

無機材研ニュース

第103号

昭和62年4月

昭和62年度研究題目

当研究所では耐熱材料、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セラミックスなど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持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62年度においては、新たに4研究グループの

再編成を行い、これを含め15研究グループと2つのステーションにより、これらの研究を効率的、組織的に遂行する。

更にこれまでに得られた成果の応用化を促進するため、前年度に引き続き3テーマの特別研究を行っていく。

内は、再編成研究グループ

グループ研究（経常研究）

第1研究グループ（複合ジルコニウム酸化物： ZrO_2-MO_x ）

- (1) 粉末合成に関する研究
- (2) 焼結と拡散に関する研究
- (3) 高次構造に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第2研究グループ（複合タンタル硫化物： $M-Ta-S$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 構造に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第3研究グループ（シリコン基非酸化物： $Si-C-N$ ）

- (1) 合成、焼結に関する研究
- (2) 微構造のキャラクタリゼーションに関する研究
- (3) 破壊に関する研究

第4研究グループ（酸化ビスマス： Bi_2O_3 ）

- (1) 相平衡及び合成に関する研究
- (2) 結晶構造及び物性に関する研究

第5研究グループ（アモルファス・ペロプスカイト： $a-ABO_3$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 特性付けに関する研究
- (3) 物性に関する研究
- (4) 相転移に関する研究

第6研究グループ（金属典型元素カルコゲナイド： $M \cdot S, Se, Te$ ）

- (1) 光物性に関する研究
- (2) 合成に関する研究
- (3) 新規光関連材料の探索に関する研究

第7研究グループ（オクトチタン酸塩： $A(B,Ti)_8O_{16}$ ）

- (1) 合成に関する研究
- (2) 熱化学特性に関する研究
- (3) 物理的機能性に関する研究
- (4) 化学的機能性に関する研究

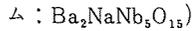
第8研究グループ（ダイヤモンド： C ）

- (1) 膜状ダイヤモンドの合成に関する研究
- (2) ダイヤモンド単結晶の育成に関する研究
- (3) 焼結に関する研究
- (4) 動的超高压力による合成に関する研究
- (5) 物性に関する研究

第9研究グループ（希土類アルミノけい酸塩ガラス： $Ln_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ Glass）

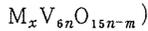
- (1) ガラスの合成に関する研究
- (2) ガラス状態及び特性に関する研究
- (3) ガラス構造に関する研究

第10研究グループ (ニオブ酸バリウム・ナトリウム)



- (1) 相平衡に関する研究
- (2) 単結晶育成に関する研究
- (3) 結晶・薄膜の品質評価に関する研究
- (4) 物性に関する研究

第11研究グループ (バナジウムブロンズ)

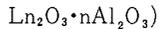


- (1) 相平衡及び合成に関する研究
- (2) 物性に関する研究
- (3) 構造解析に関する研究

第12研究グループ (炭化タンタル: TaC)

- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 固体内電子状態と物性に関する研究
- (3) 表面状態に関する研究

第13研究グループ (アルミン酸希土類)



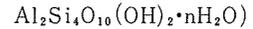
- (1) 単結晶育成に関する研究
- (2) 相平衡と結晶化学に関する研究

(3) 物性に関する研究

第14研究グループ (酸化ニッケル: NiO)

- (1) 合成・相平衡及び結晶化学に関する研究
- (2) 化学結合に関する研究
- (3) 物性に関する研究

第15研究グループ (モンモリロナイト)



- (1) 高純度合成及び単結晶化に関する研究
- (2) 粘土/有機・無機複合体の合成及び諸性質に関する研究
- (3) 構造, 物性に関する研究
- (4) 関連化合物及び実験手法に関する研究

超高压カステーション

- (1) 大容量超高压力発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高压力発生及びその場観察技術の開発に関する研究

超高温ステーション

- (1) 超高温発生システムの開発に関する研究
- (2) 超高温の計測・制御技術に関する研究
- (3) 超高温の利用技術に関する研究

無機材質特別研究

生体機能性セラミックスに関する研究

- (1) 多孔体に関する研究
- (2) ち密体, 複合体に関する研究
- (3) 評化に関する研究

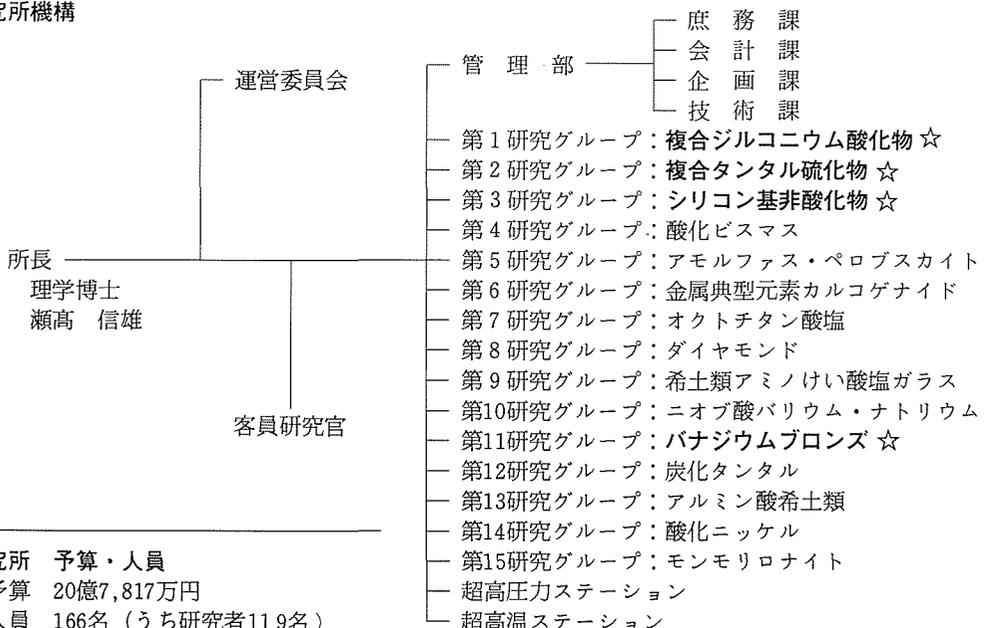
ダイヤモンドの半導体化に関する研究

- (1) 多結晶膜半導体の合成に関する研究
- (2) 基本特性評価に関する研究

超耐摩耗性材料の開発研究

- (1) 超耐摩耗性材料の試作に関する研究
- (2) 試作材料の解析に関する研究

無機材質研究所機構



無機材質研究所 予算・人員

予算 20億7,817万円
人員 166名 (うち研究者119名)

複合ジルコニウム酸化物 (ZrO_2-MO_x)

第1研究グループ 総合研究官 白崎 信一

有用な機能性セラミックス、構造用セラミックスにはZrを含むものが極めて多い。本研究では、PZT、三成分系圧電体を始めオプトエレクトロニクス時代を担うPLZT、マイクロ波用誘導電体としてのBZ ($B:Ba, Z:Zr$)、粒界利用材料、高靱性・高強度材料としての $Al_2O_3-ZrO_2$ 系等を取り扱う。これら材料の研究において、合成法(粉末合成法、焼結法、構造制御法、組織制御法)⇔構造・組織⇔物性の相関性を体系づけることが第一の目標である。得られた相関ユニットに根ざして高機能もしくは新しい機能性、構造用セラミックスを開発することが最終の目標となる。

セラミックスの作製は原料粉末の合成が手始めとなる。最近、機能性セラミックス、構造用セラミックスの高性能化の進展に伴い優れた粉末特性(易焼結性、均一性、高嵩密度)を有するサブミクロン級の原料粉末に対する要請が高い。この目的のためにアルコキッド法、ゾルーゲル法についての検討が各所で進められている。本研究においては、独自に開発した多段湿式法(新技術開発事業団に研究組合を結成)、新乾式法(ハイテクコンソシャム制度の下で運用)の他に共沈法、蓆酸エタノール法、単分散法などを適宜併用することによって極限の粉末特性を有する含Zr酸化物原料粉末を合成する。この場合粉末特性を適切に評価する手法を確立することも重要課題となる。

これらの原料粉末を焼結してセラミックスが得られる。従来焼結現象は直接測定された体積拡散特性との関係において研究が進められている。本研究においては焼結過程での体積拡散特性が、単結晶について測定された特性とは著しく異なることに注目し、新しい観点から焼結研究を行う。更に $Al_2O_3-ZrO_2$ 系のヘテロ分散系での焼結現象(緻密化、粒成長)の理論的、実験的体系化を計るのも大きな目標である。

目標とするセラミックスを作成するには基本構造を制御することの他に、多様な高次構造(点欠陥構造、粒界構造、組成変動、非平衡構造、析出・偏析構造など)を適切に制御することが極めて重要である。例えばセラミックスに僅かの不純物を添加する

と、点欠陥、電子、ホールが消長し、これによって焼結性や多くの物性が制御される。本研究では欠陥平衡についての従来の体系とは異った学理に基いてこれらの欠陥を制御する手法を確立することを大きな目標としている。一方、セラミックス材料の特性の再現性、信頼性を達成することはセラミックスの特性を向上をさせることと同等に重要である。これらの再現性、信頼性に係る構造として非平衡構造の存在があげられる。多くの非平衡構造の中でセラミックスを高温から常温まで冷却する過程で発生するタイプのものに注目することは特に重要と思われる。

機能性セラミックスにおいては粒界を積極的に利用することによって新しい機能を達成するケースが多い(ポジスタ、バリスタ、低損失フェライトなど)。これら材料に係る電子空乏層の実体を理解することも本研究の目標である。

この様な多様な構造の上に立って我々が必要とする物性が発現する。本研究で取り扱う物性は、圧電性、マイクロ波での誘電性、複屈折の電場依存性、粒界関連特性、靱性・強度と広範である。圧電体、オプトエレクトロニクス特性、に係る組織(粒径、空孔、粒界析出)の問題、マイクロ波損失に係る構造(酸素空孔、組成変動、粒界偏析)・組織(空孔、粒径)の問題は解決をせまられている重要課題である。 $Al_2O_3-ZrO_2$ 系材料については、強度を靱性、傷の大きさとの関係で整理することの他に、原料粉末を極限に制御することによって常圧焼結によって最高強度を達成することが主要な目標としている。

複合タンタル硫化物 (M—Ta—S) に関する研究

第2研究グループ 総合研究官 石井 紀彦

タンタルを含む硫化物には、電荷密度波、イオン伝導等興味ある物性を示すものがあり、将来その電磁氣的性質、相転移の特性等を利用した機能性材料として発展する可能性を有するものである。本研究グループにおいては、M—Ta—S系の相関係を解明して、単結晶育成を行い、組成と構造及び物性の関係を明らかにするとともに新化合物の探索を試み、この物質の各種機能性材質としての可能性を検討することを目標としている。

M—Ta—S三元系の相関係の解明には、まず、Ta—S二元系の相関係の解明が必要である。Ta—S二元系にはこれまでのところTaS₃、TaS₂、Ta_{1+x}S₂、Ta₂S、Ta₆S等の化合物が知られており、TaS₂については数種の多形があるとされている。このうち、1T型と呼ばれるものはTaの周囲にSは八面体配位をし、高温で安定、2H、3R型はTaの周囲にSが三方柱配位をするもので、低温で安定、4Hb、6R型は八面体配位と三方柱配位の混層でその中間に位置すると報告されている。TaS₂は、TiS₂のように金属原子の周囲に硫黄原子が八面体配位するものと、MoS₂のように金属原子の周囲に硫黄原子が三方柱配位をするものの中に位置し、両方の配位を取り得ることからも、その多形の関係はより複雑になる。このような事情もあり、Ta—S系の相関係の本格的な研究は少なく、結果も研究者によって異っている。このような研究者による結果の不一致を解決し、Ta—S系の相関係を解明するために、本研究グループにおいては、これまでにこの系の相関係が研究されている温度(600~1000℃)より高温における相関係の研究を行う計画であり、そのための研究手法も検討する。また、この系においては、微量の酸素、水素等の不純物が相関係の研究を難しくしている一因にもなっており、出発原料の検討も大きな問題である。

物性面からの研究に関しては、二次元的な層状構造のTaS₂、一次的な構造のTaS₃に電荷密度波が見出されており、電荷密度波という現象を研究する代表的な系の一つとして、電氣的性質の研究、各種スペクトロスコーピーによる研究、電子回折による構造の研究等が報告されている。しかしながら物性測定値は試料の合成条件により異なるものもあるようで、例えば、1T—TaS₂では、200K付近に見られる電荷密度波による相転移点、低温での電気抵抗の値が試料の合成条件によりかなり変化すると報告され

ており、相関係の研究という見地から検討すべき問題である。不定比組成の化合物の物性の研究も、同様に相関係の研究結果に基づいて、組成的、構造的に特性付けられた試料について行う事が、特にTa—S系のような複雑な系については重要である。

M—Ta—S三元系(M:遷移金属、希土類、Cu、Ag、Sn、Pb等)については、これまで、TaS₂に各種金属原子がインターカレートした構造のもの、あるいはサルバナイト型、BaNiO₃型等特別な構造の化合物について、主として構造、物性の研究が行われているが、相関係の解明という見地からの研究は報告されていない。本研究グループにおいては、このような特別な組成のものみに着目するのではなく、三元系の相関係の解明という立場から研究を進めていきたい。三元系の相関係の研究のためには、Ta—S二元系の相関係が知られているほか、もう一方の元素(M)の硫化物二元系についての相関係の知見も必要である。そこでまずこれまで当研究所において研究されてきたV、Ti、Fe、Mo等の遷移金属をM原子として選択して研究を進める。更に、これらの成果に基づき、これまではほとんど研究されていない希土類原子の入った三元系について検討を行う計画である。

以上述べたように、M—Ta—S系は遷移金属を含む硫化物の相関係の研究という立場から見ると未解決の問題が多い系であり、また、Taの周囲にSが八面体配位する場合と三方柱配位する場合があることにも見られるように、構造、化学結合という観点からも興味ある問題が多い。当研究所においては、これまでバナジウム、チタン、モリブデン等を含む硫化物の系について相関係の解明を中心とした結晶化学的研究を行ってきたが、M—Ta—S系の研究においては、これらの系の場合に比べ、(1)合成における出発原料の検討、(2)より高温における硫化物の相関係の研究手法の検討、(3)構造の研究に関連して、Taが重原子であることから、X線回折、電子回折以外に中性子回折等の構造解析手段の導入、及びそれらのデータに基づき電荷密度波等による超構造を解明する方法の確立、等いくつかの検討をしなければならない問題点がある。

本研究グループにおいては、これらの問題点を解決しつつ研究を進めることにより、遷移金属硫化物の結晶化学の発展に寄与し、新化合物を合成することを旨したい。

シリコン基非酸化物 (Si—C—N) に関する研究

第3研究グループ 総合研究官 猪股 吉三

この研究グループは、セラミック構造材料の破壊に重点をおき、材料の局所構造の原子レベルでの特性づけならびに合成に関する研究を行なう。

SiCやSi₃N₄に代表されるシリコン基非酸化物は、過去10年位の間、有望な耐熱高強度材料として国際的に活発に研究され、日本では最近、乗用車用過給器(ターボ)の高温側ローターとして用いられるに至った。

無機材質研究所は、この間に、次世代基盤技術開発制度や科学技術振興調整費によるプロジェクトと関係を保ちながら、粉体合成や焼結に関し、基礎的な知識の集積を行い、新しい考え方を示すことで、材料の製造技術の発展に寄与し得たと考えている。

構造用セラミックスの研究、開発の状況は、これまで順調な足跡を残してきているといえるが、当初の実用化目標が、発電や自動車用ガスタービンの高温部材のセラミック化であったことを想起すると、熱的、機械的に、現状が充分であるとはいえない。

振り返ってみると、我が国や欧州諸国は、これまで総じて材料の製造に多くの研究資源を投入してきていて、材料を利用する為の研究への投資は少なかったように思われる。新しい材料の新しい領域への利用の観点からすれば、材料をつくり、後で試験するという経過をたどるのは仕方がないが、今改めて材料の機械的性質の評価をどうしたらよいかの問題になってきている。

この間に米国は、材料の製造技術と並行して材料の機械的性質の評価ならびに実用化試験にかなりの投資を行ない、多くの新しいデータを提供したが、評価法に、金属材料について蓄積された知識を援用した為、セラミックスの特性を必ずしもよく把握するには至らなかった。この状況は、日本や欧州諸国でもほぼ同じである。

材料そのものの製造技術が一段落しつつある現在、我が国では、材料の機械的物性データの標準化が、問題としてクローズアップされている。ファインセラミックス協会の調査によれば、この標準化要請は、破壊が関与するデータ、つまり、曲げや引張り強さ、破壊靱性等の、データの採取方法に向けられている。

セラミックス材料を強度メンバーとして利用することの難かしさと、この標準化要請は互いに関係していて、世論は、実用化の難かしさの一つが、実用化に必要な良質のデータがない為であるから、デー

タのとり方をはっきりさせようと意図しているようにみえる。もとより大切なことだが、共有結合性が大きく、脆性が顕著なセラミックスに関するこれらのデータの背景がよく分っているのかというと、必ずしもそうではない。

セラミック材料の破壊に関する研究の多くは、金属で積み上げた知識をセラミックスに適用できるかどうか検討したに止まっているように思う。この試みも、転移強化ZrO₂材料では成功しているようにみえるが、次第に共有結合性を大きくし、酸化物系助剤添加によるSi₃N₄系材料、そして粒界も含め焼結体全体としてより共有結合性の大きいSiC系材料となるに従って脆性も増大し、線形破壊力学の体系に基づく金属との類似性は失われてゆく。

このような現状認識に立ち、ここに発足するシリコン基非酸化物(Si—C—N)グループでは、比較的共有結合性の大きいセラミック材料の破壊現象を研究の中心に据え、材料合成と極微領域のキャラクターゼーションに関する研究を周辺に置いて5年間の基礎研究を進めようとしている。終了したSiCグループ(昭和57年～61年度)が、焼結と粒界に研究の重点を置いて5年間の研究を行ない、セラミックス粒界の原子レベルでの構造、焼結論の前提、クリープ論の前提、物質移動論の前提に関し、かなり基本的なデータと気付を提供し得たように、本研究グループでは、破壊現象の理解に、新しい視点を見い出そうとしている。このグループ研究が計画通り進行した場合の成果は、次のようなものになるだろう。

- 1) 共有結合性が大きいセラミック材料の亀裂の進展の取り扱い方に新しい視点が見い出される。
- 2) 共有結合性物質の粒界構造に関する理解が進み、亀裂先端の微構造に、原子レベルでの知識が付加される。
- 3) 焼結理論の再構築がかなり進行し、微組織の発達を支配する因子とそれらの寄与のしかたが整理され、拡散クリープの理論体系にも進歩がもたらされる。

バナジウムブロンズ ($M_xV_{6n}O_{15n-m}$) に関する研究

第11研究グループ 総合研究官 加藤 克夫

遷移金属とアルカリ金属などとの複酸化物には、遷移金属ブロンズと呼ばれ、金属光沢と高い電気伝導度を示すものがある。バナジウムブロンズは、その一種であって、 $M_xV_2O_5$ という組成のものがよく知られている。無機材研ニュース第100号で詳しく報告したように、第11研究グループ（バナジウム酸アルカリ金属）で行われた $LiV_2O_5-V_2O_4-V_2O_5$ 系の相平衡に関する研究によって、 $Li_xV_2O_5$ のほかにも、新たなブロンズ相 $Li_xV_9O_{22}$ 及び $Li_xV_{12}O_{28}$ が存在することが明らかになった。これらのブロンズ相の組成は、一般式 $Li_xV_{6n}O_{15n-m}$ で表わされ、 $V_{6n}O_{15n-m}$ の骨格は、 V_3O_5 組成の層状の構造単位が、単位胞あたり1個又は2個の酸素原子を共有して連結することによって形成されている。 n は、単位胞の中の V_3O_5 単位の数、 m は、2個の酸素による連結の数である。 Li のみならず他の一価金属についても、同様のブロンズ相の存在が期待されるので、本研究では、 $M_2O-V_2O_4-V_2O_5$ 系 (M = 一価金属) の相平衡に関する研究を通じて、新たなブロンズ相を探索する。近年、材料設計技術に進展がみられ、有機化合物や一部の無機化合物においてその有効性が実証されているが、大多数の無機化合物系については、多成分相平衡図を各系について丹念に作成することが、依然として新物質の最も確実な探索方法である。本研究の対象となる系には、試料をシリカガラス管に封入して熱処理し、急冷したものを、主として粉末X線回折法により同定するという従来からの方法が適用できるが、多大の時間と労力を要するので、各実験過程の機械化、多数の試料の同時平行処理などの工夫が必要である。また、新物質の組成は、結晶構造解析によって決定する。新物質の組成が確定すると、その後の相平衡研究が効率的に進められるので、構造解析との連携は、極めて有効である。

$M_xV_2O_5$ 型のバナジウムブロンズでは、 M 原子が陽イオンになって、 V_2O_5 骨格に電子を与える。この電子は、いずれかのバナジウム原子の3d軌道に入って、このバナジウムを V^{5+} から V^{4+} に変えるが、それに伴って、周囲の原子配列が歪んで、スモールポーロンと呼ばれる状態が形成される。 $M_xV_2O_5$ の x の値が大きくなるにしたがって、 V^{4+} の量が増加すると、2個のスモールポーロンが、原子配列の歪みを介して、バイポーロンと呼ばれる対を作るようになる。 $\beta-Na_{0.4}V_2O_5$ では、バイポーロンが結晶の b

軸にそって秩序的に配列することが実験的に確かめられており、 b 軸の方向の擬一次元的電気伝導は、バイポーロンの集団運動によるとされている。バイポーロンのボーズ凝縮が超伝導をもたらすという理論もあるが、バイポーロンの振舞いについては、未知の面が多い。新たなバナジウムブロンズ相 $M_xV_{6n}O_{15n-m}$ は、 $M_xV_2O_5$ と同じ構造単位から成り、同様な物性が期待されるので、これらの物質において、バイポーロンによる伝導の機構を実験的にさらに深く検討する。

第11研究グループでは、従来から、超空間群に基づく変調構造の解析法に関する研究を行っている。変調構造は、X線などの回折で、整数で指数付けできない衛星反射が出現するような構造で、通常の結晶構造の特徴である周期性を欠いている。このため、従来からの構造解析の方法を変調構造に適用すると、徒らに計算が煩雑となり、精密な解析が困難であったが、このような構造も、これを4次元以上の多次元空間における周期的な構造モデルの3次元の断面であると考えて、多次元のモデルの構造を取り扱うことにすれば、精密に解析することができる。3次元の普通の構造解析は、空間群の図表及び種々のソフトウェアが完備している今日では、ほぼ定型的に実行することができる。変調構造の解析についても、同様な研究環境を整えるためには、既に行ったソフトウェアの開発のほかに、多次元の超空間群をもれなく導出し、その対称操作、消滅則などを記載した図表を作成して一般の用に供することが必要である。我々は、現在、4次元超空間群の図表を作成するための研究を行っており、近い将来にこれを完成させ、5次元へと進むべく努力している。また、最近発見され、斑点状ではあるが、結晶点群に属さない対称性を示す回折図形が得られることを特徴とする準結晶についても研究を行う。準結晶は、一般には周期性を欠く原子集団であるが、変調構造と同様に、多次元の周期的なモデルの3次元への写像であると考えられることにより、多次元の構造解析の手法が適用できそうである。しかし、準結晶の多次元モデルの対称がつくる超空間群は、変調構造のものとは異っており、新たな研究が必要である。我々は、準結晶の具体例についての構造解析を行いつつ、その解析法の確立を図るための研究を行う。

モンモリロナイトエアロゲル (粘土多孔体)

第15研究グループ総合研究官 中 沢 弘 基

モンモリロナイトは、雲母やパイロフィライトと、組成的にも構造的にも類縁の、ありふれた層状アルミノ珪酸塩の一つである。天然では、火山灰起源のものが多く、時として地中の因となることで知られている。しかし、常温常圧で水を吸って膨潤したり、有機化合物を吸着、あるいは包接する等は、有機界(時に生物界)にマイルドな反応で開口していることに相当し一般の無機化合物に類のない特徴でもある。結晶粒が極端に小さいことに、その諸特性の詳細は隠されているが、それ故に、学術的にも新素材としても魅力のある物質である。

本小文では、モンモリロナイトの膨潤性という一面を利用して、粘土多孔体の組織を制御しようと試みた結果を紹介する。モンモリロナイトの本質の解明に、今のところ直接かかわるものではないが、触媒や、触媒担持体として必要とされる組織、即ち、微細な開放性空孔よりなる組織が、比較的容易に得られる点で意義があると考えられる。

モンモリロナイトエアロゲルとは

モンモリロナイトエアロゲル(膨潤性のある粘土鉱物に共通するので、より一般的に、“粘土エアロゲル”と呼び、そのうち、粘土鉱物が、モンモリロナイトである場合をこう呼称する)は、適当な濃度のモンモリロナイトゾルを凍結し、真空乾燥した後得られる多孔体を指す。粘土ゾルは膠質で、震蕩すると解膠するチクソトロピーという有機物のような性質を示すので、そのゾル構造を調らべる方法として凍結乾燥法が適用され、その試みの中で見出された。凍結前のゾルの体積と、真空乾燥後得られる多孔体の体積はほぼ等しく、従って、見掛比重は極めて小さく、0.01g/mlにもなし得る。凍結乾燥前後で体積変化がないことから、チクソトロピーを示すゾルは、液中で板状の粘土粒が、「カードハウス」状の、しっかりした構造を有し、その構造は、凍結乾燥で得られた多孔体と同じであろうと、最初の実験者達は考えた。(Weiss, Fahn & Hofmann, 1952)。

その後、凍結乾燥前後のX線小角散乱および中角散乱の実験により、ゾルとエアロゲルでは粘土鉱物の構造が異なり、ゾル中では粘土鉱物の層構造は周期性を有さず、いわば、層間が無限に膨潤しているのに比して、エアロゲル中では、通常の結晶構造を回復していることが明らかとなった (e. g. Norrish & Rausell-Colom, 1962, Ahlrichs & White,

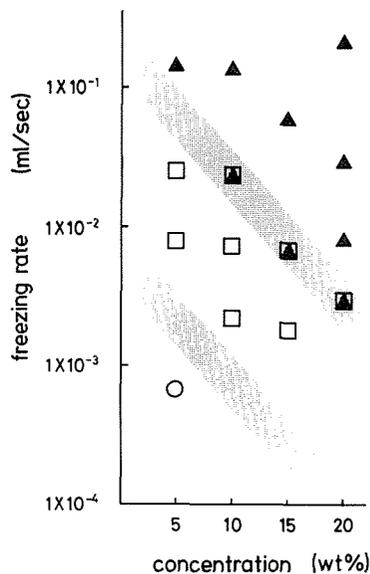
1962)。それ以降、ゾルの構造を凍結乾燥によって直接観察しようとする方向でのエアロゲルの研究は、ほとんど進展していない。

当時の文献の光学顕微鏡像を見ると、凍結乾燥で得られた粘土エアロゲルは、大小不規則な空孔よりなり、相対的に大きな空孔は、レンズ様の形態を示している。このエアロゲルは見掛比重が前述の如く小さいので、何等かの有効な利用が可能であろうとの指摘はあるものの、今のところこれぞという用途は見い出されていない。その理由の一つは、空孔の形状や大きさが不規則であることでとくにレンズ状空孔は、長さ数cm, 最大巾数mmにも達しエアロゲルを著しく脆弱にもしている。

粘土エアロゲルの組織制御

そこで空孔の径・形状を制御する方法を以下のよう考えて、二、三の実証を試みた。粘土エアロゲルの空孔は、凍結に際して生じた氷結晶の昇華した跡であって、いわば氷の負結晶 (negative crystal) である。とすれば粘土ゾルの凍結過程は、不溶不純物を多量に含んだ融体の結晶化過程と考えられ、粘土エアロゲルは、結晶粒界に偏析された不純物に相当する。分散した粘土粒と水との相互作用は、チク

図 1



ソトロピーを示すほど強いので、上記アナロジーは厳密には成立しないが、第一近似として充分、既知の実験事実は説明できる。融体の結晶化であれば、析出する結晶粒（この場合は氷、昇華後は空孔）の大きさ、形状、分布等は、冷却速度、不純物濃度に強く依存し、逆に、それ等の要素を変えることによって制御することが可能なはずである。

図1は、モンモリロナイトゾル濃度 (wt %) および凍結速度 (ml/sec) をパラメーターとして凍結し、真空乾燥により生成したエアロゾルの組織を、光学および走査型電子顕微鏡により調べて分類した結果である。

△印は、“スポンジ状”組織 (SEM像を図2, a, bに示す) 即ち10 $\mu\text{m}\phi$ 程度の微細な開放型空孔が均一に分布しているものが得られた時のゾル濃度と凍結速度を示す。後述する二つの組織に比べて、氷の核発生が氷の結晶成長より優先する結果、微細な空孔となると考えられる。空孔径は50 $\mu\text{m}\phi$ 以下の範囲で、凍結速度、ゾル濃度の選択で制御することができる。空孔が開放型となる理由は、凍結時に氷晶が競合接触して一部融合するためと考えられるが、発泡剤を用いて多孔体をつくる時に生ずる閉じた空孔と大きく異なる点である。

□印は、(典型的なSEM像を図3、光学顕微鏡像

図2, a

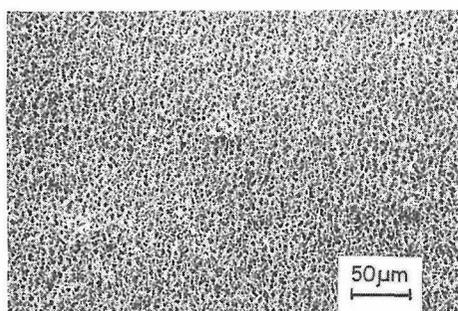


図2, b

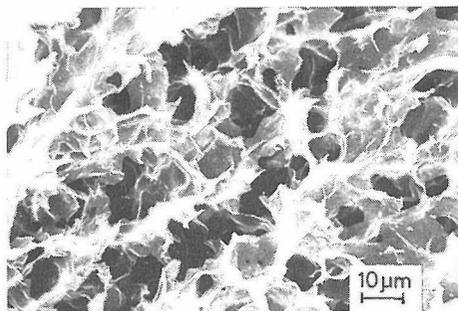


図3

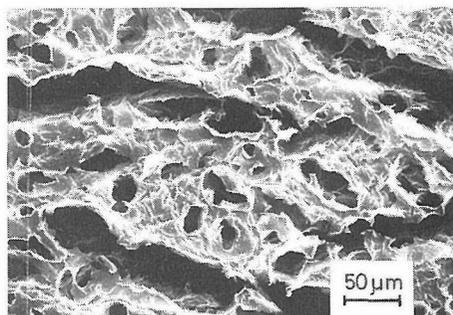
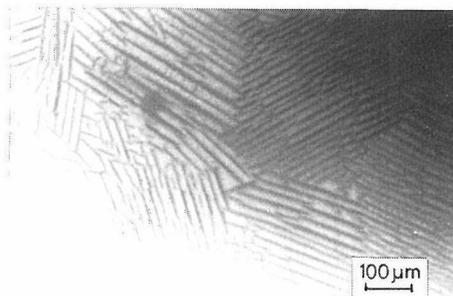


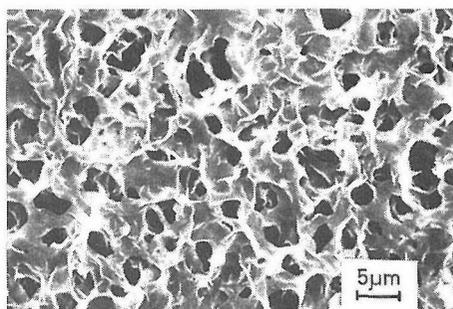
図4



を図4に示す), スポンジ状組織の中に、レンズ状または平板状の大きな空孔が発達した組織で、結果として分域組織が生ずる点を示している。大きな空孔が生ずるのは氷「核発生に比べて」の結晶成長の比重が相対的に大きくなった結果であり、更に凍結速度を小さくすると、レンズ状の空孔のみが発達する。家庭用の冷凍庫を用いて、極端に冷凍速度を小さくすると (図1, ○印), 氷の結晶が一ヶ一ヶ大きく発達して、その粒界に偏析された粘土分は相互に分離し最早、多孔体を形成し得ず、蟬の羽を積み重ねた状態の凍結乾燥片が得られるだけになる。

従って、多孔体の組織として一般的に要請される「微細で開放型の空孔の均一な分布」は、図1の△

図5



印の範囲の条件を選べばよい。図5は、得られたスポンジ状組織の粘土エアロゲルを800℃で5時間加熱したもののSEM像である。その組織はほとんど変化していない。ただし、モンモリロナイトは無水モンモリロナイトに変化し、その際の多少の体積収縮は避け難い。

おわりに

粘土ゾルを融体と見做すモデル化により氷の結晶化過程のパラメータを変化させて、結果として粘土エアロゲルの多孔組織を制御することが出来た。このモデル化は、粘土ゾルのみならず、他の物質にも適用され得るので、多孔体の組織制御法として多少の拡張は期待されよう。(本小文は、15G、藤田、山田、伊藤(研究生)、足立(研究生)、中沢の研究結果に依った。)

フランス国立科学技術センター(CNRS)に滞在して

第1研究グループ主任研究官 羽田 肇

1985年11月から、1年間、仏国CNRS材料物理研究所(LPM)へ出張した。CNRSは1939年につくられた組織で、本部をパリの中心部に置き、多くの研究施設をフランス各地に抱えており、私の留学先であるLPMはあるパリ近郊のMeudon, Bellevueの研究団地もその一つである。CNRSのカバーする範囲は著しく広く、ただ自然科学のみならず人文科学をもその研究範囲に含んでいる。私の通った研究団地は、正式名5°Circonscription(区域)と呼ばれている組織の大部分に相当する。この組織内には研究所が約15程在り、正式職員と私のような臨時の研究者総てを含むと約800人程の人達が働いていた。ここで行なわれている研究内容はセラミックス、磁性体、半導体、電機化学等多岐にわたっている。Meudon全体ではかなり多くの装置を所有していたが、その多くは研究所間で共通使用できるようである。しかしながら、私のみたところではこの利用はかなり人間関係に依存しているようにみうけられ、事務的な手続きだけではかなり時間がかかることを覚悟せねばならない。

LPMは、当初X線研究所と呼ばれていたようで、初代所長は、科学アカデミーでDirecteurをされている電子回折、電子顕微鏡で高名なJ.J.Trillat教授ある。現所長のJ. Castaing博士は、専門は材料の機械的性質であり、まだ40歳半ばという若さで既にフランスのセラミックス界の中心的人物に数えられる。所は、所長以下、約40名の人で構成されており、そのうち10名余りが外人であるのも西欧らしいところである。面白く思ったのはグルーリーダーがエンジニアでその下に研究員が働いている場合もあるのだが、一般的にはそうした公式の組織にとらわれず個人個人独立して仕事をしている。

LPMには大きく分けて、機械的性質、薄膜の作製とその性質、固体内の拡散と三つのグループがある。私の所属していたグループは、この内、固体内

の拡散をテーマとするグループで、MONTY博士のもとで、IMAを用いたアルミナ中の酸素拡散係数の測定を担当した。私の留学目的の一つは、IMAのセラミック分析に対する有効性であった。アルミナは絶縁体でありかつ高硬度であるため、IMAとってはかなり困難を伴う物質である。この点、上記の目的のためにはいい経験となった。ここでの拡散研究の特徴は、スパッタあるいはイオン打ち込み等を利用して多彩な拡散対の作製技術で、これを利用して、拡散の広い範囲での酸素分圧依存性等の研究を進めていた。

一方、私生活の面では極めて快適で、休日あるいは余暇の行楽には事欠かなかった。なかでも印象深かったのは、全仏テニスを見にいった時で、世界のトッププレイヤーが総て顔をそろえていた。このことは学界でも同様で、ほとんどの会合が国際会議の性格をもち、西欧文化の一端を見る思いだった。

最後に、長期留学にあたり、御世話になった皆様に深く感謝いたします。



一年間生活した居室窓外の風景

ルイ14世はこの風景をBellevue(美しいながめ)といい、これが地名となった。

★ メ モ ★

運営会議

2月23日, 第106回運営会議が1) 昭和62年度予算について 2) 昭和62年度業務計画について 3) その他の議題で開催された。

研究会

1月26日 第37回高圧力研究会が「拡散整合性歪による界面移動」の議題で開催された。

1月29日 第43回結晶成長研究会が「融液成長における nonstoichiometry 制御」の議題で開催された。

2月9日 第35回結合状態研究会が「原子価電子の構造を決定するための道具としてのXPSについて」の議題で開催された。

2月27日 第4回無機/有機複合体研究会が「遷移金属スメクタイトの合成とその性質」の議題で開催された。

3月2日 第2回光科学研究会が「半磁性半導体の励起緩和」の議題で開催された。

3月2日 第17回炭化けい素研究会が「ジルコニア系セラミックスの変形機構」の議題で開催された。

3月11日 第4回金属硫化物研究会が「セラミックス超伝導体について」の議題で開催された。

海外出張

第3研究グループ総合研究官猪股吉三は、「日本・アセアン科学技術協力」のため、昭和62年2月2日から昭和62年2月8日まで、インドネシア共和国へ出張した。

第3研究グループ主任研究官井上善三郎は、「ファインセラミックスの結晶化学に関する意見交換及び打合せ」のため、昭和62年3月5日から昭和62年3月18日まで、カナダ国及びアメリカ合衆国へ出張した。

外国人の来所

1月21日 金 鉄佑他1名 韓国浦項製鉄株

1月27日 Mr. G W Meetham 英国ロールスロイス社他5名

1月29日 Mr. Waldyr Ristow ブラジルサンタカタリナ大学他7名

2月18日 陳 奇楠 中国国家科学技術委員会他18名

2月19日 ジョン アービン 英国 貿易産業省

2月20日 P. Renard 他2名 フランス核燃料公社

2月26日 Mr. Salip インドネシア大蔵省他14名

3月4日 カナダセラミックツミッション12名

3月11日 M. Nakamura Hinostrozu ペルー非破壊検査(株)

「ファインセラミックスフェア'87」

昭和62年3月5日～3月10日までの6日間名古屋の吹上ホールで行われ、当研究所でも基礎研究のコーナーに展示しました。



一般公開のお知らせ

本年の科学技術週間は、「豊かな発想、造りだす未来」というテーマで4月13日～19日まで開催されます。

当研究所では、下記のとおり一般公開を行います。

記

公開日時 昭和62年4月16日(木) 10:00～16:00

公開場所 無機材質研究所

実施行事 一般公開(主要研究設備、映画、ビデオの映写)

なお、当日は、他の科学技術庁関係機関も一般公開を行います。それに伴い巡回バス(無料)が運行されますのでご利用下さい。

発行日 昭和62年4月1日 第103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