

Vol. 2001

セラミックス基盤工学研究センター年報



Annual Report of the Ceramics Research Laboratory Nagoya Institute of Technology

名古屋工業大学
セラミックス基盤工学研究センター

目 次

〈巻頭言〉	
セラミックス基盤工学研究センターの発足	
..... センター長 鈴木 傑	1
〈総説〉	
原子レベルでのセラミックスの工学	
..... ブンダリッヒ・ビルフリド	3
〈論文〉	
陶磁器スラリーにおける電気泳動挙動	
..... 嶋津季朗, 三浦正嗣, 進 博人, 久野裕明, 小田喜一, 鈴木 傑	3
鍾乳石を模倣した溶液滴下による結晶成長法	
..... 瀬上英明, 水谷 守, 太田敏孝	17
粉末 X 線回折パターンからの $K\alpha_2$ 線と装置収差の影響の除去	
..... 井田 隆, 虎谷秀穂	23
〈技術報告〉	
環境対応型無焼成内壁装材の開発	
..... 一伊達 稔, 各務友浩, 各務寛治, 加藤純次, 吉村治典	31
〈研究業績〉	41
〈セラミックス基盤工学研究センターニュース〉	53

Contents

〈Foreword〉		
Director's Letter Suguru SUZUKI	1
〈Review paper〉		
Ceramic Processing on Atomic Level Wilfried WUNDERLICH	3
〈Papers〉		
Electrophoretic Behavior of Pottery Slurry Toshiaki SHIMADZU, Masashi MIURA, Hiroto SHIN Hiroaki KUNO, Kiichi ODA and Suguru SUZUKI	13
Dropping Solution Technique for Crystal Growth by Mimicking Stalactite Hideo SEUE, Mamoru MIZUTANI and Toshitaka OTA	17
Elimination of $K\alpha_2$ Lines and Effects of Instrumental Aberrations from Powder X-ray Diffraction Pattern Takashi IDA and Hideo TORAYA	23
〈Technical report〉		
Development of Non-fired Wall Material Used in House to be Effective for Reducing Environmental Problems Minoru ICHIDATE, Tomohiro KAGAMI, Kanji KAGAMI Jyunji KATO and Harunori YOSHIMURA	31
〈Research Activities〉	41
〈CRL News〉	53

セラミックス基盤工学研究センターの発足

センター長 鈴木 傑

「セラミックス基盤工学研究センター」は21世紀の幕開けとなります平成13年4月1日(2001年)に期限10年で発足しました。全くの新設ではなく、10年間続いたセラミックス研究施設を改組し、21世紀の循環型社会の構築とそれに伴う環境・エネルギー問題の解決に貢献し得るインテリジェントセラミックス及びそれに必要な要素技術の開発研究を目的、目標に掲げて船出しました。組織は二大部門制を採り、機能創製研究部門と解析設計研究部門とにしました。実際に研究を推進するに当たっては教授4名、助教授3名が環境素材、複合機能、解析システム、インテリジェントプロセス設計の4研究グループを常時形成し研究活動に取り組むようにしました。また、新センター発足にあたり、教官組織に客員教授が新たに加わり、環境負荷評価(Life Cycle Assessment)についての研究に携わっています。さらに、非常勤研究員(講師)、大学院前後期課程の学生、卒業研究生が随時加わって各研究グループは運営されております。新センターとしては10年間の予定で設立時に掲げた目標達成に向かい、組織として、各研究に着手し努力しているところでもあります。ところが、発足直後に、政府の構造改革の流れが急激な展開を見せ、文部科学省管轄下でも国立大学の独立行政法人化が急がれる状況となってきました。新センターの所属する母体の名古屋工業大学も当然その範疇にあり、大学自体の改革を迫られるようになりました。名古屋工業大学は単科の工科大学構想を掲げ組織改革を始め大幅に変わろうと動いているところでもあります。新センターも工業大学の中の研究センターと言うことで、10年間の時を持っての穏やかな船出かと思っておりましたが、大学改革と言う荒波に見舞われ、小舟の如く揺らぎ、方向を見失いかねない状況になりました。しかし、この状況を次なるステップと位置付け、更なる努力を重ね、設立の目的達成目指して研究活動に邁進すべきかと心得えます。

新センターはセラミックス関連の材料を中心にした研究が主であります。これまではセラミックス一材料の機能性、性能を追究していくのが最も一般的でありました。

ところが、最近では、システムの中での機能に見合った材料が要求され、従来セラミックスが賄っていたところが必ずしもセラミックスである必要がなくなってしまうように思われます。即ちシステムを動かすのに必要な機能性、性能を持っていれば材質は何であっても良いということになります。このようになると、研究も様変わりし、一つの材料のみを取り扱うのには限界を生じることにもなりかねません。従って、セラミックス材料を研究する立場からすると循環型社会の構築に貢献する材料システムの中でセラミックス材料の位置付けを高めるための努力が一段と必要になってくると思います。材料の小型化の傾向が進み、マイクロを通り越しナノオーダーを制御するナノテクノロジーへと時代は進みつつあります。要求される材料も極微小、軽薄なものが多くなりそうですが、それを実現するためには巨大・複雑な環境設定の装置が必要になるようです。

また、新センターは大学の機関、研究センターとして大学教育、工学教育に関わり、学生の教育、人材育成の使命を担っております。名古屋工業大学も理念・目標に「ひとづくり」、「ものづくり」、「みらいづくり」を新たに掲げ、来るべき新時代を担い得る人材育成を目指した大学へと変貌しようとしています。従って、目先の研究結果にのみ捕られる訳には行きませんが、従前のように守られた大学の研究だけでは済まされず、社会貢献も視野に入れ、研究にも競争の原理が持ち込まれるようになります。工学系、技術系の研究形態も変革し産学連携が一段と強化され、所謂外部資金導入が積極的に行われるようになると思います。材料関連でも前述の如くナノテクノロジーを駆使し極微小材料を実現するための巨大化された、もしくは集積された装置に頼らざるを得ない研究は産学連携を始め社会との連携が一段と加速されそうな状況です。

長期的展望が不透明な時期での船出となりましたが、「セラミックス基盤工学研究センター」は設立の趣旨を念頭に置き活動してゆく所存でございますので従前にも増して御支援、ご鞭撻をお願いする次第です。

原子レベルでのセラミックスの工学

ブンダリッヒ・ビルフリド

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Ceramic Processing on atomic level

Wilfried WUNDERLICH

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

Modern ceramic processing in our century concerns with nano-scale dimensions. Until now, the integration of ceramics into semi-conductor or metallic devices has been mainly considered for the thin film deposition on a substrate. Three examples are shown: TEM-observation of Alumina-Iron and Alumina-Chrome interfaces, of buffer layers between Magnesia and Aluminum nitride and simulation of the Barium-Strontium-Titanite interface. These epitaxial interfaces have indeed high strength due to an ordered arrangement of atomic bonds, but the mismatch between both crystalline lattices leads to the formation of misfit dislocations. They can leave the interface and destroy the good electric properties of the thin film. Buffer layers can avoid misfit dislocations at the interface. Three types can be classified, buffer layers reducing the misfit, the stress or the dislocation migration.

The trend of recent development, however, proceeds towards new processing methods, like the deposition of nano-particles or the wet chemical hydrolysis reaction. At these methods solid-gaseous or solid-liquid interfaces the reaction kinetics and the mobility of the interface are becoming more important parameters. The variety of engineering possibilities increases. Additional to segregation, and mono-layer deposition, now polarization, adhesion, surface coating of particles with inorganic molecules or polymers are available. In all cases the chemical bonding at the interface affects these parameters and their understanding is essential. This overview article summarizes research results of different laboratories and shows the main principles of ceramics processing on atomic scale.

Keywords: Nano-composites, Interface structure, Ceramics Integration, Misfit dislocations, Ceramic precursor.

1. 序章 (Introduction)

近年、技術的な部品はますます小型化される傾向がある。そして、新しい応用のために材料の寸法も、ますます小さくなっている。その限界は、ナノ単位あるいはほとんど原子の大きさである。そのために材料はそれが応用される機能の必要性を満たすべきである。この目的を満たすためには、物理的な詳細、例えば原子の縮尺についての現象を知る必要がある¹⁻⁹⁾。

現在の進歩的なセラミックス加工について、ナノ粒子を考える。それは近代的な材料研究のために、特にセラミックスのために4つの重要な目的の1つである。他の

狙いは以下である。a)加工に対して、原料、そして増量されたりサイクル材料を効率的に使う。b)環境問題を考え、焼結温度を下げることによって生産費が節約される。c)環境に関しての新しい応用が、新しい材料を必要とする。d) セラミックスのナノ粒子を考える⁶⁾。

先端材料はほとんどそれは異なった成分、例えば、金属とセラミックス、セラミックスと高分子、あるいは堅い粒子と柔らかい粒子から成り立つ。「ハイブリッド材料」、「複合材料」の表現は、二種類以上の化合物を混合した新しい材料を意味する。この研究の目的は、もっと良い特性を持つ混合された材料を作製することであり、他は「ハーフの化合物から、ダブルの複合物に変化する」

である。複合材料の他の呼び方は「コンポジット材料」である。それぞれの成分は、コンポーネントが異なった化学的な組成と結晶構造を持つ可能性がある。成分の他の呼び方は構成分子である。これらの成分間の界面は、特にその原子間結合、複合材料の特性に強い影響を与える。

この論文では、原子レベルでのセラミックス加工について、他の研究グループの結果も含んで、三つの部分に分けて、一番目は複合材料のエピタキシャル界面、二番目は、ナノ粒子加工、三番目は水溶液と高分子での粉末粒子加工を考える。

2. エピタキシャル界面 (Epitaxial Interfaces)

2.1. 例：Cr/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ 界面 (Example)

次は、複合材料の平面について、三つの例を考える。一つめの例はアルミナの表面の原子構造について。表面学は物理学の中で独立した知識の分野であり、ナノ・スケール応用のために重要である。例えば、電子器具の中で金属のワイヤーと半導体のボンディング、あるいは焼結加工ため粉末の準備など。空気中の酸素は70%であることから、材料の一番上の表面層は、酸素であると推測する人は多い。しかし、分子動力学計算の結果を考えると、異なる。もし計算の最初で、酸素が表面層にあれば、計算の結果によりアルミニウム原子は結晶の中から浮かんで来る。だからアルミニウムと酸素、両方の原子は材料の表面に存在する。もし計算の最初で、アルミニウムが一番上の表面層にあれば、計算の結果は、酸素の原子も表面に存在し、あるアルミニウム原子 結晶の中に拡散する。この現象の理由は表面の電荷中和の原理である。アルミニウムの電荷は+3、酸素は-2である。

次の例 (Fig. 1) は、合金に含まれている金属とセラミックス間のヘテロ界面について。粒子は金属 Cr, マトリックスはアルミナである。この試料は結晶内部還元という方法で作成した。この固体反応は、飽和された合金が高い温度から冷却される時に行う¹⁰⁻¹²。相図から分かるように、このマトリックスは分離し、金属粒子の

核はセラミックスの中で生成する。その成長した合金は、例えばセラミックスから作った切る道具のために応用する。この場合は金属の粒子が、切る時は潤滑し、磨耗耐性は大きくなり、耐久性が増大する。内部還元の逆加工は内部酸化と呼ばれる加工である。その内部酸化では、金属のマトリックスの中にセラミックスの粒子を生成する。これは金属の沈殿硬化になる。

相図に対してこの合金は、アルミナとクロミアの組成

ア間の固組線から外れて、組成に下がる。その還元の結果はセラミックス内に金属粒子が形成される。二成分切斷図ではこの粒子の生成が良く分かる。酸化鉄とアルミナの場合は、ほぼ同じ反応が起こる。生成された粒子は六方形の角柱を持つ。粒子の大きさは加熱処理時間で調整できる。計算超格子と呼ばれる格子は、界面が一番短い周期性で定義されたものである。金属は小さい格子定数を持ち、アルミナは大きい格子定数を持つ。原子レベルで、二つのケースに区別される。アルミナ格子は界面で金属に対して、酸素の層が結合、あるいはアルミニウム層が結合する。

図 (Fig. 1) は実験から撮影した写真とシミュレーションされた画像を示す。この界面で、Cr-Al₂O₃ と Fe-Al₂O₃ の二つの合金のコントラストの変化が見える。アルミナ, Cr の界面では、セラミックス側に黒い線があり、金属側に明るい線がある。アルミナ, 鉄の界面では反対である。シミュレーションされた画像から原子構造を得る。この方法では実験とシミュレーションされた画像を比べて、原子の位置を変えて、適した位置を探した。その結果はアルミナの酸素と Cr が結合し、鉄の場合は反対に、鉄とアルミニウムが結合する。まとめると、原子界面構造は材料の複合に依存する¹¹⁻¹³。

2.2. 例：MgO 基板上 TiN/GaN 薄膜

(Example: MgO/TiN/GaN Interface)

次の例 (Fig. 2) は、MgO 基板上に窒素チタンと窒素アルミニウム薄膜が成長した、干渉性を持つ界面である。MgO と AlN の格子定数の変化は大きすぎるので、

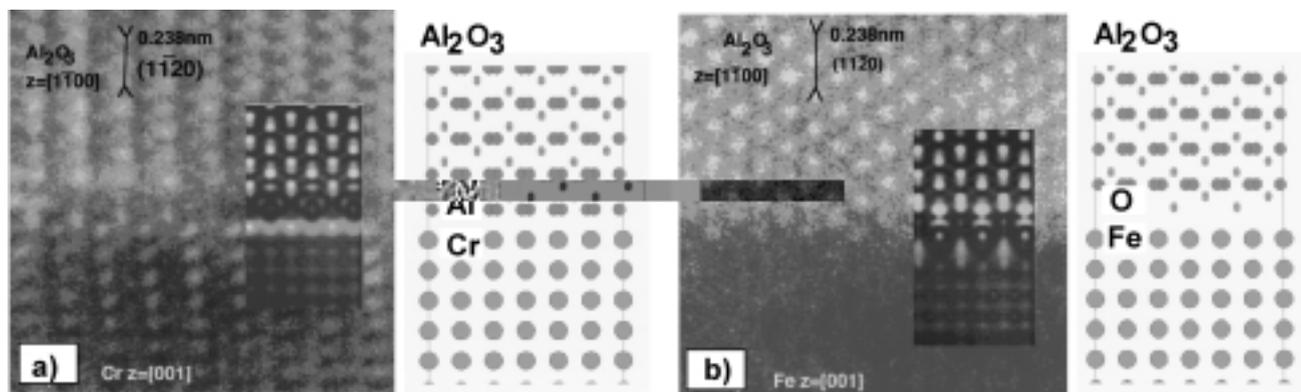


Fig. 1 HRTEM micrograph with fitted image simulation and the atomic structure for a) Alumina-Iron-, b) Alumina-Chromium- interface.

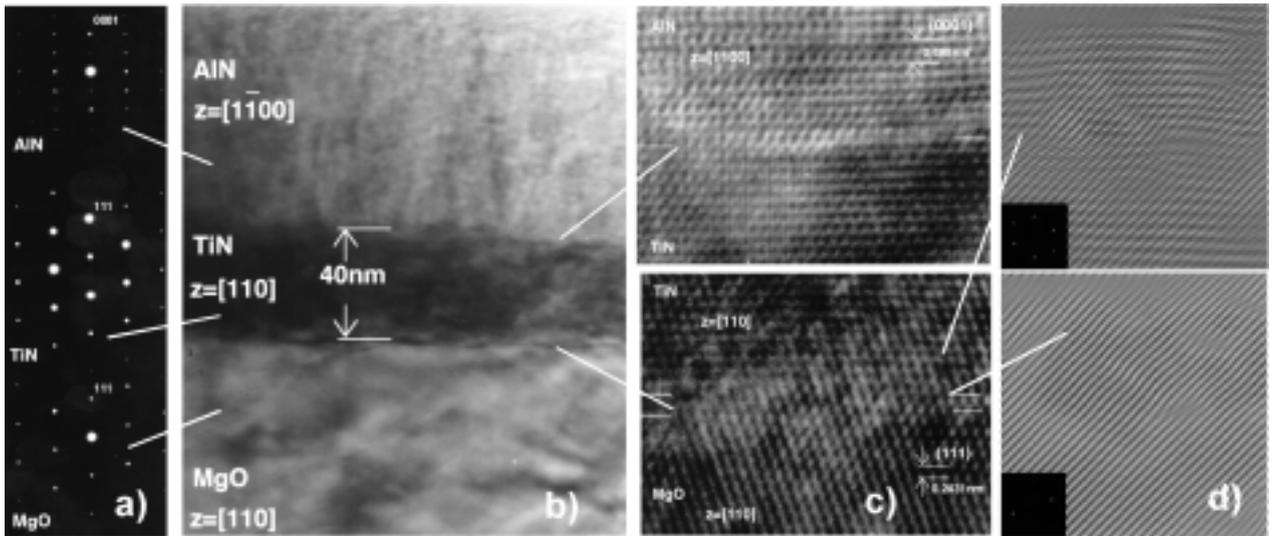


Fig. 2 Interfaces between an AlN thin film on MgO substrate with a TiN buffer layer, a) Diffraction spots, b) low magnification TEM-micrograph, c) HRTEM micrograph, d) Filtering of the computerized image.

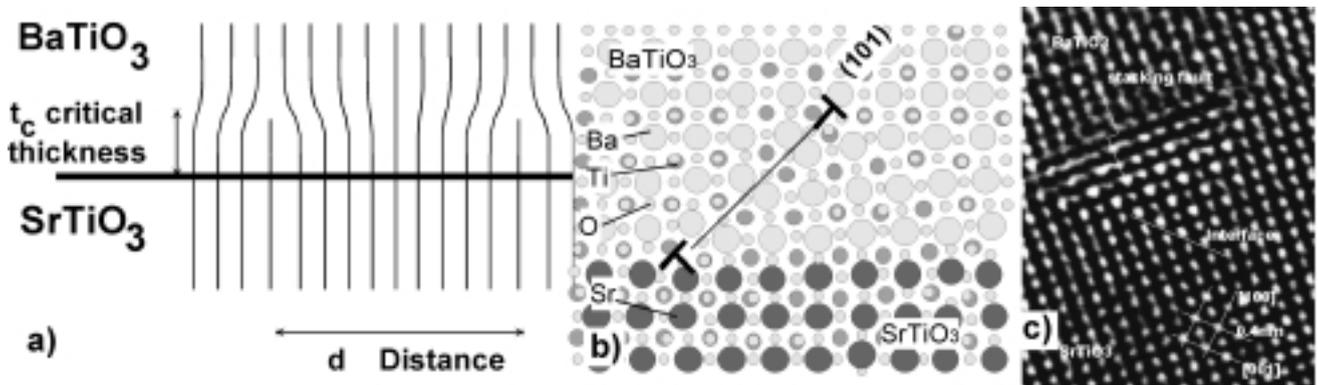


Fig. 3 The BaTiO₃/SrTiO₃ interface a) critical thickness for epitaxial growth, b) MD-calculations of the stacking fault formation, c) HRTEM micrograph of the stacking fault^{15,16)}

強い結合のために中間 TiN 薄膜が最初に成長した¹⁴⁾。その目的のための層は緩衝薄膜と呼ばれる。TiN と MgO は同じ NaCl タイプ結晶構造を持つので、TEM 写真でその間の界面は見えにくい。この三つの相は、チタンの重さから吸収コントラストで区別できる。AlN の六方格子の回折パターンは、他の立方格子に比べて、異なる。原子レベルで MgO、TiN、二つの結晶は同じ晶帯軸を持ち、同じコントラストを示す。この特別なケースで、二つの向かい合う格子は同じタイプと方位なので、干渉性を持つ界面に成長した。六方晶 AlN と立方晶 TiN に合っている方位関係は共通関係(0001)AlN//[111]TiN である。原子レベルでこの界面も干渉性の界面である。窒素チタンは、MgO と比べて同じ結晶構造 (NaCl 構造) を持つので、特にこの界面は HRTEM 写真で理解することが難しい。より詳細に界面を分析するために、画像をろ過する方法が使われる。画像はコンピュータで逆数空間に変換される (Fig. 2)。

2.3. 例：SrTiO₃ 基板上への BaTiO₃ 薄膜

(Example: SrTiO₃ substrate and a thin film of BaTiO₃)

3 番目の例 (Fig. 3) は、SrTiO₃ 基板上への BaTiO₃ 薄膜を考える。両方の材料は同じペロフスカイトの結晶タイプを持つ。そして両方の格子は同じ方向を持つ。この特別な方位関係はエピタキジ、エピタキシャル成長、エピタキシャル方位と呼ばれる¹⁵⁻¹⁸⁾。しかし、材料の格子定数は少し異なり、格子定数のミスマッチと呼ばれる。臨界薄膜厚さ以下では、両方の結晶間のミスマッチにより BaTiO₃ 結晶に歪みが発生し、基盤の格子定数を取って、エピタキシャルが成長する。臨界薄膜厚さ以上では、ミスマッチ転位が存在し、セミコヒーレント (半干渉性) 界面構造が成長する。

新しい薄膜成長の加工方法、MBE、PLD、を応用して、加工温度を 1400 °C から、700 °C に下げることができた。しかし、この低い温度を使うので、薄膜はたくさんの欠陥、すなわちミスマッチ転位と積層欠陥を含んでいる。この電子顕微鏡の写真でヘテロ界面にミスマッチ転位が

見える。この研究の目的は、基板上に成長した薄膜の臨界厚さを計算で明らかにすることである。電気特性において、薄膜はできるだけ欠陥が少ない方がよい。この界面構造について、分子動力学法計算の結果は、薄膜の厚さに対する界面エネルギーの値で分かる。歪みを含んでいるモデルでは、界面エネルギーは厚さに対して一定になり、転位を含んでいるモデルでは、厚さに対して減少する。その計算グラフの交点は¹⁵⁻¹⁶臨界薄膜厚さである。それ以下では、結晶が互いに同じ格子面の数を持っているエピタキシャル成長された薄膜が、低い界面エネルギーを持つ。界面で転位が生じた場合は、臨界薄膜厚さ以上において低い界面エネルギーを持つ。この臨界薄膜厚さの値は4単結晶の格子定数（モノレーヤー）である。この値は温度に対して少し減少する。

2.4. 界面原子構造の制御

(Geometric control of epitaxial interfaces)

上記に示した例からの結論は、エピタキシャル成長された結晶界面ではミスマッチ転移が存在するの可能性がある。ミスマッチ転移が成形する原因、a) 界面で面する格子の格子定数の変化は大きい、b) 格子の熱膨張率が違う、c) 薄膜が曲がる可能性がある、d) 転移が薄膜の表面から成形、あわせて4つの原因がある。他の実験的な観察の経験から、ミスマッチ応力を補償するにより転移の数ももっとも多い¹⁸⁻²¹ので、この転移は界面を出発し、薄膜に動き、薄膜の良い電子特性を破壊する。したがって、転移を抑圧するためにたくさんの動力が必要である。

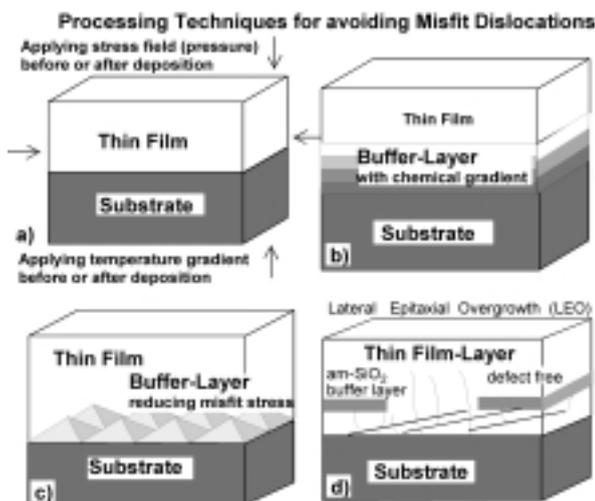


Fig. 4 Avoiding misfit dislocation in thin film substrates for electronic devices

a) Remove the interface stress by applying pressure or a temperature gradient parallel or perpendicular to the substrate, b) In Functional Gradient Materials (FGM) a chemical gradient reduces the misfit stress, c) Artificial facets processed by nano-technology lead to a smooth stress gradient near the interface, d) Amorphous buffer layers (e.g. amorphous Silica) stop the spreading of threading dislocations from the interface into the thin film.

そのために今まで、たくさんの処理方法が考えられた。図 (Fig. 4) で主な4つの方法をまとめる。もし基盤や薄膜が、成長の前、成形中、あるいは後で応力を応用すれば、転移の数は減少する可能性がある。特に、成形前の基盤平面に起こる引っ張り力は、転移成形を抑圧に導く。もし冷却の時に、基盤の頂角方位に起こる圧力を応用すれば、熱膨張の相違を減少し、転移の数も減少することができる。成形後の加熱処理は、界面で行う応力も減少する。他の加工方法では、二つの面する結晶の間に緩衝層、バッファー層を挿入することである。良い結果のため緩衝層の格子定数は、それぞれの格子面距離の間に位置することである。緩衝層のアイデアをもっと詳しく考えなが、固溶体の合金が成り立つセラミックス結晶の格子定数は調整することができる。この現象は、原子のイオン半径は固溶体の格子定数を変えることに基づいている²⁰。

緩衝層のアイデアは、異なる組成を持つたくさんの緩衝層が重なっている傾斜機能材料 (functional gradient material FGM, Fig. 4b)でもっと広がった。これらの層は、溶射法で組成を変えることによって、あるいはそれぞれの前に作成された異なった層が重なる焼結で、二つの作成方法がある。この傾斜機能材料は、界面での応力は少ないです。界面形が傾斜を持つ、錐体形を作る他の緩衝層のアイデア (Fig. 4c) では、普通の界面での界面の平行に行うミスマッチ応力は、傾斜形の層で別の方位に変わり、界面で行う応力は減少し、転移の可能性も減少する。自然に成長した界面でも、この傾斜形を観察した。進歩した加工方法では、例えば MBE 方法を使えば、この原子レベルで必要とされる錐体形を作ることは可能である。最後の概念 (Fig. 4d) では、転移が成長したのに、転移移動を止めることである。この「側エピタキシャル上成長」(lateral epitaxial overgrowth LEO²¹) と呼ばれる方法では、薄い薄膜の上に薄い無定形の Si 層が成長した。この緩衝層は転移を止める。ナノメートルサイズの穴を持つので、続く薄膜の成長はまだエピタキシャル状態で行う。もしこの方法が2回使われれば、この薄膜は無転移の状態である。

3. ナノ結晶の材料 (Nano-size Material)

3.1. ナノ材料の主な考え

(Main idea of Nanocrystals)

セラミックス加工は、工学と物理的な現象を理解することの2つの主な局面を持っている。加工というのは、原料の粉末を混ぜることによって、新しい材料を作り、そしてこの粉末の新しい処理を試みることである⁶。新しい効果が発見されるので、最近の研究において、ナノサイズ粉末がよりいっそう重要になった。ナノ結晶、ナノ材料という表現は、特別な多結晶を意味する。この粒子の大きさは10nm以下である。この材料は粒界付近にある原子と結晶の中にある原子の数がほぼ同じである。

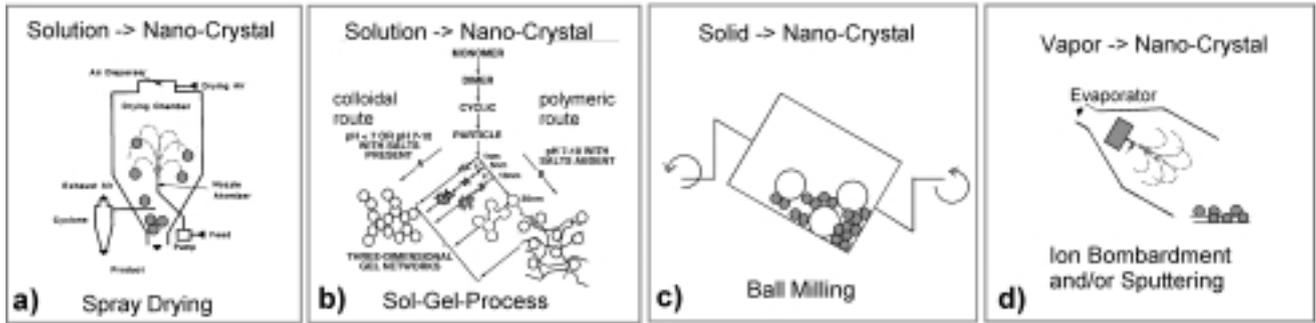


Fig. 5 Most important Processing Techniques for Nano-Ceramics-Materials

粒界の中にある原子のお互いの結合は結晶にある原子に比べてあ

材料に比べて他の特性を持つ²²⁻²³⁾。

多結晶材料に比べて、ナノ結晶材料は4つの主な特有の相違がある。粒界付近での原子の体積分率は50%以上に増加する。小さい半径の粒子は構造単位を不安定にして、そして粒界付近はより広がる。粉末の場合では、ナノ粒子での格子定数が増加する²⁴⁾。表面緩和のように原子の構造的な緩和は、粒子全体の原子に起こる²⁵⁾。

ナノ結晶材料の物理的な特性は、多結晶材料に比べて異なっている。普通の加工方法では単結晶の物理的な特性は、粒子の半径の数値を下げる時に、ある関数で変化する。ある粒子半径の限界、10～100nm以下では、物理的な特性は他の関数で変化する。その限界から、粒子の大きさに対して普通に関数効果より異なったナノ・サイズ効果が起こる可能性、あるいは特別な量サイズの効果が起こる可能性がある²⁴⁾。他の応用に対して、ナノサイズの材料は、高い密度、早い拡散、小さい亀裂など、良い特性を持っている。

3.2. ナノ結晶を作製方法

(Processing Methods for Nano-crystals)

ナノ結晶セラミックス材料を作り出す4つの主な方法がある (Fig. 5)。1) スプレードライイング方法では、溶液は真空乾燥器に高気圧で吹き出す。2) ゴールゲルプロセスではナノ粒子が溶液から分離されることによって成長する。一般的に、もしエネルギー利益とエントロピー利益も高くなれば、どんな化学反応でも粒子を生成する可能性が高い。3) ボールミリングプロセスの間には、粒子は細かく粉碎され、そして最終的にナノ結晶になる。4) スパッタリング機構は、蒸発源と粒子をアクセラのために機械から成り立つ。

今まで量特性の応用ために、物理研究者が作製したナノ粒子は、同じくクラスターと呼ばれる。クラスターはレーザー蒸発器、あるいは従来の熱蒸発器で作られされる。貴ガス凝縮方法において金属ガスの原子は貴ガス分

Ar, He, Xeである。ク

ラスターサイズは対数的な関数による機械でのガスの圧力に依存する。その方法で粒子の大きさは制御される。

スパッタリング方法で作られたナノ粒子を考える。この方法で、粒子の大きさに対して粒子の数はある特別な半径においてピークを示す。この原子数を持つ粒子は安定な粒子である。なぜなら、この粒子の表面は、原子密度が高い(100), (111)表面の部分から成り立つ可能性が高い。この粒子の原子の数はマジックの数と呼ばれる。理論的な計算が示したその粒子は、正確な電化密度関数により、ただ特別な粒子だけが他の粒子よりいっそう安定している。この構造は陽イオンと陰イオンの電化比率、結晶的な表面の大きさなどにより影響される。

3.3. 機能的な応用のためのナノ粒子

(Nano-cluster for Functional Application)

ナノ結晶では量効果が示す、特に磁気特性は改善された。例えば、面の50nm幅の大きさにおいてナノサイズの面形が成り立つ材料での電気抵抗を示す。電気抵抗が普通の状態より異なった勾配で急激的に減少する。同じく熱力学の価値、例えばエンタルピーのように、異なる関数を示す。ナノ粒子ではエンタルピーは、急激的な増加を示す。結果として、溶けている温度、融点は低くなる。同じく原子軌道のエネルギーは増加する。この効果は、いわゆる量子点器具で使われる。これらは少数の原子の大きさを持っている半導体装置である。電子装置の応用のために、ナノサイズの材料が将来最も必要になる。

鉄、コバルトのナノ粒子は、従来の材料よりずっと高い保磁力を持っている。原子の双極子は方位を変えることは難しい。しかし、これらの粒子は安定していない。その金属の粒子は酸化物の薄膜で覆われる必要があり、例えば、CoO-層で覆ったCo粒子はよく作製された²⁶⁾。このナノ粒子の磁気特性が変化する。保磁力はナノ粒子で増加する。

3.4. セラミックスのナノ粒子の焼結活動

(Sintering behavior of Ceramic nanoparticles)

焼結の後で、ナノ粒子が特別な微構造を持ち、普通材料より高い粒界の密度を持っている。セラミックスのナノ粒子粉末の場合では焼結は、より速くて、そして従

来の処理に比べてより低い温度において起こる。例えば $ZrO_2\text{-}3\%Y_2O_3$ の焼結行動で、密度は 1050°C において焼結時間に対して増加する。同じ密度を作るために焼結温度は他の他結晶材料より低い。他の例では、 Al_2O_3 へ金属の銀の付加は破壊靱性、強度、熱電動を増やす^{27,28)}。これらの材料は、共同の電子の分極化のために、特別な光学特性を示す。

3.5. 例：スピネルのナノ粒子の熱力学データ

(Example: Thermodynamic data of Spinel particles)

新しい材料を開発する前には、アイデアがだされ、実現可能かどうかコンピュータでシミュレーションをする。コンピュータシミュレーションがますます安価になり、他方実験はよりいっそう高価になりつつある。この方法で、研究をいっそう経済的にすることができ、物理の方程式を理解しやすくなる。

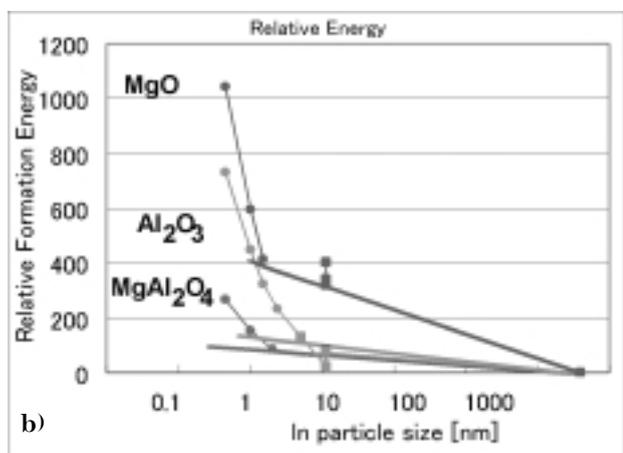
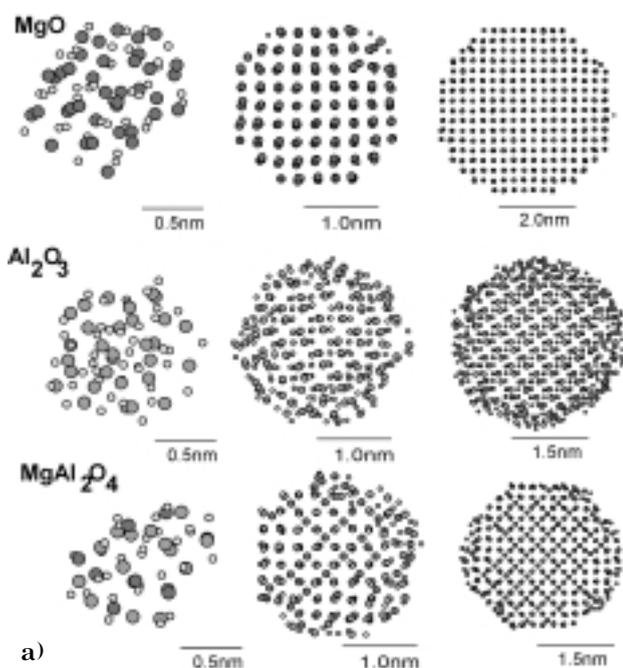


Fig. 6 MD-Simulation of Nano-particles of Magnesia, Alumina, Spinel, a) Surface Relaxations, b) Free Enthalpy as a function of the particle radius

1つの例 (Fig. 6) はナノ粒子において原子の表面緩和である。表面にある原子はそれぞれの格子位置において離れるが、電荷中和の原則を果たすために、表面において配置替える。ナノ粉末での表面緩和は粒子全体に影響を与えることができ、そのうえナノ粒子においては、結晶のような核になり、無定形の殻においては、エネルギー評価は比較的高い。マグネシア、アルミナ、スピネル、合わせて3種類の材料には、粒子の逆半径に対して、計算されたエネルギーがそれぞれ同じぐらゐ増加する。エネルギー価値のそれぞれが、生成エンタルピーの絶対の価値から相対的な増加であることを示す。MgOの傾きは緩く、 Al_2O_3 、あるいはスピネルの場合は、傾きは急である (Fig. 6b, ²⁵⁾)。これらの計算結果から、ゾルゲルプロセスのための予測は、大きい粒子の場合では、スピネル生成反応が、ナノ粒子では加水分解反応がいっそう有利である。この結果からの結論は、強い原子間イオン結合の場合は、例えばマグネシアは、表面緩和は少ないが、共有結合材料の場合は、表面緩和は多い。異なった傾きが同じく予測され、ナノ材料の場合では相図が正しく直されなければならない。

4. 高分子と水溶液に基づいているソフト加工方法 (Soft ceramics processing)

4.1. レオロジー学 (Rheology)

セラミックス加工は、工学と物理的な現象を理解することの、2つの主な局面を持っている。加工というのは、原料の粉末を混ぜることによって新しい材料を作り、そしてこの粉末の新しい処理を試みることである。セラミックス生成の基本はスラリー液体である (Fig. 7)。それは、原料の混合やセラミック粒子を結合させるための成分、水溶液、イオン、界面活性剤、安定剤、焼結添加物、抑制剤、ポリマー、バインダーなど、さまざまな有機・無機分子を含む液体である。化学的な反応は、固体より液体の反応がもっとも速い速度で行う。

レオロジー学は水溶液においての粒子相互作用の科学である。2つの粒子間の液体が液体固体間の界面エネルギーを低くするので、二つの粒子をお互い近くに引っ張

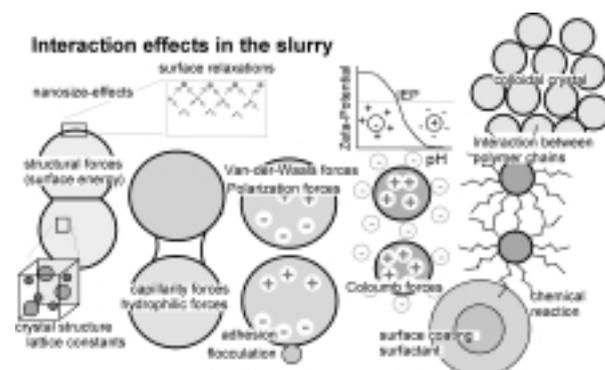


Fig. 7 Interaction effects in the aqueous slurry used for ceramic processing

る毛管力が働く。レオロジー学では、計算のために、分画要素方法が開発された (discrete element method DEM, ²⁹⁾)。この方法の目的は、スラリーで起こる粒子間の相互作用力において、現象的な方式で記述することである。

4.2. 粒子間相好作用

(Particle interactions in the slurry)

最も効率的な強い力が、原子レベルでの相互作用力で粒子の電荷から発生するクーロン力である。分極化効果

の pH 値は相互作用を調節する。粒子の電荷は酸あるいはアルカリ溶液において同じになる。もし粒子が同じ電荷を持っているなら、それらはお互いを反発させる。もし粒子が違う電荷を持っているなら、それらは結合するが、凝固の現象はあまりいい状態ではない。なぜなら、その後セラミックスを焼結する時に、多孔性の可能性が高い。pH 値の中心の範囲で、粒子は中性の電荷を持ち、引力が起こっている。

等電点 (Iso electric point IEP) と呼ばれる状態では、粒子間に行う電荷の引力と反発力は均衡である。その条件では、粒子はきれいに並び、液体状のゲルから固体のゾールの最密構造の状態に変態する⁵⁾。この変態は、粒子の分極、材料の軌道励起からの緩和時間、pH 値、溶液組成、温度、時間などに依存する。そのたくさんの加工パラメータによって、材料作製の可能性が多い。そのセラミックス処理の目的は、粒子がコロイド結晶という最密構造の状態に形成されることである。

4.3. ゾル・ゲル加工 (Sol-Gel-Process)

コロイドは、非常に小さな粒子 (1..1000nm) を含んだ懸濁液を意味する。その場合は重力の力は無視し、粒子の相互作用力は、ファンデルワールス力あるいは表面電荷から行なう力によって支配される。分散された相の惰性は、それがブラウン運動を示すほど十分小さい。それは、ナノ粒子が重力から独立している任意運動を意味する。異なった小さい粒子タイプが、異なった媒体で区別されることができる。ゾルは液体で固体粒子のコロイド懸濁液である。

ファインセラミックスを作り出すゾルゲルプロセスでこれらのゾルは、接着の添加物を含んでいる溶液と一緒に使われる。いわゆる前駆体、あるいは化合物の調整のために出発化合物が、種々の配位子、側鎖によって取り巻かれている金属あるいは金属相から成り立つ。配位子は反応性結合を持っている通常有機的な分子、モノマー、あるいは高分子である。高分子前駆体は2つの機能を持っている。最初に、セラミックス粒子を、任意の凝固作用を妨げるためにある距離に置いておく。次の合併のステップで、弱く結合をかけた高分子ネットワークを形成するはずであり、そしてそれは粒子をお互いに結び付ける。

ソールゲル・プロセスでは2つの異なった処理方法を識別することができ、それはポリマー・ルート、コロイド・ルートと呼ばれる。高分子のルートでは、長い分子の縮合の時は個体の生成に基づいている。分子の大きいネットワークが形成され、セラミックス粒子はその中に横たわる。密集しているネットワークから最終的に焼結された成形体に存在し、空気の大きさは小さい。コロイド・ルートで無機の塩の分子が使われ、より短いポリマーの鎖で接合している。

4.4. 例: 水系窒化アルミニウムスラリーを用いた低温 鑄込み成形 (Example: Aqueous AlN slurry for slip casting)

現在、環境にやさしい加工のために、2つの主要な研究構想がある。他の溶剤の代わりに水溶液を使用する。低い温度において焼結加工をする。これは、より経済的なプロセスとエネルギーの節減を導く。セラミックス処理の応用ために、有機分子は反応的な原子を含んでいる。例えばセバシン酸が窒化アルミニウムを作成するために応用することができた (Fig. 8, ³⁰⁾)。窒化アルミニウムは高い熱伝導率を持つ物質で、しかもシリコンと近い熱膨張係数を持つことから、新しい基板材料として注目されてきた。しかし、窒化アルミニウムは水と反応しやすいため、一般に有機溶媒を用いた成形プロセスで作製される。しかし環境とコストに対する配慮から水系スラリーによる成形法が求められている。そのために、炭酸により AlN を水から守り、さらにプロセスの低温化により加水分解反応を抑えることができる。

表面処理を施した AlN を用いて水系スラリー調製条件を検討し、鑄込み成形法の確立を目的とする。さらに焼結も検討し、焼結助剤の表面処理の有無が焼結体の微構造と特性に及ぼす影響を観察した³⁰⁾。AlN の場合は、水に反応して加水分解が起こる。加水分解では、水分子を付け加え、窒素原子からヒドロキシオンに代わる。加水分解を抑制するために、AlN は有機的な分子に結合

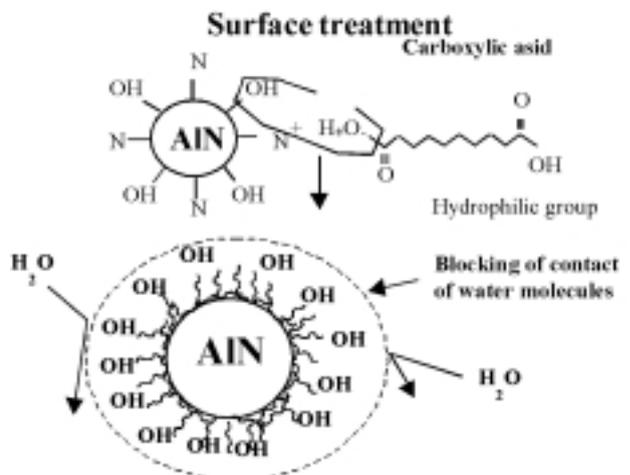


Fig. 8 Aqueous processing of AlN by Surface treatment with Sebacic acid³⁰⁾

される。この分子はアルコキシドに属する。それを前駆体としてよく用いる。AINの溶解の間にアンモニウムが放出される。そのためスラリーのpH値は増加する。抑制剤を使うとより低い温度で加水分解を抑制することができる。処理の後のステップにおいて、反対の反応、凝縮が起こり、ヒドロキシル基であった水素が、水に反応して、そして2つ粒子を結合する。

一般的に加水分解された前駆体は凝縮反応で連結して、モノマーと呼ばれる大きい分子になることができる。もしこの反応が継続するなら、よりさらに大きい分子を成形することができる。このプロセスは重合と呼ばれ、その結果は高分子である。非常に大きい分子に導かれ高分子も巨大分子と呼ばれる。直鎖ポリマーがゾールと呼ばれ、お互いに結合して大きくなることができる。あるポリマーは、主な鎖と側面鎖から成り立つ。主な鎖の順番はもっと良い特性を得ることにに対して有用であり、重合体は硬くなる。しかしながら、側面鎖での順番が、重合体の堅さの要因であろう。それらは硬くなりすぎて、破壊する可能性がある。そして、そのことは最適な特性のために有用ではない。

4.5. 例：セラミックス基板上的有機複合材料

(Example: Metal-Organic Compounds on Ceramic substrate)

重合体分子とセラミックスの間の界面は、対称が低く、有機分子が回転する可能性があるため、いっそう複雑になる。例 (Fig. 9) では、ZnO 基盤の (001) 表面上において有機金属、フタロシアニン (Phtalocyanine Metals PcM) のマクロ分子が結合された。金属アルコキシドは金属有機化合物のグループの一つである。その分子では、有機配位子は金属あるいは金属的な原子と結合される³¹⁾。このPcM分子は、中心に1つの金属の原子があり、窒素原子とそれぞれ4つのベンゾール・リングに囲まれている。これらの高分子では、電気電動と可視光による吸収線の励起、二つの利点があるので、この材

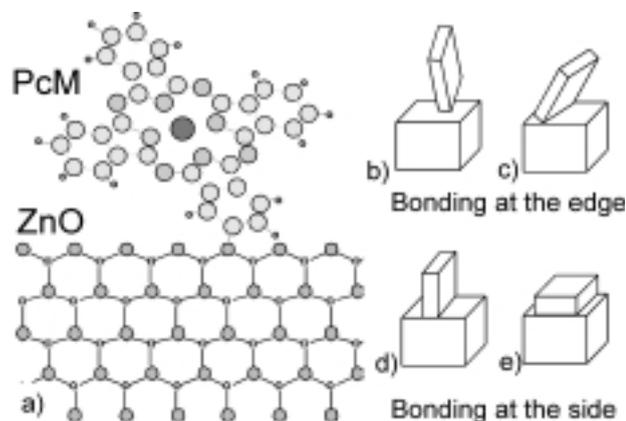


Fig. 9 PcM-ZnO interface, a) atomic model, b-e) structural models with increasing degree of bonding between the macromolecule and the inorganic surface

料の応用は、例えばレーザー光線プリンターで、そして最近、進歩した太陽電池の染料で重要になった³²⁻³³⁾。この目的のために PcM 高分子は酸化亜鉛基盤に結合し、光線で起した電子は、界面で高分子から酸化亜鉛に動き、そして電圧によって取り去ることができる。

酸化亜鉛の基板上では、界面と高分子の間の方位関係による4つの可能性があり (Fig. 9b-e), 特に、表面に対して高分子の頂点, 角, 小さい側面, あるいは大きい側面は Zn 原子に結合する。それぞれのケースの区別は, PcM 高分子のそれぞれの角に反応的な分子グループ, 例えば亜硫酸イオン SO_4^{2-} , と結び付くことでできる。この結合助剤の分率によるそれぞれのケースの分子複合を作成することができる。これらの基盤準備, 高分子の区別, 評価は, まだ研究中であるが, この複合材料の作成は成功であった。PcM 高分子が, 単結晶基盤上に自己集合した薄膜で成長する。その基盤上に PcM 高分子が, 単結晶を作成することもできた³³⁾。

4.6. 高分子の自己組織化の例：Si 基盤上の TiO_2 薄膜 (Self-Organization of polymer molecules, Example: TiO_2 Film on Si substrate)

有機・生物の高分子の自己組織化は、分子の鎖を整理することを意味する。この現象は、例えば柔らかいファンデルワールス力で行なわれ、自己集合された単分子層 (self-assembled mono-layers SAM, ³⁴⁻³⁶⁾) を作りだすために使われる。その SAM の表現は、分子レベルで行う力によって高分子の鎖の整理と成長を意味する。これらの有機的な分子は2つの機能を持っている：第1) テンプレート、型板として基盤では、さらに他の有機・無機分子を結合する。この型板は平らな基盤の上に、あるいは丸い粒子の場合は、粒子間の距離を保持するためにその粒子表面上に存在する。第2) 有機分子は、直接、前駆体のために使われる。その場合は、加熱時に有機材料は酸化され、炭酸原子鎖はなくなり、無機セラミックスに変化する。

その自己組織化でのセラミックス作成の例は、図 (Fig. 10, ³⁴⁻³⁶⁾) で示される。第1段階は有機体の単分子層の析出である。Si(100) 基盤はトルエン無水溶液の中に液浸しながら、octadecyltrichlorosilane OTS という有機分子は、Si(100) 基盤上に成長する。窒素気体で加水反応が起こり、Si-原子が基盤上に結合される。基盤上に成長した自己組織薄膜はメチル, octadecyl-, あるいは phenyl- 分子から成り立つ。この有機体・無機複合材料は次に第2段階で UV の光で照射され、2時間後に照射された地域では、Si-OH 結合を成形する反応を行なうが、照射されない地域では変化していない。つまりメチル, octadecyl-, あるいは phenyl- 分子はそのまま変化しない。この構造化の加工は、1 μm よりももっとも細かい分解能の限界まで行なうことができる³⁴⁻³⁶⁾。第3段階ではセラミックス前駆体、例えば Titanium-di-chloride- di-ethoxide, TDD の析出である。1つの水分

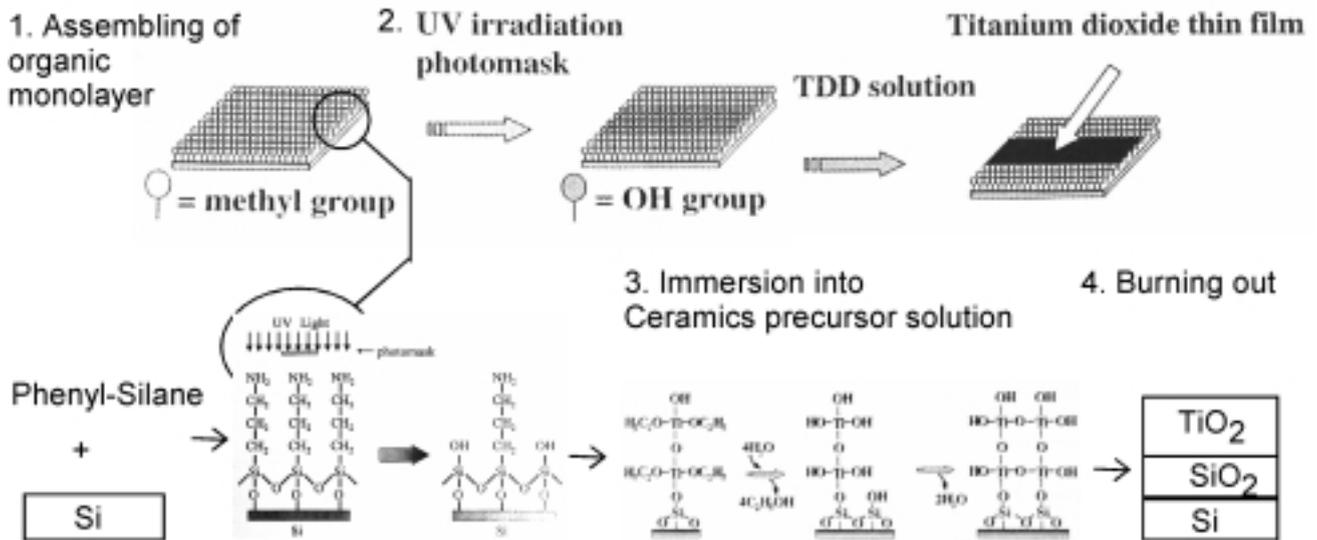


Fig. 10 Scheme for production of structured ceramic layers by using Self-Assembling Monolayers of organic substances on Si-Substrates³⁴⁻³⁶⁾

子を放ちながら、 $(\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OH})_2)$ 有機無機高分子を生成し基板上に成長する。温度 120°C で、溶液を取り出し、チタン分子と基板上の Si 高分子の間に化学吸着をし、結合を強くする。第 4 段階では温度 200°C で燃焼し、高分子を排出して有機分子はなくなり、無機セラミックスが残留する。この加工方法で、Si 基板上に $1\mu\text{m}$ 以下非常に細かいパターンを持つ酸化チタンなどのセラミックス薄膜を成長させることができる。

5. まとめ (Summary)

この論文は、新しい材料のデザインと開発についての加工方法の概念を示した。先端材料とは、特別な応用のために、特別な特性を持つ材料を意味する。材料開発について、特別な応用のためにふさわしい材料を開発する傾向が最近でてきた。「優秀な材料、インテリジェント材料」の意味は、ある応用のために一番最適な材料を見つけることである。現在まで過去 10 年間の観察技術における急激な展開が原子レベルで起こり、利用可能になった。将来は研究において、加工方法と材料開発に焦点を合わせるようになるだろう。

謝 辞

この論文は 2001 年の名古屋工業大学のセラミックス工学基盤研究センターで行った公開講座と高橋実教授の論議とプロセッシング研究グループのゼミに基づいている。

文献 (References)

- 1) Wolf, D., Yip, S., "Material Interfaces", Chapman&Hall London (1992)
- 2) Sutton, A.P., Balluffi, R.W., "Interfaces in Crystalline Materials", Clarendon Press, Oxford (1995)
- 3) Horn, R.G., J. Am. Ceram. Soc. **73** [5] 1117-1135 (1990)
- 4) Lewis, J.A., "Colloidal processing of Ceramics", J. Am. Ceram. Soc. **83** 2341-59 (2000)
- 5) Ring, T. A., "Fundamentals of Ceramics Processing and Synthesis", Academic Press, San Diego 1996
- 6) Niihara, K., Journal Cer. Soc. Japan (Seramikkuusu Ronbunshi) **99** 974-982 (1991)
- 7) Ikuhara, Y., Journal Cer. Soc. Japan **109** 110-120 (2001)
- 8) Wunderlich, W., Phys. stat. sol. (a) **170** 99-111 (1998)
- 9) Tanaka, I., "Intergranular Glassy Films in Ceramics", Journal Cer. Soc. Japan **109** 127-134 (2001)
- 10) Backhaus-Ricoult, M., Hagege, S., Peyrot, A., Moreau, P., J. Am. Ceram. Soc. **77** 423-430 (1994)
- 11) Backhaus-Ricoult, M., Peyrot-Chabrol, A., Phil. Mag. A **73** 973-979 (1996)
- 12) Schmalzried, H., Backhaus-Ricoult, M., Progress in Solid State Chem. **22** 1-57 (1993)
- 13) Hu, W., Wunderlich, W., Gottstein, G., Acta. metall. mater., **44** 2383-2396 (1996)
- 14) Shibata, N., Okubo, S., Saito, Y., Wunderlich, W., Ikuhara, Y., Proc. 7th Int. Conf. on Nitride Semiconductors ISCN'1997 Tokushima, ed by. Isamu Akasaki et al., Jpn. Soc. Appl. Phys. 374-375 (1997)

- 15) Wunderlich, W., Fujimoto, M., Ohsato, H., *Thin Solid Films* **375** 9-14 (2000)
- 16) Wunderlich, W., Fujimoto, M., Ohsato, H., *Material Science Engineering, A* **309** 148-151 (2001)
- 17) Ohsato, H., Kato, T., Koketsu, S., Saxena, R.D., Okuda, T., *J. Cryst. Growth* **189/190** 202 (1998)
- 18) Wunderlich, W., Kato, T., Ohsato, H., Takashi Okuda, *IUMRS Conference Beijing* (1999)
- 19) Wunderlich, W., Kremser, T., Frommeyer, G., *Acta Metall. Mater.*, **41** 1791-1799 (1993)
- 20) Ohsato, H., Sugino, J., Komura, A., Nishigaki, S., Okuda, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** 5625-5628 (1999)
- 21) M. Razeghi, "MOCVD technology and its application", in: Ed. T.S. Moors, "Handbook on semiconductors", Vol.3, Elsevier Publ., 183 (1994)
- 22) Wunderlich, W., Ishida, Y., Maurer, R., *Scripta Met.*, **24** 403-408 (1990)
- 23) Pixius, K., Wunderlich, W., Schilz, J., Amend, W., Meyer, H.J., *Scripta Met. Mat.* **33** 407-413 (1995)
- 24) Tsunekawa, S., Ito, S., Mori, T., Ishikawa, K., Li, K., Kawazoe, Y., *Phys. Review B* **62** 3065-70 (2000)
- 25) Wunderlich, W., 高橋実, 日本セラミックス協会 2001年度秋季シンポジウム 3K04 273 (2000)
- 26) Peng, D.J., Sumiyama, K., Yamamuro, S., Hihara, T., Konno, T.J., *Appl. Phys. Letters*, **74** 76-78 (1999)
- 27) Liu D.M., Tuan W.H., *Acta mater.* **44** (1996) 813-818
- 28) Prevel B., Lerme J., Gaudy M., Cottain E., Perez A., *Scripta mater.* **44** (2001) 1235-8
- 29) Hong, C.W., *J. Am. Ceram. Soc.* **80** 2517-24 (1997)
- 30) 片岡裕樹, Chang, S., 大矢正代, 高橋実, 日本セラミックス協会 2000年度秋季シンポジウム 2F09 148
- 31) Engel, M.K., "Single-Crystal and Solid State Molecular Structures of Phthalocyanine Complexes", Report. Kawamura Institute of Chemical Research, Sakurashi Chiba-ken 11-54 (1997)
- 32) Yoshida, T., Tochimoto, M., Schlettwein, D., Woehrle, D., Sugiura, T., Minoura, H., *Chemistry of Materials*, **11** 2657-2667 (1999)
- 33) Schlettwein, D., Tada, H., Mashiko, S., *Langmuir* **16** 2872-2881 (2000)
- 34) Zhu P.X., Masuda Y., Koumoto K., *Journ. Colloid Interface Science*, Vol. 243 [11] (2001) 31-36
- 35) Masuda Y., Sugiyama T., Lin H., Seo W.S., Koumoto K., *Thin Solid Films* **382** (2001) 153-157
- 36) Masuda Y., Seo W.S., Koumoto K., *Thin Solid Films* **382** (2001) 183-189

陶磁器スラリーにおける電気泳動挙動

嶋津季朗*・三浦正嗣*・進 博人*・久野裕明*・小田喜一**・鈴木 傑***

*株式会社 INAX

〒479-8585 常滑市港町3-77

**産業技術総合研究所

〒463-8687 名古屋市守山区大字下志段味穴が洞2268-1

***名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 多治見市旭ヶ丘10-6-29

Electrophoretic Behavior of Pottery Slurry

Toshiaki SHIMADZU*, Masashi MIURA*, Hiroto SHIN*,
Hiroaki KUNO*, Kiichi ODA** and Suguru SUZUKI***

*INAX corporation

3-77, Minato-cho, Tokoname, Aichi 479-8588

**National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

2268-1, Anagahora, Simosidami, Moriyama-ku, Nagoya 436-8687

***Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

10-6-29, Asahigaoka, Tajimi 507-0071

Electrophoretic behavior of ceramic slip with high concentration (51.8 vol%solid) for pottery and the microstructure of the formed body were investigated against the nature of the electrode. The use of carbon electrodes gives low electrode potential, preventing the formation of oxygen an pores a nse formed body. The effect of electrophoretic conditions on the thickness of the deposition layer was also investigated. Increasing voltage, time and slurry concentration accelerates the deposition rate. The partial thickness control of plaster molding is developed by the combination with electrophoretic deposition.

1. はじめに

溶媒中に分散した粒子が表面に電荷を持つことは良く知られている。このような分散系に電極を浸漬し通電すると、電荷を帯びた粒子は電荷の正負によって陽極もしくは陰極に引き寄せられる。この現象を利用した成形法は電気泳動成形法 (EPD: Electrophoretic Deposition) と呼ばれており、よく知られている。

しかし、EPDを陶磁器の成形に用いた研究について、希薄系 (固形分濃度数 mass%) においては1950年代より幅広く行われているが¹⁻³⁾、高濃度系での適用はほと

んどなされていない^{4,5)}。特に、多種類の鉱物を含む高濃度スラリーでの電気泳動挙動は希薄系での挙動とかなり異なるものと予想される。本研究の目的は、陶磁器用の高濃度スラリーにおける電気泳動挙動を調べることと陶磁器の成形に電気泳動成形を適用することである。

2. 実験

スラリーは以下の方法によって調製した。すなわち、長石40%、粘土47%、石英13%と水をボールミルで10時間粉碎混合した。このスラリーの固形分濃度は

Table I. Chemical composition of slurry (mass%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
65.7	26.9	0.8	1.1	0.5	3.3	1.3	0.5

51.8vol%, pHは約8.0であった。固形分の化学組成を表Iに示す。

基本的な実験装置の模式図を図1に示す。スラリー中に一対の電極を浸漬させ、両極間に電圧を印加する。

ここで、電極には白金と炭素2種類を選定し、成形時の電極電位の変化と成形体の性状を比較した。

成形特性は電極間に定電圧を印加し、成形厚の時間依存性と印加電圧の成形厚への影響を調べた。また、スラリー濃度が成形厚に与える影響についても調べた。ここでスラリー濃度は(42.9, 51.8, 61.8 vol%)の3種類を用いた。なお、成形厚の測定点は図2に示すように成形体の中心とした。

また、石膏型を用いて陶磁器の鋳込み成形に電気泳動

法を組合せ、成形厚の部分的制御を試みた。炭素電極を石膏型に埋め込んだ装置の概要を図3に示す。ここで、型に炭素繊維を電極(a)として埋め込み、対向する電極(b)はスラリーに浸漬し、電圧を印加して成形した。

3. 結果と考察

3.1. 電極の選定

電極の選定の際に重要なことは、電気的に安定な材料が望ましいということである。今回の実験では、スラリー中の粒子は負に帯電しており、電気泳動によって陽極上に粒子の堆積が進み成形される。陽極材料の成形体への拡散・混入は焼成後の色の変化や他の特性の低下を引き起こす恐れがある。そこで、陽極材料として2種類の安定な
な
安定な金属電極としては典型的な材料である。炭素は比較的安定な材料であるが、電気泳動の電極としてはあまり使われていない。

白金電極を使用した場合の成形体(印加電圧6.25V/cm)断面のSEM写真を図4に示す。アノード電極は図中の左側に配置されており、粒子の堆積は図の左から右に向かって進んだ。成形体中には陽極面からこの面に対して垂直方向に、直径が100~200μmの気孔が数多く形成されている。今回のスラリーは水系スラリーの

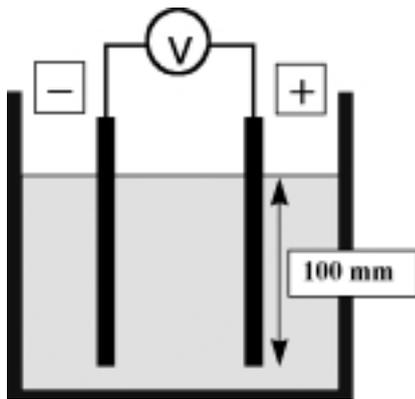


Fig. 1 Experiment system.

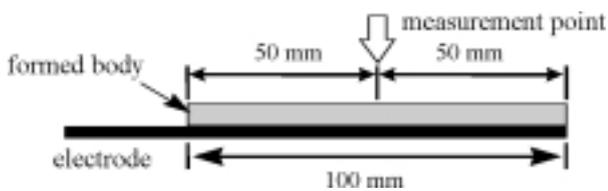


Fig. 2 Measurement for thickness of formed body.

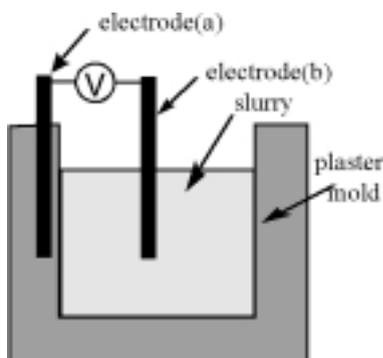


Fig. 3 The mold with embedded electrode.
(a): carbon fiber (b): carbon plate

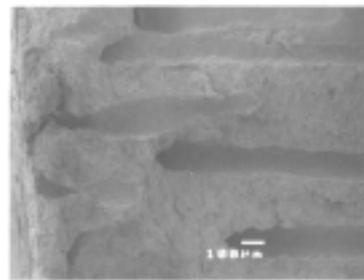


Fig. 4 SEM photograph of cross sectional view of the deposited body by using platinum electrode.

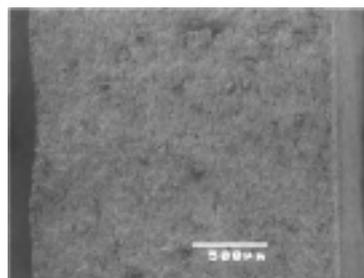


Fig. 5 SEM photograph of cross sectional view of the deposited body by using carbon electrode.

為、陽極での電極反応により電極表面から酸素が発生することにより成形体中に気孔が生成したものと考えられる。

炭素電極を使用した場合の成形体（印加電圧 6.25V/cm）断面図の SEM 写真を示す（図 5）。炭素を陽極に使用した場合、気孔の発生は認められなかった。炭素の陽極は電極表面での酸素の発生を抑制し、気孔がほとんど無い緻密な成形体が形成されたと考えられる。

そこで、電極材料と陽極の電極電位の時間依存性の関係を調べた。結果を図 6 に示す。白金陽極の電極電位は 3 分間で 2.5V (VS SCE) まで増大した。一方、炭素陽極の電極電位は 3 分間で 1.25V (VS SCE) まで増大した。なお、試験時の電流密度は $5\text{mA}/\text{cm}^2$ で行った。一般に、陽極の酸素電気分解の電極電位は約 1.65V (VS SCE) である。本実験では、炭素陽極の電極電位が 3 分間の電気泳動において 1.65V (VS SCE) を下回った。よって炭素電極の使用は陽極の電極電位を酸素電気分解の電位より低く保ち、陽極での酸素の生成を抑制することが示された。

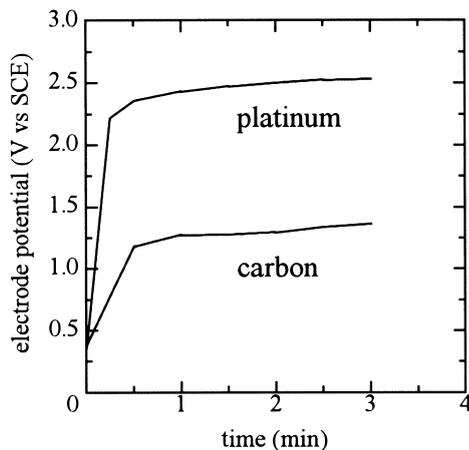


Fig. 6 The effect of electrode material on time dependence of anode electrode potential.

3.2. 電気泳動特性

電気泳動による成形体の堆積厚さの時間依存性を図 7 に示す。成形厚さは通電時間にほぼ比例して増大する傾向にあった。すなわち成形厚は通電時間によって容易に制御できる可能性を示唆している。

次に、印加電圧が成形厚に与える影響を図 8 に示す。印加電圧が高くなるに従い、成形厚さが増していくことが分かる。印加電圧を増大させることにより、成形速度の大幅な向上が可能となった。印加電圧が 1.50V/cm の場合、成形速度は 0.75V/cm の場合より約 2 倍速く、印加電圧が 3.00V/cm の場合、成形速度は印加電圧 0.75V/cm の場合より約 5 倍大きくすることができた。印加電圧が 0.75V/cm のように低い場合は、成形速度はごくわずかである。低い印加電圧の場合は、粒子が移動するために必要な力が十分に得られなかったと考えられる。

図 9 は、スラリー濃度が成形体の厚さに与える影響を示したものである。成形速度は、スラリー濃度を高くすることによって増大した。スラリー濃度を高くすることで、スラリー中の粒子間の間隔が小さくなり、粒子同士が密着するために必要な移動距離が短くなることで、堆積速度が増大するものと考えられる。

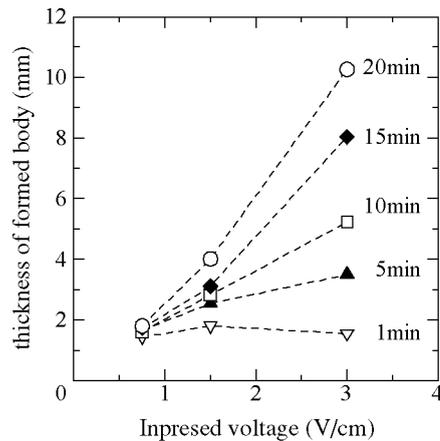


Fig. 8 The effect of impressed voltage on deposition thickness (slurry concentration is 51.8 vol%).

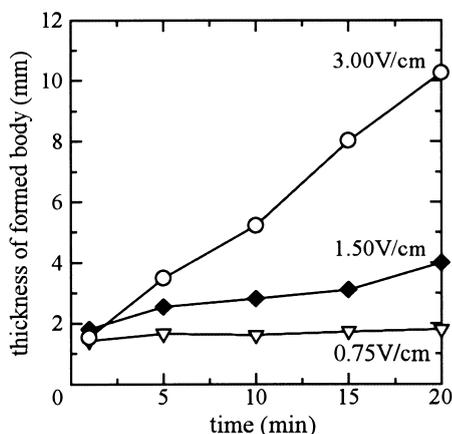


Fig. 7 Time dependence of deposition thickness (slurry concentration is 51.8 vol%).

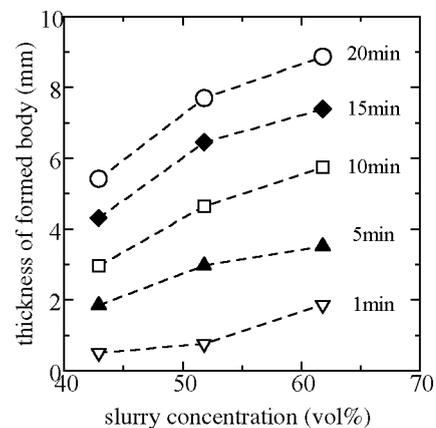


Fig. 9 The effect of slurry concentration on deposition thickness (impressed voltage is 3.0V/cm).

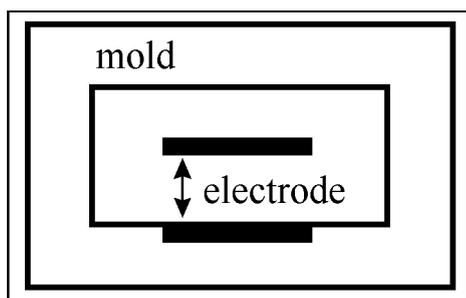


Fig. 10 The schematic view of the mold.

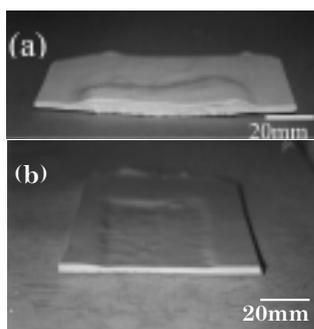


Fig. 11 Vertical sectional view of formed body. ((a) is anode electrode side, (b) is cathode electrode side)

3.3. 電気泳動成形と鑄込み成形の組合せによる成形

電気泳動成形による成形直後の成形体の含水率は19mass%で、石膏型による鑄込み成形の場合より約2%多い。陶磁器の鑄込み成形の場合、脱型時(成形直後)の成形体強度は非常に重要な要素である。すなわち脱型時の成形体の含水率が高い場合、成形体強度が低く(柔らかく)なり、搬送・穴開け等の加工工程に悪影響を及ぼす。

電気泳動成形におけるこの問題を解決するために、筆者らは電気泳動成形と石膏型による鑄込み成形を組合せる方法について検討をすすめた。炭素繊維を石膏型表面近傍に埋め込み、電極とした。この成形型の概略図(上部俯瞰図)を図10に示す。

図11は成形体の断面図を示している。図11(a)に示すように、陽極電極が埋め込まれた部分の成形体厚さは、電極が埋め込まれていない部分の成形体厚さより厚いことがわかる。反対に、陰極電極が埋め込まれた部分の成

形体厚さは、電極が埋め込まれていない部分の成形体厚さより薄いことがわかる(図.11(b))。

電気泳動と鑄込み成形の組合せによって、成形体の特定部分の厚さを制御することが可能となった。

4. 結 論

炭素電極の使用により、陽極の電極電位を低く保ち、電気泳動成形によって気孔のほとんど無い成形体を得ることが出来た。また、成形体の厚さは通電時間にほぼ比例している傾向が見られた。従って、通電時間によって成形体の厚さを制御することが容易となった。

電気泳動成形と鑄込み成形の組合せにより成形体の特定部分の厚さを制御することが可能となった。

謝 辞

本研究はNEDOの平成10年度の地域コンソーシアム事業の一テーマとして中部科学技術センターから再委託されたものです。

参考文献

- 1) J. M. Andrews et. al., "The Forming of Ceramic Bodies by Electrophoretic Deposition", *Proc. Br. Ceram. Soc., Fabrication Science* **2** [12] 211-229 (1969).
- 2) R. W. Powers, "The Electrophoretic Forming of Beta-Alumina Ceramic", *J. Electrochem. Soc.*, **122** [4] 490-500 (1975).
- 3) J. Hamagami et. al., "Dielectric Properties of Electrophoretically Fabricated $PbZrO_3/PbTiO_3$ Ceramic Composites", *Key Engineering Materials Vols. 169-170*, 149-152 (1999).
- 4) Mihailescu.M et. al., "Electrophoretic Deposition Could Speed Up Ceramic Casting", *Interceram*, **40** [3] 165-170 (1991).
- 5) Hideki Ishida, "Electrophoretic Forming and Control Factors", *Journal of the Mineralogical Society of Japan*, **22** [2] 79-86 (1993).

鍾乳石を模倣した溶液滴下による結晶成長法

瀬上英明, 水谷 守, 太田敏孝

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-29

Dropping Solution Technique for Crystal Growth by Mimicking Stalactite

Hideo Seue, Mamoru Mizutani, Toshitaka Ota

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

10-6-29 Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

By mimicking the growth of stalactite and stalagmite, a new technique was developed for crystal growth from aqueous solutions. As an example, alum crystals were grown by dropping the super-saturated solutions on the seeds. Further, a functionally graded solid solution crystal of $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ - $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, which had a continuously varying composition from the inside toward the outside in a single crystal, was prepared by varying the composition of droplets at regular time intervals.

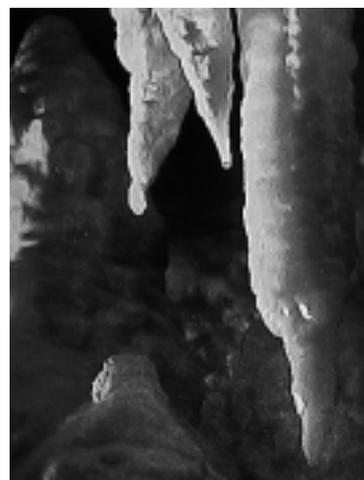
1. はじめに

天然に存在する氷のつららやその下にできる氷筍 (図1) は, 過冷却された水が屋根などから滴下する際に結晶固化し, その上下の位置に成長したものである。これらは, 生成条件によっては方位を持って成長する。この氷筍の成長する過程は, 結晶成長法の一つであるベルヌーイ法の原理と同じである。ベルヌーイ法は, 粉末原料を少量ずつ上部から落下させ, その途中で火炎により溶融, さらに落下するとともに温度降下により過冷却融体となり, 下部に設置した種結晶上に結晶成長するというものである。現在, この方法を用いて, ルビーやサファイヤなどの単結晶が工業的に製造されている。

自然界には, つららや氷筍と同様な形態を示すものと

図1 氷筍¹⁾

して鍾乳石及びその下に生成する石筍がある (図2)。これらは, 石灰岩が雨水に溶けてできた炭酸カルシウム飽和水溶液が, 天井などを伝って炭酸ガスを放出しながら一滴ずつ落下する際, 過飽和となってその上下の位置に炭酸カルシウム (カルサイト) 結晶として析出固化したものである。これらも, 単結晶状にある方向に成長する可能性がある事が知られている。本研究では, この石筍の成長する過程を模倣した新しい結晶成長法の開発を目的とする。炭酸カルシウムに関しては, 0℃の飽和水溶液

図2 鍾乳石 (上) と石筍 (下)²⁾

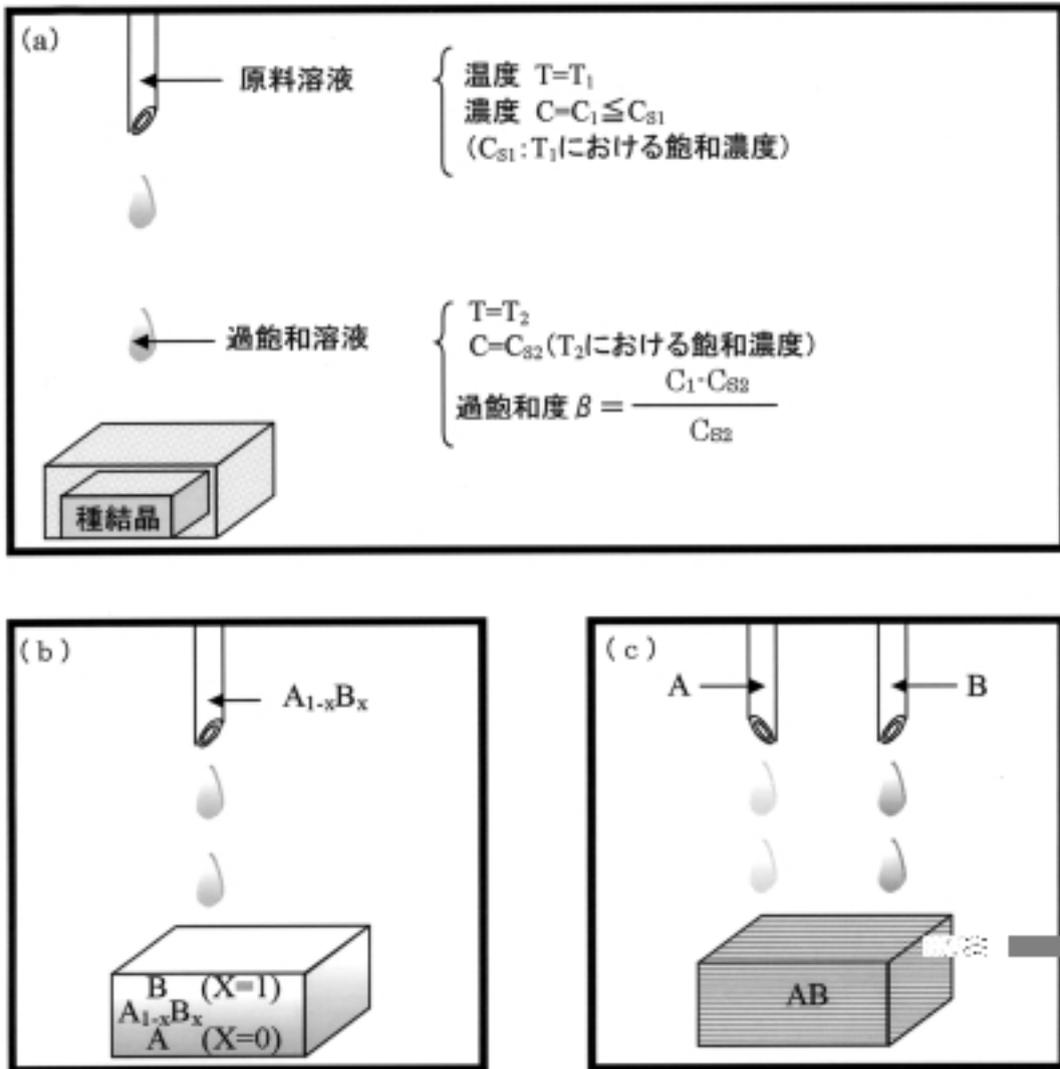


図3 溶液滴下法概念図

を40℃に保ったカルサイト単結晶基板に滴下することにより過飽和状態を作り、カルサイト結晶がエピタキシャル成長することを既に報告した³⁾。しかし、その成長速度は、自然界における石筍の成長速度1 cm/100年よりやや速いものの、10 μ m/1 week程度であり、より速く成長する結晶として、本実験ではミョウバンを選び、結晶成長実験を試みた。

一般に水溶液からの結晶成長法としては、温度差法、温度降下法、蒸発法などがあり、過飽和状態を温度変化あるいは溶媒の蒸発によって達成し、これを対流などによって種結晶上に移動させている。そして、結晶間の環境は、ほぼ一定の条件下にある。一方、本研究の溶液滴下法では、原料溶液と成長結晶が別々の場所にあるため、それぞれ異なる環境を独立して制御でき、また、滴下速度の調節により成長速度の制御も可能である。図3(a)は、溶液滴下法概念図で、例えば、滴下する溶液が飽和あるいは未飽和であっても、種結晶上では温度などの制御により任意の過飽和溶液とすることや、より極端な温度差の設定も可能である。また、供給原料の

組成や濃度を実験中に変化させることも容易であるため、図3(b)のように、原料溶液組成を時間と共に徐々に変化させることにより、一つの単結晶中で組成が傾斜したものを作製できることが期待される。さらに、図3(c)のように、Aの溶液とBの溶液を別々に滴下して、種結晶上で反応させることによりABという結晶を析出、成長させる、いわゆるCVD気相反応法と同様な結晶成長が可能と考えられる。

2. 実験方法

ミョウバンは、市販試薬のアルミニウムカリウムミョウバン $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 、及び、鉄アンモニウムミョウバン $(NH_4)Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ を使用した。これらを所定の濃度に調製し、医療用点滴セットを用いて、約1 cc/minの速度で5 cmの高さから滴下した。滴下位置には通常温度差法により成長させた、約1 cmの大きさのミョウバン単結晶を種結晶として設置し、その成長過程を観察した。得られた結晶について、XRD(RIGAKU

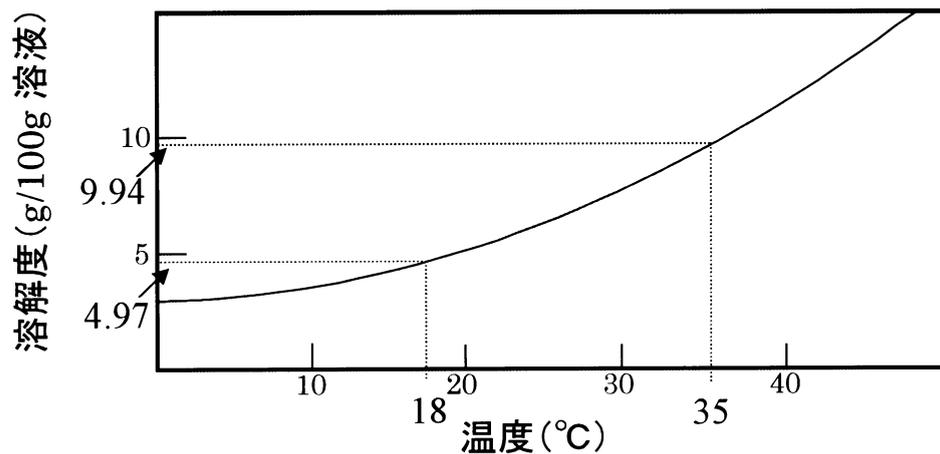


図4 アルミニウムカリウムミョウバンの溶解度³⁾

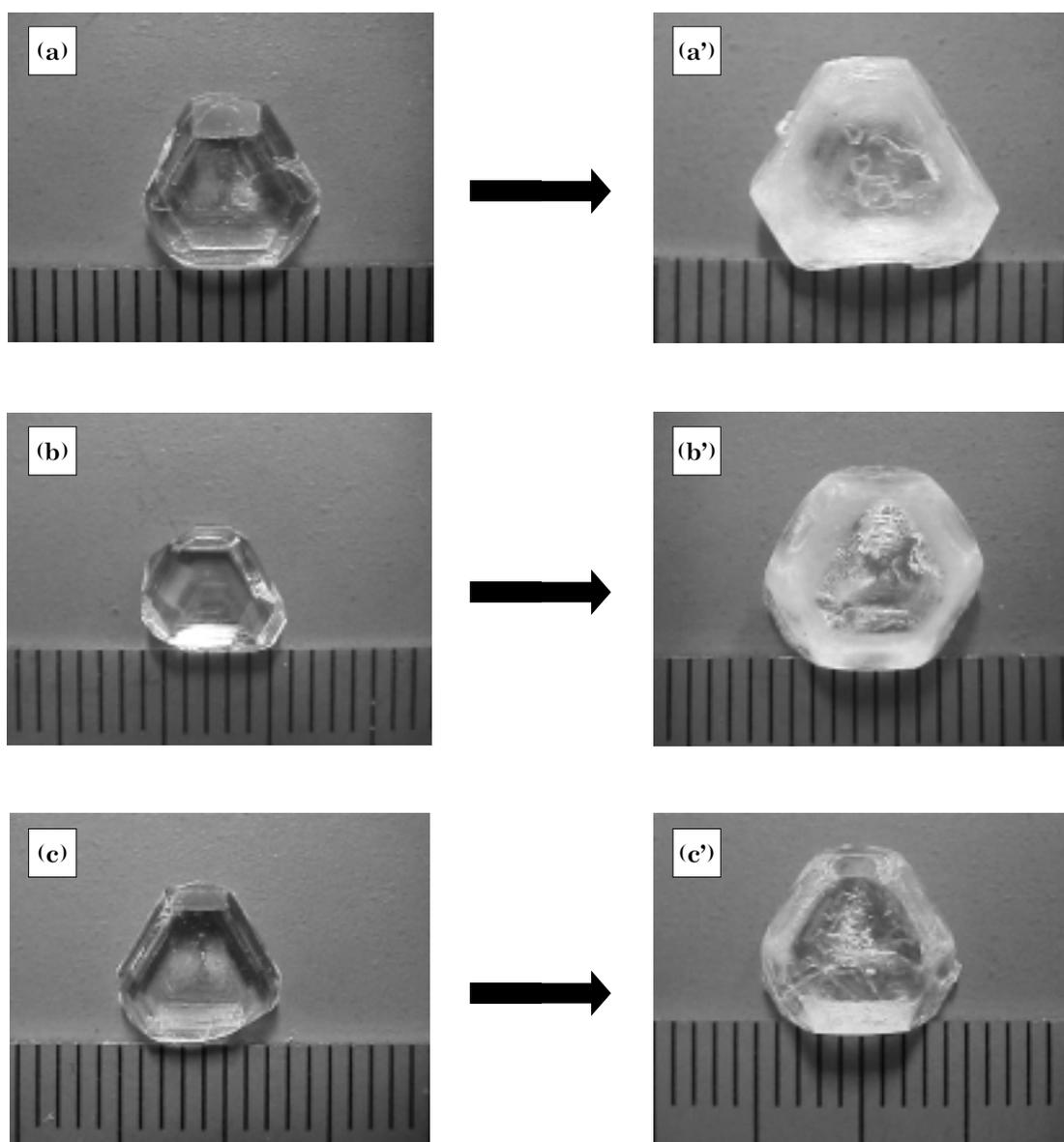


図5 過飽和度を変化させたときのアルミニウムカリウムミョウバンの結晶成長
 (a) $\beta = 1.0$, (b) $\beta = 0.5$, (c) $\beta = 0.1$, (a, b, c) 滴下前, (a', b', c') 6時間滴下後

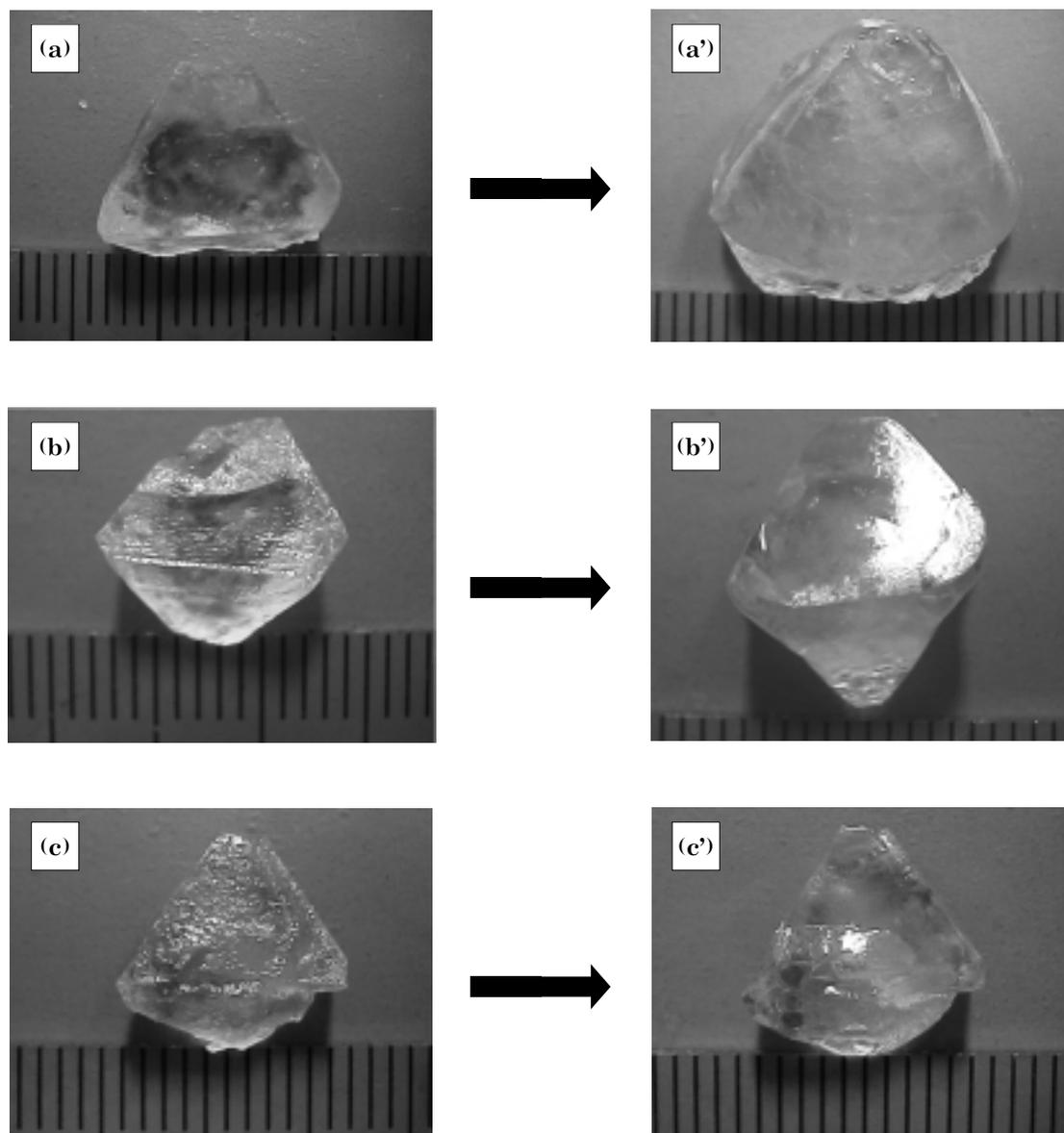


図6 過飽和度を変化させたときの鉄ミョウバンの結晶成長

(a) $\beta = 1.0$, (b) $\beta = 0.5$, (c) $\beta = 0.1$, (a, b, c) 滴下前, (a', b', c') 6時間滴下後

RINT1100) 及び SEM-EDS (JEOL JSM6100) 観察を行った。

3. 結果及び考察

アルミニウムカリウムミョウバンの溶解度は、温度により図4のように変化する⁴⁾。丁度、35℃の時の溶解度が18℃の時の溶解度の2倍であることから、原料供給側の溶液温度を35℃、種結晶の温度を18℃として実験を開始した。すなわち、35℃における飽和溶液は、18℃の種結晶上で析出する際、過飽和度 $\beta = 1$ となる。これより低い過飽和度 $\beta = 0.5$ 及び $\beta = 0.1$ は、原料溶液の濃度を希釈することにより調製した。図5は、これら過飽和度の異なる原料溶液を種結晶上に6時間滴下したときの元の種結晶と成長結晶の外観を示す。その外形はほとん

ど同じで、大きさは過飽和度が高いほど大きく成長した。しかし、過飽和度が低い方が透明できれいな結晶が成長した。また、図6に示すように鉄アンモニウムミョウバンも同様の結晶成長を示した。なお、過飽和度は、25℃における鉄アンモニウムミョウバンの溶解度32.6 g から推定して算出した。

以上のように、溶液滴下法により、ミョウバン結晶が成長することが確認されたので、次に、これら二種類のミョウバンを混合し、原料溶液の組成を変えながら滴下することにより、組成が傾斜したミョウバン単結晶の作製を試みた。種結晶としてはアルミニウムカリウムミョウバンを用い、まず、アルミニウムカリウムミョウバン：鉄アンモニウムミョウバンの比が9：1の溶液を3時間滴下し、その後、溶液比8：2として3時間滴下、以下同様に割合を変化させながら溶液比1：9, 0：10まで

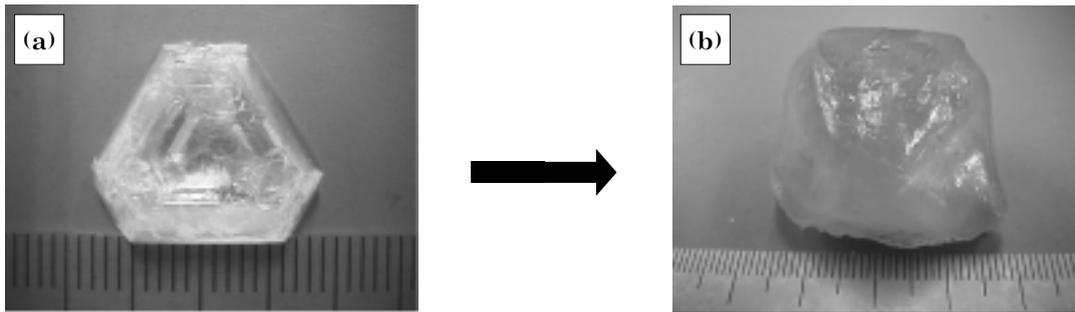


図7 組成の傾斜したミョウバン単結晶
(a) 滴下前, (b) 30時間滴下後

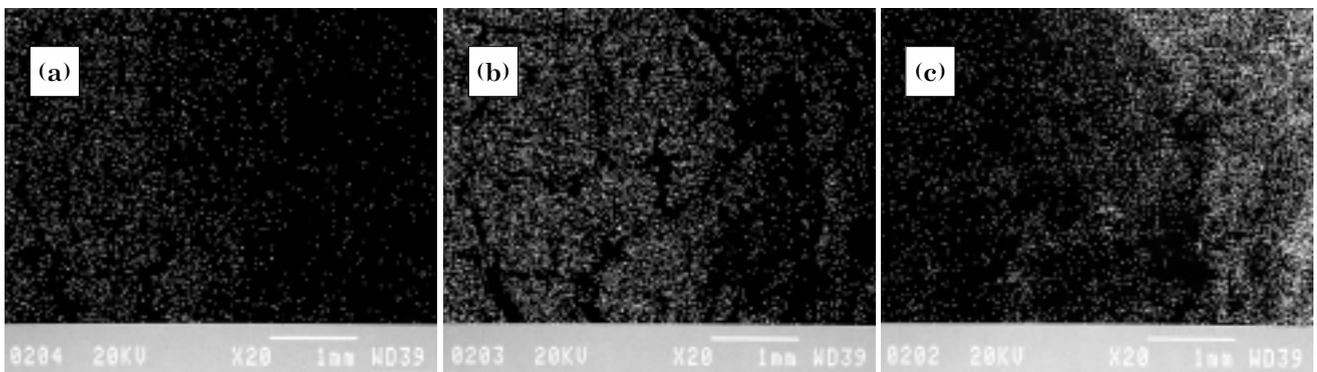


図8 成長方向に垂直な断面のEDS分析 (それぞれ右側が結晶の外側)
(a) K, (b) Al, (c) Fe

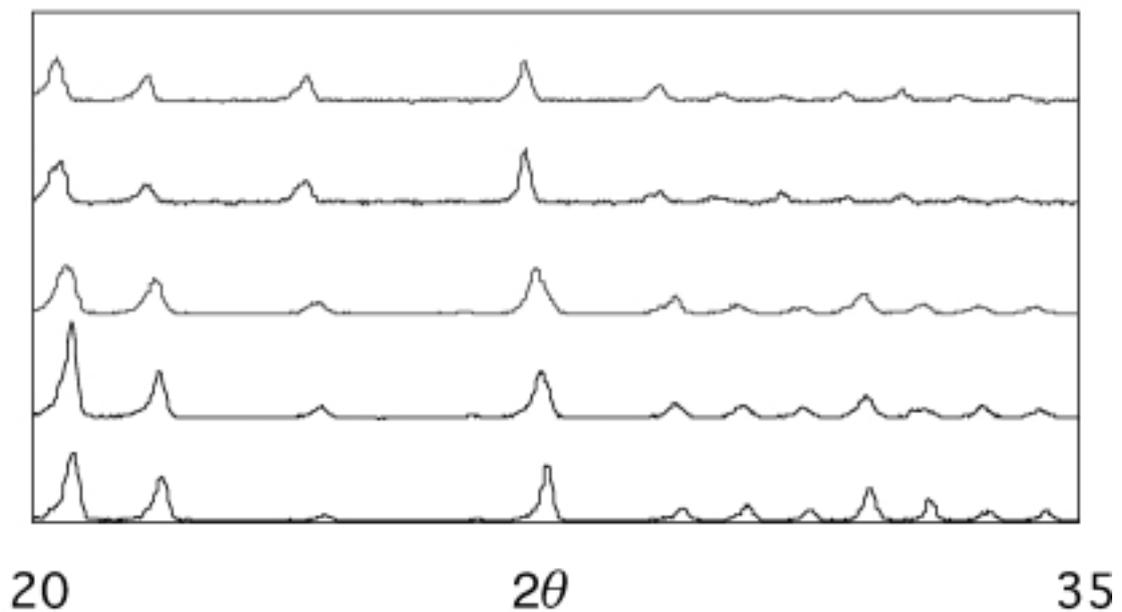


図9 成長結晶のX線回折パターン
(a) 鉄アンモニウムミョウバン, (b) 組成傾斜結晶の上部, (c) 組成傾斜結晶の中央部,
(d) 組成傾斜結晶の底部, (e) アルミニウムカリウムミョウバン

合計 30 時間、成長実験を行った。その結果、図 7 に示すように、徐々に淡茶色に着色し、種結晶の約 3 倍の大きさに成長した。得られた結晶を成長方向に対して垂直及び平行に切断した面では、外側部分ほど着色していた。また、図 8 は、成長方向に垂直に切断した面の EDS による元素分析の結果を示す。結晶の内側ほど、K 及び Al が多く、外側ほど Fe が多く検出された。図 9 は、成長方向に垂直に切断した上部、中央部及び底部の粉末 X 線回折パターンを示す。それぞれのピークは 1 本で、また、ピーク的位置はアルミニウムカリウムミョウバンの位置から鉄アンモニウムミョウバンの位置にシフトした。従って、得られた結晶は、内側がアルミニウムカリウムミョウバンで、外側にいくほど鉄アンモニウムミョウバンが固溶した組成が傾斜した単結晶であると結論できた。

4. まとめ

鍾乳石や石筍が生成する過程を模倣して、種結晶上へ

溶液を滴下することにより、結晶成長が することが、ミョウバンを用いて確認された。この方法では、原料溶液の組成を任意に変化させることができ、組成がアルミニウムカリウムミョウバンから鉄アンモニウムミョウバンへと傾斜した単結晶を作製することができた。

参考文献

- 1) めんこいテレビ八戸支社 (冬だより)
<http://www.menkoi-tv.co.jp/branch/20010301hachinohe/>
- 2) 秋吉洞・秋吉台の旅,
<http://www.ync.co.jp/1syuho2.htm>
- 3) 第 39 回セラミックス基礎科学討論会講演予稿集,
p.218-219 (2001)
- 4) 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改訂4版, 丸善 (1994)

粉末 X 線回折パターンからの $K\alpha_2$ 線と装置収差の影響の除去

井田 隆・虎谷秀穂

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘10-6-19

Elimination of $K\alpha_2$ Lines and Effects of Instrumental Aberrations
from Powder X-ray Diffraction Pattern

Takashi IDA and Hideo TORAYA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

Asahigaoka, Tajimi 507-0071, Japan

Experimental peak profiles measured with a conventional powder X-ray diffractometer are approximated by convolutions of the intrinsic diffraction profiles with various kinds of aberrations of the instruments. A new method to remove the effects of the aberrations from the experimental data has been developed. The method is based on the deconvolution by Fourier method combined with scale transformation and interpolation of data. The effects of axial divergence, flat specimen, sample transparency and spectroscopic profile of the source X-ray are eliminated from the entire diffraction pattern in three-step operations. The peak profiles in the deconvoluted data are well modeled by symmetrical functions. The errors in the deconvoluted data propagated from the statistical errors in the source data are also discussed.

1. はじめに

結晶性の良い試料の粉末回折ピークは、かなり鋭いものである。しかし、回折強度曲線を描いたグラフの横軸を拡大して見れば、個々のピークは有限の幅を持っており、また回折角に応じて独特の形状（プロファイル）を示していることに気がつく。

ふつうの粉末回折計では $\text{CuK}\alpha$ 輻射を X 線源として用いることが多いので、ピーク形状の特徴として最も目立つのは、それぞれの回折ピークが $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ の二重線からなっていることだろう。結晶分光器を使って $K\alpha_1$ 線のみを取り出したり、あるいは $K\beta$ 線を使えば単一のピークからなる形状が得られるが、そのような測定は、強度を犠牲にしても良いような特殊な目的に限られる。今までに、実測の $K\alpha$ 二重線から余計な $K\alpha_2$ 線を除去するための多くの方法が提案されてきた (Rachinger, 1948; Stokes, 1948; Keating, 1959; Gangulee, 1970; Ladell *et al.*, 1975)。

このうち Keating (1959) による方法は、ある種の級数展開に基づいたものである。この方法は全回折パター

ンをワンステップで解析することができ、一見すると便利のようにも思われる。しかし、少し詳しく吟味すれば、これはかなり極端なモデル化に基づいているので、適用できる対象が限られており、精密なデータ解析の目的で用いることには無理があることがわかる。

Stokes (1948) の方法は、フーリエ変換を利用した装置関数の「逆畳み込み」(デコンボリューション) という数値計算手法を用いるもので、 $K\alpha_2$ 線を除去するだけでなく、装置の影響によるピークの広がりも同時に除去できるという点で注目に値する。しかし Stokes の方法は原理的に回折パターンの一部を区分的に解析する場合にしか適用できず、一つ一つの回折ピークを別々に処理する必要があるという点で扱いにくい場合も多い。Stokes は「よく焼きなまされて歪みが少なく結晶粒が十分に成長した試料」について粉末回折測定を行い、この結果得られるピーク形状を装置関数として代用した。この手法は、ある意味で安全で確実な面もあるが、装置関数として代用できるようなピーク形状が現実には得られるかどうかは、理論的にも技術的にも悩ましい問題を含んでいる。

そこで筆者らは、粉末回折パターンから $K\alpha_2$ 線を除去するとともに、装置の主要な光学的な収差を自動的に補正する新しい方法を独自に開発することを試みた (Ida & Toraya, 2002)。この方法は、基本的にはフーリエ法による装置関数のデコンボリューションという Stokes の手法を発展させたものであるが、適切な非線形スケール変換を用いることによって広い角度範囲にわたる回折データを同時に処理することを実現する。装置関数としては「粉末回折計の光学部品の幾何学的な配置と形状」が粉末回折ピーク形状に及ぼす効果を数学的にモデル化したものを用いるので、Stokes の方法と比較して数値的な安定性が高く、技術的にはむしろ計算が容易な面もある。この新しい方法は、従来の方法と比較して理論的な基盤が明確であるという好ましい性格も持っている。全回折パターンの同時処理は必然的にやや規模の大きい計算となるが、データ補間と高速フーリエ変換アルゴリズムを用いることで、典型的な測定データの場合にはパーソナルコンピュータを用いても十分に短い時間で計算が完了する。

また、Keating や Stokes の方法を含む従来のデータ解析法には、「処理後のデータが含む誤差」についての明確な議論が伴っていなかった。このことは、統計的な手法に基づいた現代的なデータ解析の立場からは満足がいくものとは言えない。われわれは、新しい解析方法を開発するのと同時に、フーリエ法を用いたデータ処理を通じて測定誤差がどのように伝播するかを理論的に明らかにし、さらに、これをモデル化した結果としての実用的な誤差の指標を提案する。この指標を用いれば、処理後のデータが含んでいる誤差を近似的に表現することができるので、引き続いて最小二乗最適化法に基づいたリートベルト法や精密プロファイルフィッティングなどの解析を実施する際に、「データへの適切な重みづけ」をすることができる。この結果、条件付きの確率を最大化するという意味で「最も尤もらしい」構造パラメータの値が得られるとともに、推定されたパラメータの値が含む誤差も正しく評価することができる。

ところで、粉末回折のピーク位置が正確に求めれば、ブラッグの法則 $\lambda = 2d \sin\theta$ から面間隔 d が求められ、さらに複数の d 値の組から格子定数を求めることができる。しかし、現実の回折計は光学的な収差をともなっているため、精密な格子定数を求めるためには収差にともなう系統的な誤差を補正することが必要になる。系統誤差を補正するためには、あらかじめ正確な格子定数のわかっている標準試料のピーク位置を測定することが伝統的な方法であった。ただし、目的の試料と標準試料を別々に測定する方法 (外部標準法) では、異なる測定でのわずかな条件のずれを補正することが難しい。目的の試料の粉末を標準試料の粉末と均一に混合する方法 (内部標準法) を用いればより正確な結果が得られるが、粉末回折測定に使った試料を他の目的で使えなくなってしまう。精度の高い格子定数が保証されるような標準試料

粉末は高価 (たとえば 10g で数万円くらい) であるし、目的の試料そのものが貴重で他の試料を混合したくない場合も多い。

これに対して、われわれの新しい方法では、与えられた装置パラメータから装置の収差によるピークシフトが自動的に補正される。したがって、原理的には標準試料をいっさい使わなくても精密に格子定数を決定することが実現できるので、実用的にも極めて便利である。もちろん、装置パラメータを実験的に評価するために標準試料の測定結果を利用することもできる。この場合でも、装置の光学部品の幾何学的な配置を変更しない限り装置パラメータを定数として扱うことができるので、従来の方法と比較して有利である。

2. 理論的な枠組み

2.1. デコンボリューション

二つの関数 $f(x)$ と $w(x)$ に対して、

$$g(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x-y)w(y)dy$$

で定義される関数 $g(x)$ のことを $f(x)$ と $w(x)$ の「畳み込み」あるいはコンボリューションと呼ぶ。また、それぞれの関数のフーリエ変換を

$$F(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\exp[2\pi i k x] dx$$

$$W(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w(x)\exp[2\pi i k x] dx$$

$$G(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} g(x)\exp[2\pi i k x] dx$$

と定義すれば、

$$G(k) = F(k) W(k)$$

の関係がある。この関係のことを「畳み込み定理」と呼ぶ。また、フーリエ変換と元の関数の間には

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(k)\exp[-2\pi i k x] dk$$

の関係も成り立つ。この式にしたがって、フーリエ変換された関数から元の関数に戻すことができる。この変換のことは「逆フーリエ変換」と呼ばれる。

実測のデータ $g(x)$ が、装置の影響を受ける前の仮想的なデータ $f(x)$ と、現実の装置の影響を表す関数 (装置関数) $w(x)$ との畳み込みで表されるとする。このとき、 $g(x)$ と $w(x)$ とから、 $f(x)$ を求めることができる。つまり、実測のデータ $g(x)$ のフーリエ変換 $G(k)$ を装置関数 $w(x)$ のフーリエ変換 $W(k)$ で割ってやれば $F(k)$ が求められ、 $F(k)$ にさらに逆フーリエ変換を施せば $f(x)$ が求められる。一般的にはこの一連の操作のことを「逆畳み込み」あるいはデコンボリューションと呼ぶ。

フーリエ変換と逆フーリエ変換は一見複雑な計算のようにも見えるが、いずれもコンピュータを使って高速に計算できる巧妙な計算アルゴリズム (高速フーリエ変換)

が知られている (Press *et al.*, 1986)。高速フーリエ変換アルゴリズムを利用すれば、かなり大規模なデータでも短時間のうちに処理することができる。

2.2. 畳み込みとしてのピークプロファイル

粉末回折ピークの形状が、入射X線の分光分布や種々の装置関数と「多結晶試料の本質的な回折形状」との畳み込みであるということは広く認められている (Ladell *et al.*, 1959)。Cu K α 特性X線を用いた場合には回折ピークが K α_1 と K α_2 の二重線となるが、これも「仮想的な単色X線によるピーク形状」と「分光分布形状関数」との畳み込みとして表現される。

しかし、逆説的に「粉末回折図形は畳み込みとして表現できない」と言うこともできる。確かにひとつひとつの回折ピークをとれば、局所的には「実測のピーク形状は試料の本質的な回折形状と装置関数の畳み込みである」と言える。しかし、もっと広い範囲で見れば、粉末回折計の装置関数の形状は、ピーク位置によって確実に変化する。たとえば回折角が低いピークほど、装置の収差の影響によって低角側へ長い裾を引いた形状になるということはよく知られていることである。装置関数の形状が変化するを前提とするならば、「実測のピーク形状が装置関数との畳み込みにより表現される」ということ自体には、あまり意味がないということになってしまう。

従来の考え方は、暗黙の内に「装置関数の形状は変化するとしてもゆるやかにしか変化しない」ということを前提としている。つまり、「局所的には装置関数の形状は一定である」とみなすわけである。われわれは、装置関数の形状が回折角に応じてどのように変化するかがわかっている場合に、これをどのように利用したら良いかということについて、もう一歩踏み込んで考えることにする。

2.3. スケール変換

回折角 2θ による装置関数の形状の変化が、回折角に依存する線幅パラメータ $\gamma(2\theta)$ のみで特徴付けられる場合には、横軸のスケールを変換することによって一定の形状を持った装置関数の形式を導くことができる。

2θ -スケールの装置関数 $\omega(\Delta 2\theta)$ の線幅のみが回折角に依存する場合、

$$\omega(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{\beta \gamma(2\theta)} u\left(\frac{\Delta 2\theta}{\beta \gamma(2\theta)}\right) \quad (1)$$

と書ける。ここで、 β は回折角に依存しない任意の定数である。

さて、この装置関数に対して、線幅パラメータの逆数の原始関数、つまり

$$G(2\theta) \equiv \int \frac{d(2\theta)}{\gamma(2\theta)} \quad (2)$$

で定義される関数 $G(x)$ を用いたスケール変換：

$$x \leftarrow G(2\theta)$$

によって横軸のスケールを θ から x に変換すれば、式(1)と

$$\frac{\Delta x}{\Delta(2\theta)} = \frac{1}{\gamma(2\theta)} \quad (3)$$

から、

$$\omega(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{\beta \gamma(2\theta)} u\left(\frac{\Delta x}{\beta}\right) \quad (4)$$

の関係が導かれる。このときに、データの縦軸を $\gamma(2\theta)$ 倍したものを新しく η で表すことにすれば、横軸 x 、縦軸 η で表される図形は、一定の形状の装置関数 $\frac{1}{\beta} u\left(\frac{\Delta x}{\beta}\right)$ が畳み込まれたものと同等である。

実際に、特性X線分光プロファイルと平板試料効果、試料透過性効果を表す装置関数の形状変化は、回折角によって変化する線幅パラメータのみによって特徴付けられることが既にわかっている (Ida & Kimura, 1999a, 1999b)。そこで、これらの効果の影響を取り除くためには、それぞれの線幅パラメータの角度依存性に対応したスケール変換を利用すればよい。つまり、元のデータに対して、「スケール変換→デコンボリューション→逆スケール変換」という一連の操作を、繰り返し施せばよいという、おおまかな道筋をつけることができる。

2.4. データの補間

高速フーリエ変換は極めて強力な数値計算手法であるが、データが等間隔でなおかつ標本点の総数が2のべき乗で表されなければならないという制約を持っている。粉末回折データはふつう 2θ のスケールで等間隔のデータであるが、前節のスケール変換をほどこした後ではもはや等間隔にはなっていない。したがって、高速フーリエ変換アルゴリズムを利用するためには、ちょっとした工夫が必要になる。

不等間隔のデータに対して高速フーリエ変換を適用するためには、とびとびのデータの間を滑らかな曲線で結んで(データの補間)、あらためて等間隔に刻んだデータを取り出してやれば良い。データを補間するためのアルゴリズムは数値解析の分野では詳しく調べられており、このうち数学的に「もっとも滑らかな」区分3次関数で補間するものは3次スプライン補間と呼ばれ、広い目的で使われている (Press *et al.*, 1986)。

ここで問題になるのは、データを補間した時に元のデータが含んでいる誤差をどのように考慮したらよいかということである。直観的には補間によってデータを水増しした場合には、それぞれのデータ値の信頼性が低下することになるだろう。より正確には、データの刻みの間隔が十分に小さければ、補間して局所的なデータ密度が n 倍になったときに、誤差が $n^{-1/2}$ 倍になったものと同等であるとみなすことができる。スケール変換に応じてデータ間隔がどのように変化するかを導くことは困難

ではない。さらにデコンボリューションによって誤差がどのように伝播するかが明らかになれば、実験誤差を正しく取り入れた解析を実現することができる。

2.5. デコンボリューションによる誤差の伝播

実験データ $\{y_n\}$ の含む誤差 $\{\sigma_n\}$ がデコンボリューションによってどのように変換後のデータ $\{z_n\}$ に伝播するかという問題はやや複雑であるが、以下のように導くことができる (Ida & Toraya, 2002)。

装置関数が離散形式 $\{w_n\}$ で表されるとき、畳み込みの関係は

$$y_n = \sum_{m=0}^{N-1} z_{n-m} w_m \quad (5)$$

と書けるが、装置関数の離散フーリエ変換：

$$W_k = \sum_{n=0}^{N-1} w_n \exp[2\pi i k n / N] \quad (6)$$

と、その逆数の離散逆フーリエ変換：

$$w_n^{(-1)} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} \frac{\exp[-2\pi i k n / N]}{W_k} \quad (7)$$

で「逆装置関数」 $\{w_n^{(-1)}\}$ を定義すれば、 $\{z_n\}$ は $\{y_n\}$ と $\{w_n^{(-1)}\}$ の畳み込み

$$z_n = \sum_{m=0}^{N-1} y_{n-m} w_m^{(-1)} \quad (8)$$

として表すことができる。

そこで、 $\{z_n\}$ の共分散行列の各要素を S_{mn} ($m, n=0, \dots, N-1$) と書けば、

$$S_{mn} = \sum_{l=0}^{N-1} \sigma_l^2 w_{m-l}^{(-1)} w_{n-l}^{(-1)} \quad (9)$$

という関係がただちに導かれる。この式から、「デコンボリューション後のデータが伴う共分散行列の非対角要素」は一般的にはゼロでない値を持つことがわかる。共分散行列の非対角要素が値を持つ場合には、最尤推定法としての最小二乗法は

$$\chi^2 = \sum_{m=0}^{N-1} \sum_{n=0}^{N-1} [z_m - f(x_m)] T_{mn} [z_n - f(x_n)] \quad (10)$$

を最小化する問題とみなされる。ただし、ここで $f(x)$ はモデル関数であり、 T_{mn} は共分散行列の逆行列 (重み行列) の行列要素である。 T_{mn} は元のデータの誤差 $\{\sigma_n\}$ と以下の式によって関係付けられる。

$$T_{mn} = \sum_{l=0}^{N-1} \sigma_l^2 w_{l-m} w_{l-n} \quad (11)$$

式(10)と(11)とを用いれば、デコンボリュート後のデータについても実験誤差を正しく考慮に入れて最小二乗フィッティングによるパラメータ推定を実現することができる。

一般的な最小二乗法のライブラリプログラムは、重み行列の非対角要素が値を持つ場合には対応していないし、標本点が多いときにすべての行列要素を計算に取り入れるためには膨大なメモリ空間と計算量が必要になる。しかし、重み行列の非対角要素が無視できれば、対角要素の平方根の逆数を誤差の指標とみなすことが可能であり、通常最小二乗法を適用することができる。

重み行列の対角要素を $\{\delta_n^{-2}\}$ と定義すれば、

$$\delta_n^{-2} = \sum_{l=0}^{N-1} \sigma_l^2 w_{l-n}^2 \quad (12)$$

であるから、 $\{\delta_n^{-2}\}$ は元のデータが伴う分散の逆数と装置関数の二乗との「相互相関」と呼ばれるものに等しい。したがって、データの分散の逆数と装置関数の二乗のフーリエ変換をそれぞれ $\{V_k^{(-1)}\}$ 、 $\{W_k^{(2)}\}$ と書くことにすれば、離散相関定理によって

$$\delta_n^{-2} = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} V_k^{(-1)} (W_k^{(2)})^* \exp[-2\pi i k n / N] \quad (13)$$

となる。ただし、ここで $(W_k^{(2)})^*$ は $W_k^{(2)}$ の複素共役を意味する。

2.6. 軸発散効果

軸発散効果の装置関数は以下の式で表される (da, 1998)。

$$\omega_A(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{2}{\pi \psi^2} \exp\left[\left(t - \frac{1}{t}\right) \frac{\Delta 2\theta}{\psi^2}\right] K_0\left(\left(t + \frac{1}{t}\right) \frac{\Delta 2\theta}{\psi^2}\right) \quad (14)$$

$$\Psi_A = 2(\ln 2)^{1/2} \psi \quad (15)$$

ここで $t = \tan \theta$ であり、 Ψ_A は軸発散の半値全幅、 $K_0(x)$ は第 2 種変形ベッセル関数である。この関数は図 1 (a) に示すように回折角により複雑に形状が変化し、式(1)で表されるような単純な形式になっていない。

しかし、幸運なことにこの関数は以下の 2 つの関数：

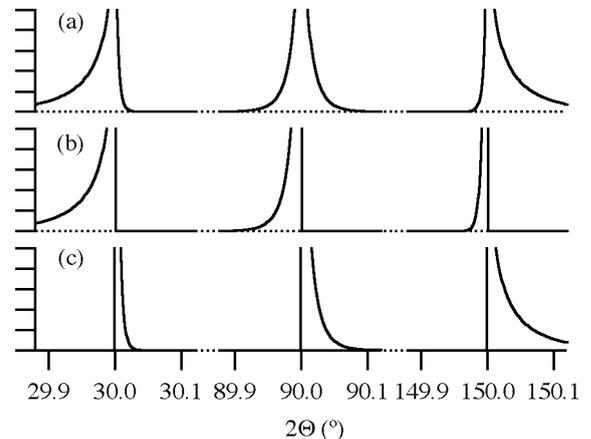


図 1 (a) 軸発散取差関数 $\omega_A(\Delta 2\theta)$ と (b) 低角側成分関数 $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$ 、(c) 高角側成分関数 $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$ 。

$$\omega_{A-}(\Delta 2\theta) = \frac{2t}{\sqrt{\pi}\psi^2} \sqrt{\frac{\psi^2}{2t\Delta 2\theta}} \exp\left[\frac{2t\Delta 2\theta}{\psi^2}\right] \quad (16)$$

for $\Delta 2\theta < 0$

$$\omega_{A+}(\Delta 2\theta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}\psi^2} \sqrt{\frac{t\psi^2}{2\Delta 2\theta}} \exp\left[\frac{2\Delta 2\theta}{t\psi^2}\right] \quad (17)$$

for $\Delta 2\theta > 0$

の畳み込みと厳密に等価である。つまり、

$$\omega_A(\Delta 2\theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \omega_{A-}(\Delta 2\theta - y) \omega_{A+}(y) dy \quad (18)$$

と書ける。関数 $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$ と $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$ の形状を図 1(b), (c) に示した。これらの関数は、それぞれ軸発散収差関数の低角側成分と高角側成分とみなすことができる。関数 $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$ と $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$ はいずれも式(1)と同じ構造を持ち、回折角によって線幅パラメータのみが変化する関数になっている。

軸発散効果の低角側成分 $\omega_{A-}(\Delta 2\theta)$ の線幅は

$$\gamma_1(2\theta) = \frac{2}{\tan\theta} \quad (19)$$

に比例するから、変数変換として、

$$G_1(2\theta) = \int \tan\theta d\theta = -\ln(\cos\theta) \quad (20)$$

をほどこせば、形状が横軸に依存しない関数になる。同様に、軸発散効果の高角側成分 $\omega_{A+}(\Delta 2\theta)$ の線幅は

$$\gamma_2(2\theta) = 2\tan\theta \quad (21)$$

に比例するので、変数変換として、

$$G_2(2\theta) = \int \frac{d\theta}{\tan\theta} = \ln(\sin\theta) \quad (22)$$

をほどこせば、形状が横軸に依存しなくなる。

そこで、軸発散効果の影響を一段階で除去することはできないが、二段階にわけて「スケール変換→デコンボリューション→逆スケール変換」をほどこせば全回折角範囲にわたって完全に除去できることになる。

2.7. 平板試料と分光プロファイル、試料透過性の効果

平板試料効果を表す装置関数は

$$\omega_F(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{2\beta_F \gamma_1(2\theta)} \left[-\frac{\Delta 2\theta}{\beta_F \gamma_1(2\theta)} \right]^{1/2} \quad (23)$$

for $-\beta_F < \Delta 2\theta < 0$

と書ける (Ida & Kimura, 1999a)。ただし、面内発散角 Φ_F に対して $\beta_F \equiv \Phi_F^2/4$ と定義する。ここで $\gamma_1(2\theta)$ は式(19)で定義されているものと同一のものである。したがって軸発散効果の低角側成分と同じように式(20)の変数変換によって横軸に依存しない形状になる。

X線源の分光プロファイルの効果は

$$\omega_X(\Delta 2\theta; 2\theta) = (1-\rho)\delta(\Delta 2\theta) + \rho f_i(\Delta 2\theta - 2\theta_2 + 2\theta_i; w_2 - w_1) \quad (24)$$

$$f_i(x; w) = \frac{1}{\pi w} \left[1 + \left(\frac{x}{w} \right)^2 \right]^{-1} \quad (25)$$

と書ける。ここで $\delta(x)$ はデルタ関数で、 ρ は $K\alpha_2$ ピークの強度の割合を表すパラメータであり、 $2\theta_i$ と w_1 はそれぞれ $K\alpha_1$ 線のピーク位置と線幅である。ブラッグの法則 $\lambda = 2d \sin \theta$ から、

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{1}{2 \tan \theta} \quad (26)$$

であるから、軸発散効果の高角側成分と同様に、式(22)のスケール変換をほどこせば、分光プロファイルの効果も横軸に依存しない形になる。

最後に、試料のX線に対する透過性によって引き起こされる収差は、試料が十分に厚い場合には、

$$\omega_T(\Delta 2\theta; 2\theta) = \frac{1}{\gamma_T} \exp\left[\frac{\Delta 2\theta}{\gamma_T}\right] \quad (27)$$

for $\Delta 2\theta < 0$

という装置関数で表される (Ida & Kimura, 1999b)。ここで、線吸収係数 μ とゴニオメータ半径 R に対して、

$$\gamma_T = \frac{\sin 2\theta}{2\mu R} \quad (28)$$

である。したがって、試料の透過性の効果を除去するためには、

$$G_3(2\theta) = \int \frac{d\theta}{\sin 2\theta} = -\ln \frac{1 + \cos 2\theta}{1 - \cos 2\theta} \quad (29)$$

という関数で表されるスケール変換をほどこしてやればよい。

3. 実験データの解析

この節では Si の標準試料 (NIST SRM640b) について実際に測定された粉末回折パターンから、 $K\alpha_2$ 線と軸発散効果、平板試料効果、試料の透過性の効果をデコンボリューションにより除去した結果を示す。これらの装置関数をデコンボリュートすると、低角部分のピーク形状は主に粉末回折計の受光スリットの幅で決まり、高角部分のピーク形状は $K\alpha_1$ の分光形状で決まることには必ずである。原理的には受光スリットの幅の効果も $K\alpha_1$ の分光形状もデコンボリュートできるが、これらをデコンボリュートすると結果は幅が無限小のデルタ関数に近くなり、有限の間隔を持ったデータで表現することが困難になると思われる。

3.1. 実験

Si 標準粉末試料を深さ 0.549(7) mm のガラス製試料ホルダに充填率 46.8(6) % で詰めた。Cu $K\alpha$ X線の侵入深さは 0.140(2) mm と計算され、試料の厚さに比べて十分に短い。

粉末回折パターンの測定は伝統的なデザインの粉末X線回折計 (リガク RAD2C) を用いて行った。回折計の

ゴニオメータ半径は $R=250\text{mm}$ であり、回折側に彎曲グラフィトモノクロメータが取り付けられている。Cu $K\alpha$ 封入管を X 線源として用いて、管電圧 40kV、管電流 30mA で使用した。発散/散乱スリットにより制限される面内発散角は $\Phi_F=1^\circ$ であり、軸発散は対称的に配置された一対のソーラスリットで $\Phi_A=2.5^\circ$ に制限される。受光スリットとしては 0.15mm 幅のものを用いた。

回折角範囲 $20^\circ < 2\theta < 150^\circ$ にわたって、 0.02° ステップで測定されたすべてのデータを解析に用いた。

3.2. 計算

計算はパーソナルコンピュータ (Apple, iBook, PowerPC G3 500MHz) で、汎用データ解析ソフトウェア (WaveMetrics, Igor Pro) を用いて行った。ソフトウェアに標準で搭載されている 3 次スプライン補間と高速フーリエ変換の機能を利用した。

- (1) $\ln(\sin \theta)$ - スケールによる $K\alpha_2$ と軸発散効果高角成分の除去,
- (2) $-\ln(\cos \theta)$ - スケールによる軸発散効果低角成分と平板試料効果の除去,
- (3) $-\ln[(1+\cos 2\theta)/(1-\cos 2\theta)]$ - スケールによる試料の透過性の効果の除去

の 3 ステップに分けてデコンボリューションを実行した。

元のデータは 6751 点の標本点を持つが、補間によって計算の途中ではこれより多い標本点が作成される。ス

テップ(1), (2)では 65536 点、ステップ(3)では 16384 点の一時データが作成された。

高速フーリエ変換アルゴリズムを利用することにより、計算はかなり高速に実行される。Igor Pro のマクロ言語で書かれてコンパイルされたプログラムを用いて、全データに対するすべてのデコンボリューションと誤差評価の計算は 20 秒以内に完了した。

3.3. デコンボリューションの結果

装置関数のデコンボリューションの各段階で、Si の 111, 422, 533- 反射ピークの形状がどのように変化するかを図 2 に示す。

$K\alpha_2$ と軸発散効果高角側成分がデコンボリュートされる最初のステップでは、すべての反射ピークで $K\alpha_2$ 線が確かに除去されており、さらに 533- 反射では軸発散効果による高角側の裾が取り除かれていることがわかる。

軸発散効果低角側成分と平板試料効果がデコンボリュートされる 2 番目のステップでは、111- 反射の低角側の裾が取り除かれるとともに、低角側へのピーク位置のずれが補正されている。

試料の透過性の効果がデコンボリュートされる 3 番目のステップの効果はあまり目立たないが、422- 反射では低角側の裾がやや弱められ、ピークシフト補正の効果が現れていることがわかる。

結果として、Si (NIST SRM640b) 粉末の実測の回折データから装置関数をデコンボリュートして得られる回

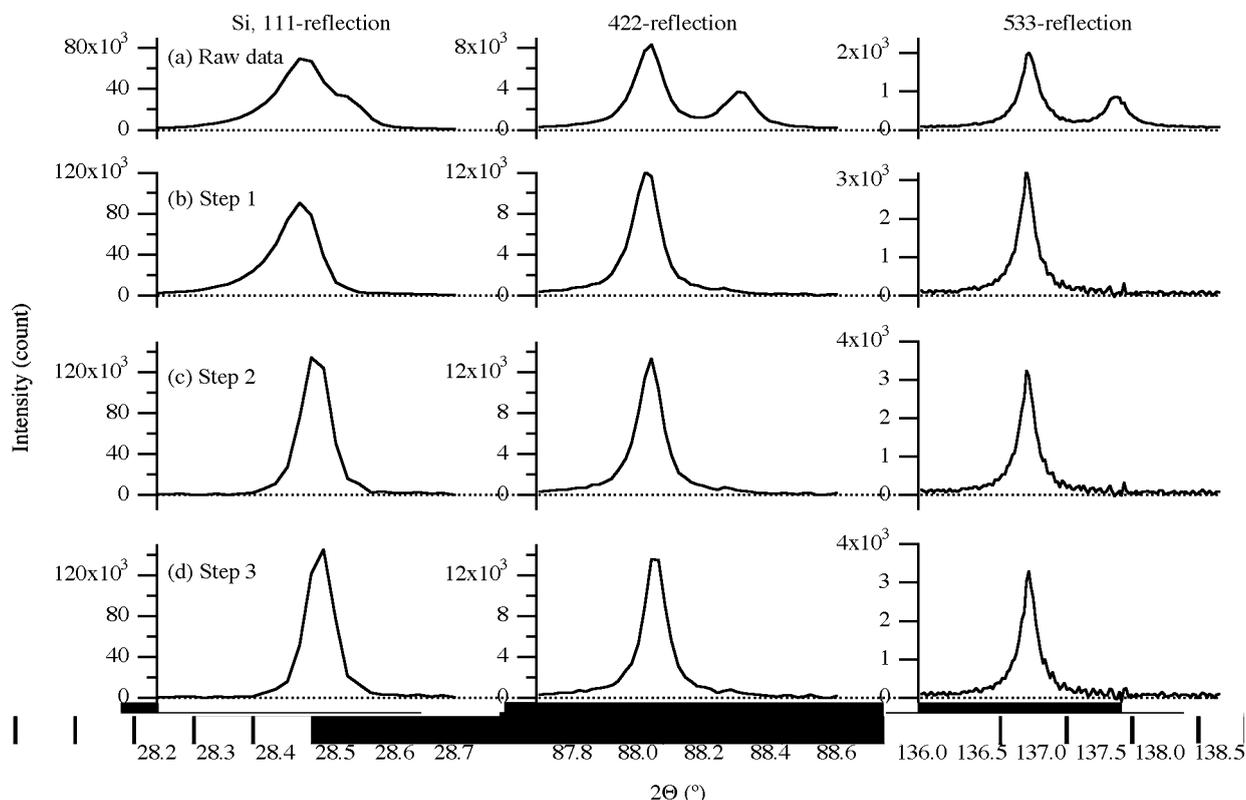


図 2 デコンボリューションの各ステップにおけるピーク形状の変化。(a) 生データ、(b) 軸発散収差の高角側成分と $K\alpha_2$ 線を除去した結果、さらに (c) 軸発散収差の低角側成分と平板試料効果を除去した結果、(d) 試料の透過性による収差を除去した結果を示す。

折ピークの形状は、左右対称で幅が細い単一のピークとなった。

また、このデータ処理にともなう誤差の伝播が近似的に評価される。詳しくは原著論文 (Ida & Toraya, 2002) を参考にさせていただきたいが、この方法によって導かれた誤差の指標は引き続きプロファイルフィッティング解析のための重み付けとして妥当であるという結果が得られている。

4. 結 論

スケール変換とデータの補間、高速フーリエ変換を組み合わせた新しい方法により、伝統的なデザインの粉末回折計で測定されたデータから、装置の主要な収差の影響を効果的に取り除くことができる。デコンボリュート後のデータのともなう誤差は、元のデータに含まれる誤差の二乗の逆数と装置関数の二乗との相互相関の平方根の逆数で近似される。装置関数をデコンボリュートした粉末回折ピークの形状は結晶性の良い試料であれば左右対称な単純な関数であらわされるので、引き続きリートベルト精密化やプロファイル解析のプログラミングが容易になるとともに計算が高速になる。一方、結晶性の悪い試料では、結晶学的な不完全性に基づく本質的な回折ピーク形状が抽出されることになるので、有限サイズ効果や転位、積層欠陥などによるピークの拡がりの効果を

高感度に検出できることが期待される。

参考文献

- Gangulee, A. (1970). *J. Appl. Cryst.*, **3**, 272-277.
 Ida, T. (1998). *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 2268-2272.
 Ida, T. & Kimura, K. (1999a). *J. Appl. Cryst.*, **32**, 634-640.
 Ida, T. & Kimura, K. (1999b). *J. Appl. Cryst.*, **32**, 982-991.
 Ida, T. & Toraya, H. (2002). *J. Appl. Cryst.*, **35**, 58-68.
 Keating, D. T. (1959). *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 725-727.
 Ladell, J., Parrish, W. & Taylor, J. (1959). *Acta Cryst.*, **12**, 561-567.
 Ladell, J., Zagofsky, A. & Pearlman, S. (1975). *J. Appl. Cryst.*, **8**, 499-506.
 Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*, Cambridge Univ. Press.
 Rachinger, W. A. (1948). *J. Sci. Instrum.*, **25**, 254-255.
 Stokes, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc.*, **61**, 382-391.

環境対応型無焼成内壁装材の開発

一伊達 稔, 各務友浩, 各務寛治, 加藤純次, 吉村治典

Development of Non-fired Wall Material Used in House to be Effective for Reducing Environmental Problems

Minoru Ichidate^{1),2)}, Tomohiro Kagami³⁾, Kanji Kagami³⁾, Jyunji Kato³⁾, Harunori Yoshimura³⁾

1) Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka, Tajimi, 507 Japan

2) Eco-Tec Professional Engineer Office, Ohata, Tajimi, 507 Japan

3) YAMASE Corporation, Kasahara, 507 Japan

Wall materials used in traditional houses of Japan are soil. Soil wall produces a peculiar atmosphere and composure for residents and fits for Japanese climate which is high temperature and high humidity in summer and dry and low temperature in winter.

However plastics cloths are used mainly in recent houses because those materials are cheap and simple to be carried out. But volatile organic compounds of used binders are injurious to health and plastics cloths are bad for ventilation of house.

Non-fired wall materials used in house to be effective for reducing environmental problems are developed.

- 1) Low materials are some kinds of natural clay (sepiolite, zeolite, small amounts of straw) and slaked lime.
- 2) Developed production process is as followed:
 - Mixing process: low materials are mixed by Einlich mixer on 20%water content
 - Shaping process: mixed materials are pressed to plate by 400t dry low pressure vibration press
 - Curing process: products are cured in batch type curing chamber with humidity control system and CO₂ gas control system
- 3) Properties of products obtained are as followed:
 - (1) By the carbonation reaction of slaked lime plates are strengthened and calcium carbonate is mostly calcite type.
 - (2) Plates have properties of humidity control and ability of adsorption of injurious materials to health (ammonia, VOCs)
 - (3) Waste of used plates are able to return to soil because low materials are some kinds of clay

1. 緒 言

わが国における伝統的な住宅の内壁は、土壁である。土壁は、独自の風合いと落ち着きを与えて、生活に潤いを持たせていると同時に、夏は高温多湿で、冬は低温乾燥気味の気候風土に適した住宅の建築材料として主流をなしてきた。しかし、土壁を構築するには、原料となる土や細骨材等の配合割合が作業時の温度、湿度により左右されやすいため、現場での材料合わせや混練作業を行

う湿式工法が不可欠である。その上、そうした作業の熟練作業者が年々減少しており、土壁のニーズはあるものの、最近までの住宅では、プラスチッククロスあるいは布クロスが、工事の手軽さと工期の短さ、量産による価格の低廉の故に、多用されている。しかしながら、クロス張りでは、接着剤に有機溶媒を使用するところから、施工後、5-7年してから健康に有害な物質が多量に放出されることが認められており、それがシックハウス症候群の原因ともされて、早急な対策が求められている。

さらに、クロスは通気性が悪いのが一般的で、近年の高気密高断熱住宅では結露の恐れがあり、居住性に多くの問題を投げかけてきた。

このため、土の構造の特徴を生かした内壁材の開発が行われ、800℃程度で原料を焼結する方法で製作した材料¹⁾、珪藻土を主体とする原料を焼結した材料^{2) 3)}、天然ゼオライトを用いた材料⁴⁾ など各種が開発されつつある。

本報告は、これらとは異なり、クロスにかわり、伝統的な土壁の風合いと機能を有し、施工が容易な内壁材を開発するため、可能な限り天然原料を用い、また、廃棄時に土に戻す後処理が可能で、ほぼ常温の条件で固化して必要な強度を保持させた省エネ・環境対応型の無焼成内壁装材の開発に関して、その特性およびプロセスについて述べたものである。

2. 検討方法

2.1. 原料材料

原料は、古来よりの土壁の製作方法を実現するため、非焼成で固化する材料、調湿性能・シックハウス症候群などの室内衛生対策に有効で、廃棄時に土に戻しても有害性物質が発生せず、入手が容易で、安価で経済性に富む可能な限り天然粘土鉱物と石灰系を選択した。

上記の条件を満たす材料として、消石灰、ゼオライト、珪藻土、黄土、セピオライト、雲母、その他天然材料を特別に調合した材料を用いた。

第1表は混合原料の主なる組成である。比率が100%にならないのは、水分及び特別に調合した材料を含めた比率のためである。

水酸化カルシウムについては、強度発現のため、一定以上の比表面積の確保が必要であり、その粒度構成は、50%粒子径7.56μmの材料を用いた。第1図はその粒度構成を示す。

また、アルミノケイ酸塩鉱物、ケイ酸マグネシウム水和物を主成分とする鉱物は、吸湿性あるいは有機溶剤、アンモニア等有臭物質の吸着機能と土壁の機能を保持するため、添加している。また、藁すさは、土壁のデザインを保持しするため添加した。

色調の調整は、酸化鉄系の顔料により行い、廃棄時の土壌汚染が発生しない配合にした。

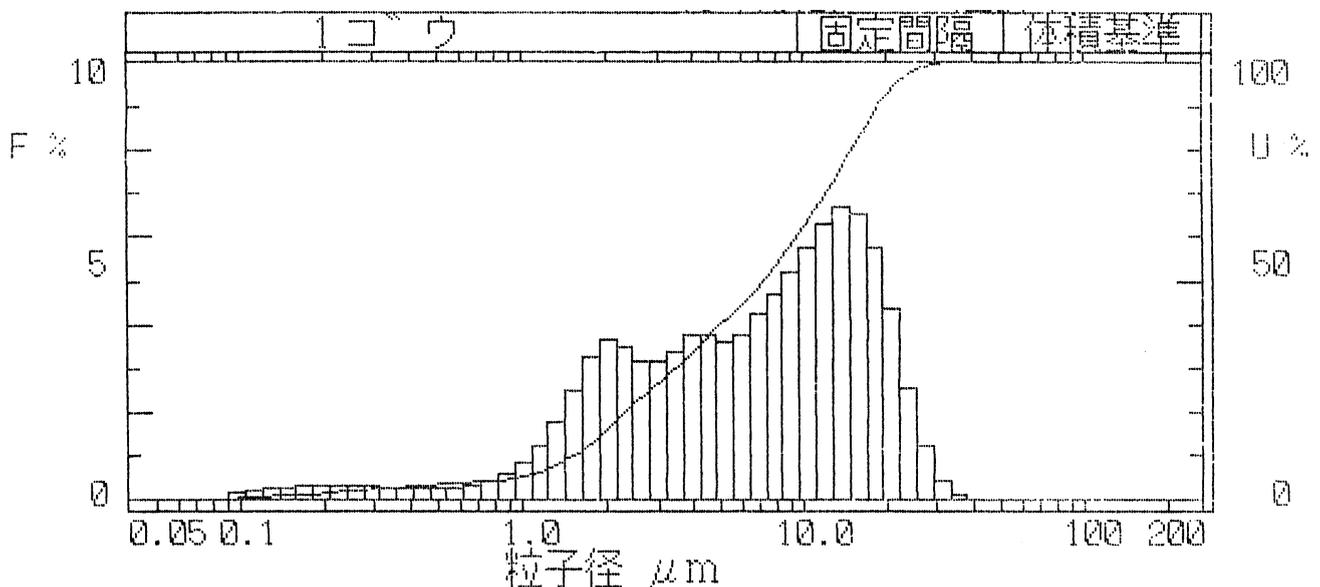
2.2. 成形プロセス

1) 原料混合

成形工程が、乾式か湿式かで混合工程が異なることは当然のことであるが、本製品の製造プロセスを想定したとき、混合の均一性においては、湿式が有利であるが、その後の脱水工程と水処理が必要なこと、藁すさのよう

第1表 原料の構成

組 成	比 率 (%)	備 考
水酸化カルシウム	50	消石灰
アルミノケイ酸塩	28	ゼオライト等
ケイ酸マグネシウム水和物	22	セピオライト等
藁すさ	1	天然繊維強化材



第1図 消石灰の粒度構成

に、極端に比重の異なる物質を混入していること、乾燥に多大のエネルギーを必要とすること等の観点より、混合の均一性で劣るが、乾式を選択した。

混合は、成形において乾式プレスが想定されることから、給粉時の流動性とプレス成形直後の形状保持を考慮し、混合工程で水分を20%添加した上、造粒機能を持たせた最大1125L混合可能なインリッヒミキサーを用いた。

2) 成形

成形は、成形時の重点密度の向上を図るため、プレスにて成形した。成形寸法は303 x 303 x 6mmである。粉体の圧密度上げ、充填の均一性を確保するため、最大荷重400t振動低圧プレスを用いた。

3) 養生

無焼成の条件で、必要強度に上げるため、温度を変化させ、炭酸ガスを添加して強度発現図った場合について、それぞれ450 x 450 x 450mmの恒温槽を用いて湿度100%の条件下で養生した⁵⁾。

第2図は成形工程のフローを示したものである。



第2図 製造工程フロー図

2.3. 特性調査

1) 曲げ強度

曲げ強度については、タイルの性状試験法に関わるJIS A 5209に準拠して、TOYOBALDWIN社TENNSION/UTM-Ⅲ試験機を用い、下部支点間距離60mm、最大加圧30kg、上部支点降下速度2mm/minの条件で測定した。

2) 吸水率

JIS A 5209の7.5に準拠し、試験体を105℃の乾燥機に3時間保持した後、デシケーター中で冷却した後、常温で24時間水に浸し、前後の質量差から吸水率を測定した。

3) 線膨張率

JIS A 1325に準拠し、長さ100mm、1辺50mmの試料により押棒式の熱膨張計にて測定した。

4) 熱膨張率

ブローブ法により、京都電子工業迅速熱電動率計QTM-D3により測定した。

5) 調湿特性

調湿建材に関する日本工業規格（未登録）に従い、湿度応答性について測定した。試料は303 x 303mmを採取し、400 x 400 x 400mmの容器中で、中心温度15℃として、振幅20℃で、24時間周期のサイクルで、容器内の相対湿度の変化を測定した。

また、吸放湿試験については100 x 100mmの試料に

ついて、側面及び裏面をアルミテープでシーリングし、これを23℃、湿度53%の中湿度域の雰囲気中に整地し、重量変化を測定し、吸放湿特性を求めた。

6) 不燃性試験（簡易）

規格に基づく認定を取得する前に、簡易的に、ISO1182準拠基材試験に模した方法により不燃性の状態を調査した。方法は、800℃に設定した電気炉へ50 x 50 x 6mmの試料8枚を重ねた状態で、5分、10分、20分間装入し、所定の時間終了後、デシケーター中で冷却した。その後、サンプルについて、目視による亀裂の有無の観察、X線回折による前後の組成変化の調査により不燃性を評価した。

7) ガス吸着特性・カビ抵抗性

本特性については、本試料を元に調査した結果が、建材試験センター報⁶⁾に掲載されているため、参考資料として稿末に転載する。

3. 検討結果

3.1. 曲げ強度の向上

通常の現地施工の土壁に相当する内壁材であるためには、輸送時あるいは施工時に割れないこと、施工後のひずみにある程度耐えられる強度を有すること、強くない衝撃には耐えられ亀裂がでないことなどのため、曲げ強度が現場施工の通常の土壁以上であることを要する。

一般に、土壁は1～2Mpa程度とされているが、上記の条件を満足させるためには少なくとも4Mpa以上の強度の確保を前提に強度の向上を図った。

本内壁材の基本的な考え方である消石灰を強度発現の材料に使用することは、古くから行われており、漆喰はこの考え方に即したものである。したがって、通常の建材の場合と同様に、常温で水分を10～30%含ませ混合した条件下で、養生強度発現を図る場合には、高々1～2Mpa程度の曲げ強度が得られるのみである。

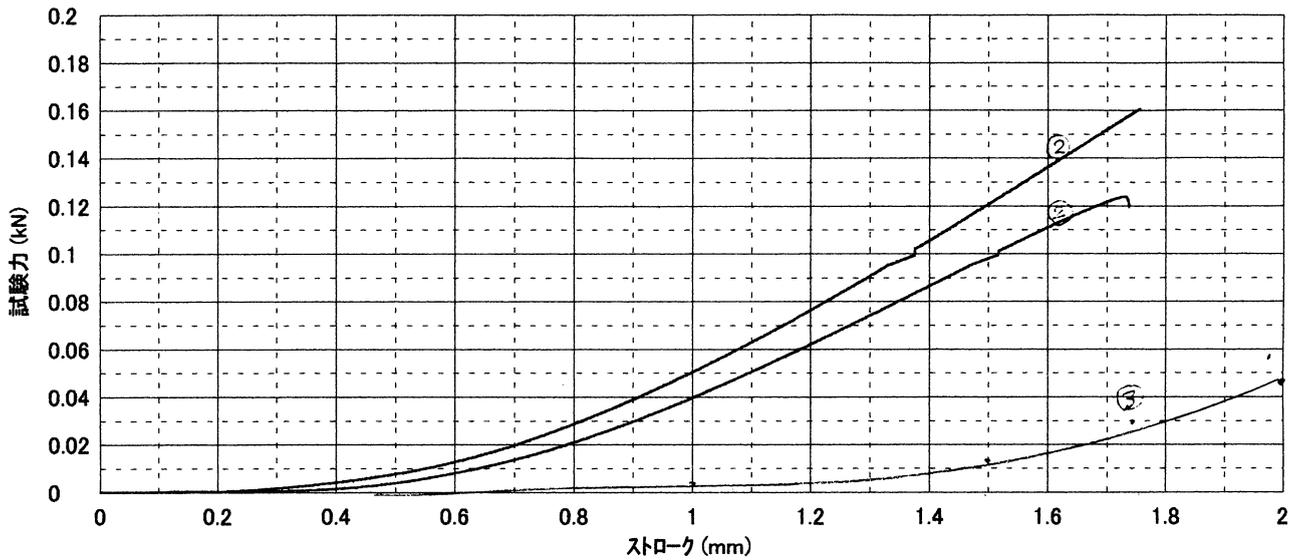
そこで、所要の強度発現を短時間で、しかも、簡単な装置で得るため、炭酸ガスによる強化を図ることを試みた。

炭酸化による強度の発現は、自然炭酸化は先に述べてように漆喰がそれに相当し、また、西垣ら⁷⁾によっても機能性漆喰の開発が試みられている。

本試験については、吸・調湿性能を確保しながら強度を上げる必要がある。しかも実用的にも量産が出来ることが前提であるため、炭酸化の条件設定が極めて重要である。

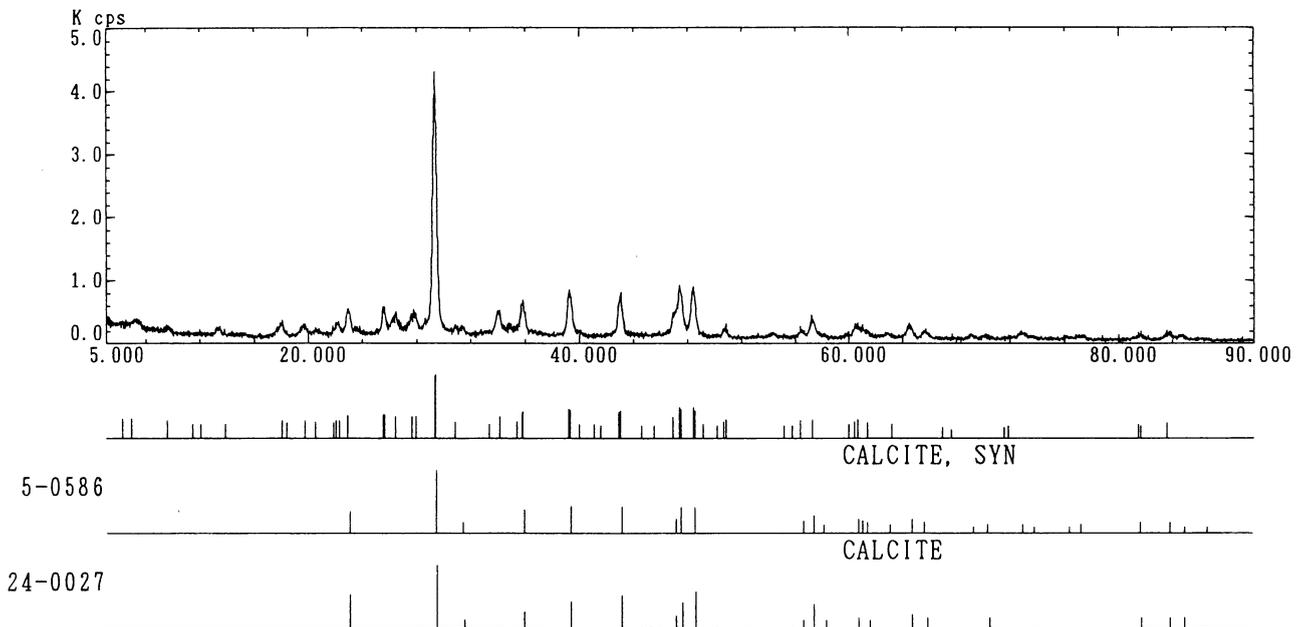
第3図は、①60℃で、7時間炭酸化させ、消石灰が完全に炭酸化されたと考えられる場合と②吸・調湿性能を確保した炭酸化条件及び③炭酸化なしの条件におけるひずみ-荷重（試験力）曲線と曲げ強度の結果である。

炭酸化しない条件下では、ほとんど強度の確保が困難であるが、長時間炭酸化させた場合には、大幅に向上する。写真1は、炭酸化した試料の断面としない場合の



試料	最大曲げ強度 (Mpa)
試料 ①	8.3
試料 ②	4.0
試料 ③	1.6

第3図 各条件のひずみ-荷重(試験力)曲線



第4図 曲げ強度の維持を基準とした場合のX線回折

SEM 写真である。

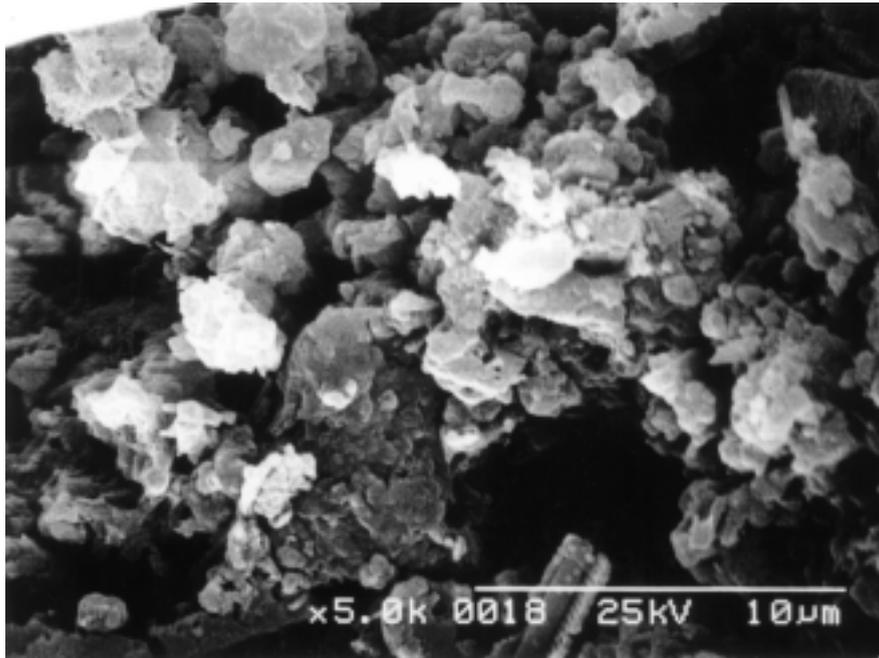
写真の比較から明らかなように、材料全体の構造は多孔質であると同時に、個々の原料粒子がブリッジを形成しており、これが強度の向上に寄与していることが推察される。

また、X線回折の結果からも、第4図のように、炭酸カルシウムの回折線が現れている。

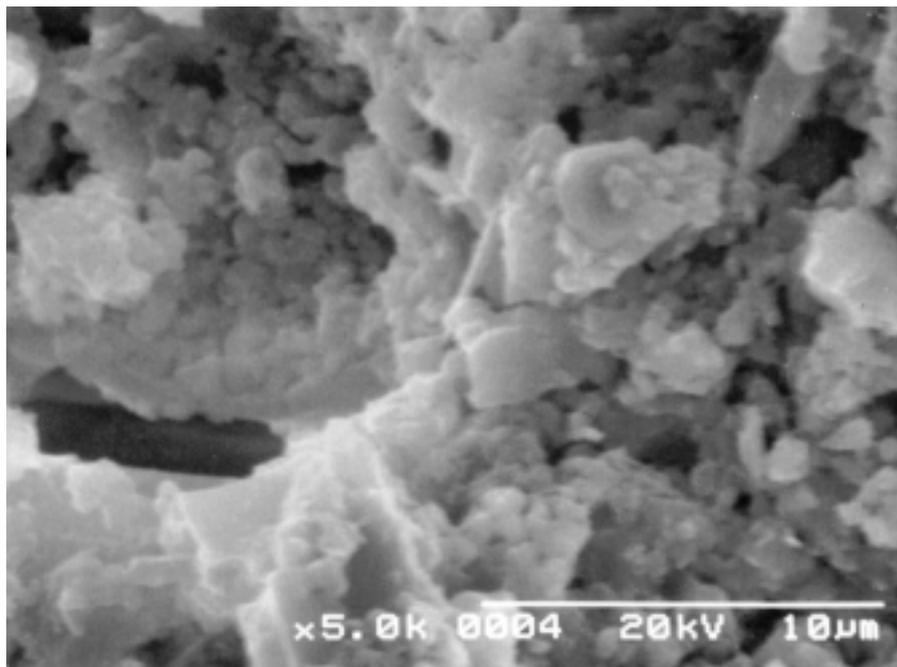
炭酸化により生成した炭酸カルシウムの形態については、松田ら⁸⁾により研究されているが、湿度が100%において、本試験では、Calciteの存在が認められる。

さらに、②の場合には、曲げ強度の曲線において、①と③の中間の示しており、目標の4Mpa以上の条件が満たされている。

以上のことから、原材料の特性をそのまま維持しながら



炭酸化前のSEM像



炭酸化後のSEM像

写真 1 炭酸化前後のSEM像

ら、表面部分を適切な条件で炭酸化することにより目標とする強度を発現することが可能であることが判明した。

3.2. 吸水率

内壁材として自然に近い条件で使用するには、吸水率が高すぎて乾燥しないものでも、タイルのように全くないものでも不適當である。

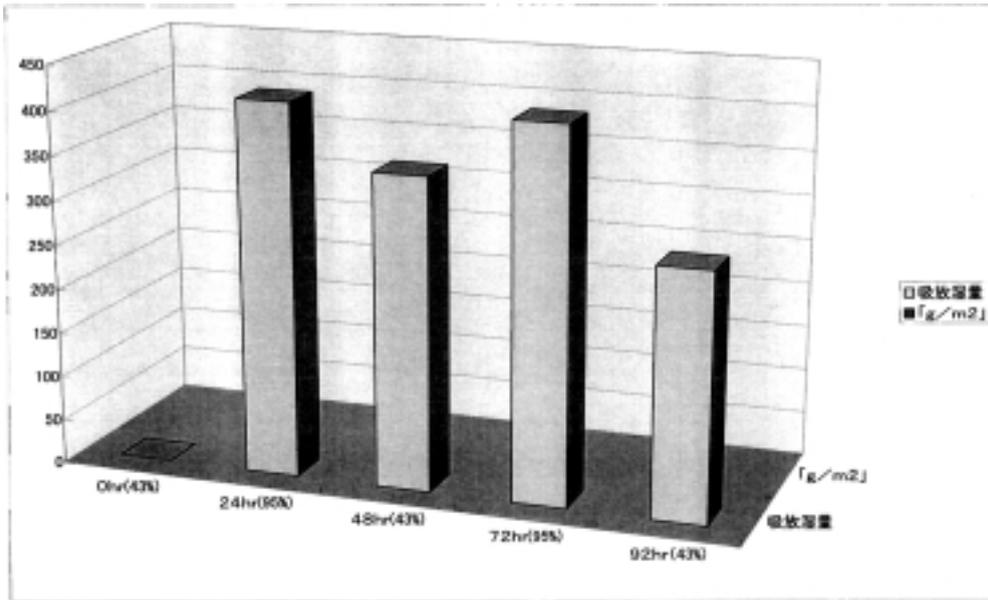
本試料について調査した結果、3試料平均で33%を示し、通常の内壁材として十分な値であった。

3.3. 線膨張率

測定の結果は、 $9.1 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ であり、使用温度範囲内では、ほとんど膨張しない。

3.4. 熱伝導率

内壁材として使用するには、材料が良好な熱特性を保持し、断熱材として保温に寄与することが要求される。先に述べた方法により熱伝導率を測定した結果、 $0.55W/m \cdot K$ であり、クロス等に比して小さく、十分断



第5図 吸・放湿特性

熱材としての機能を保持している。

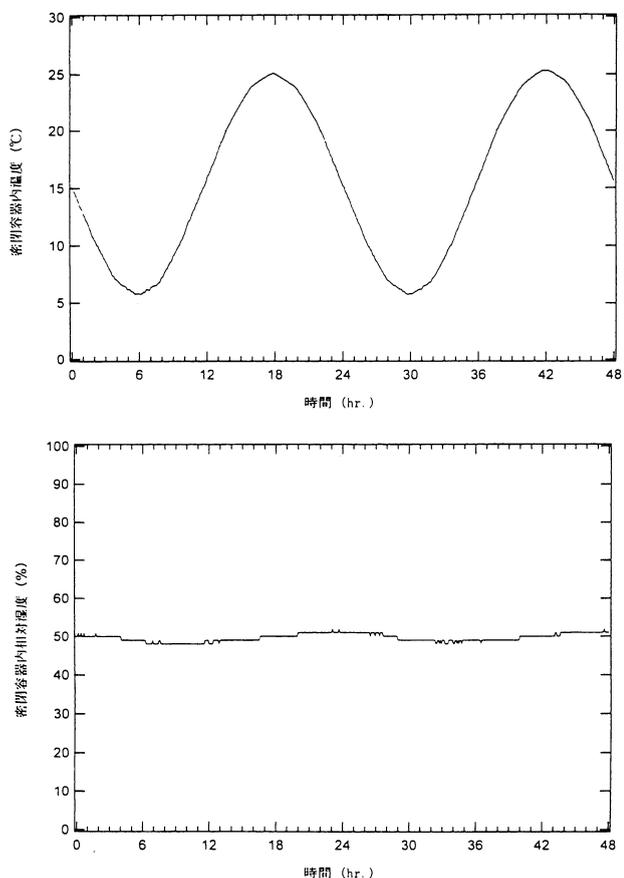
3.5. 吸・調湿特性

土壁と同様の機能を保持した内壁材であるためには、部屋の中での使用条件下で適切な湿度保持が必要である。このため、吸・調湿機能を保持する材料が開発されてお

り、それぞれの特徴を保持している⁹⁾。

本試料についても、吸・調湿特性に関する調査を実施した。第5図は、中湿域での吸放湿試験結果である。

また、第7図は、本試料について、建材試験センターにより実施され、報告された調湿性試験結果であり、容器内相対湿度がほぼ50%に保持されている¹⁰⁾。



第6図 調湿性特性 (建材試験センターデータ)

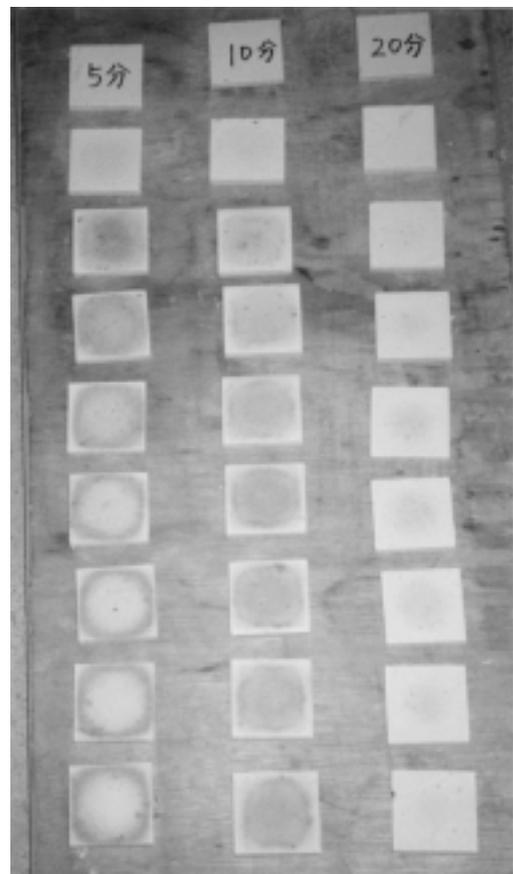


写真2 800℃加熱試験結果 (時間変化)



写真3 800℃ 20分保持の試料

以上、本試料が、吸・調湿性特性に優れた機能を有することが明らかである。

材料の調湿性機能の保持には、久野ら¹¹⁾により材料の保持するマイクロポアも径が重要であることが明らかにされており、本試料の原料にも同様のマイクロポアが存在するとされているセピオライトを混合しているため特性が現れているものと推察される。

3.6. 不燃特性

内壁材としての特性に必要な事項として、耐熱・不燃性である。建築材料の不燃性試験はISOに規定される試験法があるが、本試験では、それに準じた簡易な方法により調査した。具体的な手法は先に述べた通りである。写真2, 3は800℃の電気炉に5, 10, 20分間保持した材料の状況である。

写真に見られるように、亀裂は見られない。また第7

図に示すX線回折の結果については、20分保持した物について、重ねた最上部の試料にCaOの存在が推定される。これは、消石灰の脱水に基づくものか、あるいは炭酸カルシウムの分解により生成したものと推察される。

以上の結果から、簡易法による調査では燃焼に十分耐えられるものと推定される。

以上、石灰及び粘土鉱物を主体とし、無焼成の温暖化条件下で、湿度100%の条件で炭酸化と同時に養生することにより、強度を向上した材料は、土壁の風合いを保持した環境対応型の内壁材に適した特性を有することが判明した。

2. パイロット量産製品の試験施工

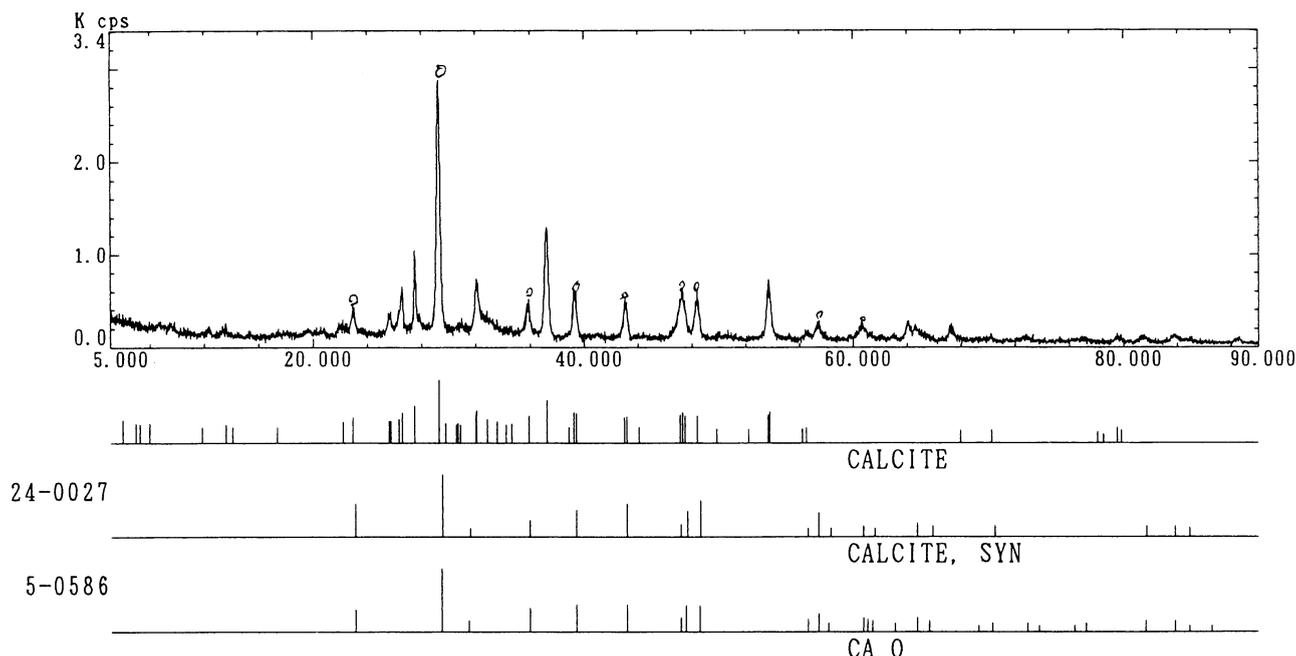
先に述べた試作品について、1ロット300kgのパイロット量産を実施した。原料混合工程、低圧振動プレスは同一の装置を使用し、養生・炭酸化については20m³容量の養生機を製作して量産試作した。製品は試作品とほぼ同様の特性を保持していることを確認した後、ホルムアルデヒドなどの有害成分を放出しない接着剤を用いた接着試験、切断等の加工性試験を実施し、量産性を確認した。

得られた製品については、実際の住宅の壁面に施工し、現在、その効果を調査している。

写真4はその状況を示している事例である。

3. 結 言

天然多孔質粘土系材料と漆喰の原料である水酸化カルシウムを主原料に用いて原料調整後、低圧振動プレス



第7図 加熱処理した試料のX線回折結果

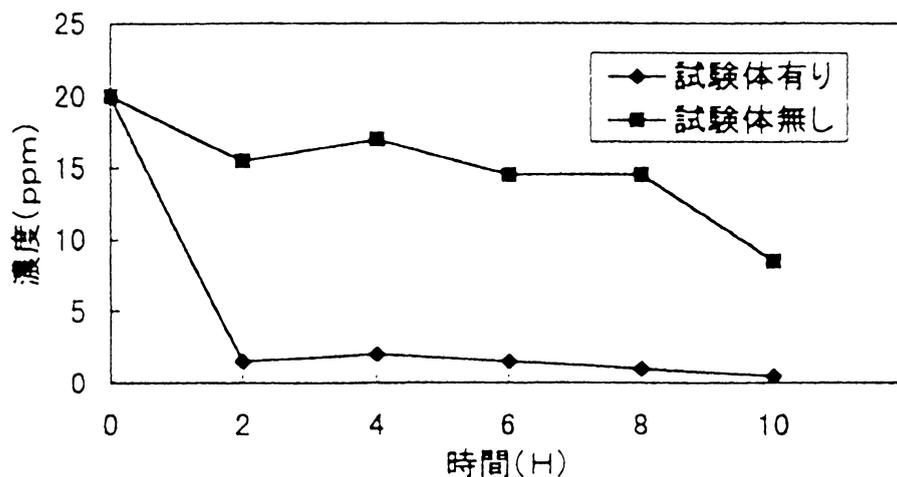


写真4 住宅施工の事例

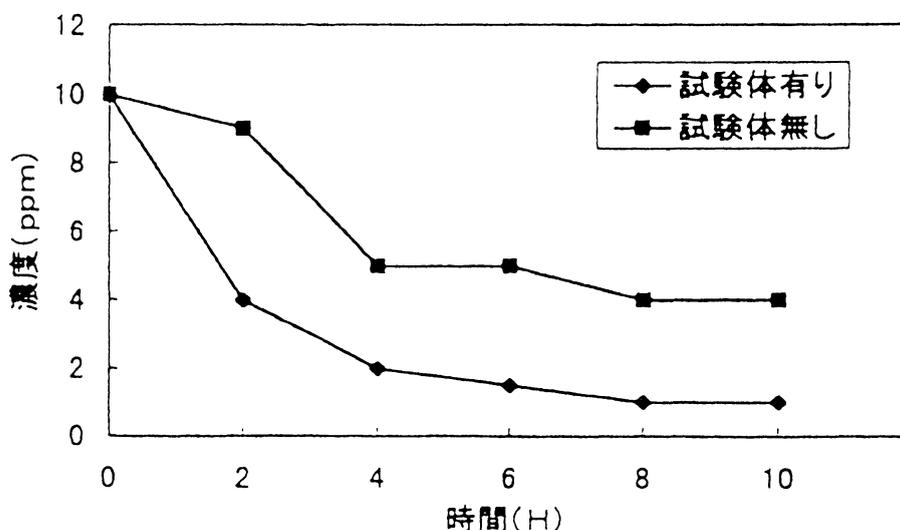
で成形し、その後、温暖条件下で炭酸化させて、その間に強度向上を図った無焼成内壁材を製造するプロセスを開発し、パイロット量産した結果について述べた。

得られた製品は、炭酸化条件で強度を向上させること

により曲げ強度が平均で4Mpa以上を有し、吸・調湿特性を保持しており、また800℃の電気炉で20分保持しても、一部成分がCaOに変化するものの、亀裂等は認められないことが判明した。



参考図1 ホルムアルデヒド濃度変化



参考図2 アンモニア濃度変化

開発された内壁材は、原料が粘土鉱物及び石灰であるので、廃棄時に環境問題を起こす心配もなく、有害ガスの吸着特性を持つ機能性を有することも確かめられており、種々の型デザインによる量産方式が確立している。

参考文献

参考資料

(建材試験情報2 '01 藤本 哲夫)

1) 本試験材と同質材の悪臭ガスの吸着・分解性試験結果

- (1) ホルムアルデヒド (参考図1)
- (2) アンモニア (参考図2)

2) カビ抵抗特性

JISZ2911 6に準拠。

カビの種類

アスペルギルス・ニゲル, ペニシリウム・シトリナム, クラドスポリウム・クラドスポリオイデス, オーレオバジジウム・プルランス

JISZ2911による表示:3 (試験耐にカビの発生は認められない。

- 1) 建材レポート 9月号 p15 (2001)
- 2) 建材レポート 9月号 p18 (2001)
- 3) 建材レポート 9月号 p22 (2001)
- 4) 建材レポート 9月号 p20 (2001)
- 5) 松田応作, 山田英夫, Gypsum & Lime, No97, p245 (1968)
- 6) 藤本哲夫, 建材試験情報 2, p15 (2001)
- 7) 西垣康広, 林 好夫, 平成 13 年度中小企業技術開発産学官連携促進事業成果普及発表会テキスト, p3 (2002)
- 8) 松田応作, 山田英夫, Gypsum&Lime, No97,p245 (1968)
- 9) 建材レポート 9月号 p8 (2001)
- 10) 藤本哲夫 建材試験情報 2, p15 (2001)
- 11) 久野裕明 無機材料応用技術講演会資料 p1 (1999)

研 究 業 績

2001年4月から2002年3月までの間に本年報以外に発表された論文・解説・総説・著書及び口頭発表の概要を発表順に記載しています。各項目はそれぞれ次の内容を示します。

論文：題名，著者名，誌名，要旨

口頭発表：題名，発表者名，発表学協会，発表年月日および開催地，要旨

機能創製研究部門・環境素材研究グループ

〈論文・著書等〉

Microstructural development of lean NOx Removal CuO-Al₂O₃ catalyst

小澤正邦, C-K.Loong, M.Winterer, 鈴木 傑

Materials Science for the 21th century (Proceedings of International symposium on materials science for the 21th century, The society of materials science, 2001, Osaka) p146-149 (2001)

酸化銅とアルミナの混合相からなるリーンバーン燃焼排ガス用触媒について，中性子散乱と EXAFS を用いて表面構造の熱的変化を研究した。複合組成の微粒子は，熱処理とともに固容体に変化し，900℃で準安定なアルミナとなった。このときの NO_x 浄化能は，作成時よりも高く，均一組成の触媒が高活性を示すことを構造変化によって説明できた。アルゴン国立研究所との共同研究。

High-temperature structural change of catalytic MnOx-LaOx-Al₂O₃ powder for lean-exhaust NOx removal treatment

小澤正邦, 橋本克史, 鈴木 傑

Journal of Material Science vol.36 (2001) 1401-1405

リーンバーン燃焼条件下の排ガスから，窒素酸化物を除去する MnO_x-LaO_x-Al₂O₃ 系複合粒子によりなる触媒の合成と高温変化について研究した。三成分の複合化によって，アルミナ表面に複合酸化物を選択的に生成させることができた。ランタンの修飾によって1100℃付近までの高温下の比表面積低下を防止することができた。ランタンの添加効果を触媒活性の面から調べ，800℃以下の使用条件では，MnO_x-Al₂O₃ 系触媒活性が優れており，その原因がマンガンの価数に依存することを明らかにした。高速流実排ガスで浄化性能を比較した。

Thermal stability of sulfated zirconia powder from surfactant-assisted synthesis

横井大輔, 小澤正邦, 鈴木 傑

Journal of Material Science Letters vol.20 (2001) 1369-1371

界面活性剤の存在下で硫酸を多量に含むジルコニアの化学合成経路を研究した。硫酸化ジルコニアは固体超酸性をしめす特異な物質である。アルコキシドの加水分解を制御した前駆体液を得ることにより，界面活性剤の自己組織化反応と沈殿反応を同時におこさせることに成功した。これによって，S/Zr=0.3で600℃まで安定な高比面積の硫酸化ジルコニア球状粒子を合成した。

Electrophoretic behavior of pottery slurry

嶋津季朗, 小田喜一, 鈴木 傑

Ceramic Transactions Vol.112 (2001) 411-416

陶器用高濃度 (51.8vol%) スラリーの電気泳動と成形体の微構造とを電極の特性に対し調べた。炭素電極を用いると電極ポテンシャルが低く，酸素の発生を抑えることが出来，高密度成形体作製を可能にした。また，厚膜成形の電気泳動条件も調べた。電圧，時間，濃度を増すと膜厚速度を加速することが得られた。電気泳動の結果と合わせて，石膏型の局部厚みをコントロールできるようになった。

Development of slip casting system for large ceramics

平井敏夫, 尾畑成造, 倉知一正, 林亜希美, 鈴木 傑, 小田喜一, 芝崎靖雄

Ceramic Transactions Vol.112 (2001) 447-452

1000x1000mm の石膏型を回転と振動を同時に与えられる大型スリップキャスト装置を開発した。キャスト法と焼成と間の関係が検討された。石膏型を垂直に回転することにより乾燥時のクラック発生を防ぐ事が出来た。また，焼成時に発生するクラックも型を垂直にして鑄込んだものでは発生しなかった。さらに，回転と振動をスリップキャスト時に同時に与えると厚物にも効果があった。今回開発した装置を用い，直径600mm，厚さ30mm及び直径200mm，厚さ50mmの大型円盤を空隙，クラック無しで焼成することが出来た。

電気泳動技術を利用したセラミックス成形装置の開発

薄木英二, 浅井信義, 小田喜一, 鈴木 傑
粉体工学会誌 38 (2001) 633-636

陶磁器及びファインセラミックスを成形するのに電気泳動法を用いた成形装置を開発した。成形は石膏型の吸引力及び電気泳動析出とを組み合わせ実施した。成形体の任意の部署で厚みを制御できることが判明した。開発

した装置で、大型衛生陶器、直径0.5mm以下のファインセラミックパイプの成形が可能になった。また、電極を半透明膜でカバーし極薄シート成形も可能になった。

〈口 頭 発 表〉

Microstructural development of lean NOx Removal CuO-Al₂O₃ catalyst

小澤正邦, C-K.Loong, M.Winterer, 鈴木 傑

International symposium on materials science for the 21th century, 2001年5月, 大阪

酸化銅とアルミナの混合相からなるリーンバーン燃焼排ガス用触媒について、中性子散乱とEXAFSを用いて表面構造の熱的変化を研究した。複合組成の微粒子は、熱処理とともに固容体に変化し、900℃で準安定なアルミナとなった。このときのNO_x浄化能は、作成時よりも高く、均一組成の触媒が高活性を示すことを構造変化によって説明できた。アルゴン国立研究所との共同研究。

イットリウム添加ジルコニア固体電解質の内部摩擦と酸素欠陥

小澤正邦, 土屋憲治, 鈴木 傑

第18回希土類討論会, 2001年5月, 東京

Y₂O₃-ZrO₂系多結晶は酸素イオン伝導性に優れているが、その内部摩擦は微小応力下での原子のサイト間緩和の観測に有効である。本研究ではY₂O₃-ZrO₂系多結晶酸素欠陥量の異なる試料の擬弾性緩和を観測し、欠陥量の異なるZrO₂中での酸素イオンのサイト間の緩和

現象の違いを検討した。それらの活性化エネルギーを測定するとともにイオン伝導性との関係を検討した。

排ガス浄化のへ期待—希土類酸化物—(依頼講演)

小澤正邦

第9回希土類サマースクール, 2001年8月, 浜松

燃焼排ガス浄化技術における希土類酸化物の研究開発動向について概説し、あわせて発表者の研究例を紹介した。セリウム、ジルコニウム、及びランタン添加アルミナの複合化による浄化性能の向上と新エンジンシステムにおける新しい開発成果、金属酸化物の結晶構造と非化学量論性による触媒メカニズム解明について講演した。

自己組織化による硫酸ジルコニアの合成と評価

横井大輔, 小澤正邦, 鈴木 傑

第40回セラミックス基礎科学討論会, 2002年1月, 吹田

異なる種類の界面活性剤を用いて、固体超酸性をしめす硫酸を多量に含むジルコニアの化学合成経路を比較研究した。硫酸、界面活性剤、陽イオン間の化学結合の形成が、自己組織化に必要なことを赤外分光などの解析によって明らかにした。600-800℃域で安定な高比面積の硫酸化ジルコニア球状粒子を合成した。

機能創製研究部門・複合機能研究グループ

〈論文・著書等〉

導電性コンポジットサーミスター

太田敏孝

導電性高分子材料の開発と応用(監修 山本隆一)第8章, 第13節, p.179-184, 技術情報協会(2001)

絶縁性マトリックスポリマーと導電性粒子を混合したコンポジットにおいて、導電性粒子の体積分率を増加させていくと、導電性粒子間の接触により導電パスが形成され、ある臨界の体積分率で電気抵抗の急激な減少が起こる。この付近のコンポジットは、ポリマーの高熱膨張性により、PTC効果を示す。本書では、これらポリマー系導電性コンポジットPTCサーミスターの開発の歴史、原理等について概説すると共に、本研究施設において開発されたセラミックス系導電性コンポジットPTCサーミスター及び逆の特性を示す導電性コンポジットNTCサーミスターについて紹介した。

Porous Titania Ceramic Prepared by Mimicking Silicified Woods

平下恒久, 宮崎英敏, 高瀬春之, 木下 昇, 太田敏孝
Ceram. Trans., 112, 521-526 (2001)

珪化木は木がSiO₂化した化石で、木の組織が保存されていることが多い。この珪化木に倣い、木をTiO₂化することを行った。実験は、木片にチタンアルコキシドを含浸、加水分解して、木片内部にチタニアゲルを固定、これを空气中で焼成することにより、木の構造を有したチタニア多孔体セラミックスを作製した。この際、木材をアセチル化することにより、加水分解速度の制御を検討した。

Thermal and Mechanical Properties of Sintered LaPO₄-Al₂O₃ Composites

呉 敏, 宮原大輔, 横井恵介, 山口敏弘, 大門啓志, 引

地康夫, 松原孝至, 太田敏孝

Mater. Res. Bull., 36, 939-945 (2001)

単斜晶系リン酸ランタン粉末とアルミナ粉末とを, $\text{LaPO}_4\text{-xAl}_2\text{O}_3$ ($x=0-1$) となるように混合した。混合粉末をディスクまたは棒状に乾式一軸加圧成形を行った。成形体を空气中1600°Cで5時間焼成した試料の相対密度は94%以上, 見掛け気孔率は6%以下であった。 $x=0-0.7$ の焼成試料は, WC製金属工具で容易に機械加工のできるマシナブル性であった。焼結体の熱膨張係数(200-1000°C)は $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($x=0$) $\sim 9.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ($x=1$), 熱伝導率(25°C)は $5.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ($x=0$) $\sim 43\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ($x=1$), 室温3点曲げ強度は $140 \pm 19\text{MPa}$ ($x=0$) $\sim 352 \pm 23\text{MPa}$ ($x=1$), ビッカース硬度は 5.7GPa ($x=0$) $\sim 16.5\text{GPa}$ ($x=1$), ヤング率は 155GPa ($x=0$) $\sim 400\text{GPa}$ ($x=1$)の範囲であった。

市販水酸アパタイト粉末の焼結に及ぼす粉碎効果

大門啓志, 呉敏, 杉田智和, 引地康夫, 松原孝至, 太田敏孝, 可児良弘

J. Soc. Inorg. Mater. Jpn, 8, 283-288 (2001)

難焼結性と言われていた市販水酸アパタイトの凝集粉末を各種の方法で湿式ボールミル粉碎を行い, 易焼結性粉末に変わるかどうかを試験した。粉碎媒体は水よりもエチルアルコールの方が凝集を防ぐ意味で効果があった。玉石は, アルミナ製, 石英製, ナイロンで被覆した鉄球製をそれぞれ用いたが, ナイロン被覆玉石を用いたときが最も易焼結性微粉末となった。このときの凝集粒は $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ であった。この微粉末を用いて成形し, 空气中1200°Cで1時間焼成した結果, 相対密度が98%以上の緻密なアパタイト焼結体が得られた。

Machinable Dy-Containing $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Ceramics Prepared by Heating the Mixtures of Hydroxy-Apatite and DyPO_4

呉敏, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

Phosphorus Res. Bull., 12, 11-18 (2001)

水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)粉末と正方晶系リン酸ディプロシウム(DyPO_4)粉末とを, 配合モル比($(\text{Ca}+\text{Dy})/\text{P}$)= $1.67 \sim 1.40$ となるように混ぜて, 成形し, 空气中で焼成した。通常の金属工具(Fe-Mo-W系)で容易に穴あけ加工や切削加工のできるマシナブルセラミックスは, 配合モル比が $1.52 \sim 1.49$ の試料を1300°Cで3時間焼成及び $1.57 \sim 1.49$ の試料を1350-1400°Cで3時間焼成したときに得られた。配合モル比が $1.57 \sim 1.49$

の試料を1350-1400°Cで3時間焼成したときの相対密度は95%以上であった。このときの生成物はDy固溶 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ であった。Dy固溶マシナブル $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ セラミックスの室温3点曲げ強度, ビッカース硬度, 熱膨張係数は, それぞれ $20 \sim 50\text{MPa}$, $2.8 \sim 3.9\text{GPa}$, $11 \sim 12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ の範囲であった。

硫酸塩固溶体から合成された高反応性 NiAl_2O_4 スピネルの部分還元反応

大門啓志, 磯部敏宏, 引地康夫, 太田敏孝

日本化学会誌, (2) 195 ~ 199 (2002)

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-NiSO}_4$ 系硫酸塩固溶体の加熱分解によって生成した高反応性の NiAl_2O_4 スピネルの部分還元反応について調べた。マイクロ波を用いた水溶液の急速な乾固によって, NiSO_4 が固溶した無水 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ が生成した。 Ni^{2+} イオンは65モル%($\text{NiSO}_4/(\text{NiSO}_4+\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)$)までの広い範囲にわたって無水硫酸アルミニウムの結晶格子に固溶する。この無水硫酸塩は900°Cで分解してスピネル, 酸化ニッケル, h-アルミナを生成した。Ni含有率で約20モル%から50モル%($\text{NiO}/(\text{NiO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$)の範囲で, ほかの結晶相が共存することなく, スピネルの格子定数は直線的に変化した。スピネル粉末の圧密体を炭素粉末中に埋め込み, 加熱して部分還元した。700°Cまでの加熱で, NiOがスピネルから分離して, スピネル中のアルミナの高濃度変化をもたらした。NiOならびにスピネルと共存する状態で, 800°C以上で金属Niが生成した。スピネルの格子定数は, スピネル含有量の減少とともに小さくなった。1200°CまでNiO, 金属Niならびにスピネルが共存したが, 1300°Cでの加熱により, a-アルミナ/金属Ni複合体が生成した。

Microstructure Control of Silica Thin Film by Spin Coating Method

大野智也, 鈴木久男, 高橋順一, 嶋田志郎, 太田敏孝, 高橋実, 引地康夫

Key Eng. Mater., 206-213, 2185-2188 (2002)

シリカ単分散粒子のスピニング法により製膜した薄膜の微構造を制御する因子について, 種々のモデルを仮定してシミュレーションすることで検討した。その結果, 単分散粒子の粒径によって微構造が変化することを明らかにした。また, 凝集がない均一な薄膜の形成にはスピニングの際に粒子間を流れる溶媒による剪断力が大きな働きをしていることを明らかにした。

〈口頭発表〉

$\text{LaPO}_4\text{-ZrO}_2$ 複合体の作製と性質

呉敏, 大門啓志, 引地康夫, 太田敏孝

第18回希土類討論会, 2001年5月, 東京

モナズ石型リン酸ランタン(LaPO_4)粉末とジルコニア

粉末とを, 種々の割合で混合し, CIP成形した。この成形体を空气中1600°Cで5時間焼成した。ジルコニアに LaPO_4 を25重量%以上添加するとマシナブル性ジルコニアの得られることが明らかとなった。

リン酸ランタンアルミナ複合体の特性

松原孝至, 呉 敏, 大門啓志, 引地康夫, 太田敏孝
第18回希土類討論会, 2001年5月, 東京

モナズ石型のリン酸ランタン(LaPO_4)は, 融点が2072°C, 熱膨張係数が $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であって, アルミナの融点(2050°C), 熱膨張係数($9.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)に近い。また, 両者を混ぜて成形し高温で焼成しても, 両者は反応しない。以上の観点からみて, $\text{LaPO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系は興味のある複合体である。本研究では, 1600°C3時間焼成した複合体のビッカース硬度, 曲げ強度, 破壊靱性, 弾性率を明らかにし, かつ詳細なSEM観察を行った。

Effect of Excess Lead on Dielectric and Ferroelectric Properties of Alkoxide-derived Lead Titanate Thin Films

大野智也, 鈴木久男, 高橋順一, 嶋田志郎, 太田敏孝, 高橋 実, 引地康夫

10th International Meeting on Ferroelectricity, 2001年9月, マドリッド (スペイン)

CSD法による鉛系強誘電体薄膜の物性は, 前駆体溶液中の鉛過剰量に大きく影響される。しかしながら, 過剰に加えた鉛の効果は明らかでない。そこで, ラマン分光分析法を用いて新規な解析手法を開発することにより, 過剰に加えた鉛成分がチタン酸鉛強誘電体薄膜の誘電性と強誘電性に与える影響を調べた。その結果, 残留応力や結晶粒径を考慮することで, ラマン分光分析法で過剰添加した鉛の影響を評価することができることを明らかにした。

Microstructure Control of Silica Thin Film by Spin Coating Method

大野智也, 鈴木久男, 高橋順一, 嶋田志郎, 太田敏孝, 高橋 実, 引地康夫

7th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 2001年9月, ブルージュ (ベルギー)

シリカ単分散粒子のスピニング法により製膜した薄膜の微構造を制御する因子について, 種々のモデルを仮定してシミュレーションすることで検討した。その結果, 単分散粒子の粒径によって微構造が変化することを明らかにした。また, 凝集がない均一な薄膜の形成にはスピニングの際に粒子間を流れる溶媒による剪断力が大きな働きをしていることを明らかにした。

木材からのチタニアセラミック多孔体の作製と評価

高瀬春之, 平下恒久, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫, 宮崎英敏, 鈴木久男

日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム, 2001年9月, 東京

珪化木は木材が SiO_2 化した化石で, 木の微細組織がそのまま保存されていることが多い。本研究では, この

珪化木に倣い, 木材をセラミックス化する事を試みた。本実験では, 主にチタンアルコキッドを木片試料に含浸し, 加水分解して, 試料内部にチタニアゲルを析出固定, これをアルゴン雰囲気下で1200~1600°Cにて焼成することにより TiO_2 化を行った。得られた TiO_2 化木について, 微構造及び細孔分布等を調べた。

Dy添加マシナブル性 $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_4)_2$ セラミックス

引地康夫, 呉 敏, 大門啓志, 太田敏孝

第14回無機リン化学討論会, 2001年10月, 佐賀

$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 粉末にゼノタイム型 DyPO_4 粉末を混ぜて焼成する方法で, Dy固溶 $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 高密度(相対密度95%以上)焼結体を得た。この焼結体が金属工具で容易に機械加工の出来るマシナブルセラミックスであることが明らかとなった。

Variable PTC Composite Thermistor

太田敏孝, 苅谷周司, 高橋 実, 宮崎英敏, 鈴木久男

Composites at Lake Louise 2001, 2001年11月, レイクルーズ (カナダ)

絶縁性マトリックスと導電性粒子を混合したコンポジットにおいて, 導電性粒子の体積分率を増加させていくと, 導電性粒子間の接触により導電パスが形成され, ある臨界の体積分率で電気抵抗の急激な減少が起こる。この付近のコンポジットは, 高熱膨張性のマトリックスを用いた場合, PTC効果を示すことが知られている。本研究では, 導電性粒子としてバリスタ特性を示すZnO半導体粒子を用いることにより, 印可電圧によってPTC特性が変化する材料の作製を試みた。

鍾乳石を模倣した溶液滴下による結晶成長法

瀬上英明, 小川英朗, 水谷 守, 太田敏孝

平成13年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2001年12月, 名古屋

水溶液から結晶を得る, いわゆる水溶液成長法は, 様々な方法が開発され, いろいろな分野で応用されている。本研究では, 鍾乳石が成長する過程を模倣し, 溶液を滴下するという新しい結晶成長法を主にミョウバンを例として試みた。

セラミックス/ポリマーコンポジットの光学特性

寺西康裕, 水谷 守, 太田敏孝, 宮崎英敏, 鈴木久男

第40回セラミックス基礎科学討論会, 2002年1月, 大阪

ポリマーに様々なセラミックス粒子を混合して, セラミックス/ポリマーコンポジットを作製し, その光透過特性を調べた。フィラーの種類, 屈折率及び粒径の違いによる透明性, 赤外及び紫外遮断特性などを検討した。

リン酸塩セラミックスによる高レベル放射性廃棄物の固化

東海林英夫, 水谷 守, 太田敏孝, 引地康夫, 大門啓志
日本セラミックス協会年会「第4回セラミックス環境材料研究会」, 2002年3月, 大阪

高レベル放射性廃棄物の固化には, ガラス固化, セメント固化, セラミック固化などの方法があるが, 長期安

定性に優れているのは Synroc と呼ばれるような地球に安定に存在する鉱物結晶に構成成分として取り込むセラミック固化による方法である。本研究では, Cs や Sr 等の母相として有望とされているリン酸ジルコニウム系化合物について, 固溶条件等の検討を行った。

解析設計研究部門・解析システム研究グループ

〈論文・著書等〉

実験室系, 回折計, 粉末結晶用回折計および放射光実験, 回折計, 粉末結晶用回折計

虎谷秀穂

実験物理学講座, 第5巻, 丸善, pp. および pp. 132-138, (2001)

実験室系 X 線および放射光を用いた粉末回折法に関し, 実験的手法を中心に以下の項目に関して解説した。実験室系で多用されている集中法および放射光を中心とした平行ビーム法に基づいた回折計の光学系原理, 軸発散などの各種の光学収差, 回折計の構造, 放射光用多連装係数装置, 装置の調整と実験上の注意, 試料の作成法, 強度測定法。

Peak Profile Function for Synchrotron X-ray Diffractometry

井田 隆, 日比野寿, 虎谷秀穂

J. Appl. Cryst., 34, 144-151 (2001).

結晶アナライザを装備した高分解能のシンクロトロン放射光粉末回折計について, 回折光学系の装置関数の正確な数学的な形式を初めて導いた。また, この装置関数を畳み込んだ形式を持つピーク形状モデル関数が実測の形状と極めて良く一致すること, さらにアナライザの調整不良によるピーク形状の変形の効果を装置パラメータの変化によりシミュレートすることが可能であることを示した。

Ab initio structure determination of monoclinic 2,2-dihydroxymethylbutanoic acid from synchrotron radiation powder diffraction data: a combined use of direct methods and the Monte Carlo method

棚橋優策, 中村久芳, 山寄悟, 小島優子, 斎藤秀史, 井田隆, 虎谷秀穂

Acta Cryst., B57, 184-189 (2001).

放射光粉末回折データを用いて単斜晶系 2,2-dihydroxymethylbutanoic acid ($C_6H_{12}O_4$) の未知結晶構造を決定した。直接法を用いて2つの酸素原子および5つの炭素原子を導き, モンテカルロ法を用いて残る2つの酸素および1つの炭素原子を導いた。さらにリートベルト法を用いて水素原子を除くこれら原子の位置パラメータおよび等方性温度因子を精密化した。構造は分子

間が水素結合によって(010)面に平行に二次元ネットワークを形成している。モンテカルロ法が行方不明の原子を探索できる強力な手段であることを示した。

The Monte Carlo method for finding missing from powder diffraction data without applying a rigid-body approximation

中村久芳, 山寄悟, 大西智彦, 井田隆, 虎谷秀穂

Powder Diffraction, 16, 65-70 (2001).

結晶解析の分野において分子性結晶の構造解析に専ら使用されてきたモンテカルロ法を剛体近似の適用が困難な無機物質の未知結晶構造決定へ適用するため, 新たな計算機用プログラムを開発した。評価関数として観測および計算プロファイル強度の重み付き残差の二乗和を用いた。比較的簡単な構造をもつ α - SiO_2 , Mg_2SiO_4 等の無機物質の解析にこの方法を適用し, 前者においては全原子, 後者においては6個の独立原子中, 4個の原子を剛体近似の適用無しに探索できることを示した。

X-ray powder data for a new phase of dicalcium silicate, x - Ca_2SiO_4

山寄悟, 虎谷秀穂

Powder Diffraction 16, 110-114 (2001).

新しい相である x - Ca_2SiO_4 は α 型 dicalcium silicate hydrate を 800 °C にて加熱することによって合成された。 x - Ca_2SiO_4 の結晶学的データは単斜晶系, 空間群 $P2_1/c$, $a=8.2124(6)$, $b=9.7348(7)$, $c=9.7935(7)$ Å, $\beta=94.831(5)^\circ$, $V=784.88(9)$ Å³, $Z=8$ および $D_x=2.91$ g·cm⁻³ であった。各反射の指数, 積分およびピーク強度等, X線粉末回折データに関して報告した。

X-ray powder data for $MgMnSiO_4$ and $Mg_{0.6}Mn_{1.4}SiO_4$

山寄悟, 虎谷秀穂

Powder Diffraction 16, 115-119 (2001).

混合酸化物の加熱によって合成された $MgMnSiO_4$ および $Mg_{0.6}Mn_{1.4}SiO_4$ は, 斜方晶系, 空間群 $Pnma$ に属し, $MgMnSiO_4$ は $a=10.45100(8)$, $b=6.12446(5)$, $c=4.80757(4)$ Å, $V=307.717(4)$ Å³, $Z=4$ and $D_x=3.697$ g·cm⁻³, $Mg_{0.6}Mn_{1.4}SiO_4$ は $a=10.52411(9)$,

$b=6.17903(6)$, $c=4.83927(5)$ Å, $V=314.692(5)$ Å³, $Z=4$ and $D_x=3.873\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ をもつ。各反射の指数, 積分強度およびピーク強度等, X線粉末回折データに関して報告し, 積分強度とピーク強度の信頼性に関して論じた。

装置関数との畳み込みによる粉末回折ピークのモデルプロファイル関数

井田 隆

理学電機ジャーナル, 32, 24-33 (2001)。

実測の粉末回折ピークの形状に測定装置の光学的な収差の及ぼす影響を畳み込みにより表現するモデル化の方法について示した。このモデル化に基づいて, 実測の回折ピークの形状を再現する実用的なプロファイル関数モデルの具体的な形式について述べた。さらに, 実験データから試料固有の結晶学的な不完全性 (有限サイズ, 歪み) を精密に評価する方法を示した。

粉末 X線回折プロファイル関数の開発

井田 隆

日本結晶学会誌, 43, 260-274 (2001)。

測定装置の光学的な収差が粉末回折ピーク形状に及ぼす影響を, 「装置プロファイル関数」として数学的に表現する方法について解説した。光学部品の幾何学的な形状や配置に基づいて精密な装置プロファイル関数を導くための汎用性の高い方法論を展開した。左右対称な形状を持つモデル関数と左右非対称な装置プロファイル関数との畳み込みにより表現される計算ピーク形状が, 実測の回折ピーク形状を非常に良く再現することを示した。

Standardless Estimation of Lattice Constants Based on Fundamental-Parameters Approach

井田 隆, 虎谷秀穂

Mater. Sci. Forum, 378/381, 86-91 (2001)。

粉末回折測定の結果から精密な格子定数を評価するためには, 格子定数既知の標準試料の測定結果によって系統誤差を補正することが従来の伝統的な方法であった。しかし, 装置の光学部品の幾何学的な形状や配置をパラメータ化したピーク形状モデル関数を用いれば, 光学的な収差を自動的に補正することが可能であり, 標準試料を一切用いることなく精密な格子定数を評価できることを示した。

Estimation of errors in the measurement of unit-cell parameters. I. Statistical uncertainties of peak positions of powder diffraction lines determined by individual profile fitting

虎谷秀穂

J. Appl. Cryst., 34, 558-565 (2001)。

プロファイルフィッティング法によって求められた回折線位置の統計的精度の大きさを計数統計, ステップ幅

等の実験パラメータから理論的に見積もる方法を提案し, 観測値と良い一致をもつことを示した。さらに回折線位置の繰り返し測定において, 理論値と観測値の間に良い一致が見られることを示した。また精密測定においては角度読み取り器が必要不可欠であることを示した。

Crystal structure analysis using high-resolution synchrotron radiation powder diffraction data

虎谷秀穂

J. Ceram. Soc. Jpn., 109, 903-910 (2001)。

高分解能放射光粉末回折データを用いた結晶構造解析に関して解説した。前半において放射光がもつ平行特性を利用した平行ビーム光学系の原理, 我々のグループによって開発された世界初の多連装係数装置を備えた放射光粉末回折計, 得られる回折データの質等, ハードウェアに関して記した。後半においてはソフトウェアを中心に, 各種データ解析用アルゴリズムの開発, それらを用いた未知結晶構造決定, およびリートベルト法を用いた α 型窒化ケイ素の構造精密化等に関して記した。

Determination of positions of zeolitic calcium atoms and water molecules in hydrothermally formed aluminum-substituted tobermorite-1.1nm using synchrotron radiation powder diffraction data

山崎悟, 虎谷秀穂

J. Am. Ceram. Soc., 84, 2685-2690 (2001)。

セメント化学で重要な素材であるトバモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造を放射光粉末回折法によって解析した。試料には水熱合成した Al-トバモライトを用いた。構造決定においては, 単結晶法によって報告されているフレームワークを仮定し, モンテカルロ法を用いて所在不明の層間 Ca および 3 個の水分子位置を決定した。さらにリートベルト法を用いて構造を精密化した。含有する Al が架橋位置の Si を優先的に置換していることを明らかにした。

Phase analysis of PZT 52/48 thin films by synchrotron XRD

Y. Lin, C. Xu, 虎谷秀穂, T. Watanabe

J. Mat. Sci. Letter, 20, 933-935 (2001)。

放射光粉末回折法を用いて PTZ 52/48 薄膜資料の相分析を行った。実験室系 X線粉末回折では立法晶と考えられていた PTZ 薄膜が, 高分解能放射光粉末回折を用いることにより, 空間群 $R3m$ をもつ三方晶系および $P4mm$ をもつ正方晶系の二相から成ることを明らかにした。両相の組成比は試料の作製条件に大きく依存し, 酸素雰囲気中での後処理が両相共存に関係することを明らかにした。立方晶からの歪みは, バルク試料よりも小さかった。

Deconvolution of the instrumental functions in powder X-ray diffractometry

井田 隆, 虎谷秀穂

J. Appl. Cryst., **35**, 58-68 (2002).

実験室で広く使われている集中法型の粉末 X 線回折計を用いて測定された回折パターンについて, 回折光学系の主な収差をデコンボリューションにより除去する新しい方法を見出した。この方法は非線形スケール変換と

3 次スプライン補間, 高速フーリエ変換を組み合わせたものであり, 広い角度範囲にわたる測定データから $K\alpha_2$ サブピークと軸発散収差, 平板試料収差, 試料透過性収差を同時に除去することができる。さらに, 統計的な誤差がデコンボリューションによってどのように伝播するかを明らかにするとともに, 実用的な誤差の指標を提案した。

〈口 頭 発 表〉

Beam characteristics of a parabolic graded multilayer for parallel-beam optics

虎谷秀穂

Accuracy in Powder Diffraction III, 2001年 5 月, Gaithersburg, MD, U.S.A.

放物面多層膜 (PGM) から反射された $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ 線のプロファイル形状を, レイトレーシングおよびロッキングカーブ測定の手法を用いて解析した。多層膜と試料が ++ 配置の場合, 試料から反射した $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ 線の角度距離は波長から計算された距離に比べて僅かに増加し, 反対に +- 配置の場合に僅かに減少することを予測し, その値が実験値と一致する事を確認した。さらにこれらの結果が格子定数の精密測定に与える影響を論じた。

シミュレーテッドアニーリング法による無機結晶の構造決定

虎谷秀穂, 大西智彦, 井田隆

第 2 回粉末回折法討論会, 2001年 5 月, つくば

シミュレーテッドアニーリング法を用いて粉末回折データから未知物質の結晶構造を決定する方法について述べた。分子性結晶に比較して剛体モデルの導入が困難な無機結晶に対しても, 四面体などを剛体として扱うことが有効であることを示した。また, 直接法に比べて, 十分に質の高いデータが得られない場合にシミュレーテッドアニーリング法を含む直接空間法が有効なことを示した。

リートベルト法の解析精度について

虎谷秀穂

第 2 回粉末回折法討論会, 2001年 5 月, つくば

X 線粉末回折法による構造精密化において, 重原子と軽原子からなる物質では軽原子の座標決定精度が不十分である場合が多い。構造精密化に使用されるリートベルト法では, パラメータの最適化に対して使用される最小二乗法において, 観測値に対してほとんどの場合, 統計精度のみに基づいた重み付けがなされている。重み関数に系統誤差を考慮することによって位置座標の精度を単結晶データ並に改善できることを多くの実例をもって示した。

装置関数の畳み込みに基づくプロファイル関数を用いた粉末回折ピークのブロードニングの評価

井田 隆, 虎谷秀穂

第 2 回粉末回折法討論会, 2001年 5 月, つくば

実験室で最もよく用いられる集中法型 (Bragg-Brentano 型) の粉末回折計について, 装置の光学的な収差が実測の回折ピーク形状に及ぼす効果を装置関数として数学的にモデル化するための一般的な方法論を提案した。さらに, 装置関数を含むパラメータを実測の回折ピーク形状から実効的に見積もり, 試料固有の結晶学的な不完全性を精密に評価するための具体的な方法を示した。

水熱合成した Al 置換トバモライトの構造研究

山崎悟, 虎谷秀穂

第55回セメント技術大会, 2001年 5 月, 東京

セメント化学で重要な素材であるトバモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) の結晶構造を放射光粉末回折法によって解析した。試料には水熱合成した Al-トバモライトを用いた。構造決定においては, 単結晶法によって報告されているフレームワークを仮定し, モンテカルロ法を用いて所在不明の層間 Ca および 3 個の水分子位置を決定した。さらにリートベルト法を用いて構造を精密化した。含有する Al が架橋位置の Si を優先的に置換していることを明らかにした。

放射光粉末回折を用いた導電性フタロシアニン化合物 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_x$ の構造決定

佐藤文治, 井田 隆, 虎谷秀穂, 奥野祐之, 山門英雄

日本結晶学会年会, 2001年10月, 名古屋

導電性フタロシアニン化合物 $\text{H}_2\text{Pc}(\text{PF}_6)_x$ 微結晶試料の結晶構造の解析を試みた。放射光粉末回折データに対して自動指数付けプログラム DICVOL91 を適用した結果と, 長時間露光の単結晶 X 線回折写真撮影の結果とから, c 軸周期 $\sim 4.8 \text{ \AA}$, また a^*b^* 面に 3 回回転対称が存在する三斜晶系の単位胞モデルを導いた。さらに, 剛体近似を導入して分子の位置と配向についての直接空間探索を実施し, 粉末回折データに基づいて最適化された結晶構造モデルを導出した。

プロファイルフィッティング法によって求めた粉末回折線位置の統計的精度

虎谷秀穂

日本結晶学会年会, 2001年10月, 名古屋

プロファイルフィッティング法によって求められた回折線位置の統計的精度の大きさを計数統計, ステップ幅等の実験パラメータから理論的に見積もる方法を提案し, 観測値と良い一致をもつことを示した。さらに回折線位置の繰り返し測定において, 理論値と観測値の間に良い一致が見られることを示した。また精密測定においては角度読み取り器が必要不可欠であることを示した。

粉末 X 線回折を用いた SiC 積層不整の解析

安藤真隆, 井田 隆, 虎谷秀穂

日本結晶学会年会, 2001年10月, 名古屋

積層不整による X 線回折線位置のシフトやピーク形状の変化を表現した Paterson のモデルをプロファイル関数に組み込むことで, SiC 微結晶試料の回折パターンについて精密なプロファイル解析を行った。Fourier 法を用いたデコンボリューションにより装置の影響を取り除き, 試料の本質的な回折ピーク形状を導くことを試みた。各反射ピークについて実測されたシフトの挙動は積層不整モデルにより定性的に再現され, 統計的な処理に基づいて積層不整の存在確率が見積もられた。

粉末 X 線回折パターンのデコンボリューション

井田 隆, 虎谷秀穂

日本結晶学会年会, 2001年10月, 名古屋

実測の粉末 X 線回折パターンから X 線源の非単色性と回折光学系の収差の影響を取り除くための新しいデータ処理の方法を見出した。この方法は非線形スケール変換, 3 次スプライン補間, 高速 Fourier 変換を組み合わせた独自の数値計算手法に基づいている。また, 実験データに含まれる誤差がこのデータ処理にともなってしまうように伝播するかについて議論した。

粉末回折測定におけるサイズブロードニングの実験的評価
嶋崎聖悟, 井田 隆, 虎谷秀穂

日本結晶学会年会, 2001年10月, 名古屋

実験室でよく使われている Bragg-Brentano 型の粉末回折装置の分光ピーク形状と主要な光学的な収差を畳み込んだ形式のモデル関数を用いて, ヨウ化銀微粒子試料固有の結晶学的な不完全性(有限サイズ効果と歪み効果)について調べた。また, 高速フーリエ変換を用いて装置関数をデコンボリュートする新しい方法について検討し, 得られる結果が畳み込みモデルによるフィッティングと良い一致を示すことを示した。回折線幅の解析から見積

もられた粒子径は TEM 観察から得られた値と一致することが確認された。

高分解能放射光粉末回折データを用いた結晶構造解析
虎谷秀穂

日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2001年12月, 名古屋

高分解能放射光粉末回折データを用いた結晶構造解析に関して解説した。前半において放射光がもつ平行特性を利用した平行ビーム光学系の原理, 我々のグループによって開発された世界初の高連装係数装置を備えた放射光粉末回折計, 得られる回折データの質等, ハードウェアに関して述べた。後半においてはソフトウェアを中心に, 各種データ解析用アルゴリズムの開発, それらを用いた未知結晶構造決定, およびリートベルト法を用いた α 型窒化ケイ素の構造精密化等に関して述べた。

リートベルト精密化における種々の解析条件が与える構造パラメータへの影響

山本博司, 井田 隆, 虎谷秀穂

セラミックス基礎科学討論会, 2002年 1 月, 大阪

リートベルト法により精密化された結晶構造パラメータが標準偏差の範囲を超えてばらつきを持つ原因について調べた。リートベルト精密化のためのプログラム PFLS と RIETAN2000 を用いて, 同一の実験データに対して異なる解析条件で得られる結果の違いについて比較した。最適化アルゴリズム, プロファイル関数およびプロファイル関数の定義域の違いによって引き起こされる構造パラメータの偏差の系統的な挙動を明らかにし, 解析精度を改善する方法について検討した。

水和活性を持つ新しい C_2S 相の結晶構造解析

虎谷秀穂, 山寄悟

日本セラミックス協会年会, 2002年 3 月, 大阪

汎用最適化法の一つであるシミュレーテッドアニーリングを用いて新しい相である $x-Ca_2SiO_4$ の結晶構造を決定し, 導かれた構造モデルをリートベルト法によって精密化した。構造は CaO_n 多面体の三次元フレームワークとその隙間を埋めた独立 SiO_4 四面体からなり, 今までに報告されている Ca_2SiO_4 の 5 つの相に対して, 第 6 番目の新しい型である。加熱 ($\sim 390-490^\circ C$)・脱水によって $\alpha-Ca_2(SiO_4H)OH$ が $x-Ca_2SiO_4$ に, さらに $\sim 920^\circ C$ において $x-Ca_2SiO_4$ が $\alpha^6_L-Ca_2SiO_4$ に構造変化する仕組みを明らかにした。

解析設計研究部門・インテリジェントプロセス設計研究グループ

〈論 文〉

Synthesis of Cr-doped $NdAlO_3-Al_2O_3$ Reddish Pink Pigment

加藤昌宏, 高橋 実

J. Mater. Sci. Letters, 20, 413-414 (2001)

クロムアルミナピンク顔料は Al_2O_3 に Cr を固溶させ濃ピンク色発色を得ている。顔料母結晶として Nd_2O_3 - Al_2O_3 系では NdAlO_3 がペロブスカイト構造で、 NdAlO_3 - Al_2O_3 系ではペロブスカイト、ペロブスカイトとコランダム混合相及びコランダム構造である。ペロブスカイトとコランダム混合母結晶に Cr を固溶させることでそれぞれの相の混合吸収により顔料の赤色発色することを示した。

Enzyme Catalyzed Preparation of Hollow Alumina Precursor Using Emulsion Template

加藤真一, 牧野辰哉, 鶴沼英郎, 高橋 実

J. Ceram. Soc. Japan, 109, 369-371 (2001)

o/w エマルション表面への選択的な沈澱生成によってアルミナ前駆体中空粒子を作製した。酵素反応を用いることでエマルションを壊さず、細かい反応速度の制御を必要とする沈澱生成を行った。作製した粒子は 1300°C 仮焼後も形態を保っていた。

Formation of Stacking Faults from Misfit Dislocations at the $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ Interface Simulated by Molecular Dynamics Simulation

ブンダリッヒ ビルフリド, 藤本正之, 大里斉

Material Science Engineering, A 309, 148-151, (2001)

優れた電気特性を得るためには、 SrTiO_3 基板上の BaTiO_3 薄膜はより欠陥が少ない事が望まれる。 BaTiO_3 薄膜は (001) 基板上においてエピタキシャル成長する。臨界膜厚以下では、両者の結晶間のミスマッチにより BaTiO_3 結晶に歪みが発生し、臨界膜厚以上ではミスマッチ転位が生じる。ミスマッチ転位は、 BaTiO_3 薄膜の弾性変形に比べて、低いエネルギーで発生する。本研究では、この臨界膜厚を分子動力学法によるシミュレーションで検証する。

Enzymatically Assisted Precipitation of Hydrated Calcium Oxalate

加藤真一, 鶴沼英郎, 太田敏孝, 高橋 実

Ceramic Transactions, 112, 53-58 (2001)

シュウ酸カルシウム粉末を酵素反応を用いて作製するため、シュウ酸イオンを放出する酵素反応系をスクリーニング法によって探索した。得られた酵素を用いて均一沈澱法を行ない、酵素を用いた場合 3 水和物からなるウイスキー、酵素を用いない場合 1 水和物からなる立方体状のシュウ酸カルシウムが得られた。

Alumina Prepared by in situ Solidification Forming Technique Using pH Controlled Slurry

情野 香, 堀田 禎, 阿部浩也, 内藤牧男, 高橋 実

Ceramic Transactions, 112, 459-464 (2001)

pH 調製により分散性を制御したスラリーを用いたその場合固形成形法によりアルミナ緻密体を調製し、その特性を高分子分散剤使用系スラリーを用いた場合と比較した。前者における焼結体は後者に比べ高強度を示し、この差異は焼結体の薄片透光法観察で見られた欠陥サイズの違いに起因することを報告した。

Highly Porous Cordierite Ceramics Fabricated by in situ Solidification

出原清二, 川住圭史, 安田益雄, 鈴木久男, 高橋 実

Ceramic Transactions, 112, 553-558 (2001)

セラミック多孔体を得るための方法である含気泡スラリーのその場固合法において、予混合スラリー中の固形分濃度が気孔率および気孔径に及ぼす影響について市販の合成コーディエライト粉末を用いて検討した。固形分濃度の増大に伴って、スラリー粘度は増大し、スラリー中に導入される気泡の量が減少した。さらに、高濃度スラリー程、導入気泡に起因して焼結体中に形成された気孔の径が小さくなることを示した。

Porous Alumina with a Double-layered Structure Fabricated by Pore Controlled in Situ Solidification

高橋 実, 水野敬友, 城木佳宏, 横山豊和, 阿部浩哉, 内藤牧男

Ceramic Transactions, 112, 553-558 (2001)

異なる気孔構造を有するセラミックス積層体を含気泡スラリーの接合によって作製する 3 つの方法を提案した。界面活性剤種、ゲル化剤添加量、スラリー温度を制御することにより、界面が良好な接合状態を示す高気孔率のフィルタが作製できることを示した。

Fabrication and Characterization of Cordierite/Mullite Composites from Sol-Mixtures

高橋順一, 夏井坂麻弥, 嶋田志郎, 伊藤英信, 高橋 実, 西川直宏

Key Engineering Materials, Vols. 206-213 pp.1161-1164 (2002)

ゾル混合物から合成したコージュライト(C)/ムライト(M)複合粉末からゲルキャスト法を用いてセラミック複合体(C/Mコンポジット)を作製した。M35(C:M=0.65:0.35 モル比率)複合体の微細構造は、最大アスペクト比15の棒状ムライトから成っていた。一方、よりシリカ成分の多い試料では、粗大化したものと微細なムライトから成る不均一な組織となっていることを明らかにし、焼結時に生じる液相がムライト粒子の異形状化に大きな役割を果たしていることを示した。また、これらの複合体について求めたヴィッカーズ硬度と破壊靱性について、その微細構造と関連付けて説明している。

Microstructure Control of Porous Mullite

Ceramic by Gel-Casting

鈴木久男, 宮崎英敏, 高橋順一, 嶋田志郎, 太田敏孝,
高橋 実, 引地康夫

Key Engineering Materials, Vols. 206-213, 2021-24 (2002)

アルコキシド法により調製したムライトナノ粒子のスプレードライにより, 多孔性のムライト微粒子に造粒した。この様にして微構造を制御して調製したムライト2次微粒子の微細構造を維持したまま多孔性セラミックスとするために, その場固化成形法であるゲルキャスト法を試みた。その結果, ゲルキャスト法により2次微粒子の比表面積とほぼ同じ比表面積を有する多孔性かつ化学量論組成を持った高温触媒や高温フィルターとして非常に優れた特性を示すムライト多孔体の作製に成功した。

Enzyme-Catalyzed Preparation Of Hydrated Calcium Oxalate

加藤真一, 鶴沼英郎, 高橋 実

Advanced Powder Technology, 12(4), 493-505

(2001)

酵素を用いた場合と用いない場合に沈澱生成するシュウ酸カルシウム粉末について, クロマトグラフィ, TEM 観察, 粉末 X 線回折法, FT-IR, 熱分析などを利用し, その生成機構及び粉末特性を詳細に対比した。

Mercury Intrusion Porosimetry Determines Pore-Size Distribution

大矢正代, 高橋 実, 岩田芳幸, 情野 香, 堀田 禎, 山本秀行, 鷲尾一裕, 須田明彦, 松尾康史, 田中謙次, 森本昌文

Am. Ceram. Soc. Bull., 81(3), 52-56 (2002)

水銀圧入法を用いてセラミックス成形体の気孔径分布を測定する際に, 成形体に固有な問題となる水銀圧入圧が試料状態に及ぼす影響, 有機助剤の水銀物性値への影響をラウンドロビンテストにより検証した。その結果, 水銀の接触角と表面張力に正しい値を用いれば, 測定機種に依存することなく共通の気孔径分布が得られ, 水銀圧入圧が成形体気孔径に変化を与えないことが分った。

〈解説・総説〉

総論 — 微粒子集合状態制御技術とセラミックス特性

高橋 実

セラミックス, 36(5), 338-339 (2001)

「液中での粉の集合と分散を制御する技術の総論として, 焼成前プロセッシングとセラミックス特性, 凝集粒子と分散技術, 微粒子分散制御の障壁と対応, 凝集の積極的利用, 分散・凝集から状態・構造制御への展開, 微粒子集合体制御技術の体系化と研究開発に触れている。

粉体成形技術の基礎と動向

高橋 実

化学工学, 65(11), 622-623 (2001)

セラミックスを中心に, 従来成形法の原理と応用をまとめた後, 近年における新しい成形法への挑戦, 材料ニーズと成形法シーズとの関係において特に多孔体製造法の動きを概説した。

〈著書〉

粉体の圧密過程

高橋 実

“微粒子工学体系第Ⅰ巻基本技術”, 柳田博明監修,
543-545, フジ・テクノシステム (2001)

粒子層の充てん構造, 粒子間付着力, 粒子自体の機械的性質や形状特性が関与し, 粉体の凝集・付着性や流動性に結び付く重要な巨視的特性である圧密について述べた。

単位操作 — 成形

高橋 実

“微粒子工学体系第Ⅰ巻基本技術”, 柳田博明監修,
934-944, フジ・テクノシステム (2001)

材料製造の基本技術である粉体成形について, この工程を支配する因子を述べた後, セラミックスで工業的に利用されている加圧成形, 押出し成形, 射出成形, 鋳込み成形, テープ成形について解説した。

〈口頭発表〉

表面処理と低温プロセッシングを併用した AlN 水系スラリーの調製

片岡裕樹, 大矢正代, 高橋 実

粉体工学会春期研究発表会, 2001年5月, 東京

AlN 粉末に表面処理を施し, さらにプロセスを低温化し, その複合効果にて水系スラリーの調製を行った。焼結助剤の Y_2O_3 粉末に対しても, 同様に表面処理をする

ことでスラリーは調製可能となり, 鋳込み成形を行った。

水銀圧入法による顆粒及び成形体の気孔径分布

高橋 実

日本セラミックス協会原料部会講演会, 2001年9月, 東京

水銀圧入法を用いてセラミックスの造粒体や成形体の

気孔径分布を測定する際の問題点について解説した。具体的には、ラウンドロビンテスト結果に基づき、水銀圧入圧が試料状態に及ぼす影響、有機助剤の水銀物性値への影響、機種の違いによる測定結果への影響などについて説明した。

Microstructure Control of Porous Mullite Ceramic by Gel-Casting

鈴木久男, 宮崎英敏, 高橋順一, 嶋田志郎, 太田敏孝, 高橋 実, 引地康夫

7th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society, 2001年9月, ブルージュ, ベルギー

論文の項, 参照。

ゾルゲルプロセスにおける Mg-Al-スピネル形成の反応エンタルピー計算

ブンダリッヒ ビルフリド, 高橋実

日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム, 2001年9月, 東京

ゾルゲルプロセスによるスピネル形成で、加水分解とスピネル反応、どちらの反応が先であるかを明らかにする。また、コロイド粒子間にナノサイズ効果があるかどうか見つけだす。分子動力学方法で表面エネルギーを計算し、異なったプロセスの間で比較した。これらの計算結果から、ゾル-ゲルプロセスのための予測は、大きい粒子の場合では、スピネル生成反応が、ナノ粒子では加水分解反応がいっそう有利である。

ゾルゲル方法で作った銀ナノ粒子を含んでいるアルミナの電子顕微鏡観察

ブンダリッヒ ビルフリド, ジャヤシラノニ, グナナム フランシス,

日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム, 2001年9月, 東京

溶液化学加工方法でのポリマー・ルートを使って、銀粒子の異なった 0.25, 1, 10wt%, 三つの分立を持っているアルミナ合金を作製した。DTA の結果は、銀の添加率に対してアルミナ粒子の変態と微構造が変化することを示す。HRTEM 方法分では、アルミナは 600°C でまだアモルファスにあり、銀の粒子が張り付く。1250°C の高い温度では、0.25wt% の少ない量の銀はアルミナに溶体される。1wt% の場合は 1nm 結晶の中にある粒子を成形する。10wt% の場合は、5-10nm 粒子を成形する。この研究結果は、HRTEM 方法で銀・アルミナのナノ複合材料の微構造を評価した。

含気泡スラリーのその場固化法により作製したコーディエライト多孔体のろ過特性

出原清二, 安田益雄, 川住圭史, 古居資治, 高橋 実
日本セラミックス協会第14回秋季シンポジウム, 2001

年9月, 東京

セラミックスラリー中に気泡を導入する方法とゲルキャストリングを組み合わせることによってコーディエライト多孔体フィルターを作製し、その固液分離特性を市販の精密ろ過装置を用いて検討した。このフィルターによってスラッジに含まれる 1 μ m 以上の粒子が完全に除去されることを示した。

多孔体セラミックスの新製造技術と応用

高橋 実

粉体工学会構造制御グループ会, 2001年10月, 大阪

マクロポア領域の用途としてのセラミック多孔体の新展開と製造法について概説した。特に、その場固化法を利用した均質多孔体、傾斜気孔多孔体、積層気孔多孔体の作製法について詳述した。

Characterization of Nano-particles during Mg-Al- Spinel- formation calculated by MD- Simulations

ブンダリッヒ ビルフリド, 高橋実

Pac Rim 4 Int.Conf. 2001年11月, マウイ, アメリカ合衆国

固体反応の推進力はその減少と相図から派生されたギブス自由エネルギーである。それと、表面エネルギーは分子動力学方法で計算することができる。この結果からの結論は、強い原子間イオン結合の場合は、たとえばマグネシアが、表面緩和は少ないが、共有結合材料の場合は、表面緩和は多い。ナノ粒子の場合はその表面エネルギーの影響は大きい、ナノ気孔の場合は小さい。

Optical-Microscopic Observation of Three-Dimensional Structure of Particles in a Ceramic Slurry

大矢正代, 高橋 実

Pac Rim 4, 2001年11月, マウイ, アメリカ合衆国

その場固化成形法を利用して、アルミナスラリー状態を固定し、その薄片を光学顕微鏡で観察した。スラリー濃度が高くなった場合への対応として、焦点深度を移動させる観察法を新たに提案した。濃度 20vol% でも 10vol% の場合と同様な分散剤添加量に伴う分散状態の変化が確認された。

吸音壁用石炭灰/高分子廃棄物コンポジットの開発

杉本隆文, 三浦牧子, 高橋 実, 植木正憲, 新井 仁
粉体に関する討論会, 2001年11月, 広島

吸音材としての利用が期待される石炭灰と高分子樹脂を併用した新規多孔質コンポジットの作製法および、その作製に必要な石炭灰の造粒、高分子コーティング、パネル化についての要素技術について発表した。

ゲルキャストリングの基礎と応用

高橋 実

京都市工業試験場先端技術普及セミナー，2001年11月，京都

ゲルキャスト成形法は少量のモノマーのゲル化により成形体が作製可能なニアネットシェーブ技術である。本成形法の開発背景，原理，現況ならびに応用として空気下成形による緻密体用セラミックス前駆成形体の作製及び各種気孔構造を有する多孔体の新規作製技術についてアルミナセラミックスを例に述べた。

表面処理 AlN 粉末の水系低温スラリーを用いた鋳込み成形と焼結

片岡裕樹，大矢正代，堀田 禎，高橋 実

日本セラミックス協会東海支部学術研究発表，2001年12月，名古屋

表面処理を施した AlN 粉末を用いて調製した水系低温スラリーを石膏型へ鋳込み成形体を作製し，乾燥と脱脂後に焼結を窒素気流中にて 1850℃で 1hr と 10hr 行った。焼結体は黄灰色と黒灰色，熱伝導率は 99,136W/(m・K)を示した。

成形体の脱脂割れの AE を利用した推定

牧野辰哉，斎藤哲哉，大矢正代，高橋 実

日本セラミックス協会第40回セラミックス基礎科学討論会，2001年1月，大阪

鋳込み成形法とその場固化成形法で作製した成形体の脱脂段階における亀裂発生を推測するために AE 信号と同時に試料の質量変化を測定できる脱脂損傷評価装置を試作，利用した。検出された AE 信号と脱脂や焼結後の目視により確認できる割れを比較，検討しデータを系統的に分析することを試みた。

地域技術を活用した環境用セラミックス多孔体の開発

高橋 実

岐阜県セラ研90周年記念講演会，2002年1月，多治見

その場固化を利用したファインセラミックスの多孔体製造技術を基に，廃棄物資源と加飾技術を融合した新プロセスにより超軽量セラミックス建材の開発についての事例を解説した。

環境用多孔体セラミックスの開発—地域コンソーシアム事例報告—

高橋 実

静岡大学 VBL 研究会，2002年2月，浜松

平成10～11年度に実施した NEDO・ベンチャー企業育成型産地域コンソーシアム（中核的産業創造型）「環境用

ファインセラミックス多孔体の多品種対応型新製造技術の開発」の概要と各研究成果の相互関連，その後の進展についての講演を行った。

環境に配慮したセラミックス多孔体の製造技術開発

高橋 実

第5回環境対応方型材料研究会，2002年3月，刈谷

多孔質セラミックスに焦点を当て，セラミックスフィルター，多孔質外装建材，吸音壁用コンポジットの作製法を概説した。

鋳込み成形で作製したアルミナ焼結体に及ぼす粗大粒子の影響

堀田 禎，中平兼司，阿部浩也，内藤牧男，高橋 実，植松敬三

日本セラミックス協会2002年会，2002年3月，大阪

大きさの異なる粗大凝集粒子を極微量添加したアルミナ焼結体を鋳込み成形プロセスで作製し，粗大凝集粒子が焼結体強度に及ぼす影響を論じた。

廃棄物資源を用いた超多孔質セラミックス建材の開発 I—モノマーを利用した製造プロセス—

山内勝統，吉野友規，大森江理，真武耕一郎，高橋 実

日本セラミックス協会年会，2002年3月，大阪

循環型社会を視野に入れたセラミックス建材の開発（原料に廃棄物と未利用低品位物質を利用）を目的として，その場固化成形法を用いた多孔体の開発を念頭に置き，緻密体の作製とその評価について報告した。

廃棄物資源を用いた超多孔質セラミックス建材の開発 II—寒天を利用した製造プロセス—

真武 耕一郎，小林 秀紀，大森 江理，高橋 実

日本セラミックス協会年会，2002年，3月，大阪

モノマーを利用したその場固化成形法を空気下でも行えるように寒天ゲルの利用を試みた。開発プロセスは製造コスト的にもまた気孔構造制御の制御の点においても十分に工業的に適用できることが分かった。

廃棄物資源を用いた超多孔質セラミックス建材の開発 III—気孔構造と機械的特性—

大森 江理，小林 秀紀，真武 耕一郎，高橋 実

日本セラミックス協会年会，2002年，3月，大阪

寒天を利用した多孔体製造プロセスによって得られた超多孔質セラミックス建材について，気孔や機械的性質についての測定結果を示し，これらの特性が他製法では実現できない優れた値であることを報告した。

セラミックス基盤工学研究センターニュース（2001年4月1日～2002年3月31日）

【人 事】

水谷 守：2001年5月1日付け非常勤講師に採用
 一伊達稔：2001年8月1日付け客員教授に採用
 大矢正代：2001年12月31日付け退職
 ブンダリッヒ：2002年3月31日付け任期満了
 上沢弘子：2002年3月31日付け退職
 平野洋子：2002年3月31日付け退職

PF 懇談会運営委員 (96.8.1～)
 Spring-8 ビームライン検討委員会委員 (98.4.1～)
 International X-ray Analysis Society 評議委員 (99.4～)
 日本結晶学会 評議員 (00.5～)

【学外活動状況】

岐阜県研究開発財団 “理事” (00.4.1～02.3.31)
 岐阜県研究開発財団 “(財)ホソカワ粉体工学振興財団選考委員” (00.6.16～02.3.31)
 岐阜県公衆衛生検査センター “環境マネジメント審査部技術専門家” (01.10.1～02.9.30)
 岐阜県セラミックスセンター “経済産業省委託事業「ワールドマテリアルセンター構築調査研究」「機能運営体制調査研究分科会」委員” (01.7.17～02.3.31)
 岐阜県セラミックスセンター “「環境負荷低減型短時間・均質加熱焼成プロセスの開発」研究開発委員会委員” (01.6.21～02.3.31)
 平成13年度素材産業技術対策調査事業「共通技術基盤調査」委員 (01.7.19～02.3.31)
 産業技術総合研究所 “レビューボード委員” (01.11.15～03.3.31)
 九州産業技術センター “産総研コンソーシアム研究推進委員会委員及びアドバイザー” (01.5.8～02.3.31)
 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 “放射光共同利用実験審査委員会実験課題審査部会委員” (01.6.15～03.3.31)

粉体工学学会 理事 (00.1.1～01.12.31)
 日本粉体工業技術協会 混成・成形分科会コーディネータ (00.4.1～01.3.31)
 粉体に関する討論会 世話人 (00.4.1～)
 日本セラミックス協会 理事 (01.5.18～02.5月総会)
 日本セラミックス協会 窯業標準化委員会委員長 (01.5.18～03.5月総会)
 日本セラミックス協会 原料部会副部会長 (01.5.18～03.5月総会)
 日本セラミックス協会 運営委員会委員 (01.5.18～03.5月総会)
 日本セラミックス協会学術論文誌編集委員会委員 (01.4.1～02.3.31)
 日本セラミックス協会東海支部幹事 (01.5～)
 日本材料学会編集委員会査読委員 (01.6.11～02.6.10)
 日本ファインセラミックス協会 標準化委員会委員 (01.10.14～02.3.31)
 日本ファインセラミックス協会 標準化専門委員会 EC-3 委員 (01.12.7～02.3.31)

「東濃四試験研究機関協議会」の講演会講師
 土岐市立陶磁器試験場 (02.2.14)

【学協会における役員、委員】

Powder Diffraction 編集委員 (91.11.1～)
 International Center for Diffraction Data 委員 (93.4.1～)
 PF 懇談会ユーザーズグループ「粉末回折」代表 (94.4～)
 アジア結晶学連合評議員

【公開講座】

“新世紀セラミックスの基礎技術”
 講師：鈴木 傑教授・高橋 実教授・虎谷秀穂教授・太田敏孝教授・小澤正邦助教授・井田 隆助教授・ブンダリッヒ助教授
 木野村暢一教授（山梨大学）・横川善之（産業技術総合研究所）
 期間：2001年5月28日～7月30日
 毎週月曜日 18：00～20：00 計10回

【非常勤講師】

鈴木 傑 01.5.31.～6.1 山梨大学工学部

高橋 実 01.10.11～10.12 長岡技術大学
高橋 実 02.2.1 静岡大学

虎谷秀穂：第3回粉末回折法精度に関する国際会議出席・発表（アメリカ合衆国01.4.21～01.4.27）

【著書・論文発表状況】

	1998.9.1～1999.8.31	1999.9.1～2001.3.31	2001.4.1～2002.3.31
著書数	1	1	4
論文数	27	28	38

高橋 実：第10回強誘電体国際会議に出席及び鍾乳洞調査（スペイン01.9.4～01.9.12）

太田敏孝：第10回強誘電体国際会議に出席及び鍾乳洞調査（スペイン01.9.4～01.9.12）

太田敏孝：レイクルーズ複合材料会議（カナダ01.10.28～01.11.5）

【学会等発表状況】

	1998.9.1～1999.8.31	1999.9.1～2001.3.31	2001.4.1～2002.3.31
国内	39	79	39
国際	12	18	8

高橋 実：アドバンスセラミックス及びガラスに関する国際会議（アメリカ合衆国01.11.4～01.11.9）

ブンダリッヒ：アドバンスセラミックス及びガラスに関する国際会議（アメリカ合衆国01.11.3～01.11.10）

【研究助成金】

高橋 実 産学連携等研究費（財）ファインセラミックスセンター“ファインセラミックス製造プロセスの定量的評価方法の開発（成形プロセスの基礎技術開発）” 3,110千円 01.9.4～02.3.31

ブンダリッヒ：多機能型セラミックス複合材料の開発及び機能評価共同研究（韓国02.2.26～02.3.1）

虎谷秀穂 2001年度科学研究費（萌芽的研究）“シミュレートドアニーリング法を用いた粉末回折図形指数付法の開発” 600千円

【学生・受託研究員】

太田敏孝（財）谷川熱技術振興基金
“高温用 PTC セラミックヒーターの開発” 300千円

大学院博士後期課程 （物質工学専攻）	3年	2
	2年	0
	1年	1
大学院博士前期課程 （物質工学専攻）	2年	13
	1年	10
学部4年	無機材料	7
	有機材料	2
	金属材料	1
	応用化学科	4
受託研究員		1 (01.4.1～01.9.30)

太田敏孝（財）石川カーボン科学技術振興財団
“バイオミメテック法による多孔質炭化物セラミックスの作製” 400千円

太田敏孝（財）ホソカワ粉体工学振興財団
“植物バイオマスを利用した多孔性セラミック粉体の合成” 600千円

【特別講演】

“二十一世紀に求めるセラミックスと求められるセラミックス”
日 時：2001年4月17日（火） 16：10～17：10
講演者：横浜国立大学工学研究科 米屋勝利教授

【その他】

2002.2.13（水）～2002.2.15（金）
インターンシップ実習生受入れ
岐阜県立多治見工業高等学校 2名

【海外渡航】

ブンダリッヒ：アナ大学-NIT 合同セミナー及びアドバンスセラミックス国際会議出席（インド01.1.24～01.2.6）

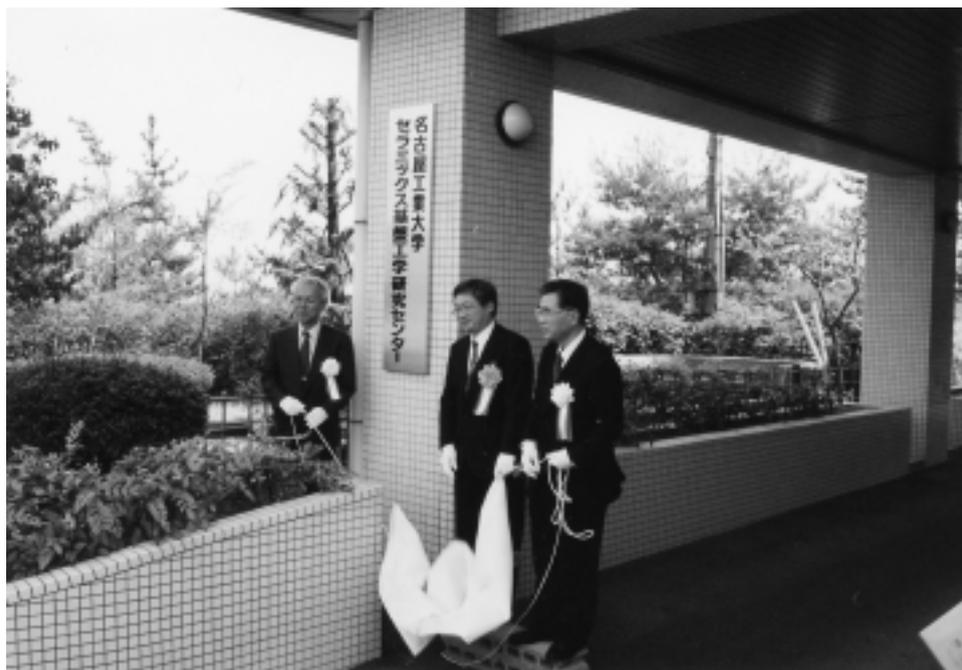
2002.3.14（木）
文部科学省地域研究開発促進拠点支援事業
ラボゼミナール（岐阜県研究開発財団主催，セラミックス基盤工学研究センターにて開催）
講師：鈴木 傑，太田敏孝
参加者：12名

ブンダリッヒ：ドイツ物理協会年会議出席（ドイツ01.3.23～01.4.4）

「セラミックス基盤工学研究センター」開所式・記念講演会及び祝賀交流会が開催

平成13年4月17日、セラミックス基盤工学研究センターの開所記念式典が開催された。初めに、柳田博明学長、鈴木傑センター長、赤塚義英文部科学省学術機関課課長補佐により、センターA棟入り口に設置された名称プレートが除幕された。その後、高砂殿にて記念講演会及び祝賀交流会が行われ、学内外の関係者約150人が出席

した。柳田博明学長、鈴木傑センター長の挨拶の後、遠藤昭雄文部科学省研究振興局長及び梶原拓岐岐阜県知事の祝辞が紹介され、研究センター各グループの説明が続いて、横浜国大の米屋勝利教授による「21世紀に求めるセラミックスと求められるセラミックス」と題した特別講演が行われた。最後に、祝賀交流会により閉幕した。



虎谷秀穂教授に日本セラミックス協会より学術賞

当研究センター・解析設計研究部門・解析システム研究グループの虎谷秀穂教授は、「放射光および実験室系X線を用いたセラミックス材料の精密構造解析」に関する研究業績により、平成12年度日本セラミックス協会学術賞を受賞した。同氏の研究は、放射光によって得られる高分解能粉末回折データを用い、従来定量性の高い解析が困難であると考えられていた粉末回折法を用いて精密な結晶構造解析を可能にしたものであり、その研究は放

射光用多連装計数装置等の装置開発から、パターン分解法などの解析アルゴリズムの開発、およびそれら手法の応用によるセラミックス材料の未知結晶構造解析ならびに構造精密化と多岐にわたる。表彰式は平成13年5月18日、東海大学交友会館（東京都千代田区）にて開催された第76回日本セラミックス協会通常総会の席上にて行われ、同氏に表彰状および記念メダル（写真）が授与された。



東濃版

今年から2年生全員

多治見工高の161人



指導を受けながら、電子顕微鏡で資料を観察する多治見工業高校2年生。多治見市相ヶ丘の名古屋工業大学セラミック研究室で

どきどきどき 職場体験

大変だった

でも、3日間で慣れた

県立多治見工業高校の2年生161人が県内外の事業所計46カ所に分かれ、十五日までの三日間、インターンシップ

(就業体験学習)に参加した。生徒が働く場を亲身体験し、今後の高校生活や進路選択に役立てるのを

目的に実施。従来、三年生の希望者を対象に実施していたが、今年から二年生全員に拡大。東濃地区や名古屋の企業、医療福祉機関、大学などの教育機関などが協力した。このうち多治見市相ヶ丘の名古屋工業大学セラミック基礎工学研究センターでは、同校セラミック科の林山恵さん、有馬崇史さんが実習。同センター持管の指導で、プラズマ加熱による炭化反応実験や電子顕微鏡で粘土やアルミナを観察した。元業先分析する実験などを行った。二人は「初めての事はかなり難しかった」と振り返りながらも、顕微鏡操作にも慣れた様子。「これからの勉めに生かしていきたい」と話し

新任教官紹介

一伊達 稔 (いちだて みのる) 客員教授 (機能創製研究部門)

8月1日付けで、一伊達稔客員教授が着任した。一伊達客員教授は昭和40年3月に京都大学大学院工学研究科修士課程を修了し、同年4月より京都大学工学部資源工学科の助手として、選鉱学研究室で浮選に関する研究、鉱石の粉砕に関する研究に従事し、昭和46年11月に京都大学より工学博士の学位を授与された。昭和48年4月に住友金属工業株中央技術研究所に転じ、高炉原料の焼結鉱に関連した技術開発を中心に資源エネルギー関係の分野の研究に従事し、公害防止のためのNO_x低減技術の開発、焼結工程総合シミュレーションモデルの開発、その間、会社の新規分野への進出に関連して、粉末や金用鋼粉の開発、乾電池用原料開発などに粉体に関連する開発に従事し、焼結鉱に関連した論文では日本鉄鋼協会の依論文賞を得た。平成元年から、東京本社事業開発本部新機材開発部長として、金属粉末製品を含む新しい機材の開発企画、管理運営、市場開拓にあたった。平成8年からは関連会社の鳴海製陶株の役員として、セラミックス、陶磁器製造の技術、結晶化ガラスの製品製造と開発を担当する産業器材、新製品開発を分掌し、同時に社内環境関連対策に従事し、退任後も、顧問として環境対策を支援した。また、岐阜県技術アドバイザーとして、地場産業の陶磁器食器のリサイクル事業 (GL21) の支援にも参加し、現在は、文部科学省所管の技術士資格 (金属部門、衛生工学部門)、ISO14001の審査員補資格、環

境省カウンセラー等の資格を活用して技術士事務所の代表でもある。学会の活動として、鉱石の分離精製技術の研究会から発展して、50年以上の歴史をもつ資源処理学会の副会長として、循環資源 (廃棄物) のリユース・リサイクルのための分離精製技術の活用を図っている。

現在、高度成長期の只中で過ごしてきたものとして、最も気になり、かつ将来世代に対してきちんと整理して残して置かなければならないことは、「開発を優先すると必ずその付けが「環境」に現れる」と言うことである。「セラミックスと環境」との切り口で少しでも若い世代に受け継いで頂くため、お役に立てれば幸いである。

因みに、生まれは環境先進県とされている滋賀県の近江八幡で、子供のころの琵琶湖はどこでも水泳が出来たのであるが、今はほんの一部を除いて不可能になってしまっている。これも、過去40-50年くらいの開発の「つけ」の結果である。

趣味というほどのものを持ち合わせていない「芸なし猿」である。家族は、今は家内と2人で、住所は、多治見に来て2年にもならないが、多治見市大畑町大洞3-124である。



水谷 守 (みづたに まもる) 非常勤講師 (機能創製研究部門複合機能研究グループ)

水谷氏は1971年岐阜市出身で、1994年名古屋工業大学応用化学科を卒業、1999年同大学院工学研究科を修了し、「非共有結合性相互作用に基づくアミノ酸・核酸塩基誘導体金属錯体の分子認識能と構造制御」で学位を取得した。岡崎国立共同研究機構分子科学研究所の非常勤研究員等を経て、2001年5月に本研究センターの非常勤研究員として着任し、研究に取り組んでいる。

これまで生物無機化学分野で研究を行ってきており、その内容は以下の通りである。

1) 生体内反応における分子認識メカニズムを生物無機化学的に解明することを目的として、CH- π 相互作用・ π - π スタッキング相互作用・水素結合について、天然アミノ酸等の生体関連分子を配位子とし、その相互作用部分を低分子量金属錯体としてモデル化・検討

2) 前記の組織構造を検討する過程で、核酸塩基誘導体がアルカリ・アルカリ土類・遷移金属イオンを捕捉す

るという新機能の発現を見いだした。これらイオン捕捉能を持った新規ホスト化合物の設計・構築について検討し、新たに“メタランド (Metalland)”として提唱

現在は、木材から作製した多孔質セラミックスの機能化、高機能材料としての無機-有機ハイブリッドセラミックスの作製を進めており、特に現在塗膜により行っている導電性、紫外・赤外線遮断等その他機能を、素材そのものに付与し、かつ透明性の高い厚膜フィルム・バルク体を作製することで、幅広い用途が期待できる。

本研究センターでは、これまでの研究で培った経験と手法を生かして、異なる研究分野から新たなアプローチで機能性セラミックスの開発を目指している。



藤 正督（ふじ まさよし）助教授
（解析設計研究部門インテリジェントプロセス設計
研究グループ）（平成14年度4月1日付け予定）

来年度、東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻から転任予定の藤正督助教授は、主に粉体工学および表面界面科学の領域において研究活動を行っている。特に興味をもって取り組んできたテーマとしては、無機粉体の表面キャラクターゼーションに関する研究、粒子間付着力に関する研究、無機粉体の濡れ分散性に関する研究、表面改質を用いた無機粉体の機能化などである。これらの研究成果は今後セラミックスの作製、成形あるいはセラミックス原料の粒子設計などに応用可能であると考えられる。まずはこれらを支点としてセラミックス基盤工学研究センターでの研究をスタートする。

一方で、新たな環境で新たな刺激を受け、自分がどのように変わるかを楽しみたいと考えている。その為にまずは積極的にエネルギーチャネルを空け、名古屋工業大学およびセンターに自分をアジャストしたい。文化を効率よく吸収するために「郷に入っては郷に従え」ということである。これは自分の中の文明進化を楽しむ為である。少し大げさであるが二つの文化が会うことで新たな文化が開く。この花が見たいのである。なぜならば、



この新たな花こそオリジナリティーの源になると考えるからである。それは新たなバランス感覚、価値観の誕生であり、留学や旅行などで味わうあの感覚に似ているのであるか？何れにしてもこの感覚を受動的ではなくアグレッシブに味わい、研究者としての成長が遂げられればと念願している。

大学は改革の時を迎えている。大学の今後を憂える声も聞かれるが、大きな変化のある時にこそ大きなチャンスがある。「柔能く剛を制す」の精神で変革の波を大きなエネルギーとしたいと考えている。その為には、オリジナリティーの高い研究、これこそがすべての扉を開く鍵であると信じている。微力ながらセンターの将来のために頑張りたいと思っている。

2002年3月31日発行

発行所 名古屋工業大学
セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 多治見市旭ヶ丘10-6-29
電話 (0572) 27-6811
FAX (0572) 27-6812

印刷所 株式会社コームラ
〒500-8227 岐阜市北一色8-7-28
電話 (058) 229-5858
