

無機材研ニュース

第62号

昭和55年4月

昭和55年度研究題目

当研究所は耐熱材料，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55年度においては，既存研究グループのうち，一部の再編成を行った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，組織的に研究遂行する。

更に，これまでに得られた成果の応用化を促進するため，新たな1テーマを含む3テーマの特別研究を行っていく。

第1研究グループ（複合マグネシウム酸化物： $MgO-M_xO_y$ ）

- (1) 焼結に関する研究
- (2) 拡散に関する研究
- (3) 欠陥平衡に関する研究
- (4) 非平衡状態に関する研究
- (5) 機械的性質に関する研究
- (6) 電磁氣的性質に関する研究

第2研究グループ（複合チタン硫化物： $M_xTi_yS_2$ ）

- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 結晶育成に関する研究
- (3) 構造及び物性に関する研究

第3研究グループ（複合酸窒化けい素： $MSiON$ ）

- (1) Si-Al-O-N系に関する研究
- (2) Si-Y-Al-O-N及びSi-Ln-O-N系に関する研究
- (3) 薄膜の作成及び物性に関する研究

- (4) 高温X線回折に関する研究

第4研究グループ（酸化スズ： SnO_2 ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 酸素欠陥に関する研究
- (3) ガス吸着に関する研究
- (4) 固溶に関する研究

第5研究グループ（ニオブタンタル酸カリウム： $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 高压下に関する研究
- (3) 欠陥構造と物性に関する研究

第6研究グループ（窒化ほう素：BN）

- (1) 低压型BNの合成及び単結晶の育成に関する研究
- (2) 高压型BNの合成に関する研究
- (3) 薄膜に関する研究
- (4) BNの光物性に関する研究

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：LiTaO₃)
- (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** (ゲルマン酸塩：MO・GeO₂)
- (1) 合成及び相平衡に関する研究
 - (2) 組成・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：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** (アルミン酸バリウム：BaAl₁₂O₁₉)
- (1) 単結晶育成に関する研究
 - (2) 結晶化学と相平衡に関する研究
 - (3) 結晶成長機構に関する研究
 - (4) キャラクターゼーションに関する研究
 - (5) 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：
H_xWO₃)
- (1) 合成に関する研究
 - (2) 触媒反応に関する研究
 - (3) 表面状態に関する研究
 - (4) 結合状態に関する研究
 - (5) 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：
Zr(HPO₄)₂・H₂O)

- (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) 結晶構造に関する研究
- (5) 材料設計に関する研究

超高压カステーション

- (1) 大容量高圧力発生装置に関する研究
- (2) 超高压力発生技術に関する研究
- (3) 超高压力下の計測システムに関する研究

無機材質特別研究

耐熱構造材料の焼結加工法に関する研究

- (1) 原料合成に関する研究
- (2) 焼結加工法に関する研究
- (3) 高温物性に関する研究

チタン酸カリウム繊維の合成に関する研究

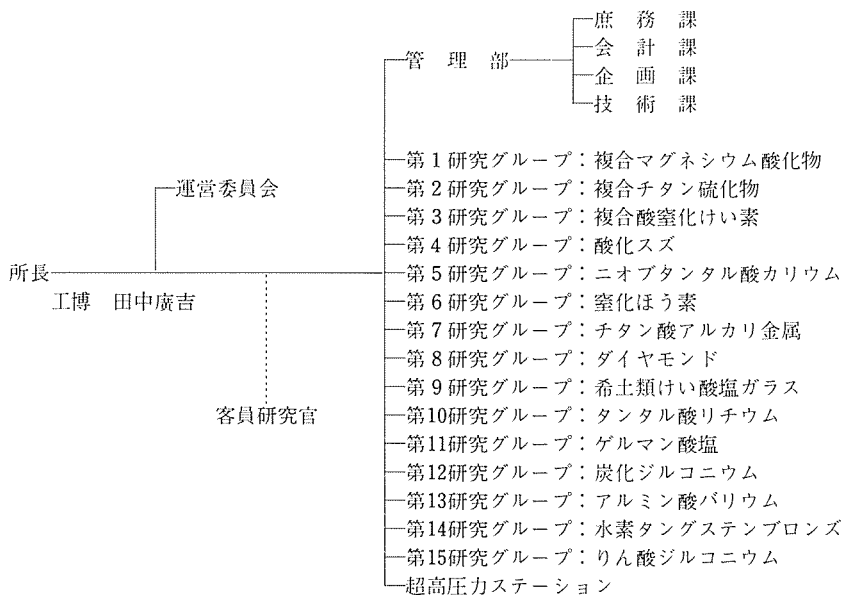
- (1) フラックス法合成に関する研究
- (2) 融体法合成と長繊維化に関する研究
- (3) 高温物性に関する研究

超高温耐熱セラミックスの研究開発

- (1) 高温高圧型帯溶融炉の開発に関する研究
- (2) 高温高圧下における相平衡、単結晶育成に関する研究

予 算 15億1437万円
人 員 169名 (うち研究者 113名)

無機材質研究所機構



希土類けい酸塩ガラスの研究

第 9 研究グループ

希土類酸化物は高融点であり、その光学的、磁氣的性質はユニークである。ガラス工業において古くから使われており、 Nd_2O_3 が着色剤、 Ce_2O_3 が消色剤、 La_2O_3 と Y_2O_3 が高屈折率光学ガラスの成分として、 CeO_2 は板ガラスの研磨剤として多量に使用されている。

また、 Nd_2O_3 はレーザー用ガラスの重要な一成分でもある。その他の希土類酸化物も、光学用、蛍光用、光磁性用ガラス等に利用されている。

放射性廃棄物中には約30重量パーセントの希土類酸化物が含まれており、これを耐化学性の優れたガラスに混和させる技術も解決すべき焦眉の問題であろう。

このように、希土類けい酸塩ガラスは現在および将来において、高性能複合機能材料の開発要求の声が高まる中で、今後大いに研究されねばならぬガラスの一つである。

しかしながら、希土類を含むガラスの系統的かつ基礎的な研究は数少ない。例えば、ガラスの研究上不可欠であるガラス化範囲の決定も、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Y_2O_3 含有系のそれぞれについてある程度研究されているに過ぎない。したがって、この種のガラスの機械的、熱的、化学的性質などの研究も極めて不充分である。

昨年度までの Y_2O_3 含有アルミノ珪酸塩ガラスに関する研究の結果によると、ガラスの弾性率および耐アルカリ性向上に Y_2O_3 成分の貢献が極めて大きく、耐アルカリ性において Cem Fil の商品名で知られる ZrO_2 含有ガラスを凌駕することが明らかとなった。

更に、 Y_2O_3 成分はガラスに高い弾性率と高強度を付与し、複合材料用ガラス繊維として望ましい成分であることも判明した。

これらの研究を更に進展させ、従来の BeO 含有高弾性率ガラスよりも高い弾性率のガラス、例えば1200キロボール以上の弾性率をもつガラスの創製を目指す。もちろん、イオン強化法による強度の向上も考慮したい。

Y_2O_3 を含むけい酸塩系組成に AlN を添加し加熱すると容易に窒素化合物ガラスが得られる。このガラスの窒素含有量は9原子パーセントにも達し、その合成および物性に大きな興味もたれる。希土類酸化物を含有しているためにこのような窒素化合物ガラスが生成したのであろうが、窒素原子がどのような状態でガラス構造中に組み込まれているのであろうか、また、ガラスの物性に窒素がどのような影響を及ぼすのか、学術的にも興味深い対象である。新材質開発の可能性を秘めたこの未開拓のガラスの創製と物性測定も重要な研究テーマの一つとして

取り上げたい。

原料調合物を高温度で溶融する普通のガラス製造法に代って、ゾル-ゲル法で非晶質体を作り、これを適切な雰囲気で処理することによりガラスを作る方法が最近各方面で研究されている。この方法の利点は、超高純度ガラスの調製が可能であること、ガラス化範囲の拡大による新種ガラスの創製が期待されること、高温溶融操作を省くことによる省エネルギーなどが挙げられる。

その反面技術的な問題点も多く、とりわけゲルからガラスへ変質する際の亀裂の発生は、今のところ、その防止に有効な方法は見つけ出されていない。

歪みの発生とその局所的な蓄積が亀裂発生の原因であるとするならば、この歪みが何に由来するのか解明する必要がある。これは多分散成分の離脱に伴う微細構造の不均一性の成長拡大に起因するものと思われる。よって非晶質における不均一部分を定量的に測定できるX線小角散乱法を用い、構造変化のその場観測を行い、亀裂発生の機構を構造面から明らかにする。

ガラス状態および非晶質体の構造に関する情報の欠除は、この種の材質を基礎的に研究する上で溢路となっている。

最近、これまでのX線動径分布法に代り、X線吸収領域連続微細構造解析法 (EXAFS法) が脚光を浴びようとしている。動径分布法では直接的に構成原子の種類を区別することができないのに反し、EXAFS法では吸収原子の回りの配位状態を構成原子種ごとに調べることができる。したがって、これまで構造面では手つかずであった多成分系の非晶質物質の構造解析にEXAFS法を導入し、数Åオーダーの原子の短距離無秩序配列状態を解析し、その結果とガラスの諸物性との関連性を明確にしたい。

広い波長領域の強力X線源としてシンクロトロン軌道放射 (SOR) が利用できるようになれば、数パーセントの微量成分原子の回りの局所構造も十分に解明できるものと予想される。

更に、中性子散乱の測定もガラスの短距離微細構造の解明に有効であり、その研究計画も進めたい。

非晶質皮膜を電気化学的方法で金属表面に生成させ、その皮膜に構造色を与える方法については、かなりの知見が得られている。しかし、呈色の機構に関しては全く未知である。本研究では皮膜の微細構造と色との関係を系統的かつ基礎的に究明する。

タンタル酸リチウムの研究

第10研究グループ

数ある強誘体の中で、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 は圧電性、電気光学性などに優れた特性をもち、単結晶として実用化または実用に近い立場で研究されている。

歴史的にみると、1949年にMattiasとRemikaによってフラックス法によってこれら単結晶が育成され、1965年にBallmanによってチョクラルスキ法によって熔融液から大形の単結晶の育成に成功した。この結晶が注目を集めたのは、レーザー光を用いたオプトエレクトロニクスへのこの結晶の適応の可能性を検討することからであった。そこで、光学的利用のための良質単結晶の育成、相図の正確な検討、強誘電性、光学性、電気光学性、圧電性、結晶構造などの基礎的研究、また光変調器、光記録、非線形光学利用、圧電利用などの応用研究が精力的に進められてきている。

圧電性については、 LiNbO_3 は49~68%、 LiTaO_3 は29~44%という大きな電気機械結合係数をもち、それぞれ高周波トランスデューサー、弾性表面波素子などに使用されるようになった。

電気光学効果については、 LiNbO_3 は $30.8 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ 、 LiTaO_3 は $35.8 \times 10^{-12} \text{ m/V}$ などの大きな電気光学係数をもち、光変調器用単結晶として最適のものであり、 LiNbO_3 は効率のよい2次高調波発生用の変換媒体であることが知られた。また、レーザー光による屈折率変化（光誘起屈折率変化、レーザー損傷）が見出され、光メモリの可能性が検討されている。また、多重ホログラム記録の研究が $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$ を用いて行われている。

最近 LiNbO_3 上への光導波路の形成が種々検討され、導波路光変調器と共に LiNbO_3 光導波路の光微小回路への適用が活発に検討されている。

単結晶の品質については、まだ完全に制御されているとはいえず、品質向上になお一層の努力が必要とされている。

LiNbO_3 、 LiTaO_3 共に大略イルメナイト型結晶構造に属するが、 Li のイオン半径が小さいために、多少の特殊性がある。強誘電相（低温相）の LiNbO_3 、 LiTaO_3 の空間群は $\text{C}_{3v}^6-R_{3c}$ であり、 c 軸方向に大きな自発分極をもっている。高温相の空間群についてはX線回折の消滅則からだけでは区別できないが、単結晶育成時に結晶表面にみられる成長稜の発生原因を明らかにし、その対称性を明らかにすることによって、高温相の空間群は $\text{D}_{3d}^6-R_{3c}$ と決定された。 LiNbO_3 の場合、転移温度(1210±10℃)と融点(1253℃)とが接近しているため、高温相の観察には注意を要する。二三の物性定数を表示した。

表 LiNbO_3 、 LiTaO_3 の二三の物性定数

性質	LiNbO_3	LiTaO_3	備考
融点(℃)	1253	1650	
キュリー点(℃)	1210±10	665±5	
空間群	高温相 $\text{D}_{3d}^6-R_{3c}$ 低温相 $\text{C}_{3v}^6-R_{3c}$	同左 同左	
格子定数 (Å)			25℃
a_H	5.1483	5.1543	
c_H	13.863	13.784	
密度(g/cm ³)	4.69	7.456	4℃
自発分極(μC/cm)	~70	50±2	室温
誘電率	38.6(36°Y) 42.9(163°Y) 44.3(X)	42.7(47°Y) 42.6(X)	
屈折率 ϵ	2.2083	2.1878	$\lambda=0.6\text{nm}$ 室温
ω	2.3002	2.1834	

利用上の目的からホログラフィについて多少述べる。ホログラフィの使い方にはアナログ的な使い方とデジタル的な使い方とがあるが、アナログ的な情報の方が適していることが今迄の研究を通してわかってきた。ホログラフィを情報処理に応用しようとする時に在来の電子技術と比較し、着目される特徴は次の3点といわれる、(1)並列高速処理が可能である、(2)情報を高密度に記録することが可能である、(3)人間にも機械にも直接的に読解可能である。ホログラフィを用いた情報処理の開発で問題となる材質は空間変調器と可逆感光材料であるといわれている。電気光学結晶はこれらの材料として着目されているものの一つである。すなわち、ホログラムによる光記録の大容量、高速処理の特徴を發揮させるには実時間で書き換えのできる光記録媒体が必要である。不純物を添加した LiNbO_3 の光誘起屈折率変化(光損傷)はこの媒体に利用される可能性があり、研究されているが、未だ実用的には成功していない。この光損傷の機構を最初に提案したのはChen(ベル電話研究所)である。その後、いくつかの機構が提案されているが結論的解明はなされていない。この機構を解明することは単に利用上の目的のみでなく、誘電体の本性を探るうえで甚だ興味深いと思われる。実用的には、記録が(1)高い読み出し効率であること、(2)記録・消去の繰り返しに対して疲労が少ない(強い)こと、(3)感度が充分であること、(4)解像度が高いこと、(5)記録された情報の保持時間特性がよいこと、などが必要であり、更に一層の材質研究が望まれる。

第10研究グループでは光メモリに関連した材質について、結晶成長、欠陥構造、光誘起屈折率変化の機構、上記の所望の応用物性などについて研究する。

りん酸ジルコニウムの研究

第 15 研究グループ

りん酸ジルコニウムは天然に産せず一般にはあまりなじみのない化学物質である。密度 2.7 g/cm^3 の白色粉末であり、水や酸に不溶で人体に無害であるこの合成物が無機質イオン交換体・有機化合物の吸着分離材としての特性から近年注目を浴びてきた。

以前からジルコニウムの化学分析法として、ジルコニウムを溶かした酸性溶液にリン酸塩を加えて加熱し、りん酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ として沈殿させる方法があった。この沈殿は非晶質に近いもので結晶性は良くなかった。

原子力時代になってりん酸ジルコニウムが無機イオン交換性をもち、放射性廃棄物処理材として有用なことが見出された。もともとイオン交換現象は複雑な無機物質である土壌がイオン交換作用でアンモニウムイオンを保持していることや、ゼオライトが水中のカルシウムイオンを除去することから見出されたものであるが、有機質のイオン交換樹脂の出現で影が薄くなっていたのである。無機質のイオン交換体はイオン交換樹脂に比べて、耐放射線性、 450°C に及ぶ耐熱性、酸化剤や酸に対する耐薬品性が高く、一価の陽イオンに対し選択性が高いことからセシウム等の放射性廃棄物の処理材として注目されている。米ソの人工衛星打上げと共に宇宙時代が到来し、それを支える種々の科学技術が発展したがその一つに宇宙飛行士の水分回収技術があげられ、ここでも再びりん酸ジルコニウムがアンモニウムイオン交換体として注目されるようになり、この面の活用を目差した研究が盛んに行われた。その結果現在では人工腎臓としても一部実用化されるに至っている。

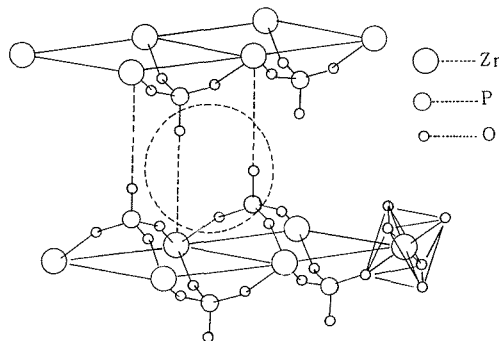
研究の初期においては、りん酸ジルコニウムの合成時に酸性度が不足すると、ジルコニウムに対するリン酸の含量の少ないものが得られるとか、結晶度の悪いゲル状のものしか得られないなど、合成条件によって組成が一定せず吸着剤としての特性に差異が見られた。最近の研究で、ジルコニウムの他にセリウム、チタン、スズ、トリウムなど4価の金属の溶液に、リン酸、ヒ酸など5価の元素を中心にもつ酸を加え長時間加熱するなどによってりん酸ジルコニウムその他の結晶性物質が得られるようになった。いずれも層状構造をもつことが明らかになり、構造とイオン交換機構の関わりあいを探究し、より優れた特性をもった物質の開発研究が行われるようになった。

層状構造をもつ無機質イオン交換体の代表は結晶性りん酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ である。1968年に

Clearfieldらによって結晶構造が明らかにされた。この物質の構造は図に示すように、ジルコニウム原子のみからなるほぼ平面をりん酸水素基 (HPO_4) の4面体が上下からサンドイッチ状にはさんで、この層状体の構造が繰り返されている。層が重なる上下の2方向に向いた酸素に交換性の水素が結合している。結晶水は層間の空洞にあって層同志は水素結合やファン・デル・ワールス力と比較的ゆるく結合している。

交換性の水素が他の陽イオンと交換したり、結晶水の数が変わったり、有機化合物を吸着したりすると層間距離の変化がみられる。このようにりん酸ジルコニウムの特性は含水層状酸素酸塩の構造によることが多く、この物質や関連する合成物の研究によって、前に記した用途の他に結晶内のイオンの動き易さを利用した固体電解質、触媒、有機化合物の分離材などへの応用も期待でき、これらへの応用の基礎を目差して以下に記すようなテーマの研究を行う。

- (1) 特性のはっきりした、りん酸ジルコニウム及び関連化合物の合成法と結晶育成に関する研究。
- (2) 有機化合物の吸着を、りん酸ジルコニウムと有機化合物との関わりあいを直接調べる表面化学、構造化学的研究。
- (3) 液相と結晶間のイオンの移動や、結晶内に入ったイオンの結晶固相内の移動に関する研究を、化学分析、イオン導電性、結晶構造の面から、低温から高温高压下の条件に至るまで行う。
- (4) 吸着、イオン交換、イオン移動などの物性と構造化学をむすびつけ解析するシステムを研究し、電算機によって材料の特性を予知することを目差す。



結晶性りん酸ジルコニウムの層状構造

[A. Clearfield, R. H. Blessing, J. A. Stynes :
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 2249 (1968) による]

シリカガラスの腐食試験

材料の腐食についてはこれによる経済的損失等において広汎かつ重大な問題として各方面で論議されてきているところであるが、ここであげるのは腐食を物の加工に利用しようとするものである。

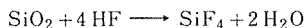
シリカガラスの腐食については日盛付けとかシリカガラス自体のクリーニング等に当ってしばしば経験する。当研究所においても高温下での微量試料の秤量に用いるシリカガラス容器の軽量化やシリカガラス管へのスパイラル溝切りにうまい方法が見当らず、これらの加工をねらいとした腐食処理試験を行っている。

ここで、他で用いている腐食の例をあげる。

シリカガラスの腐食については原研での試験例がある。これは日盛付けを目的としたもので、多成分系ガラスにみられるような反応



等を期待するにはフッ酸のほかに、ナトリウム等のアルカリ金属の添加を必要とするとの考えから70%フッ酸及び、98%フッ化ナトリウム（又はフッ化カリウム）の混液を使用している。更に70%フッ酸単独により次の反応による腐食も試みている。



これらの混液、あるいはフッ酸単独による腐食は東北大非水研等でも行っている。

あるメーカーではシリカガラスのクリーニングに次のような腐食液の使用を勧めている。

46% HF	……………	全容積の 2 / 16
HNO ₃ (1.42 S.G.)	……………	〃 7 / 16
蒸溜水	……………	〃 7 / 16

(上記の液に30分程度浸漬する。)

また、他のメーカーにおいては5~20%のフッ酸水溶液に数分間浸すことによってシリカガラスをクリーニングする方法を紹介しているが、クリーニング用としては現在この方法が広く利用されているようである。

しかし、これらの腐食液はそれぞれメーカー等の独自

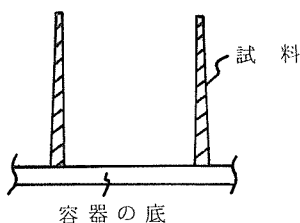


図1 腐食後の試料断面

の経験に基づいて調製されているもので、腐食についての定量的なデータをもっていない。

一方、化学分析においても無機物の重量法による定量に当っては一般に試料の溶液化は避けることはできない。ケイ酸又はケイ酸塩の溶解には普通、フッ酸単独よりも硫酸との混液を使用しているケースが多いが、それは硫酸の高沸点のための促進作用と、共存する一般元素を硫酸塩に変えるためといわれる。

シリカガラス腐食による加工上の問題点

シリカガラス腐食の目的をその軽量化と刻線の二つに大別できる。これにはそれぞれ次のような問題がある。

軽量化の場合

軽量化のための腐食の要点を次のように指摘できよう。

- (イ) 腐食ムラをきたさないこと。
- (ロ) 腐食後のガラス表面が少なくとも半光沢以上の面を有すること。
- (ハ) 片減りをきたさないこと。

(イ)、(ロ)については液の濃度、調合比のほかに、温度も有力な要素となる。この場合は必ずしも腐食能力を上げることがベストではない。むしろ軽微な腐食作用の方が一様で光沢ある面を作りやすい。

腐食ムラについてはシリカガラス自体の表面状態や不均質が原因となることもある。

試料を腐食液に漬けたまま長時間静的に置いた場合には片減りをきたすことが珍しくない。(図1)

この片減りを防ぐために試料又は腐食液を動かす方法がとられる。しかし試料の大きさ、形状によらず、肉薄の試料を破損させることなく一様な腐食を得ることは、実は極めて困難なのである。液、温度、時間等の腐食条件と腐食量との関係が把握されていないために処理の終点が把握し難いこともある。腐食量と時間との関係が必ずしも直線にならないこともその理由の一つである。(図2)

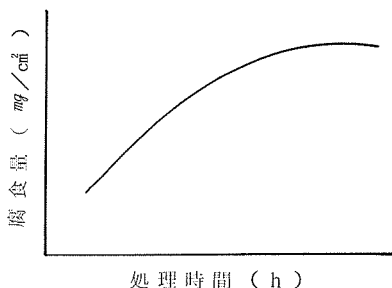


図2 腐食量と時間の関係

表1 腐食液の濃度等

液のNo.	重量比 (%)			試験時の温度 (°C)
	HF	H ₂ SO ₄	H ₂ O	
No.1	25	25	50	25
1 H	25	25	50	50
2	25		75	25
2 H	25		75	50
3	17.6	58.7	23.7	25
4	10.5	35.1	54.4	25

刻線の場合

目盛付けやすパイラル溝切りを腐食によって加工する場合は刻線がシャープであることが必要でそのためには次の事柄がポイントとなる。

- (イ) 腐食液の能力が高く、短時間で処理できること。
- (ロ) マスキング材は被腐食材との付着性がよく、機械的刺戟に対してはく離し難いこと。

腐食法においてシリカガラスは軟質ガラスのようにシャープな刻線は得られずブロードとなる。シリカガラスは他の種類のガラスに較べ最も酸に溶け難く、刻線の処理に当っては試料どぶ漬けの場合でも30～240分程度を要するとみられるがシリカガラスへの刻線がブロードなのは、この長時間にわたる処理によってシリカガラスとマスキング材との間に液が浸透するためではないかと考えられる。したがってシャープな刻線を得るには短時間処理が可能となるような高性能の液を使用すること及び被腐食材との付着性の優れたマスキング材を使用することなどが必要であろう。

当所における腐食試験

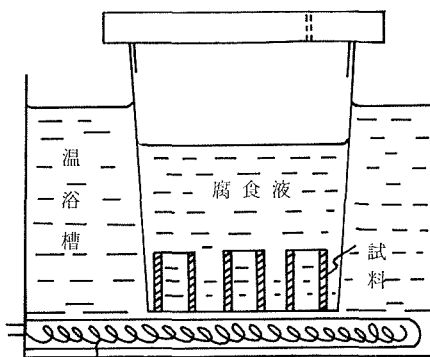
無機材研技術課においては、シリカガラスの軽量化やスパイラル溝切りをねらいとし、46%フッ酸、95%硫酸のそれぞれ1級試薬を使用、フッ酸単独及び硫酸との混液による表1に示す数種類の腐食液を調製し、腐食試験を行っている。

No.1及び2の液はそれぞれフッ酸の量が同じでありNo.1の液にのみフッ酸と同じ量の硫酸を加え、その影響を確かめようとするものである。No.3の液は、市販の46%フッ酸及び95%硫酸を容量比で1：1に混ぜたもので、硫酸の量は今回の4種類の中では最も多い。

No.4の液は、多成分系ガラスの腐食に一般的に用いられているものの1例であるが、これは前記のフッ酸：硫酸：蒸溜水を容量比で1：1：2としたものである。

なお、No.1の液は容量比においては前記のフッ酸：硫酸：蒸溜水が3.3：1：1.4となる。

腐食のやり方は種々あるが当研究所のシリカガラス腐



ヒーター (温度自動調節器付)
図3 温浴処理の例

食の定量を目的とした溶液処理の例を図3に示す。

温度調節器付ヒーターによって温度を保持し、溶液も一定レベルに保持できるようにしている。

また、一つの浴槽に多数個の試料容器を入れ、一定の条件の下で横の比較ができるようにしている。この試料は外径16.4φ、肉厚1.2mm、平均重量がおよそ3.3gの透明シリカガラス管を各条件についてそれぞれ2個用いている。

硫酸を加えた腐食液は調整時発熱するので、この発熱がおさまる処理温度の保持が可能になってから試験を始める。

試料の浸漬時間は連続2、4、6、8、12、24時間を基準にしている。所定時間浸漬の後、特殊なピンセットで試料を損わないように取り上げ、洗瓶を用いて入念に洗い乾燥させる。液によっては24時間後完全に溶解、消失するものもある。

秤量には、上皿直視天秤 (L U - T 160 形) を用いている。

既にフッ酸の量が同じでもフッ酸単独に較べ、フッ酸と同じ量の硫酸を加えたものは2倍程度の腐食能力を有すること、25℃に較べ50℃において処理したものはおよそ1.5～2倍の腐食能力を有すること等が明らかになっている。

ところで、フッ酸単独に較べ、フッ酸と硫酸との混液の腐食能力が勝る理由についてはほぼ解明されている。しかし、シリカガラスについてこの腐食の機構を説明したものは見当たらない。今後はこれらについて調べたい。

また、混液においてフッ酸と硫酸の比を変化させた場合の影響などを把握し、目的に応じて混合比、マスキング材も含め最適な腐食による加工条件を確立したい。

— 外部発表 —

※ 投 稿

論文番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
771	Reply to Comments on New Compound in the System La-Si-O-N	三友 護・倉元 信行 鈴木 弘茂	J.Mater.Sci. 14 2779 (1979)
772	Pyroeffect in $Pb_5Ge_3O_{11}$ and $Pb_5Ge_2O_{11}$ Monocrystals Prepared by Glass-recrystallization	高橋絃一郎・L.H.Hardy R.E.Newham・L.E.Cross	Proc. the 2nd Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications (1979)
773	Neutron TOF Profile Analysis Ti-V-S System: I $Ti_{0.5}V_{0.5}S_{1.67}$	川田 功・磯部 光正 岡村富士男・佐伯 昌宣 新村 信雄	核理研研究報告 12 2 191 (1979)
774	多孔質ガラスの新しい展開	牧島 亮男	FOP 4 11 17 (1979)
775	ミクロの世界の観察技術への大いなる期待	堀内 繁雄	化学技術誌 MOL 48 52 (1980)
776	Thermal Desorption Spectra of Hydrogenated and Water Treated Diamond Powders	松本精一郎・瀬高 信雄	Carbon 17 485 (1979)
777	Transformation Enthalpies of the TiO_2 Polymorphs	三橋 武文・O.J.Kleppa	J.Am.Ceram.Soc. 62 356 (1979)
778	Superstructures of $Ti_2S_3(4H)$	小野田みつ子・佐伯 昌宣 川田 功	Z.anorg.allg.Chem. 457 62 (1979)
779	Evolution of Ethylene and Acetylene from Ethane-treated Diamond Powders	松本精一郎	Carbon 17 508 (1979)
780	Infrared Spectra of Polynuclear Metal Carbonyls under High Pressure	石井 紀彦・H.Ahsbahs E.Hellmer・G.Schmid	Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 83 1026 (1979)
781	Structural Study of D_xReO_3 ($0.1 < x < 0.3$) by TOF Neutron Diffraction Method	岡村富士夫・磯部 光正 川田 功・津田 惟雄	核理研研究報告 12 1 51 (1979)
782	Two-Dimensional Spin Ordering in YFe_2O_4	秋光 純・稲田 洋一 白鳥 紀一・進藤 勇 君塚 昇	Solid State Commun. 32 1065 (1979)
783	Illustration of Crystals by Means of an XY-plotter	加藤 克夫・K-H.Klaska	N.Jb.Miner.Mh.Jg.1979 H.11 489 (1979)

★ M E M O ★

運営会議

3月3日, 第80回運営会議が「昭和55年度予算について」「昭和55年度業務計画について」の議題で開催された。

研究会

チタン酸塩研究会(第3回), 昭和55年1月17日, 「海水ウランの採集について」の議題で開催され討論が行われた。

窒化けい素研究会(第11回), 昭和55年2月25日, 「エンジニアリングセラミックスの現状について」の議題で開催され討論が行われた。

結晶成長研究会(第20回), 昭和55年2月27日, 「螢石型構造関連の希土類酸化物の構造, 欠陥及び相関係: 電子顕微鏡による観察」についての議題で開催され討論が行われた。

高圧力研究会(第22回), 昭和55年3月21日, 「超高压下

のX線回折」についての議題で開催され討論が行われた。

外国人研究者の紹介

ソビエト連邦, ウクライナ科学アカデミー材料問題研究所のフォメンコ主任研究員(Fomenko Vladlen Stepanvitch)を「難溶性合金の物理特性」の研究のため, 日ソ文化交流取極実施取決めに基づき, 昭和55年3月21日から昭和55年3月26日まで受入れた。

一般公開のお知らせ

本年の科学技術週間(4月14日~20日)は「科学技術—80年代をみんなの力で」をテーマに行われる。

当研究所はこの一環として一般公開を下記のとおりに行います。

公開日 昭和55年4月18日(金) 10:00~16:00

公開場所 無機材質研究所 主要研究施設・設備

発行日 昭和55年4月1日 第62号

編集・発行

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