

# 無機材研ニュース

第71号

昭和56年10月

## 創立15周年を迎えて

所長 工博 田中 廣吉



昭和41年4月に無機材質研究所が創設され、今年で丁度15周年を迎えることになりました。

当時のわが国の産業技術は、主として外国からの技術導入によって一応国際水準には達したものの、自主的開発能力の点については、かなり見劣りする状態にありました。そこで技術革新の新たな展開のためにも、積極的に独創性の高い科学・技術を自ら開発してゆくことの重要性が各方面から強く望まれておりました。

無機材質研究所は、このような時代背景のもとに、各界の要望により、欧米にくらべて立ち遅れていた非金属無機材質の研究を基礎的かつ総合的に推進し、新材質の創製、新用途の開発などの基盤的役割を果す国立研究機関として誕生しました。

爾来15年間、グループ研究体制、ステーション組織、客員研究官制度などの新しい組織、運営のもとに、創造性に富んだオリジナルな研究という設立の理念にそって、材料科学の基礎的研究をつみ重ねて新領域を開拓し、革

新技術の芽となる新材質を生みだすことにつとめてまいりました。

幸い皆様のご理解とご協力により、今迄に学術論文約1200報、特許約250件、国内、国外に提供した研究用高純度材質約120件、新技術開発事業団などを通じて企業化に成功または企業化試験中の新材質約30件を数えることができるようになりました。

この間、無機材質は、原子力産業、宇宙開発技術、エレクトロニクス産業などにおいて、その心臓部ともいふべきところに特殊機能材料として大きく発展し、いわゆる知識集約型産業であるニュー・セラミックスの分野が開花し、従来の無機材料から大きく変貌してまいりました。したがって、将来に向けて先導的材料科学の基盤を築きながら新材質を創製するという国立研究機関としての当研究所の責務は、ますます重かつ大となってゆくものと考えられます。

オリジナルの研究をする場合、最も注意すべきは研究が類型化し内部の活力が失なわれることであります。この点につきましては、解散し再編成をくりかえす流動的、機動的なグループ研究体制の長所をいかして人事の交流、研究意欲の更新などをはかり、活力ある研究環境をつくり上げることに所員一同最大の注意を払っております。

15周年を迎え、設立時に掲げた理念を再び思い起し将来への発展を期し、社会の付託に応えるよう一層の努力を重ねる所存であります。

今回これまでの基礎研究から芽をだした新材質のうち、新技術開発事業団を通じて企業化の見通しのついたものの一部を本ニュースでご紹介いたすと共に、来る11月18日(水)、筑波研究学園都市、研究交流センターにおいて創立15周年記念講演会・第9回研究発表会を開催することに致しております。何卒今後とも皆様のご支援とご鞭撻を賜りたく、重ねて御願い申し上げる次第です。

# 繊維状チタン酸カリウム

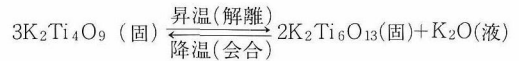
## 1. 繊維合成と背景

チタン酸カリウム繊維とのかかわりあいは昭和49年からである。当時二酸化チタン研究グループにおいて融剤を用いてその中に結晶成分を高温で溶解し、低温で析出させて単結晶を育成するいわゆるフラックス法でルチル単結晶の形態変化、特に結晶面の組み合わせが合成条件により変る現象、すなわち晶相変化について結晶成長研究の立場から検討していた。種々フラックスの中でモリブデン酸リチウムやタングステン酸リチウムが特別にルチル単結晶の育成に適合することが判明した。次にこの熔融液の塩基性を高くすると形態変化を生ずるかどうかを知る積りでモリブデン酸ナトリウムとモリブデン酸カリウムを使用したところ前者では短柱状ルチルと無色透明な長さ1mm程度のウイスカーが生成し、後者ではこのウイスカーだけが生成した。このウイスカーを同定したところ六チタン酸カリウムであることが判明した。この出会のときはこの物質に関する知識はなかった。数ヶ月が経つうちに秀れた断熱材としての情報と米国デュポン社が既に企業化し、主に熱可塑性樹脂の補強材として日本でも販売していたが数年前に生産を中止していることが分った。しばらくして実際にデュポン社の商品“Fybex”をみて驚いた。それは肉眼では白い粉末であり透過顕微鏡下でも100倍にして初めて繊維状であることが分かる程度のものであった。これをみてから実際に長いマクロな繊維をつくれれば省エネルギー時代であるだけに断熱材として利用出来るかもしれないと考えたのが研究の始りである。

チタン酸カリウムには種々組成があり一般式として $K_2O \cdot nTiO_2$ で示すが、 $n$ が1から8まで知られている。代表的な組成は二チタン酸カリウム、四チタン酸カリウム及び六チタン酸カリウムである。これらの中で前二者は層状構造、後者はトンネル構造を示し、諸性質も構造と組成により相違する。

長繊維を合成する観点からフラックス法で研究を始め、これら繊維の合成条件と成長のメカニズムを知ることが重要な課題であった。その結果、モリブデン酸カリウムを用いたフラックス法で成長する繊維は四チタン酸カリウムと六チタン酸カリウムであり、前者は後者に比較して何倍も長く成長することが分り、四チタン酸カリウム単独相繊維の合成条件も分ってきた。二酸化チタン原料は殆んど溶解しないにも拘らず長繊維は10mm程度に成長し、かつその収率は100%に近いことから一般的なフラックス反応として知られている溶解-析出反応では説明できない。そこで詳細な反応解析を行った結果、固-液

界面反応に基づく解離-会合反応が繊維の成長反応であることが明らかになった。それは二酸化チタン粒子はフラックス融液の中へ溶解するのではなく、融液中のカリウムイオンが二酸化チタン粒子の中へ拡散してチタン酸カリウムをつくる。ところが高温では六チタン酸カリウムが安定に生成し、低温では四チタン酸カリウムが安定に生成する。反応式の一例を示すと次のようになる。



高温から徐冷により六チタン酸カリウム固相と酸化カリウム液相が会合して四チタン酸カリウム固相を生成するとき繊維として著しく成長する。従ってフラックス融液は解離-会合反応を促進する触媒的作用であり、使用量は僅かでもよい。

一方、四チタン酸カリウムの層状構造とそれに関連した化学的性質に注目し、酸処理で層間のカリウムの抽出量を制御し、熱処理を施せば四チタン酸カリウムの長繊維のまゝ、二次的に六チタン酸カリウム繊維に組成・構造変換することができる。また、全部のカリウムを抽出すれば結晶質チタン酸繊維を合成することもできる。得られた初生相の四チタン酸カリウム繊維のSEM像を図1に示す。

さらにメルト法でも繊維を合成する研究を進めた結果フラックス法で繊維化が困難であった二チタン酸カリウムがメルト法では結晶化繊維の合成に良く適合することが明らかになった。層状構造を有する二チタン酸カリウム繊維からフラックス法の四チタン酸カリウムの場合と同様に二次的にカリウムの抽出処理と熱処理を施して六チタン酸カリウム繊維、全カリウムを抽出すれば結晶質チタン酸繊維をそれぞれ製造することができる。得られた初生相の二チタン酸カリウム繊維のSEM像を図2に示す。

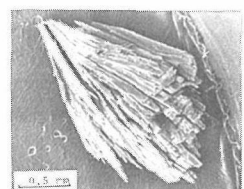
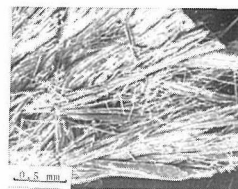


図1 四チタン酸カリウム 図2 二チタン酸カリウム  
繊維のSEM像 繊維のSEM像

現在工業材料として有用なものは六チタン酸カリウム繊維とチタン酸繊維であり、前者は以下に詳細に述べるが高温断熱材、プラスチック補強材、摩擦材等、後者は

イオン吸着材として高レベル放射性廃棄物処理処分材等に利用が期待されている。

(第7研究グループ総合研究官 藤木 良規)

## 2. 六チタン酸カリウム繊維

従来、ウイスキーと呼ばれる繊維状単結晶には金属では銅や錫、ニッケルなど、セラミックではアルミナや炭化けい素、石膏などが知られていたが、その驚異的な力学的高性能にも拘らず一般に非常に高価な材料であり汎用材料としての検討はなされなかった。工業材料としての一般的な価格での本格的な生産がなされたのはこのチタン酸カリウムのウイスキーが初めてであろう。

六チタン酸カリウムのウイスキーは引張強度700kg/mm<sup>2</sup>以上、曲げ弾性率28,000kg/mm<sup>2</sup>以上という極めて強靱な材料でありアスペクト比(繊維長/繊維径)も大きいため繊維強化金属、繊維強化セラミック、繊維強化プラスチックなどの複合材料素材として有効である。この中でも特に熱可塑性プラスチックへ強化材として添加した場合には弾性率が向上するだけでなく引張強度、曲げ強度も向上し、更に寸法安定性や耐熱性、耐摩耗性、表面の平滑性およびプラスチックメッキへの下地特性改良などの秀れた諸特性が表われてくる(表1)。図3は6-ナイロンを約30%の六チタン酸カリウム繊維で補強し、市販している機械部品の一部である。

現在一般に用いられている摩擦材料(ブレーキ、クラッチなど)は主としてアスベストが使用されているが、高速で長時間使用すると過熱して急激に摩擦力が低下するフェード現象が起こることが知られている。アメリカ航空宇宙局(NASA)では、チタン酸カリウムウイスキーを使用した摩擦材について研究を行ない、その結果として次の効果があることを発表している。

- アスベスト系摩擦材料が190℃でフェード現象を起こすのに比べ、チタン酸カリウムウイスキーを使用した摩擦材料では350℃までフェード現象が見られなかった。
- 摩擦力はアスベスト系に比べ約50%向上する。

表1 チタン酸カリウムウイスキー強化熱可塑性樹脂の特徴

特 徴	用 途
耐摩耗性の向上 凹凸理論、凝着理論の両面から複合材料としての耐摩耗性が秀れている。	摺動部品、ブレーキ材
等方性強化 ガラス繊維などで強化した時のような配向が表われないために、実用強度や信頼性に秀れている。	寸法精度を重視する部品
表面平滑性の向上 無充填樹脂と同様の平滑な面が得られる。	外観を重視する部品 メッキの下地材
ミクロ補強性 精密な部品や微細な部分のすみずみにまで強化材が分散充填される。	精密部品
耐熱性の向上 熱変形温度が上昇する。結晶性樹脂の結晶化促進効果がある。	耐熱性機能部品

- 磨耗量はアスベスト系に比べ約30%減少する。

チタン酸カリウムウイスキーは繊維径が0.2~0.5μmと非常に細かいので、きめが細かく透過効率も良い(濾過圧が低くできる)フィルターの素材として使用されている。チタン酸カリウムウイスキーは酸、アルカリや種々の薬品の溶液に対しても有害な成分の溶出がないので、これらのフィルターは飲料や医薬品用としても使用することができる。また、同様の理由でアルカリバッテリーの隔膜や電解用隔膜の材料としても利用できるが、特にニッケル-亜鉛系のアルカリバッテリーでは通常発生する有害な亜鉛デンドライトが一切発生しなくなるという副次的な効果が見られている。

チタン酸カリウムウイスキーは純白であり屈折率も高いので可視光や赤外線の反射率が高い。またチタン酸カリウムウイスキーは高温時の熱伝導率が繊維自体としても低いので高温での耐熱断熱素材として使用されている。詳細な内容は不明であるが、米国のサターンロケットのロケットノズル部分のアブレーション材料にはチタン酸カリウム系の複合材料が使用されたとの情報もある。今後も特殊用途向きの耐熱断熱材としての展開が期待されている。

## 3. チタン酸繊維

四チタン酸カリウム繊維は前述のように層状構造をとっていて、この層間のカリウムは他の金属イオンやH<sup>+</sup>イオンと自由に交換できる。また、二チタン酸カリウム繊維も同様に層状構造をとっているが、これは繊維状でありながら結晶化度が低いという特徴がありカリウム溶脱後は著しく比表面積が増大するという性質がある。

これらから作られるチタン酸繊維には、イオン交換体やイオン吸着剤(高レベル放射性廃棄物処理材や海水中のウラン吸着材など)、触媒担体などとしての用途が期待されている。

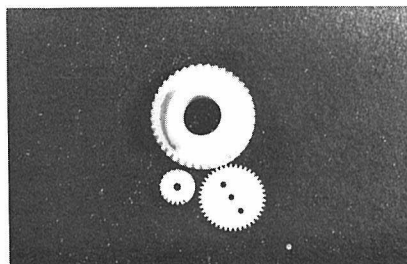


図3 約30%の六チタン酸カリウム繊維で補強した6-ナイロン製機械部品

(大塚化学薬品株式会社開発部 千々和 史郎)

# ガーネット型単結晶磁気共鳴素子

イットリウム鉄ガーネット……YIGと略称される……は $Y_3Fe_5O_{12}$ なる化学式を持つ磁性材料として知られている。天然にざくろ石(英名ガーネット)として産する一群の鉱物と同じ等方的な結晶構造を持っており、名称の由来となっている。1956年に発見されたこの物質は高い電気抵抗と特徴的なフェリ磁性のために、マイクロ波材料として注目を浴びることになった。高い抵抗率は高周波に対する損失が少ないことを、また特徴的なフェリ磁性は特定周波数のマイクロ波を能率良く吸収すること(磁気共鳴吸収現象)を意味したのである。

マイクロ波とは通常300メガヘルツ以上の周波数を持つ指向性の強い電波であり、レーダーや衛星通信に使われている。電波は限られた資源であると言われるが、マイクロ波においても周波数帯はますます細分化され、それに伴い送受信器の周波数分離機能も一層精度の高いものが要求されて来ている。YIGはこんな所で威力を発揮する材料である。

YIGの吸収するマイクロ波の周波数は、YIGに印加する磁場の大きさによって決まる。この時吸収される周波数の中の大きさが、そのまま分離機能の良否につながる。この中の大きさは普通、磁気共鳴吸収の半値巾で表わされるが、 $\Delta H$ と言う表現が一般に用いられる。 $\Delta H$ は磁場の大きさの単位(エルステッド)で示される。YIG多結晶体の最良のもの $\Delta H$ は数エルステッド、YIG単結晶の場合は1エルステッド以下になるが、マイクロ波用磁性材料として、これらの値は驚異的に小さい。

現在YIGは多結晶体や単結晶の状態でマイクロ波用機器に広く用いられているが、いずれも小さな $\Delta H$ を利用している。例えばYIGの掃引発振器(図1)の構造

は、鏡面研磨した直径1ミリ以下の球状のYIGが電磁石の作る磁場の中に固定され、マイクロ波を伝播する導線と、微小な間隙を介して結びついており、他に増巾回路などが組み込まれた形になっている。適当なマイクロ波発振トランジスタなどからの入力に対し、YIGは磁場によって決まる周波数を吸収する。このYIGを周波数弁別回路と見なし、マイクロ波帯域で動作する能動素子で、負性抵抗即ち振動維持回路を形成して、両者を結合することにより持続振動が発生する。その結果得られる出力は鋭い周波数特性を持つマイクロ波である。磁場の大きさを連続的に変化させ得るのが、掃引発振器の機能である。その他にもフィルター、リミッター、ディスクリミネーターなどの機器に球状のYIGが使用されているが、前述の $\Delta H$ の差から、単結晶のYIGが素子としては秀れた性能を示すことが知られている。

YIG単結晶は、マイクロ波用材料として用いられる他に、赤外線に対するファラデー回転材料としても知られている。特に将来の光通信用に、YIGのファラデー回転を利用したアイソレーターが有望な材料として用いられようとしている。アイソレーターの他にもファラデー回転を利用したYIG素子は、いろいろな方面に用いられようとして居り、各種の研究がなされている。

更に又、薄膜状にしたYIG単結晶は、磁気バブルメモリとして知られる、独特の構造を持つ機能素子としても実用化されている。

この様な特徴を持つYIGの単結晶は、良質なものの製造が容易でなく、そのため材料としては高価である。問題の根本は、YIGが分解融化合物であることにある。従って融液を直接固化させる引上法の様な結晶育成法は利用できない。そこで考案されたのが、酸化鉛とフッ化鉛の混合物を高温で溶媒(フラックス)として用いる、フラックス法である。この方法ではYIG成分を溶かし込んだフラックスを徐冷することにより結晶を析出成長させる。今日、商業ルートに乗って入手できるYIG単結晶は、殆んどこの方法によって製造されたものである。

フラックス法によるYIG単結晶が、薄膜状のものを除いて、良質のものを得難いのは、フラックスや容器材質が包有物や不純物成分として結晶中に取込まれるからである。また、YIGの構成元素の一部を他の元素で置換する場合には、結晶中又は融液中に置換元素が濃縮される傾向(偏析現象)があり、大結晶が得られても、中心から外部に行くにつれ、置換元素の濃度が変化するということが起こる。これらの困難を克服し、均質で良い結晶を得るために、様々の工夫がなされて来たが、問題



図2 YIGを用いた掃引発振器



の根本的な解決には到っていない。

無機材質研究所では、昭和48年度より5年間に亘ってイットリウムガーネットの研究を行ったが、特にYIGについては、相平衡関係の特徴を結晶育成法の抜本的改革に結びつけるための研究に重点を絞った。その結果、集光式浮遊帯溶融法を用いて、良質のYIG単結晶が得られることが見出された。この方法では、図2の概念図に示される様に、上側の原料棒と下側の単結晶とが中央の溶融帯を支えていて、原料の溶け込みと結晶の析出が定常的に起こる。従って溶融帯の組成は必ずしも結晶組成と同じである必要はなく、結晶成分で飽和していれば良い。実際には $Fe_2O_3-Y_2O_3$ 系内のYIGの初晶領域組成の溶融帯を用いるのが最も容易であるが、詳細は無機材研ニュース第40号で述べた。この方法では、原理的に容器からの汚染や偏析の問題がない。更に、育成手順が簡単である、結晶成長の速度が大きいなど、従来法に比較して大きな利点がある。

この新しいYIG単結晶育成法は、昭和53年3月、新技術開発事業団が開発項目として採用し、「ガーネット型単結晶を用いた磁気共鳴素子の製造技術」として、富士電気化学㈱及びタケダ理研工業㈱に開発を委託した。これは新しい育成法を、実用的なマイクロ波材料の工業的製造として完成させることを目指したものである。

富士電気化学㈱はフェライト類を生産品目を含む材料メーカーであり、単結晶育成の技術的背景を持っている。一方、タケダ理研工業㈱は測定機器のメーカーであり、YIG結晶を利用した応用機器の開発に実績を持つ企業である。開発委託に当って、前者は単結晶の育成並びに加工技術の開発を、後者は共鳴素子の評価技術の開発をそれぞれ分担することとした。

三年間の委託開発には、二項目の目標を設定した。

1. ESR法により9.3GHzにて飽和磁化 $500 \pm 15$  Gaussで磁気共鳴半値巾0.5エルステッド以下であること。
2. 有効な角切り単結晶から上記の特性を持つ素子を30%以上の歩留りで製造できること。

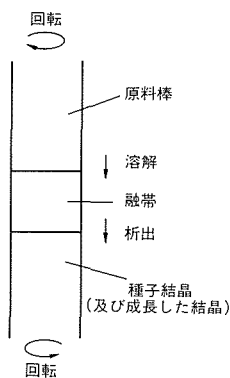


図1 浮遊帯溶融法による結晶育成の概念図

上記の目標を効果的に達成するために、まずYIG開発委員会を組織し、これを研究推進母体として、結晶育成条件の確立、結晶の高品質化、及びマイクロ波特性の評価について取組んだ。

育成条件の確立は、定常的な結晶製造のために不可欠である。開発の主眼は、周波数帯2~4GHzの発振器用の結晶の製造技術に置いた。この周波数帯用のYIG結晶は、共鳴モードの転移と言う煩わしい現象を回避するために、通常500~600 Gauss程度の飽和磁化(4πMs)値を持つものが用いられている。純粋なYIGは1700 Gauss以上の4πMs値を持つのでYIGのFeを一部非磁性元素であるGaにより置換し、4πMsを下げる必要がある。このような置換元素を含む結晶を、均一な組成で育成することが原理的に可能である点が、新育成法の大きな特徴であるが、このことは、同一結晶から切り出される共鳴素子用結晶片の特性が一定しており、製造技術として有利であることを意味する。原理的には可能でも、技術的には検討を要することが多く、新育成法による結晶製造過程は各個について検討を加え、技術的完成に努め、定常的な育成のための条件を確立することができた。

定常的結晶製造が可能になった段階で、育成技術の改善による結晶の高品質化に取組むこととなったが、これは装置の改良による結晶中の欠陥の除去と、結晶の後処理による特性の改善が仕事の中心になった。単に結晶学的な良質化の努力のみならず、マイクロ波特性の評価と関連させて進めたことは勿論である。

マイクロ波特性の評価は、飽和磁化の分布測定、CWのESRによるΔH測定、共鳴波形の検討、及び発振スペクトル純度の測定などを含むものであり、育成し加工した結晶を評価対象とし、より良い結晶育成のために情報をフィードバックするものとした。これにより結晶の高品質化に寄与したのみならず、ΔHの周波数依存性の確認など、学術的な成果も得た。

目標達成の努力の中で、受託二社、無機材質研究所、時には新技術開発事業団も加わった開発委員会でしばしば展開された技術的討論も大いにプラスになっている。また、フラックス法によるYIG単結晶に常につきまっていた、再現性、歩留りに関する生産上の問題点が本方法により全面的に解決し、特性的にもフラックス法を凌ぐΔHの値が得られたことは、工業化の段階で大きな支えとなろう。

委託開発は昭和56年3月末日を以て終了し、同年7月開発成功の認定を受けた。これは関係者の努力と周囲の支援の賜である。この研究は、基礎研究がほぼ理想的な形で応用研究に結びついたと言う意味で、当研究所における材料研究の典型例と言えるかも知れない。

共同執筆 第13研究グループ総合研究官 木村茂行  
富士電気化学㈱ 後藤博仁  
タケダ理研工業㈱ 吉田春雄

# ほう化ランタン単結晶熱電子放射陰極

LaB<sub>6</sub>が熱電子放射材料として優れた性質を持つことを一般に認識させたのはLafferty (1951年)である。LaB<sub>6</sub>の仕事関数約2.7eVは、タングステンの4.4eVに比しはるかに低い。LaB<sub>6</sub>の融点は2715℃と高く、8.9μΩ cm (300 K) という低い電気抵抗を持ち、高輝度電子線材料としてうってつけである。

LaB<sub>6</sub>を最初に実用の形にしたのはBroers (1969年)であり、 $1.5 \times 10^7$  A/cm<sup>2</sup>·str (75kV)の高輝度を達成したが、多結晶陰極を用いたために安定度に大きな問題が残った。陰極の単結晶化により、安定性の改善が期待できるが、高融点を持つLaB<sub>6</sub>の単結晶育成は難しく、容易には単結晶陰極の開発は着手されなかった。またLaB<sub>6</sub>の表面構造、残留ガスの影響等の基礎的なデータも乏しく、何故LaB<sub>6</sub>が低い仕事関数を持つかという基本的な問題はほとんど未解決であった。このためにLaB<sub>6</sub>単結晶陰極の開発は、単結晶育成研究から始め、LaB<sub>6</sub>の固体内電子状態の研究、単結晶表面構造の解明という基礎研究と、陰極の開発という応用研究の両面から出発した。

LaB<sub>6</sub>の単結晶を融体から育成する時、その高温融体からの蒸発は著しく、融体の反応性も強い。このために単結晶育成は高周波誘導加熱によるフローティング・ゾーン(FZ)法を用い、しかも加圧ガス雰囲気 (Ar. ~15気圧) とし、融帯からの蒸発の抑制をはかった。使用した炉はADL型高温高圧単結晶育成炉である。LaB<sub>6</sub>融体の表面張力は小さくFZ法の困難な物質であるが、高周波浮揚力を有効に生かせる融帯形状を求め、融帯の安定化をはかった。その結果、帯域精製を3回まで繰り返すことに成功した。第1図に示すように育成単結晶は約8mmφ×50mmℓの大きさを持つ。単結晶のLa濃度分析、格子定数、密度測定は結晶が定比組成を持つことを示した。また発光分光分析で金属不純物は検出できず (検出限界5ppm)、しかも結晶の残留抵抗比も450と非常に高い値を示したことから、結晶の純度は非常に良いと言える。

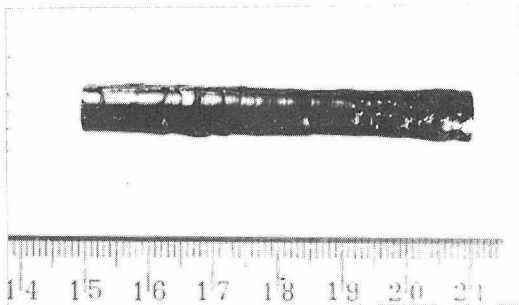


図1 LaB<sub>6</sub>単結晶

この高純度単結晶を用いた固体内電子状態の研究から、LaB<sub>6</sub>の伝導電子濃度は $1.39 \times 10^{22}$ /cm<sup>3</sup> (1.0個/単位胞)と低いこと、フェルミ面は楕円体が多重連結した構造を持つこと、伝導電子はd-的性質を残している一方で、有効質量が0.6m<sub>0</sub>と軽く動き易くなっていることが明らかになった。特に電子濃度の低い値は電子相関の少いことと対応し、LaB<sub>6</sub>の仕事関数が低いことのひとつの原因である。

LaB<sub>6</sub>単結晶の表面構造の研究は超高真空下 (~ $5 \times 10^{-11}$  Torr)における清浄表面を角度分解型光電子分光法で観測することにより行った。その結果、LaB<sub>6</sub>(100)面の表面第一層にはLa原子が存在し、仕事関数を下げることにより大きく寄与していること、さらに(110)、(111)、(210)面の測定から、La原子が表面第一層に存在する面では常に低い仕事関数を持つこと、(210)面が最も低い仕事関数2.2eVを持つことが明らかになった。一方、清浄表面の低い仕事関数の値は酸素の吸着により急激に増大する。しかしこの吸着酸素は昇温により脱離し、1350℃以上で真空度 $1 \times 10^{-6}$  TorrでもLaB<sub>6</sub>表面に酸素は存在せず、清浄表面と同じ低い仕事関数を持つ。これは陰極としてLaB<sub>6</sub>を用いる時非常に優れた性質である。

LaB<sub>6</sub>単結晶陰極は0.5×0.5×2.0mmの角柱で、その一方を例えば円錐角60°、曲率半径10μmのように尖端としたものである。陰極軸方位を[100]、[110]、[210]などの結晶軸方位に一致させ、汎用型EPMA装置に装着し、タングステン陰極、LaB<sub>6</sub>多結晶陰極と性能比較を行った。単結晶陰極は $1 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>·str (20kV)の輝度を持ちタングステン陰極より約一桁高く、安定性も1%/h以下と多結晶陰極より一桁以上優れている。使用後の陰極形状は第2図に示すように単結晶陰極は自己尖鋭化の傾向はあるが、はるかに平滑であり、安定性、寿命等の点で優れていることが明白である。

このようにしてLaB<sub>6</sub>単結晶陰極開発の基礎研究段階を終わり、新技術開発事業団を通じ、電気化学工業㈱に実用化研究の委託が行われることになった。

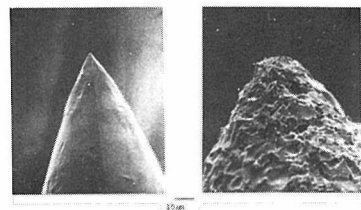


図2 LaB<sub>6</sub>単結晶陰極 (左) と多結晶陰極 (右) の使用後の形状

(第12研究グループ主任研究官 田中高穂)

# ほう化ランタン単結晶熱電子放射陰極の工業化

ほう化ランタンは低仕事関数で、高温でも蒸気圧が低いために、Laffertyにより熱電子放射材料として提案されて以来実用化に向けて検討がなされて来た。昭和49年より弊社に於てもLaB<sub>6</sub>焼結体を利用した焼結体熱電子放射陰極の開発が実施されていた。当初電子顕微鏡用の高輝度電子銃を目標としていたが、電子ビーム露光機の開発が進むにつれ、単に輝度が高いだけでなく輝度の長時間安定性が要求されるようになって来ていた。この要求を満すには、陰極の構造が熱的、機械的に安定であることと同時に、LaB<sub>6</sub>そのものが安定していなくてはならないことが推定され、単結晶LaB<sub>6</sub>を注目していた。無機材質研究所で実施された単結晶LaB<sub>6</sub>の研究を新技術開発事業団から「ほう化ランタン単結晶を用いた熱電子放射陰極製造技術の開発」として昭和53年3月から委託され、本年3月迄3年間研究を実施した。

研究目標としては

使用真空度 10<sup>-6</sup> Torr, 加速電圧20kVのもとで

- ・輝度 7 × 10<sup>5</sup> A/cm<sup>2</sup>·str. 以上
- ・電流の経時変化 1%/hr 以下
- ・寿命 500 hr 以上

の設定がなされたが、目標輝度はWヘアピン陰極の7～10倍目標寿命は十数倍であったため目標としてはかなり高度なものであったと言える。

研究項目は(1)単結晶の育成技術開発(2)陰極構造の開発(3)単結晶の性質(結晶の質, 方位, 幾何形状など)と電子ビーム特性の関係把握(4)陰極システムの総合評価(5)生産技術開発の5つに分類される。ここでは(2), (3)に触れる。

## 1)陰極構造の開発

熱的、機械的に動きが少なく電子ビームの位置安定性に優れた2本の金属把持具の間に加熱体を介しチップを支持する構造(把持型)の検討を主に行なった。従来用いられている炭素系発熱体は電気抵抗の経時変化が大きく、長時間使用した場合温度が変化する欠点があったので樹脂のホットプレス炭化により得られる異方性炭素(HPC)発熱体を開発した。一方陰極材質の検討、LaB<sub>6</sub>

チップを支持するための弾性体の構造、電気絶縁を確保するための手段の検討を行ない、図示した2種類の陰極を開発した。

## 2)結晶の性質と電子ビーム特性の関係の把握

結晶の育成条件により結晶の不純物含有量、結晶性(サブグレイン密度, エッチピット密度など)は変化する。電子ビーム特性(エミッション電流値, プローブ電流値, 輝度, プローブ電流の安定度)の約800時間にわたる経時変化を測定して結晶の質との相関を明らかにした。この結果好ましい電子ビーム特性を得る条件で単結晶を育成できるようになった。次いで結晶の方位, チップ先端形状(先端曲率半径, 円錐角)と電子ビーム特性の関係を調べた。これ迄は仕事関数を中心にして好ましい結晶方位が論議されて来たが、実用上は使用される真空系内でのLaB<sub>6</sub>チップの加熱損失により、チップ先端形状は変化するので仕事関数の低い結晶面を長時間安定に保持するには結晶方位の選定と同時にチップ先端形状の選定が重要であった。

これ等の結果を主体にして実用陰極を試作しユーザーでのフィールドテストを実施した。現在では加速電圧20kVで輝度1.0 × 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup>·str.高真空下で寿命1000時間以上の単結晶LaB<sub>6</sub>陰極が工業的に安定して得られる様になっており、本年6月より本格的に市場に供給を開始した。図は焼結体LaB<sub>6</sub>陰極と単結晶LaB<sub>6</sub>陰極の電子ビーム特性経時変化を示したものであり、ビーム電流の安定性の点で単結晶LaB<sub>6</sub>陰極が如何に優れているかがおわかり頂けると思う。

終りに本開発を行なうに当り、終始適切な御指導を賜った無機材質研究所12グループの諸氏に感謝の意を表したい。

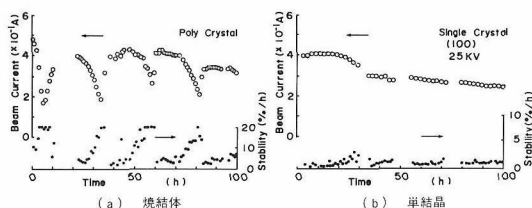


図1 焼結体LaB<sub>6</sub>陰極と単結晶LaB<sub>6</sub>陰極のビーム特性の比較

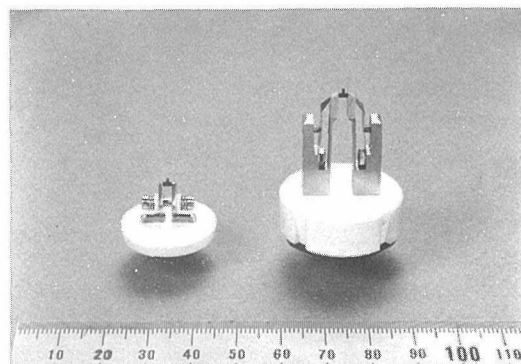


図2 ほう化ランタン単結晶熱電子放射陰極  
(電気化学工業(株) 中央研究所無機研究室リーダー 石井正司)

# 立方晶系窒化ほう素の合成

閃亜鉛鉱型結晶格子からなる立方晶系窒化ほう素（以下cBNと略記）は、ダイヤモンドに次ぐ硬度と、良熱伝導性に加えて、高温での鉄族金属に対する耐性は、ダイヤモンドより遙かに優れる。したがって、この特性を生かし、合金鋼、特殊鋼、鋳鉄などの研磨、研削に適した材料として最近需要が伸びている。

cBNは、「人工ダイヤモンドの合成」で確立された高温高圧力技術を背景に、1957年Wentorfによって創製された新物質である。すなわち、六方晶系窒化ほう素（以下hBNと略記）は、黒鉛に似た二次元層状格子からなるので、黒鉛が、直接あるいは、触媒を用いて、熱力学的安定条件でダイヤモンドに変化する様に、hBNが、高温高圧力条件下でcBNに変化する。

cBN合成用触媒としては、I a, II a, III a族元素とその窒化物、Sd, Sn, Pb, Al-合金、あるいは、尿素や各種アンモニウム塩などが有効であるとされている。しかしながら、これらは、cBN変換過程に関与する結果、その反応系が複雑となる事は否めない。したがって、今までに触媒の作用機構、単結晶育成に必要なとされる条件の制御等について触れた報告が少ない。

本研究の特徴は、アルカリ土類金属-B-N三成分系について、上述の点を検討し、その結果、液相の関与する反応系から良質高純度のcBN単結晶が得られる様になった事にある。本稿では、その成果の概略を紹介したい。

触媒反応の特徴を知る為に、アルカリ土類金属とhBNの反応過程が2.5GPa下の示差熱分析法(DTA)を測定手段として調べられた。また同時に高圧力条件下での急冷試料法から得られた生成相をX線回析法等を用いて、同定した。

25GPa下でのCa-B-N三成分系の、概念的な相関係を図1にまとめた。

上述の実験から(i)CaとhBNとの反応により2.5GPa,1150℃付近で中間相Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>が生成される。(ii)Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>とhBNとの間に共融関係が成り立つ事を明らかにした。言い換えれば、Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>は溶融状態において、過剰量hBNに対する溶媒機能を示す。

この事実は、他のアルカリ土類金属-BN系においても同様に観察され、化学組成Me<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>(Me; Mg, Sr, Ba)からなる溶媒が、三成分系内の広い組成域に亘って安定な相として存在した。

この知見に基づいて、溶媒とhBNの化学系からcBN単結晶育成に関する条件が調べられた。

例えば、Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>はCaにhBNをモル比3対2の割合で混合し、常圧窒素気流中800~1100℃の加熱操作によ

り調製される。

ベルト型装置を用いて、高温高圧力実験を行った結果、Ca-B-N三成分系内での、cBN合成可能な温度の下限値は、cBNの熱力学的安定条件で、Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>-BN共融温度によって与えられるものである事が確認された。また、等温等圧力条件で、hBNとcBNの溶解度差によりcBN結晶が析出する状況が観察された。(膜成長機構)

次にCa<sub>2</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を用いて、5.6GPa, 1450℃ 40分間の反応条件により合成されたcBN単結晶の顕微鏡写真を示す。これらは、170~200μmの粒径からなる黄色もしくは、淡黄色透明結晶である。

従来、触媒と言われた物質との比較において、今回得た結果との相違は、以下の通りである。

Ca触媒の場合、hBNとCaとの反応により、溶媒としてのCa<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>を生成する段階で、系内にほう化物や遊離ほう素が副生成される。したがって、得られたcBN結晶中に、これらが含有されるので、黒色不透明かもしくは、褐色透明結晶となり、砥粒としての実用上からも粒子強度が劣る欠点を示した。また、Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>触媒の場合には、未反応Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>が系内に残留し、cBN結晶中に窒化物としてとじこめられる高純度結晶が得難い。

加えてcBN析出過程も複雑となり、所望の単結晶を得る条件の設定が難しかった。

一方、Ca<sub>3</sub>B<sub>2</sub>N<sub>4</sub>はhBNの溶媒である為、反応系内でのB/N比はほぼ1に近く、出発物質以上の純度をもつcBN合成が可能である。事実、高純度良品位の単結晶を得る事ができた。

現在、試料室内部に生ずる温度勾配を利用した(温度差法)大型単結晶育成技術の研究が継続中である。大型単結晶により、今までに実験データとして得られなかった多くの基礎物理量が、精度良く測定される事になる。また、cBNの他の用途一例えば電子材料などへの可能性を探る事が出来ると期待されている。

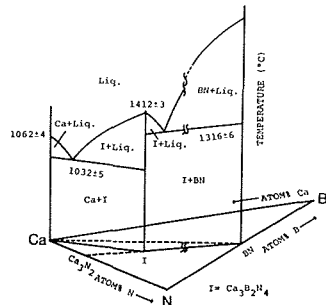


図1 Ca-B-N三成分系の相図  
(第6研究グループ主任研究官 遠藤 忠)



## 立方晶系窒化ほう素の開発

立方晶窒化ほう素砥粒の工業化は、GE社、DeBeers社の先行2社に引続き、そして我が国でははじめてのメーカーとして当社が昭和54年9月に市場参入に成功しました。この際に上市した製品は、ショービーエヌのタイプF(SBN-F)と称する品種でした。

ここに至るまで当社は、十数年にわたり高圧合成技術の研究を続けて参りましたが、この間、無機材質研究所には非常に懇切な御指導にあずかりました。過去における経緯を詳しく述べることは別の機会にさせていただきます、ここでは要点をかつまんで紹介させていただこうと存じます。

まず超高压技術者の育成のため当社では貴研究所にこれまで研究生派遣という形で、福長総合研究官、岩田元総合研究官のもとで当社の若手技術者に超高压設備、合成技術の基礎技術の修得をさせていただきました。研修後は当社の研究所で、彼等は大いにその成果を発揮し、上記のSBN-Fの上市を達成する原動力となり、現在は製造レベルでの技術開発に活躍しております。

さらにもう一つの大きいエポックとして、貴研究所の発明になる $\text{Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を触媒とする立方晶窒化ほう素の製造技術のあっせんを新技術開発事業団より受託できたことをあげねばならないでしょう。55年春に本件のあっせん先が募集されるや否や、かねてより立方晶窒化ほう素砥粒の新品種の開発に努力していた当社は、ただちに申込み、幸いにして受託の許可を得ることができ、昨年7月に新技術あっせん契約を無事締結することができました。

契約後ただちに企業化移行をはかったわけですが、この段階で再び先述の貴研究所にて研修したメンバーが迅速な対応を行い、触媒の合成、高圧工程を遅滞なく工業規模で消化し、ほぼ2ヶ月後にはサンプルを外部ユーザーに出すことに成功しました。この銘柄は、ショービーエヌのタイプ10(SBN-10)と名付けられ、さらにこれにニッケルコートした製品も作りSBN-20といたしました。

さてここで、当社として新技術あっせんをいただき、非常にスピーディに工業化できたことに大いに自負を感じている次第ですが、よってくるところを考えると、やはり当社が研修生などで貴研究所でお世話になり、互いの立場をわきまえつつも、研究者、技術者レベルで信頼に基いたコミュニケーションが行われたことが大きいといえましょう。かかる地道な接触こそ、先端的技術を工業化に至らしめる大切な柱だと考えています。

さてここであっせんをいただいた技術によるcBN砥粒の、我が国市場での現状について簡単にまとめておき

ます。周知の通り、当社が新規参入するまでは、先行2大メーカーの独占状態で、砥石メーカーおよびそのユーザーもこれらメーカーの砥粒をベースにすべてが進行していたわけで、残念ながら今でも主流はそちら側にあることは否めない事実です。要するに当社のSBN-10, 20は、当面既存メーカーの砥粒をベースにした砥石製造技術とその利用法に乗って置きかえられねばならないという問題があるわけです。したがって個々の砥石メーカー、ユーザーに、上記の意味で使用できるという評価の固ったところから一步一步進まざるを得ないこととなります。

当社の課題としては応用技術データの蓄積と技術開発を積極的に進めねばならず、他方当然のことながら砥粒製造のコストダウンがあります。とくにSBN-10, 20の性能については、今やユーザー業界でそれなりの評価の出る一步手前といえます。

他方、企業の競争にあっては、技術のみではなく営業面もそれ以上に激しく、新規参入の当社は種々の課題にぶつかることを覚悟しており、現にいくつかぶつかっております。しかし我が国程の工業国で外国にしか頼らざるを得ない状態というのは、実に情ないことではないか、ぜひとも国産技術を企業化することが我々の使命だと考えております。そのためにも貴研究所での発明になるSBN-10, 20の評価が十分浸透するよう全力をつくす所存です。そして一日も早く、先行メーカーと同規模で競争できるようにすることが、貴重な国家研究を生かす道だと考えており、今後とも貴研究所には種々御指導とバックアップをいただきますよう心から念願する次第です。

終りに、あっせん技術により合成した立方晶窒化ほう素の砥粒の拡大写真をかかげておきました。

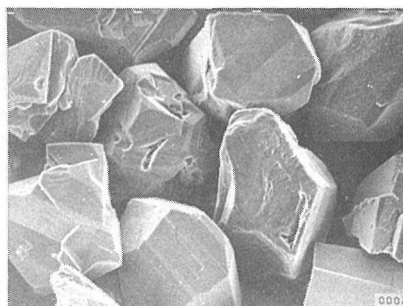


図2 あっせん技術により製造した立方晶窒化ほう素砥粒(SBN-10)  
(昭和電工株式会社 無機機能材料部 佐藤純一)

# 炭化けい素焼結体の経緯

SiC焼結体は、硬度、耐摩耗性および耐食性に優れ、高温強度も大である。当所が、これを検討の対象としたのは、昭和52年から4年間継続した耐熱構造材料に関する特別研究においてであった。研究を開始した当時、既にG.E.社とカーボラングム社がこの分野でかなり先行して、前者はβ-形粉末に少量の硼素と炭素を添加して焼結させる方法を、後者は、α-形を用いて同様に焼結させる方法を見出していた。

我が国でも、日本特殊陶業(株)がAlNを助剤とする方法を見出し、東京工業大学の焼結に関する基礎研究、三菱川電工(株)のB-形微粉の製造に関する研究等が進行していた。しかしながら、我が国の研究の力点は、どちらかというとき窒化けい素系材料、特に助剤を加えた焼結品にかなり片寄っていた。前記した特別研究にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>やAlNと共にSiCを加えたのは、この状況に多少疑問を抱いた為と、当所の過去に於けるSiC研究に関する蓄積も考えて、共有結合性の大きな物質の焼結、特に粒界に関する研究を行なうには、窒化物、殊にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>に比べて構造が単純で共有結合性も大きいSiCの方が取り扱い易いと判断したからであった。

研究開始の当初からアルミニウムを固溶したSiC粉末の易焼結性に注目していたので、SiC-B<sub>4</sub>C-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>三成分系の相関係とか、焼結、焼結体の物理的な性質に関する研究と、前記した粒界に関する研究とを並行して行なうこととした。

結果論であるが、焼結に関して、硼素と炭素の添加は高密度化に極めて有効であることを再認識し、冷間成形体中に、何等かの形で炭素と共に硼素とアルミニウムを共存させると、両者の間に重疊効果を生ずることを見出した。特にアルミニウムを0.1wt-%以上固溶したSiC微粉の焼結性は優れていた。この記事に関連する特許の申請は、この時点で行なわれたものである。

もっとも、この同時に二つの元素を共存させることによってすべてがうまく行くということではない。例えば、

表1 SiC加圧焼結体の強度

試料 No.	出発 原料	添加物(重量%)			密度 (g/cm <sup>3</sup> )	曲げ強さ(Mpa)		
		C	B	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>		室温	1300℃	1500℃
1	β-1	0.5	0	0.2	3.11	452	565	642
2	β-1	0.5	0.24	0.15	3.10	550	439	589
3	β-1	0.5	0.49	0.10	3.12	457	497	583
4	β-1	0.5	0.54	0.08	3.08	498	499	451
5	β-1	0.5	1.07	0	3.09	469	555	363
6	β-2	0.8	-	-	3.19	576	583	570
7	β-3	0.8	-	-	3.21	711	530	301
8	α-4	0.8	-	0.2	3.17	646	704	637
9	α-5	0.8	-	-	3.16	546	417	276

\* 原料のアルミニウム固溶量(wt-%)は、β-1:0.11、β-2:0.69、β-3:1.11、α-4:0.20、α-5:0.96であった。

表1および図1に示すように、冷間成形体中のアルミニウム量の増加は、一般に焼結体の高温強度と耐クリープ性に悪影響を与えることが判っている。また検討の余地が残されてはいるが、この傾向は焼結体を高温材料として用いる場合には好ましくない。この様な用途には、アルミニウム添加量は、0.2wt-%程度以下とした方がよさそうである。

しかしながら、アルミニウム量の増大に伴って冷間曲げ強度(表-1参照)は靱性と共に若干増大するので、高硬度、耐摩耗性材料として利用する場合には有利かも知れない。この点を現在日本ビラー(株)で検討中であり、有望と聞いている。

一方前記特別研究で行なった粒界に関する研究の結果は、高純度SiC粒子が形成する粒界のエネルギーは極めて大きく、SiC焼結による高密度化を達成する為には、助剤の添加が不可欠であるとの結論を与えた。従って、実用的に優れた性質を有するSiC焼結体を得る為には、助剤として用いた添加物の振舞いを粒界研究との対比で今後も研究してゆくことが必要であろうと考えている。

当所の手法で、日本ビラー(株)で試作した試料の物性データを拝見したが、まだ改善の余地はあるにしても、なかなかよいものが得られているようである。

(第3研究グループ総合研究官 猪股吉三)

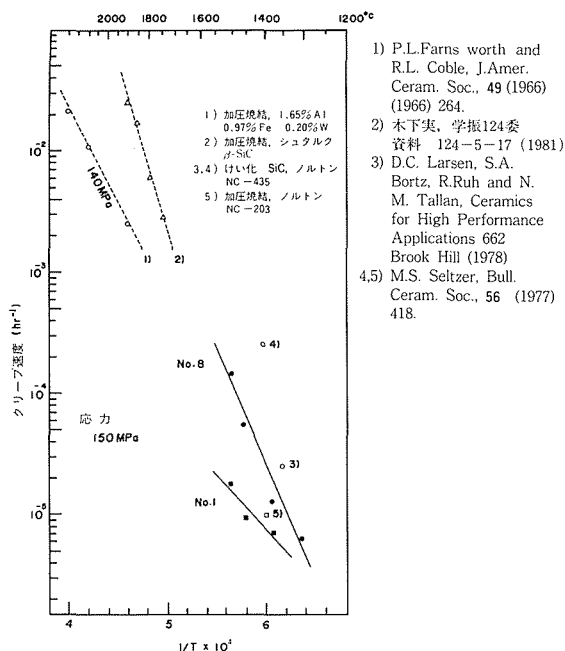


図-1 高温クリープ速度の温度依存性

# 炭化けい素焼結体のシール材への利用研究

流体を扱う回転機器の回転部洩れ止めに多数使用されているメカニカルシールは、省資源、脱石油時代に対応したエネルギー開発の影響を直接受け、最近、高压、高速、大型化など厳しい密封条件が要求され、シールの設計技術はもとより、その中枢である密封端面材料の高性能化が望まれている。

メカニカルシールは、一般に、超硬合金（WC）やアルミナに代表される耐磨耗性の硬質材とカーボンなどの自己潤滑性の軟質材との両端面を回転摺動させて液体を密封するもので、両端面材の摺動特性を液圧（P）と回転速度（V）の積（PV）で表わし、端面材の使用限界の目安としている。すなわち、PV値が増すにつれて、両端面の摺動状態も苛酷になり、その摩擦熱によって、遂には、端面材の異常摩耗やサーマルクラックなどの致命的な現象を誘発する限界を示すもので、シール設計の面からも、この限界値をできるだけ大きくする努力がなされている。一方、許容PV値内で運転されても、軟質材の摩耗によって、その寿命や漏洩が左右されるので、できるだけ軟質材を摩耗させない様な硬質材が要求される。この様に、シール性能は、硬質材に負うところが大きく、その特性として、①硬度が高く、耐磨耗性に秀れる、②熱伝導率が高く、耐熱性、耐熱衝撃性に秀れる、③摩擦係数が低い、④耐食性に秀れる、などがあげられる。

我社では、数年来、これら諸特性を具備した材料として、SiCに着目し、炭素材表面への化学蒸着（CVD）や物理蒸着（PVD）、更には、SiC粉末のホットプレス（HP）焼結法を検討し、ピラーバイドP<sub>1</sub>（CVD）同P<sub>2</sub>（HP）として、これまで最高の端面材であった超硬合金をはるかに凌ぐ高性能密封端面材料を開発した。これらの物理特性を表1に、また、メカニカルシールとしてのPV値及び相手カーボンの摩耗量を従来材質と比較したものを図1、2に示す。

表1 特性値

特性	材料	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	WC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
密度	gr/cm <sup>3</sup>	(3.16)*	3.10	15.5	3.8
硬度	Hv	3500	2500 ~3000	2000	1650
熱伝導率	$\frac{\text{kcal}}{\text{m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}}$	95	72	80	22
熱膨張係数	$\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	5	4.0	4.9	6.8
耐熱性	空气中	(1600)* 400	800		1600
	不活性中	1600	1400		
引張強さ	kg/mm <sup>2</sup>	3.5	10~20		18
圧縮強さ	kg/mm <sup>2</sup>	12		400	220
曲げ強さ	kg/mm <sup>2</sup>	6	25~35	60	
弾性率	$\times 10^4 \text{ kg/cm}^2$	0.12	2.7	7	3.5

\* ( ) 内は、コーティングSiC膜の値を示す。

P<sub>1</sub>は、現在、最高のシール性能を有するが、母体カーボンの影響で、強度が低い欠点があるため、むしろ、焼結体のP<sub>2</sub>が主として端面材に取上げられている。P<sub>2</sub>は、WCより硬く、数倍の耐磨耗性を有し、かつ、摩擦係数が約1/2のため、驚異的な高PV値が得られ、また、相手カーボンの摩耗も大巾に減少する。高温下での機械的性質が秀れ、メカニカルシールの耐熱特性が大巾に拡大する。また、低比重材料のため、高速下に於ける回転機器のバランスが有利となるなどの特徴を持っている。ただHP法のため、量産が難しく、高価格のため、末だ、その秀れた性能が十分生かされていない。そこで、量産も可能な製法を研究中に、無機材質研究所の研究成果『SiC焼結体の製造技術』の提供を受け、現在、その工業化の研究を行なっているが、試作品として、理論密度の98%、曲げ強度60kg/mm<sup>2</sup>を越える焼結体も得られており、メカニカルシール端面材としても、P<sub>2</sub>（HP）に優る性能が期待されている。

現在、これら試作品の端面材としての性能評価を行なうとともに、量産化技術の確立を急いでいる次第である。

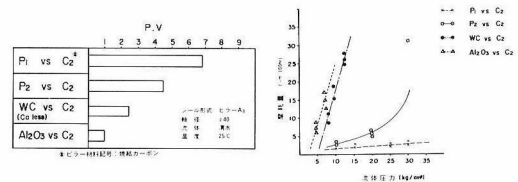


図1 限界PV値の

図2 C<sub>2</sub>カーボンの摩耗量

相対比較

相対比較

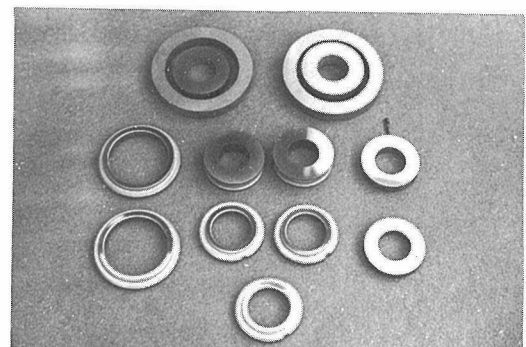


図3 技術導入による試作品

(日本ピラー工業(株) 企画開発部企画課 衣笠比佐志)

# 創立15周年記念講演会 第9回研究発表会

当研究所は昭和41年に科学技術庁の付属機関として発足し、本年度で満15年を迎えました。これを記念して当研究所では下記のとおり特別記念講演会を開催いたします。

また併せて、昭和55年度において、所期の目標を達成した研究グループ、及び特別研究の研究成果の研究発表会を行いますので、多数ご参加下さい。

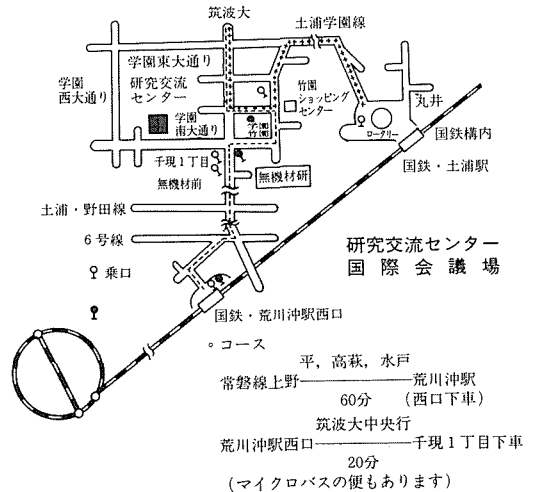
(当日は、研究発表に関する報告書(無料)を用意してあります。)

## プログラム

- 10:00~10:10 あいさつ 所長 田中 廣吉  
 10:10~11:10 窒化ほう素に関する研究  
 元第6グループ総合研究官 岩田 稔  
 11:10~12:10 耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究  
 第3グループ総合研究官 猪股 吉三  
 12:10~13:10 休憩  
 13:10~14:10 超高温耐熱セラミックスの研究開発  
 第15グループ総合研究官 後藤 優  
 第13グループ主任研究官 進藤 勇  
 14:10~15:40 特別講演  
 エレクトロニクス技術の展望  
 松下電器産業(株) 取締役技術本部長 早川 茂  
 15:40 閉会

## 記

- 日時 昭和56年11月18日(水) 10:00~15:40  
 場所 科学技術庁 研究交流センター 国際会議場  
 茨城県新治郡桜村竹園 2丁目20-3  
 交通 常磐線 荒川沖駅西口下車 上野より約1時間  
 バス 筑波大中央行 千現1丁目下車約5分



## 研究発表要旨

### 窒化ほう素 (BN) に関する研究

窒化ほう素は炭素と似た所の多い化合物である。研究を進めるに当たって既に非常に多くの研究がなされている炭素との対比を意識せざるを得ない。従って炭素と似た性質に関しては炭素の研究結果を援用し、炭素と異なる性質に著目して研究を進めて行くことが多い。

炭素と同様に高压型と常圧型があり、結晶構造はそれぞれ酷似しているが、常圧型の場合若干の相違がある。この相違が常圧型を高压型に直接変換する時に炭素と異なった挙動を取らせる。この興味ある事実の発見は種々の状態の常圧相を作出す努力を通じて達成された成果の一つである。

常圧型窒化ほう素は黒鉛と違って無色透明で電気を通さない。黒鉛に適用し難い光学的手段が使えることによって種々のことがわかった。殊に欠陥の種類、構造について多くの情報が得られた。又薄膜について研究し、他の絶縁性薄膜との比較を行った。

高压型はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、高温での鉄

系金属に対する耐性はダイヤモンドに優る。この特性を生かし研削材としての用途が伸びている。高压型の合成に用いられる触媒の作用機構について従来より一歩進んだ知見が得られ、良質の結晶が効率良く得られるようになった。

### 耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

高温で強度低下の少ない焼結体を得ることを目的とし、窒化けい素, SIALON, 炭化けい素および窒化アルミニウムの焼結, 焼結手法ならびに物性評価に関する研究を行なった。比較的大きな曲げ強度を示した試験体として次の様なものが得られた。無加圧焼結  $\beta$ -SIALON $\cdot$ 40 $\sim$ 50kg/mm<sup>2</sup> (RT $\sim$ 1200 $^{\circ}$ C) で1300 $^{\circ}$ Cから強度低下開始。Hot-Press  $\alpha$ -SiC: ほう素0.2wt-%添加焼結体, 58(RT) 64(1300 $^{\circ}$ C), 73kg/mm<sup>2</sup>(1500 $^{\circ}$ C), Hot-Press AlN: 約25wt-%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した焼結体, 34(RT), 50(1100 $^{\circ}$ C) 48kg/cm<sup>2</sup>(1500 $^{\circ}$ C)。

原料化合物の合成, 共有結合性の大きい化合物の焼結, SIALON系材料の焼結手法, クリープ特性や酸化等についても新しい知見が得られた。

### 超高温耐熱セラミックスに関する特別研究

本研究は、現時のエネルギー関連技術開発の動向をふまえ、超高温融点物質の領域における新しい耐熱無機材質の開発と、既知有用物質の実用化の促進を目的とするものであり、昭和55年度から発足した。

本研究が目指している2000℃を超える超高温領域においては、任意の雰囲気で使用できるルツボ材がなく、又試料からの蒸発が無視できない場合が多いので、高温材

料研究の進展がはばまれてきた。そこで、これらの実験的制約を克服するため、高温高压下での浮遊帯域法の応用に主眼をおき、次の諸点について研究及び検討を行った。

- 高温高压型浮遊帯域溶融装置(2000℃, 200気圧)の試作
- 浮遊帯域法を用いた超高温融点物質に関する相平衡、および単結晶育成法の確立
- 結晶構造のその場観察(~1500℃)法に関する検討

## — 特 許 —

### 高 温 高 圧 装 置

発明者 福長脩 山岡信夫 遠藤忠 赤石実 平岡秀雄  
公 告 昭和53年第34189号  
登 録 第1013111号

#### 概 要

本発明は、ダイヤモンド、立方晶窒化ほう素の合成などに用いられる高温高压装置に関するものである。

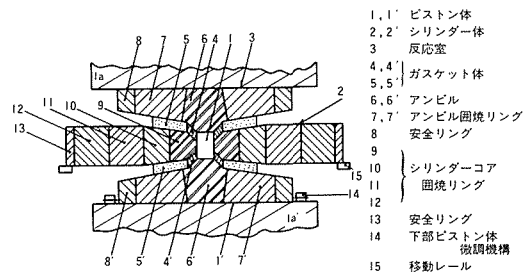
この高温高压装置は、円筒型反応室を有するシリンダー一体の中央開口部周囲が急な傾斜面と緩い傾斜面からなる2段の逆円錐形をなし、それに平行に対向する2段の逆円錐形をなし、それに平行に対向する2段の傾斜面からなるさい頭円錐形状の一对のアンビル体たるピストン体を上下各々共軸的に配置し、この2段の傾斜面の間にガスケットを挿入し、反応室には熱的電氣的絶縁体からなる反応容器を設け、該容器内に発熱体を設けたものであって、上下の各々のガスケット体を圧縮しつつ反応容器内の試料を圧縮し、反応容器内に、超高压を発生させ、容器内に設けた発熱体を通電することによって、所要の高温を発生させる装置である。

従来装置において、反応室内の試料を圧縮せしめるべく、上下のパンチを圧縮によって接近させると、いずれの場合もガスケットは著しく変形して外周部から半径方向に向けて流出する。またこれにともなって反応容器を

構成する圧力媒体の一部も傾斜面に流出し、試料の好ましくない変形を与えるのみならず、またアンビルの接近にもかかわらず、試料内部の圧力が期待するほど増大しない欠点がある。

しかし、本発明によれば、ピストン体とシリンダー一体との対向円錐面を2段の傾斜面とし、ここにガスケットを挿入することにより、従来装置に比して、達成最高圧力、有効ピストン変位置において顕著な効果が得られる。

更に、シリンダーコア及びピストン体の材質を高価な超硬合金を使用することなく、例えば、バナジウム含有高速度鋼ないし合金工具鋼に変えてもダイヤモンド製造の圧力領域において充分定常的使用が可能である。



○本発明の高温高压装置の縦断面図

### イットリウム鉄ガーネット( $Y_3Fe_5O_{12}$ )単結晶の製造法

発明者 木村茂行 進藤勇  
公 告 昭和55年第16120号  
登 録 第1028516号

#### 概 要

本発明は、結晶育成速度が大きく、製造コストの低減に有利なイットリウム鉄-ガーネット( $Y_3Fe_5O_{12}$ )単結晶の製造法に関するものである。

従来、 $Y_3Fe_5O_{12}$ 単結晶製造は、フラックス法とトラ

ベリングゾーン法があるが、前者はフラックスを包有物もしくは不純物として結晶中に取込み、結晶育成に時間がかかり、原料の歩止りが悪く、従って製造コストが高くなる欠点がある。後者は溶媒加熱のためヒーター材質が包有物もしくは不純物として結晶中に組込まれ、溶融した溶媒の攪拌がないため結晶育成に時間がかかる等の欠点を有している。

本発明のイットリウム鉄ガーネット( $Y_3Fe_5O_{12}$ )単結晶の製造法は、原料棒の下に溶媒を設け、該溶媒の下に



種結晶を設け、該溶媒部分が融解するように加熱して単結晶を析出させる方法において、原料棒は酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )と酸化第二鉄( $Fe_2O_3$ )のモル比が3.0対5.0~3.5対5.0の混合物であり、溶媒は酸化第二鉄( $Fe_2O_3$ )又はこれに酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )を0.6モル以下の割合で配合した混合物であることを特徴とするイットリウム鉄-ガーネット( $Y_3Fe_5O_{12}$ )単結晶の製造法である。

この製造法は、従来法に比較し、純度が高く、格段に安価に製造されるため、従来法によって得られる $Y_3Fe_5O_{12}$ 単結晶の主な用途であるマイクロ波用磁性材料として用いられるばかりでなく、従来のスピネル型フェライトやその他の磁性材料の応用分野あるいは全く新しい分野にも広い応用性が開拓される可能性がある。

## レニウム水素ブロンズ化合物

発明者 君塚昇 赤羽隆史 松本精一郎 雪野健  
 公 告 昭和55年第19900号  
 登 録 第1028519号

### 概 要

本発明は燃料電池素材として有用なレニウム水素ブロンズ化合物 $HxReO_3$ ( $x=0.01\sim 1$ )に関するものである。

本発明において言うレニウム水素ブロンズ化合物とは、 $ReO_3$ の骨格構成中に水素が不定比に入った化合物をいう。従来、 $ReO_3$ は種々の化学反応に対して触媒として用いることが知られている。しかしながら、 $ReO_3$ の骨格構造中に水素の入った化合物は皆無である。

この新規化合物 $HxReO_3$ ( $x=0.01\sim 1$ )は、水から水素を取り入れる化学反応過程により合成される。例えば、0.1mm以下程度の粒径を持つ $ReO_3$ の粉末を水と共に約60

℃以上、好ましくは100℃以上で2~3時間以上加熱することによって得られる。

本発明の新規化合物 $HxReO_3$ 中でのプロトンの移動の活性化エネルギーは0.07eV程度と著しく小さく、プロトンは移動しやすい。この性質を利用して、酸水素燃料電池の陰極板として有効である。例えば $HxReO_3$ (プロトン伝導材として作用)を陰極とし、両極間にプロトン良導電子絶縁体をサンドイッチ状にはさんで両極間に閉回路を作ったものに、 $HxReO_3$ 側に $H_2$ ガスを吹きつける。吹きつけられた $H_2$ ガスは $HxReO_3$ 中にとりこまれ、陽子と電子に分離し、陽子はプロトン良導電子絶縁体を通してPt極まで移動し、 $O_2$ と反応して水となる。電子は両極間の閉回路に流れ、電流が流れる。温度は200℃近い温度である。このように、 $HxReO_3$ のレニウム水素ブロンズ化合物は燃料電池素材として有用なものである。

## — 外部発表 —

### ※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
971	Dielectric Properties of $Bi_4Ti_3O_{12}$ below the Curie Temperature	江原 襄・村松 国孝 島津 正司・田中 順三 月岡 正至・森 泰博 服部 武志・田村 泰博	Japanese J. Appl. Phys. 20 (5) 1981 877
972	The Luminescence of the High-Pressure Modification of Gallium Niobate ( $GaNbO_4$ )	G. Blasse · A.H. Buth 田村 脩蔵	J. Solid State Chem. 37 264 (1981)
973	Phase Transition in the Family $La_xBi_{4-x}Ti_3O_{12}$ : In Relation to Lattice Symmetry and Distribution	島津 正司・田中 順三 村松 国孝・月岡 正至	J. Solid State Chem. 35 3 (1980) 402
974	Properties of Silica-Intercalated Hectorite	遠藤 忠 · M.M. Mortland T.J. Pinnavaia	Clays and Clay Minerals. 29 (2) 153 (1981)
975	Strength of Sintered Potassium Hexatitanate	田中 英彦・太田 進啓 藤木 良規	Yogyo-Kyokai-Shi 89 [5] 1981 275
976	The Investigation of Sodium Titrates by the Hydrothermal Reactions of $TiO_2$ with NaOH	渡辺 遼	J. Solid State Chem. 36 91 (1981)
977	超ミクルの世界	堀内 繁雄	フロメテウス 22号 1981
978	セラミックスの粒界	守吉 佑介・松井 良夫 関川 喜三	セラミックス 16 (1981) (6) 472
979	Structural and Electrical Properties of AlN-Au Composite Films	上村揚一郎・岩田 稔	Thin Solid Films 78 (1981) L55
980	Magnetic and Electrical Properties in the Defect Provskite System $La_{1-x}Na_xFeO_{3-\delta}$	山村 博・羽田 肇 白崎 信一・高田 功	J. Solid State Chem. 36 [1] 1981 1

○ 論文印刷をご希望の場合は、管理部企画課まで、その旨葉書にてお申込み下さい。

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
炭化物陰極の現状	大島 忠平	電子放射材料調査専門委員会	7月17日
Fast Luminescence from Carbon-Related Defects in Hexagonal Boron Nitride	江良 皓・南 不二雄 葛葉 隆	1981年ルミネッセンスに関する国際会議(ベルリン)	7月24日
焼結体プロセスとその評価	下平高次郎	セラミックスの粉体の製造焼結技術	7月27日
セラミックスの焼結技術	下平高次郎	高強度ニューセラミックスの開発と応用	7月29日
MITにおける高温セラミックスの研究紹介	木島 弼倫	日本学術振興会	7月29日
Dynamics of Excitons in CdSe Studied by Time Correlated Single Photon Counting Method with CW Mode locked Dye Laser	南 不二雄・江良 皓	第3回固体中のイオン分子の励起状態の動的過程に関する会議	7月29日
Usefulness of a Microchannel Plate (MCP) Photo-multiplier in Time Correlated Single Photon Counting (TCSPC) Spectroscopy with a CW Mode-locked Dye Laser ほか1件	江良 皓・南 不二雄	第3回固体中のイオン分子の励起状態の動的過程に関する会議	7月30日
Preparation and Characterization of Oxynitride Glass with High Nitrogen Content	牧島 亮男	Gorden Research Conference on Glass	8月5日
状態変数フィードバックを用いたCz法酸化物単結晶のコンピュータ制御	宮沢 靖人	結晶成長国内会議	8月17日
CZ法NdGG単結晶の流れの反転現象について	宮沢 靖人・森 泰道 北村 健二	結晶成長国内会議	8月17日
FZ法における固液界面の形状と対流	北村 健二・木村 茂行	結晶成長国内会議	8月17日
CZ法育成結晶α Facetについて	本間 茂・宮沢 靖人 森 泰道	日本結晶成長学会	8月18日
Direct Observation of Point Defects in Non-Stoichiometric Nb <sub>2</sub> O <sub>5-x</sub> by IMV High-Resolution TEM	堀内 繁雄・木村 茂行	第12回国際結晶学会	8月22日
Incommensurate Phases of Hexagonal Tungsten Bronze	板東 義雄・飯島 澄男	第12回国際結晶学会	8月22日
The Crystal Structure of a New Ceramic of Lanthanum Silicon Nitride LaSi <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	井上善三郎・沢田 俊幸 大隅 一政・定永 尚一	第12回国際結晶学会	8月22日
How are Point Defects in Inorganic Compound Detected by High-Voltage High-Resolution Electron Microscopy ? How do They Serve to Accommodate Non-Stoichiometry ?	堀内 繁雄	「高分解能電子顕微鏡法の化学への応用」シンポジウム	8月25日
単成分酸化物ガラス中の微細不均質体の検知	牧島 亮男・境野 照雄	北京国際ガラスシンポジウム	8月26日
Grain Boundaries Electron Microscopy and Processing of ZnO	守吉 佑介	Materials Science Seminar at MIT	8月26日
Grain Boundary in ZnO Varistor	守吉 佑介	Materials Science Seminar at Max Plank	8月28日
Crystal Chemistry on Nitrogen Ceramics	井上善三郎	Battellés Columbus Laboratory	8月28日
New Aspects of Low Energy Ion Scattering Spectroscopy (ISS) for Surface Structure Analysis	青野 正和・大島 忠平 財満 鎮明・大谷 茂樹 石沢 芳夫	第9回国際原子分光会議 第22回国際分光会議 合同会議	9月7日
Hot-Pressed Oxynitrides in the System AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	酒井 利和	第5回国際焼結円卓会議	9月7日
複合レジンを修復材料開発のための基礎的研究	下平高次郎・石島 弘己 土屋 輝彦・勝山 茂	日本歯科大学	9月12日
粉末X線回析図形のRietveld解析プログラム, XRPDの改良	泉 富士夫	第18回X線分析討論会	9月13日
8配位のコバルト(II)を含む人工鉱物コバルト、ガーネットについて	大橋 晴夫・曾根 興三	日本化学会	9月14日

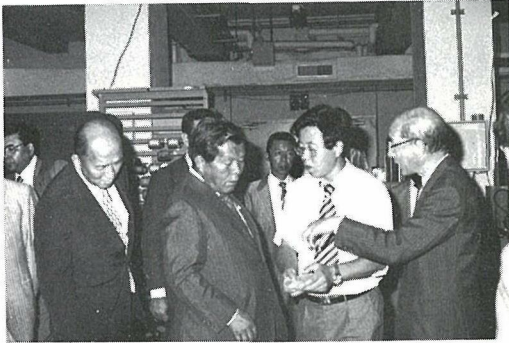
お知らせ

無機材研ニュース第72号では、これまでのニュース第1号から第70号までの足どりの特集する予定です。特集記事希望等がありましたら、無機材質研究所 管理部企画課までお寄せ下さい。

★ M E M O ★

視 察

9月24日 中川科学技術庁長官は筑波研究学園都市視察の一環として、当研究所に来所され、ダイヤモンド合成研究など、無機材研究所の視察をされた。



運 営 会 議

7月20日 第87回運営会議が「再編成研究グループの研究課題」の議題で開催された。

来 訪

7月8日 郁 文秘書長を団長とする中国科学院一行の訪問があり、起高压電子顕微鏡、人工ダイヤモンド合成研究など見学をされた。

7月15日 「大学教育の改善に関する国際会議」のメンバーの訪問があり、超高压電子顕微鏡、人工ダイヤモンド合成研究などの見学をされた。

学 位 授 与

氏 名	論 文 名	授 与 年 月 日	授与大学	学位名
藤森 淳	CeHxの電子構造と電子格子相互作用	昭和56年6月8日	東京大学	理学博士
長谷川安利	Si・M・O・N系の加圧焼結と酸化挙動に関する研究	昭和56年7月31日	東京工業大学	工学博士

研 究 会

焼結研究会（第26回） 7月27日、28日「アルミナのクリープ」の議題で開催された。

高压力研究会（第26回） 8月20日、21日「セラミックスへの測定法の応用に関する討論」の議題で開催された。

電子放射研究会（第9回） 8月26日「X線光電子分光法（ESCA）による表面原子構造の研究」の議題で開催された。

電子放射研究会（第10回） 9月16日、17日「遷移金属炭化物の電子放射特性について」の議題で開催された。

海 外 出 張

第9研究グループ主任研究官 牧島亮男は「ガラスに関するゴードンリサーチ会議出席」のため、昭和56年8月1日から10日まで、プリマウス州立大学（米国・ニューハンプシャー州）へ出張した。

第1研究グループ主任研究官 守吉佑介は「セラミックスに関する研究開発状況調査」のため、昭和56年8月5日から9月3日まで、米国、西独へ出張した。

第4研究グループ主任研究官 堀内繁雄は「国際結晶学会出席」のため、昭和56年8月15日から31日まで、（米国・ニューヨーク州）へ出張した。

第3研究グループ主任研究官 酒井利和は「第5回国際焼結円卓会議出席のため、昭和56年9月4日から13日まで、ポルトローズ（ユーゴスラビア国）へ出張した。

発行日  
編集・発行

昭和56年10月1日 第71号

**科学技術庁 無機材質研究所**

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番

電話 0298-51-3351