

無機材研ニュース

第43号

昭和52年2月

赤外線集中法による X線回折用高温炉

— 融液の構造解析 —

融液の構造に関する知見は、結晶成長機構あるいは、溶融現象に対する手がかりを与えるものである。従来、X線回折による融液の構造解析は、ハロゲン化物、一部の簡単な酸化物、更に金属のそれに対して為されたのみである。これら従来の測定において採用された回折用高温炉は、電熱又は火炎を利用したものである。前者はルツボ中の試料を電熱ヒーターで溶融せしめる間接加熱方式と、大電流を通した金属リボンヒーター上で直接試料を溶かす直接加熱方式とに分類される。後者の火炎溶融方式は、プロパン・酸素の炎で線状試料の先端に微小溶融部分を作り出すものである。前者の電熱式のものには、試料によってはヒーター又はルツボ材質との反応により融液が汚染してしまう恐れがある。他方、火炎溶融方式では、このような汚染の心配は無いが、温度及び雰囲気

の制御が困難となる。

これらの問題点は、浮遊帯域溶融法 (FZ法) を用いることにより解決できる。既に、FZ法を用いた炉は単結晶合成用のものが市販されており (本ニュース第40号参照)、これを改造することによって通常の粉末X線回折計に容易に設置できるX線回折用高温炉を試作した。

1. 炉の構成

図1は炉の構造とX線回折計との概念図である。以下図1に沿って炉の詳細を説明する。

炉は内部を金メッキした、長径と短径がそれぞれ79.9mm、75.3mmのほぼ球に近い楕円体であり、重量は約8kgである。楕円体の一方の焦点に1.5kwのハロゲンランプを熱源として設置し、他方の焦点に上下一対の焼結試料棒を垂直に設置して溶融帯を得るものである。ハロゲン

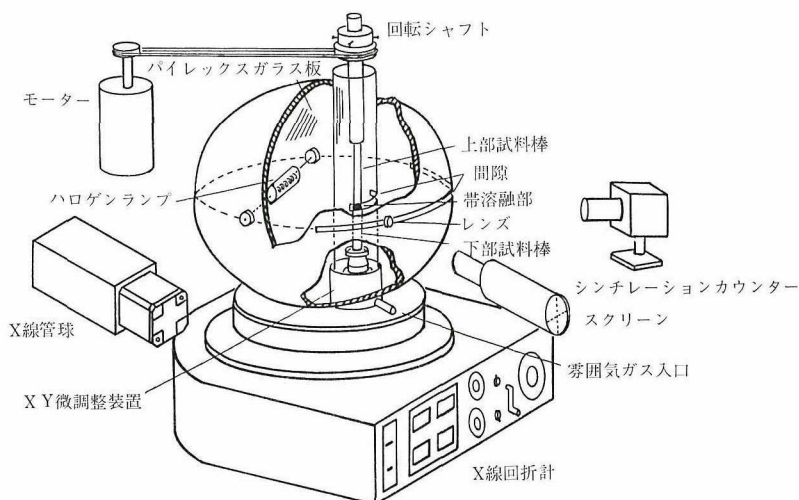


図1 回転楕円球型のX線回折用イメージ炉概念図

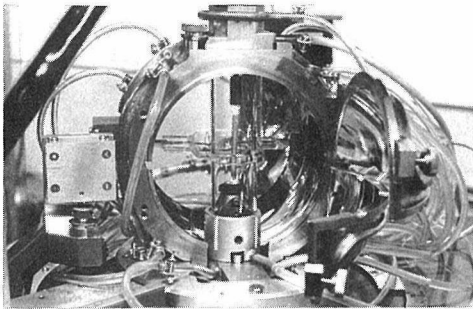


図2 試料ホルダー部

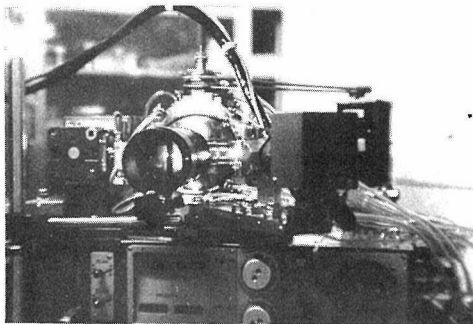


図3 稼動中のイメージ炉及びスクリーン上に投影された帯溶融部

ランプのフィラメント電圧を制御することにより、温度制御は容易に行われる。致達し得る最高温度は約 1,700℃である。楕円体炉壁は過熱を避けるため水冷されている。溶融帯の温度及び濃度分布の均一を促すために上部の試料棒は60r. p. m.で回転される。雰囲気ガスを制御するために試料部全体は、透明石英ガラス管で被われ、このガラス管内部を下から上へ雰囲気ガスがフローする。入射及び回折X線のために炉壁の一部と前述の石英ガラス管の一部に、巾5mmの間げきが十分な長さで設けられているため、回折X線は 2θ が $7^\circ \sim 150^\circ$ の領域にわたって測定可能である。また、これら間げきを通して遮蔽物は介在しないので、従来の高温炉で問題となる窓材によるX線の吸収減衰の心配はない。ハロゲンランプは稼動中、空冷せねばならぬためランプ側炉内に、常時圧搾空気が送り込まれる。この気流が溶融帯の温度と雰囲気に影響するのを避けるため、炉の中央に厚さ1.5mmのバイレックスガラス板の隔壁が設けられている。下部試料ホルダーは、XY微調整機構を備えており、入射X線に対する溶融帯の位置を調整することができる。他方、上部試料ホルダーは回転軸のスライド機構と共に、Z軸方向の微調整機構を有し、溶融帯の形状を常に一定に保つ働きをする。図2は、炉にセットされた一対の焼結試料棒と上下の試料ホルダー及び石英ガラス管を示している。溶融帯の形は、レンズとスクリーンとからなる観視装置により回折X線強度測定を行いながら常時観視できるようになって

おり、図3にその様子を示す。

2. 測 温

上述のごとく、本炉体はイメージ炉であるため溶融試料温度の測定が問題となる。非接触型の測温が望ましいが、この方法は未だ確立されていないため、ここでは直径0.1mmのPt-PtRh13%の熱電対を溶融帯に直接差し込むことにより測温を行った。熱源に用いられたハロゲンランプの出力安定性と上部試料棒の回転による溶融帯温度の平均化により、溶融帯の温度揺らぎは微小であるため、熱電対による溶融帯の測温は常時行う必要はない。このことは熱電対材質による融液の汚染及び熱電対によるX線経路の遮蔽を避けるために望ましいことである。

3. X線光学系と強度測定

用いられた試料は、チタン酸ビスマス($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$)とタングステン酸ビスマス(Bi_2WO_6)である。これらの粉末試料はそれぞれハイドロスタテックプレスによって、直径約5mm、長さ約200mmの棒状に成型された後、焼結されて帯溶融試料棒となる。 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ は1,210℃で分解溶融し、 Bi_2WO_6 は1,080℃で溶融する。

安定な溶融帯が形成された後、ピンホールスリットを通過した白色X線が溶融帯の一部に照射され、その結果生じた回折X線は、前述した透明石英ガラス管と炉壁の一部に設けられた間げきを通過した後、 β フィルターとコリメータを通過してシンチレーションカウンターに達し、波高分析後、計数される。

回折X線強度測定は、ステップ巾 $1^\circ (2\theta)$ のステップスキニング法(定時計数法)により行われ、入射X線に銅 $\text{K}\alpha$ (45kV/20mA)が用いられた場合、各ステップで10秒間計数された。測定された結果は、図4に示されているが、試料によるX線の吸収補正が為されていないため回折角の比較的低い側で強度が減少している。なお広範な波長領域にわたる強度測定から、これら融液の構造についての検討が行われる予定である。

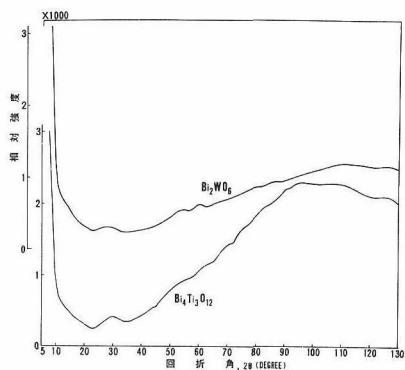


図4 1,210℃での溶融 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 及び1,080℃での溶融 Bi_2WO_6 による回折X線強度曲線。使用したX線は $\text{CuK}\alpha$

酸素酸塩の結晶化学

酸素酸塩という分類用語を聞いたとき、無数にある酸化物のうち、どれまでをその範疇に含めるかについては、人によってさまざまの見解があるであろうし、当然のこととして、中には、この用語の存在価値にさえ疑問を抱く人も少なくないであろう。にもかかわらず、表題にあえてこの単語を掲げたのは、酸素酸塩の定義を論ずること自体が、酸化物一般の結晶内化学結合論の直面している諸問題を、最も濃縮された形で含んでいるからであって、ここでは、むしろこの現実をそのまま受け入れたままで、普通一般に、酸素酸塩としてとり扱われている化合物を念頭に置いた議論を進めていくことにする。なお参考までに、表に広い意味での酸素酸塩の結晶中での酸素酸基の形状を示した。

結晶化学を論じるには、無論問題とする結晶の構造が判明していることが前提である。1912年、M. von Laueが、X線の結晶による回折現象を発見したのに引続いて、今日に至るまでX線回折を中心とする結晶構造解析によって、数多くの物質中における原子配列が解明されてきた。酸素酸塩についても当初より数多くの化合物の結晶構造が明らかにされてきたが、多くの酸素酸塩が、当初より、主として無機化学者が化学結合論を電子レベルで論じるための出発点として、構造解析されたのに対し、珪酸塩の結晶化学の研究は、同物質が地殻の主成分であること、また大気中における耐熱性・耐久性に優れていたことから、主として地球科学、窯業工学の分野にお

表1 結晶中における単位酸素酸基^{1,2)}と形状

配位数	中心陽イオン	単位酸素酸基	形状
2	N ³⁺ , Cl ³⁺	NO ₂ ⁻ , ClO ₂ ⁻	折線型
3	N ⁵⁺ , C ⁴⁺ , B ⁴⁺	NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , BO ₃ ³⁻	三角形型
	F ⁵⁺ , Cl ⁵⁺ , Br ⁵⁺ I ⁵⁺ , S ⁵⁺ , Se ⁵⁺	FO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , BrO ₃ ⁻ IO ₃ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , SeO ₃ ²⁻	三角錐型
4	Cl ⁷⁺ , Mn ⁷⁺ , I ⁷⁺ Re ⁷⁺ , S ⁶⁺ , Cr ⁶⁺ Mn ⁶⁺ , Se ⁶⁺ , Mo ⁶⁺ W ⁶⁺ , P ⁵⁺ , V ⁵⁺ As ⁵⁺ , Si ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ B ³⁺ , Al ³⁺ , Fe ³⁺	ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , IO ₄ ⁻ ReO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ MnO ₄ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻ , VO ₄ ³⁻ , AsO ₄ ³⁻ SiO ₄ ⁴⁻ , GeO ₄ ⁴⁻ , BO ₄ ⁵⁻ (AlO ₄ ⁵⁻), (FeO ₄ ⁵⁻)	四面体型
6	I ⁷⁺ , Mo ⁶⁺ , Te ⁶⁺ W ⁶⁺ , As ⁵⁺ , Nb ⁵⁺ Sb ⁵⁺ , Ta ⁵⁺ , Si ⁴⁺ Ti ⁴⁺ , Ge ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ Sn ⁴⁺ , Hf ⁴⁺	IO ₆ ⁵⁻ , MoO ₆ ⁶⁻ , TeO ₆ ⁶⁻ WO ₆ ⁶⁻ , (AsO ₆ ⁷⁻) (NbO ₆ ⁷⁻), (SbO ₆ ⁷⁻) (TaO ₆ ⁷⁻), (SiO ₆ ⁸⁻) (TiO ₆ ⁸⁻), (GeO ₆ ⁸⁻) (ZrO ₆ ⁸⁻), (SnO ₆ ⁸⁻) (HfO ₆ ⁸⁻)	八面体型

註：1) 丸カッコ内は単位の酸素酸基が確認されていないもの
2) 下線は縮合酸を作る性質の確認されているもの

いて、早くより相平衡の研究と並行して、結合論的な取扱いに先行した形で、構造解析が広範な成分範囲にわたって行われる、といったユニークな発展経過をたどった。この背景から、珪酸塩は、今日までに最もその結晶学的データが豊富に蓄積した酸素酸塩となっている。そういう訳で、ここでは珪酸塩の結晶化学の発展の後を顧みて、酸素酸塩の結晶化学の抱えている問題等を考えてみることにする。

1930年代頃から始められた珪酸塩のX線による構造研究は、1950年代の終りごろまでには、主要な珪酸塩の基本構造をほぼ完全に解明するまでに至った。1960年代の初期に入り、回折線強度の測定手段として、計数管法が導入された結果、結晶構造決定の精度も一段と向上し、陽イオンの違いによる構造の微細な変化や、結晶学的に非等価なサイト間の2種以上の陽イオンの分配平衡まで調べることが可能となってきた。また相平衡や多形の間の安定関係を研究する目的で、1965年頃から、室温より1,000°C附近までの温度域で、小型の加熱装置を単結晶法用のカメラや自動回折計に取り付けることにより、メタ珪酸塩を中心とする珪酸塩の高温における相転移や構造変化の研究が行われた。同時に、特定の構造形について、陽イオンの種類をいろいろ取り変えた端成分を合成し、その精密な構造を決定してその結果を総合的に比較し、この結果から、イオン価やイオン半径の関数としてその構造形がどのような変化を示すかについての検討がなされた。これら、近代化した単結晶自動回折装置を駆使した研究によって、この酸素酸塩のもつ結晶学的な性質として以下のような事実が明らかとなった。

第1に、単独で存在している場合、重合している場合を問わず、珪酸基の基本単位であるSiO₄四面体は非常に堅固であり、構成成分である陽イオンのまわりの酸素の配位多面体の形や大きさの調節は、実質的には、ほとんどSiO₄四面体の変位や回転によって賄われ、SiO₄四面体身の変形伸縮による部分はわずかである。この際、陽イオンのまわりの配位多面体の理想的な形(例えば、その陽イオンの純粋酸化物中における正四面体、正八面体等)からのはずれの変動は、SiO₄四面体自身の形の変動に比べてはるかに大きい。

第2に、温度の変化に伴って起る珪酸塩の膨脹・収縮も上述の原理を満たした形で進行する。なおその際に起る体積変化には、主に陽イオンの配位多面体や空隙多面体のみが関係し、SiO₄四面体の体積変化はほとんど伴わない。すなわち、平均のM-O距離(M=陽イオン)

が温度の増大とともに典型的な膨脹曲線を描くのに対し、平均のSi—O距離はほとんど変化を示すことなく、むしろ特定のSi—Oについてはかすかながら収縮を示す例もある。

第3に、 Al^{3+} には、いわゆるアルミノ・珪酸塩で知られるように、Siを一部置換してSiと同様に堅固な四面体配位をとる性質があると同時に、陽イオンとして正八面体に近い配位多面体として6配位をとろうとする性質があり、結晶内においても両性を示す。 Fe^{3+} においても Al^{3+} ほどではないが、同様の傾向がある。その他の+3価、+4価の遷移金属は正八面体に近い配位をとろうとする傾向が強い。

第4に、2価の遷移金属は、6配位を好んで取るが、その八面体のひずみは、アルカリ、アルカリ土イオンのそれに匹敵する程度のこともある。

これらが1970年代の初めごろまでに、単結晶回折計によって精密に測定されたX線の相対強度データに基づいて得られた情報であるが、この時期とほとんど時を同じくして錯体化学的な立場から珪酸塩の結晶化学を論じようとする研究者のグループが生まれ、X線結晶学との間に、遷移金属と酸素の間の結合の解釈をめぐる盛んな議論が展開されてきている。

こういった傾向のもとで、S/N比の高い条件下で従来より高精度で測定したX線データを使って、結晶構造中の電子分布をより精密に測定しようとする試みがなされてきており、原子核のまわりの電子分布が球対称であると仮定した原子やイオンのモデル（通常のX線による構造解析ではこの原子やイオンのモデルが使われる）では説明のつかない電子分布帯が各Si—O結合線沿いに観測されたり、 Ni^{2+} のまわりの局在電子が検出されるなどの成果があがってきている。

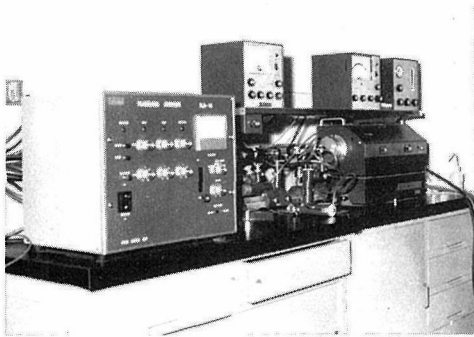
以上が、X線結晶学を主たる研究手段として発展してきた珪酸塩の結晶化学研究の大ざっぱな歴史であるが、この結果得られた情報は単に珪酸塩のみならず、いわゆる酸素酸塩にとって有意義な要素が多い。すなわち上にあげた観測事実からもわかるとおり、Siは常圧附近ではOとの間にかなり強い共有性結合を作って SiO_4 四面体を形成する傾向があるが、それと最も対照的なのはアルカリイオンであって、その配位多面体は、大巾な柔軟性を持って変形する。これら両極端につき、いまかりに前者を“硬い配位”、後者を“柔い配位”とよぶことが許されるとして、この尺度系が種々の陽イオンの配位によってほぼ連続的に一様に占められていることを考慮すれば、もはやそこには酸素酸塩という言葉は消え失せてただ硬さ加減（あるいは柔らかさ加減）が異なる配位空間の集合体としての酸化物の一群が目の前に残る丈である。今日まで酸素酸塩として分類されているものを、この尺度で再表現するならば「酸化物のうちで、共存する異種の

配位の硬さ加減のコントラストがある程度はつきりしているもの」ということになるであろう。

さて酸素酸塩の結晶化学が直面している課題であるが、それは一口でいえば、化学結合の性質をより詳細に、より定量的に解き明かすということになるであろう。この目的に向って、実験面でまず要求されるのは、技術的な諸問題を解決して精密に決定された電子密度分布や電子分光（ESCA）スペクトル、可視スペクトル等を得る努力であろう。そして、こうして得られた観測事実を矛盾なく説明できるような配位多面体のモデルを、分子軌道等によって求めることは、極端に複雑な酸素酸塩でない限り可能なはずである。次に有用であると思われるのは既存結晶データの分析である。信頼度の高い結晶データが年々蓄積されてきているが、シャノンとプリューウィットがこれらのデータに基づいてイオン半径を求めたのに続いて、最近このイオン半径をもとにして、ユーザーがある程度、補助的なデータを入力してやれば、簡単な化合物については、かなり高い精度で、可能な構造を導出してくれる電算機プログラムがバウアによって完成され、その有用性が認められてきているが、これと逆に、各配位多面体相互間の位置関係と個々の多面体の相関関係、といった立場から、結晶データ・ファイルを統計処理することにより、個々の配位多面体の“硬さ加減”がより定式化されて、より完全な構造の予見、更には相平衡や物性に関するついでのある程度可能となるような、構造形成の原理を求めようとする努力がある程度払われても良いのではなかろうか。

先に珪酸塩の高温下における構造研究の結果、温度の変化に応答した形での、各配位多面体の変化の様相から、各結合の形式についての基本的情報が得られたことがわかったが、同様の試みが他の酸素酸塩についてもなされる必要がある。またこの種の実験が、中性子の回折及び非弾性散乱を併用して行われた場合、原子振動の効果をとり除いた形での、電子分布の状態に関するかなり精度の高い情報と合わせて、結合エネルギーの計算のより正確な扱いに不可欠なロンドンカの寄与に関する情報が得られる。また、すでに一部では着手されていることであるが、上述の高温下での実験に加えて、高圧下において同様の実験が行われることにより、単に構造変化の様相のみならず、従来は格子の圧力に対する変化量として得られてきた圧縮率が、はじめて個々の結合の圧力の変化量として取り扱われることになり、結合を定量的に論じる上で、その価値は大きい。これら、高温高圧下での実験はいわば結晶化学の本来の目的に沿った正統的なものであるが、更に各次の相転移の機構の解明等、臨界現象の直接観察として用いられた場合、結晶化学と物性研究、あるいは相平衡の原子論的な研究との間のかけ橋としての価値は大きい。

原子吸光法による微量分析



原子吸光装置

原子吸光法は、1953年オーストラリアの物理学者、ウォルシュが、原子吸光スペクトルを応用する分析法として提唱し、1955年には、その理論的な考察を発表し具体化した。しかし原子吸光スペクトルの歴史は、1802年ウォラストンが、太陽のスペクトル中に暗線を観察したところまでさかのぼる。フラウンホーファーが、その15年後に精度の良いスペクトル測定法を考案し、この方法を使って、太陽スペクトル中の数百本の暗線を見出し、その中の主な8本の線に、アルファベットの最初の8文字、A～Hを命名した。これが有名なフラウンホーファー線として知られているものであるが、この線への満足のゆく説明には、更に50年の時間を要した。1860年フーコーは、ナトリウム蒸気中にアーク光を通し分光すると、2本の暗線が、丁度太陽スペクトルのD線の位置に現れることを見出した。また、キルヒホッフは、アルカリ及びアルカリ土類元素のフレームスペクトルを研究し、それらのスペクトルに伴う、自己反転現象を調べ、ナトリウム蒸気からの光を、それより低温度のナトリウム蒸気に通すと、ナトリウムスペクトルの吸収が起ることを明らかにし、フラウンホーファー線は、「太陽からの光が、その回りの気体層で、吸収されたものである。」と説明した。1885年バルマーは、水素原子の可視部での14本の発光スペクトルの振動数の間に、規則正しい関係のあることを発見し、これがきっかけとなり、ボーアの原子模型が生まれ、量子力学によって、原子の電子状態と原子スペクトルの関連が、明らかとなった。それ以来、原子スペクトル、特に発光スペクトルは、元素分析の有効な方法として用いられてきたが、吸収スペクトルの定量分析への利用は、先のウォルシュ等によって、初めて技術が確立され、以来20年、種々の進歩改良によって、初心者

にも比較的簡単に測定ができるようになり、今日では、不可欠の分析手段になっている。1953年の最初の報告から15年後の1968年にはすでに世界中で、5,000台が動いていたといわれ、現在日本国内でも、5,000台以上が使用されており、1970年には、原子吸光分析方法通則が制定公布されている。

原子吸光法の原理は簡単で、基底状態にある原子は、光の元素固有の波長を持つ光を吸収して、基底状態から励起状態になる。その吸収の割合は、一定で基底状態にある原子の数と吸収強度は比例する。したがって、あらかじめ、検量線を作成しておけば、吸収強度を測定することで試料中の目的元素の原子濃度が決定できる。

原子吸光分析装置は、試料の原子化部と、光学系とからできている。原子化の方法は、現在、フレーム法と、グラファイト炉法とが一般的である。フレーム法では、試料溶液をフレーム中に噴霧し、炎の熱で化合物を分解し、原子化を行う。固体試料には使用できない。またこの方法は、目的元素に対する共存物の干渉効果が起りやすく、さまざまな前処理が必要である場合も多い。フレームへの噴霧導入試料は、試料吸入量(～3ml)の5～10%にすぎず、しかも助燃ガスにより、20,000倍もの希釈を受けるため、検出感度はppm程度が、普通であった。1960年にルボフや、マスマンが考案したグラファイト炉を用いる方法は、固体又は液体の試料をグラファイトでできている4～5mmφの長さ3cm程度の中空のつぼに

原子化法の違いによる感度の比較

元 素	フレーム法による感度	グラファイト炉法による感度
Li	0.03 ppm	$5 \times 10^{-6} \mu\text{g}$
K	0.03	9×10^{-7}
Cs	0.15	2×10^{-6}
Sr	0.15	5×10^{-6}
Ba	10.	
Al		3×10^{-5}
In	0.4	1×10^{-4}
Tl	0.5	3×10^{-6}
Pb	0.5	5×10^{-6}
Ti		2×10^{-4}
Mn	0.06	5×10^{-7}
Cr	0.15	5×10^{-6}

入れ、炉に両端から、多電流を流す。発生するジュール熱で化合物を分解原子化する。フレイム法の場合に比べると、原子化部の材質や温度の違いがあること、注入量や助燃ガスによる希釈が、極く少なくなること、光軸横断時間の増加等により、検出感度は飛躍的に上昇した。原子化に伴うバックグラウンド補正の方法も、種々の方法が試みられ実用化されている。分光系は、光源ランプから出た光を、原子化部の吸収セルを通し、モノクロメータと光電管で、分光、検知させ、増幅器を通してメータや記録計で指示させる。

定量分析法として、主成分の定量には不適当であるが、無機物、有機物を問わず、微量成分の定量法として、い

ろいろの分野で広く用いられている。

フレイム法とグラファイト炉法の感度を表に示した。これから見られるとおり、グラファイト炉法を用いることで、微量分析における原子吸光法の有用性が、一段と増した。すでに、公害分析や、生体分析に対しても、広く利用されている。

技術室では、今年度、テクトロンAA-4に、日本ジャーレルアッシュFLA-10型を装着し、無機物の高純度物質中の不純物や、極微量添加物の定量に利用する予定である。具体的には、微量を取り扱う際に生じてくる。コンタミネーションやバックグラウンド補正等の問題、また最適分析条件の選定等の検討を行ってゆく。

— 特 許 —

珪素含有層を持つカルコゲンガラス素材の製造法

発 明 者 長谷川 泰, 田賀井秀夫
公 告 番 号 51-1446 51. 1. 17
特 許 番 号 第828682号 51. 9. 14

概 要

従来、硫黄、セレン等のカルコゲンと砒素とを加熱共融して、カルコゲンガラス素材を得る方法は知られているが、カルコゲンガラスの用途の開発上、特に、光学あるいは電気的应用において、珪素含有層を形成せしめることが望ましい。

この発明は、硫黄又はセレンのようなカルコゲンに砒

素を加え、実質的に酸素の存在しない雰囲気中において、加熱溶融させ、この加熱溶融状態でシリカガラスと接触させながら冷却固化させることにより、カルコゲンガラス素材とシリカガラスとの接触面に珪素含有層を持つカルコゲン化合物ガラス素材を得るものである。

この発明によって得られる珪素含有層を持つカルコゲンガラス素材は、その表面に比較的多量の珪素を含む層を持ち、例えば、表面の酸化のような加工によって、更にその珪素含有層を変性することができ、光学的应用又は電気的应用上、効果的な特性を与えるものである。

ペロブスカイト型複合酸化物誘電体の製造法

発 明 者 白崎信一, 村松国孝, 高橋絨一郎
公 告 番 号 51-2080 51. 1. 22
特 許 番 号 第828681号 51. 9. 14

概 要

$PbTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbZrO_3$ 等のペロブスカイト型複合酸化物は強誘電体もしくは反強誘電体であり、従来、これらの用途のために原料酸化物の混合物を高温度で固体間反応させたのち、焼結してセラミック成形体として用いていた。しかし、これらの成形体は原料粉体の混合工程が不可避免的に不十分であるため、均一な組成で得ることが難しい。また、固体間反応によって得られる複合酸化物粒子はその活性度が一般には不十分であるため、焼結性が悪く密度の高い成形体を得られないことが多い。特に、鉛を含むペロブスカイト型複合酸化物では高温焼結工程でPbOが蒸散し、低温で焼結しても密度の高い焼

結体得られる活性な原料酸化物が望まれていた。

この発明は、ペロブスカイト型複合酸化物の一般式 ABO_3 ($A=Ba^{2+}$, Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , $B=Ti^{4+}$, Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , Ce^{4+}) を構成するAイオンのアルカリ性溶液にBイオンを含む酸性溶液をA溶液/B溶液のモル比が少なくとも1.8以上添加して、沈澱物を生成せしめ、該沈澱物を加熱処理することによりペロブスカイト型複合酸化物誘電体を製造するものである。

この発明によって得られたペロブスカイト型複合酸化物粒子は極めて活性で、比較的低温で焼結しても高い密度の強誘電体もしくは反強誘電体の焼結体得られ、更に、ホットプレス法を適用すればほぼ透明な焼結体を得ることができる。

— 外部発表 —

※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
無定形シリカ球の合成とその加熱性状 Formation of Iron Sulfide Particles by Evaporation in Argon Gas	下平 高次郎・戸室 昇 大坂 敏明・中沢 弘基 畑野 東一・坂口 幸助	粉体および粉末冶金 23 4 137 (1976) J. Cryst. Growth 34 1 92 (1976)
LaB ₆ 単結晶の表面と熱電子放射 Growth of H-Nb ₂ O ₅ Single Crystals by the Floating Zone Method	大島 忠平・河合 七雄 進藤 勇・小松 啓	応用物理 45 7 600 (1976) J. Cryst. Growth 34 152 (1976)
New Compounds of Yb ₃ Fe ₅ O ₁₃	君塚 昇・加藤 克夫 進藤 勇・川田 功	Acta Cryst. B 32 5 1620 (1976)
無機結晶のレーザーラマンスペクトル 結晶の赤外およびラマンスペクトル (1)	石井 紀彦・島内 武彦 石井 紀彦・平石 次郎	日本結晶学会誌 13 162 (1976) 化学の領域 27 9 45 (1973)
固体の吸収スペクトル測定法第3講正反射法	高橋 博彰 高橋 博彰・平石 次郎	分光研究 25 3 153 (1976)
結晶の赤外およびラマンスペクトル (2)	石井 紀彦・平石 次郎	化学の領域 27 10 52 (1973)
結晶の赤外およびラマンスペクトル (3)	高橋 博彰 高橋 博彰・平石 次郎	化学の領域 27 11 65 (1973)
結晶の赤外およびラマンスペクトル (4)	高橋 博彰 石井 紀彦・平石 次郎	化学の領域 27 12 43 (1973)
ベルト型超高圧装置の改良	高橋 博彰 福長 脩・赤石 実 遠藤 忠・山岡 信夫	圧力技術 14 2 35 (1976)
遷移金属硫化物及び硫化物のラマンスペクトル Effect of Oxygen Partial Pressure on Nitridation of Silicon Pressure Sintering of Si ₃ N ₄ Rubinpulver als Schleifmittel	石井 三友 山口 成人・毛利 尚彦	ぶんせき No.7 450 (1976) J. Am. Ceram. Soc. 58 11-12 527 (1975) J. Mater. Sci. 11 1103 (1976) Ber. Dt. Keram. Ges. 53 5 154 (1976)
EPMA 分析とカーボン蒸着膜の厚さの影響	藤本 良規・堤 正幸	日本鉱業誌 92 1060 439 (1976)
Origin of Semiconducting Behavior in Rare-Earth-Doped Barium Titanate	北村 健治 白崎 信一・月岡 正至 山村 博・大島 弘蔵	Solid State Commun. 19 8 721 (1976)
窒化珪素の雰囲気加圧法焼結に伴う微細構造の変化	掛川 一幸 三友 護・大島 忠平	窯業協会誌 84 8 356 (1976)
層構造型複合ビスマス酸化物生成の可能性	堤 正幸 島津 正司・菊地 武 渡辺 昭輝	鉱物学雑誌 12 6 428 (1976)
Growth of YFe ₂ O ₄ Single Crystals by Floating Zone Method	進藤 勇・君塚 昇 木村 茂行	Mat. Res. Bull. 11 6 637 (1976)
Infrared Studies of Se-Base Polynary Chalcogenide Glasses (I) · Y _x S _x Se _{100-2x} (Y=Ge, As, Te)	大坂 俊明	J. Non-Cryst. Solid. 21 1 23 (1976)
The Effect of Radiation Heat Transfer in the Measurement of Thermal Conductivity for the Semitransparent Medium A New Compound K ₂ Cr ₈ O ₁₆ with Hollandite Type Structure CoO · Al ₂ O ₃ スピネルの合成に関する研究 A New Method of Growing Crystals of Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ Synthesis of New, Layered Bismuth Titanates, Bi ₇ Ti ₄ NbO ₂₁ and Bi ₆ Ti ₃ WO ₁₈	栗山 正明・片山 功蔵 田藤 良行 遠藤 忠 毛利 尚彦 内田 健二 菊地 武	Bull. JSME 19 134 973 (1976) Mat. Res. Bull. 11 6 609 (1976) 窯業協会誌 84 9 447 (1976) J. Less-Comm. Met. 48 315 (1976) J. Less-Comm. Met. 48 319 (1976)
Direct Observation of Iron Vacancies in Polytypes of Pyrrhotite Raman Scattering in Metallic LaB ₆	中沢 弘基・森本 信男 渡辺 栄一 石井 紀彦・田中 高穂 坂内 英典・河合 七雄	Electron Microscopy in Mineralogy 305 (1976) J. Phys. Soc. J. apan 41 3 1075 (1976)
Infrared Transmission Spectra of Metallic ReO ₃	石井 紀彦・田中 高穂 赤羽 隆史・津田 惟雄	J. Phys. Soc. Japan 41 3 908 (1976)
LaB ₆ Coating on Carburized Ta Filament	村中 重利・河合 七雄	Japan. J. Appl. Phys. 15 9 1809 (1976)
Superstructures in an Imperfectly Quenched Vanadium Monosulphide, VS _{1.155} , as Observed by High-Resolution Electron Microscopy	堀内 繁雄・川田 功 小野田みつ子・加藤 克夫 松井 良夫・永田 文男 中平 光興	Acta Cryst. A 30 4 558 (1976)
Kinetic Studies of the Solvent Extraction of Metal Complexes-V 酸化ランタン中の酸素及びランタンの定量	小松 優・本田 博史 関根 達也 小林美智子・一ノ瀬昭雄 永長 久彦	J. inorg. nucl. Chem. 38 1861 (1976) 窯業協会誌 84 10 513 (1976)
Die Kristallstruktur des monoklinen Tief-Tridymits	加藤 克夫・貫井 昭彦	Acta Cryst. B 32 8 2486 (1976)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
V ₅ S ₈ の磁性	野崎 浩司・佐伯 昌宣 石沢 芳夫・溝口 正 中平 光興	日本物理学会	10月6日
石英-トリジマイト間の相転移における履歴現象 混合層型ビスマスチタン酸塩の合成	広田 和士 菊地 武・内田 健治 渡辺 昭輝	人工鉱物討論会 人工鉱物討論会	10月12日 10月12日
高圧ガス雰囲気中浮遊帯滅法による金属酸化物 (LaB ₆ , CrB ₂ , ZrB ₂) 単結晶の育成	田中 高穂・坂内 英典 河合 七雄	人工鉱物討論会	10月12日
YbFe ₂ O ₄ および Yb ₂ Fe ₃ O ₇ の単結晶育成と関連する相平衡 FZ法によるイットリウムオルソフェライト単結晶の育成と評価	木村 茂行・進藤 勇 森 泰道・進藤 勇 小松 啓	人工鉱物討論会 人工鉱物討論会	10月12日 10月12日
α-Si ₃ N ₄ の高温における構造変化	田中 広吉・井上善三郎 木島 弉倫	人工鉱物討論会	10月12日

α - Si_3N_4 の高温における構造変化	井上 善三郎・木島 弼倫	人工鉱物討論会	10月12日
四チタン酸カリウム繊維の化学的性質	田中 広吉	人工鉱物討論会	10月12日
イルメナイト (FeTiO_3) のフラックス育成	藤本 良規・泉 富士夫	人工鉱物討論会	10月12日
希土類元素-鉄-酸素-3元素における一群の新化合物について	大坂 俊明・大塚 芳郎	人工鉱物討論会	10月12日
	大塚 芳郎・藤本 良規	人工鉱物討論会	10月12日
	君塚 昇・加藤 克夫	人工鉱物討論会	10月12日
	進藤 勇・川田 功		
	竹中 章郎・笹田 義男		
	桂 敬		
シリコン単結晶の窒化	木島 弼倫・松山 辰夫	人工鉱物討論会	10月13日
窒化珪素中の窒素自己拡散に及ぼす鉄の添加効果	木島 弼倫・山村 博	人工鉱物討論会	10月13日
	白崎 信一・猪股 吉三		
	鈴木 弘茂		
不定比化合物 TiS_2 の化学輸送速度	佐伯 昌宣・石井 紀彦	人工鉱物討論会	10月13日
	中平 光興		
$\text{EnAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ の単結晶の合成とその結晶系および赤外線吸収スペクトル	岩崎 文嗣・君塚 昇	地球化学会年会	10月14日
2.OM(Na, H)Cl水溶液中からのチタン(IV)の加水分解析出反応	永長 久彦・小松 優	中部化学関係学協会 支部連合秋季大会	10月16日
As-S系ガラスの構造	西井 浩二・田中 清明	三 鈺 学 会	10月19日
	丸茂 文幸・岩井 津一		
	長谷川 泰		

★ MEMO ★

研 究 会

高压合成研究会 (第5回), 11月4日, 「InSbの高压相について」の議題で開催され, 討論が行われた。

高压合成研究会 (第6回), 11月11日, 「立方晶BNの合成法と析出結晶の形態との関連性」の議題で開催され, 討論が行われた。

高压力研究会 (第13回), 11月22日, 「ダイヤモンドアンビルによる高压研究」の議題で開催された。

アルミナ研究会 (第8回), 11月24日, 「高温での金属・酸化物相間の不均一平衡について」の議題で, アメリカペンシルバニア州立大学Prof. A. Muanを招いて講演が行われた。

高压合成研究会 (第7回), 11月30日, 「黒鉛の高压下の挙動」の議題で開催された。

溶液内成長研究会 (第1回), 12月7日, 「リン酸カルシウム (アパタイト) と生体反応について」の議題で開催された。

アルミナ (第9回)・焼結 (第17回) 合同研究会, 12月17日・18日, 「触媒研究者及びセラミストからみた粉体・多結晶性」の議題で開催され, 討論が行われた。

結合状態研究会 (第4回), 12月21日, 「 YFe_2O_4 系磁性について」の議題で開催され, 討論が行われた。

学 位 授 与

氏名	論文名	授与年月日	授与大学名	学位名
梅原雅捷	磁性半導体中における s-f 交換相互作用の効果	昭和51年9月28日	東北大学	理学博士
栗山正明	ふく射透過性固体内の伝熱に関する研究	昭和51年11月30日	東京工業大学	工学博士

科学技術庁招へい研究者の紹介

昭和51年度科学技術庁招へい研究者として, 韓国ソウル大学校工科大学窯業工学科長の林応極博士 (Dr. Eung Keuk Lim) を「高誘電物質に関する研究」のため, 昭和52年1月から3月まで受入れた。

林応極氏の略歴

1921年 韓国に生れる

1956年 ソウル大学校大学院修了

1956年 ソウル大学校工科大学化学工学科助手

1961年 ソウル大学校工科大学教授

1974年 ソウル大学校工科大学窯業工学科表 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeO}$ の還元, 素地, うわ薬及びFayalite $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ 合成等の青磁の研究に従事)



電話番号変更のお知らせ

このたび1月25日から, 筑波研究学園都市電話局開設に伴い下記のとおり, 局番が変更になりました。

	(新) 電話番号	(旧) 電話番号
無機材質研究所	0298(51)-3351(代)	0298(57)-3351(代)
所長室	0298(51)-3361	0298(57)-3361
総務課(人事係)	0298(51)-2131	0298(57)-2131
(契約係)	0298(51)-3362	0298(57)-3362
企画室	0298(51)-3363	0298(57)-3363

発行日
編集・発行

昭和52年2月1日 第43号

科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS

〒300-31 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電話 0298-51-3351