

※ 複写可 ※

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.1 1993 年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
Hirakata-Shi Osaka 573 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、私の父が大正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、この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

1. 挨拶.....	理事長 細川 益男...	1
2. 財団設立を祝して	理 事 井伊谷鋼一...	2
3. 事業内容と実施状況		3
4. 役員等名簿		5
5. 平成5年度助成・援助事業		7
6. 研究成果等報告（概要）		11
6-1 研究助成成果報告		15
6-2 シンポジウム等開催援助成果報告		79
6-3 海外渡航者援助成果報告		83
6-4 研究者育成の助成成果報告		111
6-5 出版物刊行援助成果報告		115



当財団はホソカワミクロン株式会社創立75周年を機に平成3年12月に文部大臣の許可のもとに「粉体工学の基礎研究及びそれに携わる研究者の国際交流に対する助成等を通じて、わが国の学術研究の発展に寄与することを目的」として設立されました。

ひるがえって思いますに、ホソカワミクロン株式会社としましては粉体に関する事業で得た成果を粉体学術の振興を通じて社会に還元しようとすることは今始まったことではなく、微々ではありましたが、昭和30年代初頭からのことでありまして、即ち昭和32年には「粉碎」と称する学術雑誌第1号を発刊し、それ以来年刊誌ではありますが、

今日まで37号を数え、毎号の発行部数は約5,000部であり、粉体専門誌としては希有な存在かと思われます。

また昭和43年には、粉体技術談話会（Council of Powder Technology, Japan）を結成して、同年7月には第1回粉体技術講演会を開催いたしました。それ以来この講演討論会は毎年1回大阪、東京で交互に開催し、今までに27回を重ね、全国から200～250名の聴取者を集めて盛会であります。

さらに、この粉体技術談話会の行事として上述の講演討論会及びシンポジウムの開催と共に昭和58年には主として日本で生まれた粉体に関する優れた学術を世界に紹介するため、英文誌“KONA”を創刊し、年刊誌であります。毎号2,000部を出版し、昨年で第11号の発行になります。国内は勿論のこと世界各地の粉体に関連する研究者及び技術者へ広く配布いたしております。号を重ねるにつれて、この雑誌は世界各国から高い評価を得るようになり、第8号よりヨーロッパ、アメリカ及びアジア諸国からのオリジナルペーパーをも掲載するようになりました。

以上縷述述べましたが、粉碎誌第1号発行の昭和32年から数えますと本年で37年になります。日本の粉体工学会が一昨年で35周年を迎えられたそうでありますが、このことは世界の粉体学術界で誇らしいことであると思います。これとホソカワミクロン株式会社の粉体工学、粉体技術啓蒙への努力の年月とがくしくもほぼ一致することはここに特筆すべき事実であろうかと存じます。

本財団の主たる事業は我が国並びに世界の粉体工学の研究に対する助成であります。併せて粉体工学に関連する優れた研究成果に対する褒賞、国際交流への援助、研究発表・シンポジウムなどの開催及びその援助等の諸事業であります。

これらの事業が粉体工学振興のための一つの契機となり、大きな飛躍となり、それが世界の人類文化への貢献につながればこれに優ることはないと思います。

当財団は、これらの設立の主旨に添って諸事業の進展に努め、微力ながら努力して参りたいと存じますので、何卒今後ともご支援、ご鞭撻をここにお願い申し上げまして、年報第1号の発刊のご挨拶といたします。

平成6年1月

理事長 細川 益男

(ホソカワミクロン(株)代表取締役社長)

■財団設立を祝して

ホソカワ粉体工学振興財団が一昨年末に文部省より認可され設立されましたことは我々粉体工学の研究教育と産学官協力に長年努力してきた者にとってはまことに喜ばしいことであります。細川社長の私財の寄付により、このような各種補助事業を個人研究者に提供して頂けることは粉体工学の発展に大きな力となるものと信じます。その設立の主旨を生かして末永く学界に貢献していただけることを念願とするものであります。

このような学界支援の団体としては日清製粉㈱により数年前に設立された粉体工学情報センターがありますが、他には現在の所見当らないので、研究者にとっては貴重な存在であります。

この機会に粉体工学発祥のいきさつと、ホソカワミクロン㈱の発展の歴史を若干私的な事柄も交えてのべ、祝辞に代えさせて頂くことをお許し頂きたいと存じます。私が粉体工学会の前身である粉体工学研究会を始めたのは昭和30年頃でした。終戦後名古屋大学の助教授として復員し、平和な研究題目として選んだサイクロン集塵機の研究が一段落し、微粉のむつかしさと大気汚染の深刻さに思いをいたし、微粒子工学の研究開発に生涯の夢を託したのが昭和20年代後半でした。その頃新技術社の故八木進社長の協力を得て開催した集塵関連の講習会が予想を上回る200名以上の参加者をえたことに勇気づけられて、定期的に研究集会を開いてみようと考えたのが、そのきっかけのように記憶しています。そして粉体工学という名称をつけた頃に、細川鉄工所の研究所が同名を冠して大阪に建設されたのは偶然の一致だったと思います。なお余談になりますが、現社長の父君は名古屋高等工業学校（名工大の前身）の機械科の御卒業で大正時代の始めに会社をつくられて粉碎機の製造をはじめられた由ですが、偶然にも私の父が当時名高工におりまして、父君をお教えしたことがあると伺ったのは奇しき因縁と存じます。特に私が名大から京大へ移って以来何かと細川社長とは御縁があり、現社長は京大化工の御出身であることにもより親しくして頂いて来た次第です。その後同社は世界的な企業となり国内よりも海外の活動の方が大きい程で、同社がスポンサーとなって主宰する粉体技術談話会や、発行する“粉碎”誌と英文誌“KONA”はそれぞれ、年一回ではありますが、同学の士の参加する講演会であり、親しく投稿、閲覧する学術雑誌であります。それに今回のような財団によって行れる研究費の助成、援助金の贈呈は粉体工業研究の仲間にとっては重要な年中行事となっております。

一方、海外では International Fine Particle Research Institute（国際微粉子研究協会 IFPRI）という会員制の研究組合があり、年会費約2万ドルで基礎研究を世界の一流大学にしています。我国でもホソカワミクロン㈱をはじめ5社が入会しておりますが、すでに14年を経過し年1回のセミナー報告会が欧米で交互に開催され確固たる実績をあげております。しかし学会的なものとしては米国の Fine Particle Society が30年以上の歴史はありますが、近年その活動は私有化し弱体化しており、ヨーロッパには独立した学会はなく、我国がむしろ世界をリードする立場にあります。ただ粉体工業技術の展示会としては欧州の Pow. Tec.展と米国の Powder and Bulk Solids 展があり、我国の粉体工業展とならんで三極化しております。21世紀にむけて我国の粉体工学と粉体工業技術の発展が世界に誇る成果をあげることが期待されております。若い研究者と技術者の精進により、ますますこの分野の進歩が促進されることを希望する次第であります。

理事 井伊谷 鋼 一

粉体工学会名誉会長
㈱日本粉体工業技術協会相談役理事
京都大学名誉教授

■ 3. 事業内容と実施状況

3-1 事業の内容

当財団は粉体工学の基礎研究の助成、およびそれに携わる研究者の国際交流に対する援助等を通じて、わが国の学術研究の発展に寄与することを目的として次の事業を行います。

研 究 助 成	粉体に関する研究の中から、その成果が期待されるものに対する助成。
研 究 ・ 成 果 へ の 褒 賞 (KONA 賞)	粉体工学に関する優れた研究成果に対して、KONA 賞を贈呈。
国 際 交 流 へ の 援 助 (海外渡航者援助)	粉体工学に関する研究発表のための渡航等、学術の国際交流に対する援助。
研 究 成 果 ・ 公 開 の 援 助 (シンポジウム等開催援助)	粉体工学に関する研究発表会、討論会、シンポジウム等への援助。
研 究 者 育 成 へ の 助 成	大学院等で研究にはげむ学生らに対する研究者助成金。
出版物の刊行及びその援助	粉体に関する研究成果の論文集並びに論説・解説集等の刊行及び刊行の援助。

上記の諸事業については、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議・承認を得ておこないます。

3-2 実施状況

年次別助成・援助実施状況は下記の通りです。

(件・千円)

	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 件数	択 金額	応募 件数	採 件数	択 金額	応募 件数	採 件数	択 金額	応募 件数	採 件数	択 金額
平成4年度	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
平成5年度	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500

	研究者育成への助成			出版物刊行援助			合計		
	応募 件数	採 件数	択 金額	応募 件数	採 件数	択 金額	応募 件数	採 件数	択 金額
平成4年度	8	5	1,000	1	1	10,000	95	36	46,800
平成5年度	15	5	1,000	2	2	10,065	122	48	40,765



第2回（平成5年度）助成金・援助金贈呈式記念写真

■ 4 . 役員等名簿

(五十音順)

〔理事ならびに監事〕

理 事 長

細川 益男……………ホソカワミクロン(株)代表取締役社長

常務理事

吉田 哲夫……………大阪府立大学名誉教授、大阪市立大学名誉教授

理 事

井伊谷鋼一……………京都大学名誉教授

吉岡 直哉……………京都大学名誉教授

矢野 武夫……………大阪府立大学名誉教授

大塚 昭信……………元名城大学学長

新宮 秀夫……………京都大学教授

渡辺 龍三……………東北大学教授

細川 明彦……………ホソカワミクロン(株)特別顧問

鈴木 昭明……………ホソカワミクロン(株)理事

監 事

松本 恭輔……………(株)百十四銀行頭取

湯浅 光章……………公認会計士 (センチュリー監査法人代表社員)

〔評議員〕

西島 安則……………前京都大学総長

金森順次郎……………大阪大学総長

中川 和雄……………大阪府知事

西尾 正也……………大阪市長

伊夫伎一雄……………(株)三菱銀行会長

川勝 堅二……………(株)三和銀行会長

安部川澄夫……………(株)大和銀行会長

奥田 聡……………同志社大学名誉教授

森川 敬信……………大阪大学名誉教授

荒川 正文……………元京都工芸繊維大学教授

神保 元二……………名古屋大学名誉教授

外山 茂樹……………名古屋大学教授

大島 敏男……………姫路工業大学教授

高橋 幹二……………京都大学教授

井上外志雄……………東京大学教授

宮南 啓……………大阪府立大学教授

向阪 保雄……………大阪府立大学教授

川島 嘉明……………岐阜薬科大学教授

仙名 保……………慶応大学教授

〔選考委員〕

杉本 益規……………富山大学教授
 江見 準……………金沢大学教授
 牧野 和孝……………秋田大学教授
 神田 良照……………山形大学教授
 湯 晋一……………九州工業大学教授
 桑原 好孝……………名古屋工業技術研究所構造プロセス部室長
 辻 裕……………大阪大学教授
 山本 英夫……………創価大学教授
 増田 弘昭……………京都大学教授
 中村 雅彦……………京都工芸繊維大学教授
 東谷 公……………京都大学教授
 野城 清……………大阪大学溶接工学研究所助教授

報告委員

(第 1 次) 小笠原 隆司

大 島 勲

中 島 隆 雄

高 橋 孝 宏

山 崎 隆 夫

藤 田 健 一

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

第 2 次

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

山 崎 隆 夫

■ 5 . 平成 5 年度助成・援助事業

5.1 平成 5 年度 研究助成 (交付対象者31名 総額20,400千円)

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	山 本 英 夫	創価大学工学部生物 工学科 (教授)	セラミック膜によるディーゼルエンジンの排 ガス処理法の開発—SPCP による粒状汚染物 質とガス状汚染物質の同時処理—
2	奥 山 喜久夫	広島大学工学部 (教授)	エアロゾルプロセスによる微粒子製造課程の 評価と形態制御
3	定 方 正 毅	東京大学工学部 (教授)	クラスター、超微粒子測定のための粒子質量 分析計の開発
4	森 康 雄	同志社大学工学部 化学工学科(助教授)	沈降場流動分画法のサブミクロン粒子の粒度 分布測定への応用
5	金 岡 千嘉男	金沢大学工学部 (教授)	定圧衝撃波を利用したナノサイズ超微粒子分 級・薄膜製造装置の開発
6	河 本 邦 仁	名古屋大学工学部 (教授)	中空状 β -SiC 粉末の分散による高性能熱電 半導体の開発
7	塩 見 治 久	京都工芸繊維大学工 芸学部物質工学科 (文部教官助手)	メカノケミカルプロセスにより得られる半導 性氧化物微粒子を利用したガラス複合体に関 する基礎的研究
8	新 原 皓 一	大阪大学産業科学研 究所 (教授)	メカノフュージョン処理によるセラミックス ナノ複合材料の開発
9	吉 村 昌 弘	東京工業大学工業材 料研究所 (教授)	形態制御水酸アパタイト結晶の作製と評価
10	古 澤 邦 夫	筑波大学化学系 (助教授)	無機・有機複合微粒子の作製と濃厚分散系の 構造形成
11	滝 田 祐 作	大分大学工学部 (教授)	大分県産珪藻土から得られた窒化ケイ素粉末 及びウイスカを用いた SIALON 系分散強化 材料合成の為の基礎研究
12	神 鳥 和 彦	大阪教育大学 (助教授)	単分散コロイド状金属リン酸塩粒子の生成メ カニズムとその内部構造に関する研究
13	奥 脇 昭 嗣	東北大学工学部 (教授)	高温水溶液中の金属キレート錯体の解離反応 を利用する希土類リン酸塩単分散粒子の合成 に関する研究
14	轡 田 昇	日本工業大学工学部 システム工業科 (教授)	レーザードップラー法による電子写真プロセ ス技術の開発研究 (II)
15	中 村 正 秋	名古屋大学工学部 (助教授)	気相浸透法による金属・セラミックス傾斜機 能材料の作製
16	杜河内 俊 彦	三重大学工学部機械 工学科 (助教授)	微粉粒子を含む固気混相衝突噴流とその応用 に関する研究

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
17	田 口 善 弘	東京大学理学部 物理学科 (助手)	粉体振動層を対象とした離散要素法による粉体の設計モデルの提案
18	田 辺 郁 男	富山工業高等専門学校 機械工学科(助教授)	傾斜機能を有するメタル・セラミックス・レジコンポジットのトータルマニファクチャリングシステムの開発
19	村 上 健 児	大阪大学産業科学研究所 (講師)	プラズマフレーム中での複合粉末の燃焼合成反応と超急凝固による TiAl 系金属間化合物/TiB ₂ ナノコンポジット
20	松 坂 修 二	京都大学工学部化学 工学教室 (助手)	エアロゾル微粒子の帯電現象を利用した質量流量のオンライン計測法に関する研究
21	三 澤 弘 明	徳島大学工学部機械 工学科 (助教授)	レーザーマニピュレーション法を利用した新しい粉体・微粒子の分級法の開発
22	清 水 昭比古	九州大学総合理工学 研究科 (助教授)	固気混相冷却方式による核融合動力炉に関する研究
23	植 松 敬 三	長岡技術科学大学 (教授)	粉体中の微量巨大粒子の評価とその除去によるセラミックス強度向上の実証
24	重 政 好 弘	鳥取大学工学部 (教授)	天然多糖の微粉碎化と機能付与に関する研究
25	東 條 角 治	九州工業大学情報工 学部生物化学システム 工学科 (教授)	生体分解性微小粒子 (マイクロスフェア) からの薬物放出制御
26	落 合 鐘 一	西東京科学大学 理工学部 (助教授)	(メカニカルアロイング+メカノフュージョン) 複合処理による分散強化型 NiAl 金属間化合物の製造とその性質
27	竹 本 正	大阪大学 溶接工学研究所 (助教授)	アルミニウム合金粉末ろうを用いたろう付プロセスの確立
28	上 山 惟 一	大阪大学基礎工学部 (助教授)	複合材料を目指した気相合成法による多成分系超微粒子製造法の開発
29	山 崎 量 平	名古屋大学工学部 (助教授)	流動層を用いる粉体物性評価試験装置の開発
30	壇 上 和 美	名城大学薬学部 (助教授)	顆粒の物性および圧縮性に及ぼす結合剤分子量の影響
31	橋 詰 富 博	東北大学金属材料研 究所 (助教授)	ナノスケール粉体を用いた潤滑用新素材の萌芽的基礎研究

5.2 KONA賞 (1件) 100万円

No.	受賞者	所 属	業 績
1	向 阪 保 雄	大阪府立大学工学部 化学工学科 (教授)	粉体粒子特にエローゾル粒子の物性とその評価方法に顕著な業績をあげた

5.3 海外渡航者援助（6件）180万円

No.	氏 名	所 属	発表課題名、発表学会等の名称
1	伊ヶ崎 文 和	工技院物質工学工業 技術研究所 (研究室長)	「化学的乾式微粒子化法による微細粘土鉱物の調製」 第8回粉砕に関するヨーロッパシンポジウム (於 スtockホルム) (1994.5.15～19)
2	後 藤 邦 彰	京都大学工学部化学 工学教室 (助手)	「壁面付着微粒子の除去」 4th In. Conf. on Aerosol Research (於 ロスアンゼルス) (1994.8.28～9.4)
3	梅 本 実	豊橋技術化学大学生 産システム工学系 (助教授)	「メカニカルアロイングにより作製した FeSi ₂ の熱電特性」 '94粉末冶金国際会議 (於パリ) (1994.6.1～11)
4	河 村 能 人	東北大学金属材料研 究所 (助手)	「アモルファス合金粉末の固化成形により作 製したナノ結晶軟磁性コア」 '94 Powder Metallurgy World Congress (1994.6.3～13)
5	池 田 攻	山口大学工学部機能 性材料工学科 (助教授)	「スラリー化粉体固化法による汎用断熱材の 開発に関する基礎研究」 International Conf. on Ceramics in Energy Application (於ロンドン) (1994.4.19～23)
6	村 上 健 児	大阪大学産業科学研 究所 (講師)	「減圧プラズマ溶射で作製した Fe-C 基合金 の高強度急冷凝固皮膜」 National Thermal Spray Conf. (於 ボストン) (1994.6.19～26)

5.4 講演会・シンポジウム等開催援助（3件）650万円

No.	代表者氏名	主 催 機 関 名	シンポジウム等の名称
1	吉 岡 直 哉	粉体技術談話会	第27回 粉体工学に関する講演討論会 (1993.8.26)
2	神 保 元 二	粉体工学会	第6回 国際造粒シンポジウム (1993.11.14～17)
3	架 谷 昌 伸	化学工学会 国際交流部門委員会	第5回 中日流動層学術会議 (1994.5.23～27)

5.5 研究者育成のための助成（5件）100万円

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	永 徳 久 登	姫路工業大学 工学研究科 生産工学専攻	モノポンプによる微粉体の定量供給と管内輸送に関する研究
2	河 合 紀 和	東京工業大学 大学院 修士1年	共沈法による光デバイス用 Bi 置換ガーネット微粒子粉体の合成
3	左 容 昊	大阪大学 産業科学研究所	焼結法による MgO 系ナノ複合セラミックスの作製と評価
4	松 山 達	創価大学 工学部生物工学科	高分子粒子の衝突・接触に伴う帯電現象に関する研究
5	羽 田 政 明	豊橋技術科学大学 工学部物質工学系 博士後期	ゾルーゲル法を用いた機能性粉体の開発

5.6 出版物刊行援助

No.	代表者氏名	所 属	発 行 機 関 名	出 版 物 の 名 称
1	吉 岡 直 哉	粉体技術談話会 (会長)	粉体技術談話会	KONA No. 11 (1993)
2	桐 栄 良 三	京都大学名誉教授	ホソカワミクロン (株)	乾燥操作の基礎理論

■ 6. 研究成果等報告（概要）

6.1 研究助成成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
92102	石 沢 伸 夫	東京工業大学工業材料研究所（助教授）	放射光を利用したセラミック粉体のサブミクロンオーダーの単結晶微粒子の構造解析	15
92103	横 田 俊 幸	山形大学工学部物質工学科（教授）	凍結乾燥法による多孔質ヒドロキシアパタイト粒子の製造に関する研究	20
92104	佐 藤 次 雄	東北大学工学部分子化学工学科（助教授）	超臨界アルコールを用いる希土類酸化物固溶正方晶ジルコニア粉末の合成とその特性評価に関する研究	30
92105	上 野 晃 史	静岡大学工学部（教授）	微細空間のサイズ制御と空間内での機能発現—シリカ細孔を利用した蛍光発光体の作製—	36
92106	後 藤 邦 彰	京都大学工学部化学工学科（助手）	帯電特性の評価と制御に関する基礎的研究	46
92107	伊 藤 普	久留米高専材料工学科（教授）	WC—Co 系複合粉のプラズマジェット内での反応に関する研究	49
92108	仙 名 保	慶応大学理工学部応用化学科（教授）	機械的および化学的方法の組合せによる被覆型精密複合微粒子の調整と機能発生機構の解析	53
92109	徳 満 和 人	東京大学工学部材料学科（助手）	メカノケミストリーの新しい展開—金属水素化物の常温・常圧作成—	57
92110	日 高 重 助	同志社大学工学部化学工学科（教授）	粉体圧縮成形体における粒子構造の制御とオンライン計測	61
92111	早 川 尚 男	東北大学理学部物理第2教室（助手）	粉体流動場の非線形動力学の理論研究	65
92114	石 原 達 巳	大分大学工学部（助教授）	液相酸化法を用いた LaMnO_3 ペロブスカイト超微粉体の合成と SOFC カソードへの応用	68
92117	大 塚 誠	神戸女子薬科大学薬学部（助教授）	高機能性粉体準安定形リン酸カルシウムを用いる生体親和性自己硬化セメントによる体内埋め込み型薬物送達システム	72
92118	宮 本 明	東北大学工学部（教授）	超微粒子のダイナミックスの可視化と分子シミュレーション	75

6.2 講演会・シンポジウム等開催援助成果報告（概要） 目次

No.	報告者	主催機関名	シンポジウム等の名称	頁
92301	吉岡直哉	粉体技術談話会	第26回 粉体工学に関する講演討論会 (’92.8.27)	79
92302	吉岡直哉	粉体技術談話会	第3回 ホソカワ粉体シンポジウム (’92.8.26)	80

6-3 海外渡航者援助成果報告（概要） 目次

No.	報告者	所属	発表課題名、発表学会等の名称	頁
92401	荷福正治	工技院 資源環境技術研究所 (主任研究官)	荷電の影響化における粉体の分散の研究 (静電気に関する第7回国際会議) (’93.5.9～28)	83
92403	大歳剛	慶応大学 理工学部 機械工学科 (博士課程)	凹凸壁による狭い流路内の微粒子の通過 の阻止 (第11回オーストラリア流体メカ ニックス会議) (’92.12.10～20)	91
92404	町田良治	星薬科大学 薬学薬 剤学 (助教授)	ニワトリ筋胃の破壊力を利用した徐放性 スルファメトキサゾール顆粒剤 (ADTDA’92) (’92.12.8～14)	98
92405	岡本寛昭	舞鶴工業高等専門学校 (助教授)	セメント初期水和発熱速度のモデル化と その応用 (第9回セメント化学国際会議) (’92.11.2～12.2)	100
92406	岡田修宏	日本工業大学 工学 研究科電気工学 (修士課程)	イースパートによる一成分系トナーの帯 電特性 (IS&T’S 第8回国際会議) (’92.10.23～31)	106

6.4 研究者育成のための助成成果報告（概要）

目 次

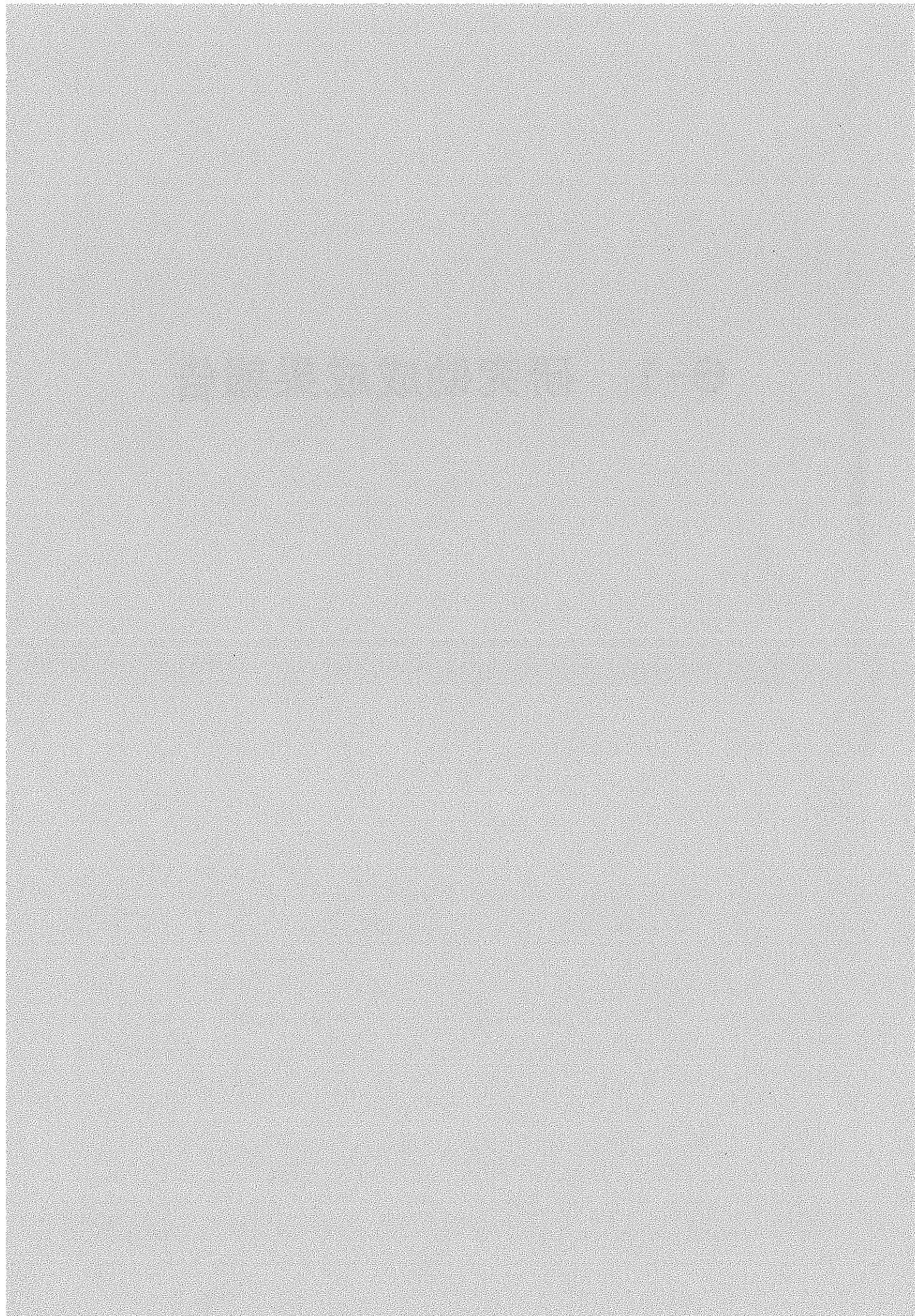
No.	報 告 者	所 属	研 究 テ ー マ	頁
92501	林 紫 朗	岐阜薬科大学 大学院薬学研究科 (博士課程)	直接打錠をめざした新規コントロールリリースマトリックス基剤の開発	111
92502	福 井 国 博	京都大学 大学院 工学研究科 (修士課程)	単位操作中における粒子形状変化に関する研究	111
92503	山 本 愛 士	筑波大学 大学院 物理学研究科 (博士課程)	IV族半導体の粉体および微粒子の光物性	112
92504	五日市 剛	豊橋技術科学大学 大学院材料システム 工学 (博士課程)	メカニカルアロイング法で作製した Al-Ni-Ti 合金と RE-Fe-N 化合物の特性	112
92505	小 竹 直 哉	山形大学大学院工学 研究科 (博士課程)	ボールミルによる砕料の微粉碎性評価	113

6.5 出版物刊行援助成果報告（概要）

目 次

No.	報 告 者	発行機関の名称	出 版 物 の 名 称	頁
92601	吉 岡 直 哉	粉体技術談話会 (会長)	KONA No.10 (1992)	115

6-1 研究助成成果報告



放射光を利用したセラミック粉体の サブミクロンオーダーの単結晶微粒子の構造解析

Structure Analysis of Submicrometer-Sized Crystals of Ceramic Powder
Using Synchrotron Radiation

92102

代表研究者 東京工業大学 助教授 石 沢 伸 夫 Nobuo Ishizawa

共同研究者 日本大学文理学部 教授 丸 茂 文 幸 Fumiyuki Marumo

Structures of submicrometer-sized crystals of several ceramic powders have been investigated by the ultramicro single crystal diffraction technique using synchrotron radiation. Three dimensional diffraction data of a needle-like micro-crystal of $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been collected with the Weissenberg geometry on the ultramicro single crystal diffraction equipment installed at the beam line 4A of the Photon Factory, National Laboratory for the High Energy Physics. The crystal has an orthorhombic symmetry, $a=15.8949(5)\text{\AA}$, $b=3.1047(1)\text{\AA}$, $c=13.3670(5)\text{\AA}$, $D_x=2.3\text{g/cm}^3$, $Z=2$. The structure was solved to have sheets of MgO_6 octahedra with interconnecting SO_4 tetrahedra. The c/a axial ratio of the submicrometer-sized tetragonal barium titanate crystals was determined by the Laue method using the Imaging Plate at the beam line 4A of the Photon Factory. The c/a values were 1.0106(4) and 1.0072(1) for crystals with 10 and $0.56\text{ }\mu\text{m}$ in diameter, respectively. The former is approximately the same as that of the bulk value. The deviation from unity in the latter decreased by approximately 25 % in comparison with the former. The observed decrease in the c/a ratio with crystal size is believed to be due to the particle size effect on the ferroelectric phase transition between tetragonal-cubic phases. Similar size effect on the V-VI phase transition for BaZnGeO_4 crystals was also investigated using a precession camera at temperatures between 100 and 160K.

研究目的

本研究は、陽電子のシンクロトロン放射から得られる極めて高い輝度および平行性を有するX線をもちいた極微小単結晶回折法により、セラミック粉体を構成する単結晶微粒子の一つ一つについてその対称性や格子定数、結晶構造、結晶性等を明らかにすることを最終的な目的とし、その具体化としてまず種々のチタン酸バリウム微小結晶を取り上げ、サイズ効果によって

生ずる立方晶系—正方晶系の間の相転移現象を明らかにする。

一般にセラミック粉体は形、大きさ、組成、および結晶性などがそれぞれ異なった粒子の集合体である。粉体の平均的性質を調べる方法は数多く存在するが、個々の粒子の性質をそれぞれ調べる方法は少ない。粉末X線回折法は格子定数や結晶性、粒径等についての情報を与えるが、個々の粒子によってこれらの値は異なっている場合があり、しかもそのことが最終生成物

の物性に大きな影響をもつ場合がある。例えばチタン酸バリウムは粒径が小さくなるとサイズ効果によって正方晶系から立方晶系に相転移し、誘電率が激減する。これはチタン酸バリウムを積層コンデンサー材料として用いるときに極めて大事な要件である。この臨界粒径値はサブミクロン以下であると推定されているが、粉末法では上述した理由により正確な値を知ることができない。

単結晶X線回折法は単結晶の対称性や構造を正確に求めることができる方法であるが、粉体を構成する微小な結晶に対しては適用できないとされてきた。しかし近年になってシンクロトロン放射光を利用した極めて輝度の高かつ平行性のよいX線源が利用できるようになり、従来よりも小さな結晶をもちいて単結晶X線回折実験ができるようになった。本研究者らは極微小単結晶回折法と名づけられたこの手法に着目し、高エネルギー物理学研究所と共同で手法の開発と応用にあたってきた。その結果、この手法が従来は粉末X線回折法で調べるしか方法がないとされてきた、粉体中の極微小結晶粒子に対しても適用できるとの実験的根拠を得るに到った。

本研究の構想は従来は粉体の平均的性質として押えられてきた種々の結晶構造的情報を粉体の構成単位である一次粒子にもどって詳細に調べ、次にこれらを総合して粉体の物性を捉えなおそうとするもので、本研究はこの点において極めて独創的である。そしてこの独創性はシンクロトロン放射光を用いて初めて結実するものと考えられる。さらに本研究におけるチタン酸バリウムのサイズ効果の解析は強誘電体材料の多層膜化のブレークスルーとなる技術を生み出す上でも効果があると期待される。

概 要

本研究は大別して、(1) $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微小結晶の構造解析、(2) サブミクロンサイズのチタン酸バリウム結晶の軸率の決定、(3) BaZnGeO_4 強誘電体の相転移の粒径依存性、の三つに分類することができる。以下にこの分類にしたがって各研究の成果の概要を示す。

(1) $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 微小結晶の構造解析

強度測定には $100\mu\text{m} \times 2.5\mu\text{m} \times 0.5\mu\text{m}$ の大きさの結晶を用いた。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-4B の極微小単結晶回折計を用い、イメージングプレートを検出器として垂直入射ワイセンベルグ法で回折強度データを収集した。測定された反射の数は419個で、そのうち独立な反射は105個であった。結晶は斜方晶系に属しC底心格子を持つ事が報告されている。WPPD 法プログラムを用い、粉末法によって格子定数を求めた結果、 $a = 15.8949(5)\text{\AA}$ 、 $b = 3.1047(1)\text{\AA}$ 、 $c = 13.3670(5)\text{\AA}$ を得た。密度の実測値 2.3g/cm^3 から単位胞内に含まれる分子数Zは2となった。パターン関数法によりMgの原子座標を求め、差フーリエ合成図から酸素原子の座標を求め、等方性温度因子を用いて最終R因子は0.0728となった。

$\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を図1に示す。構造は MgO_6 八面体がb軸方向(結晶の伸長方向)に稜を共有して作っている鎖を基本としており、この鎖が更に八面体の稜を共有してc軸方向にジグザグのシートを形成し、a軸方向に層状に重なっている。 SO_4 四面体の2個のOは MgO 八面体に共有され、残りの2個は共有されていない。 SO_4 四面体のSと非共有O原子は1/2の確立で統計的に分布している。 SO_4 四面体の非共有O-O稜はb軸に平行であるがb軸の長さは MgO 八面体のO-O距離で

決められており、 SO_4 のO-O距離の2倍よりは遙かに短いため、b軸方向には一周期おきに SO_4 が並び、a軸およびc軸方向には不規則に配置しているものと考えられる。電子線回折によればb軸を2倍にする鋭いストリークがb軸方向に垂直に現れるが、これは上に述べた事柄を裏付けるものであることがわかった。なお、本研究で構造解析に用いられた結晶は、今までに単結晶法で構造の決められたものの中で最も小さい体積をもつものである。

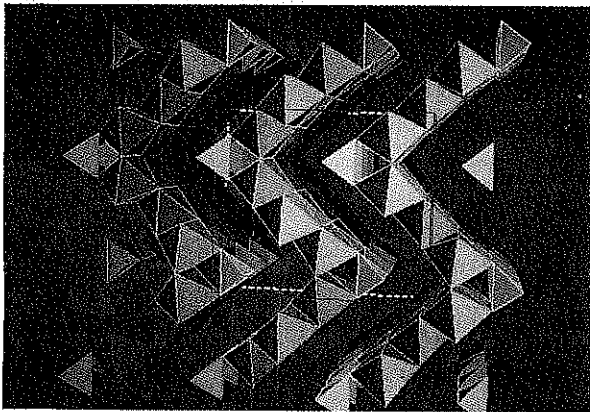


図1

(2) サブミクロンサイズのチタン酸バリウム結晶の軸率の決定

フッ化カリウムをフラックスとしてフラックス法により BaTiO_3 微小結晶を合成した。プラズマ発光分析からBa/Ti比が誤差の範囲で1.00であり、定比になっていることを確めた。マイクロマニピレータを用い、光学顕微鏡下で $10\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ の結晶をマイクロガラスキャピラリの先端にとりつけて回折実験に供した。高エネルギー物理学研究所放射光実験施設 BL-4B の極微小単結晶回折計をもちい、イメージングプレートをX線検出器として粒径 $13\mu\text{m} \sim 0.25\mu\text{m}$ の BaTiO_3 のラウエ像を撮影した。 BaTiO_3 によくみられる $\{101\}$ 双晶を仮定して指数付けを行った。 $10\mu\text{m} \sim 0.56\mu\text{m}$ の微小結晶について、双晶斑点の分裂距離から軸率の推定を行った。粒径 $10\mu\text{m}$ の結晶では $c/a=1.0106$

(3)と仮定したときに $\{101\}$ 双晶に起因する斑点の分裂が最もよく説明できた。また、この値は、過去の文献におけるバルク結晶の値とほぼ一致した。粒径 $0.56\mu\text{m}$ の結晶では $c/a=1.0072(1)$ となり、バルク結晶と比べて軸率の1からの偏差は約25%減少した。 BaTiO_3 の個々の粒子の軸率を求め、その粒径依存性を確認することができたのは、これが初めてのことである。粒径 $0.25\mu\text{m}$ の結晶からもラウエ回折像を撮影することができたが、斑点の分裂が明瞭ではなく、結晶の対称性については確認できなかった。なお、この結晶は、今までにラウエ回折像が得られた結晶の中で最小の体積を持つものである。

(4) BaZnGeO_4 強誘電体の相転移の粒径依存性

結晶は BaCO_3 , ZnO , GeO を出発原料として用い、白金坩堝中で1700Kに保持したのち、徐冷することによって得た。低温窒素ガスを用いた吹き付け型試料低温装置をプリセッションカメラに取り付け、低温回折実験を行なった。試料を145Kで、10時間保持した後のプリセッション写真から、試料のV相からVI相への相転移を確認した。VI相のラウエ群は $6/mmm$ で、 $a=5.32\text{Å}$, $c=26.1\text{Å}$ であることがわかった。空間群は $P6_122$ または $P6_522$ である。試料の大きさが 0.1mm 以上のものでは100Kから160Kの間に30時間以上保持しても第VI相は現れなかった。このことはこの試料について相転移の粒径依存性があることを示唆している。実際、このV-VI相転移は結晶の大きさが 0.2mm より小さい場合は現れないことが熱容量測定から指摘されており、本研究はこの報告と整合的であった。なお本研究の実施過程で、今まで報告されていない新しい相をみつけ、これを第VII相と命名した。この相は低温下で第VI相が生成した後、試料を室温に戻すことによって現れる。結晶系は六方晶系で、空間群は $P6_3$ また $P6_3/m$ 、 $a=10.68\text{Å}$, $c=8.69\text{Å}$ である。 BaZnGeO_4 にはこ

の研究も含めて多くの相が報告されている。本研究ではこれらをまとめて相転移系列を明かにした。図2に解析されたBaGaZnO₄の相転移系列を示す。

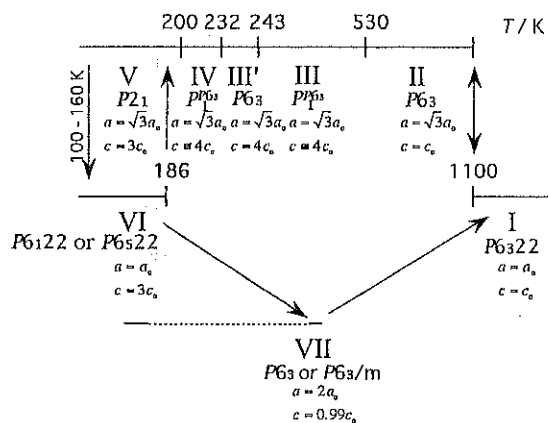


図2

今後の研究の見通し

本研究は1年間の予定で行なわれ、標記の成果を収めた。高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設における回折実験が本研究の主要位置を占めるため、所属する研究室での実験と異なり、こちらの希望する時に十分なマシンタイムを得ることが難しい。このため実験が思うように捗らず、まだやりたい実験を多く残していることも事実であるが、一方では貴重なマシンタイムを有効に利用し、十分な成果を挙げられたとの満足感も強い。特にチタン酸バリウムの研究において極微小単結晶法の優れた特質が十分に発揮され、注目に値する結果が得られた。しかし成果を完全な形で論文にまとめるにはサブミクロンサイズで大きさの異なるもう2、3の結晶についてその軸率を決定する必要がある。これは本年度下期、および次年度に行なう予定である。得られたデータの解析方法は本研究で既に確立しており、将来の実験で解析に困ることはないはずである。相転移に際してサイズ効果を示す有用な結晶はチタン酸バリウム以外にも多く存在する。これらの物質の研究等は本研

究に準じて立案、実施できる。このようなことを含めて、本研究はサブミクロンサイズの粉体の研究に関する分野で新しい展開をもたらすと予想され、今後の見通しは明るい。

口頭発表

- 1) “シンクロトロン放射光を用いた極微小単結晶法によるチタン酸バリウムのサイズ効果の研究”：片岡昌子、須田勝美、石沢伸夫、丸茂文幸、清水川豊、大隅一政：日本セラミックス協会第8回関東支部研究発表会予稿 8月4-5日 (1992)
- 2) “Ultramicro-Single-Crystal Diffraction Study on Barium Titanate using SR”：M. Kataoka, K. Suda, N. Ishizawa, F. Marumo, & Y. Shimizugawa, K. Ohsumi : Extended Abstract of the Inaugural Conference of the Asian Crystallographic Association, AsCA'92 13-16 Nov, Singapore, (1992)
- 3) “X-ray Diffraction Study on the Phase Relation of BaZnGeO₄”：S. Takai, T. Atake, N. Ishizawa & F. Marumo, A. Hamano : Extended Abstract of the Inaugural Conference of the Asian Crystallographic Association, AsCA'92 13-16 Nov, Singapore, (1992)
- 4) “Crystal Structure of Mg₅(OH)₁₀ MgSO₄ 2H₂O : Structure Determination with Ultramicro Single-crystal Diffraction”：F. Marumo, E. Hamada, N. Ishizawa, K. Ohsumi, Y. Shimizugawa, K. Reizen, T. Matsunam : 第2回日本台湾結晶学セミナー11月9-10日, 台北, (1992)
- 5) “シンクロトロン放射光を用いた極微小単結晶法によるチタン酸バリウムのサイズ効果の研究 (II)”：片岡昌子、須田勝美、石沢伸夫、丸茂文幸、清水川豊、大隅一政：第31セラミックス基礎科学討論会予稿 1月28-29日, 仙台, (1993)

発表論文

- 1) “Size Effect on the Phase Transition of Barium Titanate by the Micro-Crystal X-ray Diffraction Technique”：M. Kataoka, K. Suda, N. Ishizawa, F. Marumo, Y. Shimizugawa, K. Ohsumi : PF Activity Report (1993)
- 2) “X-ray Diffraction Study on Phase Relation of BaZnGeO₄”：S. Takai, A. Hamano, T. Atake, N.

- Ishizawa & F. Marumo : Jpn. J. Appl. Phys., in press (1993)
- 3) "Crystal Structure of $\text{Mg}_5(\text{OH})_{10} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by Ultramicro Single-crystal X-ray Diffraction" : F. Marumo, E. Hamada, N. Ishizawa, K. Ohsumi, Y. Shimizugawa, K. Reizen, T. Matsunami : Mineral. J., in preparation (1993)
- 4) "Determination the Axial Ratio of Submicrometer-Sized Crystal of Tetragonal Barium Titanate by the Micro-Crystal Diffraction with Synchrotron Radiation" : M. Kataoka, K. Suda, N. Ishizawa, F. Marumo, Y. Shimizugawa, K. Ohsumi : J. Ceram. Soc. Jpn. in preparation (1993)

凍結乾燥法による多孔質ヒドロキシアパタイト粒子の製造 Preparation of Porous Hydroxyapatite Particles by Freeze-Dry Processing

92103

代表研究者 山形大学工学部 物質工学科 教授 横 田 俊 幸 Toshiyuki Yokota

Hydroxyapatite is one of the good bio-ceramics that is widely used in medical applications as a substance for an artificial tooth and a bone substitute. The other area where porous hydroxyapatite particles are used is as a column package in polymer separation.

In this work we tried to produce porous hydroxyapatite particles by freeze-dry processing. A mixture of calcium acetate and phosphoric acid aqueous solutions was used as a feed solution in freeze-dry processing. The solution was prepared to make the ratio of calcium to phosphorus in the feed equal to the ratio in hydroxyapatite. Some portion of calcium in the solution was precipitated as calcium hydrogen-phosphate and as a result the feed solution became a slurry aqueous solution.

Two methods were applied on production of frozen particles. One was to produce fine frozen particles using a spray freezer of wetted type column. The other was to produce millimeter size particles by freezing droplets measured by a micro-pipet in a cold bath. Frozen particles were dried in a vacuum chamber by sublimating ice phase. Dried particles contain micro-pores which are vestige of ice phase sublimated. These porous dried particles were heated for calcination to produce hydroxyapatite phase. Calcined particles also contain the same micro-pores which are found in the dried particles.

Porous properties were measured: the shape of pores was observed by SEM and the crystal phase of calcined solid was determined by a X-ray diffraction method. Specific surface area and porosity of the particles were also measured. The relationship between the porous properties and the operational conditions of freeze dry processing was investigated.

From this experimental investigation we produced fine porous hydroxyapatite particles with a $15 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area and a $10 \mu\text{m}$ appearance diameter. Large porous hydroxyapatite particles with a $7 \text{ m}^2/\text{g}$ specific surface area, a 1.4 to 1.8 mm appearance diameter and a 0.9 porosity were also obtained.

研究目的

これまでの研究において、アルミナおよびマグネシア多孔質粒子を凍結乾燥法によって製造し、その細孔径分布を測定した。そして、この

多孔質粒子の比表面積、空隙率および機械的強度の相互の関係を検討してきた。その結果、本粒子は、メソ細孔とマクロ細孔の二峰性の細孔径分布をもち、市販の粒子と比べ空隙率がかなり大きいという特徴を持つ多孔質粒子であるこ

とがわかった。

平成4年度においては、上記の研究結果を踏まえてバイオセラミックスの一つであるヒドロキシアパタイトの多孔質粒子の製造について検討した。ヒドロキシアパタイトは、脊椎動物の骨や歯の主成分であり、人工的に作られたセラミックスのなかで生体親和性が極めてよいことで注目されている。そして、その多孔質体は骨の置換材料として用いられ、また多孔質体の高い吸着特性により種々の高分子の分離精製用カラム充填剤としても用いられている。さらに、多孔質ヒドロキシアパタイトの焼結体を湿度センサーとして利用する研究なども行われている。

ヒドロキシアパタイトの多孔質体は、一般的には原料であるヒドロキシアパタイトの粉末を焼結し、あるいは噴霧熱乾燥法によって造粒して製造される。しかし、これらの方法ではその細孔径を制御することは容易ではない。

本研究では、酢酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液とをヒドロキシアパタイトの化学量論比 ($\text{Ca/P}=5/3$) になるように混合し、一部リン酸水素カルシウムとして沈澱が生じたスラリー混合溶液を出発原料として、凍結乾燥法により氷の昇華痕である細孔を持った乾燥粒子を作り、これを仮焼してヒドロキシアパタイトの多孔質粒子とすることを試みた。得られた多孔質ヒドロキシアパタイト粒子の細孔形態を観察し、細孔径、空隙率および比表面積を測定して、これらの多孔質体の性状と凍結乾燥操作条件との関係について検討した。

概 要

1. はじめに

近年、医療分野においてファインセラミックスが、その化学的安定性、および生体親和性からインプラント材料として用いられるようになってきた。このような生物骨代替性バイオセラ

ミックスの一つにヒドロキシアパタイトがある。ヒドロキシアパタイトは脊椎動物の骨や歯の主成分であり、人工的に作られたセラミックスの中で、他の生体材料に比べて、生体親和性が極めてよいことで注目されている。そこで、人工歯根や骨置換材などの生体材料として利用され、またその吸着特性により、種々の高分子の分離精製用カラム充填剤として用いられ、さらにアルコールの脱水素触媒として、また種々のセンサー材料としての利用²⁾についても検討されている。

上述の、骨置換材料や高分子分離の吸着剤としては、ヒドロキシアパタイトの多孔質体が用いられる。一般に、多孔質体の製造にはヒドロキシアパタイト粉末の焼結による方法、または噴霧熱乾燥法による造粒法が用いられている。しかし、これらの方法では、その細孔径を制御することは容易ではない。本研究では、凍結乾燥法によってカルシウムとリンの化学量論比がヒドロキシアパタイトの量論比となるような金属塩混合物の乾燥粒子を作り、この氷の昇華痕が細孔となって残っている乾燥粒子を仮焼してヒドロキシアパタイトの多孔質粒子を作ることを試みた。そして、この多孔質粒子の細孔形態を観察し、また細孔径、空隙率および比表面積を測定して、これらの多孔体性状と凍結乾燥操作条件との関連について検討した。

2. 実験方法

凍結乾燥法によって、多成分系のセラミックス原料粉体を製造する場合、出発原料溶液として複数の金属塩水溶液を混合することにより、容易に量論比に制御された粉体を得ることができる。しかし、多成分のすべての成分が可溶性の水溶液として得られるとは限らない。このような場合、ある成分は固体粒子のまま用い、これを他の成分の水溶液に分散させたスラリー水溶液を出発原料として凍結乾燥粒子を作ること

ができる³⁾。

ヒドロキシアパタイトの生成に必要なカルシウム塩の多くは溶解度が低く、またリン酸塩と反応してリン酸カルシウムの沈澱を生じやすい。そこで、本研究では酢酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液を混合させ、一部沈澱として生成した固体粒子（リン酸水素カルシウム）を含むスラリー溶液を用い、凍結乾燥法によってヒドロキシアパタイトの多孔質粒子の製造を試みた。実験には、関東化学社製特級試薬、酢酸カルシウムおよび五酸化二リンを用い、それぞれ所定の濃度に調整した水溶液をヒドロキシアパタイトの化学量論比($\text{Ca/P}=5/3$)になるよう混合して原料とした。なお、各溶液の濃度はキレート滴定にて求めた。

多孔質粒子は、次ぎの二つの方法によって粒径の異なる二種類の粒子を製造した。一つの方法は、濡れ壁塔方式の凍結装置を用いる噴霧凍結乾燥法⁴⁾にて粒径の小さな多孔質微粒子を製造した。もう一つの方法は、原料スラリー溶液をマイクロピペットにて一定量採取し、これを液滴として凍結バスに滴下し、粒径の大きな多孔質粒子を製造した。

濡れ壁塔を用いる噴霧凍結乾燥法は次のように行った。 -70°C に冷却したn-ヘキサンを濡れ壁塔内に流下させ、原料スラリー溶液を二流体ノズルにより噴霧し生成した微少液滴を冷媒液膜内に取り込み急冷して凍結粒子とした。凍結粒子を冷媒のn-ヘキサンからろ別し、減圧乾燥装置にて氷を昇華させ多孔質乾燥粒子を得た。そして、この粒子を仮焼してヒドロキシアパタイト多孔質粒子とした。

液滴滴下法では、原料スラリー溶液の $5\mu\text{l}$ をマイクロピペットに採り、これを -70°C に冷却したn-ヘキサンバスに滴下し凍結粒子を得た。そしてこの粒子を液体窒素中に入れて再凍結し、その後減圧乾燥装置に移し乾燥粒子とした。

乾燥粒子の仮焼には管型の電気炉を用いた。試料の乾燥粒子を白金ボートに入れ、電気炉内に差し込んだ石英ガラス管の中に挿入し、所定温度に達したのちに沸騰水から発生した水蒸気を石英管内に流しながら一定時間反応させヒドロキシアパタイトを生成させた。

得られた多孔質粒子のキャラクタリゼーションは、以下のように行った。粒子の結晶相の同定には、粉末X線回折装置（理学電機社製ロータルフレックス RU-200B 型）を用いて行った。多孔質粒子の形状観察には、走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-T330 型）を用い、またエネルギー分散型X線分析も行った。比表面積の測定は、ガスクロ式比表面積自動測定装置（島津製作所製マイクロメリテックス2300型）を用いて BET 一点法により行った。細孔径分布は、ポロシメータ細孔径分布測定装置（湯浅アイオニクス㈱製オートスキャン-60）を用いて測定した。粒子の空隙率は、まず平均粒子径を測定し、次いで平均粒子重量を測り、ヒドロキシアパタイトの理論密度を用いて算出した。

3. 実験結果および考察

初めに、噴霧凍結乾燥法による多孔質微小粒子の製造に関する結果を述べる。図1に噴霧凍

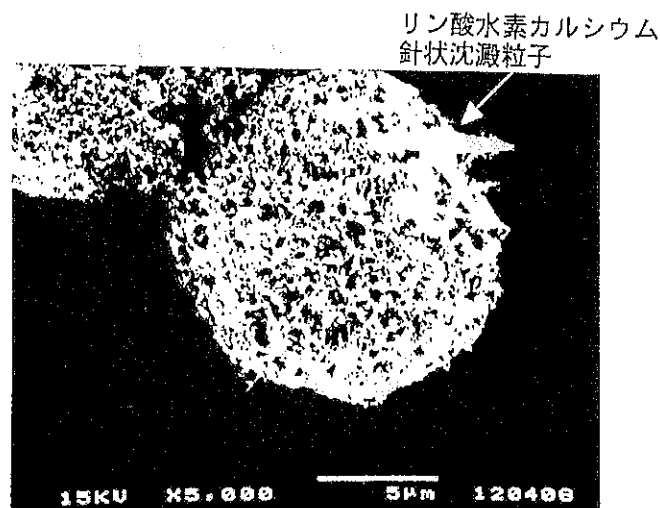


図1 凍結乾燥粒子の SEM 写真

結乾燥粒子の SEM 写真を示す。乾燥粒子は、見かけ粒径が $10\mu\text{m}$ 程度の球形粒子で、サブミクロンの一次粒子が編目状に連なった多孔質構造をしている。そして、一部の粒子には針状の沈澱が取り込まれているのが観察された。エネルギー分散型X線マイクロアナライザーにて、この針状結晶の元素を分析した結果、カルシウムとリンの原子比が1:1となっていることが分った。この乾燥粒子の粉末X線回折パターンを図2に示す。この図から、大部分の固体粉末は非晶質であるが、一部リン酸水素カルシウム(CaHPO_4)のピークが認められた。したがって、図1に見られた針状結晶粒子は、原料の溶液調整の際に生じたリン酸水素カルシウムの沈澱であることが確かめられた。図3に、この乾燥粒子の熱重量分析および示差熱分析の結果を

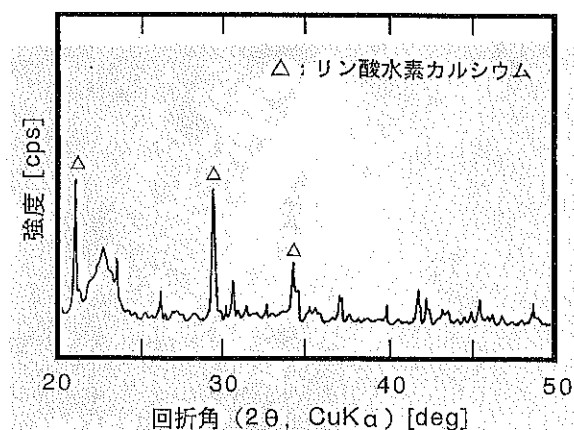


図2 凍結乾燥粒子の粉末X線回折パターン

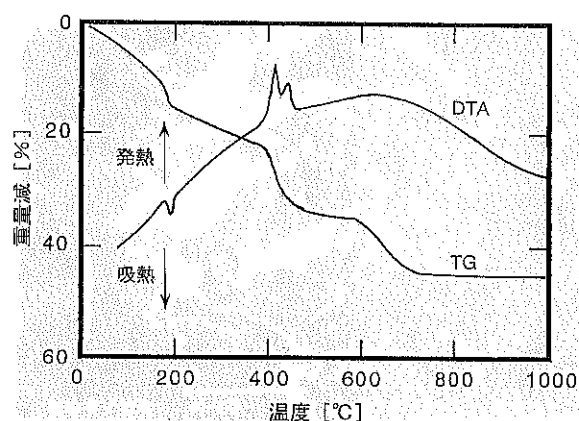


図3 酢酸カルシウム—リン酸凍結乾燥粒子の熱分解過程 (TG—DTA 曲線)

示す。分析は、空气中で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ にて加熱し、最終到達温度 1000°C とした。 200°C 付近にリン酸水素カルシウムの脱水による吸熱ピークが現れ、 400°C 付近に酢酸塩の分解による大きな発熱ピークが現れ重量が減少している。その後、 800°C 以上では重量変化は認められず熱分解反応は終了していることが分った。以上のことから本実験では、仮焼温度の最低温度を 800°C とした。

凍結乾燥粒子を 800°C で大気中および水蒸気気流中で仮焼し、ヒドロキシアパタイトの生成反応について検討した。反応後の粒子を粉末X線回折法にて分析した。結果を図4に示す。一般的な、二成分の粉体の混合物を原料に用いる乾式法によるヒドロキシアパタイトの生成反応は、 1200°C と比較的高温にて行われるが、本方法にて得られた混合粉体は、 800°C と低い温度においてヒドロキシアパタイトが生成することが認められた。また、水蒸気気流中の方がより結

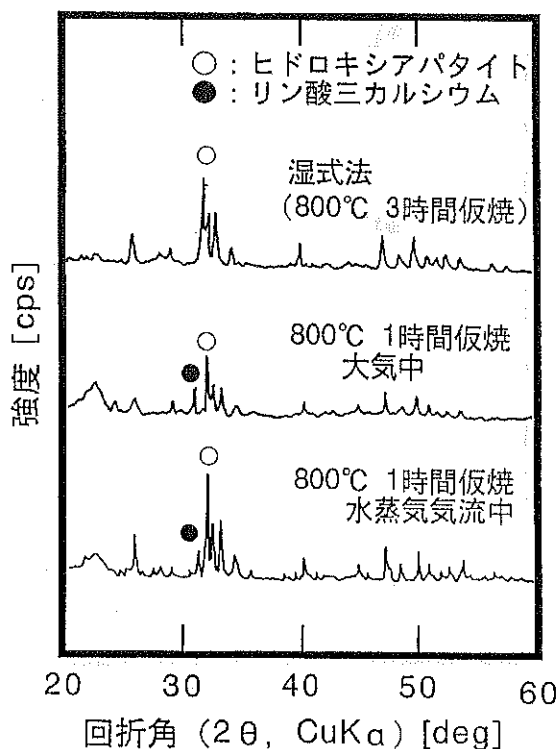


図4 ヒドロキシアパタイトの生成を示す粉末X線回折パターン

晶化が進行することが分った。これは、凍結乾燥法にて得られた乾燥粒子は、多孔質構造を持っているため、反応に伴うガスの放出、水蒸気の拡散が容易で、さらに組成の混合状態が良好でカルシウムーリン二成分がより近接した状態にあるため、低温においてもヒドロキシアパタイトの生成反応が十分進行したものと考えられる。比較のために Hayek ら⁵⁾の方法に準じて湿式法にて製造した（リン酸水素二アンモニウムおよび硝酸カルシウムの水溶液をアンモニアで pH12 に調整し量論比に両液を混合して反応させた）ヒドロキシアパタイト粒子の X 線回折パターンを併せて示す。

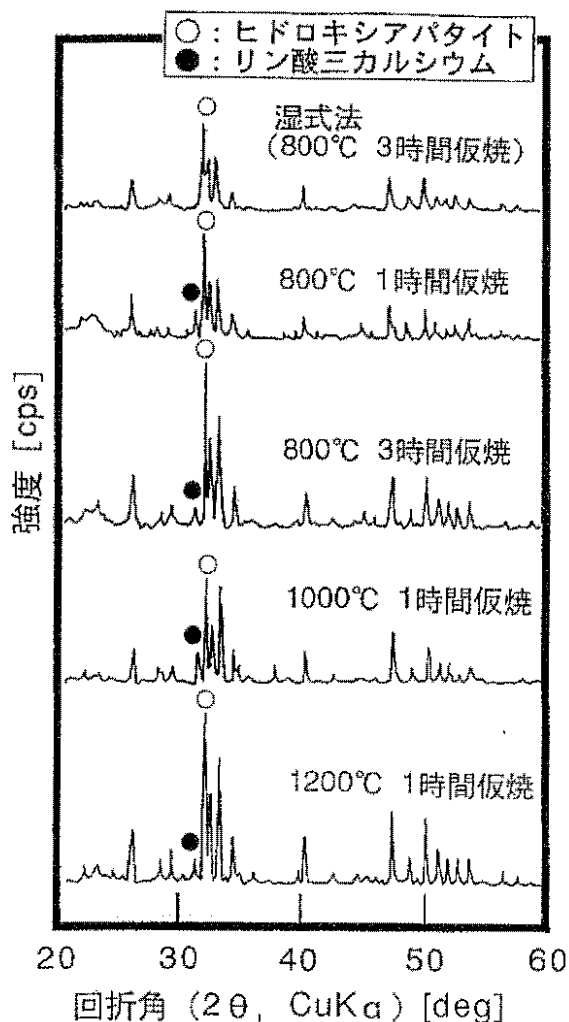
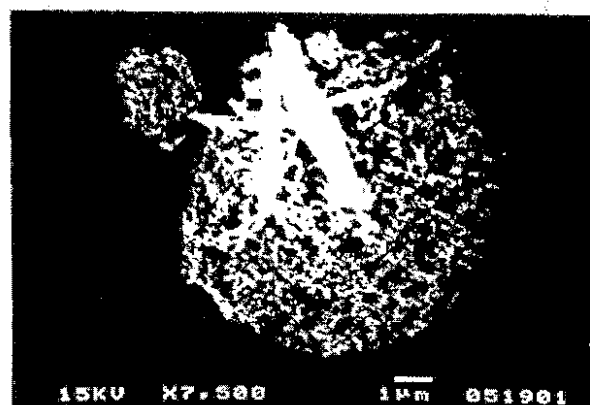


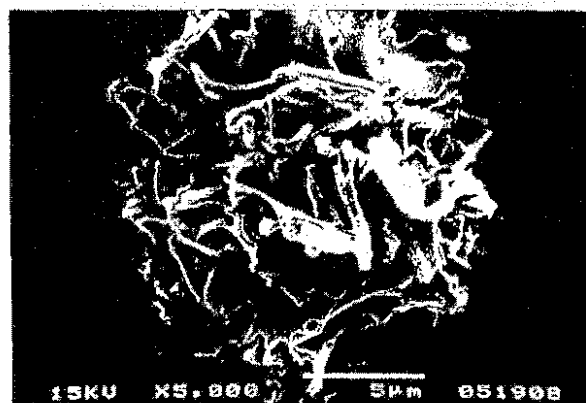
図5 ヒドロキシアパタイトの生成を示す粉末X線回折パターン

更に、仮焼時間および仮焼温度について検討した。その結果を図5に示す。800°Cの仮焼では、仮焼時間を長くするにつれ、非晶質のブロードなピークが少なくなり、結晶化したヒドロキシアパタイトが多くなるのが確かめられた。仮焼温度を高くするにつれ、結晶化がより進行することが分った。しかし、反応中間生成物と考えられるリン酸三カルシウムのピークがいずれの場合にも認められた。また1200°Cではこのリン酸三カルシウムの一部が β 型から α 型に転移していることも認められた。これは、原料スラリー溶液の量論比が、わずかにカルシウム不足となっていたためと考えられる。

図6に、800°Cおよび1200°Cで仮焼したヒドロキシアパタイト多孔質微粒子のSEM写真を示す。仮焼粒子は、凍結乾燥粒子に比べ収縮して



a. 800°C



b. 1200°C

図6 仮焼粒子のSEM写真

見かけ粒径が小さくなっているが、仮焼温度が低い場合には編目構造を残しているが、高温では薄い板状粒子の集合体構造の多孔質粒子となることが分った。図7に、仮焼条件と比表面積の関係を示す。800℃の仮焼粒子では、仮焼時間が長くなるにしたがって比表面積が増加し、また他の温度に比べ比表面積も大きくなっている。これは、低温での仮焼では、乾燥粒子の編目構造を形成している一次粒子内でのヒドロキシアパタイト生成反応が主に起こり、生成したヒドロキシアパタイト一次粒子間の焼結による粒成長があまり起こっていないためである。また、乾燥粒子の中心部にまでヒドロキシアパタイトの生成反応が進行するためには、仮焼時間が1時間では十分ではなく、さらに長い3時間の仮焼で反応はより進み、その結果比表面積も増加したと思われる。1200℃の仮焼条件では、仮焼時間が長くなるにつれ、生成したヒドロキシアパタイトの一次粒子間の焼結が進み、比表面積は減少した。

次に、液滴滴下法による粒径の大きな多孔質粒子の製造に関する結果について述べる。図8に、凍結乾燥粒子およびその断面の外観を、図

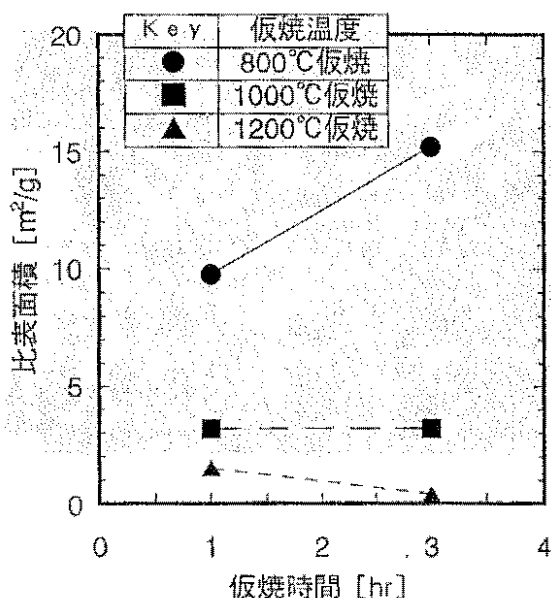
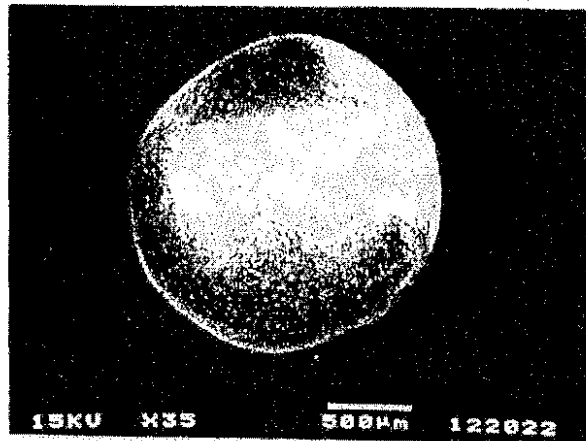
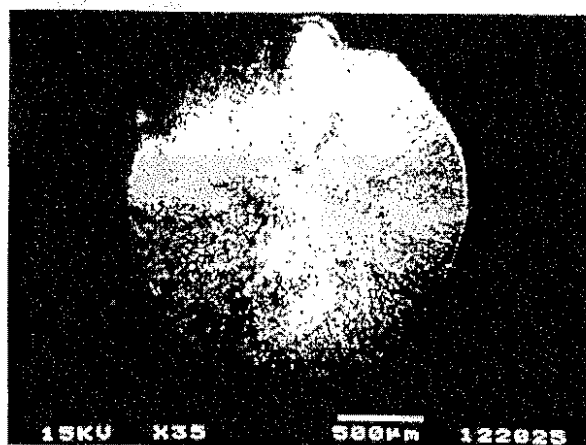


図7 比表面積と仮焼条件の関係



a. 表面

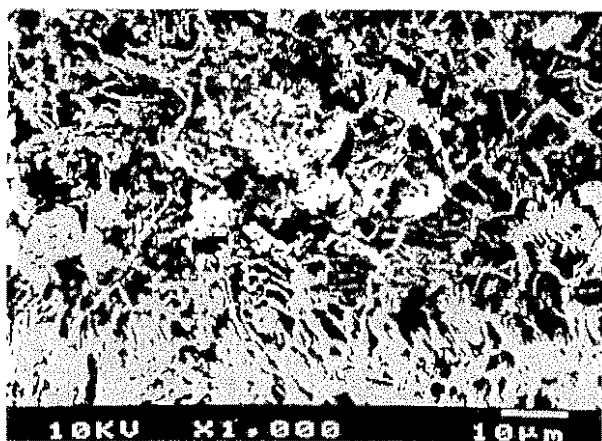


b. 断面

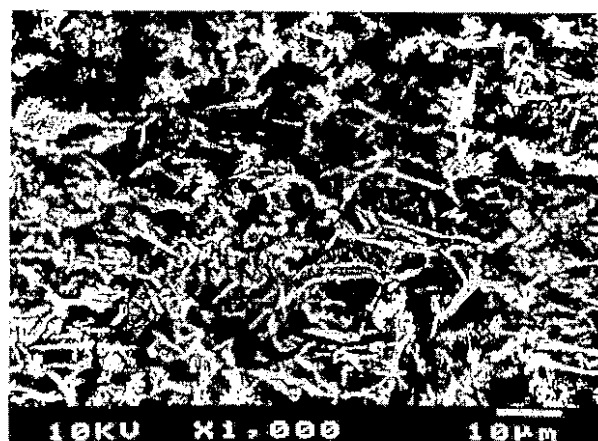
図8 凍結乾燥粒子のSEM写真(溶液濃度0.7mol/l)

9にそれを拡大したSEM写真を示す。乾燥粒子は、ほぼ球形で粒子の中に細孔が分散した多孔質粒子であった。この細孔は、氷の昇華痕とリン酸水素カルシウム沈澱粒子の凝集によって形成されており、細孔径は10 μ m以下である。原料の溶液中には沈澱粒子が存在するため、これが氷晶の核発生を容易にし、またその生長を促進し大きな氷晶が形成されたものと思われる。図10、11に仮焼粒子のSEM観察写真を示す。仮焼粒子は乾燥粒子よりも粒径で80%程度に収縮した。しかし、乾燥粒子と同様の細孔構造を保持していることが分った。

本方法にて製造した多孔質粒子の細孔構造は、原料の金属塩濃度によって影響される。原料水

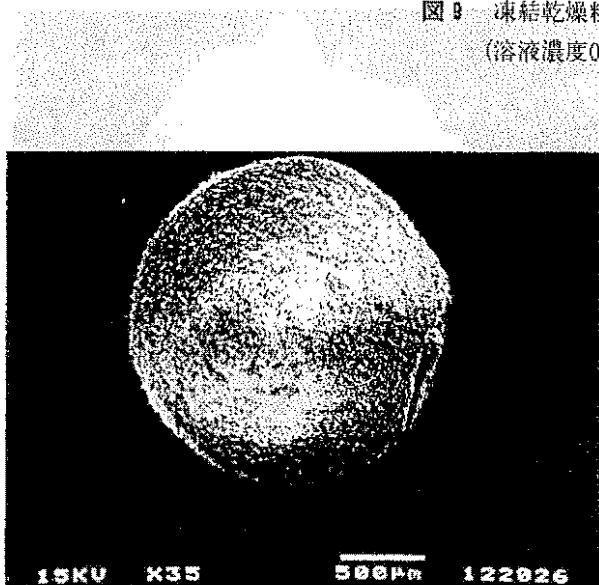


a. 表面

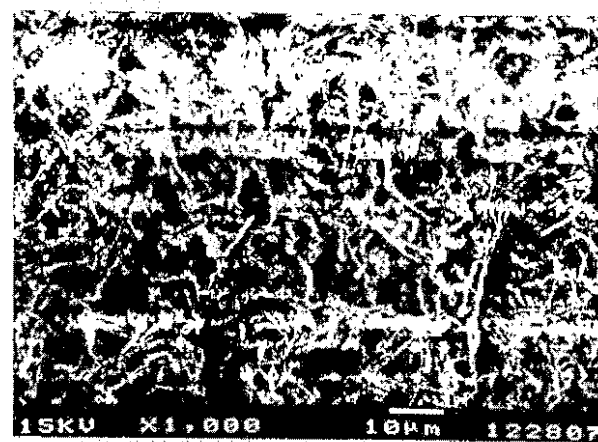


b. 断面

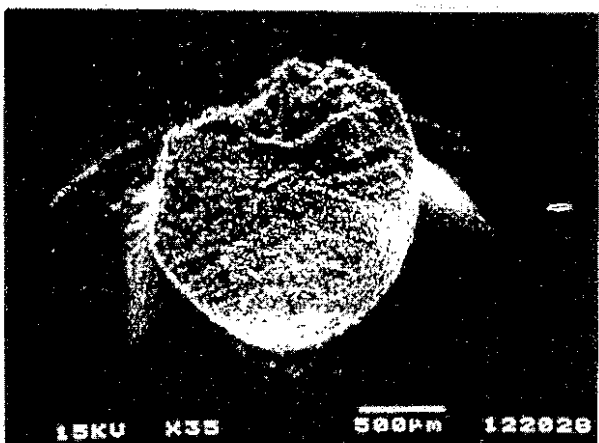
図9 凍結乾燥粒子の拡大SEM写真
(溶液濃度0.7mol/l)



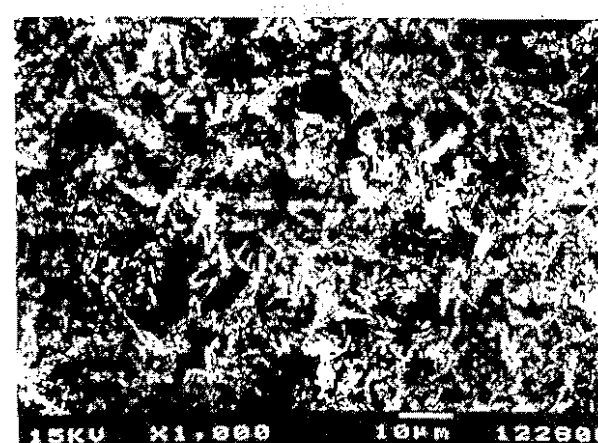
a. 表面



a. 表面



b. 断面



b. 断面

図10 仮焼粒子のSEM写真 (溶液濃度0.7mol/l
1000℃ 3時間仮焼)

図11 仮焼粒子の拡大SEM写真 (溶液濃度0.7mol/l
1000℃ 3時間仮焼)

溶液中のカルシウムイオン濃度を0.5、0.7および1.0mol/lと変化させて、得られた仮焼粒子の比表面積および空隙率の変化を測定した。結果を図12、13に示す。原料の塩濃度が低い場合には、凍結乾燥粒子内の氷晶の割合が多くなり空隙率は大きくなった。原料濃度の高い粒子では、細孔径が小さくなり多孔質粒子内部の全表面積は増加したが、塩密度も大きくなるため単位質量当たりの比表面積は小さくなった。

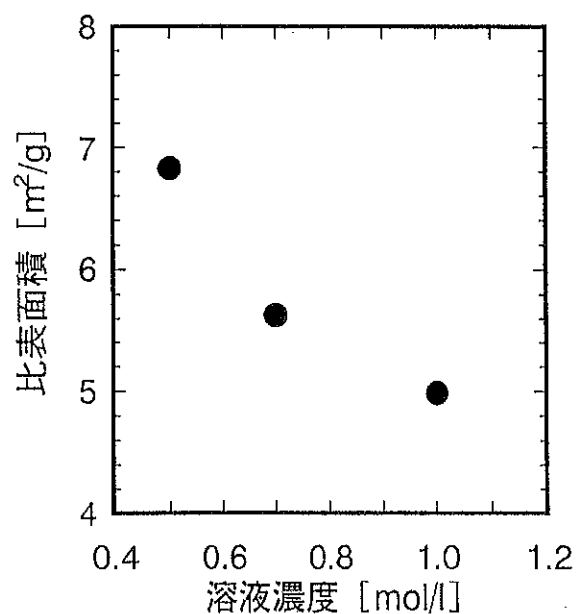


図12 比表面積と溶液濃度の関係 (800℃ 3時間仮焼)

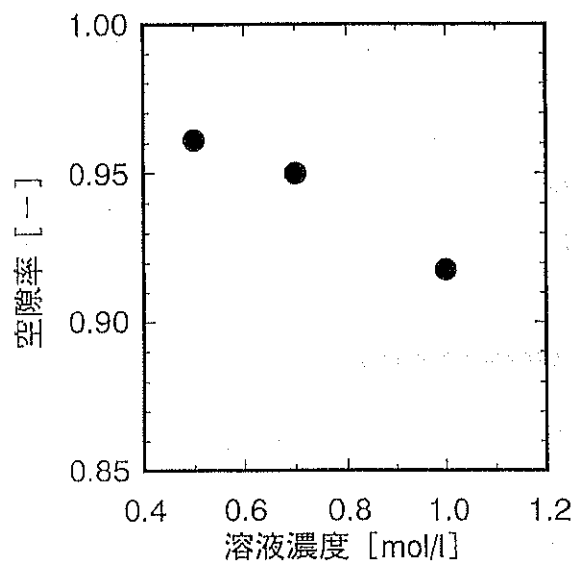


図13 空隙率と溶液濃度の関係 (800℃ 3時間仮焼)

仮焼温度もまた、多孔質粒子の細孔構造に影響を与える。図14、15にカルシウム濃度0.7mol/lの乾燥粒子を、800℃、1000℃で3時間、1200℃で1時間、水蒸気雰囲気中で仮焼した粒子の比表面積および空隙率を示す。また図16にSEM写真を、図17に細孔径分布を示す。1200℃まで加熱した場合には、1μm程度に粒生長した一次粒子が一部焼結し多孔質構造を形成することが分った。図17の細孔径分布から、本粒子は0.1~10μmの広い範囲の細孔を持ち、高温の仮焼条件ではサブミクロンの細孔が粒生長により減少し、細孔分布は径の大きい方にシフトすることが分った。

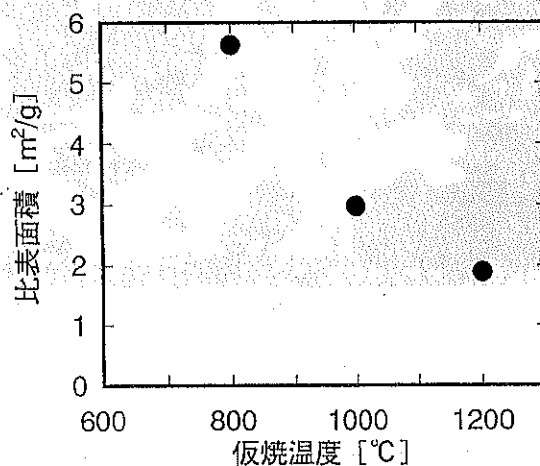


図14 比表面積と仮焼温度の関係 (溶液濃度0.7mol/l)

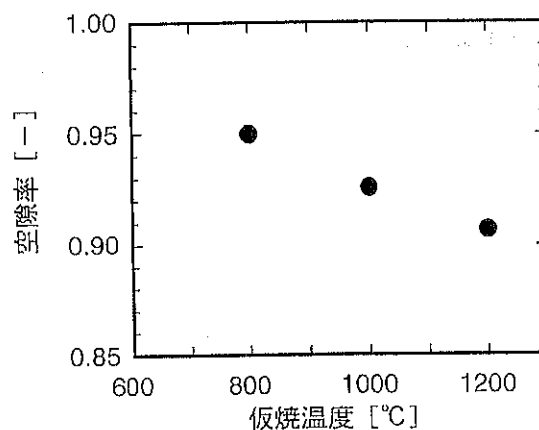
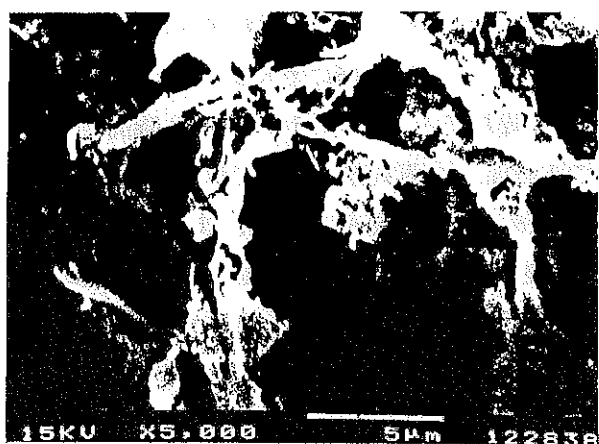
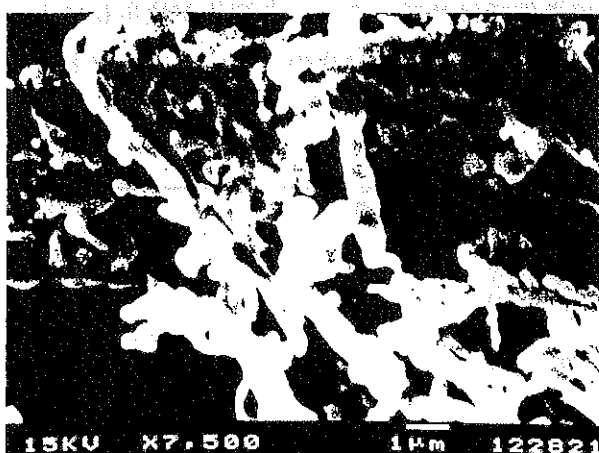


図15 空隙率と仮焼温度の関係 (溶液濃度0.7mol/l)



a. 800°C



b. 1200°C

図16 仮焼粒子の拡大 SEM 写真 (溶液濃度0.7mol/l)

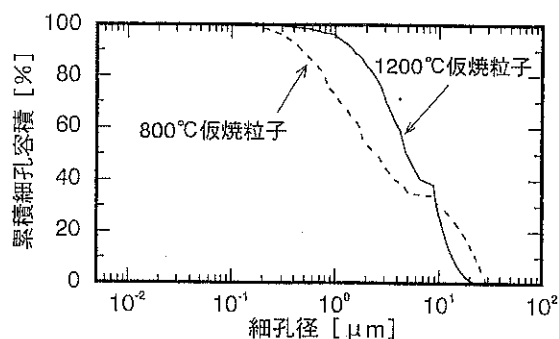


図17 仮焼粒子の細孔径分布 (溶液濃度1.0mol/l)

4. おわりに

本研究では、凍結乾燥法によるヒドロキシアパタイトの多孔質粒子を製造し、粒子物性に及ぼす種々の操作因子の影響について検討した。酢酸カルシウム水溶液とリン酸水溶液を、ヒドロキシアパタイトのカルシウムとリンの化学量論比になるよう調整した混合溶液を原料に用いた。この混合溶液にはリン酸水素カルシウムの沈澱が一部生成したが、この沈澱を含むスラリー溶液を出発原料として実験した。

噴霧凍結乾燥法によって得られた、微小乾燥粒子を仮焼し、ヒドロキシアパタイトを合成することができた。乾燥粒子には、氷の昇華痕が細孔となっており、仮焼後の粒子にもこの細孔構造が仮像となっており、空隙率の大きな多孔質粒子が得られた。ヒドロキシアパタイトの生成は、通常の乾式法による反応温度 (1200°C) に比べかなり低い800°Cにて起こることが確かめられた。そして、この温度にて水蒸気雰囲気下で3時間の仮焼を行うことにより、15m²/gの比表面積をもつ見かけ粒径10μmの多孔質微小粒子が得られた。

原料溶液の5 μlを液滴として凍結し、これを減圧乾燥する方法にて、見かけ粒径1.4~1.8 mm程度の比較的大きいヒドロキシアパタイト多孔質粒子を製造した。出発原料の塩濃度を調節し、仮焼条件を選択することにより、ある程度細孔径の制御を行うことができた。本多孔質粒子は、空隙率が大きいため粒子内部への拡散抵抗が小さく、高性能の分離カラム充填剤としての利用が考えられる。

今後の研究の見通し

凍結乾燥法によって、多孔質のヒドロキシアパタイト粒子を製造することができた。今後の検討課題として以下のような事項がある。

組成的に、リン酸三カルシウムや酸化カルシ

ウムなどの副生成物が一部認められた。これは、原料スラリー水溶液の組成比を調整することにより、また仮焼温度と時間を再検討して減少させることができるものと考えている。

多孔質粒子の比表面積が、予想に比べ小さい値となった。原料調整のさい生成する、リン酸水素カルシウムの粒子径をできるだけ小さくし、またスラリー水溶液中での分散状態を良くすることにより、比表面積の大きい多孔質粒子が得られるものと思われる。今後の検討課題である。

得られた多孔質粒子は、空隙率のかなり大きな粒子である。そのため機械的強度が小さく、充填層として使用するさい一部破損が起きる。機械的強度を上げるためには、濃度の高い原料水溶液を使用し、一次粒子を一部焼結させることが考えられる。この点についても今後検討する必要がある。

本助成金による主な発表論文、著者名

凍結乾燥法による多孔質ヒドロキシアパタイト粒子の製造

(山形大学・工学部) 横田 俊幸・市川 泰司

化学工学会 第59年会(仙台)、1994年3月にて発表の予定

参 考 文 献

- 1) 青木秀希、牧島亮男：バイオセラミックス、技報堂出版 (1984)
- 2) 小峰義治：エレクトロニクスセラミックス、1984年夏号37 (1984)
- 3) 郷古裕：山形大学工学部修士学位論文 (1992)
- 4) 横田俊幸、大戸行雄：化学工学論文集、15、877 (1989)
- 5) Hayek, E., Stadlman W.: Angew. Chem., 67, 327 (1955)

超臨界アルコールを用いる希土類酸化物固溶正方晶 ジルコニア粉末の合成とその特性評価に関する研究

Preparation and Characterization of Rare Earth Oxide-Doped Tetragonal
Zirconia Powders Using Supercritical Alcohol

92104

代表研究者 東北大学工学部分子化学工学科 助教授 佐 藤 次 雄 Tsugio Sato

Amorphous 12 mol% CeO_2 - ZrO_2 and 3 mol% Y_2O_3 - ZrO_2 gels were prepared by coprecipitation in ammonia solutions. The onset of crystallization of the gels, calcined in air was 420°C , while around 200°C in the presence of liquid media such as methanol and water. The sintering behaviours of CeO_2 - ZrO_2 powders were sensitive to the crystallizing and drying conditions. CeO_2 - ZrO_2 powders crystallized in methanol and water at 250°C were sintered to full theoretical density at 1150 and 1400°C , whereas that crystallized by calcination in air at 450°C was only sintered to 95% of theoretical density, even at 1500°C . Fracture strength of 12Ce-TZP increased with supercritical drying in methanol and dispersing oxide particles of a second phase such as MnO , Al_2O_3 and $\text{CeMnAl}_{11}\text{O}_{19}$.

研究目的

ジルコニアにイットリアやセリアなどの希土類酸化物を固溶し、正方晶を安定化した正方晶ジルコニアは、高強度・高強度を有することから構造材料や精密機械部品などへの利用が期待されている。これまで、イットリアを固溶したイットリア固溶正方晶ジルコニア (Y-TZP) が、優れた破壊強度と破壊靱性を有することから実用材料としての利用が進んでいるが、Y-TZP は 200°C 付近の低温でアニールすると劣化する欠点を有している。当研究者らは、Y-TZP の低温劣化の機構解明とその対策を検討しており、セリア固溶正方晶ジルコニア (Ce-TZP) が優れた熱安定性を有しており、低温劣化を全く生じないことを見出した。また Ce-TZP は、Y-TZP より大きな破壊靱性と優れた耐食性を有し、しかも安価であるなどの利点を有しており

今後構造材料としての利用が期待できる。しかし、Ce-TZP は難焼結性であり、破壊強度が低いことが問題であり、それらの改善が望まれている。

セラミックスの焼結性は、原料粉末の性状を制御することにより改善でき、特に粉末の凝集状態の制御が重要である。当研究者らは、セリア固溶ジルコニア粉末を超臨界アルコール中で結晶化させると粉末の凝集状態が改善され、著しく焼結性が向上することを見出した。そこで本研究では、超臨界アルコール中におけるセリアおよびイットリア固溶ジルコニアの結晶化挙動、結晶化粉末の特性評価、焼結体の機械的性質について検討し、易焼結性セリアおよびイットリア固溶正方晶ジルコニア粉末の合成最適条件を明らかにすることを目的として研究を行った。

概 要

アンモニア水中で共沈法で合成した非晶質12 mol % CeO_2 - ZrO_2 と 3 mol % Y_2O_3 - ZrO_2 ゲルを種々の条件下で結晶化および乾燥し、得られた粉末の特性評価を行った。非晶質ゲルを空气中で仮焼した場合、結晶化は420°Cで進行したが、メタノールや水の存在下では200°C程度の低温で結晶化が進行した。 CeO_2 - ZrO_2 粉末の焼結性は結晶化条件や乾燥条件により著しくことなり、メタノール中および水中で結晶化した粉末はそれぞれ1150および1400°Cで理論密度まで緻密化したが、空气中450°Cで仮焼し結晶化した粉末は、1500°Cでも相対密度95%までしか緻密化しなかった。12Ce-TZP セラミックスの破壊強度はメタノールを溶媒として用い結晶化した後超臨界乾燥するとさらに向上した。12Ce-TZPの高強度化には MnO 、 Al_2O_3 、 $\text{CeMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ などの第2相酸化物粒子の分散が効果的であり、超臨界結晶化・乾燥により調製した複合粉末はいずれも1200°Cの低温焼結により理論密度まで緻密化できた。

1. INTRODUCTION

Tetragonal zirconia polycrystals (TZP) doped with rare earth oxide such as yttria and ceria received attention because of their excellent mechanical properties. Although yttria doped tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) show high fracture strength and fracture toughness, their mechanical properties are sometimes greatly degraded by lowtemperature annealing around 200°C [1,2]. On the other hand, ceria-doped tetragonal zirconia polycrystals (Ce-TZP) possess excellent fracture toughness and thermal stability [3,4], but the sinterability and fracture

strength are modest [4]. Therefore, the improvement of the sinterability of Ce-TZP is highly desirable. It is generally accepted that a critical parameter that affects final density and mechanical strength is the agglomeration state of the starting powder. In turn, the crystallizing, washing and drying conditions greatly affect the agglomeration state of powder [5,6]. Washing the precipitate with organic solvents and supercritical drying are effective ways to avoid the formation of hard agglomerates. Therefore, it is suspected that the sinterability of ceramic powders may effectively be improved by crystallizing and drying using supercritical organic solvents. In this paper, we describe the characteristics of rare earth oxidedoped tetragonal zirconia crystallized and dried using supercritical methanol, in order to clarify the effect of crystallizing and drying conditions on the sinterability and mechanical properties.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

Amorphous ZrO_2 gels containing 12mol% CeO_2 , 3mol% Y_2O_3 and/or small amount of MnO and Al_2O_3 prepared by the coprecipitation method using $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ and NH_4OH as starting materials were successively washed with water, mixed solution of 50vol% water-50vol% methanol and methanol to obtain a yellowish gel, and dried at room temperature using a vacuum desiccator. The dried gels containing 0.25mol of ZrO_2 were heated in 100cm³ of methanol under supercritical conditions for 2h using an autoclave

with an internal volume of 1000cm³ and then the methanol was released from the autoclave before decreasing the temperature. In order to investigate the effect of crystallizing conditions, crystallization and drying of the dried gels were also performed both by calcination in air and hydrothermal treatment. The compacts for sintering studies were uniaxially pressed at 20 MPa before cold isostatic pressing at 200 MPa, and were then sintered in air at 1000-1500°C for 5h.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The thermal gravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) curves for the dried gel of ZrO₂ containing 12mol% CeO₂ are shown in Figure 1. Significant weight loss was observed from room temperature to 500°C together with a broad endothermic peak between 50 to 300°C. The weight loss up to 500°C was about 18%, which almost agrees with the calculated values deduced from the following reactions :

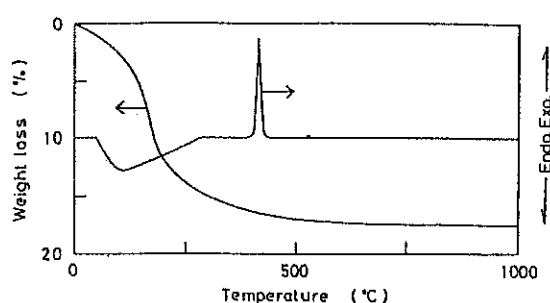
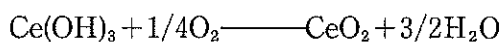
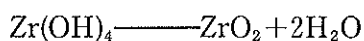


Fig. 1 TG-DTA curves for the dried gel

The sharp exothermic peak observed at 420°C must be originated from the onset of crystallization from the amorphous phase to

the tetragonal one. For gels heated in methanol, the crystallization to the tetragonal phase occurred of significantly lower temperature, around 200°C (Figure 2).

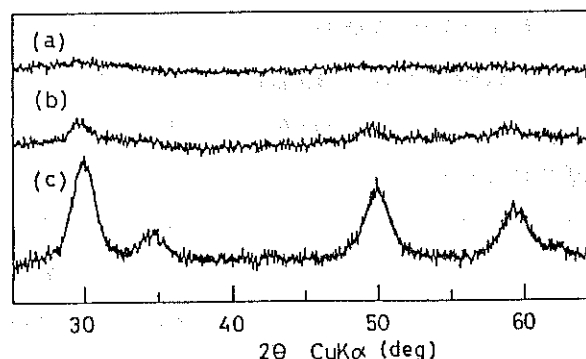


Fig. 2 X-ray diffraction profiles for the dried gel (a) and powders as-heated in methanol at 200°C (b) and 250°C (c).

Table 1 Crystallization behavior of 12mol% CeO₂-ZrO₂ powders in various solvents

Solvent	T _c	Heating temperature (°C)		
		150	200	250
H ₂ O	374.15	×	○	○
CH ₃ OH	239.43	×	○	○
C ₂ H ₅ OH	243.05	×	×	○
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	263.56	×	○	○
<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	235.17	×	○	○
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ OH	312.85	×	○	○
<i>i</i> -C ₅ H ₁₁ OH	307	×	×	○
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OH	384.15	×	×	○
CH ₂ (OH)C ₃ H ₆ OH	439.85	×	×	○
CH ₃ COCH ₃	235.05	×	×	×
C ₅ H ₁₂	196.45	×	×	○
C ₆ H ₁₄	234.25	×	○	○
C ₆ H ₁₂	281.0	×	×	○
C ₆ H ₆	289.01	×	○	○
C ₆ H ₅ CH ₃	318.64	×	×	○
(C ₂ H ₅) ₂ NH	223.45	×	×	○

T_c : critical temperature, ○ : crystallized, × : not crystallized.

The crystallization behaviors of the dried gels in various solvents were tested using XRD. The results are summarized in Table 1. The crystallization occurred around 200°C in

most organic solvents, indicating the promotion of surface diffusion in the presence of a liquid medium.

The characteristics and sintering behavior of four kinds of powders, namely (A) crystallized and dried by calcination in air at 450°C, (B) crystallized in water at 250°C before calcination in air at 300°C, (C) crystallized in supercritical methanol at 350°C before supercritical drying, (D) crystallized in methanol at 250°C before calcination in air at 300°C, were investigated in order to clarify the effect of crystallizing conditions. The transmission electron microscopy images of powders A, B and C are shown in **Figure 3**. Powders A and C consisted of more or less spherical grains, while powder B consisted of rod-like grains, indicating that powders A and C were formed by an in-situ transformation of amorphous gels and powder B was formed via a dissolution/precipitation type mechanism [7]. Agglomeration of powder A seemed to be more important than that of powders B and C.

The corresponding agglomerated particle size distributions as evaluated by centrifugal particle size analysis give a modal diameter of 15.2 μm and 1.8 μm for powders A and C, respectively (**Figures 4 (a) and (b)**).

The characteristics of the powders crystallized and dried under the various conditions are summarized in **Table 2**. Powders crystallized in liquid media possessed smaller crystallite and agglomerated particle sizes and larger pore volumes than that crystallized in air.

The relative density and bending strength of 12Ce-TZP ceramics prepared from various powders are shown in **Figure 5**. Powder A

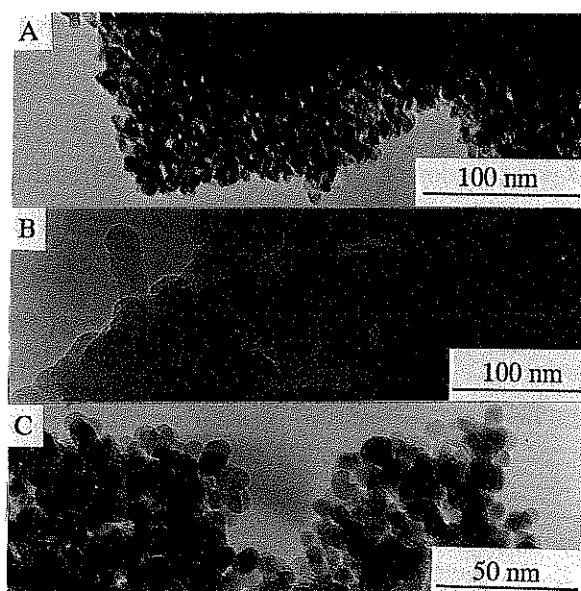


Fig. 3 Transmission electron microscopy images of 12Ce-TZ powders crystallized in air at 450°C (a), water at 250°C (b) and methanol at 350°C (c).

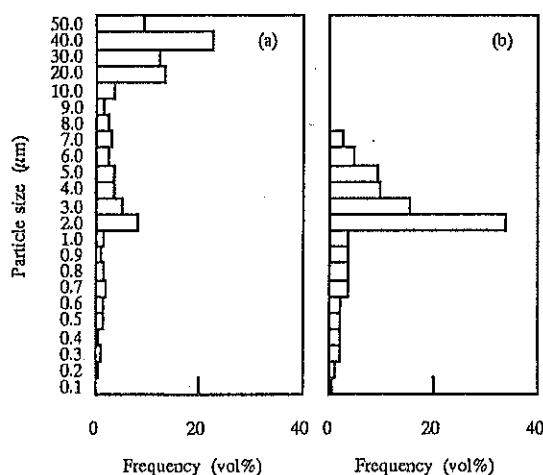


Fig. 4 Agglomerated particle size distribution of the powders crystallized in air at 450°C (a) and in methanol at 350°C (b).

Table 2 Characteristics of 12Ce-TZP powders differently treated

Powder	Crystallite size (nm)	Particle size (μm)	Pore volume (cm^3g^{-1})
A	10.0	15.2	0.16
B	7.6	3.8	0.21
C	8.3	1.8	0.40
D	5.4	1.6	0.32

was sintered to only 95% theoretical density even at 1500°C, while powder B was sintered to full theoretical density at 1400°C. In contrast, powders C and D were sintered to full theoretical density at significantly lower temperature (e.g. 1150°C). The bending strength of the samples sintered at 1200°C follows the order $C > D > B > A$, which may agree with the order of softness of powder agglomerates.

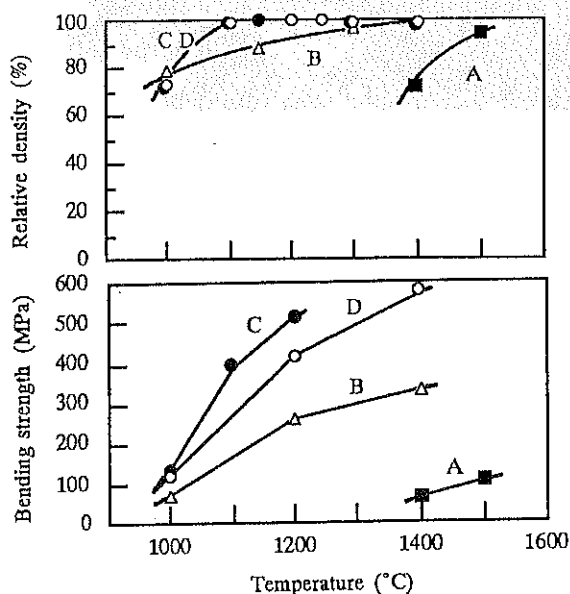


Fig. 5 Relative density and bending strength of 12Ce-TZP ceramics sintered at various temperatures for 5 h : (A) calcined and crystallized in air at 450°C ; (B) crystallized in water at 250°C before calcination in air at 300°C ; (C) crystallized and dried in supercritical methanol at 350°C , (D) crystallized in methanol at 250°C before calcination in air at 300°C .

Scanning electron micrographs of the fracture surfaces for 12Ce-TZP sintered to full theoretical density at 1400°C and 1200°C using powders B and C, respectively, are shown in Figure 6. Well densified 12Ce-TZP consisting of fine particles (less than $0.3\mu\text{m}$) can be obtained by lowtemperature sintering, such

as 1200°C, using the powder crystallized in methanol.

The relative density, grain size of zirconia and 3point bending strength of 12Ce-TZP and 3Y-TZP ceramics prepared from powders crystallized and dried using supercritical methanol at 350°C, and sintered at 1200°C for 5h are summarized in Table 3. All samples were sintered to almost full theoretical den-

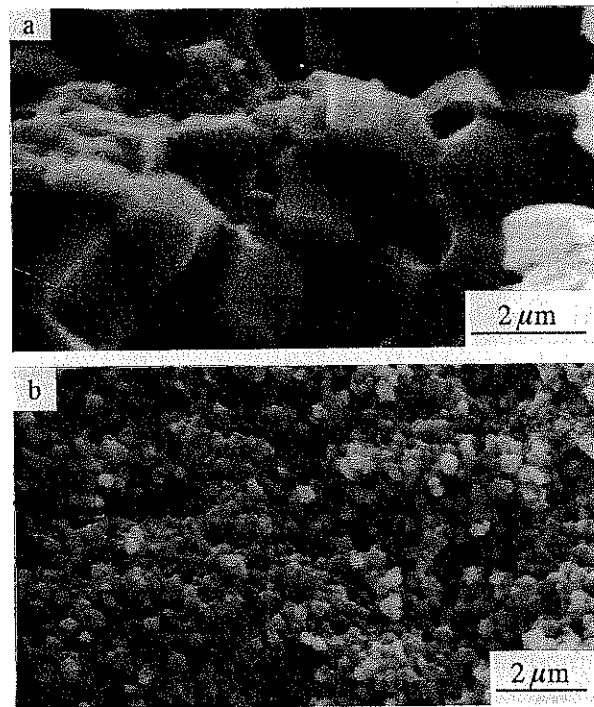


Fig. 6 Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of 12Ce-TZP sintered at 1400°C and 1200°C for 5 h using the powders crystallized in water at 250°C before calcination in air at 300°C (a) and crystallized and dried in methanol at 350°C (b).

Table 3 Relative densities, grain sizes of zirconia and 3-point bending strengths of zirconia ceramics

Sample	d(μm)	P _t (%)	σ_{3b} (MPa)
12Ce-TZP	0.3	99.0	517
12Ce-TZP/0.3wt%MnO	0.5	97.1	695
12Ce-TZP/10wt%Al ₂ O ₃	0.3	97.2	671
12Ce-TZP/5wt% CeMnAl ₁₁ O ₁₉	0.5	96.9	883
3Y-TZP	0.3	99.8	975

d : grain size, P_t : relative density,
 σ_{3b} : bending strength.

sity and consisted of very fine particles, i.e. less than $0.5\mu\text{m}$. 3Y-TZP produced in the present study showed no degradation by annealing even in water at 100-300°C for 10 days. It may be due to the decrease in grain growth of zirconia by low-temperature sintering. The fracture strength of 12Ce-TZP was 517 MPa which was significantly lower than that of 3Y-TZP (i.e. 975 MPa), but increased up to 695, 671 and 883 MPa by adding MnO (0.3 wt%), Al_2O_3 (10 wt%) and $\text{CeMnAl}_{11}\text{O}_{19}$ (5 wt%), respectively. It may be due to the pinning effect by the second phase particles dispersed at the grain boundaries of 12Ce-TZP.

ACKNOWLEDGMENT

This work was partly supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan and a Grant of Hosokawa Powder Technology Foundation.

REFERENCES

1. K. Kobayashi, H. Kuwajima and T. Tsukidate, *Solid State Ionics*, **3-4** (1981) 489.
2. T. Sato and M. Shimada, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **68** (1985) 356.
3. K. Tsukuma and M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 1178.
4. T. Sato and M. Shimada, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (1985) 1382.
5. M. J. Readey, R. Lee, J. W. Holloran and A. Heuer, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1504.
6. T. Sato, K. Dosaka, T. Yoshioka, A. Okuwaki, K. Torii and Y. Onodera, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **75** (1992) 552.
7. R. P. Denkwicz, Jr., K.S. TenHuisen and J. H. Adair, *J. Mater. Res.*, **5** (1990) 2698.

今後の研究の見通し

イットリア固溶正方晶ジルコニア (Y-TZP)

は優れた機械的性質を有するが、200°C 付近の低温でアニールすると強度劣化する欠点を有しており、強度劣化のないセリア固溶正方晶ジルコニア (Ce-TZP) の利用が期待される。本研究は、非晶質 (セリア、イットリア) - ジルコニアゲルを超臨界アルコールで処理し、結晶化および乾燥することにより原料粉末の凝集性を制御し、Ce-TZP の特性を改善するものであり、簡単な操作で容易に焼結性の優れた結晶化粉末が得られ、ジルコニアセラミックスの機械的性質として望まれている破壊強度1000MPa、破壊靱性 $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ を満足する Ce-TZP 焼結体を作製可能であることから、実用化が期待できる。また資源的にはセリウムがランタン、ネオジウム、イットリウムなどの他の希土類金属の精錬において多量に副生されることから希土類金属の需給バランスの改善の面からも社会的貢献が大きい。しかし、セリア-ジルコニア非晶質ゲルの結晶化挙動と溶媒の化学構造との関連や、溶媒の化学的安定性、結晶化粉末の特性に及ぼす諸因子の影響などの詳細については不明の点が多いのでさらに検討が必要である。

発表論文等

- 1) Sintering Behaviour of Ceria-Doped Tetragonal Zirconia Powders Crystallized and Dried Using Supercritical Alcohols. [*J. Alloys and Compounds*, 193, 274-276 (1993).]
T. Sato, K. Dosaka, M. Ishitsuka, E. H. Haga and A. Okuwaki
- 2) Characterization of Rare Earth Oxide-Doped Tetragonal Zirconia Crystallized and Dried Using Supercritical Methanol [Proceeding of the 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, in press]
T. Sato, K. Tamura, K. Dosaka, T. Yoshioka and A. Okuwaki

微細空間のサイズ制御と空間内での機能発現 —シリカ細孔を利用した蛍光発光体の作製—

Pore Size Control and Generation of
New Functions inside Pores

—Preparation of Phosphors inside Silica Pores—

92105

代表研究者 静岡大学 工学部 教授 上野 晃 史 Akifumi Ueno,

Studies have been carried out in two different fields ; one is concerning with phosphors and the other is catalysis. In the former, the phosphorescence of Sm^{3+} dispersed in silica pores was greatly enhanced by an energy-transfer through Ce^{3+} , doped in the vicinities of Sm^{3+} ions. A sol-gel method was found to be the best to disperse Ce^{3+} around the vicinities of Sm^{3+} ions in the atomic scale dispersion. While in the later, finely-divided Rh metal particles were dispersed in silica pores to catalyze a hydroformulation reaction ; $\text{CH}_2\text{CH}_2 + \text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, where a simple hydrogenation to yield CH_3CH_3 was accompanied with. Thus, the selectivity into oxo-compounds, including $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, was an important target to be enhanced, and the most effective Rh metal size was revealed in this work to yield the highest selectivity into oxo-compounds.

In the first section of this paper was mentioned the surface property of the silica powder, prepared by hydrolysis of tetraethoxy silane. Porous silica having a huge surface area was prepared by this method, and most of the surface area was ascribed to the surface area inside the pores. Less than 5 % of the total surface area was assigned to the external surface area of silica powder. In this sense, both Sm^{3+} and Ce^{3+} ions, and Rh particles were likely dispersed or incorporated in the silica pores.

研究目的

粉末はバルクとしての特性のほかに表面としての特性も有している。粉末の表面特性は各種センサーや触媒、脱臭剤などの機能性材料に応用されている。これらの機能の多くは粉末の表面構造、特に表面に存在する細孔の構造に起因している。したがって、粉末表面の細孔構造を制御することにより、その粉末に新しい機能を賦与することも可能となる。

本研究ではシリカ粉末を取り上げ、シリカ表面に存在する細孔構造、特に細孔径と細孔容積を自由に制御できる製法技術の開発を第一の目的とする。さらに、この細孔中にクラスターサイズの金属イオン集団を生成することにより、その量子サイズ効果を発現させることを第二の目的とする。具体的にはシリカ細孔中に Eu^{2+} イオンを分散した Y_2O_3 クラスターを生成させ、色純度の高い青色発光蛍光体の作製とその評価を行う。

現在のカラーテレビではブラウン管表面に赤、青、および緑の発光素子が分散・塗布されている。このうち、青色発光素子には $\text{ZnS}:\text{Ag}$ が用いられているが、その飽和電流密度が赤や緑の発光素子のものに比べて著しく低いいため、赤や緑の発光素子の性能が十分に生かされていないという問題がある。飽和電流密度の高い青色発光素子を開発できれば赤や緑の発光素子の性能も十分に発揮できるので、ブラウン管の輝度を格段に改善できることになる。これを解決する方法の一つとして Eu^{2+} を青色発光素子に用いようという計画もあるが Eu^{2+} は空気中の酸素により容易に酸化され Eu^{3+} となってしまう。したがって、 Eu^{2+} の酸化を阻止するような素子構造を設計する必要がある。

本研究ではシリカ表面の細孔の大きさを ~ 20 Å 程度に制御し、また細孔容積を調節することにより細孔の深さも制御する。このように大きさや深さを制御した細孔中で Eu^{2+} イオンを高分散した Y_2O_3 クラスタを生成させ、さらにその外側をシリカでコートすることにより Eu^{2+} の空気酸化を抑止することを計画している。 Eu^{2+} が凝集し粒子状になると蛍光発光特性が著しく低下するが、シリカの細孔構造が Eu^{2+} の凝集を阻止し、量子サイズ効果（色純度の高い青色発光）を発現させる役割も担っている。

概 要

1. ゾル・ゲル法で調製したシリカ粉末の細孔構造

純粋な金属酸化物を調製する方法の一つに、その金属アルコキシドを加水分解して得られるゲルを出発原料とする方法がある。ゾル・ゲル法あるいは金属アルコキシド法と呼ばれる手法で、現在、セラミックスや各種の微粉末の合成に用いられている。ゲルは均一なコロイドから構成されているので、これを乾燥後高温で焼成

すれば緻密なセラミックスが得られるが、やや低温で焼成すると比較的表面積の大きい多孔質粉体が生成される。しかも、その細孔径がほぼ一定であり、シャープな細孔径分布を示すという特徴もある。

本研究では珪酸エチルを少量の酸の存在下でゲル化し、乾燥後、 500°C で焼成してシリカ粉末を得た。シリカ粉末調製の手順を図1に示した。

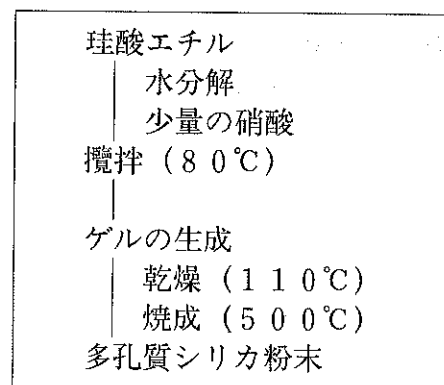


図1 ゾル・ゲル法手順

この様にして得られたシリカ粉末について液体窒素温度における窒素の等温吸着線を観測し、その細孔分布や表面積、 t -プロットによる細孔外表面積などを算出した。図2に細孔分布の様子をまた、表1に全表面積や細孔外表面積などの値を示した。これより、細孔外表面積は全表

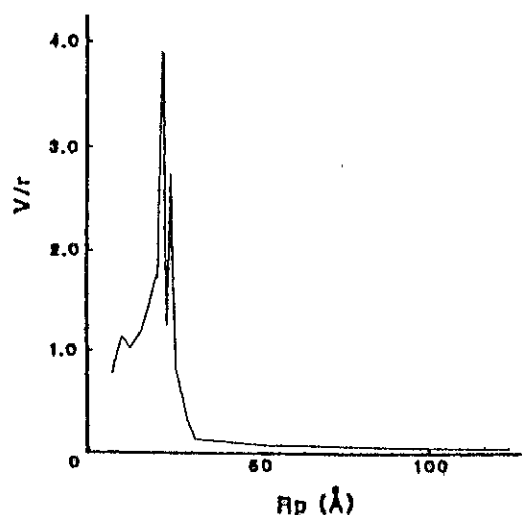


図2 シリカの細孔分布

表1 シリカ粉末の表面特性

比表面積	細孔容積	平均細孔径	細孔外表面積
337m ² /g	.44ml/g	22Å	11m ² /g

面積の3%程度であり、シリカ表面への分散はそのほとんどが細孔内への分散であると結論できる。

珪酸エチルのゲル化は、エチル基の水酸基による置換と、分子間における水酸基どうしの脱水・縮重により進行する。これにより生成するシリカコロイドの1次粒子はほぼ50Åと推定されている。1次粒子の凝集により2次粒子が生成するが、この時にシリカ粉末としての細孔が形成される。現実には2次粒子の集合体がゲルとして観測されることになるが、シリカ粉末の表面特性を決定する素過程は、2次粒子の生成過程であることに注意しなければならない。

2. Ce 添加による Sm³⁺の蛍光発光

蛍光発光中心としての Sm³⁺を半径20Åのシリカ細孔内に分散しても、Sm³⁺どうしの凝集は避けられない。発光中心イオンが凝集するとその発光強度や発光色の純度が低下する。しかし、Sm³⁺：シリカ蛍光体の調製時に少量の Al イオンを添加すると、Al イオンが Sm³⁺イオンの周囲に集まり Sm³⁺イオンの周囲に集まり Sm³⁺の凝集を抑制する結果、図3に示したように発光強度や発光色純度の向上に寄与する。¹⁾

Sm³⁺などの希土類金属は蛍光発光に必要な光の吸収(励起)が、ごく限られた狭い波長領域(線スペクトル)であるため、連続光を光源とした場合にはその発光効率がきわめて低い値となる。そこで、さらにもう一成分の金属イオン(通常は遷移金属)を添加する。この遷移金属イオンの役割は連続光光源のうちの、幅広い波長領域の光を吸収し、発光中心金属の励起に必要な波長の光を発光することにある。このよ

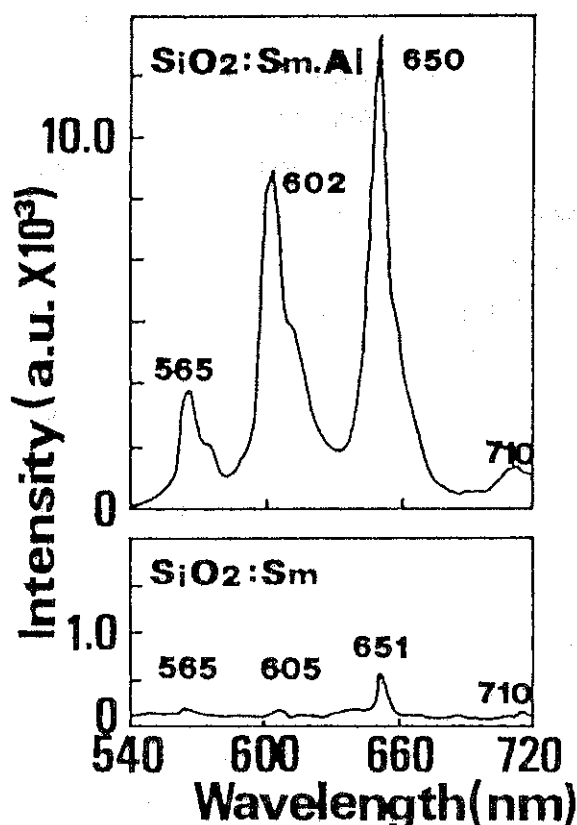


図3 Alの添加効果

うな役割を増感といい、増感作用により発光効率が向上する時には、エネルギー転移が観測された、という。多くの希土類蛍光体には増感効果の優れた金属イオンが添加されている。²⁾ Sm³⁺の励起光は403nmであるので、この波長近辺で発光する遷移金属イオンに Sm³⁺発光の増感作用が期待される。図4にその概要を示したが、Ce³⁺イオンは280~320nmの光を吸収し、350~420nmに発光波長領域を有する金属イオンであり Sm³⁺の増感が期待される金属イオンである。

しかし、増感作用を引き起こすエネルギー転移はショートレンジの現象であり、本研究の場合は、Ce³⁺イオンを発光中心である Sm³⁺イオンのきわめて近傍に分散する必要がある。ゾル・ゲル法はこの要件を満たす最も有望な方法である、と考えて研究をした。

サマリウム、セリウムおよびアルミニウムの

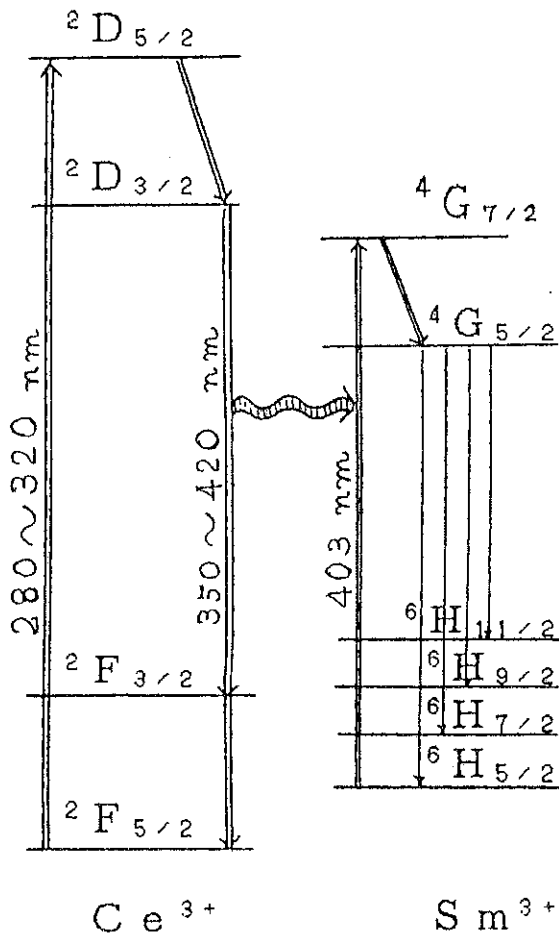


図4 エネルギー転移図

硝酸塩、それと珪酸エチルを出発原料として数種類の蛍光体を調製した。それぞれの調製手順は下図に示した。各硝酸塩の溶媒はいずれもエタノールとし、これに珪酸エチルを混合し、少量の硝酸の存在下で加水分解を行いゲル化した。

図5の方法が典型的なゾル・ゲル（アルコキシド）法であり、ゲルを乾燥後1050℃で焼成して得られた粉末をALKと呼ぶことにする。一方、図6には混合法で得られる各種の蛍光体について、その調製手順が示されている。セリウムとアルミニウムの硝酸塩、およびサマリウムとアルミニウムの硝酸塩から得られたゲルを混合する方法や、それぞれのゲルを乾燥後混合する方法、仮焼後に混合する方法、1050℃焼成後に混合する方法、あるいは焼成後に水素還元する方法が記載されている。このようにして得ら

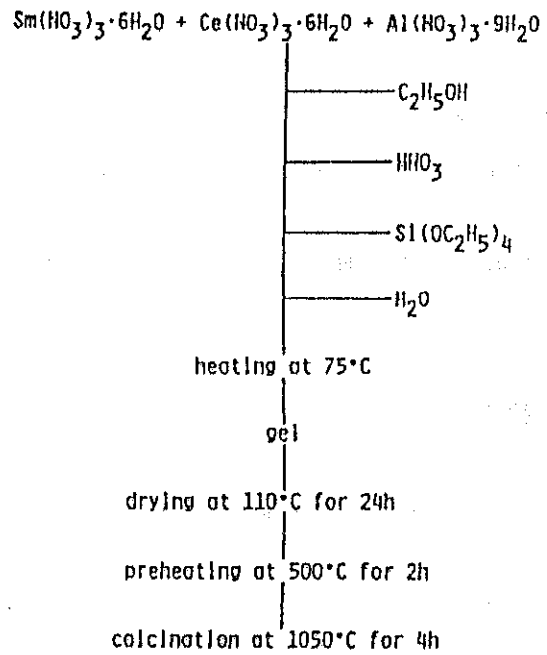


図5 ゾル・ゲル法手順

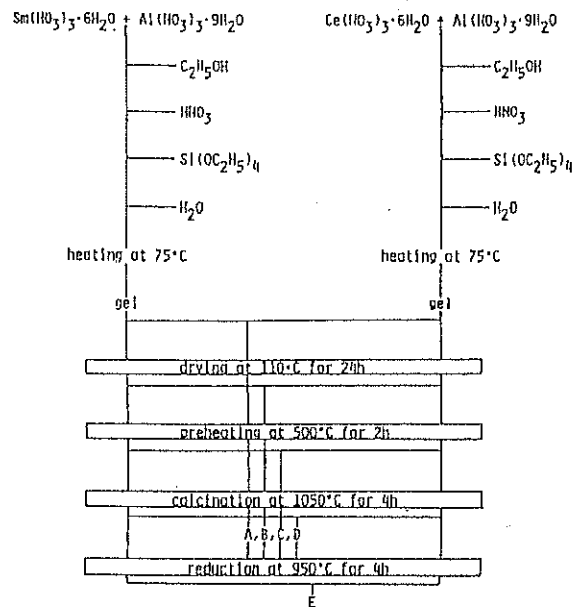


図6 各種混合法手順

れた蛍光粉末を、それぞれA、B、C、D、Eと名付けた。また、以上の粉末はすべて、Ce/Sm/Alモル比が、1：10：100となるように、またSm/Siモル比が7：1000となるように秤量されている。

Ce³⁺は280~320nmの光を吸収するので、こ

これらの蛍光粉末を305nmの光により励起した。305nmの光で励起された Ce^{3+} は350~420nmの波長領域で発光するので、この発光波長のうち304nmの光を、近傍に存在する Sm^{3+} が吸収すればエネルギー転移が生じ、 Sm^{3+} からの発光が650nm付近に観測されるはずである。図7にはALK法で調製した $\text{Ce}/\text{Sm}/\text{Al}:\text{SiO}_2$ の蛍光スペクトルを示した。

図7にはCeを添加しない $\text{Sm}/\text{Al}:\text{シリカ}$ の蛍光発光スペクトルも示してあるが、Ceの添加により、Smの発光強度が一桁以上向上していることが観察された。つまり、305nmの照射により、 Ce^{3+} から Sm^{3+} へのエネルギー転移が確認された。ALK蛍光体に添加するCeの量を変化させ、650nmにおける Sm^{3+} の蛍光発光強度を観測した結果が、図8に示してある。その結果、Ceの添加量が、 Ce/Sm 比で約0.4になると発光強度が飽和することが解った。

一方、混合法で調製した各種の蛍光体について測定したところ、図9に示すような結果が得られた。即ちSmやCeを含むそれぞれのゲルを、ゲル状態のままで混合した時にはALK蛍光体と同様なエネルギー転移が観測される。しかし、それぞれのゲルを乾燥、あるいは焼成したあとで、混合したものについては、Ce添加による発光強度の向上は観測されない。つまり、CeからSmへのエネルギー転移が生じ得るような分散状態にはない、ということ、また、別々のゲルを混合するだけでも、それぞれの金属原子が高分散した粉末が調製される、ということが解った。

ところで、ALKにしても混合法にしても、焼成後の試料中には、 Ce^{3+} よりもむしろ Ce^{4+} の方が安定に存在するはずである。従って、これらの試料を還元し Ce^{3+} の存在量を多くすれば Sm^{3+} へのエネルギー転移効率も向上するのではないかと考えられる。そこで、ALKの焼成

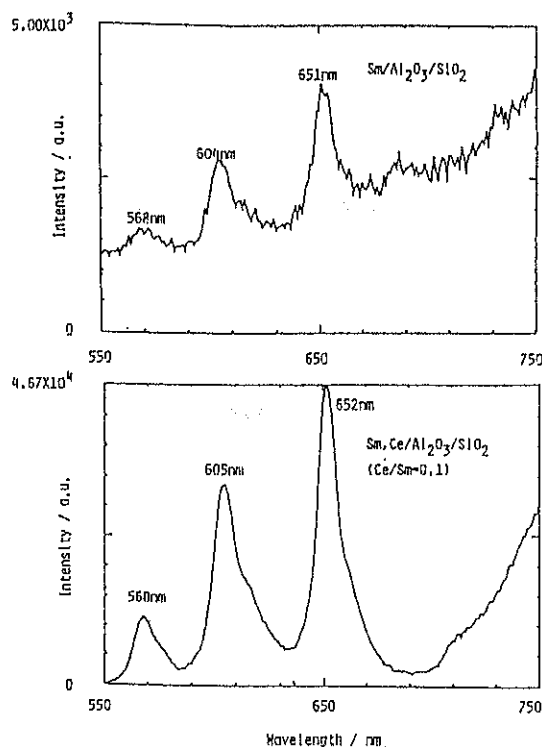


図8 Ce添加によるエネルギー転移

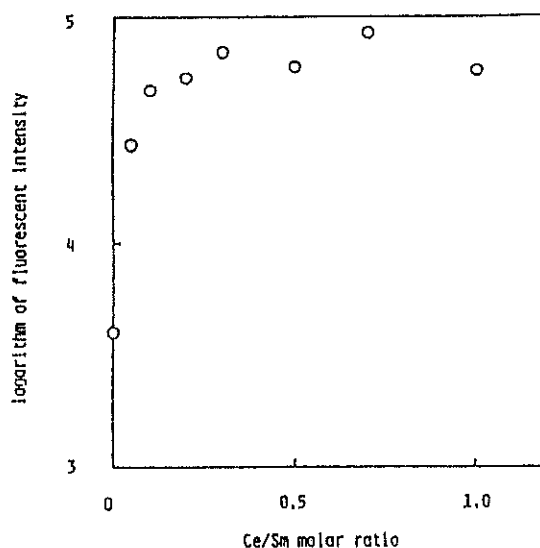


図9 Ce添加と発光強度の向上

後の試料を水素雰囲気下、各温度で還元したあと、305nmの光を照射し Sm^{3+} の発光強度を観測した。図11には900℃還元前後の発光スペクトルを示してあるが、還元後の試料からは684、および728nmに新たな発光ピークが観測された。これは、 Sm^{2+} に起因する発光である。すなわ

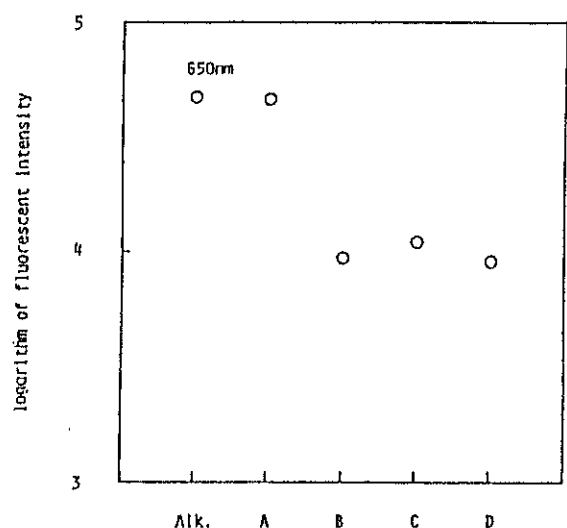


図10 混合法による発光強度

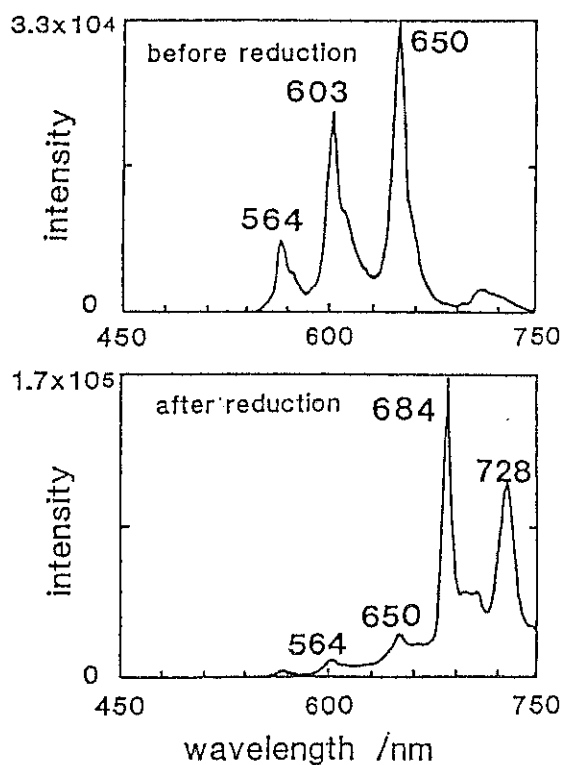


図11 還元前後の蛍光発光

ち、水素還元により Sm^{3+} の一部が Sm^{2+} に還元されたことを意味している。 Sm^{2+} は Ce^{3+} と同様に幅広い吸収帯を持ち、250~360nm の光で励起される。 Ce^{3+} の励起波長は前に述べたように、240~400nm であるから、両者の吸収波長域

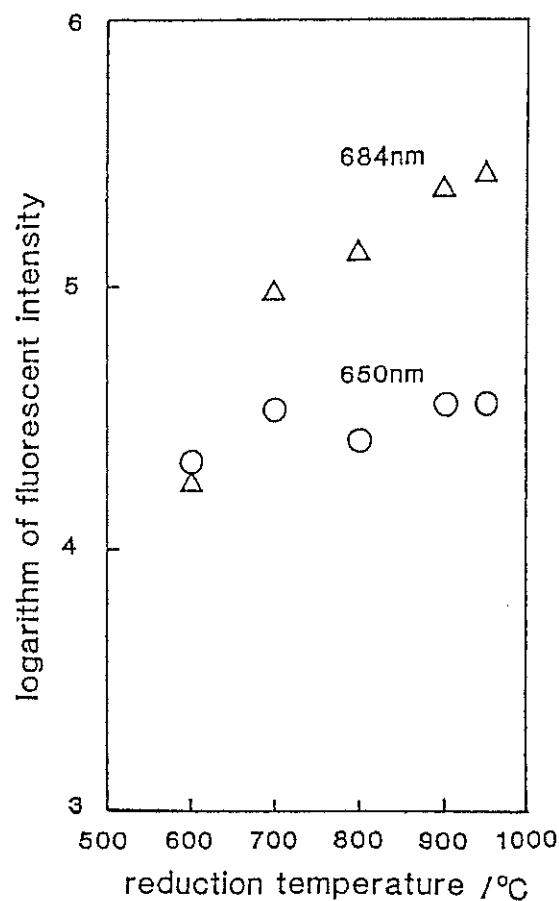


図12 還元温度と発光強度

は完全に重複している。従って図12に示すように、還元により Ce^{3+} の存在量を増やしても、同時に生成する Sm^{2+} が305nm の照射光を吸収してしまうため、 Sm^{3+} による発光強度の増加は観測されない。 Sm^{2+} による684nm の発光強度が増大するだけである。

3. エチレンのヒドロホルミル化触媒への展開

一酸化炭素と水素の共存下でオレフィンからアルデヒドを合成する反応をヒドロホルミル化反応といい、通常はロジウムイオンを解媒とする均一系液相反応が工業的に用いられている。³⁾しかし、この方法では、生成したアルデヒドとロジウムイオンを含む液相触媒の分離工程が容易ではないため、ロジウムをシリカやアルミナなどの固体粉末に固定した固体触媒の開発

が要望されている。本研究では、アルコキシド法でシリカ細孔内にロジウム金属微粒子を固定し、エチレンのヒドロホルミル化反応に適用するとともに、ロジウム金属微粒子の粒子径による触媒作用への影響についても、基礎的なデータを集積した。

図13にアルコキシド法によるシリカ担持ロジウム触媒の調製手順を示した。アルコキシド法の特徴は、担持しようとする金属硝酸塩を二価アルコールに溶解し金属グリコラートを生成したのち、これと珪酸エチルを反応させゲル化することにある。一般には、二価アルコールとしてはエチレングリコールが用いられるが、イオン半径の大きな金属種については、トリメチレングリコールやブタンジオールなども用いられる。ここではトリメチレングリコールを溶媒とし、80℃で硝酸ロジウムを溶解した。そこに所定量の珪酸エチルを加え、十分に攪拌したのち加水分解を行いゲルを生成させた。ゲルを減圧乾燥後、さらに110℃で乾燥し、300℃で焼成、さらに同温度で水素還元してシリカ担持ロジウム触媒とした。

表2にアルコキシド法で調製したシリカ担持ロジウム触媒の物性値を示した。ロジウム金属の粒子径は300℃で還元後、室温における水素吸着量により算出した。これより、触媒中のロジウム濃度が増大するとロジウム金属粒子の粒径

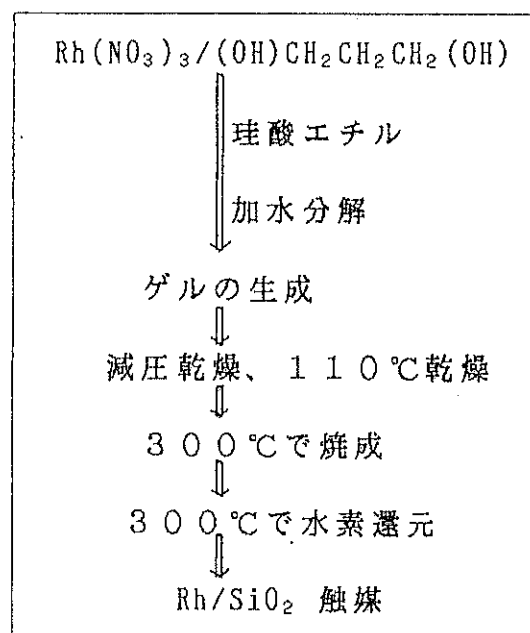


図13 触媒調整手順

も増大することが解る。金属粒子の粒子径についてはTEMによる観察も行ったが、水素吸着量から算出した値とほぼ一致した。この様子を図14に示した。ロジウム金属粒子の大きさは、若干のバラツキはあるものの、ほぼ均一の大きさであり、アルコキシド法の特徴が示されている。

アルコキシド法による触媒調製の素過程について、ロジウム原子周辺の局所構造をEXAFSにより観測した。構造解析の結果得られた各種のパラメーターを表3に示した。この結果によ

表2 アルコキシド法で調整したロジウム触媒の物性

Rh conc. wt %	fresh			
	Rh surface area m ² /g-Rh	Number of active site sites/g-cat	Rh particle size Å	BET surface area m ² /g
0.5	202	1.27×10 ¹⁹	26	173
1.0	144	1.80×10 ¹⁹	37	277
10.0	49	6.14×10 ¹⁹	68	282
20.0	55	1.39×10 ²⁰	82	196

ると、ゲルを乾燥、あるいは焼成している段階で、すでにロジウム金属が析出していることが解る。表3の乾燥あるいは焼成段階で観測されるRh-Rhの原子間距離は Rh_2O_3 に同定されるRh-Rhではなく、ロジウム金属のRh-Rhの値である。表3中のRh-0は明らかに Rh_2O_3 に同定されるものであるから、乾燥あるいは焼成後の触媒中に Rh_2O_3 は生成しているが、これがあまりにも超微粒子であるためRh-Rhに相当するピークが観測されなかったのであろう。

ロジウム濃度を変えてロジウム金属粒子の粒径を制御した触媒を用い、粒子径と触媒作用の関係について検討した。触媒反応としては、エ

チレンの気相ヒドロホルミル化反応を選び、 190°C 、10気圧の条件下で研究した。原料ガスにはエチレンと水素、一酸化炭素および内部標準としてのArを3:3:3:1の割合で混合したものを用いたが、反応開始後約1時間で定常状態になる。生成物としては、プロピルアルデヒドやエタンのほかアルデヒドの酸化や脱水縮合によるものも検出された(表4を参照)。触媒中のロジウム金属粒子径に対し、エチレンの転化率や含酸素炭化水素への選択率をプロットすると、図15のようになる。エチレンの転化率は、ロジウム金属の粒子径が約60Å付近で最大となるが、含酸素炭化水素への選択率はもっと小

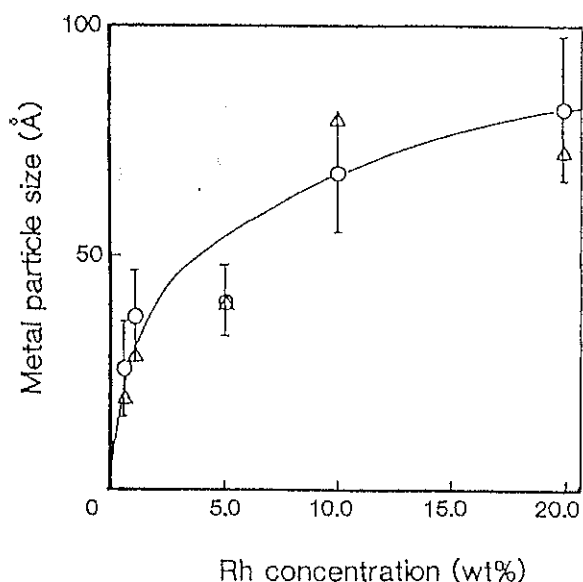


図14 ロジウム粒子径の変化

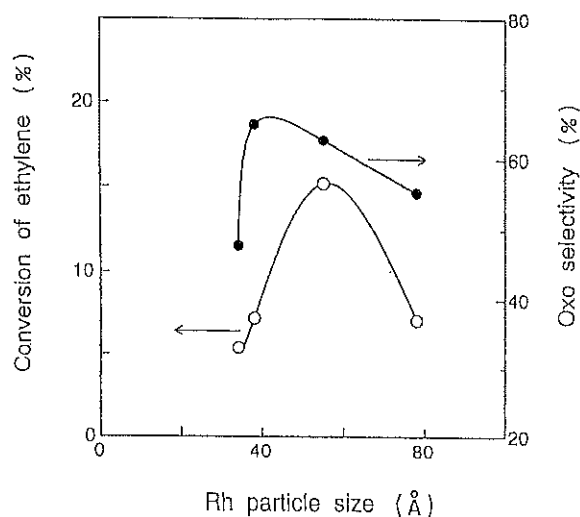


図15 エチレン転化率と選択性

表3 EXAFS 解析によるロジウム原子周囲の局所構造

Sample	Coordination	Atomic distance(Å)	Coordination number
Gel	Rh-O	1.99	9.0
Dried	Rh-O	1.99	3.0
	Rh-Rh	2.68	5.9
Calcined	Rh-O	2.02	5.0
	Rh-Rh	2.68	5.0
Reduced	Rh-Rh	2.69	12.0
Rh metal	Rh-Rh	2.69	12.0
Rh_2O_3	Rh-O	2.05	6.0
	Rh-Rh	2.88	4.0

さいところ(約40Å)で最大となった。即ち、ロジウム金属粒子の粒子径効果が、その触媒作用に反映されたことになる。エチレンの気相ホルミル化反応自体がその反応機構をはじめほとんど解明されていないので、現時点ではロジウム金属の粒子径が触媒作用に及ぼす影響について説明することはできない。表5には、反応終了後に、再び水素吸着量により測定したロジウム金属粒子の比表面積や、TEMで観察した粒径を示してある。TEMの観察結果では、反応前後においてロジウム粒子の粒径に大きな違いがない、ということが示されている。しかし、水素吸着量から求めたロジウム金属粒子の比表面積は、反応終了後には激減している。これは、反応中にロジウム金属表面で炭素質の析出が生じ、水素の吸着を阻害したためであろう。しかし、逆にいえばこのようにして求めたロジウムの表面こそが、反応中に触媒作用を発現している場所である。したがって、表5に示した、水素の吸着に寄与するロジウム原子の数が、触媒の活性点であると考えられる。析出炭素に覆われた

ロジウム原子は、もはや、触媒作用に寄与しないからである。この活性点の数を用いて、ヒドロホルミル化や単純水素化反応のターンオーバー(TOF)を算出したものが、図16に示してある。これより、ロジウム粒子の粒径が小さくなるにつれて、エチレン転化のTOFが増大する

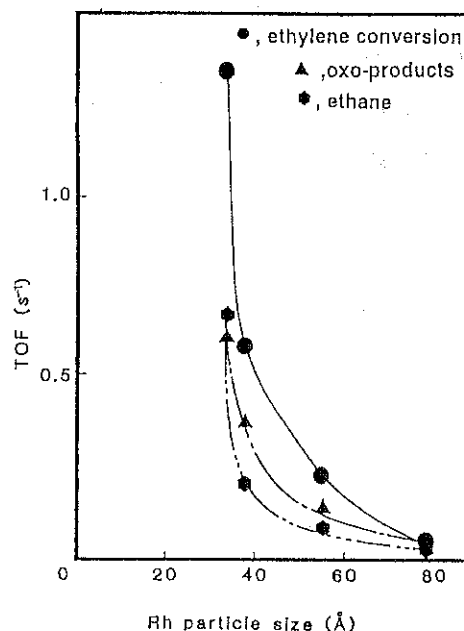


図16 金属粒径による TOF の変化

表4 エチレンのヒドロホルミル化による生成物の分析結果

Rh conc. wt%	Conv. %	Selectivity (%)							Oxo-select. %
		C ₂ H ₆	C ₂ H ₅ CHO	C ₃ H ₇ OH	C ₂ H ₅ COOH	C ₅ H ₁₁ CHO	C ₅ H ₁₁ CHO	C ₆ H ₁₃ OH	
0.5	5.4	52.3	41.6	1.0	0.0	0.0	4.6	0.5	47.7
1.0	7.2	35.2	17.0	0.9	13.6	30.0	3.3	0.0	64.8
10.0	15.2	37.4	24.7	24.7	0.7	0.0	11.3	1.2	62.6
20.0	7.1	44.8	30.6	1.8	2.2	19.0	1.6	0.0	55.2

Reaction conditions : 190°C, 10atm, Ar : CO : C₂H₄ : H₂ = 1 : 3 : 3 : 3, 30ml/min.

表5 反応終了後のロジウム粒子の物性
used

Rh surface area m ² /g-Rh	Number of active site sites/g-cat	Hh particle size Å	BET surface area m ² /g
26	1.66×10 ¹⁸	34	35
39	4.90×10 ¹⁸	38	119
21	2.61×10 ¹⁹	55	217
20	5.01×10 ¹⁹	78	64

ことが解る。そして、単純水素化によるエタン生成の TOF の増大率は、ヒドロホルミル化の増大率より著しいことも確認できた。即ち、ロジウム粒子の微細化に伴い、水素化への TOF もヒドロホルミル化への TOF も増大し、その結果全体として、エチレン転化の TOF も増大する。しかし、水素化への TOF の増大割合はヒドロホルミル化へのそれより、著しく大きいことが結論された。

今後の研究の見通し

本研究の最大の目的は、青色発光素子としてヨウロピウム (Eu^{2+}) をシリカ細孔内に分散させることであった。しかし、 Eu^{2+} の発光効率を改善するためには、 Eu^{2+} の母体としてイットリウム (Y_2O_3) を用いる必要がある。本研究では Y_2O_3 中に Eu^{3+} を高分散し、これをさらにシリカ細孔内に分散することはできたが、水素還元により Eu^{2+} にすることができなかった。したがって、 Eu^{3+} の赤色発光は観測されたが、 Eu^{2+} による青色発光を観測するに至らなかった。現在もこの研究を継続しているが、 Y_2O_3 中の Eu^{3+} を還元することは容易ではなく、結晶母体を変える必要がある、と考えている。

そこで、研究対象を還元可能なサマリウム (Sm) に変え、 Sm^{3+} や Sm^{2+} の蛍光発光につい

て研究をまとめた。同時に、ロジウム (Rh) 超微粒子をシリカ細孔内に分散し、その触媒作用と粒子径効果についても研究をまとめた。この2件の研究については、ある程度、満足できる成果が得られたと思っている。

今後の研究としては、 Y_2O_3 に代わる結晶母体を探し、 Eu^{3+} の還元が容易にできる蛍光体組成を開発しなければならない。発光輝度が高くかつ、寿命の長い青色発光素子の研究については、引き続き研究を継続してぬくつもりである。

文 献

- 1) R. Morimo, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, and Y. Udagawa, J. Electrochem. Soc., 137, 2340 (1990).
- 2) G. Blasse, Chem. Mater., 1, 294 (1989).
- 3) 緒方郁映、田中正人、触媒講座第7巻、pp. 86, 1985.

発 表 論 文

- 1) アルコキシド法によるシリカ担持ロジウム触媒の調製とエチレンの気相ヒドロホルミル化反応におけるロジウム粒子径の影響、水嶋生智、田辺貴弘、上西有紀、角田範義、上野晃史、竹内和彦、杉義弘、宇田川康夫、日本化学会誌 (印刷中)
- 2) Energy Transfer from Ce^{3+} to Sm^{3+} in $\text{Sm}:\text{Ce}:\text{Al}/\text{SiO}_2$ Phosphor, H. Okumura and A. Ueno, (Preparing a paper to be submitted to J. Electrochem. Soc.)

帯電特性の評価と制御に関する基礎的研究

The Study on the Evaluation and Control
of the Electrostatic Characteristics of Powders

92106

代表研究者 京都大学工学部 助手 後 藤 邦 彰 Kuniaki Gotoh

共同研究者 京都大学工学部 教授 増 田 弘 昭 Hiroaki Masuda

Experimental and theoretical studies were conducted on the measurement and evaluation of the contact potential difference between various powders and a metal. The apparent dielectric constant of the powder layer that appeared in theory was also measured and compared using some theoretical models. It was confirmed that the apparent contact potential difference of a polymer powder is proportional to the square of the powder-layer thickness as theoretically predicted.

The evaluation of the time-change of the contact potential difference gives the relaxation characteristics of the initial charge of the powder layer. Also, it was found that the measuring time is drastically reduced by thinning the powder layer.

The relationship between the packing fraction of powder layer and the apparent dielectric constant was also found to be well represented by Maxwell's equation.

研究目的

粉体の製造、生成も含めて、粉体を取り扱う種々の操作を行うと、それに付随して粉体の帯電が起こり、多くの粉体に対しては、製造行程中の各種トラブルの原因となる場合が極めて多い。しかし、現在のところ帯電によるトラブルを防止することは極めて困難である。また、トナー等の顔料や塗料では、帯電を積極的に利用し粒子の挙動を制御することが多く、このような材料に対しては、その帯電特性が材料の性能として重要な因子となる。材料の帯電特性に対して、帯電制御剤などを用いた特性制御が試みられているが、制御剤の種類、添加量等は試行錯誤により決定されているのが現状である。加えて、帯電特性の評価は、使用現場における良否を基準としている。例えば、トナーでは実際のコピー機と同様の帯電を行い帯電量を測定し、

帯電量の大きさや時間変化を基に評価している。この評価法は実際の状況を忠実に再現しているという点では利点があるが、そのデータには普遍性がなく、他の測定者のデータと比較できない点に問題がある。いずれにしても、帯電を積極的に利用し、かつ、帯電に起因するトラブルを防止するためには、帯電特性の定量的評価と特性制御に関する基礎的研究が不可欠である。そこで、本研究では、高分子系、鉱物系、金属系の各種粉体材料を対象として、帯電特性に対する粒子の内的因子および外的因子の影響を実験的に検討し、帯電特性制御のための指標を得ることを目的とした。また、本研究の遂行に不可欠な帯電特性評価法の確立も併せて目的とした。

材料の性能としての帯電特性を考えるとときでも、帯電制御操作の良否を判断するときでも、その特性値の普遍的な評価法が問題である。本

研究ではこの評価値として、帯電等の静電気現象を評価するための基礎物性である粉体の接触電位差に着目した。基準となる金属との接触電位差がわかれば、その粉体の操作条件における有効仕事関数が得られるので、装置材料と粉体との組み合わせによる粒子の帯電量や帯電符号を推定することができる。そこで、助成年度においては、上記目的の内おもに帯電特性評価法の確立に重点をおき、接触電位差の測定法の確立および各種材質の測定とその評価を目的とした。

概 要

材料の性能としての帯電特性を考えるとときでも、帯電制御操作の良否を判断するときでも、その特性値の普遍的な評価法が問題である。本研究ではこの評価値として、帯電等の静電気現象を評価するための基礎物性である粉体の接触電位差に着目した。基準となる金属との接触電位差がわかれば、その粉体の操作条件における有効仕事関数が得られるので、装置材料と粉体との組み合わせによる粒子の帯電量や帯電符号を推定することができる。また、表面処理や表面改質された粉体の表面特性の評価にも役立つはずである。すでに測定法のモデル解析を行い、母粒子表面をステリアン酸処理すると、その処理量によって接触電位差が変化していく様子を評価できることなどを報告した。

本研究では、測定方法および各種粉体物性値との相関についてさらに詳しく検討するとともに、試験用ダストを含む鉱物系粉体に関して金属との接触電位差を測定した。また、高分子系粉体においては粉体層厚さの影響と電荷の緩和特性に着目し検討を行った。

本実験装置は Kelvin 法を基礎としたものである。測定装置は上部振動電極、粉体層を充填する下部電極、可変直流電源、電流検出用エレ

クトロメータなどから構成されており、印加電圧のタイミングおよび検出電流の入力をコンピュータの GP-IB インターフェイスによって自動制御している。また、装置はノイズ対策のためシールドを介してオートデシケータ内に設置し、測定時の相対湿度を 20~30% に保っている。

従来の研究で用いていた試料粉体は 4~5 時間で初期電荷が緩和する鉱物系に制限され、一定時間放置後に接触電位差を測定していた。しかし、高分子系の場合、その初期電荷は鉱物系のそれと比較してかなり大きく、かつ緩和するまでにかなりの時間を要することが予想される。そこで、高分子系粉体を用いて、電荷緩和特性の測定・評価を行った。その結果、高分子系粉体の充填直後における見かけの接触電位差は、粉体層厚さの 2 乗に比例することがわかった。この結果は、接触電位差に関する理論により説明できた。また、高分子系粉体における見かけの接触電位差の経時変化を測定することによって、初期電荷の緩和特性を測定することができ、その試料の時定数が得られることもわかった。この結果から、測定装置内の下部電極上に充填する粉体層を薄くすることにより、測定に要する時間を短縮することができる。

測定の結果得られた電荷緩和過程は指数則に従う。一般に高分子系粉体における電荷の緩和過程が指数則で表されるとき、その減衰特性である時定数は見かけの誘電率と見かけの比抵抗の積で表される。よって、本測定結果から求めた時定数と見かけの誘電率を用いると、見かけの比抵抗を算出できる。この見かけの誘電率の推定についても検討を行った。粒子の誘電率の異なる 2 種類の高分子系粉体を用いて誘電率の測定を行った結果、粉体層における充填率と見かけの誘電率の関係は Maxwell のモデルによる理論式と良好に一致した。

この他、測定雰囲気の湿度を変えて接触電位差を測定した。測定結果は湿度の変化に追従して変わる結果が得られた。この原因についてはさらに検討する必要がある。また、データ蓄積を目的として測定したJIS試験用粉体等の有効仕事関数も表にして示した。

本研究成果は、『種々の粉体における接触電位差の測定と評価』と題して粉体工学会誌に投稿し、受理された。既に、30巻12号（1993）での掲載が決定した。

なお、投稿論文では本助成授与者 後藤邦彰、増田弘昭の他に、誘電率測定、高分子系の実験等でご協力頂いた三田工業㈱板倉隆行氏、手島孝氏および京都大学工学部学生 高橋徹氏を著者名に加えた。

今後の研究の見通し

本研究によって、帯電特性評価の一つである接触電位差測定法を確立し、従来は試料作製時の帯電の影響等により測定が困難であった高分子系粉体に対しても本法が適用可能であること

がわかった。また、この測定により電荷緩和過程も評価できることがわかった。このことから、今後、本装置により帯電制御を行った粒子の特性値測定を行えば、その性能を普遍的な結果として評価できると考えられる。

現在、2種以上の高分子を複合した粒子の接触電位差測定と、粉体操作にともなう帯電量の測定も行っており、材料の帯電特性評価に対して接触電位差が極めて有効であることがわかってきた。また、材質の違いだけでなく表面改質による帯電特性変化にも接触電位差は有効な評価値であることもわかってきた。今後、他の物性値および化学的・物理的材料評価値（表面官能基や結晶構造等）との相関も順次明らかにし、材料の帯電特性向上のための最適複合形態の予測に対して重要な知見が本研究により得られると期待される。

発表論文等

- 1) 『種々の粉体における接触電位差の測定と評価』
粉体工学会誌, Vol.30, No.12, p.855 (1993)

WC-Co 系複合粉のプラズマジェット内での反応に関する研究

A Study on the Reactions Between WC-Co Composite Powders and
the Surrounding Gases in Plasma Spray Jet

92107

代表研究者 久留米高専材料工学科 教授 伊 藤 普 Hiroshi Ito
共同研究者 久留米高専工業化学科 教授 藤 道 治 Michiharu Toh
共同研究者 久留米高専材料工学科 助教授 馬 越 幹 男 Mikio Umakoshi
共同研究者 久留米高専材料工学科 助教授 中 村 良 三 Ryoza Nakamura

Carbon- or aluminum-coated WC-12%Co powders were tried to be prepared by the mechanofusion system for the purpose of supplying the composite powders for air plasma-spraying without decomposition of tungsten carbide. The properties of the coatings sprayed by using the composite powders were also examined. The raw materials supplied for the mechanofusion treatment were commercial agglomerated WC-12%Co powder with 10~53 μ m in particle size, and very fine carbon and aluminum powders. The content of an additive is 1.0, 1.7, 2.5 and 5.0% in the case of carbon, and is 3, 5 and 7% in the case of aluminum.

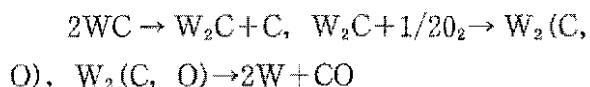
The WC-12%Co particles were coated with carbon by the mechanofusion treatment, but the free carbon and crushed WC-12%Co particles were also observed. The carbon content in the coatings decreased by 1.41 to 2.65% with an increase in the amount of the added carbon because the light carbon particles flew away and were oxidized to some extent. Decomposition of tungsten carbide was assumed to proceed according to the following reactions; $WC + 1/2O_2 = W + CO$, $2WC + 1/2O_2 = W_2C + CO$, $W_2C + 1/2O_2 = W + CO$, etc.. The decarburized phase in the coatings such as W_2C and W significantly decreased with an increase in the amount of the added carbon. However, the microhardness, adhesion strength and abrasive wear resistance were rather lowered because of the residual free carbon phase and many pores in the coatings. Consequently, it is concluded that the addition of carbon leads to suppress the decomposition of tungsten carbide, but to lower the mechanical properties of the coatings. In the case of the WC-12%Co-Al composite powders, the decomposition of tungsten carbide was not affected by adding the aluminum powder, and also the mechanical properties of the coatings were not improved.

研究目的

近年溶射プロセスの発展はめざましく、各種の溶射法が開発され、鉄鋼、自動車航空機などの産業用での適用が拡大している。中でもプラ

ズマ溶射法は多くの分野に適用されているが、克服すべき課題も多く残されている。プラズマ溶射法において、溶射材料としては耐熱・断熱用として安定化ジルコニアなどの酸化物系セラミックス、MCrAlX 合金 (M: Co, Ni, Fe,

X:Y, Ta)が用いられており、耐摩耗皮膜としてはWC-Co系サーメットが航空機産業を始め多くの分野で用いられている。焼結法によって得られたWC-Co系サーメットは通常超硬合金と言われ、その優れた耐摩耗性により工具、金型、耐摩部品などに多用されている。一方溶射材料としてのWC-Co系複合粉はプラズマ溶射法による皮膜の形成に用いられることが多く、種々の用途に用いられているが、その特性は焼結法による超硬合金に比べて劣っている。その理由としてWCは熱力学的安定性に乏しく、高温酸化性雰囲気中で不安定であり、Ar雰囲気などによるプラズマ溶射中、プラズマジェットへの空気の巻き込みによりWCの一部が脱炭と酸化によって分解する。その過程は次のように考えられている。



これらの過程はプラズマジェットの温度、速度、Arガスなどの流量により支配されることが考えられるが、結果的には形成された皮膜に η 相(W_3Co_3C)を含み、溶射皮膜の耐摩耗性を超硬合金に比べて低下させる主要な原因になっている。従って超硬合金レベルの皮膜を形成する方法の一つとして、溶射雰囲気中の O_2 との反応を抑制し、脱炭を防止することが重要である。このために減圧プラズマ溶射法が開発されているが、直空容器を必要とする制限がある。

本研究は近年開発されたメカノフュージョン・プロセスを用いて、WC-Co系粉末にCをコーティングした複合粉を作製し、得られた複合粉のプラズマ溶射におけるプラズマジェット中の O_2 との反応を抑制し、脱炭を防止しようとするものである。そのための基礎研究として溶射におけるCの消耗を補うため余分に添加したC量とプラズマ溶射により形成された皮膜中のC量および皮膜の諸特性との関係を把握すること

より、プラズマジェット中でのWC-Co系複合粉の反応挙動を明らかにする。さらにC以外にAlまたはTi粉をコーティングしたWC-Co系複合粉を作製し、同様な研究を行い、溶射皮膜に関する新しい知見を得ることが目的である。これらの研究成果はプラズマ溶射装置の改良、発展、溶射用複合材料の開発、超硬合金の開発上有効な基礎的知見になり得ると考える。

概 要

大気中でWC-12% Co粉をプラズマ溶射すると、炭化タングステンが多少分解するため溶射皮膜の機械的性質が低下することが知られている。これは炭化タングステンとプラズマ炎中に巻き込まれる空気中の酸素ガスとの反応によるものである。これを防止する一つの方法として、炭化タングステンよりも酸素との親和力の大きい物質でWC-12% Co粉を覆うことが考えられる。そこで、本研究ではWC-12% Coプラズマ溶射皮膜の機械的性質を改善する目的で、メカノフュージョン・プロセスによりWC-12% Co粉に炭素またはアルミニウム粉を被覆した複合粉を作製した。これらの複合粉をプラズマ溶射し、炭化タングステンの脱炭反応の抑制効果と溶射皮膜の諸特性を調査、検討した。

メカノフュージョン処理の原材料には、市販の粒径 $10\sim 53\mu m$ のWC-12% Co造粒粉、粒径 $0.03\sim 0.2\mu m$ の炭素微粉および平均粒径 $0.1\mu m$ のアルミニウム微粉を用いた。メカノフュージョン処理はWC-12% Co粉に炭素またはアルミニウム粉を所定量添加し、アルゴンガス雰囲気のメカノフュージョン・プロセスを用いて処理時間60minで行い、複合粉を作製した。炭素添加量は1.0、1.7、2.5および5.0%、アルミニウム添加量は3、5および7%とした。得られた複合粉を軟鋼基材に大気中でプラズマ溶射し、厚さ0.2mmの皮膜を形成した。これら皮

膜について炭素分析、X線回折、断面組織の観察、表面粗さ測定、硬さ測定、密着強度測定および摩耗試験を行い、皮膜の諸特性を評価した。

WC-12% Co-C系複合粉の場合、メカノフュージョン処理によりWC-12% Co粒子表面が炭素微粒子で覆われたが、複合化されていない炭素微粒子と粉碎されたWC-12% Co粒子も見られた。これらの溶射皮膜の炭素含量は添加量が多くなるとともに1.41から2.65%減少した。これは、溶射の際複合化されていない炭素微粒子が飛散し皮膜に十分密着しなかったため、および酸化されたためと考えられる。造粒粉とその溶射皮膜の熱分析およびX線回折結果より、溶射の際のWC-12% Co粉中の炭化タングステンは $WC+1/2O_2=W+CO$ 、 $2WC+1/2O_2=W_2C+C$ 、 $W_2C+1/2O_2=2W+CO$ などの反応によって脱炭されると推定された。複合粉の溶射皮膜でもWCの他に若干の W_2C およびW相の存在が確認されたが、これらの脱炭相は添加された炭素含量の増加とともに少なくなった。これは溶射の際、炭素被覆されたWC-12% Co粒子が周囲のガスに直接さらされないことおよび炭素が酸化しても飛行粒子の周囲が還元性のCOガスにより覆われるためと考えられ、炭素添加により炭化タングステンの酸化はほぼ抑制できると言える。しかし、若干の W_2C およびW相が存在しているので、現段階では炭素微粒子による被覆は十分ではない。これら複合粉の溶射皮膜の硬さおよび密着強度は添加した炭素含量の多い皮膜ほど小さくなった。そのため、皮膜の耐摩耗性も炭素含量の増加とともに低下し、皮膜中に遊離炭素が残っていると考えられる。また、炭素含量が多い皮膜ほど皮膜断面に気孔が多いことが観察された。したがって、炭素添加は炭化タングステンの酸化をかなり防止するが、耐摩耗性などの皮膜の機械性質を低下されることが明らかになった。

WC-12% Co-Al系複合粉の場合もアルミニウム微粒子の被覆は完全ではなく、遊離したアルミニウム微粒子も見られた。複合粉の溶射皮膜では、アルミニウムの粒径が非常に小さくメカノフュージョン処理前に粒子表面が酸化していることおよび被覆が不十分なことのため、溶射に伴う炭素含量の減少と W_2C およびW相の生成量は造粒粉の溶射皮膜とほぼ同程度あった。また、複合粉と造粒粉を溶射した皮膜を比較すると、硬さ、密着強度および耐摩耗性はアルミニウム含量が多い複合粉の溶射皮膜の方が多少劣った。

アルミニウムを添加した複合粉は粒子表面の酸化および被覆層の不均一などに関する未解決の問題が多かったので、原料粉の性状およびメカノフュージョン処理条件の再検討を進める必要がある。さらに今後、製造履歴や形態の異なる炭素粉の添加、炭素以外の物質の添加、原料粉に合ったメカノフュージョン処理の操作条件などについても検討し、炭化タングステンの脱炭を抑制できるWC-12% Co系複合粉の作製とそのプラズマ溶射皮膜の諸特性の改善をはかる計画である。これらの点を考慮し、チタン粉を添加した複合粉に関する実験が現在進行中である。

今後の研究の見通し

現在までの研究によって、メカノフュージョン・プロセスによる市販の溶射用WC-12% Co造粒粉末へのC添加は、溶射粉末の特性を改善し、これらの粉末を用いて大気中プラズマ溶射した皮膜の脱炭相を減少させることが出来た。しかし、溶射皮膜の諸特性の調査結果から、遊離炭素の存在に起因して脱炭相の減少にもかかわらず、皮膜特性を改善することができなかった。このことからMFプロセスによるC添加の方法に問題があり、MFプロセスの諸条件を検

討し、さらに優れた MF 複合粉を作製してプラズマジェット中の反応を溶射皮膜特性から調査する必要がある。そのための研究として

(1) 製造履歴、形態の異なる C を添加剤として用いる。

(2) MF プロセスの条件をさらに検討する。

(3) ホストとしての溶射用 WC-Co 粉についても、造粒法によるもの以外に焼結法によるものも検討する。

(4) 全炭素量のみでなく、結合炭素量と遊離炭素量を定量的に測定する方法を調査し、MF プロセスの条件、プラズマジェット内での反応

を検討する。

Al, Ti 添加による MF 複合粉の作製、大気中プラズマ溶射は現在実験中であり、今回 Al 添加の一部を除いてまとめることはできなかった。これらの研究についても今後詳細な検討を進めていく予定である。さらに得られた知見をもとに新しい溶射材料、超硬合金の開発を手がけたいと考えている。

発 表 論 文

研究が完了せず学会発表は行っていないが、成果がまとまり次第発表の予定である。

機械的および化学的方法の組合せによる 被覆型精密複合微粒子の調製と機能発生機構の解析

Preparation and Characterization of Precisely-Controlled Coated
Complex Particles via Combined Mechanical and Chemical Processes

92108

代表研究者 慶応義塾大学理工学部 応用化学科 教授 仙 名 保 Mamoru Senna
共同研究者 慶応義塾大学理工学部 助手 磯 部 徹 彦 Tetsuhiko Isobe

Preparation and characterization of coated, functional complex particles with precision, prepared via combined mechanical/chemical routes

The present study deals with the interlayer interaction of the double-layered composite microspheres and is divided into three parts, i.e., (1) between $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ examined by XPS ; (2) between $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ prepared from powders, xerogel as well as wet sol, examined by catalytic activity of NO reduction ; (3) mechanochemical complexation at $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ boundary due to shear/compressive action, revealed from the difference in the product phase. All the coated composite particles were prepared via mechanical routes using a shear-compressing type machine with and without subsequent heat treatments.

Binding energies of $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ measured by XPS increased after composite formation, while those of Si_{2p} decreased. It is a clear indication of chemical interaction at the interlayer as a result of mechanical treatment during preparation of complex particles.

Composite particles with a double guest layers of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ showed an enhanced catalytic activity of NO reduction, which increased with increasing extent of mechanical stressing.

On linear heating the complex particles with $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ double layer coating up to 1200°C in air, MgSiO_3 (enstatite) was observed, which otherwise is only available by firing the mixture under much severer conditions.

All these results showed strong indication of chemical interaction at the interface between two guest layers surrounding the host microspheres. It is thus possible to obtain composite particles with controlled partial interaction between different substances used to form multilayer coating via mechanical treatments, without any restriction of host and guest materials.

研究目的

固体の複合化においては、異なる成分の分布と相互作用がとくに問題になる。機械的複合化

においては、異なる成分の固体粒子の配列を固定した上で、処理時に加える機械的エネルギーを調節することにより、粒子間の接触状態の調節を広い範囲で行うことができる。機械的手法

によって複層型複合粒子を調節する際の数あるメリットのうちでも、ホスト粒子に粒度分布のきわめて狭い試料を選ぶことにより、単分散に近い複合微粒子材料を得ることができる点はその最大の特徴のひとつである。

複合化時に起こる異成分間の相互作用は、多くの場合ごく初期段階にあって、検出も容易とは言えないが、このような初期相互作用は、その後の加熱に伴う固体間反応に対して重大な影響を与える。他方、単分散のホスト粒子の材料選択には必ずしも広い任意性はなく、数種の有機物ポリマーやシリカ、数種類のガラスなどに限定される。こうした理由から、組合せに広い選択性を有する固体反応に関する基礎的かつ系統的研究を行うためには、ホストを担体とし、その表面に複数の無機酸化物微粒子や酸化物と金属との多重層を形成させ、ゲスト間の相互作用を制御することは有益な方法のひとつである。

担持触媒は研究の歴史も応用の範囲も広く、複合粒子研究の手本と見なすこともできる。機械的手法によって調製される多重被覆粒子も、そのまま、またはその後の熱処理などによって触媒として用いることが可能である。有効な触媒反応のためには往々にして加熱を必要とし、PMMA やポリスチレンなどの有機物高分子材料は高温に耐えない。この点を解決する方法のひとつは、シリカなどの無機質マイクロビーズの応用、もうひとつは、溶剤の利用もしくは焼成によって有機ポリマー芯物質を除去する方法である。多重層粒子の応用は無論、触媒に限定されたものではない。単一粒子内における傾斜機能は電磁気特性や溶解・崩壊特性のより精密な制御を可能にするものと思われる。

本研究は以上の背景に立脚し、精密に制御された多層被覆型複合微粒子を機械的および化学的手法の併用によって調製し、得られた粒子内における固体間相互作用を解析すると共に、

触媒活性などの機能発生機構を解明することを目的とした。

概 要

本研究の内容は3部より成る。すなわち、第1部は $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 系複合微粒子を用いて、二重ゲスト層 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 界面における化学的相互作用を主としてXPSによって追究したもの、第2部は $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系複合微粒子の調製条件と、同複合粒子を熱処理したのち、NOの還元反応に用いたときの触媒能との関係の研究、そして第3部は、 $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ 二重層被覆粒子の加熱に伴うケイ酸マグネシウム生成反応機構に関するものである。以下に各パートの概要を述べる。なお、第1部は別添論文に詳述したが、第2、3部は現在投稿準備中であり、貼付資料がないため、やや詳述する。

(第1部)

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 系複合微粒子において、二重被覆型複合微粒子の調製時における回転速度を上げると、第二ゲスト層である Fe_3O_4 層がシリカ微粒子層内部に一部存在している事が分かった。また、機械的応力の印加によるメカノケミカル効果により、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 界面において Fe_3O_4 と SiO_2 との化学的相互作用が起こることが、 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ および Si_{2p} のXPS信号の協調的なケミカルシフトによって確認された。同相互作用は、その後の加熱によって増大することも、同様にXPSによって認められた。

(第2部)

$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 系複合微粒子においては、 V_2O_5 と TiO_2 との化学的相互作用が、XPS測定の結果からはFe/Si系の場合ほど顕著には認められなかった。しかし、NOの還元反応における複合微粒子の触媒能から、複合化における機械的処理により V_2O_5 の5価のV原子の4価への還元および5価への再酸化を起りやすくするよう

な TiO_2 との化学的相互作用が起こることがわかった。この化学的相互作用の程度は、第1ゲストである TiO_2 を被覆するときの保持時間が長いほど、また第2ゲストである V_2O_5 を被覆するときの回転速度が高いほど大きいことが分かった。また、ポリエチレン/ TiO_2 / V_2O_5 の系では、第2ゲスト層である V_2O_5 をキセロゲルおよびゾル状のものとの2通りで被覆させた。その結果、 V_2O_5 ゾルを直接コーティングした場合は、 V_2O_5 キセロゲルを用いて被覆させた場合と比較して、より強く圧密されることがわかった。

(第3部)

ホスト粒子を $\text{SiO}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ で二重に被覆させ、ゲスト層間の相互作用を調べた。その結果、X線回折からは結晶構造の変化は認められなかったが、複合微粒子を空气中1200℃で焼成したところ、 MgSiO_3 (clinoenstatite) の結晶が生成した。ポリスチレン、シリカ微粉体、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を単に混合して、同温度で焼成させても MgSiO_3 が生成しないことから、複合化処理中にゲスト層境界近傍に MgSiO_3 の前駆体もしくは核生成を伴う強い相互作用が働いたことがわかった。

上記の相互作用は処理時の回転数が大きいほど強固であった。これに対して、処理時間を長くするとゲスト粒子層の圧密は進行したが、化学的相互作用の強化は観察されなかった。一方、焼成温度を上げると、未複合化混合試料では forestrite が生成した反面、複合化処理試料からは enstatite が生成した。これらの結果は SiO_2 と $\text{Mg}(\text{OH})_2$ との振動ボールミルを用いた混合粉碎試料の挙動に類似しており、この点からも、複合化処理時の異種成分間のメカノケミカル複合化が裏付けられた。

以上、本研究全体から導かれる最も重要な結論は、せん断・圧縮型装置によって調製された

多層被覆型複合粒子においては、ホスト/ゲストと間のみでなくゲスト層間界面において化学的相互作用が制御可能な形で発生することである。このことを利用すれば、ほとんど無限の材料の組合せから成る単分散で球形の機能性複合微粒子材料が調製可能であるのみでなく、金属やポリマー材料の部分的複合化をも容易に行わせることができる。

今後の研究の見通し

研究成果概要の末尾にも述べたように、本研究の成果は、多くの実用材料開発への発展が期待される。その中で本研究者が最大の興味を持つのは以下の2点である。すなわち：

(1) 界面近傍の相互作用領域の実験的判定と相互作用の分布の定量化

(2) ソル、ゲル、オリゴマーなど、機能性固体の前駆体を用いた複合化である。(1) では、相互作用のトポケミカルな分布の実験的検証という、未踏の分野の研究方法を開発することを第1の目的とする。このためには高分解能の透過型電子顕微鏡観察と局所元素分析が主要な手段となる。また、領域と程度を制御した部分限定複合化材料を調製する方法にも端緒を開くことが期待される。同時に、振動スペクトルを含めた他の手段によって、XPS による相互作用の判定の裏付けを強化したい。また、(2) については、すでに本研究の第2部において、 V_2O_5 のゲルを用いた試験を行っているが、前駆体ゾルもしくはオリゴマーを用いたソフトメカノケミカル反応によれば、乾燥固体から得られない、よりミクロな均一性の高いゲスト層が、短時間のソフトな処理によって得られ、したがって、処理中の不純物混入のデメリットを抑えることができる。また、この方法によって、複合化の度合と領域を限定した、部分的複合化材料を調製する方法の開発を検討している。

発 表 論 文

- 1) 齊藤 功、仙名 保：メカニカル複合化による多重層被覆とゲスト間相互作用、粉体工学会秋期研究発表会 (1992, 11東京)
- 2) 齊藤 功、仙名 保：せん断・圧縮法によって調製した多重層被覆型複合粒子における層間相互作用
1. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 二重層間相互作用のXPSによる解析、粉体工学会誌 (投稿中)
- 3) 齊藤功、内藤牧男、近藤 光、仙名 保：せん断・圧縮法によって調製した多重層被覆型複合粒子における層間相互作用 2. $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 二重層間相互作用の触媒能による解析、粉体工学会誌 (投稿準備中)
- 4) Ami, Kensaku ; Saito, Isao and Senna, Mamoru : Incipient exchange reaction and its consequences on subsequent heating at $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{SiO}_2$ interface of double layered composite particles, J. Mater. Sci. Lett, (投稿準備中)

メカノケミストリーの新しい展開 —金属水素化物の常温・常圧作成—

New Development of Mechanochemistry—Synthesis of Metal Hydrides—

92109

代表研究者 東京大学工学部材料学科 助手 徳 満 和 人 Kazuto Tokumitsu

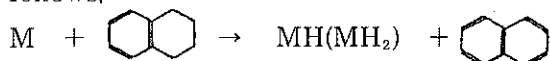
共同研究者 東京大学工学部 教授 石 田 洋 一 Youichi Ishida

共同研究者 金属材料技術研究所 研究官 藤 田 大 介 Daisuke Fujita

Metal hydrides have been produced by the H_2 gas charging method in the past. The new production method, which is based on the high reactivity of the fresh surfaces of metals and the dehydrogenation of liquid hydrocarbons, is reported here. The fresh surfaces are continuously created by the continuous mechanical milling of metals powders.

Milling was carried out by standard vibrating and 3-axis vibrating apparatus. 4A elements (Ti, Zr, Hf) and 5A elements (V, Nb, Ta) were examined in this experiment. Various kinds of naphthenes were checked for the hydrogenation source. The hydrogenation process and the characters of metal hydrides were evaluated by XRD, SEM, thermal desorption spectroscopy (TDS) and gas chromatograph mass spectroscopy (GCMASS).

3-axis vibrating mill and tetraline were suitable for the fabrication system. In particular, tetraline was the most important factor. MH_2 hydrides (TiH_2 , ZrH_2 , HfH_2) and MH hydrides (VH, NbH, TaH) were formed after 50 hours milling. Anyone can obtain any metal hydrides at this simple method with safe. The TDS spectra were singlets in 5A hydrides and were doublets in 4A hydrides. This shows that the site of hydrogen atoms in crystal lattice is different between in 4A and 5A hydrides and two sites exist in 4A hydrides. Naphthalene were detected in the remained hydrocarbon. From these results, the formation mechanism of metal hydrides was speculated as follows;



研究目的

金属水素化物は従来、水素ガス法によって作成されてきた。即ち、金属試料を高圧の水素ガスにさらすことによって水素化するものである。例えば、マグネシウムでは約200気圧が必要である。しかし、この方法は、高真空及び高温・高

圧処理の繰り返しという複雑な活性化処理を必要とする。本研究は、このような従来法ではなく、機械的にかつ連続的に創出された金属粉体の新生表面の高活性度によって、液体炭化水素の脱水素反応を強制的に誘導し、①金属水素化物の常温・常圧作成法として確立すること、②そのメカノケミカルプロセスの機構を検討する

ことを、当初の目的として設定した。

メカノケミカルな反応とは、機械的な操作が化学的な現象を導く現象といえる。この反応は通常の条件下では進行しない。(例えばシクロヘキサンは、常温では金属元素と反応せず、脱水素反応を起こさない。白金触媒下における脱水素反応温度として300℃が必要である。) この高い反応性は新生表面の創出にある。

機械的な操作によって創られる新生表面の高活性度に関しては、原理的な理解や想像は可能であろう。しかし、反応法として確立するためには、連続的に任意の時間継続して得ることが必要である。高真空中でのへき開なども考えられるが、瞬時に終了してしまい条件を満足しない。このため、内外に研究例がなく、高活性度の起因の検討やその工学的な応用がなされていなかった。研究者は、古典的ではあるがボールミル法で試みた。これは、その操作性からくる不純物の混入という問題点から逃げられないにしても、それは技術的な改良によって解決するとして、唯一の手法と言わざるを得ない。テーマとして、液体炭化水素の強制脱水素反応による金属元素の水素化を行ない、金属水素化物の常温・常圧作成法として成功した。

実施期間と実施研究費との関係から、研究目的を2点に絞った。安全な手法の探索と反応時間の短縮である。申請時の実績は、炭化水素としてナフテン類の優位と約500時間の反応時間であった。しかし、ナフテン類は、反応器の開放後約30秒以内に試料の採取が終了しないと引火するという危険性があり、保護剤を前もって添加しておかなければならないという問題点を有していた。反応時間も、最終目標としては、朝から夕刻での終了である。この両者とも、テトラリンの選択によってある程度の解決を見出した。テトラリンの使用によって、現在では、①誰でもが、②安全に、本手法による金属水素

化物を合成することが可能となった。また、反応時間も、約50時間にまで1ケタの短縮が可能となった。

概 要

金属元素粉を液体炭化水素とともにボールミルして強制的に脱水素反応を誘導し、その水素原子を金属元素に取り込むことによって、金属水素化物を室温合成することを試みた。研究は、①装置の準備、②最適な炭化水素の探索、③金属水素化物の合成と評価、の3項目に分けて行なわれた。

ボールミル法には各種の装置が提案されているが、本研究では3軸振動ミルを採用し、良好な結果を得た。反応時間の短縮である。回転式(N社)で1000時間、1軸振動式(N社)で500時間、遊星式(T社)で100時間必要であったものが、約50時間にまで短縮することが可能となった。容器の材質としては、ジルコニア製品(N社)のものを使用した。

さて、金属水素化物の室温合成それ自体にとらず重要な因子は最適な炭化水素の探索であった。本反応における炭化水素の選択率(1. 酸素原子を含まない、2. 結合が飽和している、3. 常温で液体である。)をもとに、各種のパラフィン類、オレフィン類、ナフテン類を用いて実験を行なった。その結果、水素放出特性と操作の安全性という点から、テトラリンが優れていることが見出した。これは、テトラリンが



の分子構造をもつことからわかるように、①不完全な π 結合をもっており、②対称性がないことから、構造不安定性が高いためと考えられた。また、その融点(-36℃)、沸点(208℃)、蒸発熱(45.6KJ/mol)、引火点(71℃)、発火点(385℃)から他の炭化水素、例えばシクロヘキサン(引火点-20℃)よりも安全であり、保護液なしで、誰でもが金属水素

化物の合成実験できることになった。

次に、実際の合成実験である。周期律表の4 A族 (Ti, Zr, Hf)、5 A族 (V, Nb, Ta) について実験を行ない、各々、金属水素化物の合成に成功した。前者は2水素化物(MH_2)、後者は1水素化物(MH)である。X線回折の結果から、水素化反応は、金属元素中に水素原子が順次取り込まれて行く連続的な反応ではなく (例えば、2水素化物の場合 $M \rightarrow MH_x \rightarrow MH_2$)、反応初期から完全な水素化物が形成されていることが分かった。 $(M \rightarrow M + MH_2 \rightarrow MH_2)$ 。反応時間自体には元素による差はなく、使用した量などにもよるが、約50時間であった。走査電顕による観察から、得られた粉体のサイズは約0.1ミクロンであった。

得られた金属水素化物における水素の熱脱離スペクトルを昇温脱離法によって調べた。その結果、4 A族元素の金属水素化物は2段階のスペクトルを、5 A族のそれは1段階のスペクトルを示した。これは、前者においては水素原子の固溶サイトが二つ (4面体侵入位置と8面体侵入位置)、後者では一つであることを意味する。金属原子と水素原子の化学結合力は、通常、弱く評価されており、100度近くの温度差が生ずると興味深い。また、反応後の残留液をGCMASSによって調べ、ナフタレンを検出した。従って、本実験における金属元素の水素化反応は、次のように評価された。

金属+テトラリン→金属水素化物+ナフタレン

最後に、本研究課題による成果は次の2点をまとめることができる。一つは、金属水素化物や水素貯蔵合金の研究自体に対するものである。これまで、それらの研究には特別な装置と経験が必要であり、限られたグループでしか研究がなされていなかった。しかし、本研究の成功により、誰でもがそれを研究対象とすることができるようになった。他の一つは、物質合成法と

しては、どちらかと言えば日蔭の身であったメカノケミストリーが、有意な物質の実際的な合成・転換法として位置付けられる可能性を指摘したことである。メカノケミストリーは、装置が美しくない、言葉が今一つカッコ悪い (筆者の研究室の学生からも非常に“グサイ”と嫌われている。) からくる、なにかしらの負い目が万が一あるにしても、実は物質開発の宝庫であることを指摘しておきたい。

今後の研究の見通し

本研究の実施によって、メカノケミカルな反応が物質合成に対して有効であることが実証されたものと理解している。今後の展開としては、金属水素化物の研究は当然として、新しく下記の2点を例として挙げておくことにしよう。一部は開始している。

① 炭化水素の改質法としての展開：

金属元素側に水素原子を取り込むということは、逆にみれば、炭化水素分子から水素原子を放出させていることになる。これが2重結合をつくる単純な脱水素反応か、縮重合を伴う複雑な脱水素反応かは、今後の研究を待たなければならないが、少なくとも、有機物の分子を転換できることは確かである。石油コンビナートで見られる高温高压の反応槽や特殊の触媒を必要としない新しいケミカルプロセスの探索である。対象としては、石油・石炭などの改質が考えられる。共同研究者を求めている。

② 酸化物の室温還元法としての展開：

これは研究者が金属工学の出身であることにもよっている。地球上の鉱物資源は通常、酸化物の状態で存在している。これらから酸素原子を取り除き、純金属を得ることが「製錬」であり、人間がその歴史の発展において行なってきたものである。しかし、古代・現代を問わず、高温反応、言換えれば、溶かすという工程を必

要としていた。メカノケミカルプロセスが適用できるとすれば、常温・常圧「製練」の可能性が考えられる。現在探索的な研究を開始しており、銅・銀・コバルトの各酸化物から純金属を得ることに成功している。最終的には、金属元素の代表である鉄とアルミ、それと高付加価値としてのレアメタルを目指している。

発 表 論 文

- 1) 「テトラリンによる Nb の水素化」, 日本金属学会 (1993, 春期)
- 2) 「BFe のメカニカルアロイング」, 日本金属学会 (1993, 春期)
- 3) 「Nb の水素化過程におけるテトラリンの脱水素反応」, 日本金属学会 (1993, 秋期)
- 4) 「ボールミル法による金属酸化物の還元」, 日本金属学会 (1993, 秋期)
- 5) 「メカノケミカルな方法による 4 A 族元素の水素化」, 文部省総合研究 A メカニカルアロイング研究会 (1993)
- 6) 「Mechanochemical Reaction between Metals and Liquid Hydrocarbons」 Int.Conf.on MECHANOCHEMISTRY (Kocise-Slovakia, 1993)

粉体圧縮成形体における粒子構造の制御とオンライン計測

Instrumentation and Control of Bulk Density in Powder Compact

92110

代表研究者 同志社大学工学部 教授 日 高 重 助 Jusuke Hidaka

共同研究者 同志社大学工学部 助手 下 坂 厚 子 Atsuko Shimosaka

Numerical simulation on mechanical behavior of compressing powder bed was carried out to predict a optimum condition of powder compaction, and on-line measurement of bulk density distribution in powder compact was tried by acoustic emission during the powder compaction.

A new constitutive equation of powder bed was derived from the yield function that is expressed in terms of invariants of stress tensor, work-hardening and Hill's anisotropy parameters on the stress in powder bed. On the basis of the proposed constitutive equation, the compressing process of powder bed was simulated by the finite element method. The calculated values of stress distribution, displacement of powder elements during powder compaction agreed well with the measured one. The optimum condition of powder compaction can be determined by this numerical simulation on compressing behavior of powder bed.

Acoustic emission (AE) during powder compaction was observed to obtain the information on the mechanical behavior of compacting powder bed by the AE parameters, and spectral analysis is performed to measure the bulk density distribution in powder compact. In compacting process of powder bed, it experiences a series of intermittent, periodic shear yields, and the shear yields produce discontinuous AE. The cumulative count is proportional to the fractional volume compaction of the bed, and the AE cumulative-compression strain relationship depends on the compressibility of the bed as the compression stress-strain curve. The AE count rate relates to the behavior of particles undergoing compression. These AE parameters are affected by the initial porosity of the bed, powder properties and loading rate in the powder compression. The bulk density distribution in the compact can be measured by the frequency spectrum of AE wave which is affected remarkably by the packing structure of particle in the compact.

研究目的

無機系機能材料として強い期待を集めているファインセラミックスに目的の機能を発揮させるためには、(1)機成分子の組成、構造や欠陥の制御、(2)構成粒子の粒径、配向性や空隙率分布

の制御、(3)表面の組成、構造および形態の制御が必要である。とくに、(2)は極めて困難な要求であるが、この構造組織がセラミックス材料のエネルギー変換特性および力学特性に極めて大きな影響を与える。この構造組織の形成は、製造過程における成形と焼結操作に強く依存する。

現在これらの操作の工学的解析が非常に遅れており、経験的知見にもとづいて進められているために、セラミックス材料の粒子構造（空隙率分布、焼結後の粒子径）を目的に沿って十分に制御することができない。そこで本研究では、まず粒子構造の形成に対して、とりわけ大きな影響を与える圧縮成形過程での粒子構造の制御とそのオンライン計測法の開発を行う。

圧縮成形体内の粒子構造が不均質になり空隙率分布が形成される主たる原因は、圧縮過程で粉体層内に応力分布が発生するためである。したがって、この応力分布をコントロールして希望の粒子構造（空隙率分布）を持つ成形体を作成するには、圧縮過程で粉体層内に刻々発生する応力分布の推算法を確立して、最適圧縮条件を決定することが必要である。そこで本研究では、申請者らが追求している有限要素法と離散要素法によるシミュレーション法を用いて、圧縮過程での刻々の応力分布推算法を検討する。

希望の圧縮成形体を製造するうえに、この最適圧縮条件の決定と並んで重要なことは、圧縮過程で形成される空隙率分布のオンライン監視法である。これまで、申請者らは粉体系からの音の発生機構、およびこの音響を利用する粉体プロセスのオンライン計測法を提案してきた。高圧力下にある粉体層の圧縮状態を計測することは容易ではないが、粉体層は必ず微小な剪断すべりをともなうのでその体積を減少するので、系外へ音を放出する（Acoustic Emission, AE）。したがって、このAEは粉体層の圧縮流動挙動と直接関係する放射現象であるので、このAEの解析から粉体層の圧縮状態の計測が可能と考えられる。そこで、圧縮粉体層からのAEの発生機構と粉体層内伝播特性、粉体層の剪断すべり挙動とAEパラメータおよび周波数構造の関係を明かにする。つぎにそれにもとづいて圧縮過程で圧縮容器壁に刻々伝播するAEから

粉体圧縮状態（とくに空隙率分布）のオンライン計測を試みる。

現在、粉体圧縮成形操作は経験的知見の蓄積に負うところが非常に多いが、今後ますます重要性を増す高精度エネルギー変換材料の追究を考えると、成形体内の粒子構造の制御を避けることはできない。粒子構造の制御に重点を置いた最適圧縮条件の決定法、および圧縮過程での成形体内空隙率分布のオンライン計測法の確立は、粉体に関与する今後の材料創製において極めて重要な意義を持つものと考ええる。

概 要

高度なエネルギー変換材料である機能性セラミックスの製造にあたって重要である粉体圧縮成形過程における粒子構造の制御法ならびにそのプロセス計測法に関する基礎的研究を行った。

いろいろな新しい機能を持つファインセラミックスの開発はますます盛んであり、無機機能性材料群の中で非常に大切な位置を占めている。厳密な意味での機能性材料は、高度なエネルギー変換材料と言うことができ、力学的、電磁氣的、熱的、光学的あるいは化学的エネルギーを相互に変換する機能を有している。この材料群に属する機能性セラミックスのエネルギー変換特性には、粉体の化学的、物理的特性に加えてセラミックス内の粒子構造あるいは組織が大きな影響を与える。換言すると、多様な特性をこの粒子構造や組織の制御により発現させることもできる。いずれにしても、機能性セラミックスの製造において、希望の特性を得るためには任意の粒子構造の形成とその制御技術ならびにそのオンライン計測法が必要である。

セラミックスの製造過程で、粒子構造に大きな影響を与えるのは成形と焼結操作である。焼結過程では、構成原子や分子レベルでの物質移動により構造が形成されるのに対して、成形過

程では構成粉体粒子のレベルで粒子構造が形成される。したがって、セラミックスの粒子構造には粉体成形操作が極めて大きな影響を与える。そこで、本研究では、まず粒体圧縮成形過程における粒子構造の形成とその制御法について追究した。

粉体層内での応力の伝達には、構成粒子間の摩擦相互作用力が関与するので異方性があり、粉体圧縮過程では粉体層内に複雑な応力分布が発達し、この応力分布に応じて成形体内には粒子かさ密度分布（以後簡単のために粒子密度分布と呼ぶ）が形成される。したがって、希望の粒子構造を有する圧縮成形体を得るには、この応力分布と圧縮条件との関係を明かにする必要がある。そこで、有限要素法を適用して円筒形圧縮容器内で単軸圧縮される過程で刻々変化する成形体内応力分布の推算を行った。推算あたって、粉体層を弾塑性連続体と近似し、圧縮過程で生じる粉体層の状態変化(圧縮性)、加工硬化性および直交異方性を考慮した。すなわち、粉体層の圧縮にともなう摩擦特性の変化を嵩密度の関数、またヤング率、加工硬化性ならびにポアソン比を最小主応力の関数で表現して刻々の粉体層の状態変化を考慮した。また応力の異方性は Hill の異方性パラメータを用いた。推算値の妥当性を検討するために、コランダムを試料として単軸圧縮成試験を行った。圧縮粉体層に感圧シートの小片を埋め込んで圧縮成形体内の応力分布を測定した。圧縮応力と圧縮変位の関係を与える圧縮過程曲線の推算値と測定値は非常によく一致し、粉体圧縮のような高密度の粉体挙動には有限要素法によるシミュレーションが極めて有効であることを示すとともに、粉体圧縮過程を表現するために三軸圧縮試験で得た各種力学パラメータも妥当であることが分かった。また圧縮過程における成形体内の変位分布および応力分布も測定値と非常に良い一致を

示し、本推算法を用いて圧縮成形体内応力分布と圧縮成形条件の関係を明かにすることが可能であることが分かった。

粉体圧縮成形操作におけるつぎなる課題は、圧縮成形過程で希望の粒子構造を有する成形体が実際に作成されているか否かをオンラインで計測することである。粉体圧縮過程で、粉体層は必ず内部に多くのすべりを発生し、その体積を縮小する。このすべりの発生時には、歪みエネルギーが急激に解放されるので、弾性波 (Acoustic Emission) が外部に放出される。この弾性波の諸量（エネルギー、周波数）は粉体層の嵩密度に依存するすべりの規模に関係するので、AE の計測により成形体内粒子密度分布のオンライン計測が可能となる。実際に、粉体圧縮過程曲線と AE 発生総数曲線とは良い対応を示し、AE による圧縮過程の計測可能性はすでに明かにしている。ここでは、本計測法の原理を確かにするために、すべり挙動と AE の諸量に関する理論的考察を行い、AE 周波数の構造と空隙率および周波数ピーク強度とすべりの長さやすべり速度の関係を明かにした。つづいて、粉体層内の密度分布に対応して種々の規模のすべりを配置し、その合成 AE 原波形の周波数スペクトルを推算し、周波数スペクトルと粉体層内密度分布の関係を求めた。これらの関係は実験結果ともよく一致し、AE により圧縮成形体内粒子密度分布のオンライン計測が可能であることが分かった。

今後の研究の見通し

これまでの結果から、(1)簡単な形状を有する単軸圧縮成形体内の応力分布の推算および圧縮速度の影響（速度効果）については、相当信頼性の高い予測が可能となり、粉体の特性にもとづいて最適圧縮条件の決定が可能になった。また(2) AE による圧縮成形過程での空隙率分布の

オンライン計測の可能性も非常に高くなった。

今後は、複雑な形状を有する場合の圧縮成形体内応力分布の推算を行い、圧縮成形操作の工学解析を確立したい。また圧縮成形では、局所的な粒子構造欠陥など、もう少しミクロな視点での圧縮状態の情報が必要とされることが考えられる。これについては、申請者らがすでに長い経験を持っている粒子要素法を改良して、粉体層圧縮成形挙動の微視的理解が深められるようにする予定である。

一方、AEの利用による粉体圧縮成形挙動のオンライン計測法を確立するには、AE原波形の完全な予測など、まだ原理的な面の追求が不十分であると考えられる。また、粉体圧縮操作としては打錠など多くの操作があり、それぞれに計測の目的、計測環境の違いがある。これらについて、さらに検討を加えて広く応用できる

粉体系の有用な計測法として確立したい。

発表論文等

*現在、粉体圧縮成形体内応力分布推算法とAEによる圧縮過程での空隙率分布のオンライン計測に関する二つの報告を化学工学論文集に投稿するべく作成中である。

*研究期間内の口頭発表としては、

- 1) 応力異方性を考慮した粉体圧縮成形体内応力分布の推算 (化学工学第57年会、1992)
- 2) 粉体圧縮成形体内密度分布とAE周波数成分の関係 (化学工学第57年会、1992)
- 3) 粉体現象の力学解析に対する粒子要素法の応用 (粉体工学会夏期シンポジウム、1992)
- 4) 粉体圧縮過程におけるAE原波形の周波数構造 (粉体工学会春期研究発表会、1993)
- 5) 粉体圧縮成形体内応力分布に対する圧縮速度の影響 (粉体工学会秋期研究発表会、1993) など。

粉体流動場の非線形動力学の理論研究

Theoretical Study of Nonlinear Dynamics in Fluidized Beds

92111

代表研究者 東北大学理学部 助手 早 川 尚 男 Hisao Hayakawa

共同研究者 京都大学理学部 助手 佐 々 真 一 Sinichi Sasa

I and my coworkers have studied nonlinear dynamics of fluidized beds based on both two-fluid model and the moving boundary problem of fluid mechanics. From the analysis of two-fluid model, we found that (i) the uniformly fluidized bed becomes unstable, (ii) near the onset of instability pseudo solitons can be observed, (iii) these solitons are universal, that is, these are independent of injected fluids, (iv) a bubble is obtained from our simulation. On the other hand, we found that (i) the convection motion is important to produce bubbles, (ii) particles fall without convections in the slugging region from our simulation based on the moving boundary problem of fluid mechanics. The advantage of the latter method does not contain any empirical parameters. We are now studying the analytic expression of the drag coefficient from the first principle. From our study, the dynamics of granular particles has been accepted in a well established branch of nonequilibrium statistical mechanics.

研究目的

粉体の流動化については長い研究の歴史があり、膨大な知識の蓄積がある。またその研究の重要性は地震対策等の例を持ち出す迄もなく明らかである。従来の研究はともすればその実用的な側面に焦点があてられてきたため、経験論的な議論が先行し、物理の問題として見ると著しく混乱している様に思える。特に理論的側面では著者の数だけ基礎方程式があり、同時にシミュレーションに余りにも頼りすぎているためか何が本質的なのか物理的描像を結びにくい。

もう少し話を限定してシリンダー中の粉体に圧縮空気或いは通常の流体を加えた場合の粉体の流動化を考えよう。多くの論文では固気混相流の問題として捉え2流体モデルを採用している。ここでは方程式を閉じさせるために経験的な構成方程式を用いて甚だ物理的描像を持ちに

くい。一方、一様な流動層の線形安定解析を行う限りにおいては、経験的に決めた粘性率などのパラメータはさして重要な役割を果たさずユニバーサルな現象として捉えることも可能であるが、物理的にみて興味深い Bubbling などの非線形現象を記述することに成功していない。従って現状では粉体の流動化についての物理的に整合した理論の出現が待たれており、その大きな問題に申請者は取り組もうとした。

もう少し具体的にどういう構想をもっていたかを紹介したい。まずは伝統的な2流体モデルに立脚して何が言えるのかをはっきりさせる。このモデルの利点は連続体で記述されるだけに解析的な扱いが比較的容易であることである。2流体モデルの基礎方程式からの線形安定性解析、また逡減摂動法による弱非線形領域によるより情報の縮約された方程式の導出を意図する。そこで得られた方程式はユニバーサルな非線形

方程式なので一様な流動層の不安定化だけでなく Bubbuling 等の現象も統一して扱えると期待される。更に気泡のダイナミックス、相互作用等を議論するのが目的である。

一方、2流体モデルでは捉えきれない粉体の粒子的特徴を捉えるために粒子表面での境界値問題を考慮した流体力学的シミュレーションも計画した。コロイド化学で発展してきたシミュレーションの方法を用いてどれだけ粉体の運動を捉えられるかはっきりさせるのも研究の目的である。同時に2流体モデルや従来の粉体工学者が用いる経験的パラメータを徹底的に導出することも目的である。

2流体モデルと流体力学的移動境界値問題という全く発想の異なる2つの手法を同時に研究し、相互の関係を明らかにしていくことで粉体粒子の物理はより豊かなものと変貌をとげるのではなかろうか。

概 要

研究目的の項で述べた通り、我々は2つの相補的な手法を用いて粉体と流体の混相流系のダイナミックスを研究した。

まずは伝統的な2流体モデルに立脚した研究の成果を述べる。2流体モデルの基礎方程式は他の研究者の用いるものと概ね同じである。この方程式系の妥当性は変分法的手法によって理論的根拠もある程度明確になった。またこの方程式系が一様流動解、即ち、粒子相が静止して流体がその間をすりぬける解を持ち、その一様流動解が弱い摂動に関して不安定になる領域があること、その不安定性は負の拡散係数の出現として現れることなどが明らかになった。また不安定点の近傍では負の拡散係数を小さい展開パラメータとして逐減摂動法を用いることが可能であり、2流体の複雑な方程式系がソリトン解を持つ Kortweg de Vries 方程式に帰着させ

得ることがわかった。勿論、不安定点の近傍では弱い散逸の効果があり、その効果まで含めて得られた縮約された方程式の妥当性は2流体モデルの直接シミュレーションからも確認することができた。また、この疑似ソリトンの存在は注入する流体が気体であるか液体であるかによらずユニバーサルに出現することを示している。更に高次元系のシミュレーションでは実際に観測されるものと類似の気泡を得ることができた。

次に我々が粉体系に初めて適用したいいわゆる Stokesian dynamics の方法を用いたシミュレーションから明らかになった結果を説明する。Stokesian dynamics は主にコロイド化学の分野で発展したシミュレーションの手法であり、構成方程式等を通して現れる物理的な意味のはっきりしないパラメータを導入する必要があるため信頼度の高い方法として知られている。この方法では流体は Stokes 方程式に従うと仮定しているが、粒子がある程度小さい場合にはその適用には問題はない。寧ろ粒子の存在に伴う複雑な境界条件によって粒子は乱流的な動きをするため、積極的に流体の非線形性を考慮する必要はないと言える。この手法を適用することで離散要素法などの素人には分かりにくい方法の使用が避けられ将来性は高い。また2流体モデルでは捉えきれない粉体の粒子的特徴を捉えるにも実に適した手法である。

現在までに Stokesian dynamics を用いたシミュレーション結果は極く準備的なものを除いて公表されていないが、次のようにまとめられる。(1)シミュレーション結果の信頼性の確認：従来の沈降のシミュレーションとの比較などから我々のプログラム上の誤りはないことを確認した。(2)粒子の弾性衝突の導入に伴って粉体集団の間に気泡やスラグが出現することを確認した。(3)気泡流動に伴う粒子の対流の確認(4)スラグ領域での対流の非存在と粒子の沈降の確認等

が我々のシミュレーションから得られている。

最後に粉体集団の統計力学の問題として沈降速度の粒子濃度依存性を解析的に表現することも重要な課題となっている。沈降法則の微視的導出は単に2流体モデルの現象論的パラメータの決定に留まらず、長距離相互作用をする粒子多体系の基本的問題としても重要である。現在までに Batchelor の希薄領域の理論を除いては共通認識はなく、高濃度領域まで一貫して説明ができる理論の必要性が高い。我々は Batchelor の理論を素直に高濃度領域へ拡張する手法を試してみたが、高濃度領域ではその手法が破綻することがはっきりした。最終回答を得るまでには時間がかかりそうである。

何れにしても2流体モデルと流体力学的移動境界値問題という全く発想の異なる2つの手法を同時に発展させることで我々の粉体流動層の物理が純理学的分野と粉体工学の専門家の双方に序々に認知されてきたことは望外の成果であった。

今後の研究の見通し

今後の研究の見通しについて述べる。

即ち研究成果の稿で述べた通り、粉体粒子の多体系の統計理論の構築はかなりの確度をもって可能であると言える。この場合、粉体の衝突に伴う擬似圧力、粘性率、摩擦係数などを第一原理から予言することが可能となることが期待できる。またこのことは従来の Boltzman 方程式による方法の抱える難点を解消させ得ることに繋る。

更に気泡流動の際の粉体の対流と気泡の粒径、その時間発展、安定性などを整理し明確な物理的理論を構築する必要がある。これら全ての問いを肯定的に解決することは容易ではないが課

せられた宿題である。

最後に粉体流動層の問題と沸騰との類似、また我々の用いた2流体モデルと高分子混合系の方程式系の類似などを考え合わせると粉体系において好適なモデルを提出し解析に成功するならその影響は粉体の分野に留まらず大きなインパクトを与えるであろうと言うことは想像に難くない。

発表論文

- 1) K. Ichiki and H. Hayakawa, Int. J. Mod. Phys. B. 7, 1899-1911 (1993). Simulation of granular particles in flow by the Stokesian Dynamics method.
- 2) T.S. Komatsu and H. Hayakawa, Phys. Lett. A (to be published) Nonlinear Waves in Fluidized Beds
- 3) H. Hayakawa, T.S. Komatsu and T. Tsuzuki, Physica A (to be published) Pseudo Solitons in Fluidized Beds
- 4) T. Iwai and H. Hayakawa, J. Phys. Soc. Jpn. 62, 1583-1596, 2971 (1993).
- 5) H. Hayakawa, T. Ishihara, K. Kawanishi and T. S. Kobayakawa, Phys. Rev. E (to be published) 48 No.6
- 6) H. Hayakawa, FRACTALS (to be published) Vol.1 No.3
- 7) T. Ohta and H. Hayakawa, Physica A (to be published)
- 8) Yh. Taguchi, H. Hayakawa, S. Sasa and H. Nishimori eds. Dynamics of Powder Systems Int. Mod. Phys. B 7 No.9 & 10, 1757-2063 (1993).
- 9) 早川尚男、西森拓、佐々真一、田口善弘：「粉体の物理とパターン形成」日本物理学会誌 1994年1月号
- 10) 早川尚男：「粉体流動層における非線形波動現象」粉体と工業 1993年11月号50-55pp.
- 11) 早川尚男、小松輝久：「粉体の混相流モデルと疑似ソリトン」粉体工学会1993年秋期研究発表会講演要旨集 pp.66-70.

液相酸化法を用いた LaMnO_3 ペロブスカイト超微粉体の合成と SOFC カソードへの応用

Synthesis of LaMnO_3 Perovskite Super Fine Powder with Liquid Phase Oxidation and
its Application for the Cathode of SOFC.

92114

代表研究者 大分大学工学部 助教授 石 原 達 己 Tatsumi Ishihara

共同研究者 大分大学工学部 教 授 滝 田 祐 作 Yusaku Takita

Super fine powders of LaMnO_3 perovskite type oxide were synthesized with direct oxidation in liquid phase. Direct oxidation of $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ in liquid phase was effective for the low temperature synthesis of LaMnO_3 . EDX analysis suggests that excess amount of Mn was precipitated by the liquid phase oxidation with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, and an equimolar amount of La and Mn could be precipitated by the liquid phase oxidation when the molar ratio of La to Mn reactant is 10. LaMnO_3 with $40 \text{ m}^2/\text{g}$ surface area was obtained by the 350°C calcination of the precipitate which obtained by the liquid phase oxidation of reactant at $\text{La}/\text{Mn}=10$. Although the minimum calcination temperature for the synthesis of LaMnO_3 phase was elevated to 500°C , mixture of HCOOH and H_2O_2 as an oxidant was preferable comparing with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. This is because the impurities such as S or Ag can be excluded by the oxidation with HCOOH and H_2O_2 mixture. The following ion-exchange of precipitates with $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ was effective for the preparation of Sr doped LaMnO_3 . Increasing the concentration of $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solution increased the Sr concentration in the precursor of LaMnO_3 , and a precursor with almost required composition of La, Sr, and Mn ($\text{La} : \text{Sr} : \text{Mn}=6 : 4 : 10$) was obtained when the precipitates obtained by the direct oxidation of $\text{La}/\text{Mn}=0.5$ with HCOOH and H_2O_2 was ion-exchanged with Sr in 0.5 M $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ solution for 1h. Mechanism of the synthesis of LaMnO_3 precursor by the direct oxidation in liquid phase seems to be ion exchange reaction of MnO_2 with La^{3+} and Sr^{2+} . In conclusion, liquid phase oxidation was effective for the low temperature synthesis of LaMnO_3 and consequently, the super fine powders of LaMnO_3 with extremely large surface area were obtained by the liquid phase oxidation.

研究目的

LaMnO_3 ペロブスカイトは高い酸化触媒能とホール伝導性を有しており、酸化触媒及び燃料電池の酸素極材料として期待されている。一方、酸化触媒活性および電極特性ともに用いる粉体の表面積が大きいほど良好な特性が得る。そこで、高表面積の LaMnO_3 が調製できれば、酸化活性の向上が期待でき、また固体電解質型燃料

電池の酸素極に應用すると、電極抵抗、電極過電圧とともに低下できるので、電池の高出力化が期待される。本研究では有機物の酸化反応で一般に使用される液相酸化法に着目し、燃料電池の電極への応用を行うことを目的に液相酸化法を用いて LaMnO_3 系ペロブスカイトを低温で直接、合成する方法を検討する。現在、 LaMnO_3 系ペロブスカイトは主に、La、Mn と Sr 等の添加物の酢酸塩や硝酸塩を水溶液中で

蒸発乾固した後、高温の酸化雰囲気中で焼成して調製している。しかし、この蒸発乾固法では La と Mn の混合が不十分なため、ペロブスカイト相を得るには 700℃ 以上の高温を必要とし、この焼成過程で、 LaMnO_3 は粒成長するので、数 m^2/g 程度の表面積しか有さない粒子サイズの大きい LaMnO_3 しか合成できない。一方、液相酸化法は La や Mn イオンを $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ や H_2O_2 などの酸化剤を用い、液相で、直接酸化して、酸化物を得る方法である。液相酸化法はおもに有機物の合成では一般的に使用される酸化法であるが、金属酸化物の合成にはほとんど検討されていない。液相酸化法では低温で、金属酸化物の合成が行え、水酸化物を經由すること無く、直接酸化物を得ることができるので、低温で LaMnO_3 を合成することが期待される。そこで、本研究では燃料電池の電極への応用を目的に液相酸化法を用いて Sr を添加した LaMnO_3 超微粉体の合成法を確立するとともに、焼成条件について検討した。

概 要

本研究では高性能な燃料電池カソード酸化物の調製方法の開発を目的に液相酸化法による LaMnO_3 の合成条件を検討した。 Mn^{2+} の MnO_2 への酸化還元電位は -1.23V と低い。そこで、液相中で Mn^{2+} イオンを直接酸化すると、熱処理を行うこと無く MnO_2 が沈殿する。一方、 Mn^{2+} の液相酸化時に La^{3+} が共存すると、生成した MnO_2 は La^{3+} とさらに反応して $\text{Mn}_2\text{O}(\text{O}_3\text{La})_2$ を沈殿として生成する。この生成した $\text{Mn}_2\text{O}(\text{O}_3\text{La})_2$ は一部水酸化した MnO_2 が La^{3+} とイオン交換した状態と考えることができ、La と Mn は 1 : 1 の原子比で、ほぼ原子の単位で混合された LaMnO_3 の前駆体と考えられる。そこで、液相酸化法で得られた前駆体を熱処理すると酸素が脱離するのみで、 LaMnO_3 が得られる

ことになり、低温での LaMnO_3 の生成が期待される。

本研究ではまず、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を酸化剤として LaMnO_3 の合成条件について検討した。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を酸化剤として用いて得られた沈殿中の La と Mn の組成をケイ光 X 線で分析すると、Mn の濃度が高いことがわかった。したがって Mn は沈殿しやすく、それに続くと考えられる La^{3+} イオンの取込が遅いことがわかった。そこで、液相酸化する際の水溶液中の La と Mn の濃度と生成する前駆体中の La と Mn の組成比について検討し、 $\text{La}/\text{Mn}=10$ の水溶液を液相酸化するとほぼ $\text{La}/\text{Mn}=1$ の組成の前駆体が生成することがわかった。そこで、 LaMnO_3 を液相酸化法で調製するには出発原料の組成として、 $\text{La}/\text{Mn}=10$ 程度の La 過剰溶液が適していることがわかった。得られた $\text{La}/\text{Mn}=1$ の前駆体について X 線回折を用いて結晶構造を解析したところ、得られた LaMnO_3 は非晶質であり、X 線回折ピークを与えなかった。そこで、前駆体の熱分解にともなう LaMnO_3 の生成温度の確認を目的に TG-DTA を用いて熱分析を行った。100℃ 付近に脱水に起因すると思われる吸熱ピークが観測され、その後、200℃ 付近に LaMnO_3 の生成に伴うと考えられる大きな重量減少と発熱ピークが観測された。そこで、液相酸化法で生成した前駆体を 300℃ から種々の温度で焼成し、生成する結晶相を X 線回折法により検討した。300℃ 焼成後の試料には LaMnO_3 の回折ピークのみが認められ、300℃ という低い焼成温度にもかかわらず、 LaMnO_3 の結晶相が生成することがわかった。一方、焼成温度の上昇とともに LaMnO_3 の X 線回折ピークの強度は強くなったので結晶粒子が成長し、大きくなることが推定された。実際、300℃ 焼成後の試料の BET 表面積は約 $40\text{m}^2/\text{g}$ であり、通常の蒸発乾固法に比べ約 1 桁大きい値であったが、焼成

温度の上昇とともに表面積は低下し、700°C 焼成後には約17m²/g まで低下した。以上のように液相酸化法では、従来の蒸発乾固法に比べ、極めて高い Mn と La の混合が達成されるので、低い温度にもかかわらず、LaMnO₃の結晶が得られたものと推定された。しかし、液相酸化剤として(NH₄)₂S₂O₈を用いると、得られた LaMnO₃中に S が不純物として微量含まれることがケイ光 X 線分析の結果からわかった。さらに(NH₄)₂S₂O₈では高価な La 塩を多量に使用する必要がある。そこで、液相酸化剤の影響について検討した。生成する LaMnO₃前駆体中の La/Mn 比は用いた酸化剤により大きく異なった。液相酸化剤として HCOOH と H₂O₂の混合液から生成する過ギ酸を用いると La が沈殿しやすく、また不純物の混入も認められなかった。そこで、過ギ酸を酸化剤とする LaMnO₃の合成を検討した。その結果、La/Mn=0.5程度の Mn 過剰溶液を液相酸化するとほぼ La/Mn=1 の沈殿が生成すること。また得られた沈殿を500°C で焼成すると約30m²/g の表面積を有する LaMnO₃の単相が得られることがわかった。

生成した LaMnO₃前駆体では La の取込はイオン交換反応によると考えられる。そこで、過ギ酸を用いて生成した LaMnO₃前駆体を Sr(CH₃COO)₂溶液でさらにイオン交換し La の一部を Sr で置換した La(Sr)MnO₃の合成を検討した。その結果、Sr(CH₃COO)₂で1 h イオン交換すると Mn の濃度はあまり低下すること無く、La の濃度が減少し、Sr の濃度が増加することがわかった。また0.5mol/l の Sr(CH₃COO)₂でイオン交換した時、ほぼ La : Sr : Mn = 6 : 4 : 10 の組成の LaMnO₃前駆体を得られ、これを700°C で焼成すると LaMnO₃の結晶相が得られることがわかった。この時、得られた Sr 置換 LaMnO₃の BET 表面積は約20 m²/g であり、通常の蒸発乾固法に比べ5倍以

上大きい値であった。以上より、所定の組成の La、Sr、Mn を含む溶液を液相酸化することで、極めて低い焼成温度でも LaMnO₃の結晶相を得ることが可能であり、高表面積を有する LaMnO₃超微粉体を得られることがわかった。今後、本研究で得られた LaMnO₃超微粉体を燃料電池のカソード極へ応用することで、極めて良好な電極特性が得られると期待される。

今後の研究の見通し

本研究により液相酸化法が LaMnO₃の低温合成に有効であり、液相酸化法により得られた前駆体を低温で焼成することで、LaMnO₃の超微粉体を得られることを明らかにした。さらに本研究では得られた前駆体を逐次イオン交換することで、Sr を添加した LaMnO₃が合成できることを明らかにした。以上の様に本研究では燃料電池のカソードに応用可能な Sr を添加した LaMnO₃微粉体の合成法を確立することができた。今後は、さらに研究を進展し、液相酸化する酸化剤の影響をさらに検討するとともに、Sr の取込を逐次イオン交換で行ったが、イオン交換時間等を最適化することで、前駆体調製時に同時にイオン交換させる方法を確立する予定である。また本研究で、得られた Sr を添加した LaMnO₃の耐熱性と焼結性を明らかにし、高表面積 LaMnO₃の優れた物性を明らかにしてゆく予定である。さらに、本研究によりほぼ燃料電池のカソード極に使用可能な LaMnO₃を調製することができたので、その燃料極への応用を行い、従来の蒸発乾固法により得られた LaMnO₃カソードとの特性の違いを明らかにしてゆきたいと考えている。また本研究では、液相酸化法により従来になく低温でも LaMnO₃が合成できることを明らかにした。そこで、今後は得られた成果を広く公表する予定である。

発表論文

1. 口頭発表

- 1) “液相酸化法 LaMnO_3 ペロブスカイトの低温合成”、石原達己、田中訓治、滝田祐作、日本セラミックス協会年会 1994年4月 発表予定
- 2) 液相酸化法による LaMnO_3 超微粒子の合成、石原達

己、田中訓治、滝田祐作、日本化学会春季年会、1994年3月 発表予定

2. 論文発表

- 1) 液相酸化法を用いた LaMnO_3 の低温合成、石原達己、田中訓治、滝田祐作、日本セラミックス学会学術論文集、(投稿予定)

高機能性粉体準安定形リン酸カルシウムを用いる生体親和性 自己硬化セメントによる体内埋め込み型薬物送達システム： 練合溶液添加量が自己硬化型リン酸カルシウム骨セメント からの抗癌剤放出速度に与える影響

Implanting Drug Delivery System Using Bioactive Self-Setting Calcium

Phosphate Cement Containing Metastable Calcium Phosphates :

Effect of Amount of Mixing Solution on Anti-Cancer Drug Release

Rate from Self-Setting Calcium Phosphate Cement

92117

代表研究者 神戸女子薬科大学製剤学研究室 助教授 大塚 誠 Makoto Otsuka

To improve the quality of life of bone cancer patients, a therapeutical mode not involving a drastic surgical operation such as amputation of the legs or arms is important. Therefore, we propose a novel anti-cancer drug delivery device based on a self-setting bioactive calcium phosphate cement, and will test it in vitro. In this approach, the bioactive self-setting cement is formed in situ and molded to fill the space created by the absence of bone. Once formed and bonded with bone tissue, controlled drug delivery may be achieved, as a new way to deliver the drugs to the bone. The anti-cancer drug delivery system consists of self-setting calcium phosphate cement containing tetracalcium phosphate, dicalcium phosphate dihydrate and an anti-cancer drug. A novel drug delivery device based on a self-setting bioactive calcium phosphate cement has been developed and tested in vitro using anti-cancer drug, 6-mercaptopurine (6-MP) as a model drug. X-ray diffraction result suggested that equimolar mixtures of the calcium phosphate powders homogeneously containing 6-MP were transformed into a hydroxyapatite after being mixed with a dilute phosphoric acid solution. The In vitro drug release from the homogeneous drug loaded cement pellets were measured using the rotating disk method in simulated body fluid at pH7.25 at 37.0°C. The effect of amount of mixing solution 0.25-0.65ml/g on the release rate and the relationship between the drug release rate and the porosity of the cement were investigated. Since the drug release rate depends on the drug diffusion in the pores of the cement matrix, the porosity is controlled by the amount of mixing solution added. Release from homogeneous 5% drug loaded cements followed the Higuchi model equation.

研究目的

生体の重要な構成成分である無機物質リン酸

カルシウムから成るハイドロキシアパタイト (HAP) は、歯や骨などの生体硬組織を形成している。この物質は、最近、生体適合性が非常

によいことから、代用骨、人工関節、歯科用インプラントなどの理想的な材料として利用されている。しかし、焼結型 HAP はその生体親和性が十分でないこととインプラント挿入時の不便さに問題がある。一方、生体親和性をもつポリ乳酸や PMMA などの高分子を用いて埋め込み型の薬物送達システムの有用性が認められ活発に研究が進められている。しかし、これらのシステムが硬組織に用いられた場合には骨細胞が生体物質として認識しないため短期的には代用骨の役割を果たすが、長期的には硬組織に対し親和性が認められない。このことから、硬組織の場合にはアパタイト結晶構造を持つ物質の適用が求められる。そこで、申請者らは生体に適用の後に準安定型のリン酸カルシウムから生体適合性を有する HAP に転移する機能を有する機能性粉体とも考えることのできる自家硬化性リン酸テトラカルシウム系セメントを基剤として薬物送達システムを考案確立し、生体硬組織の形成を促進する抗癌剤粉末を生体活性セメントに添加し、長期間にわたる薬物放出を継続させることを試みる。セメントの空隙率の制御により薬物の放出を自由に制御することができれば薬物の薬理作用を最大限に引き出すことや副作用の劇的な軽減が可能となる。また、薬物放出後には破骨細胞あるいは骨芽細胞がセメント表面に吸着することを促進させ、その作用の活性化あるいは硬組織の形成を促進することが可能である。硬組織の形成は(1)骨細胞の骨形成部位への親和性、(2)その骨細胞の活性化、(3)骨組織の素材となるカルシウムの供給、などの面からの要素が考えられる。骨組織形成速度はこれらの要因に依存していることから本薬物送達システムからの骨代謝刺激薬物の放出や骨細胞群の付着を促進するセメント表面特性を改良することにより効率よく迅速に硬組織の形成を促進することができる。

概 要

(目的) 最近、終末期医療の観点から、四肢等の切断という患者にとっての多大な苦痛を伴う骨癌の外科的治療法の見直しが行われている。この観点から、四肢を残して骨癌を摘出した後の硬組織欠損部への骨の補充と抗癌剤の投与により、骨癌の再発防止と患部への人工骨の補充を目的とする新規骨癌治療法の確立が必要である。自家硬化性リン酸カルシウムセメントは生体に適用の後に準安定型のリン酸カルシウムからハイドロキシアパタイト (HAP) に転移するときに硬化する機能を有するため、生体親和性が極めて高いバイオマテリアルである。このため、演者は、これまでに本セメントを基剤とした薬物送達システムを考案確立し、ポリペプチド系等、抗炎症剤、抗生物質等の薬剤をこのセメントに添加し、長期間にわたる薬物放出を継続させることを報告してきたが、今回は、抗癌剤の薬物放出速度を自由に制御する技術の確立のため 6メルカプトプリン (MP) を用い、練合溶液量を変化させることによりセメントの空隙率の制御を行い、これにより薬物の放出速度の制御を試みた。

(実験) TTCP ($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$) と DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の等モル混合物 500mg に 40% HAP ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) の混合粉末に 0.25-0.65ml/g の 25mM リン酸溶液に加え練合した後、5w/w% の 6MP 粉末を加え練合した後、直径 8.5 と 16mm のホルダーに入れ、37°C、100% RH に 24h 保存し硬化させ、直径 8.5mm セメントをホルダーにワックスで固定し、表面積を一定とし試料とし、直径 16mm のセメントは全表面からの薬物放出を測定した。溶出試験は pH7.25 の 25ml 疑似体液 (SBF) 中 37±0.5°C では共栓試験管中振とう法より行った。

(結果と考察) 硬化後の 5% 薬物含有セメン

トのX線粉末回折プロファイルは標準 HAP に比較してブロードな回折パターンを示し、結晶性の低い生体適合性を有する HAP への転移を示唆した。セメントの適用方法は生体硬組織への適用を想定した表面積を一定にした、8.5mm セメントからの薬物放出と皮下あるいは筋肉組織への適用を想定した全面からの薬物放出を検討した。表面を一定にしたマトリックスからの薬物放出は Higuchi の式に、また、全面からの薬物放出は Cobby の式に従うことが知られている。Higuchi の式は線形最小自乗法、Cobby の式は非線形最小自乗法 MULTI を用い速度定数を計算した。表面を限定したセメントは全面放出と比較して緩慢に薬物を放出した、また、両セメントの薬物放出は添加溶液量の増加に従い薬物放出速度が増加した。溶出試験終了後の水銀ポロシメータにより測定したマトリックスの細孔分布は、添加溶液量の増加に従い顕著に増加していることが確認された。

今後の研究の見通し

今回の研究、高機能性粉体準安定形リン酸カルシウムを用いる生体親和性自己硬化セメントによる体内埋め込み型薬物送達システム：練合溶液添加量が自己硬化型リン酸カルシウム骨セメントからの抗癌剤放出速度に与える影響の成果により、in vitro での抗癌剤の薬物放出が混合溶液量により制御できることが明らかになった。これからさらに研究を in vivo に進め、動物実験に入る計画である。この後、胆癌動物モデルを用いるより実用的な研究を展開して行く。

発表論文

本研究は、日本薬学会近畿支部会（1993年10月24日、大阪薬科大学）、病院薬学、薬剤学部会において、「練合溶液添加量が自己硬化型リン酸カルシウム骨セメントからの抗癌剤放出速度に与える影響」、講演者 神戸女薬大 大塚 誠、松田芳久、ユタ大薬 William I. Higuchi として口頭発表され、日本薬学会近畿支部研究奨励賞を受賞した。

超微粒子のダイナミックスの可視化と分子シミュレーション

Molecular Simulation and Visualization of the Dynamics of the Ultrafine Particles

92118

代表研究者 東北大学工学部 教授 宮 本 明 Akira Miyamoto

Molecular dynamics and computer graphics methods were applied to investigate the behavior of ultrafine metal particles on metal oxide surfaces, and the dynamics of the ultrafine metal particles was visualized by using computer graphics techniques. The deposition process of ultrafine metal particles on metal oxide surfaces was simulated, and the effects of velocity of depositing metal cluster were clarified. The sintering process of Pd_{32} cluster on MgO (001) surfaces was also simulated, and the effects of temperature was investigated. The sintering did not take place at 300 K, while the aggregation was completed at 1300 K. Furthermore, the effect of the kind of ultrafine metal particles and metal oxide to the sintering behavior was studied. In order to provide the sintering of Pd_{32} cluster on MgO (001), the modification of MgO (001) surfaces was investigated. When the Pd clusters deposited inside the atomic holes of MgO (001) surface, the Pd clusters are well separated and do not show signs of sintering, since their mobility are restricted. Furthermore, the effect of modification of the metal oxide surface was investigated for constructing monoatomic metal quantum wire. When monoatomic Au quantum wire was located on the smooth MgO (001) surface, the shape of the monoatomic quantum wire of Au was rapidly destroyed to form a disordered structure of Au atoms. When the monoatomic quantum wire of Au is located on a MgO (001) surface, with a monoatomic groove along the $[110]$ axis, the structure of monoatomic quantum wire was stably maintained. Those crucial results indicate that molecular simulation methods such as molecular dynamics and computer graphics are effective for the design of various novel inorganic materials, such as ultrafine metal particles.

研究目的

超微粒子は粉体材料の中でも特に重要な素材の1つである。これらの無機粉体材料は、材料合成やその性能評価においては特に経験的な試行錯誤法に依存するところが多く、開発には多大な労力と時間を要している。この問題を解決するために、材料の構造と機能の関係を考えながら目標となる無機粉体材料を構築するため

の、分子設計支援システムに関する期待が高まっている。しかし、その基礎となる研究成果はまだ極めて乏しい状況にある。本研究では、超微粒子の計算機シミュレーションを試み、超微粒子粉体の開発に対する新しい手法を与えることを目的としている。

分子動力学法は、物質を構成する1つ1つの原子の運動方程式を解くことにより、集合体の構造、性質を理解しようとする方法であり、初

期の単純液体などから、水、金属、溶融塩、ガラス、タンパク質など多様な物質に適用されているが、超微粒子などの粉体や固体表面などへの適用例は世界的にみてもほとんど無い。一方、超微粒子の分散挙動や凝集挙動、微粒子化による構造や物性の変化、超微粒子-金属酸化物間の相互作用、さらにこれら金属超微粒子のシンタリング挙動の原子レベルでの理解は、高性能無機粉体材料の開発のために重要な知見を与えるものと期待される。そこで、申請者らがこれまでに蓄積してきたゼオライト様多孔体、固体表面、異種界面接合、ホモエピタキシャル成長等に関する分子動力学計算結果を背景にして、本研究では分子動力学法を用いることにより、超微粒子粉体の設計のために重要な下記の課題について検討する。さらに、コンピュータ・グラフィックスの活用により、超微粒子の分散挙動、凝集挙動、シンタリング挙動を視覚化することにより、そのダイナミックスについても検討する。

1. 種々の原子数を持つ各種金属超微粒子、金属超微粒子合金の安定性、微細構造およびダイナミックスを明らかにする。また、同じ構成原子から構成される金属バルク固体との微細構造や各種物性の違いを明らかにする。
2. 金属超微粒子や金属超微粒子合金について、その合体過程のダイナミックスを明らかにする。さらに、合体や成長に伴う構造の変化やデバイ温度などの各種物性の変化を明らかにする。
3. 金属酸化物表面上への金属超微粒子、金属超微粒子合金の析出過程のダイナミックスを、種々の金属酸化物基板と金属の組合せについて明らかにする。
4. 金属酸化物上での金属超微粒子、金属超微粒子合金のシンタリング機構を、種々の金

属酸化物基板と金属の組合せについて解明する。

5. 上述の結果を基に、高性能無機粉体材料の設計を行う。

本研究では粉体材料の内、超微粒子について研究を行うが、分子動力学法とコンピュータ・グラフィックスを用いたこの手法は無機粉体材料全般の研究に有効であると考え。今後、無機粉体材料の分子設計の有用性が広く認識されれば、無機粉体材料の開発、研究の在り方にも大きなインパクトを与えると予想される。

概 要

分子動力学法とコンピュータグラフィックスを活用した計算機シミュレーションにより、超微粒子粉体の設計のために重要な下記の課題について多大な成果を得ることができた。

1. 金属酸化物表面と金属超微粒子のヘテロ接合界面の微細構造
2. 金属酸化物表面上への金属超微粒子の析出過程のダイナミックス
3. 金属酸化物表面上での金属超微粒子のシンタリング過程のダイナミックス
4. 金属超微粒子のシンタリングを防止することが可能な新規無機材料の分子設計
5. 金属酸化物表面上での金属量子線の形成手法

以下にその概要について記述する。

金属酸化物表面と金属超微粒子のヘテロ接合界面の微細構造について、金属酸化物表面として Co_3O_4 の (111) 面を、金属超微粒子として Au_{32} クラスターを用いて検討を行った。Au クラスターは Co_3O_4 の (111) 面上で半球形を形成することがわかった。さらに、 Co_3O_4 の (111) 面上で Au 原子は担体表面のコバルトと酸素の各々に三配位するように位置し、Au 原子同士は比較的きれいに三角格子を形成しているこ

とがわかった。つまり、 Au_{32} クラスターは Co_3O_4 の(111)面上でヘテロエピタキシャル成長していると考えられる。

金属酸化物表面上への金属超微粒子の析出過程について、金属酸化物表面として MgO (001)面を、金属超微粒子として Au 超微粒子を用いて検討した。クラスター中の Au 原子数にもよるが、数十原子程度までのクラスターでは大きな速度で衝突させると、クラスターの形は著しく変化するが、ほぼ弾性的に跳ね返され、表面への析出の確立は低い。衝突速度が低い場合には、クラスター中のほとんどの原子が表面に固定され、表面から弾き飛ばされる原子の数は少ない。このような金クラスターの析出の様子は SrTiO_3 などの金属酸化物の析出過程における挙動とは著しく異なることが明らかとなった。

金属酸化物表面上での金属超微粒子のシンタリング過程について、金属酸化物表面として MgO (001)面を、金属超微粒子として Pd_{32} 超微粒子を用いて検討を行った。比較的低温の低い300Kでは、 Pd_{32} クラスターはシンタリングを起こさなかったが、温度の上昇に伴いシンタリングが加速され、800Kでは合体が起こり、1300Kでは半球形の Pd_{64} クラスターが形成されることが明らかとなった。さらに、そのシンタリング過程のダイナミックスを明らかにすることができた。

シンタリング防止の観点から、 MgO (001)表面の表面修飾についても検討を行った。平らな MgO (001)表面に Pd_{32} クラスターが入る位の穴を2つ作成し、各々に Pd_{32} クラスターを担持させてMDシミュレーションを行った。平らな MgO (001)表面を用いた時とは対照的に、1300Kの高温でも Pd_{32} クラスターは合体することなく穴の中に保持されるためシンタリングは起こらないことがわかった。つまり、種々の表面修飾手法を活用することにより、金属超微粒子

のシンタリングを防止できることが明らかとなった。

金属酸化物表面上での金属量子線の形成について、金属酸化物として MgO を、金属量子線として Au 原子を用いた場合について検討した。平らな MgO 面上に無限のワイヤーとなるように Au 原子を配置した場合には、種々の面、種々の Au ワイヤーの配向について検討を行ったが、 Au 原子はすぐに凝集してしまうことがわかった。これは、平らな MgO 表面上に金属量子線を作成することは非常に困難であることを示している。故にこの場合についても、種々の表面修飾による金量子線の安定化について検討を行った。その結果、 MgO (001)面上の $\langle 110 \rangle$ 方向に溝を作り、その溝の中に Au 原子を無限のワイヤーになるように配置した場合、金属量子線を非常に安定に構築できることが明らかとなった。

本研究により、超微粒子を始めとする無機粉体材料の設計に、分子動力学法とコンピュータグラフィックスを用いた計算機シミュレーション手法の有効性が明らかになった。本研究の成果により、今後多くの研究者により計算機シミュレーションを用いた無機粉体材料の研究が行われるようになるものと考えられる。

今後の研究の見通し

本研究により、超微粒子のダイナミックスに関する、分子動力学法とコンピュータグラフィックスを活用した研究手法は確立されたと考えられる。今後、本手法を用いることによる、種々の系への展開が期待できる。例えば、金属超微粒子のシンタリング防止策として、以下のような系への適用が考えられる。

(1) 金属超微粒子を多孔質セラミックス膜で覆う原子ネットの開発。

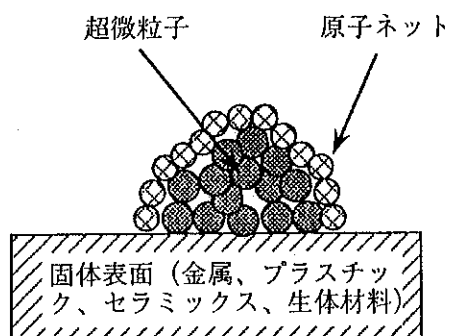


図 1

(2) 層間化合物、無機ナノチューブ、ゼオライト中に金属超微粒子を閉じ込める技術の開発

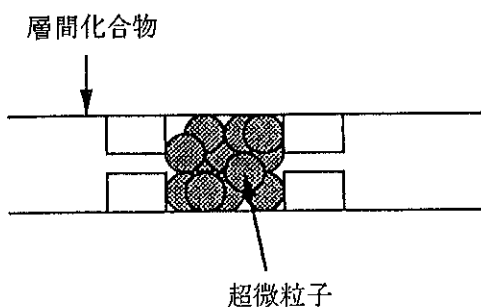


図 2

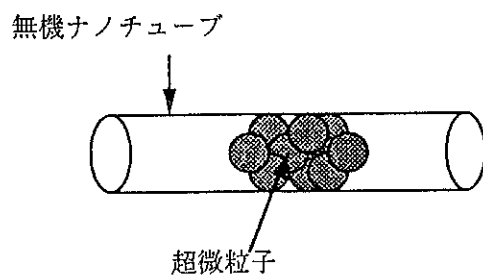
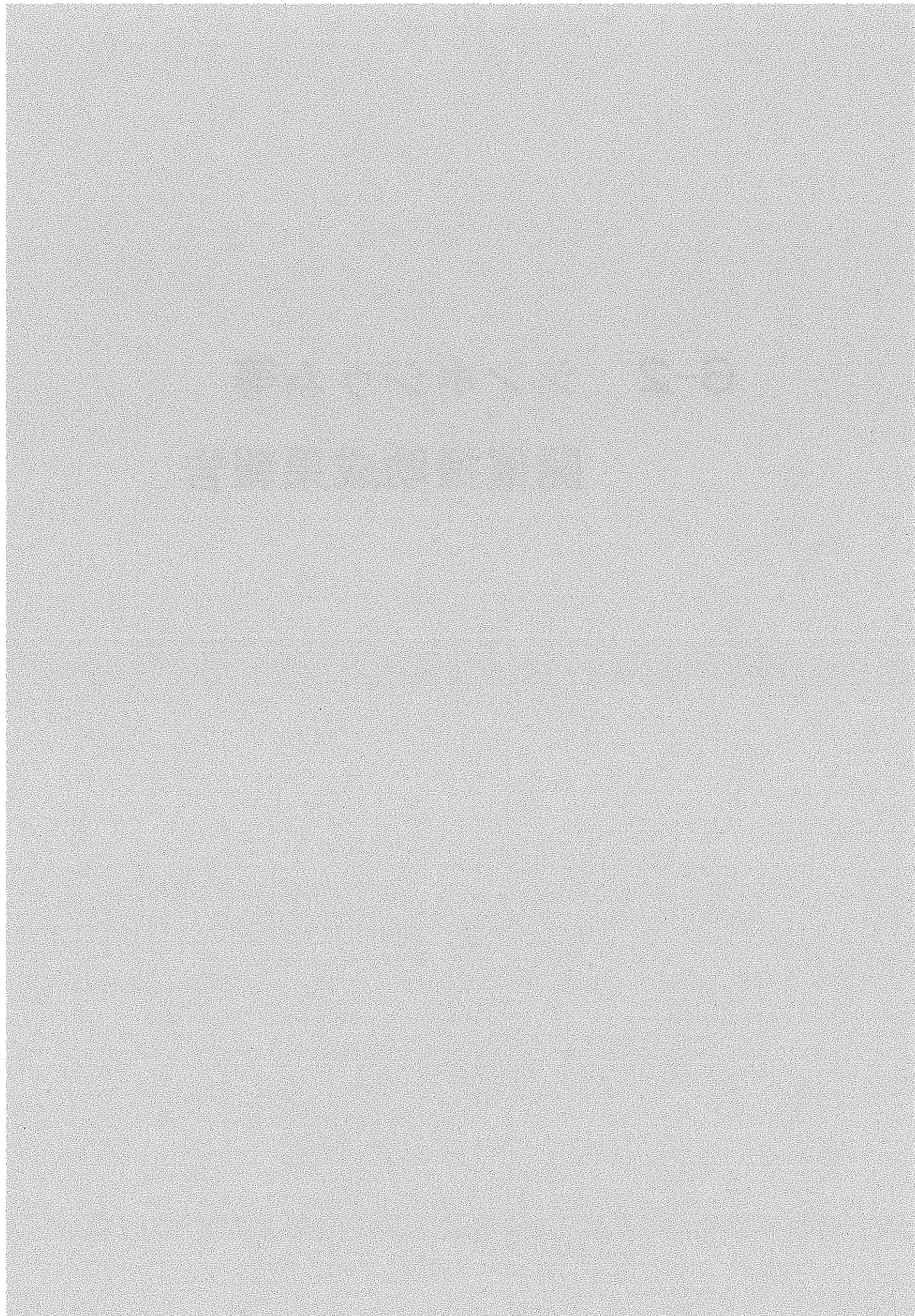


図 3

発表論文等

- 1) 宮本 明、山内 亮、久保百司、徳丸慎司、橋本操、"固体表面上での金属超微粒子のダイナミックスとヘテロ界面の形成"、化学工学会第58年会、I123 (1993)。
- 2) 山内 亮、久保百司、宮本 明、"担持 Pd 触媒上での Pd 超微粒子のシンタリング機構とコンピュータグラフィックスによる検討"、日本化学会第65春季年会、4F223 (1993)。
- 3) 山内 亮、高羽洋充、三浦隆治、片桐昌彦、久保百司、春田正毅、宮本 明、"金微粒子触媒における金ヘテロ接合の微細構造"、化学工学会第26回秋季大会、p217 (1993)。
- 4) 山内 亮、片桐昌彦、久保百司、宮本 明、"担持 Pd 触媒上での Pd 超微粒子のシンタリング機構"、第72回触媒学会 (A)、2H615 (1993)。
- 5) 山内 亮、片桐昌彦、久保百司、宮本 明、"固体表面上での金属 quantum wire 形成の可能性に関する理論的評価"、表面科学会、第72回触媒学会 (A)、4H515 (1993)。

6-2 シンポジウム等 開催援助成果報告



第26回 粉体工学に関する講演討論会

The 26th Symposium on Powder Technology

92301

開催日 平成4年8月27日
開催場所 東京都豊島区東池袋3丁目 東京サンシャインプリンスホテル
申請者 粉体技術談話会会長 吉岡直哉

会議の概要と成果

平成4年8月27日、粉体技術談話会主催で「第26回粉体工学に関する講演討論会」が東京サンシャインプリンスホテルで開催され、220名の参加者のもと熱意あふれる講演と討論がなされた。

今回は、近年電子計算機の発達と価格の低下によって計算機シミュレーションの利用が盛んになっている現状を背景に、「シミュレーションの粉体技術への応用」をメインテーマに採り上げ、下記プログラムに従って、2セッション5講演がなされた。

プログラム

開会挨拶	粉体技術談話会 会長 吉岡 直哉 岡山理科大学 教授
セッション1：計算機シミュレーションの応用Ⅰ（流動）	集 じん
司 会	大阪府立大学 教授 向坂 保雄
講演1「ここまできた粉粒体シミュレーション」	
—アニメーションで見る粉粒体流動現象—	
	大阪大学 教授 辻 裕
講演2「集じんにおける計算機シミュレーションの応用」	
	広島大学 助教授 吉田 英人
休 憩	
セッション2：計算機シミュレーションの応用Ⅱ（成形、粉碎、吸音）	
司 会	大阪府立大学 教授 宮南 啓
講演3「粉体成形への計算機シミュレーションの応用」	
	京都大学 教授 島 進
講演4「粉碎におけるシミュレーションの応用」	
	ホソカワミクロン(株) 横山 豊和
休 憩	
講演5「粉体層の吸音特性と分布定数回路を用いたシミュレーション」	
	松下電工(株) 中 研 奥平 有三
閉会挨拶	(株)ホソカワ粉体工学振興財団 常務理事 吉田 哲夫 粉体技術談話会 常任委員



第3回 ホソカワ粉体シンポジウム

The 3rd Hosokawa Symposium on Powder Technology

92302

開催日 平成4年8月26日
 開催場所 東京都豊島区東池袋3-1-3 文化会館
 申請者 粉体技術談話会会長 吉岡直哉

会議の概要と成果

粉体技術談話会主催「第3回ホソカワ粉体シンポジウム」は平成4年8月26日東京サンシャイン文化会館で開催された。「粉体プロセッシングとメカノケミストリー」をテーマに、各種の材料分野における“メカノケミストリー”に関連するテーマの直接研究者・技術者から4件の研

究発表があり、参加者52名による熱心な討論が展開された。

このシンポジウムは、比較的少人数で、テーマを絞り、より深い内容の討論を中心としたもので、違った方向からのアプローチをしている研究者同志が討論することにより相互理解を深め、学際的研究の効率的な推進をはかることをねらいとしている。

内 容	
司 会	姫路工業大学 教授 大 島 敏 男
講 演	「ソフトメカノケミストリー」
	慶応義塾大学 教授 仙 名 保
講 演	「メカニカル・ミリングによる合金構造・物性制御」
	東 北 大 学 教授 鈴 木 謙 爾
司 会	大阪府立大学 名誉教授 吉 田 哲 夫
講 演	「セラミック粉末の焼結性とメカノケミストリー」
	茨 城 大 学 助教授 阿 部 修 実
講 演	「医薬品製剤とメカノケミストリー」
	千 葉 大 学 教授 山 本 恵 司
総合討論	司 会 名古屋工業技術試験所 桑 原 好 孝

シンポジウムの内容は上記プログラムに従って進行し、その概要について報告する。

慶応大学仙名保教授の発表は、「材料科学」へのメカノケミストリーの新しい応用、特にソフトメカノケミストリーに関する新しい“目のつけどころ”について実験例を交えながら概説し

ていただき、この「ソフトメカノケミストリー」の概念はこれから急速に普及し、発展すると結ばれた。

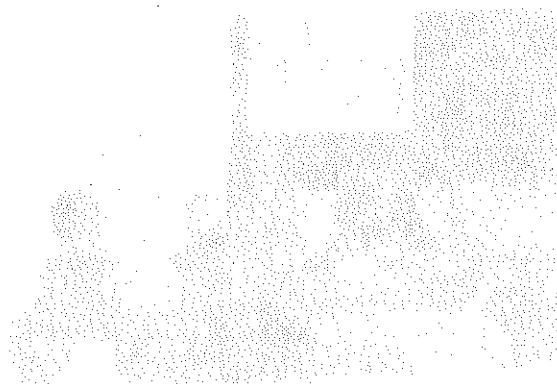
次に、東北大学鈴木謙爾教授より「メカニカル・ミリング」による結晶-アモルファス固相構造転移ならびに非平衡結晶の形成を中心に、

この分野における最近の研究成果を紹介された。

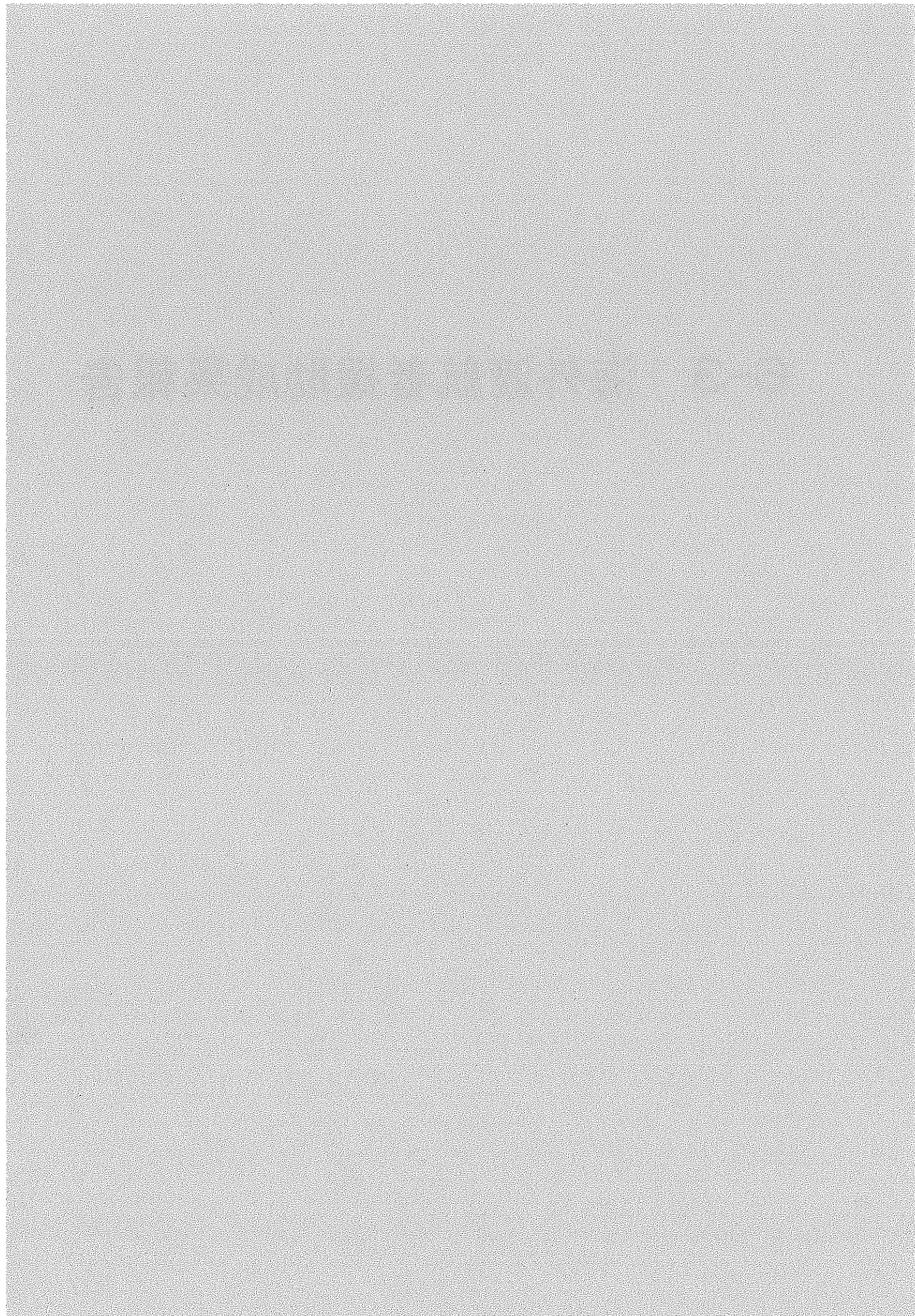
3 番目の発表は、茨城大学阿部修実助教授で、セラミックス原料粉末の合成、処理過程におけるメカノケミストリーと焼結挙動との関係を中心に述べられた。

最後の発表は、千葉大学山本恵司教授により、医薬品を中心とした有機化合物に焦点を絞り、メカノケミストリーに関連した最近の研究の進展について報告いただいた。





6-3 海外渡航者援助成果報告



荷電の影響下における粉体の分散の研究

A study on the dispersion of powder under the influence of electric charge

92401

発表学会名	7th International Conference on Electrostatics
開催場所	Lahnstein nr. Koblenz, Federal Republic of Germany
発表年月日	1993年5月11日～13日
発表者	工業技術院資源環境技術総合研究所 安全工学部化学防災研究室 主任研究官 荷 福 正 治

発表の概要

本研究は、粉体を荷電することにより、粉じ雲を均一にすることを試みたものである。試験粉体は、鉛直上方と下方に供給され、分散する前（粉じん雲を形成する前）にコロナ放電により荷電される。粉体は、個々の粒子が帯電することにより、反発力で互いに分散しようとする。この時の粉じんの分散状態をLED光とレーザー光により、その透過状態と干渉縞の形成状態を調べて検討する。この結果、円筒状等電位を有する電界内に、粉体を送入すると、その分散が均一になることが示された。また、落下する粉体を荷電し、これにレーザー光を投射して形成される干渉縞を検討すると、粉じん雲が均一分散し、その分散性を評価できることが示された。

会議の概要

1993年5月11日から13日の3日間、第7回静電気国際会議（7th International Conference on Electrostatics）がドイツのLahnsteinで開催されました。この会議に参加し、その後に英国のImperial College、Oxford大学、Southampton大学およびオランダのDelft大学を訪問する機会を得ましたので、会議および訪問の概要を報告します。

1. 第7回静電気国際会議

静電気国際会議はヨーロッパ化学工学協会（The European Federation of Chemical Engineering）の主催で開催されるもので、これまでにウィーン（1970年）、フランクフルト（1973年）、グルノーブル（1977年）、ハーグ（1981年）、ウブサラ（1985年）およびブダペスト（1989年）で開催された。この会議では、世界各国の静電気研究者が一同に会して、静電気に関する基礎的問題から現場的問題まで討議される。

第7回静電気国際会議は、Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e. V. (DECHEMA)が担当して開催された。会議はライン河沿いKoblenz近くのLahnstein市で開催された。会議はライン河岸高台にあるDorint Hotel Rhein-Lahnで開催され、参加者のホテルとしても利用された。ホテルはRhein河（図1、（注）：日付はヨーロッパ時間に修正することを忘れたため、日本時間の日付のままであり、実際の訪問日とは異なっている。以下同様。）を見晴らし、森に囲まれた非常に閑静な所にあった（図2）。

会議への参加登録（5月6日現在）は82名で、19カ国からの参加あり、表1に示すように地元ドイツからの参加が最も多かった。日本からは、山形大、西日本工大、産業安全研究所、資源環

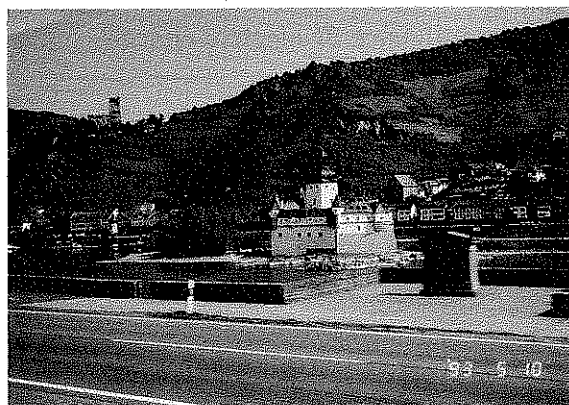


図1 ライン河風景

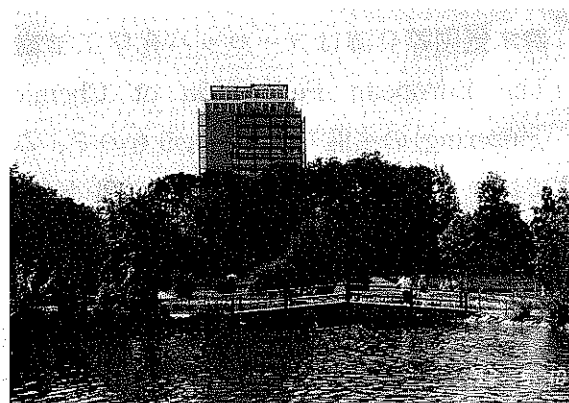


図2 会議用ホテルの風景

表1 国別参加者数(5月6日現在)

Austria	1
Bergium	2
Canada	4
Finland	1
France	4
Germany	28
Hungary	3
Italy	1
Japan	6
Mexico	1
Moldova	2
Netherland	5
Norway	2
Poland	3
Romania	3
Sweden	3
Switzerland	7
U.K.	7
U.S.A	4
計	82

境技術総合研究所、会社などから6名の参加があり、ドイツ、スイス、英国に次ぐ多さであった。なお、会議当日の参加申込みもあり、最終的な参加者は100名前後であるとのことであった。

会議は、静電気基礎、災害、粉体および固体、液体、モデリングおよび計測技術、応用の6つのセッションから成り、分野別の発表論文数は表2に示すようなものであった。ポスターセッションでの発表は、発表論文のうち23件であり、5、6社の展示会(静電気測定機器、帯電防止布コンテナ等)も催されていた。各国(トップネームの著者所属機関のある国)からの発表論文数は表3のとおりである。筆者は Powders and Solids のセッションでポスター発表および口頭代理発表を行った。

表2 発表論文数

Fundamentals	7
Hazards	8
Powders and Solids	6
Liquids	3
Modelling and Measuring Techniques	9
Applications	7
計	40

表3 国別発表論文数

Canada	2
France	3
Germany	6
Hungary	1
Japan	6
Mexico	2
Moldova	1
Poland	2
Romania	2
Sweden	1
Switzerland	5
U.K.	6
Ukraine	3
計	40

会議は一つの部屋を使って開催された。会議場は図3に示すもので、ポスターセッション会場も兼ねた約200名収容の大きな部屋であった。会議場が一つであったため、全部の講演を聞くことができ、また、参加者と顔馴染みになるのが容易であるなど、非常に好都合であった。

Fundamentals のセッションでは、写真用フィルム of 接触帯電現象の解析、稲妻放電の物性、4極電界を利用した粒子の浮揚特性、電界中での帯電金属粒子の挙動など、帯電の基礎特性が発表された。

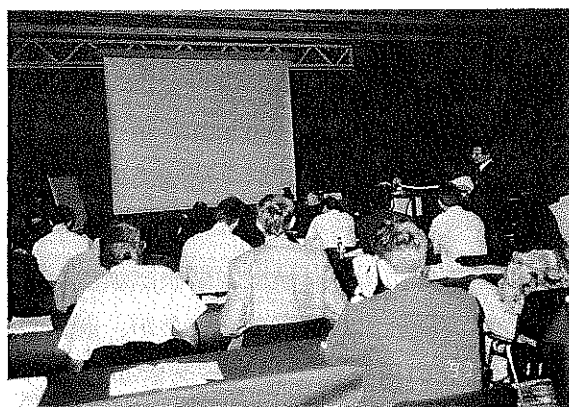


図3 会議場

Hazards のセッションでは、静電粉体塗装に伴う安全性、除電気からの着火性放電の抑制、静電塗装用粉体の最小着火エネルギー、プラシ放電による粉じんの最小着火エネルギー、ポリマー粉体の帯電による着火試験、スプレー缶の帯電など、粉体やミストの着火に関する研究が報告された。前回の会議では、大型の実験装置を用いた帯電実験の報告が多かったが、今回は、着火のための放電特性を検討したものが多かった。粉体のハンドリングに伴う帯電は、我が国においても、非常に大きな関心がもたれており、粉体をハンドリングする産業において、災害防止上大きな注意が払われている。我が国においては、産業現場において各種のトラブルはある

ものの、このような研究を行うための予算確保には、大きな困難があることから、我が国でもまだまだ、研究を行う必要性のあることが痛感された。

Powders and Solids のセッションでは、固体や粉粒体の帯電特性、粉体の除電法、摩擦帯電制御剤等に関する研究が発表された。固体や粉粒体の帯電については、各種物質(羊毛、綿、PMMA、PVC、PTFE、イオウ等)の帯電列、ABS、PMMA、ポリエステル、PVCなどの摩擦帯電量、帯電機構、単一粒子や粉体の帯電現象等が報告された。除電法については、コロナ放電を利用した粉体の除電技術、摩擦帯電制御剤については、tri-methyl-phenyl-ammonium と tetra-phenyl-borate 粉体を混合したものを、PET、LDPE、HDPE、PVC等の帯電特性に及ぼす影響が報告された。筆者は、本セッションにおいて、粉体計測や粉じん爆発濃度測定のための均一分散粉じん雲の形成に関する研究成果のポスター発表、および福井工科大学長増田関一教授の粉体の除電に関する研究(Novel Charge Elimination Method in Powder Handling and Transport using Surface Discharge)を代理口頭発表した。双方とも、粉体の計測、特に粉じん爆発濃度の測定や粉体ハンドリングプロセスにおける除電対策として大きな関心が寄せられた。前回の会議では、大型の容器(20~53m³)を用いた粉体の帯電特性や現場での帯電特性の評価が報じられたが、今回は研究がやや基礎の方向へ転換していることが感じられた。

Liquids のセッションでは、石灰石を含む水の噴霧化特性、絶縁液体中での気泡挙動の制御、および絶縁液体中での水滴の凝集について発表がなされた。

Modelling and Measuring Technique のセッションでは、高分子粉体を充てんしたサイロ

内の電界分布のモデリング、直流コロナ電界中での導電性粒子の挙動、高分子粉体の緩和時間測定法などの報告がなされた。

Application のセッションでは、粉体塗装ガンの設計、静電気を利用した絶縁物と金属の分離、炭化水素の静電噴霧などの研究報告があった。これらの研究は以前から行われており、研究自体はさほど新鮮味のあるものではないが、環境汚染の少ない塗装技術としての静電粉体塗装におけるコロナガンと摩擦帯電ガンの比較や、資源リサイクルを意図した静電選別技術など、近年の環境問題にも呼応するものであった。

以上が研究発表の概要であるが、ヨーロッパでは、粉体の帯電現象の解明と災害、特に静電気と粉じん爆発の関係についての研究に関心が高く、研究も深くなされていることに大きな感銘を受けた。前述のように、日本の産業界においても、これらに関する関心は高いものと見受けられるが、研究としては、その予算確保に大きな困難が伴っているように感じられる。静電気現象は、粉体を扱うプロセスの安全のみでなく、環境や資源問題にも貢献するところが大であると考えられることから、今後の研究がさらに進展することが望まれる。

会議は、一つの発表に質疑応答も含めて30分割当てであったため、質問の時間も十分あり討議が活発になされた。会議の合間には、コーヒープレイクがあり、昼食は会議場で準備してあったので、参加者は期間中顔を合わせる機会が多く、面識を得ることや情報交換に便利であった。

2. Imperial College

当大学の鉱山学部には筆者の研究所から在外研究中の同僚がいること、当所から同大学への在外研究や訪問が多いことなど、当所との関係

が深いことから訪問を準備してもらった。

Imperial College には、Royal School of Mine、Royal School of Chemistry、Science College などの学部があり、日本の工業大学のような感じである。学部学生は約6,500、大学院生は約2,000、教職員は約2,000である。全学生の内、女性は約2,000名である。大学は、ロンドン市内にあり、市街の中に各学部が点在している。

訪問したのは、鉱山学部であるが、日本の資源工学科と違い、岩石力学を主体としている。学科としては、Mineral Resources Engineering、Geology および Material Science があり、教授が6名、助教授 (Reader)、Senior Lecturer、Lecturer および Assistant が15名いる。Technician もおり、研究者は研究の遂行がスムーズにできるとのことであった。岩石力学関係の研究室には、圧縮試験機、引張試験機など力学関係の実験装置が豊富であったが、通気や流体力学などの研究室では実験装置があまりなく、コンピュータを利用したシミュレーションの研究が主であった。

3. Oxford 大学

Oxford 大学は世界的に有名な大学であるため、以前から訪問できる機会のあることを望んでいた。同大学では知人が勉強中であるため、訪問の便宜を図ってもらったが、筆者の日程の都合で訪問が週末となったため、大学の概略を紹介してもらうにとどまった。

Oxford 大学にはマートン・カレッジ、バリオル・カレッジ、エクセター・カレッジなど、12、3世紀に建てられたカレッジを始めとし、現在45のカレッジがある。日本からの留学生も50人以上もあり、世界各国からの学生がいるとのことである。

Oxford 大学は、ロンドンの北西約100kmの

所にあり、ロンドンとの間に約20分おきにバス便がある（所要時間約90分）。Oxfordの街は大学を主体とし、こじんまりとした街で、非常に閑静なところである。街には樹木も多く、勉学には最適な所であるとの印象をもった。（図4および図5）



図4 オックスフォード大学ハーフォード・カレッジ

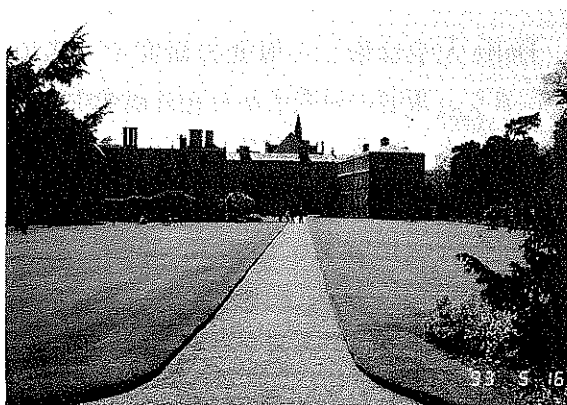


図5 オックスフォード大学風景

4. Southampton 大学

Southampton 大学は静電気に関する研究を世界で最も精力的に行っている研究機関の一つである。電気工学科の A.G.Bailey 教授および J.F.Huges 教授とは国際会議や日本の静電気学会などで数回お会いするとか、研究情報の交換などで面識があり、訪問する機会のあることを

以前から望んでいた。今回も先述の静電気国際会議でお会いし、訪問についての手配がスムーズにいった。

同大学は、総学生数約7,000の総合大学であり、理工学関係には、電気工学、電子工学、コンピュータ、化学工学など、多くの学科を有している。電気工学科の研究グループには、電磁界計算およびCAD、高電圧（ケーブル用絶縁材料の絶縁特性、放電現象など）、静電気、電気機器（トラブルシューティング、モータの振動など）、ロボット、電気の接触現象（放電現象、接触物表面の特性、接触現象のモデリングなど）等がある。

訪問した静電気研究グループの A.G.Bailey 教授および J.F.Huges 教授は、産業界で扱う粉体や液体の帯電現象や障災害防止を鋭意研究しているほか、粉じん爆発、静電気に関する問題の解決など、産業界からの依頼試験や相談にも積極的に対応している。研究課題としては、粉体の輸送に伴う帯電現象、粉体塗装、液体の噴霧帯電現象、液体の流送帯電、帯電体の放電現象、帯電粒子加速器、医療用エアロゾル吸引に伴う粒子挙動、電気集じん、電界計算法、静電気の生物への応用、など数多くの研究を行っている。研究施設には、実験室規模や実規模の装置を用い、実験結果の応用性にも配慮している。特に、粉体の輸送帯電試験に用いる55m³および60m³のサイロでのデータは注目されている。図6～図9に研究施設の一部を示す。研究予算は企業からが主で、政府からも確保し、実験には、助手、大学院生、学部学生等12名が両教授の指導のもとで行っている。これらの研究員はヨーロッパ、アジア、中近東など、世界各国からきていた。研究員の人件費は研究予算で賄っている。日本との関係も深く、日本の大学、研究機関から、これまで数名の研究者がここに長期滞在している。

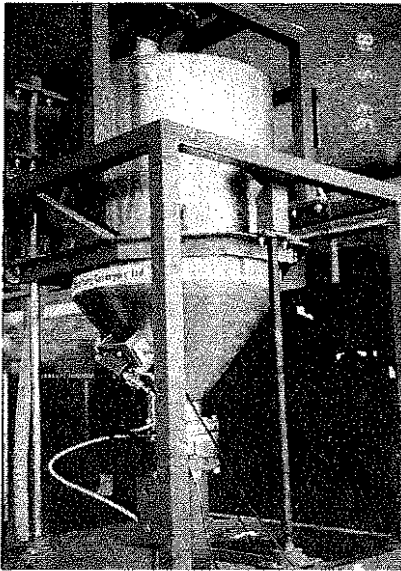


図 6 粉体の貯蔵に伴う帯電試験装置

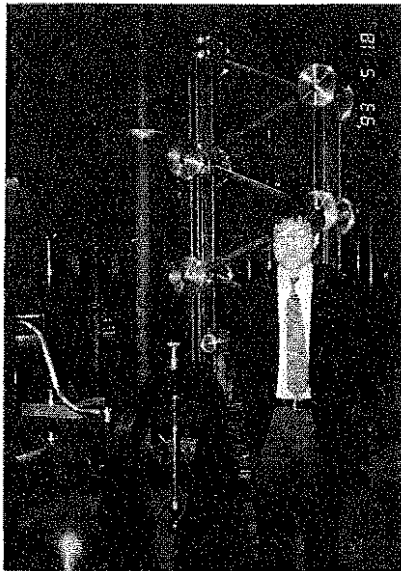


図 7 放電実験装置

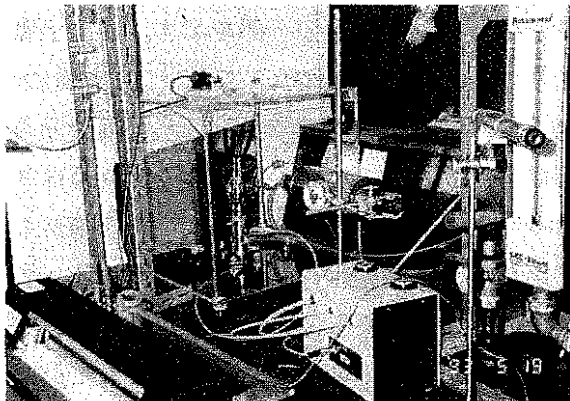


図 8 医療用エアロゾル吸引に伴う粒子挙動実験装置

Southampton 大学は、筆者の研究テーマと同じ研究を行っており、数多くのスタッフで研究に鋭意努めていることに大きな感銘を受けるとともに、将来、共同研究の機会のあることを望む次第である。



図 9 静電気を利用した殺虫実験装置

5. Delft 大学

Delft 大学は粉じん爆発の研究で有名であり、また、筆者の研究所から在外研究中の同僚がいること、当所への来訪が多いことなどのため、訪問を計画した。

Delft 大学化学工学科の B.Scarlett 教授の研究室を訪問したが、同研究室は、粉体計測、各種粉体現象や粉じん爆発などの研究を行っており、日本からの研究者の滞在、訪問、日本への来訪など日本との交流が多い。現在、日本から 2 名の研究者が滞在中である。化学工学科は、Scarlett 教授ともう一名の教授、6 名の職員、20 名の訪問研究員・大学院生・学生などで構成されている。訪問日、Scarlett 教授は日本へ来られていたので、Lemkowitz 助教授(粉じん爆発現象が専門)を訪問し、粉じん爆発について意見交換を行った。同助教授は、化学反応からみた粉じんの着火現象を研究しており、北大の田中達夫先生の研究を注目されていた。粉じんの着

火について、乱流状態にある火炎の燃焼速度、燃焼時間、乱流タイムスケール、粒子の relaxation time (粒子速度が零になるまでの時間)などを考慮して粉じんの燃焼モデルを検討していた。このほか、最小着火エネルギー、最小着火温度、着火源の大きさ・面積なども検討していた。実験装置は20ℓ球型粉じん爆発装置(図10)を使用していた。粉じん爆発における着火現象の研究は殆どなされていないので、化学反応からみた着火現象の研究を深く行っていることに大きな感銘を受けた。

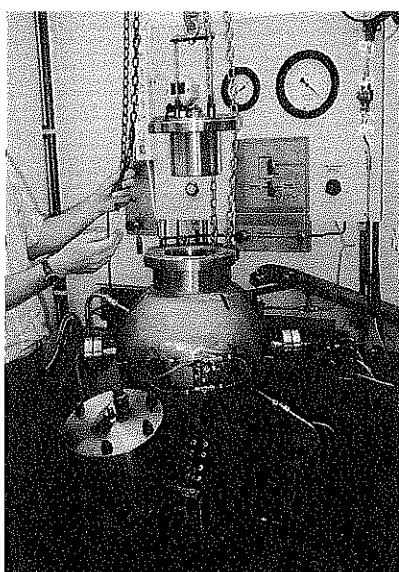


図10 20ℓ球型粉じん爆発装置

Delft 大学化学工学科は、上述のほか、粉体工学に関する各種の研究を行っており、図11～図13に示すように大規模の実験装置を含めた施設で活発な研究を行っている。

Delft の街は、随所に運河があり、古い町並みとの調和がよくとれた、閑静な素晴らしいところである(図14)。煉瓦敷の通りも多く、車の代わりに自転車を多く使うなど、環境への関心も大きいとのことである。

以上が会議および訪問先の概要であるが、会議参加により旧知の研究者との再会や情報交換

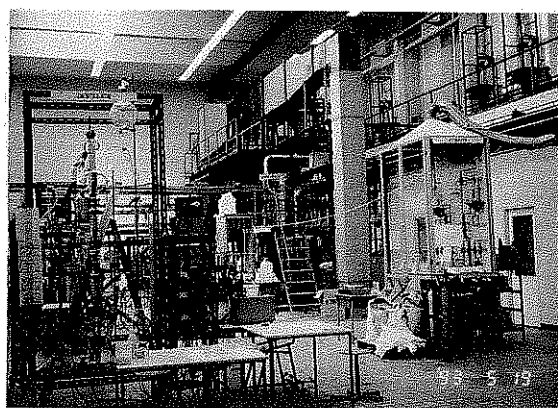


図11 化学工学学生実験室

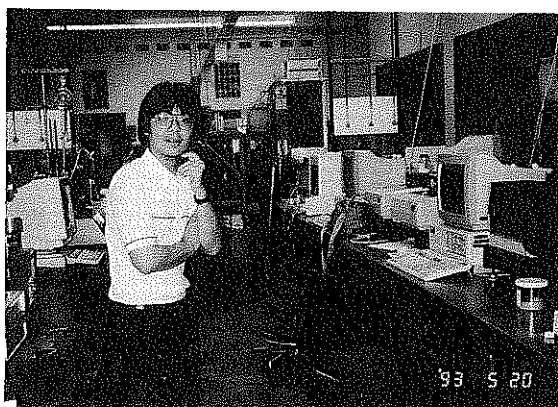


図12 粉体計測実験室

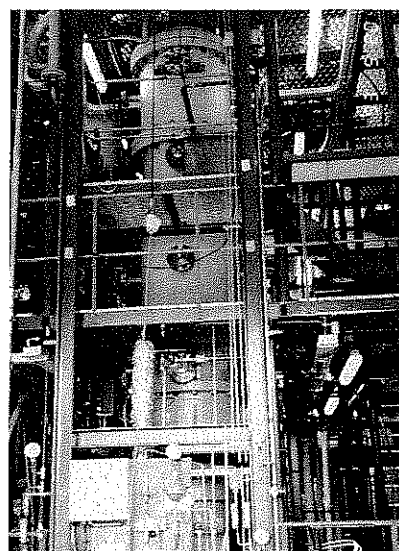


図13 高温集じん実験装置

ができ、今後の研究活動に大きな収穫となった。また、関連研究室を訪問することにより、研究の実情や今後の動向、研究の運営など数多くの



図14 Delft 市内の運河

貴重な情報が得られた。これらは、研究論文や各種の出版物では得難いものであり、百聞は一見にしかずの諺以上のものであることを深く感じる次第であった。

この様に、実に貴重な機会を与えて下さったホソカワ粉体工学振興財団に心からの感謝を表します。

凹凸壁による狭い流路内の微粒子の通過の阻止

Prevention of Small Particles Passing Through a Narrow Channel with a Flat Wall and a Periodically Curved Wall.

92403

発表学会名 Eleventh Australasian Fluid Mechanics Conference
開催場所 オーストラリア (タスマニア州, ホバート)
発表年月日 1992年12月14日
発表者 慶応大学大学院 理工学研究科機械工学専攻 (博1) 大 歳 剛

発表の概要

ABSTRACT

The motion of small particles in a steady viscous flow of a long channel with a flat wall and a wavy one under the particle-fluid interaction according to the Stokes drag law is studied theoretically. The governing equations are solved analytically using a perturbation technique. In the case of Reynolds number from zero to the order of 10, the particles are always migrated laterally from the curved wall towards the flat wall with the inertia action caused by the waviness of the wall. Thus, the particles are impossible to pass steadily through the channel. In the practical conditions, the small particles are almost collected on the flat wall after passing through the channel over the distance of about 30 periods. In the case of Reynolds number beyond the range mentioned above, the particles are possible to pass through the channel. The critical condition bounding whether the particle can pass through is found graphically. These results are confirmed by numerical solutions.

INTRODUCTION

In the dust collector based on the inertia action, the dusts are often collected on a line or a plane in a channel with the zigzag shaped walls. Thus, the determination of the shape of the walls of the channel is important in designing such dust collectors. The motion of small particles in the flow of the channel has been studied, being mainly interested in clarifying the mechanisms of the lateral migration due to the shear flow formed in a straight channel (Ho & Leal, 1974) (Vasseur & Cox, 1979) (Schonberg & Hinch, 1989). In the flow of the long channel with non-flat walls, however, studies on the relation between the shape of the wall of the channel and the motion of the dust have not been found up to present, except on the motions of particle in the curved channel with a constant width (Hasegawa & Saikai, 1990) (Hasegawa, et al., 1991). In this paper, the motion of spherical particles in a steady viscous flow of a narrow two-dimensional channel with a flat wall and a periodical curved wall is studied theoretically, focusing on a lateral motion caused by the periodical curved wall.

The interaction between the particle and the fluid is assumed to be described with the Stokes drag law. The equations governing the motions of the fluid and the particle are analytically solved, keeping up to the third order of the small aspect ratio, which is the ratio of the mean width to the period of the curved wall of the channel. Whether or not the trajectories of the particles in the channel are deviated in the direction perpendicular to the flat wall are examined analytically, prescribing the shape of the curved wall sinusoidal. These results are confirmed by the numerical solutions obtained using a difference method.

GOVERNING EQUATIONS

The motions of the small particles in a steady viscous flow of a two-dimensional channel are examined using an analytical method. The side walls of the channel consists of a flat wall and a periodical curved wall. x and y axes are taken along and perpendicular to the surface of the flat wall. The components of the velocity corresponding to the x and y directions are denoted with u and v . The pressure and the density are denoted with p and ρ . The subscripts f and p are used for the fluid and the particle respectively. Supposing that the fluid is a gas, the Stokes drag law is adopted as the interaction between the particle and the fluid. If a fluid with the kinematic viscosity ν is incompressible, the equations governing the fluid and the particle are written in the dimensionless form as follows.

$$u_{fy} - p_x = \alpha R (u_f u_{fx} + v_f u_{fy}) - \alpha^2 u_{fxx}, \quad (1)$$

$$-p_y = -\alpha^2 v_{fy} + \alpha^3 R (u_f v_{fx} + u_f v_{fy}) + O(\alpha^4), \quad (2)$$

$$u_{fx} + v_{fy} = 0, \quad (3)$$

$$u_f - u_p = \alpha NR (u_p u_{px} + v_p u_{py}), \quad (4)$$

$$v_f - v_p = \alpha NR (u_p v_{px} + v_p v_{py}), \quad (5)$$

where, the subscripts x and y denote the differentiation with respect to x and y , respectively. In the above equations, the dimensionless quantities are introduced as follows: x is made dimensionless with the period L of the periodical curved wall, y with the mean width H of the channel, u with Q/H , where Q is the volumetric flow rate, v with Q/L and p with $\rho_f \nu QL/H^3$, which corresponds to the pressure drop caused by the viscous force acting on the wall of the channel. The dimensionless parameters, α , R and N are, respectively, the aspect ratio H/L , the Reynolds number Q/ν and the mass ratio $2\rho_p a_p^2/9\rho_f H^2$, corresponding to the mass ratio of one particle to the fluid in the channel in the two dimensional space. Since the channel is assumed to be narrow, the aspect ratio is small. Hence, the above equations are written with the degree of precision of the third order of α . These equations are solved under the following boundary conditions, that is, the no-slip condition and the constant flow rate condition,

$$y = h(x) : u_f = v_f = 0, \quad (6)$$

$$y = 0 : u_f = v_f = 0, \quad (7)$$

$$u_f dy = 1, \quad (8)$$

where, $h(x)$ is the local width of the channel. The problem considered is that of solving the

governing equations, (1)–(5), under the boundary conditions, (6)–(8).

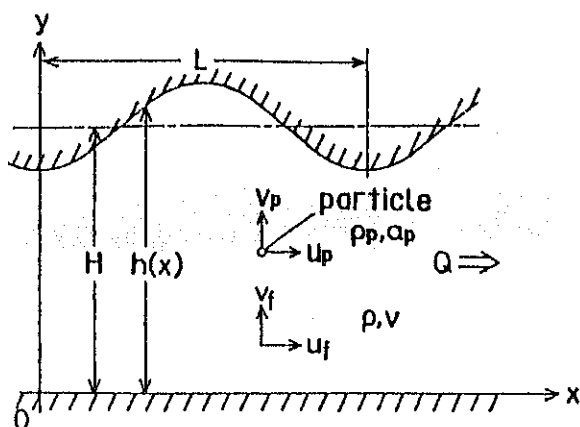


Fig.1 Schematic diagram and coordinates

SOLUTIONS

The governing equations, (1)–(8), are solved in the series form expanded with respect to the small aspect ratio, α , that is, $f = f_0 + \alpha f_1 + \alpha^2 f_2 + \alpha^3 f_3 + \dots$, where, f is an unknown quantity and the integer of the subscript denotes the order of the successive perturbation. The solutions of the equations governing the motions of the fluid and the particle are obtained, after a lengthy calculation, as follows.

$$\psi_0 = -2 \xi^2 \left(\xi - \frac{3}{2} \right) \quad (9)$$

$$\psi_1 = R \left[-\frac{6}{35} h_x A \left(\xi - \frac{1}{2} \right) \left(\xi^2 - \xi - 1 \right) \right] \quad (10)$$

$$u_{p0} = u_{f0} \quad (11)$$

$$u_{p0} = v_{f0} \quad (12)$$

$$u_{p1} = u_{f1} + NR \left[36 \frac{h_x}{h^3} A \right] \quad (13)$$

$$v_{p1} = v_{f1} + NR \left[36 \left(\frac{h_x^2}{h^3} - \frac{h_{xx}}{h^2} \right) A \xi \right] \quad (14)$$

where, $\xi = y/h$, and $A = \xi^2(\xi - 1)^2$. The second and third order approximate solutions ψ_2 , ψ_3 , u_{p2} , u_{p3} , v_{p2} and v_{p3} are found in the

master thesis of Otoshi (1992), because they are very long expressions. Here, ψ denotes the stream function, from which the velocity components of the fluid are derived as $u = \psi_y$ and $v = -\psi_x$. It should be noticed that the velocity of the particle at any point in the channel can be obtained from the equation of motion for the particle, Eqs. (4) and (5), not imposing any boundary condition.

TRAJECTORIES OF PARTICLES

Now, the periodical curved wall is assumed to be sinusoidal, that is, in the dimensional form,

$$h(x) = H - \epsilon \cos kx, \quad (15)$$

where, ϵ is the amplitude and k is the wave number, which is equal to $2\pi/L$. Using the velocity of the particle independent of time obtained in the previous section, the trajectories of the particles are found concretely with a numerical integration from the following equation

$$\frac{dx}{u_p} = \frac{dy}{v_p} \quad (16)$$

The representative examples of the trajectories are shown in Fig.2. The trajectories of the particles which stood on a cross section of the channel by a given distance apart from each other are shown in these figures. (a)–(d) of Fig.2 show the trajectories on the first period, the tenth period, the twentieth period and the thirtieth period respectively. It is found from these figures that the particles are migrated in the lateral direction from the curved wall towards the flat wall, and that they are finally collected near the flat wall.

Such results are always obtained in the case of comparatively small Reynolds number, below the order of 10. The trajectories shown in Fig.3 are numerically obtained by applying a finite difference method to the governing equations, (1)–(8). In Fig.4, the stream lines obtained analytically and numerically are compared with each other. The results obtained analytically coincides remarkably with those obtained numerically. Therefore, the lateral migration from the curved wall towards the flat wall is confirmed not to be caused by a truncation error in the successive perturbation or in the numerical procedure.

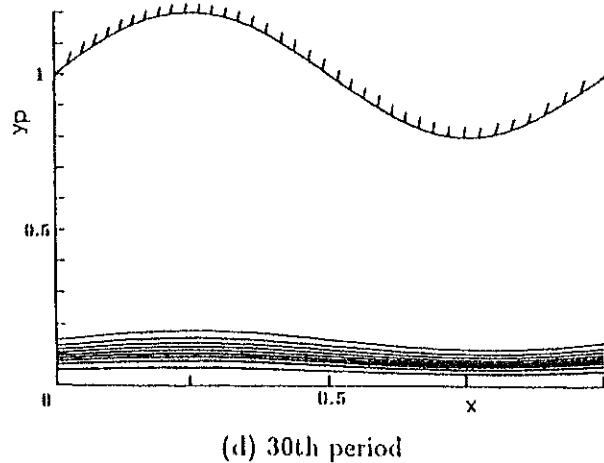
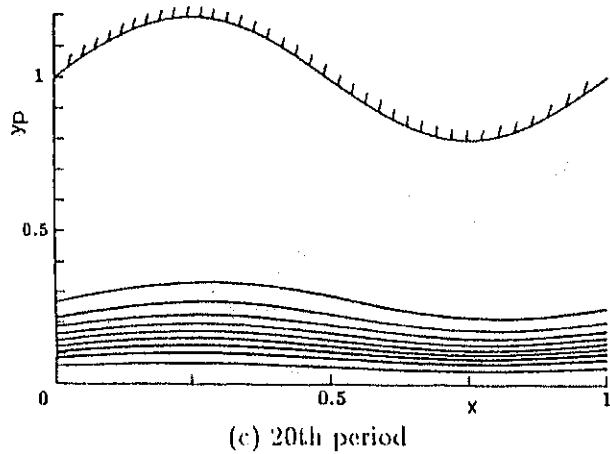
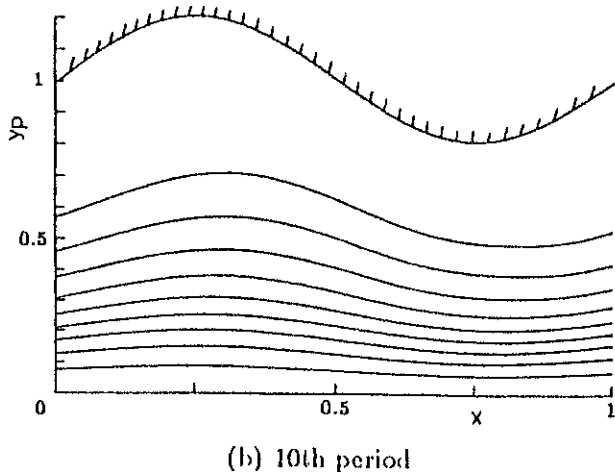
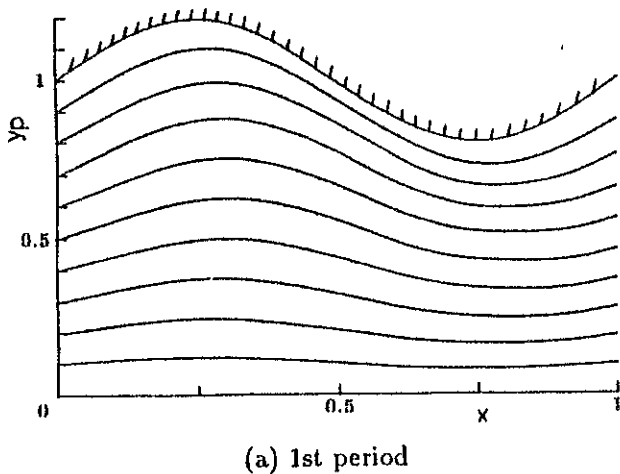


Fig.2 Particle trajectories (analytical result)
 $\alpha=0.1$ $\epsilon=0.2$ $R=20$ $N=0.02$

Since these migrations arise everywhere on the cross section of the channel, the results obtained can not be attributed to a poorness in modelling of the interaction between the fluid and the particle, for example, the effect of the side wall on the motion of the particle, such as that proposed by Saffman (1965), is not taken into account in the interaction term in Eqs. (4) and (5). Therefore, the lateral migration is concluded to be caused by the periodical curved wall.

MECHANISM OF LATERAL MIGRATION

The y component of the particle velocity,

which is directly related to the lateral migration, is given from Eq.(5) in the dimensional form as follows,

$$v_p = v_f - \frac{2a^2 p_p}{9p_f v} (v_p u_{px} + v_p v_{py}) \quad (17)$$

If both sides of this equation are averaged over one period, the following equation is derived,

$$\overline{v_p} = \frac{2a^2 p_p}{9p_f v} \overline{(u_p v_{px} + v_p v_{py})}, \quad (18)$$

where, the over bar denotes the mean value along the stream line over one period defined as

$$\overline{f} = \frac{k}{2\pi} \quad (19)$$

where, $y(x)$ denotes y coordinate of the stream line. The above averaged equation (18) is derived taking into account that $\overline{v_f}$ is equal to zero, because the fluid is always flowing in the x direction on average. Since the stream line in the approximation of the zeroth order is given as $y/h=C$, where C is arbitrary constant, the leading term on the right hand side of Eq.(18) is estimated using the zeroth order solution, Eqs. (11) and (12), as follows,

$$\overline{v_p} = 8 \frac{p_p a^2 Q^2}{p_f v} \frac{\overline{h^2 x - h h_{xx}}}{h^3} C^3 (1-C)^2 \quad (20)$$

If the amplitude c is very small compared with the width H of the channel, $\overline{(h^2 x - h h_{xx})}/h^3$ is estimated with $\{-cHk^2 \cos kx + c^2 k^2 (1 - 3\cos^2 kx) + \dots\}/H^3$. Thus, the leading term of $\overline{v_p}$ is obtained in the dimensional form as

$$\overline{v_p} = 4 \frac{p_p a^2 Q^2 \epsilon^2 k^2}{p_f v H^3} C^3 (1-C)^2 \quad (21)$$

Since the mean velocity $\overline{u_f}$ of the fluid in the

x direction is given with $6QC(1-C)/H$ in the zeroth approximation, the mean deviation $\overline{\delta y_p}$ of the trajectory of the particle in the lateral direction per period is found in the dimensional form as

$$\begin{aligned} \overline{\delta y_p} &= -\frac{2\pi/k}{\overline{u_f}} \\ &= -H \left\{ 12\pi^2 \frac{2p_p a^2}{9p_f H^2} \frac{Q}{v} \frac{H}{L} \frac{\epsilon^2}{H^2} C^2 (1-C) \right\} \quad (22) \end{aligned}$$

Since C is smaller than unity, the mean deviation $\overline{\delta y_p}$ is always negative, that is, the particles are pushed towards the flat wall with the y component of the inertia term of the fluid caused by the wavy channel. The value $H/\overline{\delta y_p}$ derived from Eq.(22) corresponding to the practical values of parameters, such as in the case of Fig.2, is of the order of 10. Therefore, the particles will reach the flat wall after they are conveyed in the fluid flow over the distance of several dozen periods, such as in the example shown in Fig.2. In the case of comparatively small Reynolds number, thus, the small particles are impossible to pass steadily through the channel with the wavy wall.

DEVIATION OF PARTICLE TRAJECTORY

The deviation Δy of the trajectory of a particle in the y direction per period is defined as

$$\Delta y = y_p(x + 2\pi/k) - y_p(x), \quad (23)$$

where, $y_p(x)$ is the y coordinate of the trajectory of the particle. Integrating Eq.(16) numerically over one period after substituting the approximate solutions with the degree of precision up to the third order of α ,

the deviation Δy is obtained easily. The deviation Δy is shown concretely in Fig.5, comparing with δy_p derived in the previous section from only the leading term and Δy_N derived from the completely numerical solution of the equations, (1)–(8), governing the fluid and the particle. Δy coincides fairly with Δy_N , and is also similar to δy_p qualitatively. Thus, the value of the deviation can be obtained using the approximate solution up to the third order with good precision.

The deviations Δy are shown in Fig.6, taking the Reynolds number as parameter. It is found from this figure that as the Reynolds number increases, the deviation changes from negative value to positive value in the vicinity of the central part of the channel. The trajectory with the deviation Δy equal to zero corresponds to that of the particle which passes steadily through the narrow channel.

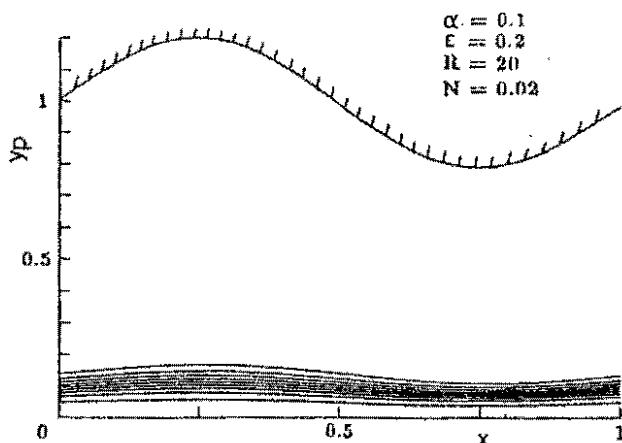


Fig.3 Particle trajectories over 30th period (numerical results)

Therefore, if the Reynolds number increases beyond a critical value, the particle can not be prevented from passing steadily through the channel with wavy wall. The states satisfying the critical condition $\Delta y = 0$

are shown in Fig.7

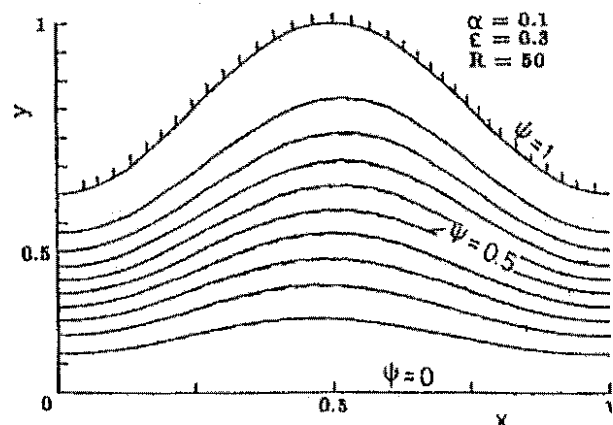


Fig.4 Stream line

(—: analytical —: numerical)

Fig.4 Stream line
(—: analytical ---: numerical)

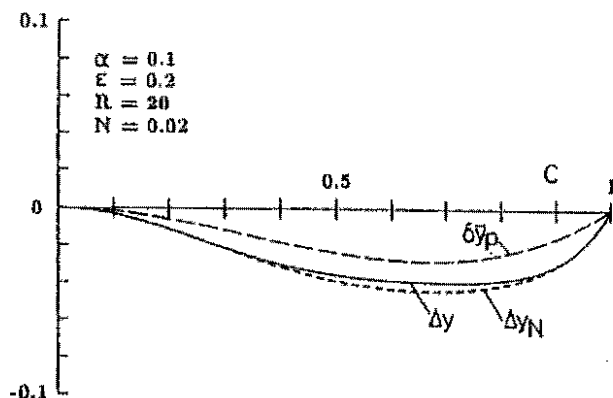


Fig.5 Deviation of Particle trajectory
(—: result based on approximate solution up to the third order of α —: result based on only the leading term —: result based on completely numerical solution)

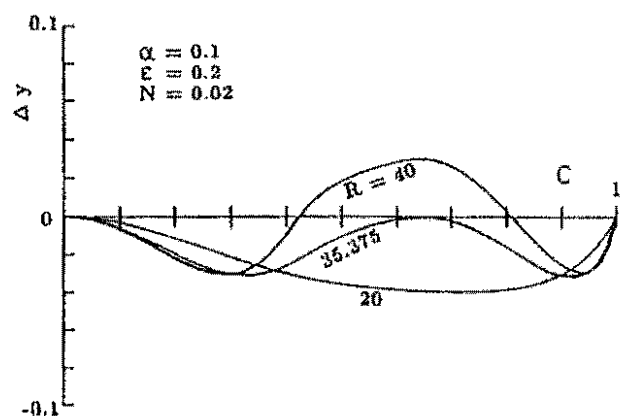


Fig.6 Effect of Reynolds number on deviation of trajectory

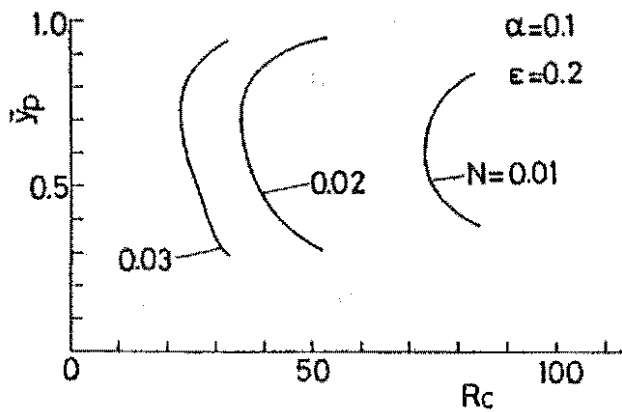


Fig.7 Region of no particle trajectory passing through (solid line denotes critical state, $\Delta y = 0$)

The motion of the small particle being conveyed in a steady viscous flow in a narrow channel consisting of a flat side wall and a wavy one under the interaction between the fluid and the particle according to the Stokes drag law is studied theoretically. The approximate solution of the particle velocity is found in the analytical form with the degree of precision up to the third order of the small aspect ratio. In the range of the comparatively small Reynolds number from zero to near forty, the particle is always pushed towards the flat wall. Thus, in this range, the particle can not pass steadily through the channel. However, as the Reynolds number increases beyond the critical value, the particle becomes possible to pass steadily through the channel. The migration of the particle in the lateral direction is explained analytically to arise through the inertia term of the fluid flow caused by the waviness of the side wall

of the channel.

REFERENCES

HASEGAWA, E and SAIKAI, M (1990) On the trajectories of a small particle passing through a narrow curved channel. *JSME Int J*, **33**(II), 241-248.

HASEGAWA, E, SAIKAI, M and OTOSHI, T (1991) The trajectories of a small particle in a steady flow through a two-dimensional curved channel. *Proc Gas-Solid Flows 1st ASME-JSME Fluids Eng Conf*, Portland, Oregon, FED **121**, 51-56.

HO, B P and LEAL, L G (1974) Inertial migration of rigid spheres in two-dimensional unidirectional flows. *J Fluid Mech*, **65**, 365-400.

OTOSHI, T (1992) Prevention of passing-through of a small particle in a narrow channel consisting of a plane wall and a periodically curved wall. Master Thesis, Keio University, Yokohama Japan (in Japanese).

SAFFMAN, P G (1965) The lift on a small sphere in a slow, shear flow. *J Fluid Mech*, **22**, 385-400.

SCHONBERG, J A and HINCH, E J (1989) Inertial migration of a sphere in Poiseuille flow. *J Fluid Mech*, **203**, 517-524.

VASSEUR, P and COX, R G (1976) The lateral migration of a spherical particle in two-dimensional shear flows. *J Fluid Mech*, **78**, 385-413.

ニワトリ筋胃の破砕力を利用した 徐放性スルファメトキサゾール製剤

Sustained Release Granules of Sulfamethoxazole for chicken Utilizing Frictional
Power of Gizzard

92404

発表学会名	Advances in the Delivery of Therapeutic and Diagnostic Agents '92
開催場所	オーストラリア国
発表年月日	1992年12月10日
発表者	星薬科大学 助教授 町田 良治
共同研究者	Kouko Hamamoto Ryoji Koike Tsuneji Nagai

発表の概要

食物を粉砕する筋胃の機能と微細化されなければ小腸に移行しない性質を利用し、ニワトリ用の徐放性製剤の開発を行い、*vitro* および *vivo* で評価した。モデル薬物としてニワトリに繁用されるスルファメトキサゾールを選び、エチルセルロースを用いて、顆粒を調製した。スルファメトキサゾールとエチルセルロースの1:1および1:2混合物からなる顆粒は溶出が極端に遅く、ニワトリに投与した際のAUCも粉末に比較して非常に小さい価であった。

そこでヒドロキシプロピルセルロースを添加したところ、溶出性も改善され、AUCにもその影響がみられたが、満足すべき結果ではなかった。しかしながら同じ顆粒を3倍量投与したところ、著しい生物学的利用能の改善（粉末の75%）が得られ、有効血中濃度は粉末の7倍も長い3.5日に達し、本製剤の有用性が立証された。
（プロシーディングのコピー添付）

Structure of digestive organ of chicken is quite characteristic. Food swallowed is stored in the crop for a while and passes through the glandular stomach which secrete digestive fluid, being crushed to paste in the gizzard before moving into small intestine.

Usually, the gizzard contains small stones which assist crushing of grain and so the frictional power in the gizzard can be estimated as very strong. Therefore, we designed a novel sustained release preparation for chicken which residents in the gizzard and releases drug gradually following the crushing. Considering the easiness of administration, we selected hard granules consisting of drug with polymers as the dosage form.

Sulfamethoxazole (SMX) was chosen as a model drug because it is administered practically to chickens. Granules with diameter of 3-5 mm were prepared by drying the mixture of SMX and ethanolic solution of ethyl cellulose (EC) alone or with addition of hydroxypropyl cellulose-H (HPC). At first, polymer was dissolved in small amount of ethanol, then SMX powder was mixed well and granules are formed. The wet granules were dried in air and then dried under vacuum for 6 hours at 60°C.

The granules were administered orally to female white leghorn chickens and plasma SMX concentrations were measured using HPLC over a period of 4 days. The amount

detected of N-acetyl-SMXs was very small, so it was converted and added into SMX concentration. The experiment was carried out by cross-over method at 2 weeks interval using 3 chickens as 1 group.

The granules consisting of SMX and EC alone (1:1 and 1:2 in weight ratio) seemed very tough and those $C_{\max}$ and AUC values decreased to approximately 5% and 20%, respectively, of those in SMX powder. However, $T_{\max}$ and MRT values increased with an increase of concentration of EC, suggesting a sustained release of SMX in vivo was brought about. Addition of HPC, a water-soluble polymer, to the granules brought about an improvement of $C_{\max}$ and AUC values, but the granules consisting of SMX (50%), EC (40%) and HPC (10%) gave the decreased values of $T_{\max}$ and MRT. This result support an existence of optimum adding ratio of HPC. The effect of HPC on the release of SMX from the granules was recognized also from the result of dissolution test

using a modified method of rotatory basket method in the 12th Japanese Pharmacopeia. When 300mg SMX/kg was administered as the granules consisting of SMX (50%), EC(47.5%) and HPC (2.5%), AUC value reached 75% of that in SMX powder. Moreover, the effective plasma concentration of SMX was maintained for approximately 3.5 days, which is 7 times longer than the ordinary administration of SMX powder.

The hard granules of SMX prepared in the present study seemed stay for long period in the gizzard by physiological function of chicken and release SMX until the complete crushing. This type of the dosage form is useful from a viewpoint of labor saving in poultry farming and additionally avoidance of unnecessary high plasma level of drugs. Though some hurdles still remain, the results suggest a possibility of development of sustained release dosage forms utilizing the frictional power of the gizzard.

セメント初期水和発熱速度のモデル化とその応用

A Mathematical Model on Rate of Heat Liberation

in Early Hydration of Portland Cement and Its Application

92405

発表学会名	第9回セメント化学国際会議
開催場所	インド
発表年月日	1992年11月22日
発表者	舞鶴工業高等専門学校 助教授 岡本 寛 昭
共同研究者	N. Itoh, S. Takahashi

発表の概要

Early hydration properties of cement are generally represented by the rate of heat liberation. They are very important properties to make clear reaction mechanism of cement, the development of strength and thermal stress of concrete. A mathematical model on the heat liberation curve has not been fully studied yet because it shows very complicated curve.

The present study has been carried out for the purpose of curve fitting by a mathematical model on rate of heat liberation in early hydration of portland cement. We propose the model combining hyperbolic function with logarithm. Furthermore we consider the application of it to estimation of shoulder, strength properties and heat quantity of hydration by specification.

1. Introduction

The knowledge on early hydration properties of cement has become very important to understand behavior of fresh concrete and early age concrete. Early hydration properties of cement are

generally represented by the rate of heat liberation. It is considered that the characteristic is highly relied upon with the development of a conduction calorimeter which can be measured with a high accuracy in recent years.

Time-history of the rate of heat liberation indicates very complicated curve which forms several peaks [1]. Study on modelling the heat liberation curve has not been fully carried out up to now [2].

The present study has been carried out for the purpose of curve fitting by a mathematical model on rate of heat liberation in early hydration of cement and of its application, selecting cement of four types the object of investigation. For this we propose the model combining hyperbolic function with logarithm.

The following items are investigated for the present study:

- (1) To examine agreement between measurement obtained from heat liberation test and calculation by proposed model.
- (2) To evaluate shoulder quantitatively.
- (3) To investigate relationship between strength and accumulated calorific value.

(4) To compare with heat quantity of hydration by JIS specification.

2. Mathematical Model on Rate of Heat Liberation

Generally, time-history curve of the rate of heat liberation in early hydration for portland cement is shown in Fig.1. Hydration process is divided into five stages as follows; the first stage is initial rapid reaction period, the second stage is induction period and it stops temporarily, the third stage is rate-increasing period, the fourth stage is deceleratory period so-called shoulder and the fifth stage is final period of slow reaction. In this curve, there are three peaks in which the first peak appears within about ten minutes, the second peak appears in about 8 hours and the third peak appears about 13 hours, after contact with water. The third peak approaches the second peak, and becomes relatively small but occasionally does not appear. accordingly, neglecting the third peak the first and the second peaks are considered as the object of the present study.

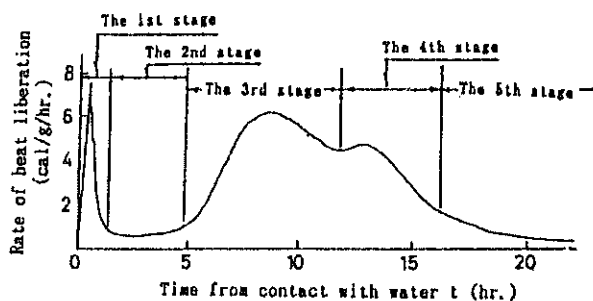


Fig.1 Schematic curve of rate heat liberation

Modelling on behavior investigates by two methods in which one applies rational formula by general law of nature or the other experi-

mental formula fitting the experimental results faithfully.

The present study depends on the method of the latter.

A typical relationship between the rate of heat liberation and the elapsed time from contact with water is shown in Fig.2, plotting semilog graph paper.

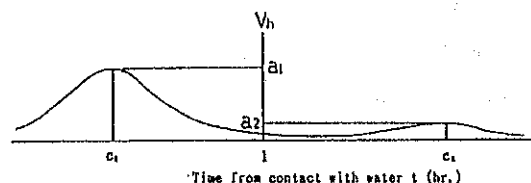


Fig.2 A typical curve of rate of heat liberation

As a result of many considerations, we introduce a mathematical model on the heat liberation curve in early hydration of cement as follows. It is the following equation combined hyperbolic function with logarithm.

$$V_h = a_1 \cdot \text{sech}\left\{b_1 \cdot \ln\left(\frac{t}{c_1}\right)\right\} + a_2 \cdot \text{sech}\left\{b_2 \cdot \ln\left(\frac{t}{c_2}\right)\right\} \cdots (1)$$

where, V_h : the rate of heat liberation(cal/g/hr.), t : the elapsed time from contact with water(hr.), a_1 : the maximum value of rate of heat liberation in the first peak(cal/g/hr.), b_1 : the degree of curvature in the first peak, c_1 : the arriving time of the first peak value(hr.), a_2 : the maximum value of rate of heat liberation in the second peak(cal/g/hr.), b_2 : the degree of curvature in the second peak, and c_2 : the arriving time of the first peak value(hr.). In this case, $t > 0$, $V_h > 0$; $a > 0$, $b > 0$, and $c > 0$. Six parameters in this model represent symbolical characteristics of a curve. Six parameters applying the data

obtained by conduction calorimeter of Eq.(1) were calculated by means of the method of non-linear least squares.

3. Experimental Method

Rate and amount of heat liberation were automatically measured by conduction micro calorimeter of twin-type within 48 hours. Cement was used four types which are ordinary portland cement, high-early-strength portland cement, moderate heat portland cement and blast-furnace slag cement. These chemical composition and physical properties are shown in Table 1. Tests were carried out on cement paste with water-cement ratio of 50% under curing temperature of 10°C, 20°C, 30°C and 40°C.

4. Results of Fitting of Proposal Model and Discussions

Experimental results of the rate of heat liberation and calculated results of time-history obtained by Eq.(1) are shown in Fig.3, on ordinary portland cement, under curing temperature of 20°C, 30°C and 40°C. Raising curing temperature, the peak becomes higher and its arrival time becomes faster.

Compared with cement of three types of

ordinary portland cement, high-early-strength portland cement, and moderate heat portland cement, under curing temperature of 30°C, they are shown in Fig.4.

They show therefore that calculated results much agree with experimental results. But as a result the difference between measured values and calculated values was observed in

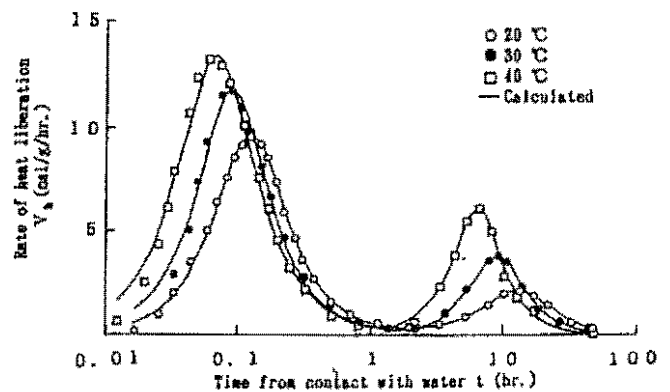


Fig.3 Heat liberation curves of ordinary portland cement

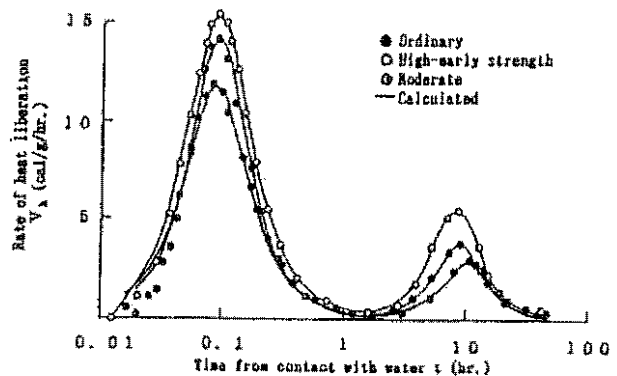


Fig.4 Heat liberation curves of various cement under temperature of 30°C

Table 1 Chemical composition and physical properties of cement

Type of cement	Chemical composition (%)										Physical properties	
	ig.loss	insol.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	S.G. *	Bl. * *
Ordinary	1.1	0.3	21.4	5.1	2.9	64.3	1.6	2.1	0.33	0.60	3.15	3330
High-early	0.9	0.0	20.5	4.8	2.7	65.4	1.6	2.7	0.21	0.24	3.14	4340
Moderate	0.7	0.1	23.1	3.7	3.9	63.4	1.6	2.0	0.08	0.48	3.20	3400
Blast-furnace	0.6	0.1	27.3	10.3	1.5	52.3	4.0	1.9	0.27	0.52	3.01	3970

* Specific gravity

* * Blaine specific surface(cm²/g)

the start of the first peak, because a apparatus used for this study possessed a large time constant. Other results also showed a same tendency as above.

Six parameters and accuracy of Eq.(1) to experimental results are indicated in Table 2. In this study, accuracy is calculated by Eq(2),

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum (V_{mi} - V_{ci})^2} \quad (2)$$

where, S : square root of unbiased variance(cal/g/hr.), n : number of the data, p : number of parameter, V_{mi} : experimental value, and V_{ci} : estimated value.

Curvature in the second peak of curve is given by the following formula.

$$K_2 = a_2 \cdot (b_2/c_2)^2 \quad (3)$$

where, K_2 : curvature of the second peak of curve.

These calculated results are also indicated in Table 2.

Parameters a_1 , a_2 and b_2 increased, and c_1 and c_2 decreased, with the rise of curing temperature, but parameter b_1 failed to show

a certain tendency. S which represents standard deviation ranges from 0.093 to 0.391 cal/g/hr.

Curvature which represents the peak intensity increased with the rise of curing temperature as shown Fig.5.

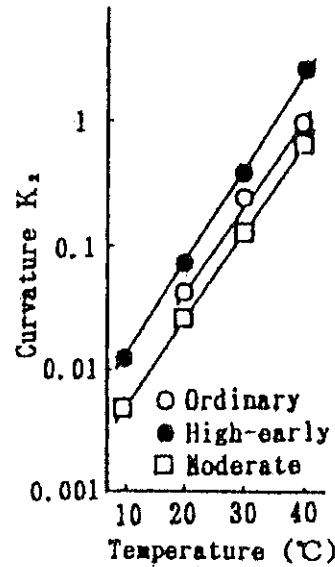


Fig.5 Curvature of the second peak

Consequently, it is recognized that the model proposed in this study fits the heat liberation curve of portland cement well.

Table 2 Calculated results by proposed model

Type of cement	Curing temp.	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2	K_2	S
Ordinary	20	9.59	1.75	0.125	2.09	1.90	13.0	4.45×10^{-2}	0.093
	30	11.8	1.80	0.090	3.77	2.33	8.97	0.254	0.230
	40	13.4	1.63	0.069	6.02	2.59	6.36	1.00	0.350
High-early	10	5.24	1.65	0.276	1.62	1.87	21.1	1.26×10^{-2}	0.250
	20	10.1	1.85	0.151	3.10	2.01	13.1	7.31×10^{-2}	0.164
	30	15.4	1.77	0.093	5.59	2.30	8.60	0.398	0.202
	40	23.9	1.69	0.067	10.4	2.58	5.18	2.58	0.391
Moderate	10	5.30	1.98	0.278	0.87	1.66	21.9	4.99×10^{-2}	0.133
	20	10.3	2.12	0.145	1.68	1.89	14.7	2.77×10^{-2}	0.135
	30	14.1	1.93	0.095	2.99	2.26	10.8	0.131	0.246
	40	14.0	1.82	0.074	5.04	3.00	8.24	0.668	0.357

5. Evaluation of Shoulder on Blast-furnace Slag Cement

It is necessary to evaluate quantitatively the shoulder which associates with the conversion of AFt phase into AFm phase. Therefore, we propose the following method. Primarily, the above calculation by Eq.(1) is carried out except the data at the interval of shoulder. Next, we obtain the area estimated by using the value subtracted the calculated value from the measured value, at the interval, as shown in Fig.6. Then calorific power of shoulder can be evaluated by the subtracted area.

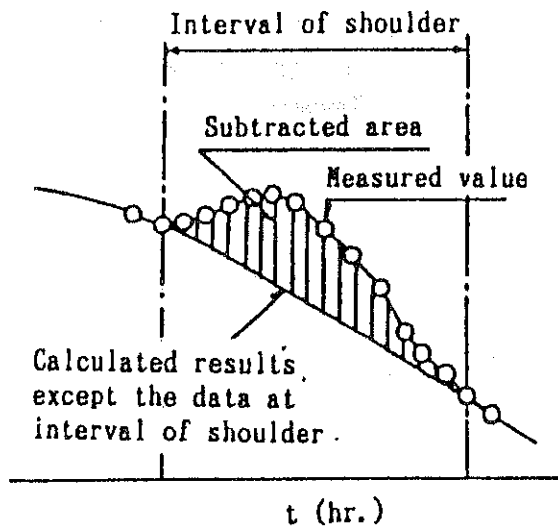


Fig.6 Evaluation of shoulder

The heat liberation curves of blast-furnace slag cement are shown in Fig.7.

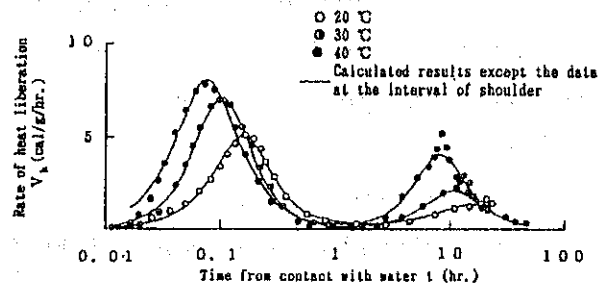


Fig.7 Heat liberation curves of blast-furnace slag cement

Parameters and calorific power of shoulder by the subtracted area are indicated in Table 3. As curing temperature increased, calorific power of shoulder increased.

6. Strength and Accumulated Calorific Value

As an engineering application of this modeling, it investigates relationship between the accumulated calorific value obtained by calculation and the compressive strength by JIS specification at early age. This relationship is shown in Fig.8, at the age of 3 days and 7 days. In consequence, it obtained a good linearity.

7. Comparison with Heat of Hydration by Dissolution Heat Method

As compared with heat quantity of hydration by dissolution heat method of JIS specification and the accumulated calorific value obtained by this model, it is indicated in Fig. 9, at 7 days, under curing temperature of

Table 3 Parameters and calorific power of shoulder on blast-furnace slag cement

Curing temp.	Parameters								Calorific power of shoulder(cal/g)
	a_1	b_1	c_1	a_2	b_2	c_2	K_2	S	
20	5.07	1.93	0.160	1.31	1.33	19.2	6.74×10^{-3}	0.129	0.664
30	7.19	1.91	0.104	2.12	1.88	11.2	5.94×10^{-2}	0.140	2.35
40	8.07	1.76	0.079	4.03	2.16	8.31	0.274	0.243	2.82

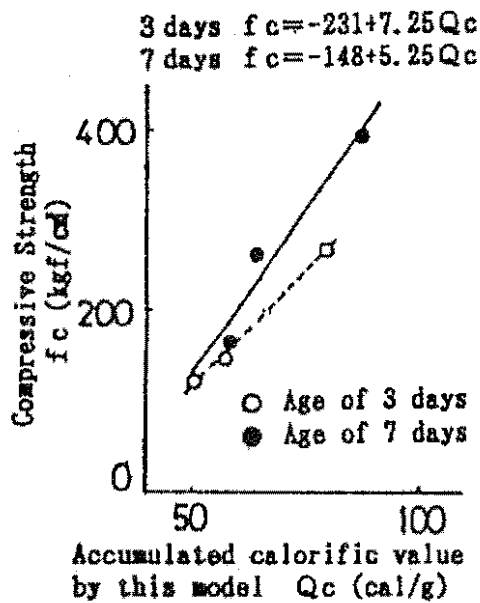


Fig.8 Relationship between strength and accumulated calorific value

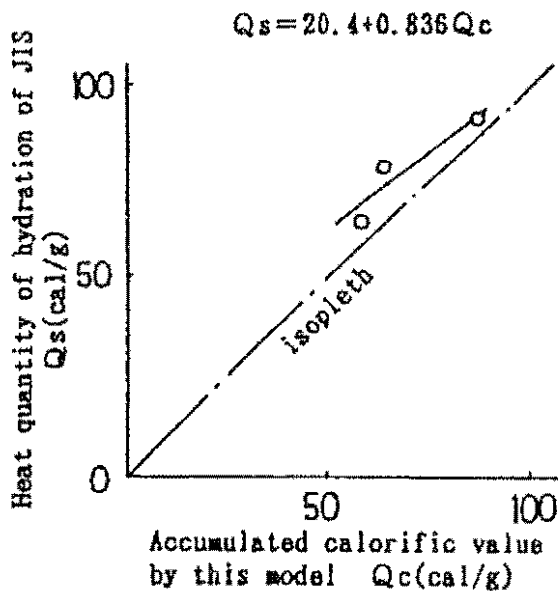


Fig.9 Comparison of heat quantity of liberation

20°C. Theoretically, both are equal. It gives approximately straight line, and approaches the isopleth.

8. Conclusions

Conclusions obtained from the present study are as follows :

- (1) On the heat liberation curve in early hydration, the proposed model agrees with experimental results on portland cement of three types, except for the difference in the start of the first peak.
- (2) Six parameters in this model represent symbolical characteristics of a curve.
- (3) Calorific power of shoulder can be evaluated by applying this model.
- (4) Relationship between accumulated calorific value and strength at early age is in proportion.
- (5) As compared with heat quantity of hydration by dissolution heat method of JIS specification and the accumulated calorific value obtained by this model, its relationship is shown by linearity.

References

- [1] Taylor, H.F.W. : Cement Chemistry, Academic Press, pp.226-242, 1990
- [2] Pommersheim, J. and Clifton, J.R. : Mathematical Models of Cement Hydration, Cements Research Progress, pp.281-307, 1979

イースパートによる一成分系トナーの帯電特性

Tribocharging of Mono-Component Toner for Analyzing

Charge Distributions by E-Spart Analyzer

92406

発表学会名	Advances in Non-Impact Printing Technologies
開催場所	米国
発表年月日	1992年10月25日～30日
発表者	日本工業大学 大学院 工学研究科 電気工学専攻 岡田 修 宏
共同研究者	Noboru Kutsuwada, Takashi Sugai, Harunobu Izawa, Youichi Nakamura, Shuji Sasabe, M.K. Mazumder, and Tadaichi Murata

発表の概要

近年、記録速度、記録品質等の点で、優れる電子写真記録は、複写機だけでなく多様な用途に応用されてきている。しかし、家庭向けには、装置の小型化、操作性の簡素化が必要なため、現像器から感光体への搬送媒体にキャリアを必要とする2成分現像法は適当でなく、1成分現像法が使用され、その研究が盛んにされつつある。本発表では、1成分現像剤の帯電量をレーザードップラー式粒子帯電量測定装置を用いて測定し検討したので報告する。

INTRODUCTION

Recently, the demand for mono-component toner has increased because of the convenience of its treatment in the development process. It is well known that there is a remarkable effect of the electric charge and particle size of toner particle on a quality of image obtained in the electrophotographic process. In this paper, the results obtained by a new technique are reported using the developer/charging device which incorporates a magnetic feeder with blade and a rotating conductive photoconducting transparent

drum reported in preceding study. The evaluation of electric charge of mono-component toner before and after developing process is discussed.

EXPERIMENTAL

Toner supply

In the case of evaluation of the electric charge of toner before and after the development process, the respective methods should be accepted to make the supply of toner particle from develop roller and photoconductive to a measuring system. For the evaluation of electric charge of toner before the development process, direct supply of the (toner) particle from develop roller to measuring system was carried out using the equipment illustrated in Fig.1. As shown in Fig.1, feeding equipment of toner to the measuring system consists of fixed plastic magnets, rotating sleeve ring and blade. The toner particles on the sleeve ring are separated from its surface by compressed N_2 gas. The separated toner particles are passing through the measuring system. For the evaluation of electric charge of toner after devel-

oping, a supply of toner particle from photoconductive drum to the measuring system was carried out using the equipment illustrated in Fig.2.

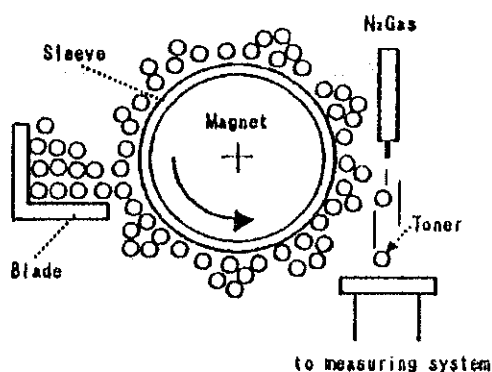


Fig 1. Direct supply from develop roller.

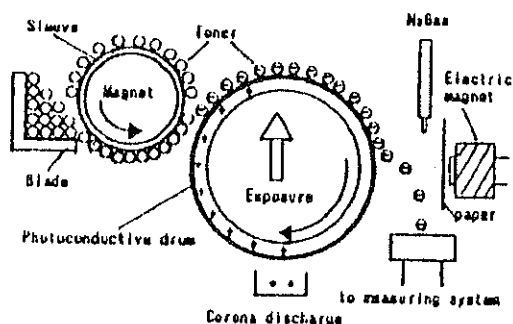


Fig 2. Illustration of sample feeding unit.

The photoconductive drum illustrated in Fig.2 is constructed with a transparent glass cylinder coated by transparent tin oxide electric conductor and an organic photoconductor film, phthalcyanine, layer by layer. During the operation an exposure of light was made from the light source, a halogen lamp, placed at the center of drum. Some amount of monocomponent toner on the blade was moved in the dark to the sleeve surface of the magnetic roller according to the movement of its magnetic field, then a part of the toner on the roller was transferred

on the photoconductive drum surface; finally the toner sample on the drum was introduced into measuring system after the exposure of light. In this method, the effect of residual charge at the photoconductive layer was almost eliminated by exposure of light.

EXPERIMENTAL CONDITIONS

The blade was made from Bakelite. The revolution of the developing sleeve ring was changed from 50r.p.m. to 500r.p.m. The thickness of the organic photoconductor film was $50\mu\text{m}$. The electrodes of corona charger were a couple of tungsten wires. Applied voltage between these electrodes was 1600V. Action of electric magnet was interrupted by a 1 sec interval. The commercial mono-component developer for head fixing toner (particle size distribution $8\text{--}20\mu\text{m}$) was used as the sample. The pressure of N_2 gas was $0.1\text{kg}/\text{cm}^2$ and flow rate was $200\text{cc}/\text{min}$.

Charging model of mono-component toners

The charging model of mono-component toner before and after development is illustrated in Fig.3. The upper part in Fig.3. demonstrates the gathering of toner particles moving with the rotating sleeve ring before development, and the lower part demonstrates the layer of toner on the photoconductive drum surface after development.

Where : a, b, c, x... The charge quality of a toner particle.

Relation of charging quantity

$$a < b < c$$

x : no saturation electric pole is not determined and based on a few assumption.

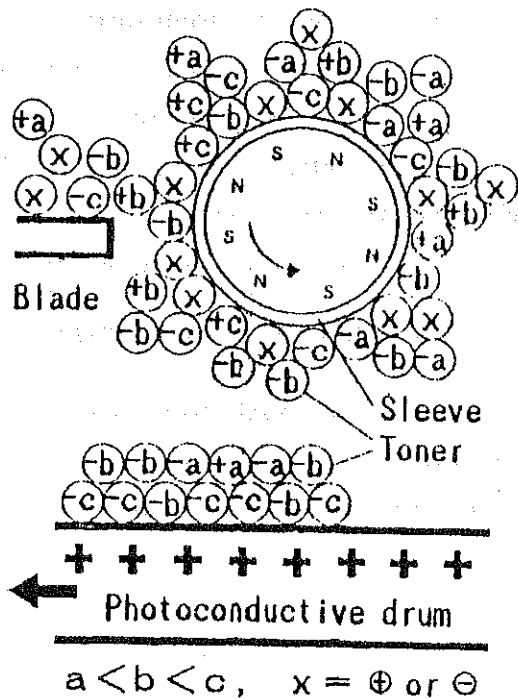


Fig 3. Charging model of mono-component toner.

RESULTS AND DISCUSSION

Charging

As shown in Fig.3, it is evident that the adherence of negatively charged toner and positively charged toner on the sleeve ring of a magnetic roller took place by its magnetic field since the mono-component toner behaves itself as a magnetic material. And the adherence of toner on the surface of photoconductive drum should be limited to the adherence of toner having a negative charge because of the positive charge of the photoconductive drum surface. Fig.4 shows the q/d distribution model of mono-component toner as :

- (a) the q/d distribution before developer.
- (b) the q/d distribution after developer.
- (c) the q/d distribution is not good developer.

(Negative toner)

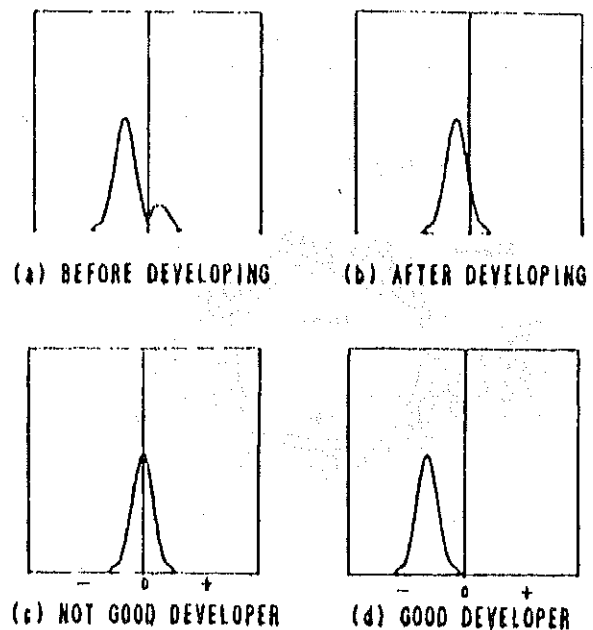


Fig 4. q/d distribution model of mono-component toner.

- (d) the q/d distribution is good developer.

To confirm the charging property of a photoconductive drum using a transparent electrode the surface potential (in V) of the photoconductive drum, duration (ins) of period of charging by corona-charger, and decay in dark and under the exposure of light was plotted in Fig.5. When the photoconductive drum was charged up by corona-

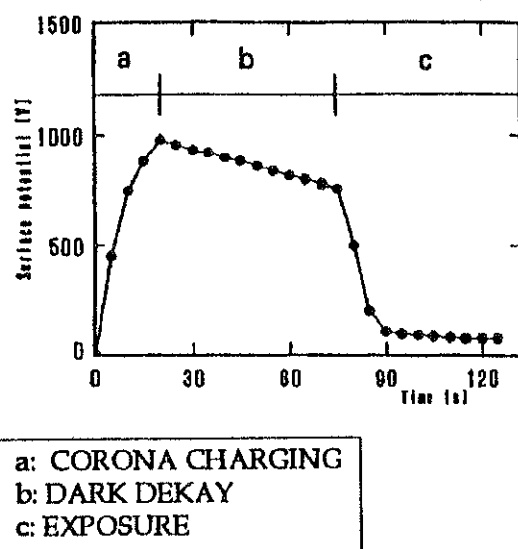


Fig 5. Charging property of photoconductive drum.

charger(applied potential ; 5kV) the surface potential of the drum reached to 1000V. Favorable behavior of the photoconductive drum was indicated from the observation of gradual decay in darkness and a step decrease to zero volt by exposure of light. The dependence of the rate of revolution of the develop roller on the electric charge of its surface was plotted in Fig.6. As shown in Fig. 6 the electric charge of the roller increased in accordance with the increase of the rate of

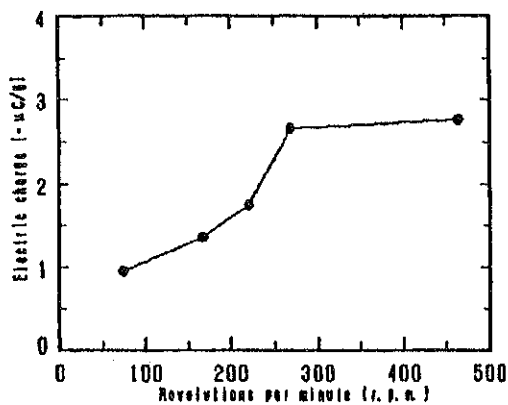


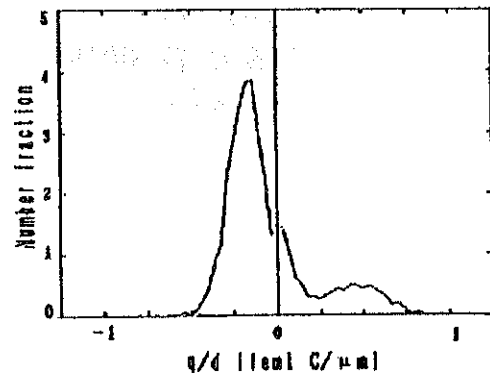
Fig 6. Revolutions per minute of develop roller dependence electric charge.

revolution of the roller in the range from 70 to 280 r.p.m., and the limiting value of electric charge was conserved over 280 r.p.m. In Fig. 7, q/d distribution of mono-component toner as measured by the E-SPART analyzer is shown as :

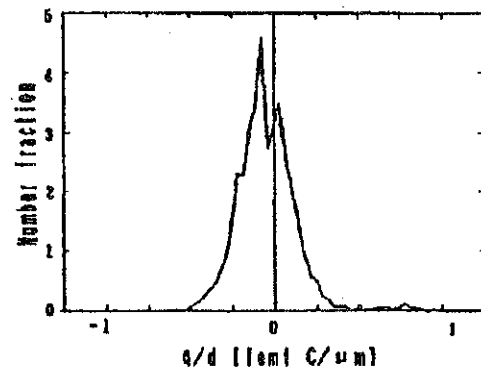
- (a) q/d distribution of mono-component toner to direct supply from magnetic roller before developing.
- (b) q/d distribution of mono-component toner to device supply from photoconductor after developint.(unused blabe)
- (c) q/d distribution of mono-component

toner to device supply from photoconductor after developing. (used blade, blade gap 0.5mm)

- (d) q/d distribution of mono-component toner to device supply from photoconductor after developing. (used blade, blade gap 0.1mm)

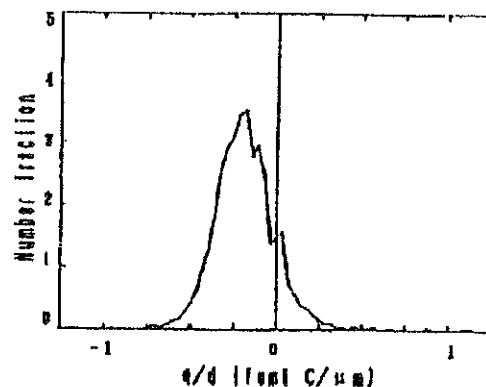


(a) BEFORE DEVELOPING



(b) AFTER DEVELOPING

UNUSED BLADE



(c) AFTER DEVELOPING

BLADE GAP: 0.5[mm]

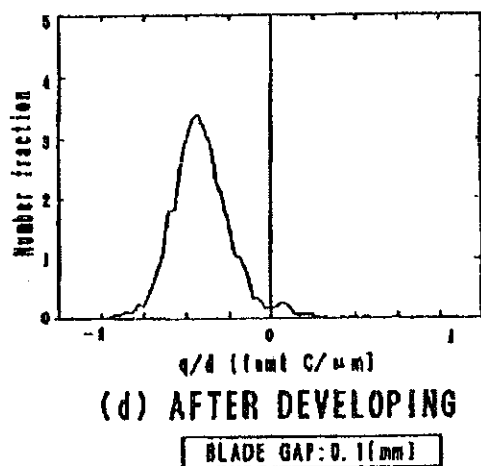


Fig 7. q/d distribution of mono-component toner.

SUMMARY

The behaviour of mono-component toner in the developing process was successfully explained from the accurate and reproducible measurement of electric charge distribution of toner before and after development employing the magnetic

roller and photoconductive drum as a part of toner supply to the measuring system combined with E-SPART analyzer.

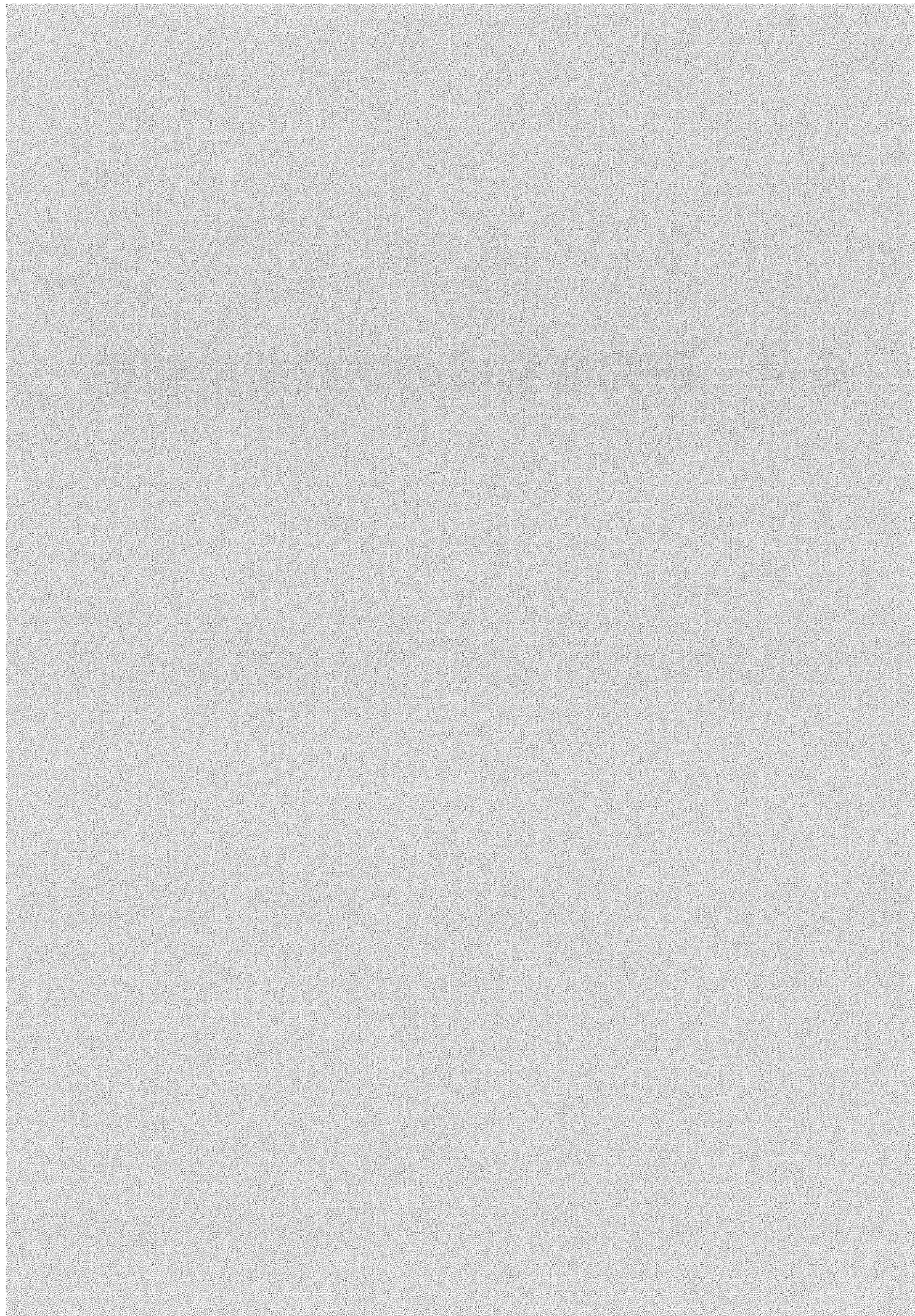
ACKNOWLEDGMENT

We would like to express our sincere thanks to Prof. T.Sekine for his helpful advice.

REFERENCE

1. N.Yoshimura, N.Okada, N.Kutsuwada, S.Sasabe, M.K. Mazumder "Japan Hardcopy'91. Amm. Conf. of Soc. Electrophotography Japan. July 8-10, 1991, TOKYO, p.29
2. N.Okada, T.Sugai, H.Izawa, S.Sasabe, M.K.Mazumder "Japan Hard copy'92" Amm. Conf. of Soc. Electrophotography Japan. July 6-8, 1992 TOKYO p. 105

6-4 研究者育成の助成成果報告



研究者育成のための助成報告書

92501

研究テーマ名 直接打錠をめざした新規コントロールリリースマトリックス基剤の開発
 申請者 林 紫 朗
 岐阜薬科大学製剤学研究室
 研究の直接の指導者 川 島 嘉 明 教授

研究成果の概要

錠剤は医薬品製剤の中で最も多く生産されている代表的な製剤で、一般にリザーバー型及びマトリックス型に大別される。製剤工程の自動化 (Factory Automation) プロセスの効率化の観点からみると、直接打錠法による工程数の少ないマトリックス型が有利であり、且つ水分や熱に対する化学的安定性を確保しやすい利点を有する。本研究では粒子設計による徐放性機能を持つ流動性に優れた新規直接打錠用コントロールリリースマトリックス基剤を開発した。セルロース系誘導体である微結晶セルロース (PH101) 及びゲル形成機能を有する水溶性高分子 (HPMC) を組み合わせ、溶液噴霧乾燥法により流動性に優れた新規コントロールリリースマトリックス基剤 (機能化粒子) を調製した。この基剤より製した錠剤の薬物溶出速度は基剤中での高分子の配合比及び基剤の添加量により任意にコントロールすることができた。錠剤中の HPMC の含量が 5 % 以上になると徐放性を示し、5 % 以下になると速放性を示すことが判明した。又、薬物粉末との物理混合品はロータリー連続打錠機により直接打錠できることを明らかにした。

研究者育成のための助成報告書

92502

研究テーマ名 単位操作中における粒子形状変化に関する研究
 申請者 福 井 国 博
 京都大学工学部化学工学教室
 研究の直接の指導者 増 田 弘 昭 教授

研究成果の概要

表面官能基の異なる三酸化二アンチモン粉体を高速気流により様々な材質の衝突板に衝突させる実験を行い、衝突板上に形成された粒子の堆積層の状態や衝突後の粒子の粒度分布などの粒子の性状の変化について検討した。

その結果、粒子の衝突速度が遅い場合、粒子は破碎され、粒径が小さくなるのに対し、衝突速度が速くなると、破碎された粒子同士が溶着し、造粒され、粒径は大きくなる事がわかった。また、

溶着が起こっているか否かによって、堆積層の形態も異なる事が確認された。

さらに、表面官能基の違いによって、粒子が溶着を起こし始める衝突速度、結晶構造の変化の仕方が異なる事も明かとなり、表面状態を変える事により粒子複合化に要するエネルギーを減少させる事が可能である事が示唆できた。また、衝突板材質によっても、粒子が溶着を起こし始める衝突速度が異なる事がわかった。

研究者育成のための助成報告書

92503

研究テーマ名 IV族半導体の粉体および微粒子の光物性

申請者 山本 愛士

筑波大学物理学系外本研究室

研究の直接の指導者 舩本 泰章 教授

研究成果の概要

近年、Si や Ge のような間接遷移型半導体を粉体化することにより可視発光が観測され、その研究が非常に活発に行われている。我々は、その可視発光メカニズムを解明するため、ラマン散乱分光法を用いて Si 微粒子における格子の振る舞いを調べた。微粒子中の光学フォノンは、閉じ込め効果により粒径が小さくなるに従い、ラマンスペクトルのピーク位置は低波数シフトし、ブロードになることが一般に知られている。本研究では、母体の影響の無い微粒子を使用したところ、粒径の最も小さな微粒子においてラマンスペクトルのピークは高波数シフトし、幅は減少するという異常が観測された。この異常は、LO 及び TO フォノンの両者の分散曲線を考慮したモデルにより、説明することが可能である事を示した。この考え方により、他の研究者のこれまでの実験結果も矛盾なく説明できることから、我々の提案した微粒子におけるラマン散乱の取扱い方法の、妥当性を示した。

研究者育成のための助成報告書

92504

研究テーマ名 メカニカルアロイング法で作製した Al-Ni-Ti 合金と
RE-Fe-N 化合物の特性

申請者 五日市 剛

豊橋技術科学大学大学院工学研究科

研究の直接の指導者 梅本 実 助教授

研究成果の概要

非鉄純金属として、また合金として最もよく使用されている Al-Ni-Ti の 2 元および 3 元系を取

り上げ、MA による合金化の素過程、アモルファス化、化合物化を詳細に観察した。特に、MA によりアモルファス化が起こる組成範囲や MA 条件を 3 元系において明らかにし、混合エンタルピーとアモルファス化、化合物化の関係を解明した。また、MA 粉末における高密度の欠陥に起因する拡散の高速化を利用した低温状態図の決定法を提案し、その具体的有効性を Ni-Ti 系において提示した。

本研究では更に、MA 法の有効活用の例として、希土類窒化物磁石を取り上げ、MA 過程による結晶粒微細化効果により保磁力が飛躍的に向上することを実験的に示した。

研究者育成のための助成報告書

92505

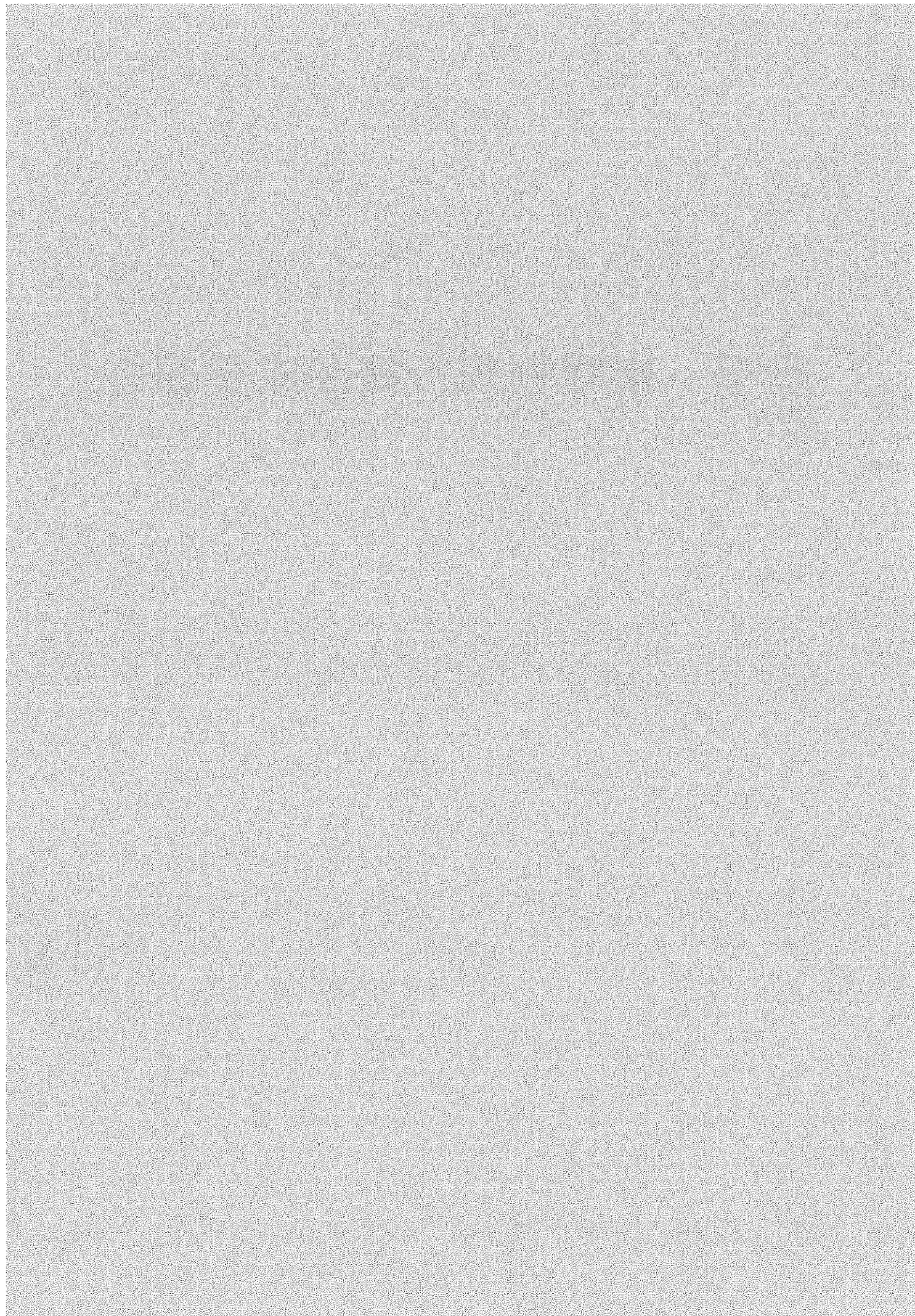
研究テーマ名	ボールミルによる砕料の微粉碎性評価
申請者	小竹直哉
	山形大学工学部物質工学科
研究の直接の指導者	神田良照教授

研究成果の概要

本研究では微粒子製造法の一つである粉碎操作によりサブミクロン粒子の生成と砕料の微粉碎性を操作条件の影響ならびに Bond の Work Index について検討した。実験では転動ミルを使用し、砕料に石英ガラスを用いて回分式粉碎を行い、以下のような知見を得た。

- 1) 砕料質量、ボール充てん質量の条件が砕料の微粉碎性に及ぼす影響について検討した結果、サブミクロン粒子の生成に最適な操作条件は粉碎時間により変化するが、粉碎時間の増加とともに次第に一定となった。さらにボール径の影響について調べ、砕料質量あるいは粉碎時間によりサブミクロン粒子の生成に有効なボール径が異なることがわかった。また、これらの検討を進める際に砕成物をメディアン径により評価したが、上述の操作条件に依らず粉碎の進行とともにほぼ一定になることが認められた。
- 2) 砕料の粉碎抵抗を表す Work Index に関して検討した結果、Bond により指摘された粒子径 $71\mu\text{m}$ より細かい $20\mu\text{m}$ 以下の微粉域において分級粒子径による変化を見いだすことができた。そして、この微粉域の Work Index に関していくつかの補正を試み、適切な補正を行うことにより砕料の微粉碎性の評価が可能であることがわかった。

6-5 出版物刊行援助成果報告



KONA POWDER AND PARTICLE No. 10(1992)の発行

Publishment of "KONA" No. 10(1992)

92601

編集・発行者	粉体技術談話会
発行日	平成4年12月28日
発行部数および頁数	2000部 202頁
申請者	粉体技術談話会会長 吉岡直哉

出版物刊行の概要と成果

“KONA”誌は、1983年（昭和58年）日本国内で日本語で発表された優れた粉体工学に関する研究論文を広く海外へ紹介するため英語に翻訳し、国際的な技術交流と我が国の粉体工学の発展のため粉体技術談話会の事業の一環として生まれた。その後年1回の発行を重ね、1990年（昭和65年）編集方針を変え、国際化を図ってきた。即ち、日本で発表された優れた研究論文の転載だけでなく、粉体の科学や技術に関する最近の注目すべき研究成果や技術報告を世界の各地域より集め、これを英語のオリジナル論文や解説記事の形で年1回発行し、粉体関係の研究者・技術者に無償で配布することとした。そのため編集体制も変え、アジアブロック、ヨー

ロッパブロックおよびアメリカブロックそれぞれに“KONA”編集委員会を組織し、各ブロック編集委員会で“KONA”誌掲載論文の審査を行うこととした。

今回発行した KONA No. 11(1992)は、19編の論文と各種 Information 記事からなり、世界の各地より投稿されている。

論文の内容は、Review 論文（オリジナル）6編、オリジナルの研究論文6編、翻訳した研究論文7編である。次頁に目次を示す。

配布については、アジア、ヨーロッパおよびアメリカブロック KONA 編集委員会事務局が担当し、アジアブックでは500部、アメリカブロック650部、ヨーロッパブロック530部を粉体関係の研究者・技術者に無償で配布した。

Contents

<Review>

- Tomography for Improving the Design and Control of Particulate Processing Systems F. J. Dickin, T. Dyakowski, ...4
S. L. McKee, R. A. Williams,
R. C. Waterfall, C. G. Xie
and M. S. Beck
- Mechanically Induced Reactivity of Solids U. Steinike and 15
H. -Peter Hennig
- Growth Forms of Crystals : Possible Implications for Powder Technology P. Bennema 25
- Hydrodynamics and Heat Transfer to Vertically Flowing Gas-Solids Suspensions Y. Molodtsov 41
- Environmental Effects on Friction and wear of Ceramics S. Sasaki 58
- Microencapsulation : The Creation of Synthetic Fine Particles With Specified Properties B. H. Kaye 65

<Original Research Paper>

- Pore Size Distribution of Cast, Compressed and Lightly Sintered Alumina with Preliminary Mechanical Treatments K. Kobayashi and M. Senna 83
C. Bernhardt and T. Zschoge
- Applications of X-ray computed Tomography in Particulate systems C. L. Lin, J. D. Miller, ...88
and A. Cortes
- Computer Simulation of Flow Processes in Fluidized Bed Reactors B. H. Hjertager and 96
A. Samuelsenberg
- Slot Flow Metering : Fundamental Investigations, Pilot-Scale Tests and Industrial Prototype B. J. Harris, C. E. Davies, ...104
and J. F. Davidson
- Channel Flow T. P. Meloy, M. C. Williams 113
P. Bevilacqua and G. Ferrara
- Preparation of Electrically Conductive Particles by Dry Coating and Evaluation of Fine Particle Dispersion K. Terashita and K. Miyanami 120
M. Higashi

<Translated Research Paper>

- Simulation of Aggregate Packing and Analysis of Aggregating Process of Ultra-Fine Powder by Brownian Dynamic Method H. Kamiya and G. Jimbo 131
- Free Settling Cylindrical Particles in Stagnant water F. Saito, K. Arai and M. Kamiwano 145
- Measurement of the Contact Potential Difference between a Powder Bed and a Metal H. Yoshida, T. Fukuzono, ...154
and H. Masuda
- A Method for Detecting Small Vibrations of Particles by LDV for Particle Size and Electrostatic Charge Measurements Y. Nakajima and T. Sato 161
- Instantaneous Measurement of Particle Size and Flow Rate by the Parameters of Impact Sound between Particles and a Circular Plate J. Hidaka, A. Simosoka, ...175
H. Ito and S. Miwa
- Separation of Asbestos Fibers by Length —Procedure for Obtaining Different—length Samples for Biological Experiments— T. Myojo and N. Kohyama 184
- Fabrication of Al₂O₃/W Nanocomposites T. Sekino, A. Nakahira 192
K. Niihara, and M. Nawa

• Information Articles

See page 153 for description of cover photograph

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 1 1993 年報

1994年3月発行

発行所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

編集発行責任者 事務局長 中 川 文 雄

〒573 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地

TEL. 0720(67)1686

FAX. 0720(67)1658

印刷所 ナニワ印刷株式会社

〒530 大阪市北区天満1丁目9番19号

TEL. 06(351)7271
