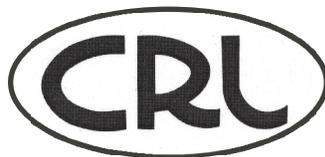


セラミックス基盤工学研究センター年報



**Annual Report of  
the Ceramics Reserach 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

## 〈論文〉

検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計により測定された 回折データの解析法の開発 .....	井田 隆・日比野寿	1
磁気特性の温度安定化のための Gd、In、Ti 置換磁性ガーネット薄膜の合成 (英文) .....	安達信泰・早川裕・八木慎太郎・太田敏孝	13
アパタイト／ジルコニア複合層焼結体フィルターの作製 .....	小澤正邦・川越理史	19

## 〈総説〉

生体用セラミックスの開発 .....	近藤和夫	25
--------------------	------	----

## 〈解説〉

ゲルキャストニングによる多孔体セラミックス成形とその応用 .....	竹上弘彰・藤 正督・高橋 実	33
---------------------------------------	----------------	----

## 〈技術報告〉

太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法 (II) .....	佐藤秀範・島宗孝之・石澤伸夫	41
-----------------------------------	----------------	----

〈研究業績〉 .....		47
--------------	--	----

〈センターニュース〉 .....		65
------------------	--	----

# Contents

## 〈Paper〉

- Development of Analytical Method for Diffraction Intensity Data Measured with a High-Resolution Synchrotron X-ray Powder Diffractometer with Multiple-Detector System  
..... Takashi IDA • Hisashi HIBINO 1
- Growth of Gd, In and Ti substituted Magnetic Garnet Single Crystal Film with Temperature Stabilized Magnetic Properties  
... Nobuyasu ADACHI • Yutaka HAYAKAWA • Shintaro YAGI • Takashi OTA 13
- Fabrication of apatite/zirconia layer composite filter  
..... Masakuni OZAWA • Satoshi KAWASAKI 19

## 〈Review〉

- Development of Bioceramics  
..... Kazuo KONDO 25
- Forming and Application of Porous Ceramics by Gelcasting  
..... Hiroaki TAKEGAMI • Masatoshi FUJI • Minoru TAKAHASHI 33

## 〈Technical Report〉

- A Novel Fabrication Technique of High-Purity Silicon for Solar Cell Application. II.  
..... Hidenori SATOH • Takayuki SHIMAMUNE • Nobuo ISHIZAWA 41

- 〈Research Activity〉 ..... 47

- 〈CRL News〉 ..... 65

## 検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計により測定された

## 回折データの解析法の開発

井田 隆・日比野寿

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Development of Analytical Method for Diffraction Intensity Data

Measured with a High-Resolution Synchrotron X-ray Powder Diffractometer  
with Multiple-Detector System

Takashi IDA and Hisashi HIBINO

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

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

A new analytical method to obtain a series of aberration-free diffraction intensity data from the segmented intensity data collected with a high-resolution synchrotron X-ray powder diffractometer with a multiple-detector system has been developed. The method includes (i) adjustment of variation in peak profiles measured with different detectors, (ii) deconvolution of axial-divergence aberration, and (iii) removal of asymmetry introduced by the aberration of the beamline optics. The method has been applied to analyze the diffraction intensity data of a ZnO powder sample (NIST SRM674) measured with a multiple-detector diffractometer (MDS) on the beamline 4B<sub>2</sub> at the Photon Factory, KEK in Tsukuba. The characteristics of the beamline aberration had been separately evaluated by analyzing the diffraction intensity data of Si powder (NIST SRM640b). It has been confirmed that the observed asymmetry caused by the aberrations of the beamline-optics and the diffractometer can certainly be removed by the method. As a result, the integrated diffraction intensity can easily be evaluated by profile fitting method based on application of a simple symmetric model profile function.

[Received February 10, Accepted February 22, 2005]

## 1. はじめに

つくば高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 軌道放射光科学研究施設 (Photon Factory; PF) の粉末回折ビームライン BL4B<sub>2</sub> には回折 X 線の検出器を 6 系統備えた検出器多連装型粉末回折計 (MDS) (Toraya *et al.*, 1996) が設置されている。検出器は 2 $\theta$  軸上で 25° の間隔で配置されているために、2 $\theta$  軸を例えば 0–30° の範囲でスキャンすれば 0–155° に至る広範囲の回折データが同時に収集される。この回折計は平行性の高い軌道放射光を利用するとともに、回折ビームの選別のために平板単結晶アナライザ (Ge または Si) を採用することにより、極めて分解能が高いという特徴もある。ところが、この高い分解能ゆえに、ステップスキャン法で結晶性の高い試料の鋭な回折ピーク強度データを取りこぼさないようにするためには、測定ステップを細かい値 ( 典型

的には 0.004° または 0.005° ) にする必要がある。ステップ駆動では、2 $\theta$  軸の機械的な移動の間にビームを利用することができないので、検出器の多連装化は、限られたビームタイムの間に効率的にデータを収集するために極めて有効であると言える (Toraya *et al.*, 1996)。

しかし、この回折計のデザインにおいては、各検出系のそれぞれに別のアナライザ結晶が用いられているために、得られる回折データが異なるアナライザ結晶のわずかな方位のずれやモザイク性、結晶取り付けの際に導入される歪みの程度の違いなどの影響を受けてしまう可能性がある。ピーク位置のずれや検出器感度の違いはデータの線形変換により修正できるが、アナライザ結晶のミスアライメントや歪みの影響はピーク幅やピーク形状の違いとして現れるために、線形変換で修正することは本質的に不可能である。

検出器多連装型粉末回折計により得られる区分的な回

折データの間のピーク形状のずれは、異なる検出器の装置関数のわずかな違いに由来するとみなすことができる。そこでわれわれは装置関数をデコンボリューション/コンボリューションする処理により検出器によって異なる特性を補正する方法 (Ida & Hibino, 2005) を開発した。

また、KEK-PF-BL4B<sub>2</sub>-MDS により測定された回折ピーク形状には、回折光学系の軸発散収差を除去した後も明らかに非対称性が残ることが経験的に知られていた。この非対称性は入射ビーム強度の分光分布や発散角依存性によると考えられる。BL4B<sub>2</sub> ビームラインでは偏向磁石により発生された放射光を利用しているために、水平発散をともなう白色ビームを結晶モノクロメータで単色化した後に円筒型 (擬似トロイダル) ミラーにより集光する光学部品配置がとられている。したがって、単色化されたビーム強度の分光分布と発散角依存性は強い相関を持ち、ミラーの湾曲率や配置、回折計上流端に設置された入射スリット断面のサイズや配置にも依存することが予測される。実際に、分光集光光学系を再調整した場合や、スリット条件を変更した場合に、実測のピーク形状がわずかに変化することが実験的にも確認されている。特に回折計の入射スリットについては、測定対象となる試料のサイズや測定の目的によって最適な条件が選ばれ、頻繁に変更されるものであるために装置固有の定数としては扱うことができない。

そこで、筆者はさらに入射 X 線の特性を実験的に評価して適切に補正する方法を新しく開発した (Ida, 2006)。これは、標準物質の回折ピーク形状を詳細に解析して非対称な形状の性格を明らかにし、さらに引き続きデコンボリューション処理により、実測のデータから装置に由来する非対称性を除去する方法である。この一連の手続きはほぼ自動的に遂行され、従来の方法において入射 X 線の波長を校正するために行っていた標準試料測定と比較して、余計な負担が増えるものではない。

これらの方法は、ある意味では検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計の使用を前提として特化している面もあるが、全体としては、汎用性が高く新規性を含む要素技術を、新しい概念に基づいて複合化したものである。したがって、この方法の理論的な背景と技術的な側面を含む全体像を明らかにすることの重要性は高いと考えられる。本稿はこれら一連の方法について基本的な概念と技術要素に関して、明確で具体的な記述を提供することを主な目的とするものである。

## 2. データ解析の方法

### 2.1 数え落としの補正

KEK-PF BL4B<sub>2</sub> の粉末回折計 (MDS) ではシンチレーションカウンタが X 線検出器として用いられている。一般的にシンチレーションカウンタの数え落としについては、シンチレータの回復時間に注目した議論がされるこ

とが多いが、実際の検出システムはシンチレータ、光電増倍管 (フォトマル)、前置増幅器 (プリアンプ)、パルス高分析器 (PHA パルハイ) あるいはシングルチャンネルアナライザ (SCA)、タイマカウンタなどから構成されているものであり、現実の検出器系の数え落とし特性はシンチレータの回復時間のみで説明できるような単純なものではない。現状で KEK-PF-BL4B<sub>2</sub>-MDS においては検出系の数え落としの特性はむしろ主に PHA ユニット中の電気回路の時定数により決まっていると考えられる。

われわれは最近、雲母 (mica) 003 反射の X 線回折ピーク形状測定にチップマン Chipman の箱挿入法を適用し、数え落とし特性を正確に評価する方法を考案した (Ida & Iwata, 2005)。この方法によれば、ゴニオメータの動作に厳密な再現性がない場合でも、ピークシフトを補正して精密な数え落とし評価を実現できる。ピーク位置のわずかなずれは、実測の回折ピーク強度データ間の相互相関曲線にローレンツ Lorentz 型関数などのピーク形状モデル関数をあてはめることにより評価され、この結果に基づいて高精度に補正される。

また、本研究においては数え落としの評価と補正に中間拡張死時間近似モデル (Ida & Iwata, 2005) を用いた。このモデルは死時間 dead-time  $\tau$  とその拡張度  $\rho$  をパラメータとして含み、実測の計数率  $n$  と真の計数率  $r$  の間に以下の関係が成立することを仮定する。

$$n = \begin{cases} \frac{1}{t_2} [\exp(-r' t_2) - \exp(-2r' t_2)] & [t_2 \neq 0] \\ r' & [t_2 = 0] \end{cases} \quad (2.1)$$

$$r' = \frac{r}{1 + r t_1} \quad (2.2)$$

$$t_1 = \tau - \frac{3t_2}{2} \quad (2.3)$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{6\rho}{13}} \tau \quad (2.4)$$

検出器系の数え落とし特性は実験的に決定された死時間  $\tau$  とその拡張度  $\rho$  により特徴づけられ、以下の式により特性を補正することができる。

$$r = \frac{r'}{1 - r' t_1} \quad (2.5)$$

$$r' = \begin{cases} -\frac{1}{t_2} \ln \frac{1 + \sqrt{1 - 4n t_2}}{2} & [t_2 \neq 0] \\ n & [t_2 = 0] \end{cases} \quad (2.6)$$

この式は初等関数の組み合わせのみで表現されており、容易に「数え落とし補正関数」として利用することができる。

箱挿入法では、ビーム強度を減衰した条件で測定された観測強度図形と、減衰していない条件で測定された観測強度図形とを比較するが、減衰された場合でもわずかに数え落としの影響は受けているはずである。したがって実験的に数え落とし特性を評価する際には、数え落とし補正の計算方法が具体化されている必要がある。ここ

で述べた「中間拡張死時間近似モデルに」において、「数え落とし特性関数」の逆関数として定義される「数え落とし補正関数」が初等関数の組み合わせで表されることは、実用的には見た目以上に大きな効果がある。

## 2. 2 軸発散収差の除去

軸発散収差は原理的にソーラースリットの寸法と配置、結晶アナライザの取り付け角度とブラッグ Bragg 角、測定試料の回折角のみで決まると考えられ、ソーラースリットや結晶アナライザを交換しない限り回折計に固有の特性であると考えられる (Ida *et al.*, 2001)。

ここでは結晶アナライザが完全に調整されていることを仮定して、すべての検出器に共通の軸発散収差モデルを用いる。現実にはアナライザ結晶のミスアラインメントによって、検出器ごとに軸発散収差関数にはわずかなずれのあることもわかっているが、このずれは後述する方法によって区分データを接続する際に自動的に補正される。

軌道放射光粉末回折計について軸発散収差の装置関数は以下の式で表される (Ida & Hibino, 2006)。

$$\omega_A(\Delta 2\theta) = \begin{cases} \frac{1}{|\beta_A|} \left( \sqrt{\frac{\beta_A}{\Delta 2\theta}} - 1 \right) & \left[ -1 < \frac{\Delta 2\theta}{\beta_A} < 0 \right] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\beta_A = \frac{\Phi^2}{2} (\cot 2\theta + \tan \Theta_A) \quad (2.8)$$

ここで  $\Phi$  はソーラースリットにより制限された軸発散ビームの角度分布の半値全幅であり、 $\Theta_A$  はアナライザ結晶のブラッグ角である (Ida *et al.*, 2001)。この装置関数の形式はすべての回折角  $2\theta$  に対して適用できるが、回折角  $2\Theta_s = \pi/2 + \Theta_A$  に位置する特異点が存在し、この特異点位置では軸発散収差関数がディラック Dirac のデルタ  $\delta$  関数と一致する。

ここで、粉末回折強度図形に関して、「装置収差の影響が畳み込みとして表される」という関係は、局所的のみ成立する近似的な関係でしかないという事実を強調しておきたい。つまり、広い回折角範囲にわたる回折強度データについては、「強度データのフーリエ変換を装置関数のフーリエ変換で割って逆フーリエ変換する」という標準的なデコンボリューションの方法では装置収差を除去することが原理的に不可能である。

しかし、横軸に回折角  $2\theta$  の代わりに適切なスケールを用いれば、全パターンに対して同時にデコンボリューション処理を施して軸発散収差の影響を除去することができる。式 (2.7), (2.8) 式で表される装置関数の場合に必要スケール変換の形式は、

(i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  において

$$G_A(2\theta) = (2\theta \sin \Theta_A - \cos \Theta_A \ln |\sin 2\theta \tan \Theta_A + \cos 2\theta|)$$

$$\times \frac{2 \cos \Theta_A}{\Phi^2} \quad (2.9)$$

であり、(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  において

$$G_A(2\theta) = -(2\theta \sin \Theta_A - \cos \Theta_A \ln |\sin 2\theta \tan \Theta_A + \cos 2\theta|) \times \frac{2 \cos \Theta_A}{\Phi^2} \quad (2.10)$$

となる。

変数変換  $\chi = G_A(2\theta)$  を用いれば (i), (ii) のいずれの場合においても

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta 2\theta} = \frac{1}{|\beta_A|} = \frac{2}{\Phi^2 |\cot 2\theta + \tan \Theta_A|} \quad (2.11)$$

の関係が成立する。つまり、軸発散収差関数は、 $2\theta$  の代わりに  $\chi = G_A(2\theta)$  で定義される  $\chi$  を横軸にとれば一定の形状となる。スケール変換関数  $G_A(2\theta)$  も  $2\Theta_s = \pi/2 + \Theta_A$  において特異性を示すが、この特異性をどのように処理すればよいかについては次節で詳述する。

変換後の変数  $\chi$  を横軸にとった装置関数の形式は、

(i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  において

$$w_A(\Delta \chi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{-\Delta \chi}} - 1 & [-1 < \Delta \chi < 0] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.12)$$

であり、(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  において

$$w_A(\Delta \chi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Delta \chi}} - 1 & [0 < \Delta \chi < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.13)$$

となる。装置関数  $w_A(\chi)$  のフーリエ変換  $W_A(\xi)$  は次式で定義される。

$$W_A(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_A(\chi) \exp(2\pi i \xi \chi) d\chi \quad (2.14)$$

(i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  において  $W_A(\xi)$  は以下の解を持つ。

$$W_A(\xi) = \frac{C(2\sqrt{|\xi|}) \text{CiS}(2\sqrt{|\xi|})}{\sqrt{|\xi|}} - \frac{1 - \exp(2\pi i \xi)}{2\pi i \xi} \quad (2.15)$$

ただし、この式で複号  $C$  は  $\pm \xi > 0$  に対応するものであり、 $C(x)$  と  $S(x)$  は以下の式で定義されるフレネル Fresnel 関数である。

$$C(x) \equiv \int_0^x \cos \frac{\pi t^2}{2} dt \quad (2.16)$$

$$S(x) \equiv \int_0^x \sin \frac{\pi t^2}{2} dt \quad (2.17)$$

(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  の場合  $W_A(\xi)$  の解は

$$W_A(\xi) = \frac{C(2\sqrt{|\xi|}) \pm iS(2\sqrt{|\xi|})}{\sqrt{|\xi|}} + \frac{1 - \exp(-2\pi i \xi)}{2\pi i \xi} \quad (2.18)$$

となる。これら Fourier 変換の解析解を用いればデコンボリューション法による軸発散収差の除去は容易であり、計算に高速フーリエ変換 (fast Fourier transform; FFT) アルゴリズムを用いることができる。

この方法は、入射 X 線のピーク波長および分光分布特

性の決定を目的として Si 標準試料の回折ピークについて分割測定を行った結果に対しても、多連装検出器を用いた全回折パターン測定の結果に対しても、まったく同様に適用することができる。

以下では、より具体的に FFT アルゴリズムを利用した軸発散収差除去のための計算の手順を記述する。

回折角データ、強度データ、誤差データがそれぞれ配列  $\{2\Theta_j\}$ ,  $\{I_j\}$ ,  $\{E_j\}$  [ $j=0, \dots, M-1$ ] に記録されているとする。

まず横軸のスケールを変換するために、式 (2.9) または (2.10) を用いて、標本点位置  $\{2\Theta_j\}$  から変換後の標本点位置  $\{\chi_j\}$  を計算する。

$$\chi_j = G_A(2\Theta_j) \quad [j=0, \dots, M-1] \quad (2.19)$$

また、これに対応して縦軸のスケールも変換する。ローレンツ因子などの幾何学因子補正が必要ならば、このときに補正を施しておく。幾何学補正因子を  $f(2\theta)$  とすれば、変換後の縦軸の値  $\{\eta_j\}$  と誤差  $\{\varepsilon_j\}$  は

$$\eta_j = \frac{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|}{2} \times f(2\Theta_j) \times I_j \quad (2.20)$$

$$\varepsilon_j = \frac{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|}{2} \times f(2\Theta_j) \times E_j \quad (2.21)$$

$[j=0, \dots, M-1]$

となる。

軌道放射光を用いた入射視斜角  $\Theta_i$  固定の非対称反射法では、ローレンツ因子と粉末回折法の強度補正因子、非対称反射の強度補正因子をあわせた幾何学補正因子が

$$f(2\theta) = \sin 2\theta \times \sin \theta \times \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\sin \Theta_i}{\sin(2\theta - \Theta_i)} \right] \quad (2.22)$$

という形式で表される。

FFT 計算を行うためには、データの標本点が等間隔で、その総数は 2 のべき乗でなければならない。そこで、スケール変換の後は補間により等間隔の標本点をとりなおす。また、スケール変換後の標本点間隔  $(\chi_{j+1} - \chi_j)$  [ $j=0, \dots, M-2$ ] のうち最小の値  $\Delta\chi_{\min}$  を探索し、新しい標本点間隔は  $\Delta\chi_{\min}$  を超えない値とする。さらに、装置関数の幅の数倍程度の範囲にわたって、値がゼロのデータを元のデータに付け加える。これを「ゼロ詰め」zero-padding と呼び、フーリエ法による解析の際に左右両端のデータが影響し合うことを防ぐはたらきをする。結局、元データとゼロ詰めデータの合計の配列要素の数が「2 のべき乗」になるようにする必要がある。

ゼロ詰め範囲の幅を  $w_{\text{zero}}$  として、以下の一連の式に従って、新しい等間隔の標本点  $\{x_j\}$  が決定できる（ここでは変換後のスケール上で装置関数の幅が 1 に近いので、たとえば  $w_{\text{zero}} = 5$  とすればよい）。

$$x_j = \chi_0 + j(\Delta x) \quad [j=0, \dots, n-1] \quad (2.23)$$

$$\Delta x = \frac{w_{\text{zero}} + \chi_{M-1} - \chi_0}{n-1} \quad (2.24)$$

$$n = 2^{\text{ceil}(\log_2 v)} \quad (2.25)$$

$$v = \frac{w_{\text{zero}} + \chi_{M-1} - \chi_0}{\Delta\chi_{\min}} \quad (2.26)$$

ただし  $\text{ceil}(x)$  は  $x$  以上の最小の整数を意味する。また、このときに元の標本点範囲内に位置する等間隔データの個数は

$$m = n - \text{ceil}\left(\frac{w_{\text{zero}}}{\Delta x}\right) \quad (2.27)$$

で表される。

標本点を取り直すためには補間法を利用することができるが、その前に以下の式に従って、標本点間隔を変更することによる「みかけの誤差」の修正をあらかじめ施しておく。

$$\varepsilon'_j = \left(\frac{\Delta\chi_j}{\Delta x}\right)^{1/2} \varepsilon_j \quad (2.28)$$

$$\Delta\chi_j = \begin{cases} \chi_1 - \chi_0 & [j=0] \\ \frac{\chi_{j+1} - \chi_{j-1}}{2} & [1 \leq j \leq M-2] \\ \chi_{M-1} - \chi_{M-2} & [j=M-1] \end{cases} \quad (2.29)$$

つまり、元の誤差データ  $\{\varepsilon_j\}$  の代わりに(2.28) 式で計算される  $\{\varepsilon'_j\}$  を求め、このデータの補間により等間隔

標本点に付加する誤差データ  $\{e_j\}$  を導く。これは、人為的にデータを増やす処理により、本来の精度とは無関係に見掛けの精度が上がってしまうのを補償するためである。データ間隔が狭くなる場合に、それに応じてデータに付加する誤差を増やしてやることを意味している。

不等間隔データ  $\{\chi_j\}$ ,  $\{\eta_j\}$ ,  $\{\varepsilon'_j\}$  [ $j=0, \dots, M-1$ ]

に対する 3 次スプライン補間により、等間隔データ  $\{x_j\}$ ,  $\{y_j\}$ ,  $\{e_j\}$  [ $j=0, \dots, m-1$ ] を作成する。ただしゼロ詰めの範囲の配列要素については、

$$y_m = y_{m+1} = \dots = y_{n-1} = 0, \\ e_m = e_{m+1} = \dots = e_{n-1} = 0$$

とする。

強度データの離散フーリエ変換は以下の式で表される。

$$Y_k = \sum_{j=0}^{n-1} y_j \exp\left(\frac{2\pi i k j}{n}\right), \quad \left[k = -\frac{n}{2}, \textcircled{\ominus}, \frac{n}{2}\right] \quad (2.30)$$

実際の計算には一般的な FFT 計算ライブラリを利用することができる。一方、装置関数のフーリエ変換の離散形式は

$$W_k = W_A(\xi_k) \quad (2.31)$$

$$\xi_k = \frac{k}{n(\Delta x)}, \quad \left[k = -\frac{n}{2}, \textcircled{\ominus}, \frac{n}{2}\right] \quad (2.32)$$

により計算される。

以下の式により装置収差を除去した強度データ  $\{z_j\}$  が求められる。

$$z_j = \frac{1}{n} \sum_{k=-n/2}^{n/2} \frac{Y_k}{W_k} \exp\left(-\frac{2\pi i k j}{n}\right) \quad (2.33)$$

この計算にも FFT 計算ライブラリを利用できる。

誤差データにどのような処理を施すべきかはやや複雑であるが、『元のデータが含む誤差の逆数の 2 乗のフーリエ変換』と『装置関数のフーリエ変換の逆フーリエ変換の 2 乗のフーリエ変換の複素共役』の積の逆フーリエ変換の逆数の平方根をとればデコンボリューション後の誤差の指標が得られると考えられる (Ida & Toraya, 2002)。つまり、以下の一連の式にしたがった処理を施せばデコンボリューション処理後の誤差指標  $\{s_j\}$  が見積もられる。

$$s_j = \left[ \frac{1}{n} \sum_{k=-n/2}^{n/2} D_k (W^{2*})_k \exp\left(-\frac{2\pi i k x}{n}\right) \right]^{-1/2} \quad (2.34)$$

$$D_k = \sum_{j=0}^{n-1} \frac{1}{e_j^2} \exp\left(\frac{2\pi i k x}{n}\right) \quad (2.35)$$

$$(W^{2*})_k = \sum_{j=0}^{n-1} w_j^2 \exp\left(-\frac{2\pi i k x}{n}\right) \quad (2.36)$$

$$w_j = \frac{1}{n} \sum_{k=-n/2}^{n/2} W_k \exp\left(-\frac{2\pi i k x}{n}\right) \quad (2.37)$$

この後に、計算の便宜のために導入された等間隔データを変換して、元のデータ間隔に戻すための処理を施す。デコンボリューション後の等間隔な標本点、強度、誤差データ  $\{x_j\}$ ,  $\{z_j\}$ ,  $\{s_j\}$  ( $j=0, \dots, m-1$ ) から、3 次スプライン補間により不等間隔標本点  $\{x'_j\}$  ( $j=0, \dots, M-1$ ) での強度と誤差の内挿値  $\{\zeta'_j\}$ ,  $\{\sigma'_j\}$  を計算し、誤差データを以下の式で修正する。

$$\sigma_j = \left( \frac{\Delta \zeta'_j}{\Delta x} \right)^{-1/2} \sigma'_j \quad (2.38)$$

さらに以下の式により縦軸の再スケーリング処理を施す。

$$I'_j = \frac{2}{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|} \times \frac{1}{f(2\Theta_j)} \times \zeta'_j \quad (2.39)$$

$$E'_j = \frac{2}{\Phi^2 |\cot 2\Theta_j + \tan \Theta_A|} \times \frac{1}{f(2\Theta_j)} \times \sigma_j \quad (2.40)$$

$$(j=0, \dots, M-1)$$

これで軸発散収差の影響が除去を除去した強度と誤差のデータ  $\{I'_j\}$ ,  $\{E'_j\}$  が得られる。次節では、高分解能軌道放射光粉末回折計により測定された回折強度データから軸発散収差を除去する際に必要な特異性の処理について詳述する。

### 2.3 軸発散収差関数の特異性の処理

軸発散収差関数  $\omega_A(\Delta 2\theta)$  は (i)  $0 < 2\theta < 2\Theta_s$  の場合  $-\beta_A < \Delta 2\theta < 0$  の範囲でのみゼロでない値をとり、(ii)  $2\Theta_s < 2\theta < \pi$  の場合には  $0 < \Delta 2\theta < \beta_A$  の範囲でのみゼロでない値をとる。したがって装置関数  $\omega_A(\Delta 2\theta)$

の最大の幅は

$$|\beta_A| = \frac{\Phi^2}{2} |\cot 2\theta + \tan \Theta_A| \quad (2.41)$$

であるとみなせる。上の式について  $2\theta = 2\Theta_s$  を中心にテイラー Taylor 展開すれば

$$|\beta_A| \sim \frac{\Phi^2 |2\theta - 2\Theta_s|}{2 \cos^2 \Theta_A} \quad (2.42)$$

という近似形式が得られる。

ところで、一般に装置関数の幅がデータの間隔に比べてずっと小さい場合にはコンボリューションやデコンボリューションは実質的に何もしないのと同じことである。装置関数が特異性を持つといっても、別の見方をすれば、特異点の付近では収差がないのと同じであるから、この付近ではむしろ何もしなくても良いと考えることができる。そこで、回折角  $2\theta$  が特異点  $2\Theta_s$  に十分に近く、軸発散収差関数の幅が測定ステップの 1/10 よりも狭い領域ではデコンボリューション処理は行わず、上下の領域でのみデコンボリューションを施すことにする。なお、(2.42) 式の近似形を使えば「装置関数最大幅が測定ステップの 1/10 以下になる領域」の計算は容易である。

この方法の考え方を図 1 に示す。

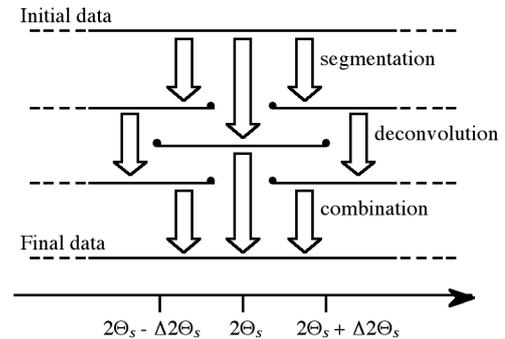


図 1 全パターンデコンボリューション法における装置関数特異点近傍の処理の方法。装置関数の幅が測定ステップの 1/10 より小さい領域とその低角、高角側の領域にデータを 3 分割する。中間領域にはデコンボリューション処理を施さない。特異点近傍からはずれた低角、高角領域のデータはそれぞれ別々にデコンボリューション処理をするが、このときに特異点近傍の中間領域と一部は重ねて領域を取る。

最終的に重なり領域については傾斜重みをつけた平均をとって結合して最終データとする。たとえば、 $\{y_{10}, \dots, y_{1,n-1}\}$  と  $\{y_{20}, \dots, y_{2,n-1}\}$  に対して以下のような重みつき平均をとれば良い。

$$\bar{y}_j = y_{1j} \cos^2 \frac{\pi j}{2} + y_{2j} \sin^2 \frac{\pi j}{2} \quad (2.43)$$

## 2. 4 入射ビームに由来する非対称性の評価

つば KEK-PF BL-4B<sub>2</sub> において標準 Si 粉末 (NIST SRM640b) の回折ピークを測定し、2.2 節の方法で軸発散収差の効果を除去すると、111 反射など低角の回折ピーク形状において顕著な非対称性は弱められるが、結果として全ての回折ピークについて同様な非対称形状が残ることが確認された (Ida *et al.*, 2003)。また、この非対称性は集光ミラーの湾曲率やスリットの幅、光学系調整のわずかな手順の違いによって変化する傾向が認められた。このことは、軸発散収差除去後に残された回折ピーク形状の非対称性が、ビームラインの分光集光光学系から提供される入射 X 線ビーム強度の分光分布あるいは発散角依存性に由来するものであることを示唆する。

そこで、この非対称なピーク形状を左右対称な擬フォークト pseudo-Voigt 関数と左右非対称な指数分布型関数との畳み込みによりモデル化することを試みた。Pseudo-Voigt 関数は、半値幅の等しいガウス型関数とローレンツ型関数の重み付きの和として定義され、次式で表される。

$$f_{pV}(x; W, \eta) = (1 - \eta) f_{\text{Gau}}\left(x; \frac{\sqrt{\pi}W}{2\sqrt{\ln 2}}\right) + \eta f_{\text{Lor}}\left(x; \frac{\pi W}{2}\right) \quad (2.44)$$

$$f_{\text{Gau}}(x; B) = \frac{1}{B} \exp\left(-\frac{\pi x^2}{B^2}\right) \quad (2.45)$$

$$f_{\text{Lor}}(x; B) = \frac{1}{B} \left(1 + \frac{\pi^2 x^2}{B^2}\right)^{-1} \quad (2.46)$$

ここで  $W$  は pseudo-Voigt 関数のピークの半値全幅 FWHM であり、 $\eta$  はローレンツ型成分の割合を表す。パラメータ  $\eta$  は混合パラメータあるいは形状パラメータとも呼ばれ、大きな値ほど「尖った」形状に対応する。

一方、平均位置が原点と一致するような指数分布型関数は以下の式で表される。

$$\omega_E(\Delta 2\theta; \alpha) = \begin{cases} \frac{1}{|\alpha|} \exp\left(-\frac{\Delta 2\theta}{\alpha} - 1\right) & \left[\frac{\Delta 2\theta}{\alpha} > -1\right] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.47)$$

ここで  $\alpha$  は非対称性を表すパラメータであり、 $\alpha > 0$  のときは右側に裾を引き、 $\alpha < 0$  のときは左側に裾を引く形状に対応する。非対称性パラメータ  $\alpha$  は以下の回折角依存性を持つと仮定する。

$$\alpha = \alpha_X \sec \theta + \alpha_Y \tan \theta \quad (2.48)$$

ここで、 $\alpha_X$  と  $\alpha_Y$  は任意のパラメータとして用いられる。この回折角依存性はウィリアムソン・ホール (Williamson & Hall, 1953) の回折線幅解析の際に用いられるのと同じ形式である。形式的には  $\alpha_Y/\alpha_X < -1$  のときに特異性を示すはずだが、実際には後述するように  $\alpha_X = 0$  と扱える。全パターン同時デコンボリューション法を適用する際に必要なスケール変換  $G_E(2\theta)$  と、

$\chi = G_E(2\theta)$  により変換された後の装置関数  $w_E(\Delta\chi)$ 、またそのフーリエ変換  $W_E(\xi)$  は、(i)  $\alpha > 0$  のとき

$$G_E(2\theta) = \frac{2}{\alpha_Y} \ln \left| \frac{\alpha_X}{\alpha_Y} + \sin \theta \right| \quad (2.49)$$

$$w_E(\Delta\chi) = \begin{cases} \exp(-\Delta\chi - 1) & [\Delta\chi > -1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.50)$$

$$W_E(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_E(\chi) e^{2\pi i \xi \chi} d\chi = \frac{\exp(-2\pi i \xi)}{1 - 2\pi i \xi} \quad (2.51)$$

であり、(ii)  $\alpha < 0$  のとき

$$G_E(2\theta) = -\frac{2}{\alpha_Y} \ln \left| \frac{\alpha_X}{\alpha_Y} + \sin \theta \right| \quad (2.52)$$

$$w_E(\Delta\chi) = \begin{cases} \exp(\Delta\chi - 1) & [\Delta\chi < 1] \\ 0 & [\text{elsewhere}] \end{cases} \quad (2.53)$$

$$W_E(\xi) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} w_E(\chi) e^{2\pi i \xi \chi} d\chi = \frac{\exp(2\pi i \xi)}{1 + 2\pi i \xi} \quad (2.54)$$

となる。

標準 Si 粉末試料のカーブフィッティングに用いられるピーク形状モデル関数は以下の形式を持つ。

$$p(2\theta; b, S, 2\theta_0, W, \eta, \alpha) = b + S \times f_{pV^*E}(2\theta - 2\theta_0; W, \eta, \alpha) \quad (2.55)$$

$$f_{pV^*E}(x; W, \eta, \alpha) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f_{pV}(x-y; W, \eta) \omega_E(y; \alpha) dy \quad (2.56)$$

式 (2.56) の形式の積分は、適切な変数変換を施した後に数値積分を実行すれば効率良く計算できる (Ida & Kimura, 1999)。

実際のピーク形状解析から見積もられた非対称性パラメータ  $\alpha$  の回折角依存性を解析した例を図 2 に示す。式 (2.48) の回折角依存性を仮定してフィッティングをした結果、 $\sec \theta$  項の係数  $\alpha_X$  は誤差の範囲で 0 となった。つまり、ほぼ  $\tan \theta$  に比例する回折角依存性になっている。ブラッグ Bragg の法則

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

から

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta 2\theta}{2 \tan \theta}$$

の関係があり、入射 X 線の分光強度分布の影響が  $2\theta$  を横軸とする粉末回折図形においては  $\tan \theta$  に比例することは容易に導かれる。したがってこの非対称性の大部分が入射 X 線の非対称な分光強度分布によるとみなしても矛盾しない結果となっている。

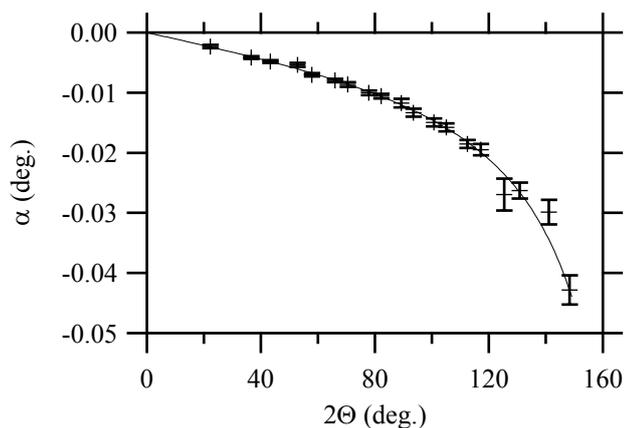


図 2 非対称性パラメータ  $\alpha$  の回折角依存性の測定例。マークは 19 本の回折ピークを個別に形状分析することにより見積もられた実測値、実線は  $\tan \Theta$  に比例する曲線を示す。

## 2. 5 非対称性の除去

前節の方法で経験的に求められた非対称性は 2.2 節と同様の方法に従って、デコンボリューションにより除去することができる。この際に使用すべき関数の形式は 2.4 節で述べた。

しかし、十分な統計精度が得られない場合、このデコンボリューション処理を施した後のデータは統計的な変動による波うちが強調されたものになる。また、ここで用いる指数分布型関数はあくまでも経験的なモデルであり、現実のピーク形状の非対称性を表現するために最適なモデルと仮定できるような理論的な根拠は存在しない。そこで、非対称関数をデコンボリューションにより除去すると同時に、同程度の幅を持った左右対称なピーク形状関数を畳み込んでデータを平滑化する。

たとえば第 2 種変形ベッセル関数  $K_0(x)$  を用いて以下の式で定義される対称関数

$$w_s(\Delta\chi) = \frac{1}{\pi} K_0(\Delta\chi) \quad (2.56)$$

のフーリエ変換は

$$W_s(\xi) = \frac{1}{\sqrt{1+4\pi^2\xi^2}} \quad (2.57)$$

で表され、 $W_s(\xi) = |W_E(\xi)|$  の関係がある。この関数を指

数分布型関数のデコンボリューションの際に同時に畳み込むことにすれば、非対称性のみが除去される一方で、対称な成分の性格には大きな変更が加えられずに済む。

## 2. 6 多連装データの接続

検出器多連装型粉末回折計 MDS で全回折パターンを測定する際には  $2\theta$  で  $5^\circ$  から  $10^\circ$  ていどの範囲を隣り合う検出器で重ねて測定するようにスキャン範囲を設定する。この重ねて測定されたデータを利用して、はじめに線形変換により検出器ごとのピーク位置のシフト

とバックグラウンド、感度の差を補正し、さらに検出器系ごとの装置関数の違いによるわずかなピーク形状の差を修正するためにフーリエ法を利用してデータの変換を行う。

### 2.6.1 ピークシフトの補正

光学系の調整の際には各検出器アームに設置されている結晶アナライザの角度 ( $\Theta_A$ ) も調整されるが、狭い空間の中に設置せざるを得ないアナライザ駆動機構の精度は  $2\Theta$  軸の駆動機構ほど高くない。そこでアナライザ角度を調整した後に、減衰したダイレクトビームに対して  $2\Theta$  スキャンによる強度図形を測定し、ピーク位置から検出器ごとのピークのシフト (補正角) を求める。しかし、この補正を行っても、実際に多連装 (オールアーム) 測定を行った場合に、検出器ごとにピーク位置が補正角からわずかに異なっていることを無視することができないことも多い。ここでは多連装測定の結果を用いてピーク位置のシフトを補正する方法について述べる。

1 番目の検出器で標本点  $\{2\Theta_{10}, \dots, 2\Theta_{1,M-1}\}$  における強度データ、2 番目の検出器では標本点  $\{2\Theta_{20}, \dots, 2\Theta_{2,N-1}\}$  における強度データが記録されており、二つの検出器で共通に測定されている領域は  $2\Theta_{20} < 2\Theta < 2\Theta_{1,M-1}$  であるとする。 $2\Theta$  角度がエンコーダにより測定されている場合に 2 組のデータの標本点位置が一致するとは限らないが、標本点の間を 3 次スプライン補間すれば、測定ステップ  $\Delta 2\Theta$  に対応した等間隔な共通の標本点  $\{x_j\} = \{x_0, \dots, x_{m-1}\}$  が導かれる。具体的には以下の式によって標本点を決定すれば良い。

$$x_j = x_0 + j \times \Delta 2\Theta, \quad (2.58)$$

$$x_0 = \text{ceil}(2\Theta_{20}/\Delta 2\Theta) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.59)$$

$$x_{m-1} = \text{floor}(2\Theta_{1,M-1}/\Delta 2\Theta) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.60)$$

ここで  $\text{floor}(x)$  は  $x$  を超えない最大の整数を意味する。等間隔標本点の数は

$$m = \text{round}\left(\frac{x_{m-1} - x_0}{\Delta 2\Theta}\right) + 1 \quad (2.61)$$

で与えられる。ここで  $\text{round}(x)$  は  $x$  の小数点以下を四捨五入して整数値に丸めることを意味する。標本点  $\{x_j\}$  が決まったら、2 つの検出器により測定された強度データから、3 次スプライン補間により 2 組の強度データ

$$\{y_{1j}\} = \{y_{10}, \dots, y_{1,m-1}\}$$

$$\{y_{2j}\} = \{y_{20}, \dots, y_{2,m-1}\}$$

をとりなおす。また、それぞれのデータが伴っている誤差  $\{e_{1j}\}, \{e_{2j}\}$  を同様の方法で見積もる。

重なりデータの解析によりピークシフトを求めるには、(i) 相互相関を用いる方法と (ii) 最小二乗法を用いる方法とが考えられる。

(i) 相互相関を用いてピークシフトを求めるためには、相互相関関数  $\text{Corr}(\sigma)$  の値を  $-\tau \leq \sigma \leq \tau$  の範囲で極大にする  $\sigma$  の値を求めれば良い。ここで  $\tau$  はシフトの許容

範囲 tolerance を表し、回折計が正しく調整されていれば  $0.1^\circ$  程度以内の大きさと考えて良い。

離散形式では、 $\Delta j = \text{ceil}(\tau/\Delta 2\Theta)$  として、 $-\tau < \sigma_j < \tau$  に対応する相互相関

$$(\text{Corr})_j = \sum_{k=\Delta j}^{n-1-\Delta j} y_{1k} y_{2k+j} \quad [j = -\Delta j, \odot, \Delta j] \quad (2.62)$$

を  $\sigma_j = j \times \Delta 2\Theta$  に対してプロットする。相互相関の誤差は近似的に

$$(\Delta \text{Corr})_j = \left[ \sum_{k=\Delta j}^{n-1-\Delta j} (e_{1k}^2 y_{2k+j}^2 + y_{1k}^2 e_{2k+j}^2) \right]^{1/2} \quad (2.63)$$

と与えられる。

相互相関曲線に対して、たとえばローレンツ型関数を用いたカーブフィッティングを行って、最大となる位置を求めればシフト量が決定される。カーブフィッティングを利用することにより、測定ステップ  $\Delta 2\Theta$  よりも細かい精度でシフト量を求めることが可能である。

一方、最小二乗法によりピークシフトを求めるためには、離散的な  $\{\sigma_j\}$  のそれぞれの値に対して以下の残差二乗和

$$(\text{SQ})_j = \sum_{k=\Delta j}^{n-1-\Delta j} \frac{(y_{1k} - a - b y_{2k+j})^2}{e_{1k}^2 + e_{2k+j}^2} \quad (2.64)$$

を最小化する。最小化後の残差二乗和を  $\{\sigma_j\}$  に対してプロットしてカーブフィッティングにより最小となる位置を求めれば、相互相関を用いた方法と同様に、 $\{\sigma_j\}$  の間隔より細かい精度でシフト量を決められる。

以上の表現において、いずれの方法についても求められる  $\sigma$  の値は 2 番目の検出器で測定されたデータを 1 番目のデータに合わせて修正するために加えるべきシフトの量に対応するものである。

2 番目の検出器で測定された強度データ全体にわたってピークシフトを補正するためには、以下の手順を用いればよい。標本点  $\{2\Theta_{20}, \dots, 2\Theta_{2,N-1}\}$  における強度データを 3 次スプライン関数により補間し、補正值  $\sigma$  の分だけずらした等間隔標本点  $\{x_0 - \sigma, \dots, x_{n-1} - \sigma\}$  での強度を求め、 $\{y_0, \dots, y_{n-1}\}$  とする。ここでの等間隔標本点の定め方は式 (2.58), (2.59), (2.60) と同様であり、範囲のみを広げたものになる。具体的な形式を以下に示す。

$$x_j = x_0 + j \times \Delta 2\Theta, \quad (2.65)$$

$$x_0 = \text{ceil}\left(\frac{2\Theta_{20} + \sigma}{\Delta 2\Theta}\right) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.66)$$

$$x_{n-1} = \text{floor}\left(\frac{2\Theta_{2,N-1} + \sigma}{\Delta 2\Theta}\right) \times \Delta 2\Theta, \quad (2.67)$$

補間により求められる標本点  $\{x_0 - \sigma, \dots, x_{n-1} - \sigma\}$  での強度データを、標本点  $\{x_0, \dots, x_{n-1}\}$  に対する強度データと読み換えれば、「横軸をずらした等間隔データ」が得られる。なお、このシフト処理後のデータの個数は

$$n = \text{round}\left(\frac{x_{n-1} - x_0}{\Delta 2\Theta}\right) + 1 \quad (2.68)$$

となる。

## 2.6.2 検出器感度とバックグラウンドの補正

前節で示したように、ピークシフトの補正をコンピュータを用いた自動計算で実現するためにはやや複雑な処理が必要とされる。一方で、ピークシフトを補正した後では、検出器ごとの感度とバックグラウンドの違いは直線回帰により容易に修正できる。2 つの検出器で重ねて測定された回折角領域において No. 1 検出器で測定された強度データが  $\{y_{10}, \dots, y_{1,n-1}\}$ , No. 2 検出器で測定された強度データが  $\{y_{20}, \dots, y_{2,n-1}\}$  であるとする、もつとも単純な線形モデルでは

$$y_{1j} = a + b y_{2j} \quad (2.69)$$

と表される。ここで  $b$  は「二つの検出器の感度の比」に対応し、 $a$  は「バックグラウンドの違いのうちで感度に比例しない部分の大きさ」を表す。

## 2.6.3 フーリエ法による装置関数補正

二つの検出器の装置関数がそれぞれ  $w_1(x)$ ,  $w_2(x)$  であるとする。また、装置の影響を受ける前の本来の強度データが  $y = f(x)$  と表されるとする。

たたみこみの関係は以下の式で表される。

$$g_1(x) = f(x) * w_1(x) \quad [x_{1L} \leq x \leq x_{1H}]$$

$$g_2(x) = f(x) * w_2(x) \quad [x_{2L} \leq x \leq x_{2H}]$$

ここで  $f(x) * w(x)$  は関数  $f(x)$  と  $w(x)$  のたたみこみを意味するものとし、以下の式で定義される。

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

2 番目の検出器で測定したデータから装置関数  $w_2(x)$  の影響をデコンボリューションにより除去した後、装置関数  $w_1(x)$  を畳み込む処理を施せば、「仮想的に 1 番目の検出器で測定した場合の回折強度曲線」が得られるはずである。

装置関数  $w_1(x)$ ,  $w_2(x)$  の厳密な形がわからなくても、ストークスの方法 (Stokes, 1948) と同様の方法によりデコンボリューション/コンボリューション処理を実行することができる。もちろん重ねて測定した領域  $x_{2L} \leq x \leq x_{1H}$  の幅が装置関数の幅に比べて十分に広い必要がある。

このデコンボリューション処理とコンボリューション処理を合わせた処理を、仮想的に「修正関数  $g_{1/2}(x)$  の畳み込み」と同等とみなすことができる。

この修正関数  $g_{1/2}(x)$  は「2 つの検出器で測定されたデータのフーリエ変換」の比の逆フーリエ変換として定義され、以下の一連の式で表現される。

$$g_{1/2}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G_{1/2}(\xi) \exp(-2\pi i \xi x) d\xi \quad (2.70)$$

$$G_{1/2}(\xi) = \frac{G_1(\xi)}{G_2(\xi)} \quad (2.71)$$

$$G_1(\xi) = \int_{x_{2L}}^{x_{1U}} g_1(x) \exp(2\pi i \xi x) dx \quad (2.72)$$

$$G_2(\xi) = \int_{x_{2L}}^{x_{1U}} g_2(x) \exp(2\pi i \xi x) dx \quad (2.73)$$

修正関数  $g_{1/2}(x)$  は重ねて測定された領域のデータのみから見積もられるので、離散フーリエ変換を用いた場合には、その間隔が2番目の検出器で測定した全データのフーリエ変換の間隔よりも広くなる（元のデータの間隔は等しいので、フーリエ変換の範囲は等しい）。

FFT を利用するためには、重ねて測定された領域の強度データ  $\{y_j\} [j=0, \dots, n-1]$  の標本数  $n$  と等しいかそれ以上の数で、2 のべき乗で表されるような整数のうちで最小の値、つまり  $n' = 2^{\text{ceil}(\log_2 n)}$  と表されるような整数  $n'$  を求め、配列  $\{y_j\}$  の次元を  $n'$  次元に拡張する。拡張された配列要素にはゼロ詰めをする。つまり、 $y_{1n} = \dots = y_{1, n'-1} = 0, y_{2n} = \dots = y_{2, n'-1} = 0$  とする。

離散フーリエ変換の形式では修正関数  $\{G_{1/2,k}\}$  は

$$G_{1/2,k} = \frac{Y_{1k}}{Y_{2k}}, \left[ k = -\frac{n'}{2}, \textcircled{\ominus}, \frac{n'}{2} \right] \quad (2.74)$$

$$Y_{1k} = \sum_{j=0}^{n'-1} y_{1j} \exp\left(\frac{2\pi i k j}{n'}\right) \quad (2.75)$$

$$Y_{2k} = \sum_{j=0}^{n'-1} y_{2j} \exp\left(\frac{2\pi i k j}{n'}\right) \quad (2.76)$$

と表される。配列  $\{Y_{1k}\}, \{Y_{2k}\}, \{G_{1/2,k}\}$  はいずれも複素数配列であるが、実数部が偶関数で虚数部が奇関数になるので、Wavemetrics Igor Pro における FFT 計算ライブラリでは  $k \geq 0$  の添字 ( $k = 0, \dots, n'/2$ ) のみを含む ( $n'/2 + 1$ ) 次元の複素数配列として扱われる。また、添字 0 と添字  $n'/2$  の配列要素はいずれも実数（虚数部がゼロ）になるので、”Numerical Recipes” (Press et al., 1986) のライブラリのように、占有するメモリを節約するためにこれらをまとめて ( $n'/2$ ) 次元の複素数配列あるいは全体を  $n'$  次元の実数配列として扱う場合もあるので注意が必要である。

変数  $\xi$  に関する離散表現  $\{\xi_k\}$  と添字  $k$  との間には

$$\xi_k = \frac{k}{n'(\Delta x)} \left[ k = -\frac{n'}{2}, \textcircled{\ominus}, \frac{n'}{2} \right] \quad (2.77)$$

の関係がある。

No. 2 検出器で測定された全データ  $\{y_{2j}\}, (j=0, \dots, N-1)$  に対しても同様に、2 のべき乗で表される整数のうちで  $N$  以上の最小の数  $N' = 2^{\text{ceil}(\log_2 N)}$  を求め、配列  $\{y_{2j}\}$  を  $N'$  次元に拡張し、拡張された配列要素にはゼロ詰めをする。このデータに修正関数を畳み込むには、修正関数のフーリエ変換についての離散表現  $\{G_{1/2,k}\} [k' = -N'/2, \dots, N'/2]$  が必要になる。

原理的には、修正関数のフーリエ変換は「重なり領域」の強度データのフーリエ変換の比に等しくなるはずであり、単純に考えれば実験的に得られたデータのフーリエ

変換の比を内挿して求めればよいはずである。

しかし、実験データのフーリエ変換は、原点から離れるほど統計的な変動の影響を強く受けるものになり、実験値のフーリエ変換の比をそのまま使うと処理後のデータは2つの測定の誤差の影響が重畳されたものになってしまう。図3に実験値のフーリエ変換の比の実測例を示す。原点付近ではこの比は1に近いが、原点から離れると統計的な誤差の影響を受けて1からずれた値になることがわかる。

装置関数の主要な性格は、フーリエ変換においては原点付近の挙動でほぼ決まるので、誤差の重畳を避けるためには、単純に内挿を行うだけではなく、同時に平滑化処理をほどこせば良いと考えられる。

#### 2.6.4 フーリエ修正関数のモデル化

実験的に求められたフーリエ比データ  $\{G_{1/2,k}\}$  から平滑化されたフーリエ修正関数モデル  $G_{1/2}(\xi)$  を導くために、 $\xi$  の多項式をあてはめることについて検討した。この際に、適切な重みをつければ統計誤差の影響が著しく軽減されることを見出した (Ida & Hibino, 2005)。

実験的なフーリエ比の分散は以下の式で表現される。ここで記号  $\langle X \rangle$  は  $X$  の平均を意味する。

$$\sigma_k^2 \equiv \left\langle \left( G_{1/2,k} - \langle G_{1/2,k} \rangle \right)^2 \right\rangle$$

フーリエ変換の分散行列の非対角項を無視すれば以下の近似形式が得られる。

$$\sigma_k^2 \sim \frac{1}{|G_{2k}|^2} \left( \sum_{j=0}^{n'-1} e_{1j}^2 + \frac{|G_{1k}|^2}{|G_{2k}|^2} \sum_{j=0}^{n'-1} e_{2j}^2 \right)$$

この分散の逆数をフィッティングの重みとして用いることにより、原点近くでの挙動を良く再現する近似曲線が得られる (図3)。この多項式フィッティングにおいて、

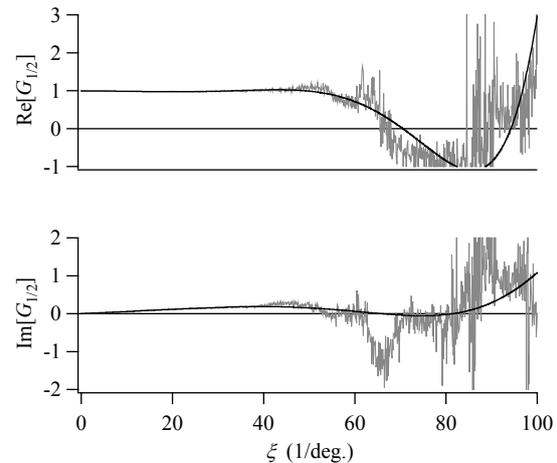


図3 No. 1 検出器と No.2 検出器で重ねて測定されたデータのフーリエ変換の比 (上: 実数部, 下: 虚数部)。灰色線と黒線はそれぞれ実測曲線と多項式フィッティングの結果を示す。

表 1 ZnO の構造パラメータ。KEK-PF BL4B2 高分解能検出器多連装型回折計で測定されたデータから見積もられた値と、過去の報告による値とを比較する。

Specimen	This work		Abrahams & Bernstein (1969)	Albertsson & Abrahams (1989)	
	Powder (capillary)	Powder (flat-specimen)	Single crystal	Single crystal	
Source	Synchrotron X-ray		MoK $\alpha$	Neutron	CuK $\alpha$
Wavelength (Å)	1.306581(19)	1.306143(7)	0.70926	0.833	1.540598
No. of reflections	42 / 45	42 / 45	141 / 374	301 / 394	
<i>a</i> (Å)	3.25005(5)	3.249957(19)	3.249871(6)	3.24992(5)	
<i>c</i> (Å)	5.20695(8)	5.20669(3)	5.206625(2)	5.20658(8)	
<i>z</i> (O)	0.3851(7)	0.3847(14)	0.3825(14)	0.3819(1)	
<i>U</i> (Zn)			0.0080(3)		
<i>U</i> (O)			0.0086(9)		
<i>U</i> <sub>11</sub> (Zn)	0.0052(2)	0.0071(4)		0.0073(4)	
<i>U</i> <sub>33</sub> (Zn)	0.0054(3)	0.0070(7)		0.0094(4)	
<i>U</i> <sub>11</sub> (O)	0.0051(9)	0.0063(16)		0.0056(4)	
<i>U</i> <sub>33</sub> (O)	0.0059(16)	0.0081(30)		0.0064(4)	
<i>R</i> (%)	0.60	1.45	3.78	2.31	
<i>R</i> <sub>w</sub> (%)	1.01	2.08	5.12	3.67	

実数部は 10 次の偶関数, 虚数部は 9 次の奇関数を用いている。

### 3. 解析例

#### 3. 1 実験

格子定数標準 Si 粉末試料 (NIST SRM640b) と強度標準 ZnO 粉末試料 (NIST SRM674) の測定を行い, ZnO 試料について回折強度データを抽出し, 構造パラメータを最適化する計算を行った。粉末回折データは KEK-PF BL4B<sub>2</sub> MDS (Toraya *et al.*, 1996) を用いて収集した。キャピラリー試料を用いた透過法による測定と, 平板試料ホルダに充填された粉末の非対称反射法による測定を行い, 結果を比較した。

#### 3. 2 透過法測定

分光強度分布評価用試料として標準 Si 粉末の 6.1 mg を直径 0.5 mmφ のガラスキャピラリーに充填した。充填部の長さの実測値 30.6 mm から粉末の平均密度は 1.01 g cm<sup>-3</sup>, 充填率 44 % と見積もられた。Si 111-533 反射の 11 本の回折強度曲線から軸発散収差を除去し, 非対称プロファイルモデルのフィッティングから見積もられた非対称性パラメータ  $\alpha$  に対して  $\alpha = \alpha_Y \tan \theta$  の回折角依存性を仮定すると,  $\alpha_Y = -0.0168(9)^\circ$  と見積もられた。この非対称性は入射 X 線の分光強度分布によるものとみなすことができる。この非対称性をデコンボリューション法により除去し, 左右対称な擬 Voigt 関数を用

いたフィッティングにより各回折ピーク位置を求めた。ピークシフトのモデルとして

$$2\Theta_{\text{obs}} = 2\Theta_{\text{calc}} + \Delta 2\Theta_0 + \Delta 2\Theta_1 \cos(2\Theta_{\text{calc}} - 2\Theta_2)$$

の形式を用いてフィッティングを行った。この結果, ピーク波長  $\lambda = 1.306581(19)$  Å, 零調整誤差  $\Delta 2\Theta_0 = 0.0086(18)^\circ$ , 偏心誤差振幅  $\Delta 2\Theta_1 = 0.0118(6)^\circ$ , 偏心誤差最大位置  $2\Theta_2 = 114(7)^\circ$  と見積もられた。ただし, ここで標準 Si 試料 NIST SRM640b の格子定数保証値 5.430940 Åを用いている。

強度標準 ZnO 粉末の 4.0 mg を直径 0.5 mmφ のキャピラリーに充填したものを試験試料とした。充填部の長さ 31.7 mm から粉末の平均密度は 0.64 g cm<sup>-3</sup>, 充填率 12 % と見積もられた。これから試料の線吸収係数  $\mu$  と試料半径 *R* の積の値は  $\mu R = 0.436$  と見積もられた。ZnO 粉末の回折強度を 6 つの検出器により測定した。測定  $2\Theta$  ステップは 0.005° とし, 各ステップあたりの計数時間は 3 s とした。回折強度測定の間, キャピラリーは毎秒 1 回転の速さで回転させた。

各検出器からの区分的な強度データを接続して得られる全回折パターンから, デコンボリューション法により軸発散収差と分光強度分布に由来するピーク形状の非対称性を除去した。ピーク形状を対称化したデータを用いて構造の精密化を行った。

ウルツァイト Wulzite 構造を持つ ZnO について, 回折ピークが測定可能な範囲にある 100-216 反射のうち, 回折ピークを観測できなかった 301, 303, 305 反射の 3 本を除く 42 本の回折ピークの積分強度を求めた。積分

強度評価のためには、Voigt 関数を用いた個別プロファイルフィッティング法を用いた。

円柱型試料に関する吸収補正を施して、最小二乗法により構造パラメータを精密化した。この結果を表 1 に示す。最適化された構造パラメータは単結晶法により精密化された値に近く、信頼度因子は  $R = 0.60\%$ 、 $R_w = 1.01\%$  と極めて小さい値になった。原子変位パラメータは等方的で Zn と O 原子に共通と仮定しても矛盾しない結果になっており、この点でもっともらしい結果となっている。

フーリエ法によるデータの接続と、デコンボリューションによるピーク形状の対称化を施すことによって、容易に正しい回折強度を見積もることができることを支持する結果となった。

最適化された O 原子の位置と非等方性原子変位パラメータは、既往の報告とやや食い違う結果となっているが、測定に用いている試料が同一ではないので、このずれは試料に由来するものである可能性がある。

### 3. 3 反射法測定

Si 標準粉末と ZnO 試料はいずれも直径 30 mmφ の平板試料ホルダに充填した。粉末回折測定の間、試料は面法線方向を軸として毎秒 2 回転の速さで回転させた。入射視斜角は  $8^\circ$  とし、入射ビームは幅 10 mm、高さ 1 mm に制限した。

Si の 11 本の反射 (111, 220, 311, 400, 422, 440, 533, 711/551, 642, 731/553, 800 反射) の回折ピーク形状分析から、 $\alpha_Y = -0.018(10)^\circ$ 、 $\lambda = 1.306143(7)\text{\AA}$ 、零調整誤差  $\Delta 2\theta_0 = 0.0060(12)^\circ$ 、偏心誤差振幅  $\Delta 2\theta_1 = 0.0120(5)^\circ$ 、偏心誤差最大位置  $2\theta_2 = 106(5)^\circ$  と見積もられた。

ZnO 粉末の回折強度は多連装検出器を用いて測定した。測定  $2\theta$  ステップは  $0.005^\circ$  とし、各ステップあたりの計数時間は 4 s とした。

測定結果を 3. 2 節とまったく同様の方法で解析した。ただし、ここでは非対称反射の強度補正を施した。最小二乗法により精密化された構造パラメータを表 1 に示す。信頼度因子は  $R = 1.45\%$ 、 $R_w = 2.08\%$  となった。

反射法により測定されたデータの解析により得られた構造パラメータは概ね透過法の結果と一致するが、原子変位パラメータには誤差の範囲を超えたずれが認められる。このことは、数え落とし補正や吸収補正などが現状では不完全であることを示唆しており、今後の課題として検討すべきであると思われる。

## 4. おわりに

つくば高エネルギー加速器研究機構軌道放射光科学研究施設 KEK-PF の粉末回折ビームライン BL4B<sub>2</sub> に設置されている検出器多連装型の高分解能粉末回折計 MDS を用いて収集された区分的な回折強度データから、滑らかに接続された 1 本の回折強度データを得る方法、さらに軸発散収差と入射ビームの分光特性に由来するピーク形状の非対称性を除去する方法を開発し、その妥当性を実験的に検証した。一連の処理はコンピュータを用いて自動的に遂行することができる。

ピーク形状を対称化することは、積分強度の抽出、回折ピーク位置の評価、ピーク形状の詳細な解析のいずれの目的に対しても有効である。この方法が確立されることによって、検出器多連装型高分解能軌道放射光粉末回折計の本来の性能を引き出すことが初めて可能になったと言えるだろう。

### 参考文献

- Albertsson, J. & Abrahams, S. C. (1989). *Acta Cryst.* **B45**, 34-40.
- Abrahams, S. C. & Bernstein, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1233-1236.
- Ida, T. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 795-803.
- Ida, T., Ando, M. & Toraya, H. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 1311-1316.
- Ida, T. & Hibino, H. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 90-100.
- Ida, T., Hibino, H. & Toraya, H. (2003). *J. Appl. Cryst.* **36**, 181-187.
- Ida, T. & Iwata, Y. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 426-432.
- Ida, T. & Kimura, K. (1999). *J. Appl. Cryst.* **32**, 982-991.
- Ida, T. & Toraya, H. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 58-68.
- Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A. & Vetterling, W. T. (1986). *Numerical Recipes*. Cambridge University Press.
- Stokes, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc.* **61**, 382-391.
- Toraya, H., Hibino, H., & Ohsumi, K. (1996). *J. Synchrotron Rad.* **3**, 75-83.
- Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* **1**, 22-31.

## 磁気特性の温度安定化のための Gd、In、Ti 置換 磁性ガーネット薄膜の合成

安達信泰、早川裕、八木慎太郎、太田敏孝  
名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

### Growth of Gd, In and Ti substituted Magnetic Garnet Single Crystal Film with Temperature Stabilized Magnetic Properties

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

The Gadolinium, Indium and Titanium substituted garnet films were synthesized in order to investigate the magnetostatic wave devices with the temperature stabilized magnetic and microwave properties. The single crystal films were grown by the liquid phase epitaxy technique. In the saturation magnetization v.s. temperature curve between the magnetic compensation temperature and the Curie temperature, the flat area appears where magnetization does not change. The optimized substitution of Gd ions for Y ions and In or Ti ions for Fe ions realized the flat area around the room temperature. In addition, the In and Ti substitution show the tendency of decreasing the line width of the ferromagnetic resonance spectrum.

[Received February 10, Accepted February 22, 2005]

#### 1. Introduction

Rare earth magnetic garnet have been attracting materials as microwave and magneto-optical applications. Since the internet communication was wide spread in 1990's, the communication system including the optical and the wireless system has been rapidly improved. At the present stage, the ubiquitous network system requires more capacity and quick response of the information transportation. The optical isolator utilizing non-reciprocal property of Faraday effect is an essential device for the optical communication system and the rare earth magnetic garnet materials have been practically used as the optical isolators because they have large Faraday effects between visible and infrared light region.<sup>1-3)</sup> The recent wireless communication technology requests higher microwave frequency from MHz to GHz band. The rare earth magnetic garnets are also attractive for the microwave device by using magnetostatic wave (MSW) because the MSW is well effective up to Q band (30 GHz) region.<sup>4)</sup> The yttrium iron garnet (YIG) is a most famous garnet material due to extremely sharp ferromagnetic resonance absorption at microwave region.<sup>5)</sup> In addition, the recent developments of the thin film technology enabled to synthesize homogeneous and good quality single crystal without defects. However, the

saturation magnetization ( $4\pi M_s$ ) of YIG strongly depends on temperature,<sup>6)</sup> which leads the instability of microwave properties of the YIG film around room temperature. In order to realize the temperature stability of the magnetic and microwave properties of the garnet, one of the ideas is proposed to utilize the magnetic compensation point ( $T_{comp}$ ) and Curie temperature ( $T_c$ ) of rare earth garnet materials.<sup>7)</sup> In the saturation magnetization v.s. temperature curve, a flat area appears between the  $T_{comp}$  and the  $T_c$ . According to the ferromagnetic resonance theory, the resonance frequency depends on the change of the  $4\pi M_s$ .<sup>8)</sup> Thus for the stabilized microwave properties of the garnet films, it is necessary to realize the stabilized magnetic properties. Such attempts were studied in the form of polycrystalline bulk materials at the beginning of the research for the magnetic garnet in 1960's.<sup>7)</sup> Thin film technology of the magnetic garnet was developed during the study for the magnetic bubble memory in 1970's and 1980's. It is obvious that single crystal with good homogeneous and quality has a great advantage for the practical application. We have reported the synthesis of the single crystal films of the  $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}Al_yO_{12}$  garnet with temperature stability of the magnetic properties.<sup>9)</sup> In this paper, the optimized composition ratio of the Gd and Al

substitutions for the magnetization stability around room temperature was reported, however, the ferromagnetic resonance line width increased with increasing the Al substitution. According to the report by Tanno et.al,<sup>10)</sup> the line width of the ferromagnetic resonance extremely increased when the value of the  $4\pi M_s$  becomes less than 500 gauss. The Al substitution induce the reduction of the saturation magnetization. In order to disturb the decrease of the saturation magnetization, Ti or In substitution are effective because the In or Ti ions are considered to be preferentially substituted with octahedral Fe ions.<sup>11)</sup> The net magnetization of the iron garnet come from the magnetic moment of the tetrahedral Fe ions which are not cancelled out by the octahedral Fe ions. In addition, there is a report that the In substitution decreased the resonance line width.<sup>12)</sup> In this paper, we report the Gd-In and Gd-Ti substituted garnet films for the temperature stabilized magnetic properties.

$$R_1 \equiv \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\sum \text{R}_2\text{O}_3} \quad R_2 \equiv \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{M}_2\text{O}_3} \quad R_3 \equiv \frac{\text{PbO}}{\text{B}_2\text{O}_3}$$

$$R_4 \equiv \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3 + \sum \text{R}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{M}_2\text{O}_3 + \sum \text{R}_2\text{O}_3 + \text{PbO} + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3}$$

$$R_5 \equiv \frac{\text{R}_2\text{O}_3}{\sum \text{R}_2\text{O}_3} \quad R_6 \equiv \frac{\text{PbO}}{\text{Bi}_2\text{O}_3}$$

R : Ion of the c cite (Y, Lu, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, etc.)  
M : Ion of the a, d cite (Ga, Al, Ge, etc.)

## 2. Experimental

The  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{In}_y\text{O}_{12}$  and  $\text{Y}_{3-x-y}\text{Gd}_x\text{Ca}_y\text{Fe}_{5-y}\text{Ti}_y\text{O}_{12}$  garnet films were prepared by liquid phase epitaxy (LPE) technique.  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  was used as flux melt in Pt crucible. The  $\text{Ca}^{2+}$  ion was used for the electric charge compensation of the  $\text{Ti}^{4+}$  ions in the Gd-Ti substituted garnet system. The single crystal (111)  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  wafers (GGG: the lattice constant  $a_0=12.37 \text{ \AA}$ ) were used for the substrates. The melt composition was calculated by using  $R$  parameters<sup>13)</sup> which are the composition molar ratios of the raw materials given by

where the  $R_1, R_2, R_3, R_4$  and  $R_5$  were fixed to be 14, 15.6, 0.1 and 2.33, respectively. The value of the  $R_2$  was varied from 60(50) to 19(3) for the In (Ti) substituted film. The films were prepared by horizontal dipping mode at 100 rpm rotation speed. The growth temperature was kept at the temperature between 910 and 950. The lattice mismatch between the film and substrate was measured

by the X-ray diffractometer with Cu and the compositions of the film were determined by EDX analysis. The magnetization of the films were measured by the vibrating sample magnetometer (TOEI VSM-5) in the temperature range from -193 to 300. In the temperature range between -250 and -193, we measured the magnetization by SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS-7). Ferromagnetic resonance (FMR) measurements were performed in X-band (9 GHz) region by conventional ESR magnetometer (JEOL FE1XG) at room temperature.

## 3. Results and Discussion

### 3.1 $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{In}_y\text{O}_{12}$

The lattice mismatch  $\Delta a$  was calculated using the following relations<sup>14)</sup>;

$$a = a_f - a_s = -\frac{1-i}{1+i} a_s^\perp, \quad a_s^\perp = -\cot \theta_s \cdot a_s$$

where,  $a_f$  and  $a_s$  are the lattice parameter of the film and the substrate, respectively. The  $m$  is the Poisson constant of the film ( In this case, we use the value of 0.29. The  $\Delta q$  is  $q_s - q_f$  and the  $q_s$  and  $q_f$  are the (888) diffraction angle from the substrate and the film, respectively.

With increasing the amount of the In substitution, the lattice parameter of the film increased and the lattice mismatch  $\Delta a$  between the film and the substrate exceed  $0.04 \text{ \AA}$ , which was relatively large for the film prepared by the LPE growth. The characterization of the  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{In}_y\text{O}_{12}$  films are shown in Table I. The Gd ions also show a slight increase with the increasing the In ions. The  $4\pi M_s$  v.s. temperature curves of the  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{In}_y\text{O}_{12}$  films are shown in Fig. 1. The magnetization of the film was calculated by subtracting the paramagnetic magnetization of the substrate from the total magnetization of the film and the substrate. The paramagnetic magnetization of the substrate was approximated by a straight line. The magnetization data of the film below -250 are not shown in Fig. 1

Table I. The characterization of the  $\text{Y}_{3-x}\text{Gd}_x\text{Fe}_{5-y}\text{In}_y\text{O}_{12}$  films.

Sample	Gd(x /f.u.)	In (y /f.u.)	d ( $\mu\text{m}$ )	$\Delta a(\text{\AA})$	$T_s(^\circ\text{C})$	$T_g(^\circ\text{C})$
GYI-I	1.82	0	9.41	0.026	950	913
GYI-II	1.86	0.18	8.34	0.029	980	938
GYI-III	1.86	0.39	9.14	0.036	976	931
GYI-IV	1.87	0.57	7.87	0.040	970	929

$\Delta a$ :  $a_f - a_s$ , d: thickness,  $T_s$ ,  $T_g$  and  $\Delta T$  are the saturation temperature of the melt, growth temperature and supercooling temperature, respectively.

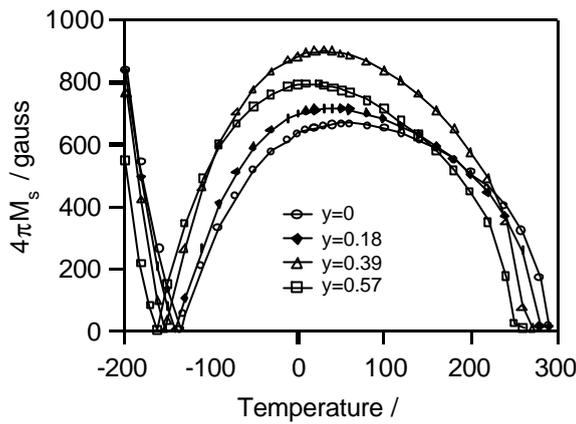


Fig.1 Temperature dependence of the saturation magnetization  $4\pi M_s$  of the  $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}In_yO_{12}$  films

because of the difficulty to estimate the accurate magnetization value of the film. The paramagnetic moment of the GGG substrate was extremely enhanced below  $-250$  and the magnetization curve deviate from the linear approximation. This makes difficulty to characterization of the film itself. With increasing the amount of the In ions, the maximum value of the saturation magnetization between  $T_{comp}$  and the  $T_c$  (we call  $4\pi M_{s\_MAX}$  in this paper.) increased. The  $T_{comp}$  and the  $T_c$  slightly decrease with increasing the amount of In ions. The value of the  $4\pi M_{s\_MAX}$  of the film with  $y=0.39$  is 1.4 times as large as that of the film without In substitution. The magnetization of the Gd substituted YIG comes from the magnetic moments of the tetragonal Fe ions, the octahedral Fe ions Gd ions. Above  $T_{comp}$ , the increments of the Gd ions should affect the decreasing of the  $4\pi M_{s\_MAX}$  value.<sup>7)</sup> The reason of the increased  $4\pi M_{s\_MAX}$  is considered to be the preferential In substitution with the octahedral Fe sites. However, the  $4\pi M_{s\_MAX}$  of the film with  $y=0.57$  becomes smaller than the value of the film with  $y=0.39$ . This might suggest that the In ions begin to be substituted with the tetragonal Fe ions.

The ferromagnetic resonance (FMR) linewidth decreases with increasing the amount of the In ions. Fig.2 shows the FMR spectra of the  $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}In_yO_{12}$  films in the magnetic field perpendicular to the film at room temperature. The value of the half width of the resonance line  $\Delta H$  of the film without In ions is 170 Oe, however, the value of  $\Delta H$  of the film with  $y=0.57$  is 58 Oe, although the lattice mismatch between the film and the substrate becomes larger with increasing the In

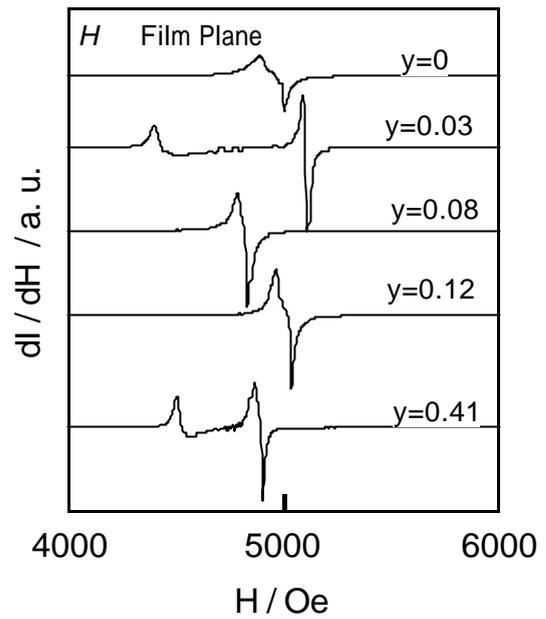


Fig.2. Ferromagnetic resonance spectra of the  $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}In_yO_{12}$  at X band (9 GHz) region in the magnetic field perpendicular to the film plane. The measurements were performed at room temperature.

Table II. The characterization of  $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$  films.

Sample	Gd(x /f.u.)	Ti (y /f.u.)	d ( $\mu m$ )	$\Delta a(\text{\AA})$	$T_s$ ( $^{\circ}C$ )	$T_g$ ( $^{\circ}C$ )
GYT-I	1.05	0	9.02	0.027	1000	932
GYT-II	0.96	0.03	3.23	0.011	962	950
GYT-III	0.89	0.08	4.22	0.025	958	933
GYT-IV	0.87	0.12	3.60	0.025	954	924
GYT-IV	0.80	0.41	3.82	0.033	951	924

$\Delta a$  :  $a-a_s$ , d : thickness,  $T_s$ ,  $T_g$  and  $\Delta H$  are the saturation temperature of the melt, growth temperature and supercooling temperature, respectively.

substitution. This tendency is qualitatively consistent with the past report.<sup>12)</sup>

### 3.2. $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$

The Ti ions are also substituted with the octahedral Fe ions. The characterization of the grown films are shown in Table II. The content of the Gd ions of the films decreases with the increasing the Ti ions although we designed the constant value of the Gd content in the film. The saturation temperature of the melt changed from 1000 to 950 with increasing Ti substitution, which may induce the difficulty to control the segregation factor of all elements simultaneously. In order to realize

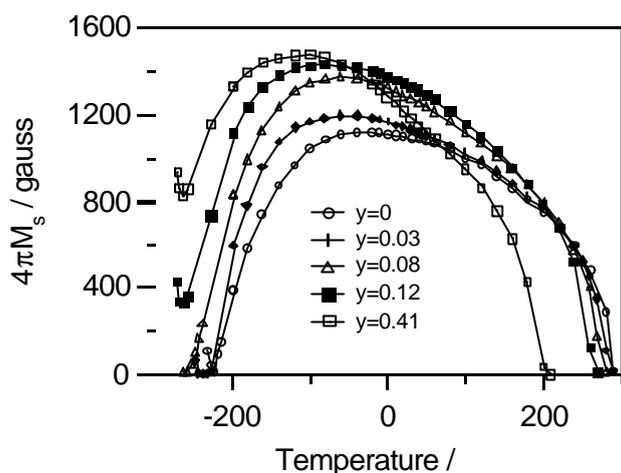


Fig.3. Temperature dependence of the saturation magnetization  $4\pi M_s$  of the  $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$  films.

the designed composition, the growth conditions should be optimized carefully. The magnetization curves of the  $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$  are shown in Fig.3. The increments of the  $4\pi M_{s\_MAX}$  are similarly observed with increasing the amount of the Ti ions with the case of the In substituted film. In this case, the increments of the  $4\pi M_{s\_MAX}$  can be considered to come from both the decreasing the amount of Gd ions and the preferential Ti substitution with the octahedral Fe sites. The  $T_{comp}$  and  $T_c$  also decrease with increasing the Ti substitutions. The decreasing of the  $T_c$  is caused by the dilution of the Fe ions. The increment of the net magnetization needs larger magnetic moments of the Gd ions in order to compensate the magnetic moments of Fe ions. This is the reason of the  $T_{comp}$  shift to lower temperature. The magnetization of the film with  $y=0.33$  near  $-270$  does not decrease to zero, which confuses the position of the  $T_{comp}$ . According to the report by F. C. Rossol,<sup>5)</sup> the bad quality of the crystallinity of the specimen induces such behavior of the magnetization. This might suggest the inhomogeneity of crystallinity of the film. The FMR spectra of the  $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$  are shown in Fig.4. The  $\Delta H$  of the resonance absorption near 5 kOe of the  $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$  film is smaller than that of the film without Ti ions. The resonance fields depends on the specimens due to the different magnetic anisotropy filed in the film and the specimens with  $y=0.03$  and  $y=0.41$  shows the several ‘branched’ resonance peaks except for

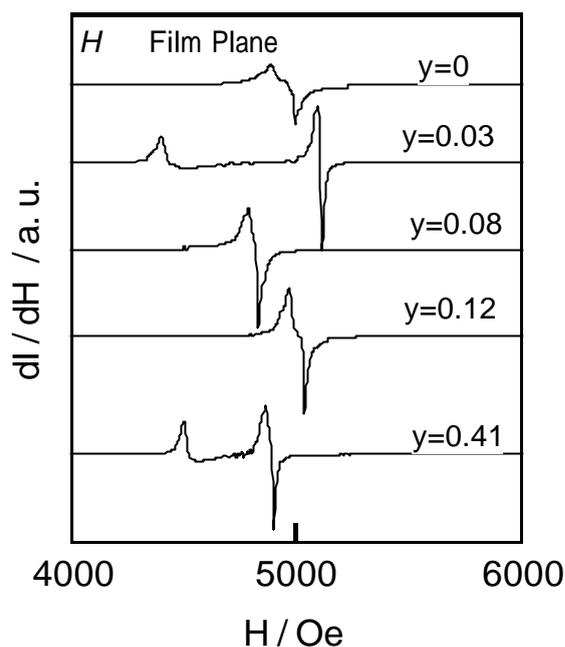


Fig.4. Ferromagnetic resonance spectra of the  $Y_{3-x-y}Gd_xCa_yFe_{5-y}Ti_yO_{12}$  at X band (9 GHz) region in the magnetic field perpendicular to the film plane. The measurements were performed at room temperature.

the ‘main’ resonance peak. Such resonance peaks were considered to be magneto-static mode which were often reported for the case of YIG film.<sup>15,16)</sup> The appearance of the many magneto-static mode seems to be related with the single crystallinity of the film, however, the detail of this case is not clear at the present stage. The film with  $y=0.03$  shows the smallest value of 20 Oe. This is a different tendency with the case of the  $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}In_yO_{12}$  films where the  $\Delta H$  decrease with increasing the amount of In ions. The value of  $\Delta H$  is also very sensitive to the crystallinity and the stress between the film and the substrate. At the present stage, it is difficult to conclude the reason, however, the substitution of In or Ti ions disturbs the decreasing of the saturation magnetization and it is effective for the small value of  $\Delta H$ . As far as the lattice mismatch is concerned, the In and Ti substitution induce the large mismatch between the film and the substrate for the case of the GGG substrate. In order to clear the effect of the In and Ti substitution, the substrate with larger lattice parameters should be chosen.

#### 4. Conclusion

The Gd-In (Ti) substituted garnet films have been

synthesized for the temperature stability of the magnetic properties around room temperature. The substitution of the In and Ti ions increase the saturation magnetization between  $T_{\text{com}}$  and  $T_c$  of the film, which might be due to the preferential replacements of the octahedral Fe ions. The FMR spectra show the tendency of the decreasing of the  $\Delta H$  with substitution of the In or Ti ions.

### Acknowledgement

We gratefully thank to the staff members of the Research Center for Molecular-scale Nanoscience, Institute Molecular Sciences for the SQUID and FMR measurements.

### REFERENCES

- (1) H. Takeuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.* **14** (1975) 1903.
- (2) S. Wittekoek, T.J.A. Popma, J.M. Robertson and P.F. Bongers: *Phys. Rev.* **B12** (1975) 2777.
- (3) H. Umezawa, T. Tokumatsu, *Nippon Oyo Jiki Gakkaishi* **24** (2000) 1035-1042.
- (4) J. A. Duncan, B. E. Storey, A. O. Tooke, A. P. Cracknell, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **13** (1980) 2079-2095.
- (5) F. C. Rossol, *J. Appl. Phys.* **31** (1960) 2273.
- (6) M. A. Gilleo, S. Geller, *Phys. Rev.* **110** (1958) 73.
- (7) R. Gordon, L. R. Harrison, L. R. Hodges.Jr., *J. Appl. Phys.* **33** (1962) 1375.
- (8) E.E. Anderson, J. R. Cunningham, Jr. G. E. Mcduffie, *Phys. Rev.* **116** (1959) 624.
- (9) N. Adachi, U. Hayakawa, T. Okuda, M. Gomi, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn* **29** (2004) 1441.
- (10) M. Tanno, T. T. Ryo, M. Nakazawa, *Oyo Butsuri* **65** (1996) 500.
- (11) R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751
- (12) T. Shinohara, *Funtai & Funmatsuyakin* **43** (1996) 1379.
- (13) S. L. Blank, J. W. Nielsen, *Journal of Crystal Growth* **17** (1972) 302.
- (14) P. Hansen, K. Witter, W. Tolksdorf, *Phys. Rev.* **B27** (1983) 4375
- (15) S. Bhagat, H. Lessoff, C. Vittoria, C. Guenzer, *Phys. Stat. Sol. (a)* **20** (1973) 731.
- (16) J. Barak, R. Ruppin, *J. Appl. Phys.* **67** (1990) 2549

## アパタイト/ジルコニア複合層焼結体フィルターの作製

小澤正邦・川越理史

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Fabrication of apatite/zirconia layer composite filter

Masakuni Ozawa, Satoshi Kawagoe

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

The solid state reaction and sintering in the composite, which was formed by powder mixture, dry-pressing compaction and tape cast process, were examined for the purpose of producing a layered hydroxyapatite/zirconia ceramic filter. The solid state reaction between hydroxyapatite and zirconia occurred in a limited region at interface in a layered composite body. After sintering of the layer composites from powder pressing and slip casting, the significant deformation of composite bodies was observed, depending on sintering temperatures. By selecting a sintering temperature, we formed a layer ceramic composite of hydroxyapatite/zirconia exhibiting flat film shape. The tape cast process was useful for making a porous sintered composite of hydroxyapatite and zirconia. The porous composite showed the removal property of aqueous lead from wastewater without deformation and dissolution in a ceramic..

[Received February 13, Accepted February 24, 2005]

## 1 はじめに

ハイドロキシアパタイト(HA)は骨や歯の無機質の主体をなすものとして知られ、バイオセラミックスとして骨充填置換剤、人工骨などに向けた研究開発が進められ、すでに市販された製品もある。HA 焼結体は人工骨としてじかに使うにはさまざまな問題があるため、その開発には多大な努力と高い技術が必要とされる。最近、その生体適合性に優れる特性を生かして HA をバイオセラミックス以外の用途にも研究が進められている。

HA のほかの機能特性として吸着性やイオン交換特性があげられる。イオン交換は HA 中の  $\text{Ca}^{2+}$  が、常温、常圧で水溶液中の他の陽イオンと交換する現象である。 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ などの重金属イオンや、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ などの重金属イオンが置換されると報告されている。この特性を利用して、排水中からこれらの有害イオンを取り除く除去剤としての応用が研究されている。HA は純水にもわずかに溶解弱アルカリ性を呈する。アルカリ水には溶けにくい酸性水には溶解、重金属を含む排水は多くの場合酸性溶液となるため、上記のイオン交換性を活用する以前に、侵食されて、HA

本来の性質を失いやすい。また、HA の除去剤、吸着剤として粉末のまま使用されている。しかし、粉末の状態での使用は高い比表面積をえられるという利点があるものの、部材として安定性に劣り、上記のような酸性溶液中での耐食性に問題という欠点があり、長期に実際の使用に用いることが難しい。そこで HA を多孔体として成形、焼結する事により、高い比表面積を持ち、簡易性や利便性、耐食性を補ったセラミックスフィルターが望まれる。

本研究ではおもに耐腐食性に対処するための技術として、ジルコニアとの複合化を検討する。 $\text{ZrO}_2$  は高強度・高靱性セラミックスとして知られる。同時に酸に対する高い耐性も有している。このことから、HA と複合化することにより、高い機能特性を持ち、同時に力学的性能を補った、セラミックスフィルターを作製する事ができる可能性がある。

## 2 実験

## 2.1 原料

水酸化カルシウムとリン酸による湿式法で合成した HA:  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  (Ca/P 比=1.67) の

粒状粉末を原料に用いた。乳鉢ですりつぶし 100  $\mu\text{m}$  以下にふるい分けした。ジルコニア原料には TZ-2Y (東ソー製) を用いた。

### 2. 2 HA-ZrO<sub>2</sub> 混合焼結体の作製

2 種類の原料粉末をエタノール中でボールミル混合後、乾燥させ HAp-ZrO<sub>2</sub> 混合粉を得た。混合粉を金型に入れ一軸加圧成形を行った。成型体を 1100~1300°C の各保持温度で 3 時間保持、焼成し、焼結体を得た。

### 2. 3 HA-ZrO<sub>2</sub> 層状焼結体

HA 粉末、つぎに ZrO<sub>2</sub> 粉末を金型に入れ、一軸加圧を行うことにより、HA と ZrO<sub>2</sub> の二層構造を持つ成型体を作製した。層の厚さは、体積比で HA: ZrO<sub>2</sub> が 1:2 になるように設定した。その後 1100~1300°C の各保持時間で焼成し、焼結体を得た。乾式成形を用いて、層状構造の HAp-ZrO<sub>2</sub> 系複合セラミックスを成型し、焼結温度や反応などの評価もおこなった。

### 2. 4 ドクターブレード成形

それぞれ粉末に対して適当量の水、結合剤、可塑性剤、分散剤を加え、よく混合後、さらにボールミル混合した。結合剤と可塑性剤は 2~3 回に分けて混合するなど工夫した。詳しい条件は別報で報告する。ドクターブレード装置を用いて、HA-ZrO<sub>2</sub> 二層膜を成形した。得られたシートは、室温乾燥または凍結乾燥した。乾燥したシートを 650°C で脱脂後 1100~1300°C で焼結した。

### 2. 5 分析評価

生成相の同定に粉末 X 線回折計 Rigaku RINT-2200 を用いた。焼成体の微構造観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-6100 (日本電子) を使用した。破断面および断面を包埋したアクリル樹脂を切り出し SEM 観察に用いた。

### 2. 6 鉛除去試験

フィルターの浄化特性を調べるため、濃度 0.25 mM の硝酸鉛を溶解した酸性水溶液を用い、この溶液をフィルター面に 5 回繰り返し流通させた。フィルター通過後の水溶液の鉛濃度を ICP 分析装置に (SPS7800 セイコーインスツUMENT) によって分析した。

## 3 結果と考察

### 3. 1 HA-ZrO<sub>2</sub> 混合焼結体における反応

Fig. 1 に各焼結温度ごとの X 線回折結果を示す。1000°C、1100°C の焼成温度では、正方晶 ZrO<sub>2</sub> と HA それぞれの相を保っていると思われる。焼成温度が 1200°C を越えると、ZrO<sub>2</sub> と HA のピーク強

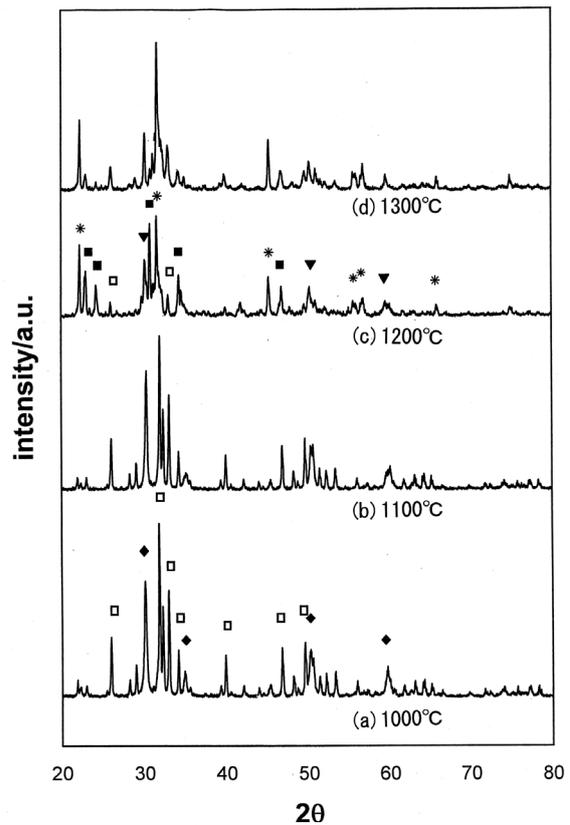


Fig. 1. X 線回折図形 ハイドロキシアパタイトとジルコニア混合焼結体の (a)1000°C, (b)1100°C, (c)1200°C, and (d)1300°C で各 1 時間熱処理後のデータ。□: hydroxyapatite, ◆: ZrO<sub>2</sub>(tetragonal), ■:  $\alpha$ -TCP, \*: CaZrO<sub>3</sub>, ▼: ZrO<sub>2</sub>(cubic).

度は小さくなり、三リン酸カルシウム (TCP) と CaZrO<sub>3</sub> が生成した。さらに温度が 1300°C で CaZrO<sub>3</sub> のピーク強度が大きくなっている。使用した HA は単独では 1300°C での焼成でも TCP に変化しなかったことから、TCP への変化は ZrO<sub>2</sub> との反応が関与したものと考えられる。また CaZrO<sub>3</sub> はその組成などからも、ZrO<sub>2</sub> と TCP あるいは HA との反応の結果生成されたものだと考えられる。

HA-ZrO<sub>2</sub> 系の焼結反応では 1150°C 以上で反応 (1) により HA が分解されると報告されている。



本研究の HAp-ZrO<sub>2</sub> 混合粉体の加熱過程においては X 線回折による CaO が検出されず、CaZrO<sub>3</sub> が生成した。1200°C から 1300°C の焼成試料では、CaZrO<sub>3</sub> のピーク強度が増加することから HA-ZrO<sub>2</sub> 間の反応により、CaZrO<sub>3</sub> が生成し、さらに温度上昇とともに反応が進んでいることが考えられる。1300°C では HA のピーク強度の顕著な

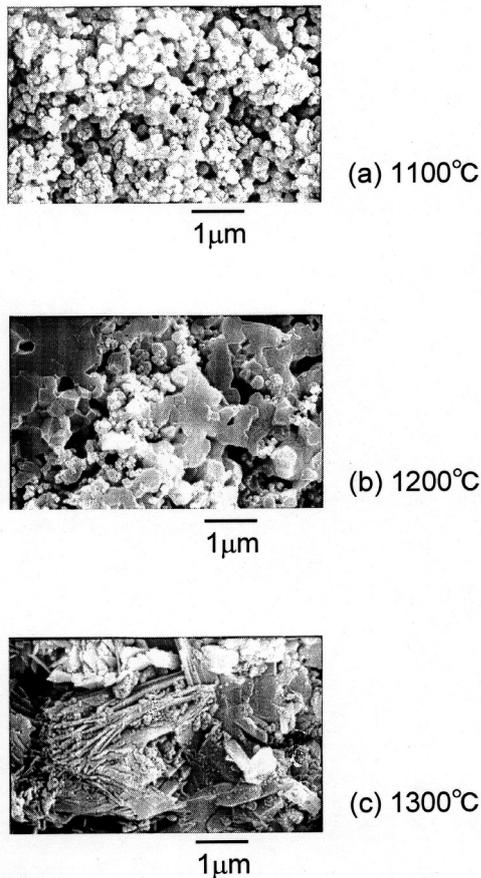


Fig. 2. ハイドロキシアパタイトとジルコニア混合焼結体の破断面の SEM 写真。焼結温度 (a)1100°C, (b)1200°C, (c)1300°Cでそれぞれ 1 時間保持。

減少は見られず TCP のピークの減少が見られるため、 $\text{CaZrO}_3$  への生成においては  $\text{ZrO}_2$  と HAp の反応に加えて  $\text{ZrO}_2$  と TCP の反応もおきている可能性がある。

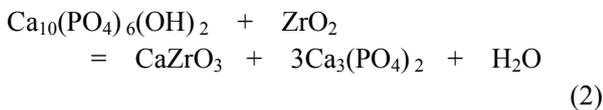


Fig.2 に各保持温度で焼成した複合焼結体の破断面の二次電子像を示す。1100°Cで十分ではないが緻密化が始まっている。1200°Cでは、形態の異なる組織の混在となっており、一部焼結しているので多孔質状体にある。1300°Cでは新たな結晶が成長するとともに緻密化が進んでいる。この結晶は XRD および SEM 中での分析等から  $\text{CaZrO}_3$  であると推定される。

### 3. 2 HA-ZrO<sub>2</sub> 二層構造焼結体

Fig.3 に二層焼結体の 1100~1300°C焼成後の試料の写真を示す。二層構造焼結体試料の特徴は、試料全体の湾曲が見られることである。HA と  $\text{ZrO}_2$  の焼結開始温度や熱膨張率、焼結性の違いによって、界面での歪が生ずることが予想される。1100°Cでの焼結体が HA 側、1300°Cでの焼結体では  $\text{ZrO}_2$  側に湾曲した。焼結挙動を熱収縮率で調べると、HA の緻密化が 1100°C付近ではじまるが、 $\text{ZrO}_2$  の緻密化はあくれて 1200°C以上で急速に進む。また、最終到達密度は HAp 焼結体で低く、 $\text{ZrO}_2$  (TZ-2Y)で高い。これらの要因が焼結体の湾曲をもたらしていると考えられるが、詳細なメカニズム解明にはさらに検討が必要である。1100°Cと 1300°Cの焼結体では層同士の結合性が小さくはく離しやすかった。しかし 1200°Cの焼結体は比較的強度に優れ、ハンドリングには十分な試料が得られた。

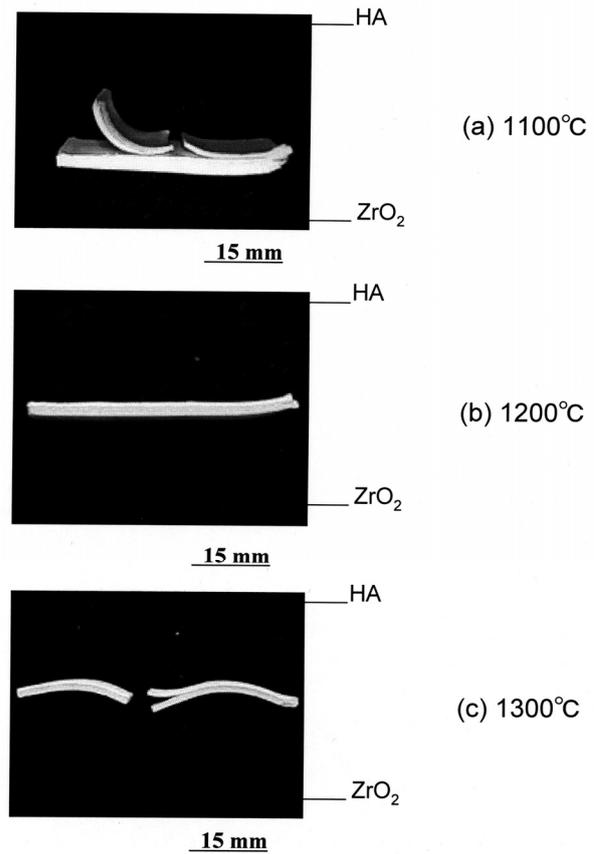


Fig. 3. ハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の全体の写真。焼結温度は (a)1100°C, (b)1200°C and (c)1300°C、保持時間 1 時間。

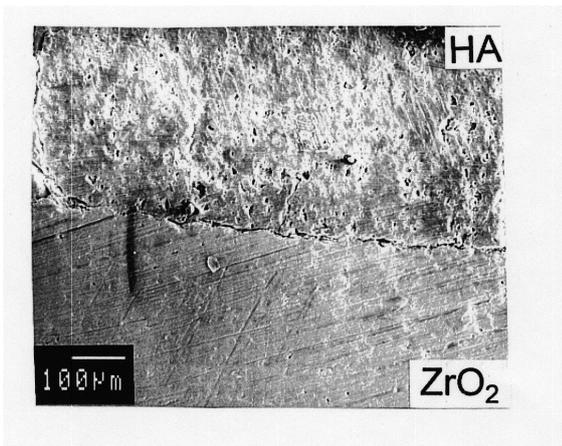


Fig. 4. ハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の断面 SEM 写真。焼結温度は 1200°C、保持時間 1 時間。

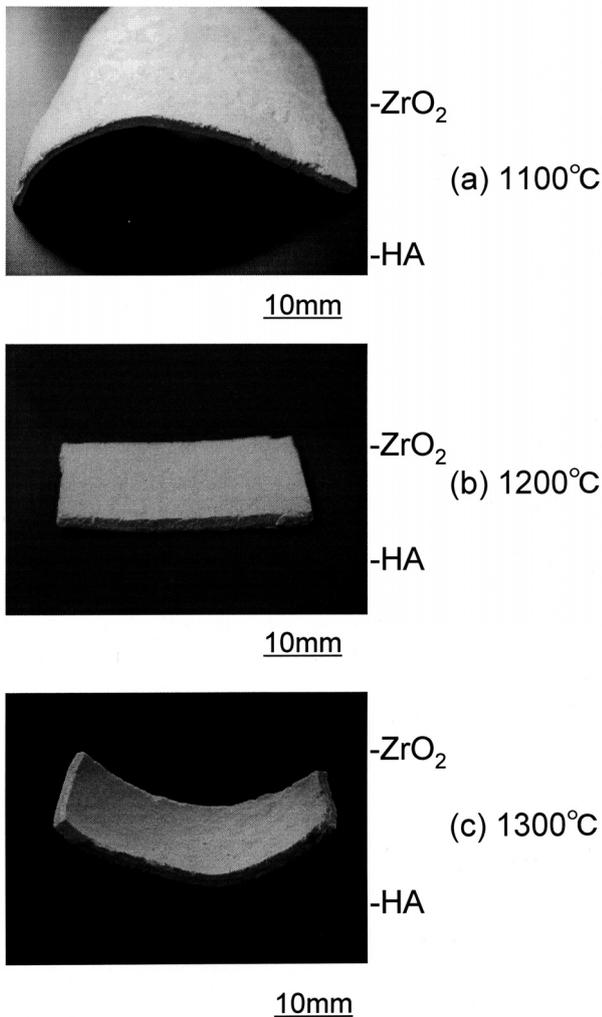


Fig.5. ドクターブレード成形により作製したハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の全体の写真。焼結温度は、(a)1100°C、(b)1200°C and (c)1300°C、保持時間 1 時間。

Fig.4 に 1200°Cでの焼結体の断面の二次電子像を示す。焼結後の HA と ZrO<sub>2</sub> の二層界面は明瞭で境界付近での界面反応層は薄く数十 μm 以下であると推定される。HA と ZrO<sub>2</sub> を層状に成型して焼成し作製条件を最適化するとそれぞれの相を保ったまま HA-ZrO<sub>2</sub> 複合セラミックスを作製できる可能性があることがわかった。

### 3. 3 ドクターブレード成形 HAp-ZrO<sub>2</sub> 二層構造焼結体

多孔質アパタイトセラミックスの作製をねらって、湿式成型法であるドクターブレード法を適用し HA-ZrO<sub>2</sub> 焼結体を作製した。一般的にドクターブレード法をおこなうにあたってスラリーの調製が重要となるがこれについては別報で報告する予定である。

Fig.5 に 1100~1300°Cで焼成した複合試料の写真を示す。ドクターブレード成形した二層構造焼結体試料の特徴は、いずれも二層間ではがれのない試料が作製できることと焼成条件に依存した試料の湾曲が見られることである。乾式成形体と同様に HA と ZrO<sub>2</sub> の焼結開始温度や熱膨張率、焼結性の違いによって、界面での歪が生ずることが予想される。それらの温度依存性が同様であることから界面での応力生成も基本的には同様の傾向になると考えられる。しかし、1100°Cでの焼結体では HA 側に、また 1300°Cでの焼結体では ZrO<sub>2</sub> 側に湾曲した試料となる。さらに 1200°Cの焼結体では平坦な二層構造体が得られ、比較的強度に優れハンドリングは良好であった。

Fig.6 に 1200°C焼成体の断面の SEM による二次電子像を示す。HA 層と ZrO<sub>2</sub> 層ともに空隙を多量に含む多孔質体であり、とくに ZrO<sub>2</sub> 層の方が空隙の大きい多孔質体になっている。

Fig.7 に 1200°C焼結体の XRD 測定結果を示す。それぞれの層は HA と ZrO<sub>2</sub> それぞれの相を保持していることがわかった。

以上のようにして得られた HA-ZrO<sub>2</sub> 二層構造の成型体は焼成後もそれぞれの相のまま二層構造を保っており、強度もハンドリングに十分なものがえられた。また微構造は、両層ともに多孔質であり、フィルターとして十分使用できる程度のものであると思われる。

### 3. 4 水中鉛イオン除去試験

このフィルターによる水浄化特性を調べた。上記モデル鉛溶液をフィルターに通した。同じ溶液の繰り返し回数に対する除去率を Fig.8 示す。使

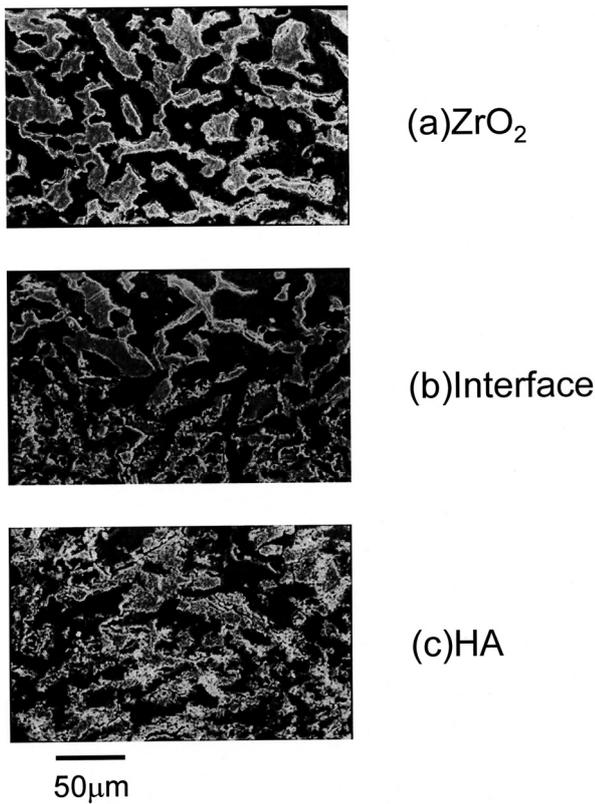


Fig.6. ドクターブレード成形により作製したハイドロキシアパタイトとジルコニア層状焼結体試料の各層の SEM 写真。(a)ジルコニア側、(b)界面部分、(c)アパタイト部分。

用したフィルターは 20mm 角で、300ml の溶液を使用した。2 回以上の流通で 90%以上の除去率が得られた。使用後のフィルターに変化はなく安定な状態を保った。使用条件にはまだ検討が必要であるが、水質浄化フィルターなどとして有用である。

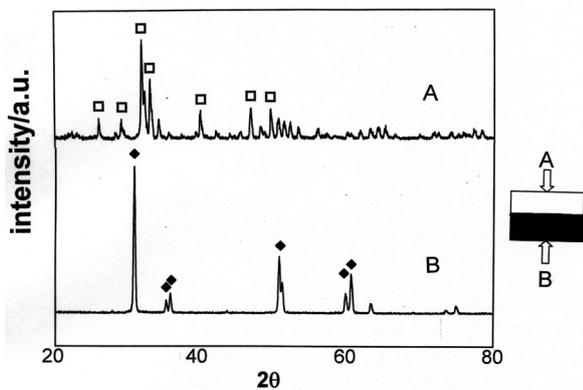


Fig.7. X 線回折図形：(A) ハイドロキシアパタイト側と (B) ジルコニア側。□: hydroxyapatite, ◆: ZrO<sub>2</sub>(tetragonal)。

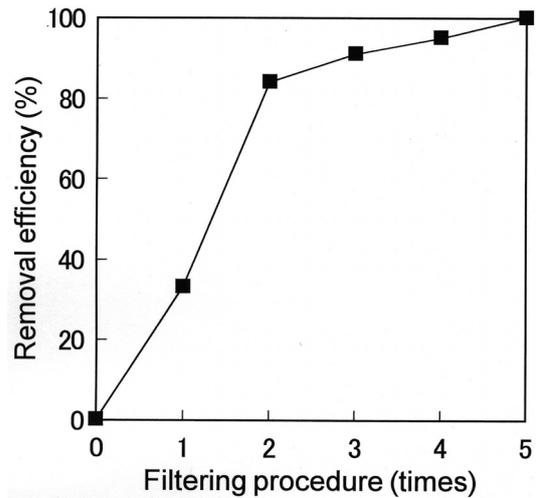


Fig.8. アパタイトフィルターによる Pb イオンの除去率

#### 4 まとめ

フィルター材料として有望なアパタイトとジルコニアとの複合化を検討した。HA と ZrO<sub>2</sub> の反応において特異な現象がみられ、二層構造体においては界面の反応領域は小さいものであった。ドクターブレード成形複合体では、焼成条件等を選ぶことで、良好な複合多孔質フィルターが得られることがわかった。水中鉛除去試験を行い、アパタイトジルコニアによる鉛除去活性を確認した。さらに検討が必要であるが、HA と ZrO<sub>2</sub> の複合化により、高い機能特性を持ち、同時に力学的性能を補った、セラミックスフィルターを作製する事ができる可能性がある。

#### 謝辞

一般的なドクターブレード成形技術についてご示唆いただいた鈴木傑本学名誉教授に感謝いたします。

#### 文献

1. Q.Y.Ma, S.Traina, T.Logan, J.Ryan, Environ. Sci. Technol. 28(1994) 1219-28.
2. Y.Suzuki, Y.Takeuchi, J.Chem.Eng.Jpn. 27(1994)571-6.
3. J.Reichert, J.G.PBinner, J. Mater. Sci. 31(1996)1231-41.
4. D.N.Misra, Colloids and Surfaces, A141(1998)173-179.

5. Y.Matsumura, J.B.Moffat, S.Suglyama, H.Hayashi, N.Shigemoto, K.Saito, *J.Chem.Soc.Farad.Trans.* 90(1994)2133-40.
6. B.Liptakova, M.Hronec, Z.Cvengrosova, *Catal. Today* 61(2000)143-148.
7. K.Y.Lee, Kwan, M.Houalla, D.M.Hercules, W.K.Hall, *J.Catal.*145 (1994)223-31.
8. S.Suzuki, K.Itoh, M.Ohgaki, M.Ohtani, M.Ozawa, *Ceram.Int.* 25(1999)287
9. K.Shimizu, M.Oka, P.Kumar, Y.Kotoura, T.Yamamoto, K.Makinouchi, T.Nakamura, *J.Biomed.Mater.Res.*27(1993)929.
10. O.Suzuki, T.Sato, T.Osanai, *Nippon-Seikeigeka-Gakkai-Zasshi* 64(1990)249-259
11. M.Ozawa, H.Hasegawa, *J.Mater.Sci.Lett.*10(1991) 1359
12. N.Tamari, M.Mouri, I.Kondo, *J.Ceram.Soc.Jpn.*95(1987)806
13. J.-M.Wu, T.-S.Yeh, *J.Mater.Sci* 23(1988)3771
14. K.Yamashita, T.Kobayashi, M.Kitamura, T.Umegaki, T.Kanazawa, *J.Ceram.Soc.Jpn.* 96(1988)616
15. K.Ioku, M.Yoshimura, S.Somiya, *Biomaterials*, 11(1990)57-61
16. J.Li, L.Hermansson, R.Soremark, *J.Am.Ceram.Soc.*76(1993)2685
17. Y.-M.Kong, S.Kim, H.-E.Kim, I.-S.Lee, *J.Am.Ceram.Soc.*82(1999)2963
18. E.Chang, W.J.Chang, B.C.Wang, C.Y.Yang, *J.Mater.Sci:Mater.Med.*8(1997)193
19. K.A.Khor, L.Fu, V.J.P.Lim, P.Cheang, *Mater.Sci.Eng.A*276(2000)160
20. J.A.Delgado, L.Morejon, S.Martinez, M.P.Ginebra, N.Clarlsson, E.Fernandez, J.A.Planell, M.T.Clavaguera-Mora, J.Rodriguez-Viejo, *J.Mater.Sci:Mater.Med.*10(1999)715
21. V.S.Silva, F.S.Lameiras and R.Z.Domingues, *Ceram.Int.*27(2001) 615-620
22. R. Ramachandra Rao, T. S. Kannan, *Mater. Sci. Eng. C* 20(2002)187-193

## 生体用セラミックスの開発

客員教授 近藤和夫

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

### Development of Bioceramics

Kazuo Kondo

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

Implantation of Synthetic bone substitutes, or bone from another part of a person's body (autograft) or from another human patient (allograft) is one of medical treatment for regeneration of lost or damaged bone in a living body. Ceramics are very useful material to the application of repair as the synthetic bone substitute, because they are more stable than polymer and metal in a living body and have excellent biocompatibility. Recently, the ceramics, what is called "bioceramics", have been put to practical use as an artificial bone, teeth and joint, as shown in figure 1. In this report, the kinds, the present state, the problem and the future view of "bioceramics" (bioactive-ceramics) were discussed.

#### 1. はじめに

医療分野において、外傷や疾病などにより生じた骨欠損部の再建修復には、自家骨や同種骨などの骨移植やセラミックス等の人工材料の補填が行われている。特に、セラミックスは金属や高分子に比べ、生体内で安定であり、生体組織との親和性がよく、腐食や拒絶反応がほとんど認められない。そのため、図1に示す如く現在人工骨、人工関節、人工歯として用いられ、バイオセラミックスと称されて製品化されている。ここでは、人工骨、人工関節、人工歯として現在用いられている生体用セラミックス（バイオセラミックス）の中で、特に生体活性なセラミックスの種類、現状、課題や展望について述べる。

#### 2. 生体用セラミックスとは

##### (1) 種類

バイオセラミックス（生体用セラミックス）のバイオは、生物の意味で、バイオマテリアル、バイオテクノロジー関連のセラミックスという意味がある。またセラミックスは無機材料の焼結体、ガラス、多孔体などの材料を意味する。その生体

用セラミックスの種類は表1に示す如く、生体活性なセラミックスと生体不活性なセラミックスに分類できる。

生体活性なセラミックスとしてはリン酸カルシウム系が代表的なもので、種類としてはハイドロキシアパタイト、リン酸三カルシウム、バイオガラスなどがある。一方、生体不活性なセラミックスとしては代表的なものにはアルミナ、ジルコニアがある。ここでは生体活性なセラミックスについて述べる。

#### 3. 沿革

##### (1) 生体活性なセラミックス

リン酸カルシウム系バイオセラミックスの研究の歴史はまだ新しく、1971年に米国のHenchらにおいて $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系ガラスが骨と直接結合することを世界で最初に示し、このガラスをバイオガラスと名づけた。

<sup>1)</sup> また、生体骨の硬組織のミネラル成分に近いリン酸三カルシウム (Tri-calcium Phosphate 以下TCPと略す) の人工骨への利用が考えられたのは1971年西ドイツのBhaskarらによる。<sup>2)</sup> このTCPは多孔体の開発が先行し、骨の補填材

としての研究が行われ、骨の置換材として優れた性質を有することが動物実験などにより明らかにされ、歯科用の骨補填材として販売されるに至っている。また、1975年に日本の青木ら<sup>3)</sup>と1976年に米国の Jarcho ら<sup>4)</sup>によりハイドロキシアパタイト (Hydroxyapatite 以下HAPと略す) の研究がTCPと同様その成分が生体の硬組織と極めて近いことから、人工歯根や人工骨の分野において開始され、HAPが材料周囲の骨形成に優れ、自家骨に匹敵するほど生体適合性が良好な事が確かめられ、安全性についても確認された。現在医科用の骨補填材等の分野で多数の製品が数社より販売されている。またHAPに少量のTCPを含む複合体<sup>5)</sup>のものも開発されている。

さらに、バイオガラスとアパタイトの長所を組み合わせた骨の補填材としてアパタイトーウォラストナイト (以下A-W) 結晶化ガラスが1982年に京大の小久保らにより開発され、特に材料の強度を要求される脊椎を中心に製品化され利用されるに至っている。<sup>6)</sup>

最近では、体内で徐々に硬化する粘土状あるいはペースト状のリン酸カルシウム系硬化型骨補填材がある。

## 4. 生体用セラミックスの現状

### (1) 生体活性なセラミックス

生体活性材料は補填後周囲の硬組織と直接接合し、材料と骨との間に強固な結合を生じさせる点に特徴があるが、一般に表2<sup>7)</sup>に示すように、生体不活性材料に比べ機械的な強度が低い。圧縮の点では十分であるが、曲げ強度においては十分とは言えない。さらに弾性率の点においても生体に比べ5~6倍大きく、脆い材料であることから、HAP単独でのバイオセラミックスとしての用途は高強度が要求されない骨補填材に利用される事が多い。

そこで、我々はセラミックスの通常の製法でかつ成形の形状付与が容易な手法で、骨皮質と同等以上の強度をもつ高強度リン酸カルシウム系セラミックス焼結体を得ることを目的とし、研究を行った。

#### (1-1) 水酸アパタイトの焼結

##### 緒言

高強度且つ緻密質リン酸カルシウムセラミックスの開発を目的として、生体硬組織の主要成分である水酸アパタイトの焼結について、添加物と

して、リン酸カルシウムガラスを用い、その焼結性と焼結体の微構造、粉末X線回折による構成物について検討した。

### 1) 実験

市販の水酸アパタイト粉末を用い、予め調べた仮焼条件に基づき、1050℃2時間仮焼し、ガラス無添加品 (HAP)、ガラス (組成CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>=0.9) を含む (5mass%、10mass%) 試料を作成した。焼成は1000~1500℃で各1時間行った。各温度で焼成した焼結体の密度、粉末X線回折及びSEM観察を行った。

### 2) 結果

① 焼結密度は1300℃焼成より高くなり始め、1350~1500℃で最大となり、高温側では主としてHAPの粒成長またはTCPのβ型からα型への転移 (ガラス添加品) の為に低下する。

② 各焼結体の粉末X線回折による構成物については図2に示す様に、ガラス無添加品 (HAP) は1450℃以上に微量のαTCPが認められる他は全てHAPであり、しかも高温になるに従いHAPの回折線強度は弱くなる。それに反しガラス5mass%を含む試料は温度1200℃ではHAPが主成分で一部βTCPが認められ高温になる程TCPの生成が多くなり且つβ型からα型の生成比率が高くなる。ガラス10mass%含む試料は5mass%含む試料に比べ低温でTCPの生成が多く、高温になると同様にα型TCPが多くなる。温度1400℃以上になるとβ型TCPは認められなかった。

### 3) 考察

①リン酸カルシウムガラスの効果

- ・HAP粉末にリン酸カルシウムガラスを添加することにより、焼結体の構成成分はβ型TCPの成長を助長することが判った。これはHAPとリン酸カルシウムガラスとが反応し、液相焼結で反応部分ではTCPが成長していることが考えられる。

- ・高温で焼成した焼結体の構成成分はHAPの脱水によるTCPの生成及びTCPのβ型からα型への転移が促進されることが判った。

- ・各焼結体のSEM写真より求めた最大粒径を焼成温度の関数として図3に示す。

ガラスを含む試料は含まない試料に比べ最大異常粒径が小さく且つ緻密質であることが判り、リン酸カルシウムガラスの効果としては焼結体

の最大異常粒成長を抑制しているものと考えられる。

#### 4) 結語

HAPのみでは焼結しにくい粉末を同類の構成成分からなるリン酸カルシウムガラスを添加し、液相焼結により、低温で緻密な焼結体を得ることができた。また、焼結体の構成物もHAPとTCPの複合体であることが判ったので、強度の強い焼結体が得られるものと期待される。

### (1-2) アパタイトセラミックスの焼結性

#### ーリン酸カルシウムガラスの添加効果ー

##### 1) 緒言

高強度且つ緻密質リン酸カルシウムセラミックスの開発を目的とした研究において、生体硬組織の主要成分である水酸アパタイトの焼結性については、水酸アパタイトの焼結促進剤としてのリン酸カルシウムガラスがβ型TCPの生成を助長し焼結体の異常粒成長を抑制するので、高強度の焼結体が見出された。

今回、そのリン酸カルシウムガラスの組成比を変えた場合の、焼結体の強度、微構造、粉末X線回折による構成相について検討した。

##### 2) 実験

市販のHAP粉末(原子比Ca/P=1.68)を用い、予め調べた仮焼条件に基づいて1050℃、2時間仮焼し、ガラス無添加品(HAP)及びガラス組成(原子比Ca/P=0.3、0.45、0.6)を含む(5mass%、10mass%)試料を作成した。焼成は1000~1500℃で各1時間行った。各温度で焼成した焼結体の抗折強度、粉末X線回折、SEM観察を行った。

##### 3) 結果及び考察

① 各組成物を1000~1500℃で各1時間焼成した中で最も曲げ強度が強かった温度(最適温度で焼結した場合)の焼結体の抗折強度(平均値)を図4に示す。フリット添加量5mass%品はフリットのCa/P比が異なっても、抗折強度はさほど変わらないが、添加量10mass%品は顕著な強度差が認められた。その原因調査のため、焼結体のSEM観察を行った。

② 焼結体の組織、粒径を調べた所、前述に報告したと同じく、フリット添加は焼結性の異常粒成長を抑制する。フリットのCa/P比が異なる焼結体の組織はCa/P比が高くなる程、粒成長を抑制し、内部気泡が少なくなる傾向にある。(図5)その内部気泡はフリット中の残留水分の揮発に

よると考えられ、一般にCa/P比が下がると残留水分が多いことが知られている。Ca/P比が小さいフリット程ガラス化しやすく、HAPとの反応性も高いので、粒径が大きくなるものと推察する。

フリットのCa/P比が0.6以上になると、添加量5mass%と10mass%品の抗折強度の差が縮まり、添加量の影響は少なくなる。ただCa/P=0.6より高い組成比のガラスを得ることは困難であった。

③各焼結体の粉末X線回折による構成相を表3に示す。各焼結体の全体のCa/P比が決まれば、構成相は添加されたフリットCa/P比の影響をあまり受けていないことを示している。即ち、Ca/P比が高ければ、HAP相が主結晶として生成し、Ca/P比が小さければβ型TCP相が主結晶として生成する。高温になるとβ型からα型TCPへの転移が起こる。

④さらに圧縮強度は曲げ強度の約3-4倍の値を示し、例えば表3の試料4では約4倍の圧縮強度を示した。

#### 4) 結語

リン酸カルシウムガラスを水酸アパタイトの焼結促進剤として使用し、高強度のアパタイトセラミックスを得る為にはCa/P比が高いフリットを添加し、添加量も5mass%前後が適当であることがわかった。

また焼結体の構成相はCa/P比が決まれば、一義的に決まることがわかった。

### (1-3) 高強度アパタイトセラミックスの調製

#### 1) 緒言

水酸アパタイトは人間の骨に最も適合する材料の一つとして知られている。しかし、水酸アパタイトの強度の高い焼結体はまだ開発されていない。現在開発されている水酸アパタイトセラミックスの曲げ強度では骨として埋め込むには不十分である。

一方CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>ガラスセラミックスも生物の骨との生体適合性により、生体材料としての使用に向け研究がなされている。

本論ではCa-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>フリットとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/金属酸化物フリット添加物が水酸アパタイトの焼結体に与える効果について述べる。この研究は高強度アパタイトセラミックスを普通焼結(常圧焼結)して作るという目的で行われた。

#### 2) 実験

原子比1.68のCa/Pを持った水酸アパ

イト原料を沈殿法によって作製した。沈殿した物質を1050℃、2時間で予め加熱した。その結果生じた粉末状の物質は約2.5 m<sup>2</sup>/gの比表面積を持つ。フリットA、B、C (表4) は1100~1300℃で約2時間白金坩堝の中でH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>およびAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物を熔融して作製した。熔融物は水冷され、固まったガラスは約2.3 m<sup>2</sup>/gの比表面積を持つ粉末状に粉碎した。そのフリットに水酸アパタイトと3 mass% (9 g)の有機バインダーと最適量 (300 ml)の有機溶媒を加え、湿式混合した。溶媒が蒸発した後、混合物は78.4 MPa下で幅12 mm、長さ40 mm、厚さ4 mmの大きさにプレス成形した。こうして4種類の組成物の成形体を作製した。即ち、No. 1はフリットのない水酸アパタイト、No. 2は水酸アパタイト+5 mass%のフリットA、No. 3は水酸アパタイト+5 mass%のフリットB、No. 4は水酸アパタイト+5 mass%のフリットC、更に、No. 3, 4は成形後更に147 MPaの静水圧で圧縮した成形体も作製した。各成形体はその後、300℃/hrの条件で1200~1350℃で焼成され、各温度で1時間保持される。

各焼結体の曲げ強度、電子顕微鏡による微細構造、粉末X線回折による構成相を調べた。曲げ強度は2表面が研磨された後にスパンが20 mmで3点曲げ方法によって測定した。クロスヘッドスピードは0.5 mm/min.で行った。

### 3) 結果及び考察

焼結温度の関数としての焼結体の平均曲げ強度を図6に示す。フリットを含んだ焼結体 (No. 2, 3, 4) は全くフリットを含んでいない焼結体 (No. 1) に比べ曲げ強度において明らかな改善がみられ、曲げ強度は焼結助剤として使うフリットのタイプに依存するものとなった。最も高強度の焼結体 (1250℃で焼結されたNo. 4; CaOの代わりに少量のBaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が含まれているもの)の平均曲げ強度は205.8 MPaであった。

図7では最大粒径の大きさがNo. 1 > No. 2 > No. 3 > No. 4の順になる。つまりフリットを加えることにより焼結中、粒子が大きくなるのを阻止しているのである。

“Ba<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>”を含んだフリットはより効果的であるように思われる。何故なら、そのフリットはCaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>フリットよりも粘性

があり、イオンの拡散が阻止されると考えられるからである。さらに147 MPaで静水圧圧縮された焼結体の気孔サイズはより小さい。(図8, 9)

図10は、焼結体の強度と焼結バルク密度との関係を示したものである。静水圧で圧縮されたNo. 3の、焼結していない物と、した物のバルク密度はそれぞれ1.93と3.08 g/cm<sup>3</sup>である。図10にみられるように、密度は必ずしも強度とは比例しない。表5では、フリットの水酸アパタイトへの添加はTCPを生成させる。

最大曲げ強度を備える1250℃で焼結されたNo. 4は多量のHAPとβ型TCPと少量のα型TCPからなっていた。

焼結した水酸アパタイトの曲げ強度はCaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>又は、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/金属酸化物の添加により高められることがわかった。何故なら、水酸アパタイトの粒子が大きくなるのが阻止されるからである。ここで考えられるのは、フリットが焼結温度で熔融して水酸アパタイトの粒子の表面と反応し、TCPを作り出すということで、この焼結体の粒成長が防げられるということである。フリットにおいて部分的にCaOの代わりにBaOやAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を使用すると粒成長の抑制には特に効果的である。

最大曲げ強度 (205.8 MPa)を持つ焼結体において、β型TCPは曲げ強度を高めるのに有効である。しかし一方で、α型TCP相が強度を高めるだろうとはいえ過度のα型TCPは著しく曲げ強度を減少させる。少量のα型TCPは焼結体に部分的なひずみを与え、組織を補強すると考えられる。

このように焼結され、生体的にも適合する水酸アパタイトセラミックスは生体材料としての使用が期待される。

### 4) 結語

高強度焼結アパタイトはCaO—P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>フリット/金属酸化物系フリットを用いることにより得られた。フリット組成のCaOの一部をBaOまたはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で置換したときに、焼結体は粒成長が抑制されるために、より高強度のものが得られた。最も強い焼結体の平均強度は205.8 MPaであった。この焼結体は生体的にも適合する水酸アパタイトセラミックスであり、骨の皮質骨に相当する強度があるので、生体材料としての使用が期待される。

## 5. 生体用セラミックスの課題と展望

### (1) 生体活性なセラミックス

リン酸カルシウム系バイオセラミックスは、いずれも骨と直接結合する特徴を有し、主に骨欠損部の補填材として広く使用されるに至っている。骨欠損部補填材としての用途においては、補填したインプラント周囲および気孔内部に骨を早期に形成するものが好ましく、この点が課題である。これに対し、生体内において骨を形成させることのできる骨形成蛋白（Bone morphogenetic protein 以下BMPという）があり、これを材料に担持させることにより解決する方法が一部の研究機関で行われている。BMPは高価であり且つ入手が困難なこともあり、まだ広く利用されるに至っていないが、今後、BMPの効率的な製造方法、さらには安全性の確保により将来実際の骨補填材への応用が可能となるものと期待される。

また、骨欠損補填材としては、補填後セラミックスが徐々に骨と置換、最終的に消失し、補填部に応じその部位にことが理想と考えられる。このためには、上記骨形成の観点以外にセラミックスの生体内における吸収についての研究も不可欠である。生体内におけるセラミックスの吸収については材料自体の溶解性を利用する、破骨細胞を関与させる、これらを組み合わせる事などが、HAP、TCPにおいて検討されているが、これまでの研究において、同じセラミックスを使用した

場合でもそれを埋入した部位によっては吸収のされ方が異なっているなど一様でなく、今後に残された課題と言える。さらに、生体用材料の観点からは、有効でかつ長期にわたる安全性の確保が不可欠である。リン酸カルシウム系セラミックスは使用され始めてまだ歴史が浅く、今後さらに長期にわたるこれらの詳細な観察も併せて残された課題と言える。

### 参 考 文 献

- 1) L. Hench, R. Splinter, et. al., J. Biomed. Mater. Res. Symp., No.2. Part1. (1971) , 117
- 2) S. N. Bhaskar, J.N.Brady, et. al., Oral Surg., 32 (1971), 336
- 3) 青木秀希、加藤一男、セラミックス、10「7」(1975), 469
- 4) M. Jarcho, C.H.Bolen et. al., J. Mater. Sci., 11 (1976), 2027
- 5) K. Kondo, M. Okuyama et. al., J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), C222
- 6) T. Kokubo et. al., Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., Vol.60, No.3-4 (1982)
- 7) 柴田良昌、近藤和夫、F. C. Report, 6.10(1988), 271

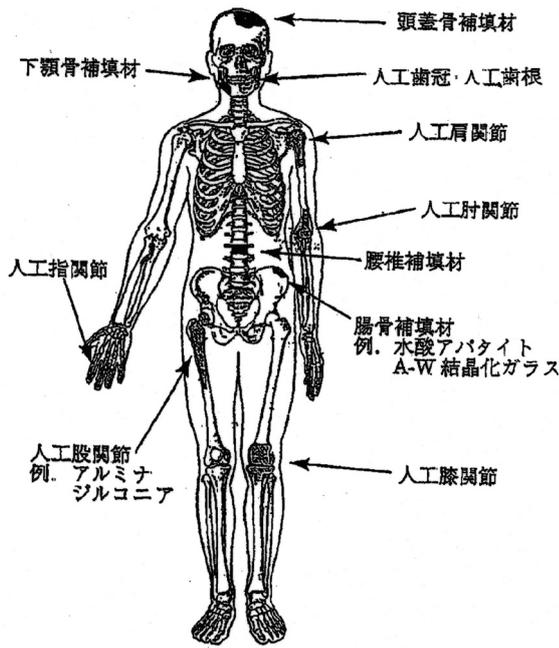


図1 人工骨・人工関節の適応例。

表1 バイオセラミックスの種類。

生体活性 バイオアクティブ	HAP* TCP*	骨補填材 人工歯根等
	バイオガラス	
生体不活性 バイオイナート	アルミナ ジルコニア	人工股関節 人工骨等 人工指関節

\* HAP: ハイドロキシアパタイト,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$   
\* TCP: リン酸三カルシウム,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

表2 各種生体用セラミックスと骨の力学的性質の比較

焼結体	圧縮強度 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	弾性率 (GPa)
HAP(緻密体)	500-920	110-200	35-110
HAP(多孔体)	7-70	—	—
TCP(緻密体)	460-690	140-180	33-89
HAP/TCP(緻密体)	980	205	—
AW 結晶化ガラス	—	180	120
アルミナ ASTM-F603	—	>400	>380
ジルコニア (Y-PSZ)	—	900-1300	140-220
緻密骨	90-160	160-180	16
海綿骨	42-62	—	—

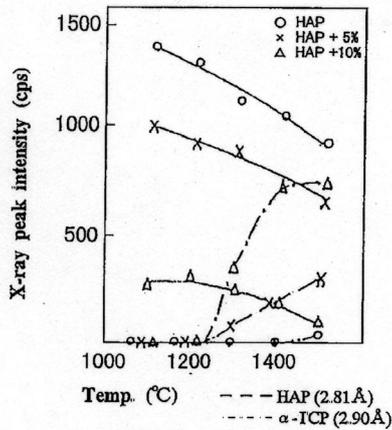


Fig. 2 X-ray peak intensity of sintered compositions vs sintering temperature.

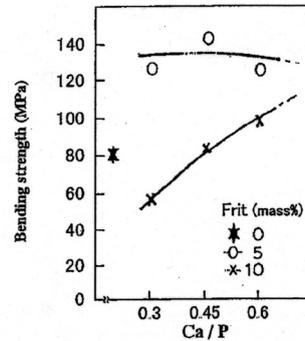


Fig. 4 Relation between average bending strength of sintered compositions and frit compositions

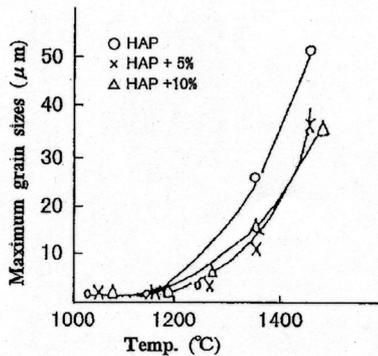


Fig. 3 Maximum grain sizes (observed by SEM) of sintered compositions vs sintering temperature.

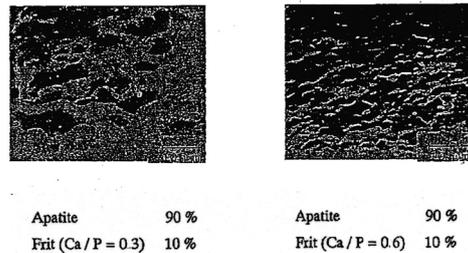


Fig. 5 SEM Photographs of the surface of sintered bodies at 1350°C

Table 3 Crystalline phases of sintered samples

Composition				Crystalline phase			
No HAP (mass%)	frit (mass%)	Ca/P	sintered Ca/P	1100°CX1h	1300°CX1h	1500°CX1h	
1	100	0	—	1.68	H	H	H, $\alpha$
2	95	5	0.6	1.63	H, $\beta$	H, $\beta$ , $\alpha$	H, $\alpha$
Present 3	95	5	0.45	1.62	H, $\beta$	H, $\beta$ , $\alpha$	H, $\alpha$
4	95	5	0.3	1.61	H, $\beta$	H, $\alpha$ , $\beta$	H, $\alpha$
5	90	10	0.6	1.57	$\beta$ , H	$\alpha$ , H, $\beta$	$\alpha$ , H
6	90	10	0.45	1.56	$\beta$ , H	$\beta$ , H, $\alpha$	$\alpha$ , H
7	90	10	0.3	1.54	$\beta$	$\beta$ , $\alpha$	$\beta$ , $\alpha$
Jarcho 8	100	0	—	1.69	H	—	—
(1976) 9	100	0	—	1.68	H, $\alpha$	—	—
10	100	0	—	1.57	$\beta$ , H	—	—

(\* : H; HAP,  $\alpha$ ;  $\alpha$ -TCP,  $\beta$ ;  $\beta$ -TCP)

Table 4 Frit compositions

Frit No.	Composition (mol%)				
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A	45.5	54.5			1.20
B	47	49	3	1	1.11
C	46	20	32	2	1.13

Table 5 Crystalline phases of sintered samples

Composition		Crystalline phase		
NO	C a/P	1250°C	1300°C	1350°C
1	1.68	H	H	H
2	1.65	H>> $\beta$	H>> $\beta$ > $\alpha$	H>> $\alpha$ > $\beta$
3	1.64	H>> $\beta$	H>> $\beta$ > $\alpha$	H>> $\alpha$ > $\beta$
4	1.64	H>> $\beta$ > $\alpha$	H>> $\alpha$ > $\beta$	H>> $\alpha$ > $\beta$

H = Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH),  $\beta$  =  $\beta$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>,  
 $\alpha$  =  $\alpha$ -Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

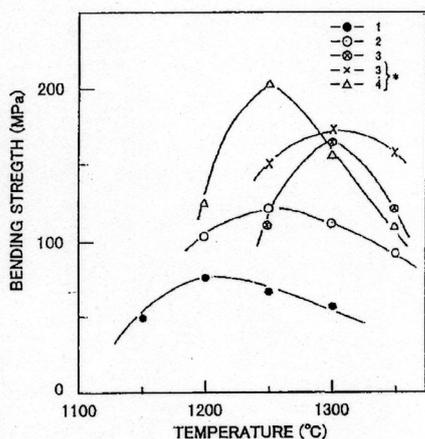


Fig. 6 Relation between average bending strength of sintered compositions and sintering temperature; \* indicates that samples were isostatically pressed.

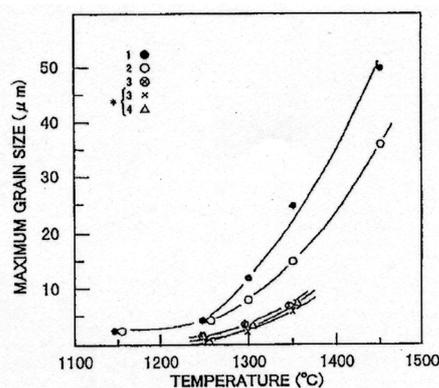


Fig. 7 Maximum grain sizes (observed by scanning electron microscopy) of sintered compositions vs sintering temperature; \* indicates that samples were isostatically pressed.

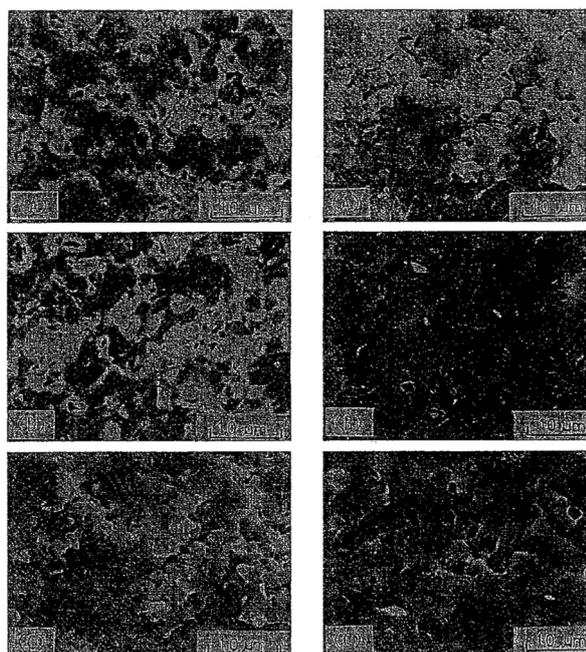


Fig. 8 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of products sintered for 1 h at 1250°C. (A) Composition 1, 100% hydroxyapatite (bending strength 68.6 MPa); (B) composition 2, 95% hydroxyapatite+5% frit A (bending strength 117.8 MPa); (C) composition 3, 95% hydroxyapatite+5% frit B (bending strength 107.8 MPa).

Fig. 9 Scanning electron micrographs of fracture surfaces of products sintered for 1 h at 1250°C. (A) Composition 3 sintered with isostatic pressing (bending strength 107.8 MPa); (B) composition 3 sintered with isostatic pressing (bending strength 147.8 MPa), and (C) composition 4 sintered with isostatic pressing (bending strength 205.8 MPa).

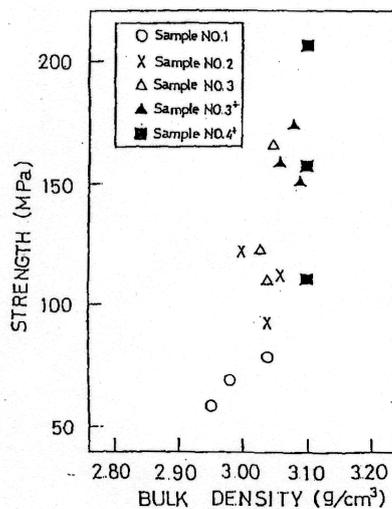


Fig. 10 Sample strength vs fired bulk density

## ゲルキャストイングによる多孔体セラミックス成形とその応用

竹上弘彰、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 10-6-29

### Forming and Application of Porous Ceramics by Gelcasting

Hiroaki Takegami, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

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

The fabrication of complex-shaped ceramic parts in large quantities has been limited to the conventional ceramic conventional forming processes, such as injection molding, slip casting. Gelcasting is a novel forming method for making complex-shaped ceramic bodies. In this process, a ceramic powder slurry is prepared with a water-based monomer solution and then polymerized in situ after casting into a mold, producing a macromolecular network to hold the ceramic particles. The dried body in the presence of a cross-linked polymer network is rather strong and can be machined so as to obtain more complex shaped products. Porous ceramics, which have high potential for applications related to the environmental and energetic, are also fabricated by gelcasting. Foams can be produced by mechanical frothing in an N<sub>2</sub> controlling system. The incorporation of porosity in ceramic microstructures with tailored pore size and its attribute controlled in many possible ways. In this paper, a principle of gelcasting process and applications of porous ceramics fabricated by gelcasting are introduced.

#### 1. はじめに

粉末を原料としたセラミックス製造には様々な成形法が存在する。工業的にも実用化されており、製品の種類や形状によって使い分けられている。しかしながら、最近では複雑形状の成形体が求められることから、従来法では成形が困難な場合がある。複雑形状の成形体を作成する場合、成形体中に不均一な部分が存在し、乾燥、焼成過程で割れや欠陥を生じやすいという問題もある。また、高濃度スラリー、有機物使用量の削減が製造時間短縮、コスト削減、安全面などから求められている。また、セラミックスは焼成後の加工が非常に困難であり、コスト高にもつながる。このため、近年ではニアネットシェーピングの必要性が高まっている。品質面では、欠陥が無い、均一で制御された粒子充填構造、小さな残留応力といった要求を満たすことのできる成形法が求められる。これらの要求を満たす成形法として、その場固化法が提案されている。これは、スラリーを注型した後、その場で固化させて成形体を得る方法であり、スラリーの流動、固化過程が分離しており均一かつ欠陥のない成形体を得られやすいことや、複雑形状に対応しやすいという利点がある。

その場固化法の一つとして、ゲルキャストイング法<sup>1-4)</sup>がある。これは、スラリー中に溶解させたモノマーをラジカル重合させ、形成されるポリマーネットワークによりセラミックス粒子を固定、固化させ成形体を得る方法である。さらに、重合開始前のスラリーに気泡を導入することにより容易に多孔体化が可能な成形法である。多孔体セラミックスは軽量であることに加え高透過率、大表面積、吸音、断熱等のような特性を有しており、これらの特性を利用した、フィルター、センサー、触媒、建材等への応用が期待されている<sup>5)</sup>。

本稿では、ゲルキャストイング法について紹介し、多孔体作製法や機能性材料への応用について説明する。

#### 2. ゲルキャストイング法

ゲルキャストイング法は、ORNL (Oak Ridge National Laboratory) で開発された成形法であり<sup>1)</sup>、スラリー中に溶解させたモノマーの重合反応によって成形する方法である。Fig.1 に、ゲルキャストイング法のプロセス概略を示す。分散媒にセラミックス粉体、有機モノマーを含むスラリーを調製し、

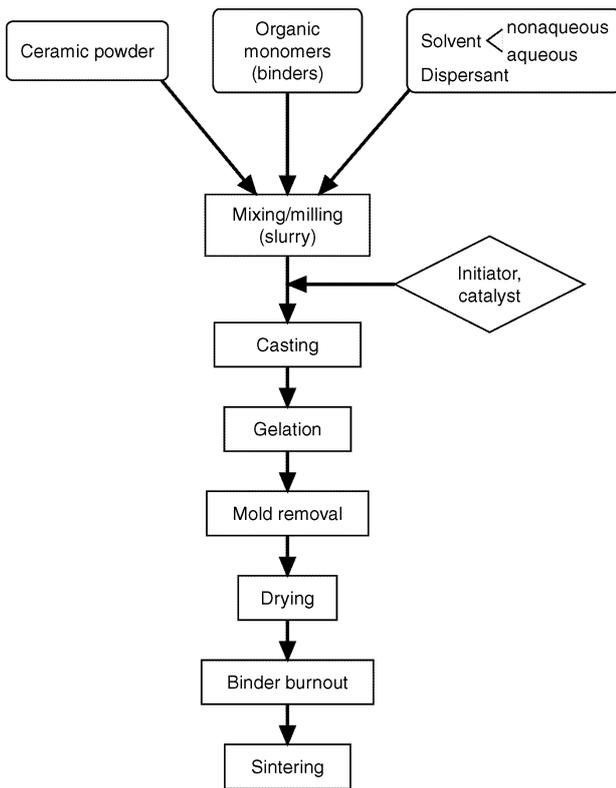


Fig. 1 General gelcasting process flowchart

開始剤および触媒を混ぜた後、不透水型に流し込む。型内でモノマーがラジカル重合することにより分散媒中にポリマーのネットワークが形成され、ゲル湿潤成形体が得られる。この方法では、スラリーの流動過程と固化過程が完全に分離し、粒子がその場で固定されるため、成形体中の不均一や欠陥が発生しにくいという利点がある。その他にも、スラリー調製が現在一般的に使用されている鋳込み成形やテープ成形と同様であり、高濃度スラリーが調製できれば適用可能であることや、複雑形状の型を用いたニアネットシェーピングが可能といった利点もある。

アルミナを粉体原料とした報告が多くなされているが、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ <sup>6-10)</sup>、サイアロン<sup>9,10)</sup>、 $\text{TiN}$ <sup>11,12)</sup>、 $\text{YSZ}$ <sup>13)</sup>のような非酸化物、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ <sup>14,15)</sup>あるいは $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ <sup>16)</sup>の混合物、 $\text{Fe}$ 粉体<sup>17)</sup>、 $\text{Ni}$ 合金(スーパーアロイ)<sup>18)</sup>のような金属粉体での成形に関する報告もされている。

スラリーは、乾燥時の収縮および変形を抑制するために、高濃度(50wt%以上)に調製される。しかしながら、複雑形状の型で成形を行うために、適切な流動性も確保しなければならない。

型内で固化させた成形体は、脱型後乾燥させる。ゲルキャストイング法では乾燥させた段階で十分な

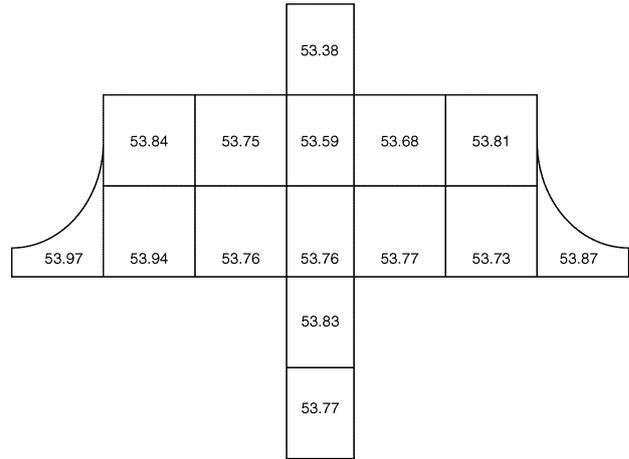


Fig. 2 Schematic showing the very uniform green density in a dried, gelcast silicon nitride rotor (diameter of ~18 cm)

強度となるため、乾燥体の加工も可能である。Haはアルミナ粉体を原料としてゲルキャストイングで作製した乾燥体強度が30.8MPaであり、加圧成形の2.1MPaや鋳込み成形の1.4MPaに対し非常に強度が高いことを示している<sup>19)</sup>。また、乾燥および焼結による成形体の収縮が小さく、また、ほぼ均一であるため製品のばらつきを生じにくく、この点においてもニアネットシェーピングに適している。Fig.2に、ゲルキャストイングによる $\text{Si}_3\text{N}_4$ 製タービンローターの成形体の密度分布を示す<sup>4)</sup>。平均密度53.77%に対し、全体的に±0.2%のばらつきしかなく、最大でも0.4%のばらつきであることがわかる。

水系スラリーにおいては、モノマーとしてアクリルアミドとメチレンビスアクリルアミドが良く用いられる<sup>1-3)</sup>。また、毒性の低い有機物を用いることも検討されている<sup>4)</sup>。

モノマーを用いる場合、無酸素状態で反応を進行させる必要がある。ポリマーネットワークを形成させるためのラジカル重合反応が酸素と反応すると重合が阻害され、ゲル化が進行しなくなるためである。このため、一般的には窒素雰囲気中で成形を行う必要がある。また、アクリルアミドなどは人体に有害であるという問題もある。したがって、大気中での固化、また、環境や安全面から有機モノマー以外のゲル化剤として寒天<sup>20,21)</sup>やゼラチン<sup>22)</sup>を用いたゲルキャストイングが検討されている。これらは、ゲルキャストイングプロセスにおいてモノマーの代わりに加え、溶解させる。他のプロセスはモノマーを用いる場合と同じである。寒天を用いる場合には、85℃以上の高温で溶解させる必要があり、加熱中に



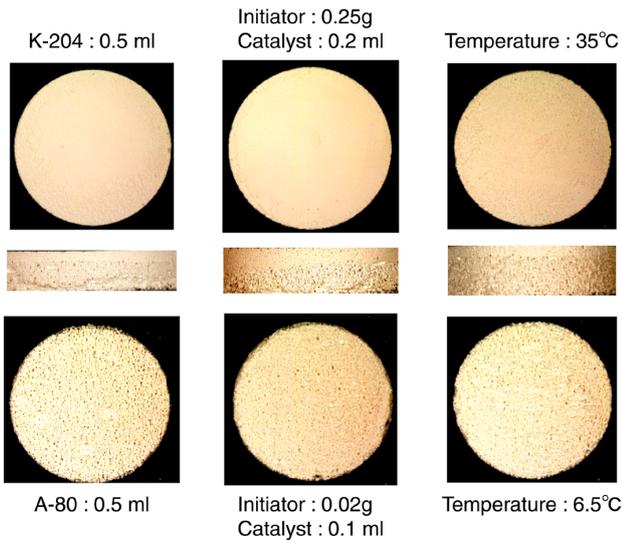


Fig. 4 Double layered porous alumina ( $\phi$  70mm,  $d$  20mm) produced via the different routes, where the development of the pores was controlled by changes of (A) the surfactants, (B) the gelation agents, and (C) the slurry temperature

気孔率が制御可能である。

これらの気孔制御を応用し、傾斜気孔構造を有する多孔体セラミックスの作製が可能となる。スラリーに気泡を導入した後、乾燥に伴うゲル化時間が、空間つまり成形体の内部位置により変化することを利用して、気孔の状態を制御する。例えば、型上部のスラリー中では気泡の膨張、合体による気孔径の増加を生じ、型下部のスラリーでは圧力による収縮や浮力による上昇により気孔径の減少を生じる。ゲル化時間を調整しこれらの現象を適切に生じさせることで、同一成形体内で気孔径が傾斜的に変化する多孔体の作製が可能である。

ゲルキャストリング法を用いた多孔体製造における気孔制御は、基本的にはスラリー中に導入した気泡の状態変化を利用する。界面活性剤種類、ゲル化剤添加量やスラリー温度変化による固化時間、スラリー濃度等を変化させることにより気孔径や気孔率を制御可能である。界面活性剤の種類を変化させた場合、気泡の状態が変化し気孔径や気孔率が変化する。ゲル化剤添加量やスラリー温度変化ではゲル化時間が変化し、気泡の合体、膨張、収縮の結果、気孔径が変化する。したがって、界面活性剤の種類やゲル化時間を適切に変化させることにより、気孔径、気孔率が制御可能である。

スラリーに気泡を導入した後、乾燥に伴うゲル化時間が、空間つまり成形体の内部位置により変化する

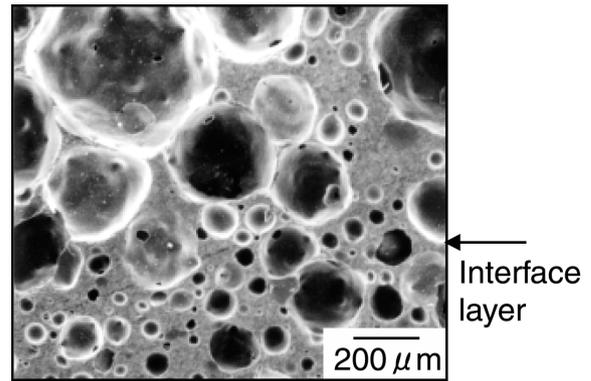


Fig. 5 Interface layer of double layered porous alumina

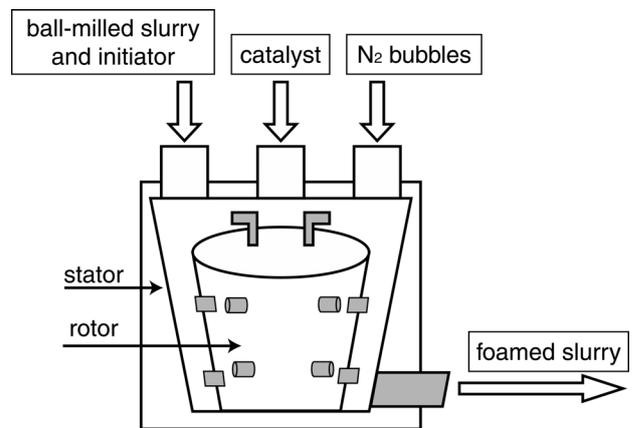


Fig. 6 Schematic representation of experiment apparatus for fabrication of porous ceramics

ることを利用し、気孔の状態を制御することも可能である。例えば、型上部のスラリー中では気泡の膨張、合体による気孔径の増加を生じ、型下部のスラリーでは圧力による収縮や浮力による上昇により気孔径の減少を生じる。ゲル化時間を調整しこれらの現象を適切に生じさせることで、同一成形体内で気孔径が傾斜的に変化する多孔体の作製が可能である。

別の手法として、異なる2種類のスラリーを積層することにより気孔構造を変化させる手法もある<sup>27)</sup>。界面活性剤やゲル化剤添加量を変化させることにより気孔構造が異なるスラリーを2種類用意し、型に流し込んだ一方のスラリーの上に他方のスラリーを流し込むことにより作製する。スラリーは混ざり合うことなく固化し、異なる2種類の気孔構造を有した成形体が完成する。この方法は、気孔径や気孔率を独立して変化させることが可能であるため、より任意の気孔状態を持たせることが可能である。Fig.4に、この方法で作製した、異なる気孔構造の多孔体の例を示す。Fig.4(A)は界面活性剤種類の変化、Fig.4(B)はゲル化剤添加量の変化、Fig.4(C)

はスラリー温度の変化により気孔構造を変化させた多孔体である。全ての多孔体で両面で機構構造が異なっていることがわかる。Fig.5 に、2 種類のスラリー接合部の断面を示す。境界面の上下ではっきりと気孔構造が異なっており、2 層に分離していることがわかる。また、接合界面に境界層や欠陥等は全く見られず、完全に接合しており、この方法による気孔構造積層多孔体の形成が可能であることがわかる。

Zhang らの報告では、Fig.6 に示す装置を用いて、連続的にスラリーを発泡させている<sup>20)</sup>。この方法で作製した多孔体は、従来法で作製した多孔体よりも開気孔率および全気孔率が大きくなり、また気孔径の分布も幅広くなっている。その結果、透過率が上昇し、熱伝導率が低下している。

### 5. ゲルキャストリングにより作製した多孔体の応用例

ゲルキャストリングにより作製した多孔体セラミックスの応用例がいくつか発表されている。ここでは、ゲルキャストリングにより作製した機能性多孔体に関して、筆者らが行ってきた成果を中心に簡単に説明する。

#### 5-1 フィルター

セラミックス多孔体を利用したフィルターは、高温下で使用が可能であり、工業的にも応用範囲が広い。この特徴を利用して、自動車の排気ガスフィルターなどでの応用が検討されている。フィルターとしての性能向上を目的とした場合、透過率に着目する必要がある。ゲルキャストリングにより作製した多孔体は、開気孔率を制御することにより透過率の向上を図ることが可能である。さらに、気孔構造を変化させることにより、フィルターとしての性能を向上させることも検討されている。例えば、前章で示した 2 種類の気孔率構造を有する多孔体は、フィルターとしての応用を考えて作られている。細かい気孔を持つ層は粉塵等がフィルター内に入り込むのを防止する効果があり、大きな気孔を持つ層は透過率が大きくなり、圧力低下を防止する。これらの効果により、集塵能力に優れ、かつ能力が低下しにくいフィルターとして利用できる。

Fig.7 に示すのは、剣山状に突起のついた型を用いて作製した、コーディエライトのゲルキャストリング成形体である<sup>28)</sup>。突起による形成される穴は

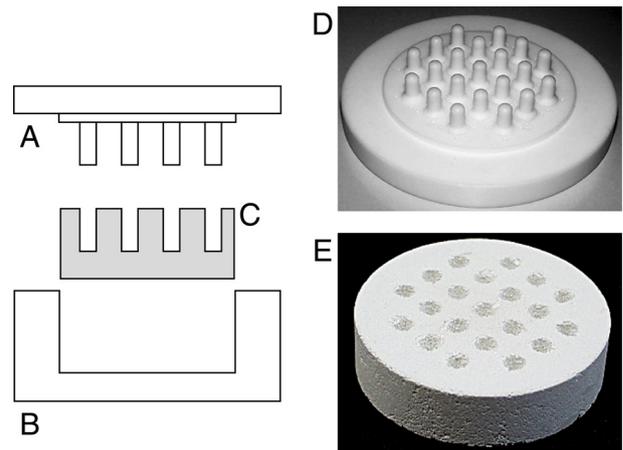
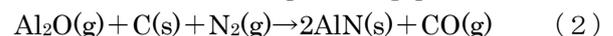
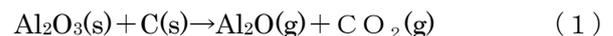


Fig. 7 Mold assembly and porous cordierite body

成形体を貫通していない。この形状により、集塵効果を維持しながら透過率を向上させることができている。

#### 5-2 導電性セラミックス

非導電性材料であるアルミナを原料としたセラミックスでは、一般的には金属酸化物などの導電性酸化物との複合材料とすることにより導電性を与える。しかしながら、機械的な攪拌による混合を用いるため、均一で連続的な導電パスを形成することが非常に困難である。これに対し、ゲルキャストリング法を用いて作製した成形体中には、ラジカル重合による緻密かつ均一なポリマーネットワークが形成されている。成形体全体に均一に形成されるこのネットワークを利用した導電性材料の開発が行われている。通常の焼成ではポリマーネットワークは消失してしまうが、不活性（還元）雰囲気中で焼成を行うことにより、ポリマーネットワークをそのままカーボンネットワークに変化させ、これを導電パスとすることにより導電性が得られる。不活性ガスとしては、 $N_2$  や  $Ar$  が候補となるが、 $N_2$  ガスを用いた場合には以下の反応により  $AlN$  が生成する。



これらの反応は  $1375^\circ C$  から  $1552^\circ C$  で生じる。 $1550^\circ C$  で雰囲気を変化させて焼成後、XRD で測定した結果、大気中で焼成した場合にはアルミナのみであるが、窒素雰囲気中で焼成することによりカーボンおよび  $AlN$  が存在することが報告されている<sup>32)</sup>。還元焼成した後さらに大気中で焼成した場合、

カーボンが消失してしまっている。一方、Ar ガス中で焼成した場合には反応物は形成されない。

こうして作製した導電性セラミックスは緻密な 3 次元構造の導電パスを形成しており、異方性がない。現在では、モノマー量を導電率決定のパラメータの 1 つとしており、モノマー量を増加させることにより導電率が上昇している。しかしながら、その関係性は完全には解明されておらず、今後はカーボン量の制御、焼成条件の最適化により導電率の制御が行えると考える。また、成形過程は通常のゲルキャストリングを変わらないため、多孔体化も容易である。また、ポリマーネットワークを利用したプロセスであるため、気孔率を増加させた場合にも連続的な導電パスの形成が容易であると考えられる。

### 5-3 廃棄物を利用した多孔体

環境問題への対応が叫ばれている現在、リサイクルは重要な課題である。セラミックス製造においては、鉱山、工場や一般家庭から排出される廃棄物（キラ、ガラス廃材等）を未利用原料として用いることにより、廃棄物の有効利用が可能になる<sup>21)</sup>。さらに、こうして作製したセラミックスを再び破碎して原料として用いることにより、エンドレスなリサイクルシステムが構築される。ただし、廃棄物の利用には問題も多い。最近のセラミックススラリーの調整は粒度分布などを厳密に制御して、優れた品質を実現している場合が多い。廃棄物を原料とする場合には材料組成、粒度分布を一定にすることはほぼ不可能であり、成形適正条件の広いプロセスが必要となる。また、適切な成形条件で得られた成形体が十分な性能を有していることが必要である。

従来の建材製造では、粘土やカオリンなどの可塑性材料を用いるが、これらは焼成によって可塑性を失うため可塑性材料としての再利用は不可能である。したがって、これらの材料は新規に採取して用いる必要があり、天然原料である粘土などの枯渇が危惧される。そこで、可塑性材料に依存しない成形が可能なゲルキャストリング法が検討された。ゲルキャストリング法では、スラリーの流動過程と固化過程が完全に分離しているため、可塑性材料を用いる必要が無い。さらに、原料として廃ガラス、窯業原料廃材、研磨剤廃棄物などを用いることで未利用原料の活用が行える。さらに、こうして作製したセラミックス材料は、破碎して再び原料として用いることが可能であると考えられる。

Fig.8 に、実際に廃棄物を用いて作製した多孔体

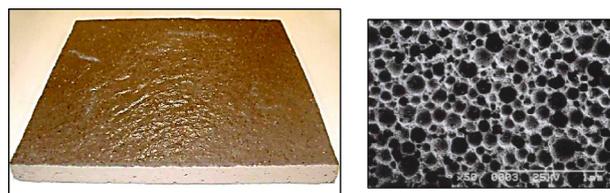


Fig. 8 Porous ceramic tile fabricated by using natural gel polymer and waste resources

セラミックスの例を示す。環境への配慮として、ゲル化材として天然材料の寒天を用いている。

作製した廃棄物多孔体セラミックスを破碎し、粒度等を調整した後にこれを原料として多孔体を作製した場合、焼成過程での焼結挙動が異なり、気孔分布が不均一になり、嵩密度が大きくなり強度が低下している。緻密化を阻害する耐火材量（産廃粘土など）を少量添加することにより、最初の焼成体と同等の特性が得られている。

## 6. まとめ

新しいセラミックス成形プロセスとして、ゲルキャストリング法およびゲルキャストリング法を用いた多孔体作製について説明した。

ゲルキャストリング法はニアネットシェーピングやセラミックスの多機能化への要求に対応可能であるプロセスであり、今後さらに研究・開発が進むことを期待する技術である。

さらに、低環境負荷材料としての可能性も示されており、製造・製品利用・リサイクルの流れの中で環境に配慮した開発が行われており、高機能、低環境負荷材料の開発が期待される。

今後は、ゲルキャストリング法が、他の成形法をはじめとする様々な技術と融合することにより、さらに新しい技術へと発展していくことを期待する。

## 参考文献

- 1) O. O. Omatete, M. A. Janney, R. A. Strehlow: Gelcasting - a new ceramic forming process, Am. Ceram. Soc. Bull. 70(10) (1991) 1641-1649
- 2) A. C. Young, O. O. Omatete, M.A. Janney, P.A. Menchhofer: Gelcasting of alumina, J. Am. Ceram. Soc., 74(3) (1991) 612-618
- 3) S.D. Nunn, O.O. Omatete, C.A. Walls D.L. Barker:

- Tensile strength of dried gelcast green bodies, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 15(4) (1994) 493-498
- 4) M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, S.D. Nunn, R.J. Ogle, G. Westmoreland: Development of low-toxicity gelcasting systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81(3)(1998)581-591
  - 5) P. Sepulveda: Gelcasting foams for porous ceramics *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1997, 76(10), 61-65
  - 6) J-P. Maria, J.O. Kiggans jr., T.N. Tiegs, S.D. Nunn: Gelcasting of sitered reaction bonded silicon nitride for improved mechanical properties, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 16 (1995) 1071-1075
  - 7) O. O. Omatete, T.N. Tiegs, A.C. Young: Gelcast Reaction Bonded Silicon Nitride Composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12(7-8) (1991) 1257-1264
  - 8) O.O. Oatete, M.A. Janney: Gelcasting: From laboratory development toward industrial production, *Shaping of Advanced Ceramics* (1995) 255-258
  - 9) O.O. Omatete, R.A. Strehlow, C.A. Walls: Drying of gelcast ceramics, *Ceramic Transactions* (1992), 26 101-107
  - 10) O.O. Omatete, A. Bleier: Tailoring suspension flow for the gelcasting of oxide and nonoxide ceramics, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 346 (1994) 357-363
  - 11) R. Wasche, G. Steinborn: Gelcasting of nanosized Titanium Nitride, *Shaping of Advanced Ceramics* (1995) 267-270
  - 12) R. Wäsche, G. Steinborn: Influence of the Dispersants in Gelcasting of Nanosized TiN, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1997, 17, 421-426
  - 13) Yunfeng Gu, Xingqin Liu, Guangyao Meng , Dingkun Peng: Porous YSZ ceramics by water-based gelcasting, *Ceramics International* 25 (1999) 705-709
  - 14) O.O. Omatete, A. Bleier, C.G. Westmoreland, A.C. Young: Gelcast Zirconia-Alumina Composites, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12(9-10) (1991) 2084-2094
  - 15) A. Bleier, O.O. Omatete: Rheology and microstructure of concentrated Zirconia-Alunina suspensions for gelcasting composites, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 289 (1993) 109-115
  - 16) R. Wäsche, B. Weiß, G. Steinborn: Sintering and characterisation of gelcast alumina-Chromia reaction bonded ceramics, *Ceramic Transactions* (1995), 51 531-535
  - 17) M.A. Janney, W. Ren, G.H. Kirby, S.D. Nunn, S. Viswanathan, Gelcast tooling: Net shape casting and green machining, *Materials and Manufaacturing Process*, 13(3) (1998) 389-403
  - 18) M.A. Janney: Gelcasting superalloy powders, P/M in Aerospace, Defense and Demanding Applications--1995, *Proceedings of the International Conference on Powder Metallurgy in Aerospace, Defense and Demanding Applications*, 4th, Anaheim, Calif., May 8-10, 1995 (1995), 139-146
  - 19) Jung-Soo Ha: Effect of atmosphere type on gelcasting behavior of  $Al_2O_3$  and evaluation of green strength, *Ceramics International* 26 (2000) 251-254
  - 20) F.Z. Zhang, K. Takeaki, M. Fuji and M. Takahashi: Gelcasting fabrication of porous ceramics using a continuous process, *J. eur. Ceram. Soc.*, 2006, 26(1), 667-671
  - 21) K. Jono, M. Fuji and M. Takahashi: Porous ceramics for building materials fabricated by in situ solidification using natural polymer and waste resources, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 2004, 112(5), S138-S143
  - 22) Y. Chen, Z. Xie, J. Yang and Y. Huang: Alumina Casting Based on Gelation of Gelatine, *Journal of the Ceramic Society* 19 (1999) 271-275
  - 23) A.G. Ward. and A. Courts: *The Science and Technology of Gelatine*, Academic Press, London, 1977
  - 24) O.R. Fennea: *Food Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1996
  - 25) L.J. Vandeperre, A.M. De Wilde, J. Luyten: Gelatin gelcasting of ceramic components, *J. Mater. Proc. Tech.*
  - 26) M. D. M. Innocentini, P. Sepulveda, V. R. Salvini and V. C. Pandolfelli: Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques, *J. Am.Ceram. Soc.*, 1998, 81(12), 3349-3352
  - 27) M. Takahashi, T. Mizuno, Y. Shiroki, T. Yokoyama, H. Abe and M. Naito: Porous alumina with a double-layered structure fabricated by pore-controlled in situ solidification, *Ceramic PowderScience VI*, *Ceramic Transactions*, Vol.112, ed. S. Hirano, G. L.. Messing and N. Claussen. American Ceramic Society, Westerville, OH, 2001, pp.559-564
  - 28) S. Izuhara, K. Kawasumi, M. Yasuda, H. Suzuki and M. Takahashi: Highly porous cordierite ceramics fablicated by in situ solidification, *Ceramic*

- PowderScience VI, Ceramic Transactions, Vol.112, ed. S. Hirano, G. L. Messing and N. Claussen. American Ceramic Society, Westerville, OH, 2001, pp. 553-558
- 29) K. Adachi, M. Fuji and M. Takahashi: Fabrication of porous construction ceramics by gelcasting of waste resources, Materials Processing for Properties and Performance, Vol 2, ed. K. A. Khor, Y. Watanabe, K. Komeya and H. Kimura. Institute of Materials East Asia, 2004, pp.219-225
- 30) X. Liu, J. Gao, Y.Liu, R. Peng, D. Peng and G. Meng: Microstructure and electrical properties of porous  $T_{1-x}Ca_xFeO_3$  cathode materials by gelcasting process, Solid State Ionics, 2002, 152-153, 531-536
- 31) P. Sepulveda, J. G. P. Binner: Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers, J. Eur. Ceram. Soc., 1999, 19(12), 2059-2066
- 32) Murilo D. M. Innocentini, Pilar Sepulveda, Vania R. Salvini, Victor C. Pandolfulli, Jose R. Coury: Permeability and Structure of Cellular Ceramics: A Comparison between Two Preparation Techniques, J. Am. Ceram. Soc., 81, 3349 (1998)

## 太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法 (II)

佐藤秀範

第一電通株式会社

〒509-0238 岐阜県可児市大森 690-1

島宗孝之

島宗技術士事務所

〒194-0071 東京都町田市森野 4-15-14

石澤伸夫

名古屋工業大学 セラミックス基盤工学研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

### A Novel Fabrication Technique of High-Purity Silicon for Solar Cell Application. II.

Hidenori Satoh

Dai-Ichi Dentsu Ltd, 690-1, Oomori, Kani 509-238, Japan

Takayuki Shimamune

Dr. Shimamune Consulting Engineer Office, 4-15-14, Morino, Machida 194-0022, Japan

Nobuo Ishizawa

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

The technique to synthesize silicon from silicon tetrachloride by reduction reaction with zinc at high temperatures was re-examined for the purpose of providing high-purity silicon materials for silicon solar-cell industries. The new findings which should be added to our previous paper (Annual Report of the Ceramics Research Laboratory, Vol. 4, p37-42, 2005) are as follows: 1) Single-crystal silicon fibers can be best grown at 1200 °C or lower temperatures. 2) The Zn and SiCl<sub>4</sub> vapors would be better reacted in the temperature range 1200-1250 °C. 3) The present intermittent injection method of SiCl<sub>4</sub> tends to cause an abrupt backward-flow of air from the exhaust gas outlet into the reaction furnace due to a large difference in the vapor pressure of species and their volumetric change in the reduction reaction, and should be replaced with a method allowing a continuous injection.

#### 1. はじめに

CO<sub>2</sub> 問題の解決策のひとつとして太陽エネルギーの有効活用があげられている。特に太陽電池による発電は、発電した電力の活用はもちろん、来るべき水素時代に向けた水素源の確保と言う点でも重要な役割を担っている。太陽電池の大きな柱はシリコン

系半導体であるが、製造に多大なエネルギーを必要とすること、製造設備への投資が大きいことなどの問題がある。このため、現在では太陽電池用のシリコンの供給不足と価格の高騰が続き、ソーラーセル技術そのものの存続にも影響を及ぼしかねない状況となっている。

筆者らはこのような状況を乗り越えるためのシリコン製造技術として Du Pont 法に着目した。これは

古くから知られた  $\text{SiCl}_4$  の亜鉛還元によるシリコン製造技術であるが、その省エネルギー性に特徴がある。この方法を核とし、高純度のシリコンを連続的かつ閉鎖系のプロセスで製造するためのシステム構築ができれば太陽電池の普及へ向けた将来への展望が拓ける。

机上プランから試作・開発実験への移行は名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターにおいて平成 16 年度から始まった。最初の 1 年間の試行実験において、 $\text{SiCl}_4$  の亜鉛による還元を高温気相で行うことによって、繊維状の単結晶からなるシリコンの生成を見いだした<sup>1,2)</sup>。このような単結晶シリコンを中間過程に利用するシリコンの製造法は、一種の精錬過程を含むがゆえに、高純度シリコンの製造に効果的であると期待される。

平成 17 年度はこの合成プロセスをより詳細に検討し、新しいシリコンの製造方法として確立することを目的とした。具体的には、繊維状単結晶シリコンの生成条件の確認と、その安定的かつ十分な量の合成をめざして、主に以下の項目について検討した。

1. 反応塔内の排ガス取り出し位置の検討。
2. 反応塔内の温度の影響

本稿は平成 17 年度の研究成果をまとめたものであり、平成 16 年度末に刊行された名工大セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol. 4 (2004) 中の論文「太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法」<sup>1)</sup>の続報(II)に相当する。

## 2. 実験

試験に用いた反応塔は前年度に使用したものと基本的に同じものである。但し原料の供給法、排ガス管などにいくつかの改良点を加えた。Fig. 1 に今回使用した反応装置の模式図を示す。

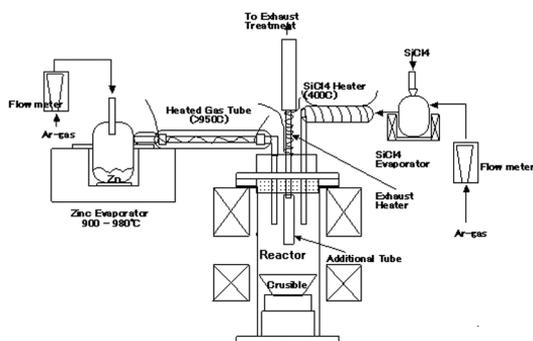


Fig. 1. Illustration of the system.

反応塔は縦型であり上部から亜鉛(Zn)ガスと  $\text{SiCl}_4$  ガスを供給する。ほぼ同じ場所に反応によって生成した塩化亜鉛などの排ガスを上方へ抜き取るためのガス抜き管がある。この設計では必然的に配管が細くなり、排ガス管の目詰まりなどによって十分な排気が出来にくくなる可能性がある。そこで排ガス管部分を最高 1000°C 程度まで加熱し、同所での閉塞が起こらないように改善した。

しかし、今度はガス管の出口で Zn 等の可燃成分の燃焼が起きる可能性がある。排ガス管への空気混入の防止と排ガス効率の向上を図るため、直径 30 mm のアルミナ管を煙突として取り付けた。更にこのアルミナ管に排気ガス用のホースをつなぎ、排ガスを室外に排出するようにした。また排気管の閉塞が起こった場合を考慮して、このアルミナ管を運転中に交換できるようにした。運転中の写真を Fig.2 に示す。左側が Zn ガス供給機構、右側が  $\text{SiCl}_4$  ガス供給機構、中央が反応塔であり、反応塔の中心にヒータ付きの排ガス管が垂直に位置している。



Fig. 2. View of the system. Zn gas is supplied from the left and  $\text{SiCl}_4$  from the right to the reactor in the centre with an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exhaust pipe on the top.

$\text{SiCl}_4$  ガスの供給を安定化させるために、ガス化および予熱機構の改良を行った。 $\text{SiCl}_4$  をガス化するための蒸発槽を設け、200 °C 程度の温度で蒸発させるようにした。 $\text{SiCl}_4$  の投入は注射器を用い、間欠式で行った。投入速度はほぼ毎分 1 g- $\text{SiCl}_4$  である。蒸発槽と反応炉を結ぶ輸送パイプの温度は 400 °C 程度に設定した。

反応塔の最初の設計では、塔内の原料ガス供給位置と排気位置とが隣接しているために、反応が十分に進まなかったり、生成シリコンの微粒子がそのまま排気される可能性があった。そこで継ぎ足しの出

来る石英ガラス製の排気用延長管を用意し、シリコン合成に与える排気位置の影響を調べた。Fig. 3 に反応塔内の排気管の模式図を示す。排気ガスの取込み位置を従来の原料ガス供給位置の 50-100 mm 程度上部に設定したもの、100 mm 及び 200 mm 下に設定したものの計 3 種類を用意した。

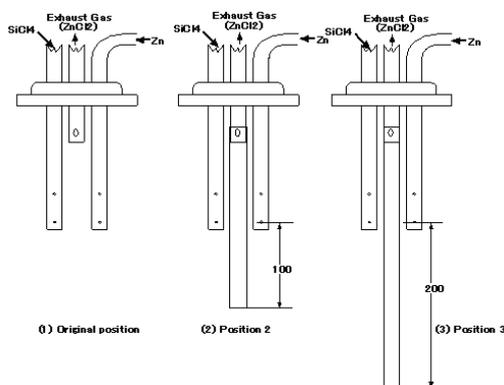


Fig. 3 Three designs of exhaust gas outlets using the extension tubes made by quartz glass.

運転方法は基本的には昨年度と同じであり、反応塔の温度が所定温度に達してから Zn 蒸発槽の温度を所定値まで上昇させた。Zn ガスが生成し、排気管から Zn ガスの活発な排出が見られるようになった時点で  $\text{SiCl}_4$  の供給を開始し、反応させた。

キャリアガスとしてはアルゴンを用い、Zn および  $\text{SiCl}_4$  ガス搬入路の双方から供給した。供給速度は双方とも 1 l/min とした。シリコン合成に与えるアルゴンガス供給量の影響についての検討も行った。

### 3. 結果及び考察

合成実験は次の日程で行った：平成 17 年 7 月 27-29 日、同 10 月 12-14 日、同 11 月 7-9 日、同 12 月 7-9 日、平成 18 年 1 月 16-18 日、同 2 月 15-17 日、同 2 月 22-24 日。得られた知見を以下に示す。

#### 3-1 不純物の生成機構

バッチ方式で実験を行っているとき排気管の閉塞が起きることがあった。このような場合には実験中に閉塞の原因となっている物質を除去する作業が必要であった。特に加熱している排気管とその上部に取り付けている加熱していないアルミ管との境目で空気を巻き込みやすかった。この時、ガス中の

Zn が酸化して酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) となり、排気管に付着して閉塞をもたらす現象が見られた。この時にアルミ管を取り外すと空気供給が一気に増えて炎を出して燃えることがあった。Fig. 4 に燃焼中の Zn の写真を示す。



Fig. 4. Combustion of Zn gas at the top of exhaust pipe occurring when the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extension tube is removed.

この状態でさらに四塩化珪素を投入すると炎の色が変わり、亜鉛の燃焼による青白い炎から暖黄色の炎にしばしば変化した。この呈色はシリコンの酸化であろう。残留物として白色の酸化珪素（シリカ）が検出された。

バッチ方式で四塩化珪素を投入した瞬間に亜鉛ガスが吹き飛ばされ、続いてすぐに空気が引き込まれるような気配が感じられた。Fig. 5 にこの状態で生成した生成物の X 線回折図形を示す。主成分であるシリコンの他に  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  が認められる。これは反応塔内に空気が吸込まれたことを示唆している。

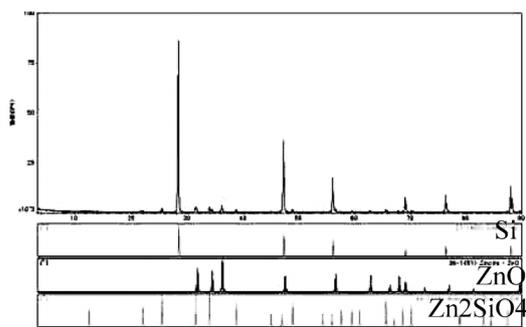


Fig. 5. X-ray Diffractogram of Si fibre. Existence of  $\text{ZnO}$  and  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  was revealed. Operational Conditions: Rigaku-RINT2000P/C, Cu  $\text{K}\alpha$ , 40kV-150mA.

空気吸い込みの一因は反応に関与する各気体の蒸気圧の差にあると思われる。表 1 に温度  $t$  (°C) と各気体の蒸気圧  $p$  (mmHg) の関係を示す。計算に当たり、 $\text{SiCl}_4$  についてはアントワン(Antoine)の式、

$$\log p = A - B/(C+t) \quad (1)$$

を用いた。Zn 及び  $\text{ZnCl}_2$  については沸点までの温度—蒸気圧曲線を外挿して求めた。後者の精度はあまり高くはない。しかし反応管中の  $\text{SiCl}_4$  の蒸気圧が Zn や  $\text{ZnCl}_2$  に比べて圧倒的に大きいことがわかる。

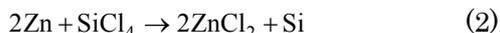
Table 1. Vapor pressure (mmHg) vs. temperature (°C).

	Zn <sup>1)</sup>	ZnCl <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	SiCl <sub>4</sub> <sup>2)</sup>
1000 °C	1,290	3,000	856,200
1100 °C	1,860	3,840	1,005,800
1200 °C	2,430	4,680	1,155,200
1300 °C	2,960	5,510	1,3034,00

1) Estimated from the vapor pressure curves up to the boiling point.

2) Estimated from the Antoine Equation; A=6.86267, B=1144.0 and C=230.0.

空気吸い込み現象をまとめてみる。まず、極めて高い蒸気圧を有する  $\text{SiCl}_4$  ガスが高温で膨張しながら反応塔内に供給されるために Zn ガスが一部はじき飛ばされる。次いで、



で表される化学反応が起こり、シリコンが生成する。Zn ガスは  $\text{SiCl}_4$  ガスに比較して極めて小さい蒸気圧をもつ  $\text{ZnCl}_2$  ガスに変化する。これに伴い、系内に急激な体積収縮が起きて減圧し、系外から空気を吸込むと考えられる。

このように  $\text{SiCl}_4$  を間欠的に供給する現在の方法は供給の度に大きな体積変化が起こり、系外から系内への空気の吸込みは避けられない。今後は  $\text{SiCl}_4$  の供給法を間欠式から連続式に変更する必要がある。

### 3-2 反応温度の影響

反応塔内の反応温度を 1200 から 1350 °C の間で変化させ、シリコン生成に対する温度の影響を検討した。生成量の温度依存性は見積もりが難しく、また再現性が乏しかったので、定量的な検討は行っていない。反応終了後における反応塔内部の写真を Figs. 6-8 に示す。



Fig. 6. Inside of reactor after the 1200 °C experiment.



Fig. 7. Inside of reactor with short (top) and long (bottom) exhaust pipes after the 1250 °C experiment.



Fig. 8. Inside of reactor after the 1350 °C experiment.

1200 °C (Fig. 6) で運転した時はガス供給部に黒色、繊維状のシリコンの生成が認められた。1350 °C (Fig. 8) ではガス供給部分はガラスが完全にむき出しになっており、更に上部もほとんど繊維が成長して

いない。これに対して 1250 °C (Fig. 7) では、ガス供給部分にほとんどシリコン繊維の生成は見られないが、その上部で、かつ僅かに温度の低い部分に多くの繊維状シリコンの生成が認められる。

以上から、 $\text{SiCl}_4$  と  $\text{Zn}$  との反応は温度の高い方が速やかに起きるが、その後の結晶成長まで考えると温度はわずかに低い方が良い。おそらく結晶の顕著な成長は 1200 °C、あるいはそれより低い温度でおきるであろう。繊維状シリコンを多量に合成するには 1200 °C あるいはそれ以下の温度が適していると推定された。

### 3-3 排ガス取り出し位置の影響

排ガス部に延長管を取り付けて排ガス位置を変化させて反応の様子を調べた (Fig. 3)。

1) 当初から行っていた原料ガス供給部分より高い位置からガス排気する場合は、排ガス管の周辺並びに入り口付近にシリコン結晶の生成が認められた。排ガス管の中でのシリコンの生成はあまり顕著ではなかった。しかし排ガス管の長さが短いため、ある程度の量の微細なシリコンが排ガス管から系外へ抜出てしまった可能性もある。

2) 延長管をもちい、供給部から 100 mm ほど下の位置から排ガスを行った場合は、排ガス管表面への析出物の生成は全く認められなかった。一方、排ガス管内において、ガス供給口より低く、炉にヒータが無く、温度の僅かに低い部分で繊維状のシリコンの成長が認められた。排ガス管入り口でのシリコン繊維の生成は見られなかった。このことからシリコン繊維の成長は炉内の温度分布と密接な関係をもつと考えられた。

排ガス管の内側と熱放射の影響を受けやすい管の外側とではシリコン繊維の生成に差異が認められた。このことは、一旦生成したシリコンの核ないし微粒のシリコンが移動し、成長に適した温度領域で成長した可能性を示唆している。実験ではこのシリコンが排ガス管を閉塞に至らせることがあり、排ガス部分あるいは反応塔全体の改良が必要になった。なお、排ガス管内に成長していた繊維は褐色であった。この化学分析はまだ出来ていないが、その色合いからみて酸化したシリコンを含むと思われる。おそらく、反応ガス中に生成した微細なシリコンが空気の吸込みによって酸化したものと考えられる。なおこの部分は反応塔内の上部と下部の境であり、ヒータが無いために温度の低い部分であった。

3) 延長管をもちい、供給部から 200 mm 下に排ガスを行った場合には、排ガス管の下部 50 mm 程度

がほぼ透明であった。この位置は反応塔下部の増埧加熱部に近く、温度が 1300 °C 程度まで上昇している。したがって、シリコンを主とする排ガス内の固体成分の析出が少なかったようである。なおこの実験のみ、 $\text{SiCl}_4$  の供給を連続ポンプで行った。このため排ガス管からの空気の巻き込みはほとんど無く、その意味では安定した運転が出来た。しかし、他の実験上の問題から、最初の段階で亜鉛ガスの生成が不安定となったためにシリカの生成が優先して起きてしまった。すなわちシリカが混合したシリコンがかなり多量に生成した。なお、この位置まで排ガス管を伸ばすと反応生成物の量は増加し、収率に貢献するようである。一方、排ガス管頂部のアルミナ管をはずすとシリコンの燃焼がみとめられた。このような条件下でもシリコンの一部がミスト状になって揮散しているものと推定される。

## 4. まとめ

平成 16 年度はシリコンの生成を確かめるための実験を行った。平成 17 年度はシリコンの生成条件をより明確するための実験を進めた。しかし 17 年度の実験では、16 年度に比較的容易に得られたシリコンが一転して得られにくくなってしまった。しかし反応中におきている処々の事柄が下記のごとく明瞭になってきた。

1) 排ガス管を通して外気に対して開放系であるような今回の反応塔では反応ガスの滞留時間を長くとれない。このため、シリコンの合成には速い反応を必要とし、現状の反応炉では 1200 から 1250 °C 程度の反応温度が適当である。

2) 1200–1250 °C で反応を行った場合、反応は非常に速く進むが、生成したシリコンが極めて小さい。成長した結晶はあまりみられず、超微粒のミスト状態になりやすい。

3) ガス中のシリコンミストは 1200 °C 以下まで温度を下げることによって成長し、繊維状シリコン結晶あるいは針状結晶になる。

4) 反応塔内における排ガスの取り出し位置に依存して繊維状のシリコンの成長が起こり、これが排ガス管の閉塞の原因となる可能性がある。シリコン繊維の成長は温度に依存し、実験後に繊維の見出された箇所では反応が必ずしも起こったのではないようである。すなわち、シリコンの核生成の場所と繊維状の結晶が成長する場所とは異なると考えられる。

これらの結果から、四塩化珪素の亜鉛還元による高

純度シリコンの合成法のベタースキームを想定することが出来る。まず、還元反応は 1200 から 1250 °C で行い、その後 1200 °C 以下に温度を下げ、繊維状シリコンを成長させる。このとき、精錬が可能となる。さらに、これを雰囲気ガスと分離し、加熱溶解することにより高純度シリコンを融体化してとり出す。この融体化処理によって、あるいはこの融体中に不活性ガスを通すことによって、更に高純度化が期待される。これらの知見をもとに、次年度の研究計画をたて、新たな反応塔の設計と、これに適した Zn ガス供給部および SiCl<sub>4</sub> 供給部の改良を行う予定である。

## 謝辞

全ての合成実験は名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターにおいて実施された。

装置架台部分の製作と反応炉の組み立ては同大技術専門職員の荒木規氏に手伝っていただいた。生成物の X 線分析の一部と電子顕微鏡観察は同日比野寿氏が行った。

反応槽およびガス輸送管などのシリカガラス製実験装置の製作はマキシマ技研（八王子市明神町 4-2-7-206）の牧島量氏が行った。

本研究を実施するにあたり、島宗技術士事務所と「四塩化ケイ素の還元による高純度シリコン製造条件の研究」（研究期間：平成 17 年 6 月 20 日～平成 18 年 3 月 31 日）、第一電通株式会社と「高純度シリコンの新しい製造方法の開発」（研究期間：平成 17 年 7 月 1 日～平成 18 年 3 月 31 日）の共同研究契約を交わした。

本研究に関連し、岐阜県研究開発財団のプロジェクト創出研究会育成事業（武藤高義コーディネータ）の支援のもとに、「シリコンの新しい製造法に関する研究会」（代表：石澤伸夫）と題した研究会を平成 17 年度中に都合 5 回（そのうち 1 回は講演会）開催した。この講演会を機にいくつかの企業から本研究に対する興味が寄せられた。

ここで述べられなかった方々も含め、御協力を頂いた多くの皆様に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 島宗孝之、石澤伸夫：セラミックス基盤工学研究センター年報 Vol.4. 37-42 (2004)
- 2) 島宗孝之、石澤伸夫：シリコン及びその製造方法；特願 2005-110546 特許庁 (2005)

# 研究業績

2005年4月から2006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。各項目はそれぞれの内容を示します。

論文等：題目、著者、誌名または書籍名、要旨

口頭発表：題名、発表者、発表学協会、発表年月日および開催地

## 機能創製部門・環境素材グループ

### <論文>

**"Development of innovative three-way catalysts containing ceria-zirconia solid solutions with high oxygen storage/release capacity". (セリアジルコニア固溶体を用いる酸素貯蔵放出能三元触媒の開発), M.Sugiura, M.Ozawa, A.Suda, Akihiko, T.Suzuki, T.Kanazawa, Bulletin of the Chemical Society of Japan 78(5) (2005) 752-767**

自動車排ガス浄化触媒に広く実用化されているセリアジルコニア酸素ストレージ能(O<sub>2</sub>SC)触媒の発見と開発、改良経緯に関するレビューで、日本化学会化学技術賞受賞に対する総説論文。セリアジルコニアの酸素貯蔵放出特性は、19986年の小澤らの発見が最初で、従来セリウム酸化物の酸化活性が表面での吸着もしくはごく表層の格子酸素の活性化とともに起こるセリウムの価数変化によると限定され理解されていた。触媒反応の促進と触媒の活性化方法において、固体からの大量供給という新しい概念を提出し、酸素貯蔵量の大きい組成による新しい浄化触媒設計の概念を可能にした。セリアジルコニア系において実用に耐える高酸素貯蔵能および高温安定性に優れた材料が見出され、これを用いた自動車触媒が1987年以降、自動車排ガス浄化触媒として実用化され、排ガスの低エミッション化技術として不可欠な要素として定着した。さらに、この性能向上を目的として、第二世代、第三世代のセリアジルコニア組成および複合材料化を検討し、種々の方法により複合微粒子を作ることにより、O<sub>2</sub>SC向上が可能であることがわかった(注：1993年以降の開発には日本セラミックス協会技術賞も受賞)。

この材料開発について技術面から詳述した。担体組成の検討により高性能セリアジルコニアを用いた触媒が開発され、ガソリンエンジンシステムのO<sub>2</sub>SC制御用に組み込まれた触媒成分として、改良開発が進んでいる。また、セラミック材料開発における高O<sub>2</sub>SC材料およびその概念はひろく自動車触媒の設計にも応用されており、この技術により希薄排出エンジン(ULEV)の開発が可能になった。従来大きな問題であった沿道大気汚染公害の解決が大きく進み、化学技術による健康な市民生活への貢献がはかられた。また、地球規模の大気汚染対策にも有効として、米国政府による推奨も得た技術であり、今後ともそのための技術開発に邁進してゆくつもりである。

**M.Ozawa,"Thermal stabilization of catalytic compositions for exhaust treatment through rare earth modification of alumina nanoparticles" (アルミナ系ナノ粒子による排ガス処理用熱安定性触媒) J.Alloy.Compds. in press (2006)**

希土類国際会議招待講演論文。1980年代半ばから実用化された自動車用ランタンアルミナ触媒担体を中心に、希土類元素のナノアルミナ粒子への利用についてレビューした。自動車触媒に利用された耐熱性アルミナ微粒子は、現在自動車触媒材料として不可欠で広く実用化されている。その耐熱性はセラミックスの焼結現象および相転移によって理解できる。希土類の効果として元素依存性を詳細に検討するとともに、耐熱性向上メカニズムを研究した。イオンの価数とイオン半径が重要

であり、さらに合成手法やアルミナの物性に依存する複雑な現象がみられる。この応用として、セリア系酸素貯蔵能触媒への利用、NO<sub>x</sub>浄化触媒やコート層技術への応用など展開がはかられており、環境浄化技術と希土類の科学と技術を結ぶ重要な研究分野であることを報告した。

**"Ultrasonic vibration potential and zero charge point of some rare earth oxides in water", (水中での希土類金属酸化物の超音波振動電位) M.Ozawa, M.Hattori, J.Alloy. Compds. in press (2006)**

一連の希土類金属酸化物の水中超音波振動電位 (UVP) を測定した。セリウム酸化物を除き、他の三価希土類の多くが、低 pH 側で正、高 pH 側で負となるように変化し、pH=8-9 付近に UVP はゼロとなる電荷ゼロ点を示した。電気陰性度により考察したが単純な金属イオンの電気陰性度では電荷ゼロ点を説明できず、酸化物の金属-酸素の結合全体を考慮する必要がある。いくつかの元素について電荷ゼロ点とゼータ電位に関する本報のデータが初めてのものとなる。

**"Formation and decomposition of some rare earth (RE=La, Ce, Pr) hydroxides and oxides by homogeneous precipitation", (均一沈殿法による希土類金属酸化物と水酸化物の生成と分解) M.Ozawa, R.Onoe, J.Alloy. Compds. in press (2006)**

希土類金属 (La, Ce, Pr) 硝酸塩水溶液から均一沈殿法によって合成した化合物の道程および熱分

解挙動を調べた。ランタンおよびプラセオジウムでは水酸化物が、セリウムでは酸化物が生成した。水酸化物の大気中熱分解では反応が3段階に分かれて進行した。これらの化学反応および反応の活性化エネルギーを測定し、金属酸化物微粒子を合成する手法を提案した。

**"Internal Friction and Oxygen Migration in Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> (x = 0.0-1.0) Superconductors at Low Frequencies" (Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> (x = 0.0-1.0) 超伝導体の内部摩擦と酸素拡散) M.Inagaki, M.Ozawa, J.Alloy. Compds. in press (2006)**

室温から 700°C までの内部摩擦測定によって、超伝導性 Nd<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>CuO<sub>y</sub> (x = 0.0-1.0) 固溶体の格子内の酸素緩和を観測した。内部摩擦ピークは Cu-O 面内のサイト間酸素移動に対応する緩和で、La-Nd の組成によって変化したが、そのピーク温度とピーク形状は固溶量に一樣には依存せず複雑な挙動を示した。緩和の活性化エネルギーは 1.2 から 1.6eV の間にあり酸素の移動に対して層状構造内で運動性を半値意して増加するものと考えられる。また、結晶内の La と Nd の分布の不均一性も反映して酸素移動がおこるため、緩和時間や活性化エネルギーは単純には格子定数に依存しないと考えられる。内部摩擦法によれば、緩和(欠陥の運動)の観点から、結晶内の局所不均一性を評価できる。

## < 著 書 >

「セリウムがいまおもしろい」 小澤正邦 分担執筆 2章と6章 ティーアイシー(2005)

セリウムの産業上利用に関する最近のトピックスを集めた解説書。著者は、「自動車触媒」と「セリアジルコニア微粒子のシンタリング」について執筆した。セリウム酸化物は、自動車排ガス浄化

触媒の成分として多用され、その微粒子は開発対象として、さまざまに取り上げられている。自動車触媒におけるセリウムの主要な機能である酸素ストレージ能について解説し、その利用の展開について述べた。また、セリアジルコニアは環境浄化へのナノ粒子の応用が進んでおり、その物性

について関心が集まっている。触媒への応用面から、高温でのシタリング現象およびそれを防

止する技術について所見を述べた。

### ＜口頭発表・ポスター発表＞

LaSrCoO<sub>4</sub> の構造、触媒活性および合成方法の効果 楊小毛、小澤正邦 第 22 回希土類討論会 平成 17 年 5 月 25-26 日 大阪

アルカリ添加 CsHSO<sub>4</sub> の電気伝導性 清水重範・小澤正邦 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 平成 17 年 9 月 27-29 日 大阪

希土類修飾アルミナ触媒担体の耐熱性におよぼす作製法の効果 西尾吉豊、小澤正邦 第 22 回希土類討論会 平成 17 年 5 月 25-26 日 大阪

ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系イオン伝導体の内部摩擦と酸素緩和 小澤正邦・井村謙介 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 平成 17 年 9 月 27-29 日 大阪

酸化鉄アルミナ触媒の耐熱性におよぼすランタン修飾の効果 田中斉景、加藤修、小澤正邦 第 22 回希土類討論会 平成 17 年 5 月 25-26 日 大阪

希土類金属酸化物及び複合粒子の水中超音波振動電位 服部将朋、小澤正邦 粉体および粉末冶金協会平成 17 年度秋季大会 平成 17 年 11 月 15-16 日 浜松

CsHSO<sub>4</sub> の電気伝導性に及ぼすアルカリ添加の効果 清水重範 小澤正邦 日本材料学会セラミックス材料部門委員会公開討論会 2005.7.19 京都

圧電複合振動子法によるジルコニアの高温擬弾性測定 小澤正邦 粉体および粉末冶金協会平成 17 年度秋季大会 平成 17 年 11 月 15-16 日 浜松

“Catalytic nanoparticle rare earth ceramics and its thermal stabilization for automototive exhaust treatment”, Masakuni Ozawa 1<sup>st</sup> Internal Symposium of Ecotopia Science 2006.8.8-9 Nagoya

LnSrCoO<sub>4</sub>(Ln=希土類)の合成と酸化触媒活性 楊小毛、小澤正邦 日本セラミックス協会当会支部学術研究講演会 平成 17 年 12 月 2 日 名古屋

“Sintering behavior of nanometer-size powders” Masakuni Ozawa 1<sup>st</sup> Internal Symposium of Ecotopia Science 2006.8.8-9 Nagoya

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> セラミックスの内部摩擦と酸素緩和 小澤正邦・伊藤基哉 セラミックス科学基礎討論会 平成 18 年 1 月 19-20 日 高知

Oxygen defect and dynamic modulus relaxation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub> ceramics', M.Ozawa, 6<sup>th</sup> Pacific Rim conference on ceramic and glass technology 2005.9.11-16 Maui

メソポーラス硫酸ジルコニアの合成と評価 横井大輔・小澤正邦 日本セラミックス協会年会 平成 18 年 3 月 14-15 日 東京

ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系イオン伝導体の内部摩擦と酸素緩和 小澤正邦・井村謙介 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 平成 17 年 9 月 27-29 日 大阪

希土類添加ジルコニアの内部摩擦と酸素緩和 小澤正邦・桑原哲 日本セラミックス協会年会 平成 18 年 3 月 14-15 日 東京

## 機能創製部門・複合機能グループ

### <論文>

" **Liquid phase epitaxial growth of (Bi, Lu)<sub>3</sub>(Fe, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> films with in-plane anisotropy for magneto-optical imaging** ", Kazumasa Ida, Norio Kawamae, Saburo Hoshi, Takato Machi, Takeshi Kono, Junko Yoshioka-Kato, Noriko Chikumoto, Naoki Koshizuka, Nobuyasu Adachi, Takashi Okuda, Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers (2005), 44(4A), 1734-1739

磁気光学インディケータ用面内磁気異方性をもった(Bi,Lu)<sub>3</sub>(Fe,Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>ガーネット薄膜を液相エピタキシー法で作製するための重要な指針を示す。特に基板と膜の間に生じる格子ミスマッチによる応力誘起磁気異方性の役割を示す。ミスマッチは低温での観測範囲まで含んだ考慮が必要である。また、基板面は(100)面を用いたほ

うが(111)面を用いた膜よりも面内磁気異方性の制御はすぐれている。このインディケータを用いてYBCOへの磁束侵入の明瞭に観測することができた。

" **Low-temperature processing of PZT-PMN thin film by sol-gel casting**", Tomoya Ohno, Hisao Suzuki, Masayoshi Fuji, Toshitaka Ota, Minoru Takahashi, Funtai Kogaku Kaishi (2005), 42(6), 396-400.

微粒子が分散する前駆体溶液をつくるためのゾルゲルプロセスの最適化の基本的なコンセプトを研究した。1ミクロンの厚みの強誘電体PMN-PZTをシリコンウエハー上に1回のコーティングと低温アニール処理により形成した。膜は優れた誘電特性を持つ極めて良好な強誘電性を示した。

### <口頭発表・ポスター発表>

「磁気光学インディケータ用Bi置換磁性ガーネット薄膜作製」、植松大輔、安達信泰、奥田高士、太田敏孝、町敬人、腰塚直己  
日本セラミックス協会東海支部 第31回東海若手セラミスト懇話会 2005年夏期セミナー  
2005年6月 犬山

「珪化木を模倣したアパタイト多孔体の作製」、永塚孝裕 吉田治樹  
日本セラミックス協会東海支部 第31回東海若手セラミスト懇話会 2005年夏期セミナー  
2005年6月 犬山

「マイクロ波デバイス用ガーネット薄膜における磁気特性の温度依存性」、植松大輔、八木慎太郎、安達信泰、太田敏孝、早川裕、奥田高士

電気学会東海支部 東海支部若手セミナー 平成17年度第1回アドバンスト・マグネティクス研究会  
2005年9月 名古屋

"Temperature Stability of High Frequency Microwave Properties on Ferrimagnetic Garnet Film", N. Adachi, S. Yagi, T. Ota  
The American Ceramic Society  
6<sup>th</sup> Pacific Rim conference on ceramic and glass technology 2005.9.11-16 Maui

"Magnetic Properties of NdFeB films with Mo, Ta, Nb, W, Ti, Cu, SiO<sub>2</sub> or Si substrates", Y. Isa, M. Sakamura, N. Adachi, T. Ota, A. Sugimura, K.

Nomura, T. Okuda, K. Sakamoto, A. Nakanishi

2005年11月 愛知

The American Ceramic Society

6<sup>th</sup> Pacific Rim conference on ceramic and glass technology 2005.9.11-16 Maui

"Preparation of Porous Hydroxyapatite Ceramics Derived from Wood", T.Eitsuka, H.Yoshida, M.Sakamura, N.Adachi, T.Ota

The American Ceramic Society

6<sup>th</sup> Pacific Rim conference on ceramic and glass technology 2005.9.11-16 Maui

「Si 基板上への熱処理結晶化 Nd-Fe-B 系薄膜磁石の作製」、伊佐泰紀、吉村強志、安達信泰、坂本功、奥田高士、太田敏孝

「半導体基板上への高性能希土類薄膜磁石の合成と磁気特性」、吉村強志 伊佐泰紀 安達信泰 坂本功 奥田高士 太田敏孝

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表会 2005年12月 名古屋

「磁界中で熱処理結晶化させた Nd-Fe-B 系薄膜磁石の磁気特性」、伊佐泰紀 吉村強志 安達信泰 坂本功 奥田高士 太田敏孝

日本セラミックス協会基礎科学部会 第44回セラミックス基礎科学討論会 2006年1月 高知

第29回日本応用磁気学会学術講演会、2005年9月 長野

「コンニャク石を模倣した可撓性セラミックスの作製」

太田敏孝、玉木康介、安達信康、佐藤市周

日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム 2005年9月、大阪

「(110)基板を用いた Bi 置換磁性ガーネット薄膜の磁気特性」、植松大輔、安達信泰、奥田高士、太田敏孝、町敬人、腰塚直己

電気学会東海支部 東海支部若手セミナー 平成17年度第2回アドバンスト・マグネティクス研究会

「シリコン基板上への希土類薄膜磁石の合成」、安達信泰・伊佐泰紀・吉村強志・太田敏孝・奥田高士・坂本功

日本セラミックス協会 2006年年会

2006年3月 東京

「水溶液滴下法による KNbO<sub>3</sub> 結晶の作製」、吉口尚・太田敏孝・安達信泰

日本セラミックス協会 2006年年会

2006年3月 東京

## 解析設計研究部門・解析システム研究グループ

### <論文>

"Al<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, a new phase in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system"

Stefan T. Norberg, Stefan Hoffmann, Masahiro Yoshimura and Nobuo Ishizawa

*Acta Crystallographica Section C*, **C61**[3] i35-38 (2005.4).

融体急冷法を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の新規化合物

Al<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>13</sub>を見出し、その構造を単結晶 X 線回折法により明らかにした。この構造の対称は斜方晶系空間群 Cm2m、a=3.6509(19), b=9.368(5), c=12.554(6)Å である。構造中では Ti ないし Al は歪んだ八面体及び三方両錘体型に酸素原子に囲まれ。これらの多面体の二重鎖が形成され、c 軸

に平行に並んでいる。

### "Ionization potentials of transparent conductive indium tin oxide films covered with a single layer of fluorine-doped tin oxide nanoparticles grown by spray pyrolysis deposition"

Tatsuo Fukano, Tomoyoshi Motohiro, Takashi Ida and Hiroo Hashizume,

*J. Appl. Phys.*, **97**, 084314 (2005.4).

ガラス基板上の酸化インジウムスズ (ITO) 膜に、スプレー熱分解法によりフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) のナノメートルサイズ粒子を成長させた。ITO と FTO のイオン化ポテンシャルがそれぞれ  $\sim 4.76$ ,  $\sim 4.64$  eV であるのに対して、7 nm の FTO 粒子で被覆した ITO 膜は 5.01 eV のイオン化ポテンシャルを示す。この膜は有機エレクトロルミネッセンス素子や高効率発光素子の透明電極材料として有望である。

### "Correction for counting losses in X-ray diffractometry"

Takashi Ida and Yoshihiro Iwata

*J. Appl. Cryst.*, **38**, 426-432 (2005.6)

計数法における数え落としのモデルとして、非拡張死時間モデルと拡張死時間モデル、パルス高分析器窓モデル、検出系の死時間と死時間の拡張度をパラメータとして含む中間拡張死時間モデルとを比較した。中間拡張死時間モデルについて、単純な形式の解析解が得られる高精度な近似形式も導いた。箔挿入法により測定された粉末回折ピーク形状図形に対する詳細なフィッティング解析の結果、非拡張死時間モデルと拡張死時間モデルでは系統的な残差が現れる一方で、パルス高分析器窓モデルと中間拡張死時間モデル、その近似形式ではいずれも誤差の範囲内で実測の数え落とし挙動が再現された。

### "Redetermination of $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> obtained by melt casting"

Norberg, S.T., Ishizawa, N., Hoffmann, S., Hoffmann,

S. & Yoshimura, M.

*Acta Crystallographica Section E*, **E61**[8], i160-i162 (2005.9)

酸化アルミニウムと酸化チタニウムの等モル混合物を熔融急冷することにより  $\beta$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 結晶が合成された。この結晶には二つの八面体席があり、これらの席に入る Al と Ti の占有率はあまりよくわかっていなかった。焼結体を粉砕しておこなわれた過去の粉末構造解析では Al と Ti の席占有率が両席で同じであるとされている。本研究ではこれら二つの八面体席に入る Al と Ti の比率が 0.626(7):0.374(7)、および 0.687(3) : 0.313(3) と求められた。前者の席は後者よりも八面体歪が小さく、Al<sup>3+</sup> よりやや大きいイオン半径をもつ Ti<sup>4+</sup> は歪の小さい八面体席を好むことがわかった。

### "Connection of segmented intensity data measured with a multiple-detector system for powder diffractometry"

Takashi Ida

*J. Appl. Cryst.*, **38**, 795-803 (2005.10)

検出器多連装型システムによって測定された区分的な強度データを接続するための新しい方法を開発した。この方法は Fourier 計算によるデコンボリューション/コンボリューション法に基づき、ピークシフトや強度、バックグラウンドの違いだけでなく、検出器ごとに装置関数が異なっていることによるピーク形状のわずかな変形も調整/修正することができる。この方法をつくば軌道放射光施設 KEK-PF 粉末回折ビームライン BL-4B<sub>2</sub> に設置された検出器六連装型粉末回折計により収集された回折強度データに適用し、6本の区分的な強度データから、滑らかに接続された1本の回折強度データが得られることが確認された。

### "A compact furnace for synchrotron powder diffraction measurements up to 1807 K"

Masatomo Yashima, Masahiko Tanaka, Kenjiro Oh-uchi and Takashi Ida

*J. Appl. Cryst.*, **38**, 854-855 (2005.10)

つくば軌道放射光施設 KEK-PF 粉末回折ビームライン BL-4B<sub>2</sub> の高分解能検出器多連装型粉末回折計 (MDS) に設置するためのコンパクトな電気炉を設計・製作した。この電気炉により大気中 1807 K での粉末回折強度データを収集することができる。

### "K-site splitting in KTiOPO<sub>4</sub> at room temperature",

Norberg, S.T., & Ishizawa, N.

*Acta Crystallographica Section C*, **C61**[10], i99-i102 (2005.11)

強誘電体の一つである KTiOPO<sub>4</sub> 結晶の室温の構造を放射光単結晶 X 線回折法により精密化した。結晶は空間群 Pna2<sub>1</sub> に属する。K には K1 および K2 という結晶学的に独立な二つの席があるが、これらはそれぞれ更に c 軸方向に 0.287(13) および 0.255(13) Å 離れた位置に統計的に分布している。KTP と同型構造をとる RbTiOAsO<sub>4</sub> や CsTiOAsO<sub>4</sub> などではこのようなアルカリ原子の統計的分布が室温で既に確認されていた。しかし、KTiOPO<sub>4</sub> においても室温で類似の不規則性が認められたのは本研究が初めてである。

### "Growth of Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> Crystals from a Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Flux"

Katsuya Teshima, Daiki Tomomatsu, Takaomi Suzuki, Nobuo Ishizawa, and Shuji Oishi

*Crystal Growth and Design*, **6** [1] 18-19 (2006.1)

Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> をフラックスとして Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> 結晶が初めて合成された。結晶は六方板状、最大で 3.3x3.3x0.5mm 程度の大きさを持ち、{0001}、{01-12}、{10-14} 面に囲まれている。色は黄色みを帯びた透明で、ピクノメトリー法で測定した密度は 7.70(2)g/cm<sup>3</sup> であった。Na<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液中における Na<sub>2</sub>Ta<sub>4</sub>O<sub>11</sub> の溶解度曲線を決定した。

### "A noncentrosymmetric polymorph of Gd<sub>3</sub>RuO<sub>7</sub>"

N. Ishizawa, Keishi Hiraga, Douglas du Boulay,

Hisashi Hibino, Takashi Ida & Shuji Oishi

*Acta Crystallographica Section E*, **E62**, i13-i16 (2006.1)

Gd<sub>3</sub>RuO<sub>7</sub> の新しい多形を見出した。この結晶構造は対称中心をもたない空間群 P2<sub>1</sub>nb に属し、既知の対称中心をもつ構造(空間群 Cmc<sub>2</sub>m)の超構造である。RuO<sub>6</sub> 配位八面体は頂点を共有して一次元鎖を形成し、Gd と O 原子からなるマトリックス中に c 軸に平行に並んでいる。RuO<sub>6</sub> 配位八面体には 2 種類あり、一つは一種類、他の一つは二種類の傾斜システムをもつ。Gd は 7 個の O 原子に囲まれている。幾何学的に見て、Cmc<sub>2</sub>m 構造と P2<sub>1</sub>nb 構造とは相転移の関係で結ばれていると考えられ、この相転移には Gd 原子の b 軸方向への変位とこれに伴う Gd 原子の配位数の変化、および RuO<sub>6</sub> 配位八面体の傾斜システムの変化が密接に関連している。

### "Symmetrization of diffraction peak profiles measured with a high-resolution synchrotron X-ray powder diffractometer"

Takashi Ida and Hisashi Hibino

*J. Appl. Cryst.*, **39**, 90-100 (2006.2)

二重デコンボリューション法により、高分解能軌道放射光粉末回折計で収集されたデータに見られる回折ピーク形状の非対称性を除去することに成功した。この方法では、はじめに高分解能回折計の軸発散収差に由来する非対称性を先験的な理論モデルに基づいて除去し、さらに実験的に評価される入射 X 線の分光強度分布に由来する非対称成分を除去する。ピークの対称化処理を施せば構造解析を目的とした Rietveld 法の適用などが容易となるだけでなく、試料固有の本質的な回折ピーク形状を抽出することも可能になる。つくば軌道放射光施設 KEK-PF において測定された ZnO 標準粉末試料の 42 反射の回折強度を個別プロファイルフィッティングにより抽出し、最小二乗法により O 原子の z 座標と各原子の非等方性原子変位パラメータを最適化した結果、単結晶法により精密化された構造パラメータと誤

差の範囲で一致し、信頼度因子は  $R = 0.85\%$ ,  $R_w = 1.57\%$  となった。また格子定数は  $a = 0.3249847(18)$  nm,  $c = 0.520650(3)$  nm と見積もられ、これも Bond 法によって決定された値  $a = 0.324990(4)$  nm,  $c = 0.520660(6)$  nm [Albertsson & Abrahams, 1989] と誤差の範囲で一致した。

#### "Electron microscopic study on SrGdMnO<sub>4</sub>"

Hiromi Nakano, Nobuo Ishizawa, Naoki Kamegashira, Zulhadjri and Toetsu Shishido

Proceedings of Rare Earths 2004 in Nara, Journal of Alloys and Compounds, Vol 408-412C pp 593-597 (2006.3).

フローティングゾーン法により合成された SrGdMnO<sub>4</sub>結晶はK<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>型構造をとるが、理想的な正方晶系の構造からわずかに歪んでいることを見出した。結晶は斜方晶系で  $a \sim b = 0.532(4)$  nm,  $c = 1.271(6)$  nm である。高温TEM観察の結果、構造相転移が1018K付近に観測された。この温度以上で理想的構造になるものと考えられる。

#### "The effect of Fourier series truncation errors on the electron density distribution of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Examination using the molecular dynamics simulation and the synchrotron X-ray data "-

Kenji Tateishi, Douglas du Boulay and Nobuo Ishizawa

Annual Report of the Ceramics Research Laboratory,

Nagoya Institute of Technology

Vol. 4, 29-36 (2005.3)

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>結晶中における電子密度分布に与えるフーリエ級数打ち切り誤差の影響を分子動力学シミュレーションから検討した。注意深い精密なX線回折実験から得られる電子密度分布の残差ピークは、原子の非球対称的電子分布や化学結合に起因するだけではなく、結晶の構造の不規則性にも起因するものとして有意に検出できることを明らかにした。(2004年度未報告分)

#### "太陽電池用高純度シリコンの新しい製造法"

島宗孝之、石澤伸夫

Annual Report of the Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

Vol. 4 37-42 (2004.3)

四塩化珪素を亜鉛で還元することによって太陽電池級の高純度シリコンを合成を試みた。生成条件を工夫することにより、今までに報告のない繊維状の形態をもつ単結晶シリコンが生成できることがわかった。この繊維状シリコンを経由してシリコンを熔融することにより、従来困難とされてきた、四塩化珪素から太陽電池用シリコン多結晶ないし単結晶への連続 casting プロセスの可能性が拓けた。(2004年度未報告分)

### <総説・解説>

#### "Topotaxial Hydrothermal Anion Exchange in the Apatite Structure"

J.C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, N. Ishizawa & S. Oishi

Phosphorous Research Bulletin Vol 17 (2005.1) 37-44.

KOH水溶液中で500°C、12時間水熱処理することにより塩化クロルアパタイト単結晶を水酸アパ

タイト単結晶に変換できることを見出した。このトポタクティックな陰イオン置換はクラスター溶解析出機構によると考えられる。さらに、KF溶液中で500°Cで水熱処理することにより、塩化クロルアパタイト単結晶および水酸アパタイト単結晶をフッ素アパタイト単結晶に変換できることを見出した。(2004年度未報告分)

## "Phase transition in $\text{KTiPO}_4$ "

Stefan NORBERG

Annual Report of the Ceramics Research Laboratory,  
Nagoya Institute of Technology

Vol. 4 15-20 (2005.3)

$\text{KTiOPO}_4$  (KTP, チタニルリン酸カリウム) は電気光学素子や非線形光学素子などへ広く応用される良く知られた材料であり、最近では青色発光性

を利用した医療手術用レーザー照明関係への応用でも注目されている。非線形光学材料としてのKTP結晶の重要性が認識されて数十年たつが、この物質の強誘電-常誘電相転移の真の姿についていくつかの重要な進展があったのはつい最近のことである。この小稿はこれらの進展についてまとめている。(2004年度未報告分)

## <報 文>

### "Symmetrisation of synchrotron X-ray powder diffraction peak profiles"

Takashi IDA and Hisashi HIBINO

Photon Factory Activity Report 2004 #22 Part B, 261  
(2005.11)

二重デコンボリューション法により、高分解能軌道放射光粉末回折計で収集されたデータに見ら

れる回折ピーク形状の非対称性を除去することに成功した。この方法は、はじめに高分解能回折計の軸発散収差に由来する非対称性を先験的な理論モデルに基づいて除去し、さらに実験的に評価される入射X線の分光強度分布に由来する非対称成分を除去するものである。

## <口頭発表・ポスター発表>

高温TEMを用いた希土類マンガナイトの構造相転移のその場観察

中野裕美、亀頭直樹、石沢伸夫  
日本顕微鏡学会 2005.3 つくば

フーリエ級数打ち切り誤差が $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の電子密度分布に与える影響

立石賢司・石沢伸夫  
第31回日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー 2005.6 犬山

電極材料  $\text{SrRuO}_3$  のフラックス法による単結晶合成及びその評価

平賀慶史・石沢伸夫  
第31回日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー 2005.6 犬山

$\text{SrGdMnO}_4$  の結晶構造

諏訪毅・石沢伸夫・中野裕美

第31回日本セラミックス協会東海支部東海若手セラミスト懇話会夏期セミナー 2005.6 犬山

Symmetrisation of Powder Diffraction Peak Profiles by a Fourier Method

Takashi Ida

XX Congress of the International Union of Crystallography, 2005.8 Florence

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の電子密度分布に与えるフーリエ級数打ち切り誤差の影響

石沢伸夫・立石賢司

日本セラミックス協会2004年秋季シンポジウム 2005.9 堺

層状ペロブスカイト型マンガ氧化物のヤーンテラーひずみに関連した構造変化のその場観察

中野 裕美・石沢 伸夫・亀頭 直樹  
日本セラミックス協会2004年秋季シンポジウム  
2005.9 堺

**IN-SITU OBSERVATION OF STRUCTURAL  
TRANSITION IN RARE EARTH  
MANGANITES BY TEM**

**Hiromi Nakano, Nobuo Ishizawa, Naoki  
Kamegashira**

**6th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass  
Technology, 2005.9 Hawaii**

**K<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>結晶のフラックス育成**

堀田謙次・手嶋勝弥・鈴木孝臣・石沢伸夫・大  
石修治

第50回人工結晶討論会 2005.11 名古屋

**塩化亜鉛直接電解の試み**

石澤伸夫・島宗孝之

第29回電解技術討論会ーソーダ工業技術討論会  
2005.11 京都

**遠心力を利用した粉末の密度評価システムの開  
発**

井田隆・勝股秀夫・日比野寿

日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会  
2005.12 名古屋

**Gd<sub>3</sub>RuO<sub>7</sub>の対称中心を持たない構造**

平賀慶史・日比野寿・井田隆・石澤伸夫・大石  
修治

日本結晶学会年会 2005.12 姫路

**BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=Gd,Eu)単結晶の構造解析**

諏訪毅・日比野寿・井田隆・石沢伸夫・中野裕  
美

日本結晶学会年会 2005.12 姫路

**粉末回折ピーク形状解析のための汎用プロファ  
イル関数の開発**

井田隆

日本結晶学会年会 2005.12 姫路

**低対称の構造をもつGd<sub>3</sub>RuO<sub>7</sub>単結晶の合成とX  
線構造解析**

平賀慶史・日比野寿・井田隆・石澤伸夫・大石  
修治

日本セラミックス協会基礎科学討論会 2006.1  
高知

**BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=Gd,Eu)のMn-O-Mn鎖の酸素原  
子変位パラメータの特異性**

諏訪毅・日比野寿・井田隆・石沢伸夫・中野裕  
美

日本セラミックス協会基礎科学討論会 2006.1  
高知

**γ-アルミナの不規則構造のモデル化**

浅井 一浩・井田 隆・日比野 寿

日本セラミックス協会基礎科学討論会 2006.1  
高知

**Phase behavior of layered manganites  
BaLn<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = rare earth)**

**Hiromi Nakano, Hirohisa Satoh, Naoki  
Kamegashira, Nobuo Ishizawa**

**15th International Conference on Ternary and  
Multinary Compounds, 2006.3 Kyoto**

**Diffusion of Li atoms in the lithium manganite  
with a disordered spinel structure.**

**Nobuo Ishizawa**

**Keynote lecture of the plenary session, ICDD  
spring meeting, 2006.3, Philadelphia, USA**

< 論 文 >

**“Effect of flow rate and CO<sub>2</sub> content on the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by bubbling method”**

Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Journal of Crystal Growth, 276, 541-548 (2005)

炭酸カルシウム粒子は、製紙、ゴム、プラスチック、塗料などの分野で幅広く応用されており、ますます注目されている。本論文では、CaCl<sub>2</sub> 溶液中に CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> の混合ガスを流すことにより CaCO<sub>3</sub> 粒子を合成した。ガス流量や CO<sub>2</sub> 濃度が CaCO<sub>3</sub> 粒子形成に及ぼす影響を SEM および XRD を用いて調査した。その結果、ガス流量や CO<sub>2</sub> 濃度を増加させることによりカルサイトへの変化が抑制され、バテライトの収量が増加することがわかった。また、ガス流量の変化に伴う pH や反応時間の変化や二酸化炭素の溶解の影響を調査した。

**“Effect of Mesoporous Silica Buffer Layer on the Orientation of MFI Zeolite Membranes”**

Fa-Zhi ZHANG, Masayoshi FUJI, Minoru TAKAHASHI

Journal of American Ceramic Society, 88, 2307-2309 (2005)

メソポーラスシリカ層でプレコートをした、もしくはほどこしていないポーラスな  $\alpha$ -アルミナ基板上に MFI ゼオライト薄膜を成長させたものは、その場結晶化法によって行われた。b-配向している MFI 薄膜はメソポーラスシリカによってコーティングをほどこされた基板より得た。表層がランダムな配向、[h0h]配向である薄膜はコーティングをほどこしていない  $\alpha$ -アルミナ基板より得た。基板の化学的特性は薄膜の配向の効果によって大きく影響を受けることが示された。

**“Factors affecting the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method”**

Yong Sheng HAN, Gunawan HADIKO, Masayoshi FUJI, Minoru TAKAHASHI

Journal of the European Ceramic Society, 26, 843-847 (2005)

CaCl<sub>2</sub> 溶液中へ CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスをバブリングすることによる炭酸カルシウムの合成(PCC)を行った。粒子合成条件が生成粒子に及ぼす影響を XRD や SEM により調査し、CaCl<sub>2</sub> の初期濃度、ガス流量、温度が大きく影響することがわかった。CaCl<sub>2</sub> の初期濃度が低い場合やガス流量が大きい場合には球状のバテライトが形成されやすく、それ以外の条件では斜方形粒子が形成された。温度はアルゴナイト形成に影響し、針状のアルゴナイトが 60°C で形成した。また、バブリング時間と攪拌量は炭酸カルシウム粒子の状態にあまり影響しないことがわかった。

**“Development of a simple method for the preparation of a silica gel based controlled delivery system with a high drug content”**

Kotoe Machida OHTA, Masayoshi FUJI, Takashi TAKEI, Masatoshi CHIKAZAWA

European Journal of Pharmaceutical Science, 26, 87-96 (2005)

シリカゲルをコア粒子として使い、正確な高含有量薬物を輸送するための簡易調整法を試みた。予備加熱した薬物溶液か懸濁液にシリカゲルを浸漬させることにより薬物を充填した。薬物充填プロセスは HPLC, SEM, DSC, PXRD, 窒素吸着法により分析した。次に、薬物放出を制御するために薬物充填シリカゲル表面を水酸化プロピルメチルセルロース (HPMC) と水に分散させたエチルセルロース (Aquacoat) により被覆した。薬物放

出の進行を溶解試験により分析した結果、薬物充填プロセスを繰り返すことによりシリカゲルが 450 mg/g までの多量の薬物を吸着できることがわかった。薬物充填プロセスの分析結果から、薬物充填プロセス中シリカゲル細孔内で薬物の析出が起こることと薬物充填効率は薬物の溶解度に強く依存することが判明した。一方、溶解試験から薬物放出は薬物充填シリカゲルを高分子被覆することにより制御できることがわかった。HPMC によるシリカゲルの被覆は、薬物充填したシリカゲルの表面を滑らかにし Aquacoat 被覆フィルム of 連続作製を可能にすると同様に、効果的に薬物放出を抑制する。また溶解試験中、被覆シリカゲルが溶媒に浮遊する性質も見られた。

**“Preparation of b-oriented MFI zeolite membranes on porous  $\alpha$ -alumina substrates precoated with mesoporous silica sublayer”**

F.Z.ZHANG, M.FUJI, M.TAKAHASHI

Journal of Materials Science, 40,2729-2732 (2005)

メソポーラスシリカ層でコーティングした多孔質  $\alpha$ -アルミナ上に、連続的な b 配向 MFI 膜を成長させた。コーティングを行っていない  $\alpha$  アルミナ基板では、ランダム配向の MFI 膜のみが得られた。シリカ層表面とサブミクロン結晶間の化学結合および表面の平滑さは、基盤をコーティングしたシリカ層表面での b 配向 MFI 膜の形成に大きく影響すると考えられる

**“Synthesis of hollow calcium carbonate particles by the bubble templating method”**

Gunawan Hadiko, Yong Sheng Han, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Materials Letters, 59, 2519-2522 (2005)

炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )は、プラスチック、ゴム、紙、及び薬剤配達等の様々な工業分野で利用が期待できる。本論文では、新規的かつ簡便な中空炭酸カルシウム粒子の合成法として、溶液中の気泡を中空粒子形成のテンプレートとするバブルテンプレート法についての説明である。バブル

テンプレート法は、水溶液中の炭酸ガス気泡をテンプレートとする中空炭酸カルシウムの合成法である。約 27°C の塩化カルシウム溶液中に炭酸ガスをバブリングさせることにより、中空炭酸カルシウムが形成可能であることを示した。中空炭酸カルシウム粒子をろ過し、乾燥させた後分析を行った。粒子の物理的特性は SEM 及び XRD を使用して評価された。

**“ゾルゲル・キャスト法による PZT-PMN 厚膜の低温形成”**

大野 智也, 鈴木 久男, 藤 正督, 太田 敏孝, 高橋 実

粉体工学会誌, 42, 6, 16-20 (2005)

本論文では、新しいゾルゲル・キャスト法を提案した。これは、前駆体溶液中に結晶性原料粉体を分散させたスラリーを作製し、これをキャストし比較的低温で焼成する方法である。本研究では、製膜パラメータの最適化に関する基本的な理論を示した。一層あたり膜厚 1  $\mu\text{m}$  の強誘電性 PMN-PZT フィルムが Si 基盤上に形成された。パラメータの最適化により PMN-PZT 圧膜が作製でき、高い誘電特性を持つ非常に優れた強誘電体が得られた。

**“Fabrication of cordierite filter for high temperature dust collection by in-situ solidification”**

Masayoshi FUJI, Yoshihiro Shiroki, Minoru Takahashi, Seiji Izuhara, Hisao Suzuki, Toyokazu Yokoyama

Advanced Gas Cleaning Technology, 65-71 (2005)

焼却ゴミ処理施設や火力発電所でのフライアッシュ除去、またディーゼル車の DPF 等、耐熱性、透過性に優れた集塵用フィルターの開発が望まれている。この場合セラミックスによるフィルターが適性であり、すでに一部実用化されている。しかしながら、複雑形状の加工が難しいため、流体特性改善が困難、実装条件が限定される、製造コストが高いなどの問題を抱えているのが実情である。そこで本研究では、複雑形状の作製が可

能な、その場固化成形法を応用し各種形状のコー  
ジュライト質フィルターを作製し、その形状と気  
体透過率や集塵特性を評価した。

**“Stability of dispersions of colloidal alumina  
particles in aqueous suspensions”**

Bimal P. Singh , Ruben Menchavez , Chika Takai,  
Masayoshi Fuji , Minoru Takahashi

Journal of Colloid & Interface Science., 291, 181-186  
(2005)

アルミナスラリーのコロイド安定性評価には、  
粒度分布、沈降速度、粘度およびゼータ電位が用  
いられてきた。ゼータ電位や粘度測定から、アル  
ミナ粒子は分散剤がない場合にpHが約3~7.8、分  
散剤を用いた場合にpH8.5以上で最適な分散状態  
となることがわかった。アルミナ粒子の表面電位  
はアニオン性高分子電解質（ポリカルボン酸アン  
モニウム塩, APC）により大きく変化し、様々な分  
散条件の下で等電点が酸性側に移行した。pHと分  
散剤(APC)が電荷発生および等電点変化に及ぼす  
影響は次の2つであることがわかった。(1) pH  
のどちら側からでも、等電点に近づくにつれて不  
安定になる。(2) 最も不安定なpHはアルミナの  
みの場合pH9.1、APCを用いた場合pH6.8であった。  
これらはそれぞれの等電位点に近い。著者らは、  
等電点変化による界面活性剤の吸着作用の電気  
二重層モデルを用いて、粒子と分散剤間の相互作  
用自由エネルギーを求め、7.501kcal/molを得た。  
相互作用エネルギー、ゼータ電位、沈降速度、粘  
度測定によりスラリーのコロイド安定性の評価  
が可能であることがわかった。

**“Gelcasting fabrication of porous ceramics using a  
continuous process”**

Fa-Zhi ZAHNG, Takeaki KATO, Masayoshi FUJI,  
Minoru TAKAHASHI

Journal of the European Ceramic Society, 26, 667-67  
(2006)

ゲルキャストリングを用いた多孔質セラミッ  
クスの連続的な製造法に関して報告する。この連

続プロセスの特徴は、スラリーと別に界面活性剤  
とともに起泡させた N<sub>2</sub> の気泡をミキサーで混合  
することにある。このプロセスにより作製した多  
孔性セラミックスのマイクロ構造を、従来の不連続  
な方法で作製した多孔体と比較した。新しい手法  
で作製した多孔性セラミックは従来法で作製し  
た多孔体に比べ、低密度、高い開気孔率、幅のあ  
る気孔径分布を示した。さらに、吸音係数および  
断熱特性に関する調査を行った。連続プロセスで  
作製した多孔体は、吸音係数が大きくなり、高気  
孔率により高い吸音性能が得られることを示し  
た。また、気孔構造は多孔体セラミックスの熱伝  
導率に影響を及ぼし、連続プロセスによって製造  
された高気孔率多孔体は熱伝導率が低下するこ  
とがわかった。

**“Factors affecting the phase and morphology of  
CaCO<sub>3</sub> prepared by a bubbling method”**

Yong Sheng HAN, Gunawan HADIKO, Masayoshi  
FUJI, Minoru TAKAHASHI

Journal of the European Ceramic Society, 26, 843-847  
(2006)

CaCl<sub>2</sub> 溶液中へ CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合ガスをバブリング  
することによる炭酸カルシウムの合成(PCC)を行  
った。粒子合成条件が生成粒子に及ぼす影響を  
XRD や SEM により調査し、CaCl<sub>2</sub> の初期濃度、  
ガス流量、温度が大きく影響することがわかった。  
CaCl<sub>2</sub> の初期濃度が低い場合やガス流量が大きい  
場合には球状のバテライトが形成されやすく、そ  
れ以外の条件では斜方形粒子が形成された。温度  
はアルゴナイト形成に影響し、針状のアルゴナイ  
トが 60°Cで形成した。また、バブリング時間と攪  
拌量は炭酸カルシウム粒子の状態にあまり影響  
しないことがわかった。

**“Crystallization and transformation of vaterite at  
controlled pH”**

Yong Sheng Han, Gunawan Hadiko, Masayoshi  
Fuji and Minoru Takahashi

Journal of Crystal Growth, 289, 1, 269-274 (2006)

二酸化炭素と窒素の混合ガスを塩化カルシウム溶液に流すことによって炭酸カルシウムを調整した。本論文ではアンモニア添加により pH を制御し、バテライトの核生成、結晶化、転移について調べた。バテライトからカルサイトへの転移をさせないようにバテライト核の凝集と生長を促進させるために、高過飽和溶液にアンモニアを添加し連続的に核を生成させた。pH 制御をすることで純粋なバテライトが生成した。

#### “Fabrication of Conductive Alumina by Gelcasting and Reduction Sintering”

Minoru Takahashi, Koichiro Adachi, Ruben Menchavez, Masayoshi Fuji

Key Engineering Materials, Vol.317-318, 657-660 (2006)

本研究ではゲルキャストリング法と還元焼成

により導電性セラミックスの作製する新規手法を提唱する。本方法では従来のゲルキャストリング法に加え、スラリーに対するモノマー添加量を 2.8, 5.5, and 8.0 wt.% と変化させた。調製したスラリーは 25°C、3 時間でゲル化を完了した。脱型後、調湿乾燥し、窒素雰囲気、1100°C、1300°C、1550°C の異なる温度で焼成した。保持時間は 1100°C、1300°C は 2 時間、1550°C は 2、4、6 時間とした。得られたアルミナについて電気特性、相構造、微構造の評価を行った。焼成条件とモノマー添加量が電気特性に影響を与えることが判明した。モノマー添加量 8.0wt.%、焼成条件 1550°C、2 時間の試料で  $3.6 \times 10^6 \Omega \text{cm}$  の低い電気抵抗を示した。

### <著書>

#### “Advanced Gas Cleaning Technology”

Masayoshi FUJI, Yoshihiro Shiroki, Minoru Takahashi, Seiji Izuhara, Hisao Suzuki, Toyokazu Yokoyama  
Jugei Shobo, 65-71 (2005)

高温ガス精製用セラミックフィルターの製法について述べた。特にその場固化法を用いた多孔体は高气孔率においても、他の製法で得られた同気孔率の多孔体と比較してきわめて高い強度を持つことについて解説した。また、スラリー気泡率により気孔率制御が、界面活性剤種により気孔径がコントロールできることを紹介した。さらに、これらと集塵性能についても述べた。これらの優れた特性からセラミックフィルターが高温集塵用として相応しいことについて解説した。

#### “塗工・成膜における密着・接着性の制御とその評価技術”

藤 正督, 高橋 実  
情報協会, 357-370 (2005)

塗工・成膜用の塗料やペーストの性能は粒子の

分散状態に大きく左右される。したがって、粒子分散系の設計はきわめて重要な技術である。一方で乾燥に伴い密着・接着性が向上する系でなければならぬ。これらは分散安定とは逆の性格となるため、両性質を包含し、かつ未使用の段階では良分散状態を長期にわたり保つことが必要になる。これらの解決手段の一つとして粒子の表面改質技術がある。ここでは、粒子の表面改質技術を用いた塗工・成膜用の塗料やペースト用粒子の表面設計法の基礎とその応用例について解説した。

#### “化学工学辞典”

藤 正督  
丸善, 416-418, 538-539 (2005)

表面および界面に関する化学工学的テクニカルタームについて執筆を担当した。

#### “表面・界面工学大系 上巻 基礎編”

藤 正督, 武井 孝  
フジテクノシステム, 59-67 (2005)

現在セラミックスは、電磁光学的機能をもつものは情報通信技術に、熱的・機械的機能をもつものは省エネルギー技術あるいは精密機械技術に、そして耐食性と生体親和性を生かしたものはバイオセラミックスに使われている。これら従来のセラミックスおよびファインセラミックスにおける、その表面の重要な関心はおおよそ原料粉体表面、セラミック材料の表面、セラミックス材料の表面処理の三つにある。ここではこれらの視点からセラミックス表面について概説した。

**“表面・界面工学大系 下巻 応用編”**

武井 孝, 藤 正督

テクノシステム, 15-517 (2005)

代表的なセラミックスは金属酸化物である。しかしながら、これらの表面では物理的緩和現象や化学的緩和現象がおこり、必ずしも酸化物組成から予想されるような構造となっていない。たとえば表面水酸基が生成していたり、更にこれらの上に大気中水分が物理的に吸着した構造となっていることがおおい。これらの状態を表面科学的な考察から説明した。

**“Powder Technology Handbook Third Edition”**

**Masayoshi FUJI (分担執筆)**

**Taylor & Francis, 67-93 (2006)**

粉体のハンドリングに関する特性は粒子表面の性質に強く依存するようになる。したがって、粒子表面の性質を如何に知りコントロールできるかが、粉体に関わる全ての分野のキーテクノロジーとなる。本稿では、粉体物性を理解するうえで重要な粒子表面物性に関する基礎とこれらの評価方法について概説した。

**“Powder Technology Handbook Third Edition”**

**Minoru Takahashi (分担執筆)**

**Taylor & Francis, 615-619 (2006)**

「混練」という言葉は、高粘性液体と粉体を混ぜること、あるいは液体を用いて粉体を表面処理することを、単純な「混合」操作と明確に区別される為にしばしば使用される。

工業分野へ応用する際、「混練」は通常、塑性成形プロセスと組み合わせて用いられることが多い。本稿では混練基礎と塑性成形プロセスについて述べた。

**<口 頭 発 表>**

**“粉体成形—粉を形にする”**

藤 正督, 高橋 実

日本粉体工業技術協会 粉体入門セミナー

2005年6月 東京

**“非水系セラミックスラリーの調製とその場固化法による評価”**

田村 彩, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 第31回東海若手セラミスト懇話会 2005年6月 犬山

**“Fabrication of Semi-Conductive Ceramics by Inert Sintering of Gelcast Dried Body”**

R.L. Menchavez, M. Takahashi, M. Fuji

日本セラミックス協会東海支部 第31回東海若手セラミスト懇話会 2005年6月 犬山

**“キャピラリー電気泳動を利用した新規スラリー分析法の確立”**

吉田 真継, 藤 正督, 高橋 実

第40回技術討論会 2005年6月 東京

**“地域に潜在する未利用資源を用いた多孔質セラミックスの作製とその応用”**

藤 正督

2005年度粉体プロセス分科会 合同シンポジウム 2005年6月 北海道 (依頼講演)

“界面化学的アプローチによる材料およびプロ

セス設計”

藤 正督

産業技術総合研究所中部センター講演会 2005  
年7月 名古屋 (招待講演)

“寒天を用いた廃棄物多孔質セラミックスの作  
製”

遠藤 洋平, 藤 正督, 高橋 実

粉体工学会 第5回中部談話会若手勉強会 2005  
年8月 四日市

“バブルテンプレート法を用いた  $\text{CaCO}_3$  中空粒  
子の作製”

樽谷 圭栄, Gunawan Hadiko, Han Yong-Sheng,

藤 正督, 高橋 実

粉体工学会 第5回中部談話会若手勉強会 2005  
年8月 四日市

“Synthesis of hollow  $\text{CaCO}_3$  particles by bubble  
templating”

Yoshie Tarutani, Yong-Sheng Han, Masayoshi Fuji,  
Minoru Takahashi

The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and  
Glass Technology (PacRim6), Sept 11-16, 2005,  
Maui,Hawaii

“Synthesis of Inorganic Hollow Particles by  
Bubble Templating”

Yong Sheng HAN, Gunawan HADIKO, Masayoshi  
FUJI, Minoru TAKAHASHI

The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and  
Glass Technology (PacRim6), Sept 11-16, 2005,  
Maui,Hawaii

“Surface design of nanosize silica particle to  
disperse into polymer”

Chika Takai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and  
Glass Technology (PacRim6), Sept 11-16, 2005,  
Maui,Hawaii

“Characterization and Processing of Nanosize  
Powders and Particles”

Masayoshi Fuji

The 6th Pacific Rim Conference on Ceramic and  
Glass Technology (PacRim6), Sept 11-16, 2005,  
Maui,Hawaii (招待講演)

“キャピラリー電気泳動を利用したスラリー分  
析とその応用”

吉田 真継, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会 第18回秋季シンポジウ  
ム 2005年9月 大阪

“バブルテンプレート法を用いた中空シリカ粒  
子の合成”

樽谷圭栄, Gunawan Hadiko, 韓 永生, 藤 正  
督, 高橋 実, 富岡 達也

日本セラミックス協会 第18回秋季シンポジウ  
ム 2005年9月 大阪

“廃棄物を原料とした多孔質セラミックスの作  
製とその断熱特性”

遠藤 洋平, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会 第18回秋季シンポジウ  
ム 2005年9月 大阪

“Fabrication of Cordierite filter for high  
temperature dust collection by in-situ  
solidification”

Masayoshi FUJI, Yoshihiro Shiroki, Minoru  
Takahashi, Seiji Izuhara, Hisao Suzuki, Toyokazu  
Yokoyama

Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on  
Gas Cleaning at High Temperatures, Oct 20-22,  
2005, Osaka

“CST を用いた高濃度セラミックスラリーの評  
価”

田村 彩, Bimal P.Singh, Ruben Menchavez,  
藤 正督, 高橋 実

粉体工学会 2005 年度秋期研究発表会 2005 年  
10 月 大阪

“キャピラリー電気浸透流を利用した新規粒子  
配列法の確立”

吉田 真継, 藤 正督, 高橋 実

粉体工学会 2005 年度秋期研究発表会 2005 年  
10 月 大阪

“人・モノづくりの場へ 東濃のポテンシャル”

藤 正督

岐阜新聞講演会シンポジウム 2005 年 11 月 多  
治見

“Semi-electrical Conductivity of Gelcast Alumina  
Sintered under Nitrogen Atmosphere”

R. L. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi.

Asian International Conference on Advanced  
materials (AICAM2005), Nov 3-5, Beijing, China

“Synthesis of Hollow Silica Particle by Bubble  
Templating Method”

Y.S.Han, Y.Tarutani, M.Fuji, M.Takahashi

Asian International Conference on Advanced  
Materials (AICAM2005), Nov 3-5, 2005, Beijing,  
China

“Influence of Inorganic Particle on the Synthesis  
of Hollow Calcium Carbonate”

Gunawan Hadiko, Yong Sheng Han, Masayoshi  
Fuji, Minoru Takahashi

Asian International Conference on Advanced  
Materials (AICAM2005), Nov 3-5, 2005, Beijing,  
China

“Characterization of heterocoagulation by direct  
observation technique”

Chika Takai, Masayoshi Fuji, Minoru Takahashi

Asian International Conference on Advanced  
Materials (AICAM2005), Nov 3-5, 2005, Beijing,

China

“バブルテンプレート法を用いた中空状バテラ  
イト粒子の合成”

藤 正督, Gunawan Hadiko, Han Yong-Sheng,

樽谷 圭栄, 高橋 実

無機マテリアル学会 第 111 回学術講演会 2005  
年 11 月 岡山

“ゲルキャストリング法を用いた Fe 分散  $\alpha$ -  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の作製”

赤尾 光一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表  
会 2005 年 12 月 名古屋

“その場固化法による非水系セラミックスラリ  
ー中粒子分散状態の直接観察”

田村 彩, 高井 千加, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表  
会 2005 年 12 月 名古屋

“シリカ中空ナノ粒子の表面キャラクタリゼー  
ション”

鈴木 巧, 高井 千加, 樽谷 圭栄, 藤 正督,  
高橋 実

日本セラミックス協会東海支部 学術研究発表  
会 2005 年 12 月 名古屋

“粒子間付着力への水の効果”

藤 正督

第 11 回流動化・粒子プロセッシングシンポジウ  
ム 2005 年 12 月 富山 (展望講演)

“セラミックス成形プロセッシングの課題と展  
望”

高橋 実

第 1 回セラミックリアクター開発シンポジウム  
2006 年 2 月 東京 (招待講演)

“ゲルキャストリングによる多孔体セラミック

スの断熱特性評価”

竹上 弘彰, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会 2006 年年会 2006 年 3  
月 東京

“その場固化法を用いた Fe 分散-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の作製”

赤尾 光一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会 2006 年年会 2006 年 3  
月 東京

“多孔体の熱伝導に関する研究”

富田 雄貴, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会 2006 年年会 2006 年 3  
月 東京

“その場固化観察による非水系セラミックスス  
ラリーの安定性評価”

田村 彩, 高井 千加, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会 2006 年年会 2006 年 3  
月 東京

“界面科学を基礎としたセラミックス製造技術”

藤 正督

愛知県産業技術研究所瀬戸窯業技術センター  
2006 年 3 月 瀬戸 (招待講演)

“Ceramics processing designed by interface and  
particle science”

Masayoshi Fuji

The First International Workshop on Forming and  
Related Processing for Advanced Ceramics Mar  
29-30, 2006, Nagoya (招待講演)

セラミックス基盤工学研究センターニュース (2005年4月1日～2006年3月31日)

**[人事]**

近藤和夫:2005年4月1日付け客員教授に採用 (05.4～06.3)  
 (財) NGK留学生基金選考委員  
 韓 永生:2005年4月1日付け非常勤研究員に採用 (05.6～06.7)  
 西尾吉豊:2005年7月1日付け技術補佐員に採用  
 富成美由紀:2005年7月16日付け事務補佐員に採用 (財) 立松財団理事  
 竹上弘彰:2005年9月1日付けプロジェクト研究助手に採用 (05.4～07.3)  
 道村美智子:2005年9月1日付け技術補佐員に採用 福井県工業技術センター平成17年度客員研究員  
 富岡達也:2005年10月1日付けプロジェクト研究員に採用 (05.5～06.3)  
 杉本達律:2005年11月1日付け非常勤講師に採用 (財) 中部科学技術センターナノ粒子マニピュレーションコンソーシアム委員  
 崔 成珉:2006年1月1日付け非常勤講師に採用 (05.9～06.3)  
 NORBERG STEFAN TOMMY  
 :2006年2月1日付け非常勤講師に採用

**[学外活動状況]**

(財) 岐阜県研究開発財団 理事 (04.4.1～)  
 (財) 岐阜県研究開発財団産業技術動向調査調査委員会 委員・専門調査員 (05.10～06.3)  
 常滑商工会議所中小企業技術研修会 講師 (02.10～)  
 東海ナノプロセス・マテリアル研究会 企画運営委員会 副会長 (05.6～06.3)  
 (財) ホソカワ粉体工学振興財団選考委員 (00.6.16～06.3.31)  
 (財) 東海産業技術振興財団選考委員 (04.3.9～06.3.8)  
 (財) 科学技術交流財団企画運営委員会委員 (04.6～06.3)  
 第6回高温ガス精製国際会議 評議委員 (04.4～06.10)  
 国立大学法人東京農工大学「固定発生源からの浮遊性微粒子物質の評価・解析法」に関わる研究開発委員会委員長 (05.12～06.3)  
 (財) 中部科学技術センター東海ナノプロセスマテリアル研究会企画運営委員会副会長 (05.6～06.3)  
 (社) 日本ファインセラミックス協会「幹事国業務」委員会・分科会委員 (96.3～)

(財) 日本産業技術振興協会国際共同研究先導調査事業(研究者派遣型国際共同研究調査事業)委員 (04.4～06.10)  
 (財) 日本産業技術振興協会国際共同研究先導調査事業(研究者派遣型国際共同研究調査事業)委員 (05.1～05.7)  
 (財) 中部科学技術センター東海ナノプロセスマテリアル研究会企画運営委員会委員 (05.6～06.3)  
 仙台高感度電磁波測定技術リサーチセンター特別研究員 (05.6～06.3)

**[学協会における役員、委員]**

日本セラミックス協会基礎科学部会幹事 (06.～)  
 P F懇談会ユーザーズグループ「粉末回折」代表 (03.4～)  
 日本結晶学会 行事委員 (04.4.1～)  
 東海若手セラミスト懇話会 運営委員会委員長 (05.2.～)  
 粉体工学会評議員 (05.3～07.3)  
 粉体工学会広報委員会会員増強委員 (05.4～07.3)  
 粉体工学会編集委員 (96.3～)

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～)

粉体工学会広報委員会東京粉体工業展委員  
(05.4～07.3)

(社)日本粉体技術協会 東京国際粉体工業展委員  
(01.4～)

(社)日本セラミックス協会 東海支部幹事  
(03.4～)

東海若手セラミスト懇話会 運営委員  
(02.5～)

(社)日本材料学会編集委員会査読委員  
(03.5～)

表面科学会 学会誌編集委員  
(99.4～)

Regional co-chair of International Centre for  
Diffraction Data  
(01.4.1～)

Co-editor of Acta Crystallographica Section  
(02.1.1～)

日本粉末回折データ専門委員会 委員長  
(98.4.1～)

日本応用磁気学会 編集委員  
(03.6～)

#### [非常勤講師]

石澤 伸夫 05.4.1～06.3.31 学習院大学

#### [公開講座]

“これから役立つセラミックスの技術と学理”  
講師：高橋 実教授・石澤伸夫教授・太田敏孝教  
授・小  
澤正邦教授・井田 隆助教授・藤 正督助  
教授・  
安達信泰助教授・近藤和夫（客員教授）・亀  
山哲也（産業総合技術研究所中部センター  
長代理兼名工大教授）・余語利信（名古屋大  
学教授）

期間：05年10月6日～05年12月15日

毎週木曜日 18:00～20:00 計10回

#### 平成18年度公開講座予定

“ものづくりの基礎となるセラミックスの製造  
技術と応用例”

期間：06年10月5日～06年12月14日

毎週木曜日 18:00～20:00 計  
10回

#### [著書・論文発表状況]

	2003.4.1～ 2004.3.31	2004.4.1～ 2005.3.31	2005.4.1～ 2006.3.31
著書 数	0	3	6
論文 数	40	48	30

#### [学会等発表状況]

	2003.4.1～ 2004.3.31	2004.4.1～ 2005.3.31	2005.4.1～ 2006.3.31
国内	37	75	62
国際	24	24	17

#### [各種補助金・研究助成金]

##### ○平成17年度21世紀COEプログラム

“環境調和セラミックス科学の世界拠点”

高橋 実	900 千円
太田 敏孝	900 千円
藤 正督	300 千円
安達 信泰	300 千円
グナワン（博士3年）	200 千円
高井 千加（博士2年）	200 千円
R. L. Menchavez（博士1年）	200 千円

##### ○平成17年度科学研究費補助金

高橋 実（基盤B）

“その場固化法を利用した新規セラミックス断  
熱建材の気孔構造制御”

1,900 千円

太田 敏孝（萌芽）

“コンニャク石の模倣による曲がるセラミック  
スの創製”

1,300 千円

小澤 正邦（基盤C）

“排ガス浄化性能を有する複合酸化物の合成と  
構造制御の研究”

1,200 千円

安達 信泰（基盤C）  
 “半導体上への強力薄膜磁石合成によるマイクロ磁気デバイスの開発”  
 600千円

**○文部科学省科学技術振興調整費**  
 石澤 伸夫 “電気光学薄膜の結晶構造解析技術の開発”  
 4,000千円

**○地域新生コンソーシアム研究開発事業**  
 藤 正督  
 “ナノ中空粒子を用いた超低誘電率絶縁膜及び防食膜の研究開発”  
 4,060,350円

**○都市エリア産学官連携促進事業**  
 太田敏孝、高橋 実、石澤伸夫、小澤正邦、井田隆、藤 正督、安達信泰  
 “新しいセラミックス多孔体製造技術”  
 44,292千円

**○大学発ベンチャー創出推進事業**  
 高橋 実 “ナノ粒子構造を有する中空粒子のバブルテンプレート法による量産プロセスの開発”  
 53,300千円

**○広域的新事業支援連携等事業費補助金**  
**東海ものづくり創生プロジェクト**  
 藤 正督 “尾張東部・東濃西部ものづくり産学官ネットワーク”（春日井商工会議所との連携事業）  
 18,005千円  
 ※上記金額は春日井商工会議所との合算金額です。

**○平成17年度大学研究活性化経費**  
 小澤 正邦 “自動車排ガス浄化触媒ナノセラミックスの物性制御”  
 2,000千円

**○平成17年度学長裁量経費**  
 太田 敏孝 “地域連携型「人づくり」プログラムの試行的実施”  
 500千円

**○奨学寄附金**  
 太田 敏孝（㈱エフ・シー・シー） 2,500千円  
 藤 正督（(財)日比科学技術振興財団） 950千円  
 高橋 実（かず歯科漂白研究所） 500千円  
 井田 隆（三菱化学科学技術研究センター） 1,000千円  
 太田 敏孝（リンナイ㈱） 500千円  
 井田 隆（㈱リガク） 500千円  
 安達 信泰（(財)大幸財団） 100千円  
 藤 正督（(財)大幸財団） 200千円  
 藤 正督（テクノ螺子工業） 1,500千円  
 安達 信泰（(財)ホカリ粉体工学振興財団） 1,200千円

藤 正督（玉川窯業㈱） 1,000千円  
 太田 敏孝（㈱エフ・シー・シー） 800千円  
 高橋 実（(財)ホカリ粉体工学振興財団） 5,000千円  
 太田 敏孝（日本ガイシ㈱） 1,000千円

**【共同研究】**  
 太田 敏孝（余語匣鉢㈱）  
 “東濃イノベーション推進研究プロジェクト  
 I. 低熱膨張性セラミックスの応用研究”  
 500千円

藤 正督（日立化成工業㈱）  
 “高分子樹脂及び溶媒から成る溶液中へのプラスチック粒子分散方法の検討”  
 1,500千円

高橋 実（住友大阪セメント㈱）  
 “微粒子分散プロセス評価技術”  
 500千円

石澤 伸夫（第一電通㈱）  
 “高純度シリコンの新しい製造方法の開発”  
 420千円

石澤 伸夫（島宗技術士事務所）  
 “四塩化珪素の還元による高純度シリコン製造条件の研究”  
 420千円

藤 正督（日陶科学㈱）  
 “バイオロジカルセラミックス多孔体の研究開発”  
 500千円

太田 敏孝（シンテクノ㈱）  
 “炭窒化チタン系焼結体の耐熱改善と解析”  
 920千円

太田 敏孝（品野セラミックタイル工業㈱）  
 “コンニャク石を模倣した可撓性セラミックタイルの研究”  
 1,000千円

小澤 正邦（高砂工業㈱）  
 “環境触媒へのマイクロ波技術の応用”  
 1,420千円

石澤 伸夫（住友電気工業㈱）  
 “多結晶シリコンの製造方法”  
 1,000千円

小澤 正邦（トヨタ自動車㈱）  
 “自動車の環境機能材料に関する研究開発”  
 12,500千円

高橋 実（㈱丸栄産業合作社）  
 “耐高温セラミックス多孔体作製に関する研究”  
 1,200千円

### [受託研究]

太田 敏孝 ((有) 美濃資源開発)  
 “石炭灰を利用した迅速焼成による建材の開発”  
 2,625 千円

### [海外渡航]

石澤 伸夫：国際結晶学連合国際会議  
 (イタリア 05. 8. 23-8. 31)  
 井田 隆：国際結晶学連合国際会議  
 (イタリア 05. 8. 27-9. 1)  
 太田 敏孝：IMF11 及び PacRim6  
 (ブラジル、ハワイ 05. 9. 4-9. 16)  
 高橋 実：学術交流打ち合わせ  
 (中国 05. 9. 8-9. 12)  
 小澤 正邦：PacRim6  
 (ハワイ 05. 9. 12-9. 17)  
 藤 正督：PacRim6  
 (ハワイ 05. 9. 11-9. 18)  
 安達 信泰：PacRim6  
 (ハワイ 05. 9. 10-9. 18)  
 高橋 実：COE シンポジウム他  
 (中国 05. 11. 3-11. 8)  
 太田 敏孝：COE シンポジウム他  
 (中国 05. 11. 3-11. 10)  
 藤 正督：COE シンポジウム他  
 (中国 05. 11. 3-11. 8)  
 韓 永生：COE シンポジウム他  
 (中国 05. 11. 3-11. 11)  
 石澤 伸夫：ICDD 春の年会  
 (アメリカ 06. 3. 20-3. 25)

### 「学生・共同研究員・特別研究員」

大学院博士後期課程 (物質工学専攻)	3年	1
	2年	1
	1年	2
大学院博士前期課程 (物質工学専攻)	2年	10
	1年	10
学部 (応用化学科)	4年	4
学部 (材料工学科)	4年	7
第二部 (応用化学科)	5年	2
共同研究員		4
外国人特別研究員 (日本学術振興会)		1

### 「その他」

#### ○外国人招へい

NORBERG, Stefan Tommy 2003.10.1 ~  
 2006.9.30  
 (日本学術振興会特別研究員)

#### ○研究相談

8件

#### ○訪問・見学等

2005.12.14  
 岐阜工業高等専門学校第1年次見学受入 33名

#### ○出展等

★2005. 5. 20-22  
 光触媒環境産業展フォトクリンフェア2005 出展  
 ★2005.9.30-10.2  
 ものづくり岐阜テクノフェア2005 出展  
 ★2005.10.15-10.17  
 ニューセラミックフェア岐阜2005 出展  
 ★2006.1.27  
 名工大創立100周年記念産学官連携フォーラム in 東京出展  
 ★2005.10.6-10.7  
 超高温材料シンポジウム2005 in たじみ後援

#### ○その他

★2005.12.7  
 名誉教授山井巖氏逝去  
 謹んでご冥福をお祈りいたします。  
 山井氏には叙勲が授与されました。  
 ★2005.5.20  
 多治見を美しくする市民の会 (周辺道路の清掃)  
 10数名参加  
 ★2005.8.3  
 セラ研オープンキャンパス 7名参加  
 地元高校生のみなさんに研究室等を見学していただきました。  
 ★2005.10.25  
 豊田南高等学校へ出張授業 (太田敏孝)

## 公開講座報告(2005年度)

### 1. 講座の名称

これから役立つセラミックスの技術と学理

### 2. 講座の概要

社会人技術者、技術系新入社員などのセラミックス技術にたずさわろうとする企業、試験所、ベンチャー企業家他を対象として、セラミックスの学理と技術を講義する。

### 3. 講座で、講習料を採るもの(有料講座)

### 4. 受講対象者及び募集人数

- (1) 対象者 社会人・技術者
- (2) 募集人数 50名以内

### 5. 開設期間等(日程)

- (1) 期間 平成17年10月6日(木)～平成17年12月15日(木)
- (2) 時間 18時00分～20時00分

### 6. 総開設日数及び総開設時間数

- (1) 日数 10日間
- (2) 時間数 20時間

### 7. 講師の職・氏名及び各担当講義時間数

セラミック基盤工学研究センター 教授・高橋実、教授・石澤伸夫、教授・太田敏孝、教授・小澤正邦、助教授・藤正督、助教授・井田隆、助教授・安達信泰、客員教授・近藤和夫ほか、各120分の講義。

### 8. 実施場所

セラミック基盤工学研究センター2階講義室  
所在地〒507-0071 岐阜県多治見市旭丘10-6-29  
電話0572-27-6811

### 9. 講座実施責任者の職及び氏名

セラミック基盤工学研究センター・教授小澤正邦

### 10. 実施詳細

第1回 10月6日 「高齢化社会に向けたセラミックス技術と産業」 亀山哲也 (産業総合技術研究所中部センター・センター長代理兼名古屋工業大学都市循環専攻教授)

第2回 10月13日 「可塑性セラミックス原料の評価と学理」 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、副学長)

第3回 10月20日 「固体中のイオンの動き—マイクロに見た場合—」 石澤 伸夫 (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)

第4回 10月27日 「セラミックスの熱膨張—その学理と応用—」 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・センター長)

第5回 11月10日 「セラミックス中空粒子の合成とその応用」 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)

第6回 11月17日 「粉末X線回折法による微粒子評価技術」 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)

第7回 11月24日 「磁性材料の新製法と物理」 安達 信泰 (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)

第8回 12月1日 「ゾルゲル法による機能性ハイブリッドセラミック」 余語 利信 (名古屋大学エコトピア科学研究機構ナノマテリアル研究室助教授)

第9回 12月8日 「医学生体用セラミックスの開発と動向」 近藤 和夫 (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)

第10回 12月15日 「環境浄媒の多孔質スラリーコート技術」 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教授)

### 11. 実施結果と評価

参加者27名を得て上記計画通り実施した。有料にもかかわらず参加いただいた方、企業の方々、まずは、参加者の皆さんに多大な協力をいただき実施したことに感謝するしだいである。これまで長年の間、セラミックスの企業の方々から有言無言のご支援をいただき、当講座は、全国でもユニークな存在であった。旧文部科学省直轄下で評価が高かった公開講座とは違い、法人化以後の本学では本講座のような25年続けた有料公開講座と1日や数時間で行われる公開講座は同じ扱いであり、講座存続には苦心しているのが実情である。今年はとくに学内学外の教員の多大な協力を得て幸いであった。積極的な協力のあり方を見極めるため、個別教員あての質問(技術相談)、アンケートのご意見をいただき、具体的なニーズ、必要とする研究課題など参考になった。参加者の皆様の御意見に感謝する。さらに、センターの公開講座のあり方を模索してゆき、今後とも各方面のご支援をお願いする。



## セラミックス基盤工学研究センター 公開講座2006案内

平成18年度名古屋工業大学公開講座を以下の要領で開催予定です。

講座:『ものづくりの基礎となるセラミックスの製造技術と応用例』

【概要】セラミックスと有機材料、金属材料の複合化の例を見ても、近年、異分野の材料の境界領域における研究開発により、材料分野においてボーダレス化が進んでいますが、基礎に根ざした研究開発こそ、新材料開発へのブレークスルーにつながる可能性を多く含んでいます。

当セラミックス基盤工学研究センターは、施設開設以来、26年にわたって大学公開講座を実施しており、セラミックスの基礎と応用に関する講義を講義してきた、本学の草分け的な公開講座です。今回の講座「ものづくりの基礎となるセラミックスの製造技術と応用例」は、社会人技術者、技術系新入社員などのセラミックス技術に関わっている企業、試験所、ベンチャー企業家他を対象として、「ものづくり」の技術基礎と学理を伝授するものです。講師各人の得意とする分野、また大学の講義に基礎において、実際の応用例を講義します。個別の講義に関心のある場合は、会社でお申し込んでも結構です。(詳しくは、当センター担当者まで直接お問い合わせください。)

また、希望する方には、この講座期間中に、センター見学や設備案内も計画します。(但し、希望者が少数の場合は実施しません。)

当講座の講師陣は、学内害の講義・講演会を担当するのみならず、いずれも産学連携や特定プロジェクトに積極的に参加して、豊富な行動研究経験を持っています。この講座に参加することにより、参加者各位の興味ある分野のみならず未知の分野に関する理解を深め、材料科学の最先端の情報を得ることができます。この機械に、公開講座に参加して、技術と学理を深められることをお勧めします。

### 【日 程】

平成18年10月5日(木)～12月14日(木)

木曜日 18:00～20:00、計10回連続開講

### 【実施場所】

セラミックス基盤工学研究センター講義室

【講習料】 8,200円

### 【日程、講義名、講師】

(変更されることがあります。各回内容と日程は開講直前にお知らせします。)

- 第1回 10月5日  
「アパタイトポーラスセラミックスの試み—いくつかの研究事例」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教授)
- 第2回 10月12日  
「界面化学的アプローチによるセラミックス製造技術」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)
- 第3回 10月19日  
「固体中のイオンの動き—ミクロに見た場合—」石澤 伸夫(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 センター長)
- 第4回 10月26日  
高橋 実「セラミックス粉末成形の要点と課題」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、副学長)
- 第5回 11月2日  
「粉末X線回折による微構造評価」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)
- 第6回 11月9日  
「自然界に学ぶセラミックスづくり」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 副センター長)
- 第7回 11月16日  
「医学用生体セラミックスの製造技術と応用例」近藤 和夫(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)
- 第8回 11月30日  
「アスベスト廃棄物の無害化とその有効活用」橋本 忍(名古屋工業大学つくり領域助教授)
- 第9回 12月7日  
「微小重力環境を利用した新材料創成への夢」岡本 茂(名古屋工業大学 ながれ領域助教授)
- 第10回 12月14日  
「希土類焼結磁石と希土類薄膜磁石の製法と応用」安達 信泰(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)

実施責任者: 安達信泰

# 平成 17 年度セラミックス 美濃・研究者連合成果発表会 (兼名工大セラミックス基盤工学研究センター第 3 回研究成果報告会)

主催：財団法人岐阜県研究開発財団  
東濃四試験研究機関協議会  
名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター  
東濃研究学都市推進連絡協議会

共催：名古屋工業大学テクノイノベーションセンター

協賛：尾張・東濃ものづくり産学官ネットワーク

場所：セラトピア土岐

日時：平成 18 年 3 月 2 日（木）13：45～

## ○オープニングセレモニー

挨拶 名古屋工業大学学長 松井信行  
土岐市長 塚本保夫  
財団法人岐阜県研究  
開発財団理事長 広瀬利和  
来賓挨拶  
知事代理東濃地域振興局長 石黒雄教

15：25～

「オーガニック材原料によるエコセラミックス  
製品の開発」  
梶田俊哉（土岐市立陶磁器試験場）

15：40～

「陶磁器製飲食器加飾ロボットの研究開発」  
柘植英明（岐阜県セラミックス技術研究所）

15：55～

「ノーボンド砥石の共同開発」  
横山久範（岐阜県セラミックス技術研究所）

16：10～

「セラミックス紙を用いた機能性陶磁器製品の  
開発」  
大平 修（土岐市立陶磁器試験場）

## ○ 成果発表会（大会議室 3 F）

14：20～

「ゲルキャストリングを用いた新しいセラミッ  
クス多孔体の開発」

竹上弘彰（名古屋工業大学セラミックス基盤工学  
研究センター）

14：35～

“Synthesis of hollow particles bu bubble  
template method”

韓 永生（名古屋工業大学セラミックス基盤工学  
研究センター）

14：50～

「プラズマと材料の境界域における分光計測と  
その応用」

杉本達律（名古屋工業大学セラミックス基盤工学  
研究センター）

15：05～

「安全な飲食器を作るには」

加藤昌宏（多治見市陶磁器意匠研究所）

## ○ 特別講演会（大会議室 3 F）

16：30～17：30

「新しいビジネスモデルを創造する」

黒川雅之（黒川雅之建築設計事務所主宰／金沢美  
術工芸研究科教授）

## ○ ポスターセッション（第 1、2、3 会議室 3 F）

17：30～18：00

## ○ 交流会（小ホール 2 F）

## SAE（米国自動車技術協会）Environmental Excellence in Transport runner-up Award（Material）を受賞 小澤正邦教授

米国自動車技術協会が設定している世界の自動車関連技術を対象に国際的な環境保全への貢献を賞するE 2 T賞を、小澤正邦教授が、トヨタ自動車、豊田中央研究所の技術研究者らと共同受賞した。同賞は電子、機械、材料、生産等の各分野で毎年各2件の技術が選定されて授与される。上記は2005年の材料分野での受賞。受賞理由は

大量酸素貯蔵能を利用した排ガス処理触媒の開発によるエミッション低減と大気汚染防止への貢献。ガソリンエンジンの低エミッション化が、セリアジルコニア系酸素貯蔵能材料の制御によって達成されてきており、その環境対策技術としての貢献度が評価された。

## 第17回(2005年度)IP奨励賞 藤 正督助教授

（受賞理由の抜粋）

受賞者はこれまでに粉体に関わる界面科学の領域で多くの業績を挙げている。それらの業績を分類すると、（1）無機粉体の表面キャラクタリゼーションに関する研究、（2）粒子間付着力に関する研究、（3）無機粉体の濡れ分散性に関する研究、（4）表面改質を用いた無機粉体の機能化に関する研究になる。これらの研究の何れも、粉体表面の分子レベルでの現象からマクロな物性や現象を説明したものである。例えば、マクロスケールでの濡れ性を、表面水酸基のタイプ、表面

水酸基の分布状態、物理吸着水の構造から明らかとしている。また付着特性を、粒子間水素結合、ナノメートルオーダーでの表面ラフネスの粒子間力への寄与および水分子の吸着量から明らかにしている。これらは全て、受賞者の独創的なアイデアによる粉体表面の評価法や表面設計法によって成し遂げられた成果である。粉体に関わる界面科学は、粉体工学と材料工学の境界領域でますます重要性が増してきている。受賞者は以上のようにこの分野において重要な業績を挙げており、今後も活躍が期待できる。

## 東京国際粉体工業展賞 藤 正督助教授

（業績概要）

2002年、2004年の東京粉体工業展における研究者交流促進、2004年の東京粉体工業展における産学官連携促進、これらを通じた若手研究者および技術者の教育および共同研究活性化を行った。また、関連の研究をまとめた雑誌を出版した。

（受賞理由）

上記の企画運営に携わり、産学官の連携をはかった。これを契機に、日本粉体工業技術協会および展示会参加者と大学若手研究者とのあいだで多くの共同研究が締結された。これらの功績により東京粉体工業展を受賞している。

## 第23回 永井学術賞 藤 正督助教授

（受賞理由）

受賞者は、気泡混合型その場固化法を用いた多孔性セラミックスの作製に関する研究題目に取り

組み学術研究分野において多大な成果をおさめた。その功績により本賞を受賞している。

## 平成 17 年度インターンシップ実習生受入

○ 多治見工業高校インターンシップ受け入れ  
今年度も多治見工業高校セラミック科の2年生  
2名が2月7～9日までの3日、当研究センター  
へインターンシップ生として訪れました。

第1日目：清掃（交流会館ワックス掛等）、電子  
顕微鏡試料作製

第2日目：ICPによる液体中の元素分析、センタ  
ー内見学

第3日目：電子顕微鏡を用いた釉薬の元素分析と  
観察

以上のスケジュールで当研究センターの仕事を  
体験してもらった。

### <新任紹介>

ノルベルグ ステファン 博士 (Dr. NORBERG, Stefan T.) (非常勤講師)

ノルベルグ博士はスウェーデン国の Chalmers  
University of Technology の無機化学科博士課程  
を1998年に修了しました。その後、2003年10  
月から2005年9月まで、日本学術振興会(JSPS)  
外国人特別研究員として来日し、名古屋工業大  
学・セラミックス基盤工学研究センター・解析設  
計研究部門・解析システム研究グループにてKTP  
と呼ばれる燐酸酸化チタンカリウム( $\text{KTiOPO}_4$ )な  
どの強誘電性光学結晶について研究を行ってき  
ました。その後、一旦帰国し、今回、2006年2月  
から3月の2ヶ月間の予定で再び名古屋工業大  
学に戻ってきて、同グループで研究を進めること  
になりました。今回の研究目的は水の全分解に優  
れた触媒作用を示すニオブ酸カリウム系層状結  
晶の構

造解析です。フラックス育成  
された結晶はフラックス溶  
融除去のための湯煎により  
膨潤し、層間のカリウムの一  
部が置換されます。置換種と  
しては、水分子以外にオキシ  
ニウム ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )も存在するよ  
うです。この結晶は粘土鉱物  
のような強い癖開を示し、  
単位胞も大きく、構造解析の  
難しい物質ですが、大変興  
味深い性質を示しますので、  
挑戦のしがいもあります。期  
間は短いのですが、ぜひす  
ばらしい成果を挙げていただ  
きたいと思っています。(文責：石澤)



崔 成珉 博士 (非常勤講師)

私は韓国の西南にある群山という田舎で生まれ  
た。小学校1年にソウルへ引っ越し今までも住  
んでいる。日本との縁は博士前期課程のとき  
(1996年、韓国)日本で開かれたセメント関連研究者  
の若者交流会に参加したことがその始まりだ  
った。そのとき見学したNEDO研究所(山口県)  
を見て留学を決議し、1999年研究生として淡  
路研究室に留学した。2000年に博士後期課  
程に入り、2003年博士号をもらった。研究  
テーマはナノ複合材料の高靱化機構であり、  
その他の研究にも興味をもって取り込んで  
きた。淡路先生には私の親のような暖かさ  
を感じ、日本での留學生活が良く出来、  
深く感謝している。自分も淡路先生のような先生

になるのが夢である。今は  
小澤先生のところで触媒を  
添加したアルミナ薄膜形成  
に関する研究を行っている。  
これに関してはあまり知識  
を持っていないが研究室の  
みんなが優しく教えてくれ  
ているので楽しく研究を行  
っている。性格が典型的なA  
型であり、スポーツに  
関してはどんなものでも自  
信がある。今は、愛する妻  
と3人の子供(ジョンテク、  
ヒジョウ、ジョウユン)と  
楽しい家族を作っている。



杉本 達律 博士 (すぎもと たつのり) (非常勤講師)

平成17年11月1日付けで着任しました。環境素  
材研究グループに所属します。

私は昭和51年、長崎県に生まれました。高校  
まで地元で過ごし、高校卒業後に神奈川県平塚市  
の東海大学へ進学、同大学理学部物理学科、同大

学大学院理学研究科物理学専攻博士課程前期(理  
学修士)を経て、5年程前に多治見市に参りました。  
こちらでは総合研究大学院大学物理学研究科  
核融合科学専攻に所属し、土岐市にあります自然  
科学研究機構核融合科学研究所にて研究生活を

送り、平成 17 年 9 月に学術博士（論文題目「直線型プラズマ装置を用いたダイバータ部における不純物の原子過程及び輸送の研究」）の学位を得ました。専門はプラズマ物理学とプラズマ分光です。これまでの研究内容としては、磁場閉じ込め型核融合プラズマにおける周辺プラズマを対象とした、プラズマ-材料の境界領域におけるプラズマの研究を行ってきました。特に磁化プラズマと材料の境界領域に生じるマグネティックプレシースの形成過程についての研究、プラズマと材料の相互作用により叩き出された材料原子のプラズマ内での原子過程・輸送過程についての研究を行ってきました。他にもレーザー光脱離法による水素負イオン計測やエミッシブプローブによ

る再結合プラズマの電子温度計測の研究にも携わってきました。

今までは新しいエネルギー源を作るという核融合プラズマの分野にありましたが、現状の自然環境を守る、生かすという視点から環境材料の分野にも以前から興味があり、本研究センターでの研究に携われること嬉しく思っております。化学や工学の知識、応用の面では未熟なところが多々あると思いますが、これまで学んできたことも生かしつつ、よりいっそう勉学と研究に励み、少しでも良い研究成果が得られるよう努力してまいりたいと思っておりますので、皆様のご指導、ご鞭撻をお願い申し上げます。

竹上 弘彰（たけがみ ひろあき）（プロジェクト助手）

平成 17 年 9 月 1 日より、都市エリアプロジェクトの研究員として採用され、インテリジェントプロセス設計研究グループの一員となりました。これまでは、名古屋大学大学院工学研究科で摩擦圧接という金属の接合に関する研究を行い、平成 15 年 3 月に学位を取得しました。その後 J S T のプレベンチャー事業の研究員などとして摩擦圧接に関する研究を続けてきました。研究内容としては、摩擦圧接における熱量計算およびそれを用いた接合パラメータの最適化、エンジンシリンダコーティングプロセスの開発などを行ってきました。

セラミックス基盤工学研究センターでは、都市エリアプロジェクトのテーマ「新しいセラミックス多孔体製造技術」に関する研究を行います。ゲルキャスト法による多孔体セラミックス製造技術に関して、気孔構造と材料特性の関係解明や新しい機能付加を行いたいと考えています。これまで扱ってきた「金属」とこれから扱っていく「セラミックス」では材料として大きく性質が

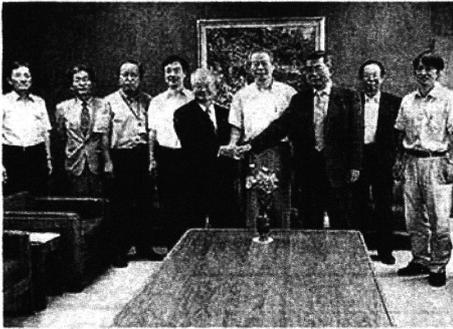
異なっており、戸惑うことも多いですが、新しい発見があり喜びも大きいです。

材料は異なりますが、「ものづくり」という点では共通することも多いと思います。これまでの研究生活でも常にもものをつくるということ意識してきました。現在では、環境問題などから材料に対する要求も様々かつ高度になっていますが、これらに対応した多孔体セラミックスを開発したいと考えています。

まだまだ勉強不足の部分も多いですが、プロセスの解明や最適化を行ってきたことは、多孔体製造プロセスの開発にも生かせると考えています。金属接合という異分野での知識と経験を、セラミックス分野と融合させ、研究を行っていきたいと考えています。



ものづくりネット  
多治見に協力要請  
05.7.16  
名古屋工業大学長ら  
愛知県の春日井商工会  
議所と共同事業「尾張東  
部・東濃西部ものづくり  
産官学ネットワーク」を



松井学長は「地場産業との連携を深めようと活動しているが、より強固なものにしたい」とあいさつ。自治体や商工会議所は、企業の情報提供や参加呼びかけなどで協力す

行つ名古屋工業大の松井信行学長らが十五日、多治見市役所を訪れ、西寺雅也市長や牛込進多治見商工会議所会頭に協力を要請した。写真。  
同事業は、尾張東部と東濃西部の地域にある産官学が連携して、新しい製品や事業の創出につながる環境をつくり、地域の活性化を図る。具体的には、企業が所有する技術・設備などのデータベース化や研究会、交流会などを行う予定だ。経済産業省の事業に採択さ

れ、補助金は本年度で約千八百万円。県境を越えた連携は珍しいという。東濃西部では、同市旭ヶ丘にある同大のセラミックス基盤工学研究センターが中心となって事業を進め、市役所を訪れた

（内田 由紀子）

### 「尾張東部・東濃西部ものづくりネットワーク」 県境越え新産業創出へ

名古屋工業大学長ら  
05.7.16  
多治見市に協力要請

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター（多治見市旭ヶ丘）、愛知県春日井市の春日井商工会議所が共同で立ち上げた「尾張東部・東濃西部ものづくり産官学ネットワーク」が、中部経済産業局の東海ものづく

域の産官学が連携した人的ネットワークで新たな産業の創出を図っていく目的としている。これまでも同じ産業で限られた地域での連携はあったが、県境を越えた展開は画期的な取り組み。補助金の交付は単年度で約千八百万円。  
具体的には、両地域の商工会議所、自治体、公設研究所など約三十の支援機関に呼び掛け、ものづくりに関する独自の技術、インフラなどを持つ企業情報を集約し、ネットワーク化する。集めた企業情報はデータベース化し、ホームページで閲覧できるシステムを本年度中に整える。

この日、同市役所を訪れた松井信行名古屋工業大学長は、「県境を越えた事業はユニークな試み。多治見市や多治見商工会議所から協力の快諾を得ることができ、活動を強固なものにしていきたい」と抱負を語った。

【多治見】経済産業省がすすめる「産学官ネット」ものづくり産学官ネット

## 尾張東部と東濃西部 ものづくりネット構築へ

名工大学長が多治見で協力要請



多治見市役所を訪れた松井学長（右から3人目）と握手する西寺市長（同4人目）と牛込会頭（同5人目）

「多治見」経済産業省がすすめる「産学官ネット」ものづくり産学官ネット

学長が十五日、多治見市

役所を訪問。西寺雅也市長を説明。これに対し、西寺市長は「スケールメリットを追求する」と述べ、産学官ネットにより一層のシナジー効果がある」と協力を要請した。松井学長は「尾張東部（春日井市など）と東濃（春日井市など）と東濃西部が一体となつて行なう、新しい産業づくりの場、新しい産業育成につ

ながれば」と期待を表明し、具体的な内容として、国からの補助金千八百万円を使い、各企業のインフラなど情報を収集していき、主体となるのは名工大、データベースを構築し、HPなどで情報の共有化を行なうもの。これによりビジネススマッチングなど、新産業育成を支援していく。



高度なものづくりを目指すネットワークの初代会合＝岐阜県多治見市で

## 県境越え高度なものづくり

尾張東部・東濃西部

### 産学官ネット初会議

岐阜県東濃西部と尾張東部の企業による新事業創出を目指すプロジェクト「尾張東部・東濃西部ものづくり産学官ネット」の第一回全体会議が二十六日、同県多治見市十九田町の市文化会館であった。両地域の企業から約三百人が参加。事業の説明を受け、

新産業が創出される環境づくりを進める経済産業省の計画の一環。セラミックス産業が集積する東濃西部と機械や新エネルギー産業が集積する尾張東部の企業、域内の大学が連携し、高度なものづくりを目指す。プロジェクトは春日井商工会議所と名古屋工業大が提案し、県境を越えた連携は珍しいという。

現在、登録企業は四十社。この日の会議は、連携の輪の拡大も目的で、同大の松井信行学長らが「ものづくりに貢献できることを願う」とあいさつ。新商品の評価をする専門家の派遣や企業

同士の研究会設置など事業内容が説明されたほか、交流会もあった。（内田 由紀子）

# 産学官連携の芽育成

## 尾張東部・東濃西部のつくりネット 初の交流会開く

【春日井】春日井商工「ワーク事業」の関連企  
業と名古屋工業大学「セラミックス基盤工学研  
究センター（多治見市内）」が中核になり、展開して  
いる「尾張東部・東濃西部のつくりネット」産学官ネッ  
ト「尾張東部・東濃西部のつくりネット」の第一回企業・支  
援機関等交流会が十二日、春日井市のホテル「出陣」川口将二春  
日井商工で開かれた。

2005年（平成17年）8月27日 中日新聞

県境を越えて  
ものづくりを  
多治見で産学官会議  
東濃西部と愛知県尾張  
東部の企業による新事業  
創出を目指すプロジェクト  
「尾張東部・東濃西部  
ものづくり産学官ネット  
ワーク」の第一回全体会  
議が二十六日、多治見市  
十九田町の市文化会館で  
あった。両地域の企業が

ら約三百人が参加。事業  
の説明を受けた。  
新産業が創出される環  
境づくりを進める産学官  
連携の計画の一環。セラ  
ミックス産業が集積する  
東濃西部と機械や新エネ  
ルギー産業が集積する尾  
張東部の企業、域内の大  
学が連携し、高度なもの  
づくりを目指す。プロ  
ジェクトは愛知県の春日井  
商工会議所と名古屋工業  
大が提案し、県境を越え  
た連携は珍しいこと。  
現在、登録企業は四十  
社弱。この日の会議は、  
連携の輪の拡大も目的  
で、名古屋工業大の松井  
信行学長らが「ものづく  
り」をテーマに、新産  
品の評価をする専門家  
派遣や企業同士の研究  
設備など事業内容が説明  
された。（分）由（由）



関係者130人が参加した「第一  
回企業・支援機関等交流会」  
は、各機関の  
支援内容とこれ  
までの支援実績  
を解説。登録企  
業のアレセンで  
は機械、金属、  
電機、情報、窯  
業、セラミックスなど十  
六社が、自社の事業内容  
と連携で目指す新事業に  
ついて発表した。  
同事業は、尾張東部と  
東濃西部の強みを持ち香  
り、産学官連携で新事業  
や新技術開発に取り組み  
プロジェクト。想定して  
いる支援事業は人的ネッ  
トワーク形成、アドバイ  
ザー派遣による新商品  
・技術評価、研究会組  
織づくり、販路開拓支  
援、ビジネス情報提供な  
ど。現在までに百六十社  
が事業参加登録してい

工会議所会頭と太田敏孝  
名古屋工業大学セラミッ  
クス基盤工学研究センタ  
ー長があいさつし、「産  
学官が顔の見える交流を  
図り、ネットワークの芽  
を育てていく」と期  
待の言葉を述べた。  
交流会は支援機関のプ  
レゼンから始まり、商工  
一長があいさつし、「産  
学官が顔の見える交流を  
図り、ネットワークの芽  
を育てていく」と期  
待の言葉を述べた。  
交流会は支援機関のプ  
レゼンから始まり、商工  
一長があいさつし、「産  
学官が顔の見える交流を  
図り、ネットワークの芽  
を育てていく」と期  
待の言葉を述べた。

2005年（平成17年）10月13日 中日新聞

# 製造業者ら技術をPR

## 春日井で初の交流会

春日井市松新町のホテル  
プラザ勝川であった。  
事業は県境を越えて産  
学官が連携し、経済を活  
性化させるのが狙いで、  
春日井商工会議所と名古屋  
工業大セラミックス基  
盤工学研究センター（岐  
阜県多治見市）の呼び掛  
けで八月に始まった。  
事業に参加する両地域  
の企業や大学、銀行など  
から約百三十人が出席し  
た。うち製造業を中心に  
十六社の代表者が得意と  
する技術分野や事業をア  
ピールし、支援を求めて  
いた。

尾張東  
部、岐阜県  
東濃西部の  
両地域にあ  
る企業の技  
術開発や研  
究を促す  
「ものづく  
り産学官ネ  
ットワーク  
事業」の関  
係者の初め  
ての交流会  
が十二日、

(古池 康司)

# 緑化タイルで植物育成

## 濃 新たな胎動

### 多孔体セラミックス実用化

構造中に微細な気孔を持ち、軽量  
建材や断熱材、フィルターなどに活  
用される「多孔体セラミックス」。  
名古屋工業大学セラミックス基礎工  
学研究センター(多治見市旭ヶ丘)  
の高橋教授らが、多孔体の吸水  
性や保水性に注目し、土の代わりに  
植物を育てることが可能な多孔体セ  
ラミックスの「緑化タイル」を開発  
した。建物の壁面や屋上緑化等に  
活用し、ヒートアイランド対策に効  
果があり、都市部などの需要が順  
待される。すでにサンプル調査や量  
産準備が進んでいる。開成助成金を  
出して開発を支援しており、早けれ  
ば来年中にも市場に出回る見通し  
だ。

多孔体セラミックスは、  
泡を注入して焼成すること  
で、構造中に無数の細かい  
穴を作る。通気性があり、  
軽さ加土のしやすさ、吸  
音性、断熱性などを生かし  
た用途が知られる。優れた  
吸水性と保水性も指摘され  
ていたが、実証して実用化  
につなげる研究はほとんど  
なかった。

### 大工の名市の見多 開発センターで研究

入する泡を、穴隔として  
除去する例だった。しか  
し一九九八(平成十年)に  
焼結の集塵(じん)ファイ  
バーを作るため、多孔体  
の研究に乗り出し、二〇〇  
一年からタイルメカの温  
度や湿度を比較、気化熱  
やマセ、土酸液等、リ  
エントリアル(土酸液)、  
リット(砂)も五十一〇  
度は改良のフォームが主  
なる腐材で作ることも  
ある。

多治見市陶磁器産業研究所  
など協力して多孔体タイ  
ルの開発をスタートさせ  
た。

研究は、泡の量・大き  
さをコントロールして吸  
入する保水性や、吸水性  
を制御する。

さらにタイ  
ルで植物を育てる発想に  
「ねじれたタイルは壁が  
傾く(傾斜)で水を溜め  
ておく」という。壁面緑  
化や屋上緑化の研究を  
進めた。

高橋教授は「近年の住宅  
残積(さんせき)や廃ラ  
ス(廃材)に使う道も探  
っている」。

またタイルの原料はセラ  
ミックスだけでなく、粘  
土と協力してタイルを土  
酸液で処理する。不燃性  
や吸音性を生かし、高  
速道路のETCやトンネル  
壁に使用することで電  
磁波障害を防止する  
タイルの活用は無限  
の可能性秘蔵している。



土の代わりに植物を育てる機能を持った多孔体セラミックスのタイルと、開発した高橋教授(多治見市旭ヶ丘、名古屋工業大学セラミックス基礎工学研究センター)

**気孔の活用** 構造内部に大小さまざまな気孔(穴)をもつ固体の総称。気孔の存在により、固体構造自体に特異な性質を生み、断熱材、耐火物、断熱材、緩衝材、吸音材、フィルター、自動車のハニカムなど多方面で使用されている。気孔の形状や大きさ、分布、形状、材質、製造法などによって特性が異なる。

### 建物の壁や屋上に使用 ヒートアイランドも抑制

移動編集局

# 人・モノ・つくりの場へ 東濃のポテンシャル

## 特別講義 音田 真生氏

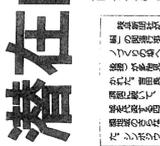
東濃のポテンシャルをどう活かすか。音田氏は、東濃の強みは「人・モノ・つくりの場」にあると指摘。特に、東濃の製造業は、高度な技術と品質を誇る。これを活かすためには、人材育成と技術革新が不可欠。また、地域との連携も重要。東濃のポテンシャルを最大限に引き出すためには、これらの要素を総合的に活用する必要がある。



音田 真生氏

## 産業観光で東濃PR

石黒雄雄氏は、産業観光を通じて東濃の魅力をPRすることを提言。観光客は、東濃の製造業の現場を見学し、その技術と品質を体験できる。これは、東濃の産業を広く認知させる有効な手段。また、観光客の増加は、地域の経済活性化にもつながる。産業観光を推進するためには、観光客の受け入れ態勢を整える必要がある。



石黒 雄雄氏

## 陶磁器の技術統合を

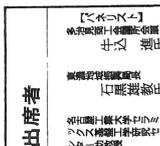
牛込進氏は、陶磁器の技術統合を提言。東濃には、優れた陶磁器の技術者が多くいる。これらの技術を統合し、新たな製品を開発することで、東濃の陶磁器産業をさらに発展させることができる。技術統合には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



牛込 進氏

## 大学の新技术を地域に

藤正賢氏は、大学の最新技術を地域に還元することを提言。大学には、最先端の技術と人材が豊富にある。これらの技術と人材を地域に還元することで、地域の産業競争力を向上させることができる。技術の還元には、産学連携が重要。大学と産業界との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



藤 正賢氏

## 魅力あるデザインを

加藤明子氏は、魅力あるデザインを提言。東濃の産品には、優れたデザインが求められる。魅力的なデザインは、産品の価値を高め、競争力を向上させる。デザインを向上させるためには、デザイナーの育成が重要。産業界とデザイン界との協力を得て、優れたデザイナーを育成する必要がある。



加藤 明子氏

## 人材育成の場が必要

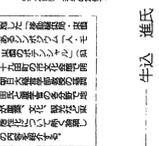
吉田良生氏は、人材育成の場を提言。東濃の産業は、高度な技術と品質を誇る。これを活かすためには、人材育成が不可欠。人材育成の場を提供することで、優秀な人材を育成し、東濃の産業競争力を向上させることができる。人材育成の場には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



吉田 良生氏

## 座談会出席者

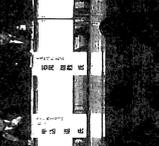
座談会には、音田真生氏、石黒雄雄氏、牛込進氏、藤正賢氏、加藤明子氏、吉田良生氏、田中重雄氏、和田武志氏が出席した。座談会では、東濃のポテンシャルをどう活かすか、産業観光、陶磁器の技術統合、大学の最新技術を地域に還元、魅力あるデザイン、人材育成の場などについて、各氏が自身の経験と見識を述べた。



座談会出席者

## 産学官で活気育成

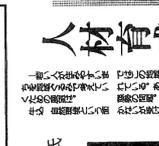
産学官の活躍が、東濃の産業競争力を向上させる。産学官は、産業界と学術界の架け橋として、先端技術を開発し、産業に還元する。産学官の活躍を促進するためには、産学官の育成と支援が重要。産学官の育成には、産業界と学術界との協力が不可欠。産学官の支援には、産業界と学術界からのサポートが必要。



東濃の製造業の現場

## 大学の新技術を地域に

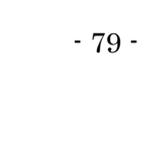
大学の最新技術は、地域の産業競争力を向上させる。大学には、最先端の技術と人材が豊富にある。これらの技術と人材を地域に還元することで、地域の産業競争力を向上させることができる。技術の還元には、産学連携が重要。大学と産業界との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



大学の最新技術

## 魅力あるデザインを

魅力あるデザインは、産品の価値を高め、競争力を向上させる。デザインを向上させるためには、デザイナーの育成が重要。産業界とデザイン界との協力を得て、優れたデザイナーを育成する必要がある。



デザイナーの作業

## 産業観光で東濃PR

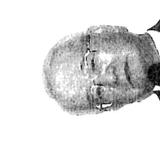
産業観光を通じて東濃の魅力をPR。観光客は、東濃の製造業の現場を見学し、その技術と品質を体験できる。これは、東濃の産業を広く認知させる有効な手段。また、観光客の増加は、地域の経済活性化にもつながる。産業観光を推進するためには、観光客の受け入れ態勢を整える必要がある。



東濃の製造業の現場

## 陶磁器の技術統合を

陶磁器の技術統合を提言。東濃には、優れた陶磁器の技術者が多くいる。これらの技術を統合し、新たな製品を開発することで、東濃の陶磁器産業をさらに発展させることができる。技術統合には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



陶磁器の技術統合

## 大学の新技术を地域に

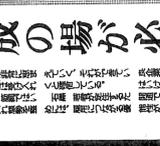
大学の最新技術は、地域の産業競争力を向上させる。大学には、最先端の技術と人材が豊富にある。これらの技術と人材を地域に還元することで、地域の産業競争力を向上させることができる。技術の還元には、産学連携が重要。大学と産業界との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



大学の最新技術

## 魅力あるデザインを

魅力あるデザインは、産品の価値を高め、競争力を向上させる。デザインを向上させるためには、デザイナーの育成が重要。産業界とデザイン界との協力を得て、優れたデザイナーを育成する必要がある。



デザイナーの作業

## 人材育成の場が必要

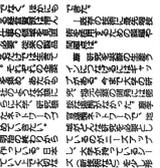
人材育成の場を提言。東濃の産業は、高度な技術と品質を誇る。これを活かすためには、人材育成が不可欠。人材育成の場を提供することで、優秀な人材を育成し、東濃の産業競争力を向上させることができる。人材育成の場には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



東濃の製造業の現場

## 人材育成の場が必要

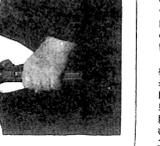
人材育成の場を提言。東濃の産業は、高度な技術と品質を誇る。これを活かすためには、人材育成が不可欠。人材育成の場を提供することで、優秀な人材を育成し、東濃の産業競争力を向上させることができる。人材育成の場には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



東濃の製造業の現場

## 産業観光で東濃PR

産業観光を通じて東濃の魅力をPR。観光客は、東濃の製造業の現場を見学し、その技術と品質を体験できる。これは、東濃の産業を広く認知させる有効な手段。また、観光客の増加は、地域の経済活性化にもつながる。産業観光を推進するためには、観光客の受け入れ態勢を整える必要がある。



東濃の製造業の現場

## 陶磁器の技術統合を

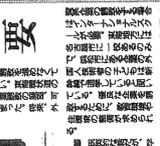
陶磁器の技術統合を提言。東濃には、優れた陶磁器の技術者が多くいる。これらの技術を統合し、新たな製品を開発することで、東濃の陶磁器産業をさらに発展させることができる。技術統合には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



陶磁器の技術統合

## 大学の新技术を地域に

大学の最新技術は、地域の産業競争力を向上させる。大学には、最先端の技術と人材が豊富にある。これらの技術と人材を地域に還元することで、地域の産業競争力を向上させることができる。技術の還元には、産学連携が重要。大学と産業界との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



大学の最新技術

## 魅力あるデザインを

魅力あるデザインは、産品の価値を高め、競争力を向上させる。デザインを向上させるためには、デザイナーの育成が重要。産業界とデザイン界との協力を得て、優れたデザイナーを育成する必要がある。



デザイナーの作業

## 人材育成の場が必要

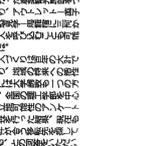
人材育成の場を提言。東濃の産業は、高度な技術と品質を誇る。これを活かすためには、人材育成が不可欠。人材育成の場を提供することで、優秀な人材を育成し、東濃の産業競争力を向上させることができる。人材育成の場には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



東濃の製造業の現場

## 産業観光で東濃PR

産業観光を通じて東濃の魅力をPR。観光客は、東濃の製造業の現場を見学し、その技術と品質を体験できる。これは、東濃の産業を広く認知させる有効な手段。また、観光客の増加は、地域の経済活性化にもつながる。産業観光を推進するためには、観光客の受け入れ態勢を整える必要がある。



東濃の製造業の現場

## 陶磁器の技術統合を

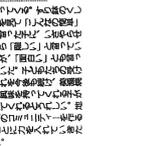
陶磁器の技術統合を提言。東濃には、優れた陶磁器の技術者が多くいる。これらの技術を統合し、新たな製品を開発することで、東濃の陶磁器産業をさらに発展させることができる。技術統合には、産学連携が重要。大学や研究機関との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



陶磁器の技術統合

## 大学の新技术を地域に

大学の最新技術は、地域の産業競争力を向上させる。大学には、最先端の技術と人材が豊富にある。これらの技術と人材を地域に還元することで、地域の産業競争力を向上させることができる。技術の還元には、産学連携が重要。大学と産業界との協力を得て、先端技術を開発し、産業に還元する必要がある。



大学の最新技術

## 魅力あるデザインを

魅力あるデザインは、産品の価値を高め、競争力を向上させる。デザインを向上させるためには、デザイナーの育成が重要。産業界とデザイン界との協力を得て、優れたデザイナーを育成する必要がある。



デザイナーの作業

# ヒートアイランド緩和期待の新建材



## 多孔体セラミックス

多治見市陶磁器意匠研究所（多治見市美坂町）などから共同開発した新建材が、名古屋工業大学（名古屋市中区）の校舎外壁として使用され、緑化や暑熱の緩和効果、冬場に植物枯れないかなどの実証実験が行われることになった。暑熱に向く、3年がかりで実験データをまとめる。

多孔体セラミックスは、実験に使用される新建材

## 多治見市陶磁器意匠研など共同開発 実用化へ大規模実験

同研究所と名古屋工業大学セラミックス工学研究センターの高橋・藤野両博士、工業大学（名古屋市中区）の校舎外壁として使用され、緑化や暑熱の緩和効果、冬場に植物枯れないかなどの実証実験が行われることになった。暑熱に向く、3年がかりで実験データをまとめる。

多孔体セラミックスは、実験に使用される新建材

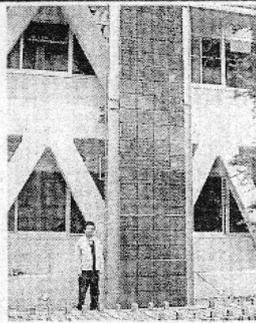
## 名古屋工業大で使用、データ収集へ

名古屋工業大学（名古屋市中区）の校舎外壁として使用され、緑化や暑熱の緩和効果、冬場に植物枯れないかなどの実証実験が行われることになった。暑熱に向く、3年がかりで実験データをまとめる。

多孔体セラミックスは、実験に使用される新建材

名古屋工業大学（名古屋市中区）の校舎外壁として使用され、緑化や暑熱の緩和効果、冬場に植物枯れないかなどの実証実験が行われることになった。暑熱に向く、3年がかりで実験データをまとめる。

多孔体セラミックスは、実験に使用される新建材



名工大キャンパスに設置された多孔体セラミックス建材

多治見市陶磁器意匠研究所（多治見市美坂町）などから共同開発した新建材が、名古屋工業大学（名古屋市中区）の校舎外壁として使用され、緑化や暑熱の緩和効果、冬場に植物枯れないかなどの実証実験が行われることになった。暑熱に向く、3年がかりで実験データをまとめる。

多孔体セラミックスは、実験に使用される新建材

## ヤマセなど 2社2団

## きょうから実証実験 データ収集し製品化へ

窯業原料販売のヤマセ（本社多治見市藤原町一八六五、各務廣治代表、電話0572・43・2185）など地元メーカー2社を多治見市陶磁器意匠研究所、名古屋工業大学セラミックス工学研究センターは二十八日から、多孔体セラミックス建材によるモデル緑化実証実験を名古屋市中区の名古屋工業大学キャンパスで開始する。セラミックスへの気泡混入により高い保水性、断熱性を持つ外壁材として、緑化並びにヒートアイランドの緩和効果が期待される。同実験でデータをとりまじ、一、二年後の製品化をめざす。

（多治見・今井康紀）

# 多孔体セラミックス建材で緑化

グループブリーチは、「屋上や壁面の緑化タイプ」として、新たな可能性がある。データをとりまじ、一、二年後に市場投入したい」と話す。

多孔体セラミックス建材は、二十八日から名古屋市中区の名古屋工業大学キャンパスで開始される「東海地域クラスターフォーラム」でも紹介される。

LR Tの経済効果は約億円

岐阜地区新幹道設立準備室  
岐阜地区新幹道設立準備室（岐阜市神田町、室長：広瀬武男）は、ストラッセ社社長は二十

## HA SNSサービス開始

（岐阜）プロバイダのグ・サービス（略称：S）は、オーケイメード形式のHAテレコム（本社岐阜市橋通四ノ一、和田浅治社長、電話0588・2551・2101）は、ネット主催者の希望に応じ、自由参加型と会員紹介型のいずれかが選べ

# 保水・断熱の新工コ建材

## 多治見の会社など共同開発

保水性などに優れた新しいセラミックス建材を校舎外壁に取り付け、夏場の冷却効果や壁面の緑化について調べる実証試験が名古屋市昭和区の名古屋工業大で行われている。建材は、多治見市の研究機関やタイルメーカーが共同開発。実用化に向けて、データを集める。（内田 由紀子）

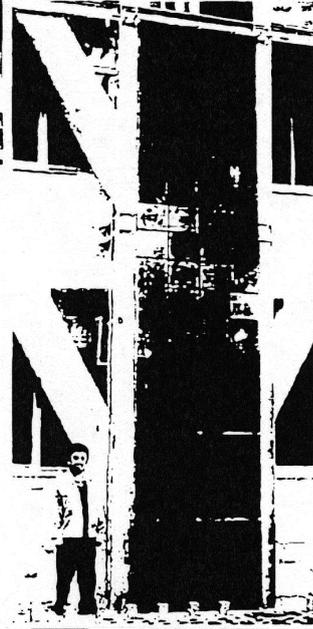
建材は「多孔セラミックス」。超軽量で保水性のほか、断熱性や防音性、加工性にも優れている。多治見市陶磁器意匠研究所や同大セラミックス基盤工学研究センター（多治見市）の高橋・藤研究グループ、ヤマセ（同）、東陶マテリア（土岐市）が共同開発した。ほとんど砂に近い、窯業原料に使えないため、従来は埋め戻すしかなかった未利用資源を使用。製造過程で気泡を入れる同大の特許を用い、一時的な断熱性を持つ。このため軽く、保水性や断熱性などの特徴が揃っている。

## 壁面緑化 名工大で実証試験



①外壁に取り付けられた多孔セラミックスの建材。名古屋市の各工大で実証試験に使われている建材と加藤さん。多治見市の陶磁器意匠研究所で

他の実験では、気化熱により平均して二、三度下がったという。建材は未利用資源の使用とともに製造過程でも環境負荷の低減に配慮。また、使用によってトアイランドの緩和や暖房、冷房の抑制も期待され、開発に加わった多治見市陶磁器意匠研究所の加藤昌宏さん（左）は「地球に優しい製品を作るためにこれからも考えていきたい」と話していた。



平成18年3月9日(木)  
中日新聞朝刊 17面(東濃版)



編集委員（○は本号の編集責任者）

○ 安石 達 信 泰  
太 澤 伸 夫  
小 田 敏 孝  
高 澤 正 邦  
井 橋 実  
藤 田 隆  
正 督

---

2006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 安達信泰

印刷所 中部印刷所  
〒462-0844 名古屋市北区清水5-22-5  
電話 (052)914-8971

---

セラミックス基盤工学研究センター年報  
VOL5  
2005

名古屋工業大学  
セラミックス基盤工学研究センター