

# 無機材研ニュース

第55号

昭和54年2月

## 多目的小型ダイヤモンドアンビル高压装置

ダイヤモンドアンビル型高压装置はここ数年で飛躍的に技術上の発展が見られ精密な高压下の物性測定が可能となった。ダイヤモンドアンビルの利点は光、X線等に対して透明であり、軽量小型でかつ压力発生がメガバル領域まで及ぶことにあるのはいうまでもない。現在ダイヤモンドアンビルを使用して、X線回析（粉末及び単結晶）、ラマン散乱、ブリルアン散乱、吸収スペクトル、反射率、蛍光スペクトル、メスバウアースペクトルなどの測定が行われている。またダイヤモンドに透明なYAGあるいはルビーレーザーを試料に照射することにより、3000℃までの高温を発生させることも可能で、セル内で高温高压反応を起こさせる実験も行われている。

精密な物性測定ができるようになった背景に、二つの画期的な技術上の発明があった。第1にメガバル領域

までのルビースケールが確立され、高压セル中の試料の压力を正確に迅速に測定できるようになったこと。第2にメタルガスケットを使用し液体圧媒体と共に試料を入れることにより静水圧加压が実現できたことである。

ルビースケールとは常圧下で6942Åに出るルビーの蛍光（R<sub>1</sub>線）が压力と共に波長がほぼ直線的に増大することを利用するものである。R<sub>1</sub>線の強度は強く、30μ程度のルビーの小片を試料と共存させるだけで、通常のモノクロメータで検知できる。これにより試料の压力を±0.7kbの精度で測定可能となった。液体圧媒体はできるだけ高い压力まで固化しないものが望ましい。現在使用されている媒体はメタノールとエタノールの4:1混液で、これは104kbまで固化しない。しかも液圧媒体が固化してもメタルガスケットを使用しないときに比べて

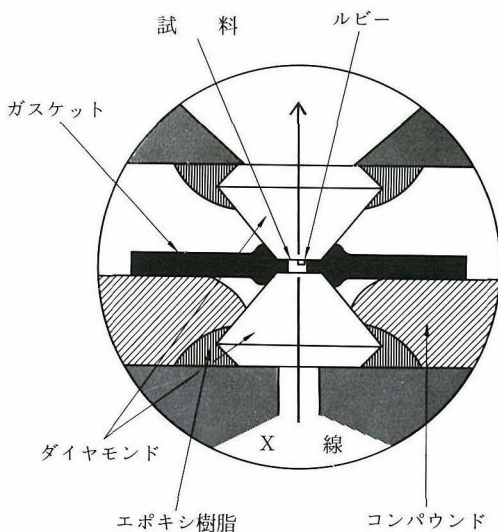


図1 ダイヤモンドアンビル周辺の試料構成

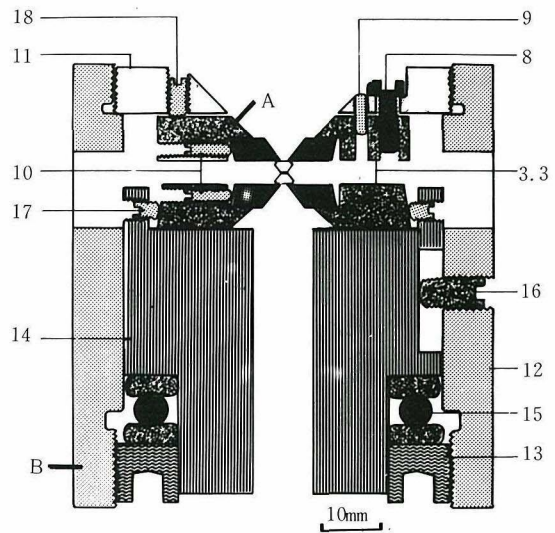


図2 クランプ式ダイヤモンドアンビル装置の構成図

試料内の応力分布は格段にゆるく偽静水圧が保たれる。

簡単にダイヤモンドアンビルを使った加圧方法を述べる。図1に示すように先端面が1mm径のダイヤモンドを上下に配し、中心に穴のあいた金属板が穴がダイヤモンドの中心にくるようにおく。これが前述のメタルガasketである。この穴の中に試料とルビーの検圧素子を入れ、液圧媒体を注入後、上下アンビルを接近させ加圧する。この操作はすべて顕微鏡下で行われ、加圧時の試料及びガasketの様子を肉眼で観察できる。

ダイヤモンドアンビルで圧力を安定に発生させるには上下のダイヤモンドの中心軸が正確に一致していなければならない。そのため装置内に軸合せ機構をもたせることが不可欠となる。しかしこれは一方で、ダイヤモンドアンビルの利点の一つでもある小型軽量化の方向に反する。

我々は軸合せ機構をもった装置内で加圧後、アンビル部だけを取り出す方法を開発しこの問題を解決した。図2に示すようにアンビルを支持する上下の円板2枚から成り立つセル部分Aを軸合せ機構をもつ加圧治具部分Bに装填する。Bにあるアンビル先端面の平行度調節ネジ18と水平移動ネジ17を調節することにより上下アンビルの軸合せを行う。加圧はグランドナット13を回転させてピストン14を上げることにより行う。その後Aの2枚の円板をネジで止めて圧力をクランプしBから取り出す。こうして、セルの大きさは径42mm、厚み17mmにおさえられ、かつ圧力は200kbまで安定に発生させることができた。

図3にX-Y-Zステージ上のセルを示す。これは通常のX線ゴニオメータヘッドに装着でき、かつ開き角が前後に90°あるためX線単結晶写真や各種光学測定を行

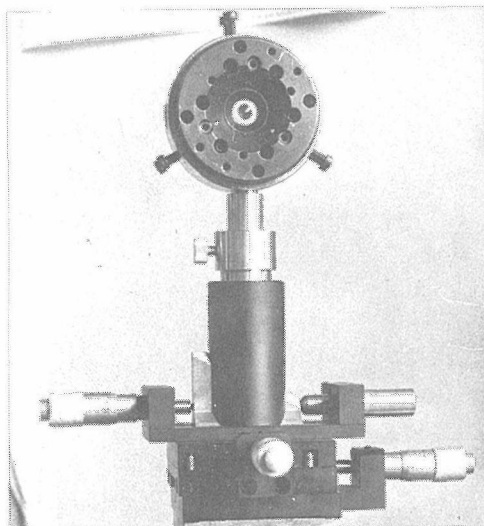


図3. X-Y-Zステージ上のダイヤモンドアンビル高圧セル

うことができる。圧力が安定して発生しかつ小型であるため、このタイプの装置は今後多くの測定系に利用されると思う。

最後にこのセルを用いた研究の一例をあげる。

トリジマイト ( $\text{SiO}_2$ ) の単斜晶 (偽六方晶) 結晶は双晶をもつものが多いが、その一つをアルコールを圧媒体としてこのセルで加圧し、偏光顕微鏡観察を行った。図4に示すように約5 kb で双晶境界線が消滅した。この現象は単結晶のまま圧力誘起の相転移が生じたことを暗示している。更に確かめるためプレセッション写真をとった。図5にそれを示すが、ここで長く伸びた条線はダイヤモンドからの白色線による回折線であり、弱いブロードなリングはダイヤモンドの受台に使用した Be の回折線である。AとBではダイヤモンドの条線の位置は不変であるが、トリジマイトの回折点は明らかに変化し、単斜晶→斜方晶の転移が生じたことがわかった。また減圧すると再び単斜晶へ戻り、この相転移が可逆的であることも確かめられた。

このようにダイヤモンドアンビルの利点の一つは、光やX線に透明であることを利用して、物質の高圧下でのその場観察ができることである。今まで急冷法では不可能だった高圧相の発見が可能となり、X線回折により構造決定も行われるようになった。

更にモニターテレビを使って高圧下での物質の相転移や結晶成長の様子を直接観察することもできるようになる。当研究所でもその方向に沿って現在研究中である。

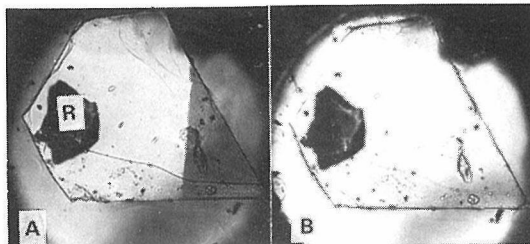


図4. トリジマイトの偏光顕微鏡写真

A: 4 kb, B: 7 kb, R: ルビー検圧素子

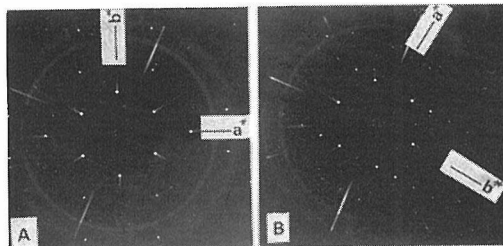


図5. トリジマイトのプレセッション写真

A: 3 kb, B: 7 kb,  $M o K \alpha$ ,  $R = 100 \text{mm}$

# 炭化チタン単結晶の育成

IV～VI族遷移金属炭化物は無機化合物の中で融点が高く、高温においても強度は大きく、しかも電気と熱の良導体として特別の物質群を形成している。これらの特質を生かし、古くから切削工具等に広く利用され、最近になり高温材料を目標とした研究開発が進められている。特にNaCl型構造をとるIV族及びV族炭化物のもう一つの特徴は、無機化合物中で最も広い不定比組成領域 ( $\text{MeC}_{1-X}$ ,  $X=0\sim0.5$ ) を示すにもかかわらず同一結晶構造をとることである。更に、炭素の欠けた格子点には酸素が容易に溶け込み、結晶格子を引き締め、酸素との固溶体を作る。炭化物の相関係及び機械的、電気的、磁氣的、熱的な諸性質は非金属-金属組成比、炭素の欠陥構造、不純物、特に酸素含有量によって大きく左右される。また、組成比、炭素欠陥による長周期構造、酸素含有量は高温における合成条件に敏感に反映する。結合炭素、結合にあずからないフリーな炭素、及び格子内の酸素、吸着酸素をそれぞれに分離して精度よく分析することは容易でない。また、金属と炭素それぞれの格子欠陥濃度を求めるためには全分析が必要となる。炭化物利用の技術上の発達、基礎の研究を刺激して、ある程度の成果が得られつつあるが、十分にキャラクタライズされた試料についての測定は極めて少なく、データの再現性も少ない。材料開発の基礎として、遷移金属炭化物の研究を更に進展させるためには、まず最初に、十分にキャラクタライズされた単結晶を育成することが不可欠である。今回は酸素不純物が少なく、目的の組成比をもった  $\text{TiC}_{1-X}$  の単結晶を育成することができたので、これについて述べる。

Ti-C系の相図は多くの研究者により報告されていて、ほぼ一致した結果を与えている。Stormsの結果によれば、 $\text{TiC}_{1-X}$  は  $X=0.2$  で最高の融点  $3067^\circ\text{C}$  をもち一致融解 (congruent melt) する。  $0 < X < 0.2$  の間では炭素との間に共晶点をもって分解溶解し、  $0.2 < X < 0.5$  ではTi金属との間に共晶点をもつように分解溶解する。したがって、 $X=0.2$  の組成の焼結棒を使用してFZ法により単結晶を育成した場合は、結晶組成も  $X=0.2$  に一致する。しかし、 $X$  が例えば図1中の  $X_1$  という値をもつ焼結棒を作製し、FZ法による結晶育成を行うと、最初に焼結棒を融解し、浮遊帯を形成した時の、その融帯の組成は当然、 $L_1 (=X_1)$  をもち、そこから育成される結晶の組成は  $S_1$  となる。融帯の通過に伴い、融帯の組成は液相線にしたがって、 $L_2$  の方に移動する。対応して、結晶の組成は固相線にしたがって、 $S_2 (=X_1)$  へと移る。すなわち、育成結晶の組成は育成初期から徐々にその  $X$  の値が減少することになる。この  $X_1$  が図1中の一致融解の左側にある領域では反対に、結晶組成は育成初期に  $X$  の値が小さく、徐々に  $X$  の値が増加するように振舞う。ある特定の組成  $S_2 (=X_1)$  をもった結晶を育成するには、結晶育成初期段階からその融帯の組成を相図にしたがって  $L_2$  とした、いわゆる Traveling Solvent Floating Zone (TSFZ) 法により、結晶を育成する必要がある。原理的には以上の方法で結晶育成を行えば良いが、実際にはいくつかの問題がある。まず、従来の相図を決めた方法と実験条件は、FZ法と異なるので、両者の固相、液相線は必ずしも一致しない。このために、従来の相図から得られる金属-非金属組成をTSFZ法の融帯組成とすることはできない。したがって、実際にいく種類かの組成をもった焼結棒を作製し、FZ法を用いて単結晶を育成し、焼結棒、育成初期の結晶、育成終期の結晶、融帯の固化した部分それぞれの組成比 ( $L_1, S_1, S_2, L_2$ ) を求め相図を補正することが必要になる。また、これらの分析値を意味あるものにするためには、FZ法を十分安定に行わねばならない。特に融帯の体積が変化すれば、組成の揺動の直接の原因になる。例えば図1に示した場合は、融帯にかかる高周波電源からの出力を徐々に減少させ、融帯体積を一定に保ったまま液相線に沿って、融帯の温度を下げていくが必要になる。また条件をできるだけ平衡に近づけるために、結晶育成速度は十分遅くし、融帯上下の焼結棒及び結晶棒を逆回転させることにより、融帯を攪拌し、融帯中での組成分布を少なくするなどのことが必要となる。

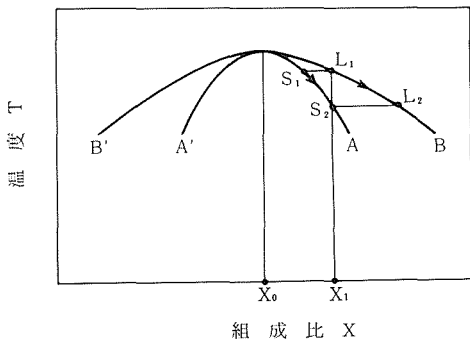


図1. 分解溶解化合物にFZ法を適用した場合の組成の変化の様子。A A'・固相線、B B'・液相線

実験に用いた原料は、Stark社製TiC粉末を用い、組成の調節はこれに分光分析用黒鉛または高純度TiO<sub>2</sub>粉末を添加することにより行った。原料粉末を混合後、10×10×200mm<sup>3</sup>に400kg/cm<sup>2</sup>で冷間型押しし、その後、1ton/cm<sup>2</sup>で静水圧加圧し、角棒状成形体を得た。焼結前にあらかじめ丸棒状に加工した後、黒鉛サセプターを用い、真空中、1800~1900℃、0.5~2hr反応及び焼結を行った。得られた焼結体の嵩密度は通常、理論密度の85%以上であった。FZ法はArthur D. Little社製、高温高圧単結晶育成炉を使用した。結晶育成中、融帯からの蒸発抑制及び、コイル間、コイルと融帯間の放電抑制のために雰囲気ガスとしてイオン化ポテンシャルの大きいHe(5~30気圧)を用いた。結晶育成速度はX=0.2近傍では比較的大きくすることが可能であるが、固相線と液相線が離れるにしたいが小さくしなければならず、適宜、3.5~20mm/hの間で変化させた。試料回転は上下逆方向に20~30rpmであった。

このようにして得られた結晶の組成が相図に対応して、徐々に変化していることは図2に良く示されている。図2は結晶の育成方向に沿って、5mm間隔に測定した電気抵抗を示しているが、TiC<sub>1-X</sub>の場合、室温の電気抵抗のほとんどが炭素空孔による電子散乱に起因し、炭素空孔の増大に伴い電気抵抗も増大することを考慮すると、図中丸印で示したFZ結晶の電気抵抗は育成方向に沿って減少しており、炭素空孔の減少、すなわちXの減少を明らかに示している。

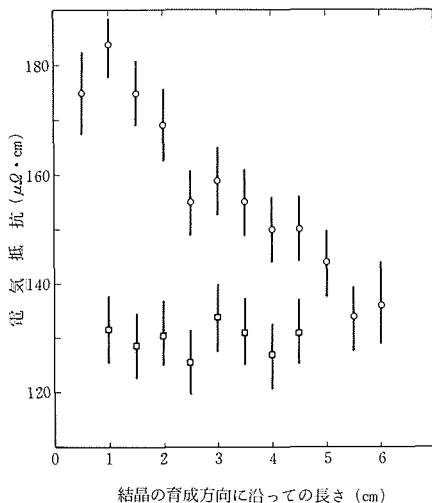


図2. FZ法及びTSFZ法結晶の育成方向に沿った電気抵抗の変化の様子(FZ結晶では距離にしたがって電気抵抗は変化するが、TSFZ結晶ではほぼ一定値を保っている。)○印・FZ結晶 □印・TSFZ結晶

FZ結晶育成は焼結棒組成が0.73>C/Ti>1.22の範囲で行い、各部の炭素濃度分析を行った。この方法においては結晶育成時の温度を測定することは非常に困難であり、既存の相図を用い、得られた炭素濃度分析結果により、FZ法の実験条件下での液相線と固相線を決めた。得られた結果を図3に示す。これによれば、TiCの炭素との間の共晶組成はおおよそC/Ti=1.4であり、この組成の融帯から育成される結晶はTiC<sub>0.95</sub>の組成であった。

目的の組成をもつ結晶の育成に必要な融帯の組成を図3より求め、それぞれの組成の焼結棒を作製しTSFZ法により均一な金属-非金属比をもった単結晶の育成を試みた。実際には、融帯組成の焼結棒を上方に、目的組成の焼結棒を下方に配置し、上部焼結棒を融解後、試料全体を上方へ移動し結晶を育成する方法と、または目的組成の焼結棒の先端部のみを融帯組成としたものを上方に、下方には種子結晶を配置し、特定方位をもった結晶を育成する方法の二種類を行った。後者は焼結棒作製時に困難が伴うが、種子結晶法による結晶育成の行える点において優れている。TSFZ法において目的とした組成は、それぞれX=0.10, 0.06, 0.45であり、結晶育成速度はいずれも3.5mm/h、また上下の試料棒を逆回転、融帯の攪拌を行った。X=0.10の場合、終端部でX=0.096と意図した組成を十分達していた。後二者についても結晶始端部、中間部、終端部の値がX=0.047, 0.063, 0.058, X=0.451, 0.456, 0.441と満足すべき結果であった。更にX=0.06のものについて結晶各部の電気抵抗は図3中四角印で示されるようにほぼ一定の値を示しており、均一組成の結晶が得られていることを示した。

以上述べてきたようにして、TiC<sub>1-X</sub>のように広範囲な不定比性を持ち、しかも分解熔融するものについて、TSFZ法により均一な組成をもつ単結晶を得ることが可能となった。今後は得られた結晶を基に各種物性測定を行い、組成値と物性値の対応をつかむことが今後の重要な課題である。

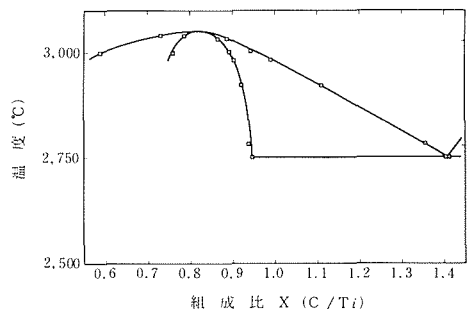


図3. FZ法によるTi-C系相図、温度軸はStormsによる相図を参照、□印は実験点を示す。

# 1 M V電顕による $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の構造解析

物質の原子配列を調べるのには色々な方法がある。とりわけ、X線、中性子線回折法は現在までに確立された最も優れた手段であるといえよう。しかし、もし原子を直接眼で見ることができたなら、これほど有力な手段は外にないであろう。電子顕微鏡の究極の目的はまさにこの点にある。1932年、ベルリン工科大学のルスカ等が初めて電子顕微鏡を試作して以来、幾度となく技術の改良を積み重ね、やっと我々は原子を撮影することのできる電子顕微鏡を手にすることができるようになった。当研究所に設置された、1 M V級超高圧電子顕微鏡は原子を1個1個直接観察することができるように製作された、世界でも類のない高性能タイプの電顕である。この装置を用いれば、我々はX線等で解析が困難な物質の原子配列を知ることができるわけである。

原子の配列模様を現わした電子顕微鏡像を一般に、“構造像”(structure image)と呼ぶ。構造像を撮影

するには、次の条件が必要である。(1). 透過波と位相のそろった散乱波を絞りの中に入れて結像させる。(2). 観察試料は十分に薄いこと。(50 Å以下)(3). 最適な焦点で撮影する。(1 M Vでは、負焦点500~1000 Å範囲)(4). 電子線が観察試料の投影方向に正確に入射されていること。以上(1)~(4)の条件を満足した電顕像は、結晶の投影ポテンシャル分布を近似的に反映している。700kv電顕に比べ、1 M V電顕はより多くの位相のそろった散乱波を結像に寄与させることができるため、結晶構造をより良く反映した像、すなわち“原子の配列模様”が得られるわけである。

実際に、電子顕微鏡で未知物質の結晶構造解析は次の手順で進める。(1)電子線回折図形を撮影し、試料の結晶系、格子定数、空間群を決める。(2)二方向以上の構造像を撮影し、原子配列の三次元模様を決める。(3)酸素原子など、構造像に反映されていない原子の配列を、結晶の

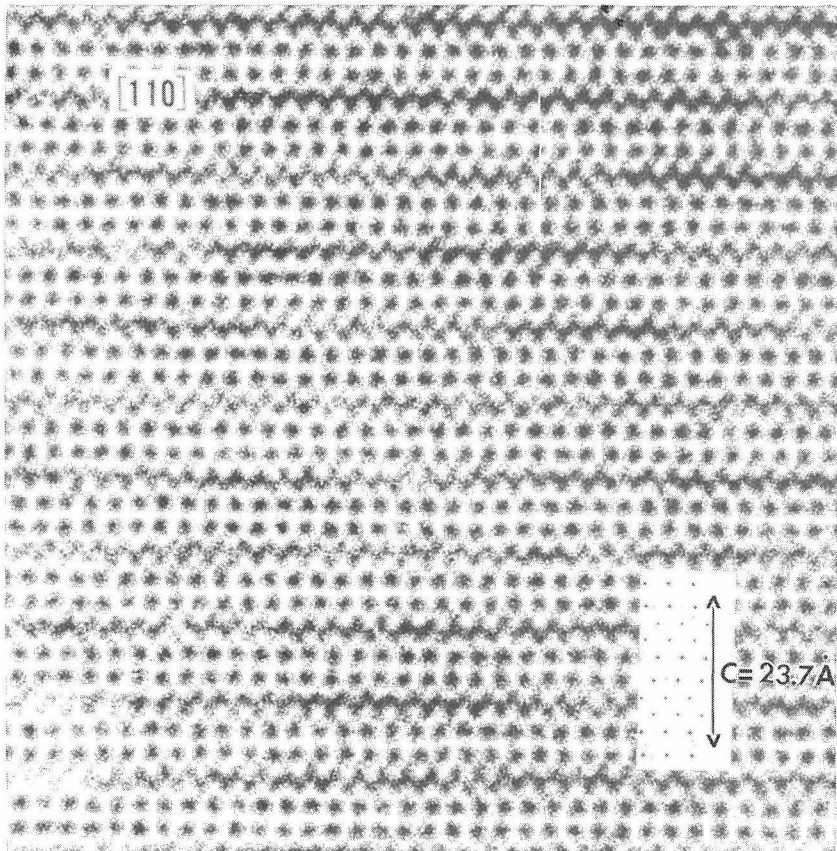


図1.  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  結晶, Bi, W原子が黒い斑点として見える。

対称性や結晶化学的考察を基にして推定する。

我々は、1 MV電顕を用いて色々な物質の構造解析に成功しているが、ここではタングステン酸ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ ) の解析結果について述べる。

$\text{Bi}$  の複合酸化物は強誘電体を示し、光エレクトロニクス材料として早くから注目されている。これら化合物群は一般に、 $\text{Bi}_2\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+3}$  の化学式で示される。 $n$  は1から5までの整数をとる。ここで、 $\text{M}$  は  $\text{Bi}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Ba}$  と希土類元素、 $\text{R}$  は  $\text{Ti}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Cr}$  等が占める。結晶は  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$  層と  $(\text{M}_{n-1}\text{R}_n\text{O}_{3n+1})^{2-}$  層 (これはペロブスカイト構造) との互層からなる層状構造をもつ。

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{WO}_3$ 系において、 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ と $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は共に層状構造をとるであろうことは、粉末X線回折図形から予想されていた。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ は構造解析がされ、 $\text{Bi}$  複合酸化物群 ( $n=1$ ) に属することが知られている。しかしながら、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の構造については、いまだ知られていない。

電子線回折図形から、 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は斜方晶系に属し、格子定数  $a=5.43$ 、 $b=5.41$ 、 $c=23.7\text{\AA}$  である。消滅則は  $0kl$  に対し、 $k+l=2n+1$ 、 $h0l$  に対し、 $h=2n+1$ 。可能な空間群は、 $Pna2_1$  (対称心無い) か  $Pnam$  (対称心有る)。

図1に、入射電子線を  $[110]$  方向に平行に照射して結像した時の構造像を示す。黒いコントラストをしたジグザグ線が  $c$  軸に垂直に約  $12\text{\AA}$  の間隔で走っている。このジグザグ線は、 $\text{Bi}_2\text{O}_2$  層の  $\text{Bi}$  イオンの配列を示している。一方、ジグザグ線の間にはさまれた黒い斑点列は、 $\text{ReO}_3$  タイプの  $\text{WO}_3$  層の  $\text{W}$  イオンの配列に対応して

いる。 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ は  $(\text{Bi}_2\text{O}_2)$  層と  $(\text{WO}_3)$  層との互層からなる層状構造をとっていることがわかる。 $\text{WO}_3$ 層での  $\text{W}$  イオンは  $c$  軸に約  $10^\circ$  の傾きをなして配列している。この事実は、 $\text{Bi}$  層にはさまれた  $\text{WO}_3$  層は、ひずんだ  $\text{ReO}_3$  タイプの構造をとっていることを示唆している。

図2に、 $[010]$  及び  $[100]$  方向に電子線を入射して結像した構造像を示す。 $c$  軸に垂直に約  $12\text{\AA}$  の間隔で白い点列が見られるが、これは  $\text{WO}_3$  層での正八面体空隙に対応している。黒い斑点は  $\text{W}$  及び  $\text{Bi}$  イオンに対応している。 $\text{W}$  イオンは  $(010)$  面投影では  $c$  軸に対し、約  $14^\circ$  の傾きをなす。(図2(a)) 一方、 $(100)$  面投影では、それは  $c$  軸にほぼ垂直に配列している。(図2(b))

以上、三方向の構造像から、我々は  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$  結晶の陽イオン原子の三次元的配列模様が知り得たわけである。ここで、特に強調しておきたい点がある。図1、図2(a)において、陽イオン原子は  $c$  軸に垂直に鏡面对称をもって配列していない。すなわち、この結晶は  $c$  軸に垂直な鏡面をもたない空間群、 $Pna2_1$  に属する。電子顕微鏡による構造解析の大きな利点の一つは、空間群が決定できることである。

次に、酸素原子の位置が決まれば構造解析は終了となる。構造像には酸素原子は見えていない。したがって、結晶の対称性及び結晶化学的考察に基づいて、酸素原子の位置を推定する必要がある。その結果を図3に示す。

( $010$ ) 面投影図) 非等価点は添字で示されている。単位胞  $696.2\text{cm}^3$  の体積をもち四つの分子を含む。計算密度  $8.83\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  は実測密度  $8.80\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  と良い一致を示す。 $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ の結晶構造は、従来知られた  $\text{Bi}$  複合酸化物と異なり  $\text{Bi}$  層と  $\text{WO}_3$  層との互層からなる新しい型の

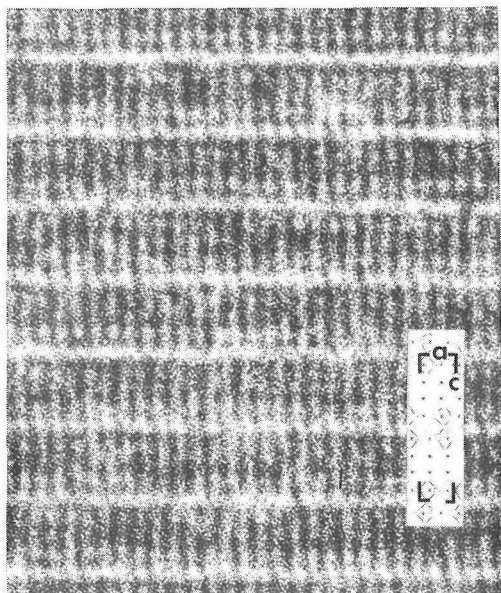


図2. (a)  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 結晶 (010) 面投影の構造像

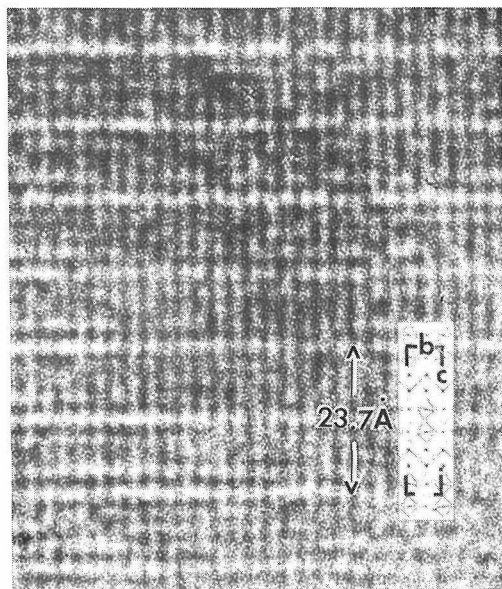


図2. (b)  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ 結晶 (100) 面投影の構造像

層状構造である。

最後に、Bi 層のBi イオンとWO<sub>3</sub>層の酸素イオンとの化学結合について考察してみよう。WO<sub>3</sub>結晶は室温で単斜晶で、ひずんだReO<sub>3</sub>タイプの構造をもつ。図4(a)に示すとおり、隅共有したWO<sub>6</sub>八面体どうしはa軸のまわりに互いに逆向きに約8°だけねじれて連結している。Wイオンは八面体稜の中心に沿ってわずかに変位してい

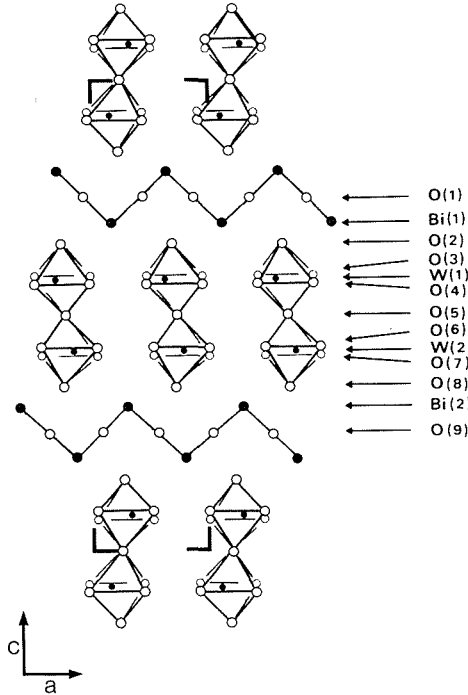


図3. Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>の結晶構造

る。しかもその変位は対称心のまわりに逆向きであることから、この物質は反強誘電性を示す。

Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>において、WO<sub>3</sub>層(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>層)はBiイオンと強い化学結合を生じる結果、酸素原子はD及びD'方向にわずかに変位する。この変位の結果、八面体はそのひずみも最小にするように、c軸のまわりに回転する。回転の方向はR、R'で互いに逆向きである。こうして、元々WO<sub>3</sub>結晶に存在していたねじれ回転がBiイオンとの結合により除去されることになる。しかし、この場合でもWイオンの変位は保存され、Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>結晶もWO<sub>3</sub>結晶と同様に反強誘電体であろうと推測される。

超高压電顕による構造解析法は、原子座標の測定精度が悪い欠点をもつものの、X線などで解析できない物質について今後ますます適用されていくであろう。

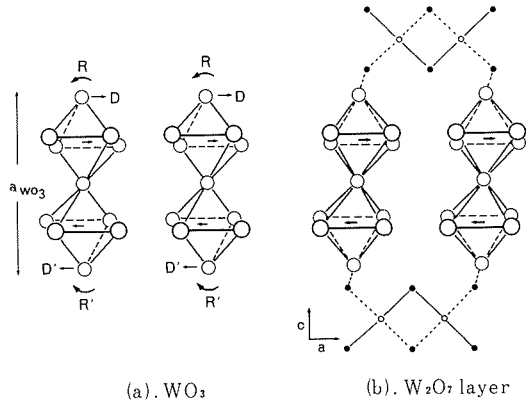


図4. WO<sub>6</sub>八面体の回転とW原子の変位  
(a) WO<sub>3</sub>結晶 (b) Bi<sub>2</sub>W<sub>2</sub>O<sub>9</sub>結晶

## —特許—

### ダイヤモンド焼結体の製造法

発明者 山岡信夫, 福長 脩  
 公告 52-048607 52. 12. 10  
 登録 930791号 53. 11. 7

#### 概要

本発明は、焼結ダイヤモンドの製造法に関するものである。

ダイヤモンドは、ダイヤモンド安定圧力域中でダイヤモンド変換触媒と炭素質とを接触させ合成するものである。従来でも、ある種の条件では、前法によりダイヤモンド焼結体が得られることがあった。しかしながら

結晶のダイヤモンドに比べ平均硬度で10%以下であり、かつ粒間の結合が切断される欠点を有していた。

本法は、原料炭素質物質に重量分率1~10%の金属アルミニウム、窒化アルミニウム、硼化アルミニウムの微粉末を混合し、ダイヤモンド変換触媒と共に、ダイヤモンド安定圧力域中で1200~1800℃に保持することで、前記欠点を改善したダイヤモンド焼結体を得るものである。

本法で得た焼結体は、ヌーブ硬度6000kg/mm<sup>2</sup>以上と、単結晶と同程度の硬度をもち、工業的な利用が期待される。

## 珪素含有層をもつカルコゲンガラス繊維素材の製造法

発 明 者 長谷川泰, 田賀井秀夫  
公 告 52-032580 52. 8. 23  
登 録 第922549号 53. 9. 5

### 概 要

この発明は、赤外光伝送路として充分活用ができる珪素含有層をもつカルコゲンガラス繊維素材の製造方法に関するものである。

従来、光伝送路としては、酸化物ガラス繊維が用いられ、光の損失を少なくするため、繊維表面を処理する等の工夫を行っていた、これに対して本法は、伝播する光

を赤外光とすれば散乱による損失が少なくなることに着目し、酸化物ガラスに代わり赤外透過材としてカルコゲンガラスから、珪素含有層をもたせたカルコゲンガラス繊維を製造し、これによって、3.5~1.5の平均屈折率をもつ光伝送素材を提供するものである。

本発明のカルコゲンガラス繊維は、シリカガラス容器内でカルコゲンガラスを溶解し、シリカガラス製管状ノズルを通じて、不活性ガス雰囲気中に引きだし、引っ張り応力を加えると同時に冷却固化することで得られる。

繊維長・径は、引っ張り速度を変えれば良く、また連続製造も容易なことから、光伝送素材として期待できる。

## — 実用新案 —

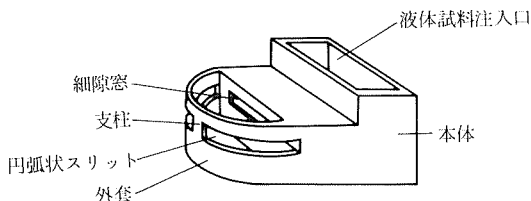
### 光学的散乱測定用液体試料支持台

考 案 者 島津正司, 渡辺昭輝, 小倉好次  
公 告 52-056854 52. 12. 22  
登 録 1247200号 53. 9. 29

### 概 要

この考案は、X線、 $\gamma$ 線などの粒子線または光の散乱測定を行うための液体自由表面を保持する、液体試料支持台に関するものである。

従来から、X線回折測角器には水平面駆動型、垂直面駆動型の支持台が実用に供せられている。しかし試料が液体の場合には、両方式とも、構造上の制約により、精度良く測定することが困難である欠点を有していた。



本考案は、図のとおり、試料容器の垂直平面に細隙窓を設けて、液体面を垂直に保持し、更に外套に円弧状のスリットを設けることによって、従来の欠点を除いた試料支持台を提供するものである。

## — 外部発表 —

### ※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Comment on the Evaporation of Si-Al-O-N Compounds under N <sub>2</sub> Atmosphere at High Temperature	猪股 吉三・田中 英彦 (1978)	窯業協会誌86 9 435
Hydrothermal Synthesis and Characterization of Nb <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (OH)	泉 富士夫・小玉 博志	Z. Anorg. Allg. Chem. 441 196 (1978)
A Low Frequency Raman-active Vibration of Hexagonal Boron Nitride	葛葉 隆・江良 皓	Solid State Commun. 25 11 863 (1978)
A Model of Densification with Simultaneous Grain Growth	石井 敏彦・佐藤 忠夫	J. Appl. Phys. 49 7 4238 (1978)
Interface Shape Transitions in Czochralski Grown YAG Crystals	池上 隆康・堤 正幸	
Elastic Moduli and Refractive Indices of Aluminosilicate Glasses Containing Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , and TiO <sub>2</sub>	松田 伸一・白崎 信一	
Magnetic Circular Dichroism at E <sub>1</sub> Edges in Semiconductors	鈴木 弘茂	Mat. Res. Bull. 13 675 (1978)
Magnetic Properties of V <sub>5</sub> S <sub>8</sub> Single Crystals	宮沢 靖人・森 泰道	
	本間 茂・北村 健二	J. Am. Ceram. Soc. 61 5 - 6 247 (1978)
	牧島 亮男・田村 良明	J. Phys. Soc. Japan 45 3 910 (1978)
	境野 照雄	
	藤森 淳・福谷 博仁	
	桑原 五郎	
	野崎 浩司・梅原 雅捷	J. Phys. Chem. Solids



Fermi Surface Measurements of $ZrB_2$ by the de Haas-van Alphen Effect 構造敏感な性質	石沢 芳夫・佐伯 昌宣 溝口 正・中平 光興 田中 高穂・石沢 芳夫 坂内 英典・河合 七雄 白崎 信一	39 851 (1978) Solid State Commun. 26 12 879 (1978) 化学と工業 31 9 98 (1978)
Highly Stable Single-crystal $LaB_6$ Cathode for Conventional Electron Microprobe Instruments	志水 隆一・新池 巧 市村 慎吾・河合 七雄 田中 高穂	J. Vac. Sci. Technol. 15 3 922 (1978)
Parasiitic Ferrimagnetism of $YFe_2O_4$	杉原 忠・白鳥 紀一 進藤 勇・桂 敬 藤森 淳・福谷 博仁	J. Phys. Soc. Japan 45 4 1191 (1978) Solid State Commun. 27 4 367 (1978)
Magnetic Circular Dichroism of Phonon-assisted Exciton Transitions in Gap The Growth of $Dy_3Al_5O_{12}$	桑原 五郎・森 泰道 宮沢 靖人・井上 隆 本間 茂	J. Mat. Sci. 13 2272 (1978) Carbon 16 4 279 (1978)
Raman Spectra of Carbons at 2600 - 3300 $cm^{-1}$ Region	佐藤 洋一郎・加茂 睦和 瀬高 信雄	J. Mat. Sci. 12 1062 (1977)
Fracture in Magnesium Oxide Bicrystals	守吉 佑介・W. D. Kingery J. B. Vander Sande	J. Mat. Sci. 13 2507 (1978)
Dislocation Motion in Magnesium Oxide	守吉 佑介・W. D. Kingery J. B. Vander Sande	J. Phys. Soc. Japan 45 5 1542 (1978)
Thermal Expansion of $ReO_3$	松野 直・吉見 正俊 大竹 周一・赤羽 隆 津田 惟雄	J. Phys. Soc. Japan 45 5 1542 (1978)
An Improved Method for Measuring the Homogeneity of Glass by Shelyubskii's Method Structure of $CaScAlSiO_6$ -pyroxene	津野 照雄・山根 正之 牧島 亮夫・井伊 悟 大橋 晴夫・井伊 伸夫	Glass Technol. 19 4 69 (1978) J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. 73 9 267 (1978)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 誌	発表日
フローティングゾーン法によるムライト単結晶の育成 フローティングゾーン法によるダイオプサイド単結晶の育成 ムライトを囲む非晶質基質の光学異状	進藤 勇 井伊 伸夫・進藤 勇 山名 一男・延谷 宏治 正安 正・森本 信男	三鈹学会 三鈹学会 三鈹学会	10月4日 10月4日 10月4日
遍歴ヘリカル磁性体 $CrB_2$ 中 $^{11}B$ のNMR III	進藤 勇・木村 茂行 北岡 良雄・安岡 弘志	日本物理学会	10月5日
TOF 中性子回折データのプロフィール解析	田中 高穂・石沢 芳夫 川田 功・岡村 富士夫 磯部 光正・新村 信雄	日本物理学会	10月5日
BN基複合体の超高压焼結	原田 仁平 福長 脩・遠藤 忠 赤石 實・大沢 俊一 山岡 信夫・神田 久生	酸化物及び非酸化物セラ ミックスの高密度化及び 焼結に関する国際シンポ ジウム	10月5日
ダイヤモンドの超高压焼結	中沢 弘基・下村 久生 赤石 實・神田 久生 瀬高 信雄・大沢 俊一 山岡 信夫・福長 脩	酸化物及び非酸化物セラ ミックスの高密度化及び 焼結に関する国際シンポ ジウム	10月5日
$Y_3AlSi_2O_7N_2$ in a System of $Si_2ON_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$	田中 英彦・長谷川 安利 猪股 吉三	酸化物及び非酸化物セラ ミックスの高密度化及び 焼結に関する国際シンポ ジウム	10月6日
The Sintering of $Si_3N_4$ under High Nitrogen Pressures	三友 護	酸化物及び非酸化物セラ ミックスの高密度化及び 焼結に関する国際シンポ ジウム	10月6日
The Formation of Single Phase $\beta$ -Sialon	三友 護・倉元 信行 鈴木 弘茂	酸化物及び非酸化物セラ ミックスの高密度化及び 焼結に関する国際シンポ ジウム	10月6日
Preparation of Sintering fine Powders by Chemical Vapor Deposition	木島 弑倫	酸化物及び非酸化物セラ ミックスの高密度化及び 焼結に関する国際シンポ ジウム	10月6日
TiB <sub>2</sub> のドハース・ファンアルフェン効果	田中 高穂・石沢 芳夫 坂内 英典・河合 七雄	日本物理学会	10月6日
ゲル成長ブルーシヤイト結晶の微細構造	太田 正恒・堤 正幸 関川 喜三・上野 精一	日本物理学会	10月6日
衝撃波加圧によって生成したchaoite	瀬高 信雄・関川 喜三	日本学術振興会第117 委員会	10月6日
Al-AlN-Au 素子のI-V 特性における酸素分圧の影響 格子像による $Na_2Ti_9O_{19}$ の結晶構造解析	田中 耕二・上村 揚一郎 坂東 義雄・渡辺 遼 関川 喜三	電気四学会北海道連合大会 日本化学会	10月8日 10月16日
陽電子消滅法による遷移金属酸化物の電子状態	千葉 利信・津田 惟雄 赤羽 隆史	日本化学会	10月16日
ウスタイト $FeO_x$ の熱力学関数と規則-不規則転移	高山 英治・君塚 昇	日本化学会	10月17日
強酸中のTi (IV) の溶媒抽出 (I)	小松 優	日本化学会	10月17日

## 運 営 会 議

11月6日、第74回運営会議が「再編成研究グループの研究課題、研究の進捗状況について」の議題で開催された。

## 研 究 会

結合状態研究会（第13回）、11月2日、「 $YFe_2O_4$ の中性子回折」についての議題で開催され、討論が行われた。

窒化けい素研究会（第9回）、11月7日、「セラミックスの高温クリープ」についての議題で開催され、討論が行われた。

溶液内成長研究会（第5回）、11月14日、「水溶性塩類の表面化学——とくに水蒸気その他の吸着——」についての議題で開催され、討論が行われた。

ガラス状態研究会（第19回）、11月17日、「溶融珪酸塩の高圧下における物性と構造」についての議題で開催され、討論が行われた。

焼結研究会（第22回）、11月22日、「金属との比較における酸化物中での塑性変形と拡散」についての議題で、フランス国立X線研究所長、J. Philibert 氏を招き講演が行われた。

不定比化合物研究会（第24回）、12月12日、「パルス中性子源による物性研究」の議題で開催され、討論が行われた。

溶液内成長研究会（第6回）、12月13日、「新しい型の層状珪酸塩の結晶化学、morinite (Ca, Na 等を含むリン酸塩)の結晶化学的問題点」などについての議題で、シドニー大学教授I. M. Threadgold 氏を招き講演が行われた。

高圧力研究会（第20回）、12月18日、19日、「ダイヤモンドアンビル超高压装置の開発と応用」についての議題で開催され、討論が行われた。

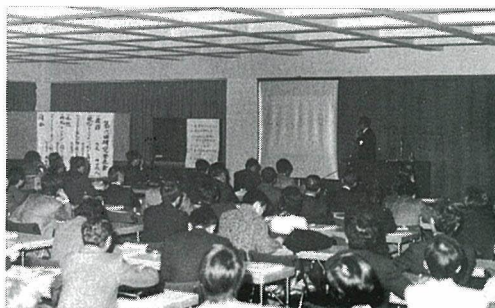
ガラス状態研究会（第20回）、12月20日、「大阪工業技術試験所における新しいガラスの研究について」の議題で開催され、討論が行われた。

## 受 賞

昭和53年11月18日、超高压カステーション主任研究官、中沢弘基は、「X線回折および電顕格子像による $Fe_{1-x}S$ の相関係および超構造相の研究が結晶学の進歩に著しく貢献した」ことを認められ、日本結晶学会賞を受賞した。

## 第 6 回 研究発表会開催さる

昭和52年度において、所期の研究目標を達成した、第4研究グループ（酸化アルミニウム）、第5研究グループ（ペロプスカイト型化合物）、第12研究グループ（硼化ランタン）、第13研究グループ（イットリウムガーネット）の研究成果の発表会が、昭和53年11月28日、都道府県会館本館6階で開催され、関係研究機関、大学、民間等の研究者が多数参加した。



第 6 回 研究発表会会場風景

## 来 訪

11月29日、中国科学技術院科学技術視察団、馬大猷団長ら5名が来訪し所内を見学した。

11月29日、韓国科学技術処行政管理官、季応燦らが来訪し所内を見学した。

12月16日、中国国家科学技術委員会訪日代表团、武衛団長ら11名が来訪し所内を見学した。

12月18日、韓国科学技術処審議室長、朴尚赫らが来訪し所内を見学した。

## 最近の出版物

## 無機材質研究所 研究報告書

第15号 酸化アルミニウムに関する研究

第16号 ペロプスカイト型化合物に関する研究

第17号 硼化ランタンに関する研究

第18号 イットリウムガーネットに関する研究

発行日 昭和54年2月1日 第55号  
 編集・発行 科学技術庁 無機材質研究所  
 NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
 〒300-31 茨城県新治郡桜村並木1丁目1番  
 電話 0298-51-3351