

無機材研ニュース

第93号

昭和60年 8 月

ゾルーゲル法による有機分子含有非晶質シリカの合成

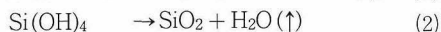
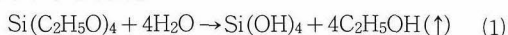
第9研究グループ主任研究官 牧島 亮 男

固体材料は、無機物、有機物、金属の3種類に大別されるが、それぞれ、他の物質にない、優れた特徴があり、新素材として研究が盛んである。この新素材の開発の方向の一つとして、これらの3種類のうちの2種類を組合せ、複合化し、分子レベルまで複合一体化した「ハイブリッド化材料」の創製が目ざされている。一口に「分子レベルで複合一体化し、新しい機能を持つ新物質を創製する」と言っても、容易なことではない。どのような合成プロセスで、どのような機能の新物質を作成するかが大きな課題である。

ここでは、ゾルーゲル法により、有機物と無機物を分子レベルで複合一体化した新しい有機・無機の「ハイブリッド化材料」を合成することに成功したので紹介する。有機物としては、有機エレクトロニクス分子、又は、分子素子として注目されている物質を選び、無機物としてはシリカ(SiO₂)ガラス(厳密には、非晶質シリカ)を対象とした。有機分子を非晶質シリカの中に分子レベルで複合一体化するために、新しいプロセスを応用する必要がある。従来的高温でガラスを熔融し、出し出してガラスを得るプロセスにおいて、有機物は、この高温においては、まず燃焼してしまい、複合一体化することは不可能であるからである。ここでは、「ゾルーゲル法」を適用して、新しい有機・無機の「ハイブリッド化材料」を合成した。

ゾルーゲル法とは、種々の化学組成の液体原料より、ゾルの状態、ゲルの状態を経て、固体状のガラスやセラミックス粉末原料を合成する方法である。「ゾル(Sol)」とは、「液体を分散媒とするコロイド、すなわち、原子あるいは低分子よりは大きいが、普通の顕微鏡では見えない粒子として物質が分散しているもの」をいい、「ゲル(Gel)」とは「ゾル(=コロイド溶液)がジュリー状に固化したもの」である。この方法には、金属アル

コキシドまたは無機塩を出発原料とする方法があるが、特に金属アルコキシドを出発原料とする方法が、現在、各国で研究が盛んに行なわれている。従来、ガラスや焼結セラミックスを作成する場合に、高温で処理して熔融するか、拡散によって所望の化学組成、構造体を作成していたが、このゾルーゲル法においては、液体状態で化学反応により所望の化学結合をつくり、ゾルーゲルの状態を経て、加熱処理により、脱水縮合して酸化物のガラスやセラミックスを合成する方法である。この方法は、溶液状態、ゾル、ゲルの状態のときに、薄膜化、微粉化、またファイバー化等の種々の形状にすることができるのも大きな特徴である。また、種々の化学組成の原料を使用して、その組合せにより化学組成を種々変化させることができるので興味深い方法として注目されている。この方法を、金属アルコキシドであるケイ酸エチル(Si(C₂H₅O)₄)を原料としてシリカ(SiO₂)ガラスを作成する概念図を図1に示す。ここで、エチルアルコールはケイ酸エチルの溶媒であり、水は、ケイ酸エチルを加水分解する。一般的な化学反応は次のように示される。



実際の化学反応は、三次元網目構造を形成するために、これらの単純な式よりもより複雑なものである。これらの化学反応の進行にともない、ゾル化、ゲル化そして収縮固化が進行してゆき、最後に加熱処理をしてシリカ(SiO₂)ガラスが得られる。以上が、従来知られているゾルーゲル法の概要である。

この方法を有機・無機ハイブリッド化物質の合成に利用するが、当然のことながら、高温に加熱処理をすると有機物が分解するために、加熱温度は有機物の分解しない程度の温度以下でなければならない点が、従

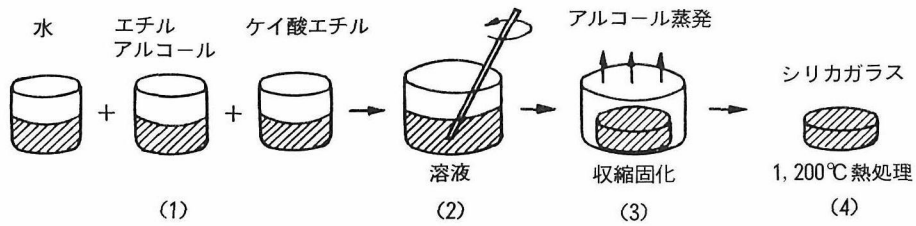


図1 ゾルーゲル法によるシリカ (SiO₂) ガラスの合成の概念図

来知られているゾルーゲル法と異なる。また、原料溶液の割合、pH、温度、湿度等種々の条件によって、ゾル化、ゲル化の進行状態は異なり、また、蒸発させるアルコール、水の蒸発速度の制御も必要となってくる。これらの種々の条件を精密に制御することにより、有機分子を均一に構造内に取り込んだ、割れのない一定形状の有機分子含有の非晶質シリカが合成される。使用した、機能性有機分子としては、超高密度光メモリーに利用される光化学ホールバーニング (Photochemical Hole Burning, 略してPHB)、有機色素レーザー発振、光導電性、光起電力性などの機能を発揮するキニザリン (DAQ) 等のアントラキノン系分子、ナフタザリン等のナフトキノン系分子、ローダミンB等のキサテン系分子、クマリン誘導体、ピキシン等の鎖状ポリエン、アクリジン分子、フタロシアン系分子、ピレン等の縮合多環芳香族炭化水素などである。これらのアルコール溶液又は水溶液などと、ケイ酸エチル、水を原料として均一な溶液として、一定温度、一定湿度の条件で加水分解、脱水縮合を進行させた。

機能性有機分子の種類にもよるが、 $10^{-4} \sim 10^{-6}$ モル/l のオーダーの溶液の場合に、上記の方法で、種々の一定形状の有機・無機のハイブリッド化材料を数多く合成することができた。調整した均一溶液がアルカリ性の場合には、均質固化体は得にくく、中性、弱酸性の場合に一定形状の試料が得られた。アルカリ性の場合に固化体の微細構造は、数 10^3 \AA の微粒状体の集合組織であり、酸性の溶液の場合にこのような微細構造はみられないが、このような微細構造が、有機・無機の

複合一体化する場合に均質固化体が得られるかどうかに関係しているものと思われる。

機能性有機物のエチルアルコール溶液の色および、光吸収スペクトルの形は、ゾルーゲル化する直前の溶液や一定形状の収縮固化体の色、および光吸収スペクトルと大きな差はなく、また蛍光スペクトルも類似のものであり、有機物が分子オーダーで含有していることが明らかであった。これらの試料の例を図2~4に示す。

合成されたハイブリッド化材料の特性の評価はまだ十分に行なわれていないが、例えば、キニザリン (DAQ) 含有非晶質シリカ (DAQ/a-SiO₂) において観測されたPHBについて述べる。現在研究が盛んな光磁気等を利用した光メモリーは、約 $1 \mu\text{m}$ に縮った一定波長のレーザー光を使用する。この一定波長に対して、0, 1に相当する記録をする。これに対して、PHBを利用すると、光波長可変レーザー光を使用して、種々の波長に対して、0, 1に相当する記録を行なわせることができるために理論的に 10^3 倍近くも超高度の光メモリーが可能である。このPHBはいくつかの有機分子に観測されるが、キニザリン (DAQ) にも液体He温度で見い出されている。本研究において合成されたDAQ/a-SiO₂ハイブリッド化物質においても520.8nmのクリプトンレーザーで測定したところシャープなホールが観測された。このPHBは、有機分子を囲む非晶質の構造や化学組成等に影響を受けるために、非晶質構造そのものの研究にも役立つと思われる。本研究は、電総研材料部と協力して行なっており、合成を無機材研が、また特性評価を電総研がそれぞれ担当している。

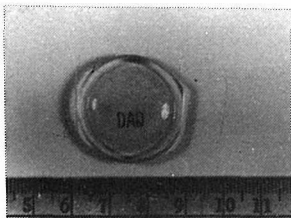


図2 ゾルーゲル法により合成したキニザリン-非晶質シリカのハイブリッド化物質

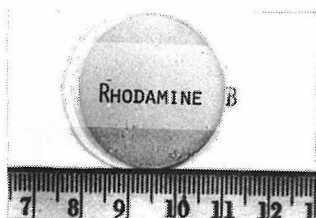


図3 ゾルーゲル法により合成したローダミンB-非晶質シリカのハイブリッド化物質



図4 ゾルーゲル法により合成したアクリジン-非晶質シリカのハイブリッド化物質

第13回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

当研究所では、創設以来「グループ研究」という独自の研究システムにより、新しい無機材質を求めて幅広い材料研究を展開しております。

昭和59年度において、初期の目的を達成した研究グループの2つの課題及び超高压カステーションと特別研究の2つの課題研究成果を右記により、発表したいと存じます。参加に係る費用(含研究報告書)は、一切無料となっております。

皆様方多数参加下さいますよう、ここにご案内申し上げます。

記

- 1.日時 昭和60年11月28日(木) 10:00~15:30
- 2.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
- 3.プログラム

- 1) 10:00~10:10 あいさつ
所 長 後藤 優
- 2) 10:10~11:10 希土類けい酸塩ガラスに関する研究
総合研究官 下平高次郎
- 3) 11:10~12:10 リン酸ジルコニウムに関する研究
主任研究官 岡村富士夫

休 憩

- 4) 13:30~14:30 超高压力技術に関する研究
総合研究官 福長 脩
- 5) 14:30~15:30 超高温耐熱セラミックスの研究開発
主任研究官 長谷川安利

- 6) 15:30 閉 会

研究発表会会場のご案内

研究発表会会場(研究交流センター)への交通

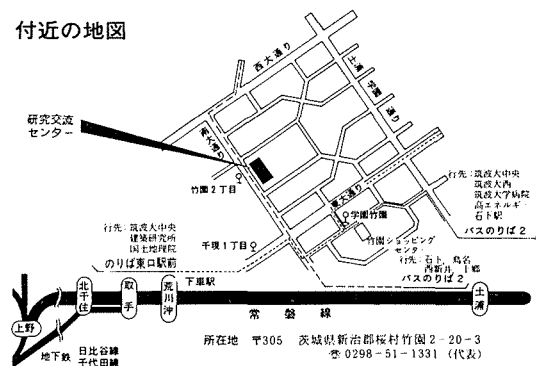
国鉄 常磐線 上野から 荒川沖駅 土浦駅
(各駅60分)
水戸から 土浦駅 荒川沖駅
(各駅60分)

バス 関東鉄道バス 荒川沖駅から 千現一丁目
(筑波大中央行き, 20分)
土浦駅から 学園竹園
(筑波大中央行き, 25分)

徒歩 千現一丁目から 会場
(徒歩, 5分)
学園竹園から 会場
(徒歩10分)

なお、マイクロバスは、9時30分頃「荒川沖駅」西口より「研究交流センター」へご案内します。

付近の地図



国鉄常磐線及び連絡バス

時刻表

〈下り〉		千 現				
上 野	行先	荒川沖 (土 浦)	荒川沖	荒川沖	1丁目	会 場
⑨ 7:03	平	8:03 (8:08)	8:20	8:40	8:45	
⑩ 7:36	勝田	8:38 (8:44)	8:50	9:10	9:15	
⑩ 7:54	平	8:59 (9:05)	9:10	9:28	9:33	
⑬ 8:11	土浦	9:13 (9:19)				
⑬ 8:18	勝田	9:21 (9:27)	9:40	9:58	10:03	
当研究所の直通バス		9:30		9:50		
無料						

なお、土浦駅でお降りの方は随時路線バスがございます。

〈上り〉

始発		千 現				
水 戸	(土 浦)	荒川沖	荒川沖	1丁目	会 場	
高萩	7:08 (8:00)	8:16	8:20	8:40	8:45	
平	7:30 (8:06)	—				
7:41 (8:30)		8:50	8:50	9:10	9:15	
水戸	8:04 (8:53)	9:04	9:10	9:28	9:33	
当研究所の直通バス		9:30		9:50		

研究発表会 研究発表要旨

希土類けい酸塩ガラスに関する研究

希土類元素はその光学的、磁気的特性にユニークさがあり、各種素材の構成元素として応用範囲は広い。しかし、これまで希土類元素のガラスへの利用は微量成分として添加する例が多かった。量を多くして無アルカリけい酸塩ガラスの構成成分とすれば、耐アルカリ性が優れ弾性率のきわめて高い、希土類元素特有の色をもつガラスが得られる。

本研究では、この系のガラス化範囲の決定、ガラス構造の解明、物性と構造との関係などを系統的且つ基礎的に検討し、上記特性発現の理論的根拠の一端を明らかにした。ガラス及び非晶質体の新しい合成法として、高温を必要としないゾルーゲル法も重要な研究対象の一つである。各種金属アルコキシドの加水分解と重縮合過程を基礎的に検討し、ゲル化及び分散質化の条件を明らかにし、有機-無機ハイブリッド化、単分散超微粒子化及び球状化などの未踏技術達成への重要なポイントを得た。更に、ガラス原料へのゲル導入の効果、簡単な方法で着色薄膜を形成する方法など、ゾルーゲル法の新しい可能性も示すことができた。

陽極酸化法で作られる非晶質膜も、その詳細な微構造観察から、その基本構造は連鎖状コロイド粒子から成ることを明らかにした。しかし、その生成機構は明らかでない。

ガラスの本質を知るために必要な、原子的尺度の局所構造はEXAFS法など新しい方法を駆使して、単純な化学組成のガラスについて明らかにし、残された問題点を明確にした。

リン酸ジルコニウムに関する研究

本研究課題の代表物質であるリン酸ジルコニウムは、化学的にきわめて安定な $[Zr(PO_4)_2]_n$ 2次元網状酸基の積層構造により構成された一種の固体酸であり、応用面では、腎不全患者の人工透析液再生用セパレータとして既に実用化されている。

本研究においては、リン酸ジルコニウムのこのような優れた性質に着目し、これをモデル物質としてその基礎的な諸性質の解明を進める一方において、その結果に基づいた新材質の創製を目指し、1)リン酸ジルコニウムによって代表される含水層状酸素酸塩による有機分子の吸着・包接に関する研究、2)リン酸ジルコニウ

ム特有の化学的に安定な網状酸基の3次元化に関する研究を展開した。

1)の研究においては、リン酸ジルコニウム及び銅モンモリロナイトがそれ自身包接性有機分子であるシクロデキストリンを更に包接して一種の複合包接化合物を形成することを、またリン酸八カルシウムがそのアパタイト様層間にコハク酸をはじめとする一連のジカルボン酸を包接して複合化合物を生成することを、それぞれ新たに見出し、機能性有機分子の固定化の可能性が広く示された。また2)の研究を通じて、 $ZrO_2-P_2O_5-H_2O$ 系においても $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 系と同様、アンモニア、アミン成分の導入により、3次元網状酸基を持った固体酸の合成が可能であることが初めて明らかにされると共に、 $NH_4Zr_2P_3O_{12}$ 、 $(H_3O)Zr_2P_3O_{12}$ 、 $HZr_2P_3O_{12}$ などの新しい物質が見出され、同時にこれらのイオン導電率、イオン交換性が測定された。更にリン酸ジルコニウム系の新物質 $ZrPO_4(OH)$ 、 $CsTi_3P_5O_{12}$ が見出され、その原子配列が明らかにされた。

超高压力技術に関する研究

超高压を利用して、学術的実用的に興味のある物質について、単結晶あるいは各種焼結体の合成及びその物性を研究することは非常に重要な課題である。このような研究を推進する際、各種の要求を満足できる大型高品質試料が必要で、それには超高压装置の大容量化が必須の技術課題となる。また超高压下で実際に合成反応が行なわれている状況を直接観測することは、材料合成の機構を考察する上で有効な情報となる。特にX線をプローブとする直接観測手法の開発が重要課題である。

超高压装置の大容量化を実現するために開発したものはFB75、FB120型超高压装置で各々加压空間は300ml、1,000mlである。後者は我々の知る限り最大体積を持つ超高压装置である。これら大型装置の設計、相似則に基づいた小型装置の解析結果の適用、装置組立の実際の技術、大型装置に特有なアンビル及びシリンダーコア材料の挙動、FB120型装置に用いた30,000トンプレス線巻きフレームの設計、製作過程について述べる。

X線解析装置としては高エネルギー物理放射光源を用いた強力高輝度X線ビームに適した超高压X線装

置 (MAX-80, 最高圧力12GPa, 最高温度1,700℃) を開発した, またこれに関連して, 強力X線の高輝度化に有効なX線導管法も開発したのでこれらについて述べる。

超高温耐熱セラミックスの研究開発

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, 超高温耐熱物質の領域における新しい耐熱材料の開発と, 既知有用材料の実用化の促進を目的とするもので, 1)高温高圧型帯域溶融炉 (2,000℃, 200気圧) の試作及び同装置を利用した高融点物質の相平衡研究,

相図作成及びこれに基づく系統的な物質探求と, 高融点, 高揮発性物質の単結晶育成。

2)高ガス圧ホットプレス (2,500℃, 200気圧) の試作及び超高温耐熱セラミックスの焼結技術の開発研究。

3)HIP焼結技術の開発研究による, 従来にない特性を持った, 耐熱構造材料セラミックスの開発。

4)超高温融点物質単結晶及び耐熱セラミックスのキャラクタリゼーションによる新しい評価方法等。

についての研究を行い, 未知材料の開発研究, 既知有用材料の効率的焼結技術の開発研究及びこれら物質のキャラクタリゼーションについての新しい評価方法について新たな知見を得た。

特 許

酸化亜鉛の透光性焼結体の製造法

発明者 守吉 佑介, 丸山 修, 白岩 信一
 公 告 昭和58年第015460号
 登 録 特許第1187016号

次に加圧装置の切断側面図の一例を示す。

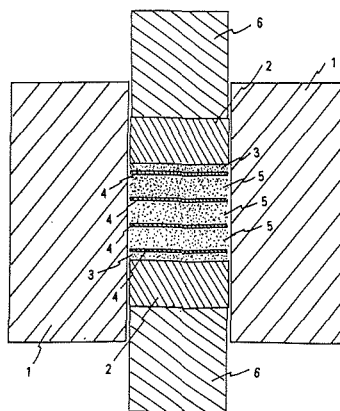
- | | |
|------------------------|------------|
| 1 : Al_2O_3 多結晶体制金型 | 4 : 白金板 |
| 2 : Al_2O_3 多結晶体制押圧板 | 5 : 酸化亜鉛粉末 |
| 3 : Al_2O_3 又はBN粉末 | 6 : 押圧棒 |

概 要

本発明は, 酸化亜鉛の透光性焼結体の製造に関するものである。

従来, 水熱合成法やフラックス法で育成された結晶体は透光性を有するものの, 大型の結晶が得られない欠点があり, 他方, 種々の焼結法, 例えば, (1)焼結温度を制御して気孔のない焼結体を得る方法(2)不純物を加えて液相焼結させる方法(3)外因的に不純物を加えて固溶させる等が知られているが, 透光性の焼成体を得ることが出来ないといった欠点を有していた。

本発明は, 単結晶によることなく, 焼結によって透光性の優れたものを得ようとするにある。すなわち, 有機酸亜鉛, 炭酸亜鉛又は水酸化亜鉛又はそれらの混合物を加熱分解して酸化亜鉛となし, この粉末に5%のアルカリ金属を加えることにより, 560℃, 800 kg/cm²の温度圧力で容易に透光性の焼結体を得られる。



第 1 図

水溶液中のセシウムの吸着及びイオン交換材並びにセシウムの固定化法

発明者 藤木 良規, 小松 優, 太田 進啓
 公 告 昭和58年第020300号
 登 録 特許第1187019号

換材並びにセシウムの固定化法に関するものである。

従来, 高レベル放射性廃液中にはセシウムが含有されており, これを放置すると公害となり危険なことから, セシウムを分離・固化する方法として, ほうけい酸ガラスにより固化する方法及びゼオライトによりセシウムをイオン交換して分離し, 1,000~1,200℃に加

概 要

本発明は, 水溶液中のセシウムの吸着及びイオン交

熱してポーラーサイト鉱物相に変換させて固定化する方法があるが、ガラス固化法は硝酸塩等を使用するため、溶融の際ルツボ材が浸食され、溶融温度も高くセシウムの揮発が起ること及びセシウムの浸出率が大きい等の欠点を有しゼオライトを利用する方法はセシウムの浸出率は低いがイオン交換容量が小さい上に、熱処理温度が比較的高くセシウムが揮発する欠点がある。

本発明は、さきに成功した繊維状チタニヤ水和物が、水溶液のセシウムを吸着及びイオン交換させてチタン

酸セシウムとするもので、 $(\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}; m=0\sim 3 \rightarrow \text{Cs}_x\text{O} \cdot n\text{TiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}; x=0.5\sim 2, n=1\sim 8, m=0\sim 7)$ 更に、特定の金属酸化物又は加熱して酸化物となる金属塩を混合して、加熱処理すると、チタン酸アルカリ金属特有の TiO_6 八面体の連結により、トンネル構造を有するホーランドイト型の化合物となり、セシウムをトンネル構造中に固定し浸出させなくする。更に、耐久性の大きい安定な鉱物相となる等利点を有する。

単 結 晶 育 成 装 置

発明者 進藤 勇

公 告 昭和58年第017160号

登 録 特許第1187043号

概 要

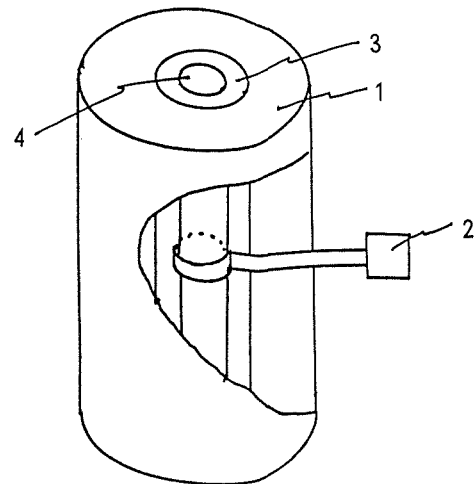
本発明は、単結晶育成装置の改良に関するものである。

従来のいわゆるブリッジマン法と呼ばれる装置は、円筒状の白金等で作られたルツボ中に結晶原料を充填し、このルツボを移動し電気炉中の最高温度でルツボ中の原料を溶解し、次いで結晶を析出育成させるもので、これによつてルツボの引下げ速度または電気炉の引き上げ速度、即ち結晶の育成速度を早くすることが出来なかった。又生成する固相の表面近くに、溶媒に富んだ境界相が形成されるので、成長表面は平坦でなくなり、良好な単結晶の育成を行うことができなかった。しかし、その構造上の制約から、育成速度をある限度以下に制御する以外に適当な手段がなく、余り良好な結果が得られなかった。

本発明によると、溶液からの単結晶の育成時に超音波により攪拌し得られるため、結晶固相の表面に境界相が形成される厚さが小さくなるため、良好な単結晶の育成を行うことができ、かつ攪拌により育成速度を早めることができ、生産コストを大幅に低減することができる優れた効果を有する。

次に単結晶育成装置の切断側面部を示す。

- | | |
|-------|----------|
| 1：電気炉 | 2：超音波発生器 |
| 3：ルツボ | 4：ヒーター |



第 2 図

浮 遊 帯 域 溶 融 装 置

発明者 進藤 勇

公 告 昭和58年第015473号

登 録 特許第1187046号

概 要

本発明は、浮遊帯域溶融法によって単結晶育成もしくは相平衡研究を行う装置に関するものである。

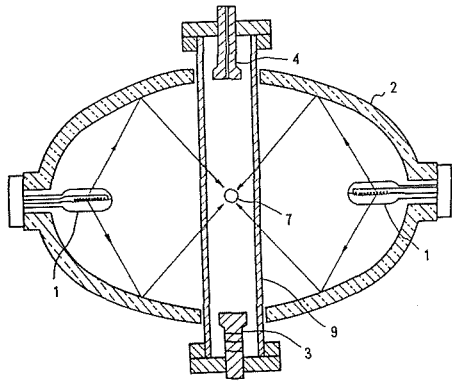
従来、融体から固相を析出させる単結晶育成を行うのに本法が優れているとされていたが、原料棒と種子棒とが垂直に位置しているため、融体の保持が容易であるが、一方融体内の成分が重力の影響を受け組成分布が変化を生じ均一組成の結晶体の育成が困難となり、他方通常、融体をガラス等の容器中に形成させる必要があり、容器との反応、使用時間の制限等の欠点があった。

本発明によれば、溶融体の成分分布に重力の影響が少なく、任意の温度条件及び雰囲気下で、任意の組成の溶融体から、均質組成の結晶体の育成が可能になる。更に酸化側から還元側まで、各種の雰囲気下において、著しい高温下で、任意の系の相平衡を究明して得られるものである。

本発明の特徴は、原料棒と種子棒が水平に保持され、融体は容器に触れることなく原料棒と種子棒によって

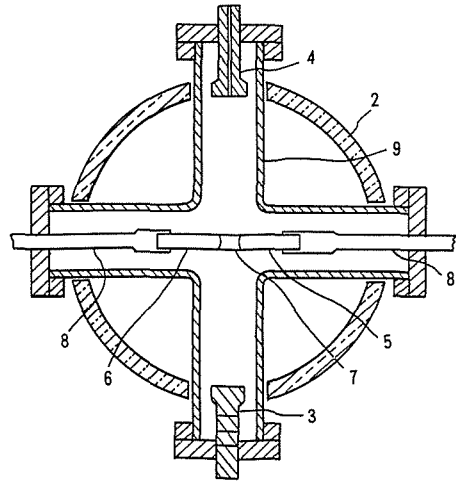
保持され、かつ溶融体に超音波による浮力が与えられて落下が防止されているため、溶融体成分に重力による成分分離等の影響を受けることがなく、溶融体組成が均一に保持し得られる。従って均一組成の結晶体の育成を容易に行うことができ、また相平衡の正確なものか知り得られる等の優れた効果を発揮する点にある。

次に浮遊帯域溶融装置の長軸を含む垂直断面図(図3)及び短軸を含む垂直断面図(図4)を示す。



1: 加熱体ランプ
2: 反射鏡
3: 超音波発生器
4: 超音波反射板

第 3 図



第 4 図

外部発表

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1398	ニューガラスの可能性	泉谷 徹郎・作花 濟夫 境野 照雄・守屋 喜郎 牧島 亮男・中山 淳	NEW GLASS TECHNOLOGY 3, 4, 1983
1399	Low-Energy Ion Scattering from the Si(111) Surface: Analysis of the Clean 7×7 and Te-Stabilized "1×1" Structures	青野 正和・左右田龍太郎 大島 忠平・石沢 芳夫	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 218, 241, 1983
1400	層状構造チタン酸カリウムの特性と応用	藤木 良規・小松 優 佐々木高義	セラミックス 19, 2, 126, 1984
1401	架橋型層状化合物多孔体 —材料設計とその応用—	遠藤 忠	セラミックス 19, 2, 114, 1984
1402	高安定 TiC フィールド・エミッター	大島 忠平・左右田龍太郎 大谷 茂樹・石沢 芳夫	応用物理 53, 3, 206, 1984
1403	Pyroelectricity of Preferably-Oriented Pb ₅ Ge _{3-x} Si _x O ₁₁ Thick Films Prepared by the Printing Technique	高橋紘一郎・白峯 信一 高松 恵二・小林 伸夫 御手洗征明・掛川 一幸	Jpn. J. Appl. Phys. 22, 73, 1983
1404	The Incorporation of Dicarboxylates into Octacalcium Bis Chydrogeuphosphatel Tetrakis Cphosphatel Pentahydrate	門間 英毅	Bull. Chem. Soc. Jpn 57, 599, 1984

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1405	Small Particles of Cubic Boron Nitride Prepared by Electron Irradiation of Hexagonal Boron Nitride in a Transmission Electron Microscope	松井 良夫	J. Cryst. Growth 66, 243, 1984
1406	Plotter-drawing of Print-Ready Twin Figures	加藤 克夫	N. Jb. Miner. Mh. H. 2, 92, 1984
1407	Mossbauer Study of RFe ₂ O ₄	田中みどり・白鳥 紀一 君塚 昇	J. Phys. Soc. Japan 53, 2, 760, 1984
1408	チタン酸カリウム繊維の特性と応用	藤木 良規・三橋 武文	セラミックス 19, 3, 200, 1984
1409	Preparation of Pb(Zr, Ti)O ₃ Through the Use of Cupferron	掛川 一幸・毛利 純一 白峯 信一・高橋紘一部	J. Amer. Ceram. Soc. 67, 1, 1984
1410	IVa族遷移金属酸化物の材料特性と用途	藤木 良規	日本鉱業会誌 100, 1152, 176, 1884
1411	非酸化セラミックスの結晶表面の制御—接合表面における結晶方位の影響について—	井上善三郎	洗浄設計 1984年春季号
1412	Adsorption of Alkaline Earth Metal Ions on Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers at 298 to 353 K	小松 優・藤木 良規 佐々木高義	BUNSEKI KAGAKU 33, E159, 1984
1413	Rietveld解析システムXPDの改訂	泉 富士夫	X線分析の進歩 15集, 155, 1983
1414	α-リン酸三カルシウムの焼結	門間 英毅・堤 正幸 後藤 優・梅垣 高士 金澤 孝文	窯業協会誌 92, 4, 157, 1984
1415	Oriented Pb ₅ Ge _{3-x} Si _x O ₁₁ thick films Prepared by the Printing technique	高橋紘一郎・白峯 信一 高松 恵二・小林 伸夫 御手洗征明・掛川 一幸	J. Mat. Sci. Lett. 3, 239, 1984
1416	Temperature Distribution in Crystal Rods with High Melting Points Prepared by a RF Floating Zone Technique	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	J. Cryst. Growth 66, 419, 1984
1417	常圧焼結窒化ケイ素のHIP処理	広田 和士・市来崎哲雄 矢島 祥行	窯業協会誌 92, 4, 188, 1984
1418	Sorption of Ammonia/Ammonium Ion on Crystalline Hydrated Titanium Dioxide Fibers	佐々木高義・小松 優 藤木 良規	Bull. Chem. Soc. Jpn. 57, 1331, 1984
1419	分析電子顕微鏡の現状と高性能化への展望—セラミックス研究の立場から—	板東 義雄・松井 良夫	応用物理 53, 3, 199, 1984
1420	Quantitative Surface Structure Analysis by Low-Energy Ion Scattering	青野 正和	Nuclear Instruments and Methods in Physics Re- search B 2, 374, 1984
1421	Das Entwässerungsverhalten des Natrium-Tavanadatdihydrats und die Kristallstruktur des β-Natrium-Tabanadats	加藤 克夫・高山 英治	Acta Cryst B40, 102, 1984
1422	Intermediate-Stage Sintering of a Homogeneously Packed Compact	池上 隆康・守吉 佑介	J. Amer. Ceram. Soc. 67, 3, 174, 1984
1423	リン酸とその塩類の化学	岡村富士夫	化学と工業 37, 4, 218, 1984
1424	鉄(II・III)を含有するリン酸カルシウム系ガラスセラミックスの分析	小林美智子・竹ノ内 智 永長 久彦	窯業協会誌 92, 5, 288, 1984
1425	非晶質アルミニウム陽極酸化皮膜の微細構造と化学組成	和田 健二・松井 良夫 関川 喜三・下平高次郎	日本化学誌 6, 893, 1984
1426	X-ray Photoemission Study of the Electronic Structure of Praseodymium hydride	藤森 淳 Jurg Osterwalder	J. Phys. C:Sol. Sta. Phys. 17, 2869, 1984
1427	易焼結性および難焼結性Al ₂ O ₃ 粉体の焼結挙動	池上 隆康・垣尾 寿彦 千田 幸雄・守吉 佑介	粉体および粉末冶金 31, 4, 130, 1984

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
1428	Multielectron Satellites and Spin Polarization in Photoemission from Ni Compounds	藤森 淳・南 不二雄 菅野 暁	Phys. Rev. B 29, 9, 5225
1429	ダイヤモンドの気相合成	佐藤洋一郎・松本精一郎 加茂 睦和・瀬高 信雄	表面科学 5, 1, 54, 1984
1430	焼結論の進歩	小松 和蔵・守吉 佑介 伊熊 泰郎	窯業協会誌 92, 6, 299, 1984
1431	プラズマを利用した超微粒子の作製法	木島 弐倫	セラミックス 19, 6, 471, 1984
1432	多結晶赤外線感応素子の開発とその応用	高橋紘一郎・高松 恵二 中山 文敏	計装 7月号, 1984
1433	セラミックスの格子欠陥 焼結 —その1—	池上 隆康・守吉 佑介	日工マテリアル 2, 7, 54, 1984
1434	The Phase Relations in the $\text{In}_2\text{O}_3\text{-A}_2\text{O}_3\text{-BO}$ Systems at Elevated Temperature	君塚 昇・高山 英治	J. Sol. Sta. Chem. 53, 217, 1984
1435	低融点低膨張ガラスの合成 (接着温度に及ぼす酸化物の影響)	今野 重久・佐藤 晃 一ノ瀬昭雄	日本ガラス技術研究会議 22, 20, 1984
1436	ガラスの世界	牧島 亮男	スチールデザイン 255, 31, 1984
1437	Si-O Distances in $\text{X}_2\text{YSi}_2\text{O}_7$ Melilites and Role of the Electron Density of the Y ions	大橋 晴夫	J. Jpn. Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 79, 6, 235, 1984
1438	セラミックスにおける微細構造の制御	猪股 吉三	材料科学 20, 5, 250, 1984
1439	無機固体酸化物の物質設計=フェライトの場合	君塚 昇	未踏加工技術 176, 2, 1984
1440	Thermal Expansion of α -Sialon Ceramics	三友 護・泉 富士夫 Peter Greil Gunter Petzow	Amer. Ceram. Soc. Bull. 63, 5, 730, 1984
1441	新しいガラスの話	牧島 亮男	The ガラス 第2集, 150, 1984
1442	Direct Observation of Crack Tip Geometry of SiO_2 Glass by High-Resolution Electron Microscopy	板東 義雄・伊藤 節郎 友沢 稔	J. Amer. Ceram. Soc. 67, 3, C-36, 1984
1443	透光性酸化亜鉛焼結体	守吉 佑介・池上 隆康	エレクトロニク・セラミッ クス 夏号, 41, 1984
1444	A 400kV High Resolution-Andytical Electron Microscope Newly Constructed	板東 義雄・松井 良夫 北見 喜三・猪股 吉三 井部 克彦・本田 敏和 原田 善晏	Jpn. J. Appl. Phys. 23, 6, L412, 1984
1445	The Crysted Structure of Barium Hexa-aluminate Phase 1 (Barium β -Alumina)	井伊 伸夫・井上善三郎 竹川 俊二・木村 茂行	J. Sol. Sta. Chem. 52, 66, 1984
1446	Formation Mechanism of cBN Crystals under Isothermal Conditions in the System $\text{BN-Ca}_3\text{B}_2\text{N}_4$	佐藤 忠夫・遠藤 忠 加島 慎二・福長 脩 岩田 稔	J. Mat. Sci. 18, 3054, 1983
1447	Preparation and Properties of $\text{HZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ and Related Compounds	小野 晃	J. Mat. Sci. 19, 2691, 1984
1448	A Complex of Copper (II)-Montmorillonite with a Modified Cyclodextrin	木島 剛・田中 順三 後藤 優・松井 佳久	Nature 310, 5972, 45, 1984
1449	ガーネットの不均一性に伴う光弾性効果	北村 健二	鉱物学雑誌 16, 2, 169, 1983
1450	Mechanism of Humidity-Sensitive Switching in Electroformed Silver Thin Films	田中 耕二	Elect. Commun. Japan 67-C, 1, 68, 1984
1451	TiC単結晶の電界放射電子のフラッシング温度依存性	安達 洋・藤井 清 財満 鎮明・柴田 幸男 大谷 茂樹	真空 27, 8, 658, 1984

★ M E M O ★

運営会議

6月25日 第101回運営会議が1)昭和61年度重要施策について 2)その他 の議題で開催された。

研究会

6月5日 第5回高融点化合物研究会が「イオン散乱分光法による無機化合物の表面研究」の議題で開催された。

6月6日 第2回窒化物研究会が「層状化合物と結晶構造、相転移」の議題で開催された。

6月13日 第15回チタン酸塩研究会が「プリテライトイオン導電体研究の進捗状況」の議題で開催された。

6月13日 第2回相転移研究会が「ルビーの蛍光R線による応力測定」の議題で開催された。

6月19日 第7回電気光学結晶研究会が「LiNbO₃の結晶成長と評価」の議題で開催された。

6月21日 第39回結晶成長研究会が「酸化物薄膜単結晶のLPE成長と特性」の議題で開催された。

7月16日 第40回結晶成長研究会が「ベータ・アルミナ型化合物の合成と構造」の議題で開催された。

海外出張

第12研究グループ主任研究官青野正和は、「第1回半導体の界面形成に関する国際会議及びパリ大学訪問」のため、フランス国へ昭和60年6月8日から昭和60年6月17日まで出張した。

第14研究グループ研究員藤森淳は、「混成f電子系に関する研究会出席及び大学訪問」のため、アメリカ合衆国へ昭和60年6月23日から昭和60年7月1日まで出張した。

超高温ステーション主任研究官松本精一郎は、「ダ

イヤモンド低圧合成国際会議及び第7回プラズマ化学国際シンポジウム並びに研究討論」のため、ポーランド、オランダ、フランス国へ昭和60年6月25日から昭和60年7月9日まで出張した。

第12研究グループ主任研究官青野正和及び同研究グループ研究員左右田龍太郎は、「第7回イオンビーム解析国際会議出席及びマックスプランク・プラズマ研究所訪問」のため、ドイツ連邦共和国へ昭和60年7月5日から昭和60年7月14日まで出張した。

外国人の来所

下記の外国人の訪問があった。

6月3日 Dr.Hubert Biridstein 他17名 オーストリア 技術調査団

6月5日 季 九鐘他2名 韓国国立工業試験院

6月6日 関 丙駿 韓国 科学技術院

6月17日 Mr.デービットソン他1名 オーストラリア Scienceand Council

6月27日 Mr.ケリー 米国ダウケミカル社

6月27日 Byung Ha Cho 韓国科学技術院

7月3日 金 貞欽 韓国物理学会

7月19日 エルネスト・サンタンデール他1名 ベネズエラ大使

つくばエキスポセンターに再度展示

6月6日(木)～6月11日(火)の6日間、国際科学技術博覧会のつくばエキスポセンターで実施された子どもパークワークショップにおいて、「ダイヤモンドの世界」のテーマで再度展示を行った。今回の展示は、子ども向けとして展示を行ったが、中でも、ダイヤモンドの結晶模型が大変好評であった。

受賞

表彰者名	表彰名	表彰の内容	表彰年月日
木島 式 倫	窯業協会学術賞	第10回セラミックスに関する顕微鏡写真展の出品に対して	昭和60年5月23日

発行日
編集・発行

昭和60年8月1日 第93号
科学技術庁 無機材質研究所
NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCH IN INORGANIC MATERIALS
〒305 茨城県新治郡桜村兼本1丁目1番
電話 0298-51-3351