

# 無機材研ニュース

第80号

昭和58年4月

## 昭和58年度研究題目

当研究所では耐熱材料、電子材料、超硬材料等の極めて優れた特性を有する新材料として期待されるセラミックスなど非金属無機材質についての研究を推進している。すなわち、耐熱性、耐食性、高硬度性、電磁気特性（半導性、誘電性等）、光学特性、触媒能等において優れた特性をもった種々の非金属無機材質を創製するための研究を行っている。

昭和58年度においては、新たに3研究グループの再編成を行い、これを含め15研究グループと超高压カステーションによりこれらの研究を効率的、組織的に遂行する。

更に、これまでに得られた成果の応用化を促進するため、引続き3テーマの特別研究を行っていく。

〔 〕内は新発足グループ

### グループ研究（経常研究）

#### 第1研究グループ（酸化亜鉛： $ZnO$ ）

- (1) 焼結に関する研究
- (2) 拡散に関する研究
- (3) 粒界に関する研究
- (4) 転位構造・点欠陥構造に関する研究
- (5) 電磁氣的性質に関する研究

#### 第2研究グループ（複合モリブデン硫化物： $M_xMo_yS_8$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 構造及び物性に関する研究

#### 第3研究グループ（炭化けい素： $SiC$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 焼結体の物理化学的特性に関する研究

#### 第4研究グループ（酸化ビスマス： $Bi_2O_3$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 結晶構造及び物性に関する研究

#### 第5研究グループ（アモルファス・ペロブスカイト： $\alpha-ABO_3$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 特性付けに関する研究
- (3) 物性に関する研究
- (4) 相転移に関する研究

#### 第6研究グループ（窒化リチウム： $Li_3N$ ）

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 薄膜に関する研究
- (3) 立方晶BNの合成に関する研究
- (4) イオン導電機構及び光物性・光化学に関する研究

#### 第7研究グループ（チタン酸アルカリ金属： $M_2O(TiO_2)_n$ ）

- (1) 合成及び結晶成長に関する研究
- (2) イオン交換機構に関する研究
- (3) イオン導電機構に関する研究
- (4) 熱化学特性に関する研究

#### 第8研究グループ（ダイヤモンド： $C$ ）

- (1) 粉末の合成に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 大型単結晶育成に関する研究
- (4) 薄膜の合成に関する研究
- (5) 気相反応機構に関する研究
- (6) 炭素のキャラクタリゼーションに関する研究

#### 第9研究グループ（希土類けい酸塩ガラス： $Ln_2O_3-SiO_2$ Glass）

- (1) ガラスの合成に関する研究
- (2) ガラス状態及び物性に関する研究
- (3) ガラス構造に関する研究

第10研究グループ (タンタル酸リチウム:  $\text{LiTaO}_3$ )

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 構造欠陥に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第11研究グループ (バナジウム酸アルカリ金属:  
 $\text{M}_x\text{V}_y\text{O}$ )

- (1) 相平衡及び合成に関する研究
- (2) 構造に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第12研究グループ (炭化ジルコニウム:  $\text{ZrC}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) 固体内電子状態と物性に関する研究
- (3) 電子放射と表面状態に関する研究

第13研究グループ (アルミン酸希土類:  
 $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ )

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 相平衡と結晶化学に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第14研究グループ (水素タングステンブロンズ:  
 $\text{H}_x\text{WO}_3$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) 触媒反応及び表面状態に関する研究
- (3) 結合状態に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第15研究グループ (りん酸ジルコニウム:  
 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )

- (1) 合成に関する研究
- (2) イオン交換反応に関する研究
- (3) 吸着特性に関する研究
- (4) 結晶構造及び材料設計に関する研究

超高压カステーション

- (1) 大容量超高压力発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高压力発生技術に関する研究
- (3) 超高压X線回折技術に関する研究

無機材質特別研究

超高温耐熱セラミックスの研究開発

- (1) 高温高压型帯域溶融炉の開発に関する研究
- (2) 高温高压ガス下における相平衡及び単結晶育成に関する研究
- (3) 焼結に関する研究
- (4) 超高温耐熱セラミックスのキャラクタリゼーションに関する研究
- (5) 超高温耐熱セラミックスの酸化特性に関する研究

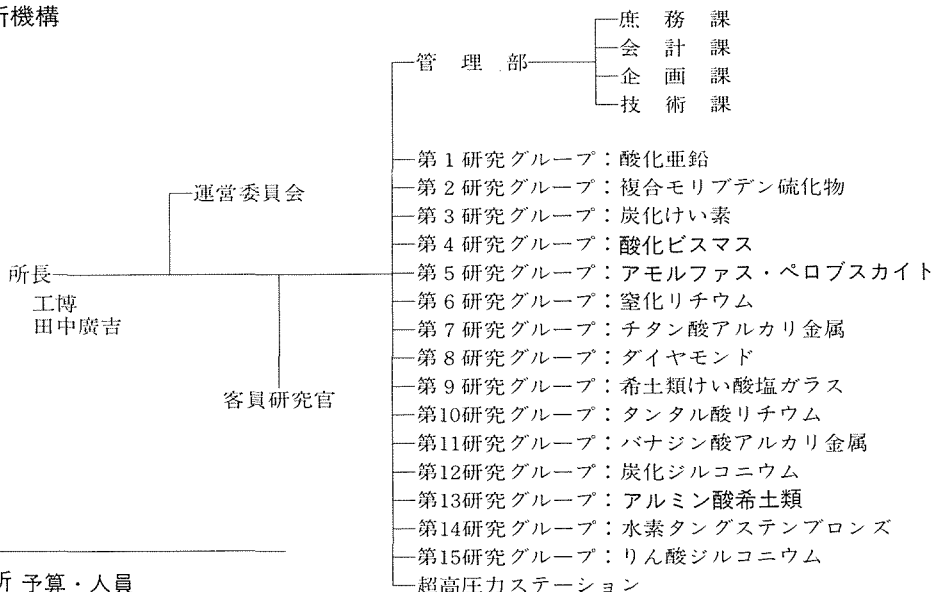
電子放射材料に関する研究

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 表面状態に関する研究
- (3) 電子放射特性に関する研究

オプトエレクトロニクス焼結材料に関する研究

- (1) 粉末特性制御に関する研究
- (2) 焼結に関する研究
- (3) 欠陥構造制御及び特性評価に関する研究

無機材質研究所機構



無機材質研究所 予算・人員

予算 16億2,776万円

人員 169名 (うち研究者116名)

## 酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) に関する研究

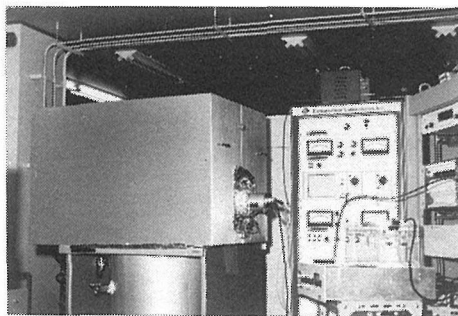
第4研究グループ 総合研究官 内田健治

当研究所で1975年から1979年までの間におこなった「層状構造複合ビスマス酸化物」の研究課程において、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を1成分とする化合物の相平衡および結晶構造に関しては、既に発表された先覚の研究とは異なる結果が得られる場合が少なかった。この矛盾を生じる原因として、(i)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ には4つの多形が存在する。(ii)  $\delta$ 相は多くの場合、広範囲の固溶を示す。(iii)  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の隣接化合物は、 $\beta$ 相、 $\gamma$ 相と類似の構造をもつ固溶体を形成することが多い。(iv) 隣接化合物には多形をもつものがある。等が考えられる。このために、わずかな例を除いて、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を1成分とした2成分系平衡状態図には完全なものが少ない。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ の4つの多形とは、低温安定型の $\alpha$ 相(単斜)、高温安定型の $\alpha$ 相(面心立方)、準安定型の $\beta$ 相(正方)および $\gamma$ 相(体心立方)である。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を室温から加熱する場合、 $\alpha$ 相は729°Cで $\alpha$ 相に転移し、逆に745°Cから冷却する場合、約700°Cで直接 $\alpha$ 相に転移し、775°C以上から冷却の場合、約646°Cで $\beta$ 相に、次いで $\alpha$ 相に転移する。また、融点(824°C)以上から冷却すると、 $\delta$ 相、 $\gamma$ 相を経て、 $\alpha$ 相になるが、 $\gamma$ 相は室温まで保たれることがある。また多形により、電気的性質には大きな違いがみられる。 $\alpha$ 相は電子導伝体であり、他の3つの相はイオン導伝体であるといわれている。 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は酸素空孔の移動による高い酸素イオン導伝性を示し、その導伝度は729~824°Cで約 $10^2 \text{Sm}^{-1}$ であり、イオン輸率は1である。酸素イオン導伝体として従来から使用されている安定化ジルコニア系の材料の導電度は、同じ温度範囲では、 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ よりも1桁ほど低く、この材料の使用は800°C以上に限られている。なお、安定化ジルコニア系の単斜 $\rightleftharpoons$ 斜方の転移時の容積変化は約9%であるのに対し、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の $\alpha \rightleftharpoons \delta$ のそれは約7%であり、焼結温度は、前者が1700°C以上、後者は約1000°Cである。このように高い酸素イオン導伝性を示す $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ も転移温度(729°C)以下ではイオン導伝性を失うことが知られている。 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ が室温まで安定に存在するためには酸素空孔濃度(25%)が高過ぎる。従って、ある種の酸化物を $\text{Bi}_2\text{O}_3$ に添加すれば、その添加金属イオンの多くは $\text{Bi}^{3+}$ の位置を置換するので $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 中の空格子が減少し、

低温まで安定化されると考えられる。実際に $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{MxOy}$ ( $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{W}, \text{Nb}, \text{Y}$ 等)系の混合酸化物を調べ、いくつかの固溶体は低温でも安定となり、ジルコニア系材料を上回る導電度をもつ材料が得られることが報告されて以来、安定材料としての種々の酸化物の添加が検討されて来た。しかしながら、 $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の固体電解質としての欠点は、600°C、 $\text{P}_{\text{O}_2} = 10^{-13}$ 気圧で還元され部分的に金属ビスマスを折出し、電子伝導を生じ易い性質である。このような理由で、現在までのところ、安定化酸化ビスマスは高温、低酸素分圧下で使用する燃料電池用の固体電解質には適していないと思われる。ただし、比較的高い酸素分圧下で使用する酸素ポンプ、酸素センサー、酸素ゲージ等としては、従来の安定化ジルコニア系材料よりも低い温度での使用が可能であると考えられ、実用面でも興味ある物質である。

以上に述べて来たような見地から、この研究グループでは、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を1成分として含む2成分系についての相平衡関係の研究として、まず第2成分の添加が $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の多形の組成的の拡がりや、転移温度の変化等に、どのような影響を及ぼすかをしらべ、新化合物の確認、生成領域の明確化をはかり、三成分系についても同様な検討を行う。さらにこれらの結果に基づき、化合物の結晶育成、X線回折と中性子回折との併用による結晶の構造解析、高分解能電子顕微鏡観察による欠陥構造の解明等を行うとともに、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ の各相および $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を主成分とする化合物のイオン輸率、誘電率等の諸物性を測定する。特に、酸素イオン導伝特性測定装置の試作を計画している。



第4研究グループ(酸化ビスマス)の実験室

## アモルファス・ペロブスカイト ( $a\text{-ABO}_3$ ) に関する研究

### 第 5 研究グループ

「アモルファス・ペロブスカイト」という名称は、多少奇異な感じを与えるかもしれないが、「ガラス・セラミックス」が、ガラス状態を経て最終的にセラミックスになるものを意味するように、アモルファス状態を経て最終的にペロブスカイト構造をもつものを意味している。

アモルファスは近頃、金属、半導体の分野で盛んに研究されているが、それに比べてセラミックス関係での研究は遅れをとっている。手っとり早く、今直ぐ利用できそうな物性が見つからないことによるが、それはまさに、これから研究を始めなければならない分野であることを示すものであろう。例えばアモルファスの誘電性。アモルファスで強誘電性を示すものがありうるか、アモルファスから結晶へと秩序が整ってくる段階のいつ、強誘電性が出現するか、等の問題には、これから答えねばならない。このような研究で問題になるのは、秩序度と物性との関係であるが、これはわれわれのこれまでの研究——欠陥等、構造の秩序変化によって、物性が敏感に変わるといふ、いわゆる構造敏感性の研究——の延長線上にある。これらの研究によって、誘電率を温度の関数としてデザインすることが可能になるから、われわれの研究はマテリアル・デザインを部分的に志向するものである。なお、ここに付記したいのは、アモルファス自身、面白い性質もある、という点である。昇温過程で一度起こるだけであるが、誘電率が非常に大きくなる。アモルファス  $\text{LiNbO}_3$  では10万、アモルファス  $\text{PbTiO}_3$  では1万程度に達する。この現象は結晶化とは無関係のようであるが、今後の研究、利用が期待される。

さて以上のことから、アモルファス、並びにその結晶化過程を通じて、構造と物性とを対応させながら研究する、という方向が打出されてくる。まず特性付けについて。X線動径分布関数、EXAFS、電子線回折、乱れの度合としてのDebye-Waller因子測定、などが主として用いられるほか、NMR、ラマン測定等も補助的役割を果たすであろうし、DTA等の熱的測定も欠かせない。アモルファス状態での分相現象の解析にはSTEM、EPMA、電顕等が有力な手段となる。物性測定としては、誘電性、焦電性、電気伝導性が予定されている。なお応用に関係深い

問題として、結晶化過程での配向性があるが、上記特性付けの研究にはこれも含まれている。

アモルファス試料作成には $10^6\text{deg/sec}$ 程度の超急冷を必要とし、ディスク法、双ローラー法等でなされているが、研究全般が初期の段階であるから、装置の工夫に創意を盛り込むことができる。われわれは既に光学的平滑面を有するアモルファス膜の新しい製造装置を開発しており、今後、高融点物質、揮発性物質等のアモルファス膜を作るための新しい開発を行いたいと考えている。なお、この膜試料作成はそれ自体、応用的な価値をもつことも指摘したい。それは、膜試料は焼結試料に比べて稠密であると同時に、電気的絶縁性が10倍よいという点にある。そこで超急冷法による膜作成はコンデンサー製造に役立つものと思われる。

急冷法による試料作成は特殊製法であるために、新しい展開が考えられる。それはこの方法を用いて新物質が作れないか、ということである。ペロブスカイト型構造では、通常の方法では作れないものでも高圧下で作成された例がいくつかある。そこでこれら高圧力下でしか作れないものの作成を超急冷法でまず試み、次にまだ合成されていない $\text{ABO}_3$ 組成のものに進みたい。

ペロブスカイト型の物質で期待される物性としては、上記誘電性、焦電性が主なところであるが、そのほか超伝導性に未知の特性を秘めているように思われる。ペロブスカイト型で超伝導性をもつものは極く少いが、その中にキャリア数が $10^{21}/\text{cm}^3$ のオーダーであるにもかかわらず、超伝導遷移温度が13 Kに達するものが見出された。そこで、もっとキャリア数が多い新物質への探索が望まれる。上記急冷法はその手段を提供するものである。(7ページへ)



第5研究グループ(アモルファス・ペロブスカイト)の実験室 強誘電体の履歴曲線測定装置(試作品)

## アルミン酸希土類( $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ )の研究

### 第13研究グループ

固体レーザー材料は過去十年余に亘り、半導体が急速な発展を遂げているが、YAG:Nd、ルビーなどの酸化物結晶は、大きな出力が得られる点で魅力となっており、特にYAG:Ndは実用的な応用面が着実に拡大して来ている。また最近では $\text{BeAl}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ が波長可変レーザーとして注目を浴び、単に新しいレーザー結晶と言うだけでなく、新しい特長を持つ材料が開発されつつあるなど、新材料の開拓は地道に進められている。

今回取り上げたアルミン酸希土類は $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ (Ln:ランタニド元素)なる化学式を持つ物質であり、nの値は、研究者によって異なったものが報告されており、11~13の範囲にある。Lnとしては、イオン半径の大きなものが知られており、La, Ce, Pr, Ndなどが上記式で示される化合物を形成するとされているが、Smおよびそれより小さなイオン半径を持つものは、形成しにくい傾向がある。これらの化合物は、六方晶系に属し、恐らくマグネトプランバイト型の結晶構造を持つと推定されているものの、化学式からは単純な構造は想像できず、果してマグネトプランバイト型か否かはひとつの興味の焦点となっている。どの様な結晶構造であれ、結晶中でのランタニドイオンを取りまく環境は一定したものではないであろう。その様な環境下では、ランタニドイオンは特殊な分光学的特徴を示すことが想像される。特にレーザー遷移を持つ様なイオンが、どの様な挙動を示すが、もうひとつの興味の焦点となろう。

$\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ は、最近Ndのレーザー結晶として提案されている。Laの一部をNdで置換したものであるが、将来の材料として興味深い。アルミン酸希土類 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ は、この物質と連続的に固溶すると言われている。すなわち、極めて近い結晶構造を持っており、アルミン酸希土類自身が新しいレーザー材料として利用できる可能性がある。

しかし、材料としてのこのような利用は確定的な見方をすべき段階ではなく、むしろ、化合物の化学的な性質、結晶の合成、結晶構造の詳細、吸収・蛍光スペクトルの特徴などの知見を充分得た上で結論が下されるべきであろう。従って、この研究は新しいレーザー材料として具備すべき条件と、アルミン酸

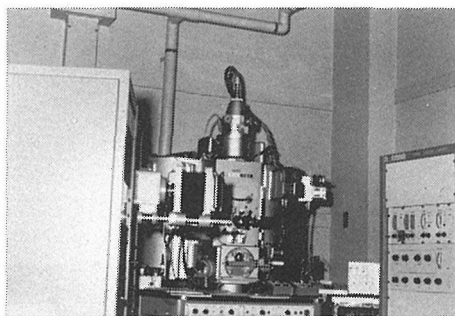
希土類がどの程度それを満しているかに重点を置いて、上記の知見を得ようとするものである。

アルミン酸希土類の相関係を調べ、単結晶を合成するための技術的基盤は既にある程度の積み上げがあり、特に集光式FZ法が単結晶の合成に大きな役割を果たす筈である。集光式FZ法は透明結晶への応用が限られていたが、現在では大きな問題ではない。しかし六方晶結晶と言う、結晶成長に異方性を伴う結晶の育成は、集光式FZ法では、まだ困難さを伴っており、達成目標のひとつである。

単結晶材料の現在の利用傾向を見る時、薄膜あるいは薄板状にした単結晶は大きな役割を占めている。また学術的に見ても薄膜状結晶の成長は興味ある対象である。アルミン酸希土類もこのような利用形態に対応できる技術を伴ったものであることが望ましい。また、集光式FZ法における微妙な結晶成長の機構を解明するための補助手段としても必要とされる。この様な観点から、本研究では、液相エピタキシー技術の導入を図りたい。液相エピタキシー研究においては、特に厚膜の成長にも努力を払う必要があると思われる。

結晶構造の研究では、特にランタニドイオンを含む層の中でのそれらの位置の種類および分布が問題となろう。関連材料の研究では、これらの分布に超格子形成の傾向が見られることが知られており、アルミン酸希土類もその可能性が示唆される。 $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ のnの値は恐らくランタニドイオンの入り方によって決定されると考えられるので、その分布は、本研究の中心的課題のひとつである。

(次ページへ)



第13研究グループ(希土類アルミン酸バリウム)

## インド国立物理学研究所へ出張して

超高压カステーション 総合研究官 福長 脩

インド国立物理学研究所 (NPL) の Agarwala 副所長は同所の材料合成部門のリーダーも兼ねており、かねてから超高压による超硬質材料の合成に多大の関心をよせていた。すでに NPL から 2 名の研究員が 3 ヶ月という短期ではあったが、本所に滞在して超高压合成技術の研修を行っている。また Agarwala 研究室には、米国の高名な超高压研究者である Hall 教授の設計した独立ラム型キュービックアンビル装置が設置されていて、ダイヤモンド合成などの実験に使われている。今回の訪問は、我々が開発したフラットベルト型超高压材料合成装置の設計に関し、同所の研究者と討論し最終的にはインド側で独自に装置製作が行えるレベルにまで到達させようとするもので、予算面は全て国連開発計画 (UNDP) がサポートしている。

NPL には超高压装置の設計に関する専門家はいなかったが、付属工場には一般的な機械加工技術者はそろっておりレベルも決して低くない。2 週間の滞在期間のほとんどは数名の研究者と工場側の技術者 2 名が参加し、フラットベルト装置の設計に関する基本的事項を討議した。内容は超高压発生容器のみならず、それを駆動する油圧プレスや関連付属機器まで多岐におよび 2 週間はあっという間に過ぎた。討議内容については毎回とりまとめたノートを作製し、NPL 側の研究者の一層の内容理解を助けることにした。この方法は双方の理解に有効で、日を追ってインド側のこの技術にける熱意が高まった。我々の側からいえば、フラットベルト装置に関連する今回の部分は完成されたものであるが、それを既成技術として先方に与えるという考え方はとらなかった。むしろ、ひとつの技術がいかなる思考過程、技術的検討を経て実現してきたかという過程を段階的にたどることによって NPL の研究者にとっても技術の実現していく臨場感や参画意識が生れるように努めた。このような態度からお互いの信頼を生み (5 ページより)

結晶の吸収・蛍光スペクトルは、結晶構造と直接的な関係にあるが、予備の実験では、アルミン酸希土類中のランタノイドイオンに対する結晶場の影響は予想外に大きい可能性を示唆している。これを確認すると共にその原因を明らかにする必要がある。また必要に応じて蛍光寿命などのレーザー特性の評価を行わねばならない。

だしたように思える。Agarwala 研に所属する 50 名以上のメンバーの誰もが筆者の訪問を心から歓迎している雰囲気を感じられ、非常にうれしかった。

滞在期間中、NPL は勿論、バンガロールの NAL (国立般空研) や IIS (Indian Institute of Science, かつて Raman が学長をした大学)、科学技術会議海外協力部門等を歴訪し、各々で歓迎された。インドは独立後 30 数年の若い国という一面もある。工業技術水準もある面ではかなりのレベルに達しているが、一方依然低レベルのものや直輸入技術が未消化な状態でとどまっている部分もめだつ。また研究者のレベルは非常に高いが、それを受けとめる技術者との間の関係が必ずしも円滑でないため基礎研究はともかくも、応用研究の開発がおこなわれているように思われた。

これまでの我国の国際協力の姿は先進技術の受入れか、既成技術の供与という分裂した形を常にともなっていた。しかし、我国の技術レベルよりも低位にある国に対しても、単なる既成技術の移植では長期にわたる信頼関係をうちたてる基礎にはなり得ない。研究所間の交流も対先進国のみならず対中進国においても明確な哲学のもとに、良い関係をつくる努力が必要である。これまで、とかくインド人は自己主張のみ強く、尊大でせっかく我々が技術内容を教示しても感謝している様子が見られないというような感想を聞くことがある。しか、そのような形で彼等をせめる前に、我々が技術を教えるのだという意識が強く、知らずに尊大になっていることはないか反省してみる必要がある。こと研究に関する限り、共に学ぶという姿勢を常につらぬくことが結局相互の立場にとって有益であろうという感想をもった。

今回の訪問に関し、Agarwala 博士、UNDP 本所及びニューデリー事務所に多大の御助力をいただいたことを感謝し、本所と NPL の良き協力関係が今後も進展することを願う次第である。

本研究は YAG:Nd より効率が良く、使い易い固体レーザーの開発へ向けての基礎研究と言う一面も持っている。そしてアルミン酸希土類はこれまで知られている材料とは異なる結晶場を提供すると考えられるので、この様な研究に新しい知見を与える材料として格好である。また研究に伴う結晶成長技術の進展により、学術的にも大きな寄与が期待される。

## 特 許

### 硼化ランタン粉末の製造法

発明者 塩田 勝  
公 告 昭和56年第51129号  
登 録 第1107711号

#### 概要

本発明は硼化ランタン粉末、特に硼化ランタン焼結体の製造に適した硼化ランタン粉末の製造法に関するものである。

従来、硼化ランタン粉末の製造法では、微細で粒径のそろった硼化ランタン粉末が得がたく、更に未反応物あるいは副生物が残り高品位のものが得られなかった。

本発明の方法は、有機ランタン化合物の焼成体微粉末と窒化硼素微粉末とを、原子比で1対7～1対5の割合で混合した混合物を、真空又は不活性ガス雰囲気下で、1400℃以上に加熱し反応させる方法である。

本発明の方法によるときは次のような優れた効果を有する。

- ① ランタン源として、有機ランタン焼成体を使用するため、原料が高純度で50 $\mu$ 以下の粒径の揃った微粒子のものが容易に得られる。
- ② 有機ランタン焼成体は酸素を含有しないので、従来の酸化ランタンを原料として使用する場合における如く脱酸素剤の添加を必要としない。従ってこの添加による不純化もなく、その製造も簡単となる。
- ③ 原料の粒度が微細で、揃ったものであるため、得られる硼化ランタンも粒度が小さく、揃った粒度のものとなる。
- ④ 原料の混合比並びに加熱温度を制御することにより、未反応物あるいは副生物のない高純度の硼化ランタンが容易に得られる。

### 窒化珪素粉末の製造法

発明者 木島式倫  
公 告 昭和57年第8047号  
登 録 第1116509号

#### 概要

窒化珪素は共有結合性の強い物質であり、高温強度、化学的耐触性などに優れた性質を持つものであるが、窒化珪素成型体を作製するには困難が多かった。しかしながら、タービンエンジンのブレード、高温ガス炉の熱交換器等の基材として窒化珪素の利用は著しく重要となるものと期待されている。

従来、主に使用されている焼結用原料粉末は、シリコン粉末を窒素気流中で1300～1450℃で加熱し、窒化させる方法で合成している。この方法は、手軽ではあるが、反応時間が長く、加熱過程が複雑であり、得られる粉末は粗く、純度も低いという欠点を有している。又、四塩化珪素のアンモノリシスによる方法が研究されているが、得られるシリコン・ジイミドは吸湿性が強く、取扱いが面倒であり、副生する塩化アンモニウムを分離することが困難である

など問題点が多く、特に、不純物として存在する塩素は有害であり、緻密化を妨害することが致命的な欠点として実用化されていない。

本発明の方法は、珪化水素と窒素の水素化合物とを珪素に対する窒素のモル比が10乃至0.01の割合でこれらを予め還元性ガスまたは不活性ガスで0.5～500容量比の割合で稀釈し、中性又は還元雰囲気中で、1550℃～1900℃の温度範囲の流動状態において、気相反応せしめることによって達成される。

本発明によって得られる粉末は非常に微粉末で形状がそろっており、従来粉末のように機械的に粉砕する必要はない。又、純度も高く焼結用の原料として理想的なものである。

(4ページより)

最後に——アモルファスからの結晶化過程は複雑な過程であろうが、格子がより安定状態に到る過程であると見るとき、最も簡単な過程の理解を得て、少しでも複雑なものの理解に進みたいと考えるのは自然であろう。そのために、相転移の力学的研究を前グループに引き続いて行うこととした。

# 外部発表

## ※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1211	On the Structure of Cobalt Garnet, a New Synthetic Silicate Containing 8- Coordinated Cobalt (II)	曾根 興三・大橋 晴夫	Bull. Chem. Soc. Jpn 55, 12, 3806~3807 (1982)
1212	Hot-pressed Oxynitrides in the System AlN-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	酒井 利和	Material Sci. Monographs 14, 591~596 (1982)
1213	NMR Study on the Spin Structure of CeB <sub>6</sub>	滝川 仁・安岡 弘志 田中 高穂・石沢 芳夫	Technical Report of ISSP Ser. A, 1290 (1982)
1214	非酸化物を中心とする高強度セラミックスおよびその反応	三友 護	工業教育資料 167, 5~9 (1983)
1215	The Structural Property of Synthetic Gehlenite, Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>	木俣 三善・井伊 伸夫	N. Jb. Miner. Abh. 144, 3, 254~267 (1982)
1216	Raman Spectro in Hollandite Type Compounds K <sub>1.6</sub> Mg <sub>0.8</sub> Ti <sub>9.2</sub> O <sub>16</sub> and K <sub>1.6</sub> Al <sub>1.6</sub> Ti <sub>6.4</sub> O <sub>16</sub>	大坂 俊明・藤木 良規	Solid. State Commun. 44, 8, 1325 (1982)
1217	Conductivity and Specific Heat Anomalies at the Low Temperature Transition in the Stoichiometric YFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	田中みどり・秋光 純 稲田 陽一・君塚 昇 進藤 勇・白鳥 紀一	Solid State Commun. 44, 5, 687 (1982)
1218	Structure Refinement of Rtrrium $\alpha$ - Sialon from X-ray Powder Profile Deta	泉 富士夫・三友 護 鈴木仁一郎	J. Mat. Sci. Letters 1, (1983) 533
1219	Interaction Potential between He <sup>+</sup> and Ti in a KeV Range as Revealed a Specialized Technique in Ion Scattering Spectroscopy	青野 正和・侯 印春 左右田龍太郎・大島 忠平 大谷 茂樹・石沢 芳夫 松田 泰二・志水 隆一	Jpn. J. Appl. Phys. 1983, 21, 11, L670
1220	A Simplified Method of Generating Layer Sequences for SiC Polytypes	井上善三郎	J. Mat. Sci. 17 (1982) 3189
1221	A Simplified Method of Generating Layer Sequences for SiC Polytypes Part 2 Application to the Determination of New Polytypes 20H <sup>(a)</sup> and 20H <sup>(b)</sup>	井上善三郎・猪股 吉三 田中 広吉・小松 啓	J. Mat. Sci. 17 (1982) 3197
1222	米国化学会 ('81) 高分解能電顕シンポジウムに出席して	堀内 繁雄・高柳 邦夫	日本結晶学会誌 237~239 24. 4-43
1223	Detection of Microheterogeneity in Monolithic Oxide Glasses	境野 照雄・牧島 亮男	J. Non-Cryst. Solids 52 (1982) 573
1224	Raman Spectroscopic Study of the Si-O-Si Stretching Vibration in Clinspyroxenes	大橋 晴夫・関田 正實	J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 77, 12, (1982) 455
1225	Distribution Coefficients of Alkaline Earth Metal Ions and their Possible Applications on Crystalline Hydrous Titanium Dioxide Fibers	小松 優・藤木 良規 佐々木高義	BUNSEKI KAGAKU 32, E33, 1983
1226	セラミックスの原料調整と焼結性	池上 隆康・守吉 佑介	FOP 56, 12, 1982
1227	Normal Grain Growth in Porous and Dense Compacts	池上 隆康・松田 伸一 守吉 佑介・鈴木 弘茂	J. Mat. Sci. 17 (1982) 2855
1228	低圧領域におけるダイヤモンド合成	瀬高 信雄	真空 26, 1 (1983) 7
1229	セラミックスの粒界と組成	守吉 佑介・板東 義雄	日本結晶学会誌 24, 206 (1982)



登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1230	Chemical Vapor Deposition of Diamond from Methone-Hydrogen Gas	松本精一郎・佐藤洋一郎 加茂 睦和・田中 順三 瀬高 信雄	Proc. 7th ICVM. 386, 1982
1231	Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas	松本精一郎・佐藤洋一郎 堤 正幸・瀬高 信雄	J. Mat. Sci. 17 (1982) 3106
1232	表面科学からの一現状報告 —シリコンの表面はどこまで分ったか—	青野 正和	セラミックス 18, 2 (1983) 122
1233	Electronic Structure of Non-Stoichiometric Titanium Hydride	藤森 淳・津田 惟雄	J. Less-Common Metals 88 (1983) 269
1234	あすをひらく金属水素化物 <13>	藤森 淳	日本工業新聞 57年 9月 8日
1235	Uptake of Amino-acids by Zirconium Phos-Phates Part 2. Intercalation of L-Histidine, L-Lysine, and L-Arginine by $\alpha$ -Zirconium Phosphate	木島 剛・上野 精一 後藤 優	J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2449 (1982)
1236	Growth Condition for the Dodecahedral Form of Synthetic Diamonds	神田 久生・瀬高 信雄 大沢 俊一・福長 脩	J. Cryst. Growth 60, 441 (1982)
1237	Formation of Aluminosilicate Glasses Containing Rare-Earth Oxides	牧島 亮男・小林美智子 下平高次郎・永田 達也	J. Am. Ceram. Soc. 65, 12 (1982)
1238	無機系機能材料の現状と問題点	白崎 信一	化学工場 27, 2, 37 (1983)
1239	耐熱高強度セラミックスの粒界	猪股 吉三	日本金属学会会報 22, 2, 128 (1983) 特集“粒界・相界面”
1240	Electric Resistance of Manganin to 2 GPa and 80 K	田村 脩藏	High Temperatures-High Pressures 14, 307, 1982
1241	新しい窒素含有ガラスの性質と構造	牧島 亮男	New Glass Technology 2, 4, 1983
1242	遷移金属炭化物の良質単結晶育成とその応用	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	応用物理 52, 2, 139, 1983
1243	高融点化合物の単結晶育成技術	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	日本物理学会誌 38, 3, 219 (1983)
1244	XPS and UPS Spectra of Non-Stoichiometric $CeH_x$	藤森 淳・津田 惟雄	Phys. Stat. Sol. (b) 114, K139 (1982)
1245	The Site Distribution of Ti and V and the Metal-Metal Interaction in the Ternary System (V, Ti) $_3S_8$	野崎 浩司・佐伯 昌宣 小野田みつ子・小野田義人	J. Sol. Sta. Chem. 46, 1, 132 (1983)

○論文別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
単斜晶系グラングイトガーネット	中沢 弘基・平井 寿子	日本結晶学会	11月6日
NaCl $\leftrightarrow$ CsCl 構造の相転移におけるエネルギー・バリア	岡井 敏	日本化学会	11月20日
高圧セルにおける温度制御	長島 隆・遠藤 忠 山岡 信夫・福長 脩	日本化学会	11月20日

「セラミックス」 つくば '83 4/20~4/24 研究交流センター(P12)

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
PFにおける高圧X線実験	下村 理・山岡 信夫 青木 勝敏・川村 春樹 辻 和彦・若規 雅男 毛利 信男・秋本 俊一 鈴木 敏弘・福長 一 條	日本化学会	11月20日
直衝突イオン散乱分光と表面構造研究	青野 正和	科研責 総合研究(A) 研究成果報告会	11月22日
構造用ニューセラミック特に炭化ケイ素 窒化ケイ素の基礎と応用	木島 弼倫	新技術促進研究会	11月25日
構造用ニューセラミックス	田中 英彦	新技術促進研究会	11月25日
反応性セラミックスの研究	守吉 佑介	“反応性セラミック スの研究”のシンポ ジウム	11月26日
Chemical Vapor Deposition of Diamond from Methane-Hydrogen Gas	松本精一郎・佐藤洋一郎 加茂 睦和・田中 順三 瀬高 信雄	日本鉄鋼協会	11月29日
低速イオン散乱分光	青野 正和	学振141委員会	12月2日
シリコン単結晶の窒化反応	木島 弼倫	窯業協会	12月2日
窒素含有ガラスと焼結体粒界について	牧島 亮男	窯業協会	12月2日
新しい窒素含有ガラスの構造と性質	牧島 亮男	(社)日本硝子製品工業 会 ニューガラス委 員会	12月3日
ダイヤモンドの気相合成	瀬高 信雄・松本精一郎 加茂 睦和・佐藤洋一郎	窯業協会	12月3日
ゲルマン酸ヒスマス中の微量ネオジムの定量 緻密化と粒成長の関係	矢島 祥行・小林美智子 池上 隆康・守吉 佑介 千田 幸雄	窯業協会 窯業協会	12月3日 12月3日
天然多結晶ダイヤモンドの微構造と組織	守吉 佑介・瀬高 信雄 加茂 睦和・佐藤洋一郎	窯業協会	12月3日
加速器用Al電子リングの表面層の微細構造に ついて	和田 健二・松井 良夫 関川 喜三・下平高次郎	高エ研第2回アルミ 合金表面研究会	12月3日
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 系セラミックスのTEM観察	守吉 佑介	ジルコニアセラミック ス'82シンポジウム	12月6日
Fabrication of Translucent β-Sialon	三友 護	Wednesday Seminar at Max- Plank Institute	12月8日
窒化ケイ素粉末の合成と特性づけ	木島 弼倫	セラミック粒子の高 密度化と高強度・高 耐熱化への応用	12月8日
セラミックスに於ける微細構造の制御	猪股 吉三	日本材料科学会	12月10日
機能材料としてのリン酸カルシウム一特にア パタイトについて一	門間 英毅	業種別実地指導講習 会	12月10日
オキシナイトライドガラス	牧島 亮男	東京大学生研ガラス 研究会	12月13日
常圧焼結窒化ケイ素のHIP処理	広田 和士	HIP技術のセラミック ス 焼結・緻密化へ の応用	12月18日
Correlation Effects in Electron- Spectroscopy of Ce Compounds	藤森 淳	Seminar über Festkörperphysik	12月21日
気相合成ダイヤモンドの光分光法によるキャ ラクタリゼーション	佐藤洋一郎・松本精一郎 加茂 睦和・瀬高 信雄	窯業協会	1月17日
熱フィラメント法による膜状ダイヤモンドの 作成とその2, 3の性質	松本精一郎・佐藤洋一郎 瀬高 信雄	窯業協会	1月17日

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
ダイヤモンド上へのダイヤモンドの気相成長	加茂 睦和・佐藤洋一郎 神田 久生・瀬高 信雄	窯業協会	1月17日
シュウ酸エタノール法によるチタン酸バリウムの合成	山村 博・羽田 肇 渡辺 明男・守吉 佑介 白崎 信一	窯業協会	1月17日
ZnO系バリスターの粒界構造と組成	守吉 佑介・池上 隆康 山村 博・渡辺 明男	窯業協会	1月17日
カオリナイトからのサイアロン粉末の合成	三友 護・吉松 英之 三橋 久・大森 蕃三 矢吹 達美	窯業協会	1月17日
ZnO及び不純物添加ZnOの酸素拡散、点欠陥構造及びバリスター特性	白崎 信一・山村 博 羽田 肇・高橋紘一郎 掛川 一幸・荒井 克彦	窯業協会	1月17日
常圧焼結β-サイアロンの曲げ強度	三友 護・長田 真司 堤 正幸	窯業協会	1月18日
チタン酸バリウム半導体の赤外センサーへの応用	掛川 一幸・高橋紘一郎 白崎 信一・毛利 純一 砂原 一夫	窯業協会	1月18日
湿式-乾式組合せ法によるチタン酸バリウム半導体の合成	掛川 一幸・白崎 信一 高橋紘一郎・毛利 純一 田村 利之・大久保忠信	窯業協会	1月18日
ゲルマン酸鉛の焦電性	高橋紘一郎・白崎 信一 掛川 一幸・高松 惠二 御手洗征明・小村 伸夫	窯業協会	1月18日
希土類含有アルミノけい酸塩ガラスの光吸収スペクトル	牧島 亮男・永田 達也 下平高次郎	窯業協会	1月18日
MgOの焼結性に及ぼす塩基性炭酸マグネシウムの沈澱条件の影響	松田 伸一・小浜 弘之 池上 隆康・白崎 信一	窯業協会	1月18日
Li <sub>0.5</sub> Fe <sub>2.5</sub> O <sub>4</sub> 固溶体の規則・不規則転移(その1)	渡辺 明男・山村 博 羽田 肇・守吉 佑介 白崎 信一・磯部 光正 宮原 正樹	日本化学会	1月18日
CoOの陽電子消滅	千葉 利信	理化学研究所	1月25日
タングステン・ブロンズの陽電子消滅	赤羽 隆史	理化学研究所	1月25日
セラミックス材料のTEM観察	守吉 佑介	化学工学協会	1月27日
ZnO及び不純物添加ZnOの酸素拡散、点欠陥構造、バリスタ特性	白崎 信一	総合研究会(文部省 総合研究(A))	1月28日

# 生活とセラミックス

# '83 Ceramics

「セラミックス」つくば '83 / 4月20日水~4月24日日 10:00~16:00 / 研究交流センター(筑波研究学園都市)

主催  
フラインセラミックス協会  
研究交流センター  
無機材質研究所  
問合せ 0298-51-1331

「セラミックス」つくば '83 4/20~4/24 研究交流センター(P12)

運 営 会 議

3月7日 第94回運営会議が「1)昭和58年度予算について 2)昭和58年度業務計画について 3)その他」の議題で開催された。

研 究 会

1月27日 第31回焼結研究会が「焼結過程での凝集粒子の挙動」の議題で開催された。

2月14日 第32回焼結研究会が「マイクロ波用誘電体セラミックス」の議題で開催された。

3月4日 第28回ガラス状態研究会が「窒化珪素と各種酸化物との反応について」の議題で開催された。

来 訪

2月18日 徳永正利参議院議長・岩上二郎科学技術政務次官のご視察があった。



超高压力による無機材質の研究を説明する田中所長(右)と徳永議長(左)・岩上次官(左から二人目)

海 外 出 張

第2研究グループ主任研究官 佐伯昌宣は「半導体硫化物の合成と光電気化学への応用に関する研究」のため昭和58年2月6日から昭和59年2月5日までの予定で、アメリカ合衆国ヒューストン大学へ出張した。

外国人の来所

1月25日 Monoef Jaafar 駐日テュニジア共和

国特命全権大使の訪問があった。

1月28日 Claude Frejacques 仏国立科学館館長ほか、日仏賢人会議(日仏の明日を考える会)経済委員会メンバーの訪問があった。

2月8日 ブルームヘッド フランス国営放送「Antenne 2」プロデューサーほかの訪問があった。

2月10日 カウフマン 駐日ホランダ大使の訪問があった。

2月24日 Amjad Parvez パキスタン中央電気通信研究所研究員の訪問があった。

3月2日 Ken Jarmolow アメリカ合衆国マーチンリエッタ社技術研究開発部長ほかの訪問があった。

3月4日 ペシエフスキー ユーゴスラビア連邦科学技術文化協力庁次官補の訪問があった。

3月11日 Dr. T.J. Saveride アメリカ合衆国3M社取締役技術本部長の訪問があった。

研究所一般公開と「セラミックス」展のご案内

本年の科学技術週間は「創意で築こう私たちの明日」というテーマで4月18日から24日まで開催されます。

当所では下記のとおり研究所一般公開を行い、併せて「セラミックス」展を主催します。これは無機材料の先端技術・応用分野をひろく一般に展示紹介し関係者間の情報交換を図ろうとするものです。

記

研究所一般公開 4月22日(金)  
10:00~16:00

「セラミックス」つくば 83 4月20日(水)~4月24日(日)  
10:00~16:00

場 所 研究交流センター  
(茨城県新治郡桜村竹園2-20-□  
国鉄荒川沖駅↔筑波大中央行  
「千現1丁目」下車徒歩7分  
主 催 ファインセラミックス協会 問い合わせ先  
科学技術庁無機材質研究所(0298-51-3351内225)  
科学技術庁研究交流センター(0298-51-1331 )  
その他 無料連絡バスを若干回数運転する予定です。

発行日  
編集・発行

昭和58年4月1日 第80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