材料は「複合材料」と呼ばれています。

セラミックスの状態

セラミックスは、その内部の状態、構造(構成原子の並び方)によって次のように分類できます。



●「**ガラス・非晶質(アモルファス)**」: 原子の並びが、周期性や広い範囲での規則性をもたない固体。

●「**結晶質固体**」: 原子が、広い範囲を規則正しく一定の周期で配列している固体。単結晶体と多結晶体があります。

単結晶体: 端から端まで、構成原子が規則正しく並んでいる固体。

多結晶体: 細かい単結晶の粒が集まってできている固体。粉体を焼き固めることによってできる多結晶体は、特に「**焼結体**」と呼ばれています。

ファインセラミックス

原料自体を人工的に合成し、高純度かつ微細・均質化した無機化合物を精密な製造・加工工程を用いて焼結したもの

①高温でも硬い、②燃えない、③錆びない、④圧力を加えると電気を通すなどの優れた機能を有する新しい材料の誕生

※セラミックス原料・・・ ①高純度(:~99.9%以上)
②粒子径の微細化(0.2 μ m程度)

→粒子径の微細化に伴う表面エネルギーの増大を利用して焼結性の向上とセラミックス製品自体の緻密化を促進

セラミックスの構造

●単結晶体と多結晶体

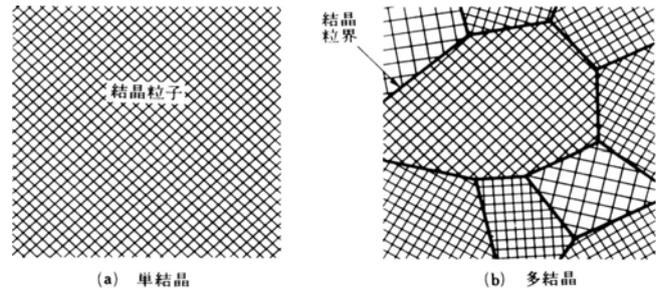


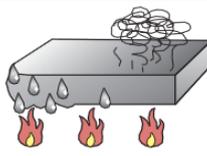
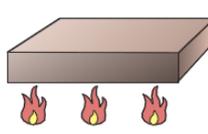
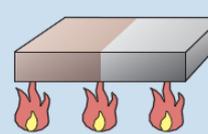
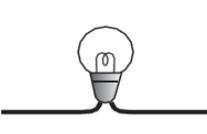
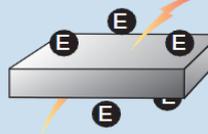
図:セラミックスの単結晶と多結晶の構造概念図
(通常の材料の単結晶と多結晶構造)

(a)単結晶体・・・結晶中の原子配列が連続で、一つの面方位のみ有する結晶
(ex.半導体Si)

(b)多結晶体・・・種々の大きさの結晶粒の集合体で、結晶粒同士の結合界面には結晶粒界(非整合部分)が形成される

セラミックスの性質

(金属材料や有機材料との比較)

	有機材料	金属材料	セラミックス
熱的性質	 熱に弱い	 高温に耐える 熱をよく伝える	 超高温に耐える 熱伝導の良いもの悪いものがある
機械的性質	 柔らかく軽い 加工しやすい	 延ばしやすく曲げやすい 加工しやすい	 硬いがもろい 加工にくい
電氣的性質	 電気を通しにくい (絶縁体)	 電気を通しやすい (良導体)	 主に絶縁体だが 多様な電氣的性質をもつ

セラミックスは
こんなところが
他の素材とちがうんだ!

このほかにも
薬品による腐食にも
強いんだよ!

金属, プラスチックス, セラミックスの比較

呼称	材料	原子間結合
金属	金属	金属結合
プラスチックス	非金属・有機物	共有結合 ファンデルワールス結合
セラミックス	非金属・無機物 ・固体	イオン結合 共有結合

金属とセラミックスの物性比較例

材料		物性	融点 [°C]	電気比抵抗 [Ω cm]	モース硬度
金属	アルミニウム Al		660	2.8×10^{-8}	3以下
セラミックス	アルミナ Al ₂ O ₃		2,030	10 ¹⁴ 以上	9

セラミックス

1. 酸化物系セラミックス

代表的な材料(金属酸化物を原料としたもの)

: Al₂O₃(アルミナ), ZrO₂(ジルコニア), MgO(マグネシア)...

2. 非酸化物系セラミックス

代表的な材料(人工的に合成した新しい無機物を原料としたもの)

: Si₃N₄(窒化ケイ素), SiC(炭化ケイ素), BN(窒化ホウ素),
ZrC(炭化ジルコニウム), C(ダイヤモンド), 炭素繊維

...フラーレンC₆₀

カーボンナノチューブ

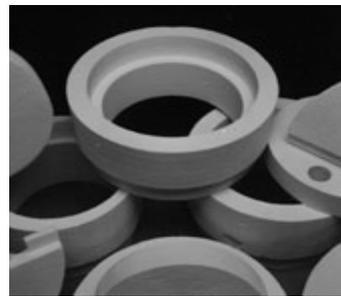
代表的な特性: 共有結合が支配的であるため、高温強度・脆性に優れる

セラミックス最大の弱点

1. 酸化物系セラミックス

1-1. アルミナ Al_2O_3

- ① Alの酸化物を精製・調整し焼結したもの
- ② 電気絶縁性, 耐熱性, 耐食性に優れる
- ③ 電子材料の基板として多用される(IC基板、ICパッケージ)
- ④ 耐摩耗性を利用した軸受け, シャフト
- ⑤ 化学的安定性, 生体組織適合性を利用した人工骨, 人工歯, 人工関節などの生体材料
- ⑥ 軽量性とダイヤモンドに次ぐ高硬度
- ⑦ 成形・加工の容易さ(マシナブル・セラミックス)



アルミナ製品

表 5.1 宝石の化学式と性質

宝石名	鉱物名	化学式	色	屈折率	モース硬度
ダイヤモンド	ダイヤモンド	C	無色	2.42	10
ルビー	鋼玉	Al_2O_3 (Al→Cr)	赤	1.77	9
サファイア	鋼玉	Al_2O_3 (Fe, Ti)	青	1.77	9
エメラルド	緑柱石	(Be, Al, Si, O)	緑	1.57	7.5
アクアマリン	緑柱石	(Be, Al, Si, O)	青	1.57	7.5
水晶	石英	SiO_2	無色	1.54	7
(参考)	炭化ケイ素	SiC			9.5
	ナイフの刃				6.5
	板ガラス				5.5



ダイヤモンド



ルビー



サファイヤ



エメラルド



アクアマリン



水晶

1-2. ジルコニア ZrO_2

- ①耐熱性と耐食性に優れる
- ②純物質状態では高温での結晶変態に伴う破壊を誘発するため、安定化剤(酸化カルシウム)を添加して焼結し、安定化ジルコニアとして高温発熱体等に利用
- ③キュービックジルコニアCZは光の屈折率が2.17と天然ダイヤモンドの2.47に近いいためダイヤモンドの代用品として用いられている



ジルコニア耐熱材料



Cubic ZrO_2

日本電子(株)核磁気共鳴分析装置

ECA600II 固体・液体兼用機

磁場強度: 14.1テスラ

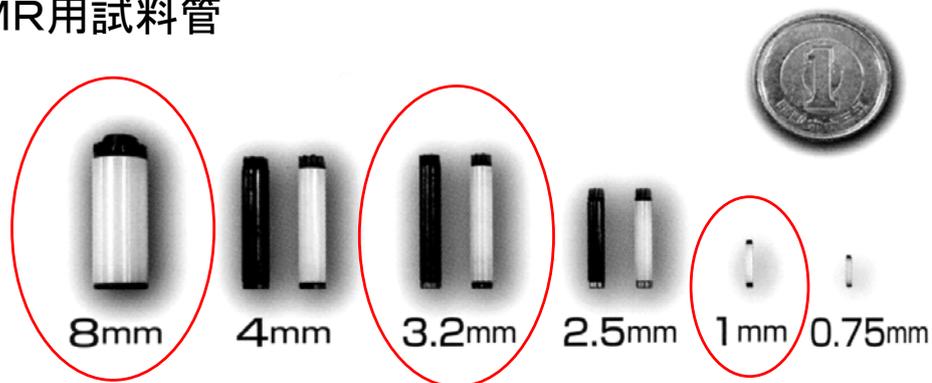
1H 共鳴周波数: 600MHz

多核測定: $^{14}N \sim ^{31}P$



2014年3月設置 福井大学産学官連携本部

固体NMR用試料管



(試料管: 黒色は Si_3N_4 (窒化ケイ素)製, 白色は ZrO_2 (ジルコニア)製)

1mmの試料管は1円玉の厚さより細い。

外径 1.0mm

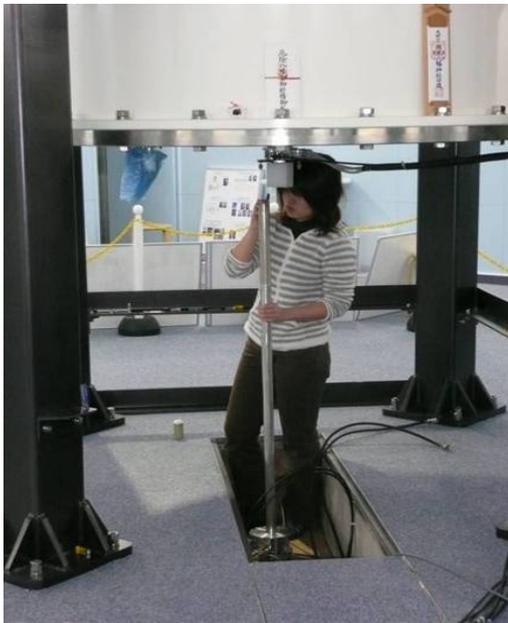
最高回転数 80kHz(1秒間に8万回転)

試料体積 $0.8\mu\text{l}$ ($=0.8\text{mm}^3$)

こんなに小さな試料管を用いる理由は、固体試料で ^1H の高分解能スペクトルや ^1H - ^{14}N 2次元NMR測定を実現するのに必要だからです。



茨城県つくば市, 独立行政法人物質・材料研究機構(NIMS)にある930MHz固体専用NMR装置(21.9T). NIMSが理研, 日本電子, 神戸製鋼の協力で開発した(2004年).



(各試料管:左は窒化ケイ素製,右はジルコニア製)

10数億円もするNMR装置の, 巨大な超伝導磁石の中で測定される試料を入れる試料管は1円玉と同じくらいの大きさです.

例えば,
 外径 2.5mm
 最高回転数 35kHz
 試料体積 $17\mu\text{l}$ ($=0.017\text{cm}^3=17\text{mm}^3$)

外径	6mm	4mm	3.2mm
最高回転数	12kHz	19kHz	24kHz
試料体積	166 μl	37 μl	27 μl

こんなに小さな試料管を用いる理由は, 磁場強度が大きくなると化学シフトが大きくなり超高速回転が必要となるからです.

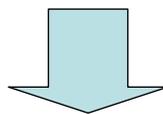
2. 非酸化物系セラミックス

2-1. 窒化ケイ素 Si_3N_4

高温での変形が金属とは異なり小さい
 ← 金属と同等

- ①熱膨張率が小さく、かつ熱伝導率が大きいため、熱衝撃に強い
- ②高温強度は1473Kで約700MPa以上を示すため、各種耐熱材料以外に高温用機械部品材としての応用が期待
 (: 切削工具, ガスタービンの回転軸など)

セラミックス高温高強度材料の代表的物質



「セラミックスエンジン材料」

2-2. 炭化ケイ素 SiC

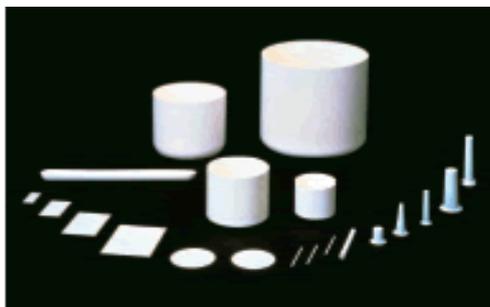
- ①伝熱性に優れるため、高性能IC基板に利用
- ②硬度が大きい
- ③ Si_3N_4 同様耐熱材料として期待
- ④抵抗発熱体(通電により材料自体が高抵抗に起因して発熱し高温になるもの)→セラミックスファンヒーター
溶解用ヒーター
- ⑤非常に多くの結晶多形がある



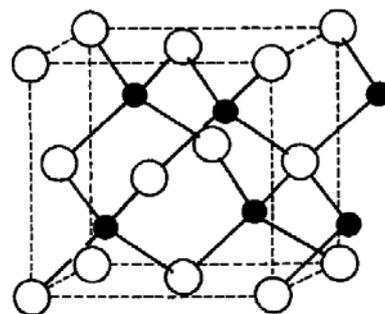
日本ファインセラミックス <http://www.japan-fc.co.jp/> から引用

2-3. 窒化ホウ素 BN

- ①六方晶, 立方晶(閃亜鉛鉱型構造)の2つの結晶構造を有する
 - ②実用型としてcBN(Cubic Boron Nitride)が多用される
- …ダイヤモンドに次ぐ硬度を有する
高温下において切削工具材料として期待
→セラミックス機械構造用材料



信越化学 <http://www.shinetsu.co.jp/j/>
より引用



閃亜鉛鉱(立方晶系 ZnS)型構造
BとNがそれぞれ面心立方格子を
形成. 全部をCに換えるとダイヤ
モンド構造.

六方晶窒化ホウ素(h-BN)は、黒鉛類似の層状構造を有する
ファインセラミックスで、潤滑性、耐熱性、溶融金属に対する耐食
性、電気絶縁性、機械加工性など多くの機能を持っている。h-BN
は、固体潤滑用途として、水、シリコンオイル、有機溶媒などに均
一分散して塗布剤を開発し、とくに、高温での潤滑・離型性が必要
な用途において使用され高く評価されている。

メーカー指定の潤滑剤を鍵穴に少量スプレー、もしくは鍵の切り込みを鉛筆で強めに黒くなぞり、数回鍵穴に抜き差ししましょう。



★ポイント
住居用鍵専用の油の含まれていない潤滑剤(パウダースプレー)で鍵の滑りをよくすることが出来ます。
もしくは、鉛筆の黒鉛でも代用できます。鍵の切り込み部分
を鉛筆で強めになぞり、数回鍵穴に抜き差ししましょう。終了
後、鍵についた黒鉛はふき取りましょう。

潤滑剤を鍵穴に
0.5秒位少量スプレー

鍵の切り込みを
鉛筆でなぞる

鍵穴に抜き差し



潤滑剤は、ご使用の鍵に合った錠前メーカーの専用品をお使いください。
* 美和ロックサービス代行店(SD店)でお取り扱いしています。
* 業務用サイズもご用意しております。

鍵穴専用潤滑剤 3069S
(U9, UR, PR, PXシリンダー用)

カバクリーナー
(JNシリンダー用)

美和ロック <http://www.miwa-lock.co.jp/>から引用

ガラス(glass)とは？

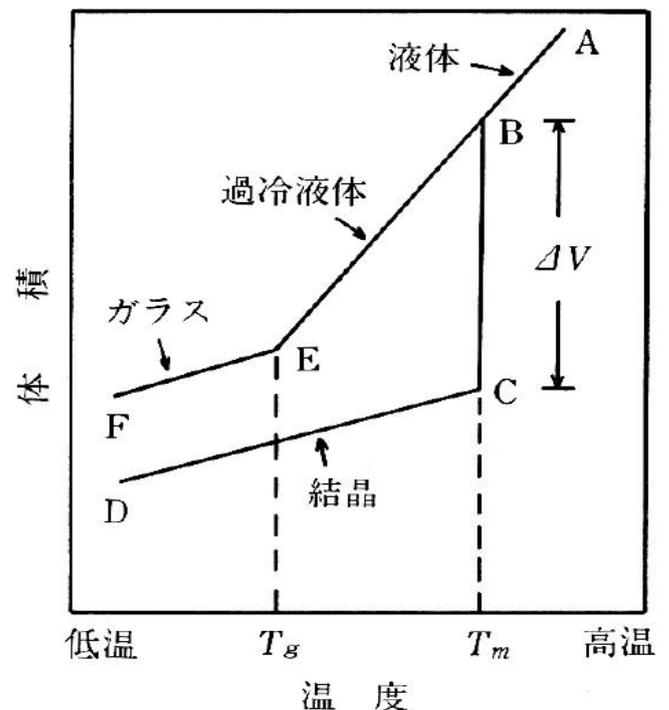
溶融した液体を急冷させて、結晶化させずに、過冷却状態のまま固
化させた無機物をガラスという。

ガラスは固体であるが、他の固体材料、例えば金属やセラミックスと
は全く異なった構造を持つ。それはガラスが「非晶質」であり、他の固体
材料は「結晶質」であることである。結晶質とはその物質を構成する原
子(分子)が規則正しく配列した構造を持つ。これは高温で液体であっ
た物質が温度が下がるにつれ規則的な構造をとった方が安定になり、
そのため凝固点において構成原子(分子)が再配列して結晶質となる
ためである。

しかし液体の粘度が高い場合には冷却が速いと再配列に十分な時間がなく、液体に似たランダムな構造をとる。これがガラスである。すなわち結晶は平衡状態にあるのに対し、ガラスは非平衡のまま液体が過冷却され、固体となったものである。

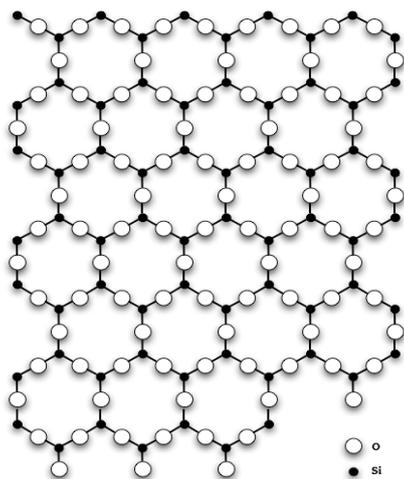
結晶は、原子や分子が規則性を持って配列された物質であり、また非晶質は原子や分子の配列が規則性を持っていないことを示す。ある組成において、最もエネルギー的に安定なものが結晶であり、結晶にならない非平衡状態にあるものを非晶質という。

ガラスは加熱されると融点 (T_m) 以上の温度では液体になる(状態A)。これらの融液がゆっくりと冷却されると、原子や分子が規則的に配列して結晶化が起こる(状態B)。この温度は融点とか凝固点などと呼ばれる。結晶化は融液がさらに徐冷されると起こるが、このとき急激な体積の減少(B→C)が起こる。しかし、融液が適当な条件で比較的早く冷却される場合には、融点 (T_m) に達しても原子や分子の配列が起こりにくく、結晶にならず液体のまま過冷却される。これを過冷却液体と呼ぶ。

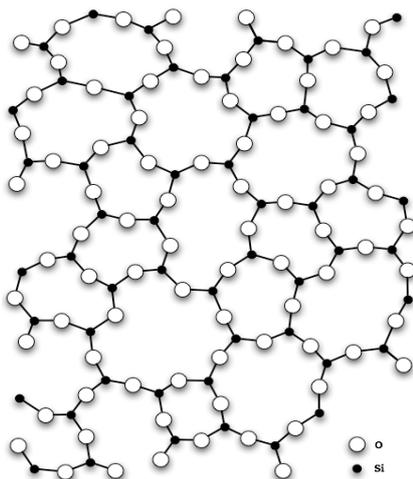


液体の冷却が進むと粘度は徐々に増加し(状態B→E)、さらに冷却が進むと固体状態になる。この温度をガラス転移点 (glass transition temperature : T_g) と呼ぶ。ガラス転移点は過冷却液体がガラス状態に変わる温度で、一般的には熱膨張曲線の解析から求められる。

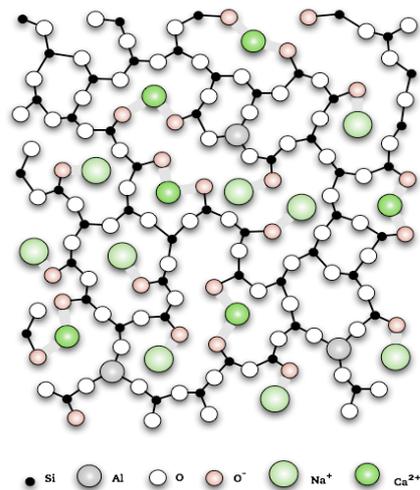
ガラスの構造



石英(水晶)



石英ガラス



ソーダ石灰ガラス

石英(SiO_2)では、ケイ素(Si)原子と酸素(O)原子とが六角形に並んだ構造をしている。石英の結晶である水晶は六角形である。石英ガラスは石英を溶融して冷やしたもので、六角形の結晶構造は崩れているが網目構造は維持されている。石英ガラスはアモルファス固体である。ソーダ石灰ガラスは“普通のガラス”であり、石英ガラスの結合がところどころで切れて Na^+ と Ca^{2+} が入り込んだ構造をしている。石英ガラスより融点が低いので製造や加工が容易である。

ガラスの種類

我々が日常目にするガラスは全て酸化物から成っており、その多くはケイ酸塩ガラスである。シリカ(SiO_2)は単独でガラス化し、シリカ(石英)ガラスとなる。シリカガラスは耐化学性、耐熱・耐熱衝撃性、紫外線透過性など多くの点で優れており、代表的な特殊ガラスである。板ガラスやびんガラスのような実用ガラスの多くは多成分系のケイ酸塩ガラスであり、シリカに種々の酸化物(Na_2O , CaO , Al_2O_3 ...)を添加して溶融温度を下げつつ、各添加物の特徴を反映させている。

B_2O_3 を主成分とするホウ酸塩ガラスはケイ酸塩ガラスに比べて溶融温度が低く作り易いが、耐化学性に劣るため特殊な用途にのみ用いられる。用途としては中性子線吸収ガラスや接着用ガラスなどである。

代表的なガラスの組成と化学的性質

1. シリカガラス (石英ガラス, SiO_2)

シリカガラスは網目形成酸化物単独の1成分ガラスの中で唯一の実用ガラスである。溶融に極めて高温(2000°C以上)を要し実用ガラスとしては高価であるが、化学的耐久性、耐熱性、耐熱衝撃性など多くの優れた部分を持ち合わせており、特殊ガラスとして用いられている。

2. ソーダ石灰シリカガラス ($\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$)

大量使用の実用ガラス(容器ガラス・板ガラスなど)は、一般的に大部分が多成分ケイ酸塩ガラスであり、 SiO_2 原料の珪砂、珪石粉を用い、そこに他の修飾酸化物を添加し作られる。他の修飾酸化物を添加することにより、溶融時極めて高温を要した SiO_2 単独のものとは比べ、溶融温度を下げなおかつ各修飾酸化物の特徴を活かしたガラスを作ることができる。実用ガラスは生産に適したソーダ石灰シリカガラスが用いられる。

3. 鉛ガラス ($K_2O-PbO-SiO_2$)

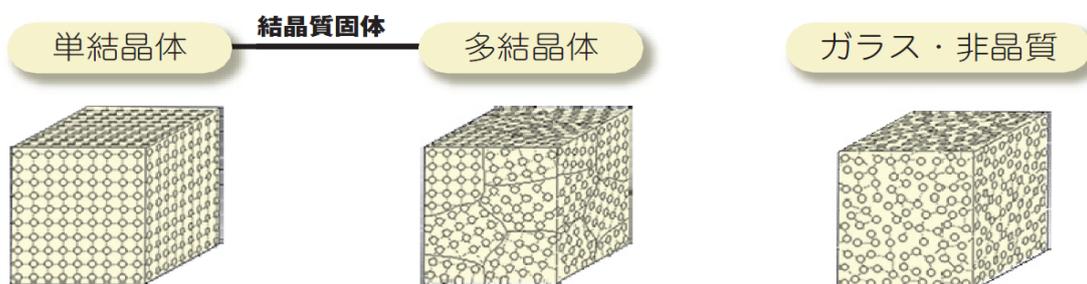
$K_2O-PbO-SiO_2$ 系を主とする鉛ガラスは、 PbO の融剤効果によりアルカリ含有量を少なくし電気抵抗の大きいガラスを容易に作る事が可能で、クリスタルガラスや光学ガラス、放射線遮断用ガラスなどに用いられる。

4. ホウケイ酸塩ガラス ($Na_2O-B_2O_3-SiO_2$)

ホウケイ酸塩ガラスは、ガラス構造内のホウ素イオン (B^{3+}) が3配位か4配位の酸素イオンをとる ($[BO_3]$, $[BO_4]$) ことで、化学的耐久性・耐熱性・電気絶縁性に優れた特徴を持ち、中性子遮断ガラス、電気絶縁ガラスなどに用いられている。

ガラスの特徴 (1)透明である

物体が透明であるためには「可視光を吸収しない」だけでなく「可視光を散乱しない」ことが必要である。ガラスを構成する主成分である SiO_2 や B_2O_3 , Al_2O_3 等は可視光を吸収せず、また結晶質固体で散乱の原因となる結晶粒界が存在しないため、ガラスは可視光域で透明である。ガラス以外の無機固体材料で透光性を持つのは単結晶と特殊なセラミックスのみであり、それ故ガラスは窓材や容器、光学材料として広く用いられている。



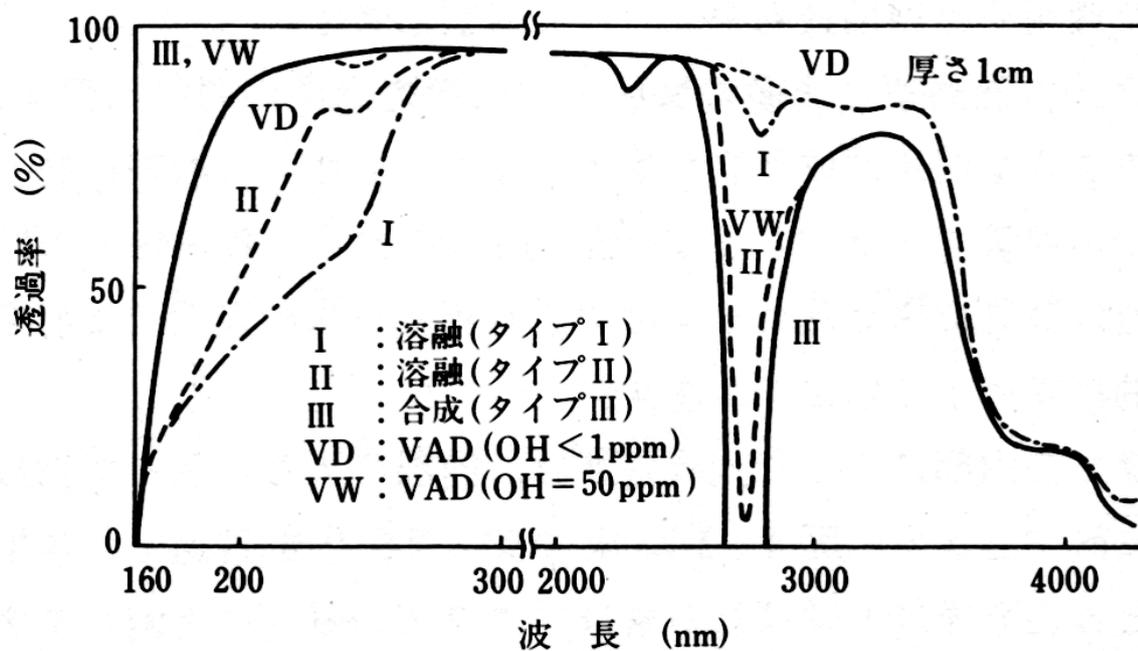


図 4.1 各種石英ガラスの透過率の波長依存性

可視光: 400—700nm

(2)成形しやすい

ガラスの粘度は温度の上昇にともない連続的に変化するので、温度を制御することにより加工の容易な柔らかさにすることが可能である。そのため吹く、プレスする、引き伸ばす等の様々な加工が可能である。

(3)組成・物性の自由度が高い

結晶では一定の化学組成比でなければ一様な固体が得られないが、ガラスは非晶質故に多くの場合、相当の組成変化を与えても一様なガラスが得られる。そのため種々の物質をガラスに混入したりガラスの組成を操作して物性値を制御することが可能である。着色ガラスはこの特性を利用しており、種々の金属元素を添加する事で様々な色のガラスが得られる。

(4)熱的・化学的に安定

多くのガラスは SiO_2 を主成分としているため酸や有機溶媒などに侵されず、また酸化物であるため高温でも安定である。従って長期使用上、寸法安定性や信頼性が高い。

APR08

7月22日, 学生番号, 氏名

(1)ガラスとはどのような状態をいうのか. 次の言葉を使って説明せよ: ガラス転移点, 過冷却液体.

(2)本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.