

# 無機材研ニュース

第 15 号

昭和 47 年 1 月

## 酸化けい素 (第11研究グループ) の研究計画

酸化けい素 ( $\text{SiO}_2$ ) は珪砂や水晶などの比較的純粋な形で天然に広く産出し、古くから人々に親しまれ、その無色透明な、また、時にはきれいに着色した幾何学的形状は人々を神秘的な夢に遊ばせるものがある。古くから酸化けい素を考察の対象とした研究者は広い専門にまたがり実に数多く、その成果は無機化合物研究の一つの典型であって、天才達の輝かしい業績によってかざられている。そのような基礎の上に実用上でも様々の応用が行なわれ、広範な需要を満すために各種の純度の天然シリカや合成水晶や高純度の合成シリカガラスなどが工業的規模で製造されている。

鉱物、岩石学者達にとっては、天然に見出されるシリカがどのような条件の下で生成したものであるかは重要な感心をひく問題で、主として彼等によってシリカの多形が天然に、また実験室的に見出され、相図における位置が決定されてきた。窯業技術者達にとっては、シリカの高温における物性と共に、シリカ多形間の相転移やその速度を決定している要素も忘れられることのない問題であった。シリカの多形は現在のところ約22あるとされており、シリカ研究の歴史は、フェンナー氏の業績をはじめとして、シリカの新しい相の発見、その構造解析と相図上の位置の確定の歴史であったともいえるのである。その過程においてシリカ多形間の相転移機構は関心を持たれ、色々の現象が見出されながらもついに解かれることはなかった。そしてオストワルドの Stufen Regel で代表されるような経験の集積が現在に残されているのである。

結晶の持つ性質や構造に関心を持つ物理学者達もたえずシリカ、ことに水晶に関心を示してきた。古くはジャックおよびピエール・キュリーの圧電現象のような巨視

的現象として、また、現在では主として各種の欠陥構造に関してシリカは研究対象となってきたのである。しかし、欠陥構造の研究は未だその端緒についたばかりといつてよい。化学者にとってもシリカは魅力ある存在である。液体、ことに溶液は伝統的に化学者の興味をひきつけてきた。溶媒としてのシリカはイオン性液体に関する理論を構築する上で、溶媒としての水と比較し得る程度に重要な意義を有している。高純度シリカ融体中のイオンの活動度に関する知識はけい酸塩融体一般に関するイオンの活動度を論議する上での原点に当るものである。これは丁度、純粋な水の電気伝導度の測定が水素イオン活動度、すなわち pH を欠くべからざる変数として水溶液化学にもたらしたことに対応するものである。

シリカの研究においてたえず現れるのは、シリカの素材の由来、素性の問題である。たとえば、由来の異なる同じ結晶型のシリカ試料の相転移速度を同一条件で測定しても結果は全く異なり得ることはよく知られている。シリカを構成している Si-O 結合は、安定で強い方向性を持つ点で炭素化合物にも比較し得る程である。このことが結合の切断を要する相転移を起りにくいものにし、かつ微量の格子欠陥や不純物が相転移に果す役割を大きなものにしてしているのである。一般に、シリカに微量成分が不純物として加わった系の性質から真に純粋なシリカの性質を抜き出す作業は容易でない場合が多い。微量の成分がシリカの結晶中に成分として組込まれた結果、得られる結晶が、純粋なシリカの相の一つと誤認されているのかも知れないという問題について行なわれた論争はその典型例であって、シリカを研究対象とするとき回避できない問題である。

Si-O 結合が安定で強い方向性を持つことはシリカに

多様な熱力学的不安定相の存在を許す原因でもある。シリカ W や Keatite などはそのような可能性の一端にすぎないであろう。シリカガラスがその製法によって全く多様であるのもシリカのこの性質に由来し、シリカガラスをガラス構造研究の複雑で魅力ある対象としている。

## 1. 研究方針

上述のように、シリカの長い研究史の現段階にはいずれも基本的で重要な難問が残されている。このような課題に取り組むに当たって問題の性質を考慮した結果、第11研究グループはまず不純物濃度と格子欠陥濃度が十分に制御され、特性づけられた試料を製造することを研究の基本の一つに置くことを考えた。

必要とされる試料を製造できることが課題に正面から取り組む上で必須であると考えたのである。

そのためには市販品として入手し得るよりもはるかに高純度のシリカが合成でき、その化学成分が分析できなければならない。各種の結晶を合成し、その格子欠陥を測定し、これを結晶の製造条件と関係づけ、欠陥濃度を制御することを考えねばならないであろう。そしてこのことで、シリカ中に微量化学成分や格子欠陥を任意に導入することを可能とするかもしれない。

相転移機構や欠陥構造の解明や、熔融シリカ中のイオンの活動度などに関する研究によって、これらシリカ合成技法開発の基礎を進めると考えて次のような計画を定めた。

## 2. 研究の目標と計画

**研究の目標** シリカ質材料の品質改善ならびに新しい高温・耐火・耐食材料等への利用を期待し、高純度シリカガラスの合成およびその物性、シリカガラスの結晶化機構、シリカ多形間の相転移等について研究を行なう。

### 研究計画

#### I シリカの合成

I—1. シリカ粉末の合成： 水分を除く不純物の合計が約 0.1 ppm, OH 基含有量 1 ppm 程度の純度を有する粉末を、塩化物の加水分解法を基礎とする方法によって製造する。

I—2. シリカ中の微量成分の分析： ほとんどの種類の不純物成分についてシリカ中約 0.01 ppm の濃度のものまでを検出定量できることを目標とする。また、水

蒸気分圧の関数として平衡重量を測定することによって含水量が決定されたシリカ試料を製造し、これを標準として OH 基の濃度を正確に測定する。

I—3. シリカガラスの製造： けい素塩化物の気相加水分解によって液体状態を経ずに得られるガラス片、加圧によって得られる高密度ガラス片、還元性雰囲気、および酸化性雰囲気にある液体シリカを急冷して得られるガラス片、ベルヌーイ法や高圧水蒸気雰囲気で作られる高水分濃度ガラスなどを製造する。

I—4. 結晶育成： 水熱合成法などによって水晶、トリジマイト、クリストバライトの単結晶を製造することに特定の微量成分を導入した単結晶を育成するために必要な条件を検討し製造を試みる。

#### II シリカの相転移

II—1. 格子振動と相転移： シリカの各結晶形の熱力学的安定性は事実上格子振動によって決定されると考えられるので、現在までに得られている分光学的測定結果を用いて振動構造の解析を行ない、結晶の転移を支配している格子振動についての物理学的モデルを作る。

II—2. ガラスの結晶化とガラス構造： 可能な限り多様な試料についてガラスの結晶化を試み、試料の履歴やガラス中の微量成分、炉内雰囲気などとの関係付けを試みる。また、ガラスに存在する構造の特性づけを試みる。

#### III 格子欠陥

シリカの各種結晶中に存在する格子欠陥の構造と電子状態について光学および ESR などの手段を用いて決定することを試みる。

#### IV シリカの塑性

各種のシリカ試料について塑性の測定を行ない、あわせて塑性変形に伴う結晶成長、相転移などについての測定を行ない、これらの結果を格子欠陥の動的性質としての側面から考察する。

#### V 平衡

V—1. 多成分系における相平衡： 微量成分がシリカ相に存在する条件において成立する相平衡を、数種の微量成分についてその濃度の関数として測定することを試みる。

V—2. 液体シリカにおける平衡： 高温における液体シリカと気相間の平衡および液体シリカ中で成立するイオン間の平衡等の測定を試みる。また、各種溶融塩中に見出されるイオン間の平衡の測定をもあわせて行ない、これらを互に関係づけることによって酸素イオン活動度の概念を実験的に確立させることを試みる。

## 思い出

# — Pennsylvania State University における生活 —

第3研究グループ 君 塚 昇

昨年の4月下旬から、今年の10月1日に至る、約1年5ヶ月の間、アメリカ合衆国、Pennsylvania State University に出張、生活いたしました。無機材質研究所には、すでに外国に行かれた方々が多数おられること、外国の大学、研究所などの Communication が現在は非常に緊密であることなどにより、新しい News とはいえないかもしれませんが、私自身の体験をすこし雑然としておりますが、日記形式で述べたいと思います。

May. 29 th, 1970 晴のち曇

State college に来て以来、すでに1ヶ月ほど経過した。研究室における生活は、日本の無機材質研究所のそれと、基本的には、ほとんど差異はないように思われる。Associate Professor V.S. Stubican を boss に、Ph, D course の大学院学生が2人、それに私の総勢、4人である。他の研究室 = Ceramic Science Division, Department of Material Science = と比較してみると、大体この程度の人員が標準のように思われる。無機材研の1グループ研究員7人、=そのうち Post-doctoral に相当する人が2~3人はいる=は、こちらの大学の研究室と比較すると非常に大所常である。Dr. R. Roy, Dr. P. L. Walkor などは例外であるが。しかし、こちらの Department には、多数の technicians が、研究室とは独立して存在する machine shop をつくっている。僕らの仕事に必要な Bell Jar もここに order を出した。\$100, 期間; 1ヶ月。この machine shop と日常の研究に必要な消耗品を常に用意している Stock-room とは、われわれの仕事を非常に effectiv に進めてゆくように考えられる。

June. 22nd. 1970 晴

Dr. V. S. Stubican と一緒に行なっている我々の仕事も、徐々に軌道にのってきたようである。MgO の単結晶に  $\text{Cr}^{3+}$  イオンを doping しその doping 量と  $\text{Cr}^{51}$  の拡散定数 (MgO 内における) との間の関係を実験的に決定することが、彼の idea である。= $\text{Cr}^{3+}$  が rack salt type の MgO 内に cation vacancy をつくり、この vacancy が  $\text{Cr}^{51}$  の diffusivity にどのような effects を与えるかを調べるわけだ。考えは、いたって単純である。=

この彼の仕事には、連邦政府から \$ 20,000 の budget がでている。—2ヶ年間—この \$ 20,000 には、もちろん、人件費も含まれているので、実際に使える研究費は、極めてわずかな量となる。最近、アメリカ経済の状況が、非常によくないので、これだけの金を集めるのにも、大変な努力が必要であったようだ。

この仕事の第一の step は、 $\text{Cr}^{3+}$  を均一に含んだ MgO の単結晶をまず合成することである。このためには、M. R. L (Material Research Laboratory) の Dr. W. B. white の Arc furnace を借りることになる。こういう実験装置の貸し借りによる、合理的な利用は、彼らの基本的習慣のひとつであるように思われる。それからひとつの idea を具体化するために、Professors 連中が2人~3人と適宜にまとまって、Proposal を書き、金を集め仕事をしうような System はおもしろいやり方であるかもしれない。

October. 5 th. 1970

9月末から始まった秋学期に設けられた、Dr. R. Roy の Crystal chemistry の Course (大学院学生を対象) を聴いている。非常におもしろい。彼は、元素の周期律表はもちろん、各価のイオン半径、各元素の melting point, boiling point etc... の物理化学定数を完全に記憶している。それらを全く自由に、自分の思考の発展に駆使している。物理学者が、開いたならば、その余りに乱暴な論理の展開にあるいは驚くかもしれないが、とにかく自分流に周期律表を解釈し元素の組み合わせ =すなわち、material = を理解している。

周期律表の全ての元素の組み合わせしか地球上には存在しないわけであるから、高校時代以来、みなれているあの table をもう一度、じっくりみなおし考えを新にしなければならぬことを痛感させられる。定量的な議論はないけれども、壮大な picture を彼は、学生たちに描いてみせ、material Science の過去、現在をかえりみ、そして、未来を optimistic に展望するように導くことに完全に成功している。

彼は、今 M. R. L の director であるが、ここには、常勤の faculty and Staff は、10数人しかいない。Re-

search Associate として2年間契約ぐらいで仕事をしている人の方が多い。一主に、海外から来た人々— M.R.L.には、合成屋—相平衡屋も含めて—物性屋、構造解析屋とそろっている。しかし単に、いろいろの専攻分野の人間を集めたというよりは、研究所全体としてひとつの Colour をうちだすべく、director はかなり努力したあとがうかがえる。所詮、研究所も有機体である。director のものであるといっても過言ではないのかもしれない。しかし、それで peak が出れば、それはそれで、存在価値はあるわけだ。彼の壮大な “periodic table industry” が将来この研究所の成果から、はたして生まれるであろうか？

October. 21 st. 1970. 曇りのち雨

春学期以来、われわれと一緒に仕事をしていた4年生の Ray Kennard よやく就職先が決まる。隣の Ohio 州にある耐火物をつくっている会社である。彼は、約30通ほど手紙を、いろいろの会社に出したが、皆ことわられてしまい6月の卒業式後も、夏学期に出席しながら就職さがしをしていた。彼の話によると、6月の卒業生のうちで、卒業式以前に就職が決まった割合は30%ほどではないかとのことである。大学院学生となるとさらに状況はきびしく、手紙を50通程度だしても未だきまらない学生が多数いるようだ。Ph. D Course のある学生など、300通だしたといっている。Post-doctoral として、アメリカで研究したいという日本人が、かなり多いと聞くが、こういう状況では、なかなか機会を見つけることは、難しいのではないだろうか？

October. 30 th. 1970 曇りのち雨

どうやら、 $Cr^{3+}$  を含んだ MgO 単結晶の合成が可能になった。かなり大きい結晶だ。これからの仕事は、もう routine work ではないかと推定する。結局、Arc をとばす電極の降下速度、Sintered MgO の packing density の条件などが、結晶の成長に effects を与えることが経験的にわかったわけだ。大学院学生の Gary は、得られた結晶を彼の家族に示すために家にもち帰る。

December. 24 th. 1970 曇りときどき雪 white Christmas.

無機材研の若い人々と、こちらの大学院学生とを比較すると、圧倒的に前者の方がよく仕事をしているように思われる。しかしその割に、original な研究成果が出てきていないように思われるのはなにゆえだろうか？ その根本的な原因はどこにあるのか、自分なりに考えてみ

る。研究テーマに具体性が欠けているからか？ われわれは、本当に、自分自身の内心的な欲求にせまられて、一歩は、日常生活のサイナな技術上の問題解決であれ、大は人類生存に必要な問題解決であれ—身につまされて、仕事をやっているのではあるだろうか？ どうも、このへんのキビシさが、駆動力がすくなく思われるのだ。Newton 力学、Schrödinger equation を自ら生みだした集団と、それらを教えられ、学んだ集団との差は、やはり非常に大きいのではないか？ 与えられた問題を解くことは、そう難しいことではないかもしれないが、問題をみつけたし、どこに問題があるかを探したすことは、はるかに難しいことであろう。

June. 28 th. 1971 晴

結晶表面を研磨しては、 $Cr^{51}$  のガンマー線量を Counting する仕事で、ここ6ヶ月ほど続いている。将に tedious work である。MgO 内の  $Cr^{3+}$  の doping 量と、その内部を動く、 $Cr^{51}$  の diffusivity とは、たしかにある関係が存在することがわかってきた。1年数ヶ月滞在中、結果がこれだけであるとは、すこしものおびしい気もする。これからの仕事の資とすれば無駄ではないだろうと自らをなぐさめる。

July 1 st. 1971 晴

Professor. R. Rog から、ひとつの提案が、faculty and Staff および graduate Students にまわってくる。=できる限り、会議および電話のやりとりは、午後にしようではないか、本来午前中は、Creative thinking にあてる時間ではないかと、nice idea だ。

September 13 th. 1971 曇り

State College 滞在中、ずい分と多数の外国人を知った。アメリカ人は、もちろん、アジア、ヨーロッパ、南アメリカなどからきた人々である。この低い山々に囲まれ小さな田舎町で、同一の環境のもとで、同一の generation として、下手な英語ではあるが、何人とか意思のやりとりをし、生活を共にしえたことは、私個人にとっては、意味のある貴重な体験であったと考える。彼らはおのおの自分たちの故国に帰るならば、彼らの生活が欲びと悲しみとがあるし、私には私の生活がある。しかしともにこの地球上で、同一の generation をなしているということ、生をともにしているという最も基本的な快びを味わうべきであるかもしれない。そうだ。それは、そうかもしれない。

# 外部発表

## ※ 投 稿

題 目	発 表 者	誌 名 等
Phase Relation and Superstructures of Pyrrhotite, Fe <sub>1-x</sub> S	中沢弘基・森本信男	Mat. Res. Bull. 6 p. 345 ('71)
Shear Strength of Pyrophyllite up to 80 kbar	岡井 敏・吉本次一郎	Japan J. Appl. Phys. 4 p. 534 ('71)
10万気圧以上の圧力補正	福長 脩	高圧力 9 3 p. 2391 ('71)
The Growth Condition of a Natural Diamond	小松 啓	Mineral. Soc. Japan. Spec. Pap. 1 p. 35 ('71)
シリコン溶液から成長させた板状の α-Sic 単結晶	猪股吉三・井上善三郎 三友 護	窯業協会誌 79 8 p. 259 ('71)
Defect Lead Titanates with Diverse Curie Temperatures	白崎 信一	Sol. Sta. Comm. 9 14 p. 1217 ('71)
Transtormation Mechanisms of Pyrrhotite	中沢弘基・森本信男	Mineral. Soc. Japan. Spec. Pap. 1 p. 52('71)
100 kbar までのパイロフィライトの剪断強度	岡井 敏	高圧力 9 3 p. 2373 ('71)
Si <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> 耐熱材料	白崎信一	応用物理 39 11 ('70) p. 1036
耐熱材料の非破壊試験	白崎信一	応用物理 39 11 ('70) p. 1035
Sic 単結晶の作成方法	猪股吉三・田中広吉	窯業協会誌 79 10 p. 48 ('71)
The Influence of Aluminum on the Stability of 4H-and 6H-Silicon Carbides at 2200°C	三友 護・猪股吉三・ 田中広吉	Mat. Res. Bull. 6 8 p. 759 ('71)
Correlation of Life Time of Positrons in Oxides	千葉利信・野口正安 三橋武文	J. Phys. Soc. Japan. 31 p. 1288 ('71)

## ※ 口 頭

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
ReO <sub>3</sub> での角度相関 (陽電子)	千葉利信・三橋武文 野口正安・津田惟雄	物理学会 (北海道)	10月1日
酸化物中での陽電子の寿命 (τ <sub>1</sub> )	田中高穂・千葉利信 三橋武文・野口正安 津田惟雄	物理学会 (北海道)	10月1日
ZrO <sub>2</sub> 中の陽電子の寿命	三橋武文・千葉利信 野口正安・津田惟雄	物理学会 (北海道)	10月1日
陽電子の寿命: τ <sub>1</sub> と τ <sub>2</sub> の相関 (酸化物)	野口正安・千葉利信 三橋武文・田中高穂 津田惟雄	物理学会 (北海道)	10月1日
Cds の誘導発光に伴う LO-フォノン構造	江良 皓	物理学会 (北海道)	10月1日
Sb <sub>2</sub> O <sub>5-x</sub> の合成条件	木村茂行	人工鉱物討論会(北海道)	10月2日
鉛を含む複合ペロブスカイト酸化物の高圧合成	福長 脩	人工鉱物討論会(北海道)	10月2日
五酸化ニオブ (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) の多形	後藤 優・菊地武 小玉博志	人工鉱物討論会(北海道)	10月2日
化学輸送法による五酸化ニオブ単結晶の育成	小玉博志	人工鉱物討論会(北海道)	10月2日
Sic の新しい多形 45R について	井上善三郎	人工鉱物討論会(北海道)	10月2日
高純度 Sic 単結晶の合成方法	猪股吉三	人工鉱物討論会(北海道)	10月2日
水熱法による BeO の溶解度測定	進藤 勇・鈴木弘茂	人工鉱物討論会(北海道)	10月3日
Antiferromagnetic Polaron	梅原雅捷・糟谷忠夫	物理学会 (北海道)	10月3日

題 目	発 表 者	学 会 等	発 表 日
スピネル基板上の Sic 成長	木島式倫・瀬高信雄 田中広吉	結晶成長国内会議(東京)	10月5日
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 融液からの結晶成長	木村茂行	結晶成長国内会議(東京)	10月5日
ZrO <sub>2</sub> 結晶の水熱育成とエッチングパターン	藤木良規・三橋武文 鈴木淑夫	結晶成長国内会議(東京)	10月5日
Sic の結晶成長	股脩吉三	電気四学会連合大会	10月8日
Nb <sub>3</sub> O <sub>7</sub> Cl の合成と熱分解	小玉博志・後藤 優	日本化学会 (東京)	10月12日
ベリリウム (II) とカルシウムとの錯形成反応	永長久彦	分析化学会 (東京)	10月12日
ひ素を含むガラス状カルコゲン化合物の定量分析 について (第1報)	上野精一・長谷川 泰	日本分析化学会 (東京)	10月12日
ピストンシリンダー型高压装置の大型化について	福長 脩	日本化学会高压討論会 (東京)	10月13日
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> の圧力-温度相図	田村脩蔵	日本化学会高压討論会 (東京)	10月13日
酸化ベリリウムの精製 (第2報) 均一沈殿法を用 いる高純度水酸化ベリリウムの調製	森 泰道・永長久彦 鈴木弘茂	日本化学会 (東京)	10月13日
ジルコニウム (IV) - フロムアズロール S 錯体お よびそのフッ化物イオンの吸光度定量への応用	永長久彦	分析化学会 (東京)	10月13日
トリス (エチルアセトアセト) 鉄 (III) 錯体の 水ベンゼン系における分配平衡	永長久彦	日本化学会 錯塩化学討 論会	10月17日
Mnn Fe <sub>3-n</sub> O <sub>4</sub> 固溶体の遠赤外吸収と陽イオン分布	石井紀彦・山中高光 中平光興	日本化学会 錯塩化学討 論会	10月19日
パイロクロア Pb <sub>1-δ</sub> (Ti・Sn) O <sub>3-δ</sub> からペロ プスカイト Pb <sub>1-δ</sub> (Ti・Sn) O <sub>3-δ</sub> への転移にお ける局所的組成変動の役割	白崎信一・高橋紘一郎 村松国孝	粉体討論会 (富山)	10月28日
欠陥タン酸鉛の誘電特性	高橋紘一郎・白崎信一	粉体討論会 (富山)	10月29日

## 特 許

件 名	出 願 日・出 願 番 号	発 明 者
多重耐圧円筒体	46年10月4日 46-077112	福 長 脩

## ★ MEMO ★

### 運 営 会 議

11月5日, 当所高圧力特殊実験棟において運営会議が  
開催され, 「研究本館の建設状況について」企画課長から  
説明があり, 会議終了後研究本館の見学が行なわれた。

### 研 究 会

不定比化合物研究会(第4回), 10月25日, 「V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の欠  
陥構造の問題提起について」の議題で開催された。

シリカ研究会 (第1回), 10月24日, 「シリカ研究会の

目的・方針について」の議題で開催された。

炭化珪素研究会 (第7回), 11月24日, 「エピタキシ  
アル成長の理論—名古屋大学 美浜和弘助教授, エピタキ  
シアル成長の現状および将来の展望—日本電気(株)長船  
廣衛技術部長」の議題で開催された。

高圧力研究会 (第6回), 12月25日, 「多面体アンビ  
ルの多重化による超高压発生について」の議題で開催され  
た。

発行日 昭和47年1月1日 第15号

編集・発行 科学技術庁無機材質研究所  
〒113 東京都文京区本駒込2の29の3  
電話 03 (944) 5371

NATIONAL INSTITUTE FOR RESEARCHES IN INORGANIC MATERIALS  
29-3, 2-CHOME, HONKOMAGOME, BUNKYO-KU, TOKYO, 113, JAPAN