

理化学研究所

ニュース

Aug.—1970

No. 23

セラミックスの研究

— 新しい無機材料の開発 —

— セラミックスとは —

Ceramics という語は、ギリシャ語の “*Keramikos*” から出ているといわれ、焼成された材料、あるいは焼成された粘土製品を意味する。一般の辞書類には陶磁器類などと出ているが、わが国では窯業製品と同意義に用いられ、陶磁器、耐火物、セメント、珪瑯および硝子など天然ケイ酸塩を主体とした材料や製品を意味してきた。そしてこれらはこれまでの産業や日常生活にとっても重要な材料や製品となっている。

— 新しいセラミックス —

しかし近年、科学技術の著しい進歩に伴ない、いろいろな分野において、機械的、熱的、電気的、化学的に特異な性能をそなえた各種の無機材料の出現が望まれるようになった。

たとえば、電子工業用の半導体、誘電体、強誘電体、強磁性体、高速度航空や宇宙工学あるいは高温工業用の超耐熱材料、原子力工業用の核燃料や放射線の遮蔽、制御用材料等々である。

このような目的には、従来のケイ酸塩製品などのように、天産鉱物をそのまま原料とするような材料では適さない場合が多く、人工的に合成するなどした特殊な無機化合物が対象とされ、また、これらは時には焼成の工程を経ないで製品化されることもある。すなわち、これら新しい無機材料

は、原料的に、また時には、処理工程においても、旧来のceramicsとは概念をかなり異にしているのであるが、やはりceramicsと呼称されていた。

そこで近年、それらを“New ceramics”あるいは“Special ceramics”と呼び、旧来のceramicsと区別して呼ぶようになっている。

ただし、これらの呼称は学術的な、国際的な分類上のものではなく、新しい無機材料の代名詞のように一般的に用いられる呼称である。すなわちNew ceramicsを構成する物質の種類は多岐にわたるものであるが、現在とくに注目されている物質は、純酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物、硫化物、リン化物、あるいは黒鉛等々であり、また、それらの二元以上の多元素化合物である。

— 理化学研究所での

セラミックスの研究 —

New ceramicsの研究というのは、このような特異な性質をもった材料を得ることを目的とするものであるが、それには材料の成形、焼成、仕上等等といったいわゆる fabrication processの研究も極めて重要であるが、何といても新しい原料物質の発見、開発が最も大切である。

New ceramicsのように特異でしかも精密な性

質を要求される材料を見い出すには、単純な試行錯誤的な、探索的な方法のみでは効果的な研究は進められない。広く物質の構造と本性を微視的に、系統的に見きわめるといふ基礎研究の基盤に立って、はじめてより高性能の材料の開発が可能になる。

当所セラミックス研究室においては、このような観点に立ち、具体的には、炭化物、窒化物、ホウ化物、ケイ化物などを対象に、化学的、物理的に非常に純度の高い、そして各種の基礎的測定をなし得るだけの大きさをもった単結晶を得る研究を行ない、これを用いて物質の本性と結晶構造、結合状態といったものとの関係を調べている。

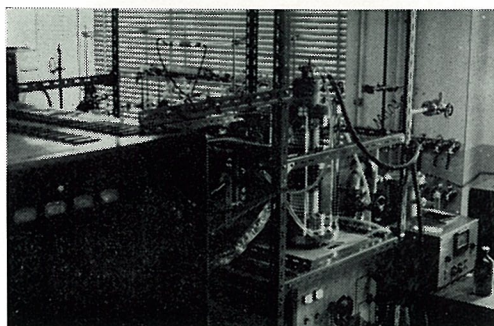
—研究の例—

以上のような考え方で研究を進めているが、その具体的研究内容の詳細は、別の機会にゆずることとし、現在行なっている研究の例のいくつかを概括的に紹介する。

高純度結晶の合成の研究……われわれの対象とする化合物は、一般に、溶液反応により沈殿として得られるイオン結晶のようなものではなく、固相反応、気相反相、溶相反応などで得られる共有結合性の強い化合物で、中には 2000~3000°C あるいはそれ以上の高い融点を持つものもあり、従って、これら物質の高純度の単結晶を得ること自体極めて困難な仕事なのである。当所でも多面的に研究を進めており、例えば最近では、むずかしいとされていたニホウ化チタン (TiB_2) の単結晶を、Ti および B を溶融アルミ中で反応させるという新しい方法で得ることに成功している。

高温物質の相平衡の研究……耐熱物質を構成する二元以上の元素を混合し加熱していくと、その混合比、温度に応じ、化合物、共晶、固溶体というように物質の存在状態が変化する。このような状態を表示する平衡状態図は、新しい物質の探索、目的物質の合成、またそれらの実用上でも重要な役割を果すものであるが、耐熱物質系においてはかなりの高温を要するため平衡状態図の決定が困難で、これが明らかにされていない物質系が多い。当所では、3,000°C 付近まで精密な温度制御、雰囲気制御の可能な自動記録式高温相転移測定装置（写真参照）を試作し、これを用いて重

要な物質系の状態図を決定しつつある。



写真：自動記録式高温相転移測定装置

耐熱性ウラン化合物の研究……原子炉用の新しい核燃料としては耐熱性に優れ、高温に至るまで相転移することなく、熱伝導性も高いなどの条件に適した材料、たとえば炭化ウランや窒化ウランなどが注目されている。これらはその性格上、物質としての本性が特にくわしく明らかにされていることが重要である。当所でもこの問題を取り上げ、たとえば炭化ウラン中の酸素の研究を、独創的な真空融解ガス分析法によって行ない、炭化ウラン中に固溶した酸素と、貯蔵や加工の際に取りこまれる二次的なものとの区別を明らかにして、炭化ウランの本性に関する一般の不明確さをただし、また、オキシ炭化ウランの格子定数について新知見を得たなどの成果を蓄積しつつある。

なお結晶の微量不純物と結晶の性質との関連、結晶の合成反応や高温反応などに関する熱力学的研究などをも合わせて行なっており、これらを基盤とし、新材料の開発を旨ざしているのである。

すでに、われわれが実用的段階まで開発しているものに、たとえば“ボラール”がある。これは、ボロンカーバイド粉末 (B_{12}C_3) をアルミニウム中に均一に分散させた複合材で、これは効率的な中性子遮蔽材である。将来、本製造技術が活用されてボラールの国内生産がなされることを期待している。

以上、当所セラミックス研究室の研究活動を概括的に紹介した。各研究の詳細についてはまた別の機会に適当な話題のもとに示すことにしたい。いずれにしろ New ceramics と呼ばれる材料の開発には、物質の本性に関する系統的な基礎研究が極めて重要であることを再度強調してこの項を終わりたい。

（セラミックス研究室主任研究員 阿刀田徹三）

放射性炭素を用いた年代測定

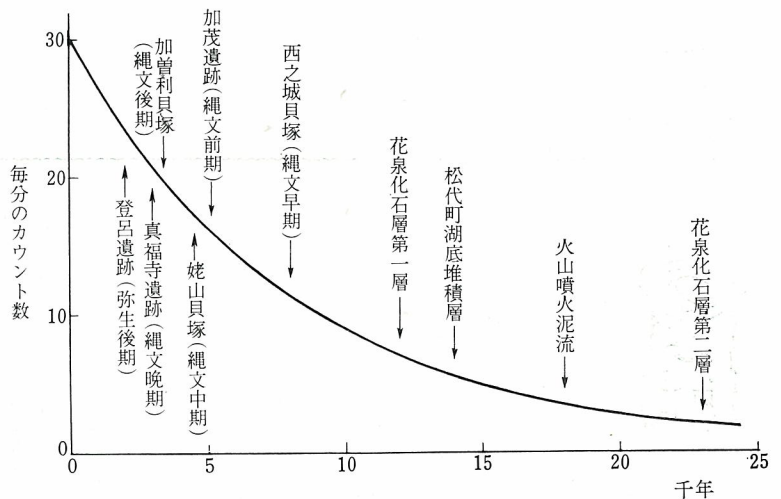
一生い立ちと現状一

有機化学や生物学などの研究分野で広く利用されている放射能をもった炭素 ^{14}C は、原子炉の中に窒素化合物を入れ、中性子を照射することによって製造されている。それと全くおなじように、自然界においても宇宙線の一成分である中性子と大気中の窒素とから絶えず ^{14}C が作られているはずである。ボルチモアの汚水処理場で、汚水から発生するメタンにたしかに ^{14}C が含まれているという事実をつきとめ、その量（正しくは ^{14}C 濃度すなわち $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ の値）が地球上への中性子入射量から推定した値とよく合い、しかもこの事実が年代測定に応用できることを示したのは、この業績によってノーベル賞を授与された当時シカゴ大学化学教授の W. F. Libby であった。

Libby が暦年代のわかった古代エジプトの出土品などを使ってこの年代測定法の正しさを証明して以来、今日までの約20年のあいだに、世界各国にいわゆる Radiocarbon Dating Laboratory が続々と設けられ、活発に稼動しているものはおよそ40を数える。当所も文部省科学研究所費、原子力平和利用補助金および各方面からの寄付をうけ、1962年からその仲間入りをして現在に至っている。

年代測定の技術そのものは比較的簡単で、試料に含まれる炭素を炭酸ガスなどの気体に変え、これを大型の計数管につめて、 ^{14}C の放出するベータ線の個数を効率よくはかるだけである。しかし1分間数カウントというような弱い放射能をなるべく正確にはかる必要から、測定試料の調製ならびに測定装置の管理に払う担当者の努力と注意は並大抵のものではない。最近では液体シンチレーションカウンターを用いた測定方法も開発されているが、この場合にも、試料中の炭素からたとえばベンゼンを合成するなど試料調製にかなりの手数がかかる。

地球上に降りそそぐ宇宙線の強度がここ数万年以上にわたって一定であったとすれば、大気中に含まれる ^{14}C の濃度も生成と崩壊（半減期5700年）とがバランスして一定に保たれているはずであり、大気から炭素を取り入れる植物、さらに植物から直接間接に栄養をうる動物の組織の ^{14}C 濃度も、それらが生きている限り大気中の ^{14}C 濃度と平衡にあるから、やはり一定である。しかし、生物が死ぬなどして大気と縁が断たれば、その ^{14}C 濃度は放射崩壊による減少のみとなる。このことから逆に、試料の ^{14}C 濃度ををはかることによって、それが死んでから（もっと一般的には、大気中の ^{14}C の供給を断たれてから）の年代を算出することができる（図参照）



実線は ^{14}C の放射崩壊による減衰を示す

図： ^{14}C 濃度と早化の関係

一利用と問題点一

利用面では、まず考古学上の遺物・遺跡の年代測定がある。この場合には主として木製構築物などの残材、土器を焼いたかまどに残る木炭、食べかすである貝殻や獣骨などが試料になる。ときには土器そのものに含まれる炭素、鉄製品中の炭素（木炭を用いて精錬された）、しゅくいに含まれた炭酸塩なども使われる。わが国には縄文、弥生など古くから一連の土器が残されており、その型式にもとづいた編年が詳細に確立されているが、

^{14}C 法の測定結果はその順序においてきわめて良い一致を示し、双方の正しさを証明する証拠となっている。

一方、地質学方面の利用も次第に盛んになってきており、噴火、地沁り、海進・海退などの時期や堆積速度の決定に使われ、それらの結果の一部は土木・建築にも利用されている。これらの場合には、火山灰に埋もれた木、貝化石、土壌中の腐植質、泥炭などが試料になる。また、年代とは必ずしも直接の関係はないが、海水の循環、地下水の動きなどの解析のための一資料として、水中に重炭酸イオンなどの形で溶存する炭素の「古さ」を利用する試みもなされている。

このようにもはや日常業務化したかに見えるこの仕事にも、実はその年代の信頼性についてなお多くの問題が残されている。信頼性を害う原因は二つに大別される。一つは前にのべた年代測定の原理に関するもので、大気中の ^{14}C 濃度が必ずしもずっと一定ではなかったという事実が、数千年前にまでさかのぼる木の年輪試料の測定結果からわかった。多くの研究者達による測定結果は互いによく一致しているとはいいがたいが、変動のおよその傾向は合っており、これを地球磁場の変動

や地球上の平均気温の長期的変化などと結びつけて説明しようとする試みがある。しかし、原因は何であれ、 ^{14}C 濃度が過去に一定でなかったという事実が存在する以上、各時代における ^{14}C 濃度をなるべく正確に知り、年代を計算するさいの補正の資料とする必要がある。

もう一つの原因は、試料に本来含まれている炭素に別の炭素がつけ加わったり、あるいはおき換わったりする、いわゆる汚染である。地中に埋もれた木炭の中に地表から木の根が侵入しているような場合ならば肉眼ですぐ見分けが付き、取り除くこともできようが、炭酸カルシウムからなる化石サンゴが雨水の洗礼をうけて、炭酸イオンの一部が大気中の炭酸ガスとおき換わっても、これを見破ることは簡単にはできない。土壌中の腐植質や、化石骨に含まれる炭素なども、比較的「動きやすい」ことが知られている。

このような問題点を一つ一つ解決し、 ^{14}C 年代を少しでも真の年代に近づけるのが、われわれの研究課題の一つである。

(放射線研究室主任研究員 浜田達二)



研究者の喜びと寂しさ

私達夫婦の結婚にあたって、月下氷人の労をおとり戴いた仏蘭西文学の鈴木信太郎先生が今年の3月急逝された。毎年2月の私達の結婚記念日には、一家で先生のお宅にお邪魔し、近況をご報告した後、先生の慈味豊かなお話を伺い、日頃先生が愛飲される西洋の美酒をご馳走になるのが、我々一家の毎年の楽しみともなっていた。

昨年は我々の結婚20周年であることをご報告したので先生もことのほか喜んで下さってご秘蔵のベネディクションを奥様の御手料理とともに戴いてしまった。その

折「僕も君の親父が亡った年に近くなってしまったが、そう思うと読み残した本ばかりが気になって、近頃は夜寝るのがおしくなってね」と云われた。奥様のお話だとあんなにお楽しみだったゴルフにも行こうとされず、毎日夜は2時、3時まで御勉強とのことであった。

そのような生活をされた先生は、お独りで静かに書齋で美術書をひもとかれながら、御持病の大動脈瘤の破裂によって倒れられたと聞く。誠に学者らしい——私に学者の喜びも、学者の寂しさも教えて下さった先生の一大往生であった。

(農薬合成第一研究室 主任研究員 辰野高)