

無機材研ニュース

第168号

平成10年3月

目次

就任のご挨拶	1
落下塔実験による分相その場観察	2
新しい初期焼結と粒成長のモデルと速度式	3
—特許紹介—チタニアゾルの製造方法・薄片状酸化チタンおよびその集合体である多孔体とそれらの製造方法	5
共同研究棟の紹介	6
—受賞コーナー—立方晶 BN と立方晶 B-C-N の超高压合成に関する研究	7
メモ	8

就任のご挨拶

所長 木村 茂行



この度、猪股吉三前所長の後任として、所長職を拝命致しました。一言ご挨拶を申し上げます。

当所が時代の要請に応えるべく、新しい無機材質の創製を目的として設立されて32年が経とうとしております。この間、時代に先駆けた基盤的研究を意図し、無機材料の基礎研究を主な対象として社会への貢献に努めてまいりました。それまでの研究効率を改善するために諸先輩が英知を結集して創案したグループ研究制度の基で、予想以上に多くの成果を挙げて来たと考えております。その結果、今日では世界的にも特異な存在感を持つ研究所として知られるようになりました。その研究所の舵取りを担当することになり、大きな責任を感じております。

当所には、創立以来研究者ひとりひとりが世界的レベルに追い付くために自己研鑽の努力を重ねて培った研究土壌

があります。過去十数年の研究成果を見ると、この努力は実を結んだと思われまふ。深い切り込みを可能とするこの研究土壌は重要であると認識しています。しかし研究環境や社会環境の変化は急速です。常に時代に先駆けるには目標を更新する努力が必要です。深さのある研究活動と時代に対する迅速な対応。背反する二つを同時に満たすと言う困難な仕事が従来以上に大切になってきていると思います。

幸い、最近実施した外部評価によって、当所が今後改革すべきいくつかの点が明確に指摘されました。その詳しい内容は別途報告をご参照賜りたく思いますが、今後取り組むべき研究方向や改善すべき運営方法が具体的な形で示されています。これらには、当然ながら迅速に対応して行きたいと思いますが、上記の「常に時代に先駆ける」努力もこれを通して具体化できるのではないかと思います。

間もなく行政改革に伴う集中改革期間に入ると想定されます。国の研究機関をどうするか、と言う問題は重要ですが、国の科学技術開発のあり方がどうなるのかと言う点は、さらに重要です。この点で国に要望を出して行くことも、今後の重要な課題と考えているところです。このような課題に明快な回答があつてこそ、我々国立研究所で働く者の寄与が効率良く行われる基盤が得られると思います。

浅学非才ではありますが、当所が期待される貢献を十分に果たすべく、努力は惜しまない覚悟ですので、どうぞご指導ご鞭撻をお願い申し上げます。

落下塔実験による分相その場観察

第9研究グループ 主任研究官 井上 悟

1. はじめに

地上の重力環境下では、浮力、対流、静圧力など密度差に起因する種々の現象が融液中に発生する。対流は拡散イオン種の濃度分布を乱す原因であり、拡散過程に大きな影響を及ぼす。浮力は析出した結晶や分相粒などに浮上や沈降を起こさせるため、分相粒などの分散に偏りが生じる。また、静圧力は、融液中の深さにより分相粒等を押す力に差が出来てしまうので、分相粒等の変形（扁平化）を生じさせる。したがって、微小重力環境下においては、分相粒は真球状となり、これらが均一に分散した分相構造が達成されると期待される。真球状粒子の均一分散が前提となる複合材料などの作製には理想的環境である。また、学術的な分相科学の立場から考えても、重力あるいは微小重力の環境が分相過程にいかなる影響を及ぼすかについての知見は、分相機構の理解に非常に重要な情報となる。

微小重力環境下の実験には、落下塔（微小重力持続時間<10秒）、航空機（<20秒）、弾道飛行ロケット（<6分）、そして、スペースシャトル（ ≥ 1 週間）の主に4種類の手段が利用される。本研究では、微小重力持続時間4.5秒の落下塔を利用して BaO-B₂O₃融液の分相その場観察を実施した。

2. 方法

利用した落下塔は、岐阜県土岐市の(株)日本無重量総合研究所の所有する施設である。落下距離約100m、制動距離50mのもので、4.5秒間の微小重力環境を提供する。カプセルは直径900mm、高さ2280mmのサイズで、直径

1.5mの真空シャフト中を落下する。一日当たりの落下可能最大回数は実績で9回である。

図1にその場観察装置のブロックダイアグラムを示した。試料融液は直径3mmの白金ループ（線径0.5mm）に膜状に張った。膜厚はおよそ0.5mmであった。融液膜の形成は、白金ループに直接通電しループを赤熱した状態で試料ガラス片を押しつけて行った。融液膜を着けた白金ループを、白金ボビンヒータ内に設置し、試料セル内をアルゴンガスに置換した。白金ループには、熱電対を融着し、白金ループの温度を直接計測した。熱電対は温度制御器に結線し、白金ループの温度で全体の温度を制御した。試料融液膜にハロゲンランプ光を照射し、透過光を可視光と赤外光に分光した。可視光はビデオカメラに導きビデオ可視画像として記録した。撮影視野は、150×200 μ mであった。赤外光はサーモグラフカメラに導き2次元CCDにより検出した。赤外光イメージはコンピュータ処理によりサーモグラフに変換し記録した。

実験では、先ず試料を分相が発生する温度よりかなり高い温度に加熱して融液を均質化した。均質化後、落下待機温度（分相開始温度の直上）までゆっくり冷却しそのまま保持した。落下信号受信直後に電力を20%程度カットして融液を冷却した。また、落下実験に先だて同様の条件で模擬落下実験を実施し装置動作の確認を行うとともに1-g下の比較実験結果とした。

3. 結果

落下中の白金ループの温度は時間に対して直線的に減少し、冷却速度は、模擬実験と同様の4.4 $^{\circ}$ C/秒であった。また、加速度の値はセンサー検出限界以下の $<10^{-5}$ -gに保持されていた。図2に落下試験直前の赤外線画像を示した。白金ループ内の試料融液が均一に加熱されている

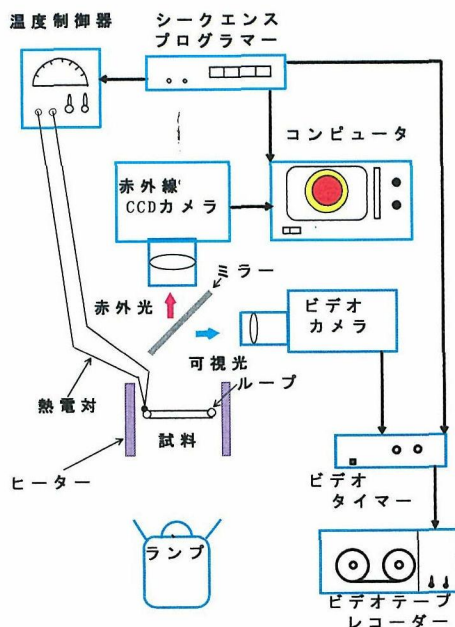


図1 観察装置のブロックダイアグラム

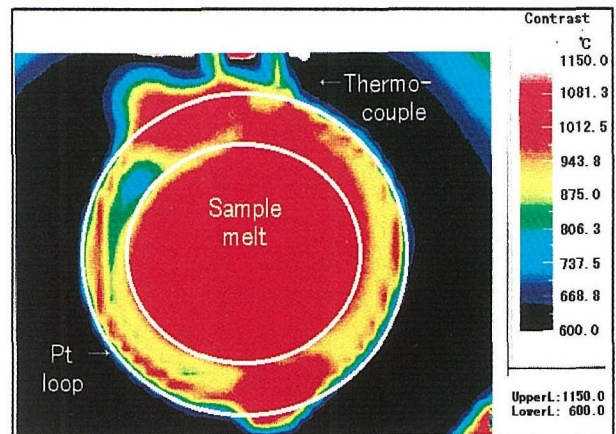


図2 落下直前の試料系のサーモグラフ

ることがわかる。図3に、落下時および比較模擬実験時に取得した可視画像をコンピュータにより2値化処理したものを示した。微小重力環境になってから約2.5秒後に分相粒の析出が観察され、その後急激に増加していく様子が捕らえられている。模擬落下実験の結果と比較すると、微小重力下では分相粒の析出開始が重力下実験より約1秒ほど遅れて観察され、また、分相粒の個数の増加が非常に遅く観測された。微小重力下ではなんらかの理由で分相粒の析出が抑制されることを示唆している。定

量的な比較研究を行うには更に種々の組成や冷却速度で観察実験が必要であり、今後の課題である。

本研究での分相過程その場観察は落下塔実験では世界で初めてであり、また、比較的手軽に微小重力実験が実施出来る落下塔でも分相析出観察が可能であることが明らかとなったことから、今後の分相研究に新たな道を開いたものと確信する。なお、本実験はフロンティア共同研究の一環として東京大学工学部牧島教授（第9研究グループ客員研究官）と共同で実施したものである。

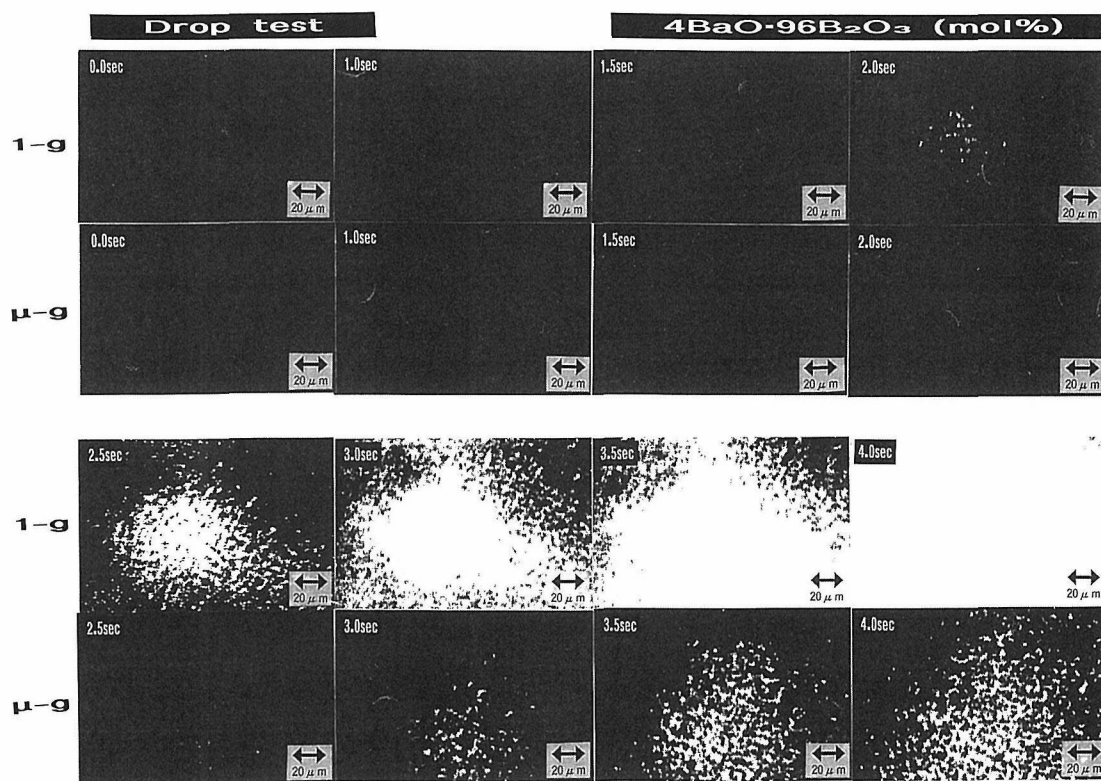


図3 落下実験中 (μ -g) および比較模擬実験中 (1-g) の観察ビデオのスナップショット (2値化処理画像)

新しい初期焼結と粒成長のモデルと速度式

第3研究グループ 主任研究官 田中 英彦

1. はじめに

粉末の焼結と粒成長は粉末成形とともにセラミック材料の製造プロセスの中で最も重要な過程である。これらに関しては、1940年代後半から大変多くの研究が行われた¹⁾。粒成長は主に金属材料で、焼結はセラミック材料で研究が盛んであった。その過程で、サーメットや透光性アルミナの製造など多くの成果を生みだしてきた。しかしながら、近年の粉末精製技術、焼結プロセスの進歩やTEMによる原子レベルでの観察などによって、従来の理論に多くの欠陥が見いだされた。

初期焼結の従来理論は、多くの教科書¹⁾に引用されているが、2つの粒子が粒界を介して接し、その間にネックが生成するというモデルを用いた。粒子表面の正の曲

率とネックの負の曲率が圧力あるいは化学ポテンシャル差を生み、それが物質移動を駆動するとした。また、粒成長では、粒界の曲率を作る圧力差を通じて粒子間に物質移動がおこるとした。

しかし、固体すなわち結晶の粒子を考えると、2粒子間の粒界による接合部にネックの曲率を想定することは困難である。なぜなら、接合部はいわゆる固-固-気相の三重点で、それらの粒界と表面は角度を持って接しなくてはならないからである。また、曲率と圧力差にThomson-Freundlich (Gibbs) の関係を用いるが、固体に表面張力が働かないことからわかるように、これを固体に適用するのは誤りである。固体表面の曲率は固体内の原子に化学ポテンシャル差を作ることはない。従来

理論は基本的な誤りを含むことがわかった。

そこで、初期の焼結と粒成長に関して、新しいモデルと²⁾、物質移動の自由エネルギー理論³⁾および拡散経路の定義⁴⁾を用いて、新しい速度式を導いた。これによって従来理論では充分説明できなかった粒界エネルギーや粒析比の役割を定量的に検討できるようになったので紹介する。

2. 新しい初期の焼結と粒成長のモデル

初期の焼結と粒成長の新しいモデルを図1の様に提案したい²⁾。モデルは、粒径の異なる2つの粒子が粒界を介して接しているとする。系が高温に熱せられると、2粒子は接合し、同時に、粒径に差があるなら小さい粒子は収縮していく。そこで、焼結は各々の粒子の体積が一定に保たれ、粒界が拡張する過程(図1(a))であり、粒成長は粒界が一定に保たれ、小粒子から大粒子に物質が移動する過程(図1(b))と考える。2つの過程は同時におこり、いずれも表面と粒界エネルギーの和を減少させる。焼結速度は $(1/l_0)(-dl/dt) = \{1/(r_{01}+r_{02})\}(dx_1+dx_2)/dt$ で、粒成長速度は $(1/r_{01.02})(dr_{01.02}/dt)$ である。各パラメーターは図1を参照してほしい。

3. 物質移動の自由エネルギー理論

系が過剰なエネルギー ΔG を持ち、十分に拡散が活性化されると、系は ΔG を減少させる方向に物質移動を起こす。つまり、物質移動速度は、活性化項の拡散係数 D_x 、駆動エネルギー ΔG と拡散経路の項 (a_x/λ_x) に比例する。猪股による物質移動速度、および拡散経路の定義は次式である^{3,4)}。

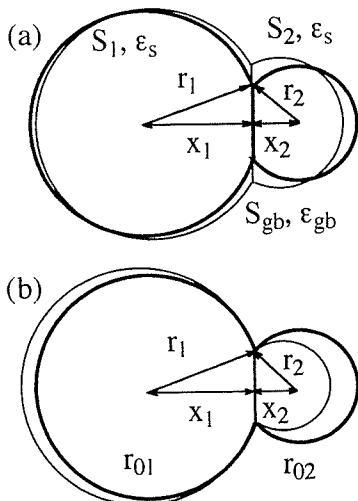


図1 2球粒子による (a) 焼結と (b) 粒成長モデル。接合する径の異なる2つの球粒子(太線)は、焼結して粒子間隔を縮め、粒成長して大(小)粒子は成長(収縮)する(細線)。 $r_{01,02}$:初期の完全な球の半径、 $r_{1,2}$:半径、 $X_{1,2}$:球の中心と粒界との距離、 S_{gb} :粒界の面積、 $S_{1,2}$:球1,2の表面積、 $\epsilon_{s,gb}$:表・粒界エネルギー、 $R_0=r_{02}/r_{01}$ (粒径比)、 $R_{1,2}=r_{1,2}/r_{01,02}$ 、 $X_{1,2}=x_{1,2}/r_{1,2}$ 、 $\alpha = \epsilon_{gb}/\epsilon_s$ (粒界と表面エネルギー比)

$$\frac{dv}{dt} = D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \right\} \approx D_x \left(\frac{a_x}{\lambda_x} \right) \frac{\Delta G}{RT} \quad (1)$$

$$\frac{1}{\left(\frac{a_x}{\lambda_x}\right)} = \frac{\int_{\text{system}} \left(\frac{1}{a_m(x)}\right) dv}{\int_{\text{system}} dv} \quad (2)$$

ここで、 a_x 、 $a_m(x)$ と λ_x は系の有効拡散面積、小体積 dv の平均断面面積と有効拡散距離である。図2に体積拡散を想定した拡散経路を粒子1について示す。

4. 焼結と粒成長の駆動エネルギー

図1の2球粒子の表面エネルギー(ϵ_s)と粒界エネルギー(ϵ_{gb})総和は、

$$\epsilon_{\text{sys}} = \{ \epsilon_s(S_1+S_2) + 2 \epsilon_{gb}S_{gb} \} = \epsilon_s \{ S_1+S_2 + 2 \alpha S_{gb} \} \quad (3)$$

である。 α は粒界エネルギーと表面エネルギーの比で、 ϵ_{sys} は $X_{1,2}$ の関数である。初期に点接触していた2球($X_{1,2}=1$ 、 $S_{gb}=0$)が焼結して $X_{1,2}$ が減少すると、 ϵ_{sys} は下に凸の曲線を描き、 $X_1+X_2=2\alpha$ で極小 $\epsilon_{\text{sys at min}}$ になる。このとき系は疑平衡状態に達し、系のエネルギーは極小になる。現在の状態と疑平衡の状態の総エネルギーの差

$$\Delta G_{\text{simt}} = \epsilon_{\text{sys}} - \epsilon_{\text{sys at min}} \quad (4)$$

が系の保有する過剰な自由エネルギーで、これが焼結を駆動する。

一方、粒成長では、系全体と注目する粒子間の表面・粒界エネルギーの差が過剰なエネルギー ΔG_{gs} で、これによって粒成長が駆動される。各粒子についてモル当たりで比較して、 ΔG_{gs} は次の様になる。

$$\Delta G_{\text{gs}} = \left[\frac{\{ \epsilon_s(S_1+S_2) + 2 \epsilon_{gb}S_{gb} \}}{\frac{3}{4} \pi (r_{01}^3 + r_{02}^3)/V_m} - \frac{(\epsilon_s S_1 + \epsilon_{gb} S_{gb})}{\frac{3}{4} \pi r_{01}^3/V_m} \right] V_1 + \left[\frac{\{ \epsilon_s(S_1+S_2) + 2 \epsilon_{gb}S_{gb} \}}{\frac{3}{4} \pi (r_{01}^3 + r_{02}^3)/V_m} + \frac{(\epsilon_s S_2 + \epsilon_{gb} S_{gb})}{\frac{3}{4} \pi r_{02}^3/V_m} \right] V_2 \quad (5)$$

V_m はモル容積、 $V_{1,2}$ は含有率である。

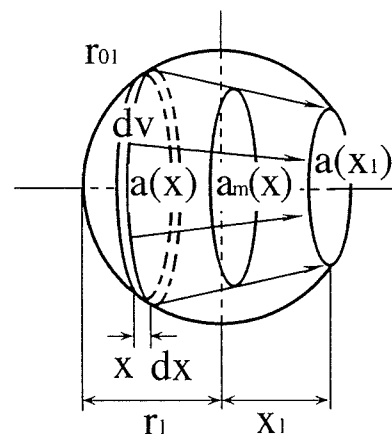


図2 粒子1の拡散経路

5. 焼結と粒成長速度式

焼結では、粒界が太る体積 $S_{gb} dx$ が物質移動量 dv であり、粒子の体積は一定に保たれる。粒成長では、 $2 \times 4 \pi r_{01}^2 dr_{01}$ が物質移動量で S_{gb} は一定である (図1)。これらと(1)~(5)式から、焼結と粒成長の新しい速度式は各々(6)、(7)式のようになる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt} &= \left(\frac{\epsilon_s D_s V_m}{RT} \right) \frac{48}{r_{01}^3} \frac{(1+R_0^3) g_d(X_1, X_2) \Delta \Psi}{(1+R_0)(1+R_0^3) R_1^2 (1-X_1^2)} \\ \frac{1}{r_{01}} \frac{dr_{01}}{dt} &= \left(\frac{\epsilon_s D_s V_m}{RT} \right) \frac{6}{r_{01}^3} f_k(X_1, X_2) g_d(X_1, X_2) \\ \frac{1}{r_{02}} \frac{dr_{02}}{dt} &= \left(\frac{\epsilon_s D_s V_m}{RT} \right) \frac{6}{r_{01}^3 R_0^3} f_k(X_1, X_2) g_d(X_1, X_2) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} f_k(X_1, X_2) &= - \frac{1}{(1+R_0^3)} \left[- \left\{ \frac{1-R_0^3}{2(1+R_0^3)} \right\} \right. \\ &\quad \left. \left\{ R_1^2(1+X_1) + R_0^2 R_2^2(1+X_2) + \alpha R_1^2(1-X_1^2) \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{4} R_1^2 \left\{ 2(1+X_1) + \alpha(1-X_1^2) \right\} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} R_0^2 R_2^2 \left\{ 2(1+X_2) + \alpha(1-X_2^2) \right\} \right] \\ g_d(X_1, X_2) &= (1+R_0^3) \left[\frac{R_1^2}{(1-X_1^2)^{1/2}} \left\{ 4(1-X_1^2)^{3/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 6X_1^2(1-X_1^2)^{1/2} + 6X_1 \arcsin X_1 + 3\pi X_1 \right\} \right. \\ &\quad \left. + \frac{R_0^2 R_2^2}{(1-X_2^2)^{1/2}} \left\{ 4(1-X_2^2)^{3/2} + 6X_2^2(1-X_2^2)^{1/2} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 6X_2 \arcsin X_2 + 3\pi X_2 \right\} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (7)$$

(3)~(7)式の詳しい導き方は文献^{2,4)}を参照していただきたい。

以上の式から、粒径比 $R_0 (= r_{02}/r_{01})$ と界面のエネルギー緩和率 $\alpha (= \epsilon_{gb}/\epsilon_s)$ をパラメーターにして、焼結と粒

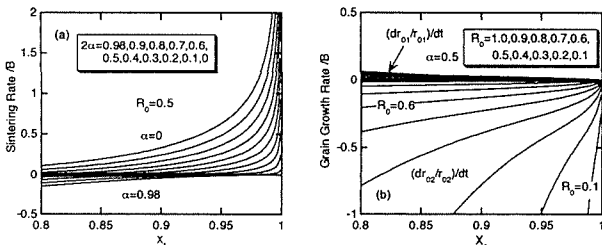


図3 焼結速度と粒成長速度の計算例
(a) 粒径比 $R_0=0.5$ とし、表面エネルギーに対する粒界エネルギーの比を α 変化させたときの焼結速度。
(b) $\alpha=0.5$ とし、 R_0 を変化させたときの粒成長速度。焼結と粒成長速度は $B = \epsilon_s D_s V_m / RT r_{01}^3$ で規格化した。

— 特許紹介 —

チタニアゾルの製造方法 薄片状酸化チタンおよびその集合体である多孔体とそれらの製造方法

チタニアゾルの製造方法

発明者

佐々木高義 (第8研究グループ主任研究官)

渡辺 遵 (第8研究グループ総合研究官)

出願番号 特願平

成長速度を計算した。図3にその例をプロットした。 R_0 が小さいと粒径差が大きい。 2α が小さいと粒界エネルギーが小さく、表面エネルギーはより多く粒界形成で緩和されることが分かった。また、焼結と粒成長は同時に起こる過程であるが、それらの速度はまったく逆の傾向を示すことも分かった。即ち、焼結のごく初期では焼結が優先し、焼結が進むと粒成長がより早くなる。粒径に差があると粒成長は早く焼結は遅い。さらに、粒界エネルギーが小さくなると焼結が促進され、粒成長が抑制される。

6. まとめ

物質移動に関する自由エネルギー理論は、系に過剰な自由エネルギーがあると、物質移動はそれを緩和する方向に進むという合理的な考えを定式化したものである。これを新しい初期焼結モデルに適用し、それらの速度式を導出した。数式がやや煩雑になったが、速度式から焼結に及ぼす粒界の接合程度、粒径や粒界エネルギーの効果を定量的に議論できた。これらの速度式は実際の焼結と粒成長現象をよく説明するばかりでなく、粉末の粒度や焼結助剤の効果などを予測することもできる。SiC粉末の焼結を例にあげると、このような共有物質の粒界ではエネルギーの緩和が小さく ($\alpha \sim 1$)、焼結しない。従って、焼結助剤が必要だが、助剤は粒界エネルギーを小さくして、粒成長を抑え、焼結を促進していると判断することができる。

ここに紹介した物質移動の自由エネルギー理論は固体の関与する多くの拡散現象に適用可能であり、新しい概念を切り開くものと考えられる。

参考文献

- 1) 例えば、Y.M. Chiang et al., "Physical Ceramics", John Wiley & Sons, New York, 1997, pp351-430.
- 2) H. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 103 (1995) 138-143.
- 3) Y. Inomata, "Sintering '87", Elsevier, London, pp328-333.
- 4) H. Tanaka, J. Ceram. Soc. Japan, 105 (1997) 294-298.

薄片状酸化チタンおよびその集合体である多孔体とそれらの製造方法

発明者

佐々木高義（第8研究グループ主任研究官）

渡辺 遵（第8研究グループ総合研究官）

堤 正幸（研究支援室表面計測係長）

出願番号 特願平

出願日

公開番号 特開平

公開日

酸化チタンは化学的に安定で人体に無害であること、隠蔽力、着色性、紫外線遮蔽性に優れていること、高い光触媒作用を示すことなどの有用な性質を示すことから、顔料、化粧品、環境浄化材など多岐にわたる用途がある。このような特性を用途に合わせて最適化したり、新たな機能性を発現させることを目的として、粉末粒子のサイズおよび形状をコントロールする研究が行われてきた。しかし特に形態の制御は困難であるため、工業生産され

ている酸化チタン粉末の大部分は球状粒子であり、本発明のような薄片状のものはほとんど知られていなかった。

本発明では層状物質を化学的に剥離という特異なプロセスを利用してナノメートルレベルの非常に薄い薄片状の形態を有する酸化チタンを提供するものである。出発物質に層状チタン酸（ $1\ \mu\text{m}$ 角の微板状結晶集合体）を用い、これを高高いアミン水溶液中で振盪してゾル溶液化する。この現象は微視的には層状結晶が膨潤し、ついには結晶構造の最小基本単位である層1枚1枚にまで剥離し、水中に分散したことに対応する。次にゾル溶液を凍結乾燥してゲル化し、さらに 400°C 以上に加熱することによって酸化チタンに結晶化させる。最終生成物は綿状の外観を呈し、厚み $20\sim 30\text{nm}$ 、横幅 $1\ \mu\text{m}$ 前後の薄片が絡まりあった微細構造を示す（図1参照）。

本素材は薄片状の形態を反映して、球状粒子からなる酸化チタンでは得られない優れた塗布性、展延性を示すため化粧品、顔料としての利用が有望視されている。また剥離により微細化された結果として $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ に達する比表面積を有するので触媒としての展開も期待される。

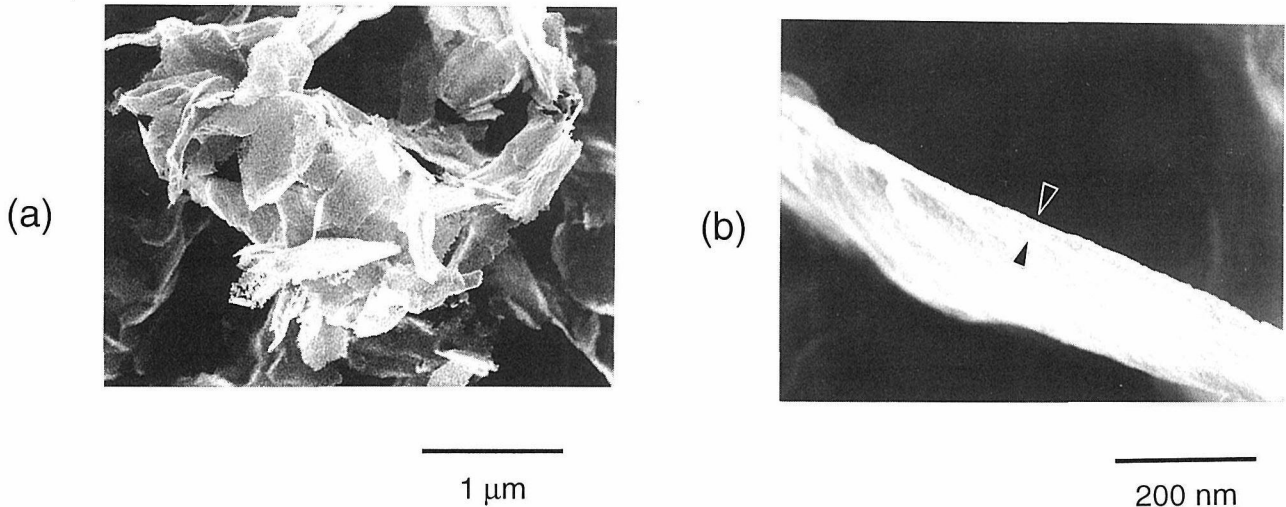


図1 薄片状酸化チタンの走査型電子顕微鏡像
(a) 全体像、(b) 薄片の端面

共同研究棟の紹介

共同研究棟建設分科会主査 石井 紀彦

本研究棟は、国内外の研究機関との共同研究を積極的に進め、より高度な無機材質研究を効率的に推進するために必要な研究環境を整備することを主たる目的として、平成7～9年度の3年間をかけて建設された。搭屋の付いた地上4階、地下1階の建物で、延べ面積は約5600平方メートルである。建設位置は中期的な展望に基づく建設計画にそって決められたものであり、既設の研究本館、先端機能性材料研究センター棟、超微細特殊実験棟とは、研

究棟間の人の移動、機材の運搬等に配慮して連絡通路で結ばれている。

研究業務に使用されるスペースは地上1階から4階の部分である。1階には大型実験装置を設置するための天井クレーン等を備えた4ユニットの大型実験室と、全体で12ユニット分の一般実験室、共通化学実験室等があり、今後導入が予定されている共同研究のための各種実験装置等が設置される。2階及び3階には、居室仕様の研究

室があり、当所の研究グループ、ステーション及びセンター等の研究室として利用されるほか、研究者の交流、討論等のためのゼミ室、リフレッシュホール等がある。研究室は居住性を考慮するとともに、スペースを有効に利用できるように、壁面収納庫、パーティション等の設備を備えている。また、2階は連絡通路により研究本館等と結ばれる部分となっている。4階は研究集会等を開催するための設備を備えた約300平方メートルの会議室（ゼミ室（大））のほか、ゼミ室（小）、共同研究のための研究室等があり、国内外の研究機関との研究交流、情報交換等に利用される。また、ゼミ室（大）の入口には、

受賞コーナー

日本高圧力学会奨励賞

「立方晶BNと立方晶B-C-Nの超高压合成に関する研究」

第8研究グループ 研究員 中野 智志

ダイヤモンドや立方晶BN（cBN）に関する研究は、これまで超高压を用いた物質合成研究において、大きな一分野をなしてきた。現在、それらの高機能化を実現する反応の探索や、それらに代わる次世代超硬質材料の合成への展開が要請されている。私達は、これを実現するために超高压発生装置の開発を不断に進めつつ、新たなcBN合成反応や新規ダイヤモンド類似物質の合成に関する研究を行ってきた。

該当研究の一つ目の柱であるcBNの研究では、高温高压下における金属ホウ窒化物の酸化・分解反応によりcBNを合成し得ることを見出した。この合成法によれば、同じ金属ホウ窒化物を溶媒に用いた従来の方法に比べ、合成圧力が約1GPa低減できることが分かった。また、新規ダイヤモンド類似物質の研究では、ダイヤモンドとcBNとのハイブリッド化合物である立方晶B-C-Nの合成に成功した。その反応過程に関する研究からは、超高压下での新規物質合成に関する様々な示唆を得た。以下、その立方晶B-C-Nの合成について具体的に記述する。

約3ユニットのホワイエがあり、各種展示等にも利用できるようになってきている。

当所では昭和47年につくばに移転以来、研究の進展に伴い、研究目的に対応した実験装置を設置するための比較的小規模な研究棟を増設してきたが、敷地内に小規模な特殊研究棟が散在することになり、また、一部の建物は老朽化する等、今後の研究体制に十分対応できなくなってきた。本研究棟の建設が、このような問題点を改善し、研究者の流動化による共同研究の推進に役立つことを期待したい。

黒鉛と六方晶BNのハイブリッドである黒鉛状BC₂Nは、近年合成された新規化合物である。本研究では、これを7.7GPa、2150-2300℃の高温高压条件下で構造相転移させ、ダイヤモンド状立方晶相を得ることを試みた。得られた生成物の粉末X線回折図形は、立方晶相の生成を示していた。生成物は直径20-30nmの微細結晶の凝集体（図1）であったため、照射電子線を1nm以下に絞ることが可能な高分解能分析電子顕微鏡を用い、単結晶単位の分析を行った。結晶の電子線回折図形、高分解能格子像、さらにその結晶から得られる電子線エネルギー損失分光（EELS）スペクトルを調べた結果、ダイヤモンド、cBNとともに立方晶B-C-Nの結晶が確認された（図2）。さらに、EELSスペクトルから推定された組成と、X線回折図形のプロファイル・フィッティングによる格子定数から、その結晶は立方晶BC₂Nであることが示された。

また、立方晶BC₂Nは、熱力学的には本実験条件下における安定相ではなく、黒鉛状BC₂Nからダイヤモンドと

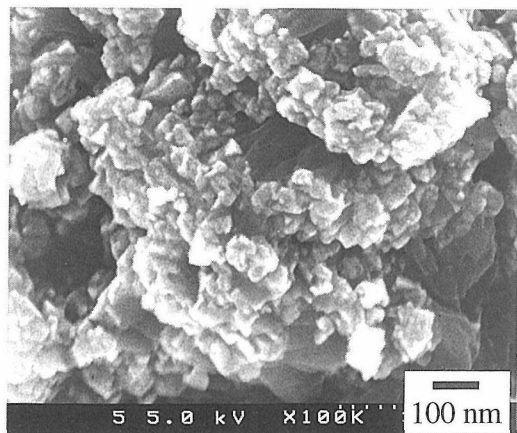


図1 生成した立方晶相の走査型電子顕微鏡写真

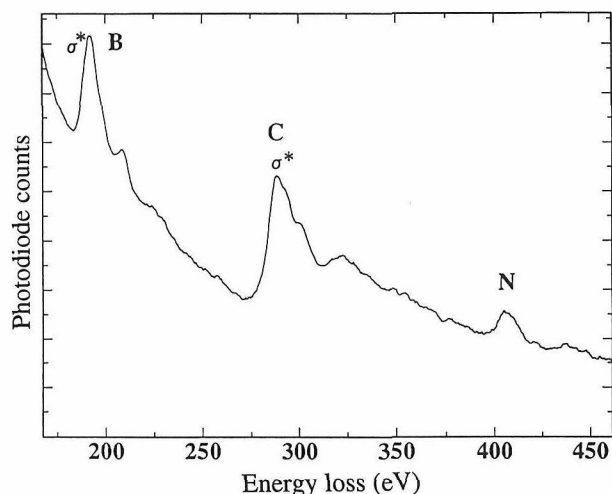


図2 立方晶B-C-NのEELSスペクトル

cBN への転移反応において、拡散速度の遅い条件で得られる過度生成相であることも明らかとなった。これは、立方晶 BC_2N が7.7GPa、2400℃で、ダイヤモンドと cBN に顕著に二相分離したことにより示された。このことは、熱力学的安定性や反応経路の考察に立脚して出発試料を合成し、高温高圧反応に供することで、種々の新規化合

物を合成し得る可能性を示唆している。

なお末筆ながら、本研究成果は、物質合成、超高压発生技術、X線解析、電子顕微鏡観察など、各分野で最先端の位置におられる当所研究者の方々との共同研究で得られたものであり、このような環境に恵まれたことと併せ、報告とお礼を申し上げます。

メ モ

人事異動

山本 昭二 (第2研究グループ主任研究官)

管理部企画課の併任を解除

井上 悟 (第9研究グループ主任研究官)

管理部企画課に併任

(平成10年2月1日付)

猪股 吉三 (無機材質研究所長)

辞職

木村 茂行 (総括無機材質研究官)

無機材質研究所長に昇任

第12研究グループ総合研究官の併任を解除

加茂 睦和 (特別研究官)

総括無機材質研究官に昇任

第12研究グループ総合研究官に併任

(平成10年2月17日付)

視察

2月12日(木)に谷垣大臣が当研究所を視察(右写真)された。



研究会

年月日	研究会名	題 目
10. 1. 14	第17回微細構造研究会	先端材料における相変態と構造解析について
10. 2. 10	第5回ソフト化学研究会	リチウムイオン電池用電極材料等の動向について
10. 2. 13	第12回焼結研究会	固体イオニクス材料の熱力学的研究について

年月日	研究会名	題 目
10. 2. 12	第4回マルチコア構造解析コア研究会	フッ素含有型高温超伝導体の高分解能電顕法による研究について
10. 2. 16	第14回生体活性材料研究会	電子セラミックスの計測評価について

発行日
編集・発行



平成10年3月1日 第168号

科学技術庁 無機材質研究所

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS

〒305-0044 茨城県つくば市並木1丁目1番

電話 0298-51-3351

FAX 0298-52-7449