

無機材研ニュース

第64号

昭和55年8月

チタン酸ナトリウム系の新物質

チタンは他の金属元素と種々の酸化物を形成する。なかでも、アルカリ土類などの金属を含むペロブスカイト型酸化物は早くから注目され基礎的、応用的研究の対象とされた。これらに比べるとアルカリ金属を含むチタン酸塩に関する今日までの研究は基礎、応用とも貧弱である。この数年、イオン導電体、混合導電体、誘電体、無機イオン交換体、無機繊維などとしての期待から研究が盛んになってきた。ほとんどのアルカリチタン酸塩は、 TiO_6 8面体の極めて強い異方性の配列様式からなる骨格構造を有する。上記の材料としての性質もこの構造的特徴に強く依存すると考えられ、これらの相関性を理解することが、複雑、未知な多数の新物質を含みうるこのチタン酸塩系で既知材料の改良あるいは新材料の開発のための礎となると考える。以下に、電極材料などの期待がもたれる新物質について構造的側面からの研究を中心に紹介する。

“ブロンズ”の名称とチタンブロンズ

“ブロンズ”は、当初、不定比にアルカリ金属を含む三酸化タンゲステン (M_xWO_3) に与えられた名称である。 M_xWO_3 は不定比組成、化学的不活性、金属的電気伝導性あるいは半導体的性質を有する金属光沢のある物質である。その後の多くの研究で、アルカリ金属やタンゲステン以外の元素からなり構造も異なる多数の物質が上記の一連の性質をしめすことが明らかになった。その結果、“ブロンズ”の名称はそれらの性質をしめす物質群の総称名として使われるようになった [S. Andersson & A. D. Wadsley, Acta Crystallogr, 15, 201 (1962)]。

チタンブロンズには、 M_xTiO_2 (Mはアルカリ金属)、 M_xTiO_3 (MはLa) などがある。前者ではラムスデライト型 (M=Li)、フロイデンバーチャイト型 (M=Na)、ホーランドイト型 (M=K, Rb, Cs) の構造が骨格をなす。後者は立方晶タンゲステンブロンズと同型である。

〈含ナトリウム二酸化チタンブロンズ〉

アンダーソンらは $Na_2Ti_3O_7$ を水素雰囲気中で加熱して Na_xTiO_2 ($x \sim 0.2$) をはじめて合成し、結晶構造 (図1) と結晶学的根拠に基づいてNaの理論的変動巾 ($0 < x < 0.25$) を明らかにした。また、彼らは $Na_{0.2}TiO_2$ のブロンズとしての一般的性質を確認した。その後、 Na_xTiO_2 ($x \sim 0.2$) の電気伝導度は比較的高く金属的なもので、Ti 3d軌道の重なりによる非局在化した伝導機構モデルに相当する電子吸収スペクトルを与えることがしめされた [A. F. Reid & M. J. Sienko, Inorg. Chem. 6, 321 (1967)]。それ以後このブロンズに関する研究の進展はなかった。それは二酸化チタンブロンズの合成、育成の難しさに原因があり、今日までNaの組成巾の実験的検証はなされていないし、 x が0.2とはっきり異なる相の合成すら行われていない。しかしながら、最近 x が0.2と明瞭に異なるブロンズが非晶質 TiO_2 と NaOH 水溶液の水熱反応で合成できることが明らかにされ、更にタン

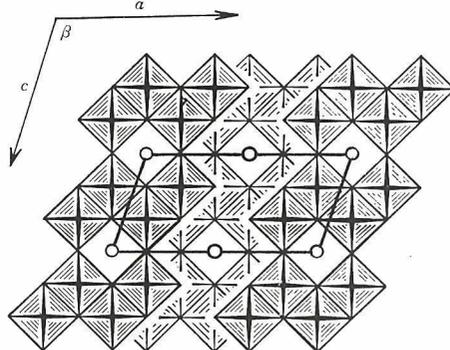


図1 Na_xTiO_2 ($x \sim 0.2$) の結晶構造
(S. Andersson & A. D. Wadsley Acta Crystallogr, 15, 194 (1962) より)
○印の位置がA席

グステンブロンズなどと同じくこのブロンズにも構造上の誘導体のあることがしめされた (M. Watanabe & E. Watanabe, J. Solid. State chem. 32 (1980))。この報告に基づくと、ブロンズの生成領域は概略図 2 のようである。300℃以下と350℃以上でできる相は異なる。前者をD相、後者をO相とする。

(ナトリウムの秩序配列)

D, O両相はいずれもアンダーソンらの解析した構造を維持している (図1)。両相の違いは粉末X線回折図では見分けにくい、逆格子(001)面の電子線回折図(図3)で明らかである。O相は $2 \times a$, $4 \times b$ (a , b は基本構造の格子定数)の超構造を意味する超格子反射を与える。超構造の単位胞はアンダーソンらのしめた単位胞の8個分に相当する。超格子反射の原因は格子像によって解析され、図4に図解した侵入Naイオンの部分的(2次元)秩序配列に基づくことがわかった。アンダーソンらの解析ではNaの分布は図1の近似的立方対称をもつA席およびそれに等価なすべての席を80%の割合で占有する無秩序的なものである。一方、超構造をもつO相では図4の○印のA席のNaが完全あるいはほと

んど除かれて部分的秩序配列が成立する。

(D相, O相の化学組成)

D相, O相は同様の骨格構造をもつから、それらが多形の関係にあるなら、前者が後者よりも低温で出現するのは熱力学的に奇異なことである。この理由はO相の熱的相変化を調べることで明らかになった。O相を空气中で加熱すると350~580℃の範囲でわずかに重量減少をしめす。この重量減少は脱水によるもので超構造の単位胞当たり約3個の水分子に相当する。したがって、O相はブロンズの含水塩であり、D相とは多形の関係にはない。脱水後の物質はブロンズの基本構造を保ちO相と同様の超格子反射をしめす。即ち、Naの分布はいぜん秩序であるから、これが真の秩序的ブロンズ相といえる(O'相)。O'相を更に加熱すると約750℃でブロンズ型基本構造を保ったまま超格子反射は消滅する。この消滅は明らかにNaの配列に関する秩序—無秩序の相転移である。この相転移によって生ずる無秩序相(D'相)はD相より小さな単位胞体積をもち、Naの含有量が少ないことを暗示している。即ち、O相の生成は水熱雰囲気下でのD相からのNaの秩序的抽出によると推測される。

これら一連の二酸化チタンブロンズの化学組成について現時点で確定的にはいえないが、2つの無秩序相(D,

表1

	D~ $\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$	D'~ $\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$
D	$\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$	$\text{Na}_2\text{Ti}_8\text{O}_{16}$
O	$\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_8\text{O}_{16} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_8\text{O}_{16} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$
O'とD'	$\text{Na}_{1.2}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$	$\text{Na}_{1.6}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$

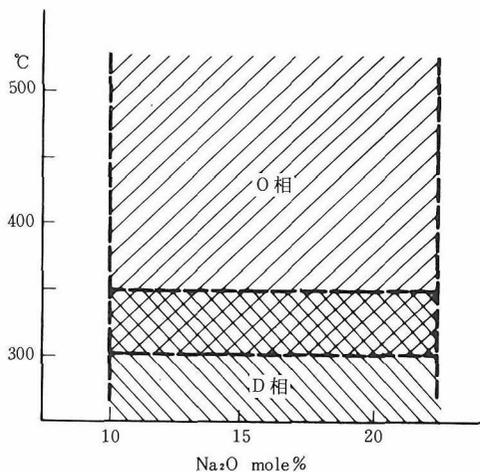


図2 含ナトリウム二酸化チタンブロンズの水熱雰囲気下での生成領域
O相はNaの秩序面2列をもつ相、D相はNaの無秩序配列をもつ相を示す。

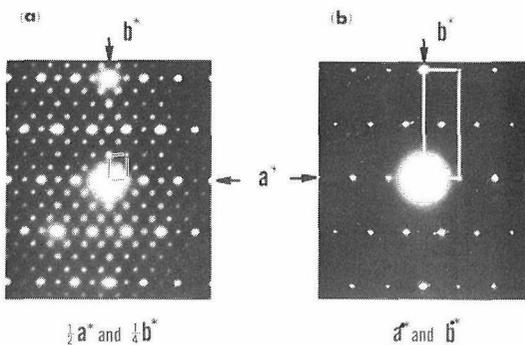


図3 (001) 逆格子面の電子線回折図
(a)O相, (b)D相である。

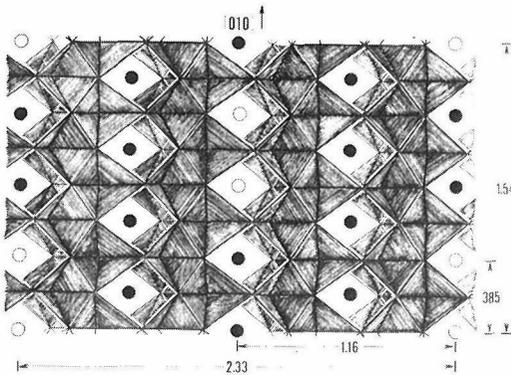


図4 O相O'相のNaの秩序配列

D')の各々がアンダーソンらの無秩序相 ($\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2 = \text{Na}_{1.6}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$) 近似すると考えた場合について各組成を表1に示す。

($\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造)

$\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ は Na_2O と TiO_2 を端成分とする一般式 $\text{Na}_2\text{Ti}_N\text{O}_{2N+1}$ の一群のチタン酸塩に含まれる。 $N=1, 5/4, 2, 3, 4, 6, 7$ に相当するものが明瞭に確認され、 $N=3\sim 7$ は構造も明らかである。 $N\geq 8$ では $N=9$ が最近水熱反応で合成された。単斜晶と斜方晶の2形が存在し、各々の構造(図5)が格子像から解析された。

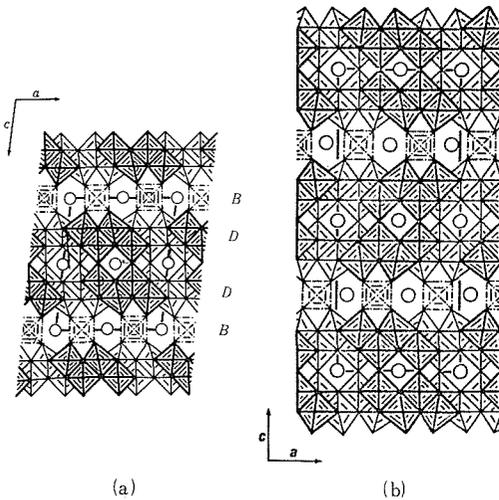


図5 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の結晶構造

(a) 単斜晶系

(b) 斜方晶系

Dは TiO_6 8面体の2重層, Bは架橋層をしめす。

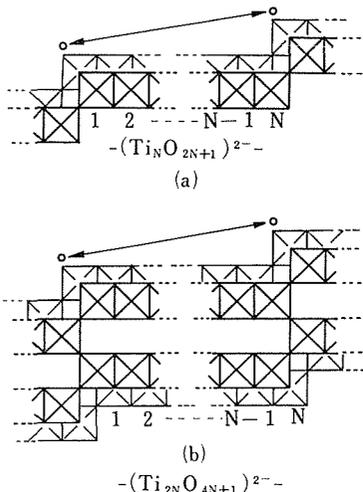


図6 チタン酸塩の(a)層状構造, (b)トンネル構造の基本単位と組成の関係

単斜晶 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の構造は、ブロンズ(図1)の骨格構造をつくる TiO_6 8面体の2重層(図5中にDでしめす部分)が2枚目毎に分断され、歪んだ TiO_6 8面体で架橋されたものである。斜方晶の単位胞は単斜晶の単位胞が架橋面で鏡面双晶的に結合してできる。この2形の熱力学的関係は現在不明である。

($\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ 構造の位置づけ)

$N=3, 4, 6, 7$ の各構造は、図6a, bに図解した層状またはトンネル状の8面体結合様式が単位となっていてできる。 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の構造はこれらとは異なりブロンズ(図1)の構造により密接に類似している。しかし $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の密度は近似組成のブロンズより約5%低い。また、 $N\geq 4$ では1化学式当りの占める体積はNに対してよい直線関係(図7)をもち、 $\Delta N=1$ の変化ではほぼ TiO_2 の体積(約 $31\sim 34 \text{ \AA}^3$)だけ増加する。 $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ の構造は他のものとかかなり異なるが、この関係を満足しているので、 Na_2O と TiO_2 間の凝集の度合は他の構造と変りないと考えられる。

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の構造ではNaが利用可能な座席を100%占有するが、Nが増加すると占有率は80% ($N=4$), 67% ($N=6$), 57% ($N=7$)と減少する。もし、 $N=9$ が図6a, bの基本単位で他の塩のように構成されるなら、占有率は45%に減少する。即ち、Nの増加に対して構造内の空座席が増加する。空座席は占有座席と近似的に等価であるので、その座席を形成する酸素は電気的に中和されにくくなる。この点からみると $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ 構造はNaが利用できるすべての座席を占有して周囲の酸素の中和度は構造中に渡って均等化されている。

$\text{Na}_2\text{Ti}_N\text{O}_{2N+1}$ の系でNが大きくなれば酸素一個分の寄与は薄れ、O/Tiの原子比は2に近づきブロンズの組成へ漸近する。この意味において $\text{Na}_2\text{Ti}_9\text{O}_{19}$ のような構造の出現は妥当であり、その構造は $\text{Na}_2\text{Ti}_N\text{O}_{2N+1}$ 系列とブロンズ系列を結ぶ遷移的色彩の強いものであると結論できる。

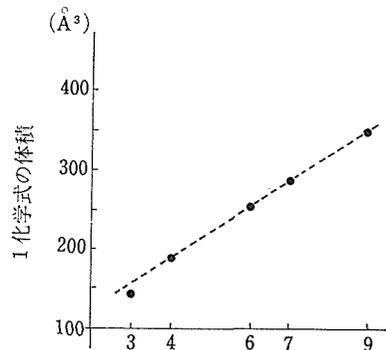


図7 $\text{Na}_2\text{Ti}_N\text{O}_{2N+1}$ チタン酸塩の1化学式当りの占める体積

Si₃N₄およびSiCの焼結と焼結体の性質

——現状と問題点——

両化合物とも耐熱性と化学的な安定性に優れ、これらの焼結体は、低膨張で一般耐熱合金の利用域を越えた1,000℃以上の高温域でも高強度である。最近の省エネルギー計画との関連もあって、ここ数年、国際的にこれらの素材の高性能化と利用技術に対し、活発な研究投資が行なわれてきている。以下には紹介記事としてこの種の材料の焼結と焼結体の性質、現在考えられている用途、利用に当たっての問題点等を、当所の研究結果をふまえながら概観してみたいと思う。

まず焼結だが、両化合物の共有結合性が比較的大きい為、高純度な粉末は単に高温で焼成するだけでは、高密度化しない。一般粒界（粒子境界）のエネルギーが大きいく、焼結の駆動力が小さい為と、固体内拡散あるいは粒界拡散の速度が小さい為である。

この難点を緩和する為、焼結体を調製する場合には、焼結助剤として、適当な不純物が少量添加される。Si₃N₄には、Be, Mg, Al, YおよびLn（希土類元素）等の酸化物や窒化物が、SiCの場合にはBおよびAl等の化合物がこの目的で用いられる。

Si₃N₄の場合には、焼結温度として1,700—1,800℃が用いられる。あらかじめ加えられた助剤は、多くの場合Si₃N₄あるいは原料が随伴するSiO₂と反応して高温融液を形成し、高密度化は、一般にこの融体を經由した物質移動を介して進行する。前記した助剤のうち、BeおよびAlはSi₃N₄中に窒素の酸素置換を伴って広範囲に固溶する。酸化物系助剤を加えて冷間成形し、窒素雰囲気下で単純に加熱すると高温でSiOの蒸散が活発に起り、焼結の進行を妨げる。この為、一般にHot-Press（加圧焼結）法が用いられるが、SiO分圧の制御、高窒素ガス圧下で加熱することによる飛散防止等に配慮が為されれば、Hot-Pressによらなくとも焼結は可能であり、後者の処置によれば、焼結温度を1,850℃（窒素1気圧下でのSi₃N₄の分解温度）以上に高めることも可能である。

米国で開発された手法に、SiCにホウ素系化合物を炭素と共に添加する方法がある。SiC、B₄CおよびCの熱的な安定性はSi₃N₄に比べて高いから、粉末の粒径が小さければ（<1μ）不活性雰囲気下、2,000℃附近で、無加圧焼結が可能である。アルミニウム系化合物も助剤として有効であるが、2,000℃附近であるとAlの蒸散が活発で無加圧焼結には向かないようである。微量のAlを固溶したα-SiC粉末は易焼結性を示す。ホウ素を用いる場合にも、その添加量を低減できる。添加元素が、BまたはAlのいずれかで、充分な量の炭素が共存し温度が2,000℃以下であれば、融体の助けを借りなくとも、

焼結は進行する。

さてこの様にして得られる焼結体中の不純物の分布はどうなっているのかである。Si₃N₄の場合には多くの助剤について焼結体の粒界に濃縮されて介在することが知られている。SiC中のBについては均一に焼結体中に分散しているのではないかと考えられているが、やはり粒界に濃縮されている可能性が大であり、同様なことが、Si₃N₄を主とする固溶体についても考えられる。このような事情からSi₃N₄やSiCセラミックスの性質、とりわけ高温強度には、添加物の影響が強く現われることになる。

次に、現在実験室で得られているこれらのセラミックスの性質をざっと紹介しよう。以下にはSi₃N₄をSN、SiCをSCと略記する。比重は、両者とも3.2g/cm³程度でアルミニウムの2.7に近い。熱膨張率は、常温～1,000℃の平均でSN：3×10⁻⁶、SC：4.5×10⁻⁶で、特にSi₃N₄のそれは、アルミナの約1/3で、高強度耐熱セラミックス中で最小である。この為、急熱、急冷に対する耐性は両セラミックス共大きい。比熱は両者共常温で0.17、1,000℃で0.30Kcal/kg℃程度である。比較的純度の高い焼結体の熱伝導率は、常温附近でSN：50、SC：80Kcal/m・h・℃でマグネシア（MgO）のそれに近く、1,000℃でもSN：20、SC：30Kcal/m・h・℃程度で、ベリリア（BeO）に近く熱伝導率の大きいセラミックスといえる。もともと、焼結体を構成するSi₃N₄やSiC粒子が添加物の一部を固溶した場合は別で、固溶量の増加に伴って熱伝導率は急速に減少する。

強度に関連する性質として、knoop硬度は常温でSN：1,700—2,000、SC：2,500—2,700kg/mm²程度で、いずれもかなり硬い材料である。常温附近の弾性率もSN：3×10⁶、SC：4×10⁶kg/cm²で、比較的大きい。常温の曲げ強度はSi₃N₄焼結体に大きなものも多く、3点曲げ強度で150kg/mm²（スパン20mm）という値も報告されている。この値は、注意深くつくられたアルミナ（Al₂O₃）焼結体の2～3倍である。Si₃N₄のこの値に比べるとSiCのそれはまだ一般に低く、大きなものでも60—70kg/mm²程度である。しかしながら現在迄に得られているSi₃N₄高密度焼結体の高温強度は、一般に1,000—1,200℃以上の温度域で大巾に低下する。Si₃N₄の焼結に酸化物系助剤が用いられていることと関連するが、高温高強度材料としての用途を考える時、これは決定的な弱点である。SiCにもAl₂O₃等を助剤として用いると同様な傾向が現われるが、硼素系添加物を用い、注意深く焼結したものには少なくとも1,500℃附近迄、通常の曲げ強度に低下は認められない。

一般に Si_3N_4 焼結体は、電気的絶縁体であるが、 SiC 焼結体は、 SiC が半導体である為、一般に導電性があると考えてよいであろう。純度の高い Si_3N_4 、 SiC は比較的耐酸化性に優れているが、原料が随伴する不純物や焼結助剤の添加は、耐酸化性を劣化させる。常温付近では、通常の酸やアルカリに対し、 Si_3N_4 、 SiC のいずれもが優れた耐食性を示す。特に SiC は優れているが、熔融アルカリとはどちらも反応する。

次に用途である。常温—中温域では、これらの材料の高弾性、高強度、耐摩耗性、低熱膨張、高熱伝導性、耐薬品性を生かして、例えばメカニカルシール、機械工作用ゲージ類、精密軸受、圧縮機のシリンダーおよびピストン、ポンプ、精密工作機械等への応用が考えられており、既にメカニカルシールには SiC 焼結体が、かなり用いられている。1,000℃ 以上の高温用として象徴的な用途は、高温がスタービン用のローター、ブレード、ノズル、静翼、シュラウド、燃焼器等への利用であるが、他にも、例えば、高温ガスの熱交換器用交換壁および構造材料、ジーゼルエンジン用のシリンダーおよびピストンあるいはエンジン内の高温部材等への利用も考えられている。当然のことであるが、これらの高温下の用途に供する場合には、利用温度域における機械的な強度特性が重要であり、多くの場合耐酸化性に優れた素材であることが要求される。ここに記した用途のうち、ガスタービン用のローターおよびブレードへの応用は、かなり活発に研究されているが、素材の強度が不十分な為とセラミックスに適した構造面の検討が不十分な為、実用化するに至っていない。

多くのセラミックスに共通する点もあるが、この種の材料の利点を挙げると、1) 硬度、耐摩耗性、弾性率が大きく、高強度で耐熱性に優れている。2) 熱膨張率が小さく耐熱衝撃抵抗が大である。3) 比重が小さい。4) 耐食性に優れている。5) 耐熱合金に比べ経済的と考えられる場合がある。等となるが、利用に際し、問題となる点も多い。

まず、脆性材料で、焼結体は多結晶集合体で結晶粒界の強度への影響が金属に比べ格段に複雑で大きいことから、強度が材料表面および内部の組織、欠陥を反映して統計的な分散を示すことが挙げられる。従って構造材料として強度を利用する場合にはセラミックスの破壊のメカニズムを焼結体の組織（微構造）との関連で研究することが重要でありこの為には、原料粉末や助剤の検討を含めた焼結体の製造過程に迄研究の手を伸ばす必要がある。なぜなら、組織が、焼結過程を反映したものである。セラミックスを機械用の部材として起用する為には、諸種の試験法や評価技術の確立が重要であるとよくいわれる。米国では、この分野に既にかかなりの研究投資を行なっているが、我が国の現状は、その規模において大きな遅れをとっている。

次に大形製品の製造、組み立て手法に関してである。

セラミックスは、高密度化過程で一般に10~20%の線収縮が起り、大形部材の製造が難かしいが、これをどう解決するかである。無加圧焼結法に関する研究や、反応焼結品（シリコン粉末の冷間成形体の窒化、あるいは、 SiC —炭素系混合粉末の冷間成形体のけい化によって得られる焼結体）の高性能化に関する研究も必要であるし、硬度の高いこれらの素材に関する加工技術にも検討の余地がある。組み立てを考えると、異種材料との併用の際に起る問題を検討しておかなければならないし、接着あるいは、気密化技術に関する研究、摺動部に用いる場合には、精密加工技術や潤滑に関する研究も必要である等、この種のセラミックスを有効に利用するに当たって解決しなければならない問題は多く、しかも多岐にわたっている。今後、エネルギーの有効利用との絡み等を中心に、これらの分野の研究の進展が期待されている。

当所では第3研究グループを中心に、 Si_3N_4 、 SiC および AlN を主成分とする素材の焼結、焼結手法および焼結体の高温下での性質、特に1,000℃を越える高温下での強度特性に関する研究を3年前から行なっており、これ迄に次の様な検討を行なっている。

- 焼結過程で起る、これらの物質と助剤との反応および反応によって生ずる化合物に関する研究を、 Si—Al—O—N 系、 $\text{Si}_3\text{N}_4—\text{Y}_2\text{O}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Si}_3\text{N}_4—\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln : La 属元素)系、 $\text{SiC—Al}_4\text{C}_3—\text{B}_4\text{C}$ 系、 $\text{AlN—Al}_2\text{O}_3$ 系について行なっている。
- Si_3N_4 を主成分とする系の Hot-Press 法によらない焼結手法の検討を行ない、 $2—100\text{kg/cm}^2$ の窒素を含む高圧ガスを雰囲気を用いるガス圧焼結法および Si—Al—O—N 系で生ずる $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 形固溶体 ($\beta\text{-SIALON}$) を主とする焼結体の無加圧焼結法を開発した。
- アルミニウムを固溶した $\alpha\text{-SiC}$ 微粉末の焼結性が優れていることを見出し、高純度な SiC 多結晶体の一般粒界のエネルギーは大きく、粒界形成による利得は高密度化の駆動力としては不十分であるとの気付を得た。従って、 SiC 粉末の通常条件下での焼結 (Ex. 超高压力下等は除く) には、助剤添加が必要である。
- 高温で比較的大きな曲げ強度 (3点曲げ, スパン20mm) を示した素材として、次のようなものを得ることができた。

無加圧焼結 SIALON: $40—50\text{kg/mm}^2$ (RT—1, 200℃), 添1, 300℃ 附近から強度低下開始

Hot-Press $\alpha\text{-SiC}$: ホウ素 0.2wt-% 添加焼結体, 58 (RT), 64 (1,000℃), 67 (1,300℃), 73 kg/mm^2 (1,500℃)

Hot-Press AlN : 酸素 5 wt-% を Al_2O_3 の形で添加した焼結体, 36 (RT), 45 kg/mm^2 (1,400℃)

ここに記したテーマ以外に、この種の材料の高温下でのクリープ現象、耐食性に関する研究等が将来計画に組み込まれている。

— 外 部 発 表 —

※ 投 稿

登録番号	題 目	発 表 者	掲 載 誌 等
7 9 6	THE INTERFACE SHAPES OF SOME OXIDE MATERIALS GROWN BY THE FLOATING ZONE METHOD	北村 健二・木村 茂行 細谷 正一	J. Cryst. Growth. 48 3 469 (1980)
7 9 7	オパール	下平高次郎	セラミックス 15 3 160 (1980)
7 9 8	Strength of Hot-pressed SiC from Al Doped α -SiC Powder	田中 英彦・猪股 吉三	Yogyo-kyokai-Shi 88 3 158 (1980)
7 9 9	四チタン酸カリウム($K_2Ti_4O_9$) 繊維のフラックス成長反応	川端 治雄・藤木 良規 太田 進啓	Yogyo-kyokai-Shi 88 3 111 (1980)
8 0 0	The Crystal Structure of Li_2WO_4 II: A Structure Related to Spinell	堀内 弘之・森本 信男 山岡 信夫	J. Solid. state. Cheam. 30 129 (1979)
8 0 1	Preferred Orientation of CsCl Type RbI in the Change NaCl \rightarrow CsCl Type	岡井 敏	J. Phys. Soc. Japan 48 2 514 (1980)
8 0 2	X-ray Diffraction from Nonstoichiometric Titanium Sulfide Containing Stacking Faults	小野田みつ子・川田 功	Acta. Cryst. A36 134 (1980)
8 0 3	Dynamic Interchange among Three States of Phosphorus 4 + in α -Quartz	内田 吉茂・磯谷 順一 J. A. Weil	J. Phys. Chem 83 26 3462 (1980)
8 0 4	Equilibrium Study of Iron Vanadium Sulfides in the Iron-rich Portion of the Composition Triangle	和田 弘昭	Bull. Chem. Soc. Japan 53 3 668 (1980)
8 0 5	アルミニウムの陽極酸化皮膜の多色化におよぼす電解時間と添加剤の効果	和田 健二・松井 良夫 提 正幸・内田 健治	金属表面技術別刷 31 3 140 (1980)

※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 ・ 協 会 等	発表日
Bi_2ReO_6 の結晶構造	川田 功・加藤 克夫 君塚 昇	日本結晶学会	11月15日
(Nb, W) 酸化物におけるクラスターの1 MV 高分解能電顕観察	堀内 繁雄・松井 良夫 村松 国孝・関川 喜三	日本結晶学会	11月15日
Eu_2GeO_5 の結晶構造	加藤 克夫・岡田 正實 木村 茂行	日本結晶学会	11月15日
$Fe_3Ge_2O_8$ の結晶構造	加藤 克夫・高山 英治 君塚 昇・山村 博 羽田 肇	日本結晶学会	11月15日
$LaN \cdot Si_3N_4$ の結晶構造	井上善三郎・大隅 一政 沢田 俊幸・三友 譲 定永 両一	日本結晶学会	11月15日
シーライト型化合物の室温・高圧下の相転移	藤田 武敏・山岡 信夫 下村 理・福長 脩	高圧討論会	11月16日
NC 型Pyrrhotite の変調構造	山本 昭二・中沢 弘基 床次 正安	日本結晶学会	11月16日
$CuAu$ II の変調構造	山本 昭二	日本結晶学会	11月16日
積層欠陥を含む硫化チタンのX線田析	小野田みつ子 川田 功	日本結晶学会	11月17日
電子線照射による β'' -及び β''' -アルミナの構造変化について	松井 良夫・堀内 繁雄	日本結晶学会	11月17日
MC から PO-10 トリジマイトの高圧相転移	貫井 昭彦・山岡 信夫 中沢 弘基	日本結晶学会	11月17日
ガラス再結晶化法による $Pb_5(Ge_3-xSi_x)O_{11}$ 厚膜単結晶の集電性	高橋敏一郎・L. H. Hardy R. E. Newnham L. E. Cross	窯業協会ガラス部会	11月21日
RO- Al_2O_3 -SiO系ガラス熱膨張	長谷川 泰	窯業協会ガラス部会	11月21日
GeO_2 - Na_2O ガラスのEXAFSについて	貫井 昭彦・牧島 亮男 下平高次郎・中沢 弘基	窯業協会ガラス部会	11月22日

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
水溶液からのシリカガラス類似非結晶質体の合成	牧島 亮男	鉱物総研	11月27日
オパール状物質の合成	下平高次郎	鉱物総研	11月27日
遷移金属炭化物、主として ZrC の育成と問題点	大谷 茂樹	窯業協会基礎科学部会	12月 3 日
セラミックスにおける転位の熱的性質	守吉 佑介	窯業協会基礎科学部会	12月 4 日
固体の光音響分光研究について	江良 皓	N H K 放送科学基礎研究所	12月 6 日
高輝度電子線材料	田中 高穂	日本金属学会	12月 7 日
高速くり返しピコ秒分光システム I	江良 皓・南 不二雄 葛葉 葉	ピコ秒分光研究会	12月13日
高速くり返しピコ秒分光システム II	南 不二雄・江良 皓	ピコ秒分光研究会	12月13日
単分散微小球状粒子の形成について	下平高次郎	日本学術振興会第 124 委員会	12月18日
金属アルコラート水溶液からのガラスの低温合成	牧島 亮男	東京理科大学工学部	1 月18日
無機物の研究における陽電子消滅	千葉 利信	理化学研究所シンポジウム	1 月23日
α -サイアロンの合成	三友 護・井伊 伸夫 上村揚一郎	窯業基礎討論会	1 月24日
NiO 及び Al 添加 NiO の酸素拡散と欠陥構造	白崎 信一・守吉 佑介 羽田 肇	窯業基礎討論会	1 月24日
CoO-Al ₂ O ₃ 系スピネルの状態図と電気伝導度の研究	毛利 尚彦	窯業基礎討論会	1 月24日
カリウムを含む ZnO 焼結体のキャラクタリゼーション	守吉 佑介・丸山 修 白崎 信一・池上 隆康 松田 伸一・山村 博	窯業基礎討論会	1 月24日
MgO-V ₂ O ₅ -VO ₂ 系相平衡 (1200℃)	大島 弘歳	窯業基礎討論会	1 月24日
BaTiO ₃ 及び希土類添加 BaTiO ₃ の酸素拡散と欠陥構造	丸山 修・御手洗征明 掛川 一幸・羽田 肇 守吉 佑介・白崎 信一	窯業基礎討論会	1 月24日
ホットプレス β -サイアロンの微細構造と強度	三友 護・村松 国孝 長谷川 安利・坂東 義雄 堤 正幸	窯業基礎討論会	1 月24日
ステップ・スキヤニング粉末 X 線回折装置によるチタン酸鉛欠陥構造の解析	高橋紘一郎・雪野 健 和田 寿璋・白崎 信一 掛川 一幸	窯業基礎討論会	1 月25日
スピネル型フェライトにおける酸素欠陥	山村 博・羽田 肇 守吉 佑介・白崎 信一	窯業基礎討論会	1 月25日
仮焼時における MgO の粒成長に及ぼす雰囲気の影響	松田 伸一・池上 隆康 守吉 佑介・白崎 信一	窯業基礎討論会	1 月25日
ペロブスカイト系の電気伝導	掛川 一幸・高田 功 毛利 純一・丸山 修 白崎 信一・高橋紘一郎 山村 博	窯業基礎討論会	1 月25日
コバルト含有着色シリカガラス類似非晶質体の合成	牧島 亮男・赤野八寿雄 下平高次郎	窯業基礎討論会	1 月25日
金属酸化物の酸素拡散と欠陥構造	白崎 信一	総合研究会 (A)	2 月 1 日
透光性酸化亜鉛焼結体の微細構造	守吉 佑介・小松 和藏	総合研究会 (A)	2 月 1 日
ISS による TiC 表面の観察	大島 忠平・青野 正和	東京大学物性研究所	2 月 1 日
高分解能超高圧電顕による結晶構造及び欠陥の解析	松井 良夫	経営開発センター	2 月 5 日
最近の超電導材料	石沢 芳夫	日本材料学会	2 月 6 日
電子材料セラミックスの不純物添加効果と欠陥制御	白崎 信一	窯業協会高温材料部会	2 月25日
焼結用微粒子特性とそのキャラクタリゼーション	松田 伸一	東北大学金属材料研究所	2 月28日
低圧型 BN の光物性	江良 皓	高エネルギー物理学研究所	3 月19日

題 目	発 表 者	学・協会等	発表日
水素の incoherent Scattering の組成決定への活用の可能性について	岡村富士夫	高エネルギー物理学研究所	3月19日
YFe_2O_{4-x} , $LuFe_2O_{4-x}$ の磁場中冷却効果	中川 康昭・稲積 満広 岸 文夫・広吉 秀俊 君塚 昇・白鳥 紀一	日本物理学会	3月27日
ReO_3 中の陽電子消滅Ⅲ	千葉 利信・赤羽 隆史 津田 推雄	日本物理学会	3月27日
CoO の陽電子消滅角度相関	赤羽 隆史・君塚 昇 千葉 利信・津田 推雄	日本物理学会	3月27日
CeH_2 のラマンモードのソフト化	藤森 淳・石井 紀彦 津田 推雄	日本物理学会	3月27日
菱面体型結晶構造をもつ BN ホイスカーの ELS 及び電顕観察	松井 良夫・関川 喜三 石井 敏彦・佐藤 忠夫 砂子沢成人・四伊 一生	日本物理学会	3月28日
バーナー用ガスミキサー	今野 重久	日本ガラス技術研究会	3月28日
next BN : C 系の励起緩和過程Ⅱ	江良 皓・南 不二雄 葛葉 隆	日本物理学会	3月29日
β -アルミナ単結晶のイオン導電率	今井 淳夫・原田 光雄 進藤 勇・坂内 英典	日本物理学会	3月29日
プロペンのメタセシス	津田 推雄・藤森 淳	日本物理学会	3月29日
CWモード・ロック色素レーザーによる励起子の寿命及びスピ ン緩和時間の直接測定	南 不二雄・江良 皓	日本物理学会	3月29日
$Al-Al_2O_3-Au$ 素子における負性抵抗現象の塩素ガス圧依存性	田中 耕二・松本 伍良	電子通信学会	3月29日

★ M E M O ★

運 営 会 議

7月21日, 第82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

結合状態研究会 (第19回), 昭和55年5月19日, 「プロペンのメタセシス」についての議題で開催され討議が行われた。

結合状態研究会 (第20回), 昭和55年5月22日, 「超伝導電顕」についての議題で開催され討議が行われた。

高圧力研究会 (第23回), 昭和55年5月27日, 「超伝導 A15 型化合物の高圧合成」についての議題で開催され討議が行われた。

結晶成長研究会 (第22回), 昭和55年5月30日, 「転位の種類と成長様式の関連」についての議題で開催され討議

が行われた。

高圧相転移研究会 (第1回), 昭和55年6月2日, 「ダイヤモンドアンピルの力学的問題点」についての議題で開催され討議が行われた。

結晶成長研究会 (第23回), 昭和55年6月10日, 「ジルコノライト」についての議題で開催され討議が行われた。

溶液内成長研究会 (第8回), 昭和55年6月16日, 「材料科学における結晶学的研究——生体関連無機材料——」についての議題で開催され討議が行われた。

チタン酸塩研究会 (第4回), 昭和55年7月11日, 「放射性廃棄物処理」についての議題で開催され討議が行われた。

結合状態研究会 (第21回), 昭和55年7月14日, 「 YFe_2O_4 の電気伝導性と磁性」についての議題で開催され討議が行われた。

発行日 昭和55年8月1日 第64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