

無機材研ニュース

第29号 昭和49年10月

窒化けい素焼結体

窒化けい素(Si_3N_4) 焼結体は、表1に示すような性質を有し、高温用構造材料として用いられている数多いセラミックスの中で、熱膨張率が小さいので、温度変化率の大きい苛酷な使用条件によく耐える。

焼結体の製法は、二つに大別され、一つは、あらかじめ合成した Si_3N_4 粉末に Al_2O_3 、 MgO 、 Li_2O 等を焼結促進剤として数パーセント加え、1,700-1,800℃附近で加圧焼結(Hot press)する方法、他の一つは、シリコン微粉末をあらかじめ成形しておき、1,400℃附近で窒素と反応させる方法である。前者によると、密度が高く、強度の大きな製品が得られるが、形状の複雑なもの製造には不適である。焼結促進剤として加えた添加物が、製品の高温強度を大巾に低下させるのもこの方法の欠点である。後者のような方法を反応焼結法と呼んでいる。

この方法によれば、形状の複雑なものでも、0.5%程度の寸法精度で、容易に焼結体とすることができる。しかしながら、シリコン圧粉体の密度は、努力しても、理論密度の70%附近が限界であり、反応による理論的な体積膨張が21.5%で、生成した Si_3N_4 は、高温に加熱しても

曲げ強度	kg/cm^2	25℃	700-7,000
		1,200℃	700-5,000
圧縮強度	kg/cm^2	25℃	5,000-6,500
ヤング率	$10^5 \text{ kg}/\text{cm}^2$	25-1,000℃	5.5-21
モース硬度	—		> 9
熱膨張率	$10^{-6}/\text{℃}$	25-1,000℃	2.2-2.8
		25-1,500℃	3.0-3.5
熱伝導率	$\text{Kcal}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot\text{℃}$	1,000℃	4.8 (気孔率15%)
		1,000℃	1.5 (気孔率30%)

表1 Si_3N_4 焼結体の物理的性質
(気孔率 40% - 0% に対応する結果)

温度 ℃	未処理 焼結体	重量増加 (mg/cm^2) シリコン含浸試料	
		3 mg/cm^2 *	6.5 mg/cm^2 *
400	0	0.01	0.05
500	0.21	0.03	0.10
600	0.45	0.04	0.04
700	0.52	0.01	-0.04
800	0.65	-0.05	-0.10
900	1.06	0.17	0.03
1,000	1.60	0.41	0.07
1,100	3.23	0.77	0.08
1,200	6.95	0.94	0.01
1,300	16.4	1.08	-0.08
1,400	21.1	1.57	-0.10

* シリコンの含浸量

表2 湿空中における熱天秤による酸化実験の結果
(温度20℃における関係湿度：80%，昇温速度：200℃/hr)

収縮を示さないから、この方法によって得られる製品は、一般に多孔質で、冷間強度も小さい。

一方、 Si_3N_4 焼結体に期待されている極端な用途には、ガスタービン内壁、タービン翼、熱交換器用交換壁、交換器内壁などがあり、いずれの場合にも、高強度であると同時に優れた耐酸化性が要求されている。

Si_3N_4 の酸化は、シリコンや SiC の酸化と同じく造膜反応によって進行するとされている。したがって、焼結体が理論密度に近いような場合には、焼結体表面に生ずる SiO_2 皮膜が、内部の酸化を保護してくれるが、多孔質であると、この酸化は無視できない速度で進行する。

このように、 Si_3N_4 焼結体の製造方法に関する二つの方向は、互いに補い合う長所と欠点を有しながら、それぞれの欠点を克服できないで現在に至っている。したがって、今後の研究は、Hot press 法については、純度の高い Si_3N_4 粉末を安価に得る方法と、有害な添加物を加えずに高密度化を計る方法の検討を、反応焼結法については、反応機構を明らかにし、高密度化を計ることを考えなければならない。これらの研究が、機械的強度の向上に留意しながら行われる必要があることは勿論である。当所の窒化けい素研究グループにおいても、一部でこの種の問題が取扱われており、固体シリコンと窒素との

反応過程に関する研究と、多孔体の酸化特性の改良に関する研究がかなり進行している。これまでに、固体シリコンと窒素との反応が線形法則に従う場合があることが確認され、多孔体の酸化防止及び通気性の改善に、焼結体表面に薄いシリコンの含浸層を形成させることが有効な処置であることが見出された。

表2は、28%の気孔率を有する試料の熱天秤を用いた酸化実験の結果である。この含浸層は、シリコンと Si_3N_4 の熱膨張率が比較的良好に一致しているため、安定である。

構造像(格子像)によるNiAs型 Fe_{1-x}S の直接観察

電子線回折の、二、三の回折波を合成して一次元格子縞、あるいは、二次元格子像を得る方法は、古くから試みられて、結晶学的な成果を挙げてきた。しかし、少ない回折波の合成であるために、像のコントラストの意味は明らかでなく、広く用いられるに至らないでいた。

ところが最近、この伝統の上に、可干渉のすべての回折波(機器上の制約はあるが)を合成して、鮮明な二次元構造像を得る方法が、Iijima, Cowley, Allpress, Sandars等により開発され、結像法として確立された。

近似的にこの方法の原理は、アッペの理論で示されるように、すべての回折波のフーリエ変換が「像」であり、したがって、像は、散乱体の結晶内の電位と、一対一に対応するとして説明される。この方法は、逆格子点上の回折波だけではなく、逆格子空間のすべての回折波を合成しているために、結晶内の、非周期的な構造も、像として観察できる点も、有為な特徴である(*したがって、この方法で得られる像は、格子像と言うよりもむしろ、構造像と呼ばれるべきである: Iijima et al, 1974)。勿論、結晶内での電子線の動力学的な振舞のために、像の解釈は必ずしも容易ではない。しかし、回折波の位相に関する情報を捨てて、回折強度から結晶構造を決定するX線回折、電子線回折の各種方法と比較して、結晶の構造に対応する「像」が得られることの意義は、極めて大きいと言える。

現在、市販の100KV内外の電子顕微鏡の性能でも、およそ、3Åの解像力がある。この

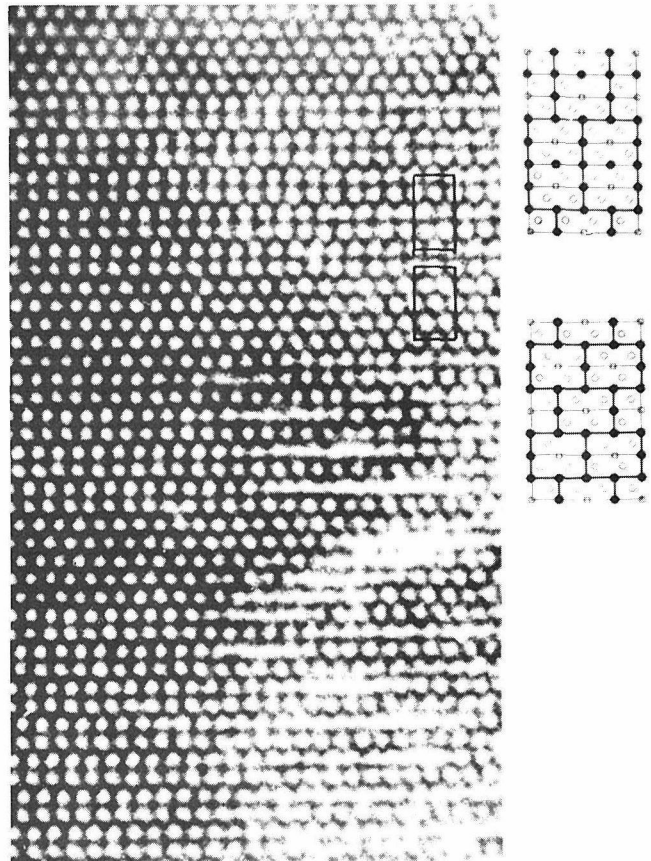


図1 4C型磁硫鉄鉱の構造像，単位胞(22.8×5.9Å)は、対応する二種の投影図で説明される。上は、 $\langle 100 \rangle$ の投影，下は、同じ構造の $\langle 110 \rangle$ 方向への投影図である。黒丸：Fe，白丸：S 四角は空位点を示す。

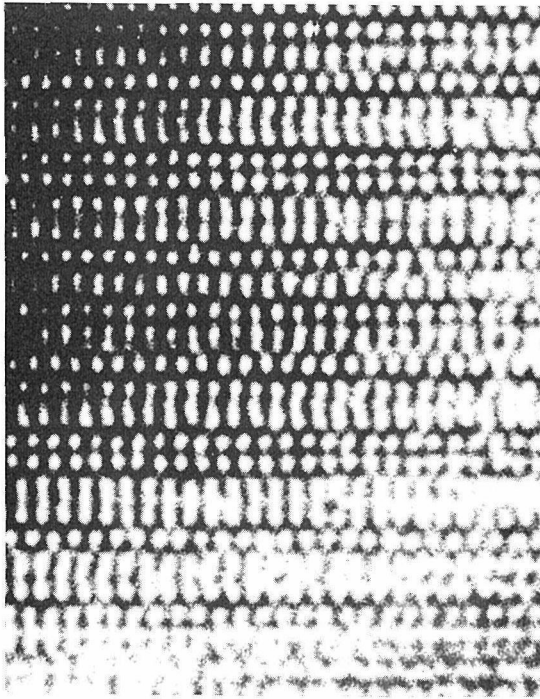


図2 非整数型(NC型)磁硫鉄鉱の構造像

値は、今後更に小さくなるであろうし、その究極として遊離した一原子の像をとらえようという努力もなされている。しかし、無機化合物が、比較的単純な基本構造を有しながら、「単位胞の無限の繰返し」と言う、理想結晶のモデルとは、かなり異なっていることが知られている現在、単位胞とその高次の構造をつなぐ一般的観測手段が、 3 \AA の解像力があるということの意義は、予測し難いほど大きいと言える。

そこで、これまでX線回折の手段で研究してきたNiAs型 Fe_{1-x}S の長周期構造について、X線回折の方法では取扱えなかった問題を、構造像によって解明することを試みた。

NiAs型 Fe_{1-x}S (磁硫鉄鉱)は、古くから、Feが欠けた不定比化合物として知られていた。このFeの空格子点は、高温で不規則、低温でより規則化した分布をして、各様の長周期構造を示す。この長周期構造のうち、非整数型長周期構造と呼んだ相は、NiAs型格子の非整数倍の周期を有しているため、単位胞が存在せず、X線構造解析の手段の適用は困難であった。ただ、X線回折の際の衛星反射の消滅の仕方から、結晶構造を平均化したとき、Feの原子位置の席占有率が周期的に変化し、その周期がNiAs型格子の非整数倍になっているものとだけ、推定されていた。したがって、平均構造ではない、非周期的な実際の構造を観測する必要があり、それは、構造像の好個のテーマであった。

しかし、構造像の解釈は、構造未知の物質について、一義的に、構造を決定し得るほどに確立されていないので、まず Fe_{1-x}S のうち、構造の既知の空格子点が完全に規則分布し、NiAs型格子の、4倍の超格子を有する4C型(Fe_7S_8)について、その構造像を撮影した。その結果(図1)は、既知の構造より描いた投影図と見事に一致した。空格子点の位置は、図中に白斑となっているが、その配列は、4C型の構造を、異なった二方向から見た投影図と一致し、この結晶が、双晶関係にある層の互層した組織であることを示している。図1の一部に白い点が、c軸方向に垂直に伸びて接し、線となっている部分がある。この線状の部分をはさんで、その左右で点の配列が $1/4$ Cだけずべていることから、この白い線は、すべりのために二種の空位点の配列が重なって、見掛け上、空位点が連続したものであることは明らかである。空格子点の位置の決定が、この物質の各種長周期構造をみることであるが、これらの結果、空格子点は、電子線の方向で、コントラストを生ずるに充分な量、存在すれば解像可能であることが、裏づけられた。

そこで、非整数型長周期構造のうち、NC型($N=5.4$)について構造像を撮影した。図2は、図1と同様に試料の薄い部分を、ほぼ同率に拡大してある。点及び短かい線状(c軸に平行な)の白い部分は、空格子点を示している。投影した構造で、空格子点が、隣接する2個又は、それ以上の格子点に統計的に分布すれば、線状のコントラストは充分理解できる。驚ろくべきことに、単結晶の回折像を与えるにもかかわらず、この構造像では、単位構造となるような、如何なる規則性も見出せない。ところが、同じ像の試料の厚い部分では、平均するとN値に相当する周期的なコントラストの変化を生じている。したがって、空格子点は、局部的には、全く不規則に分布しながら、結晶の大きな体積を平均化すると、周期性のある分布をしていると解釈される。既に、この周期が温度や組成に応じて、連続的に変化することは調べられている。したがって、個々の空位点は、外的条件に応じて結晶全体を熱力学的に安定にするように動いて、配列を変化させていることになる。この興味ある現象は、今後更に、考察を進める必要があるが、この不規則な構造が、どう不規則であるかということは、この構造像によってはじめて明らかにされ得たのであり、構造像の無機化合物の研究への、一つの応用例であると考えられる。

ペンシルバニア州立大学に留学して

第5研究グループ 高橋 紘一郎

私は1973年1月より1974年7月まで1年半、長期在外研究員として、ペンシルバニア州立大学に留学した。私の所属していたのは、Materials Research Lab.(MRL)と言って10年ほどの歴史をもち、教授、副教授、助教合わせて20名ほど(全員約100名)から成り、主として無機材質を研究する施設である。MRLの特色は、境界領域の研究を標榜しており、各教授は、応用物理、応用数学、金属、電気工学、鉱物、固体科学などの各学科に属しながら、そこから出向という形でMRLの建物の中に研究室を構えており、方面の異なった研究室同志の協同研究が活発に行われていた。例えば、私の場合、結晶学の権威であるNewnham教授と強誘電体の権威であるCross教授に師事していた。両教授は、強誘電体の研究を結晶学と物理学の両方面から協同で行い、研究会は一緒に行っていた。私のテーマは、強誘電体ゲルマン酸鉛(PGO) また、ゲルマン酸シリコン酸鉛(PGSO)の焦電性の研究であった。この物質を赤外線検出素子として利用するための基礎的研究である。結論を簡単に書くと、この物質の簡単な単結晶の作製法を開発し、従来もっとも性能の良いTriglicine sulfate(TGS)の1/4程度の検出能力があることが判明した。TGSは吸湿性であり、化学耐久性及び加工性に難があり、PGOは、ある応用分野では、前者をしのぐ可能性が判明した。ちなみにIR検出素子は、火災報知器、防犯器、IR吸収測定器、航空機の衝突防止装置、医用エレクトロニクスとしてガンの検知器等広範な用途が考えられている。

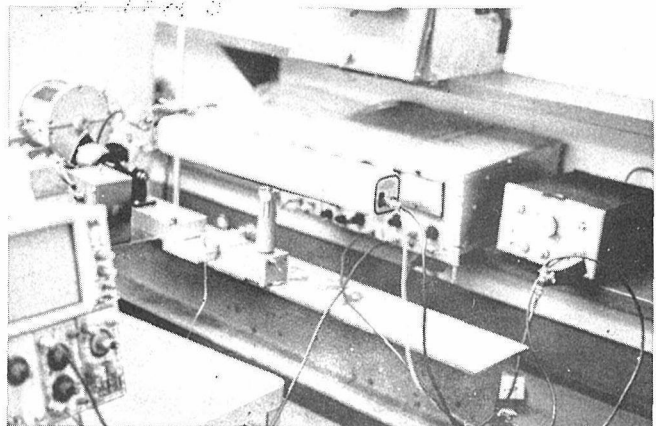
米国で研究生活を送ってみてまず痛感したのは、研究者社会の“潮流”の激しさであった。米国の大学教授が研究を進める場合、Proposalをスポンサー(主として米国科学財団、軍、米原子力局、州政府、会社)に出し、研究資金を獲得し、Post-doctoral、大学大学院生を“雇入れて”研究を始めるという制度になっている。したがって社会情勢の変化(例えば、景気後退、国防予算の漸減など)は、直接的に研究活動に響いてくる。しかも研究期間の単位の多くは1年、長くて2年と短かく、短期間に成果を挙げなくては、次の研究費が獲得できない。しかしこのような制度は、欠点ばかりでなく勿論良い面もある。実力競争だから、能力さえあれば、若くてもドンドン昇進し、研究が活発に行える。種々なスポンサーの要請に応えるために、自分の学問分野のバックグラウンドを広くせざるを得ないこと。したがって狭い分野にしがみついていたのでは、研究者として生きて行けないという事情がある。また基礎的知識をもったどんな素人にも、かなり専門的なことを解りやすく、説明できる術を身に付けていること、などである。

かなり主観的になるが、米国での材料研究活動を大観してみると、残念ながらその中心は大学にはなく、IBM、ITT、Phillips、Bell Tele phoneなどの大会社の研究所に移りつつある。

一方日本との比較であるが、日本の大学及び大会社の研究所との間には研究設備上の格差はあると思われるが、米国の大学との間の差は最近ではかなり接近しているのではないだろうか。もしも差があるとしたら、その1つは日本では

明治以来、欧米の先進的学問技術の導入という面が強かったが、彼らは独創的な考え方が身につけていること、第二に日本では、今40代後半から50代の指導的研究者層が薄いこと、他方米国では研究者層に断絶ということが、殆んどなかったことなど、基本的な事実の差が要因になっているのではないかと感じられた。しかし日本の材料開発の分野での研究は決して非観すべきものではない。例えば、私の感じでは米国研究者の論文の引用の頻度は、米国、ソビエトに次いで日本は3番目程度に上昇してきているように思われる。

結論として、優れた材料の開発のためには異なる専門分野の研究者の有機的な協同作業以外には方法がないように思われる。



焦電圧測定装置

第3回無機材質研究所研究発表会の開催について

昭和48年度において、所期の研究目標を達成した第7研究グループ(炭素：C)及び第7研究グループ(酸化ジルコニウム：ZrO₂)の研究発表会を下記により開催いたします。

日時 昭和49年11月1日(金)午後1時より午後4時50分まで
場所 東京都港区新橋2-19-10 蔵前工業会館 5階ホール

あいさつ (13:00~13:10)
所長 田賀井秀夫

炭素(C)に関する研究

(13:10~14:50)

総合研究官 瀬高信雄

炭素研究グループは有機化合物の炭化機構の解明と、高温・高圧におけるダイヤモンドの合成に関する研究に重点を置いて研究を行った。

炭化機構に関する研究については黒鉛化と密接に関連する炭化初期過程で生成する光学的異方性相の生成機構の解明に焦点を合せ、その炭化過程における構造変化を

平均分子量の変化とし取え、種々の知見を得た。

ダイヤモンドの合成に関する研究については高温・高圧発生装置の開発、調整並びに解媒法によるダイヤモンド単結晶の育成を行い、更に合成条件と析出結晶の形態、表面構造との関連を明らかにした。また高温・高圧下でダイヤモンドのエッチングを行い、トライゴンの成因について新しい提案を行った。

酸化ジルコニウム(ZrO₂)に関する研究

(15:00~16:40)

元総合研究官(筑波大学教授)鈴木淑夫

単斜晶系ZrO₂単結晶をフラックス法と水熱法で育成し結晶成長及び化学性について種々知見を得た。単結晶を用いて単斜晶系-正方晶系の可逆的相転移を高温X線DTA、表面観察、電気伝導特性の立場から研究し、従来の焼結体とは異なる現象を見出し、その転移機構を解明した。準安定正方相を合成し、その安定化機構を明らかにした。また、特殊成分との固溶体の化学性や熱特性についても調べた。

陽電子消滅法により化学結合状態について研究し、多くの知見を得た。本研究に関連して行われた研究についても一部言及する。

— 外部発表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
欠陥チタン酸鉛の乾式合成およびその誘電的性質	掛川一幸・毛利純一 白崎信一・山村博 高橋敏一郎	日本化学会誌 1 10 (1974)
Zur Umwandlung von Greigit(Fe ₃ S ₄) in Pyrrhotin (FeS) durch Elektronenstrahlen	堀内 繁 雄	Z anorg. allg. Chem. 404 295 (1974)
水酸化マグネシウムの熱分解について	高宮陽一・小田康義 田賀井秀夫	耐火物 26 202 (1973)
Composition Dependence of the Infrared Absorption Band Near 250cm ⁻¹ in the Glassy System As-Se	大坂俊明	J. Non-Crys. Solids 15 149 (1974)
耐材料のホットプレス	下平高次郎	圧力技術 12 64 (1974)
高純度マグネシアクリンカーならびに電融マグネシアの消化について	高宮陽一・松野 望 田賀井秀夫	窯業協会誌 82 299 (1974)
Lifetime Spectra of Positrons in Ionic Compounds	野口正安・千葉利信 岸本安弘・津田惟雄	Appl. Phys. 3 383 (1974)
High-Resolution Microscopy of Nonstoichiometric Nb ₂₂ /54 Crystals: Point Defects and Structural Defects	飯島澄男・木村茂行 後藤 優	Acta Cryst. A30 251 (1974)
ピッチの分別法としての真空昇華法	加茂睦和・神田久生 佐藤洋一郎・瀬高信雄	炭素 78 78 (1974)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
カルコゲン化物ガラスにおけるガラス形成プロセスの観察	上野精一・大庭茂樹・長谷川 泰	国際ガラス会議	7月9日
溶融カルコゲン化物とシリカガラスの相互反応	長谷川 泰・上野精一・藤木良規 山根典子・田賀井秀夫	国際ガラス会議	7月11日

LaB₆ 単結晶の表面と熱電子放射

遷移金属カルコゲナイドの異方的な物性
酸化ニオブの融解

Observations on Point Defects in Nb₂O_{5-x} Block Structures

Direct Observation of Pyrrhotite(Fe₇S₈) by Electron Microscopy

無機材質研究所における研究とその将来の展望

高圧合成の諸問題

Direct Observation of the Nonstoichiometric Pyrrhotite NbO₂-Nb₂O₅系における平衡反応の諸問題

大島 忠平

石沢 芳夫

木村 茂行

後藤 優・菊池 武

中沢弘基・森本信男・渡辺栄一

田賀井 秀夫

岩田 稔

中沢弘基・森本信男・渡辺栄一

木村茂行・後藤 優・飯島澄男

応用電子物性分科会
研究例会

7月12日

物性若手夏の学校

7月30日

国際結晶学集会

8月19日

国際結晶学集会

8月19日

国際結晶学集会

8月21日

窯業協会

8月22日

日本学術振興会高圧
力138委員会

8月27日

国際電子顕微鏡学会

8月27日

国際電子顕微鏡学会

8月28日

★ MEMO ★

森山大臣当研究所を視察

8月19日、森山大臣と岩上参議院議員は筑波研究学園都市視察の一環として、当研究所に来所され、田賀井所長の案内で光学顕微鏡室、高温合成室、電子回折室及び高圧力実験室などを視察された。



高圧力実験室において田賀井所長の説明を受けられる
森山大臣(中央)・岩上議員(左)

運営会議

8月5日、第51回運営会議が「再編成研究グループの研究課題について」の議題で開催された。

研究会

ガラス状態研究会(第7回)、7月18日、「コーニンググラスワークスにおける基礎研究について—Dr. J. R. Hutchins コーニンググラスワークスにおける開発研究について—Dr. G. P. Smith」の議題で、米国コーニンググラスワークス社の両氏を招いて講演が行われた。

不定比化合物研究会(第15回)、7月23日、「不定比化合物におけるX線の異常散乱について、遷移金属化合物における高圧下のX線回折実験、不定比化合物における規則不規則転移の観察」の議題で開催された。

焼結研究会(第12回)、8月6日、「固体の活性について」の議題で開催され、討論が行われた。

窒化けい素研究会(第4回)、8月13日、「気相反応系の平衡圧の計算方法及び応用」の議題で開催され、討論が行われた。

海外出張

第9研究グループ総合研究官後藤優は、国際結晶学学会出席のため、昭和49年8月17日から26日までオーストラリアへ出張した。

第13研究グループ主任研究官木村茂行は、オーストラリア連邦科学産業研究省において「無機酸化物材質の不定比性と結晶成長の研究」のため、昭和49年8月10日から昭和50年8月9日まで出張することとなった。

第14研究グループ研究員千葉利信は、米国ニューヨーク大学において「陽電子消滅法による化合物の結合電子状態の研究」のため、昭和49年8月31日から昭和50年7月30日まで出張することとなった。

第3研究グループ研究員井上善三郎は、米国ニューヨーク州立大学(ストーニーブルック)において「Si₃N₄(シリコンナイトライド)単結晶の高温における構造変化の研究」のため、昭和49年9月1日から昭和50年8月31日まで出張することとなった。

来訪

8月3日、西ドイツボン大学 Dr. U. Wattenberg が来訪して所内を見学した。

発行日

昭和49年10月1日

第29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 茨城県新治郡桜村大字倉掛

電話 0298-57-3351