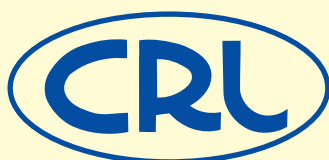


Vol. 2002

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

解説

セラミックスと自動車触媒 小澤正邦 1

粒子の表面物性と粒子間付着力 藤 正督, 高橋 実 9

総説

美濃焼産地における資源循環型食器の実用化への取り組み - 美濃「リ食器」とGL21の活動」 -
一伊達稔, 長谷川善一, 加藤誠二, 加藤弘二, 渡辺 隆, 島田 忠 17

論文

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ 系誘電体セラミックスの傾斜化による誘電率 - 温度特性の制御
八木慎太郎, 松井和也, 中谷学史, 水谷 守, 太田敏孝 25

ロッキングカーブ測定を用いた多結晶薄膜における配向の解析
虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆, 桑野範之 31

研究業績 39

セラミックス基盤工学研究センターニュース 53

Contents

Review		
Ceria and Automotive Catalyst	Masakuni Ozawa	1
Surface Properties of Particle and Adhesion Force between Particles	Masayoshi FUJI and Minoru TAKAHASHI	9
Activities on Re-circulation of Discharged Porcelain Wares at MINOYAKI District - MINO 『Re-Tableware 』 and Green Life 21 Project	Minoru Ichidate , Zenichi Hasegawa , Seji Kato , Koji Kato , Takashi Watanabe , Tadashi Shimada (The Green Life 21 Project)	17
Paper		
Permittivity-Temperature Characteristic of Graded PMT-PT Ferroelectric Ceramics	Shintaro YAGI , Kazuya MATSUI , Norifumi NAKATANI Mamoru MIZUTANI , Toshitaka OTA	25
Analysis of Preferred Orientation in Polycrystalline Thin Films Using Rocking Curve Measurement	H. Toraya , H. Hibino , T. Ida , N. Kuwano	31
Research Activities		39
CRL News		53

セリアと自動車触媒

小澤正邦

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 岐阜県多治見市旭丘10 - 6 - 29

Ceria and Automotive Catalyst

Masakuni Ozawa

CRL, Nagoya Institute of Technology, Tajimi, 507-0071, Japan
Phone 81-572-27-6811, FAX 81-572-27-6812, email ozawa@crl.nitech.ac.jp

This article focuses on the role of cerium oxide (ceria, CeO_2) and the mixed oxide of ceria-zirconia system, which are important as an excellent promoter for oxygen storage capacity in automotive three way catalyst, for readers in ceramic engineering field. Automotive three way catalyst system (TWC) is generally operating under the condition of the certain range in air-fuel ratio (A/F). Most automotive catalysts consist of precious metals such as Pt, Rh and Pd, promoters and transition-alumina support. CeO_2 can provide oxygen for oxidizing CO and HC under rich A/F condition, and remove it from exhaust gas phase for reducing NOx under lean A/F. For the highest purifying activity, the action that Ce^{4+} in CeO_2 lattice easily changes to Ce^{3+} is useful. Its nonstoichiometrical behavior in the state of crystalline fluorite-type oxide is essential for this catalytic operation. The practical use of automotive catalyst under harsh condition has required better durability performance of catalysts for advanced engine systems, which are matched in various kinds of new version automobiles. Ceria-zirconia system, which was first developed by Ozawa and coworkers in 1980's, has been still important composition in recent automotive catalysts. Here, it is described that alumina-supported ceria is affected by the addition of zirconia regarding with specific surface area stability. Newly, the fractal sintering of zirconia based powders has been investigated by neutron scattering techniques in order to describe powder-state sintering in a catalyst. This is a short review on the role of the ceria mixed oxides and possibility of ceria-related technology for future ceramic science.

1. はじめに

世界で初めてマスクー法をクリアーして、自動車開発史の伝説となったホンダのCVCCエンジンをはじめとして、日本の優れた低公害エンジン技術は、新自動車の開発のかねめとしていまも生き続けている。

1980年代後半、欧州排ガス規制に適合するため、低NOx排出量化技術が達成でき、高速走行時の高温排ガスに耐え、長期の触媒浄化耐久性を維持する自動車触媒が要求された。世界の自動車メーカーの開発競争となったが、耐熱担体とセリア-ジルコニア助触媒の開発など、高性能エンジンに適応した触媒材料技術による開発がこれを解決した。助触媒であったセリウムにジルコニアを固溶させた固溶体触媒が、広く実用化され、セリア-ジルコニア固溶材料そのものの需要を生み出した。そして、その後のセリア-ジルコニア材料の高度な研究開発の展開もめざましいものがある。学術的にみても、現在では

欧州、米国の自動車触媒研究で主要な研究課題のひとつとなっている。本稿では、現行の自動車排ガス浄化技術におけるセリア（酸化セリウム）およびセリア-ジルコニアの役割について解説するとともに、関連する新材料の開発例についても述べる。

2. 自動車触媒

(1) 自動車と排ガス

各種エンジンはガソリンや軽油の燃焼が可能なかぎり効率良く行われるよう設計され、また制御されている。しかし、温度や空気の混合比などの変動条件によって、燃焼状態が理想的でなく、完全燃焼ができない場合がある。その排ガスには、有害な一酸化炭素(CO)や窒素酸化物(NOx)、未燃の炭化水素(HC)が含まれ、これらの有害ガスは、人体に直接害をおよぼすとともに、光化学反応を起こし微粒子と結合するなどして、広範囲の

大気汚染や被害をもたらす原因となる。これらの排ガスを化学反応の設計と材料技術によって除去するのが、自動車触媒技術であり、現在までのたゆみない開発努力の結果、すぐれた環境保全技術として発展した。

地球温暖化をめぐる世界的な環境保全への要請は強く、燃費および有害ガス排出の両面から、日本、欧米各国で厳しい環境規制が実施され、また将来もその強化が予定されている。このような事情から、自動車メーカーでは、排ガス処理技術の高度化に多くの努力を払ってきている。現在および将来の自動車業界では、環境技術は、各社の覇権を決するような重要な技術であるとして、関心が高まっており、これに刺激されて関連のシステムや材料技術の高度化が進んできた。

(2) 排ガス浄化システムと希土類元素

自動車エンジンからの排ガスは、床下の管、触媒コンバーターを通してマフラーから排出される。一般にエンジンからの燃焼排ガスは、室温から1000 付近の高温まで変化し、また、有害ガスである一酸化炭素、窒素酸化物、炭化水素を、希薄な濃度で含んでいる。さらに、エンジンの排気量と回転数の関係から、大量の排ガスが放出される高流速下で、これらの処理をおこなわねばならない。すなわち、通常の触媒反応の概念では考えられないような厳しい条件で排ガスを処理している触媒である。

このため、単純に触媒容器を装着するだけではなく、酸素センサー（ジルコニア）を用いた精密な空気と燃料の割合（A/F）の制御をはじめとして、空気流入経路と混合の制御、電子制御による着火時期制御などがなされている。（図1）エンジン技術の進歩とともに、触媒システムも進歩し、エンジンとのマッチングやシステム全体の設計に対する新触媒の開発も盛んに行われている。

これら触媒本体に用いられる材料および触媒組成物には、希土類元素が重要な役割を演じている¹⁾。とくに、触媒コート層や複合触媒本体成分の中のセリウム元素は、後に述べるような「酸素ストレージ能：OSC（Oxygen Storage capacity）」によって、制御系全体の設計にも影響するような大きな役割をもつにいたった。

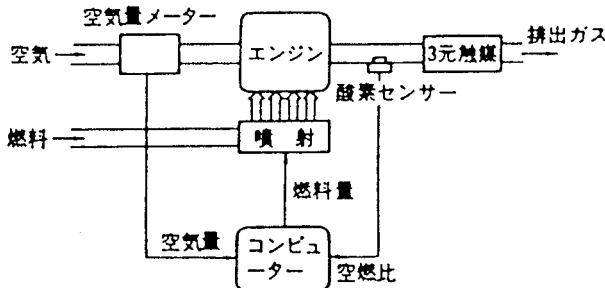


図1 エンジン排ガス浄化システムの概念図：燃焼条件の最適な空気/燃料比（A/F）を保つことが必要であるため、酸素センサーと燃料供給システムが必要である。

3. セリウム酸化物の酸素ストレージ能

(1) 助ける触媒

主触媒を助ける反応促進機能をもつ成分を総称して助触媒という。セリウムは助触媒の一つの成分である。排ガス浄化反応は、複雑な反応の連鎖によるため、各素反応に特有の触媒作用を有する助触媒が考えられる。セリウムをはじめとして、希土類金属酸化物はしばしばそれらの反応を促進する物質として研究されてきた。70年代後半に自動車触媒が実用化される中で、フォード社を初めとする自動車会社の研究者らは、セリウムの添加が空燃比変動による浄化率の低下を抑制することを報告した²⁾。

セリウムが、助ける触媒の存在ながら自動車触媒の主役と並ぶ重要な役割をもつにいたったのには、冒頭で述べたように1980年代の各国の厳しい排ガス規制強化という背景がある。とくに、欧州での規制は、走行条件が厳しく排ガスの高温化が避けられないにもかかわらず、その規制値は米国カルフォルニア州の大気汚染防止法に匹敵するもので、高い耐久性が要求され、以後の自動車メーカーの環境対策技術の優劣を試す試金石となっていった。80年代後半になって、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの共存によって著しいOSC向上効果が実現されることがわかり、90年代には高性能OSC材料そのものが研究開発対象となるまでに広がりを見せ、世界各国での開発が進められ、また基礎研究が特に欧州の研究者らによって盛んに行われている。セリウム材料は、現在では、貴金属と並んで自動車触媒に不可欠で、大量に用いられるようになっている。

(2) セリウムの役割

自動車触媒におけるセリウム元素の主な役割は次のようであるといわれている³⁾⁻⁶⁾。

- 1 貴金属触媒の耐久性向上
- 2 水性ガスシフト反応等の反応促進

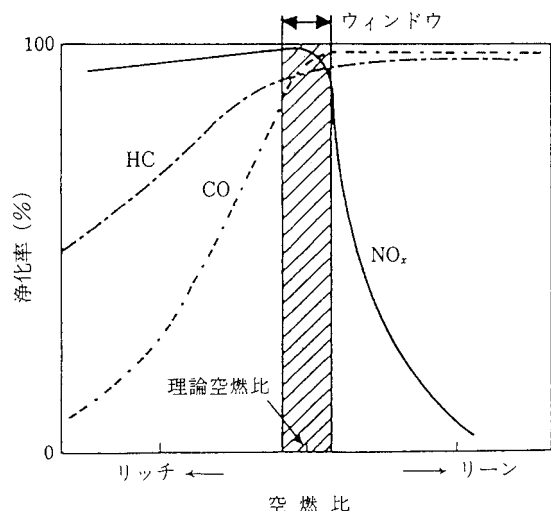


図2 自動車触媒（3元触媒）のA/Fと3成分（3元）ガスの浄化率の関係：ウィンドウ内で制御するとどのガスに対しても有効な浄化触媒として働く。

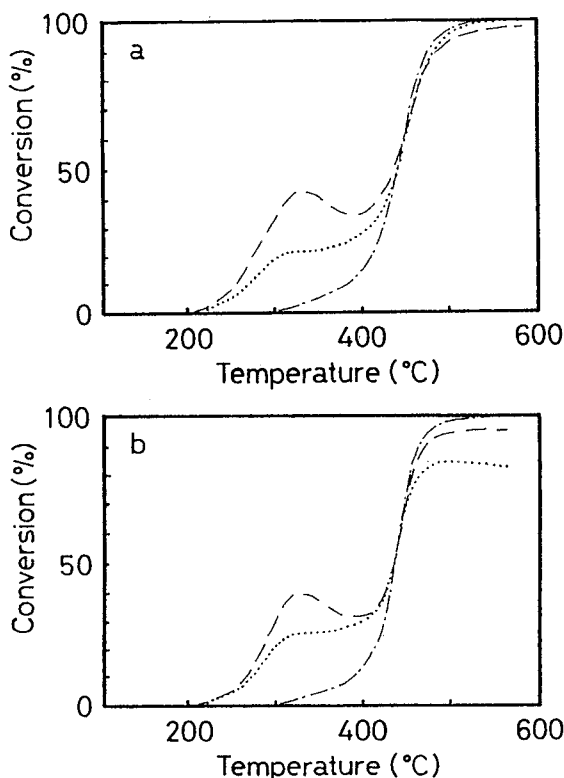


図3 白金/アルミナ触媒上の3成分ガス(CO, NO, HC)の浄化率の温度依存性: (a)はA/F変動なし, (b)は変動条件下。組成変動によって浄化率が低下する。(----- NO, CO, - - - - - HC)

3 酸素ストレージ能(酸素を貯蔵供給する能力)
このうち、第三の酸素ストレージ能(OSC)は、現在のエンジンシステムにおいて重要な要素であり、セリウムのもっとも大切な役割で、また開発課題としても重要である。

自動車触媒における浄化性能の実際的な制御方法は各種のエンジン設計によって多少異なるが、エンジンの作動条件によって変動する空燃比(A/F)を一定の狭い幅に抑えることに特徴がある。酸素センサーによりA/Fをを保ち、最適の燃焼条件と排ガス浄化のための反応条件をつくりだしている。(図2)しかし、排ガスに含まれる微量の有害ガスは、実際には、担体上の触媒貴金属や助触媒酸化物上に吸着し、その上で触媒反応を起こすことによって浄化される。これら一連の反応過程の進行は、かなりマイクロな空間で反応条件、とくにガス組成が維持されなければならないため、高い浄化性能が要求される近年のエンジンシステムでは、マクロに制御されたA/F値だけでは十分に浄化触媒性能を発揮させることができない。そのため、触媒層自身に、マイクロな空間でA/F値を制御するような機能が求められる。このような機能を達成しているのが、自動車触媒の酸素ストレージ能(OSC)と呼ばれる作用である。

図3は、3成分のガス(CO, NO, HC)を浄化する時、ガス組成変動によって浄化率が低下(aからbへ)することを示している。図4は、後で述べるようなジルコニア添加セリウムを加えた触媒の浄化率で、図3bと同

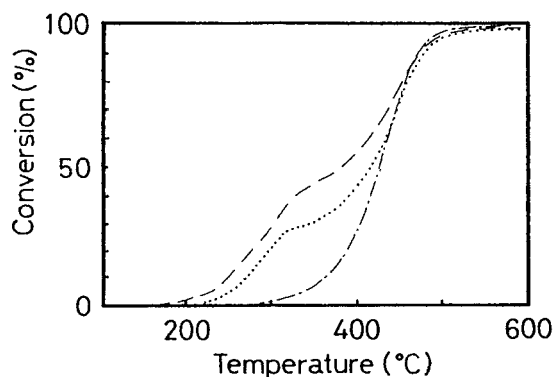


図4 セリア-ジルコニア助触媒を添加した白金/アルミナ触媒上、図3(b)と同じ変動条件下で測定した浄化率の温度依存性。図(b)と本図を比較すると、OSC作用によって、300以上の浄化率が大幅に向上している。(----- NO, CO, - - - - - HC)

表1 自動車触媒に使われる材料

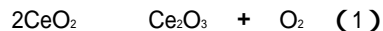
機能部品	材料, セラミックス
・酸素センサー	イットリウム添加ジルコニア等, 素子材料
・触媒コンバーター	希土類添加耐熱合金パッケージ
・触媒ハニカム担体	コージエライト, 耐熱合金モノリス
・触媒コート層	アルミナ, ランタン, セリウム等含有微粒子
・複合触媒組成	貴金属, セリウム, ジルコニウム等含有微粒子

じガス組成変動条件下でも高浄化率を維持している。つまり、セリウム系助触媒は、そのOSC作用によって、酸素センサーで制御できないような排ガスでも処理できる活性を自動車触媒にもたらすことができる。

4. 高性能セリウム複合酸化物の作用メカニズム

(1) セリウム酸化物のレドックス反応

二酸化セリウムは4価のセリウムイオンよりなる酸化物で、セリウムイオンの価数変動, $Ce(4+) \rightleftharpoons Ce(3+)$ に伴うレドックス反応により、三酸化二セリウムに変化するとされている。



実際の排ガス浄化触媒に想定される反応(表1)のうち、酸化反応は本来、酸素過剰下(リーン)で、還元反応は酸素不足下(リッチ)で起こるが、排ガス触媒上ではこれらの素反応は一連の反応として観察され、最終的に CO_2, N_2, H_2O の生成する反応となる。二酸化セリウムは、酸化反応に対しては酸素を放出し、還元反応に対しては酸素を吸収して、これらの反応を助けるのである。

排ガスのリッチ・リーン組成変動による素反応変化はきわめて複雑であり、触媒反応の研究として、CO-NO系や、NO-H₂系などさまざまな反応系について、Pt, Rhなど貴金属成分の違いや、セリウムをはじめとする多くの金属酸化物成分を含む助触媒効果が研究されてきた。つまり、触媒反応系でのセリウムの助触媒効果は、実は単純ではない側面もある。いわゆるOSCはこれらの

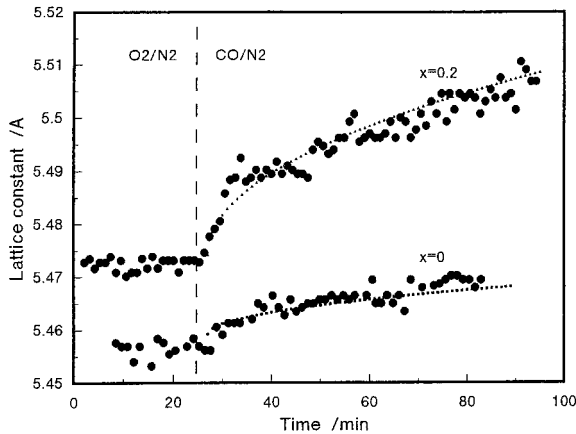


図5 二酸化セリウム (xは、セリウムに対するランタンの添加原子比)の一酸化炭素 (CO/N₂混合ガス中)による還元反応における、格子定数のその場X線回折観察データ。立方晶セリアの格子定数が時間とともに連続的に増大し、蛍石型構造を保ったまま、反応(2)が起きている。

総合的な結果として触媒にあらわれるため、さまざまな観点から研究が進んでおり、最近では、とくにセリウム酸化物の固体状態の面からその成果が多くあらわれるようになった。

(2) 非化学量論性とOSC

二酸化セリウムは、蛍石型構造をとる安定な酸化物であるが、還元条件下で酸素欠損の生成を伴い、非化学量論性酸化物を形成する。二酸化セリウムの状態が変化することにより、絶縁性と電子伝導、イオン伝導を示し、それらとf電子と特有の電子配列、価数揺動が関係すると考えられることから、物性的な基礎研究の対象としても興味深い。OSC向上のためには、酸化セリウム自身の性質を研究する必要がある。上記の反応は、結晶構造を考慮するとCeO₂とCe₂O₃間の構造の違いのため、単に酸素の放出吸収以外の固体構造変化を伴うことになり、速い触媒反応には追従できないと考えられる。酸化セリウム上で、数百以下の比較的低温で起こる還元反応と酸化反応がOSCに直接寄与するが、これらの速やかなレドックス反応は、非化学量論的な化合物CeO_{2-x}の生成による。



セリウムイオンの価数変化と同時に、格子内酸素の放出吸収が起こり、OSCが発揮される。したがって、セリウムと他の成分の複合化や固溶体形成をさせる場合でも、セリウムのレドックス反応が非化学量論性を利用して有効に働き、また結晶格子内の酸素の放出吸収が速ければ、この反応は大きく促進される。たとえば、図5は、X線回折でランタン添加酸化セリウムと一酸化炭素の反応をその場観察し、立方晶の酸化セリウムの格子定数変化を追跡した結果である。結晶構造は立方晶を保ち、セリウムは4価より3価イオンの方がイオン半径が大きいため、3価イオンの生成による格子定数の増加が観察され、上記(2)の反応が起きていることがわかる⁷⁾。

しかしながら、実際、高いOSCを出現するセリア系材料がどのようなメカニズムで働いているかは、現在も、

表2 自動車触媒での浄化反応

CO	+	O ₂		CO ₂
HC	+	O ₂	H ₂ O	+ CO ₂
H ₂	+	O ₂	H ₂ O	
NO	+	CO	N ₂	+ CO ₂
NO	+	H ₂	N ₂	+ H ₂ O
HC	+	NO	N ₂	+ H ₂ O + CO ₂
CO	+	H ₂ O	CO ₂	+ H ₂
HC	+	H ₂ O	CO	+ CO ₂ + H ₂

未解明のままである。その研究には、中性子回折、中性子散乱法、EXAFS、放射光X線構造解析など物理的な方法も多く用いられるが、実際の触媒が作動する条件で何がおきているか調べることはなかなか困難である。セリアの非化学量論性だけでは、その現象は説明できず、結晶構造、表面活性サイト、貴金属との相互作用、反応中間体など、触媒と材料の観点からも、多くの研究が続けられているところである。

5. セリア - ジルコニア助触媒

セリア - ジルコニア助触媒の開発は、実用化研究が先行し、並行して実触媒上の添加物、ランタン、ジルコニウム、バリウム等が貴金属触媒の性能と耐久性向上に有効であることも調べられている⁸⁾⁻¹⁰⁾。セリア-ジルコニア系は、特に優れたOSCをもたらす、広く実用化されるとともに、その後今日にいたるまで、OSCのメカニズム、酸化物の状態、添加物効果などが詳細に調べられ興味ある研究課題として多くの研究者により研究されるよ

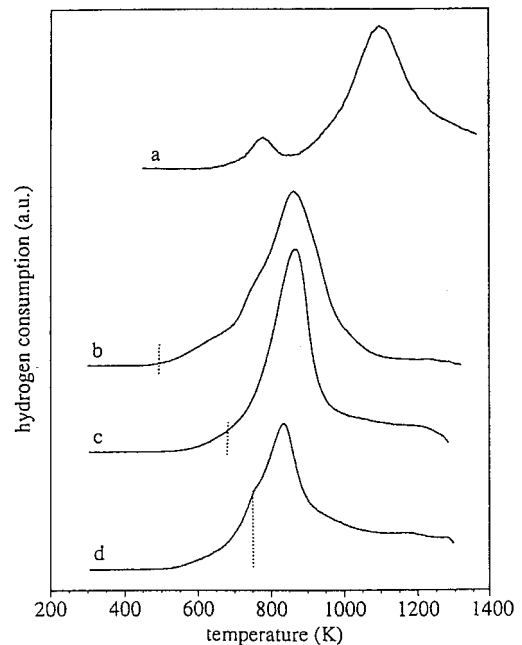


図6 CeO₂ (a) とCe_{1-x}Zr_xO₂ (b: x=0.8, c: x=0.5, d: x=0.2) 上の水素反応量: ジルコニウム添加によって、反応が低温で開始し、OSC (この場合は酸素放出能) が高まることを示している。

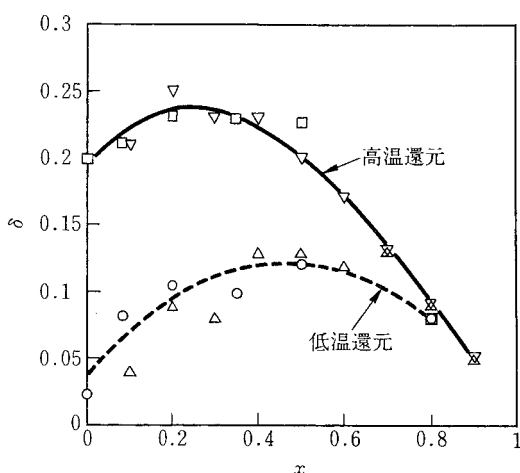


図7 Ce_{1-x}Zr_xO₂を低温(700-900K)と高温(1300K)で水素還元したときの還元程度: Ce_{1-x}Zr_xO₂の酸素ストレージ能(OSC)の最適組成域が反応温度によって異なることを示す。

うになった。

図6はその研究例¹¹⁾で、酸化物と水素との反応量を、温度を上げながら測定すると、酸化セリウムでは、主に1100K付近で反応するのに対し、ジルコニウム添加セリウムでは800-900Kの低温で反応するようになることを示している。すなわち、図3と4で示したようなセリウム-ジルコニウム添加による浄化率向上が、リッチ条件を模擬した水素との反応による低温酸素放出現象と深く関係している。

一般に、セリアにジルコニアを添加すると、排ガス組成変動下での触媒浄化率が著しく向上する。浄化反応中のOSC作用を模擬して、水素還元による酸素放出や還元後の酸素吸収でOSC量を測定することが行われている。OSCがどの組成で最高になるのかについて、図7にその例を示すが、使用する温度域や作製条件に依存しているようであり、研究者によっていろいろな報告がなされている^{3),12)}。

また、実用上の触媒化の観点からは、触媒成分全体を考慮した種々の添加方法や混合方法など、触媒の作製プロセスも重要である。自動車触媒の開発に際して材料開発の一環として高OSC材料そのものをセラミックス技術や微粒子合成技術などを応用して開発研究する動きがあらわれ、新しい材料が提案されている¹³⁾⁻¹⁵⁾。すなわち、

セリウム系触媒材料の研究開発は、自動車触媒市場を背景にした材料科学と触媒化学の学際的な研究開発課題であるといえることができる。

6. セリア系助触媒のシンタリング現象

自動車触媒は、白金等の貴金属、助触媒、触媒担体で構成され、それらの組み合わせで高性能を発揮する。不均一触媒における触媒反応を支配する最も重要な因子は、固体表面における活性反応種の励起であるから、これに必要な活性点の数の増加は重要な制御課題となる。高温触媒において、シンタリングの抑制によって、実効的な表面積を増加させる、すなわち耐熱性向上によって高温での比表面積を維持させることは、もっとも単純ながら、しかし大切な活性向上因子である。

ここでは、実用上重要な助触媒であるセリアと熱的な変化およびシンタリングについて述べる。表3に、高温シンタリング現象とセリア-ジルコニア助触媒の利用の関係を掲げた。触媒調製時には、前駆体の熱分解と微視的な反応、微粒子の成長をともなう現象がある。触媒使用時には、高温排ガスや触媒の温度上昇による微粒子の焼結と粒成長、相分解や結晶構造の原子レベルの変化が予想される。これらの総合された結果として、セリア系助触媒の活性と耐熱性、耐久性があらわれる。触媒は微粒子状態を維持するために、それぞれに応じた特殊な合成・調製プロセスを必要とする。触媒のシンタリングは一般的なセラミックスの焼結理論等ではうまく説明できないことが多いが、それは、微視的な粒子間の反応や構造変化、初期凝集状態の複雑さのほか、酸化還元現象など、未解決の課題を含むからである。実用的なセリア-ジルコニア助触媒で、さまざまな合成手法と組成が提案されているのも、調整後の熱処理にともなう現象がまだ解明されていないことの現れであろう。

アルミナは、ひろく用いられている触媒担体であり、希土類元素で安定化したアルミナの開発は、自動車触媒の耐熱性向上に大きく寄与した。セリウム添加によっても、アルミナのシンタリングが抑制される¹⁶⁾。したがって、アルミナとセリアの相乗効果によって、比較的表面積の高いセリア粒子が担持されたアルミナーセリア触媒ができる。そして、さらに、アルミナにセリア-ジルコ

表3 セリア-ジルコニア系助触媒の調製と利用におけるさまざまな熱的变化の現象

プロセス	目的	温度領域	現象
<調製>			
化学合成反応	沈殿, 析出	室温付近	核生成, 化学反応
合成プロセス	焼成, 粉碎	~数百	固相反応, 焼結, 準安定相
<利用>			
自動車触媒化	貴金属担持	条件による	貴金属分散, SMSI効果
排ガス耐久使用	助触媒	~800	焼結, 固相反応, 被毒
排ガス高温使用	助触媒	1000 超	焼結, 固相反応

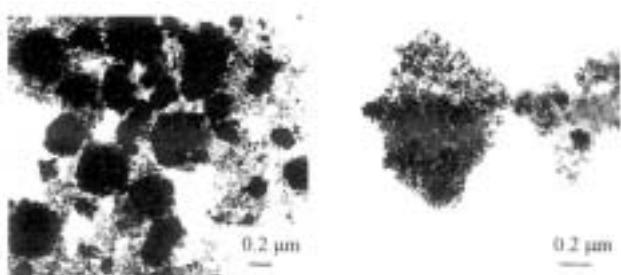


図8 アルミナ担体に添加したセリア(左)とセリア-ジルコニア $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (右)微粒子の形態を示す透過型電子顕微鏡像。

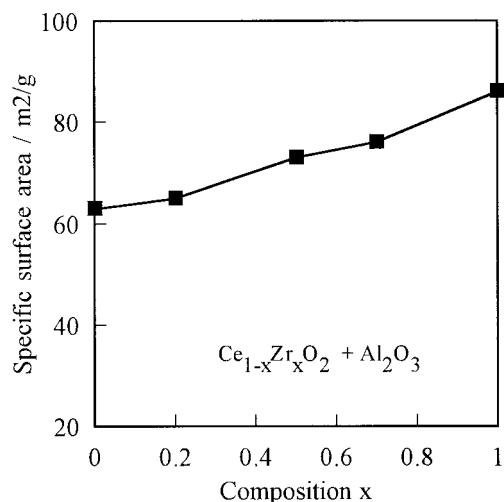


図9 アルミナ担体に添加したセリア-ジルコニアの比表面積と組成の関係(800 °Cで熱処理後)。

ニアを添加した助触媒では、分散性向上とシンタリング抑制の効果によって、高温微細構造が維持された助触媒が形成される。図8は、アルミナにセリアおよびセリア-ジルコニアを添加した場合の微細構造の電子顕微鏡写真を示している。この写真では、アルミナは見えにくくなっており、平均の質量数の大きいセリアおよびセリア-ジルコニアが強調されている。セリアでは、粒子がアルミナ上に均一に分散せず凝集する傾向にあるのに対し、セリア-ジルコニアでは、アルミナ表面を覆うように細かい粒子が生成している。これは、助触媒におけるシンタリングが、粒子の接近と粗大化によって担体上で凝集をおこそうとするのを、ジルコニアの添加が阻害する現象をあらわしている。つまり、従来の担持触媒でも、セリアにジルコニアを加えれば、シンタリング抑制効果によって、表面積を維持し、活性低下を防止することができることが予想される。本系を比表面積でみると、図9のように、ジルコニア添加によって、熱処理後の表面積低下が抑制された。これは、単純化した例であるが、エンジン制御の実用条件下での触媒の微細構造と助触媒特性との関係は今後とも検討課題である。

7. フラクタルシンタリングとセリア添加ジルコニア微粒子

セリア-ジルコニア系で多く用いられる助触媒の利用

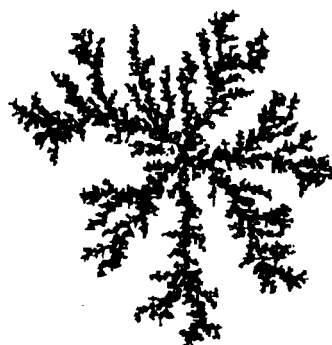


図10 フラクタルを表す平面上のクラスター(計算機シミュレーションによる)

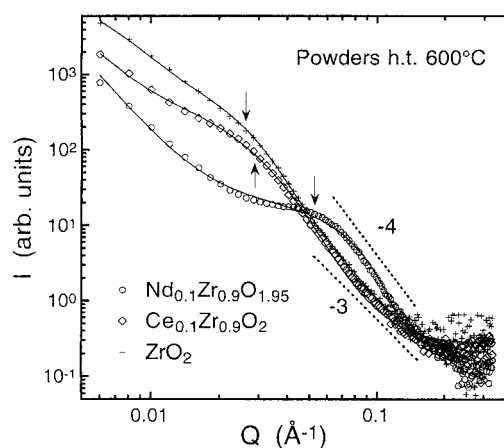


図11 ジルコニア微粒子の中性子小角散乱データ。

形態としては、上記の担持触媒のほかに、セリア-ジルコニア系の微粒子を独立に合成し、これを助触媒として触媒組成に加えることによって、もっとも酸素ストレージ能のすぐれた固溶体組成を、有効に活かそうとしている。この場合は、高温でセラミックス微粒子が、凝集状態で触媒層中に独立に存在し、そのシンタリングがおこると考えられる。そのセラミックス粒子組成自身のシンタリングを防ぐためには、合成方法や組成を検討しなければいけないが、これらは、その助触媒粒子の履歴に特有であり、高温の現象もその影響を受ける。セリア-ジルコニアでは、作製方法にもよるが、場合により準安定な状態で作製され使用されるため、高温でさまざまな現象を伴い、固相反応、焼結と粒成長などがおこる。

筆者らは、フラクタル構造によって触媒微粒子の高温シンタリングを表現し、制御することを提案したので少し紹介する。フラクタル¹⁷⁾は、マンデルブローにより提唱された概念で、簡単にいえば、ある図形がその倍率を変えてみても自己相似にみえるような現象をいう(図3)¹⁸⁾。

フラクタルシンタリングの概念は、フラクタル構造を維持させることによって、制御されたシンタリングをおこさせ、またその範囲を把握して、触媒の耐熱性の限界を理解しようとするものである¹⁹⁾。この系のシンタリングとフラクタルの関係を調べて、ジルコニアが600 °C付近でフラクタル構造を失うのに対し、セリア添加ジルコ

表4 ZrO₂微粒子のフラクタル解析結果

組成	熱処理 ()	フラクタル次元	結晶子径 (nm)	フラクタル領域 (nm)	比表面積 (m ² /g)
ZrO ₂	500	2.8	11	22	40
ZrO ₂	600	-	22	-	35
Ce _{0.1} Zr _{0.9} O ₂	600	2.9	20	500	26
Nd _{0.1} Zr _{0.9} O ₂	600	2.9	7	570	72

ニアでは、熱処理後もフラクタル構造を示し、これらが合成方法を反映した初期の粒子微細構造に依存することを報告した。図10は、フラクタル解析のために測定した、ジルコニア系微粒子の中性子小角散乱データである。小角部に粒子構造に特有の散乱が現れる。このデータについてフラクタル構造をもつとして散乱強度の計算を行うと、表4のようなパラメータが得られる。セリア添加ジルコニアは、フラクタル次元が2.9で、20nmの微結晶が500nmまでの範囲でフラクタル性の凝集粒子構造を維持している。混合組成の微粒子は、熱処理によっても、合成時の構造を維持しやすいようであるが、その効果は、混合元素によって異なっており、この場合はネオジムの添加効果が大きい。このような安定なフラクタル構造をさらに高温まで維持するのに最適なパラメータが得られれば助触媒微粒子のシンタリングをもっとうまく制御できると思われ、今後の解析によってそれらを定量的に知ることができるのではないかと期待している。

どのような作製方法をとるにせよ、使用条件下でのシンタリング等の微細構造変化は避けるのが望ましく、これに向けた研究はさらに必要であろう。

8. セリア - ジルコニア系助触媒の将来

新しいOSC材料の開発の成功を通じて、セリウムは他の希土類とともに自動車触媒のキーマテリアルと目されるようになった。セリウム系触媒材料は、従来触媒が改良され、耐熱性リーンバーンエンジン用自動車触媒に広く応用されている。さらに、近年では、窒素酸化物と有害有機物を含むパティキュレート排出が問題となっているディーゼルエンジンにも、OSCや低温燃焼触媒がいろいろな形で応用され、浄化触媒の設計に利用されている²⁰⁾。

すでに詳細な研究開発が進んでいるセリウム-ジルコニウム系でも、その合成法、構造制御、さらにOSCのメカニズムについて未解明な部分が多く残っている。最近ではCe, Zrにさらに別の元素の複合化、また開発に平行して、触媒の基礎研究として貴金属、希土類等を添加した場合の挙動等、多く研究がなされている。複合酸化物の構造、組成、複合化方法、活性酸素種の挙動、触媒の素反応との関係、耐熱性等の耐久性の問題など、枚挙にいとまのないほどの課題が検討されており、文献もきわめて多数にのぼる状況である。また機会があればこの材料についての詳細な文献レビューも書きたい。

9. おわりに

最近では、触媒機能をもったセラミックスが、幅広い範囲で応用展開可能なシーズ材料であるとして、その研究が期待されてきている。不均一触媒において、シンタリングなどのセラミックス関連の現象は、古くから重要な課題であったにもかかわらず²¹⁾、これまでセラミックスの研究としてはあまり振り返られなかったように思われる。セラミックス作製技術やシンタリング制御のようなセラミックスの学理は、これからの自動車触媒の開発においても十分貢献でき、またそれによって新たな触媒材料の開発されれば、地球環境の改善に大いに役立ち、安心した市民生活の礎となるものと期待される。

参考文献

- (1) C.K.Narula, J.E.Allison, D.R.Bauer, H.S.Gandhi, Chem.Mater. 8 (1996) 984-1003
- (2) H.S.Gandhi, A.G.Piken, M.Selef, R.G.Delesh, SAE paper 76021 (1976)
- (3) 曾布川英夫, 足立吟也編著「希土類の科学」(化学同人, 1999) p755-764
- (4) H.C.Yao, Y.F.Yao, J.Catal.,86 (1984) 254
- (5) A.Trovarelli, Catal.Rev.Sci.Eng.,38 (1996) 439-520
- (6) J.Kaspar, P.Fornasiero, M.Graziani, Catal. Today, 50 (1999) 285-298; Catalysis Today vol.50, No.2, "Recent Progress in catalysis by Ceria and related Compounds"
- (7) M.Ozawa, C.K.Loong, Catal.Today, 50 (1999) 329-342; M.Ozawa, M.Kimura, A.Isogai, J.Mater. Sci. 26 (1991) 4818
- (8) S.Matsumoto, N.Miyoshi, M.Ozawa, M.Kimura, SAE paper 891970 (Soc.Automotive Eng, USA,1989)
- (9) M.Ozawa, M.Kimura, A.Isogai, J.Alloy.Compds., 193 (1993) 73; S.Matsumoto, N.Miyoshi, K.Kanazawa, M.Kimura, M.Ozawa, Catalytic Science and Technology, v.1, p335 (Kodansha -VHC Tokyo, 1990)
- (10) M.Funabiki, T.Yamada, SAE paper 881684 (1988)
- (11) A.Trovarelli, F.Zamar, J.Llorca, C.Leitenburg, G.Dolcetti, J.T.Kiss, J.Catal. 169 (1997) 490
- (12) J-P.Cuif, G.Balanchard, O.Touret, A.Seigneurin, M.Marczy, W.Quemere, SAE paper 970463 (1997, Soc.Automotive.Eng.)

- (13) T. Murota, T. Hasegawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama, *J. Alloy. Compds.* 193 (1993) 298
- (14) A. Suda, H. Sobukawa, T. Suzuki, T. Kandori, Y. Ukyo, M. Sugiura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 109 (2001) 177
- (15) T. Ozaki, T. Masui, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *Chemi. Mater.* 12 (2000) 643
- (16) M. Ozawa and M. Kimura, *J. Mater. Sci. Lett.* 9, 291-293 (1990); M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Less-common metals*, 162, 297-308 (1990); 小澤正邦, 木村希夫, *粉体および粉末冶金*, 37, 466-473 (1990)
- (17) 高安秀樹編著「フラクタル科学」(朝倉書店, 1987)
- (18) P. Meakin, *Phys. Rev.*, B29 (1984) 3722
- (19) M. Ozawa, C.-K. Loong, *Physica B* vol. 241/242, 269-275 (1998); C.-K. Loong, P. Thiyagarajan, J. W. Richardson, M. Ozawa, S. Suzuki, *J. Catalysis* vol. 171, 498-504 (1997)
- (20) 田中俊明, 第90回触媒討論会A-3G19 (浜松, 2002.9)
- (21) G. Kucynski, A. E. Miller, G. A. Sarget Edited, "Sintering and Heterogeneous Catalysis", 1984 Plenum Press, New York

粒子の表面物性と粒子間付着力

藤 正督・高橋 実

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

Surface Properties of Particle and Adhesion Force between Particles

Masayoshi FUJI and Minoru TAKAHASHI

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka 10-6-19, Tajimi 507-0071 Japan

Powders are frequently used in material processing such as fabrication of ceramics. For the control of dispersibility and cohesion, it is indispensable to understand the adhesion force between particles. The adhesion force is influenced by the environmental factors to which the powder is exposed and the properties of the particles. In handling powder, the surface changes caused by humidity are especially important. In this paper, the influence of humidity and the physico-chemical properties of particle surfaces on the adhesion between particles were reviewed.

1. はじめに

粉体に関わる工業プロセスはセラミックスなどの固体材料製造において欠くことができない。この場合、作製された材料の良し悪しは粉体の分散、凝集状態に強く依存する。例えば、不均一分散状態や凝集塊が有る状態でセラミックを作製すると、密度不均一や欠陥を生じてしまう。この場合、本来期待されるような強度や性能に達しない。一方、製剤などにおける造粒操作のように粉体の凝集性を積極的に用いることもある。これら分散性、凝集性など粉体特有の性質の源は粒子間の付着力にある。それゆえ粉体の関与する各種プロセスにおいて、付着力がうまく利用される場合も、トラブルの原因となる場合も、付着力のコントロールは重大な関心事の一つである。

付着力は通常Van der Waals 力、静電引力、液架橋力、固体架橋力等の要因で生じる力の総和とみなされる。理論的解析も実験的検証もすすみ、理想的な系においては分子レベルからマクロのレベルまで体系づけられつつある¹⁾。しかしながら、身近で起こる各種粉体の付着性を比較検討してみると、それが著しく大きい場合、あるいは逆に小さい場合が良く観察される。このような違いは何によって引き起こされるのだろうか？もちろん付着力の発生要因の差、すなわち前述したVan der Waals 力、静電引力、液架橋力等の違いにより付着力の大きさは当然異なるであろう。その他に付着力を左右する各種の重

要な要因が挙げられる。たとえば粉体が置かれている環境や状態の差異、すなわち温度、湿度、あるいは粉体の充填率の違いがある。また、粉体粒子自身の特性、たとえば粒子の大きさや、その形状、表面の物理的・化学的特性等に、付着力の大小は強く影響される。実際に粉体を取り扱う場合において我々が観察する付着力は、これら種々の要因が複合された結果であるため複雑な挙動を示すのである。

本報では環境の要因影響として、湿度をとりあげることとする。これは日本のような高湿度な国において特に重要と思われるからである。また、粉体粒子自身の特性としては粒子表面の物理的・化学的特性について述べる。また両者が互いに密接な関係に有ることについても言及する。

2. 幾何学的構造と物理吸着水を考慮した粒子表面

粒子径が数十 μm 以下になると、粉体の動力学は重力支配から付着力支配に変わる。したがって、表面状態が粉体の種々の現象に大きく影響をするようになる。表面状態は表面化学的な変化に加え幾何学的構造因子も重要である。また多くの場合、粉体が大気中で取り扱われることを考えると、物理吸着水の影響も、粒子間付着力を左右する重要な要因である。そこでここでは、粒子間付着力に影響するであろう粉体の表面幾何学的構造と物理吸着水についてシリカを例として整理することにする。

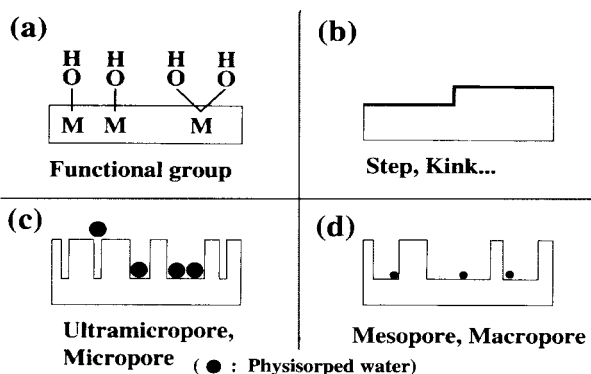


Fig. 1. Conceptual classification of surface structure. (a) smooth surface on molecular level, (b) surface with roughness on molecular level, (c) surface with micropore. (d) surface with mesopore.

付着力支配（表面支配）であるサブミクロン以下の粒子を取り扱う場合、粒子間付着力に影響するであろう表面幾何学構造は、粒子の大きさから判断して、ナノスケールの構造を考えればよいであろう。なぜならば、これより大きな表面幾何学構造は、マクロポア（50nm以上）も含めて概ね粒子形状の範疇と考えられる。そして、このスケールの表面幾何学構造は電子顕微鏡で十分観察でき、粒子形状と粒子間付着力の問題として取り扱えるからである。この考えに基づき、かつ吸着分子と粒子の相対的な大きさから、表面幾何学的構造は概ねFig. 1に示す4つに分類できる。第一はFig. 1(a)の原子レベルで平滑な表面構造、第二は(b)の原子レベルのラフネスを持つ表面構造、第三の(c)はマイクロポアを有する表面構造、第四の構造(d)はメソポアを有する表面構造である。これらの表面構造の分類にしたがい、各表面構造と物理吸着水の状態について次に述べる。

2.1 原子レベルで平滑な粒子表面

この表面構造は理想的な無孔性粒子の場合である。このレベルは表面化学種に関係し、表面・界面化学的にみた粒子間付着力の基本要素となる。

シリカの場合、このレベルの最小単位としては、表面水酸基が重要である。表面水酸基は化学的存在状態や化学的構造からFig. 2に示すような、freeタイプとH-bondタイプあるいはiso.タイプ、gem.タイプ、tri.タイプに分類される。ただしtri.タイプは、その構造の不安定さから、特殊な条件が整わない限り存在し得ない²⁾。したがって、一般に、表面水酸基のタイプはiso.タイプおよびgem.タイプの存在のみを意識すればよい。これらは次に示す原子レベルのラフネスを持つ表面構造と深く関係している。

2.2 原子レベルのラフネスを持つ粒子表面

前述したように、ステップ、キックなど原子レベルでの表面ラフネスは表面水酸基の種類と深く関係している。Fig. 3にこれらの関係を示唆するモデル図を示す³⁾。Fig. 3(a)は β -クリストバライトの(111)面に生成した

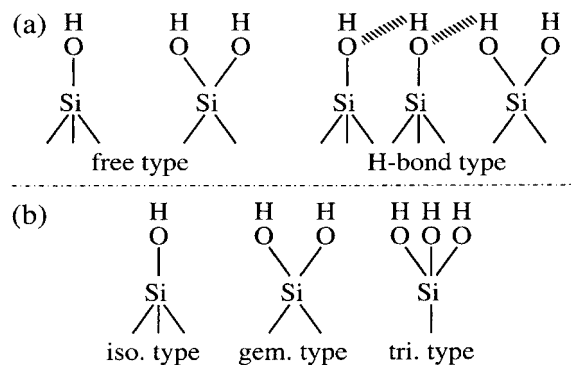


Fig. 2. Classification of surface silanol (a) according to chemical state, (b) according to chemical structure.

表面水酸基のモデル図である。この場合、結晶構造から考えて、freeタイプでかつiso.タイプの表面水酸基しか生成し得ない。Fig. 3(b)は同じく β -クリストバライトの(100)面に生成した表面水酸基のモデルで、freeタイプでかつgem.タイプの表面水酸基のみが生成可能である。このように平滑面においてはH-bondタイプ表面水酸基は存在しない。 β -クリストバライト構造において、H-bondタイプ表面水酸基は(111)面と(100)面間のエッジ部などに存在しうる。すなわち、原子レベルでのラフネスや構造欠陥が存在しなければ、H-bondタイプ表面水酸基は存在しないといえる。アモルファスシリカの正確な表面構造を記述することは大変難しい。しかしながら、概ねFig. 3(a) ~ (c)の構造が部分的に入り組んでいると理解できる。

実際問題、完全平滑の粉体表面は有り得ない。つまり、Fig. 1(a)は(b)の特別な場合と考えられる。したがって、以降は両ケースを平滑表面あるいは無孔性粒子として取り扱う。

ここで示した表面水酸基は物理吸着水の吸着サイトとなる。大気雰囲気での取り扱いでは多くの場合、物理吸着水が存在し、その存在量は湿度に依存し変化している。Fig. 4に比較的平滑な表面を持つといわれている気相合成シリカの水蒸気吸着等温線を示す^{4),5)}。図中の数字は表面水酸基量を減少させる為に導入したトリメチルシリル基(TMS基)の表面密度である。改質基密度 0.7nm^{-2} の試料は水にぬれる親水性試料である。一方、改質基密度 0.8nm^{-2} の試料はちょうど疎水性と変化し、水には分散せず水面に浮遊する試料である。未改質試料及び両改質試料いずれも初期吸着性の悪いIUPAC分類のII型を示す等温線を示している。両改質試料に対する水蒸気吸着量は、未改質試料の場合と比較して低相対圧域ではやや低下している。一方、高相対圧域では両改質試料への水蒸気吸着量は大きく低下し、未改質試料の吸着量と大きな差を生じている。改質基密度 0.7nm^{-2} の改質試料の場合、この領域においては吸着量は未改質試料に比べ減少するが、相対圧1に近づくと未改質試料みられるように吸着量の増加が認められる。しかしながら、改質基密度 0.8nm^{-2} の試料に対する吸着量は、相対圧1においても理論的に算出される水の単分子吸着量 $0.35\text{mlSTP}/\text{m}^2$ の

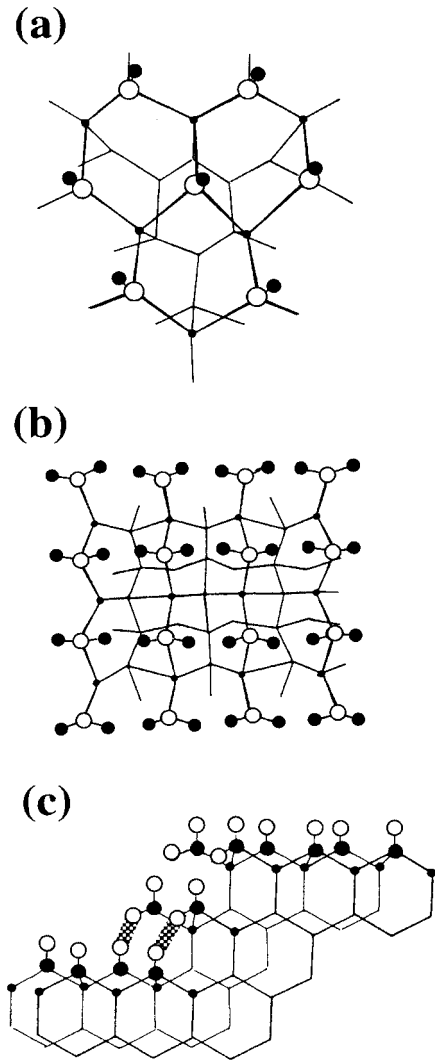


Fig 3. Surface structure of β -cristobalite (a) iso. type silanol on (111) face, (b) gem. type silanol on (100) face, (c) mixed-surface of (a) and (b). \bullet : hydroxyl group, \circ : silicon atom. Hydrogen bond is shown by shaded bar. Oxygen atoms in lattice are not shown.

65%程度にとどまっている。等温線が β 型であること、低相対圧域での吸着量の減少、および高相対圧域での吸着特性の差異は以下のように解釈できる。

低相対圧域の水蒸気吸着では、水分子と親和性の高い表面水酸基上へまず局在化吸着し、次にこれを中心として共同吸着が起こり、吸着層は島状に成長する。この場合、改質試料の水蒸気吸着量は、改質反応により減少する表面水酸基量及び改質基の立体障害により遮蔽される表面水酸基量分だけ、減少することが予想される。このことは、Fig. 4(a)の吸着量を残存水酸基に対する吸着水分子の数に変換したFig. 4(b)から確認できる。親水性改質試料の場合、水酸基一個当たりの水蒸気吸着量は未改質試料のものとも一致することから、改質反応による表面水酸基の減少量分だけ水蒸気吸着量が減量していることがわかる。疎水性改質試料の場合、未改質試料の吸着量を下回る。このことから、改質基が残存する表面水酸基を遮蔽し、改質反応で減少した水酸基量から予測される多くの吸着サイトが減少したと解釈できる。

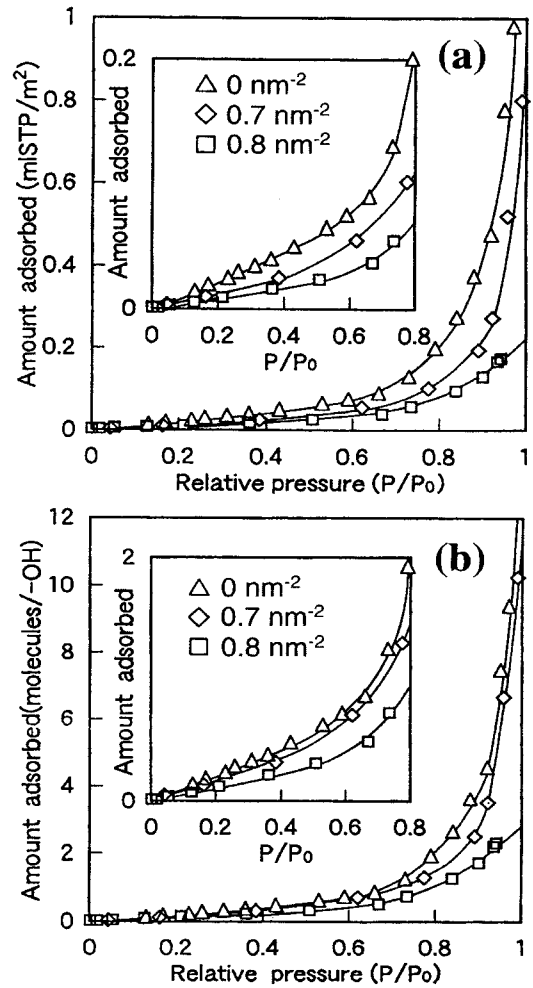


Fig 4. Adsorption isotherms of water molecule on non-porous silica particle.

一方、未改質試料の高相対圧域では、低相対圧域で形成された表面水酸基への局在化吸着を中心に共同吸着した島状の吸着層が互いに接した2次元水膜を形成し、その上へ多層吸着が起こるために吸着量の増加がみられたものと推定される。またこのような2次元水膜の連続的の形成がぬれ性に密接に関係し、かつ相対圧約0.7以降で起こる粒子間への水蒸気毛管凝縮現象による急激な吸着量増大の有無を決定している。親水性改質試料の場合、改質により島状吸着層の間隔が広がり、かつ改質基が存在するために2次元水膜の形成時期が未改質試料に比較して高相対圧で起こる。従って、多分子層吸着および毛管凝縮による水蒸気吸着量の増加時期も遅れるものと解釈できる。一方、疎水性を示す改質試料の場合、吸着量は相対圧1においても理論的単分子吸着量の65%（約0.22mISTP/m²）程度にとどまる。したがって、水蒸気吸着は改質基の被覆部分以外のみ起こっており、また多分子層が形成されないと判断できる。これは改質基の高の影響により2次元方向への水膜の形成が抑制され連続的2次元水膜が形成できなかったものと低相対圧部の吸着過程の結果から推測される。したがって、高い水蒸気圧下においても粒子間への毛管凝縮が起こらず、吸着量は未改質試料および親水性改質試料の場合のような急激

な増加を示さないものと理解できる。

結局、Fig. 5 に示すように、湿度が高くなるにつれ、無孔性シリカ上の物理吸着水の状態は、局在化吸着、共同吸着による島状吸着層の形成、島状吸着層の接触による二次元連続水膜の形成、粒子間への毛管凝縮相と変わる。

2.3 マイクロポアを有する粒子表面

第三の表面幾何学構造はマイクロポアが存在する場合である (Fig. 1(c))。水分子がマイクロポアフィリングを起こすウルトラマイクロポア領域の表面構造の測定は、ヘリウム吸着による報告例⁶⁾はあるが、一般的には水蒸気吸着実験以外では測定が困難である。以下、水蒸気吸着実験を用いたマイクロポアの解析とマイクロポアを持つ液相合成シリカの物理吸着水の状態について示す。

Fig. 6 は液相合成により作製された未改質シリカ粉体、トリメチルシリル基密度 1.2nm^{-2} の改質試料及びトリメチルシリル基密度 1.4nm^{-2} の改質試料の水蒸気吸着等温線である⁷⁾⁸⁾。改質基密度 1.2nm^{-2} の試料は水に分散可能な親水性試料である。一方、改質基密度 1.4nm^{-2} の試料は水に分散せず水面に浮遊する疎水性試料である。また、

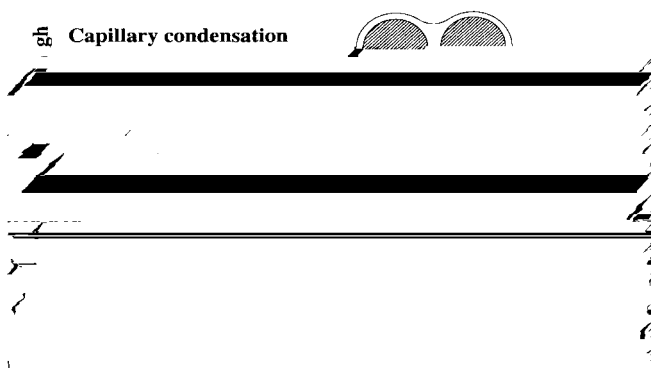


Fig 5. Adsorption mechanisms of water on non-porous silica particle.

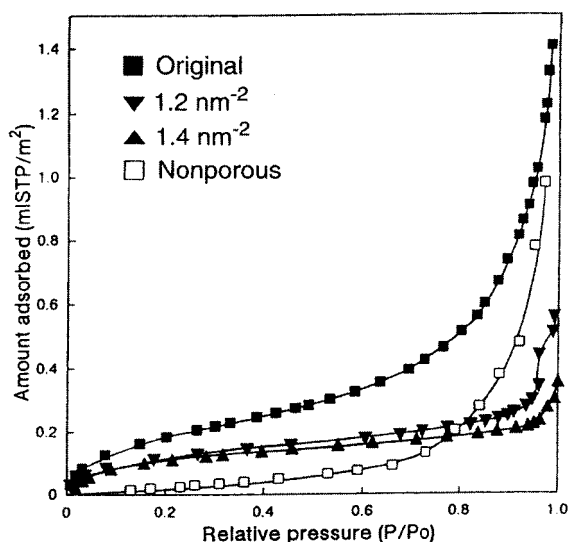


Fig 6. Adsorption isotherms of water on microporous silica particle.

Fig. 6 には前述した無孔性シリカである気相合成シリカの未改質試料の水蒸気吸着等温線も同時に示されている。未改質試料及び改質試料はいずれも初期吸着性の良いIUPAC分類の Ⅱ型を示す等温線である。未改質試料の水蒸気吸着量が改質試料と比較して著しく大きくなっている。一方、改質試料は親水性と疎水性の差があるにも関わらず低相対圧域での吸着量はほぼ同量である。そして、高相対圧域で親水性を示す改質基密度 1.2nm^{-2} 試料の吸着量が増加している。このような差異のあらわれた吸着機構の検討は、無孔性シリカの水蒸気吸着等温線を標準等温線として各試料の水蒸気吸着等温線をV-tプロットに変換することで解析可能である。無孔性シリカへの水蒸気吸着等温線はIUPAC分類の Ⅱ型等温線で、その吸着機構は低相対圧域において水分子と親和性の高い表面水酸基上へまず局在化吸着し、次にこれを中心として共同吸着が起こり、吸着層は島状に成長する⁴⁾⁵⁾。したがって、V-tプロットが直線を示す部分は無孔性シリカへの水蒸気吸着機構と同じ機構であり、またプロットの屈曲は吸着機構の変化であると判断できる。ただしこの場合、吸着層の成長は島状であるのでV-tプロット横軸の厚みは島状吸着層の幾何平均厚さ(マイクロポア半径)となり、実際の吸着層の厚み(マイクロポア半径)よりも過小評価されることに注意が必要である。V-tプロットをFig. 7 に示す。未改質試料の場合、低膜厚域ではV-tプロットの傾きが大きくなっている。これは、マイクロポアへ水分子がフィリングしたためであると考えられる。しかし、膜厚約 0.08nm を越えるとほぼ無孔性シリカと同じ傾きを持つ直線と一致している。ここで、無孔性シリカの水蒸気吸着等温線では膜厚 0.08nm は相対圧約 0.7 における吸着層の厚みである。また、この相対圧での無孔性シリカの水蒸気吸着量は、理論的単分子吸着量の約30%である。したがって、水蒸気の吸着は島状吸着の形成段階にあるといえる⁴⁾⁵⁾。つまり、プロットが同じ傾き

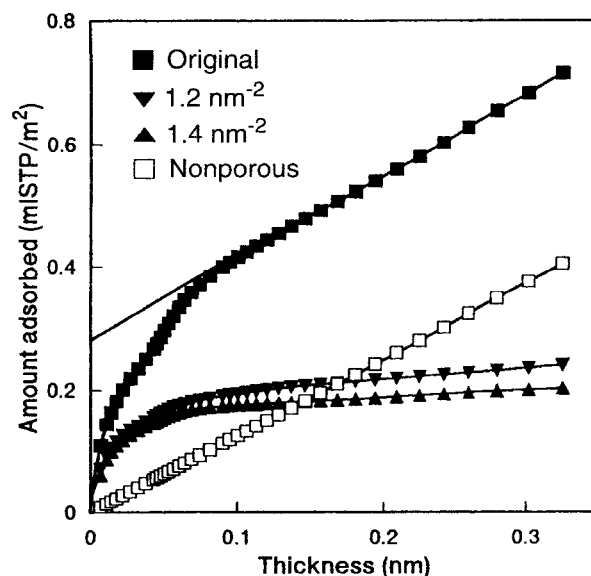


Fig 7. V-t plots of water adsorption on microporous silica and non-porous silica as standard.

を持つ直線となっているのはマイクロポア内への水のフィリングが終了し、外表面の水酸基および水分子のフィリングしたマイクロポアを活性点として無孔性シリカと同様の島状吸着が始まったためだと考えられる。そして、その後は島状吸着が互いに接し2次元的に連続した水膜を形成した後に多分子層吸着に発達する。したがって、Fig. 6の高相対圧域での吸着量が著しく増加したものといえる。

一方、改質試料のV-tプロットも低膜厚域では傾きが大きくなり、吸着初期においては未改質試料の傾きとほぼ同じである。これは、改質によるマイクロポアの閉塞がトリメチルシリル基の生成しうるマイクロポアまでにしか起こらないことを示している。つまり、それ以下の直径のマイクロポアは閉塞されず、未閉塞のポアに水分子がフィリング可能なのである。トリメチルシリル基の大きさから考えると、この閉塞されたマイクロポアの細孔径は直径0.8nm前後であると考えられる。また、水分子フィリング後のV-tプロットの傾きは未改質試料と比較して小さい。これらのことから、改質試料の外表面では未改質試料と同じ機構で島状吸着が形成されるが、その量が改質量の増加とともに減少したことがわかる。さらに、改質基密度 1.2nm^{-2} と 1.4nm^{-2} の試料では、その改質量にあまり大きな違いがない。したがって形成される島状吸着の量もほぼ等しいと考えられる。その為、Fig. 6の中相対圧域までは改質基密度 1.2nm^{-2} 、 1.4nm^{-2} の試料ともに吸着量に大きな差は見られない。しかし、高相対圧域に入ると疎水性を示す改質基密度 1.4nm^{-2} の試料は島状吸着が改質基の遮蔽障害を乗り越えて成長することができないが、親水性を示す改質基密度 1.2nm^{-2} の試料は島状吸着が改質基の間隙に成長して2次元的に連続した水膜を形成し、その後、多分子層へと発達すると考えられる。その為、高い相対圧域での吸着量が親水性である改質基密度 1.2nm^{-2} の試料の方が大きくなっていると理解できる。

結局、マイクロポアを有するシリカの水蒸気吸着機構は、ポアへのフィリングさえ完了してしまえば、ポア外表面のみを考えればよく、その吸着機構は無孔性シリカすなわち平滑表面をもつシリカの場合とほぼ同じとみなせる。また、マイクロポアフィリングは極めて低い湿度で起こる。したがって、粉体が低い湿度で取り扱われる場合、水分子のマイクロポアフィリングはすでに完了した状態にあると考えられる。よって、大気中での粒子間付着力を考える場合は、マイクロポアを持つ表面も先に示した無孔性シリカすなわち平滑表面と同等の取り扱いができる。

2.4 メソポアを有する粒子表面

第四の表面幾何学構造はメソポアが存在する場合である。この領域は窒素吸着実験で測定可能である。また、特定の条件がととのえば、透過型電子顕微鏡で観察可能である。メソポアの粒子間付着力への影響を考える場合

には、メソポア内への吸着物質の毛管凝縮が起こるかが重要な問題である。また、マイクロポアの場合とは異なり、吸着物質の毛管凝縮が起こりうる圧力範囲が広い為、粉体を取り扱う湿度で付着力が大きく異なる。したがって、水蒸気存在下で粉体を取り扱う場合には表面幾何学構造の中で最も重要なファクターとなる。このことに関しては、後の「3.3 多孔性シリカの粒子間付着力」に記すことにする。

通常の水蒸気存在下で親水性粉体を取り扱う場合、Fig. 1に示した(a),(b),(c)の表面構造は水蒸気の吸着の為にほぼ同じ状態であると理解できる。したがって、粒子間付着への表面構造の影響を考える場合、(a)の平滑表面と(d)のメソポア構造を考慮すれば良い。そこで、次節は湿度下での両表面構造と付着力の関係について述べることにする。

3. 水蒸気存在下における粒子間付着力発生メカニズム

3.1 無孔性シリカ粒子間の付着力(高湿度下)

種々の湿度で測定された約 $3\mu\text{m}$ の無孔性球形シリカ粒子間の付着力をFig. 8に示す⁹⁾。これらはカンチレバーおよびシリコンウエハーに固定された粒子間の付着力をAFMにより測定した結果である。親水性試料として表面水酸基密度 4.6nm^{-2} 、 3.6nm^{-2} の未改質シリカとトリメチルシリル基表面密度 0.42nm^{-2} の改質シリカが用いられている。また、疎水性試料としてトリメチルシリル基表面密度 1.01nm^{-2} 、 1.16nm^{-2} のシリカが用いられている。Fig. 8から親水性試料は湿度約70%まで200N/m前後のほぼ一定した値を取り、70%以降急激に増加している。ま

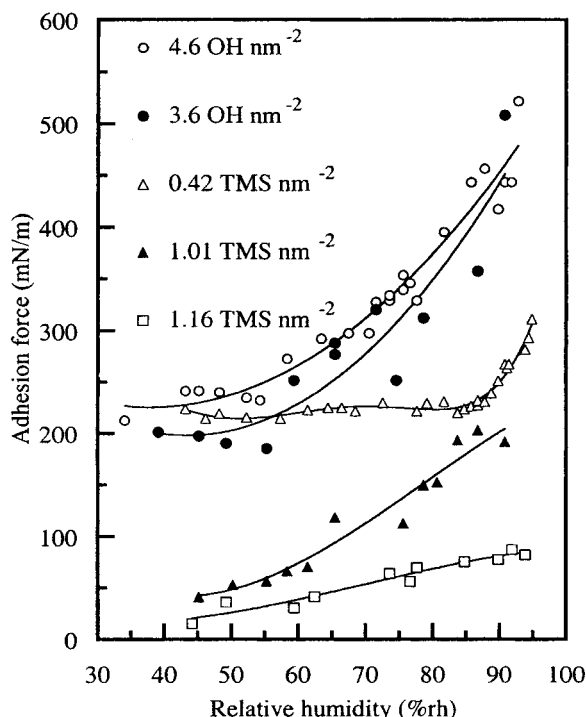


Fig. 8. Adhesion force between non-porous silica particles against humidity.

た、立ち上がりが生じる湿度は親水性の減少に伴い高湿度側にシフトしている。一方、疎水性試料は湿度90%においても単調な増加を示しており、急激な増加は見られない。このような付着力の増加挙動は水蒸気吸着等温線の変化と良い対応をしめしており、粒子間への毛管凝縮の形成の有無と付着力に相関関係がある。つまり、親水性試料においては粒子間に毛管凝縮が生じることにより、液架橋力が加わり急激な上昇が現れたのに対し、疎水性試料においてはトリメチルシリル基の立体障害により粒子間の毛管凝縮が阻害され、単調増加にとどまったものと考えられる。同様に、親水性試料において親水性の減少により付着力の増大時期に遅れが生じたのも、トリメチルシリル基の存在により粒子間への毛管凝縮開始が遅延したためと理解できる。

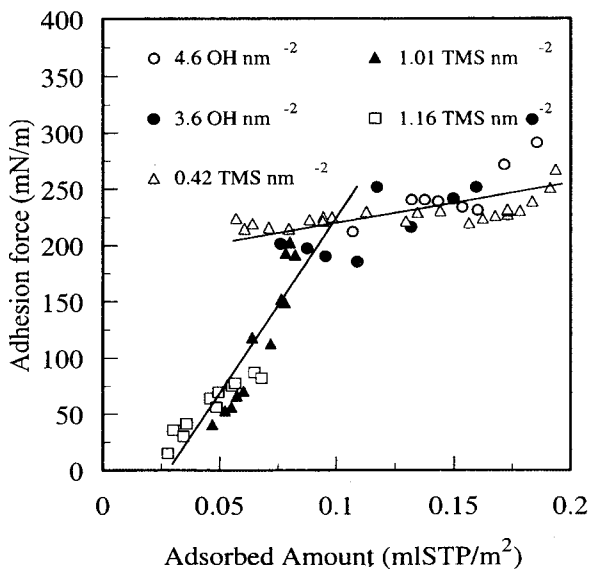


Fig 9. Relationship between adsorption amount of water on non-porous silica particles and adhesion force.

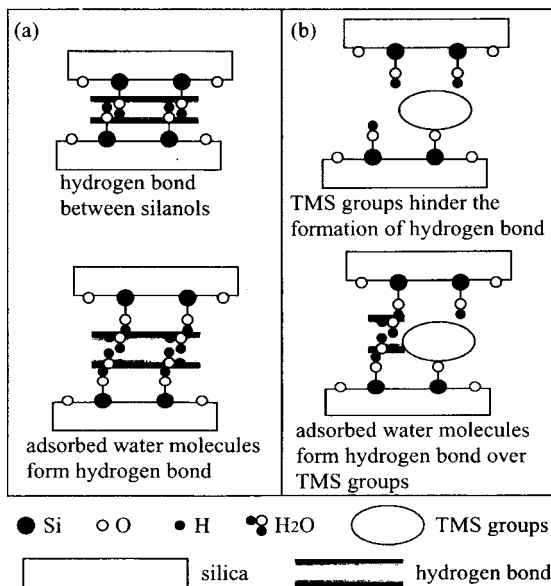


Fig10. Formation of hydrogen bond between non-porous silica particles.

以上のように、高湿度における付着力変化は粒子間への毛管凝縮（液架橋）形成に依存し、先に述べたぬれ特性変化の機構とも良い対応を示す。粒子表面上の物理吸着水の存在状態が粒子間付着力へ大きくしていることがわかる。

3.2 無孔性シリカ粒子間の付着力（低湿度）

ここで言う低湿度とは、物理吸着水の存在状態を基準として、粒子間毛管凝縮が起こる以前の湿度とする。水蒸気の吸着量に対する付着力の変化をFig. 9 に示す⁹⁾。

Fig. 9 から全領域において水蒸気の吸着に伴い付着力が上昇していることが分かる。この傾向は、空気中から水中へと雰囲気の変化することで値が減少するファンデルワールス力とは反対の結果となっている。したがってファンデルワールス力の寄与が小さいことを示している。また、プロットは親水性試料に帰属される緩やかな直線と疎水性試料に帰属される傾きの大きな直線に分類される。これは、疎水性試料では水蒸気の吸着に伴い付着力が比例的に増加するのに対し、親水性試料では水蒸気の吸着前から強い付着力が存在し、水蒸気吸着の影響をあまり受けないことが示唆される。このことは、付着力が水素結合に起因すると考えると合理的に説明できる。つまり、Fig.10に示すように、疎水性試料においてはトリメチルシリル基の立体障害により表面水酸基間では水素結合を形成するとはできないが、吸着水分子を媒介することで粒子表面間に水素結合が形成し得る。これに対して、親水性表面では、はじめからシラノール基間の結合が可能のため、水蒸気の吸着が生じてても付着に寄与する水素結合の総数には大きな変化は無く、値も大きく変化しないと考えられる。これらのことから、低湿度における付着力発生は表面間の水素結合が支配的であるといえる。

3.3 多孔性シリカの粒子間付着力

細孔径の異なる4種の多孔性球形シリカ粒子間の付着

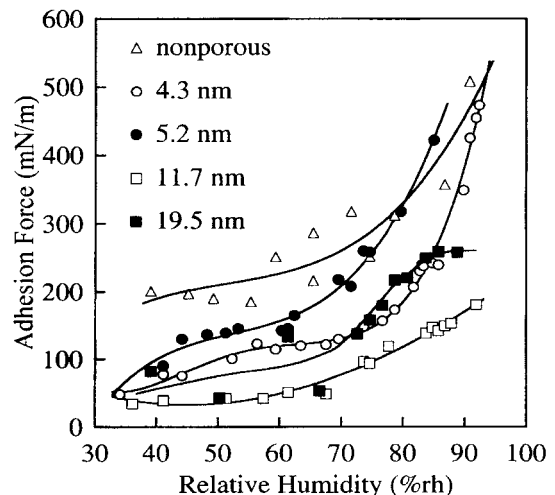


Fig11. Adhesion force between mesoporous silica particles against humidity.

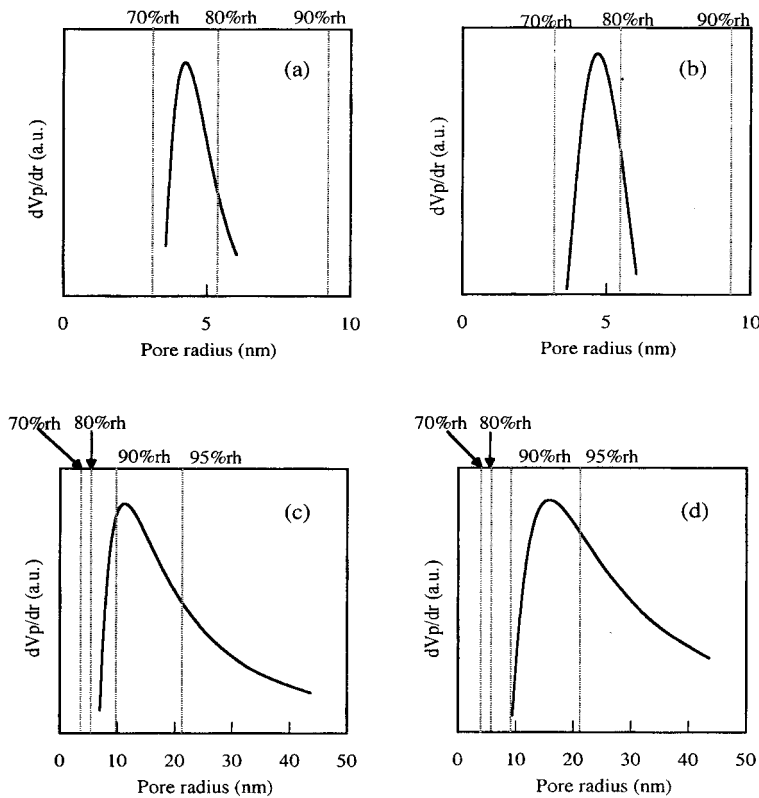


Fig12. The critical humidity where capillary condensation occurs into mesopore.

力と湿度の関係をFig.11に示す¹⁰⁾。前述した無孔性粒子同様、付着力はAFMにより測定されている。細孔径の小さい細孔半径4.3nmおよび細孔半径5.2nmの試料では、高相対圧に近づくにつれて鋭い立ち上がりが見られる。一方、細孔半径11.7nmおよび細孔半径19.5nmの細孔径の大きい試料に対する付着力は、湿度が高くなるにつれ単調な増加を示している。これらの差異は細孔内への水の毛管凝縮と粒子間への毛管凝縮と深い関係がある。Fig.12はKelvin式と水蒸気吸着等温線から各湿度において水がどの程度細孔に毛管凝縮するかを算出し、細孔径分布と重ね合わせて比較した結果である¹⁰⁾。小さい細孔半径4.3nmおよび細孔半径5.2nmの試料では湿度80%RHで充填が完了するのに対して、細孔半径11.7nmおよび細孔半径19.5nmの細孔径の大きい試料では90%RHに至っても毛管凝縮が完了していないことがわかる。これは、付着力測定において小さい細孔半径4.3nmおよび細孔半径5.2nmの試料では70から80%RHで付着力が増加した結果と対応している。一方、細孔径の大きい細孔半径11.7nmおよび細孔半径19.5nmの試料においては90%RHにおいても細孔への水の毛管凝縮が続くため、付着力が増加していないと考えられる。つまりFig.13に示すように、細孔径の小さな試料では、低い湿度において毛管凝縮が完了し粒子外表面に連続水膜が形成し、つづいて起こる粒子間毛管凝縮に伴い液架橋が形成され、付着量は増大する。一方、細孔径が大きい場合、細孔内への吸着及び毛管凝縮の完了はかなり高湿度であり、ほとんどの温度下で粒子外表面には細孔構造で寸断された不連続水膜しか形成されない。このため、部分的な液架橋形成は可能であるが、

無孔性や細孔径の小さな試料のように粒子間に完全な液架橋が生成しえない。したがって、かなりの高湿度に至っても付着力の増加が認められないものと考えられる。

4. おわりに

水蒸気存在下での粒子間付着力は、粒子表面での水吸着層の状態と粒子表面の幾何学的構造に影響される。粒子間毛管凝縮が起こる前の低湿度における付着力の主要因は、水の介在による粒子表面間の水素結合である。粒子間毛管凝縮が起こった後の高湿度下での付着力の主要素は液架橋力である。細孔を有する粒子の場合も基本的な付着発生メカニズムは同じである。粒子間毛管凝縮が起こる前の低湿度では、水の介在による粒子間水素結合が付着力の主要因である。ただし、メソポアの存在による接触面積の低下分だけ無孔性粒子に比較して付着力は低下する。粒子間毛管凝縮が起こった後の湿度でかつ細孔への毛管凝縮が完了する湿度以降においては、無孔性粒子の場合とほぼ同等の液架橋力が働く。一方、細孔への毛管凝縮が完了する以前の湿度においては、部分的な接触部における液架橋力のみが可能で、細孔内への毛管凝縮完了後に比較して大きな付着力は発生しえない。

以上のことから、粉体を取り扱う湿度に置いて、その粉体の持つ細孔径が毛管凝縮半径以上である場合、付着力は部分的液架橋力もしくは水の介在による水素結合力のみであり、強い凝集構造を形成しにくいことが予想される。たとえば、セラミックススラリーやサスペンションの均質化がこの条件では可能であろう。一方、造粒の

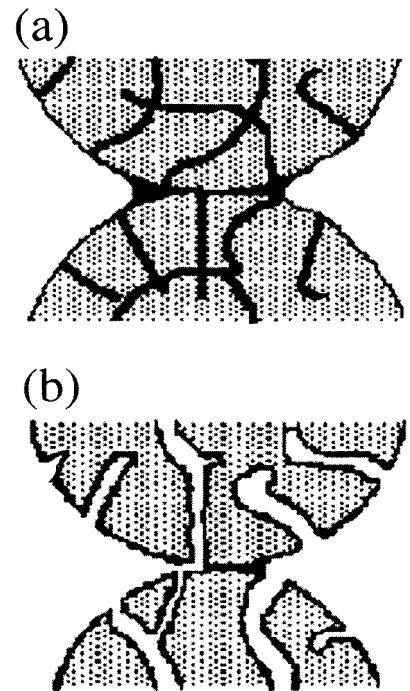


Fig13. Illustration of adhesion model between mesoporous particles. (a) small pore radius, (b) large pore radius.

ために凝集を積極的に起こすためには、逆の条件を設定すればよい。今後、材料プロセスの目的、条件に応じて粉体表面をコントロールすることができるように成れば、机上で設計された材料を効率良く再現し作製することが可能となるであろう。

最後に著者の興味から内容的に偏った面も多分にあると思われる。付着に関しては各種の総説¹¹⁻¹⁷⁾も多いのでそれらを参考にして補っていただければ幸いである。

参考文献

- 1) J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces" p.312, Academic Press (1992).
- 2) 日本化学会, "コロイド化学 基礎および分散・吸着" p.87, 東京化学同人 (1995).
- 3) D. W. Sindorf, G. E. Maciel, J. Am. Chem. Soc., 105, 1487 (1983)
- 4) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, Adv. Powder Technol., 10, 187 (1999)
- 5) 藤 正督, 岩田宏敬, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏, 粉体工学会誌, 32, 649 (1995)
- 6) N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki and K. Kaneko, Langmuir, 9, 2612 (1993).
- 7) M. Fuji, H. Iwata, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, Adv. Powder Technol., 8, 325 (1997)
- 8) 藤 正督, 岩田宏敬, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏, 粉体工学会誌, 33, 740 (1996)
- 9) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, Langmuir, 15, 4584 (1999)
- 10) M. Fuji, K. Machida, T. Takei, T. Watanabe and M. Chikazawa, J. Phys. Chem., 102, 8782 (1998)
- 11) 金沢孝文, 近沢正敏, 粉体と工業, 4, 62 (1986)
- 12) 近沢正敏, 武井 孝, 日本海水学会誌, 41, 168 (1987)
- 13) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章, 石膏と石灰, 171, 79 (1981)
- 14) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章, 石膏と石灰, 172, 114 (1981)
- 15) 金沢孝文, 近沢正敏, 次田 章, 石膏と石灰, 173, 165 (1981)
- 16) W. B. Pietsch, Trans. ASME, B91, 435 (1969)
- 17) H. Rumpf, Chem. Ing. Tech., 30, 144 (1958)

美濃焼産地における資源循環型食器の実用化への取り組み 美濃「リ食器」とGL21の活動

一伊達稔*・長谷川善一***・加藤誠二**・加藤弘二***・渡辺 隆****・島田 忠***

*名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

**GL21 会長 ヤマカ陶料株式会社

***岐阜県セラミックス技術研究所

****土岐市立陶磁器試験場

Activities on Re-circulation of Discharged Porcelain Wares at MINOYAKI District - MINO「Re-Tableware」and Green Life 21 Project

Minoru Ichidate* , Zenichi Hasegawa** , Seji Kato*** , Koji Kato** ,
Takashi Watanabe**** , Tadashi Shimada** (The Green Life 21 Project*)

*the Ceramics Research Laboratory , Nagoya Institute of Technology

**Gifu Prefectural Institute for Ceramics Research and Technology

***YAMAKA Clay Materials Company

****Toki Municipal Institute of Ceramics

+ The Green Life 21 Project is organized by local industries, research institutes and scholars.

One of the measures for waste and recycling stipulated in the Basic Environment Plan of Japan is recycle the collected used items into raw materials.

The GL21 project at MINOYAKI district is developing re-circulation system of discharged porcelain wares ,which are made into new tableware.

This article is reported on the activities of GL21 project;

- 1) The amounts of products of porcelain tableware in Japan are about 200,000 ton/year and at present most of discharged wares are filled in land.
- 2) The property such as the density and bending strength of fired body added 20mass% and 30 mass % crushed discharged wares are not difference with that of conventional ones.
- 3) It is recognized that the CO₂ consumption for the discharged porcelain system including transportation, collection , reproduction are almost same with that of the system using raw materials by the LCA calculation.
- 4) The design concept of MINO「Re-tableware」 is based on such as "warm and beauty", "design for daily useful tableware" and "safety for human life".

That tableware was award on the Ecology-Design Prize of Good Design Award 2001 in Japan Industry Design Promotion Organization .

- 5) These activities will be able to encourage to recycle the discharged wares into porcelain industry and to help to enlarge the business opportunities of local. industries.

1. 緒言

20世紀の100年の間に、世界の人口は16億人から60億人に、生産高は17倍になっている。この時期は、科学技術の飛躍的發展を背景とした大量生産、大量使用、大量

廃棄の社会経済システムを構築し享受してきた時代であったが、一方で、その社会経済システムを支える地球環境自体の劣化が進んでいることが判明し、「将来世代にかけがえのない地球を残し、現世代も繁栄すること」を目指した「持続可能な社会の構築」が求められるに至っ

た。また、日本においては、右肩上がりの経済構造が大幅に変化し、消費が多様化すると共に、コストの安い外国製品が大幅に増加し、これらの製品との厳しい競争に対抗するため、地場産業は再構築と活性化が不可欠となっている。

このような状況を背景に、器づくりに欠かせない“土”が、「枯渇性の資源」であることを身を持って感じ、且つ大切に活用してきた美濃焼企業と研究機関が中心となり、「社会から廃棄される不良・不用食器の再資源化による枯渇性自然資源の有効活用と環境負荷低減食器の開発」をテーマに、「器から器へ」をコンセプトとしていち早く取り組み始めたのがGL21の始まりである。

一方、我が国では環境問題の高まりとともに、廃棄物問題が顕在化し、増加一方の廃棄物量 最終処分場の残余処分容量の減少と新設処分場の確保難 各所での不法投棄の続発などが社会問題化し、根本的な対策が求められ、これらの課題を解決する政策として、「循環型社会形成促進基本法」、リサイクルの促進を求めた「資源有効利用促進法改正」、廃棄物の適正処理を求めた「廃棄物処理法改正」と個別物品のリサイクル促進を求めた「リサイクル法」の追加、リサイクル品の積極的購入促進の「グリーン購入法」を成立させ、3R = Reduce, Reuse, Recycleの普及を図りつつある。

GL21プロジェクトは、地場企業群の長期にわたる努力の上に、上記の外的条件が重なり、着実に進展しつつあるが、今後、陶磁器製品のリサイクルが“あたりまえのこと”として定着させていくためには、さらに課題の解決と開発に地道な努力と継続が必要である。

ここでは、これまで行われてきた美濃「リ食器」開発の状況と製品品質指標の考え方、環境負荷評価など資源循環型食器に関わる基本的な側面を紹介する。

2. 陶磁器廃棄物の現状と資源リサイクルの基本的意味

これまでの各種材料のリサイクルは、基本的には「利益があるから実施する」という考え方で行われてきた。たとえば、古くから金属類は故銅、古鉄などして回収され、リサイクルの“元祖”であるし、一升瓶やビール瓶は、リユースの“本家”でもある。これらは、今日の環境問題が厳しくなる前から、経済原則に基づいて行われてきたものである。さらに、原材料から一貫生産している素材産業では工場内で発生し、原料に戻しても差し支えない端材は古くから必ずリサイクルしてきたが、その判断根拠は、コスト削減になるかどうかであった。そして、多くの産業廃棄物は、目に見えないところで全て“外部化”がなされてきた。ところが、著しく増加する廃棄物の処理地の逼迫、有害物質を含む廃棄物の適切な処理による拡散の防止、無害化などが喫緊の課題として対策が必要になり、単にコスト問題の根拠だけで、リユース、リサイクルが行われることが許されなくなり、「循環型社会の構築」のため、いずれの企業体・事業体

も{環境}を経営の側面に取り込むことが必須条件になり取り組まれている。また、一般消費者である個人もその枠外で居られる状況でなく、相応の負担と分別回収など協力を求められている。

しかしながら、リサイクルは決して経済合理性を無視し得ないものである。もし、全ての資源をリサイクルで賄うとすれば、消費により分散した資源の収集・分離回収・はじめと同一レベルの品質を保証するまでの再生には莫大なエネルギーが消費されることになる。したがって、少なくとも現在のエネルギー体系である限り、きわめて高い価格のものになり、消費者に大きい負担を強い、リサイクル製品は結局使用されなくなる。

以上のことから、潜在的資源として存在する廃棄物(不用品)からリサイクルして資源化するには、可能な限り少ないエネルギー消費下で、少量に拡散した対象資源を収集し、再度分離精製・加工するシステム・技術を開発すること、再生物=価値の低いもの=安い物との固定概念が払拭出来る、従来品と変わらないかそれ以上の製品を創造し、リサイクル資源を活用した製品の需要を生み出すことが極めて重要である。即ち、「サイクルを回す」ことである。そして、食器のリサイクルにおいても、この原則から逃れられないことを認識しておくことが大切である。

さて、陶磁器・ファインセラミックスの生産量は、表

表1 日本における陶磁器・ファインセラミックスの生産量 (H12経産省データより)

項目	生産量	単位
タイル	54,049	千㎡
衛生用陶磁器	8,365	トン
台所・家庭用品	198,223	トン
電気用品	73,440	トン
機能性ファインセラミックス	2,096,623	千個
触媒担体	10,814	キログラム
瓦	1,202,477	千枚(H11年)

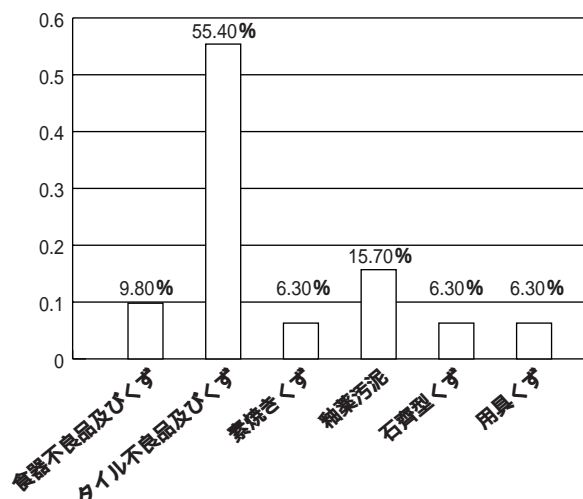


図1 生産地における陶磁器産業廃棄物の事例

1の通りである。

また、中部地方での、陶磁器産業の生産段階での廃棄物の発生割合は図1に示す通りである。

生産段階での陶磁器くずあるいはファインセラミックスくずの発生量は生産歩留からある程度推定可能である。そして、工場では量的に纏まっているためリサイクルされ、活用されている場合が多い。しかし、一旦、消費者にわたったセラミックス製品は、ごく少量に分散してしまい、集約が困難なため、特別の有害金属との複合化がなされない限り、安定型廃棄物処分場で埋め立てられているのが現状である。ガラスを除く狭義のセラミックス自体は、現状では資源有効利用促進法の中でも独立した品目に取り上げられていず、建設廃棄物リサイクル法でも、タイルなど陶磁器くずに分類される廃棄物は、リサイクルが義務付けられている「特定建設資材廃棄物=コンクリート、アスファルト、コンクリート+鉄、木材」に指定されていない。

したがって、国の政策的なりサイクル対象製品にもなっていない陶磁器関係製品のリサイクルは、いかにコストを掛けずに、良質で、量的に集約された回収品が集められるか、リサイクル原料を使用した製品にこれまでの既存製品以上に消費者に受け入れられるデザイン・性状を持たし得るかが鍵である。

3. 美濃「リ食器」「土色彩生」
資源循環型食器の開発の考え方

地場産業として分業化された工場からそれぞれ排出される不良品あるいは一度市場に出た不用食器を回収して再度原料化する難問に挑戦して、環境を考えたビジネスとして定着させることを目指したプロジェクトがGL21で

ある。

図2はGL21の再生システムを示す。

そして、その考え方の基本的発想は以下の通りである。

“ある製品を考えると、「コンセプト 仕様 原材料の選択 土づくり・器づくり 流通 使用 リサイクル/最終処分」というライフサイクルの全段階において、環境にかかる負荷を最小にする。”

これを「うつわの再生・循環」という発想に結びつけたものである。

そして、ものづくりの具体的な考え方を以下のガイドラインに定めている。

1) つくる

消費された不用食器や生産段階の規格外食器を原料化したものを20%以上含むこと。

不用食器を再生する際の環境負荷は従来の器製造と同じまたはそれ以下であること。

製造時の負荷低減のために、過剰な加工や絵付けを省いたシンプルなデザインを採用し、無駄な工程を回避する。

クリーンなものづくりのために、人や自然に害を与える重金属や化学物質の使用を抑制している。

2) つかう

洗いやすい、収納しやすい、使いやすい器づくりで生活使用時の低負荷を目指す。

デザインの調和や使用における楽しさを考え、土のあたたかさや優しさを感じるものとし、器の文化と環境の共生を目指す。

永く使われる器づくりのため、耐久性の向上とともにシンプルでスタンダードな器を提案する。

3) もどす

排出された不用食器をできる限りゴミとしないよ

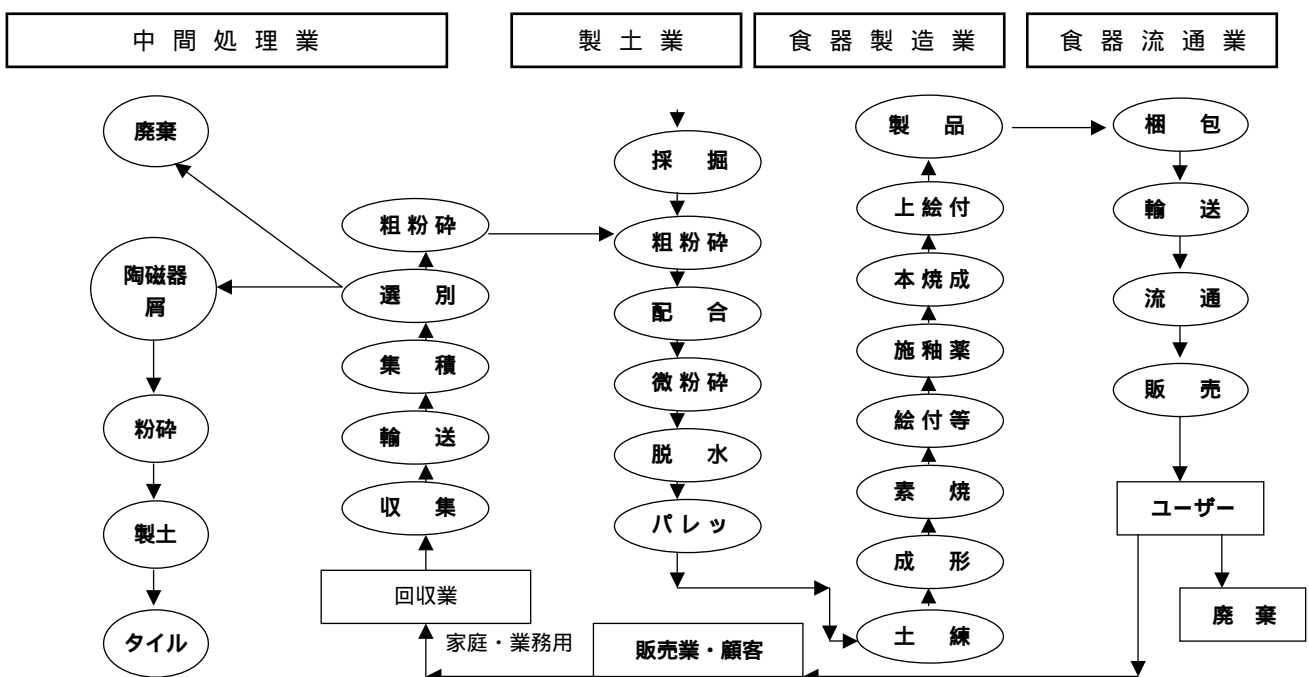


図2 GL21の再生システム

う、配合率の向上技術、再生システムを開発する。異素材の複合や過剰な絵付け、装飾、化学物質による表面加工を省き、再資源化、再製品化が容易になるよう配慮する。

4) 安全

安全と安心への高い配慮を優先する。

器の強度、熱衝撃強度、重金属溶出などに独自の環境基準を設けてクリアした商品を提供する。

特にデザインは、従来の器との差別化のためにも極めて重要である。そのガイドラインを設けて制作者の指針としている。

「再生した食器ならではの魅力づくりが大切である。」
 「魅力づくり」では、特に生活の中で「環境にやさしく使える」ことがもっとも大切なキーワードになります。」

以上の考え方のもとに、具体的に示すと以下のようになる。

GL21のデザイン基準

・あたたかな美しさ

再生の器は“真っ白”には戻りません。しかし、真っ白でないがゆえに生み出す“人間的で温かな美しさ”を大切にします。

・日常食器としてのデザイン

一時的なデザインものではなく、日常の暮らしで活躍する器を対象に、使い勝手の良いリーズナブルな商品づくりが目的です。

・「あたたかみとなごみ」を誘うデザイン

永く愛着のもてる器は、素材本来がもつ力をさいだいの発揮したデザインだと考えています。それは、どこか不完全で「あたたかみ」や「なごみ」を誘うものかもしれません。

・安全で美しい着彩

重金属による鮮やか色彩をもつ器でなく、土色を素直に表現した器のデザインが基本です。それを「美しい土色」と呼んでいます。

・過度な絵付けの回避、

料理の脇役としてのさりげない器のデザインを心掛けています。過度な絵付けを回避することで生産エネルギーの削減にもなります。

・生活提案のあるデザイン

環境に配慮するライフスタイルを支援するデザインが狙いです。実用面、使用面ですこしでも環境負荷を少なくする器を提案します。

以上のように、GL21の美濃り食器「土色彩生」には開発についての基本的なガイドラインが設けられ、意志の統一化が図られている。

4. 製造プロセスと成品の諸性質

製品の製造工程は、はい土の製造工程に回収セルペンを添加して製造する以外には基本的に従来のプロセスと相違ないものである。

図3はその関係を示す。

1) 回収陶磁器の性質

表2は、回収された陶磁器食器類の性状を示している。

表に示されているように、都市部の場合ボンチャイナの混入率が高くなり、地元の多治見、土岐では磁器製品が90%を示す。

このことから回収時に、特性が大きく異なるボンチャイナと陶器の混入率管理が重要であるが、ここで産地として特に注意しなければならないことは、汚れたままの食器あるいは、異物が多量に混入している回収食器は絶対に避けなければならないことである。回収システムの組む上で中間処理あるいは回収拠点の選択にはこの点に十分理解がされ、相互の信頼関係が成り立たなければならない。

表3と表4は使用原料の化学組成の分析値と1300 で

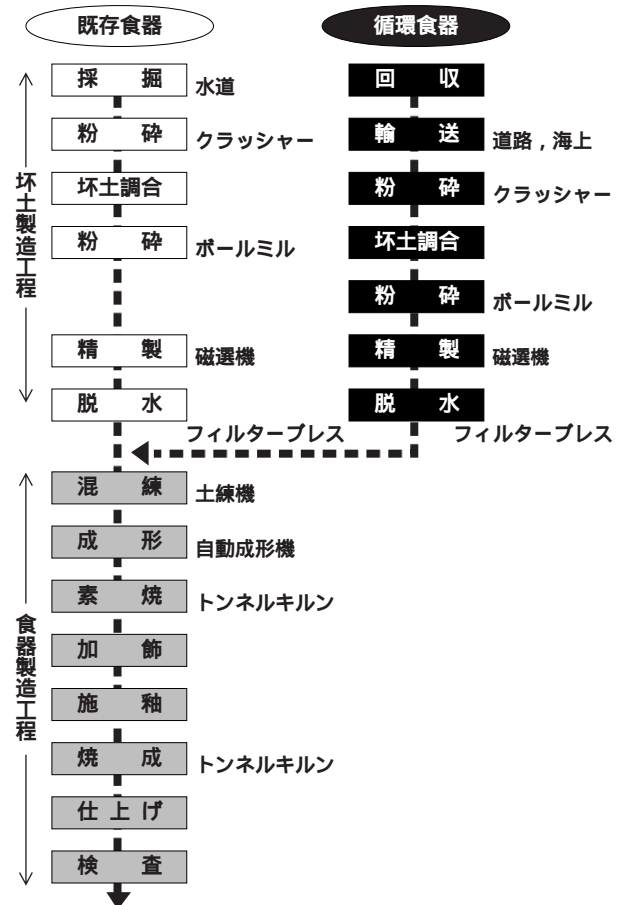


図3 環境負荷の定量化を行った既存食器と循環食器の製造工程

表2 回収された陶磁器食器類の性状

	東京北区	土岐市	土岐市	多治見市
磁器	86.0 %	90.0 %	91.0 %	98.0 %
陶器	5.0	8.0	3.7	1.0
ボン・チャイナ	8.2	0.4	2.7	0.5
その他 煉瓦、タイル	0.6	1.7	2.3	0.5

表3 使用した原料の化学組成

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	lg・loss
陶磁器屑粉碎品	70.5	20.6	1.9	0.49	2.42	0.3	3.2	2.7	0.1
蛙目粘土	55.7	29.5	0.85	0.54	0.47	0.31	1.53	0.24	10.5
韓国カオリン	45.8	38.4	0.36	-	0.43	0.1	1.6	1.04	12.8
阿婁ソウケイ	75.9	13.3	0.38	0.04	0.7	0.02	8.12	2.49	0.9
天草陶石	78.5	14.53	1.15	0.25	0.07	0.18	2.47	0.02	2.9

表4 使用した原料のノルム計算値

	粘土分(%)	長石分(%)	珪石分(%)
陶磁器屑	27.72	26.68	45.60
蛙目粘土	59.86	24.09	16.05
カオリン	81.76	18.24	-
ソウケイ	1.00	69.04	29.96
陶石	25.81	44.46	54.96

の最適調合のノルム計算値である。

2) 回収食器の粉碎性

粉碎性についての評価として、モデル試験の結果を示す。原料1kgを

ジョークラッシャー ロールクラッシャー ミルの工程で処理する場合で、ロールクラッシャーまでは粗粉碎工程として1mm以下まで粉碎し、ミルにより目的の粒子径までの所要時間、電気を測定する。回収食器

表5 粉碎時間毎の粒子径とエネルギー消費量

(単位はすべてμm)

	6時間後	12時間後	18時間後	24時間後
磁器質回収食器		19.0	13.9	12.7
陶器質回収食器		20.2	10.5	8.7
ポーンチャイナ質回収食器		18.6	12.0	9.8
粘土	8.9	7.0	6.1	6.0
長石	22.9	12.9	9.7	8.2
陶石	35.9	20.0	13.9	10.9
珪長石(ソウケイ)	23.8	16.7	10.9	7.6

1mmの粉体を10μmまで粉碎するための時間、及びエネルギー

	粉碎時間(h)	電力量(kwh)	CO ₂ 排出量(kgC/kg)
磁器質回収食器	34	1.02	12.24 (×10 ⁻²)
陶器質回収食器	18.5	0.555	6.66
ポーンチャイナ質回収食器	24	0.72	8.64
粘土	4	0.12	1.44
長石	17	0.51	6.12
陶石	26	0.78	9.36
珪長石(ソウケイ)	18	0.54	6.48

$$P(\text{kgC/kg}) = 0.03(\text{kw}) \times \text{粉碎時間}(\text{h}) \times 0.12(\text{kgC/kw})$$

*P: 粉体1kgを粉碎するための二酸化炭素排出量

表6 調合はい土の熱膨張係数(単位は×10⁻⁶)

調合No.	酸化(1300)	還元(1300)
1	5.85	5.37
2	5.71	5.26
3	5.67	5.22
4	5.53	5.09
5	5.49	5.06
6	5.66	5.20
7	5.62	5.17
8	5.75	5.29

表7 焼成収縮率, 吸水率, 曲げ試験結果(1300, 酸化焼成)

調合No.	焼成収縮率(%)	吸水率(%)	曲げ強度(kgf/cm ²)
No. 1	11.6	0.09	845
No. 2	11.4	0.12	821
No. 3	10.4	0.24	678
No. 4	10.6	0.30	656
No. 5	10.1	0.39	611
No. 6	9.8	0.87	590
No. 7	9.6	0.45	588
No. 8	8.9	1.10	564

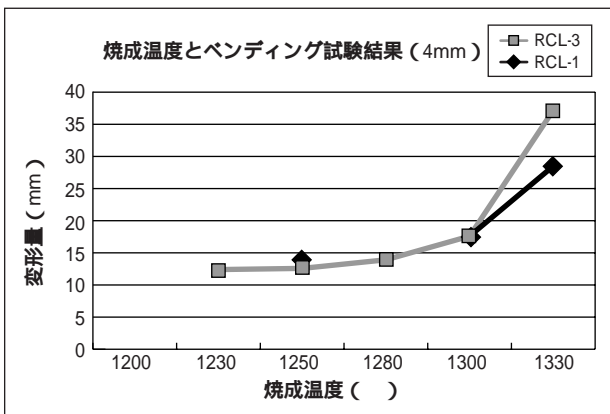
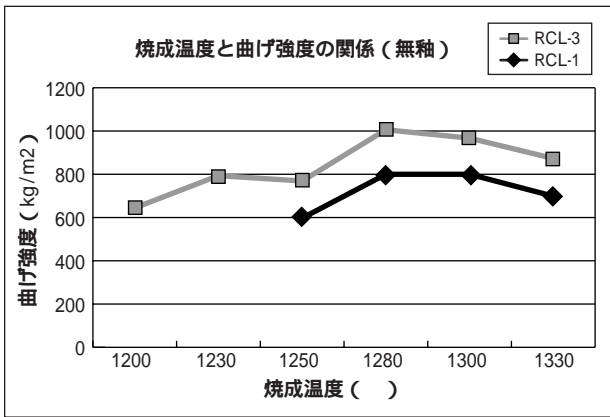


図4 焼成温度と曲げ強度，ベンディング試験結果
RCL-1：セルベン20%，RCL-3：セルベン30%

以外は参考データとして示す。ミル条件：試料 1mm 以下 1kg，水 1kg，玉石 1kg

表5は粉砕時間ごとの粒子径とエネルギー消費量である。

3) 調合原料の焼成特性

回収セルベンを配合率30%としたときの、1300°Cでの焼成試験において得られた焼成サンプルの諸特性を表6，表7，図4に示す。

以上のように素地に関する諸特性を調査して、焼成メーカーの炉の温度，雰囲気合わせた原料を数種作成して再生セルベンを使用したはい土を供給出来る体制を構築している。

5. 製品の品質指標

このような、基礎試験と実用製品の試作あるいは生産を通じて、消費者へのインターネットによるモニター調査，多くの展示会への出品，実販売を行いつつあるが，GL21としての登録商標を添付出来る製品について開発の考え方を具現化するため，基本的な品質指標を定めている。

特に、鉛とカドミウムの溶出については、我が国の食品衛生法での規制値より厳しいISO基準を採用している。また、その他の重金属についても土壌の環境基準を参考に分析値を保持して万全を期するように申し合わせている。その概要を表8に示す。

表8 GL21適合製品評価基準 (完成品)

項目	基準
省資源化	1. リサイクル原料を20%以上含有すること。 2. リサイクル原料は原則として陶磁器製食器に限る。
省エネルギー	1. 製造に用いたエネルギー総量が普通原料の場合を越さない。
リサイクル容易性	1. 製品は素手，簡単な工具で素材単位に分解・分離可能なこと。 2. プラスチック部品はすべて材料表示し，使用は最小限とする。
容器包装の最少化	1. 包装紙は再生紙を用い，再生を妨げる表面処理をしないこと。 2. 発泡スチロール使用量は包装材料全量の5%以下であること。 3. 保護用袋はポリエチレン系樹脂または紙とすること。
有害物質含有規制	1. 製品・包装材は法律の使用規制を越えないこと。 2. GL21で規定した独自の基準を超えないこと。 (鉛，カドミウムは国際基準改正案に基づき，セレンは溶出試験で検出されないこと。その他の重金属は「土壌の環境基準」，フッ素及びナトリウムは水道法基準に基づく。) 3. 製品に法律で規制されている物質を使用する場合は，その含有量について，第三者によりなされた分析値を保持すること。
商品評価	1. デザイン，形状についてGL21の評価グループの承認を得る。
強度レベル	1. 並製品以上の強度のこと。(磁器製品で500kg/cm ² 以上)
食器物理特性	1. JIS等で規定されている規格を満たすこと。 (スパーリング試験：陶器120，磁器150)

表9 食器製造に使用する原料1トンあたりの環境負荷定量 (単位はkgCO₂/トン)

原料	粘土	長石	珪石	陶石	
項目	採掘	22.33	採掘	22.33	
	粉砕	15.66	採掘	22.33	
水簸	13.93	磁選	3.96	粉砕	15.66
	輸送	14.26	輸送	9.9	輸送
輸送	14.26			輸送	19.8
合計	64.78	51.85	39.79	57.79	

原料	食器回収物					
項目	多治見市内から輸送	1.486	東京から輸送	28.67 + 1.486	大阪から輸送	16.61 + 1.486
	粉砕	15.56	粉砕	15.56	粉砕	15.56
合計		16.82		45.50		33.43

6. 美濃「リ食器」の環境負荷評価 (LCAからの評価)

再生セルベンを使用した食器の環境負荷評価を実施することは，このプロジェクトが循環対応型であることを示す上でも不可欠の要因である。

そこで，全ライフサイクルを製造・流通・生活使用・廃棄・回収の段階に分けてLCA評価を実施した。

1) 製造段階

図3に示したように，循環・既存食器の製造において異なるところは原料の調達工程のみである。従って，回

表10 既存、循環食器における環境負荷定量
(単位はkgCO₂/トン)

項目	既存食器	循環食器			
		20%配合土	30%配合土		
環境負荷定量	54.505	多治見地区	48.102	多治見地区	40.219
		東京地区	53.838	東京地区	48.823
		大阪地区	51.424	大阪地区	45.202

取と製造工程を纏めて評価した方が適切である。そして、回収拠点の相違も考慮に入れる必要がある。この点につき、東濃地区、東京、大阪につき評価した。

表9は代表的な既存原料の環境負荷評価である。

そして、再生セルペン配合率20%の場合と30%の環境負荷評価を表10に示す。

この段階で、既存食器より二酸化炭素の排出量で製品1トンあたり、0.667 13.286kg削減出来ている。

2) 流通段階

流通の段階の環境負荷評価を図に示す3段階で評価した。

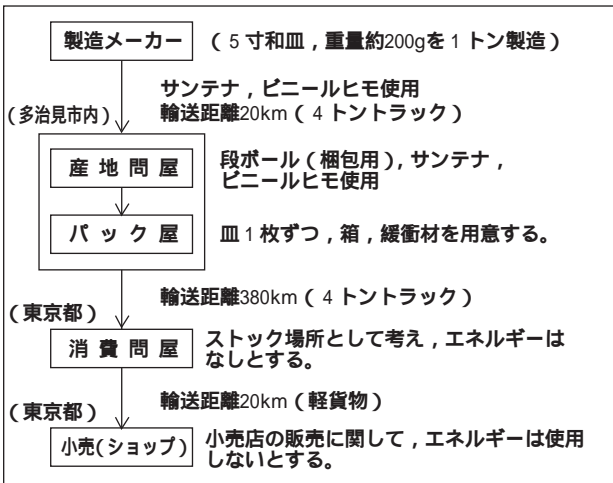
その結果は表11に示す。この値は既存・循環共通である。

3) 廃棄段階

廃棄段階はメーカーでなされる場合と生活使用でなされる場合について評価した。

4) 全工程の評価

循環食器についての使用段階による相違での環境評価

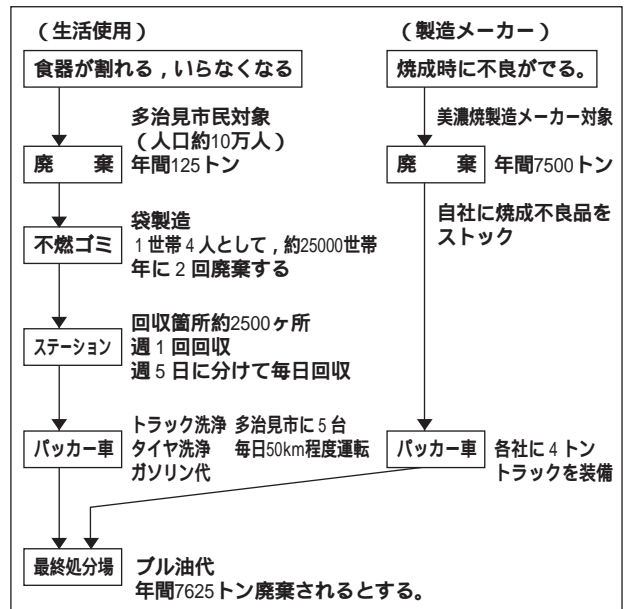


食器の流通段階におけるその工程図

である。製造段階での環境負荷評価で既存食器より有利であった。しかし、掛け替えのない「枯渇性の資源」の再利用は不可欠のことであり、二酸化炭素の排出でわずかな有利性であっても回収・再生に活用されるべきである。

7. 今後の課題と開発の方向

これまで述べた様に、美濃り食器「土色彩生」は地元企業群と研究機関、学識支援者などの努力により、一定の進展を果たし、2000年度にはリサイクル推進功労者表彰「通商産業大臣賞」の受賞、2001年度にはグッドデザイン賞エコロジーデザイン賞を受賞し、さらに、陶磁器としては初めてグッドデザイン大賞候補にノミネートされるなど着実に認知されつつある。しかし、ビジネスとして定着させ、“あたりまえ”のこととして消費者に浸



食器の廃棄段階におけるその工程図

不用陶磁器製品1トンあたり、廃棄すると23.36kgの二酸化炭素を放出する。

・条件

- 一般家庭用 - 多治見市を限定に、市内の回収ステーションに廃棄時から、最終処分場へ不用食器が輸送され(1年間回収)、その場所で、1年間放置されるとする。
- 食器製造業 - 美濃焼食器製造業約650社の企業で焼成不良品をストックした場所から、トラック等で最終処分場に輸送され(1年間回収)、1年間放置されるとする。

表11 流通工程における二酸化炭素排出量結果

材料, エネルギー種	単位	使用量	二酸化炭素排出量
軽油 (1リットル)	2.64 kg/リットル	33.7 リットル	88.97 kg
ガソリン (1リットル)	2.62 kg/リットル	10.0 リットル	34.85 kg
ポリプロピレン (1kg)	1.104 kg/kg	277 g	0.276 kg
両面ダンボール (1㎡)	343.56 g/㎡	459 ㎡	157.7 kg
片面ダンボール (1㎡)	206.36 g/㎡	144.5 ㎡	29.8 kg
サンテナ(ポリプロピレン)(1kg)	1.104 kg/kg	0.475 kg	0.5244 kg
合計			312.12 kg

透させていくためにはまだまだ多くの課題がある。

たとえば、

製造段階

- ・配合率の向上と低コスト最適粉碎方法の確立
- ・すべての焼成条件に適したはい土の開発
- ・回収食器中の異物の低コスト分離技術と中間処理段階での処理

デザイン

- ・消費者の多様化に対応したデザインの創造
- ・継続的なヒットデザインの創造

マーケティング

- ・環境ラベルなど環境情報の充実
- ・エコマーケットへの拡大
- ・知名度のさらなる拡大

などが上げられるが、基本的な課題として、このプロジェクトをビジネスとして企業群の活性化の柱に一刻も早く育て上げることである。

8. おわりに

循環型社会の構築は我が国では不可欠の命題であり、不況中でも是非推進していかなければならない事柄である。GL21は、いよいよ定着化が求められているが、幸いにも多くの方々に次第に認知されつつある。今後、循環型社会の一旦を担い、食器のリサイクルが、古紙などと同じように万人が“あたりまえ”のこととして受け入れられるように努力することが望まれる。

謝辞

GL21プロジェクトは、多くの企業と岐阜県あるいは環境問題に深い理解を持つ消費者団体の方々、専門家の支援により発展してきている。特に、愛知産業大学 佐藤延男教授、㈱INAX取締役石田秀輝博士、和光大学 竹原明子教授、服部淳義氏には当初より多大のご指導を頂いていることを付記する。

Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-PbTiO₃ 系誘電体セラミックスの 傾斜化による誘電率 - 温度特性の制御

八木慎太郎・松井和也・中谷学史・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
〒 570-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Permittivity-Temperature Characteristic of Graded PMT-PT Ferroelectric Ceramics

Shintaro YAGI, Kazuya MATSUI, Norifumi NAKATANI, Mamoru MIZUTANI, Toshitaka OTA

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, Japan

Functionally graded Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics, which had a continuously varying graded composition from one surface toward the other of the specimen in a material, were examined with respect to their dielectric property. Specimens were prepared by sintering superposed layers of green compact of (1-x)PMT-xPT solid solutions with different values of x. The non graded (1-x)PMT-xPT ceramics showed the maximum relative permittivity at the Curie temperature. The Curie temperature shifted to higher temperature with increasing x. On the other hand, the profile of relative permittivity () vs temperature (T) broadened in the case of the graded (1-x)PMT-xPT ceramics. The profile became flatter by varying volume ratio of layers. The relative permittivity was 5500±10% at the temperature range from -55 to 125 . In addition, when Cr₂O₃ was added as a sintering agent, the densification and grain growth were promoted.

1. 緒言

BaTiO₃ に代表されるペロブスカイト型強誘電体はコンデンサー材料として広く用いられている。しかし、その比誘電率はキュリー点で鋭いピークを示すため、実用上好ましくない。そこで、比誘電率の温度特性を平坦化するために、Sr などのシフタや Ca などのディプレッサの添加によりキュリー点を室温付近まで低下させるとともに、そのピークをブロードにして温度依存性を低減させることが行われている。また、キュリー点の異なるものを複合することによっても温度特性の平坦化が行われている。その応用例として、最近ではコアシェル構造を形成させることにより、例えば X7R 規格 (-55 ~ 125 において最大静電容量変化率が 15% 以内) が達成されている¹⁾。さらに、異なった温度にキュリー点を有する多成分の複合体からなる試料では比誘電率 - 温度特性がより全体に広がり、温度依存性が全くない特性が期待できると考えられる。

一般に複合体の比誘電率は、(1) 式の数則で表される。また、下限と上限を表す平板の直列及び並列モデルとして、(2) 及び (3) 式がある²⁾。

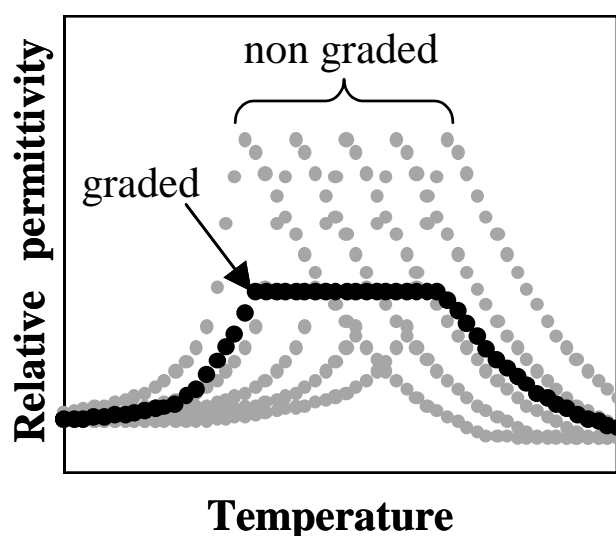


Fig.1 Schematic diagram of vs T profile for graded dielectric material

$$\log \epsilon' = v_i \cdot \log \epsilon'_i \quad (1)$$

$$1/\epsilon'' = v_i/\epsilon''_i \quad (2)$$

$$\epsilon' = v_i \cdot \epsilon'_i \quad (3)$$

ここで、 ϵ'_i 及び v_i は、各相の比誘電率及び体積分率を表す。著者らはこの上限を表す並列モデルに着目し、Fig.1 に示すようなアイデアに基づいて、組成の少しずつ異なる Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ 固溶体を順次積層して、即ち、一つの試料中で組成を端から端に傾斜させることにより、多成分系の複合体を作製した。その結果、(3)式からの計算値と一致して高い比誘電率で、しかも、端成分のキュリー点間の温度範囲において、平坦な温度特性を見いだした^{3,4}。また、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ 系においては、室温から 125 の温度範囲において 10000 ± 2% の平坦で高い比誘電率を得た⁵。本実験では、キュリー点が -98 の Pb(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ と 490 の PbTiO₃ を用いて、さらに広い温度範囲において平坦な温度特性を持つ誘電体の作製を試みた。

2. 実験方法

出発原料としては、市販試薬 PbO (WAKO 製), MgO (WAKO 製), Ta₂O₅ (WAKO 製), 及び TiO₂ (WAKO 製) を用いた。なお、MgO と Ta₂O₅ はコランバイト法により、あらかじめ MgTa₂O₆ 組成として使用した^{6,7}。これらの原料を目的の組成比になるように秤量し、湿式混合、乾燥後、800 で 5 時間、仮焼を行い、(1-x)PMT-xPT 粉末とした。各粉末の組成は、x が 0.07, 0.13, 0.19, 0.25, 0.31, 0.37, 0.43 の計 7 種類である。また一部試料については 0.1wt% の Cr₂O₃ を焼結促進剤として添加した⁸。得られた粉末は、バインダーとして 0.1N ポリビニルアルコール (PVA) 水溶液 4 ~ 5wt% 添加した後、30 メッシュのふるいにかけて約 500 μm の粒子に造粒した。

成形は直径 16mm の円筒状金型を用い、一軸加圧により行った。積層する場合は、はじめの組成粉末に対し 100MPa の圧力で 5 分間保持し、次の組成粉末を加え、同様に加圧、この作業を目的回数繰り返す、最後に 200MPa で 10 分間、加圧保持した。この成形体を 450 で 2 時間保持し、バインダー (PVA) を除去した後、100MPa で 20 分間、CIP 成形した。次に、PbTiO₃ 粉末を充填したるつぼ中にて 1250 で 2 時間、焼結を行った。また、Cr₂O₃ を 0.1wt% 添加した試料も同様の手順で作製した。その際、x=0.03, 0.11, 0.19, 0.27, 0.35, 0.43 の計 6 種類とした。

得られた試料を角柱状にカット、研磨後、Ag ペースト (高純度化学研究所) を塗布し、X 線回折 (RIGAKU RINT1100) による組成の同定、SEM - EDS (JEOL-JSM6100) による微構造観察及び元素分析を行った。LCR メーター (Yokokawa HEWLETT PACKARD /HP-4248A) を用いて交流 2 端子法、周波数 1kHz, -80 ~ 150 の温度範囲で比誘電率を測定した。

3. 結果及び考察

PMT 及び PT のキュリー点は -98 及び 490 で、その温度での比誘電率はそれぞれ 7000 及び 9000 である⁹。Fig.2 に x=0.07 ~ 0.43 まで 0.06 ごとに組成を変化させた 7 種類の単一組成試料の比誘電率温度特性を示す。PT の組成が多くなるとキュリー点が高温側へシフトし、ピークが鋭く、比誘電率が大きくなることが確認された。また、Fig.3 に示す X 線回折の結果から、PT リッチになるにつれてピークは高角側にシフトした。

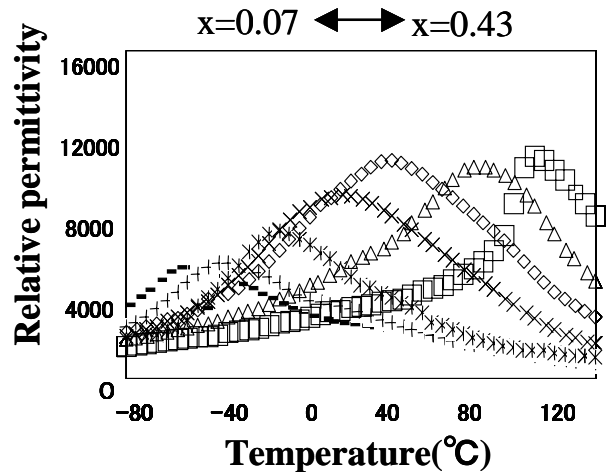


Fig.2 ϵ' vs T profiles for single-phase (1-x)PMT-xPT ceramics (○=0.07, * =0.13, ×=0.19, + =0.25, △=0.31, □=0.37, ◇=0.43)

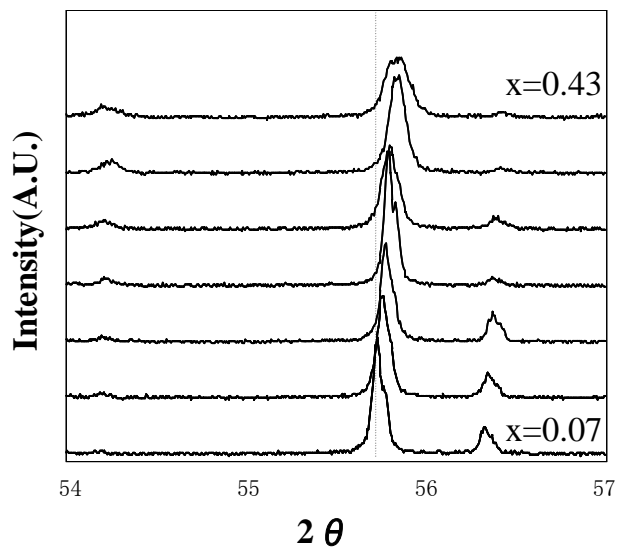


Fig.4 に 7 種類の組成粉末を積層して作製した傾斜試料の比誘電率を示す。体積分率一定で単一層の厚みが一定の試料は、室温付近にキュリー点をもつ単一層の高い比誘電率を反映して上に凸型を示した。一方、体積 control した積層試料 ($x=0.07 \sim 0.43$ で 8:4:2:2:2:3:4 とした) では、より平坦な特性を与え、 $-55 \sim 125$ の温度範囲で比誘電率 $5500 \pm 10\%$ 以内という結果を得た。

この積層試料の上下及び中央部分の XRD パターンを Fig.5 に示す。いずれも単一相のピークを示し、また $2\theta = 55 \sim 57^\circ$ に注目すると x の値が大きいかほどピークが高角側へシフトしており、組成が傾斜していることが確認できた。さらに、積層試料の EDS による分析 (Fig.6) から傾斜化が確認された。即ち、PMT 側ほど Ta が多く、PT 側ほど Ti が多く存在した。なお、SEM 観察の結果、PMT 側では緻密化があまり進行しておらず、気孔が多く存在していることがわかった。

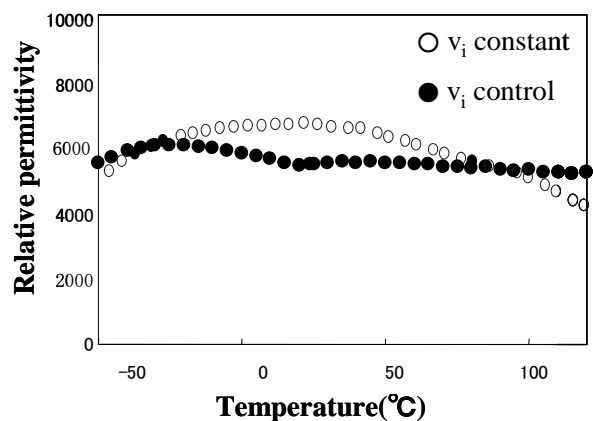


Fig.4 vs T profiles for graded PMT-PT
 v_i constant v_i control

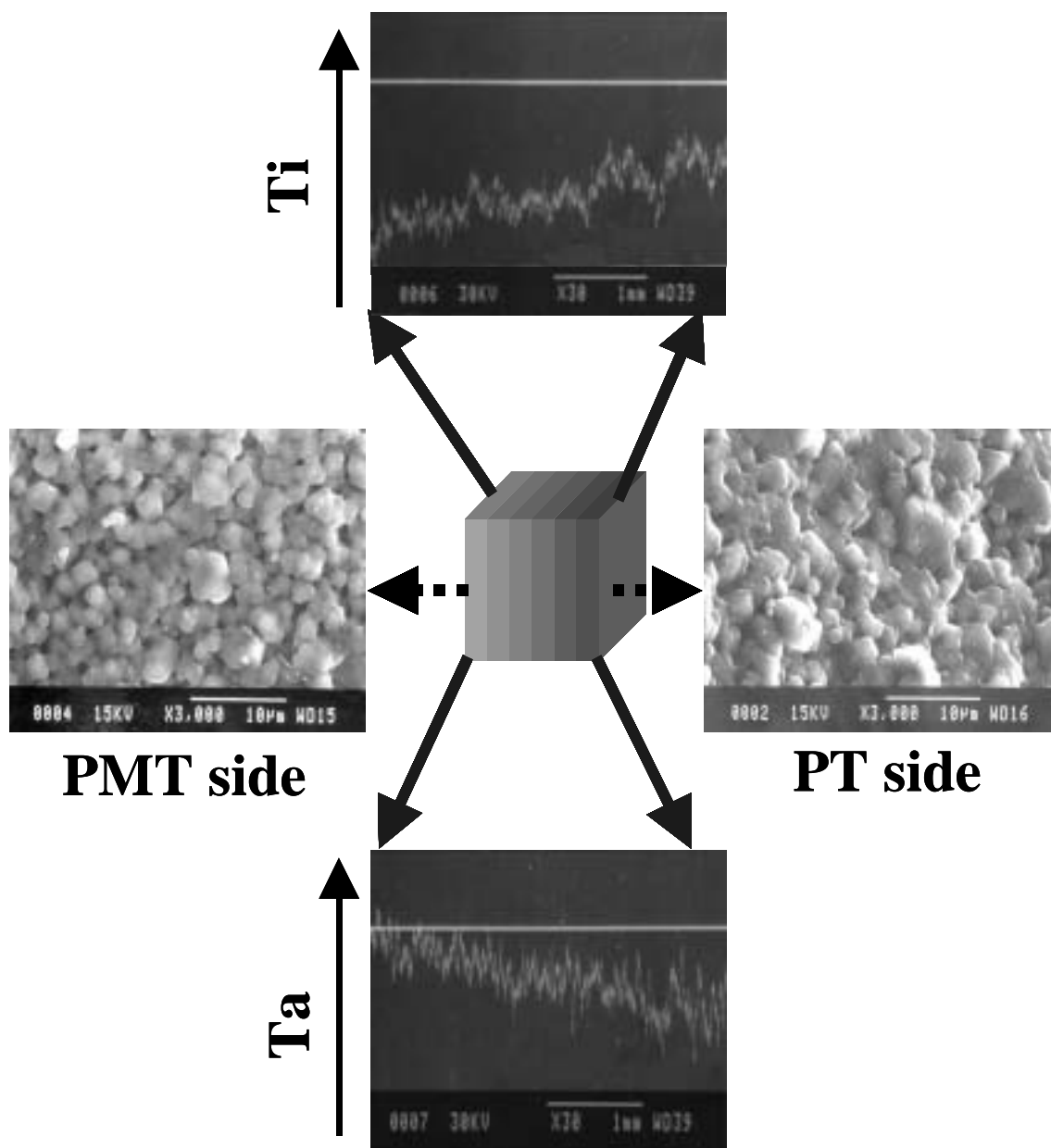


Fig.6 SEM images and line analysis of graded PMT-PT

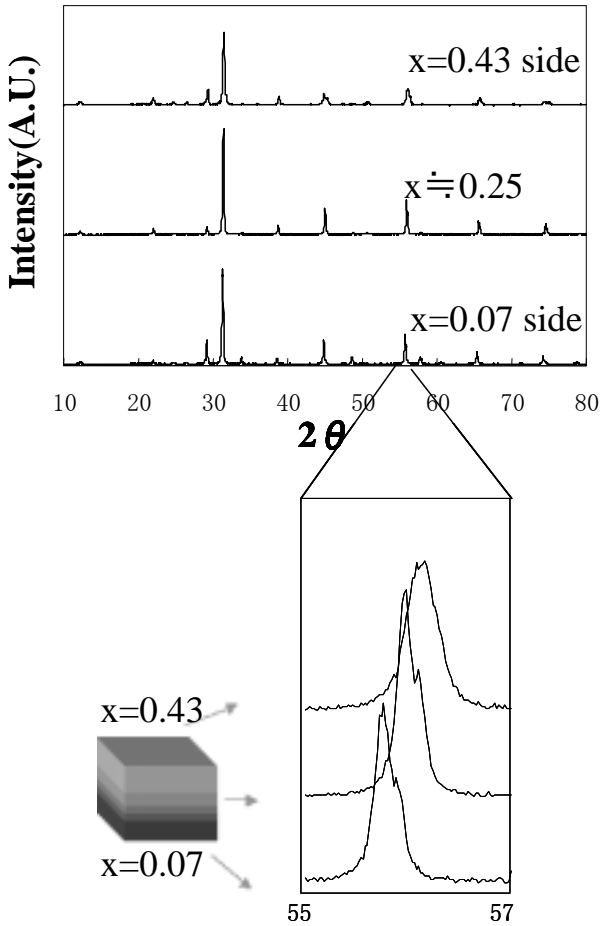


Fig.5 XRD pattern of graded PMT-PT

そこで、次に PMT-PT の焼結に効果があると報告されている Cr₂O₃ を添加することを検討した⁸⁾。Fig.7 に PMT-PT に Cr₂O₃ を 0.1wt% 加えた単一層の比誘電率の温度特性を示した。Cr₂O₃ を添加しなかった場合 (Fig.2) と比べその比誘電率は増加したが、全体的にピークが低温側へシフトした。これは、Cr が固溶したためと考えられる。Fig.8 にこれらを積層した試料の比誘電率の温度特性を示す。なだらかな上に凸型となった。従って低温側、高温側の比誘電率を高めるための検討が必要である。

Fig.9 に Cr₂O₃ 添加積層試料の上下及び中央部分の XRD パターンを示す。これにより、Cr₂O₃ 添加試料も傾斜化されていることが確認できる。Fig.10 の SEM 写真から Cr₂O₃ 添加試料は緻密化されており、焼結促進に有効であることが確認された。

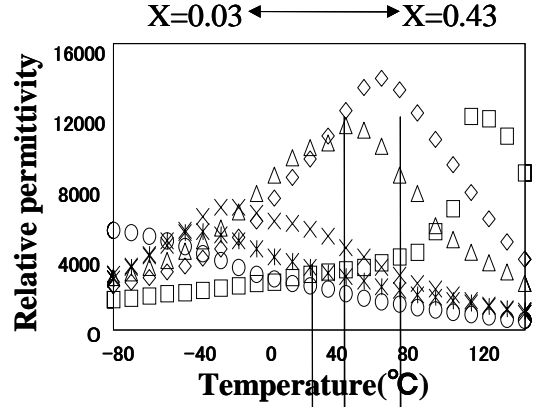


Fig.7 vs T profiles for single-phase (1-x)PMT-xPT Ceramics with Cr₂O₃ (○ =0.03, * =0.11, × =0.19, △ =0.27, □ =0.35, ◇ =0.43)

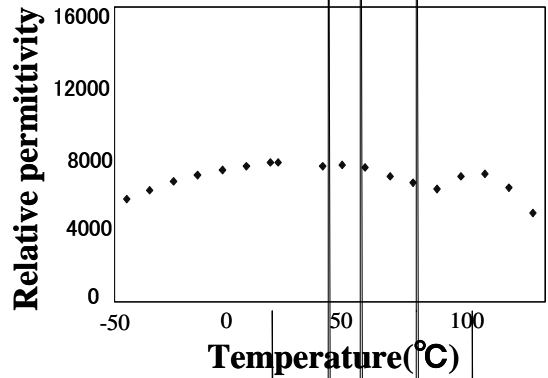


Fig.8 vs T profiles for graded PMT-PT with 0.1wt% Cr₂O₃

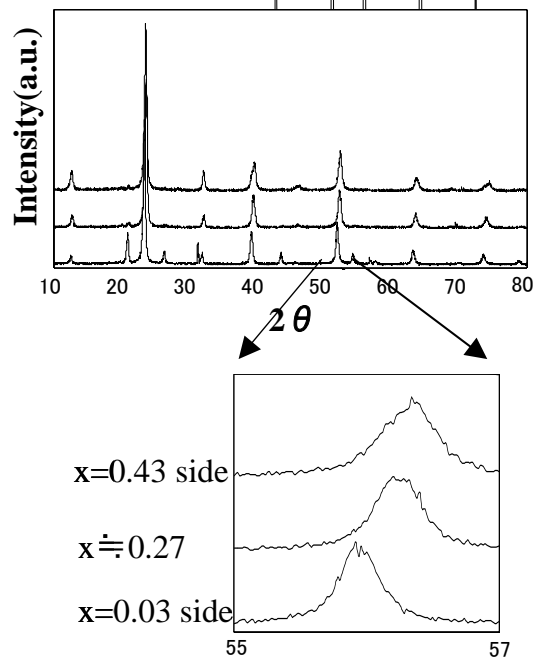
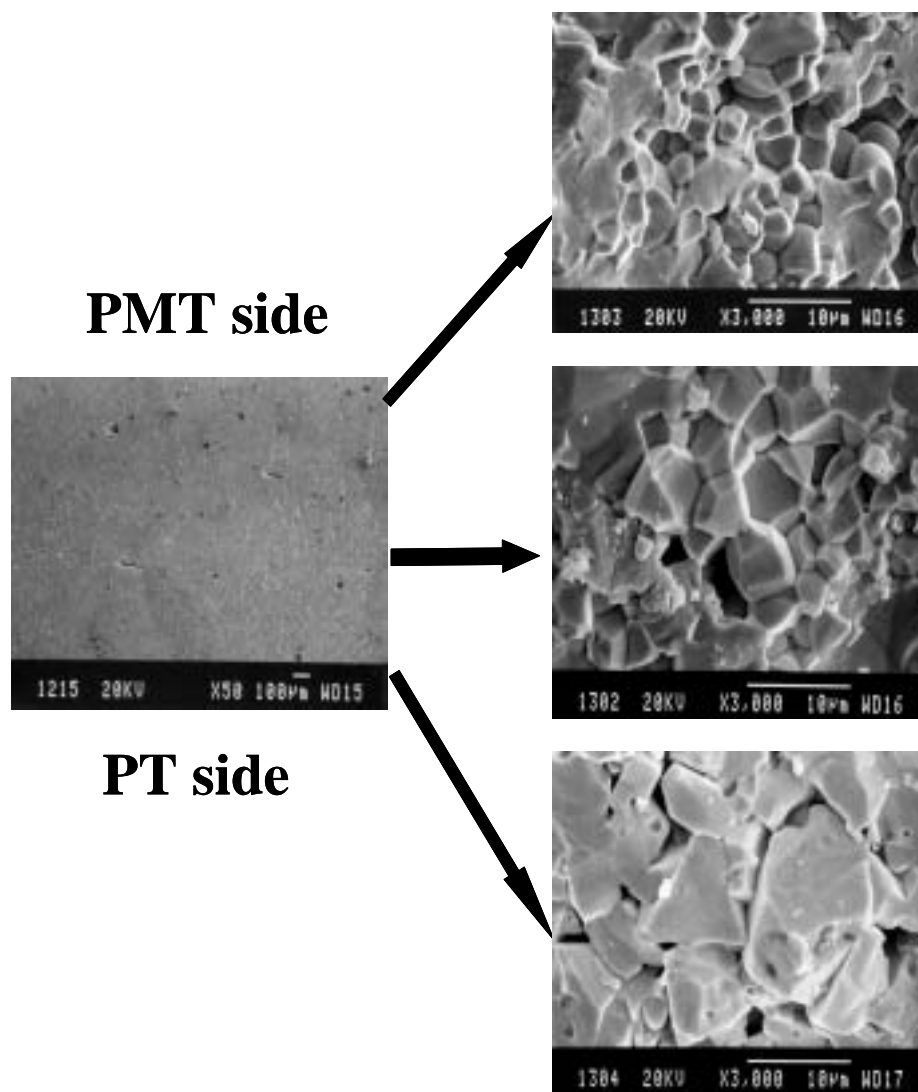


Fig.9 XRD pattern of graded PMT-PT with Cr₂O₃

Fig.10 SEM image of graded PMT-PT with Cr_2O_3

4. まとめ

一つの試料中で、一方の面からもう一方の面に組成が連続的に傾斜した $(1-x)\text{PMT}-x\text{PT}$ セラミックスの誘電体に関して検討した。試料は、異なった x の値を持つ単一相 $(1-x)\text{PMT}-x\text{PT}$ 固溶体粉末を積層形成して焼結することにより作製した。単一相 $(1-x)\text{PMT}-x\text{PT}$ セラミックスの比誘電率はキュリー点でピークを示し、 x の増加とともに高温側へシフトする。一方、これらを積層した傾斜 PMT-PT セラミックスの比誘電率 - 温度特性はブロードとなった。さらに、層の体積を変化させることにより平坦な温度特性が得られた。-55 ~ 125 の温度範囲で、比誘電率は $5500 \pm 10\%$ であった。また、焼結促進及び比誘電率の増加に対し、 Cr_2O_3 の添加が有効であった。

参考文献

- 1) 山下洋八「積層セラミックコンデンサ」学献社 pp.94-99 (1998)
- 2) Kingery, W. D., Bowen, H. K. and Uhlmann, D. R., "Dielectric properties"; pp.913-974 in Introduction to Ceramics, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, (1976)
- 3) Ota, T., Tani, M., Hikichi, Y., Unuma, H., Takahashi, M. and Suzuki, H., Ceram. Trans., **100** 51-60 (1999).
- 4) Ota, T., Abe, Y., Hirashita, T., Miyazaki, H., Hikichi, Y. and Suzuki, H., J. Ceram. Soc. Japan., **109** [2] 174-176 (2001).
- 5) Ota, T., J. Fujita, S. Kimura, M. Mizutani, Y. Hikichi, H. Miyazaki and H. Suzuki, J. Ceram. Soc. Japan, **110** 826-829 (2002).
- 6) James, A. R., and Srinivas, K., Mater. Res. Bull., **34** 1301-1310 (1999).
- 7) Kim, N.K., Mater. Lett., **32** 127-130 (1997).
- 8) Jong Man Jung., Seong Won Choi, Jpn. J. Appl. Phys. **37** 5261-5264 (1998),
- 9) 山下洋八, 「ニューセラミックス & エレクトロ・セラミックス」, TIC (株), pp.29-35 (1997)

ロッキングカーブ測定を用いた多結晶薄膜における配向の解析

虎谷秀穂*・日比野寿*・井田 隆*・桑野範之**

*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

**九州大学先端科学技術共同研究センター

〒816-8580 福岡市春日公園 6-1

Analysis of Preferred Orientation in Polycrystalline Thin Films Using Rocking Curve Measurement

H. Toraya*, H. Hibino*, T. Ida* and N. Kuwano**

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

**Advanced Science and Technology Center for Cooperative Research, Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816-8580, Japan

A quantitative basis for the rocking curve measurement of the preferred orientation in polycrystalline thin films is presented. The preferred orientation distribution, represented by the Gaussian distribution functions, is determined by the least-squares fit of a theoretical rocking curve to the observed curve, and a volume fraction of crystallites, whose normals to the crystal plane are present within a semi-vertical angle, can be obtained from it. A depth-dependent preferred orientation distribution in the AlN thin film was revealed by using double-layer and multiple-layer models. The preferred orientation of very small degree in Au thin films could also be measured.

1. はじめに

ロッキングカーブ(以下, RC と呼ぶ)測定は極めて簡便な実験的手法であり, 多結晶薄膜における結晶子の一軸性配向分布の解析に広く使用されている。配向性が高い場合, RC は鋭いピーク形状を与え, その測定ピークの半値幅(FWHM)が配向の度合を表す尺度として使用されている。しかし, この FWHM は配向の度合を表す量に理論的に関連付けられているわけではない。また, この FWHM は実験条件の変更に伴って変動し易く, 特に Schulz (Schulz, 1949) による専用スリットを装着していない集中法回折計を使用した場合, その FWHM の信頼性は極めて低い。それゆえ, 同一実験条件下で測定した FWHM の相対的な大きさを比較することが実際的な方法として採られており, 今までは RC 測定の結果に関して定性的議論しかできなかった。RC は非対称 Bragg 反射条件下で測定されるため, 非対称 Bragg 反射における強度の増大/減少を考慮しなければならない (Toraya *et al.*, 1993)。さらに薄膜の厚さが有限であることを RC の強度計算に取り込まなければならない。本研究は, 多結晶薄膜における一軸性の配向分布を解析するための定量的な基礎を与えるものである。

2. 理論

2.1. 配向した結晶子に対する分布関数

試料面の法線 (n_s) 周りにおける結晶面の法線 (n_c) の密度分布を, 球面分布関数 $\rho(\vartheta, \varphi)$ を用いて表す。ここで ϑ と φ は球面座標であり, 座標系の z -軸は n_s 方向にあるものとする。 $\rho(\vartheta, \varphi)$ は半球上において規格化条件 $\int_0^{\pi/2} \int_0^{2\pi} \rho(\vartheta, \varphi) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = 1$ を満足し, 結晶子がデタラメな方向を向いている場合, $\rho(\vartheta, \varphi) = \text{const.}$ である。本研究においては, n_c の分布は n_s の周囲に軸対称をもつものとし, $\rho(\vartheta, \varphi)$ として以下の形をもつ Gauss 関数を用いた。

$$\rho(\vartheta, \varphi) = G \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\vartheta}{H} \right)^2 \right], \quad (1)$$

ここで H は FWHM であり, G は規格化因子であり, 次式で与えられる。

$$G = \left\{ 2\pi \int_0^{\pi/2} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\vartheta}{H} \right)^2 \right] \sin \vartheta d\vartheta \right\}^{-1}, \quad (2)$$

式(2)における積分を実行し, G に対して次式を得る。

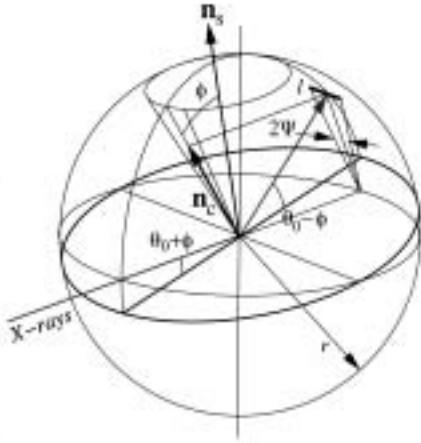


図1. ロッキングカーブ測定に対する回折の幾何学.

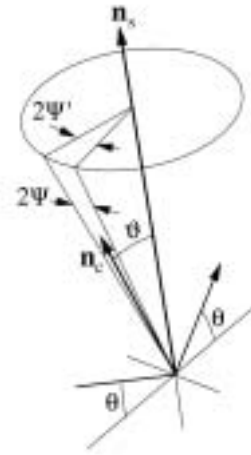


図2. 2Ψと2Ψ'の幾何学的関係.

$$G = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}H} \left[\text{Im}[w(z)] - \exp\left(-\frac{\pi^2 \ln 2}{H^2}\right) \text{Re}[w(z)] \right]^{-1}, \quad (3)$$

ここで $\text{Re}[w(z)]$ および $\text{Im}[w(z)]$ は、スケール化された複素補誤差関数 $w(z)$ の実数部および虚数部で、 $w(z) = \exp(-z^2) \text{erfc}(-iz)$ および $z = x + iy = H/(4\sqrt{\ln 2}) + i\pi\sqrt{\ln 2}/H$ で定義される March-Dollase 関数を $\rho(\vartheta, \phi)$ の第二候補として用い、その規格化された形は次式で与えられる。

$$\rho(\vartheta, \phi) = \frac{1}{2\pi} \left(r^2 \cos^2 \vartheta + \frac{1}{r} \sin^2 \vartheta \right)^{-3/2}, \quad (4)$$

ここで r は配向パラメータである (Dollase, 1986)。

2.2. 強度式

RC 測定における回折の幾何学を図1に示す。X線ビームは角度 $\alpha = \theta_0 + \phi$ で入射し、 $\beta = \theta_0 - \phi$ で回折される。ここで θ_0 は Bragg 角であり、 ϕ はロッキング角である。回折ビームは、ゴニオメータ軸から距離 r にある長さ l のスリットで走査される。回折強度に関する法線 n_c は、角度 $[-\Psi, +\Psi]$ の範囲内にあり、 $2\Psi \approx l/(2r \sin \theta_0)$ の関係がある。ここで被照射試料中に一樣な体積をもつ N 個の結晶子があるとすれば、角度範囲 $[\vartheta, \vartheta + d\vartheta]$ にある法線の個数は次式で計算される。

$$N \int_{-\Psi'}^{+\Psi'} \rho(\vartheta, \phi) \sin \vartheta d\vartheta d\phi \approx 2\Psi N \rho(\vartheta) d\vartheta,$$

ここで $2\Psi' \approx 2\Psi / \sin \vartheta$ である (図2)。回折は θ_0 近傍の非常に狭い θ 角の範囲で起こるので、 $\rho(\vartheta)$ はロッキング角 ϕ で一定と見なせる。さらに、赤道面の近傍では $d\vartheta = d\theta$ である (図1)。James (1967) による形式に従い、回折強度 P として次式を得る。

$$P/I_0 = 2\Psi p N \rho(\phi) \int \bar{P}(\theta) d\theta = \frac{pl}{2r \sin \theta_0} Q \rho(\phi) V, \quad (5)$$

ここで I_0 は単位時間・単位面積当りの入射強度、 p は反射の多重度、 $\bar{P}(\theta)$ は結晶子からの平均の反射能であり Q

は次式で与えられる。

$$Q = \frac{N_0 \lambda^3}{\sin 2\theta_0} |F(hkl)|^2 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta_0}{2},$$

ここで N_0 は単位体積当りの単位胞の個数、 λ は波長、 $F(hkl)$ は構造因子、 e と m は電子の電荷と質量、 c は自由空間における光の速度、そして V は次式で与えられる。

$$V = \int_0^t \exp\left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu z \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right)\right] \frac{\rho'}{\rho} \frac{S_0}{\sin \alpha} dz, \quad (6)$$

ここで ρ' と ρ はそれぞれ薄膜およびバルク結晶の密度、 μ は線吸収係数、 t は層の厚さ、および S_0 は入射ビームの断面積である。式(6)における積分を実行し、 V に対して次式を得る。

$$V = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} \right)^{-1} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right)\right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (7)$$

式(7)の第1項は非対称 Bragg 反射における強度の増大/減少を表し (Toraya *et al.*, 1993)、第2項は薄膜の厚さの有限性に起因している。

2.3. ロッキングカーブの形

式(5)における $\rho(\phi)V$ 項が、Bragg 角 θ_0 における RC の形を決定する。それゆえ、ここで ϕ に対する V の変化を見ておくことは有用である。角度 ϕ が小さい時、式(7)は次の様に近似できる。

$$V \approx \left(1 + \frac{\phi}{\tan \theta_0} \right) \left[1 + \phi^2 \left(\frac{1}{\sin^2 \theta_0} - \frac{1}{2} \right) \right] \frac{S_0}{\sin \theta_0} \frac{\rho'}{\rho} t. \quad (8)$$

式(8)は、式(7)の第1項が ϕ とともに直線的に変化し、一方、第2項は放物線的に変化することを示している。そして V の形は、これら2項の積として与えられる。さらにここで記しておくべき重要な事柄は、*i*) V の形は主として Bragg 角によって決まり、*ii*) μ はキャンセルされ、*iii*) 最後の項 $(\rho'/\rho)t$ は単にスケール因子としてしか作用しないことである。そしてこれら後2者の因子は、RCの形状の決定になんら関与していない。図3は、厚さ

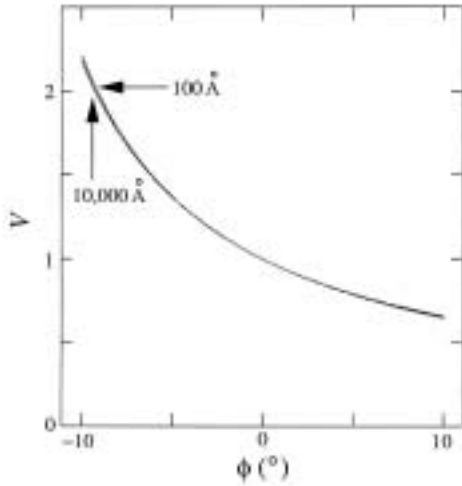


図3. 膜厚 100 および 10000 をもつ仮定の AlN 薄膜 ($\mu = 115.15/\text{cm}$ for CuK α) に対する V の に対する変化.

100 および 10000 をそれぞれ仮定した 2 つのランダムに配向した多結晶 AlN 薄膜 ($\mu = 115.15/\text{cm}$, CuK α) に対し, 式(7)を用いて計算した V の変化を示す. 角度 $\phi = 0$ において同じ強度を持つようにしてプロットされた 2 本の計算曲線は 2 つの膜厚が 2 桁も異なるにも関わらず, お互いにほとんど完全に重なっている. このことは, ρ と t の値がそれほど正確に求まっていなくても, RC の相対強度を極めて正確に計算できることを意味している.

2.4. 二層モデル

以上において, 法線 n_c の配向分布が薄膜全体で一様であると仮定してきた. しかし, 実際の試料においては, 配向は一般に深さの関数として変化する. そこで, 配向の深さ依存性を記述する第 2 近似として, 深さに薄膜を上層と下層に分割し, 配向分布が上層から下層に階段状に変化する, 二層モデルを導入する.

二層モデルに対し, 式(5)を次の様に修正する.

$$P/I_0 = \frac{pIQ}{2r \sin \theta_0} [\rho(\phi)_U V_U + \rho(\phi)_L V_L], \quad (9)$$

ここで下付きの U および L は, 上層および下層をそれぞれ表す. 式(1)で表される $\rho(\phi)_U$ および $\rho(\phi)_L$ は同じ Bragg 角を持つが, 一方, FWHM の値は異なる. ここで上層と下層の層厚を次式で表す.

$$t_U = \xi \cdot t \quad \text{および} \quad t_L = (1-\xi)t \quad \text{による関数 } H \quad (10)$$

ここで ξ は, 上層の層厚 t_U の, 薄膜全体の層厚 t に対する比率を表す. 式(9)における表現 V_U および V_L は, 式(6)における積分をそれぞれ範囲 $[0, t_U]$ および $[t_U, t_U+t_L]$ に対して実行し, 次式で得られる. .:

$$V_U = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)^{-1} \left\{ 1 - \exp \left[-\xi \frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (11)$$

$$V_L = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)^{-1} \left\{ \exp \left[-\xi \frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{S_0}{\mu} \quad (12)$$

比 V_L/V_U は, $\log(\mu t) < -2$ の範囲 (例えば, $\mu \sim 1000/\text{cm}$ and $t \sim 1000$) において, $V_L/V_U \approx 1/\xi - 1$ と近似でき, V_L/V_U は実質上 μt と Bragg 角に依存せず, 無色性を有する. この場合 華

$$\rho(\phi)_U V_U + \rho(\phi)_L V_L \approx V [\xi \rho(\phi)_U + (1-\xi) \rho(\phi)_L]$$

$$-2 < \log(\mu t)$$

$$P/I_0 = \frac{pIQ}{2r \sin \theta_0} \sum_m^M \rho(\phi)_m V_m$$

$\rho(\phi)_m$

は底 華6)

を範囲 $[(m-1)\Delta t, m\Delta t]$ に対して積分して, 次式で与えられる) 羅ネ cal

$$V_m = \left(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}\right)^{-1} \left\{ \exp \left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu (m-1) \Delta t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] - \exp \left[-\frac{\rho'}{\rho} \mu m \Delta t \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] \right\} \frac{S_0}{\mu}$$

$\rho(\phi)_m$

をもつ 中蓮 鉦羅ツエ

次式を用いる. 鷹隼 - を隣 つ cal

$$H_m = a + b \cdot z_m$$

$m (-1 \leq z_m \leq 0)$ は層における深さを表す. 挿

m は物理的モデルではないが, 薄膜内における深さに依存した配向分布の変化の様子を近似的に見つ

華

θ_0

および全体のスケール因子 S をもつ二層モデルは2つの Gauss 分布関数を用いて構築され、式(11)および(12)における ξ パラメータも最小二乗法を用いて決定できる。多層モデルを用いた場合、 H_U, H_L および ξ の代わりに、例えば、式(16)における下位のパラメータ a および b を精密化する。一つの試料に対するこれらパラメータの決定に際し、通常、単数の強度データセットを使用する。一方、複数の強度データセット(例えば、異なる波長で測定したもの)を同時に使用してこれらのパラメータを決定することもできる。この場合、モデル関数は、それぞれのデータセットにあてがわれたスケール因子 $\{S_k\}$ および Bragg 角 $\{\theta_{0k}\}$ ($k=1, 2, \dots, K$; K = データセットの個数)を含む。

その法線 n_c が角度範囲 $[0, \Theta]$ にある、配向した結晶子の体積分率 v は、次式で計算できる。

$$v = \int_0^\Theta \int_0^{2\pi} \rho(\vartheta, \phi) \sin \vartheta d\phi d\vartheta \quad (17)$$

計算機用プログラム ROCK-FIT(ver.1.20)は、FORTRAN77を用いて書かれている。

3. 実験

CeO₂ 粉末 (NIST SRM 674), AlN 薄膜 (スputtering 多結晶 Al 境界層をもつガラス基板, 厚さ ~ 1.4 μm), および Au 薄膜 (スputtering, ガラス基板, 厚さ 300 および 500) を試料として用いた。CeO₂ 粉末は直径 2-3 μm のほぼ球形の形状をもつ結晶粒からなり (Sakata *et al.*, 1990), ランダムに配向した場合における理論式の有効性確認のために使用された。

集中法光学系に基づいた回折計を用いた場合、非対称 Bragg 反射条件下においてプロファイルの崩壊が生じる。それゆえ、RC の正確な測定には、これを避けることができる平行ビーム光学系に基づいた回折計の使用が重要である (Hart *et al.*, 1988)。強度測定には、二結晶 Si (111) モノクロメータを用いて単色化した波長 0.70686 (9) および 1.20711 (9) の放射光 (SR) (つくば, フォトンファクトリー), および Si/W 放物面多層膜を用いて平行化した実験室系 X 線 (LABX) (CuK 線) を用いた。両実験に用いた二軸回折計の詳細に関しては, Toraya *et al.* (1996) および Toraya & Hibino (2000) によってそれぞれ詳細に記されている。RC 測定の間, 全ての試料を試料面内において回転させた。

通常の RC 測定においては ω -スキャン法を使用し, ここではアナライザーと計数管を備えた2-軸は所定の散乱角に固定し, 試料面のみを ψ -軸の周囲に回転する。 ω -スキャン法は迅速な強度測定に適しているが, この方法によって測定されるピーク高さは, そのまま積分強度に等しくは無い。例えば, 入射角が小さくなれば, 被照射試料面積が増大し, バックグラウンド強度も増大するが, ω -スキャン法における測定強度は, 通常, バックグラウンドに

対する補正を含まない。本研究では, ロッキング角をステップで変化させ, 個々のステップにおいて非対称 2-スキャン法を用い, プロファイル強度を測定した。そこからバックグラウンド強度を差し引いた後, 数値的に積分, あるいはプロファイルフィッティング法を用い, 積分強度を求めた。

AlN 薄膜の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEOL, JEM2000-EX/T) (加速電圧 200kV) を用いて観察した (NK)。何箇所かの薄膜の断面部分において, 制限視野電子線回折図形を記録した。

4. 結果と考察

4.1. CeO₂ 粉末

十分な厚さをもつ平板状 CeO₂ 粉末からの 220 反射の観測 RC (SR) を $\rho(\vartheta, \phi) = \text{一定}$ として解析した。そのフィッティングの結果を図4に示す。観測回折強度は, 入射角の増加とともにほぼ直線的に減少し, その変化は式(8)の

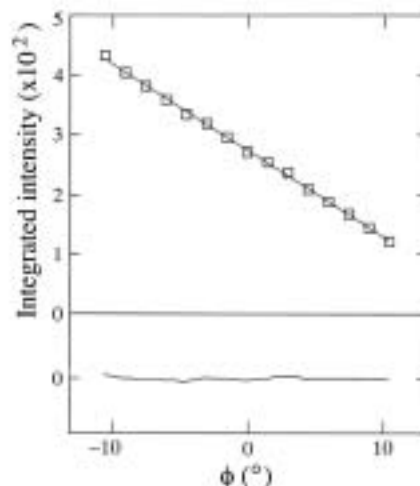


図4. CeO₂ 粉末からの 220 反射のロッキングカーブに対するフィッティングの結果。ロッキングカーブは放射光で ($\lambda = 1.20711$) で測定したもの。および実線は, それぞれ観測および計算ロッキングカーブを表す。図の底部におけるプロットは, 観測および計算値の差を表す。

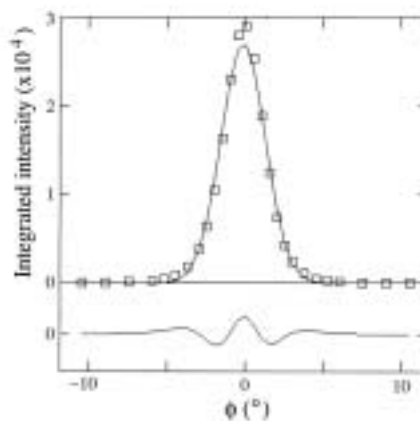


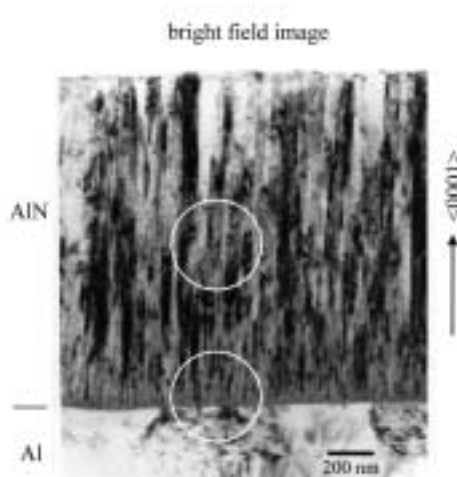
図5. 高配向 AlN 薄膜からの 0002 反射のロッキングカーブに対するフィッティングの結果。測定は CuK 線, 単層モデルおよび Gauss 分布関数を使用。記号は図4における表記に従う。

第一項から予想される変化とよく一致している 図 4 における直線の傾きは、実質上、 $(\tan \theta_0)^{-1}$ で与えられ、それゆえ Bragg 角 θ_0 の関数である。精密化された 220 反射に対する Bragg 角 $18.45 (12)^\circ$ は、 $\lambda = 1.20711 (9)$ に対して計算された値 18.39° とよく一致しており、このことは積分強度が正確に測定できていることを意味している。解析対象の薄膜に関して測定を開始する前に 標準試料の RC を測定することが、装置の調整と観測強度データの正確さを検証するために必用である。

4.2. Gauss 関数および March-Dollase 関数を用いた AlN 薄膜の解析

SR および LABX を用いて測定した高配向 AlN 薄膜からの 0002 反射の RC を、Gauss 分布関数と March-Dollase 関

(a) AlN/Al



(b)

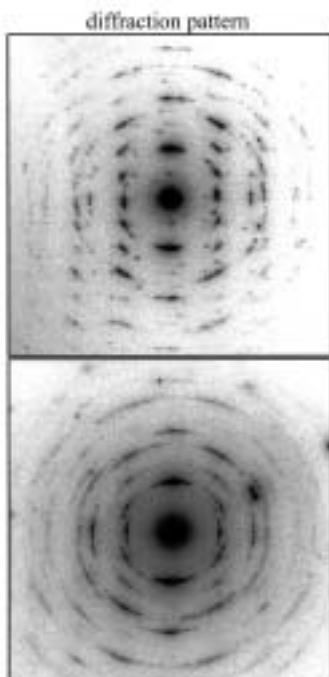


図 6 a) 透過型電子顕微鏡を用いて観測された AlN 薄膜の断面図および b) 断面図上、円で囲まれた部分に対応する制限視野電子線回折図。

数を用いて解析した LABX に対するフィッティングの結果を図 5 に示す。また、信頼度因子および精密化されたパラメータを表 1 に与える。実験条件が大きく異なる SR および LABX の強度データを用いたにも拘わらず、2 つの Gauss 関数の FWHM 値は実験誤差の範囲内で極めて良く一致している。このことは、March-Dollase 関数の 2 つの配向パラメータ r に関しても同様である。SR および LABX のデータセット間における Bragg 角の違いは、単に両実験に用いた波長の違いによるものである。Gauss 分布関数を用いた場合、式 (17) から体積分率 v は $\Theta = H = 3.4^\circ$ で 93.8% と計算され、 $\Theta = 1.5H$ まで広げた場合、99.8% となる。

図 5 における観測および計算 RC の間には多少の残差があるが、Gauss 分布関数は $\rho(\vartheta, \varphi)$ の第一近似として十分に機能している。March-Dollase 関数は、式 (4) における配向パラメータ r を 0 から 1 まで変化させると、そのプロファイルの形状が δ -関数から一様分布まで変化するという一般的形式をもつ。しかし、Gauss 分布関数のプロファイルと比較して、March-Dollase 関数は Lorentz 関数のような長い裾野をもつ。それゆえ、本研究で用いた AlN 薄膜に対する計算 RC は、最小二乗法によるフィッティングの結果、 $\phi < 0$ の角度領域において跳ねあがった裾野をもち、信頼度因子は Gauss 分布関数の場合に比較して、4% から 12% 増大している (表 1)。さらに、Gauss 分布関数の場合と同じ角度範囲 ($\Theta = 3.4^\circ$) を積分した場合、体積分率は 60.1% と極めて少なくなる。このことの原因は、単に、March-Dollase 関数の長い裾野によるものである。AlN 薄膜の観察 TEM 断面は、霜柱の様に成長した結晶子を示し (図 6)、March-Dollase 関数によって導かれた体積分率が不自然に小さすぎることを示している。それゆえ、本解析では、Gauss 分布関数が $\rho(\vartheta, \varphi)$ のより優れた表現形式であると結論付けることができる。

4.3. 二層モデルを用いた AlN 薄膜の解析

二層モデルを用い、図 5 に示した同じ観測 RC を解析した。SR + LABX のデータセットを用いてフィッティングした結果を図 7 に示し、信頼度因子と精密化したパラメータを表 2 に与える。SR + LABX を用いた H_U および H_L の値は、SR および LABX データを個々に用いて得られたパラメータ値の中間の値となっている。

図 7 の差のプロットおよび表 2 に与えた信頼度因子から分かるように、最小二乗法によるフィッティングの結果は、二層モデルによって著しく改善されている。図 7 における RC の非対称なピーク形状は、 V 関数の非対称な形状に起因したものである (図 3)。より小さな Bragg 角に対する V のより大きな曲率は、短い波長を用いた SR データに対するより大きな非対称度に反映されている。本研究で導いた公式は、これらの観測された非対称な形状を正確になぞっており、観測および計算 RC の間に優れたフィッティングを与えている。

H_U と H_L のパラメータ値は、下層に比較して、上層の

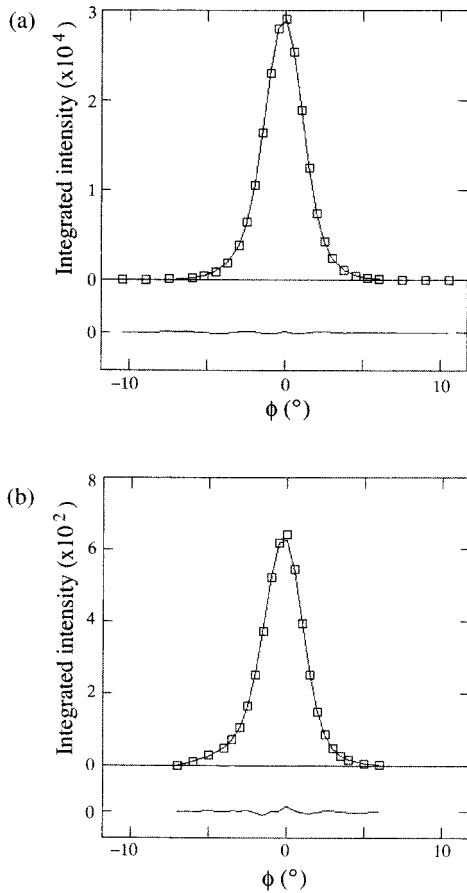


図 7 . 高配向 AlN 薄膜からの 0002 反射のロックンクカーブに対するフィッティングの結果 . 二層モデルを使用 . a) 実験室系データ (CuK 線) および b) 放射光 (SR, $\lambda = 0.70686$ Å) . 記号は図 4 における表記に従う .

結晶子がおよそ 2 倍程度高い配向性をもつことを示している . この結果は , 図 6 に示された AlN 薄膜の制限視野電子線回折の結果によく一致している : 薄膜の底部からの回折斑点は , 層の中間深さで撮られたものに比較して , およそ 2 倍程度の広がりを見せている . $\xi \sim 0.5$ および $H_L \sim 2 \times H_U$ の関係をもつこれらパラメータの値は , 薄膜中の深度が深くなるに従い , 第一近似として配向度がほぼ直線的に低下することを予想させる .

4.4. 多層モデルを用いた AlN 薄膜の解析

式 (16) を組み込んだ多層モデル ($M = 50$) を用いて得られた信頼度因子および精密化されたパラメータを表 3 の上半分に与える . 予想に反し , SR および LABX の両者に対する信頼度因子は , 二層モデルの値に比較して僅かばかり増大している . AlN 薄膜の断面に対する TEN 像は , 底部における微小な針状の結晶粒が , 深度が浅くなるに従ってその寸法を増大し , あたかも自然淘汰によって表面を向いたものだけが成長できるような状況を示している (図 6) . この観察は , H_m 関数に対して次のような漸近的な形を提案する .

$$H_m = c / (d + z_m) \quad (18)$$

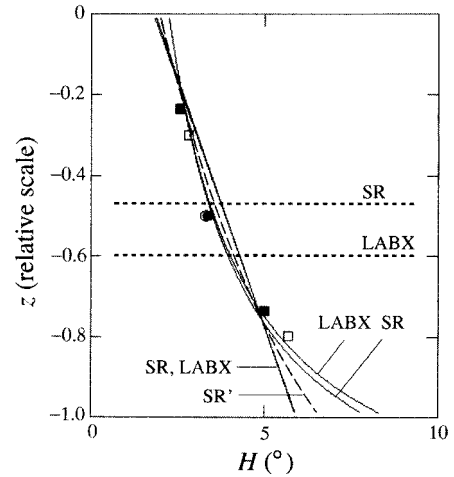


図 8 . 高配向 AlN 薄膜に対する深さ (z : 縦軸) の関数とした , FWHM (横軸) のプロット . 2 つの直線はほとんど重なってプロットされている .

ここで c および d は最適化できるパラメータである . 式 (18) を用いた最小二乗法フィッティングの結果を表 3 の下半分に与える . 二層モデルに比べてモデルの自由度が 1 個少ないにもかかわらず , LABX データに対して信頼度因子の最小値が得られた . SR データに対する R および R_w は僅かばかり増大している . しかし , 式 (18) にもう 1 項追加した次式の形に修正し , 二層モデルと同じ自由度をモデルに与えることにより , SR に対しても最小の信頼度因子 ($R=0.007$ および $R_w=0.019$) が得られた .

$$H_m = c / (d + z_m) + e \quad (19)$$

深さ z に対する H の変化を図 8 に示す . 直線 , 漸近線 , および破線がそれぞれ式 (16) , (18) および (19) を用いて決定された結果に相当する . 2 本の水平線は , SR および LABX に二層モデルをそれぞれ適用して決められた深さ ξ を表す . 記号 \square および \circ は , H_U および H_L を表し , それらは $z = -\xi/2$ および $z = -(1-\xi)/2$ の深さ (Table 2) にプロットされている . 記号 \square および \circ は , 単層モデルの H を表し , 深さ $z = -0.5$ (Table 1) にプロットされている . 単層モデルおよび二層モデルから導かれた FWHM の値は , 深さに依存した配向分布の平均値を表したものである . 漸近式 [式 (18) あるいは (19)] を用いた多層モデルから導かれた $H-z$ 曲線は , これらの平均構造に対するプロットを通過している . これらの $H-z$ 曲線は最小の信頼度因子を与え , AlN 薄膜における配向分布の深さ依存性が非線型であることを示している .

4.5. Au 薄膜

Gauss 分布関数を用い , SR および LABX を用いた 300 - および 500 - Å Au 薄膜からの 111 反射に対する観測 RC を解析した . SR データに対するフィッティングの結果を図 9 に示す . また , 信頼度因子および精密化されたパラメータを表 4 に与える . RC がこのような凹の曲線形状をもつにもかかわらず , AlN 薄膜の場合と同様に , SR および

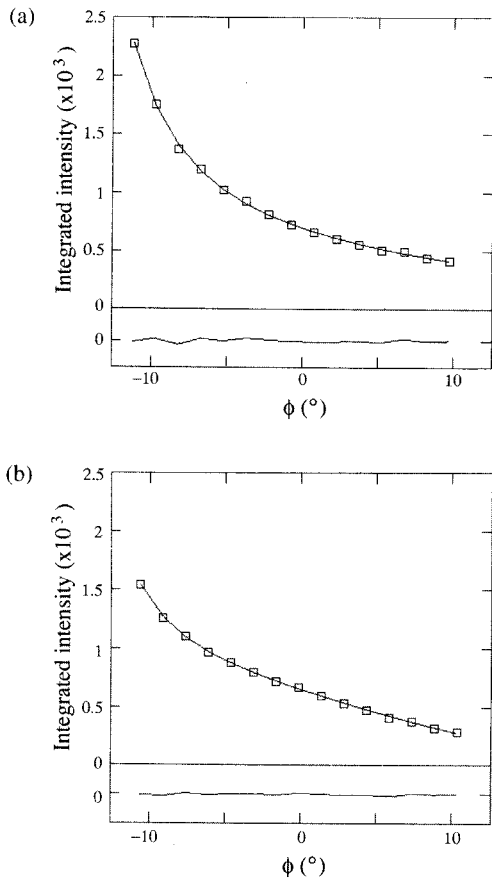


図9 .a) 300 -Au および b) 500 -Au 薄膜からの 111 反射のロッキングカーブに対するフィッティングの結果。測定は放射光 (SR, $\lambda = 1.20711$)。記号は図4における表記に従う。

LABX データは実験誤差の範囲内で同じ結果を与えている。

図9において、500 -Au 薄膜に対する RC は、300 -Au 薄膜の RC に比べて僅かながら小さい曲率を持っている。V の ϕ に対する変化は、同じ波長を用いて観測された両曲線に対して実質上同じはずである。それゆえ、曲率の違いは両試料における Au 結晶子の配向度の差から生じているものである。実際、500 -Au 薄膜に対する精密化された FWHM の値は、300 -Au 薄膜のそれに比較して 63% 小さい。

300 -Au 薄膜に対する 81-89° の FWHM の値は、ランダムな分布に近いほどに大きい。しかし、Au 結晶子のランダムな配向を仮定した場合、 R および R_w 因子はそれぞれ 0.012 および 0.015 から 0.021 および 0.024 へと増大し、差のプロットに小さな系統的残差を生じさせた。このことから、300 -Au 薄膜においても Au 結晶子は [111] 方向の周囲に配向していると考えられる。

5. 結論

一般に高配向性の薄膜は僅かな本数の反射しか観測できず、本研究における Au 薄膜のように、層厚が極めて薄いときには、最強線のピーク、と言ってもその強度は決して強いものではないが、1 本しか観測できないということもしばしばある。RC 測定は、1 本の反射に対する 1 回の測定で一軸性配向分布に関する情報が得られ、この単純な手法は広く使用されてきた。ここで展開した、RC 測定に

表1．Gaussian 分布関数および March-Dollase 関数を用いて得られた、AIN 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Function	Data	R	R_w	ϕ_0 (°)	ϕ_0 (°)	H (°)	r
Gaussian	SR	0.095	0.146	8.15(5)	-	3.38(9)	-
	LABX	0.074	0.132	-	18.06(4)	3.32(8)	-
March-Dollase	SR	0.123	0.189	8.16(6)	-	-	0.087(3)
	LABX	0.156	0.248	-	18.05(7)	-	0.084(3)

表2．二層モデルを用いて得られた、AIN 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Data	R	R_w	ϕ_0 (°)	ϕ_0 (°)	H_U (°)	H_L (°)	r
SR	0.010	0.020	8.147(7)	-	2.59(4)	5.03(9)	0.47(2)
LABX	0.014	0.026	-	18.059(8)	2.81(4)	5.67(16)	0.59(2)
SR+LABX	0.011	0.027	8.149(8)	18.058(9)	2.67(3)	5.20(9)	0.51(2)

表3．多層モデルを用いて得られた、AIN 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Equation	Data	R	R_w	a	b	c	d
(16)	SR	0.013	0.025	1.81(3)	-4.1(1)	-	-
	LABX	0.018	0.039	1.86(4)	-4.1(2)	-	-
(18)	SR	0.016	0.029	-	-	3.12(8)	1.39(3)
	LABX	0.003	0.011	-	-	3.04(2)	1.356(7)

表4．Gaussian 分布関数を用いて得られた、Au 薄膜に対する信頼度因子および精密化されたパラメータ

Sample	Data	R	R_w	ϕ_0 (°)	ϕ_0 (°)	H (°)
300	SR	0.012	0.015	15.5(1)	-	81(16)
	LABX	0.015	0.021	-	19.9(3)	89(25)
500	SR	0.009	0.012	14.92(5)	-	30.9(6)
	LABX	0.005	0.006	-	19.23(4)	32.3(3)

基づく本方法は、球面分布関数の半値幅あるいはある角度範囲内に分布した結晶子の体積分率として、配向分布の定量的な評価を与える事ができる。さらにこの方法は、もし試料中に存在するならば、深さに依存した配向分布解析ができ、また僅かしか配向していない試料の配向の検出が可能である。

RC 測定における回折プロセスは、非対称ブラッグ反射の場合に適用した運動学的理論を用いて十分記述できる。多結晶薄膜に対する RC 測定は、理論および測定実験ともに単純であり、それゆえ、RC さえ正確に測定できれば、正確な解析を実行できる。装置と波長に関して全く異なる条件下で収集された強度データセットを用いても、実験誤差の範囲内で一致した結果を導くことができた本研究の結果は、理論と実験の正確さを証明している。信頼性の高い RC 測定のためには、平行ビーム光学系に基づいた回折計およびピーク高さの代わりに積分強度を使用することが重要である。

謝意 実験に用いた AlN および Au 薄膜は、それぞれ産業技術総合研究所九州センターの秋山守人博士および株式会社 INAX・基礎研究所の山崎悟博士から提供を受けた。ここに謝意を表する。

参考文献

- Dollase, W. A. (1986) *J. Appl. Cryst.*, **20**, 267-272.
 Hart, M., Parrish, W., Bellotto, M. & Lim, G. S. (1988) *Acta Cryst.* A**44**, 193-197.
 James, R. W. (1967) "*The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*", Bell, London.
 Sakata, M. Mori, R., Kumazawa, S., Takata, M. & Toraya, H. (1990) *J. Appl. Cryst.* **23**, 526-534.
 Schulz, L. G. (1949) *J. Appl. Phys.* **20**, 1030-1033.
 Toraya, H. & Hibino, H. (2000) *J. Appl. Cryst.* **33**, 1317-1323.
 Toraya, H., Hibino, H. & Ohsumi, K. (1996) *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75-83.
 Toraya, H., Huang, T. C. & Wu, Y. (1993) *J. Appl. Cryst.* **26**, 774-777.

研 究 業 績

2002年4月から2003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・著書およ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。

論文等：題名，著者名，誌名または書籍名，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

Microstructural development of natural hydroxyapatite originated from fish bone waste through heat treatment

小澤正邦，鈴木 傑

J. Am. Ceram. Soc., 85 [5] (2002) 1315-17

水産加工のゼロエミッション技術の一環として，魚身残滓として排出される魚あらのセラミックス再資源化の研究を行った。ハイドロキシアパタイトの資源化には無機固体成分のみを，純度を高く保って，分離精製することが重要である。魚あらを水洗後，焼成等の処理により，リン酸カルシウム成分を分離し無機質化する，新しいハイドロキシアパタイトセラミックスの作製法を提案した。作製したセラミックスは，特有の多孔質構造を有し，さまざまな応用が期待される。本論文は，米国MRSのホームページでトピックス研究として紹介された。

水系高濃度アルミナスラリーの分散特性

高木 修，與語一之，小澤正邦，鈴木 傑

材料，51 [7]，832 - 35 (2002)

アルミナ粒子を用いた水系高濃度スラリーにおいて，分散剤の添加濃度を変化させ，スラリーの分散性をコロイド振動電位（CVP）と粘性により検討し以下の結論を

得た。高濃度スラリーのCVPの等電点はpH4付近であり，分散剤濃度が高くなるとCVP値はpH > 4領域で負に大きくシフトした。分散剤濃度が2 mass%で粘性が最も低くなり，ニュートン粘性流動を示し分散性が最も向上した。CVP値の変化と粘性（降伏値）による分散性の評価は良く一致しており，高濃度アルミナスラリーの分散性を評価するのにCVP測定は有意であることが分った。

いまセリウムがおもしろい

小澤正邦

マテリアルインテグレーション，第16巻，2月号（2003）19-24

キーマテリアルとしてセリウム元素を用いて高機能が発揮されている材料技術を集めた企画で，本稿は自動車触媒，燃焼排ガス浄化システムにおける応用について述べた。現行の自動車排ガス浄化技術におけるセリウムおよびセリウム酸化物の役割について解説するとともに，関連する新材料の開発例についても述べる。筆者らが開発したセリウム系助触媒の機能と最近の研究動向にも触れた。

口 頭 発 表

リン酸カルシウムガラスの内部摩擦

坂村雅啓，小澤正邦，鈴木 傑

第33回中部化学関係学協会支部連合学秋季大会，2002年10月，名古屋

ガラスの内部摩擦の測定は，ガラス転移温度以下でのガラスの力学緩和機構を調べるのに有効な方法である。リン酸カルシウムガラスを作製し，その内部摩擦を測定し緩和機構を検討した。50CaO50P₂O₅，25Na₂O5CaO50P₂O₅ ガラスを中心に強制振り振動法により，周波数（0.5～5Hz），温度（-120～300）の関数として測定した。前者では，-20 と200 付近，後者は-20 と100 付近に顕著な内部摩擦ピークが表れた。これら，低温，高温ピークの緩和機構を検討し報告した。

希土類元素を添加したアルミナ担体の耐熱性

西尾吉豊，小澤正邦，鈴木 傑

第33回中部化学関係学協会支部連合学秋季大会，2002年10月，名古屋

アルミナ担体の耐熱性向上のために希土類元素の添加を行い，その添加方法と組成，高温変化を研究した。含浸法と均一沈殿法について比較したところ，1100 までの比表面積では，後者の方が優れていた。XRDで相変化を調べたところ生成する結晶相が作製方法によって異なり，適切な固相反応が耐熱性の向上に影響していることが推定された。とくにランタン添加アルミナは，比表面積が高く耐熱性にすぐれ，著者らによるこれまでの結果を裏付けるものである。

スラリーの流動特性 (特別講演)

鈴木 傑

第37回セラミックス技術担当者会議, 2002年10月, 名古屋

セラミックスの製造は, 原料 - 成形 - 焼成 - 製品の工程を経るのが一般的である。最終製品には成形工程が大

きな影響を与える。セラミックス原料は粉末状が多く, しかも個々の粒子は微細化されている。従って, 形状制御, 粒子均一充填には, 有機剤の補助を受け液体との混合液, 即ちスラリーの流動性が非常に重要になる等を講演した。

機能創製研究部門・複合機能研究グループ

論 文

グラファイト/圧電体コンポジットの非線形電流 - 電圧特性

太田敏孝, 山内直人, 大門啓志, 引地康夫, 宮崎英敏, 鈴木久男

J. Ceram. Soc. Japan, 110 [4] 310-313 (2002)

導電性フィラーとしてグラファイト, 絶縁性マトリックスとしてPZT及びPNZST圧電セラミックスを用い, エポキシ樹脂で固化したコンポジットを作製した。その臨界体積分率付近のコンポジットでは, 電気抵抗率が印可電圧により大きく変化する非線形の電流 - 電圧特性を示した。特にPNZST系コンポジットにおいては, その相転移に伴う歪みに対応して電気抵抗率が電圧の変化に対してオン - オフ的に変化するのを見いだした。

ZnO系バリスター粒子充填コンポジットの電圧可変PTC効果

苅谷周司, 水谷 守, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫, 宮崎英敏, 鈴木久男

J. Ceram. Soc. Japan, 110 [4] 320-324 (2002)

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。

Ti(OH)₃-HCl-H₂O系濃厚溶液の加水分解によるチタニア凝集粒子の生成

大門啓志, 堀場弘輝, 楊 光, 引地康夫, 太田敏孝
材料, 51 [6] 642-646 (2002)

Cl/Ti 比を 3 に調整した高濃度 (0.5 ~ 4.0mol/l) 水溶液の加水分解条件と生成相と粒子の形態を調べた。はじめにanatase が生成し, 次にrutile への相転移が起こった。

相転移速度は溶液の濃度が高いほど速く進むこと, 生成粒子は凝集しており, 1 mol/l までは溶液濃度が低いほど凝集粒径が大きくなり, 球状化することが明らかとなった。

Designing of Permittivity vs Temperature Profile for Functionally Graded PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ Ceramics

太田敏孝, 藤田 純, 木村修一, 水谷 守, 引地康夫, 宮崎英敏, 鈴木久男

J. Ceram. Soc. Japan, 110 [9] 824-827 (2002)

チタン酸バリウムのようなペロブスカイト型誘電体セラミックスは, 高い誘電率を示すが, キュリー点においてピークを示し, 温度依存性が大きいため, シフターやディプレッサーの添加及び複合化によって温度特性の平坦化が図られている。本研究では, 異なるキュリー点を有する二つのペロブスカイト型誘電体 (PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃系) の組成を固溶により連続的に変化させて積層することにより, すなわち一つの試料中で一方の面からもう一方の面へ組成が傾斜した試料を作製することにより, 室温から120 までの範囲において誘電率の温度特性を制御した。

鉛系強誘電体セラミックスの傾斜による誘電率 - 温度特性の制御

八木慎太郎, 松井和也, 中谷学史, 水谷 守, 太田敏孝
2002年度傾斜機能材料論文集 <FGM2002>

チタン酸バリウムのようなペロブスカイト型誘電体セラミックスは, 高い誘電率を示すが, キュリー点においてピークを示し, 温度依存性が大きいため, シフターやディプレッサーの添加及び複合化によって温度特性の平坦化が図られている。本研究では, 異なるキュリー点を有する二つのペロブスカイト型誘電体 (PbMg_{1/3}Ta_{2/3}O₃-PbTiO₃系) の組成を固溶により連続的に変化させて積層することにより, すなわち一つの試料中で一方の面からもう一方の面へ組成が傾斜した試料を作製することにより, - 55 ~ 125 までの範囲の誘電率の平坦化を行った。

ゼノタイム型LaVO₄の合成と性質

鎌田 透, 和田直斗, 松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

湿式沈殿法を用いてpH9, 保持温度20℃, 保持時間1日の条件でモノズ石型LaVO₄微粉末を合成した。得られた微粉末の結晶子径は10~18nmであった。この粉末を成形し, 1500℃で3時間焼成し, 緻密なLaVO₄セラミックスを得た。焼結体はマシナブル性であった。焼結体の熱膨張係数は $4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ であった。アルミナ粉末と混ぜて焼成しても反応せず, LaVO₄添加マシナブルアルミナセラミックスの得られる事が明らかとなった。

ゼノタイム型正方晶系CeVO₄の合成と性質

梶迫正拓, 石原哲也, 松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

モノズ石型LaVO₄の合成方法とほぼ同じ方法でゼノタイム型正方晶系CeVO₄の微粉末を得ることができた。得られた微粉末を成形し焼成した結果, 空气中1100~1200℃という低い温度で相対密度が95%以上にまで緻密化することが明らかとなった。得られたCeVO₄セラミックスは鉄系のドリル刃(HSS製)を用いて簡単に穴あけができるマシナブル性であった。

LaPO₄添加マシナブル性アルミナセラミックスの作製と性質

松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

アルミナ微粉末にモノズ石型LaPO₄微粉末を混ぜて焼成したところ, 1600℃, 3時間焼成で相対密度が95%以上となった。焼結体のマシナブル性を判定するために炭化タングステン製ドリル刃を用いて6400rpm, 49Nの荷重で穴あけ速度を調べた。その結果, LaPO₄の添加量が30%以上になると穴があき始めた。穴あけ速度はLaPO₄の添加量が多くなるほど速くなった。また, LaPO₄を30%添加したマシナブルアルミナセラミックスの曲げ強度は250MPaであったが, LaPO₄の添加量が多くなるにつれて小さくなった。

LaPO₄添加マシナブル性ジルコニアセラミックスの作製と性質

澤田和之, 小川留美子, 松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

LaPO₄微粉末と共立マテリアル社製イットリア安定化ジルコニア微粉末とを種々の割合で混ぜて成形し, 空气中1600℃で3時間焼成した。その結果, LaPO₄の添加量が50mass%までの試料の相対密度は95%以上であった。マシ

ナブル性はLaPO₄の添加量が30mass%以上で認められた。

リン酸ランタン添加マシナブル性ジルコニアの特性

松原孝至, 大門啓志, 引地康夫, 太田敏孝

第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2002年 9月, 秋田

ジルコニアセラミックス(融点2720℃, 熱膨張係数 $11.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)は耐熱性, 高強度, 高硬度である。しかし, 脆性材料であることから通常の金属で機械加工をする事ができない(非マシナブル性)。一方, モノズ石型単斜晶系LaPO₄(融点2072℃, 熱膨張係数 $10.0 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)は炭化タングステンドリル刃で機械加工のできるマシナブルセラミックスである。本研究では高融点であること, 熱膨張係数が比較的似ていること, LaPO₄とZrO₂とが高温で焼成しても反応しないことなどから, LaPO₄を30~50mass%添加マシナブルジルコニアセラミックスの作製を試みた。その結果, 全てマシナブル性であることが確認できた。

Al₂O₃/Ni 複合体の部分還元焼成と機械的特性

磯部敏宏, 佐藤聡明, 大門啓志, 引地康夫, 太田敏孝

第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2002年 9月, 秋田

Ni とAl の硫酸塩固溶体の加熱分解により生成するNiAl₂O₄スピネル微粒子の部分還元焼成によるAl₂O₃/Ni 複合体の生成過程を明らかにした。化学組成(1-x)Al₂O₃+xNiAl₂O₄(x=0~1)に調製した硫酸塩の加熱分解により, x=0.5~1ではスピネル相のみが生成した。得られた酸化物粉末を成形後, 炭素粉末中で1500℃, 1時間還元焼成した。いずれの試料でも相対密度95%以上の緻密なAl₂O₃/Ni複合焼結体を得られた。破壊靱性値はxの増加とともに増大し, x=0.8で約10MPa・m^{1/2}と大きな値を示した。

Ti(OH)₃-HCl-H₂O系濃厚溶液の処理条件によるチタニア生成相の変化

杓名知之, 鈴木章太郎, 大門啓志, 引地康夫

第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2002年 9月, 秋田

1 mol/l 程度のTi(OH)₃-HCl-H₂O系高濃度溶液の室温付近の低温での加水分解によって, 反応性, 焼結性に優れた高純度チタニアの生成を検討した。その結果, Ti(OH)₃:HCl=1:1の溶液は40℃, 24時間でチタニア生成率はほぼ100%を示し, 得られたTiO₂粉末は, 約100m²/gときわめて高い比表面積を示し, 950℃, 2時間の焼成で相対密度95%以上と高い焼結性を示した。

低膨張性ZrW₂O₈の焼結に及ぼす添加剤の影響

加藤祐介, 水谷 守, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田

ZrW₂O₈ は立方晶構造で負の熱膨張を示すが，高温でのみ安定であり，その合成には急冷が必要とされる。本研究では，種々の添加剤を加えることにより，安定化及び焼結の促進，さらに熱膨張特性への影響について調べた。安定化に有効な助剤は発見できなかったが，タングステンの一部をリンにより置換することにより，焼結が促進されることがわかった。

透光性セラミックス - ポリマーコンポジットの作製

水谷 守，寺西康裕，太田敏孝

日本化学会第82秋季年会，2002年9月，大阪

重合後の屈折率が約1.5～1.7のモノマーに，種々の金属氧化物粒子をフィラーとして混合し，得られたコンポジットの紫外・可視光透過率，ヤング率等を測定した。樹脂とフィラーの屈折率を接近させることで，両者の界面における光の散乱が抑制され，透光性が向上した。また，フィラーの粒径を小さくすることで透光性が向上した。さらに，フィラーの添加により強度変化も確認された。

珪化木の模倣によるセラミック化木の作製

水谷 守，高瀬春之，太田敏孝

第33回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，2002年10月，名古屋

珪化木は木材がSiO₂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，アルミニウムやジルコニウムのアルコキシドを木片試料に含浸し，加水分解して，試料内部にゲルを析出固定，これを焼成することによりAl₂O₃及びZrO₂化を行った。得られたセラミック化木について，微構造等を調べた。

高活性原料からの γ -Al₂TiO₅ の生成過程と微組織

大門啓志，岸本和也，太田敏孝，引地康夫

第33回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，2002年10月，名古屋

硫酸チタニルと硫酸アルミニウムの混合水溶液のアンモニア水による中和によって生成した水酸化物を90℃，7日間の熟成，乾燥粉末化，800℃，3時間の仮焼を行い anatase (TiO₂) と γ -Al₂O₃ の混合粉末を得た。この粉末は焼結性に優れ，1400℃，1時間焼成で相対密度約93%となった。このときの平均粒径は3.1μm，曲げ強度は21MPaであった。1300℃，1時間焼成では，相対密度は約65%と低い値であったが，粒径が0.5μmときわめて小さかったため，曲げ強度は約57MPaと比較的高い強度が得られた。

鉛系強誘電体セラミックスの傾斜による誘電率 - 温度特性の制御

八木慎太郎，松井和也，中谷学史，水谷 守，太田敏孝
第14回傾斜機能材料国内シンポジウム <FGM2002>，2002年11月，名古屋

チタン酸バリウムのようなペロブスカイト型誘電体セラミックスは，高い誘電率を示すが，キュリー点においてピークを示し，温度依存性が大きい。シフターやディプレッサーの添加及び複合化によって温度特性の平坦化が図られている。本研究では，異なるキュリー点を有する二つのペロブスカイト型誘電体 (PFW-PFN 系及びPMT-PT 系) の組成を固溶により連続的に変化させて積層することにより，すなわち一つの試料中で一方の面からもう一方の面へ組成が傾斜した試料を作製することにより，誘電率の平坦化を行った。

部分還元焼成による Al₂O₃/Ni 複合体の作製と機械的特性
磯部敏宏，佐藤聡明，大門啓志，引地康夫，太田敏孝
平成14年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，2002年12月，名古屋

硫酸塩の加熱分解に由来する NiAl₂O₄ スピネル微粒子の部分還元焼成により作製した Al₂O₃/Ni 複合体の微組織と機械的特性について検討した。化学組成 (1-x) Al₂O₃ + x NiAl₂O₄ (x=0~1) に調製した粉末を炭素粉末中で無加圧，1500℃，1時間焼成した。焼結体の相対密度は x=0.8 でほぼ100%，その他はいずれも95%以上であった。アルミナの粒径は約1μmであったが，xの増加とともに減少する傾向が認められた。曲げ強度については，ワイブル係数はいずれも20~30と高い値を示し，x=0.2で最大値400MPaとなった。

高活性原料からの Al₂TiO₅-MgTi₂O₇ 固溶体の合成と焼結

大門啓志，引地康夫，太田敏孝

平成14年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，2002年12月，名古屋

硫酸アルミニウム，硫酸チタニルおよび硫酸マグネシウムを水溶液とし，所定のモル比で混合した後，脱水乾燥，脱硫を経て，成形後，焼成して Al₂TiO₅-MgTi₂O₇ 固溶体を合成した。室温から徐々に加熱温度を上昇させたときには，脱硫によって anatase と γ -Al₂O₃ が生成し，800℃以上の過熱により anatase rutile 相転移， γ -Al₂O₃

スピネル生成を経て Al₂TiO₅-MgTi₂O₇ 固溶体が生成することが明らかとなった。脱硫後，得られた粉末を成形した後，1300℃に急熱し，1時間焼成することによりきわめて迅速に Al₂TiO₅-MgTi₂O₇ 固溶体が生成した。急速加熱により，MgTi₂O₇ 含有量50mol%のとき最も高い焼成かさ密度 (相対密度92%) が得られ，このときの曲げ強度は30MPaであった。

珪化木の模倣による アパタイト化木の作製

吉田治樹，水谷 守，太田敏孝，大門啓志，引地康夫

平成14年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，2002年12月，名古屋

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，木をアバタイト化することを行った。実験は，木片に硝酸カルシウム及びリン酸アルコキッドを含浸し，乾燥後，焼成した。得られた試料についてXRD による同定及びSEM 観察を行った。その結果，木の構造を有したアバタイト多孔体セラミックスが作製できることがわかった。

鍾乳石を模倣した溶液滴下による結晶成長法

瀬上英明，水谷 守，太田敏孝

第41回セラミックス基礎科学討論会，2003年1月，鹿児島

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用いて，ミョウバンとKDP-ADP を例として組成が傾斜した単結晶の成長を試みた。

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

第41回セラミックス基礎科学討論会，2003年1月，鹿児島

種々の機能を有する透明な薄膜は，機能性粒子を含んだ塗料の塗布によりその透明性を保っている。本研究では，塗膜よりも耐久性に優れ，材料自体が機能を持つ透明厚膜フィルム・透明バルク体の作製を検討した。光硬化性樹脂をマトリックスとし，これに酸化亜鉛をフィラーとして混合し，得られたコンポジットの紫外・可視・赤外光透過率を測定した。半導体化された酸化亜鉛を用いた場合，従来の紫外線に加えて，赤外線の遮断効果もあり，可視光透過性が良い透明コンポジットが作製できた。

コンニャク石を模倣した曲がるセラミックスの作製

水谷 守，坂之上純司，市川佳孝，太田敏孝，大門啓志，引地康夫

日本セラミックス協会2003年年会，2003年3月，東京

天然に存在するコンニャク石 (Itacolumite) は，粒界にジグソーパズルに似たクラックを三次元的に有し，塑性変形を可能にしている。本研究では，セラミックスの応力緩和機構としてこれに着目し，熱膨張係数の違いを利用して，粒界にクラックを発生させることで，塑性変形が可能なセラミックスの作製を検討した。低熱膨張のリン酸ジルコニウムカリウム (KZP) と高熱膨張のケイ酸アルミニウムカリウム (リュースイト) を混合し，成形後に焼成した。得られた試料の微構造観察の結果，粒界にクラックの発生が認められた。

機能創製研究部門・環境負荷評価研究グループ

論文・著書等

環境報告書から見た各種製品のリサイクル

—伊達稔

資源処理学会第5回シンポジウム「注目すべきリサイクル事例と分離精製技術」資料集2002.9

一部上場企業96社の発行する「環境報告書」の中のリサイクルに関連する情報開示状況を調査し，各業界毎のリサイクルに関連する考え方，この企業のリサイクルの実状，課題について論述した。

陶磁器くず

—伊達稔

環境機器と技術事典 産業調査会 (2003)

陶磁器関係の廃棄物の現状とリサイクル製品及び関連するプロセスの状況。特にタイルの現状と陶磁器製食器のリサイクルの取組状況について解説している。

磁器・タイル

—伊達稔

平成14年度中小企業国際情報ネットワーク推進事業「中小企業発展・政策モデルケーススタディ報告書」中小企業総合事業団編 (2003)

地場産業の典型で，中小企業の集積地である陶磁器産業の歴史と現状について述べ，中小企業への国の政策の活用の事例について (1) 特定地域中小企業新分野進出事業の代表として，強化磁器素材による給食用，業務用食器の開発 (2) 活路開拓調査・実現化事業の代表としてプラスチック製給食食器から陶磁器製食器へ (3) 地域産業等活性化補助金による支援の代表として陶磁器製食器のライフサイクルにおける環境負荷低減と資源の循環化をはかる陶磁既製品の開発及び販路の開拓を取り上げて成果を述べた。

口頭発表

循環型社会に向けての美濃焼き産地の取組 リサイクル

食器用はい土の開発と品質管理

—伊達稔，加藤誠二

愛知県中小企業技術者研修講演会2002年10月

美濃焼産地における食器リサイクルのプロジェクトの考え方，内容及び具体的製品の事例について述べた。

目地付き多孔質内壁タイル
 一伊達稔, 各務寛治, 各務友浩, 加藤純次
 特願2003-13831

多孔質内壁材は吸水性があるため, 水を使用した目地

材が使用出来ないため、予め事前に柔軟性のある樹脂製の目地を貼着しておき、簡単に装着出来、美観が良い目地付きタイルに関する発明。

解析設計研究部門・解析システム研究グループ

論 文

Model peak profile functions for powder diffractometry as convolutions with instrumental functions

井田 隆

Rigaku J., 19, 47-56 (2002).

通常光源およびシンクロトロン軌道放射光を用いた粉末X線回折計について、装置関数との畳み込みとして表現されるピークプロファイルモデル関数について述べた。モデル関数の妥当性は多様な実験条件で測定された実測ピーク形状と比較することにより確認された。装置パラメータから先験的に求められるピーク形状モデルを用いることにより、実測のピーク形状が良く再現されるだけでなく、装置収差の影響によるピーク位置のシフトも自動的に補正され、多くの目的で非常に有用であることを示した。

Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from β -dicalcium silicate hydrate to α -dicalcium silicate via the new phase

虎谷秀穂, 山崎 悟

Acta Cryst., B58, 613-621 (2002).

汎用最適化法の一つであるシミュレーションを用い、新しい相である $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ 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番目の新しい多形であること、加熱(～390 - 490)・脱水によって $\beta\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4\text{H})\text{OH}$ が $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に、さらに～920において $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ が $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に構造変化する仕組みを明らかにした。

モンテカルロ法およびシミュレーションを用いた粉末回折データからの結晶構造決定

虎谷秀穂

日本結晶学会誌, 44, 302-310 (2002)

モンテカルロ法およびシミュレーションを用い、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。両方法で使用されているメト

ロポリスのアルゴリズムに関して説明し、分子性結晶、無機結晶、フレームワーク構造などにおける初期構造モデルの組み立て方に関して解説した。また、無機結晶においては空間群の対称による拘束条件および剛体モデルの導入が有効であることを示した。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、シミュレーションを含む直接空間法が有効なことを示した。

Crystal structure determination of $(\text{H}_2\text{pc})_x\text{PF}_{6-x}\text{Cl}_x$ by synchrotron powder diffractometry

井田 隆, 佐藤文治, 奥野祐之, 山門英雄, 虎谷秀穂

Photon Factory Activity Report 2001 - Part B -, 157 (2002)

シンクロトロン軌道放射光を用いて収集された粉末回折データを用いて、新規な導電性フタロシアニン化合物 $(\text{H}_2\text{pc})_x\text{PF}_{6-x}\text{Cl}_x$ 微結晶試料の結晶構造解析を試みた。観測された粉末回折ピーク位置を詳しく検討した結果、単位胞は格子定数 $a = 21.3427(4)$, $b = 119.42784(2)^\circ$ の菱面体格子で3つのフタロシアニン分子を含むと推定された。さらに、剛体近似を導入して分子の位置と配向について最小二乗法による最適化を実施し、結晶構造を推定した。

粉末X線回折による結晶粒径評価

井田 隆, 虎谷秀穂

粉体工学会誌, 40(3)(2003).

粉末X線回折法を用いて結晶粒径を評価するための伝統的な方法と、最近提案されている新しい方法について解説した。Stokes法, Williamson-Hall法, Warren-Averbach法が伝統的な手法として知られているが、実験と解析に煩雑な手続きが必要であり、また一般的には粒径の分布まで評価することは困難であった。最近Langfordらが提案した新しい方法では、実測の回折ピーク形状に理論回折ピーク形状モデルをあてはめることにより、直接的に平均的な粒径と分布の広さが評価されること、また、最近我々が提案したデコンボリューション法によるデータ処理は粒径評価の目的でも非常に有用であることを示した。

Quantitative basis for rocking curve measurement of highly oriented polycrystalline thin films

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

第8回ヨーロッパ粉末会議 (EPDIC-8), 2002年5月, スウェーデン, ウプサラ

ロックンクカーブ測定の手法を用い, 多結晶薄膜における結晶子の一軸性配向を定量的に解析する新しい手法を開発した。球面上に規格化されたGauss 関数あるいはMarch-Dollase 関数を用い, 理論ロックンクカーブを計算し, それを最小二乗法を用いて観測ロックンクカーブにフィッティングすることにより, 配向の度合いを, ある角度内に存在する結晶子の体積分率の形で表現する事ができる。

Structure solution of inorganic materials from powder diffraction data using direct-space methods

虎谷秀穂

アメリカ結晶学会 (ACA) 年会, 2002年5月, サンアントニオ, テキサス, U.S.A.

実空間で構造モデルを構築し, それをモンテカルロ法, シミュレーテッドアニーリング, 遺伝的アルゴリズム等の確率的手法を用いて正しい結晶構造を導く手法である直接空間法と呼ばれている方法に関して述べた。特に, 無機結晶の構造決定においては, 空間群対称による拘束条件および剛体モデルの導入が, 構造解の探索に有効であることを示した。x-Ca₂SiO₄, トバモライト, ジメチロールブタン酸などの解析例を示した。

Detection of very small preferred orientation in thin film layers by rocking curve measurement

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

第51回デンバ - 会議 (DXC), 2002年8月, コロラドスプリングス, コロラド, U.S.A.

多結晶薄膜における結晶子の一軸性配向の解析に使用されてきた, 従来のロックンクカーブ測定の手法は, 理論的裏付けを欠いていたために定性的な評価しかできなかった。また, 明らかにピークとして観測できる高配向性の試料にしか適用できなかった。この方法を理論的に確立し, 極めて微弱な配向をも検出できる事を明らかにした。30nm および50nmの膜厚をもつAu 薄膜の解析例を示した。

粉末X線回折による結晶粒径評価

井田 隆, 虎谷秀穂

粉体工学会第38回夏季シンポジウム, 2002年8月, 葉山

粉末X線回折法を用いて結晶粒径を評価するための方法論について理論的に詳細な検討を行い, 対数正規サイズ分布を仮定すればLorentzian に近いピーク形状やsuper-Lorentzian と呼ばれるようなピーク形状が自然に

予測されることを示した。さらに我々が開発した新しい結晶粒径分布の評価方法について発表した。この方法は最近Langford らが提案した方法に基づき, 平均的な粒径だけでなくサイズの分布まで評価することが可能である。さらにピーク形状関数の数値計算による評価アルゴリズムを改良することにより, 汎用性の面で優れた方法となっている。また, 最近我々が提案したデコンボリューション法による粉末回折データの処理を粒径評価の目的で応用し, これが非常に有用であることを示した。

Structure determination and Rietveld refinement using powder diffraction data. I. Structure determination

虎谷秀穂

Workshop on Accuracy in X-ray Powder Diffraction, 2002年11月, Daejeon, Korea

実空間で構造モデルを構築し, それをモンテカルロ法, シミュレーテッドアニーリング, 遺伝的アルゴリズム等の確率的手法を用いて正しい結晶構造を導く手法である直接空間法と呼ばれている方法に関して述べた。特に, 無機結晶の構造決定においては, 空間群対称による拘束条件および剛体モデルの導入が, 構造解の探索に有効であることを示した。x-Ca₂SiO₄, トバモライト, ジメチロールブタン酸などの解析例を示した。

Structure determination and Rietveld refinement using powder diffraction data. II. Rietveld refinement

虎谷秀穂

Workshop on Accuracy in X-ray Powder Diffraction, 2002年11月, Daejeon, Korea

リートベルト法を用いた粉末回折データからの結晶構造の精密化に関し, 得られた構造パラメータの正確度に関して解説した。正確度の改善には, プロファイルモデルおよび観測データから系統誤差の要因を取り除く事が必要であり, 最小二乗法において統計誤差とともに系統誤差を考慮した新しい重み関数の使用が有効であることを述べ, 実際の解析例を示した。

ロックンクカーブ測定を用いた多結晶薄膜における配向性の定量化に関する理論的基礎

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

日本結晶学会年会, 2002年12月, 東京

ロックンクカーブ測定の手法を用い, 多結晶薄膜における結晶子の一軸性配向を定量的に解析する新しい手法を開発した。球面上に規格化されたGauss 関数あるいはMarch-Dollase 関数を用い, 理論ロックンクカーブを計算し, それを最小二乗法を用いて観測ロックンクカーブにフィッティングすることにより, 配向の度合いを, ある角度内に存在する結晶子の体積分率の形で表現する事ができる。

シンクロトロン軌道放射光粉末回折計装置関数のデコンボリューション

井田 隆, 日比野寿, 虎谷秀穂

日本結晶学会年会, 2002年12月, 東京

シンクロトロン軌道放射光を用いた高分解能の粉末回折計の装置収差について, 解析幾何学的な見地から詳しく検討し, 独自のモデル化を行った。この装置収差の回折角依存性から, 適切なスケール変換を施せば, 全粉末回折データに対して同時にデコンボリューションを適用することにより収差の影響を除去できることを示した。さらに残ったピーク形状について, 畳み込みにより非対称化されたモデル関数を用いて解析し, 最適化された形状パラメータに明らかな系統的な変化を見出した。このことを利用して, ピーク形状の非対称部分のみを除去し, 左右対称な鋭いピーク形状を得ることができた。

ロッキングカーブ測定を用いた多結晶薄膜の深さ方向における配向解析

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

第16回日本放射光学会年会, 2003年1月, 姫路

多結晶薄膜における結晶子の一軸性配向に関し, 膜の深さ方向における配向度の変化を解析する新しい手法を開発した。この手法は, 先に報告したロッキングカーブ測定の手法に基づいたものであり, 薄膜の層を二層に分けた二層モデル, あるいはさらに一般化した任意の枚数からなる多層モデルを導入し, 個々の層における配向分布関数の形を決定する事により, 配向度の変化を深さの関数として表示できるものである。

軌道放射光粉末回折データからの装置の影響の除去

井田 隆, 日比野寿, 虎谷秀穂

第16回日本放射光学会年会, 2003年1月, 姫路

シンクロトロン軌道放射光を用いた高分解能の粉末回折計の装置収差について, 適切なスケール変換を施すことによって, 全粉末回折データから同時にデコンボリューション処理により除去できることを示した。さらに残ったピーク形状を畳み込みにより非対称化されたモデル関数を用いて解析することにより, その非対称部分のみを同様の方法で除去し, 結果として左右対称な鋭いピーク形状が得られること, さらに左右対称なピーク形状モデルを用いて, 誤差の範囲内で実測のピーク形状が再現されることがわかった。

粉末回折法を利用した結晶子サイズ評価

嶋崎聖悟, 井田 隆, 虎谷秀穂

セラミックス基礎科学討論会, 2003年1月, 鹿児島

代表的な粒子サイズが数十nmの Fe_2O_3 および Mn_3O_4 微粒子試料について, 粉末X線回折法による結晶粒径分布の評価を試みた。装置収差の影響はデコンボリューション

処理により効果的に除去された。いずれの回折ピーク形状も対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒の集合体としてよくモデル化され, 理論回折ピーク形状を最小二乗法によりフィッティングすることにより結晶粒径分布が評価された。見積もられた粒径分布はWilliamson-Hall 法やWarren-Averbach 法によって見積もられる粒径や透過型電子顕微鏡観察, BET 法による比表面積測定の結果と概ね矛盾しない結果となった。

Evaluation of crystallite size distribution of a silicon carbide powder sample from powder X-ray diffraction data

井田 隆, 嶋崎聖悟, 日比野寿, 虎谷秀穂

国際セラミックスフォーラム in 瀬戸, 2003年3月, 瀬戸

粉末X線回折法を用いて, 市販の炭化ケイ素粉末試料(JFCC, RP-2)における結晶粒のサイズ分布の評価を試みた。実測のデータからデコンボリューションにより装置収差を除去して得られた回折ピーク形状は, 頂上付近が尖鋭であるとともに長い裾を引く「super-Lorentzian」形状の特徴を示すことが明らかになった。このピーク形状は結晶粒の外形を球形と近似しサイズの分布が広い幅を持つ対数正規分布に従うと仮定したときの理論回折ピーク形状と極めて良く一致し, このことから粒径の分布の広さを定量的に評価できることを示した。

ロッキングカーブ測定を用いた窒化アルミ薄膜における深さ方向の配向解析

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

日本セラミックス協会2003年年会, 2003年3月, 東京

先に報告した, ロッキングカーブ測定の手法に基づいた, 多結晶薄膜中の配向分布を定量的に決定できる新しい方法を適用し, AlN 多結晶薄膜における深さに依存した配向の変化を明らかにした。解析には単層, 二層, および多層モデルを用いた。高配向性のAlN 薄膜におけるその配向の変化の様子は, 透過型電子顕微鏡観察の結果とも一致した。

粉末回折ピーク形状分析による結晶粒径分布評価

井田 隆, 嶋崎聖悟, 日比野寿, 虎谷秀穂

日本セラミックス協会2003年年会, 2003年3月, 東京

対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒の集合体からの理論的な回折ピーク形状を正確に評価するために有効な計算アルゴリズムを独自に開発した。この方法により計算される理論回折ピーク形状モデルを用いて, 炭化ケイ素微粒子試料の粉末回折データを解析した。装置関数のデコンボリューションにより得られたピーク形状はLorentzian と比較してもさらに鋭い極大と長い裾を示す“super-Lorentzian”形状の特徴を示すことがわかった。このことは結晶粒サイズが対数正規分布に従い, 広い分布の幅を持っていると仮定すれば自然に説明できることを示した。

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

大矢正代, 高橋 実

Ceramic Transactions, 133, 47-52 (2002)

その場合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。

Characterization of Nano-Particles during Mg-Al- Spinel-Formation Calculated by MD- Simulations

ブンダリッヒピルフリド, 高橋 実

Ceramic Transactions, 133, 189-194 (2002)

ナノサイズ粒子のキャラクタリゼーションは高分解電顕でも困難であり, 分子動力学によるシミュレーションが有力である。ナノ粒子に対する分子動力学の計算結果は, 結晶質コアに比べると非晶質殻への表面エネルギーの寄与は高い。これは, 大粒子の場合はスピネル生成がエネルギー的に優先するが, ナノ粒子の場合には加水分解反応がより優先するところを示唆する。

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

Ferroelectrics, 271, 309-314 (2002)

鉛過剰の前駆体溶液を用いて, Pt/Ti/SiO₂/Si 上へのチタン酸鉛強誘電体膜が作製された。鉛過剰は低温焼成と特性向上に有効であった。しかし, 作製膜への過剰添加効果については不明な点が多い。本研究ではラマン分光により固有の誘電定数を求めることにより, 空間電荷が強い影響を及ぼすことを明らかにした。

化学的 surface 処理による光触媒能をもつ炭酸カルシウムの作製

導入された亜鉛の表面構造と触媒能
藤 正督, 志村直明, 武井 孝, 近澤正敏, 田辺克幸, 三觜幸平

J. Inorganic Materials, Jpn., 9, 485-491 (2002)

脂肪酸亜鉛を用いた表面改質と表面酸化により, 炭酸カルシウムを光触媒化する手法について検討した。また, 脂肪酸亜鉛の種類と表面に導入された亜鉛の状態の関係について調査した。さらに, 亜鉛の状態と光触媒能の関係について議論した。以上の結果, 脂肪酸亜鉛の吸着及び表面酸化のプロセスを用いることで, 炭酸カルシウム表面を光触媒化することが可能であった。脂肪酸亜鉛の

有機鎖長を変化させることで生成する酸化亜鉛の構造が異なることがわかった。ステアリン酸亜鉛を用いた試料では粒状の酸化亜鉛が, 酸亜鉛を用いた試料では層状の酸化亜鉛がそれぞれ生成された。層状酸化亜鉛は粒状酸化亜鉛と比較して光触媒能に優れていた。この原因は酸化亜鉛の結晶化度の差であると推定された。また, 表面に約一層の酸化亜鉛を生成させることによって得た炭酸カルシウムは, 酸化亜鉛と同程度の光触媒能力を示すことがわかった。

Preparation and Characterization of Silica-Pillared Derivatives from Kanemite

鳥谷 淳, 田村裕加子, 武井 孝, 藤 正督, 渡辺 徹, 武井 孝, 近澤正敏

J Colloid Interface Sci., 255, 171-176 (2002)

層状ケイ酸塩であるカネマイト層間へのジアルキルジメチルアンモニウム (DADMA) イオンのインターカレーションとテトラエチルオルソシリケートによるピラーリングにより新規シリカ - ピラーリング誘導体を作製した。これらの構造はXRD, TEM, ²⁹Si CP / MAS NMR を用いて確認した。本誘導体の層間隔はDADMA イオンの鎖長で制御でき, マイクロポア領域の細孔を有することがわかった。比表面積は1000m²/gであった。また, 水およびベンゼン吸着挙動から層間は疎水的であることがわかった。

Size Effect for Lead Zirconium Titanate Nanopowders with Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ Composition

大野智也, 森 孝之, 鈴木久男, 符 徳勝, ブンダリッヒピルフリド, 高橋 実, 石川健次

Jpn. J. Appl. Phys., 41, 6985-6988 (2002)

化学溶液析出法で作製された種々のPb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ (PZT30) ナノ粒子のサイズ効果について検討した。結晶子径はXRD およびTEMから決定した。また結晶構造はXRD から同定した。ラマン分光の測定において, 粒子径が25nm 以下になるとドラスティックなモード変化が起こることが観察された。また, ラマンスペクトルの温度依存性から, 粒子サイズに依存して変化するPZT30 ナノ粒子のT_cを明らかにした。

高温集塵用耐食性コージエライト質フィルターの作製

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

粉体工学会誌, 40 (3) 169-176 (2003)

含気泡スラリーを用いたその場合固化成形法により作製したコージエライト多孔体に, 高温耐食性があり且つ気体透過率低下のないジルコンコーティングを施すこと

で、高温集塵に使用可能なフィルターを作製した。コーティングはジルコン前駆体溶液へのディッピングにより行なった。ディッピング速度、コーティング溶液の粘度、

コーティング回数の調整により、高温集塵フィルターに最適なジルコンコーティング層の作製に成功した。

解説・総説

粉末成形の現状と展望

高橋 実, 藤 正督

粉体と工業, 34 (12), 68-74 (2002)

粉末成形とは、密着不十分な粉体を所望する形状ならびに充てん構造を持つ密着した物体に転換する単位操作であり、原料の流動（形状付与）と固化（保形）から成る。セラミックス、金属、プラスチック、薬品、食品などで欠かせない操作であり、要求される成形体の形状、寸法、充填構造は様々である。昨今、材料ニーズは生活材料や工業材料分野だけでなく情報・通信部材、環境・エネルギー、生体、ナノテクノロジーなどの分野においても益々多様化を辿っている。本論文では、セラミックスを中心に、粉末成形が抱えている問題と研究開発動向を筆者らの研究を交えて概説した。

Synthesis and Fabrication of Inorganic Porous Materials

高橋 実, 藤 正督

KONA (Powder and Particle), 20, 84-97 (2003)

近年、セラミックス多孔体が持つ軽量、断熱、透過、分離、吸着、吸音などの諸機能が改めて注目され、環境、エネルギー、生体材料、空間材料などへの応用が図られている。これに伴い従来のマクロポア領域のみならずメソポア、ミクロポア領域の多孔体の合成や製造方法に対して多くの提案がなされている。多孔体の機能と製造方法は気孔のサイズや構造と密接な関わりがある。本論では、ナノからミリサイズに及ぶ広い気孔径のスペクトラムの中で、材料機能に触れながら最近における多孔体の合成と製造方法を整理した。

著 書

基礎第2編材料の製造プロセス 4.3 鋳込み成形

高橋 実 (分担執筆)

セラミック工学ハンドブック, 176-178, 技報堂 (2002)

セラミックスの鋳込み成形の基本工程を説明した後、スラリー調製の要点、着肉挙動の原理と解析法、セッコウ型の吸水能と透水率の評価法をまとめた。

セラミック工学ハンドブック, 191-194, 技報堂 (2002)

セラミックスにおける乾燥工程の重要性と固有の課題を説明した後、乾燥における粒子の充填状態の分類、その巨視的变化を説明し、具体的過程として予熱期間、恒率乾燥機関、現率乾燥期間、の各段階の定義と水分移動の状況などをまとめた。

基礎第2編材料の製造プロセス 4.7 射出成形

高橋 実 (分担執筆)

セラミック工学ハンドブック, 185-187, 技報堂 (2002)

セラミックスの射出成形の歴史と背景、原理をまとめた。プラスチック射出成形との対比を念頭に、コンパウンドの調製やレオロジー特性に及ぼす粉末濃度の影響、脱脂の困難性とその対策等をまとめた。

応用第11編生体関連セラミックス 5.3 酵素を用いたセラミックスの合成

高橋 実 (分担執筆)

セラミック工学ハンドブック, 1552, 技報堂 (2002)

室温付近でのセラミックス粉末の合成法として、酵素を利用した沈殿合成法の原理を説明した。この方法は分析化学や粉末成形さらには一部の無機粉末合成への適用が図られていたものであるが、適切な酵素反応系の探索により種々のセラミックス粉末合成への応用が可能となることを示唆した。

基礎第2編材料の製造プロセス 5.1 概説および5.2 乾燥過程

高橋 実 (分担執筆)

口 頭 発 表

Measurement of AE Signal to Detect Crack Generation during Drying and Burning of Green Body

高橋 実

The American Ceramic Society's 104th Annual Meeting and Exposition-, 2002年5月, St. Louis (招待講演)

鋳込み成形法とその場固化成形法で作製した成形体の

乾燥および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乾燥・脱脂損傷評価装置を試作した。検出されたAE信号と乾燥・脱脂・焼結体の目視による割れを比較、検討した結果、乾燥・脱脂段階におけるAE信号の計測が焼結割れの事前予測に有効であることがわかった。

ナノテクノロジーの現状

高橋 実

日本セラミックマシナリー協会2002年度第1回講習会，
2002年7月，名古屋（依頼講演）

ナノテクノロジーが提唱された背景，定義，目指す市場，世界動向を整理した後，セラミックスとナノテクノロジーの関りを概説した。また，東海地区における産官学一体となった素材側からの取り組みとして，東海ものづくり創生協議会の下部組織として発足した東海ナノプロセス・マテリアル研究会の活動を紹介した。

スラリー中粒子分散のその場固化観察

高橋 実，大矢正代

粉体工学会第38回夏期シンポジウム，2002年8月，葉山

液中粒子分散構造を観察する新手法であるその場固化成形法について基本的な操作とモデル観察結果を説明した。分散剤添加量に伴うアルミナスラリーの凝集・分散・再凝集が可視化され，構造変化と粘度変化が良く対応することを示した。スラリー濃度が高い場合には焦点深度を移動させる観察法により低濃度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。

廃棄物資源を用いた超多孔質セラミックス建材の開発

小林秀紀，真武耕一郎，大森江理，高橋 実

粉体工学会第38回夏期シンポジウム，2002年8月，葉山

粘土精製廃棄物，ガラス廃材，工業廃材などを原料とし，その場固化成形法により超多孔質セラミックス建材を作製した。エンドレス循環生産システムの構築へ向け，気孔や機械的性質に対する製品循環使用率の影響を検討した。その結果，少量の高耐火度原料を配合することにより，本製品廃材を90%以上循環使用できることが分かった。

粉末成形の現状と将来展望

高橋 実

化学工学会第35回秋季大会，2002年9月，神戸（展望講演）

セラミックスの粉末成形に関して，原料調製と連動した成形性評価，成形挙動の数値解析，環境に配慮した成形法，均質性や構造制御を図る成形法，多孔体の成形，ナノ粒子の成形など，近年において急速な進歩や重要性を増している課題を中心に概説した。

濾過理論に基づく鋳込み成形の有限要素法解析と実験的検証

酒井秀和，水谷淳二，岩田修一，森 秀樹，新垣 勉，高橋 実

化学工学会第35回秋季大会，2002年9月，神戸

複雑形状品や大型品の安価なセラミックス成形技術である鋳込み成形法の着肉挙動を濾過理論に基づく有限要素法解析と実験的検証から行なった。有限要素法を用い

た数値解析では，圧縮性を考慮し，ケーキ層及び液プロントの発達過程について検討した。また，鋳込み成形のケーキ発達におけるケーキ内の液圧時間変化を測定し，数値解析結果との比較を行ない数値解析の有用性について実証した。

セラミックス製造プロセスにおける液中粒子分散の役割と制御

高橋 実

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田（依頼講演）

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，微粒子集集体制御技術の体系化と研究開発の動向を概説した。

中空球炭酸カルシウムの沈殿に及ぼすマグネシウムイオンの影響

GUNAWAN，藤 正督，高橋 実

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田

中空球炭酸カルシウムの沈殿はアンモニア水の存在下で塩化カルシウムの水溶液に二酸化炭素をバブリングすることで行った。沈殿は温度，pH，不純物の反応条件を調整して行った。パテライトからカルサイトへの相転移は，中空球炭酸カルシウムの沈殿に重要な役割をする。マグネシウムイオン濃度が炭酸カルシウム析出物相の組成や形態に影響を及ぼすことは良く知られている。そこで，本実験では中空球炭酸カルシウムの生成条件とマグネシウムイオン濃度の関係を検討した。

鋳込み成形で作製したアルミナ焼結体に及ぼす粗大凝集粒子の影響

堀田 禎，中平兼司，阿部浩也，内藤牧男，高橋 実，加藤善二，植松敬三

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田

汎用材料であるアルミナを対象として，鋳込み成形プロセスにより，極微量粗大凝集粒子を添加したアルミナ焼結体を作製し，成形体や焼結体に及ぼす粗大凝集粒子の影響を検討した。その結果，焼結体の強度差は，中赤外顕微鏡で観察される焼結体中粗大粒子サイズの差により説明できることを明らかにした。

Aqueous Slip Casting of AlN

高橋 実

The 2nd International Symposium on Advanced Ceramics - The Ledaing Materials in 21st Century -，2002年11月，上海（招待講演）

AIN 粉末にジカルボン酸表面処理を施し、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。調製した水系低温スラリーを石膏型へ鑄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。焼結体密度は99%を越え、熱伝導率は99, 136W/(m・K)を示した。

Development of New Technique to Assemble Particles by Capillary Electrophoresis

藤 正督, 杉山佳央, 武井 孝, 近澤正敏

World Congress of Powder Technology 4, 2002年7月, Sydney

微量分析法に用いられるキャピラリー電気泳動を利用した新規粒子配置・配列技術を提案した。本手法はキャピラリーの微細さを利用する点と、電気浸透流による粒子移送の制御を特徴としている。基板上の任意の位置にマイクロメーターオーダーで粒子配列を行うことを目的とし、微細な配列を達成するために不可欠な条件について報告した。

高温集塵用耐食性コージエライト質フィルターの作製

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

粉体工学会第38回夏期シンポジウム, 2002年8月, 葉山

セラミックス多孔体は、耐熱性や耐食性、透過率などに優れることから、火力発電所のフライアッシュ除去フィルターや、腐食性流体を用いる環境におけるろ過など、常温・高温を問わず固/気、固/液、気/液分離用のフィルターに適用可能である。本研究では、高温集塵用フィルターへの応用を念頭においてセラミックスフィルターを作製し、集塵特性や耐食性を評価した。

高温集塵用コージエライト質フィルターの形状と集塵特性

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

粉体工学会秋期研究発表会, 2002年11月, 幕張

セラミックス多孔体は、耐熱性、耐食性、透過率などに優れることから、腐食性流体を用いる環境において固/気、固/液、気/液分離用のフィルターとして使用可能である。本研究では、高温集塵用フィルターへの応用を念頭において、形状の異なるセラミックスフィルターを作製し、その空気透過性や集塵特性耐について評価した結果を報告した。

流動化剤 医薬品賦形剤間の付着力と流動性改善効果

太田琴恵, 武井 孝, 近澤正敏, 藤 正督

粉体工学会秋期研究発表会, 2002年11月, 幕張

ケイ酸やタルクなどに代表される流動化剤は医薬品混合末の流動性改善の目的で一般に広く利用されている。しかし、これらの粒子物性と流動性改善効果の相関につ

いては十分に明らかにされていない。本研究では、各種ケイ酸と賦形剤の間の付着力を測定し、粒子間付着力が流動性改善効果に及ぼす影響について検討した結果を報告した。

ナノ粒子を用いた材料プロセッシング

藤 正督

日本粉体工業技術協会国際粉体工業展, 2002年11月, 幕張(依頼講演)

ナノ粒子の魅力は量子サイズ効果に代表される特殊な性質にある。ナノ粒子の特性およびその機能発現機構について波長の変わるナノ蛍光体および一粒からのテラメイドを例として解説した。また、ナノ粒子は凝集することで、その優れた性質は消失し、ハンドリングも悪くなることが知られている。ナノ粒子の輸送と配列および表面設計によるナノ粒子の知的分散凝集制御について概説した。

21世紀における若手研究者のスタンス

藤 正督

日本粉体工業技術協会未来技術交流会, 2002年11月, 幕張(依頼講演)

20世紀後半の我国の躍進は卓越した生産製造技術に支えられていた。しかしながら、生産地の海外移転による産業空洞化、海外の低賃金を背景とした低価格化など多くの問題を抱え、今や瀕死状態である。国立研究機関および大学の独立法人化などの流れの中で、いかに実質的な産学体制を作れるかが、技術立国日本の生命線となるであろう。このような状況下で若い研究者・技術者がどのようなスタンスに立つべきかについて述べた。

シリカ粒子表面への光官能基の導入及び粒子間光反応の検討

藤 正督, 山岡義幸, 武井 孝, 近澤正敏, 高橋 実
第40回粉体に関する討論会, 2002年11月, 宇都宮

ナノ粒子の分散・凝集性の知的制御および微小部品のモールドレス成形法を視野にいれ本研究を行った。紫外光化学反応性のけい皮アルコールを表面改質剤として用い、シリカ粒子表面に光官能基を導入した。これは同時に有機溶媒への分散性改善操作でもある。改質シリカ粒子間の光架橋性について検討した結果、紫外光をトリガーとし粒子間凝集が起きることが確認できた。

Synthesis of Hollow Calcium Carbonate by CO₂ Bubbling CO₂

GUNAWAN, 藤 正督, 高橋 実

第40回粉体に関する討論会, 2002年11月, 宇都宮

中空球炭酸カルシウムの沈殿はアンモニア水の存在下で塩化カルシウムの水溶液に二酸化炭素をバブリングすることで行った。沈殿は温度, pH, 不純物の反応条件を調整して行った。パテライトからカルサイトへの相転移

は、中空球炭酸カルシウムの沈殿に重要な役割をする。その結晶相が主にバテライトである場合に中空球炭酸カルシウムが析出した。バテライト相が減少しカルサイト相が増加することで粒状沈殿物の割合が増加した。

炭酸カルシウム微粒子をテンプレートとしたシリカナノ中空体の作製
進 隆広, 藤 正督, 武井 孝, 近沢正敏, 田辺克幸, 三觜幸平
無機マテリアル学会, 2002年11月, 高知

炭酸カルシウムコア粒子にゾル-ゲル法によりシリカをコーティングし, その後の酸処理で炭酸カルシウムを除去することにより, シリカ中空体粒子を作製した。本手法で種々形状の炭酸カルシウムを用いることで, 中空体粒子形状の制御が行なえることがわかった。またナノサイズの炭酸カルシウムを用いることで, これまでの報告よりも微小な超微小ナノ中空体粒子の作製を可能とした。

無機固体表面化学の基礎から応用 - 表面改質とその評価 -
藤 正督
東京都中小企業振興公社非破壊検査交流会, 2002年12月, 東京 (依頼講演)

固体の表面をミクロ的に眺めると, 結合の連続性が切断され不飽和な結合状態であることに最大の特徴がある。また固体表面を構成している原子, イオン, 分子のポテンシャルエネルギーが隣接同士の間で違っていても, 表面拡散の活性化エネルギーが一般に高いので拡散できず, 液体表面のように表面の均一化がはかれない点にも大きな特徴がある。これらの二つの特徴により固体表面の各種の性質は強く影響されている。これらの性質とその工学的応用について概説した。

吸音壁用石炭灰/高分子廃棄物コンポジットの開発
- 吸音率と気孔形状の関係 -
杉本隆文, 三浦牧子, 藤 正督, 高橋 実, 植木正憲
日本セラミックス協会東海支部, 2002年12月, 名古屋

石炭灰と廃棄物高分子から, 高速道路などに用いられる吸音壁の作製方法および, 作製したパネルの気孔形状が吸音に与える影響について発表した。気孔径が大きいパネル, 厚さが厚いパネルほど低周波側に吸音ピークが現れることがわかった。

廃棄物資源を用いたその場固化法による多孔質建材の作製 - 廃棄物スラリーの固化条件について -
加藤文明, 安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実, 情野 香, 大森江里
日本セラミックス協会東海支部, 2002年12月, 名古屋
廃棄物資源を原料としたその場固化法による多孔質セラミックス建材の作製における開始剤, 触媒, 界面活性

剤の影響について発表した。原料種によって触媒量の増加が必要となることと, 界面活性剤種による気泡, 気孔量のコントロールが可能であることがわかった。

21世紀の粉体キャラクタリゼーション
藤 正督
粉体工学会粉体物性分析測定グループ会, 2002年12月, 京都 (依頼講演)

粉体物性の把握は粉体を取り扱う技術者, 研究者にとっての生命線である。それゆえ活発な材料開発や装置開発を背景に, 様々な分野で新たな原理に基づくキャラクタリゼーション法が多数考案されている。これら粉体物性の新たな分析・測定方法について解説し, 今後の「粉体物性分析・測定」の展望について述べた。

界面化学的アプローチによるナノ材料プロセッシング - 粒子配列技術を中心に -
藤 正督
第3回東工大-名工大-JFCC 合同講演会, 2002年12月, 東京

次世代の材料創製法として粒子集積化技術が注目を集めている。粒子集積化とは, 金属, 金属酸化物, 高分子等の粒子により2次元もしくは3次的に周期構造を組み立てることにより新たな機能を持つ材料やデバイスを作製する技術である。電子素子から多様な集積回路を設計するように, 様々な機能を持つ粉体粒子を任意に集積させることで, 将来的に多機能・インテリジェント機能を有する材料が作製可能であると期待されている。これらの研究動向および我々の取り組みについて解説した。

吸音壁用石炭灰/高分子廃棄物コンポジットの開発
- 高分子種とコーティング状態の成形性への影響 -
杉本隆文, 三浦牧子, 藤 正督, 高橋 実, 植木正憲
日本セラミックス協会基礎科学討論会, 2003年1月, 鹿児島

石炭灰/高分子廃棄物吸音コンポジット材料の作製時に使用する高分子廃棄物の破壊強度, 弾性率が吸音パネルの強度に与える影響について, またパネル作製を効率化するために, ベントナイトを使用する方法について発表した。

粒子表面の精密設計 - 粉体物性制御および機能化 -
藤 正督
粉体工学会粒子設計部会, 2003年2月, 高山 (依頼講演)

粒子表面の設計は工学的重要性から各種の分野で行われ, 材料の性能, 機能の向上に多大な貢献を果たしている。表面改質に基づく物性変化, 機能発現の定量的評価重要であるにもかかわらず, 実際の表面改質は経験的に処理されてきた。しかしながら, 近年の高性能材料創製の要請を背景に, 改質粒子表面のミクロ物性とマクロ物性と

の間の定量的評価にもとづく緻密な表面設計が行なわれるようになってきた。これらの研究動向および手法について解説した。

炭酸カルシウム微粒子をテンプレートに用いたシリカナノ中空体の構造評価

進 隆広, 藤 正督, 武井 孝, 近沢正敏, 田辺克幸, 三觜幸平

日本化学学会, 2003年3月, 東京

炭酸カルシウムは生成条件により方状, 柱状, 球状, 板状など種々の形状が存在する。本研究では, これらのサイズ・形状をテンプレートとして他の物質に転写することを試みた。ゾルゲル法により炭酸カルシウム粒子表面上にシリカをコーティングさせ, コアシェル粒子を作製し, その後酸により炭酸カルシウムを除去することによりシリカ中空体粒子を作製した。

高温集塵用コージエライト質フィルターの作製と特性評価

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

日本セラミックス協会「第5回セラミックス環境材料研究会」, 2003年3月, 八王子

セラミックス多孔体は, 耐熱性, 耐食性, 透過率などに優れることから, 腐食性流体を用いる環境において固/気, 固/液, 気/液分離用のフィルターとして使用可能である。本研究では, 高温集塵用フィルターへの応用を念頭において, セラミックスフィルターを作製し, その耐食性, 空気透過性, 集塵特性耐について評価した。

粒子間光反応を用いたシリカ多孔体の作製

藤 正督, 山岡義幸, 武井 孝, 近沢正敏, 高橋 実

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

ナノ粒子の分散・凝集性の知的制御および微小部品のモールドレス成形法を視野にいれ本研究を行った。紫外光化学反応性のけい皮アルコールを表面改質剤として用い, シリカ粒子表面に光官能基を導入した。これは同時に有機溶媒への分散性改善操作でもある。改質シリカ粒

子間の光架橋性について検討した結果, 紫外光をトリガーとし粒子間凝集が起きることが確認できた。また本方法を用いて多孔体を作製した。

その場固化法を用いたスラリー中ナノ粒子分散凝集状態の観察

高井千加, 藤 正督, 高橋 実, 中平兼司, 堀田禎

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

液中粒子分散凝集状態を観察する手法であるその場固化成形法を用いてpH調整したナノ粒子スラリーの分散凝集状態を観察した。等電点付近で凝集, 等電点以上で分散状態がTEMによって可視され, 構造変化と粘度変化が対応することを示した。

廃棄物資源を用いたその場固化法による多孔質建材の作製 - 原料特性の多孔体成形への影響 -

安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

廃棄物資源を原料とした含気泡スラリーをその場固化法により成形し, 多孔質セラミックス材料の作製について報告した。廃棄物原料には廃ビンガラス, 高田スラッジ, キラ微砂, AZFを挙げ, 起泡剤の種類および添加量を変えることで多孔体の気孔率を変化させた。得られた多孔体の気孔率と圧縮強度, 凍害性との関係について検討した。

未利用資源を用いた多機能超軽量セラミックス建材の開発 - 原料調合の選定 -

堀田 禎, 情野 香, 大森江里, 真武耕一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

4種類の廃棄物資源(微粉碎ガラス・研磨剤カス・キラ・粘土スラッジ)を原料として, 多機能超軽量セラミックス建材に適した素地の開発を行った。原料粉体の調合と焼成温度が焼結体密度に及ぼす影響を明らかにするとともに, 素地強度についても検討を行い, 1000℃焼成可能な原料調合を見いだした。

セラミックス基盤工学研究センターニュース（2002年4月1日～2003年3月31日）

【人 事】

藤 正督：2002年4月1日付け助教授に採用
 土本順造：2002年7月1日付け技術補佐員に採用
 鈴木 傑：2003年3月31日付けセンター長任期満了
 虎谷秀穂：2003年3月31日付け退職
 一伊達稔：2003年3月31日付け客員教授任期満了

【学外活動状況】

（財）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）

（財）岐阜県研究開発財団“理事”

（02.4.1～04.3.31）

（独）産業技術総合研究所“レビューボード委員”

（01.11.15～03.3.31）

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）

（社）日本ファインセラミックス協会“経済産業省平成14年度委託事業「石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究」委員会委員”

（02.5.13～03.3.31）

（社）日本ファインセラミックス協会“経済産業省平成14年度委託事業「新素材産業技術対策調査『共通技術基盤調査』」委員会委員”

（01.7.19～03.3.31）

（社）日本ファインセラミックス協会“新エネルギー産業技術総合開発機構 平成14年度委託事業「ファインセラミックス、ガラス、金属材料の各々の分野における高品質部材創生プロセス制御技術に関する調査研究」委員会委員”

（02.10.22～03.3.31）

（財）ファインセラミックスセンター“液相分散構造研究会指導教授”

（02.4.1～03.3.31）

研究学園都市東濃フォーラム

（03.1.25）

中小企業総合事業団「中小企業発展・政策モデルケーススタディ」調査員

（02.7～03.3）

名古屋市中小企業振興センター中小企業経営相談員

（02.4～03.3）

常滑商工会議所中小企業技術研修会講師

（02.10～）

（株）超高温材料研究所“平成14年度（財）機械システム振興協会受託調査 バイオ・キャスト・セラミックス調査委員会 委員長”

（02.7.18～03.3.31）

【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～）

PF懇談会運営委員

（96.4.1～）

International X-ray Analysis Society 評議員

（00.5～）

Advanced Powder Technology誌 編集委員

（96.3～）

日本結晶学会 評議員

（00.4.1～）

日本結晶学会誌 編集委員

（02.4.1～）

粉体工学会 理事

（00.1.1～03.3.31）

粉体に関する討論会 世話人

（00.4.1～03.3.31）

粉体工学会 学会編集委員

（96.3～）

（社）日本粉体工学技術協会 混合・成形分科会コーディネータ

（00.4.1～04.3.31）

粉体工学会 粉体基礎現象研究グループ会 世話人

（98.4～）

粉体工学会 粉体物性分析測定グループ会 代表世話人

（02.11～）

粉体工学会 第38回夏季シンポジウム「微粒子・粉体構造制御と材料開発～ナノ構造からバルク構造制御まで～」世話人

（02.8.22～23）

粉体技術協会 東京国際粉体工業展委員会委員

（01.4～）

（社）日本セラミックス協会 理事

（01.5.18～02.5月総会）

（社）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）

（社）日本セラミックス協会 原料部会副部長

（01.5.18～03.5月総会）

（社）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）

（社）日本セラミックス協会 東海支部幹事

（01.5.18～03.5月総会）

（社）日本セラミックス協会 論文誌編集委員会委員

（02.4.1～）

東海若手セラミスト懇話会 幹事

(02.5~)

(財)ファインセラミックスセンター「ワールドマテリアルセンター構築調査研究」ニーズ・シーズマッチング機能調査研究分科会 委員

(02.9.19~03.3.31)

(財)ファインセラミックスセンター委託業務(即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業)「未利用資源を活用した多機能超軽量セラミックス建材の開発」研究開発委員会 委員長

(02.4.1~03.3.31)

東海ナノプロセス・マテリアル研究会 代表幹事

(02.12.3~03.3.31)

日本セラミックマシナリー協会 アドバイザー

(94.4.1~03.3.31)

(社)日本材料学会編集委員会査読委員

(02.5.28~03.5.27)

(財)ホソカワ粉体工学振興財団“(財)ホソカワ粉体工学振興財団選考委員”

(00.6.16~04.3.31)

表面科学会 学会誌編集委員

(99.4~)

第14回傾斜機能材料国内シンポジウム実行委員会委員

(02.4~)

資源処理学会 副会長・常任理事・評議員

(01.6~03.6)

岐阜県陶磁器等リサイクル委員会 委員

(02.4~03.3)

日本技術士会中部支部愛知県技術士会 幹事

(02.4~03.3)

【公開講座】

“21世紀におけるセラミックスの役割”

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・藤 正督助教授・一伊達稔(セラ研客員教授)
牧原正記(日本科学未来館主任科学技術スペシャリスト)
小平紘平(北海道大学大学院工学研究科教授)

期間：02年5月13日~02年7月15日

毎週月曜日 18:00~20:00 計10回

平成15年度公開講座予定

“新しい機能性セラミックの開発と評価”

期間：03年10月1日~03年12月3日

毎週水曜日 18:00~20:00 計10回

【非常勤講師】

鈴木 傑 02.9.20~03.3.31 名城大学

一伊達稔 02.4.1~03.3.31 名城大学

【講演】

虎谷秀穂 02.12.20

独立行政法人産業総合研究所中部センター

【著書・論文発表状況】

	1999.9.1~ 2001.3.31	2001.4.1~ 2002.3.31	2002.4.1~ 2003.3.31
著書数	1	4	5
論文数	28	38	26

【学会等発表状況】

	1999.9.1~ 2001.3.31	2001.4.1~ 2002.3.31	2002.4.1~ 2003.3.31
国内	79	39	59
国際	18	8	9

【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“未利用資源を活用した多機能超軽量セラミックス建材の開発” 4,100千円

虎谷秀穂 大学活性化経費“多結晶薄膜における配向・組織の自動評価システムの開発” 2,000千円

高橋 実 平成14年度研究拠点形成費補助金21世紀COE“環境調和セラミックス科学の世界拠点” 1,150千円

太田敏孝 平成14年度研究拠点形成費補助金21世紀COE“環境調和セラミックス科学の世界拠点” 1,150千円

坂村雅啓 平成14年度研究拠点形成費補助金21世紀COE“溶解法による組成傾斜型ガラスの作成と評価” 500千円

高橋 実・藤 正督 地域貢献特別支援事業“陶都・瀬戸ルネッサンス~未来へつなぐ名工大シーズでセラミックス産業都市を活性化~” 950千円

井田 隆 (財)日本板硝子材料工学助成会“シンクロトロン軌道放射光を用いた粉末回折法による微細結晶のサイズの評価” 1,500千円

藤 正督 (財)立松財団“耐高温腐食性超軽量セラミックスフィルターの作製と評価” 1,000千円

小澤正邦 (財)谷川熱技術振興基金“工学研究” 300千円

太田敏孝 積水化学工業(株)R&D・テクノロジーセンター-NBO “セキスイ自然に学ぶものづくり” 1,000千円

井田 隆 (財)ホソカワ粉体工学振興財団 “粉末回折法による結晶性粉末のサイズ分布の評価” 800千円

【共同研究】

高橋 実 イビデン(株) “セラミックス膜のプロセス研究” 1,570千円

【海外渡航】

高橋 実：第104回米国セラミックス協会年会出席・招待講演及び情報交換（アメリカ合衆国 4/28～5/3）

虎谷秀穂：第8回ヨーロッパ粉末会議及びアメリカ結晶学会年会出席（スウェーデン・アメリカ合衆国 5/22～6/2）

藤 正督：粒子工学世界会議4に出席（オーストラリア 7/19～7/28）

虎谷秀穂：第51回デンバーX線会議に出席（アメリカ合衆国 7/30～8/3）

高橋 実：瀬戸市・リモージュ市産業交流推進委員会現地における会議等において、教育機関の立場から意見、助言を述べる（フランス共和国 10/12～10/20）

虎谷秀穂：X線回折の精度に関するワークショップに出席し講演する（韓国11/18～11/23）

高橋 実：第2回先進セラミックス国際シンポジウムに出席及び発表（中国11/19～11/22）

高橋 実：トルコ・エジプトにおいてタイルの製造ライン・意匠に関する研究視察並びに資料収集（トルコ・エジプト12/6～12/14）

【学生・共同研究】

大学院博士後期課程 （物質工学専攻）	3年	2	
	2年	1	
	1年	0	
大学院博士前期課程 （物質工学専攻）	2年	10	
	1年	8	
学部4年	材料工学科	無機材料	4
		有機材料	2
		金属材料	1
	応用化学科		5
共同研究			1

【その他】

2002.10.30（水）2：00～5：00

岐阜県立多治見高等学校 普通科自然科学コース見学会
受入れ 39名

2003.2.4（火）～2003.2.6（木）

平成14年度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

2003.2.8（土）～2003.2.14（金）

21世紀COEプログラム外国人研究者招聘
Erlangen-Nuerunberg大学
Peter Greil教授

平成14年度公開講座報告

セラミックス基盤工学研究センターの平成14年度の公開講座を次のような案内のもとに開催しました。

講座名称：21世紀におけるセラミックスの役割
- その技術と課題 -

概要：

いま、名古屋工業大学では、「ひとつづくり、ものづくり、未来づくり」という理念を掲げ、21世紀型の新しい大学を目指しています。そして、社会への貢献を、教育と研究に並ぶ重要な役割と位置づけています。その活動の一つとして、セラミックス基盤工学研究センターでは、地域セラミックス産業界の技術者、研究者のためのブラッシュアップ用公開講座を継続的に開催しています。昨年度は、「新世紀セラミックスの基盤技術」と題して、工学としてのセラミックス技術を紹介しました。本年度は、より未来に向かってセラミックスのあるべき姿を共に考えることができると、「21世紀におけるセラミックスの役割 - その技術と課題 - 」と題し、下記のような講義テーマで開催します。講師は新メンバーを含む当研究センター教官のほか、日本科学未来館および北海道大学から魅力的な外部講師を招いています。また希望者に対しては、各教官による詳しい研究内容の紹介および研究室の見学会なども計画しています。企業の新入社員をはじめ、多くの方々の参加を歓迎いたします。

- 5/13 「レオロジー的に眺めたセラミックス」
(名工大) 鈴木 傑
- 5/20 「セラミックスの粉体形成」
(名工大) 高橋 実
- 5/27 「セラミックス成形前プロセスにおける界面化学の役割」
(名工大) 藤 正督
- 6/3 「粉末回折パターンのデコンボリューション」
(名工大) 井田 隆

- 6/10 「無重力を利用したガラスの研究開発」
(日本科学未来館) 牧原正記
- 6/17 「自然界に学ぶセラミックス開発」
(名工大) 太田敏孝
- 6/24 「人工結晶の魅力 - 宝石からエレクトロニクス材料まで - 」
(北 大) 小平紘平
- 7/1 「高配向性多結晶膜の構造評価」
(名工大) 虎谷秀穂
- 7/8 「自動車に使われるセラミックス技術」
(名工大) 小澤正邦
- 7/15 「セラミックス製造と企業の環境活動」
(名工大) 一伊達 稔

実施責任者：太田敏孝

応募人数は17名と、例年に比べて幾分か減少しましたが、欠席者も少なく、最後まで皆さん熱心に受講されました。また、昨年度に希望のあった研究室の見学会を行い、多数の参加がありました。地元の研究者・技術者に当センターの研究内容をもっと知ってもらい、今後お互いに協力していく一助となると期待しています。

講座終了後行ったアンケートでは、例えば、「『セラミックスの粉体形成』の講義は仕事の内容に近い部分があり、ためになる情報が得られた。」という意見や、「『人工結晶の魅力』に興味を持った」との意見がありました。また、日本科学未来館の牧原博士の講義では「無重力の体感」実験も行われ、受講者の皆さんの少年のような目の輝きが印象的でした。外部講師をお招きした甲斐があり、今後も当センター教官でカバーしきれない部分、最新の面白い話題などを発掘して紹介していきたいと考えています。受講者は全てが同じバックグラウンドを持っているわけではなく、全ての受講者に満足のいく講義は不可能ですが、一部でも関心を持って、また何かしらを得て修了されたと信じます。

平成15年度公開講座案内

平成15年度セラミックス基盤工学研究センターの公開講座を以下の要領で開催します。

講座名称：新しい機能性セラミックスの開発と評価

概要：

21世紀の工業化社会では持続的な発展、天然資源の有効利用、循環型技術、環境に対する負荷の評価などのグローバルな課題が既に現実的な問題となっています。企業における生産活動においてもこれらの課題を無視することは不可能であり、もはや企業の存立を左右しかねない重要な問題と位置付けられるようになってきました。工業製品に要求される機能性についても環境調和性、環境改善機能、低環境負荷性、再利用性など従来ではあまり意識されてこなかった概念が必要となっています。セラミックスは人類が有史以前から利用してきた伝統的な材料技術であり、歴史に裏付けられた「環境に優しい技術」として最近特に注目されるようになってきました。一方、従来はセラミック材料を工業材料として評価する技術が未熟であったために、高付加価値化や生産性の向上が困難な場合も少なくなかったように思われます。現在は20世紀後半以降の情報技術の爆発的な進歩にも支えられて物質設計・プロセス設計・材料評価技術の分野で目覚ましい発展が進行しています。そこで、本年度は、セラミックス基盤工学研究センターが主要な課題として取り組んでいる新しい機能性セラミックス材料の開発、高い機能性を発現するための物質設計や製造プロセス設計、機能性および構造を評価するための新しい基盤的な技術をテーマとして、「新しい機能性セラミックスの開発と評価」と題した公開講座を開催します。本年度は当研究センターの教官のほかに、名古屋工業大学材料工学科、産業技術総合研究所、INAX 基礎研究所からも講師を招いています。また希望者に対しては、研究センターの各教官による詳しい研究内容の紹介や研究室の見学会なども計画しています。企業や試験研究機関の新人の方をはじめ、多くの方々の参加を歓迎いたします。

受講募集人数：50名

開講日：平成15年10月1日(水)～平成15年12月3日(水)の各水曜日、計10回開講

開講時間：18：00～20：00

講師：

鈴木 傑（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）

高橋 実（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター教授）

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教授）

小澤正邦（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授）

井田 隆（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授）

藤 正督（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター助教授）

蔵島吉彦（名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター客員教授、日本ガイシ環境センターセンター長）

福田功一郎（名古屋工業大学材料工学科助教授）

井須紀文（INAX 基礎研究所所長）

津越敬寿（産業技術総合研究所セラミックス研究部門主任研究員）

実施場所：セラミックス基盤工学研究センター講義室

実施責任者：井田 隆

多治見高校生の見学会

平成14年10月30日、岐阜県立多治見高等学校2年生の校外研修の一環としてセラミックス基盤工学研究センターの見学会が実施されました。はじめに講義室で虎谷秀穂教授から全体の説明があり、その後には各研究グループの実験室で見学が行われました。終了後、高校生からつぎのような感想が寄せられました。

セラミックの研究が色々なところで役立てられていて、ゴミの問題にも関連付けていることがわかった。

研究室で色々な種類のセラミックを作っているところが見られて良かった。音を吸収するセラミックは、おもしろそうだし、作ってみたいと思った。

話が難しくだいたいではか分からなかった。けれど、実際の現場を見ることができて良かった。あれが、大学の研究所の雰囲気なんだなあと考えた。

色々な研究室を見て回りましたが、中でも印象的だったのが、人口ダイヤモンドやこんにゃく石などの石が見られたことです。

色々な道具がそろっていて、とても驚いた。あと、宝石で、化学記号が同じでも、不純物の入り方が違うだけで、色がぜんぜん違って驚いた。

学生の方々が生き生きと実験していて、それぞれ夢を持っているのがすごいと思った。

こんな近くに最先端の研究をしているところがあるのかと驚きました。それに、1人に1つの研究室があって、それぞれ好きな研究をしているのはとてもあがれました。



ファインセラセンターと東濃の産学官が連携

多機能超軽量セラ建材開発へ

窯業廃棄物を原料

多機能・超軽量セラ製造

大工名など 低温焼成で低コスト化

【名古屋】名古屋工業大学セラミックス基盤工学センターの高橋実教授は、TOTO、ヤマセ（岐阜県笠原町）と共同で、粘土や長石を使わず、窯業原料廃材など廃棄物を原料とする多機能で超軽量なセラミックスの製造技術を開発した。これまで未利用だった窯業原料廃材を活用し、焼成温度も低温のため、低コストで製造できるのが特徴。ファイナセラムセラミックスセンター（JFCC）、多治見市陶磁器意匠研究所を加えたコンソーシアムで02年度末をめどに同技術を応用したりフォーラム用外装建材の開発を目指す。

リフォーラム用外装建材開発へ

今回、確立した技術は度C前後の低温焼成が可能となる。廃棄物となる窯業原料廃材など未利用資源を分散剤と水で調合し、ボールミルで微粉碎、ゲル化剤として寒天を加えスラリーとし、攪拌により気泡を作る。これを流し込み成形し乾燥の後、焼成する。

外装建材のタイルは長石、珪石、粘土の原料を分散剤と水で調合、微粉碎の後、水分調整を行い、乾式プレス成形し焼成する。

気泡（空気）を利用することで多孔体とし、気孔率が約65%と高いので軽量で、断熱性、吸音性などの機能を併せ持つ。原料は90%以上が窯業原料廃材などの廃棄物で、破碎したガラス瓶なども使ったことから、1000

は、こうしたタイルに比べ多孔体なので重さが半分以下と軽量で、断熱性などにも富む。また原料のほとんどが廃棄物で、焼成温度も低コストダウンが可能という。

このため、1000度C前後に対応した上薬のほか、量産化システムを開発して、外装建材の中でもリフォーラム用に焦点を合わせて製品化を図る。

プレス成形のために可塑性が必要で長石、珪石、粘土の原料を使う。このため焼成も約1200度Cの温度が必要となる。

今回、開発した技術

2003年3月31日

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

編集責任者 **名古屋工業大学セラミックス基盤
工学研究センター 井田 隆**

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
