

無機材研ニュース

第88号

昭和59年8月

アルコキシドからの非酸化物粉末の合成

——サイアロン——

第3研究グループ 主任研究官 三友 護

非酸化物セラミックスは耐熱性や強度が大きいので、エンジン部品などへの応用が可能である。そのため強度が大きく、バラツキの小さい信頼性の高い部品が要求される。そのような材料を提供するために、微細で均一な組織からなる緻密な焼結体（セラミックス）を得ることが焼結の目的である。

焼結体の強度試験を行うと、平均粒径の10～50倍の不均一部分（欠陥と呼び、残留気孔、異物、異常成長粒子等である）から破壊が起る。欠陥部分に応力が集中し、理論強度の1/100以下で破壊してしまう。信頼性の高いセラミックスを得るためには、欠陥を小さく均一にする必要がある。欠陥の成因は多様であり、原料粉末、造粒、成形、焼結、加工等すべての過程で欠陥が生成しうる。筆者は従来から焼結の研究を続けているが、原料粉末中の2次粒子と成形中に生ずる組織の不均一性が、焼結によっては除去できない欠陥の原因

となることを明らかにした。たとえば図1は2次粒子の周辺に生成したクラック状の残留気孔が破壊源となった例である。

このように焼結前の過程は重要ではあるが、それらの不均一性を評価することは现阶段では困難である。そこで我々は、焼結用原料として望ましいと考えられる2次粒子を含まない非酸化物粉末を得ることを目的とし、新しい合成法を検討した。この方法はアルコキシドの加水分解で得られる微細な酸化物の還元または還元・窒化によるものである。今回はサイアロンの合成を中心に述べたい。

サイアロンは、 β - Si_3N_4 のSi位置にAl、N位置にOが置換型固溶したもので、図2の直線（ β -Sialon）で示すように広い固溶範囲を有する。通常は Si_3N_4 - Al_2O_3 - AlN 系の混合物を加熱し、固溶と焼結を同時に行わせることにより、サイアロンセラミックスを得ている。

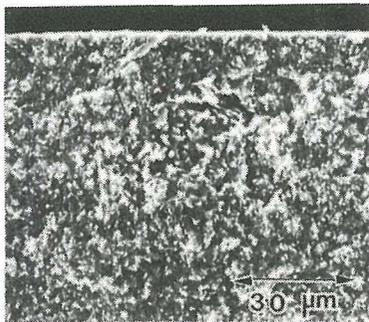


図1 2次粒子周辺の欠陥

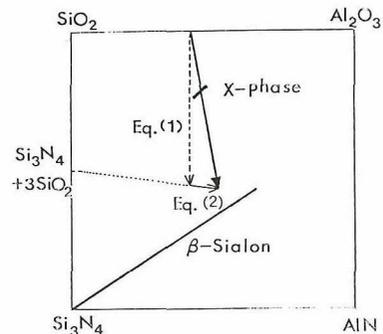


図2 サイアロン系相図

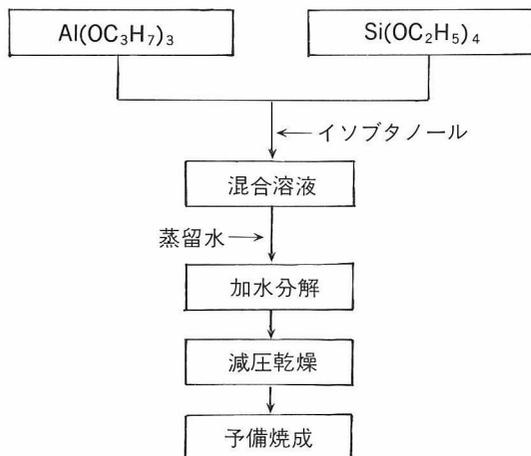


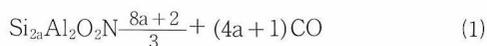
図3 SiO₂-Al₂O₃系共沈物の合成過程

サイアロンにおいては、異常成長粒子や残留気孔が破壊源となっている。高純度で微細なサイアロン粉末から緻密な焼結体を得ることができればそれらの欠陥の寸法を小さくできると考えられる。

酸化物合成の手順を図3に示した。アルミニウムイソプロポキシドとケイ酸エチルを有機溶媒に溶かし、加水分解すると、SiO₂・xAlOOH・yH₂Oの化学組成を持つ白色沈澱が得られる。減圧乾燥後600℃以上に加熱すると、SiO₂-Al₂O₃系混合物が得られる。混合物

は、図4に示すように0.01~0.02μmの粒径を持つ非晶質固体である。Si/Al比の実測値は±1%の範囲内で原料比と一致した。

SiO₂-Al₂O₃系共沈物に下の式に相当するカーボン粉末を加えた。



ただし、aは混合物中のSi/Al比である。混合物約

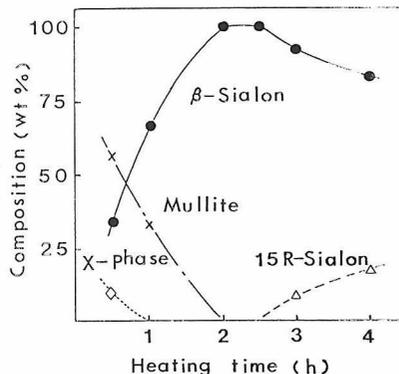


図5 1,430℃におけるサイアロンの生成過程

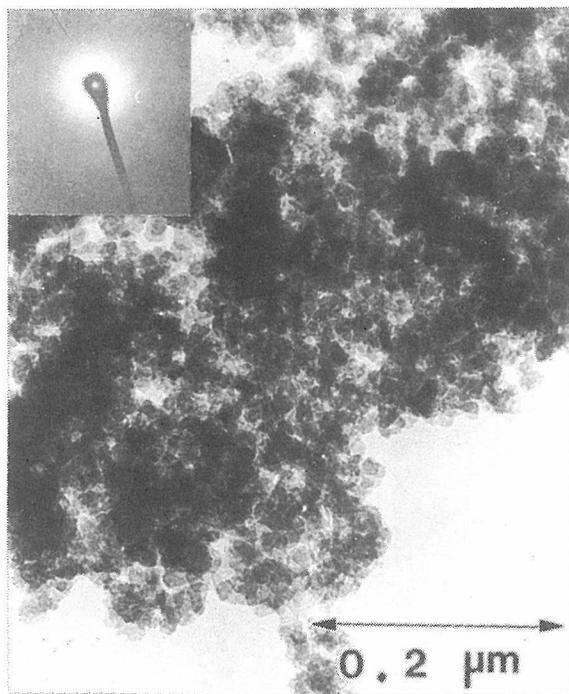


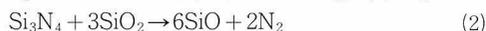
図4 SiO₂-Al₂O₃系混合物

0.5 g を直径14mmの金型で250kg/cm²の圧力で成形し、得られたペレットを窒素気流中で1,430~1,500℃に2~8時間加熱することによりサイアロン粉末が得られる。

Si/Al=1の原料組成で均一な粉末が得られたので、この組成にしぼって還元・窒化反応について検討した。1,430℃における結晶質組成の変化を図5に示す。反応初期にムライトとX相が生成するが、サイアロンの増加と共に減少する。長時間反応させると熱分解により15R-サイアロンが生成し、X線的に単相の粉末が得られたのは2~2.5時間の範囲である。(1)式に従って反応が進むと仮定すると、重量減少33.1%で反応が完結する。この反応はSi/Al比が一定のままOがNで置換されることを意味し、図2の垂直な点線で表現できる。本研究で単相サイアロンを得るには約40%の重量減少が必要であった。

サイアロンの全体としての化学組成は、焼結性や焼結体の特性に大きな影響を及ぼす。そこで反応過程と化学組成の関係を明らかにする目的で、サイアロン粉末の化学分析を行った。その結果、反応中にOがNで置換されるのみでなく、SiとOの飛散も起っていることが明らかとなった。このことはサイアロン中のSi/Al比は原料中より減少することになり、式(1)は正しくない。

サイアロンと酸化物からなる系はすべてその組成がSi₃N₄-SiO₂-Al₂O₃の混合物として記述できる。SiOが化学量論的に飛散する反応は、粉末組成中からSi₃N₄とSiO₂が1:3の比で失われることに相当する。



この反応は図2の右方向の矢印で示される。実際の反応は式(1)と(2)の和であり、図2の右下りの矢印で表現される。式(1)と(2)の寄与の割合は合成温度だけの関数なので、出発組成と合成時間を適当に選択することにより、任意の組成のサイアロン粉末を得ることが可能である。本研究において、1,430℃、2.5時間の反応でX線的にも化学組成においてもほぼ単相のサイアロン粉末を得ることができた。その際の重量減少は41.7%である。(1)式を仮定すると33.1%の重量減少で単相のサイアロンが得られるはずであるが、本研究の結果、反応率は79%に過ぎず、粉末中には多量の過剰酸化物が残っている。このように反応を詳細に検討しないと、反応率つまり粉末の化学組成が不正確な結果となる。

得られたサイアロン粉末は図6のように0.1~0.3μmの1次粒子からなるが、それらの集合した2次粒子も存在している。この粉末を成形後、常圧焼結するとSi₃N₄-Al₂O₃-AlN系混合物に比べ低温で焼結が進行する。また、その微構造もより均一である。

同様な方法で、均一に混合したSiO₂-C系共沈物をアルゴン中で加熱し、炭化けい素粉末を得ることができる。



この反応では、サイアロンの場合と同様、反応中SiOが飛散する、



この飛散を無視すると、重量変化から求めた反応率と粉末の組成が対応しなくなる。本法を適用することにより粒径0.1~1μm、平均粒径0.4μmのSiC粉末を得ることができた。Si₃N₄、AlN粉末もすでに得られているが、詳細についてはSiCと共に別の機会に報告したい。

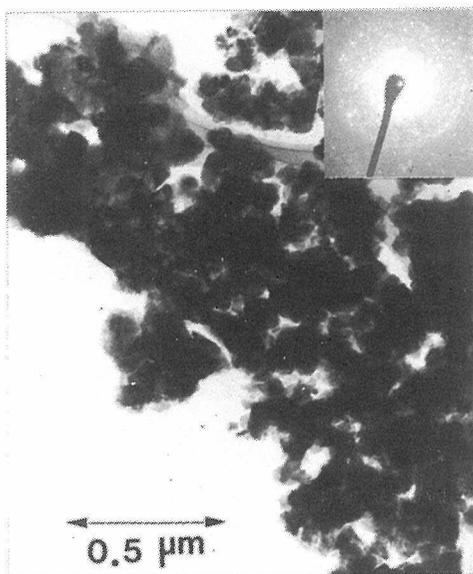


図6 サイアロン粉末

第12回無機材質研究所研究発表会のお知らせ

当研究所では、創設以来「グループ研究」という独自の研究システムにより、新しい無機材質を求めた幅広い材料研究を展開しております。

昭和58年度については、現在の15の研究課題の内、4研究課題が初期の目的を達成し、担当の研究グループが解散する運びとなりました。つきましては、これまでの研究グループの研究成果を右記により、発表したいと存じます。参加に係る費用（含研究報告書）は、一切無料となっております。

皆様方多数御参加下さいますよう、ここに御案内申し上げます。

記

1. 日時 昭和59年11月22日（木）10：00～15：30
2. 場所 科学技術庁 研究交流センター
国際会議場
茨城県新治郡桜村竹園2丁目20-3
3. プログラム
 - 1) 10：00～10：10 あいさつ
所 長 後藤 優
 - 2) 10：10～11：10 チタン酸アルカリ金属に関する研究
総合研究官 藤木 良規
 - 3) 11：10～12：10 ダイヤモンドに関する研究
総合研究官 瀬高 信雄
- 休 息
- 4) 13：30～14：30 炭化ジルコニウムに関する研究
総合研究官 石沢 芳夫
- 5) 14：30～15：30 水素タンゲステンブロンズに関する研究
総合研究官 君塚 昇
- 6) 15：30 閉 会

研究発表会会場のご案内

研究発表会会場（研究交流センター）への交通

国鉄 常磐線 上野から 荒川沖駅 土浦駅
(急行50分, 各駅60分)

水戸から 土浦駅 荒川沖駅
(急行40分, 各駅50分)

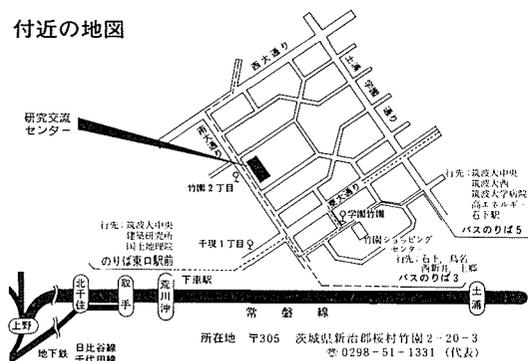
バス 関東鉄道バス 荒川沖駅から 千現一丁目
(筑波大中央行き, 15分)
土浦駅から 学園竹園
(筑波大中央行き, 20分)

徒歩 千現一丁目から 会場
(徒歩, 5分)

学園竹園から 会場
(徒歩10分)

なお、マイクロバスは、9時30分頃「荒川沖駅」西口より「研究交流センター」へご案内します。

付近の地図



国鉄常磐線及び連絡バス

時刻表

〈下り〉		千 現				
上 野	行先	荒川沖 (土 浦)	荒川沖	1 丁目	会 場	
①17:03	平	8:01 (8:06)	8:08	8:28	8:33	
②7:20	平	— (8:15)				
③7:54	勝田	8:58 (9:03)	9:05	9:23	9:28	
④8:00	仙台	— (8:54)				
⑤8:11	土浦	9:11 (9:16)				
⑥8:19	平	9:17 (9:23)	9:25	9:43	9:48	
当研究所の直通バス			9:30		9:45	
無料						

なお、土浦駅でお降りの方は随時路線バスがございます。

〈上り〉		千 現				
始発	水 戸 (土 浦)	荒川沖	荒川沖	1 丁目	会 場	
高萩	7:13 (8:02)	8:22	8:27	8:47		
平	7:30 (8:09)	—	又は			
			9:05	9:23		
水戸	8:20 (9:09)	9:19	9:25	9:43		
当研究所の直通バス			9:30		9:45	

研究発表会 研究発表要旨

チタン酸アルカリ金属($M_2O(TiO_2)_n$)の研究

チタン酸アルカリ金属の研究では主にイオン導電体とイオン交換体としての特徴を取り上げて材料の合成、キャラクタリゼーション及び特性を明らかにすべく研究した。

イオン導電体はホーランドイト型の一次元トンネル構造を有するカリウムイオン導電体ブリデライトについて研究した。交流導電率は周波数、温度、導電種、トンネルサイズ、不純物など多くの要因により支配されることを明らかにすると共に一次元伝導系に特有な等価回路解析方法を確立した。結果としてK-Mg-ブリデライトについては、300 K、マイクロ波領域において 1.3 S cm^{-1} 、活性化エネルギー 0.058 eV を示す高イオン導電率を測定した。本研究の大きな成果の一つは、試料を高純度化することにより周波数無依存性の成分(直流伝導)を示唆する挙動が明らかになった。この直流導電率は300 Kにおいて $8 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 、活性化エネルギー 0.26 eV を示し、室温以上では $\text{Na} \cdot \beta$ -アルミナに匹敵し、優れた固体電解質となり得ることを暗示している。

イオン交換体は層状構造チタン酸カリウム繊維からの誘導体として層状構造H型チタン酸繊維を開発し、そのイオン交換特性を明らかにすべく研究した。その結果優れたイオン選択性交換材であることが判明し、原子力関連材料としての応用研究を図った。特にこれは高レベル放射性廃液処理の群分離材及び鉱物固化、さらに地層処分時の化学バリア材として優れた特性を示すことを明らかにした。

ダイヤモンドに関する研究

ダイヤモンドは、他の材料では得られない多くのすぐれた性質例えば高硬度、高伝熱性を備えている。これらの性質を有効に活用するためには単結晶のみならず、多結晶性、および膜状ダイヤモンドを合成する技術を開発することが重要な課題である。

本研究グループでは、ダイヤモンドの焼結に関する基盤技術の確立、ならびにダイヤモンドを機能材料として展開することを指向して、その低圧気相合成に重点を置いて研究を進めた。ダイヤモンドの高圧焼結に於ては、ダイヤモンド粉末とWC-Co混合粉末を積層して焼結を行い、Coの移動挙動、および焼結体の微細

組織を制御する諸因子を明らかにした。ダイヤモンドの低圧気相合成に於ては、熱フィラメントCVDにより、粒状、膜状ダイヤモンドを合成することに成功した。この研究結果を踏まえて、ラジオ波、マイクロ波励起のプラズマCVDによる合成へと研究を展開し、再現性良く膜状ダイヤモンドを形成することを可能とした。また、ダイヤモンドの焼結過程の解明、あるいは低圧気相合成研究を進展させるためには、レーザ・ラマン分光が極めて有効な手段となり得ることを明らかにした。この他、高純度、大粒の単結晶の育成、あるいは動的高圧力によるB-C-N固溶体の合成などについての研究も併せて行った。

炭化ジルコニウムに関する研究

本研究グループでは、炭化ジルコニウム(ZrC)をはじめとするIVa族遷移金属炭化物及び関連高融点化合物について、主として電子放射材料の観点から、単結晶育成、固体の電子構造、表面物性及び電界電子放射特性等に関する研究を行い、炭化物特有の優れた性質を引き出すと共に、炭化チタン(TiC)が極めて安定なフィールドエミッターであることを明らかにした。

炭化物は炭素位置に多数の空孔の入る不定比性化合物であり、したがって、炭化物の基本的な諸性質を究明するためには、組成を制御した良質単結晶の育成が肝要である。組成勾配のない均一な目的組成を有する大型高純度単結晶の育成には、蒸発を考慮したゾーンレベリングフローティングゾーン技術を新たに開発することにより解決した。炭化物の電子構造及び結合状態の研究は、ドハース・ファンアルフェン効果の観測により大きく進展した。また、直衝突イオン散乱分光法の開発及び各種表面研究手法の導入により、炭化物単結晶の清浄表面及び吸着表面の原子構造(炭素原子空孔の観測)の決定、吸着特性等の究明を行い、炭化物表面の特質を明らかにした。TiC単結晶フィールドエミッターは、超高真空下の最適条件下で、ノイズレス(0.1%以下の電流変動)、ドリフトレス($-0.05\% / \text{h}$ 以下の変化)と呼べる極めて安定な特性を示した。

水素タングステン酸ブロンズに関する研究

本研究グループでこれまで対象としたのは、 H_xWO_3 、 Na_xWO_3 、 H_xReO_3 及び関連化合物の触媒作用、物性

及び電子構造に関する研究成果並びに装置開発の研究である。

(1) 触媒・表面現象： $HxWO_3, HxReO_3, WO_3, ReO_3$ がオレフィンのメタセシス反応，2量体化反応に与える効果を主として固体内伝導電子との関連性から研究した。

(2) 物性・電子構造：(i) $HxWO_3, HxReO_3$ 及び $MxWO_3$ (M:Ag, Cu等)についてバンド計算を行い電子構造とそれらの物性との関連を議論した。 $NaxWO_3, ReO_3$ の立方格子安定性， WO_3 の不安定性は，d-バンドに入った1個の伝導電子に基づく電子論的解釈を行うことで理解できた。(ii)各種金属水素化物($CeHx, TiHx$ 等)

のバンド計算がなされた。イオン性，非化学量論組成に於ける電子構造を明らかにするために光電子スペクトルが測定され，計算結果との比較がなされた。

(iii) $NaxWO_3$ ($X=0.63$)の単結晶の2次元角相関測定(陽電子消滅法)により，伝導電子の t_{2g} 的性格を明らかにし，Fermi面は，ジャングルジウム型であることが示された。

(3) 装置開発：消滅ガンマ線2次元角相関装置の建設を行い，無機化合物の欠陥構造・電子構造を決定するために有力な手法として，広く一般化するため，一次元から2次元へ拡張法を適用した。

外部発表

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 者
Recent Development of New Ceramics in NIRIM	長谷川安利	メキシコ国立自治大学	3月1日
Research Activities in NIRIM	長谷川安利	メキシコ科学技術庁	3月1日
インコメンシュレート相の対称性	山本 昭二	物性研短期研究会	3月12日
Impact-Collision Ion Scattering Spectroscopy	青野 正和	米国物理学会	3月27日
高品質GaAs単結晶の育成	西沢 実・上田 昌一 後藤 博仁・石塚 正明 進藤 勇	応用物理学会	3月29日
(Ti, Sn) O_2 におけるスピノダル分解のIMV高分解能電顕観察(II)	堀内 繁雄・泉 富士夫 菊地 武・内田 健治	日本金属学会	4月1日
縮退磁性半導体に於ける電子局在の一機構と磁性(I)	梅原 雅捷	日本物理学会	4月2日
PTC素子の原理と応用	山村 博	動燃事業団	5月8日
化学輸送法によるダイヤモンド合成	松本精一郎・瀬高 信雄 森本 信吾	窯業協会	5月15日
TiCx融液からの蒸発	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	窯業協会	5月16日
炭化ケイ素のプラズマ焼結	木島 式倫	窯業協会	5月16日
TiC融液からの蒸発	大谷 茂樹・田中 高穂 石沢 芳夫	窯業協会	5月16日
Irradiation of Atomic Hydrogen on TiC Surfaces	大石 健司・熊代 幸伸 藤森 淳・宇佐美誠二	第6回制御核融合装置におけるプラズマ表面相互作用国際会議	5月17日
バリウムと炭素を添加した炭化けい素の焼結	酒井 利和・廣崎 尚登	粉体粉末冶金協会	5月23日
ガラスの材料設計	牧島 亮男	日本能率協会	5月25日
不純物をドーブしたLiNbO ₃ 結晶の光誘起復屈折変化	鳴津 正司・宮沢 靖人 森 泰道・小林 謙三 上江州由晃	鉱物学会	5月25日
Adelaide産グラングイトザクロ石におけるイリデンスセンスの起源モワレ様組織との関係	平井 寿子・中沢 弘基	日本鉱物学会	5月26日
ファインセラミックスにおけるSi(N, O) ₄ 四面体について	井上善三郎	日本鉱物学会	5月26日

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発 表 日
気相成長ダイヤモンドの格子定数	中沢 弘基・加茂 睦和 田賀井篤平	日本鉱物学会	5月26日
白色パルス中性子回折TOF法による無機・鉱物結晶構造の研究	川田 功・磯部 光正 岡村富士夫・泉 富士夫 増田 安次・坂内 英典 大隅 一政・渡辺 秀弘 堀内 弘之	日本鉱物学会	5月27日
無機結晶データ・ベースの試作と応用例	岡村富士夫・上野 精一 後藤 優	日本鉱物学会	5月27日
高性能電子エネルギー損失分光によるLucas Mode	大島 忠平・左右田龍太郎 石沢 芳夫・青野 正和 大谷 茂樹	日本学術振興会	5月29日
非酸化物系セラミックスの焼結法	三友 護	日本金属学会	5月31日
生体材料アパタイト	門間 英毅・後藤 優	韓国窯業協会	5月31日
低エネルギー希ガスイオンの表面における中性化機構	左右田龍太郎・青野 正和 大島 忠平・大谷 茂樹 石沢 芳夫	イオン工学懇談会	6月6日
高分解能1MV電子顕微鏡とその応用	松井 良夫	東京大学理学部 鉱物学教室談話会	6月7日
ファインセラミックスと微細構造	猪股 吉三	日本工学会	6月22日
結晶厚みに依存する構造像の分解能限界	堀内 繁雄・山田 修輔	日本電子顕微鏡学会	6月27日
400KV高分解能分析電子顕微鏡	板東 義雄・猪股 吉三 松井 良夫・北見 喜三 井部 克彦・本田 敏和 原田 嘉晏	日本電子顕微鏡学会	6月28日
電子線照射により生成した高压型窒化ホウ素(cBN)微粒子の電子顕微鏡観察	松井 良夫・板東 義雄 関川 喜三・若槻 雅夫	日本電子顕微鏡学会	6月29日
高エネルギー研パルス中性子源を利用した高分解能中性子回折装置	泉 富士夫・村田 秀明 浅野 肇・渡辺 昇	川渡シンポジウム -1984	7月6日
Low Energy Ion Scattering Studies of Surfaces	青野 正和・左右田龍太郎 大島 忠平・石沢 芳夫	コードン会議	7月10日
Photoemission Spectra of Ce Compounds and their Relation to Ground-State and Dynamical Properties	藤森 淳	アルゴン国立研究所	7月12日
薄膜ダイヤモンド	瀬高 信雄	高分子学会	7月20日
CZ法によるSm ₃ Gd ₅ O ₁₂ の結晶成長と融液中の流れの反転	本間 茂・宮沢 靖人 森 泰道	日本結晶成長学会	7月25日
FZ法TIGにおける固液界面の方位依存性	木村 茂行・押切 利広	日本結晶成長学会	7月25日
人工ダイヤモンド連晶の形態的特徴	神田 久生・瀬高 信雄 大沢 俊一・福長 脩	日本結晶成長学会	7月26日

★ M E M O ★

研究会

6月21日 第37回結晶成長研究会が「中国における結晶成長(アルミナ, YAG等を中心として)」の議題で開催された。

7月4日 第1回超高温研究会が「高周波プラズマ

による材料合成の諸問題」の議題で開催された。

7月10日 第32回高圧力研究会が「粘土の高圧下インターカレーション」の議題で開催された。

7月11日 第31回結合状態研究会が「YbFe₂O₄型化合物におけるスピンプラストレーション」の議題で開催

された。

7月13日 第1回無機材質設計フォーラムが「無機材質設計について」の議題で開催された。

7月25日 第2回バナジン酸塩研究会が「スピネル及び関連物質に関する最近の研究」の議題で開催された。

7月25～26日 第1回窒化物研究会が「低圧型BNについて」の議題で開催された。

海外出張

所長後藤優及び第15研究グループ主任研究官門間英毅は、「セラミックスに関する研究交流」のため、大韓民国国立工業試験院へ昭和59年5月30日から昭和59年6月2日まで出張した。

第3研究グループ主任研究官田中英彦は、「SiC - BeO, Sialonの緻密化と焼結挙動に関する研究」を行うため、ドイツ連邦共和国マックスプランク粉末冶金研究所へ昭和59年7月1日から昭和60年6月30日までの予定で出張した。

外国人の来所

下記の外国人の研究所訪問があった。

5月31日 ケン・スジシ 米国ニューヨーク州立大学教授

6月6日 König 西ドイツ リン・エレクトロニック社

6月12日 Arden L. Bement, Jr. 他
TRW オーバーシーズ・インコーポレイテッド

6月21日 崔承甲 他 中国科学院長春光機所

6月27日 Dr. Bill J. Hope
米国プリンガムヤング大学名誉教授

7月6日 C.T. プレウィット 他
米国ニューヨーク州立大学教授

7月9日 Kevin Kerwin ヒューレットパッカカード社

7月9日 T. クリベンジャー 米国 元日本ガラス(株)社長

7月16日 Dr. D. G. Walker 他 オーストラリアAAEC

7月19日 R. R. Mcdonald 米国 ダウ・ケミカル社

7月23日～24日 Suck-Joo L. Kang

学位授与

氏名	論文名	授与年月日	授与大学	学位名
松井 良夫	Construction of High-Resolution 1 MV Electron Microscope and its Applications (高分解能1 MV電子顕微鏡の製作及びその応用)	昭和59年7月23日	東京大学	理学博士

韓国 Advance Institute of Science and Technology 助教授

7月24日 Prof. A. Navrotsky 米国アリゾナ州立大学教授

7月24日 Mr. Lozano Baez Jose German 他
メキシコ エネルギー鉱業国営企業省振興局 テカマチャルコ研究所

外国人研究者

フランス固体応用科学研究所研究員Dr. G. Orangeを「耐熱セラミックスの表面と界面」の研究のため、昭和59年7月19日から昭和59年9月23日まで受け入れた。

「無機材質設計フォーラム」を開催

無機材質研究所では、去る7月13日(金)筑波研究学園都市で、無機材質設計フォーラムを開催した。当研究所は、これまで独自の方法で新物質探索・創製のための研究を進めて来たが、本フォーラムにおいて、各界の材料設計に造詣の深い専門家の方々にお集りいただき、共通の場における各自の理論・手法を公開頂くことにより、将来的には多面的材料設計手法の共通化・体系化等への展開に資することを期待して開催したものである。当日は、産学官約200名の参加者が集い、活発な議論が行われたが、無機材質研究所としては、本フォーラムを今後も定期的に開催する予定である。



「無機材質設計フォーラム」風景

発行日
編集・発行

昭和59年8月1日 第88号

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