

**ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA
POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION**
No.11 2003 年 報

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
Hirakata-Shi Osaka 573-1132 Japan.

■設立の趣旨

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

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

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

（設立 平成3年12月20日）

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

理事長 細 川 益 男

目 次

「平成15年度助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶……………理 事 長 細川益男…………	1
1. 事業内容と実施状況の概要……………	2
2. 役員等名簿……………	6
3. 平成15年度助成・顕彰事業……………	8
4. 研究成果等報告（概要）……………	13
4-1 研究助成成果報告……………	17
4-2 海外渡航者援助成果報告……………	169
4-3 研究者育成のための助成成果報告……………	177
4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告……………	191

■財団の贈呈式における理事長挨拶*



当財団は「粉体工学の振興」を目的とする非常にユニークな財団といえるかと思います。と申しますのは、当財団は、“粉体工学”という特化した学問分野に限って、その発展に貢献しようとしているからであります。粉体工学関連の研究助成等の事業のほかに、財団の自主事業と致しまして、「粉体工学に関する講演討論会」を毎年開催し、また、粉体工学に関して今や国際的に高い評価を得ています英文学術誌の「KONA」も毎年発行致しております。

ところで、これらの事業に要する資金は、私どもが出しました13億円の基本財産の運用収益によって賄われております。しかし、銀行金利が大幅に低下しております中で、財団としましては、基本財産の運用に鋭意努力をして参りまして、この数年、ほぼ安定して助成事業を続けることができますことは、私共と致しましても非常に喜ばしいことと思っております。

ちなみに、これまで当財団が行ってまいりました助成等の総額は12年間で、総額が約4億4000万円、件数にして約500件にのぼっております。当財団の粉体工学への熱い思い入れをご理解いただければ幸いに存じます。

さて、当財団の助成事業の公募に対しまして、応募される方々の研究領域は、最近では、実に広範囲にわたっております。

このように広範囲にわたる研究の申請書類を、選考委員の先生がたに審査していただくのですが、その時期が、毎年、夏の暑いさなかでございまして、しかも、多数の広範囲にわたる研究の申請書類を一定期間内に審査しなければならないものですから、選考委員の先生方には、大変なご苦勞をお掛けしているところであります。

このようにして、選考委員の先生による厳正かつ公正な審査を経まして、助成金・援助金・褒賞金をお受けになる皆様、ならびに、理事会で推薦され特別枠での助成金を受けられる皆様に、ここに、心からお慶びの意を表したいと存じます。

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

理 事 長 細 川 益 男

（ホソカワミクロン株式会社）
代表取締役社長

*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 平成15年度助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋

■ 1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

当財団は粉体工学の振興を目的として6種の助成・褒賞事業と2種の自主事業を実施しております。その概要は下記の通りです。

I. 助成・褒賞事業

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

尚、上記の助成等の公募期間は5月下旬から7月31日まで、採否の決定時期は11月下旬、助成金等の贈呈は翌年の1月となります。

II. その他の事業（財団自主事業）

事業の種類	事業内容の概要
粉体工学に関する講演討論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについての研究者・技術者による講演と討論の会。年1回、東京・大阪で隔年開催。 定員約200名、1部招待、公開。
粉体工学に関する英文学術誌KONAの発行	粉体工学に関する国際的学術誌。 年1回発行、内容はレビュー及び研究論文約20報を含む。(約200ページ) 発行部数1000～1300部、世界の学者、研究者、図書館へ無償で配布。ホームページ (http://www.kona.or.jp) に掲載。

上記の諸事業は、事業年度ごとに理事会、評議員会の審議承認を得ておこないます。本年度の事業内容の詳細は各事業種目について■3.に記載しております。

1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(単位：千円)

平成 年度	研究助成			KONA 賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応 募 件 数	採 択 件数	助成金額	応 募 件 数	採 択 件数	助成金額	応 募 件 数	採 択 件数	助成金額	応 募 件 数	採 択 件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200
H 8	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	(応募せず)		
H 9	57	29	18,000	5	2	2,000	8	5	1,500	0	0	0
H 10	66	25	17,800	5	2	2,000	7	3	900	0	0	0
H 11	64	21	18,000	4	2	2,000	9	4	1,200	4	2	1,500
H 12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	2	1,500
H 13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000
H 14	68	24	18,300	3	1	1,000	7	4	1,200	4	2	2,000
H 15	76	24	18,200	7	1	1,000	6	4	1,200	1	1	1,000

平成 年度	研究者育成の援助			出版物刊行援助			特 別 枠		合 計		
	応 募 件 数	採 択 件数	助成金額	応 募 件 数	採 択 件数	助成金額			応 募 件 数	採 択 件数	助成金額
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000			95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065			122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000			108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0			124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(公募せず)					115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(公募せず)					86	42	22,700
H 10	16	9	1,800	(公募せず)					94	39	22,500
H 11	22	6	1,200	(公募せず)					103	35	23,900
H 12	26	7	1,400	(公募せず)			7	3,900	129	46	28,200
H 13	19	8	1,600	(公募せず)			7	3,000	110	53	27,000
H 14	19	8	1,600	(公募せず)			4	4,000	115	43	28,100
H 15	16	9	1,800	(公募せず)			4	4,000	110	43	27,300

◎平成15年度 助成金・援助金贈呈

日 時：平成16年1月21日

場 所：(株)ホソカワ粉体技術研究所 技術開発センター



平成15年度 助成金・援助金贈呈式記念写真

Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	巻数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336万	No.13	240	2300	773万
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255万	No.14	200	2300	749万
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375万	No.15	254	2200	750万
H 10	第32回	最近の造粒と粒子設計－医療品／食品製造プロセスを中心として－	6	210	463万	No.16	256	2200	819万
H 11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414万	No.17	250	2200	744万
H 12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513万	No.18	248	2200	716万
H 13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375万	No.19	283	2200	799万
H 14	第36回	ナノ粒子の産業界への展開	6	208	416万	No.20	276	2200	792万
H 15	第37回	ナノパーティクル・テクノロジー	6	227	510万	No.21	246	1300	1450万 (予算)

◎第37回粉体工学に関する講演討論会の開催

テーマ：ナノパーティクル・テクノロジー

日 時：2003年8月21日（木）

場 所：千里阪急ホテル

○セッション1 司会 金沢大学 名誉教授 江 見 準

講演1（KONA賞授賞記念講演）「地球文明の進化・生存と粉体工学／ナノ粒子工学」

東京農工大学 生物システム応用科学研究所 教授 堀 尾 正 朝

講演2「ナノパーティクル・テクノロジーとナノバイオ・テクノロジー」

東北大学 多元物質科学研究所 教授 阿 尻 雅 文

講演3「単・多組成ナノ粒子とその製法」

ホソカワ粉体技術研究所 グループリーダ 河 原 正 佳

○セッション2 司会 大阪大学 教授 野 城 清

講演4「ナノ粒子の凝集分散挙動の評価と制御、およびその応用」

東京農工大学 生物システム応用科学研究所 教授 神 谷 秀 博

講演5「医薬品製剤におけるナノ粒子の応用」

神戸学院大学 薬学部薬剤学教室 教授 福 森 義 信

講演6「メカノケミカルボンディング（MCB）によるナノ構造制御と燃料電池への応用」

ホソカワ粉体技術研究所 グループリーダ 福 井 武 久

○セッション3 総合討論（16：05－16：50） 司 会 大阪大学 教授 内 藤 牧 男 （本討論会の企画は粉体技術談話会に委託した。）

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.21の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会は下部組織としてアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文（レビュー、研究報告）を集め、これを編集して年1回、KONA誌として出版している。本年度（2003）はKONA No.21として平成15年1月20日に発行された。

掲載論文数は21編で、内訳はアジアブロックから7篇、ヨーロッパブロックから8篇、アメリカブロックから6篇が寄稿されている。

本年は1,300部を世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

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

■ 2. 役員等名簿 (平成16年3月 現在)

〔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

向 阪 保 雄……大阪府立大学名誉教授

理 事

大 塚 昭 信……名城大学名誉教授

江 見 準……金沢大学名誉教授

川 島 嘉 明……岐阜薬科大学教授

澤 村 文 男……ホソカワミクロン(株) 取締役

新 宮 秀 夫……京都エネルギー・環境研究協会代表

鈴 木 昭 明……(株)ホソカワ粉体技術研究所 相談役

外 山 茂 樹……名古屋大学名誉教授

細 川 悦 男……ホソカワミクロン(株) 監査役

宮 南 啓……大阪府立大学名誉教授

渡 辺 龍 三……東北大学名誉教授

監 事

綾 田 修 作……(株)百十四銀行頭取

湯 浅 光 章……あずさ監査法人代表社員

〔評 議 員〕

荒 川 正 文……元 京都工芸繊維大学教授

井 上 外志雄……東京大学名誉教授

伊夫伎 一 雄……(株)東京三菱銀行特別顧問

大 島 敏 男……姫路工業大学名誉教授

神 田 良 照……山形大学教授

宮 原 秀 夫……大阪大学総長

杉 本 益 規……富山大学名誉教授

仙 名 保……慶応義塾大学教授

辻 裕……大阪大学教授

尾 池 和 夫……京都大学総長

野 城 清……大阪大学教授

東 谷 公……京都大学教授

増 田 弘 昭……京都大学教授

山 本 英 夫……創価大学教授

湯 晋 一……九州工業大学教授

〔選考委員〕

小豆島 明……横浜国立大学教授
井 上 明 久……東北大学教授
奥 山 喜久夫……広島大学教授
川 崎 亮……東北大学教授
斎 藤 文 良……東北大学教授
佐 藤 宗 武……大阪府立大学教授
高 橋 実……名古屋工業大学教授
椿 淳一郎……名古屋大学教授
内 藤 牧 男……大阪大学教授
日 高 重 助……同志社大学教授
福 森 義 信……神戸学院大学教授
堀 尾 正 靱……東京農工大学教授
三 浦 秀 士……九州大学教授
森 康 維……同志社大学教授

■ 3. 平成15年度助成・顕彰事業

3-1 平成15年度 KONA賞（賞状および副賞として100万円）

No.	氏 名	所 属	業績の表題
1	東 谷 公	京都大学大学院 工学研究科 (教授)	液相微粒子分散系の安定性と表面微細構造に関する研究

液相微粒子分散系の安定性と表面微細構造に関する研究

液相中の微粒子の凝集・分散（安定性）は、微粒子材料製造プロセス中での核生成や粒子成長過程を制御するキーテクノロジーの一つとなっている。東谷先生は、コロイド科学の分野で平衡論的に取り扱われてきた微粒子分散系に、実プロセスで重要な動力学、流れ場を導入し、微粒子の凝集・分散機構の体系化に取り組み、多大の貢献をしてきた。特にこの10年間は、粒子の超微粒化に伴ない重要となる表面分子オーダの微細構造に着目し、微細構造の凝集・分散機構並びに動力学への影響に関する研究を中心に行ってきた。実験面では、原子間力顕微鏡（AFM）の重要性に世界的にも早くから注目し、AFMから得られる「その場観察」や「その場相互作用力測定」における固液界面での分子オーダの情報が如何に、巨視的な微粒子の運動に重要な役割を果たすかを、水溶液系および非水溶液系に対しその特徴を系統的に明らかにし、マクロな実験結果から想像されてきた現象に、正しくないものが多いことを明らかにしてきた。

これらの研究の中で、特筆すべきは、疎水性表面間の相互作用力に関する研究である。同氏は、独創的な研究手法により、その相互作用力を支配する要因は表面に付着したナノ気泡であることを明確に証明した。

同氏がアメリカ化学会コロイド部会などから招待講演に招かれていることから、これらの研究成果の重要性が伺われる。

同氏は、分子動力学法、モンテカルロ法をマクロ粒子間相互作用力の推定に適用したり、そのほか数々の独創的な研究成果をあげている。このように同氏はマイクロサイエンスを工学へ応用するための先駆的な研究者として世界的に高く評価されている。以上の推薦理由により東谷 公氏がこのたびKONA賞に選ばれた。

3-2 平成15年度 研究助成 (27名 総額2,030万円)

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	塩 井 章 久	山形大学工学部 (助教授)	ゲル中の反応拡散を利用した構造的微粒子の 分別製造
2	勝 山 茂	大阪大学大学院 工学研究科 (助教授)	溶液プロセスによるナノコンポジット熱電材 料の作製
3	新 戸 浩 幸	京都大学工学研究科 化学工学専攻 (助手)	ナノ・ミクロンスケールの濡れ性と表面間力
4	三 浦 秀 士	熊本大学大学院 自然科学研究科 (教授)	レーザー焼結による粉体の高度複雑形状化と 多機能化
5	波 多 聰	九州大学大学院総合理 工学研究院融合創造理 工学部門 (助手)	多相組織化によるTiAl系ナノ結晶粉体の創製
6	不動寺 浩	独立行政法人物質材料 研究機構材料研究所 (主任研究員)	マイクロ鋳型によるナノ粒子のマイクロパタ ーニング
7	古 谷 克 司	豊田工業大学工学部 先端工学基礎学科 (助教授)	粉末混入加工液中の放電を利用した潤滑面形 成法
8	貝 沼 亮 介	東北大学大学院 工学研究科 (助教授)	液相2相分離を利用したコア構造粉末の組織 制御
9	久 保 正 樹	東北大学大学院 工学研究科 (助手)	ナノ構造制御複合粒子の合成と有機物超音波 分解への利用
10	藤 正 督	名古屋工業大学セラミ ックス基盤工学研究セ ンター (助教授)	キャピラリー電気浸透流を用いた粒子マニ ピュレーション法の開発
11	仁 志 和 彦	横浜国立大学大学院 工学研究院 (講師)	超臨界溶媒を用いたポリマー多孔質粒子の3 次元構造制御
12	金 槿 銖	大阪大学産業科学研究 所産業科学ナノテクノ ロジーセンター (研究員)	電子実装用金属ナノ粒子ペーストの焼結過程 解析
13	中 村 崇	東北大学 多元物質科学研究所 (教授)	有機溶媒の超音波アーク放電による炭素微粒 子の製造

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
14	中 村 卓	明治大学農学部（助教授）	表面コーティング構造化された食品用でん粉粉体の開発
15	佐 藤 和 久	大阪大学産業科学研究所（助手）	鉄白金ナノ粒子の極微構造観察と規則相低温合成
16	山 田 淳 夫	東京工業大学大学院総合理工学研究科（助教授）	ナノ複合型強イオン性リチウム吸蔵新物質の探索
17	西 城 浩 志	京都工芸繊維大学工芸学部（助教授）	有機色素J-会合体ナノサイズ結晶の極微粉末化
18	松 田 厚 範	豊橋技術科学大学物質工学系（助教授）	ゾルゲル無機-有機ハイブリッド微粒子の作製とマイクロ周期配列
19	栗 原 清 二	熊本大学工学部物質生命化学科（助教授）	ナノ粒子リソグラフィープロセスの開発とその応用
20	高 野 剛 浩	東北工業大学工学部通信工学科（教授）	微少量粉体の定量供給装置の開発研究
21	三ッ石 方 也	東北大学多元物質科学研究所（講師）	金属ナノ粒子を用いた積層型光電変換素子の開発
22	白 井 肇	埼玉大学工学部（助教授）	ナノ結晶シリコン粒子多層構造による発光デバイス応用
23	尾 坂 明 義	岡山大学工学部生物機能工学科（教授）	アパタイトの自己組織型格子制御と生理活物質の吸着制御
24	雨 澤 浩 史	京都大学大学院人間環境学研究科相関環境学専攻（助手）	プロトン伝導性リン酸塩微粒子の放電プラズマ焼結
25	宮 本 欽 生	大阪大学接合科学研究所（教授）	カーボンナノチューブのSiC被覆とその応用
26	川 本 知 明	岡山大学大学院医歯学総合研究科（助手）	デジタル画像輪郭線抽出法に関する新しい考案

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
27	松 田 元 秀	岡山大学環境理工学部 環境物質工学科 (助教授)	微粒子泳動電着による低温作動SOFC用電解質の開発

3-3 海外渡航者援助（4名 総額120万円）

No.	氏 名	所 属	発表学会などの名称
1	尾 形 公一郎	大島商船高等専門学校 電子機械工学科 (助手)	The 2nd Asian Particle Technology Symposium（第2回アジア粒子工学シンポジウム APT2003）（ペナン マレーシア）
2	堀 邊 英 夫	高知工業高等専門学校 物質工学科 (文部科学教官・助教授)	American Chemical Society National Meeting 228th-Philadelphia
3	中 里 勉	群馬大学工学部 生物化学工学科 (助手)	The 11th International Conference on Fluidization（第11回流動層国際会議） イスキア（ナポリ湾）イタリア
4	片 桐 誠 之	名古屋大学大学院 工学研究科分子化学工学専攻（助手）	第9回世界濾過会議 ニューオリンズ（アメリカ）

3-4 研究者育成のための助成（9名 総額180万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	田 村 一 央	北海道大学大学院歯学研究 科口腔健康科学講座物性歯 科理工学分野（博3年）	マイクロ・ナノ微粒子に対する生体反応の解 析およびそのバイオ応用
2	Jami Mohammed Saedi	名古屋大学大学院工学 研究科分子化学工学専 攻（博前2年）	分離膜を用いた廃水中の微粒子除去による再 生水の生成
3	Camellia Panatarani	広島大学大学院 工学研究科 （博後2年）	無機／有機ハイブリッド化による蛍光体粒子 の直接合成
4	長谷川 裕 之	慶應義塾大学大学院 （博後2年）	焼結ターゲットを用いたアーキオンプレー ティング法による硬質薄膜の創製
5	盧 金 鳳	東北大学 多元物質科学研究所 （博後2年）	メカノケミカル法による機能性材料の合成と その特性評価
6	倉 谷 健太郎	神戸大学大学院自然科 学研究科分子集合化学 専攻（博後2年）	液相析出法による多孔性基板への希土類酸化 物薄膜調整
7	渡 邊 哲	京都大学大学院 工学研究科化学工学専 攻（博後2年）	メゾスケール粒子の規則構造形成手法の開発 とモデル化
8	森 貞 真太郎	京都大学大学院 工学研究科化学工学専 攻（博後2年）	構造的流体中における微粒子表面間力算出手 法の開発
9	佐 藤 孝 雄	姫路工業大学 （助手）	粉粒体自動定量供給装置のセルフチューニン グPID制御

3-5 シンポジウム等の開催援助（1名 総額100万円）

No.	氏 名	所 属	シンポジウム等の名称
1	東 谷 公	京都大学工学研究科化 学工学専攻	6th Japan-Korea Symposium on Materials

■ 4. 研究成果等報告（概要）

4-1 研究助成成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
00113	楠 瀬 尚 史	大阪大学産業科学研究所 (助手)	多機能調和型BN分散セラミックスナノ複合材料の開発	17
00117	矢 野 浩 之	京都大学木質科学研究所 (助教授)	微粉末化木材を原料とする成型物の強度特性とリサイクル特性	27
00123	宮 崎 敏 樹	九州工業大学大学院 生命体工学研究科 生体機能専攻(助手)	抗菌性材料から構築する無機－有機ハイブリッド粉末	32
01102	福 永 秀 春	呉工業高等専門学校 (校長)	粉体離型潤滑剤の金型付着特性に及ぼす静電印加の効果	37
01103	保 田 英 洋	神戸大学 (教授)	液中MG法による混晶半導体コロイド溶液の作製と評価	50
01104	土 田 陽 一	名古屋工業大学おもひ領域 (助教授)	準剛体回転流を用いた高精度の湿式多段分級方式の研究	54
01105	鹿 毛 浩 之	九州工業大学 工学部 物質工学科 (教授)	サーキュレーションタイプ・コーターの開発と性能評価	59
01107	早 川 尚 男	京都大学 大学院 人間・環境学研究科 (助教授)	粉流体力学の理論解析：極性流体力学の適用と限界	64
01111	田 中 勝 久	京都工芸繊維大学 (助教授)	ナノ磁性半導体の量子効果による磁気光学効果の増大	67
01112	伊地知 和 也	鹿児島大学工学部応用化学工学科 (教授)	ドラフト管付き噴流層を用いた微粒子単核コーティング	71
01113	福 村 知 昭	東北大学金属材料研究所 (助手)	不純物ドーピングした酸化亜鉛微粒子の光機能創製	78
01117	太 田 敏 孝	名古屋工業大学 (教授)	植物バイオマスを利用した多孔性セラミック粉体の合成	85
01119	鳥 越 一 平	熊本大学工学部 (助教授)	音を利用した粉体特性量推定の研究	90

No.	報告者	所 属	研 究 課 題	頁
01122	原 田 泰 典	豊橋技術科学大学 (助手)	高純度クロム基焼結体からの軽量耐熱合金の開発	93
01123	細 矢 憲	京都工芸繊維大学繊維学部 (助教授)	高度親水性粒子径均一微粒子粉体製造と高効率化	100
01125	川 本 広 行	早稲田大学 理工学部 (教授)	磁界中における磁性粉の動力学に関する研究	114
01126	會 田 忠 弘	山形大学工学部物質 化学工学科 (助教授)	金属硫化物ナノ粒子の化学修飾とその複合材料化	125
01128	神 田 陽 一	京都大学 工学研究科 (助手)	溶液中における沈着・結合のメカニズムのAFMによる検討	131
01131	莊 司 郁 夫	群馬大学工学部 (助手)	超微細はんだ粉体ペーストによるマイクロ接合の研究	141
01132	野 瀬 正 照	高岡短期大学 産業造形学科 (教授)	ナノ粒子分散粉末を用いた耐摩耗性セラミックスの開発	146
01133	山 田 修	大阪産業大学教養部 (教授)	環境浄化用セラミックス多孔質体の燃焼合成	150
02128	山 中 伸 介	大阪大学 大学院 工学研究科 (教授)	チタニアナノチューブの創性と光触媒機能評価	159

4-2 海外渡航者援助成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
01404	中 平 敦	京都工芸繊維大学 工芸学部 物質工学科 (助教授)	Effect of a high magnetic field on the bioactivity of apatite-based Biomaterials	169
02402	鈴 木 達	物質・材料研究機構 材料研究所 微粒子 プロセスグループ	強磁場中スリップキャストと熱処理を用いたAl ₂ O ₃ 複合材料における配向制御	170
02403	張 其 武	東北大学 多元物質科学研究所 (助手)	メカノケミカル法による複合酸化物合成と原料の結晶構造依存性	172
02404	田 代 博 之	久留米工業大学工学部 (教授)	気流の圧縮性を考慮した空気輸送の数値シミュレーション	174

4-3 研究者育成のための助成成果報告（概要） 目 次

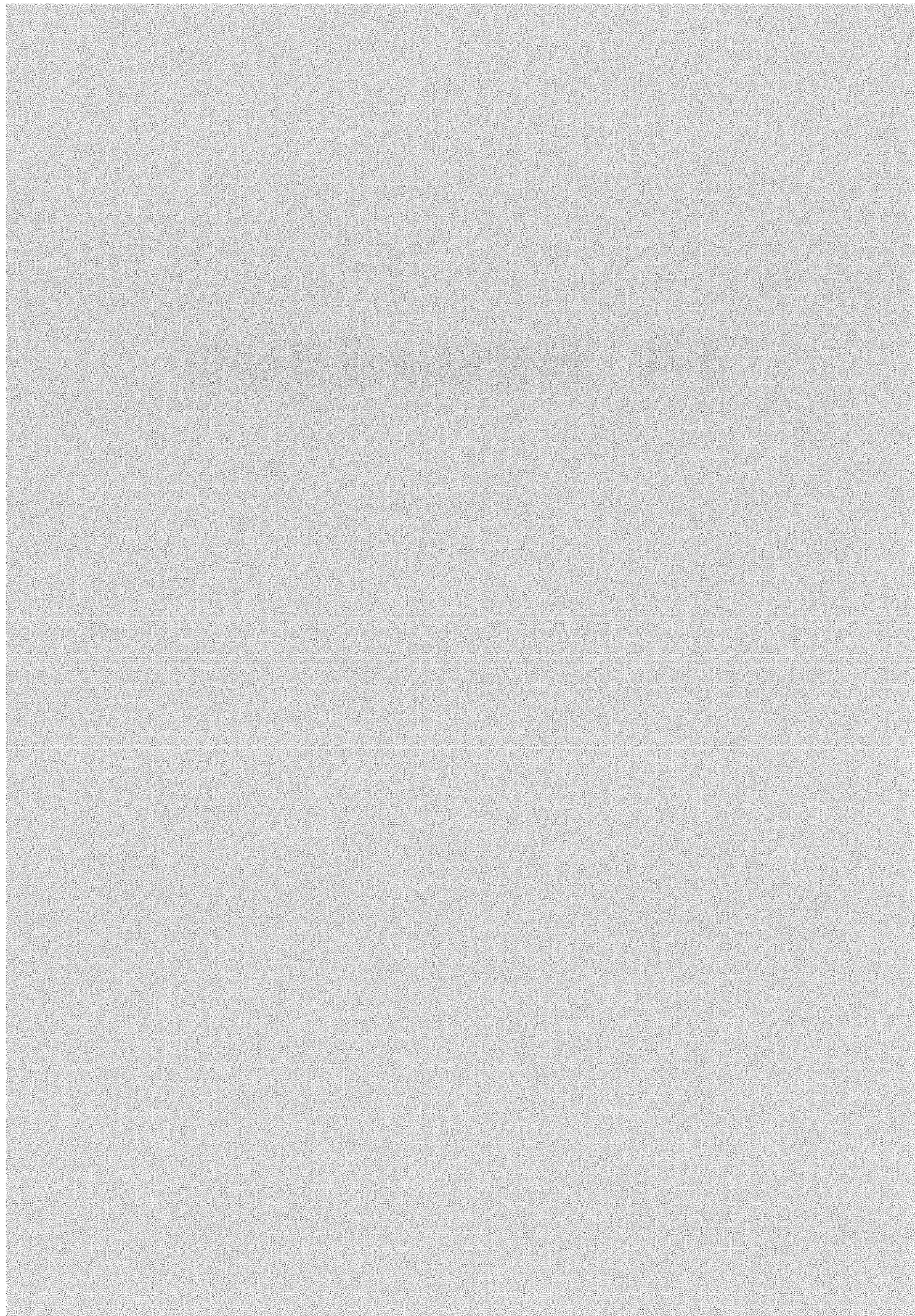
No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
02502	伊 藤 佳 史	広島大学大学院 工学研究科 物質化学システム専攻 博士課程後期3年	液体原料気化法による誘電体薄膜および微粒子の合成	177
02503	久 保 拓 也	国立環境研究所 環境研究基盤技術ラボラトリー	分子を見分けるナノサイズの目を持った微粒子の開発	179
02504	板 谷 篤 司	岡山大学大学院 自然科学研究科 物質分子科学専攻	高効率窒素吸着剤（銅型ゼオライト）の開発	181
02505	木 股 哲 朗	大阪大学大学院 生産科学専攻	燃焼合成法を用いた鋳鉄/NiAl金属間化合物の接合	183
02506	吉 田 幹 生	同志社大学大学院 工学研究科	トナー粒子群帯電挙動シミュレーション	185

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
02507	三 木 恒 久	京都工芸繊維大学 大学院 博士後期課程 2 年次	木材粉末を用いた複雑形状品の ニヤネットシェイプ成形	187
02508	金 孝 政	名古屋大学 工学研究科 物質制御専攻	定圧ろ過を利用した新たなスラリー評価 技術の開発	189

4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	シンポジウム等の名称	頁
02001	仙 名 保	慶応義塾大学 理工学部応用化学科 (教授)	第15回 固体の反応性に関する国際シン ポジウム	191
02002	野 城 清	大阪大学 接合科学研究所 (教授)	International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2003)	192

4-1 研究助成成果報告



多機能調和型BN分散セラミックスナノ 複合材料の開発

Fabrication of BN Dispersed Ceramic Nanocomposites with Multifunctionality

00113

研究代表者 大阪大学産業科学研究所 助 手 楠 瀬 尚 史 Kusunose Takafumi
共同研究者 大阪大学産業科学研究所 教 授 新 原 皓 一 Koichi Shinhara
共同研究者 大阪大学産業科学研究所 助教授 関 野 徹 Touru Sekino

Ceramics have been considered as a material with such disadvantageous properties as low thermal shock resistance and hard machinability compared to metals, but recently several investigations were undertaken for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ composites to improve these properties. However, h-BN has low strength and Young's modulus, though high thermal shock resistance and good machinability. By the addition of h-BN, it has been reported that strength decrease remarkably with an increase in h-BN content due to inhomogeneous BN dispersion, even though thermal shock resistance and machinability were somewhat improved. In this study, we tried to attain the BN dispersed ceramic nanocomposites, and to further improve the properties.

The strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ nanocomposites was significantly improved, in comparison with that of the microcomposites. Furthermore, the improvement of thermal shock resistance is expected for the nanocomposites with high strength and low Young's modulus. Indeed, the residual strength of the monolithic Si_3N_4 and 15 vol % h-BN dispersed microcomposite decreased greatly at ΔT of 1200 and 1350 °C, respectively, whereas the 15 vol % h-BN dispersed nanocomposite did not show the sudden decrease in strength at ΔT of 1500 °C. The enhancement of the thermal shock resistance is mainly attributed to the higher strength of the nanocomposites, moreover the homogeneous dispersion of h-BN which is expected to absorb thermal shock might influence this improvement. In addition, machinability is an important feature in practical use as engineering ceramics. The $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ nanocomposites containing over 20 vol % h-BN indicated good machinability. The observed excellent machinability of the nanocomposites might be caused by quasi-plasticity, which originated at the weak interfaces between Si_3N_4 matrix and h-BN dispersion. Because, this unique "quasi-plasticity" is expected to absorb and to disperse the damage force during the machining operations. AlN/BN and SiC/BN nanocomposites as well as $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ nanocomposites showed high strength, low Young's modulus, high thermal shock resistance, and good machinability.

研究目的

セラミックスは、金属や有機材料では実現できない優れた耐熱性、耐磨耗性、強度特性に加え、低比重を有し、現在人類が直面しているエネルギーや地球環境問題を解決しうる材料として期待されている。特に、その中でも Si_3N_4 は、セラミックスの優れた特性に加え、靱性も高く、既に広範な工業分野で実用化されている。近年では、さらにその応用を拡大するために、耐熱衝撃性や熔融金属に対する腐食性の改善、または部品への加工に必要な快削性の付与が強く望まれ、これらの特性に優れた六方晶BN (h-BN) との複合化が研究されている。しかしながら、h-BNは低強度、低ヤング率であるため、複合化により Si_3N_4 の優れた機械的特性が大幅に低下することが報告されている。しかも、これらの報告例ではミクロンサイズのh-BN粒子が発原料として加えられており、均一に分散することが困難であり凝集体が生じるため、添加量の増加に伴い複合材料の強度を著しく低下させていた。

一方、本申請者らはミクロンサイズの第2相を分散させたミクロ複合材料とは異なり、ナノサイズの第2相をマトリックス中に均一に分散させたナノ複合材料を作製し、軟らかく弱い第2相金属粒子が分散された複合系（例えば $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 系など）でも、分散させる第2相の大きさと分散状態を制御することにより、マトリックスの強度は失われることなく、条件によっては、強度の改善さえ可能であることを報告した。つまり、h-BNのようなヤング率の低い、弱い第2相セラミックス粒子でも、 Si_3N_4 の優れた特性を損なうことなく、耐熱衝撃性、快削性を改善することが可能であると考えられる。本研究では、ナノサイズのh-BN粒子を Si_3N_4 マトリックス中に均一に分散させるために、出発

原料である α - Si_3N_4 粉末の表面にBNの前駆体を被覆した複合粉末を作製する新規なプロセスを開発し、機械的特性である強度、耐熱衝撃性、高温特性に加え、快削性にも優れた多機能調和型 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノ複合材料を作製するとともに、これらの改善機構についても詳細に解明する。そして、さらにここで得られた知見をもとに、近年その高熱伝導特性を利用してコンピューターや携帯機器のパッケージ材料として急激に需要が伸びている AlN や、耐熱性に優れた SiC をマトリックスとして、高熱伝導性または高耐熱性多機能調和型ナノ複合材料に関しても開発研究を行うことを目的とする。

研究内容及び成果

概要

1. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノコンポジットの製造プロセス

ナノコンポジットの作製法としては、マトリックスとなる粉末に第2相となるナノメートルサイズの粒子を均一に混合し焼結する方法、目的物の元素を含む化学種同士の気相反応で合成した複合粉末を焼結する方法などが報告されている。しかしながら、本研究において第2相として選択したh-BNに関しては、ナノメートルサイズの高純度粉末が商業ベースで入手困難であること、また仮に入手できたとしても化学的・物理的特性が著しく異なる窒化ケイ素粉末と均一に混合することは不可能に近いこと等を考えると、BN分散ナノ複合材料に関しては、新たに独自のナノ複合化プロセスを開発する必要がある。

著者らは、この目的を達成するために溶媒に溶けるとともに、容易にh-BNに転換できる物質を検討し、それらをボールミル後の乾燥工程で溶液から出発原料である α - Si_3N_4 粉末の表面に析出させる方法を考案した。Fig.1にその合

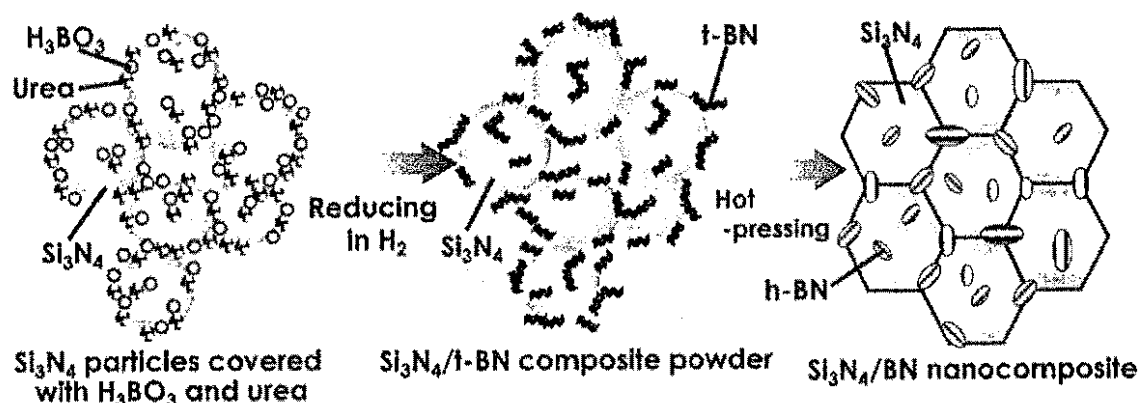


Fig.1. Fabrication image for BN dispersed nanocomposite.

成イメージを示す。このような条件を満たすホウ素源としてはホウ酸を、また窒素源としては尿素を選択した。ホウ酸と尿素はともに安価でアルコールなどの溶媒に容易に溶解、還元反応により容易にBNに転換できる物質である。また元素としてB、N以外にC、O、Hしか含まず、不純物の混入も著しく少ないと考えられる。

Si_3N_4 /BN ナノコンポジットの作製方法は、まず α - Si_3N_4 粉末に計算量のホウ酸と尿素を添加しエタノールを溶媒とし湿式ボールミル混合を行う。続いて、乾燥させた粉末を水素雰囲気中で還元反応処理を行うことにより、出発原料

となるBN前駆体が表面に析出した α - Si_3N_4 粉末を作製する。 Si_3N_4 /BN ナノコンポジットは、この複合粉末に焼結助剤を加え 1750°C で焼結することにより得られる。

Fig.2に還元反応後の粉末のTEM写真を示す。これより、還元反応で得られた粉末が、 α - Si_3N_4 粒子の表面に微細な乱層構造BN (t-BN) が析出した、Fig.1の合成イメージに近い Si_3N_4 -BN 複合粉末であることを示している。さらに、この複合粉末をホットプレスした焼結体は、Fig.3の微細組織観察からも明らかなように、乱層構造から六方晶化が進行した微細な h-BN

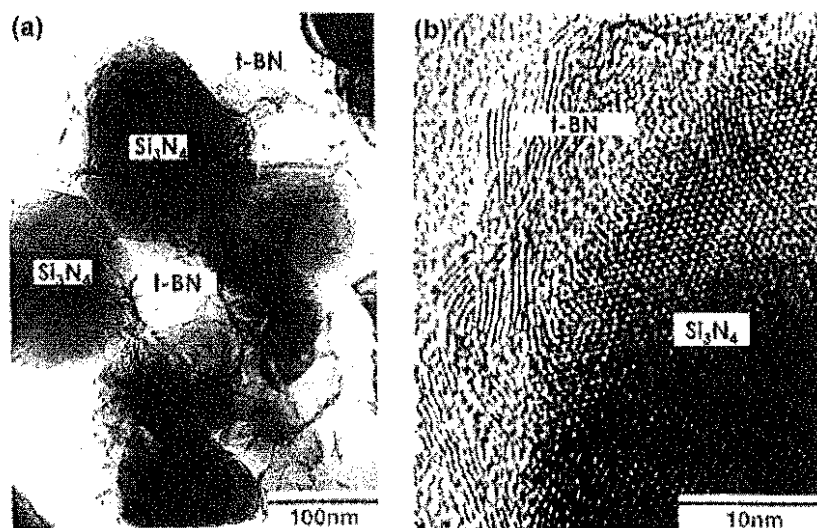


Fig.2. TEM images of t-BN formed on the surface of Si_3N_4 powder reduced at 1100°C in hydrogen gas and heated at 1500°C in nitrogen gas ((a) low magnification and (b) higher magnification).

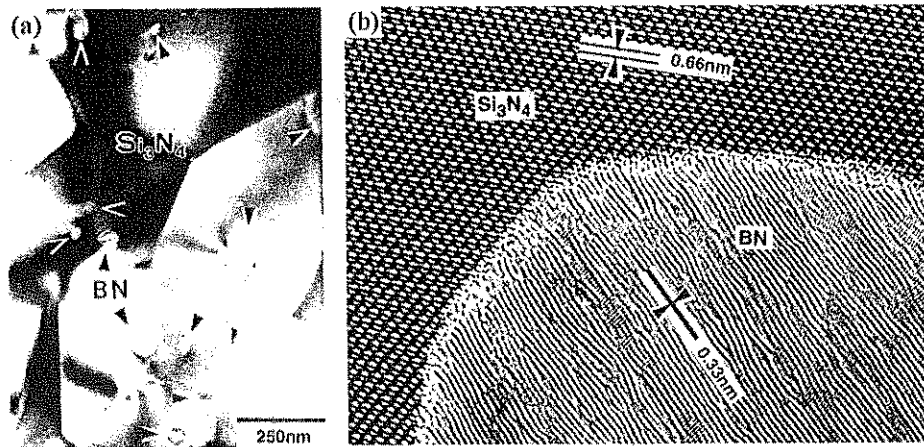


Fig.3. TEM images of the hot-pressed Si_3N_4 /15vol%BN composite processed through the chemical route ((a) low magnification, and (b) interface structure between Si_3N_4 matrix and intragranular h-BN particulate).

ナノ粒子が、 Si_3N_4 マトリックスの粒内及び粒界に均一に分散したナノコンポジットであることが分かった。

2. ナノ複合化による機械的、熱・機械的特性の改善

2.1 破壊強度・高温破壊強度

Fig.4に Si_3N_4 /BNナノコンポジットのヤング率と破壊強度を示す。この図には、比較のために通常のボールミル混合法で準備した粉末から作製したマイクロコンポジットのヤング率と破壊

強度も同時に示した。ナノコンポジットのヤング率は、マイクロコンポジットの場合と同じくほぼ複合則にそって添加量に伴い低下したが、強度はナノコンポジット化で著しく改善された。特に、5vol% BN添加では Si_3N_4 単相以上の破壊強度が、また多量添加領域ではマイクロコンポジットの2倍以上の破壊強度が保持されていることが分かる。 Si_3N_4 /BNナノコンポジットにおいて、ヤング率が減少しているにもかかわらず、高強度化が達成された理由として、BN粒子がナノレベルで均一に分散しており破壊源となら

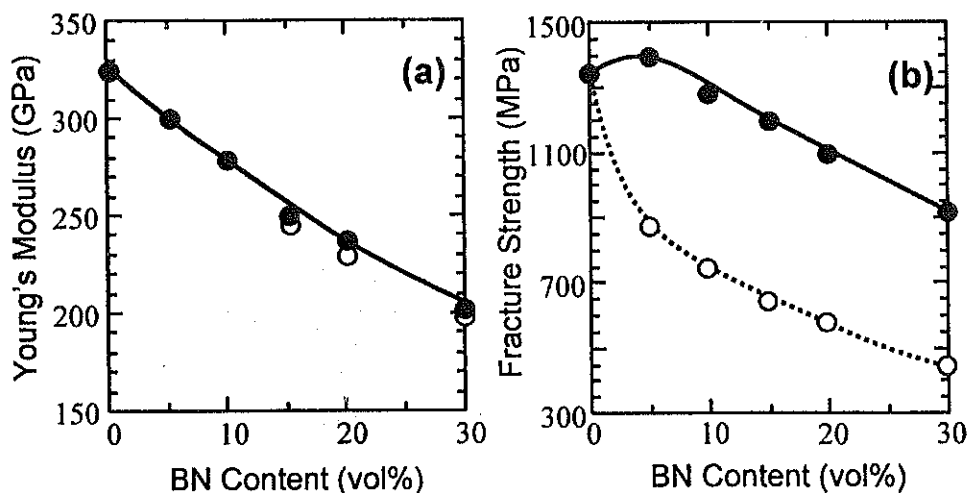


Fig.4. Effect of h-BN content on Young's modulus (a) and fracture strength (b) of Si_3N_4 /BN composites ((●) Si_3N_4 /BN nanocomposites and (○) microcomposites).

ないこと、またナノBN粒子分散によりマトリックスの粒成長が抑制されたことが大きな要因と考えられる。またFig.5に示すように、このナノコンポジットは高温条件下においても大きな強度の低下を示さず、室温破壊強度が Si_3N_4 単相よりも低いにもかかわらず、1600℃の高温では同等の強度を保持することがわかった。おそらくこれは、熱安定性に優れたBNナノ粒子が粒界にも存在するため、高温での粒界相の軟化を抑制しているということと、Fig.6からわかるようにグラファイトと同じ結晶構造を持つBNの特性に由来して高温でヤング率が上昇するためと考えられる。

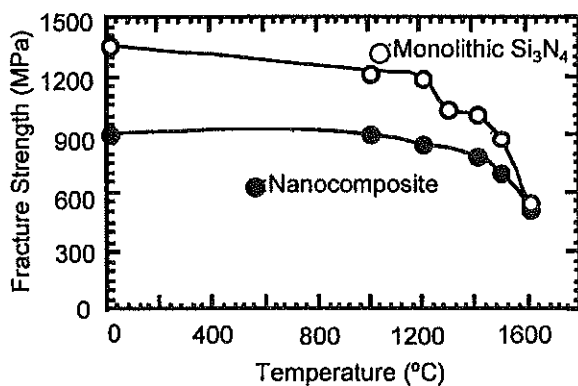


Fig.5. Temperature dependence of bending strength for monolithic Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/30\text{vol}\%\text{BN}$ nanocomposite.

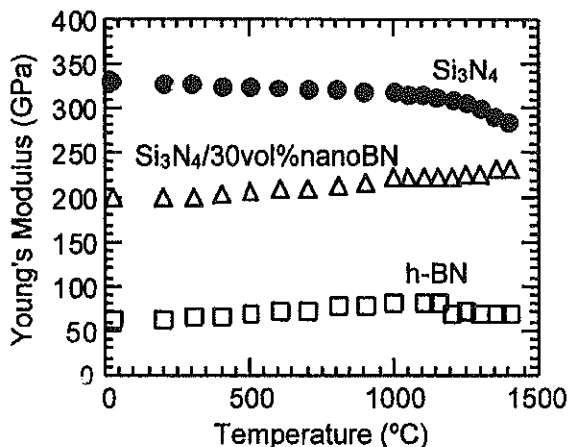


Fig.6. Temperature dependence of Young's modulus for monolithic Si_3N_4 , h-BN and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ nanocomposite.

2.2 耐熱衝撃性の改善

本研究で作製された $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノコンポジットは、低ヤング率ながら従来の粉末冶金的な手法で作製されたミクロ複合材料に比べ、破壊強度が著しく改善されている。このような、低ヤング率でありながら高強度な材料は、優れた耐熱衝撃性を示すことが期待される。

Fig.7に水中急冷法により耐熱衝撃性を評価した結果を示す。 Si_3N_4 単相と15vol% BNミクロコンポジットでは、 ΔT_c がそれぞれ1200℃と1350℃で強度の急激な低下が生じているのに対し、ナノコンポジットではミクロコンポジットよりさらに熱衝撃破壊抵抗が改善され、15vol% BN添加では ΔT が1500℃でも急激な強度の低下は観察されなかった。耐熱衝撃性を表す ΔT_c は、

$$\Delta T_c \propto \sigma_f(1-\nu)/\alpha E \quad (1)$$

で表される。ここで、 σ_f は破壊強度、 ν はポアソン比、 α は熱膨張係数、 E はヤング率である。これらのパラメーターを考慮すると、本実験で作製したナノコンポジットの高耐熱衝撃性に

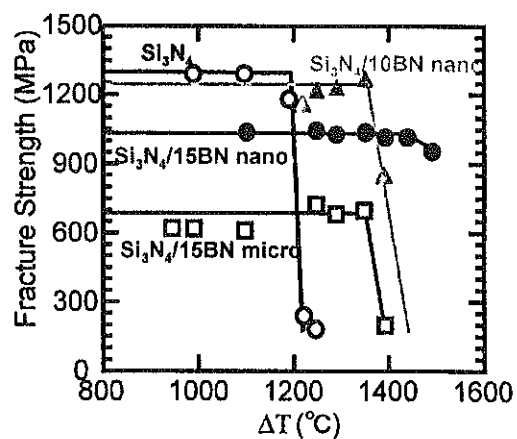


Fig.7. Residual strength of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ composites after water-quenching as a function of temperature difference, ΔT .

- : monolithic Si_3N_4
- : $\text{Si}_3\text{N}_4/15\text{vol}\%9\text{mmBN}$ microcomposite
- : $\text{Si}_3\text{N}_4/15\text{vol}\%\text{BN}$ nanocomposite
- ▲ : $\text{Si}_3\text{N}_4/10\text{vol}\%\text{BN}$ nanocomposite

は、BN分散による著しい低ヤング率化、ならびに高強度化が主に反映されていると考えられる。しかしながら、他のパラメーターである熱膨張率の寄与も十分考えられる。

Table1に、 Si_3N_4 単相、 $\text{Si}_3\text{N}_4/15\text{vol}\% \text{BN}$ ミクロコンポジット、 $\text{Si}_3\text{N}_4/15\text{vol}\% \text{BN}$ ナノコンポジットの熱膨張係数を示す。熱膨張係数は、ミクロ複合材料とナノ複合材料ではほぼ同じ値を示し、単相より複合材料で若干減少した。また、Table1には本系に近いモデルに従って理論的に計算された値も同時に示したが、実際の実験結果は若干ではあるが計算値よりも低い値となった。この様にBN分散により熱膨張係数が減少した理由としては、 Si_3N_4 とBNの熱膨張係数が著しく異なるために、冷却中に生成するBN粒子内部の劈開によって、熱応力（すなわち熱膨張）が緩和されるためと考えられる。式(1)からも予想されるように、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノコンポジットで観察された著しい熱衝撃破壊抵抗の改善には、高強度・低ヤング率ばかりでなく、熱膨張係数の減少も少なからず影響していると考えられる。

Table 1. Thermal expansivity of monolithic Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/15\text{vol}\% \text{BN}$ composites.

Material	Si_3N_4	$\text{Si}_3\text{N}_4/9\mu\text{mBN}$	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{nano BN}$	BN
α^*	3.5	3.4	3.4	11.6
($10^{-6}/^\circ\text{C}$)		(3.7) [†]	(3.7) [†]	c axis 40.5 a axis -2.9

* Coefficient of thermal expansion.

[†]Calculated Value.

3. ナノ複合化による機械加工性の改善

3.1 金属のような快削性の付与

金属の様に加工できる快削性セラミックスとしては、層状構造を有し劈開性を持つ雲母を分散させたマシナブルガラスセラミックスが代表的であり、既に多くの工業分野で実用化されている。しかし、これらのガラスセラミックスでは耐食性、電気絶縁性は改善されるものの、強度特性や耐熱性等においては、まだまだ不十分

である。そのため機械的特性に耐熱性にも優れた窒化物系や炭化物系セラミックスに、ソフトな劈開性を有する第2相を添加して快削性を付与する方向に研究が移りつつある。しかし今までの研究においては、快削性は付与されるものの弱い第2相の特性が顕著に表れ、著しく強度が低下することが報告されており、高強度マシナブルセラミックスの作製は不可能であると考えられてきた。我々は、この問題をナノコンポジット化技術を応用することで突破することを試みた。

既に報告したとおり、 Si_3N_4 に強度的に1/10分の以下のBNを第2相として分散させても、その分散相が凝集することなく均一に分散させることが可能であれば、マトリックスの高強度が保持できることは明らかである。また、開発した高強度 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノコンポジットは、BNの層状構造と劈開性に由来して高強度特性を有したまま金属の様に加工できる快削性が付与されている可能性がある。そこで以下の実験を行った。

3.2 快削性試験

快削性は、直径1mmのWC/Co系の超硬ドリルを用いて荷重49Nでの打抜き加工で評価した。その結果、ミクロ、ナノ両コンポジットともBN添加量20vol%以上の系において、WC/Co製ドリルによる穴開け加工が可能であることが分かった。また、Fig.8のドリル加工面からは、従来の市販BN粒子を用い作製したミクロコンポジットの加工面が粒子の欠落した粗い面であるのに対し、ナノコンポジットでは微細に加工できていることが観察された。Table 2にナノコンポジットとミクロコンポジットのドリル加工後の表面粗さデータを示す。ナノコンポジットでこのような複雑で微細加工が可能になった要因の一つとして、微細なBN粒

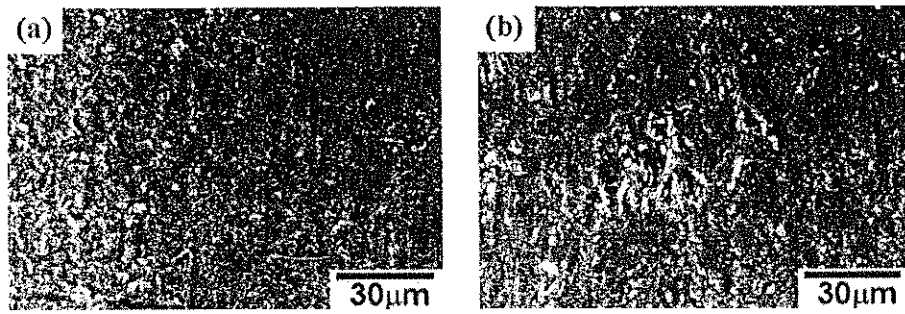


Fig.8. SEM micrographs from surfaces of drilled holes in (a) $\text{Si}_3\text{N}_4/30\text{vol.}\% \text{BN}$ nanocomposite and (b) $\text{Si}_3\text{N}_4/30\text{vol.}\% \text{BN}$ microcomposite.

Table 2. Roughness R_a and R_{max} of the drilled surface in the microcomposite and the nanocomposite

Roughness	$\text{Si}_3\text{N}_4/30\text{vol.}\% \text{BN}$	
	Microcomposite	Nanocomposite
R_a (μm)	0.65	0.37
R_{max} (μm)	3.98	2.11

子の均一分散に起因する変形機構の変化が考えられる。

3.3 快削性の発現機構

ナノコンポジットにおいて複雑で微細な機械加工が可能になった要因として、加工時に生じる応力がBNナノ粒子に関連して発生する微細なクラックにより吸収されるために、大きなクラックの生成が抑制されていることが考えられ

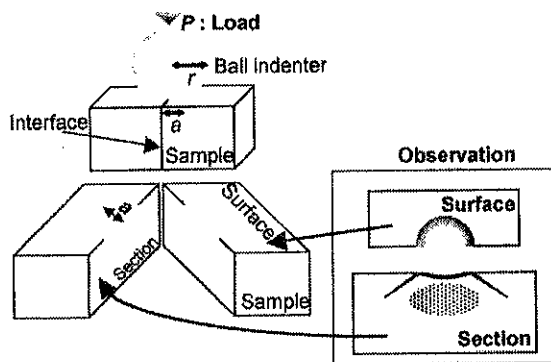


Fig.9. Hertzian test geometry for bonded-interface specimen. Sphere, radius r , delivers load P over contact radius a . Specimen consists of two polished halves bonded across the interface.

る。このような機構を観察する有効な手段として微小球圧入試験（ボールインデンテーション）が報告されている。本実験ではFig.9に示すように、直径1～3mmのWC製球状圧子を用い荷重～2940Nでボールインデンテーションを行い、その接触面積と荷重からインデンテーション応力-歪み曲線を求め、また圧痕直下の変形領域についても観察を行った。

Fig.10に Si_3N_4 単相、20、30vol% BNナノコンポジットのインデンテーション応力-歪み曲線を示す。 Si_3N_4 単相では高荷重側でボール自身が変形してしまうため、明確には断定できないが、8 GPaと高荷重でも弾性的な直線領域が観察されたのに対し、20、30vol% BNナノコン

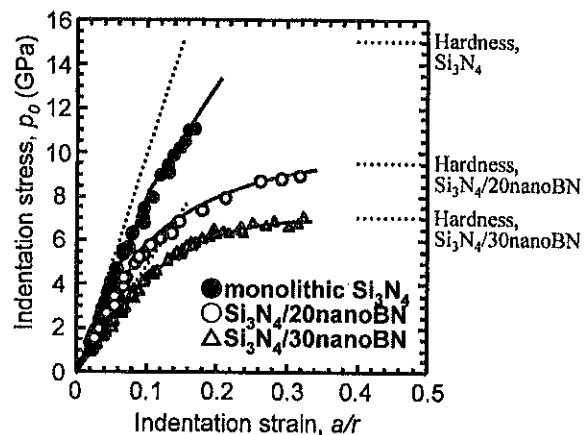


Fig.10. Indentation stress-strain curves for monolithic Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ nanocomposites, from Hertzian contact test. Data plotted for range of sphere radius $r = 1 - 3\text{mm}$ (not distinguished on data points). Solid curves are empirical fits to the data.

ポジットでは5.5、4.5GPaとかなり低荷重で非線形領域が確認された。これよりBN複合材料では、単相よりかなり低応力で加工が可能になることが予想された。また、Fig.11に示した圧痕直下の変形領域から観察されるように、 Si_3N_4 単相ではセラミックスなどの脆性材料に典型的なHertzian Crack（コーンクラック）が発生しており、マイクロコンポジットでも典型的なコーンクラックとは少し異なっているが、大きなクラックが観察された。しかしながら、ナノコンポジットではこれらとは異なり、一見金属などで観察されるダメージが分散された塑性変形に似た擬塑性的な変形挙動が観察された。Fig.12にさらに高倍率で観察した変形領域の走査型電子顕微鏡写真を示す。変形していない部分がクラックのない平坦な面であるのに対

し、圧痕直下の変形領域では、 Si_3N_4 粒界の剥離による無数の微細なクラックが観察された。 Si_3N_4 単相でコーンクラックが観察され、ナノ複合材料で擬塑性変形が観察された理由は、ナノ複合材料の粒界に存在する微細なBN粒子と Si_3N_4 粒子の間に形成される弱い界面が、剥離を促進し、擬塑性変形領域を形成したと考えられる。この様な変形機構は高耐熱衝撃性を示した15vol%BNナノ複合材料でも観察された。

以上の結果から、本研究で開発した Si_3N_4 /BNナノコンポジットは、高強度を保持したままで、金属のように機械加工が可能な快削性が付与されていることが分かった。この快削性は Si_3N_4 とBNの間の弱い結合やBNの層状構造に関する劈開性などに起因していると考えられた。セラミックスを単純に切削するのみであれば、

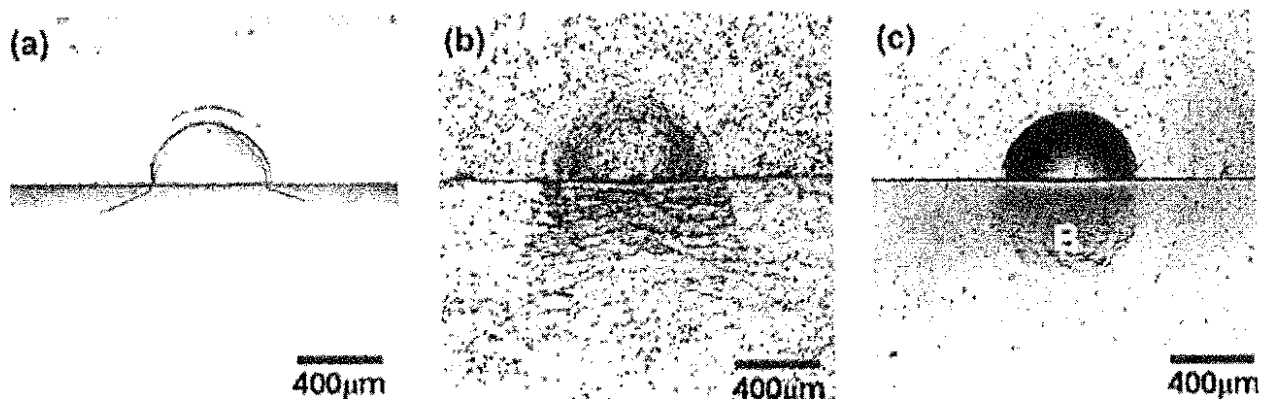


Fig.11. Optical micrographs of Hertzian contact damage in (a) monolithic Si_3N_4 , (b) Si_3N_4 /30vol.%BN microcomposite, and (c) Si_3N_4 /30vol.%BN nanocomposite, showing half-surface (top) and section (bottom) views of subsurface deformation zone in bonded-interface specimens, at indentation loads (a) $P=3920$ and (b) (c) 1960 N. WC sphere radius $r=1.5$ mm.

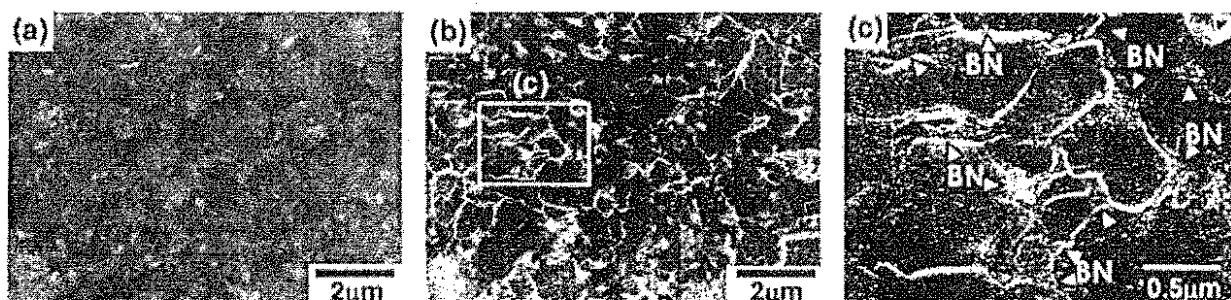


Fig.12. SEM observation of subsurface damage in Si_3N_4 /30vol.%BN nanocomposite: (a) undeformation zone [location A in Fig. 8(c)], (b) quasi-plastic deformation zone [location B in fig. 6 (e)], and (c) interface crackings of grain boundaries [location (c) in fig. 9 (b)].

材料の硬度を低下させるだけで十分であるが、それだけでは加工時に入るクラックによってサンプル自身も破壊する可能性が高く、取り扱いが非常に困難なものになってくる。しかしながら擬塑性変形挙動を示す材料では、加工時にかかる応力が分散・吸収されるため、加工により大きなクラックが生じることがなく非常に複雑な形状まで形態制御が可能になると考えられる (Fig.13)。

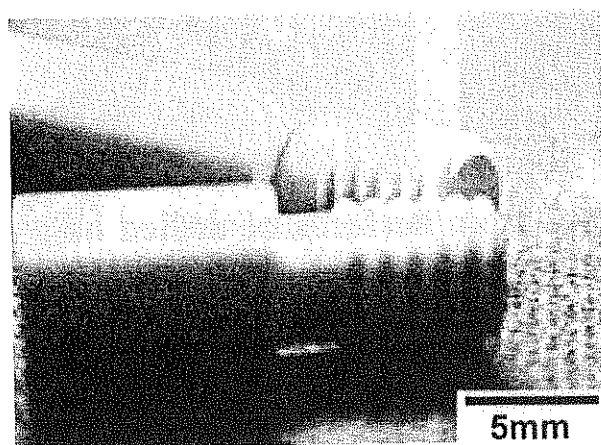


Fig.13. Machinable nanocomposites.

4. BN分散ナノ複合材料

以上の様に、BN源としてホウ酸と尿素を用いる化学プロセスによって作製した $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ナノコンポジットは、高強度、低ヤング率、高耐熱性、高耐熱衝撃性、快削性などの機能が調和した多機能調和型ナノコンポジットであると言える。また、この化学プロセスは Si_3N_4 以外の SiC や AlN にも適応が可能であり、 Si_3N_4 と

同様にTable.3に示すような多機能を実現している。

今後の研究の見通し

今回の報告では、破壊強度、ヤング率、耐熱性、耐熱衝撃性、快削性について報告したが、この他にも、BNは潤滑性に優れているため、耐摩耗性、摺動特性にも期待できる。現在のところ、Pin on Disc式摺動試験装置で試験的に得られた結果では、 $\text{Si}_3\text{N}_4/30\text{vol}\% \text{BN}$ ナノコンポジットの摩擦係数は Si_3N_4 単相の約1/2、比摩耗量は約1/3まで改善されている。今後、さらにこれらの摩擦、摩耗データについて明確にしなければならない。また、応用面としては、高強度・高熱伝導・快削性を有する AlN/BN ナノコンポジットは高放熱基板や半導体製造装置用部品に、そして高強度・高耐熱衝撃性・快削性を有する SiC/BN ナノコンポジットはディーゼルエンジンから排出される微粒子捕集用フィルター (DPF) としてのアプローチが今後期待される。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・ "Fabrication and Microstructure of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites," T. Kusunose, T. Sekino, Y.-H. Choa, and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., 85 [11] 2678-88 (2002).

Table 3. Characteristics of h-BN dispersed ceramic based composites

	BN content (vol%)	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$		AlN/BN		SiC/BN	
		Micro-	Nano-	Micro-	Nano-	Micro-	Nano-
Bending strength (MPa)	30	450	950	280	650	470	713
Young's modulus (MPa)	30	205	207	170	170	231	222
Thermal shock fracture resistance, ΔT_c ($^{\circ}\text{C}$)	15	1350	1500 <	---	---	---	---
	30	---	---	---	---	630	1200 <
Thermal Conductivity (W/mK)	30	---	---	98	143	---	---

- ・ "Machinability of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites," T. Kusunose, T. Sekino, Y.-H. Choa, and K. Niihara, J. Am. Ceram. Soc., 85 [11] 2689-95 (2002).
- ・ "Microstructural Characterization of Silicon Nitride/Boron Nitride Nanocomposites," T. Kusunose, H. Kondo, Y. Yamamoto, M. Wada, T. Adachi, T. Sekino, T. Nakayama, and K. Niihara, Ceramic Transactions, Vol.137,181-188 (2003).
- ・ "Boron Nitride Dispersed Nanocomposites with High Thermal Shock Resistance," Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, T. Kusunose, T. Sekino, Y.-H. Choa, T. Nakayama and K. Niihara, Vol. 8, No. 3, 174-8 (2001).
- ・ 「高次機能調和セラミックス系ナノコンポジットの創製と応用展開」楠瀬尚史、関野徹、新原皓一、月刊「マテリアルインテグレーション」, Vol.15, No.10, 40-48 (2002).

微粉末化木材を原料とする成型物の強度特性と リサイクル特性

Mechanical properties of wood flour moulding without any
adhesives and its recycle ability

00117

研究代表者 京都大学木質科学研究所 助教授 矢 野 浩 之 Hiroyuki Yano

共同研究者 京都大学木質科学研究所 教 授 川 井 秀 一 Shuichi Kawai

Summary:

Radiata pine wood flours of different sizes were hot-pressed in a stainless steel cylindrical die at 100 MPa. When the wood flour of less than 0.063 mm was hot-pressed at 180C for 10 minutes, the color of the moulded product was identical to that of original wood flour. With increasing hot-pressing temperature and time, the products became partially dark colored plastic-like and entirely dark colored plastic-like materials when hot-pressed at 220C for ten minutes or 240C for six minutes, respectively. Their Young's modulus reached approximately 10 GPa, whilst their bending strength were in a range from 70 to 80 MPa. The density was around 1.45 g/cm³, which is similar to that of wood cell wall. This product was disintegrated readily when the product was immersed in boiling water. When the wood flour obtained from the disintegrated moulding was mixed with virgin wood flour in a ratio of 1 to 1 and moulded again, the bending strength became 65 MPa, which is around 90 % of the strength of original wood flour moulding, indicating that the wood flour moulding is recyclable materials.

研究目的

微粉末化木材を熱圧成型して得られる成型物について、製造条件と強度特性の関係を明らかにした後、成型物のリサイクル性について検討する。

研究成果の概要

1) はじめに

木材を代表とする木質資源は、この地上に最も豊富に存在し、かつ、再生可能な有機資源である。また、木材は、樹木がこの地上に出現し

て以来、2億年あるいは3億年といった長い年月をかけて環境に取り込まれてきた環境調和型材料である。すなわち、人類が創成した材料は、環境ホルモン（外因的攪乱ホルモン）を例に挙げるまでもなく、地上に現れてからの時間の短さ故に、大量に使用されてからその有害性が指摘されることが多い。現在は問題が無いとされていても、それが将来にわたって保証されているものではない。これに対して、木材は、長い時間をかけて環境に取り込まれ、調和してきた優れた環境材料であり、人類が有史以前から常に木材を利用してきたことは、木材が、人体に多大な悪害を及ぼす可能性が少ないことを歴史

的に証明してきたものである。

したがって、木材を、切削あるいは圧密等の物理的加工法で利用する限りにおいては、環境あるいは人体への負荷が少ない材料となるであろう。しかし、実際は、木材の用途拡大あるいは未利用木材の有効利用に関係して、その多くは、合板やパーティクルボードの様に、一度、種々のエレメントに加工した後、接着剤を用いて再構築される。ところが、接着剤については、未硬化物の有毒性が指摘されているものや、ホルムアルデヒドなどのような遊離成分の危険性が指摘されているものがあり、その使用については環境材料としての木材の側面を損なう恐れがある。さらには、接着剤を使用した再構築は、木質材料のリサイクルを困難にする。一方、化学修飾により、木材を溶液化し、3次元成型物を製造する手法や、可塑性の付与により、分子間力でエレメントを結合させる手法等が多く報告されているが、導入された官能基が、人体あるいは環境に対して無害であるという保証はない。

そこで、木材のみでの成型物製造を試みた。接着剤や化学修飾を用いないで、エレメントを再構築するために、エレメントの大きさ、さらには圧力と熱可塑によるエレメントの変形に注意して、エレメント間の高度な密着およびその状態の保持を試みた。その結果、全乾の微粉末を高温・高圧下で圧縮することで、エンジニアリングプラスチックに匹敵する強度を有するプラスチック様材料が製造できることが明らかになった。また、得られた成型物は、プラスチック様の外観を示しながらも、紙のように煮沸で容易に分解し、リサイクルが可能であるとともに、すぐれた生分解性を示した。すなわち、環境調和型材料としての木材の長所を生かした、未来型の材料である。以下に、この新素材について説明する。

2) 木粉成型物の製造

木材は全乾状態では、130～200度の範囲で弾性率が50～70%程度低下する。これは、木材マトリックス成分、特にリグニンの熱可塑性による。しかしながら、通常の木質材料で用いられるエレメントのサイズでは、この熱可塑性はエレメント間の密着を図るには十分でなく、高温・高圧で圧縮しても、接着剤を用いないと、実用的に十分な曲げ強度は得られない。そこで、エレメント間の密着性を向上させるために、250メッシュパス（DIN、 $<63\mu\text{m}$ ）の全乾木粉を、100MPaの圧力で熱圧縮した。粉末は代表的な早生樹種であるラディアータ松からワイリーミルにより製造した。成型開始時のDaiの温度は室温とし、圧縮後、8分以内で室温まで冷却して取り出した。

成型物は180℃、10分の条件では、木粉を固めただけの外観を示す。しかし、圧縮温度、圧縮時間の増大に伴い部分的にプラスチック様の外観を示すようになり、220℃、10分あるいは240℃、6分では、試料全体において、プラスチック様の外観を示すに至った。また、厚さ2mm程度では、光が透過する（図1）。

3) 木粉成型物の強度的性質

全乾木粉成型物の強度特性について、図2に

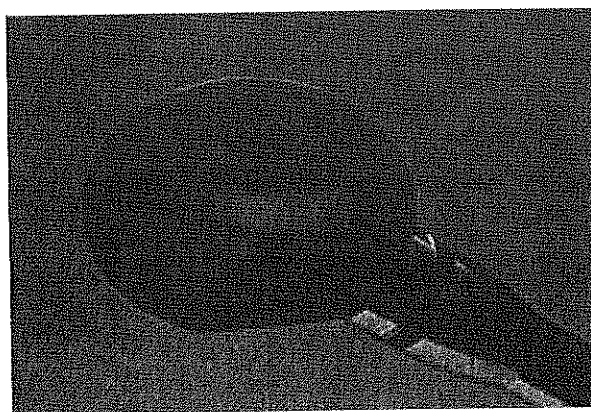


Fig.1. Plastic-like wood flour moulding prepared without any adhesives.

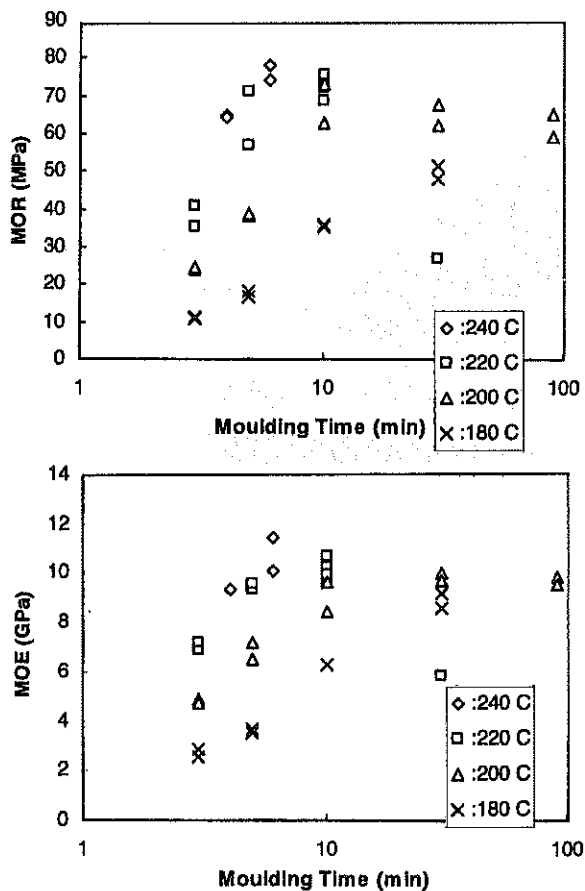


Fig.2. Effects of moulding temperature and time on mechanical properties of wood flour moulding.

示す。プラスチック様の外観を示した220℃、10分あるいは240℃、6分の条件では、10GPa前後の曲げ弾性率(MOE)、70~80MPaの曲げ強度(MOR)が得られた。これらの値は、ポリカーボネートあるいはフェノール樹脂などの汎用エンジニアリングプラスチックの値にほぼ匹敵する。比重は木材細胞壁の比重とほぼ等しい約1.45であった。しかしながら、より過酷な圧縮温度、圧縮時間では木粉が熱による劣化を生じ、機械的性質は急激に低下した。

つぎに、エレメントサイズと機械的性質の関係について検討した。圧縮温度、時間は、220℃、10分、あるいは240℃、6分で、圧縮圧力は100MPaである。結果を図3に示す。エレメントサイズ<45 μ mあるいは45-63 μ mでプラスチック様の外観が得られ、また、ヤング

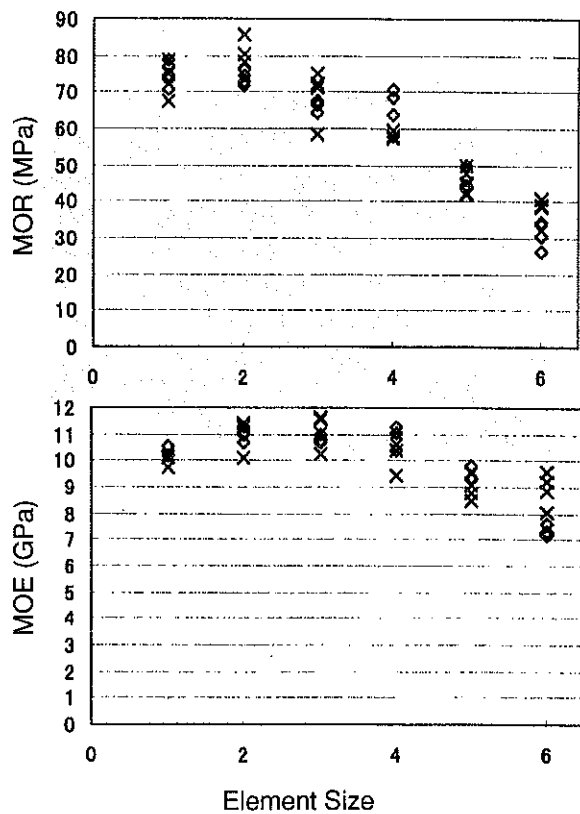


Fig.3. Effects of element size on mechanical properties at moulding pressure of 100MPa. Oven-dried radiata pine wood flour moulded at 240℃ for 6 min ($\square$) and 220℃ for 10 min ($\diamond$). Element sizes are 1: <45 μ m, 2: 45-63 μ m, 3: 63-90 μ m, 4: 90-160 μ m, 5: 160-250 μ m, 6: 250-500 μ m.

率、曲げ強度はエレメントサイズが小さくなるにつれて増大した。高強度を得るためには、エレメントのサイズが重要であることがわかった。

45 μ mメッシュパスの木粉とそれを用いた成型物の同倍率における電顕写真を図4に示す。写真より、成型物では、エレメントは成型前の形状がわからないほど大きく変形し、よく密着していることがわかる。

4) 木粉成型物の特徴

220℃、10分間で成型した試料に、代表的な木材腐朽菌である、Tyromyces palustris FFPRI 0507およびCoriolus versicolor FFPRI 1030を

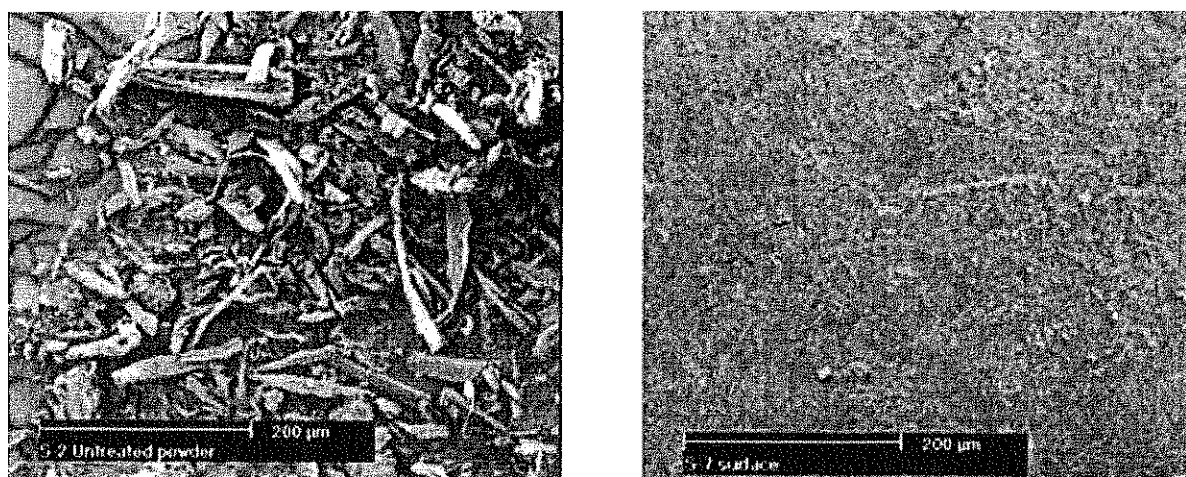


Fig.4. The appearance of wood flour less than 45μ (left) and the surface of the moulding prepared from the wood flour and compressed at 100 MPa and 220 C for ten minutes (scale bars: 200 μ m).

JIS Z2101にしたがって作用させたところ、2ヶ月後の重量減少率は、*T. palustris*で、13.2%、*C. versicolor*で、11.7%であった。コントロールとして用いたスギ材での重量減少率がそれぞれ21.6%および9.6%であったことから、木粉成型物では木材本来の生分解性が損なわれていないことがわかる。このことから、このプラスチック様木粉成型物は、屋外に放置された場合、木材同様に、環境に負荷を与えることなく分解することが推測される。

木粉成型物は、他材料とのブレンドにより、新しい機能を容易に付与することも可能である。例えば、木粉に重量比で30%の鉄粉を混入後、成型すると、曲げ強度70~80MPaで、磁性化した材料を得ることができる。この材料は、煮沸により容易に分解できた。したがって、このような他材料とのブレンド材料は、使用後に煮沸および破碎によって木粉と鉄粉などの混合物とに分別して回収することが可能であると思われる。

5) 木粉成型物の製造条件の改良

上述した無処理木粉における最適製造条件は、木材の熱劣化を生じる条件に近い。また、

製造エネルギーを少なくする観点からも、より低温での成型が望まれる。そこで、木粉の熱軟化温度の低減を試みた。すなわち、全乾木材の130℃から190℃にかけての熱軟化にはリグニンの可塑化が関係していると考えられることから、亜塩素酸ナトリウム処理によるリグニンネットワークの切断を試みた。酢酸でpHを3.7に調整した0.5%あるいは1%の亜塩素酸ナトリウム水溶液に木粉を浸漬し40℃で4時間処理後、洗浄してフリーズドライで全乾とした。処理木粉では、100MPa、180℃、10分、あるいは100MPa、180℃、6分の製造条件において厚さ2mmで光を透過する成型物が製造できた。いずれも、曲げ弾性率は約10GPa、曲げ強度は70~80MPaの範囲であった。すなわち、亜塩素酸ナトリウム処理で、約40~60℃の成型温度の低減が図られた。

同様の考えに立ち、リグニンネットワーク切断の処理として、破碎処理を考え、破碎処理木材（マカンバ、24気圧、8分、岐阜大学農学部棚橋先生提供）を粉碎した木粉を、高圧下で成型したところ、含水率約5%で、130~150℃の温度範囲でもプラスチック様成型物を製造することができた。

一方、外部可塑剤としての水の添加も有効で、顕著な加水分解が生じないように注意して、圧縮温度と含水率との関係について検討した結果、含水率約10%では、無処理木粉でも150℃～180℃の温度範囲で高強度のプラスチック様材料を製造できた(図5)。

6) 木粉成型物のリサイクル性

この材料の特徴の一つは、木材の高い吸湿性に起因して、煮沸によって容易に分解できることである。220℃、10分で成型した試料は、室内に1ヶ月放置しても、プラスチック様の外観は失われず、曲げ強度もほとんど変化しなかった。また、有機溶媒系の塗料を用いた塗装が可能であった。しかし、無塗装の状態では、5時間の煮沸で、強度は著しく低下し、図6に示す

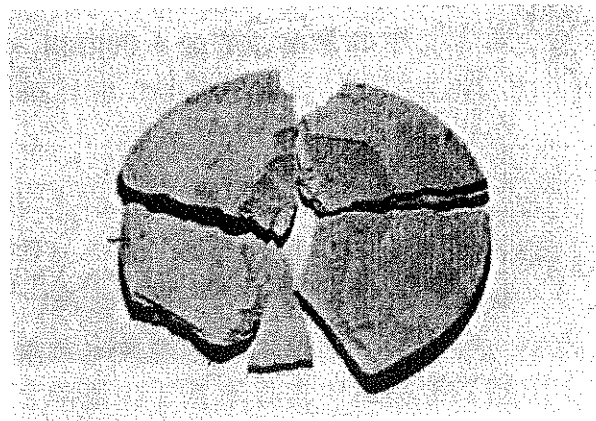


Fig.6. Wood flour moulding disintegrated by boiling.

ように、分解し、原材料である木粉の色にはほぼ戻った。さらに、この煮沸後の成型物は、乳鉢による破碎で容易に木粉の状態にまで戻り、250メッシュパス後(収率72%)、未処理の木粉と重量比1:1で混合して、再度220℃、10分で成型すると、65MPaの曲げ強度を有する成型物が製造できた。すなわち、木粉成型物は、リサイクルが可能であることが示された。

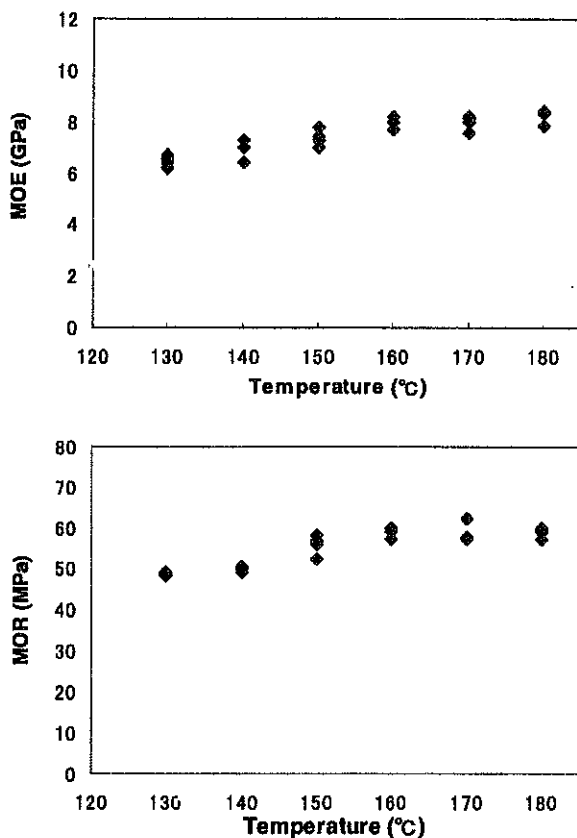


Fig.5. Mechanical properties of moulding products of radiata pine wood flour conditioned at moisture content of 12% mc. (100MPa, 10min)

今後の研究の見通し

以上に述べたように、木粉のみを原材料として、エンジニアリングプラスチック並の強度を有し、かつリサイクル可能な生分解性プラスチック様成型物を製造できた。素材から木粉までエレメントを小さくしていく過程では、切削・破碎に関してエネルギーを消費するが、これは、家具工場等の切削・研磨工程で大量に発生する木粉等を原材料とすることで、低減されるであろう。今後は、実用化を考え、この点について検討していく。

抗菌性材料から構築する無機－有機ハイブリッド粉末

Powder of inorganic-organic hybrid prepared from antibacterial materials

00123

研究代表者 九州工業大学大学院 生命体工学研究科

生体機能専攻 助手 宮 崎 敏 樹 Toshiki Miyazaki

Titanium oxide (TiO_2) exhibits antibacterial properties through photocatalytic effect when it is irradiated with ultraviolet. However it does not show antibacterial activity when the ultraviolet irradiation is cut off. On the other hand, some natural organic polymers including chitosan and pectin are also known to show antibacterial characters. The problem is that their antibacterial activity is lower than that of titanium oxide. When inorganic-organic hybrid materials from titanium oxide and organic polymers described above are obtained, they are useful as novel functional materials exhibiting both high antibacterial activity and high affinity with organic polymers. Furthermore this type of novel materials gives effective utilization of natural organic polymer, leading to development of production system with low emission, which is desired at worldwide level.

In the present study, powders of inorganic-organic nanohybrid were prepared from titanium alkoxide and chitosan by sol-gel processing. Particles of inorganic-organic nanohybrid were successfully obtained. The results suggest potential to synthesize microspheres of inorganic-organic hybrid by refining synthesis condition. Furthermore, in order to examine potential to provide conventional organic polymers with antibacterial properties, coating of inorganic-organic hybrids containing titanium oxide on organic polymer was also attempted. Homogeneous coating of hybrids was obtained on polymer substrates such as polymethylmethacrylate (PMMA) and polyvinyl chloride (PVC) through sol-gel process utilizing hydrolysis and polycondensation of metal alkoxide. The coated thin film of hybrid showed high adhesion to the substrates.

Fundamental guideline for synthesizing novel antibacterial materials can be obtained in this study. Their antibacterial properties should be quantitatively estimated in near future.

研究目的

近年、医療現場において、メチシリン耐性黄色ブドウ球菌(MRSA)や緑膿菌などによる院内感染が深刻な問題になっており、これらを防止する対策が早急に望まれている。その対策の一

つとして、高機能で安全な抗菌剤が要求されている。その中で、新規の抗菌性材料として注目されている物質に酸化チタンがある。酸化チタンは、紫外線照射されると、表面に吸着されている酸素や水を水酸化ラジカルや活性酸素に変化させる触媒として働く。こうして生成した水

酸化ラジカルや活性酸素が強い殺菌作用を示す。ただし、紫外線照射のない環境では抗菌性が現れない。これに対して、天然高分子由来であるキトサンやペクチンも抗菌性を示すことが知られている。抗菌作用は、分子中のアミノ基が細菌のカルボキシル基に作用して細菌の活動を混乱させることにより発現するので、抗菌のために外部からエネルギーを与える必要はない。ただしその抗菌能力は、酸化チタンに劣る。

一方無機質と有機質をナノメートルレベルで複合化したハイブリッド材料が注目されている。自然界に見られる骨や貝殻は、いずれも無機結晶が有機高分子で巧みに組織化しながら、補強して単独素材では得られない特性を発現している。そこで研究代表者は、この考えを抗菌材料に適用することで、高機能抗菌性素材を創成する発想に至った。

酸化チタンはセラミックスであり、化粧品等にも使用されるほど生体組織に対してなじみが良い物質として知られている。一方キトサンは甲殻類の外骨格を形成する主要多糖類のキチンから脱アセチル化で得られる物質である。ペクチンは柑橘類果実の皮などに含まれる天然資源である。従って、これらの物質からさらに高機能な素材が得られれば、生体や環境に対する負荷が小さく、高付加価値な技術になると期待される。しかし、酸化チタンと天然高分子のハイブリッド技術は未だに確立しておらず、合成した素材の微構造と抗菌性の関係も明らかでない。

以上の背景に基づいて、本研究では、酸化チタンと、キトサンなどの有機高分子がナノメートルオーダーで均一に混合された無機-有機ハイブリッド粉末を合成し、無機-有機ナノハイブリッドによる抗菌性の高度化に関する基礎的因子を明らかにする。一方、有機高分子は壁紙

やタイルなどの形で、建物の内壁や床などに広く用いられている素材である。本研究ではこの種の有機高分子に抗菌性を付与できるか否かを調べるため、ポリメチルメタクリレート (PMMA) やポリ塩化ビニル (PVC) など汎用有機高分子への酸化チタンのコーティングについても合わせて試みた。

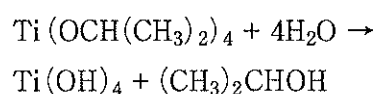
研究成果の概要

1. 酸化チタン-キトサンハイブリッド粉末の合成

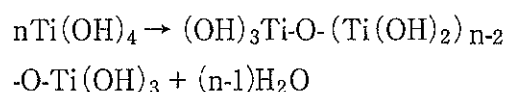
1.1 実験方法

金属アルコキシドの加水分解・重縮合を利用したゾル-ゲル法により抗菌性ハイブリッド粉末の合成を行った。まず、チタンテトライソプロポキシド (TTiP; $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) 3.59 g をテトラヒドロフラン (THF) 30 mL に溶解した。この量の TTiP は以下に示す加水分解・重縮合反応により、1 g の酸化チタン (TiO_2) を生じる。

加水分解反応



重縮合反応



こうして得られた溶液を A 液とする。一方、種々の量のキトサンを 1 M (=mol/L) の塩酸水溶液に溶解した。これを B 液とする。B 液を攪拌しながら A 液をゆっくり滴下しながら加え、約 3 時間攪拌した。その後 28 wt% アンモニア水溶液を沈殿が生じるまで加えた。液中に生じた沈殿を濾別し、蒸留水を用いて洗浄後 60 °C で約 48 時間乾燥させ、酸化チタンとキトサンからなる無機-有機ハイブリッドを得た。この粉末の調製過程を図 1 に、合成した試料の組成を表

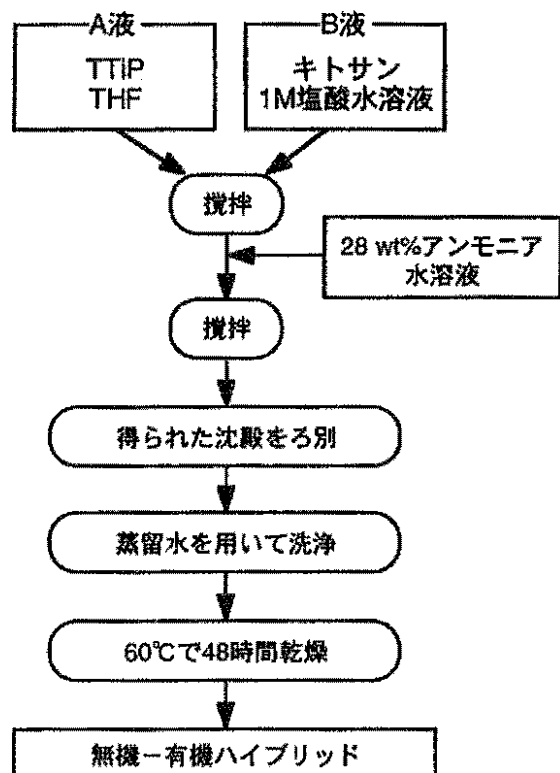


図1 試料作製のフローチャート

表1 本研究で作製した試料の組成

試料名	キトサン 酸化チタン (質量比)	
	キトサン	酸化チタン
CT011	0.11	
CT033	0.33	
CT100	1.00	
CT300	3.00	

1に示す。この粉末の微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)観察ならびにX線回折により調べた。

1.2 結果と考察

得られたハイブリッドの外観を図2に示す。いずれの組成においても、フレーク状の固体が得られていることが分かる。これらハイブリッドのSEM写真を図3に示す。得られたハイブリッドは直径2~3 μ m程度の球状粒子から構成される凝集体の形状を示していることが分かる。これらの結果は、沈殿形成の条件を制御す

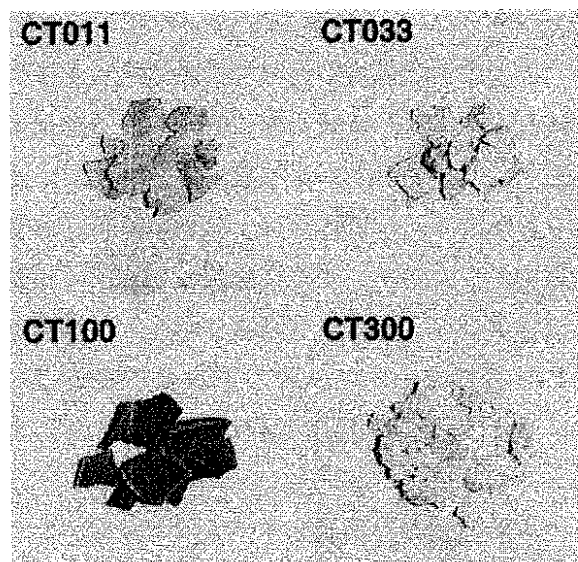


図2 作製したハイブリッド粉末の外観

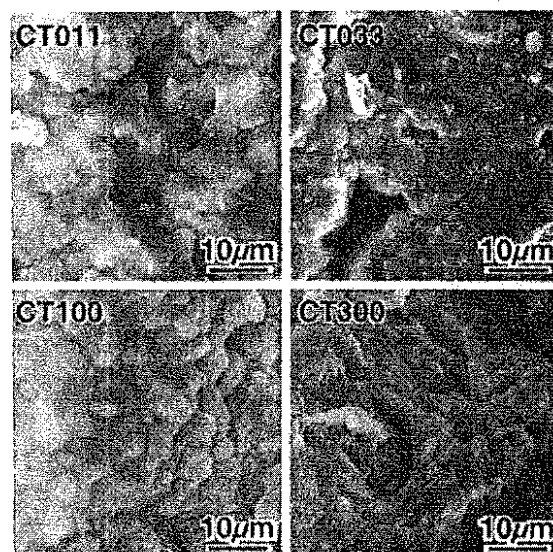


図3 作製したハイブリッド粉末のSEM写真

ることにより、ハイブリッドの凝集を抑制することができれば、微小球の形状を持つハイブリッド粉末が得られることを示唆している。代表的な試料(CT100)のX線回折パターンを図4に示す。結晶性のキトサンに帰属されるピークのみが観察された。これはアンモニア水溶液を添加したときにキトサンが結晶として析出していることを示している。一方、アナターゼやルチルなどの結晶性酸化チタンに帰属されるピークは観察されなかった。従って、得られたハイブリッドにおいて酸化チタンは非晶質の形態で存在していると言える。

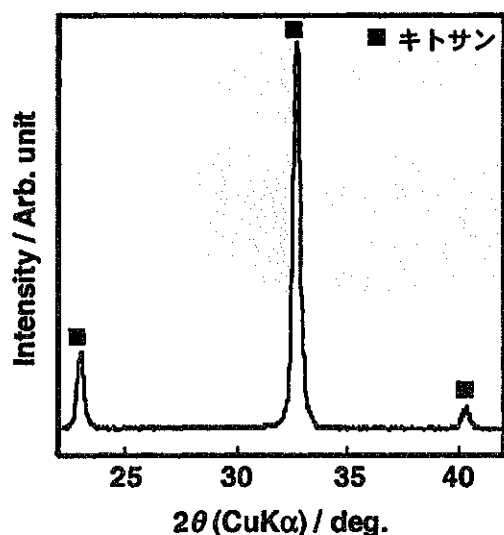


図4 CT100のX線回折パターン

以上の結果より、簡単なゾルーゲル反応を利用して、酸化チタンとキトサンから構築される新規な無機-有機ハイブリッド粉末が合成できることが明らかになった。

2. 有機高分子基板への酸化チタン含有無機-有機ハイブリッド薄膜のコーティング

2.1 実験方法

有機高分子としてポリメチルメタクリレート (PMMA) およびポリ塩化ビニル (PVC) を用い

た。チタンテトライソプロポキシド (TiPT) / 有機高分子粉末 = 0 ~ 5.0 (質量比)、TiPT / H₂O / HCl / テトラヒドロフラン / アセチルアセトン = 1.0 / 0.50 / 0.020 / 0.31 / 1.0 (モル比) となるようにゾル溶液を調製した。得られた溶液に大きさ 10 × 10 × 2 mm³ の有機高分子基板を浸漬して 28.8 mm/min の速度で引き上げ、60℃で1時間乾燥した。このコーティング操作を3回繰り返して試料とした。これら一連の操作を図5に示す。得られた試料の表面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察、エネルギー分散型X線 (EDX) 分光分析、レーザラマン分光分析ならびに薄膜X線回折 (TF-XRD) により調べた。さらに、試料の引っかきに対する抵抗を調べるため、種々の荷重を加えた断面積 1 mm² のピカー針を試料表面に接触させて水平に移動し、表面に傷が生じているか否かを光学顕微鏡を用いて観察した。コーティング薄膜の基板との接着強度を Scotch tape® を用いた剥離試験により評価した。

2.2 結果と考察

PVC 基板表面にコーティングした TiPT /

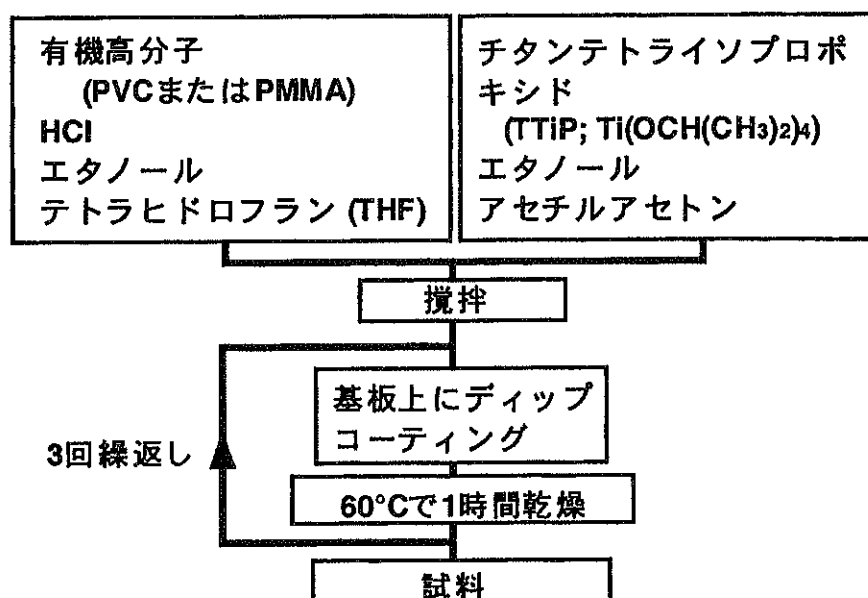


図5 試料作製のフローチャート

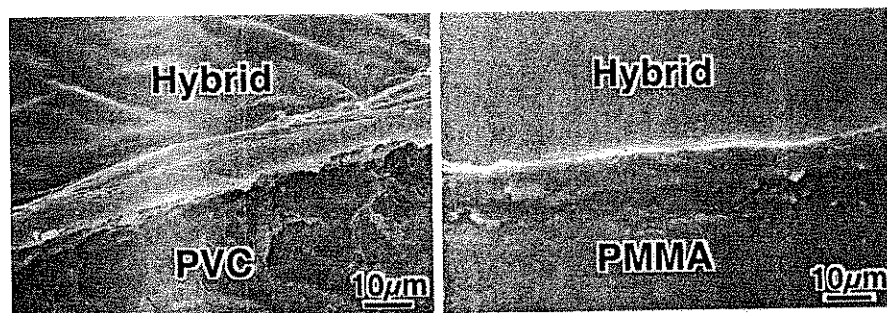


図6 有機高分子基板にコーティングされた無機-有機ハイブリッド薄膜のSEM写真

表2 引っ掻きならび剥離試験の結果

試 験	高分子	TTiP/Polymer (質量比)		
		1.0	2.5	5.0
引っ掻き	PVA	○	○	—
	PMMA	○	○	—
剥 離	PVC	○	○	—
	PMMA	○	○	—

○ コーティングが引っ掻きや剥離を生じた

— コーティングが引っ掻きや剥離を生じなかった

PVC=1.0のハイブリッド薄膜のSEM写真を図6に示す。クラックのないハイブリッド薄膜が基板表面に均一にコーティングされていることが分かる。ただし、ゾル溶液のTTiP/PMMA比もしくはTTiP/PVC比が5.0の場合には、薄膜表面にクラックが観察された。剥離試験ならびに引っかかり試験の結果を表2に示す。Scotch tape®を用いた剥離および引っかかり試験によれば、TTiP/(有機高分子)の質量比が2.5以下の場合、膜の剥離や引っ掻きによる傷を生じなかった。いずれの組成のハイブリッド薄膜においても剥離は観察されなかった。TF-XRD測定によれば、いずれの組成のハイブリッド薄膜も非晶質であった。したがって、基板と強固に結合した酸化チタンを含む無機-有機ハイブリッド薄膜を有機高分子表面にコーティングすることにより、有機高分子に抗菌性を付与できることが分かった。

今後の研究の見通し

本研究では、酸化チタンと有機高分子から構成される抗菌性無機-有機ハイブリッド粉末の合成に関する基礎的知見が得られ、さらにこの種の材料設計は、アクリル系樹脂や塩化ビニルなどの汎用有機高分子基板に抗菌性を付与する目的にも利用可能であることが明らかになった。今後は最適な組成を選び出し、実用材料としての可能性を追究するために、これら材料の抗菌性を培養試験により明らかにしていく予定である。

本助成金による主な発表論文・著者名 (次頁以降に添付)

1. 高橋憲司, 宮崎敏樹, 大槻主税, 谷原正夫, “有機高分子基板への酸化チタン含有ハイブリッドのコーティング”, 第5回生体関連セラミックス討論会, 三重県津市, 2001年11月29-30日.
2. T. Miyazaki, K. Takahashi, C. Ohtsuki and M. Tanihara, "Coating of Organic-Inorganic Hybrids Containing Titanium Oxide on Organic Polymers," in Proceedings of 17th European Society for Biomaterials Conference, 2002, p. P68.

粉体離型潤滑剤の金型付着特性に及ぼす 静電印加の効果

Effect of Electric Charge on Adhesion Properties of Powder Lubricant on Metal Die

01102

研究代表者	呉工業高等専門学校 校長	福 永 秀 春	Hideharu Fukunaga
共同研究者	呉工業高等専門学校 教授	河 野 正 来	Masaki Kohno
共同研究者	呉工業高等専門学校 教授	灘 野 宏 正	Hiromasa Nadano
共同研究者	呉工業高等専門学校 助教授	山 崎 勉	Tsutomu Yamasaki
共同研究者	花野商事(株) 開発部主任研究員	潘 進	Jin Pan
共同研究者	花野商事(株) 開発部開発営業主任	五 本 上 敬 司	Keiji Gohonjo

Fundamental research for the eco die casting system has been carried out with use of powder lubricant to save the energy for production and the waste water. Applying the powder lubricant to conventional die casting, it is very important to develop a uniform powder distribution on die surface. By using an electrostatic spray technique, the charge in powder enhances the throwing power of powder and the powder adhesion efficiency was increased. The adhesion density of powder on metal die was decreased with increase in die temperature. The talc and aluminum hydro-oxide powder keeps a high adhesion density at moderate high temperatures. The experiment with use of conventional die casting machine has proved the electrostatic effect on adhesion density of powders.

研究内容及び成果

1. 研究目的

金型を用いた鋳造・鍛造による素形材産業は、自動車産業など我が国の製造業を支える基盤産業である。しかしながら、現行の水溶性離型剤を用いた生産システムでは（１）ミスト、油塵や水蒸気が工場内に飛散するのみならず、廃液が多量に発生するので製造環境、工場周辺環境の維持のために莫大な費用とエネルギーの投入が必要である、（２）生産性が頭打ちで周辺アジア諸国との価格競争力が漸減している、などの問題を抱えている。そのため、これらの

生産拠点は急速に海外移転の傾向を見せている。

近年、現行の水溶性離型システムに代わる「閉塞金型内粉体離型システム」が、これらの諸問題を根本的に解決する手法として注目されている。本研究では、この新しいシステムを生産現場に導入し、低エネルギー、低コストで、環境負荷が少なく、しかも高品質素形材を生産するため、粉体離型潤滑剤を用いたダイキャスト技術の基礎研究を行う。

この目的を実現するために、最も問題となっているのは金型へ粉体離型剤が金型内面全面にうまく付着しないことである。特に金型温度が

350℃程度に上昇すると付着量が減少し、離型潤滑効果が薄らいでくることである。そこで、本研究は近年粉体の利用技術において有用となっている、静電印加によって付着密度の向上を試みるとともに、金型への静電印加の効果を定量的に明らかにするために行う。

2. 供試粉体

アルミニウム合金ダイカストにおいては粉体離型潤滑剤として断熱性の高い粉体、離型性の高い粉体および潤滑性が高い粉体が組み合わされて用いられている。例えば市販の花野商事製GW-23にはタルク(T)50%, 黒鉛(G)25%, ポリエチレン系ワックス(W)25%が混合されている。本報告ではこれらの混合粉体を、構成成分、含有量の順にTGW(50,25,25)のように表記する。またAGW粉体離型潤滑剤は水酸化アルミニウム(A), 黒鉛(G), ポリエチレン系ワックス(W)が含まれており、その他粉体の組み合わせ、混合割合により実に多種多様な粉体離型剤が考えられる。そのため、本実験では粉体離型潤滑剤として汎用されているアストロルプGW-23(花野商事株式会社)を用いることとし、さらに粉体離型剤の構成成分として活用される単体粉体、すなわち水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、タルク(Talc; 水和ケイ酸マグネシウム: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$)、黒鉛(Graphite)、ポリエチレン系ワックス(Polyethylene Wax)、ステアリン酸リチウム(Li Soap)について調べた。これら粉体のかさ密度および平均粒径を表1に示す。なお、粉体離型潤滑剤GW-23はダイカストに実用されており、その組成はタルク

50%、黒鉛25%およびポリエチレン系ワックス25%である。

3. 実験方法

粉体に静電印加をしたときに、金型面への付着特性を調べるため、簡便な大気中での基礎実験装置と粉体ダイキャストシステムの実機に静電印加を付けた装置の二つを用いた。

図1は金型を想定した大気中での実験装置を示したものである。電熱線ヒータによって温度を制御した100mm×100mmの軟鋼板に静電ガンの先端を200mmはなして対向させた。静電ガンは松尾産業製のコロナ放電式静電印加装置である。これに実機ダイキャストシステムの粉体供給装置をテフロンパイプで接続した。実験では静電を印加した状態で粉体供給装置より粉体を吹き付け、軟鋼板に付着した粉体の重量を精密天秤で測定し、付着密度を求めた。なお、粉体供給装置の設定条件は次のとおり一定である。ただし、変化させる必要のある条件については、実験結果の図中および写真中に表記するものとする。

吐出条件：真空圧：-300mmHg, 吐出パー
ジエア圧力：200MPa, パージエアタイマ：2s,
カットオフタイマ：2s, 吐出タイマ：0.05s～
0.2s, オリフィス径： ϕ 1.5。

この条件での粉体の吐出量は1回あたり約0.3gとなる。粉体の付着状態は、光学顕微鏡および走査電子顕微鏡を用いて観察した。また一部の実験では静電ガンを90°回転させて、粉体の噴射方向が軟鋼板と平行させて実験した。この場合噴射角 $\alpha=0^\circ$ と表記する。

表1 各種粉体のかさ密度と平均直径

	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Polyethylene wax	Li soap	Talc	Graphite	GW-23
Bulk density (g/cm^3)	0.509	0.267	0.169	0.191	0.266	0.222
Average diameter (μm)	1.855	3.467	2.212	2.455	4.113	

図2は粉体ダイキャストシステムの実機に図1と同じ静電印加装置をつけた実験装置の概要を示す。実機での静電粉体吐出実験は実際のダイキャスト作業に合わせ、いわゆる空打ちを行った。金型は70×120mm、厚さ1,2,3mmの3段の段付平板を作るキャビティをもつ。キャビティ内の最高真空到達度は500mmHgに達するように調整し、粉体供給装置の制御真空度を-300mmHgに設定し、これより真空度が良好なとき、吐出が開始されるようにした。なお、静電印加電圧は大気中実験と同様に100kVである。

金型キャビティ内での金型表面における粉体の付着密度は、磁化された薄い鋼板を空打ちの前に可動金型の4箇所貼り付けておいて、実機の空打ちサイクル後にとり出し、精密天秤により鋼板の重量増加から粉体の付着量を計測した。なお、粉体の分布状態は走査型電子顕微鏡(SEM)によって観察した。

4. 実験結果

4.1 鋼板への粉体付着実験

4.1.1 静電印加の効果

静電ガンに100KVの電圧をかけて、粉体離

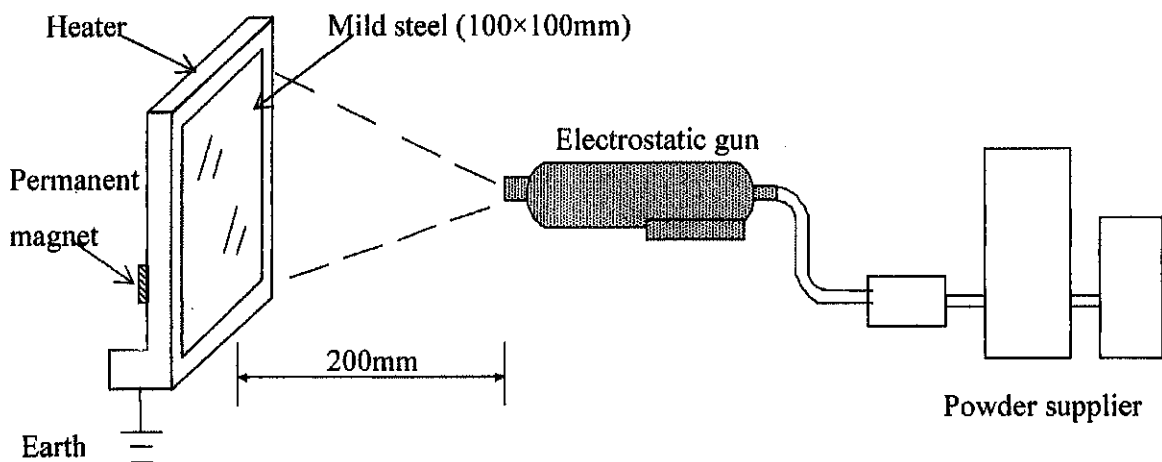


図1 実験装置（鋼板への静電粉体付着実験）（吐出条件：オリフィス径1.5φ、パージエア圧200kPa、吐出時間0.05s、吐出量；GW-23粉体で0.32g/回相当）

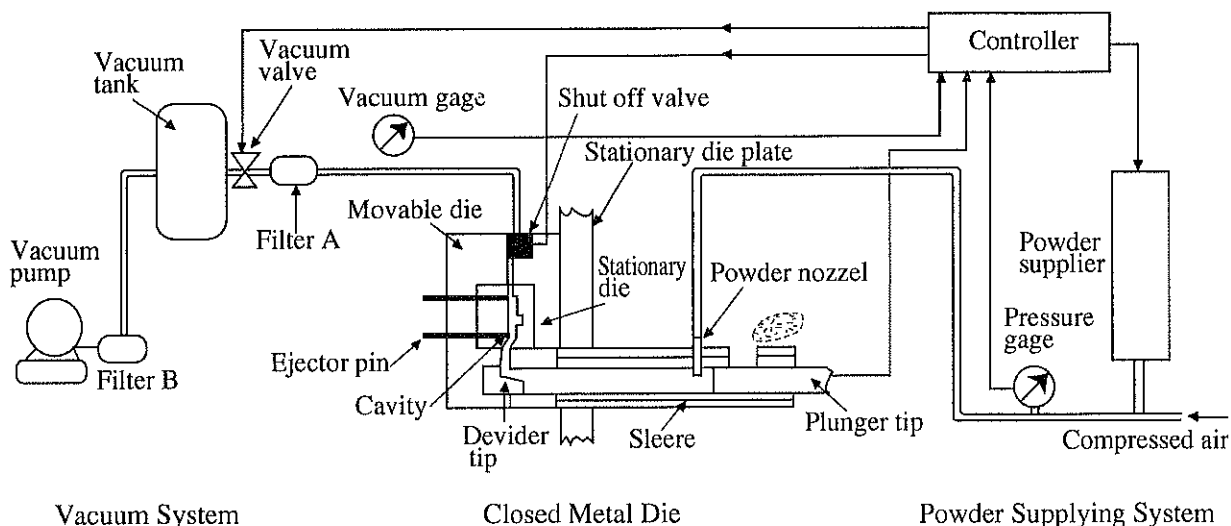


図2 粉体ダイキャスト実験装置の概要（実機による静電粉体付着実験装置）

型潤滑剤としてGW-23を用い静電付着実験をしたところ、図3に示すように静電印加により粉体離型潤滑剤の付着密度は大幅に増加した。この場合接地なしの方がやや付着量が多いが、安全のため以後の実験では接地をして実験した。

次に粉体離型潤滑剤を構成する粉体の種類を変えて実験したときの、静電印加の効果を図4に示す。いずれの単体粉体ともに静電印加によって銅板への付着密度は大きく増大した。しかし、黒鉛粉末ではその効果は少なくなっていることが分かる。これは黒鉛が導電体であるため、

十分に帯電しないためと考えられる。

図5において、いずれの粉体材料とも静電付加によって付着密度が上昇するのは明らかであるが、その値は金型温度が400度になると著しく減少する。実際の金型温度は400度にまで上昇することはないと考えられるが、局所的に上昇するときには好ましくない。よく見るとタルク $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ は温度が上昇してもあまり付着密度は減少しない。これを構成成分とした粉体離型潤滑剤GW-23はその特性を受け継ぎ、高温でも付着密度が高い。実用の離型剤とすることになっっている。

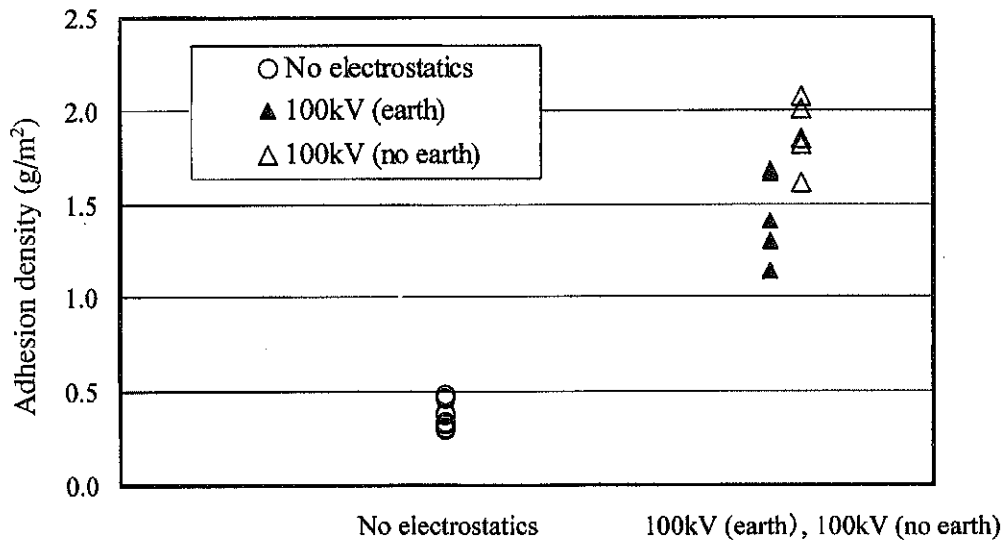


図3 粉体離型潤滑剤GW-23の付着密度に及ぼす静電印加の効果

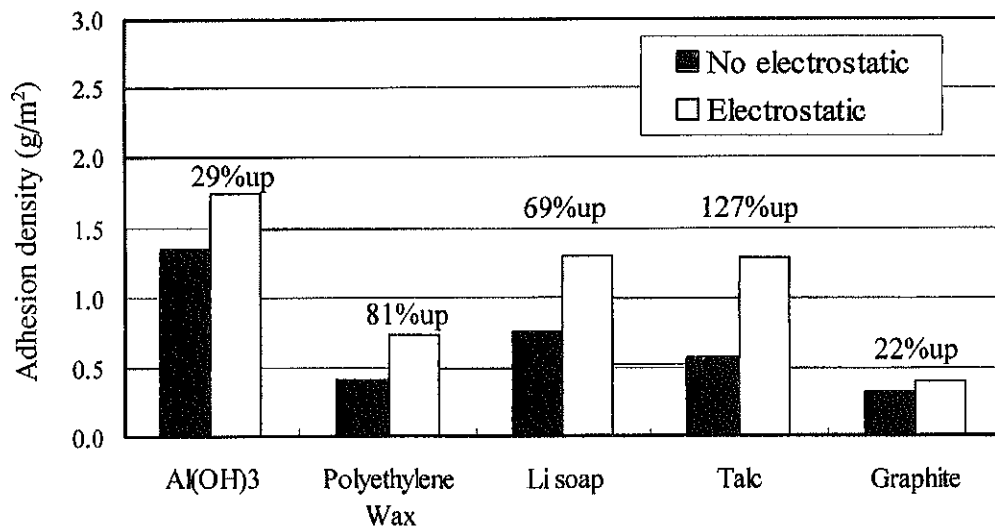


図4 粉体離型潤滑剤構成粉体の付着密度に及ぼす静電印加の影響

また、水酸化アルミニウムは400度においても付着密度が他の粉体より大きく、200℃までは静電印加の効果も大きい。これは電気伝導度

が低い無機粉体であるためと考えられる。これを利用して、新たな粉体離型潤滑剤を開発することが勧められる。

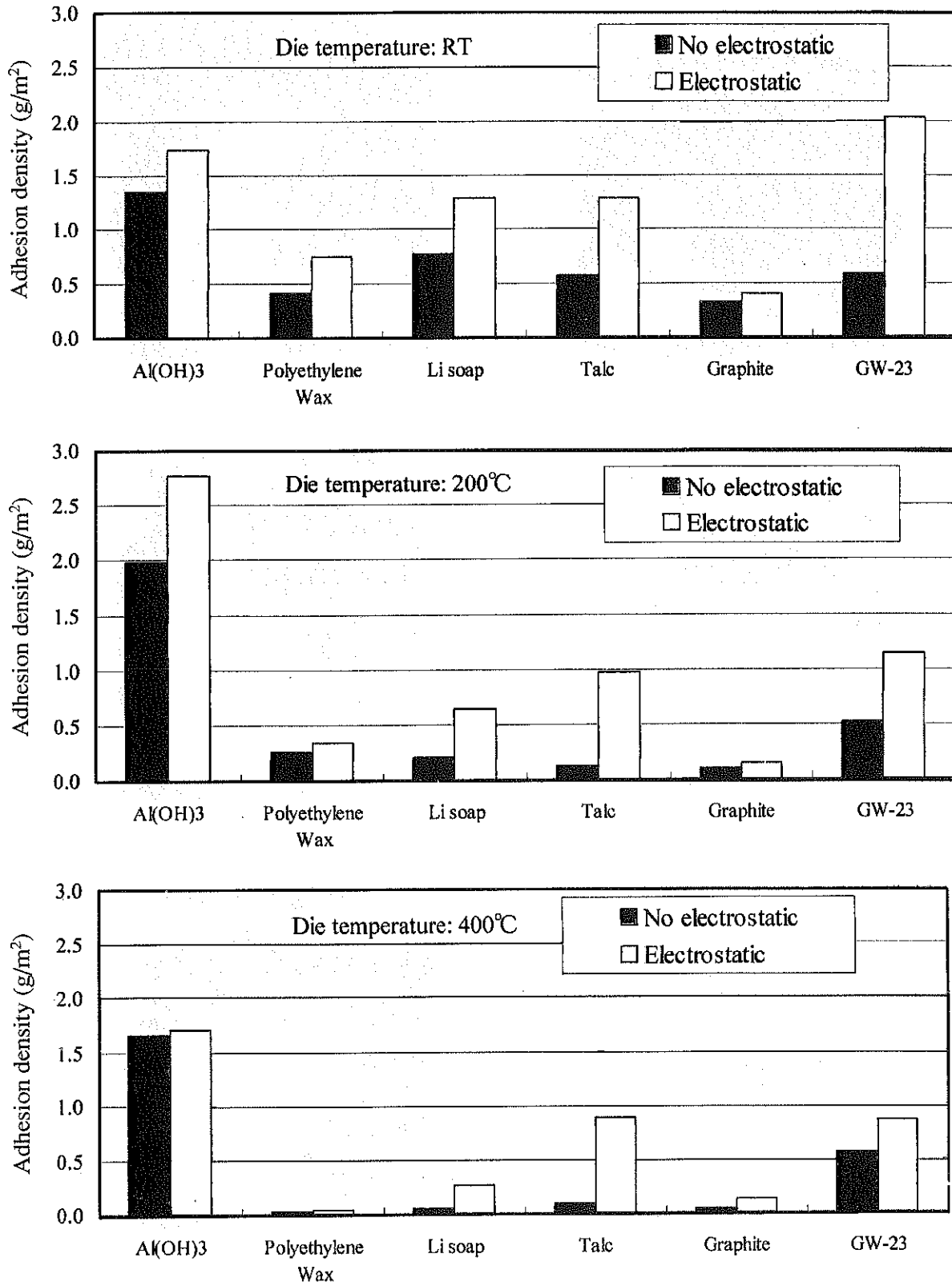
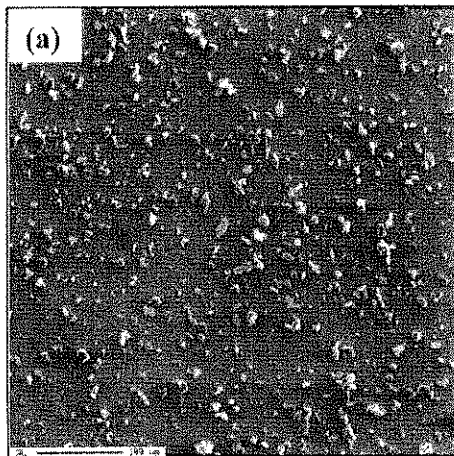


図5 粉体付着密度に及ぼす金型温度の影響

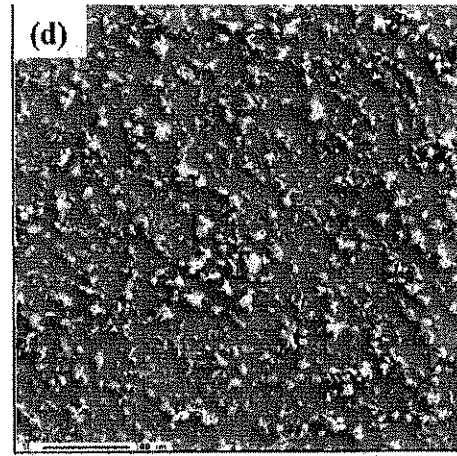
4.1.2 各種粉体の付着挙動

粉体の吐出圧力（パージエア圧力）および吐出角 α を系統的に変えて実験を行い、付着状態

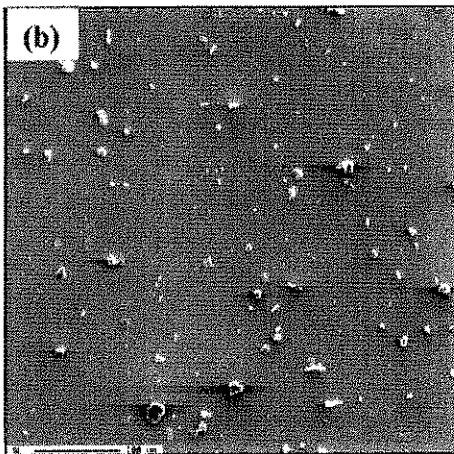
をSEMで観察した。これらの代表的な結果として、図6および図7に、それぞれ、水酸化アルミニウムおよびGW-23のSEM写真を示す。



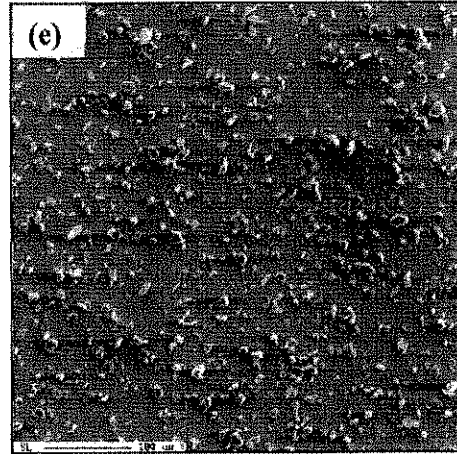
RT, 90°, 300KPa, No electrostatic



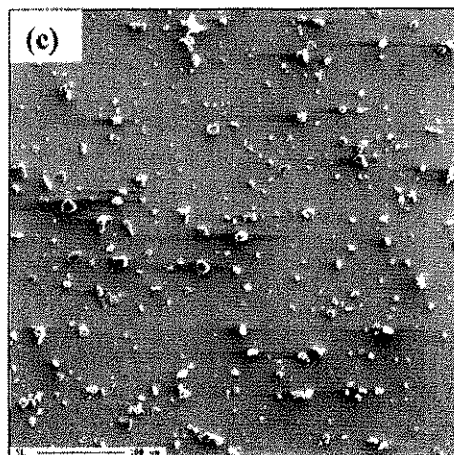
RT, 90°, 300KPa, Electrostatic



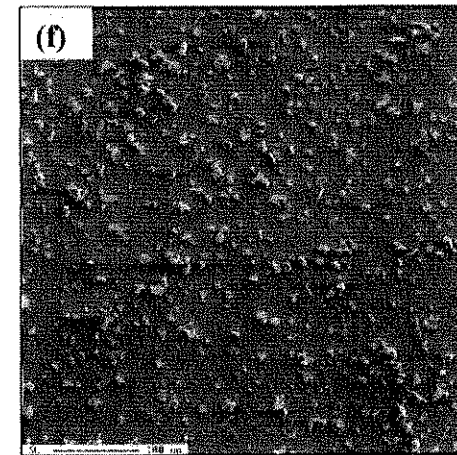
RT, 90°, 150KPa, No electrostatic



200°C, 90°, 300KPa, No electrostatic



RT, 0°, 300KPa, No electrostatic



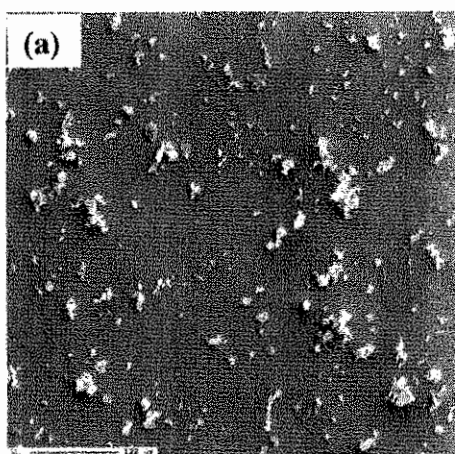
400°C, 90°, 300KPa, No electrostatic

図6 粉末付着状況のSEM写真（水酸化アルミニウム）

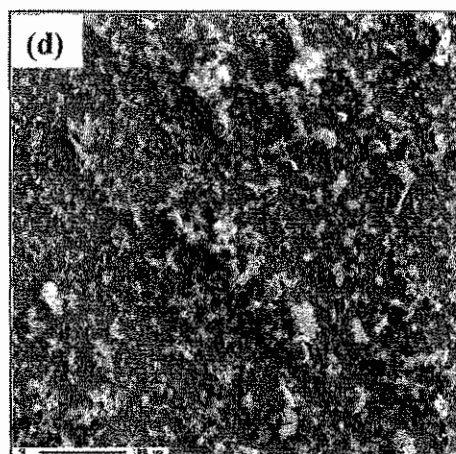
また、図8および9に各種条件での付着密度の実験結果を示す。これらの実験結果をまとめて、次に述べる。

1) 水酸化アルミニウム

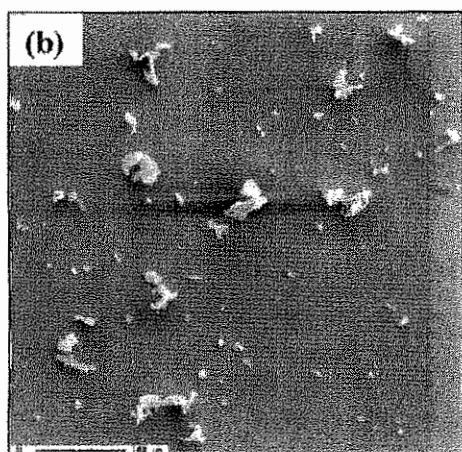
図6に示すように、粉体は比較的滑らかな形状をしている。温度が変化しても粉体自身に大



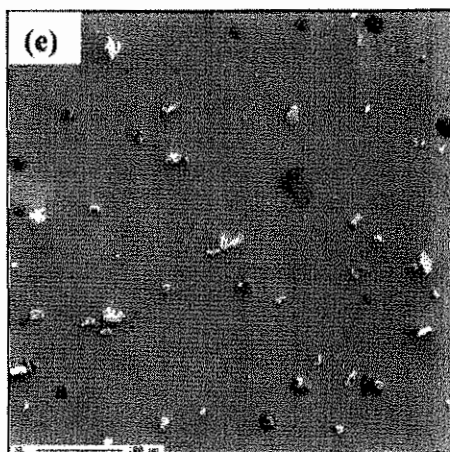
RT, 90°, 300KPa, No electrostatic



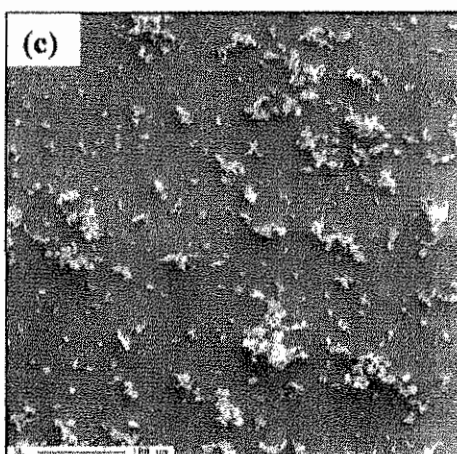
RT, 90°, 300KPa, Electrostatic



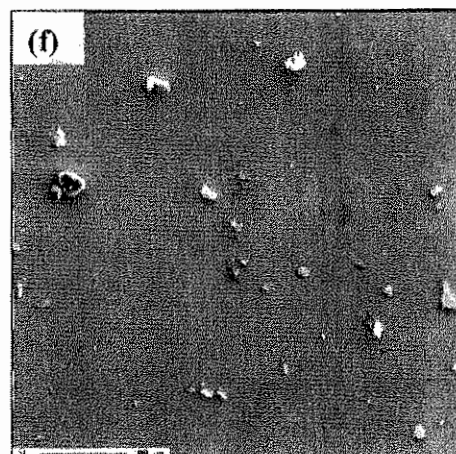
RT, 90°, 150KPa, No electrostatic



200°C, 90°, 300KPa, No electrostatic



RT, 0°, 300KPa, No electrostatic



400°C, 90°, 300KPa, No electrostatic

図7 粉末付着状況のSEM写真 (GW-23)

きな変化は見られないので、熱分解による影響が少ないかもしくは熱分解の反応速度が遅くプレートに付着しても取り出した時点ではまだ熱分解していないと考えられる。

図6の常温、90°、300kPaにおいて、静電の有無を比較すると、静電印加により付着密度が増加していることが認められる。また図8(a)から分かるように、常温では吐出角度による付

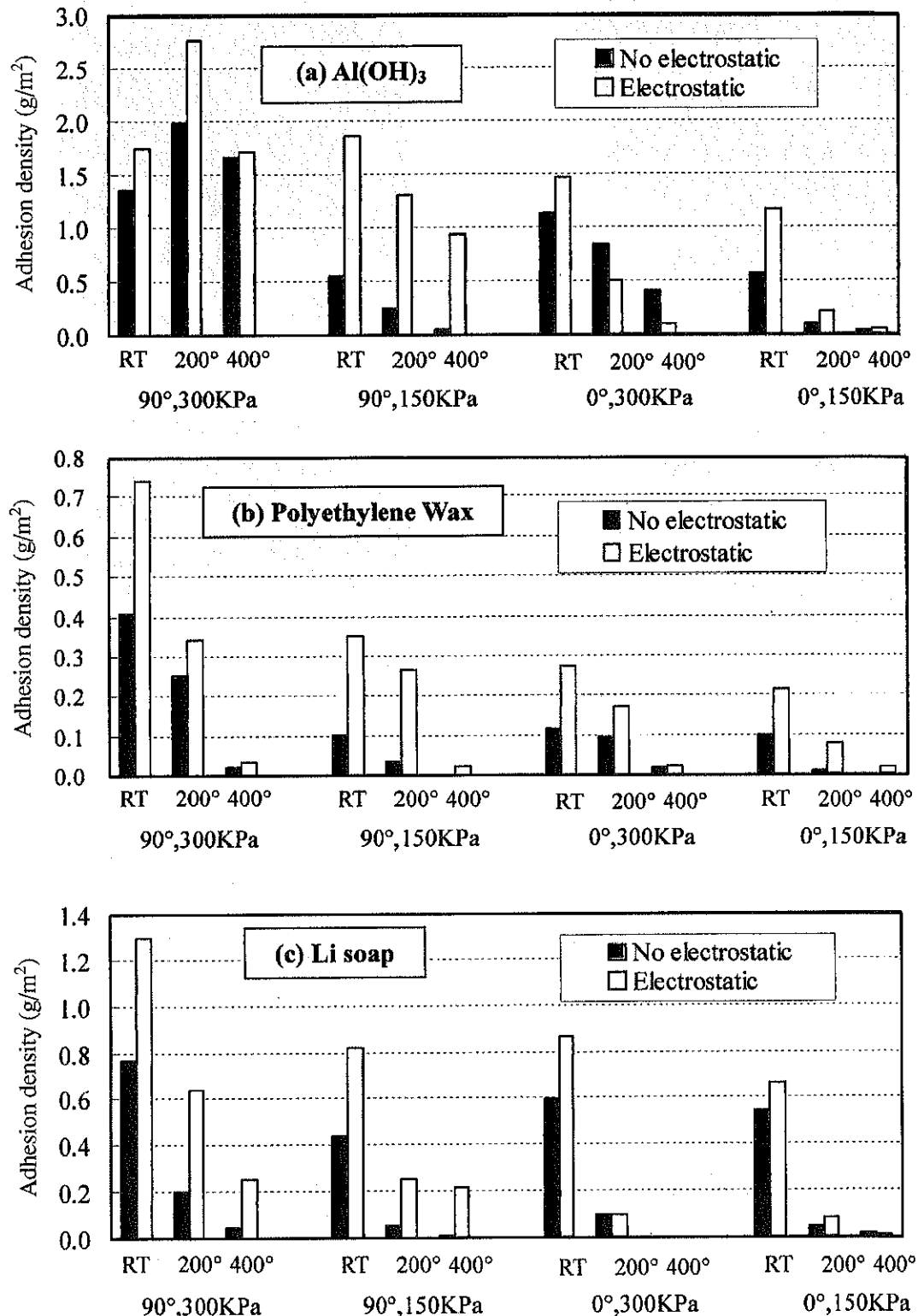


図8 粉体付着密度と温度、圧力および角度の関係 (1)

着密度の変化は小さいが、高温になるに従って、吐出角度 0° での付着密度の減少が見られる。パージェア圧力が 150kPa に減少すると、極端に付着密度が減少するが静電印加によって大幅に改善される特徴がある。水酸化アルミニウムの付着密度は、 200°C で静電印加したとき、最も大きい。この現象を利用して、中高温用粉体離型剤へ活用することができる。

2) ポリエチレン系ワックス

常温、 200°C においては、吐出角度が 0° になると付着密度が減少した (図 8(b))。パージェア圧力が 150kPa になると、付着密度が減少した。高温になるに従って粉体の付着重量が減少し、 400°C においてはほとんどなくなっている。ポリエチレン系ワックスは熱分析によると主として 200°C で液化、 400°C で気化すると考えられるため、相の変化による影響が付着密度を下げるものと考えられる。

3) リチウム石鹸

SEM 観察より、 400°C においては元の粉体の形も残っているがチウム石鹸が反応した個所が多く見られる。図 8(c) に示すように、吐出角度による付着密度の減少が小さい。プレート温度が高くなるに従ってほとんどの粉体が付着しなくなることが分かる。

4) タルク

タルクは、SEM 観察より細かく長細い形状をした粒子がより集まった形態をしているように見受けられる。吐出角度が 0° になると付着量が減少している (図 9(a))。パージェア圧力が 300kPa から 150kPa になると付着しにくくなる。静電が無い状態では温度が上がるに従って付着密度が減少しているが、高温になるほど静電により改善されていることが分かる。

5) 黒鉛

黒鉛は一般に知られているように平らな形状をしており、温度による形状の変化は見られな

かった。図 9(b) に示すように、吐出角度が 0° でも粉体が付着しやすいことが分かる。パージェア圧力が 300kPa よりも 150kPa で吐出した場合に付着密度が大きくなる傾向がある。また、温度上昇により粉体付着密度は減少する傾向がある。

6) GW-23

図 9(c) から分かるように、角度や温度、パージェア圧力にかかわらず、静電印加により粉体付着密度は増加している。また、図 7 の常温、 90° 、 300kPa において、静電の有無を比較すると、静電印加により付着密度が大幅に増加していることが観察される。単体粉体ごとの付着データを GW-23 の成分に従ってタルク 50%、黒鉛 25%、ポリエチレン系ワックス 25% として組み合わせたときに予想される粉体付着密度を計算によって求めた値と比較すると、静電を印加した場合の付着密度は実際の GW-23 の方が多いことが分かった。原因としては静電により付着しやすい粉体がプレートに付着したことにより他の粉体が付着するための引っかかりになるために付着する粉体量が増加するのではないかと考えられる。

4.1.3 粉体の種類による付着挙動の考察

1) パージェア圧力の影響

パージェア圧力を 300kPa から 150kPa にすると黒鉛以外の粉体は付着密度が減少したが、黒鉛は増加した。また、黒鉛以外の粉体でも減少割合は異なり、水酸化アルミニウムとポリエチレン系ワックスの減少が大きかった。このことから、粉体にはそれぞれ適切な速度範囲で測定板に接触した時にプレートに付着する傾向が見られる。吐出した粉体の速度 V_c が適切な速度域内では粉体は多数付着するが、 V_c がその速度域よりも小さいと粉体はプレートに到着してもその付着を維持することができずに自重で脱

落すると考えられる。また、プレートに到達する粉体が少ないために付着量が減少する。 V_c が適切な速度域よりも大きいと衝突による弾性エネルギーが粉体とプレートとの付着エネルギー

よりも勝り、そのため脱落しやすくなると考えられる。

2) 角度の影響

粉体が混じった流体は平均的には粘性が大き

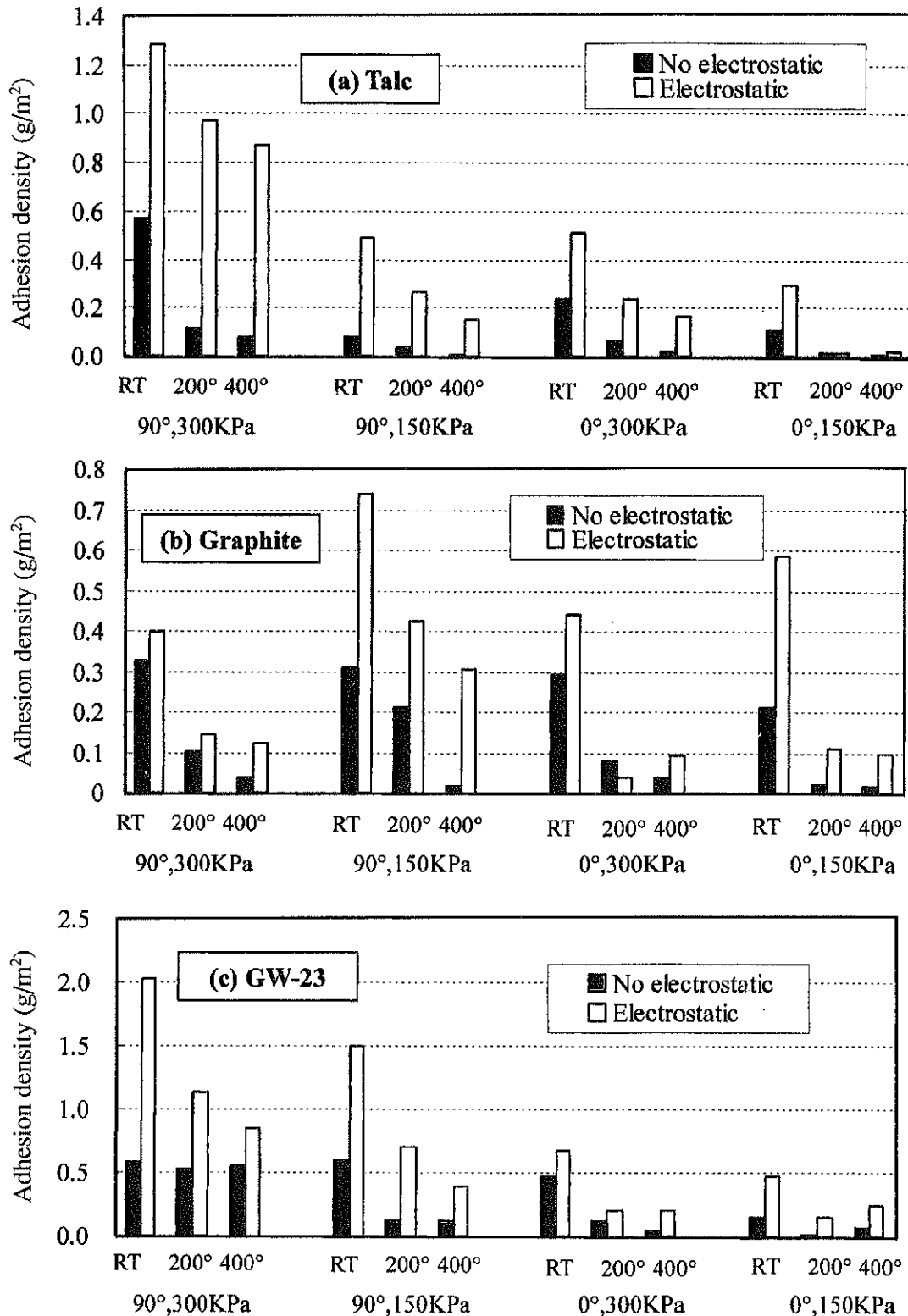


図9 粉体付着密度と温度、圧力および角度の関係 (2)

いことと等価であると考えられ、そのため乱流状態で流れていると推定される。このような流れの中では、粉体は乱流拡散し、速度ベクトルが様々な方向を向いていると考えられ、そのうちプレートに対し垂直方向成分の速度ベクトルをもつ粉体がプレートに付着しやすい。そして、表1に示すようにかさ密度の小さい粉体が流れに沿った速度ベクトルを得やすいため、巨視的には 0° 方向に吐出しても軽い粉体が金型に付着しやすい傾向にあると考えられる。

3) 静電印加の影響

静電印加によってどの粉体についても、付着密度の増加が見られた。水酸化アルミニウムは比較的重いので、パージェアの圧力を300kPaに上げなくても静電の効果が出る。タルクは、粉体が細かいように見られるため表面積が大きく、帯電されやすく、特に静電印加による影響を受けている。また、吐出に与えるパージェア圧力が適切な速度域よりも小さい場合には、通常プレートに当たっても自重により脱

落する粉体が、静電印加を施すと帯電により粉体の付着密度が増加している傾向があらゆる場合に見られる。

4) プレート温度の影響

プレート温度による粉体の付着密度に与える影響については、次のように考えられる。常温においては、上記の速度域内では付着するが、高温になるとプレートの熱により加熱板表面の空気が温められ、表面に粉体の流れに対向する方向の対流が生じる。これが粉体の速度を弱めるため、粉体の付着する速度域よりも低くなり、付着量が減少もしくは付着しなくなる。ワックスやリチウム石鹸は、高温における相変化によって付着密度が減少する。

4.2 実機による静電粉体付着実験（ダイキャストマシンに適用した場合）

4.2.1 実機での静電効果

粉体ダイキャストシステムの実機にコロナ放電方式の静電印加装置を装着し、粉体離型潤滑

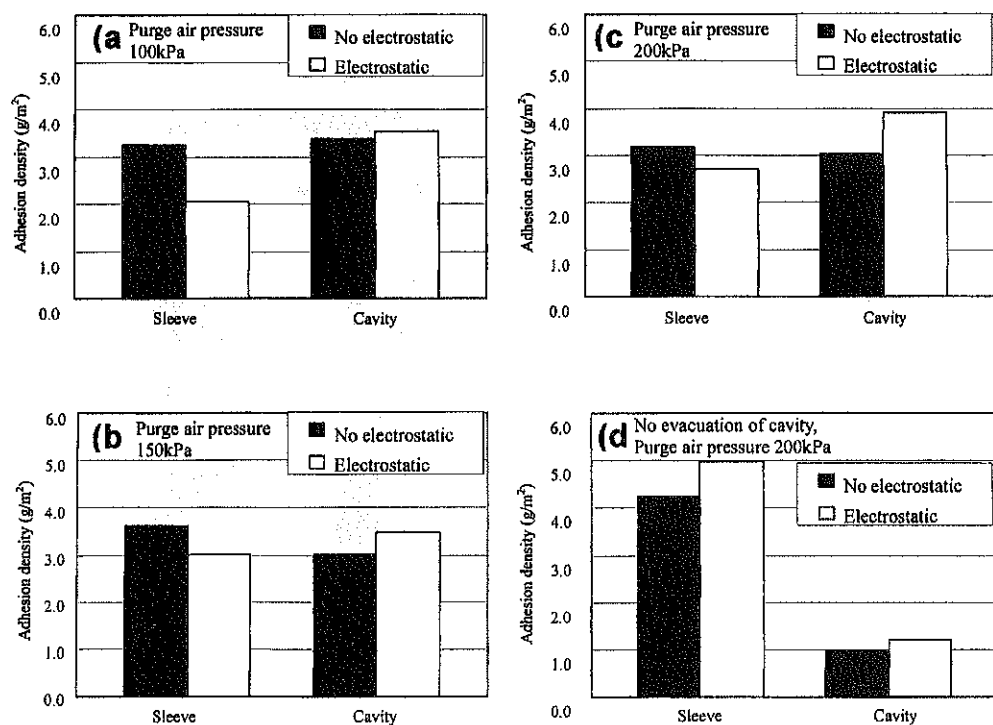


図10 付着密度と付着条件

(スリーブ吐出条件：パージェア圧変数、吐出時間0.05s、オリフィス径1.5φ)

(型内吐出条件：パージェア圧210kPa、吐出時間0.05s、オリフィス径1.5φ)

剤の静電付着実験を行った。この場合、スリーブ側からの粉体供給だけでは供給量が不足するので、金型キャビティ内へも同時に粉体を供給するようにした。スリーブ側からは保温性のすぐれた粉体AGW (50、25、25) を、キャビティ内からは潤滑性にすぐれた粉体AW (40、60) を、それぞれ、一定の条件で吐出した。パーゼア圧力を変えたときの粉体離型潤滑剤の付着密度におよぼす静電付加の効果を図10に示す。キャビティ内では、若干の静電効果が認められた。図10に示すように、パーゼア圧力を増加させることによって、粉体離型潤滑剤の付着密度は大きくなるが、スリーブ内では必ずしも付着がよくなるとは限らないことが分かる。粉体離型潤滑剤がスリーブ壁に垂直に当たり、その後流れの方向が急変するため、スムーズな流れが形成されていないためと考えられる。なお、型減圧無しにするとスリーブにおいて静電の効果が大きくなっているが、これは型の方から空気の吸引がなくなるために粉体の流れ速度が低くなって粉体がスリーブ面に付着しやすくなった

ためと考えられる。

4.2.2 三次元複雑形状金型を用いたときの静電効果

複雑な形状をした金型内部の粉体の付着を調べるため、図11左側に示す放熱フィンの金型を利用した。同図右側に、実機で空打ちしたときの粉体GW-23の付着状況を示した。粉体は図の下側から吸い込まれるので1の位置に多く付着するが、フィンの横サイド面にはりつけた薄板2および3にも充分まわりこんで付着する。これらの付着密度の測定値を図12に示す。実験回数が少ないので、多少のバラツキが見られるが、吐出時間を長くするとどの位置においても付着密度は増加する。静電印加の効果を調べるため、位置2において、静電印加が有無の場合の付着密度変化を図13に示す。これによれば、粉体吐出時間が短いときは静電印加の効果はほとんど認められないが、吐出時間を長くすると、主流からまわりこんだ粉体を静電印加によって付着密度を増加させられると見るこ

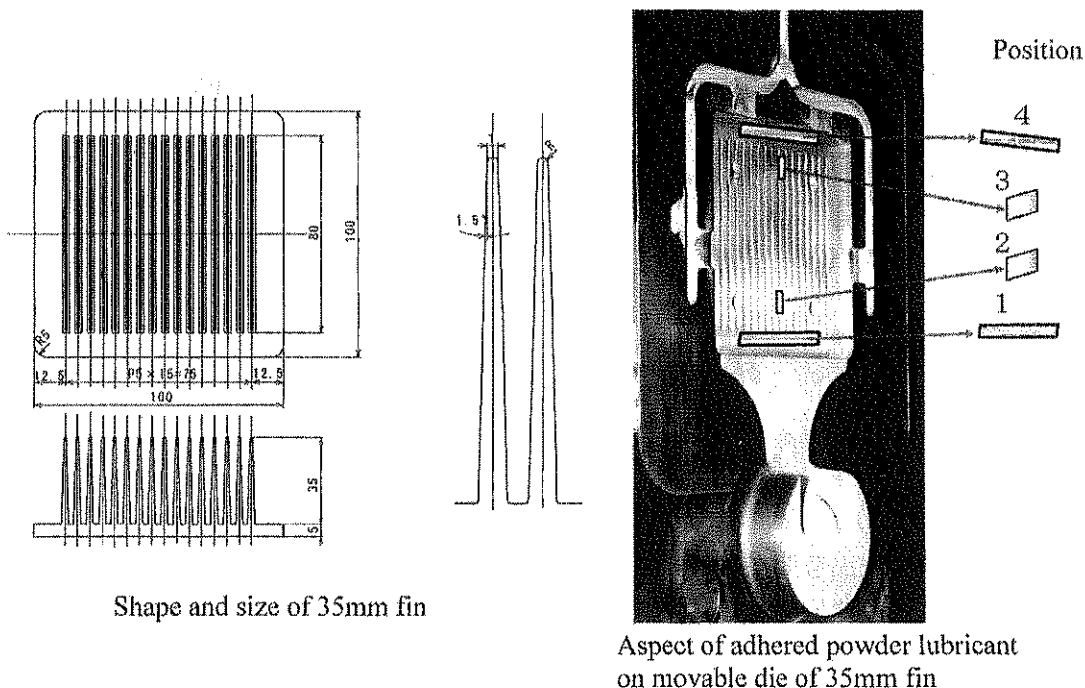


図11 複雑な形状をした35mmフィン金型への粉体の付着状態 (GW-23)

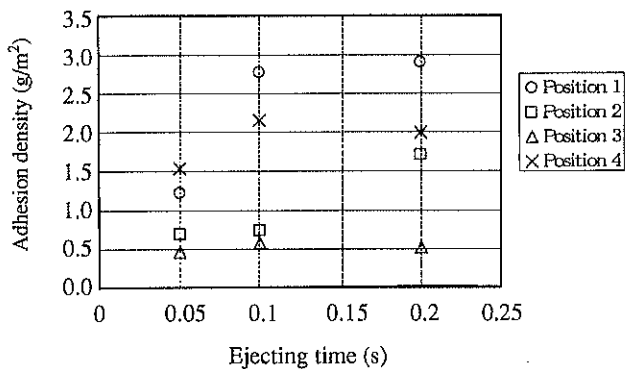


図12 35mmフィン金型に付着した粉体の付着密度と吐出時間の関係

ができる。この場合、フィンのような狭い金型すきまにおいては、粉体の滞在時間よりも、主流の速度を上げることが効果的と考えられる。

5. まとめ

クリーンで省エネルギーのダイキャストシステムを構築するための基礎的研究を実施した。粉体供給装置にコロナ放電式静電印加装置を組み付け、粉体離型潤滑剤を構成する各種粉体の金型面付着特性を調査した。また、粉体ダイキャストマシン実機にコロナ放電方式の静電印加装置を装着し、粉体離型潤滑剤の吐出条件を変えて平板状金型への付着特性を評価した。つぎに複雑な形状の金型を用いて、粉体付着および静電印加の効果についても調べた。得られた結果をまとめると次のようである。

1) 水酸化アルミニウム、ポリエチレンワックス、リチウム石けん、タルク粉末は100KVの静電印加によって、金型面への付着密度を数倍に上昇させることができる。黒鉛は静電

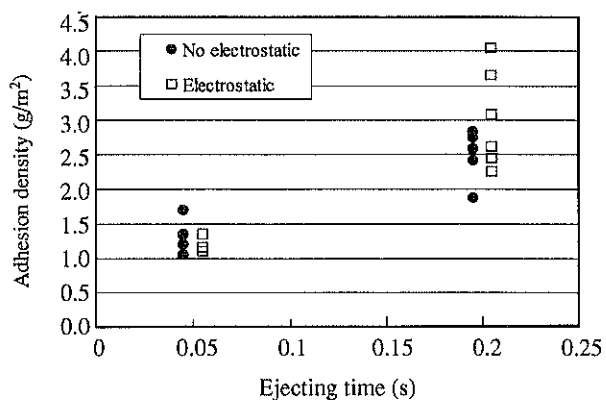


図13 複雑な形状をした35mmフィン金型への粉体の付着に及ぼす静電印加の効果 (GW-23)

印加の効果があまりない。

- 2) 金型温度を上昇させると付着密度は概して低下する。しかし、水酸化アルミニウムおよびタルクは温度上昇による減少が少ない。すでに、タルクは実用の粉体離型潤滑剤に利用されているが、より高温で使用するために新たに水酸化アルミニウムが適していることを見いだした。
- 3) 静電粉体の金型への付着密度は粉体の流速と金型面への衝突方向にかなり依存する。
- 4) 実機による粉体の付着実験でも、金型キャビティ内の粉体付着密度は静電印加により増加した。
- 5) 複雑な形状をした35mm放熱フィン金型を利用した粉体の付着実験では、静電印加によって主流から陰になる面への付着の増加が若干期待できた。

液中MG法による混晶半導体コロイド溶液の 作製と評価

Characterization of alloy semiconductor compound nanoparticles
produced by mechanical grinding

01103

研究代表者 神戸大学 教授 保田 英 洋 Hidehiro Yasuda

The formation of alloy semiconductor compound nanoparticles during high-energy ball-milling of III-V compounds is reported. Using transmission electron microscope, deformation and mixing induced phase transformations of pure GaSb or GaSb-AlAs mixtures have been observed. It was found that on ball-milling of pure GaSb at room temperature, the zincblende structure transforms to non-equilibrium tetragonal structure with increasing milling time. On the other hand, when the mixtures of GaSb and AlAs were ball-milled, alloy semiconductor compound nanoparticles have been produced. The structure of the alloy semiconductor compound nanoparticles changes to amorphous structure or tetragonal structure depending on the composition. It is suggested that the structure may be controlled by atomic rearrangements driven by the changes in coordination originating from lattice defects introduced by ball-milling.

研究目的

発光、非線型光学、光触媒材料への応用に着目した新しい物性の探索を目的として、化合物半導体ナノ粒子の作製が行われている。それらの作製方法には、主に液相コロイド法やスパッタリング法、CVD法などの液相反応や気相成長を利用する方法が利用されている。液相反応においてはナノ粒子を大量に作製することは可能であるが化学組成などの制御が難しいこと、一方、気相成長においては組成や構造を制御することは可能であるが大量合成には不向きであることなどの長所短所があげられる。

本研究においては、メカニカル・グラインディング(アロイング)法：MG法を利用して種々の組成比を持つIII-V族混晶半導体ナノ粒子を

大量に作製する手法について検討する。MG法は、高エネルギーボールミリング装置を用いてメカノ・ケミカルに材料を微細化すると同時に反応させる手法であり、原料の配合比に応じて生成物の化学組成を制御できるとともに、固相状態での大量のナノ材料創製が可能である。III-V族混晶半導体は組成によってバンドギャップが変化し、光学特性を利用するためには組成とそれに対応するバンドギャップの制御が必要となることから、本手法はIII-V族混晶半導体ナノ粒子作製の有効なものの一つとして考えられる。また、材料は微細化および反応時に高い圧縮・剪断応力を受けるために高密度の格子欠陥が導入による非平衡相も生成され、欠陥電子準位に起因した電子遷移を利用した光学特性の発現も期待される。本手法によってどのよ

うな構造をもつ混晶半導体ナノ粒子が作製されるかを電子顕微鏡法によって評価する。

研究成果の概要

1. はじめに

MG法によってIII-V族混晶半導体ナノ粒子を作製するために、バンドギャップの差が大きいGaSbとAlAsを取り上げた。GaSb およびAlAsにおいて、バンドギャップと格子定数はそれぞれ0.72eV、0.61nmおよび2.16eV、0.57nmである。これら2つの化合物は格子定数の差が約7%であるために混晶形成が比較的容易であること、また混晶の組成比を変化させることによって0.72eVから2.16eVまでのバンドギャップ変化を可能とすること、などからMG法を利用して光学特性に着目したナノ粒子を作製するための探索研究の一例として適していると考えられる。ここでは、電子顕微鏡法によって作製されたナノ粒子の構造について調べた結果を報告する。

2. 実験方法

純度99.99at%のGaSbとAlAs小塊試料（合計で約2g）を所定の混合比でステンレス製バイアル中に直径約10mmのステンレス製ボール16個とともに装入し、遊星型ボールミリング装置にセットした。試料とボールの質量比は1: 20である。GaSbとAlAsの混合比は純GaSb、GaSb-30mol%AlAs、GaSb-50mol%AlAs、GaSb-70mol%AlAsとした。室温において16時間および168時間のボールミリング後に試料の一部を電子顕微鏡観察用マイクログリッド上に取り出して観察した。200kV電子顕微鏡を用いて、明視野像、電子回折、高分解能像によって構造と形態について調べた。

3. 結果と考察

純GaSbは16時間のボールミリング後においても、その構造は閃亜鉛鉱構造を保持した。ボールミリングを168時間まで行った後の明視野像と対応する電子回折図形を図1に示す。図1(a)中の明視野像から、ボールミリング後のGaSbは粒径約50nmの粒子が凝集した形態をとることがわかる。図1(b)中の電子回折図形はデバイ・シェラーリングを示し、短時間のボールミリング後に認められる閃亜鉛鉱構造のそれとは異なり、格子定数 $a=0.385\text{nm}$ 、 $c=0.350\text{nm}$ の正方晶構造のデバイ・シェラーリングとして指数付けされる。この結果は、平衡状態である閃亜鉛鉱構造のGaSbは、長時間のボールミリングによって非平衡状態の正方晶構造のGaSbに相変化することを示している。

GaSbにAlAsを30mol%だけ加えた試料を168時間ボールミリングした後の明視野像と対応する電子回折図形を図2に示す。明視野像中のGaSb-30mol%AlAs合金粉末は結晶を示すブラッグ反射によるコントラストを示さない。対応する電子回折図形中には散乱ベクトル ($K=$

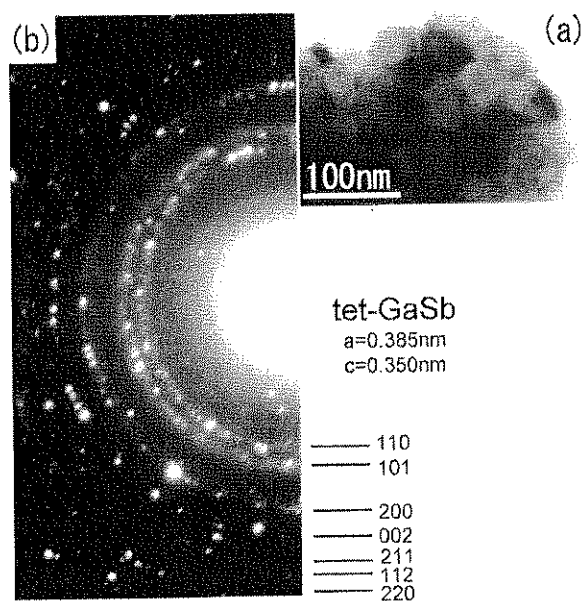


図1 純GaSbを室温において168時間ボールミリング後の明視野像と対応する電子回折図形

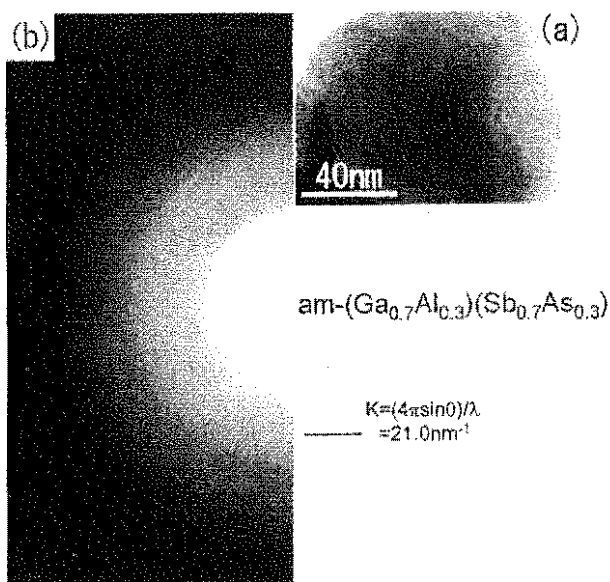


図2 GaSb-30mol% AlAsを室温において168時間ボールミリング後の明視野像と対応する電子回折図形

$(4\pi\sin\theta)/\lambda$ は 21.0nm^{-1} のハローリングが認められ、このモル比において合金化した化合物はアモルファス構造をとる。

GaSbにAlAsを70mol%だけ加えた試料を168時間ボールミリングした後の明視野像と対応する電子回折図形によると、ボールミリング後には粒径約100～20nmの球状あるいは長くのびた粒子が生成してそれらが凝集した形態をとる。構造についても純GaSbを長時間ボールミリングした時と同様に正方晶構造の $(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})(\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7})$ 混晶が生成される。この結果から、平衡状態で閃亜鉛鉱構造をとると考えられる $(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})(\text{Sb}_{0.3}\text{As}_{0.7})$ 混晶についても、長時間のボールミリングによって非平衡状態の正方晶構造に相変化することがわかった。

以上の結果から、純GaSbあるいはGaSbとAlAsの混合物を室温においてボールミリングすると、ミリング時間の経過とともに平衡状態の閃亜鉛鉱構造から非平衡状態の正方晶構造やアモルファス構造へ構造相転移することが明らかになった。

閃亜鉛鉱構造をもつIII-V族化合物は高压が印可されるとともに構造相転移が起こることが知られている。GaSbにおいては、圧力の増加とともに正方晶構造である β -Sn構造から六方晶構造と斜方晶構造をへて、NaCl構造に相転移することが知られている。ここで生成されたナノ粒子の構造が正方晶構造であることから高压下において起こる相転移と類似の構造変化がMG法によって誘起されていると考えられる。これまでにMG法によって格子欠陥を高密度に導入すると、内部エネルギーの上昇によって本来温度や圧力等をパラメータにもつ相転移点が著しく低下するなどの知見を得ている。本実験においても同様のメカニズムによって配位や格子振動の自由度が変化し、それらの効果が最もエネルギー的に低くなるような構造へと相転移を誘起することが示唆される。

4. まとめ

GaSbを室温においてボールミリングすると、ミリング時間の経過とともに平衡状態の閃亜鉛鉱構造から非平衡状態の正方晶構造へ構造相転移することが明らかになった。また、GaSbとAlAsを合金化すると、添加したAlAsの濃度に依存してアモルファス構造あるいは正方晶構造の混晶へ構造変化することが明らかになった。これらの成果は、格子欠陥導入に基づく原子の配位制御に立脚して、構造や物性を制御する新たなアプローチが可能であることを示している。

今後の研究の見通し

GaSbとAlAsをMG法によって混合し、混晶ナノ粒子の生成が確認されたが、生成されたナノ粒子が凝集することが問題点としてあげられる。今後、できるだけ粒子を分散させる方法を

検討していくとともに、光学的性質の測定も進める。一方、MG法によって生成される混晶が結晶相のみならずアモルファス相や高圧下で安定な結晶相となることが新たに確認されたこと

から、非平衡状態における構造に起因した電子状態の欠陥準位によってもたらされることが期待される新規な光学機能についても検討を進める。

準剛体回転流を用いた高精度の 湿式多段分級方式の研究

Study on an Accurate Wet-type Multi-stage Classification System
using an Almost Rigidly Rotating Flow

01104

研究代表者 名古屋工業大学おもひ領域 助教授 土 田 陽 一 Yoichi Tsuchida
共同研究者 愛 知 工 科 大 学 教 授 中 林 功 一 Koichi Nakabayashi

In our previous study (Nakabayashi & Tsuchida, World Congress on Particle Technology 3 in 1998), we proposed a new wet-type centrifugal classification system that employs an almost rigidly rotating flow. This flow consists of geostrophic interior regions, ageostrophic Stewartson and Ekman layers, and/or a rigid-rotation region. In this centrifugal system, we can accurately classify very fine feed-particles suspended in water with a low concentration into coarse and fine products by the difference in the centrifugal force and fluid drag exerting particles due to the difference in particle size, because we can increase the centrifugal force arbitrarily without producing any turbulent fluctuation and well manage the centrifugal force and the fluid drag. Hence, this system is adaptable to an accurate submicron classification.

In the present study, we have extended this system into batch and semi-continuous type double-stage systems that can classify feed particles into coarse, medium and fine products all at once, and have experimentally investigated the classification performance. Consequently, we have drawn the following conclusions, where a centrifugal-effect parameter characterizes the ratio of the centrifugal force acting on a particle to the fluid drag.

- (1) The semi-continuous type (both fine and medium products are obtainable continuously) shows a slightly greater coefficient of variation of the medium product than the batch type (only a fine product is obtainable continuously), but shows a smaller mass median diameter.
- (2) In both batch and semi-continuous types, with increasing centrifugal-effect parameter, the mass median diameter and coefficient of variation of the medium product becomes smaller, i. e. the medium product becomes finer and more uniform in particle size.
- (3) On the classification performance of each stage as a single-stage classifier, the stage with extraction shows a slightly worse classification accuracy than that without extraction.

研究目的

半導体産業をはじめとする先端技術分野を支えるIC基板、膜材料、ファインセラミックス

などの新素材では、その材料特性を高度化・高機能化するために、原料粉体の粒度調整が重要となっている。近年、ユーザ・ニーズの高度化と多様化に伴って粒度の均一化とサブミクロン

化の要求がますます厳しくなっており、今後なお一層その傾向が強まる方向にある。

粉体の製造プロセスは、ブレイキングダウン・プロセス（溶湯噴霧、機械的粉碎など）とビルディングアップ・プロセス（化学的合成）の二つに大別できるが、両プロセスともに程度の差こそあれ製造した粉体に粒度分布が生じることは避けることができない。したがって、上述の先端技術関連では製品化の最後の工程に精密微粉分級が必要である。

このような背景のもとに種々の乾式および湿式分級機が開発されてきたが、粒度調整に対する上述の要求を十分に満たす精密微粉分級が実現しているとはいえない。これを達成するためには、持続的に働く強力な分離力、乱れのない流れ（層流）、分級産物（粗粉産物と微粉産物）の混合阻止、良好な粒子分散の4条件を兼ね備えることが必要である。しかし、従来の遠心分級方式では、強力な分離力を発生する高速回転において乱れのない流れ条件を完全に満足することは原理的に不可能である。

そこで著者らは、いくら高速回転にしても原理的に乱れの発生しない準剛体回転流（完全な層流）の中で分級を行う新しい湿式遠心分級方式（単段方式）を提案した（中林・土田、粉体工学会誌1999）。これは、バッチ方式はもとより連続方式への拡張が可能である。図1は連続方式の分級場の流れ構造と粒子軌道を示す。上記の準剛体回転流は高速回転する軸対称の二重容器（ハウジングとコア）内に微量の液体（水）を流すことによって生成され、この完全に軸対称な層流の流れ場に分散剤によってほぼ完全分散された原料粉体懸濁液を流すことにより精密微粉分級が可能となる。

本分級方式は、従来の方式（乱れを伴う流れ場）に比べて分級精度の面で圧倒的に有利である。なぜなら本方式の分級限界が原理的にブラ

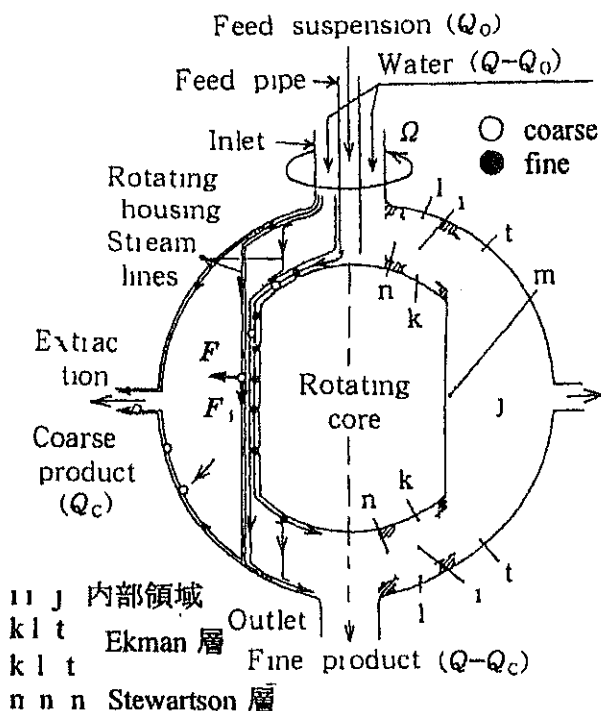


図1 連続方式単段分級の流れ構造と粒子軌道

ウン拡散によって決まるのに対し、後者は乱流拡散の影響を受けるからである。また、本分級方式は持続的に働く強力な分離力と分級産物の混合阻止の特色も兼ね備えている。すなわち、まず回転コア壁近傍のエクマン層kでの強いせん断流れにより粒子間距離が広がり、次のシュワートソン層mでの高速回転流れによりさらにその距離が広がって分級が達成され、分級後の粗粉産物はハウジング赤道部の抽出口から速やかに排出されて微粉産物へ混入することはない。

本研究の目的は、上述のようなまったく乱れのない準剛体回転流中で、密度や粒度（粒径、形状）に相違のある粉体の微粒子群を、微粒子に働く遠心力 F_c と流体抗力 F_d の差により極めて高い精度で分級するこの方式を実用化することにあたって重要となる多段方式、すなわち広い粒度分布をもつ微粒子群を粒度の揃った複数の微粒子群に一度に分ける方式、を確立することである。

研究内容及び成果

図2は、本研究で提案した多段分級方式の基本形である二段方式を示す。二段分級方式は幾何学的に相似な単段分級装置（中林・土田、粉体工学会誌1999）を回転軸方向に二段重ねにしたもので、広い粒度分布をもつ原料粉体を一段目の回転コア上のエクマン層Eに供給することにより、それぞれ一段目の赤道部から粗粉産物、二段目の赤道部から中間産物、二段目の流出口から微粉産物が捕集される。図の場合、二段目は連続方式であるが、一段目はバッチ方式であるので、半連続方式と呼ぶ。なお、一段目

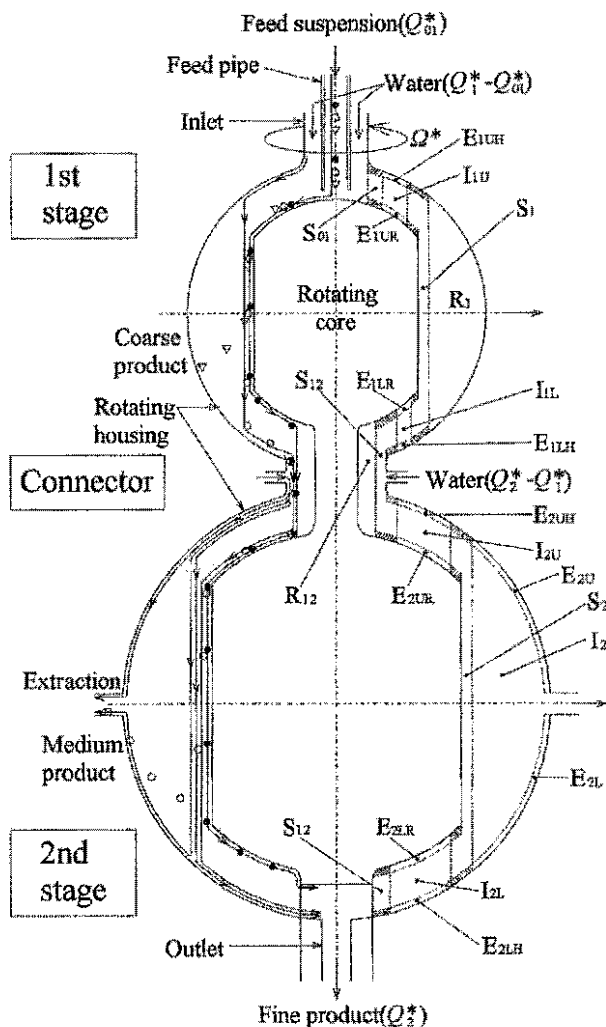


図2 半連続方式二段分級（E：エクマン層；
S：スチュワートソン層；I：内部領域；
R：剛体回転領域）

を連続方式に変更することは可能で、この場合は全連続方式と呼べる。

三段以上の多段方式の場合は、さらに段を重ねれば可能となる。このような多段方式において高精度の分級性能を得るためのキーポイントは、各段の段間の接続部における微粒子分布の制御法にある。すなわち、前段の出口部のすきま全域に分布する微粒子をいかにして次段の回転コア上のエクマン層Eに集中して供給するかがキーポイントである。また、さらなる高精度化をはかるためのキーポイントは回転容器の形状にある。

本研究では、上記のキーポイントを念頭に置き、準剛体回転流を用いた二段分級について、バッチ方式の分級実験および数値解析、ならびに半連続方式の分級実験を行って考察した結果以下の結論を得た。

- (1) バッチ方式、半連続方式ともに、遠心効果パラメータ（粒子に作用する流体抗力に対する遠心力の比を特徴づけるパラメータ、中林・土田、粉体工学会誌2000）の増大に伴って、中間粉産物の質量中位径および変動係数が小さくなり、微細粒径においてより均一な中間粉産物を得ることができる。また、中間粉産物の質量中位径が小さくなる程、変動係数が小さくなり、粒径が均一化する。
- (2) 二段目からの抽出流量比が0.4以下の半連続方式においては、バッチ方式より中間粉産物の質量中位径が小さくなり、変動係数はわずかに大きくなる。したがって、連続抽出を行えば、より微細な領域において中間粉産物の分級精度をほぼ維持したまま連続処理できる。
- (3) バッチ方式において、各段の単段分級装置としての性能について、二段目においても一段目と同程度の分級精度が得られており、段間接続部における給水システムが適切に働い

ていると考えられる。

- (4) しかしながら、抽出を行うと、二段目の分級精度が一段目よりも悪化する。
- (5) 二段のバッチ方式の数値計算結果より、各段の分級径は、単段の実験結果と同様に、遠心効果パラメータの一意的な関数として定まるスケール則が成立することが分かった。したがって、このスケール則を用いることにより、多段分級の設計を行うことができる。
- (6) 数値計算結果より、コア半径比を小さくすると処理量は低下するが分級精度は向上し、他方コア半径比を大きくすると分級精度は低下するが処理量が向上することが分かった。

準剛体回転流を用いた本分級方式の特色は極めて高い分級精度にあるが、この高精度は、準剛体回転流の生成条件から知られるように、単位時間当たりの処理量の犠牲の上に得られるもの（少処理量向き）である。したがって、高付加価値の粉体が対象となるが、本研究の多段化によってその対象範囲が広がるものと期待される。

今後の研究の見通し

二段分級方式で残された課題として、以下のものがあげられる。

- (1) すべての産物を連続的に処理できる全連続方式の分級性能を調べる。
- (2) 回転二重容器形状の最適化により、さらなる分級性能の向上をはかる。
- (3) 原料粉体分散液濃度が高い場合について、粒子の凝集を防ぎつつ、高い分級性能を得る方法について検討する。
- (4) 分級実験で得られる高い分級精度について、その理論的根拠を明らかにするとともに、さらなる分級精度の向上をめざす。

準剛体回転流を用いるこの分級方式の新たな展開として、図3のような方式で高処理量化をはかることを、今後進めていきたいと考えている。この方式は、原料粉体分散液に給水を行うことなく高精度化をはかるもので、給水の量だけ処理量をあげることができる。すなわち、流入部に生じる二つのエクマン層をともに有効に利用しようとするもので、これによる分級精度の低下をいかに抑えるかがキーポイントとなる。

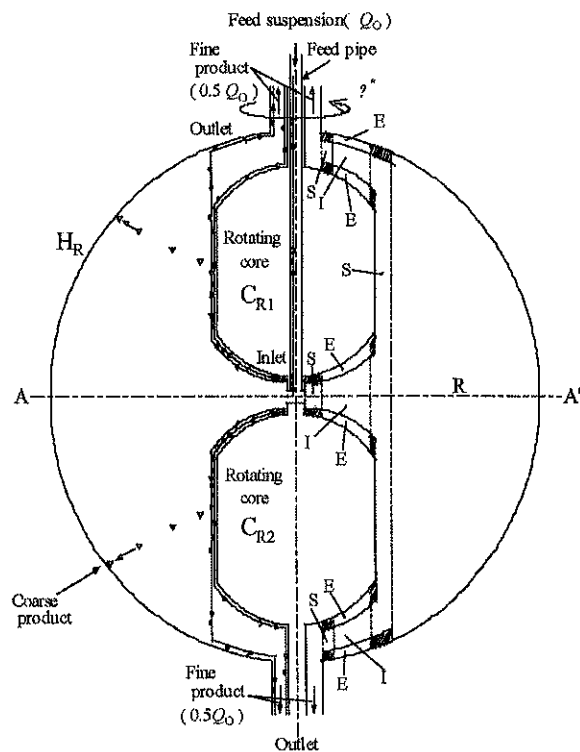


図 3

学会等の報告の印刷物

- (1) 土田陽一，中林功一，船橋秀史，準剛体回転流を用いた2段分級方式の研究，機構論，No.033-1 (2003)，pp. 33-34.
- (2) Koichi NAKABAYASHI, Yoichi TSUCHIDA, New Multi-stage Centrifugal Classification in Almost Rigidly Rotating Flow, Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, (CD-ROM, 11 pages), 平成 14 年 8 月.
- (3) 土田陽一，中林功一，船橋秀史，準剛体回転流を用いた2段分級方式の研究，粉体工学会，2003年度春

期研究発表会発表論文集, (pp.62-63), 平成 15 年 5 月.

- (4) Yoichi TSUCHIDA, Koichi NAKABAYASHI, New Wet-type Centrifugal Classification using an Almost Rigidly Rotating Flow (Double-stage System), PARTEC2004, (CD-ROM, 4 pages), 平成 16 年 3 月.

本助成金による主な発表論文・著者名

- (1) 土田陽一, 中林功一, 船橋秀史, 準剛体回転流を用いた2段分級方式の研究, 機構論, No.033-1 (2003), pp. 33-34.

- (2) Koichi NAKABAYASHI, Yoichi TSUCHIDA, New Multi-stage Centrifugal Classification in Almost Rigidly Rotating Flow, Proceedings of the 15th International Congress of Chemical and Process Engineering, (CD-ROM, 11pages), 平成 14 年 8 月.

- (3) 土田陽一, 中林功一, 船橋秀史, 準剛体回転流を用いた2段分級方式の研究, 粉体工学会, 2003年度春期研究発表会発表論文集, (pp.62-63), 平成 15 年 5 月.

- (4) Yoichi TSUCHIDA, Koichi NAKABAYASHI, New Wet-type Centrifugal Classification using an Almost Rigidly Rotating Flow (Double-stage System), PARTEC2004, (CD-ROM, 4 pages), 平成 16 年 3 月.

サーキュレーションタイプ・コーターの 開発と性能評価

Development of Circulating Fluidized Bed Coater and Evaluation of Its Performance

01105

研究代表者 九州工業大学 工学部 物質工学科 教授 鹿毛 浩之 Hiroyuki Kage

Circulating fluidized bed was proposed for a coater for the effective coating of fine particles, because following advantages of circulating fluidized bed coater were expected:

1. Effective coating is expected, because core particles circulate constantly and regularly and adhesion of coating powder on the core and drying of binder solution occur in turn.
2. Agglomeration among core particles is prevented by the violent particle movement.
3. Lower thermal energy is required for fluidizing gas, because heat transfer between solid and gas in circulating fluidized bed is much better than in conventional fluidized bed coater.

The above advantages were confirmed by the coating experiments of $43\mu\text{m}$ glass beads with silica fine powder. The effects of drying condition, atomized suspension, solid circulation rate and particle circulation time on the coating efficiency and the agglomeration among cores were also investigated and the following conclusions were drawn.

1. The coating is possible even by the use of the low temperature gas such as room temperature, so it was confirmed that lower or no thermal energy is usually required in circulating fluidized bed coater.
2. Coating efficiencies obtained under various gas velocities, suspension feed rates, particle contents and so on are synthetically correlated only with the solid circulation time. It is guessed that the coating efficiency in the circulating fluidized bed is mainly determined by the attrition rate of powder deposited on the core surface.
3. The weight fractions of single core products obtained under various experimental conditions are correlated well with the solid circulation rate. As the solid circulation rate increases, the agglomeration among core particles is prevented more strongly.
4. The same coating efficiency is not obtained in the circulating fluidized bed coater even when the concentration ratio of binder and coating material is kept constant, in contrast with the conventional fluidized bedcoater.

研究目的

粒子のコーティング技術は従来から医薬、食品、セラミックス等の分野で広く応用され、内包物の外界からの遮断による安定化、外観や味覚の向上、徐放性や腸溶性などの放出制御性の付与等、高付加価値の製品製造に広く用いられてきた。このようなコーティング技術の内でも、特にサブミクロンから数ミクロンまでの微粒子をバインダー溶液と共に噴霧し、粒子上に直接付着させ微粒子薄膜を生成させる流動化粒子のコーティング技術は、多層コーティングや製品の粒子径制御、溶解性制御の容易さや、さらにその優れた操作性から、製剤、食品、肥料等の分野で将来の大きな発展性が見込まれている。しかし、流動層コーティングはその極めて高い操作性にもかかわらず、小粒径の芯粒子において芯粒子間凝集が発生し易く、特に100ミクロン以下の小粒径においては単核で良質の製品を高効率で得ることに大きな問題があった。本研究は、このようなコーティング上の問題を解決し、優れた流動層コーターの性能をより微小な粒子に対しても拡張するために、全く新規にサーキュレーションタイプのコーターを開発し、その可能性の検討と性能評価を行うことによってこの目的を達成しようとするものである。

本研究において提案されたサーキュレーションタイプ・コーターは、①粒子循環の制御が可能なため高効率のコーティングが期待できる、②適度に激しい粒子運動によって芯粒子間の付着が抑制され多核カプセルの発生を抑えられる、③気体、固体間の接触が良好で高い伝熱効率を持つためランニングコストを低く抑えることが期待されるといった多くの優れた特徴を有するものと考えられ、既に試作機においてこれらの優れた性能についてある程度の確認を得ている。

本研究では、まず従来の試作機を改良したサーキュレーションタイプコーターを製作し、モデル粒子によるコーティング実験を行い、その操作性と得られる製品のコーティング効率、粒子間凝集の有無、さらにコーティング層表面の均質性の評価を行い、操作可能な条件範囲を確認するとともに、粒子径、流動条件等の操作条件と製品の品質との関係を解明し、本タイプ・コーターの技術面、コスト面の評価を行って、その将来性の検討を行う。さらに本タイプにおけるコーティング機構についても併せて解明を試みる。

一方、このような微小粒子のコーティングには、振動流動層をコーターとして利用することも非常に有効であることが確認されている。しかし、そのコーティング特性は、振動方向、振動数、振幅により複雑に影響を受けるが、その現象は全く解明されていない。そこで、コーター内での流動状態に及ぼす振動の影響を詳細に検討するため、気泡挙動の観察が容易な二次元流動層を用いて、その解明も併せて試みる。

研究内容及び成果

【概要】

サブミクロンから数ミクロンまでの微粒子をバインダー溶液と共に噴霧し、粒子上に直接付着させ微粒子薄膜を生成させる流動化粒子のコーティング技術は、多層コーティングや製品の粒子径制御、溶解性制御の容易さや、その優れた操作性から、製剤、食品、肥料等の分野で将来の大きな発展性が見込まれている。しかし、Geldart の分類によるC粒子のような微粒子や湿潤場での粒子の流動化は、粒子間の付着が大きな問題となるため極めて難しく、このような微粒子をコアとしたコーティングではコア間の凝集による多核コーティング物の形成が促進さ

れ、極めて低質な製品しか得られない。このような問題に対して、循環流動層による微粒子のコーティングは従来型の流動層と比較して、以下のような優れた特質を持つため、極めて有望なコーティング装置であると考えられる。

1. コアとなる流動化粒子が装置内をコンスタントに規則正しく循環するため、コーティング剤の表面への付着、乾燥、固化が順序よく進行し、高いコーティング効率が期待できる。
2. 高速ガスによる粒子輸送によって粒子運動が激しいため、粒子間の凝集の抑制が期待できる。
3. 気固間の接触が良好なため熱移動が容易であり、室温に近い低温の流動化ガスによってもコーティングが可能で、必要エネルギーを低減できる可能性がある。

球形モデル粒子としてコアに $43\mu\text{m}$ のガラスビーズを、コーティング剤に $0.5\sim 1.0\mu\text{m}$ のシリカをそれぞれ用いた系において種々の条件下でコーティング実験を行い、上記の優れた特質を確認すると共に、装置内の乾燥条件、コーティング材懸濁液の噴霧条件、粒子循環速度、粒子循環時間のそれぞれが、コーティング効率とコア間凝集に及ぼす影響を詳しく検討した結果、循環流動層コーターの装置特性について以下の極めて興味ある諸知見が得られ、本装置の優れた装置特性が実証された。

1. 循環流動層を用いたコーティングが可能であることが確認されたとともに、従来型の流動層コーターでは芯粒子間凝集が著しく進行しコーティングがほとんど困難であった約 $40\mu\text{m}$ のモデル粒子のコーティングにおいても、高効率で芯粒子間凝集がほとんど無い

コーティングが可能であった。

2. 当初の予想通り伝熱効率がよく、従来型では不可能であった室温の流動化ガスによるコーティングも可能であることが確かめられた。
3. 流動化ガス供給速度、粒子循環促進用ノズル供給ガス流速、芯粒子処理量、コーティング材懸濁液噴霧供給速度、同コーティング材濃度、同バインダー濃度の各操作条件が、コーティング効率に与える影響を検討し、これらの各操作因子はいずれも粒子の装置内循環時間に影響を及ぼすが、コーティング効率はこの粒子循環時間によって決定され、コーティング効率は粒子循環時間のみによって良好に相関できることが明らかになった。
4. 上記の各操作条件が芯粒子間凝集の進行に与える影響を検討し、これらの各操作因子はいずれも粒子循環速度に影響を及ぼし、粒子間凝集はこの粒子循環速度によって決定され、粒子循環速度のみによって良好に相関されることが明らかになった。
5. 従来型の流動層コーターにおけるコーティングではコーティング材微粒子のコア表面上への付着過程がコーティング効率を主に決定するため、噴霧懸濁液中のコーティング材とバインダーの濃度比が一定であれば一定のコーティング効率を得ることができた。しかしこれと対照的に、循環流動層コーターではこの濃度比を一定に保っても一定のコーティング効率が得られないことが確認された。
6. 以上の結果より、循環流動層コーターにおけるコーティング機構は、コーティング材の付着過程が支配的である従来型の流動層コーターとは大きく異なり、激しい粒子運動による付着粒子の再飛散過程がコーティングの進行を規定しているため、コーティング効率および芯粒子間凝集はともに粒子の装置内循環

と極めて密接な関係にあることが明らかとなった。

さらに、振動流動層コーターのコーティング特性を解明するための基礎研究として、気泡挙動の観察が容易な二次元流動層を用いて、振動方向、振動数、振幅が振動流動層の流動状態に及ぼす複雑な影響の検討も併せて行った。

【本文】

学会報告5編の別刷り及びコピーを添付し、本文に代えます。

今後の研究の見通し

現在までの研究結果によって、循環流動層コーターは、微小粒子のコーティングにおいて極めて高い性能を持つことが明らかとなった。さらに従来の気泡流動層型のコーティング装置とはそのコーティング機構が大きく異なるものであった。即ち、装置内での粒子の運動とコーティング機構が極めて密接に関係しているため、種々の操作条件の影響は、そのほとんどがその操作条件によって規定される粒子の循環速度あるいは循環時間を通してコーティング効率及び粒子間凝集の進行に反映される。このため、良好なコーティングを実現するための操作条件の選択は、この粒子循環を制御することによって希望通りに達成できることが明らかとなった。

しかし、このような操作諸条件がどのように粒子循環を決定しているかについては、依然不明である。また、循環流動層内部での伝熱機構、噴霧液の乾燥機構についても、今後検討していく必要がある。

さらに、粒子循環速度及び粒子循環時間によるコーティング効率と粒子間凝集の関係については、予想以上の成果を収めることができた

め、その研究結果の確認と裏付けを取るために研究時間がこの分野に多く割かれ、当初の研究計画に盛り込まれていたスプレーの設置位置、サイクロンとライザー及びダウンカマー部の接続等、装置構造上の問題の検討や、実際の水系ラテックスを用いたコーティングへの本コーターの適用性の検討など、未だ充分に行われるに至っていない検討項目が残っており、これらの研究をさらに進める必要がある。

一方、振動流動層コーターのコーティング特性を解明するための基礎研究では、実際のコーティング操作に近い粒子層の状態を想定して、振動方向、振動数、振幅が湿潤場における流動状態や気泡挙動に及ぼす影響をさらに検討し、これらの成果を振動層コーター内部での流動状態と関係付ける必要がある。

本助成金による主な発表論文・著者名

循環流動層コーター

1. "Effect of Solid Circulation Rate on Coating Efficiency and Agglomeration in Circulating Fluidized Bed Type Coater", Powder Technology, 130, pp.203-210 (2003), H.Kage, R.Abe, R.Hattanda, T.Zhou, H.Ogura and Y.Matsuno
2. "Composition Effects of Atomized Suspension on Efficiency, Agglomeration and Solid Circulation Rate of Circulating Fluidized Bed Coater", Fluidization 2003, Science and Technology, pp.108-115 (2003), H.Kage, H.Nagasaki, A.Nitta and M.Yamamura

振動流動層

3. "The Bubble Behavior in a New-Type Horizontal Vibro-Fluidized Bed, J.Chem. Eng. Japan, 35, [8] pp.737-743 (2002), T.Zhou, H.Kage, S.Funaoka and H.Ogura

4. "Fluidization Behavior of Two-Dimensional Vibro-Fluidized Bed, Proc. of 8th Asian Conference on Fluidized Bed and Three-Phase Reactors, pp.49-54 (2002), H.Kage, S.Funaoka, T.Zhou and H.Ogura
5. "Effect of Vibration Addition on Bubble Size and Velocity in Two-dimensional Fluidized Bed", Proc.of the 11th International Conference on Fluidization, 2004, Ischia (Napoli) ,Italy, in press, H.Kage, S.Funaoka, H.Kohno, T.Zhou and M.Yamamura

粉流体力学の理論解析：極性流体力学の適用と限界

Theoretical Analysis of Granular Fluid Mechanics : Application of Micropolar Fluid Mechanics and its Limitation

01107

研究代表者 京都大学 大学院 人間・環境学研究科 助教授

早 川 尚 男 Hisao Hayakawa

This report summarizes the result of my research supported by the Hosokawa Powder Technology Foundation. The fruitful results can be found in application of ASEP to granular flows, the simulation of oblique impact of elastic disks, the hydrodynamics of dilute granular gases, kinetic theory of Boltzmann gas and its application to chemical reactions.

研究目的

研究目的は粉体の流体力学を理論的に解析して明らかにすることであり、特に極性流体力学に着目して解析を進める予定であった。極性流体を解析し、粉体系に応用した論文は申請時に投稿し、その後、印刷されて高い評価を得たものがあるが、本財団の援助は受けていない。

また目的の遂行のためコーネル大学のJenkins教授のもとを訪ねて共同研究を行ったが、滞在期間が十分でなく、研究に不備があり論文投稿に至ってない。

しかし、他の多くの側面の粉流体の研究には多くの成果があり、論文が書けたことは貴財団の研究助成によるところ大である。

成果概要

粉体流は如何に制御するかという観点でも重要であるが如何に理解するかという点でも大きなテーマとなっている。最近刊行された拙著「散逸粒子系の力学」(岩波書店2003)等[1]を参考にすれば分かる通り、斜面上の遅い流れと

斜面上の早い流れや気体状態での流れは大きく異なる。前者においては粒子が互いに接触して流れるためにBagnoldの構成方程式が成り立つ場合が多く、理論解析は困難を極めている。一方早い流れ等では粒子間の接触時間は自由飛散時間に比べて短く気体分子運動論が有効であると考えられている。その場合には比較的理論解析がしやすく、系統だった研究も少なからずある。

研究助成を申請した目的および実際に助成金を使用したのはアメリカ合衆国コーネル大学に滞在してJenkins教授と共同研究を行うためであった。本財団へ申請する段階で御手洗等[2]との共同研究によって運動論に基づき極性流体の有効性を斜面流で示した論文を投稿しており、研究期間中に印刷されている。したがってコーネル滞在中での主な目的は運動論に基づき平らな境界でのずり流で極性流体の有効性を定量的に示そうというものであった。研究は順調に進んだが、最後の段階でやはり境界層では分子混合が起こらず、そこでは運動論からの変更が必要である問題に直面して、滞在が1月強でしかなかったことと帰国後はJenkins教授が多

忙でresponseが乏しいこともあって論文を著すには至らなかった。その意味で当初の目論見通りとは言いがたい成果報告になっている。

しかしながら副題を除くと様々な成果が得られている。まず粉体気体を論じる前に気体論の整備を手掛け、希薄 Boltzmann 気体に熱伝導が共存している場合に初めて温度勾配の2次までの速度分布関数を陽に求めた[3]。またBGK方程式、Information Theory等との比較からInformation Theoryの妥当性に否定的な結果を示した[4]。更に今まではその数学的困難さからInformation Theory等に頼っていた化学反応率を論文[3]に基づき初めて系統的に計算することに成功した[5]。これらの成果は注目を集めており、金君はいろいろな箇所でセミナーに呼ばれる機会があった。

また粉体流は何故粉体の特性を持つかと言われればその衝突の際の散逸のせいだが、その散逸が如何にして起こってマクロな物質のはねかえり係数はどうやって決まるかは重要な問題である。この問題に答えたのが論文[6]である。この論文ではミクロな弾性体モデルのシミュレーションからマクロな非弾性衝突がどのように生じるかを示したばかりでなく理論的にはねかえり係数の決定法を論じ、更にはねかえり係数が1を越えるようなエキゾチックな現象の解析に発展しつつある。

気体についてはChapman-Enskog法に基づき流体力学を導出する方法が確立している。粉体ガスではどうかというとそれほど道筋が確立している訳ではない。そのために一様状態が厳密に解けるMaxwell modelに基づき流体力学の導出に成功し、輸送係数等を決定できた[7]。しかし全く同じ論文が独立にSantosによって投稿されており、やや後に投稿された本論文は改訂を余儀なくされている。また従来の粉体ガスは外力がなく運動エネルギーを失って固まっ

て行く非現実的な状況を議論していたが、希薄な粉体ガスが流体の効果で熱揺動力を受けて浮いているサスペンションに対して流体力学を導出することに成功し、輸送係数の時間変化やSantosによって予想された単純な定常状態とは異なった定常状態に落ち着くことを示した[8]。

また粉体パイプ流のパワースペクトルは昔、研究代表者も議論していたが、交通流の問題と絡めてよりきれいに解けるモデルが求められていた。そこで単純排他過程(ASEP)という確率モデルに基づき、流入量と流出量が等しい場合にパイプの出口付近がつまりその界面がランダムウォークをする描像に基づくパワースペクトルが求まることを示した[9]。今後の解析の発展が期待できるモデルである。

以上が研究成果報告である。

成果本文

成果本文については粉体工学会誌2003年4月号に掲載された記事をもって代替とする。これは気体論に焦点をあてている。詳細は本[1]を参考にされたい。

今後の研究の見通し

粉流体の研究は、この助成金を受けた1年余の間に大きく進展している。それは拙著、「散逸粒子系の力学」(岩波書店)を読めばわかるだろう。特に見通しとして以下のものをあげる。

- 1) 気体力学として相関効果の系統的研究
- 2) 気体状態での境界の影響。特に回転の励起など
- 3) 遅い流れでのBagnold's Lawの確立と破綻
- 4) その可能モデルの構築
- 5) よりミクロな粒子そのものの非弾性衝突機構の解明

6) 地球環境シミュレーターによる大規模計算の活用と新発見

本助成金による主な発表論文・著者名

引用文献

- [1] 早川尚男、散逸粒子系の力学 (岩波書店2003).
- [2] Advances in Complex Systems, Vol. 4, 469-479 (2002). 12.N.Mitarai, H.Hayakawa and H. Nakanishi, Collisional Granular Flow as a Micropolar Fluid Phys. Rev.Lett. Vol. 88,174301 (2002).
- [3] Kim Hyeon-Deuk and H.Hayakawa, Kinetic Theory of a Dilute Gas System under Steady Heat Conduction, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72, 1904-1916 (2003).
- [4] Kim Hyeon-Deuk and H.Hayakawa, Test of Information Theory on the Boltzmann equation, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72, 2473-2478 (2003).
- [5] Kim Hyeon-Deuk and H.Hayakawa, Contributions of steady heat conduction to the rate of chemical reaction, Chem. Phys. Lett. Vol. 372, pp.314-319 (2003).
- [6] H. Kuninaka and H.Hayakawa, Simulation for the oblique impact of a lattice system J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72, 1655-1673 (2003)
- [7] H.Hayakawa, Hydrodynamics for Inelastic Maxwell model 投稿中.
- [8] H.Hayakawa, Hydrodynamics of driven granular gases, Phys. Rev. E, Vol. 68, 031304 (2003).
- [9] S.Takesue, H.Hayakawa, T.Mitsudo, Power-law behavior in the power spectrum induced by Brownian motion of a domain wall, Phys. Rev. E, Vol. 68, 015103(R) (2003).
- 1) S. Takesue, H.Hayakawa and T.Mitsudo, Power-Law behavior in the power spectrum induced by Brownian motion, Phys. Rev. E, Vol. 68, 015103(R) (2003).
- 2) H.Kuninaka and H.Hayakawa, Simulation for the oblique Impact of a lattice system, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72, 1655-1673 (2003).
- 3) Kim Hyeon-Deuk and H.Hayakawa Contributions of steady heat conduction to the rate of chemical reaction, Chem. Phys. Lett. Vol. 372, 314-319 (2003)
- 4) H.Hayakawa, Hydrodynamics for inelastic Maxwell model (投稿中)
- 5) Kim Hyeon-Deuk and H.Hayakawa, Test of Information Theory on the Boltzmann Equation, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72, 2473-2478 (2003).
- 6) Kim Hyeon-Deuk and H.Hayakawa, Kinetic Theory of a Dilute Gas System under Steady Heat Conduction, J. Phys. Soc. Jpn. Vol. 72, 1904-1916 (2003).

ナノ磁性半導体の量子効果による磁気光学効果の増大

Enhancement of magnetooptical effect induced by quantum effect in magnetic semiconductor nanocrystals

01111

研究代表者 京都工芸繊維大学 助教授 田 中 勝 久 Katsuhisa Tanaka

Abstract

Magnetic properties have been examined for zinc ferrite nanocrystals synthesized via hydrothermal reaction. The hydrothermal reaction has been carried out at 200°C for varied times using an aqueous suspension containing zinc hydroxide and iron hydroxide. X-ray diffraction analysis indicates that the resultant specimens are a single phase of ZnFe_2O_4 irrespective of the reaction time. The size of crystal, which is smaller than 10 nm, is apt to increase as the reaction time is increased, as revealed from transmission electron micrographs as well as linewidth at half maximum of X-ray diffraction lines. A single phase of ZnFe_2O_4 is still observed in X-ray diffraction patterns after heat treatment at 300°C in air. The present ZnFe_2O_4 nanocrystals exhibit high magnetization like 11 emu/g at 1 T even at room temperature. The temperature dependence of magnetization manifests superparamagnetic transition at a freezing temperature of several tens K under external magnetic field of 500 Oe. The magnetization is apt to decrease with a decrease in temperature below the freezing temperature even when field cooling is carried out, suggesting that in the ZnFe_2O_4 nanocrystals there exists a region which exhibits antiferromagnetic properties inherent in ZnFe_2O_4 with normal spinel structure.

PACS codes: 75.50.Gg, 75.50.Kj, 75.50.Tt

Keywords : zinc ferrite, nanocrystal, ferrimagnetism, superparamagnetism, hydrothermal synthesis

研究目的

本研究では、近年開発が進んでいる短波長半導体レーザーの光制御素子として有効な新しい磁気光学材料を考案し、実際にそれを作製して磁気光学特性の評価を行うことを目的とする。そのために「磁性半導体ナノ結晶」を対象としてそこに現れる種々の量子効果を利用した磁気光学特性の向上を試みる。磁気光学材料は、光アイソレーター、光シャッター、光スイッチ、

光磁気メモリなどの次世代フォトニクス分野において重要な役割を果たすデバイスへの応用が期待される材料である。特に自発磁化あるいは外部磁場方向に入射した直線偏光の透過光の偏光面が回転する現象（ファラデー効果）は、光アイソレーターや光変調素子への応用が有効である。優れたファラデー効果素子に要求される条件は偏光面の回転角（ファラデー回転角）が大きいこと及び吸光度が小さいことであるため、実用的な指標として回転角を吸光度で除し

た値が性能指数として用いられる。これまでファラデー効果を示す材料として、 Pb^{2+} や Bi^{3+} を多量に含有する反磁性ガラス、希土類酸化物を主成分とする常磁性ガラス、ガーネット型フェライトを中心とするフェライト結晶などが実用に供されてきた。このうちガラス材料は広い波長範囲で透明であるという利点を持つもののファラデー回転角が小さい。一方フェライト結晶では自発磁化が大きくファラデー回転角が大きいものの光の透過領域が赤外域に限られる。近年、緑色および青色半導体レーザーの開発が急速に進められており、今後、可視-紫外領域において有効に作動する光アイソレーターや光スイッチなどの開発が必要になる。しかるに、現状のガーネット型フェライトや磁性ガラス材料は上記のような欠点のため、短波長領域での使用が困難である。これに対して、磁性体のナノ結晶を透明なマトリックス中に分散した複合材料では、入射光が磁性体の誘電率と透明媒体の誘電率との平均化された値を感じるため、吸光度を低く抑えることが可能であり、磁性体ナノ結晶に付随する高い磁化と併せて、高効率のファラデー効果素子を作製できる可能性がある。特に、磁性体として磁性半導体を採用した場合、磁性半導体が元来持つ巨大ゼーマン効果による大きな磁気光学効果に加えて、半導体ナノ結晶におけるエキシトンあるいは電子・正孔の量子閉じ込め効果が磁性半導体の振動子強度を桁違いに増大させることが期待され、それに基づく磁気光学効果の増大の実現が可能となる。さらに、このようなナノ結晶がランダムに分散した媒質では、近年注目されている「光のアンダーソン局在」による磁気光学効果の増大も期待される。また、複合材料の作製プロセスにおいて外部磁場を効果的に印加すれば、マクロな磁気異方性の導入が可能である。このような複合体は永続的な磁気分極を有した透光性材料と位置

づけられ、新規な磁気光学材料として寄与するところが大きいと考えられる。しかるに、このような可視-紫外領域における「透明性」と「強い磁性」を兼ね備えた磁性材料のファラデー効果に関する報告は非常に少なく、最大の性能指数を生み出すような材料は未だに得られていない。

本研究で提唱する磁気光学材料の最も興味深い点は、磁性体結晶の「小ささ」に起因する量子力学的効果と特異な磁性、およびナノ結晶とマトリックスとの複合化に基づくマクロな光学的性質、特に吸光度の変化である。このような材料では、その設計において変化させうるパラメーターが多いため、それを制御することにより、多様かつ特異な磁気光学的性質の発現が可能である。本研究の最も独創的な点は、無機固体の電子状態とそれに付随するスピンの状態を微視的かつ巨視的に変化させて、従来の単結晶やアモルファス材料では実現できない機能的な磁気光学物性を引き出すことにあると言える。

概 要

本研究は磁性半導体をナノ結晶化し、その量子サイズ効果に基づく振動子強度の増大を利用して、大きな磁気光学効果をもつ材料を作製することを目的としている。具体的には亜鉛フェライトを対象として、電子や正孔の注入による半導体化を視野に入れながら、ナノ結晶を合成してその磁気特性と磁気光学効果を評価した。安定相の亜鉛フェライト $ZnFe_2O_4$ はネール温度を約 10K にもつ反強磁性体であるが、機械的な粉碎や共沈法で作製した超微粒子、超急冷法で作製した準安定結晶などは、室温においても高い磁化を示すことが知られている。一部の四面体位置の Zn^{2+} と八面体位置の Fe^{3+} がサイトを交換し、四面体位置の Fe^{3+} と八面体位置の Fe^{3+}

の間に強い超交換相互作用が働くためにこのような現象が起こると考えられている。本研究では水熱合成法とスパッタ法を用いて亜鉛フェライトの超微粒子と薄膜を作製し、室温での磁化、磁化の温度依存性、磁気光学効果の一つであるファラデー効果などを評価した。

水熱合成は以下のような手順で行った。出発物質として $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を用い、これらを得ようとする組成の化学量論比になるように秤量し、イオン交換水に溶かした。この水溶液にアンモニア水（28%）を加えて $\text{pH}=9$ とし、溶液中の金属イオンを水酸化物として沈殿させた。この懸濁液をオートクレープに入れ、様々な水熱条件（合成温度が 100°C から 200°C 、反応時間が1hから48h）で反応を行った。反応後、濾過により試料を単離し、エタノール（99.5%）で洗浄した。一方、コーニング7059ガラスを基板としてスパッタ法により亜鉛フェライト薄膜を作製した。ターゲットには十分乾燥させた後の ZnO と Fe_2O_3 の混合物を加圧成型したものを用いた。スパッタの雰囲気は酸素 2.7×10^{-2} Torr、スパッタの出力は100Wとした。

得られた超微粒子と薄膜に対してX線回折と磁化測定を行い、超微粒子に対しては透過型電子顕微鏡観察(TEM)、薄膜に対してはファラデー効果の測定も行った。X線回折により ZnFe_2O_4 が単相で合成されたことを確認し、また、結晶のサイズを回折線の半値幅からScherrerの式を用いて見積もった。磁化測定には超伝導量子干渉計(SQUID)を用い、室温での磁化の磁場依存性、磁化の温度依存性などを調べた。磁化の温度依存性に関しては、零磁場冷却と磁場冷却を行って、磁気転移の様子を考察した。ファラデー効果の測定はキセノンランプを光源として350–850nmの波長範囲で行った。

実験の結果、以下のようなことが明らかとな

った。まず、水熱合成法で作製した亜鉛フェライトは大きさが3–10nm程度のナノ結晶であった。合成した超微粒子は室温で常磁性とは異なる挙動を示し、室温での1Tにおける磁化は結晶のサイズが小さくなるほど増加する傾向が見られた。磁化の最大値は11emu/gであった。また、磁化の温度依存性において、低温側で磁場冷却の際の磁化が零磁場冷却の際の磁化より大きくなるという、いわゆるスピングラスあるいはクラスターガラス的な挙動が見られた。スパッタ法で得られた亜鉛フェライト薄膜の室温での磁化は約1kOe以上の磁場を加えると飽和する傾向を示し、1Tでの磁化は32emu/g程度と非常に大きくなった。また磁場が小さい領域では磁化曲線にヒステリシスも観察され、強磁性的な振舞いが明らかとなった。磁化の温度依存性は超微粒子と同様のスピングラス（クラスターガラス）的挙動を示し、50Oeの磁場下での磁気転移温度は280Kとスピングラス転移温度として眺めた場合には比較的高い値となった。さらに、ファラデー回転角の波長依存性から、400–500nmの波長領域においてファラデー効果が見られること、回転角の絶対値は470nm付近で最大となり、5kOeの磁場では $1.1 \times 10^4 \text{deg/cm}$ となることなどが明らかとなった。このファラデー回転角の値は、これまでに報告されているマグネタイト、イットリウム鉄ガーネット(YIG)、バリウムフェライトなど一連のフェライト結晶の値に匹敵するものである。

今後の研究の見通し

本研究では亜鉛フェライトナノ結晶が室温においても高い磁化を示すこと、また、薄膜は透光性に優れ、470nm付近に最大の回転角をもつファラデー効果を示すことなどを明らかにした。当初の目的であった、ナノ結晶からなる透

光性磁性体において大きな磁気光学効果を得ることは達成できたと言える。しかし、もう一つの目的としていたナノ結晶における量子サイズ効果に基づく振動子強度の増大と大きな磁気光学効果の発現については、十分な結果が得られていない。これを実現するためには、まず今回得られた亜鉛フェライトを半導体化して量子閉じ込め効果などを検討する必要がある。亜鉛フェライトと同じ構造をもつスピネル型の酸化物では、すでに透光性に優れ高い電気伝導率をもつ結晶が報告されているため、このような化合物と今回の亜鉛フェライトとの固溶体の形成などにより、透光性に優れ、高い磁化をもち、しかも半導体的な電気伝導を示す物質の合成が可能であると考えている。

これまでに知られている常磁性または強磁性を示す半導体としては、EuO、EuSe、遷移元素をドーピングしたZnOなども興味深い。EuOはキュリー温度が70K程度と比較的高く、 La^{3+} 、 Gd^{3+} など3価の希土類イオンの固溶により磁気ポーラロンの濃度が増加して、それに伴いキュリー温度が劇的に上昇することが知られている。EuSeは幾分キュリー温度が低いも

の、ナノ結晶の作製の容易さの点でEuOに勝ると考えられる。遷移元素ドーピングZnOは、新たなワイドギャップ磁性半導体として最近多方面から注目されている物質であり、そのナノ結晶化による磁気光学特性の変化は応用のみならず基礎的な見地からも大変興味深い。

また、磁性半導体を広く捉えると、反磁性を示す半導体にも興味深い物質が存在する。たとえばCuClは大きな反磁性を持つ結晶であり、ナノサイズになるとエキシトンの量子閉じ込め効果により振動子強度が最大で4桁も増大することが知られている。しかもエキシトン吸収が300nm付近にあるため短波長磁気光学材料としては最適である。本研究の成果の概要では触れなかったが、すでに予備的にCuClナノ結晶を分散したシリカガラス薄膜を作製し、そのファラデー効果の測定に成功した。

今後、考案した薄膜複合材料において量子効果に基づく磁気光学特性の高効率化が実現すれば、最近開発されたGaNなど短波長半導体レーザーに対応する光制御素子としての用途が広がるものと期待され、フォトリソの分野における波及効果は大きいと考えられる。

ドラフト管付き噴流層を用いた微粒子 単核コーティング

Coating of Particles with Finer Particles in Draft-Tube Spouted Bed with Media Particles

01112

研究代表者 鹿児島大学工学部応用化学工学科 教授 伊地知 和 也 Kazuya Ijichi
共同研究者 鹿児島大学工学部応用化学工学科 教授 幡 手 泰 雄 Yasuo Hatate

It was reported that agglomerate formation occurred preferentially when much binder liquid was sprayed into the hot fluidized bed. In order to avoid the formation of agglomerates, many attempts have been made in the past to establish improved fluidized bed coaters such as a spouted bed with a draft tube (DSB) and circulating fluidized bed coater. However, it has been found very difficult to perform coating on fine particles without forming agglomerates by these methods. In this study, the DSB with medium particles, in which the exfoliation effect and the disintegration force by means of medium particles can be expected, is used for coating fine and adhesive particles with finer powder.

As the result, it was found that the mono-core coating of fine particles of average diameter about $26\ \mu\text{m}$ could be achieved by using DSB with medium particles. However, it was shown difficult to control the amount of coating powder adhered to the seed particles because the exfoliation of coating powder occurred by the collision between medium particles and seed particles. Also, it was found that the coating efficiency of seed particles decreased with the increase of inlet gas velocity.

研究目的

新規材料開発や医薬・農薬分野において、シード粒子への微粒子のコーティングによる機能化が試みられている。シード粒子と性質の異なる微粒子をコーティングすることにより、粒子表面特性に関係のある流動性、帯電性、濡れ特性などの粉体特性は大きく変化することが予測される。また、ハンドリングの困難なサブミクロン粒子やナノ粒子をシード粒子にコーティングすることにより、これらの微粒子のハンドリングが容易になると考えられる。本研究は、ドラフトチューブ付き噴流層型コーティング装置

を用いて、シード粒子を単核コーティングした複合粒子の連続製造を目的としている。ここで、微粒子の単核コーティングとは、一個のシード粒子の表面に、更に微小なサブミクロンまたはナノメートルオーダーの粒子を付着させることである。実験は、ドラフトチューブ付き噴流層の層底部に取り付けられた二流体ノズルからの高速ガスの剪断力を利用して、アニュラス部からの凝集粒子を個々の粒子に解砕し、同時にノズルから噴霧される液滴中を通過させることにより、単核コーティングされた複合粒子を連続的に製造しようとするものである。

概 要

1. 緒言

通常の流動層を用いるコーティング法では、微粒子自体の付着凝集性が高く凝集体を形成しやすいため、多核のコーティング造粒粒子が生成されやすく、単核の微粒子のコーティングは困難といわれている。それに比べ、ドラフトチューブ付き噴流層は、アニュラス部では下向き流れの移動層、スパウト部ではノズルからの高速ガスで粉粒体を吹き上げ、上向き流れの希薄輸送層を形成し、粉粒体のスムーズな循環操作を可能にしたユニークな工業装置である。本研究では、本処理プロセスを利用して、微小粒子の単核コーティングを試みる。

2. 実験装置および方法

Fig. 1に実験装置の概略を示す。塔下部は内径70mm、高さ215mmのステンレス製の円筒部と高さ55mm、開角60度のステンレス製の円錐部から構成されている。円錐部下部には二流体スプレーノズル（液体用ノズル径0.5mm、気体用ノズル径1.75mm）が取り付けられており、

これより流動化ガスとコーティング粒子懸濁液が噴流層内に導入される。ドラフトチューブは、内径24.5mmのステンレス製の円筒を用い、二流体スプレーノズルと中心が一致するように塔本体に固定されている。チューブ距離の調整は、チューブを上下させることにより行う。二流体スプレーノズルからのガスは、懸濁液噴霧用ガスと噴流流動化用ガスとを兼ねている。ドラフトチューブ上部には電気炉、塔環状部外壁とドラフトチューブ下部にはリボンヒーターがコーティング物の乾燥と層内温度の調節のために取り付けられている。ヒーターの温度調節はスライダックにより行う。

実験の前処理として媒体粒子を目開き90 μ mの篩にかけ、その篩下を目開き63 μ mの篩にかける。その篩上を使用媒体粒子とする。次にシード粒子を目開き45 μ mの篩にかけ、45 μ m未満であることを確認する。5段階の混合比に調整されたシード粒子と媒体粒子を層内に充填する。層内に充填後、噴流流動化させ、流量を調節する。

その後、噴流が定常になり、層内温度が設定値に達した時点でコーティング粒子懸濁液を一

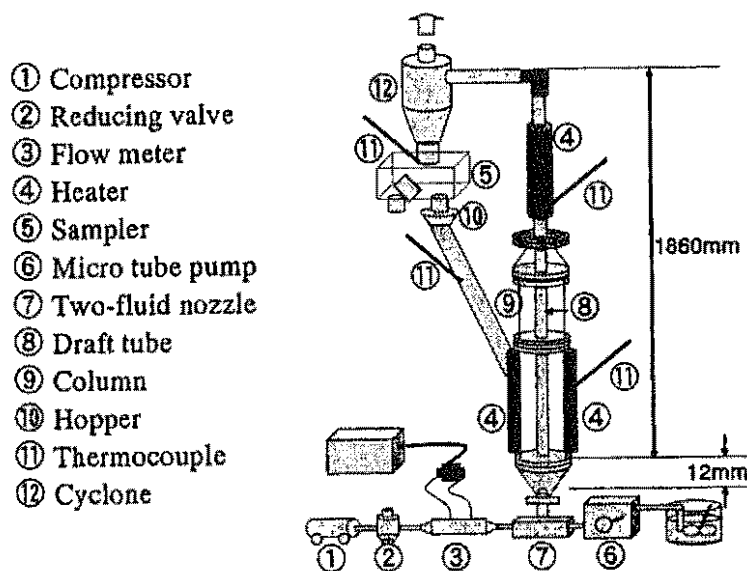


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

定流量で層内に供給する。懸濁液が二流体スプレーノズルから層内に供給された時間を実験開始時間 ($t=0$) とする。バインダー液として平均分子量 22000 のポリビニルアルコール (PVA) を用いた。実験開始後、数分ごとに粒子のサンプリングを行い、単粒子率を求める。実験終了後、懸濁液の供給を停止し、層内に残ったコーティング物を回収する。その後、回収したコーティング物を目開き $63\ \mu\text{m}$ の篩を用い、媒体粒子のコーティング物とシード粒子のコーティング物に篩い分けした。

その後シード粒子のコーティング物を目開き $45\ \mu\text{m}$ の篩にかけ単粒子率を求める。また回収したシード粒子のコーティング物のバインダーを溶解させ、コーティング粒子の乾燥重量を測定し、コーティング効率 (E)、コーティング率 (R) を求める。粒子物性を Table 1、実験条

Table 1 Physical properties of powder used.

	Seed particle	Coating particle	Media particle
Material	Glass beads	Silica	Glass beads
Mean diameter [μm]	26	0.55	69
Density [kg/m^3]	2500	2200	2500

Table 2 Experimental conditions.

Bed height [mm]	H	250
Tube separation distance [mm]	H_D	12
Mass fraction of binder in solution [-]	C_B	0.01
Weight ratio of fine particle to suspension [-]	C_F	0.05
Draft tube Inlet gas velocity [m/s]	U_i	11, 13, 14
Feed rate of suspension [kg/s]	Q_B	2.0×10^{-5}
Bed temperature [K]	T	383

件を Table 2、各実験データの算出方法を Table 3 に示す。

3. 実験結果及び考察

シード粒子と媒体粒子の混合比 1 : 1 とし、以下の実験を行った。Fig.2 に入口ガス流速を変化させた場合の粒子循環量と操作時間の関係を示す。粒子循環量は、流速 10m/s の場合を除いて、操作時間にかかわらず、大略一定であることがわかる。このことより本実験条件におけるコーティングには操作時間の影響はないと言える。

Fig.3 に操作時間と入口ガス流速がシード粒子と媒体粒子のコーティング率 R に及ぼす影響を示す。シード粒子、媒体粒子の何れの場合も

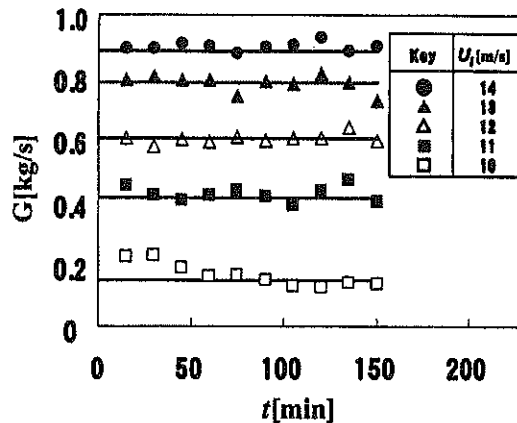


Fig.2 Effect of operation time on solids circulation rate of mixed powder of medium particles and seed particles for different inlet gas velocity

Table 3 Calculation equation for parameter

single particle rate η [%]	$\eta = \frac{\text{Quantity of particles which passed the sieve of } 45\mu\text{m opening}}{\text{Total quantity of coated particles}} \times 10^2$
Coating Ratio of seed particles R_S [-]	$R_S = \frac{\text{Weight of coating particles adhered on the seed particles}}{\text{Weight of seed particles}}$
Coating Ratio of medium particles R_M [-]	$R_M = \frac{\text{Weight of coating particles adhered on the medium particles}}{\text{Weight of medium particles}}$
Coating Efficiency of medium particles E_S [%]	$E_S = \frac{\text{Weight of coating particles adhered on the seed particles}}{\text{Weight of the coating particles supplied from the nozzle}} \times 10^2$
Coating Efficiency of medium particles E_M [%]	$E_M = \frac{\text{Weight of coating particles adhered on the medium particles}}{\text{Weight of coating particles supplied from the nozzle}} \times 10^2$

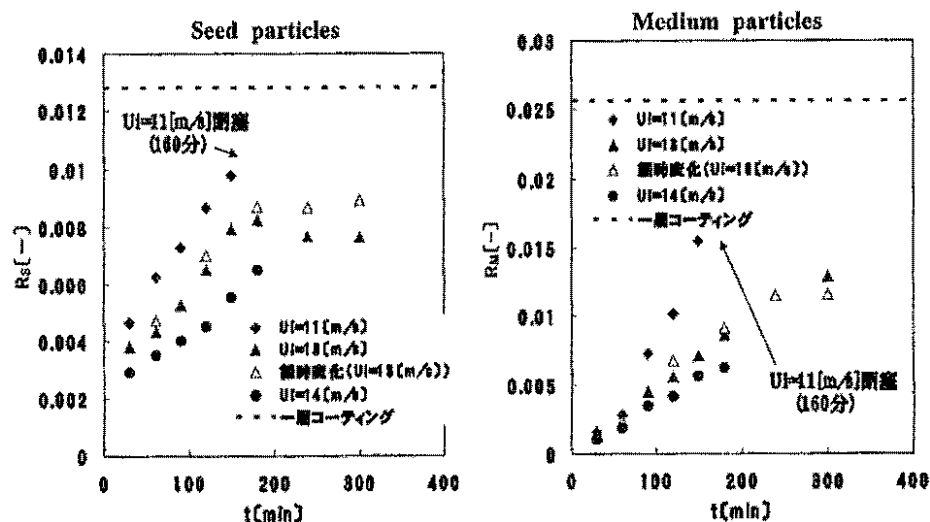


Fig. 3 Effect of operation time on coating ratio for different inlet gas velocity.

入口ガス流速の減少とともにコーティング率 R が増加することが示されている。これは、入口ガス速度を減少させるとともにエントレインメントゾーンでの粒子速度が減少し、微粒子懸濁液との接触時間が長くなるためと思われる。また、流速13m/sにおいて長時間のコーティングを試みた。長時間操作しても一層コーティングには届かないことがわかる。これは、媒体粒子の解砕力により一度付着した粒子が剥がれやす

くなっているためではないかと考えられる。

Fig.4は流速13m/sにおいてコーティングされたシード粒子表面の写真である。これより時間の経過に伴いシード粒子上の微粒子量は増加していることがわかるが、180分以降はあまり変化していない。これは、先程のコーティング率の結果と一致している。

Fig.5に操作時間と入口ガス流速がシード粒子と媒体粒子のコーティング効率に及ぼす影響

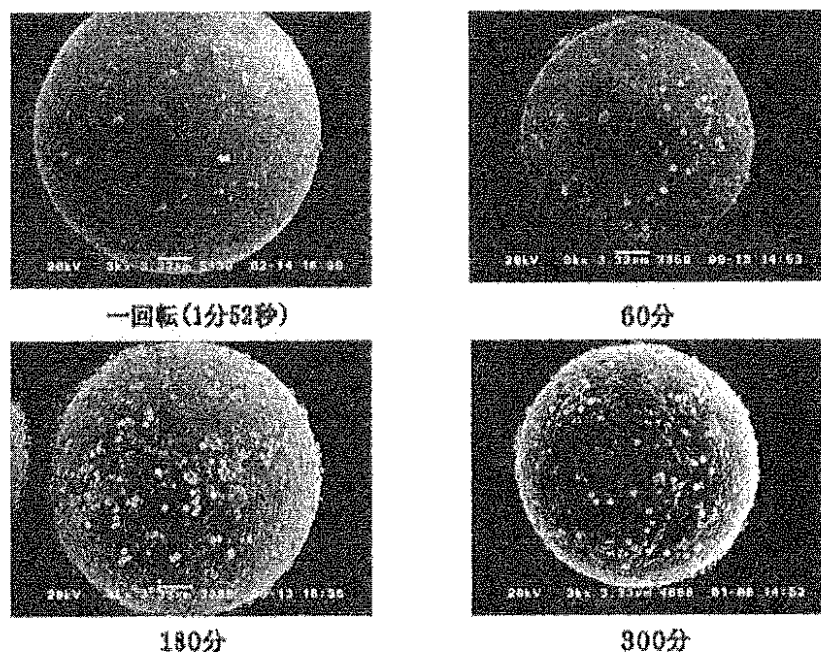


Fig. 4 SEM pictures of coating surface ($U_i=13[m/s]$)

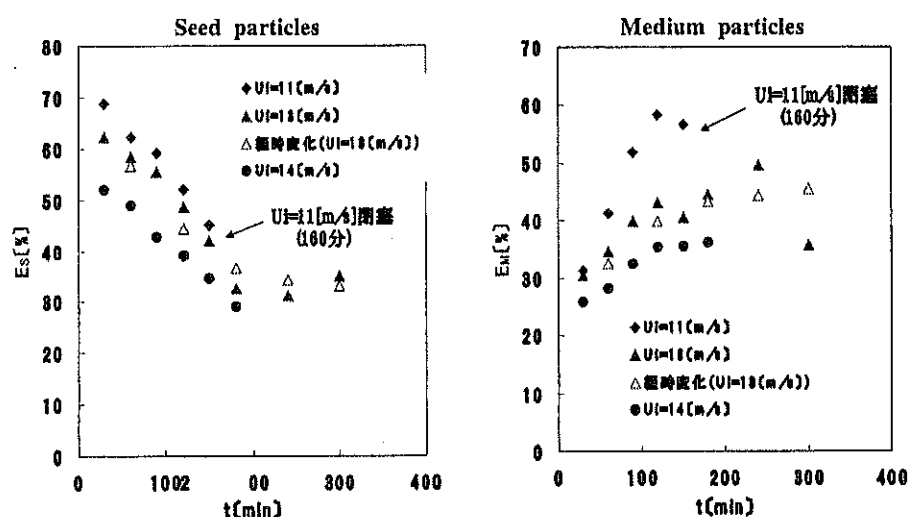


Fig. 5 Effect of operation time on coating efficiency for different inlet gas velocity.

を示す。シード粒子、媒体粒子共に流速を減少させるとコーティング効率が上がっている。これもコーティング率Rの時と同様の理由が考えられる。

また、いずれの流速においても時間経過と共にシード粒子のコーティング効率Eは低下しているのに対し、媒体粒子のEは増加している。1個の粒子を考えた場合、表面積はシード粒子より媒体粒子の方が大きいため、コーティングが全くの同条件で進行したと仮定すると、表面積の小さいシード粒子においては一度コーティングが施された表面に微粒子が付着する割合が多くなり、媒体粒子に比べコーティング粒子が剥がれやすい状況下にあるからと考えられる。

また、シード粒子のコーティング効率Eは180分を超えるとほぼ一定になっていることがわかる。これは、コーティング粒子が付着する量と、一度付着した粒子の剥がれる量が、同量になっているからではないかと考えられる。Fig.6に入口ガス流速が単粒子率 η に及ぼす影響を示す。これより、流速13,14m/sにおいては操作時間にかかわらず、ほぼ単粒子率が100%であり、単核にコーティングされていることがわかる。しかし、流速11m/sにおいて、単粒子率は徐々に低下している。以上の結果より以下の実験は流速を13m/sに固定して行った。

Fig.7に操作時間と、媒体粒子混合比率が粒子循環量に与える影響を示す。この時、入口ガ

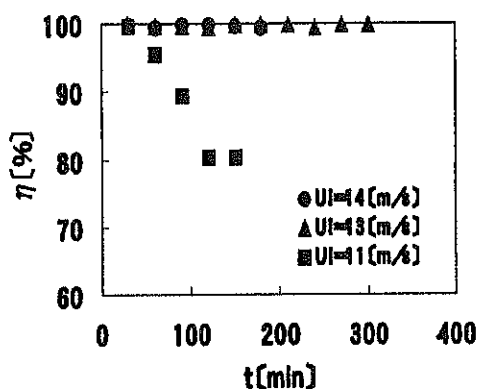


Fig. 6 Effect of operation time on single particle rate for different inlet gas velocity.

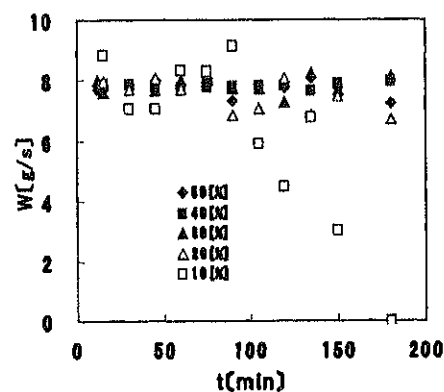


Fig. 7 Effect of solid circulation rate on medium particles use rate and operation time.

ス流速は13m/sとした。媒体粒子の比率が30, 40, 50%の場合、粒子循環量は安定しているが、10, 20%の場合は安定していない。これをもとに、比較的安定した循環量が得られる媒体粒子混合沈率0.3, 0.4におけるコーティング特性を検討した。

Fig.8に操作時間と、媒体粒子混合比率がコーティング率Rに及ぼす影響を示す。比率が30%の場合、90分を超えたところで閉塞を引き起こした。これは、媒体粒子混合比率が低い

ため、凝集粒子の解砕がうまく行われていなかったためではないかと考えられる。比率が40%の場合、シード粒子に対するコーティング率Rは多少ではあるが、50%の時を上回ることができた。これは、シード粒子混合比の増加に加え、媒体粒子が凝集粒子をうまく解砕したために、効率的にコーティングが行われたのではないかと考えられる。Fig.9に操作時間と、媒体粒子混合比率がコーティング効率Eに及ぼす影響を示す。これは、先ほどのコーティング

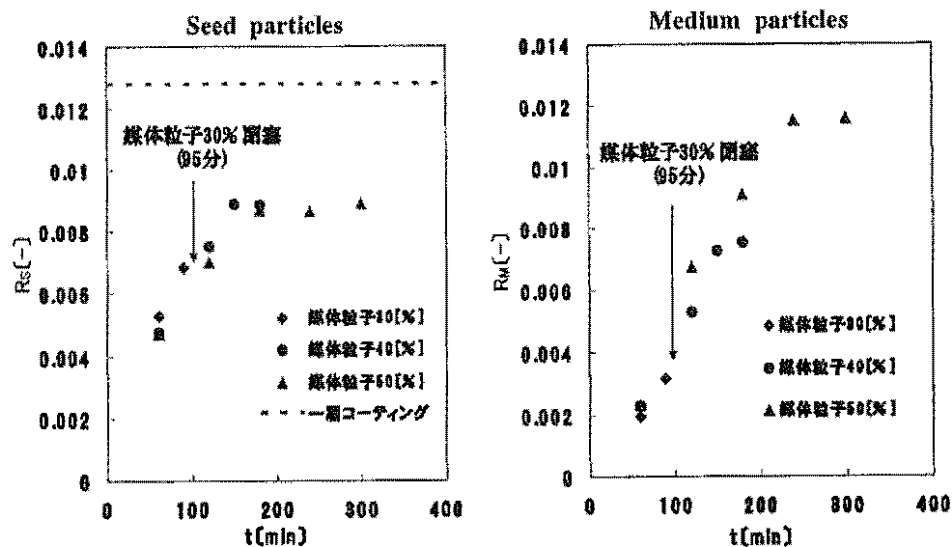


Fig. 9 Effect of operation time on coating efficiency for different medium particles use rate.

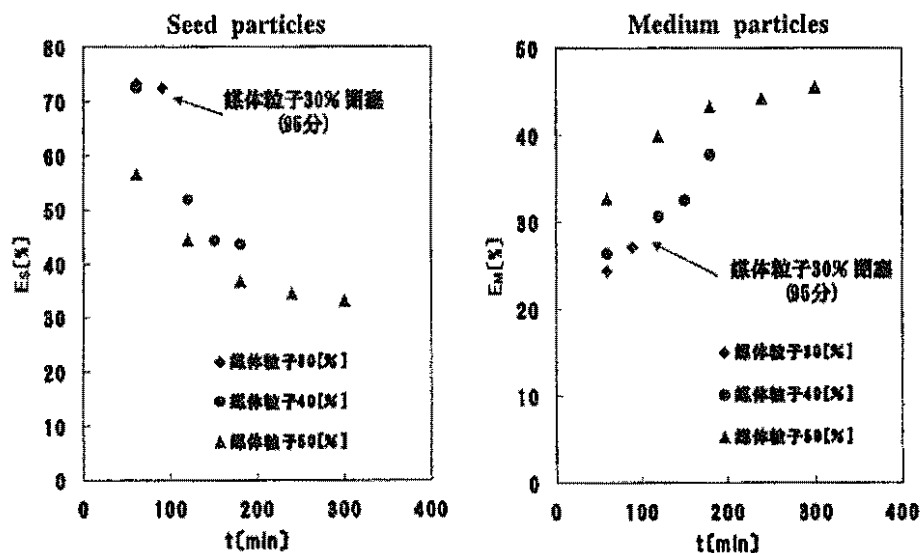


Fig. 9 Effect of operation time on coating efficiency for different medium particles use rate.

率Rの結果と同様で、媒体粒子混合比率が50%の時と比べ、40%の方が効率的にコーティングできていることがわかる。

4. 結言

ドラフトチューブ付き噴流層型コーティング装置において、流動性の良い媒体粒子と流動化が困難な微粒子とを混合して流動させることにより、媒体粒子による凝集粒子の解砕が促進されるため、これまで困難であった30ミクロン程度の微粒子の単核コーティングが可能であることがわかった。また、入口流速減少により効率的なコーティングが可能となるが、装置閉塞および単粒子率の低下が生じることも示された。

今後の研究の見通し

現時点でのコーティング法によると、ある一定時間のコーティング操作の後にコーティング率に頭打ちの傾向が見られるとともに不均一コーティングがなされることがわかった。この理由としては、媒体粒子とコーティングされたシ

ード粒子との衝突により、付着したコーティング粒子の剥離が発生するためと考えられる。コーティング粒子の剥離を抑制できれば、緻密で均一なコーティングが達成されると思われる。緻密で均一なコーティングが達成されれば、シード粒子の体積を有し、コーティング粒子の特性を持つ複合粒子が調製されることになり、有益な微小粒子の取扱い易さも達成されることになる。コーティング粒子の剥離抑制の因子としては、噴霧速度、バインダー液の接着力、媒体粒子の物性および媒体粒子とシード粒子の混合比などが考えられる。今後、これらのパラメータを変化させ実験を進めていく予定である。

本助成金による発表論文

- ・ Mono-core coating of fine particles with finer particles by means of a draft-tube spouted-bed with medium particles, Ijichi, K., Tsutsui, T., Uemura, Y., Hatate, Y., Vol.36, No.10, Journal of Chemical Engineering of Japan, pp.1282 (2003)
- ・ Mono-core coating of fine particles with finer particles using a draft-tube spouted-bed coater equipped with media particles, Ijichi, K., Tsutsui, T., Uemura, Y., Hatate, Y., Vol.53, Journal of Chemical Industry and Engineering(China), pp. 323 (2002)

不純物ドーピングした酸化亜鉛微粒子の光機能創製

Exploration of optical functionalities for impurity-doped zinc oxide nanoparticles

01113

研究代表者 東北大学金属材料研究所 助手 福村 知昭 Tomoteru Fukumura

共同研究者 東北大学金属材料研究所 博士課程1年

山田 康博 Yasuhiro Yamada

共同研究者 東京工業大学大学院総合理工学研究科 博士課程3年

田村 謙太郎 Kentarou Tamura

共同研究者 東北大学金属材料研究所 教授 川崎 雅司 Masashi Kawasaki

We have succeeded to fabricate Mg-doped ZnO nanoparticles by using coprecipitation method at the solution temperature 25°C. The solubility of Mg into ZnO is over thermal equilibrium limit. The diameter of Mg-doped ZnO nanoparticles is around 20 nm. The bandgap increases from 3.28 eV to 3.38 eV by increasing Mg content from 0 mol% to 20 mol%.

研究目的

申請者らのグループは酸化亜鉛薄膜の高品質化をパルスレーザー堆積法を用いて以前から行ってきたが、初めて室温での紫外レーザー発振の観測に成功した。酸化亜鉛薄膜のさらなる高品質化を進め、単結晶なみの結晶性を達成し、また一方プラスチック基板やガラス基板に酸化亜鉛ベースの透明トランジスタを作製し、実際に室温トランジスタ動作を確認した。これらの結果からわかるように、セラミックスとして扱われた酸化亜鉛が化合物半導体の一つとして見なされるようになっており、現在、電子材料としての研究がさかんに行われている。

従来の化合物半導体では最近、超格子や量子ドットといった低次元ナノ構造を作り量子物性を発現させることが盛んに行われているが、酸

化亜鉛は元々触媒や化粧品といった粉体で用いられることが主で、その量子ドットと見なせる微粒子を作るプロセスが割と確立されている。低次元ナノ構造といえば、興味深い光物性が発現することが特に知られている。一般に、酸化物材料は不純物ドーピングが比較的容易で固溶体を得ることができる。そこで、不純物ドーピングされた酸化亜鉛を微粒子化することによって新たな光機能を発現させることを目的とする。まず酸化亜鉛に対して不純物ドーピングしやすい薄膜の形でワイドギャップ化や蛍光特性等の光機能を探索し、その中から有望な不純物を選択して微粒子化を行う。

ピュアな酸化亜鉛の微粒子化プロセスはかなり確立されているのであるが、不純物ドーピングした酸化亜鉛の微粒子化プロセスは未開拓である。さらに、薄膜の形では熱力学的固溶限を

はるかに超えた濃度の不純物ドーピングが可能であるが、微粒子の形で同程度の不純物ドーピングが可能かどうかは不明である。したがって、従来の微粒子化プロセスが適用できるかの検討が重要な課題である。

現在、酸化亜鉛薄膜の研究では、p-n ダイオードや高効率蛍光体など光機能薄膜の作製の試みが盛んである。一方で、酸化亜鉛微粒子において有用な光機能を発現させることができれば、これは粉体プロセスという量産化に適した作製プロセスを用いているため、微粒子の塗布プロセス等と組み合わせることによって、産業界への大きいインパクトを与えることが期待される。

研究内容及び成果

概要

酸化亜鉛は古くからバリスター、蛍光体、触媒、さらには透明電極として用いられてきた有用な酸化物材料である。この酸化亜鉛の電子構造はワイドギャップ半導体の性格を有しており、最近では紫外レーザー材料としても注目されている。したがって、将来の電子デバイス等に向けて、高品質エピタキシャル薄膜の作製が盛んである。一般に、酸化亜鉛など多くの酸化物半導体は大気中で安定（つまり安全）、安価で、ワイドギャップのために紫外線など短波長の光との相互作用が強いなど今までの半導体にはない利点を持っている。その一方で、酸化亜鉛の微粒子は、触媒化学的な観点からの研究が主で、半導体電子材料としての研究はほとんどなされていなかった。将来的には、これらの酸化物半導体は電子デバイス材料の一角を担う可能性がある。そうすると、これらの材料の微粒子の物性やその制御の研究により固体照明装置、太陽電池、高効率光触媒、さらにはナノ量子効

果を有するデバイス等の新たな応用技術が開ける可能性がある。その酸化亜鉛においては、酸化亜鉛薄膜にマグネシウムをドーブすることによってさらなるワイドギャップ化が測られている。薄膜作製において非平衡成長過程を利用すると、不純物の固溶限界が増加するため、マグネシウムのドーブ量を大幅に増やすことができる。そのような技術を用いて、大幅なワイドギャップ化や、励起子の量子閉じこめが可能である。ワイドギャップ化やブルーシフトは超格子構造でも発現するが、より量子閉じ込めの効果が高い0次元構造においては、そのような量子効果が顕著に発現することが期待される。そこでマグネシウムをドーブした酸化亜鉛の微粒子の作製と光学特性の評価を行った。

マグネシウムをドーブした酸化亜鉛微粒子を共沈法により作製した。共沈法で作製したマグネシウムをドーブした酸化亜鉛微粒子の粒径は20ナノメートル程度であった。酸化亜鉛-酸化マグネシウム相図においてマグネシウムをドーブした酸化亜鉛の固溶限はマグネシウムのモル分率=0.04以下と報告されているが、共沈法で作製したマグネシウムをドーブした酸化亜鉛は微粒子はマグネシウムのモル分率=0.20まで固溶していることから準安定相であると考えられる。熱処理温度を高くすることにより格子定数が小さくなり、600度以上の熱処理温度では非平衡状態で固溶していた酸化マグネシウムが析出する。つまり600度以上におけるマグネシウムをドーブした酸化亜鉛の熱力学的固溶限はマグネシウムのモル分率 < 0.15であると考えられる。また、熱処理温度に対して酸化亜鉛微粒子が粒成長を起こし、粒径が大きくなり、それに伴って結晶性がよくなっていることがわかる。拡散反射スペクトルの測定から、マグネシウムのモル分率の増加に伴い基礎吸収端が高エネルギー側にシフトしており薄膜の場合と同様

にワイドギャップ化がみられた。吸収度より求めたマグネシウムのモル分率=0.20におけるバンドギャップは3.38エレクトロンボルトにブルーシフトすることがわかった。

酸化亜鉛にマグネシウムをドーピングすればエネルギーギャップが大きくなるので、酸化亜鉛微粒子の紫外光の吸収量の波長依存性を調節できる。したがって、紫外吸収剤や紫外光遮断剤としても利用可能である。微粒子の粒径等の制御をより詳細に行えば、紫外光カットの化粧品といった用途も可能であろう。さらに、酸化亜鉛に遷移金属をドーピングすれば、遷移金属イオンのd-d遷移に由来する着色が生じる。したがって、好みの色を発色する遷移金属イオンを酸化亜鉛微粒子にドーピングすることにより、色素などの用途も考えられる。また、酸化亜鉛に限らず、酸化物ワイドギャップ半導体は興味深い特性を持つものが多い。例えば、二酸化チタンの光触媒作用等である。本研究の手法を様々な物質や用途に広げれば、産業応用上も有望な材料が開発できることが期待される。

酸化亜鉛は古くからバリスター、蛍光体、触媒、さらには透明電極として用いられてきた有用な酸化物材料である。この酸化亜鉛の電子構造はワイドギャップ半導体の性格を有しており、最近では、室温で紫外レーザー光を発振することが見つかったことから、紫外レーザー材料としても注目されている。したがって、将来の電子デバイス等に向けて、高品質エピタキシャル薄膜の作製が盛んである。一般に、酸化亜鉛など多くの酸化物半導体は大気中で安定（つまり安全）、安価で、ワイドギャップのために紫外線など短波長の光との相互作用が強いなど今までの半導体にはない利点を持っている。その一方で、酸化亜鉛の微粒子は、触媒化学的な観点からの研究が主で、半導体（つまり、電子材料

や光学材料）としての研究はほとんどなされていない。将来的には、これらの酸化物半導体は電子デバイス材料の一角を担う可能性がある。そうすると、これらの材料の微粒子の物性やその制御の研究により固体照明装置、太陽電池、高効率光触媒、さらにはナノ量子効果を有するデバイス等の新たな応用技術が開ける可能性がある。

また、その酸化亜鉛においては、酸化亜鉛薄膜にマグネシウムをドーピングすることによってさらなるワイドギャップ化が測られている。薄膜作製において非平衡成長過程を利用すると、不純物の固溶限界が増加するため、マグネシウムのドーピング量を大幅に増やすことができる。そのような技術を用いて、我々のグループは酸化亜鉛の3.2エレクトロンボルトのエネルギーギャップをマグネシウムのドーピングにより4エレクトロンボルトに至るまでワイドギャップ化に成功している。さらに、マグネシウムをドーピングした酸化亜鉛の層とノンドーピングの酸化亜鉛の層から成る超格子の薄膜を作製することにより、励起子を量子閉じこめして、酸化亜鉛の発光ピークと吸収端のブルーシフトの実現にも成功している。ワイドギャップ化やブルーシフトは超格子構造でも発現するが、より量子閉じ込めの効果が高い0次元構造においては、そのような量子効果が顕著に発現することが期待される。そこでマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛の微粒子の作製と光学特性の評価を行った。

塩化マグネシウムと塩化亜鉛から成る混合水溶液を溶液温度25度の水酸化ナトリウム溶液中に1秒あたり1mlの速度で滴下することによりマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子（酸化亜鉛中のマグネシウムのモル分率=0, 0.10, 0.15, 0.20）を共沈法により作製した。この時、電気化学的に酸化亜鉛と酸化マグネシウムが安定に存在することができるpH = 13.5に調節し

た。これらの粉末を300, 600, 1000度で熱処理した粉末も準備した。微粒子の相の同定、ピーク位置シフトをX線回折法を用いて評価した。粒径、組成を走査型電子顕微鏡、電子線プローブ微小分析法により評価した。共沈法で作製したマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子の粒径は20ナノメートル程度であり、溶液の初期組成通りのマグネシウム濃度であった。光学的特性は紫外可視分光光度計に積分球を取り付け、室温において拡散反射吸収スペクトルを測定することにより評価した。図1から図3にマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子のX線回折結果を示す。X線回折結果から格子定数を求め

る際にシリコン粉末を内部標準として混入させ、シリコン(111)ピークを用いて酸化亜鉛(002)ピーク位置を補正し格子定数を求めた。X線回折結果より共沈法で作製したマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛(マグネシウムのモル分率 = 0, 0.10, 0.15, 0.20) 微粒子では不純物相は見られずウルツ鉱構造の酸化亜鉛単相であった。図1は共沈法で作製したマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子の各マグネシウムのドーピング量に対する酸化亜鉛(002)のピーク位置の変化を示してある。マグネシウムのドーピング量に対して酸化亜鉛(002)のピークが低角度側にシフトすることがわかる。酸化亜鉛-酸化マグネ

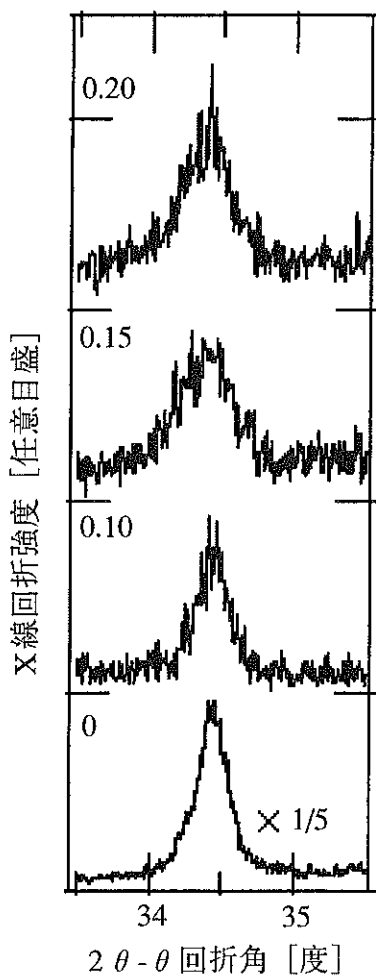


図1 各マグネシウムモル分率におけるマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子のX線回折チャート

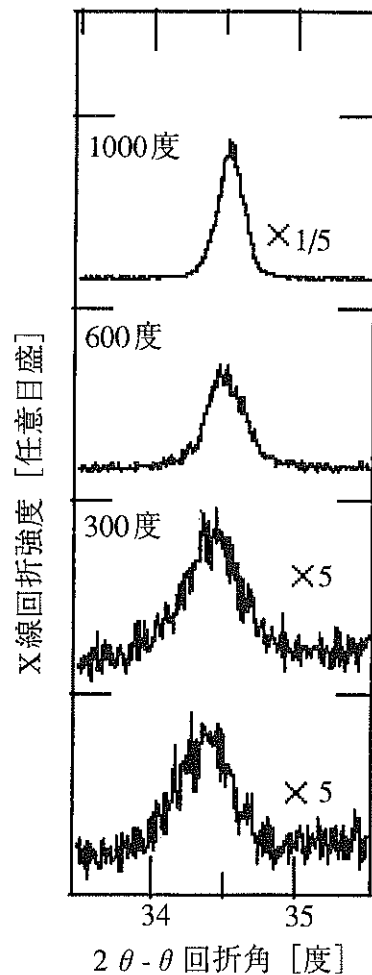


図2 各熱処理温度に対するマグネシウムのモル分率=0.15のマグネシウムドーピング酸化亜鉛微粒子のX線回折チャート

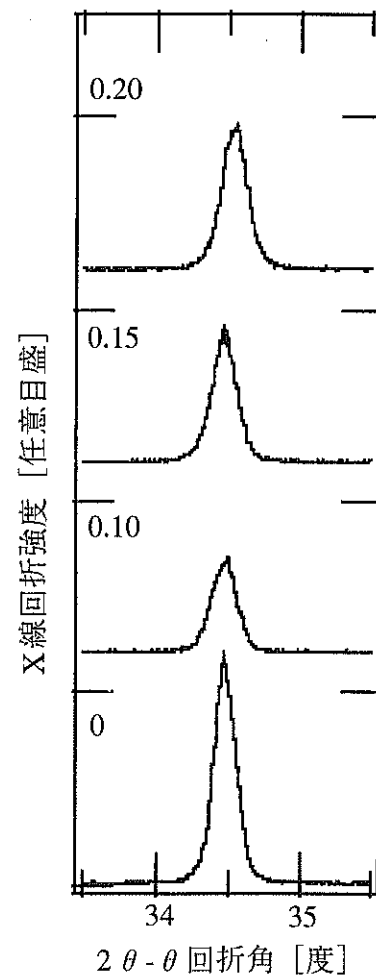


図3 各マグネシウムのモル分率に対する1000度で熱処理したマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子のX線回折チャート

シウム相図においてマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛の固溶限はマグネシウムのモル分率 $=0.04$ 以下と報告されているが、共沈法で作製したマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛は微粒子はマグネシウムのモル分率 $=0.20$ まで固溶していることから準安定相であると考えられる。図2はマグネシウムのモル分率 $=0.15$ における熱処理温度に対する酸化亜鉛(002)のピーク位置の変化を示す。熱処理温度を高くすることにより、酸化亜鉛(002)のピーク位置が高角度側にシフトすることがわかる。共沈法を用いて作製することにより熱力学に非平衡状態のマグネシウムのモル分率 $=0.15$ においてマグネシウムが酸化亜鉛中に固溶しており、300度、600度と熱処理することにより酸化亜鉛(002)ピーク位置が高角度側にシフトしていることがわかる。600度以上で熱処理することにより熱力学に従い非平衡状態で固溶していた酸化マグネシウムが析出するため、酸化亜鉛(002)のピーク位置シフトは熱力学的固溶限までであり、ピーク位置のシフトは見られない。つまり600度以上におけるマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛の熱

力学的固溶限はマグネシウムのモル分率 <0.15 であると考えられる。図3はマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子の熱処理温度1000度におけるマグネシウムのモル分率に対する酸化亜鉛(002)のピーク位置を示す。マグネシウムのモル分率 $=0.10, 0.15$ を1000度において熱処理することにより酸化亜鉛(002)ピーク位置が高角度側にシフトしていることがわかる。つまりc軸長がマグネシウム濃度に対して縮むことがわかる。1000度においてマグネシウムのモル分率 $=0.15$ 以上の微粒子では酸化マグネシウムが析出するため、酸化亜鉛(002)のピーク位置シフトは熱力学的固溶限までのマグネシウムのモル分率 <0.15 であり、ピーク位置のシフトは見られずマグネシウムが熱力学的固溶限までである。図4にマグネシウムのモル分率 $=0.15$ における熱処理温度に対する走査型電子顕微鏡より求めた微粒子の粒径、図5にX線回折パターンより求めた酸化亜鉛(002)の半値幅、図6に格子定数の変化を示す。熱処理温度に対して酸化亜鉛微粒子が粒成長を起こし、粒

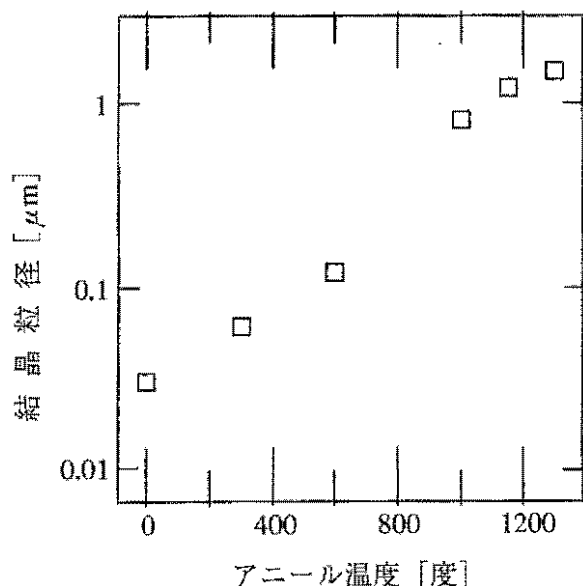


図4 マグネシウムのモル分率 $=0.15$ におけるマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子の粒径の熱処理温度に対する依存性

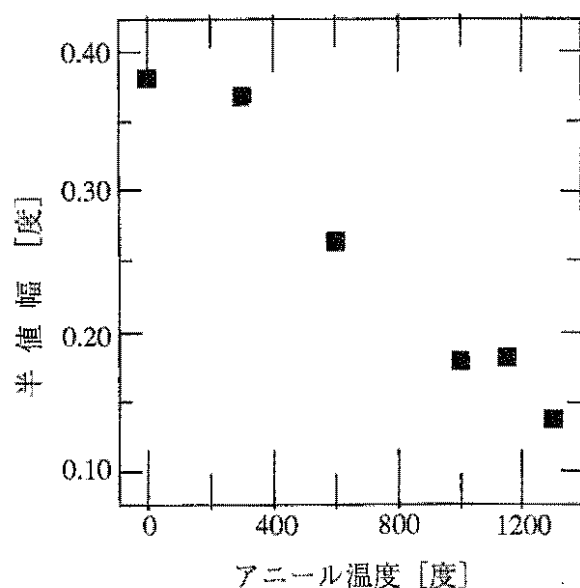


図5 マグネシウムのモル分率 $=0.15$ におけるマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛微粒子のX線回折ピークの半値幅の熱処理温度に対する依存性

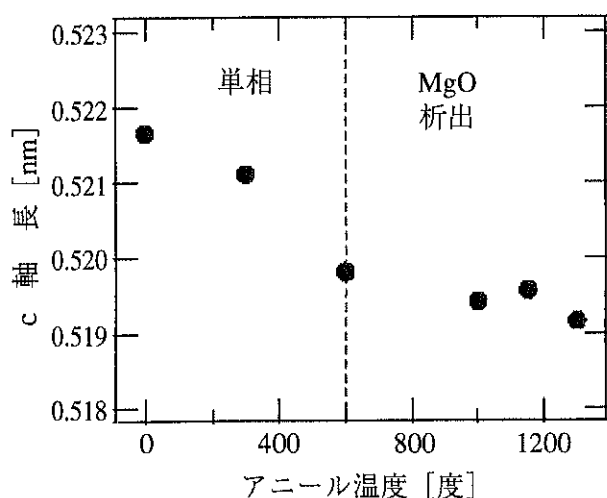


図6 マグネシウムのモル分率=0.15におけるマグネシウムをドーブした酸化亜鉛微粒子の格子の格子定数(c軸長)の熱処理温度に対する依存性

径が大きくなり、それに伴って結晶性がよくなり酸化亜鉛(002)の半値幅もよくなっていることがわかる。熱処理温度に対する格子定数の変化は共沈法で作製した微粒子はc軸長が0.523ナノメートルまで膨張していたのに対し300度、600度と熱処理することによりマグネシウムの

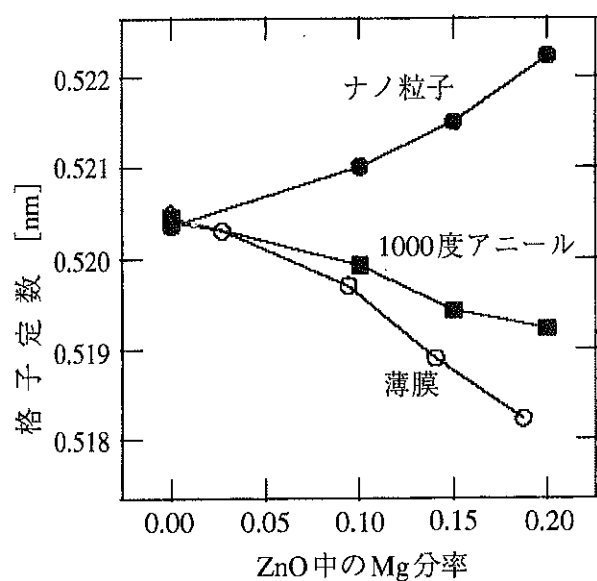


図7 マグネシウムをドーブした酸化亜鉛微粒子の格子定数(c軸長)のマグネシウムモル分率に対する依存性。1000度で熱処理した微粒子と、エピタキシャル薄膜のデータも含めてある

モル分率=0.15における薄膜のc軸長の0.519ナノメートルに近づくことがわかる。また600度以上で熱処理することにより酸化マグネシウムが析出し、格子定数の変化が見られなくなり、その格子定数は薄膜のc軸長の0.519ナノメートルとほぼ同等であった。図7にマグネシウムドーブ量に対する格子定数の変化を示す。共沈法で作製した微粒子はマグネシウムのモル分率の増大に伴って直線的にc軸長が伸びる傾向にあるが、1000度で熱処理した微粒子は熱力学的固溶限のマグネシウムのモル分率 < 0.15まで直線的にc軸長が変化しているがマグネシウムのモル分率=0.15以上ではほとんど変化がみられなかった。図8に室温におけるマグネシウムをドーブした酸化亜鉛(マグネシウムのモル分率=

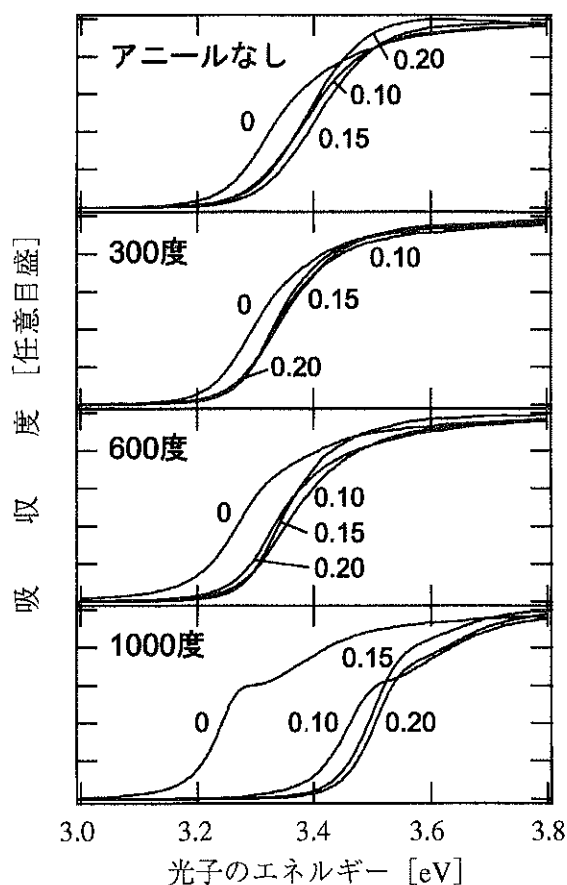


図8 室温におけるマグネシウムをドーブした酸化亜鉛(マグネシウムの分率=0, 0.10, 0.15, 0.20)微粒子の吸収率の熱処理温度依存性

0, 0.10, 0.15, 0.20) 微粒子の吸収度を示す。吸収度は拡散反射測定より求めた吸収スペクトルをクベルカ・ムンク変換し、規格化した。マグネシウムのモル分率の増加に伴い基礎吸収端が高エネルギー側にシフトしており薄膜の場合と同様にワイドギャップ化がみられた。また吸収度0.3を基準線にとり基準線と吸収度が交わるところをバンドギャップとして決定した。吸収度より求めたマグネシウムのモル分率=0.20におけるバンドギャップは3.38エレクトロンボルトにブルーシフトすることがわかった。

まとめると、我々は共沈法を用いてマグネシウムをドーピングした酸化亜鉛（マグネシウムのモル分率 =0, 0.10, 0.15, 0.20）微粒子を作製した。マグネシウムをドーピングした酸化亜鉛のc軸長はマグネシウム濃度が増加するのに対して伸びる傾向がみられた。拡散反射スペクトルから求めたバンドギャップは3.28エレクトロンボルト（マグネシウムのモル分率=0）から3.38エレクトロンボルト（マグネシウムのモル分率=0.20）にブルーシフトした。

今後の研究の見通し

本研究の結果から、以下のようなことがわかった。

1. ピュアの酸化亜鉛では微粒子が作製できることが知られていたが、不純物（本研究ではマグネシウム）をドーピングした酸化亜鉛の微粒子も作製できる。そして、微粒子の大きさや不純物のドーピング量を制御することも可能である。
2. マグネシウムをドーピングした酸化亜鉛はワイドギャップ化を示す。しかしながら、ワイド

ギャップ化の度合いは、同量のマグネシウムをドーピングしたバルク薄膜に比較して小さい。おそらく、これは酸化亜鉛微粒子の格子定数のマグネシウムドーピング量依存性がバルク薄膜の場合と異なり、マグネシウム量が多くなるとともに格子定数が増加していることと関連があるであろう。

酸化亜鉛にマグネシウムをドーピングすればエネルギーギャップが大きくなるので、酸化亜鉛微粒子の紫外光の吸収量の波長依存性を調節できる。したがって、紫外吸収剤や紫外光遮断剤としても利用可能である。微粒子の粒径等の制御をより詳細に行えば、紫外光カットの化粧品といった用途も可能であろう。

また、酸化亜鉛に遷移金属をドーピングすれば、遷移金属イオンのd-d遷移に由来する着色が生じる。したがって、好みの色を発色する遷移金属イオンを酸化亜鉛微粒子にドーピングすることにより、色素などの用途も考えられる。

さらに、酸化亜鉛に限らず、酸化物ワイドギャップ半導体は興味深い特性を持つものが多い。例えば、二酸化チタンの光触媒作用等である。本研究の手法を様々な物質や用途に広げれば、産業応用上も有望な材料が開発できることが期待される。

本助成金による主な発表論文・著者名

"Fabrication of zinc oxide nanoparticulates and the optical properties"

Yasuhiro Yamada, Kentaro Tamura, Takayuki Makino, Yusaburo Segawa, Hideomi Koinuma, Tomoteru Fukumura, Masashi Kawasaki

論文投稿準備中

植物バイオマスを利用した多孔性セラミック 粉体の合成

Porous ceramics powder prepared from plant biomass

01117

研究代表者 名古屋工業大学 教授 太田 敏孝 Toshitaka Ota

By mimicking fossil woods, porous SiC or TiO₂ ceramics powder with a woodlike microstructure was prepared. Its production was performed using the following process: (i) introduction of tetra-ethyl orthosilicate (TEOS) or titanium tetra-isopropoxide (TTiP) into sawdust via vacuum infiltration, (ii) hydrolysis of TEOS or TTiP in the cell structure to form SiO₂ or TiO₂ gel, and (iii) firing at a temperature of 800 to 1600 °C in Ar or air, respectively. The resulting SiC or TiO₂ ceramics powder had the same external and internal forms of the original sawdust.

研究目的

古くより材料開発の方法として“何かを真似る”という手法があり、セラミックスの分野でも、生物を模倣するバイオミメティックアプローチが検討されている。例えば、古くは珊瑚を鋳型としてその構造を模倣した圧電セラミックスが開発されている。また、最近では、貝や真珠、歯や骨などの構造を有したセラミックスの開発研究が盛んになってきている¹⁻³⁾。しかし、そのようなものを人工的に作製することは現在の技術をもってしても容易なことではない。そこで、既にある自然の創造物を借りて、新しいセラミックスに変換することが考えられる。本研究では、最新のセラミックス成形技術をもってしても作製が不可能なミクロレベルの複雑な構造を、植物の組織を鋳型（バイオキャスト）として利用することにより、植物の多孔構造を有するセラミック粉体を作製することを検討した。特に木材の構造は、一次元細孔を持った多孔体として種々の応用が期待される。

なお、この研究は、これまで行ってきた珪化木を模倣した木材組織のセラミックス化の研究を発展させるものである。珪化木とは、シリカで置換された木の化石のことで、その外形は木そのもの、微構造も元の木の細胞壁や導管などがそのままの形で保存されている事が多い。それと同様なセラミックス化木として、これまでにSiC化木、チタニア化木の作製に成功している^{4,7)}。

珪化木を模倣した木材のSiC化プロセスは、次のようである。木材にケイ素のアルコキシドを含浸させ、そのまま加水分解を行い、非酸化雰囲気中にて1400～1600℃で焼成する。これにより、析出させたシリカと木の構成成分である炭素とが反応して、木材の微構造組織がそのままSiCへと変化した多孔性セラミックスが作製できる^{4,5)}。また、同様のプロセスを用いて、チタンのアルコキシドを含浸、加水分解後、空気中にて焼成することにより、多孔性チタニアセラミックスが作製できる^{6,7)}。これら試料中には、導管、仮導管などの部分が一次元細孔と

して残り、その気孔率は90%を占める。しかし、試料が大きくなるとアルコキシドがうまく含浸しないため、5mm角程度の大きさまでのセラミックス化木しか得ることができない。そこで、本研究では、発想を変えて、ターゲットを多孔性粉体とし、おが屑を原料とすることにより、その大きさや外形はそのまま、内部は元の木材の微構造を保持した多孔性セラミック粉体を合成することを目的として、実験を行った。

研究内容及び成果

概要

おが屑に珪素及びチタンのアルコキシドを含浸させ、そのまま加水分解することで、木材組織中に金属水酸化物ゲルを析出させ、それを焼成した。珪素の場合は、非酸化雰囲気中で焼成することにより木材の炭素分と反応させ、SiC炭化物セラミック粉体とした。チタンの場合は、空気中で焼成することによりチタニア酸化物セラミック粉体とした。木材は、針葉樹、広葉樹と多種多様で、導管や仮導管の大きさも、その種類によって数ミクロンから数百ミクロンまで任意に選ぶことができる。本実験では、各種の木材からおが屑を調製し、それらをセラミックス化した。得られた多孔性セラミック粉体は、元の外形及び内部の微構造組織を保持した粉体であった。以下に、多孔性チタニアセラミック粉体の作製について、詳細に報告する。

1. 緒言

天然には、木がセラミック化した珪化木というものが存在する。これは、太古の樹木が地殻の変動などにより水中や地中に埋没し、何百万年という歳月の内にその細胞内に珪酸溶液がしみ込んで、細胞の一部ないしは全部がシリカで置換した木の化石のことである。その外形は全

く木そのものであり、また、その微構造も元の木の細胞壁や導管などの内部器官がそのままの形で保存されていることが多い⁸⁻¹⁰⁾。しかし、このようなSiO₂化の過程は非常に長い年月を要し、複雑かつ微妙であって、その機構はまだ十分に解明されていない。これらに対する研究の中で、R. F. Leoらは木に珪酸エチル溶液を含浸させ、そのまま加水分解することにより、木の組織中にシリカを析出させ、人工珪化木の作製を試み、天然の珪化木と同様な微構造を有することを報告している¹⁰⁾。

筆者は、その人工珪化木と同様に、金属アルコキシドを用いたゾルゲル法により、木材中にシリカを析出させ、それをAr雰囲気中で焼成することにより、木を構成している炭素分とシリカを反応させ、木材組織をそのままSiC化する事、すなわちSiC化木の作製を試み、既に報告した^{4,5)}。また、シリカの代わりにチタニアを析出させて、空気中にて焼成することにより、TiO₂化木を作製した^{6,7)}。しかし、この方法では、試料が大きくなるとアルコキシドがうまく含浸しないため、5mm角程度の大きさまでのセラミックス化木しか得ることができない。そこで、本実験では、木材をおが屑化して粉体原料とすることにより、その大きさや外形及び微構造をそのまま保持した多孔性チタニアセラミック粉体の合成を試みた。

2. 実験方法

出発物質として、市販の木材（主に杉、桂及び桐）を使用し、これらを鋸でおが屑化した。また、比較のため、約10mm角のバルク体試料を作製した。これらを110℃にて乾燥した後、チタンテトライソプロポキシド（以下TTiPと略す）中に浸し、密閉容器中にて真空ポンプで試料内部からの気泡がなくなるまで約1時間引き、TTiPを含浸させた。次に、この含浸した

試料を超音波振動器中にて、1%の水を加えたイソプロパノール溶液に浸して1時間加水分解を行い、チタニアゲルを試料内部に析出させ、110℃にて乾燥した。これをAr雰囲気(500cc/min)下、500℃～1200℃にて2～8時間焼成した。

えられた試料について、粉末X線回折装置(RIGAKU: RINT1100)により同定を行い、走査型電子顕微鏡(JEOL: JSM-6100)により微構造観察を行った。また、水銀ポロシメーター(アコム: PASCAL140,240)により細孔径分布を測定した。

3. 結果及び考察

図1は、TTiPの含浸・加水分解・乾燥の一連の操作を繰り返したときの試料の重量変化を示す。おが屑へのチタニア固定量は、バルク体に比べて明らかに多いことが分かる。以前の報告でチタニア化木を作製する際、木材組織中へのチタニアゲルの固定回数の多さが問題であったが⁶⁾、おが屑では1回の操作で十分と考えられた。また、針葉樹である杉材も、広葉樹である桂材も、おが屑化した試料ではチタニアゲルの固定量が同程度となった。

図2は、杉材から作製したチタニア粉体の焼

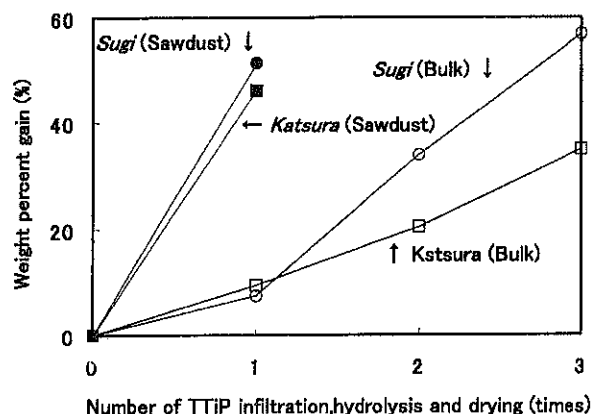


Fig. 1 Weight change of wood specimens after the treatment of TTiP-infiltration, hydrolysis and drying was repeated.

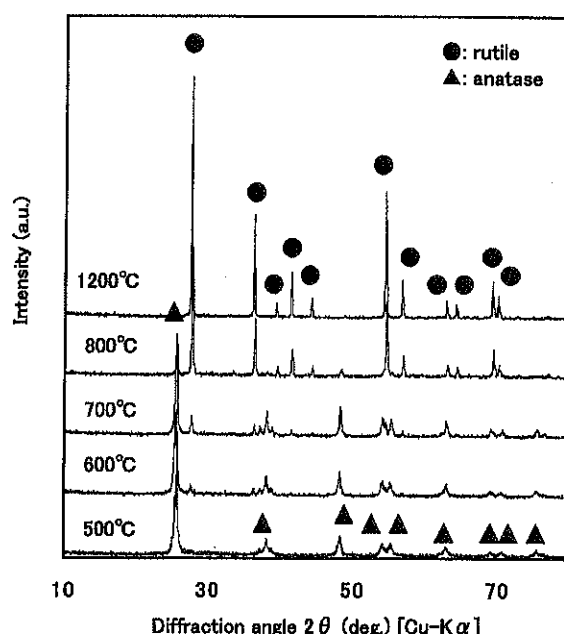


Fig. 2 XRD patterns of titanified Sugi.

成温度による生成相の変化を示す。以前報告したバルク体の結果と全く同様、約500℃でアナターゼ相となり、600℃以上でルチル相が現れ始めた。アナターゼ相は約800℃以上で消失した。また、700℃以下の焼成では、脆くて灰と同じ様な感じであった。1000℃以上ではかなり収縮し、焼成条件としては800℃が適当と考えられた。

図3は、800℃で焼成したチタニア粉体及びそれらの微構造を示す。針葉樹の杉材及び広葉樹の桂材の両者共に、元のおが屑の外観及び木材の特徴的な微構造がチタニア化後も完全に保たれていた。また、図4は、針葉樹の杉材と広葉樹の桐材を800℃にて焼成してチタニア化した試料の細孔径分布を示す。針葉樹である杉は仮導管の径に相当する約20μmの単一の大きさの細孔径分布を示した。一方、広葉樹である桐は、約100μmの導管及び約10μmの周囲仮導管に相当する2種類の細孔径分布を有し、バイモデルな多孔構造を示した。

以上、結論として、植物バイオマスである木材をおが屑化して利用することにより、気孔率

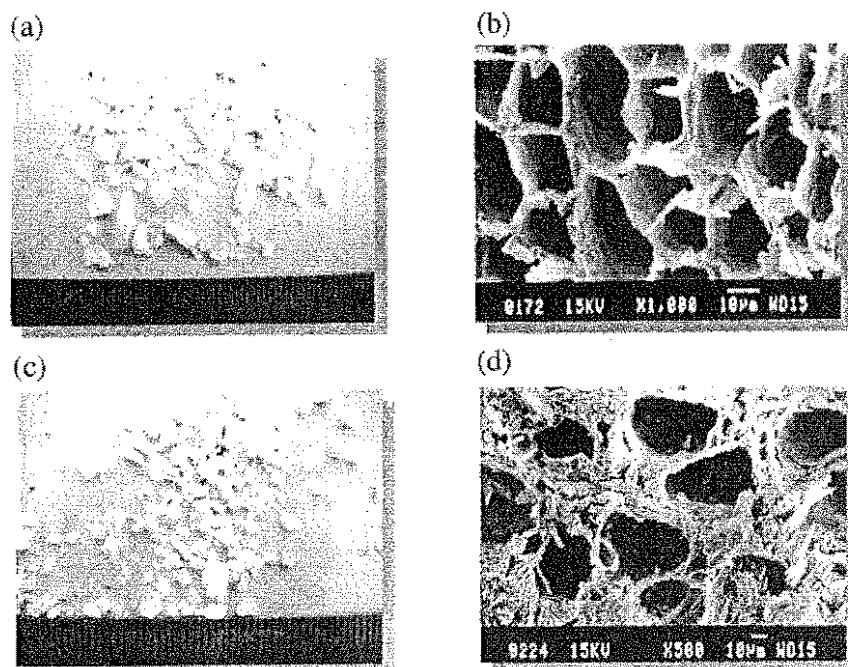


Fig. 3 Photographs and SEM photographs of titanified sawdust fired at 800 °C : (a) & (b) Sugi, (c) & (d) Katsura.

が70～90%の多孔性セラミック粉体の作製に成功した。

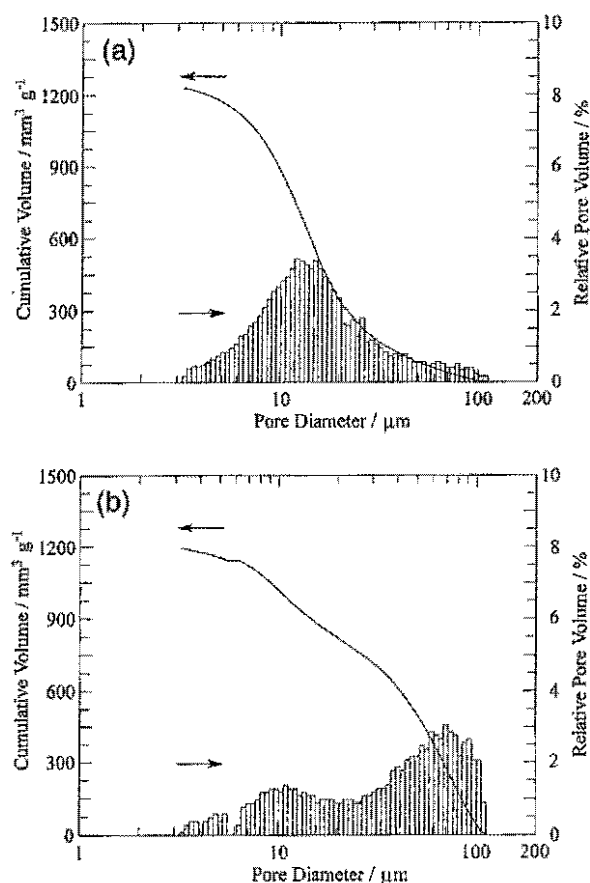


Fig. 4 Pore size distributions of titanified (a) Sugi and (b) Kiri.

今後の研究の見通し

木材は広葉樹、針葉樹と多種多様であり、それぞれ形状、サイズ、分布状態、配向性の異なる導管や仮導管を持ち、種々の多孔体構造を選択できる。例えば、仮導管がダンボールのように規則正しく配列した構造をとる針葉樹（杉材など）をバイオキャストとして用いることにより、ミクロンサイズの微細なセラミックフィルターがえられた。また、セラミックス化した組織の気孔内部に表面処理を施すことにより耐食性や触媒作用などの機能を付与した多孔体も作製できるであろう。そして、酵母等の大きさに合わせたオーダーメイドのバイオリクターや人間の骨にそっくりの木材をアパタイト化することにより人工骨充填材の提供も可能である。さらに、木材をゼオライト化することにより、ナノサイズのゼオライト空間をミクロンサイズの多孔性を有した組織とし、それをマクロなバルク体として取り扱うことも可能にする。このようなナノ-ミクロ-マクロ階層的空間材

料は、今後発展するナノ材料を利用し、作動させるための空間を最も有効に提供できるキーマテリアルとして期待できる。以上のように、本研究は、今後、多方面への応用を検討していく予定である。

学 会 発 表

- ・ 高瀬春之、平下恒久、太田敏孝、大門啓志、引地康夫、宮崎英敏、鈴木久男「木材からのチタニアセラミック多孔体の作製と評価」日本セラミックス協会第14会秋季シンポジウム(2001)、講演要旨集p.64
- ・ 吉田治樹、水谷守、太田敏孝、大門啓志、引地康夫「珪化木の模倣によるアパタイト化木の作製」平成14年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会(2002)、講演要旨集p.57

参 考 文 献

- 1) A. H. Heuer, D. J. Fink, V. J. Laraia, J. L. Arias, P. D. Calvert, K. Kendall, G. L. Messing, J. Blackwell, P. C. Rieke, D. H. Thompson, A. P. Wheeler, A. Veis and A. I. Caplan, *Science*, 255 1098-105 (1992).
- 2) R.E. Newnham and G. R. Ruschau, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 463-80 (1991).
- 3) R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, *Mater. Res. Bull.*, 13 599-607 (1978).
- 4) T. Ota, M. Takahashi, T. Hibi, M. Ozawa, S. Suzuki, Y. Hikichi and H. Suzuki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [12] 3409-11 (1995).
- 5) H. Takase, N. Kinoshita, H. Miyazaki, T. Hirashita, T. Ota, K. Daimon and Y. Hikichi, *Trans. MRS-J.*, 25 637-640 (2000).
- 6) T. Ota, M. Imaeda, H. Takase, M. Kobayashi, N. Kinoshita, T. Hirashita, H. Miyazaki and Y. Hikichi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 1521-1523 (2000).
- 7) T. Hirashita, H. Miyazaki, H. Takase, N. Kinoshita, T. Ota and H. Suzuki, *Ceram. Trans.*, 112 521-526 (2001).
- 8) G. Scurfield, E. R. Segnit and C. A. Anderson, *Scanning Electron Microscopy 1974 (part II)*, 389-396.
- 9) G. Scurfield, *Aust. J. Bot.*, 27 377-90 (1979).
- 10) R. F. Leo and E. S. Barghoorn, *Botanical museum leaflet, Harvard University*, 25 [1] 1-47 (1976).

音を利用した粉体特性量推定の研究

01119

研究代表者 熊本大学工学部 助教授 鳥越 一平 Ippei Torigoe

研究目的

本研究は、音を利用して、粉体の特性量—空隙率および比表面積を測定する新しい方式を開発することを目的とする。

堆積した粉体などの多孔質材の真密度を求めるには、材の空孔部分に水やアルコールなどを充填してその質量を測定する液体置換法、空孔部分に導入された不活性ガスの量を測定するガス置換法などが用いられる。しかし、いずれの方法も、容器の脱気や精密な温度制御が必要であるため、かなりの測定時間と煩雑な作業を伴う。比表面積の代表的な測定法であるBET法においても、精密な温度制御の下に加熱や脱気・測定を繰り返すので、真密度の測定以上に測定時間と作業量を必要とする。しかも、比表面積の測定精度は必ずしも高いとは言えない。一連の作業を自動化することで、煩雑さは軽減しうるが、測定時間の長さはさほど改善されず、また自動測定装置は非常に高価なものとなる。

本研究は、粉体の特性量を簡便かつ短時間に測定しうる方式の開発を目指す。この目的を実現する手段として、本研究では「音」を用いる。容器の音響インピーダンス（容器に加えられる体積速度と容器内音圧との複素比）は、容器の容積と内表面積によって決まる。この事実を利用すれば、既知容器内に測定すべき粉体を充填し、この状態で容器の音響インピーダンスを測定することによって、内部の粉体の真密度と比

表面積を推定することが可能になる。この方式が実現可能であることを確かめるため、まず、粉体を単純な幾何学構造の媒質でモデル化して、この媒質が充填された容器の音響インピーダンスを計算し、粉体特性量と音響インピーダンスの関係を調べる。次に、実験装置を試作し、直径の分かったガラスビーズを容れた容器の音響インピーダンスを実際に測定して、特性量とインピーダンスの関係を確かめる。

研究内容及び成果

本研究は、音を利用して粉体の特性量を測定する新しい方式—具体的には、粉体を充填した容器の音響インピーダンスを用いる方式を開発することを目的としている。

容器の音響インピーダンスは、音圧 p と、容器に加えられる体積速度 U との複素比として定義される。容器に粉体が充填されている場合には、空隙内の気体と材料固体部分との間の熱交換が無視しえないので、体積速度の周波数が小さくなるにつれて、気体の圧縮膨張は断熱過程から等温過程に近づく。角周波数が大きく温度境界層厚さが空隙の代表長さに較べて小さい極限では圧縮膨張は断熱過程であり、粉体空隙部分の音響インピーダンス Z_p は

$$Z_p^{(a)} = \frac{\gamma P_0}{j\omega V_p}$$

である。ここで、 V_p は粉体の空隙部分の全容積、 P_0 は平均圧力、 γ は比熱比、 ω は角周波数である。一方、角周波数が小さくなって温度境界層厚さが空隙代表長さより大きくなった極限では、音響インピーダンス Z_p は等温変化の値である

$$Z_p^{(i)} = \frac{P_0}{j\omega V_p} \quad (4)$$

に近づく。断熱過程と等温過程の両極限では、音響インピーダンスは容量性の虚数であり、その大きさは共に空隙の容積で決まる。中間の周波数領域では、音響インピーダンスに実数部が現れ、インピーダンスの位相は $-\pi/2$ から正の側にシフトする。ある角周波数における位相は、その周波数でどれだけの熱交換が生じるかで決まるから、空隙壁面の表面積と空隙形状に依存する。

粉体空隙部分の音響インピーダンス Z_p は、空隙が幾何学的に単純な形状の場合には、解析的に計算することができる。粉体空隙を円筒状空隙、球状空隙、平板状空隙でモデル化して音響インピーダンスを計算した。その結果以下のことが分かった。(1) 低周波数域では、音響インピーダンスの絶対値は一定値に収束し、その値は空隙容積で決まる。(2) 音響インピーダンスの位相は、周波数が下がるにつれて断熱過程の値からシフトし、シフト量はある周波数で極大値をもつ。(3) 位相シフトが極大となる周波数の平方根は、単位空隙容積当たりの表面積に比例する。したがって、この周波数は粉体の比表面積と空隙率で決まる。(4) これらのことは空隙の形状に依らず、任意の形状について共通して成り立つと推測される。(5) しかし、ある比表面積・空隙率における極大周波数の値は、空隙の形状に依存する。

次に、基準槽と、粉体を容れる測定槽との二

槽からなる実験装置を作製した。二槽の隔壁上には小型のスピーカーが取り付けられており、測定槽と基準槽に対して、絶対値が等しく逆位相の容積変動を加えるようになっている。スピーカーを正弦的に駆動し、両槽の音圧を圧力センサーで検出してパーソナルコンピュータに取り込む。このような構成で、基準槽インピーダンスと比較して測定槽インピーダンスを測定することで、種々の誤差要因を相殺し、精度よく音響インピーダンスを測定することが可能となる。

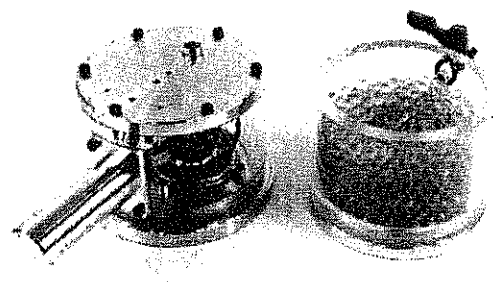


写真1 実験装置外観

測定槽内にガラスビーズを容れて実際に音響インピーダンスを測定する実験を行った。ガラスビーズの充填量を変えた実験によって、低周波数におけるインピーダンス絶対値が空隙容積によって決まることが確かめられた。また、ビーズの径を変えることで材料表面積を変化させた実験の結果、モデル計算から予測される通りの結果がえられた。すなわち、表面積と空隙容積の比 S/V_p と、音響インピーダンスの位相シフト量が極大を示す周波数 f_{peak} の平方根との間の比例関係が確認できた。

以上の研究の結果、音響インピーダンスを利用した粉体特性量測定の可能性が確かめられた。

今後の研究の見通し

音響インピーダンスを利用して粉体の特性量

を推定できる見通しが得られた。

今後、以下の課題について研究を継続していく予定である。

(1) 本報告の方法では、未だ、音響インピーダンスの位相が極大となる周波数の情報しか利用していない。従来法の一つである透過法においても、直流的な定常流れにおける粘性抵抗の情報しか利用していないが、音響インピーダンスを用いる本法の場合には、全周波数に分布している情報を利用することができる。モデル計算で明らかになったとおり、空隙の形状によって音響インピーダンスの関数形が決まるので、周波数の関数としての音響

インピーダンスの情報を全て利用して、構造係数あるいは空隙形状まで推定する可能性を検討する。

(2) 本実験は、ガラスビーズを用いたモデル実験であり、実際の粉体測定とは粒度分布が大きく異なっている。今後、より実地的な粉体測定への適用を検討する。そのために、測定装置の構成について検討するのは当然であるが、さらに粒度分布が小さくなってKnudsens数が無視できない場合の熱伝導現象、フラクタル次元とインピーダンスの関係などについても検討していく予定である。

高純度クロム基焼結体からの軽量耐熱合金の開発

Development of high-purity chromium-base alloys

01122

研究代表者 豊橋技術科学大学 助手 原 田 泰 典 Yasunori Harada
共同研究者 豊橋技術科学大学 教授 森 謙一郎 Kenichirou Mori
共同研究者 豊橋技術科学大学 助教授 牧 清二郎 Seijirou Maki

This paper provides details on the thermomechanical treatment of chromium alloys with high content of chromium, which leads to considerable improvement of their mechanical properties. The investigated alloys were prepared from Cr-Ni and Cr-Mo-Fe powder mixtures. They were formed by a particular sequence of cold and hot isostatic pressing. The obtained sintered compacts were essentially brittle at room temperature, while they have exhibited considerable ductility after the special thermomechanical treatments. The treatment consisted of a sequence of repeated rolling and annealing operations, which is relatively simple and applicable in the industrial production process. It is found that the treatments led to a more homogeneous, better alloyed structure and enhanced interdiffusion of the component metals.

研究目的

概要

化石燃料の燃焼に伴って発生する二酸化炭素による地球環境の諸問題を解決するため、省エネルギー政策の強化と新エネルギーの導入促進が行われている。しかしながら、新エネルギー導入は、高コストや低発電効率などの課題が克服できないため、着手できない状況である。このため、従来の発電方式でのエネルギー利用の高効率化が最重要課題となっており、現状のニッケル超合金を上回る新しい耐熱・耐食性材料の開発が熱望されている。現在、比較的に入手が可能であってニッケル合金を上回る材料は、クロム合金とされている。クロム合金は、耐熱性、耐酸化・耐食性、耐摩耗性などのすぐれた特性をもっており、新しい耐熱材料として、非常に魅力

に富んだ可能性を秘めた金属材料として考えられている。クロム単体は資源的にみて豊富な金属であるため、合金の量産時に低コスト化が期待でき、さらに高融点かつ低密度のため、軽量耐熱材料としても期待できると考えられている。しかしながら、高融点と難加工性である理由から、合金開発がほとんど行われていないのが現状である。ところが、最近の飛躍的な周辺技術の進歩によって、超高純度クロム粉末の製造が可能となった。そのため、室温でも加工が可能なクロム基焼結体が見出されるようになり、国内だけでなく国外の研究機関においてもクロム合金の実用化が再び注目されるようになった。申請者らもこれまでに行った基礎研究によって室温延性をもつ焼結体の作製が可能であることを得ている。

以上のような環境のもとで、本研究ではこれ

までに蓄積した基礎研究に基づいて、クロム合金を耐熱・耐食性材料として開発することを目的とする。申請者らが提案している高延性化加工熱処理法を用いることや超高純度焼結体を用いることなどの手法によって、エネルギー利用の高効率化のための軽量耐熱クロム基合金の開発を試みた。

本研究では、先ず高純度のクロム及びニッケル粉末を準備し、5種類の2元系焼結体をCIP処理とHIP処理により作製した。同様に、高純度のモリブデン及び鉄粉末を用いて、60Cr-Mo-Fe 3元系焼結体も作製した。つぎに、作製した焼結体から引張り試験片及び圧延素材をそれぞれ切り出した。引張り試験は真空中で引張り速度 5 mm/minで行った。圧延は全圧下率 80%まで行い、1パスあたりの圧下率は10%とした。2元系焼結体では、繰返し圧延と焼鈍をパス間焼鈍処理の異なる2通りのスケジュールA、Bで行った。Aのスケジュールは2回圧延ごとに900℃の中間焼鈍を、Bのスケジュールは2回圧延ごとに1300℃の中間焼鈍をそれぞれ施した。なお、中間焼鈍はすべて真空中で行った。

本研究で得られた成果は次の通りであるクロムと添加元素の混在組織に近い状態にある焼結体の加工性は、混合した成分比率によって、クロムと添加元素のそれぞれ固有の性質に大きく影響されることが分かった。2元系焼結体の場合、加工熱処理を施すことにより焼結体の加工性がどのように改善されるかを調べた。その結果、1300℃の高温で中間焼鈍しながら繰返し圧延した試料の延性は、700℃付近で極小となる特徴的な温度依存性を示したが、室温では延性を示すようになり、かなり改善することがわかった。一方、3元系焼結体の場合、今回行った焼結過程における処理では健全な焼結体を得られなかった。しかしながら、焼結体自体の圧

延加工は可能であり、延性を有した。従って、今後、最適な合金化プロセスの確立が可能となれば、実用化の可能性は十分にあることが分かった。

研究内容及び成果

1. はじめに

耐熱性や耐食性に優れているクロムは、資源的には比較的豊富であり、鉄鋼や超合金の耐食性等の向上に大量に消費されている。しかしながら、クロム合金自体は加工性が低いため、構造物材料や機能性材料への適用例はほとんど見あたらない。1970年代まで合金開発の研究が行われていたが、当時の技術では十分な純度と量の試料を得ることができなかった。溶製したクロム基合金は加工性が悪く、加工できた合金から得られる試料も量的に少なく系統的な研究は制約されていた^[1-3]。ところが、近年の周辺技術のめざましい進歩により、これまでに得ることが困難であった高純度のクロムが作製できるようになった。そのため、最近行った基礎研究からニッケル、バナジウムおよびニオブなどを添加した高純度クロム合金において、良好な加工性を示すことが明らかとなった。現在、省エネルギー政策の強化と新エネルギーの導入促進が行われているため、現状のニッケル基超合金を上回る新しい耐熱・耐食性材料の開発が熱望されている。したがって、高純度クロムが大量に入手可能となっているので、クロム合金の実用化への研究が国内外の研究機関で再び注目されるようになっている。

本研究では、エネルギー利用の高効率化のための軽量耐熱クロム基合金の開発を試みることを目的とする。高純度クロム基焼結体を用い、高延性化加工熱処理法を用いた合金作製を試みることで、鑄造法とは異なる合金作製とそれによ

る加工性改善の方策を探索する。おもにクロム-ニッケル2元系焼結体の引張り性質と圧延加工性を調べ、焼結体に繰返し圧延と焼鈍を施すという一種の加工熱処理によりその変形特性がどのように改善されるかも引張り試験によって調べた。また、すぐれた耐熱性を示すと期待されているクロム-モリブデン-鉄3元系耐熱合金においても高純度材を用いて焼結体の作製及びその加工熱処理を試みた。

2. 実験方法

純度99.95mass%以上のクロム粉末とニッケル粉末を用い、Cr-30～70mass% Niの成分比率をもつ5種類のCr-Ni 2元系焼結体をCIP処理(490MPa)とHIP処理(180MPa、1473K)により作製した。同様に、高純度のモリブデン粉末と鉄粉末を用いて60mass% Cr-Mo-Fe3元系焼結体も作製した。作製した焼結体から平行部3mm×板厚2mmの引張り試験片及び幅20mm、長さ45mm、厚さ10mmの圧延素材をそれぞれ切り出した。引張り試験は真空中で引張り速度5mm/min(ひずみ速度 6×10^{-3} /s)で行った。圧延は板厚2mm(全圧下率80%)まで行い、1パスあたりの圧下率は10%とした。

Cr-Ni2元系焼結体では、繰返し圧延と焼鈍をパス間焼鈍処理の異なる2通りのスケジュールA、Bで行った。Aのスケジュールは2回圧延ごとに1173K(900℃)－1時間の中間焼鈍を、Bのスケジュールは2回圧延ごとに1573K(1300℃)－5時間の中間焼鈍をそれぞれ施したものである。なお、中間焼鈍はすべて真空中(10^{-2} Pa)で行った。

3. 実験結果と考察

3.1 Cr-Ni 2元系焼結体の組織観察

焼結体の光学顕微鏡観察を行った結果、すべての焼結体においてクロム相とニッケル相から

なる2相の混在組織に近い状態にあった。エネルギー分散型EDXを用いた定量分析によると、クロム相はほぼ100mass% Crであり、ニッケル相はCr-80mass% Ni合金でニクロム組成に近い組成比率を示した。図1に50Cr-50Ni焼結体の組織を示す。白い部分がクロム相であり、結晶粒界が見える。

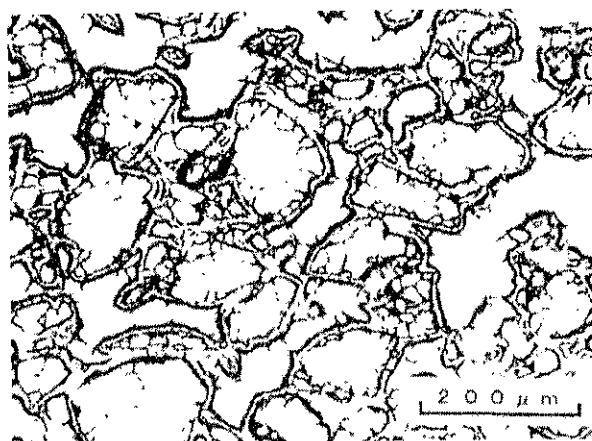


図1 50Cr-50Ni焼結体の組織

3.2 Cr-Ni 2元系焼結体の引張り性質

図2に各焼結体の破断伸びを温度に対して示す。いずれの焼結体の場合も、破断伸びは温度の上昇とともに急激に増し、極大を示してのち減少する。また、引張り強さは温度の上昇につれて極大となり、そののち減少する山型の変化を示していた。低温側で伸びが低下するのはクロムが脆いためであり、高温側での延性低下は

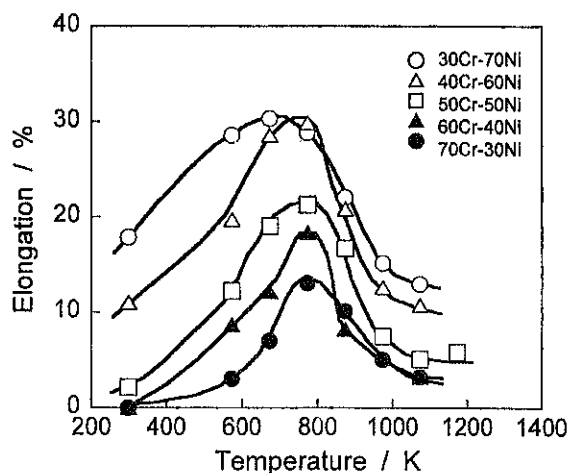


図2 Cr-Ni焼結体の引張り性質

Cr相とNi相の線膨張係数が大きく異なるためである。破断伸びが極大を示した温度はいずれの焼結体の場合も673～773K付近である。

3.3 Cr-Ni 2 元系焼結体の圧延加工性

図3に各焼結体の単位幅当りの圧延荷重を温度に対して示す。なお、圧延荷重は最初の1パス（圧下率10%）で得られた結果である。Cr-50～70mass%Ni 2元系焼結体の試料は室温から1273Kの範囲で圧延が可能であった。しかしながら、クロム含有量が多いCr-30～40mass%Ni 2元系焼結体の試料は室温で割れを生じ、圧延ができなかった。また、クロム含有

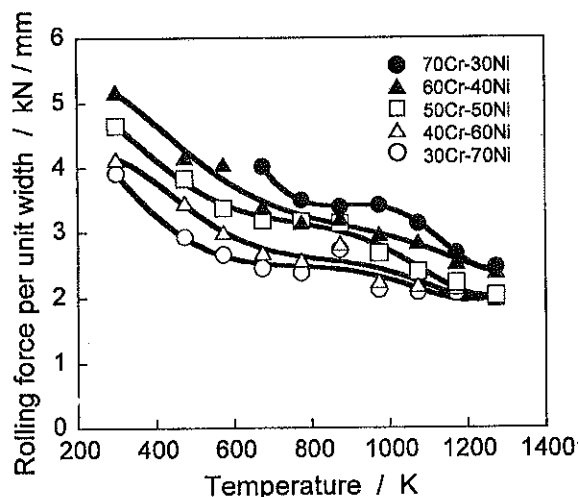


図3 Cr-Ni焼結体の圧延加工性

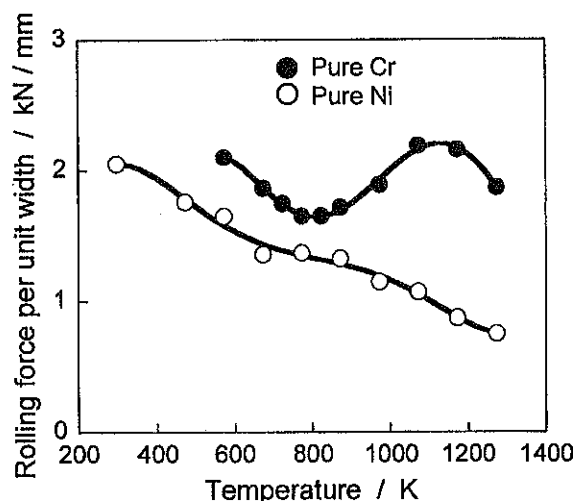


図4 純クロム及び純ニッケル焼結体の圧延加工性

量が多くなると、圧延荷重も高くなった

図4に純クロム及び純ニッケルにおける単位幅当りの圧延荷重を温度に対して示す。純ニッケルの圧延では、室温においても加工が可能であり、加工温度が高くなるにつれて荷重はなだらかに低下している。純クロムの圧延では、低温側において脆性のために圧延加工が不可能であるが、加工温度が高くなるにつれて延性を示す。また、高温側において、動ひずみ時効^[4]による逆温度依存性が見られる。

Cr-Ni 2元系焼結体において、2パス以降の圧延を行い、割れ発生がなく健全な圧延加工が可能である最適圧延温度を調べた。その結果、Cr-50～70Ni 2元系焼結体は773～873K、Cr-30～40Ni 2元系焼結体は973～1073Kの温度範囲であることを見出した。本研究では、各焼結体の圧延に対して、最適圧延温度で加工を行った。

3.4 繰返し圧延・焼鈍した試料

スケジュールAおよびスケジュールBによって、繰返し圧延・焼鈍した試料を圧延材Aおよび圧延材Bとそれぞれ呼ぶ。

(1) 圧延材A

Cr-Ni 2元系焼結体から作製した圧延材Aにおいて、引張り性質を調べた結果、引張り強さと破断伸びのいずれも焼結体の試料に比べて若干改善が見られた。しかしながら、圧延材Aにおける引張り性質の温度変化の特徴は焼結体で見られた特徴と基本的に同じであった。

(2) 圧延材B

圧延材Bにおいて、引張り強さは室温で最大値を示し、873K付近を越えると急激に低下した。破断伸びは温度の上昇とともに低下して、973K付近で極小値を取り、その後再び増していった。図5に50Cr-50Niの圧延材Bの結果を示す。(a)及び(b)は破断強さ及び引張伸び

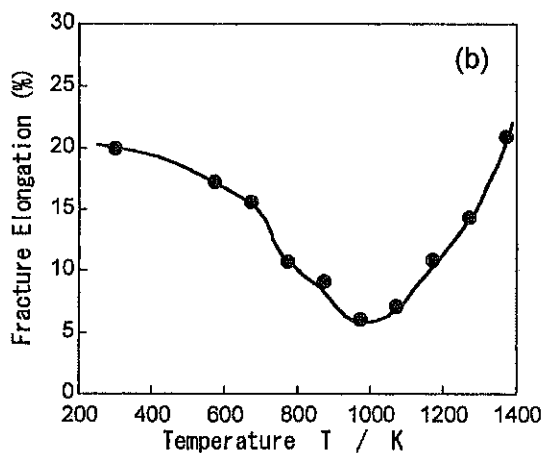
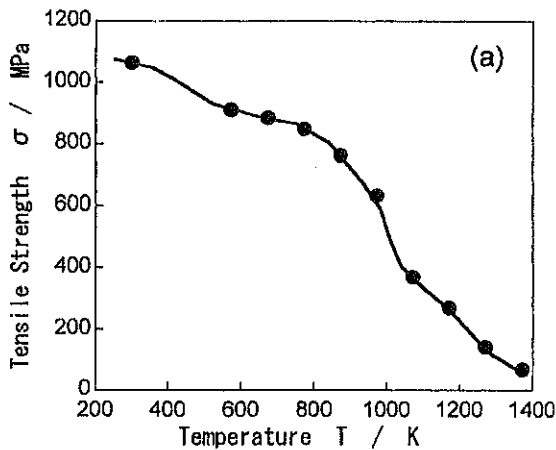


図5 50Cr-50Ni 圧延材Bの引張り性質
(a) 破断強さ, (b) 引張り伸び

をそれぞれ示す。破断強さは温度の上昇とともに低下している。また、破断伸びは約700K付近で極小を示している。このような谷型を示す破断伸びの温度変化は焼結体の伸びの変化(図2)とはきわめて対照的である。しかしながら、本加工熱処理によって、室温では破断伸びが20%を示しており、材質改善が進んだことが分かる。図6に圧延材Bの組織写真を示す。

破断伸びが973K付近で極小となる現象は純ニッケルやニッケル基耐熱合金で中間温度域の性質^[5]として知られている現象や純クロムでみられる動ひずみ時効^[4]による中間温度域における延性低下現象と類似している。そこで、一方向凝固法によって作製した50Cr-50Niの溶製合金について引張り性質を調べた。試験は

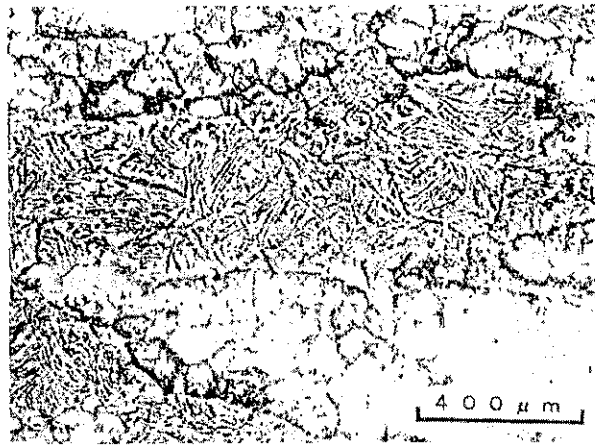


図6 50Cr-50Ni 圧延材Bの組織写真

5mm/minと300mm/min(ひずみ速度で $3.6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$)の2通りの引張り速度で行い、延性は破断伸びのほか破断ひずみ(破断部の対数ひずみ)でも評価を行った。図7に50Cr-50Ni溶製材の破断伸びを示す。この結果は、延性が約973Kで極小になるのはクロム-ニッケル合金の固有の性質であることを示している。従って、圧延材Bの延性が溶製合金と全く類似の温度依存性を示すのは、スケジュールBによって合金化が進行したのであらうと考えられる。

図8に70Cr-30Ni圧延材Bの組織写真(SEM)を示す。微細な針状組織が見られる。エネルギー分散型EDXを用いた定量分析によると、白く見える部分はクロム含有量が高いことが得られた。この圧延材から引張り試験片を切り出し、引張り試験を行ったところ、室温ではわずかではあ

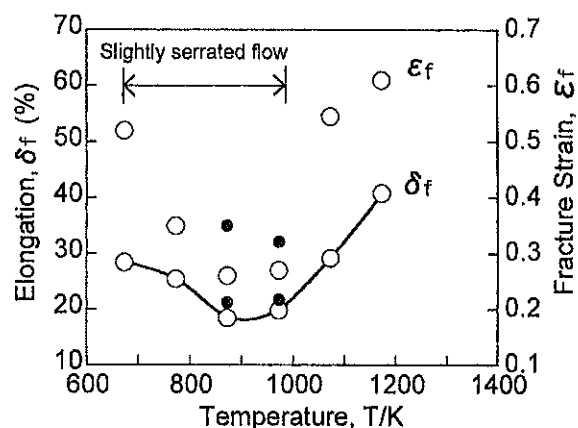


図7 50Cr-50Ni溶製材の破断伸び

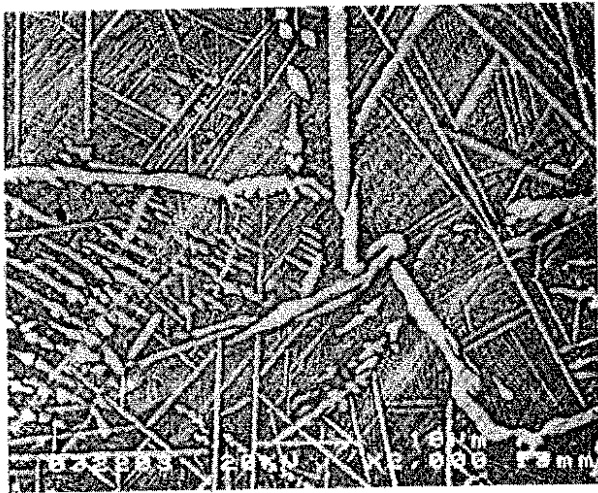


図8 70Cr-30Ni圧延材圧延材Bの破断伸び

るが延性を示した。従って、微細な組織を呈するような加工熱処理を行うことによって、クロム含有量が高い焼結体においても、室温延性を発現させるクロム合金の作製が可能であることが得られた。

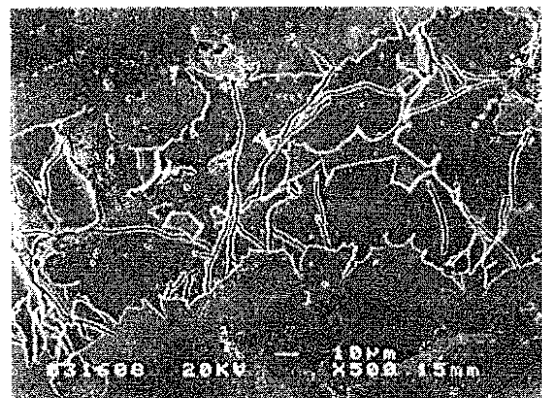
3.5 Cr-Mo-Fe 3元系焼結体の組織観察

CIP処理とHIP処理により、60%Cr-15%Mo-25%Fe 3元系焼結体と60%Cr-25%Mo-15%Fe 3元系焼結体をそれぞれ作製した。焼結条件はCr-Ni 2元系焼結体とほぼ同じである。図9に両焼結体の組織（SEM）を示す。これらの写真を見ると、両焼結体はクロム相、モリブデン相および鉄相からなる3相の混在組織に近い状態にあることが分かる。エネルギー分散型EDXを用いた定量分析によると、クロム相はほぼ100mass%Cr、Mo相はCr-85mass%Mo合金、鉄相はCr-70mass%Fe合金であった。また、両組織において、微細な割れが見られる。この割れ発生の理由として、焼結温度が高かったため各相間の接触領域での拡散による合金化が進行し、冷却中に合金化した領域としない領域との線膨張係数の差が生じたためと考えられる。もし、最適な焼結温度条件下で焼結処理を行えば、健全な焼結体の作製が可能であると思

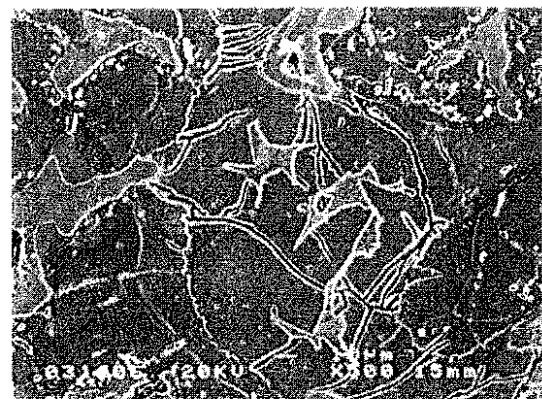
われる。今後、焼結体の最適作製条件を検討する必要があることが分かった。

3.6 Cr-Mo-Fe 3元系焼結体の圧延加工性

60%Cr-15%Mo-25%Fe 3元系焼結体と60%Cr-25%Mo-15%Fe 3元系焼結体を用い、圧延加工を行った。両焼結体に対し、圧延温度は973K、圧下率は10%と同じである。両焼結体とも、1パス圧延で微細な割れを数多く生じた。これは、図9に見たように、焼結時の割れが圧延加工によって進展したことに起因している。しかしながら、圧延加工した焼結体は、割れを生じたが延性が見られた。この事実から、割れの無い健全な焼結体を作製できれば、圧延加工は可能であると考えられる。今後、最適な焼結処理条件を見出すことが必要である。



(a) 60Cr-15Mo-25Fe焼結体



(b) 60Cr-25Mo-15Fe焼結体

図9 60%Cr-Mo-Fe 3元系焼結体SEM組織

3.7 Cr-Mo-Fe 3 元系溶製材の高温硬さ

3 元系焼結体から加工熱処理によって合金化を試みる予定であったが、焼結体に割れが発生したので圧延加工ができなかった。そこで、2 種類の 3 元系焼結体に対して溶解を試みることにした。アーク溶解法によって、2 種類の約数十 g のボタン溶解インゴットを作製した。溶製材の高温性質を調べるため、高温硬さ測定を行った。測定温度 673–973K、圧子加重 500g、圧子付加時間 15s である。2 種類の溶製材において、両溶製材とも測定温度が高くなると、硬さの低下が見られた。また、測定した圧痕近傍表面の SEM による観察を行ったところ、圧痕に伴う割れ発生は見られなかった。従って、2 種類の 3 元系溶製材において、測定した温度域では延性があるものと考えられる。

4. 結言

クロム系焼結体を作製し、引張り性質と圧延加工性を調べた結果、クロムと添加元素の混在組織に近い状態にある焼結体の加工性は、クロムと添加元素におけるそれぞれの固有の性質に大きく影響されることが分かった。

Cr-Ni 2 元系焼結体の場合、加工熱処理を施すことにより焼結体の加工性がどのように改善されるかを調べた結果、1300℃の高温で中間焼鈍しながら繰返し圧延した試料の延性は、700℃付近で極小となる特徴的な温度依存性を示したが、室温では延性を示すようになり、かなり改善することがわかった。一方、Cr-Mo-Fe 3 元系焼結体の場合、今回行った焼結過程における処理では健全な焼結体を得られなかった。しかしながら、焼結体自体の圧延加工は可能で延性が見られたので、もし合金化プロセスの確立が可能となれば、実用化の可能性があると分かった。

今後の研究の見通し

最近の周辺技術の飛躍的な進歩により、過去の技術では得ることのできなかった高純度クロム焼結体を得られるようになった。そのため、申請者らが提案している高延性化加工熱処理法によって、焼結体から微細組織をもつ合金の作製方法が確立できるようになった。今回の研究において、数種類のクロム系焼結体を作製し、引張り性質と圧延加工性を詳細に調べた結果、室温においても延性を示すクロム合金の作製が可能であり、室温脆性をかなり改善できることが明らかとなった。もし、さらに加工性の向上が可能となれば、豊富な金属資源であるクロムの有効利用ならびにエネルギーの高効率化という点で大きく貢献するものといえる。少なくとも本研究の方法を用いることで、塑性加工性の改善ができれば今日用途が広がり始めた機能性材料としての製品加工において材料歩留まりを飛躍的に高めることが期待できるものと考えられる。さらに、焼結体は高純度であることと、焼結体から作製した合金は鑄造法とは異なる加工履歴によって作製するので、新たな材料特性も現れる可能性がひじょうに高いものと思われる。今後、より最適な合金化プロセスの確立を進め、実用化に向けた合金開発を進めて行く予定である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、財団法人ホソカワ粉体工学振興財団より研究助成を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

引 用 文 献

- [1] P.J. Parry et al.: J. Inst. Met., 97 (1969) 373.
- [2] P.J. Ennis et al.: J. Inst. Met., 100 (1972) 346.
- [3] 霜鳥一三：東工大学位論 (1972).
- [4] 大森、原田 他：日本金属学会誌, 54 (1990) 270.
- [5] 大森、伊藤、吉田：日本金属学会誌 47 (1983) 775.

高度親水性粒子径均一微粒子粉体製造と高効率化

Development of Effective Preparation Process of Highly Hydrophilic, Uniformly Sized Polymer Particles

01123

研究代表者 京都工芸繊維大学繊維学部 助教授 細 矢 憲 Ken Hosoya

We have developed effective preparation process of highly hydrophilic, uniformly sized polymer particles by use of a membrane emulsification method based on newly invented silica-based membrane. The detailed study revealed that the polymer particles prepared had excellent size uniformity and the reproducibility was also found to be very nice, based on a suitable property of the silica membrane invented. We also studied physical properties of the polymer particles. Based on the results, we are going to utilize those polymer particles as high performance liquid chromatography stationary phases to show effectiveness of the polymer particles.

研究目的

1. 要旨

現在、真球状の粒子径均一微粒子は、食品、化粧品、医薬品、印刷、エレクトロニクス、分析化学などさまざまな分野で利用されており、より安定的な調製法が検討されている。そのなかでも親水性モノマーを用いて合成する均一粒径のポリマー微粒子については調製が困難であり、既存法において一長一短があるため安定的な調製法の確立が達成されていない。

そこで、均一粒径の親水性ポリマー微粒子の調製をより容易なものにするために、多孔質シリカ膜を用いた膜乳化法による粒子の調製を検討した。水溶性高分子共存下でアルコキシシランの加水分解-重縮合反応により作製した多孔質シリカ膜は、スピノーダル分解に基づく相分離をゾル-ゲル転移によって凍結させることにより、 μm サイズの均一な細孔径を有する骨格が三次元的に絡み合うネットワーク構造を持

つ。このシリカ膜は、

- ・膜表面の活性官能基が多く存在するため表面機能化が容易である。
- ・膜特性を広い範囲で制御できるため、さまざまな膜の作製が可能である。

などの特性を持ちシリカ-アルミナを基材とするSPG膜と比較して優位性があると考えられる。

今回の研究では、シリカ膜を用いた膜乳化法において、モノマーとしてグリセリンジメタクリレートを用いて、分散媒および界面活性剤の選択、膜乳化法を介した親水性モノマーのエマルジョン調製（希釈剤などを分散相とした膜乳化法により調製したエマルジョンを種粒子と見立てた膨潤法、モノマーを分散相としたシリカ乳化法）、重合方法および開始剤の選択によるポリマー微粒子の調製の検討を行った。膜乳化法により調製したエマルジョンを種粒子と見立てた膨潤法において、SPG膜、シリカ膜共に比較的均一性の高いポリマー微粒子を得ることが可能であった。また、モノマーを分散相とし

たシリカ乳化法については、充分に行うことができなかったためさらなる検討が必要となる。また、以上の段階を踏まえて調製したポリマー微粒子をカラムに充填し、HPLCにより評価を行ったところ、従来法で得たG6データと同様の傾向を示すことが示唆された。

2. 緒言

真球状の粒子径均一微粒子は、食品、化粧品、医薬品、印刷、エレクトロニクス、分析化学などさまざまな分野で利用されており、特に均一粒径の親水性ポリマー微粒子の利用範囲は、医薬品、分析化学など極めて広く、需要は拡大しつつある。その中でも高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用カラムの充填剤として用いた場合に、タンパク質や核酸などの生体成分との非特異的な相互作用を避けることができる外表面と、比較的疎水的な内部環境を有する。したがって、一般には多段階で行われている生体関連試料の前処理に大きく寄与するだけでなく、分析自体の効率化や目的成分に対する分離の選択性の向上に有効な材料であると考えられる。

均一粒径ポリマー微粒子を実験室レベルで少量得るためなら、シード重合法や分散重合法等に対応可能であるが、量産を視野に置いて比較的少量に合成する場合には、SPG（シラスポーラスガラス）膜乳化法を代表とする膜を用い

る乳化法が優れている。しかしながら、これら幾つかの既存法（膜乳化法）には一長一短があり、より簡易かつ安定した均一粒径微粒子の製造法が求められているのが現状である。

そこで均一径ポリマー微粒子の調製法の検討として、連続孔多孔質膜を用いた膜乳化法を介した微粒子の調製を試みる。既存の連続孔多孔質膜として先に述べたシラスポーラスガラス膜（SPG膜）があげられる。これは、宮崎県で採取できる火山灰（シラス）から調製される連続多孔質膜で、三次元的に絡み合ったネットワーク構造を有する。連続孔多孔質膜を介して微粒子を調製する際の原理を図2-1に示す。

膜乳化法の特徴として、

- ・調製可能な粒子径の幅が広い
- ・実用性・応用性が高く、量産化が容易
- ・粒子径の均一性が高い

などがあげられる。

ここではSPG膜に対して、類似した性質を持ち、さらに膜乳化に対して有利な資質を持つ新規多孔質膜の提案を行う。（図2-2）

この新規多孔質膜は水溶性高分子共存下でアルコキシシランの加水分解-重縮合反応により作製される多孔質シリカ膜で、スピノーダル分解に基づく相分離をゾル-ゲル転移によって凍結させることにより、 μm サイズの均一な細孔径を有する骨格が三次元的に絡み合うネットワーク構造を持つ。（図2-3）また、細孔径および

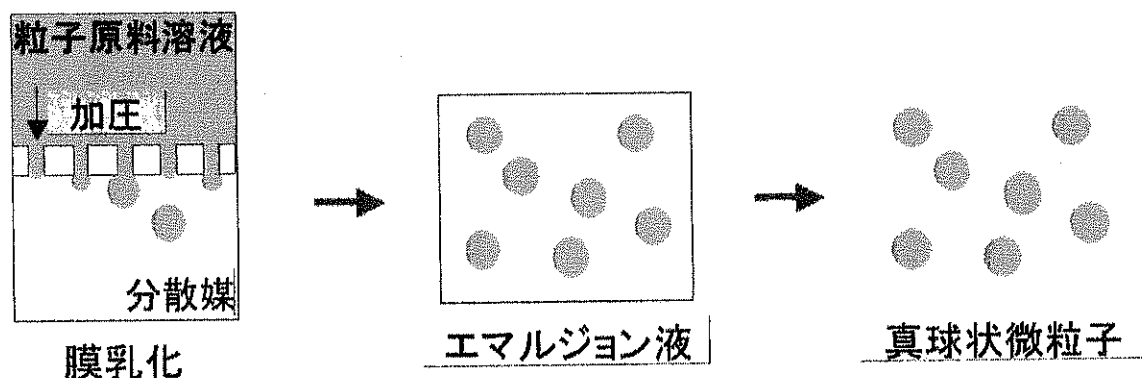


図2-1 膜乳化法の原理

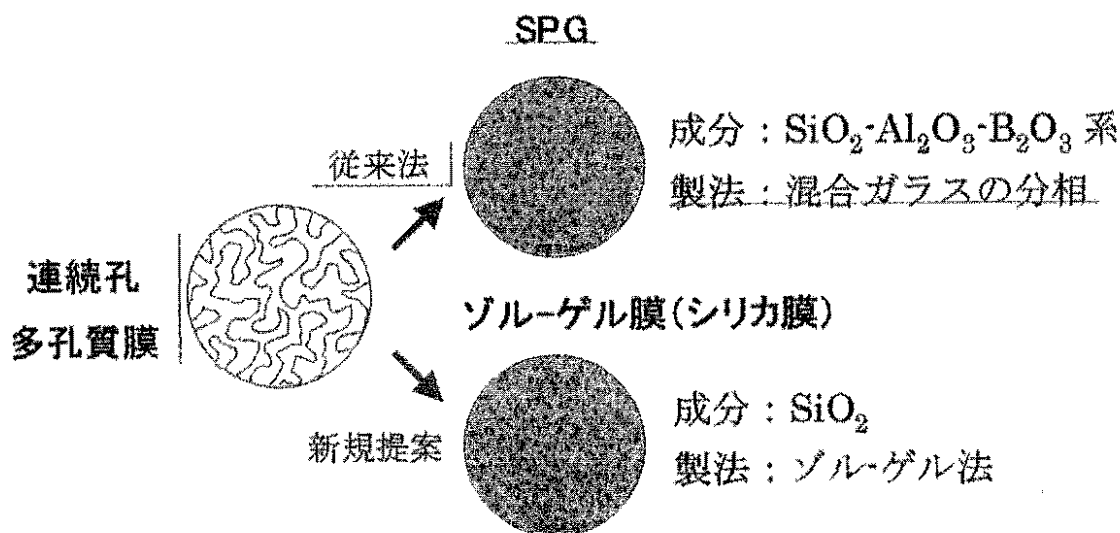


図2-2 新規多孔質膜の提案

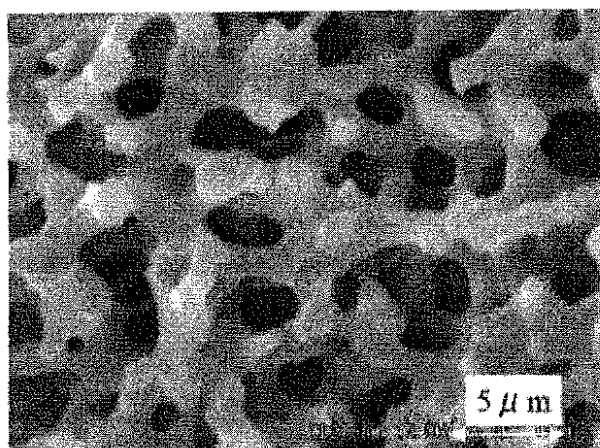


図2-3 多孔質シリカ膜の走査型電子顕微鏡写真

細孔容積は作製条件によって制御が可能である。(図2-4)

さらに多孔質シリカ膜においては、骨格自体にnmサイズの細孔を作製することができるため二段階の多孔質化が可能であり、80%まで気孔率の制御が可能である。図2-5に条件を変化させて作製したシリカ膜の窒素吸着法の測定結果を示す。

以上より多孔質シリカ膜のSPG膜との相違点として、

- ・気孔率の制御の可能性
- ・乳化臨界圧の制御の可能性
- ・膜形状が広い範囲で制御
- ・膜表面の活性官能基が多く存在することにより表面修飾率が向上

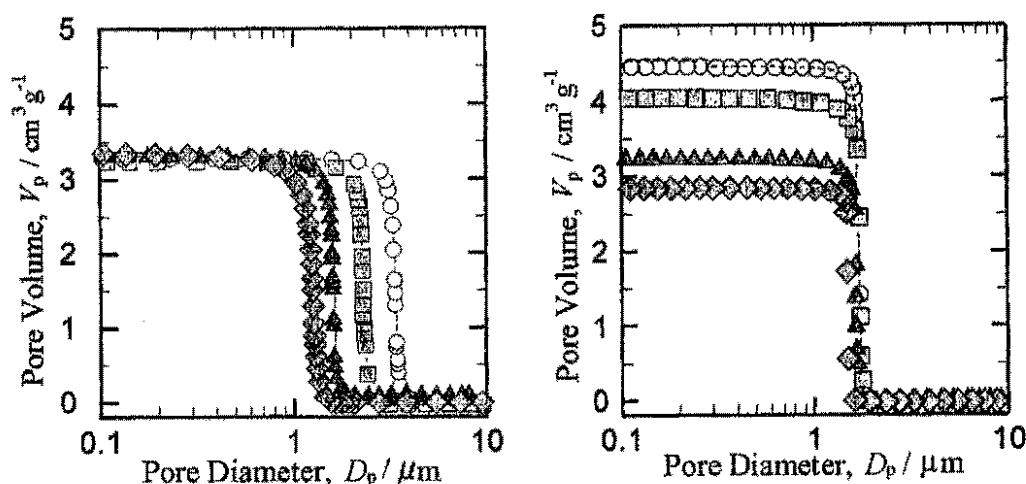


図2-4 シリカ膜の細孔径および細孔容積の制御

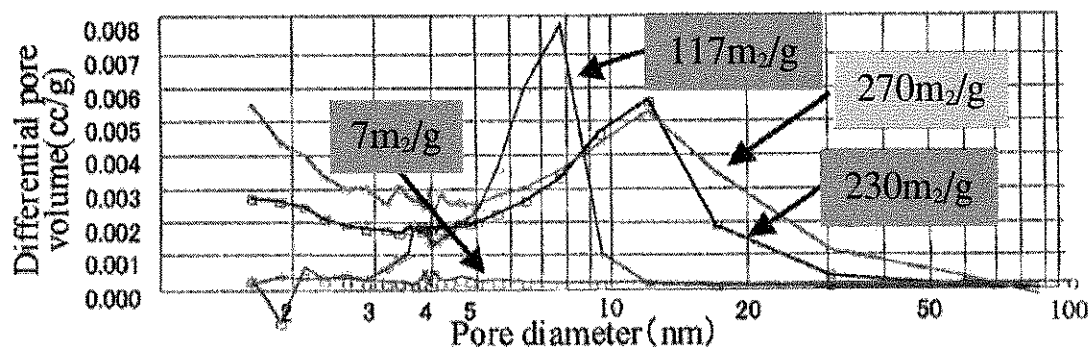


図2-5 多孔質シリカ膜のBET測定結果

があげられ、これらより生産性、応用性の向上、幅広い粒子径の調製が可能になると考えられる。

このような多孔質シリカ膜を用いて、膜乳化法を介したポリマー微粒子の調製を検討する。

3. 実験

3.1 溶媒及び試薬

3.1.1 シリカ膜作製に用いた試薬及び溶媒

- ・テトラメトキシシラン (TMOS)

市販品 (信越化学) を用いた。

- ・水

水道水をイオン交換樹脂によりイオン交換後蒸留し、Model D46 BARNST-EAD E-Pore (Thermolyne Co.) を用いて精製した。

- ・ポリエチレングリコール (分子量: 10,000)

市販品 (Aldrich) をそのまま用いた。

3.1.2 膜乳化法に用いた試薬及び溶媒

- ・Tween 20 (ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート)

市販品 (ナカライテスク) をそのまま用いた。

- ・ラウリル硫酸ナトリウム (SDS)

市販品 (ナカライテスク) をそのまま用いた。

- ・ポリビニルアルコール (分子量: 2000、500)

市販品 (ナカライテスク、化学用) をそのまま用いた。

- ・ケロシン

市販品 (ナカライテスク) をそのまま用いた。

3.1.3 ポリマー粒子合成に用いた試薬及び溶媒

- ・ジブチルフタレート (DBP)

市販品 (ナカライテスク) を減圧蒸留した。
(b.p. 164 °C at 1.2 mmHg)

- ・グリセリンジメタクリレート (GDMA)

市販品 (共栄社化学) をそのまま用いた。

- ・シクロヘキサノール (CHO)

市販品 (ナカライテスク) をそのまま用いた。

- ・2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)

市販品 (ナカライテスク) をそのまま用いた。

- ・2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル (ADV N)

市販品 (和光) をそのまま用いた。

- ・ラウリル硫酸ナトリウム (SDS)

市販品 (ナカライテスク) をそのまま用いた。

- ・その他の試薬及び溶媒は市販品をそのまま使用した。

3.2 シリカ膜の作製

水溶性高分子共存下で、図3-1のようなアルコキシシランの加水分解・重縮合反応によって形成された構造をゾル-ゲル法により凍結することで、三次元的に絡み合った骨格を有するネットワーク構造を持つシリカゲル体を作製した。このシリカゲル体に加熱処理、乾燥、焼成を施し、研磨紙を用いて直径25 mm×厚み1 mmに成形してシリカ膜とした。作製したシリカ膜の走査型電子顕微鏡（SEM）観察、水銀圧入法測定を行った。

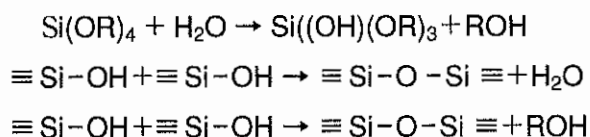


図3-1 加水分解-重縮合反応

3.3 膜乳化法を介した粒子の調製

3.3.1 SPG 膜乳化法

SPG膜（細孔径0.9 μm）を分散媒（水）で減圧処理を施して湿潤し、モジュールに充填した。分散相（クロシン）、分散媒（水-界面活性剤）を調製してモジュールに充填し、加圧を施して膜乳化を行った。概略図として、SPG膜乳化の様子を図3-2に示す。

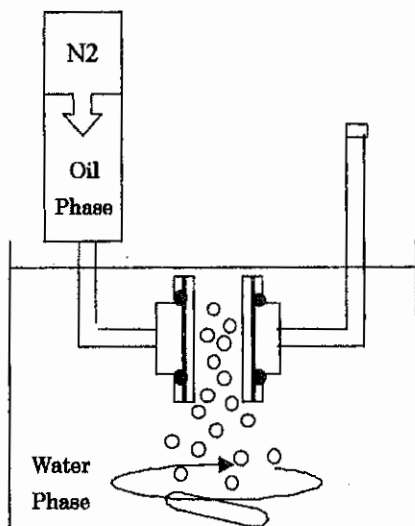


図3-2 SPG 膜乳化法

3.3.2 シリカ膜乳化法

シリカ膜を分散媒（水）で減圧処理を施して湿潤し、モジュールに充填した。分散相（クロシン）、分散媒（水-界面活性剤）を調製してモジュールに充填し、加圧を施して膜乳化を行った。概略図として、シリカ膜乳化の様子を図3-3に示す。

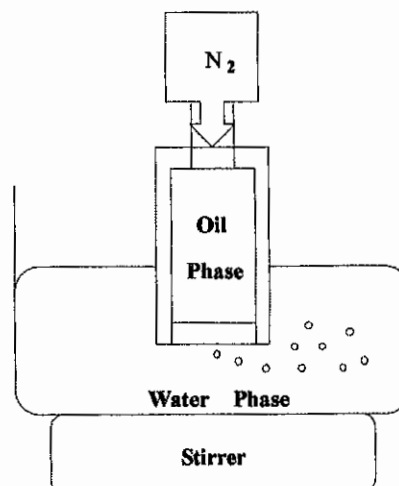


図3-3 シリカ膜乳化法

3.3.3 希釈剤による膨潤法（膜乳化後、モノマーと希釈剤を別入れ）

膜乳化を行った際に使用したクロシン1 ml に対して、希釈剤(CHO)を4.8 wt% PVA 水溶液、超純水、SDSの混合溶液に加え超音波振とうにより微分散液とした。これを膜乳化法によって得られたエマルジョン液に加え、回転数125 rpmで攪拌した。

3.3.4 モノマーによる膨潤法（膜乳化後、モノマーと希釈剤を別入れ）

モノマー(GDMA)を4.8 wt% PVA 水溶液、超純水、SDSの混合溶液に加え超音波振とうにより微分散液とした。これを膜乳化法によって得られたエマルジョン液に加え、回転数125 rpmで攪拌した。

この際、希釈剤：モノマー＝6：4となるよ

うにそれぞれ加えた。

3.3.5 膨潤法（膜乳化後、モノマーと希釈剤を混合膨潤）

モノマー (GDMA)：希釈剤 (CHO) = 4 : 6 に混合した溶液を 4.8 wt% PVA 水溶液、超純水、SDS の混合溶液に加え超音波振とうにより微分散液とした。

これを膜乳化法によって得られたエマルジョン液に加え、回転数 125 rpm で撹拌した。

3.3.6 重合及び精製

膨潤後のエマルジョン液をアルゴンで 15 分間脱気した後、水溶性の重合禁止剤である亜硝酸ナトリウムを加え、緩やかに撹拌しながら 24 時間、70℃ で加熱重合した。得られた微粒子は、水、メタノール、テトラヒドロフランを用いてデカンテーションにより洗浄した後吸引ろ過し、減圧乾燥させた。

3.4 二段膨潤重合法によるポリマー微粒子の調製

3.4.1 膨潤助剤による膨潤（一次膨潤）

膨潤助剤 (DBP) を SDS、超純水に加え超音波振とうにより微分散液とした。これをポリスチレン種粒子懸濁液に加え、回転数 125 rpm で撹拌した。

3.4.2 希釈剤による膨潤（二次膨潤前段階）

希釈剤 (CHO) に重合開始剤 (AIBN、ADVN)

を溶解させ、4.8 wt% PVA 水溶液、超純水、SDS に加え超音波振とうにより微分散液とした。これを一次膨潤処理した種粒子懸濁液に加え、回転数 125 rpm で撹拌した。

3.4.3 モノマーによる膨潤（二次膨潤後段階）

架橋剤 (GDMA) をモノマーの 2.0 wt% 溶解させ、4.8 wt% PVA 水溶液、超純水、SDS に加え超音波振とうにより微分散液とした。これを二次膨潤処理した種粒子懸濁液に加え、回転数 125 rpm で撹拌した。今研究では、モノマー：希釈剤 = 4 : 6 の組成で粒子の調製を行った。

3.4.4 重合及び精製

3.3.6 と同様に重合及び精製を行った。

3.5 調製したポリマー粒子の組成

表 3-1 にポリマー粒子の調製条件を示す。

3.6 充填法

スラリー溶媒として水-メタノール (1 : 1) 混合溶液を用い、ステンレススチール製カラム (3.0 mm (ID) × 100 mm) に高压充填法 (定圧法) で湿式充填を行った。その際に、加圧溶媒もスラリー溶媒と同様の溶媒を用い、400 kgf/cm² または 300 kgf/cm² の一定圧で加圧した。

3.7 基本的パラメータ

・保持比 k :

$$k' = (t_R - t_0) / t_0$$

(t_R : 保持される溶質の溶出時間)

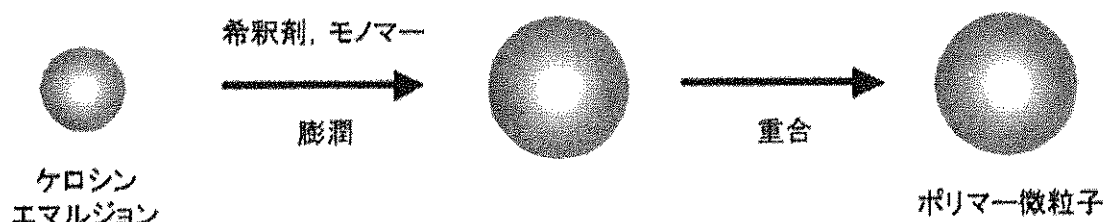


図 3-4 膜乳化で得られたエマルジョンへの膨潤法

表3-1 調 製 条 件

	分 散 媒	膜 (細孔径 μm)	臨 界 圧 (kPa)	膨 潤 法	重合開始剤 の混入
1	水-SDS(1 wt%) +	SPG (0.9)	93	別入れ	膨潤時 AIBN
2*	1 wt% PVA aq 水-Tween20 (1 wt%)	シリカ (2.0~3.0)	67	混合入れ	膨潤時 AIBN
3	水-Tween20 (1 wt%) + 1 wt% PVA aq	シリカ (3.0~4.0)	26	混合入れ	膨潤時 AIBN
4	水-Tween20 (1 wt%) + 1 wt% PVA aq	シリカ (2.0~3.0)	58	混合入れ	分散相 ADV N
5	水-SDS(1 wt%) +	SPG (0.9)	108	別入れ	分散相 ADV N
6	1 wt% PVA aq —	—	—	二段膨潤法	膨潤時 AIBN

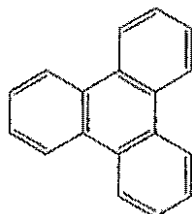
*2 では、添加法により、重合開始 4 時間後にメタクリル酸ブチルの微分散液を混入することにより（添加法）表面修飾処理を行った。

t_0 : 保持されない溶質の溶出時間)

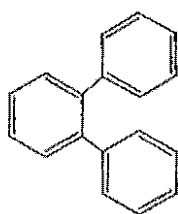
・分離係数 α :

$$\alpha = k'_2 / k'_1$$

(k'_1 : 溶質1 の保持比 k'_2 : 溶質2 の保持比)

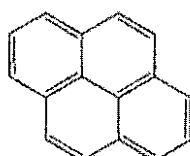


トリフェニレン

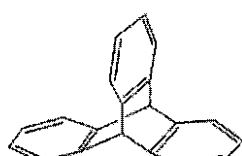


O-ターフェニル

: $\alpha(T/O) = k'(\text{triphenylene}) / k'(\text{o-terphenyl})$



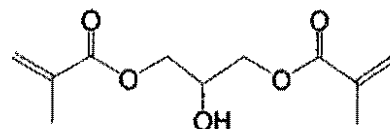
ピレン



トリプチセン

: $\alpha(Py/Tr) = k'(\text{pyrene}) / k'(\text{triptcene})$

図3-4 平面認識能の検討に用いた溶質



グリセリンジメタクリレート (GDMA)

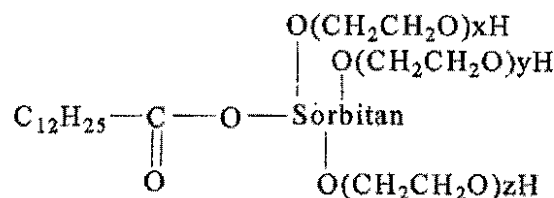
ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート
(Tween 20)

図3-4 使用したモノマーおよび界面活性剤の構造

3.8 装置

HPLC は、次の装置を使用した。

- ・HPLC 用ポンプ : SHIMADZU LC-10Ai
- ・HPLC 用脱気装置 : SHIMADZU DGV-12A

- ・ UV 検出器：SHIMADZU SPD - 10Avi
- ・ データ処理装置：EZ Chrom
- ・ カラム：ステンレススチール製カラム：
3.0 mm(ID)×100 mm
- ・ BET：Micromeritics Gemini
- ・ SEM：J E O L 走査型電子顕微鏡
- ・ 水銀圧入測定：Micromeritics Pore Sizer 9320

4. 結果および考察

4.1 多孔質シリカ膜の特性観察

作製した多孔質シリカ膜の概観を図4-1に示す。また、図4-2に走査型電子顕微鏡（SEM）の観察写真を示す。

多孔質シリカ膜は図4-1のように直径25mm×厚み1mmの概観を持ち、図4-2のような平均細孔径がほぼ2 μ mのネットワーク構造を有

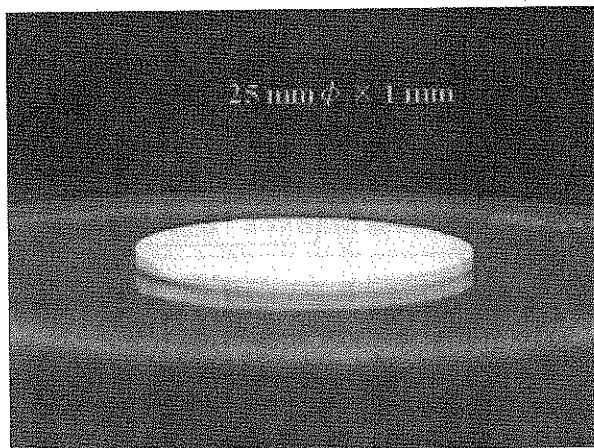


図4-1 シリカ膜の概観

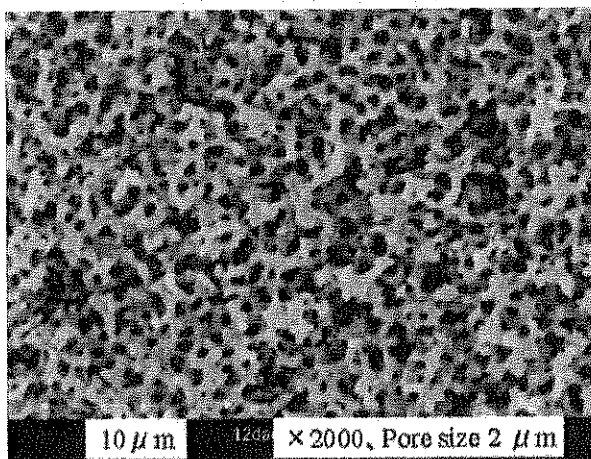


図4-2 シリカ膜のSEMの観察写真

することが観察された。次に、水銀圧入法による細孔径分布の測定を図4-3に示す。

図4-3より、得られた多孔質シリカ膜は比較的均一性の高い細孔径を有すると考えられる。

このシリカ膜を用いて膜乳化を行い、粒子の調製を検討した。また、膜乳化を行う際に既存の膜として使用されているシラスポーラスガラス膜（SPG膜）においても、同様にして比較検討を行った。

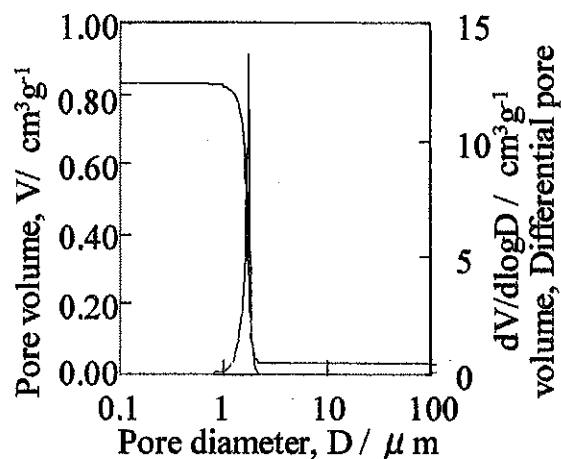


図4-3 水銀圧入法による細孔径分布の測定

4.2 得られた粒子の検討

1、2、3（表3-1参照）において、得られた粒子の走査型電子顕微鏡における観察写真を図4-4、5、6に示す。

1においては膨潤の際に微分散液滴の消失を確認して行ったが、細かい径の粒子が混入している。これは、SPG膜乳化において得られたエマルジョン径の影響を受けたと考えられる。2、3では十分に時間をおいて処理したが、微分散液滴が完全に消失せず、そのまま微分散液滴が混入した状態で加熱重合を行った。重合開始剤を膨潤時にモノマーと同時に加えたので、膨潤しきれなかった微分散液滴においても加熱重合の際にゲル化してしまったと考えられる。

粒子径について、2、3の小さい径の粒子においては測定しなかった。また、細かい粒子が

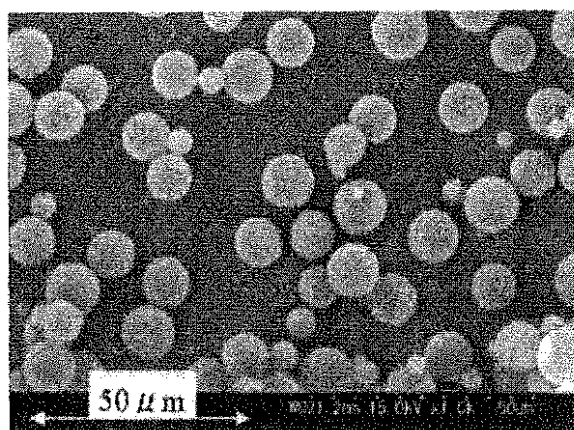


図4-4 1のSEM観察写真

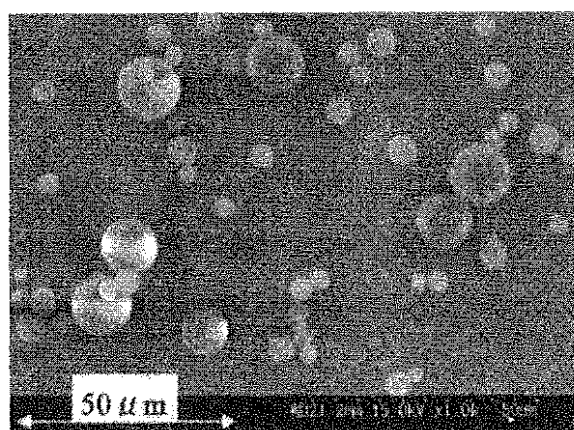


図4-5 2のSEM観察写真

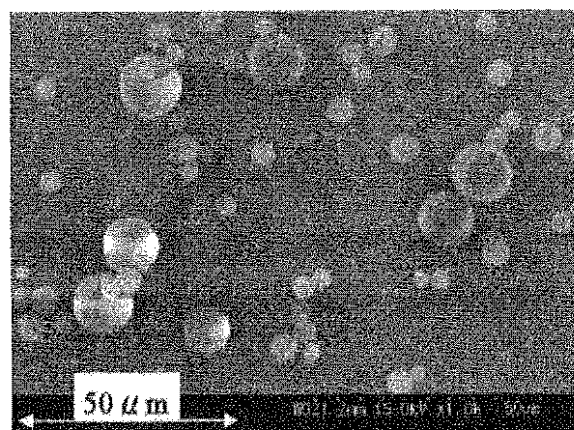


図4-6 3のSEM観察写真

多く混入していたため、カラムへの充填および評価を行わなかった。1については、カラムへの充填および評価を行った。

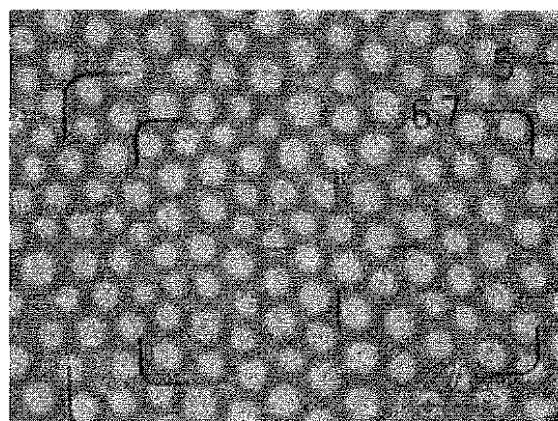
以上より、膜乳化を介して粒子を調製することが可能であった。しかし、粒子径の分布が広がった。膜乳化によって得られたエマルジョン

への膨潤限界および使用したケロシンの明確な量が確認できていないため、以上のような結果になったと考えられる。そこで、このようなばらつき、つまり膨潤しきれずに残った微分散液滴に対して加熱してもゲル化しないようにするため、重合開始剤を混入した分散相を用いて膜乳化を行い、粒子を調製する検討を行った。

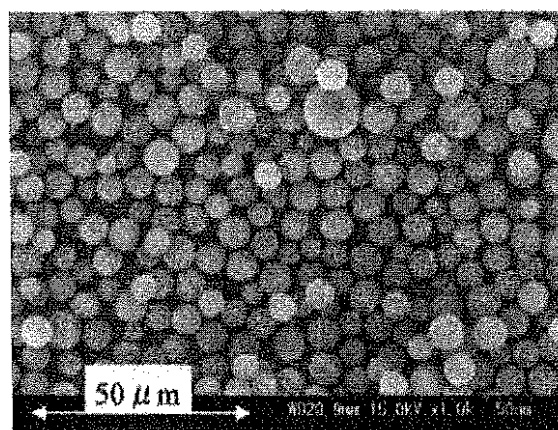
4.3 膜乳化を介した粒子調製の再検討

4.3.1 分散相に対する開始剤の溶解性

前項の改善策として分散相に溶解する重合開始剤の検討を行った。AIBNはケロシンに溶解せず、AIBNの可溶性エタノールを介してケロシンへの溶解を試みたところ、溶解は可能であった。しかし、その分散相を用いて膜乳化を行えなかった。そこで、ケロシンに溶解可能な重



4のシリカ膜乳化において得られたエマルジョンの光学顕微鏡観察写真



調製した粒子のSEM観察写真

図4-7 4において調製した粒子の観察

合開始剤としてADV N を検討したところ、溶解は可能であった。そこで、これを分散相として用いて粒子調製の検討を行った。

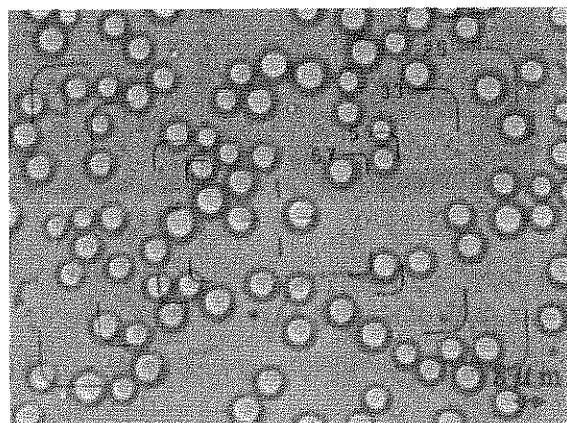
4.3.2 4における粒子の調製

シリカ膜乳化によって得られたエマルジョンの光学顕微鏡写真、また得られたエマルジョンに膨潤を施して調製した粒子の走査型電子顕微鏡における観察写真を図4-7に示す。

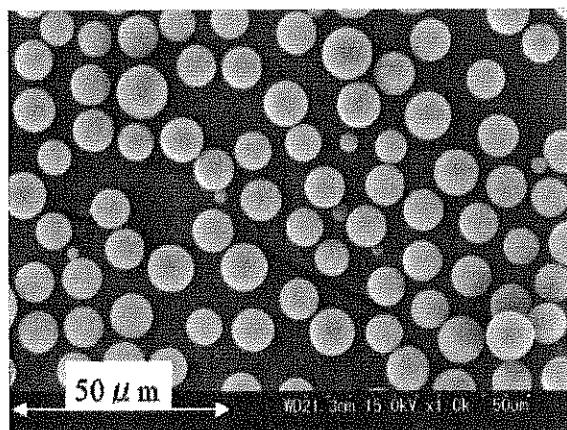
図4-7より、細かい径の粒子の混入はみられなかった。

4.3.3 5における粒子の調製

SPG膜乳化によって得られたエマルジョンの光学顕微鏡写真、また得られたエマルジョンに



5のSPG膜乳化において得られたエマルジョンの光学顕微鏡観察写真



調製した粒子のSEM 観察写真

図4-8 5において調製した粒子の観察

膨潤を施して調製した粒子の走査型電子顕微鏡における観察写真を図4-8に示す。

細かい径の粒子の混入はみられなかった。

4.3.4 二段膨潤法により粒子の調製

ここで、比較として二段膨潤法によって粒子を調製した。

6において、二段膨潤法において調製した粒子の走査型電子顕微鏡における観察写真を図4-9示す。

均一性の高い粒子の調製が可能であるが、図4-9のように種粒子の影響を受けやすい。

4.3.5 調製した粒子の観察

それぞれの粒子およびG 6 参考のデータにおける粒子径、BET測定結果、収率を表4-1に示す。また、4、5、6についてのCV値測定を表4-2に示す。

既存の方法で調製した粒子(6)において、BET測定よりほぼ似たような値であることが確認された。

次に、膜乳化を介して調製した粒子と既存の粒子を比較する。形状は真球状であり、同様に多孔質である。二段膨潤法で調製した粒子には種粒子を用いるためSEM 観察から確認できるように(図4-9)、種粒子が抜けた空洞ができる。それと比較すると、膜乳化法によって得られた

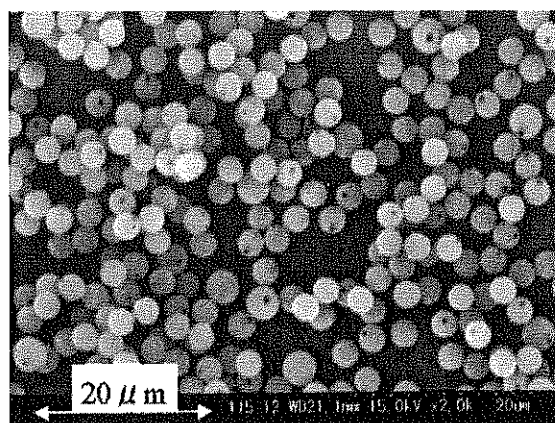


図4-9 6のSEM 観察写真

表4-1 粒子の特性観察

	粒子径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (cm^3/g)	収 率 (%)
1 (SPG)	6~7, 10~12	68	0.168	—
2 (silica)	13~14	163	0.509	—
3 (silica)	25	86	0.273	—
4 (silica)	7	167	0.497	—
5 (SPG)	10	300	0.599	74 (22.4g)
6 (2ndswelling)	3	163	0.164	86 (2.6g)
G6 (大久保)	3	158	0.332	100

表4-2 CV 値の測定

	CV 値 (%)	平均粒子径 (μm)
4	12.1	6.9
5	11.3	10.0
6	8.4	3.2

$$\text{CV}(\%) = \frac{\sum (d - \text{dav})^2 / N}{0.5 / \text{dav}} \times 100$$

エマルジョンを種粒子として調製した粒子は比較的均等な細孔を有すると考えられる。また、種粒子となるケロシンも希釈剤の役割をはたすと考えられる。よって、どちらも希釈剤：

モノマー=6 : 4 で合成を行っているが、膜乳化法を介して調製した粒子において気孔率は増加していた。

表4-2において、CVの値も二段膨潤法で調製した粒子には劣るが、比較的良好な値を示した。

また、膜乳化法を介して調製する場合には、一回の調製量が多く量産という点において有用性が高い。

4-6 HPLC における評価

1、4、5、6について高压充填法によりカラムを作製した、HPLCにおいてそれぞれの粒子の充填剤としての特性を評価した。移動相40%アセトニトリル水溶液を用いて測定を行ったが、移動相60%アセトニトリル水溶液においても検討を行った。表4-2、図4-10に移動相

表4-3 各充填剤の基本的な性質 (40%AN)

充填剤	α (CH ₂)	α (T/O)	α (Py/Tr)
4: silica(60%ANaq)	1.16	1.50	1.40
5: SPG	1.31	1.54	1.29
6: 2nd swelling	1.31	1.70	1.62
参考: G6	1.30	1.54	1.39

Conditions: Column size: 3.0 mm(I.D.) $\times$ 100 mm

Mobile phase: 40 %AN aq

Flow rate: 0.4 ml / min

Room temperature

Detection: UV 260 nm

40%アセトニトリル水溶液を用いた測定の α (CH₂), α (T/O), α (Py/Tr) を示す。

それぞれ参考のG6データと似たような傾向

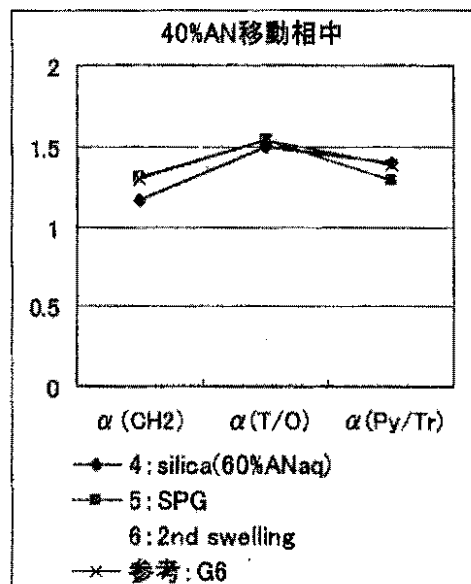


図4-10 各充填剤の基本的な性質 (40%AN)

を示した。また、図4-10においては、4は60%アセトニトリル水溶液移動相中の結果を示した。

次に、表4-4、図4-11に移動相60%アセトニトリル水溶液を用いた測定で得られた $\alpha(\text{CH}_2)$ 、 $\alpha(\text{T/O})$ 、 $\alpha(\text{Py/Tr})$ を示す。

図4-11より、移動相中のアセトニトリルの濃度が高くなると、保持比 k' が小さくなり α も小さい値を示すと考えられる。4については参考のG6データと似たような傾向が示された。5、6において、 $\alpha(\text{T/O})$ 、 $\alpha(\text{Py/Tr})$ の値が高くなっていることが確認された。SPG膜乳化法に

表4-4 各充填剤の基本的な性質 (60%AN)

充填剤	$\alpha(\text{CH}_2)$	$\alpha(\text{T/O})$	$\alpha(\text{Py/Tr})$
4: silica	1.16	1.50	1.40
5: SPG	1.12	1.82	1.82
6: 2nd swelling	1.11	2.09	2.43
参考: G6	1.30	1.54	1.39

Conditions: Column size: 3.0mm(I.D.) $\times$ 100mm

Mobile phase: 60 %AN aq

Flow rate: 0.4 ml / min

Room temperature

Detection: UV 260 nm

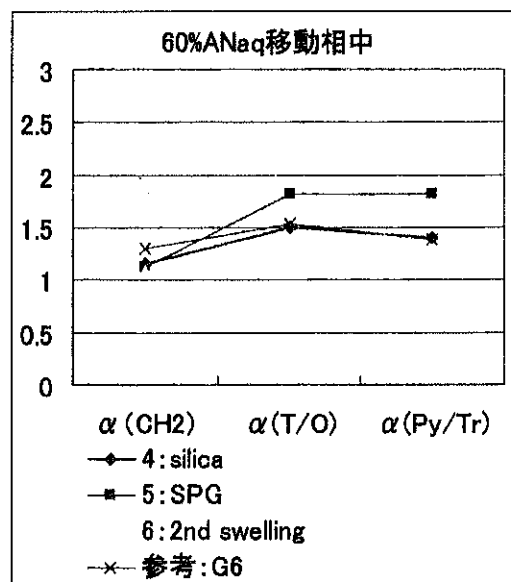


図4-11 各充填剤の基本的な性質 (60%AN)

よって調製したポリマー微粒子(5)は、BET観察(表4-1)より二段膨潤法で作製したポリマー微粒子よりも高い細孔容積、および比表面積を有する。ポリマー充填剤の分子認識能はその架橋構造に依存し、細孔を有することにより平面認識能が上がるとされる。よって、それらの影響よりトリフェニレン、ピレンの保持比 k' が大きくなり、 $\alpha(\text{T/O})$ 、 $\alpha(\text{Py/Tr})$ の値が大きくなると考えられる。二段膨潤法において調製したポリマー微粒子(6)については、参考データに即さない傾向が見られた。表4-1より、参考データと比較して比表面積はあまり変化がないのに対して、細孔容積は減少していた。これが影響しているのか定かではないが、さらなる検討を行う予定である。

次にカラム性能を比較するため、アミルベンゼンの理論段数を測定した。ここで、参考データではカラム長2 mm(ID) $\times$ 150mmを用いているので、この差から換算した値を表4-5に示す。

表4-5より、今回測定を行ったカラムの性能は、G6データと比べて劣っている。また、膜乳化を介して調製したポリマー微粒子については、SPG膜よりもシリカ膜を用いたほうが理論段数は高い値を示した。また、図4-12にアミルベンゼンのクロマトグラムを示す。

全般的に、リーディングが確認された。これは充填状態が良好ではないことが影響していると考えられる。これらのHPLCの充填剤としての性能は微粒子自体の特性、調製条件、カラムに充填する際の状態などさまざまな影響を受けることが考えられるため、より最適な調製法、良好な充填法などの検討が必要である。各ポリマー微粒子のHPLC特性については、良好な充填を行ったカラムについて再度検討を行う予定である。

表4-5 理論段数 (150mm換算)

充填剤	4 : silica	5 : SPG	6 : 2nd swelling	参考 : G6 (大久保)
理論段数N	2000	900	3600	6300

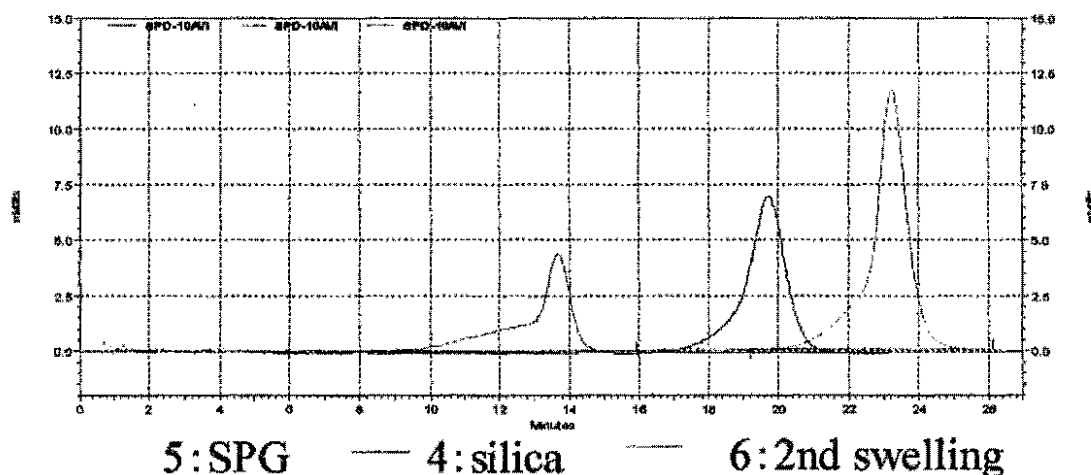


図4-12 アミルベンゼンの40%AN aq 移動相中の各充填剤のクロマトグラム

結論および今後の展開

膜乳化法を介したポリマー微粒子の調製が可能であった。これらポリマー微粒子の粒子径均一性は二段膨潤法と比較するとは劣るが、調製の手順が安易で量産性も高いという点では膜乳化法の有用性が高い。今後さらに、より均一性の高いポリマー微粒子の調製について検討を行う予定である。また、 $3\mu\text{m}$ 以内および $20\mu\text{m}$ 以上のポリマー微粒子を調製するにあたって、膜乳化法を介した膨潤法以外に、膜乳化法の分散相に直接モノマーを用いて乳化後重合を行い、膨潤手順のないポリマー微粒子の調製を検討する。その際に、親水性モノマーを分散相に用いた逆ミセル系膜乳化法を行うため、さらなるシリカ膜の検討（膜形状、表面疎水性、量産化に対する応用）も必要である。

また、上記膜乳化法の検討において調製されたポリマー微粒子については、HPLC 用充填剤としての特性評価を随時行う予定である。

成果論文

1. K. Hosoya, M. Teramachi, N. Tanaka, A. Kobayashi, T. Kanda, and Y. Ohtsu, Preparation strategy for uniformly sized, polymer-based HPLC packing materials having practically acceptable column efficiency. 1. Copolymerization technique. *Anal. Chem.*, 73(24), 5852-5857 (2001).
2. K. Hosoya, K. Takahashi, T. Kubo, T. Ikegami, and N. Tanaka, Design and valid "surface" property of polymer-based separation media for capillary electrochromatography (CEC): Correlation between separation selectivity, retentivity, and generation of electroosmotic flow. *CHROMATOGRAPHY*, 22(3), 187-193 (2001).
3. K. Hosoya, Y. Yoshizako, T. Kubo, T. Ikegami, N. Tanaka, and J. Haginaka, Selective Surface Modification Technique for Improvement of Chromatographic Separation selectivity for Sugar Derivatives. *Anal. Sci.*, 18, 55 - 58 (2002).
4. K. Hosoya, T. Kubo, N. Tanaka, and J. Haginaka, A possible purification method of DNAs: fragments from humic matters in soil extracts using novel stimulus responsive polymer adsorbent. *J. Pharm. and Biomed. Anal.*, 30, 1919-1922 (2003).

5. K. Hosoya, T. Kubo, K. Takahashi, T. Ikegami, and N. Tanaka, Novel surface modification of polymer-based separation media controlling separation selectivity, retentivity and generation of electroosmotic flow. *J. Chromatogr. A*, 979, 3-10 (2002).
6. T. Kubo, K. Hosoya, Y. Watabe, T. Ikegami, N. Tanaka, T. Sano, and K. Kaya, On-column concentration of bisphenol A with one-step removal of humic acids in water. *J. Chromatogr. A*, 987, 389-394 (2003).
7. Y. Watabe, T. Kondo, H. Imai, M. Morita, N. Tanaka, T. Kubo, and K. Hosoya Suppressing bisphenol A contamination from experimental environment in microanalysis with chromatographic method. *Anal. Chem.*, In press.
8. 渡部悦幸、細矢憲、田中信男、近藤卓哉、今井裕恵、森田昌敏 電気化学検出高速液体クロマトグラフィーによる環境水中のng/L レベルのビスフェノール A の定量分析化学 (印刷中)
9. T. Kubo, N. Tanaka, and K. Hosoya, Target Selective Ion-Exchange Media for Highly Hydrophilic Compounds: A Possible Solution through "Interval Immobilization Technique" *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Trend, In Press
10. K. Hosoya, Y. Watabe, T. Ikegami, N. Tanaka, T. Kubo, T. Sano, and K. Kaya, A Molecular Recognition Strategy Towards Tetra-chlorinated Dibenzo-p-dioxins, TCDDs. *Synthetic receptors section of Biosensors and Bioelectronics*. In Press

磁界中における磁性粉の動力学に関する研究

Dynamics of Magnetic Particles in Magnetic Field

01125

研究代表者 早稲田大学 理工学部 教授 川 本 広 行 Kawamoto Hiroyuki

Experimental, numerical, and theoretical investigations have been carried out on statics of a magnetic bead chain in the magnetic field. Chains formed on a solenoid coil were observed and chain lengths and slant angles were measured by a digital microscope. It was deduced that the chain length depends on both the surface loading of magnetic particles and the magnetic flux density, and is almost independent of the particle diameter if the sufficient amount of particles are provided; and chains incline in the inclined magnetic field and the inclination of the chain is enlarged by the gravitational force. These configurations of chains are approximately determined to minimize the total potential energy that consisted of the gravitational and magnetic potential energy. These characteristics were qualitatively confirmed by the numerical calculation with the two-dimensional Distinct Element Method (DEM). Another investigation has been also carried out to evaluate resonant frequency and stiffness of a magnetic bead chain in the magnetic field. Chains formed on a solenoid coil were vibrated by the sinusoidal wave and impulse wave to deduce resonant frequency. It showed weak dependency on the magnetic flux density and the bead diameter, because both the equivalent stiffness and the chain length were large in accordance with the increase of the magnetic flux density. These characteristics were confirmed by a theoretical consideration based on an assumption of potential energy minimization and a numerical calculation with DEM. Stiffness of the chain was directly measured by observation of chain deflection in inclined gravitational field and the results agreed with the dynamically deduced characteristics. It was concluded that the resonant frequency was 20 - 60 Hz and the static stiffness at the top of the chain was 10^{-4} - 10^{-2} N/m. The investigation is expected to be utilized for the improvement of the two-component magnetic brush development subsystem in electrophotography.

研究目的

情報精密機器は、21世紀の社会に特徴的なマルチメディアの基盤となるハードウェアであり、なかでもカラープリンタなどの画像形成装置は、視覚を介して情報を記録・伝達するための重要な機器である。この画像形成装置は、電

磁気力や流体力を利用してトナーや液滴などの微粒子の運動や相変化を高速・高精度に制御する技術を基盤としており、この観点からの統一的な研究が不可欠である。このため研究者は、これまでに行ってきた、電磁気学、機械力学、電気化学など広範囲の分野に亘る研究を総合して、画像形成装置への適用を意識した、電磁気

力や流体力を利用した粒体輸送の精密制御に関する研究を行っている。とくに本研究助成にかかわる範囲の研究では、磁界中において磁性粒子が形成する磁気ブラシの微視的な動力学特性を明らかにすることを目標とする。また将来的には、本研究の成果をセラミックスなどの材料科学、防塵技術、マイクロマシン、メモリ、生体科学などへも応用することを目標とする。

研究成果の概要

1. はじめに

カラーレーザプリンタや高速の白黒レーザプリンタには、図1に示すような(二成分)磁気ブラシ現象が用いられている。この現象プロセスでは、(半)導電性の(軟)磁性粒子である粒径数 $10\mu\text{m}$ のキャリアに、粒径数 μm の絶縁性非磁性トナーを付着させ、さらにそのキャリアをマグネトロラ(多極磁石、固定)が作る磁界によってスリーブ(非磁性、回転)上に付着させてトナーの循環輸送を行う⁽¹⁾。磁性粒子であるキャリアは、磁界中で磁化することにより相互に磁気的作用を及ぼし、図1中に示したようなチェーン状の粒子クラスタを形成する。このチェーンの先端が感光体表面を掃くように接触する際に、チェーンに付着して輸送されたトナーが静電気力によって感光体上に供給されて画像が形成される。

このような現象プロセスにおけるチェーンの役割は極めて重要であり、チェーンの特性とマグネトロラやキャリアなどの設計パラメータの関係を定量的に把握しておく必要がある。例えば、十分な現像量を確保する観点からは、チェーンが現像ギャップに対して十分な長さを有することが必要であり、かつ、チェーンが摺擦しながら画像を形成する際の画像欠損回避の点からは、適度な剛性が求められる。また、マ

グネトロラと感光体間に形成された電界によりトナーだけでなくキャリア自体も静電気力を受け、場合によってはキャリアが感光体上に移動してしまうBCO(bead carry-out)と称せられる現象が発生する。このような現象を回避するためには、チェーンとマグネトロラ間の磁气的結合力を十分高めておく必要がある。

このような観点で、磁性粒子間相互作用に関する実験的、理論的検討⁽²⁾⁽³⁾、また個別要素法⁽⁴⁾を用いた数値解析による現象時の粒子挙動の検討^{(5)~(7)}、などが報告されている。しかし、チェーンそのものの力学的特性や形成メカニズムについての検討は十分でなく、また連続体に比較して解析的な取り扱いが難しい粉体の挙動が、数値シミュレーションでどの程度再現できるかについての定量的な検討も少ない。

そこで、著者らはチェーン形成メカニズムとその静的、動的力学特性を実験的、理論的に明らかにするとともに、これらの現象を数値シミュレーションで再現する試みを行っている^{(8)~(10)}。その結果、二次元個別要素法を用いた数値シミュレーションにより、チェーン長さなどの諸特性が定性的に再現可能であることを示した。

本研究では、チェーンの形成過程を含め、改めてチェーン長さの二次元数値シミュレーションの精度を検討し、その問題点を示す。さらに、モデルを三次元に拡張したシミュレーションを

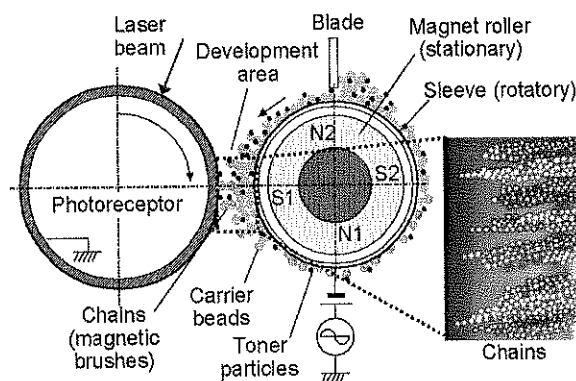


Fig. 1 Magnetic brush development system in a laser printer.

実施し、チェーン形成過程とチェーン長さや傾斜特性を求め、二次元モデルによる結果や実験結果と対比してその定量的精度を検証した。また解析結果から、チェーン形成メカニズムをエネルギー最小化の観点により考察した。

2. 実験方法

チェーン特性計測に使用した実験装置の概略構成を図2に示す。磁界生成手段として、ソレノイドコイルを使用した。コイル上部に設置した直径10mmの円筒内に磁性粒子を所定量充填したのち、円筒を除去して磁界を作用させると、図3に示すようなチェーンが形成される。

このようなチェーンをデジタルマイクロスコープ（キーエンス社製、VH-7000）で観測し、取得した画像を処理して、形成されるチェーンの長さ、傾斜磁界中における傾斜角、さらに傾斜角を増大させた場合にチェーンが重力崩壊を開始する崩壊角を計測した⁽⁸⁾。また、磁界を作用させた直後の粒子運動状態を数値シミュレーション結果と対比するため、高速ビデオカメラ

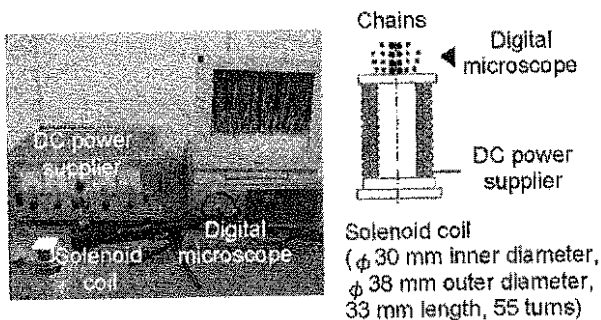


Fig. 2 Experimental set-up.

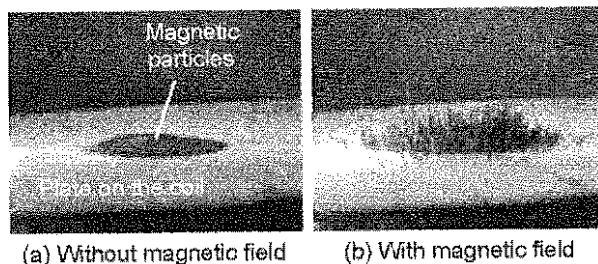


Fig. 3 Photographs of magnetic particles with and without magnetic field created by coil.

(REDLAKE IMAGING社製 Motion meter MODEL 1140-0003-1000) による撮影を実施した。

実験に用いた磁性粒子（戸田工業社製）は、マグネタイト粉を分散させたフェノール樹脂を重合法で球形に造粒したものである。平均粒径は18～107 μm の間で数種があり、比重は3.55、比透磁率は4.34である。平均粒径35および107 μm の磁性粒子の拡大写真を図4に示す。一方、コイル中央における垂直方向磁束密度 B' は、実測と数値解析とから $B'(z) = B_0(1 - cz)$ と近似できる。ただし、 z はコイル上垂直方向の位置、 B_0 は最大磁束密度、 $c (= 66.8/\text{m})$ は定数である。 B_0 はコイル電流に比例し、比例定数は6.16 mT/Aである。

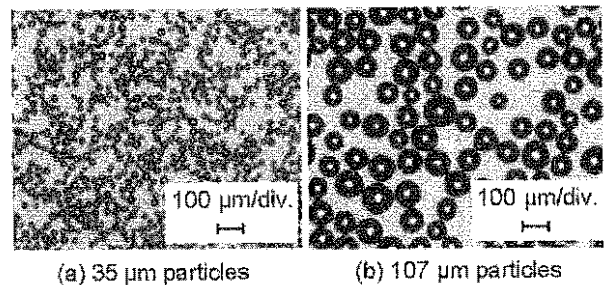


Fig. 4 Photographs of magnetic particles.

3. 数値シミュレーション方法

3.1 個別要素解析アルゴリズム

個別要素法では、個々の粒子に対して式(1)の運動方程式を考え、時間に関して離散化して陽的に解いていくことで粒子群の挙動を求める。

$$m_j \ddot{\mathbf{u}}_j = \mathbf{F}_j, I_j \ddot{\theta}_j = \mathbf{M}_j, \dots \quad (1)$$

ここで、 m_j 、 $\mathbf{u}_j$ 、 I_j 、 θ_j 、 $\mathbf{F}_j$ 、 $\mathbf{M}_j$ はそれぞれ粒子 j の質量、並進変位、慣性モーメント、回転変位、回転モーメントである。二次元シミュレーションでは並進2成分、回転1成分の3自由度を扱い、三次元シミュレーションの場合にはそれぞれ3成分を対象とする。ただし本三次元シミュレーションでは、回転運動が粒子群の挙

動に大きく影響しなかったため、並進3成分のみを扱った。

作用する外力として、接触にともなう機械的相互作用力、次節で述べる磁気相互作用力、重力、ストークスの公式に基づく空気抵抗力を考慮した。ファンデルワールス力や静電的付着力の影響は小さいものとして無視した。粒子間の接触や粒子と境界との接触にともなう法線方向の弾性相互作用力 f_n は、Hertz接触公式をもとに算定し、接線方向の弾性相互作用力は、 f_n に縦弾性係数と横弾性係数比に相当する一定値(0.25を採用)を乗じた値とした。また、振動の臨界減衰条件から決定した粘性係数をもとに粘性相互作用力を算定して与えた。

これらの機械的相互作用力算定に際しては、全体座標系で記述した各粒子変位を接触2粒子の中心線を軸とする局所座標系に変換して粒子間の相対変形量を求める手続きを行っている⁽¹¹⁾。

3.2 磁気相互作用

チェーン形成現象の主役となる磁気相互作用力は、粒子中心に無限小の磁気双極子を仮定し、この磁気双極子に作用する力が粒子に作用するものとして算定した。粒子 j のもつ磁気双極子モーメント p_j 、磁気エネルギー U_m 、磁気力 F_{mj} はそれぞれ次式で表される⁽²⁾⁽⁸⁾。

$$p_j = \frac{\pi a_j^3 \mu - 1}{2\mu_0 \mu + 2} \left[B_j + \sum_{k=1}^N \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{3p_k \cdot r_{kj}}{|r_{kj}|^5} r_{kj} - \frac{p_k}{|r_{kj}|^3} \right) \right] \quad (1)$$

$$U_m = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N p_j \cdot B_j' \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$F_{mj} = (p_j \cdot \nabla) B_j' \quad \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 N は粒子数、 μ_0 は真空の透磁率、 μ は粒子の比透磁率、 a_j は直径であり、 r_{kj} は粒子 k から粒子 j に向かう位置ベクトルである。 B_j は粒子 j の位置における磁束密度であり、コイ

ルにより生成される磁束密度 B_j' と、粒子 k (位置ベクトル r_k)の磁気双極子により生成される磁束密度(式(2)右辺[]内第二項)の和で表される。

4. 二次元シミュレーション

4.1 チェーン形成過程

4.1.1 磁性粒子挙動

まず、図5に示すように幅5 mmの領域を設定し、平均粒径88 μm 、体積密度3550 kg/m^3 、比透磁率4.34の磁性粒子に対する二次元シミュレーションを行った。配置する粒子数は、実験で設定した粒子重量と体積密度から換算して決定しており、図5の例では、225個、0.64 kg/m^2 相当の粒子を配置している。粒径は標準偏差が10%の正規分布をなすものとしてばらつきをもたせ、個々の質量も半径に対応させてそれぞれ異なる値に設定した。なお、本シミュレーションでは、粒子特性として球に対する特性を与えており、二次元平面内に拘束された球の運動を再現するものと考えられる。

機械的材料特性としては、粒子のヤング率は10 GPaとし、解析領域周囲は全て固定壁としてこれらのヤング率は100 GPaとした。ポアソン比はいずれも0.3、すべり摩擦係数は0.2を仮定した。以上の諸特性は、以降に述べるシミュレーションで全て同一である。

図5に示した初期状態から重力を作用させて粒子堆積層を形成し、そのあと実験時のコイル電流に対応する磁界を作用させて粒子の運動を追跡した(以下、堆積法)。ただし、水平方向

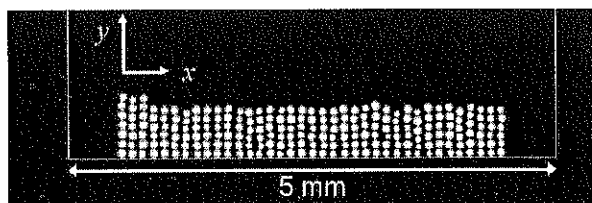


Fig. 5 Initial arrangement of particles in 2-D simulation.

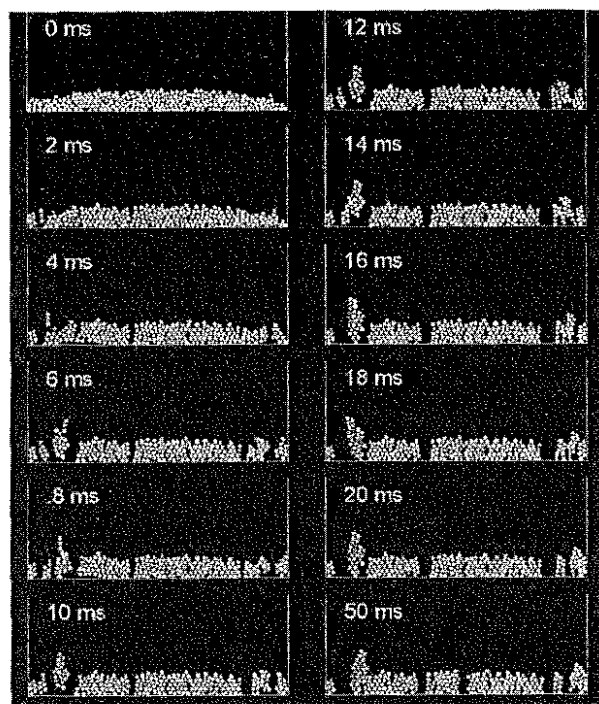


Fig. 6 Motion of particles in 2-D simulation.
($88\mu\text{m}$, 0.64 kg/m^2 , 3 A)

の磁束密度分布は一定とし、垂直方向のみにコイル中心軸上に対応する磁束密度分布を与えた。

堆積状態からコイル電流 3 A に相当する磁界(最大磁束密度 B_0 は 18.5 mT)を作用させ、時間増分を 100 ns として 50 ms 間の粒子挙動を追跡した結果を図6に示す。図のとおり、解析領域端部の粒子は孤立したクラスタとなってチェーン状の構造を形成している。一方、そのほかの領域では粒子配置状態の変化は微小であり、明確なチェーン形成が認められない。この状況は図3に示した実際の状況とかなり異なる。

次に粒子の初期状態として、粒子を解析領域中にランダムに配置した状態を想定したシミュレーションを実施した(以下、ランダム法)。幅 5 mm 、高さ 8 mm の解析領域内に 225 個の粒子を配置してコイル電流 3 A 相当の磁界を作用させたときの粒子運動状態は図7のとおりである(図では高さ方向約 4 mm 以下の領域のみを表示)。後述するようにコイル上の粒子に磁界

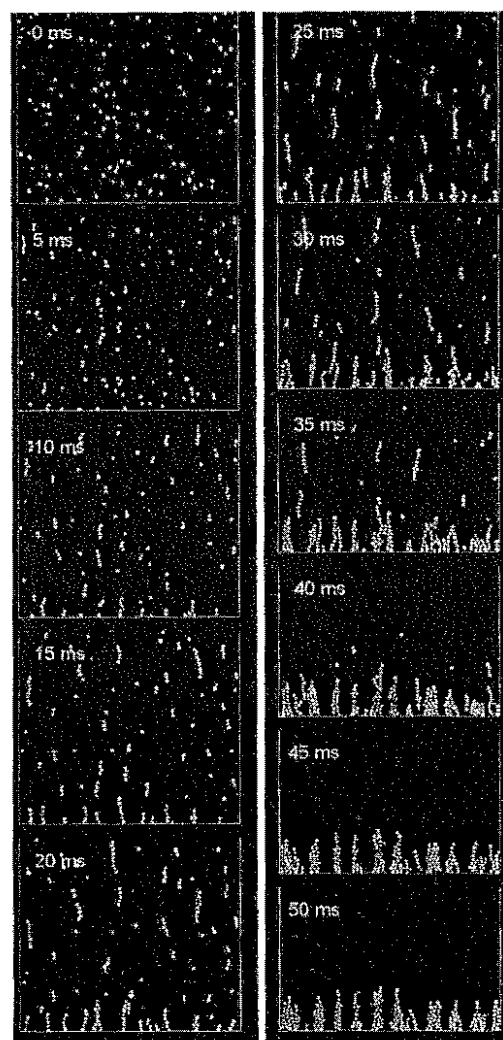


Fig. 7 Motion of randomly distributed particles in 2-D simulation. ($88\mu\text{m}$, 0.64 kg/m^2 , 3 A)

を作用させると、個々の粒子が磁化した瞬間に磁気反発力により粒子が飛散する状況が観測される。図7の初期状態はこのような粒子飛散時の状態を模している。

図7では、離散した粒子が直列したクラスタを形成しながら落下し、下壁に衝突してチェーンとなる状況($0\sim 15\text{ ms}$)、さらに、後から落下してきた粒子やクラスタがこのチェーンに合体してチェーンが成長する状況($20\sim 40\text{ ms}$)が示されている。最終的に解析領域全域でツリー状のチェーンが多数形成され、図1もしくは3に示した観察写真と類似した状態が得られている。

磁性粒子間の磁気相互作用は、磁化した粒子の数に依存して強まるが、二次元モデルにおいては奥行き方向の粒子の存在が考慮されていないことから磁気力が過小評価される。このため図6の結果では、実際に観測される磁気反発力による粒子飛散が発生せず、チェーン形成が良好に再現されなかったものと考えられる。

4.1.2 ポテンシャルエネルギー

図6および7に示したチェーン形成過程における全ポテンシャルエネルギー（粒子個々の磁気エネルギーと位置エネルギーの総和）の時間変化を図8に示す。黒丸印が図6に示した堆積法によるチェーン形成、白四角が図7のランダム法によるチェーン形成に対応する。

いずれの場合も全ポテンシャルエネルギーは時間の経過にともなって減少する。初期状態における位置エネルギーはランダム法の方が大きく、全エネルギーも大きくなっている。しかし、35 ms後あたりで大小関係が逆転し、最終状態ではチェーンが良好に形成されているランダム法の方が全エネルギーが小さい。チェーンが形成され、粒子位置が平均的に高い位置にあることから、最終状態においてもランダム法の状態が位置エネルギーは大きい、磁気エネルギーが小さいため全エネルギーが堆積法の状態を下回ったもの

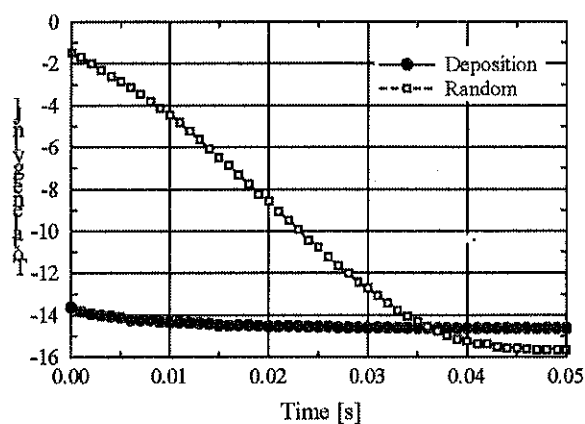


Fig. 8 Time variation of total potential energy obtained by 2-D simulation.

である。これまでの検討から、チェーンの静的安定状態はおおむね系のポテンシャルエネルギーを最小化するように決定することが示されているが⁽⁸⁾、図8の結果はこの仮説を支持するものである。

4.2 チェーン長さ

二次元シミュレーションで再現したチェーンの長さを実験値と比較した。図3でわかるように、形成されるチェーンはその形状に大きなばらつきがあり、また磁束密度分布に応じて長さや傾斜角度が変化する。そこで、コイル上の水平方向の位置に対してチェーン長さの変化を計測し、この結果を二次回帰した曲線から、コイル中央におけるチェーン長さを内挿して求めて実験値とした。

図7と同様のシミュレーションを行い、コイル電流と粒子重量をパラメータとして50 ms後のチェーン長さの最大値を調べて実験値と比較した。粒子重量を変えて求めたチェーン長さのコイル電流依存性は図9のとおりであり、実験値と同様に粒子数やコイル電流増加にともなってチェーン長さが増大する傾向が確認された。しかし、定量的には実験結果からの乖離が大きく、実験におけるチェーン長さ1.0～3.5 mmに対し、シミュレーション結果では一部の結果を

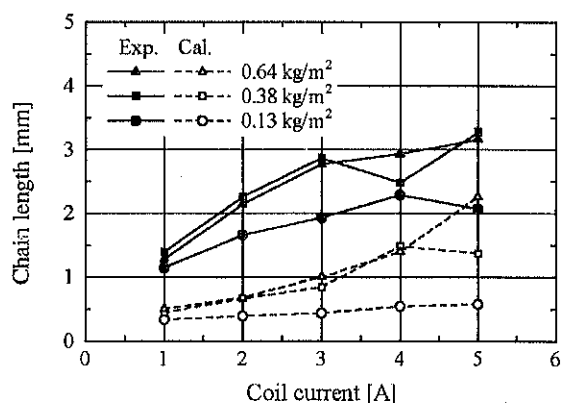


Fig. 9 Comparison of chain length obtained by 2-D simulation with the experimental results. (88 μ m)

除き1/3程度以下の値となっている。差異の原因としては、粒子数、転がり摩擦などの条件が実験と厳密には一致していないことなどが考えられるが、前述のとおり二次元平面に限定した計算では磁気相互作用が精度よく評価されない点が最も大きく影響していると推定される。

5. 三次元シミュレーション

5.1 チェーン形成過程

5.1.1 磁性粒子挙動

チェーン形成過程、チェーン特性の定量的再現性を改善するため、モデルを三次元に拡張したチェーン形成シミュレーションを実施した。ここでは、図10に示すように2.5 mm四方の領域を想定した。図10の例では、3125個、 0.64 kg/m^2 相当の粒子を配置している。

図10に示した初期状態から、堆積法による二次元シミュレーションと同様に、重力下で粒子の堆積層を形成し、ついで、実験時のコイル電流値に対応する磁界を作用させた。粒子の運動状態は図11のとおりである。この図では、堆積した粒子が上方に飛散しながら孤立した粒子クラスタやチェーンを形成し（0～20 ms）、さらに飛散粒子やクラスタが落下して形成されたチェーンに合体する状況が示されている（20～40 ms）。磁界印加後40 ms程度で全体に安定した状態が得られており、細長い円錐状チェーンが多数形成される。このチェーン形成過程、

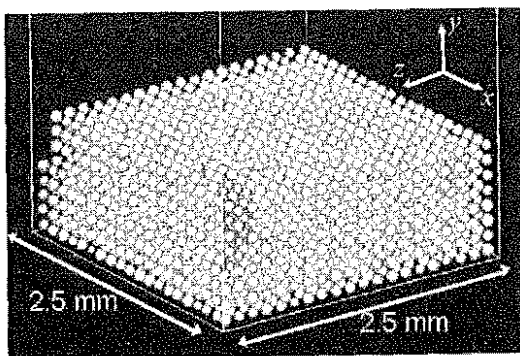


Fig. 10 Initial arrangement of particles in 3-D simulation.

形成したチェーン形状は図3に示した実験観察結果に極めて類似している。また、二次元シミュレーションにおいては良好に再現できなかった粒子堆積状態からのチェーン形成が、この三次元シミュレーションにおいてはまったく問題なく再現できている。

図11で特徴的な粒子の飛散は、磁界が作用して個々の磁性粒子が磁化した瞬間に、磁気的反発力が支配的に作用して発生するものと考えられる。このような磁界作用直後の粒子運動状態の観測結果を、図11に示したシミュレーション結果と対比して図12に示す。図のように、粒子の飛散と飛散中のクラスタ形成状況がシミュレーションで極めて良好に再現できていることがわかる。さらに、時間経過にともなう粒子飛散の進行状況、飛散粒子が最高点に到達する

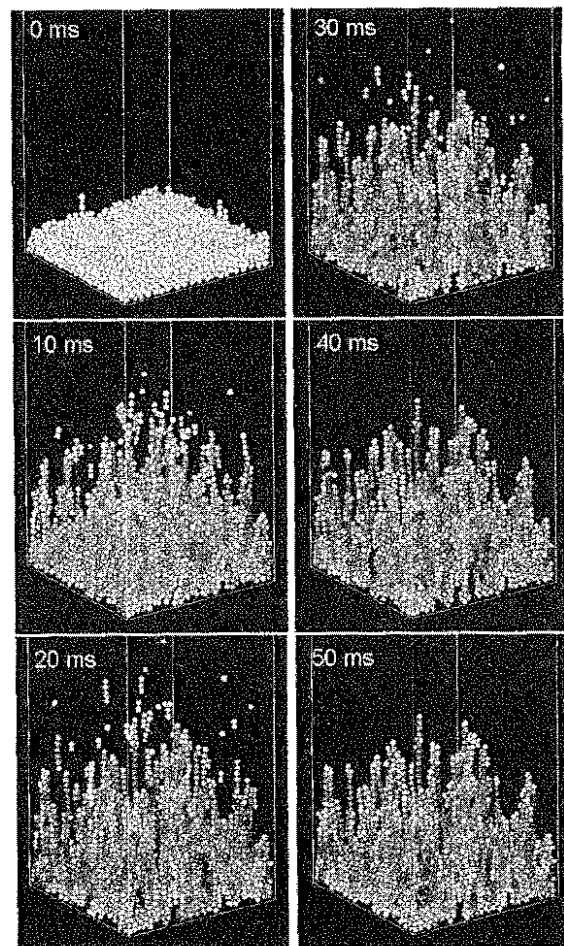


Fig. 11 Motion of particles in 3-D simulation, ($88 \mu\text{m}$, 0.64 kg/m^2 , 3 A)

時刻（約20 ms後）なども正確に再現されている。一方、飛散粒子の上昇距離が、シミュレーションではやや過大評価されているが、これは、解析領域全域に対してコイル中央部に相当する磁界を与えたため、結果として実験値に対してやや過大な磁界を作用させていることによるものと考えられる。

5.1.2 ポテンシャルエネルギー

次に、図11、12に示したチェーン形成過程におけるポテンシャルエネルギーの時間変化を図13に示す。図の縦軸は粒子個々のエネルギーの総和であり、左軸が全エネルギーと磁気エネルギー

に対応し、右軸が位置エネルギーに対応する。粒子の飛散とチェーン形成にともなって位置エネルギーが増加する一方で、磁気エネルギーは単調に減少する。磁気エネルギーが支配的であることから両者の和である全エネルギーも単調に減少し、40 ms程度ではほぼ安定する。この結果は、図8において述べた全エネルギー最小化によるチェーン静的安定状態決定のメカニズム仮説を直接的に裏付けている。

5.2 チェーン長さ

三次元シミュレーションで得られたチェーン長さと実験値の比較結果を図9と同様に図14

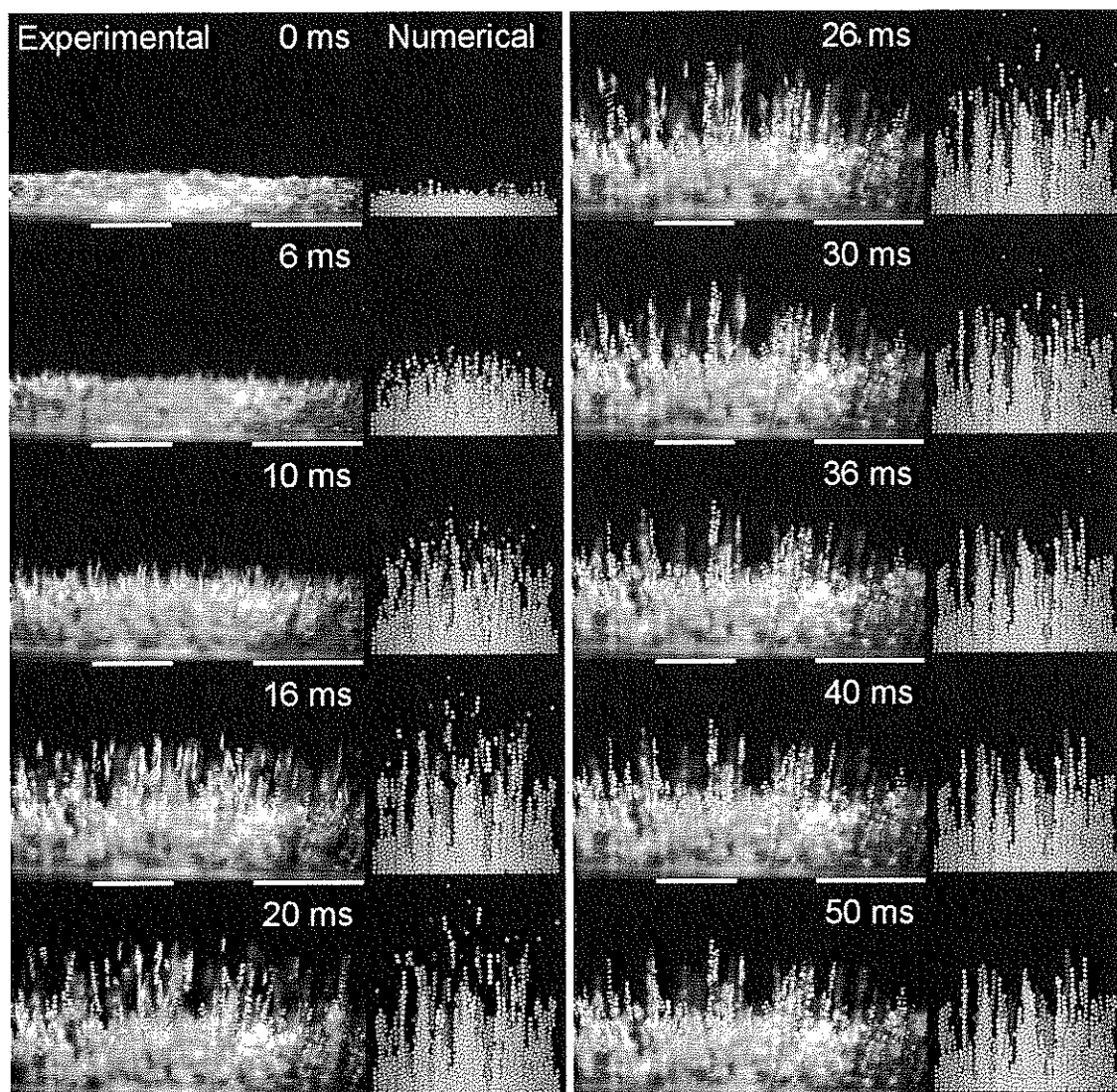


Fig. 12 Comparison of simulated chain forming process with the experimental results. ($88 \mu\text{m}$, 0.64 kg/m^2 , 3 A)

に示す。図のように、チェーン長さのコイル電流依存性、粒子重量依存性が良好に再現されており、粒子重量 0.64 kg/m^2 の場合には、定量的にも高精度で実験値に一致していることが分かる。

粒子重量が少ない場合に、実験値と計算値との対応がやや悪くなっているのは、チェーン形成に寄与する実質的な粒子数が異なっていることによると考えられる。実験においては、磁界の強いコイル中央に粒子が集合する傾向があり、コイル中央部でチェーン形成に寄与する粒子がやや増加している。一方、シミュレーションの場合には水平方向に均一な磁界を仮定しているためこのような効果は再現されていない。

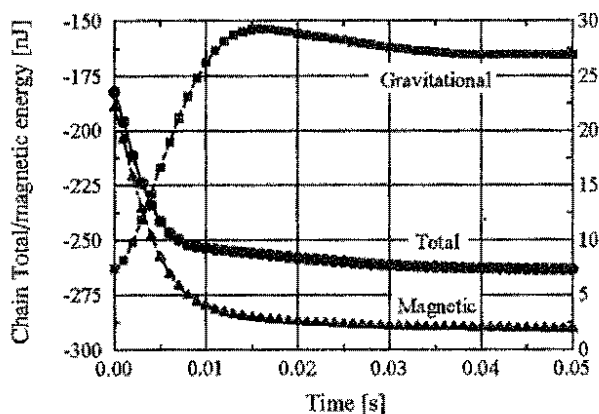


Fig. 13 Time variation of potential energy obtained by 3-D simulation.

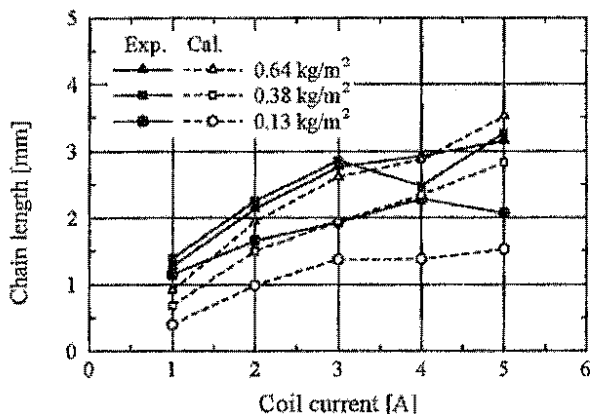


Fig. 14 Comparison of chain length obtained by 3-D simulation with the experimental results. ($88 \mu\text{m}$)

5.3 チェーン傾斜

チェーンはその長手方向が磁界の向きに一致するように形成されるが、重力方向に対して磁界を傾斜させると、磁界方向に傾斜したチェーンが形成される⁽⁸⁾。その傾斜角を計測すると、図15に示すように磁界傾斜角に対応して線形に増加する状況が確認される⁽¹⁰⁾。しかし、重力の影響のためチェーン傾斜角は磁界の傾斜角より増大し、図15に示すような曲線から、磁界傾斜角に対するチェーン傾斜角の増加割合を算出することができる。また、磁界傾斜角がさらに大きくなるとチェーンが崩壊する。

図11に示した最終(50 ms)状態のように垂直方向の磁界および重力場中でチェーンが形成された状態で、磁界または重力を垂直方向に対して傾斜させることで、このようなチェーン傾斜状態を数値的に再現することができる。

チェーン傾斜シミュレーションの例を図16に示す。図16(a)は、 0.64 kg/m^2 相当の粒子にコイル電流2 A相当の磁界を作用させてチェーンを形成した状態であり、重力加速度 g は垂直

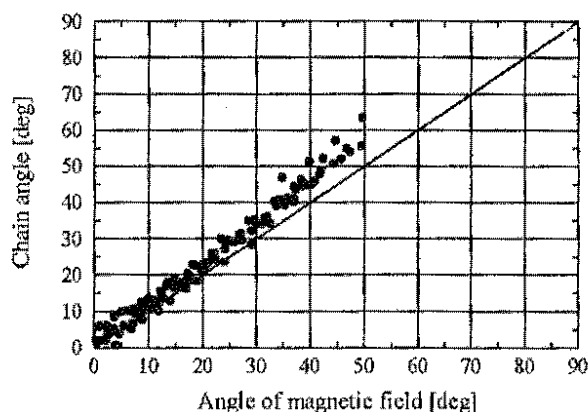


Fig. 15 Relation between angle of chain and magnetic field. ($35 \mu\text{m}$, 0.64 kg/m^2 , 2 A)

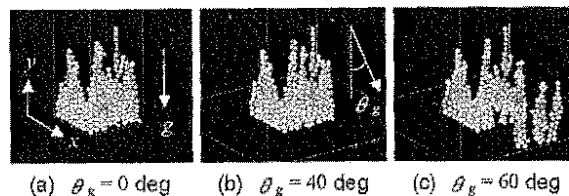


Fig. 16 Calculated results of inclined chain.

下向きに作用させている。この状態から、垂直下向き方向を0度として、 x - y 平面内で x 軸方向に重力を傾斜させた。この重力傾斜角 θ_g を、40度、60度として100ms後の状態を求めた結果が(b)と(c)である。なお、本シミュレーションでは、解析領域を1 mm四方の領域とし、また(a)の状態から傾斜重力場を作用させる際に周囲の垂直境界を移動させている。

図16(b)のとおり、傾斜重力場の作用によりチェーンがやや x 軸方向に傾斜する状態が再現された。また、(c)のように重力傾斜角 θ_g を大きくした場合には、一部のチェーンが分断して垂直境界近傍まで移動する状況が確認された。この状態は、実験においてチェーンの崩壊が発生した状態に対応しているものと考えられる。

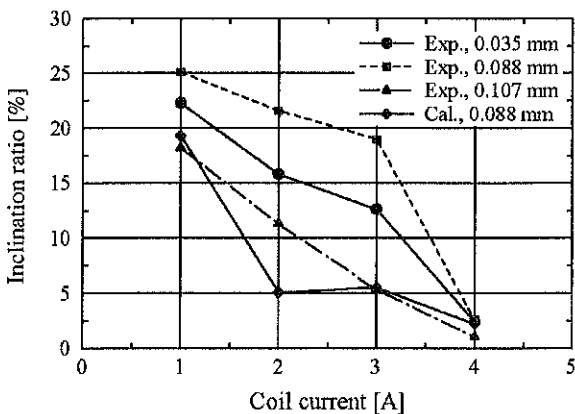


Fig. 17 Comparison of calculated inclination ratio with experimental. (0.64 kg/m²)

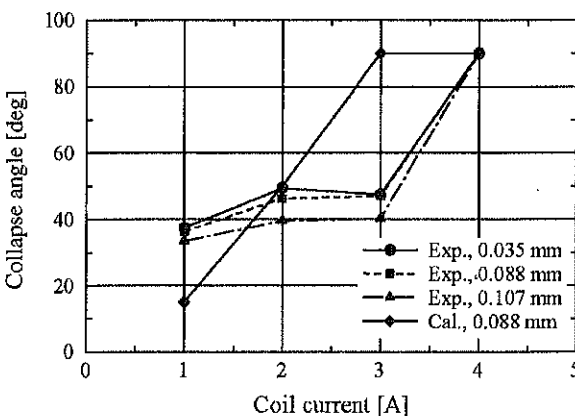


Fig. 18 Comparison of calculated collapse angle with experimental (0.64 kg/m²).

図16と同様の解析から傾斜重力場中でのチェーン傾斜角の増加割合と崩壊角を求め、粒径をパラメータとして計測した実験値と比較した。結果は図17、18に示すとおりである。傾斜角増加割合や崩壊角は、コイル電流に依存して変化するが、いずれのシミュレーション結果でも、このようなコイル電流依存性がおおむね再現できている。また、チェーン傾斜角の増加割合に関しては、定量的にも粒径によるばらつきの範囲で実験値に一致する結果が得られる。

6. まとめ

二成分磁気ブラシ現象におけるチェーン形成に関し、磁気相互作用を考慮した個別要素法による数値シミュレーションを行った。二次元および三次元モデルによるチェーン形成過程、チェーン長さ、チェーン傾斜などのシミュレーション結果を実験値と比較し、それぞれの精度と問題点を検討した。

二次元モデルでは、磁気相互作用が正当に評価できないことから、チェーン形成過程が現実どおりには再現されない。またチェーン長さについては、その磁束密度依存性、粒子重量依存性を定性的に再現することができるが、定量的には十分な精度が得られない。

一方、三次元モデルを用いたシミュレーションにおいては、チェーン形成過程、チェーン長さ、チェーン傾斜特性を定量的に極めて精度よく再現することが可能である。今後、このような数値シミュレーションから、個々の粒子のダイナミクスに着目した詳細な検討が可能であり、目的に応じて二次元モデル、三次元モデルを使い分けることができる。

また、二次元モデルによる堆積法とランダム法におけるエネルギーの比較、三次元モデルによるチェーン形成過程のエネルギー変化から、チェーンの静的安定状態が全エネルギーを最小化する

よう決定しているとの仮説が検証された。

文 献

- (1) E. M. Williams, *The Physics and Technology of Xerographic Processes*, (1993), Krieger Publishing.
- (2) R. S. Paranjpe and H. G. Elrod, *J. Appl. Phys.*, 60-1 (1986), 418-422.
- (3) R. S. Paranjpe and H. G. Elrod, *J. Appl. Phys.*, 63-6 (1988), 2136-2140.
- (4) P. A. Cundall and O. D. L. Strack, *Géotechnique*, 29-1 (1979), 47-65.
- (5) 芝田兆史・奥野仁樹・加藤充・相澤龍彦・田村茂之・岩井隆, 構造工学における数値解析法シンポジウム論文集, 17 (1993), 115.
- (6) 芹澤慎一郎, 日本機械学会機械力学・計測制御部門講演会論文集D&D99, No. 99-7 (I) (1999), A288.
- (7) 久保田哲行・井上博之・飯野良雄・日高重助, 日本画像学会Japan Hardcopy '99 Fall講演予稿集, (1999), 26.
- (8) 中山信行・川本広行・山口誠・Janjomsuke Wiphut, 機論C, 68-666 (2002), 460-467.
- (9) 中山信行・川本広行・山田怜, 機論C, 68-673 (2002), 2627-2634.
- (10) 中山信行・川本広行・山田怜・笹川亜希子, 日本機械学会2002年情報・知能・精密機器部門講演会論文集, (2002), 246-251.
- (11) 佐伯暢人・皆川利宣・高野英資, 機論C, 64-625 (1998), 3264-3270.

金属硫化物ナノ粒子の化学修飾と その複合材料化

Modification of Metal sulfide Nanoparticles and Their Application to Composite Materials

01126

研究代表者 山形大学工学部物質化学工学科 助教授 會 田 忠 弘 Tadahiro Aita

The present work aims at preparing composite materials containing semiconductor nanoparticles. The composite materials are prepared by dispersing a semiconductor nanoparticles together with a matrix material such as a polymer into a solvent and then by removing the solvent. At the preparation, the nanoparticles should disperse stably in a solvent. Surface-modified TiO_2 , CdS and ZnS nanoparticles were synthesized as such particles. The TiO_2 particles were synthesized by using titanium alkoxide as a starting material and titanate coupling-agent as a modifier. The modified TiO_2 particles dispersed in various organic solvents such as alcohols, THF and chloroform. The CdS and ZnS particles were synthesized by using 1-thioglycerol as a stabilizer and alkane thiols as modifiers. The particles dispersed in aqueous solution when modified with 2-aminoethanethiol and in organic solvents, such as THF, chloroform and benzene, when modified with 1-dodecanethiol. Photocatalytic properties were examined through reduction of noble metal ions for the TiO_2 particles and through decomposition of a dye molecule for the CdS particles. The TiO_2 particles reduced the metal ions into metal nanoparticles. The CdS particles decomposed the dye molecules rapidly. The photocatalytic behaviors were explained with their extremely small size and high dispersibility in solvents. The nanoparticles were incorporated homogeneously into polymer and sol-gel derived TiO_2 matrices. The incorporation of CdS nanoparticles into PVCz film increased photocurrent of the film. The present method will be applied to the fabrication of various advanced materials.

研究目的

金属酸化物や金属硫化物等のナノ粒子は量子サイズ効果に基づく吸収波長のブルーシフトや光触媒活性の増加等バルク体とは異なる性質を示すことより注目され、現在その調製法について盛んに研究されている。これらナノ粒子の調製においては、いかにナノサイズにおいて粒子成長を停止させ、かつ粒子間での凝集を抑える

かが重要であり、逆ミセルのwater-poolを用いる方法、ゲル内の微小空間での粒子を成長させる方法あるいは粒子表面の修飾による安定化等様々な合成法が検討されてきた。これらの内、粒子調製過程で修飾剤を加えて粒子表面を化学修飾することにより粒子成長と凝集を抑制する方法は他の方法と比べて比較的多量にナノ粒子の合成が可能である点、ナノ粒子のみを取り出すことが容易である点等において優れた方法で

あり、今後も様々な修飾法が検討されていくものと予想される。しかし、このようにして得られたナノ粒子もそのままでは粉体であり、工業的な応用範囲は狭い。そこで、ナノ粒子を基板上に配列しデバイスとしての機能性を引き出すとする研究も盛んに行われている。

本研究では、ナノ粒子の用途を広げる方法としてポリマー等の有機材料あるいはゾル・ゲル法等で得られる金属酸化物のような無機材料に分散させ、複合材料として用いる方法に着目した。このような複合材料ではナノ粒子単独の機能以外にもマトリックスとなるポリマーや金属酸化物との間での電子移動等による新たな機能の発現が期待される。ポリマー等にナノ粒子を均一に分散させる方法としては、ナノ粒子とマトリックスとなるポリマーを溶剤中に均一に分散させ、その後溶剤を取り除き、薄膜やバルク体等を得る方法が最も簡便で応用性が高いと考えられる。このような方法においては溶剤に安定に分散するナノ粒子が必要である。溶剤に分散するナノ粒子を得る方法としては上述したアルキル鎖を有する修飾剤を用いて表面を化学修飾する方法があるが、合成に用いた溶媒を除去後は再分散しない場合も多い。そこで、光半導体性を有するナノ粒子について、その表面を修飾することより各種溶剤に再分散可能なナノ粒子を合成することを目的とした。このようなナノ粒子として、当初光半導体性を有するCdSやZnSのような金属硫化物のみに着目していたが、金属酸化物であるTiO₂も加え検討を行った。これらのナノ粒子の光半導体性を調べるとともにポリマーや金属酸化物との複合化の可能性を検討した。

研究成果の概要

1. 実験方法

1.1 溶剤に再分散可能なTiO₂粒子の合成

チタンテトライソプロポキシド (TTIP) を塩酸酸性下、水-EtOH溶媒中で加水分解、重縮合することによりTiO₂粒子を得た後、長鎖アルキル鎖を持つチタネートカップリング剤であるイソプロピルトリス (ジオクチルピロホスフェート) チタネート (KR38S) を加え還流することによりTiO₂粒子の表面修飾を行った。この溶液をヘキササン中に注入し、得られた沈殿をろ過、真空乾燥することにより目的とする修飾TiO₂粒子を得た。

1.2 溶剤に再分散可能なCdSおよびZnS粒子の合成

修飾CdSおよびZnS粒子の合成は粒子を安定化するための修飾剤と溶媒への親和性を上げるための修飾剤の2種類の修飾剤を用いて行った。CdS粒子の場合、カドミウム源として酢酸カドミウム、硫黄源としてチオ尿素、安定化剤として1-チオグリセロール (TG) を用い、アルゴン雰囲気下DMF中で4 h、100℃に加熱しTG安定化ナノ粒子を得た。その後、水を加えて反応を停止させ修飾剤であるアルカンチオールを加え2 h還流した。還流後、沈殿物を取り出し、EtOHあるいはアセトンで洗浄を行い、目的物を得た。ZnS粒子の場合には酢酸亜鉛を亜鉛源として用い、CdSの場合と同様の方法で合成を行った。

1.3 ナノ粒子のキャラクタリゼーション

合成したナノ粒子についてSEMおよびAFM観察、X線回折、FT-IR測定を行い、結晶構造の確認、結晶子径の算出、表面修飾の確認等を行った。溶媒への再分散性の確認は得られた粉末試料を各種溶媒中に投入し、均一透明な溶液となるかを目視観察することによって行った。また、バルク体と光半導体特性を比較する

目的で吸収スペクトル測定を行った。これら表面修飾したナノ粒子では修飾基が粒子内部の金属酸化物、金属硫化物コアと粒子外部との間の電子移動を阻害し、その機能を低下させる可能性が考えられる。そこで、修飾 TiO_2 粒子についてはこれを光触媒に用いて金属イオンの還元反応を行い、修飾基の影響を調べた。金属イオンとしては AuCl_4^- 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} を用い、これらを修飾 TiO_2 とともに水-EtOH 混合溶媒中に溶解させ 500W の Xe ランプを用いて光照射を行った。光照射後、溶液の吸収スペクトルを測定した。また、修飾 CdS についてはその光触媒特性をエオシン Y の分解を通して検討した。

1.4 ナノ粒子の複合化

得られた修飾ナノ粒子の内、修飾 TiO_2 についてはポリスチレン (PS) のような汎用ポリマー及びポリビニルカルバゾール (PVCz) のような光伝導性ポリマー中へドープした膜を形成し分散状態を観察した。修飾 CdS については上記ポリマー以外にも、ゾルゲル法で得られる TiO_2 薄膜への分散も試みた。修飾 CdS を用いて得られた試料については光電流等の測定も行った。

2. 結果と考察

得られた修飾 TiO_2 は白色粉末で、X 線回折結果はアモルファスであることを示した。修飾 TiO_2 は、それ自体で製膜性を有し、クロロホルム等に分散してスピンコーティングを行うと薄膜が形成される。Fig.1 にはその薄膜の SEM 像を示した。SEM 像中には 10nm 以上の粒子は観察されず、修飾 TiO_2 の粒子径は 10nm 以下であるものと考えられる。また、溶剤に分散させると無色透明な溶液となり、通常の TiO_2 と同様に 380nm 以下に吸収を示した。一方、修飾 CdS は淡黄色の粉末でバルク CdS とは異なる色

を示した。CdS ナノ粒子については量子サイズ効果による吸収スペクトルのブルーシフトについて数多くの報告がある。合成した修飾 CdS 粒子について吸収スペクトルを測定すると、報告されているようなブルーシフトが起きており、バンドギャップエネルギーは 2.8~2.9eV とバルク CdS の 2.55~2.6eV から 0.3eV 程度増加していた。このようなバンドギャップエネルギーの増加が起きる粒子径は CdS では数 nm 以下である。実際に X 線回折ピーク幅から求めた結晶子径は 2-3nm で、Fig.2 に示した AFM 像からもほぼ同等の粒子径が確認された。また、修飾 Zn 粒子についても同様のブルーシフトおよび X 線

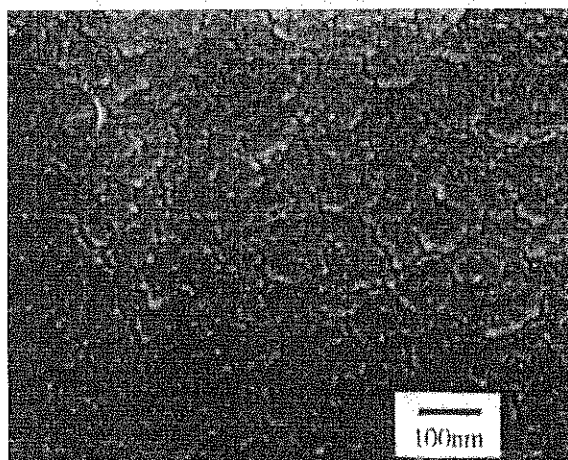


Fig. 1 SEM image of TiO_2 nanoparticles

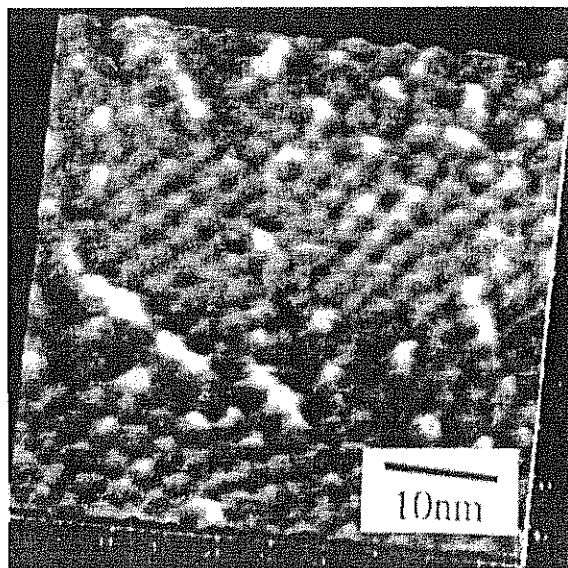


Fig. 2 AFM image of C_{10}SH -modified CdS nanoparticles

Table 1 Dispersibility of TiO₂ and CdS nanoparticles

	TiO ₂ particles	CdS particles						
		TG alone	C ₄ SH	C ₆ SH	C ₈ SH	C ₁₀ SH	C ₁₂ SH	H ₂ NC ₂ SH
Water	×	△	×	×	×	×	×	○
MeOH	○	×	×	×	×	×	×	×
EtOH	○	×	×	×	×	×	×	×
Acetone	○	×	×	×	×	×	×	×
THF	○	×	×	×	○	○	○	×
Chloroform	○	×	×	×	×	○	○	×
Benzene	×	×	×	×	×	×	○	×
n-Hexane	×	×	×	×	×	×	○	×

回折ピークのブロードリングが見られナノ粒子が生成していることがわかる。

Table 1 に修飾TiO₂および修飾CdSについての各種溶媒への分散性試験の結果の一部を示した。修飾TiO₂は合成時に添加するKR38Sの量にもよるが、比較的多くの有機溶媒に再分散し、無色透明な溶液となった。一方、修飾CdSの場合は修飾剤であるチオールの種類により分散性が大きく異なり、アルキル鎖長の短いチオールを修飾剤に用いた場合には溶媒除去後はどの溶媒にも分散しないが、アルキル鎖長の長い1-ドデカンチオール (C₁₂SH) による修飾ではTHFやベンゼン、n-ヘキサンに分散し、親水性の2-アミノエタンチオール (H₂NC₂SH) による修飾では水に分散した。また、TGを用いないでチオールのみで修飾した場合には殆どの溶媒に分散せず、予めTGで安定化した後にチオールで修飾する必要があることがわかる。また、修飾ZnSの分散性は修飾CdSのそれとほぼ同じであり、これら金属硫化物の分散性はコアとなる金属硫化物の種類よりも修飾剤の種類に依存していることがわかる。さらに、修飾TiO₂、修飾CdSとも多くのポリマーに対して良溶媒となるTHFに分散することより、様々なポリマー中への分散することが可能であると考えられる。

Fig.3は合成した修飾TiO₂が通常のTiO₂と同

様に光触媒活性を有するかを調べる目的で、修飾TiO₂を少量の水を含むEtOH溶媒中に分散させ、AuCl₄⁻の光還元を行った後の吸収スペクトルを示したものである。AuCl₄⁻の還元によって生成したAuナノ粒子のプラズモン吸収が550nm付近に現れていることがわかる。プラズモン吸収はAg⁺、Cu²⁺の光還元でも見られ、またこれらの溶液は安定であった。バルク体や粉末のTiO₂を用いてこれらの金属イオンの光還元を行った場合にはTiO₂表面で生成した金属はナノサイズに留まらず、より大きな粒子へと成長しプラズモン吸収およびそれによる特有の鮮やかな色を示さない。今回合成した修

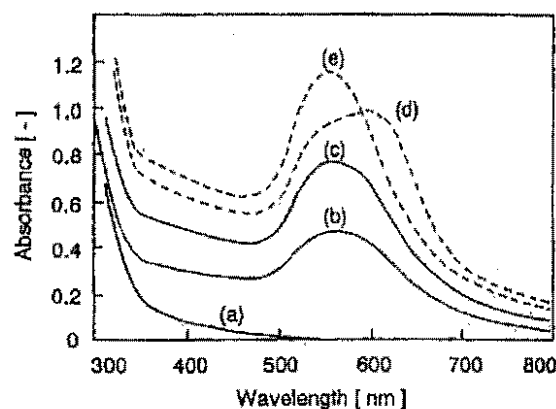


Fig.3 Absorption spectra, observed during Au nanoparticle formation, before (a) and after 60-min ((b) and (d)) and 90-min ((c) and (e)) illumination, where an amount of HAuCl₄ is kept at 10 mg while that of TiO₂ particles was changed from 5 mg ((a), (b) and (c)) to 10 mg ((d) and (e))

飾TiO₂の粒子径は10nm以下であり、生成した金ナノ粒子の大きさ(50nm程度)よりもはるかに小さく、バルクTiO₂の場合のようなTiO₂表面上で金属粒子が成長するメカニズムでは金属ナノ粒子の生成を説明するのは困難である。修飾TiO₂が溶媒への高い分散性を持ちかつ粒子径が非常に小さいため、還元剤を用いた均一系でのナノ粒子の生成と同様の機構で金属粒子の生成・成長が進行し、また修飾TiO₂が生成した金属ナノ粒子を安定化する機構が働いているものと推測される。

Fig.4には修飾CdS粒子を用いて色素であるエオシンYの光触媒分解を行った結果を示した。比較のために同量の市販CdS粉末を添加しても実験を行った。修飾CdS粒子を用いた場合にはCdS粉末を添加した場合と比較してエオシンYの吸光度の減少は速く、修飾CdS粒子が高い光触媒活性を有することがわかる。このような高い触媒活性についてはバンドギャップエネルギーの増加による効果も考えられるが、主として修飾CdS粒子の高い分散性に基づくものと推測される。修飾TiO₂および修飾CdSについての以上の結果は粒子表面の修飾剤が内部コアと粒子外部間の電子移動を阻害しないことを示しており、固体マトリックス中に分散させた場

合にも内部コアとマトリックスとして用いた物質間での電子移動が起こりえることを示している。

ナノ粒子の複合化については修飾TiO₂の場合、PSおよびPVCz膜内への導入を試みた。修飾TiO₂、PS、PVCzともTHFに溶解するため、これらをTHFに溶解し均一な溶液とした後、溶媒を蒸発させてキャスト膜を作製した。得られた膜は透明であるが膜が厚い場合には多少濁りが見られた。修飾TiO₂とポリマーがミクロなレベルで相分離している可能性も考えられ、製膜条件を変えてさらに検討する必要がある。また、修飾CdSについてはゾル・ゲル法を用いたTiO₂膜への導入とキャスト法によるPSおよびPVCz膜内への導入を試みた。修飾CdSを取り込んだTiO₂膜の作製では水への溶解性があるアミノエタントール修飾CdSを用いた。このCdS粒子をTiCl₄の加水分解、透析によって得られたTiO₂ゾルに添加し、透明伝導性ガラスであるITOガラスにディップコーティングした後、500℃で1h焼成した。得られたCdSドーブTiO₂膜を電極に用いて電解反応系を構成し、光電流測定を行った。その結果、光電流の大きな増加が見られたが、光電流のアクションスペクトルを調べるとCdSに特有のスペクトルは現れなかった。ドーブ後焼成した時点あるいは光照射した時点でCdSが分解してCd²⁺が残り、これが光電流の増加をもたらしたものと推測される。ポリマーであるPSおよびPVCz内への導入にはTHFに分散するドデカンチオール修飾CdSを用いた。この修飾CdSとポリマーをTHF中に溶解させた後、ITO上に塗布し溶媒を蒸発されることによりキャスト膜を得た。得られた膜は透明であり、修飾CdSがポリマー膜内に均一に分散しているものと考えられた。また、光伝導性ポリマーであるPVCzを用いた場合にはITOガラス上にキャス

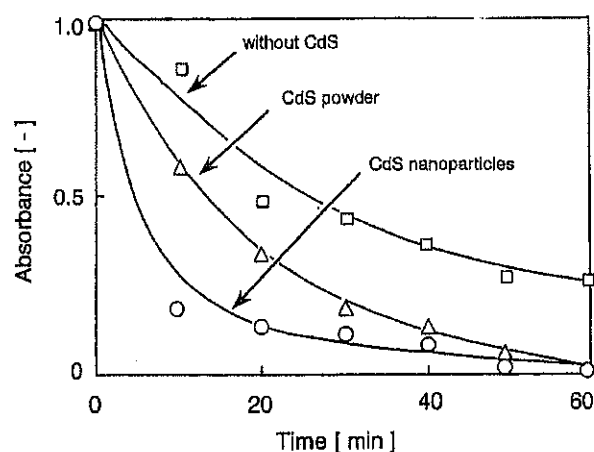


Fig.4 Photo-degradation of eosin Y in the absence of photocatalyst and in the presence of CdS powder and CdS nanoparticles

ト膜を形成後その上にAu蒸着し、電極でポリマー膜を挟んだ試料を作製した。これにXeフラッシュランプからのパルス光を照射し過渡光電流の測定を行ったところ、修飾CdSのドーピングにより過渡光電流が増加することが確認された。

今後の研究の見通し

金属酸化物であるTiO₂についてはチタンアルコキシドとチタネートカップリング剤を用いた方法、金属硫化物であるCdS及びZnSについては安定化剤と修飾剤を用いた方法で溶剤に安定に再分散するナノ粒子を合成することができた。また、チタンアルコキシドとチタネートカップリング剤を用いた方法は他の種々の金属酸化物粒子の合成についても有効であることを見出している¹⁾。したがって、これらを用いて様々な複合膜あるいはバルク体を調製できるものと考えられる。今回は溶剤に安定に再分散するナノ粒子の合成に多くの時間を割き、複合体の作製およびその物性の検討は十分にできなかった。今後、様々なポリマー中にドーピングを行い、その物性を検討して本法の可能性を見極めたい。

引用文献

- 1) Modified Derivatives of Metal Alkoxides' Hydrolysates : Dispersibility into Organic Media and Photochemical Properties
Journal of Chemical Engineering of Japan, 34, 1236-1243 (2001)
T. Murakata (Aita), K. Watanabe, Y. Yoshida and S. Sato

発表論文

- ・ Photocatalytic Preparation of Noble Metal Nanoparticles with Use of Ultrafine TiO₂ Particles
Journal of Chemical Engineering of Japan, 35, 1270-1276 (2002)
T. Murakata (Aita), Y. Higashi, N. Yasui, T. Higuchi and S. Sato
- ・ その他部分については投稿準備中

溶液中における沈着・結合のメカニズムの AFMによる検討

AFM Study on the adsorption mechanism in solutions

01128

研究代表者 京都大学・工学研究科 助手 神田 陽一 Yoichi Kanda

The mechanisms of the adsorption on the surface will be expected by reasons that the opposite charge on the surface, the specific interaction between the hydrophilic-lipophilic, and so on. In this study, these mechanisms for attractive and adhesion forces were investigated by using an atomic force microscope (AFM).

For about cationic polymer adsorption, it was found that it takes a long time to relax completely in water. A long-range attractive force appears at first and the magnitude of the force decreases with increasing the relaxation time because of the charge relaxation.

For about hydrophobic surfaces produced by adsorption of the surfactants in solutions were conducted. It is found that a long-range attractive force with a discontinuous step is observed in the case of the surfactant with long alkyl chain. However, this interaction never appears in the solution prepared in vacuum. Therefore, it is concluded that the long-range attraction is attributed to the gas bridge formed between surfaces due to the bubbles adsorbed on the surfaces at the time of the preparation process of the solution.

In the 90% 1-propanol aqueous solution, a long-range attractive interaction appears between surfaces. Three possible reasons were investigated, and the hetero attractive force in DLVO theory is concluded for the reason of the attractive interaction.

The role of various nonionic surfactants on adhesion between surfaces in moist cyclohexane is investigated. It is found that the adhesive force decreases with increasing concentration of surfactants and also with the hydrophilicity that is the value of Hydrophile-Lipophile Balance (HLB). It is estimated that different mechanisms are involved depending on HLB; in the case of low HLB, water is removed from the surface dissolving with surfactant molecules, but, high HLB, water is captured by surfactant molecules with the long hydrophilic chain on the surface.

研究目的

近年、製品の付加価値を高めるとともにコストダウンを狙うため、非常に微細な製造、加工技術が求められるようになってきている。工業

プロセスのうち、粒子の生成や複合化、表面の改質やコーティング等のプロセスは、その本質的な理解すなわち界面における分子の結合・付着過程のメカニズムの解明が十分ではないため、新規にプロセスを開発する場合にはおびた

だしい量の試行錯誤により経験的に操作条件が決定されている。今後はこれらのプロセスにおいてもナノレベルでの精密性やその制御手法を要求されると考えられる。したがって、表面間に働く物理・化学的な相互作用をマクロ的にではなく分子レベルで把握しておくことが必要である。さらに、実プロセスに応用するためには、「早い」手法の開発が必要であり、そのためにはメカニズムの完全な理解が必要である。

原子間力顕微鏡 (AFM) は、それ自体は表面形状の測定装置であるが、その原理上、物質間の表面間力を測定することができる。また探針に任意の物質を接着またはコーティングすることにより、任意の表面間力又は粒子間力を測定することができる。さらに駆動機構上は、nm オーダーでのマニピュレーション装置としても転用が可能である。

本研究では、AFMを用いて、接触時間や接触圧力が、表面基や表面に吸着したイオン等によどのような影響を与え、結果的に付着力がどのように変化するか、また履歴条件や種々の液体・気体への暴露条件がこれらによどのような影響を及ぼすのかを分子オーダーで定量的に明らかにする。これらにより表面接触時に起こる沈着・結合現象を物理・化学両面から理解を行うとともに、工業プロセスへの適用のために必要な「早さ」を実現するための条件の提示を試みることを目的とする。

研究内容及び成果

1. 概要

バルク中の物質が界面近傍に接近、沈着・結合するには、一定のドライビングフォースが必要である。考えられる一つのメカニズムは、カチオン性高分子などの逆電荷の存在である。また極性非水溶媒水溶液中において長距離引力が

観測されることが報告されている。さらに疎水性表面には疎水性の物質が吸着しやすいという経験則がある。さらに疎水性媒体中や空気中では表面間に強い付着力が作用することも知られている。本研究は、これらの考え方について、それぞれ検討を行った。

・カチオン性高分子が吸着した表面間の相互作用力

粉末状のカチオン性高分子の水溶液調製後すぐに固体表面を浸漬すると、表面には直径300nm、高さ20nm程度の塊の高分子が吸着する。この表面には長距離性の静電引力ならびに短距離性の立体斥力が作用している。この塊は溶液調製後10日以上放置すると数オングストローム程度にまで低下する。この大きさの低下は、分子量が大きいほど、また電荷密度が高いほど顕著である。また大きさの低下は電荷の緩和をもたらし、相互作用力が小さくなった。また電解質濃度の増加とともに、遮蔽効果により塊の大きさは小さくなる。

・疎水性表面に働く長距離引力の起源

疎水性の表面には、疎水化反応による場合と界面活性剤の吸着によるものがあるが、各方法で疎水化した表面を用いて、原子間力顕微鏡 (AFM) による液相での表面間力測定により、超長距離引力の起源を検討した。

オクタデシルトリクロロシランで疎水化したシリカ平板間においては、水中で100nmを超える長距離引力が観測された。この引力の開始はステップ的であること、疎水化過程において全く空気に触れないように注意して作成した表面間においては現れないこと、AFMにより気泡とみられるドメイン状の構造が観察されたこと等から、表面に残留する気泡の架橋により引力が発生していることが示唆された。

カチオン性界面活性剤（ステアリルアンモニウムクロリド）水溶液中で疎水化された表面間においても、改質の場合と近似した長距離引力が観測された。また界面活性剤の炭素数が12、14、16の場合に同様の特徴を持った相互作用曲線が得られたが、炭素鎖8、10の場合には長距離引力は観察されなかった。これらの長距離引力は、凍結、融解法により完全に脱気された溶液中では現れないため、疎水化反応の場合と同様に気泡の架橋により生じると推察された。

・有機溶媒水溶液中における引力の発生

90% 1-プロパノール水溶液中のシリカ粒子—雲母板間ではしばしば表面間距離 $h < 30\text{nm}$ で遠距離引力が作用する。この引力のメカニズムに対しては、一つに、親水性表面に吸着したアルコール分子により表面が疎水化され、いわゆる疎水性長距離引力が作用していることが考えられた。二つめに、表面近傍に局在化した水の架橋により引力が作用している可能性が考えられた。三つ目に、表面では水とアルコール分子がそれぞれ局在化しており、これに伴い両表面の電位が相違し、ヘテロ凝集引力が作用している可能性が考えられた。以上をそれぞれ検討したところ、DLVO理論による試算により、両表面の電位が30%異なると、実験結果にきわめて近似した相互作用が現れることが見積もられた。これらより、高濃度アルコール溶液中での長距離引力の起源として、ヘテロ引力の作用が推定され、分散系の取り扱いに注意する必要があることがわかった。

・非水溶媒中における付着力に対する水分および界面活性剤吸着の影響

水分を吸湿させたシクロヘキサン中における親水性表面間には水の架橋により強い付着力が

作用する。吸湿シクロヘキサン中に種々の非イオン性界面活性剤を溶解させた場合の探針—雲母板間の付着力は、いずれの界面活性剤においてもその濃度の増加とともに付着力は減少するが、この減少は界面活性剤の親水—疎水バランスであるHLB値の増加すなわち親水性の増加とともに低濃度で起きることがわかった。

界面活性剤の親油性が強い場合は、表面にはほとんど吸着せず、表面間力も界面活性剤が存在しない場合とあまり変わらないのに対し、親水性が強い場合は、表面に大きな塊として吸着し、また表面間力もこの吸着物によると思われる強い斥力が得られた。これらの結果は、界面活性剤の親水度により付着力の低減メカニズムが互いに異なることを示している。すなわち、親油性の界面活性剤は水分をバルク中にとどめて水の架橋を防止するのに対し、親水性のものはバルク中の水分とともに表面に吸着し固定化して水の架橋を防止することにより付着力を減少させると考えられる。

2. 成 果

バルク中の物質が界面近傍に接近、沈着・結合するには、一定のドライビングフォースが必要である。これにはいくつかのメカニズムが考えられる。一つの考え方は、逆電荷の存在である。その逆電荷を与える一つのモデル例として、高分子凝集剤によるフロック形成がある。またこれまでの研究結果から、極性非水溶媒水溶液中において長距離引力が観測された。また疎水性表面には疎水性の物質が吸着しやすいという経験則がある。本研究は、これらの考え方について、それぞれ検討を行った。

・カチオン性高分子が吸着した表面間の相互作用力

高い分子量を持つカチオン性高分子は、コロ

イド粒子の凝集能力が高くまたその凝集塊は大きく固いため後処理も容易で、水処理プロセスを中心に高性能な凝集剤として多く用いられている。この凝集メカニズムについては、光散乱や凝集・沈降速度など主に巨視的な方法によりこれまで多くの研究が行われてきているが、未だに高分子の実際の構造の理解が得られておらず、正確なメカニズムの解明のためにはin-situ観察による知見が求められている。

本研究では、タッピングモードの原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて水中におけるカチオン性高分子の雲母板への吸着のin-situ観察を行い、時間に対する高分子の緩和を検討した。また相互作用や付着力をAFMのフォースモードで測定し、緩和による形態変化と相互作用の関係を検討した。

【実験】

高分子凝集剤には、poly[2-(acryloyloxy)ethyl(trimethyl) ammonium chloride] (PATC) を用いた。分子量 M_w は、 1.25×10^7 のものを中心に、 7.8×10^6 および 2.7×10^6 のものも用いた。溶媒には純水またはNaCl水溶液を用いた。溶媒にPATC粉末を混合しマグネティックスターで30分間200rpmで攪拌したものをストック溶液とし、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の暗所に一定期間(t_{set})保管した。試料溶液は、基本的にはストック溶液を $C_{\text{poly}} = 1\text{ppm}$ になるよう希釈し1分間攪拌して調製した。高分子吸着に用いる平板試料には劈開直後の雲母板を用いた。

AFMはDigital Instruments製のNanoscope IIIを用いた。まず探針が未装着の液中測定セルに試料溶液を注入し1分間吸着時間を取り、その後純水で溶液を置換してからセルに探針を取り付けて測定を開始した。また相互作用の測定にはシリカ粒子によるコロイドプローブを用いた。

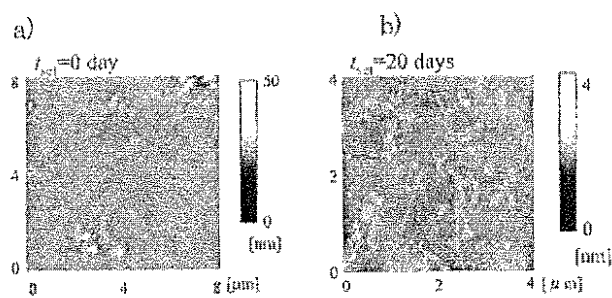


Fig.1 雲母板に吸着したPATC分子のin-situ高さ像の t_{set} 依存性 ($M_w = 1.25 \times 10^7$)

【結果と考察】

1. PATCの緩和過程

Fig.1は、ストック溶液の保管期間 $t_{\text{set}} = 0$ および20dayの場合の高分子吸着後の雲母板のAFM像を示す。 $t_{\text{set}} = 0$ dayでは直径300nm、高さ20nm程度の吸着した高分子と思われる凸部がいくつか見られる。凸部の高さは t_{set} の増加とともに低下し、 $t_{\text{set}} > 10\text{day}$ ではほぼ一定となり、Fig.1bに示す $t_{\text{set}} = 20\text{day}$ では0.3nm程度となった。これは高分子鎖の太さに近く、十分伸びきった状態と考えられる。

$t_{\text{set}} = 20\text{days}$ における吸着構造は、PATCの分子量により異なり、Fig.2に示す $M_w = 2.7 \times 10^6$ の場合ではあまり伸びていない。これは調製段階においてPATC分子の溶液から受ける力が球形構造を壊すほど大きくはなかったためと考えられる。

これらの構造は、電解質濃度が増加するとそ

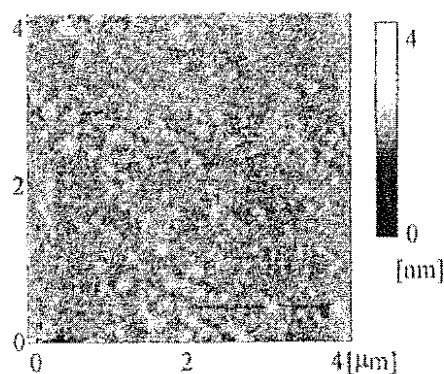


Fig.2 $M_w = 2.7 \times 10^6$ のPATC分子の吸着像 ($t_{\text{set}} = 20\text{days}$)

の大きさが小さくなった。これは電解質による電荷の遮蔽効果によると考えられる。またこの小さくなった構造は、非常に柔らかいものであることがわかった。

2. PATCが吸着した表面間の相互作用

$t_{\text{set}} = 0$ dayと10dayの1ppmPATC溶液中における典型的なフォースカーブをFig.3に示す。Fig.3aでは表面間距離 $h \sim 40\text{nm}$ で強い引力が作用してジャンプし、 $h \sim 9\text{nm}$ からは強い斥力を受けていることがわかる。Fig.3bではいずれの相互作用も小さくなっている。これは高分子の緩和により吸着層厚さが薄くなるとともに、表面に均一に吸着することにより雲母表面と反対電荷である正電荷が緩和し、静電的な相互作用

が弱まったためと考えられる。

・疎水性表面に働く長距離引力の起源

疎水性の物質は、疎水性の表面に吸着しやすいという経験則があるように、水溶液中の疎水性粒子表面間にはしばしば疎水性引力として知られる長距離性の強い引力が作用する。この引力は、石炭やグラファイト等の疎水性粒子の水溶液中での急速凝集や気泡への付着等の現象を支配しており、工業的には浮遊選鉱に応用されているのみならず、微粒子分散系の安定性や固体物質表面の濡れ性にも重要な影響を及ぼす。疎水性の表面には、疎水化反応による場合と界面活性剤の吸着によるものがある、いずれの場合にもこれらの表面間には、水溶液中で超長距離引力が働くことが多くの研究者により明らかになっているが、その起源については諸説あり、確定されていなかった。しかし、多数の研究にも関わらず、その起源は未だ明確ではない。

本研究では、上記2種類の疎水化法で疎水化した表面を用いて、原子間力顕微鏡 (AFM) による液相での表面間力測定により、超長距離引力の起源を検討した。

【実験】

試料表面としてシリカ平板及びシリカ粒子(粒径 $20\mu\text{m}$)を用いた。シリカ粒子はAFM探針の先端に接着した。

1. 疎水化反応による場合

試料表面をシランカップリング剤であるOTS (オクタデシルトリクロロシラン, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) のトルエン溶液に浸漬して疎水化し、相互作用を純水中で測定した。

2. 界面活性剤の吸着による場合

AFMの測定セルにSTAC (Stearyl-trimethylammonium chloride, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$)

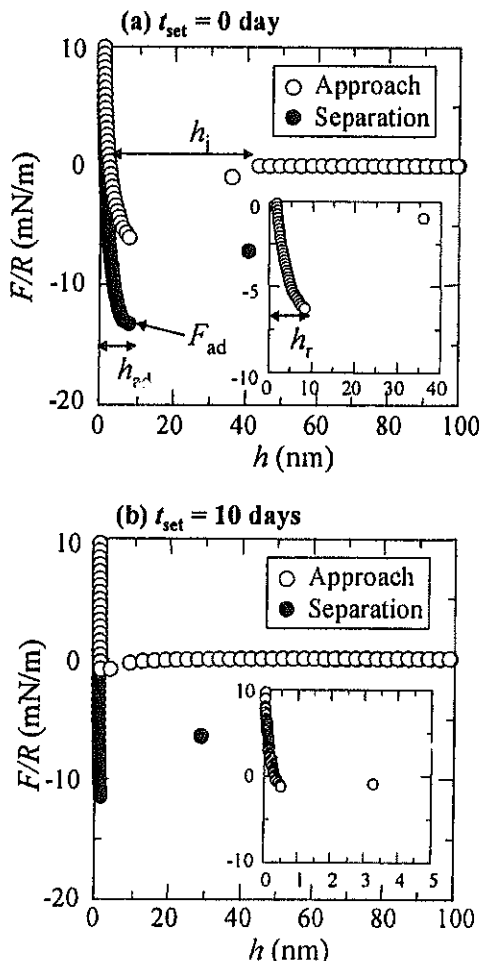


Fig.3 $t_{\text{set}} = 0$ dayと10 dayの1ppmPATC溶液中におけるフォースカーブの比較

を始め、異なる長さの疎水基（直鎖炭素鎖：炭素数8～18）を持つ数種のカチオン性界面活性剤水溶液を注入し界面活性剤を試料表面に吸着させ、測定はそのまま溶液中で行った。

【結果と考察】

1. 疎水化反応による場合

Fig.4に、プローブ接近および後退時の相互作用 F をプローブ粒子半径 R で規格化したものを、表面間距離 h に対して示した。純水の表面に対する接触角は 115° である。表面間を接近させると、 $h \sim 120\text{nm}$ において急激な引力の発生に伴う不連続な部分（ステップ）がみられるとともにvan der Waals力よりもはるかに長距離から強い引力が作用する。表面が接触した後引き離していくと、引力は $h \sim 400\text{nm}$ まで到達し、消滅時に再びステップが観察された。

これに対して $h < 250\text{nm}$ の範囲で繰り返し測定した場合には、ステップは現れなかった。また、疎水化過程において全く空気に触れないように注意して作成した表面間においてはこのような相互作用はいずれも現れなかった。これらの結果は、表面に残留する気泡の架橋により引力が発生していることを示唆している。

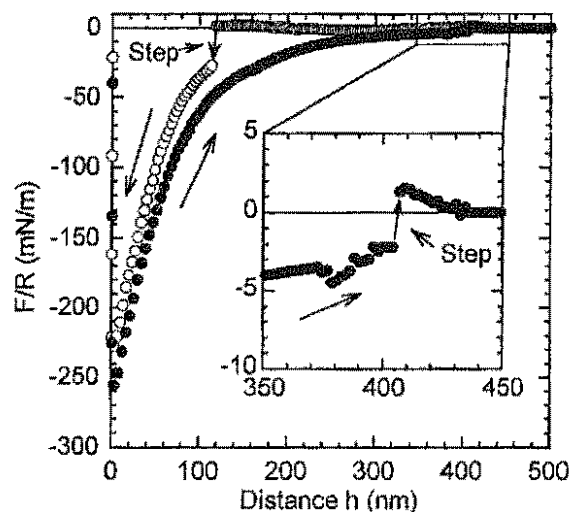


Fig.4 初期表面間距離500nmでの疎水性表面間の相互作用。(○) 接近、(●) 後退

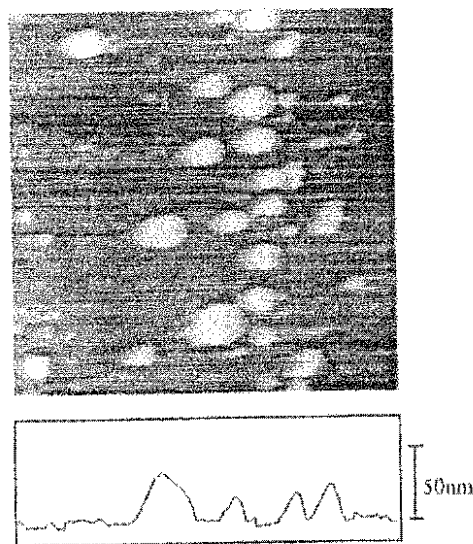


Fig.5 疎水性表面のタッピングモードAFM像 ($5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$) と断面図

次に表面に残留する気泡の存在の実証を試みた。タッピングモードAFMを用いて、分子オーダーで平滑なSi(100)単結晶をOTSで疎水化した表面を純水中でin-situ観察した。このときのAFM像をFig.5に示すが、表面にはランダムに分布したドメイン状の構造が観察され、この構造はナノサイズの気泡であることが確認された。

2. 界面活性剤の吸着による場合

Fig.6に、STACにより疎水化した表面間に

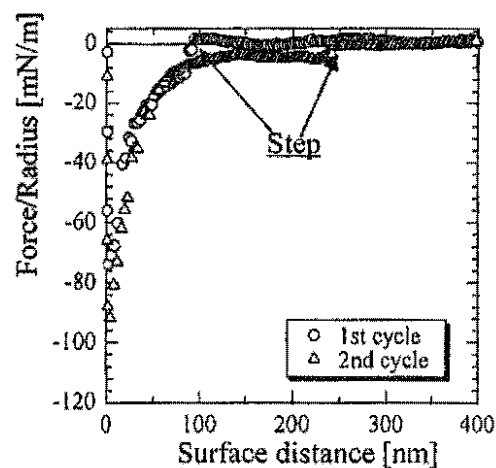


Fig.6 $3 \times 10^{-5}\text{M}$ STAC溶液中におけるシリカ表面間の接近時相互作用力曲線の走査回数依存性

て測定された接近時相互作用曲線を示す。1回目の走査サイクルでは、ステップが表面間距離約80nmの地点で発生するとともに長距離引力が観察されるのに対し、2回目以降のサイクルではステップがより遠距離（表面間距離約250nm）で発生する。これらの特徴は、疎水化反応による場合と近似しており、気泡の架橋により生じたものと考えられる。また界面活性剤の炭素数が12、14、16の場合にFig.6と同様の特徴を持った相互作用曲線が得られたが、炭素鎖8、10の場合には超長距離引力は観察されなかった。

これらの結果に対して、次のような検証実験を行った。まず純水に対して凍結、融解を繰り返すことにより、完全に脱気された透明な水を作成した。この氷の上に界面活性剤を投下し、系を真空にした後、常温に戻し完全に脱気された界面活性剤水溶液を作成した。この溶液で表面間力を測定したところ、まったく長距離引力は現れなかった。さらに窒素ガスをバブリングした後同様に表面間力測定を行うと、長距離引力が出現した。以上の結果は、大気中における界面活性剤溶液調製時に気泡の混入が避けられないこと、長距離引力はこのとき混入した気泡により生じること等を示している。

【結論】

上記二種類の疎水表面は導入のされ方に違いがあるものの、いずれも表面に吸着したナノ気泡がその起源であると考えられる。

・有機溶媒水溶液中における引力の発生

非水溶媒中におけるコロイド粒子は、塗料やインク等の最終製品をはじめ、中間製品としても多くの工業プロセスで用いられている。この微粒子の安定性などの特性を決定付ける粒子の表面間力を知ることは重要である。当研究室で

は、従来から原子間力顕微鏡（AFM）を用いて水溶性有機溶媒中での相互作用力について研究を行ってきており、溶媒誘電率と静電斥力、表面における溶媒分子の吸着形態、表面間の付着力等について検討を行ってきた。これらの極性溶媒・水混合溶媒中ではしばしばvan der Waals力だけでは説明できない長距離性の引力が作用する^{1,2)}。これらの引力の現れ方にばらつきがあり、非水分散系を理解し難いものになっている一因となっている。本研究では水溶液系において提案されているメカニズムも含めて、この引力相互作用力について考察を行った。

【実験】

表面間力の測定は粒子同士で行うのが理想であるが、ここでは測定が容易である粒子—平板間で行った。平板にはシリカ、雲母、サファイア等を使用し、球形粒子には、シリカまたはアルミナを用いた。粒子はAFM探針の先端に接着して測定に用いた。

【結果と考察】

既に報告されているように、90% 1-プロパノール溶液中のシリカ粒子—雲母板間ではしばしばFig.7に示すように表面間距離 $h < 30\text{nm}$ で遠

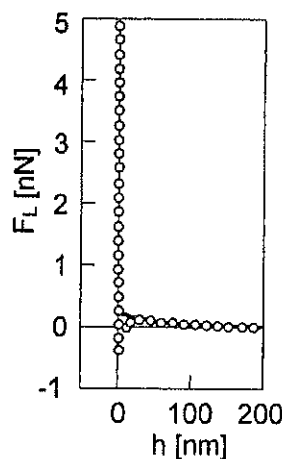


Fig.7 90% 1-プロパノール・水混合溶媒中で粒径 $4.1\mu\text{m}$ シリカ粒子—雲母板間に現れた引力相互作用

距離引力が作用する。またFig.1では同時に $h > 30\text{nm}$ では電気二重層の重畳による斥力が現れている。この場合、水系で良く知られているDLVO理論に基づく指数関数近似を行うと、両表面の平均表面電位 ϕ_{av} は55mV、Debye長さは80nmと求められる。

この $h < 30\text{nm}$ における引力のメカニズムに対しては、いくつかの可能性が考えられる。1. 親水性表面に吸着したアルコール分子により表面が疎水化され、いわゆる疎水性長距離引力が作用している。2. 表面近傍に局在化した水の架橋により引力が作用している。3. 表面では水とアルコール分子がそれぞれ局在化しており、これに伴い両表面の電位が相違し、ヘテロ凝集引力が作用している。

上記のうち、3. ヘテロ凝集引力についての検討結果を次に示す。表面電位が ϕ_1 および ϕ_2 である二表面間の電気二重層相互作用力 F_L は次式で示される。

$$F_L = \pi \epsilon \kappa R [(\phi_1 + \phi_2)^2 \exp(-\kappa h) /$$

$$(1 + \exp(-\kappa h)) - (\phi_1 - \phi_2)^2 \exp(-\kappa h) / (1 + \exp(-\kappa h))] \quad (1)$$

ϵ は溶媒の誘電率、 R は粒子半径、 κ はDebye長さの逆数である。90% 1-プロパノール溶液の比誘電率は25である。ここで便宜的に $(\phi_1 > \phi_2)$ としてEq.(1)により計算すると、Fig.8に実線で示したように、同じ $\phi_{av} = 55\text{mV}$ の場合でも ϕ_1/ϕ_2 の値によっては、相互作用力が表面近傍でvan der Waals引力を計算に入れなくても引力的になることがわかる。図中の点線は、 $\kappa = 0.0013\text{nm}^{-1}$ の場合で試算した結果であり、 κ 値すなわち溶液条件によっては完全に引力的になる可能性があることを示唆している。

・非水溶媒中における付着力に対する水分および界面活性剤吸着の影響

非水溶媒中におけるコロイド粒子は、塗料やインク等の最終製品をはじめ、中間製品としても多くの工業プロセスで用いられている。これらの非水分散系においては、経験的に界面活性剤などを添加し、安定化して使用される。これらの粒子の挙動を決定づける粒子表面間力の本質的なメカニズムや界面活性剤の役割についての詳細な理解はまだ不十分な状態にある。これまでの研究により、吸湿したシクロヘキサン中では水分の凝縮によると考えられる非常に大きな付着力が働くことを明らかにしている3)。本研究では、吸湿シクロヘキサン中における近距離の表面間力に対する非イオン性界面活性剤の親水度すなわちHLB値 (Hydrophile-Lipophile Balance) による影響を検討した。

【実験】

シクロヘキサンと水とを混合して一晩放置した上澄み液を吸湿シクロヘキサンとした。用い

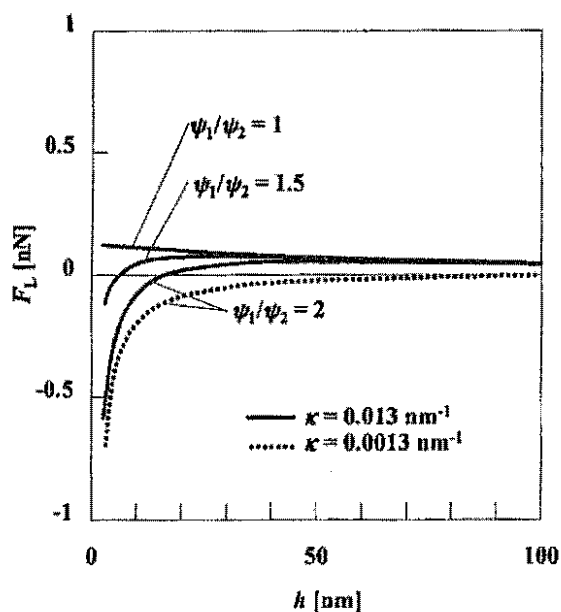


Fig.8 Eq.(1) で推算される粒径 $4.1\mu\text{m}$ 球形粒子—平板間の引力相互作用 (比誘電率25、平均表面電位55mVの場合)

Table 1 用いた界面活性剤

surfactant	symbol	HLB
polyoxyethylene(n*=2)nonylphenyl ether	PhE2	4.5
polyoxyethylene(n=5)nonylphenyl ether	PhE5	8.0
polyoxyethylene(n=10)nonylphenyl ether	PhE10	16.5
polyoxyethylene(n=20)nonylphenyl ether	PhE20	20.0

*n indicates the number of oxyethylene group.

た界面活性剤はTable1に示すように、親水基の長さが異なるポリオキシエチレンアルキルノニルフェニルエーテルである。表面間力の測定は原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、AFM探針—雲母板間で行った。

【結果と考察】

Fig.9は種々の溶液中における付着力の界面活性剤濃度 C_s 依存性を示す。付着力は、界面活性剤を含まない場合の値 F_{ad0} に対する相対値で示してある。 C_s の値の増加とともに付着力は減少するが、この減少はHLB値の増加とともに低濃度で起きることがわかる。

Fig.10はHLB値の最も小さいPhE2およびHLB値の大きいPhE10の場合において付着力が十分低下した条件での雲母板表面のAFM像及び接近時フォースカーブを示す。PhE2の場合

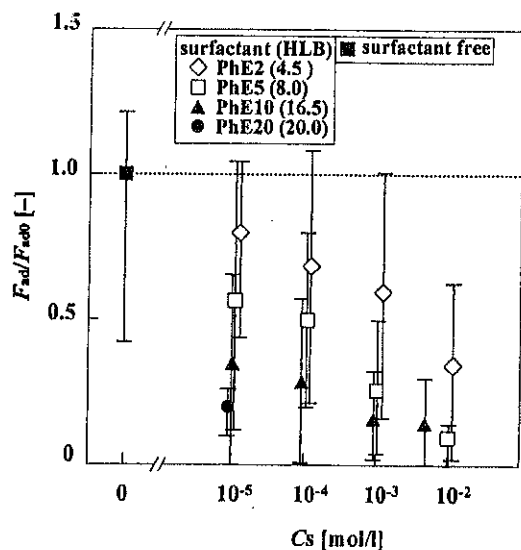


Fig.9 種々の界面活性剤・シクロヘキサン溶液中における付着力の界面活性剤濃度依存性

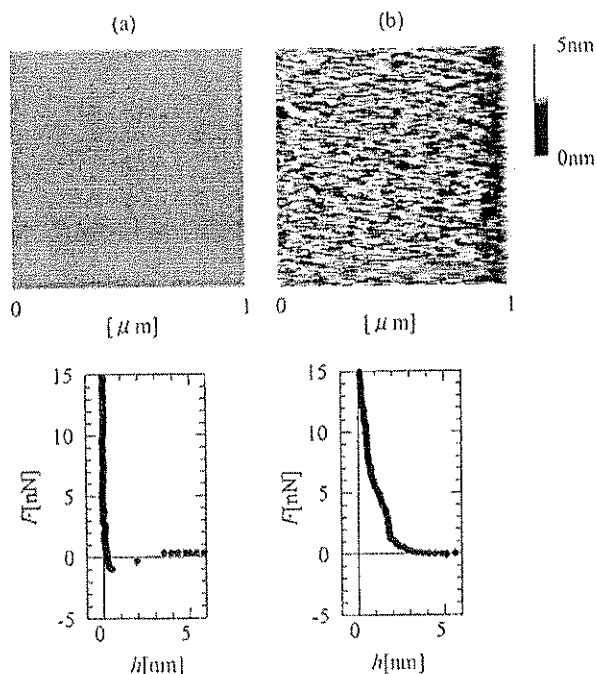


Fig.10 界面活性剤・シクロヘキサン溶液中における雲母板表面のAFM像及び接近時フォースカーブ (a: PhE2 $C_s = 10^{-2}$ mol/l, b: PhE10 $C_s = 5 \times 10^{-3}$ mol/l).

合には像に凸凹はほとんどみられず、またフォースカーブも van der Waals力によると思われるジャンプ以外は目立った特徴は見られない。界面活性剤を含まない場合にも同様の像とフォースカーブが得られた。このフラットな表面は、界面活性剤が親水性になるとともに凸凹が現れはじめ、PhE10の場合は明らかに表面に何かが吸着していることを示唆する乱れた像が得られた。またフォースカーブからも吸着物によると思われる近距離斥力が得られた。この表面への吸着性は界面活性剤の親水性が高い場合に著しい。

これらの結果は、界面活性剤の親水度により付着力の低減メカニズムが互いに異なることを示している。すなわち、親油性の界面活性剤は水分をバルク中にとどめて水の架橋を防止するのに対し、親水性のものはバルク中の水分とともに表面に吸着し固定化して水の架橋を防止することにより付着力を減少させると考えられ

る。

今後の研究の見通し

本研究の成果として、溶液中における界面の吸着構造や表面電荷の局在性、また疎水性相互作用等による表面間力の特異性について、数多くの知見を得ることができた。

界面構造は、微粒子の安定性や表面への付着を考えるにきわめて重要である。本研究で対象とした、水溶液系における電荷のヘテロ性や親水性のヘテロ性がそれぞれ表面間力に及ぼす動的な挙動以外にも、たとえば、電池をはじめとして、エネルギー移動を伴う系における界面構造を考えることも重要である。特に非水溶媒系においては、色素増感太陽電池や有機ELディスプレイなどの新しい技術も期待されている。したがって、得られた物理的な知見を元に、反

応化学や電気化学等のエネルギー移動を伴う系に関する研究への適用および進展が期待される。

参 考 文 献

- 1) Y. Kanda et. al., Colloids and Surfaces A 139, 55-62 (1998).
- 2) Y. Kanda et. al., J. Colloid Interface Sci. 216, 394-400 (1999)
- 3) 神田ら, 粉体工学会誌, 38 (5), 316 (2001)

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・ T. Arita, Y. Kanda, H. Hamabe, T. Ueno, Y. Watanabe and K. Higashitani, "In situ morphology of cationic flocculants adsorbed on surfaces and their interaction forces investigated by atomic force microscopy", *Langmuir* 19 (17), 6723-6729 (2003).
- ・ M. Sakamoto, Y. Kanda, M. Miyahara and K. Higashitani, "Origin of long-range attractive force between surfaces hydrophobized by surfactant adsorption", *Langmuir* 18 (15), 5713-5719 (2002).

超微細はんだ粉体ペーストによるマイクロ接合の研究

Study on microjoint using solder paste with ultra fine powder

01131

研究代表者 群馬大学工学部 助手 莊 司 郁 夫 Ikuo Shohji

The influence of powder size in solder paste on the solder volume applied by paste printing has been examined. The applied solder volume increased with decreasing the average diameter of solder powder which are contained in the solder paste. The solder paste with fine solder powder easily caused a solder bridging failure between the electrodes for a fine pitch QFP (Quad Flat Package) after reflow soldering. The measurement value of the applied solder volume was good accordance with the approximate half of the calculated volume using the close-packed model in which the powder with the average diameter is close-packed in the opening space of the stencil.

研究目的

1980年代より開始され、現在の実装技術の主流たる表面実装技術¹⁾においては、ソルダペーストが使用される。ソルダペーストは、ソルダ粉とペースト状フラックスの混合物からなり、一般に、ソルダペースト中のソルダ粉は、球形粉が使用され、 $25\mu\text{m} \sim 42\mu\text{m}$ の範囲程度の粒度分布をもつものが使用される²⁾。従来、ソルダペーストは、表面実装部品の搭載用に、ペースト印刷法により、プリント配線板の電極上に供給されてきたが、搭載部品の小サイズ化およびファインピッチ化に対応すべく、平均ソルダ粉径が $15\mu\text{m}$ 程度のソルダペーストが開発され、フリップチップの搭載用にも使用されるようになってきた³⁻⁶⁾。また、最近では、半導体パッケージあるいはベアチップのバンプ形成用に、平均ソルダ粉径が $10\mu\text{m}$ 以下のものも検討されるようになってきている⁹⁾。そこで、本研究では、微細ソルダ粉を用いたペースト印刷技術の印刷特性を調査することを目的として、ソル

ダ粉径の異なるソルダペーストを作成し、表面実装部品搭載用電極上にペースト印刷を実施した。特に、ソルダ供給量に及ぼすソルダペースト中のソルダ粉径の影響について調査した。

研究内容及び成果

概要

1. 実験方法

本研究では、Table 1に示す3種類のソルダ平均粉径を持つSn-3.0mass%Ag-0.5mass%Cuのソルダペーストを準備した。ペースト印刷用基板として、 0.4mm ピッチおよび 0.3mm ピッチQFP(Quad Flat Package)および0603チップ搭載用のCu電極を有するFR-4基板を用いた。各Cu電極のサイズは、 0.4mm ピッチQFP、 0.3mm ピッチQFP、および0603チップ用電極部に対し、それぞれ、 $1.46 \times 0.19\text{mm}$ 、 $1.45 \times 0.13\text{mm}$ 、 $0.25 \times 0.33\text{mm}$ であった。また、Cu電極およびソルダレジストの平均厚みは、それぞれ、 $60\mu\text{m}$ および $52\mu\text{m}$ であった。

Table 1 Solder paste type.

Composition(mass%)	Spec. of diameter of powder	Average of diameter of powder (μm)	Flux content (mass%)
Sn-3Ag-0.5Cu	under $10\ \mu\text{m}$	8.2	10.5
	under $15\ \mu\text{m}$	11.3	10.5
	$25\text{--}42\ \mu\text{m}$	39.3	10.0

メタルマスクは、 $150\ \mu\text{m}$ および $120\ \mu\text{m}$ 厚のものを準備した。開口サイズは、 0.4mm ピッチQFPおよび 0.3mm ピッチQFP用パターンに対しては、電極サイズと同一サイズとし、0603チップ用電極部に対しては、 $0.23 \times 0.33\text{mm}$ とした。なお、スキージは、ウレタンゴム製スキージを使用した。

ソルダペースト印刷後の基板に対して、リフロー炉を用いて、リフローソルダリングを行っ

た。リフロー条件は、ピーク温度 224°C とし、 217°C (Sn-3Ag-0.5Cuの溶融開始温度) 以上の保持時間が29sであった。リフローソルダリング後に、ソルダリング部におけるブリッジやソルダボール¹⁾等のソルダリング不良の有無を評価した。更に、0603チップ搭載用電極に供給されたソルダ量を評価するために、測定顕微鏡を用いて、リフローソルダリングによって形成されたソルダバンプの高さおよび底辺部の直行す

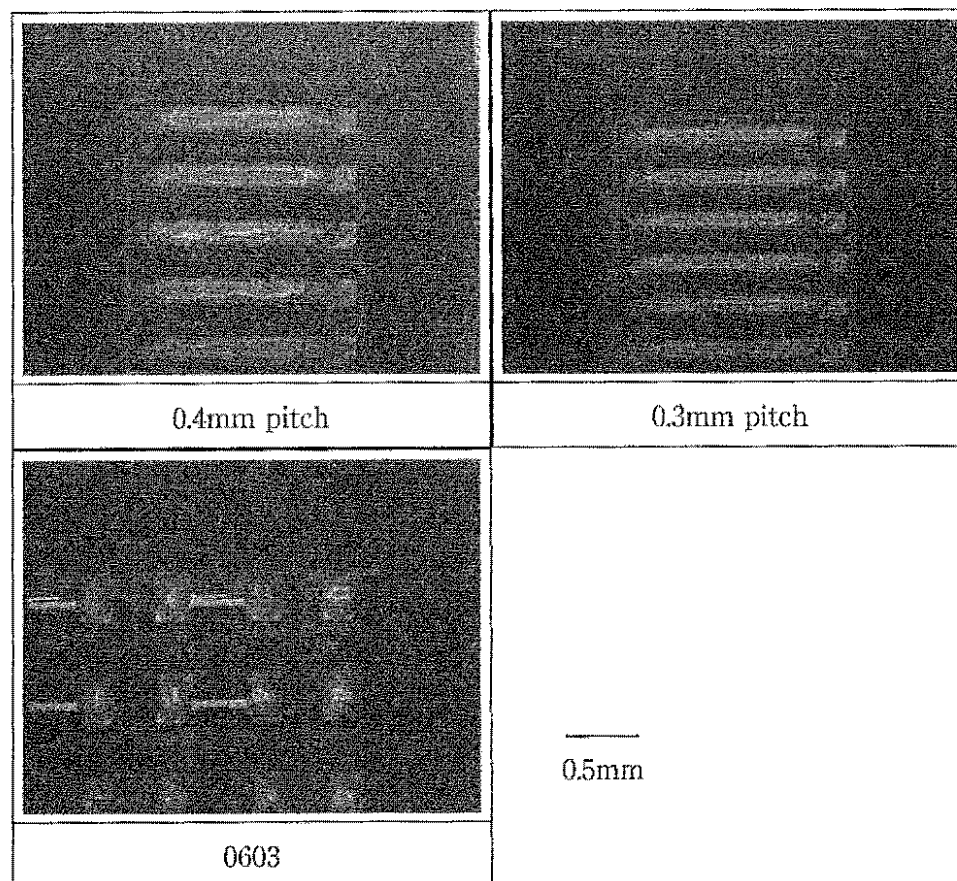


Fig. 1 General views after paste printing using solder powder with $8.2\ \mu\text{m}$ diameter (stencil thickness: $120\ \mu\text{m}$).

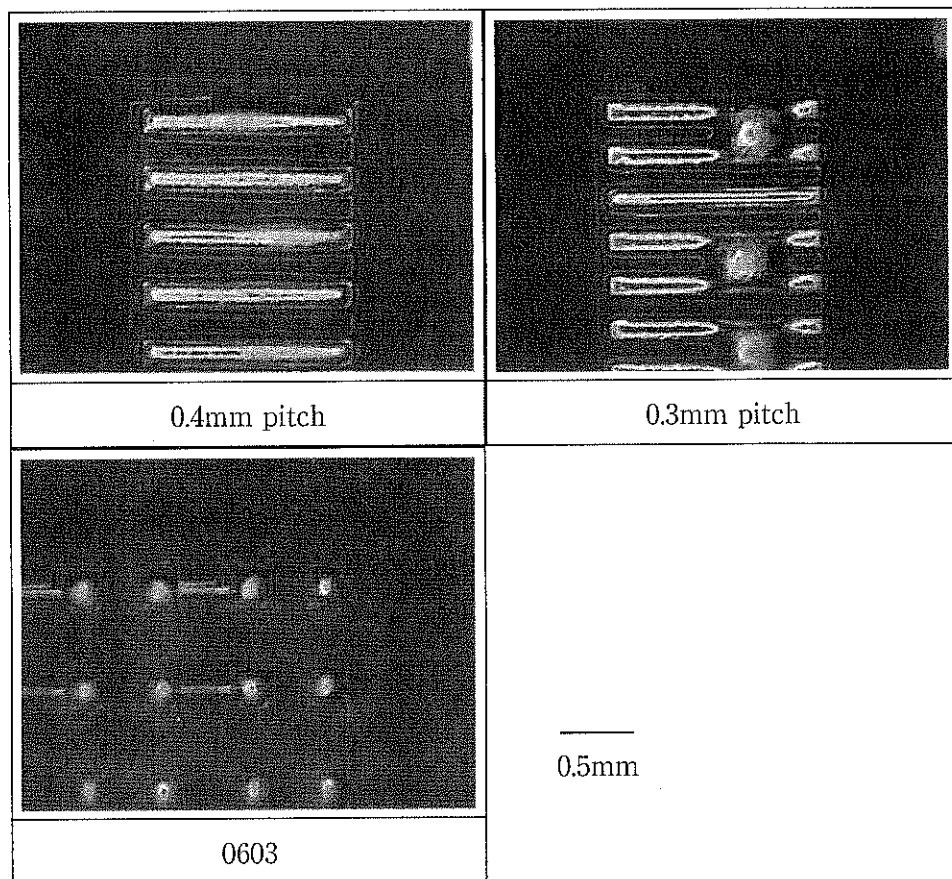


Fig. 2 General views after reflow soldering for the same site shown in Fig. 1.

る2方向の径を測定した。そして、ソルダバンプの形状を球の一部として近似することにより、供給ソルダ量を求めた。

2. 実験結果および考察

2.1 印刷結果

Fig. 1およびFig. 2に、 $120\mu\text{m}$ 厚のメタルマスクを用いて平均粉径 $8.2\mu\text{m}$ のソルダペーストを印刷した基板の印刷後およびリフローソルダリング後の同一箇所の外観観察像をそれぞれ示す。0.3mmピッチQFPの電極パターンにおいて、ブリッジの発生が認められた。Table 2

Table 2 Summary of inspection results after reflow soldering.

Stencil thickness (μm)	Diameter of powder (μm)	Pad pattern	Soldering results
150	39.3	0.4 mm pitch	○
		0.3 mm pitch	○
	11.3	0.4 mm pitch	×
		0.3 mm pitch	×
	8.2	0.4 mm pitch	×
		0.3 mm pitch	×
120	39.3	0.4 mm pitch	○
		0.3 mm pitch	○
	11.3	0.4 mm pitch	○
		0.3 mm pitch	○
	8.2	0.4 mm pitch	○
		0.3 mm pitch	×

○ : No bridge, × : Bridge

に、リフロー溶ダリング後のブリッジ発生の有無をまとめた。メタルマスク厚 $120\mu\text{m}$ の場合には、平均粉径 $8.2\mu\text{m}$ の溶ダペーストを 0.3mm ピッチQFP電極に供給した試料においてのみ、ブリッジの発生が認められたが、メタルマスク厚が $150\mu\text{m}$ の場合には、平均粉径 $11.3\mu\text{m}$ 以下の溶ダペーストを用いると 0.4mm および 0.3mm ピッチQFPのいずれの電極パターンにおいてもブリッジが発生するようになった。これは、メタルマスク厚の増加に伴い、供給ペースト量が増えるため、ブリッジが発生しやすくなったものと考ええる。また、微細粉末を用いたほうが、ブリッジの発生が起きやすくなる傾向を示すのは、後述するように、平均粉径の減少に伴い、供給はんだ量が増加することに起因するものと考ええる。

2.2 ソルダ供給量

Fig. 3は、0603チップ搭載用電極パターン上に供給された溶ダ量と、溶ダペースト中の平均粉径との関係を示す。Fig. 3より、溶ダペースト中の平均粉径が減少すると、供給される溶ダ量はメタルマスク厚が $120\mu\text{m}$ および $150\mu\text{m}$ いずれの場合にも、増加する傾向を示すことがわかる。

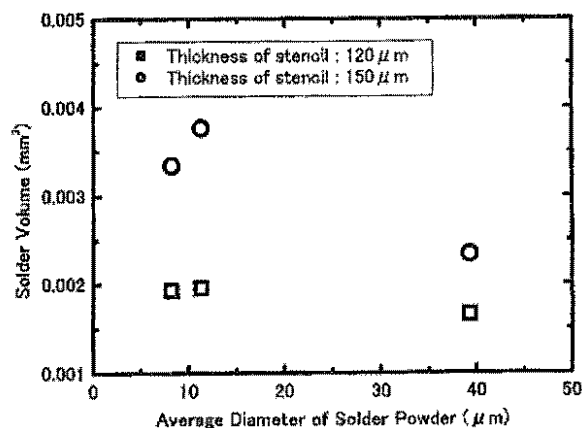


Fig.3 Relationship between the solder volume applied on the electrode for the 0603 chip and the average diameter of powder in solder paste.

平均粉径と溶ダ供給量との関係性を評価するために、2つのモデルを用いて考察を行った。モデル1は、簡易的な供給量評価法であり、溶ダ供給量は、メタルマスクの開口部体積に、溶ダペースト中における溶ダ粉末の体積比を乗じた式にて与えられる。本研究では、Sn-3Ag-0.5Cu溶ダおよび溶ダペースト中のフラックスの比重をそれぞれ 7.4g/cm^3 および 1g/cm^3 として体積比を求めた。また、モデル2では、平均粉径を持つ溶ダ粉をメタルマスクの開口空間中に、剛体球の最密充填モデルに従って配置し、充填個数より溶ダ供給量を求めた。

両モデルにより評価した溶ダ供給量と平均粉径との関係を、Fig. 3に示した測定値と共に、

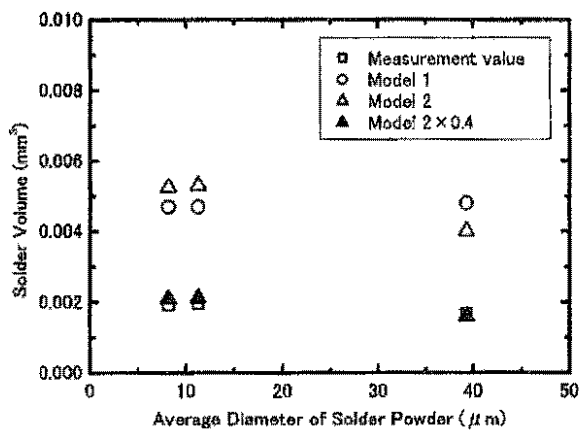
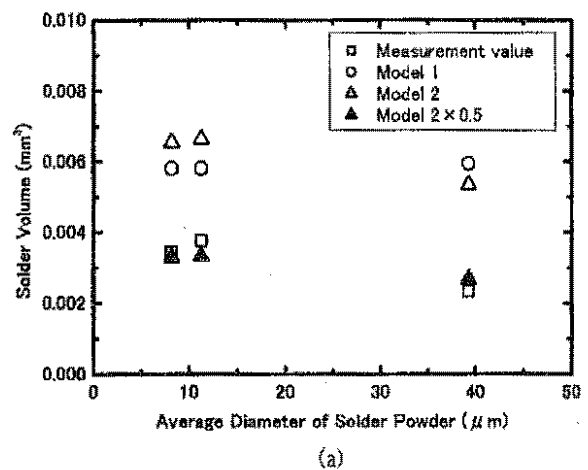


Fig.4 Evaluation results for applied solder volume using model 1 and model 2.
(a) Stencil thickness : $150\mu\text{m}$,
(b) Stencil thickness : $120\mu\text{m}$.

Fig. 4に示す。Fig. 4より、モデル1による評価法では、供給ソルダ量はソルダペースト中のフラックス含有量に依存して変化するため、平均粉径に対しては、ほとんど変化は認められず、本研究で得られた傾向とは一致しないことがわかる。一方、モデル2によるソルダ供給量の評価値は、その値は測定値よりも大きくなるものの、傾向的には、測定値と同様の傾向、すなわち平均粉径の減少に伴い、ソルダ供給量が増加する傾向を示した。更に、メタルマスク厚が150 μm および120 μm のいずれの場合においても、モデル2から得られるソルダ供給量におよそ1/2程度の補正係数を乗じることにより、測定値とモデル2による計算値は、良い一致を示すことが明らかとなった。

4. 結言

本研究では、微細ソルダ粉を用いたソルダペーストの印刷特性を調査することを目的として、ソルダ粉径の異なるソルダペーストを用いて、ソルダ供給量に及ぼすソルダペースト中のソルダ粉径の影響について調査した。その結果、平均ソルダ粉径が減少すると、供給ソルダ量は増加する傾向を示すことが明らかとなった。この傾向は、平均粉径を持つソルダ粉をメタルマスクの開口空間中に、剛体球の最密充填モデルに従って配置するモデルを利用して供給ソルダ量を評価することにより、解釈が可能となることが明らかとなった。

今後の研究の見通し

本研究では、平均ソルダ粉径の異なるソルダペーストを用いて、ソルダ供給量に及ぼすソルダペースト中のソルダ粉径の影響について調査し、平均ソルダ粉径の減少に伴い、供給ソルダ量が増加する傾向を示すことを実験的に明らか

にした。この成果は、超微細粉を用いることにより、同一開口サイズのマスクを使用する場合には、ソルダの供給体積を増加させることができる可能性を示唆している。今後は、トポロジーシミュレーション等により、最適粉径分布と供給量との関係を調査し、各種電子実装技術に使用される超微細粉末製品の最適設計手法の確立を目指して、研究を遂行する予定である。

文 献

- 1) 標準マイクロソルダリング技術：(社)日本溶接協会 マイクロソルダリング教育委員会、日刊工業新聞社、(2002).
- 2) John H. Lau and Yi-Hsin Pao: Solder Joint Reliability of BGA, CSP, Flip Chip, and Fine Pitch SMT Assemblies, McGraw-Hill, (1997).
- 3) K. Gilleo: Area Array Packaging Handbook, McGraw-Hill, (2001).
- 4) S. Fujiuchi and K. Toriyama: Collective Screen Printing for Carrier Bump and SMT Pads, Proc. of IEMT Symposium, (1995) pp.109-112.
- 5) 鳥山和重, 藤内伸一, 折井靖光: ペースト印刷法によるフリップチップ接合技術の開発, Proc. of Mate'99, (1999) pp.177-182.
- 6) 笠原智彦, 澤和憲, 高橋義之, 大野隆生: マイクロ接合の現状と予測, 第33回マイクロ接合研究委員会 ソルダリング分科会資料, (2002) pp.39-49.
- 7) 杉本孝一, 長村光造, 山根壽己, 牧正志, 菊池潮美, 落合庄治郎, 村上陽太郎: 材料組織学, 朝倉書店, (1991).

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) 荘司郁夫, 白鳥祐司, 宮崎誠: ソルダ供給量に及ぼすソルダペースト中の平均粒径の影響, エレクトロニクス実装学会誌 7, [1], pp.62-66 (2004)

ナノ粒子分散粉末を用いた耐摩耗性 セラミックスの開発

Development of wear resistant ceramics fabricated from the
powders containing nano-dispersed particles.

01132

研究代表者 高岡短期大学 産業造形学科 教授 野瀬 正 照 Masateru Nose

共同研究者 高岡短期大学 産業造形学科 教授 横田 勝 Masaru Yokota

We tried to fabricate self-lubricant composite ceramics consisting of transition metal nitride (TiN or ZrN) matrixes and hexagonal boron nitride (h-BN) dispersions. Mixture powders were milled with a planetary ball mill for not more than 180ks. X-ray diffraction patterns for the mixed powder showed that h-BN powder was finely grounded smaller than a submicron level and dispersed by the milling for longer than 36ks. The pulse current pressure sintering (PCPS) method was employed in order to consolidate the mixed powders. Relatively high density consolidation of more than 90% for single ZrN (or TiN) compact was obtained from the sintered compact of ZrN + 5mass % h-BN powders milled for 180ks. The hardness of the sintered compacts decreased with the addition of BN of more than 5 mass%. This result suggests that the sintering of mixed powder could be strongly inhibited by the addition of h-BN.

Sliding friction tests between sintered compacts of composite ceramics and SUJ-2 steel ball were performed using a ball-on-disc apparatus, in order to estimate the tribological characteristics of sintered compacts by the friction coefficient evolution. Only a 5% addition of h-BN into the ZrN matrix showed a marked decrease in the friction coefficient to about 0.2, preventing adhesive wear. The sintered compact of ZrN-5 mass% h-BN powders milled for 180ks maintained low friction coefficient for two-times longer compared to the sintered compact of ZrN-5 mass% h-BN mixed powders. However, the friction coefficient of the former compact increased rapidly over the sliding distance of 30m. This is attributed to the dislodgement of h-BN particles from the surface of the sintered compact. This result indicates that finer dispersion of h-BN particle under the range of nanometer size is essential to sustain the self-lubricant effect for longer time to be practical.

研究目的

機械部品においては材料間の潤滑を考慮することは重要である。潤滑油やグリースが使用できない場合には固体潤滑剤が用いられる。固体潤滑剤は主に粉末や薄膜の形で使用されること

が多いが、その永続的補給が問題となるために、金属マトリックス中に固体潤滑材を分散した複合材の研究がすでに行われている。金属の代わりにセラミックスをマトリックスとし、固体潤滑剤を分散させた複合セラミックスができれば、その応用範囲は金属複合材に比べて格段に

広がるものと期待される。

一方、遷移金属窒化物を含むセラミック粉末は難焼結材であるため、HIPやホットプレスなどを用いて焼結体を作製する試みが行われてきた。さらに、近年パルス通電加圧焼結法（以下、PCPS法）の登場により、窒化チタン、窒化クロム、窒化珪素、窒化モリブデンなどの焼結に関する研究が盛んに行われるようになってきた。遷移金属窒化物は金属に近い比抵抗を有することから、粉末自体に電流が流れるだけでなく、粉末粒子同士の接触点で数千度の高温が発生するために、セラミックスの焼結においても難焼結金属粉末と同様に大きな効果が得られることが期待される。

また、粉末冶金法では原料粉末の混合により種々の成分を容易に添加することができるという利点があり、粉末冶金法を用いて金属マトリックス中に固体潤滑材を分散した複合材を製造する研究が既に行われている。分散させる固体潤滑材には MoS_2 やh-BNなどが知られているが、通常の金属をマトリックスとする場合、固体潤滑材の耐熱温度以下でマトリックスの軟化や酸化が生じる。このような複合セラミックスの合成に関しては、気相反応法による Si_3N_4 -hBN複合粉体の焼結に関する報告以外にはあまり見られない。

そこで、金属に比べてより高温での使用が可能なセラミックス中に六方晶系窒化ホウ素（hexagonal Boron Nitride、以下h-BN）を分散させた複合セラミック材の粉末冶金法による製造の可能性を検討した。著者らは遷移金属窒化物であるTiNあるいはZrN中にh-BNをメカニカルミリング法（MM法）により分散させた複合粉末をPCPS法によって焼結することを試みた。

研究内容及び成果

[概要]

粉末冶金法では原料粉末の混合により種々の成分を容易に添加することができるという利点があり、粉末冶金法を用いて金属マトリックス中に固体潤滑材を分散した複合材を製造する研究が既に行われている。分散させる固体潤滑材には MoS_2 やh-BNなどが知られているが、通常の金属をマトリックスとする場合、固体潤滑材の耐熱温度以下でマトリックスの軟化や酸化が生じる。セラミックスをマトリックスとし、固体潤滑剤を分散させた複合セラミックスができれば、その応用範囲は金属系複合材に比べて格段に広がるものと考え、本研究を実施した。

低摩擦・高硬度セラミック材として遷移金属窒化物であるTiN、ZrNあるいはCrNと六方晶系窒化ホウ素（h-BN）との複合セラミック材を選び、メカニカルミリング法（MM法）によりh-BNを分散させた複合粉末を作製し、それらをパルス通電加圧焼結（PCPS）法によって焼結した。得られたバルク材の硬度、密度、摩擦係数、結晶構造、微細組織、分散状態などをそれぞれビッカース硬度計、アルキメデス法、ボールオンディスク型摩擦摩耗試験機、X線回折装置、走査型電子顕微鏡、電子プローブX線マイクロアナライザーなどを用いて調べた。

まずPCPS法によるTiNおよびZrN単体の焼結条件を検討した結果、2073K、80MPaの焼結条件で、相対密度はTiN：96.5%、ZrN：99.6%、ビッカース硬度はTiN：1200、ZrN：1450の値を得た。またCrN単体の焼結に関しては、焼結温度、加圧力を種々調節して焼結条件を検討したが、完全な焼結体を得ることができなかった。ついで固体潤滑剤にh-BNを選び、TiNおよびZrNに対する混合条件および混合粉末の焼結条件を検討した。その結果、TiNある

いはZrNとh-BN（5%）との混合粉末をメカニカルミリングしたところ36ks以上のミリングで粉末のX線回折パターンからh-BNピークは消失し、h-BN粉が微細化することが明らかとなった。またMM法により遷移金属窒化物粉にh-BN粉を混合する場合、混合割合が5%を超えると焼結が阻害され硬度も急激に低下することがわかった。他方、メカニカルミリング時間は長いほどh-BN粒子の分散性は向上するが、同時に母材セラミック粉末が微細化してしまい、焼結性が低下するので、180ks（50時間）程度が適当であることが明らかになった。そこで、180ksのミリングにより5%h-BN粉を混合したTiNあるいはZrN粉末の焼結体では、SEM観察でその粉末粒子が確認できないほどh-BN粉末は微細に分散し、相対密度、ビッカース硬度ともに単体セラミックの90%以上の値が得られた。この結果からメカニカルミリング処理によるh-BN粉の微細化と分散化が複合セラミックス作製のために有効な方法であることが明らかになった。

つぎに、得られた複合セラミックの機械的性質を調べた。180ksのミリングを施した5%h-BNの焼結体の硬度はZrN単体のそれに近い1300、密度は 6.3g/cm^3 （相対密度=92%）の値が得られたが、h-BNの混合割合が5%を超えると焼結が阻害され硬度も急激に低下することが分かった。また微細組織を調べたところ、180ksのミリングにより5%h-BN粉を混合したZrN粉末の焼結体では、h-BN粉がサブミクロン程度に微細化・分散化されることが明らかになった。さらに、ZrNベースのセラミック材とクロム鋼（SUJ-2）製ボールとの摩擦特性を詳細に調べた。ZrN粉末だけ、あるいは、ZrN粉末に5mass%のh-BNを単に混合した粉末を同条件で焼結した試料もそれぞれ作製し、本研究の試料と比較した。その結果、h-BNを含まな

いZrN焼結体では摩擦試験開始後すぐに摩擦係数の急激な上昇が見られた。単純混合粉末の焼結体では、クロム鋼の凝着を防止する自己潤滑性が摩擦試験初期に見られたものの、低摩擦係数の持続距離（時間）は短かった。MM粉末から作製したZrN・5%h-BN複合セラミックスは、クロム鋼との摩擦摩耗試験で0.2～0.3の低い摩擦係数を示し、最も長く潤滑性を示した。ただし、MM粉末から焼結した複合セラミックスでも摺動距離が30mを超えると摩擦係数の急激な上昇が見られた。その原因として、セラミックス表面のh-BNの脱落が考えられる。したがって、実用的なレベルにまで固体潤滑剤の効果を持続させるにはナノオーダー以下にまでその微細化・分散化し、強固な複合組織を実現する必要があると考えられる。

[本文]

本文は添付の別刷り2報に代えます。

今後の研究の見通し

以上述べてきたように、本研究の結果、h-BNを微細に分散させた遷移金属窒化物セラミック材は高硬度と低摩擦係数の両者を同時に実現できる有望な材料であることが明らかになった。

今後は、メカニカルミキシングあるいはメカノフュージョンなど、マトリックス粉末と固体潤滑材粉末の粉砕・分散工程におけるエネルギーの増大を図り、固体潤滑材粉末の更なる微細化とマトリックス粉末粒子中への分散化を図ることにより、実用的に十分な固体潤滑性能を有する材料が得られるものと考えられる。

本助成金による主な発表論文・著者名

研究発表

(1) 学会誌等

- ・野瀬正照，長柄毅一，鈴木宏章，富田正吾，横田勝，野城 清：
「PCPS法による遷移金属窒化物とh-BNとの複合セラミックスの作製」
粉体および粉末冶金，Vol. 49 (2002)，p.922-927
- ・野瀬正照，鈴木宏章，長柄毅一，富田正吾，横田 勝，野城 清
「PCPS法により作製したZrN-hBN複合セラミックスと摩擦摩耗特性」
粉体および粉末冶金，Vol. 49 (2002)，p.915-921

(2) 口頭発表等

- ・野瀬正照，富田正吾，長柄毅一，横田 勝
「パルス通電加圧焼結によるMeN/h-BN (Me = Ti,Zr,Cr) 複合材の作製」
粉体粉末冶金協会講演平成13年度春季大会
2-55B 2001.5.23 (水)
- ・野瀬正照，長柄毅一，富田正吾，鈴木宏章，横田勝，野城清
「パルス通電加圧焼結法で作製したZrN-hBN複合セラミックスの組織と機械的性質」
粉体粉末冶金協会講演平成14年度春季大会
4-21A 2002. 5. 28 (火)
- ・野瀬正照，長柄毅一，富田正吾，横田勝，佐治重興，野城清
「パルス通電加圧焼結法により作製した複合窒化物焼結体の機械的性質」
日本金属学会2001年秋期大会 2001年9月24日(月)

環境浄化用セラミックス多孔質体の燃焼合成

Development of combustion synthesized porous ceramic materials
for environmental cleaning

01133

研究代表者 大阪産業大学教養部 教授 山田 修 Osamu Yamada

Present research purpose is to develop the material with excellent characteristics using the combustion synthesis method and to construct new process for environmental cleaning. Porous $\text{TiO}_2\text{-xN}_x/\text{TiC}$ layered ceramics showed not only effect of the visible light photocatalyst, but also the decolorization action of colored resin, the separation effect of oil and water and the reducing effect of the turbidity. Ceramic catalyst which dispersed the metal can be synthesized by combustion synthesis process. When the ceramic catalyst dispersing silver put in the water, the silver ion is discharged and the water including silver ion showed the disinfectant factor.

研究目的

現在直面している地球規模での環境問題は、その進行が緩慢なために対応が遅れがちになりやすい。それらの中でも、すでに大きな社会的問題になっている有害物質による水質汚濁や、ダイオキシンによる大気や土壌汚染などの防止対策は急務である。これらの環境汚染問題を解決する一方策として、光触媒機能や耐熱性・耐薬品性に優れた高機能セラミックス多孔質体の低コスト製造方法を早急に開発して、広く活用することが重要である。

今回、燃焼合成テクノロジーを活用することによって、表面層には光触媒機能を有する半導体 TiO_2 セラミックス、内部層には軽量・耐熱・耐薬品性を有する導電性 TiC セラミックスからなる多層セラミックス多孔質体を開発することが出来た。そこで、河川・湖沼などの水質浄化、ダイオキシン類を含む有害物質の無害化技術などを含む「水および大気的环境浄化」を

目的とした研究を実施した。

この他にも、燃焼合成は化合物を構成する元素混合体の一端を強熱することにより放出される生成熱を有効に利用するため、外部加熱が着火を除いて全く不要であり、秒単位で瞬間製造されることや、50%以上の空孔率を有する高機能多孔質体を製造できるなど優れた特徴を有しており、上述の環境浄化用としての利用はもとより、人工骨や人工関節などの生体材料への適用や、軽量・耐熱を活かした航空宇宙材料としての利用も検討している。

研究成果の概要

1. はじめに

21世紀は環境の時代と言われるように、20世紀までの科学の発展と同時に有限な地球資源や環境の破壊を引き起こしたという反省に立って、新しい価値観や環境技術が求められている。近年の環境問題は、大気・水・土壌といった複

合汚染を解決する必要がある、単一技術ですべて対応できなくなっている。ダイオキシン・ NO_x ・ SO_x ・ディーゼル排気微粒子（DPM）による大気汚染を初めとして、窒素・リンなどによる水の富栄養化、有機塩素化合物・重金属・有機溶媒などによる土壌汚染など広範囲にわたっている。

それら環境技術の一つとして、1967年の本多・藤嶋効果の発見に端を発する光半導体電極法による水の光分解から始まった TiO_2 の利用は、「水素エネルギー」のみに止まらず、光触媒反応という機能によって生み出される水酸化ラジカル等を利用した「分解」効果や、1995年の「超親水性」現象の発見により、さまざまな用途開発に着手する契機となった。

当研究室では1983年以来、セラミックスに代表される新素材を、瞬間的に製造する燃焼合成に関する研究を行ってきた。この研究成果の一つとして、燃焼合成を空気中で行った場合は、ペレット表面が光触媒作用を示すオキシナイトライド $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ 半導体層を形成し、内部層は TiC 、 TiB 、 TiB-TiN 、 TiB-TiC 等の導電体層からなる、多層セラミック多孔質体を得られている。このような表面に光触媒層を有するセラミック多孔質体は、環境浄化用として用いることができるため、それらの実験結果について報告する。

2. 燃焼合成とセラミック多孔質体の特性

2.1 燃焼合成について

一般的に燃焼した後は、何らかの化合物が合成される。例えば木材を燃やした場合には二酸化炭素や水蒸気が形成されるが、ガス状態で放散し固相としては得られない。一方、物質合成の立場から燃焼を見た場合、もし生成物が気化せず固相として得られるならば、経済的で効率の良い化合物合成方法となる。なぜなら与えな

ければならないエネルギーは着火の時だけであり、一度燃焼反応が起こると自発的に進行するため、合成に際して通常行われる電気炉等を用いた外部加熱が不要になるためである。また、燃焼は高速反応であるため、化合物が秒単位という短時間で合成される。

このように「燃焼合成」は燃焼反応の一種であるが、従来の気相を主体とした燃焼と区別するため、化合物が凝縮相（固相）として得られる場合の燃焼を特に指している。燃焼合成の中で、原料の一つとして窒素や炭素、ホウ素、珪素を用いた場合には、窒化物や炭化物、ホウ化物、珪化物といった、いわゆる高融点非酸化物セラミックスが得られる。またアルミニウムを用いた場合はアルミナイドと総称される金属間化合物となり、遷移金属同士では形状記憶合金として有名な NiTi 等が含まれる。このように化学反応熱を有効に利用して、構成元素の粉末混合体から化合物を直接合成する燃焼合成法により、すでに300種類以上の化合物が合成されている。

2.2 燃焼合成で得られるセラミック多孔質体の特性と適用分野

燃焼合成で得られるセラミック多孔質体は非酸化物セラミックスの場合が多く、一般的に広く用いられている酸化物セラミックスには無い以下のような優れた特性を有する。

1) 導電性セラミックス：現在、材料として使われるセラミックスの大半は酸化物であり、その多くは半導体か絶縁体であるため、電気伝導性に優れたセラミックスはほとんど存在しない。本セラミックスは、炭化物（カーバイド）、ホウ化物（ボライド）、窒化物（ナイトライド）などの非酸化物セラミックスから構成され、その最大の特性は酸化物セラミックスには無い、金属並の良好な「導電性」を

有することである。

- 2) 多孔質セラミックス：このセラミックス多孔質体は、気孔率が50%以上であり、平均細孔径が50ミクロン以下の連続した空孔を有している。密度は 1.7g/cm^3 であり、金属Mgよりも軽い。製造方法として燃焼合成という 2000°C 以上の高温反応を用いるため、高融点セラミックスの一部が熔融して、セラミック同士が融着した特異な3次元網目構造を示す。高温反応により滑らかな壁面を持つ細孔がつながる結果、多孔質セラミックスが優れた毛細管現象を示し、各種液体を高速で吸い上げるといった特性を発現する。
- 3) 耐熱性・耐食性セラミックス：セラミックスは金属等と比較して、耐熱性や耐食性・耐薬品性に優れた特性を有する。本セラミックス多孔質体はTiC(炭化チタン)より構成され、切削加工に用いられるセラミックチップの主要構成成分となっていることから分かるように、WC(タングステンカーバイド)と並んで、高硬度で優れた耐熱性を示す。これ以外にもホウ化物、窒化物などの非酸化物セラミックスは、酸化物セラミックスに無い優れた耐熱性・耐食性を有する新素材である。
- 4) 複合セラミックス：セラミック多孔質体を作成する方法として燃焼合成を用いるため、単一相化合物だけでなく、ハイブリッド型多層セラミック多孔質体や、金属等を複合した多孔質セラミックなどの多孔質体を合成すると同時に作成できる。例えば、表面に可視光光触媒作用を示す $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 層を有する多層TiCセラミック複合材料や、Cu・Au・Pt・Agなどを分散したサーメット材料など多彩である。

2.3 セラミック多孔質体の適用分野

以上の「導電性」+「高融点」+「多孔

質」+「複合化」という特徴を活かした分野として、1) 光触媒機能や微生物の併用による環境浄化システム、2) クラスタ変化する水質改良、3) ダイオキシン類分解の高温フィルターとして使用する大気浄化システム、4) 人工骨などの生体材料やポストゲノム時代を迎えての創薬用バイオリアクター、5) 軽量・耐熱・耐薬品性を活かした航空宇宙材料、6) 導電性、耐食性、耐熱性を活かした金属に代わる高性能電極板や高温ヒーター、7) 自動車排気ガス浄化用触媒および触媒担体、8) 高熱伝導率や大きな比表面積を活かした熱交換器など、広範な分野への適用が考えられる。本稿では、これらの中でも特に1) 環境浄化に関する実験結果を以下に述べる。

3. 実験結果と適用事例

3.1 多層セラミック多孔質体の内部構造

長年に渡り、燃焼合成研究を実施してきたが、その中でも特にTiC、TiB、TiB-TiN、TiB-TiC等のホウ化物や炭化物、窒化物を含むTi系非酸化物セラミックスに関する成果が豊富である。これらはいずれも式(1)～(4)に示されるように、原料粉末(TiとC、B、BN、 B_4C)を混合した後にその圧粉体ペレットを成形して、表面の一部を強熱して着火した後に秒単位で燃焼合成が完了して、目的の化合物が得られている。

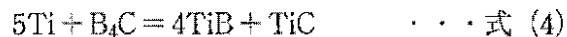


図1は、空气中でTi+C混合圧粉体の上部一端をアーク放電により着火した後に、自発的に燃焼波が伝播してTiCセラミックスが数秒で燃焼合成される様子を示したものである。燃焼

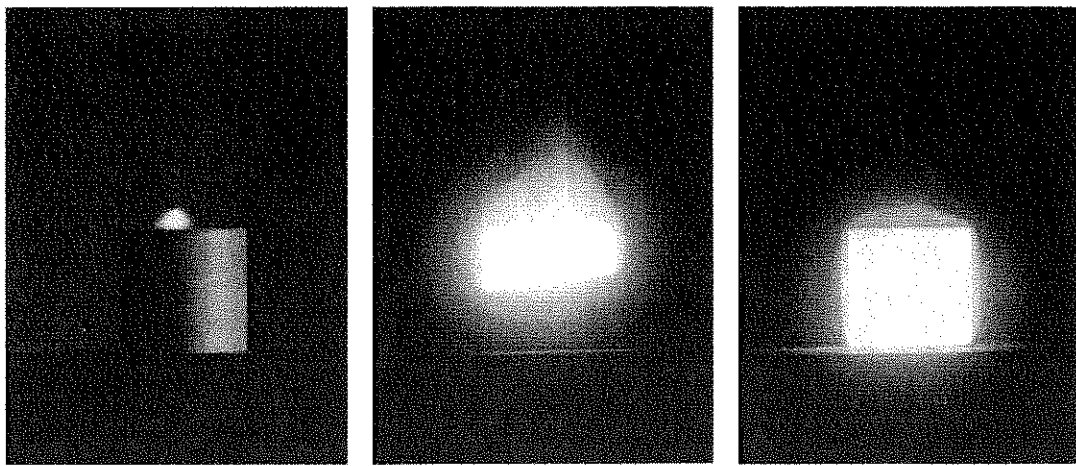


図1 TiCセラミックスの燃焼合成

合成後の化合物形状は図2に示されるように、ペレット形状を保持したものであり、内部微細構造は図3のように高い反応温度により高融点セラミックスの一部が熔融して融着した3次元網目構造を有する特異的な組織となる。図から分かるように、数ミクロン～数十ミクロンの連続した開気孔となっており、空孔率は40～60%程度である。これらの空孔率は、反応温度や混合圧粉体の充填密度を替えることによって制御が可能である。得られた多層セラミック多孔質体の概略構造を図4に示した。表面層は酸素原子の一部が窒素原子に置換されたオキシナイトライド $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ となっており、内部に向かって酸素・窒素とも減少する、いわゆる傾斜機能材料である。このためXを数値として

求めることが困難であるが、表面色が TiO_2 に由来する純白色でなく、黄色味を帯びていることから酸素欠損型になっていると推定される。一方、内部層は導電性のTiCから成っており、

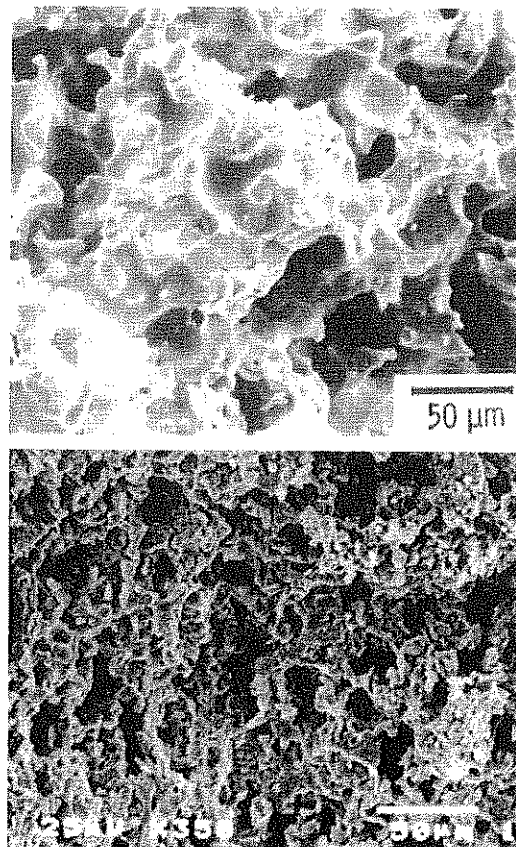


図3 セラミック多孔質体内部の微細構造
(高温反応による特異な3次元網目構造を示す)

上：圧粉体充填密度が小さい場合
下：圧粉体充填密度が大きい場合

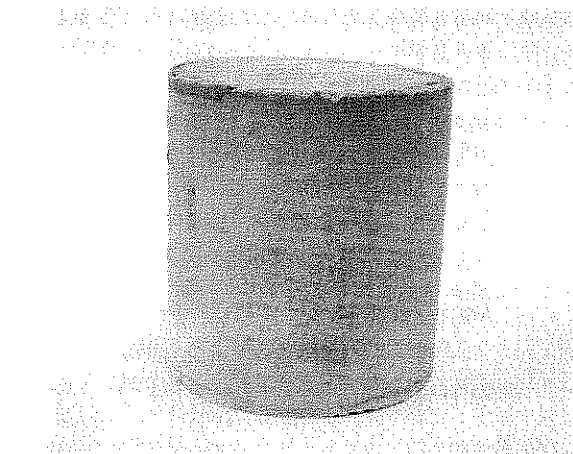


図2 燃焼合成により得られた多層セラミック多孔質体の外観

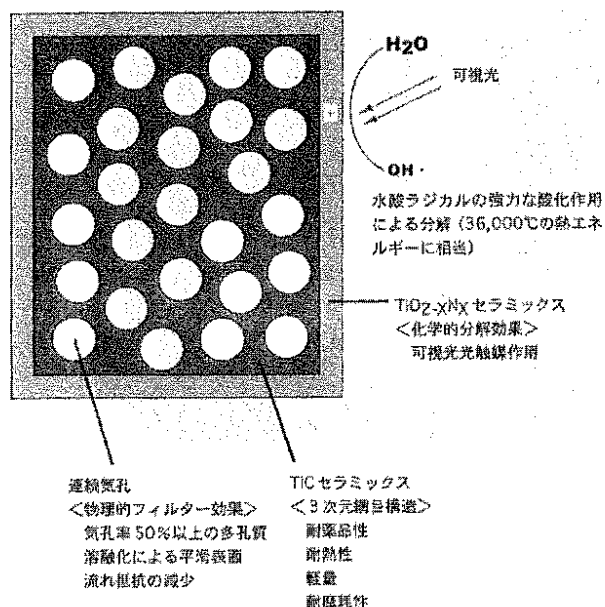


図4 多層セラミック多孔質体の構造と特徴

TiO₂-xN_x/TiCと表せる多層セラミックス多孔質体である。

3.2 可視光型光触媒効果

セラミック多孔質体表面が、TiO₂でなくTiO₂-xN_xというオキシナイトライド相になっており、TiO₂のバンドギャップ3.2eVよりも小さくなる結果、紫外線よりも波長の長い可視光で光触媒機能を発揮する可能性を秘めている。このため、有機色素としてメチルオレンジを用いて、濃度100mg/lの水溶液中にTiO₂-xN_x/TiC多層セラミックペレットを入れたビーカーに自然光を照てた所、ペレット表面に有機物が分解されて出る気泡が観察され、また72時間後には可視光光触媒作用により有機物が分解されて溶液色が薄くなっていることが図5から確認された。このように、従来のTiO₂触媒では紫外線を照てる必要があったが、今回のペレット表面に形成されたTiO₂-xN_x層はバンドギャップが小さくなることにより、可視光で光触媒作用を示すことが判明した。

3.3 油・水分離効果

同様のTiO₂-xN_x/TiC多層セラミックペレットを用いて、図6(A)に示されるようにビーカーに鉱物系オイルを含む水と、多層セラミックペレットを入れて攪拌した所、図6(B)のようにオイルはペレット内に吸収され、油・水分離効果が認められた。図7に示すように、油が親油性の大きい内部TiC多孔質体に吸着された結果である。内部層に吸着したオイルは、徐々に表面ににじみ出て、可視光光触媒作用により分解することが期待できるため、メンテナンスフリーの油水分離方法になると考えられる。以上のように、油吸着&分解特性を活かした油・水分離に多層セラミックペレットを用いることができる。

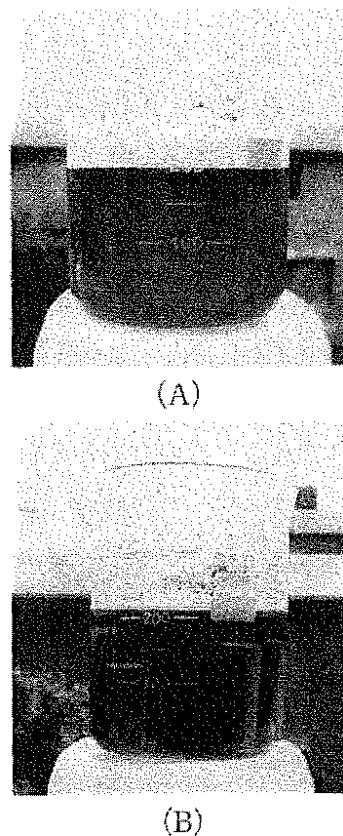
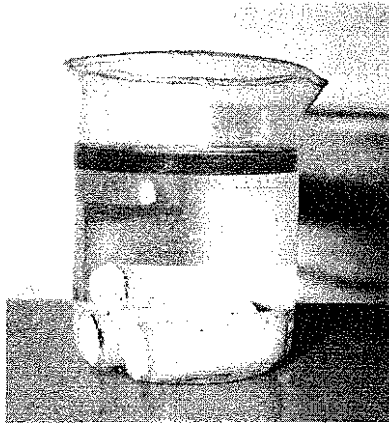
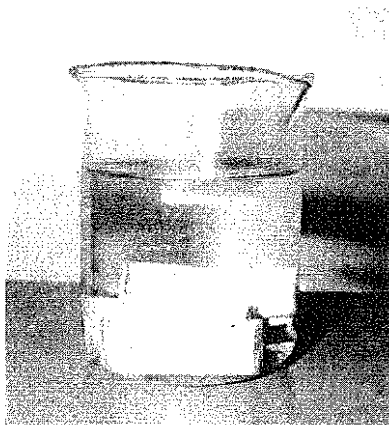


図5 多層セラミック多孔質体を用いた光触媒効果

- (A) 実験開始
- (B) 72時間後



(A)



(B)

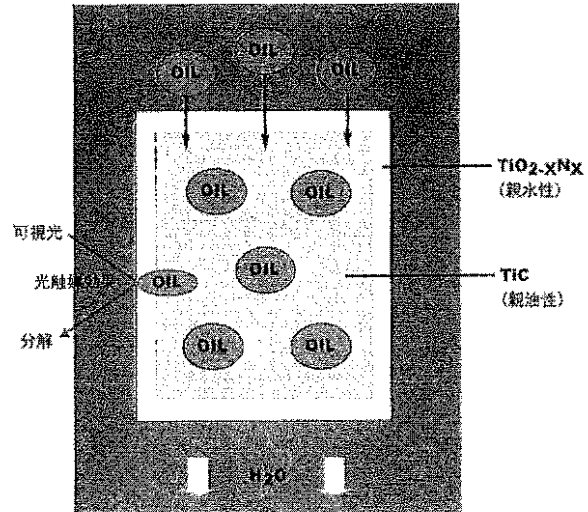
図6 多層セラミック多孔質体の油水分離と油吸着・分解特性

(A) 実験開始：鉱物系オイルが水面上に分離している

(B) 72時間後：鉱物系オイルがセラミック多孔質体に吸着

3.4 着色樹脂の脱色作用

図8に示されるように、 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x/\text{TiC}$ 多層セラミックペレットを網状袋に入れて水中においた所、袋を形成する着色樹脂の脱色作用が確認された。ペレットが接していない網状袋の端まで脱色されていることから、この脱色作用はペレットが網状袋に直接作用したのではなく、ペレットを入れることによって最初に水が構造変化を起こし、その水が網状袋の着色樹脂と反応して脱色させたと考えている。なお本実験は暗室中で行っており、脱色作用はペレット表面



油は、親油性の大きい内部TiC多孔質体内に吸着

油・水の分離（水だけ通過）

吸着した油は徐々に表面に出る際に
 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 光触媒表面層で分解される

図7 油・水混合液の分離作用

層の光触媒効果によるものではないことと、水道水中に含まれる塩素による脱色作用でないことを示すため、ペレットを入れない網状袋だけの実験を同時に行ったが、この場合は全く脱色作用が見られなかった。このように光触媒作用や水道水中の塩素による脱色作用では無いことを確認しており、詳細は不明ながら燃焼合成で得た多層セラミックス多孔質体が水の変

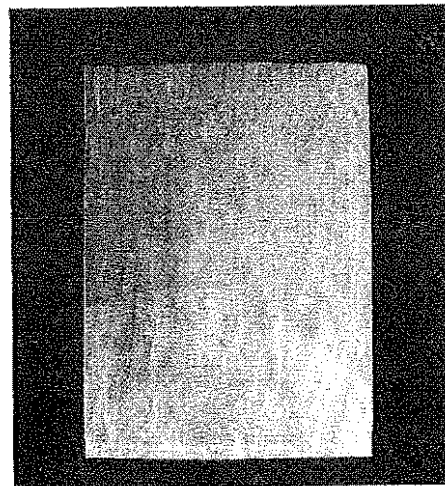


図8 セラミック多孔質体による水質変化が起す網状袋の脱色作用（下部）

化させた結果、有機物の分解による脱色作用として発現したことは確実である。

3.5 濁度減少効果

微粒子を多量に入れた濁度の大きな不透明水溶液に、 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x/\text{TiC}$ 多層セラミックペレットを入れた所、図9に示されるように微粒子が沈降して、水の透明化現象が確認された。ヘドロ状物質を入れた水槽中でも同様の結果となっており、ペレットを取り除くと水槽内は再び濁度が増加した。通常の水の解離度は低いが、ペレットを入れることにより水の解離度が増して、水素イオンと水酸化イオンとなり、これらの電荷が微粒子に与えられることによって、微粒子が耐電・凝集して沈降するため濁度が減少すると考えられる。これらの現象は、表面層が

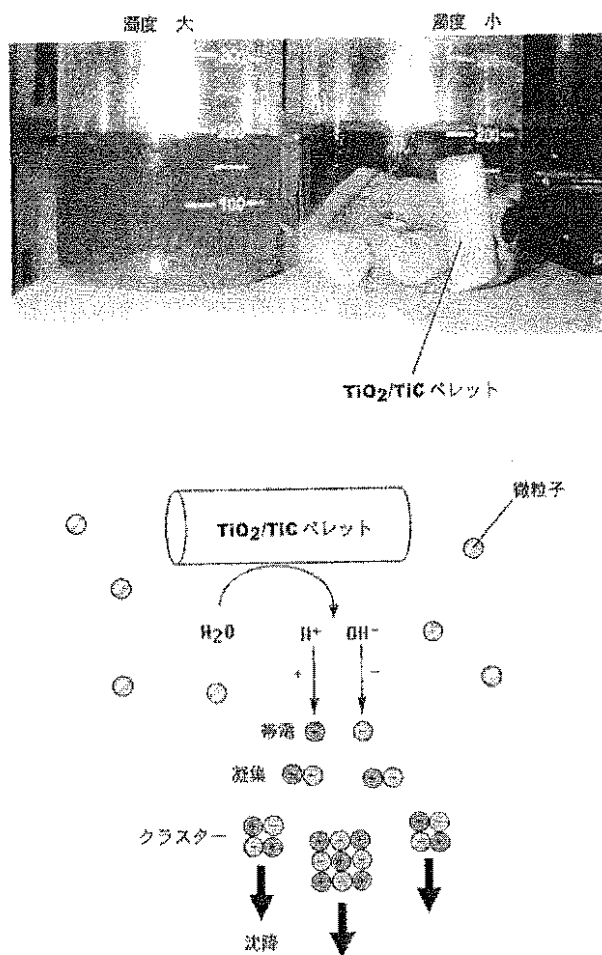


図9 濁度減少(微粒子沈降による水の透明化)

半導体で内部層は導電体というハイブリッド型になっている多層セラミック多孔質体が、一種の電池を形成していることに起因していると解釈しているが、詳細はこれから検討する予定である。

3.6 金属担持セラミック触媒

燃焼合成では触媒等を分散したセラミック多孔質体を製造することが可能である。通常はセラミック担体を焼結して作成した後に、触媒を担持する2工程が必要となるが、燃焼合成では原料に触媒金属を混合しておくだけで、2000℃以上におよぶ高温反応時に触媒金属が微細に分散したセラミック多孔質触媒が1工程で製造される。工程の大幅な簡略化と共に、外部焼結炉も必要とせず秒単位の瞬間製造が可能である。例えば3-1の式(1)に表される反応式において、さらに金属などを添加して燃焼合成した場合、セラミック多孔質体に金属微粒子が均一に分散した多孔質触媒が得られている。図10はその複合構造を模式化して表したものであり、図11はCu金属をTiCセラミックスに分

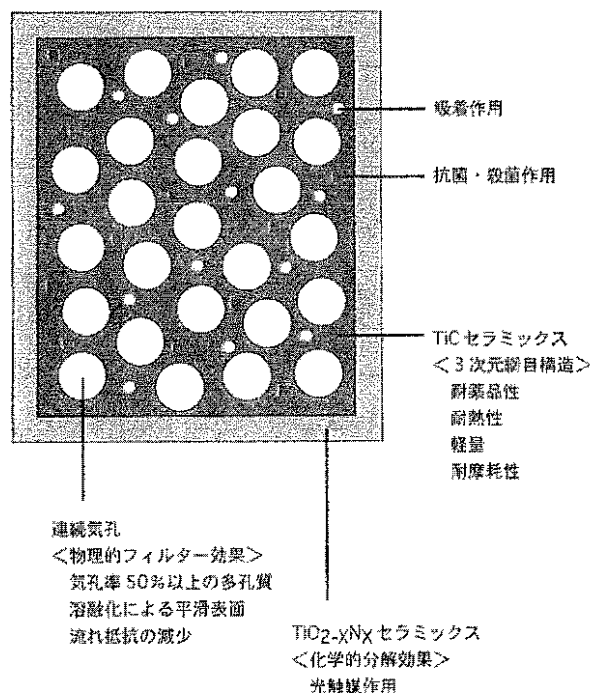


図10 金属分散型セラミック多孔質体の構造

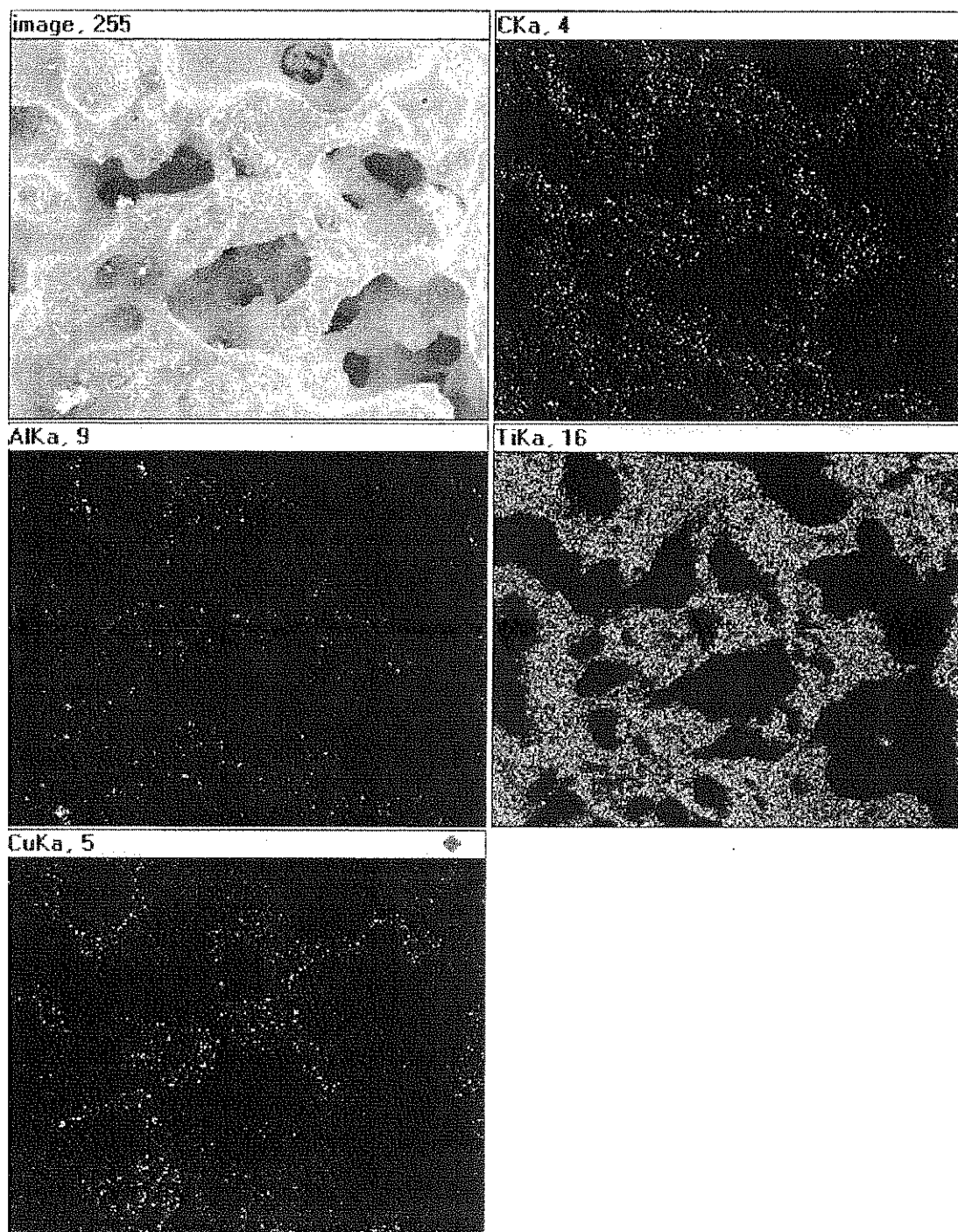


図11 Cu分散型TiC多孔質体内部の各元素分布状態

散させた場合の、各元素の分布状態を示している。3次元網目構造を取るTiC骨格内にCuが均一に分散していることが分かる。Ptの場合も同様であり、さまざまな触媒機能を有する自動車用排ガスフィルターへの適用を検討している。またAgを分散したセラミック多孔質ペレットを水中に入れると50～80ppbの銀イオン

水となることが分かった。銀板や銀粉末を入れても、水に対する銀の溶解度は20ppb程度であり、これ以上の濃度に達しない。このため20ppb以上の銀イオン濃度にするには銀電極などを用いて電位によってイオンを水中に強制的に引き出すか、塩類として水に添加するなどの方法が必要となってくる。一方、今回の銀分散

セラミックペレットを水に入れた場合、電気的な仕掛けもなく溶解限界の2～4倍の銀イオンが放出される。詳細は検討中であるが、表面 $\text{TiO}_2\text{-xN}_x$ 光触媒層が可視光で励起されて電子放出することに対応した銀イオン放出と、3-5に記載した電池を形成する相乗効果と見ている。50ppb以上の高濃度銀イオン水は、細菌やカビに対する殺菌効果のあることが報告されている。今回の銀分散セラミックペレットを水に入れて得られる銀イオン水の殺菌効果について調べた結果を表1に示す。細菌類は24時間以内に検出限界以下まで減っており、優れた殺菌効果が検証された。またレジオネラやカビに対しても有効性が認められた。

通常の触媒製造工程と比較して、燃焼合成で作成した場合は2700度という高温反応を経るため、CuやPt、Agといった金属は溶融して、セラミックス骨格に均一に分散ができるという優位性がある。このため、少ない触媒量で大きな触媒効果や新機能が出現するものと期待される。

4. おわりに

このように化学反応熱を有効に利用して瞬間的に多孔質体が製造できる燃焼合成技術と、得られた多層セラミック多孔質体や金属担持セラミック触媒が様々な特性を発揮するため、環境浄化を初めとして、触媒、導電性を活かした高温発熱体への応用、多孔質を利用した熱交換器、発熱機能を利用した高温過熱水蒸気の発生と食品加工・ダイオキシン分解・産業廃棄物の減容などへの応用、海水淡水化やバイオマス原料のアルコール蒸留、多孔質体を微生物菌の担持基材として用いるバイオリアクター、電磁波吸収体、電解水用電極材、液体のレベルセンサーやガスセンサー、新しい放電加工用電極材への応用など、セラミックスに特有の「軽量・耐熱・耐腐食性」や、炭化物・窒化物・ホウ化物セラミックスが有する「導電性」に加えて、比表面積の大きい「多孔質」を組み合わせた用途は、今後ますます広がることが期待できる。

表1 銀イオン水の殺菌効果（試験液1 ml当たりの生菌数測定結果）

試験菌	開始時	6時間後	24時間後	48時間後	72時間後
大腸菌	380000	***	<10	<10	<10
緑膿菌	470000	***	<10	<10	<10
サルモネラ	400000	***	<10	<10	<10
黄色ブドウ球菌	270000	<10	<10	***	***
レジオネラ	1900000	***	<100	<100	<100
黒こうじカビ	410000	***	81000	18000	3700

<10 及び <100 : 検出限界以下 *** : 試験実施せず

チタニアナノチューブの創生と光触媒機能評価

Fabrication of Titania Nanotube and Its Photocatalytic Characteristics

02128

研究代表者 * 大阪大学大学院工学研究科 教授 山中 伸介 Shinsuke Yamanaka

共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 助教授 宇 埜 正 美 Uno Masami

共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 助 手 黒 崎 健 Ken Kurosaki

The various size of TiO_2 nanotube was prepared by a liquid phase deposition method. An anodic aluminum oxide as a starting material was immersed in a titanium fluoro complex solution at room temperature. After a few hours, the TiO_2 nanotube can be obtained. The TiO_2 nanotube was fabricated through two equilibrium reactions occurring at the same time. The first one is the dissolution of the anodic aluminum oxide, and the second one is the deposition of the titanium oxide. The crystal structure of the TiO_2 nanotube is an amorphous structure, but after a heat treatment, an anatase structure is obtained. The photocatalytic characteristics were evaluated by a decomposition reaction of an acetaldehyde. It is confirmed that the TiO_2 nanotube annealed at high temperatures (above 500 C) has high photocatalytic activity.

研究目的

近年最も注目を集めている技術としてナノテクノロジーがあげられる。ナノサイズで材料やデバイスを設計することで、表面積が大きくなるサイズ効果や量子効果といったナノサイズに特有の効果が発現する。これらの効果は材料の特性に少なからず影響を与えるが、うまく制御することで、マクロなスケールでは考えられなかった新しい機能性材料を開発することも可能である。

このような背景のもと、カーボンナノチューブや種々のセラミックスナノチューブなどが作成されており、その応用が現在検討されているが、エネルギー変換デバイス材料としての実用化にまでは至っていないのが現状である。

そこで我々のグループでは、エネルギー変換デバイス材料にナノテクノロジーを応用すべく、ナノ構造材料の中でも特に「チタニアナノチューブ」に注目し、その創生と特性評価に関する研究をすすめている。ごく最近直径が150～300nmというサイズのチタニアナノチューブの作成に世界で始めて成功した。

これまでに作成されている多くのナノチューブの直径が5～20nm程度であるのに対し、我々が作成に成功したチューブの孔径は一桁ほど大きい。現在最もよく研究されている多孔質膜の孔径がこのサイズであることと、このセラミックスナノチューブが膜状に成長することの2点から、比較的早い段階での実用化が期待できる。

そこで本研究では、

- ① 今回我々が作成した「従来よりも孔径の大きなチタニアナノチューブ」についてさらに詳しく研究し、規則的に、また自由に構造を制御するための作成条件を明らかにすること
 - ② ナノ構造化による光触媒活性の向上を目指し、チタニアナノチューブの光触媒材料への応用を検討すること
- の2点を目的とする。

研究成果の概要

概要

本研究は、我々のグループが独自に開発した新素材「酸化物ナノチューブ」を、各種エネルギー変換デバイスに応用することで、その性能を飛躍的に向上させ、近い将来の実用化・産業化を目指そうとするものである。特に、 TiO_2 ナノチューブについて、その創生と特性評価に関する研究を実施した。

我々が作成に成功した TiO_2 ナノチューブに代表される酸化物ナノチューブは、直径約200nm、長さ約50 μm のナノチューブ貫通孔が、広範囲にわたり規則的に配列するものである。我々の提案する手法を用いれば、多種多様な金属酸化物について、サイズの揃ったナノ構造材料が、直接、短時間で、しかも低コストで作製できる。また孔径等の構造の制御も可能である。これまでに作成されている多くのナノチューブの直径が5～20nm程度であるのに対し、我々が作成に成功したチューブの孔径は一桁ほど大きい。現在最もよく研究されている多孔質膜の孔径がこのサイズであることと、このセラミックスナノチューブが膜状に成長することの2点から、比較的早い段階での実用化が期待できる。

本研究では、今回我々が作成した「従来よりも孔径の大きなチタニアナノチューブ」につい

てさらに詳しく研究し、規則的に、また自由に構造を制御するための作成条件を明らかにすることナノ構造化による光触媒活性の向上を目指し、チタニアナノチューブの光触媒材料への応用を検討することを目的として研究をすすめてきた。

結果、ナノチューブの孔径を制御する技術を確立するとともに、これまでに、 TiO_2 をはじめ、 SnO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、Fe酸化物の各ナノチューブ、さらには TiO_2 と SnO_2 が積層した構造を持つコンジットナノチューブなどの作製に成功した。

また TiO_2 ナノチューブと TiO_2 - SnO_2 コンジットナノチューブについては、 NO_x ならびにアセトアルデヒドの分解特性を評価しており、それぞれについて光触媒活性が存在することを明らかにした。

以上のように、酸化物ナノチューブは、従来のナノ構造材料の常識を覆すほどのポテンシャルを秘めており、今後この材料を中心として、物性研究や応用研究といった大きな発展が期待できる。例えば、 TiO_2 、 ZnO 、 V_2O_5 ナノチューブが創製できれば、それぞれ、湿式太陽電池、熱電変換素子、リチウムイオンバッテリーへの応用が期待できる。

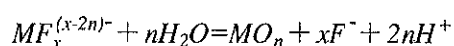
1. 研究背景

我々のグループでは、原子力工学からスピントアウトした技術を用いて、幅広いエネルギー変換技術や、社会・生活に役立つ技術を構築することを目指し、日々研究をすすめている。これまでに培ってきた原子力工学の技術をバックグラウンドに、エネルギー・環境・バイオテクノロジーをキーワードとして、さらにナノテクノロジーを幅広く取り入れることで、その研究の裾野を広げようとしている。

このような背景のもと、「機能性酸化物薄膜

の創製と特性評価」と題した研究を進めていたところ、本研究の対象物質である「TiO₂ナノチューブ」の簡易大量合成法を偶然発見した。詳細は以下の通りである。

2002年6月、当時学部四回生の学生が、TiO₂薄膜を液相析出（Liquid Phase Deposition：LPD）法で各種基盤上に生成させる実験をしていた際、基盤に陽極酸化Al₂O₃を用いたところ、孔径約200nm、長さ約50μmのTiO₂ナノチューブ状が、広い面積にわたり規則的に配列する構造体が偶然作製された（図1、2）。LPD法で酸化物薄膜を作製する反応は、以下の加水分解平衡反応式で記述できるが、これより右辺のF⁻が消費されると平衡反応は右にシフトすることは容易に確認できる。



基盤に陽極酸化Al₂O₃を用いたことで、Al₂O₃がF⁻イオンの捕捉材として働き、目的酸化物

であるTiO₂の析出反応と、基盤であるAl₂O₃の溶解反応が同時に起こり、目的酸化物のナノチューブ構造が作製されたものと考えられる。

なお、この成果に関しては、財団法人大阪産業振興機構より、現在までに合計6件の特許を出願している。また、ドイツ・ブレーメン大学・セラミックス研究所との共同研究を計画中である。

2. TiO₂ナノチューブの特徴

ここで本研究の対象物質であるTiO₂ナノチューブの特徴を示す。

- ① 無機ソフト溶液プロセスにより直接作製できること。
- ② 非常に簡単な手法で短時間で再現性良く作製できること。また作製費用が安いこと。
- ③ ナノチューブの構造を自由に制御できる可能性があること。

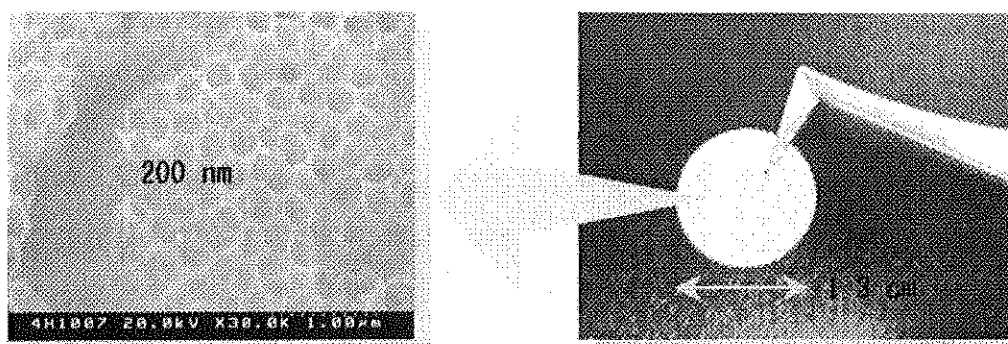


図1 TiO₂ナノチューブのFE-SEM観察像（広い面積にわたり規則的に配列している）

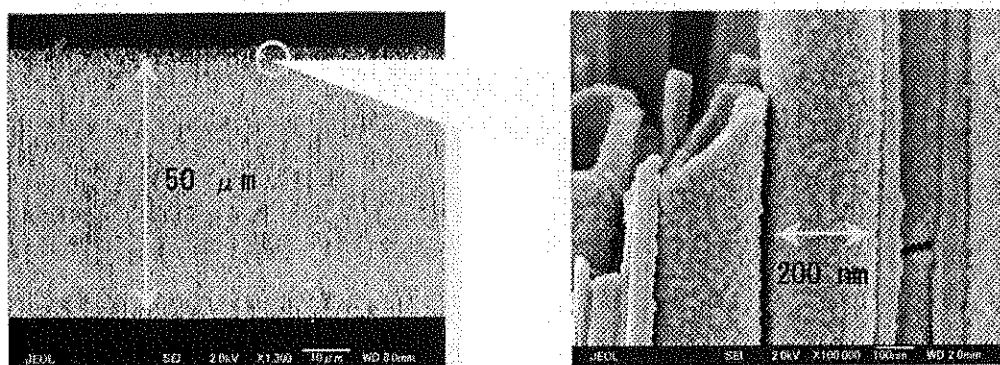


図2 TiO₂ナノチューブのFE-SEM観察像（チューブを横からとらえた写真）

- ④ 多種多様な金属酸化物について同様の構造が創製できること。

よって当該研究で取り扱うナノチューブ材料は、非常に簡単な方法で、多種多様な酸化物について、短時間で作成できるという特徴を有する。また、作製費用が非常に安いことから、将来の実用化・産業化を見据えての大量生産も可能である。以上の特徴から様々な分野での応用性に優れ、比較的早い段階での実用化が期待できる。また今後この材料を中心とした物性研究や応用研究がはじまり、研究全体としての大きな発展が期待できる。

3. 研究実施内容

TiO₂ナノチューブの構造を制御する技術を確立するとともに、その光触媒機能を評価することを目的としている。

研究は、以下の手順にそって実施した。

- ① TiO₂ナノチューブの作製経験をもとに、孔径を制御した各種酸化物ナノチューブを作製する。

10nmから500nmの範囲での孔径制御を目指す。

- ② 作製した各種酸化物ナノチューブの同定を行う。ナノチューブの構造は、JEOL製多目的高分解能大電流FE-SEM、島津製作所製自動ポロシメータ、および比表面積／細孔分布測定装置にて評価する。ナノチューブの構造と作製条件の相関を詳しく研究し、ナノチューブの孔径や長さを自由に制御するための最適な条件を確定する。
- ③ 作製した各種酸化物ナノチューブの光触媒機能の評価を行う。アセトアルデヒドならびに窒素酸化物の分解特性を評価する。

4. 研究成果

4.1 チタニアナノチューブの生成メカニズム

チタニアナノチューブの生成メカニズムを、表面構造の時間変化・断面構造の時間変化・Alイオン濃度の時間変化・サンプルの重量変化の測定結果を元に構築した。

図3に、種々の時間反応させたチタニアナノ

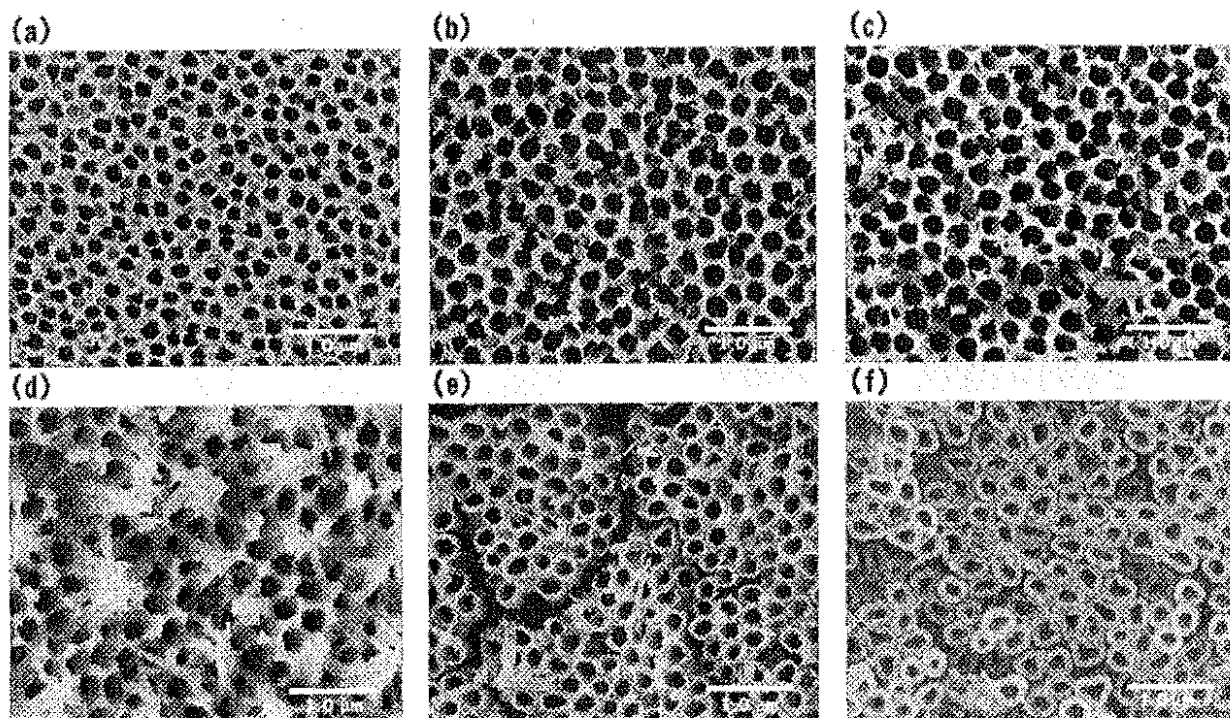


図3 種々の時間反応させたチタニアナノチューブの表面構造FE-SEM観察像

チューブの表面構造観察像を示す。図3 (a)に出発物質である陽極酸化アルミナを、(b)・(c)・(d)・(e)・(f) にそれぞれ反応時間を15分・30分・45分・60分・120分ととったサンプルを示している。出発物質は、表面に約250nmの孔が並んでいた。図3(b),(c) にも、図3(a)と同じような構造が見られる。しかしながら、孔径は少しずつ広がっており、それぞれ約270nm、300nmとなっていた。これは、溶液中に陽極酸化アルミナ溶解したためであると考えられる。この二つの図からは、チタニアの粒子が全く確認できない。また、図3 (c) では、所々孔がつながっていた。図3 (d) になると、構造が劇的に変化する。試料表面に大量の突起物のようなものが確認できる。この突起物は、残留した陽極酸化アルミナによって作られているものであると考えられる。また、この図を細かく観察すると、孔の内壁にチタニアの薄膜が張っていた。図3 (e) では、直径約250nmの孔をもったチューブ状のものが並んでいるのが存在していた。先ほど確認できた突起物はほとんど溶けていた。チューブの壁厚は、約40nmである。さらに反応を進めると、図3 (f) のように、孔径が小さくなった。これは、チタニアの析出がさらに進むためであると考えられる。チューブの孔径は約150nmであり、壁厚は約70nmである。

図4に、種々の時間反応させたチタニアナノチューブの断面構造観察像を示す。図4 (a)・

(b)・(c) にそれぞれ反応時間を30分・45分・60分ととったサンプルを示してある。図4 (a)を見ると、孔同士がつながり始めていた。このときに残留した部分が突起物となったと考えられる。上でも述べたように、この現象は表面からの観察でも確認することができた。孔同士がつながる現象は、表面近傍しか見られないことから、陽極酸化アルミナの溶解が表面のほうから始まっていることがわかる。また、陽極酸化アルミナの表面付近ではチタニアの粒子が全く存在していないのに対し、表面から少し離れたところではチタニアの薄膜が存在していた。これは、表面付近ではアルミナの溶解が速すぎるために、チタニアの粒子が定着する前に落ちてしまうのではないかと考えている。図3 (d) には、チューブ状の構造体は確認できなかったが、断面構造(図4(b))を見ると、チューブ状の構造体の存在が確認できる。つまり、チューブ状の構造体は、反応時間が30分から45分の間に作成されたと考えられる。図4 (c) では、表面からも見られたようなチューブ状の構造体とともに、突起物がいくつか残留していることが存在していた。図5に処理溶液中のAlイオン濃度の変化を時間ごとにとったグラフを示す。初期溶解速度は非常にゆっくりだが、その後速くなっていき、ある時間より一定の速さとなった。また、図6に示してあるのが、反応時間ごとの試料重量の変化を取ったものである。試料の重量は始めの15分間程度は減少した後

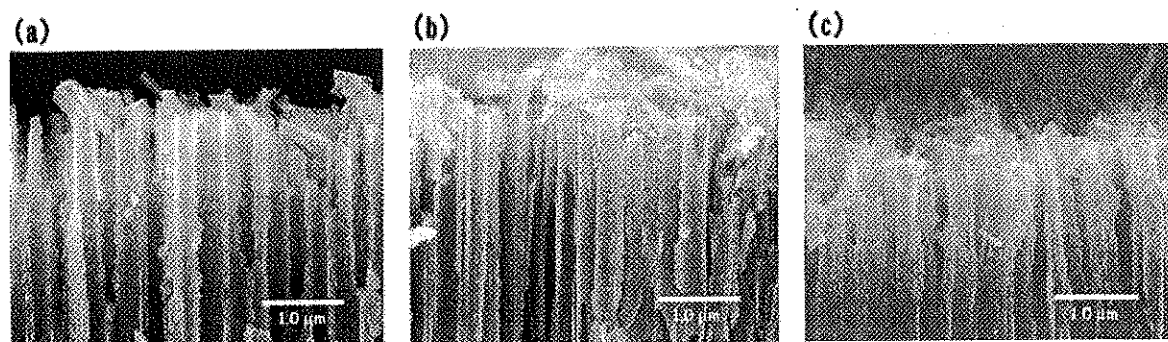


図4 種々の時間反応させたチタニアナノチューブの断面構造FE-SEM観察像

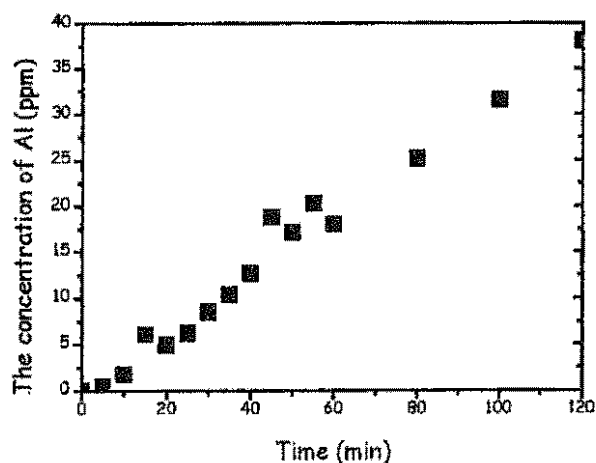


図5 処理溶液中のAl濃度変化

に、徐々に増加し、その後一定の速さで増加した。このことより、始めの15分間程度は陽極酸化アルミナの溶解速度が、チタニアの析出速度よりも速いが、その後チタニアの析出速度のほうが速くなることを示している。

一般に安定なアルミナは普通pHがもっと低い、強い酸性度を示すような溶液にしか溶解しないことが分かっている。チタニアナノチューブを作成する処理溶液のpHは、約4.3程度と非常に弱い酸性度を示しているが、陽極酸化アルミナは溶解していることがわかった。これには次のような理由が考えられる。トンプソンモデルによると、陽極酸化アルミナは2重構造を持

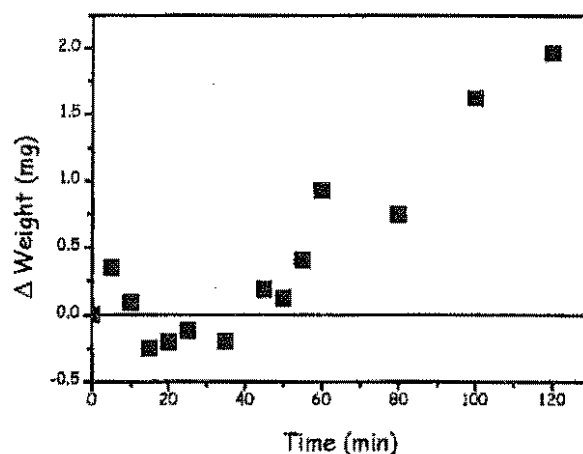


図6 サンプルの重量変化

っている。表面に近い部分は陽イオンを含んだようなゲル上の構造をっており、表面から遠い部分は非常に安定なアルミナとなっている。表面付近のゲル上の構造は非常に溶解しやすいことがわかっている。この部分が存在するために、陽極酸化アルミナが処理溶液中に溶解したのではないかと考えている。

これらの実験により、我々はチタニアナノチューブの生成メカニズムを構築した。図7にその模式図を示す。図7には、チタニアナノチューブ作成時の表面構造の変化と、断面構造の時間変化を示してある。出発物質である陽極酸化アルミナを処理溶液に浸すと、陽極酸化アルミ

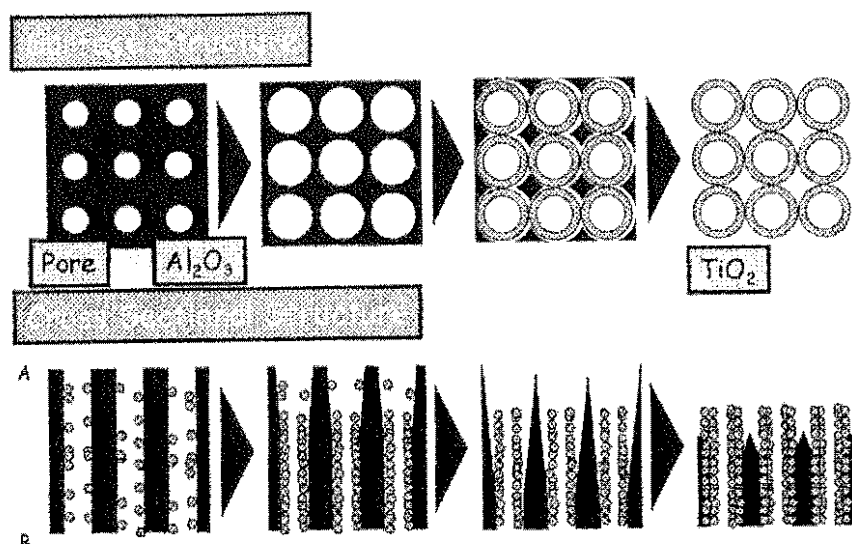


図7 チタニアナノチューブの生成メカニズム

ナが溶解することで孔が少しずつ広がる。この、孔の広がりとは表面付近から起こっている為に、断面構造を観察すると表面のみが広がったような形になる。一方、チタニア粒子の析出は、陽極酸化アルミナ全体に均一に起こるが、アルミナの溶解が速い部分では、チタニアの粒子が落ちてしまうために膜を形成することが出来ない。さらに反応を進めると、陽極酸化アルミナの溶解がさらに起こり、表面からチタニアが少し見えるようになる。このとき、残留した陽極酸化アルミナは、突起物のような形状として観察される。さらに反応を進めると、アルミナの溶解が進み、突起物が表面からは見えなくなる。チタニアの析出もさらに起こる為に、孔径は小さくなり、壁厚は厚くなる。

4.2 チタニアナノチューブの光触媒活性

チタニアナノチューブを種々の温度で焼鈍し、その光触媒活性をアセトアルデヒドの分解

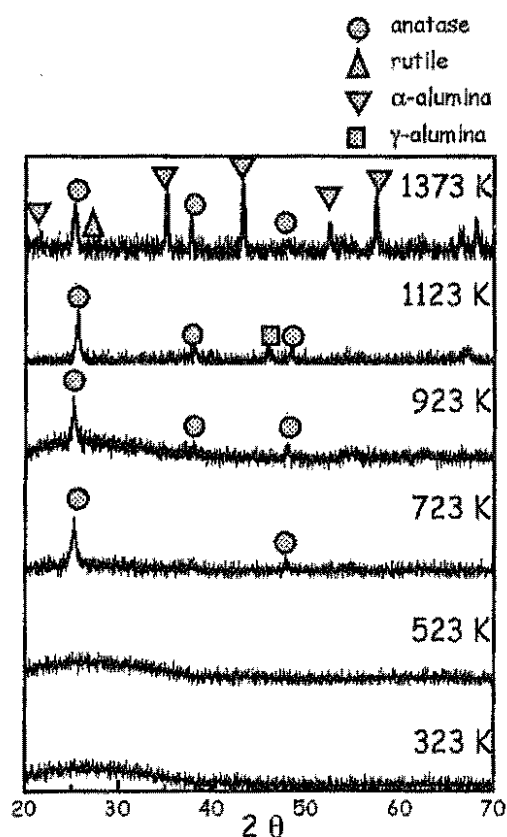


図8 チタニアナノチューブのXRDパターン

性能にて評価した。まず、図8に種々の温度で焼鈍したチタニアナノチューブのXRDパターンを示す。チタニアナノチューブは、573K以下で焼鈍したときにはアモルファスであったが、それ以上の温度で焼鈍すると、アナターゼの結晶構造をもつことがわかった。1373Kにて焼鈍したときは、わずかではあるがアナターゼ・ルチルの相転移が起こった。また、このXRDパターンに含まれる、 α アルミナと、 γ アルミナのピークは、残留した陽極酸化アルミナに起因するものである。図9に、アセトアルデヒドの光分解特性を示す。反応時間30分後に光の照射を開始した。焼鈍温度が773Kよりも低い時は、アセトアルデヒドは全く分解しなかったが、773K以上の温度で焼鈍することで、アセトアルデヒドの分解特性を示した。光触媒活性は1173Kで焼鈍を行った時に最高値を得た。一般に、チタニアの粒子は573~773Kにて焼鈍をしたときに最高の光触媒活性を得ることができる。これは、この付近で焼鈍をした時に比表面積が最も大きくなるからである。図10に、種々の温度で焼鈍したチタニアナノチューブの比表面積を示す。この比表面積は、試料自体の比表面積であるため、アルミナの重量も含んでいる。チタニアナノチューブの比表面積は、焼鈍温度にかかわらずほぼ一定であった。

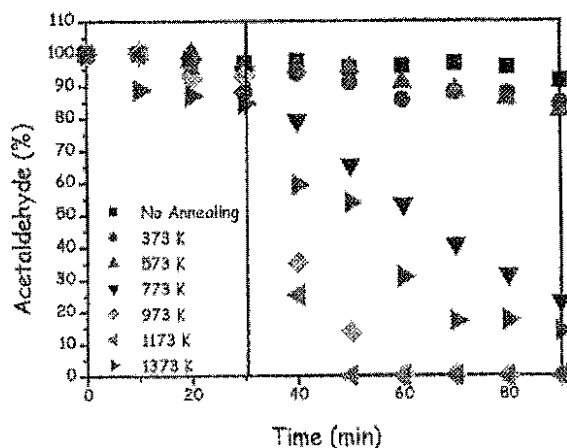


図9 チタニアナノチューブのアセトアルデヒド光分解特性

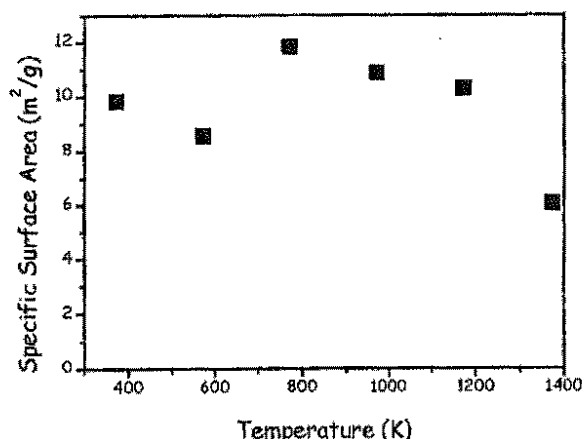


図10 チタニアナノチューブの比表面積

このことから、チタニアナノチューブは、焼鈍温度を上げることで結晶性が増した効果のみが出るために、1173Kで焼鈍したときに最高の光触媒活性を得ることが出来たと考えられる。また、1373Kにて焼鈍した時は、わずかに見られるアナターゼ・ルチルの相転移によりチタニアナノチューブの幾何学的構造が壊れてしまう。そのために、光触媒活性が低下したのではないかと考えている。

今後の研究の見通し

今後は、チタニア以外の酸化物についても、同様のナノチューブを創生し、その特性を評価するとともに、応用展開をはかることを検討している。

例えばZnOナノチューブが作成できれば熱電変換材料への、V2O5ナノチューブが作成できれば各種触媒やリチウムイオンバッテリーへの応用が検討できる。もちろん現在作成に成功しているチタニアナノチューブに関しては、光触媒材料だけでなく湿式太陽電池や発光素子への応用が検討できる。ナノスケールで材料を設計することで、表面積が大きくなるサイズ効果や量子効果といったナノスケールに特有の効果が発現し、性能の飛躍的な向上が期待できる。

このように「酸化物ナノチューブ」は、従来のナノ構造材料の常識を覆すほどのポテンシャルを秘めており、今後この材料を中心として、物性研究や応用研究といった大きな発展が期待できる。

最後に、現在投稿中の論文のコピーを末尾に掲載する。

Fabrication of oxide nanohole arrays by a liquid phase deposition method Shinsuke Yamanaka, Tsuyoshi Hamaguchi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Masayoshi Uno Journal of Alloys and Compounds, in press.

本助成金による主な発表論文・著者名

学術雑誌

Fabrication of oxide nanohole arrays by a liquid phase deposition method Shinsuke Yamanaka, Tsuyoshi Hamaguchi, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Masayoshi Uno Journal of Alloys and Compounds, in press.

特 許

発明の名称：酸化物ナノホールアレイ、およびその製造方法ならびにその用途

特許出願人：財団法人大阪産業振興機構

発 明 者：山中伸介、濱口豪、宇埜正美、黒崎健

特許年月日：2002年12月21日

番 号：特願2002-383495

発明の名称：基盤付酸化物ナノホールアレイ、およびその製造方法並びにその用途

特許出願人：財団法人大阪産業振興機構

発 明 者：山中伸介、溝口豪、宇埜正美、黒崎健、
牟田浩明、釘宮公一

特許年月日：2003年7月22日

番 号：特願2003-277714

発明の名称：酸化物ナノロッドおよびその製造方法並びに用途

特許出願人：財団法人大阪産業振興機構

発明者：山中伸介、溝口豪、宇埜正美、黒崎健、
牟田浩明

特許年月日：2003年10月21日

番号：特願2003-360719

発明の名称：酸化物ナノ構造体及びその製造方法並びに用途

特許出願人：財団法人大阪産業振興機構

発明者：山中伸介、濱口豪、宇埜正美、黒崎健、
牟田浩明、釘官公一

特許年月日：2003年12月12日

番号：PCT/JPO3/15961

備考：PCT出願

発明の名称：酸化物ナノ構造体及びその製造方法並びに用途

特許出願人：財団法人大阪産業振興機構

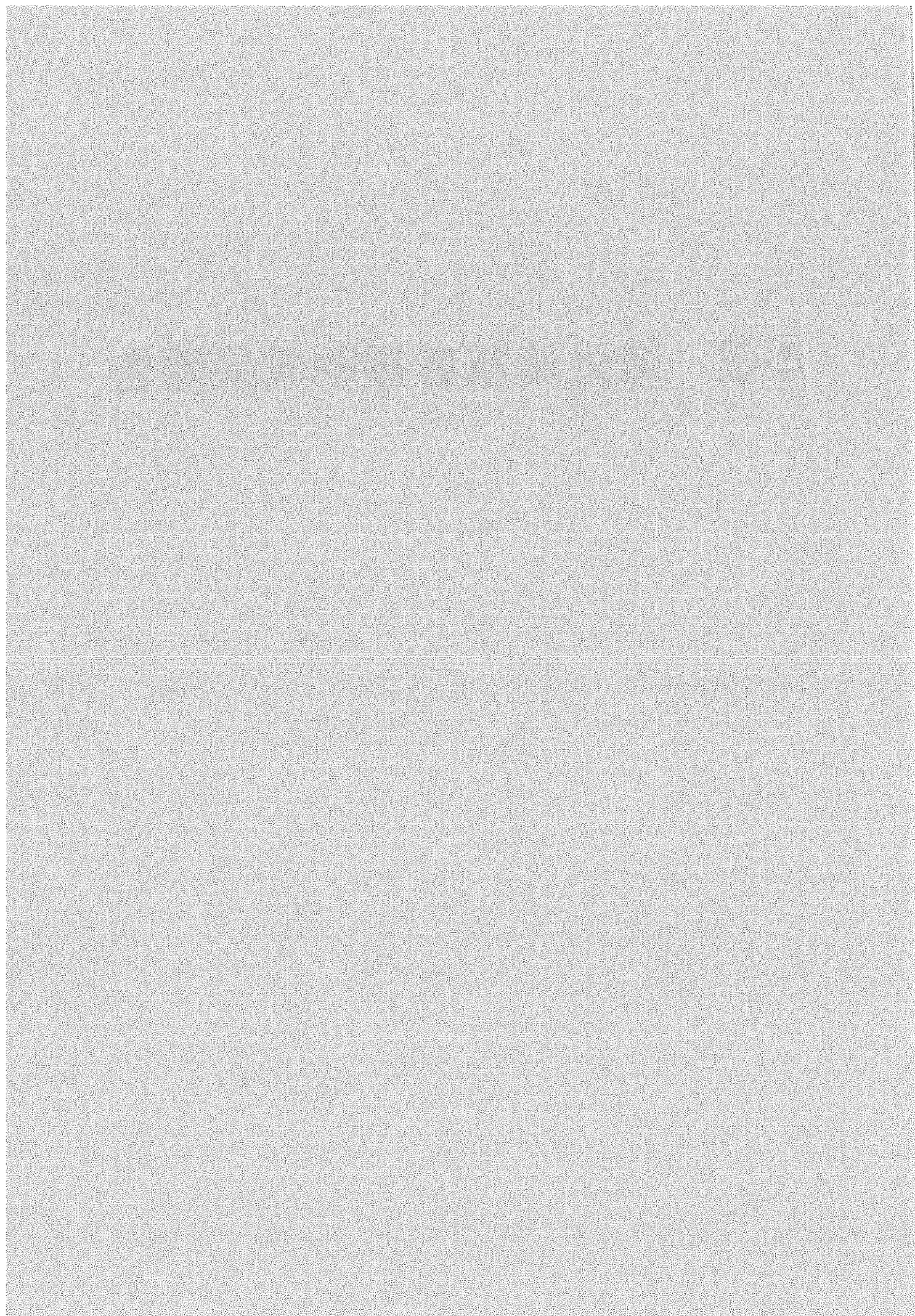
発明者：山中伸介、濱口豪、宇埜正美、黒崎健、
牟田浩明、釘官公一

特許年月日：2003年12月16日

番号：92135593

備考：台湾への出願

4-2 海外渡航者援助成果報告



Effect of a high magnetic field on the bioactivity of apatite-based Biomaterials

01404

発表学会名 47th Annual Conf. On Magnetism & Magnetic Materials
開催場所 Tampa, Florida
発表月日 2002年11月5日
発表者 京都工芸繊維大学 工芸学部 物質工学科 助教授 中 平 敦

発表の概要

ハイドロキシアパタイト単相焼結体及び幾つかの助剤を添加したハイドロキシアパタイト焼結体を、大気中、1000～1300℃の条件で常圧焼結法で作製し、それら焼結体について、微細組織観察および構造評価を行ない、ハイドロキシアパタイト系のキャラクタリゼーションを行った。次いで、それら試料を生体擬似液中に浸漬して、生体活性の評価を行なったところ、本研究で作製したハイドロキシアパタイト系材料が生体活性に優れる事を明らかにした。

また、数テスラ下での材料の生体活性も合わせて評価した。

学会の概要

本学会は、生体磁気などの外場が材料の備え持つ各種物性にどのような影響を与えるかについての研究を行うもので、材料と磁気影響、磁性体などの研究成果について発表する国際会議であり、世界各国から著名な研究者が参加する重要な学会である。したがって発表を通しての情報交換は極めて意義深いもので、研究のトレンドや将来に向けての研究指針を見定めるには有益な学会である。

強磁場中スリップキャストと熱処理を用いた Al_2O_3 複合材料における配向制御

Control of Texture in Al_2O_3 Composites by Slip Casting in a
Strong Magnetic Field Followed by Heating

02402

発表学会名 第8回 ヨーロッパセラミックス国際会議
開催場所 トルコ共和国・イスタンブール
発表月日 2003年7月2日（開催期間：2003年6月29日～7月3日）
発表者 物質・材料研究機構 材料研究所 微粒子プロセスグループ
主任研究員 鈴木 達

発表の概要

セラミックスや金属の組織を配向制御することはその特性発現や改善のための優れた組織制御手法である。従来、アルミナなどは非磁性物質として磁場からの影響を受けないものとして扱われてきたため、これらの物質に磁場を作用させて配向を制御するという手法は行われてこなかった。

一方、近年、超伝導技術と磁気冷凍技術の発達により、10T級の磁場を実験空間として得ることが出来るようになった。この超伝導マグネットを利用することにより、エネルギー的には強磁性体と常磁性・反磁性体との磁化率の差を埋めることが可能になってきた。

我々のグループでは、この強磁場とコロイドプロセスを組み合わせることにより、アルミナなどの非強磁性体の配向制御に成功したことを既に報告してきた。アルミナは六方晶系の結晶構造であるため、小さいながらも結晶磁気異方性を持つ。この結晶磁気異方性と磁場により発生した磁気トルクが、粒子を回転させる駆動力となる。しかしながら、強磁場といえども常磁性・反磁性体の粒子を回転させるためには磁場

が効果的にそれぞれの粒子に作用される必要がある。サスペンション中の粒子に磁場を作用させる場合には、それらの粒子が凝集していると粒子同士の相互作用が強くなり個々の粒子の回転が妨げられる。そこで、磁場を有効に作用させるために、粒子の分散制御に優れたコロイドプロセスを用いた。

本発表では、この手法をジルコニア分散アルミナと炭化珪素ウィスカー分散アルミナのアルミナ複合体へ適用し、複合体における配向制御を試みた。複合体においてもアルミナ母相の配向制御が可能であることを明らかにした。しかし、本手法による配向性は熱処理中の粒成長とともに発達するため、ジルコニアなどの第二相の分散でアルミナの粒成長が抑えられた複合体の場合にはアルミナ単体の場合に比べて配向性が低下した。

発表学会の概要

ヨーロッパセラミックス国際会議は3年に一度開催され、今回で8回目となる会議である。原料、プロセッシング、エンジニアリングセラミックス、ガラス、バイオセラミックスなどの

セッションに別れ、セラミックス科学の基礎から応用までの多岐に渡る話題提供と討論が行なわれた。今回はイラクでの戦争とSARSの影響で日本からの参加者がいつもより少ないということであったが、ヨーロッパ各国、アメリカ、韓国などからセラミックス研究の第一線で活躍する研究者が集まり、口頭発表とポスター発表を合わせて1000件近くの発表が行なわれた。この発表件数は前回までに比べて約2倍であ

り、非常に活気溢れた会議となった。また、バンケットではトルコ伝統のダンスなども披露され、和気藹々とした中で各国の研究者同士での交流が行われた。次回は2005年にスロバニアで行われる予定。

最後に、この様な貴重な機会を与えてくださいましたホソカワ粉体工学振興財団ならびに関係者の皆様に深く感謝の意を表します。

メカノケミカル法による複合酸化物合成と 原料の結晶構造依存性

Dependency of Mechanochemical Reactions Forming Complex
Oxides on the Crystal Structures of Starting Oxides

02403

発表学会名 4th International Conference On Mechanochemistry and
Mechanical Alloying (4th INCOME))
開催場所 Technical University of Braunschweig, Braunschweig, Germany
発表月日 2003年9月10日 (開催期間: 同年9月7-11)
発表者 東北大学多元物質科学研究所 助手 張 其 武

渡航先での研究活動

◎発表論文の概要

ペロブスカイト型複合酸化物 (RBO_3 , $\text{R} = \text{レアアース}$) は通常、高温固相反応法や液相法によって合成され、同酸化物のBサイトに入る元素を選択することによって様々なユニークな性質が現れる。4th INCOMEにおける講演では、まず、 LaBO_3 が出発原料の2種類化合物をメカノケミカル(MC)処理することによって合成できることを示した。特に、固相合成反応は、コランダム構造の原料酸化物を用いるとMC反応は進行しにくい、非コランダム構造の原料からは容易に合成反応が進行し、目的物質の微粒子が合成できることを確認した。原料の結晶構造を非コランダム構造にする手法として、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ や $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 等の場合は、低温焼成法が有効であり、 RaIO_3 や RCrO_3 が合成可能になった例を示した。関連して、BサイトにCr、RとしてLa、Gaなどのレアアースを配位させ、ペロブスカイト型酸化物を合成することを目指し、原料混合物に対してMC処理を施し、目的物質を合成する上での工夫を検討した。その結果、目的物質(ペロブスカイト型酸化物粉体)が合

成できる条件を明確にし、かつ、本MC法の有効性、確実性を確認することができた。その検討過程では、本法のユニーク製、加熱法とは異なるルートでの合成などにおいて独創的であり、学術的にも興味深いものがあることが判明した。さらに、本法は、磁性材料 CrO_2 のような準安定な化合物の合成にも展開できる可能性を持っているなど、今後の発展性に期待が寄せられることも付記する。

◎発表学会の概要

第4回 International Conference On Mechanochemistry and Mechanical Alloying は、2003年9月7-11日の5日間、ドイツのBraunschweig工科大学において開催された。本会議は、メカニカルアロイングならびにメカノケミストリーに関する分野の世界的会議であり、欧米各国、日本を含むアジア各国の他、この分野で優れた研究を推進しているロシアなどから大勢参加した。ポスター発表については、キャンセルも多かったが、興味ある発表が多く、おおむね国際会議として盛会であったと評価できるのではと考えている。

その中であって、私は、本会議に参加、まず、

ポスター発表を通じて参加者との研究討論を行い、大変有意義であった。また、多くの興味深い発表を聴講でき、ここでも発表者らとの討論は刺激的であった。このことは、今後の私自身の研究の糧となったことは確実であり、また、参加者との交流による人的ネットワークの形成を図ることは大きな財産と思っている。

今回の渡航では、国際会議の重要性を再認識し、大いに啓発され、その意味で良い経験をさせていただいたこと厚く感謝している。貴重な機会を与えてくださいましたホソカワ粉体工学振興財団ならびに理事長をはじめ関係各位に深く感謝の意を表します。

気流の圧縮性を考慮した空気輸送の 数値シミュレーション

Numerical Simulation of Pneumatic Transport Considering Effect
of Compressibility of Air

大粒子の水平管内空気輸送

Pneumatic Transport of Large Particles in a Horizontal Pipe

02404

発表学会名 The 4th International Conference for Conveying and Handling of
Particulate Solids
開催場所 Hungary, Budapest
発表月日 2003年5月27日～30日
発表者 久留米工業大学工学部 教授 田代博之

発表の概要

(1) 空気輸送の一般的な数値シミュレーションでは管路に沿った圧損があまり大きくないので普通輸送気体は非圧縮と仮定される。しかし、長距離輸送や高濃度輸送のように圧損がかなり大きくなれば輸送気体の圧縮性を無視することはできない。本研究では輸送気体を等温断熱変化の空気と仮定し、その圧縮性が粒子の流動様式や付加圧損にどのように影響を及ぼすかを数値シミュレーションによって調べた。管路は管径40 mm、管長30 mとし、粒子は粒径4 mmで密度は 1000kg/m^3 と 2000kg/m^3 の2種類とした。管入り口での平均気流速度は19m/s、22m/sと28m/sとし気流に対する粒子の質量流量比は2.0までを計算した。その結果、圧損が大きくなれば粒子の流動様式に気流の圧縮性の影響が顕著に現れることや付加圧損に気流の圧縮性の影響が現れるのは管底流の場合よりも均一流の場合の方が顕著であることなどがわかった。

(2) 一般に粒子の水平方向空気輸送では粒径は管径よりもかなり小さくまた粒子に対する気流の相対速度は粒子の終末沈降速度よりも一般的に大きい。しかしながら、粒径が大きくなり粒子の前後での圧力差が大きくなると低速での輸送が可能であると予想できる。このような輸送はカプセル輸送とみなすことが出来、粒子の損傷を出来るだけ小さくしなければならぬ場合や粒子の個数で輸送量を決定する場合には重要になると思われる。本研究では管径10mm、管長8.8mの管路に粒径が6 mmで粒子密度が異なる2種類の球形粒子を用い平均気流速度14.2m/sから23.0m/sまでの間で同じ密度の粒子を混入した場合と2種類の粒子を交互に混入した場合について調べた。数値計算にはカプセル輸送でよく使用される特性曲線法を使用し、その計算に粒子間衝突や粒子と管壁との衝突を考慮した。その結果、粒子輸送は平均気流速度が粒子の終末沈降速度よりも小さい場合でも十分輸送されること、粒子の輸送のばらつきは管の接続

部の段差と粒子の衝突が主因の一つであること、平均気流速度が小さくなると主に粒子間衝突によって2種類の粒子の速度差が小さくなることや本計算によって実験結果をうまく再現できることなどがわかった。

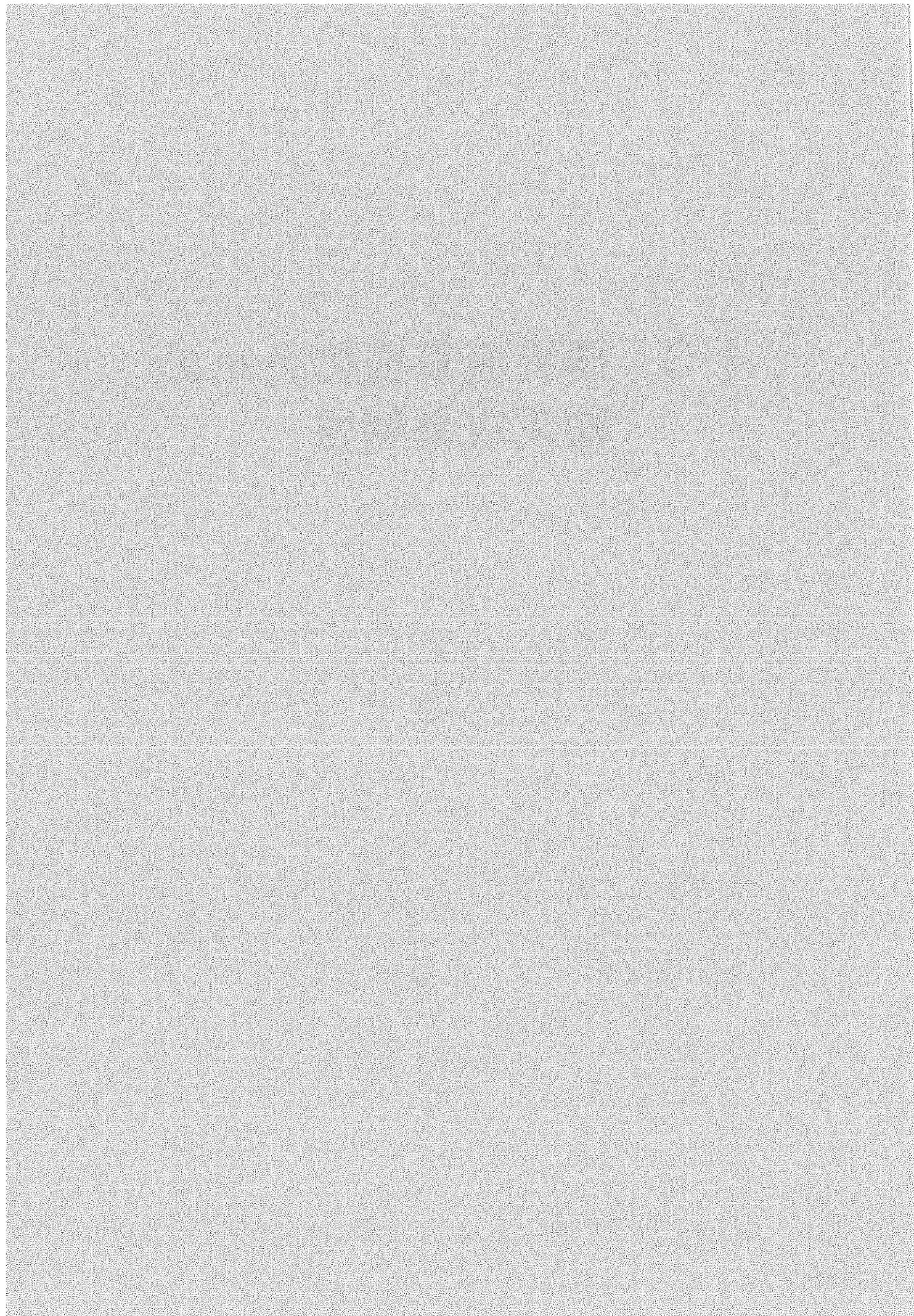
学会の概要

2003年5月27日～30日の4日間にわたってThe 4th International Conference for Conveying and Handling of Particulate Solidsがハンガリーのブダペストで開催された。会場はドナウ川を挟んでペスト側にあるHotel Inter-Continentalで、20件の招待講演、約150件の講演、約60件のポスター講演が行われた。参加国は32カ国におよび、日本からの参加者は10名であった。本国際会議は固体粒子の輸送やハンドリングに関する幅広いものであり企業からの講演も多く非常に興味深い会議であった。講演した空気輸送のセッションは全32セッション中2つあり、またそれに関する2つの

基調講演と1つのワークショップが別途行われた。連日、午前8時30分から10時までの基調講演後4つのホールに分かれて12時30分まで講演、昼食後3時まで講演、その後約1時間のポスターセッション、6時まで講演という充実したプログラムであった。夜のレセプションは3時間のドナウ川の観光客船上での夕食や会場からバスで約2時間のところにある牧場での馬術ショーと屋外での夕食などで、ホテルに帰到着くのが深夜におよんだが参加者にとっては本当に一日中充実した時間を過ごした。また今回の会議では1年間のピッツバーグ大学滞在の際に大変お世話になったKlinzing教授ご夫妻に再会でき、非常に懐かしくまた幸せな時間も持つことができました。

最後に、上記の国際会議で非常に有意義な時間を持つことができましたことをホソカワ粉体工学振興財団の理事長をはじめ関係者の皆様に深く感謝の意を表します。

4-3 研究者育成のための 助成成果報告



液体原料気化法による誘電体薄膜および 微粒子の合成

02502

申請者 伊藤 佳史 広島大学大学院工学研究科物質化学
システム専攻 博士課程後期3年
研究の直接の指導者 奥山 喜久夫 広島大学大学院工学研究科物質化学
システム専攻 教授

研究目的

大きさが1～100nmのナノ粒子は、物理的、電気的、光学的特性がバルクと異なるために注目を浴びている。ナノ粒子材料やナノ粒子からなる構造体材料は様々な分野への応用が検討されており、特に異なる物質を複合化させた多成分系ナノ粒子は、単成分系ナノ粒子よりもその機能の向上が期待できる。多成分系材料の合成において、固相法や液相法などの従来の製造技術では、粒子形態、結晶性、組成、純度、粒度分布について問題が指摘されているうえに、製造装置は単純であるものの多数の工程と製造時間を必要とするといった問題がある。本研究では、①噴霧熱分解法および②液体原料を用いた気相化学成長法により合成し、凝集の制御された粒子サイズ分布の狭い多成分系の誘電体ナノ粒子をワンステップで合成することを検討し、その製造条件の最適化を行った。

- ① では、誘電体材料であるチタン酸バリウム粒子、チタン酸バリウムストロンチウム粒子を原料溶液に金属硝酸塩などをフラックス塩として添加した噴霧熱分解法により合成し、フラックス塩の濃度、装置内の液滴/微粒子の滞留時間および操作温度が製造される粒子の表面形態、結晶性へ与える影響について検討した。添加するフラックス塩濃度を増加させると、製造される粒子の一次粒子径は増大し、凝集の抑制されたサブミクロンサイズの粒子が得られ、滞留時間を短くすると一次粒子径は小さくなるが、凝集は緩和されず多数の一次粒子からなる集合体粒子となることが明らかとなった。製造温度を変化させることにより、凝集は抑制されたままの状態が粒子径が変化することが明らかとなった。チタン酸バリウム粒子の場合、幾何平均径が30nmから360nmまで選択的に合成することができ、結晶構造が50nm付近で強誘電体相である正方晶から常誘電体相である立方晶へと変化することを明らかにした。一方、チタン酸バリウムストロンチウムナノ粒子の場合、操作温度により17nmから60nmの粒子の合成することが可能となり、製造された粒子の化学組成は、用いた原料の化学組成と一致することが明らかとなった。塩添加噴霧熱分解法は製造される粒子のサイズを自在に制御することができるだけでなく組成制御性にも優れた合成法であることが示された。
- ② では、有機溶媒へ溶解させた有機金属錯体化合物を原料として供給する液体原料の混合気化による気相化学成長法によりチタン酸バリウムナノ粒子の合成を検討した。供給する原料の組

成、合成温度、装置内滞留時間が得られる粒子の表面形態、結晶性、組成に与える影響について調べ、気相法で問題となる偏析、凝集および焼結による粒子成長を緩和する合成条件について検討した。合成温度が比較的高い条件では、製造される粒子は偏析の影響が大きくなり、さらに凝集成長の影響により粒子サイズ分布が広がるが、合成温度を原料の熱分解温度よりも高い条件下で、供給する原料の混合比を変化させながら合成することで、偏析および凝集成長の影響が緩和されたチタン酸バリウムナノ粒子を合成できる条件を明らかにした。

研究成果

イ) 関連論文

1. Y. Itoh, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, L. Madler, and S. E. Pratsinis : "Size Tunable Synthesis of Highly Crystalline BaTiO₃ nanoparticles using Salt-Assisted Spray Pyrolysis," *Journal of Nanoparticle Research*, 5(3-4), 191-198 (2003).
2. I. W. Lenggoro, Y. Itoh, N. Iida, and K. Okuyama : "Control of Size and Morphology in NiO Particles Prepared by a Low Pressure Spray Pyrolysis," *Material Research Bulletin*, 38(14), 1819-1827 (2003).
3. Y. Itoh, and K. Okuyama: "Preparation of Agglomerate-free and Highly Crystalline (Ba_{0.5}, Sr_{0.5})TiO₃ Nanoparticles by Salt-Assisted Spray Pyrolysis," *Journal of Ceramic Society of Japan*, 111(11), 815-820 (2003).
4. Y. Itoh, T. O. Kim, M. Shimada, K. Okuyama, and I. Matsui : "One-step Preparation of BaTiO₃ Nanoparticles by Liquid Source Chemical Vapor Deposition," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, (2004) in press.
5. Y. Itoh, Mikrajuddin, and K. Okuyama : "Direct Preparation of Non-Agglomerated Indium Tin Oxide Nanoparticles Using Various Spray Pyrolysis Methods," *Journal of Materials Research*, (2004) in press.
6. I. W. Lenggoro, Y. Itoh, K. Okuyama, and T. O. Kim : "Nanoparticles of a doped oxide phosphor prepared by direct spray pyrolysis," *Journal of Materials Research*, (2003) submitted.

ロ) 学会発表

1. 伊藤佳史、I. Wuled Lenggoro、奥山喜久夫 : "噴霧熱分解法によるBaTiO₃粒子合成におけるフラックス塩の影響", 化学工学会 第68年回、東京都、2003年
2. Y. Itoh, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, S. E. Pratsinis, "Preparation of Highly Crystalline Barium Titanate Nanoparticles using Salt-Assisted Spray Pyrolysis," 22nd Annual Aerosol Conference, California U.S.A., October, 2003.
3. Y. Itoh, I. W. Lenggoro, and K. Okuyama, "Preparation of BaTiO₃ particles by salt-assisted spray pyrolysis." 203rd Meeting of The Electrochemical Society, 2003, Parice, France, April, 2003.
4. K. Okuyama, Y. Itoh, I.W. Lenggoro and S.E. Pratsinis, "Preparation of High Crystalline Barium Titanate Particles using Salt-assisted Spray Pyrolysis" 3rd Asian Aerosol Conference, China Hong Kong, January 2004,
5. 荻崇、伊藤佳史、奥山喜久夫 : "減圧噴霧熱分解法によるITOナノ粒子の合成", 第六回化学工学会学生発表会, 福岡県, 2004年
6. I. W. Lenggoro、笹川清弘、伊藤佳史、W. N. Wang、奥山喜久夫 : "減圧型噴霧熱分解法によるナノ粒子の直接合成", 化学工学会第69年会, 大阪府、2004年 発表予定

分子を見分けるナノサイズの目を持った 微粒子の開発

02503

申請者 久保 拓也

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 機能科学専攻

ー現在の連絡先ー

住 所：〒305-8506 茨城県つくば市小野川16-2

所 属：国立環境研究所 環境研究基盤技術ラボラトリー

E-mail：kubo.takuya@nies.go.jp

研究の直接の指導者 細 矢 憲（助教授）

京都工芸繊維大学 繊維学部 高分子学科

研究目的

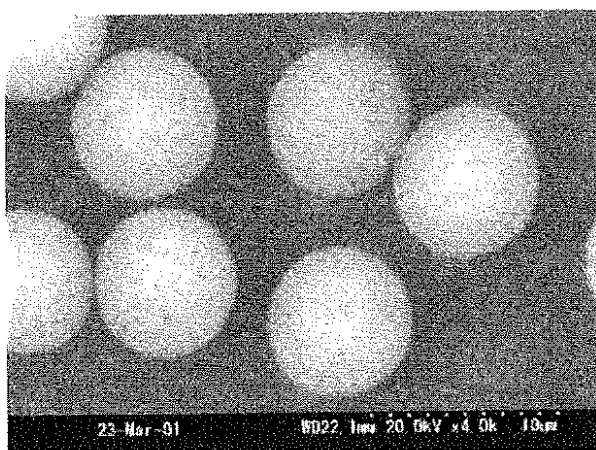
（概要）

粒子径均一架橋ポリマー微粒子に対して種々の分子鑄型法を適用することにより、特定の物質に対して選択的な分子認識能を示す分離媒体の開発を行なった。

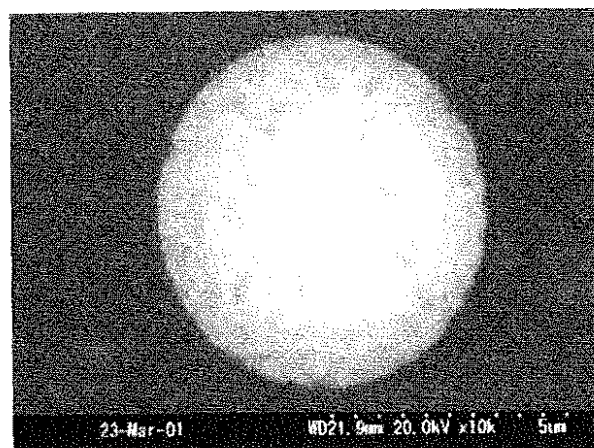
まず、分子鑄型法的一种であるフラグメントインプリント法を用いて、代表的な内分泌攪乱物質として知られるビスフェノール A（BPA）に対して、選択的な認識能を示す分離媒体の開発を行なった。BPAの構造の一部である p-tert-butylphenol（TBP）を擬似鑄型分子として用いることによって、架橋ポリマー内部にBPAに対する認識サイトを構築した。その結果、調製した分離媒体には、BPAに対する選択的な認識能が発現するとともに、環境水中の代表的な夾雑物であり、ポリフェノール類を多く含むフミン質を排除する効果が見られ、環境水の前処理剤としての実用性が示唆された。

また、イオン交換基を有した親水性の高い化合物に対して選択的な認識能を示す新規分離媒体として、架橋ポリマー内部に特定のイオン交換基を一定距離で固定化する手法（Interval Immobilization Technique）を適用した媒体を提唱した。この手法では、擬似鑄型分子と機能性モノマーの錯体を用いることで、容易にイオン交換基の固定化が可能となり、さらに、固定化されたイオン交換基はその距離に応じた物質群に対して選択的な認識能を示す。本研究では、藍藻毒であるシリンドロスポーモプシン（CYN）に対してこの手法を適用しており、その結果、調製した分離媒体には、CYNに対して高い結合定数を示す認識サイトが構築されていることが明らかとなった。

これらの結果は、架橋ポリマーのナノ3次元構造に起因するものであり、今回提唱した手法によって調製したポリマー微粒子を用いることによって、様々な環境汚染物質に対して選択的な分子認識能を有する分離媒体の調製が可能であることが示唆された。



×4000



×10000

図. 調製した架橋ポリマー微粒子の走査顕微鏡写真

・学術論文

- 1) T. Kubo, K. Hosoya, Y. Watabe, T. Ikegami, N. Tanaka, T. Sano and K. Kaya On-column concentration of bisphenol A with one-step removal of humic acids *J. Chromatogr. A*, 987, 389-394, 2003
- 2) T. Kubo, N. Tanaka and K. Hosoya Target-selective ion-exchange media for highly hydrophilic compounds: a possible solution by use of the "interval immobilization technique" *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 84-88, 2004

・学会発表

- －「ミクロシスチンに対する選択的吸着剤の開発」
第12回環境科学討論会（新潟），口頭発表，2003年6月
- －「環境天然毒の効率的な分析前処理技術および除去に寄与する選択的濃縮能を有した新規分離媒体の開発」
第14回クロマトグラフィー科学会議（東京），口頭発表，2003年11月
- －「High selective adsorption media for cyanobacterium toxins in the environmental water」
Pittsburgh Conference 2003（Orlando, USA），ポスター発表，2003年3月
- －「"Interval Immobilization Technique" for molecular recognition toward highly hydrophilic cyanobacterium toxins」
27th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques（Nice, France），ポスター発表，2003年6月

高効率窒素吸着材（銅型ゼオライト）の開発

02504

申請者 板谷 篤 司 岡山大学大学院自然科学研究科
物質分子科学専攻
研究の直接の指導者 長 尾 眞 彦 岡山大学理学部 教授

研究成果の概要

銅イオン交換ZSM-5ゼオライト(CuZSM-5)は室温で窒素分子を強く吸着するという特異な性質を有し、その吸着サイトは試料の真空熱処理により形成される一価の銅イオン(Cu^+)種であることがこれまでの研究で明らかにされている。さらに、ZSM-5中には銅イオンで交換可能なサイトが少なくとも二種類存在し、それらのうちの一つのサイトで交換された銅イオンが窒素の吸着に有効な種としてふるまうことがわかってきた。本研究では、プロピオン酸銅(II)水溶液を用いて調製したCuZSM-5試料について、室温での窒素吸着特性を調べ、従来の塩化銅(II)あるいは硝酸銅(II)水溶液を用いて調製した試料のそれと比較検討した。

Na型ZSM-5($\text{Si}/\text{Al}=11.9$)をプロピオン酸銅(II)水溶液中、300 Kでイオン交換することによりCuZSM-5試料を得た。塩化銅(II)あるいは硝酸銅(II)水溶液を用いたイオン交換は363 Kで行った。これらのCuZSM-5試料は873 K、1 mPaのもとで前処理して測定に用いた。試料のキャラクタリゼーションは、吸着量・吸着熱測定やIR、XAFS、発光スペクトルなどの分光学的測定により行った。

プロピオン酸銅(II)水溶液を用いてCuZSM-5試料を調製すると、他の銅イオン交換溶液を用いて調製した試料よりも、室温における窒素吸着能が優れていることを見いだした（吸着量で約1.6倍）。さらに、この試料の窒素吸着熱を測定したところ、初期熱の値は 85 kJ mol^{-1} であり、Rh/TiO₂-N₂系（Rhを含んだ系は窒素の活性化触媒として知られている）における吸着熱よりもかなり高いことがわかり、窒素分子との強い相互作用をエネルギー的にも捉えることができた。IR、XAFSおよび発光スペクトルの測定からZSM-5中に交換された銅イオン種の状態を調べたところ、プロピオン酸銅(II)水溶液を用いて調製した試料について、窒素の吸着に有効なサイトで銅イオンは選択的に交換されていることがわかった。すなわち、試料調製時にプロピオン酸銅(II)水溶液を用いることにより、サイト選択的な銅イオン交換が可能であることを見いだした。

本研究で得られた知見は、窒素の分離や固定化あるいは活性化の材料としてのCuZSM-5の有用性を高めるものであると考えられる。また、CuZSM-5はNO_xの分解反応において高い触媒活性を示すことでよく知られている。今後は、プロピオン酸銅(II)水溶液を用いて調製したCuZSM-5試料を用いてNO_xの分解実験を行い、従来の試料の結果と比較し、活性サイトについての詳細な知見を得たいと考えている。NO_xの分解実験においては東京工業大学との共同研究を既に開始してい

る。

研究成果

発表論文

1. A. Itadani, Y. Kuroda, and M. Nagao, "Elucidation of a Preparation Method for Copper Ion-exchanged ZSM-5 Samples Exhibiting Extremely Efficient N_2 -adsorption at Room Temperature: Effect of Counter Ions in the Exchange Solution", *Microporous Mesoporous Mater.*, in press (2004).
2. Y. Kuroda, A. Itadani, R. Kumashiro, T. Fujimoto and M. Nagao, "Anomalous Valence Changes and Specific Dinitrogen Adsorption Features of Copper Ion Exchanged in ZSM-5 Zeolite Prepared from an Aqueous Solution of $[Cu(NH_3)_2]^+$ ", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (2004).

学会発表（主な発表分のみ記載）

1. 板谷篤司、黒田泰重、長尾眞彦、"より有効な窒素吸着特性を有する CuZSM-5ゼオライトの調製"、日本化学会第83春季年会、2003年3月（東京）
2. 板谷篤司、黒田泰重、長尾眞彦、"銅イオン交換ゼオライト中の窒素の化学吸着サイトの解析 —エネルギー的な考察—"、第56回コロイドおよび界面化学討論会、2003年9月（徳島）
3. 板谷篤司、田中大士、黒田泰重、長尾眞彦、"イオン交換溶液に含まれるカルボキシラトによる CuZSM-5上での室温における N_2 吸着の効率化"、第92回触媒討論会、2003年9月（徳島）
4. 板谷篤司、田中大士、黒田泰重、長尾眞彦、"銅イオン交換ゼオライトの NO分解および N_2 の化学吸着における1価の銅イオンの役割；CO吸着熱測定による検討"、第39回熱測定討論会、2003年11月（東広島）

燃焼合成法を用いた鋳鉄/NiAl金属間化合物の接合

02505

申請者 木 股 哲 朗 大阪大学大学院生産科学専攻

研究の直接の指導者 上 西 啓 介 大阪大学大学院

工学研究科生産科学専攻 講 師

研究成果の概要

本研究は、セラミックスや金属間化合物など高融点無機材料の合成法として知られる燃焼合成法を表面改質や接合への適用を試みることを目的としたもので、なかでもその構造材への適用が広げられようとしている球状黒鉛鋳鉄の高機能化について検討したものである。一般に燃焼合成法によって作製された焼結体には不均質な部分ができたり、気孔が多く導入されるという問題があり、それを克服するためには1000℃近くで数時間熱間加熱が必要である。このような問題は、このプロセスを実用化するに際して大きな障害となっているのも事実で、それを克服する技術の確立が急務である。なかでも球状黒鉛鋳鉄は高温中での変形変質や球状黒鉛の粗大化が生じるため、基材への熱影響は最小限にとどめる工夫が必要である。本論文は、Ni-Al二元系合金に添加物としてSiを少量加えることにより、燃焼合成中に発生する液相をより流動性の高いものにし、これらの問題の解決を可能にすることである。

まず、Ni, Al混合粉末を出発原料として、燃焼合成法を用いて球状黒鉛鋳鉄基板上へNi-Al系金属間化合物を合成し、同時に基材への接合を行うプロセスを提案している。NiとAlの燃焼合成挙動について調査し、処理温度と化合物層の緻密化との関連について明らかにしている。Ni-Al二元系粉末を適用することで化合物層内部に気孔が導入されたが、基材との化学的接合は確保されており、表面改質層としての形成は可能であったことを示している。

燃焼合成反応により導入される焼結体内部の気孔および元素の未反応について、第3元素としてSiを添加することで生成した流動性の高いAl-Si液相が焼結体の緻密化、均一化に寄与することを明らかにしている。粉末組成、加圧力、加熱速度が緻密化、均一化に及ぼす影響について明らかにしている。

球状黒鉛鋳鉄の耐摩耗性の向上を目的として、緻密かつ均一なNi-Al-(Si)系金属間化合物層の形成を試みている。表面層と球状黒鉛鋳鉄基板との界面に形成される反応層について同窓およびその成長挙動について調査し、接合部強度との関連について検討を行っている。

Ni, Al, Si混合粉末をインサート材として用いることで、銅合金と鋳鉄との異材接合へ当手法を適用することを試みている。接合性におけるインサート部の化合物組成、組織の影響について検討し、また界面のミクロ構造と接合強度の関係を明らかにしている。従来の接合法と比べて当手法がより低温(700℃)、短時間(300s)処理が可能であることを示している。

以上のように、本研究では、従来、困難とされた、燃焼合成によって得られた金属間化合物の緻密化およびその表面改質層としての形成に関して、焼結時に生じる流動性の高いAl-Si融液を効果的に利用することによる検討を行っており、緻密化因子、最適緻密化条件、基板との接合メカニズム、接合体の特性などについて、多くの新しい知見を得ている。金属間化合物被膜の緻密化に流動性の高い液相を利用するプロセスは、他に類を見ない新しい手法である。これらによって得られる低温短時間での完全緻密化プロセスに関する知見は、表面改質だけでなく、広く難焼結とされている材料創製プロセスに大きく貢献するものであり、粉末焼結法を用いた接合、複合化プロセスの基礎および応用の両面に渡って工学的に寄与するところが大きいと自負する。

トナー粒子群帯電挙動シミュレーション

02506

申請者 吉田 幹生 同志社大学大学院工学研究科

研究の直接の指導者 日高 重助 同志社大学工学部 教授

研究成果の概要

非磁性一成分現像方式は機構が非常に簡単であるために、小型フルカラー電子写真システムとしての期待が大きい。しかしながら、現像部内のトナー流動挙動の制御は難しく、極めて精密な設計が必要である。トナー粒子は $5\mu\text{m}$ の粉体微粒子であるため、質量力に対して粒子表面の帯電量に基づく粒子間静電相互作用力の影響が大きい。そこで、トナー帯電挙動の正確に予測できる帯電量推算式をまず提案し、それを用いたトナー挙動シミュレーションの確立が重要である。

トナー粒子は現像部において金属壁との衝突により帯電し、帯電したトナー粒子同士の衝突により電荷移動が生じている。しかしながら、トナー粒子は勿論、その基材である熱可塑性高分子の帯電機構さえ明らかにされていない。多粒子群による帯電実験は多く行われているが、その流動挙動が複雑となるため帯電メカニズムを考察するのが困難である。したがって、正確な帯電量推算式の構築のためには衝突挙動と帯電量の関係を詳細に観察可能な系で実験を行わなければならない。そこで、本研究では熱可塑性高分子粒子を用いて衝突条件が自由に設定でき、衝突前後の帯電量が測定可能である一粒子による衝突帯電実験を行った。これらの結果より、高分子粒子の帯電挙動と高分子同士の電荷移動に関する帯電現象を衝突挙動を踏まえてモデル化し、帯電量推算式を提案した。この推算式の妥当性を別の実験系で検証した後、さらにトナー粒子へ適用し、信頼できるトナー粒子の帯電量推算式の確立を試みた。

一粒子による衝突帯電実験の結果より、金属－高分子間の帯電は衝突速度の法線および水平成分に依存し、同種高分子同士の帯電は水平速度成分のみに依存することが分かった。また、いずれの場合も、衝突帯電量は初期帯電量に依存することが分かった。さらに、これらの衝突挙動の詳細を得るために3次元有限要素法による衝突挙動の解析を行った。解析結果より衝突速度が水平成分を持つ場合、粒子は衝突板上ではほとんど回転せず、衝突板上を滑っていることが分かった。これらの結果より帯電量推算式を以下のように提案した。金属－高分子間の帯電は接触帯電と摩擦帯電の重ねあわせで表現し、同種高分子同士の電荷移動は摩擦帯電のみで表現した。このとき各項の係数は実験結果により決定した。

これらの高分子帯電量推算式の妥当性を確認するため、高分子粒子700個による振動場の帯電挙動実験と3次元粒子要素法による帯電挙動のシミュレーションの結果を比較した。帯電挙動シミュレーションは振動場での粒子の容器壁および他粒子との接触時における接触面積および摩擦距離を逐一計算し、一粒子による衝突帯電実験によって提案された帯電量推算式によって帯電量を

計算した。総帯電量と振動時間の関係は両者の値が定量的に一致し、本推算式が妥当であることを確認した。

さらにこの推算式をトナー粒子へ適用するため、同様の振動実験を平均粒子径1.6mmのモデルトナー粒子を用いて行った。シミュレーションでのトナーの帯電量推算式は高分子の場合における各項(接触帯電項と摩擦帯電項)の係数に、ある一定の定数をかけることにより表現し、実験結果との比較によって決定した。また、これらのモデルトナー粒子は球形ではなく不定形状であるため、通常の粒子要素法ではその運動挙動が正確に表現できない。そこで、モデルトナーの重力落下による跳ね返り挙動を高速度ビデオカメラによって撮影し、画像解析によって跳ね返り係数および角度を測定した。本粒子要素法では、これらの結果に基づいて跳ね返り係数および角度を確率的に決定することによって不定形状粒子の運動挙動を表現可能にした。このトナー帯電量推算式の確立より実験で測定するのが困難な時々刻々の帯電量分布も求められるため、平均帯電量だけでなく帯電量分布も踏まえた現像部における最適設計の詳細な検討が可能となった。

研究成果参考資料

(学会発表)

1. 吉田幹生, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, “摩擦現象を考慮したトナー粒子接触帯電挙動のシミュレーション”, 日本画像学会年次大会(通算91回目)(東京)
2. Mikio YOSHIDA, Atsuko SHIMOSAKA, Yoshiyuki SHIRAKAWA, Jusuke HIDAHA, "Discussion on impact charging model of polymer particle", The 2nd Asian Particle Technology Symposium (Penang)

(研究論文)

2. Mikio YOSHIDA, Atsuko SHIMOSAKA, Yoshiyuki SHIRAKAWA, Jusuke HIDAHA, Tatsushi MATSUYAMA, Hideo YAMAMOTO, "Estimation of electrostatic charge distribution of flowing toner particles in contact with metals", Powder Technology 135-136 (2003) 23-34

木材粉末を用いた複雑形状品の ニヤネットシェイプ成形

02507

申請者 三木 恒久 京都工芸繊維大学大学院

博士後期課程 2 年次

研究の直接の指導者 山口 克彦 京都工芸繊維大学 教授

研究成果の概要

木材粉末のみを原料として複雑形状の木質製品を製造するために射出実験を試みた。そして、射出可能条件、射出圧力・ストローク関係および得られた成形体の機械的性質に及ぼす射出条件の影響について調査した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) 良好な射出成形体を得るためには、使用する木材粉末の初期含水率に対して、この粉末を可塑化するための最適なコンテナ温度が存在する。コンテナ温度が低い場合は、木材粉末の流動性が悪いため射出することはできない。逆に高いコンテナ温度では、粉末内の水分が蒸発して含水率が低下するために粉末の流動性が悪くなり射出できない。
- (2) 良好な射出成形体を得るためには、使用する木材粉末の初期含水率に対して、固形化するための最適なキャビティ温度が存在する。含水率の高い木材粉末を用いる場合、キャビティ温度が高くなると熱分解が生じるため、成形体にクラックが発生する。逆にキャビティ温度が低い場合、射出された木材粉末が十分に固形化されていないために、成形体に体積膨張によるクラックが成形後に生じる。
- (3) 射出に必要な射出圧力は、コンテナおよびキャビティ温度が最適に設定された場合、約 50MPa である。しかし、成形体の相対密度を高めるためには、保圧力 156MPa が必要である。また、保圧力が低い場合、所要の相対密度を得るまでの保圧時間が長くなる。
- (4) 任意の含水率およびキャビティ温度に対して、かさ密度および曲げ強度が極大となるコンテナ温度が存在し、このコンテナ温度は、初期含水率が大きくなると高温側へ移行する。また、かさ密度および曲げ強度はキャビティ温度が高くなるにつれて上昇する。しかし、キャビティ温度 170℃ で高含水率 200% に設定すると熱分解が生じ、かさ密度および曲げ強度は低下する。

最適なコンテナおよびキャビティ温度に設定することによって複雑形状の成形体を得ることの可能性が確かめられた。

学会発表

- 1) 三木恒久、飯塚高志、高倉章雄、山口克彦、木材粉末の成形に関する研究（木材粉末体の熱伝導特性）、第53回日本木材学会大会、福岡、2003年3月
- 2) 三木恒久、高倉章雄、飯塚高志、山口克彦、金山公三、木材粉末の成形に関する研究（射出成形の可能性の検討）、日本機械学会2003年度年次大会、徳島、2003年8月
- 3) 三木恒久、高倉章雄、飯塚高志、山口克彦、金山公三、木材粉末の成形に関する研究（射出成形体の機械的性質に及ぼす成形因子）、第54回塑性加工連合講演会、香川、2003年11月

定圧ろ過を利用した新たなスラリー評価 技術の開発

02508

申 請 者 金 孝 政 名古屋大学工学研究科物質制御専攻
研究の直接の指導者 椿 淳一郎 名古屋大学 教 授

成果の概要

微粒子を媒液中に分散させたスラリーを濃縮・脱水・乾燥して製品を得るという工程は、セラムックス湿式成形、噴霧乾燥造粒、塗膜形成、水処理など、様々な工業プロセスに含まれており、スラリー特性を的確に評価することは製品の充填特性制御するために非常に重要な課題であると言える。

従来、スラリーの特性評価にはスラリーの見かけ粘度を測定する、すなわち、スラリー流動性を評価するという手法が主に用いられてきた。しかしながら、スラリーの流動性の評価のみでは、成形体あるいは製品の充填特性を的確に予測するのは困難な場合があることが報告されている。このように、スラリー特性の評価として、見かけ粘度による評価方法が不十分である原因としてはスラリーの見かけ粘度がスラリーを濃縮・脱水・乾燥して成形体を得るというプロセス全体を表す特性値ではないためであると考えられる。すなわち、成形体の充填特性は粒子の濃縮・脱水過程による構造体形成と加えた外力による構造体の圧密変形過程として考えられ、我々は外力が制御が比較的容易に行える定圧ろ過を利用してスラリーの充填特性の評価を行ってきた。

定圧ろ過は固液分離の分野で古くから研究されており、近代ろ過理論において、形成されたケーキの充填率分布を算出する手法が提案されているが、本研究ではより簡単にケーキの充填率を求め、スラリーの圧密特性を評価する手法を確立することを目的とした。したがって、分散剤添加量とスラリーの初期濃度を変化させたスラリーの定圧ろ過実験結果から、従来のろ過の基本式を変形し、変数をろ液量から粒子体積に変更して実験結果を整理することによって、ケーキの充填率及びその成長挙動を簡単に評価することができた。

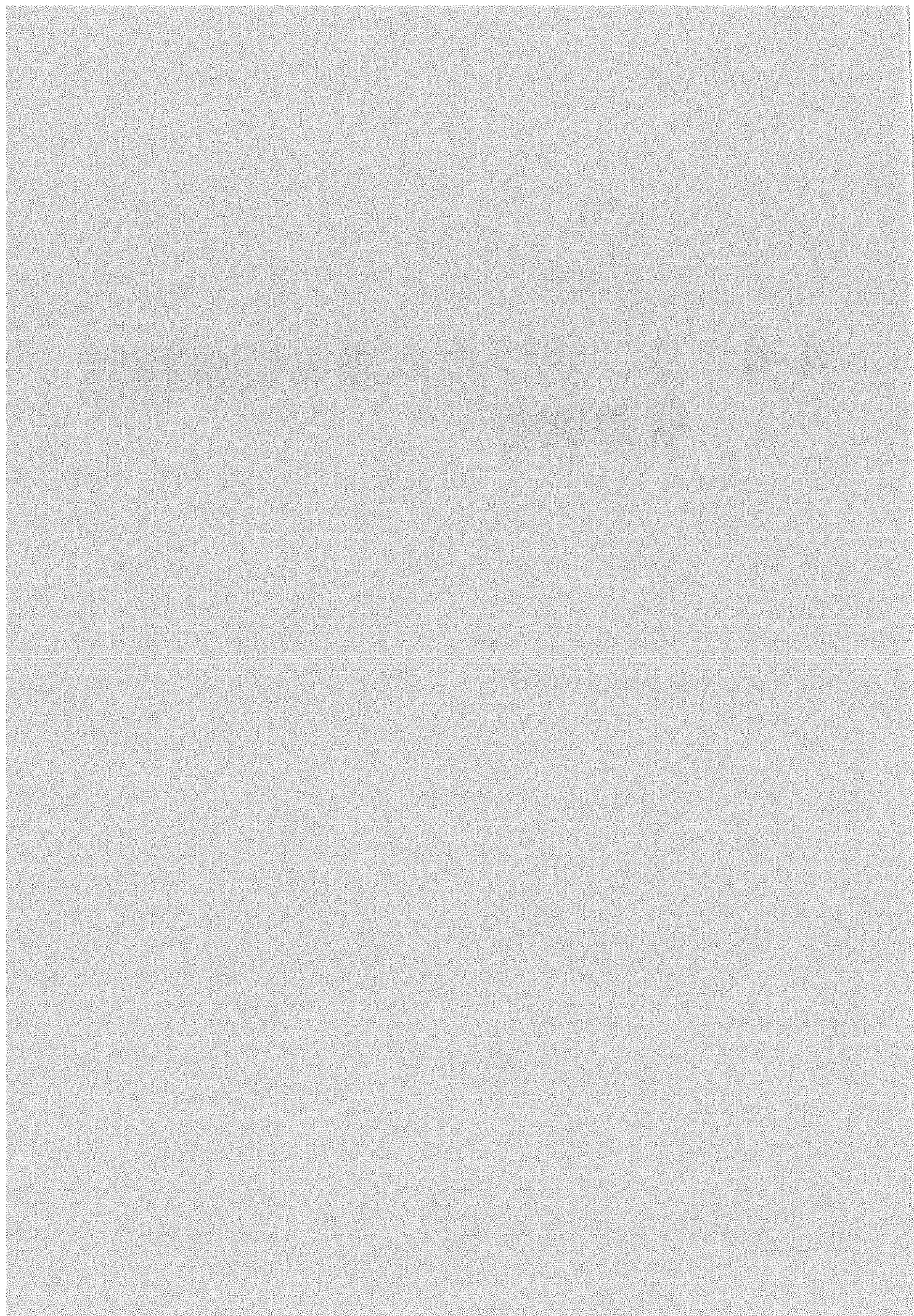
論文・学会発表

- 1) Tsubaki, J., H. J. Kim, T. Mori, T. Sugimoto, H. Mori and N. Sasaki: "New Evaluation Technique for Slurry Characterization by Constant Pressure Filtration", J. Soc. Powder Technol., Japan, 40, 438-443 (2003)

学 会 発 表

- 1) Hyo-Jung Kim, Tadamitsu Sugimoto, Takamasa Mori, Junichiro Tsubaki: Korean Institute of Chemical Engineers, 2003年4月
- 2) Tsubaki, J., H. J. Kim, T. Mori, T. Sugimoto, H. Mori and N. Sasaki : 第38回技術討論会—粉体工学会, 2003年6月
- 3) 金 孝政, 藤井 寿, 森 隆昌・森 英利・椿 淳一郎, 杉本 理充・佐々木 徳康: 化学工学会第36回秋季大会, 2003年9月

4-4 シンポジウム等の開催援助 成果報告



第15回 固体の反応性に関する国際シンポジウム

15th International Symposium on the Reactivity of Solids

開催日 平成15年11月9日(日)～11月13日(木)

開催場所 京都市積水化学京都技術センター

02001

報告者 慶応義塾大学 理工学部応用化学科 教授 仙名 保

シンポジウムの概要

発表件数は26カ国からの参加による基調講演3件、招待講演37件、一般講演（口頭発表＋ポスター発表）185件の合計225件。登録者数240名。

International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2003)

開催日 2003年9月24日～9月27日

開催場所 倉敷美術館、及びホテル日航倉敷（岡山県倉敷市）

02002

報告者 大阪大学接合科学研究所 教授 野 城 清

開催の目的

本国際シンポジウムは、材料高機能化のための界面の制御と評価に関する学問横断的な議論を目的として開催された。粉体・微粒子を主体とする界面の評価と制御は、ナノテクノロジーを含む新産業創製の基盤として、その体系化が喫緊の課題である。特にこの分野は、粉体工学を中核として、コロイド科学、材料科学、接合科学などを総合的にとらえ、議論していくべき学際的なものである。そこで、本シンポジウムでは、このような界面の評価と制御に関して、国際的視点から最新の情報交換を行うとともに、研究交流を促進し、学問の発展に資することを目的とした。

シンポジウムの内容並びに成果の概要

本会議の参加者は全体で約110名であり、海外からは15カ国より約45名が参加した。また発表件数もオーラル、ポスターあわせて約100件の発表がなされ、その半分以上が海外からという極めて国際色豊かな会議であった。以下に、その概要を紹介する。

本会議は、今回初めて開催されたが、その運営母体は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の提案公募事業であるNEDOグラントという国際共同研究制度により採択された三つの国際共同研究チームであった。表1にこれらの研究チーム名とそれぞれのメンバー構成を示す。表に見るようにNEDOグラントの異なる三つの分野において、界面に関わる研究チームがそれぞれ採択されており、これらのチームメンバーが粉体工学をプラットフォームとした国際的な人脈を通じて、今回の国際会議開催の原動力となった。

会議の運営には、表1に示すメンバーを核として、最終的に表2に示すメンバーによる国際組織委員会がつけられ、委員長として野城 清が、また委員会の幹事を内藤牧男氏(大阪大学・接合科学研究所教授)が担当し、接合科学研究所を事務局として会議の準備が進められた。なお、本会議の開催に当たって助成を受けた団体名、並びに協賛頂いた団体名を表3に示す。

実際の会議は、9月24日から始まり、同日には登録とレセプションが行われた。レセプションの

段階から既に100名近くが参加し、会議の前日から議論が盛り上がるというスタートになった。これは、参加者のほとんどが会場のホテル日航倉敷、並びに隣接するホテルに宿泊するというスタイルをとったからである。この程度の規模の国際会議では、むしろ宿泊ホテルと会場が一体となることにより、緊密な交流が促進されるものと思われる。

翌日から、各セッションに分かれて本格的な会議が開始された。今回の国際会議では、発表を8つのトピックスに分けて、それぞれのトピックスに対してインバイト講演が2～3件行われた。ここで、インバイト講演は質疑応答を入れて30分、オーラル発表は15分という極めて短い時間であったが、国内外の参加者から各発表に対して活発な質問、コメントなどが出された。日本人からの質問は通常あまり見られないものの、今回は会議の参加者の多くが国際的な活動を展開している研究者で構成されたせい、日本人からも厳しい質問やコメントが活発に出され、我が国の国際化の急速な変化に多少驚かされた。

セッションは、粉体、ナノ粒子の分散から始まり、構造形成、焼結、微構造解析という一連の流れに加えて、界面設計のためのプロセス研究、また高温場での界面の挙動、特性の検討、さらには高温集塵からナノテクノロジーに至るまで、基礎から応用、産業化のバランスのとれた興味深いプログラムとして進行した。

26日は午前中にセッションが終了し、午後からはしばしの息抜きを近くの名所を回ることでもごした。その後、ホテル日航倉敷にてバンケットが行われ、夜遅くまで懇親が続いた。バンケットでは、本国際会議開催の中核となった大阪大学・接合科学研究所の所長である牛尾誠夫教授より挨拶が行われた。バンケットの席でも、今回の国際会議を第一回と位置づけ、さらに継続して開催しようと言う話題が持ち上がり、結局三年後に開催の方向になった。会議の最終日の27日は、午前中だけのプログラムであったが、会議の最後まで二つの会場ともに多くの方が出席し議論を深めた。

以上、会議の概要を簡単に報告したが、通常なかなか出会うことのない異分野の研究者が一堂に会する本会議は、思った以上のシナジー効果をもたらした。今回の会議では、発表者より論文が自由投稿され、各論文を今後ピアレビューした後に、米国セラミックス協会より、論文集として発行する予定である。今回、論文投稿義務はなかったものの、実際には約60報の論文が投稿された。なお、論文集は2004年夏に発行の予定である。

最後に、本会議を開催するに当たり、ご援助並びに協賛を頂いたホソカワ粉体工学振興財団をはじめとする各機関に、この場を借りてお礼申し上げる。

表1 本会議運営の核となったNEDOグラント三研究チームのメンバー

分野	チーム名	メンバー
物質・材料	材料製造プロセスにおける高温濡れ現象の解明 (研究期間：2001年4月～2004年3月)	研究代表者 ・野城 清 大阪大学 共同研究者 ・Antoni Tomsia ローレンス・バークレー国立研究所 (米国) ・Nicolas Eustathopoulos グルノーブル国立科学技術研究所 (フランス) ・Andreas Mortensen ローザンヌ材料研究所 (スイス) ・Olivera Milosevic セルビア科学芸術アカデミー科学技術研究所 (セルビア) ・Richard Riman ラトガース大学 (米国) ・大原 智 ファインセラミックスセンター ・内藤牧男 大阪大学
エネルギー	石炭・廃棄物高効率発電用セラミックスフィルター高温集塵システムの開発 (研究期間：2001年4月～2004年3月)	研究代表者 ・金岡近嘉男 金沢大学 共同研究者 ・G. Kasper IMVM, カールスルーエ大学 (ドイツ) ・J. Hurley ERRC, ノースダコタ大学 (米国) ・P. Knight バーミンガム大学 (英国) ・牧野尚夫 電力中央研究所 ・神谷秀博 東京農工大学 ・古内正美 金沢大学
国際標準創成	セラミック粉体、スラリー、成形体、焼結体構造の評価方法に関する国際標準化研究 (研究期間：1999年4月～2002年3月)	研究代表者 ・植松敬三 長岡技術科学大学 共同研究者 ・奥宮正太郎 ファインセラミックス協会 ・内藤牧男 ファインセラミックスセンター ・Rolf Waesche ドイツ材料技術研究所 (ドイツ) ・Torsten Rabe ドイツ材料技術研究所 (ドイツ) ・Vincent Hackley 米国標準技術研究所 (米国) ・Stephen Freiman 米国標準技術研究所 (米国) ・Roger Morrell 英国物理研究所 (英国) ・Yong-ick Cho 全南大学 (韓国)

表2 国際組織委員の構成

	名 前	所 属	国
委員長	Prof. Kiyoshi Nogi	Osaka Univ.	Japan
委 員	Dr. Yongick Cho	Korea Photonics Technology Institute	Korea
	Prof. Nicolas Eustathopoulos	LTPM	France
	Dr. Kevin Ewsuk	Sandia National Labs.	USA
	Dr. Stephen Freiman	NIST	USA
	Prof. Yoshinobu Fukumori	Kobe Gakuin Univ.	Japan
	Dr. Vincent A. Hackley	NIST	USA
	Mr. Masuo Hosokawa	Hosokawa Micron Corp.	Japan
	Dr. Hidetaka Imai	AIST	Japan
	Prof. Hidehiro Kamiya	Tokyo Univ. of Agri.& Technol.	Japan
	Prof. Chikao Kanaoka	Kanazawa Univ.	Japan
	Prof. Katsutoshi Komeya	Yokohama National Univ.	Japan
	Dr. Hisao Makino	CRIEPI	Japan
	Mr. Akitoshi Meio	Tokuju Corp.	Japan
	Dr. Olivera Milosevic	Institute of TSSASA	Yugoslavia
	Dr. Roger Morrell	NPL	UK
	Prof. Andreas Mortensen	SFIT, Lausanne	Switzerland
	Dr. Satoshi Ohara	Tohoku Univ.	Japan
	Dr. Torsten Rabe	BAM	Germany
	Prof. Richard Riman	Rutgers Univ.	USA
	Dr. Tetsuya Saito	NIMS	Japan
	Prof. Jonathan Seville	The Univ. of Birmingham	UK
	Prof. Minoru Takahashi	Nagoya Inst. of Technol.	Japan
	Prof. Hirofumi Takeuchi	Gifu Pharm.Univ.	Japan
	Prof. Antoni Tomsia	Lawrence Berkeley National Lab.	USA
	Prof. Keizo Uematsu	Nagaoka Univ.of Technol.	Japan
	Dr. Rolf Waesche	BAM	Germany
幹 事	Prof. Makio Naito	Osaka Univ.	Japan

表3 本会議開催に当たり助成を受けた団体、並びに協賛団体

助成を受けた団体
・ NEDO GRANT project team" Interface Control at High Temperature" ・ NEDO GRANT project team" International Standards for Better Fine Ceramics" ・ NEDO GRANT project" Hot Gas Cleaning" ・ 文部科学省 ・ 神戸学院大学 ・ ホソカワ粉体工学振興財団 ・ The American Ceramic Society ・ 粉体工学情報センター ・ 大阪大学 接合科学研究所
協 賛 団 体
・ 日本セラミックス協会 ・ 粉体工学会 ・ 日本金属学会 ・ VAMAS/TWA27 "Characterization Methods for Powder and Green Body" ・ 日本粉体工業技術協会

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.11 2003 年報

2004年 5 月発行

発 行 所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近 1 丁目 9 番地

TEL. 072(867)1686

FAX. 072(867)1658

印 刷 所 ナニワ印刷株式会社

〒530-0043 大阪市北区天満 1 丁目 9 番19号

TEL. 06(6351)7271
