

## CaWO<sub>4</sub> whiskerのKClフラックス成長におよぼす 最高保持温度の影響

大石 修治\*・古市 泰久\*\*・平尾 穂\*\*\*

(平成4年10月16日受理)

### Effect of Soak Temperature on the KCl Flux Growth of CaWO<sub>4</sub> Whiskers

Shuji OISHI\*, Yasuhisa FURUICHI\*\*, and Minoru HIRAO\*\*\*

Experimental evidence for the effect of soak temperature on the growth of CaWO<sub>4</sub> whiskers from KCl flux was given on the basis of the obtained solubility data. The solubility of CaWO<sub>4</sub> in KCl increased gradually with increasing temperature. The mixture containing 1 mol% CaWO<sub>4</sub> had a liquidus temperature of about 790 °C. Whisker growth was conducted by heating mixture containing 1 mol% solute at 760, 780, 800, 900, 1000, or 1100 °C for 5 h, followed by cooling to 500 °C at a rate of 5 °C/h. Whiskers up to 1.2 mm in length were grown. The whiskers grown were colorless and transparent. The whisker sizes increased with an increase in  $\Delta T_{SL}$  ( $= T_{\text{Soak temperature}} - T_{\text{Liquidus temperature}}$ ). The value of  $\Delta T_{SL}$  played an important role in controlling the size of the whiskers grown. The morphology of grown crystals was also dependent on the value of  $\Delta T_{SL}$ . The whiskers were grown in preference to the bulky and plate-like crystals when the value of  $\Delta T_{SL}$  was positive. Taking the yield of crystals and the solubility data into account, the eutectic composition was considered to be approximately 0.1 mol% CaWO<sub>4</sub>-99.9 mol% KCl. It was experimentally confirmed that a higher soak temperature resulted in longer whiskers.

### 1. 緒 言

CaWO<sub>4</sub>結晶は、蛍光材料として使用されている。この結晶は、天然にも産出し、タングステンの主要鉱石である。天然に産するCaWO<sub>4</sub>結晶の形態はバルク状であり、ウィスカー成長の報告は見あたらない。

CaWO<sub>4</sub>単結晶は、引き上げ法<sup>1)</sup>やフラックス法<sup>2-21)</sup>で合成されている。フラックス法では、LiCl<sup>2-8)</sup>、NaCl<sup>2,9,10)</sup>、KCl<sup>2,10-14)</sup>、CaCl<sub>2</sub><sup>2,3)</sup>、NaCl—CaCl<sub>2</sub><sup>9)</sup>、Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>15)</sup>、Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>2,6,15-21)</sup>、Na<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>16,17)</sup>およびK<sub>2</sub>WO<sub>4</sub><sup>15)</sup>がフラックスとして用いられている。多くはバルク状のCaWO<sub>4</sub>結晶育成に関する報告<sup>2-8,11,15-21)</sup>であるけれども、NaCl<sup>9,10)</sup>、NaCl—

\* 物質工学科 助教授

\*\* 大学院博士前期課程

\*\*\* 物質工学科 教授 (平成3年9月10日逝去)

$\text{CaCl}_2$ <sup>9)</sup>および $\text{KCl}$ <sup>10,12-14)</sup>フラックスからはウィスカーが成長している。著者ら<sup>12-14)</sup>は、 $\text{CaWO}_4$ 結晶を $\text{KCl}$ フラックスから育成している際に、溶質濃度が低い場合に限って、ウィスカーが優先的に生成することを見いだした。ウィスカー育成に最適の溶質濃度は1 mol %であった<sup>12,13)</sup>。この溶質濃度の高温溶液からは、冷却速度が速く(120 °C/h)でもウィスカーが成長した<sup>14)</sup>。これらの育成実験における最高保持温度は、いずれも900 °Cであった<sup>12-14)</sup>。 $\text{CaWO}_4$ ウィスカーの $\text{KCl}$ フラックス成長におよぼす最高保持温度の影響は、いまだに検討されていない。

ところで、 $\text{CaWO}_4$ - $\text{KCl}$ 系の共晶組成は、 $\text{CaWO}_4$ が2.3 mol %付近であると報告されている<sup>22)</sup>。しかしながら、前述のように、 $\text{CaWO}_4$ ウィスカーは溶質濃度が1 mol %の高温溶液から成長している<sup>12-14)</sup>。著者らは、 $\text{KCl}$ に対する $\text{CaWO}_4$ の溶解度の大略(800~1000 °C)を報告した<sup>12,13)</sup>。また、示差熱分析法によると、その共晶温度は765 ± 5 °Cであった<sup>14)</sup>。しかしながら、共晶温度から800 °Cにおける関係の詳細はいまだに明らかではない。

本研究では、溶解度のデータに基づいて、 $\text{CaWO}_4$ ウィスカーの $\text{KCl}$ フラックス成長におよぼす最高保持温度の影響を検討した。そのために、溶質濃度を一定(1 mol %)とし、最高保持温度だけを変化させて、ウィスカーの育成実験を試みた。一方では、760, 770, 780および1100 °Cでの $\text{KCl}$ に対する $\text{CaWO}_4$ の溶解度をあらたに測定し、800~1000 °Cでの溶解度を再測定した。それらの結果をここに報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 溶解度の測定

溶解度測定用の $\text{CaWO}_4$ 結晶(八面体で無色透明、約1 mm)は、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ フラックスから育成した<sup>21)</sup>。 $\text{KCl}$ は、市販特級試薬を用いた。まず、白金るつぼ中に重量既知の $\text{KCl}$ (約5 g)と $\text{CaWO}_4$ 結晶(約2 g)を入れ、 $\text{KCl}$ の蒸発を防ぐために白金板でふたをした。この白金るつぼを電気炉中で所定温度(760, 770, 780, 800, 900, 1000および1100 °C)に3時間保持した後、室温の水中に落下させて急冷した。白金るつぼ中で固化したフラックスを温水で溶解し、残った $\text{CaWO}_4$ 結晶を取り出した。実験前後の $\text{CaWO}_4$ 結晶の重量差を求めて、溶解度を算出した。

### 2.2 $\text{CaWO}_4$ ウィスカーの育成

溶質の $\text{CaWO}_4$ 粉末は、市販特級試薬の $\text{CaCO}_3$ と $\text{WO}_3$ をモル比1 : 1で乾式混合した調合物を1000 °Cで5時間加熱して調製した。この粉末の化学組成が $\text{CaWO}_4$ であることをX線粉末回折法で確認した。

その $\text{CaWO}_4$ 粉末(1.502 g ; 1.0 mol %)と $\text{KCl}$ 粉末(38.498 g ; 99.0 mol %)を混合し、容量30 cm<sup>3</sup>の白金るつぼに充填した。それを電気炉中に入れ、所定の最高保持温度(760, 780, 800, 900, 1000および1100 °C)まで24時間かけて加熱し、その温度で5時間保持し、5 °C/hの冷却速度で500 °Cまで徐冷した。それ以後、室温まで放冷し、白金るつぼを取り出した。るつぼの中の固化したフラックスを温水で溶解除去し、生成した結晶を分離した。光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いて、得られた結晶を観察した。さらに、ウィスカーの長さや径を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 溶解度

KCl に対する CaWO<sub>4</sub> の溶解度曲線を図 1 に示す。ウィスカー育成実験との対応のため

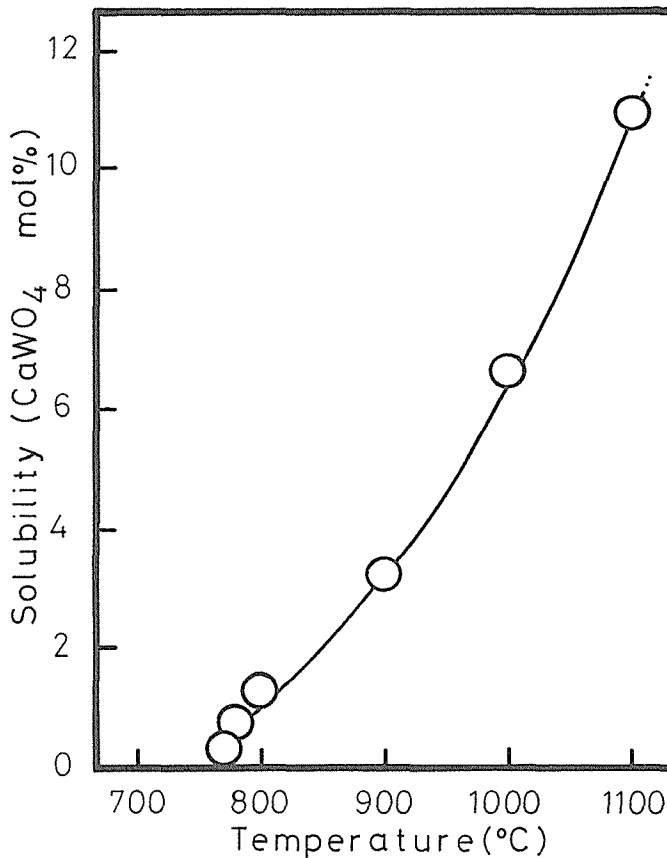


Fig. 1 Solubility of CaWO<sub>4</sub> in KCl as a function of temperature.

に、溶解度はCaWO<sub>4</sub>のmol %で表現してある。なお、溶解度の測定実験におけるKClの蒸発は、いずれも0.1 wt %程度であり、溶解度に影響をおよぼしていないと考えられる。

図1によると、770°Cの時、KClに対して約0.4 mol %のCaWO<sub>4</sub>が溶解した。温度を上昇させるにしたがって、溶解度は徐々に増加した。1100°Cに達すると、約10.9 mol %のCaWO<sub>4</sub>が溶解した。760°Cでは、混合物は全く融解せず、KClに対するCaWO<sub>4</sub>の溶解度は0 mol %であった。

この溶解度曲線によると、ウィスカー育成実験に用いる調合物（溶質濃度1 mol %）中の全ての溶質が溶解して均一な溶液になる液相線温度は約790°Cである。また、

CaWO<sub>4</sub>—KCl 系の共晶組成は、CaWO<sub>4</sub>が 0.4 mol % よりもいくらか低濃度側の値と考えられる。この共晶組成は、Berul'ら<sup>22)</sup>が求めたそれ (2.3 mol %) と比べ、CaWO<sub>4</sub>濃度が低い。一方、共晶温度は 760～770 °C の間に存在しているはずである。この値は、示差熱分析法で求めた値 (765±5 °C)<sup>14)</sup>と良く一致している。

ウィスカー育成実験の最高保持温度と  $\Delta T_{SL}$  の関係を表 1 に示す。ここで、 $\Delta T_{SL}$  は最高保持温度から液相線温度 (790 °C) を差し引いた値である。この表から明らかなように、実験番号 1 および 2 の最高保持温度は、液相線温度よりそれぞれ 30 および 10 °C 低い。最高保持温度における溶液は、過剰の溶質粒子を含み、均一ではないであろう。実験番号 3, 4, 5 および 6 の場合、最高保持温度は液相線温度よりもそれぞれ 10, 110, 210 および 310 °C 高い。当然、溶質粒子はすべて溶解し、最高保持温度における溶液は未飽和であろう。

Table 1 Relation between soak temperature and  $\Delta T_{SL}$ .

Run No.	Soak Temperature (°C)	$\Delta T_{SL}$ (°C)
1	760	-30
2	780	-10
3	800	+10
4	900	+110
5	1000	+210
6	1100	+310

$$\Delta T_{SL} = T_{\text{Soak temperature}} - T_{\text{Liquidus temperature (790 °C)}}$$

### 3.2 CaWO<sub>4</sub> ウィスカーの育成

生成した CaWO<sub>4</sub> ウィスカー集合体の写真を図 2 に示す。ウィスカーの集合体は、白色綿状で絹糸状光沢をもっていた。その集合体をときほぐした典型的なウィスカーを図 3 に示す。それらのウィスカーは、高倍率での光学顕微鏡を用いての観察によると、無色透明であった。最大のウィスカーの長さは 1.2 mm、径は 9.0 μm にも達していた。さらに、走査型電子顕微鏡で観察したウィスカーの例を図 4 に示す。ウィスカーの形態は、円柱状あるいは四角柱状であった。ウィスカーの伸張方向は主に <001> であり、まれに <110> 方向に成長したウィスカーもある<sup>12-14)</sup>。また、結晶の育成条件に依存して、板状結晶や粉末状結晶が生成することもあった。板状結晶は、ウィスカーの側面から結晶成長が進行したもので、ウィスカーの変形と考えることもできる。ウィスカーと板状結晶が混在している様子を図 5 に示す。粉末状結晶は、2～10 μm 程度のバルク状結晶であった。これらのウィスカー、板状結晶および粉末状結晶の化学組成は、X 線粉末回折線と文献値<sup>23)</sup>の比較によると、いずれも CaWO<sub>4</sub>であった。なお、育成実験中のフラックス蒸発率は 0.9 wt % 以下の小さな値であった。結晶成長におよぼすフラックス蒸発の影響はきわめて少ないと考えられる。

図 6 は、生成した CaWO<sub>4</sub> ウィスカーの長さの平均値 ( $L_{av}$ ) と最高保持温度の関係を

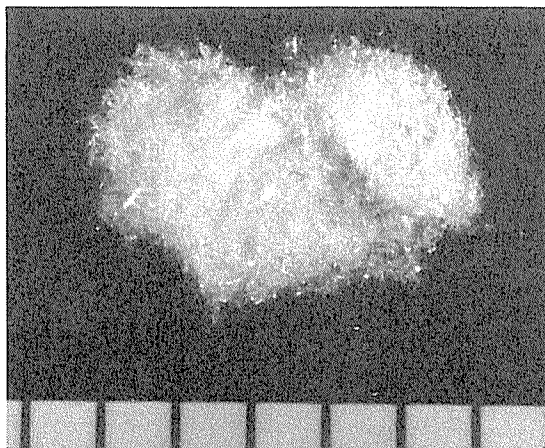


Fig. 2 Photograph of aggregate of CaWO<sub>4</sub> whiskers grown from KCl flux (1 div. = 1 mm).

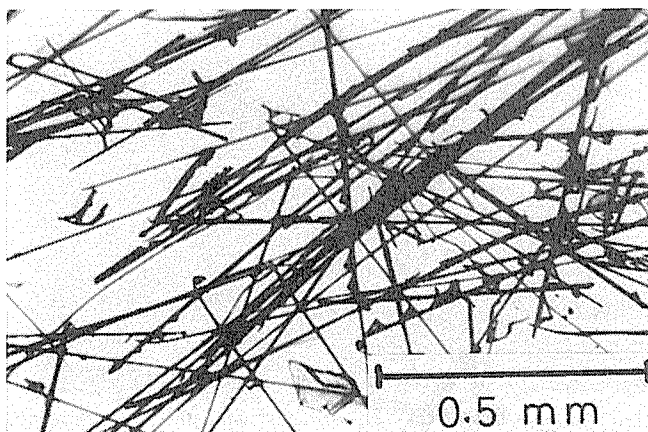


Fig. 3 Photomicrograph of typical CaWO<sub>4</sub> whiskers grown.

示している。ウィスカーの  $L_{av}$  値は、最高保持温度が 780 °C ( $\Delta T_{SL} = -10$  °C) のとき、約 0.1 mm であった。最高保持温度が 800 °C ( $\Delta T_{SL} = +10$  °C) になると、ウィスカーの長さは急激に増加し、約 0.4 mm になった。最高保持温度が 780 °C のときの溶液は、溶解度を越える溶質を含んでいる。その溶液を徐冷すると、未溶解の粒子が結晶核となるために、きわめて多数の結晶が生成し、大きなウィスカーが得られなかったのであろう。最高保持温度が 800 °C では、溶質はすべてフラックスに溶解しているはずである。この場合は、徐冷中に結晶核が発生し、結晶成長がそれに続く。したがって、最高保持温度が 800 °C の場合は、780 °C の場合よりも結晶核の発生数が少ないために、ウィスカーが著し

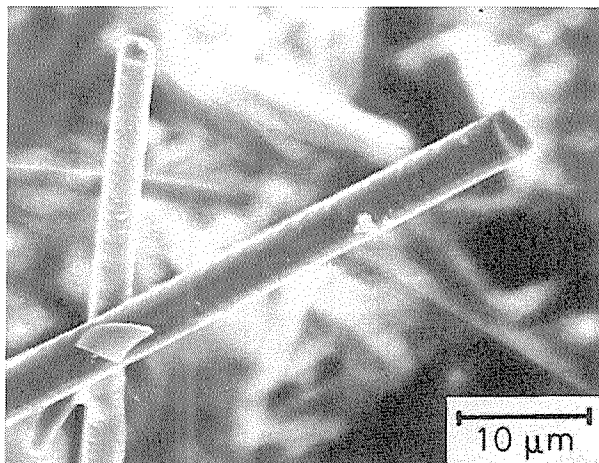


Fig. 4 Scanning electron micrograph of  $\text{CaWO}_4$  whiskers grown.

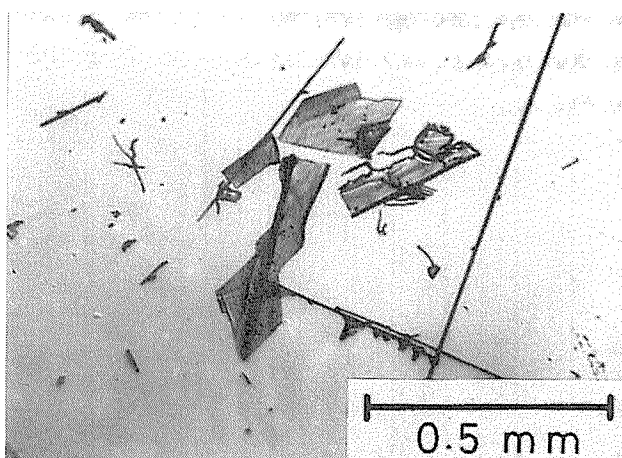


Fig. 5 Photomicrograph of  $\text{CaWO}_4$  whiskers and plate-like crystals grown.

く大型化したと考えられる。以後、最高保持温度の増加に伴って、ウィスカーの長さは徐々に増加した。最高保持温度が  $1100^\circ\text{C}$  ( $\Delta T_{\text{SL}} = +310^\circ\text{C}$ ) のときの  $L_{\text{av}}$  値は約  $0.6\text{ mm}$  であった。最高保持温度が高いほど、高温溶液はより均一になりやすく、徐冷したときの核発生数は少ないであろう。そのために、最高保持温度が高いほど大型のウィスカーが生成すると考えられる。一方、ウィスカーの径は、最高保持温度に依存しないで、ほぼ  $5\text{ }\mu\text{m}$  であった。なお、最高保持温度が  $760^\circ\text{C}$  の場合には、調合物は融解せず、ウィスカーは生成しなかった。以上のように、同一濃度の溶質を用いているにもかかわらず、ウィスカーの長さは最高保持温度の影響を明らかに受けている。長いウィスカーを育成するには、より高い温度の溶液を徐冷することが必要である。

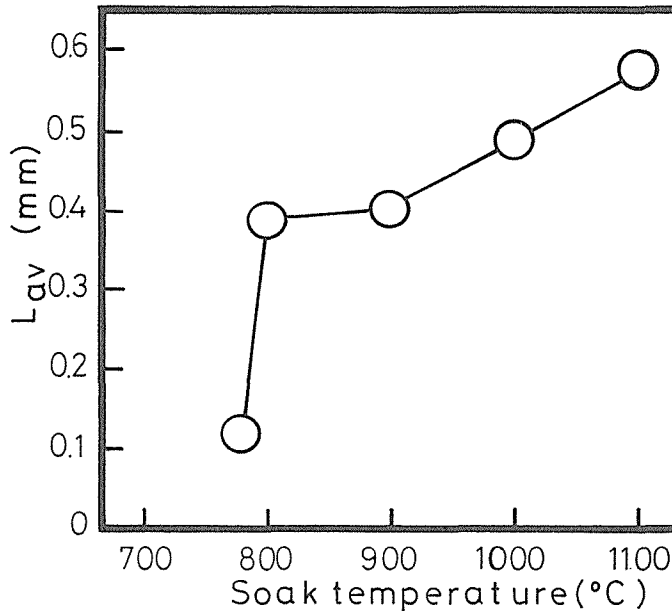


Fig. 6 Variation of  $L_{av}$  value (average length) of whiskers with soak temperature.

ところで、最高保持温度が780℃ ( $\Delta T_{SL} = -10^\circ\text{C}$ ) の場合、ウィスカーの他に粉末状結晶が生成した。ウィスカーと粉末状結晶の数はほぼ等しかった。粉末状結晶が生成結晶の約半分を占めるのは、高温溶液中に未溶解の溶質が存在していることに起因していると考えられる。粉末状結晶は、過剰の溶質粒子が結晶核となり、それに結晶成長が続いたものであろう。事実、粉末状結晶は自形を持っているものが多い。最高保持温度が800℃ ( $\Delta T_{SL} = +10^\circ\text{C}$ ) になると、粉末状結晶はほとんど見あたらず、ウィスカーが成長した。最高保持温度が900, 1000および1100℃の場合にも、ウィスカーが優先的に成長し、粉末状結晶は生成しなかった。一方、ウィスカーの変形である板状結晶は、ウィスカーに対して約25% (最高保持温度780℃) から約20% (最高保持温度1100℃) ほど生成した。最高保持温度が高いほど、ウィスカーが板状結晶になる割合は低くなる傾向があった。以上のように、最高保持温度は生成する結晶の形態にも影響をおよぼしている。ウィスカーを育成するためには、液相線温度よりも高い温度から徐冷することがきわめて重要である。

Berul'らの状態図<sup>22)</sup>によると、CaWO<sub>4</sub>-KCl系の共晶組成は溶質濃度2.3 mol %付近に存在している。この状態図<sup>22)</sup>が正しいとすると、溶質濃度が2.3 mol %よりも少ない調合物からはKClが初晶として晶出するはずであるから、CaWO<sub>4</sub>結晶を育成することはできないことになる。ところが、本実験では、溶質濃度1 mol %の高温溶液から明らかにウィスカーが生成している。したがって、共晶組成はCaWO<sub>4</sub>が2.3 mol %よりもかなり低いはずである。Berul'らが求めた共晶組成<sup>22)</sup>は、ウィスカー育成の本実験結果と矛盾する。ところで、成長した結晶の重量は、最高保持温度に依存せず、約1.3 gであった。すなわち、溶質の約86%を結晶として回収することができた。結晶の収量に基づくと、共

晶組成は  $\text{CaWO}_4$  (約 0.1 mol %)— $\text{KCl}$  (約 99.9 mol %) であると算定できる。これは、図 1 の溶解度曲線との矛盾点もない。なお、5～120 °C/h の冷却速度の場合に生成したウィスカーの収量に基づく計算でも、共晶組成は  $\text{CaWO}_4$  (約 0.1 mol %)— $\text{KCl}$  (約 99.9 mol %) であった<sup>14)</sup>。

#### 4. 結 論

$\text{CaWO}_4$  1 mol % を含む  $\text{KCl}$  フラックスの高温溶液を徐冷して、最長 1.2 mm で無色透明の  $\text{CaWO}_4$  ウィスカーを育成した。作成した溶解度曲線に基づいて、ウィスカーのフラックス成長におよぼす最高保持温度の影響を検討した。

- (1) 最高保持温度が高い ( $\Delta T_{\text{SL}}$  値が大きい) ほど、長いウィスカーが生成した。
- (2) 最高保持温度が高い ( $\Delta T_{\text{SL}}$  値が大きい) ほど、ウィスカーが優先的に生成した。
- (3) 溶質濃度 1 mol % の調合物の液相線温度は約 790 °C であった。共晶組成は、 $\text{CaWO}_4$  (約 0.1 mol %)— $\text{KCl}$  (約 99.9 mol %) であった。

#### 参 考 文 献

- 1) たとえば, K. Nassau, L. G. Van Uitert, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1508 (1960).
- 2) I. N. Anikin, "Growth of Crystals (Vol. 1)", ed. A. V. Shubnikov, N. N. Sheftal', Consultants Bureau, Inc., (1959) pp. 259-263.
- 3) A. Packter, B. N. Roy, *Krist. Tech.*, **6**, 39 (1971).
- 4) A. Packter, B. N. Roy, *J. Cryst. Growth*, **18**, 86 (1973).
- 5) A. Packter, B. N. Roy, *Krist. Tech.*, **9**, 1361 (1974).
- 6) A. Packter, B. N. Roy, *Krist. Tech.*, **10**, 375 (1975).
- 7) B. N. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 10 (1980).
- 8) B. N. Roy, A. Packter, *Krist. Tech.*, **15**, 531 (1980).
- 9) 高須新一郎, 第10回人工鉱物討論会講演要旨集, (1965) p. 6.
- 10) D. O. Voigt, H. Neels, *Krist. Tech.*, **6**, 651 (1971).
- 11) 楯 功, 大石修治, 山内英俊, 日化, **1977**, 662.
- 12) 大石修治, 遠藤祐二, 小林 壮, 楯 功, 日化, **1979**, 1191.
- 13) 遠藤祐二, 大石修治, 金沢康夫, 楯 功, 地質調査所月報, **37**, 53 (1986).
- 14) S. Oishi, M. Hirao, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1397 (1989).
- 15) S. Oishi, M. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 2721 (1990).
- 16) L. G. Van Uitert, R. R. Soden, *J. Appl. Phys.*, **31**, 328 (1960).
- 17) D. Schultze, K. T. Wilke, C. Waligora, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 184 (1967).
- 18) B. N. Roy, S. Appalasami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 38 (1978).
- 19) B. N. Roy, A. Packter, *Krist. Tech.*, **8**, 819 (1973).
- 20) 大石修治, 楯 功, 平野真一, 中 重治, 日化, **1984**, 685.
- 21) S. Oishi, M. Hirao, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 984 (1990).
- 22) S. I. Berul', A. I. Kryukova, *Zh. Neorg. Khim.*, **10**, 2329 (1965).
- 23) JCPDS カード 7-210.