

# 無機材研ニュース

第54号

昭和53年12月

## 高融点物質，ムライト単結晶の育成

高融点という概念は、世につれ、その時々の工学的な技術水準と共に、その意味する範囲が変わってきており、また、それぞれの研究者の立場の違いによっても、変わるものようである。ここでは、最近の技術的な発展をふまえて、一応、 $1,800^{\circ}\text{C}$ を超える融点を有するものを高融点物質と呼ぶことにする。

一般に、任意の組成の化合物単結晶を育成するには、直接、熔融させて固化させる方法が適用されることが多い。しかるに、 $1,800^{\circ}\text{C}$ を超える高融点を安定に維持するには技術的に困難な問題が多くあったために、これまでは、例えば、融剤法、もしくは水熱法等のように、より低温で単結晶を育成できる方法に頼ることが多かった。

しかしながら、このような異種化合物を媒体として利用する方法は、最適育成条件を見いだすのに、かなりの年月と多くの試行実験を必要とし、しかも得られた結晶中に、用いた融剤等が不純物として取り込まれる可能性も高いので、例えば、高温下での蒸発が激しく、融液からの育成が困難な場合とか、あるいは、相転移現象を避けて、単結晶を育成する必要がある等、より低温での単結晶育成の必然性がない限り避ける方が無難である。また、最近の固体素子を用いたエレクトロニスクの長足の進歩は、一方で、結晶の特性に対する要求を一段と酷しいものにしており、より高純度で、完全性の高い単結晶を必要とし、他方では、必要な不純物を必要量添加した単結晶を必要とするなど、その要求は高度に、多様化している。これらの諸要求を満足するには、その物質の溶解性状を調べ、相平衡図を検討し、これらに基づいた、最も正確で、簡単な育成法を見いだす必要がある、そのためには融剤等の助けを借りず、直接に熔融することが必要で、 $3,000^{\circ}\text{C}$ を超える高温下での実験が自由に、安定した条件下で行えるような装置が渴望されてきた。

一般に、最も簡便で、高純度の単結晶が得られやすい

方法としては、適当なルツボ中に、原料を溶かし込み、引上げ法ないし、引下げ法で単結晶を得る方法が挙げられる。しかるに、 $1,800^{\circ}\text{C}$ を超える高温下で使用できるルツボ材としては、イリジウム、モリブデン、カーボン等が知られているが、これらはいずれも酸化性雰囲気下では使用できないし、また、温度が $2,200^{\circ}\text{C}$ 以上になると、もはや使用不能となる。したがって、このような高温下で、かつ任意の雰囲気下で実験を行うためには、ルツボを使用しないですむ方法のみが適用可能で、これには、次のような方法が知られている。

### (1) 電融法

適当な電極材を使用して、放電させ、これにより溶融体を形成させてから、徐冷法ないし、引上げ法等により単結晶を得る方法で、 $\text{MgO}$ の単結晶育成法として有名であり、 $\text{SiC}$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 等の単結晶もこの方法により育成されているが、電極材の性質上、酸化性雰囲気下での実験は難しく、組成等の精密なコントロールは困難である。

### (2) スカメルト法

高周波誘導加熱方式により、試料の中心部のみを溶融させ、周囲は、水冷パイプを通じて、未溶解試料にルツボの役目をさせながら、引上げ法、徐冷法等により単結晶を得る方法であり、不純物の混入が少ないと予想される利点がある。最近、模造装飾用ダイヤモンドとして、最も高い評価を得ている安定化ジルコニア単結晶はこの方法で育成されており、注目を集めているが、未解決の問題も多く、これからの発展が期待される方法である。

### (3) 帯域溶融法

棒状試料の一部を溶融し、その溶けた部分を表面張力により保持しながら、ゆっくりと移動させ、溶解、析出を連続して行わせながら、単結晶を育成する方法である。この方法は、一般的な単結晶育成法の原理に基づけば、最も広い応用性を有しており、これまで、育成が困難視

されてきた結晶に対しても、適用可能なことが最近になって実証されつつある。この方法は、ルツボを使用する必要がなく、また、試料室は、石英管等により外気と隔離されているので、使用する雰囲気になら制限がなく、酸化側から、還元側まで、あらゆる雰囲気下で種々な実験を行うことができる。また、基本的には、帯域溶融法であるが、目的とする結晶とは異なる組成の液相を利用して単結晶育成を行う、いわゆるトラベリング溶剤法と呼ばれる方法によって、これまで、理論的な可能性が示されていたにすぎなかった、分解溶融化合物、もしくは、均質な組成の固溶体単結晶育成法が、当研究所において確立されたので、高温下での実験の困難さゆえに、ややもすれば、あきらめられていた上記の物質についても、質の良い、特性づけされた大型単結晶育成が期待できること等が特徴であろう。

帯域溶融法の加熱方式としては、高周波誘導加熱方式と、光集中方式が代表的である。高周波誘導加熱方式は、試料が良導体の場合には、威力を発揮する。試料自身を高周波誘導により発熱させ、溶融体を形成させるもので、均質な、高密度な試料棒を作製することが条件となるが、加圧下での実験も容易であり、 $\text{LaB}_6$ 、 $\text{TiC}$ 等の良質大型単結晶の育成に成功している。試料が絶縁体の場合には、高周波誘導によって直接には加熱することができないから、イリジウム、カーボン等の良導体をサセプターとして使用する必要があり、使用できる雰囲気は中性ないし還元性雰囲気に限られる。

一方、光集中方式は、一般の酸化物のような絶縁体にも自由に適用することが可能で、従来から、太陽炉、カーボンアークイメージ炉等が知られているが、長時間、安定した熱量の供給が困難で、これらの装置によっては、良質な単結晶は得られていない。これに替って、クセノンランプを熱源とする光集中炉が開発され、当研究所にも、昭和52年度に導入された。この装置の集光方式は、日本で独自に開発されたもので、回転楕円球の内面を反射鏡として使用し、集光効率を向上させると同時に、良質単結晶の育成に最も重要な水平面内の温度変動を少なくするよう、設計された装置で、その単結晶育成装置としての優秀性は、ハロゲンランプを熱源とする同型の装置で実証済である。熱源として使用するクセノンランプには、広域照明に適したロングアークランプと、光集中炉に適した高輝度を得るためのショートアークランプがあり、当研究所の装置は、空冷式としては、世界最高出力の8 KWショートアークランプを使用している。日本の各メーカーのクセノンランプ製造技術レベルは、世界的にもトップクラスにあり、クセノンランプを使用した光集中炉は、優秀な国産技術の結集によって完成したものであり、特筆に値するといえよう。

ハロゲンランプ(1.5KW出力) 1灯を使用した単楕円型

装置は、既に当研究所に設置済であり、この装置の最高使用温度は約1,800°Cである。クセノンランプを使用する装置は、最高3,000°Cまで使用できるが、このランプは放電による熱発生を利用している性質上、電力調節は、電極間の電圧を変化させて行うことになる。しかしながら、安定した放電を継続させ得る電圧域には制限があり、余り広い温度範囲での連続使用は困難である。当研究所においては、1,800°C以下の温度域での実験はハロゲン式集光炉を、1,800°Cを超えて3,000°Cまでの温度域ではクセノン式集光炉を、また、加圧する必要のあるときは、加圧型高周波誘導加熱炉を任意に使い分けて、実験を行っている。

一方、良質単結晶の育成には、正確な相平衡研究が基礎となるが、これに関しては帯域徐冷法(Slow Cooling Float Zone Method)と命名された新しい相平衡研究法が当研究所において確立された。この方法は、基本的な相平衡図に関するデータが測定の必要なしに得られ、またルツボ等を全く使用しなくてすむために、これまでに、温度測定の困難さ、適当なルツボ材が見当たらない等の理由で、ほとんど正確な相図が得られていなかった超高温領域下での相平衡研究に極めて有効である。この新しい帯域徐冷法によって、ムライトの溶融性状が明らかにされたのを始め、アルミン酸バリウム関連化合物である $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$ 、 $\text{BaMg}_3\text{Al}_{14}\text{O}_{22}$ 等がいずれも分解溶融化合物であることおよび、これらの固溶領域の存在についての知見が得られた。また、この方法は、B-C系等、酸化物以外の系に対しても、同じように適用できることが実証された。このようにして得られた相関係を基に、単結晶育成が試みられ、大型単結晶の育成に成功した。最近まで、高融点物質で、分解溶融し、固溶領域の存在する結晶について、良質で、組成の均質な単結晶を育成することは困難とされてきたが、以下に、材料科学、地球科学等、広い学問分野において、最も基本的な物質であるムライトを例に、この新しい研究法について述べておく。

#### ムライトの溶融性状と単結晶の育成

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 二成分系の相図に関しては、過去約1世紀の間、数多くの研究者により、多くの研究結果が報告されているにもかかわらず、常圧下で安定な唯一の化合物であるムライトの溶融性状に関しては、Bowen等

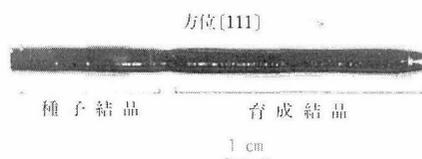


図1 YIG固溶体( $\text{Y}_3\text{Fe}_4\text{GaO}_{12}$ )単結晶

表される分解溶融説と、これとは相反する荒牧、Royに代表される調和溶融説とが対立し、今日に至るも定説のない状況にある。また、ムライトの固溶領域の存在に関しても諸説あり、不明点が多い。このように結果が混乱している原因は、種々と考えられるが、次の諸点が代表的なものとして挙げられよう。

- (1) 比較的高温(1,800~2,000℃)を必要とすること。
- (2) SiO<sub>2</sub>成分に富んだ融体の粘性が高く、拡散が遅いため、攪判を十分に加えないと均質になりにくく平衡系を得られにくいこと。
- (3) 過飽和度が大きく、初晶が出現しにくいこと。

これまで、相平衡研究は主として、急冷法によって行われてきたが、この方法は、組成変化に伴う融点変化を測定して液相線、固相線を決定する方法であるために、極めて正確な温度測定が必要とされる。しかしながら、このような高温下では、雰囲気制限なく使用できる温度測定装置は、精度、再現性に問題のある光高温計しかないこと。このような高温下で、ルツボ内の温度を均一に保持しながら攪判を加えることは、技術的に不可能に近いことなどの理由で、急冷法のみ頼っているのは、正確な相平衡図は決めにくいのも当然と考えられる。

新しい相平衡研究法である帯域徐冷法をSiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系に適用し、ムライトの溶融性状について検討した結果、ムライトは分解溶融化合物であり、また、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2:3~1:2.2(モル比)附近まで、比較広い固溶領域の存在することが明らかとなった。これまでに、ムライトの大型単結晶育成例としては、火炎溶融法、引上げ法等による結果が報告されているが、いずれもガラス質を含んでおり、良質単結晶は得られていない。これは、ムライトの溶融性状を考えれば、当然ともいえる結果であり、良質なムライト単結晶育成には別の方法が適用されるべきであろう。

ムライトと同様、分解溶融化合物であり、かつ固溶領域のある化合物の均質組成の単結晶育成法としては、これらの結晶と平衡共存する液相を媒体とするトラベソングソルベント法があり、イットリウム鉄ガーネット固溶体(Y<sub>3</sub>Fe<sub>5-x</sub>(Ga, Al)<sub>x</sub>O<sub>12</sub>)、チタン酸マグネシウム固溶体(MgTi<sub>1+x</sub>O<sub>3+2x</sub>)等を例として、良質単結晶育成法が当研究所において確立された。図1にこの方法によって育成されたY<sub>3</sub>Fe<sub>4</sub>GaO<sub>12</sub>単結晶を示す。この方法

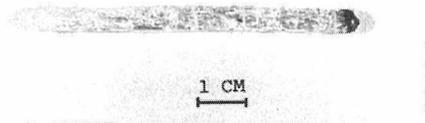


図2 ムライト単結晶 (SiO<sub>2</sub> · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

は、化合物構成物質以外の融剤等を用いなくて、単結晶を育成しようとするもので、不純物の混入の恐れが全くなく、高品質の単結晶を得やすい方法である。この方法をムライト固溶体単結晶育成に応用し、クセノンランプを用いた集光炉を使用して単結晶育成を行った。

出発物質として、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉末を使用し、モル比で2:3、3:5、1:2の各割合に坪量し、全量の0.1wt%相当のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を加えて、混合後、ラバープレス法にて、径8mm、長さ100mm程度の丸棒を製し、1,600℃、空气中で焼結して育成実験に供した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を加えるのは、試料の赤外線吸収能を上げるためである。焼結棒を原料素材棒、種子棒として使用し、互いに逆に30rpmの回転を加えながら、育成速度を0.2~1mm/hrに変化させて育成実験を行った。得られたムライト単結晶の1例を図2に示す。結晶は透明でガラス質を含まない結晶が得られたが、固液界面より4~5mm程度、離れた場所でクラックが入る傾向が認められた。組成がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分に富んだムライトほど育成しやすく、SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成比1:2のものは、育成速度2mm/hrでも透明な単結晶が得られたが、組成比2:3のものは、0.2mm/hrの速度でやっと透明な結晶となる。これより速い速度では、図3に見られるようなガラス質を含んだ結晶となり、全体に半透明となる。このようなガラス質を含む構造は、一般にセル構造と呼ばれるもので、育成されている結晶表面にはき出されるSiO<sub>2</sub>成分に富んだ液の系内への拡散が間に合わないために発生したものと考えられ、これによっても、この系の融液からの結晶化には、特別な注意が必要であることが分かる。

これまで、2,000℃を超える高温域下での実験は、いろいろと技術的な困難さがあり、相平衡研究、単結晶育成研究等いずれも不十分なままに終わっているが、前述した、帯域徐冷法による新しい相平衡研究法の開発、トラベリングソルベント法を含む帯域溶融法による単結晶育成法の確立によって、この方面の材料科学は、新物質の発見を含めて、飛躍的に発展するものと確信される。

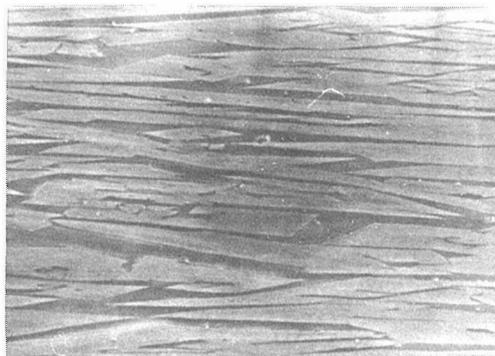


図3 育成ムライト中にみられるセル構造

# 水酸アパタイトの合成と性状

——リン酸三カルシウムの水和反応法——

CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O 系水酸アパタイトの化学量論組成は Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> [Ca/Pモル比=1.67, H<sub>2</sub>O=1.79%] で表わされる。一方、沈殿合成法(カルシウム塩水溶液とリン酸塩水溶液とを塩基性に保ちながら混合する)による水酸アパタイトは Ca<sub>10-x</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-x</sub>(OH)<sub>2-2x</sub>·XH<sub>2</sub>O など で表わされるように Ca/P≤1.67, H<sub>2</sub>O≥1.79%の種々の組成を示す。生体内硬組織(骨、歯)の60~95%を占める無機成分のそのまた大部分もリン酸カルシウム質でアパタイト構造をもつとされ、例えば骨アパタイトのCa/P比は1.50に近い。このように化学量論組成からずれたものを「カルシウム不足」あるいは「非化学量論」水酸アパタイトと称している。合成された水酸アパタイトは核酸やタンパク質との親和性を利用したこれら有機物のクロマトグラフィー用の吸着分離剤として、あるいは非化学量論性によって強められる触媒作用を利用したアルコール類の脱水縮合用にそれぞれ活用されている。最近では高純度の水酸アパタイト粉末を焼結成形して人工骨や人工歯用のインプラント材料として使用する試みもなされている。

水酸アパタイトを合成するには、前述の沈殿反応法のほかに、水熱反応法、固相反応法(OH源としては水蒸気を用いる)が一般に知られている。沈殿反応法ではゲル状の水酸アパタイトが生成し、これの洗浄や分離に手間がかかり、その間に組成変化を起す。結局、不純物イオンの除去が容易でない上に非化学量論性のコントロールもむずかしい。水熱及び固相反応法では化学的特徴を示す非化学量論組成にはなりにくい。そこで水酸アパタイトを純粋に得ることができ、組成のコントロールも容易な合成反応系が望まれる。当研究所ではこのような目的に沿った系としてリン酸三カルシウム [Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 水難溶性]-H<sub>2</sub>O系を採用し、水酸アパタイトの生成条件、形態的特徴及び各種性状について検討した。Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の結晶形には1,180℃以下で安定なβ相、1,180~1,430℃でのα相、1,430℃以上でのα'相がある。α相は常温でも準安定相として存在できる。したがって常温付近でのα相の化学的活性はβ相に比べて高い。以下α相を用いた場合の結果を概説する。

## 水酸アパタイトの生成pH領域と組成

α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>粉末を蒸留水中に分散し、種々のpH条件下で80℃に加熱する。加熱後に分別した固相分をX線粉末回折と赤外吸収スペクトル法によって同定し、水酸アパタイトの生成pH領域を図1のように決定した。水

酸アパタイトへの転化はpH4.6~10くらいでは80℃で2~3時間加熱すれば完了する。pH10以上になると転化反応は遅くなる。pH4.6以下ではα-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の溶解が生じはじめ、アパタイト以外のリン酸塩も生成してきた。得られた水酸アパタイトのCa/P比、H<sub>2</sub>O含量は反応条件によって異なり、40℃で乾燥した場合はCa<sub>10-z</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6-z</sub>(OH)<sub>2-2z</sub>·nH<sub>2</sub>O [0≤z≤1, 0≤n≤2.0]の組成式で表わすことができた。100℃で乾燥すると若干の水が揮散して0≤n≤1.5となった。Z及びnは高pHあるいは反応時間を長くするほど小さくなって化学量論組成に近づく傾向がみられた。

## 生成微結晶の形態

水酸アパタイト微結晶の代表的形態を図2に示す。薄片状のものは蒸留水で単に加熱反応させた場合(初期pH~8.4)、棒状のものはpH8.4に一定保持しながら反応させた場合にそれぞれ得られた。前者はアパタイト結晶が{100}面で成長したもので、後者は[001]方向(C軸方向)へ伸長したものであった。

## 反応に伴う凝結硬化

α-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-蒸留水系分散液を静置してα-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の沈降層を形成させてから加熱すると、沈降層はそのままの形状で硬化した。硬化の原因は水酸アパタイト微結晶によって粒子間相互にからみ合い結合するためであった。硬化体の空げき率、かさ密度、機械的強度はα-Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の沈降充填度合をかえることによってある範囲内で調節可能であった。例えば有機系の各種水溶性化合物を微量添加することにより、沈降容積が変化し、硬化体の空げき率は55~80%、かさ密度は0.6~1.4g/cm<sup>3</sup>、圧縮強さは30~500kg/cm<sup>2</sup>の各範囲の任意の性状にすることができる。

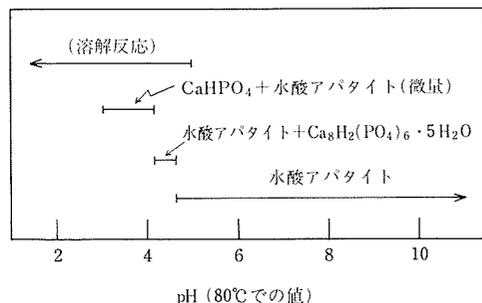
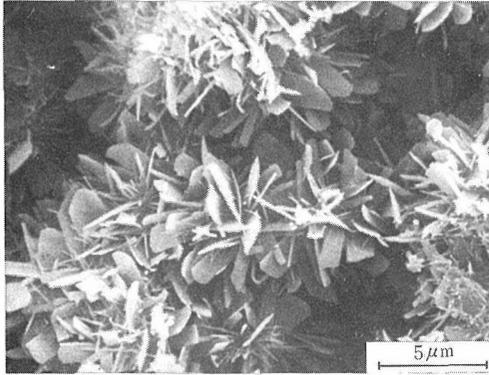
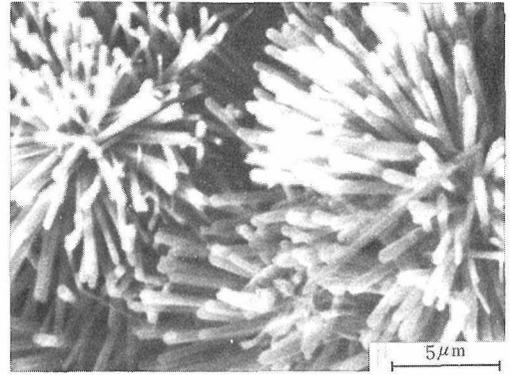


図1 水酸アパタイトその他の生成pH領域



(a) pH 調節をしない場合



(b) pH 8.4 に保持した場合

図2 リン酸三カルシウムの水和により生成した水酸アパタイトのSEM像

### 組成と熱分解性

化学量論組成の水酸アパタイトは空气中1,200℃に加熱しても安定である。一方、非化学量論組成になると700～800℃で分解して $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ を生成した。分解率は非化学量論性の度合によって異なる。図3に水酸アパタイト(100℃乾燥物)のCa/P比と $\text{H}_2\text{O}$ 含量及び熱分解率との関係を示す。Ca/P比が化学量論比1.67に近づくとともにほぼ逆比例して $\text{H}_2\text{O}$ 含量、熱分解率も低下し化学量論組成のものに近づく。Ca/P比は、このような例に限らず、非化学量論水酸アパタイトの諸性質に関連する最も簡便な指標となっている。

### 含水状態の特徴

Ca/P < 1.67の水酸アパタイトのフッ素などに対するイオン交換性、固体酸としての触媒作用、タンパク質等の吸着分離性などの諸性質を理解する上でアパタイト中の含水状態を解明することは必須と思われる。水酸アパタイトの赤外吸収スペクトルにおいて含水状態に関する吸収を調べると、化学量論組成では $\text{OH}^-$ 基(3,570, 630 $\text{cm}^{-1}$ )のみであるが、非化学量論組成になると $\text{OH}^-$ 基の他に $\text{HPO}_4^{2-}$ 基(860 $\text{cm}^{-1}$ )と幅広い $\text{H}_2\text{O}$ 分子(2,600～3,600 $\text{cm}^{-1}$ )等の各バンドが観察される。 $\text{H}_2\text{O}$ 分子が構造水か単なる吸着水かの区別はつげがたい。しかし $\text{H}_2\text{O}$ 含量が水酸アパタイトのCa/P比や熱安定性と密接に関係していたことを思えば、構造水のあることは明らかである。前出の一般組成式からみて構造水は $\text{Ca}^{2+}$ サイトと $\text{OH}^-$ サイトに入ると推定される。仮りに $\text{H}_2\text{O}$ 分子が構造中に最大量入ったとして( $n = 2Z$ に相当)、例えばCa/P = 1.50の場合の $\text{H}_2\text{O}$ 含量を計算すると5.5%になる。この値は40℃乾燥物に対する実測値5.5～6.0%にほぼ一致する。100℃で乾燥すると約4.5%であったから、一部の $\text{H}_2\text{O}$ は非常に離脱しやすい。含水状態が単純でないことは加熱脱水における減量曲線及び構成イオン種の変化からも推察できた。加熱脱水過程を脱水率と加熱温度で分類した例を次に記す。Ⅰ：脱水率20%以下、150℃以下、

Ⅱ：脱水率20～45%、150～350℃、Ⅲ：脱水率45～75%、350～600℃、Ⅳ：脱水率75～80%、600～700℃、Ⅴ：脱水率80～100%、700～800℃。ここでⅠ～Ⅳまではアパタイト構造を保持したままでのほぼ連続的脱水曲線を示すが、脱水変化に関する活性化エネルギーを求めることによって分画できる。Ⅴでは水酸アパタイトから $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ への分解を伴う。

以上、リン酸三カルシウム- $\text{H}_2\text{O}$ 系反応によっても従来の湿式反応法による水酸アパタイトと組成・構造的に類似したものを合成することができ、しかも本反応系の方が不純物イオンを含ませずにすむこと、組成の調節が容易なこと、及び硬化成形体としても簡単に得られることなどの利点を有する。

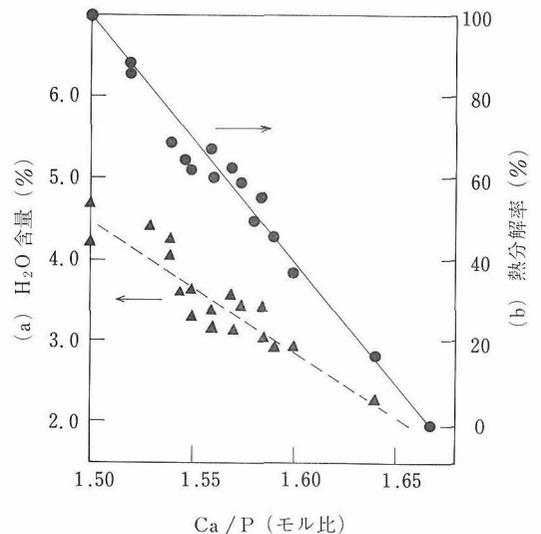


図3 水酸アパタイトのCa/P比と $\text{H}_2\text{O}$ 含量、熱分解性との関係

(a) 100℃乾燥状態での $\text{H}_2\text{O}$ 含量

(b) 1,000℃で1時間加熱後のX線回折強度から見積った分解率

# ペンシルバニア州立大学に留学して

## 第1研究グループ 主任研究官 山村 博

酸化触媒の格子欠陥との関係に関する研究という研究テーマで、ペンシルバニア州ステートカレッジ(State College)にあるペンシルバニア州立大学に留学し、この9月30日に無事帰国した。この一年間、語学力不足と生活習慣の違いに起因する種々の失敗とトラブルを思い起こしながら印象に残ったことを書きたいと思います。

ステートカレッジは筑波研究学園都市に似た環境の町で四方が美しい山波に囲まれた小さな町であった。このステートカレッジはすでに無機材研の木村、君塚、高橋等の諸先輩が活躍された町でもあります。ここに着任してほっとするや否や、初雪に驚かされ、それから翌年の4月まで、寒さと20年ぶりの大雪に悩まされることになるのである。

私が研究に従事したところは、大学内の研究所であるMaterial Research Laboratory (M. R. L.) でL. N. Mulay教授と協同研究という形で行った。M. R. L. は職員数約100名の研究所で無機材研をやや小さくした感じの規模である。研究設備は一応はそろってはいるものの無機材研には及ばないという印象を受けた。特に予算の関係かどうか解らないが、非常に古いものでも大事に使っていることには感心した。その点逆に無機材研は装置にこだわる傾向があるのではないと思われる。物品購入等の事務手続きは非常に簡単であり、少なくとも私の一年の研究生活において事務処理で困った経験は一度もなかった。実際事務職員は非常に少なく、M. R. L. 関係の事務は事務長と他数名の女性ですべて行っていた。また図書館の充実度とコンピューターの使いやすさに関してはうらやまさを禁じ得なかった。大学がかなり辺りな場所であり、業者を呼んでもなかなか来てもらえない事情のためか、ガラス細工、機械工作、電気関係のテクニシャンがいて故障した場合すぐ直してくれる体制になっている。テクニシャンの充実とストックルームの充実でその不便さを補っている感じがある。

Mulay教授はこの州立大学の中でも磁気化学の第1人者で、磁気測定、メスバウアー効果、ESRなどを研究手段として触媒、硫化物のキャラクタリゼーション、及び欠陥構造の解明を研究テーマとしているが、当時彼の下でPhDの学生が1人いるだけのこじんまりした研究室であった。私が大学に着任するや否や、Mulay教授と研究テーマの検討を始め、これが3日間程ぶっ通しで続いた。つまるところ、装置に馴れる意味もあって取りあえずニッケル・アルミナ触媒の磁気特性を調べてほしいということで、前任者の報告書をお前のパイブルだといっ

て与えられた。私の感じでは3ヶ月位で終るつもりで引き受けたが、この触媒が一年間の研究対象になろうとは、その時知る由もなかった。

この報告書中に記載されている実験が一部不完全であることに気がついてから、磁気特性の立場から徹底的に検討を始めた。まず、ニッケル粒子の状態が通常の強磁性なのか、微粉末のため単磁区粒子あるいは超常磁性なのか又はそれらの混在した状態なのかを決定することを試みた。その過程においてデータ整理の仕方、ランジェバン関数の近似の使い方、ブロッキング温度の決定などに種々改良を加えてニッケル・アルミナ触媒の磁気特性を議論した。当初、教授は私の意見には全く耳を貸さそうという気持はなく、終始自分の正当性を主張した。それゆえ私としては実験的証拠をつきつけて徹底的に反論し、ようやく教授が自分の非を認めてくれたのは3ヶ月ほど経った後であった。

以上はその一例であるが、一般にアメリカ人は自分の意見には非常に頑固である反面、一度自分の誤りに気がつくとなんか認めてくれる場合が多い。

またステートカレッジには日本人を始め、イラン、インドなどの各国からの学生、研究員が集まっているため、英語に馴れていない人も多い。そのため週3回夜7時から9時半まで英会話教室が開かれている。受講料は要らず、テキストも無料で支給され、さすがアメリカという印象を受けた。この教室は単に英語を学ぶのみならず、米国の生活に馴れない人のため便宜を図ると共に、併せて各国の生活、習慣をも学びようという方針が終始一貫していて、非常に有意義なものに感じられた。

なにぶんにも短い一年でしかも広大なアメリカ大陸の一部をのぞいただけなので十分なことは分かりませんが、アメリカの大学教授はとにかく予算を自分で取ってきて、人を集めて研究する方式が実に大変なことであるかを痛感したことを最後に付け加え筆を置きたい。



ペンシルバニア州立大学のシンボルであるニタニーライオンの前での筆者

# 西独出張を終えて

第2研究グループ 主任研究官 石井 紀彦

筆者は西ドイツのAlexander von Humboldt財団の奨学研究員として昭和51年8月から2年間西ドイツに出張した。この間、語学研修の為の2ヶ月を除いた1年10ヶ月の間、マールブルク大学地球科学科のHellner教授の研究室に滞在した。Hellner教授は「結晶構造と化学結合」という特別総合研究グループを結晶学者と化学者の共同で組織しているが、筆者はこのうち遷移金属化合物の高圧下での分子構造、結晶構造、相転移等を赤外分光法、X線回折法により研究するグループに加わり、Hellner教授の他、地球科学科のAhsbahs博士、化学科のSchmid教授、Dehnicke教授等と共同で行った。またHellner研究室には、X線回折の精密測定から電子密度分布を求める研究を行っているグループがあるが、筆者はこれに関連して、分子性結晶の熱振動テンソルの研究に加わり、Scheringer博士と共同研究を行う機会も持つことができた。

Hellner教授、Ahsbahs博士等は、筆者の滞在以前に、基本的な構造を持つ遷移金属のシアン錯体、チオシアン錯体、カルボニル錯体等について、高圧下における構造、相転移の研究を赤外分光法、X線回折法により行っている。これらのうち、シアン錯体については、鉄、マンガ、コバルトの六配位錯体、ニッケル、亜鉛の四配位錯体等について研究が行われ、亜鉛の四配位錯体の正四面体構造が高圧下で歪むこと、鉄、マンガンの六配位錯体においては中心金属が高圧下において部分的に還元されること、カドミウム、水銀の錯体では、高圧下でより高い対称の構造になること等の結果が得られている。インシアンの鉄錯体についても中心金属が高圧下において部分的に還元されることが確かめられた。また、いくつかのカルボニル錯体についても、CO伸縮振動の圧力依存性が研究された。

筆者等は、これらの研究の発展的継続として、より複雑な構造を持つ遷移金属の複核カルボニル錯体等について、高圧下における分子構造、相転移の研究を、赤外分光法、X線回折法を用いて行った。現在までに報告されている高圧下での赤外分光測定実験の多くは、ダイヤモンド、サファイア等の高圧アンビルを用いたものであるが、Hellner教授の研究室においても、Ahsbahs博士が中心となって各種の高圧アンビルセルを試作し、赤外分光、X線回折の実験を行っている。セルの試作等の為の工作室も準備されており、研究者と技術者の協力体制も整っているようである。

固体の赤外吸収帯の振動数は、一般に圧力の変化とと

もに変わる。またある吸収帯については、圧力が増加するとともに、吸収強度に顕著な変化が見られる。赤外吸収帯の振動数及び強度の圧力依存性は振動モードによって異なり、例えば分子性結晶の分子内モードについては、多くの場合、分子の体積が変化する全対称的なモードによる吸収帯は、振動数の圧力依存性が大きく、圧力の増加とともに高波数にシフトし、強度が減少することが実験的に知られている。すなわち、吸収帯の振動数、強度の圧力依存性を測定することにより、赤外スペクトルの帰属に関する知見が得られる。一般に固体の赤外スペクトルを実験的に帰属するには、偏光測定のための単結晶試料を必要とするが、圧力依存性に関する情報は粉末試料でも得られることが利点である。高圧下で結晶構造、分子構造が変れば、それに対応した振動数の圧力依存性の変化、吸収帯の分裂、消失、新しい吸収帯の出現等の現象が観測される。筆者等が対象とした約十種類の複核カルボニル錯体のいずれについても、遠赤外領域に多くの吸収が観測されるが、このうちのいくつかの化合物については振動数の圧力依存性からスペクトルの帰属を明らかにすることができた。またある化合物については、高圧下における分子構造の変化に対応すると考えられる振動数の圧力依存性の変化が観測された。この構造変化は高圧下での粉末X線測定によっても確かめられた。これらの研究は地球科学科と化学科の協力で行われたものであるが、学科の枠をこえた共同研究は円滑に行われているようである。

分子性結晶の精密X線結晶構造解析による電子密度分布の研究はHellner研究室の研究テーマのひとつであり、尿素、チオ尿素等いくつかの分子について研究が行われている。電子密度分布の研究の為には原子の熱振動についての知見が必要であり、特に原子間の結合電子に対する熱振動の影響を見積るには、赤外、ラマン分光等から得られる分子振動、格子振動に関する情報が必要である。解析の理論的取扱いは主としてScheringer博士が研究しているが、筆者も博士に協力して尿素分子の熱振動について研究することができた。

マールブルクに滞在中、筆者は大学の客員研究員用の宿舎を借りることができ、有意義な研究生活を送ることができた。この宿舎は世界各国からのいろいろな分野の研究者が利用しており、研究者の国際的な交流に役立っている。またHumboldt財団が単に研究奨学金を支給するだけでなく、外国人研究者が西ドイツで快適な生活を送ることができるよう、非常にきめの細かい配慮をしていることが印象的であった。

# — 特 許 —

## ガラス質物質の粘度測定法

発明者 渡辺昭輝, 大坂俊明, 長谷川泰  
公告番号 52-26719 52. 7. 15  
特許番号 第899,437号 53. 2. 25

### 概要

この発明は圧縮法による簡便なガラス質物質の粘度 ( $10^8 \sim 10^{13}$  ボイス) 測定法に関する。

従来, ガラス物質の粘度測定法として, ガラス糸引伸し法及び貫入法とが知られている。ガラス糸引伸し法においては, 非酸化ガラスの粘度測定が困難であり, 貫入法においては, 貫入体の形状及び被測定物であるガラスの表面加工の具合によって測定結果が影響される欠点を有していた。

この発明は, 天秤の一端に初期荷重を加え, 他端に長

き変位検出棒をつけ, 更に試料を取りつけ固定する。これによって生ずる長さ変位検出棒の変位を, 検知し, 収縮速度が一定となった範囲の経過時間に対する収縮量の変化に対しニュートンの粘度式の適用を行い, 粘度を決定するものである。

$$\eta = 5.88 \times 10^4 \frac{m\ell}{S \left( \frac{-\Delta \ell}{\Delta t} \right)}$$

$\eta$  = 粘度 (ボイス)

$m$  = 荷重

$\ell$  = 試料長さ

$S$  = 試料断面積

$\frac{-\Delta \ell}{\Delta t}$  = 試料の収縮速度

この発明によれば比較的少量の試料で, 短時間に, かつ直接的に粘度を測定でき, さらに試料の形状は柱状であるため, 容易に常温加工することができ, 非酸化ガラス及び無定形有機高分子の粘度の測定も可能である。

## 硼化ランタン単結晶チップの熱陰極

(THERMIONIC EMISSION CATHOD HAVING A TIP OF  
A SINGLE CRYSTAL OF LANTHANUM HEXABORIDE)

発明者 河合七雄, 田中高穂, 坂内英典, 内田健治,  
志水隆一  
登録国 アメリカ合衆国  
特許番号 第4,055,780号 52. 10. 25

### 概要

本発明は, 電子ビーム応用機器に有用な硼化ランタン単結晶チップの熱陰極に関するものである。

硼化ランタンの電子放射熱陰極は, 現在実用に供せられているタングステンに比較して, 高い放射電流を持つことから有望視されている。

従来, 硼化ランタンを用いた熱陰極は, 焼結体を加工

したものに限られ, 作成された熱陰極は, 構造が複雑で形状が大きくなり, 走査型電子顕微鏡, 電子顕微鏡に用いることが難しく, また加工上の制約から硼化ランタン本来の放射効率を得ることができない欠点を有していた。

この発明は, 硼化ランタン単結晶からチップを作成し電子放射熱陰極として使用するものである。熱陰極は, 支持金具に固定され, 直接通電して使用されるため, 形状も小さくでき, またサブミクロン加工用の微少ビーム径を持った高輝度電子放射熱陰極として使用できる。

本発明の熱陰極を走査型電顕に取りつけたところ, タングステン陰極に比較して, 輝度は数倍良く, 分解能も向上し, 従来に見られないコントラストの像を得た。

## 磁気記憶装置

発明者 山口成人, 高橋俊郎  
公告番号 52-14602 52. 4. 22  
特許番号 第886,540号 52. 10. 28

### 概要

この発明は磁気記憶装置, 特に, アルミニウム合金の基台を具える磁気記憶装置に関するものである。

従来, アルミニウム材からなる基台を具える磁気記憶装置は, アルミニウム基台上に強磁性材料を鍍金したり強磁性粉末を塗付して得ていた。しかし, 従来の方

法は, 製造工程がはな雑なこと, 良好な表面を有し厚さが一定の磁性皮膜が得られないこと, 耐摩耗性において劣ること等の欠点があった。

この発明は, 基台であるアルミニウム材を電解処理することによって生じるアルミニウム酸化物皮膜に,  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  等の鉄酸化物を含有させることにより, 酸化皮膜に磁気特性を与え磁気記憶装置としたものである。

この方法によれば, アルミニウム酸化物皮膜を磁性皮膜とするため, 製造が容易である。残留磁気及び保持力が大きい, 耐摩耗性に優れている等の効果がある。

# — 外部発表 —

## ※ 投 稿

題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
Anomalous Magnetoresistance in 1T-TaS <sub>2</sub>	田沼 静一・稲田ルミ子 大貫 博隆・石沢 芳夫 田中 耕二・上村揚一郎	Phys. Lett. 66A 5 416 (1978)
Effect of Oxygen Pressure on the Voltage-Controlled Negative Resistance of Al-AlN-Au Devices	岩田 稔 内田 健治 山口 成人	Thin Solid Films 50 L25 (1978)
Cathodic Behavior in the Electrodeposition of LaB <sub>6</sub>		Surf. Technol. 7 137 (1978)
Preparation of Magnetic and Dielectric Emulsion		J. Electrochem. Soc. 124 11 1813 (1977)
アルミナ触媒および磁性誘電体の製造法	山口 成人	セラミックデータブック No.60 320 ('77/'78)
"Structure of the LaB <sub>6</sub> (001) Surface Studied by Angle-resolved XPS and LEED"	青野 正和・大島 忠平 田中 高穂・坂内 英典 河合 七雄	J. Appl. Phys. 49 5 2761 (1978)
Structural Study of Molten Silica by an X-Ray Radial Distribution Analysis	貫井 昭彦・田賀井秀雄 森川 秀樹・岩井 伸一 守吉 佑介・白崎 信一	J. Am. Ceram. Soc. 61 3-4 174 (1978)
Segregation of Li <sub>2</sub> O at the Grain Boundaries of Zinc Oxide	Eung Sang Lee 高橋 紘一郎・磯部 光正 堤 正幸	J. Am. Ceram. Soc. 61 3-4 183 (1978)
Flux Growth of Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> Single Crystal below the Transformation Temperature	村松 国孝・渡辺 昭輝 後藤 優	J. Cryst. Growth 44 1 50 (1978)
Interface Shape Transitions in the Czochralski Growth of Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	宮沢 靖人・森 泰道 本間 茂	J. Cryst. Growth 43 541 (1978)
Crystallization and Relative Stabilities of Polymorphs of Niobium(V) Oxide under Hydrothermal Conditions	泉 富士夫・小玉 博志	Z. Anorg. Allg. Chem. 440 155 (1978)
Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3成分系の1400°Cにおける相関係	田中 英彦・長谷川安利 猪股 吉三	窯業協会誌 86 8 365 (1978)
Al固溶Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> の化学的性質	門間 英毅・金沢 孝文 大橋 晴夫	窯業協会誌 86 8 46 (1978)
Solubility of CaAl <sub>2</sub> SiO <sub>6</sub> in CaScAlSiO <sub>6</sub> -pyroxene		J. Japan Assoc. Min. Pet. Econ. Geol. 73 7 191 (1978)
アパタイト硬化体の性状におよぼす水溶性添加物の影響	門間 英毅・上野 精一 堤 正幸	Gypsum & Lime No.156 6 (1978)

## ※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 誌	発 表 日
気相成長NbO単結晶の形態に及ぼす輸送剤の効果	小松 啓・小玉 博志	日本鉱物学会	6月8日
アナターゼの水熱合成とPO <sub>2</sub> 制御(II)	大塚 芳郎・藤木 良樹	日本鉱物学会	6月8日
合成Ellestadite Ca <sub>10</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub> の結晶化学	岡村富士夫・大庭 茂樹 小野 晃・上野 精一	日本鉱物学会	6月8日
高遠産Dumortieriteの結晶化学的特異性について	岡村富士夫・小野 晃	日本鉱物学会	6月8日
アパタイト硬化体の性状に及ぼす水溶性添加剤の影響	門間 英毅・上野 精一	石膏石灰学会	6月8日
放射化分析法による窒化けい素中の酸素の分析	堤 正幸	分析化学討論会	6月12日
1 MV高分解能電顕像と色収差	加茂 睦和・長島 隆 田中 英彦・猪股 吉三	日本電子顕微鏡学会	6月20日
高分解能超高压電顕像によるタンングステン酸ビスマス(Bi <sub>2</sub> W <sub>2</sub> O <sub>9</sub> )の結晶構造決定	堀内 繁雄・松井 良夫 板東 義雄・関川 喜三 板東 義雄・渡辺 昭輝	日本電子顕微鏡学会	6月20日
高分解能超電顕像に基づくYb <sub>3</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>10</sub> の構造決定	堀内 繁雄 松井 良夫・加藤 克夫 君塚 昇・堀内 繁雄	日本電子顕微鏡学会	6月20日
陽電子消滅法の物性研究への応用; 化合物研究への応用	津田 惟雄	理工学における同位元素研究発表会	6月28日
The LaB <sub>6</sub> and SmB <sub>6</sub> (001) Surfaces Studied by Angle-resolved XPS and UPS, LEED and ISS	青野 正和・大島 忠平 西谷 龍介・田中 高穂	薄膜・厚膜・表面の国際会議	7月6日
The Effects of Ion LaB <sub>6</sub> Surfaces Studied by LEED, AES, and Optical Measurements	坂内 英典・河合 七雄 大島 忠平・青野 正和 河合 七雄・田中 高穂	薄膜・厚膜・表面の国際会議	7月7日
長周期SiCの2500°Cにおける熱安定性について	坂内 英典 井上善三郎・猪股 吉三	気相成長とエビタキシーに関する国際会議	7月9日
Effect of Addition of Vanadium of the Chemical Transport of TiS <sub>x</sub> , x=1.40~1.70	佐伯 昌宣・石井 紀彦 川田 功・中平 光興	気相成長とエビタキシーに関する国際会議	7月12日
Kinetics of Silicon Nitriding Reaction	木島 弑倫	気相成長とエビタキシーに関する国際会議	7月13日
焼結論	下平高次郎	日本学術振興会第124委員会	7月28日
1 MV Super-high-resolution Electron Microscopy of Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -WO <sub>3</sub> Complex Compounds with TTB type Subcells.	堀内 繁雄	国際電子顕微鏡学会議	8月7日

ダイヤモンドアンビルを用いたGaAsの高圧金属相のEXAFSの測定	下村 理・深町 共栄 細谷 資明・ビーネンストック S. ハンター	X線及びX線紫外線分光 学に関する国際会議	8月31日
X-ray Spectroscopic Studies of SmB <sub>6</sub>	奥沢 誠・岩崎 吉男 塘 寛二郎・青野 正和	X線国際会議	9月1日
電子顕微鏡からみたガラスのミクロな不均質構造 硼化物熱陰極表面の安定性	河合 七雄 板東 義雄	窯業協会ガラス部会 薄膜表面研究会	9月1日 9月11日
コンピュータ制御EPMAによる状態分析	大島 忠平・青野 正和 田中 高穂・河合 七雄	X線分析討論会	9月27日
固体一気体平衡界面の温度・圧力依存性	大塚 芳郎・西田 憲正 奥寺 智・藤木 良規	日本物理学会	10月3日
InSb, GaSb, InAs, Geの非静水加圧による相転移 ReO <sub>3</sub> の熱膨張率	青野 正和・西谷 龍介 大島 忠平・田中 高穂 坂内 英典・河合 七雄	日本物理学会	10月3日
GdB <sub>6</sub> 単結晶の反強磁性領域における磁気相転移	岡井 敏・吉本次 一郎 津田 惟雄・千葉 利信	日本物理学会	10月4日
Nb-Wブロンズにおける長周期構造の1MV高分解能電顕像観 察	松野 直・吉見 正俊 大竹 周一	日本物理学会	10月4日
La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> MaO <sub>3+y</sub> の熱起電力	野崎 浩司・田中 高穂 石沢 芳夫・河合 七雄	日本物理学会	10月4日
マグネティックポーラロンに対する電子-格子相互作用の効果 Oxygen Diffusion in Polycrystalline NiO undoped and Al-doped	坂内 英典・村松 国孝 堀内 繁雄・良夫・板東 義雄	日本物理学会	10月4日
Grain Growth in ZnO	関川 喜三 田中 順三・田村 脩蔵 月岡 正至・坂内 英典	日本物理学会	10月4日
単分散非晶質シリカ球の焼結	梅原 雅捷 白崎 信一・守吉 佑介 羽田 肇	酸化物及び非酸化セラ 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4日
	守吉 佑介・池上 隆康 白崎 信一・丸山 修	酸化物及び非酸化セラ 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4日
	下平高次郎・牧島 亮男 小谷 和夫・若桑 陸夫	酸化物及び非酸化セラ 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4日

## ★ MEMO ★

### 運営会議

9月11日、第73回運営会議が「昭和54年度予算概算要求について、研究の進捗状況について」の議題で開催された。

### 研究会

焼結研究会(第20回), 10月9日, 「MHD発電材料」についての議題でマサチューセッツ工科大学H.K. Bowen教授を招き講演が行われた。次いで, 「固体材料の微構造」についての議題で討論が行われた。

焼結研究会(第21回), 10月11日, 「焼結および関連現象」についての議題でノースウェスタン大学D.L. Johnson教授を招き講演が行われた。

窒化けい素研究会(第8回), 10月12日, 「β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-AlN-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系固溶体を主とする焼結体について」の議題でミシガン大学Tseng-ying Tien教授を招き講演が行われた。

次いで, 翌13日, 「ガスタービン部材としてのセラミ

ックスが満たす条件について, 耐熱構造材料研究の最近の動向について」の議題で討論が行われた。

### 海外出張

第12研究グループ研究員, 青野正和はアメリカ合衆国ウィスコンシン大学において「強力電子ビーム放射材料の表面状態に関する研究」のため, 昭和53年10月31日から昭和54年8月30日まで出張することとなった。

### 来訪

9月14日, ユネスコ・コンサルタント, Dr. V.S. Heiskanen 女史(ヘルシンキ大学)が来訪し所内を見学した。

10月4日, 中国科学院半導体材料考察組, Min Si-guiら6名が来訪し所内を見学した。

10月19日, 中国清華大学教授Jiang Zuo-chaoら5名が来訪し所内を見学した。

10月24日, 西ドイツミュンスター大学Prof. Dr. G. Pfefferkornら2名が電顕調査のため来所し見学した。

発行日 昭和53年12月1日 第54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