

無機材研ニュース

第21号

昭和48年6月

酸化アルミニウムの研究

(第4研究グループ)

アルミナの合成

ミョウバン $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を封管中で約 200°C まで加熱し、その後急冷することによって得られる白色粉体は、カイ型の Al_2O_3 に同定される。アルミナ Al_2O_3 はアルファ型とガンマ型とに大別されるが、カイ型は後者のひずんだ結晶構造を示す。

金属アルミニウムの板を電極として、濃硫酸を浴として電解を行なうときは、陽極酸化によって電極面に白色のアルミナが生成する。この場合の電解は、浴中の水分が少量であるので、低温で行なわれる熔融塩電解に相当する。生成してくるアルミナはガンマ型である。

以上の2方法を変形修正しながら、本研究グループはガンマおよびカイ型の Al_2O_3 の合成研究を展開する。

アルミナの化学的特性に関する研究

ガンマ型 Al_2O_3 は欠陥スピネル型構造(空間群 $Fd\bar{3}m$)をもち、そのために化学的に活性であり、吸着剤、触媒等に应用される。この点で、完全構造をもち、化学的に安定なコランダム(アルファ Al_2O_3 , $R\bar{3}c$)からガンマ Al_2O_3 は区別される。

ガンマ型アルミナに少量の白金あるいはパラジウムを添加分散させることによって得られる触媒は、一酸化炭素、炭化水素等の完全燃焼に应用される。公害問題に関連させて、本触媒の構造化学的ならびに反応速度論的研究を進展させる。

アルミナを中心とした固体反応の研究

固体反応の歴史的発端はテナール青の生成である。

反応式

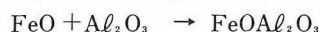


にしたがって得られる青色無機顔料の構造型は、スピネル型に近いとされている。この構造型の生成機構の温度および組成依存を追求したい。テナール青の生成はアルミナの特性反応である。裁判化学におけるアルミニウム

イオンの検出確証はテナール青の生成によって得られることになっている。その意味でもこの固体反応の精密研究は重要である。

研磨材としてのアルミナの研究

アルミナの水懸濁液を研磨剤として鉄鋼の表面を研磨仕上げることによって得られる鏡面は、すぐれた耐食性を示す。この表面の電子回折的研究によれば、 Al_2O_3 が鉄鋼の表面に滲入しており、また固体反応



にしたがってスピネル型化合物が生成している。その結果、鏡面は強靱で同時に耐食的である。

研磨材アルミナ中に酸化チタン、酸化鉄、酸化クロム等を少量分散させた材料が、アブレイジブとして応用される物理化学的機構を解明する。

アルミナの電磁特性の研究

アルミナは比較的大きい誘電率を示す。アルミナに遷移元素を添加した場合の誘電率の温度および結晶軸依存性を測定する。また、このような合成試片の磁気解析を行なう。アルミナを基とした磁性誘電体の発見的合成を期待している。

アルミナとその近縁化合物

コランダム型	スピネル型	欠陥スピネル型
アルファ Fe_2O_3 (赤鉄鉱)	Fe_3O_4 (磁鉄鉱)	ガンマ Fe_2O_3 (マグヘマイト)
—	Fe_3S_4 (グレーギット)	ガンマ Fe_2S_3
アルファ Al_2O_3 (コランダム)	—	ガンマ Al_2O_3

Fe_3S_4 および Fe_2S_3 は本研究所の硫化鉄研究グループの創製品である。その研究成果を踏まえて、欠陥スピネル型 Al_2O_3 が研究されることになっている。

赤外伝送路材料用としてのカルコゲンガラスの研究

カルコゲンガラスの研究グループも創設以来4年目を迎え、研究活動も進ちょくの度を加えつつある。グループ創設時(1970年)におけるカルコゲンガラスの研究については、1950年後半から1970年にわたり Ioffe 物理工学研究所の成果に始まり、1968年Ovshinskyにより引き起こされた Ovonic 旋風により、世界の関連機関で実施され、公表された報告、特許に見られる成果は莫大な量に達しており、いささか研究テーマの選択に途惑うほどであった。このような状況下でグループの研究テーマを光学材料ならびに電子部品材料への利用を期待しつつ、効果的な成分系によるガラスの合成、ガラス状態ならびに物性の解明に限定して、活動を行ってきた。現在までに進ちょくした研究の一部について簡単に報告する。

合成に関する研究

(1) 珪素含有層を持つカルコゲンガラス素材の製造法とその赤外伝送路材料としての期待

研究活動の第一段階として最も努力したのは合成方法に関する研究である。研究設備の整備、合成手順の標準化に逐次活動が進展するに伴い数々の障害に直面した。その一つに透明シリカガラス容器のカルコゲンガラスの溶融—冷却固化後に見られる破損があった。カルコゲンのうちで硫黄とセレン(特に硫黄)を含むガラス成分系でこの現象が著しく、合成試料を得るのに直接支障を生じたわけではないが、その破損原因は十分な注意をひいた。

合成試料の機械物性に関する概要を知る手掛りになる微小硬さの測定に際し、上記シリカガラス容器の破損せる成分系のカルコゲンガラス試料のシリカガラスとの接触面のダイヤモンド圧子による圧痕の観測により、写真の(B)に示すような干渉縞が認められた。これはダイヤモンド圧子の圧入、静止、除去により生じた正四角錐形圧痕斜面に僅かに剝離した(微小空間を形成した)膜の存在を示すものである。この観察結果が端緒となり、上記ガラス試料断面のX線マイクロアナライザーによる元素分析の結果より、数 μm におよぶ表面層に珪素含有層の存在が確認された。

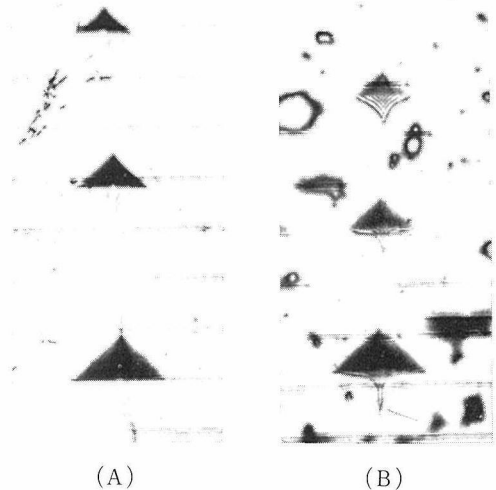
現在までに珪素含有層の厚みは熱処理温度と時間である程度制御できることから、上記のカルコゲンガラス合成に使用するシリカガラス容器の破損を防止する(合成における熱処理条件の変更)ことと共に、基材であるカルコゲンガラスと珪素の光学物性や電気物性の異なる点と、珪素含有層形成がカルコゲンガラス製造過程で連続的に行なえると共に、二次熱加工としても行なえることから、光学材料ならびに電子部品材料への利用を大いに

期待することができるようになった。

具体的にはカルコゲンガラスが赤外線(実用上As-S系では $0.7\sim 8\mu\text{m}$; As-Se系では $0.9\sim 12\mu\text{m}$ の波長領域)の透過材料であることと、その平均屈折率(例えばAs₂S₃ガラスで2.4; As₂Se₃ガラスで2.8)に対し珪素ないしはその酸化物(これは上記珪素含有層をもつカルコゲンガラス素材の表面酸化処理で得られる)の屈折率が異なる(例えばSi:3.5;SiO₂:1.5~1.9;SiO₂:1.5)ことから繊維状ないしは薄板状として赤外線の伝送路として用いることが期待される。また基材としてのカルコゲンガラス(As-SまたはAs-Se系)の電気伝導度に対し珪素のそれは 10^{10} 倍以上大きいから電気的な利用に対しても期待が持てる。

光通信の伝送路としての利点は現在研究開発が行なわれている酸化物ガラス(可視光線を用いる)に対し、合成ガラスが高純度であり、使用波長の長い点など光伝播に伴う損失の少ないことにもある。

珪素含有層形成の機構については現在研究中である。(本件の関連特許2件出願中)



写真

カルコゲンガラス合成試料面のマイクロビッカース圧子による圧痕の落射光による顕微鏡観察像

(A): 通常の合成試料 (B): 珪素含有層を持つ試料

写真説明

横線の間隔は $\frac{1}{100}\text{mm}$ 。圧痕は上から10g, 25g, 25gの各荷重に対するマイクロビッカース圧子によるもの。圧痕の最大深さは対角線長の約 $\frac{1}{7}$ 。

(2) 均質化

合成ガラス成分の均質化に関連し基本成分系については目下データの整理中で、興味ある結論が期待できそうである。これには化学分析のみならず物性（例えば比重）面からも研究を行なっている。湿式分析では操作途上で大気中への有害、ガスの逸散を防ぎ、生じた有害物質をすべて回収する無公害方法を採用している。

物性

ガラス試料合成が高温における熔融状態からの冷却固化に特色を持つため、熱物性の研究が合成研究と共に優先して行なわれた。

合成ガラスの急冷や徐冷などの熱処理温度に関係のある転移温度を知る必要から行なわれた、熱膨張ならびに貫入粘度の研究から、ガラス粘弾性に基づく、試料の圧縮応力に対する収縮速度を求めることにより、転移温度（粘度 10^{12} ~ 10^{14} ）領域から粘度 10^8 におよぶ範囲の粘度を求める簡便な測作技術が開発された。比較的少量の試料で、作製が容易な上に、装置も簡単でよく、非酸化物ガラスや無定形有機高分子物質の粘度測定が容易にできる利点を持っている。

（本件関係の特許 1 件出願中）

合成ガラス試料を得るための急冷条件には試料の形状

が大いに問題になる。一般の酸化物ガラスに比較し、熔融温度を始め熱処理温度がすべて遥かに低温度にあるカルコゲンガラスは赤外線（熱輻射線）を透過するので、冷却時における温度場の分布は酸化物ガラスの場合と様相が大いに異なると見られる。この点に着目して、赤外線を吸収するソーダ石灰珪酸塩ガラスと比較したカルコゲンガラスの温度場の解析、輻射透過性物質の熱伝導率測定における輻射伝熱の影響、動点な（非定常状態における）温度上昇の目安になる温度伝導率を求める連続加熱の繰り返し法など一連の基礎研究が進展しつつある。

光物性については特に遠赤外分光に重点をおき、従来ほとんど反射法により求められていた遠赤外分光特性を薄膜試料について透過法で直接測定する方針のもとに、バルク試料よりの薄膜化を図り、その操作について最近成功したので本格的研究による成果が得られる日も近い。吸収係数に関連し誘電率の測定も行なわれている。

電気物性は測定装置などの問題もあり大いにおくれていたが、本格的に活動を開始した。

以上述べた研究の進ちょく状況は、いずれも合成一物性—ガラス状態の各テーマに互いに密接した関連を持って進められ、得られた成果もカルコゲンガラス合成の Know and how に深い関係を持っているといえる。

欠陥チタン酸鉛の特性

固相反応を少しでも手がけた人なら、 PbO/TiO_2 モルト比 <1.0 の混合物を高温で焼成した場合、 $(1-x)\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow (1-x)\text{PbTiO}_3 + x\text{TiO}_2$ のように過剰のルチルが遊離するような反応を期待するのが自然であろう。ところが実際には、 $(1-x)\text{PbO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ のような反応が十分大きな x の範囲において起り得るのである。このような発見は、いわゆる湿式合成によって同一形態の欠陥ペロブスカイトが得られた事実からの帰納的必然であった。

図1は私共がいわゆる「湿式合成」を始めた頃得られたデータで、湿式合成体の製造履歴とその焼成条件を変えて作った三種のチタン酸鉛（ペロブスカイト単一相）の正方歪の温度変化を示している。白根らの多結晶 PbTiO_3 についての結果を同時に与えてある。当初、なぜこのような製造履歴に敏感な構造をペロブスカイトがとり得るのかについて全く不明であった。化学分析値と単位胞容積とから種々の欠陥構造を想定して得られる現論密度と実測密度とを比較することによって、この種の湿式合成によって得られるチタン酸鉛には予想を越えた欠陥量（Schottky 型）を「非平衡的」に導入可能であること

が判明し、キュリー点や正方歪の「異常」が説明できたのである。

ところで、図1からも知られるように化学量論相成 PbTiO_3 がキュリー点（ 490°C ）で正方歪を急激に開放して常誘電相（1次転移）になるのに対して、欠陥チタ

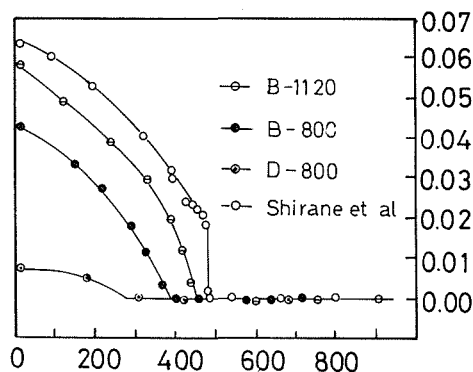


図1 欠陥チタン酸鉛の正方歪の温度変化
温度 ($^\circ\text{C}$)

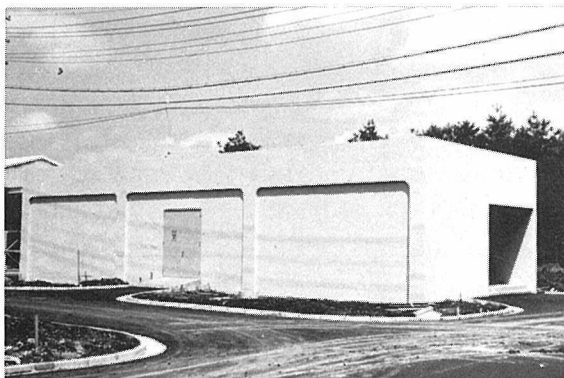
ン酸鉛が多かれ少なかれいわゆる「拡散転移」する事実が注目された。このような現象を定量的に理解するために、欠陥チタン酸鉛の欠陥量を局所的変動値によって特長づけることが要請された。かくして、欠陥チタン酸鉛の平均欠陥量と格子定数（常誘電率）との関係を用いて、各試料の面内陥の変動値から $Pb_{1-x}TiO_{3-x}$ もしくは $Pb_{1-x}Na_yTiO_{3-x+y/2}$ における $1-X$ の変動巾の実測が試みられた。ちなみに図1に示した試料の組成変動巾は $0.93 \sim 0.63$ (B-1120), $0.83 \sim 0.58$ (B-800), $0.56 \sim 0.13$ (D-800) のように予想以上に大きなものであることに注目されたい。このような組成変動が正規分布に従い、かつ組成によって分割された微小領域は組成によって定まるキュリー点で1次の転移をするものとして電算機で計算された正方歪～温度との関係は実測値と良く一致することが示された。いずれにしても、このような「非平衡欠陥」の存在およびその不均一性は固体科学における構造敏感性的の問題に関係して、将来研究が進められるべきものであろう。また、このような欠陥ペロブスカイトの存在が明確になったことにより、従来多結晶体チタン酸鉛にとどまらず多くの多結晶体にみられる物性の「異常」についての「微粒子の物性」としての立場からの説明が必ずしも成立しないことを考慮すべきで、実際に欠

陥チタン酸鉛の粒径と正方歪との相関は認められていない。

このような欠陥チタン酸鉛の誘電特性は、キュリー点近傍で拡散した強誘電的異常と、昇温とともに急激に増大する常誘電的なものによって特長づけられる。 Na^+ で安定した欠陥チタン酸鉛の誘電率は実に $>100,000$ に達する。この原因についてはSchottky型欠陥近傍での異常なイオン分極によるものか、イオン電導度の異常増大の結果によるものか目下検討中である。後者の考え方が正しいかどうかは別として、最近私共はある種の原子価制御型の欠陥ペロブスカイト（酸素空孔型）の酸素の自己拡散係数が、完全イオン電導体として知られ実用に供されてきた Stabilized Zirconia のそれをはるかに凌駕するものを見出し、アイオニクスデバイスとしての用途を期待している。

このような欠陥チタン酸鉛、欠陥ペロブスカイトはまた大きな「反応性」によっても特長づけられ、たとえば水素による還元程度は異常なものである。ちなみに還元型半導体 $BaTiO_{3-\delta}$ における δ はせいぜい0.1程度のものである。このような還元によって得られる物質の特性については別の機会に述べることができると思われる。

陽電子消滅特殊実験棟完成



完成した陽電子消滅特殊実験棟

陽電子消滅特殊実験棟においては、 ^{64}Cu , ^{22}Na を用いた陽電子消滅法による実験の他、 γ 線を用いたコンプトン散乱、メスバウアー効果の実験も行なう。この特殊実験棟は、昭和48年3月に完成した。

建物は鉄筋コンクリート平家建で、建物面積約170 m^2 、総工費1,500万円、室内は万一の事故に備えて、排気ユニット（HEPAフィルター使用）で大気圧より減圧している。放射線の監視は、室内モニターの他排気ユニットに

にも取りつけ汚染空気の大気流出を未然に防ぐよう考慮してある。

陽電子というのは電子の反粒子で、電子と衝突すると互いに消滅して、ほとんどの場合 0.51MeV の2個の互いに反対方向に走る γ 線となる。 γ 線は、電子—陽電子系がPの運動量を持つ場合には $\theta = P/mc$ だけ 180° からずれて出てくるため、 θ に対してとび出してくる γ 線の数をかぞえることにより、Pの分布が判る。陽電子は正の電荷を持っているため、原子核には近づき難く、結果として特に価電子に関する情報をもたらす。我々はこれを利用して、価電子の波動関係を具体的に知るべく努力している。結合電子の空間分布を知るということは、そのエネルギー分布を知ることと並んで化学物理と呼ばれる分野の基礎を築くことになり、この知識が具体的な結晶合成や結晶構造、変態、融解、種々の物性の解明にまで役立つようになるのが夢である。陽電子はそれだけでなく、結晶中の極微量の不純物や欠陥に極めて敏感であり、確立されれば有用な検出法となるであろう。我々は上記の実験を行なうのみならず、陽電子が固体中で消滅するまでの過程を追う寿命測定装置も利用してそれらの基礎研究も行なっている。欠陥敏感性は元来予期されていなかったことで、これ以外にも新技術というものは

予期していなかった分野をきりひらく可能性を持っており、その芽はすでに芽生えている。

— 外 部 発 表 —

※ 投 稿

表 題	発 表 者	掲 載 誌 等
磁性硫化鉄 Fe_3S_4 Aging of Colloidal Iron Sulfide	山 口 成 人 山口成人・和田弘昭	日本物理学会誌 28. 1.42. (1973) J. Colloid Interface Sci. 40 3 477 (1972)
Zum Polymorphismus zwischen Greigit und Smythit (Fe_3S_4) Crystal Growth of V_2O_5	山口成人・和田弘昭 佐伯昌宣・君塚 昇 石井紀彦・川田 功 中野みつ子・一ノ瀬昭雄 中平光興	Z. anorg. allg. Chem. 392 191 (1972) J. Crys. Growth 18 101 (1973)
Zur anisotropen Dilatation von Fe_3S_4 -Kristallen im elektrostatischen Feld	山口成人・和田弘昭	Krist. Technik 7 7 835 (1972)
Electric field induced anisotropy of iron thiospinel	山口成人・和田弘昭	J. Appl. Phys. 43.11 4794 (1972)
Lifetime Spectra of positrons in V_2O_5	野口正安・君塚 昇 千葉利信・津田惟雄	J. Phys. Soc. Japan. 34 3 661 (1973)
The Metal/ Antiferromagnetic Insulator Transition of V_2O_5 as Affected by the Non-Stoichiometry and Ti-, Cr- and Fe-Doping.	君塚 昇・石井紀彦 佐伯昌宣・中野みつ子 中平光興	Solid State Comm. 12 43 (1973)
Pressure Dependence of Cubic-Tetragonal Transition Temperature of KMnF_3	岡井 敏・吉本次一郎	J. Phys. Soc. Japan. 34 837 (1973)
酸素欠損をもつ $(\text{Sr}_{1-x}, \text{La}_x) \text{FeO}_{3-\delta}$ の磁性	山村 博	日本化学会誌 12 2231 (1972)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
As-S-Se 系ガラスの誘電率	大坂俊明・渡辺昭輝 長谷川泰	応用物理学会	3月30日
固体材料のCharacterizationとは	小松 啓	応用物理学会	3月30日
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 型の磁性硫化鉄	山口成人・和田弘昭	応用物理学会	3月31日
ランタンヘキサボライド(LaB_6) の熱電子放射とオージェ電子分光	大島忠平・河合七雄	応用物理学会	3月31日
BaTiO_3 における酸素自己拡散	山村 博・白崎信一 浜正明	日本化学会	4月1日
多結晶 MgO grainの表面層の酸素拡散	白崎信一・山村 博	日本化学会	4月1日
組成変動をもった $\text{Pb}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ の誘電率	白崎信一・山村 博 高崎紘一郎	日本化学会	4月1日
化合物のコムプトン散乱プロフィール	島津正司・野口正安 津田惟雄・千葉利信 長谷川泰	日本物理学会	4月3日
化合物中の陽電子消滅角相関	千葉利信・津田惟雄	日本物理学会	4月3日
陽電子の寿命: AlN , SiC , M-S	津田惟雄・野口正安 千葉利信・岸本安弘 猪股吉三・酒井利和	日本物理学会	4月3日

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
変形した P-及び n-型 Ge 中の陽電子の寿命	蔵元英一・竹内 伸 野口正安・千葉利信 津田惟雄	日本物理学会	4 月 3 日
静水圧 ($\leq 25\text{Kbar}$) 下の MnCo_2O_4 の磁気転移点 付近での透磁率	田村脩蔵	日本物理学会	4 月 3 日
Self-Trapped Antiferromagnetic Polaron at $T \propto 0^\circ \text{K}$ (I) E. J. S	梅原雅捷・糟谷忠雄	日本物理学会	4 月 6 日
SnS_2 の新しいポリタイプ	石沢芳夫・藤木良規 小野 晃・井上善三郎	日本物理学会	4 月 6 日
赤外透過性カルコゲンガラスの温度場の解析	栗山正明・長谷川泰 中山功蔵・大阪俊明 田熊良行	日本機械学会	4 月 8 日
単結晶マグネシアの水和	高宮陽一・太田千里 田賀井秀夫	日本学術振興会 第124委員会	4 月24日
溶融マグネシアの表面状態について	長谷川安利・高宮陽一 田賀井秀夫・桜井武麿 嵐 治夫・山根典子	窯 業 協 会	4 月28日

★ MEMO ★

研 究 会

シリカ研究会 (第3回), 3月9日, 「格子振動と相転移について 山本昭二, 石英の $\alpha\beta$ 転移に関する一見解—東京工業大学 森川日出貴助手, シリカガラスの微少領域の混在について—東京工業大学 岩井津一教授」の議題で開催された。

焼結研究会 (第6回), 3月13日, 「酸化マグネシウムの焼結—東京大学理学部 江尻公一氏, 加圧焼結の機構 下平高次郎」の議題で開催され討論が行なわれた。

ガラス状態研究会 (第3回), 3月13日, 「熱伝導の測定について—東京工業大学 片山功蔵教授, 材料の塑性変形について—東京工業大学 佐藤和郎教授」の議題で開催された。

酸化ジルコニウム研究会 (第5回), 3月20日, 「超高压電子顕微鏡の最近の話題—大阪大学 藤田広志教授」の議題で講演が行なわれた。

叙 勲

当研究所丹野善次は, 45年間にわたる永年勤続に対し, 昭和48年4月29日勲七等瑞宝章を授与された。

所内一般公開

科学技術週間 (4月16日～4月22日) にともない当研究所は, 4月18日所内を一般に公開した。当日は周辺地域および東京近郊からも多数の見学者が来所し, 可視紫外分光室, 高低温 X線解析室, 結晶育成室, 電子回折室および高圧力実験室などを見学した。



高圧力実験室を見学する来所者

発 行 日 昭和48年6月1日 第21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 029857-3351