

ANNUAL REPORT
OF
HOSOKAWA POWDER
TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 14 2006

年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.



設立の趣旨

衣・食・住や医療など、我々の日常生活で身近に氾濫しているいろいろな製品に、又、未来に向けて開発されようとしている新素材における高純度化、微細加工等の技術、さらには世界的規模において問題視されている環境破壊、特に大気汚染に対する防止等、あらゆる産業分野に粉体技術は重要な役割を果たしております。粉体工学は、これら粉体技術を基礎的に研究し、開発する学問分野であります。

私は、父が大正5年4月に創業致しました細川鉄工所（現ホソカワミクロン株式会社）の経営を引き継ぎ、粉体に関するあらゆる技術を具体化し、粉体技術を通して産業界に着実にその地位を築いてまいりましたが、その間、各方面から多くの学術研究上のご支援をいただきました。粉体技術に対する社会のニーズは、ますます大きく、また高度化し、その基礎となる粉体工学の重要性もますます高くなっています。私といたしましては、いささかの私財を学術振興、特に粉体工学を通して社会に少しでも還元できればと望むものであります。

以上の趣旨から、わが国ならびに世界の粉体工学に対する研究助成を主目的とし、合せて粉体工学に関連する優れた研究成果に対する褒賞、国際交流に対する援助、研究発表・シンポジウムなどの開催およびその援助等の諸事業を目的とする財団法人ホソカワ粉体工学振興財団を設立し、粉体工学ならびにその周辺学術の研究の発展に寄与しようとするものであります。

学術振興のもたらす社会への貢献は、人類のみならず、人類をとりまく美しい豊かな自然界にとっても、よりよい環境に導いてくれるものと確信するものであります。粉体一筋に歩んできたホソカワミクロン(株)75年の記念すべき節目にあたり本財団を設立でき、この財団によるあらゆる事業が粉体工学振興のための一つの契機となり、大きな飛躍となればこれに優る幸いはありません。

(設立 平成3年12月20日)

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

理事長 細 川 益 男

目 次

「平成17年度助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶……………理事長 細川益男 ……	1
1. 事業内容と実施状況の概要 ……	2
2. 役員等名簿 ……	6
3. 平成17年度助成・顕彰事業……………	7
4. 研究成果等報告（概要） ……	12
成果報告目次 ……	12
4-1 研究助成成果報告……………	17
4-2 研究者育成のための助成成果報告……………	189
4-3 シンポジウム等の開催援助成果報告……………	215

財団の贈呈式における理事長挨拶*



本日は当財団の平成18年度の贈呈式に、ご多用の中、また、遠方より、多数の皆様のご出席を賜りまして、誠にありがとうございました。厚くお礼を申し上げます。本日、助成金・援助金・褒賞金をお受けになる皆様、ならびに、理事会で推薦され特別枠での助成金を受けられる皆様に、ここに、心からお慶びの意を表したいと存じます。

この数年、当財団の贈呈式は枚方市にあるホソカワ粉体工学研究所で行っていましたが、今回は場所をここ千里阪急ホテルに移しました。実は、現在、ホソカワミクロンでは枚方の敷地内に新社屋を建設中でして、今年の9月に完成の予定であります。その工事の影響で粉体工学研究所の建物がやや手狭になっており、贈呈式をここで行うことに決めた次第です。多分、来年度の贈呈式は新社屋で開催されるものと思います。

当財団の設立許可は平成3年12月でありますので、設立から16年経ちました。その間、多くの方々に研究助成を行ってまいりましたので、粉体工学に携わる方々の間では知れ渡っていると思いますが、最近では粉体工学がカバーする範囲が非常に広がり、それを反映して、助成に応募する方々も多岐に渡ってまいりました。これは粉体工学という学問領域が発展している証拠であり、喜ばしい現象と思っております。

毎年、贈呈式では財団の事業内容を簡単に説明しておりますが、今年もまた、その例に従って述べさせていただきます。財団では助成以外に自主事業と称して、2つの事業を行っております。1つは粉体工学に関する講演討論会を主催すること、もう1つは国際ジャーナルKONAの発行です。受賞者の皆様にはKONAの最新号をお配りしております。明日この千里阪急ホテルで開催される、ホソカワ粉体工学シンポジウムは粉体技術談話会という組織が主催しますが、これを経済的に支援する意味では、このシンポジウムにも関わっております。最近、財団のホームページを整備いたしましたので、一度訪問してください。

以上のように財団の事業は多岐にわたっておりますが、その活動の資金は、13億円の基本財産の運用収益によって賄われております。これに関しても今のところ、順調に運用できており、その結果、多くの方々に助成することが可能となっております。

15年間、種々の助成を行ってまいりました。中には海外援助のようになくなったものもあります。今年からは若手研究者を対象とするホソカワ研究奨励賞が加わりました。どの賞にも多数の応募があり、選考委員会には大変なご苦勞をお掛けしているところであります。

最後になりますが、皆様がたが当財団の助成金等を十分に活用されまして、立派なご研究の成果を挙げられますことをお祈り致しまして、私の挨拶とさせていただきます。

理事長 細川 益 男
(ホソカワミクロン株式会社)
代表取締役社長

*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 平成18年度助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋



1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

当財団は粉体工学の振興を目的として7種の助成・褒賞事業と2種の自主事業を実施しております。その概要は下記の通りです。

I. 助成・褒賞事業

事業種目	援助等の対象
研 究 助 成	粉体工学, 粉体科学に関する研究のための助成。
K O N A 賞	粉体に関する研究に従事し, 優れた研究業績を挙げた個人又はグループへの褒賞。
ホソカワ研究奨励賞	粉体工学に関する優れた若手研究者に対する褒賞
学会・シンポジウム等の開催援助	粉体工学に関する学会, シンポジウム等の開催費に対する援助。学協会, 大学等の主催者に援助。
海外渡航費の援助	粉体工学に関する研究発表等のための海外への渡航費の援助。
研究者育成の援助	粉体工学に関する研究に従事する大学院学生のための研究学習費の援助。
出版物刊行の援助	粉体工学に関する出版物刊行の援助。

尚, 上記の助成等の公募期間は5月下旬から7月20日まで, 採否の決定時期は11月下旬, 助成金等の贈呈は翌年の1月となります。

II. その他の事業 (財団自主事業)

事業の種類	事業内容の概要
粉体工学に関する講演 討論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについての研究者・技術者による講演と討論の会。 年1回, 東京・大阪で隔年開催。 定員約180名, 1部招待, 公開。
粉体工学に関する英文 学術誌KONAの発行	粉体工学に関する国際的学術誌。 年1回発行, 内容はレビュー及び研究論文約20報を含む。(約200ページ) 発行部数1000部, 世界の学者, 研究者, 図書館へ無償で配布。 ホームページ (http://www.kona.or.jp) に掲載。

上記の諸事業は, 事業年度ごとに理事会, 評議員会の審議承認を得て行います。

1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(単位：千円)

平成 年度	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(応募せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000
H16	101	25	17,200	5	2	2,000	10	3	900	2	2	1,000
H17	120	24	23,000	5	1	1,000	(応募せず)			5	2	2,000
H18	112	23	23,800	4	1	1,000	(応募せず)			2	2	1,500

平成 年度	研究者育成の助成			出版物刊行援助			特別枠		拡大研究助成		合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		件数	助成金額	件数	助成金額	件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額						件数	助成金額
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000					95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065					122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000					108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0					124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(公募せず)							115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(公募せず)							86	42	22,700
H10	16	9	1,800	(公募せず)							94	39	22,500
H11	22	6	1,200	(公募せず)							103	35	23,900
H12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900			129	46	28,200
H13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000			110	53	27,000
H14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000			115	43	28,100
H15	16	9	1,800	ホソカワ研究奨励賞			4	4,100			110	43	27,300
H16	27	7	1,400	応募 件数	採 択		5	3,100			150	44	26,600
H17	26	11	3,300		件数	件数	助成金額	6	3,800	3	15,000	165	47
H18	16	11	3,300	9	3	1,500	3	3,000	2	10,000	148	45	44,100

◎平成18年度 助成金・援助金贈呈

日 時：平成19年1月29日

場 所：千里阪急ホテル



平成18年度 助成金・援助金贈呈式記念写真

Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	号数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^万	No.13	240	2300	773 ^万
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 ^万	No.14	200	2300	749 ^万
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^万	No.15	254	2200	750 ^万
H10	第32回	最近の造粒と粒子設計－医療品／食品製造プロセスを中心として－	6	210	463 ^万	No.16	256	2200	819 ^万
H11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 ^万	No.17	250	2200	744 ^万
H12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513 ^万	No.18	248	2200	716 ^万
H13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 ^万	No.19	283	2200	799 ^万
H14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416 ^万	No.20	276	2200	792 ^万
H15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510 ^万	No.21	246	1300	1300 ^万
H16	第38回	ナノ構造制御による粉体産業の発展をめざして	6	160	450 ^万	No.22	211	700	866 ^万
H17	第39回	ここまで来たナノ粒子の実用化	7	205	538 ^万	No.23	224	1000	1007 ^万
H18	第40回	ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用	6	174	532 ^万	No.24	252	1000	1300 ^万 (予算)

◎第40回粉体工学に関する講演討論会の開催

テーマ：ナノテク実用化の鍵を握るナノ粒子の制御と応用

日 時：2006年8月29日（火）

場 所：ホテルラフォーレ東京

開会挨拶(10:00～10:10) 粉体技術談話会会長 大阪大学 教授 辻 裕 氏

(セッション1) 司 会 京都大学 東谷 公

講演1 (KONA賞受賞記念講演)

「ナノ構造制御による医薬用マイクロ粒子製造プロセスの実用化」 神戸学院大学 福 森 義 信

講演2 (KONA賞受賞記念講演)

「有機－無機ナノハイブリッド材料の創製」 京都大学 中 條 善 樹

昼食休憩(12:00～13:00)

(セッション2) 司 会 大阪大学 内藤 牧男

講演3 「結晶性微粒子のドライプロセスによる電子セラミックス厚膜の形成と応用」

豊橋技術科学大学 井 上 光 輝

講演4 「ナノサイズの粒子を用いた電気化学的機能を有する多孔体の作製と応用」

首都大学東京 金 村 聖 志

講演5 「微細配線を目指す金属ナノ粒子の合成と印刷技術」 大阪大学産業科学研究所 菅 沼 克 昭

講演6 「ナノ粒子の分散、複合化プロセスの開発と応用」

(株)ホソカワ粉体技術研究所 研究開発本部長 福 井 武 久

(本講演討論会の企画は粉体技術談話会に委託された。)

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.24の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会はアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文(レビュー、研究報告)を集め、これを編集して年1回、KONA誌として出版している。本年度(2006)はKONA No.24として平成18年12月28日に発行された。

掲載論文数は20編で、内訳はアジアブロックから8篇、ヨーロッパブロックから7篇、アメリカブロックから5篇が寄稿されている。

本年は1000部を世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

なお、No.20以降は全記事を、<http://www.kona.or.jp> で無料で閲覧することができる。



2. 役員等名簿 (平成19年3月 現在)

理 常 理	事 務 理	長 事 事	細 川 益 男	ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長
			辻 見 裕	大阪大学教授
			江 島 準	金沢大学名誉教授
			川 島 嘉 明	愛知学院大学教授
			向 阪 保 雄	(株)ホソカワ粉体技術研究所代表取締役社長
			新 宮 秀 夫	(財)若狭湾エネルギー研究センター所長
			鈴 木 昭 明	(株)ホソカワ粉体技術研究所監査役
			外 山 茂 樹	名古屋大学名誉教授
			野 城 清	大阪大学教授
			東 谷 公	京都大学教授
監 評	議	事 員	細 川 悦 男	元ホソカワミクロン(株) 社長
			増 田 弘 昭	京都大学教授
			渡 辺 龍 三	東北大学名誉教授
			湯 浅 光 章	あずさ監査法人顧問
			柏 原 康 夫	(株)京都銀行頭取
			荒 川 正 文	元京都工芸繊維大学教授
			井 上 明 久	東北大学総長
			井 上 外 志 雄	東京大学名誉教授
			尾 池 和 夫	京都大学総長
			大 島 敏 男	姫路工業大学名誉教授
選 考 委 員	員	大 奥 山 喜 久 夫	広島大学教授	
		神 田 良 照	山形大学教授	
		齋 藤 文 良	東北大学教授	
		佐 藤 宗 武	元大阪府立大学教授	
		杉 本 益 規	富山大学名誉教授	
		仙 名 保 実	慶應義塾大学教授	
		高 橋 淳 一 郎	名古屋工業大学理事	
		椿 森 義 信	名古屋大学教授	
		福 高 重 助	神戸学院大学教授	
		日 堀 尾 正 助	同志社大学教授	
		宮 原 秀 夫	東京農工大学教授	
		山 本 英 夫	大阪大学総長	
		湯 本 晋 一	創価大学教授	
		阿 尻 雅 文	九州工業大学名誉教授	
		小豆 島 明	東北大学教授	
		阿 部 修 実	横浜国立大学教授	
		大 谷 吉 生	茨城大学教授	
		鹿 毛 浩 之	金沢大学教授	
		神 谷 秀 博	九州工業大学教授	
		川 崎 亮	東京農工大学教授	
		木 下 隆 利	東北大学教授	
		竹 内 洋 文	名古屋工業大学教授	
		田 中 敏 嗣	岐阜薬科大学教授	
		内 藤 牧 男	大阪大学教授	
		中 藤 平 敦	大阪大学教授	
		中 松 坂 修 二	大阪府立大学教授	
		三 浦 秀 士	京都大学助教授	
		森 康 維	九州大学教授	
			同志社大学教授	



3. 平成18年度助成・顕彰事業

3-1 平成18年度 KONA賞（賞状および副賞として各100万円）

No.	氏名	所属	業績の表題
1	奥山喜久夫	広島大学大学院 工学研究科物質化学 システム専攻（教授）	エアロゾルの基礎科学と材料合成プロセスの構築

◎受賞理由

エアロゾルの基礎科学と材料合成プロセスの構築

奥山喜久夫氏は、金沢大学工学部の学部および大学院修士課程において、エアロゾルの繊維層フィルターによる捕集の研究以来、現在まで約35年間にわたってエアロゾルの科学および工学的研究と、それに基づいて、気相プロセスによる材料合成プロセスの評価と機能性材料への応用に関する研究を展開し、これまで多くの研究論文、解説、著書を発表している。1990年に広島大学に移ってからは、博士課程後期の修了者をこれまで33名指導し、卒業生は、国内の大学の教員、研究所の研究員、中国、韓国、インドネシアの大学や研究所の教員、研究者として活躍しており、日本とそれぞれの国とのエアロゾルおよび粉体工学の研究の連携および微粒子の研究の発展に寄与している。また、これまで米国のカリフォルニア工科大学に客員研究員としてしばしば訪問、国際的な共同研究を積極的に進め、同時に学振の招聘プログラムにより、世界各国から約20名の研究者を研究室に招聘し、微粒子に関する共同研究を進めている。

奥山氏は、学会の活動にも積極的であり、現在日本エアロゾル学会の会長であり、粉体工学に発展に大きく寄与している。国際的にも、これまで多くの国際会議で役員、招待講演を行っており、現在米国エアロゾル学会の論文集、Aerosol Science and Technologyの副編集委員長、ナノ粒子の専門誌、Journal of Nanoparticle Researchの副編集委員長などを務めている。これらのエアロゾルおよび粉体工学に関する国内および国際的な貢献に対して、これまで多くの賞を受賞し、2002年には第6回国際エアロゾル会議において、エアロゾルの研究分野で4年に1度受賞されるFuchs Memorial Awardをアジアで初めて受章した。

さらに奥山氏は、エアロゾルの計測、ナノ粒子の合成と応用などに関する基礎研究を実用化する産学連携プロジェクトを積極的に進め、NEDOの「ナノ粒子の合成と機能科技術」プロジェクトのプロジェクトリーダーを務め、同時に、各種の微粒子材料の製造、空気清浄、ナノ材料の健康影響などの研究を進めており、現在も多くの企業と積極的に共同研究を進めている。

奥山氏の研究および教育のいずれの面においても、エアロゾルおよび粉体工学の分野における貢献の大きさは国の内外で認められ、また、日本エアロゾル学会、粉体工学会、化学工学会などでの活動も積極的であり、受賞者として適任であり、このたびKONA賞に選ばれた。

3-2 平成18年度 研究助成 (26名 総額2,680万円)

No.	氏名	所属	研究課題
1	井門 康 司	名古屋工業大学大学院工学 学科機能工学専攻(助教授)	MAGIC研磨剤製作過程の数値解析
2	磯部 徹 彦	慶応義塾大学理工学部応 用化学科 (助教授)	マルチバイオイメージング用ナノ粒子プローブの開発
3	梅津 光 央	東北大学多元物質科学研 究所 (助手)	生体分子添加ZnO粒子インクジェットパターンニング
4	奥 健 夫	大阪大学産業科学研究所 産業科学ナノテクノロジー センター (助教授)	ボロンナイトライドナノ粒子の合成及び磁気特性
5	蟹江 澄 志	東北大学多元物質科学研 究所 (助手)	超濃厚有機溶媒ゲルを用いた形状異方性をもつ単分散 ナノ粒子の合成
6	國中 均	宇宙航空研究開発機構・ 宇宙科学研究本部(教授)	粉体を推進剤とする高性能宇宙推進器の研究
7	黒瀬 良 一	京都大学大学院工学研究 科機械理工学専攻 (助教 授)	脱硝触媒内の流れと微小粒子の挙動が劣化に及ぼす影 響
8	佐藤 剛 史	宇都宮大学工学部応用化 学科 (助手)	超臨界抽出法を用いた微細孔ゼオライト粒子膜の合成
9	砂田 聡	富山大学工学部物質生命 システム工学科 (助手)	耐環境型希土類ナノコンポジット異方性焼結磁石の開 発
10	武田 博 明	奈良先端科学技術大学院 大学 物質創成科学研究科 物質創成科学専攻 (助手)	コアシェル構造ナノ粒子を用いた無鉛PTC素子の開発
11	多々見 純 一	横浜国立大学大学院環境 情報研究院 (助教授)	ナノ粒子複合化プロセスを利用した高機能セラミック スの開発
12	辰 巳 敬	東京工業大学資源化学研 究所 (教授)	らせん状メソ細孔を有するシリカ微粒子の合成と応用
13	田中 秀 和	島根大学総合理工学部物 質科学科 (助手)	酵素反応を利用したカルシウムアパタイト粒子の合成
14	塚田 隆 夫	大阪府立大学大学院工学 研究科 物質・化学系専 攻化学工学分野 (教授)	ナノ粒子分散高分子薄膜の塗膜欠陥形成過程の精密解 析

15	富永昌人	熊本大学大学院自然科学研究科 複合新領域科学専攻 (助手)	カーボンナノ素材と酵素との電子移動反応に及ぼすカーボン表面官能基の効果
16	中島章	東京工業大学大学院理工学研究科 材料工学専攻 (助教授)	金属酸化物粉末と超音波のハイブリッド水処理技術
17	西川宏	大阪大学接合科学研究所 (助手)	導電性ペースト用ナノ粒子分散金属粉体の設計と評価
18	二宮善彦	中部大学工学部応用化学科 (教授)	ナノ捕捉剤による固体燃焼炉からの環境汚染物質の低減
19	野村俊之	大阪府立大学大学院工学研究科化学工学分野 (講師)	微生物コロイドの固体界面への付着メカニズムの解明
20	野村竜司	東京工業大学大学院理工学研究科 物性物理学専攻 (助手)	エアロジェル中でのヘリウム結晶化過程の可視化
21	林靖彦	名古屋工業大学工学研究科 都市循環システム工学専攻 (助手)	ナノカーボン高分子コンポジット型有機太陽電池の開発
22	増原陽人	東北大学多元物質科学研究所 (助手)	形態制御可能な単分散C ₆₀ ナノ結晶の創製
23	向井紳	北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻 (教授)	配向成長氷晶を利用したナノ粒子マイクロ成型体の創製
24	森英利	愛知工科大学工学部 (助教授)	固体酸化物形燃料電池における電極微構造の最適化
25	山本真平	京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター無機先端機能化学部門 (特別教育研究助手)	異方性ぬれ現象によるL10-FePtナノ粒子の配列
26	結城和久	東北大学大学院工学研究科 量子エネルギー工学専攻 (講師)	熱ほふく流を応用した真空容器内ダスト回収技術の開発

3-3 平成18年度 拡大研究助成（1名 総額500万円）

No.	氏名	所属	助成課題
1	川島嘉明	愛知学院大学（教授）	ペプチド封入PLGAナノスフェアの調整法の複合化とその錠剤化に関する研究

3-4 平成18年度 研究者育成のための助成（11名 総額330万円）

No.	氏名	所属	研究テーマ
1	内山知実	名古屋大学エコトピア科学研究所情報通信科学研究部門（助教授）	固気二相流の渦法シミュレーション技術の開発と応用
2	白川善幸	同志社大学工学部（助教授）	粉体プロセスを利用した機能性材料創製における固-固界面の設計
3	山本量一	京都大学工学研究科・化学工学専攻（助教授）	計算機シミュレーションによるガラスとコロイド系の研究

3-5 平成18年度 シンポジウム等の開催援助（11名 総額330万円）

No.	氏名	所属	シンポジウム等の名称
1	AGUS PURWANTO	広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻（博2年）	蛍光体ナノ粒子の噴霧火炎合成とシミュレーション
2	浅見廣樹	長岡技術科学大学大学院工学研究科 エネルギー環境工学専攻（博後1年）	パルスレーザー堆積法による遷移金属窒化物系超硬質薄膜材料の開発
3	新生恭幸	同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻（後1年）	硫化亜鉛ナノ粒子の作製と光学材料への応用
4	王群英	中部大学大学院工学研究科応用化学専攻（博後2年）	石炭燃焼から排出される粒子状微量有害物質の挙動解析
5	加藤康広	東京大学大学院工学系研究科 先端学際工学専攻（博3年）	神経電極用DDS微粒子の固着方法の開発と検討
6	田中大士	岡山大学大学院自然科学研究科 機能分子化学専攻（博後2年）	NiMCM-41中のNi種および酸サイトの状態解析
7	中田明良	神戸大学大学院自然科学研究科 分子物質科学専攻（博後2年）	液相析出法による新規ナノ材料の創製

8	西 浦 泰 介	同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻（博後2年）	微粒子懸濁液の乾燥により形成される粒子構造の制御
9	NOOR FITRAH ABU BAKAR	東京農工大学大学院生物システム応用科学府（博後1年）	圧力スイング造粒法を拡張した医薬品粉体の造粒
10	森下 雅嗣	大阪大学大学院基礎工学研究科 物質創成専攻化学工学領域平井研究室（博後1年）	有機-無機ハイブリッド型光触媒による選択的物質変換
11	山岡 慶祐	大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻（博後1年）	機能性微粒子を含有した薄膜の作製と光デバイス応用



4. 研究成果等報告（概要）

4-1 研究助成成果報告（概要）目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
02105	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	粉末回折法による結晶性粉末のサイズ分布の評価	17
03104	三浦 秀士	九州大学大学院工学研究院知能機械システム部門	レーザー焼結による粉体の高度複雑形状化と多機能化	24
03108	貝沼 亮介	東北大学多元物質科学研究所 教授	液相2相分離を利用したコア構造粉末の組織制御と鉛フリーはんだボールへの応用	30
03117	西城 浩志	京都工芸繊維大学 工芸学部（現 近畿大学 生物理工学部）	有機色素J-1会合体ナノサイズ結晶の極微粉末化	37
03124	雨澤 浩史	京都大学大学院 人間環境学研究所 助手	プロトン伝導性リン酸塩微粒子の放電プラズマ焼結	39
04101	小溝 裕一	大阪大学接合科学研究所 教授	異相界面制御によるチタン粒微細化	48
04103	中野 貴由	大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻 助教授	自己組織化によるナノアパタイト粒子配向化材料の開発	53
04104	野瀬 正照	富山大学芸術文化学部 教授	大型部材のパルス通電加圧焼結とその応用に関する研究	58
04106	神田 陽一	京都大学 工学研究科 助手	液相核発生過程制御による半導体傾斜組成粒子膜の開発	65
04107	中村 一穂	横浜国立大学大学院工学研究院 助手	流動電位法によるナノ粒子充填構造と表面荷電状態評価	71
04108	石丸 学	大阪大学産業科学研究所 助教授	環境半導体 β -FeSi ₂ ナノ粒子の創製と周期配列化	76
04109	大参 達也	北海道大学大学院工学研究科 助教授	金属粉末を原料としたマイクロチャンネルデバイス	81
04110	山本 真平	京都大学化学研究所 特別教育研究 助手	大きさの揃った球状V ₂ O ₅ 微粒子の生成機構の解明	88
04111	森 隆昌	名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 助手	粒子分散系の乾燥挙動制御のためのスラリー評価	93

04112	辻 拓 也	大阪大学大学院工学研究 科機械工学専攻 助手	ウェーブレット解析による粒子群多重スケール流 動構造の解明とモデリング	98
04113	中 島 耀 二	北海道大学大学院工学研 究科 助教授	電界を印加した粒子充填層による帯電微粒子の捕 集	104
04114	榊 和 彦	信州大学工学部機械シス テム工学科	コールドスプレー法による微粒子堆積・成膜過程 の解析とその銅皮膜特性～局部減圧化装置の試作 と低減圧下による皮膜組織の変化～	111
04115	高 橋 順 一	北海道大学大学院工学研 究科物質化学専攻 教授	ウイスキー/粒子複合セラミック多孔体の細孔構 造制御	117
04117	宮 崎 康 次	九州工業大学生命体工学 研究科 助教授	微粒子配列により熱ふく射を制御する高機能表面 の創出	122
04118	後 藤 邦 彰	岡山大学大学院自然科学 研究科 教授	流体抵抗力とのバランスに基づく高温付着特性評 価	128
04119	小茂鳥 潤	慶應義塾大学 助教授	粉体による金属の超撥水加工と海生汚損生物の付 着防止	133
04120	塚 田 隆 夫	大阪府立大学大学院工学 研究科 教授	微粒子凝集体の力学的特性の測定と変形ダイナミ クスの解明	139
04122	飯 村 健 次	兵庫県立大学 助手	静電紡糸法による有機・無機不織布フィルタの開 発	145
04123	柴 史 之	千葉大学大学院自然科学 研究科 助手	単分散WO ₃ 粒子の調製と新規表示素子への展開	148
04124	余 語 利 信	名古屋大学エコトピア科 学研究所 教授	電場応答性ナノ粒子/有機ハイブリッドの合成と 評価	153
04125	小 松 高 行	長岡技術科学大学工学部 教授	外場中熱処理によるナノ結晶配向型結晶化ガラス の創製	158
04126	山 田 修	大阪産業大学工学部 教 授	高温過熱水蒸気を反応場に用いたナノパウダーの 合成	163
04129	金 子 賢 治	名九州大学	酸化チタン-銀-Ag複合粒子中における銀の 分散状態の評価	168
05105	今 中 信 人	大阪大学大学院工学研究 科 教授	環境に優しい新しいナノ顔料微粒子の開発	174

05110	真島一彦	富山大学工学部 教授	異方性を有する硬・軟ナノコンポジット磁石粉末の合成	175
05113	鳥本司	名古屋大学大学院工学研究科 教授	半導体ナノ粒子を用いる白色LED用発光材料の開発	178
05114	池田裕子	京都工芸繊維大学 助教授	天然ゴム中ナノシリカ粒子の精密 <i>in situ</i> 創製	184

4-2 研究者育成のための助成成果報告（概要）目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
04502	吉田章彦	九州工業大学大学院 生命体工学研究科 博士後期課程2年	高分子-アパタイト複合体のメカノケミカル合成	189
05501	東條孝俊	東北大学大学院環境科学研究科 博士後期課程2年	複合酸化物のメカノケミカル合成と反応機構解明	191
05502	富樫貴成	東北大学多元物質科学研究所 博士後期課程3年	人工タンパク質によるナノ粉体ファクトリーの創製	193
05503	谷口純	大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 博士課程後期3年	拡散光子密度波による高散乱媒質の成分分析	195
05504	長田稔子	九州大学大学院工学府知能機械システム専攻 博士後期課程2年	MIMマイクロプロセッシング技術の構築	197
05505	高井千加	名古屋工業大学	表面改質に基づいた新規粒子分散操作法と評価	199
05506	佐々木隆史	東北大学多元物質科学研究所 博士後期課程2年	革新的DDS用ハイブリッドナノ粒子の超臨界水熱合成	200
05507	西浦泰介	同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻 博士後期課程1年	粒子層乾燥過程における粒子構造形成シミュレーション	202
05508	門田和紀	同志社大学大学院工学研究科 博士後期課程2年	新規機能性微粒子材料創製のための粒子形態制御法	205
05509	田中洋介	大阪大学工学研究科機械工学専攻 博士後期課程2年	バーガース渦と固体粒子の相互作用の3次元測定	207

05510	中野浩士	岐阜薬科大学 製剤学教室 博士後期課程1年	リポソームの表面修飾とその生体相互作用の評価	210
05511	平澤英之	愛媛大学大学院 理工学 研究科 物質生命工学専 攻 博士後期課程2年	交流磁場中で著しく発熱する新規フェライトの微 粒子化	212

4-3 シンポジウム等の開催援助成果報告

No.	報告者	所属	シンポジウム等の名称	頁
05001	野城清	大阪大学 接合科学研究 所所長	The Second International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials	215
06002	節原裕一	大阪大学 接合科学研究 所 教授	第24回プラズマプロセッシング研究会	217

粉末回折法による結晶性粉末のサイズ分布の評価

Evaluation of Crystallite Size Distribution by Powder Diffraction Method

02105

研究者 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター

助教授 井田 隆 Takashi Ida

Analytical methods for evaluating crystallite size distribution by powder diffraction method have been investigated. A rapid numerical method for evaluating the exact theoretical diffraction peak profiles from collection of spherical crystallites with log-normal size distribution has been developed. The method is based on an efficient computer algorithm to evaluate the integral formula for peak profile functions, and it can be applied to estimate the broadness of the size distribution by a least-squares curve-fitting method to the experimental size-broadened diffraction peak profiles within practical computing time. Theoretical frameworks and practical numerical methods for simulating the experimental diffraction peak profiles affected by the instrumental aberration have also been developed. It has been found that the observed powder diffraction peak profiles are reasonably simulated by convolution of intrinsic profiles with the instrumental functions. Accurate formulas for the instrumental aberration function of a high-angular-resolution synchrotron powder diffractometer with flat analyzer crystals as well as a laboratory powder X-ray diffractometer have been derived. Even though the spectroscopic distribution of the monochromated synchrotron beam is narrower than the laboratory X-ray source, it is still the dominant factor affecting the experimental diffraction profile. The asymmetric spectroscopic distribution of the X-ray provided by the beamline 4B2 at the KEK Photon Factory (PF) in Tsukuba was evaluated by measuring the diffraction peak profiles of standard reference crystalline powder of Si (NIST SRM640b). A new analytical method based on deconvolution by fast-Fourier-transform to remove instrumental aberration from experimental data has been developed. The segmented intensity data collected with the multiple-detector-system of the synchrotron powder diffractometer (MDS) at the beamline 4B2 at KEK-PF are affected by the different instrumental function for each detection system. The variations of the instrumental functions have been successfully adjusted by applying a Fourier-based modification on the raw diffraction intensity data.

研究目的

1. はじめに

結晶性微粒子集合体の平均的な結晶粒径を、実験的

に観測される回折ピークの線幅から評価することが可能であることは既に良く知られている (Williamson & Hall, 1953 ; Warren & Averbach, 1950)。しかし、結晶粒径が統計的な分布を持つ場合に、その分布の違いが回折ピーク形状にどのような影響を与えるかにつ

いては、必ずしも明らかになってはいなかった。また、回折ピーク形状の詳細な分析によって粒径分布を評価することが可能であることが既に示唆されていたが (Langfrbrde *et al.*, 2000)、装置によるばやけの影響を排除するためには、煩雑な実験操作により標準試料を作製するプロセスと、注意深く調整された条件での測定とが必要であった (Stokes 1948)。さらに、従来はそのような方法で評価された結晶粒径分布の誤差を評価しうる形式も確立していなかった。

本研究では、粉末回折法を用いて結晶粒子サイズの分布を評価する方法について検討し、特に装置の影響を精密にモデル化するために筆者らが独自に開発した理論的な枠組みと実用的な計算手法 (Ida, 1998a, 1998b; Ida & Kimura, 1999a, 1999b; Ida *et al.*, 2001) を応用することにより、以下の成果を得た。(i) 高分解能軌道放射光粉末X線回折計の正確な装置取差関数モデルを導き、実験的にその妥当性を検証した (Ida & Hibino, 2006)。(ii) 粉末回折ピーク形状に影響を及ぼす計数型検出器系の数え落とし特性を正確に再現するとともに計算の容易な数学モデルを導いた (Ida & Iwata, 2005)。(iii) 検出器多連装型軌道放射光回折計により収集された区分的な強度データを滑らかに接続する方法を開発した (Ida, 2005)。(iv) 先験的あるいは実験的にモデル化された装置関数についてデコンボリューション処理を施すことによって、容易に装置の影響を排除しうることで、このデータ処理を通じた誤差伝播の形式を明らかにした (Ida *et al.*, 2003a; Ida & Hibino, 2006)。(v) 粉末回折計の対数正規サイズ分布に従う仮想的な球形結晶子の集合体について、理論的に予測される回折ピーク形状を正確かつ迅速に評価しうる数値計算法を開発した (Ida *et al.*, 2003b)。

2. 高分解能軌道放射光粉末回折計の装置関数

回折ビームの角度分解のために平板結晶アナライザを用いる高分解能軌道放射光粉末回折計において、結晶アナライザの面法線方向の理想的な方向からのずれを 0.10° 以内に抑えることには技術的に困難な面がある。そこで、結晶アナライザの調整誤差角をパラメータとして含んだ装置関数モデルとして、以下の形式を導いた (Ida *et al.*, 2001; Ida & Hibino, 2006)。

$$w_A(x) = \frac{1}{|B'|} \left(1 - \left| \frac{x-C'}{B'} \right| \right) \quad \text{for } |x-C'| \leq |B'|$$

for $A=0$

$$w_A(x) = \begin{cases} \frac{1-B}{A} \sqrt{\frac{A}{x-C}} & \text{for } 0 \leq x-C \leq AB^2 \\ \frac{1}{A} \left(\sqrt{\frac{A}{x-C}} - 1 \right) & \text{for } AB^2 \leq x-C \leq A(1-B)^2 \\ \frac{1}{2A} \left[(1+B) \sqrt{\frac{A}{x-C}} - 1 \right] & \text{for } A(1-B)^2 \leq x-C \leq A(1+B)^2 \end{cases}$$

for $0 < A, 0 \leq B < 1/2$,

$$w_A(x) = \begin{cases} \frac{1-B}{A} \sqrt{\frac{A}{x-C}} & \text{for } 0 \leq x-C \leq A(1-B)^2 \\ \frac{1}{2A} \left[(1-B) \sqrt{\frac{A}{x-C}} + 1 \right] & \text{for } A(1-B)^2 \leq x-C \leq AB^2 \\ \frac{1}{2A} \left[(1+B) \sqrt{\frac{A}{x-C}} - 1 \right] & \text{for } AB^2 \leq x-C \leq A(1+B)^2 \end{cases}$$

for $0 < A, 1/2 \leq B < 1$,

$$w_A(x) = \begin{cases} \frac{1}{2A} \left[(1-B) \sqrt{\frac{A}{x-C}} + 1 \right] & \text{for } A(B-1)^2 \leq x-C \leq AB^2 \\ \frac{1}{2A} \left[(1+B) \sqrt{\frac{A}{x-C}} - 1 \right] & \text{for } AB^2 \leq x-C \leq A(B+1)^2 \end{cases}$$

for $0 < A, 1 < B$,

$$A = -\frac{\Phi_H^2}{2} (\cot 2\theta + \tan \Theta_A)$$

$$B = \frac{B'}{2A}$$

$$C = C' - \frac{B'^2}{4A}$$

$$B' = -\frac{\Phi_H \Phi_A}{\cos \Theta_A}$$

$$C' = -\frac{\Phi_A^2}{2} \tan \Theta_A$$

ここで 2θ は試料位置での回折角、 Φ_H はソーラースリットにより制限された回折ビーム発散の半値全幅、 Φ_A はアナライザ結晶のブラッグ角、 Θ_A はアナライザ結晶法線方向のゴニオメータ赤道面からのずれの角度 (調整誤差角) である。この装置関数を畳み込んだピーク形状モデルによって実測のピーク形状をフィットした例を Fig.1 と Fig.2 に示す。ここで、Fig.1 と Fig.2 は、アナライザ結晶の法線方向がゴニオメータ赤道面からそれぞれ約 1.4° 、 0.2° ずれた場合の実測回折ピーク形状とフィッティングの結果である。アナライザ結晶のアラインメントの誤差により、顕著にピーク形状が変形

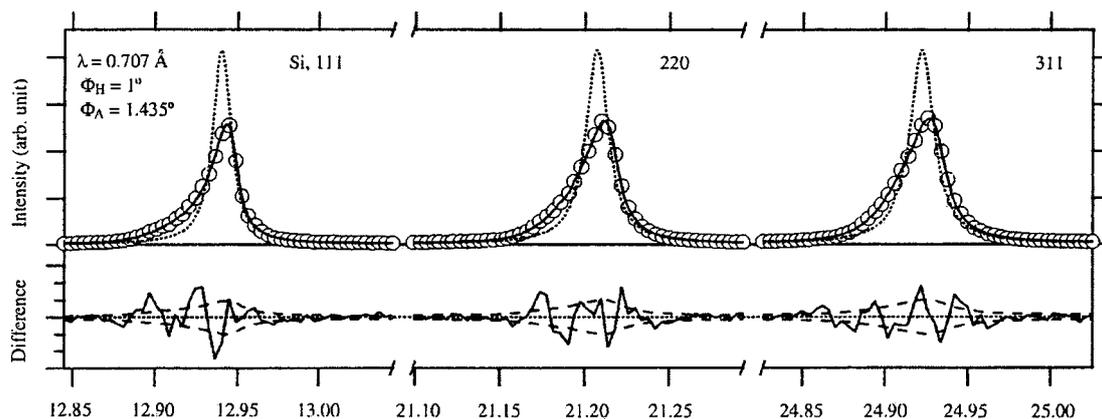


Fig. 1 The diffraction peak profiles observed with a Ge(111) crystal analyzer misaligned by about 1.4 deg. at KEK-PF BL4B2 (open circles) and fitted curves (solid lines). The difference plot (solid lines) and statistical errors (broken lines) are shown in the lower.

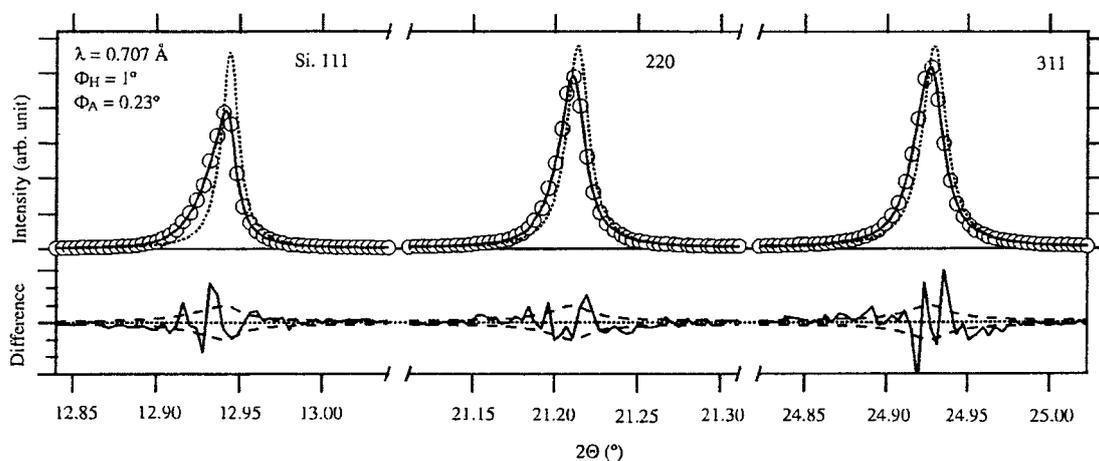


Fig. 2 The diffraction peak profiles observed with a Ge(111) crystal analyzer misaligned by about 0.2 deg. at KEK-PF BL4B2 (open circles) and fitted curves (solid lines). The difference plot (solid lines) and statistical errors (broken lines) are shown in the lower.

していることがわかる。

またこの関数を畳み込んだ形式のピーク形状モデルを用いることにより、標準試料の実測回折ピーク形状からアラインメント誤差角を実験的に評価することも可能であることを示した。さらに、標準試料の測定により軌道放射光施設のビームライン分光集光光学システムから供給されるX線の分光強度分布を正確にモデル化するための数学的な形式と、実用的な解析方法を確立した。

3. 計数法における数え落とし特性のモデル化と評価

一般的に、シンチレーション計数型検出器を用いX線回折強度測定により、バックグラウンド強度が低く信頼性の高いデータが得られるが、その数え落とし特

性は、シンチレータの回復時間、パルス高分析器における重畳ピークの除外条件、パルス波形整形回路の時間定数など複雑な要因の影響を受けている。本研究では以下の一連の数式で表現される数え落とし特性近似モデルを考案した。

$$n = \frac{1}{t_2} [\exp(-r't_2) - \exp(-2r't_2)]$$

$$r' = \frac{r}{1 + rt_1}$$

$$t_1 = \tau - \frac{3t_2}{2}$$

$$t_2 = \sqrt{\frac{6\rho}{13}} \tau$$

ただし、ここで r は真の計数率、 n は見掛けの計数率、 τ は検出器系の死時間であり、 ρ は死時間の拡張度を表すパラメータである。死時間の拡張度は、パルスをカウントするイベントが、次のパルスをカウントするイベントに対して数え落としを引き起こす割合を表し、 $\rho = 0$ のときには引き続き2つのパルスがそれぞれカウントされるかは独立とするモデル（非拡張死時間モデル）に対応し、 $\rho = 1$ の場合には、パルスがカウントされた後に死時間経過するまでは次のパルスがカウントされないモデル（拡張死時間モデル）に対応する。

また、Chipman (1969) の箔挿入法により高精度に数え落としパラメータを評価することが可能であることを示した (Ida & Iwata, 2005)。Fig.3にChipmanの箔挿入法により測定された強度データのプロット（十字のマーカ）を示す。図の縦軸の値はmica 003回折ピーク付近を走査した際に観測された強度であり、横軸の値はアルミ箔を減衰器として光路上に挿入して同じ条件で測定された観測強度である。強度が増すにつれて、減衰器を挿入していない場合の回折強度は頭打ちになり、原点を通る直線からのずれが概ね検出器系の数え落としを表す。ただし、減衰器が挿入された場合でもわずかに数え落としの影響を受けていることには注意すべきである。図中の実線は数え落としの影響について上述のモデルをあてはめた結果であり、図の上部には実測と計算のずれを太線で示す。図上部の細かい線は計数統計を仮定して見積られた誤差の範囲をあらわす。この場合には、計算強度が誤差の範囲で実測強度に一致しており、死時間が $\tau = 0.84 \mu\text{s}$ 、死時間の拡張度が $\rho = 0.87$ と見積られた。この測定結果に現れている数え落とし特性は拡張死時間モデルに近い

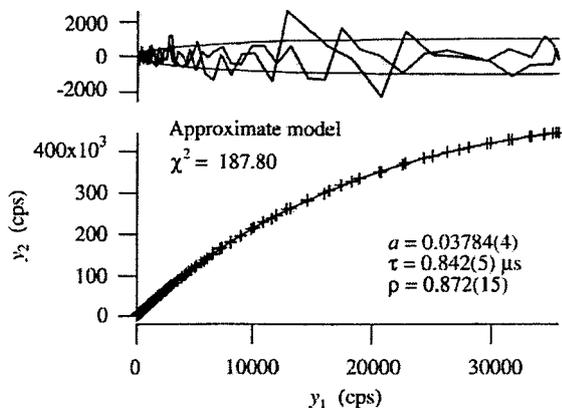


Fig. 3 Plot of observed X-ray intensities measured with the Chipman's method.

が、わずかに非拡張死時間モデルの側へずれていることがわかる。

4. 多連装型検出器により収集された区分強度データの接続法の開発

検出器が多連装化された軌道放射光粉末回折計においては、検出器ごとに装置関数が異なるために、異なる検出器で測定されたピーク形状が異なりデータの接続が困難な場合がある。本研究では、隣り合う検出器によって一部の走査回折角範囲を重ねた回折強度測定をした結果から装置関数の違いをモデル化し、フーリエ法によりこれを補正する方法を開発した (Ida, 2005)。

このモデルは、重ねて測定された強度データのフーリエ変換の比に対する多項式フィッティングに基づくが、実験誤差の影響を取り入れるために、フーリエ変換の比の誤差 σ_k が以下の一連の式で近似することに、この方法の特徴がある。

$$\langle |(G_{o1})_{k'}|^2 \rangle = |(G_{o1})_{k'}|^2 + \sum_{j'} (\varepsilon_1)_{j'}^2$$

$$\langle |(G_{o2})_{k'}|^2 \rangle = |(G_{o2})_{k'}|^2 + \sum_{j'} (\varepsilon_2)_{j'}^2$$

$$(G_{o1})_{k'} = \sum_{j'} (y_1)_{j'} \exp\left(\frac{2\pi i k' j'}{n}\right)$$

$$(G_{o2})_{k'} = \sum_{j'} (y_2)_{j'} \exp\left(\frac{2\pi i k' j'}{n}\right)$$

ここで、 $(y_1)_{j'}$ と $(y_2)_{j'}$ は隣り合う検出器で測定された2組の強度データであり、 $(\varepsilon_1)_{j'}$ と $(\varepsilon_2)_{j'}$ はそれぞれのデータが伴う誤差を表す。

この処理によって、実験データの含む誤差を正しく考慮に入れた解析が可能となる。つまり、誤差の大きいデータと誤差の小さいデータに適切な重みをつけることにより、フーリエ変換の多項式近似を通じてノイズが除去されるとともに、有意な情報が抽出される。検出器多連装型の測定システムでは、検出器ごとに信頼性が異なる場合がありうる。ここで開発された方法はこのことも正しく考慮に入れたデータの解析を実現しうるものである。

5. デコンボリューションによる装置収差除去

粉末回折計の装置関数は回折角に依存して変形するため、標準的なデコンボリューション法では全回折強度データを同時に処理して装置収差を除去することは不可能である。粉末回折データに対するデコンボリューション法の適用そのものはStokes (1948) によりはじめて報告されたが、これは装置関数の変形が無視しうる狭い範囲のデータにのみ近似的に適用しうる方法に過ぎなかった。しかし、それ以来、50年以上にわたってStokesの方法は実質的にはまったく改良をされることなく、やや無批判に使われ続けて来た傾向がある。本研究では、装置関数形状の回折角依存性に基づいた非線形マッピングによりデータの横軸スケールを変換し、変換されたスケール上では高速フーリエ変換アルゴリズムによるデコンボリューションが可能であることを示した (Ida & Hibino, 2006)。この方法は、

装置関数の変形を正しく考慮することにより、Stokesの方法よりもむしろ健全な方法であるだけでなく、全回折データに対して高速フーリエ変換による処理を施すことができるという点でむしろ操作が容易であるという面もある。

この方法で収差を除去した結果とフィッティングの結果をFig.4に示す。ここではFig.4 (a) に示された生データから、初めに回折光学系の軸発散収差をデコンボリューションにより除去し、Fig.4 (b) に示す曲線を得た。生データは回折計の軸発散収差により強い非対称性を示すが、軸発散収差の装置関数をデコンボリューションで除去することにより対称性が高く鋭いピーク形状が得られている。しかし、この段階で得られる強度曲線にはピーク形状の非対称性がわずかに含まれており、他の回折角に現れるピーク形状と総合的に判断して、このわずかな非対称性はビームラインから供給されるX線の分光強度分布に由来するものである

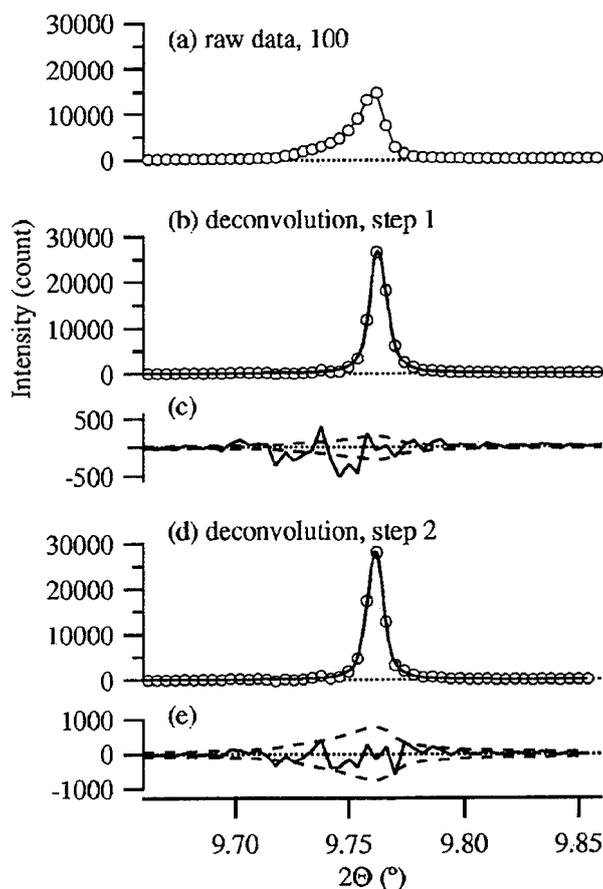


Fig. 4 Changes in peak profiles through the deconvolution method. (a) raw diffraction data (open circles), (b) data created by removal of axial divergence by the deconvolution (open circles), and the optimized asymmetric model (solid line); (c) difference on fitting shown in (b) (solid line) and estimated statistical errors (broken lines); (d) data created by removal of asymmetric component by the deconvolution applied to the data shown in (c) (open circles), and the optimized symmetric profile function (solid line); and (e) the final estimated errors (broken lines) and difference on fitting shown in (d).

と堆定された。

Fig.4 (b) に示されたピーク形状に対して非対称性を畳み込みとして含んだモデル関数をあてはめ、さらにこの非対称性のみをデコンボリューションにより除去して得られた強度図形がFig.4 (d) に白丸で示されている。この強度図形は、Fig.4 (d), (e) で示されているように、左右対称なピーク形状モデル関数によって誤差の範囲で再現されている。この対称化処理は、左右非対称な分光強度分布を持つX線源を用いた場合に、仮想的に左右対称な分光強度分布を持ったX線源を用いた場合のピーク形状を模擬することに相当する。ピーク形状の非対称性は結晶格子の対称性の低下や組成の傾斜、積層不整など試料の本質的な構造に由来する場合もあり、これを正確に検出するためには有効な方法である。

従来一般的に用いられてきた非対称性をパラメータとして含むピーク形状モデルは、物理的な根拠を伴わない経験的なものであり、粒径やその分布を評価するために用いることには原理的に難点がある。その一方で、理論的な回折ピーク形状関数に対して非対称な装置関数を畳み込んだ形式のピーク形状モデルは、パラメータの意味が明確である一方で、計算時間が長大になるという問題があった。デコンボリューションによって装置の影響を除去することにより、理論的な根拠の明確なピーク形状モデルをあてはめる方法を適用することが可能となったという点においても、重要な成果が得られたと言える。

6. 対数正規サイズ分布に従う球形結晶粒集合体からの理論回折ピーク形状

結晶粒サイズ分布を正しく考慮した理論回折ピーク形状は積分形式で表現されるが、積分の計算には、数値計算の技術的な側面として本質的に困難な点があり、このことが実際に観測される微結晶集合体の回折ピーク形状の解釈について混乱を招いていた傾向がある。最近Gauss-Hermite求積法を用いて近似解を求める形式が報告された (Popa & Balzar, 2002) が、この形式も積分変数変換が不適当なために数値計算において1次に近い収束性しか持たず、粒径分布が極端に広い場合には、一般的な計算機システムを用いて厳密解を求めることが実際上不可能であった。本研究では、結晶粒が球形であり、その直径の統計的な分布が対数正規分布に従う場合の理論的な回折ピーク形状を高精度かつ迅速に計算するための方法を導いた。この方法

は、適切な積分変数変換を適用することにより、粒径分布をともなった微結晶集合体の理論回折ピーク形状を正しく計算するものであり、数値計算において二次に近い収束性を示すことも確かめられた。

また実験的に観測される粉末回折ピーク形状に対して、この理論回折ピーク形状関数を最小二乗法であてはめることにより、容易にサイズ分布を評価しうることを示した (Ida *et al.*, 2003b)。

理論回折ピーク形状関数の高精度な近似形式は以下の一連の式で表される。

$$f_{SLN}(k; m, \omega) \equiv H_0 \sum_{j=1}^N \frac{w_j g_j}{G'_j}$$

$$D_0 = m \exp(4\omega^2)$$

$$G_0 = \frac{1}{\pi k} \arctan \frac{3\pi k D_0}{2}$$

$$H_0 = \frac{1}{2} G_0 \exp(-0.5\omega^2)$$

$$\xi_j = x_j G_0$$

$$D'_j = \frac{4}{3\pi k} \tan(\pi k \xi_j)$$

$$D_j = m \exp \left[4\omega^2 - \sqrt{2}\omega \operatorname{erfc}^{-1} \left(\frac{D'_j}{D_0} \right) \right]$$

$$g_j = \frac{1}{D_j} f_s(k; D_j)$$

$$f_s(k; D) = \frac{3D}{s^2} \left[1 - \frac{2 \sin s}{s} + \frac{4 \sin^2(s/2)}{s^2} \right]$$

$$s = 2\pi k D$$

$$G'_j = \frac{3}{4} \left[1 + \left(\frac{3\pi k D'_j}{4} \right)^2 \right]^{-1}$$

ここで、 k は回折ピーク位置からのずれを面間隔逆数の単位で表したものであり、X線の波長を λ 、回折角ピーク位置を 2Θ 、ピーク位置からのずれを $\Delta 2\Theta$ とすれば、

$$k = \frac{\Delta 2\Theta \cos \Theta}{\lambda}$$

の関係がある。 m と ω は対数正規分布のメジアン径と

対数標準偏差である $\{x_j\}, \{W_j\}$ ($j=1, \dots, N$) は Gauss-Legendre 求積法の標本点位置と重みであり, 標本点の数 N を増やせば厳密解に急速に近づく。この形式は概ね 2 次収束の性格を持つために, 厳密解からのずれが項数の 2 乗に反比例して減少する。なお, 上で示した形式に基づけば, 実用的には $N=8\sim 16$ の項数でピーク形状の特徴が十分に再現される。この理論回折ピーク形状のフーリエ変換については最近厳密解が報告された。この解は以下の形式で表される (Ungár *et al.*, 2001)。

$$F_{SLN}(x, m, \omega) \int \int_{-\infty}^{\infty} f_{SLN}(k; m, \omega) e^{2\pi i k x} dk$$

この逆フーリエ変換と比較することにより, 近似形式の妥当性が確認された。

参考文献

- Chipman, D. R. (1969). *Acta Cryst.* **A25**, 209-219.
 Ida, T. (1998a). *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 2268-2272.
 Ida, T. (1998b). *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3837-3839.
 Ida, T. & Kimura, K. (1999a). *J. Appl. Cryst.* **32**, 634-640.
 Ida, T. & Kimura, K. (1999b). *J. Appl. Cryst.* **32**, 982-991.
 Ida, T., Hibino, H. & Toraya, H. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 144-151.
 Ida, T. & Toraya, H. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 58-58.
 Ida, T., Hibino, H. & Toraya, H. (2003a). *J. Appl. Cryst.* **36**, 181-187.
 Ida, T., Shimazaki, S., Hibino, H. & Toraya, H. (2003b). *J. Appl. Cryst.* **36**, 1107-1115.
 Ida, T. & Iwata, Y. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 426-432.
 Ida, T. (2005). *J. Appl. Cryst.* **38**, 795-803.
 Ida, T. & Hibino, H. (2006). *J. Appl. Cryst.* **39**, 90-100.
 Langford, J. I., Louër, D. & Scardi, P. (2000). *J. Appl. Cryst.* **33**, 964-974.
 Popa, N. C. & Balzar, D. (2002). *J. Appl. Cryst.* **35**, 338-346.
 Stokes, A. R. (1948). *Proc. Phys. Soc. London*, **61**, 382-393.
 Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G. & Borbély, A. (2001). *J. Appl. Cryst.* **34**, 298-310.
 Warren, B. E. & Averbach, B. L. (1950). *J. Appl. Phys.* **21**, 595-599.
 Williamson, G. K. & Hall, W. H. (1953). *Acta Metall.* **1**, 22-31.

レーザ焼結による粉体の高度複雑形状化と多機能化

High Complicated Shaping and Functionalizing The Powder Compacts by Laser Sintering

03104

研究代表者 九州大学大学院工学研究院知能機械システム部門 三浦秀士 Hideshi Miura
共同研究者 九州大学大学院工学府知能機械システム部門 前田浩幸 Hiroyuki Maeda
九州大学大学院工学研究院知能機械システム部門 竹増光家 Teruie Takemasu
熊本県工業技術センター 上村誠 Makoto Uemura
熊本大学工学部知能生産システム工学科 大津雅亮 Masaaki Otsu

SYNOPSIS

This study investigates the characteristic of single-layered and multi-layered compacts made by selective laser sintering using blended bimodal titanium powders. The surface texture and tensile strength were investigated by using single-layered compact. There were few defects in the surface of specimen sintered in vacuum, and the roughness was smoother than that of specimen sintered in argon. Maximum tensile strength of single-layered compact sintered in vacuum was about 200MPa. The shrinkage and mechanical strength were investigated by using multi-layered compact. There was a unique tendency in the shrinkage of multi-layered compacts, which the density was around 76% and the adhesive bonding was not observed between layers, resulted in 70MPa of maximum bending strength and 50MPa of maximum tensile strength.

KEYWORD

selective laser sintering, vacuum atmosphere, surface texture, shrinkage, strength.

研究目的

1. 緒言

近年、携帯電話やパーソナルコンピュータを代表とする情報関連機器が加速的に普及している。これらはライフサイクルが非常に短いことから生産ロット数も少なく、製品の差別化や個性化も相まって、短納期、多品種少量生産に対応できる生産システムの構築が求められている。また、製品形状も複雑化しており、これまでの量産加工の特徴である金型を用いた製造法で

は対応が難しくなっている¹⁾。これらの要求に応える可能性のある製造技術としてラピッドプロトタイプング技術の一つである選択的レーザ焼結法が挙げられる。

本法は直接成形、複雑形状造形が可能であり、粉末を再利用でき、切り屑なども出さないため省資源・省エネルギーである。しかし、緻密化や寸法精度向上のための技術的検討課題が依然として残っており、これらを解決することが求められている。

ここでは、純チタン粉末を用いた選択的レーザ焼結において、焼結助材を用いることなく、まず予備実験

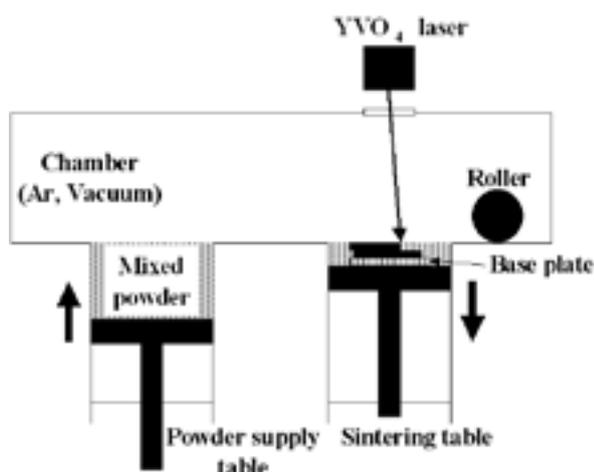


Fig.1 Schematic diagram of selective laser sintering equipment.

として単層焼結体において緻密化および高強度化を図り、ついで積層焼結体を作製し、その形状および強度を評価することにより、高精度化および高強度化を実現するためのプロセス技術の検討を行った。

2. 試料および実験方法

原料粉末には住友チタニウム(株)製のガスアトマイズ粉末TILOP-45とTILOP-150を、最密充填比である27:73(重量比)で混合したバイモダル粉末を使用した。その混合粉末の粒度分布測定結果によれば、平均粒径は約70 μ mである。造形には本研究を行うにあたり設計・作製した粉末積層造形装置を用いた。Fig.1に装置概略図を示す。この装置の特徴としては、チャンバ内を減圧(0.01Pa以下)することができ、真空雰囲気での焼結が可能な点である。ここでは種々のレーザ

Table 1 Laser irradiation conditions.

Laser type	20W Q-SW pulsed YVO ₄
Wave length	1064nm
Average power	12 ~ 16W
Pulse frequency	100kHz
Beam diameter	50 μ m
Scan rete	8 ~ 12mm/s
Layer thickness	150 μ m
Hatching pitch	100 μ m
Sintering atmosphere	Vacuum or Argon

条件によって矩形の単層焼結体(厚さ150 μ m)を作成し、表面観察および引張試験を行うことにより、その特性を把握し、それを基に積層造形体を作製した。積層造形体について、形状評価に関しては、幅3mm、長さ6~45mm、高さ1.05mmの直方体形状、および半径が3, 6, 9mmの半球形状の造形体を作製し、CNC画像計測装置を用いてその寸法および形状を測定した。強度評価に関しては、曲げ試験および引張試験を行うことにより機械的特性を評価した。Table1に全体を通しての造形条件パラメータを示す。この場合、Nd: YVO₄レーザー(波長1064nm)を用い、Qスイッチパルスモードで発信周波数が100kHz、レーザー出力12~16W、走査速度8~12mm/s、走査ピッチは100 μ mで往復方向での走査により造形を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 単層焼結体の表面観察および強度

Fig.2に真空雰囲気およびアルゴン雰囲気においてレーザ出力16Wと固定し、走査速度を変化させた時の

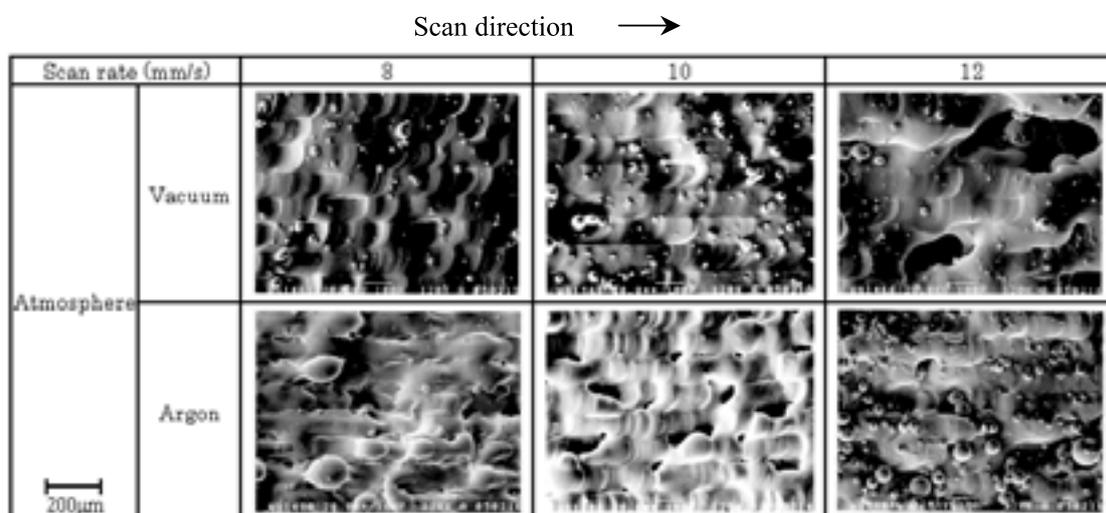


Fig.2 SEM images of the surface of specimens.

単層焼結体表面のSEM画像を示す。これらから真空雰囲気での焼結ではレーザー走査に沿ってほぼ平滑な表面が得られていることがわかる。ここで縦方向に層状に形成された模様はレーザー走査ピッチに等しい。一方、アルゴン雰囲気での焼結体では凹凸が激しく気孔も多数存在していることがわかる。これはアルゴン雰囲気でのレーザー照射は真空雰囲気のそれに比べて、熔融粉末の粘性あるいは表面張力に何らかの影響を及ぼしたのではないかと考えており、この点については現在検討中である。その表面性状を測定した結果をFig.3に示す。これはレーザー出力16W、レーザー走査速度10 mm/sとしたときの各焼結雰囲気における焼結体表面の三次元鳥瞰図である。これらより、最大高さ粗さは真空雰囲気(26 μm)に比べアルゴン雰囲気(57 μm)の方が大きくなっていることがわかる。いずれにせよ、

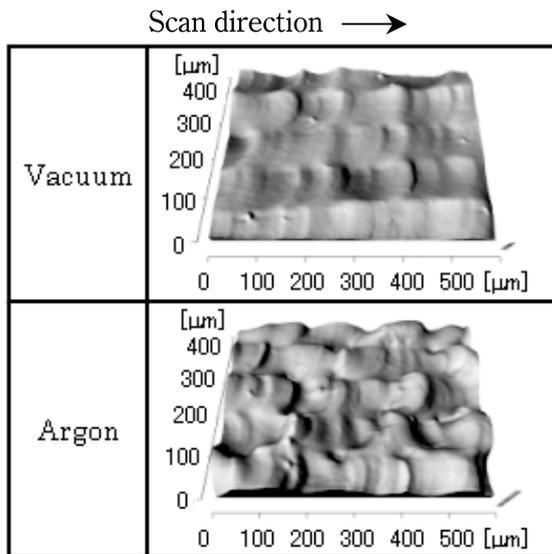


Fig.3 3DSEM images of the surface of specimens.

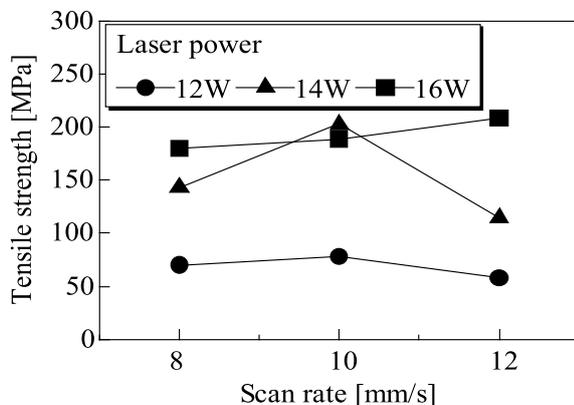


Fig.4 Maximum tensile strength of the single-layered compacts in vacuum sintering.

アルゴン雰囲気でのレーザー照射では真空雰囲気でのそれよりも、表面粗度や緻密化の点で劣ることが本実験より類推される。

Fig.4に真空雰囲気における単層焼結体の最大引張応力を示す。これを見ると、出力が12Wおよび14Wでも走査速度が速いものでは十分な強度が得られていないようである。これは今回使用した粉末を十分に焼結するために必要なレーザー出力は少なくとも14W以上であることを示唆しており、JIS規格によるチタン第1種の強度が270MPa以上であることから、14~16Wのレーザー出力付近が最適な出力条件であると考えられる。また、結果は省略するが、アルゴン雰囲気における焼結体ではレーザー出力を大きくしても十分な強度が得られなかった。

なお、各焼結雰囲気においてレーザー出力15Wで積層焼結体を作製した際に、アルゴン雰囲気で作製した焼結体の密度(約72%)に比べて真空雰囲気で作製した焼結体の密度(約76%)の方が高い値を示したことから、これ以降の実験ではすべて真空雰囲気で行うものとした。

3.2 積層焼結体の形状測定

積層焼結体を作製する際、熔融金属の熱収縮等により焼結体の寸法収縮が起こり、寸法精度が悪化してしまう。そのため、ここではまず始めに積層焼結体の寸法変化について調査した。

レーザー出力15W、レーザー走査速度10mm/sで作製した直方体形状造形体のX軸方向(レーザー走査方向、長手方向)の寸法測定結果から得られた収縮率の関係をFig.5に▼印で示す。なお、 L_x は測定寸法(焼結体寸法)を、 L_{x0} は設計寸法をそれぞれ表す(Fig.6参照)。Fig.5から L_{x0} に関わらず寸法収縮が起こっていることがわかる。これはレーザー照射によって隣接する粉末同士が

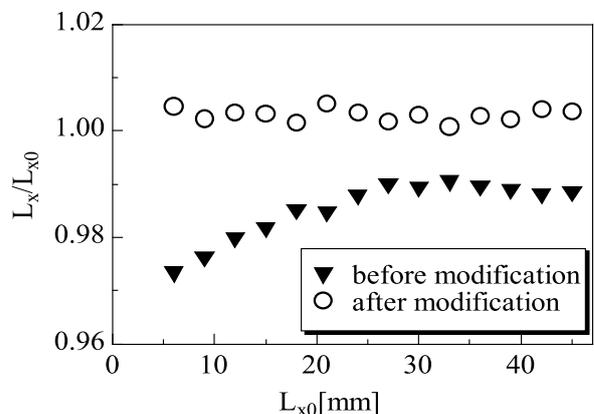


Fig.5 Shrinkage of the rectangular specimens.

溶融結合することにより生じるものである。なお、 L_{x0} が小さいほど収縮率が大きくなっているが、これは設計寸法が小さい場合、一度レーザーが照射された箇所付近に再びレーザーが照射されるまでの時間が短いため、粉末の予熱効果により焼結が充分進行したためだと考えられる。全体的な収縮率の分布としては、 L_x が24mmまではほぼ直線的に増加しており、それ以降は一定に推移している。この関係性を活かして、焼結体寸法が理想寸法となるように設計寸法を補正し、その補正設計寸法を使用して作製した焼結体の収縮率の関係をFig.5に○印で示す。これは設計寸法 L_1 で焼結すると収縮率 S_1 (焼結体寸法 $L_1(1-S_1)$)の焼結体を得られ、 L_2 で焼結すると S_2 (焼結体寸法 $L_2(1-S_2)$)の焼結体を得られたとした時に、目標理想寸法を L_1 として $L_1=L_2(1-S_2)$ となるような L_2 を算出し、これを補正設計寸法として焼結した結果である(Fig.7参照)。すべての測定点において収縮率が一定の値を示すようになり、その値がほとんど1に近くなっていることがわかる。このように補正前の傾向を利用して焼結体寸法を理想寸法に近づけることが可能であり、この方法を採用することで寸法精度の向上が見込まれることがわかった。

また、同じレーザー条件で作製した半球形状造形体のX軸方向(レーザー走査方向)およびY軸方向(レーザー走

査と垂直方向)の寸法測定結果から得られた収縮率の関係をFig.8, Fig.9に示す。なお、 θ は焼結体の底部からの角度を表し、 r_0 は設計寸法(3, 6, 9 mm)を、 r は焼結体の各 θ における半径をそれぞれ表す(Fig.10参照)。これを見ても半径に関係なく全て直線的な変化を示している。このように収縮傾向は明確であることから、上述した方法で焼結体の寸法管理は可能であると考えている。

3.3 積層焼結体の強度

レーザー出力15Wと固定し、レーザー走査速度を8~12 mm/sと変化させ、2.5×3.5×40mmの寸法で作製した試験片の曲げ試験結果をFig.11に示す。なお、レーザー

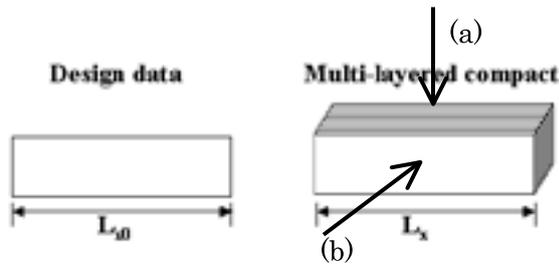


Fig.6 The design size and measurement size.

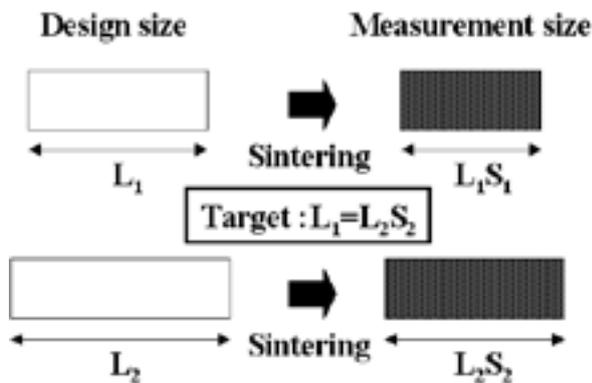


Fig.7 The method of dimensional modification.

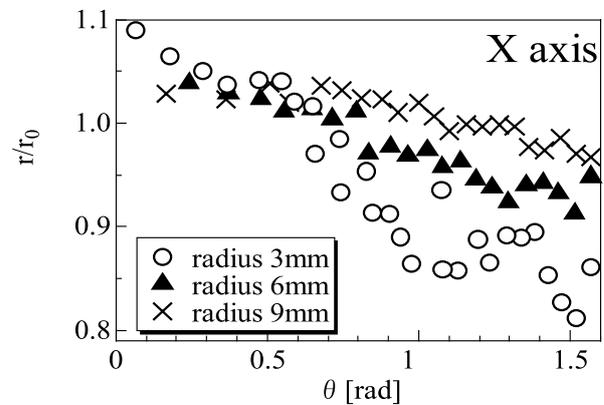


Fig.8 Shrinkage of the hemisphere specimens in x-axis direction.

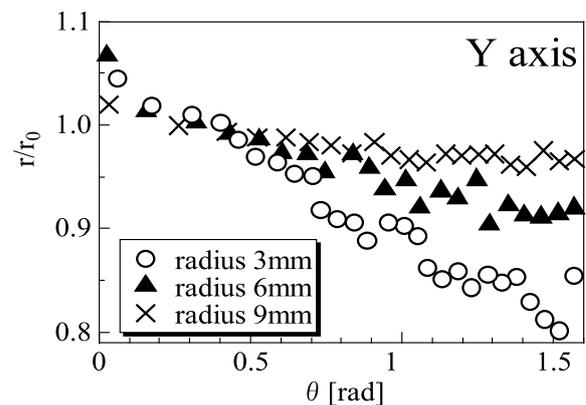


Fig.9 Shrinkage of the hemisphere specimens in y-axis direction.

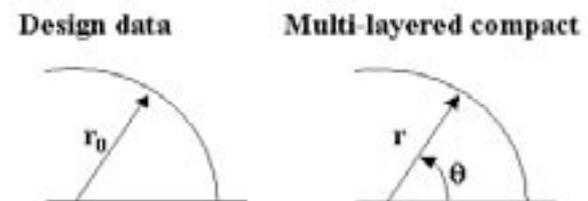


Fig.10 The design size and measurement size.

走査方向は長手方向である。図中の(a), (b)は荷重を加える方向を表しており, (a)は積層面に垂直に, (b)は積層面に平行に荷重を加えた結果である。これを見ると, 走査速度の低下に伴って強度が増加していることがわかる。試験前に試験片の密度測定を行ったが, ここでも走査速度の低下に伴い密度が向上しており, レーザ照射時間が長くなることから焼結が促進し, 密度や強度が増加したと考えられる。参考として, チタン積層焼結体の応用例として人工骨への適用が考えられるが, 人の骨の曲げ強度は約 $50\sim 200\text{MPa}^{2-4}$ であり, ここで作製した焼結体は走査速度 8mm/s のものでその下限値を満足する程度に留まっている。走査速度の低下に伴い強度の向上は見込まれるが, 走査速度を低下させると入力エネルギーが増加し熱収縮が大きくなり, 積層造形途中で層間の剥離が生じて造形が困難になるため, 走査速度の低下には限界がある。よって走査速度低下が強度向上の最適手法ではないと考えられ, さらなる強度向上に向けてレーザ条件の最適化

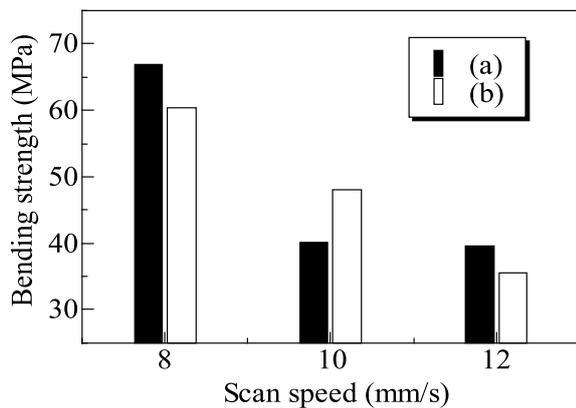


Fig.11 Bending strength of multi-layered specimens. ((a) and (b) are road direction as shown in Fig.6)



Fig.12 Sectional view of the multi-layered compact in vacuum sintering.

や雰囲気(真空到達度)の最適化, 使用粉末の最適選定などを今後の課題としている。なお, ここでは最適化が不十分であったために, 荷重方向(a)と(b)に対して強度差が現れなかったものと思われる。

ところで, 同じレーザ条件で作製した積層焼結体試験片の最大引張応力は約 50MPa となり, 単層焼結体の引張試験結果と比べると大幅に低い値となった。Fig.12に積層焼結体の断面写真を示すが, これを見るとほぼ積層ピッチごとに未焼結粉末部分が存在していることが観察された。これにより引張強度ないし曲げ強度が大幅に低下していると考えられ, この層間の未焼結部を減少させることも今後の重要な課題である。

4. 結言

純チタン混合粉末を用いた積層造形法の確立に向けて, 単層焼結体および積層焼結体の諸特性について検討した結果, 以下の結論が得られた。

単層焼結体について

- 1) 真空雰囲気における焼結では空隙等の欠陥の少ないほぼ平滑な表面が得られ, 表面粗さもアルゴン雰囲気と比べて小さくなった。これは各焼結雰囲気における熔融金属の粘性もしくは表面張力の違いによるものと考えている。
- 2) 真空雰囲気で作製した焼結体ではJISのチタン第1種に匹敵する引張強度が得られた。

積層焼結体について

- 3) レーザ照射が焼結体の寸法変化に与えるマクロ的な影響を数値化することができた。その傾向を設計寸法にフィードバックすることにより, 正確な寸法管理は可能である。
- 4) 密度・強度共にアルゴン雰囲気よりも真空雰囲気による焼結体の方が高い値が得られたが, 焼結体内部の特に層間の未焼結部分の存在により, 絶対値はかなり低いもの(50MPa)であった。

文 献

- 1) Masaaki Otsu, Tomonori Fukunaga, Hideshi Miura: "Densification of Stainless Steel Powder Compacts Made by Selective Laser Sintering", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, 51 (2004) 447-450.
- 2) Terutake Hayashi, Katsuhiro Maekawa, Masashi Tamura, Kenichi Hanyu: "The Selective Laser

- Sintering Method using Titanium Powder Sheet
Toward Fabrication of Porous Bone Substitutes”,
Proceedings of The 2nd JSME/ASME International
Conference on Materials and Processing 2005 – The
13th JSME Materials and Processing (M&P 2005),
JSME, Seattle, 2005, (APP-05)-1-6.
- 3) T.Hayashi, K.Gotou, K. Maekawa, “The Characteristic
of Laser Layer Sintering Using Titanium Green Tape”,
The Proceedings of the 53rd Japanese Joint Conference
for the Technology of Plasticity, The Japan Society for
Technology of Plasticity, Hamamatsu, 2002, 65-66.
- 4) H.Yamada, Strength of biological materials, The
Williams & Wilkins Company (1970)19.

液相 2 相分離を利用したコア構造粉末の組織制御と 鉛フリーはんだボールへの応用

Microstructural Control of Core-type Powders by Immiscible Alloy Powder and Application for Pb-free Solder Ball

03108

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所
教授 貝 沼 亮 介 Ryousuke Kainuma
共同研究者 東北大学大学院工学研究科
助手 大 沼 郁 雄 Kunio Oonuma

Recently, the present authors have found that egg-type powders with a single-core are easily obtained in the alloy systems possessing a miscibility gap in the liquid phase using conventional gas atomizing technique, and clarified that this behavior results from the Marangoni motion due to temperature change of interfacial energy between the liquid phases. In the present project, this effect was applied for fabrication of Bi-Cu based Pb-free solder materials and the following results were obtained.

- (1) Both single-core and dispersion structures were obtained in the Bi-Cu-Sn, Bi-Cu-Sb and Bi-Cu-Zn systems, where the kind of structures depended on the alloy composition. From this research, a basic guideline for microstructural control of the atomizing powder in the Bi-Cu based alloy systems was established.
- (2) Some Pb-free solder materials with a high melting point over 540K were developed in the Bi-Cu based systems. These materials showed a good wettability with Cu or Ni substrate and the microstructure including fine dispersed particles did not coarse during heating for joint.

研究目的

新規材料開発において、粉末へのコーティングもしくは粉末組織への分散強化による機能化が試みられている。特に、はんだ材料に関しては、ソルダーペーストやBGA (Ball Grid Array) 用はんだボールといった用途への応用が期待され、はんだ粉にかかる期待は大きい。

一方、申請者らは、液相 2 相分離を有する合金系において、アトマイズ法を用いた粉末作製技術を用いると一相が粉末中心部(コア部)、他相がコアの周囲部となるような粉末「コア構造粉末」を作製できることを見出し、特にBi-Cu-Sn系ではBGA用はんだボールと

してはんだ内部にCu-Sn基合金からなる高強度高伝導性コア部とBi-Sn基からなるはんだ部からなる 2 相粉末を提案した¹⁾。さらに、独自に開発した計算状態図の手法で蓄積されてきた熱力学データベースの情報を利用することにより、実験的には報告されていない相分離状態の液相間の界面エネルギーの温度依存性を評価し、粘性を見積もることに成功した。これらの結果を基に、マランゴニ効果が構造粉末形成に影響を与えることを前提に、Fe-Cu 2 元系をモデルケースとして液滴の移動現象を考察したところ、アトマイズ法の急速加熱、急速冷却において、液滴の移動は十分に生じ得ることを証明した。

本研究では、Bi-Cu基系の液相 2 相分離について

の調査を行い、粉末の作製、及び評価を行ない、熱力学、界面エネルギー等の理論と、特殊な構造粉末形成を支配する因子を明確にすることを目的とする。加えて、はんだ用材料としての、ペースト化及び、界面反応からはんだ材料としての可能性を調査した。

研究成果の概要

1. はじめに

近年のエレクトロニクス実装業界においては、環境問題に起因する「鉛フリーはんだ」と機器の軽薄短小化のための「実装基板の縮小化」の二つがキーワードとなっている。ここ10年来、Sn-Pb共晶はんだ（融点456K）及びPbリッチ高温はんだ（融点578-583K）において多用されてきたPbの使用を規制する動きが強まっており、特にSn-Pb共晶はんだは2006年より欧州で規制が本格運用されることになっている。一方、その流れに反し、よりPbリッチな高温用はんだは、当面は規制の適用外とされている。その原因として、融点573K近傍の金属がPb, Cd, Tlといった有害物質であり、唯一543Kに融点を有する比較的無害なBiも純物質ではもろいということから、有望な代替材料が存在しない点あげられる。従って、もしPbフリーの高温はんだ材料の開発に成功すれば、産業界へ大きなインパクトを与えるばかりか大きな需要が見込まれる。

一方、機器の軽薄短小化により、実装基板がより小さくなっている。そのため、接合部位が100 μ m以下のはんだボール粒や、はんだ粉にフラックスを混合したはんだペーストを接合部に塗布して用いるといった新しい技術が提唱されている。しかし、鉛フリーはんだ粉末を大量生産し、接合実験を施し、実用化を検討するというプロセスは非常に長時間かつ手間のかかる作業である。

本研究グループは、SnやBi, Znといった比較的融点の低い金属とCu, AuおよびNiといった基板材料の反応を予測する事の出来る熱力学データベースADAMIS(Alloy Database for Micro-Solders)を構築している。これは、状態図や熱力学的性質の実験データに基づき評価された熱力学パラメータが収納されており、統計熱力学モデルにより近似される自由エネルギーを計算して、瞬時に融点を予測することが可能である合金設計を効率よく行うことのできるコンピュータ支援のソフトである。本研究では、液相2相分離を

示すBi-Cu系についてADAMISを用いた計算状態図により合金設計を行い、実際にはんだボールを作製して断面観察によるはんだの構造及び融点の評価、フラックスによるペースト化そして基板との接合試験を行い、はんだとしての基礎特性の評価した。

2. 実験方法

Bi-Cu二元系の状態図をFig. 1に示す。実線で示す安定状態図は、Biリッチ側に共晶を有するが、準安定状態を示す点線では液相が2相に分離することを示している。Fe-Cu系もそうであるが、このような準安定な液相2相分離は、適当な第3元素を添加することによって安定な液相2相分離状態を示す。ADAMISを用いた計算の結果、Sn, SbそしてZnを添加したBi-Cu-Sn, Bi-Cu-Sb, Bi-Cu-Zn各3元素系が安定な液相2相分離を有することを見出した。Fig.2に700 $^{\circ}$ Cにおけるそれぞれの等温断面計算状態図を示す。広い領域で安定な液相2相分離を示していることが分かる。また、タイラインを見ると、Bi側とCu-X (X=Sn, Sb, Zn)側の2組成に分離することが分かる。この領域内の組成の粉末を作製すれば、融点がBi基に依存した543Kの合金の作成が可能であることを示唆している。

次に粉末試料の作製方法について述べる。純物質Bi (99.9%), Cu(99.99%), Sn(99.99%), Sb(99.999%) およびZn(99.99%)を、Table 1に示す目的組成に50~100g秤量し、融点より約200 $^{\circ}$ C以上高い温度にした電

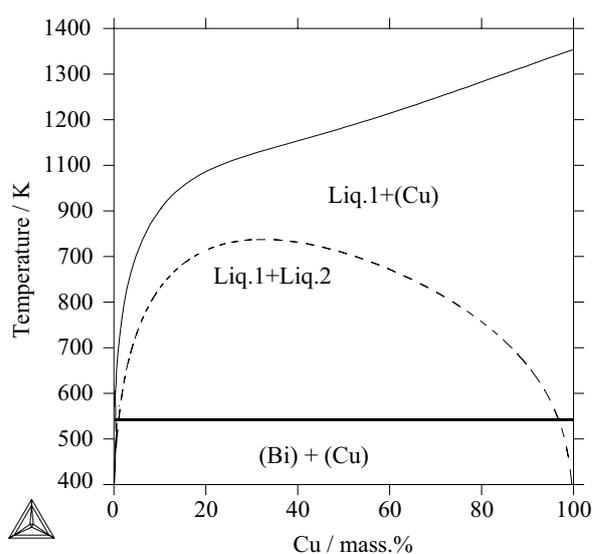


Fig. 1 Calculated phase diagram of the Bi-Cu binary system. Metastable miscibility gap in liquid phase is superimposed by a dashed curve.

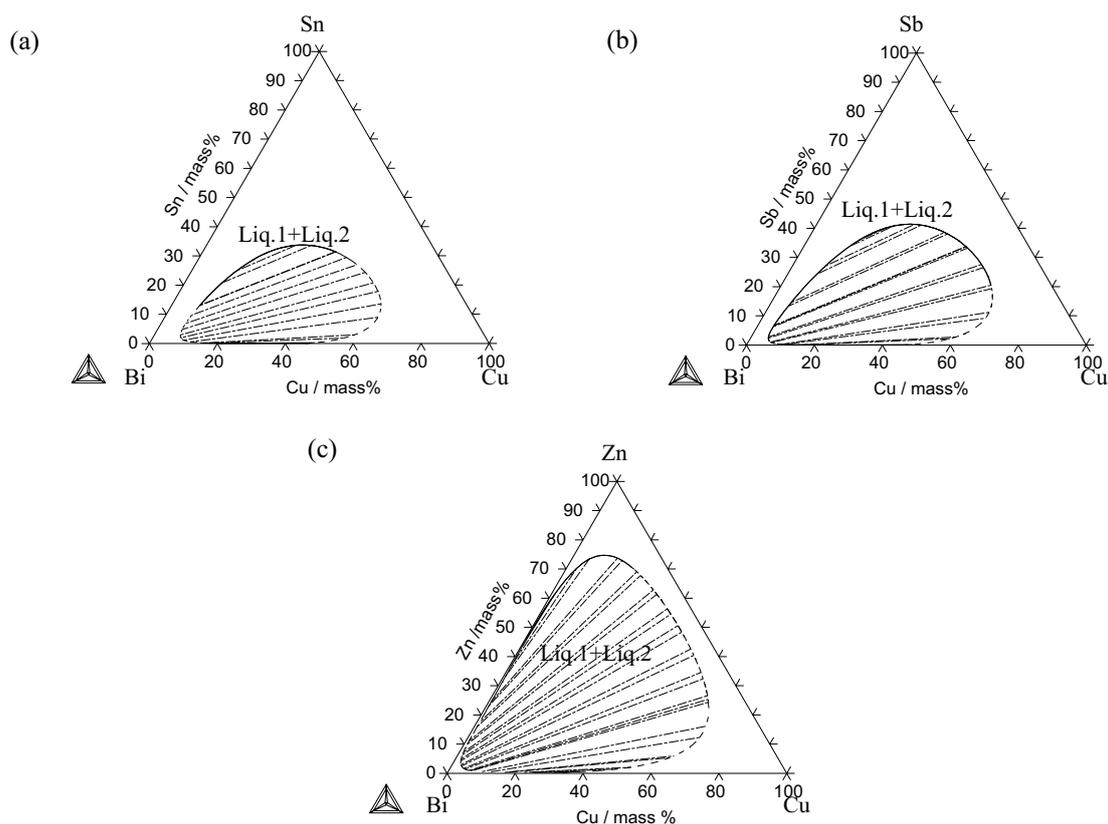


Fig. 2 Stable (solid line) and metastable (dashed line) miscibility gap in liquid phase of the Bi-Cu-X (X=(a)Sn, (b)Sb, and (c)Zn) ternary systems calculated at 923 K. Thin dashed lines represent tie-lines of two liquid phases.

気炉内で2時間、攪拌しながら溶解した後、水冷して合金試料を作製した。この母合金一本をそのままガスアトマイズ装置の溶解るつばに移し、Ar雰囲気下で高周波加熱により溶解後、Arガスを噴射圧5MPaで噴霧し粉末を作製した。母合金の加熱温度は1300~1500Kと十分高くし、Fig.1で示す2液相分離領域よりも高い単一液相状態から冷却することにより、冷却中

に液相2相分離を生じる粉末を得た。

得られた粉末の一部は、樹脂埋め後、研磨し、光学顕微鏡やSEMにより断面を観察した。また、残った粉末について示差熱分析(DSC)により変態温度の調査を行った。さらに、はんだ粉とはんだフラックス(スパークルフラックス：千住金属製)を重量比1：10の割合で混合し、簡易はんだペーストを作製した。はん

Table 1 Composition of gas-atomized Bi-Cu-X (X= Sb, Sn and Zn) powder samples and their characteristics.

合金組成 (mass.%)	組織	分散相粒径	液相2相分離位置	溶け始めのピーク温度 / K
Bi-24Cu-16Sn	コア構造	—	中央	543
Bi-35Cu-15Sn	コア構造	—	中央	543
Bi-16Cu-9Sn	分散構造	<0.5 μ m	端	544
Bi-20Cu-10Sn	分散構造	1-3 μ m	端	543
Bi-10Cu-5Sn	分散構造	<0.5 μ m	端	543
Bi-15Cu-30Sb	分散構造	<0.5 μ m	端	577
Bi-15Cu-25Sb	分散構造	<3 μ m	端	573
Bi-10Cu-20Sb	分散構造	<0.5 μ m	端	563
Bi-20Cu-10Sb	分散構造	<3 μ m	端	543
Bi-20Cu-10Zn	分散構造	<3 μ m	端	543
Bi-25Cu-25Zn	コア構造	—	中央	543
Bi-5Cu-5Zn	分散構造	1-3 μ m	端	543

だ付け性を評価するため、Cu基板及びNi基板上にこのペーストを塗布し、673Kのホットプレートで1分間保持することによりはんだ付けを行ない、その接合断面を観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 粉末の形態と融点

Fig. 3 にBi-Cu-SnのBiからBi-60Cu-30Sn(wt.%)に

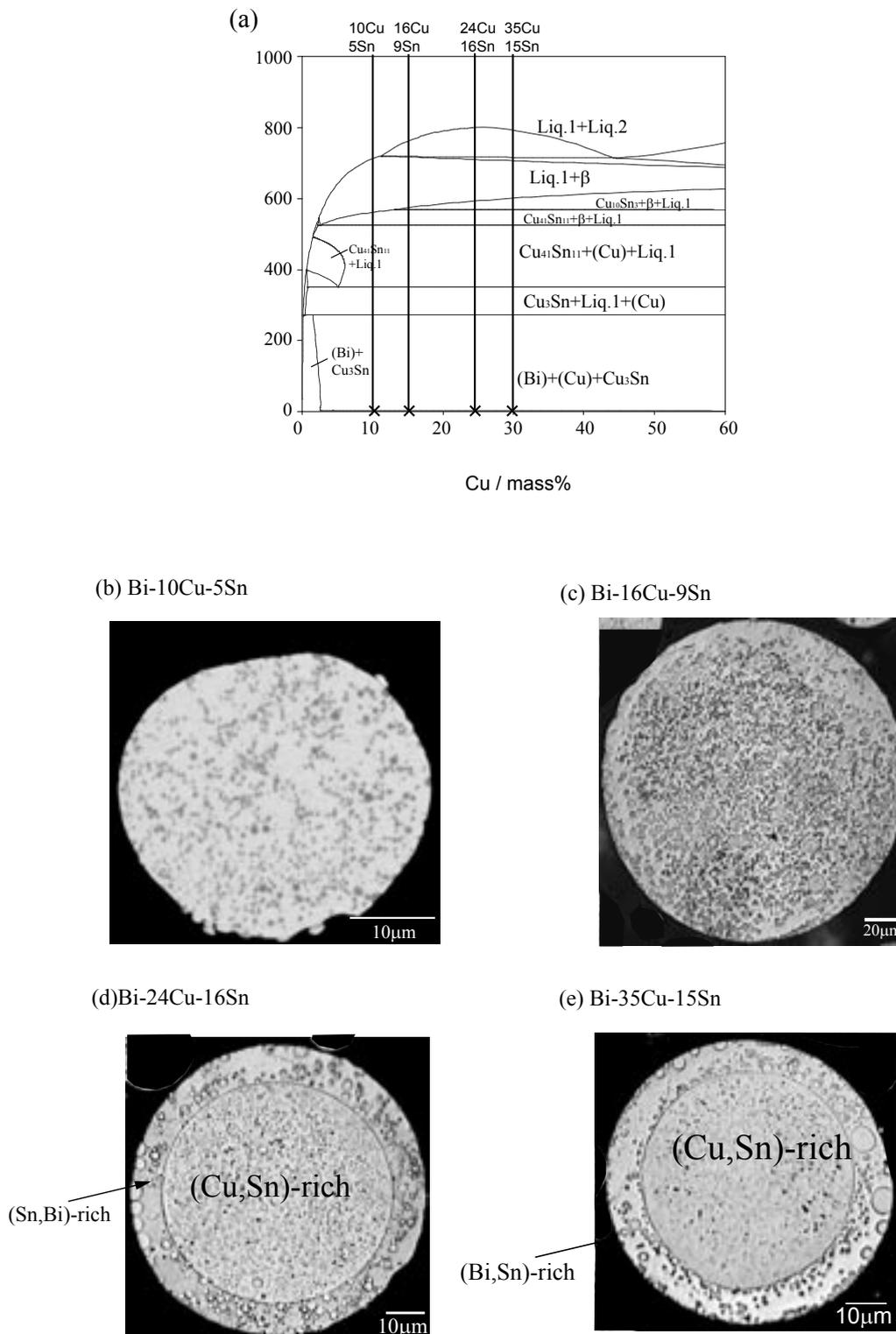


Fig. 3 Phase diagram of (Bi)-(60Cu30Sn) (mass %) quasi-binary system and microstructure of gas-atomized powder in Bi-Cu-Sn alloys near the quasi-binary section:

- (a) Bi-10Cu-5Sn and (b) Bi-16Cu-9Sn show in-situ composite,
- (c) Bi-24Cu-16Sn and (d) Bi-35Cu-15Sn show an egg-type structure.

かけての (Fig.2(a) 上の実線) 縦断面安定状態図と状態図上の4組成についてガスアトマイズにより作製した粉末の断面組織写真を示す。この断面組織は、状態図上の液相2相分離の位置の違いにより、変化が生じている。液相2相分離の臨界温度 T_c 点付近の粉末は「コア構造粉末」であり、中心部がCu-Snの化合物、その外周部にBiが主成分となる粉末である。この粉末粒子は、内部が高融点で外部が低融点であるため、現在BGA用のはんだボールとして使用できないか検討中である。Cu-Snの化合物は高い硬度を有するため、柔らかいのはんだが全球を形成している場合に比べて、はんだの変形が生じず形崩れしない安定なはんだボールとして使用が可能である。

一方、液相2相分離の臨界温度から大きく外れた液相2相分離領域の端部組成では、母相Bi中に $1\mu\text{m}$ 以下の粒径をもったCu-Sn化合物が均一に微細分散する「分散構造粉末」となった。この粉末とフラックスの混合により、はんだペーストとしての使用が可能である。もろいBi中にCu-Sn化合物を分散させることによって、強度を上昇させるはんだ材料としての使用が可能である。

これら2種類の粉末形態が本研究で得られた粉末である。その一覧をTable 1に示す。ガスアトマイズ条件や粉末粒径にはあまり依存せず、母合金の組成により「コア構造」および「分散構造」の違いが生じた。この境界条件については、各合金の組成が重要であることが明らかとなった。液相2相分離領域を冷却時に

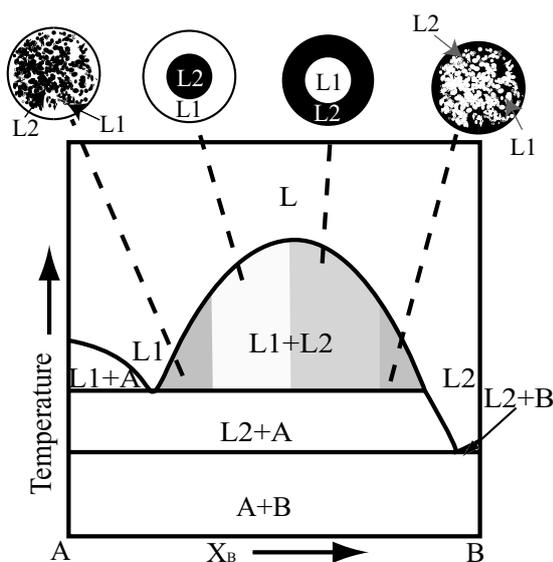


Fig. 4 Schematic illustration of the microstructure expected in the atomized powder due to liquid phase separation.

通過する合金組成で、2液相の体積分率がほぼ等しい(すなわち2相分離の中央に近い)場合、液相Bi中出现するCu-X液滴は、冷却中にマランゴニ効果によって、Bi液相マトリックス内を移動・凝集して粒子の中央部にコア構造を作る。それに対して、Biリッチの組成ではCu-Sn相の量が少なく、また、液相2相分離温度を通過する時間が短いため、冷却時にCu-Sn相がBi液中に発生しても、マランゴニ効果により中央に移動するだけの時間的余裕がない。そのため、液滴が十分に凝集する事無く凝固し、分散構造の組織が形成された。これら液相2相分離を有する合金系の粉末構造の組織は、まとめるとFig.4の模式図に示すとおりである。

次に、それぞれの粉末の融点について調査した結果を示す。Fig. 5に、Bi-Cu-Sn及びBi-Cu-Sbの粉末について行ったDSCの加熱時のピークを示す。Bi-Cu-SnはBiの融点543Kで最初に大きなピークを持ち、その後、1050KでCu-Snの化合物の融点の小さなピークを経て、全体が液相となる。高温はんだとしての使用を考慮すると、マトリックスの融点に対応する最初の大きなピークの溶融開始温度を実際の合金の融点と

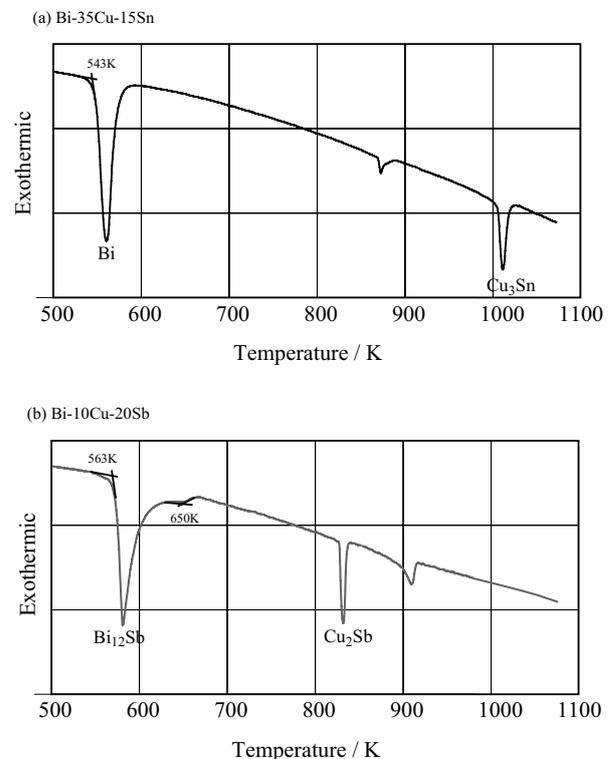


Fig. 5 DSC heating curves obtained from gas-atomized powder of
(a) Bi-35Cu-15Sn alloy and
(b) Bi-10Cu-20Sb alloy.

考えて問題ない。Table 1に示すように、Bi-Cu-Sn、Bi-Cu-Zn系では一様に543Kに溶け始めのピークが見られた。一方、Bi-10Cu-20Sbなど、SbがCuよりも添加量が多い場合は融点に変化が見られた。Fig. 5 (b)に示すBi-10Cu-20Sbでは、Biの融点から20Kほど上昇した563Kから溶け始めている。これは、マトリックスがBi-Sbの固溶体となっているためであり、EPMAによる組成分析の結果とあわせると、Biに12重量%のSbが固溶した組成のマトリックスとなっていることが明らかとなった。このことから、若干ではあるがBiにSbを添加することにより高温はんだの融点を調整できることが判明した。

3.2 基板との接合実験

前節で得られた「分散構造粉末」のはんだ付け性について、基板との接合試験について示す。573K以上で使用可能なはんだペースト用フラックスは市販されていないため、本研究では、酸系のフラックスをはんだ粉重量の1/10となるように混合した簡易的なはんだペーストを作製した。このペーストをCuもしくはNi基板に0.1g程度塗布し、大気中の673Kのホットプレートに載せて加熱した。フラックスが活性となって各粉末の表面酸化膜を除去後、はんだが溶融し、基板と接合した。

得られたBi-Cu-SbはんだとCu及びNiとの接合の接合部界面組織写真をFig. 6に示す。Cu基板との界面には Cu_2Sb と Cu_4Sb の化合物相が観察された。金属間化合物が接合断面に生成することは、はんだ浴と基板との濡れ性が高く接合しやすいことを示している。それぞれの「分散構造粉末」は、はんだ付け時に粉末同士が連結し、ポイドのないきれいなはんだ面へと変化する。はんだ内は、Bi-Sbの母相中にCu-Sb化合物が分散した構造を維持している。このことから、「分散構

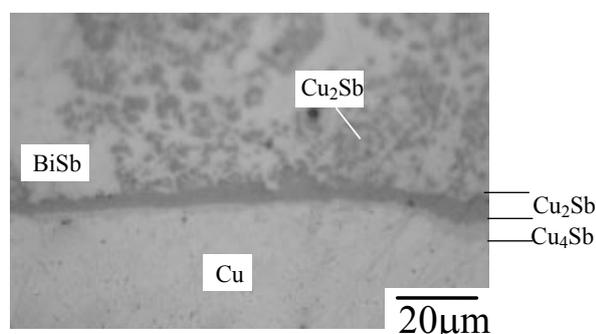


Fig. 6 Microstructure near the interface between Bi-10Cu-20Sb solder alloy and Cu substrate after heating at 400°C for 1min.

造粉末」をはんだ材料として応用が可能であることが明らかとなった。Table 2にBi-Cu-Sn及びBi-Cu-ZnはんだとCu及びNi基板との界面反応時に生成した化合物についてまとめた。これをみると、SnもしくはZnと基板との間で金属間化合物の生成が見られることから、いずれの合金もはんだ付け性に優れたはんだ材料であることが明らかとなった。

Table 2 IMC layers formed between Bi-Cu-X (X=Sb, Sn or Zn) solder and Cu or Ni substrate after heating at 673 K for 60 s.

Alloy composition / mass %	Substrate	
	Cu	Ni
Bi-20Cu-10Sn	Cu_3Sn	Ni_3Sn_4
Bi-10Cu-20Sb	Cu_4Sb , Cu_2Sb	NiSb
Bi-5Cu-5Zn	CuZn	NiZn_3

4. 結言

本研究により、液相2相分離を示すBi-Cu系合金を用いた高温Pbフリーはんだ材料の可能性を検討した。その結果、以下の点が明らかとなった。

- (1) 準安定な液相2相分離を示すBi-Cu 2元系にSn, Sb, Znを添加すると、各3元系に安定な液相2相分離が出現する。
- (2) 状態図上で液相2相分離を示す組成でBi-Cu-Sn, Bi-Cu-Sb, Bi-Cu-Zn各3元系合金をガスアトマイズ法によって粉末作製すると、「コア構造粉末」もしくは「分散構造粉末」を得ることができる。この構造の違いは、主に合金組成に依存し、液相2相分離の体積分率の差によって生じる。
- (3) この時のコア及び分散部はCu-X (X=Sn,Sb,Zn) からなる化合物相であり、母相はBiリッチの組成であるため、高温はんだとしての融点543K以上を有する合金の作製が可能となった。特に、Bi-Cu-Sb系を用いた合金系では、Sbの添加量により融点を573Kまで上昇させることが可能である。
- (4) 得られた「分散構造粉末」とCu及びNi基板とのはんだ接合を行った試料を調査したところ、はんだ母相内はBi中にCu-Xの化合物が微細分散した組織を維持しつつ、接合界面に金属間化合物が生成していた。このことは、母材の強度を維持した状態で良好なはんだ接合が可能であることを示唆している。

今後の研究の見通し

液相2相分離現象を有効に利用した高温Pbフリーはんだについて紹介した。「コア構造粉末」および「分散構造粉末」の粉末構造の違いが見られたが、その他の合金系においても同様の結果が得られるかを現在調査中である。

また、高温Pbフリーはんだの需要はますます高まることが予想される。特に、はんだペーストを用いる接合方法は、現状の設備の利用が可能であるため、非常に汎用性がある。今回は市販のフラックスを用いたが、Bi基合金用の最適フラックスを選定すれば、はんだ付け能力はより向上することが期待できる。今後、フラックス開発業者との共同研究をする予定である。

文献

- 1) C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida : Science 297 (2002) 990-993.

本助成金による主な発表論文・著者名

Y. Takaku, I. Ohnuma, R. Kainuma, Y. Yamada, Y. Yagi, Y. Nishibe and K. Ishida, "Development of Bi-base High-Temperature Pb-free Solders with Second Phase Dispersion: Thermodynamic Calculation, Microstructure and Interfacial Reaction", J. Electron. Mater., *in press*

有機色素J-会合体ナノサイズ結晶の極微粉末化

03117

研究者 京都工芸繊維大学工芸学部 (現 近畿大学生物理工学部)

西城浩志 Hiroshi Saijyo

研究成果の概要

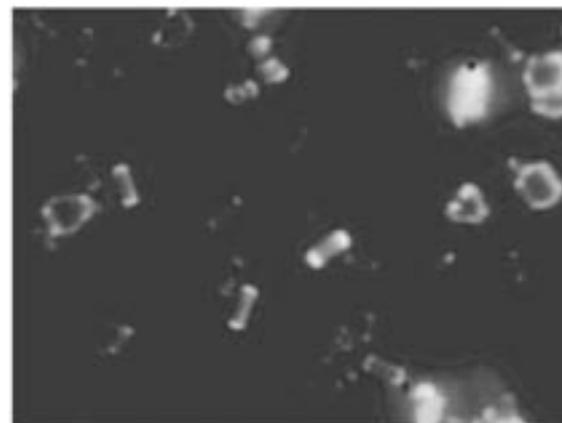
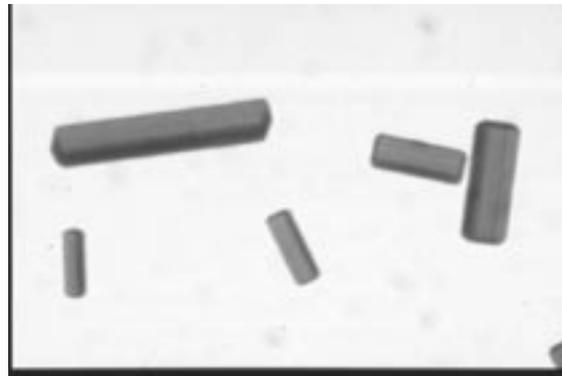
シアニン色素が形成するいくつかの結晶多形のうちで、発見者Jerryの名にちなむJ-会合体(ナノサイズの有機分子性結晶)は、光吸収スペクトル(あるいは蛍光スペクトル)の半値幅が極めて狭いことで知られる。ハロゲン化銀写真材料の感光フロントエンドとして発見・重用され、量子光物性の研究対象になっている。このJ-会合体は、分子性結晶であるため、結晶内に含まれている分子面の配向に対応して光吸収・蛍光発光に指向性があることも知られている。

このシアニン色素の一種である、1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine Bromideの高濃度水溶液から繊維状結晶を成長させ、そのfragmentationを行い、最終的には粉末として取り出して光材料を形成することを目的とする。その過程で、繊維状以外に、サブミクロンの樹枝状、桿状、あるいは平板状結晶を形成させ得たので、これらについて、まず研究を行った。

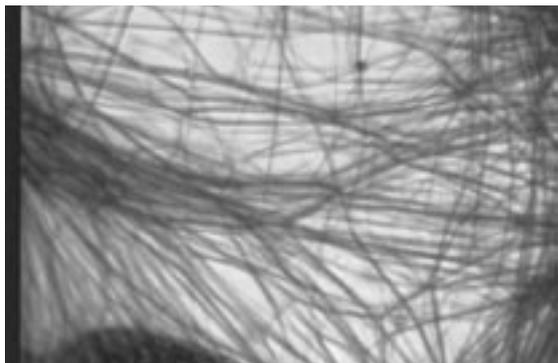
J-会合体結晶の極微細化の準備として、有機顔料の一つである銅フタロシアニン粉末のWater-jet Cavitationによる破碎と界面活性剤による安定化を、東京大学生産技術研究所の徳満和人先生との共同研究で行った。本法では、分子や結晶構造を破壊することなく、個別のナノ粒子に分散させることができる。現在、粒子サイズが10nm台にまで微細化できているが、液中に分散したままで保持することができず、再凝集を防止し得ない。界面活性剤の選定でこの問題は解決できると考えているが、色素、あるいは顔料の分子種

毎に最適のものを得ることは容易ではなく、また非極性分子と極性分子とでも全く異なるため、試行錯誤を重ねつつ検討している。

液中で成長させた1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine Bromideの桿状結晶は、結晶中の分子面配向と強く関



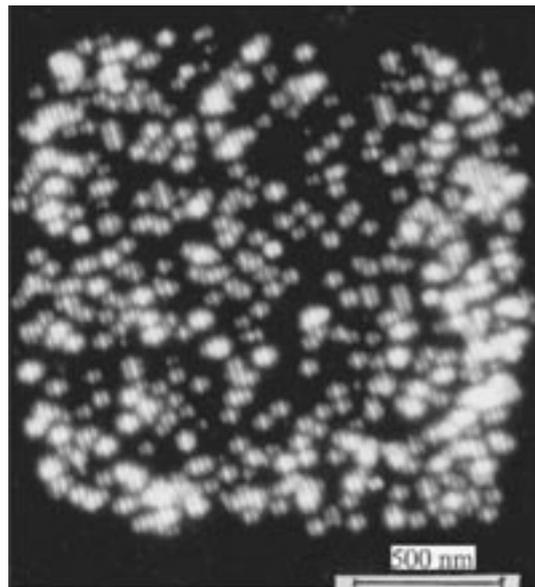
1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine Bromide J-会合体桿状結晶(上)と、端面に観察された蛍光発光(下)



1,1'-diethyl-2,2'-quinocyanine Bromide J-会合体の繊維状結晶

連して、端面にのみ蛍光発光が見られた。また、平板状結晶は平面側には発光がなく、やはり側面のみが発光があった。繊維状に成長した結晶は、この桿状結晶が細く且つ長くなったものであるが、Water-jet Cavitationにより細断すると桿状結晶と同等のものが得られる。このような繊維状、あるいは桿状結晶を束ねることで、光学的異方性のある材料を形成する。ただ、Cavitationのために有機溶媒はもちろんのこと、多量の水に混ぜるとふたたび溶解するため、非極性有機溶媒のなかに適当なメディアを探索している段階にある。

Water-jet Cavitationを進めて10nm台のナノサイズ化することにより、J-会合体の粒子ごとに吸収・発光の量子効果が発現する。この効果はJ-会合体結晶内に



AgBr微結晶に吸着して成長したOxacarbo-cyanineのJ-会合体のフルカラーカソードルミネセンス顕微鏡像 発光点の集合が個々のJ-会合体微結晶である

含まれる色素分子数と光吸収極大波長とが比例するというもので、臭化銀微結晶に吸着して成長したOxacarbo-cyanine J-会合体のカソードルミネセンス顕微鏡中に発見した。Quinocyanineでも同様の効果を期待して、現在研究中である。

本研究に対する助成は京都工芸繊維大学在職時に受けたものであるが、研究は近畿大学に転じた今も継続していることを付記する。

プロトン伝導性リン酸塩微粒子の放電プラズマ焼結

Spark Plasma Sintering of Fine Powders of Proton Conducting Phosphates

03124

研究者 京都大学大学院人間 環境学研究科 助手 雨澤 浩史 Koji Amezawa

Spark plasma sintering (SPS) method was applied to prepare dense compacts of high-temperature proton-conducting phosphates such as rare earth orthophosphates LnPO_4 and rare earth polyphosphates LnP_3O_9 (Ln: rare earth). In the case of Sr-doped LaPO_4 , the relative density higher than 98% could be achieved with the SPS method when sintering temperatures above 1050°C were employed, whereas only 94% at the highest was obtained with the conventional pressure less sintering (PLS) method at $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$. Mechanical properties of the SPS samples were considerably improved compared with those of the PLS samples. The SPS samples prepared at $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ exhibited the bending strength of 240 MPa and the Vickers hardness of 6.7 GPa, and these values were much better than those of the conventional high-temperature proton-conducting oxides. Sr-doped LaPO_4 prepared with the SPS method exhibited dominant proton conduction regardless of the sintering conditions, and the conductivities were comparable with those of the PLS samples. These results demonstrated that the SPS method was an effective tool to prepare proton-conducting phosphates with a high density and excellent mechanical properties while keeping a feature of proton conduction.

研究目的

500~1000°Cの比較的高い温度域においてプロトン伝導性を示すいわゆる高温型プロトン伝導体は、燃料電池や水素（水蒸気）センサー、水素ポンプなど電気化学水素デバイス用電解質材料としての応用が期待されている材料である¹⁾。高温型プロトン伝導体としては、今までのところペロブスカイト型の結晶構造をもつ酸化物系材料が最も良く知られており、 BaCeO_3 、 SrCeO_3 、 CaZrO_3 といった材料を中心に広く研究が進められてきた¹⁾。

一方、高温におけるプロトン伝導現象は上記の酸化物以外の材料においても見出されており、その中でも筆者等はオキソ酸塩を母体とした材料に着目して研究

を行ってきた。その結果これまでに、種々の希土類のリン酸塩やホウ酸塩などにおいて、希土類イオンの一部をSr、Caなどの2価カチオンで置換し、かつ湿潤雰囲気を用いることにより、高温プロトン伝導性が発現することを報告してきた²⁾。これらオキソ酸塩系高温型プロトン伝導体は、導電率では従来の酸化物系材料に劣るものの、酸化物系材料において問題となっていた電子（ホール）や酸化物イオンによる伝導がプロトン伝導に比べて非常に小さく、かつ材料そのものも雰囲気によらず化学的に非常に安定であることから注目されている。

一般に、燃料電池を始めとする電気化学水素デバイスの電解質に高温型プロトン伝導体を利用しようとする場合、緻密でガスタイトな焼結体試料が必要とされ

る。しかしながら上述のオキソ酸塩系高温型プロトン伝導体では焼結温度を高くすると、添加した2価カチオンが不純物相として析出したり³⁾、あるいはオキソ酸塩そのものが分解したり⁴⁾してしまうため、通常の焼結体作製に用いられる常圧焼結法 (Pressure-less sintering method, 以下PLS法) では緻密な焼結体を得ることが困難であった。そこで本研究では、オキソ酸塩系高温型プロトン伝導体としてSrを添加したLaPO₄をモデル材料として、放電プラズマ焼結法 (Spark plasma sintering method, 以下SPS法) を用いることにより、オキソ酸塩系高温型プロトン伝導体の低温焼結ならびに緻密化を試みる。また、SPS法による焼結体の微細組織制御の可能性についても検討し、これが材料の機械的及び電気的特性に及ぼす影響について明らかにする。

研究成果の概要

1. 実験方法

実験に用いたSr添加LaPO₄の原料粉末は、LaPO₄とSrHPO₄の固相反応によって作成した。焼結体の作製は、黒鉛製のダイおよびパンチを用い、放電プラズマ装置 (住友石炭鉱業 (株) SPS-1020) を使用して行った。焼結条件は、温度1000~1300℃、加圧力10~50 MPa、保持時間5分とした。得られた焼結体試料は、密度測定、X線回折 (日本電子製JDX-8030W) による相同定、SEM (日本電子製JSM-890) による破断

面組織観察を行った。なお、同じ原料粉末を392 MPaの冷間等方圧プレスにより加圧成形した後、1000~1500℃において5時間焼成を行った常圧焼結法による焼結体を比較試料とした。

SPS法により作製された焼結体の機械的特性は、3点曲げ強度 (島津製作所製AK-20kNG) とビッカース硬度 (明石製作所製AVK-C2) をそれぞれ測定することにより評価した。またSPS法により作製された焼結体の電気的特性は、温度500~930℃、水蒸気分圧0.4~5 kPa、酸素分圧0.01~100 kPaの条件下において導電率測定を行うことにより評価した。さらに、重水 (D₂O) による湿潤雰囲気下において同様の導電率測定を行い、導電率の同位体効果を確認することにより、同材料におけるプロトン伝導性について確認した。

2. 実験結果および考察

2.1 SPS法によるSr添加LaPO₄焼結体の作製

SPS法によって作製された1 mol% Sr添加LaPO₄焼結体を粉砕し、得られた粉末についてX線回折測定による相同定を行った。結果をFig.1に示す。全ての試料において、モナザイト型LaPO₄に帰属されるピークのみが観測された。SPS法では、焼結過程において強い還元性雰囲気のもと試料に通電が行われるため、試料の還元や分解が生じる恐れがあるが、本研究で用いた1 mol % Sr添加LaPO₄の場合は、SPS処理後も少なくともX線回折パターンの上では大きな変化は見られないことがわかった。

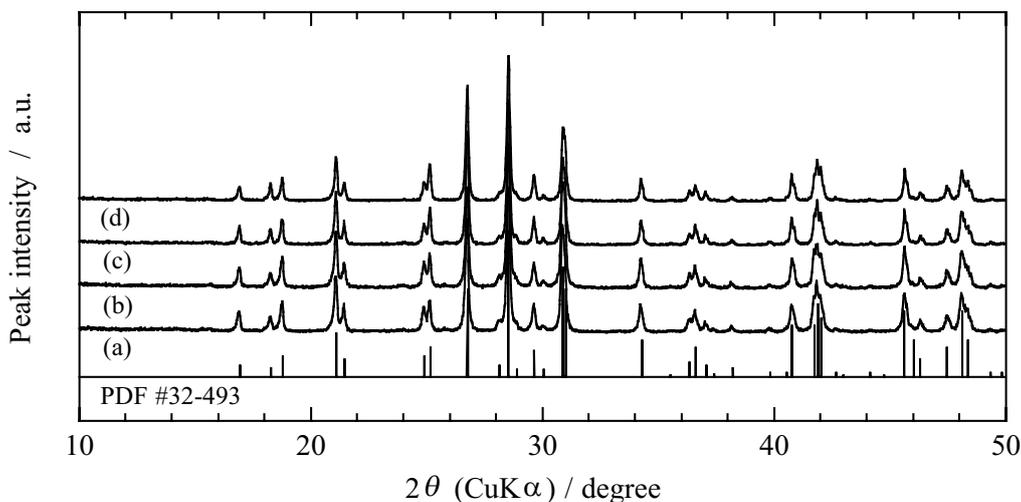


Fig. 1 XRD patterns of the 1 mol% Sr-doped LaPO₄ compacts prepared with the SPS method under 50MPa at (a) 1000℃, (b) 1100℃, (c) 1200℃, and (d) 1300℃.

Table 1. Densities of the 1 mol % Sr-doped LaPO₄ compacts prepared with the SPS and the PLS method at various temperatures and pressures.

Sintering method	Sintering temperature/°C	Sintering pressure/MPa	Density /g · cm ³	Relative density /%
SPS	1000	50	4.664	92.0
		10	4.967	98.0
	1100	20	4.993	98.5
		50	4.992	98.5
	1200	50	4.994	98.6
		10	4.986	98.4
	1300	50	4.995	98.6
		50	4.998	98.6
PLS	1000		4.398	86.8
	1050		4.508	89.0
	1100		4.616	91.1
	1200		4.716	93.1
	1300		4.742	93.6

SPS法およびPLS法によって得られた1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体の密度を表1に示す。PLS法によって作製された試料では、焼結温度を上げるにつれて相対密度は徐々に向上する傾向が見られはしたものの、1200°C以上の温度になると相対密度は93%程度とそれほど大きく変化しなくなることがわかった。1400°C以上の焼結温度を用いれば緻密性はわずかながらさらに向上した。しかしながら、前節において既に述べた通り、この温度域において焼結を行った場合、添加したSrが不純物相として析出してしまい、その結果、プロトン伝導性を低下させてしまう³⁾。以上のことから、

PLS法を用いてSr添加LaPO₄の焼結を行った場合、少なくとも今回使用した原料粉末からでは、プロトン伝導特性を保持しつつ十分に緻密な焼結体試料を得るのは困難であることがわかった。一方SPS法を用いて1 mol%Sr添加LaPO₄の焼結を行った場合、焼結温度が1050°C以上になると非常に緻密な焼結体試料が得られることがわかった。このことから、1 mol %Sr添加LaPO₄の低温焼結ならびに緻密化に対し、本研究で採用したSPS法は非常に有効な焼結手法であることが明らかとなった。

Fig.2 (a)～(d)に、SPS法によって作製された1

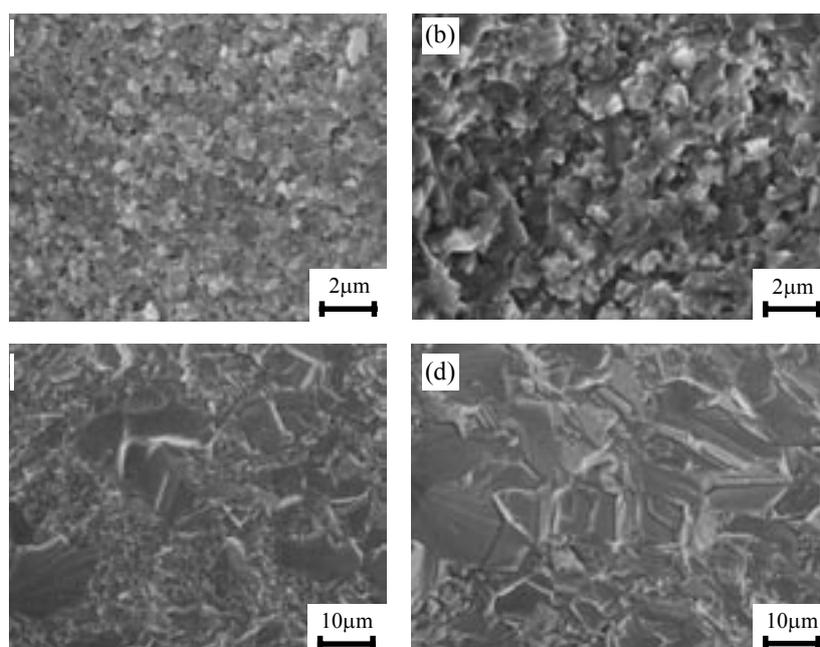


Fig. 2 SEM image of fractured surfaces of 1 mol % Sr-doped LaPO₄ compacts prepared with the SPS method under 50MPa at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C, and (d) 1300°C.

mol%Sr添加LaPO₄焼結体の破断面組織を示す。焼結温度が1000℃の場合、各粉末は十分に焼結しておらず、また空隙も多く観測された。これに対し焼結温度が1100℃以上になると、空隙の少ない非常に緻密な焼結体が得られることがわかった。これらの結果は、表1に示した密度測定の結果とよく一致している。また1100℃において得られた焼結体は、0.5~1 μm程度の比較的均一な粒サイズ・組織形態をしており、原料粉末のサイズ(0.1~0.5 μm)と比較してもそれほど粒成長することなしに焼結していることがわかった。一方、焼結温度を1200℃に上げると、1100℃での焼結体と同じような粒サイズ・形態をしている部分もあるものの(Fig.2(a),(b)とFig.2(c),(d)では撮影倍率が異なることに注意されたい)、随所に異常粒成長した10~20 μm程度の粗大粒が観測された。さらに焼結温度を1300℃にすると、ほぼ全体が10~20 μm程度の粗大粒からなる焼結体が得られることがわかった。以上の結果から、SPS法を用いた1 mol%Sr添加LaPO₄の焼結では、焼結温度に依存して焼結体における組織形態が大きく変化することがわかった。

一方、SPSを行う際に加える加圧力の効果について、密度測定および破断面観察の結果から同様に検討した。密度測定の結果を表1に、また断面観察の一例として焼結温度1050℃で加圧力を変化させたとき結果を

Fig.3に示す。焼結体密度は焼結温度に関わらず加圧力にはほとんど依存せず、少なくとも10~50MPaの圧力範囲では加圧力によらず緻密な焼結体が得られることがわかった。またFig.3より明らかな通り、焼結体の組織形態もSPS加圧力にはほとんど依存しないことがわかった。

2.2 SPS法によるSr添加LaPO₄焼結体の機械的特性

SPS法により作製された1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体の機械的特性として、3点曲げ強度及びビッカース硬度の測定を行った。これらの機械的特性を焼結温度に対してプロットした図をそれぞれFig.4(a),(b)に示す。なおFig.4(a),(b)には参考として、PLS法によって作製した試料の結果も合わせて示した。

PLS法によって作製した試料の機械的特性は非常に悪く、3点曲げ強度、ビッカース硬度はそれぞれ高々60MPa、2.5GPa程度であった。これに対し、SPS法を用いて焼結体を作製した場合、焼結温度1000℃で作製した試料の機械的特性はPLS法で作製した試料の特性と同程度であったが、焼結温度を1050℃以上にするにより機械的特性が飛躍的に向上した。これは、前節で既に述べたとおり、焼結温度を1050℃以上にするにより焼結体の緻密性が大きく向上することによって考えられる。特に、焼結温度1050~1100℃で作成した試料では、3点曲げ強度240MPa、ビッカース硬

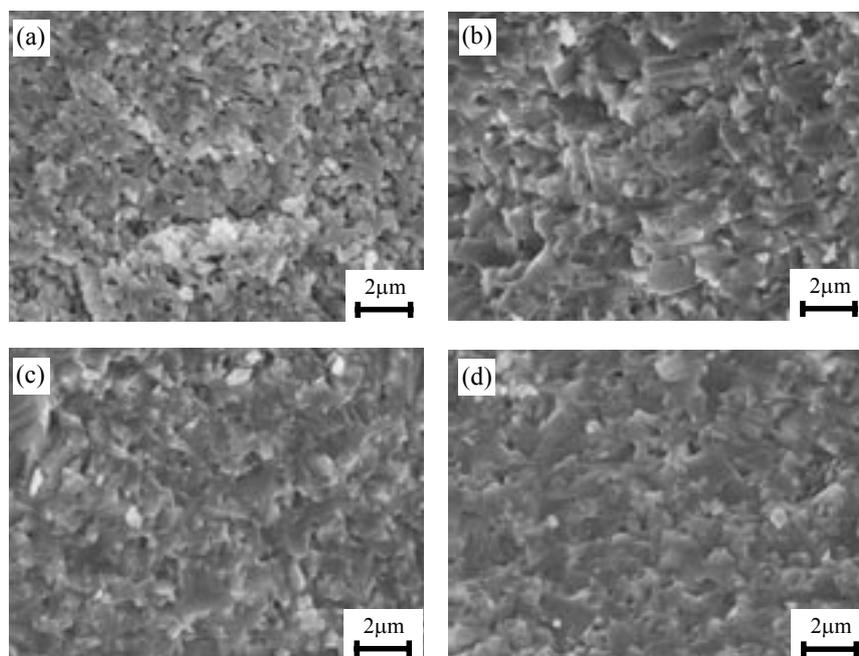


Fig. 3 SEM image of fractured surfaces of the 1 mol % Sr-doped LaPO₄ compacts prepared with (a) the PLS method, and with the SPS method at 1100℃ under (b) 10, (c) 20, and (d) 50MPa.

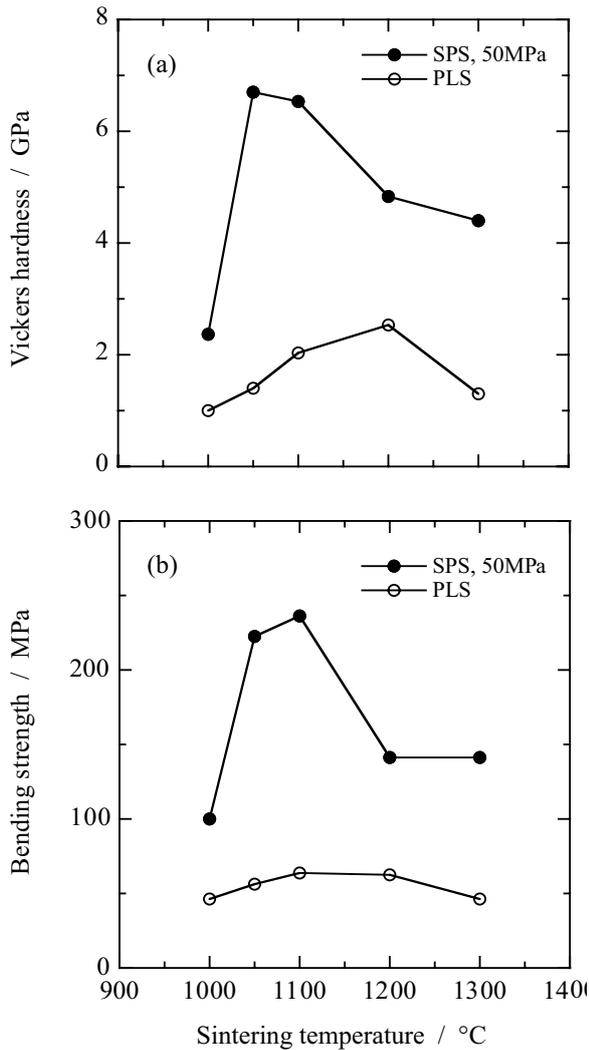


Fig. 4 (a) Vickers hardness and (b) three point bending strength of the 1 mol % Sr-doped LaPO_4 compacts prepared with the SPS and the PLS methods at various temperatures.

度6.7GPaと優れた機械的特性を示すことがわかった。しかしながらSPS法を用いた場合でも、焼結温度を1100°C以上にすると、逆に機械的特性が劣化する傾向が見られた。一般に焼結体の機械的特性は、試料の緻密性はもちろん、その微細組織にも大きく依存する。多くの場合、焼結体を構成する粒子が微細であるほど高い機械的特性を示すことが知られている。既にFig.2に示した通り、SPS法を用いて焼結温度1050~1100°Cで作成した試料は0.5~1 μm 程度の比較的均一な微細粒からなっている。これに対し、焼結温度1200~1300°Cで作成した試料では、10~20 μm 程度にまで異常成長した粒が随所に見られるようになり、その数は焼結温度が高いほどより多く見られる。このような焼結体を構成する異常成長粒の存在が、Fig.4に見ら

れるような焼結温度の増加に伴う機械的特性の劣化の要因と考えられる。

SPSの際の加圧力を変化させて作製した1 mol %Sr添加 LaPO_4 焼結体についても、同様に3点曲げ強度、ビッカース硬度の評価を行った。結果をFig.5(a), (b)に示す。この図から、SPS加圧力が10~50MPaである場合、3点曲げ強度、ビッカース硬度は共にSPS加圧力にはほとんど依存しないことがわかる。前節で述べた通り、SPS法を用いた場合、焼結温度が同じであれば、密度、組織とも加圧力による大きな変化は認められなかった。これらの結果は、1 mol %Sr添加 LaPO_4 焼結体の機械的特性がSPS加圧力に依存しないというFig.5の結果とよく対応している。

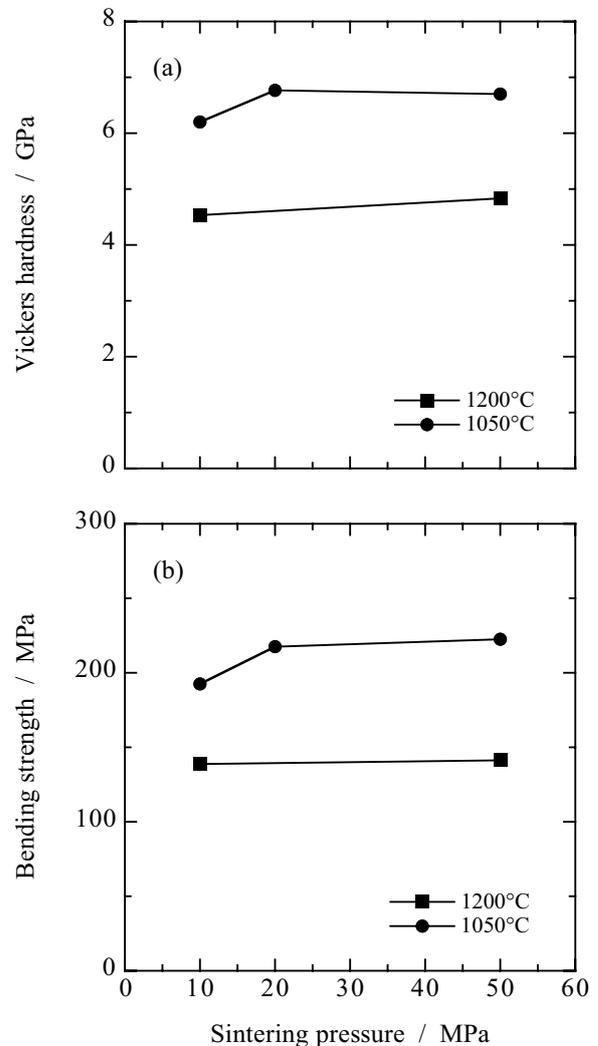


Fig. 5 (a) Vickers hardness and (b) three point bending strength of the 1 mol % Sr-doped LaPO_4 compacts prepared with the SPS methods under various sintering pressures at 1050°C and 1200°C.

なお本研究で用いた1 mol %Sr添加LaPO₄と同様に高温プロトン伝導性を示す材料の機械的特性としては、5 mol%Yb添加SrCeO₃や10 mol %In添加CaZrO₃について調べられており、前者については3点曲げ強度110MPa、ビッカース硬度5.9GPa、後者については3点曲げ強度180MPaという値が報告されている。本研究においてSPS法を用いて作製された1 mol%Sr添加LaPO₄焼結体の機械的特性は、これら既存の酸化物系高温プロトン伝導体のそれらよりも優れたものであった。

2.3 SPS法によるSr添加LaPO₄焼結体の電気伝導特性

焼結温度1100~1300℃、加圧力50 MPa、保持時間5分の条件でSPS法により作製された1 mol%Sr添加LaPO₄焼結体について、湿潤 ($p(H_2O) = 4.2$ kPa) および乾燥雰囲気下において測定された導電率をFig.6(a)~(c)に示す。いずれの試料も、乾燥雰囲気下よりも湿潤雰囲気下において約半~一桁高い導電率を示した。このような湿度に対する導電率の挙動は、外部雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって伝導プロトンが導入される高温型プロトン伝導体によく見られるものであり、SPS法を用いて作製された1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体がプロトン伝導性を示すことを示唆している。Fig.6(b)には、PLS法によって1200℃

で作製された1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体の導電率²⁾も合わせて示した。実線が湿潤、破線が乾燥雰囲気下における導電率を表している。Fig.6からも明らかな通り、本研究においてSPS法により作製された焼結体は、従来のPLS法により作製された試料とほぼ同等の導電率値を示し、また湿潤、乾燥雰囲気下における導電率の挙動も非常に似たものであることがわかった。

SPS法により作製された試料におけるプロトン伝導性について確認するために、酸素分圧を一定に保ち、重水による湿潤雰囲気下において同様の導電率測定を行った。Fig.6にその結果を示す。いずれの試料においても、測定を行った全ての温度域で、重水よりも軽水による湿潤雰囲気下においてより高い導電率が観測された。このように、SPS法により作製された1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体においても導電率の同位体効果が明瞭に観測されたことから、同焼結体がプロトン伝導性を示すこと、また伝導するプロトンが雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって導入されることが確認された。さらに、軽水および重水雰囲気下における導電率の比は、焼結温度によらずおよそ1.2~1.3であった。これは単純なプロトンによるホッピング伝導を仮定した場合の古典的な運動論から予測されるHとDの重量比に基づく理論値 $\sqrt{2}$ に近い値である。この結果から、SPS法により作製された1 mol %Sr添加LaPO₄

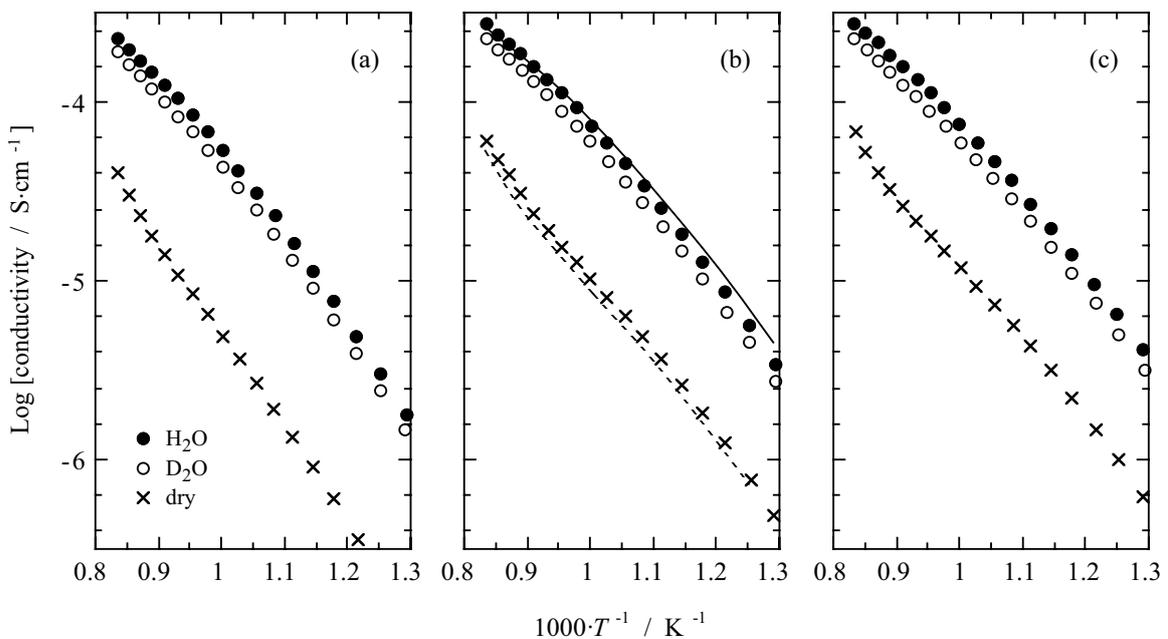
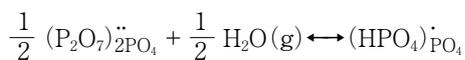


Fig. 6 Conductivities of the 1 mol % Sr-doped LaPO₄ compacts, prepared with the SPS method under 50MPa at (a) 1100℃, (b) 1200℃, and (c) 1300℃, under wet ($p(H_2O)$ or $p(D_2O) = 4.2$ kPa) and dry conditions at $p(O_2) = 1$ kPa.

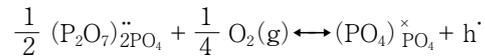
焼結体におけるプロトン伝導が、PLS法により作製された焼結体の場合と同様、非常に支配的であることが明らかとなった。

焼結温度1100~1300℃、加圧力50MPa、保持時間5分の条件でSPS法により作成された1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体の導電率を種々の水蒸気分圧において測定した結果をFig.7(a)~(c)に示す。全ての試料において、水蒸気分圧が増加するに伴って導電率も増加する傾向が見られた。これは次式で表されるように、Sr添加によって試料中に導入された酸素欠損 (P₂O₇)₂PO₄と外部雰囲気中の水蒸気との平衡によって伝導プロトンが導入されることに対応していると考えられる²⁾。



同じ1 mol %Sr添加LaPO₄焼結体の導電率を酸素分圧に対して測定した結果をFig.8(a)~(c)に示す。500~700℃の比較的低い温度では、導電率は酸素分圧にほとんど依存せず一定の値を示した。一方800℃以上の高温では、導電率はわずかではあるが酸素分圧に依存し、酸素分圧の増加と共に導電率も増加する傾向が見られた。このような導電率の酸素分圧依存性は、SPS法によるSr添加LaPO₄焼結体が、比較的低い温度ではほぼ純粋なプロトン伝導性を示すものの、高温になるにつれて、次式のような酸素欠損と雰囲気中の酸

素との平衡に従ってホール伝導による寄与が現れることを示唆している²⁾。



しかしながら、Fig.8に見られる導電率の酸素分圧依存性は非常に小さく、このことはSr添加LaPO₄焼結体におけるプロトン伝導は高温においても支配的であり、ホール伝導による寄与は小さいことを表している。

Fig.7及びFig.8に示した、導電率の水蒸気分圧および酸素分圧依存性の結果は、従来のPLS法により作製された試料と類似していた。このことから、Sr添加LaPO₄焼結体の電気伝導特性はSPS法による焼結プロセスによっても変化しない、言い換えれば、SPS法を用いることによりSr添加LaPO₄焼結体の電気伝導特性を保持したまま焼結体の密度を向上させ得ることがわかった。

3. まとめ

本研究では、Sr添加LaPO₄をモデル材料として、オキソ酸塩系高温型プロトン伝導体の放電プラズマ焼結 (SPS) 法による緻密焼結体作製の可能性について検討した。その結果、SPS法を用いることにより、従来の無加圧焼結 (PLS) 法に比べて低い温度かつ短い時

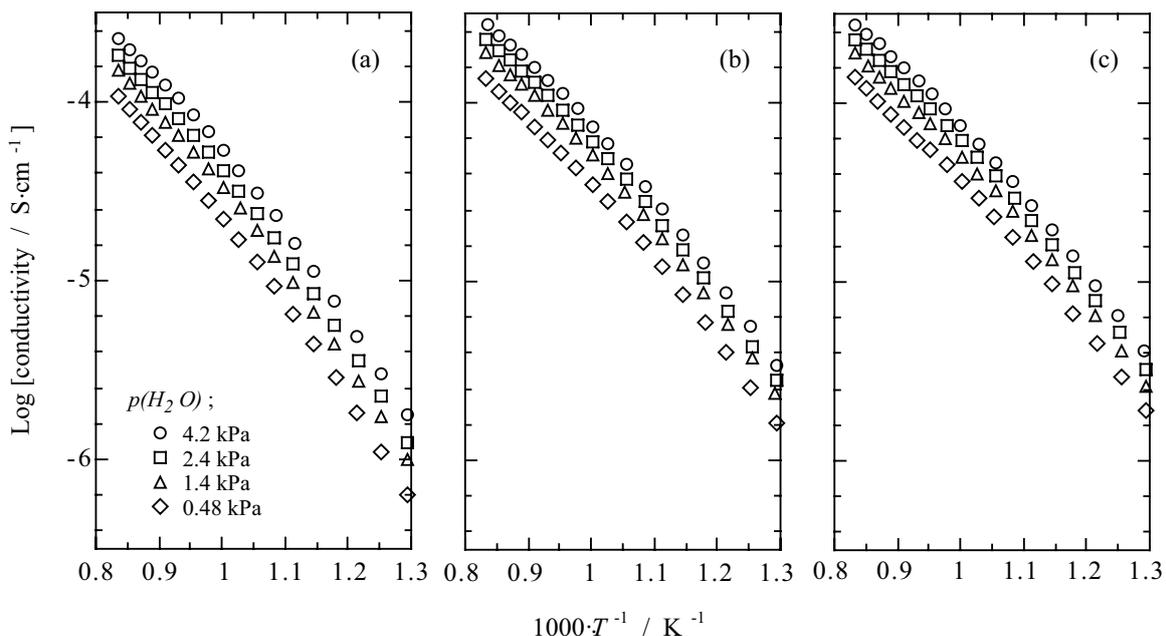


Fig. 7 Conductivities of the 1 mol % Sr-doped LaPO₄ compacts, prepared with the SPS method under 50MPa at (a) 1100℃, (b) 1200℃, and (c) 1300℃, under various ($p(H_2O)$) at $p(O_2) = 1$ kPa.

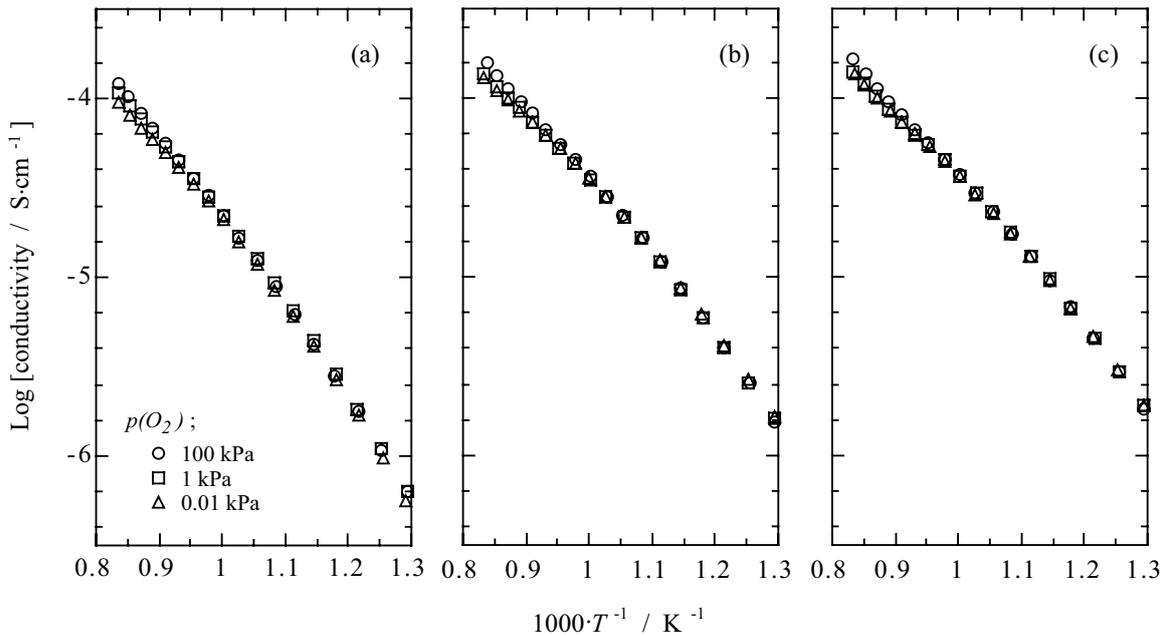


Fig. 8 Conductivities of the 1 mol % Sr-doped LaPO_4 compacts, prepared with the SPS method under 50MPa at (a) 1100°C, (b) 1200°C, and (c) 1300°C, under various ($p(\text{O}_2)$) at $p(\text{H}_2\text{O}) = 0.48\text{kPa}$.

間で、焼結助剤や原料の前処理を行うことなく、ほぼ理論密度に近い緻密焼結体が作製できることがわかった。また得られた焼結体について電氣的・機械的材料特性の評価を行ったところ、Sr添加 LaPO_4 のプロトン伝導特性を損なうことなしに、材料の機械的強度を飛躍的に向上させられることが明らかとなった。以上により、オキソ酸塩系高温型プロトン伝導体の放電緻密焼結体作製に対するプラズマ焼結 (SPS) 法の有用性が確認された。

今後の研究の見通し

本研究を通し、放電プラズマ焼結法は、プロトン伝導性オキソ酸塩の焼結体作製に対し、

- (1) 焼結助剤や原料の前処理なしに緻密焼結体の作製が可能である。
- (2) 焼結温度が低く、また焼結時間も数分程度と非常に短時間である。
- (3) プロトン伝導特性を保持しつつ、材料強度の飛躍的向上が可能である。

と言った点で非常に有効な手法であることが明らかとなった。筆者らが研究・開発を行っているプロトン伝導性オキソ酸塩系では、「研究目的」で既に述べた通り、通常の焼結体作製法では緻密焼結体を得ることが困難な材料が多く見られる。しかしながら筆者らは、本研

究で得られた知見をもとに、放電プラズマ焼結法を適用することにより、例えば、通常は無加圧焼結法では作製が不可能であった LnP_3O_9 ($\text{Ln} =$ 希土類) の緻密焼結体を初めて作製し、同材料が本研究のモデル材料である LaPO_4 よりも優れたプロトン伝導性を示すことを明らかにしている。このように、放電プラズマ法が持つ上記の特性は、プロトン伝導性オキソ酸塩を用いた電気化学水素デバイスの構築や新規なプロトン伝導性オキソ酸塩の開発を行う上で非常に有用な手法であり、今後の研究展開が期待できる。

参考文献

- 1) 例えば, H. Iwahara, T. Shimura, and H. Matsumoto, *Electrochemistry*, **68** (2000) 154-161やT. Norby, *Solid State Ionics*, **125** (2000) 1-11など.
- 2) 例えば, 雨澤浩史, *マテリアルインテグレーション*, **18** (1995) 20-27など.
- 3) K. Amezawa, H. Maekawa, Y. Tomii, and N. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **145** (2001) 233-240.
- 4) K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, and N. Yamamoto, *Electrochem., Solid-State Lett.*, **7** (2004) A511-A514.

発表論文

- 1) K. Amezawa, Y. Nishikawa, Y. Tomii, and N. Yamamoto : "Electrical and Mechanical Properties of Sr-doped LaPO_4 Prepared by Spark Plasma Sintering", *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A1060-A1067.
- 2) K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, M. Wideroe, and T. Norby : "Protonic conduction in acceptor-doped LaP_3O_9 ", *Solid State Ionics*, **176** (2005) 2867-2870.
- 4) K. Amezawa, N. Kitamura, Y. Tomii, and N. Yamamoto : "High Temperature Protonic Conduction in Rare Earth Oxoacid Salts", Rare Earths '04 (2004年11月, Nara, Japan), Book of Abstracts 1, p.105.
- 5) 上利祐嗣, 雨澤浩史, 富井洋一 : "希土類メタリン酸塩の高温プロトン伝導", 第94回粉体粉末冶金協会大会 (2004年11月, 広島), 講演概要集p. 229.
- 6) Koji Amezawa : "Novel High Temperature Proton Conductors Based on Oxoacid Salts" Kyoto International Forum of Energy and Environment (KIFEE) Symposium (2004年11月, Kyoto, Japan) .
- 7) 雨澤浩史, 上利祐嗣, 富井洋一 : "希土類メタリン酸 LnP_3O_9 における高温プロトン伝導", 第30回固体イオニクス討論会 (2004年12月, 京都), 講演要旨集 p.262-263.

学会発表

- 1) 雨澤浩史, 西川義人, 富井洋一, 山本直一 : "放電プラズマ焼結法によるプロトン伝導性Sr添加 LaPO_4 焼結体の作製", 電気化学会第71回大会(2004年3月, 東京), 講演要旨集p. 282.
- 2) 雨澤浩史, 西川義人, 富井洋一, 山本直一 : "放電プラズマ焼結法によるプロトン伝導性Sr添加 LaPO_4 焼結体の作製(III)", 第93回粉体粉末冶金協会大会(2004年5月, 京都), 講演概要集p. 40.
- 3) K. Amezawa, Y. Kitajima, Y. Tomii, N. Yamamoto, M. Wideøe, and T. Norby : "Protonic Conduction in Acceptor-doped LaP_3O_9 ", 12th International Conference on Solid State Protonic Conductors (SSPC12) (2004年8月, Uppsala, Sweden), Extended abstract, p. 51.
- 8) 上利祐嗣, 北村尚斗, 雨澤浩史, 富井洋一 : "希土類メタリン酸の高温プロトン伝導(2)", 第95回粉体粉末冶金協会大会 (2005年6月, 東京), 講演概要集p.106.
- 9) K. Amezawa, Y. Uchimoto, Y. Agari, and Y. Tomii : "High Temperature Protonic Conductors Based on Rare Earth Polyphosphates", 208th Electrochemical Society Meeting (2005年10月, Los Angeles, USA), Extended abstracts on CD.
- 10) 雨澤浩史, 西川義人, 内本喜晴, 富井洋一 : "放電プラズマ法を用いたプロトン伝導性Sr添加 LaPO_4 焼結体の作製", 第31回固体イオニクス討論会(2005年11月, 新潟), 講演要旨集 p.70-71.

異相界面制御によるチタン粒微細化

Grain Refinement of Titanium Due to Inclusion Control

04101

研究代表者 大阪大学接合科学研究所 教授 小 溝 裕 一 Yuichi Komizo

共同研究者 大阪大学接合科学研究所 助教授 寺 崎 秀 紀 Hidenori Terasaki

Grain refinement of metal microstructure is effective for the progress of mechanical property. It is essential technology for weld structure in which matrix materials is highly improving. In order to control a grain size of weld, the refinement mechanism under thermal cycle must be made clear. For the weld metal of High Strength and Low Alloy (HSLA) steel consisting of ferrite and pearlite microstructure, a lot of works about the refinement mechanism were presented. Those were post-weld characterization but recently our research groups presented in situ observation of acicular ferrite formation for HSLA steel weld metal and discussed with grain refinement mechanism. On the other hand, there is little corresponding work for titanium weld. In the present work, microstructure development of pure and inoculated titanium were in situ observed along thermal cycle of Tungsten Inert Gas (TIG) welding, using laser scanning confocal microscopy. Under the in situ observation of inoculated titanium, heterogeneous nucleation of α -phase at inclusion was clearly confirmed and kinetic information of plate growth was shown in high time-resolution. Furthermore, It was shown that grain boundary of α -phase was pinned by the inoculated inclusion. Microstructure difference between pure and inoculated titanium was explained based on those in situ observations.

研究目的

金属組織の微細化はその機械的性質向上に対して有効であり、材料の進歩が著しい溶接構造物においては最重要課題である。特に接種による金属の細粒化は、安価でその有効性が高いという利点があり、多様な材料に応用されている。

接種の微細化に対する有効性は、介在物と不均一核生成物間の異相界面における半整合ひずみエネルギーから見積もることでき、低指数異相界面における原子(格子)位置の低指数方向における差(ミスフィット)として数値化されている¹⁾。低炭素鋼の微細化に関しては、立方晶のTiO²⁾、TiN²⁾、 γ -Al₂O₃²⁾、MnAl₂O₄²⁾、

MnTi₂O₄³⁾、CeS⁴⁾、Ce₂O₃⁴⁾などが体心立方晶フェライトの不均一核生成に有効である(低ミスフィット)とされている。面心立方晶アルミの場合は、体心正方晶のTiAl₃⁵⁾、六方晶マグネシウムの場合は六方晶TiB₂⁶⁾などがそれぞれ同様に有効であるとされている。しかしながら、その組織微細化過程を直接観察するような試みは少なく、組織形成後の評価からその有効性が検討されてきた。

本研究においてはチタン粒の微細化を異相界面エネルギー最適化により試み、その組織形成過程をその場観察した。具体的には第2相粒子を含む α チタンを溶製し、高温レーザー顕微鏡で1250℃までの昇温過程、等温保持過程、室温までの冷却過程を高時間分解能観察

した。

高温保持中の β 粒界のピン止め現象および β - α 変態における粒内介在物サイトでの不均一核生成現象をその場観察した。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 材料と熱履歴

スポンジチタン、粉末 B_4C を混合した試材を小型アーケ炉で溶製した。溶製材の化学成分はTi-0.062 mass%B-0.16 mass%Cとなり、Ti中にTiB粒子がX線回折実験により同定された。熱間鍛造・圧延後、 5.3ϕ 、2.5mm厚さの観察用サンプル形状に加工した。観察面を鏡面研磨し、1250°Cまで昇温後、10分保持して、1°C/sで室温まで冷却、その形態変化を高温レーザー顕微鏡を用いてその場観察した。

2.2 高温レーザー顕微鏡システム

このシステムは共焦点光学系をもつレーザー顕微鏡と赤外線加熱炉から構成される⁷⁻¹⁰⁾。共焦点光学系においては合焦点のレーザー反射光のみがCCD前に設置されたピンホールを通り抜けられるように設計されているため、高温輻射下で、観察面の組織を光学顕微鏡とほぼ同じ分解能で観察することが可能となる。観察点は音響光学素子による高速スキャンングによりイメージ化され30 フレーム/秒での高時間分解能観察が可能となる。試料フォルダには高純度アルミナ坩堝を使用

し試料を入れ、背面にB型熱電対を取り付けた白金台上に設置した。雰囲気は99.99996%の高純度アルゴンガスで置換した(大気圧)。

2. 結果および考察

Fig. 1に1250°Cで等温保持時に観察された β 粒界のピン止め現象を示す。矢印は粒界を止めている介在物、点線は移動している粒界を強調している。1250°Cにおける保持時間が92秒たっているにもかかわらず、矢印に示すピン止めされた粒界はほとんど移動せず、一方破線部の粒界は大きく移動していることが観察できる。

以上の観察結果から、第二相粒子は、後に示す不均一核生成サイト供給のみならず、 β 粒の成長を抑制することで、室温組織の微細化に貢献していることがわかった。しかしながら、 β 粒径を小さくすればするほど次式(1)に示す粒界体積率 $f_{gb}^{11)}$ が増加し焼入れ性が低下し、 β 粒界が有効な α チタンプレートの生成サイトになると考えられる。

$$f_{gb} = \frac{3\delta}{2r} \quad (1)$$

ここで、 δ は粒界層の厚さ、 r は結晶粒半径である。

Fig. 2に第2相粒子選定の根拠とした半整合ひずみエネルギーの格子対応による見積り結果を示す。TiBの空間群は225であり、Wyckoff位置はチタン0 0 0, ボロン1/2 1/2 1/2とした。 α チタンの空間群は194で

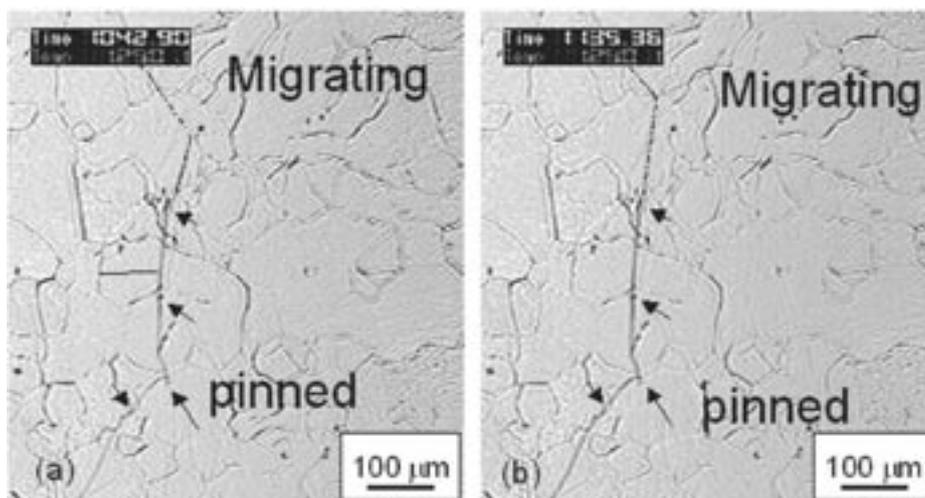


Fig. 1 Migrating and pinned grain boundary of β -titanium phase during isothermal heating (92s: (a) \rightarrow (b)).

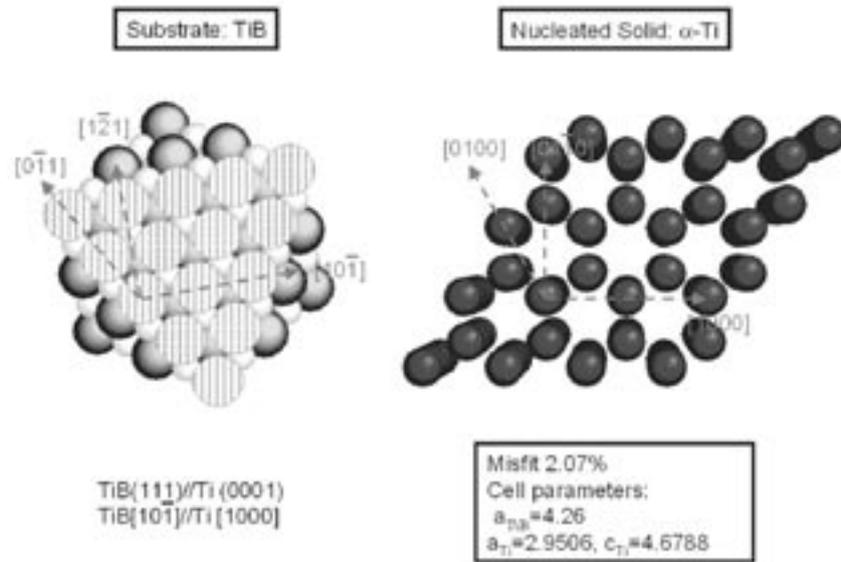


Fig. 2 Atomic arrangement for TiB and α -titanium for calculating planar disregistry.

あり、Wyckoff位置は1/3 2/3 1/4とした。 α チタンの低指数方向として、 h, k, l を選定し、Fig.2中に示す各格子定数を用いて、式(2)に従いミスフィット値を計算した。

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \sum_{i=1}^3 \frac{|d_{[uvw]_s^i} \cos\theta - d_{[uvw]_n^i}|}{3} \times 100 \quad (2)$$

ここで、 d は各方向の格子間距離、 s は介在物、不均一核生成物において選定された計算方向のなす角、添え字 s は介在物、 n は不均一核生成物に相当する。

計算結果は<3%となり、TiB粒子を接種すれば、粒内チタンプレート生成時の異相界面における半整合ひずみエネルギーが小さく、不均一核生成に有効であると考えた。

通常の純チタンにおける β - α 変態の有効核生成サイトは β 粒界であり、針状の α チタンが数十度内の過冷度でラスを揃えて高速に成長する様子が観察されている¹²⁾。

Fig. 3に1250°Cに10分間保持後、冷却速度1°C/sで冷却中の組織形態変化のその場観察結果を示す(1250°C~830°C)。882°C(β - α 平衡変態温度)を過ぎて β 粒界に注目していたが、析出サイトとしては使用されずに、870°Cの画像に示すように、粒内から α チタンプレートが析出した。粒内の介在物から生成・成長す

る場合には α チタンラスは揃わず、脆性破壊伝播抵抗の高い組織が形成されることがわかる。この点は隣の粒との結晶方位角度差として定量化できると考えているので、微小部X線による極点図作成を予定している。Fig. 3においては、画像上介在物が見当たらない場所からもプレートが生成している様子が観察できる。これは、観察面下に存在する介在物から生成・成長した α チタンプレートであると考えられ、二次元観察の限界ともいえる。

Fig.4にその場観察で確認された針状 α チタンのアスペクト比の測定結果を示す。(a)は純チタンのものであり、(b)はTi-0.062 mass%Bに対応するものである。第二相粒子の存在によりアスペクト比の減少は明らかである。 β 粒サイズ抑制および多数の粒内サイトから生成・成長したプレート同士のハードインピンジメントにより、アスペクト比の上昇が制限されていることが、その場観察結果から明らかとなった。

このことは、粒内での介在物の分散量を増やせばより微細な組織が得られることを示唆しているが、一方で、介在物は延性破壊におけるポイド、脆性破壊におけるへき開亀裂の起点となるためそのバランスが難しく、定量化する必要があると考えている。

以上より、 β 粒径、不均一核生成能、介在物分散量の適正值を定量化し、組織微細化研究を推進することが重要である。また、不均一核生成の有効能(HN)を定量化するにはミスフィットの小さい低指数面の多

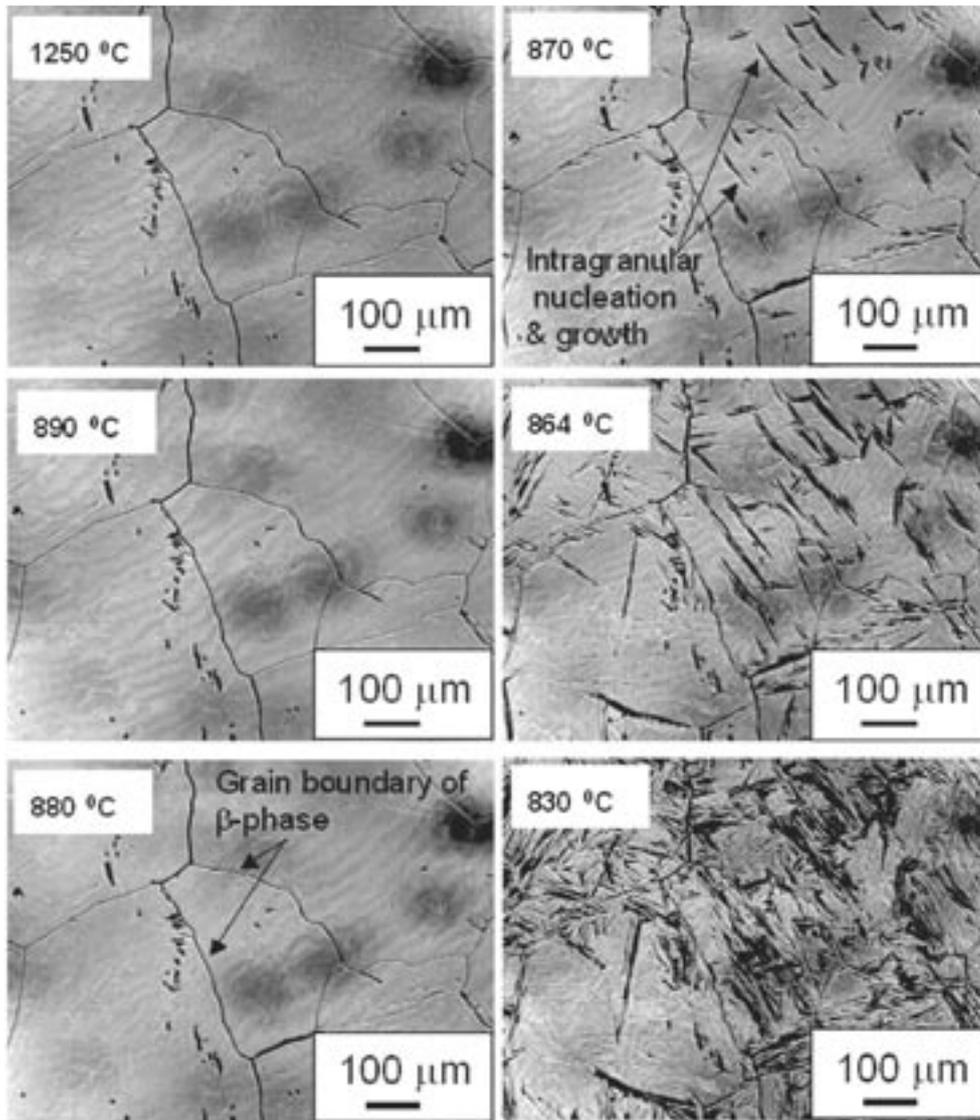


Fig. 3 Thermal-etched β -grain boundary and intragranular nucleation and growth of α -titanium plate.

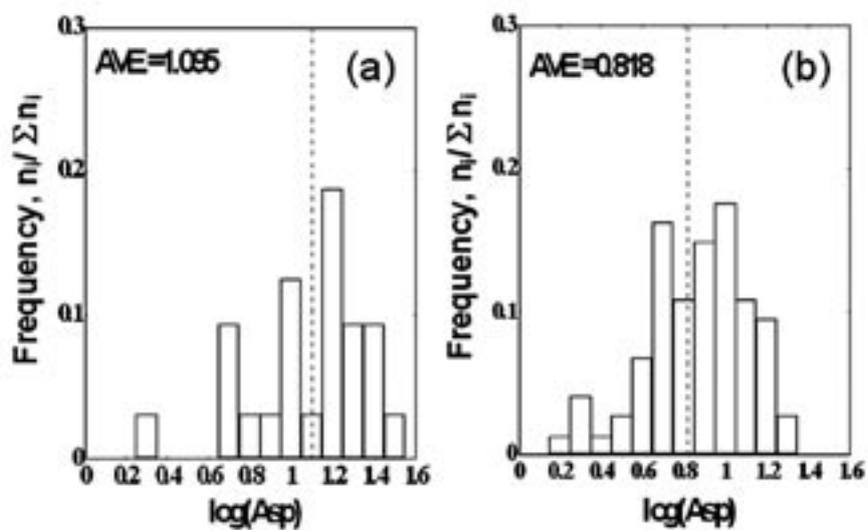


Fig. 4 Aspect ratio of α -titanium plate in (a) pure titanium and (b) Ti-0.062 mass%B.

重度因子 および化学的エネルギー C_e (界面をはさむ結合の適合度)¹³⁾ も考慮すべきである (式(3)) と考えており, より有効な介在物の可能性も探るべきである。

$$HN \propto \frac{m_{hkl}}{\delta_{(hkl)_s} \cdot \delta_{(hkl)_n}} \cdot C_e \quad (3)$$

3. 結 論

第二相粒子による純チタン微細化過程をその場観察し, 格子対応を指導原理とした異相界面制御例を示した。本研究で得られた知見は以下の通りである。

- ① 1250℃で等温保持中において, 第二相粒子が β チタニウム粒界のピン止めに有効であることを直接的に示した。
- ② 格子配列から α -チタンの不均一核生成に有効な粒子を選定し, その有効性を直接的に示した。さらに異相界面エネルギー, 粒子分散量と多重度を考慮してより有効な介在物を選定できる可能性を示した。
- ③ 第二相粒子による粒界のピン止めおよび不均一核生成サイト供給の効果を, α チタニウムプレートのアスペクト比で評価し, 統計的に示した。

今後の研究の見通し

TiB粒子による高温保持中の β 粒界のピン止め現象および β - α 変態における粒内介在物サイトでの不均一核生成現象をその場観察することができた。今後はTiB粒子の均一微細分散方法などの検討を深め, 微細粒化の効果をより明確にしたい。

参考文献

- 1) B. L. Bramfitt: The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron, *Metall. Trans.*, 1 (1970), 1987-1995.
- 2) H. K. D. H. Bhadeshia: *Bainite in steels*, (2001), 246.
- 3) C. Blais, G. L' Esperance and G. M. Evans: Characterisation of inclusions found in C-Mn steel welds containing titanium, *Sci. Technol. Weld. Joining*, 4-3 (1999), 143-150.
- 4) C. Eijk, I. Lassila, O. Grong, O. Klevan and L. Holappa: Ferrite nucleation on Ce-Oxysulphide inclusions in low alloyed steels, AIST/TMS Conference: "Materials Science and Technology 2004", (2004).
- 5) B. S. Murty, S. A. Kori and M. Chakraborty: Grain refinement of aluminium and its alloys by heterogeneous nucleation and alloying, *Int. Mater. Rev.*, 47-1 (2002), 3-29.
- 6) Y. Wang, X. Zeng and W. Ding: Effect of Al-4Ti-5B master alloy on the grain refinement of AZ31 magnesium alloy, *Scripta Mater.*, 54 (2006), 269-273.
- 7) H. Yin, T. Emi and H. Shibata: Determination of free energy of δ -ferrite/ γ -austenite interphase boundary of low carbon steels by in-situ observation, *ISIJ Int.*, 38-8 (1998), 794-801.
- 8) H. Chikama, H. Shibata, T. Emi and M. Suzuki: 'In-situ' real time observation of planar to cellular and cellular to dendritic transition of crystals growing in Fe-C alloy metals, *Material Transactions*, 37-4 (1996), 620-626.
- 9) H. Yin, T. Emi and H. Shibata: Morphological instability of δ -ferrite/ γ -austenite interphase boundary in low carbon steels, *Acta mater.*, 47-5 (1999), 1523-1535.
- 10) H. Terasaki and Y. Komizo: In-situ observation of morphological development for acicular ferrite in weld metal, *Sci. Technol. Weld. Joining* 11-5 (2006), 561-566
- 11) T. Kamo, M. Hamada and Y. Komizo: Hardness distribution in weld heat affected zone of boron bearing low carbon steel, *Q. J. JWS*, 20-2 (2002), 276-281. (in Japanese)
- 12) H. Terasaki, Y. Komizo, F. Nishino and M. Ikeda: In-situ observations of solidification and phase transformation for pure-titanium, submitted to *Metall. Mater. Trans. A* (2006).
- 13) M. Mizuno, I. Tanaka and H. Adachi: Chemical bonding at the Fe/TiX (X = C, N or O) interfaces, *Acta Mater.*, 46-5 (1998), 1637-1645.

自己組織化によるナノアパタイト粒子配向化材料の開発

Development of Apatite-Based Composites with Crystallographic Orientation Based on Self-Organization

04103

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
助教授 中野 貴由 Takayoshi Nakano

共同研究者 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻
教授 馬越 佑吉 Yukichi Umakoshi

Bone has a well-organized microstructure at a nano-scale level and is composed of mineral apatite (Ap) and collagen (Col) fibril, providing reinforcement and pliability, respectively. Since Ap crystallizes under an anisotropic hexagonal lattice, the mechanical properties of an Ap crystallite are expected to depend on crystal orientation. The preferential alignment of the Ap c-axis along the extended collagen fibrils in bones depends strongly on the portion of bone. Therefore, new materials for bone replacement should possess the preferential alignment of Ap c-axis and Col fibril.

In this study, we have developed Ap/Col composites with their preferential alignment on the basis of self-organization process by soaking a $\text{CaCl}_2/\text{Tris-HCl}$ buffer solution and a Na_2HPO_4 solution alternately (an alternate soaking process developed by Prof. M. Akashi). Deposition of Ap crystallites with preferential alignment of the c-axis was finally achieved in collagen matrix with preferred fibril direction.

研究目的

高齢化社会を迎えた現在、生体硬組織欠損部の早期修復、完全再建のためには、生体組織にナノ構造や機能が類似し、生体内での骨再生サイクルに合致し、自己組織再生を可能とするような、画期的な新材料の開発が必要である。

生体骨は、Fig.1に示すように、コラーゲン線維の周りに、数ナノオーダーのアパタイト粒子が、ナノレベルで規則配列した、生体特有の複合的機能を持つ構造材料である。生体骨の荷重支持機能に対し、コラーゲンは、低ヤング率や高靱性を、アパタイトは、高強度を生み出す源となる。さらにアパタイトを原子レベルで見た場合、六方晶をベースとする、極めて力学的、

化学的、生物学的異方性が強い結晶構造を持っている。実際、アパタイトナノ結晶は、c軸とa軸に沿って全く異なる機能を発揮することを、我々はこれまでに明らかにしている。その結果、硬組織の力学機能は、骨塩量（アパタイト粒子の密度）よりも、むしろ、アパタイトナノ結晶のc軸方向の優先分布（配向性）により支配される。

したがって、近未来型の硬組織再生用材料を開発するためには、生体骨の持つ部位に最も適した力学機能を発揮できるように、アパタイト粒子に粉末製造段階より配向性を与え、ナノレベルでの組織制御を行うことが不可欠である。さらに、生体内でのリモデリングサイクルに適合した溶解性を付与するには、アパタイトを熱処理によって粗大化させることなく、アパ

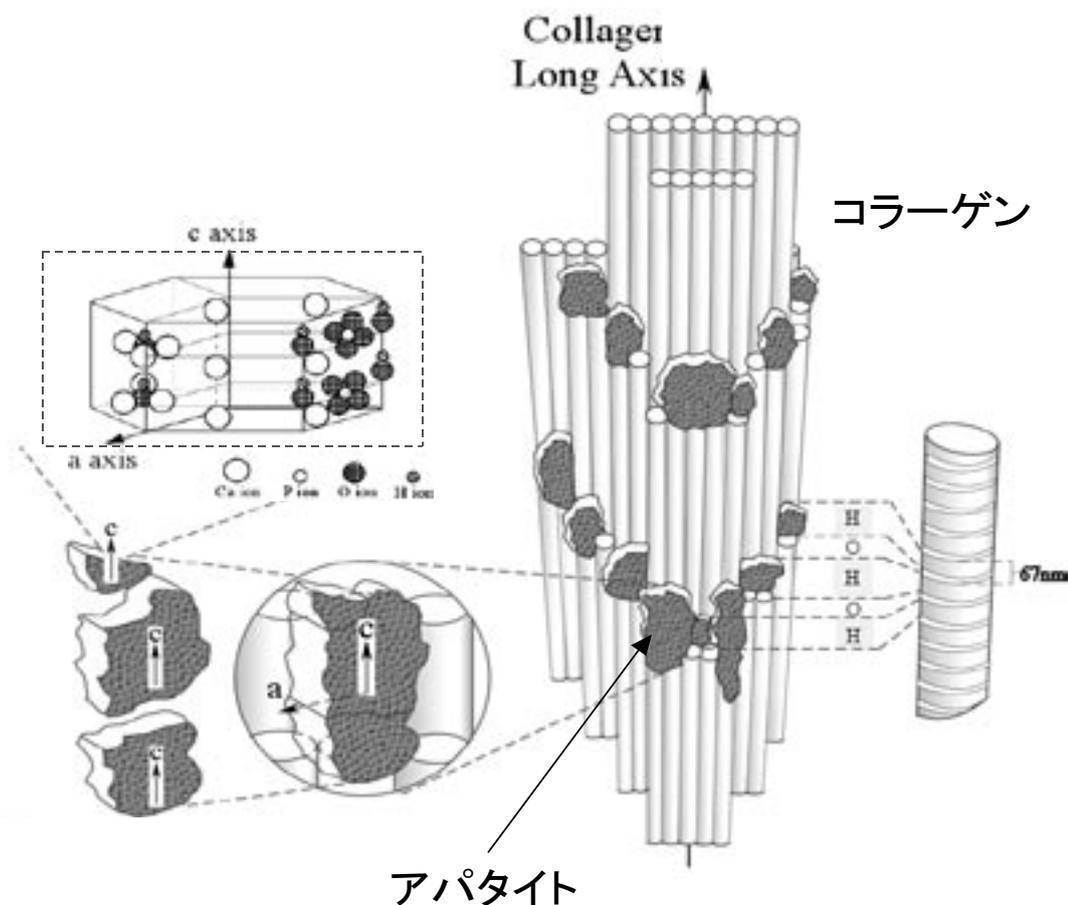


Fig. 1 Microstructure of bone tissue composed of apatite and collagen.

イト粒子をバルク化させる必要がある。つまり「配向化」と「微粒子のバルク化」を同時に行うためには、生体内と同様に、コラーゲンを基材とし、自己組織化現象によって、アパタイト粒子を配向固定化する必要がある。

しかしながら、現状の骨代替用アパタイト材料は、無配向の粗大粒子からなり、生体硬組織とは、構造・機能ともに全く異なるものであり、実際に生体内においても、リモデリングされることはない。つまり、硬組織内での優先配向そのものがこれまで知られていなかったこともあって、ナノレベルでの組織の配向性を考慮した材料設計はなされていない。

そこで本研究では、ナノアパタイト/コラーゲン複合材料に対し、自己組織化現象を利用することで、アパタイトナノ粒子を粗大化させることなく、配向性を付与するための技術開発を行うことを目的とした。

研究成果の概要

実験方法と解析

配向化コラーゲンの作製はウシ大腿骨を出発材料とし、EDTA (Ethylene Diamine Tetra-acetic Acid) 10% - スクロース3.5%水溶液中で脱灰し、一軸配向性のタイプIコラーゲンバルクを得た。脱灰は、スターラーで攪拌しつつ、4℃、120hで行なった。試料はFig.2に示す2種類 (A面試料, C面試料) の方位を持つ試験片を作製した。ここでC面試料とは、試料表面に向かってアパタイトのc軸が配向しており、A面試料では、その垂直関係を保持している。

こうしてできた配向化コラーゲンバルク上に、交互浸漬法を用いた自己組織化によるアパタイト (AP: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の形成を試みた。交互浸漬法は、阪大・明石らによって開発された手法であり、 $\text{CaCl}_2/\text{Tris-HCl}$ buffer (200mM/pH7.4) 水溶液と Na_2HPO_4 (120mM) 水溶液に交互に試料を浸漬させて、アパタ

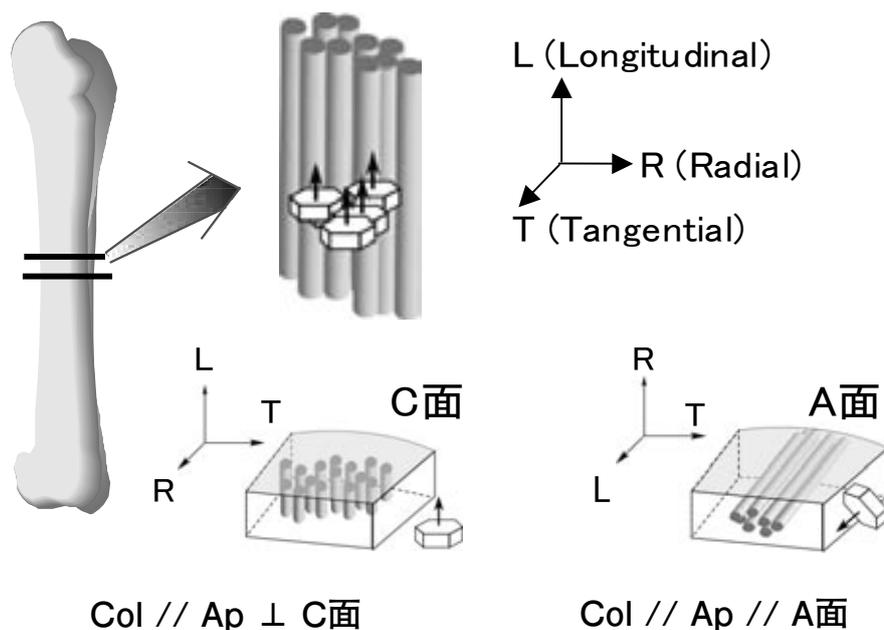


Fig. 2 Preparation of two types of bone specimens (A, C) with different bone directions on the specimen surface.

イトを析出させる方法である。種々の条件にて、配向化コラーゲンバルク上にナノアパタイト結晶の析出を試みた。

晶出結晶相の同定とアパタイトc軸配向性の程度は、微小領域X線回折装置（マックサイエンス、M18XHF22-SRA）を用いて行い、入射X線にはCuK α 特性X線（管電圧40kV、管電流90mA）を用いた。本

研究では、直径100 μm ϕ の金属コリメータを用い、試料表面上では、入射領域が直径約500 μm ϕ となるような設定領域で解析を行っている。さらに、短時間で十分な回折強度を得るために、受光側には一次元PSPC（Position Sensitive Proportional X-ray Counter）を採用した。さらに、アパタイト結晶子のc軸配向性は、(211)近傍の最大強度ピーク群に対する

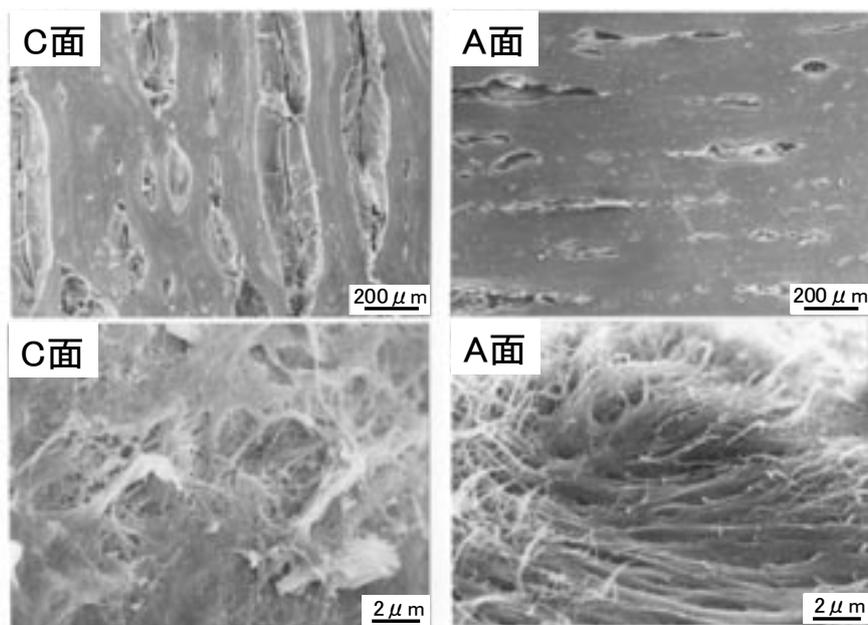


Fig. 3 SEM micrographs of bone surface after decalcification in the EDTA solution in two types of specimens, A and C.

(002) の積分強度の比を算出し、c軸配向性として評価した。尚、自己組織化前後での組織ならびに析出物の定量は、SEM、SEM-EDS法により実施した。

実験結果と考察

Fig.3には、脱灰実験終了後（4℃にて120h）の骨表面のSEM像を示す。ウシ大腿骨由来のハバース管が観察されるとともに、A試料、C試料ともにコラーゲン線維の露出が確認され、脱灰の進行している様子が認められる。またX線回折、CT等の分析により、300 μ m程度の脱灰層の形成が確認された。こうした配向化コラーゲンを基板とし、交互浸漬法によるナノアパタイト結晶のコラーゲン上へ自己組織化による晶出、ならびに配向化の可能性について検討した。

Fig.4には、浸漬回数にともなうアパタイトの沈着量（石灰化量）の変化を示している。石灰化速度は、A面よりC面で早い傾向を示し、80回浸漬後には、X線回折強度からは、当初の70%近くまで試料表面での石灰化の回復が認められた。このことは、交互浸漬法がタイプIコラーゲンに対して、自己組織化により高速に石灰化を誘導可能な手段であることを意味している。

さらに、自己組織化にともなうXRDプロファイルの変化からは、回折ピークごとの積分強度の変化量に大きな依存性が認められ、コラーゲン線維の走行方向に対する石灰化物の異方的な沈着が期待された。実際に(002)ピークに注目した場合には、A面よりもC面で

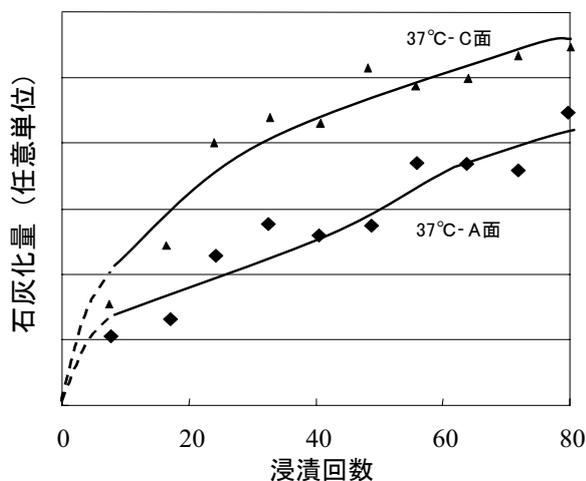


Fig. 4 Variation in calcified degree as a function of soaking repetition (times) in two types of specimens, A and C.

の回折強度の上昇が著しく、ナノアパタイトの優先的なc軸配向化が示唆される。すなわちコラーゲン走行方向の影響を受けた形での、石灰化の進展が期待される。

その詳細を検討するため、Fig.5には、(002)/(211)回折積分強度比の浸漬回数にともなう変化を示した。C面とA面では積分強度比に顕著な差が認められ、浸漬初期段階では5倍程度もの大きな差が認められる。すなわち、C面におけるアパタイトc軸配向性は、A面に比べその程度が高く、骨の微細構造に似たコラーゲン/アパタイト配向性組織が形成されたことを意味している。アパタイトによるコラーゲン線維の石灰化は、一般にコラーゲン上のホールゾーンを核形成の場として、骨芽細胞の存在下で進行することが知られている。交互浸漬法の利用により、骨芽細胞の存在しない*in vitro*環境下でも、生体硬組織に類似のバイオミメティックな石灰化の進行が可能であることが実証された。さらにFig.5では、浸漬回数の増大にともない、C面での回折強度比が低下する傾向が明瞭に認められた。このことは、骨表面からの距離が遠くなればなるほど核形成の場としてのコラーゲン線維から遠ざかり、アパタイトの配向性が低下することを意味している。すなわち、ホールゾーンでの石灰化の形成を裏付ける証拠ともなる。いずれにしても、細胞が存在しない*in vitro*環境下においても、交互浸漬法に基づく自己組織化による配向化コラーゲンバルクへのナノアパタイト結晶の配向性を付与できることが判明した。

こうした交互浸漬にともなう石灰化過程を解明するため、SEMによる表面組織の観察を行なった。比較的均一な石灰化によって2cycleまではほとんど表面状態に変化は認められないが、8cycleになると、明らか

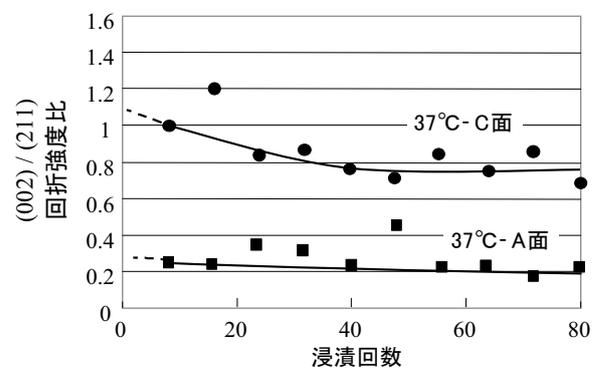


Fig. 5 Variation in degree of preferential alignment of the Ap c-axis as a function of soaking repetition (times) in two types of specimens, A and C.

にアパタイトと考えられる析出物が認められるようになる。その後は浸漬回数の増加にともない不均一に優先成長したアパタイト粒が表面を占め、その割合が増加し、64cycleでは、A、C両試料ともに析出したアパタイト結晶粒で表面が完全に覆われた。

ただし、C面とA面とでは、石灰化状態にマクロな形状の違いがあり、C面では線状もしくは針状のアパタイト群が、A面では板状に成長・存在している様子が観察された。こうした形状の違いは、溶液内での結晶成長における配向化と結晶面毎の表面エネルギーの違いに起因するものと考えられる。

さらに、SEM-EDS法による断面でのアパタイト析出状態の解析から、コラーゲン／アパタイト混合層、ならびにアパタイト単独層の存在が確認された。またPイオン、Caイオンの分布にも大きな特徴が認められた。

本報告書では、特許申請等の関係から、研究の一部詳細については記述を避けたが、配向化コラーゲン上へのナノアパタイトの自己組織化現象を利用することで、バルク状態での配向化コラーゲン／アパタイトの形成が可能であった。こうして析出したアパタイト結晶はその結晶性（特に結晶子サイズ）が生体骨組織と類似であるため、リモデリングサイクルに合致した骨代替材料としての利用が期待される。

今後の研究の見通し

これまでの骨密度や骨体積といった骨量に注目した骨医療から、今後は、アパタイト／コラーゲン配向性をはじめとする骨微細構造に注目した骨質医療が益々注目されるようになるものと考えられる。本研究では、骨代替材料に骨類似の微細構造を与える必要性に基づき、配向化コラーゲンへの交互浸漬法によるアパタイト配向化付与が可能であることを証明するとともに、焼結による粗大化なしでアパタイトのバルク材として

の固定法を提案した。今回用いたコラーゲンは動物由来であり、脱細胞化等を今後施す必要があり、また、生体適用という観点からは、アテロコラーゲンの利用を考える必要がある。我々のグループでは生体拒絶反応の低いアテロコラーゲンの配向化バルク組織の形成に関する方法論も構築していることから、今後は本研究で得られた知見に基づくナノアパタイト粒子配向化材料の実用化・臨床応用に向けたアプローチが可能になるものと考えられる。

本助成に関連する主な発表論文など

- 1) T. Nakano, Y. Tabata, and Y. Umakoshi: Texture and Bone Reinforcement. In: Encyclopedia of Materials, Science and Technology Updates, Elsevier, Oxford, (2005), MS2061-1-8.
- 2) K.Ogata, S. Imazato, A. Ehara, Y. Kinomoto, S. Ebisu, T. Nakano and Y. Umakoshi: Comparison of osteoblast responses to hydroxyapatite and hydroxyapatite/soluble calcium phosphate composites, J. Biomedical Material Research Part A., 72A (2005), pp.127-135.
- 3) T. Nakano, T. Ishimoto, Y. Umakoshi and Y. Tabata: Texture of Biological Apatite Crystallites and the Related Mechanical Function in Regenerated and Pathological Hard Tissues, Journal of Hard Tissue Biology, 14 [2] (2005), pp.253-254.
- 4) T. Nakano, T. Ishimoto, J.-W. Lee, Y. Umakoshi, M. Yamamoto, Y. Tabata, A. Kobayashi, H. Iwaki, K. Takaoka, M. Kawai and T. Yamamoto: Crystallographic approach to regenerated and pathological hard tissues, Materials Science Forum, 512 (2006), pp.255-260.
- 5) 中野貴由, 乾晴行: 新たな研究展望－金属間化合物研究から生命科学・医療分野への展開, 金属, アグネ技術センター, vol.76 [7], (2006), pp.66-72, pp.798-804.
- 6) 中野貴由, 馬越佑吉: 材料工学的アプローチによる骨質研究, 生産と技術, 58[3] (2006), pp.47-50.

大型部材のパルス通電加圧焼結とその応用に関する研究

Study on the Pulse Current Pressure Sintering of Large Parts and its Application

04104

研究代表者 富山大学芸術文化学部 教授 野瀬 正照 Masateru Nose

共同研究者 富山大学芸術文化学部 教授 横田 勝 Masaru Yokota

We have investigated the relationship between a sintering condition of TiAlSi mixed powder and microstructure of the sintered compact for the purpose of fabricating large target (such as 160mm x 100mm). The pulse current pressure sintering (PCPS) method was employed in order to consolidate the mixed powders consisting of $Ti_{50}Al_{40}Si_{10}$ (atomic %). The $Ti_{50}Al_{40}Si_{10}$ compacts were sintered under the variation of pressure (49~98MPa) and temperature (773K ~873K). When sintering temperature was 833K or higher, Al-Si liquid oozed out from the sintered compact. On the contrary, when the temperature was 833K or higher, many micro pores have formed in the sintered compact. Higher sintering pressure (60MPa or higher) increased the relative density of the compact and caused the formation of metallic compound in the interface of Ti and Al/Si. Relatively high density consolidation of 97% for $Ti_{50}Al_{40}Si_{10}$ mixed powder was obtained from the compact sintered at 823K under the pressure of 60MPa. Water quenching test revealed that this sintered compact had relatively high resistance of thermal shock due to the formation of little amount of metallic compound. Disk compacts of $\Phi 190\text{mm} \times 8\text{mm}$ were obtained and 160mm \times 100 mm rectangular sputtering targets were fabricated from these disk compacts under the proper condition of PCPS.

Then we investigated that microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Si-N films deposited from the rectangular targets to confirm whether the targets are useful for sputtering. The $Ti_{50}Al_{40}Si_{10}$ targets were sputtered in a mixture of argon and nitrogen using an r.f. sputtering apparatus of Facing Target-type Sputtering. The highest hardness of 43GPa was obtained for the Ti-Al-Si-N films deposited at 573k without substrate bias. The hardness of the films is ~20% higher than that for Ti-Al-N films. These results indicate that the $Ti_{50}Al_{40}Si_{10}$ compact sintered by PCPS was useful and favorable for the sputtering target.

研究目的

我々はパルス通電加圧焼結法(Pulse Current Pressure Sintering法)による金属・セラミックス粉末の焼結に関する研究を進めてきた。他方、ナノコンポジット膜に関する研究も並行して実施しており、Ti-Si-NやTi-Al-Si-N膜など、ナノメートルサイズの微粒

子とアモルファス相からなる超硬質保護膜の研究を行ってきた。この薄膜材料に関する研究の中で、原材料となるTi-Al-Siターゲットの重要性に着目した。均一な膜を得るためには均一な組織のターゲットが必要であるが、TiAl合金は溶解法では casting が困難である。一方でこれらの金属粉末は強固な酸化膜に覆われているため難焼結材でもあり、通常の焼結法でも均一な高

密度焼結体を得ることは難しい。そこで、PCPS法による粉末焼結技術を用いた大型部材の焼結技術を開発すれば、上述のTi-Al-Siターゲットでも短時間で高密度かつ大面積のターゲット材の焼結法による製造が可能になると考えられる。

このような背景から、ナノコンポジット膜の作製に有用なターゲット材料を開発することを目的とし、難焼結粉末を用いた大型部材のPCPS法による焼結技術に関する研究を行った。

研究成果の概要

1. 緒言

スパッタリングターゲットに要求される条件には、純度、高密度、均一性、平坦度（平坦度が悪いとバックキングプレートとのボンディングに不具合が生じ、冷却が悪くなる）などの加工精度などが挙げられる。TiAl合金ターゲットは圧延が困難であるため、今のところ基本的には溶解鑄造法か粉末冶金法が使用可能な製造技術である。このような活性金属を主成分とする合金の溶解鑄造は困難であるため、粉末冶金法が有効であり、さらにホットプレスなどの従来法と比べて低温・短時間で焼結が可能なパルス通電加圧焼結法（Pulse Current Pressure Sintering法、以下単にPCPS法と記す）を適用すれば、比較的低温で均質かつ高密度のターゲットが作製できるものと期待される。そこで、我々は直径30mmの焼結体で焼結条件を検討し、ついで直径190mmの大型部材の焼結を試み、得られた試料からターゲットを作製すると共に、それを用いた成膜実験を行った。

2. 実験方法

2.1 パルス通電加圧焼結法(PCPS)の原理

パルス通電加圧焼結法(Pulse Current Pressure Sintering)は、いわゆる難焼結体でも低温度・短時間で高密度の焼結体を得られる焼結法である。ダイスに充填した試料に低電圧、高電流のパルス通電が印加され、試料中を流れるパルス電流によりジュール熱が発生し、粉末界面が局所的に加熱される。Fig.1にパルス通電加圧焼結機の概観および概略図を示す。そのパルス通電加圧焼結法には下記の利点・特徴がある1)。

(1) 粉体内部からの自己発熱作用の急速昇温焼結法で

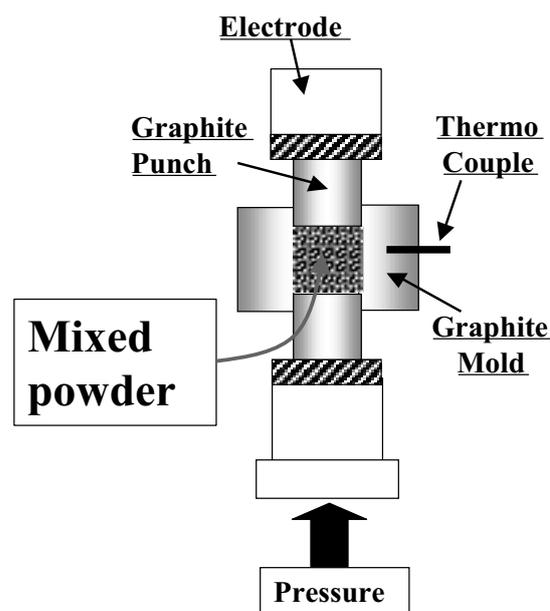


Fig. 1 Schematic illustration of Pulse Current Pressure Sintering equipment.

あるため粒成長抑制効果が著しく、結晶粒界制御した焼結が可能である。

(2) ホットプレス法(HP)、熱間等方圧法(HIP)、常圧雰囲気炉などの従来焼結法に比べ、PCPS装置は取り扱い操作の容易さ、短時間焼結などの点で数々の特徴を持つ。

2.2 TiAlSi混合粉末の焼結

原料粉末にはTi粉末（高純度化学研究所製 純度99.9%，150 μ m以下）、Si粉末（三津和化学薬品(株)製 純度98.8%，150mesh）、Al粉末（三津和化学薬品(株)製 純度99.9%，150mesh）を用いた。これらの粉末をTi₅₀Al₄₀Si₁₀ (at.%)となるように秤量し、乳鉢で10分間混合した。混合粉末を内径30mmのグラファイトダイに充填し、パルス通電加圧焼結装置（住友石炭製 SPS-1050）を用いて焼結を行った。ダイの温度を熱電対により測定し、これを焼結温度とした。49MPa～98MPaの加圧下にて、773K～873Kの焼結温度で5分間保持することにより焼結した。

2.3 大型部材（ターゲット）の焼結

大型焼結体の試作では加圧力などの均一性を考慮し、円形としたが、160mm×100mmの角板の切り出しが可能な直径190mmのTi₅₀Al₄₀Si₁₀合金円板を作製した。作成に当たっては最大荷重2942kN、最大電流20000Aの容量をもつパルス通電加圧焼結装置(住友石炭製)を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 焼結条件の検討

焼結圧力49MPa, 保持時間300s一定とし, 焼結温度773K~873Kの範囲で焼結を行い, 焼結温度による焼結組織の変化を調べた。Fig.2は上記の条件で焼結した焼結体断面のマイクロ組織(SEM 2次電子像)である。写真中, より白くみえる領域がチタン相である。黒くみえる領域はアルミニウム相とシリコン相であるが, 原子番号が隣接するためコントラストが弱くなっている。773K以上のいずれの温度で焼結した場合でも,

低倍率観察すると, アルミニウム相にチタン粒子およびシリコン粒子が分散した組織形態を呈している。833K以上で焼結した場合にはダイ隙間から溶融物の流出が認められ, 冷却後の溶出物の成分分析よりAl-Si共晶融解によるものと考えられる。また, 833K以上で作製した焼結体では, 主としてチタン相を囲むように第4相の形成が認められ, 焼結温度の増加とともに厚くなる傾向が認められた。この第4相を中心にEDS分析によりTi, Al, Siについて元素マッピングした結果をFig.3に示す。この結果から, 第4相はTi, Al, Siで構成されている事が解る。Fig.2の833K以上

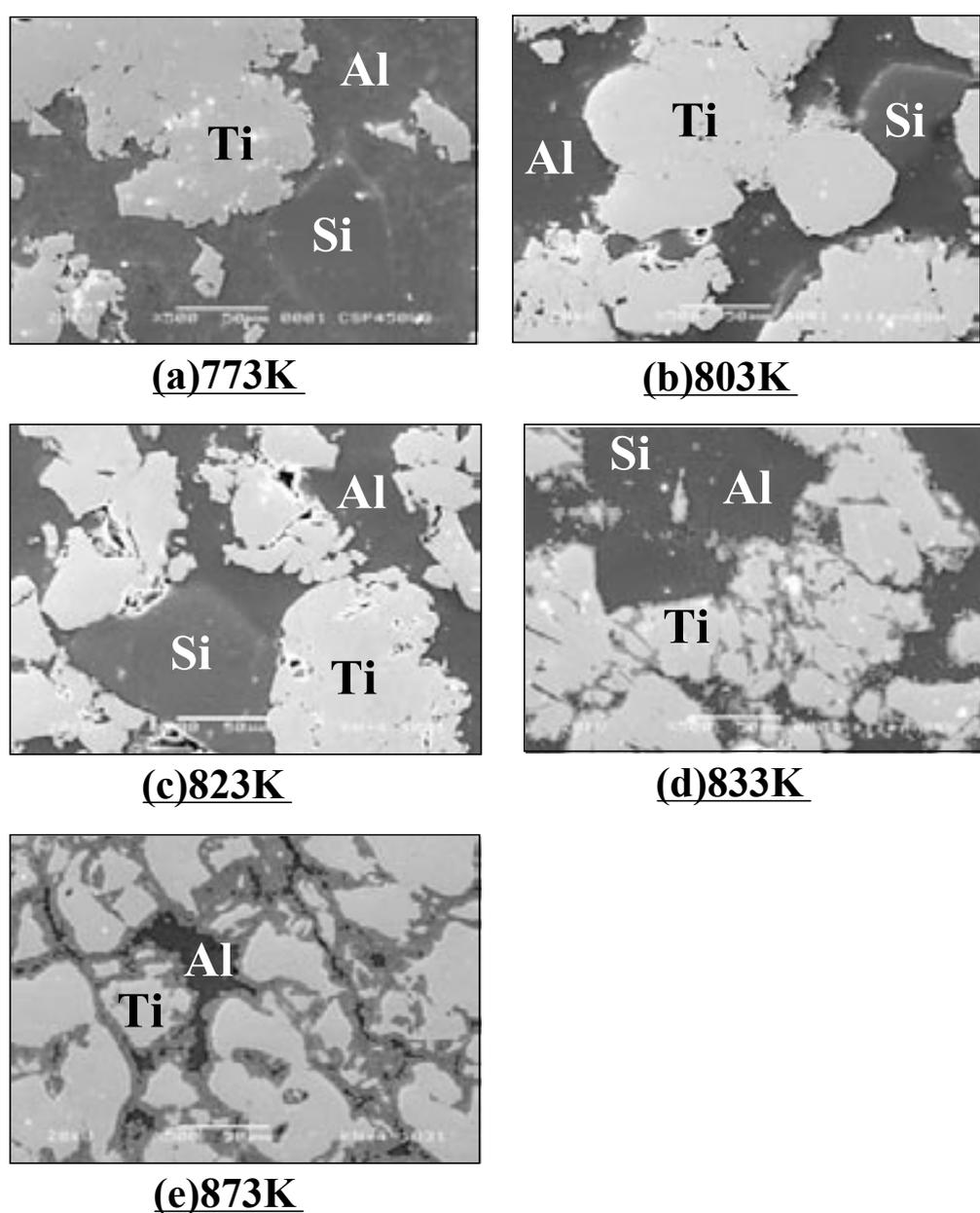


Fig. 2 SEM micrographs of TiAlSi compact sintered at a temperature of (a) 773K, (b) 803K, (c) 823K, (d) 833K and (e) 873K, respectively.

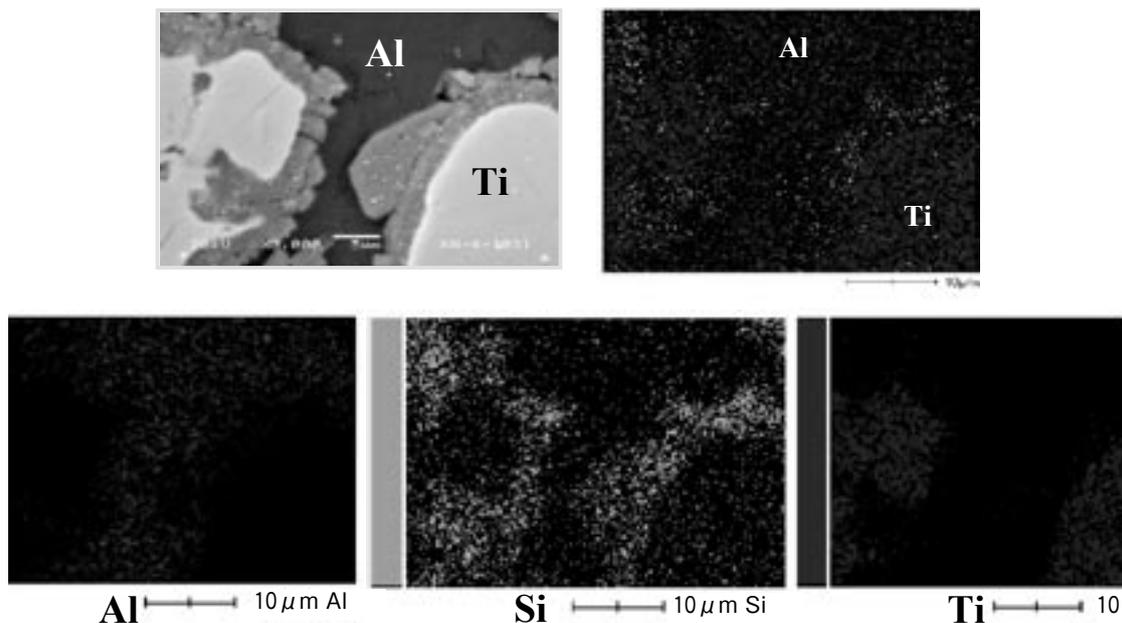


Fig. 3 SEM micrograph and mapping of TiAlSi compact sintered at 873K.

で認められた第4相を同定するためにXRD測定を行ったが、 Al_3Ti やその他の2元系金属間化合物として同定することはできなかった。成分分析では、第4相の何れの箇所からもTi, Al, Siの全成分が検出され、第4相は3元系の金属間化合物と考えられる。さらに、873Kで作製した焼結体で認められた第4相を入射ビーム径 $1\mu m$ 以下の最小径に絞ったWDS成分分析と反射電子像観察の両面から解析したところ、少なくとも2相が存在し、おおよそTi:Al:Si=2:6:1~1.5のAlリッチ相と2:3:4のSiリッチ相を確認することができた。このことから、第4相は少なくとも2種類以

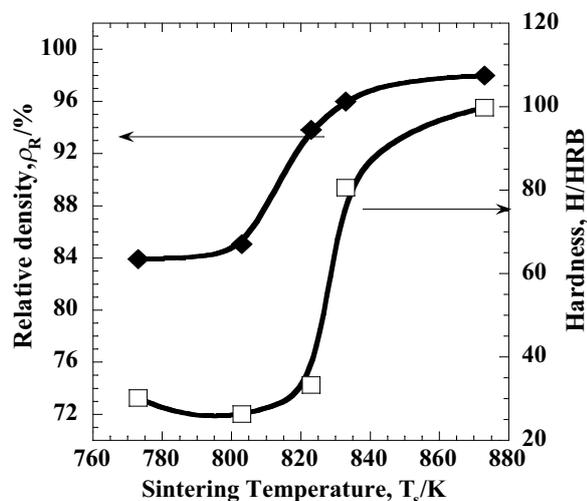


Fig. 4 Change of relative density, ρ_R and hardness, HRB as a function of sintering temperature.

上の三元系金属間化合物からなるものと考えられる。

Fig.4は、焼結圧力49MPa、保持時間300s一定として作製した焼結体の相対密度(◆)およびロックウェル硬度(□)に及ぼす焼結温度の影響を示している。相対密度は焼結温度の増加とともに高くなり、Al-Siの溶出が生じなかった最高温度823Kでは94%となった。また硬度に着目すると、溶出が生じた833Kを境に急激な増大現象が認められた。硬度増大の原因は、金属間化合物相の形成および焼結密度の向上によるものと考えられる。Fig.5に示すように、823K以下の焼結体では主として隣接するチタン粒子間界面に空隙が認められた。その原因としては、出発原料粉末には表面起伏のある粉碎粉を用いたため、チタン粒子の表面起伏

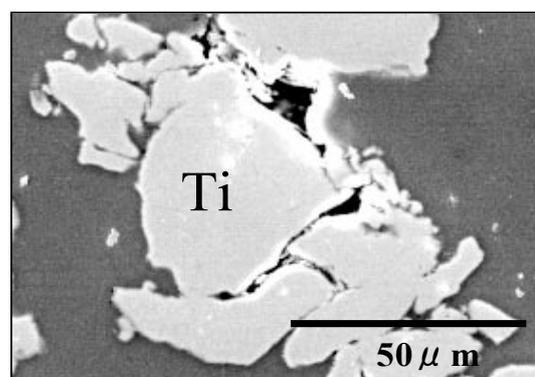


Fig. 5 SEM micrograph of a compact sintered at 823K.

が激しい微小領域に対してアルミニウム相が塑性流動により安定的に流入できなかったことが考えられる。そこで、溶出が生じなかった最高焼結温度823Kで加圧力を増加させて焼結を行うと、60MPaで約98%の高い相対密度が得られるとともに、硬さも73HRBまで増加することが判った。Fig.6は焼結温度を823K一定とし、加圧力を49MPaから90MPaまで変化させたときの焼結体組織を示すSEM像である。温度を823K一定に保っても、加圧力が高くなると833K以上の焼結体と同様の金属間化合物相の形成が認められ、圧力

の増大と共に厚さが増加する傾向が見られた。

823K×49MPaおよび823×93MPaで作製したTiAlSi焼結体試料を673Kに保持した後、289Kの水中に投入した。Fig.7はその前後のSEM像を示す。同図から明らかなように金属間化合物を含む試料にはほとんどクラックが見られないのに対して、金属間化合物を含まない試料では一面に割れが発生した。このことから、金属間化合物層は焼結体の耐熱衝撃性を高める効果を有しており、ターゲット材に有用な組織であることが分かる。

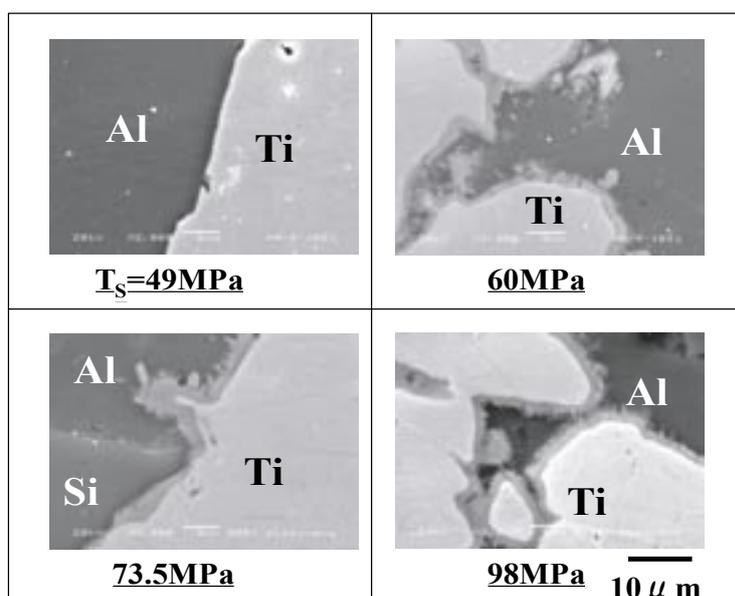


Fig. 6 SEM micrographs of TiAlSi compact sintered at 823K under the pressure of (a) 49MPa, (b) 60MPa, (c) 73.5MPa and (d) 90MPa respectively.

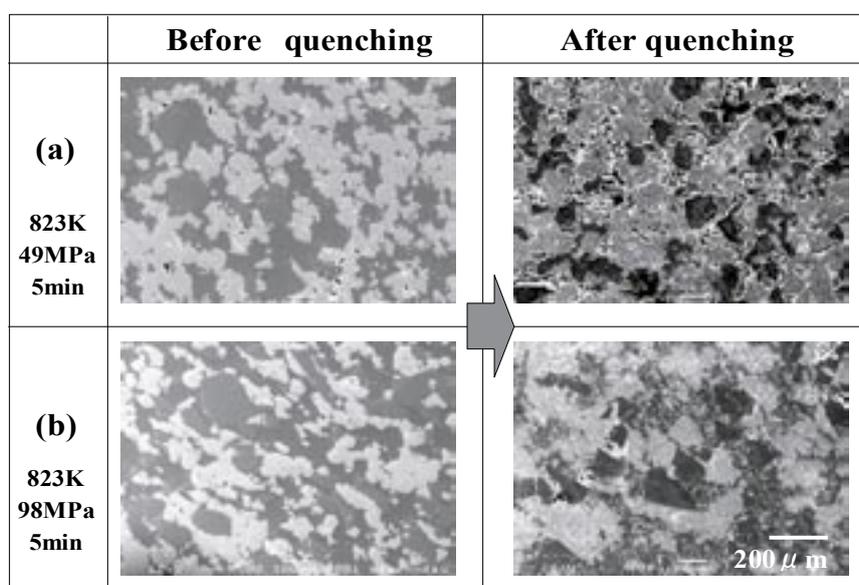


Fig. 7 Structure change of TiAlSi sintered compacts by water quench from 673K to 289K.

3.2 ターゲットの試作

以上の条件中で最適条件は、溶出が起こらず最も相対密度の高かった823Kであったので、焼結温度を823KとしてTiAlSi焼結体ターゲット(160mm×100mm)を作製した。ただし大型焼結体の作製では、小型焼結体の作製においてチタン粒子間などで認められた空隙を改善する目的から出発原料として球状のチタン粉末(純度99.7%以上、粒度-45 μ m)を用いた。また、シリコン粉末についても99.99%の高純度品(200mesh)に変更した。最終的には97%の高い値を得、効率的に大型焼結体を作製することができた。Fig.8は、作製した直径190mm×厚さ8mmの焼結体から切り出した160mm×100mm×8mmの角型ターゲット(Ti₅₀Al₄₀Si₁₀合金)の外観を示している。また作製した大型焼結体の5箇所密度測定、組織観察、硬さ測定、機械的性質の測定等を行い、ほぼ均質な焼結体が作製できることも確認できた。

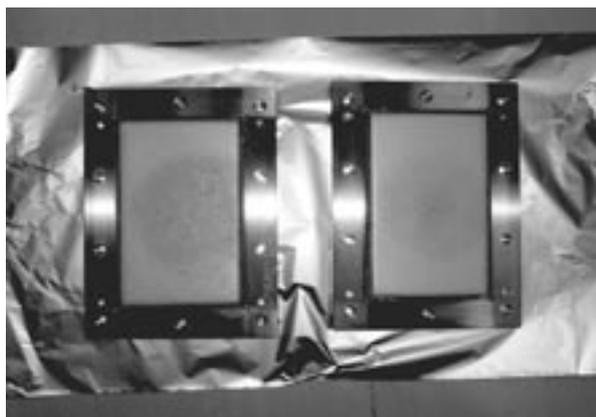


Fig. 8 Appearance of TiAlSi targets of 160mm × 100mm prepared from the compacts of Φ 190 mm sintered by PCPS method.

3.3 試作したTiAlSiターゲットを用いたTiAlSiN薄膜の作製

Ar流量10sccm、基板加熱無しの条件にて窒素流量を制御して製膜を行った。N₂流量15sccm一定の条件下で作製した膜ではTi=25.4%, Al=17.7%, Si=4.7%となった。これら三元素の組成比はターゲット組成比(Ti=50%, Al=40, Si=10%)にほぼ近いものであることがわかる。Ti-Al-Si-N薄膜のN₂流量によるX線回折(薄膜法)パターンの変化をFig.9に示す。Fig.8において、N₂流量5~15sccmで、B1型構造のTiNピークの他に2 θ \approx 34°付近にTi-Al-N薄膜では見られなかったブロードなピークが観察される。他方、XPS分

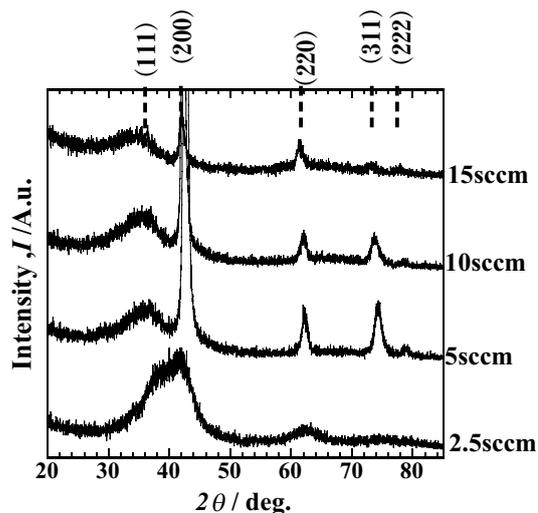


Fig. 9 X-ray diffraction patterns of TiAlSiN films (prepared from the TiAlSi targets) in glancing incidence mode with varying N₂ flow rate.

析から膜中のSiはSi₃N₄として存在するものと考えられる。Calvalhoら⁶⁾によれば、(Ti_{0.54}Al_{0.28}Si_{0.18})₅₀N₅₀膜においてX線回折によりアモルファス相が検出され、それがSi₃N₄およびAlNで構成されるとの報告もある。本研究の膜では5%程度とSi濃度は低く、X線回折で検出されるほどのアモルファス相が形成されることは、このアモルファス相が単なるSi₃N₄ではなく、複合窒化物相ではないかと考えられる。いずれにしても、本研究のTi-Al-Si-N薄膜は直径10nm以下のTi-Al-N結晶粒と少なくともSi₃N₄を含むアモルファス相の2相からなるナノコンポジット膜であると考えられる。

加熱無しおよび573Kの基板加熱条件にて、Ar流量を10sccm一定とし、N₂流量を変化させてTi-Al-Si-N薄膜を製膜した。比較のために573KでTi-Al-N膜も製膜した。それらの膜の硬度およびヤング率のN₂流量依存性をFig.10に示す。両膜の塑性硬さはN₂流量の増加と共に上昇し、10~15sccmでほぼ飽和した。ヤング率もほぼ同様の傾向を示した。しかし、最大値を比較すると塑性硬さについては、Ti-Al-N膜が36GPa、Ti-Al-Si-N膜が43GPaであり、Ti-Al-Si-N膜の方が約20%高い値を示したのに対し、実効ヤング率ではTi-Al-N膜が407GPa、Ti-Al-Si-N膜が360GPaと、Ti-Al-Si-N膜の方が低い値を示した。一般的に材料のヤング率が高いほど硬度も高くなる傾向を示す。しかし、本研究で使用している硬度は塑性硬さ、Hplである。Reboutaら⁹⁾によると、Ti-Si-Nナノコンポジット膜に関して、5~10at%のSi添加によりヤング率が低下しながらも塑性硬さが最大値を示すことが報告さ

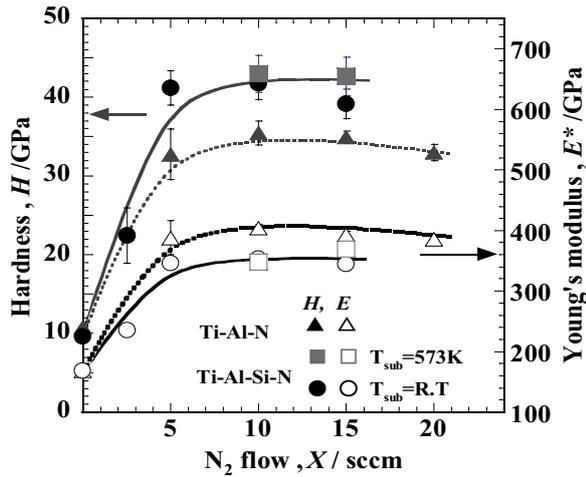


Fig. 10 Influence of N_2 flow rate on the mechanical properties of TiAlSiN films.

れている。このことから、Ti-Al-Si-N膜は低いヤング率で高い塑性硬さを示すナノコンポジット膜の特徴を有しているものと考えられ、試作ターゲットが期待通りの特性を有することが明らかになった。

4. 結言

ナノコンポジット膜の作製に有用なターゲット材料を開発することを目的とし、Ti=50at%, Al=40at%, Si=10at%の組成比の混合粉末をPCPS法を用いて焼結実験を行った結果、以下のことがあきらかになった。

- (1) 焼結圧力49MPa, 保持時間300s一定とし、焼結温度773K~873Kの範囲で焼結を行った結果、焼結温度が833K以上ではAl-Siの溶出が発生した。
- (2) 833K以上で作製した焼結体では、主としてチタン相を囲むように金属間化合物相の形成が認められ、焼結温度の増加とともに厚くなる傾向が認められた。
- (3) 焼結温度が833K未満の焼結体では、圧力が低い場合には液相焼結が十分に起こらず、最高でも823Kで94%であったが、圧力を60MPa以上に高めると98%まで焼結密度が向上した。
- (4) 金属間化合物層は焼結体の耐熱衝撃性を高める効果を有している。
- (5) 直径190mm×厚さ8mmの均質で高密度(97%)の焼結体を得ることができ、160mm×100mm×8mmの角型ターゲットを試作した。
- (6) 上記試作ターゲットを用いてスパッタ成膜したTiAlSiN膜は金属元素の組成比がターゲットのそ

れとほぼ同じであり、塑性硬さ43GPaが得られ、TiAlN膜よりも優れた特性を示し、試作ターゲットが期待した特性を有することがわかった。

今後の研究の見通し

ご支援いただいた研究を通して、難焼結材のTi, Alを主成分とする混合粉末を溶出が発生しない比較的低温で焼結し、97%の高密度で均質なターゲット材を得ることができた。今後は、このPCPS技術の他の合金系への展開が考えられ、特に金属-セラミックス複合ターゲットの作製技術開発とそれを用いたスパッタリング膜の研究を進めて行きたいと考えている。

参考文献

- 1) M. Tokita: "Mechanism of spark plasma sintering", Proc. of the Inter. Sympo. on Microwave, Plasma and Thermochemical Processing of Advanced Materials, S. Miyake and M. Samandi ed., Osaka Japan, JWRI Osaka University, (1997)69-76.
- 2) L. Rebouta, C.J. Tavares, R. Amio, Z. Wang, K. Pischow, E. Alves, T.C. Rojas and J.A. Odorizola: "Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering", Surf. & Coat. Technol., 133-134, (2000) 234-239.
- 3) M. Nose, Y. Deguchi, T. Mae, E. Honbo, T. Nagae, K. Nogi: "Influence of sputtering conditions on the structure and properties of Ti-Si-N thin films prepared by r.f.-reactive sputtering", Surf. & Coat. Technol., 174-175 (2003) 261-265.
- 4) M. Palrinska-Wojtan, A. Karimi, T. Cselle, M. Morstein: "Conventional and high resolution TEM investigation of the microstructure of compositionally graded TiAlSiN thin films", Surf. & Coat. Technol., 177-178 (2003) 376-381.
- 5) In-Wook Park, Sung Ryong Choi, Ju Hyung Suh, Chan-Gyung Park, Kwang Ho Kim: "Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system", Thin Solid Films, 447-448 (2004) 443-448.
- 6) S. Calvalho, L. Rebouta, E. Ribeiro, F. Vaz, M.F.Denannot, J. Pacaud, J. P. Riviera, E. Paumier, R. J. Gaboriaud, E. Alves: "Microstructure of (Ti,Si,Al)N nanocomposite coatings", Surf. & Coat. Technol., 177-178, (2004) 369-375.

液相核発生過程制御による半導体傾斜組成粒子膜の開発

Development of the Composition Shifting Semiconductor Film by Controlling Nucleation

04106

研究者 京都大学 工学研究科 助手 神田 陽一 Yoichi Kanda

Abstract

Present transparent conductive films utilized for solar cells are produced mainly by using ITO (Indium tin oxide). The main component of ITO, indium is rare metal and is said to become lack in near the future. Therefore the development of the new transparent conductive film is the urgent business.

In these days, die sensitized solar cells are anticipated to become new major solar cells. Their electrode is composed with titania crystals coated on the transparent conductive film. It is said that its best manufacturing process is the wet type procedure, that is, the nucleation and crystal growth. However it is said to be difficult to develop it. I think the difficulty come from the lack of the knowledge to control its real behaviors. In this study, as the first state of the development of transparent semiconductor electrode, the nucleation process of tin oxide generated by the hydrolysis of tin chloride (IV) was investigated.

Through this study, following conclusions were obtained.

1. Larger crystals can be obtained by the calcination of the amorphous precursor than fine crystals.
2. A transparent conductive film were successfully developed by spreading and calcinating the hydrolysis product of tin chloride under high concentration and low pH conditions.

研究目的

近年各地で研究が行われている湿式太陽電池には、酸化スズによる既製の透明導電性ガラスの上に酸化チタン微粒子による多孔質酸化還元電極を形成して用いられることが多い。しかし酸化チタンは、導電性が低く、また既製導電性ガラスに用いられている酸化スズとの電氣的相性が悪いため、光電変換効率は10%前後にとどまっている。現在は透明導電体と酸化還元電極材は別々に検討が行われているが、更なる高効率化には、電極反応部と集電部を一体化して考える必要がある。また太陽電池コストの低廉化のためには液相での

粒子生成・塗布による方法の開発が期待される。

本研究では、ワイドギャップ半導体粒子の液相核生成段階のメカニズムを明らかにし、核発生段階の制御により、液相法で傾斜組成粒子膜の開発を試みることを最終目標として、それに必要な各パラメータを明らかにすることを目的とする。

研究成果の概要

はじめに

現在太陽電池に用いられている透明導電膜の大半

は、ITO(酸化スズインジウム)である。この透明導電膜は、近年のタッチパネルやフラットディスプレイ等、需要が加速度的に伸びている。しかしこのITOに用いられているインジウムはレアメタルで埋蔵量が限られており、このままの需要増加が続けば、2010年には枯渇の可能性があるといわれている。特に近年では、太陽電池のコストの半分が透明導電膜コストとなっており、代替導電膜の開発が急務となっている。また色素増感太陽電池等の新しい太陽電池に最適な透明導電膜の探索も行われている。

現在主流の透明導電膜製造プロセスは、真空プロセスでの製造が主流であるが、究極的には液相法での製造がコスト的に最良と考えられている。しかし、現状では満足な性能が得られず研究もあまり行われていない。これは精密な粒子発生プロセスが理解できていないからとも考えられる。そのため、まず、核発生状態から良く検討し直す必要がある。また色素増感太陽電池のように電極と触媒がともに無機酸化物半導体で構成されるものもあり、液相法での半導体透明電極の製造プロセスが再び注目され始めている。

このような背景のもと、近年、酸化亜鉛が代替導電膜の候補として、各方面で研究が行われている。湿式製造法も比較的活発に検討されている。本研究では、湿式による傾斜組成光透過性導電膜製造プロセスの基

礎研究として、まず、酸化スズ系における核生成過程に的を絞って、検討を進めた。

実験方法

所定濃度の四塩化スズ水溶液を調製し、塩酸またはアンモニア水でpHを調整後、所定温度で静置した。溶液は紫外可視分光光度計で吸光度の経時変化を測定するとともに、生成物を走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、粉末エックス線散乱 (XRD) で分析した。また元素分析はエックス線光電子分光分析 (XPS) で行った。

透明導電膜試作のための基板にはカバーガラスを用い、サムコ社製プラズマ装置BP-1を用いて、1 Paの水蒸気含有アルゴンガス中で100W、1分間処理し、表面を親水化した。加水分解した塩化スズ溶液 (スズ酸ゾル) をカバーガラスにドクターブレード法で塗布した。乾燥後、管状炉で、空気流通雰囲気下で、500℃、30分間焼成した。

結果と考察

1. 温度の影響

図1は、0.01 mol/dm³四塩化スズ水溶液を室温 (20

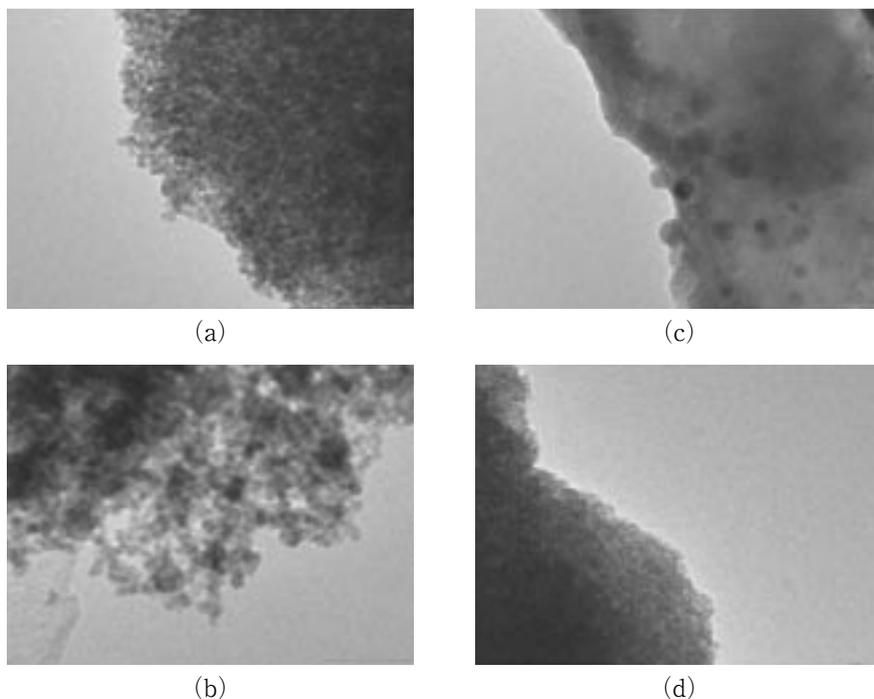


図1 生成粒子の形態の温度依存性 (a) 90℃ 30分後, (b) 90℃ 12時間後, (c) 20℃ 30分後, (d) 20℃ 12時間後

± 2℃) または90℃において静置した場合の生成粒子のTEM写真を示す。反応温度が室温の場合、反応開始後30分ではアモルファス状の物質であり、12時間後には粒径3 nmの粒子に成長した。溶液は時間とともに白濁した。一方、反応温度90℃の場合、30分後には粒径3 nmの比較的単分散な粒子が生成した。また12時間経過後も大きな変化は認められなかった。溶液は、加熱直後から白濁した。これらより、90℃の場合には反応と粒子生成が一瞬で終わる一方、室温下では粒子成長が緩慢に進行することがわかる。以後、経時変化の検討は、室温にて行った。

2. 水素イオン濃度の影響

2.1 吸光度の経時変化

溶液濁度の増加は、粒子状物質の生成を示し、また紫外域での吸光度変化は、物質の電子状態の変化を反映する。そこで加水分解による溶液の経時変化を評価するため、紫外可視分光光度計で吸光度の経時変化を測定した。図2は、濃度0.01mol/dm³の四塩化スズ水

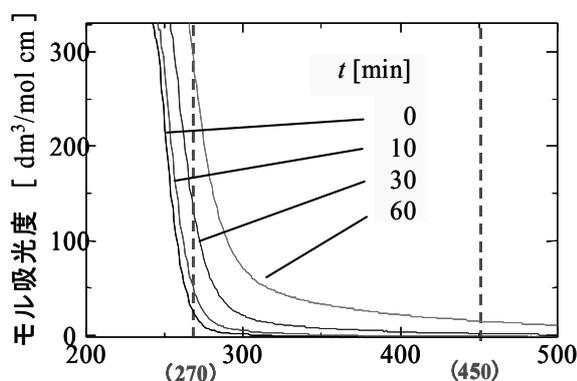


図2 紫外可視吸光度の経時変化

溶液 (pH 1.6 (無調整)) の吸光度の経時変化を示したものである。時間とともに、可視域、紫外域ともに吸光度が増加することがわかる。以後、可視域波長は450nm, また紫外域では波長270nmでの吸光度を指標値とした。

2.2 pHの影響

四塩化スズ濃度0.01mol/dm³, 反応温度は室温とした場合において、種々のpHにおける波長450nmおよび270nmでの経時変化を図3に示す。

酸性領域から中性領域では、pHとともに、白濁が著しくなり、可視域の吸光度の経時変化もpHとともに迅速に上昇した。これは紫外域でも同様であった。一方、塩基性領域では、一旦白濁が生成するが、時間とともに再溶解し透明となり、可視域の吸光度は時間とともに減少した。しかし紫外域では吸光度の減少はみられなかった。これは、白濁の溶解が逆反応によるものではないことが示唆され、反応初期は溶液中でpHに偏りがあり、一時的に沈殿が生成するが、時間の経過とともにpHが均一になり溶解したものと考えられる。実際、ストップフロー法で混合した場合は、反応初期でも白濁した様子は見られなかった。

2.3 濃度依存性

図4に、可視域、紫外域での代表点として450nmおよび270nmでのモル吸光度の経時変化の四塩化スズ濃度依存性を示す。なお、静置中のpHの調整は行わなかった。濃度が0.001mol/dm³の場合は時間が経過してもほとんど吸光度に変化がないが、0.01mol/dm³の場合では、可視域、紫外域とも、時間とともに吸光度が増加した。また0.1mol/dm³では、可視域では全く吸光度に変化はなく、溶液も白濁しないが、紫外域では時間とともに吸光度が増加し、反応が進んでいることを示している。このときの吸光度の上昇速度は、濃度0.01mol/dm³の場合に比べるとはるかに遅い。

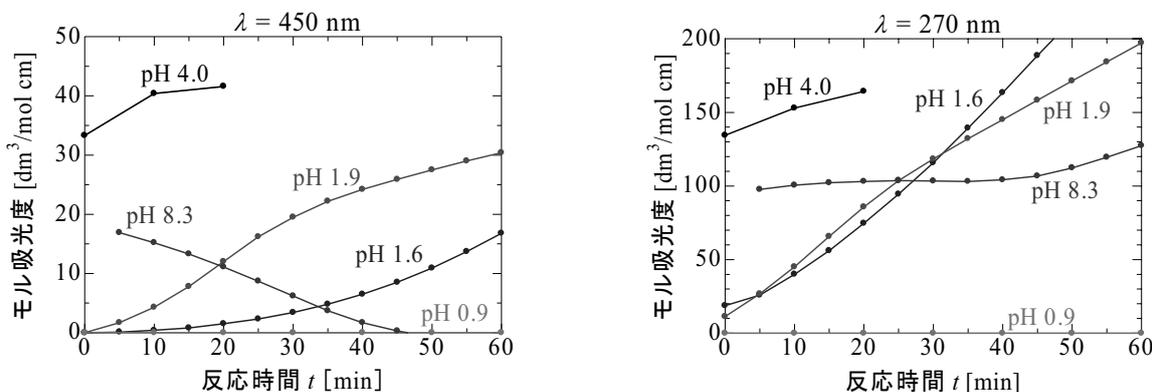


図3 (a) 可視域吸光度経時変化に対するpHの影響 (b) 紫外域吸光度経時変化に対するpHの影響

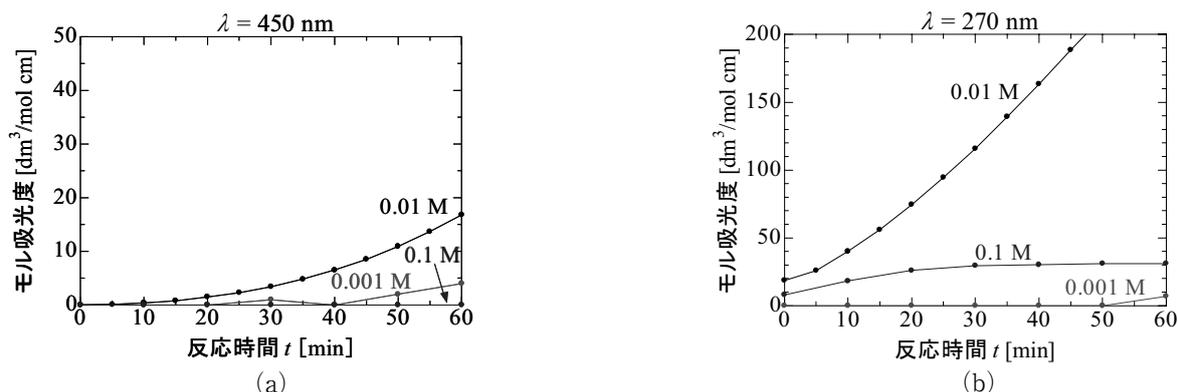


図4 (a) 可視域吸光度経時変化に対する四塩化スズ濃度の影響 (b) 紫外域吸光度経時変化に対する四塩化スズ濃度の影響

2.4 溶液状態領域分布図

図5に24時間静置後の溶液の状態を分類した領域図を示す。高濃度・低pH(範囲a)および低濃度・高pH(領域d)では、溶液は透明であった。領域aよりも少しpHが高い領域(b)では、白濁状態であったが、沈殿は生成しなかった。またこれら領域a, b, d以外(領域c)では、溶液は白濁し、沈殿が生成する。

つぎに領域a, b, c, dの代表点として、表1に示すような条件の点をそれぞれ条件A, B, C, Dとして定義し、以後、これら4点の条件で検討を行った。いずれも静置12時間後には粒子状物質が生成しており、溶液が透明であった条件AおよびDでも観察されたことは、紫外領域だけ吸光度が増加していたことと整合性がある。

表1 各代表点の条件

条件	濃度 [mol/l]	pH
A	0.1	0.9
B	0.1	1.0
C	0.1	3.2
D	0.01	8.7

3. 透明導電膜の作製と評価

3.1 導電性

実際に透明導電膜の試作を試みた。ここで、条件Dは四塩化スズ濃度が薄すぎて、塗布が困難であったため、条件A, B, Cについて、24時間静置後の溶液をガラス基板にドクターブレード法で塗布、焼成した。いずれの条件で作成した基板も、導電性が確認でき、またいずれも図6に示すように下の字が透けて見える

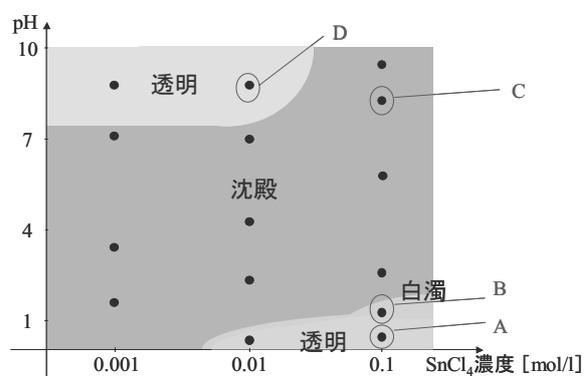


図5 溶液状態領域分布図



図6 条件A, B, Cにおいて作成した基板の写真

ほど透明であった。

膜厚は原子間力顕微鏡 (AFM) で測定し、導電性は二点法による電気抵抗の測定値で評価し、体積抵抗率を求めた。また、UV-visによって可視域の波長450 nmでの吸光度を測定し、膜厚当たりの光吸収係数を求めた。各条件での結果を表2に示す。

表2 条件A, B, Cでの透明導電膜の評価

条件	A	B	C
膜厚 (nm)	100	500	500
抵抗値 (M Ω)	1.10	4.70	12.6
体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.10	23.5	63.0
吸光度 (-)	0.05	0.99	0.90
光吸収係数 (1/nm)	5.0×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.8×10^{-3}

膜厚が薄く、透明性・導電性ともに優れているのは表2に示すように条件Aであった。

3.2 焼成の影響

焼成前後で導電性・透明性ともに大きく変化した条件Aおよび条件CにおけるTEM写真，回折像，XRDを図7～10に示す。また次式で示すScherrerの式より，結晶子径を算出した。

$$D = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \quad (1)$$

ここで D は結晶子径， K は形状因子(ここでは0.9とした)， λ はX線の波長(15.405nm)， θ は回折角， $\Delta 2\theta$ はピークの半値幅である。条件Aでは焼成前はアモルファス状であったが焼成後は平均結晶子径13 nm，粒径10～50nmの多結晶粒子となった。一方，条件Cでは，焼成前は結晶子径，粒径ともに3 nmの一次粒子であったが，焼成後は，平均結晶子径14nm，粒径15～20nmの粒子となった。焼成後は条件Aおよび条件Cともほぼ同じ結晶子径であったが，導電性は条件Aの方がはるかに優れていた。この理由は，アモ

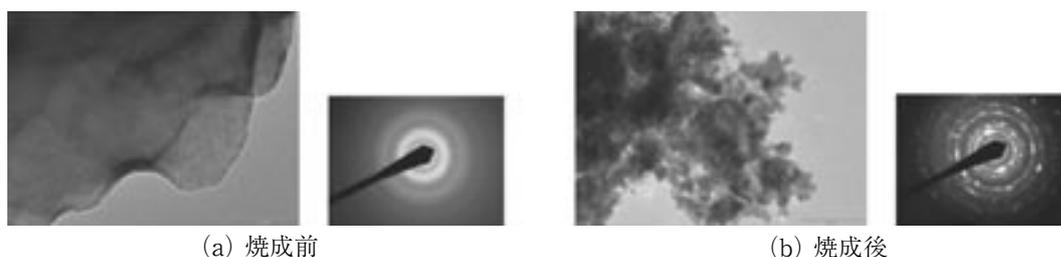


図7 焼成前後の条件AのTEM写真及び電子線回折像

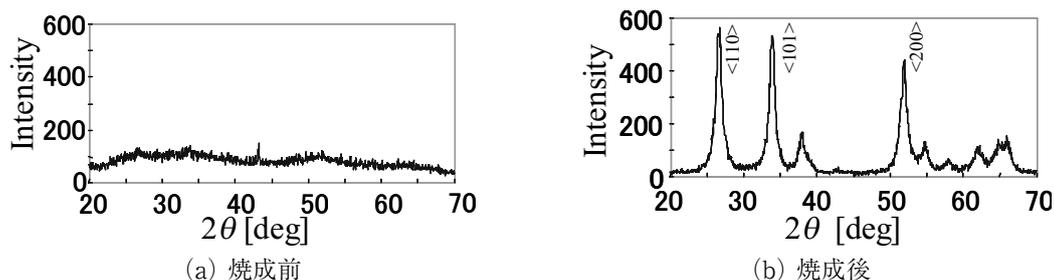


図8 焼成前後の条件AのXRD

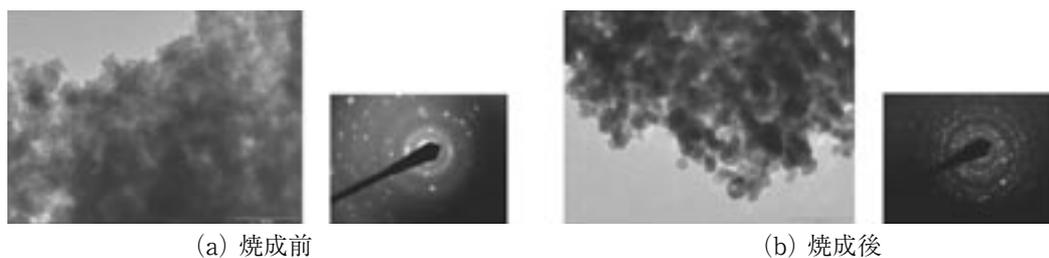


図9 焼成前後の条件CのTEM写真及び電子線回折像

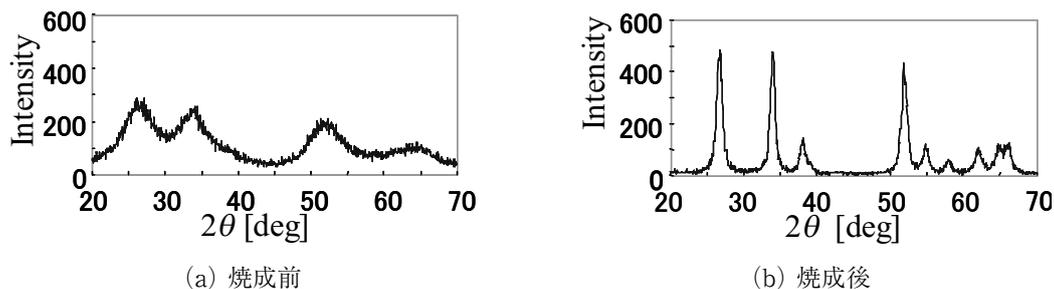


図10 焼成前後の条件CのXRD

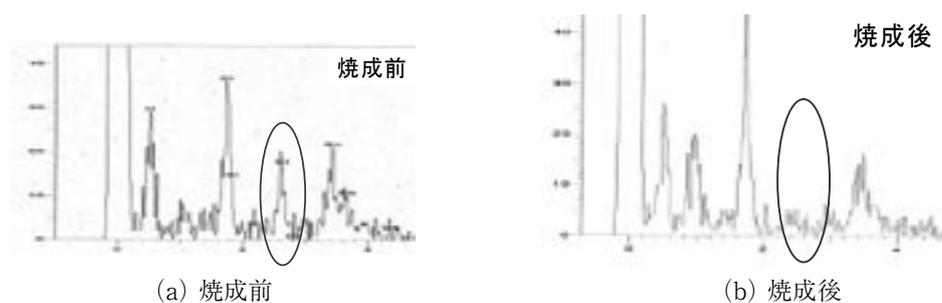


図11 焼成前後の条件AのEDXチャート

ルファス状態から結晶が連続的に成長し大きな粒子に成長したため、導電性に貢献したと考えられる。

また、条件Aの生成物の焼結前後のEDX分析結果を図11に示す。焼成前には明らかにClが検知された（図中丸印）が、焼成後には消失した。これは焼成前には、塩化すずの未反応分、もしくは反応の中間体が残存しているが、焼成後はそれらの不純物が消失したことを示している。また、このことは本プロセスが酸化すず膜を一段で作製できることを示している。

まとめ

本研究では、光透過性のある傾斜組成半導体膜作成のための基礎として、四塩化すずの加水分解プロセスでの酸化すず生成機構を検討するとともに、半導体透明導電膜の作製を試み、以下の結論を得た。

1. アモルファス状態の前駆体を焼成する方法で結晶の大型化が可能である。
2. 四塩化スズの高濃度、低pH条件での加水分解物を塗布、焼成することにより良質な透明導電膜を作成することに成功した。

今後の研究の見通し

今後の課題としては、本加水分解プロセスを用いる場合、塗布・焼成条件の検討が必要であるとともに、焼成時の形態変化を詳細に把握する必要がある。これにより、液相法での導電膜作成が一般に困難であるとされる理由が明らかになり、傾斜組成膜の液相法での実現に一步近づくと考えられる。さらに、フッ素のドーピングによる特性改善も考えられる。

流動電位法によるナノ粒子充填構造と表面荷電状態評価

Characterization of Surface Charge and Packing State by Streaming Potential Method

04107

研究代表者 横浜国立大学大学院工学研究院

助手中村一穂 Nakamura Kazuho

共同研究者 横浜国立大学大学院工学研究院

教授松本幹治 Kanji Matsumoto

Abstract:

The particle packing state and surface charge condition of the cake layer formed during microfiltration of PMMA latex beads were characterized by the streaming potential method. It was confirmed that in later stage of the cake filtration the streaming potential depended on particles forming the filtration cake regardless of membranes used. The packing state and surface charge condition of the cake layer were characterized by the analyzing the conductivity dependence of the streaming potential of the cake layer with a space charge model as fitting parameters of $2r_p$, which is an index of the distance between particles in the cake layer, and q_p , which is the surface charge density of the particles. These fitting parameters reflected the effects of the particle size and voidage of the cake layer and the change in $2r_p$ was consistent with the change in the cake structure. These observations showed that the streaming potential method for filter cakes can be used for the characterization of the packing state and surface charge condition of particles.

研究目的

流動電位法は、微粒子や多孔体の表面荷電密度やゼータ電位の評価に使われている。流動電位の測定には通常測定対象の微粒子を測定セルに充填する必要があるが、細孔径が小さい場合には、充填が難しい、充填層の微粒子間の間隙が小さい場合はゼータ電位を求めために用いられるHelmholtz-Smoluchowskiの式適応範囲外となるなどの問題がある。本研究では、粒子の充填層として多孔質膜を用いたケーキろ過により形成したケーキ層を、測定した流動電位の解析にSpace Charge Modelに基づく式を用いることにより、サブミクロンの微粒子の表面荷電密度と粒子間の間隙を評

価する方法の開発を目的とした。

研究成果の概要

1. はじめに

微粒子の表面の物理化学状態は、微粒子を扱うプロセスにおける微粒子の挙動の理解やその制御、また微粒子の応用において重要な指標である。例えば、微粒子の凝集・分散状態は粒子表面の荷電状態や親・疎水性と密接な関係があることが知られており、また、粒子の表面を修飾し粒子の高機能化する試みも広く行われている。体外診断分野などの医工学の分野などでは

ナノアフィニティー粒子の特異的な物質認識機能や凝集・分散挙動が、タンパク質や核酸の分離、検出などに利用されており、さらなる高機能化が求められている。

ゼータ電位は微粒子の表面荷電状態を示す指標の一つであり、微粒子電気泳動法や流動電位法により測定することができる。電気泳動法は現在レーザードップラー法を用いた方法が広く用いられ粒子径分布も含めた高度な測定が可能であるが、装置が複雑で高価であること、測定に時間がかかるなどの問題点がある。一方、流動電位法は、光学系を持たない単純な装置で構成され迅速に測定ができ、測定液（流動液）を選ばずかつ測定対象を洗浄しながら測定ができるなどの利点があるが、測定セルへの粒子の充填など測定操作上の問題点や、測定結果を解析する上で、特に粒子径が小さい場合にはHelmholtz-Smoluchowskiの式の適応条件から外れるなどの問題点がある。

我々の研究グループでは、多孔質膜による膜ろ過プロセスにおいて、膜の細孔構造や分離に伴う細孔構造の変化のモニタリング技術として流動電位法の適応可能性について検討してきた。この試みは、膜ろ過プロセスが、生じている現象の複雑性から、原液の性状、膜の種類および操作条件などの与えられた条件からプロセス性能を予測することが一般に困難であるため、ろ過操作中に捕捉された物質により経時的に変化する多孔質膜の状態を常にモニタリングしその結果に基づく制御を行う新しいろ過システムの開発を目的としている。この検討の中で、流動電位法は測定の簡易性、非破壊的に測定できるなどの特徴を有することより多孔質膜のモニタリング技術として優れていることを確認し、膜細孔表面の見かけゼータ電位、表面荷電密度および細孔径がモニタリング可能であることを示した。その応用として、10nm程度の細孔径を有する限外ろ過膜の細孔径評価や、膜と微粒子、溶質などの静電的な相互作用について検討してきた¹⁾。

本研究では、これまで検討を行ってきた流動電位法による膜細孔径および表面荷電密度の評価技術を微粒子の堆積層に適応し、微粒子の表面荷電および微粒子充填層の粒子間隙の評価法の開発を目的とした。

2. 解析方法

流動電位の解析には、測定対象の粒子間隙が狭くHelmholtz-Smoluchowskiの式の適応条件から外れる

ため、スペースチャージモデルの解析解を用いた。毛细管の流動電位は、測定液の電気伝導度 λ 、表面荷電密度 q_p および細孔径 r_p の関数として説明される²⁾。

$$\frac{\Delta E_{TM}}{\Delta P_{TM}} = \frac{q_p}{\lambda_{eff} \kappa \mu} \frac{I_2(kr_p)}{I_2(kr_p)} \quad (1)$$

ここで、 λ_{eff} は細孔内の有効電気伝導度、 κ はデバイ長の逆数、 I はベッセル関数である。一つの流動電位を説明する電気伝導度 λ 、表面荷電密度 q_p および細孔径 r_p の組み合わせは複数あるため、本実験では流動電位の電解質濃度依存性を詳細に測定し、その結果を式(1)で解析することにより表面荷電密度と細孔径を決定した。

3. 実験方法

実験装置図をFig.1に示す。原液は、加圧タンクを用いて窒素により加圧され、膜モジュールでろ過される。加圧タンク内のKCl濃度は連続的に変化できるようになっている。膜のハウジングの両側には電位差測定用の白金黒電極が取り付けられている。膜間電位差はデジタルマルチメータ、電気伝導度は電気伝導度計(TOA, CM-40G)により連続的に測定した。流路は、恒温槽を用いて25℃に保った。圧力は0~0.4MPaの範囲で制御した。

使用した多孔質膜はセルロース混合エステル精密ろ過膜(Millipore:MF-Millipore製)である。使用した膜の細孔径は、0.05 μm (VM)、0.1 μm (VC)、0.22 μm (GS)の3種類である。微粒子としてPMMA微粒子(MPシリーズ:綜研化学製)を用いた。使用した粒子

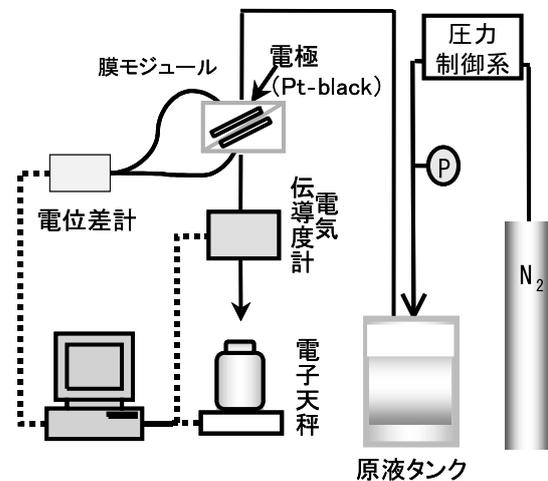


Fig. 1 測定装置概略図

の粒子径は、0.15, 0.4, 0.8 μm である。

ろ過時の微粒子分散液として、KCl水溶液を用いた。KCl水溶液は使用前に細孔径0.5 μm の精密ろ過膜でろ過し除粒子した。ろ過原液は、所定量のPMMA粒子を超純水に加え、所定のKCl濃度に調整したものを超音波で5分間分散させた。

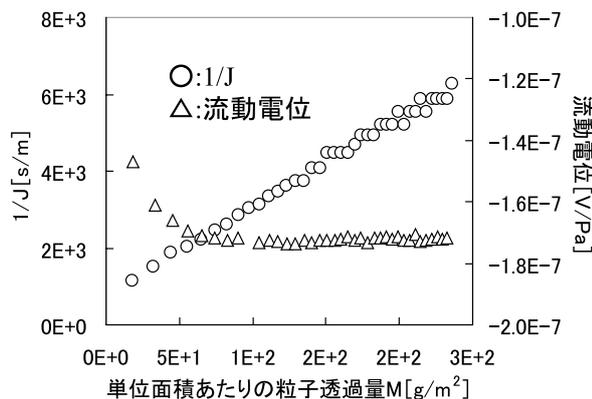
測定は、①微粒子を含まないKCl水溶液を用いて清浄な膜の流動電位の電気伝導度依存性を測定した後、②微粒子を含むKCl水溶液をろ過しケーキ層を形成させ、③再び微粒子を含まないKCl水溶液を用いてケーキ層と膜の流動電位の電気伝導度依存性を測定した。ケーキ層を形成させる微粒子ろ過の際には、窒素による加圧、定圧、減圧の行程を繰り返し、流動電位を一定時間間隔で測定した。

4. 結果と考察

4.1 ろ過中のろ過抵抗と流動電位の変化

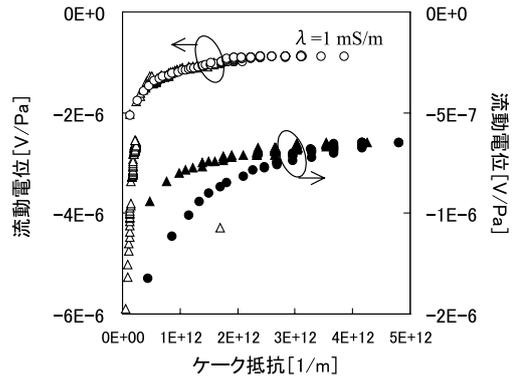
4.1.1 粒子ろ過中に観察される流動電位の変化（典型例）

微粒子はろ過の進行に伴いケーキ層としてろ過面に蓄積される。このケーキ層の成長に伴う透過抵抗の上昇および流動電位の変化の典型例をFig.2に示す。透過抵抗は、単位膜面積あたりの粒子の透過量に対して直線的に上昇した。この傾向はケーキろ過が生じていることを示しており、他の実験条件に関しても同様にケーキろ過が生じていることを確認した。一方、流動電位は、ろ過初期に低下し、その後一定になる傾向が



使用膜	0.1 μm
使用粒子	0.4 μm
濃度ppm	400
電気伝導度[S/m]	0.1

Fig. 2 粒子ろ過中に観察される流動電位の変化（典型例）。



	Particle Size [μm]	Pore Size [μm]
○	0.4	0.22
△	0.4	0.1
●	0.15	0.22
▲	0.15	0.1

Fig. 3 流動電位の変化に及ぼす膜細孔径と粒子径の影響。

あった。この変化は、流動電位を支配する電位差の発生する場所が、ろ過初期の膜から、ケーキの成長の伴うケーキ層へ移行する過程を反映したものと考えられる。

4.1.2 粒子の種類と膜の種類の影響

ろ過の進行に伴う流動電位の変化は、膜細孔径と粒子径の組み合わせの影響を受けた。Fig.3にケーキ抵抗と流動電位の関係に及ぼす膜細孔径と粒子径の影響を示す。流動電位の値は、ろ過初期は膜細孔径に依存する値を示すが、ろ過の進行に伴い使用した膜細孔径に関わらず、粒子径に特有の一定値に収束した。これは、ろ過の進行に伴い支配的な圧力損失の場所が膜からケーキへ徐々に移行し、これに伴い流動電位の値も膜の細孔構造からケーキ層の構造を反映するようになるためと考えられる。この結果から、流動電位の収束する値は、膜細孔径に関わらず粒子特有の物性を反映していることがわかった。

4.2 粒子間隙と表面荷電密度の評価

4.2.1 ケーキ層の粒子間隙と表面荷電密度

流動電位の電気伝導度依存性を測定し、式(1)で解析することにより粒子間の間隙および表面荷電密度を求めることができる。式(1)はその導出に毛細管を仮定しているため解析により求まる値は毛細管相当半径 r_p となるが、ここでは $2r_p$ を粒子間隙の指標として扱った。Fig.4にろ過前の膜および粒子ろ過後の流動電位の電気伝導度依存性を示した。どちらの条件においても流動電位は電気伝導度の上昇に伴い上昇し0に近づく傾向があった。また、これらの曲線は、

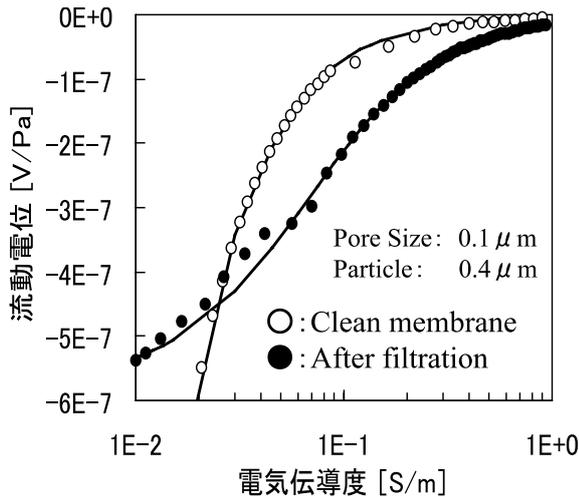


Fig. 4 流動電位の電気伝導度依存性

式 (1) を精度よくフィッティングすることができ、 r_p および q_p をフィッティングパラメータとして決定することができた。得られたフィッティングパラメータをTable 1に示す。ろ過前・ろ過後の $2r_p$ は、それぞれ清浄な膜の細孔径、細孔表面荷電密度、およびケーキ層の粒子間隙、粒子表面の表面荷電密度を意味しているものと考えられる。この値の妥当性を検討するために清浄な膜について同様に評価した結果をTable 2に示す。 $2r_p$ の値は細孔径の値を反映して変化し、膜の公称細孔径の約半分の値を示した。本方法でえられた r_p の値は絶対値に関しては十分に明らかになっていないが、膜細孔径に比例した値を示すことがわかる。よって、ケーキ層に対する評価値に関しても相対

Table 1 フィッティングパラメータ
(膜細孔径100nm, 粒子径 400nm)

フィッティングパラメータ	膜のみ	膜+粒子
細孔径 ($2r_p$) [nm]	47	27.6
表面荷電密度 [mC/m ²]	-3.7	-12

Table 2 清浄な膜の細孔径と表面荷電密度の評価

膜の種類	VM	VC	GS	HA
公称孔径 [nm]	50	100	220	450
細孔径 ($2r_p$) [nm]	25.6	47	94	190
表面荷電密度 q_p [mC/m ²]	3.7	2.3	1.8	3.8

的な値として妥当性を有するものと考えられる。

4.2.2 粒子径の影響

流動電位法により評価される粒子間間隙 ($2r_p$) および表面荷電密度 q_p に及ぼす粒子径の影響をFig.5に示す。粒子間間隙 $2r_p$ は粒子径が大きくなるのに従い大きな値となった。粒子径が大きくなるにしたがい粒子間間隙は大きくなると予測され、本方法による評価値はそれを反映しているものと予測される。表面荷電密度は粒子径0.15および0.4 μm の粒子はほぼ等しい値であったが、粒子径0.8 μm の粒子では若干低い値が示された。

4.2.3 ケーキ層の空隙率の影響

本実験で用いた膜モジュールはケーキ層の高さが0.5mmになるとケーキの表面が膜支持体に接触し有効な過面積が減少する。このときのケーキ抵抗の変化からケーキ層の高さを算出し、ケーキ層の空隙率を求めた。また、ケーキ層の空隙率はケーキ形成時のろ過圧力の影響をうけるため、ろ過圧力を変えることにより空隙率の異なるケーキ層を形成した。流動電位法により評価される粒子間間隙 ($2r_p$) および表面荷電密度 q_p に及ぼすケーキ層の空隙率の影響をFig.6に示す。

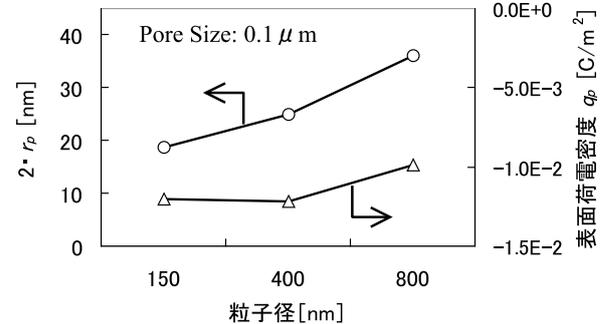


Fig. 5 $2r_p$ と q_p に及ぼす粒子径の影響

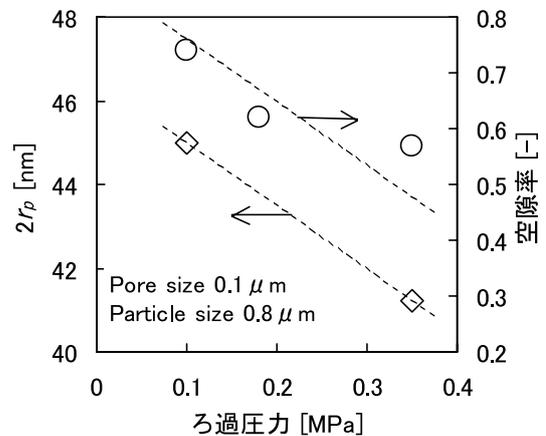


Fig. 6 $2r_p$ と q_p に及ぼすケーキ層の空隙率の影響

空隙率はろ過圧力が高いほど低い値を示した。粒子間空隙の値もこれに対応した変化を示し、ろ過圧力が高いほど低い値を示した。これらの結果は、本方法がケーキ層の空隙率を反映していることを示している。

5. まとめ

微粒子の精密ろ過過程において膜面に蓄積する微粒子の表面荷電状態と形成される微粒子蓄積層（ケーキ層）の空隙を流動電位法により評価する方法の検討を行った。その結果、ケーキろ過過程では流動電位は膜の種類に関わらず粒子の種類に特有の値に収束することがわかった。ろ過後の膜の流動電位の電気伝導度依存性を解析することにより、粒子層の粒子間空隙および粒子の表面荷電密度が評価できることが示された。流動電位法により評価された粒子間空隙は、粒子径の変化やケーキ層の空隙率の変化を反映して変化することがわかった。これらの結果より、流動電位法により多孔質膜を用いて形成させたケーキ層の表面荷電状態と微粒子間空隙が評価できることが示された。

今後の研究の見通し

今回の検討では、1種類の微粒子に関してその評価を行い、その評価結果の妥当性を示した。また、検討の中で装置や操作上の課題も明らかになってきている。今後、本法の実用化を目指し、測定自動化などより完成度の高い装置の作成、測定の一般性を確認するために異なる粒子形状、粒子径、素材の微粒子など広範にわたる測定対象について同様の評価試験を行いデータを蓄積していく予定である。

参考文献

- 1) 中村一穂, 科学と工業, 79(2), 65-72 (2005)
- 2) J.S.Newman, "Electrochemical Systems", Chap.9 (1991)

学会発表

- 1) 中村一穂, 稲村耕一郎, 新田見匡, 松本幹治, 「流動電位法による粒子の表面荷電と粒子間空隙の評価」, 粉体工学会2006年度春期研究発表会(2006), 講演要旨集,p.141
- 2) 中村一穂, 稲村耕一郎, 新田見匡, 松本幹治, 「流動電位法によるろ過ケーキ層の粒子間空隙の評価」, 化学工学会第38回秋期大会(2006)

環境半導体 β -FeSi₂ナノ粒子の創製と周期配列化

Synthesis of β -FeSi₂ Nanoparticles and Their Two-Dimensional Arrangement

04108

研究者 大阪大学産業科学研究所 助教授 石丸 学 Manabu Ishimaru

We have synthesized epitaxially-grown iron disilicide (FeSi₂) nanoparticles using an electron-beam evaporation technique and characterized them by transmission electron microscopy (TEM). An Fe film was deposited on a Si(100) substrate, followed by thermal annealing at 1073 K for 2 h. It was found that epitaxially-grown nanoparticles with an average size of ~ 10 nm were formed just beneath the Si surface, suggesting that the deposited Fe atoms diffuse into the substrate. Every single phase of nanoparticles was examined in detail by high-resolution TEM observation, nano-beam electron diffraction, and energy-dispersive x-ray spectroscopy. Plane-view and cross-sectional TEM observations revealed that these nanoparticles consist of α -, β -, and γ -FeSi₂. It was found that the morphology of nanoparticles is closely related to the phases. The α - and β - phases consist of angled hemisphere and asymmetric triangle-shaped nanoparticles, respectively, while γ -phase is hemispherical or columnar-shaped nanoparticles. These particle morphologies are discussed with respect to the lattice mismatches between the particles and the matrix.

研究目的

β -FeSi₂に代表されるシリサイド系半導体の多くは、地球上に豊富に存在し、かつ生物や地球環境に優しい元素から構成されるため「環境半導体」と呼ばれている。本物質はSi基板上に直接成長できるため、現在のSiテクノロジーの適用範囲を拡げることが期待される。本研究では、電子ビーム蒸着法により環境半導体ナノ結晶の創製し、その極微構造の詳細を透過電子顕微鏡法により明らかにする。更に、本物質の高機能化を達成するため、ナノ球リソグラフィ法を用いてシリサイド半導体ナノ結晶の2次元周期配列化を目指す。

研究成果の概要

1. はじめに

近年、環境問題のクローズアップとともに材料工学分野においてもプロセスから廃棄まで環境に低負荷の材料開発技術が求められている。シリサイド系半導体の多くは、地球上に豊富に存在し、かつ生物や地球環境に優しい元素から構成されるため「環境半導体」と呼ばれ、21世紀を担うエコ・エレクトロニクス材料として注目されている¹⁾。特に、鉄(Fe)とシリコン(Si)の化合物である半導体 β -FeSi₂では、波長1.55 μ mの赤外エレクトロルミネッセンスの実証以来、従来の熱電変換材料への応用に加えて、発光素子としての利用も拓け、近年精力的な研究が続けられている。加えて、

1.5 μm 帯は光ファイバーの最小損失領域に相当するため、この波長で発光する材料は特別の意味を持つ。

しかしながら、単結晶Si基板上あるいは基板内部に形成された $\beta\text{-FeSi}_2$ からの発光特性に関する報告は研究者によりまちまちであり、1.55 μm の強い発光を確認したとする報告もあれば、本物質は間接遷移型半導体で発光しないとの報告も存在する。この原因として、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 中の格子歪みがバンド構造の変化、ひいては発光特性に影響を与えることが指摘されている。格子歪みを有効に導入するには、Si基板上に $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノ結晶を成長させる方法が考えられる。しかしながら、従来の研究は良好な薄膜試料を得ることに注目した研究が進められており、ナノ結晶に関する研究は殆ど成されていない。また、これまで報告されている $\beta\text{-FeSi}_2$ の発光強度は未だ弱く、実用化に向けて発光強度および発光効率を上げる努力が現在も続けられている。

発光強度を増大させる1つの方法としては、 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノ結晶をSi基板上に周期配列化させることが挙げられる。高分子球を並べたテンプレート基板上にFeを蒸着すると、球の隙間にFe原子が侵入し、高分子球を取り除いた後はFe粒子が周期配列することが期待される(ナノ球リソグラフィ法)。この試料を熱処理するとFeとSiが反応し、これまで報告されていない2次元周期配列 $\beta\text{-FeSi}_2$ ナノ結晶が創製できると考えられる。本研究では、シリサイド系環境半導体ナノ結晶の創製技術を確認し、極微構造と機能化の関係を明らかにする。更に、ナノ球リソグラフィ法によりシリサイドナノ結晶の周期配列化を試みる。

2. 実験方法

HF:H₂O=1:50液により自然酸化膜を除去したSi(100)単結晶基板を直ちに電子ビーム蒸着装置に装入し、823Kで1時間保持した。この基板に真空度 10^{-6}Pa 、温度773Kで、Fe原子を蒸着した。水晶振動子で見積もられたFeの膜厚は2nmである。Feの酸化を防ぐため、試料表面にAl₂O₃を7nm蒸着した。原料に用いたFeおよびAl₂O₃の純度は、それぞれ99.97および99.99%である。FeとSiの反応を促進するため、得られた試料を高周波炉(真空度 10^{-3}Pa)にて1073Kで2時間熱処理した。熱処理試料の微細構造は、JEOL JEM-3000F透過電子顕微鏡(TEM)により調べた。断面TEM試料は、トライポッド型機械研磨機およびイオンミリングにより作製した。

3. 実験結果および考察

熱処理前の試料ではモノシリサイド($\epsilon\text{-FeSi}$)が形成されていたが、熱処理後にはダイシリサイド(FeSi_2)ナノ粒子が得られた。図1は、熱処理試料の(a)平面および(b)断面TEM観察の結果である。平面観察の結果(図1(a))、孤立したナノ粒子が分散していることが分かる。解析の結果、粒子の平均サイズは約10nm、標準偏差は $\ln\sigma=0.3$ であった。FeSi₂とSi基板の格子定数差のため、粒子内部にはモアレ縞が見られる。モアレ縞の間隔と方位は、粒子サイズと形態に依存しており、個々のナノ粒子は様々な歪み状態にある。図1(b)の断面観察より、半円状、円柱状など様々な形態を有するナノ粒子が基板内部に形成されており、堆積したFe原子がSi基板側に移動していることが分かる。

制限視野回折図形より、得られたナノ粒子は基板に対して方位配向していることが確認された。ナノビーム電子回折法により、各ナノ粒子の構造を同定した。図2は、ビーム径10nmで得られた回折図形とそれに対応するシミュレーションである。電子線の入射方向はSi基板に対して[100]方向である。いずれの回折図形においてもSiによる強いブラッグ反射に加えて、FeSi₂ナノ粒子による弱い反射が見られる。図2(a)は、 $\alpha\text{-FeSi}_2$ 相の(211)回折図形で、図2(b)とバリエーションの関係にある。一方、図2(c)は $\alpha\text{-FeSi}_2$ あるいは $\beta\text{-FeSi}_2$ の(001)回折図形に対応している。 $\alpha\text{-FeSi}_2$ の(010)面間隔は $\alpha\text{-FeSi}_2$ の(020)面間隔にほぼ等しいため、平面観察からだけでは両者を区別することは難しい。

ナノ粒子の結晶構造と形態の関係を明らかにするため、断面試料に対して高分解能(HREM)像観察を行

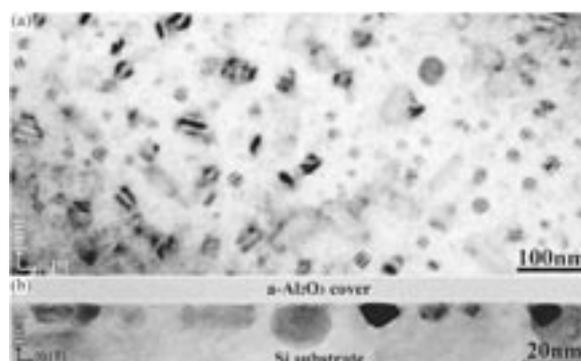


図1 1073K、2時間熱処理試料の(a)平面および(b)断面TEM観察結果

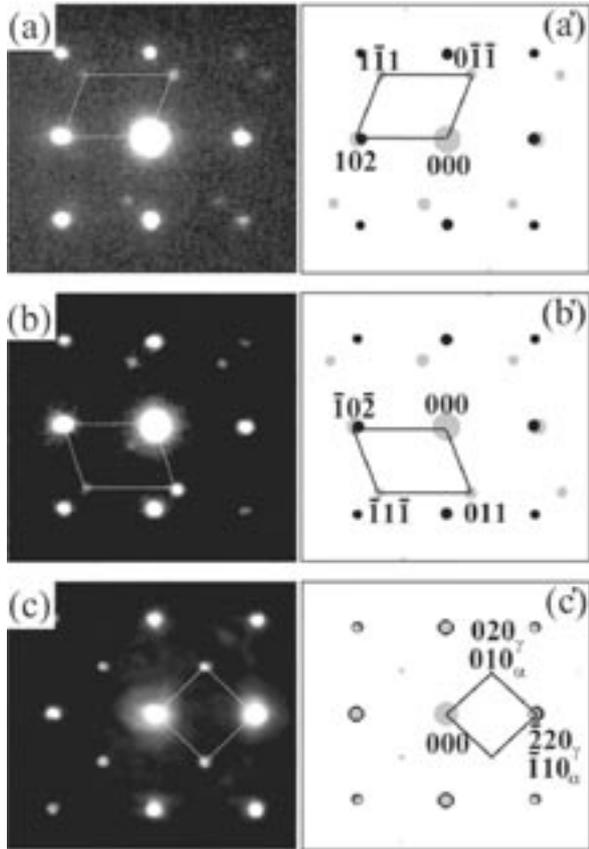


図2 (a, b, c)平面試料より得られたナノビーム電子回折図形と(a', b', c')シミュレーション

った。図3(a)は、半球状のナノ粒子から得られたHREM像である。電子線の入射方向は、Si基板の[011]方向となっている。粒子中の原子配列はSi基板のものと同一である。実際、FFTパターンもSiの(011)回折図形と一致している。Fe原子の有無を確認するためエネルギー分散型X線分光(EDX)測定を行った結果、基板(B)からはFeのシグナルが検出できないのに対し、ナノ粒子(A)からのスペクトルにはFeのピークが存在する(図3(b))。ナノビーム電子回折、HREM像およびEDXの結果より、半球状ナノ粒子は α -FeSi₂であることが明らかとなった。 γ -FeSi₂とSiの間の方位関係は、(001) _{γ} //(100)_{Si}, [110] _{γ} //[011]_{Si}である。

円柱状ナノ粒子のHREM像を、図4(a)に示す。EDX測定の結果、ナノ粒子中にFe原子の存在が確認された。このナノ粒子は、Si[111]方向にSi(111)面の3倍周期構造を有する。実際、ナノビーム回折図形(図4(b))およびFFTパターン(図4(c))においても3倍周期に対応する反射が見られる。このような周期構造は他の研究者によっても確認されているが、異なる解釈がなされている。例えば、Beharら²⁾はこの周

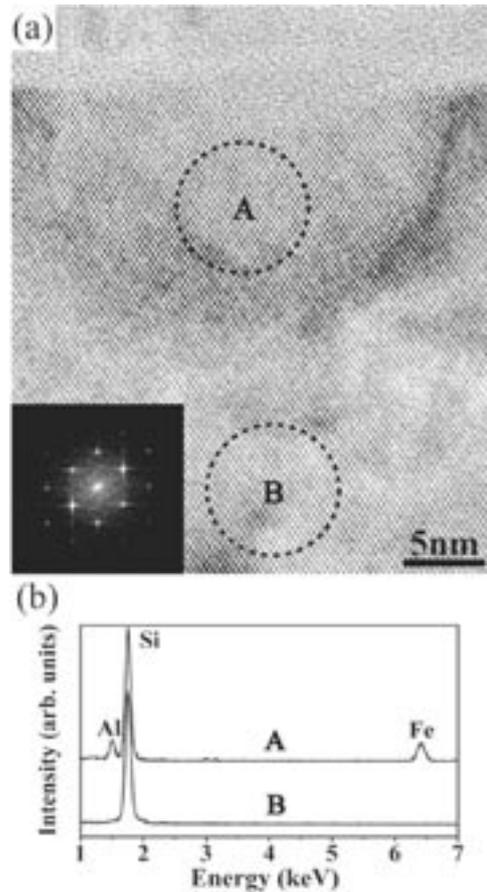


図3 γ -FeSi₂ナノ粒子の高分解能像と領域Aから得られたFFT図形。(b)(a)の領域AおよびBから得られたエネルギー分散型X線分光スペクトル

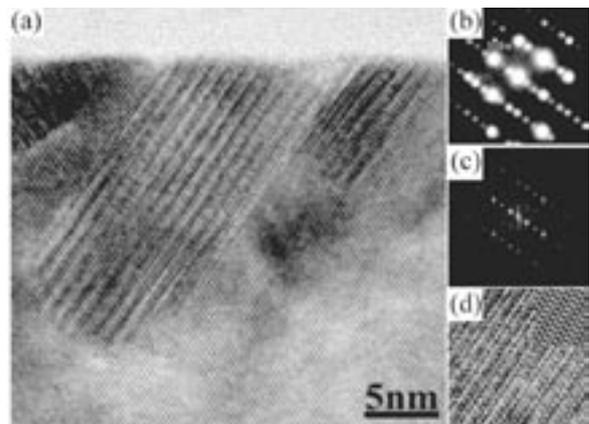


図4 図3とは異なる形態を有する γ -FeSi₂の(a)高分解能像, (b)ナノビーム電子回折図形, (c)FFTパターン, (d)マルチスライスシミュレーション像と実験結果の比較

期構造を γ -FeSi₂とSiの重なりによるモアレ縞と解釈している。一方、Shaoら³⁾は歪んだ β -FeSi₂によるものとしている。マルチスライス法によるHREM像シミュレーションの結果、 γ -FeSi₂とSiによるモアレ縞

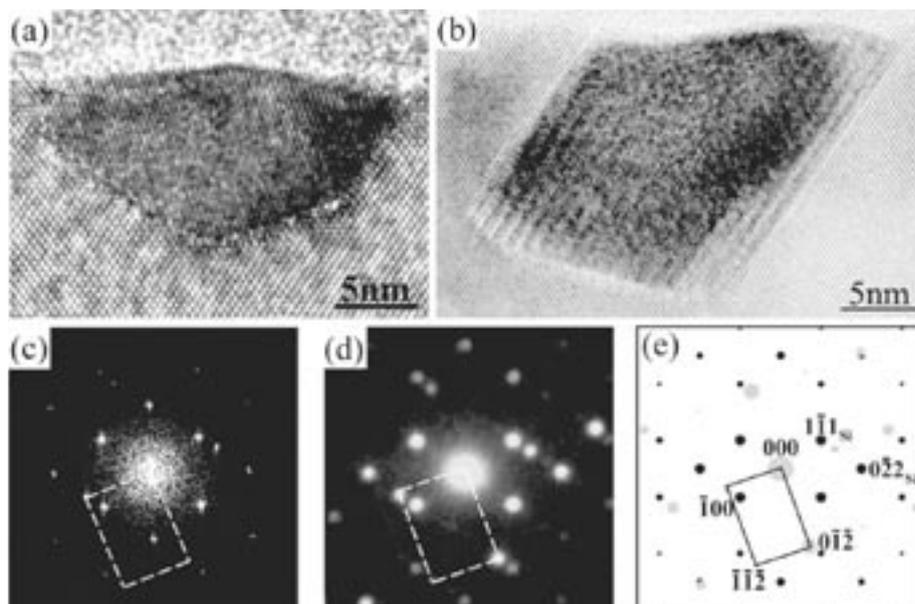


図5 α -FeSi₂ナノ粒子の(a, b)高分解能像, (c)FFTパターン, (d)ナノビーム電子回折図形, (e)シミュレーションパターン

で3倍周期構造は解釈できることが明らかとなった(図4(d))。

図5は α -FeSi₂のHREM像で、主に2種類の形態を有している。FFT(図5(c))、ナノビーム回折(図5(d))およびシミュレーション(図5(e))より、いずれの粒子も同じ方位を有することが確認された。 α -FeSi₂とSiの方位関係は、 $(112)_\alpha // (111)_{Si}$ 、 $[021]_\alpha // [011]_{Si}$ である。この方位関係は平面観察の御結果と一致している。

以上ここまでは、高温相である α -FeSi₂と状態図中に存在しない γ -FeSi₂の結果について述べてきた。制限視野回折により、ナノ粒子化によりこれらの相が多量に存在することが確認されたが、一部 β -FeSi₂ナノ粒子が存在していた。図6(a)は、逆三角形型ナノ粒子のHREM像である。 β -FeSi₂の原子配列を用いたマルチスライス像と良く一致しており、またFFTパターン(図6(b))も β -FeSi₂とSiの回折図形を重ね合わせたもので説明できる(図6(c))。 α -FeSi₂や γ -FeSi₂と異なり、界面には矢印で示したように格子不整合による顕著な歪みコントラストが見られる。

最後に、鉄シリサイド粒子を周期配列させた結果を示す。図7は、高分子球リソグラフィにより得られた試料を走査電子顕微鏡により観察したものである。白い領域は鉄シリサイドに相当するが、三角格子状に2次元配列していることが分かる。ただし、並んでいる領域は最大で $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 程度であり、広い領

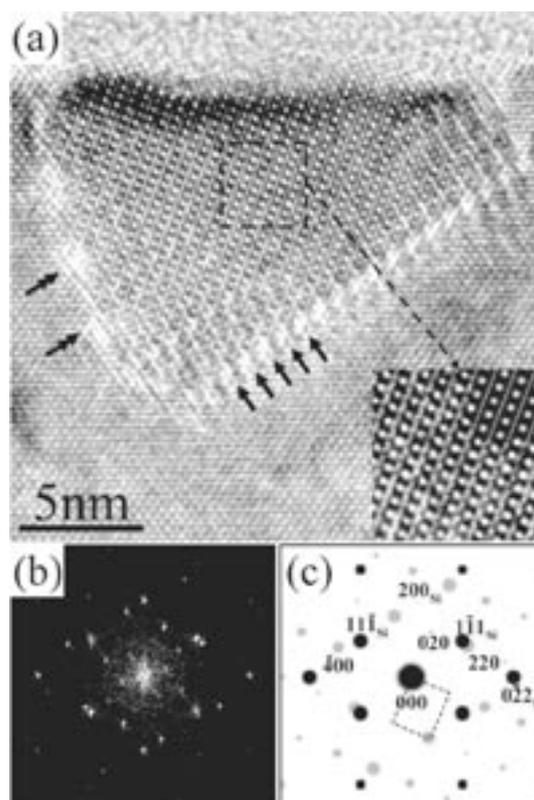


図6 β -FeSi₂ナノ粒子の(a)高分解能像, (b)FFTパターン, (c)シミュレーションパターン

域ではドメイン構造が確認された。

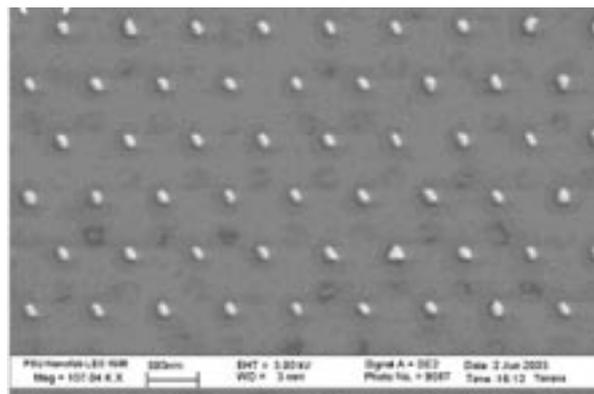


図7 高分子球リソグラフィー法により作製した2次元周期配列鉄シリサイドナノ粒子

今後の研究の見通し

本研究では β -FeSi₂の発光効率を高めるために、電子ビーム蒸着法によりナノ結晶を作製した。しかしながら、液体窒素温度におけるフォトルミネッセンス測定の結果、1.55 μ mの発光は確認できなかった。本発光については、Si基板中に導入された欠陥によるものとする報告も存在し⁴⁾、 β -FeSi₂の発光の有無についても検討する必要があると考えられる。一方、2次元周期配列化において得られたシリサイドナノ粒子には、目的とする β 相以外に多量の α 、 ϵ 、 γ 相が含まれていることが確認された。今後は、熱処理条件等を最適化することにより生成相の制御をすると共に、広範囲に渡る2次元周期配列領域を得ることを目指す。

参考文献

- 1) Y. Makita, AIP Conf. Proc. **404**, 3 (1997).
- 2) M. Behar, H. Bernas, J. Desimoni, X. W. Lin, and R. L. Maltez, J. Appl. Phys. **79**, 752 (1996).
- 3) G. Shao and K. P. Homewood, Intermetallics **8**, 1405 (2000).
- 4) B. Schuller, R. Carius, and S. Mantl, J. Appl. Phys. **94**, 207 (2003).

本助成金による主な発表論文

- 1) M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, Appl. Phys. Lett. **87**, 241905 (2005).
- 2) J. H. Won, K. Sato, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, J. Mater. Sci. **41**, 2611 (2006).
- 3) M. Ishimaru, K. Omae, I.-T. Bae, M. Naito, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, J. Appl. Phys. **99**, 113527 (2006).
- 4) J. H. Won, K. Sato, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, J. Appl. Phys. (in press).
- 5) M. Naito, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, J. A. Valdez, and K. E. Sickafus, Appl. Phys. Lett. (in press).
- 6) M. Ishimaru, K. Omae, I.-T. Bae, M. Naito, and Y. Hirotsu, Proc. 16th Int'l Microscopy Cong. (in press).
- 7) M. Naito, M. Ishimaru, and Y. Hirotsu, Proc. 16th Int'l Microscopy Cong. (in press).

金属粉末を原料としたマイクロチャンネルデバイス

Microchannel Devices Produced from Metallic Powder

04109

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 助教授 大 参 達 也 Tatsuya Ohmi

I propose a simple and economical method for producing free-form microchannels in metal bodies. The concept for my process is based on a microscopic infiltration phenomenon that often occurs during liquid phase sintering of a mixture of metal powders with different melting points. A shaped compound of the metal powder with lower melting point and an organic binder are used as the sacrificial core that gives the shape of the microchannel. A body-metal powder compact that includes the sacrificial core is sintered at a temperature between the melting points of the sacrificial-core metal and body metal. The organic binder is removed during heating of the powder compact, and infiltration of molten sacrificial-core metal into the body-metal powder produces a microchannel and a lining layer. I examined following combinations of metal powders: titanium-aluminum, nickel-aluminum, copper-tin, and iron-copper. Metallographic observations confirmed that microchannels were produced in the metallic bodies in all these systems. Furthermore, in the case of the titanium body metal with an Al-Cu alloy sacrificial-core metal, the inner wall of the microchannel was smoother than the case of titanium with aluminum. Content of alloying element such as copper or silicon in an aluminum alloy sacrificial-core metal influenced the composition and structure of the microchannel lining. This new insight indicates the potentiality of this microchanneling process for producing functional microchannel lining.

研究目的

マイクロチャンネルとは、数 μm ～数 $100\mu\text{m}$ の代表寸法を持つ微細な流路である。近年、このような微細流路を利用して化学反応の制御や熱交換を行うマイクロチャンネルデバイスの開発が進められている¹⁾⁻³⁾。この内、金属材料を基材とした金属系マイクロチャンネルデバイスは、耐熱性、耐熱衝撃性、高熱伝導率、高強度等の特性から、高温反応や厳密な温度制御を要する高難度化学反応に対応したマイクロリアクターや、電子機器用の高効率小型熱交換器等への利用が期

待されている。

このような金属系マイクロチャンネルデバイスの製造においては、金属材料の内部に任意形状のマイクロチャンネルを形成する手法が重要な基盤技術となる。従来検討されてきたマイクロチャンネル形成技術としては、精密機械加工、マイクロ放電加工、マイクロビーム加工、フォトエッチング、めっき・電鍍等⁴⁾⁵⁾があるが、これらはいずれも表面加工技術であり、多くの場合、加工された複数のユニットを精密に積層・接合する後工程が必要となる。プロセス簡略化および省コストの観点からは、金属材料の内部に直接マイクロ

チャンネルを形成する手法が望ましい。また、マイクロチャンネルの形成と同時に、その内壁を種々の機能を持つ合金、金属間化合物、触媒物質等で被覆することができれば、さらに広範な応用が期待できる。

研究代表者らは、このような観点から、粉末冶金的手法を用いてマイクロチャンネルとそれをライニングする金属間化合物層を金属成形体内部にその場形成するプロセスを検討してきた^(6,7)。このプロセスでは、例えばニッケル、チタン等の遷移金属粉末にアルミニウム細線を埋め込み、遷移金属の融点より低くアルミニウムの融点より高い温度で熱処理する。この熱処理の過程で、熔融したアルミニウムが周囲の遷移金属粉末間に浸透しつつ反応し、その結果として、アルミニウム線が占めていた場所が、金属間化合物によってライニングされた空洞となる (Fig.1参照)。すなわち、アルミニウム線は空洞形状を与える犠牲コアおよび金属間化合物形成のためのアルミニウム供給源として機能する。

しかし、犠牲コアとして金属の細線を使用する方法では以下のような問題がある。

- (1) 微細かつ複雑に分岐した形状を有するマイクロチャンネル・ネットワークを形成する場合には、細線の微細な折り曲げや接合などの工程が必要になる。
- (2) 犠牲コアの金属種としては、細線への加工が可能な金属に限定される。
- (3) チャンネル断面の形状やサイズを傾斜的あるいは局所的に変えることが困難である。
- (4) 細線内の合金元素の分布を制御することが困難であるため、ライニング層の組成や組織の傾斜的あるいは局所的な制御には対応できない。

本研究では、上記のような形状的あるいは組成的制約を克服するために、金属細線に替えて、金属粉末を原料として作製した成形体を用いるプロセスを提案し、その実施可能性について検討した。本プロセスでは、犠牲コア金属の粉末に有機バインダを混合するこ

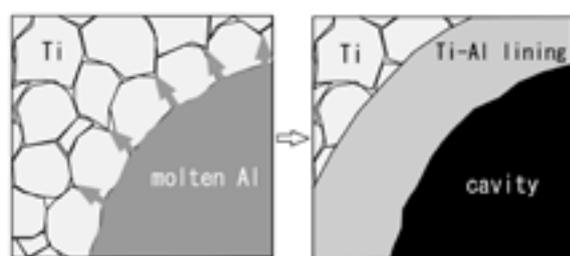


Fig. 1 Microchannel formation mechanism.

とにより流動性または可塑性を付与したコンパウンドを使用する。このコンパウンドは、例えば細いノズルから射出することにより、あたかも印刷するようにして任意形状に成形することが可能である。本プロセスでは、第三元素粉末を含む混合粉末や合金粉末を犠牲コアに用いることができるため、ライニング層の組成制御が可能になるものと推測される。本研究では、このような着想に基づく機能性マイクロチャンネルライニングの可能性についても検討を行った。

研究成果の概要

1. 実験

本プロセスの概念図をFig.2に示す。ここで、製品の本体を構成する金属を基体金属 (Body metal), チャンネル形状を与える金属を犠牲コア金属 (Sacrificial-core metal) と称している。基体金属と犠牲コア金属との組み合わせとして主に、① TiとAl, ② NiとAl, ③ CuとSn, ④ FeとCu, の4種類を検討した。Table 1に各金属粉末の純度と平均径を示す。状態図⁸⁾によれば、①, ②, および③の組み合わせでは、基体

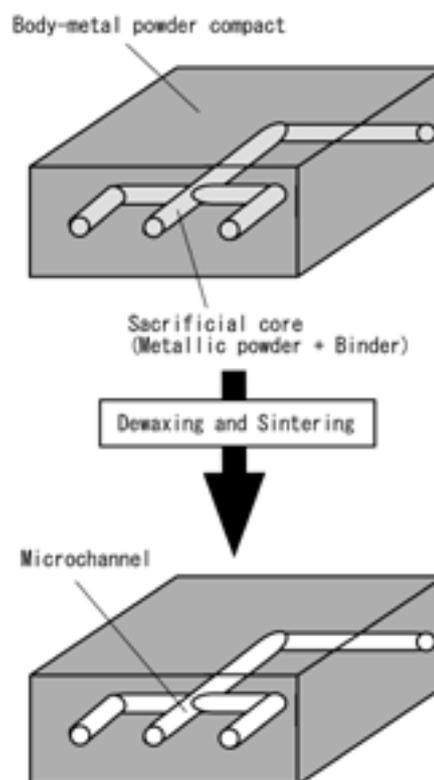


Fig. 2 Schematic illustration of the concept of the free-form microchanneling process.

Table 1 Purity and size of the metal powders used for free-form microchanneling experiments.

Metal	Diameter (μm)	Purity (mass%)
Ti	under 45	99
Ni	5	99.8
Cu	45~75	99.9
Fe	45	99
Al	100	99.7
Sn	38	99.99

金属と犠牲コア金属との反応によって金属間化合物が形成する可能性があるのに対し、④では各金属の固溶体のみが形成する。また、Fe中へのCu固溶量が僅かなため、専ら浸透現象によってチャンネルが形成すると考えられる。

犠牲コアに添加する有機バインダとしては、ロジン（松脂）と蜜蝋との質量比 1 : 1 の混合物を用いた。この有機バインダは湯煎による加熱で流動化する。また、溶剤としてテレピン油を混合することにより常温

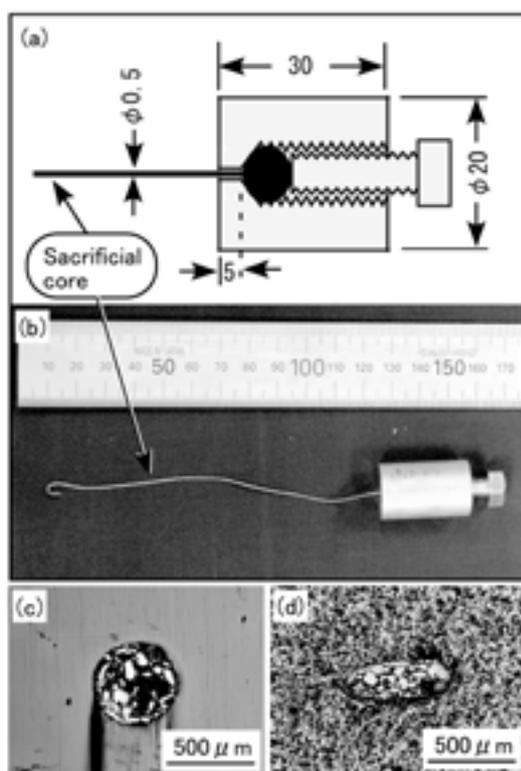


Fig. 3 Fabrication of the sacrificial core. (a) Schematic of the compound-extrusion equipment. (b) External appearance of the extrusion equipment with a filamentous sacrificial-core compound. (c) Optical micrograph of a cross section of the sacrificial core. (d) Optical micrograph of a cross section of the sacrificial core after compaction.

での流動性を付与することができる。

マイクロチャンネル形成実験の手順は以下の通りである。

犠牲コア金属粉末と有機バインダとを体積比 1 : 1 または 2 : 7 の割合で混合して可塑性を有するコンパウンドとした（本報告では特に断らない限り 1 : 1 混合の場合について述べるものとする）。続いて、Fig.3 に示すように、口径0.5mmのノズルからコンパウンドを射出することによって、直径約0.5mmの線状の犠牲コア成形体を作製した。なお、複雑に分岐する任意形状の犠牲コア成形体の作製法として、この他にも、流動性を付与した犠牲コアコンパウンドを用いて、インクジェットプリンタで印刷するような成形プロセスが可能と考えている。

次に、長さ15mmに切断した短線状の犠牲コアを基体金属粉末中に埋め込み、常温、大気中雰囲気下で金型成形して直径20mmの円柱状の圧粉体試料を作製した。圧粉体試料の模式図をFig.4(a)に示す。また、成形圧力、得られた圧粉体のサイズおよび相対密度をTable 2に示す。

Table 2 Pressing pressure, P_c , resultant size (height, H) and relative density, D_r , of powder compacts.

Body metal	P_c (MPa)	H (mm)	D_r (%)
Ti	624	5.4	85
Ni	312	6.7	68
Cu	312	5.9	81
Fe	624	5.9	75

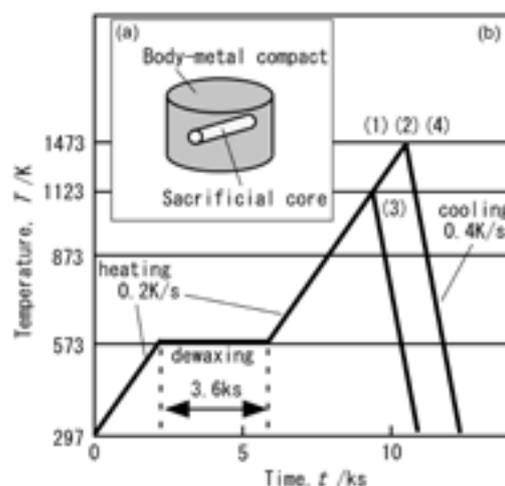


Fig. 4 Schematic of the body-metal powder compact with a sacrificial core (a) and time-temperature patterns for heat treatments (b). Combination of body metal and sacrificial-core metal: (1) Ti and Al, (2) Ni and Al, (3) Cu and Sn, and (4) Fe and Cu.

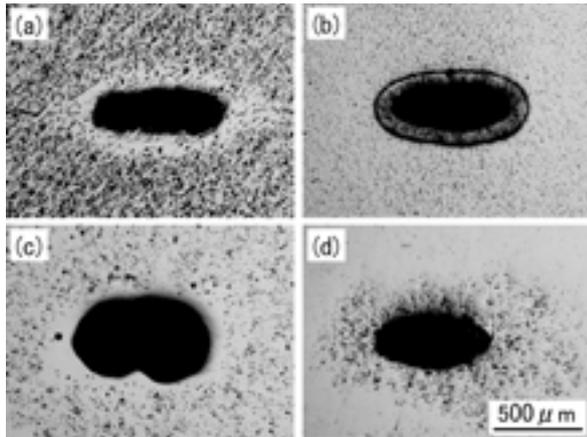


Fig. 5 Optical micrographs showing the formation of microchannels. Combination of body metal and sacrificial-core metal: (a) Ti and Al, (b) Ni and Al, (c) Cu and Sn, and (d) Fe and Cu.

Fig.4(b)は脱脂および焼結（マイクロチャンネル形成熱処理）工程における熱処理パターンを示している。まず、圧粉体試料を0.2K/secの昇温速度で573Kまで加熱後、3.6ks保持することにより有機バインダの脱脂を行い、さらに所定の焼結温度まで0.2K/secの昇温速度で加熱した後、炉冷した。焼結温度は、基体金属がTi, NiおよびFeの場合は1473K, Cuの場合は1123Kとした。熱処理時の雰囲気はアルゴンガスである。

2. 結果および考察

2.1 マイクロチャンネルとライニング層の形成

Fig.5(a)～(d)に、それぞれ(a)Ti-Al系、(b)Ni-Al系、(c)Cu-Sn系、および(d)Fe-Cu系の自由形状マイクロチャンネル形成プロセスにより形成したマイクロチャンネル近傍の横断面組織を示す。いずれの試料においても、マイクロチャンネルは犠牲コアが占めていた領域に形成し、長径が約0.5mmの楕円状の断面形状を呈している。この断面形状は、主として圧粉体作製時の一軸圧縮による犠牲コアの変形（Fig.3(d)参照）に起因するものであり、アルミニウム細線を犠牲コアとしたTi-Al系の実験でも類似の断面形状が観察されている⁶⁾。なお、本プロセスのように金属粉末と有機バインダとから作製される犠牲コアは金属線に比べて断面形状制御が容易であり、犠牲コアの変形を予め考慮に入れて初期形状を付与することも原理的には可能である。

次に、マイクロチャンネル近傍における組成分布の

測定例をFig.6に示す。Fig.6(a)および(b)は、それぞれTi-Al系試料におけるマイクロチャンネルの近傍の反射電子線像とAl濃度分布を示している。Fig.6(b)によると、Al濃度は最内周部のA点において約45mol% (30mass%)と最も高く、Tiバルク領域に向かって傾斜的に減少している。Al-Ti系平衡状態図⁹⁾によると、A点のAl濃度に対応する平衡相は、焼結温度1473Kでは[α -Ti固溶体+TiAl金属間化合物]二相であり、1437Kより低温では[Ti₃Al金属間化合物+TiAl金属間化合物]となる。したがって、Fig.6のマイクロチャンネル内壁近傍の構成相は、Ti₃Al, TiAl, または過飽和固溶体であると考えられる。

なお、犠牲コア金属粉末と有機バインダを体積比2:7の割合で混合した犠牲コアを用いた場合、マイクロチャンネル内壁近傍のAl濃度は約17mol% (11mass%)であった。この場合の平衡相は、焼結温度1473Kでは β -Ti固溶体単相であり、温度の低下とともに[α -Ti固溶体+ β -Ti固溶体], α -Ti固溶体単相を経て、室温では[α -Ti固溶体+Ti₃Al金属間化合物]となる⁹⁾。したがって、マイクロチャンネル

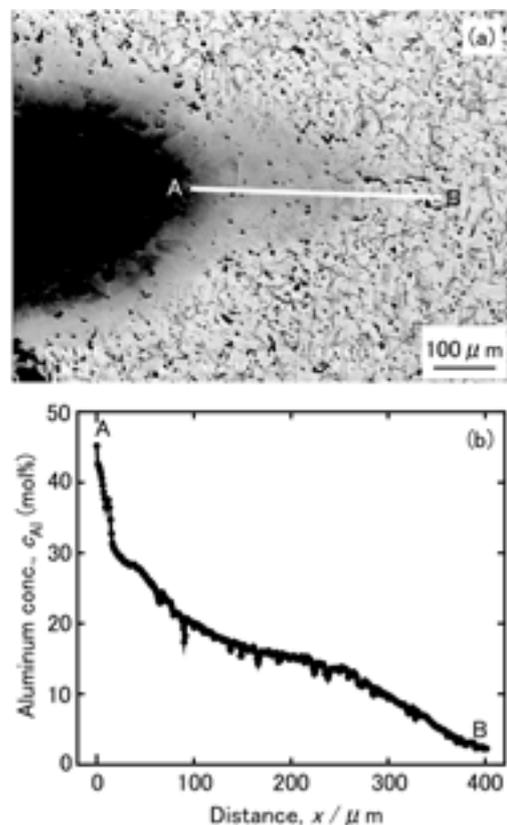


Fig. 6 Back-scattered electron image (a) and aluminum-concentration profile (b) near the microchannel in the Ti-Al specimen.

内壁近傍の組織は、Ti固溶体マトリックス中に金属間化合物粒子が析出した複相組織か過飽和固溶体から成ると考えられる。

一方、既報⁶⁾のように、直径 $500\mu\text{m}$ のAl細線を犠牲コアとして用いた実験では、焼結温度まで加熱後、直ちに炉冷する熱処理によってTiAl金属間化合物のライニング層が形成する。さらに、焼結温度まで加熱後1.8ks等温保持した場合、Al拡散の進行によってTiAl相が消失し、内壁近傍のAl濃度は2:7混合バイン

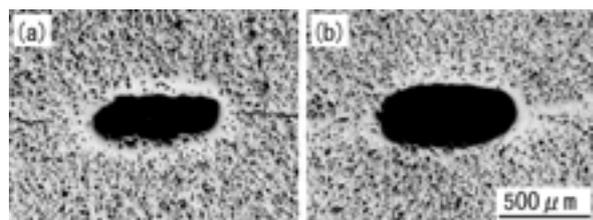


Fig. 7 Optical micrographs showing the effect of third-element addition to the sacrificial core metal on the formation of the microchannel. Combination of body metal and sacrificial-core metal: (a) Ti and Al-17mol%Cu, (b) Ti and Al-34mol%Cu.

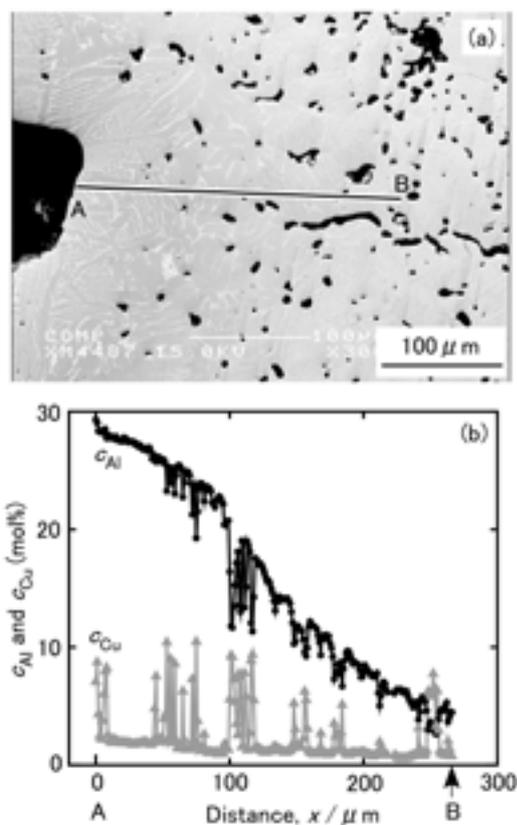


Fig. 8 Back-scattered electron image (a) and aluminum- and copper-concentration profiles (b) near the microchannel in the Ti-Al-Cu specimen produced with Al-17mol% Cu sacrificial-core metal.

ダの結果と同程度となる。すなわち、以上の結果は、犠牲コアのAl含有率が低い場合ほど、浸透現象と拡散によるAl濃度分布の均一化がより速やかに進行することを示している。

2.2 マイクロチャンネルライニングの組成に及ぼす犠牲コア金属組成の影響

Fig.7, 8および9は、犠牲コアへの第三元素添加の結果を示している。Fig.7(a)および(b)は、それぞれAl-17mol%CuおよびAl-34mol%Cu合金を犠牲コア金属とした場合のマイクロチャンネルの光学顕微鏡写真である。Fig.5(a), Fig.7(a)およびFig.7(b)を比較すると、犠牲コアへのCu添加によってマイクロチャンネル内壁がより滑らかになる傾向が確認できる。

Fig.8は、犠牲コア金属にAl-17mol%Cu合金を用いた試料における、マイクロチャンネル近傍の反射電子線像とAlおよびCuの濃度分布とを示している。また、Fig.9はAl-34mol%Cu合金を用いた場合の結果である。これらの測定結果から、 $x=0\sim 200\mu\text{m}$ の範囲の平均Cu濃度を求めたところ、Fig.8(b)では2.46mol%、Fig.9(b)では5.83mol%となった。この結果は、犠牲コ

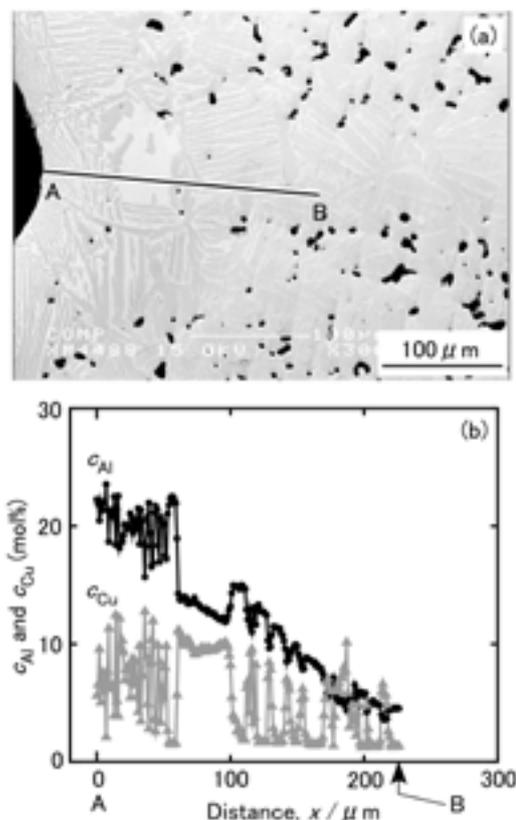


Fig. 9 Back-scattered electron image (a) and aluminum- and copper-concentration profiles (b) near the microchannel in the Ti-Al-Cu specimen produced with Al-34mol% Cu sacrificial-core metal.

Table 3 Effect of Si content of the sacrificial-core metal on the average and maximum Si concentrations in the lining layer.

Sacrificial-core metal	Average c_{Si}	Maximum c_{Si}
Al (0 Si)	0 mass%	0 mass%
Al+ADC12 (5.8 Si)	2.1 mass%	8 mass%
ADC12 (11.5 Si)	4.4 mass%	18 mass%

ア金属の組成がライニング層の組成に影響することを明瞭に示している。

次に、犠牲コア金属として実用Al-Si合金であるADC12合金 (Al-11.5mass%Si-2.5mass%Cu) を使用した場合の結果を示す。使用したADC12合金の粉末は平均粒径 $50\mu\text{m}$ のガスアトマイズ粉である。Table 3は、犠牲コアが(a)Al, (b)[Al+ADC12合金], (c)ADC12合金の場合のマイクロチャンネル壁面近傍における平均Si濃度と、さらにライニング層における最高Si濃度を示している。ここで前者は、Si分布領域における平均Si濃度である。Table 3において、マイクロチャンネル壁面近傍における平均Si濃度とライニング層中の最高Si濃度は、明らかに犠牲コア金属のSi濃度に比例している。

以上の結果から、犠牲コア金属に第三元素を添加することによって、マイクロチャンネルライニング層の組成や組織を制御できる可能性があることが示された。

今後の研究の見通し

本研究において、金属部材の成形と同時に部材内部に任意形状のマイクロチャンネル網を形成する自由形状マイクロチャンネル形成法の開発に成功した。本プロセスは、粉末冶金的な手法により、形状とネットワークポロジリーが制御された微細なチャンネル状空隙を形成すると同時に、金属間化合物等の合金から成る内壁被覆層をその場形成するという他に類例のない特徴を有しており、これにより、チャンネル内壁を機能材料で被覆してマイクロチャンネルデバイスの高機能化を図る技術へと発展する可能性を秘めている。また、金属粉末と異種金属液体の間で生じる微視的な反応浸透・拡散機構を金属の微細加工や被覆に利用するという観点は金属学的にも興味深い問題を提起している。今後、様々な金属系におけるマイクロチャンネルとライニング層の形成機構を明らかにするとともに、マイ

クロチャンネルライニング層を触媒担体として利用するなど具体的な応用を目指して研究を進めたいと考えている。

参考文献

- 1) R. J. Phillips: Microchannel Heat Sinks, *Advances in Thermal Modeling of Electronic Components and Systems Vol. 2*, Ed. by A. Bar-Cohen and A. D. Kraus, ASME, (1990), 109-184.
- 2) I. Papautsky, A. B. Frazier and H. Swerdlow: A Low Temperature IC Compatible Process for Fabricating Surface Micromachined Metallic Microchannels, *Proc. MEMS '97*, Nagoya, (1997), 317-322.
- 3) E. V. Rebrov, M. H. J. M. de Croon and J. C. Schouten: Design of a Microstructured Reactor with Integrated Heat-exchanger for Optimum Performance of a Highly Exothermic Reaction, *Catalysis Today*, 69 (2001), 183-192.
- 4) Micromachine Center & The Society of μM Frontier: *Micromachine Revolution*, The Nikkan Kogyo Shinbun, (1986), 67.
- 5) J. Yoshida: *Microreactors, Epoch-making Technology for Synthesis*, CMC Publication, (2003), 37.
- 6) T. Ohmi, M. Sakurai, K. Matsuura and M. Kudoh: Fabrication of Shaped Titanium Articles Containing Intermetallic Micropipes, *Proceedings of the 15th Symposium on Functionally Graded Materials*, Functionally Graded Materials Forum of Japan & The Society of Non-Traditional Technology, (2004), 264-269.
- 7) T. Ohmi, K. Matsuura and M. Kudoh: Formation of Intermetallic-lined Microchannels in Sintered Metals by Local Reactive Infiltration, *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 13-2 (2004), 121-129.
- 8) H. Okamoto: *Desk Handbook: Phase Diagram for Binary Alloys*, ASM International, (2000).
- 9) S. Nagasaki and M. Hirabayashi, *Binary Alloy Phase Diagrams*, (AGNE Technical Center, Tokyo, 2001).

本助成金による発表論文

- (1) 大参達也, 高遠将史, 井口学, 松浦清隆, 工藤昌行: 高温用金属系マイクロチャンネルデバイスの創製法, *実験力学*, 5(3):234-238(2005).
- (2) 高遠将史, 大参達也, 井口学, 松浦清隆, 工藤昌行: 犠牲コアへの第3元素添加によるマイクロチャンネルライニング層の組成制御, *傾斜機能材料論文集vol.19*, ((財)航空宇宙技術振興財団・傾斜機能材料研究会, 仙台),

(2006), pp.91-96.

- (3) T. Ohmi, M. Takatoo, M. Iguchi, K. Matsuura and M. Kudoh: Powder-Metallurgical Process for Fabricating Metallic Microchannel Devices., *Porous Metals and Metal Foaming Technology*, ed. by H. Nakajima and N. Kanetake, (JIM, Sendai, 2006), pp.359-364.
- (4) T. Ohmi, M. Takatoo, M. Iguchi, K. Matsuura and M. Kudoh: Powder-Metallurgical Process for Producing Metallic Microchannel Devices., *Mater. Trans.*, 47(9):2137-2142(2006).

大きさの揃った球状V₂O₅微粒子の生成機構の解明

Studies on Formation Mechanisms of Monodisperse Spherical V₂O₅ Particles

04110

研究代表者 京都大学化学研究所 特別教育研究

助手 山本真平 Shinpei Yamamoto

共同研究者 京都大学化学研究所

教授 高野幹夫 Mikio Takano

Monodisperse, submicron-sized spherical metal oxide particles have been widely investigated due to their importance in many areas of science and technology, *e.g.*, pigments, catalyst, raw materials of advanced ceramics, and opal-based photonic crystals. A number of methods have been developed to prepare them. Among these methods, hydrolysis of metal alkoxide in homogeneous solution is one of the most effective methods to prepare high purity spherical metal oxide particles with narrow size distribution. However, application of this method has been limited to relatively inactive metal alkoxide. Here, we report the synthesis of monodisperse, submicron-sized spherical V₂O₅ particles with narrow size distribution via hydrolysis of vanadium isopropoxide (VO(O*i*Pr)₃) in acetone/pyridine mixture solution under air. The formed particles had almost perfect spherical shape and were non-agglomerated as revealed by transmission electron microscopic observations. Their size could be easily controlled from 200 to 800 nm by changing the concentration of pyridine while keeping narrow size distribution (standard deviation, *ca.* 7%). Elemental and Fourier Transform Infrared analyses revealed that these particles have a composition of V₂O₅ · xPy · yH₂O (*x* ≈ 0.8, *y* ≈ 0.9) independent of their size. X-ray diffraction studies revealed that these particles have layered structure similar to that of V₂O₅ · *n*H₂O xerogel with an interlayer spacing of *ca.* 1.05 nm independent of their size, possibly due to the intercalation of H₂O and pyridine between the V₂O₅ sheets. Since V₂O₅ has been extensively studied as an important material in many areas, *e.g.*, catalysis, lithium ion battery, electrochromic device, sensors and actuators, these monodisperse spherical V₂O₅ particles may be highly appreciated in such areas.

研究目的

本研究の目的は、研究代表者が最近発見したV₂O₅球状微粒子の新しい合成方法の反応機構を解明することである。本合成方法の特徴は、反応性の高い金属アルコキシドであるバナジウムイソプロポキシド

(VO(O*i*Pr)₃)を均一溶液中で加水分解することにより、大きさの揃った球状V₂O₅微粒子が合成可能な点にある。本研究の目的は、より具体的には、(i)V₂O₅微粒子の生成に及ぼすH₂O濃度およびピリジン濃度の効果を明らかにすること、および(ii)生成したV₂O₅微粒子の構造解明の2点である。

研究成果の概要

研究の背景

大きさ・形状の揃った金属酸化物微粒子は、顔料・触媒・コロイド結晶の素材等の様々分野で用いられている重要な基盤材料であり^{1,2)}、多くの合成方法が開発されてきた^{1,3-10)}。それらの方法の中でも、金属アルコキシドを均一溶液中で加水分解する方法(加水分解法)は、大きさの揃った球状の酸化物微粒子を合成するのに最も適した手法である。しかしながら、加水分解法の適用は比較的反応性の低い金属アルコキシドに限られており、実際に、 SiO_2 ⁶⁾、 TiO_2 ⁷⁾、 ZrO_2 ⁸⁾、 Ta_2O_5 ⁹⁾、又はそれらの混合酸化物¹⁰⁾の合成例しか報告されていない。その他の金属アルコキシドに加水分解法を適用した場合は、球状の微粒子は生成せず、ゲルや形状の不均一な凝集体が形成することが知られている。

研究代表者は最近、反応性の高い金属アルコキシドであるバナジウムイソプロポキシド($\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$)をピリジン/アセトン混合溶液中で加水分解することにより、大きさの揃った球状 V_2O_5 微粒子を調製する新しい合成方法を発見した。本合成方法は、「反応性の高い金属アルコキシドに加水分解法は適用できない」という従来の常識を打ち破る画期的なものであり、その反応機構には非常に興味を持たれる。また、 V_2O_5 は、触媒¹¹⁾、リチウムイオンバッテリーの正極材料¹²⁾、エレクトロクロミック素子¹³⁾、センサー¹⁴⁾、アクチュエータ¹⁵⁾等への応用が期待されている重要な素材である。大きさの揃った球状 V_2O_5 微粒子は上述の分野において重要な素材となる可能性を有しているが、これまでは大きさの揃った球状の V_2O_5 微粒子の合成例はなく、不定形の $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ キセロゲルの合成¹⁶⁾が報告されているのみである。本研究では、その反応機構の解明を目的として、(i) V_2O_5 微粒子の生成に及ぼす H_2O 濃度およびピリジン濃度の効果を明らかにすること、および(ii)生成した V_2O_5 微粒子の構造解明を行った。

実験

試薬：合成に使用した $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ は日亜化学より恵与して頂いた。また、ピリジンおよびアセトンに関しては、大気中での実験では通常グレードの試薬を使

用し、グローブボックス中の実験では、有機合成用脱水溶媒を使用した。

合成： V_2O_5 微粒子の合成は、室温、大気中で行った。具体的には、所定の割合で混合したピリジン/アセトン混合溶液(全量 8 g)を激しく攪拌しながら、 $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ (0.06 ml)を滴下することにより行った。 $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ の滴下とはほぼ同時に反応溶液は濁ったオレンジ色に変化した。この色変化は V_2O_5 微粒子の生成によるものである。また、反応溶液を遠心分離することにより、生成した V_2O_5 微粒子を回収し、真空中12時間乾燥した後に構造評価を行った。

構造評価：透過型電子顕微鏡(TEM)観察は、JEM-1010D (JEOL)を用いて行った。TEM観察用の試料は、カーボン被覆された銅メッシュ表面に反応溶液を一滴滴下することにより調製した。試料作成に使用した反応溶液は、 $\text{VO}(\text{O}i\text{Pr})_3$ を滴下してから30秒後に採取した。微粒子の平均サイズ(D)は、各試料につき300個以上の微粒子を測定することにより評価した。X線回折(XRD)測定は、RINT2500 (Rigaku)により行った。フーリエ変換赤外分光(FT-IR)測定は、BioRad FTS 6000 (BioRad Laboratories)により、KBr錠剤法を用いて行った。

結果及び考察

図1に合成された V_2O_5 微粒子のTEM写真を示す。いずれの微粒子も完全な球状であり、また凝集を全く起こしていないことが分かる。図2に、合成された V_2O_5 微粒子の平均サイズおよびその標準偏差(s)を反応溶液中のピリジンの重量濃度(C, wt%)に対してP

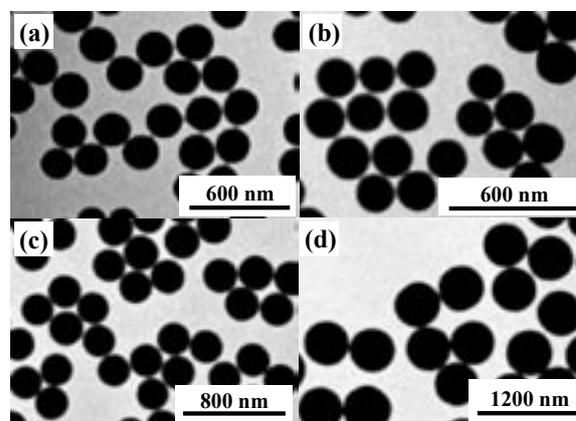


図1 異なるピリジン濃度条件で合成された V_2O_5 微粒子のTEM写真 C = (a)2.5, (b)5, (c)10, and (d)20 wt%

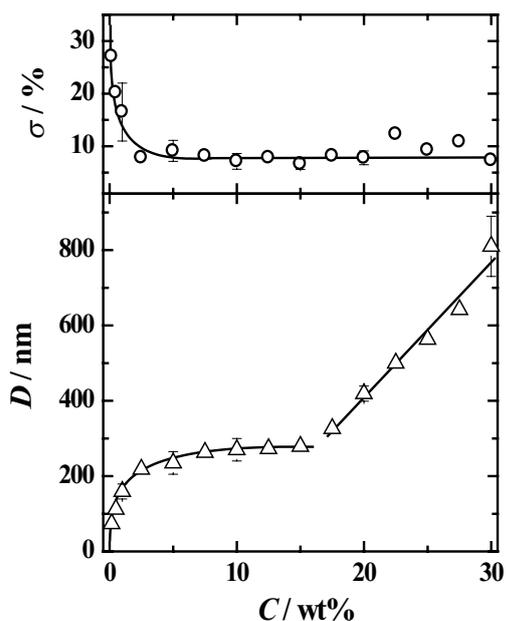


図2 微粒子平均サイズD(△)およびその標準偏差σ(○)のピリジン濃度Cに対するプロット

ロットしたものを示す。図2から、微粒子の平均サイズとその分布は反応溶液中のピリジン濃度に極めて強く依存していることが分かる。すなわち、Cの小さい領域(C < 2.5 wt%)では合成される微粒子のサイズは小さく、またそのサイズ分布は比較的大きい(σ > 15%)。しかしながら、更にピリジン濃度が高い領域(C > 2.5 wt%)では、微粒子の大きさは均一となり、サイズ分布は約7%程度にまで減少する。また、この領域においては、ピリジン濃度を変化させることにより、狭いサイズ分布を保ったまま微粒子サイズを200 nmから800 nm程度まで変化させることも可能である。

本反応に使用したアセトン及びピリジンは通常グレードの試薬であり、微量の水分を含んでいる(アセトン: 0.4 wt%未満, ピリジン: 0.01wt%未満)。また、大気中で実験を行っているため、空気中の水分が溶解している可能性がある。これらの含有水分の影響を評価するために、アルゴン置換したグローブボックス中で有機合成用の脱水溶媒を使用して同様の実験を行ったところ、微粒子は全く生成しなかった。このことから、本反応は、ピリジン/アセトン混合溶液に含まれているH₂OによりVO(OiPr)₃が加水分解・縮合することにより、進行していることが分かった。

本合成方法の最大の特徴は、上述したように大きさが均一な球状のV₂O₅微粒子が調製できることであるが、反応速度が極めて速いことも重要な特徴である。

TEM観察から、いずれの合成条件においても、微粒子は遅くとも30秒以内に生成していることがわかっている。更に、V₂O₅微粒子の生成による濁ったオレンジ色の発色は、VO(OiPr)₃の反応溶液への滴下と同時に起こっていることから、実際はもっと早い段階でV₂O₅微粒子が生成していると考えられる。一般には、サイズ分布が10%以下であるような大きさの揃った球状の酸化物微粒子は、金属アルコキシドを均一溶液中でゆっくりと加水分解することにより調製される。反応時間は典型的には数時間以上と極めて遅い事が知られている⁶⁻¹⁰。それゆえ、本合成系のように反応が極めて早いにもかかわらず、サイズ分布の極めて狭い(約7%)の球状微粒子が合成できることは興味深い。

図3に合成されたV₂O₅微粒子の典型的なFTIRスペクトルを示す。1000cm⁻¹以下の領域にバナジウム-酸素原子間の伸縮モードに由来する3本の大きな吸収¹⁷⁾が観測されている。それに加えて、ピリジン及びH₂O

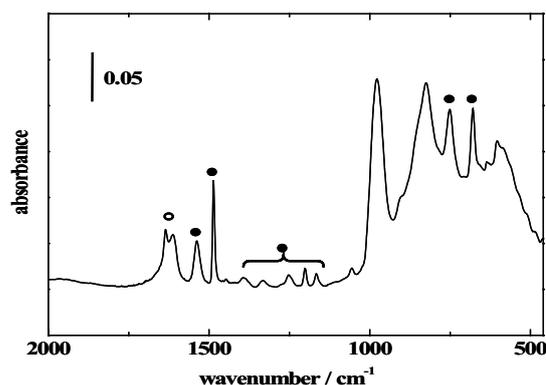


図3 V₂O₅微粒子のFTIRスペクトル (C=10 wt%) ●及び○は、ピリジン及びH₂Oに帰属される吸収を表す

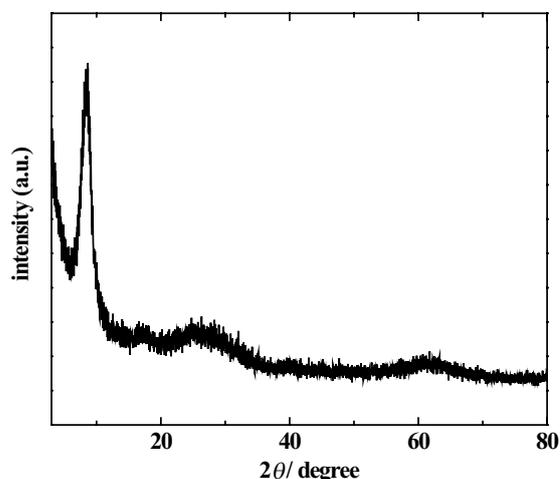


図4 V₂O₅微粒子のXRDスペクトル (C = 10 wt%)

に帰属される吸収も観測されており、合成された微粒子はピリジン及びH₂Oを含む複合体であることが分かる。また、微粒子のサイズに依らず、ほぼ同様なFTIRスペクトルが観測されていることから、生成した微粒子の組成は合成条件に依存しないことが分かる。元素分析測定を行ったところ、合成された微粒子の組成は、V₂O₅·x [Pyridine]·y [H₂O] (x≈0.8, y≈0.9)であることが分かった。

図4に合成されたV₂O₅微粒子の典型的なXRDスペクトルを示す。微粒子のサイズに依らずほぼ同様なXRDスペクトルが観測された。V₂O₅·nH₂Oキセロゲルにおいて観測される(001)反射に類似したピークが2θ = 8.4°付近に観測されることが特徴である。このことから、合成された微粒子は、V₂O₅·nH₂Oと同様に層状の構造を有しているものの、結晶化度はあまり高くないことが分かる。層間距離は微粒子サイズに依らずほぼ一定であり、約1.05 nmと見積もられた。層状のV₂O₅シートの間にはピリジンおよびH₂Oがインターカレートしているためであると考えられ、事実、インターカレート種の量が平均値(x = 0.8, y = 0.9)より多い場合には層間距離の増大が観測された。

結論

反応性の高い金属アルコキシドであるVO(OiPr)₃をピリジン／アセトン混合溶液中で加水分解することにより、大きさの揃った球状V₂O₅微粒子を調製する新しい合成方法の反応機構の解明を目的として、(i) V₂O₅微粒子の生成に及ぼすH₂O濃度およびピリジン濃度の効果を明らかにすること、および(ii)生成したV₂O₅微粒子の構造解明を行い、以下のことを明らかにした。

1. V₂O₅微粒子は、ピリジン／アセトン混合溶液中で、微量のH₂OによりVO(OiPr)₃が加水分解・縮合することにより生成する。
2. 微粒子が生成する速度は極めて速く、VO(OiPr)₃の添加とほぼ同時に微粒子が生成していると考えられる。
3. ピリジン濃度は生成するV₂O₅微粒子のサイズ及びその分布に大きな影響を与える。ピリジン濃度が低い領域(C < 2.5 wt%)では、生成する微粒子のサイズは小さく(200nm以下)、その分布も比較的大きい(σ > 15%)。一方、ピリジン濃度が高い領域(C > 2.5wt%)では、生成する微粒子の大き

さが均一となる(σ ≈ 7%)。また、この領域ではピリジン濃度を変化させることにより、狭いサイズ分布を保ったまま200–800nmの範囲で微粒子サイズを制御することが可能である。

4. 合成された微粒子は層状に積み重なったV₂O₅シートの間にはピリジン及びH₂Oがインターカレートした構造をとり、その組成はV₂O₅·x [Pyridine]·y [H₂O] (x≈0.8, y≈0.9)であることが分かった。

今後の研究の見通し

研究助成をして頂いたこの一年間の研究で、本合成系における反応機構の大まかな理解を得ることができ、今後の研究指針を決定する上で極めて重要な一年間であったと考えている。今後は、本研究で得られた知見に基づいて、本合成系を他の金属アルコキシド系へ拡張することを試みてみたい。

参考文献

- 1) For a review, see (a) Matijević, E. *Acc. Chem. Res.* **14**, 22 (1981). (b) Sugimoto, T. *Adv. Colloid Interface Sci.* **28**, 65 (1987). (c) Overbeek, J. T.G. *Adv. Colloid Interface Sci.* **15**, 251 (1982).
- 2) (a) Wang, W.; Gu, B.; Liang, L.; Hamilton, W. A. *J. Phys. Chem. B* **107**, 12113 (2003). (b) Colvin, V. L. *MRS Bulletin* **637** (2001). (c) López, C. *Adv. Mater.* **15**, 1679 (2003).
- 3) (a) Osseo-Asare, K.; Arriagada, F. J. *Colloid and Surf.* **50**, 321 (1990). (b) Ogihara, T.; Wada, Y.; Yoshida, T.; Yanagawa, T.; Ogata, N.; Yoshida, K. *Ceramics International* **19**, 159 (1993). (c) Minehan, W. T.; Messing, G. L. *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 375 (1990). (d) Hardy, A. B.; Rhine, W. E.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 97 (1993).
- 4) Matijević, E. *Chem. Mater.* **5**, 412 (1993).
- 5) Ishizawa, H.; Sakurai, O.; Mizutani, N.; Kato, M. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65**, 1399 (1986).
- 6) (a) Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. *J. Colloid Interface Sci.* **26**, 62 (1968). (b) Philipse, A. P.; Vrij, A. *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 121 (1989). (c) Blaaderen, A van; Vrij, A. *Langmuir* **8**, 2921 (1992).
- 7) (a) Barringer, E. A.; Bowen, H. K. *J. Am. Ceram. Soc.* **65**, C199 (1982). (b) Jean, J. H.; Ring, T. A. *Langmuir*, **2**, 414 (1986). (c) Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. *Adv. Mater.* **15**, 1205 (2003).
- 8) Ogihara, T.; Mizutani, M.; Kato, M. *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 421 (1987).

- 9) Ogihara, T.; Ikemoto, T.; Mizutani, N.; Kato, M.; Mitarai, Y. *J. Mater. Sci.* **21**, 2771 (1986).
- 10) (a) Ogihara, T.; Kaneko, H.; Mizutani, N.; Kato, M. *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 867 (1988). (b) Hirashima, H.; Ohishi, E.; Nakagawa, M. *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 404 (1990).
- 11) Forzatti, P. *Catal. Today*. **62**, 51 (2000).
- 12) Poizot, P.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. *Nature* **407**, 496 (2000).
- 13) Talledo, A.; Granqvist, C. G. *J. Appl. Phys.* **77**, 4655 (1995).
- 14) Micocci, G.; Serra, A.; Tepore, A.; Capone, S.; Rella, R.; Siciliano, P. *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 34 (1997).
- 15) Gu, G.; Schmid, M.; Chiu, P.-W.; Minett, A.; Fraysse, J.; Kim, G.-T.; Roth, S.; Kozlov, M.; Muñoz, E.; Baughman, R. H. *Nature Mater.* **2**, 316 (2003).
- 16) (a) Livage, J. *Chem. Mater.* **3**, 578 (1991). (b) Livage, J. *Cood. Chem. Rev.* **178-180**, 999 (1998).
17. (a) Kanatzidis, M. G.; Wu, C.-G.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 4139 (1989). (b) Wu, C.-G.; DeGroot, D. C.; Marcy, H. O.; Schindler, J. L.; Kannewurf, C. R.; Liu, Y.-J.; Hirpo, W.; Kanatzidis, M. G. *Chem. Mater.* **8**, 1992 (1996).

粒子分散系の乾燥挙動制御のためのスラリー評価

Development of Slurry Characterization Method to Control Drying Behavior

04111

研究代表者 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 助手
森 隆 昌 Takamasa Mori

共同研究者 名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 教授
椿 淳一郎 Junichiro Tsubaki

The slurries studied were characterized by a conventional apparent viscosity measurement, a constant rate filtration and a stress relaxation test proposed in this study in order to identify the most affective property of a slurry on the crack formation of a green sheet during drying.

We evaluated the packing ability of the slurry from the constant rate filtration and stress relaxation rate of a cake form by the stress relaxation test. Slurries were also tape cast, dried at room temperature and then cracks formed in green sheets were observed. Slurry properties were controlled by changing the pH value of the slurry or the additive amount of the binder.

It was shown that there is not a good correlation between the apparent viscosity, packing ability of slurry and crack formation in the green sheet, while the number of cracks decreased with an increase in the stress relaxation rate of the cake. The stress relaxation test can be useful to predict crack formation during drying regardless of the slurry preparation method such as the pH adjusted or binder containing slurries.

研究目的

電子機器用のセラミック基板、IC用のセラミックパッケージ、多層セラミック回路基板、セラミックコンデンサー等、薄板状のファインセラミックス製品の製造には、ドクターブレード法に代表されるテープ成形法が用いられる。この方法の利点としては、厚さを制御しやすいこと、成形体の取り扱いや加工が容易であること、積層することが可能であることなどがあげられる。しかし、この方法では乾燥・焼成の過程でしばしば反り、亀裂を生じることがあり、問題となっている。特に近年、環境への配慮から、従来の有機溶剤を用いたスラリーから、水系スラリーへの転換を実現

するために、水系テープ成形に関する研究が行われているが、乾燥時の亀裂の発生は有機溶剤を用いた場合に比べ顕著になる。

テープ成形体の特性は、調製したスラリーの特性に大きく依存しているが、乾燥時の亀裂の発生に関係するスラリー特性が何かは明らかになってはおらず、テープ成形に最適なスラリー調製条件は試行錯誤によって決定されている。これまでの研究においては、スラリー評価は主に見かけ粘度、すなわちスラリーの流動性の測定が行われているが、亀裂の発生と見かけ粘度が相関するという報告は見あたらない。テープ成形体に亀裂が生じるのは、乾燥時に毛細管力に起因する乾燥応力が成形体内に発生するためであると考えられ

る。したがって、亀裂の発生に影響すると考えられるスラリー特性としては次の2つが考えられる。

1つは、成形体中の粒子が極めて高密度に充填されていて、乾燥応力が作用しても粒子が再配列しにくい場合は、成形体は乾燥応力に耐えることができ、その結果亀裂は生じないと考えられる。もし、成形体の充填密度が亀裂の発生に関係するのであれば、成形体の充填密度はスラリーの充填性に大きく依存しているので、スラリーの充填性を評価すれば良いことになる。

一方、乾燥時に成形体に作用する乾燥応力が素早く分散・減少すれば亀裂の発生にはいたらないとも考えられる。もし、成形体の応力緩和が亀裂の発生に関係するのであれば、成形体に応力が作用したときの応力緩和速度を測定すれば良いことになる。

そこで本研究ではスラリーを定速濾過し、形成したケーキをさらに圧密し、ケーキの応力緩和挙動を測定する定速濾過・応力緩和試験によってスラリーの充填性及びケーキの応力緩和速度を評価し、成形体の乾燥時の亀裂の発生に最も影響を及ぼす特性が何かを明らかにすることを目的とした。

研究成果の概要

テープ成形体乾燥時の亀裂発生に最も影響を及ぼすスラリー特性を明らかにすることを目的として、スラリーの見かけ粘度測定、定速濾過・応力緩和試験を行った。定速濾過からはスラリーの充填性を、応力緩和試験からはケーキの応力緩和速度を評価した。評価したスラリーを用いてテープ成形を行い、室温で乾燥させて、テープに生じた亀裂を観察した。スラリーのpH及び結合剤の添加量を変化させてスラリー特性を制御した。

実験方法

スラリー調製

実験に用いたスラリーは、pHを変化させて粒子の分散・凝集状態を制御したものと、高分子添加剤（結合剤、可塑剤）の添加量を変えたもの2種類を用意した。

pHを調整したスラリー

原料粉体は易焼結アルミナ（住友化学工業 AES-11E, 平均粒径 $0.48\mu\text{m}$, 密度 $3.96\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ）、分散媒は蒸留水を用いた。スラリーのpH調整には塩酸を用い

た。粒子濃度は45vol%とした。調製したスラリーとアルミナボールをポリエチレン製のポットにいれ、1hボールミル混合した。その後アルミナボールとスラリーを分離し、真空脱泡を行った後に、スラリーのpHを調整した。調製したスラリーのpHはそれぞれ、3.1, 3.7, 3.8, 3.9, 5.4の5種類である。

高分子添加剤を添加したスラリー

原料粉体は上記のアルミナ、分散媒は蒸留水、分散剤はポリカルボン酸アンモニウム（中京油脂、セルナD-305）、結合剤としてポリビニルアルコール（米山薬品工業、#500）、可塑剤としてポリエチレングリコール（米山薬品工業、#400）を用いて、粒子濃度が35vol%となるようにスラリーを調製した。

まず、アルミナボール、分散剤と蒸留水、アルミナ粉末を2lのポリエチレン製ポットにいれ、1hボールミル混合し、真空脱泡を行った。その後アルミナボールとスラリーを分離し、スラリーをコンテナに移し、ポリエチレングリコール（以下PEG）を攪拌しながら徐々に添加した。続いて、同様にポリビニルアルコール溶液（以下PVA）を攪拌しながら徐々に添加した。PVAとPEGの比率（固形分）は常に1:1として、PVAとPEGの総量が、スラリー全体積中の4.5, 6.7, 8%となるように添加量を決定した。

スラリー評価

調製したスラリーについて、見かけ粘度測定と定速ろ過・応力緩和試験を行い、スラリーを評価した。見かけ粘度はB形粘度計（トキメック BK型）を用いて測定した。剪断速度 $\dot{\gamma}=7.3\text{s}^{-1}$ で測定した。

スラリーを濾過装置に投入し、定速濾過・応力緩和試験を行った。ピストン変位速度を $0.14\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ としてろ過・圧搾を行い、圧力が 1.0MPa に達したところでピストンの変位を止めると同時に濾過装置底部のコックを閉じて液の流出を止め、ケーキの応力緩和を測定した。高分子添加剤を添加したスラリーに関しては、応力が 1.0MPa に達した時点ではまだ濾過が完全には終了していなかったため、 3.0MPa まで圧密した後、ケーキの応力緩和を測定した。

テープ成形

作製したスラリーを用いて、ドクターブレード法でテープ成形を行った。ブレード高さは 0.5mm とし、フィルムの速度は $145\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ となるように設定した。ブレード位置を固定し、フィルムを引きながらスラリーを投入し、幅 17cm 、長さ 50cm のテープを作製した。成形後、フィルムごとテープが反るのを防ぐためフィ

ルムを台に固定し、室温で自然乾燥した。

テープにできた亀裂を定量的に評価するために、以下のように亀裂交差数を定義した。テープを引いた方向及び垂直方向に3 cm間隔で直線を引いて直線と亀裂が交差する点を求めた。求めた交差点の数を、直線の全長で割って単位長さあたりにしたものを亀裂交差数とした。

実験結果及び考察

スラリー評価

pH調整した各スラリーについて、定速濾過実験終了時の濾液量とケーキ高さをを用いて、次式の物質収支から求めたケーキ充填率をTable 1に示す。

$$\Phi = \frac{v + L}{L} \phi_0 \quad (1)$$

pH5.4の場合のみ充填率が v 低くなっていることがわかる。ピストンの変位停止後の各スラリーの、時間に対する応力のプロットをFig.1に示す。ここで応力緩和挙動を比較するために応力緩和速度を次式で定義した。

$$\text{(Stress Relaxation Rate)} = \frac{\text{(Relaxation Stress)}}{\text{(Relaxation Time)}} \quad (2)$$

Eq.(2)を用いてFig.1から計算した緩和速度をTable 2

Table 1 Packing fraction of cake for pH adjusted slurries.

Sample	Packing fraction [-]
pH3.1	0.49
pH3.7	0.49
pH3.8	0.49
pH3.9	0.48
pH5.4	0.46

Table 2 Relaxation rate for pH adjusted slurries.

Sample	Relaxation rate [kPa·s ⁻¹]
pH3.1	4.7
pH3.7	1.6
pH3.8	2.0
pH3.9	3.1
pH5.4	0.11

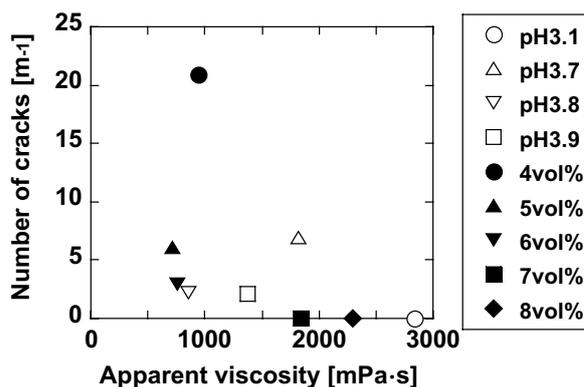


Fig.1 Time changes of stress acting on the cake.

に示す。スラリーのpHが低くなるにつれて、応力緩和速度は増加する傾向が見られ、pH3.1の場合に緩和速度が最大となっている。

結合剤、可塑剤を添加した各スラリーの定速濾過より求めたケーキ充填率と応力緩和速度をTable 3に示す。充填率に関しては特にはっきりとした傾向は見られなかった。応力緩和速度に関しては、添加剤が比較的多いサンプルほど緩和速度が大きくなる傾向があると言える。

成形体の評価

乾燥後の成形体について、それぞれ亀裂交差数を求めた。pH調整したスラリーに関しては、pH3.1の場合に亀裂のないテープを得ることができた。pH5.8の場合には対照的にテープ全体に亀裂が発生し、亀裂交差数もかなり大きな値となった。

結合剤、可塑剤を添加したスラリーに関しては、添加量の比較的多い4つのスラリーの場合に亀裂のないテープを得ることができた。しかしながら、添加剤の添加量が多いスラリーは脱泡が難しく、わずかに残った気泡がテープ表面に欠陥となって現れたが、これは完全に脱泡ができれば除去できると思われるため、気泡による欠陥については今回の考察からは除外することとした。脱泡方法の改善については引き続き検討を

Table 3 Packing fraction of cake and relaxation rate for binder containing slurries.

Sample	Packing fraction [-]	Relaxation rate [kPa·s ⁻¹]
4	0.57	0.81
5	0.62	1.2
6	0.63	1.4
7	0.56	5.0
8	0.54	5.1

行っている。

成形体の亀裂とスラリー特性の相関

見かけ粘度

成形体の亀裂と見かけ粘度を比較した結果をFig.2に示す。亀裂が少ない領域で両者に対応が見られないことや、亀裂交差数0の試料でも見かけ粘度の値が大きく異なることから、今回の実験においてもこれまでの報告のように、見かけ粘度から成形体に生じる亀裂を予測することは難しいと言える。

ケーキ充填率

成形体の亀裂とケーキ充填率を比較した結果をそれぞれFigs.3, 4に示す。ここでは、定速濾過の条件が異なること、実験条件の影響について十分検討できていないことから、今回はpH調整したスラリーと結合剤、可塑剤を添加したスラリーを別々に比較することとした。

pH調整したスラリーに関しては、ケーキ充填率と亀裂交差数にはある程度の対応は見られるが、亀裂が少ない領域では亀裂に差が見られるにもかかわらず、ケーキ充填率に差がほとんどないことから、亀裂が発生するかしないかの厳密な予測をすることは難しいと言える。

さらに結合剤、可塑剤を添加したスラリーに関しては、両者には良い相関あるとは言えない。これまでの研究においても、テープ成形体の充填密度に着目している報告があるが、一方では充填密度が低い方が乾燥時に作用する毛細管力が小さいため亀裂が発生しにくいという報告があり、もう一方では、充填密度が高い方が、粒子の動きが制限され亀裂が生じにくいという報告もある。従って、ケーキ充填率からは成形体の亀裂を予測することは困難であると言える。

緩和速度

成形体の亀裂と緩和速度を比較した結果をpHを調整したスラリーに関してはFig.5に、添加剤を含むスラリーに関してはFig.6に示す。これを見ると、亀裂が少ないほど緩和速度が大きいという傾向が得られ、両者はよく対応していると言える。また、見かけ粘度やケーキ充填率では差の見られなかった亀裂が少ない領域でも明確な差が現れた。これは、緒言で述べたように応力緩和速度が大きいスラリーから作製したテープ成形体では、乾燥時に作用する応力が素早く減少するために亀裂の発生に至らなかったものと推測される。以上の結果から、成形体の亀裂発生に最も影響を

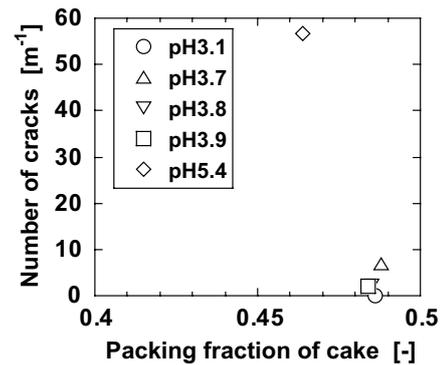


Fig. 2 Relationship between number of cracks and apparent viscosity.

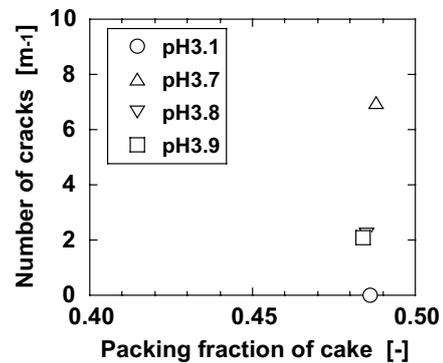


Fig. 3 Relationship between number of cracks and packing fraction of cake for pH adjusted slurries.

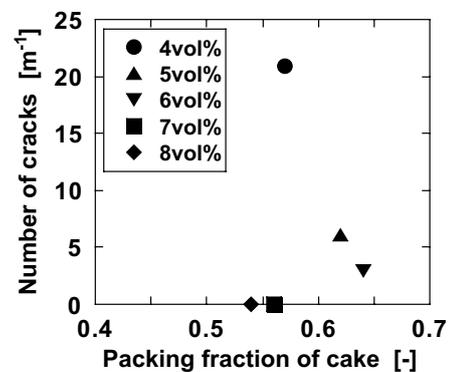


Fig. 4 Relationship between number of cracks and packing fraction of cake for binder containing slurries.

及ぼすのは応力緩和のしやすさで、緩和速度による評価は、成形体に発生する亀裂の予測に有効であると考えられる。

結言

pH調整したスラリー及び結合剤、可塑剤を添加したスラリーを用いて、スラリー評価、テープ成形体評

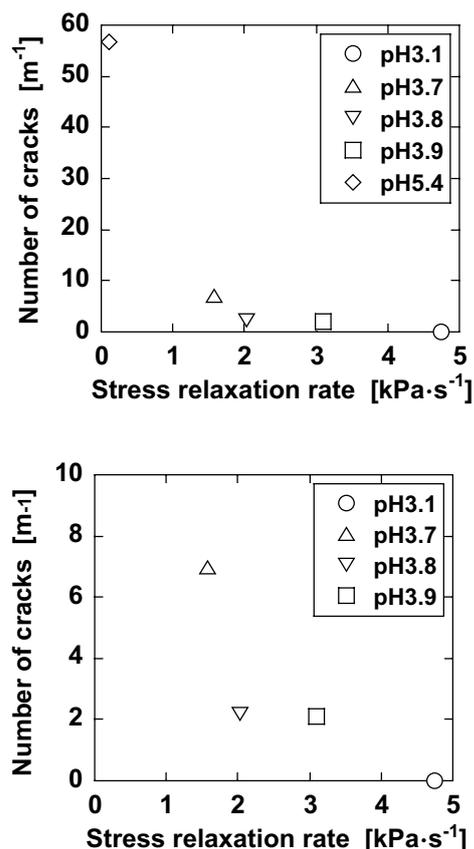


Fig. 5 Relationship between number of cracks and stress relaxation rate for pH adjusted slurries.

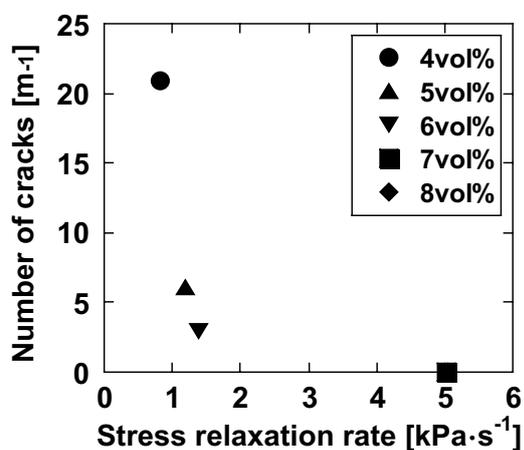


Fig. 6 Relationship between number of cracks and stress relaxation rate for binder containing slurries.

価を行った。新たなスラリー評価として定速濾過・応力緩和試験を行った結果、スラリーの調製方法によらず、応力緩和速度がテープ成形体の亀裂交差数と最も良い相関があることが分かった。したがってテープ成形体乾燥時の亀裂発生予測には定速濾過・応力緩和試験が有効であると考えられる。

今後の研究の見通し

今回の研究では乾燥時に発生する亀裂に着目してきたが、通常のセラミックス製造プロセスでは、乾燥後に焼結プロセスがあり、乾燥時には見えなかった亀裂が焼結によって成長して欠陥となることがある。したがって、今回の研究で開発した応力緩和試験の精度を高め、成形体内部に存在する目視では確認しづらい欠陥を予測できるようにしていく必要がある。

また今回はモデル的な系として単一成分の粒子のスラリーを用いたが、実プロセスでは複数成分の粒子を含むスラリーを使用している場合がある。より挙動が複雑になると予想される複数成分のスラリーについても、開発したスラリー評価法で乾燥挙動が制御できるか検証していく必要がある。

発表論文

T. Mori, T. Yamada, T. Tanaka, A. Katagiri and J. Tsubaki “Effects of Slurry Properties on the Crack Formation in Ceramics Green Sheet during Drying”, J. Ceram. Soc., Japan, in press (2006).

学会発表

- 1) 山田 朋文, 片桐 亜希子, 森 隆昌, 椿 淳一郎, “定速濾過・応力緩和試験によるスラリー評価”, 粉体工学会2005年度春期研究発表会 (2005, 東京).
- 2) 山田 朋文, 森 隆昌, 椿 淳一郎, “定速濾過・応力緩和試験によるスラリー評価”, 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム (2005, 大阪).
- 3) T Mori, T. Yamada and J. Tsubaki : “Development of Slurry Characterization Method for Tape Casting Process”, 5th World Congress on Particle Technology, (2005), Florida, U.S.A.
- 4) 田中 達也, 山田 朋文, 森 隆昌, 椿 淳一郎, “定速濾過・応力緩和試験によるスラリー評価”, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム (2006, 山梨).

ウェーブレット解析による粒子群 多重スケール流動構造の解明とモデリング

On the Elucidation and Modeling of Multi-scale Structure
of Particle Cluster Flows by Wavelet

04112

研究者 大阪大学大学院工学研究科機械工学専攻

助手 辻 拓也 Takuya Tsuji

Abstract

In the particle-related engineering equipment such as circulated fluidized bed and pneumatic conveyor, it is well-known that particles form a spontaneous structure. This is the “particle cluster”. Clustering particles have significant interactions with the surrounding flows and enhance the transport performance of flows drastically. For the innovative designing and advanced controlling of such equipment, it is important to know the characteristics of the particle cluster in detail. However, it is not easy to investigate it by an experiment and a reliable and cost-effective numerical model has been highly demanded. In this project, for the development of new averaged-models, spatial-scale characteristics of particle cluster are investigated by using flow field data obtained by large-scale discrete particle model simulations. The extraction of dominant flow structures is attempted by applying Fourier and wavelet filtering techniques that are the basis of modern turbulent flow simulation techniques to the flow field data. The results show that the particle cluster consists of multiple-spatial scale components and dominant structures are successfully extracted by the two filtering techniques.

研究目的

各種燃焼装置、触媒反応装置や空気輸送装置中で起こる流れの多くは、気体中に固体微粒子が混在したいわゆる固気二相流である。流動層などで見られる高濃度流動化状態と、粒子一様分散流の中間領域では、しばしば粒子は局所的に集中し、クラスターを形成する。粒子クラスターは、群として振る舞うことにより粒子サイズよりはるかに大きい構造を持つとされ、またこれは時・空間的に大きく変動する不安定な流れである。粒子クラスターの形成は、流れの種々の輸送現象特性や、これに基づく機器の性能そのものに大きな影

響を与え、よってこの種の装置の改良や新装置の開発には、その流動構造を詳細に調べ、特性を明らかにしておく必要がある。しかしながら、固気二相流の振る舞いは、粒子-流体間、粒子-粒子間、粒子-壁面間の相互作用により支配され、実際にはこれらの組み合わせで起こるため極めて複雑である。実験によりその特徴を捉えることは容易ではなく、数値シミュレーションへの期待が高まっている。現在、粒子クラスターの数値シミュレーションモデルは、大きく個々の粒子の運動をラグランジ的に追跡する離散粒子モデル(例えば、Tsuji et al.¹⁾)と、粒子分散相も連続体として扱う連続体モデル(例えば、Tsuo & Gidaspo²⁾)に分けら

れる。離散粒子モデルでは、個々の粒子の運動方程式を解くことにより、詳細な粒子運動を記述することが可能であるが、粒子数の増加に伴い計算が困難となる。今日の計算機性能が向上したとはいえ、設計の現場において離散粒子モデルを用いることは現実的ではない。これに対して連続体モデルでは、粒子分散相の運動を連続体として記述するため、個々の粒子の運動の追跡は行わない。精緻な二相間相互作用モデルの構築など、大きな研究課題が依然存在するが、計算機負荷という視点からは、離散粒子モデルより大いに期待が持てる。しかし、連続体モデルを用いたとしても、実際の装置レベルの現象を直接取り扱うことは、依然困難である。粒子クラスターは本質的に三次元現象であり、流れ場中には様々な時・空間スケールが存在する多重スケール構造を成す。二流体モデルを用いたとしても、最小スケール構造までを解像するような十分に小さい計算セルサイズを用いると、膨大な計算時間が必要になると予想され、現実的な計算コストで高精度な予測を可能とする数値モデルの構築が現在も模索されている。

三次元性、非線形性や多重スケール構造といった粒子クラスターが持つ特徴は、単相乱流の特徴でもある。その乱流の計算モデルにLES (Large Eddy Simulation)³⁾とCVS (Coherent Vortex Simulation)⁴⁾がある。前者では乱流を形成する渦成分のうち支配的であると考えられる大規模スケール渦のみを解像し、それ以下のスケール渦成分はモデル化することにより、計算負荷の増加を抑制している。実際のスケール分離には、空間的なローパスフィルタが用いられる。一方後者では、スケールに関係無く、流れを構成する成分のうちエネルギーが高く、つまり場に大きな影響を与えていると考えられるスケール成分のみを選択的に解像することにより、計算負荷の増加を抑えつつ、高い精度を保っている。高/低エネルギー成分の分離には、空間的なウェーブレットフィルタが用いられている。これらの考え方は、粒子クラスター流動のモデリング、特に連続体モデルにおいても適用可能であると考えられる。しかしそれ以前に、粒子クラスターの挙動についてはあまりにも不明な点が多く、その流動構造やどのような時・空間スケールが流れを構成し、またスケール間でのエネルギー伝達がどのように行われているかなど、その特徴を調べておく必要がある。また、これらのフィルタリングにより乱流同様に場を支配するような主要構造を検出できるのか確認しておく必要があ

る。そこで本研究では、計算領域は限定されるものの、現時点でこの種の問題を取り扱う際にもっとも精度が高いと考えられる離散粒子モデルにより流れ場を再現し、まずその空間スケール構造について調べた。続いて得られたデータに対してフーリエ及びウェーブレットフィルタを適用することにより、粒子クラスター主要支配構造の抽出可能性について検討を行い、モデル化へ向けての指針を得ることを目的とした。

研究成果の概要

計算モデル及び計算手法

ニュートン流体を仮定し、粒子は質点として追跡される。また、その運動は並進及び回転についての運動方程式を解くことにより求めた。粒子に働く力としては流体抗力と重力のみを考慮した。粒子クラスターの発達には、粒子-粒子間の衝突運動が大変重要である。ここでは二体衝突のみを仮定し、個々の粒子の位置及び速度情報より次のタイムステップまでの間に衝突が起こるか否かを判定し、衝突したと判定された場合は、衝撃方程式を解くことにより粒子の諸量を更新する決定論的手法⁵⁾を用いて計算を行った。計算領域は3次元とし、全ての方向に周期境界を仮定した。流体は空気とし、粒子は128 μ mのガラス粒子を仮定した。定常状態において観察を行うため、重力と反対の方向に全粒子に働く重力に相当する圧力勾配をかけた。様々なケースについて計算を行っているが、ここでは計算領域の主流方向、スパン方向の長さをそれぞれ128mm、256mmに、平均体積率を $\phi_v=2.1 \times 10^{-3}$ とした場合の結果のみを示す。この場合の追跡粒子数は、4,031,847個である。

計算結果

粒子クラスターの空間構造

Fig.1は本計算により得られた粒子クラスター構造である。これはある瞬間の粒子濃度であり、主流方向とスパン方向分布を合わせて表示している。主流方向に伸びるような形をしており粒子クラスターの特徴構造であるU字、逆U字構造が見て取れる。また、主流、スパン共に要素となる構造がネットワークを形成していることがわかる。実験で観察される構造と定性的に一致しており、本計算手法は粒子クラスター構造を観察するのに適しているといえる。

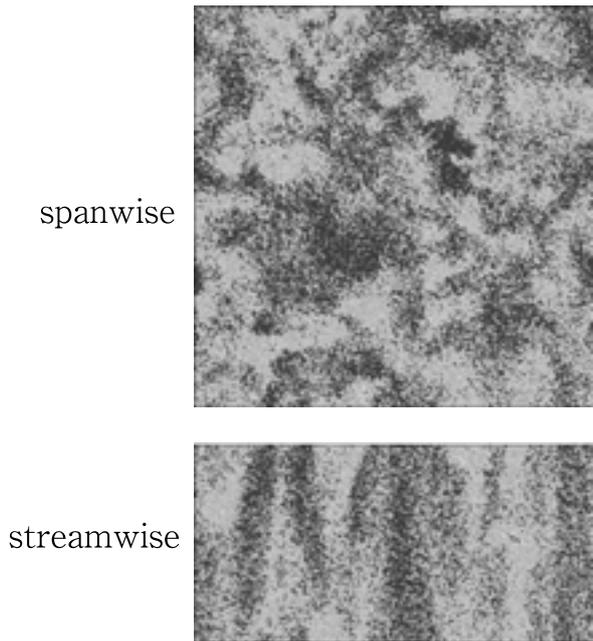


Fig. 1 Development of particle cluster.

Fig.2は十分に発達してから求めた粒子濃度変動分布の空間スペクトルである。主流，スパン方向共に最低波数が最も大きく，次第に減少し，高波数領域 ($|k| \geq 100$) ではほとんどフラットになっていることがわかる。これより粒子クラスターの空間スケールは，単一のスケール成分に対応するのではなく，多重スケ

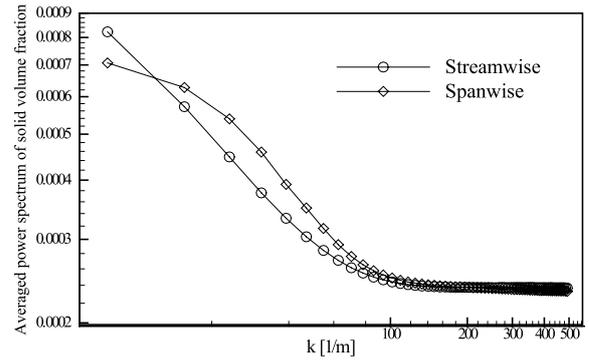


Fig. 2 Spectrums of solid volume fraction distribution.

ールのことが確認される。ホワイトノイズのスペクトルは，フラットになることが知られている。 $|k| \geq 100$ [1/m]の高波数領域における構造はランダムなものに対応すると考えられ，粒子クラスターが形成する構造の最小スケールは， $k=100$ [1/m]程度と考えるのが適当であると考えられる。これは粒子スケール(波数にして $k_p=7812.5$ [1/m])よりはるかに大きい。

フーリエフィルタによる特徴抽出

粒子クラスターの最大波数($k=100$ [1/m])に加えて 20, 50[1/m]を閾値としてフーリエロー・ハイパスフィルタを用いて粒子濃度変動分布をスケール分離した結果をFig.3に示す。低波数成分は空間的に大きな構造に対応し，また非等方性・非一様性が強いことがわか

$k_{th} = 100$ [1/m]		
$k_{th} = 50$ [1/m]		
$k_{th} = 20$ [1/m]		
Threshold wave-number	Low component	High component

Fig. 3 Low / high-scale decompositions by using Fourier filters.

る。これに対して高波数成分の空間構造は小さい。閾値を100[1/m]以下に設定し、それより大きい波数成分をモデルで表すのがLESの考え方であり、 $k_{th}=50[1/m]$ としても、クラスター構造の大枠は捉えられており、LES的な取り扱いが可能でと考えられる。

また、ローパスフィルタを施したデータを元にして粒子クラスター構造の三次元構造を可視化したものがFig.4(a)である。平均粒子体積分率の1.5倍の値を、等値面として表示している。また参考のために、全くフィルタを施していないものも(b)に示す。(b)では、 $|\kappa| \geq 100[1/m]$ のランダムな小スケール成分が領域のいたるところで存在しており、場を支配しているような構造の観察を行うことができないが、(a)では支配構造が抽出されており直接観察することができる。また、細部をクローズアップしたものが、Fig.5である。これまでの2次元観察にて粒子クラスターの特徴構造として知られている逆U字構造が、チューブ状構造の一部であることがわかる。

3次元ウェーブレット閾値フィルタによる特徴抽出

スケール特性についての検証により、粒子クラスターは様々なスケール成分からなっている多重スケール構造を成していることがわかった。しかし、それぞれのスケール成分が、空間に一様に存在しているとは考えにくく、実際は時・空間に偏在しており、つまり間欠的な構造を持つことが予想される。ウェーブレットは、有限の台を持ち、かつスケール間である一定の関係を持つように構築された基底関数系からなる。離散ウェーブレット逆変換により、対象とするある三次元関数 $f(x)$ は、次に示すように解像最低レベルでのスケーリング関数 ϕ^0 と各解像レベルのウェーブレット関数 $\psi^{\mu,j}$ の線形結合として表される。

$$f(x) = \sum_{k \in \kappa^0} c_k^0 \phi_k^0(x) + \sum_{j=1}^{+\infty} \sum_{l \in l^j} \sum_{\mu=1}^7 d_l^{\mu,j} \psi_l^{\mu,j}(x) \quad (1)$$

ここで c_k^0 は解像最低レベルでのスケーリング係数、 d_{lj} はウェーブレット係数であり、 j は解像レベル、 k, l は位

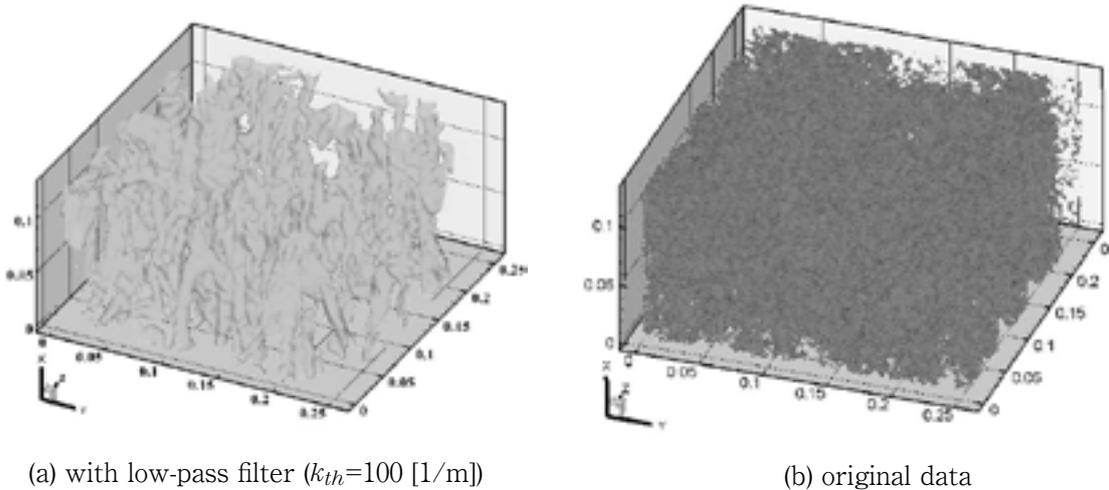


Fig. 4 3-D dominant structure extraction.

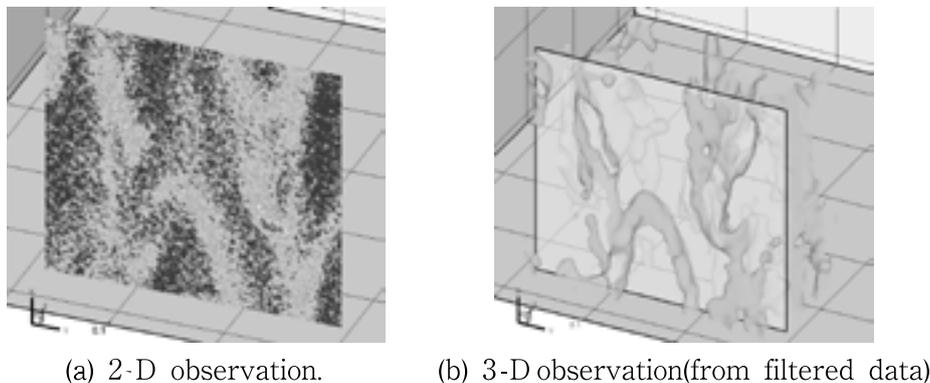


Fig. 5 Extraction of inverse-U structure.

置を表す指標である。ウェーブレット解析では、スケーリング、ウェーブレットの二つの基底関数が定義される。 μ は以下に示すように、このすべての組み合わせに対応するためのものである。

$$\psi_1^{\mu,j}(\mathbf{x}) = \psi_{l,m,n}^{\mu,j}(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi_l^j(x_1)\phi_m^j(x_2)\phi_n^j(x_3) & (\mu=1) \\ \phi_l^j(x_1)\psi_m^j(x_2)\phi_n^j(x_3) & (\mu=2) \\ \phi_l^j(x_1)\phi_m^j(x_2)\psi_n^j(x_3) & (\mu=3) \\ \psi_l^j(x_1)\phi_m^j(x_2)\psi_n^j(x_3) & (\mu=4) \\ \psi_l^j(x_1)\psi_m^j(x_2)\phi_n^j(x_3) & (\mu=5) \\ \phi_l^j(x_1)\psi_m^j(x_2)\psi_n^j(x_3) & (\mu=6) \\ \psi_l^j(x_1)\psi_m^j(x_2)\psi_n^j(x_3) & (\mu=7) \end{cases} \quad (2)$$

ウェーブレット係数に閾値 ε を設定することにより、(1)式は次のように分解できる。

$$f(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k} \in \mathbf{K}^0} c_{\mathbf{k}}^0 \phi_{\mathbf{k}}^0(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \sum_{l \in I^j} d_l^j \psi_l^j(\mathbf{x}) + \sum_{j=1}^{+\infty} \sum_{l \in I^j} \tilde{d}_l^j \tilde{\psi}_l^j(\mathbf{x}) \quad (3)$$

$$|d_l^j| \geq \varepsilon \quad |\tilde{d}_l^j| < \varepsilon$$

$|d_l^j| \geq \varepsilon$ に含まれるものが、スケール-位置渡る成分のうちエネルギーの高い成分であり、これを抽出し、検証することにより、高スケール成分の空間分布を検討することが可能となる。ウェーブレットは、様々な種類が開発されているが、ここではCDF(2.2)ウェーブレットを用いて、粒子クラスターのスケール-位置特性を検証する。なお、変換を容易にするために、1/4領域(128³mm³)だけを取り出して検討を行っている。Fig.6は(3)式において数値 ε を変化させたときのクラスター主要構造の断面分布を示している。全体の傾向としては、閾値を大きくするに従い、小さいスケールの構造が失われ大規模構造のみが抽出される。これはFig.2から考えても当然である。興味深いのは、例えば $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ のケースにおいては、微細な構造もある程度保ったまま、主要構造の抽出が行われている点である。フーリローパスフィルタとは異なり、ウェーブレットフィルタではスケールに関係なくエネルギーが小さいもののみを取り除くため、スケールが小さくても場に影響を与えるエネルギーが高い成分は抽出

される。また $\varepsilon = 5 \times 10^{-3}$ の場合(3)式の閾値による選別で残った成分は全体の約1.7%であることも興味深い。一般的に乱流ではエネルギーの流れは大から小スケールへカスケード的に受け渡されるとされているが、粒子クラスー流れではこのような一方向のカスケードではなく、粒子スケールや粒子群スケールから注入されるエネルギーが、スケール間で授受しあっていると考えられる。この点からLES的なモデルより、ウェーブレットフィルタに基づいたCVS的な取り扱うほうが、より適していると考えられる。

今後の研究の見通し

粒子クラスターの空間スケール特性を直接観察したのは、筆者の知る限りこの研究が初めてである。フーリエ、ウェーブレットフィルタどちらを用いた場合においても、その特徴は異なるが、粒子の主要構造を抽出することが可能であった。ウェーブレットベースのCVSモデルの方が粒子クラスター流動場には適していると考えられるが、動的に空間解像度を変化させる必要があるため、数値計算上検討すべき課題が多い。これに対してLES的な取り扱いでは、エネルギー伝達に関して検討課題は残るものの、実際の計算ではセルサイズを大きく取ることにより、スケール分離を行うので実現しやすく、まず2流体モデルをベースとしたLESモデル化を検討し、その次のステップとしCVSモデル化に取り組む。これらの平均モデルを開発していく段階においても、本研究で行ったように大規模離散粒子モデルでの計算結果をデータベースとして用いていくことが有効である。また、これらのフィルタを用いることにより主要構造を抽出できるので、これらの幾何学的な形状や寿命などの力学特性を計測することにより、より簡易なモデルを開発することも可能であると考えられる。

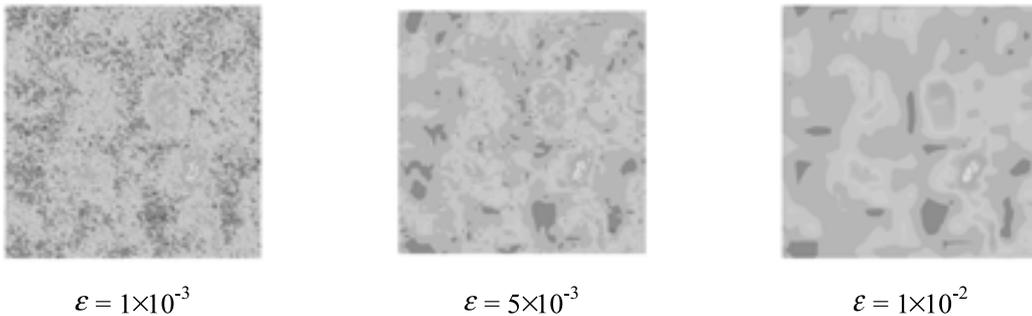


Fig. 6 Dominant structure extraction by using wavelet thresholding filters.

参考文献

- 1) Tsuji Y.; Tanaka T.; Yonemura S. Cluster patterns in circulating fluidized beds predicted by numerical simulation (discrete particle model versus two-fluid model), *Powder Technol.*, 95, 254 (1998).
- 2) Tsuo Y.P.; Gidaspow D. Computation of flow patterns in circulating fluidized beds, *AIChE J.*, 36 (6), 885 (1990).
- 3) Pope, S.B. *Turbulent flows*; Cambridge University Press: Cambridge, U.K. (2000).
- 4) Farge, M.; Schneider K. Coherent vortex simulation (CVS), a semi-deterministic turbulence model using wavelets, *Flow, Turb. Comb.*, 66, 393 (2001).
- 5) Tanaka T.; Tsuji Y. Numerical simulation of gas-solid two-phase flow in a vertical pipe: On the effect of inter-particle collision in gas-solid flows, *Trans. ASME, J. Fluids Eng.* 121, 123 (1991).

学会発表

1. 辻拓也, 伊藤瑛人, 佐合康弘, 田中敏嗣: 粒子クラスターの多重スケール構造, 可視化情報全国講演会, 25 Suppl. 2, 281-282, (2005).
2. T. Tsuji, A. Ito, T. Tanaka, Multi-scale structure of clustering particles, *Proceedings of 5th World Congress on Particle Technology*, CD-ROM No.41F (2006).
3. 辻拓也, 伊藤瑛人, 田中敏嗣: 粒子クラスターの3次元構造, 日本流体力学会年会講演会2006, CD-ROM AM06-08-004, (2006).
4. 伊藤瑛人, 辻拓也, 田中敏嗣: 粒子クラスターの空間スケール特性, 日本混相流学会年会講演会2006, 164-165, (2006).

論文発表

1. T. Tsuji, A. Ito, T. Tanaka: Multi-scale structure of clustering particles, *Powder Technology* (投稿中).

電界を印加した粒子充填層による帯電微粒子の捕集

Collection of Small Dust Particles with Electrified Packed Bed

04113

研究者 北海道大学大学院工学研究科 助教授 中 島 耀 二 Yoji Nakajima

Regulations for small dust particles in exhaust gases are getting more and more stringent because epidemiologic studies have revealed the hazards of suspended particulate materials (SPM) in ambient air. Dust particles were electrically charged with unipolar ion flow from a barrier discharging electrode and then collected in an electrified packed bed, i.e., a packed bed to which a strong electric field is applied. The collection efficiency of the electrified packed bed turned out very high, namely, the efficiency for submicron particles was higher than 99% for a bed of 8 cm high packed with 3 mm alumina spherical particles. The electric field across the bed was 3 kV/cm, the superficial velocity, 0.63 m/s with 0.43 kPa pressure drop.

To examine refreshment and regeneration of used packed beds, soil dust (Kanto loam, JIS No.11) and DEPM (diesel exhaust particulate matter) were collected continually in the electrified packed bed until the collection efficiency deteriorated appreciably. Then the bed was backwashed with fresh air blows, which blew three times for one second at a superficial velocity of 2.5 m/s. The backwashing was effective for soil dust, but wasn't for DEPM (tar and soot) because the electric resistivity of the packed bed could not be recovered enough by the backwashing.

As is well known, DEPM is oxidizable by ozone and radicals generated from electric plasma. The suitable temperature for the chemical reaction is believed to be higher than 150°C, preferably 250°C. In this experiment, however, the temperature of the bed was kept below 70°C because the bed container was made of transparent plastics. Nevertheless it was found that some chemically active species (probably OH radical) generated from the barrier discharging electrode helped to oxidize DEPM.

研究目的

近年、粒子状浮遊物質 (suspended particulate matter, SPM), 特に $2.5\mu\text{m}$ 以下の浮遊微粒子 (PM_{2.5}) による弊害が疫学的観点からも指摘されている。わが国では粒子状浮遊物質の排出源としてディーゼルエンジンの排ガスに注目が集まり、エンジンの改良とともにDPF (Diesel Particulate Filter) の開発に力が注がれ

ている。DPFの場合、NO_x処理や捕集した粒子の燃焼法など、集塵効果以外の問題解決に大きな努力が払われてきたが、2009年度よりDEPM (Diesel Exhaust Particulate Matter) に対する規制が一層厳しくなるので、集塵効果についても更なる改良が必要になる。また、微粉炭燃焼炉などの固定排出源に由来する微粒子もPM_{2.5}の構成粒子として重視され、新たな対応に迫られている。固定排出源での微粒子の捕集ではDPF

とは異なり、捕集装置のコンパクトさはあまり要求されないものの、大処理量でも圧力損失が小さく、サブミクロン域の微粒子の捕集効果が高いことが望まれる。固定排出源からの微粒子捕集には、バグフィルタや電気集塵機が広く用いられているが、保守が簡単で大処理量に適した電気集塵機の捕集効率は、実用的な運転条件ではサブミクロン域の微粒子に対して高々80%程度であり、これを99%以上に向上するための対策が望まれている。

本研究では電界をかけた粒子充填層に粉塵を荷電して供給し、充填層集塵装置の捕集効率を格段に向上することを目指している。粒子充填層に電界をかけると粒子の接触点付近の狭い空間に電界の強い集中が起こるため、充填粒子の接触点付近の間隙は短ギャップの強力な電気集塵機として機能する。筆者はこれを充填層電界集塵器と仮称する。この集塵方式の問題点は、充填層に体積的に捕集された粉塵の除去、つまり充填層の再生法にある。この問題が解決しない限り、充填層電界集塵器の集塵効率が如何に優れていてもこれを実用化することはできない。そこで今回は充填層電界集塵装置の捕集性能を確認するとともに、充填層再生法についても実験的に検討する。

ここではまず、不燃性の粉塵（JIS試験用紛体関東ローム11種）の場合に逆洗によってどの程度集塵性能を再生できるかを検討する。DEPMの場合には、煤塵が可燃性であるので電気ヒーターや酸化触媒を用いて焼却することが行われているが、ここでは粉塵を帯電する目的に沿面バリア放電を使用するので、それから副次的に発生する化学的な活性種によって煤塵を酸化することを試みる。

研究成果の概要

1. はじめに

既報の研究¹⁾では電気集塵機の後段に電界を印加した粒子充填層を配置し、そこでの捕集効率を測定し、この方式がサブミクロン粒子の捕集に対して高い性能を有することを示した。ここではDPF (Diesel Particulate Filter) への応用も考慮し、荷電部を兼ねた前置集塵機と充填層集塵機をコンパクトに一体化した集塵装置を製作した。この集塵装置の荷電部は通常のコロナ荷電方式に替えて、沿面バリア放電で発生したプラズマから高濃度の単極性イオンを強い電界をか

けて引き出すことにより、小型でも十分な荷電性能が期待できる。またこの荷電装置ではイオンばかりでなく、オゾンやラジカルなどの化学的な活性種も多量に発生するため、DEPM (Diesel Exhaust Particulate Matter) のような可燃性物質を酸化する能力を持ち、DPFの場合には充填層に捕集された煤塵の除去作用も期待できる。この研究では捕集効率の確認とともに充填層の再生法に関する検討も行った。

2. 実験装置

図1に充填層電界集塵器を示す。本体は高さ約500mm、内径90mm^φの透明塩ビ製で、下部80mmに直径3mm^φのアルミナ球形粒子を詰めてある。この粒子充填層は上下を金網電極で挟んであり、充填層に3kV/cmの平均電界がかけられる。充填粒子接触点付近には電界の集中が起こるため、粉塵粒子に作用する電界は上記の平均電界より遥かに強くなりサブミクロン域の微粒子に対しても強力な捕集効果が期待できる。

充填層の上部には前置集塵器を兼ねた帯電部がある。集塵器本体の内周に沿って金網電極が巻いてあり、充填層の上部電極に電気的に接続している。これには正の直流高電圧（通常24kV）が印加される。管の中心には図2に示したバリア放電電極が設置してある。

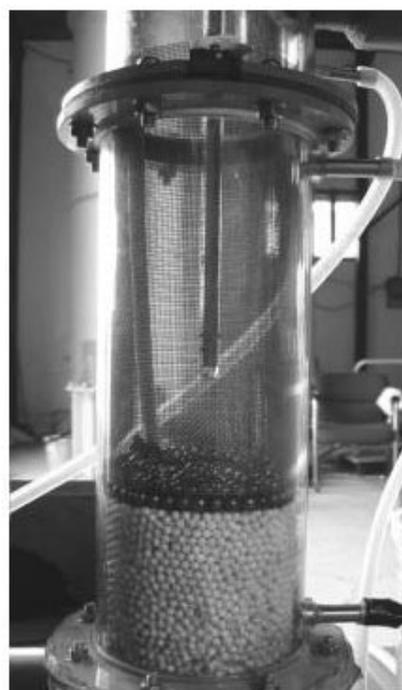


図1 充填層電界集塵器

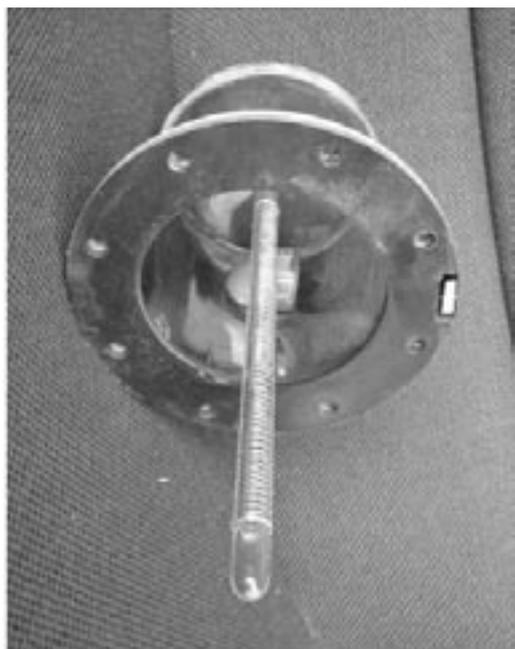


図2 沿面放電電極

これは外径10mm ϕ 、内径6.1mm ϕ 、長さ350mmの一端を封止した石英管の外周部に、直径0.29mm ϕ 、全長2mのステンレス線をピッチ約4mmで幅250mmにわたり巻きつけたものである。このステンレス線は接地電位にする。写真には写っていないが石英管の内部に外径6mm ϕ の真鍮棒が全長にわたり挿入してあり、これに周波数2.7kHzの高電圧交流が印加され、石英管の外表面上に沿面バリア放電によるプラズマを発生させる。この電源としてガソリンエンジン用のイグニッションコイルを出力32Wのオーディオアンプで駆動し、共振状態にして発生させた交流高電圧を供給している。

正の高電圧が印加された金網電極は、この沿面バリア放電電極から負イオンを引き出し、流入する粉塵粒子に負電荷を与える。負に荷電された粉塵粒子の一部は外周部の金網電極に捕集される。負イオンを引き出すようにしたのはオゾンの発生を促すためである。

試料粉塵はJIS試験用粉体11種（関東ローム）とディーゼルエンジンの排ガスである。関東ロームは約4g/m 3 の濃度で空気流に分散し集塵器に供給する。エンジンは排気量0.784Lのディーゼル発電機（デンヨー、DAW-300SSK）と2Lの自動車用ディーゼルエンジンを用いた。エンジンの違いによりDEPMの物理的な性質はかなり異なった。集塵器がプラスチック製なので、ガス温度を60 $^{\circ}$ C前後になるように冷却するとともに空気で希釈した。このような低温条件はDEPMの酸

化反応には不利であるが、充填層の様子を観察するためにはやむをえない。集塵器に供給するガス量は4L/s（空塔速度0.63m/s）の一定値とした。集塵器の前後での粒子を1/100希釈装置付きのレーザー・パーティクルカウンター（リオンKC-18）で計ろうとしたが、大気中の粉塵を試料とする測定以外では集塵前の粒子濃度が非常に高いため、正確には計測できなかった。そこで供給粉塵の重量濃度は1m 3 程度の気流をフィルターをとおして吸引し、フィルターの質量増分から測定した。

3. 捕集性能

3.1 大気中の粉塵による性能試験

図3は実験室内の空気を集塵した結果を示したものである。縦軸はガス1mL中の粒子個数であり、横軸は経過時間である。白抜き点はすべて集塵器入口であり、上から順に0.1~0.2 μ m、0.2~0.3 μ m、0.3~0.5 μ mの粒子径範囲の個数濃度（個/mL）である。この含塵気流を空塔速度 $U=63$ cm/s、充填層高 $H=8$ cm（充填粒子：アルミナ球、直径3mm ϕ ）、印加電圧24kV、イオン電流320 μ Aの条件で集塵した。以降、特に断らない限り、集塵器の操作条件はこれを標準とする。集塵器出口の粒子濃度は非常に低く、0.1~0.2 μ mの粒径範囲の結果だけを●印で示した。この粒度域での捕集効率率は99.8%になった。

3.2 関東ロームによる性能試験

試料（JIS試験用粉体11種）は120 $^{\circ}$ Cで約4時間乾燥し、自作した小型スクリーフィーダーを用いて約1g/minの平均流量で240L/minの空気流に分散させて供給した。しかしこの粉体は輸送経路に付着してそれが時折剥がれ落ちるため集塵機への供給状態は不安定

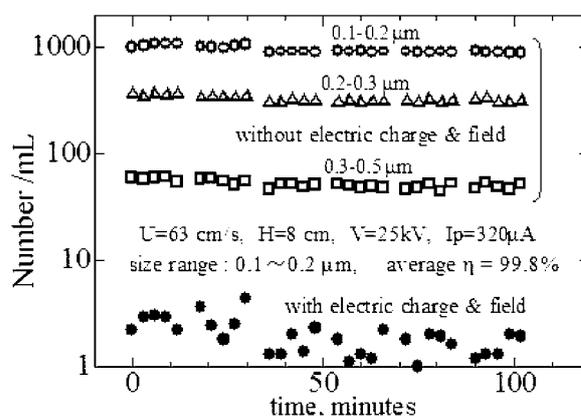


図3 大気中の粉塵による捕集性能試験の結果

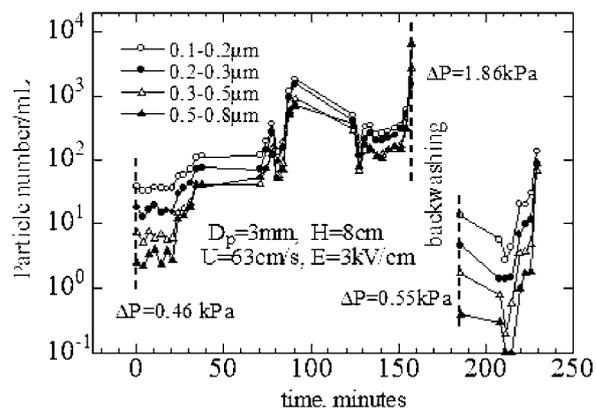


図4 関東ロームによる試験結果 (逆洗試験)

であった。図4は集塵器出口の粒子濃度の時間変化である。集塵機は上記の標準条件で運転した。粉塵供給前の充填層圧力損失は0.46kPaであった。このときの充填層の状態を図5aに示した。図4からわかるように集塵開始時の捕集効率は非常に高く、集塵器出口の粉塵濃度は図3に示した大気中の粉塵濃度よりも低くなっている。しかし時間の経過とともに捕集粒子の再飛散のために捕集効率が低下する。約150分後では圧力損失は初期値の4倍(1.86kPa)に達し、粉塵の透過率も初期の100倍程度になった。

この状態になったとき、逆洗を試みた。逆洗は空塔速度2.5m/s、持続時間1sのパルス状気流を3回かけた。その結果、圧力損失は0.55kPaまで回復し、捕集効率も向上した。逆洗前後の充填層の状態を図5b, cに示した。

3.3 粉塵堆積時の捕集効率

前節の関東ロームの実験では集塵器入口での粉塵濃

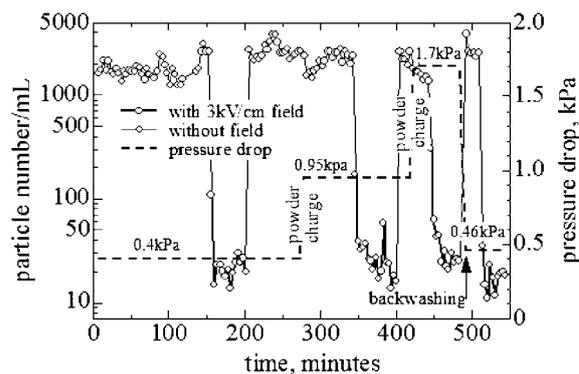


図6 粉塵の堆積による捕集性能変化と逆洗の効果

度が非常に高くパーティクルカウンターのノズルを閉塞する恐れがあるため、捕集効率を算出できなかった。そこで(3.1節)の大気中の粉塵を利用する方法で充填層に捕集粒子が溜まっている場合の捕集効率を検討した。図6の測定点のうち細線で結んだ部分では電界をかけていないので空気中の粉塵濃度とみなしてよい。一方、太線の部分では3kV/cmの電界をかけ、充填層で粉塵を捕集した。時刻150~200分の間は付着粒子がない場合であり、そのときの捕集効率は99~99.5%となっている。時刻280分と410分で2回にわたり関東ロームを供給し、充填層の圧力損失を意図的に増加させた。圧力損失はそれぞれの場合0.95kPaおよび1.7kPaに増加した。これらの場合、電界をかけた直後(350分および450分)では捕集効率がかかなり劣化し、暫くすると回復していることがわかる。これは前置集塵器内に捕集された関東ローム粒子の一部が再飛散している状況と思われる。もし関東ロームが連続的に供

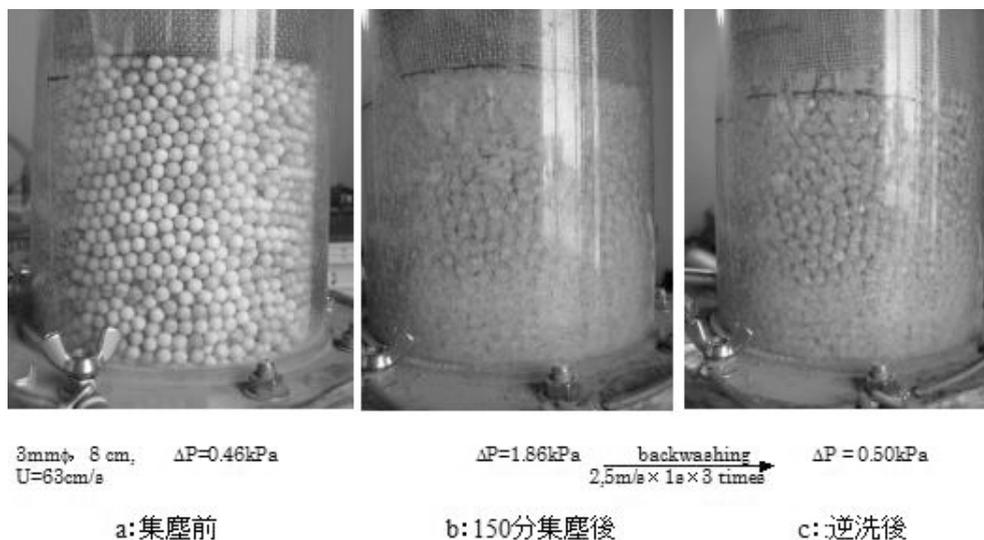


図5 関東ローム (JIS 11種) の堆積状況

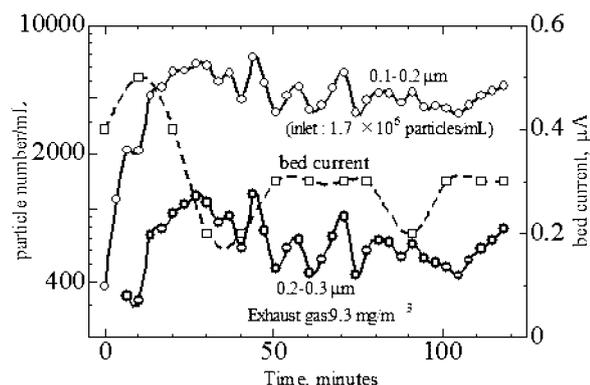


図7 ディーゼル発電機からの排煙捕集
(集塵器出口濃度と充填層漏洩電流)

給されているならば再飛散，したがって集塵効率の劣化も持続的に起るものと思われる。時刻490分のところで逆洗をかけたところ圧力損失は0.46 kPaに減少し，捕集性能も十分に回復している。

3.4 ディーゼル発電機による試験

ディーゼルエンジンからの排ガス中の粉塵（以降DEPMと略記する）を捕集して集塵性能を調べるとともに，沿面放電電極（図2）で発生されるラジカルやオゾンによる捕集粒子の酸化を調べた。集塵器入口でのDEPM個数濃度は0.1~0.2mmの粒径範囲でおよそ 1.6×10^6 個/mLであった。ただしこれは計数損失を補正した値であり信頼性に乏しいが，参考のため図7に示した出口濃度から捕集効率を計算すると99.5~99.7%となる。この図には充填層を流れる電流値も示してある。DEPMには導電性があり，この電流は充填層に堆積した粒子量を反映しているものと思われる。図からわかるように電流値はあまり増加せず，新たな捕集量と，沿面放電で発生したラジカルによる捕集物

の酸化消滅速度がバランスしていることが想像される。充填層の温度は70℃程度なので，これはオゾン酸化というよりOHラジカル作用と考える。このときのDEPM濃度は 9.4 mg/m^3 であるが，これが 22.3 mg/m^3 となると酸化速度が追いつかず充填層漏洩電流が増加し続け，同時に捕集効率も劣化する。図8はほぼ同じ量のDEPMを供給したときの充填層の状態を示すが，DEPM濃度が 9.4 mg/m^3 の場合と 22.3 mg/m^3 の場合では様子がまったく異なることが見てとれる。もし通常のディーゼル用フィルターのよう200℃以上で作動させればオゾンの効果も加わり酸化能力は更に高められると考えられる。

3.5 自動車用ディーゼルエンジンによる試験

3.4節の実験で用いたエンジンは老朽化したもので，その排ガスにはタール状物質が多量に含まれており，フィルター上に捕集したDEPMをSEMで観測するとタール様の物質で覆われ球状あるいは板状の凝集粒が見えた。一方，2L級の自動車用ディーゼルエンジン（排ガス処理装置なし）からのDEPMはすす状で，SEMで観察した限りタール状成分による凝集はなく，0.1~0.2 μm の単独粒子が主成分であるように見えた。そこで自動車用エンジンでの実験も行った。

図9は粉塵濃度が異なる場合の捕集性能と充填層漏洩電流の経時変化である。この図の時刻0は3 kV/cm (24kV)の電界をかけた瞬間である。粉塵の質量濃度は図7の場合よりも低いかかわらず，充填層漏洩電流は増加し続け，それに応じて集塵器出口での粒子濃度が増加している。これは捕集されたDEPMの酸化速度がタール状物質を多く含む図7の場合よりもかなり遅いことを示している。OHラジカルはDEPM

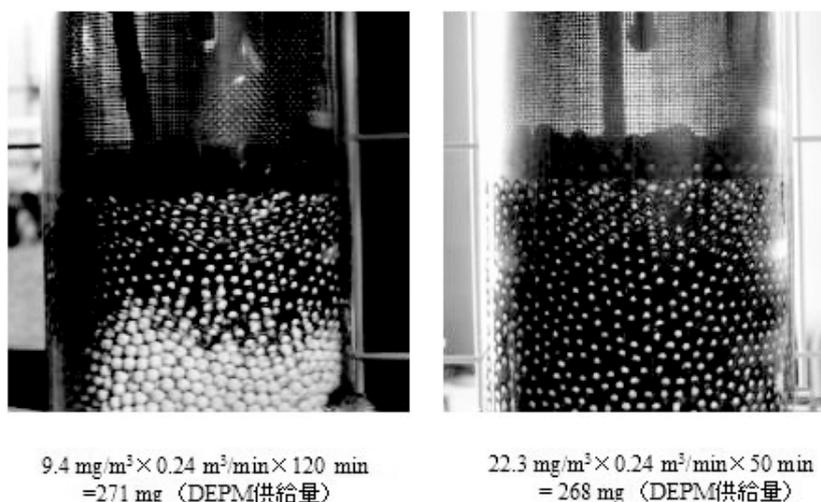


図8 粉塵濃度によるDEPM堆積状態の違い

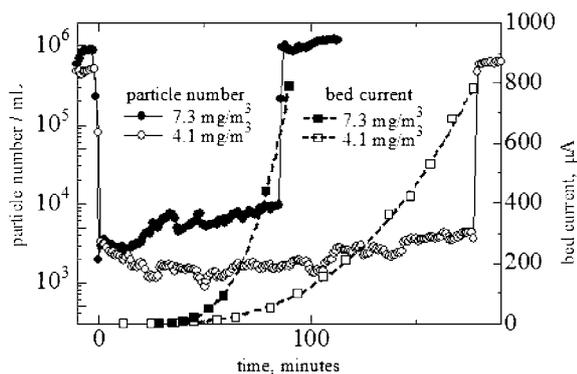


図9 自動車用ディーゼルエンジンの捕集実験

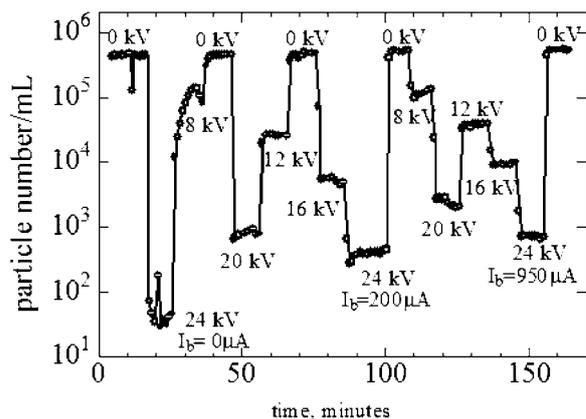


図11 電界強度の影響

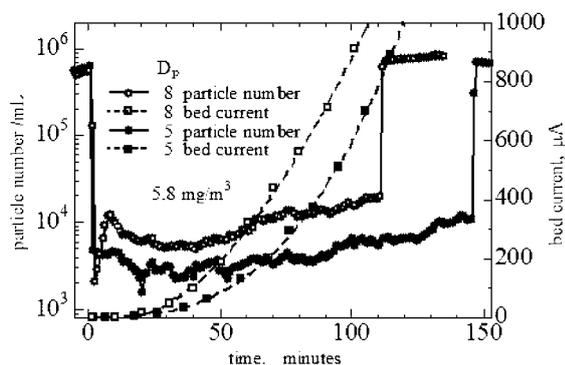


図10 充填粒子の大きさの影響
(アルミナ 5 mm^φと 8 mm^φ)

中に含まれる水素の引き抜き、ラジカル連鎖反応で酸化を促進すると考えられているので、すすが多くなるとあまり機能しないのかもしれない。この実験温度は60℃程度であるのでオゾンによる酸化速度は小さい。しかしエンジンを止め沿面放電を続けると徐々に漏洩電流が減少するので、このような低温でも沿面放電で発生する化学的な活性種が捕集DEPMの酸化を促進していることは確かなように思われる。

3.6 充填粒子の大きさの影響

図10はこれまでの運転条件と充填粒子の大きさだけを3 mm^φから5 mm^φおよび8 mm^φに変更したときの結果である。供給粉塵濃度はこの場合いずれも5.8 mg/m³である。捕集効率および耐久性の両者とも粒子径が小さい方が好ましいことがわかる。図10の粒子濃度は図9のほぼ平均値となっているので、図9の結果を内挿して比較すると3 mm^φは更に良い。なお圧力損失は3 mm^φの場合の0.42kPaに対し、5 mm^φでは0.30kPa、8 mm^φでは0.15kPaであった。

3.7 電界強度の影響

図11は電界強度の効果を調べた結果である。途中で充填層を清掃することなくDEPMを連続的に供給し

たので、同じ電界強度でも充填層の汚れとともに集塵性能が劣化しているが、電界強度を強くすると捕集性能を非常に高くできることがわかる。これはこの集塵器の構造上、充填層の電界強度を高めると、同時に粉塵粒子の荷電量も増加することによる。ここで充填層に与えた最大の電界強度は24kVの印加で3 kV/cmであるが、充填層の耐電圧限界はもっと高い。

4. おわりに

- 1) 通常の充填層集塵器ではサブミクロン域の微粒子をまったく捕集できないが、粉塵を電荷するとともに充填層に数kV/cmの電界を与えることにより、集塵能力を非常に高めることができる。
- 2) 非導電性の粉塵を捕集したときの粉塵保持力は意外に高く、充填層が汚れて圧力損失が初期の2倍程度に増加しても捕集効率はあまり低下しない。
- 3) 導電性の粉塵を捕集するとわずかな捕集量で充填層を漏洩電流が流れるようになり、エネルギー消費が大きくなるばかりでなく、捕集効率も劣化する。これは再飛散の効果ではなく、充填層中の電界の変化のためである。
- 4) 充填層での集塵は体積集塵であるが、空塔速度2.5m/s、持続時間1秒程度のパルス状気流で逆洗できる。ただし導電性の粉塵を捕集した場合には逆洗の効果は短時間しか持続しない。
- 5) 粉塵粒子を荷電する際に化学的な活性種を多く発生するような工夫をすれば、捕集した可燃性の微粒子を酸化し、ガスとして除去することができる。この実験では処理温度が50~70℃の低温であったため、オゾンの酸化作用を発揮できないが、それでもタール様の液状成分を多く含むディーゼル発

電機からのDEPMについては酸化効果が明瞭に観察された。これはOHラジカルの作用であると考えられる。通常のDPFのように250℃程度の高温で処理すればオゾンの強力な酸化作用が期待できる。

今後の研究の見通し

ここで検討した充填層電界集塵器では、サブミクロン域の微粒子の捕集能力は非常に高いが、捕集した粉塵の保持能力は小さい。そこで粉塵の体積の大部分を占める粗粉を予め取り除いてから使用するのが得策である。このため今回試験した集塵器でも充填層電界集塵器の前段に荷電装置を兼ねた前置集塵器をつけてある。ところがこの試験機では前置集塵器に捕集された粉塵の除去機構が準備されていない。このため、前置集塵器に捕集された粉塵は再飛散することになり、これが充填層電界集塵器の粉塵保持能力の限界を短時間で超過し、集塵器の捕集効率を劣化させる。したがって、前置集塵器に捕集された粗大粒子を逐次取り除く工夫が必要である。この問題に対する一方策は、粉塵荷電能力を付与したサイクロンを前置集塵器に採用することである。このサイクロンは高性能のものである必要はないので圧力損失は1 kPa以下に抑えられる。粉塵荷電用電極も、充填層再生のために多量のラジカルやオゾンの発生を促す必要がない場合には、コロナ放電電極をサイクロン内筒管外周部に設置すれば十分

である。このサイクロンで捕集されずに通り抜けた帯電微粒子はサイクロンの内筒管を通り抜け、上部に設けた充填層電界集塵器に導かれる。このような構造にすることにより充填層の逆洗頻度を減らすことができる。

充填層に蓄積した導電性粒子の除去法はまだ十分に確立されていない。当面考えられる方策は、金属粉体であるならば酸化して導電性をなくしつつ逆洗を行うこと、あるいは炭化水素系（タール、すす）であるならば酸化によるガス化である。粉塵粒子を荷電する目的の沿面バリア放電はこのような化学的な操作に影響するので、効率的な放電条件、電極構造、必要なら添加ガスの効果、充填層の触媒効果などを総合的に検討する必要がある、今後の課題として重要である。

この集塵法は構造が簡単で圧力損失が小さく、耐熱性材料で構成できるため大処理量、高温操作にも適している。しかし500℃以上の高温場での放電状態、荷電状態の安定化や充填粒子の電気絶縁性の劣化対策など、慎重な検討と確認実験を要する課題も若干残っている。

引用文献

- 1) 笠井ら、「電界を印加した充填層による荷電サブミクロン粒子の捕集」、化学工学論文集, 30 (2004), pp.815-821.

コールドスプレー法による微粒子堆積・成膜過程の解析とその銅皮膜特性

～局部減圧化装置の試作と低減圧下による皮膜組織の変化～

Deposition Process in Cold Spray and Properties of Cold-Sprayed Copper Coatings
—Development of Low Pressure Vacuum Chamber and Effect of Back Pressure
on Properties of Cold-Sprayed Copper Coatings—

04114

研究者 信州大学工学部機械システム工学科 榊 和彦 Kazuhiko Sakaki

Cold spray is a new coating method for the deposition of metal, alloy, polymer, or composite powder material onto various substrates. In the cold spray method, a coating is formed by exposing a substrate to high velocity (300 to 1200 m/s) solid-phase particles, which have been accelerated by the supersonic gas flow at a temperature (ambient temperature to 700K) much lower than the melting or softening temperature of the feedstock.

Development of low pressure vacuum chamber in cold spray and the performances of cold-sprayed copper coating are presented in this report.

研究目的

コールドスプレーは、金属・サーメット、プラスチックなどの微粒子(約 $1\mu\text{m}$ ～約 $50\mu\text{m}$)をそれら材料粒子の融点などよりも低温(室温～ 500°C 程度)の超音速ガスにより加速・加熱して高速(約 300m/s ～約 1200m/s)で金属やセラミックスなどの基材(加工物)に衝突させて成膜させる新しいコーティング技術である。このコールドスプレーにおける個々の粒子が衝突・変形・付着する際、超音速ガスジェットと雰囲気ガス圧の影響を検討する。また、溶射法との皮膜特性の差異を評価して、コールドスプレー皮膜の特長を明らかにする。よって、本報の目的は以下とする。

- (1) 皮膜特性に及ぼす雰囲気ガス圧力の影響を検討・雰囲気ガス圧力の影響を検討ための局部減圧装置を開発する。(今回は、簡易的に大型掃除機での達成可能な低い減圧雰囲気 $0.08\text{MPa}[\text{abs}]$ とした)
- ・雰囲気ガス圧力の影響を変化させて、皮膜の組織の差異を確認する。

- (2) コールドスプレーで作製した銅皮膜特性を他の溶射法と比較を行う。

研究成果の概要

1. はじめに

コールドスプレー¹⁾は、図1に示すように金属・サーメット、プラスチックなどの微粒子(約 $1\mu\text{m}$ ～約 $50\mu\text{m}$)をそれら材料粒子の融点などよりも低温(室温～ 500°C 程度)の超音速ガスにより加速・加熱して高速(約 300m/s ～約 1200m/s)で金属やセラミックスなどの基材(加工物)に衝突させて成膜させる新しいコーティング技術である。材料にもよるが数 μm ～数 cm の膜厚の皮膜が得られる従来のコーティング技術にない特徴を持っている。

このコールドスプレーは、新しい技術であり成膜メカニズムには不明な点も多く、かつ関与するパラメータも多いため基礎的な研究が必要である²⁾。特に、成膜メカニズムに関しては、コールドスプレーが超音

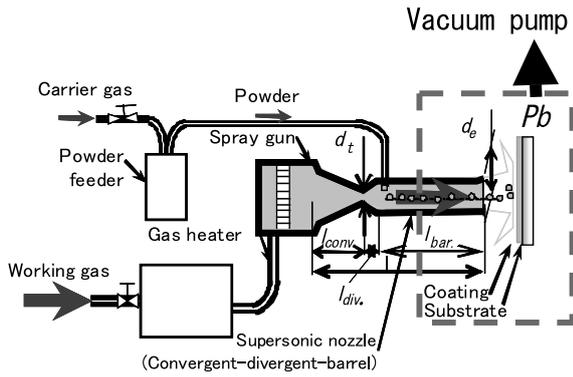


図1 コールドスプレー装置の概略（独自の先細末広円筒形ノズルに粉末は独自の半径方向から投入方式：特許申請）本報では、破線部の局部減圧装置を追加試作

速ガスジェットを噴出するノズル出口部と基材との距離が約20mm程度と至近距離にあり、基材近傍のガスジェット中によどみと衝撃波 (Bow Shock)が生じるコールドスプレー独特の問題で、個々の粒子が衝突・変形・付着する際の雰囲気ガスの影響を検討する必要がある。

また、溶射法との銅皮膜特性の差異を評価して、コールドスプレー皮膜の特徴を明らかにする。

よって、本申請の目的はコールドスプレーにおける基礎的な現象の一つである解明である以下とする。

- (1) 皮膜特性に及ぼす雰囲気ガスのガス圧力の影響を検討
 - ・ 雰囲気ガスのガス圧力の影響を検討ための局部減圧装置を開発する。(今回は、簡易的に協力掃除機での達成可能な低い減圧雰囲気0.08MPa[abs]とした)
 - ・ 雰囲気ガスのガス圧力の影響を変化させて、皮膜の組織の差異を確認する。
- (2) コールドスプレーで作製した銅皮膜特性を他の溶射法と比較を行う。

2. 皮膜特性に及ぼす雰囲気ガス圧力の影響

2.1 コールドスプレー装置

実験に使用したコールドスプレー装置は、報告者の研究室での試作開発品(図1参照)である。本報では、銅皮膜の作製を行うこととした。今回の実験における主なスプレー条件を表1に示す。ノズルは、銅粒子の成膜に適する先細末広円筒形でのど径 d_t 2 mm, 出口径 d_e 8 mm, ノズル円筒部長さ200mm, ノズル全長267mmを使用した。

表1 コールドスプレー条件 (計算条件)

Gas	Type	Nitrogen
	Initial pressure P_i [MPa]abs	2.1, <u>3.1</u>
	Initial temperature T_{gi} [K]	623
Back pressure P_b [MPa]abs		0.1 <u>0.08</u> 0.04
Powder	material	copper
	Melting point [K]	1356.5
	Density [kg/m ³]	8900
	Specific heat [J/(kg·K)]	384.8
Particle initial temperature T_{pi} [K]		300

下線の値が標準条件

2.2 ガス速度の予測

ノズルからのガスジェット噴出部の雰囲気圧力 P_b を変化させた場合のガスジェットの速度を、予め計算により求める。単純化してガスを理想気体として、ガス流れを準1次元等エントロピー流れと仮定すると、ガスジェットは式(1)にて表せる³⁾。

$$U_g = \sqrt{2 \frac{\kappa}{\kappa-1} R T_{gi} \left\{ 1 - \left(\frac{P_b}{P_i} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right\} + U_{gi}^2} \quad (1)$$

ここで、 κ , R , T_{gi} , P_i はそれぞれガスの比熱比, ガス定数, 温度, 圧力であり, 添え字 i はノズル入口部における状態を示す。

図2にノズル入口圧力を変化させてガスジェットの速度を, 雰囲気圧力 P_b をパラメーターとしてまとめた。大気圧下 ($P_b=0.1$ MPa) に比べ, $P_b=0.08$, 0.04 MPa

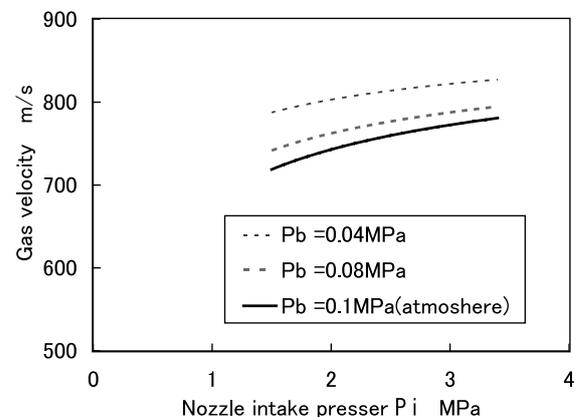


図2 ガスジェット速度に及ぼす雰囲気圧力の影響 (窒素ガス, $P_i=3.1$ MPa, 623K)

と下げるにつれてガス速度は、約20、40m/sとそれぞれ増加していることがわかる。これらの増速をノズル入口部圧力 P_i の増加により行うと、それぞれ約0.7、2.0MPaに相当することになり、雰囲気圧を下げることは、ガス圧、つまりガス消費量の低減になる。ただし、チャンバー内の施工となり、基材の大きさや操作の制限などが生じる。

2.3 局部減圧装置の作製

2.2の計算による検討より局部減圧チャンバーの仕様を以下とした。なお、今回は予算上の都合から真空ポンプを使用せず、市販の大型掃除機（三立機器製JX-3020）を使用することを前提として、仕様を決めた。

- (1) 現有コールドスプレー装置を使用
- (2) 窒素ガスを排気し減圧チャンバー内を最大0.08MPaまで減圧
- (3) ノズル周辺の局所的な減圧
- (4) 施工状況を確認できるようにするための減圧チャンバーにはアクリルを使用

図3に作製した局部減圧チャンバーを示す。図4に実際にコールドスプレーガンからガスを噴出し、チャンバー内の圧力 P_b の推移を示す。 $P_i=3\text{MPa}$ でも、 P_b

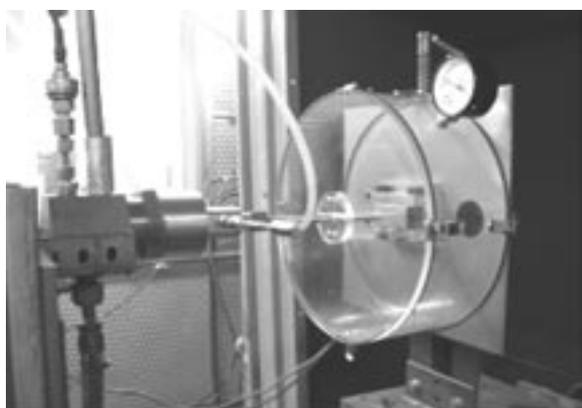


図3 コールドスプレーガンノズル先端部に設置した局部減圧チャンバー

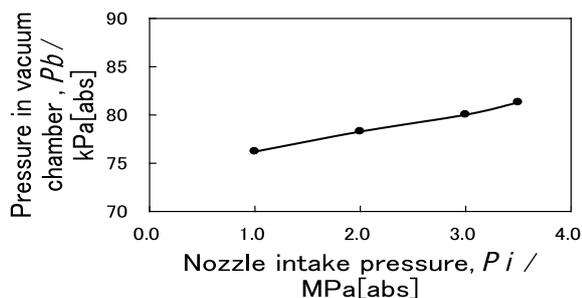


図4 雰囲気圧に及ぼすノズル入口圧の影響

は0.08MPa (80 kPa) で仕様を満たすことがわかった。

また、局部減圧チャンバーを使用すると、ガスジェットの110 dBあった騒音が、90 dB以下に低減できた。

2.4 皮膜特性に与える雰囲気圧力の影響

銅粉末の粒径の影響を見るため、平均粉末粒径が $5\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ の2種を用いて4s間のスプレーを行った。図5に結果を示す。雰囲気圧 P_b を下げた方が、付着速度が上がり、これはどの粒径、ガス圧 P_i においても生じている。図示しないが、皮膜断面組織からは、雰囲気圧の減圧による差異は確認できず、図2に示したように減圧によってガス速度が高くなり、粒子も高速化したためと推測される。当初、雰囲気圧を下げることで、衝撃波も緩和されて数 μm の微粒子の成膜に可能になることを期待したが、今回の条件では確認されなかった。

最近、片野田らは、アルミナ粒子の場合を数値シミュレーションにより検討した⁴⁾。その結果、衝撃波の緩和による効果は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下の粒子で、雰囲気圧力が0.03MPa以下で得られることを示した。よって、今回の銅の結果も、より雰囲気圧を下げるとより効果が表れたと推測される。

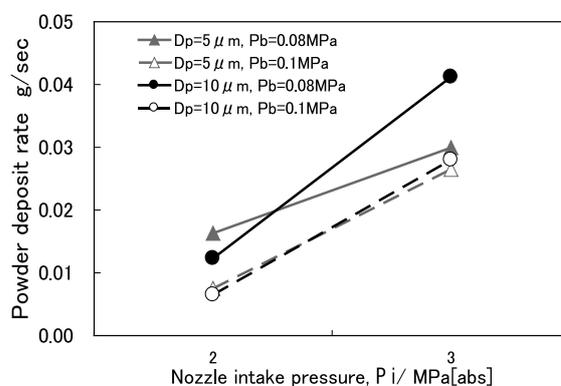


図5 銅皮膜の付着速度に及ぼす雰囲気圧 P_b の影響 (銅粒子：平均粒子径 D_p 5, 10 μm を使用)

3. 他の溶射法との銅皮膜の特性評価

3.1 実験装置及び溶射条件

コールドスプレー（以下、CS）装置は本研究室で試作した装置（粉末半径方向供給）を使用し、材料粉末は日本アトマイズ加工(株)製SFR-Cu $10\mu\text{m}$ を使用した。また、市販溶射装置の中で比較的高速でフレーム温度が低いために皮膜の熱変質が少ない高速フレーム(HVAF)溶射装置と比較した。HVAF装置は、粉末供給量の多いUniqueCoat Technologies社 Intelli-jet Activated

表2 溶射およびコールドスプレー条件

Spray type	HVAF	Cold spray
Powder material	Copper	
Powder size(mean) μm	28	8.4
Fuel gas (Warking gas)	Propane	Nitrogen
Air pressure P_{air} MPa[gage]	0.58	—
Nozzle intake gas pressure P_i MPa[gage]	—	3
Primary fuel gas pressure P_1 MPa[gage]	0.44, 0.48	—
Secondarily fuel gas pressure P_2 MPa[gage]	0.25, 0.27	—
Nozzle intake gas temperature T_{gi} K	—	623
Nozzle(Barrel) length mm	100, 175	200
Guntraverse speed mm/s	1000	20
Spray distance mm	150	15
Powder feed rate g/min	160	17

Combustion HVAF System (溶射ガンはSB500) を使用し、溶射粉末は、(UniqueCoat Technologies社製-UCT-Copper,-45+10 μm) 用いた。さらに、従来型の粉末式フレーム溶射法(日本ユテク(株)TERODYN™ SYSTEM2000, 以下, FS)でもメーカー推奨条件にて銅皮膜を作製した。

基材はアルミニウム合金(A1050)をブラスト処理したものを使用した。HVAF及びCSのスプレー条件を表2に示す。HVAFでは、ノズル長さが100mm(以下, HVAF-S)及び175mm(以下, HVAF-L)と円筒部が100mmで末広部75mmのノズル(以下, HVAF-Div.)を使用した。

皮膜などの熱処理条件は、アルゴンガス雰囲気中で673K, 3Hである。

3.2 銅皮膜の評価方法

SEM及び光学顕微鏡による皮膜断面、表面の観察、XRDなどのほかに、燃焼・溶融式元素分析装置(掘場製作所 EMGA-620W-SP)による酸素の定量分析、四端子法により皮膜の電気抵抗測定し体積抵抗を算出した。また、比較材料としてタフピッチ銅板(JIS H3100 C1100P-1/4H, 以下TCu-P)の測定も行った。また、皮膜断面硬さも測定し評価した。

3.3 実験結果と考察

CSとHVAFの銅皮膜は、事前にある程度皮膜が酸化しにくいスプレー条件を見出したため、図示しないが銅皮膜表面は目視ではほとんど原料粉末の色と同じであった。

図6に、各皮膜の断面組織を示す。CSでは、へん平した小さな粒子がち密に積層している。一方、超音速火炎(フレイム)を使用するHVAF-Sでは、加熱して軟らかくなったため、よくへん平した粒子が積層している。HVAF-L及びHVAF-Divの皮膜では、より大きくへん平し複雑に重なり合っている。このことから、HVAF-L及びHVAF-Divでは粒子の加熱・加速がHVAF-Sに比べて大きいことが推察できる。

図7に銅の皮膜、原料粉末とタフピッチ銅の酸素の定量分析結果を示す。いずれの原料粉末及び皮膜ともタフピッチ銅の0.01mass%に比べると高いオーダーであるが、CS皮膜が一番少ない。そして、このCSは原料粉末よりも皮膜の方の酸素含有量が少なくなった。これは、粉末の粒径が小さく、成膜時の衝突による表層の酸化物の除去と推測される。ただし、分析用試料作製の際に皮膜の表面を研磨処理したことも影響したと思われる。詳細は、今後の課題であるが、いずれにしてもCS皮膜は他の溶射銅皮膜に比べ低いことがわ

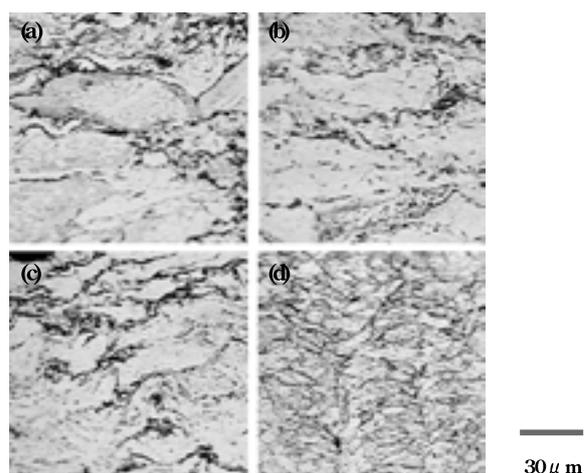


図6 各種溶射法での銅皮膜の光学顕微鏡組織(エッチング処理済)。(a)HVAF-S, (b)HVAF-L, HVAF-Div., (d)CS

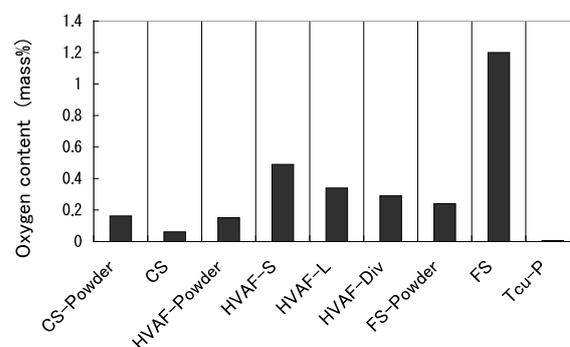


図7 各種溶射法での銅皮膜と原料粉末の酸素含有量(TCu-P: タフピッチ銅板)

かる。HVAFでは、原料粉末より皮膜の酸素含有量が多い。HVAF-S>HVAF-L>HVAF-Divの順で酸素含有量は少なくなっている。HVAF-Divが低いのは、ノズル末広化によるガス的高速・低温化の効果と考えられる。

FSは、原料粉末も皮膜も高い酸素含有量であるが、特に皮膜の酸素含有量が高い。これは、粒子速度が遅いためにフレーム中の滞留時間が長く、酸化が生じたためである。

図8に熱処理前後の銅皮膜とタフピッチ銅板TCu-Pの断面硬さと体積抵抗率の関係を示す。硬さはHVAFの皮膜が最も高く、次いでCS、FSとなり、タフピッチ銅が最も低い。HVAFでは、HVAF-S、HVAF-L、HVAF-Divの順で皮膜断面硬さも体積抵抗率も上がっている。酸素定量分析で示したように、酸素含有量は逆の傾向を示しており、特に、末広化したHVAF-Divと、同じノズル長さながら末広化していないHVAF-Lとを比べると体積抵抗率と硬さの上昇は、酸化のみではなく、成膜時の加工硬化による影響もあると考えられる。

熱処理後の皮膜断面硬さはHVAF及びCSでは硬さが下がっている。特に、CSではTCu-Pに近い値まで降下した。FS及びTCu-Pでは若干下がったもののほとんど変わらない。HVAF及びCSで皮膜断面硬さが下がった要因としては、体積抵抗がともに低下していることから、焼きなましによる回復・再結晶によって、

主に加工硬化によるひずみが除去されたと考えられる⁵⁾。熱処理後もHVAFの皮膜の硬度、体積抵抗率がCSと比べて高いのは、皮膜中における酸化物の影響以外に原料粉末自体の組成が影響していると考えられる。酸素含有量が多い割にHVAFとCSの体積抵抗率がTCu-Pと同じオーダーなのは、Cu₂Oより抵抗の小さいCuOの組成で皮膜中に存在するためと考えられ。一般に電気回路などでは、体積抵抗率は0.045 μΩm以下であれば実用上問題ないとの報告もあり、HVAF、CSとも実用範囲であり、熱処理は体積抵抗率の低減に有効である。

4. まとめ

<皮膜特性に及ぼす雰囲気ガス圧力の影響を検討>

- (1) コールドスプレー用の雰囲気圧力0.08MPa[abs]の減圧チャンバーが作製できた。
- (2) ガスジェットの騒音が124 dBから93 dBに減少した。
- (3) 雰囲気の減圧化によって、銅粒子の付着速度が増加した。

<コールドスプレーで作製した銅皮膜特性を他の溶射法との比較>

- (1) 酸素含有量は、コールドスプレーの銅皮膜は、純銅バルク材よりは高いものの、他の溶射法に比べ低い。
- (2) コールドスプレー銅皮膜の体積抵抗率は、他の溶射法よりも低くバルク材と同じオーダーであり、十分に電気伝導度が高い。また、熱処理により体積抵抗は低下する。

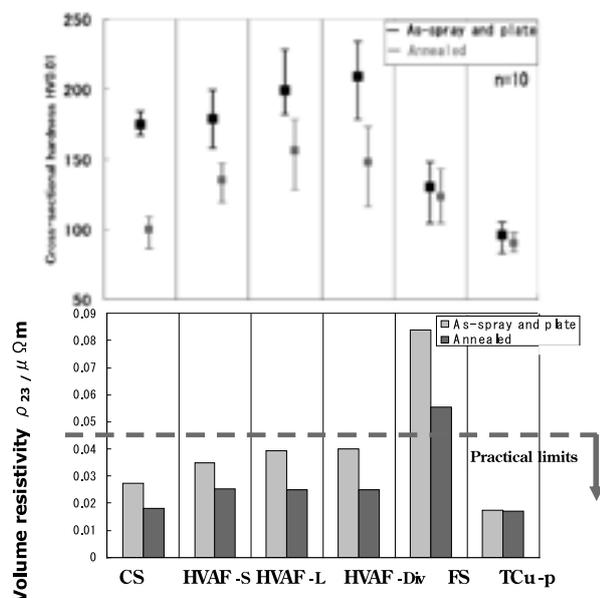


図8 各種溶射法での銅皮膜の体積抵抗 (TCu-P: タフピッチ銅板)

今後の研究の見通し

<皮膜特性に及ぼす雰囲気ガス圧力の影響を検討>

減圧チャンバーの設計のノウハウが得られ、雰囲気

圧の低減によるある程度の効果は確認できた。今後は、

- 1) 50 k Pa程度 (エアロゾルデポジション法程度) まで雰囲気圧力を下げ、ガンを移動できる装置を作製する。
- 2) 微粒子金属による電気回路パターンの作製などへの適用を検討する。
- 3) 数値シミュレーションなども併用して、ガスジェットと雰囲気圧の影響をより明らかにする。

<コールドスプレーで作製した銅皮膜特性を他の溶射

法との比較>

コールドスプレー銅皮膜の優れた皮膜特性が明らかになった。今後は、

- 3) 銅皮膜の電気伝導に及ぼす粒子径, 熱処理条件の影響を明らかにする。

本助成金による主な発表論文・著者名

- (1) 竹之内悠, 新海修平, 平山直希, 小野武史, 榊 和彦, 清水保雄高速フレーム溶射法とコールドスプレーにより作製した銅皮膜の特性, 日本金属学会・日本鉄鋼協会 北陸信越支部 平成17年度連合講演会概要集, 424, 74, 2005.

参考文献

- 1) A.P.Alkimov, A.N.Papyrin et. al. :Gas Dynamic Spraying Method for Applying a Coating, U.S.Patent 5,302,414, (1994).
- 2) 榊和彦: コールドスプレーの概要と研究・開発の動向, 日本溶接学会誌 75-8(2006)632-638.
- 3) 例えば, 松尾一泰, 圧縮性流体力学, 理工学社(1994) 73.
- 4) H.Katanoda et.al.: Numerical Simulation on Impact Velocity of Ceramic Particles Propelled by Supersonic Nitrogen Gas Flow in Vacuum Chamber, Proc. of Asia thermal Spray Conference, (2006)3-4.
- 5) 上野和夫, 榊和彦, 他: コールドスプレー成形された金属銅の特性に及ぼす成形ガス圧力の影響, 溶射, 42, 4(2005), 167.

ウイスキー/粒子複合セラミック多孔体の細孔構造制御

Pore Structure Control of Porous Whisker/Particle Ceramic Composites

04115

研究者 北海道大学大学院工学研究科物質化学専攻

教授 高橋 順一 Junichi Takahashi

Porous ceramic composites consisting of SiC whiskers (W) and mullite particles (M) were fabricated by a combined procedure of homogeneous dispersion in aqueous media, forced sedimentation and high temperature heating. Green bodies of the W-M composites with W:M = 3:1, 1:1 and 1:3 in volume ratio were formed by filtration of aqueous W-M mixed suspensions under reduced pressure. Heating the green bodies at 1250°C in air caused the reaction bonding between mullite particles and SiO₂ produced by the oxidation of SiC whiskers. Porosities of the W-M composites could be controlled by changing the mixing ratio of W and M, ranging from 68% to 82% for the W:M=1:3 to 3:1 composites, respectively. The examination on the stability at higher temperatures (1450° ~1550°C) was also conducted for the composites thus fabricated. The weight loss of the composites was observed after heat-treatment in Ar atmosphere, which might be due to the reaction $\text{SiC(s)} + 2\text{SiO}_2\text{(s)} \rightarrow 3\text{SiO(g)} + \text{CO(g)}$. This reaction could be inhibited by HfO₂-coating on the surface of SiC whiskers, which would lead to the fabrication of the porous W-M composites with improved high-temperature performance.

研究目的

セラミック多孔体は、セラミックスが本来具備している耐熱性、耐食性や耐摩耗性など金属やプラスチックにはない優れた性質を基盤として、断熱、吸音、分離、ろ過などを目的とする工業材料として広範に利用されている。このようなセラミック多孔体を製造する場合、用途に応じた適切な物質の選択が重要であるが、これに加えて、気孔率、気孔径とその分布、材料強度などの制御が不可欠である。

耐熱衝撃性に優れたコーセライトセラミックスは、自動車の排ガス浄化や燃焼ガス中のパーティキュレート除去などの耐熱性フィルターとして広く実用され

ているが、SiO₂が共存した場合~1350°Cで液相が生成するため高温での使用が制限される。したがって、さらなるエネルギー製造システムの高効率化や内燃機関のより高温での燃焼を実現するためには、コーセライトフィルターよりもさらに高温で使用できるセラミック多孔体の開発が必要である。本研究では、1500°Cの高温で使用でき、同時に流体の高い透過率(=高い気孔率)を有するセラミック多孔体の開発指針を明らかにすることを目的として、多孔体の細孔構造制御に必要な粉体プロセッシングおよび熱処理条件の最適化を検討した。まず、高耐熱性と高気孔率を達成するために、SiCウイスキー(W)とムライト粒子(M)の複合系を用いた。ウイスキーは直径が数ミクロンからサブ

ミクロンで、直径の10倍以上の長さを有する得意な形状を有するため、粒子と複合化することにより「ウィスカー/粒子のからみ構造」を利用した高气孔率が期待できる。さらにウィスカーの形状を維持した細孔構造とするために、分散挙動を制御したウィスカー/粒子分散系の液中沈降を利用した成形方法を適用した。またSiCは耐熱性、耐酸化性、高い弾性率を有する優れた高温材料であるが、共有結合性が強いために通常の方法作製には2000℃以上の高温が必要となる。そこで本研究ではより低温で多孔体材料の合成を行うため、SiCを酸化することにより生成した表面SiO₂層とムライト粒子との反応を利用した。このようにウィスカーの形状を利用し、さらにSiCの表面酸化とその後の反応焼結を組み合わせることにより、種々の気孔率を有する高耐熱性セラミック多孔体の製造を試みた。

研究成果の概要

1. SiCウィスカー/ムライト粒子複合多孔体の作製

本研究においては、全く形状の異なるウィスカーと粒子を組み合わせる複合体を得ることを第一の目的としている。そこでウィスカーと粒子を複合化する方法の中から¹⁻³⁾、本研究では液中分散-強制沈降(吸引濾過)による方法を選び、まず、液中分散条件の最適化を行った。SiCウィスカー(W)とムライト粒子(M)それぞれ単独試料について、蒸留水とエタノールに対して分散剤を添加しない場合と添加した場合の沈降容積と沈降状態を調べ、その分散性を評価した。W試料は、SiCが共有結合性であることから(エタノール+ポリエチレンイミン分散剤)溶媒で最も分散性が良好であり、後者の酸化物では(蒸留水+セラモD134分散

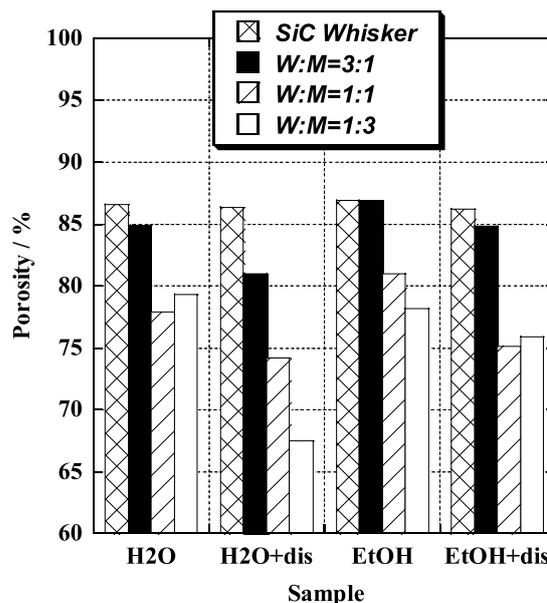


図1 各種溶媒中で分散させた試料の熱処理後の気孔率

剤)の組合せにおいて最も分散した。次に、WとM粒子を体積割合でW:M=3:1, 1:1, 1:3と混合した試料について同じ4種類の溶媒に分散させた。各懸濁液をプラスチック型中で減圧濾過法により沈降させて成形体を得、乾燥後に空气中1300℃で熱処理した。各試料の気孔率は図1のように変化した。全体的に、Mの混合比率の増大に伴い気孔率は低下する傾向が示された。用いた溶媒の中では、(蒸留水+分散剤)の組合せにおいてM粒子混合量に反比例して一定の割合で気孔率が減少した。またW-M複合体を比べると、この溶媒を用いた場合に最も小さな気孔率となっている、すなわちW-Mの混合状態の均一性が最も優れていることから、(蒸留水+分散剤)の溶媒が複合試料の分散性に最適であることが明らかとなった。図2には、この溶媒を用いて1250℃で作製したW-M複合

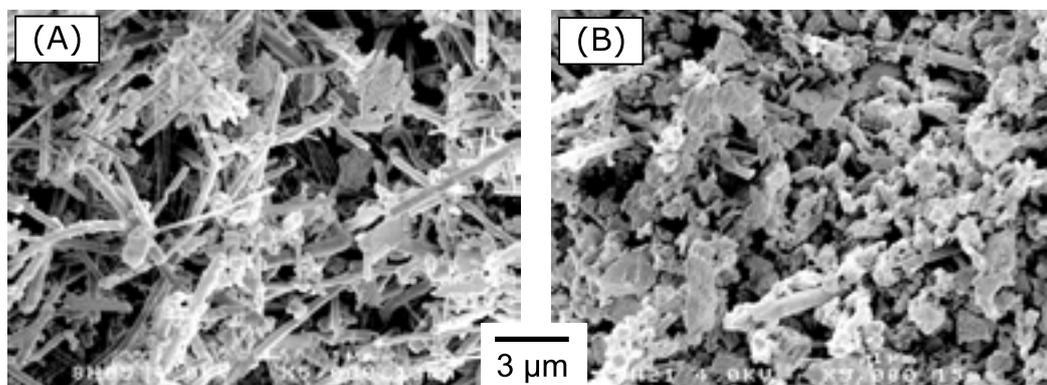


図2 1250℃で作製した複合多孔体の微細構造；(A) W:M=3:1 (B) W:M=1:3

多孔体の微細構造を示す。W : M = 3 : 1 試料ではW ウィスカーとM粒子の絡み合い構造が観察され、W : M = 1 : 3 試料においては高い粒子充填状態が認められた。

2. 複合多孔体の生成相, 気孔率, 酸化挙動に及ぼす熱処理温度の影響

図3に、W : M = 1 : 1 組成の成形体を1100°, 1250°および1400°Cで熱処理して得られた複合焼結体のXRD結果を示す。1100°Cの加熱では明瞭な相変化

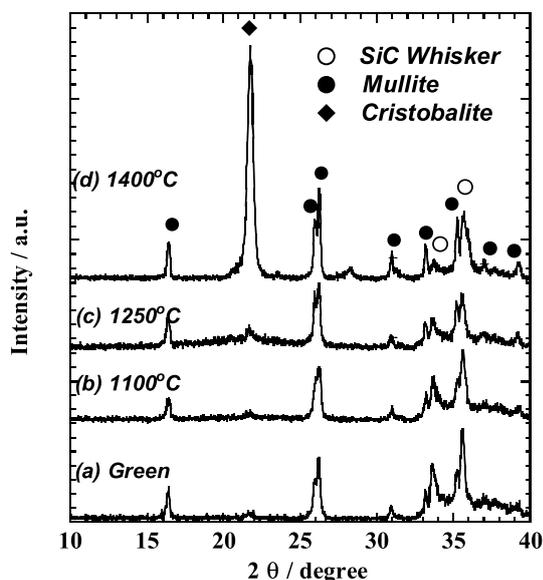


図3 熱処理後のW : M = 1 : 1 複合体における結晶相

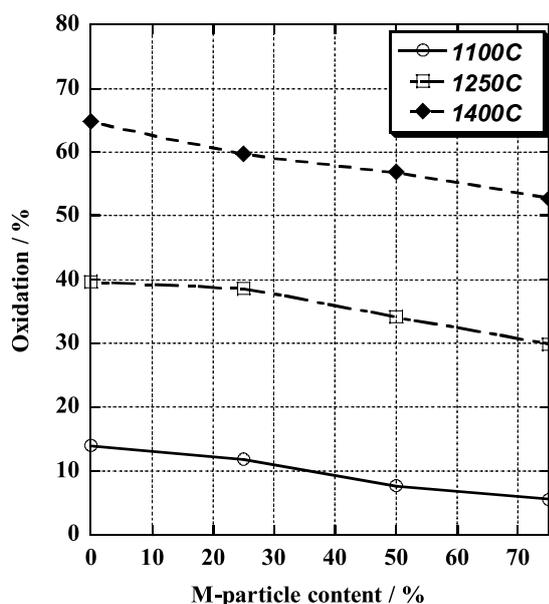


図4 熱処理にともなう酸化挙動

は認められないが、1250°Cになると相対的なSiC/ムライトの回折ピーク強度比が減少するとともに、 $2\theta \approx 21.5^\circ$ 近傍にクリストバライトのピークが現れ、その回折角前後にはガラス状物質の生成を示す小さなハローが認められた。すなわち、1250°Cでは複合体中のSiC ウィスカーの表面酸化が始まることがわかる。1400°C 処理後の最大の回折ピークはクリストバライトであり、著しい酸化が生じていることを示している。熱処理に伴うSiC ウィスカーの酸化の進行状態について、試料の重量増加分 ($\text{SiC} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$) から見積もると図4の結果となった。一定の温度ではM粒子の含有割合が増加すると酸化が若干抑制され、ウィスカー単体とW : M = 1 : 3 の複合体では10~15%程度の差が生じた。また各試料とも顕著な温度依存性を示し、1400°Cで処理した場合には65%(W単体)~50%(W : M = 1 : 3)のSiCが酸化されることが明らかとなった。

図5に、熱処理後の各試料の気孔率を示すが、いずれの試料も1100°→1250°→1400°Cの順に気孔率が減少している。これは、図6のウィスカー単体のSEM写真から明らかなように、酸化に伴ってウィスカーの径が増大するため、試料の気孔率は低下する。本研究で用いたW-M複合体では、W:M混合割合と加熱温度を選ぶことにより70~85%の高い気孔率を有する複合多孔体が得られることが明らかとなった。

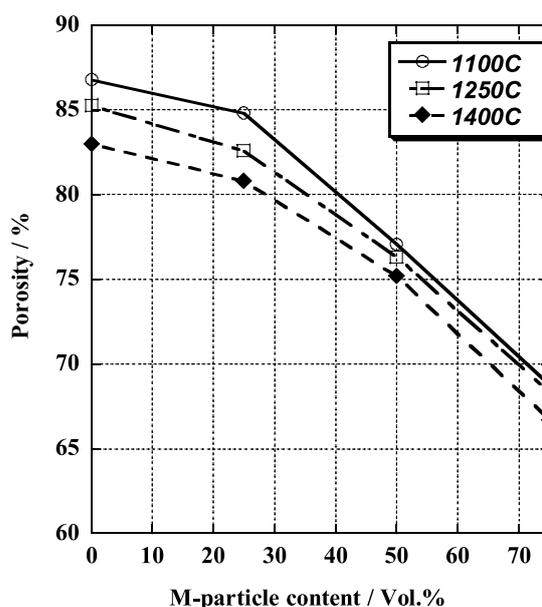


図5 熱処理後の各試料における気孔率変化

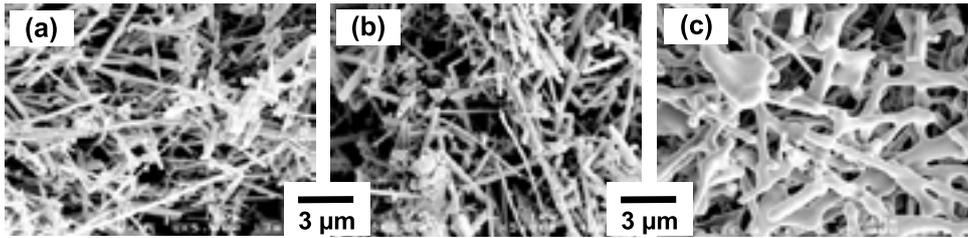


図6 熱処理に伴うSiCウイスキー(単体)の状態変化；(a) 成形体, (b) 1250°C処理, (c) 1400°C処理

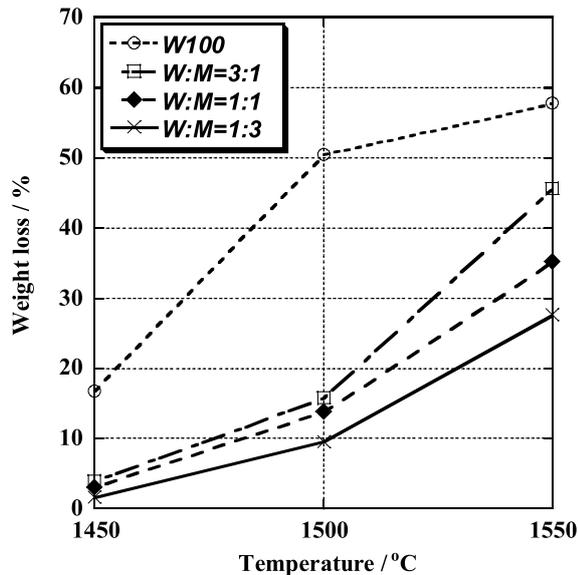


図7 Ar中の熱処理にともなう重量減少

3. Ar雰囲気下での高温特性

1250°Cで熱処理してSiCウイスキーの表面を酸化させた多孔体試料についてより高温での使用環境におけ

る耐久性を調べた。Ar雰囲気中1450~1550°Cで保持した試料の重量変化を図7に示す。いずれの試料も高温加熱により重量減少が観察された。とくにSiCウイスキー単独試料では、1500°C以上になると大きな重量減少が生じた。一方、M粒子との複合多孔体の場合にはM粒子含有量の増大に伴って重量減少量は低下する傾向を示したが、とくに1500°Cの条件下では複合化による重量減少の抑制効果が認められた。気孔率は、この重量減少に対応して増大する傾向を示した。

図8(a)~(c)には、1250°Cで酸化処理したW:M=1:1複合体をさらにAr中(a)1450°C, (b)1500°Cおよび(c)1550°Cの各温度で熱処理した試料のSEM像を示す。(a)では微細なM粒子の凝集した複合体組織が観察され、(b)の1500°CになるとM粒子の焼結が進行している状態が認められた。さらに、(c)の1550°C試料ではWとM粒子共に熔融物に被覆された状態が観察された。これに対し、(d)に示されるように1100°Cで酸化処理した場合には、1550°CでAr中熱処理しても(c)とはまったく異なる状態となっており、また重量減少量も少ない。以上のことから、Ar中における

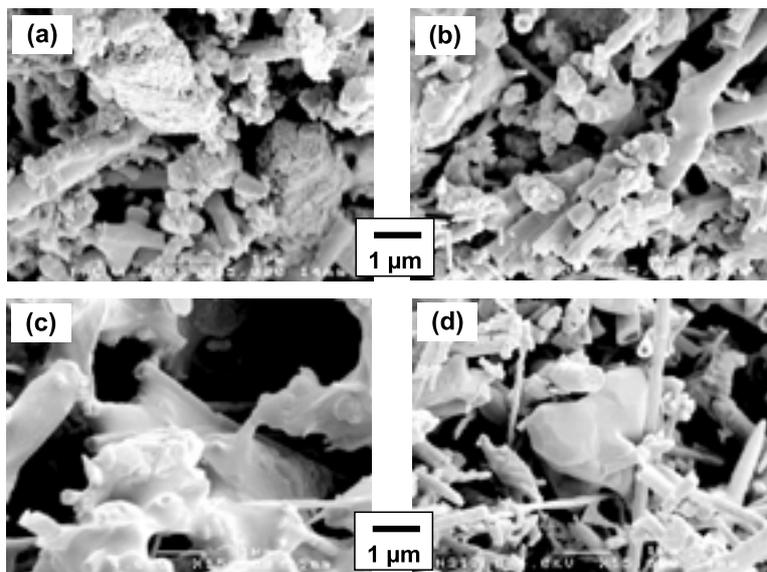


図8 W:M=1:1複合体試料のAr中での加熱後における微細構造

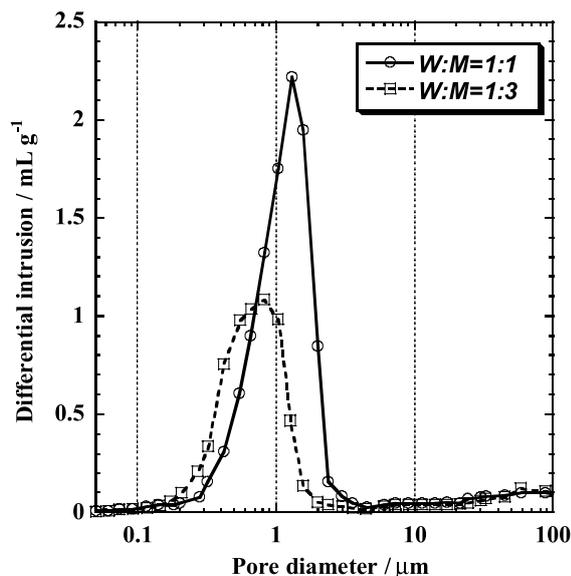


図9 複合多孔体の気孔径分布

重量減少は、前段の酸化処理が大きく影響しており、おそらく酸化処理過程で生成した SiO_2 がSiCウイスキーとの界面で、 $\text{SiC} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 3\text{SiO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$ の反応⁴⁾にしたがって生成した気相種の揮散によるためと考えられる。

図9には、1250℃で酸化処理後、Ar中1500℃で熱処理したW:M=1:1および1:3複合多孔体の気孔径分布を示す。両試料とも比較的狭い気孔径分布を示すこと、また気孔率77%のW:M=1:1試料に比べてよりM粒子の含有量が多いW:M=1:3試料(気孔率 \approx 72%)では気孔径分布も若干小さくなる傾向が現れた。

今後の研究の見通し

本研究の成果に基づき、今後は以下の課題を中心に研究をすすめる。まず、本研究で用いた市販のSiCウイスキーは、同じ市販のSiC粉末に比べて耐酸化

性に劣っていた。その要因として、製造時の条件が生成したウイスキーの性質に強く影響を与えていると考えられるため、異なる製造プロセスにより作製したウイスキーを入手し、純度や高温特性などを明らかにした上で、複合体の作製とその特性比較を行うことが必要である。さらに、SiCとムライトを複合化した場合、 SiO_2 が関与する高温反応により形状の大きく異なる両物質の反応接合が可能となるが、1500℃以上のより厳しい不活性雰囲気下では気相種(SiO)が生成し、揮散による重量減少が認められた。したがって、本研究で用いたW-Mの組み合わせに基づく複合多孔体を1500℃以上の高温下で安定に使用するためには、SiCウイスキー表面に対し、高温で反応不活性な HfO_2 によるコーティングなどの処理を行うことが必要となる。また、本研究のようにウイスキーの含有率を高めた複合材料では、高気孔率を有する多孔体の作製が可能であるが、最大の課題はバルク材料とした場合の低い機械的強度である。用いる物質の優れた高温特性を利用した高気孔率フィルターの実現のためには、バルク体としてより充填層のような使用法が適している。したがって今後は、酸化性雰囲気、還元性雰囲気それぞれに適用可能な ZrO_2 や Al_2O_3 ウイスキーと各種粒子を組合わせたフィルターの作製を検討していく予定である。

参考文献

- 1) G. C. Quan et al., J. Euro. Ceram. Soc., 27, 389-396 (2007).
- 2) S. Kitaoka et al., J. Amer. Ceram. Soc., 88, 45-50 (2005).
- 3) B. J. Oh et al., J. Amer. Ceram. Soc., 84, 245-247 (2001).
- 4) J. Tian et al., J. Amer. Ceram. Soc., 86, 39-42 (2003).

微粒子配列により熱ふく射を制御する高機能表面の創出

Periodic Micro-structures for Thermal Radiation Control

04117

研究者 九州工業大学生命体工学研究科 助教授 宮崎 康次 Koji Miyazaki

We investigate the spectral reflectivity of micro-periodic structures self-assembled with silica spheres. The propagation of electromagnetic wave can be controlled by periodic structures known as photonic crystals. Therefore photonic crystals are anticipated for advanced control of thermal radiation beyond solid state properties. The close-packed photonic crystals well-defined thickness are rapidly made on a Si wafer by using self-assembly of colloidal silica spheres. We measure spectral reflectivities of the samples with an FT-IR (Fourier Transform-Infrared Spectroscopy). The spectral reflectivity is enhanced at specific wavelength designed with numerical analysis. The peak of spectral reflectivity shifts to shorter wavelength with increasing incident angle. The angular dependency of the spectral reflectivity can be roughly calculated by the modified Bragg's equation taking into account Snell's law of refraction. We show that the reflectivity in infrared range is well enhanced by using large photonic crystals assembled with silica micro-spheres.

研究目的

熱ふく射を制御することは、ミクロでは集積回路の放熱促進や局所温度分布計測、マクロでは燃烧炉の高効率な加熱、日常においては夏季日中の自動車内の温度上昇抑制、宇宙では人工衛星の温度制御につながり、その技術応用範囲は極めて広い。一方、熱ふく射制御の実際は表面に特殊ペイントを塗装したり、熱ふく射遮蔽板として金属薄板を多重配置する程度の対策が主であった。本研究では、制御対象表面に薄く微粒子を配列するだけで、これまでには見られない劇的な熱ふく射特性の変化を実現できる技術を確立し、本技術の期待される成果は、物性だけに頼っていた従来の熱ふく射特性制御技術を根本から変えるため、その意義は極めて大きい。

蝶を代表とする昆虫の羽に見られる構造色は、本来、

その羽の物質自身の色ではなく、可視光の波長程度の微細周期構造と光が相互作用し、生み出されているものである。この自然界の可視光反射制御のメカニズムに学び、微粒子を規則正しく配列させることで、赤外光に対する物質の応答を構造によって制御、すなわち熱ふく射特性を制御する。特に物質の持つ熱ふく射透過率の低減及び促進を自由に行うことを研究目標とする。このような自然界にない物性をもつ人工物は、メタマテリアルと総称され、本研究はメタマテリアルの熱ふく射特性制御への応用としても位置づけることができる。

現在の最先端熱ふく射特性制御法の一つにMEMS (Micro-electro-mechanical systems) 技術を駆使した手法が挙げられる。米国で研究されているこの手法は、金薄膜が変形する無数のデバイスを人工衛星の表面に加工し、表面の変形により熱ふく射率を低減また

は促進させ、人工衛星の温度制御を行なうものである。しかしこの複雑なマイクロシステムは、相対的に増大する摩擦力の影響で寿命が短くなるだけでなく、故障の可能性が極めて高い。本研究が目指す技術は、入射する赤外線に対して、微細周期構造をもつ対象表面の角度を変化させるだけで、先の複雑なシステムと同等もしくはそれ以上の機能を発揮できるため、摩擦力による故障の心配もなく、単純なシステムのため作製も極めて容易である。これは本技術応用の一例であり、レンズなどの光学系に頼らない熱ふく射の制御は、他にもマイクロ領域における熱顕微鏡を作製するなど新しい展開も考えられ、その応用範囲は広い。

研究成果の概要

1. 粒子直径 2 μm の微細周期構造

直径 2 μm のシリカ粒子によって 3 層積層した周期構造を図 1 に示す。ところどころに周期構造のズレや欠陥が見られたが、広い領域全体としては規則正しい

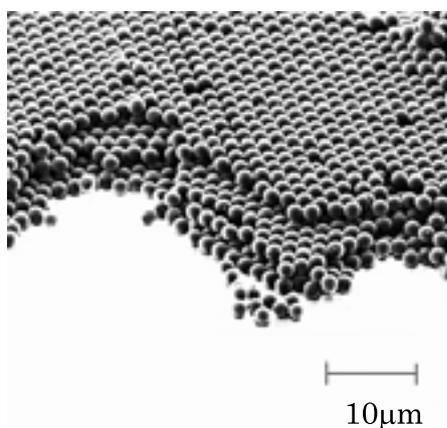


図 1 シリカ球周期構造

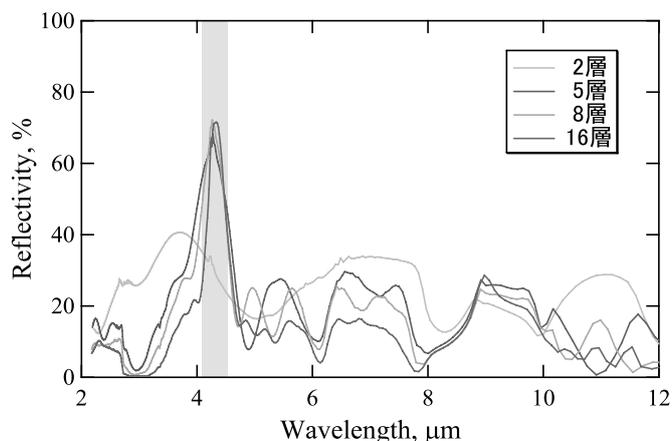


図 2 鏡面垂直反射の反射率 (2 μm 周期)

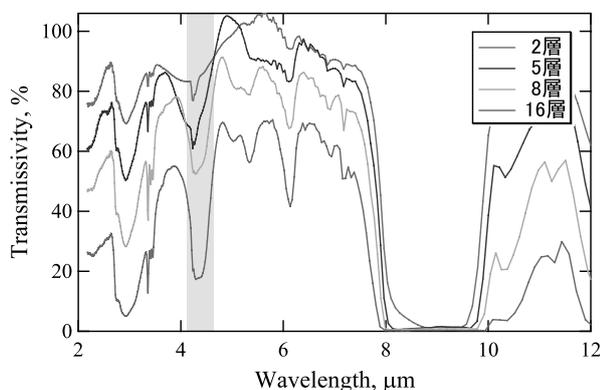


図 3 2 μm 周期構造の単色垂直透過率

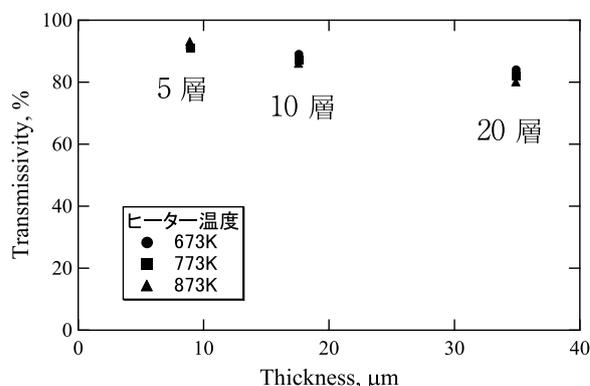


図 4 2 μm 周期構造の透過率

周期的な構造が作られていた。この周期構造の垂直方向での反射率を図 2 に示す。スネルの屈折で修正したブラッグ反射の式により予測される反射ピーク位置 (4.3 μm) において、反射率の増加を示す微細周期構造を設計どおりに作ることができ、70%にまでその値が及んだ。このピークはシリカの物性からは得られないピークである。5 層程度の周期構造でも十分に反射率が増加し、層数を増やすとそのピーク幅がシャープになる傾向が測定された。

次に赤外線反射板として利用できるかを調べるため、単色垂直透過率を測定した (図 3)。反射率が增加する波長 4.3 μm において透過率は減少し、5 層の周期構造で 60%、16 層の周期構造では 20% 以下と大きく透過を押さえ込めた (8 ~ 12 μm に見られる透過の大きな減少は、シリカ粒子による赤外線の吸収のため)。この透過率抑制の反射板への応用を考え、熱ふく射によって微細周期構造を通過する熱流束をサーモパイルによって測定した (図 4)。横軸には周期構造の厚さ、縦軸には、作製したサンプルを熱源とサーモパイルの間に置かないで直接測定した値を 100% とし

ている。周期構造のみの赤外線反射効果を調べるため、基板には、赤外線をよく透過するSiを用いた。微細周期構造によって押さえ込んだ波長以外では赤外線は透過してしまうため、全体の透過率は高いままであったが、20層（厚さ $35\mu\text{m}$ 程度）で20%程透過を低減することができた。加熱源（SiCヒーター）の温度を変化させて透過率測定を行ったが、温度の上昇に伴い若干の反射率の増加が見られたがそれほど大きな違いが測定されることはなかった。

2. 粒子直径 $3\mu\text{m}$ の微細周期構造

直径 $3\mu\text{m}$ のシリカ粒子によって3層積層した周期構造を図5に示す。スネルの屈折で修正したブラッグ反射の式により予測される反射ピーク位置 ($5.9\mu\text{m}$) において、反射率の増加が測定された (図6)。ただしその値は50%程度であり、先ほどの $2\mu\text{m}$ ほど強い反射のピークを得ることはできなかった。透過について得られた結果を図7, 8に示す垂直反射率が強まる $5.9\mu\text{m}$ の位置で透過率が低減、層数を増やすととも

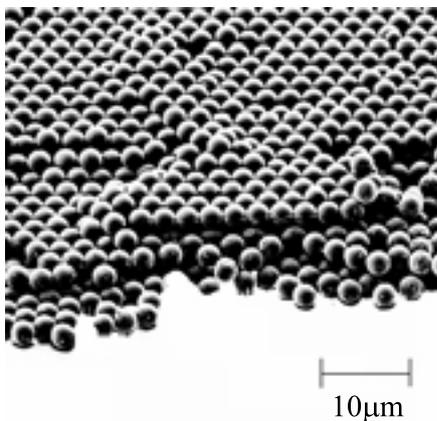


図5 微細周期構造 ($3\mu\text{m}$ 粒子)

に透過率が低下、16層の周期構造で20%程度まで低減された。しかし $2\mu\text{m}$ 粒子の周期構造と同様、サーモパイルを用いて測定した全透過率は80%程度であり、 $50\mu\text{m}$ 厚の表面構造で2割の透過率低減に留まった。

3. 粒子直径 $2\mu\text{m}$ と $3\mu\text{m}$ の積層構造

粒子径が1種類の場合、その反射率促進（透過率低減）効果は特定の波長のみに限られる。ここでは全反射率の積極的な促進を目的として、 $2\mu\text{m}$ 粒子と $3\mu\text{m}$ 粒子の積層微細構造を作製した (図9)。積層微細構造の垂直反射率を図10に示す。 $2\mu\text{m}$ の周期構造では $4.3\mu\text{m}$ の赤外線、 $3\mu\text{m}$ の周期構造では $5.9\mu\text{m}$ の赤外線が反射された双方の特性を周期構造を積層することで得た。ただし $2\mu\text{m}$ と $3\mu\text{m}$ の周期構造を無理に重ねたため、界面近傍では周期構造に大きなひずみが生じていることが予想され、反射率の絶対値も単一周期構造のときと比較して小さくなっている。透過率についても、双方の特性が反映されており、 $4.3\mu\text{m}$ と $5.9\mu\text{m}$ の赤外線の透過が低減された (図11)。全透

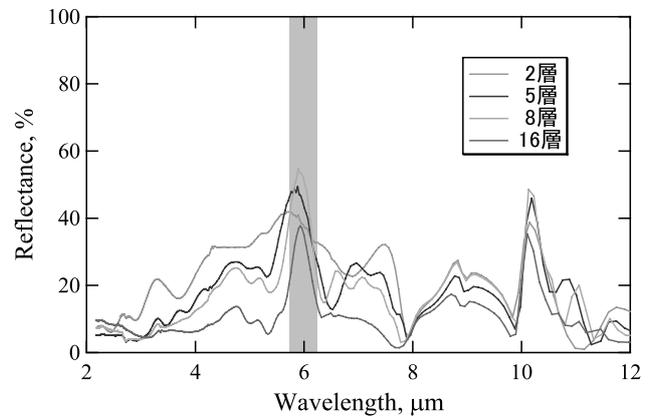


図6 $3\mu\text{m}$ 周期構造の単色垂直反射率

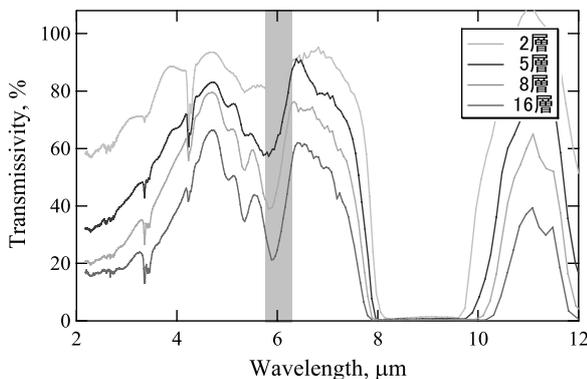


図7 $3\mu\text{m}$ 周期構造の単色垂直透過率

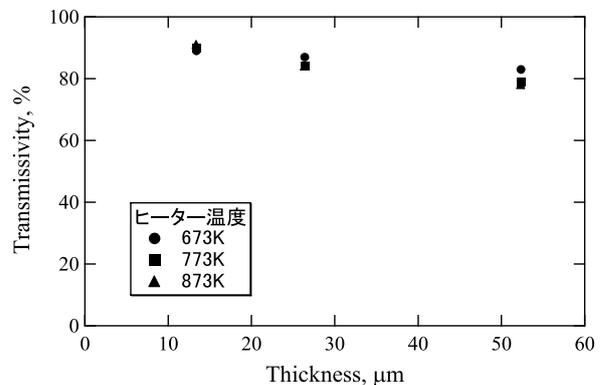


図8 $3\mu\text{m}$ 周期構造の透過率

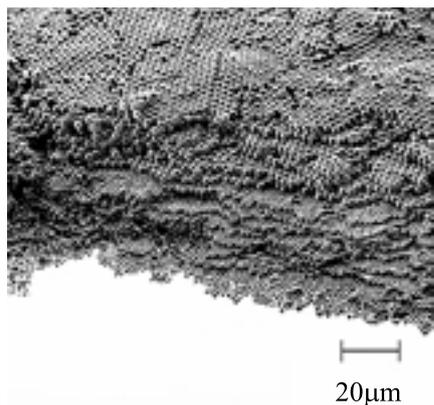


図9 2 μm粒子微細構造8層上に3 μm粒子微細構造8層を積層した周期構造

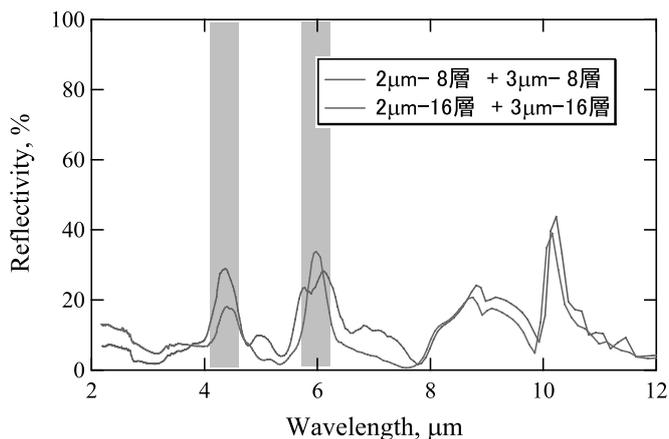


図10 積層周期構造の単色垂直反射率

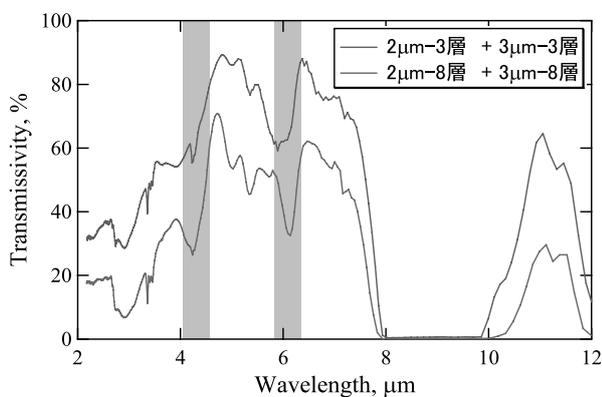


図11 積層周期構造の単色垂直透過率

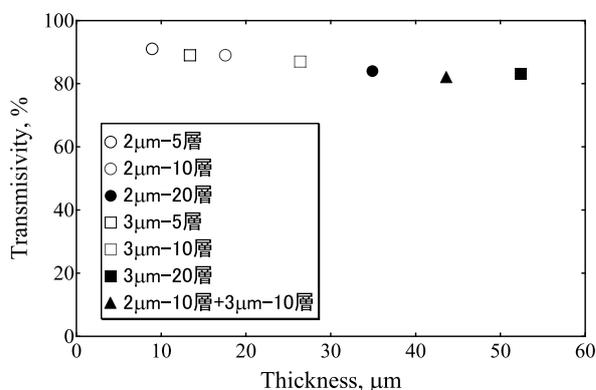


図12 積層周期構造の透過率

過率を単一粒子で作製した周期構造の結果と併せて図12に示す。狙い通り2 μmと3 μmの周期をあわせることで、大きな効果が得られなかったものの透過率を下げることができ、77%まで透過率を低減した(図10▲印)。

4. 粒子直径2 μmと3 μmのランダム構造

粒径2 μmの分散溶液と3 μmの分散溶液を容積比

1 : 1で混合した溶液で粒子の自己組織化を用いて微細構造を1~3層作製した(図13)。粒径2 μmと3 μmの粒子がランダムに凝集した非周期な構造や、それぞれの粒子が凝集した小さな周期構造がみうけられる。不規則な構造ではあるが、小さな周期構造の集合とも考えられる。垂直単色反射率を測定したところ、単一径の粒子で作製したサンプルと異なり、なだらかなスペクトルが得られた。しかし、測定する場所によって異なるスペクトルが現れ、均一な表面を得ること

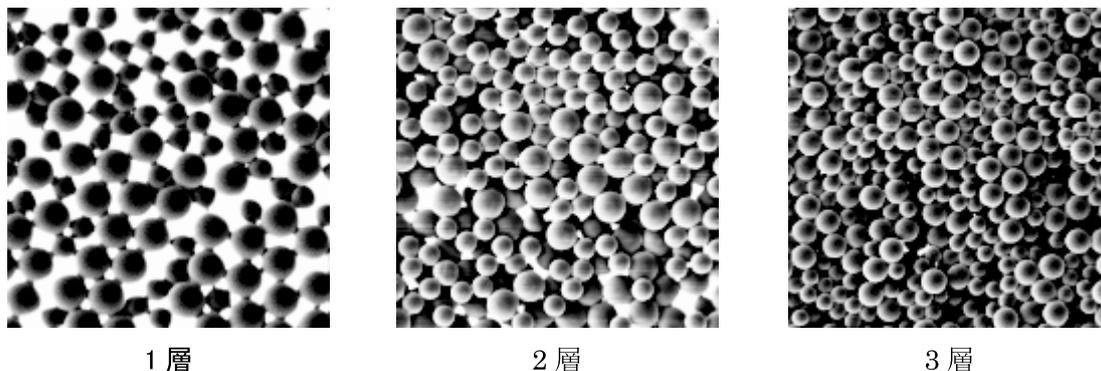


図13 2 μm粒子と3 μm粒子によるランダム構造

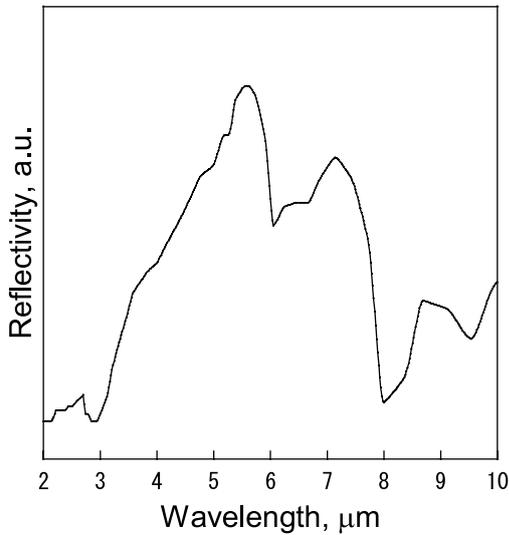


図14 ランダム構造の垂直単色反射率

ができなかった。作製したサンプルでは $5.55\mu\text{m}$ にピークが見られることから、 $3\mu\text{m}$ の粒子の影響が大きく現れていると考えられる。

5. 反射率の角度依存性

微細周期構造の反射率のピーク値が表れる波長と赤外線の入射角の関係を測定した(図15,16)。周期構造の場合、赤外線が構造に対して浅く入射すると(入射角が大きくなると)、反射率のピーク値が短波長にシフトすることがスネルの屈折で修正したブラッグ反射の式から予測される。

単一の粒子から作製した周期構造の反射率の角度依存性を図15に示す。反射率が最大となる波長と赤外線の入射角との関係が解析でよく予測できることが示された。図16に $2\mu\text{m}$ 粒子で作製した周期構造の上に $3\mu\text{m}$ 粒子で周期構造を積層したサンプルの反射率角度

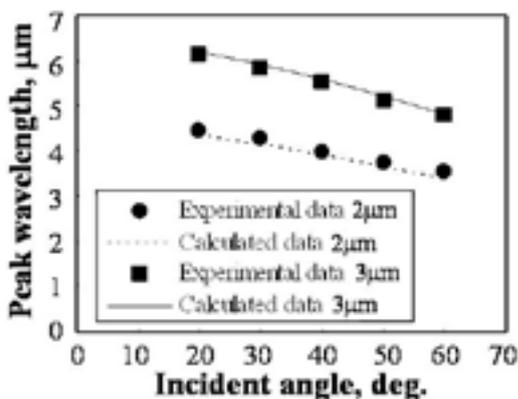


図15 単一周期構造の反射率角度依存性

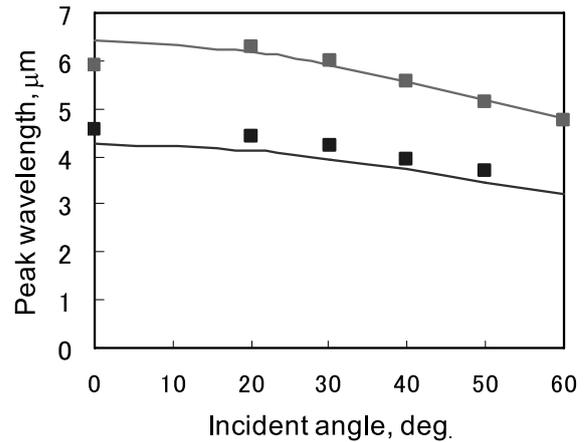


図16 積層周期構造の反射率角度依存性

依存性を示す。入射角を変化させても反射率のピークは2つの波長にあわれ、そのピーク波長はそれぞれ単一の構造のもつ特性と一致していた。ランダムな構造に対する反射率の角度依存性については測定を行ったが、値が小さく測定範囲に入らなかった。拡散反射と吸収が強いためと考えられるが、今後も詳細な検討が必要である。

今後の研究の見通し

熱ふく射に寄与する赤外線がその波長程度の微細構造によって反射される人工的な特性(単色垂直反射率)を調べ、鏡面反射に関する反射は、その角度依存性も含めて、簡単にスネルの法則を組み込んだ修正ブラッグ反射の式によって説明できることを示した。ただし、反射する波長領域が極めて限定されるため、熱ふく射のような幅広いスペクトルをもつ赤外線の反射には適していないこともサーモパイルの全反射測定実験によって求められた。このような問題に対しては、粒子直径の異なる周期構造による積層構造やランダム構造を用いて、その反射特性の波長に対する幅を広くする取り組みが必須である。ただし、ランダム構造にいたっては、反射が鏡面反射のみでなく、拡散反射が主となってくるため、測定装置(光学系)の改造、作製を通して、拡散反射の特性を調べるのが急務である。

発表論文

・Masahiro KIHARA, Koji MIYAZAKI, Hiroshi TSUKAMOTO, Kazuaki INOUE, Osamu YOSHIDA,

“Reflectivity of Photonic Crystals Self-assembled with Silica Spheres,” *Journal of Thermal Science and Technology*, vol.1, No.1, pp.12-19, (2006).

国際会議

- Kihara Masahiro, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, “Reflectivity of Micro Periodic Structure Generated with Silica Microspheres,” 16th Symposium on Thermophysical Properties, in review.
- Koji Miyazaki, Masahiro Kihara, Hiroshi Tsukamoto, “Thermal radiative properties and thermal conductivity of porous media self-assembled silica particles,” *Proceedings of the 1st Energy Nanotechnology International Conference, ENIC2006-19074*, (2006).
- Masahiro Kihara, Koji Miyazaki, Hiroshi Tsukamoto, “Reflectivity of Silica Micro Periodic Structures,” *Proceedings of ISMNT-2*, pp.349-352, (2006).

国内会議

- 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “シリカ微粒子周期構造の熱ふく射特性”, 第27回熱物性シンポジウム, pp.27-29, (2006).
- 木原正裕, 宮崎康次, 塚本寛, “大面積微粒子積層構造の熱ふく射特性”, 第43回日本伝熱シンポジウム Vol.III, pp.647-648, (2006).

流体抵抗力とのバランスに基づく高温付着特性評価

Evaluation of Adhesion Characteristics under High-temperature Based on the Force Balance Between Fluid Resistance and Adhesion

04118

研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 教授 後藤 邦 彰 Kuniaki Gotoh

Abstract

New evaluation method of particle adhesion characteristics based on fluid penetration method has been proposed. We presumed that the pressure drop of airflow in a particle bed is equivalent to the stress on the particles induced by the airflow passing through the void in the particle bed. It was also assumed that the particle bed collapses when the stress is equal to the strength of the particle bed expressed by Rumpf equation. Based on these assumptions, we defined the adhesion characteristic value as a ratio of adhesive force to particle surface area. It was confirmed that the adhesive characteristic values measured for spherical Silica particles having different sizes were equivalent to the theoretical values of van der Waals force. The fact implies that the proposed method can be applied to the evaluation of the adhesion characteristics.

研究目的

粉体の付着性は、例えば、管路内での粒子の空気輸送で管壁への付着・堆積、閉塞といったトラブルの原因となる。また、付着性のためフィルター等で粒子は集塵が可能となる、一方でフィルターの洗浄工程では払い落とし効率の低下の原因となる。このような付着性が問題となる粒子プロセスでは、その設計段階において付着性を定量的に評価することが重要である。

一般にプロセス中で観測される「付着性」は、粒子の持つ付着力と粒子に働く分離力のバランスにより決定される。例えば、粒子径が大きくなると、van der Waals力のように付着力は一般に大きくなるが、重力などのように分離力が付着力以上に大きくなるため、付着性は低下する。

付着力と分離力のうち、付着力については、古くから理論的な検討が行われ、近年では原子間力顕微鏡

(AFM) などを用いて単一粒子の付着力を求める研究が行われている。しかし、プロセス操作中で、粒子に分離力としてかかる力の大きさを求めることは、数値シミュレーションで検討されてはいるが、現在でも困難である。このため、付着力と分離力それぞれから付着性を評価することは困難である。

よって、実際に粒子層に力を加え、層が崩壊するとき、すなわち、粒子間付着が分離するときの力から直接付着性を評価する方が実用的であると考え。このような試験装置には、単純せん断試験やJenikeセルなどがある。これらは、いずれも粒子層に機械的な力を加える。しかし、例えば、バグフィルターの逆洗浄や空気輸送中の沈着・再飛散などでは、気流抵抗力に起因する力が分離力となる場合がある。このようなプロセスでの付着特性評価では、気流抵抗力とのバランスに基づく評価法が必要であると考え。

気流による力で粒子層が崩壊する現象は、流動層の

流動化開始点，すなわち，固定層から流動層への移行過程で見られる。よって，粒子層を形成し，そこに空気を透過させ，層の崩壊時に粒子に働いている力（＝圧力）を測定すれば，付着性が評価できると考えた。また，気流で力を加えるため，気流を加熱すれば簡単に高温化での付着特性を測定できるという利点も持つと考える。

そこで本研究では，新しい粒子付着特性評価法として，粒子充填層に流体を透過させ，流体抵抗力により粒子層が崩壊する時の圧力損失から付着特性を評価する方法を検討する。特に，流体を透過させるという特徴を活かし，高温流体を用いることで，高温付着特性の評価手法の確立を目指す。

研究成果の概要

1. 付着特性評価装置の概要

本研究での評価装置開発の基礎となった，流動層の基礎実験結果をFig.1に示す。本実験結果は，ガラスビーズを試料粒子に用い，供給空気湿度を30～90%の範囲で変化させて，固定層から流動層への遷移過程での，空気空塔速度による圧力損失の変化を測定したものである。図からわかるように，固定層から流動層への移行過程で，圧力損失の最大値 ΔP_{max} が観測され，その最大値は湿度の増加と共に増加することが確認された。この最大値 ΔP_{max} は，気流が粒子を持ち上げるために必要な圧力と粒子間の付着を分離するために必要な圧力の和であると考えられる。これらのうち，気

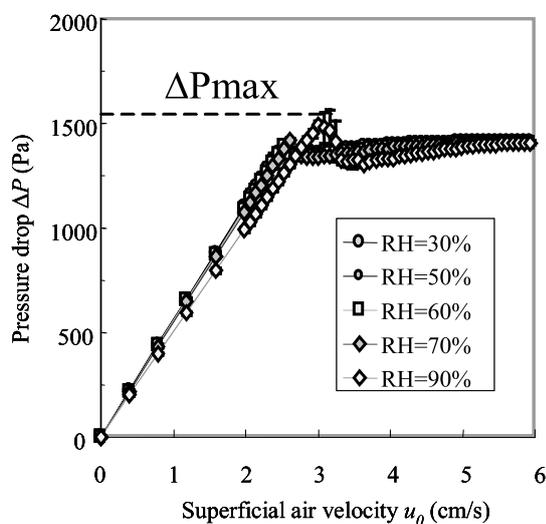


Fig. 1 Experimental results of fluidized bed.

流が粒子を持ち上げるために必要な圧力は，付着が崩壊し安定した流動状態に移行した時の圧力，すなわち，最小流動化速度 u_{mf} での圧力 ΔP_{umf} と等しいと考えられる。よって，粒子間付着に起因する力，すなわち，付着力は最大値 ΔP_{max} と u_{mf} での圧力 ΔP_{umf} の差（ $\Delta P_{max} - \Delta P_{umf}$ ）で求められる^{1,2)}。また，本実験の最低湿度30%では，液架橋は形成しないと考えられるので，主たる付着力はvan der Waals力であると考えられる。そこで，30%を超える湿度での付着力の内，液架橋による付着力の増加は，（ $\Delta P_{max} - \Delta P_{umf}$ ）と相対湿度30%での付着力（ $\Delta P_{max30} - \Delta P_{umf30}$ ）の差{（ $\Delta P_{max} - \Delta P_{umf}$ ）-（ $\Delta P_{max30} - \Delta P_{umf30}$ ）}で表されることが考えられる。この差を次式により算出した液架橋力による粉体層強度と比較した結果が Fig.2 である。図からわかるように，相対湿度による付着力の増加傾向は，液架橋力の増加に伴う粒子層強度の増加傾向とほぼ一致する。

$$\tau = \frac{\phi k_n F_w}{\pi D_p^2} \tag{1}$$

$$F_w = \pi R_2^2 \sigma \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) + 2\pi R_2 \sigma$$

この結果から，流動層と類似の装置にて，供給空気流速を徐々に増加させ，粒子層での圧力損失を測定すれば，付着特性値を測定することが可能であると考えられる。しかしながら，粒径の小さな，より付着性の高い粒子では，よく知られているようにスラッシングなどが生じ，粒子層全体が気流により持ち上がため，固定粒子層の崩壊現象が観測できない場合がある。そ

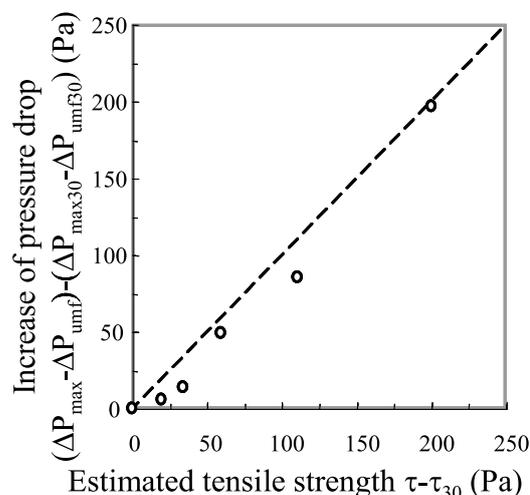


Fig. 2 Comparison between pressure drop and tensile strength.

ここで、試作した特性評価装置では試料充填部の構造を工夫し、粉体層を10mm程度以下と薄くし、その端を押さえる構造とした。また、粒子層の一部にのみ気流透過させることで、粒子層の浮き上がりを抑えた。このような工夫をした粒子充填部の概略図をFig.3に示す。試料粒子充填部は3枚の亚克力板とフィルターより構成される。最下部の板には、直径 D_0 の空気供給用オリフィス孔が設けてある。この板の上にフィルターを設置し、その上部に直径 D_i の孔をあけた中間板を設置する。粒子は中間板の孔内に充填する。よって、孔の直径 D_i が粒子層の直径となる。最上部には、直径 D_u の孔を設けた上部板を設置する。この上部板が粒子層の浮き上がりを抑える役割を持ち、その直径 D_u は、粒子層の直径 D_i よりも4mm小さくなるようにした ($D_u = D_i - 4$)。本研究では、これら孔の大きさにより決定される粒子充填部の形状が測定結果に与える影響を検討するため、Table 1に示すように、異なる孔径を持つ複数の板を用意し、種々の組み合わせで実験を行った。

測定装置全体の概略図をFig.4に示す。乾燥状態で

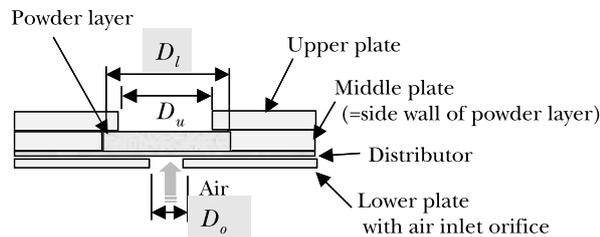


Fig. 3 Cross-sectional view of test section.

Table 1 Experimental conditions

Test section			
Orifice diameter	D_0	8, 10, 48, 56	(mm)
Powder layer diameter	D_i	40, 56, 80	(mm)
Powder layer thickness	t	2, 5, 8, 10, 13	(mm)
Test Powder			
Material		Silica (Spherical)	
Diameter	D_p	0.18, 0.28, 0.57, 3.7, 10.3, 15.0, 33.2, 93.0	(μm)
Packing fraction	ϕ	0.40-0.66	(-)
Fluid			
		Air	
Flow rate	Q	0 ~ 2.2×10^{-5}	(m^3/s)
Air velocity	u	0 ~ 0.018	(m/s)
Temperature	T	20	($^{\circ}\text{C}$)
Relative humidity	RH	10	(%)

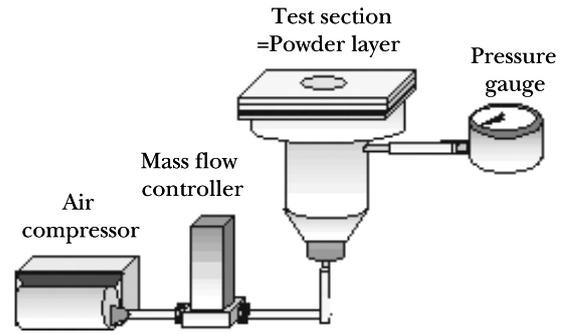


Fig. 4 Experimental setup.

の微小粒子の付着特性評価を行う場合には、乾燥機を設置したコンプレッサーより供給される空気を、マスフローメーターにより流量調整後、粒子充填部に供給した。粒子充填部上流には、圧力計を設置し、空気透過時の気流圧力損失を測定した。実験条件は、Table 1にまとめて示した。

2. 装置性能の評価

Fig.5に、透過空気流速を増加させたときの圧力損失測定結果の一例を示す。ここで、透過空気流速 u は、下部板のオリフィス部を通過する時の断面平均流速とした。図中の低流速領域では、Kozeny-Carman式やErgun式などから予測されるように、粉体層での圧力損失 ΔP は気流流速 u に比例する。この領域では粉体層は固定層である。流速を徐々に増加させていくと、ある気流流速において圧力損失の増加傾向は直線からはずれる。この流速において粉体層表面にクラックやチャネリングの形成が観察された。そこで、圧力損失の増加傾向は直線からはずれる、すなわち、傾き

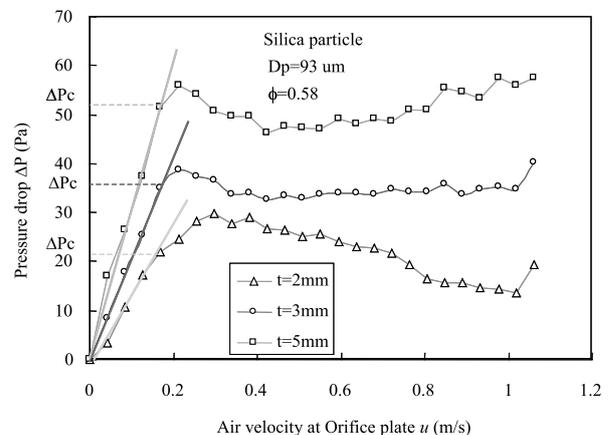


Fig. 5 Results of pressure drop measurements.

$d\Delta P/du$ が一定値から減少する圧力を、臨界圧力 ΔP_c と定義した。固定層の圧力損失を推定する式によると、傾き $d\Delta P/du$ は粉体層の構造を反映する。よって、この傾きの変化は構造の変化を表わし、臨界圧力 ΔP_c において初期粉体層構造は崩壊したと考えられる。

そこで、この臨界圧力では、粉体層の引張破断強度と等しい力が気流から加わっていると考え、Rumpfの式から次式が成立すると仮定する。

$$\sigma_t = \frac{\phi k_n F_{ad}}{\pi D_p^2} = K \frac{\Delta P_c}{t} \quad (2)$$

ここで、 kn は粒子の配位数を表わし、充填率 ϕ の関数として次式で与えられる。

$$k_n = 13.8 - \sqrt{175 - 232\phi} \quad (3)$$

また、 K は気流圧力と引張応力との換算係数である。

ここでEq. (1)中の粉体物性をまとめて式を整理すると、次式が得られる。

$$F_p \equiv \frac{F_{ad}}{\pi D_p^2} = K \frac{\Delta P_c / t}{\phi k_n} \quad (4)$$

上式左辺は、粒子単位面積当たりの付着力を表わし、これを付着特性値 F_p と定義した。右辺は測定値である ΔP_c と実験条件である粉体層厚さ t 、充填率 ϕ と充填率の関数である配位数であるので、実験結果より付着特性値 F_p を算出することができる。また、測定粒子の粒子径 D_p が分かれば、付着力 F_{ad} を求めることもできる。

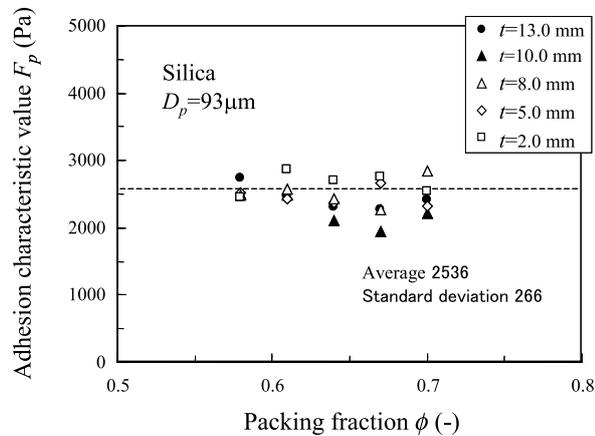


Fig. 6 Adhesion characteristic value as a function of packing fraction.

Fig.6に、粒子径 $D_p=93\mu\text{m}$ の球形シリカ粒子での測定値より F_p を求めた結果を示す。ここでは、種々の粉体層厚さについて実験を行ったが、Eq.(4)から予測されるように、付着特性値 F_p は粉体層厚さ、充填率によらず、約11%の誤差でほぼ一定値となる。よって、先のEq.(2)の仮定は妥当であり、本装置より付着特性値を測定できると考えられる。なお、種々の粉体層形状について、同様に実験を行ったが、本実験範囲内では付着特性値は粉体層形状に依存しないことを確認した。

粒子径の異なる球状シリカ粒子を用い、付着特性値 F_p を求め、その値を粒子表面積 πD_p^2 で割って付着力 F_{ad} を求めた (Fig.7)。図中には次式で与えられる van der Waals力 F_v も合わせて示した。

$$F_{ad} = F_v = \frac{AD_p}{24z^2} \left(1 + \frac{A^2 k_p^2 D_p}{216z^7} \right) \quad (5)$$

$$k_p = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$$

A : Hamaker constant, 1.6×10^{-19} J for SiO_2

z : Separation distance $z = 0.4\text{nm}$

ν : Poisson's ratio, 0.17 for Silicate glass

E : Young's modulus, 7.5×10^{10} for Silica glass

なお、van der Waals力の計算に用いた各数値は文献値である。また、換算係数 $K=1$ とした。換算係数を1、すなわち、単位粉体層厚さにかかる気流圧力 $\Delta P_c/t$ が引張破断強度 σ_t と等価であると仮定しても、実験から推定された付着力 F_{ad} はvan der Waals力 F_v とほぼ一致する。本実験系では実験条件より支配的な付着力は

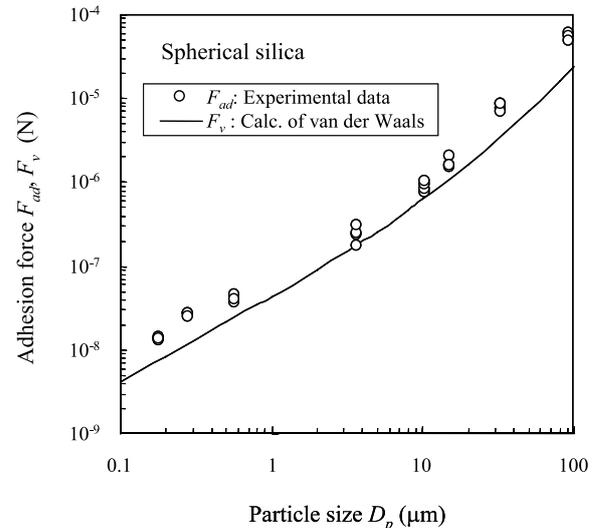


Fig. 7 Comparison of adhesion force obtained by experiment with theoretical value.

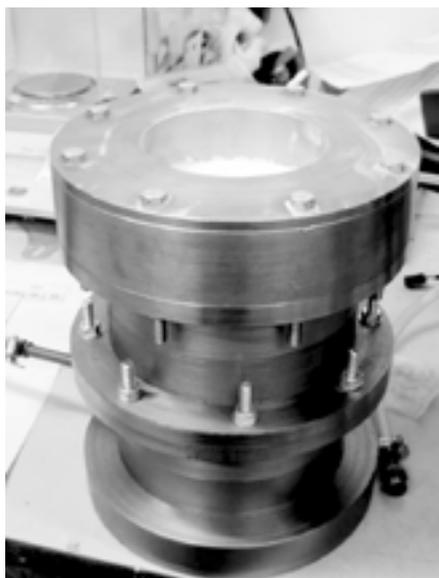


Fig. 8 Test section for high-temperature measurement.

van der Waals力であると考えられるので、本装置により定量的に問題のない付着力測定が可能であると言える。

今後の研究の見通し

本測定装置は気流により測定を行うので、気流条件を変えれば種々の環境下での付着特性の測定が可能である。そこで、Fig.8に示すように、金属製の試料充填装置を試作し、加熱環境下での付着特性の測定を試みた。

試料粒子として比較的低い温度で熱的变化を起こす高分子粒子（球状PMMA粒子、ガラス転移点100℃）を用いて、常温20℃からガラス転移点を超える140℃の範囲で付着特性を求めた結果の一例をFig.9に示す。図からわかるように、粒子径の大きい50 μm ではガラス転移点を超えると急激に付着特性値が増加することがわかる。この範囲は融点以下であるが、粒子接触点において溶着が起きていることを確認した。粒子径が12 μm 以下になると、ガラス転移点以下の60度付近より急激な付着特性の増加が起きる。この原因としては、

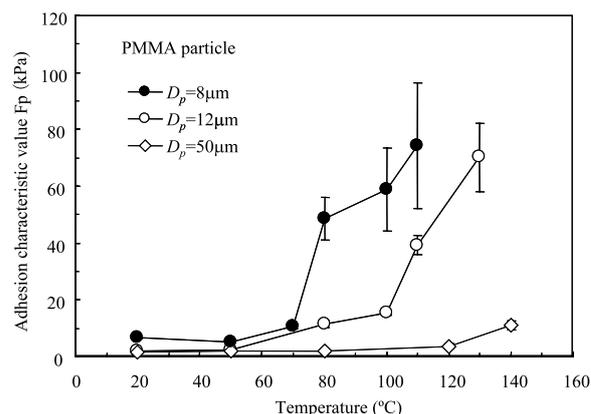


Fig. 9 Adhesion characteristic value of PMMA particles.

熱による軟化が考えられるが、詳細については現在検討中である。

このように、気流により粉体層に力を加え、層崩壊点より付着特性を測定する本方法では、例えば、せん断試験など機械的力を計測する方法よりも、簡便に高温領域での測定が可能である。今後は、装置の改良を行い、無機物粒子の熱的变化が起きる領域での付着特性の温度依存性を検討する予定である。

引用文献

- 1) J.M. Valverde, A. Ramos, A. Castellanos, P.K. Watson, Powder Technol., 97, 237-245 (1998).
- 2) P.K. Watson, J.M. Valverde, A. Castellanos: Powder Technol., 115, 45-50 (2001).

発表論文, 学会発表等

Kuniaki GOTOH, Jun OSHITANI, Makoto NAKANA, Masakazu OHARA and Yukihiro TAKADA, "Evaluation of Particle Adhesion Characteristics Based on Fluid Penetration Method", Proceedings of The 43rd symposium on Powder Science and Technology, p.p. 483-485, Busan, Korea (2005.11) (講演要旨を添付).

粉体による金属の超撥水加工と海生汚損生物の付着防止

The Effect of the Micro-Texture on the Substrate Selectivity of Barnacle Cypris Larvae

04119

研究代表者 慶應義塾大学 助教授 小茂鳥 潤 Jun Komotori

共同研究者 慶應義塾大学 教授 小尾 晋之助 Shinnosuke Obi

This study investigates the barnacle settlement on several micro-textured surfaces manufactured by FPB (Fine Particle Bombardment) treatment. All of the modified surfaces possessed a microscopic surface roughness. The attachment of barnacles *Amphibalunus amphitrite* on micro-textured surfaces and polished controlled surface was observed in laboratory environment. In comparison with the polished surface, barnacles inclined to settle on the treated surface. In these experiments, surface roughness under the submicrometer scale, the larger the surface roughness was and the less the texture density was, more cypris larvae settled. We measured diameter of the first antenna head, and it was about 30 micrometers. This result investigates there is a gap which width is nearly the same size of the antenna head, it may be difficult for barnacles to settle on.

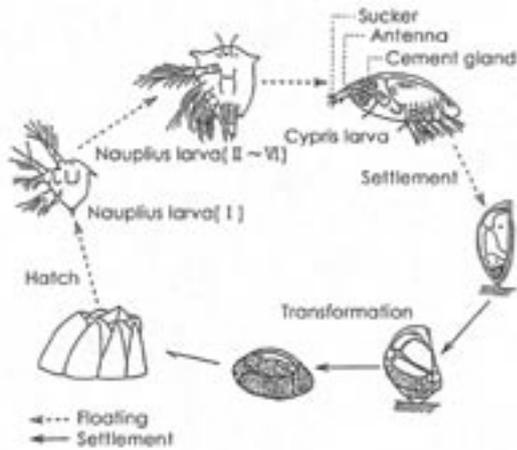
研究目的

フジツボ類やイガイ類に代表される海生汚損生物が、船底や発電所の取水管などに付着することによる社会的被害は年々大きなものになってきている。とくに、船底への付着防止については、これまで銅系塗料やトリブチルスズ(TBT)に代表される有機スズ系化合物塗料の利用が極めて有効であった。しかしながら、塗膜から溶出する有機スズイオンが原因で、巻貝類に生殖異常が発生するなどの環境汚染問題が指摘され^{1), 2)}、日本では、1989年には世界に先駆けて一部で有機スズ系塗料の使用が禁止となっている。また、国際的にもこのような動きが大きくなり、TBT系塗料は2008年までに完全に使用禁止となる見込みである。したがって、これに変わる新しい付着防止対策の開発が望まれている。これまで例えば、船舶では停泊時に船底近傍に流れ場を発生させる方法³⁾や海水を電気分解し塩素を発生させる方法⁴⁾などが提案されているが

その効果はまだ弱いもので実用レベルまで至っているとは言い難い。また、撥水性の高いシリコンやテフロンで船底をコーティングする方法は、付着防止には大きな効果があるものの高価であるためにごく一部の船舶でしか利用されていない⁵⁾。また、Claireら⁶⁾は海綿動物から抽出した物質が、Tomonoら⁷⁾はサンゴから抽出した物質がフジツボ幼生の付着を阻害することを明らかにしており、生態系に影響を及ぼさない天然由来物質・忌避物質に関する研究も数多く行われている。しかしながら、TBT塗料と同様の効果をもたらすような方法は未だ確立されているとは言えない。

Fig.1に一般的なフジツボのライフサイクルを示す⁸⁾。

フジツボの成体は、ノープリウス幼生(Nauplius larva)を孵出する。これが脱皮を繰返した後にキプリス幼生(Cypris larva)に成長する。このキプリス幼生期に付着に適した表面を第一触角先端の吸盤(Sucker)で探りながら浮遊し、基質に付着することが知られている。したがって、基質表面の特性、とく

Fig. 1 Lifecycle of Barnacle⁸⁾.

に凹凸の大きさや形状は付着のし易さに影響を及ぼすものと考えられる。古くはCrispら⁹⁾が基質表面とキプリス幼生の付着の関係を検討しているが、機械的に表面を囲うし、その表面と付着を検討した例はきわめて少ない。

そこで本研究では、微粒子ピーニング処理を用いて、種々の形状の凹凸を有する基質を準備し、その表面上でタテジマフジツボキプリス幼生の飼育を行うことにより、基質選択性に及ぼす微細凹凸表面形状の影響について検討・考察を加えた。

研究成果の概要

1. 実験の方法

1.1 基質の作製

供試材にはSUS316L鋼を用いた。直径14mm、厚さ4mmに加工した後、表面を#320-#1200の耐水研磨紙を用いて研磨した。耐水研磨後には二酸化シリコン研濁液を用いて鏡面状に仕上げた。その後、微細凹凸を持つ表面を作製するために、微粒子ピーニング(FPB, Fine Particle Bombardment)処理を施した。Table1の条件でFPB処理を施し、エタノールで超音波洗浄を行った。FPB処理とは数10 μ m程度の微粒子を材料表面に投射する処理である。この処理にはさまざまな径、材質の粒子を投射できる特徴がある。そのため、処理を施した表面性状もさまざまな特徴を有すると考え、FPB処理を用いて微細表面を作製することとした。

実験にはTable2に示す4種類の試験片を用意し、これらを用いて付着試験を行うこととした。これら試験片

の表面およびFPB処理する際に使用した粒子を走査型電子顕微鏡(SEM, Scanning Electron Microscope)で観察した写真をFig.2に示す。また、蝕針式粗さ計およびレーザー顕微鏡を用いて測定した算術平均高さ R_a と粗さ曲線要素の平均長さ S_m をTable3に示す。 S_m は、凹凸の間隔の平均算術値であり、この値が小さいとより細かい凹凸を有している表面と言える。

1.2 付着試験方法

浜名湖中から採取したタテジマフジツボ(*Amphibalanus amphitrite*)を親フジツボとし、産出したノープリウス幼生をビーカーにとり、植物プランクトンであるキートセラス(*Chaetoceros gracilis*)を与えて24時間照射・通気し、25 $^{\circ}$ Cの環境に保った。5日後に成長したキプリス幼生を、状態を一定にするために1日冷蔵保存させ、付着試験に用いた。

1.1に示した試験片を基質として用い、フジツボの付着試験を行った。浸漬に用いた試験装置の外観をFig.4に示す。試験セルの材質にはキプリス幼生が付着しにくいテフロンを用いた。このセルを用いるとキプリス幼生を含む海水と基質が接触する面積は約70mm²となる。装置は1日以上洗剤を溶かした溶液に漬け、その後エタノールで超音波洗浄を行った。試験前日にはセル内側のみ汲み置き海水を0.22 μ mネットでろ過した80%ろ過海水で洗いエタノールを完全除去した。

キプリス幼生は体表をキチン質で覆われているために一度水面に浮くと水中に戻り難くなる¹⁰⁾。そこで、水面の表面張力を低下させ幼生を浮上しにくくするた

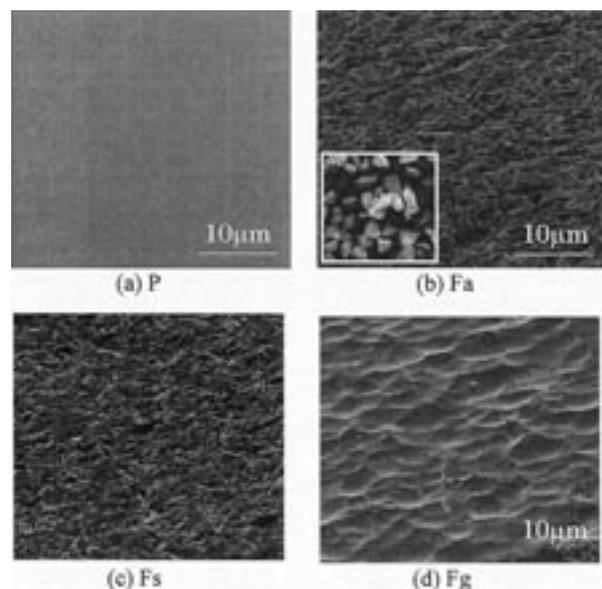


Fig. 2 SEM observation of Specimens.



Fig. 3 Test Equipment.

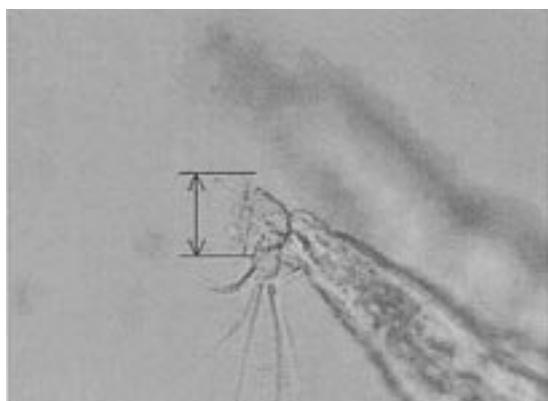


Fig. 4 First antenna.

めに、セルの内側に0.11mmの網目を持つプランクトンネットを医療用接着剤を用いて貼付した。試験装置に80%ろ過海水を8ml、キプリス幼生を20個体入れ、温度25℃、24時間加振の条件で付着試験を行った。それぞれ24時間、48時間、72時間後に試験基質への実体顕微鏡で付着数を観察し、付着率を求めた。

1.3 キプリス幼生の第一触角の観察

付着場所を探索する触角の大きさを知るため、2.2で得られたキプリス幼生をエタノールで固定後、プレパラートを作製し、マイクロメータおよび画像解析ソフトで第一触角の吸盤の付着場所を探索する触角の大きさを知るため、2.2で得られたキプリス幼生をエタノールで固定後、プレパラートを作製し、マイクロメータおよび画像解析ソフトで第一触角の吸盤の長さを測定した。測定部位をfig.4に示す。

マイクロメータによる解析に用いた顕微鏡は倒立顕微鏡ダイアフォトTMD300 (Nicon)、画像解析ソフトによる解析に用いた顕微鏡は金属顕微鏡オブティフォト2 (Nicon)、画像解析ソフトはJiseki Ver.5.20 (らと

つくシステムエンジニアリング)である。なお、測定不可能なものは除外した。

また、同様にキプリス幼生をスライドガラスに乗せ、体内の水分をt-ブタノールで置換した後凍結乾燥した。その後、オスミウムプラズマコーティングを行い、SEMを用いて観察した。

2. 結果と考察

2.1 付着試験の有効性の検討

はじめに、実験系の確認のため、全体が滑らかな鏡面であるSP Seriesを用いて付着試験を行った。この実験は6月中旬に行った。Fig.5に3日後の付着率を示す。この図から、キプリス幼生は滑らかな鏡面に付着することがわかる。この結果から、本研究で付着基質として用いたSUS316L鋼およびテフロン製の独自に考案した付着試験セルが有効であると言える。

2.2 キプリス幼生の基質選択性に及ぼす微細凹凸形状の影響

次に、表面の微細凹凸形状がキプリス幼生の基質選択性にどのように影響を及ぼすのかを調べるために、SP-Fa seriesとSP-Fs seriesを用いて付着試験を行った。この実験は3.1の実験の後、6月下旬に行った。

Fig.3よりアルミナ粒子とハイス粒子は粒子形状、処理後の表面形状ともに定性的ながらも似通っている。このため、粒子の材質のみの影響を調べることができると考え、アルミナ粒子とハイス粒子を使用した。3日間の付着率の結果をFig.6に示す。Fig.6の付着率の結果から、どちらの試験片においてもキプリス幼生はFPB処理を施した表面へ付着する傾向があることが確認された。

これは、キプリス幼生は自らの第一触角を用いて付

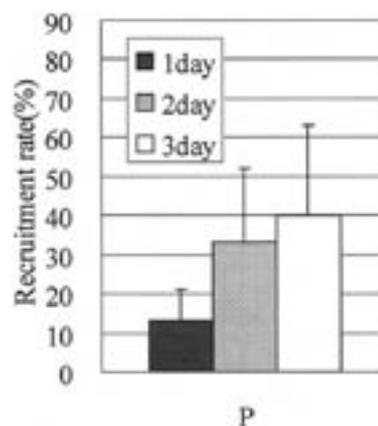


Fig. 5 Recruitment rate on SP specimen.

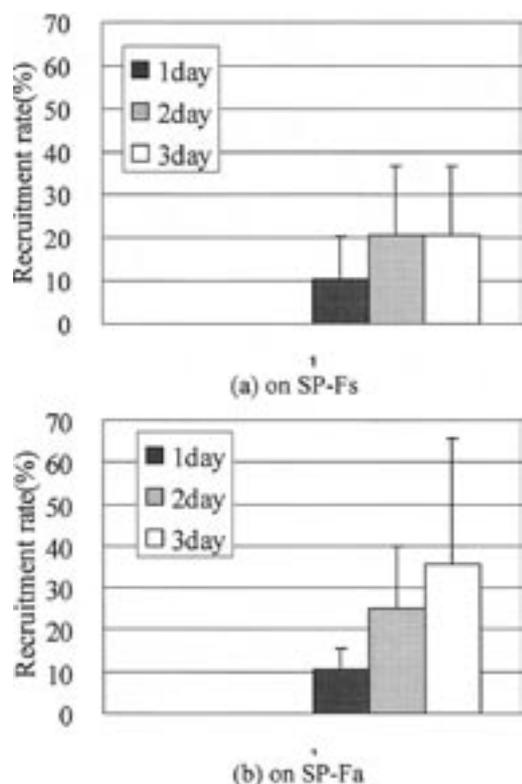


Fig. 6 Recruitment rate on SP-Fs and SP-Fa specimen.

着表面を探索することから、Fa表面やFs表面の角ばった凹凸形状の方が平滑なP表面よりも付着に適している表面と判断したと推察される。Table2より R_a は、Fa表面が $0.57\ \mu\text{m}$ 、Fs表面が $0.51\ \mu\text{m}$ のサブマイクロオーダーに対し、P表面は $5\ \text{nm}$ とナノオーダーであった。よって、ナノオーダーの表面粗さを持つ表面より、サブマイクロオーダーの表面粗さを持つ表面の方が、キプリス幼生が付着しやすいと言える。

2.1の実験ではキプリス幼生は鏡面に付着していたが、今回のような2つの特徴の異なる表面、すなわち鏡面とFPB処理を施した微細凹凸表面をもつ基質では、キプリス幼生は鏡面部分には付着しなかった。鏡面とFPB処理を施した表面とを比較するとFPB処理表面の方が付着しやすい形状を有しているが、鏡面のような、特に付着に適した面がなくとも、キプリス幼生は付着行動を行うことが示された。これは、キプリス幼生は付着してフジツボに変態しないと生息することができないため、付着に適していない面にも付着したと考えられる¹¹⁾。

また、FPB処理を施した表面には投射粒子成分が拡散することが明らかになっている¹²⁾。このため、Fa表面とFs表面は、表面の形状が似ていても性質が異なるはずである。しかし、キプリス幼生は、ともに

FPB処理面に付着するという傾向が表われたことから、FPB処理に用いる投射粒子の材質の違いは、付着に影響を及ぼさないとと言える。

2.3 キプリス幼生の基質選択性に及ぼす凹凸間隔の影響

この結果を踏まえ、Fg表面を有するSP-Fa-Fg seriesを用いて付着試験を行った。投射粒子にガラスビーズを選択した理由は、Fig.2のSEM写真からわかるように、投射粒子の形状によって作製された表面の凹凸形状の特徴が異なっているからである。Fig.3から、アルミナ粒子の形状は角形おり、ガラスビーズの形状は球形であることがわかる。粒子を投射した際に、これらの形状が反映されて、Fa表面では角ばった表面凹凸形状、Fg表面では滑らかな表面凹凸形状が得られる。

付着率の結果をFig.7に示す。同図から、キプリス幼生はFa表面にもっとも付着しやすく、P表面にもっとも付着しにくいことがわかる。3.2で投射粒子成分による付着傾向の差異がないことが明らかとなったことから、この結果は表面凹凸形状の違いによるものと考えられる。

Fig.7から、1日目にはFa表面のみへキプリス幼生が付着したことがわかる。ここで、以前の実験と比較すると、Fig.5、Fig.6の実験は6月に行ったが、この時に付着がみられた表面には1日目から幼生が付着している。しかし、9月に実験を行ったFig.7にはFa表面以外（Fa表面に付着した考察は後述）に付着していない。これは、実験を秋から冬にかけて行ったため、春・夏に採取した幼生に比べて活性がおちていることが原因であると言える。活性は親フジツボの状態に左右される¹³⁾。フジツボの繁殖期が初夏から初秋のため、その時期に親フジツボから採取し、Fig.5、6での実験に用いたキプリス幼生は活性が高く、付着行動により積極的であったと考えられる。

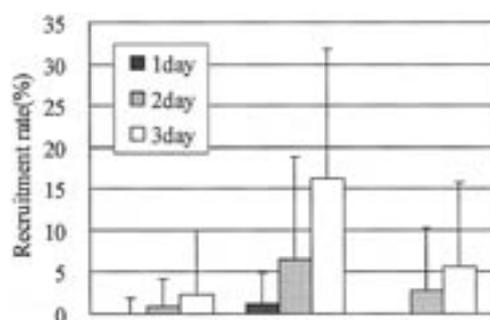


Fig. 7 Recruitment rate on SP-Fa-Fg specimen.

また、キブリス幼生の活性が低くてもFa表面に付着したのは、3種類の表面の中でFa表面が最も幼生が付着しやすい構造であるからだと考えられる。FPB処理面と鏡面の付着数の違いは前述したが、Fa表面とFg表面への付着数は表面凹凸形状の違いによるものと言える。Table3より、Fa表面とFg表面の算術表面粗さ R_a はともにサブミクロンオーダーの範囲であり、Fa表面の方が R_a は大きく、凹凸の平均間隔を示す S_m を比較すると、Fa表面の方が2mm程度小さい。これは、Fa表面の方が高さが高く間隔が小さい凹凸を持っていることを示している。Fig.2のSEM写真による定性的な観察結果からもこのように考察できる。キブリス幼生が付着する際には、第一触角内にあるセメント腺からセメント物質を出し、それが表面上で固着することが知られている¹⁰⁾。目の細かい凹凸を持つ表面の方が表面積が大きく、かつセメント物質が表面に浸透しやすいため、固着後に剥離しにくいと言える。以上より、より細かい凹凸を持つFa表面が最も付着しやすい面だと考えられる。そして、これらの結果から、キブリス幼生は R_a がサブミクロンオーダーの範囲の場合、 R_a が小さい程、 S_m が大きい程付着しにくいと考えることができる。

2.4 付着器官、第一触角の形態観察

マイクロメータおよび画像解析ソフトで測定したキブリス幼生の吸盤の大きさをTable4に示す。また、キブリス幼生をSEMを用いて観察した結果をFig.8に示す。これらの結果よりキブリス幼生の触角先端の吸盤の大きさは $30\mu\text{m}$ 程度だとわかる。

2.5 キブリス幼生の付着防止表面の提案

フジツボ類のキブリス幼生は基質に付着する際、基質表面に形成されるバイオフィームが有する忌避・誘引作用を示す化学物質の影響を受けると言われている¹⁴⁾。また、バイオフィームが一定の体積(約 $1\mu\text{m}^3/\text{mm}^2$)を超えると付着しにくくなり、キブリス幼生はバイオフィームをかき分けながらその下の基質を探り、その基質に付着することも発見されている¹⁵⁾。これらのこ

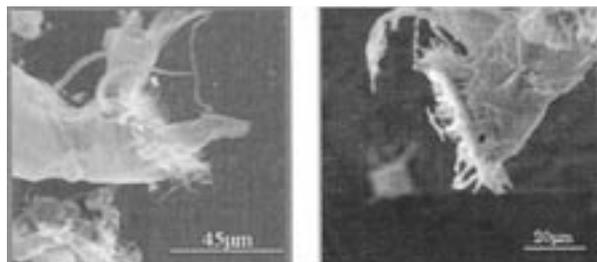


Fig. 8 First antenna of barnacle.

とから、本研究では汲み置きろ過海水を使用し、3日間の試験としたため、この実験期間ではバイオフィームは形成されず、基質表面の性状のみに対する選択性が示されたと考えられる。

2.3より表面性状の異なる3種類の基質表面に対する付着率が異なったことから、タテジマフジツボのキブリス幼生が選択する基質表面と忌避する基質表面があることがわかる。

2.4で測定した吸盤の大きさに対して、Fig.9(a)に示すように、2.1の付着試験に用いたFPB処理面の微細凹凸は吸盤に対して小さかったために、キブリス幼生はその表面へ付着したと考えられる。また、異なる凹凸間隔を持つ表面を比較した場合、キブリス幼生の触角吸盤は細かい凹凸表面の方が触れる面積が大きい。2.3で述べたように、セメント物質の固着しやすさを吸盤によって感じているのではないかと考えられる。さらに、キブリス幼生の付着器官である第一触角の吸盤の直径が約30mmであることから、キブリス幼生が忌避する、また付着しても剥離しやすいと考えられる基質の表面構造をFig.9(b)のように提案する。このように、凹凸の間隔が吸盤の大きさと同等の30mm程度であれば、吸盤表面が基質表面に密着し難く、付着するためにはセメント物質が大量に必要なことになる。また、付着できたとしても吸盤全体が表面に触れることができないため、安定性が悪く、水流で剥離しやすいと考えられる。

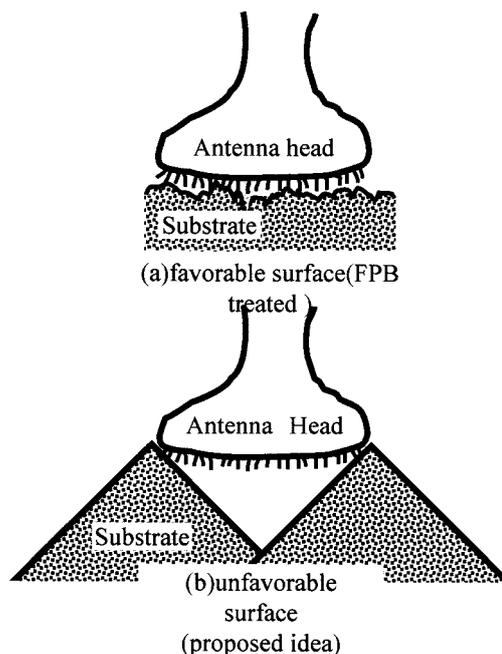


Fig. 9 Contact of first antenna on treated surface.

3. まとめ

本研究では、表面形状に対するフジツボのキプリス幼生の付着挙動の解明を目的として、金属表面にFPB処理を施して作製した微細凹凸基盤上でフジツボのキプリス幼生の付着試験を行った。以下にその結論を示す。

- 1) アルミナ粒子を用いてFPB処理を施した表面と鏡面を比較して付着試験を行った結果、キプリス幼生は鏡面に付着せず、アルミナ粒子を投射した表面の方に付着した。これより、鏡面はナノオーダーの算術表面粗さを有しているのに対して、アルミナ粒子投射面はサブミクロンオーダーの算術表面粗さを有していることから、キプリス幼生は後者の表面粗さを好むことが明らかとなった。
- 2) FPB処理に用いる投射粒子の材質を換えた場合でも、キプリス幼生は鏡面よりもFPB処理を施した表面の方へ付着しやすいことが示された。
- 3) 鏡面とFPB処理を施した表面を比較した場合、キプリス幼生はFPB処理面へのみ付着したが、試験片表面が鏡面のみの場合、幼生は鏡面へ付着した。この結果より、付着に適した面がない場合でもキプリス幼生は付着行動を行うことが示された。
- 4) ガラスビーズを用いてFPB処理を施した表面とアルミナ粒子を用いてFPB処理を施した表面を比較して付着試験を行った結果、キプリス幼生はアルミナ粒子投射面に付着する傾向があった。これは、算術表面粗さ R_a がサブミクロンオーダーの範囲において、表面粗さ(R_a)の値が大きいほど、また、凹凸の間隔(S_m)が小さいほど付着することを示している。

参考文献

- 1) P. Matthiessen, *Environmental Toxicology and Chemistry* 17 1 37-43 (1998).
- 2) I.Katsuyama, "Aqua net" (2001).
- 3) A. Kawabe, "Ryusoku to futyaku" 66 Kagakukogaku kyokai (1988).
- 4) I.Katsuyama, "Denki-Hyoron" 50-51 (2005).
- 5) Nihon Paint *et al.*, "Senyo-kogyo", 193 47-51 (1998).
- 6) H.Claire *et al.*, *Marine Biotechnology*, 74 297-305 (2005).
- 7) Y. Tomono *et al.*, *Journal of organic Chemistry*, 64 7 2272-2275 (1999).
- 8) Denki-kagaku-kyokai Kaiseiseibutsu-osen-taisaku kondankai, "Kaiseiseibutsu-osen-taisaku-Manual", Gihodo syuppan (1991).
- 9) T. Kano, "Kagaku to seibutsu", 40 (9) 624-628 (2002).
- 10) D. J. Crisp *et al* *The Journal of Animal Ecology*, 23 142-162 (1954).
- 11) H. Kitamura, *Sessile organisms*, 15 (2) 15-21 (1999).
- 12) Y. Kameyama *et al.*, *Journal of Material Testing Research Association of Japan*, 48 (4) 241-244 (2003)
- 13) R. Kado *et al.*, "Futyakuseibutsu-kenkyu", 1 (1) 11-19 (1979).
- 14) M.Wahl, *Marine Ecological Progress Series*, 58, 175-189(1989).
- 15) K.Tsurumi, "Fusetani biofouling project symposium" 48-57(1996).

微粒子凝集体の力学的特性の測定と変形ダイナミクスの解明

Measurement of Mechanical Properties of Particle Aggregates and Investigation of Their Deformation Dynamics

04120

研究者 大阪府立大学大学院工学研究科 教授 塚田 隆夫 Takao Tsukada

In this work, the experimental equipment to measure the mechanical properties of particle aggregates has been developed, where one aggregate of fine particles can be mechanically compressed with a glass fiber probe which is attached to the force transducer and can be moved downward at a speed of 50 nm/s~ by the micromanipulation technique. Hydrofluoric acid etching was applied to make the glass fiber probe with a tip diameter of less than 100 μm , and then the tip surface was optically polished. Also, the deformation behavior of the aggregate during the compression test can be observed three-dimensionally using a confocal laser scanning microscope (CLSM). Using such an equipment, the mechanical properties of an aggregate of polystyrene particles with a diameter of 2 μm in NaCl aqueous solutions were measured, where the aggregate was formed under a simple shear flow, and then the relationship between the aggregate size and breakage strength of aggregate was investigated experimentally. As a result, it was found that the breakage strength of aggregate in the projected area range from 20 μm^2 to 40 μm^2 is divided into two groups. The observation using CLSM suggested that this is due to the structure difference of the aggregates classified in two groups: The larger porosity the aggregate has, the smaller the breakage strength is. While, the breakage strength of the aggregate with a projected area of more than 40 μm^2 increases monotonously with the aggregate size.

研究目的

せん断流中での微粒子の凝集挙動、さらには凝集体自体の力学的特性を理解することは、微粒子製造プロセスや研磨スラリーを用いた研磨プロセス等における最終製品の特性の把握・制御において極めて重要である。例えば、半導体デバイス製造プロセスのキーテクノロジーである化学的機械研磨(CMP)プロセスにおいては、被研磨面のスクラッチといった欠陥の発生が問題視されているが、その発生要因の一つとしてスラリー中の微粒子凝集体の存在が考えられている。従って、研磨粒子のせん断場での凝集状態や圧縮、ずり応力に対する凝集体の変形・分裂挙動といった微粒子凝

集体の力学的特性を明らかにすることは、CMPプロセスの高効率化において極めて重要と考えられる。従来より、微粒子凝集体のサイズや構造に及ぼすせん断場の影響に関しては、多くの実験あるいは数値シミュレーションによる検討が行われてきているが、せん断場で形成された凝集体自体の力学的特性に関する研究はほとんど行われていないのが現状である(著者の知る限りでは、Z.Zhang *et al.*, *Part. Part. Syst. Charact.*, 16, 278 (1999)くらいである)。

本研究では、スラリー中の微粒子凝集体に関して、凝集体の曝されている環境条件(せん断速度、スラリー組成等) - 凝集体構造 - 凝集体の力学的特性の関係を明らかにすることを目的とし、以下に述べる点につ

いて検討した。1)共焦点走査型レーザー顕微鏡とマイクロマニピュレーターから構成されるマイクロ圧縮試験装置による微粒子凝集体1個の力学的特性を測定する手法を確立する。2)マイクロ圧縮試験装置を用いて、ポリスチレン微粒子凝集体の圧縮変形特性を測定する。

研究目的

2.1 実験装置及び方法

2.1.1 マイクロ圧縮試験装置

Fig. 1は、本研究で開発したマイクロ圧縮試験装置の概略であり、これにより微粒子凝集体1個の応力-歪曲線、圧縮破壊強度の測定及び圧縮変形挙動のin-situ観察が可能である。

本実験装置は、xyz軸ステージ、z軸ステージ及びフォーストランスデューサーから構成される「圧縮操作部」、水浸対物レンズを有する共焦点走査型レーザー顕微鏡から構成される「変形挙動観察部」、デジタルマルチメーター、モニター、ビデオデッキ及びPCから構成される「記録・解析部」を有している。以下に圧縮操作部に関し詳細に説明する。

圧縮操作部は、フォーストランスデューサー Model406A (Aurora Scientific Inc.製)、これを設置するピエゾz軸ステージFC-401(シグマテック製)及びカバーガラスを設置するxyz軸ステージMaek-204-MS(シグマ光機製)から構成される。xyz軸ステージは何れの方法も最小分解能が2μmであり、またz軸ステージの最小移動速度は0.05μm/sである。カバーガラ

ス上に展開されたスラリー中の微粒子凝集体1個はフォーストランスデューサーに設置されたガラスファイバースローブを降下させることにより圧縮される。ここで凝集体への負荷力は、フォーストランスデューサーによりμNオーダーの感度で検出される。なお、フォーストランスデューサーの出力電圧と負荷力の関係は、パイレックスガラスにより作製したおもりを用いて予めキャリブレーションすることにより求めた(Fig. 2)。

微粒子凝集体の圧縮に用いるガラスプローブは、フォーストランスデューサーの内径0.5mmの出力管に加熱溶融したパラフィンで固定するが、その長さは12mm、出力管挿入部直径は0.48mm、先端部直径は0.06~0.1mmである。このプローブは以下に示す方法により自作した。まず、加熱して引き伸ばしたパイレックスガラスを切断することにより直径0.48mm、長さ15mmの円柱型のガラスファイバーを作成する。次

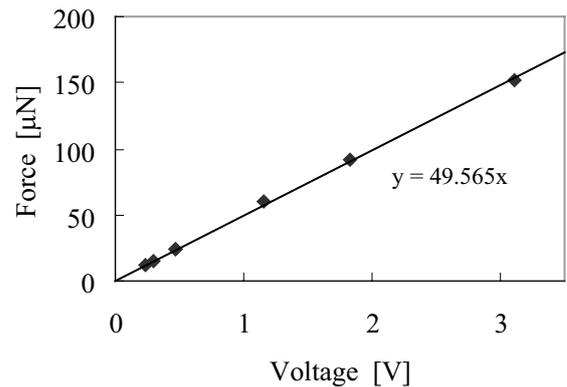


Fig. 2 フォーストランスデューサーの検量線

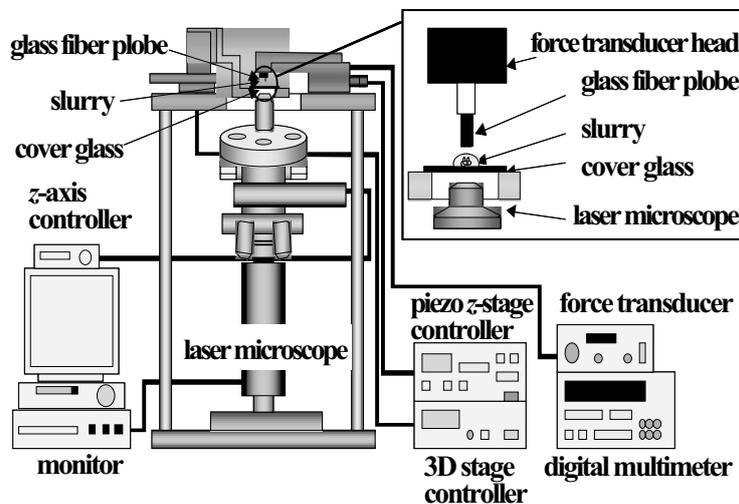


Fig. 1 マイクロ圧縮試験装置の概略

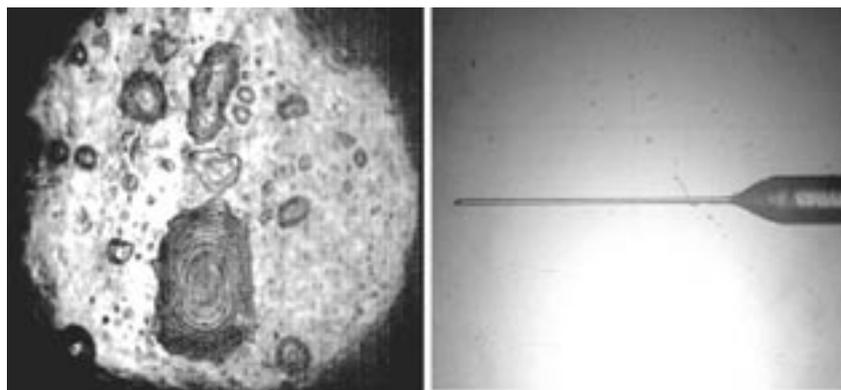


Fig. 3 ガラスプローブの(a)先端表面及び(b)側面の観察画像

に、ホットプレート上のパラフィン温浴にこのガラスファイバーを垂直に浸し、一部をパラフィンでマスキングする。さらに、マスキングしたガラスファイバーをテフロンバット内の50%フッ化水素酸に25分間浸すことにより、露出している部分の直径を約0.06~0.1mmまでエッチングする。Fig. 3は、エッチング後の(a)プローブ先端表面及び(b)プローブ側面の観察画像を示したものである。エッチングの結果プローブの先端は微粒子凝集体一個を圧縮できるサイズとなるが、その先端表面には多数の凹凸が存在する。そこで、Fig. 4に示す保護用ガイドにプローブを固定し、先端表面を光学研磨することにより、Fig. 5に示す平滑な表面を有するプローブを作製した。

2.1.2 試料調製

微粒子凝集体は、直径 $2.0\mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス粒子を $0.30\text{mol}/\text{dm}^3$ のNaCl水溶液に分散させた体積分率(ϕ) 2.5×10^{-3} のスラリー(微粒子懸濁液)に対し、デジタル回転粘度計DV-II + Pro(Brookfield Engineering Labs.,Inc製)を用いて、室温 25°C 、せん断速度 $\dot{\gamma}=76.8\text{s}^{-1}$ の条件で、2時間せん断を与えることにより調達した。

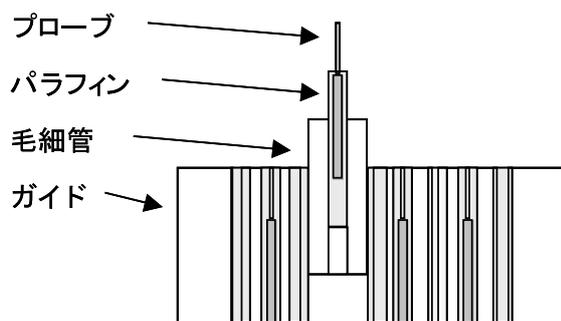


Fig. 4 プローブ保護用ガイド

以上の条件下でのポリスチレン微粒子の ζ -電位を電気泳動光散乱光度計ELS-800(大塚電子株式会社製)を用いて測定したところ約 -11.1mV となった。Fig. 6はHamaker定数を $1.3\times 10^{-20}\text{J}$ と仮定し、DLVO理論に基づいて計算したフォースカーブである。図より本条件下での微粒子は、容易に凝集体を形成することがわかる。

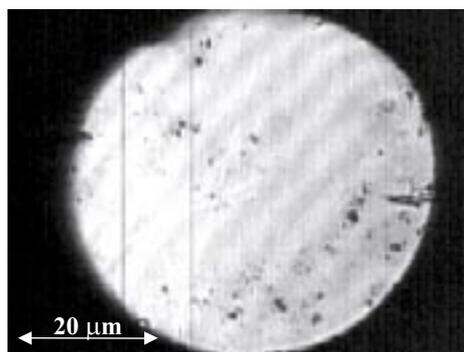


Fig. 5 光学研磨後のプローブ先端表面

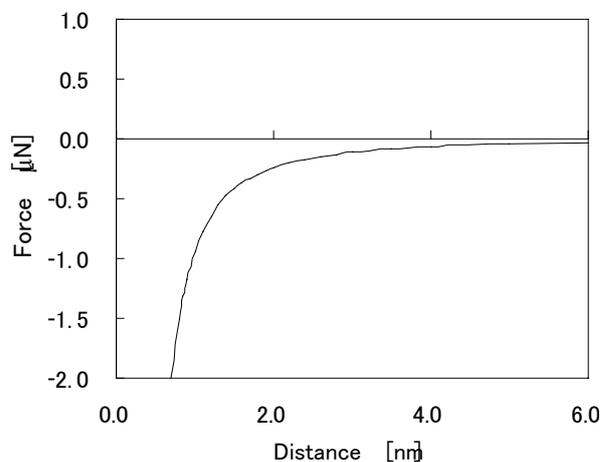


Fig. 6 ポリスチレン微粒子のフォースカーブ

2.1.3 実験手順

以下に微粒子凝集体の破壊強度測定及び圧縮変形挙動観察の操作手順を示す。

- 1) 上方ピエゾ z 軸ステージの裏面にフォーストランスデューサーを取り付け、レーザー顕微鏡の観察視野中央にプローブ先端の位置を合わせる。
- 2) 希釈したスラリーを下方3軸ステージ上に設置したカバーガラスに一滴滴下する。
- 3) 下方3軸ステージを操作し、レーザー顕微鏡により圧縮対象となる微粒子凝集体を探す。
- 4) 圧縮変形前の微粒子凝集体の形状をレーザー顕微鏡にて三次元観察する。
- 5) 上方ピエゾ z 軸ステージを降下することにより、プローブ先端で微粒子凝集体を圧縮し、その時の圧縮力をフォーストランスデューサーを介してデジタルマルチメータに記録するとともに、圧縮変形挙動をレーザー顕微鏡によりビデオ録画する。
- 6) 圧縮終了後、プローブを引き上げ、上下両ステージを初期位置に戻す。

2.2 実験結果及び考察

2.1で述べた実験装置を用いてポリスチレン微粒子凝集体の圧縮変形特性を検討した。サイズ（凝集体投

影面積）の異なる凝集体の測定結果、すなわち負荷力（圧縮力）の経時変化をFig.7に示す。図において、(b),(c)及び(d)の結果は時間とともに圧縮力は単調増加を示し、ある時間経過後ゼロとなる。一方、(a)の結果は圧縮の途中で圧縮力はいったん大きく減少するが、その後再び増加した後、ゼロになる。これは圧縮途中で凝集体が大きく変形した(崩れた)ことを示している。なお、それぞれの凝集体の破壊強度は矢印で示した位置の圧縮力であり、(a)の場合は約 $14 \mu\text{N}$ となる。

以上の結果から圧縮力-変位曲線を求め、凝集体の力学的特性を評価した。ここで、変位は圧縮前の微粒子凝集体の投影面積 $A_0 [\mu\text{m}^2]$ と圧縮中の投影面積 $A [\mu\text{m}^2]$ との差 ΔA で評価した（本装置では凝集体の側面からの観察が出来ないため、凝集体圧縮方向の変位が測定できない）。Fig. 8は、凝集体初期投影面積 A_0 が(a) $20\sim 25 \mu\text{m}^2$ 、(b) $25\sim 30 \mu\text{m}^2$ 及び(c) $40\sim 62 \mu\text{m}^2$ の範囲にある凝集体の圧縮力-変位曲線である。Fig. 8(a),(b)における曲線の傾きを変形度とすると、凝集体のサイズがほぼ同一の場合、破壊強度（図中各曲線の最終プロットの圧縮力に相当）が大きい凝集体の変形度は、破壊強度が小さい凝集体の変形度に比べ小さ

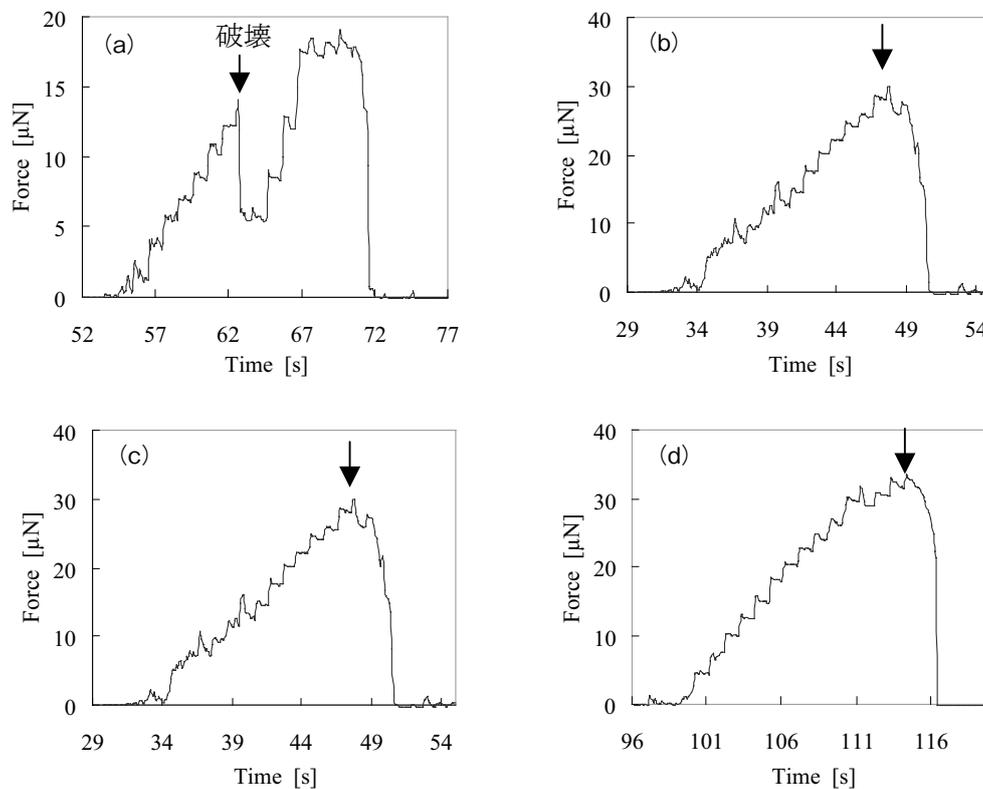


Fig. 7 圧縮力の経時変化 (a : $25.83 \mu\text{m}^2$, b : $38.44 \mu\text{m}^2$, c : $53.22 \mu\text{m}^2$, d : $61.59 \mu\text{m}^2$)

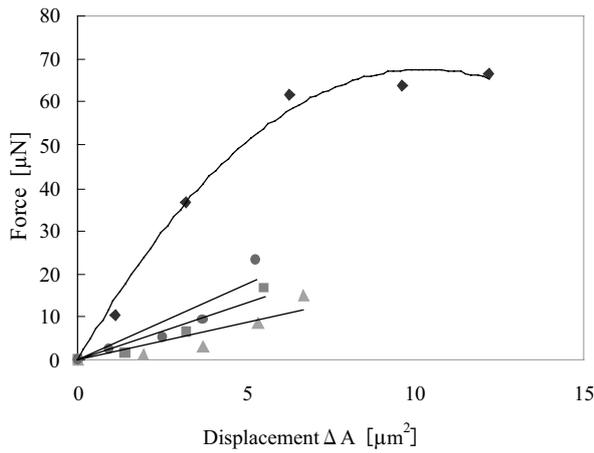


Fig. 8(a) 凝集体投影面積 $20.00 \sim 25.00 \mu\text{m}^2$ の範囲における圧縮力-変位曲線
 (◆ : $24.90 \mu\text{m}^2$, ● : $23.08 \mu\text{m}^2$, ■ : $23.16 \mu\text{m}^2$, ▲ : $22.11 \mu\text{m}^2$)

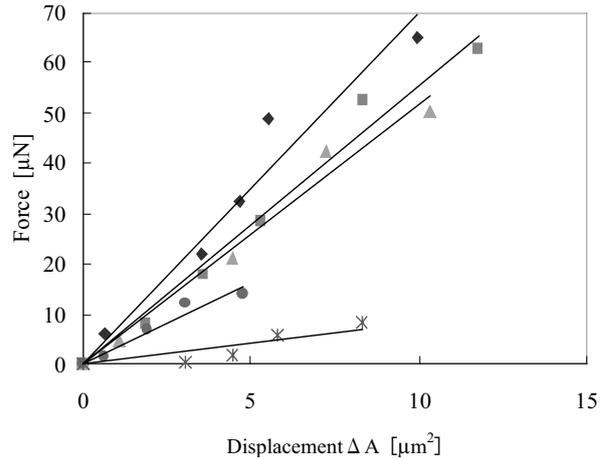


Fig. 8(b) 凝集体投影面積 $25.00 \sim 30.00 \mu\text{m}^2$ の範囲における圧縮力-変位曲線
 (◆ : $29.94 \mu\text{m}^2$, ■ : $29.12 \mu\text{m}^2$, ▲ : $27.56 \mu\text{m}^2$, ● : $25.83 \mu\text{m}^2$, * : $26.26 \mu\text{m}^2$)

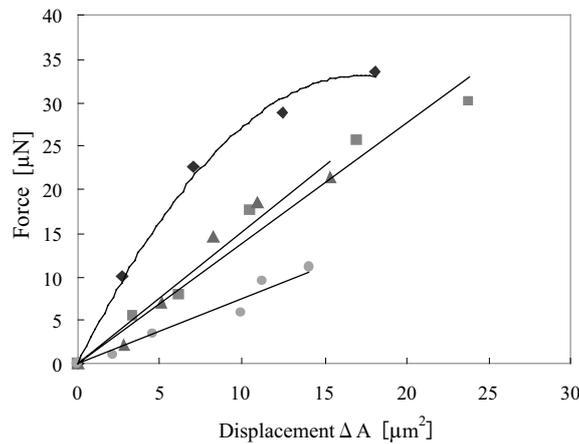


Fig. 8(c) 凝集体投影面積 $40.00 \sim 62.00 \mu\text{m}^2$ の範囲における圧縮力-変位曲線
 (◆ : $61.59 \mu\text{m}^2$, ● : $45.03 \mu\text{m}^2$, ■ : $53.22 \mu\text{m}^2$, ▲ : $48.62 \mu\text{m}^2$)

い、すなわち変形しにくいことがわかる。これは、後に考察するように、凝集体の構造、すなわち破壊強度が大きい凝集体の構造がより密であることに起因するものと考えられる。

Fig. 9は凝集体投影面積と破壊強度の関係を示す。図より、凝集体投影面積が $20 \sim 40 \mu\text{m}^2$ の範囲における破壊強度は2つのグループに分かれることがわかる。レーザー顕微鏡による観察結果から、この原因は凝集体の構造の違いにあると推察した。すなわち、Fig.10の観察結果の一例が示すように、破壊強度が $10 \sim 20 \mu\text{N}$ の凝集体と $50 \sim 70 \mu\text{N}$ の凝集体の構造を比較してみると、破壊強度が大きい凝集体は密に凝集して

いるのに対し、破壊強度が小さい凝集体には粒子間に空隙が存在していることがわかった。ただし、本研究ではレーザー顕微鏡により凝集体を下方から観察しているため、凝集体の上半分の構造を観察することはできない (Fig.10の点線の領域)。

Fig.10(a)のように、粒子間に空隙が見られる凝集体は圧縮されると、容易に粒子が空隙に入り込むことができるため、変形しやすく、また破壊強度は小さい。それに対し、(b)のように凝集体構造が密で空隙があまり見られない場合には、圧縮されても粒子は容易にその位置を変えることができず、変形し難く、破壊強度も大きくなると考えられる。

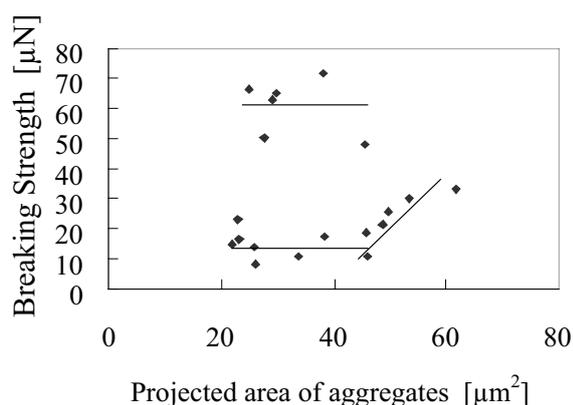


Fig. 9 微粒子凝集体の破壊強度と投影面積

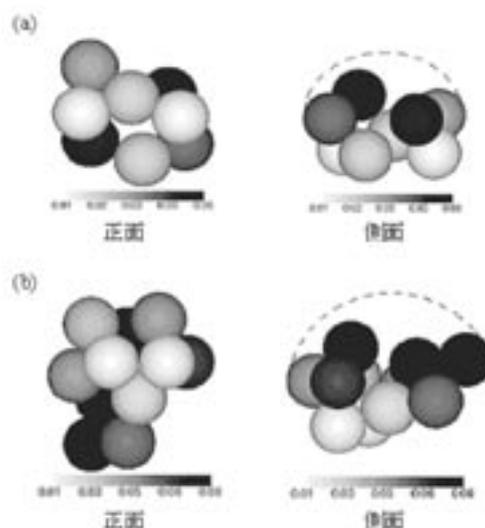


Fig. 10 微粒子凝集体の構造

(a : 投影面積 : $23.16 \mu\text{m}^2$, 破壊強度 : $16.52 \mu\text{N}$
 b : $27.56 \mu\text{m}^2$, $50.26 \mu\text{N}$)

今後の研究の見通し

本研究では、微粒子凝集体1個の力学的特性を測定するためにマイクロ圧縮試験装置を製作し、ポリスチレン微粒子凝集体を対象とした圧縮試験を試みた。結果として、ポリスチレン微粒子凝集体の圧縮力-変位曲線を示すとともに、破壊強度に及ぼす凝集体サイズの影響を明らかにした。しかし、ポリスチレン微粒子凝集体の力学的特性を定量的に議論するのに十分なデータを獲得できたとは言い難い。そこで、今後以下のような課題を課し、研究を進めて行きたいと考えている。

1) マイクロ圧縮試験装置により、ポリスチレン微粒子凝集体の力学的特性(圧縮力-変位, ひずみ曲線, 破壊強度の測定)に及ぼす調整条件(一次粒子サ

イズ, スラリー組成, せん断速度, 凝集剤添加等)の影響を更に検討し, 凝集体の調整条件-構造-力学的特性の相関を明らかにする。

2) 1)の構造と力学的特性の相関をより詳細に検討するために(実験では観察できない部分を補うために), 微粒子凝集体の圧縮変形過程の数理モデル化を行う。

3) 冒頭の「研究目的」で述べたように, 測定対象を化学的機械研磨(CMP)において使用される無機微粒子(シリカやアルミナ微粒子)凝集体に拡張し, その調整条件-構造-力学的特性の相関を明らかにする。また, 得られた知見をCMPプロセスの最適化のための基礎データとして蓄積する。

静電紡糸法による有機・無機不織布フィルタの開発

Development of Organic and Inorganic Non-woven Filters by Electro Spray Method

04122

研究者 兵庫県立大学 助手 飯村 健次 Kenji Iimura

New method to fabricate the organic or inorganic non-woven cloth that can be applied to the filters was successfully developed. The obtained fiber of silica gel was extremely flexible. The diameter of fiber was about 5 μm and the specific volume was about 500 m^2/g .

研究目的

1. 緒言

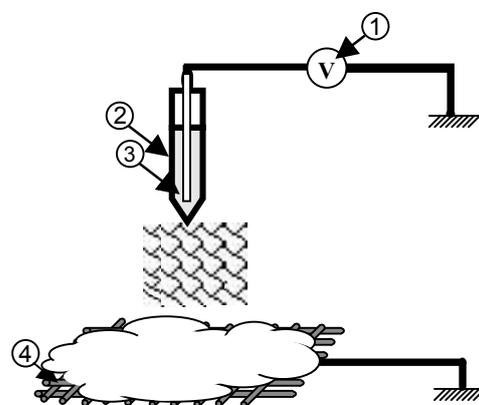
無機材料はガラス、セメント、陶磁器など古くから使用されている材料であり、今日でも多量に生産されている。一般に無機材料は化学的に安定しており耐熱性・耐薬品性に優れている。また、なかには多孔質で細菌や臭気、有害化学物質を吸着・捕集することができるものや、それらの物質を分解する能力を有するもの、無害で生体適合性の高いものといった機能性材料が多く存在し注目を集めている。しかし、粉末状では取り扱いが難しく用途が限られてくるため、商品化展開が期待されたほど広がっていない。そこで、このような機能性材料をファイバー化し不織布とすることで、切ったり、詰めたり、曲げたりすることが可能となり、耐高温液体/ガス用フィルターや軽量断熱材、吸音材、各種衛生材料としての利用など、その応用範囲は飛躍的に大きくなると期待される。

しかし、無機繊維は一般に原料を2000℃以上の高温で熔融し、その融液を流出させることで繊維化している。この製法では得られる繊維径が大きいことや、装置が大掛かりであるといった問題点があり不織布化は困難である。そこで液体原料から高温熔融を経ずに無機材料を作製する新しい製造法であるゾル-ゲル法を用いて紡糸液を作製し、それをエレクトロスプレー法

により紡糸することで技術的なブレークスルーが可能となり、機能性不織布の実用化が可能であるものと考えられる。本研究ではこのエレクトロスプレー法により SiO_2 ゲルファイバー不織布、 TiO_2 - SiO_2 ファイバー不織布の作製を行う。

2. エレクトロスプレー法

Fig.1に装置の概略図を示す。電極となる針金を挿入した注射器に溶液を注入し、この電極に高電圧を印加すると、アースされたコレクターとの電位差により、溶液は注射器より噴射される。噴射された液滴は静電反発力により分裂を繰り返し微細化する。このとき、



1.High-voltage power supply 3.Viscosity sol
2.Syringe 4. Collector

Fig.1 Diagram of the electrospinning apparatus.

その大きな比表面積のために溶媒が瞬時に蒸発することで固体のみがコレクター上に捕集される。生成物の構造は溶液の粘度などの溶液物性ならびに印加電圧、電極間距離といった物理的な条件により大きく異なるが、特定の条件下にあるときに繊維が形成されることが知られている。

3. ゾルーゲル法

ゾルーゲル法とは液体原料から高温熔融を経ずにガラス、ガラスセラミックスおよびセラミックス等を作製する方法である。金属化合物の溶液から出発し、溶液中で金属化合物の加水分解・重縮合反応が起こると、金属酸化物または水酸化物の微粒子が生成し、さらに反応が進行するにつれて粘度が増し、やがて一塊のゲルとなる。

4. SiO₂ゲルファイバー不織布

4-1. 実験方法

(1) 紡糸液作製

紡糸液はテトラエトキシシラン (TEOS) を酸存在下で加水分解・重縮合して作製した。Table 1 の Sample 1 ~ 5 に示す組成の TEOS-H₂O-C₂H₅OH-HCl 系溶液を調整し、65℃のオイルバス中、攪拌還流下で反応させた。このとき、調湿した空気をエアープンプにより反応容器内に導入することで Table 1 に示す二つの異なった湿度雰囲気下で反応を行った。なお Sample 4 は調湿空気を反応容器内に導入していない。反応が進むにつれてゾルの粘度が増し、やがて一塊のゲルとなる。このゲル化直前で曳糸性のある時点で紡糸を行った。

2) 不織布作製

粘度の上昇したゾルを Fig.1 に示す注射器に入れ、

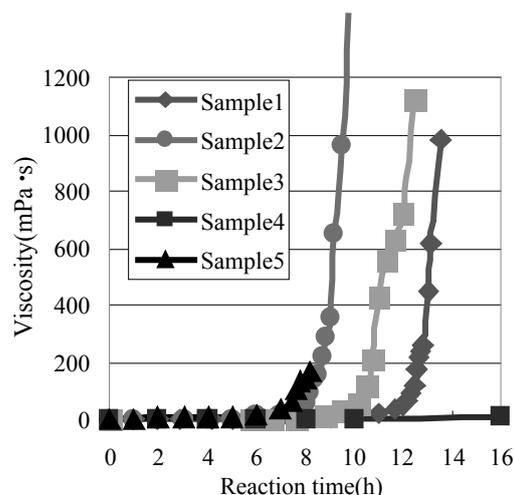


Fig.2 Change in viscosity of the solution with time.

電極に高電圧を印加し、ゾルを霧状に噴射させて、コレクター上に SiO₂ゲルファイバー不織布を作製した。

4-2. 実験結果及び考察

(1) ゾルの曳糸性に及ぼす水分量の影響

シリカゾルの反応時間に伴う粘度変化を Fig.2 に示す。調湿空気を容器内に導入せずに反応を行った Sample 4 を除いて、反応の進行とともに溶液の粘度は徐々に大きくなり、やがてゲル化直前に溶液の粘度は急増している。Sample 4 は水の不足により加水分解・重縮合反応が進行しなかったため、粘度の上昇が起こらなかったと考えられる。これに対して、Sample 4 と同量の水分量を初めに加え、調湿空気を容器内に導入させて反応を行った Sample 2, 3 は反応開始から約 10 時間で粘度の上昇が起こっている。しかも高湿度の空気を導入したものほど粘度の上昇が早いことが分かる。これは気流中の水分が溶液表面から内部に拡散して加水分解反応が進行したためと考えられる。また、初期水分量の多いものほど、より早く粘度が上昇している。

Sample 1, 2, 3 では 200~800 mPa·s の粘度範囲において曳糸性が現れ、紡糸を行うことができた。Sample 1 の溶液の粘度が約 500 mPa·s にあるときに得られた不織布の写真を Fig.3 に、SEM 画像を Fig.4 に示す。この不織布の平均繊維径は約 4.5 μm である。一方、初期混合モル比 $r = 4$ である Sample 5 はゾルに曳糸性が現れず、粘度 200 mPa·s に達

Table 1 Experimental condition

	[H ₂ O] / [TEOS]	Humidity of air [%]
Sample1	1.55	90
Sample2	1.7	90
Sample3	1.7	54
Sample4	1.7	—
Sample5	4	90

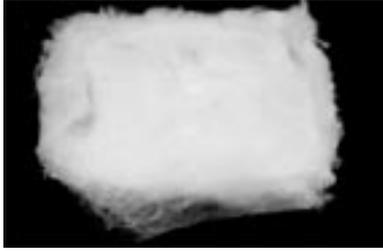


Fig.3 Photograph of silica gel fiber.

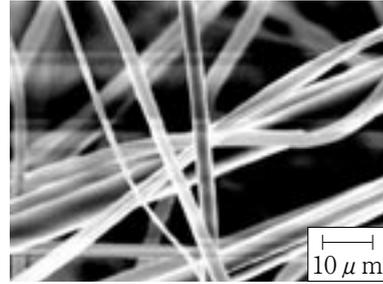


Fig.4 SEM image of silica gel fiber.

する直前に流動性が失われゲル化し、紡糸できなかった。

(2) ゲルファイバーの比表面積に及ぼす水分量の影響

作製に成功したシリカゲルファイバー不織布の比表面積を測定した結果、 $7.7\text{m}^2/\text{g}$ と非常に小さかった。これに対してファイバー化できなかったSample 5のゲル粒子の比表面積を測定したところ $615.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。このことから比表面積も初期水分量と密接な関係性があると考えられる。

$\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ の初期混合モル比 r が2以下の場合、加水分解によりTEOSの4つのアルコキシル基のうち2つないし1つが水酸基と置換されるため、溶液中に生成するポリマーは鎖状構造を持つポリシロキサンが支配的であると考えられる。そのため、溶液に良好な曳糸性が現れ紡糸を行うことができる。しかし、鎖状高分子が支配的でありネットワーク構造が形成されて

いないために、比表面積が小さいのではないかと考えられる。これに対して r が4以上の場合、TEOSの4つのアルコキシル基全てが水酸基と置換されるため、溶液中に生成するポリマーはネットワーク構造を持つポリシロキサンが支配的であると考えられる。この構造のため比表面積は大きい、溶液に曳糸性がなく紡糸を行うことができないのではないと思われる。これを改善するためSample 1の紡糸後水処理を行った結果、不織布の比表面積は $500\text{m}^2/\text{g}$ 近くまで増大した。これは紡糸後の SiO_2 ゲルファイバー不織布を再び水と接触させたことで、再度加水分解・重縮合反応が起こり、ネットワーク構造が形成されたためと考えられる。

5. 結言

1. $500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ SiO_2 ゲルファイバー不織布の作製に成功した。また、ポリシロキサンの構造とゾルの曳糸性、ファイバーの比表面積との間には密接な関係性があることが確認できた。

単分散WO₃粒子の調製と新規表示素子への展開

Preparation of Monodisperse WO₃ Particles and Application to New Display Devices

04123

研究者 千葉大学大学院自然科学研究科 助手 柴 史之 Fumiya Shiba

Monodisperse particles of tungsten(VI) oxide monohydrate were prepared in a hydrothermal system, where 20 ml of HCl solution (1.50 mol/l) was added at 40°C to the same volume of Na₂WO₄ aqueous solution (0.50 mol/l) with magnetic stirring, followed by standing in an air oven for 168 h. The shape of particles was square platelet and the mean size was 0.72 μm with 10% of the coefficient of variation. The XRD pattern was in good agreement with the standard JCPDS data for WO₃·H₂O. The particles, immobilized on ITO electrode, showed color alternation by electrochemical redox reaction in acid solution, indicating a possibility of application to new electrochromic display devices on the basis of monodisperse particles.

研究目的

三酸化タングステンおよびその水和物 (WO₃·nH₂O) は、代表的なエレクトロクロミック (EC) 材料として知られている。酸化状態では、水和状態等により、白色～黄色であるが、還元状態においては、W(V)とW(VI)の混合原子価状態に起因した、「タングステンブロンズ」と呼ばれる、濃い青色へと変化する¹⁾。この可逆的な色調変化を電気化学的に制御することで、EC表示素子への応用が検討されている。

これまでの酸化タングステン系EC表示素子は、真空蒸着等による薄膜タイプが中心である²⁾。しかしながら、微粒子材料を効果的に利用できれば、素子製造工程の簡素化や、機能性ポリマーとの複合化^{3,4)}、あるいは印刷プロセスを利用したパターンニング等、様々な利点が期待される。中でも単分散粒子は、特性分布が狭いという特徴から、デバイスとして性能向上が期待される。このことは特性評価において、材料に起因する要因と、デバイス構造に起因する要因を分離する上でも、重要であると考えられる。

Na₂WO₄を用いた、低pH条件下における水熱合成法は、酸化タングステン水和物の典型的な調製方法である。また、高温加熱により結晶水は脱離し、無水物となる。Freedman⁵⁾は、Na₂WO₄溶液からのWO₃·H₂OおよびWO₃·2H₂Oの生成における、酸濃度および温度の効果を検討した。また、WO₃·1/3H₂Oの調製方法が、Gerandら⁶⁾により報告されている。更には、酸を加える代わりに、イオン交換法でNa₂WO₄溶液のpHを下げることで、WO₃·2H₂Oが得られている⁷⁾。しかしながら、これらの粒子について、サイズ分布を制御し、単分散化を目指した研究は見られない。

本研究は、水熱合成条件の最適化を行うことで、単分散WO₃·H₂O粒子の調製方法を確立し、微粒子系EC表示素子への応用を試みたものである。

研究成果の概要

1. 実験

1.1 単分散WO₃·H₂O粒子の調製

3.30gの $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を、ねじ口びんにとり、20mLの蒸留水を加えて溶解し、0.50mol/L溶液を得た。これを40°Cで十分に攪拌をしながら、同体積の1.50mol/L HCl溶液をホールピペットで添加した。HClを添加してから1分程度で攪拌を停止し、40°Cのインキュベータ内に静置した。168h（7日）後、得られた懸濁液を遠沈管に移し、2000rpm、15分の条件で遠心分離を行った。上澄みを除去した後、蒸留水を加えて粒子を再分散した。これらの操作を繰り返し、都合5回の遠心分離操作を行った。以上を標準条件として設定し、出発物質の対イオンや、温度、酸濃度の影響を検討した。 Na_2WO_4 に代わる出発物質としては Li_2WO_4 と K_2WO_4 、HClに代わるものとしては HClO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 について検討した。但し、 Li_2WO_4 は蒸留水に溶解しなかったため、分散液の状態で使用した。

粒子の形態観察は、走査型電子顕微鏡(SEM, 日立S-2400)を用いて行った。平均粒径と変動係数(COV)の評価には、透過型電子顕微鏡(TEM, 日本電子JEM-1200EX)により行った。また、 $\text{CuK}\alpha$ 線によるX線回折測定(XRD, マックサイエンスM18XHF-SRA)により得られた回折パターンを、JCPDSデータによる標準回折パターンと照合する事で、粒子の同定を行った。収率は、遠心分離操作で可溶性塩や残存ゲルを充分除去した目的粒子を、750°Cで30分間加熱・脱水し、 WO_3 として秤量して見積もった。使用した試薬は、 Li_2WO_4 はAldrich製のもの、その他は全て和光純薬製のものを、そのまま使用した。

1.2 粒子のエレクトロクロミズム

調製した単分散粒子を十分に洗浄・凍結乾燥した後、0.1mol/LのHCl中に5g/Lの割合で再分散した。この分散液0.3mLを、 2×2 cmのITO導電ガラス上に均一に塗布し、100°Cで乾燥することで粒子を電極上へ固定した。この電極について0.1mol/L HCl溶液中での酸化還元特性を、サイクリックボルタンメトリー(CV)により測定した。同時に、酸化状態および還元状態における分光反射スペクトルを、島津製作所UV-3100PCにより測定した。

2. 結果と考察

Fig.1のSEM写真に示した通り、標準条件によって得られた粒子は、よく揃った正方形平板状であった。Fig.2はTEM写真から求めた粒子サイズ分布であり、平均サイズ0.72 μm 、変動係数10%と見積もられた。

Fig.3はこの粒子の粉末XRDパターンと、JCPDSデータ(No. 18-1418)に基づく $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の標準回折パターン

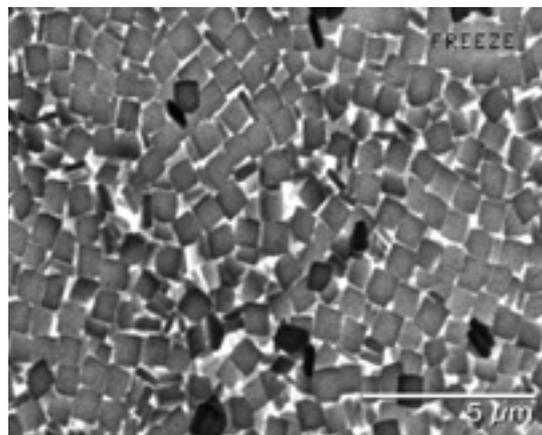


Fig. 1 SEM image of obtained particles in the standard condition.

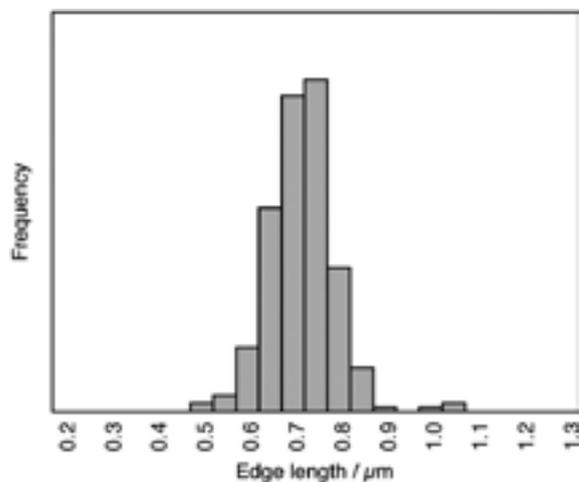


Fig. 2 Histogram of particle size on the standard condition.

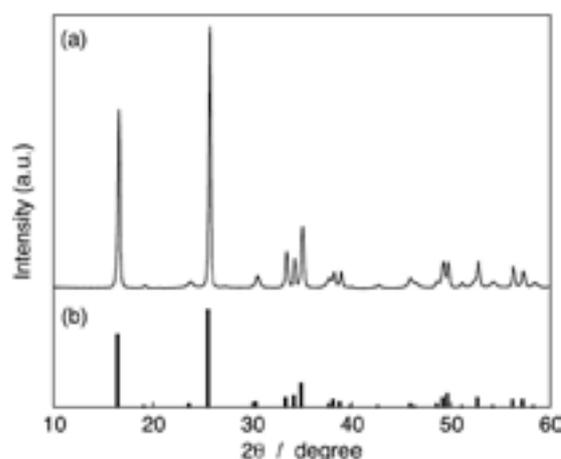


Fig. 3 XRD patterns of (a) particles obtained in the standard condition and (b) JCPDS data for $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No. 18-1418).

ーンである。両者が非常に良く一致していることから、本法により得られた単分散粒子を $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同定した。 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造は異方性を有し、W原子とO原子からなる原子層が、水素結合により積層している⁸⁾。LivageとGuzman⁹⁾によれば、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の前駆体は、W原子を中心として、同一xy平面上に-OH基が配位し、これと直交するz軸上にW=O結合と水分子が存在している。本研究で得られた平板状の形状は、前駆体の異方的な構造に起因して、xy方向とz方向の成長速度が大きく異なる事を示唆している。

標準条件における、外見の変化は、以下の通りであった。 Na_2WO_4 とHCl溶液を混合すると、溶液は、可溶性錯体の生成により黄色透明となった後、すぐにゲル状の沈殿を生成した。さらに、攪拌を停止してから数分以内には完全にゲル化し、流動性を失った。この時点での色は淡黄色であるが、この色は開始48hにかけて徐々に薄くなった。これは可溶性錯体成分の減少によると思われる。この後、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子の成長に伴って、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 自体の色である黄色が、再び濃くなっていった。反応溶液内での見かけの沈殿体積は、開始72hで減少を始め、168hにおよそ1/3となった。

Fig. 4は、平均粒子サイズとCOVの経時変化、および対応するTEM写真(48h, 56h, 96h, 168h)である。但し、これらの結果は、各々別バッチにより作成されたサンプルより得たものであり、また残存したゲルの様子を観察するため、遠心分離操作は2回に制限している。48hまではゲル状物質のみが観察されたが、その後56hまでには粒子がゲルネットワーク内に形成され始めていた。また、TEMによる暗視野観察より、ゲル状物質は、初期段階ではアモルファスであるが、168hの時点ではある程度の結晶性を有する様である。粒子サイズの標準偏差は、成長過程においてほぼ一定(約 $0.07 \mu\text{m}$)であり、この結果、COVは56hにおける22%から168hにおける10%へと減少し、単分散化が達成された。Fig. 4(a)より、168h以降においても成長は続いている事が示唆される。

一方で、Fig.4(e)に示されるように、168hにおいても、ゲル状物質が残存しており、このため、目的粒子の収率は25%と低かった。 Na_2WO_4 の代わりに Li_2WO_4 を用いると、平均サイズ約 $0.4 \mu\text{m}$ 、COV約25%の多分散粒子となるものの、収率は75%へと大幅に上昇した。逆に K_2WO_4 では、ゲル状物質のみが生成し、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は全く生成しなかった。更には、 Na_2WO_4 濃度を 0.1mol/L へと薄くし、 0.85mol/L のHClを用いて

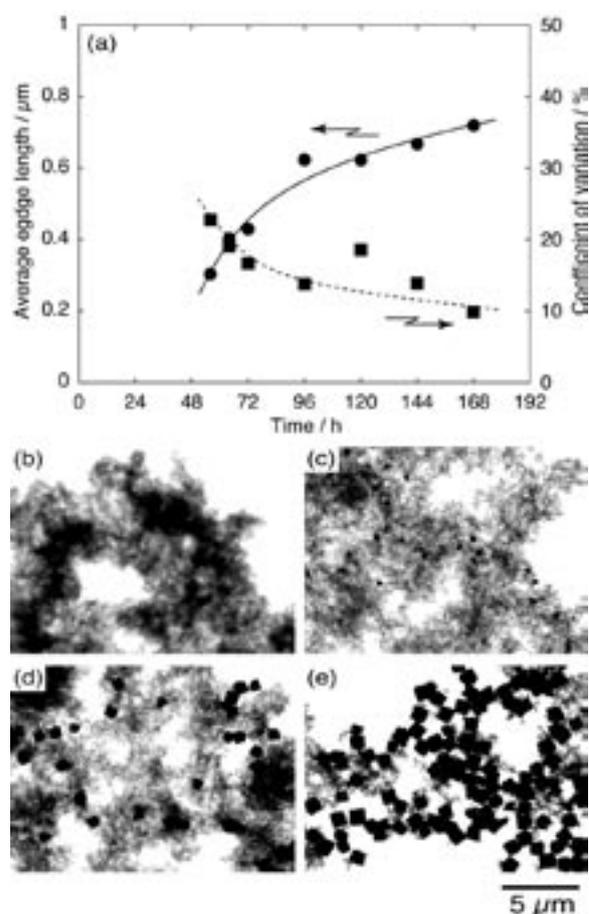


Fig. 4 Time evolutions of (a) mean particle size and COV with corresponding TEM images at (b) 48 h, (c) 56 h, (d) 96 h, and (e) 168 h in the standard condition under limited repetition of centrifugal washing.

調製した場合は、収率は80%と高く、かつ平均サイズ $0.46 \mu\text{m}$ 、COV12%の、比較的良好な粒子が得られた。他方、 Na_2WO_4 系において、 HClO_4 および HNO_3 を用いた場合は、標準条件とほぼ同じ結果であったのに対して、 H_2SO_4 (0.75mol/L)を用いると、ゲル状物質のみが生成し、 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子は得られなかった。BalazsiとPfeifer¹⁰⁾は、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒子を繰り返し洗浄すると、 Na^+ イオンの減少に伴って、粒子に組成的・形態的な変化が起こる事を報告している。これらの事実は、機構は明らかでないものの、タングステン酸塩からの $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の水熱合成過程において、共存イオンが大きな影響を有している事を示している。

標準条件に対して、使用したHCl溶液の濃度を変化させた時の平均サイズおよびCOVをFig. 5に、温度を変化させた時の結果をFig. 6に示す。HCl濃度が 1.40mol/L から 1.80mol/L へと高くなるに従って、平均

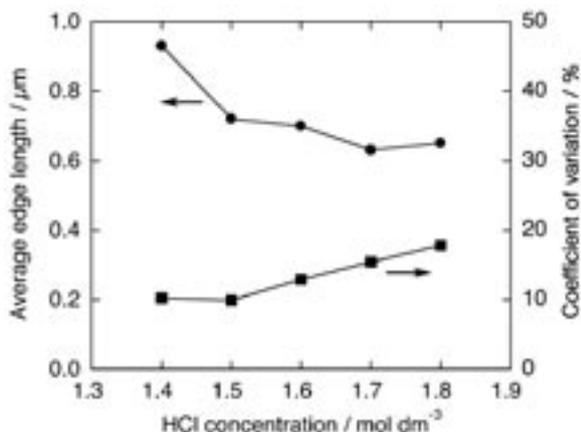


Fig. 5 Dependences of mean size and COV on concentration of HCl.

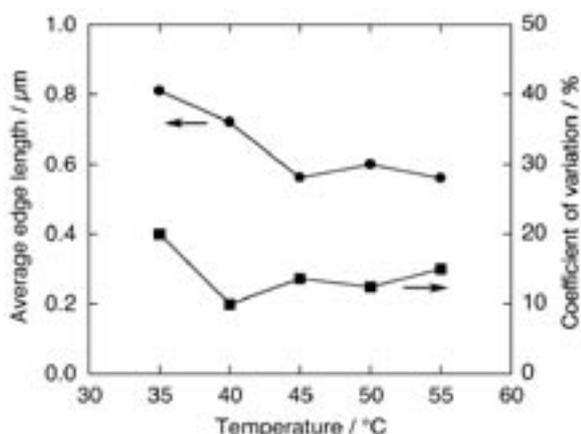


Fig. 6 Dependences of mean size and COV on preparation temperature.

粒子サイズは $0.95\ \mu\text{m}$ から $0.62\ \mu\text{m}$ に減少し、COVは10%から19%へと悪化した。温度を 35°C から 55°C まで変化させた場合も、平均粒子サイズは $0.80\ \mu\text{m}$ から $0.59\ \mu\text{m}$ へと減少した。この場合のCOVは 40°C で極小となった。 35°C を除き、168hにおける沈殿の見かけ上の体積は、標準条件とほぼ同じであり、収率、すなわち嵩高いゲルから $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粒子への変換率も、標準条件と同様であると思われる。一方で、 35°C においては、168hにおける沈殿の見かけ体積は、全体の体積とほぼ同じであり、粒子への変換はほとんど起こっていないことが示唆される。 35°C において、変換率が低いにもかかわらず、粒子サイズはむしろ大きいことは、核生成過程が抑制されていることを意味しており、この温度が、 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粒子の核生成の臨界的な温度であると考えられる。これは、 25°C では $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ のみが生成し、 50°C では $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ と $\text{WO}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合物となったというFreedman⁵⁾の報告からも支持され

る。

一般的に、単分散粒子は、少なくとも絶対的なサイズ分布を維持しながら粒子を成長させ、相対的なサイズ分布を狭くすることで調製される¹¹⁾。従って、核生成期間に対して、成長過程をできるだけ長くなるように、反応系を設計する事が望ましい。本研究における標準条件は、前述の通り、ほぼ一定の標準偏差を維持しながら、長い時間をかけて成長しており、理想的な単分散粒子の生成挙動となっている。逆に言えば、HCl濃度や温度が高い場合は、過飽和度が高く保たれ、核生成が活発かつ長期間おこるため、粒子サイズが小さく、単分散性も悪くなったと考えられる。

Fig. 7は、標準条件で調製した単分散粒子を固定した電極の、サイクリックボルタモグラムである（掃引速度 20mV/s ）。Gotićら¹²⁾によるTG-DTA測定の結果によれば、 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ （黄色）から WO_3 （白色）への脱水には、少なくとも 175°C 以上の温度が必要であり、また、本研究において、 100°C での乾燥過程で粒子の色に変化が観察されなかったことから、このCV測定の結果は、結晶水を有した、 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 粒子の酸化還元特性を示していると考えられる。 -0.1V 付近に、還元波および酸化波が現れており、また目視観察においても、この付近で可逆的な色調変化が確認された。Fig.8に酸化状態(+1.6V)と還元状態(-0.5V)における、

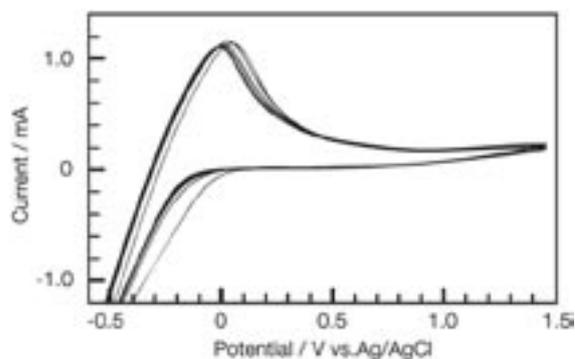


Fig. 7 Cyclic voltammogram of the prepared particles on ITO electrode.

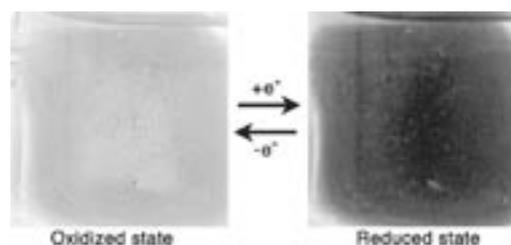


Fig. 8 Color change of the particles by electrochemical redox reaction on ITO electrode.

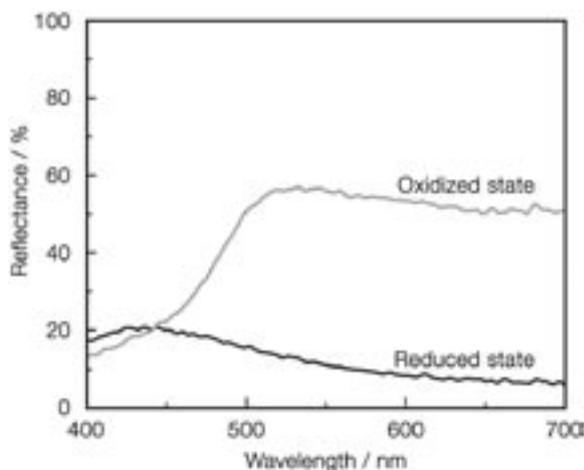


Fig. 9 Reflection spectra of the particle layers shown in Fig. 8.

微粒子固定電極の様子を撮影した写真、およびFig.9にその分光反射スペクトルを示した。酸化状態では、黄色い粒子の色調を反映して500nm以下の波長で反射率が低下しているのに対して、還元状態では全体的に低い反射率を示し、明確な色変化が生じていることがわかる。しかしながら、現時点では色調変化の応答速度は遅く、更に改善の必要がある。SEM観察から、電極に固定された粒子は、ランダムに配向したカードハウス状に積層しており、粒子と電極、および粒子同士の接触面積が小さいことが示唆された。このことで、電極と粒子間の電子移動効率が低下し、応答速度の低下につながっているものと考えられる。この改善は今後の検討課題である。

今後の研究の見通し

規則配列構造の構築を構築し、粒子と電極の接触面積を増やすことで、電子移動効率が向上し、結果として応答速度の向上など、表示特性の改善が期待される。また、粒子のサイズ制御や、結晶水の脱水などによる、表示特性への影響に関しても興味を持たれる。これらの研究を通して、微粒子を用いた新規表示素子の可能性を追求してゆく予定である。

謝 辞

本研究の実施に際してご協力頂いた、千葉大学工学部情報画像工学科・横山雅一氏、三田陽生氏、山川智宏氏（共同研究者）、および同共生応用化学科助手・小島隆博士（X線回折測定）、同情報画像工学科・船橋祐太氏（SEM観察）に、この場をお借りして、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) M. B. Robin and P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochim.* **10**, 247(1967).
- 2) B. W. Faughan and R. S. Crandall, in: *Display Devices*, ed. J. I. Pankove (Springer, Berlin, 1980) Chapter 5.
- 3) H. Yoneyama, S. Hirano, and S. Kuwabata, *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3141(1992).
- 4) F. Michalak and P. Aldebert, *Solid State Ionics* **85**, 265(1996).
- 5) M. L. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3834(1959).
- 6) B. Gerand, G. Nowogrocki, and M. Figlarz, *J. Solid State Chem.* **38**, 312(1981).
- 7) Y.-G. Choi, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sens. Actuators B* **87**, 63(2002).
- 8) J. T. Szymański and A. C. Roberts, *Canadian Mineral.* **22**, 681(1984).
- 9) J. Livage and G. Guzman, *Solid State Ionics* **84**, 205(1996).
- 10) Cs. Balázs and J. Pfeifer, *Solid State Ionics* **127**, 73(1999).
- 11) T. Sugimoto, *Adv. Colloid Interface Sci.* **29**, 65(1987).
- 12) M. Gotić, M. Ivanda, S. Popović, and S. Musić, *Mater. Sci. Eng.* **B77**, 193(2000).

発表論文

F. Shiba, M. Yokoyama, Y. Mita, T. Yamakawa, and Y. Okawa, "Hydrothermal Synthesis of Monodisperse $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Square Platelet Particles," *Mater. Lett.*, in press. (doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.129).

電場応答性ナノ粒子/有機ハイブリッドの合成と評価

Synthesis and Characterization of Field-Responsive Nanoparticle/Organic Hybrid

04124

研究者 名古屋大学エコトピア科学研究所 教授 余 語 利 信 Toshinobu Yogo

Nanocrystalline PbTiO_3 particle/polymer hybrid was synthesized in situ through hydrolysis of modified metal-organics below 100°C . PbTiO_3 precursor was synthesized from lead acetate, titanium isopropoxide and polymerizable diketone ligand in 2-methoxyethanol. The modified PbTi alkoxide was hydrolyzed yielding PbTiO_3 particles embedded in polymer matrix through chemical bonds. The nanocrystalline particles were identified to be PbTiO_3 by EDX and electron diffraction. A fluid consisting of PbTiO_3 particle/polymer hybrid and silicone oil revealed a typical electrorheological (ER) behavior on applying DC field. The ER behavior was found to depend upon the synthesis conditions of the hybrid.

研究目的

無機・有機ハイブリッド材料は無機成分、有機成分の組み合わせにより、新規な物性や機能を有する材料として注目されている。無機相、有機相としては、分子、粒子、シート、3次元マトリックスなど多くの組み合わせが知られている。ナノ粒子は、サイズ効果などの特異な物性のために近年注目されているが、粒子自信が凝集しやすいなどの問題点も有しているため、合成プロセスに工夫が必要である。金属-有機化合物からin situ法によりナノ粒子/有機ハイブリッドを合成する手法を用いて、ナノ粒子の凝集を防ぎながら、有機マトリックスに化学結合で固定されたナノ粒子/有機ハイブリッド材料を合成することができる。

著者らは、金属-有機化合物前駆体を用いたin situ合成法により、チタン酸バリウムナノ粒子/有機ハイブリッドやニオブ酸カリウム粒子/有機ハイブリッドの合成について報告してきている。¹⁻³⁾ これらの報告例に示すように、複合金属-有機化合物に配位子を化学

結合により導入し、配位子の重合と金属-有機化合物の加水分解により、ペロブスカイトナノ結晶粒子を 100°C 以下の条件でin situ合成できる。これらのハイブリッドでは、ナノペロブスカイト結晶粒子がマトリックスに化学結合で固定されていることが特徴である。

本研究では、ペロブスカイト型強誘電体として知られているチタン酸鉛について、ナノ粒子/有機ハイブリッドの合成を検討した。まず、重合性配位子を有するチタン酸鉛前駆体を合成し、その加水分解によりナノ粒子の合成について調べた。続いて、得られたハイブリッドの電場応答性について検討した。

研究成果の概要

1.1 研究方法

等モル量の酢酸鉛とチタンイソプロポキシドを2-メトキシメタノール中で反応させ、チタン・鉛 (PT) 複合金属-有機化合物を調製した。この複合金属-有

機化合物に対して、1当量の2-(メタクリロキシ)エチルアセトアセテート (MEAA) を加え、PT/MEAA前駆体溶液を合成した。この前駆体を種々の条件下で加水分解して、生成物を得た。生成物はIR, TEM, EDX, 電子線回折, DTA-TGなどを用いて分析した。

合成したハイブリッド粉末をシリコンオイル (JS500) に混合し、超音波処理をした後、室温で24時間かくはんし、サスペンションを得た。粘性測定装置 (Haake社, VT550) を用いて、電極間に直流電圧を印加しながら、ハイブリッド-シリコンオイルの流動特性を評価した。ハイブリッドのサスペンションを透明電極を有するガラス基板上に塗布して、光学顕微鏡で電場印加時の様子を観察した。

1.2 研究成果

1.2.1 前駆体およびチタン酸鉛ナノ粒子/ポリマーハイブリッドの合成

図1に配位子であるメタクリロキシエチルアセトアセテート (MEAA), MEAAとチタン・鉛複合アルコキシドを反応させて合成した前駆体およびその加水分解生成物であるハイブリッドのIRスペクトルを示した。

図1(b), 1(c)に示した前駆体およびハイブリッドでは、1545, 1403 cm^{-1} にメタクリロキシエチルアセトアセテートのスペクトルにない吸収が観測された。1545, 1403 cm^{-1} の吸収はC-C-Oの1.5重結合および

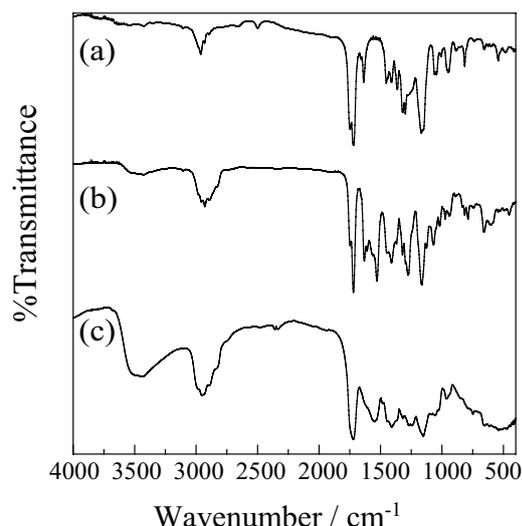


図1 生成物のIRスペクトル

- (a) メタクリロキシエチルアセトアセテート
- (b) PT/MEAA前駆体
- (c) PTナノ粒子/MEAAハイブリッド

C-C-CHの1.5重結合による吸収帯であり、 β -ジケトンの配位を示すものである。PTナノ粒子/MEAA (10当量 H_2O)において、 β -ジケトン配位を示す吸収が確認されていることから、加水分解反応後もジケトン配位子がナノ粒子に配位していると考えられる。また、これらの吸収がブロードになっており、配位子の2重結合の重合が進行し、ポリマーを生成していることが考えられる。さらに、PTナノ粒子/MEAA (10)では600 cm^{-1} 付近の金属-酸素結合の吸収がブロードになっている。これは、アルコキシド結合が加水分解し、M-O-Mネットワークの形成が進行して、MO6多面体が生成したことを示している。

加水分解生成物のTEM像と電子線回折パターンを図2に示した。これより結晶性の粒子が生成しており、分散して存在していることが確認された。電子線回折パターンについては、同心円上にスポットが観察され、 d 値は PbTiO_3 のものと一致しており、結晶性のチタン酸鉛が生成していることが確認された。また、この領域のEDX分析により、チタンと鉛の組成比は1:1であることを確認した。

以上の結果より、前駆体溶液を加水分解反応することによって、有機配位子との結合を保ったまま結晶性の粒子が生成していることが確認された。生成相はチタン酸鉛であり、その粒子サイズはおよそ10nm程度であった。

1.2.2 チタン酸鉛ナノ粒子/ポリマーハイブリッドの電場応答性

1.2.1で合成したチタン酸鉛ナノ粒子/ポリマーハイブリッドをシリコンオイル中に分散し、その電気粘性特性を調べた。

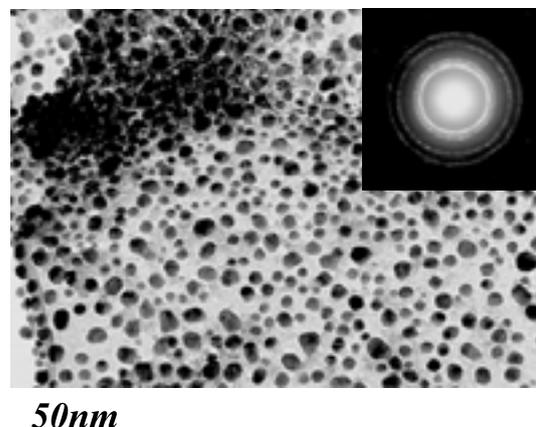


図2 PTナノ粒子/MEAAハイブリッドの明視野像と電子線回折像

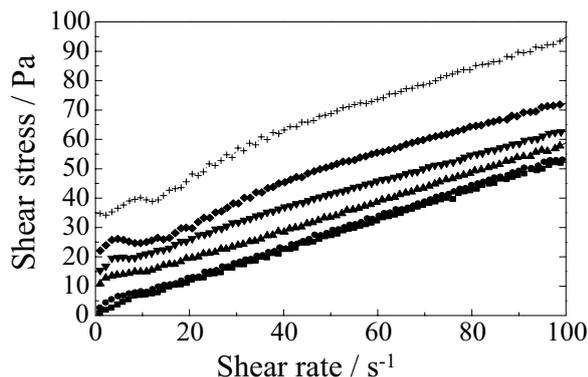


図3 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションの流動曲線
1 kV/mm (●), 2 kV/mm (▲), 3 kV/mm (▼), 4 kV/mm (◆), 5 kV/mm (+)

シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションのずり速度-ずり応力曲線を図3に示した。外部電場を印加することにより、降伏応力が得られた。その値は4kV/mm印加時で20Pa、5kV/mm印加時で35Paであった。

DTA-TGの結果より、PTナノ粒子/MEAA (10)ハイブリッドの中の無機相は73mass%であった。シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンション中には、7.3mass%のチタン酸鉛組成の相が含まれている。そこで、市販のPT粉末をシリコンオイル中に7.3mass%となるように分散させたサスペンションを調製し電気粘性効果を測定したところ、電気粘性効果は全く発現しなかった。このことから、チタン酸鉛粒子に有機配位子を導入することによって電気粘性効果が得られるようになったと考えられる。チタン酸鉛粒子の結晶成長時にジケトン基がナノ粒子表面に化学結合し、この化学結合により表面に存在する配位子は界面で静電相互作用を示すと推測される。

電気粘性効果においては、粒子のバルク分極よりも、界面分極が重要であることが指摘されている。したがって、本ハイブリッドにおいても、有機修飾剤とPbTiO₃間の化学結合が存在する界面での分極が重要であると考えられる。

加水分解量を5~50当量と変化させて合成したPTナノ粒子/MEAAハイブリッドをシリコンオイル中に10mass%となるように分散させたサスペンションの電気粘性測定を行った。加水分解量に対して発生した降伏応力をプロットしたグラフを図4に示した。5当量、10当量、30当量と加水分解量が増加すると、発生した降伏応力も上昇している。30当量、50当量では

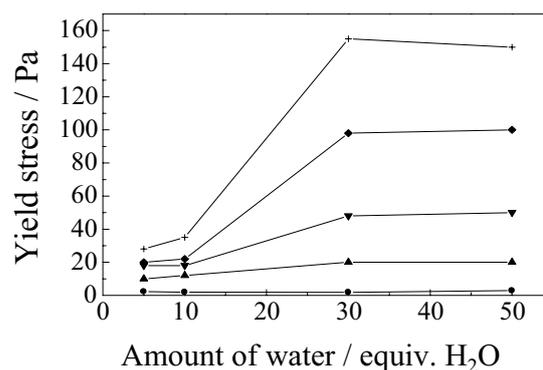


図4 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションの降伏応力と加水分解量
1 kV/mm (●), 2 kV/mm (▲), 3 kV/mm (▼), 4 kV/mm (◆), 5 kV/mm (+)

降伏応力の値はほとんど変化しておらず、飽和的な挙動を示している。

30当量、50当量加水分解の試料は、150Pa程度の降伏応力が得られた。TEM観察によると、10当量、30当量加水分解の試料では粒子サイズに大きな差は無いが、生成した結晶性粒子の量に差があると考えられる。これらのことが電気粘性効果に影響を与えていると考えられる。そこでハイブリッドの誘電率測定を行い、加水分解量の違いによる影響を検討した。5~50当量で加水分解したPTナノ粒子/MEAAハイブリッドの誘電率測定の結果を図5に示した。加水分解量が大きくなるにつれて誘電率も上昇している。結晶性粒子が生成することによりハイブリッドの誘電率は上昇していると考えられる。しかし、10当量加水分解したハイブリッドと30当量加水分解したハイブリッドの誘電率

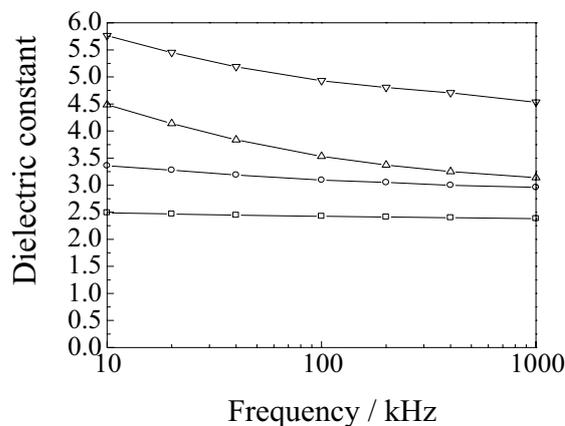


図5 各種加水分解量で合成したPTナノ粒子/MEAAハイブリッドの誘電率の周波数依存性
5当量 (□), 10当量 (○), 30当量 (△), 50当量 (▽)

の差は1程度であった。それに比べて、50当量加水分解したハイブリッドは高い誘電率を示した。この時30当量加水分解と50当量加水分解の場合の降伏応力は、図4に示すようにほとんど同じである。したがって、ハイブリッド自体の誘電率が電気粘性効果に直接影響しているとは考えにくい。

PT/MEAAハイブリッドで比較的大きな降伏応力が発生した30当量加水分解の試料を用いて、シリコンオイル中の分散量を変化させてサスペンションを調製した。印加電場に対して発生した降伏応力をプロットしたグラフを図6に示した。20mass%サスペンションの降伏応力は10mass%サスペンションのもののほぼ倍であった。5 mass%サスペンションの降伏応力は低い値であり、分散量が少な過ぎたと考えられる。DTA-TGの結果より、PTナノ粒子/MEAA (30)中の無機相は70.5 mass%であった。メタクリロキシアセトアセテートの密度 1.12g/cm^3 、チタン酸鉛の理論密度 7.97g/cm^3 より、ハイブリッド中のチタン酸鉛体積分率は0.25であった。シリコンオイルの密度 0.87g/cm^3 を用いてサスペンションの体積分率を算出した。

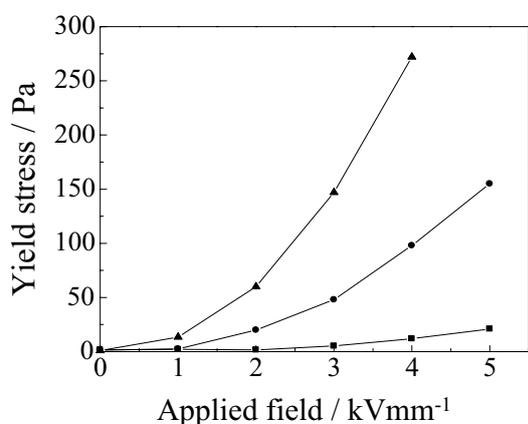


図6 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (30)サスペンションの降伏応力と印加電圧
5 mass% (■), 10mass% (●), 20mass% (▲)

表1 PTナノ粒子/MEAA(10) - シリコンオイルサスペンション中の PbTiO_3 の体積分率

ハイブリッド		PbTiO_3	
Weight ratio (mass%)	Volume fraction (vol%)	Weight ratio (mass%)	Volume fraction (vol%)
5	1.6	3.53	0.4
10	3.3	7.05	0.8
20	7.1	14.1	1.8

その結果を表1に示す。表の右端欄からわかるように、サスペンション中のチタン酸鉛が1.8vol%以下というごく少量で電気粘性効果を発現していることがわかった。

シリコンオイル-10mass%PTナノ粒子/MEAA (10) サスペンションについて、電場印加に対する応答性の検討を行った。ずり速度を 2s^{-1} と一定とし、 4kV/mm の電場を印加することにより応答性を測定した。その結果を図7に示した。電場印加と同時にずり応力は急激に増加するが、その後は徐々に増加していき、15秒ほどで最大値に達した。最初の急激な応力の増加は、電極間に橋かけ構造が生成するためにおこる。最初に生成した橋かけ構造に対して、まわりのハイブリッド粒子が集まり、橋が太くなることにより、ずり応力が漸増すると考えられる。電場を除去すると、せん断応力は急激に減少して初期値に戻った。

電場印加に対するPTナノ粒子/MEAA (30)ハイブリッドの挙動を光学顕微鏡により観察した。電場印加前では粒子は分散している状態であった。電極間に1 kVの直流電圧を印加すると、電極間にはっきりと鎖状の構造を形成していることが確認された。この鎖状構造がずり流動に対して抵抗となるために電気粘性効果が発現すると考えられる。

以上の結果より、PT/MEAAハイブリッドは電気粘性効果を発現していることが確認された。その効果はハイブリッドの加水分解量に依存しており、30当量以上ではほぼ一定の値となった。また、粒子の分散量を増加させると発生した降伏応力は増加した。発生した降伏応力はシリコンオイル-20mass% PTナノ粒子/MEAA (30) サスペンションに 4kV/mm を印加した

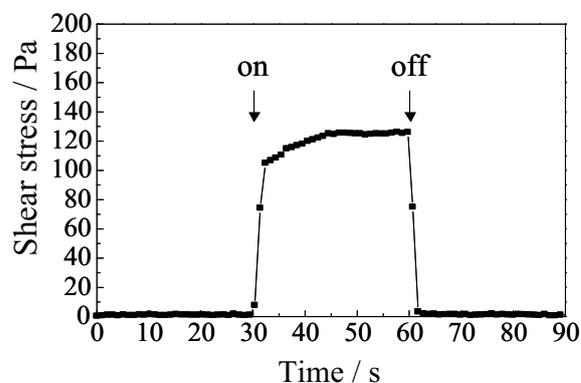


図7 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションの電圧on-offに対する応答 (印加電圧, 4kV/mm)

ときに最大であり、およそ270Paであった。

引用文献

今後の研究の見通し

本研究で合成したナノ粒子／有機ハイブリッドは、従来のセラミックス粒子単身のゲスト材料に比べて、極めて少量で電場応答性を示すことが明らかとなった。本ハイブリッドは、セラミックス粒子に比較して、①ナノ粒子が有機物に埋め込まれているため金属容器に対する摩耗が少ない、②密度が小さいため沈降しにくいなどの特徴がある。そのため、電気粘性流体用の新規ゲスト材料として期待できる。今後は、ナノ粒子と有機マトリックスの界面結合の調査と確認、有機マトリックスの三次元構造や官能基の設計による、降伏応力の向上について検討する必要がある。また、電場応答性を用いる新機能性材料への展開も期待できる。

- 1) T. Yogo, H. Ukai, W. Sakamoto and S. Hirano, "Synthesis of PbTiO_3 /organic hybrid from metalorganic compounds", J. Mater. Res., 14 (8) 3275-3280 (1999).
- 2) T. Yogo, K. Banno, W. Sakamoto and S. Hirano, "Synthesis of a KNbO_3 particle/polymer hybrid from metalorganics", J. Mater. Res., 18 (7) 1679-1685 (2003).
- 3) T. Yogo, T. Yamamoto, W. Sakamoto and S. Hirano, "In situ synthesis of nanocrystalline BaTiO_3 particle-polymer hybrid", J. Mater. Res., 19 (11) 3290-3297 (2004).

本助成金による学会発表

- 1) 梅田隼史, 坂本 渉, 余語利信, 「電場応答性ナノ結晶粒子／有機ハイブリッドの合成」平成17年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 名古屋市, 平成17年12月.

外場中熱処理によるナノ結晶配向型結晶化ガラスの創製

Fabrication of Crystallized Glasses with Nanocrystal Orientation by Heat Treatment in External Fields

04125

研究者 長岡技術科学大学工学部 教授 小松 高行 Komatsu Takayuki

Nanostructures are the gateway into a realm in physical, chemical, biological and materials science. In particular, optically transparent nanostructured materials showing optical nonlinearity or ferroelectricity have received much attention, because such materials have a high potential for applications in photonic devices such as optical switching. Crystallization of glass is one of the effective methods for fabrication of nanostructures, and many studies on crystallized glasses consisting of nanocrystals have been carried out. It is also of importance to develop techniques for enhancing optical properties of nanocrystallized glasses. In this study, we applied a high magnetic field of 10 T in the crystallization of the BaO-TiO₂-SiO₂ glass and examined whether the application of such a high magnetic field has the effect on the second-order optical nonlinearity of Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals. We also examined the effect of thermal poling on the second harmonic intensity of transparent nanocrystallized glasses consisting of Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals. It was clarified that the formation of Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals is depressed in the crystallization under 10T and the c-axis orientation of nanocrystals occurs along to the applied magnetic field. The prominent enhancement in the second harmonic (SH) intensity is observed due to the thermal poling (DC electric voltage: 8.8kV/cm, temperature: 110~300°C, time: 1 h), demonstrating that a thermal poling is an effective method in enhancing anisotropic polarization of ferroelectric Ba₂TiSi₂O₈ nanocrystals in the crystallized glasses. The present study proposes that the Maker fringe pattern for the SH intensity of nanocrystallized glasses is very sensitive to the anisotropic polarization of nanocrystals at the surface.

研究目的

21世紀は光の時代であり、大容量情報を超高速で伝送し、かつ超高速で処理できる光機能材料や光波制御デバイスの開発が急務になっている。光波制御には電気光学効果による位相変調や波長変換機能を有する材料が必要であり、そのために現在では強誘電体LiNbO₃などの単結晶が利用されている。一方、光機能材料においては、光を低損失で通すことが必須であり、光ファイバーに見られるようにガラスは最も重要

な材料の1つである。しかしながら、ガラスは構造がランダムであるため原子配置において反転対称性を有しており、強誘電性や二次の光非線形性は本質的に発現しない。ガラスにもこのようなアクティブな機能が付与できれば、光通信（ガラスファイバー）と光制御デバイスをガラス関連材料のみで構築することが可能になり、高価でかつガラスファイバーとの接続で問題を引き起こすような単結晶の利用が回避できる。現在、国の内外において強誘電性や二次光非線形性を示す透明なガラス関連材料の開発競争が熾烈に行われて

いるが、決定的な材料開発には至っていない。

我々は、これまでガラスの結晶化に関する研究を精力的に行い、数々の透明な結晶化ガラス（ガラスセラミックス）を開発してきた。特に、 SiO_2 系以外の GeO_2 系や TeO_2 系ガラスにおいてナノ結晶（粒径：20-50nm）から成る透明な結晶化ガラスの開発に成功している。特に、第二高調波発生を示す TeO_2 系ナノ結晶化ガラスを世界で最初に発見している。しかしながら、第二高調波強度はまだ小さく、実用化にはさらに大きな第二高調波強度を発現する必要がある。本研究は、強誘電体 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ナノ結晶から成る透明なナノ結晶化ガラスに着目し、特に、強磁場や高電場中のガラスの熱処理によってナノ結晶を配向させ、強誘電性やより大きな二次光非線形性を発現させることを目的とする。なお、強磁場や高電場を結晶集合体に印加して結晶を配向させる研究は近年盛んに行われ始めているが、ガラスの結晶化に適用し、かつナノ結晶を配向させようとする試みは皆無である。

研究成果の概要

1. 強磁場中でのガラスのナノ結晶化

本研究では、40BaO-20TiO₂-40SiO₂組成 (mol%) のガラス (BTSガラス) を対象とする。このガラスの組成は、 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶の組成に対応しており、通常の電気炉での熱処理により光非線形性/強誘電性を示すナノスケールのフレズノイト型 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶が生成する。ガラスを強磁場 (10テスラ: 10T) および無磁場中で熱処理することにより $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶の生成状態を比較検討した。

BaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 の粉末を秤量、混合した後に白金坩堝中に入れ1500°Cで1時間電気炉中で熔融した。融液は約180°Cに加熱した鉄板上に流し出し、プレス急冷することで厚さ約2mmの板状ガラスを得た。得られたガラスについて示差熱分析 (Differential thermal analysis, DTA) 測定を行い、ガラス転移温度 T_g , 結晶化開始温度 T_x , 結晶化ピーク温度 T_p を求めた。ガラスを8×7mmに切り出し、鏡面研磨を施して厚さ約1mmのガラス試料とした。ガラスを白金ボート上に置き、730-770°Cで1-3時間の熱処理を強磁場下及び無磁場下で行った。強磁場中での熱処理においては、図1に示すようにガラスの表面に対する強磁場の印加方向が垂直、平行となるように試料をセット

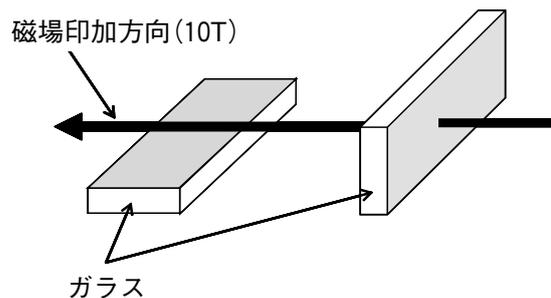


図1 ガラス試料と磁場印加方向との関係

した。得られたガラスセラミックス試料について室温で表面のX線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定を行い、析出結晶相の同定及び結晶配向についての調査を行った。結晶化試料のガラス第二高調波 (Second harmonic, SH) 強度はMaker fringe法により評価した。

図2に、強磁場下及び無磁場下で750°C, 1時間の熱処理を行って得られた試料の光透過曲線を示す。無磁場下で熱処理した試料では、熱処理前の前駆体ガラスに比べて透過率がかなり低下している。一方、磁場下で熱処理して得られた試料では、透過率の低下はほとんど観察されない。

図3に、上で得られた試料のバルクXRDパターンを示す。無磁場下で得られた試料では、強誘電体であるfresnoite型 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶 (空間群: P4bm) が生成している。一方、磁場下で熱処理して得られた試料ではガラスのハローパターンが強く残っている。実際、これらの試料からは第二高調波発生 (Second harmonic generation: SHG) は観測されなかった。図2及び3で示された結果は、BTSガラスのナノ結晶化

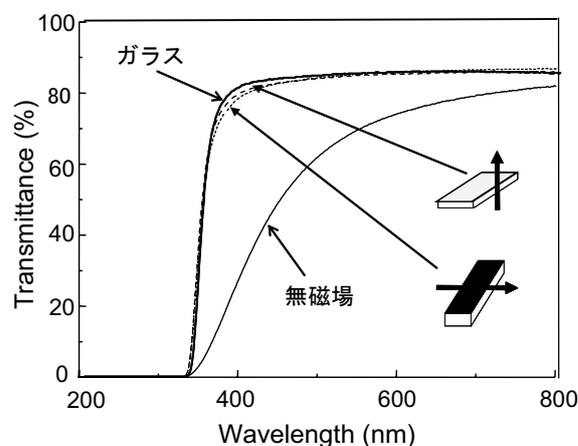


図2 強磁場下および無磁場下で750°C, 1時間の熱処理によって得られた試料の光透過曲線

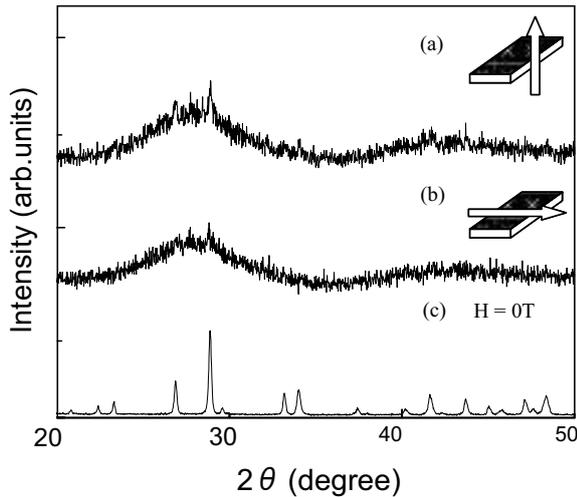


図3 強磁場下及び無磁場下で750℃、1時間の熱処理によって得られた試料のバルクXRDパターン

が強磁場下では大きく抑制されていることを意味している。酸化ガラスの結晶化に対する強磁場の研究は本実験が始めてであるが、結晶核形成が抑制されるという現象は大きな成果である。

強磁場下でガラス中から新たな結晶相が生成する場合には、結晶生成による自由エネルギー変化、 ΔG には新たに磁場による寄与が加わり、次式によって表されることになる。

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \left[\Delta G_V - \frac{1}{2} H^2 (\mu_2 - \mu_1) \right] \quad (1)$$

ここで、 ΔG_V は単位体積あたりのガラスと結晶相の自由エネルギー変化であり、 H は印加した磁場の強度、 μ_1 及び μ_2 はそれぞれガラス相と生成した新たな結晶相の磁気感受率である。臨界核半径時の自由エネルギー変化、 ΔG_C は次式で与えられる。

$$\Delta G_C = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \left[\Delta G_V - \frac{1}{2} (\mu_2 - \mu_1) \right]^2} \quad (2)$$

ここで、 σ は結晶核とガラス相界面の単位面積あたりの界面エネルギーの増加を示す。この式は、析出する新たな結晶相の磁気感受率 μ_2 がガラス相の磁気感受率 μ_1 よりも小さな場合、臨界核半径時の自由エネルギー ΔG_C が増加することを表している。すなわち、磁場中では、臨界核半径がより大きくなるため、結晶成長が抑制されたものと解釈される。

750℃よりもより高い温度である760や770℃で熱処

理をすると、強磁場中で得られた試料でも $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶が生成する。また、XRDパターンを詳しく見ると、磁場印加方向に $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶のc-軸がより配向している。このことは、 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶はa-軸方向に磁気異方性（反磁性）を持ち、10Tの強磁場によって磁場の方向に反磁性磁化率が小さいc-軸の配向がより促進されたものと考えられる。 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶は SiO_4 四面体2つが1つの酸素を共有して $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ をつくり、これが TiO_5 四角錐により結び付けられc-軸に垂直な層を成している。この層と層は大きな10配位の Ba^{2+} イオンにより結び付けられている。 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶内の自発分極は TiO_5 四角錐から得られ、分極軸はc-軸方向である。従って、強磁場で得られたc-軸配向の促進はこのナノ結晶化ガラスの光機能の点からは望ましい。

以上の結果から、強磁場印加は、40BaO-20TiO₂-40SiO₂ガラスの結晶核形成と結晶成長の両方に大きな効果を示し、 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ナノ結晶のサイズ及び配向を制御する手法として有効であることが明らかになった。

2. ナノ結晶化ガラスへの熱ポーリング

40BaO-20TiO₂-40SiO₂ガラス中に強誘電性 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶を100-200nmのナノサイズで析出させた透明結晶化ガラスを作製し、熱ポーリングを施して、得られたナノ結晶化ガラスについてSH強度への熱ポーリング効果を調査した。厚さ~1mmのナノ結晶化ガラスへの熱ポーリングの手順は以下の通りである。(1)透明ナノ結晶化ガラスを750℃、1時間の熱処理で作製した。(2)銀ペーストをナノ結晶化ガラスの両面に塗布し、電極とした。(3)試料を電気炉内に設置し、8.8kV/cmの直流電場を印加して110-300℃で1時間熱ポーリングを行った。(4)熱ポーリング後、直流電場を印加した状態で室温まで温度を下げた。

図4に、熱ポーリングをする前のナノ結晶化ガラスのSHG測定結果（メーカーフリッジパターン）を示す。SHGが明瞭に観測され、生成した $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶はナノスケールにおいても光非線形性を示す。ナノ結晶であるにも係らずフリッジパターンに微細構造が出現している。すなわち、SH強度は基本波の入射角 $\theta = 50^\circ - 60^\circ$ で最大を、 $\theta = 0^\circ$ で最小値を示している。もし、 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ナノ結晶がランダムに生成しているならば、このような微細構造は原理的に出現しない。微細構造は、分極軸方向が一定方向に向き、発生した第二高調波の干渉結果として現れる。一方、試料の表面を

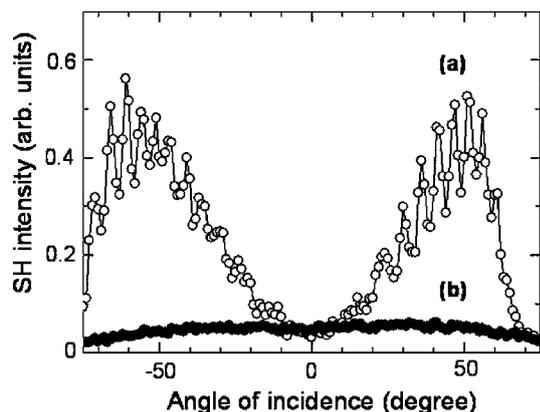


図4 熱ポーリングする前のナノ結晶化ガラス (750℃, 1時間)のメーカーフリンジパターン(SHG測定)。(a)表面研磨なし, (b)表面を $\sim 1 \mu\text{m}$ 研磨

$\sim 1 \mu\text{m}$ 研磨した試料のSH強度は研磨前のものと比較して小さく, またフリンジパターンに微細構造は出現していない。すなわち, 最表面を取り除いた試料のフリンジパターンは基本波の入射角 θ に依存せずに一定のSH強度を示している。これらの結果は, 結晶化ガラス表面では, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶の分極軸である c -軸が配向しているが, ガラス内部では $\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 結晶の c -軸はランダムになっていることを示している。本研究の結果は, ナノ結晶化ガラスにおいてもガラス表面付近で不均一核形成が起こっていることを示唆している。これまでのガラスの分野では, ナノ結晶においてこのような観察や視点は検討されておらず, ガラスのナノ結晶化や均一核形成について新たな視点を与えるものである。また, XRDパターンには最表面と内部に違いが認められないことから, ナノ結晶化挙動や評価には, XRD解析のみだけでなく, SHG (メーカーフリンジパターン)などの光学測定が非常に重要であることを示唆している。

強誘電性 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 単結晶のCurie温度 T_c は160℃であり, また本研究で作製したナノ結晶化ガラスは室温において強誘電性を示した。以上の事から750℃で1時間熱処理を行ったナノ結晶化ガラスに110及び170℃で熱ポーリングを行った。110℃で1時間の熱ポーリングでは, 自発分極の増加は確認されず, またSH強度にも変化はなかった。一方, 170℃で1時間の熱ポーリングでは, 誘電特性の増加が観測された。図5に, この熱ポーリング試料のメーカーフリンジパターンを示す。なお, SHG測定においては, 基本波であるNd: YAGレーザーは熱ポーリング中のアノード側か

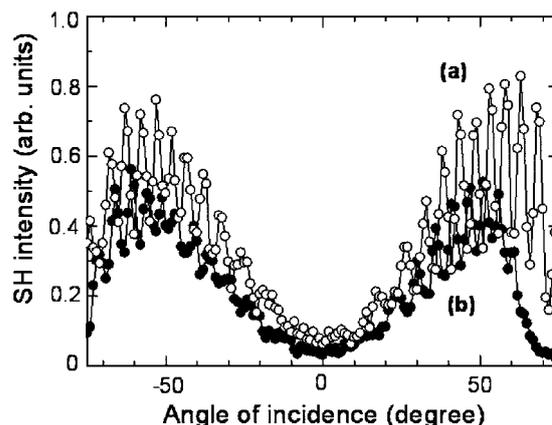


図5 熱ポーリング (170℃, 1時間, 8.8kV/cm) したナノ結晶化ガラス (750℃, 1時間) のメーカーフリンジパターン (SHG測定)。(a)熱ポーリング後, (b)熱ポーリング前

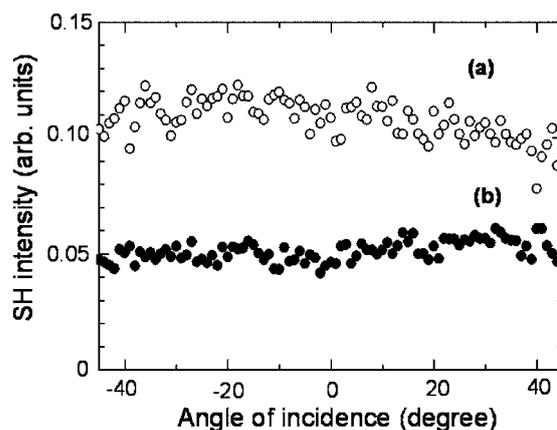


図6 熱ポーリング (300℃, 1時間, 8.8kV/cm) したナノ結晶化ガラス (750℃, 1時間の熱処理後に表面を $1 \mu\text{m}$ 研磨) のメーカーフリンジパターン (SHG測定)。(a)熱ポーリング後, (b)熱ポーリング前

ら入射している。明らかに, SH強度が増加しており, 微細構造も保たれている。図6に, ナノ結晶化ガラスの表面を $\sim 1 \mu\text{m}$ 研磨した後に300℃で1時間の熱ポーリングを行った試料のメーカーフリンジパターンを示す。熱ポーリング試料において明確な微細構造は出現しないが, SH強度は増大している。なお, 前駆体ガラス試料そのものに対して熱ポーリングを行ったが, SHGは確認されなかった。これらの結果は, T_c 以上で熱ポーリングを行うことによりナノ結晶化ガラスの表面及び内部に存在する $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶の自発分極軸が印加した直流電場の方向に増大されたことを示している。

強誘電材料にCurie温度以上で熱ポーリングを行い,

その後、電場を印加したまま温度を室温まで下げるとは強誘電ドメインを配列させ、誘電特性及び光学特性を向上させる有効な手段としてよく知られている。本研究によって、ガラス中に析出した強誘電性 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 結晶においても熱ポーリングがナノ結晶の分極軸を配列させる有効な手段であることを証明した。

今後の研究の見通し

本研究によって、ガラスへの強磁場印加はナノ結晶の粒子サイズ及び配向を制御する手法として期待できることを初めて明らかにした。ナノ結晶化ガラスへの熱ポーリング（高電場印加）も、非線形光学結晶の異方的自発分極を増大するのに有効な手段であることを証明した。ガラスの結晶化は、まさにボトムアップ型の物質、材料創製プロセスであり、ガラス組成や結晶化プロセスの最適化によってナノ結晶の形態を自在に制御できる。通常の均一加熱によるナノ結晶化に強磁場や高電場の印加を併用し、その形態をさらに高度に制御すると共に、新たな機能の出現や機能の向上を図ることは今後益々重要になるだろう。様々なナノ結晶化ガラスに本手法を適用し、現象の一般化を実証することが強く求められる。

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, S. Tanaka, K. Uematsu, T. Komatsu, and Y. Takahashi, "Enhancement and depression in second-order optical nonlinearity of $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$ in crystallized glass prepared in a high magnetic field", J. Appl. Phys., 99 (2006) 043515/1-043515/4.
- 2) N. Toyohara, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Enhancement of second harmonic intensity in thermally poled ferroelectric nanocrystallized glasses in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system", Solid State Commun., 140 (2006) 299-303.
- 3) I. Enomoto, Y. Benino, T. Fujiwara, and T. Komatsu, "Synthesis of nanocrystals in $\text{KNb}(\text{Ge,Si})\text{O}_5$ glasses and chemical etching of nanocrystallized glass fibers", J. Solid State Chem., 179 (2006) 1821-1829.

高温過熱水蒸気を反応場に用いたナノパウダーの合成

Fabrication of Oxide Ceramics Powder with Nano-size Particles
by Using Super Heated High Temperature Steam for Chemical Reaction

04126

研究者 大阪産業大学工学部 教授 山田 修 Osamu Yamada

Various kinds of such new porous materials as non-oxide ceramics and intermetallic compounds, can be rapidly manufactured by combustion synthesis methods. By using combustion-synthesized materials of NiAl intermetallic compounds for a heater, it is possible to generate high temperature superheated steam. We have been able to generate superheated steam at 1000°C by sending low temperature saturated steam at 100°C from the bottom of a quartz tube filled with porous NiAl pellets that are heated by an electromagnetic induction coil wound outside the tube. Since superheated steam over 1000°C was considered to be very reactive field, it was used for the fabrication of oxide ceramic powders with nano size. When mist of sakusann was induced to the superheated steam, NiO powder with the particle distribution from nanometer to submicron could be synthesized. Such oxide nano powder as NiO was expected to using for catalyst.

研究目的

ナノ粉末の作成に関しては、粉碎により粒径を小さくするブレイクダウン方式と、原子を積み上げるビルトアップ方式に大別される。ブレイクダウンに関しては、機械的な粉碎方法が主であるが、サブミクロン以下になると粉碎エネルギー効率が悪くなることやコンタミネーションも問題視される。一方、ビルトアップ方式については、気相法としてCVD法が挙げられ、液相法としては共沈法やアルコキシド法(ゾルゲル法)に加えて噴霧熱分解法などがある。

一方、当研究室では以前から高温過熱水蒸気発生に関する研究開発を行っており、耐熱・耐食性に優れたヒータの開発により、一般的に用いられる金属ヒータやカーボンヒータでは到達が難しい1000°Cという高温過熱水蒸気の発生に成功した。今回、この高温過熱水蒸気の応用分野の1つとして、酸化物セラミックスの

ナノ粉末合成法としてシステム開発を行った。すなわち、酸化力の強い1000°Cの高温過熱水蒸気を反応場として用い、その高温反応場へ酢酸金属水溶液のミストを導入することで、高温熱分解と同時に酸化反応を起こさせることで、今までにないナノ粉末の合成を試みた。単に熱分解だけでなく、活性な高温過熱水蒸気という反応を付与することにより新しい可能性を秘めている合成方法として期待できる。

研究成果の概要

1. はじめに

近年、各産業分野で過熱水蒸気を用いる熱処理に関心が高まっている。過熱水蒸気は、飽和水蒸気をさらに加熱することにより得た100度以上の乾いたガス状の水蒸気を指し、100%の過熱水蒸気中ではほとんど

酸素を含まないことも特徴の1つである。過熱水蒸気の性質は飽和水蒸気と大きく異なり、高温ガス的一种として取り扱われ、水の気化潜熱が他の液体に比べて特異的に大きいことから、窒素ガスなどを加熱した気体よりも過熱水蒸気中の方が化学反応を起こさせる駆動力が大きくなることが知られている。このことから、高温過熱水蒸気を化学反応場という視点から捉え直すことで、セラミック粉末などの合成に適應できるという発想に至った。

通常これらの発生には金属ヒーターやカーボン発熱体が用いられるが、非常に大きな内部エネルギーを持つ過熱水蒸気はそれ自体が高温で活性となるため、ヒーターが極めて短時間で腐食され、長時間安定的に高温過熱水蒸気を発生させるシステムの構築は困難であった。

そのような背景の中、燃焼合成により作製した金属間化合物多孔質体をヒーターとして用い、外周に置かれた高周波コイルにより加熱して、ペレット状ヒーターに飽和水蒸気を接触通過させることで1000℃を超える高温過熱水蒸気の発生に成功した。そこで本研究では、まず耐熱・耐食性に優れる金属間化合物に着目し、より高温の過熱水蒸気の発生が可能かつ耐久性に優れるヒーターの開発を行った。次に、その高温過熱水蒸気を反応場として用いた新たなプロセスによるナノパウダーの合成を試みた。

2. 高温過熱水蒸気発生装置の開発

2.1 実験方法

2.1.1 ヒーター材料粉末の合成

高温過熱水蒸気発生装置のヒーター素材として、耐熱・耐食性に優れているNiAl金属間化合物を選定した上で、燃焼合成により作製した。出発原料粉末であるNiとAlの粉末はモル比で1:1となるように秤量した後、ターブラー社製のシェイカーミキサーにより乾式混合を行った。次に、混合粉末は黒鉛の耐熱容器にタッピングで充填した後、大気圧のArガス雰囲気中で燃焼合成を行った。燃焼合成により得られた多孔質状の化合物塊は、フリッチュ社製のジョークラッシュャおよびディスクミル（ディスク隙間：100 μ m）を用いた乾式粉碎処理を施した後に、ホリバ社製粒度分布測定器LA-920を使用し粒度分布を計測した。フルイにより45 μ m以下、45~75 μ m、75~150 μ mおよび150 μ m以上の4種類に分級した。分級後の粉末は

ホリバ社製ガス分析装置EMGA620Wを使用し、それぞれ酸素および水素含有量の定量分析を行った。

2.1.2 ヒーター材料粉末の焼結

本研究で使用する高温過熱水蒸気発生装置には高周波誘導加熱を利用する。その為、高周波誘導加熱を行う際に起こりえるヒーター部の局所加熱を避けるためにも、ヒーター素材は高密度かつクラックの少ないものが望ましいと考えられる。本研究では、燃焼合成により得られた化合物粉末を、セラミックスや金属間化合物に代表される難焼結材の焼結に有効とされる放電プラズマ焼結を用いることによりヒーター素材の高密度化を試みた。

燃焼合成により得られた化合物粉末は、内側の形状が直径18mmの円柱型黒鉛モールドに充填した。また、離型材は黒鉛シートを使用した。焼結装置は、住友石炭鉱業社製の放電加圧焼結装置SPS-2050を使用した。焼結条件として、焼結温度を1573Kとし、焼結温度での保持時間を5min、昇温速度100K/min一定、加圧力30MPaおよびチャンバー内の雰囲気圧を8Paの真空雰囲気とした。また、焼結温度での保持時間経過後は炉冷し、室温で円柱状試料を取り出した。焼結温度は、黒鉛モールドに開けられた直径2mmの開口部よりCHINO社製の光放射温度計により測定した。得られた焼結体は鏡面研磨後、アルキメデス法により相対密度の測定を行った。

2.1.3 ヒーター用焼結体の特性評価

作製したヒーターの耐食性評価には、水蒸気発生量2kg/h級のOSU社製の高温過熱水蒸気発生装置SHS-850を使用した。放電焼結により得られた焼結体は、高温過熱水蒸気発生装置のヒーター部に組み込み、1123Kおよび1273Kの過熱水蒸気を発生させ、経過時間とヒーター素材の重量変化を計測することにより評価した。また、比較材としてSUS304、純Niおよび燃焼合成により作製したNiAl金属間化合物多孔質体を用い同様の実験を行った。

2.2 実験結果

NiとAlをモル比で1:1の割合で混合し燃焼合成を行った。NiAlの燃焼合成はArガス雰囲気中でも、着火後は燃焼波が進行して化合物を秒単位で合成することができた。図1は、燃焼合成により得られた化合物を乾式の粉碎処理することにより得られた粉末の粒度分布を示す。図からも明らかのように、今回の粉碎条件では、粒子頻度が70~100 μ mで最も多くなることがわかった。また、粒度は数 μ mから数百 μ mと粒

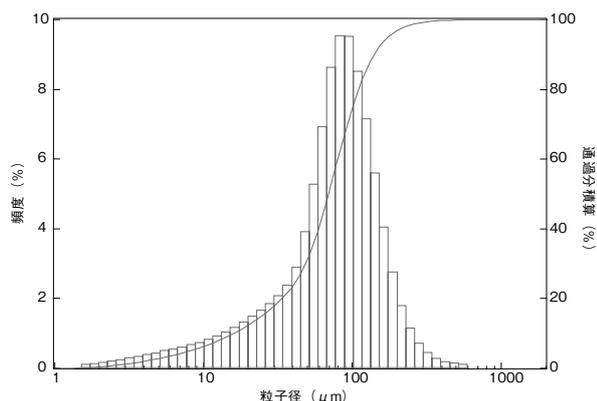


図1 燃焼合成後乾式粉碎により得られたNiAl粉末の粒度分布

度分布が非常に広くなることがわかる。表1にフルイにより分級した各粉末の重量比率とガス分析結果を示す。45~75 μmおよび75~150 μmでは、粒度分布計測結果の割合はほぼ一致しているが、45 μm以下および150 μm以上では計測値と大きく結果ははずれていた。分級を行う際、フルイを上下方向の単振動で行ったため、小粒径の粉末が十分にふるい落ちなかったものと考えられる。また、酸素および水素含有量は、粒径が大きくなるにつれ低下する傾向が見られ、150 μm以上の粉末では酸素含有量が0.1556wt%、水素含有量が0.0006wt%と極めて低い高純度な粉末を得ることができた。

次に、上記の各粉末を焼結温度1573K、焼結温度での保持時間を5 min、昇温速度100K/min一定、加圧力30MPaおよびチャンバー内の雰囲気圧を8 Paの真空雰囲気中で放電焼結を行った。各粒径における焼結体の相対密度の計測結果を表2に示す。いずれの粉末を用いた場合でも相対密度が96%以上の良好な焼結体を得られており、特に45~75 μmで相対密度が98.3%、75

~150 μmで98.1%の高密度焼結体を得られた。以上の粉末回収率および放電焼結の結果をふまえ、本実験で使用するヒータは75~150 μmの粉末で作製した焼結体を使用することとした。

放電焼結により得られたNiAl焼結体を高温過熱水蒸気発生装置のヒータ部に組み込み、高周波誘導加熱により、1123Kおよび1273Kの過熱水蒸気を発生させ、経過時間とヒータ素材の重量変化を計測した。図2および図3に過熱水蒸気温度1123Kおよび1273Kにおける各種ヒータの重量変化を示す。1123Kでの試験では、SUS304を除くいずれの試料においても時間の経過とともに重量は増加する傾向が見られた。また、純Niがもっとも良好な結果を示し19時間経過後の増量も0.24wt%にとどまり有望なヒータだといえる。一方、今回作製したNiAl焼結体は0.42wt%の重量増加となり、NiAl多孔質体では6.42wt%の増量が確認された。

しかし1273Kでの試験においては、1123Kでもっとも良好な値を示した純Niが4時間後に溶解し、高温過

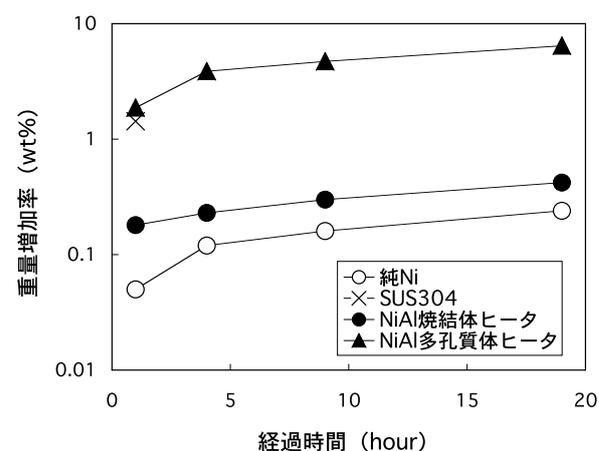


図2 850°C 高温過熱水蒸気発生におけるヒータ部の経過時間と重量増加率の関係

表1 粉碎処理後のNiAl粉末の粒度と不純物量の関係

粒子径	45 μm以下	45~75 μm	75~150 μm	150 μm以上
粒度分布計による頻度 (%)	27.1	20.9	44.4	7.6
分級後の重量比率 (%)	8.9	18.5	41.4	31.2
酸素含有量 (wt%)	0.4032	0.2236	0.1716	0.1556
水素含有量 (wt%)	0.0029	0.0012	0.0008	0.0006

表2 各粒子径におけるNiAl焼結体の相対密度

粒子径	45 μm以下	45~75 μm	75~150 μm	150 μm以上
焼結体の相対密度 (%)	96.6	98.3	98.1	97.6

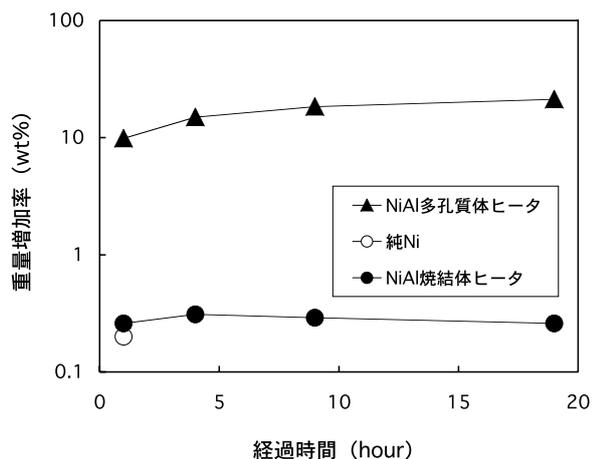


図3 1000℃高温過熱水蒸気発生におけるヒータ部の経過時間と重量増加率の関係

熱水蒸気を連続して発生させることは不可能であった。1273Kでもっとも良好な値を示したのは、今回作製したNiAl焼結体であり増量は19時間経過後で0.26wt%に留まった。図3に示されるように、NiAl焼結体は4時間後までは重量が増加するものの、それ以後は減少していく傾向が見られた。図4は1273Kにおける高温過熱水蒸気発生前後のヒータとして用いたNiAl焼結体の外観を示す。19時間経過後のNiAl焼結体には白色の付着物が確認される。これはX線回折の結果、Alの酸化物であることが確認された。1273Kでの試験におけるNiAl焼結体に見られた重量の減少は、おそらく熱的要因を受けNiAl焼結体に晶出したAlの酸化物が脱落もしくは飛散し、重量の減少につながったものと考えられる。

3. 高温過熱水蒸気を反応場として用いた ナノパウダーの合成

3.1 実験方法

ここでは、高温過熱水蒸気雰囲気化学反応場として用いたナノパウダーの合成について述べる。ナノパウダーの合成には、本実験で設計・製作した水蒸気発生量10kg/h級の大型高温過熱水蒸気発生装置を使用した。図5にナノパウダー合成装置の概略を示す。ボイラより発生した100℃飽和水蒸気は、高周波誘導加熱により加熱されたNiAl焼結体ヒータの隙間を通過することにより1000℃まで加熱され反応場に導入される。また、反応場下部には液体の出発原料があり、霧化装置によりミスト化する。ミスト化した出発原料は、反応場で高温過熱水蒸気と接触して化学反応を起こし、得られたナノ粉末は冷却器を通り凝縮水と共に試料回収ボトルに回収される。また、ガス成分はインピンジャーによりトラップした。

3.2 実験結果

今回の実験では、高温過熱水蒸気発生部の出口付近での温度を1000℃と設定し、反応場での過熱水蒸気温度は750℃になった。出発原料として酢酸ニッケル溶液(Ni濃度で2.35%)を使用し、0.6kg/hの速度で霧化した。

図6は、試料回収ボトルに回収された試料液体を煮沸濃縮した後に、像観察用金属ステージ上で自然乾燥させて得られた粉末のFE-SEM像を示す。図から明らかのように数十ナノからサブミクロンオーダーの粉末が確認できた。次に、得られた粉末の相同定を行った結果、図7に示すX線回折図形からも明らかのように、回収された粉末はNiOであることがわかった。た

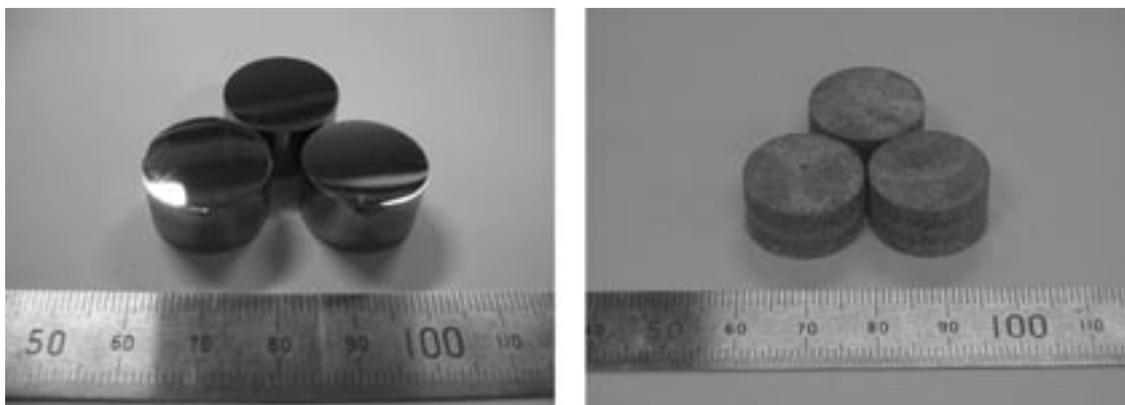


図4 1273Kの高温過熱水蒸気発生前後のNiAl焼結体外観写真
(左：使用前の焼結体，右：使用後の焼結体)

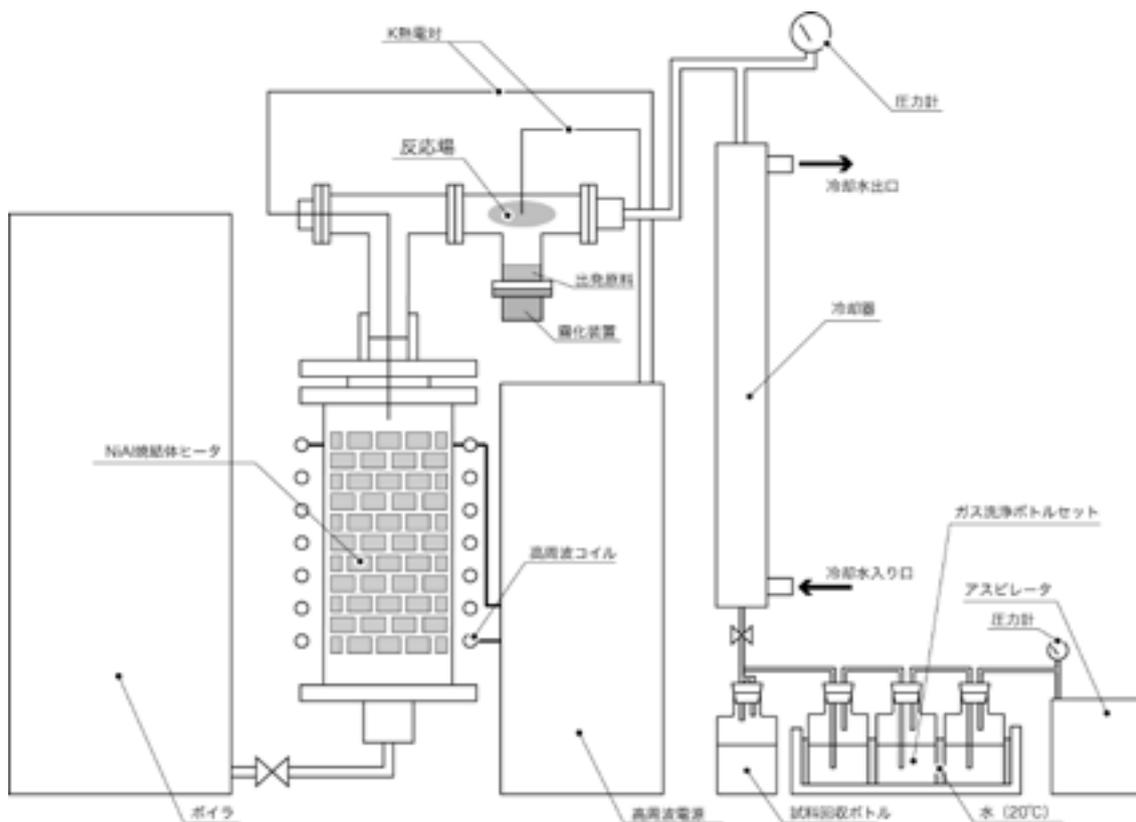


図5 高温過熱水蒸気を用いたナノ粉末合成装置の概略

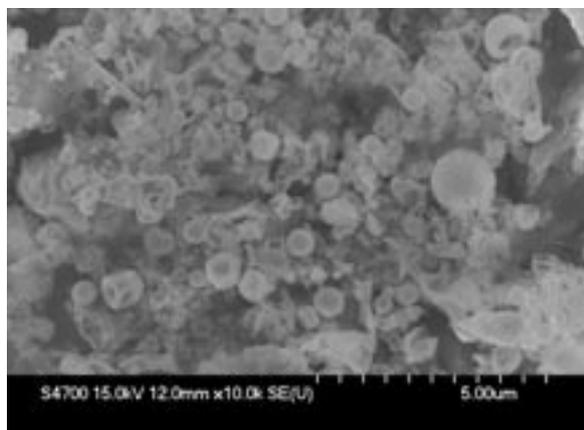


図6 酢酸ニッケルの高温過熱水蒸気反応により得られた粉末の微細観察結果

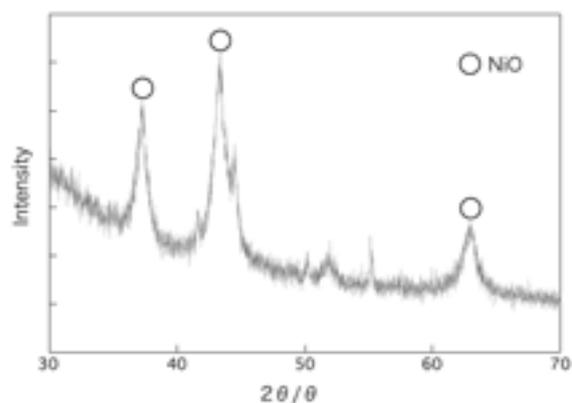
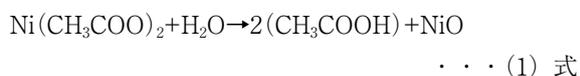


図7 酢酸ニッケルの高温過熱水蒸気反応により得られた粉末の相同定結果

だし半値幅が大きいことから結晶度は低いようである。出発原料である酢酸ニッケル溶液のpH値は6.67とほぼ中性であったが、試料回収ボトルに回収された液体のpHは4.47と酸性にシフトしていた、この結果もふまえ反応場では(1)式のような化学反応が起こったものと推察される。



今後の研究の見通し

活性な高温過熱水蒸気を反応場として、そこへ酢酸ニッケル水溶液を霧化導入することで、熱分解と同時に酸化反応により、数十ナノからサブミクロンオーダーのNiO粉末が合成できた。NiO微粉末は触媒として有用であり、高温過熱水蒸気での反応過程を明らかにすると共に、実用化に向けた取り組みを行う予定である。

酸化チタニウム-銀-Ag複合粒子中における銀の分散状態の評価

Characterization of TiO₂-Ag Nanocomposite Particles Prepared by Spray Pyrolysis Process using Transmission Electron Microscopy and Three-dimensional Electron Tomography

04129

研究者 九州大学 金子賢治 Kenji Kaneko

TiO₂-Ag nanocomposite particles were prepared by spray pyrolysis of TiO₂ (7 nm) dispersed AgNO₃ solution. The structures and morphologies of powders were carefully characterized by combination of transmission electron microscopy (TEM) and three-dimensional electron tomography (3D-ET). It was clearly demonstrated by 3D-ET that the TiO₂-Ag nanocomposite particle was consisted of well-dispersed Ag nanoparticles within TiO₂ matrix. Furthermore, it was shown by high-resolution TEM that the spray pyrolysis was capable of fabricating Ag particles with a few nm in size.

研究目的

材料の微細組織を評価するためにTEMが用いられるようになってから数十年が経過し、様々な解析手法が開発され試みられている。その中でも電子線回折法と回折コントラストによる明視野法や暗視野法は傑出しており、材料解析にはこれらの手法を用いることがひろく一般的であり、多くの微細構造解析に関する論文で回折パターンと明視野像や暗視野像がセットで掲載されている。また、欠陥や界面等における原子配列の観察が高い空間分解能を持つTEMを用いることにより行われている。更には組成情報や結合状態の情報を把握するために、エネルギー分散型X線分光法、エネルギー損失分光法、高角環状暗視野法が利用されている^{1,2)}。最近では、ナノスケールの3次元情報を得ることが可能な3D-ET法が材料の特性評価に用いられるつつある。3D-ET法は、TEMで取得した一連の二次元投影像から三次元の物体を再構築する手法である³⁾。本研究では酸化チタニウム中と銀の複合粒子を生成し、銀の分散状態を解明することを目的とした。最近のTEMでは、様々な機能がデジタル化され自動

化されており、傾斜角度、試料高さやフォーカス量など各パラメータが正確に記録され、取得画像からの三次元像の再構築にこれらのデータを反映することが可能となった。また特殊な試料ホルダーの開発や試料作製法により、より高い角度まで試料を傾斜することが可能となり、三次元再構築像の空間分解能が向上している^{4,5)}。更に細かい角度ステップで傾斜像を取得する事で、空間分解能の向上が図られている。

1.1 光触媒

この十年、二酸化チタン(TiO₂)は紫外線下で有機、無機の汚れを分解するという固有の光触媒機能によって大きな注目を浴びている。微粒子に光をあてると、水を酸素と水素に分解したり、有機物を分解する光触媒機能があることが、東京大学の本多教授と藤嶋教授により1972年に発見された⁴⁾。水中でTiO₂を陽極とし、陰極に白金を使い閉回路を作り、陽極に紫外線を照射すると自動的に水の分解反応が進行することを発見した。つまり、TiO₂により水を酸素と水素に分解する回路が形成され、光エネルギーによる発電が可能になることが見出されたのである。これは「本多・藤嶋効果」として世界的に知られ、光触媒の基本原理に

なっている。TiO₂に光（紫外線）があたると、水中の水酸化イオンから電子が奪われ、ヒドロキシルラジカル（・OH）が生成する。この・OHが有機物の化学結合を切断し、有機物を分解する。TiO₂の微粒子は、太陽光や蛍光灯などの光をあてるだけで光触媒機能を発現し、無色透明であるから様々なものに塗布・混在させることが可能である。既に、黴菌や汚れを寄せつけず、悪臭を除去するトイレやタイル、建材、空気清浄機、大気中のNO_xを分解する道路ブロック、消臭・抗菌効果を持つ建材や衣服をはじめ、多彩な製品への応用が検討されている。また、使用後にも不要な有害物質を出さず、浄化・防汚・脱臭・抗菌・殺菌といった機能を持つ等、環境触媒として優れた特性を備えている。

1.2 本多・藤嶋効果

本多と藤嶋はこの反応メカニズムを次のように説明している。

酸化チタンの表面に紫外線を照射すると価電子帯の電子が励起され、価電子帯に正孔が生じる。



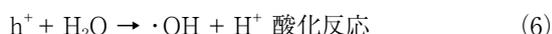
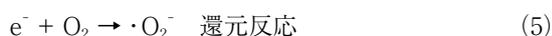
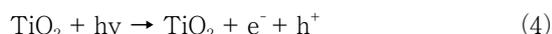
この正孔は酸化チタン表面で水を酸化し、酸素を発生する。



一方電子は回路を経て、白金表面へ移動し水素を発生する。



次に、TiO₂薄膜で起こる光触媒反応について考えてみる。TiO₂に紫外線（ルチル型：λ<400nm、アナターゼ型：λ<380nm）を照射したときに発生する正孔(h⁺)が触媒表面にある吸着水を酸化し、酸化力の高い・OHを生成する。この・OHが有機物と反応する。一方、電子は空気中の酸素を還元してスーパーオキサイドアニオン（・O₂⁻）を生成し、過酸化物を形成したり過酸化水素を経て水になると考えられている（図1）。



この・OHには強い酸化力があり、表1に示すように有機物を構成する分子中のC-C、C-H、C-N、C-O、

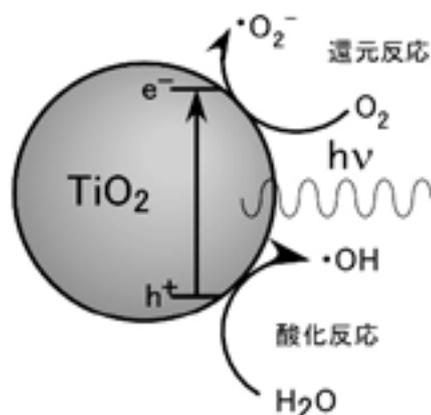


図1 酸化チタン表面の酸化・還元反応

表1 有機物を構成する分子中の結合エネルギーと・OHのエネルギー

結合種	結合エネルギー(kcal/mol)
C-C	83
C-H	99
C-N	73
C-O	84
O-H	111
N-N	93
・OH	120

O-H、N-H等の結合エネルギーよりはるかに大きいため、これらの結合を切断し分解することが可能となる。

したがって、酸化チタンを持れば、強い酸化力により環境汚染の原因となる化学物質等の分解を光だけでクリーンに行うことが可能であり、環境浄化の有力な手段となりうる。最大の特徴は酸化チタン自身を消耗したり、その性質を変化させたりすることなく、永続的に反応が進むという点である。

酸化チタンの光触媒機能はその微粒子の内部に異種の金属を導入（ハイブリット化）することで機能向上が図られることも報告されている^{5,6)}。紫外線照射で生じた化学物質等の分解作用も、紫外線照射を止めると次第に弱まってしまうが、銅や銀などの抗菌金属（遷移金属）を光触媒に担持することで、分解作用の向上と維持が可能となる。銀はイオン化することで抗菌化作用を示すことは良く知られている。菌を不活性化するメカニズムとして、細胞表面の細胞膜と細胞壁の間に存在する呼吸鎖酵素の内、チオール基(SH基)が銀イオンと反応するため、酵素活性が失われ細菌が不活性化されると言われている。

酸化チタンは表面の-OHが優れた親水性機能を発現するため、光親水化という機能も有することになる。酸化チタンを被膜した材料に紫外線を照射すると、水

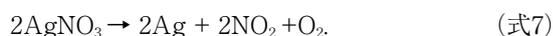
は水滴にならずにほぼ完全に広がる。このため、酸化チタンを被膜すると水滴が付着しなくなり、水がかかると汚れが簡単に洗い流されてしまう（セルフクリーニング作用）。

噴霧熱分解法は酸化チタン母相中に異種金属粒子を導入できる容易な手法の一つであり、球形で均一なTiO₂-金属ナノ複合粒子を生成することができる。この手法を用いることで、特性が異なるナノ複合材を作製することが可能となる⁷⁻⁹⁾。本章では噴霧熱分解法によって作製されたTiO₂-Agナノ複合粒子の微細組織と形状、Ag粒子の大きさや分布状態についてTEM観察と3D-ET法を組み合わせることで評価した。

2. 実験方法

2.1 試料作製

TiO₂ゾル(石原産業製, STS-01, 平均粒子径: 7 nm)と純度99%以上の窒化銀(AgNO₃; 高純度化学研究所)を初期材として使用した。これらの材料を蒸留水中に溶解し0.1mol/Lの溶媒を得た。溶液中のTiO₂とAgのモル比は3:1に維持した。この溶液を1.7MHzの超音波により霧状にし、搬送ガスにArを用いて横型の反応炉に導入した。噴霧熱分解の装置は超音波バイブレータ、反応炉、フィルターなどから構成されており、図2に概略を示す。窒素ガスを流すことで(0.6l/min)導入した初期材を373K(ゾーン1)、473K(ゾーン2)、723K(ゾーン3)の温度を有する反応炉へ導入し、粒子を反応炉端にあるフィルターで捕集した¹⁰⁾。なおAgNO₃は式(7)に従って673-733Kで熱分解しAg粒子が得られる。



捕集されたAg粒子はエタノールに入れ十分攪拌混合し、TEM観察用のアモルファスカーボンフィルムの

上に載せた。

2.2 TEM観察および3D-ET法

ナノ複合粒子の構造と形状は高分解能TEM(JEM-4000EX)を加速電圧400kVで調べた。3D-ETには高傾斜ホルダー(Fischione社製)を備えたデジタルTEM(Tecnai20)を用い加速電圧200kVで観察した。連続傾斜像の取得には冷却CCDを用い、デフォーカス、ビームシフト、ビームティルト、イメージシフト、試料傾斜、試料高さを制御した。特に傾斜像は-60°から+60°まで1°刻みで総数121枚の画像を取得した。

各傾斜像撮影に要する露光時間はTiO₂-Agナノ複合粒子へのダメージを低減するために2秒以下に設定した。TEMによる傾斜像取得は自動的に調整されるため、全撮影時間は1時間以下で終了した。全画像撮影後も試料に損傷がないことを確認した。

画像データはワークステーションへ転送し、画像位置調整を行い三次元の再構築を行った。画像位置調整はIMODソフトウェアを用いて画像相関法により行い、再構築はフィルター逆投影法を用いて行った¹¹⁾。

3. 結果および考察

3.1 TEM観察

TiO₂-Agの球形ナノ複合粒子のTEM観察結果を図3aに示す。均一に分散した弱いコントラストのTiO₂粒子と強いコントラストのAg粒子から構成される高密度の粒子であることが判る。加えて、微細なAg粒子(10nm以下)が直径約150nmの球形のナノ複合粒子中に直径10-20nmのTiO₂粒子と共に分散していることが確認出来る。図3bのTiO₂の制限視野電子線回折(SAED)から示されるように、これらのAgとTiO₂の粒子(結晶相はアナターゼ)は混合していることが判る。なおバックグラウンド上の弱いハローパターンは試料保持に用いたアモルファスカーボングリッドから

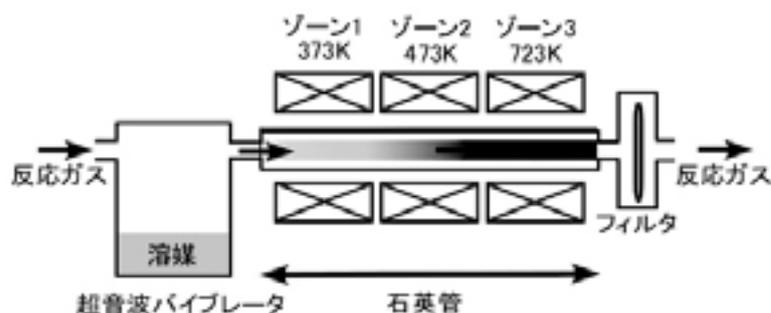


図2 噴霧熱分解装置の模式図

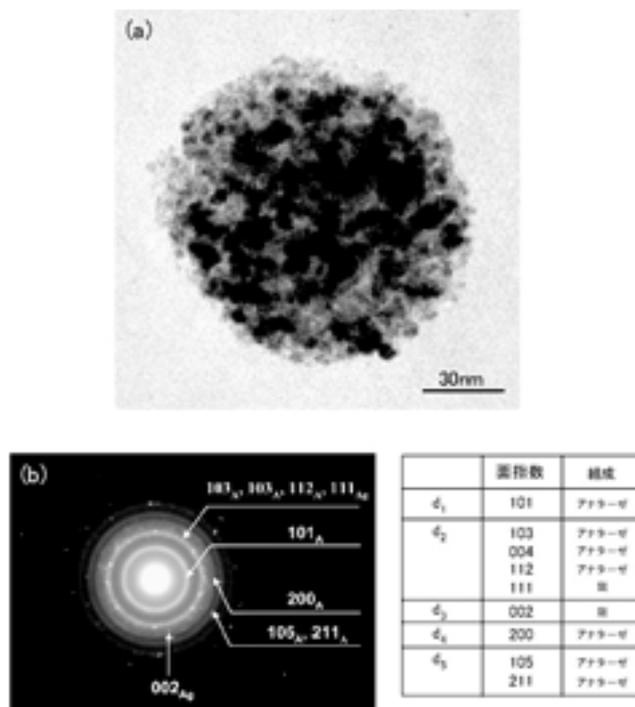


図3 (a) 非晶質支持膜上のTiO₂-Agナノコンポジット粒子の明視野TEM像
(b) 制限視野回折像を指数付けすることにより、生成された複合粒子の組成は銀とアナーゼからなることが判る

のものである。また図3bに示されるようにこれらの回折リングは銀の面心立方構造($a=0.409\text{nm}$)とアナーゼ($a=0.377\text{nm}$ と $c=0.951\text{nm}$)であり、それ以外の相については存在しないことがわかった。

3.2 3D-ET法によるナノ複合粒子分散状態の観察

TiO₂-Agナノ複合粒子の微細組織の評価は図3a,bに示すように二次元観察と制限視野電子線回折法により通常のTEM観察で行うことが可能であるが、Ag粒子の分布や内部構造の情報もナノ複合粒子を理解するために必要である。TiO₂とAg双方とも結晶性を有しているが、微粒子が任意の結晶方位を有しており傾斜に伴う回折コントラストは平均化されるためAgとTiO₂の質量差によるコントラストのみを取り出すことが可能になる。そのため本研究では三次元への再構築において回折コントラストの影響を無視する事が出来る。このような金属と酸化物のナノ複合粒子の内部構造をTEMを用いて観察する場合、一般にはマイクロームで試料を薄切することが考えられる。しかし、この方法は粒子にひずみを与えたり、応力に対して弱い部分の剥離や変形を発生させたりする可能性があり最適な解析法とは言いがたい¹²⁾。図4aにはTiO₂-Agナノ複合粒子をTEMにより撮影した連続傾斜像から一部抜粋して示す。図4bの三次元再構築像よりTiO₂-Agナノ複

合粒子にAgナノ結晶が均一に内部まで分散している様子が判る。なお図4bではAgナノ粒子を見易くするためにコントラストを反転させている。Ag粒子の大きさは数nm~10nm程度で、TiO₂母相中にランダムな方位を持って分散している。このように非破壊的にナノスケールで構造を明らかにすることができ、材料の物理的特性を理解するには極めて有用である。

3.3 高分解能観察

球形のナノ複合粒子粉末の直径は150nm程度であることから、TiO₂中の個々のAg粒子を高分解能TEM像で観察する事はTiO₂とAgの情報が重なり合うために困難になる。高分解能TEM観察には非常に薄い試料が必要なため、これらのAg粒子は別途市販の支持膜に載せ高分解能TEM観察を行った。高分解能TEM観察によって噴霧熱分解法により2nm以下のAg粒子が得られていることが判明した。図5aとbに示すように高分解能TEM像を定性的に評価することにより、Ag粒子の結晶性とファセットの構造が判った。

4. 小括

TiO₂溶媒とAgNO₃から噴霧熱分解法によりTiO₂-Agナノ複合材を合成し、TEM、3D-ET法および高

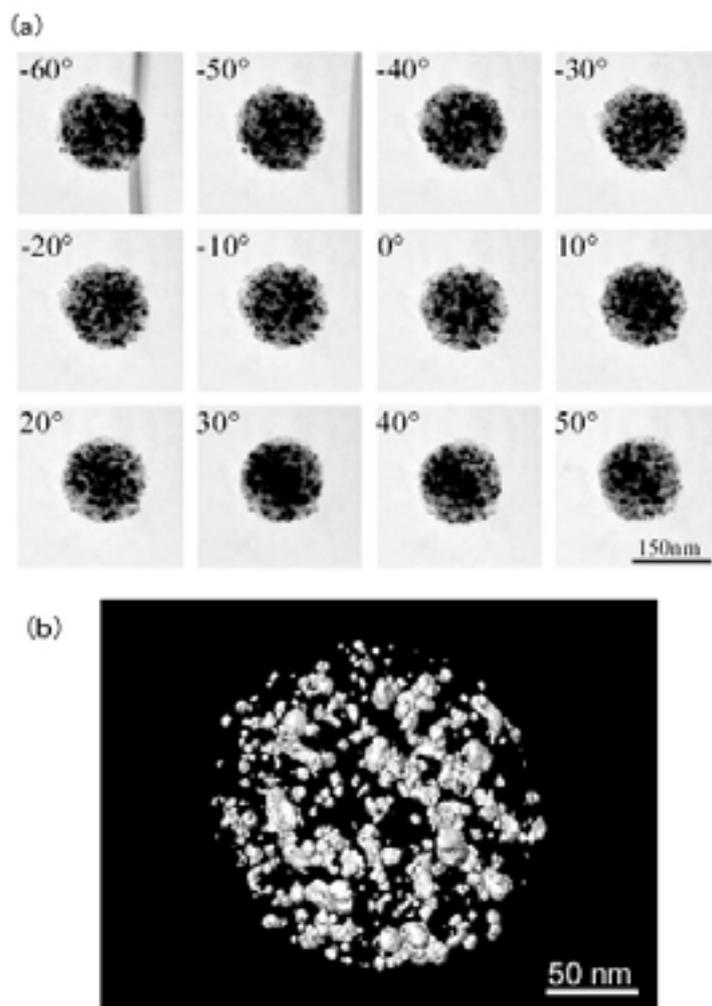
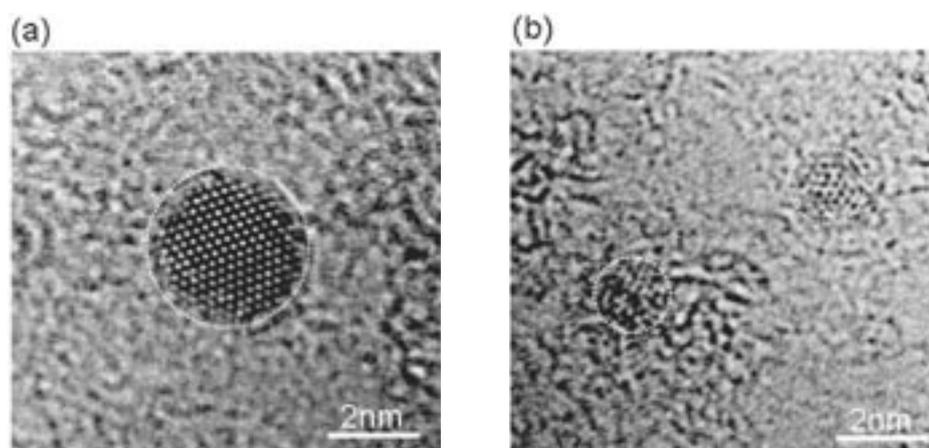


図4 TiO₂-Agナノコンポジットの連続傾斜像(a), およびこれから得られた再構築像(b)。連続傾斜像(a)から, TiO₂-Agナノコンポジットが球形であることが判る。また再構築像(b)からAg粒子のコントラストのみを抽出して表示している。Ag粒子は数nmから10nmの大きさを有していることが判る。



(a) 直径約 3 nmの微粒子

(b) 直径 2 nm以下の微粒子。分解能の限界からこれより小さい粒子の識別は困難

図5 生成されたAg微粒子の高分解能TEM像

分解能TEMでAg粒子の大きさや分散状態を調べた。

SAED法によりTiO₂はアナターゼ型で存在し、3D-ET法によりTiO₂-Agナノ複合粒子は直径150nm程度の球形のTiO₂母相中に直径約10nmのAgナノ粒子が均一にかつ微細に分散している状態で有ることが判明した。

高分解能TEM観察によって最小のAg粒子は噴霧熱分解法によって2nm以下であることが確認出来、個々の粒子はファセットを有していた。

参考文献

- 1) P. Stadelmann, K. Leifer, and C. Verdon, *Ultramicroscopy*, 58(1995), 35-41.
- 2) J. Liu and J. M. Cowley, *Ultramicroscopy*, 37, Issues 1-4, (1991), 50-71.
- 3) Klug, D. J. DeRosier, *Nature* 212 (57) (1966), 29-32.
- 4) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, 238 (1972), 37-38.
- 5) Y. Ohko, A. Fujishima, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem.*, B 102 (1998), 1724.
- 6) C. He, Y. Yu, X. Hu, A. Larbot, *Appl. Surf. Sci.*, 200 (2002), 239.
- 7) G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 (1993), 2707.
- 8) T. Suzuki, K. Itatani, M. Aizawa, F. S. Howell, A. Kishioka, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16 (1996), 1171.
- 9) T. C. Pluym, T. T. Kodas, L. M. Wang, H. D. Glicksman, *J. Mater. Res.*, 10 (1995), 1661.
- 10) T. Fukui, T. Oobuchi, Y. Ikuhara, S. Ohara, K. Kodaera, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997), 261.
- 11) J. R. Kermer, D. N. Mastrorade, J. R. McIntosh, *J. Struct. Bio.*, 116 (1996), 71.
- 12) M. Matsumoto, K. Kaneko, Y. Yasutomi, S. Oohara, T. Fukui, Y. Ozawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, 110 (2002), 60.

環境に優しい新しいナノ顔料微粒子の開発

05105

研究者 大阪大学大学院工学研究科 教授 今 中 信 人 Nobuhito Imanaka

研究成果の概要

CeO₂-ZrO₂複合酸化物を母体として選択し、その格子内にビスマスを固溶させたCe_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}複合酸化物を合成し、Bi³⁺の固溶により黄色の彩度が飛躍的に向上することを明らかとした。これはBi³⁺の固溶によりBi_{6s}軌道とO_{2p}軌道が混成軌道を形成し、価電子帯のエネルギー準位が上昇することによるものと考えられる。また、試料の色彩はZr⁴⁺添加量にも依存し、Zr⁴⁺を系内により多く存在させることによって彩度が向上することが明らかとなった。最も良好な色彩を呈したのはCe_{0.43}Zr_{0.37}Bi_{0.20}O_{1.90}であり、その色座標(L*=83.0, a*=6.93, b*=68.9)から得られた黄色度は市販のプラセオジム黄に匹敵する値であった。さらに、Ce_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}複合酸化物を合成し、試料の組成と彩度の関係を調べた。Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}複合酸化物の系と同様、Bi³⁺添加量の増大に伴いバンドギャップの値が減少し、黄色の彩度が大きく向上した。また、Si⁴⁺添加量を変化させるとその色彩特性も変化し、Ce/Si≒1であるCe_{0.36}Si_{0.31}Bi_{0.33}O_{1.835}が最も鮮やかな黄色を呈した(L*=74.3, a*=15.6, b*=72.7)。このような色彩変化はBi³⁺添加に伴う混成軌道形成に起因するものと考えられる。また、Ce_{0.41}Si_{0.38}Bi_{0.21}O_{1.895}、Ce_{0.36}Si_{0.31}Bi_{0.33}O_{1.835}及びCe_{0.28}Si_{0.40}Bi_{0.32}O_{1.84}の黄色度(b*)は市販のプラセオジム黄よりも高い値を示しており、本研究により得られたCe_{1-x-y}Si_xBi_yO_{2-y/2}複合酸化物は市販品を越える鮮やかな黄色を表現しつつ、組成を変えることで色調を微調整できる優れた黄色無機顔料であることが明らかとなった。

国内学会

- 1) 環境調和型の新規な黄色顔料の開発, 古川慎也・増井敏行・今中信人, 日本セラミックス協会2006年年会, 東京, 2006年3月14日.
- 2) 酸化セリウムを母体とする新規な環境調和型黄色顔料の開発, 古川慎也・増井敏行・今中信人, 第23回希土類討論会, 東京, 2006年5月30日.
- 3) 新規な環境調和型Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_{2-y/2}黄色顔料, 古川慎也・増井敏行・今中信人, 日本セラミックス協会第19回秋季シンポジウム, 甲府, 2006年9月21日.
- 4) 新規な環境調和型黄色無機顔料の開発, 古川慎也・増井敏行・今中信人, 第45回セラミックス基礎科学討論会, 仙台, 2007年1月23日.
- 5) 優環境型の新しい無機黄色顔料, 古川慎也・増井敏行・今中信人, 日本セラミックス協会, 第2007年年会, 東京, 2007年3月21日.

国際会議

- 1) New Environment-friendly Yellow Pigments Based on CeO₂-ZrO₂ Solid Solutions, S. Furukawa, T. Masui, and N. Imanaka, 6th International Conference on f-Elements, Wroclaw, Poland, September 5, 2006.

異方性を有する硬・軟ナノコンポジット磁石粉末の合成

Synthesis of Anisotropic Magnetic Powders Composed of Nanocomposite Hard and Soft magnetic Phases

05110

研究者 富山大学工学部 教授 真島 一彦 Majima Kazuhiko

A nanocomposite permanent magnet, which is a nano-scale mixture of a hard magnetic phase and a soft magnetic phase, has become more and more attractive as a new magnetic material. Exchange coupling between the soft magnetic phase and the hard magnetic phase causes the magnetization vector of the soft phase to be aligned with that of the hard phase, resulting in high magnetization due to the soft phase and high coercivity due to the hard phase. Recently, mechanical alloying (MA) and the melt-spinning method have been applied to the production of nanocomposite magnets. These composite magnets, however, are magnetically isotropic, and a magnetically anisotropic composite magnet is significantly required. Therefore, in this experiment, we have tried to synthesize anisotropic nanocomposite magnetic powders by vacuum deposit method, and the corrosion behavior of them also investigated.

研究目的

永久磁石の性能評価には「最大エネルギー積」が用いられる。この値が大きいほど優れた永久磁石といえるが、そのためには保磁力および磁化（残留磁化）を向上させることが必要である。しかし一般に、保磁力の高い材料は磁化が低く、逆に磁化の高い材料は保磁力が低くなる傾向があり、その両立は困難であった。近年、この問題点を解決する手法の一つとして、従来のNd-Fe-B系のようなハード磁性相単相の磁石ではなく、保磁力の高いハード相に高い磁化を有するFeなどのソフト磁性相を複合化させ、各相が交換相互作用することにより高保磁力・高磁化という、ハード・ソフト両方の特徴を併せ持つナノコンポジット磁石の作製が試みられている。ソフト・ハード各相間の交換相互作用を働かせるには、ソフト相が数10nm程度の微細混合組織となる必要があるため、ソフト相・ハー

ド相各粉末の単純混合ではナノコンポジット磁石の作製は困難である。そこで現在のところ、超急冷法やメカニカルアロイング法により、試料を一旦アモルファス化し、適当な条件の下で結晶化させ、微細混合組織を得ている。しかし、これらの方法ではハード相の結晶方位がランダムな等方性磁石しか作製できず、ハード相の残留磁化が理論的に飽和磁化の半分となるため、最大エネルギー積の向上には限界があった。その限界を乗り越えるためには、ハード相の結晶方位のそろった異方性磁石の作製が不可欠となる。本研究では各種の手法を用いて、異方性を有する硬・軟ナノコンポジット磁石粉末の合成を目指すものである。

研究成果の概要

強力な永久磁石の開発に対し、最近盛んに発表される報告によると、結晶磁気異方性の大きな磁性材料の

発見の他に、組織学的な観点からの開発、特にナノ組織化による取り扱いが注目されている。

それらの報告によると、これまで硬：軟両磁性体の複合化によるナノコンポジット磁石（交換スプリング磁石）の作製には主に超急冷法が採用されているが、この方法ではNd-Fe-B系内およびSm-Fe-N系内での交換スプリング磁石に限られている。筆者らが採用しているMA法によると固相反応を利用できるため硬磁性材料、軟磁性材料それぞれを別個に選択できる利点がある。その手始めとして、保磁力が最も高いSmCo₅と α -Feとの交換スプリング磁石の作製にあたって、数10nmサイズのFe₆₀Co₄₀軟磁性とSmCo₅およびSm₂Co₁₇の硬磁性とから成る複合磁石の作製に成功した。また、この磁石は交換スプリング磁石としての性能を有するが、縦軸の磁化の強さが少し低くなることが確かめられた。この原因としてはメカニカルアロイング法ではハード相の結晶方位がランダムな等方性磁石しか作製できず、ハード相の残留磁化が理論的に飽和磁化の半分となるためと考えられ、最大エネルギー積の向上には限界があることが明らかとなった。そこで通常のMA法、すなわち、一旦非晶質化した後、結晶化するのではなく、結晶粒はナノサイズとするが、硬磁性の希土類磁石材料の結晶異方性を保ったまま、軟磁性の α -Feとのナノコンポジット化をはかるべくMA時間を短くする方法による作製を試みている。また、これら超急冷法およびMA法から脱却し、根本的に発想を転換した方法、即ち、異方性を有するハード単相粉末表面に真空蒸着法を用いて交換相互作用の働きうる程度のソフト相膜を形成させることにより異方性複合磁石を作製することにもあたっている。

次に耐環境特性に対する進行状況について述べると下記のようになる。現在Nd-Fe-B磁石で代表される強力磁石はすべて、希土類磁石が関与している。この希土類磁石に使用されている希土類元素は自然環境の酸素、水等と極めて激しく反応するため、これまで希土類磁石の腐食問題を解決すべく電気化学的観点からアプローチすることは至難であると言われ、これまでのところ浸漬試験、所謂、どぶ漬け法による評価が主流であった。これに対し、筆者らは専門とする腐食・防食のテクニックを駆使して、まずCo添加による耐食性の改善効果に関し、分極曲線の測定により検討した結果、Fig.1の結果を得た。また、その結果をもとにE_{corr}とCo添加量との関連を求めたところFig.2となり、極めてよい対応が得られた。またこの結果から特

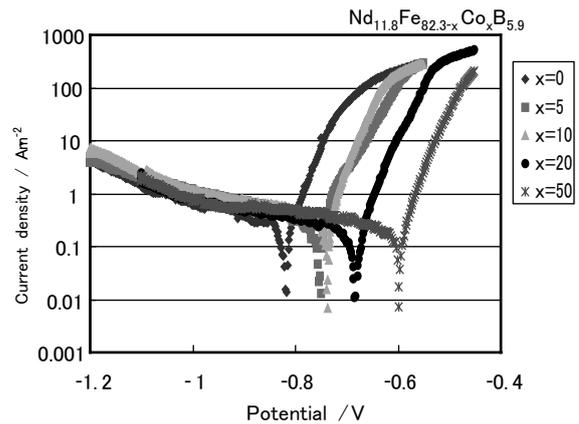


Fig. 1 Effect of Co content on potentiodynamic polarization curves of Nd_{11.8}Fe_{82.3-x}Co_xB_{5.9} (x=0, 5, 10, 20, 50) alloys in 2.5%Na₂SO₄ solution.

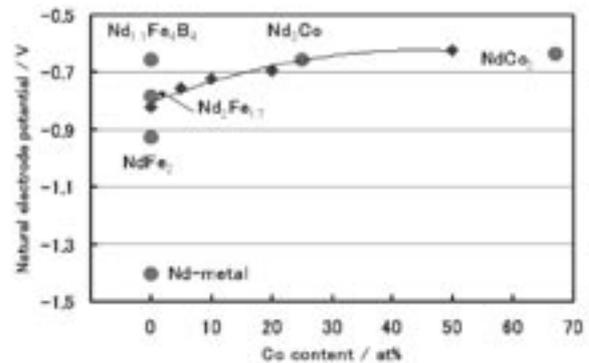


Fig. 2 Experimental results of natural electrode potential for R-Tm intermetallic compounds compared with Nd_{11.8}Fe_{82.3-x}Co_xB_{5.9} (x=0, 5, 10, 20, 50) alloys as a function of Co content.

に粒界相のNdをNd₃Coに置換すること母相を粒界相との間でE_{corr}の差が殆どなくなり、耐食性の向上に寄与することが確かめられた。さらに筆者らは上記の直流を基本とする分極曲線による評価に代わる交流を基本とするインピーダンス法に基づくナイキスト線図による評価に着目した。この手法はこれまでステンレス鋼の腐食・防食機構の解明に応用されていたものであるが、これを希土類磁石のような激しい材料に適用するのは今回が初めてであり、学術的な新規性あるいは特色がある。また、反応生成物が複雑なため腐食挙動の解明を困難にしていると考え、新たに考案した回転電極法を取り入れた実験を行った。これらの結果の一部を下記のFig.3およびFig.4に示す。Fig.3のアノード領域における結果では、自然電位のE_{corr}から電位が増加するとともに、電荷移動抵抗R_{ct}を示す直径は小さくなり腐食しやすくなることが明確に示されてい

Anodic side

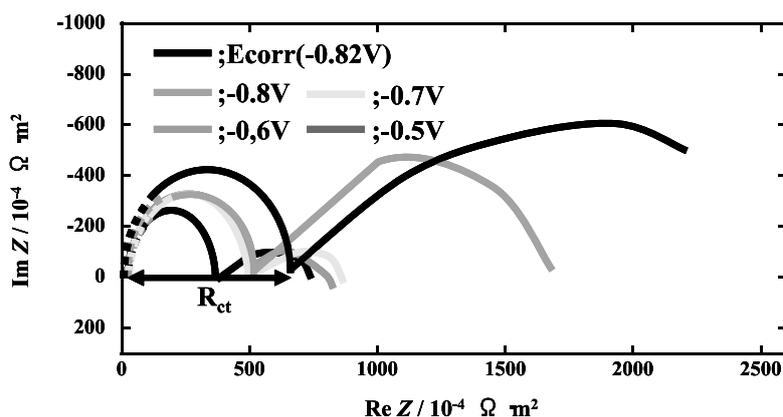


Fig. 3 Nyquist plots of Nd-Fe-B specimens under various potentials in anodic side.

Cathodic side

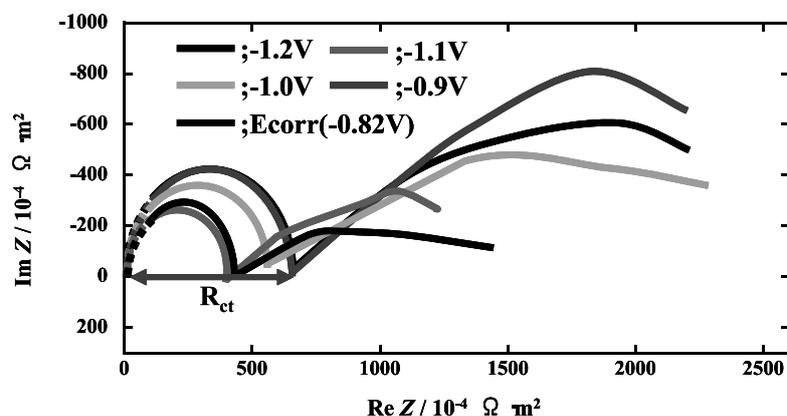


Fig. 4 Nyquist plots of Nd-Fe-B specimens under various potentials in cathodic side.

る。それに続いて、拡散過程に起因する45℃の勾配で直線的に上昇することが明確に示されることが明らかとなった。また、Fig.4のカソード領域においては、通常の場合、例えば耐食性材料として有名なステンレス鋼のような場合には、カソード側に分極する電位を大きくするほど、腐食しやすくなり R_{ct} は小さくなるが、今回のNd-Fe-B合金では一旦増加した後、減少する結果となることが確かめられた。この結果の要因については現在のところ不明であるが、この現象に起因するかのようカソード側に分極した後の試料表面にはナノオーダーの極めて耐食性に良好な薄膜が形成されていることが認められた。更にこの薄膜の特性はカソード側での電位によって変化することも観察された。このように、今回新たに考案した回転電極法によるインピーダンス測定により、希土類磁石の腐食機構の解明が可能になることが明らかとなった。またこ

の手法を用いることにより、これまで不可能とされていた激しく腐食する多くの材料の腐食挙動の解明と防食手段の提案とを可能にすることが予想される結果である。また、永久磁石に携わる研究者の長年の夢である腐食しない、錆びない異方性を有する希土類ナノコンポジット磁石作製に繋がる点に大きな意義がある。

今後の研究の見通し

本実験で得られた異方性を有する硬・軟ナノコンポジット磁石粉末を用いてボンド磁石を作製し、これに今回明らかにした防食手法を使用して耐食性を付与することにより、永久磁石に携わる研究者の長年の夢である腐食しない、錆びない異方性を有する希土類ナノコンポジット磁石作製に繋がる可能性がある。

半導体ナノ粒子を用いる白色LED用発光材料の開発

Preparation of Highly Luminescent Semiconductor Nanoparticles for the Application of White-Light-Emitting Devices

05113

研究者 名古屋大学大学院工学研究科 教授 鳥本 司 Tsukasa Torimoto

The photoluminescent properties of silica-coated cadmium selenide (SiO_2/CdSe) nanoparticles was modified by using the size-selective photoetching technique. The irradiation of laser light caused the blue shift of the absorption spectra of SiO_2/CdSe and finally the absorption onset agreed with the wavelength of irradiation light. These facts indicated that CdSe particles were photoetched to smaller ones until the irradiated photons were not absorbed by the photoetched particles and that the SiO_2 shell layer surrounding the CdSe core prevented coalescence between the photoetched particles. The application of size-selective photoetching to SiO_2/CdSe resulted in the development of the band gap emission, the degree being enhanced with progress of the photoetching. The peak wavelength of photoluminescence was blue-shifted with decrease in the wavelength of laser light used for the photoetching. The size selective photoetching could be applied to control the photoluminescence wavelength of the SiO_2/CdS particles immobilized on a glass substrate, and the partial photoetching of SiO_2/CdSe nanoparticle films produced intense band gap emission of CdSe at the photoetched area, resulting in the formation of a clear photoluminescence image under UV irradiation. This technique makes it possible to produce a multicolor photoluminescence image by irradiation with monochromatic lights having various wavelengths using a single source material.

研究目的

粒径が10nm以下の半導体ナノ粒子では、量子サイズ効果により粒径減少に伴って伝導帯下端および価電子帯上端の電位がそれぞれ負側および正側にシフトし、バルクとは異なるエネルギー構造をもつ。従って、その物理化学特性は粒径に依存して大きく変化する。最近、高温溶媒中で作製されたセレン化カドミウム (CdSe) ナノ粒子は、粒子内部に無輻射失活サイトをほとんど持たないことから高効率で発光することが報告され、無機発光色素として光機能材料への応用が期待されている。

従来の有機蛍光色素および希土類発光体に比べて半導体ナノ粒子を使うことの利点として、以下のものがあげられる。

1. 無機化合物であるために耐光性がよい。従来の有機蛍光色素のような光劣化が少ない。
2. 粒径制御によって粒子の電子エネルギー構造が変調できるので、半導体ナノ粒子の発光波長を自在に設計・作製することが可能である。
3. 半導体であるためにバンドギャップ以上の光をすべて吸収できる。従って、これまでの蛍光体のように吸収バンドが比較的狭い領域に限定されないために、効率よく光励起できる。

4. 半導体ナノ粒子は、吸収端付近から短波長側全体に吸光係数が非常に大きく ($\epsilon > 10^5 \text{dm}^3 \text{mol} (\text{particle})^{-1} \text{cm}^{-1}$), 効率よく光を吸収できる。

現在、半導体ナノ粒子の持つこのような特性を利用して、新規発光材料、量子ドットレーザー、単電子素子などを開発する研究が活発に行われている。しかしながら、これまでのCdSeナノ粒子合成法では、目的の発光波長を得るために、反応温度・時間などの合成条件を変化させて粒子サイズ制御が行われていた。これらの合成は高い毒性をもつ試薬を用い、さらにその手順が極めて煩雑であるために、再現性よく目的の発光波長で発光するCdSeナノ粒子を得るためには、かなり熟練した技術を必要とするという欠点をもつ。従って、より汎用的で再現性よくナノ粒子を合成する手法が望まれている。

いっぽう、私たちの研究グループでは、単分散半導体ナノ粒子の作製とそのサイズ制御法として、サイズ選択的光エッチング法を独自に開発した。これは、広い粒径分布を有する半導体ナノ粒子に、その吸収端付近の単色光を照射することで、粒径の大きな半導体ナノ粒子のみを選択的に光溶解させ、より小さな粒子へと粒径をそろえる方法である。さらに、このサイズ選択的光エッチング法を、コア・シェル構造をもつ球状のシリカ被覆硫化カドミウムナノ粒子 (SiO_2/CdS) に適用し、内部のCdSコア粒子のみをサイズ選択的に光エッチングし、内部にナノサイズの空隙を有する新規ナノ構造体（ジングルベル型構造体）を作製することに、世界ではじめて成功した。また、内部CdSコア粒子サイズおよびコアとシェルの間の空隙のサイズはサイズ選択的光エッチングに用いる照射光波長によって制御できることを明らかにした。

本研究では、セレン化カドミウムナノ粒子をシリカ薄膜で被覆することによりコア・シェル構造体 (SiO_2/CdSe) を形成した。さらにサイズ選択的光エッチング法を適用し、 SiO_2 シェル内部のCdSeナノ粒子の粒径制御を行うとともに、その発光特性制御を試みた。

研究成果の概要

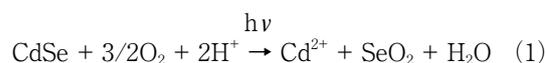
1. シリカ被覆セレン化カドミウムナノ粒子の作製

酢酸カドミウム0.14gにトリオクチルフォスフィンオキシド5gを加え、アルゴン気流下で150℃に加熱した。この溶液に、セレン (25mg cm^{-3}) を含むトリ

オクチルフォスフィン溶液 1.44cm^3 を速やかに注入した後、1時間攪拌した。CdSeナノ粒子に、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン (MPTS) を加え、粒子表面を化学修飾した (MPTS/CdSe) (図1)。水に均一に可溶性 SiO_2/CdSe 粒子を作製する際には、MPTS/CdSeに3-トリヒドロキシシリルプロピルメチルフォスフォネート (TSPP) を加えて、トリメトキシシリル基を加水分解・脱水縮合することにより、シリカシェルを形成するとともにその表面にリン酸基を導入した ($\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$)。また、ガラス基板上に SiO_2/CdSe を集積化する際には、MPTS/CdSeを含むメタノール溶液に、スライドガラスを水平に浸漬し、粒子表面のトリメトキシシリル基を加水分解・脱水縮合することにより、コア・シェル型粒子を形成させるとともに、Si-O-Si結合を介して基板上に堆積させた。さらに、基板をゆっくりと取り出し、真空下で110℃で乾燥させることにより、ガラス上に強固に固定した SiO_2/CdSe 膜 ($\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$) を得た (膜厚: $2.4 \mu\text{m}$)。サイズ選択的光エッチングは、光源としてオプティカルパラメトリック発振器をもつNd:YAGレーザーを用いて行った。 $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ あるいは $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$ を、酸素が飽和した水溶液中に分散あるいは浸漬させたのち、各波長のレーザー光を照射した。

2. 溶液中に均一に分散した SiO_2/CdSe の光エッチング挙動

酸素が飽和した水溶液中に $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ を分散させ、波長560nmのレーザー光を照射した。得られた溶液の吸収スペクトルを、図2aに示す。光照射とともに、CdSeナノ粒子に由来する吸収スペクトルが短波長側にシフトし、20時間光照射後にはその吸収端が照射光波長である560nmにほぼ一致した。これ以後、光照射を継続してもほとんど吸収スペクトルのシフトは見られなかった。金属カルコゲナイド半導体は、溶存酸素存在下における光照射によって、光酸化溶解反応が起こることが知られている。CdSeの光酸化溶解反応は、式(1)のように進行すると考えられている。



従って、図2aにおける吸収スペクトルのシフトは、CdSeナノ粒子においてもサイズ選択的光エッチングが効果的に進行したことを示している。すなわち、よりエネルギーギャップの小さい、粒径の大きな半導体

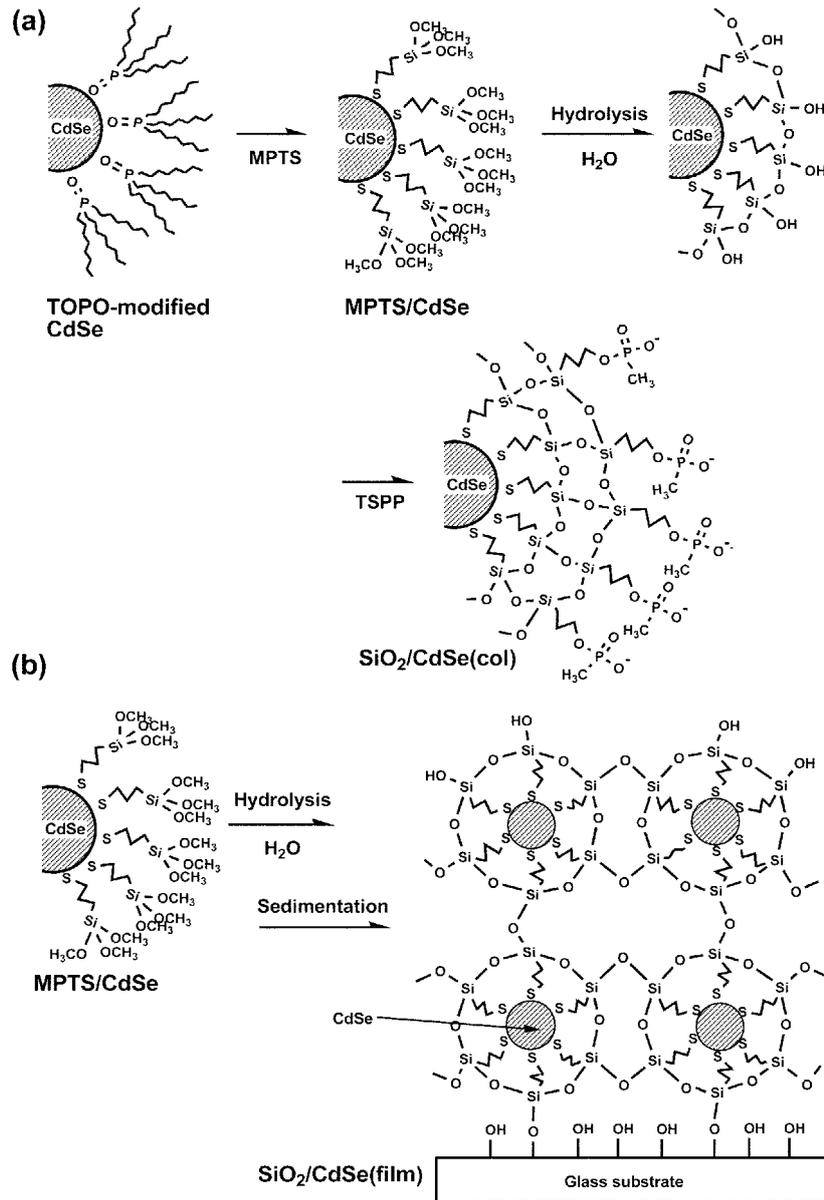


図1 シリカ被覆セレン化カドミウムナノ粒子の作製法
(a) SiO₂/CdSe(col), (b) (a)SiO₂/CdSe(film)

ナノ粒子が、光励起され酸化溶解されることによって、エネルギーギャップが大きくより粒径の小さい粒子が生成した。また、光エッチング後のCdSeナノ粒子は、いかなる安定化剤を添加しなくとも安定に存在したことから、シリカシェルが光エッチング後も破壊されることなく存在し、シェル内部のCdSeナノ粒子コアの凝集を妨げていることが示唆された。

一方、光照射前のSiO₂/CdSeはほとんど発光しなかったが、図2bに見られるように、光エッチングによってCdSeナノ粒子はバンドギャップ発光を示すようになり、光エッチングの進行とともにその発光強度は

大きく増加した。光エッチングされたCdSeナノ粒子の発光量子収率をもとめたところ、約2%であった。

図3aに、種々の波長を持つレーザー光を照射したSiO₂/CdSe(col)の吸収スペクトルを示す。いずれの波長の単色光をもちいても、光照射とともにCdSeナノ粒子の吸収スペクトルがブルーシフトし、最終的にその吸収端は照射光波長に一致した。エキシトンピーク波長から見積もったCdSeナノ粒子の粒径は、光照射前では3.2nmであったのに対し、560, 514, および460nmの波長の光を照射した後は、それぞれ、2.5, 2.0, および1.2nmとなり、照射光波長を短くする

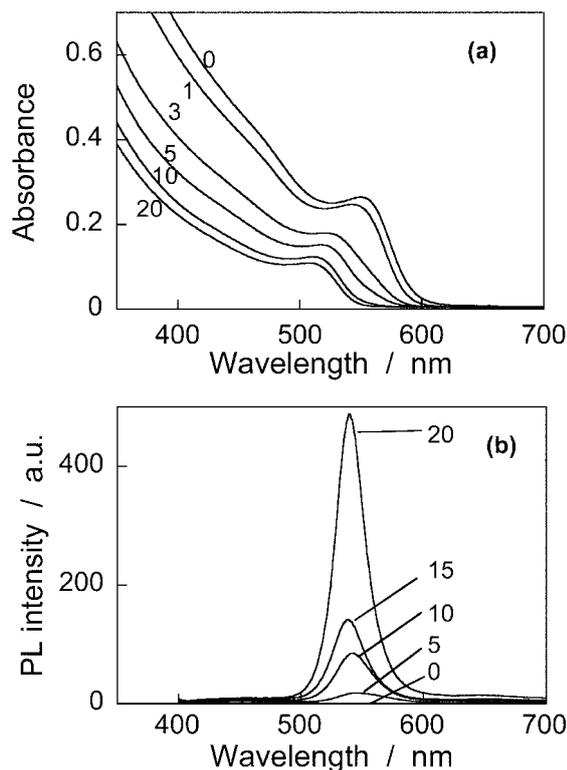


図2 波長560nmのレーザー光照射による $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ の吸収(a)および発光スペクトル(b)の経時変化

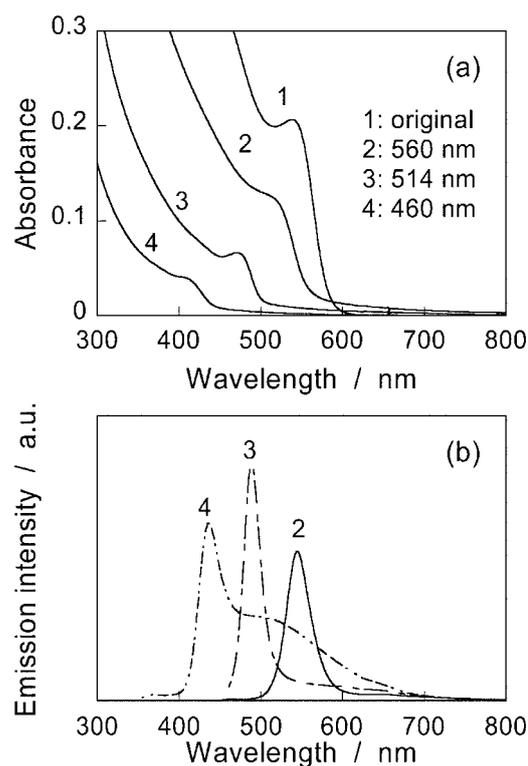


図3 種々の波長のレーザー光で光エッチングした $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ の吸収(a)および発光スペクトル(b)。光照射前の粒子(1), および560(2), 514(3), 460nm(4)のレーザー光で光エッチングした粒子

につれより小さな粒径のCdSeナノ粒子が生成することがわかった。 SiO_2 シェル大きさは光エッチング前後で変化しないと考えられることから、照射後の SiO_2/CdSe 粒子はシェルとコア粒子の間に空隙をもつジングルベル型構造であることが示唆される。図3bに、光エッチング後の $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ の発光スペクトルを示す。いずれも強いバンドギャップ発光を示し、その発光ピーク波長は照射光波長が短くなるにつれ短波長側にシフトした。これらの結果から、光エッチングに用いる単色光波長を変化させることにより、CdSeコアのサイズおよびその発光波長を制御できることが明らかとなった。

3. SiO_2/CdSe 薄膜の光エッチングによる発光波長制御と画像記録

ガラス基板上に固定した SiO_2/CdSe においても、サイズ選択光エッチングによるCdSeナノ粒子のサイズ制御が可能である。種々の波長のレーザー光を用いて $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$ を光エッチングした結果を図4に示す。 $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$ の拡散反射スペクトル(図4a)は、

$\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ の吸収スペクトル変化と同様の挙動を示し、用いるレーザー光波長が短くなるとともにCdSeナノ粒子の拡散反射スペクトルがブルーシフトし、最終的にその吸収端は照射光波長に一致した。一方、光照射前の $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$ はほとんど発光しなかったが、光エッチングによってCdSeナノ粒子はバンドギャップ発光を示すようになった。図4bに示すように、 $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$ は、いずれの場合も光エッチング後にCdSeに由来する強いバンドギャップ発光を示し、その発光ピーク波長は照射光波長が短くなるにつれ短波長側にシフトした。特に興味深いことは、同じ波長のレーザー光をもちいて光エッチングしたものを比較すると(図3および図4)、光エッチング後の $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{film})$ と $\text{SiO}_2/\text{CdSe}(\text{col})$ は、全く同じ波長の吸収端をしめし、バンドギャップ発光のピーク波長も同じのものであった。このことは、CdSeナノ粒子の固定状態(溶液中に均一に分散、あるいは基板上に固定)に依存せず、光エッチングに用いたレーザー光波長により、CdSeナノ粒子の粒子サイズが決定される、すなわちナノ粒子の発光ピーク波長が決定される

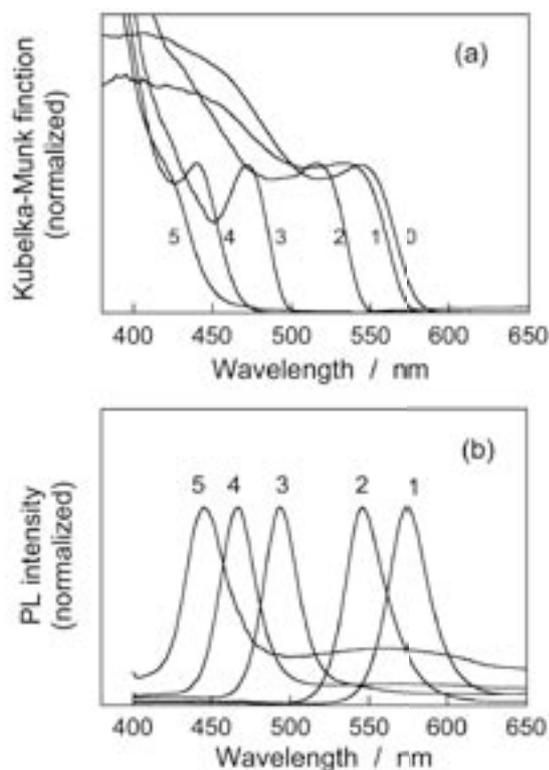


図4 種々の波長のレーザー光で光エッチングした SiO_2/CdSe (film)の吸収(a)および発光スペクトル(b)。光照射前の薄膜(0), および 590 (1), 560 (2), 514 (3), 488 (4), 460 nm (5)のレーザー光で光エッチングした薄膜

ことを示しており、このことは従来の化学合成によるCdSeナノ粒子の粒径制御法では達成できないものである。以上のことより、基板上に固定されたCdSeナノ粒子においてもサイズ選択的光エッチングが適用でき、その粒子サイズと発光波長を、光エッチングに用いる単色光波長を変化させることによって制御できることが明らかとなった。

SiO_2/CdSe 薄膜に、フォトマスク(“Light”という白抜き文字)を通して波長が560nmのレーザー光照射を行い、部分的に光エッチングを行った。室内光下において、光エッチング後の薄膜に、紫外光(350nm)照射したときの写真を図5に示す。光エッチングされた部分のみが緑色に強く発光するために、明瞭なコントラストを示す発光像が得られた。薄膜を不活性雰囲気下で暗中に保存しておくと、その発光は少なくとも6ヶ月以上はほとんど変化がなかった。光エッチングに用いるレーザー光波長により、薄膜の発光ピーク波長が制御することができるので、複数の波長を用いて同じ SiO_2/CdSe (film)に光エッチングを行うことによ



図5 フォトマスクを通して部分的に光エッチングした SiO_2/CdSe (film)の発光像。励起光: 350 nm。

って多色画像が記録できると考えられる。本研究で得られた SiO_2/CdSe 薄膜が新規な多色画像記録素子として利用できる可能性が示唆された

今後の研究の見通し

半導体ナノ粒子の粒径制御法の1つであるサイズ選択的光エッチングを利用すれば、シリカ被覆セレン化カドミウムナノ粒子の発光波長制御が可能であった。さらに単一の SiO_2/CdSe を出発材料としても、光エッチングに用いるレーザー光波長を変化させることによって、その発光波長が自在に制御できた。このことは、従来の化学合成法によるナノ粒子サイズ制御では達成できない、サイズ選択的光エッチング法を用いることの大きな特徴である。今後、この手法により精密に光化学特性を制御した半導体ナノ粒子を構成要素として他の機能材料と複合化させ、さらにその構造を制御することにより新規機能材料が創製できると考えられる。また、本研究期間では達成できなかったが、得られたナノ構造体の配列構造を精密に規制して集積化すれば、粒子間の電気的・エネルギー的な相互作用を制御することが可能となり、ランダムに固定された粒子や分散系とは異なる、集積体としての新規機能が発現するであろう。これらを今後の研究課題として、本研究をさらに進展させていく。

発表論文

- 1) T. Torimoto, S.-y. Murakami, M. Sakuraoka, K. Iwasaki, K.-i. Okazaki, T. Shibayama, and B. Ohtani, "Photochemical Fine-Tuning of Luminescent Color of Cadmium Selenide Nanoparticles: Fabricating a Single-Source Multi-Color Luminophore", *J. Phys. Chem. B*, 110, 13314-13318 (2006).

学会発表

- 1) 鳥本 司, 岩崎健太郎, 大谷文章, "コア・シェル量子ドットのナノ構造制御と光機能デバイスへの応用", 2006光化学討論会, 1E7, (仙台, 2006年9月)
- 2) 足立知弘, 岡崎健一, 櫻岡美和, 柴山環樹, 大谷文章, 工藤昭彦, 桑畑 進, 鳥本 司, "(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ナノ粒子の調製とその発光特性", 17th日本MRS学術シンポジウム, F-13-M (東京, 2006年12月)

天然ゴム中ナノシリカ粒子の精密*in situ*創製

Fine *In Situ* Synthesis of Nono-silica Particles in Natural Rubber

05114

研究者 京都工芸繊維大学 助教授 池田裕子 Yuko Ikeda

The reaction condition for sol-gel reaction of tetraethoxysilane in natural rubber was investigated in order to prepare the green nanocomposite materials. *N*-hexylamine, *n*-heptylamine and *n*-octylamine were found to be useful for a high *in situ* silica filling into natural rubber, where silica particles were generated up to ca. 80 parts per hundred rubber by weight *in situ*. The formation of reverse micelle by the primary alkylamines with a long hydrocarbon segment was important to increase the *in situ* silica content in the natural rubber matrix. The primary alkylamines with a long hydrocarbon segment had also an advantage as a surfactant to disperse the generated *in situ* silica particles homogeneously in the rubber matrix. In the sol-gel method reported here, the solubility of catalyst in water was found to be the most influential point for controlling the *in situ* silica particles in natural rubber. Not only the direct use but also the diluted use of the obtained high *in situ* silica filled natural rubber were useful to prepare the various kinds of green nanocomposite elastomers. High stress and low hysteresis loss of these materials were achieved. These materials are expected to be new green nanocomposites for rubber industry and technology.

研究目的

「高含量*in situ*シリカ充てんグリーンナノコンポジット」に関して、さらに天然ゴム中、ナノシリカ粒子の粒径や生成量を精密に制御できる*in situ*合成法の確立を行う。すなわち、直径46nmサイズの均一な*in situ*シリカを天然ゴムマトリックス中に約70重量部充てんできる方法を見出したので、さらにその合成条件を検討して、*in situ*シリカ含量や粒径、粒径分布、分散状態を制御できる作製法を探究する。

研究成果の概要

ゴム材料の力学的物性を向上させるためには、ゴム中に補強剤を充てんすることが不可欠である。代表的

な白色系補強剤はシリカであるが、通常の混練り法でシリカ充てんすると分散性の点で物性低下の原因にもなることから、改良が必要となっている。報告者らは1994年頃からテトラエトキシシランのゾル-ゲル反応を用いて化学的に*in situ*シリカを非常に分散よくジェン系ゴム網目マトリックス中に充てんし、高性能ゴム作製に関する研究を行ってきた¹⁻⁵⁾。当初は、アメリカでシリコンゴムを用いて先行されたネットワーク中での反応^{6,7)}を利用していましたが、実用の観点からは汎用の原料ゴムへの*in situ*シリカ充てんが重要となり、1999年ごろから架橋前のゴムに対する研究を行ってきた⁸⁻¹¹⁾。しかし、従来方法では充てんできるシリカナノ粒子は約45重量部に留まり、実用化に際しての問題点となっていた¹¹⁾。最近、適切な長鎖アルキルアミンを触媒に用いると、直径46nmサイズの非常に

均一な*in situ*シリカを約70重量部、未架橋天然ゴム(NR)に充てんできる方法を見出した¹²⁾。そこで、天然ゴムへの*in situ*シリカ充てん法のさらなる発展を目指して、ナノサイズ*in situ*シリカ粒子の粒径と含量の制御法に関する研究を(財)ホソカワ粉体工学振興財団の助成を得て遂行したので報告する。

テトラエトキシシランの加水分解と引きつづく縮合反応による*in situ*シリカ生成の触媒として、炭素数5以上15以下の炭化水素を備えるアミノ化合物で、25℃、常圧における水に対する溶解度が0.01~34g/Lの範囲のアミノ化合物が高含量*in situ*シリカ充てんグリーンナノコンポジットの作製に有用であることが判った。特に、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンが有効であった。天然ゴムをテトラエトキシシランに膨潤した後、それぞれの0.096mol/Lのアミン水溶液中、40℃でテトラエトキシシランのゾルゲル反応を追跡し、生成*in situ*シリカ充てん量を熱重量分析によって定量した。その結果、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、いずれの触媒の場合でも反応が平衡に達する時間は従来の方法より短時間であり、*in situ*シリカ充てん量も70~80重量部となることが判った。透過型電子顕微鏡観察を行なったところ、生成した*in situ*シリカ粒子は、いずれの場合も粒径の揃った均一性の高い球状粒子であり、天然ゴムマトリックス中での分散性も良好であった。一例として図1に透過型電子顕微鏡写真を示す。また、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミンで触媒の違いによる粒径には大きな違いは認められず、約40~50nmであった。

n-ブチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、セシルアミンなどの他のアミン触媒との比較検討から、*n*-アルキルアミン触媒の水への溶解性の違いが高含量*in situ*シリカ充てんに影響することが判った。本反応条件では、テトラエトキシシランに膨潤したゴム試料を*n*-アルキルアミン水溶液に浸漬する方法をとっていることから、*n*-アルキルアミン水溶液からテトラエトキシシラン相への*n*-アルキルアミンの移動が重要であり、適切な炭化水素鎖の*n*-アルキルアミン触媒がゾルゲル反応で必要となる水を取り込んでテトラエトキシシラン相に移行したことによって、*in situ*シリカ生成が促進されたと推定した。また、一級アミン、二級アミン、三級アミンの効果は生成*in situ*大きさや形に影響することも判った。

さらに、ゾルゲル反応時におけるシランカップリ

ング剤の添加効果についても検討した。ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)ポリスルフィド((TESPT)やビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン(VTMES)を天然ゴムに混練りした試料を上記と同様の反応条件に供し、*in situ*シリカ充てんグリーンナノコンポジットを作製した。*n*-ヘキシルアミン触媒を用いた系でシランカップリング剤の添加効果を調べた結果、*in situ*シリカ充てん量にも反応が平衡に達する時間にも、図1に示すように透過型電子顕微鏡観察より明らかにした粒径や分散性にも大きな影響は無いことが判った。また、*n*-ヘキシルアミン触媒系で*in situ*シリカ粒子の大きさ制御には、触媒濃度が重要であることも判った。

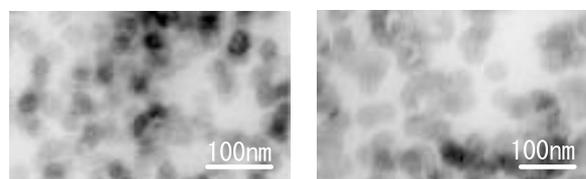


図1 高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴムの透過型電子顕微鏡写真

得られた高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴムは、レオメーターのよるペイン効果の測定により、*in situ*シリカ粒子の凝集は、70~80重量部充てんされているにもかかわらず、汎用シリカVN-3に比べて極めて少ないことも判った。高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴムは、いずれの場合も、汎用の機械的混練り工程と熱プレス工程により、そのままでも、あるいは、天然ゴムとの希釈混合により三次元網目構造を有する様々なゴム材料に加工することができた。*in situ*シリカは表面シラノール基が汎用シリカVN-3と比較して少ないと予想され、このことは硫黄架橋においてジエチレングリコールを添加せずとも、加硫反応をVN-3添加系より進行させた。

ジクミルパーオキシドを添加しない系とジクミルパーオキシドを1重量部加えた配合物について混練り後、155℃で熱プレスしてフィルム試料を作製し、引張試験とヒステリシス試験に供した。ジクミルパーオキシドを添加しないフィルムの比較により、シランカップリング剤添加系の試料の引張物性が、図2に示すようにシランカップリング剤無添加系より高く、力学物性に及ぼすシランカップリング剤添加効果を明確に検出することができた。シランカップリング剤添加に

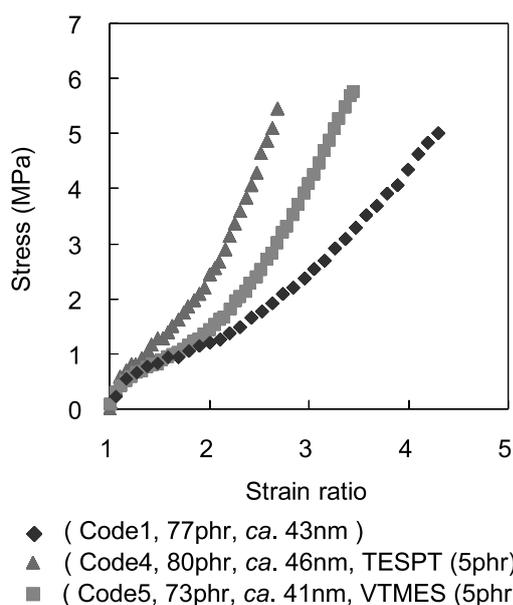


図2 高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴムの応力-歪曲線

より、シリカとゴム鎖の化学結合が増加し、高い応力を示したと考えられる。図3にジクミルパーオキシドで架橋させた系の引張試験の結果を示す。市販シリカVN-3を混練充てんした比較試料の結果も合わせて示す。*In situ*シリカ充てんした3種類の試料は、VN-3系と比較していずれも低歪で高応力を示した。架橋を行うと引張物性ではシランカップリング剤の影響はあまり認められなくなったが、ヒステリシス試験で、シランカップリング剤添加*in situ*シリカ充てん系試料が、残留歪もヒステリシスロスも小さくなることが判った。

ジクミルパーオキシドを添加しない系とジクミルパーオキシドを1重量部加えた配合物について混練り後、155℃で熱プレスしてフィルム試料を作製し、引張試験とヒステリシス試験に供した。ジクミルパーオキシドを添加しないフィルムの比較により、シランカップリング剤添加系の試料の引張物性が、図2に示すようにシランカップリング剤無添加系より高く、力学物性に及ぼすシランカップリング剤添加効果を明確に検出することができた。シランカップリング剤添加により、シリカとゴム鎖の化学結合が増加し、高い応力を示したと考えられる。図3にジクミルパーオキシドで架橋させた系の引張試験の結果を示す。市販シリカVN-3を混練充てんした比較試料の結果も合わせて示す。*In situ*シリカ充てんした3種類の試料は、VN-3系と比較していずれも低歪で高応力を示した。架

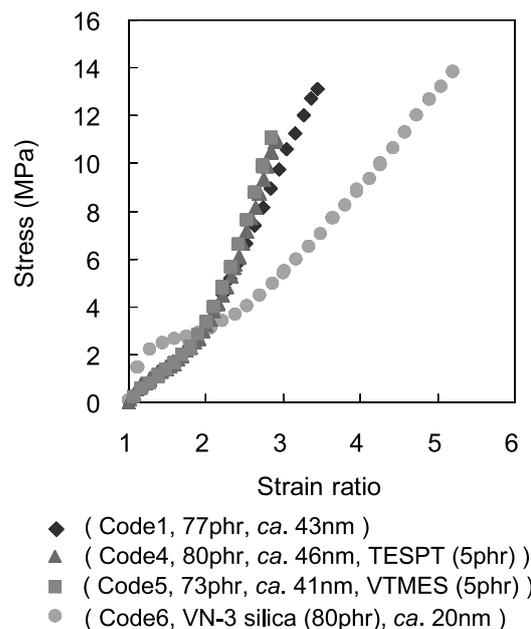


図3 高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴム架橋体の応力-歪曲線

橋を行うと引張物性ではシランカップリング剤の影響はあまり認められなくなったが、ヒステリシス試験で、シランカップリング剤添加*in situ*シリカ充てん系試料が、残留歪もヒステリシスロスも小さくなることが判った。

今後の研究の見通し

ゴムにシリカを機械的混合によって充てんするという従来の方法では得られないユニークな物性を示す高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴムは、新規ゴム系ナノコンポジット材料として期待される。特に、ヒステレシロスが小さくカーボンブラックに匹敵する引張物性を示すことから、明色ゴム材料への応用が可能となろう。燃費向上の点からエコタイヤへの利用等も期待されるが、今後、実用配合に即した磨耗特性や疲労特性など様々な性能評価が必要となる。学術的には、今後、*in situ*シリカ粒子が及ぼす天然ゴムの伸長結晶化挙動を探究して、これまで十分には明らかにされていないナノフィラーによるゴムの補強効果について基礎研究を展開する。

参考文献

- 1) 鞠谷信三, 矢島愛子, 尹 在龍, 池田裕子, 日本ゴム

- 協会誌, 67, 859(1994).
- 2) Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Polymer*, **38**, 4417 (1997).
 - 3) S. Kohjiya and Y. Ikeda, *Rubber Chem. Technol.*, **73**, 534 (2000).
 - 4) Y. Ikeda, A. Tanaka and S. Kohjiya, *J. Mater. Chem.*, **7**, 445 (1997).
 - 5) A. S. Hashim, B. Azahari, Y. Ikeda and S. Kohjiya, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289 (1998).
 - 6) J. E. Mark and S. -J. Pan, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, **3**, 681 (1982).
 - 7) B. Erman and J. E. Mark, "Structures and Properties of Rubberlike Networks", Oxford University Press, New York, 1997.
 - 8) S. Kohjiya, K. Murakami, S. Iio, T. Tanahashi and Y. Ikeda, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 16 (2001).
 - 9) S. Kohjiya and Y. Ikeda, *Proc. Japan Acad. Ser., B*, **76**, 29 (2002).
 - 10) Y. Ikeda, A. Katoh, J. Shimanuki and S. Kohjiya, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1186 (2004).
 - 11) Y. Ikeda and Y. Kameda, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 137 (2004).
 - 12) S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, *Chem. Lett.*, **43**, 672(2005).

発表論文, 学会発表等

本成果の一部は, 以下の学会で発表した。

- 1) 森田勇一, 兎谷和徳, 池田裕子, 長鎖アルキルアミンを触媒とするゴムへの*in situ*シリカ充てん, 日本ゴム協会2006年年次大会, 講演要旨集, a-5, p.7 (2006), 2006年5月18日, 京都.
- 2) 森田勇一, 池田裕子, 高含量*in situ*シリカ充てんゴム架橋体の作製と特性化, 第55回高分子学会年次大会予稿集, 55, No.1, 1Pg103, 2006, (2006年5月24日~26日).
- 3) 池田裕子, 天然ゴムのサステイナビリティ科学, プラスチック化学リサイクル研究会第9回討論会予稿集, 2-8,114-115 (2006), 2006年8月29日, 山梨県.
- 4) Y. Ikeda, Science for Sustainability of Natural Rubber, International Conference of Science and Technology for Sustainability 2006 (接続可能な社会のための科学と技術に関する国際会議2006), Poster No.5, 2006年9月8-9日, Kyoto.
- 5) Y. Ikeda, Sustainability Science of Natural Rubber, The Green Chemistry Conference MCC 2006, 2006年9月19日, (Invited lecture), Kuala Lumpur, Malaysia.
- 6) 森田勇一, 池田裕子, 高含量*in situ*シリカ充てん天然ゴム架橋体, 日本ゴム協会第18回エラストマー討論会講演要旨集, B-14, p58-59 (2006), 2006年12月4日, 東京.

本成果の一部は, 特許出願に用いた。

- 1) 池田裕子, プムプラダ シリラック: ゴム組成物及びその製造法, PCT/JP2006/306124(2006).

高分子-アパタイト複合体のメカノケミカル合成

04502

助成対象者 吉田章彦 九州工業大学大学院生命体工学研究科
博士後期課程2年

研究指導者 芦塚正博 九州工業大学大学院 教授

成果の概要

本研究課題は、天然有機高分子とリン酸カルシウム粉末からメカノケミカル反応を利用して骨に近いナノ構造を有する有機-無機複合体を構築するものである。

現在の医療現場においては、周囲の骨との強固な結合を早期に実現するとともに、骨欠損部が治癒されるまでの間、高い機械的強度を維持できる材料の開発が望まれている。

本研究では、メカノケミカル反応を利用した骨組織親和性に優れた有機-無機複合体の創出を図った。メカノケミカル反応を利用することで、無機成分の生成反応と有機高分子との複合化をその場(*in situ*)で同時に進められるばかりでなく、有機高分子がコロイド状態であっても、通常の混合では達成できないナノオーダーでの均一化を期待できる。有機高分子には、豊富な天然資源であり、毒性が低く、生物学的適合性を有し、高い化学的耐久性を併せ持つセルロースを選択した。無機成分には、組成の面でより骨のアパタイトに近く、水酸アパタイトよりも高いアパタイト形成能を有し、さらに、炭酸含有量に応じて骨組織との融合速度を大きく変化させることが知られている炭酸アパタイトを選択した。セルロース-炭酸アパタイト複合体をメカノケミカル法により *in situ* 合成した。得られた複合体は、その微細構造を材料科学的手法によって解析するとともに、機械的性質を3点曲げ試験により調べた。さらに、ヒトの血しょうとほぼ等しい

無機イオン濃度を有する擬似体液(SBF)中でのアパタイト形成能を調べた。SBF中でその表面にアパタイトを形成する材料は、生体内で生体活性を示し得ることがこれまでに報告されている。

メカノケミカル法によりセルロース-炭酸アパタイト複合体の *in situ* 合成に成功した。同複合体中の炭酸アパタイトのCa/Pモル比は約1.8であり、炭酸含有量は約4 mass%であることがわかった。さらに、セルロース-炭酸アパタイト複合体中の炭酸アパタイトの炭酸含有量の制御に成功した。炭酸アパタイトの前駆体の組成を調整することにより、同複合体中の炭酸アパタイトの炭酸含有量を1.6~4 mass%の範囲で容易に変化させることができた。セルロース-炭酸アパタイト複合体の性質を、加成性に基づいて算出した密度の点から解析した。同複合体は、通常の混合法では得難い高い密度を有していることが判明した。特に、セルロースの添加量が20mass%以下の複合体においては、炭酸アパタイト多孔体の孔をセルロースが充填するモデルの密度とよく一致することが明らかとなった。同組成範囲の複合体は、SBF中で良好な安定性を示した。しかも、臨床使用されている焼結水酸アパタイト多孔体と同等の約10MPaの曲げ強度を有することがわかった。

発表論文

- 1) A. Yoshida, T. Miyazaki, E. Ishida, M. Ashizuka, "Bioactivity and Mechanical Properties of Cellulose/Carbonate HA Composites Prepared in situ through Mechanochemical Reaction", *J. Biomater. Appl.* (2006) (in press).

学会発表

- 1) 吉田章彦, 宮崎敏樹, 石田英一, 芦塚正博, "生体活性を有するセルロース-炭酸アパタイト複合体の性質", 第8回生体関連セラミックス討論会, 東京, 2004年12月.
- 2) A. Yoshida, T. Miyazaki, E. Ishida, and M. Ashizuka, "Preparation of cellulose-carbonate apatite composites through mechanochemical reaction", 17th International Symposium on Ceramics in Medicine Bioceramics 17, New Orleans, Louisiana, December, 2004.

複合酸化物のメカノケミカル合成と反応機構解明

05501

助成対象者 東 條 孝 俊 東北大学大学院環境科学研究科 博士後期課程2年
研究指導者 齋 藤 文 良 東北大学多元物質科学研究所長

成果の概要

メカノケミカル (MC) 法は粉碎操作によって複数種類の粉体から加熱することなく複合酸化物などを合成することが出来る。その合成物の特性は、従来の高温固相反応法や溶液法によるそれと同じでなく、むしろ部分的不規則構造に由来するユニークな特徴をもつ。このことからこれまでも、MC法を利用した機能性材料合成に関する研究が多数報告されている。しかしながら、種々のMC反応における一般則はなく、経験に依存する要素が多い。これは、材料設計の指針設定上の難点となる。

そこで、筆者らは、MC反応における固体の反応性と出発原料および合成物の結晶構造との関連性を見出す研究に着手した。本研究はその一環であり、具体的には、複数種類の酸化物のMC処理から複合酸化物 ABO_4 ($A = \text{Al, Fe, Cr, In, La, Bi}$; $B = \text{P, V, Nb, Sb}$) を合成する場合の反応機構を明確にし、反応達成の可否に関する一般則を見出すことを目指した。

MC処理は遊星ミルを用い、ミル回転数や媒体 (ボール) 径などの処理条件を一定としてAとBの酸化物をMC処理して合成物 ABO_4 を得るようにした。その結果、 InBO_4 、 LaBO_4 および BiBO_4 の生成を確認した。 AlBO_4 、 FeBO_4 、 CrBO_4 の合成には、非コランダム構造の AlOOH 、 FeOOH 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いることが重要であることを見出した。全ての結果を表1に示す。これより出発原料の結晶構造に係る条件はMC反応が起る必要条件であり十分条件ではないことが分かっ

た。表1の結果を ABO_4 中の各構成陽イオン同士の半径比: k と陽イオン/陰イオン半径比: t でまとめたのが図1である。一般論として、 k - t グラフ上で t 値が大きいほど、陽イオンの配位数も大きく、原子の詰まり方がより密となる。図より合成反応は k 値より t 値に依存し、より密な構造のものほど生成しやすいことが分かった。

表1 ABO_4 複合酸化物の合成結果
(○: 生成, ×: 未生成)

A \ B	P	V	Nb	Sb
Al	×	×	×	○
Fe	×	×	○	○
Cr	×	○	○	○
In	○	○	○	○
La	○	○	○	○
Bi	○	○	○	○

ここに、MC現象として固体の粉碎過程では多形転位が見られるが、そこではより密な構造へ転位する。本研究においても、MC反応による化合物の生成は、多形転位と同様の傾向にあるといえる。これらの結果から、MC反応が達成される場合の合成物は、それがより密な構造であるほどMC合成されやすいといえよう。

以上、本研究では、これまで全く不明であったMC反応合成に及ぼす出発原料や合成物の結晶構造や原子配列状態の影響を明確にしたものであり、この分野の

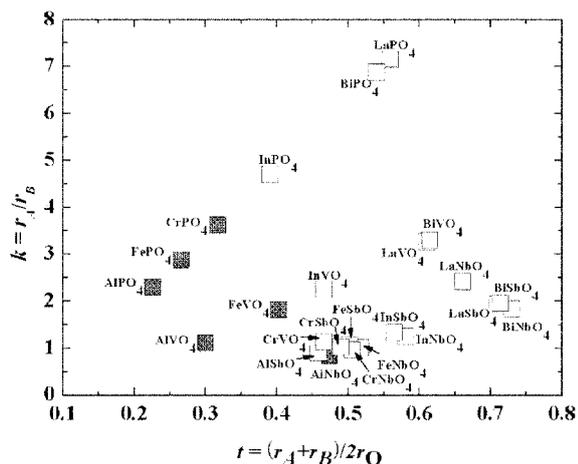


図1 ABO_4 複合酸化物の k - t グラフ
(□ : 生成, ■ : 未生成)

今後の発展に少なからず寄与できたものと考えている。

ホソカワ粉体工学振興財団には改めて感謝の意を表する次第である。

学術論文

- 1) T. Tojo, Z. Qiwu, F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Rutile-type $CrMO_4$ ($M = V, Sb$) and Their Solid Solutions" *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 433-437.
- 2) T. Tojo, Z. Qiwu, F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Rare Earth Orthovanadates from R_2O_3 ($R =$ rare earth elements) and V_2O_5 Powders" *Journal of Alloys and Compounds*, 427 (2007) 219-222.
- 3) T. Tojo, Z. Qiwu, F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Indium Complex Oxides ($InAO_4$; $A=P, V, Nb, Ta, Sb$) and Their Solid Solutions" *Journal of Materials Science*, in press.

学会発表

- 1) T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito, "Synthesis of $BiVO_4$ as an Example of Mechanochemical Solid State Reactions Between A_2O_3 and B_2O_5 " 5th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Novosibirsk, Russia (3-6 July, 2006).

人工タンパク質によるナノ粉体ファクトリーの創製

05502

助成対象者 富 樫 貴 成 東北大学多元物質科学研究所 博士後期課程3年

研究指導者 阿 尻 雅 文 東北大学多元物質科学研究所 教授

研究成果の概要

生物は生体分子を用いサイズ、構造を制御しながら低温で無機材料を合成させるバイオミネラリゼーション機能によって骨格や外殻を形成している。磁性細菌等は、体内等にナノサイズの酸化鉄ナノ粉体を合成し磁気センサーとして活用している。

つまり、生体は生きたナノ粉体工場となっており、生命活動へ粉体を巧みに利用している。本研究では、このバイオミネラリゼーション機能を司る生体分子を作製し至適なサイズ、構造を有する粉体を合成するナノサイズの粉体工場を作製する事を目的とした。

上記の目的を達成するためには、バイオミネラリゼーション機能を有する活性生体分子の獲得が必須となる。本研究では、バイオミネラリゼーション機能を有する分子として多数報告されているペプチドに着目した。

目的のペプチドは進化工学的手法の一つであるファージ提示法により探索した。(図1) ターゲットの材料は透明半導体材料として注目されている酸化亜鉛(ZnO)とした。ファージ提示法による探索の結果、ZnOに特異的に結合するペプチド配列が5種類探索された。しかし、検索した全てのペプチドにはバイオミネラリゼーション機能がなかった。そこで、検索されたペプチドのC末端にグリシン3残基で形成されたスパーサーペプチドを介して生体内で脱水縮合反応に重要であるセリン、システイン残基を融合させた。その結果、セリン、システイン残基では低温でのZnO合成

は確認できなかったが、セリン、システイン残基融合ZnO結合ペプチドで水酸化亜鉛($Zn(OH)_2$)から低温領域(4℃)でZnOの合成が確認された。合成されたZnOを電子顕微鏡により観察すると直径15nmの粉体が花弁状に集積していた。

今回の結果、無機ナノ粉体を合成する人工タンパク質を創製する上で重要な活性ペプチドの創製に成功した。



図1 ファージ提示法

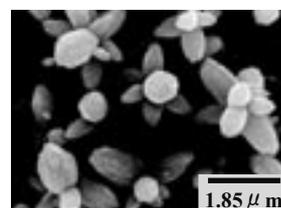


図2 析出したZnOのSEM像

学会発表

1. 富樫貴成 梅津光央 横尾望 大原智 名嘉節 津本浩平 熊谷泉 阿尻雅文 GFP発現系を用いたペプチ

- ド—無機材料インターフェース相互作用評価 日本化学会第86回春季年会
2. Takanari Togashi, Mitsuo Umetsu, Nozomi Yokoo, Kouhei Tsumoto, Satoshi Ohara, Takashi Naka, Takamitsu Hattori, Izumi Kumagai, Tadafumi Adschiri. "Peptide as a Bioinorganic for protein direct immobilization on inorganic materials" 2006
- IUBMB international congress of Biochemistry and Molecular Biology 11th FAOBMB Congress.
3. 富樫貴成 横尾望 梅津光央 大原智 名嘉節 中西猛 津本浩平 熊谷泉 阿尻雅文 "ZnO認識ペプチドの結晶面認識能を利用したZnO結晶構造制御" バイオ関連科学合同シンポジウム2006.

拡散光子密度波による高散乱媒質の成分分析

05503

助成対象者 谷口 純

大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 博士課程後期3年

研究指導者 岡村 康行

大阪大学大学院基礎工学研究科システム創成専攻 教授

成果の概要

高散乱媒質である牛乳の質量分析には赤外分光法が、粒子分布分析には動的散乱法が一般的に用いられる。これらの手法を用いた場合、溶液の希釈をする必要がある。しかし、牛乳などの凝縮や腐敗などの形質変化を希釈しては正しく測定できないという欠点がある。本研究では、拡散光子密度波¹⁾を用いて、希釈することなく高散乱媒質である牛乳に含まれるナノ粒子である脂肪球とカゼインミセルの粒径と数密度を同時

に計測する手法を提案する。

拡散光子密度波とは、高散乱媒質中にある正弦振幅変調された点光源から発生する特殊なエネルギーの球面波である。この拡散光子密度波を用いれば、高散乱媒質内での波動伝搬による強度減衰と位相シフトより、媒質の吸収係数と等価散乱係数を測定できる。測定した高散乱媒質の吸収係数と等価散乱係数より、溶液に含まれるナノ粒子の粒径と数密度を求められる。

図1に実験系を示す。高散乱媒質には牛乳を用い、光源に660nmと780nmの半導体レーザーを用いた。半

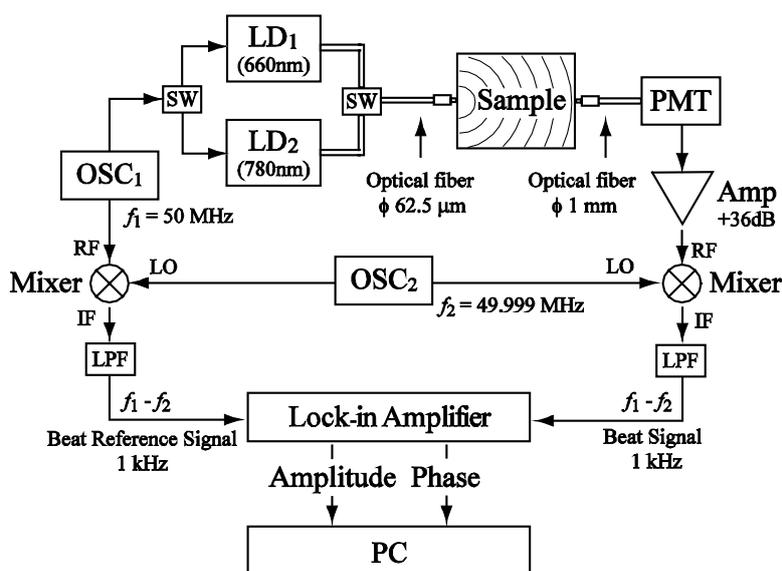


図1 実験系

導体レーザーを50MHzで正弦振幅変調し、光ファイバーを介して、牛乳を入れた水槽内で拡散光子密度波を発生させた。この条件下では、拡散光子密度波の波長は10cm程度となった。そして、牛乳溶液内を伝搬してきた拡散光子密度波を光電子増倍管で受光し、ヘテロダイン検波技術により拡散光子密度波の強度と位相を測定した。拡散光子密度波の強度と位相変化より、牛乳の吸収係数と等価散乱係数を求めた。測定した吸収係数と等価散乱係数より、牛乳に含まれる粒子の粒径と数密度を表1に示すように求めた。これにより、希釈することなく高散乱媒質の成分を測定することができた。

表1 牛乳に含まれる
脂肪球とカゼインミセル粒子の粒径と数密度

	Particle size [nm]	Number density [m ⁻³]
Fat globules	386 ± 12	(6.6 ± 0.2) × 10 ¹⁷
Casein micelles	131 ± 1	(2.1 ± 0.1) × 10 ¹⁹

参考文献

- 1) J. B. Fishkin and E. Gratton: J. Opt. Soc. Am. A. 10 (1993) 127.

学会発表

- 1) 谷口純, 服部美代, 村田博司, 岡村康行, “拡散光子密度波を用いた牛乳の吸収・散乱特性測定,” 春季応用物理学会学術講演会, 29p-ZF-12 (2005).
- 2) 谷口純, 村田博司, 岡村康行, “拡散光子密度波による不透明コロイド溶液に含まれる粒子数・粒子径計測,” 秋季応用物理学会学術講演会, 30p-T-2 (2006).
- 3) J. Taniguchi, H. Murata and Y. Okamura, “Constitutional Analysis of Turbid Media by Diffuse Photon Density Wave,” CLEO/QELS Technical Conference, JThC87 (2006).

MIMマイクロプロセッシング技術の構築

05504

助成対象者 長田 稔子 九州大学大学院工学府知能機械システム専攻
博士後期課程2年

研究指導者 三浦 秀士 九州大学大学院工学研究院 教授

成果の概要

金属粉末射出成形 (Metal Injection Molding, MIM) は、複雑な3次元形状の小型金属部品を大量生産できる技術として発展してきた。近年では、精密金型を用いてマイクロサイズの構造体を有する金属製品の製造が可能なマイクロ金属粉末射出成形 (Micro Metal Injection Molding, MIM) が注目されつつあるが、MIM製品のサイズがマイクロスケールレベルに近づくと、高品質化に対する課題も増すことになり、各製造工程におけるそれら問題点を列記すると以下の通りである。

- 1) 原料：高い流動性と転写性が可能な粉末の選択
- 2) 混練・造粒工程：原料ペレットの均質化
- 3) 射出成形工程：微細孔金型への材料充填性、成形安定性
- 4) 脱脂・焼結工程：加熱速度の最適化、結晶粒成長の制御
- 5) 検査工程：精密な評価方法の確立

本研究では、MIMのマイクロ成形技術の構築について検討した。

まず、MIM製品が小型であることから、その品質向上のためには個々のペレットの均質性が重要であると考え、混練工程の評価および条件に着目した。個々のペレットの重量測定およびSEMによる表面および断面観察から、均質性が評価できることがわかった。混練機や混練条件の違いによりペレットの均質性に大

きな違いが生ずることから、混練温度、混練速度および混練時間など混練条件を様々に変化させたペレットを作製し、均質性の評価を試みることにより、均質なペレットを作製するための最適な条件を得た。なかでも、混練容量に関しては、小容量の混練機で適切な混練条件を行えば、より均質なペレットを作製できることがわかった。また、ペレットの均質性の向上を図るため、再造粒工程の付加も試みた。各ペレットの成形体密度、焼結体密度および脱脂・焼結前後の重量変化よりバインダ量を測定した結果、再造粒がペレットの均質性の向上にかなり有効であることがわかった。次に、MIM製品の各種特性を評価するためマイクロダンベル型試験片の作製を提案し、力学的特性の一つである強度に関して、汎用サイズの試験片との違いを検討した。その結果、試験片断面積が小さくなると強度はわずかに高い値を示し、ばらつきも大きくなる傾向にあったが、破壊形態や表面組織は通常の試験片と比べて大きな差異も見られないことから、マイクロダン

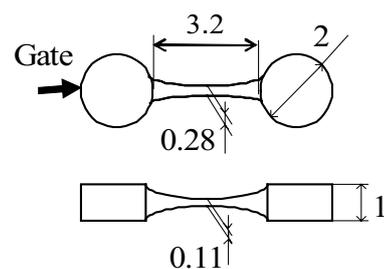


図 マイクロダンベル型試験片

ベル型試験片によるMIM製品の特性評価は有効であると考えられた。

そこで、MIM製造プロセス条件がその製品の力学的特性に及ぼす影響を調べるため、金属粉末の形状、粒径や配合割合、焼結条件などを変化させてマイクロダンベル型試験片を作製し、密度測定、組織観察および引張試験により評価を行った。粉末粒径が大きいほうが成形時の流動性は高く、成形体中の金属粉末の充填割合も高かったが、いずれの焼結条件においてもやはり粉末粒径が小さいほうが焼結密度は高くなることを確認した。また、球状粉末は、異形粉末よりも成形時の流動性は高く、成形密度および焼結密度も高い値を示した。ただ、焼結による結晶粒の成長速度は、球状粉末より異形粉末のほうが、また元の粉末粒径が小さいほうが大きくなることがわかった。粉末粒径および金属粉末配合割合の違いは、製品の成形性や歩留まり率（健全性）に影響を及ぼすが、成形条件を最適化することにより健全な試験片を作製できた。さらに、再造粒ペレットを用いてマイクロダンベル型試験片を作製し、寸法、密度および強度特性の評価を試みた結果、焼結密度ならびに強度の向上が得られたことから、ペレットの均質性がマイクロ製品の品質向上につなが

ることを明らかにした。

また、成形工程の問題点である成形の安定性に関し、容量および成形方法の異なる射出成形機を使用して成形を行った。容量の大きさに準じて汎用機、少量機および極少量機とすると、これらで作製したマイクロダンベル型試験片の特性を比較した結果、汎用機で成形したものより、少量機および極少量射出成形機を用いて作製したほうが密度および強度の偏差は小さく、特に極少量機で成形したものは密度および強度の両者とも最も高い値を示した。このことから、成形の安定性という点では、より小容量の射出成形機を用いるほうが有効であることがわかった。

以上、MIMの製造工程の問題点に着目した一連の研究結果により、MIMの基盤技術の構築が実現できたと考えられる。

学会発表等

長田稔子、西藪和明、松崎覚、田中茂雄、三浦秀士、“マイクロ金属粉末射出成形における成形性と焼結性に及ぼす原料粉末の影響”，日本機械学会論文集A編，第72巻，第713号，2006.

表面改質に基づいた新規粒子分散操作法と評価

05505

助成対象者 高井千加 名古屋工業大学

研究指導者 藤正督 名古屋工業大学 助教授

研究成果の概要

ナノテクノロジーの発展に伴い粒子径をナノオーダーで制御することが可能となった。粒子径のナノ化に伴い表面が活性化し、粒子の表面物性が特異な性質として現れ材料に反映される。これらの性質を最大限に発揮させるためには材料中にナノ粒子がよく分散していることが必要である。しかしナノ粒子は表面活性であることから分散媒やマトリックス中で容易に凝集体を形成し、その凝集力は強固である。分散媒の種類の違いなどの分散系の違いにより粒子間相互作用が変化し粒子の分散凝集機構が異なるため、分散系に適した粒子分散性制御法が必要である。本研究では新規表面処理法を提案し、ポリマーマトリックス中ナノ粒子の分散性を向上させることを目的とした。本手法は第一段階として粒子表面改質、第二段階としてポリマーコーティングの二段階からなる反応である。粒子表面を分子レベルで設計しマトリックスライクに変化させることにより粒子とマトリックス間の界面相互作用を減少させる。またコーティングすることにより粒子間に距離を設け、みかけの相互作用を減少させることが期待できる。

本報告ではポリマーマトリックスとしてポリイミド、分散ナノ粒子としてシリカ粒子を用いた。表面改質はオートクレーブ法により行い、シランカップリング剤APTS（アミノプロピルトリエトキシシラン）を用いて粒子表面にアミノ基を導入し改質粒子を得た。コーティング粒子は改質粒子にポリイミドのモノマー

であるPMDA（無水ピロメリット酸）、DDE（ジアミノジフェニルエーテル）を交互に反応させることにより得た。各粒子のFT-IRスペクトルから反応の進行を確認し、TG/DTAの重量減少から粒子表面の有機層を定量評価した。Fig. 1に試料のTEM観察結果を示す。表面処理を施したナノ粒子の分散性が向上したことを確認した。またTG/DTA、FT-IR測定結果により粒子表面のキャラクタリゼーションを行うことができた。本方法はナノコンポジット中ナノ粒子の分散性を向上させる上で有効な方法であるといえる。これによりナノ粒子の性質を効率よく発揮させることができると考えられ、関連分野の今後の進展への寄与が期待できる。

最後にご援助いただいたホソカワ粉体工学振興財団に深く感謝申し上げます。

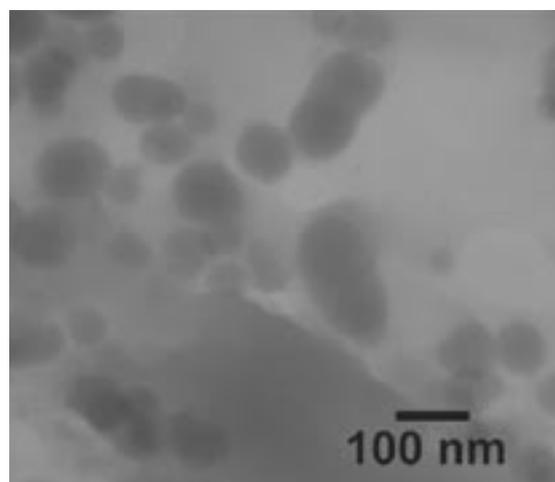


Fig. 1 表面処理シリカ粒子/ポリイミドコンポジットのTEM写真

革新的DDS用ハイブリッドナノ粒子の超臨界水熱合成

05506

助成対象者 佐々木 隆 史 東北大学多元物質科学研究所 博士後期課程2年

研究指導者 阿 尻 雅 文 東北大学多元物質科学研究所 教授

成果の概要

蛍光体ナノ粒子による生体内イメージングを代表とした、非侵襲的な診断・治療法の開発は、今後の医療技術発展において中核を担うものと予想できる。そこで使用される医療用ナノ粒子には、Drug Delivery System (DDS)へ適用可能な安全性と性能の両方が要求される。当研究室ではこれまで、超臨界・亜臨界状態における水熱反応を利用して、無機酸化物ナノ粒子の合成を進めてきた。最近では、反応系中に有機分子を加えることで、粒子表面が有機物で修飾された有機-無機ハイブリッドナノ粒子の合成も可能となる事を

明らかにしている。本研究ではこの超臨界水熱法を利用し、がん診断・治療への応用が可能なハイブリッドGd(OH)₃ナノ粒子の合成を目的とした。

ハイブリッドナノ粒子の合成には、Fig.1に示す流通式超臨界水熱合成装置を使用した。この装置では、高圧ポンプにて送液される超臨界水と反応溶液(アモルファスGd(OH)₃濁液)が瞬時に混合されるため、反応溶液の急速な昇温が可能となる。よって、数秒オーダーの短い時間で粒子を合成することができる。この反応時間の短さを利用することで、ハイブリッド化させたい有機物を分解させることなく粒子表面へ修飾する事が可能になる。本研究では、表面修飾剤として

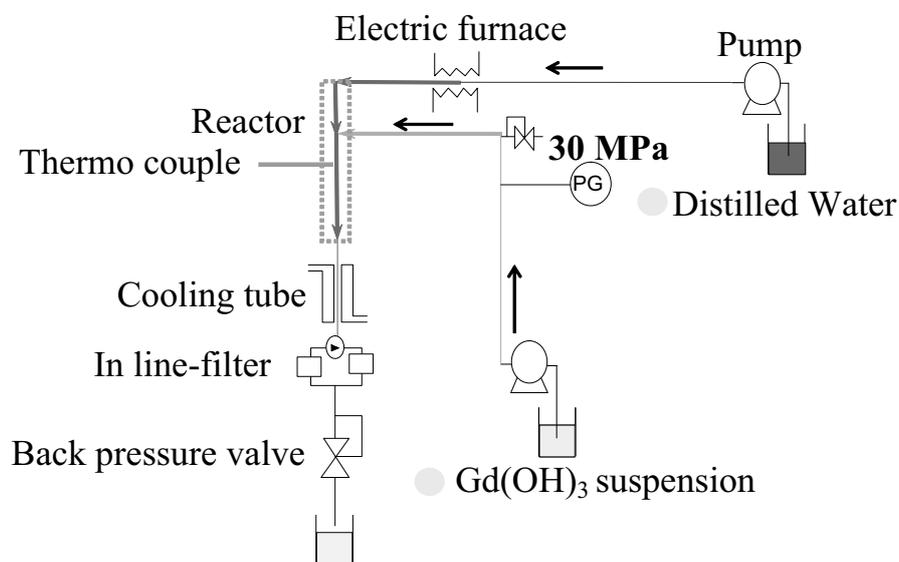


Fig. 1 流通式超臨界水熱合成装置

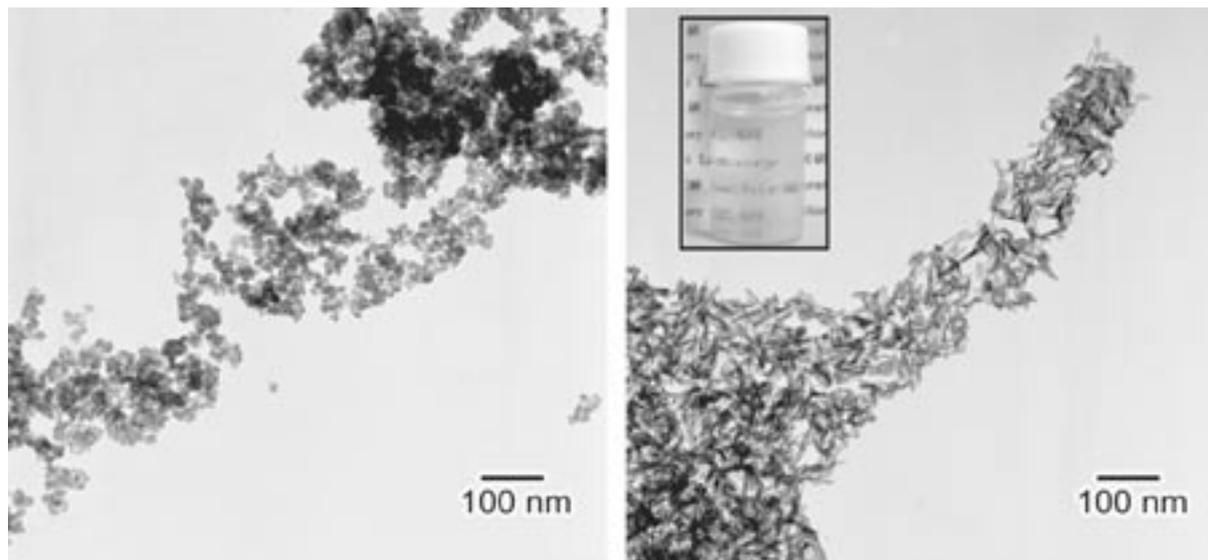


Fig. 2 作製した $Gd(OH)_3$ ナノ粒子のTEM像および分散写真：こはく酸修飾（左）、クエン酸修飾（右）

こはく酸およびクエン酸を選択した。

合成したハイブリッド $Gd(OH)_3$ ナノ粒子のTEM像をFig. 2に示す。こはく酸存在下で作製した粒子のサイズは10nm, クエン酸存在下では30nm程度であることが分かる。これらの粒子に対するIR測定を行った結果, 粒子表面にそれぞれの修飾剤が存在している事を確認し, ハイブリッドナノ粒子形成が可能であることを明らかにした。また, こはく酸で修飾したナノ粒子については, 担がんハムスターを利用した生体実験も可能であることを明らかにしており, 生体への安全性も確認した。さらに, 水溶液中において均一に分散するクエン酸修飾ナノ粒子(Fig. 2挿入図)は, 核磁気共鳴画像へ応用可能であることも明らかとした。以上, 超臨界・亜臨界水熱合成を援用することで, DDS用ハイブリッドナノ粒子の合成が可能であることを明らかにした。

学会発表

- 1) 佐々木隆史, 田中研, 大原智, 梅津光央, 名嘉節, 阿尻雅文, “医療応用を目指したハイブリッド無機ナノ粒子の超臨界水熱合成”, 第38回化学工学会秋季大会.
- 2) 佐々木隆史, 大原智, 梅津光央, 高見誠一, 名嘉節, 阿尻雅文, 鍋田千賀, 市川秀喜, 福森義信, “超臨界水熱法によるGd中性子捕捉療法用新規無機ナノ粒子の調製”, 粉体工学会第41回技術討論会.

- 3) 佐々木隆史, 田中研, 大原智, 梅津光央, 名嘉節, 阿尻雅文, “医療応用へ向けたDDS用ハイブリッドナノ粒子の超臨界水熱合成”, 第3回東北大学バイオサイエンスシンポジウム.
- 4) 佐々木隆史, 大原智, 梅津光央, 高見誠一, 名嘉節, 阿尻雅文, 鍋田千賀, 市川秀喜, 福森義信, “超臨界水熱法によるドラッグデリバリーシステム用無機有機ハイブリッドナノ粒子の調製”, 21世紀COE若手シンポジウム.
- 5) Takafumi SASAKI, Satoshi OHARA, Mitsuo UMETSU, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI, Chika NABETA, Hideki ICHIKAWA, Yoshinobu FUKUMORI, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Organic -Inorganic Hybrid Nanocrystals : Application to Neutron Capture Therapy”, ISSF 2006.
- 6) Takafumi SASAKI, Satoshi OHARA, Mitsuo UMETSU, Takashi NAKA, Tadafumi ADSCHIRI, Chika NABETA, Hideki ICHIKAWA, Yoshinobu FUKUMORI, “Supercritical Hydrothermal Synthesis of Hybrid nanoparticles; I. Application to Drug Delivery System”, ISHR & ICSTR 2006.

発表論文

- 1) 佐々木隆史, 大原智, 梅津光央, 名嘉節, 阿尻雅文, 鍋田千賀, 市川秀喜, 福森義信, “超臨界水熱法によるGd中性子捕捉療法用新規無機ナノ粒子の調製”, 粉体工学会誌 43, 440-444 (2006).

粒子層乾燥過程における粒子構造形成シミュレーション

05507

助成対象者 西浦 泰介 同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻
博士後期課程1年

研究指導者 日高 重助 同志社大学大学院工学研究科工業化学専攻 教授

研究成果の概要

微粒子懸濁液の乾燥プロセスは機能性材料の製造過程において顆粒や粒子薄膜の形成に広く用いられている。また微粒子の自己組織化現象を利用することにより新機能の発現が期待される微粒子材料の創製においても、乾燥プロセスを用いた粒子配列制御が盛んに行われている。これら材料に目的とする機能や性質を持たせるためには適切な材料構造の設計が必要である。そのため、構造に大きな影響を与える乾燥過程での粒子-流体挙動を正確に理解して乾燥プロセスを制御することが重要である。しかし、実験ではサブミクロンサイズの粒子の運動挙動や流体流れの観測、粒子に働く作用力についての微視的な検討が困難であるために、乾燥過程での構造形成機構については未解明な点が多い。そのため、目的とする材料機能に適した構造を得るための乾燥プロセス条件を選定することは非常に困難である。

そこで本研究では、乾燥過程での粒子挙動および流体流れの観察と時々刻々と変化する粒子間および粒子-流体間の相互作用力について詳細な検討を可能にするシミュレーション法の開発を行った。個々の粒子挙動はDEM(Discrete Element Method)により計算し、気-液二相流体流れは直行格子を用いて計算負荷を抑えながらも従来の差分法よりも遥かに精度良く気-液二相流体流れを計算することが可能なCIP(Cubic Interpolated Propagation)法を用いた。粒子間および

粒子-流体間の相互作用力としてvan der Waals力、静電斥力、横および縦毛管力、粒子間接触力、液膜付着力、流体抵抗力、潤滑力、ブラウン揺動力を考慮し、気液間の蒸気圧差をFickの拡散法則に適用して微粒子懸濁液の乾燥現象を表した。

薄膜状の懸濁液に対して乾燥シミュレーションを行い、実験結果との比較により本シミュレーション法の信頼性を確認した。まず、懸濁液中の粒子分散状態が乾燥により得られる粒子充填構造に及ぼす影響を検討するために、単分散シリカ粒子($0.5\mu\text{m}$)懸濁液のpHを変化させて乾燥実験およびシミュレーションを行った。シミュレーションにより得られた乾燥過程の一例をFig.1に示す。初期状態として液中に良分散している微粒子群は乾燥が進むに連れて濃縮される。そして粒子表面間の吸引力が支配的になる距離まで粒子が近

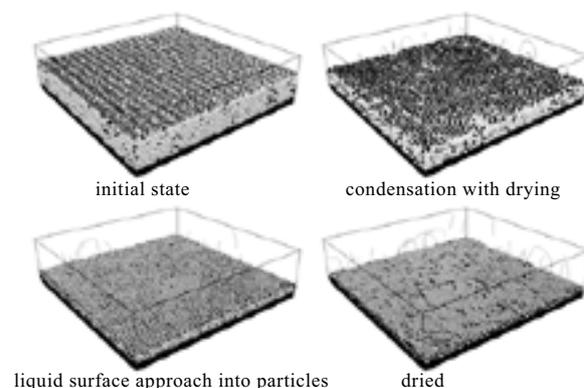


Fig. 1 Drying behavior of suspension film.

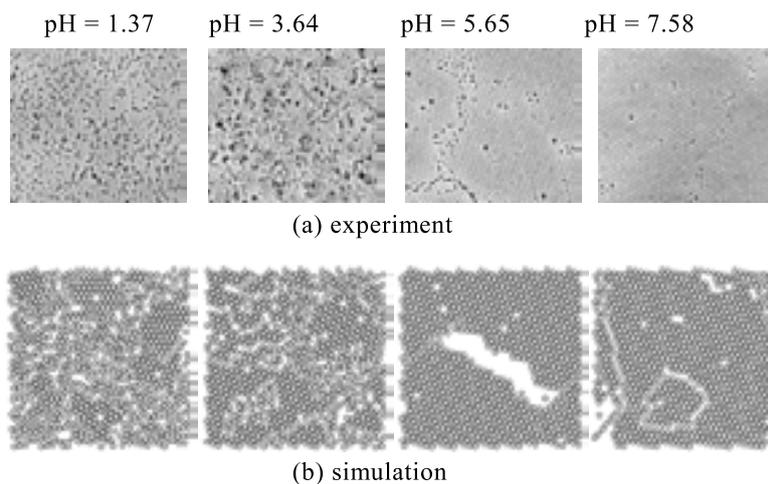


Fig. 2 Comparison of structure of dried suspensions.

づく凝集が起こる。さらに乾燥が進み、液面が粒子層内部に侵入するとともに粒子は再配列を起こしながら安定な緻密構造を形成することが伺えた。乾燥により得られた表面構造はFig.2に示すようにpHの増加(良分散)にともなって緻密になり、実験とシミュレーションで良く一致した。また、乾燥速度の影響も同様にシミュレーションと実験で表面構造が良く一致した。

つぎに、微粒子懸濁液の液滴乾燥実験およびシミュレーションを行った。pHの異なるシリカ懸濁液を温度373Kで噴霧乾燥させて得られた顆粒の内部構造を浸液透光法により観察した。内部構造はFig.4(a)に示すように懸濁液中の粒子が凝集状態(pH=1.37)で中

空、分散状態(pH=7.58)で中空構造の割合が多かった。つぎに懸濁液滴の乾燥シミュレーションを行い、Fig.3に乾燥過程での粒子および流体挙動を示す。懸濁液滴は表面張力により球形を保ちながら乾燥が進み、徐々に気液表面で粒子の凝集が起こる。さらに乾燥が進み液面が粒子層内部に侵入すると内部の粒子群も凝集して顆粒を形成した。乾燥終了後における顆粒内部の断面構造をFig.4(b)に示す。実験と同様に懸濁液中の粒子が凝集している時は中空構造が得られた。

以上より薄膜状および液滴状の懸濁液乾燥シミュレーション結果は実験結果を良く表しており、本手法の信頼性が確認できた。本シミュレーション法を用いることにより乾燥過程で生じる粒子-流体流れの微視的な観察と粒子間および粒子流体間の相互作用力を時々

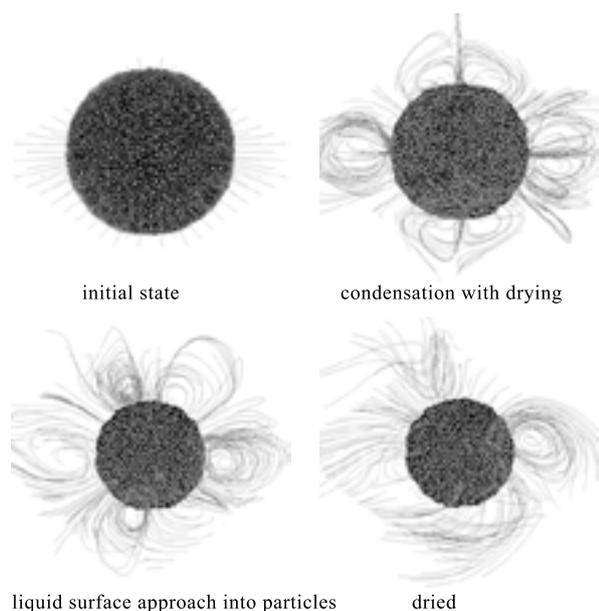


Fig. 3 Drying behavior of suspension droplet.

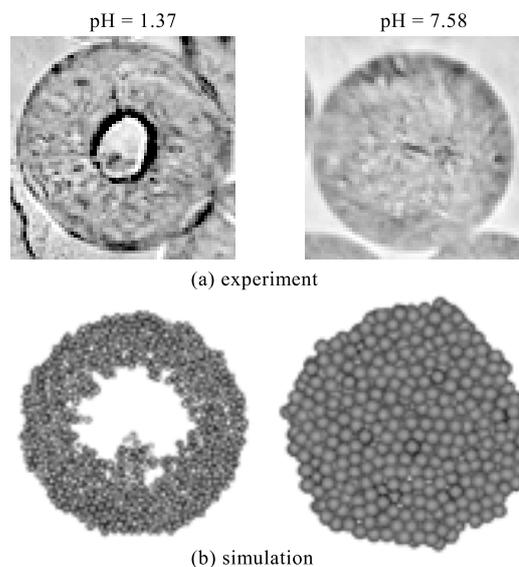


Fig. 4 Granule structure of dried suspension droplet.

刻々と調べることができるため、それら作用力と乾燥により形成する構造との因果関係を詳細に検討することが可能である。これにより、積層コンデンサやプラズマディスプレイパネルなどの電子部品を製造するプロセスの一つである乾燥プロセスを設計する上で有用な知見が得られると期待できる。

学会発表

- 1) 西浦泰介, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “DEMとCIP法を用いたスラリー乾燥挙動のハイブリッドシミュレーション”, 化学工学会第71回年会, 東京, 2006年3月.
- 2) 西浦泰介, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “固体微粒子懸濁液の乾燥挙動に対するDEM-CIPハイブリッドシミュレーション”, 日本混相流学会年会, 金沢, 2006年8月.
- 3) 田辺浩之, 西浦泰介, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “微粒子けん濁液滴の乾燥挙動シミュレーション”, 粉体工学会夏期シンポジウム, 仙台2006年8月.
- 4) 西浦泰介, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “DEM-CIP法による固体微粒子懸濁液の乾燥挙動シミュレーション”, 化学工学会第38回秋季大会, 福岡, 2006年9月.

新規機能性微粒子材料創製のための粒子形態制御法

05508

助成対象者 門田和紀 同志社大学大学院工学研究科 博士後期課程2年

研究指導者 日高重助 同志社大学工学部 教授

研究成果の概要

本研究は、機能性粒子の設計において極めて重要である粒子形状を、粒子製造過程である晶析操作中で制御するために、溶液中での結晶成長メカニズムについて解明を試みたものである。結晶成長メカニズムには、現在も溶液からの核形成の問題、過飽和溶液が結晶成長に及ぼす影響、結晶界面の状態など非常に多くの問題が潜んでいる。そこで申請者は過飽和状態の溶液構造について熱量測定およびMD法を用いて検討した。過飽和な溶液中には溶質分子の会合体であるクラスターが存在することが分かった。つづいて、低過飽和溶液中において結晶界面近傍の溶質分子および溶媒分子の濃度分布を調べると、界面に近づくにつれて溶質分子の濃度が低くなり、溶媒分子の濃度が高くなることが分かった。しかし、過飽和度が高くなると界面近傍では溶質濃度が高くなり、その溶質はクラスターを形成して界面に付着していることを確認した。これらの分子挙動はMD法を用いて原子レベルで調べた。界面付近での溶質分子の取り込みが分かれば結晶形状設計の上で非常に役立つ情報を得ることができるためである。また申請者は、これまでにほとんど研究が進んでいない媒晶剤が結晶表面に及ぼす影響を解明した。媒晶剤が結晶のある特定の結晶面に付着することによってその面の結晶成長速度を低下させることにより形状を変化させることが分かった。さらに、溶媒として水の代わりにメタノールやエタノールなどの貧溶媒を用いることで形状が樹枝状や柱状をとるメカニズムを非

平衡MD法により明らかにした。過飽和度によって沿面成長と付着成長というメカニズムが異なるために形状変化が起こることが分かった。また、MDで得られた界面情報をphase-field法を用いることで結晶形態変化の経時変化をよりマクロに観察することができた。これらの研究により溶液中での析出粒子の形態機構に関するミクロからマクロな情報を得ることができ、今後医薬品分野などでの発展が期待される所望の結晶形状を得るために添加するテイラーメイド添加剤における粒子設計にも応用できると考えられる。

学会発表

- 1) Kazunori Kadota, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, "Analysis of dehydration process in crystallization of NaCl by molecular dynamics simulations", 5th World Congress on Powder Technology (Orland) 2006年4月.
- 2) 門田和紀, 谷田智嗣, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, "粒子形状設計に関するシミュレーション", 粉体工学会第42回夏期シンポジウム, 仙台, 2006年8月.
- 3) Kazunori Kadota, Ikumi Matsumoto, Yoshiyuki Shirakawa, Atsuko Shimosaka and Jusuke Hidaka, "A New Crystallization Method Using Liquid/Liquid Interface for Fabrication of Asymmetric Particles", 第2回国際粉体技術フォーラム(幕張) 2006年11月.

投稿論文

- 1) Kazunori Kadota, Mayuko Wada, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, "Structural dependence of ionic motion at interfaces between NaCl crystal surfaces and supersaturated solutions in crystallization process", *Advanced Powder Technology*, in press.
- 2) Kazunori Kadota, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa and Jusuke Hidaka, "Dehydration process in NaCl solutions under various external electric fields", *Journal of Nanoparticle Research*, in press.

バーガース渦と固体粒子の相互作用の3次元測定

3D Measurement of Interaction between Burgers Vortex and a Solid Particle

05509

助成対象者 田中 洋介 大阪大学工学研究科機械工学専攻 博士後期課程2年
研究指導者 辻 裕 大阪大学工学研究科機械工学専攻 教授

成果の概要

1. 緒言

近年、乱流中における粒子群の特徴的な集中¹⁾が注目されている。本研究では、相互作用の素過程である単一渦と単一粒子の相互作用に注目する。単一渦として、乱流要素渦の簡素化モデルであるBurgers渦²⁾を考え、実験により発生させる。2次元PIV計測によって速度場を求め、単一粒子による渦への影響を評価する。

2. 実験装置

図1に本実験で用いた装置を示す。水槽底部に観測窓を設けることで、渦の2次元断面をPIV計測(カメラ: 512×512pixel, 250frame/sec, 光源: CW Ar 2.8Wシート厚2mm, トレーサー粒子: 50 μ m)により、観測する。水の流れ方向は、図1の水槽(断面150mm×150mm, 高さ1000mm)上部から下部に向かって流れ、水槽側面よりポンプによって上部へと循環している。水槽上部に設置した回転円板(ϕ 60mm)をモーター駆動(1000rpm)することで、渦を発生させる。

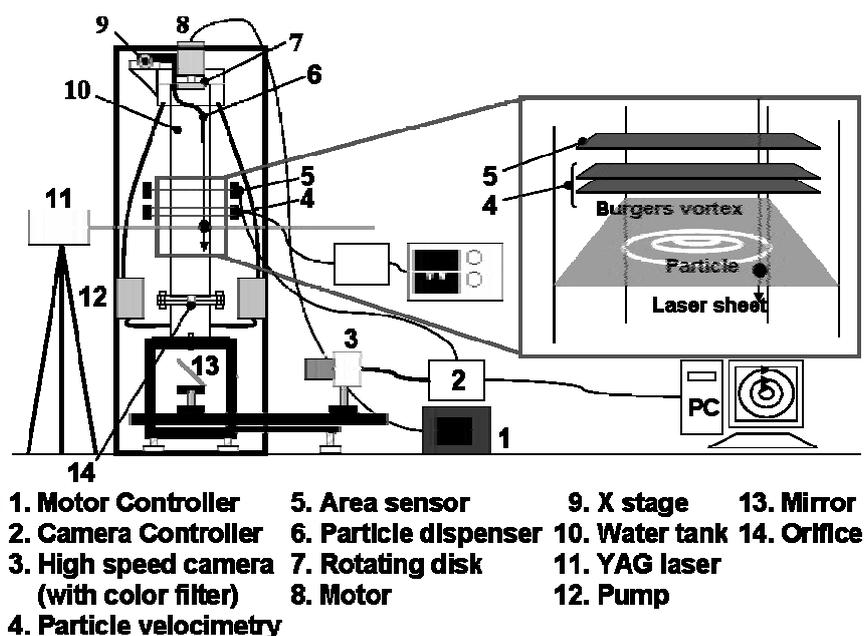


Fig. 1 Experimental setup.

水槽上部より投入された粒子(材質:アルミナ, 直径3 mm, 比重2.59)が自由落下し, エリアセンサを通過することで, 相互作用の撮影が開始される(図1拡大部)。本実験のレイノルズ数は176である(オリフィス直径:20mm, 流速7.1mm/sec, 水温30℃)。

3. 実験結果と考察

影響を表す変数を渦度場と発散場の釣り合いB.V.D. (Balance between Vorticity and Divergence)と考えると以下のように定義する。

$$B.V.D.(r,\theta) = |\omega(r,\theta)| - |\text{div}u(r,\theta)| \quad (1)$$

図2に粒子が作用している際の渦度場とB.V.D.場を比較する。B.V.D.場では渦度場で見られない粒子による影響(白色領域)と渦度が同時に可視化されることがわかる。渦と粒子の代表値をB.V.D.の最大値, 最小値とし観察を行う。

図3に粒子とB.V.D.場間の距離 z/lb によるB.V.D.max, B.V.D.minの変化を粒子が強制渦領域($r/lb < 1.12$)と自由渦領域($r/lb > 1.12$)に分けて示す。 lb は

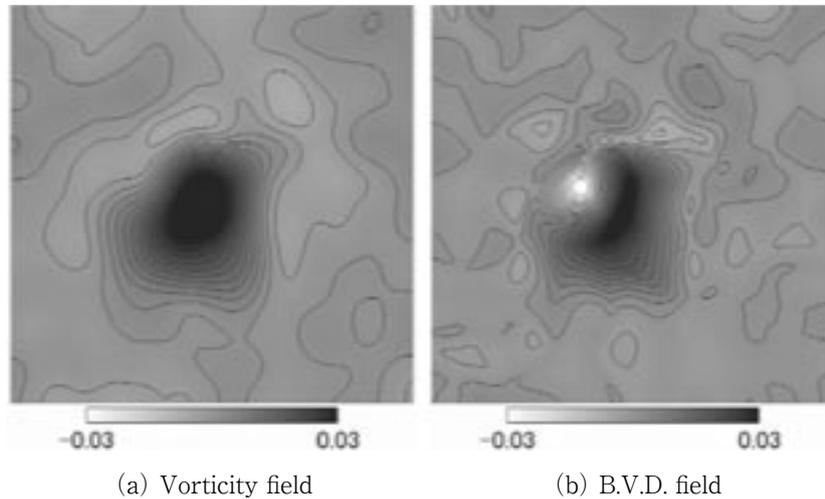


Fig. 2 Vorticity field and B.V.D.field.

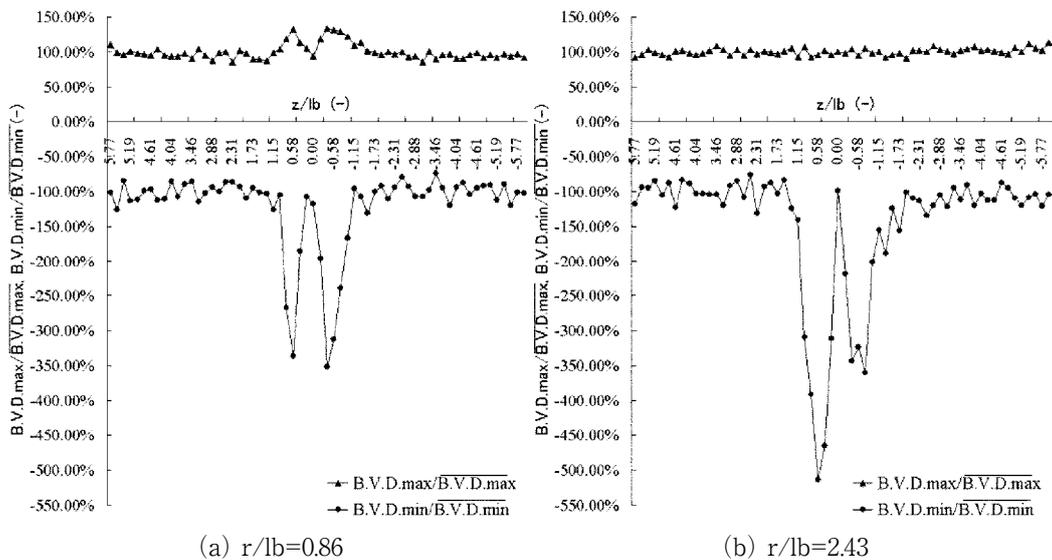


Fig. 3 B.V.D.max and B.V.D.min in z/lb .

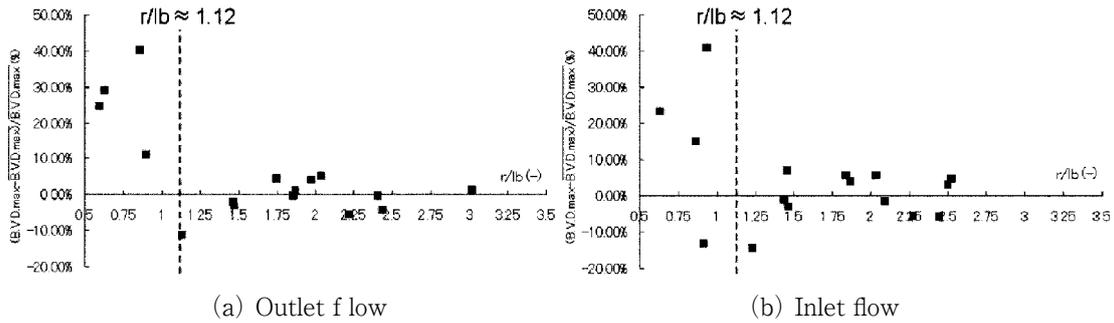


Fig. 4 Outlet and Inlet flow in r/lb .

Burgers渦の代表スケールを示す。B.V.D.minは通過領域によらず粒子接近による吹出し吸込み時にピークを持つが、B.V.D.maxは強制渦領域通過時に増加する。図4は吹出し吸込みによるB.V.D.maxの増加を r 方向について示したものであり、同様に強制渦領域に増加が見られる。

4. まとめ

本研究により、単一落下粒子前後に発生する吹出し吸込み流れが、Burgers渦に与える影響が明らかになった。

1. 粒子が自由渦領域より強制渦領域を通過する場合に、B.V.D.maxの増加率が大きくなる傾向が観測された。
2. 強制渦領域を通過する粒子の前方と後方に生じる吹出し吸込み流れにより、2度B.V.D.maxが増加する。
3. B.V.D.場の変化を3次元場として観察できた。

文献

- 1) J.K.Eaton et al (1994): Preferential Concentration of Particles by Turbulence, Int.Multi.flow. 20: pp169-209.
- 2) J.M.Burgers (1948): A Mathematical Model Illustrating the Theory of Turbulence, Adv.Appl. Mech. 1: pp171-199.

学会発表

- 1) Yohsuke Tanaka, Takuya TSUJI, Toshihiro KAWAGUCHI, Toshitsugu TANAKA and Yutaka TSUJI, "Experimental study on the interaction between Burgers vortex and a solid particle using 2D PIV measurement", 2006 59th Annual Meeting of the APS Division of Fluid Dynamics, Tampa Bay, Florida, USA, November 19-21, 2006.
- 2) Yohsuke TANAKA, Kazuaki OTSU, Toshihiro KAWAGUCHI, Yutaka TSUJI, "Experimental study on the interaction between Burgers vortex and a solid particle using 2D PIV measurement", International Symposium on Advanced Fluid/Solid Science and Technology in Experimental Mechanics, Sapporo, Japan, September 11-14, 2006.
- 3) 田中洋介, 大津一晃, 川口寿裕, 辻裕, "単一固体粒子による単一乱流要素渦(Burgers渦)に及ぼす影響に関する実験的研究", 日本流体力学会年会2006, 九州大学箱崎キャンパス, 9月15日-17日, 2006.

リポソームの表面修飾とその生体相互作用の評価

05510

助成対象者 中野浩士 岐阜薬科大学 製剤学教室 博士後期課程1年

研究指導者 竹内洋文 岐阜薬科大学 製剤学教室 教授

成果の概要

リポソームは有用な薬物担体粒子の一つである。リポソームは脂質二重膜から構成されているため、内水相に親水性薬物を、疎水部に疎水性薬物を封入することが可能である点や、その粒子径及び表面修飾の調整が容易であるといった利点を有する。我々はこれまでに、リポソームを末端疎水化ポリビニルアルコール (PVA-R) で表面修飾すると、生体内で異物として認識されにくくなり、細網内皮系 (RES) 移行性を回避し、血中滞留性が向上することを報告している。今回、マウスマクロファージ細胞であるJ774細胞を用いて、リポソームの表面物性がマクロファージ細胞との相互作用に与える影響について検討した。

未修飾及びPVA-R修飾リポソームを用いて、それぞれのマクロファージ細胞に対する相互作用評価を行った。その結果、PVA-R修飾リポソームではマクロファージ細胞との相互作用の減弱が認められた。これはリポソーム表面に立体的なPVA-R層が形成しているため、マクロファージ細胞との相互作用を減弱したと考えられた。また、リポソーム組成中のコレステロール含量がマクロファージ細胞との相互作用に及ぼす影響を検討した結果、組成中のコレステロール含量が高いリポソーム (卵黄レシチン:コレステロール=5:5 モル比, EPC55) では、他の組成と比較して高い相互作用が認められた。EPC55は高コレステロール含量のため、リポソーム自体の疎水性が高くなり、マクロファージ細胞に取り込まれやすかったと考察さ

れた。また、PVA-R修飾したEPC55リポソームでは、他の組成の未修飾リポソームと同程度の相互作用が認められた。脂質組成中のコレステロール含量が高くなると、リポソーム膜中にコレステロールのクラスターを形成することが知られている。そのため、コレステロール含量が50%と高いEPC55リポソームにおいてもクラスターの形成が予想される。このクラスターがリポソーム表面へのPVA-Rの均一なコーティングを阻害した結果、PVA-R層のマクロファージ細胞への相互作用抑制効果を十分に減弱できなかったと推定された。次に、他の部分疎水化ポリマーとして部分疎水化ヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC-R) を用いて、リポソーム表面を修飾し同様の評価を行ったところ、HPMC-R修飾リポソームはPVA-R修飾リポソームと比較して、高い相互作用が認められた。HPMC-Rの疎水部は、PVA-Rとは異なり分子内に存在する。そのため、形成するポリマー層の状態が異なり、マクロファージ細胞との相互作用が変化する可能性が示唆された。以上の結果は、動物での血中滞留性評価と相関する傾向が認められた。

本研究から得られた知見から、PVA-R修飾リポソームとマクロファージ細胞との相互作用にPVA-R層が大きく影響していることが示唆された。また本評価系は、長期血中滞留を目的としたリポソームの組成、最適な修飾ポリマーを予測できる手段となりうることが示唆された。

学会発表

- 1) 中野浩士, 竹内洋文, フローサイトメトリーを用いたリポソームと細胞との相互作用評価, 日本薬学会第125年会 (仙台, 2006).
- 2) Koji Nakano, Hirofumi Takeuchi, Effect of surface properties of liposomes coated with a modified polyvinyl alcohol (PVA-R) on the interaction with J774 cells, Asian Pharmaceutics Graduate Congress (Singapore, 2006).

交流磁場中で著しく発熱する新規フェライトの微粒子化

05511

助成対象者 平澤英之

愛媛大学大学院 理工学研究科 物質生命工学専攻 博士後期課程2年

研究指導者 青野宏通

愛媛大学大学院 理工学研究科 物質生命工学専攻 助教授

研究成果の概要

近年、癌の新しい治療法として熱凝固療法が注目されている。これはDDS (drug delivery system) の原理を用い、標的指向性を持たせた磁性微粒子を体内に投与し、外部から交流磁場を印加する事により試料を発熱させ、癌細胞を壊死させるという方法である。従来、本治療法に用いる磁性材料としては FeFe_2O_4 が有効であると検討されてきたが、我々はこれまでに MgFe_2O_4 の方が安定かつ優れた発熱特性を示すことを発見した。さらに、 Mg^{2+} の一部をイオン半径の大きい Ca^{2+} で置換させた $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ では MgFe_2O_4 の約2倍の発熱特性を得ることがわかった。そこで本研究では、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ について交流磁場中での発熱機構を明確にし、いっそう優れた粉末材料を設計する手がかりを得るため、粒子径や結晶子径などの基礎的物性、結晶構造、磁氣的性質と発熱特性との関係について検討を行った。

試料の作製には、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、及び $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ の各硝酸塩を純水中に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液中に滴下することで前駆体粉末を作製する逆共沈法を用いた。得られた前駆体粉末を様々な温度で焼成し、それぞれの試料についてその特性を調べた。

Ca^{2+} を置換させた $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ は、 300°C と 800°C

で焼成した試料についてのみ高い発熱特性が確認された。BET法による表面積測定の結果から焼成温度上昇に伴い粒子に凝集が見られ、 300°C で焼成した試料の粒子径が約20nm、 800°C で焼成した試料が約100nmであった。また、Scherrerの式より求めた結晶子径が 800°C 焼成までのいずれも10nm以下であり、粒子径及び結晶子径と発熱特性に関係は見られなかった。次に、TG及びXRDの結果から、 300°C で焼成したものについては水酸化物のアモルファスであり、 800°C では MgFe_2O_4 (立方晶) と CaFe_2O_4 (斜方晶) の混合相と

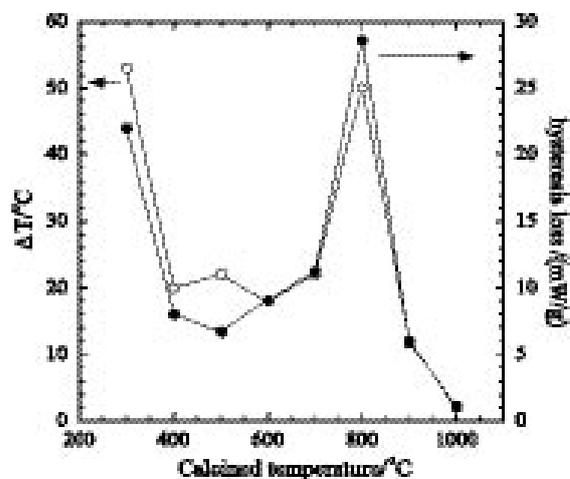


Fig. 1 Relationship between hysteresis loss, ΔT , and calcining temperature for $\text{Mg}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1.0g) in an AC magnetic field (370kHz, 1.77kA/m).

なっていることがわかった。そこでリートベルト解析から格子定数を求めた結果、300℃と800℃は市販の MgFe_2O_4 よりも格子定数に大きな差がみられた。Fig.1に焼成温度と室温からの上昇温度 (ΔT) 及び、ヒステリシス損失の関係を示す。グラフより、交流磁場中の発熱特性はヒステリシス損失が大きく関係していることが明らかであり、300℃と800℃のみ高い発熱が得られた理由として、結晶の歪がヒステリシス損失を増大させた結果であると考えられる。

学会発表

- 1) 内原高大, 平澤英之, 青野宏通, 平岡耕一, 猶原 隆, 野村信福, 前原常弘, 渡部祐司, フェライト粉末を充填させたTi管の交流磁場下での発熱特性, 日本金属学会, 新潟大, 9月(2006年).
- 2) H.Hirazawa, H.Aono, T.Naohara, K.Mori, Y.Hattori, T.Maehara, and Y. Watanabe, Preparation of Fine MgCa-Ferrite Powder Having High Heat Ability under AC Magnetic Field for Thermal Coagulation Therapy, *The 5th International Symposium on Electromagnetic Processing of Materials*, Sendai, Japan, Oct. (2006).

The Second International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials, and Joining Technology for New Metallic Glasses and Inorganic Materials

開催期間：2006年9月6日(水)～9日(土)

開催場所：ホテル日航倉敷(岡山県倉敷市阿知3-21-19)

05001

報告者 大阪大学接合科学研究所 所長 野城 清

成果の概要

材料界面の評価と制御に関する国際会議が、2006年9月6日～9日に倉敷市のホテル日航倉敷において開催された。この会議は、粉体を含む材料の界面に関する学問横断的な国際会議として企画されたものであり、2003年9月に第1回国際会議が開催された。今回は、第1回国際会議のスコープであるInternational Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materialsに関するセッションに加えて、大阪大学接合科学研究所が東北大学金属材料研究所と東京工業大学応用セラミックス研究所と連携して進めている、文部科学省三大学連携プロジェクト「金属ガラス・無機材料接合技術開発拠点」に関する特別セッションや、21世紀COEプログラム「構造・機能先進材料接合技術開発拠点の形

成」に関する特別セッションなどが行なわれた。

9月6日に会議登録とレセプションが開催され、チェアマンである野城 清 接合科学研究所所長より挨拶が行なわれた。翌7日より9日まで表に見るような予定で会議が進められた。特に7日に行なわれた粉体に関するセッションでは、日本学術振興会第124委員会との連携により国内外から多くの発表が行なわれた。発表件数は、オーラル、ポスターを含め合計167件であり、海外からはほぼ半数の発表が行なわれた。会議参加者は200名であり、海外からは15ヶ国より80名が参加した。また、8日午後には倉敷の小旅行に加えて、夜にはバンケットが開催され、参加者の懇親を深めた。なお、本会議にて発表された論文は、ピアレビューを経て、米国セラミックス学会より論文集として発行される予定である。

シンポジウムの概要

Date:	Time	Program	
Sept. 6 (Wed)	14:00 - 18:00	Registration & Check-in	
	18:30	Reception	
	19:30	Dinner	
Sept. 7 (Thu)	6:30 - 8:00	Breakfast	
	8:30-12:00	Session A: 金属ガラス・無機材料接合	Session B: ナノ粒子と粉体
	12:00 - 13:30	Lunch	
	13:30 - 17:00	Session A: 金属ガラス・無機材料接合	Session B: ナノ粒子と粉体
	17:20 - 18:50	Poster Session	
	19:00	Dinner	
Sept. 8 (Fri)	6:30 - 8:00	Breakfast	
	8:30 - 12:00	Session C: 界面評価と制御	Session D: エネルギーと環境
	12:00 - 13:00	Lunch	
	13:30 - 18:00	Excursion	
	19:00 - 19:30	Cocktail	
	19:30	Banquet	
Sept. 9 (Sat)	6:30 - 8:00	Breakfast	
	8:30 - 12:00	Session E: スマートプロセステクノロジー	Session F: マテリアルデザイン
	12:00 - 13:30	Lunch	

第 24 回プラズマプロセッシング研究会

The 24th Symposium on Plasma Processing (SPP-24)

開催場所：千里ライフサイエンスセンター（大阪府豊中市）

06002

報告者 大阪大学 接合科学研究所 教授 節原 裕一

開催の目的

本シンポジウムは、応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会主催で毎年1月下旬に開催しており、最初に開催されてから今回(2007年)で第24回を迎え、我が国で開催されているプラズマプロセッシングに関するシンポジウムでは最も伝統ある会議の一つとなっております。本シンポジウムの目的は、プラズマ物理・プラズマ化学の研究者をはじめ、原子・分子物理、薄膜・表面の物理・化学、電子工学等、プラズマプロセッシングに関わる多分野の研究者を一堂に集め、プラズマを接点とする境界分野における問題点とその解決方法を議論し、新たな問題点の発掘や新しいプロセッシングの可能性を追求することにあります。

シンポジウム等の規模、参加者数、内容等

1) 規模、参加者数：330名

2) 総講演件数：201件

3) 招待講演

・特別講演

「プラズマエレクトロニクスの新しい展開に向けて」

菅井 秀郎 氏（名古屋大学工学研究科・教授）

「有機発光デバイスの現状と展望」

城戸 淳二 氏（山形大学工学部・教授）

・指定テーマ講演

「プラズマ分光—現状と展望—」

藤本 孝 氏（京都大学・名誉教授）

「酸化物の原子制御エピタキシーと機能開発」

川崎 雅司 氏（東北大学金属材料研究所・教授）

・セッション内招待講演

「プラズマを利用したナノ粒子の合成とその適用」

福井 武久 氏（ホソカワ粉体技術研究所）

「カーボンナノウォールの創製と応用」

堀 勝 氏（名古屋大学・教授）

4) 一般講演：195件（口頭発表：58件、ポスター発表：137件）

成果の概要

この度、平成19年1月29日から1月31日までの3日間にわたって開催致したシンポジウムでは、講演総数201件、参加者数も300名を越える規模となり、今回で第24回目を迎える本シンポジウムの歴史の中でも、最も盛会にて幕を下ろすことができましたことを、御財団への感謝と共に、ここに謹んで御報告申し上げます。（これまで開催されてきた当シンポジウムでの講演件数ならびに参加者数は、概ね150件ならびに250名程度であり、今回は何れにおいても記録を塗り替える規模となりました。

今回のシンポジウムでは、ナノテクノロジー分野（ナノ粒子、ナノ構造物質、超微細加工）、バイオテクノロジー分野、さらには環境応用分野と共に、実用的なプロセスへの期待の高い大気圧プラズマプロセス等もスコープに加え、ナノ粒子・粉体工学とプラズマ応用技術との関わりについても総合的な議論ができるように配慮いたしました。

ナノ粒子プロセスに関しては、初日に『セッションA1：ナノテクノロジー【ナノ粒子プロセス】』と題するセッションを設け、ナノ粒子の合成と表面改質に

関する盛んな議論が展開されました。特に、本セッションの冒頭では、ホソカワ粉体技術研究所の福井武久殿に、「プラズマを利用したナノ粒子の合成とその適用」と題して招待講演を戴き、多数の聴衆より好評を博しました。

さらに、上記のセッションに加えて、ナノクラスターならびにナノ粒子の合成手法（レーザーアブレーション、液中プラズマ、熱プラズマ等）ならびに利用技

術に関する多数の講演があり、最新の研究成果に基づく盛んな議論が交わされました。また、ナノカーボン材料をはじめとするナノ構造物質の合成と応用に関する発表に加えて、製造プロセスにおけるプラズマ制御の重要性や精密な制御手法についても多くの発表がなされ、今後の発展を視野に入れた議論が展開されました。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No 14 2006 年報

2007年5月発行

発行所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地

TEL. 072(867)1686

FAX. 072(867)1658

印刷所 (株)NPCコーポレーション

〒530-0043 大阪市北区天満1丁目9番19号

TEL. 06(6351)7271
