

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 NO_x 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、自己組織化に必要である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, $\text{LaPO}_4-x\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x=0-1$) 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($200-1000^\circ\text{C}$)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ジスプロシウム(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 $1350-1400^\circ\text{C}$ 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 $1350-1400^\circ\text{C}$ 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ンコーティ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ンコーティ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. 62-69 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 回折光
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 atoms in solving crystal structures 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 $800^\circ C$ 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 $D_x=2.91 g \cdot cm^{-3}$ 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 $D_x=3.697 g \cdot cm^{-3}$, $Mg_{0.6}Mn_{1.4}SiO_4$ 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 $R3m$ に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

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ことが多い。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 重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 型酸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。M 35 (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つ 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 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,
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、ラウンドロビント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

ビルフリド, ジャヤシラ ドニ, グナム 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℃でまだアモルファスにあり、銀の粒子が張り付く。1250℃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。