

NIRIN



名古屋工業研究所

1999 2 No.563



ナノ構造を有する 多機能薄膜材料創製技術の新展開

融合材料部長 五十嵐一男

今や、あらゆる分野において国境を越えた激しい競争が繰り広げられる時代に入ったが、そういった中で国の競争力を維持する中核的な要素は、依然として技術力であると言われている。我が国においても既存事業分野の再活性化や新規事業分野の創出に実効性を有する産業技術力の強化が推し進められている。

一方、このような世界的な経済・社会の大規模な活動は、地球温暖化をはじめとするエネルギー・環境問題など地球規模の諸問題を顕在化させ、その対応を迫られることになったが、これらの解決においても科学技術・産業技術に大きな期待が寄せられている。

当所はこれまでメソスコピック領域における一見乱雑な集団の配置と、それから生ずる現象の解明に基づいた材料科学を提唱し、これらの研究成果として創製された無機系融合（多機能発現）材料とそこで蓄積された知的財産を通じて、上記のような諸問題の解決と、安らかに暮らせる人間社会の構築を目指してきたところである。

社会に貢献できる材料の創製は、種々の切り口によって展開できるが、物質の表面・界面・表層を対象として迫ることもその一つである。融合材料部では、現在そこに着目して、表面ナノ構造体や多機能薄膜材料創製のため、クラスターエンジニアリングや無機薄膜作製プロセス技術に関する研究を進めている。

クラスターエンジニアリングとは、アトムクラスターの材料化を目指す研究を総称して呼んでいるものである。当所では、単一金属クラスターを発生さ

せ、基板上に任意の衝突エネルギーで担持させることに成功し、ソフトランディングさせた金属クラスターが壊れずに存在することや、また、イオンに高エネルギーを与えて基板内に注入し表層に新たなクラスターを創製したナノ構造体の作製法等を既に見いだしている。このようなナノ構造創製技術は電子デバイス分野における高密度化や、環境保全触媒分野における機能向上、新触媒開発に新たな活路を拓くものである。また、最近重要性を増してきている酸化物エレクトロニクス分野へのレーヤードクラスター（数十ナノメートルの金属クラスターを極く薄い酸化物（絶縁体）層が覆ったもの）利用も新たな研究展開を図るものである。

透明二酸化チタン薄膜作製は無機薄膜作製プロセス技術の成果の一つである。現在では、二酸化チタンの薄膜あるいは微粒子の表面に、さらにアパタイトを数ナノメートルの薄膜として載せることによって、支持母体を光触媒作用から保護すると共にアパタイトが有機物をよく保持するという特性を活かして、有機物分解能力の格段に高い材料を開発した。これについては、近々製品化が予定されているところである。今後はより一層機能を付与し、多方面へ展開可能な環境保全多機能薄膜材料創製へとつなげていきたい。

以上融合材料部の表面・界面・表層に注目した研究展開の一部について述べたが、これらが当所が進めている研究開発に必要な中核的能力を支える技術となるよう努力すると共に、ひいては既存産業の再活性化、新規産業の創出あるいは環境問題解決の一翼を担うものであると思っている。

高活性光触媒 シリカゲルの開発

Pat.Pend.

融合材料部環境技術研究室 渡辺 栄次

大気中の NO_x 汚染やトリハロメタンなどの水環境の汚染、ダイオキシンなどによる土壤汚染など、多くの環境問題がまだまだ続いており、早急な対策が求められている。

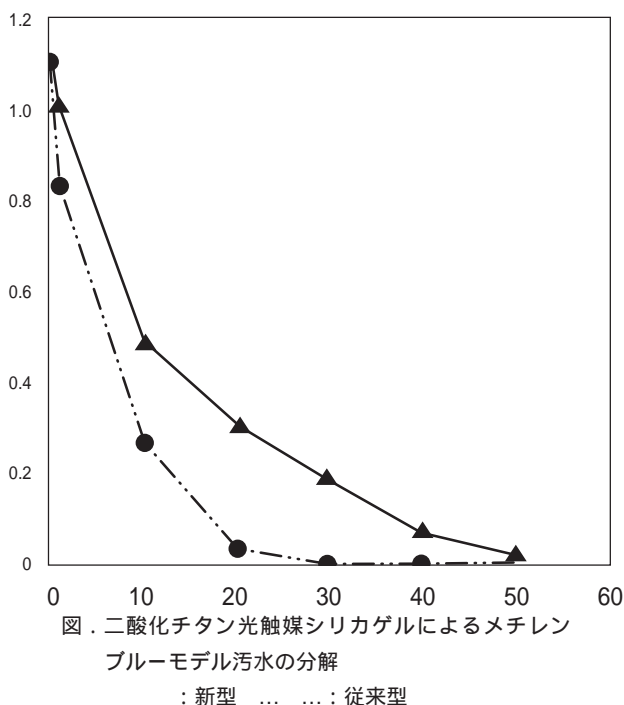
光を受けると強い酸化還元力を生じ、有機物などを簡単に炭酸ガスと水まで分解してしまう能力を有する光触媒が近年、地球環境問題の解決法の一つとして、各方面から注目されている。その中でも、安価で安全な二酸化チタン光触媒が最も有用であることが分かってきた。しかしながら、従来の粉末状の二酸化チタン光触媒は、微細な粒子のため、取り扱いが難しいという欠点があった。また、光触媒反応は表面反応であり、反応を効率良く行わせるためには光触媒の反応表面積を大きくとる必要がある。

融合材料部環境技術研究室では、廃水処理に光触媒技術を適応するために、粉末状材料とは異なる新たな光触媒材料として、大きな比表面積を有する多孔質の粒状シリカゲルに二酸化チタンを薄膜として担持した光触媒シリカゲルの開発を行ってきた。この結果、従来分解が困難とされてきた有機ハロゲン化合物や染料、悪臭などを効率良く吸着して光触媒作用により迅速に分解できることを明らかにした。しかしながら、この光触媒シリカゲルの調製では、二酸化チタン薄膜は粒状シリカゲルの外表面に形成されており、その薄膜をある程度厚くしないと十分な光触媒活性が得られなかった。この場合、光が二酸化チタン膜で吸収・散乱されて、シリカゲル細孔内に到達しにくくなり、一旦粒状シリカゲルの細孔内に吸着された有害物質は分解されにくいという問題点があった。つまり、シリカゲル内部にまで光が到達できないため、内部では光触媒反応が起こらない状態となる。このため粒状シリカゲルの細孔内部に吸着された有害物質は、安全地帯に逃げ込んだ形になってしまっており、その後、光を照射しても分解が困難であった。

そこで、新たに、シリカゲル外表面の二酸化チタン薄膜をほとんどなくし、シリカゲルの内部細孔壁に二酸化チタン薄膜を担持した光触媒シリカゲルを調製した。シリカゲルは石英ガラスと同様、透明であるので、細孔内に担持させた二酸化チタン光触媒に光が十分当たるようになる。すなわち、新型光触

媒シリカゲルはシリカゲルの強力な吸着作用と二酸化チタンの強力な光触媒作用を有効に発揮できるよう意図したものである。

この新型光触媒シリカゲルと従来型の外表面に二酸化チタン光触媒薄膜を担持したものについて、染料のメチレンブルーを同一濃度になるように入れたモデル汚水を使って、その分解時間を比較検討した。その結果、図に示すように、新型光触媒シリカゲルでは、照射直後から急速にメチレンブルーの分解が始まり、20分ほどでほとんど検出できなくなった。それに比べて、従来型では、50分以上必要であった。このように、従来型に比べ、新型はメチレンブルーの分解時間が約半分程度に短くなり、高い光触媒活性を有することが確認できた。また、得られた光触媒シリカゲルは製造方法も簡単となり、製造コストも約3分の1以下になると予想され、高い経済性を有していることから、早期に製品化が可能であると考えられる。



水硬性無機バインダーによる アルミナの成形と焼結

Pat.Pend.

セラミックス基礎部構造セラミックス研究室 長岡孝明

優れた耐熱性，耐食性，機械的特性を持つアルミナは，金属やプラスチック材料では使用が困難な過酷な条件下で，広く使用されている．現在，一層の高性能化を目的に，複合化や粒子の形態制御等の組織制御が行われている．アルミナは粘土のような可塑性を示さないため，バインダーを添加して，粒子間に保形が可能な接着強度を与えた後に焼成して焼結体を得ている．バインダーには，強度特性の優れた有機バインダーが一般に使用されている．しかし，有機バインダーは焼結体の組織制御には寄与せず，焼結体には有害であるため，加熱分解を行って完全に除去しなければならない．さらに，加熱分解過程で発生するガスが，環境に悪影響を及ぼす懸念もある．

セラミックス基礎部構造セラミックス研究室では，産業科学技術研究開発制度「シナジーセラミックスの研究開発（前駆体設計：グループリーダー，平野眞一名古屋大学教授）」の一環として，水による保形性の発現と，焼成過程で有害成分を放出することなく自らセラミックス化するという2つの機能を併せ持つ「水硬性無機バインダー」の開発に取り組んでいる．バリウムアルミネイト（ BaAl_2O_4 ）は，室温で水和反応によって凝結・硬化して優れた強度特性を示すとともに，耐熱性にも優れていることから，水硬性無機バインダーとしてアルミナの成形用バインダーに期待される．バリウムアルミネイトは，固相反応によって1200℃以上の高温で合成されていることから，より低温で合成することと，急激な凝結を制御して作業性を向上させることが求められている．

今回，常圧下100℃以下の水溶液反応により，2種類のバインダー前駆体（バリウムアルミネイト水酸化物と，バリウムアルミネイト水和物）を合成した．これらの前駆体を加熱脱水することによって，2種類のバインダーを，従来方法よりも低温でしかも常圧下で合成することができた．この内，バリウムアルミネイト水酸化物は，加熱脱水して330℃でバリウムアルミネイト単一相にすることができた．しかも，表に示すように，従来方法で合成したバリウムアルミネイトと同様の凝結特性を示した．

表 合成したバインダーの凝結試験結果（20℃，湿度80%，バインダー／水比＝0.6の条件下で測定）．

	BaAl_2O_4	合成したバインダー				
		BaAl_2O_4	$\text{Ba}-\text{Al}-\text{O}-\text{H}$			
合成温度（℃）	1300	350	300	350	400	500
始発（分）	7.5	6.5	75	55	20	10
終結（分）	13	11	105	75	30	20

・従来方法（ $\text{BaCO}_3+\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{BaAl}_2\text{O}_4$ ）

このバインダーをアルミナ粉末に添加し，水和反応を利用して成形体を作成したところ，相対密度の向上と成形体強度の向上が認められた．この成形体を焼成すると，焼成過程でバインダーとアルミナが反応してセラミックス化し，図に示すように，粒子成長が抑制されたアルミナマトリックス中に，バリウムヘキサアルミネイト板状粒子が分散した複合組織が得られた．このような水硬性バインダーによるアルミナの組織制御により，アルミナの高強度化が期待できる．

もう一つの前駆体であるバリウムアルミネイト水和物を加熱して，非晶質相を主とするバリウムアルミネイトバインダーを合成した．このバインダーは，表に示すように，前駆体の加熱処理温度を制御することによって，凝結促進・遅延剤を添加せずに凝結・硬化時間を制御することができた．

今後，水硬性無機バインダーによる成形性の向上と，焼結体の組織制御を，他のセラミックスについても推し進めていく予定である．

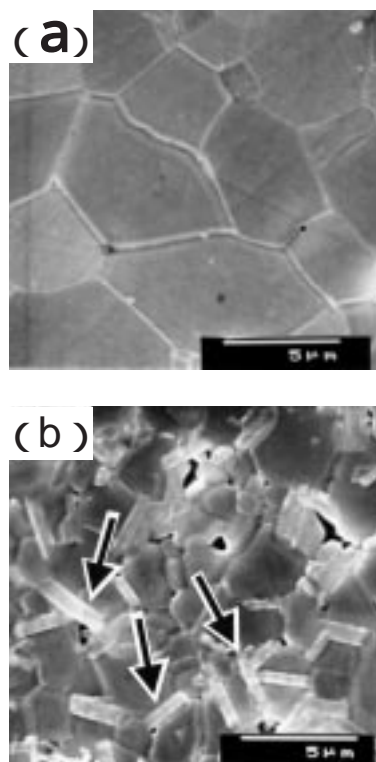


図 アルミナ焼結体の微構造．(a)バインダー無添加アルミナと，(b)バインダーを4wt%添加して組織制御したアルミナ．無添加の場合と比較して，粒子成長が抑制されたアルミナマトリックス中に，矢印で示したバリウムヘキサアルミネイト($\text{Ba}_{0.79}\text{Al}_{10.9}\text{O}_{17.14}$)板状粒子が，約15 vol%分散している．



在外研究報告

金属塩溶液含浸法による 微小き裂観察手法の開発

構造プロセス部構造評価研究室 兼松 渉



写真提供：NIST

科学技術庁のパートギャランティ研究員制度により、アメリカの国立標準技術研究所（NIST, National Institute of Standards and Technology）に客員研究員として平成9年1月から1年5ヶ月間滞在する機会を得た。滞在した研究室は、NISTを構成する8つの研究所の一つである材料科学技術研究所（Materials Science and Engineering Laboratory）のセラミックス部門（Ceramic Division）に所属し、主に構造用セラミックスの加工技術とトライボロジーに関する研究を行っている。研究室のリーダーは、産学官の約25の研究機関が参加するNIST主催の共同研究組織「セラミックス加工コンソーシアム」の代表者を兼ねている。コンソーシアムでは、常時数テーマの共同研究が同時並行で進められ、その内容は加工メカニズムの力学的解析から、加工技術データベースの構築、研削盤の自動制御に学習機能を持たせるための加工パラメータのニューラルネットワーク解析まで多岐にわたる。

共同研究のほかに独自研究も行われていて、筆者はセラミック部材の加工による損傷の予測を目的として、研削加工されたセラミックスの表面直下に残留するき裂の形状・寸法を測定する技術の開発を担当した。この技術は、浸透探傷法的一种で、その原理は、測定対象の材料には含まれない元素を含む薬

品であらかじめき裂を化学的に“染め”ておき、破壊後の元素分析によりき裂の形状・寸法を測定するものである。図は薬品に含まれるパラジウム（Pd）の分布を電子線プローブマイクロアナライザにより測定したもので、試料は図の左右方向に研削加工を行った窒化ケイ素である。濃度表示はサーモスケール方式を用いており、最高濃度が白に対応し、濃度が低下するにつれて黄色から赤、暗赤色、黒へと変化する。図では黄色から赤色の部分がき裂に相当する。き裂は単一ではなく、半楕円型のき裂が近接して分布していることがわかる。また、このようにして得たき裂の形状・寸法に関するデータをもとにした破壊力学的解析の結果、近接するき裂同士が合体が破壊の直接的原因と推定され、破面上に分布するき裂のすべてが破壊に寄与するわけではないことが明らかとなった。

本手法は、従来熟練した観察者の主観に頼らざるを得なかった加工き裂形状の客観的評価を可能とするもので、部材の強度・寿命の評価精度の向上に資するところは大きい。今後はNISTとの連携を保ちつつ、寿命に直接関係するき裂進展の解析、破面解析の困難な高硬化材料の破壊源の同定などへの本手法の応用を図る予定である。

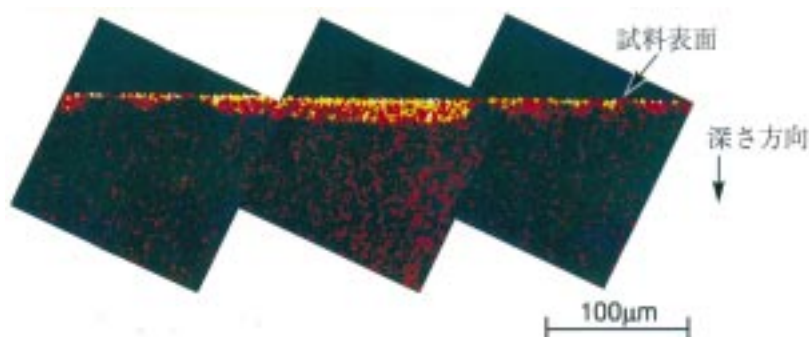


図 窒化ケイ素破面のパラジウム（Pd）濃度分布、高濃度分布が研削加工によるき裂に対応

広報

誌上 発表 (1月)

題 名	Toughening Behavior in Ceramics and Cermets
掲載誌名	Key Engineering Materials Vol.161 p.285 ~ p.290
キーワード	Self-reinforced, Silicon Nitride, Nickel Aluminide-bonded, Carbide, Toughness, Strength
発表者	M.E.Brito, 平尾喜代司, P.F.Becher ¹ , E.Y.Sun ¹ , C.H.Hsueh ¹ , K.P.Plucknett ¹ , H.D.Kim ² (¹ Oak Ridge National Laboratory, ² Korean Institute of Machinery and Materials)
題 名	Sol-Gel Derived Al ₂ O ₃ Fiber Dispersed with Fine YAG Particles
掲載誌名	Key Engineering Materials Vol.164 p.27 ~ p.30
キーワード	Alumina, YAG, Composite Fiber
発表者	砥綿篤哉, 黄 海鎮, 山東睦夫, 新原皓一 ¹ (¹ 大阪大学)
題 名	レーザー合金化法による工業用純チタンの表面硬化処理
掲載誌名	軽金属 Vol.49 No.1 p.19 ~ p.23
キーワード	レーザー, チタン, 表面処理, 硬化, 合金化
発表者	重松一典, 斎藤尚文, 馬淵 守, 中西 勝, 下島康嗣, 山田康雄, 中村 守
題 名	Asymmetric Diels-Alder Reaction of Optically Active 3-(3,3,3-Trifluoropropenylsulfonyl) Oxazolidine : Synthesis of (8R)-8-Trifluoromethyl-2-oxa-6-thia-
掲載誌名	Heterocycles Vol.50 No.1 p.53 ~ p.56
キーワード	ディールスアルダー反応, オキサゾリジン, トリフルオロプロペニルスルホニル, 立体選択的
発表者	岡野 孝 ¹ , 長井智之 ¹ , 江口昇次 ¹ , 木本 博 (¹ 名古屋大学大学院)

口頭 発表 (1月)

題 目	工業用材料としての木材への期待並びに問題点と材質改善の試み
発表者	金山公三
発表会名	日本材料学会 第233回木質材料部門委員会定例研究会
題 目	水素を含む高温雰囲気中の材料特性への影響
発表者	中村 守
発表会名	第9回水素と水素化合物の応用物性研究会
題 目	E C R プラズマスパッタ法によるサファイア単結晶基板上へのBa ₂ NaNb ₅ O ₁₅ 膜の作製と誘電特性
発表者	臼井文彦 ¹ , 渡津 章, 増本 博 ¹ , 増田陽一郎 ² , 後藤 孝 ¹ , 平井敏雄 ¹ (¹ 東北大学金属材料研究所)(² 八戸工業大学)
発表会名	日本セラミックス協会 第37回セラミックス基礎科学討論会
題 目	アルミナの超高純度化
発表者	伊賀武雄, 村瀬嘉夫, 古川正道, 田端英世 ¹ (¹ 和歌山県工業技術センター)
発表会名	日本セラミックス協会 第37回セラミックス基礎科学討論会
題 目	含フッ素2級アルコール類のリパーゼによる光学分割
発表者	加藤且也, Yuefa Gong ¹ , 田中聡子 ² , 片山正人, 木本 博 (¹ AISTフェロー)(² 科学技術特別研究員)
発表会名	第2回生体触媒化学シンポジウム
題 目	音軸に垂直方向の放射力作用範囲の評価
発表者	辻内 亨, 小塚晃透, 三留秀人
発表会名	日本音響学会 超音波研究会
題 目	Influence of Microwave Sintering on the Microstructures of Oxide Ceramics
発表者	石崎雅人 ¹ , 平尾喜代司, 鳥山素弘, 神崎修三 (¹ ファインセラミックス技術研究所)
発表会名	The American Ceramic Society 23rd Annual Cocoa Beach Conference
題 目	Fabrication and Evaluation of Silicon Nitride Ceramics with Unidirectional Oriented Elongated Grains
発表者	手島博幸 ¹ , 平尾喜代司, 鳥山素弘, 神崎修三 (¹ ファインセラミックス技術研究所)
発表会名	The American Ceramic Society 23rd Annual Cocoa Beach Conference

公開特許情報

国内登録

登録番号 登録日 出願番号	名 称 / 発 明 者
特 2849710 H 10.11.13 特願平 8-244110	チタン合金の粉末成型法 / 安江和夫
* 特 2800829 H 10.7.10 特願昭 63-109942	リン酸三カルシウム焼結体 / 川村資三外 3 名
* 特 2810965 H 10.8.7 特願平 1-157514	積層体、人工歯根および歯冠 / 若井史博外 2 名
特 2847173 H 10.11.6 特願平 3-213270	ダイヤモンド焼結体及びその 製造法 / 条 正市外 1 名
特 2847175 H 10.11.6 特願平 4-308314	表面加工法 / 池山雅美外 6 名

* 共同出願

お知らせ

特許流通フェア中部 98 報告

特許流通フェア中部 98 が、特許庁・中部通商産業局主催により平成 10 年 12 月 3 日（木）、4 日（金）に名古屋国際会議場において開催された。

当所としては、最新公開特許を 6 点出展し、来場者に対してパネルやパンフレットを用いて解説を行った。



受 付



会 場

施設見学会

（財）海外技術者研修協会より、一般研修会の一環として研究施設見学の依頼が当所国際研究協力室にあり、平成 11 年 1 月 18 日（月）、2 研究室で見学を実施し、研究施設に関する概要説明等を行った。

当日は、海外研修生 22 名の参加があった。



職員(左：2 人目)による説明

ご案内

名工研ホームページ



当所では、広く皆様へ知っていただくため、インターネット上にホームページを開設しております。

昨年 7 月にリニューアルして以来、皆様のニーズにお応えするため、業務案内をはじめとする情報公開に努めて参りました。

今後とも一層の充実を図り、皆様のアクセスをお待ちしております。

<http://www.nirin.go.jp/>

発行所  工業技術院 名古屋工業技術研究所

本 所：〒462-8510 名古屋市北区平手町 1-1 TEL

瀬戸分室：〒489-0884 瀬戸市西茨町 110 番地 TEL(0561)82-2141-2

U R L <http://www.nirin.go.jp/>

編集発行 総務部業務課

印 刷 マツモト印刷株式会社