

# 研 究 業 績

2002年4月から2003年3月までの間に本年報以外に発表された論文・解説・総説・著書および口頭発表の概要を発表順に記載しています。各項目はそれぞれ次の内容を示します。

論文等：題名，著者名，誌名または書籍名，要旨

口頭発表：題名，発表者名，発表学協会，発表年月日および開催地，要旨

## 機能創製研究部門・環境素材研究グループ

### 論 文

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

小澤正邦，鈴木 傑

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

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

水系高濃度アルミナスラリーの分散特性

高木 修，與語一之，小澤正邦，鈴木 傑

材料，51 [ 7 ]，832 - 35 ( 2002 )

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

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

いまセリウムがおもしろい

小澤正邦

マテリアルインテグレーション，第16巻，2月号（2003）19-24

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

### 口 頭 発 表

リン酸カルシウムガラスの内部摩擦

坂村雅啓，小澤正邦，鈴木 傑

第33回中部化学関係学協会支部連合学秋季大会，2002年10月，名古屋

ガラスの内部摩擦の測定は，ガラス転移温度以下でのガラスの力学緩和機構を調べるのに有効な方法である。リン酸カルシウムガラスを作製し，その内部摩擦を測定し緩和機構を検討した。50CaO50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，25Na<sub>2</sub>O5CaO50P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスを中心に強制振り振動法により，周波数（0.5～5Hz），温度（-120～300）の関数として測定した。前者では，-20と200付近，後者は-20と100付近に顕著な内部摩擦ピークが表れた。これら，低温，高温ピークの緩和機構を検討し報告した。

希土類元素を添加したアルミナ担体の耐熱性

西尾吉豊，小澤正邦，鈴木 傑

第33回中部化学関係学協会支部連合学秋季大会，2002年10月，名古屋

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

スラリーの流動特性（特別講演）

鈴木 傑

第37回セラミックス技術担当者会議，2002年10月，名古屋

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

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

## 機能創製研究部門・複合機能研究グループ

### 論 文

グラファイト / 圧電体コンポジットの非線形電流 - 電圧特性

太田敏孝，山内直人，大門啓志，引地康夫，宮崎英敏，鈴木久男

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

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

ZnO系バリスター粒子充填コンポジットの電圧可変PTC効果

苅谷周司，水谷 守，太田敏孝，大門啓志，引地康夫，宮崎英敏，鈴木久男

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

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

Ti(OH)<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O系濃厚溶液の加水分解によるチタニア凝集粒子の生成

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

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

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

Designing of Permittivity vs Temperature Profile for Functionally Graded PbMg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> Ceramics

太田敏孝，藤田 純，木村修一，水谷 守，引地康夫，宮崎英敏，鈴木久男

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

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

鉛系強誘電体セラミックスの傾斜による誘電率 - 温度特性の制御

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

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

ゼノタイム型LaVO<sub>4</sub>の合成と性質

鎌田 透, 和田直斗, 松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

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

ゼノタイム型正方晶系CeVO<sub>4</sub>の合成と性質

梶迫正拓, 石原哲也, 松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

モノズ石型LaVO<sub>4</sub>の合成方法とほぼ同じ方法でゼノタイム型正方晶系CeVO<sub>4</sub>の微粉末を得ることができた。得られた微粉末を成形し焼成した結果, 空气中1100~1200℃という低い温度で相対密度が95%以上にまで緻密化することが明らかとなった。得られたCeVO<sub>4</sub>セラミックスは鉄系のドリル刃(HSS製)を用いて簡単に穴あけができるマシナブル性であった。

LaPO<sub>4</sub>添加マシナブル性アルミナセラミックスの作製と性質

松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

アルミナ微粉末にモノズ石型LaPO<sub>4</sub>微粉末を混ぜて焼成したところ, 1600℃, 3時間焼成で相対密度が95%以上となった。焼結体のマシナブル性を判定するために炭化タングステン製ドリル刃を用いて6400rpm, 49Nの荷重で穴あけ速度を調べた。その結果, LaPO<sub>4</sub>の添加量が30%以上になると穴があき始めた。穴あけ速度はLaPO<sub>4</sub>の添加量が多くなるほど速くなった。また, LaPO<sub>4</sub>を30%添加したマシナブルアルミナセラミックスの曲げ強度は250MPaであったが, LaPO<sub>4</sub>の添加量が多くなるにつれて小さくなった。

LaPO<sub>4</sub>添加マシナブル性ジルコニアセラミックスの作製と性質

澤田和之, 小川留美子, 松原孝至, 大門啓志, 太田敏孝, 引地康夫

第19回希土類討論会, 2002年 5月, 大阪

LaPO<sub>4</sub>微粉末と共立マテリアル社製イトリア安定化ジルコニア微粉末とを種々の割合で混ぜて成形し, 空气中1600℃で3時間焼成した。その結果, LaPO<sub>4</sub>の添加量が50mass%までの試料の相対密度は95%以上であった。マシ

ナブル性はLaPO<sub>4</sub>の添加量が30mass%以上で認められた。

リン酸ランタン添加マシナブル性ジルコニアの特性

松原孝至, 大門啓志, 引地康夫, 太田敏孝

第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2002年 9月, 秋田

ジルコニアセラミックス(融点2720℃, 熱膨張係数 $11.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )は耐熱性, 高強度, 高硬度である。しかし, 脆性材料であることから通常の金属で機械加工をする事ができない(非マシナブル性)。一方, モノズ石型単斜晶系LaPO<sub>4</sub>(融点2072℃, 熱膨張係数 $10.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )は炭化タングステンドリル刃で機械加工のできるマシナブルセラミックスである。本研究では高融点であること, 熱膨張係数が比較的似ていること, LaPO<sub>4</sub>とZrO<sub>2</sub>とが高温で焼成しても反応しないことなどから, LaPO<sub>4</sub>を30~50mass%添加マシナブルジルコニアセラミックスの作製を試みた。その結果, 全てマシナブル性であることが確認できた。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 複合体の部分還元焼成と機械的特性

磯部敏宏, 佐藤聡明, 大門啓志, 引地康夫, 太田敏孝

第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2002年 9月, 秋田

Ni とAl の硫酸塩固溶体の加熱分解により生成するNiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル微粒子の部分還元焼成によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 複合体の生成過程を明らかにした。化学組成(1-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+x NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x=0~1)に調製した硫酸塩の加熱分解により, x=0.5~1ではスピネル相のみが生成した。得られた酸化物粉末を成形後, 炭素粉末中で1500℃, 1時間還元焼成した。いずれの試料でも相対密度95%以上の緻密なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni複合焼結体を得られた。破壊靱性値はxの増加とともに増大し, x=0.8で約10MPa・m<sup>1/2</sup>と大きな値を示した。

Ti(OH)<sub>3</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O系濃厚溶液の処理条件によるチタニア生成相の変化

杓名知之, 鈴木章太郎, 大門啓志, 引地康夫

第15回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2002年 9月, 秋田

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

低膨張性ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>の焼結に及ぼす添加剤の影響

加藤祐介, 水谷 守, 太田敏孝, 大門啓志, 引地康夫

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田

ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> は立方晶構造で負の熱膨張を示すが，高温でのみ安定であり，その合成には急冷が必要とされる。本研究では，種々の添加剤を加えることにより，安定化及び焼結の促進，さらに熱膨張特性への影響について調べた。安定化に有効な助剤は発見できなかったが，タングステンの一部をリンにより置換することにより，焼結が促進されることがわかった。

透光性セラミックス - ポリマーコンポジットの作製

水谷 守，寺西康裕，太田敏孝

日本化学会第82秋季年会，2002年9月，大阪

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

珪化木の模倣によるセラミック化木の作製

水谷 守，高瀬春之，太田敏孝

第33回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，2002年10月，名古屋

珪化木は木材がSiO<sub>2</sub>化した化石で，木の微細組織がそのまま保存されていることが多い。本研究では，この珪化木に倣い，木材をセラミックス化する事を試みた。本実験では，アルミニウムやジルコニウムのアルコキsidを木片試料に含浸し，加水分解して，試料内部にゲルを析出固定，これを焼成することによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びZrO<sub>2</sub>化を行った。得られたセラミック化木について，微構造等を調べた。

高活性原料からの  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>の生成過程と微組織

大門啓志，岸本和也，太田敏孝，引地康夫

第33回中部化学関係学協会支部連合秋季大会，2002年10月，名古屋

硫酸チタニルと硫酸アルミニウムの混合水溶液のアンモニア水による中和によって生成した水酸化物を90℃，7日間の熟成，乾燥粉末化，800℃，3時間の仮焼を行いanatase (TiO<sub>2</sub>)と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合粉末を得た。この粉末は焼結性に優れ，1400℃，1時間焼成で相対密度約93%となった。このときの平均粒径は3.1  $\mu$ m，曲げ強度は21MPaであった。1300℃，1時間焼成では，相対密度は約65%と低い値であったが，粒径が0.5  $\mu$ mときわめて小さかったため，曲げ強度は約57MPaと比較的高い強度が得られた。

鉛系強誘電体セラミックスの傾斜による誘電率 - 温度特性の制御

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

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

部分還元焼成によるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni複合体の作製と機械的特性

磯部敏宏，佐藤聡明，大門啓志，引地康夫，太田敏孝  
平成14年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，2002年12月，名古屋

硫酸塩の加熱分解に由来するNiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>スピネル微粒子の部分還元焼成により作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni複合体の微組織と機械的特性について検討した。化学組成(1-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+xNiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x=0~1)に調製した粉末を炭素粉末中で無加圧，1500℃，1時間焼成した。焼結体の相対密度はx=0.8でほぼ100%，その他はいずれも95%以上であった。アルミナの粒径は約1  $\mu$ mであったが，xの増加とともに減少する傾向が認められた。曲げ強度については，ワイブル係数はいずれも20~30と高い値を示し，x=0.2で最大値400MPaとなった。

高活性原料からのAl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-MgTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>固溶体の合成と焼結

大門啓志，引地康夫，太田敏孝

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

硫酸アルミニウム，硫酸チタニルおよび硫酸マグネシウムを水溶液とし，所定のモル比で混合した後，脱水乾燥，脱硫を経て，成形後，焼成してAl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-MgTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>固溶体を合成した。室温から徐々に加熱温度を上昇させたときには，脱硫によってanataseと $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成し，800℃以上の過熱によりanatase rutile相転移， $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

スピネル生成を経てAl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-MgTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>固溶体が生成することが明らかとなった。脱硫後，得られた粉末を成形した後，1300℃に急熱し，1時間焼成することによりきわめて迅速にAl<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-MgTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>固溶体が生成した。急速加熱により，MgTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>含有量50mol%のとき最も高い焼成かさ密度(相対密度92%)が得られ，このときの曲げ強度は30MPaであった。

珪化木の模倣によるアパタイト化木の作製

吉田治樹，水谷 守，太田敏孝，大門啓志，引地康夫

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

珪化木は木がSiO<sub>2</sub>化した化石で，木の組織が保存されていることが多い。この珪化木に倣い，木をアバタイト化することを行った。実験は，木片に硝酸カルシウム及びリン酸アルコキッドを含浸し，乾燥後，焼成した。得られた試料についてXRD による同定及びSEM 観察を行った。その結果，木の構造を有したアバタイト多孔体セラミックスが作製できることがわかった。

鍾乳石を模倣した溶液滴下による結晶成長法

瀬上英明，水谷 守，太田敏孝

第41回セラミックス基礎科学討論会，2003年1月，鹿児島

水溶液から結晶を得る，いわゆる水溶液成長法は，様々な方法が開発され，いろいろな分野で応用されている。本研究では，鍾乳石が成長する過程を模倣し，溶液を滴下するという新しい結晶成長法を用いて，ミョウバンとKDP-ADP を例として組成が傾斜した単結晶の成長を試みた。

セラミックス/ポリマーコンポジットの光学特性

寺西康裕，水谷 守，太田敏孝

第41回セラミックス基礎科学討論会，2003年1月，鹿児島

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

コンニャク石を模倣した曲がるセラミックスの作製

水谷 守，坂之上純司，市川佳孝，太田敏孝，大門啓志，引地康夫

日本セラミックス協会2003年年会，2003年3月，東京

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

## 機能創製研究部門・環境負荷評価研究グループ

### 論文・著書等

環境報告書から見た各種製品のリサイクル

—伊達稔

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

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

陶磁器くず

—伊達稔

環境機器と技術事典 産業調査会 (2003)

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

磁器・タイル

—伊達稔

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

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

### 口頭発表

循環型社会に向けての美濃焼き産地の取組 リサイクル

食器用はい土の開発と品質管理

—伊達稔，加藤誠二

愛知県中小企業技術者研修講演会2002年10月

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

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

多孔質内壁材は吸水性があるため, 水を使用した目地

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

## 解析設計研究部門・解析システム研究グループ

### 論 文

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

井田 隆

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

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

Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  and the mechanism of structural changes from  $\beta$ -dicalcium silicate hydrate to  $\alpha$ -dicalcium silicate via the new phase

虎谷秀穂, 山崎 悟

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

汎用最適化法の一つであるシミュレーションを用い、新しい相である $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ の結晶構造を決定し、導かれた構造モデルをリートベルト法によって精密化した。構造は $\text{CaO}_n$ 多面体の三次元フレームワークとその隙間を埋めた独立 $\text{SiO}_4$ 四面体からなり、今までに報告されている $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ の5つの相に対して、第6番目の新しい多形であること、加熱(～390 - 490)・脱水によって $\beta\text{-Ca}_2(\text{SiO}_4\text{H})\text{OH}$ が $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に、さらに～920において $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ が $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ に構造変化する仕組みを明らかにした。

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

虎谷秀穂

日本結晶学会誌, 44, 302-310 (2002)

モンテカルロ法およびシミュレーションを用い、粉末回折データから未知物質の結晶構造を決定する方法について述べた。両方法で使用されているメト

ロポリスのアルゴリズムに関して説明し、分子性結晶、無機結晶、フレームワーク構造などにおける初期構造モデルの組み立て方に関して解説した。また、無機結晶においては空間群の対称による拘束条件および剛体モデルの導入が有効であることを示した。直接法に比べて、十分に質の高いデータが得られない場合、シミュレーションを含む直接空間法が有効なことを示した。

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

井田 隆, 佐藤文治, 奥野祐之, 山門英雄, 虎谷秀穂

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

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

粉末X線回折による結晶粒径評価

井田 隆, 虎谷秀穂

粉体工学会誌, 40(3)(2003).

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

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

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

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

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

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

虎谷秀穂

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

実空間で構造モデルを構築し, それをモンテカルロ法, シミュレーテッドアニーリング, 遺伝的アルゴリズム等の確率的手法を用いて正しい結晶構造を導く手法である直接空間法と呼ばれている方法に関して述べた。特に, 無機結晶の構造決定においては, 空間群対称による拘束条件および剛体モデルの導入が, 構造解の探索に有効であることを示した。x-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, トバモライト, ジメチロールブタン酸などの解析例を示した。

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

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

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

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

粉末X線回折による結晶粒径評価

井田 隆, 虎谷秀穂

粉体工学会第38回夏季シンポジウム, 2002年8月, 葉山

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

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

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

虎谷秀穂

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

実空間で構造モデルを構築し, それをモンテカルロ法, シミュレーテッドアニーリング, 遺伝的アルゴリズム等の確率的手法を用いて正しい結晶構造を導く手法である直接空間法と呼ばれている方法に関して述べた。特に, 無機結晶の構造決定においては, 空間群対称による拘束条件および剛体モデルの導入が, 構造解の探索に有効であることを示した。x-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, トバモライト, ジメチロールブタン酸などの解析例を示した。

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

虎谷秀穂

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

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

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

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

日本結晶学会年会, 2002年12月, 東京

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

シンクロトロン軌道放射光粉末回折計装置関数のデコンボリューション

井田 隆, 日比野寿, 虎谷秀穂

日本結晶学会年会, 2002年12月, 東京

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

ロッキングカーブ測定を用いた多結晶薄膜の深さ方向における配向解析

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

第16回日本放射光学会年会, 2003年1月, 姫路

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

軌道放射光粉末回折データからの装置の影響の除去

井田 隆, 日比野寿, 虎谷秀穂

第16回日本放射光学会年会, 2003年1月, 姫路

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

粉末回折法を利用した結晶子サイズ評価

嶋崎聖悟, 井田 隆, 虎谷秀穂

セラミックス基礎科学討論会, 2003年1月, 鹿児島

代表的な粒子サイズが数十nmの $\text{Fe}_2\text{O}_3$  および $\text{Mn}_3\text{O}_4$  微粒子試料について, 粉末X線回折法による結晶粒径分布の評価を試みた。装置収差の影響はデコンボリューション

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

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

井田 隆, 嶋崎聖悟, 日比野寿, 虎谷秀穂

国際セラミックスフォーラム in 瀬戸, 2003年3月, 瀬戸

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

ロッキングカーブ測定を用いた窒化アルミ薄膜における深さ方向の配向解析

虎谷秀穂, 日比野寿, 井田 隆

日本セラミックス協会2003年年会, 2003年3月, 東京

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

粉末回折ピーク形状分析による結晶粒径分布評価

井田 隆, 嶋崎聖悟, 日比野寿, 虎谷秀穂

日本セラミックス協会2003年年会, 2003年3月, 東京

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

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

大矢正代, 高橋 実

Ceramic Transactions, 133, 47-52 (2002)

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

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

ブンダリッヒピルフリド, 高橋 実

Ceramic Transactions, 133, 189-194 (2002)

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

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

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

Ferroelectrics, 271, 309-314 (2002)

鉛過剰の前駆体溶液を用いて, Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 上へのチタン酸鉛強誘電体膜が作製された。鉛過剰は低温焼成と特性向上に有効であった。しかし, 作製膜への過剰添加効果については不明な点が多い。本研究ではラマン分光により固有の誘電定数を求めることにより, 空間電荷が強い影響を及ぼすことを明らかにした。

化学的表面処理による光触媒能をもつ炭酸カルシウムの作製 導入された亜鉛の表面構造と触媒能

藤 正督, 志村直明, 武井 孝, 近澤正敏, 田辺克幸, 三觜幸平

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

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

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

Preparation and Characterization of Silica-Pillared Derivatives from Kanemite

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

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

層状ケイ酸塩であるカネマイト層間へのジアルキルジメチルアンモニウム (DADMA) イオンのインターカレーションとテトラエチルオルソシリケートによるピラーリングにより新規シリカ - ピラーリング誘導体を作製した。これらの構造はXRD, TEM, <sup>29</sup>Si CP / MAS NMR を用いて確認した。本誘導体の層間隔はDADMA イオンの鎖長で制御でき, マイクロポア領域の細孔を有することがわかった。比表面積は1000m<sup>2</sup>/gであった。また, 水およびベンゼン吸着挙動から層間は疎水的であることがわかった。

Size Effect for Lead Zirconium Titanate Nanopowders with Pb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> Composition

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

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

化学溶液析出法で作製された種々のPb(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> (PZT30) ナノ粒子のサイズ効果について検討した。結晶子径はXRD およびTEMから決定した。また結晶構造はXRD から同定した。ラマン分光の測定において, 粒子径が25nm 以下になるとドラスティックなモード変化が起こることが観察された。また, ラマンスペクトルの温度依存性から, 粒子サイズに依存して変化するPZT30 ナノ粒子のTcを明らかにした。

高温集塵用耐食性コージエライト質フィルターの作製

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

粉体工学会誌, 40 (3) 169-176 (2003)

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

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

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

## 解説・総説

粉末成形の現状と展望

高橋 実, 藤 正督

粉体と工業, 34 (12), 68-74 (2002)

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

Synthesis and Fabrication of Inorganic Porous Materials

高橋 実, 藤 正督

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

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

## 著 書

基礎第2編材料の製造プロセス 4.3 鋳込み成形

高橋 実 (分担執筆)

セラミック工学ハンドブック, 176-178, 技報堂 (2002)

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

セラミック工学ハンドブック, 191-194, 技報堂 (2002)

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

基礎第2編材料の製造プロセス 4.7 射出成形

高橋 実 (分担執筆)

セラミック工学ハンドブック, 185-187, 技報堂 (2002)

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

応用第11編生体関連セラミックス 5.3 酵素を用いたセラミックスの合成

高橋 実 (分担執筆)

セラミック工学ハンドブック, 1552, 技報堂 (2002)

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

基礎第2編材料の製造プロセス 5.1 概説および5.2 乾燥過程

高橋 実 (分担執筆)

## 口 頭 発 表

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

高橋 実

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

鋳込み成形法とその場固化成形法で作製した成形体の

乾燥および脱脂段階における亀裂発生を推測するためにAE信号と同時に試料の質量変化を測定できる乾燥・脱脂損傷評価装置を試作した。検出されたAE信号と乾燥・脱脂・焼結体の目視による割れを比較、検討した結果、乾燥・脱脂段階におけるAE信号の計測が焼結割れの事前予測に有効であることがわかった。

ナノテクノロジーの現状

高橋 実

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

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

スラリー中粒子分散のその場固化観察

高橋 実，大矢正代

粉体工学会第38回夏期シンポジウム，2002年8月，葉山

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

廃棄物資源を用いた超多孔質セラミックス建材の開発

小林秀紀，真武耕一郎，大森江理，高橋 実

粉体工学会第38回夏期シンポジウム，2002年8月，葉山

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

粉末成形の現状と将来展望

高橋 実

化学工学会第35回秋季大会，2002年9月，神戸（展望講演）

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

濾過理論に基づく鋳込み成形の有限要素法解析と実験的検証

酒井秀和，水谷淳二，岩田修一，森 秀樹，新垣 勉，  
高橋 実

化学工学会第35回秋季大会，2002年9月，神戸

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

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

セラミックス製造プロセスにおける液中粒子分散の役割と制御

高橋 実

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

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

中空球炭酸カルシウムの沈殿に及ぼすマグネシウムイオンの影響

GUNAWAN，藤 正督，高橋 実

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田

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

鋳込み成形で作製したアルミナ焼結体に及ぼす粗大凝集粒子の影響

堀田 禎，中平兼司，阿部浩也，内藤牧男，高橋 実，  
加藤善二，植松敬三

日本セラミックス協会第15回秋季シンポジウム，2002年9月，秋田

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

Aqueous Slip Casting of AlN

高橋 実

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

AIN 粉末にジカルボン酸表面処理を施し、さらにプロセスを低温化し、その複合効果にて水系スラリーの調製を行った。調製した水系低温スラリーを石膏型へ鑄込み成形体を作製し、乾燥と脱脂後に焼結を窒素気流中にて1850 で1hr と10hr 行った。焼結体密度は99%を越え、熱伝導率は99, 136W/(m・K) を示した。

#### Development of New Technique to Assemble Particles by Capillary Electrophoresis

藤 正督, 杉山佳央, 武井 孝, 近澤正敏

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

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

#### 高温集塵用耐食性コージエライト質フィルターの作製

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

粉体工学会第38回夏期シンポジウム, 2002年8月, 葉山

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

#### 高温集塵用コージエライト質フィルターの形状と集塵特性

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

粉体工学会秋期研究発表会, 2002年11月, 幕張

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

#### 流動化剤 医薬品賦形剤間の付着力と流動性改善効果

太田琴恵, 武井 孝, 近澤正敏, 藤 正督

粉体工学会秋期研究発表会, 2002年11月, 幕張

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

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

#### ナノ粒子を用いた材料プロセッシング

藤 正督

日本粉体工業技術協会国際粉体工業展, 2002年11月, 幕張(依頼講演)

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

#### 21世紀における若手研究者のスタンス

藤 正督

日本粉体工業技術協会未来技術交流会, 2002年11月, 幕張(依頼講演)

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

#### シリカ粒子表面への光官能基の導入及び粒子間光反応の検討

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

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

#### Synthesis of Hollow Calcium Carbonate by CO<sub>2</sub> Bubbling CO<sub>2</sub>

GUNAWAN, 藤 正督, 高橋 実

第40回粉体に関する討論会, 2002年11月, 宇都宮

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

炭酸カルシウム微粒子をテンプレートに用いたシリカナノ中空体の構造評価

進 隆広, 藤 正督, 武井 孝, 近沢正敏, 田辺克幸, 三觜幸平

日本化学学会, 2003年3月, 東京

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

高温集塵用コージエライト質フィルターの作製と特性評価

藤 正督, 城木佳宏, 高橋 実, 鈴木久男, 出原清二, 横山豊和

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

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

粒子間光反応を用いたシリカ多孔体の作製

藤 正督, 山岡義幸, 武井 孝, 近沢正敏, 高橋 実

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

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

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

その場固化法を用いたスラリー中ナノ粒子分散凝集状態の観察

高井千加, 藤 正督, 高橋 実, 中平兼司, 堀田禎

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

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

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

安達浩一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

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

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

堀田 禎, 情野 香, 大森江里, 真武耕一郎, 藤 正督, 高橋 実

日本セラミックス協会年会, 2003年3月, 八王子

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