

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.2 1994 年報

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

■ 設立の趣旨

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

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

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

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

（設立 平成3年12月20日）

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
理事長 細川 益男

目 次

1. 財団の目標と助成の範囲	常務理事 吉岡 直哉	1
2. 事業内容と実施状況		3
3. 役員等名簿		5
4. 平成6年度助成・援助事業		7
5. 研究成果等報告(概要)		11
5-1 研究助成成果報告		15
5-2 講演会・シンポジウム等開催援助成果報告		67
5-3 海外渡航者援助成果報告		69
5-4 研究者育成のための助成成果報告		81
5-5 出版物刊行援助成果報告		85

■ 1. 財団の目標と助成の範囲



ホソカワ粉体工学振興財団は「粉体工学に関する基礎的研究及びそれに携わる研究者の国際交流に対する助成等を通じて、わが国の学術研究の発展に寄与する」ことを目標として、平成3年12月に創設の許可を受けた助成団体であります。創設以来、実質的には平成4、5、6年の3ヶ年にわたってその活動を展開して参りました。この間に支出した助成金等の総額は1億3,300万円となっており、助成、褒賞等の公募に対する応募件数は合計327件、その内の採択分は128件となっております。

私共が当財団を設立するに当り、主務官庁より、粉体工学を専門とする研究者数（企業関係を除く）は大体どれ位か、助成の範囲が他と比べて狭いのではないかと質問を受けました。その際私共は、確かに粉体工学の代表的学会である粉体工学会でも、個人会員（学生を含む）は約700名に過ぎませんが、その他に粉体粉末冶金協会、薬学会、化学工学会、空気調和衛生工学会、土質工学会、土木学会、日本化学会、日本機械学会、日本材料学会、資源素材学会等の学協会にも、粉体関係の研究者が多数おられ、発行される学協会誌に粉体関係の論文がよく掲載されています。粉体の性格上、その研究者が多数の関連学会に分散して所属しておられるのがその特徴である旨を説明して理解を求めました。上記の助成申請者の所属も予想の通り非常に多方面にわたっており、上記の他に物理学、生物化学、溶接工学、電気工学、機能性材料工学等を含んでおりました。ウエストバージニア大学のメロイ教授はある随筆の中で、粉体工学には University Department home（その工学を育てる母体となるような大学の学科）がないと云うことを述べていますが、これは新しい工学分野が教育課程として独立する前の過程としてよく見られることであります。また、これは粉体工学が既往のいくつかの学問分野にまたがる、また、それらを新しい立場から見直した横断的な工学であるという性格によるものであります。このような現状は粉体工学の裾野を広げる意味において長所でもあり、研究者相互間の十分な理解が得にくいと云う点においては欠点でもあります。いずれにしても将来は広い意味の粉体工学として総括されるべきでありましょう。

さて当財団が助成の主たる対象としてかけける「粉体工学の基礎的研究」が「粉体に関するあらゆる研究」を包含するものかどうか、即ち独創的で学術的又は技術的に価値のある粉体に関連する研究であればいかなる研究でも助成の対象とすべきであるのかについては、必ずしも一致した意見は得られていません。粉体関連と云う点を除けば殆んど無限定に近い広範囲の研究テーマが少数の選考委員で十分にその真価を評価できるか、またあまりに助成範囲を拡大すると目標が拡散して助成効果を減ずるおそれがある、と云った意見があります。

しかしながら過去の長い期間において種々の異なった学問分野において蓄積されて来た粉体に関する情報量は膨大であって、未だ十分に総括されておらず、また粉体工学者が今日まで寄与した研究の成果は粉体工学の体系化と云うには未だ未解決、未開拓の分野を多く残していると思います。粉体工学の研究者が今後の未解決の問題にとりくむにはどのような分野の基礎学の習得が必要であるか、又他の学問分野で発達して来た解析の手法や、新しい測定方法の中に粉体問題の解決に応用できるものはないか等、今後粉体工学が他学協会に所属する粉体関係の研究者との交流から受けるべき利益は非常に大きいと思います。又一方今日まで異なったバックグラウンドで粉体問題に関与

されて来た研究者が、粉体工学の基礎的内容を学習されて、粉体工学の新分野を開拓される事ものぞましいことでもあります。このように他分野との意識的な協力によって粉体工学の内容を更に充実し、深化させることが可能でありましょう。当財団はこのような意味において、粉体工学の輝しい未来を目指して、広い分野の研究者の力を結集することに些少でも寄与できるよう、将来にわたって微力を尽したいと念願いたします。

常務理事 吉岡直哉
(京都大学名誉教授)

■ 2. 事業内容と実施状況

2-1 事業の内容

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

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

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

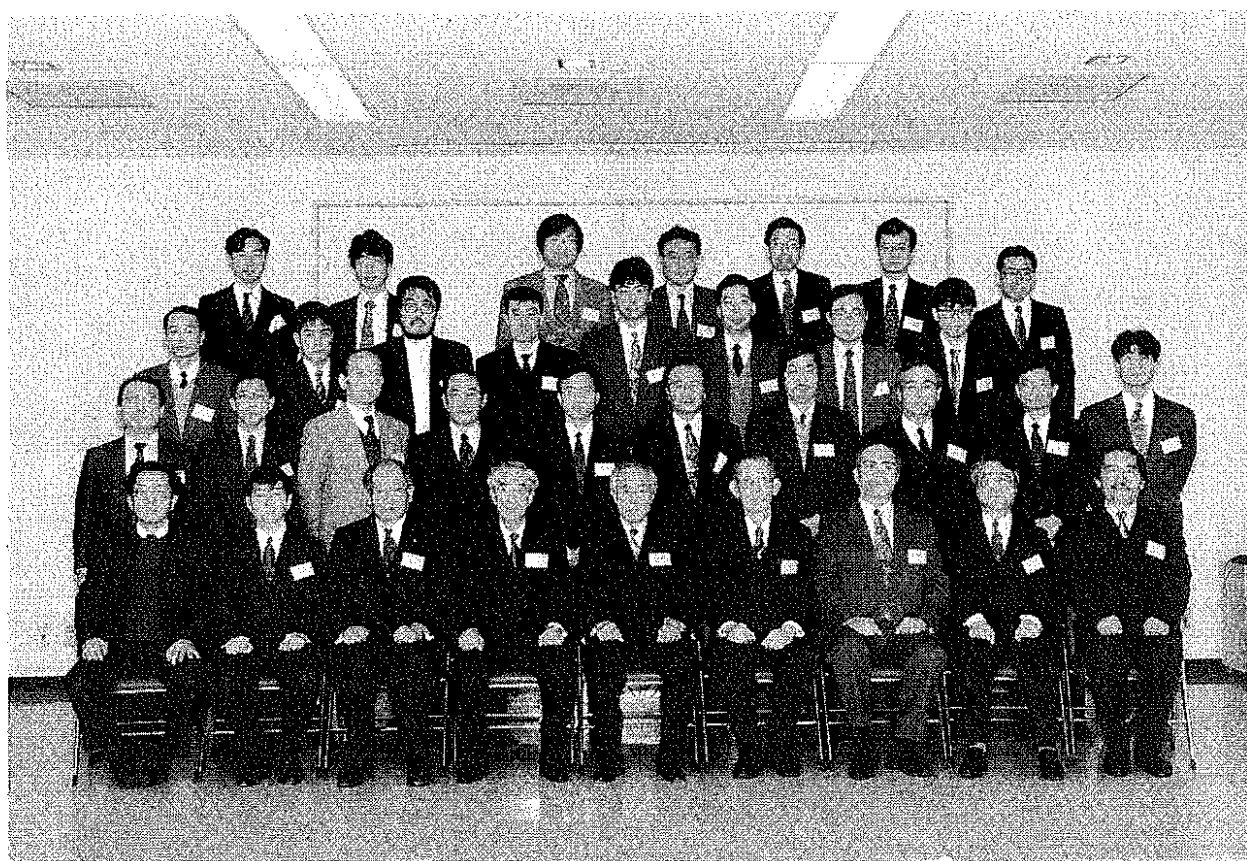
2-2 実施状況

年次別助成・援助実施状況は下記の通りです。

(単位・千円)

	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	金額		件数	金額		件数	金額		件数	金額
平成 4年度	69	20	26,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
平成 5年度	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
平成 6年度	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000

	研究者育成への助成			出版物刊行援助			合 計		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	金額		件数	金額		件数	金額
平成 4年度	8	5	1,000	1	1	10,000	95	36	46,800
平成 5年度	15	5	1,000	2	2	10,065	122	48	40,765
平成 6年度	19	6	1,200	1	1	8,000	108	41	30,500



第3回(平成6年度)助成金・援助金贈呈式記念写真

〔理事ならびに監事〕

理 事 長

細川 益男……ホソカワミクロン(株)代表取締役社長

常務理事

吉岡 直哉……京都大学名誉教授

理 事

井伊谷鋼一……京都大学名誉教授

大塚 昭信……元名城大学学長

新宮 秀夫……京都大学教授

神保 元二……名古屋大学名誉教授

森川 敬信……大阪大学名誉教授

渡辺 龍三……東北大学教授

細川 明彦……ホソカワミクロン(株)特別顧問

鈴木 昭明……ホソカワミクロン(株)理事

監 事

松本 恭輔……(株)百十四銀行頭取

湯浅 光章……公認会計士(センチュリー監査法人代表社員)

〔評 議 員〕

井村 裕夫……京都大学総長

金森順次郎……大阪大学総長

中川 和雄……大阪府知事

西尾 正也……大阪市長

伊夫伎一雄……(株)三菱銀行会長

川勝 堅二……(株)三和銀行会長

安部川澄夫……(株)大和銀行会長

奥田 聡……同志社大学名誉教授

荒川 正文……元京都工芸繊維大学教授

外山 茂樹……名古屋大学名誉教授

大島 敏男……姫路工業大学教授

高橋 幹二……京都大学教授

井上外志雄……東京大学名誉教授

宮南 啓……大阪府立大学教授

向阪 保雄……大阪府立大学教授

川島 嘉明……岐阜薬科大学教授

仙名 保……慶応義塾大学教授

〔選考委員〕

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

■ 4. 平成6年度助成・援助事業

4.1 平成6年度 研究助成 (交付対象者25名 総額1,380万円)

No.	氏名	所属	研究課題
1	池崎和男	慶應義塾大学理工学部 計測工学科(教授)	熱誘起電流スペクトル法による高分子粉体帯電特性の評価
2	入谷英司	名古屋大学工学部分子 化学工学科(助教授)	粒径の異なる二成分系超微粒子懸濁液の濾過ケーキの充填構造に関する研究
3	岩井善郎	福井大学工学部 機械工学科(教授)	耐粉体摩耗材料に関する研究(高分子及び高分子複合材料の有用性)
4	遠藤禎行	大阪府立大学工学部 (助手)	沸騰法を利用した粉体のエアロゾル化とその粒径分布測定
5	大月俊也	福井大学工学部 (助教授)	粉粒体における異径粒子の分離現象の分子動力学法による研究
6	鹿毛浩之	九州工業大学工学部 物質工学科 (助教授)	コアセルベーション法による均一径エマルジョンのマイクロカプセル化の機構解明と高品質・高効率化
7	古内正義	金沢大学工学部 (助手)	気相慣性法によるミクロンサイズ微粒子の形状分離装置の開発
8	古南博	近畿大学理工学部 応用化学科(助手)	有機溶媒をメディアとする金属酸化物のナノ結晶粉体の合成
9	斎藤文良	東北大学素材工学 研究所(教授)	粘土鉱物と消石灰との混合粉砕によるトリカルシウム・アルミネートの常温合成法の開発
10	阪口秀	神戸大学農学部 生産環境情報学科 (助手)	粉粒体流動に伴うアーチングと密度偏析の解明と電圧による人工アーチの形成を利用したホッパー流動の密度偏析防止及び流量調節手法の開発
11	佐藤知正	東京大学先端科学技術 センター(教授)	一個一個のサブミクロン粒子のハンドリングに関する研究
12	塩野剛司	京都工芸繊維大学 工芸学部物質工学科 (助手)	マグネシア微粉末を含む不均一アルコキシド溶液からの $MgAl_2O_4$ スピネル粉末の合成とその性質
13	鈴木久男	静岡大学工学部 (助教授)	ゾルーゲル法による $Pb[(Mg_{1-x}Zn_x)_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ 系微粉体の合成
14	鈴木道隆	姫路工業大学工学部 産業機械工学科(講師)	画像解析装置を用いた粒子投影像の高速フラクタル解析
15	丹野浩一	宮城工業高等専門学校 (教授)	メカノフュージョン法を基礎とした複合粉末焼結のためのクローズドシステムの開発
16	堤教司	東京大学工学部 (助教授)	超臨界噴出法による微粒子コーティングプロセスの開発
17	椿淳一郎	名古屋大学大学院工学 研究科マイクロシステム 工学専攻(教授)	微粒子分散系構造のコンピューターシミュレーション

No.	氏名	所属	研究課題
18	永井 宏	大阪大学工学部材料物性工学科 (教授)	Mechanical Grinding(MG)法を活用した機能性焼結材料の作製と高性能化
19	二宮 善彦	中部大学工業化学科 (助教授)	高温下における石炭中に含まれる無機成分の見かけ付着力の測定法に関する研究
20	東谷 公	京都大学工学部化学工学教室 (教授)	原子間力顕微鏡を利用した微粒子表面間力の測定法の開発と評価
21	福中 康博	京都大学工学部材料工学教室 (助手)	粉体インジェクション操作に伴う熱及び物質移動速度に関する基礎的研究
22	福永 秀春	広島大学工学部 (教授)	浸透圧力誘起反応複合粉末の調整
23	福森 義信	神戸学院大学薬学部 (助教授)	気中懸濁被覆法によるサブミクロン領域粒子の機能化
24	森 誠之	岩手大学工学部応用分子化学科 (教授)	混合粉碎による高活性触媒のメカノケミカル調製
25	吉村 昌弘	東京工業大学工業材料研究所 (教授)	水酸アパタイトウイスカーの作製と評価

4.2 KONA賞 (1件) 100万円

No.	受賞者	所属	業績
1	江見 準	金沢大学工学部物質化学工学科	エアロゾルの濾過に関する研究

4.3 海外渡航者援助（5件）150万円

No.	氏名	所属	発表課題、発表学会等の名称
1	大久保 達也	東京大学工学部化学システム工学科 (講師)	フラックス法を用いたミリメートルサイズのアルミネイトソーダライトの単結晶粒子育成/1995 米国化学会春季大会、アナハイム、U.S.A.
2	香川 昌宏	東北大学 金属材料研究所 超高压化学部門 (助手)	高周波誘導プラズマ(ICP)への液体噴霧法 (Spray-ICP法)によるLn(希土類)-Fe-O系 超微粒子の合成 Materials Research Society. 1994 Fall Meeting, Boston, U.S.A.
3	清水 勲	茨城工業高等専門学校 機械工学科 (教授)	形状・寸法別粒子の空間分布と速度の測定 4th International Congress on Optical Sizing (ニュールンベルグ、ドイツ)
4	成瀬 一郎	豊橋技術科学大学 工学部 エコロジー工学系 (助手)	条件付きガス採集法による気泡流動層石炭燃 焼場でのN ₂ O生成に及ぼす気泡相と粒子濃 厚相の影響 第8回流動層国際シンポジウム、ツールーズ、 フランス
5	宮嶋 孝一郎	京都大学薬学部 薬品物理化学講座 (教授)	糖類を用いるリポソームの凍結による粉末化 とその機構に関する研究 第22回 薬物放出に関する国際シンポジウム (シアトル、カナダ)

4.4 講演会・シンポジウム等開催援助（3件）500万円

No.	代表者氏名	所属	主催機関名	シンポジウム等の名称
1	神保 元二	粉体技術談話会 (会長)	粉体技術談話会	第28回 粉体工学に関する講演討論 会
2	芹沢 昭示	京都大学工学部 (教授)	日本混相流学会	第2回 混相流国際会議 (略称 ICMF)
3	吉沢 晋	(社)空気清浄協会 (会長)	(社)空気清浄協会	第12回 ISCC (Int. Sym. on Contamination Control)

4.5 研究者育成のための助成（6件）120万円

No.	氏名	所属	研究テーマ
1	金子 聰	名古屋大学大学院 工学研究科 (博士後期課程1年)	誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析/質量分析によるエアロゾル粒子中元素の高感度・連続分析
2	久池井 茂	九州工業大学大学院 工学研究科 (博士後期課程1年)	粉体の流動性とフラッシング現象
3	栗田 雄二	中央大学大学院 理工学研究科 (博士課程1年)	粉体の凝集造粒に関する研究
4	瀬戸 章文	広島大学大学院 工学研究科 (博士後期課程1年)	気相プロセスによる微粒子及び薄膜の生成と制御
5	畢 継 誠	成蹊大学大学院 工学研究科 (博士後期課程2年)	流動層内の粒子、ガスの挙動と伝熱及び石炭ガス化への応用
6	宮本 雅仁	神戸学院大学大学院 薬学研究科 (博士課程1年)	癌治療のための機能性微粒子の設計と調整

4.6 出版物刊行援助（1件）800万円

No.	代表者氏名	所属	発行機関名	出版物の名称
1	神保 元二	粉体技術談話会	粉体技術談話会	KONA No.12 (1994)

■ 5. 研究成果等報告（概要）

5.1 研究助成成果報告（概要） 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
92101	三宅義和	京都工芸繊維大学 工芸学部（助教授）	分光学的方法によるマイクロエマルジョン系での金微粒子の生成過程に関する動力学的研究	15
92112	松田均	姫路工業大学工学部 材料工学科（講師）	強磁性粉体を分散した薄膜磁気記録媒体に関する研究	19
92113	廣田満昭	姫路工業大学工学部 産業機械工学科 （助教授）	粉体力学物性に及ぼす表面特性の影響の解明	22
92115	神谷秀博	名古屋大学工学部 分子化学工学科 （助手）	ファインセラミックス原料微粒子の等方高圧成形(CIP)のメカニズムとその焼結性への影響	26
92116	丹野浩一	宮城工業高等専門学校 材料工学科（教授）	機械的手法による金属/無機系および金属/金属系複合粒子の製法の確立と応用化研究	29
93103	定方正毅	東京大学工学部 （教授）	クラスター、超微粒子測定のための粒子質量分析計の開発	33
93109	吉村昌弘	東京工業大学工業 材料研究所（教授）	形態制御水酸アパタイト結晶の作製と評価	35
93111	滝田祐作	大分大学工学部 （教授）	大分県産珪藻土から得られた窒化ケイ素粉体及びウィスカを用いたSIALON系分散強化材料合成の為の基礎研究	37
93112	神鳥和彦	大阪教育大学 （助教授）	単分散コロイド状金属リン酸塩粒子の生成メカニズムとその内部構造に関する研究	41
93113	奥脇昭嗣	東北大学工学部 （教授）	高温水溶液中の金属キレート錯体の解離反応を利用する希土類リン酸塩単分散粒子の合成に関する研究	46
93114	轡田昇	日本工業大学工学部 システム工学科（教授）	レーザードップラー法による電子写真プロセス技術の開発研究	49
93118	田辺郁男	富山工業高等専門学校 機械工学科（助教授）	傾斜機能を有するメタル・セラミックス・レジコンポジットのトータルマニファクチャリングシステムの開発	51
93120	松坂修二	京都大学工学部化学 工学教室（助手）	エアロゾル微粒子の帯電現象を利用した質量流量のオンライン計測法に関する研究	55
93122	清水昭比古	九州大学総合理工学 研究科（教授）	固気混相冷却方式による核融合動力炉に関する研究	59
93124	重政好弘	鳥取大学工学部 （教授）	天然多糖の微粉碎化と機能付与に関する研究	65

5.2 講演会・シンポジウム等開催援助成果報告 (概要)

目次

No.	報告者	主催機関名	シンポジウム等の名称	頁
92303	矢野俊正	東京大学農学部農芸化学(東大名誉教授)	第6回 国際食品工学会議	67
93302	神保元二	粉体工学会	第6回 国際造粒シンポジウム(1993. 11. 14~17)	68

5.3 海外渡航者援助成果報告 (概要)

目次

No.	報告者	所属	発表課題名、発表学会等の名称	頁
92402	竹内洋文	岐阜薬科大学 製造薬学科 (助教授)	「コール酸ナトリウム等の界面活性剤存在下でのリポソーム粒子の状態」 アメリカ薬学会第7回年会 (於 サンアントニオ,テキサス)(1992.11.14~27)	69
93401	伊ヶ崎文和	物質工学工業 技術研究所 (研究室長)	「セリサイトの乾式化学的微粒化促進法」 第8回 粉砕に関するヨーロッパシンポジウム (於 スtockホルム) (1994. 5. 15~19)	70
93402	後藤邦彰	京都大学工学部化学 工学教室 (助手)	「高速気流による壁面付着微粒子の除去」 4th In. Conf. on Aerosol Research (於 ロスアンゼルス) (1994. 8. 28~9.4)	71
93403	梅本実	豊橋技術科学大学 生産システム工学系 (助教授)	「FeSi ₂ 熱電化合物のメカニカルアロイニング」 '94粉末冶金国際会議 (於 グルノーブル) (1994. 6. 27~7.1)	73
93404	河村能人	東北大学金属材料 研究所 (助手)	「非晶質合金粉末をホットプレスすることにより作成したナノ結晶Fe ₉₅ Zr ₇ B ₆ Cu ₁ 軟磁性コアの作製」 '94 Powder Metallurgy World Congress (於 パリ) (1994. 6. 6~10)	75
93405	池田攻	山口大学工学部 機能性材料工学科 (助教授)	「スラリー化粉体固化法による汎用断熱材の開発に関する基礎研究」 International Conf. on Ceramics Processing (於 フリードリヒスハーヘン) (1994. 9. 11~14)	77
93406	村上健児	大阪大学産業科学 研究所 (講師)	「減圧プラズマ溶射で作製したFe-C基合金の高強度急冷凝固皮膜」 National Thermal Spray Conf. (於 ボストン) (1994. 6. 19~26)	79

5.4 研究者育成のための助成成果報告（概要）

目次

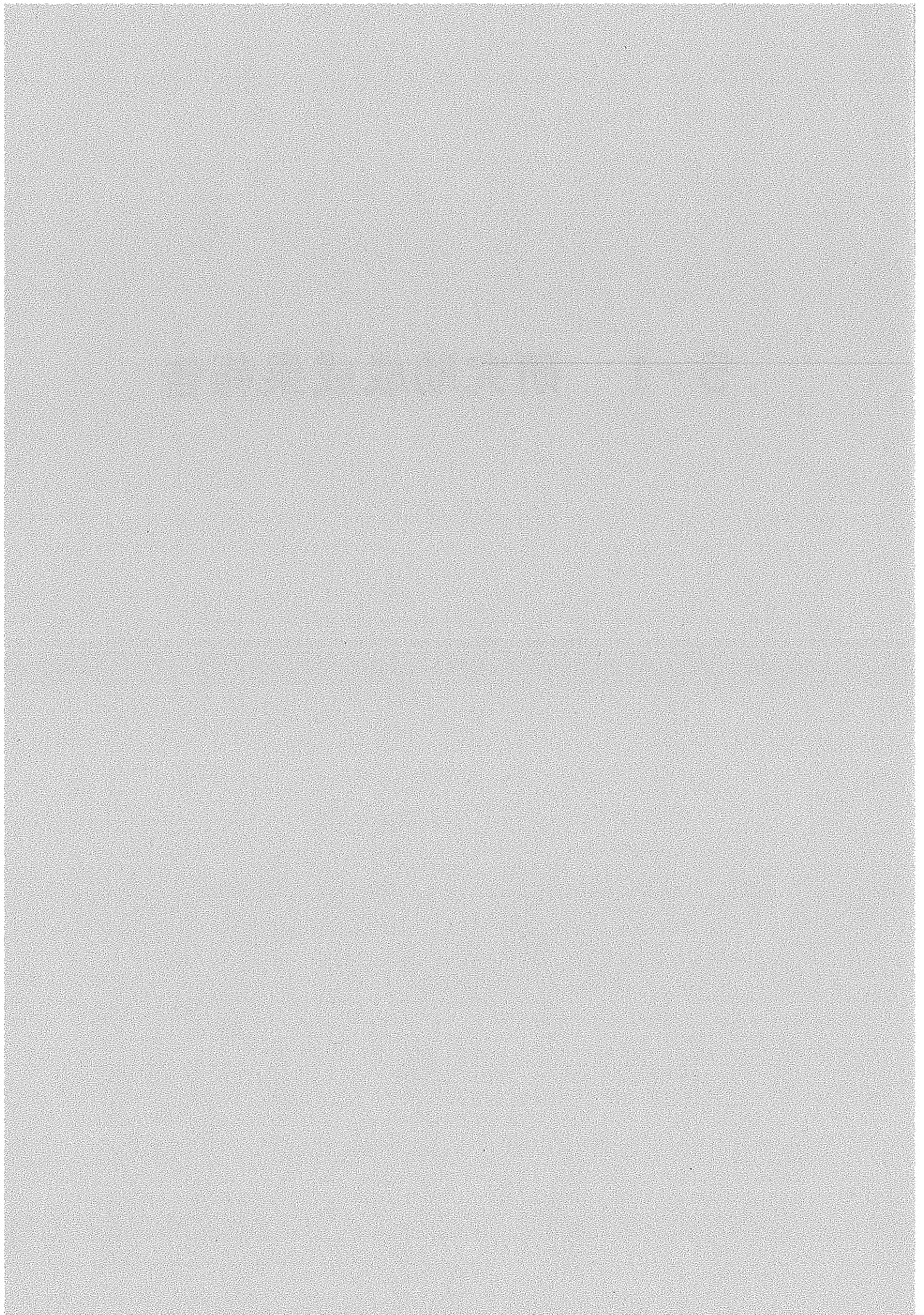
No.	報告者	所属	研究テーマ	頁
93501	永徳久登	姫路工業大学工学部 産業機械工学科	モノポンプによる微粉体の定量供給と 管内輸送に関する研究	81
93502	河合紀和	東京工業大学 大学院	共沈法による光デバイス用Bi置換ガーネ ット微粒子粉体の合成	82
93503	左容昊	大阪大学 産業科学研究所	MgO系ナノ複合セラミックスの焼結法 による作製と構造、機能評価	83
93505	羽田政明	豊橋技術科学大学 工学部物質工学系	ゾルーゲル法を用いた機能性粉体の開発	84

5.5 出版物刊行援助成果報告（概要）

目次

No.	報告者	所属	発行機関名	出版物の名称	頁
93602	桐栄良三	京都大学名誉教授	ホソカワミクロン(株)	乾燥操作の基礎理論	85

5-1 研究助成成果報告



分光学的方法によるマイクロエマルジョン系での金微粒子の生成過程に関する動力学的研究

Kinetic Study of the Formation Process of Gold Fine Particle in Microemulsion System by Spectrophotometry

92101

代表研究者 京都工芸繊維大学工芸学部 助教授 三宅 義和 Yoshikazu Miyake

The formation processes of colloidal gold, which was synthesized by the reduction of chloroauric acid with actone-dicarboxylic acid, were measured by a spectrophotometer. The wavelength at maximum absorbance of colloidal gold was about 530nm. In order to elucidate the formation process of colloidal gold in microemulsions, the following three subjects were studied by the measuring of the time courses of the absorbance at 530nm.

I. Formation process of colloidal gold in the aqueous phase.

The absorbance at 530nm was abruptly increased through induction period.

The effects of experimental conditions on the induction period were studied.

II. Stability of the colloidal gold in the aqueous phase.

The stability of the colloidal gold increased by the addition of surfactants such as AOT and PEGDE in the aqueous phase.

III. Formation process of colloidal gold in the W/O microemulsion formed by AOT in the organic phase.

The colloidal gold in W/O microemulsions was unstable than that in the aqueous phase due to the interaction between AOT microemulsions.

研究目的

有機溶媒に溶解したある種の界面活性剤はその極性基を内側に向け自発的に会合し、マイクロエマルジョン (ME) と呼ばれる分子集合体を形成する。この極性基が集合した領域を水相コアと呼び、この領域は水に溶解した親水性物質を容易に可溶化させることができる。その水相コアはナノメートルスケールの空間であり、このナノスペースを反応場として利用することは、酵素工学、有機合成化学、材料科学など多くの分野において最近注目を集めている。

特に、MEを利用した超微粒子調製に関する研究が数多く報告されている。このような系で調製される微粒子としては、白金、パラジウムなどの超微粒子触媒、硫化カドミウムなどの半導体超微粒子および写真・記録材料としてのハロゲン化銀などが報告されている。

ME系での微粒子調製法の特長として、有機溶媒中に安定に分散した微粒子が容易に得られること、およびMEそのものが単分散であるので、非常に粒子径のそろった単分散微粒子が得られると言われている。しかしながら、この系は多成分系であるがために、非常に複雑な系で

あり、多くの研究が現象の観察のみに終始している。それゆえ、

- (1)超微粒子の核発生過程、成長過程はME中でどのように進行するのか？
- (2)MEが核発生過程、成長過程にどのように関わっているのか？
- (3)生成した超微粒子の安定性はどのように維持されるのか？

など多くの点について、現時点では十分に理解されておらず、また理解するための系統的なデータの蓄積がない現状である。

本研究において、これらの3つの疑問点を解決するために基礎的かつ系統的な動力学的な実験データを取り、ME系での超微粒子生成機構を解明することが目的である。この目的を達成させるために、本研究では、コロイド生成過程が紫外・可視吸光度法により容易に追跡でき、またその粒子径およびその分散度の情報が吸光度のパターンから容易に得られることに着目して、金超微粒子の生成機構を実験系に選んだ。

概要

本研究は塩化金酸をアセトンジカルボン酸で還元して金微粒子の生成過程を紫外・可視分光光度法により測定した。本研究の内容は、以下の3つに分かれている。

- I. 水相中での金微粒子生成過程
- II. 水相中での金微粒子の安定性
- III. ME系での金微粒子の生成過程

各項目について、結果の概要を以下にまとめる。

I. 水溶液系での金微粒子生成過程

水相中の塩化金酸は210nmで、アセトンジカルボン酸は230、290nmで吸収極大が見られた。塩化金酸とアセトンジカルボン酸を混合すると、溶液は時間と共にワインレッドに変化する。この過程は金コロイドの生成を意味しており、約

530nmで吸収極大が見られる。その溶液の小角X線散乱測定から平均粒径約50nmをもつ超微粒子であった。塩化金酸濃度は1次反応過程に従い減少し、誘導時間は見られなかった。また、金コロイド生成過程である530nmの吸光度変化は誘導時間を有しており、その変化はシグモイド曲線であらわされた。金コロイド生成過程の動力学的性質を反映するパラメータとして、塩化金酸濃度の減少の速度定数、誘導時間などがある。これら各種パラメータに及ぼす塩化金酸濃度、アセトンジカルボン酸濃度、温度、および攪拌の有無等の調製条件の影響について実験的な検討を加えた。その結果、誘導期間中に、金微粒子の核生成過程および粒子成長過程を経て530nmでの吸光度が急激に増大することが推論された。最終の530nmでの吸光度は反応した塩化金酸量に比例した。

II. 水溶液中での金微粒子の安定性

水溶液に界面活性剤として、アニオン性のAerosol OT (AOT) およびノニオン性のペンタエチレングリコールドデシルエーテル(PEGDE)を添加して、金コロイド生成過程及びその安定性に及ぼす効果を実験的に検討した。

塩化金酸の還元速度はAOT添加により若干減少するが、ほとんど影響を受けなかった。また、AOT添加により誘導時間が大きくなり、その吸光度の立ち上がり方が緩くなっている。これはAOT添加により金コロイドの核生成及び成長が抑制されたことを示唆している。ノニオン界面活性剤PEGDEの添加においてもAOTとほぼ同様な挙動が観察された。

生成した安定な金コロイド水溶液に無機電解質NaClおよびCaCl₂を添加して、530nmの吸光度の経時変化は、吸光度の2次に比例し、その速度定数を求め、金コロイドの安定性を評価した。図1に安定性に及ぼす電解質濃度の関係を示す。電解質濃度の増大により速度定数 k_{530}

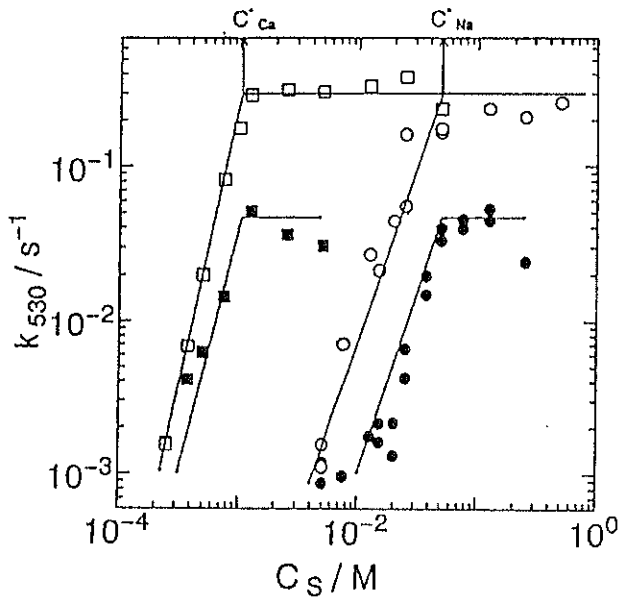


図1 k_{530} の電解質濃度依存性
 NaCl ○ [AOT]=0, ● [AOT]=0.5mM
 CaCl₂ □ [AOT]=0, ■ [AOT]=0.5mM

は増加して、ある一定値に漸近する。速度定数が一定値になる電解質濃度は臨界凝集濃度に対応している。

臨界凝集濃度はAOT添加により余り影響は受けてはいないが、急速凝集での速度定数の値はAOT添加により減少した。図2は急速凝集領域での凝集速度定数に及ぼすAOT濃度効果を示す。AOT添加により凝集速度定数は減少するが、0.75 mMで極小値を取り、さらにAOT添加により再び増大するという、興味ある結果が得られた。この挙動はAOT濃度が0.75mMよりも小さいときは、AOT分子が金コロイドの表面に親水基側を向けて吸着し、AOTの疎水性基間の反発作用により金コロイドが安定している。しかし、水溶液中でのAOTの臨界ミセル濃度が0.45mMであるために、さらにAOT濃度が増大すると、金コロイドに吸着しているAOT分子に、さらに疎水性相互作用によりAOT分子が吸着して、金コロイドがAOT分子の親水基でおおわれるために、塩の添加により、再び不安定になったためであると推論される。

同様な挙動は、PEGDE添加系でも観察され、

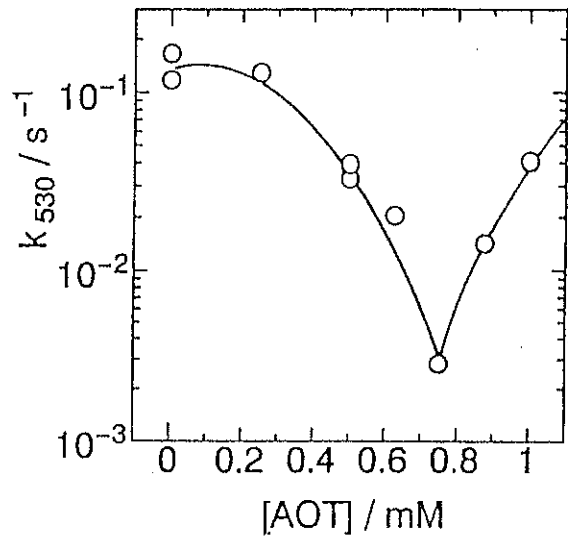


図2 k_{530} のAOT濃度依存性
 [NaCl]=0.05M

[PEGDE]=0.2mMで k_{530} の値が最小値を取った。

III. ME系での金微粒子生成過程

有機溶媒中にアニオン性の界面活性剤(スルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルナトリウム:AOT)を溶解し、その溶液に塩化金酸(HAuCl_4)水溶液およびアセトンジカルボン酸(ADCA)水溶液を W_0 ($=[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$)が一定となるように可溶化させ、530nmでの吸光度の時間変化を分光光度計を用いて測定した。

吸光度はある誘導時間 t_1 を経過した後急激に増大し、極大値を示して一定値に漸近した。吸光度がそのサイズの金微粒子濃度に比例すると考えると吸光度変化が最大値を取るのは、金の微粒子が530nmで最大吸収を示すサイズよりも大きく成長したためであると推論される。誘導時間に及ぼすAOT濃度および W_0 の影響からMEのサイズつまりMEの水相コア内での反応場としての局所構造が影響していると考えられた。また、有機溶媒の炭素数の増加により誘導時間が短くなり、金微粒子生成速度が大きくなった。これは有機溶媒の炭素数の増加に伴いAOT分

子間の相互作用が大きくなり、MEの衝突・融合に伴うME間の反応分子の交換速度が大きくなることに対応している。

今後の研究の見通し

本研究は、塩化金酸のアセトンジカルボン酸による還元反応による金コロイド形成過程を紫外・可視分光光度計を用いて、水相及びマイクロエマルジョン系で検討した。しかしながら微粒子の形、大きさが時間と共にどのように変化するのかということについての直接測定は本研究の方法では不可能である。それゆえ、時間分解小角X線分析装置などを用いて、微粒子の形および大きさの時間変化を直接的に求める実験手法で、本実験系の更なる研究が期待できる。また、マイクロエマルジョンの界面活性剤としてAOTのみを用いているが、マイクロエマルジョンの安定性は、界面活性剤の種類により大きく変化することが、最近報告されているので、そのような界面活性剤を用いたマイクロエマル

ジョン系での実験を行うことも興味深い。

さらに、還元剤としてクエン酸を用いた金コロイドの形成過程で生成初期に金コロイドの最大吸収波長が530nmよりも長波長側にみられ、時間変化と共に低波長にシフトして、最終的に525nm付近に漸近するという結果が報告されており、本研究との関連においても興味を持たれるところであり、今後の研究と一つの方向である。

発表論文

- 1) 三宅義和、牟田哲也、石塚勝也、白石智之、岩崎 仁、森 康維：水溶液中でのアセトンジカルボン酸による金コロイドの生成過程：化学工学論文集(投稿中)
- 2) 三宅義和、森脇康治：水溶液中での金コロイド生成過程および安定性に及ぼす界面活性剤添加効果、化学工学会富山大会(1993.7)
化学工学論文集(投稿準備中)
- 3) 三宅義和、白石智之、森 康維：マイクロエマルジョン系での金超微粒子の生成過程：化学工学会徳島大会(1994.7)

強磁性体粉末を分散した薄膜磁気 記録媒体に関する研究

A Study on the Preparation of Magnetic Recording Media
Including Ferromagnetic Powders.

92112

代表研究者 姫路工業大学工学部材料工学科 講師 松田 均 Hitoshi Matsuda

Thin ferromagnetic films with an easy axis of magnetization perpendicular to the film plane are being developed for high density information storage devices. Promising media, such as CoCr films prepared by physical vapour method have been extensively studied. However, composite films prepared by electrochemical method have received no attention.

The objective of this study is to determine the fabrication process of composite films consisting ferromagnetic matrix and particles with perpendicular magnetic anisotropy. We firstly investigated the optimum condition of plating solution for the matrix films. Cobalt alloy films of various Re contents from 0 to 40 wt% were prepared by electroless plating method. A CoReNiMnP film containing 30wt% of Re shows the largest effective perpendicular anisotropy, which mainly due to the enhancement of magnetocrystalline anisotropy of (002) oriented hcp Co alloy crystals and also the decrease of saturation magnetization (Ms).

To achieve the performance of the composite films, ferromagnetic ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) powders have to be uniformly dispersed in the solutions and efficiently deposited in the films. However, the powders readily coagulate and precipitate in the plating solution. Such a phenomena should produce a decrease of the powder content in the deposited films and a deterioration in surface smoothness. In attempting to yield to these two ideal criteria, it has been discovered that the addition of two types of surfactant, namely cationic and non-ionic surfactant, to the plating solutions can be crucial for the codeposition of the ferromagnetic powders.

研究目的

磁気記録技術は現代社会において欠くことのできない役割を担っており、大型コンピュータからホームビデオに至るまで、その適用範囲はますます拡大されている。また、社会の情報化の進展により、記録の高密度化が進み、記録密

度は10年間で10倍の割合で増加している。このため、磁気記録用媒体そのものに対する要求も高まり、従来の塗布型磁性媒体では、限界に達しつつある。この限界を越えるために、媒体の形状の面からは、ナノミクロンオーダーの膜厚の薄膜型磁気記録媒体が主流となりつつある。また、記録方式の点からは、光磁気記録方式や

垂直磁気記録方式がなどの高密度記録に適合した方式に移行しつつある。これらの方式の特徴は、媒体面に垂直方向に微小磁石を配列した状態で記録することであり、記録密度を上げるほど減磁界が低下するため、原理的に高密度記録に適している。しかし、これまで研究されてきた薄膜作製方法は、スパッタを中心とした物理的手法を用いたものが主流であり、無電解めっきによる研究は比較的少ない。本研究では、同法を用いて、垂直磁気異方性を示す強磁性膜中に磁性粉体を共析させた複合めっきにより媒体を作製することを目的とした。すなわち、まず、垂直磁化膜作製のめっき条件を決定し、その後、磁性粉体を浴中に分散させるとともに、膜中に均一分散させるための作製条件を検討した。

概要

本研究は、強磁性体粉末を分散させた薄膜磁性膜の作製を目的とし、研究内容として、下記の2つの分野に分けることができる。

A マトリックスとなる磁性膜の作製方法の確立

B 膜中への粉末の分散方法の確立
それぞれの研究概要を次に整理した。

A 磁性膜の作製方法の確立

本研究では、電極を使用しない無電解めっき法により磁気記録用の薄膜媒体の作製を行う。この場合、高い記録密度を得るためには、垂直磁気記録方式に対応し得る垂直磁化膜の開発が必要である。従来からも同法による垂直磁化膜の作製に関して、若干の報告はあるが、添加元素の効果や磁化機構などの詳細な研究はみられない。そこで、本研究では、膜の成分元素が磁化機構にどのような影響を与えるかを検討し、良好な磁性膜作製の基礎的な資料を得ることを目的としている。本研究で、明らかになった点を列挙すると以下のようになる。

A-1 皮膜中の成分元素の中でも、レニウム(Re)の影響が極めて大きいことが明らかとなった。

A-2 膜中でのレニウムの含有率を系統的に変化させることのできる作製条件を見いだした。その結果、任意の含有率をもった膜の作製が可能となった。

A-3 膜の磁化機構を詳細に検討した結果、膜厚により、磁化機構に変化がみられ、約 $0.5\mu\text{m}$ (500nm)以下の膜厚では、磁壁移動型の磁化反転が起こっているのに対し、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の膜厚では、一斉回転型の反転が起こっていることが明らかとなった。

A-4 A-3の結果から、 $0.3\mu\text{m}$ 以下の膜厚における垂直磁気異方性の改善が必要であり、粉末分散もこの領域で行うのが効果的であるものと判断できる。

B 膜中への粉末の分散方法の確立

無電解めっき膜中への粉末分散の機構は明らかでなく、これまで、試行錯誤的に研究が行われてきた。本研究では、磁性粉をめっき溶液中に分散しかつ析出皮膜に均一に共析させるためには、粉末を分散させるための表面活性剤がきわめて重要な役割を果たすこと、さらに、これらの活性剤の均一分散への作用機構がかなり明らかになった。すなわち、各種活性剤の効果を検討した結果、ノニオン活性剤のノニル・フェノール系活性剤を、また、カチオン活性剤のパーフルオロアルキル系活性剤を適量添加することにより $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉を上記磁性膜中に均一分散させることが可能となった。

本報告では、主として、Aの「磁性膜の作製方法の確立」について述べ、Bの「膜中への粉末の分散方法の確立」については、結果を要約するのみにする。

上記のように、膜中に30%のReを含有させ

た場合、強い垂直磁気異方性をもった垂直磁化膜が得られることが明らかとなった。さらに特性を向上させるために、同膜をマトリックスとして $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉を共析させた複合めっき膜の作製方法の確立を目的として、界面活性剤や攪拌方法等を検討した。その結果、同粉末を浴中に分散させ、さらに、膜中に共析させるためには、ノニオンおよびカチオン両活性剤を添加させる必要があることが明らかとなった。図1は、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 磁性粉の共析状態を走査型電子顕微鏡で観察したものである。膜中に微細に分散していることが分かる。

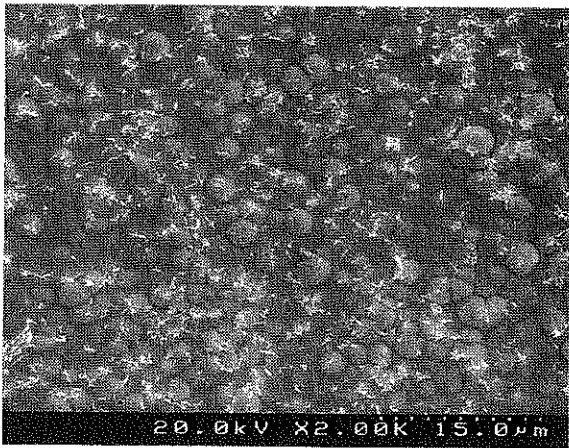


図1

今後の研究の見通し

本研究の目的は、強磁性粉体を分散した磁気記録媒体の作成である。これまでの研究で、マトリックスとなる垂直磁化膜の作製方法はほぼ確立した。また、磁性粉末を膜中に均一分散させる手段としては、ノニオンおよびカチオン両活性剤の種類と濃度が重要な因子であることが

明らかとなった。しかし、現在までの所では、磁性粉の膜中への共析率は5 (wt)%程度と低い。今後、さらに、共析率を向上させることが課題として残されている。また、膜の磁気異方性を向上させるためには、針状の磁性粉を膜面に対して垂直方向に配列させる必要があるが、この点は完全には、成功していない。今後、めっき進行中に外部から、磁界をかけることにより、この点を改善できるものと考えられる。さらに、同法を利用して、磁気ディスク等の記録媒体を作製し、作製手段と記録特性との関連性を明らかにし、新しい形の磁気記録媒体の作製手段を確立することを目指している。

発表論文

- 1) The Effect of Re Content on the Magnetic Properties of Electrolessly Deposited CoReNiMnP Films : H. Matsuda, O. Takano and P. J. Grundy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 128, 381 (1993)
- 2) Characteristics of Electrolessly Deposited CoReNiMnP Films with Perpendicular Magnetic Anisotropy : H. Matsuda, O. Takano and P. J. Grundy, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 128, 386 (1993)
- 3) Effect of Cationic Surfactant on Deposition Behaviour in Electrolessly Composite Plating : H. Matsuda, M. Nishira, Y. Kiyono and O. Takano, (In the press, *Trans. Inst. Met. Fin.*)
- 4) Effect of surfactants addition on the suspension of particles in electroless plating solutions : H. Matsuda, M. Nishira, Y. Kiyono and O. Takano, (Sumitted to *Trans. Inst. Met. Fin.*)

粉体力学物性に及ぼす表面特性の影響の解明

Explication of the Effect of Surface Characteristics on
Mechanical Properties of Powder

92113

代表研究者 姫路工業大学工学部産業機械工学科 助教授 廣 田 満 昭 Mitsuaki Hirota

共同研究者 姫路工業大学工学部産業機械工学科 講 師 鈴 木 道 隆 Michitaka Suzuki

The mechanical properties of powders, i.e. shear, tensile, compressive properties or flowability, are effected by surface characteristics of particles. In this study, five kinds of test powders of the almost same size distribution made from the same raw material were prepared by five different types of mills and classifiers. The flowability of these powders were obtained by the shear test results, and the difference between each result identified. Then, the relationship between the flowability of the powder and particle surface characteristics was investigated. The particle surface shape indices, for example the circularity, Wadell's working sphericity, the fractal dimension of particle perimeters and the specific surface area ratio of test powders were measured, and compared with the flowability of test powders.

研究目的

最近、粉体表面を変えて粉体に新しい特性を持たせたり、性質を変えたりする研究が盛んに行われるようになってきた。しかし、これまでになかった新しい粉体を作ろうという研究がたいへん盛んな一方で、表面を変えれば粉体の特性がどのように変わるのか、あるいは表面特性が粉体物性にどのように影響を与えているのかを系統的に検討した研究はほとんど見あたらない。定められた目的を達成するためにはどのような粒子設計が必要かをあらかじめ考えてから粉体製造を行なうこれからの粉体工業においては、表面特性と粉体物性との関係を検討することがたいへん重要になってくると考えられる。

そこで我々は、粉体表面の特性、特に表面形状に着目し、同一の原料を5種類の異なる粉砕方法で粉砕し、分級機を使って粒度分布をほぼ

同じになるように調整した試料粉体を用いて、粉体力学物性の一つである剪断特性を測定した。一方、それら5種類の試料粒子の投影像を用いて、円形度やフラクタル次元などを求め、粒子形状を定量化した。さらに、これら両者の関係を検討し、粉体の表面特性がどのように粉体力学物性に影響しているのかを解明することを目的として研究を行った。

概 要

これまで、粉体力学物性に及ぼす粒子表面状態の影響が十分に検討されていなかった原因の一つは、粉体はたとえ同じ物質でも粒度分布によって性質が異なるために、粒子表面状態だけが異なり、他は同じという試料粉体が得られないことにあった。すなわち、この研究を行うためには、表面特性の異なる粉体試料を得る必要がある。ここでは密度 2840kg/m^3 の同一の石灰

石を5種類の粉砕機すなわち流動層式ジェットミル、ACMパルベライザー、スーパーマイクロンミル、ポットミル、乾式媒体攪拌ミルで粉砕し、得られた重質炭酸カルシウムをターボプレックス、内部分級機、マイクロンセパレーターなどの分級機を用いて整粒し、粒度分布がほぼ同じで粒子形状だけ異なる試料を作った。このようにして作製したNo.1~5の5種類の試料作製に用いた粉砕機と分級機ならびにレーザー回折式粒度分布測定機で測定した50%粒径の値をTable 1に示した。5種類の試料の50%粒径は4.36~4.94 μm とほぼ一致していることが分かる。また、粒度分布にも大きな違いはなかった。

粉体表面特性のうち、粒子表面形状の測定には走査電子顕微鏡(SEM)を用いて、得られた粒子画像からデジタイザーを用いて投影像を抽

出し、パーソナルコンピュータに入力し、Wadellの実用球形度 ϕ_w 、円形度 ϕ_c 、フラクタル次元 D を求めた。また、定流量型のガス吸着装置を用いて試料粉体表面への窒素ガス吸着より比表面積 S_w を測定し、球形粒子を仮定して粒度分布から算出した比表面積 S_c との比 S_w/S_c を求めた。これらの値、すなわち比表面積比 S_w/S_c 、粒子形状指数であるWadellの実用球形度 ϕ_w と円形度 ϕ_c 、フラクタル次元 D を用いて粒子表面の凹凸状態を定量的に表現した。

一方、粉体層の力学物性として、粉体層の剪断特性を平行平板型剪断試験機を用いて測定し、測定結果から、その粉体柱が自立できる最大高さを意味する流動性指数 FI を算出した。5種類の試料粉体について求めたこれらの値をTable 2に示した。

Table 1 Types of mill and classifier used for preparation of test powders

Test powder	Mill	Classifier	50% diameter D_{P50} (μm)	Main milling mechanism
No. 1	Fluidized jet mill	Turbo plex	4.89	Collision between accelerated particles
No. 2	ACM pulverizer	Micron separator	4.67	Impaction and shearing
No. 3	Super micron mill	Micron separator	4.94	Impaction high speed liner
No. 4	Pot mill	Micron separator	4.92	Grinding and impaction
No. 5	Media agitating mill	Internal separator	4.36	Grinding, compaction and shearing

Table 2 Particle shape indices and flowability index of test powders

Test powder	Sphericity ϕ_w (-)	Circularity ϕ_c (-)	Fractal dimension D (-)	Specific surface area ratio S_w/S_c (-)	Flowability index FI (m)
No. 1	0.760	0.855	1.031	1.81/0.638=2.84	0.136
No. 2	0.750	0.841	1.037	2.35/0.685=3.42	0.167
No. 3	0.750	0.833	1.038	2.75/0.686=4.02	0.176
No. 4	0.762	0.826	1.039	2.77/0.758=3.65	0.218
No. 5	0.775	0.816	1.045	4.89/0.819=5.97	0.309

Fig. 1には粒子投影像が円形に近いかどうかを表すWadellの実用球形度 ψ_w と流動性指数 FI との関係を示したが、多少のバラツキはあるものの実用球形度 ψ_w の値が大きくなるほど、すなわち粒子が球形に近づくほど流動性指数 FI が大きくなる。すなわち流動しにくいことを表している。これまで一般には粒子形状が球形に近いほど流動しやすいと言われていたが、この結果は全く逆の傾向を意味しており、興味深い。

Fig. 2には粒子表面の凹凸状態を表す円形度 ψ_c と流動性指数 FI との関係を示したが、円形度の値が増加するほど、すなわち粒子表面の凹凸が少なくなるほど流動し易くなることが分かる。Fig. 3には同じく粒子表面の凹凸状態を表すフラクタル次元 D と流動性指数 FI との関係を示したが、フラクタル次元の値が大きくなるほど、すなわち粒子表面の凹凸が激しくなるほど、流動性指数の値が増加しており、流れにくくなっていることが分かる。これは粒子表面の凹凸が激しくなると、粒子間接触点での摩擦が大きくなり、流動しにくくなるためと思われる。

Fig. 4には比表面積比 S_w/S_c と流動性指数 FI

との関係を示したが、多少のバラツキはあるものの比表面積比の値が大きくなるほど、すなわち粒子表面の凹凸が激しくなるほど FI の値が増加し、流動しにくくなることが分かる。この値は5種類の試料粉体の粒度分布のわずかな違い

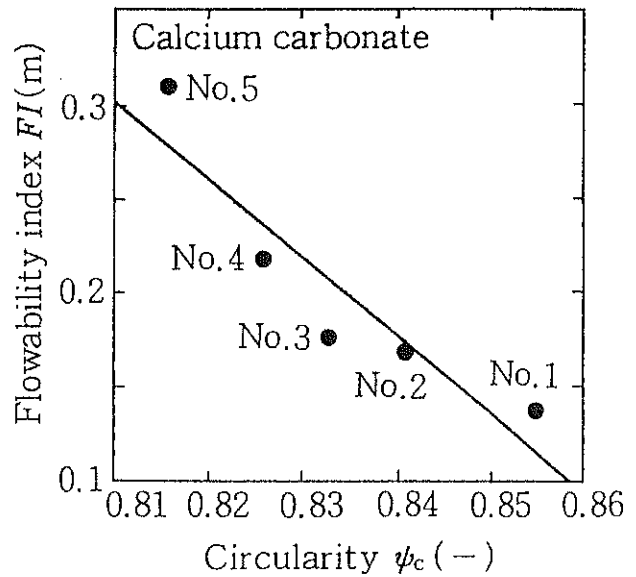


Fig. 2 Effect of circularity ψ_c on flowability index FI

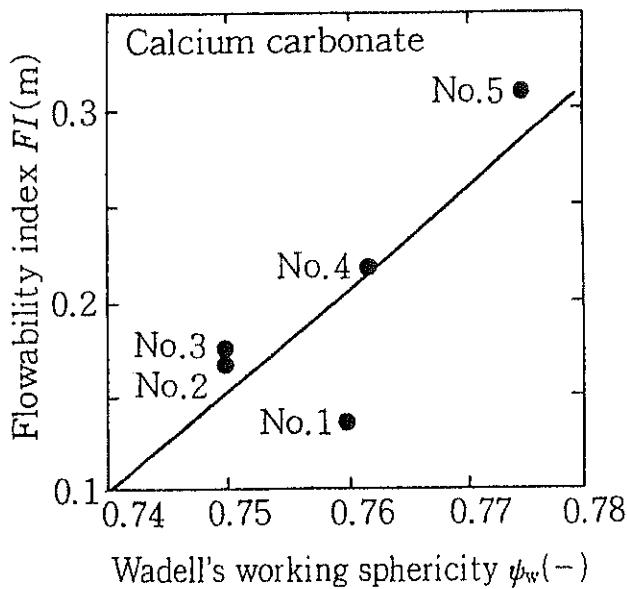


Fig. 1 Effect of Wadell's working sphericity ψ_w on flowability index FI

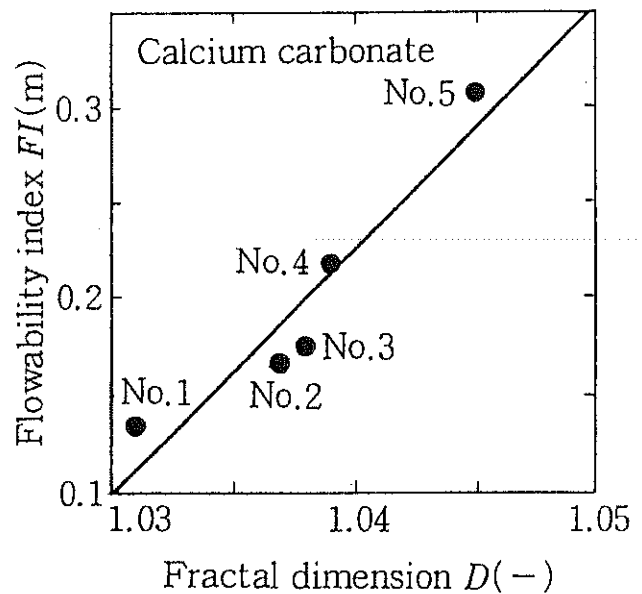


Fig. 3 Effect of fractal dimension of particle perimeter D on flowability index FI

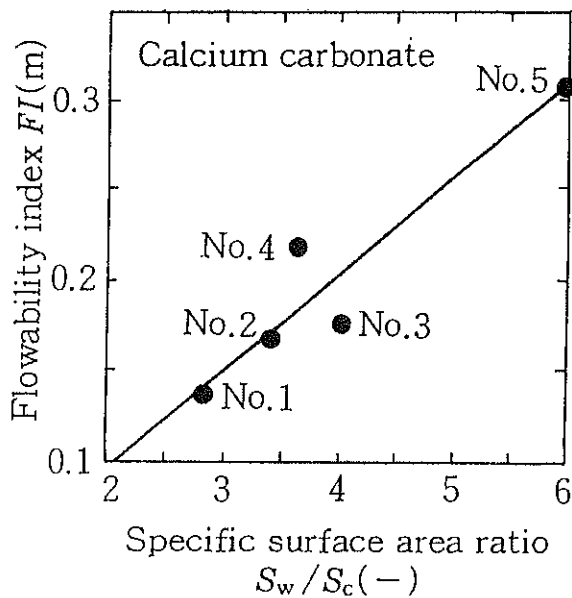


Fig. 4 Effect of specific surface area ratio S_w/S_c on flowability index FI

も考慮し、表面の凹凸状態の違いだけを表した値なので、粒度分布のわずかな違いの影響を除いても、粒子表面の微少な凹凸状態が粉体の流動性に大きな影響を与えていることを示している。

今後の研究の見通し

粒度分布や物質が同じで粒子形状だけが異なる粉砕産物を試料とし、これまで必ずしも詳細に検討されていなかった粉体粒子表面の状態と粉体層力学物性との関係を検討した結果、粒子全体の形状が丸いかどうかよりも、粒子表面の凹凸状態が粉体の流動性に大きく影響し、表面の凹凸が激しいと流動性が悪くなって流れにくくなることが明らかになった。

今後は、さらに粒子表面に存在するわずかな水分が粉体力学物性にどのように影響を与えるのか。あるいは粉体粒子表面を改質した場合、改質しない粉体と比べて粉体力学物性がどのように変化するのかなどの検討を行っていきたい。また、粒子表面状態の違いがなぜ粉体力学物性に影響を与えるのかを、その機構も含めて基礎的な面から研究していきたいと考えている。

発表論文

- 1) 大島敏男、張 佑林、廣田満昭、鈴木道隆、中川 武
：「粉砕産物の流動性に及ぼす粉砕機種の影響」、粉体工学会誌、Vol. 30, No. 7, p. 496~501 (1993)

ファインセラミックス原料微粒子の等方高圧成形 (CIP) の メカニズムとその焼結性への影響

Mechanism and Effect of Cold Isostatic Pressing on Sintered Behavior of Raw Powder Materials for Fine Ceramics

92115

代表研究者 名古屋大学工学部 助手 神谷 秀博* Hidehiro Kamiya

Ultra-Fine Al_2O_3 , SiO_2 and Mullite precursor powders with various sizes were consolidated into a dense and uniform structure by high pressure cold isostatic pressing. Although the average particle diameter was less than 100 nm, each ultra-fine powder compact was densified to 60% of theoretical density by the cold isostatic pressing at 1GPa, because the open and strong aggregate structure was collapsed by the cold isostatic pressure. Pore size in these compacts decreased below primary particle size. However, in the case of Al_2O_3 powders, whose size was more than 100nm, the increase of relative density and the decrease of pore size in the compacts slightly occurred with increasing of isostatic pressure up to 1GPa. In the case of particles larger than 100nm and high hardness materials, high cold isostatic pressure was not effective to increase the packing density. The relations between densification behavior under the low temperature sintering and the packing structure of green compacts prepared by the high pressure isostatic pressing were measured, and the effects of the particle size and the packing structure on sintering behavior of green compacts were discussed and analyzed. For example, in the case of mullite ceramics, ultra-high isostatic pressure allowed almost fully densification of stoichiometric mullite ceramics (more than 95% of theoretical) at 1450°C, which was below liquid formation temperature. These low temperature sintering led to the ultra-fine crystal size of mullite ceramics below 100nm (nano-structure ceramics).

研究目的

炭化ケイ素 (SiC) やムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 等のセラミックスは耐熱性、耐腐食性および耐摩耗性が優れている反面、難焼結性で破壊靱性や信頼性に問題がある。これらのセラミックスの靱性強化のため粒子やウイスキーにより複合したセラミックスが開発されているが、加圧焼結しないと緻密化せず単組成の場合に比べさら

に難焼結性になる。

焼結性の改善のため原料粉体の微粒子化が進んでいるが、一次粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下になると粒子間相互作用による強固で粗な凝集体構造が作られ、一般に緻密で均一な充填、成形が困難になる。報告者は、分散剤やpH制御等のコロイド科学的手法により分散させた酸化物系超微粒子の噴霧乾燥顆粒体に最大1GPaの等方超高压成形により、最大相対密度80%の緻密で均一

*現職 東京農工大学工学部 助教授

な成形体の製造に成功した。成形方法を一軸超高压成形でなく静水圧による等方超高压成形を用いることで、成形体の均一化が達成された。この緻密な超微粒子成形体は従来より数百度低い温度で完全に緻密化し、結晶粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細な構造のセラミックスが得られている。しかし対象とした超微粒子は、金属アルコキッドから合成した分散性に優れた特別なムライト、シリカ等の酸化物系微粒子が中心で、その他の方法で作製された充填性や凝集性の強い微粒子や窒化ケイ素等の非酸化物系や、破壊靱性の改善を目的とした複合多結晶体は対象としていない。これらの材料は酸化物系より耐熱性に優れ、強度や靱性が一般に高い。

本研究では、金属アルコキッド以外の原料から製造された凝集性の高いアルミナなどの超微粒子や窒化ケイ素等の非酸化物系微粒子、およびこれらの超微粒子を分散させた酸化物系セラミックス複合体を対象に、コロイド科学的手法による凝集構造の分散と1GPaの等方超高压成形法による凝集構造の完全な破壊による緻密な成形体の作製、そして、従来より低温条件でしかも1気圧の常圧条件で難焼結性のセラミックスの緻密化達成を目的とした。一般にこれら難焼結性セラミックスは酸化物系の焼結助剤を添加するが、この焼結助剤がセラミックス材料の高温強度や耐クリープ性を劣化する原因となっている。本研究の手法により、焼結助剤無添加あるいは助剤量を著しく低減した低温焼結による緻密化が達成できれば、 1500°C 以上の高温でも全く劣化しない耐熱材料が作製できる可能性がある。

概要

耐熱性、耐腐食性および耐摩耗性が優れている反面、難焼結性であるムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)や炭化ケイ素(SiC)等を易焼結化するため原料

粉体の微粒子化とともに、分散剤やpH制御等のコロイド科学的手法により凝集構造を可能な限り分散させた上で、最大1GPaの等方超高压成形により凝集構造を破壊し、緻密で均一な成形体を得、従来より数百度低い温度で完全に緻密化する結晶粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の微細な構造のセラミックスの製造を試みた。対象とした超微粒子は、金属アルコキッドから合成した分散性に優れたムライト、シリカ等の酸化物系微粒子から金属アルコキッド以外の原料から製造された凝集性の高いアルミナなどの超微粒子や窒化ケイ素等の非酸化物系微粒子、およびこれらの超微粒子を分散させた酸化物系セラミックス複合体を中心に行った。

最初に γ -アルミナ超微粒子(粒子径6および12.2nm)を対象にその凝集構造の液中分散法を検討するため、アミド系分散剤を用いてボールミル中で水中分散実験を行った。分散剤の種類やpH制御条件等の他、分散剤濃度の影響について検討した。その結果、凝集粒子径は、分散剤の添加により若干小さくなるが、粒子の比表面積が大きいため、通常のサブミクロン粒子よりも分散剤の添加量をかなり多くしないと最適な分散状態が得られないことが確認された。また、過剰に分散剤を添加すると凝集粒子径がかえって増加することが確認された。

次に炭化ケイ素と γ -アルミナ超微粒子を用い非酸化物、酸化物複合分散系の分散状態の制御法を検討した。2種類の粒子を水中で分散剤濃度などを変えて分散させた結果、各粒子の ζ 電位の差によりヘテロ凝集し、良好な分散条件が存在することが確認された。さらに、 γ -アルミナ超微粒子にシリカ超微粒子を合成と同時に混合することにより両者が均質に分散した良好なムライト前駆体超微粒子を得た。

上記の方法で得られた各種酸化物系超微粒子および非酸化物、酸化物複合分散系超微粒子の

噴霧乾燥顆粒体を、金型で予備一軸成形した後、0.2~1.0GPaの範囲で等方高压成形を行った結果、1.0GPa程度の高圧を用いることによって全ての超微粒子が相対密度60%以上の高密度成形体となることが確認された。これらの超微粒子高密度成形体の焼結による緻密化は従来の製法による場合と著しく異なり、低温での緻密化や微細組織化が確認された。また、成形体の高密度化機構を顆粒体構造の破壊条件や粒子接触点での塑性変形に着目して定量的に解析した。

今後の研究の見通し

超微粒子凝集体の分散と最大1GPaまでの等方高压成形法を組み合わせることにより低温度での焼結と微細な組織を持ったセラミックスが得られ、その緻密化機構も解析した。

今後の方向としてはセラミックスの基本的な熱機械特性の中で破壊靱性、硬度、ヤング率などは各材料ごとにほぼ性能値が決まり飽和状態となっており、複合化などの従来の強化方法に変わる全く新しい概念の提案がなければこれらの特性の向上は困難になってきていると言える。一方、セラミックスの適用については従来考えられていた自動車用エンジンよりも、火力発電などのタービンやフィルター材料などのエネルギー分野、反応装置などでより高温での耐熱性、耐蝕性に関するニーズの高まりから需要が広がりつつある。しかしこうした大型システムへの適用に必要なセラミックス部品の大型化には材料としての信頼性、均質性の向上が求められている。

以上の点から今回の研究成果に基づいて今後の研究の見通しとしては次の点が挙げられる。

- 1) 原料粒子の凝集分散挙動をより精密に制御する手法を確立するため、数~数100nmの粒子の凝集機構及び分散機構のより基礎的な解明を行う。
- 2) 焼結や高温固体反応による結晶生成など固相拡散が支配的となる現象について、均質化した材料を得るためにどの程度の原料粉体の集合体が均質化を達成する必要があるか定量的な解明が必要とされる。
- 3) 定量的な解明には実験とともに離散的な計算機シミュレーションの組み合わせが有効で、実測困難な超微粒子の固相拡散係数の推定など粒子設計に必要なパラメータの推定に取り組む。

以上のような視点から粉体の集合状態の制限によるセラミックス材料の高信頼性化に取り組む。

発表論文

- 1) "Powder processing for fabrication of Si_3N_4 Ceramics: I, influence of strength of spray-dried granules on pore size distribution in green compacts." J. Am. Ceram. Soc., to be published, H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo and J. Tsubaki
- 2) "Influence of viscous deformation at contact point of particle on densification of green compact of alkoxide-derived fine SiO_2 by Ultra-high pressure cold isostatic pressing." J. Am. Ceram. Soc., to be submitted, H. Kamiya, H. Suzuki, D. Kato and G. Jimbo.

機械的手法による金属／無機系 および金属／金属系複合粒子の製法の確立と応用化研究

92116

宮城工業高等専門学校材料工学科 教授 丹野 浩 — Kouichi Tanno

1. 緒言

機械工業材料に限らず医薬品、人工生体材料、食料品などあらゆるところに、異種材料を組み合わせた複合材料が活躍している。このうち粉体を出発原料とする複合材料も多くなっているが、この場合、粉体の偏析や、粉体粒子間の接触不全がしばしば特性の不安定性の一因となり、製造上の問題となっている。特に金属とセラミックスのように粉体の密度や形状などが異なる場合には顕著である。またこの組み合わせは熱膨張係数も大きく異なるものが多く解決すべき問題点が多い。これに対し、従来、粉末混合法が広く行われてきたが、一旦粉末を混合してもその後のプロセスにおいて偏析が生じ不都合であった。このため最近では粒子自体を複合化する技術が開発されている。^{1)~6)}

最近の粒子複合化技術はスプレー法、CVD法、PVD法、メッキ法、電解法など多様であるが、これらの製法にはそれぞれに一長一短があり、まだ確立されるまでに至っていない。たとえばCVDなどは極めて精密で薄い薄膜をもった複合粒子を調製できるものの、生産速度は低く、おもに切削工具などの表面のハードフェーシングなどに用いられ、母材の開発に応用されるには時間を要するとみられている。電解法やメッキ法など、いわゆる湿式法の場合は量産可能であるが、酸化や不純物混入などの問題点が多く残されている。

ところで理想的な複合粒子を使ってネットワ

ーク構造を有する焼結体をデザインすることができれば、特性の安定した耐摩耗材料や耐熱材料、電気伝導材料などを実現することができると考えられる。また粒界を占めるセラミック層に金属を分散させることにより、特性制御や材料の強度の向上が期待される。

本研究は、このような考えに基づき粒界を占有するジルコニア相にステンレス粒子を分散させた、いわゆる粒子分散型の焼結体を得ることを目的として、ステンレス／ジルコニア複合粒子の被覆層の表面にステンレス粒子を分散させた多相分散被覆型複合粒子の調製を、剪断型ミルの一種であるメカノフュージョン装置を用いた機械的粒子複合法によって検討したものである。また本法は被覆相の付着強さを制御できるため複合粒子の界面の密着性に優れた複合焼結体の実現にも寄与できると考えられる。

調製に当たっては予め被覆層の組織が凝集状態のものと固結状態のもの1次複合粒子を用意し、これに2次被覆を行った。

2. 実験方法

2.1 実験試料

実験試料は、核粒子として平均粒子径 $35\mu\text{m}$ のガスアトマイズSUS316Lステンレス粒子(東ソー製)を、被覆層を形成するいわゆるゲスト粒子のうち、1次複合粒子の調製に際しては平均粒子径 $0.3\mu\text{m}$ の3Y-PSZ(0.24mol/kgのイットリアを含む部分安定化ジルコニア)(東ソー製)を、2次複合粒子の調製には平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の球状

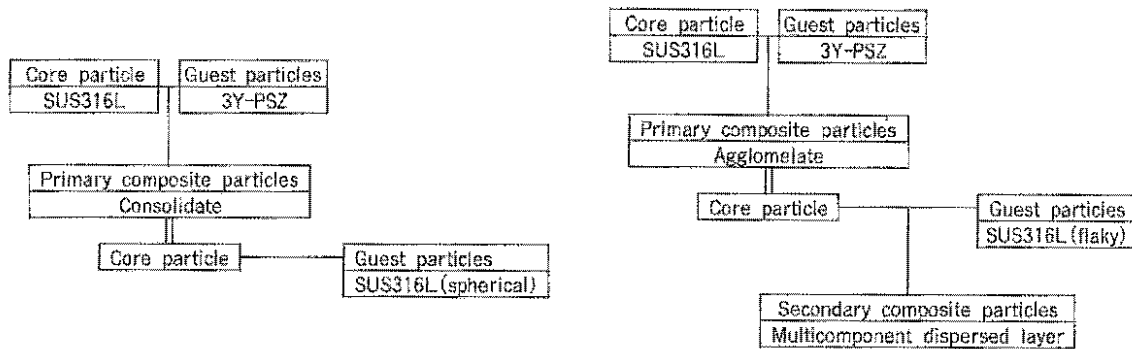


図1 2次複合粒子の調製手順

ガスアトマイズ SUS316L ステンレス粒子 (大同特殊鋼製)、平均粒子径 $15\mu\text{m}$ の SUS316L フレーク状粒子 (太平洋金属製) をそれぞれ使用した。1次複合粒子 2次複合粒子ともゲスト粒子の配合比率は 20wt% とした。

2.2 実験装置および方法

複合装置は、ホソカワミクロン社製の雰囲気変換型メカノフュージョン装置 AM-20FV 型を使用した。同装置は真空のほか酸化および還元ガス雰囲気も自由に選択することができるほか水冷も可能である。

実験は、図1に示したフローシートのように、まず SUS316L/3Y-PSZ の 1次複合粒子を調製し、次にこれに 2次複合化処理を行った。いずれの複合処理についても、はじめに試料粉末をメカノフュージョン処理容器上部に設置されているフィーダやシーブに充填した後、すべて $6.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ の真空度まで排気し、その後処理ポットに全量を供給し、回転を開始した。回転速度を 3.3Hz~25Hz の範囲、処理時間は 18ks までとし、所定の時間ごとに試料粉末をサンプリングし、この粉末を樹脂埋めし研磨した後、粉末断面の SEM 観察および X線マイクロアナライザ分析を行い被覆状況を確認した。

3. 結果および考察

3.1 球状ゲスト粒子の場合

実験の結果、2次複合には 1次複合粒子の被覆層の状態とゲスト粒子の形態が重要であることがわかった。1次複合粒子として被覆層の組織が凝集状態のものと固結状態のものの2種類を予め用意した。前者は非水冷下 7.2ks、1.8Hz で複合化したもの、後者は水冷下 1.8ks、18Hz で複合化したものを使用した。

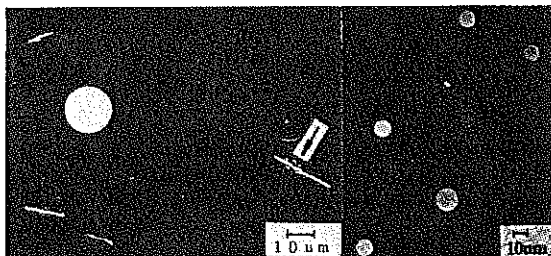
すなわち、1次複合粒子の表面状態が固結状態のものに球状ゲスト粒子の被覆を試みた場合、1次被覆層にクラックが発生し、表層部が多少塊状に剝離するが 2次被覆の様子は全く観察されなかった。

これに対し、1次複合粒子の被覆相が凝集状態のものに被覆した場合には、被覆層のジルコニアが容易に剝離し、これがゲスト粒子の表面に付着し被覆する。しかしその後そのゲスト粒子がメカノフュージョン処理に伴う粒子間の衝突により塑性変形するため、付着したジルコニア凝集体は再び剝離するため 2次複合粒子は得られなかった。

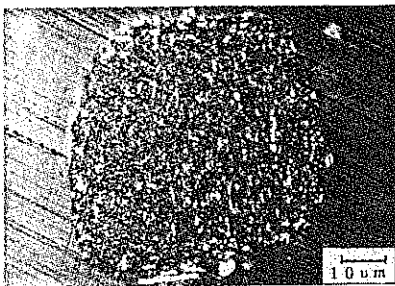
3.2 フレーク状ゲスト粒子の場合(多相分散被覆型複合粒子の調製)

次に凝集組織を持つ 1次複合粒子に、球状粒子より比表面積が大きい SUS316L フレーク状

粒子の被覆を検討した。フレーク粒子は処理時の粒子間衝突を緩和できると考えられ、多層分散被覆型複合粒子の調製に有効であると考えられる。0.9ks、3.6ks、処理したものの光学顕微鏡写真を図2のa、bに示す。0.9ksでは1次複合粒子の3Y-PSZ被覆層は完全に剝離しており、この剝離した凝集体はフレーク状のSUS316L粒子の表面を被覆する様態で付着している(図中矢印)。1.8ks経過するころからこのSUS316Lと3Y-PSZの凝集体はさらに互いに凝集を始め、さらに大きな複合凝集体を形成する。また複合凝集体の中でフレーク状のSUS316L粒子が屈曲しているものもみられる。



a. After 0.9ks



b. After 3.6ks

図2 多相分散被覆型複合粒子の複合過程

3.6ksではメカニカルアロイング過程でおこるニーディング効果に類似した過程を経て、3Y-PSZ凝集体の中でほとんどすべてのフレーク状のSUS316L粒子が折損して無数に微細分散している。さらにこのころから複合凝集体の一部が核粒子の周囲に再付着している所もみられるようになる。視野内のほとんどの粒子が複合凝集体を呈し、フレーク状のSUS316L粒子単体や3Y-

PSZ粒子だけの凝集体がほとんどみられないことから、この段階になると3Y-PSZ凝集粒子は個々が分離・凝集を繰り返すのではなく、いわゆるメカノケミカル反応などによって互いに強い凝集状態を呈して、複合凝集体を形成しながら変形しているものと思われる。7.2ksになると複合凝集体の中のフレーク状SUS316L粒子はさらに微細化されており、またこの複合凝集体は核粒子の表面にほとんどすべて再付着ようになる。この再付着した2次複合粒子の表面層をX線マイクロアナライザーで面分析した。その結果、Zrの被覆層の中にFeが均一に分散しているのがわかり、その大きさはおおむね1~3 μmであった。

なお、複合過程で核粒子であるステンレス粒子はメカノフュージョン処理により著しい加工硬化を受け、硬度が著しく増加していることもわかった。この粒子の硬さが先に述べたようにニーディング効果から複合凝集体の形成、核粒子への再付着など融合過程に大きく寄与しているものとみられる。

3.3 複合過程のまとめ

最後に球状粒子、フレーク粒子双方の2次複合過程を整理し、そのイメージを図3に示す。タイプ3(球状粒子)の場合、硬い球状SUS316L粒子の衝突により3Y-PSZは剝離し(過程1)、これが球状SUS316L粒子の周囲に付着する(過程2)。その後さらに処理を行った場合には、内部の球状SUS316L粒子が塑性変形により展延し、このとき再び3Y-PSZは剝離する(過程3)。

タイプ4(フレーク粒子)の場合、核粒子に弱い付着力で被覆していた3Y-PSZ凝集層はいったん剝離し、フレーク状SUS316L粒子に付着して新たな被覆粒子を形成する(過程1)。これらが集合した複合凝集体はさらに互いに凝集するとともに、この過程で内部に包含されているフレーク状のSUS316L粒子は屈曲あるいは折

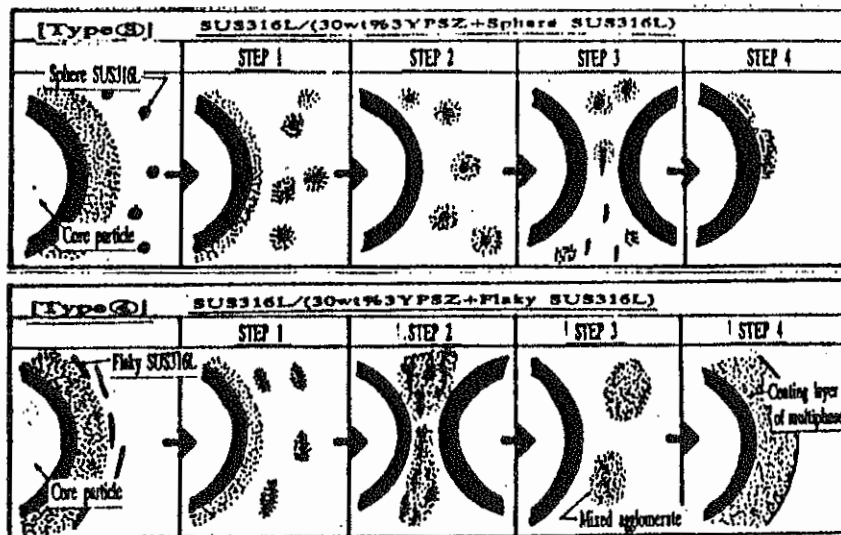


図3 多相分散被覆型複合粒子の複合過程解説図

損し、微細化し3Y-PSZ凝集体の中に分散する(過程2)。この複合凝集体が核粒子の表面に再付着し(過程3)、多相分散被覆型複合粒子が形成される。このような変化段階は時間によって明瞭に分類されるものではなく、とくに過程2以降は多少混在した状態に変化していく。

4. 結論

金属/セラミックス系焼結体の機械的特性の向上を目的とした多相分散被覆型複合粒子の調製を試みた結果をまとめると次のようである。

- (1)核粒子が硬く1次被覆層が固結組織のものに、球状の微細ステンレス粒子を被覆させた場合には、1次被覆層を形成するジルコニアが一旦剥離し、これが一時的に微細ステンレス粒子を被覆する。しかし2次複合粒子を得るまでに至らなかった。
- (2)1次被覆層が凝集組織のものにフレーク状ステンレス粒子を被覆させた場合には、1次複合粒子から一旦剥離したジルコニア凝

集体がフレーク状ステンレス粒子に付着し、その後この複合凝集体が核粒子に再付着して多相分散被覆型複合粒子となることがわかった。

以上まとめたように、1次被覆層が凝集組織のものにフレーク状ステンレス粒子を被覆させた場合に多相分散被覆型複合粒子を得ることができた。このことは機械的性質に優れ、特性の安定した複合材料の実現に寄与するところ大である。

引用文献

- 1) 原田、藤田：化学工学、Vol. 31 (1967) p.790
- 2) 堀尾：第23回・粉体工学に関する討論会要旨集(平成元年) p.51
- 3) 本田ら：粉体工学会誌、Vol. 24, No. 9 (1987) p.593
- 4) 丹野ら：粉体工学会・平成二年度春期研究発表会講演要旨集 p.54
- 5) 外山ら：機能性粉体、信山社サイテック(1991) p.54
- 6) 加賀ら：粉体および粉末冶金、Vol. 37, No. 7 (1990) p.995

クラスター・超微粒子測定のための粒子質量分析計の開発

The Development of Novel Mass Spectrometer for Measurement of Clusters and Ultrafine Particles.

93103

代表研究者 東京大学工学部化学システム工学科 教授 定方正毅 Masayoshi Sadakata
 共同研究者 東京大学工学部化学システム工学科 原野安土 Azuchi Harano
 東京大学工学部化学システム工学科 桜井博 Hiromu Sakurai

Although a large number of studies have been published on the particle formation, little is known about the chemical controlled nucleation process such as soot formation and CVD particles formation. What seems to be lacking is in site measurement of the clusters and ultrafine particles. Hence, we have applied new type of mass spectrometer which allows determination of the mass of charged cluster-size and nano-size particles. The clusters and ultrafine particles were produced by laser ablation of solid target. The produced particles entered into the vacuum chamber as a jet and were ionized by the electron impacts. The masses of particles were classified by deflection of charged particles in an electrical field. The particle mass spectrometer was tested with SEM photos.

研究目的

気相からの微粒子生成プロセスにおいて、粒子の核生成を理解し、制御することが最も重要な課題である。本研究では、1nmから数nm程度の核スケールに近い粒径をもつ粒子の測定技術を開発し、クラスターから超微粒子への成長過程を解明することを目的とする。測定原理は、従来の質量分析法の応用であるが測定対象が粒径数nmの粒子であるため、特に検出系の性能に重点をおいた研究開発を行う。

超微粒子生成におけるクラスターの役割を解明するための、クラスターおよび超微粒子の測定可能な汎用測定器の開発を行う。具体的には

- 1) これまで開発した粒子荷電部を改良して、測定感度の向上を行う。
- 2) 粒径1nm~10nmの標準粒子生成装置を

作成する。

- 3) 改良型粒子質量分析装置を用いて、標準粒子の測定を行い、SEMの観測結果との比較を行い問題点と改良点を明らかにする。

概要

これまでの粒子測定技術の盲点を埋めるべく、新たに「粒子質量分析装置」の開発を行ってきた。その成果を列記する。

- 1) 粒径が約5nm以上の粒子について質量分級を行ない、その結果が電子顕微鏡による観察結果と一致した。
- 2) レーザー蒸発法から生成する粒子の中に存在する天然帯電粒子について質量分析を行ない、質量換算50%粒子は1次粒径5nmの粒子が4個程度凝集した粒子であ

ることがわかった。

- 3) レーザーを Long pulse モードで照射した際に生成する粒子は大きく凝集していることがわかった。
- 4) 粒子質量分析装置と電子顕微鏡による観察の結果、レーザー蒸発法で生成する粒子の形状をもっとも大きく変化させたのはレーザー光の発振モードの違いであり、凝集の進み具合が大きく異なった。しかし、1次粒径については、雰囲気ガスの圧力変化やレーザー光の発振モードの変化による影響は見られなかった。
- 5) 電子顕微鏡による観察の結果、レーザー蒸発法での粒子生成によって、1次粒径が約2nmの非常に小さな粒子ができていることがわかった。この大きさは、これまでレーザー蒸発法によって生成するとされてきた粒子の大きさの中ではもっとも小さいものである。

今後の研究の見通し

今回試作を行った偏向型粒子質量分析装置を用いることにより8nm程度の超微粒子を in site に測定ができることが明らかにした。原理的には原子1個から測定可能であることから、今後、超微粒子への成長過程を in site に追跡できる強力なツールとして期待できると考える。また、電子顕微鏡と組み合わせることにより、微小粒子の荷電状態を調べることができるとも注目に値する。しかし、今後の実用化を考える上で以下のような課題が残されている。

- 1) ジェットとして吹き出した粒子の初期速度を一定として取り扱っているが、実際

には分布があり質量分布に大きな影響を及ぼす。したがって、粒子の速度分布を知る必要がある。

- 2) 粒子の荷電を単一荷電としているが、凝集などしていると多価に荷電した粒子も存在すると考えられる。
- 3) 凝集体を形成しているため、質量から粒径の情報が得られない。
- 4) 測定している電流がpAのオーダーと非常に微小電流である。汎用装置として考えた場合MCPや二次電子増倍管などを用いて増幅する必要がある。
- 5) 長いチューブを通るために、in siteの測定になっていない。今後スキマー型の導入部を考える必要がある。

今回試作した粒子質量測定装置は単一荷電で凝集のない超微粒子の測定に適したものといえる。粒子が小さく衝突したときに凝集でなく合体が起きるような領域では、粒子は球状で単一荷電と考えることができることから、本粒子質量分析装置は粒子生成の初期過程を追跡するのに適していると言える。そこで、今後はより小さな粒子の測定を試みるつもりでいる。さらに、粒子ビームを0.1~0.01 torrのガスと衝突させてその抵抗から空気力学的な粒径を求め、さらに同時に偏向質量分析装置で質量を求めて粒子の凝集状態やカニンガムの補正係数を求められる装置の開発を進めていきたい。

発表論文

"An application of a deflection type mass spectrometer to measurement of particles produced from Laser ablation of a solid target", A. Harano, H. Sakurai and M. Sadakata, in preparation

形態制御水酸アパタイト結晶の作製と評価

Preparation and Evaluation of Morphology-Controlled Hydroxyapatite Crystals

93109

代表研究者 東京工業大学 教授 吉村 昌弘 Masahiro Yoshimura

Hydroxyapatite (HAp) is one of the best biocompatible materials. Therefore many applications can be proposed. In those application, the control of shape and size of HAp crystals are very important.

For example, fibrous hydroxyapatite (HAp) is very promising material for insulating agents, packing media for column chromatography, reinforcements of composites etc. In contradistinction to other available fibers and whiskers, HAp fibrous materials should not be health hazardous because of their excellent biocompatibility. We have succeeded in preparing HAp whiskers by hydrothermal method. Present paper deals with the control of their morphology and stoichiometry.

HAp whiskers have been prepared by the hydrothermal method at 200°C for 5h from the solution containing calcium and phosphate ions and lactic acid as a chelating agent. Their morphology can be easily controlled by the concentration of the starting chemicals. Reaction with calcite at 600°C allows the control of whiskers' Ca/P ratio up to the stoichiometric value of 1.67. The morphology of the crystals remains almost unchanged after this treatment.

研究目的

本研究では結晶、針状、ウィスカー状、あるいは膜状など形状を制御した水酸アパタイトの結晶を水熱法により合成し、それらの特性評価を行うことを目的とする。

水酸アパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot \text{HAp}]$ と略称] は骨や歯などを構成する主な鉱物であり、生体親和性に優れているので、人工骨や人工歯根、あるいは経皮端子などの生体材料として注目されている。また、タンパク質や酵素の吸着剤や保持剤などの生化学用材料としても期待されている。これらの応用を考える場合、HApに所定の形状と大きさを持たせ、所定の位置に配置しなければならない。従来の手法としてまず

(1)HAp粉体を合成し、(2)それを所定の形状と大きさに成形して、(3)焼結等の方法で固定化することが主に行われてきた。しかしながら従来の固相反応法や沈澱法(湿式法)によるHAp粉体は多くの場合形状が不均一であるのみならず非晶質や低結晶質を含んだりして組成が不均一であり、報告されている諸特性も不一致が著しい。またそれから得られるセラミックスや複合体も特性が一致しない。これらの問題点は生体材料や医用材料への応用を考えると重大である。

我々の研究グループでは(a)セラミックス用としてどのような粉体が望ましいのか? (b)そのような粉体はどうして作製できるか? (c)粉体からのセラミックプロセス以外に直接所定の形状を持たせる合成法はないのか? を深く検討

した結果、

- (1) 非晶質や超微粒子よりも微細結晶（単結晶状微粒子）がセラミックス用に望ましいこと。
- (2) その合成のためには高温の溶媒中で反応と結晶化を行わせる高温水溶液法（水熱法）が適していること。
- (3) その際、反応と結晶化を制御すれば微細結晶のみならず、針状、板状、ウィスカ一状、さらには膜状といった所定の形状に合成できる可能性がある。

ことを見いだして来ている。

したがって本研究で水熱合成法を応用してHApの微細結晶、針状結晶、ウィスカ一あるいは膜を作製するプロセスの最適化を行うと共にそれらの物理化学的および生化学的特性評価を行うことはHApの本質を明らかにすると共に、その応用に大きく貢献するものと思われる。

今後の研究の見通し

水酸アパタイトは骨や歯を構成する主な鉱物であり、生体親和性に優れている。本研究で形態を制御したアパタイト結晶が作製できることがわかったのでその基礎科学および応用に大きな進展が考えられる。特に応用の面では水酸アパタイトのウィスカ一が作製できたことが重要である。現在、無機繊維やウィスカ一が複合材料などの開発に必要とされている生体毒性のあるアスベストの代替品として開発された。SiC、カーボン、チタン酸カリ、硫酸マグネシウム水和物のウィスカ一あるいは金属やガラスの繊維にしても、毒性はほとんどないといわれてはいるものの完全に安全であるとはいえない。それはこれらの物質や材料が生体不活性であっても生体親和性ではないためである。したがって

生体親和性のある水酸アパタイトのウィスカ一ができた可能性が大きいので、今後以下の研究へと発展していくことになる。

- 1) 水酸アパタイトウィスカ一そのものの組成、構造、化学的、物理的、生化学的特性などの評価。
- 2) 複合材料への応用とその評価。
- 3) 生理学的、医学的評価。(外部の専門家に依頼。)

発表論文

- 1) M. Yoshimura and H. Suda. "Hydrothermal synthesis of apatite: past, present, and future" apatite and related compounds, edited by P. Brown, CRC press pub. Co., in press (1994)
- 2) 吉村昌弘、須田洋幸:「水熱合成による水酸アパタイトウィスカ一」、化学工業、44 (9) 718-720 (1993)
- 3) M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto, and K. Ioku "Hydrothermal synthesis of bio-compatible whiskers" J. Mater. sci., 29 (1994) 3399-3402
- 4) 浅岡伸之、須田洋幸、吉村昌弘:「水熱法による水酸アパタイトウィスカ一の合成」、日本化学会誌、印刷中 (1995)
- 5) Wojciech Suchanek, Hiroyuki Suda, Masato Kakihana, and M. Yoshimura. "Hydrothermal preparation of hydroxyapatite whiskers". Proceedings of the first international conference on sovothermal Reactions, Takamatsu, Dec. 5-7, 1994
- 6) Wojciech Suchanek, Hiroyuki Suda, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, and Masahiro Yoshimura. "Biocompatible whiskers with controlled morphology and stoichiometry". J. Mater. Res., 10 (3) in press (1995)
- 7) スハネク ヴォイチェク、須田洋幸、八島正知、垣花真人、吉村昌弘:「アパタイトウィスカ一の形態とストイキオメトリーの制御」第10回アパタイト研究会概要集、高知、H6. 12. 15-16, p.49-50 (1994)
- 8) 須田洋幸、八島正知、垣花真人、吉村昌弘:「水酸アパタイトにおける単斜一六方相転移」第10回アパタイト研究会概要集、高知、H6. 12. 15-16, p.51 (1994)

大分県産珪藻土から得られた窒化ケイ素粉体及び
ウイスカを用いた SIALON 系
分散強化材料合成のための基礎研究

Study on the Preparation of Composites Using Si_3N_4 Powder and Whiskers Obtained from Diatomaceous Earth Produced in Oita.

93111

代表研究者 大分大学工学部 教授 滝田 祐作 Yusaku Takita
共同研究者 大分大学工学部 助教授 石原 達己 Tatsumi Ishihara
大分大学工学部 助手 水原 由加子 Yukako Mizuhara

A simple preparation method of long size Si_3N_4 whiskers was developed. Powder of diatomaceous earth located on a carbon plate was carbothermally nitrided at 1350°C for 24h in a flow of N_2 and NH_3 mixture to produce two types of Si_3N_4 powder. One is so-called Inside whisker having $2 \times 10 \mu\text{m}$ cross section and 10mm long which covered the formed Si_3N_4 powder and another is so-called Outside whisker having $0.1\text{-}1 \mu\text{m}$ diameter and about 30mm long which was formed on the inside wall of a mullite tubing at down stream of the formed powder. The findings of this study are as followings.

- (a) The optimum temperature to produce Si_3N_4 whiskers is $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ and both inside and outside whiskers abunds in $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (89%).
- (b) NH_3 molecules in the feed gas also participated in an initial reduction of SiO_2 .
- (c) A small amount of oxygen existed in the reaction system promotes the formation of $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.
- (d) CH_4 molecules formed from C and H_2 may play a role in the reaction.
- (e) Existence of 1mol% of Fe_2O_3 in raw materials is suitable for both Si_3N_4 powder and whisker production however the excess Fe_2O_3 up to 10mol% does not affect the yields.
- (f) Carbothermal nitridation of the mixture of the powders of diatomaceous earth, carbon and metallic aluminum gives $\beta\text{-SIALON}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, and $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ as major products.
- (g) SiO_2 initially converted to $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ and then it is successively nitrided into $\beta\text{-SIALON}$.

研究目的

大分県の珪藻土はその産出量が全国で一、二位で、淡水性であることから不純物も少なく、

極めて高品質である。図1にその電子顕微鏡写真を、また表1に化学組成を示す。珪藻土は過去のケイソウの殻が水中に堆積してできたもので、写真にみられるような多孔性は 1200°C 焼成

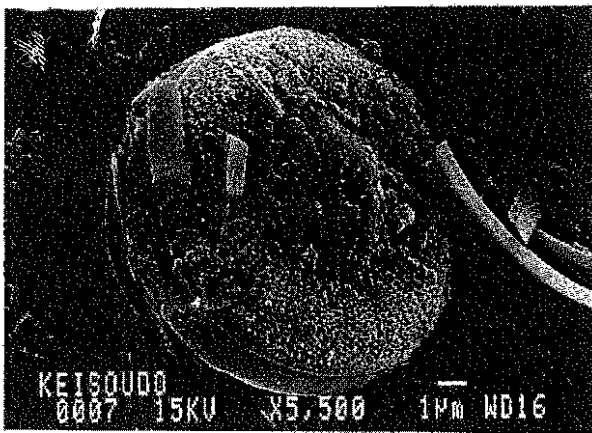


図1 大分県産珪藻土のSEM

表1 大分県産珪藻土の化学組成

	組 成 (wt%)	
	原 土	焼成品 ^{a)}
SiO ₂	82.5	89.2
Al ₂ O ₃	5.69	5.70
Fe ₂ O ₃	1.17	1.76
MnO	0.016	0.011
MgO	0.23	0.20
CaO	0.97	0.87
TiO ₂	0.24	0.25
Na ₂ O	0.51	0.46
K ₂ O	0.31	0.23
Ignition loss	5.86	0.28

a) 1200~1300°C空气中で焼成

でも保持され、非常に安定であるため、一部は工業触媒の担体などに利用されているが、大部分は食品工業における濾過助剤等に用いられている。しかし、表からもわかるように珪藻土は大変優れた天然SiO₂源でもある。その点に着目して、我々は安価な天然資源から付加価値の高いファインセラミックスの合成研究の一環として、珪藻土からの窒化ケイ素ウイスカの合成に取り組んできた。その結果、我々の合成方法で得られる窒化ケイ素ウイスカは非常に長い繊維で(最長30mm以上)かつ、欠陥等のない優れた単結晶であること、またウイスカと同時にサブミクロンの窒化ケイ素パウダーも容易に得られ

ることが明らかになった。

ところで、窒化ケイ素ウイスカは窒化ケイ素の持つ優れた耐熱衝撃性と、ウイスカの有する理論強度に近い引っ張り強度のため、分散強化材料への応用が期待されている。そこで、本研究では珪藻土から合成したウイスカを、同じく珪藻土から得た窒化ケイ素粉体、あるいは市販の窒化ケイ素、アルミナ、炭化ケイ素等のセラミック粉末や金属アルミニウム粉末などに分散させて、繊維強化セラミックスや繊維強化金属の合成を行いたいと考えている。

しかしながら、分散強化材料の設計、合成を行うにあたっては、いくつかの解決しなければならない問題点がある。一つはウイスカの分散性の向上である。これまでに我々が検討した限りでは、単純乾式ボールミルではせっかく得られた長いウイスカが折れてしまう。また溶媒を用いる湿式法ではウイスカが凝集して分散度が低下した。二つ目の問題は、ウイスカとマトリックスとの接合面の親和力の向上である。マトリックスである粉体の表面とウイスカの表面とが単に物理的に接触しているのみでは、応力が加わった際にその部分から歪が生じる。焼結の際に、焼結助剤を用いる、あるいは焼結の前処理段階として、ウイスカや粉体の表面を化学処理して、あらかじめ結合させておくなどの検討が必要であると考えている。第三の問題点は、焼結の際熱膨張係数の差によるウイスカ、マトリックス間のクラックの発生である。これも前述の表面改質で解決できるのではないかと考えている。さらに本合成法の特徴としては、原料珪藻土に金属アルミニウムと炭素粉末を所定量添加して窒化すると、原料設置位置に内部に窒化ケイ素ウイスカが複雑に絡み合ったサイアロン粉体(いわば繊維強化材料前駆体)が容易に得られるという点が挙げられる。そこで、得られたこの前駆体を成型、焼結すれば一挙に分散

強化材料が得られるのではないかと考えている。

概 要

これまでの研究で我々は1200~1300°C空气中で前焼成した珪藻土約0.5gを炭素プレートにのせて、窒素—アンモニア混合ガス中で所定時間反応させると、反応後炭素プレート上に繊維を含む粉体と、その上部の針状結晶(Inside Whisker : I. W.)、反応管下流管壁に長繊維(Outside Whisker : O. W.) が生成することを明らかにした。さらにこれらのウイスキーについて種々の物性評価を行った結果、I. W.、O. W.とも転移などの結晶欠陥の見られない優れた単結晶であった。天然の珪藻土には多量のSiO₂のほか微量のFe₂O₃、Al₂O₃などの酸化物が含まれており、これらの微量成分がウイスキー生成に有効であると思われる。これまでの実験よりFeが本ウイスキーの結晶成長に深く関与していることを見出している。

そこで本年度は、ウイスキーの収量向上並びに形状制御を目的として当初の計画に従い反応条件の検討を行った。すなわちこれまで主として用いてきたNH₃に代えて、CO、CH₄、H₂などの還元性ガスを用い、これらのガス種と生成する窒化ケイ素ウイスキーの形状や表面状態及び収率の関係を検討した。またこれまで行った種々の反応条件を詳しく再検討して、耐熱衝撃性により優れたα型の含有率の高い窒化ケイ素を選択的に合成するための条件を考察した。次に原料珪藻土に、炭素や各種金属酸化物を添加し、ウイスキーの収率と形状に与える効果をドロップレットの分析を中心に調べた。

さらに我々は珪藻土に金属アルミニウムと炭素粉末を加えて窒化すると、窒化ケイ素ファイバとサイアロン(SIALON)粉体の混合物が得られることもすでに見出している。そこで珪藻土、金属アルミニウム、炭素の原料粉体組成および

窒化時間、反応温度等の条件を変化させて反応を行い、サイアロン合成のための最適条件を検討した。次にその条件を用いて繰り返し焼成を行い密度の向上を計ったが、期待したほどのかさ密度が得られなかつたため、この焼成体の物性評価を行うには至らなかつた。しかしながら上記方法で作製した焼成体(窒化ケイ素—サイアロン複合材料)をSEM、EDX観察したところ、確かに内部に窒化ケイ素繊維が成長しており、そのまま繊維強化材料の前駆体となり得る、繊維—粉体混合物となっていることが明らかになった。

窒化ケイ素ウイスキー強化金属の合成と特性評価については、アルミニウム粉体にウイスキーを混合し、ガラス容器を用いてアルゴン存在下200kg/cm²に加圧し800°Cでホットプレスを行ったが分散度のよいサンプルを得ることができなかった。

今後の研究の見通し

上述のように、窒化ケイ素ウイスキー強化金属の合成および特性評価についても当初計画していたが、予定していたHIP装置がうまく作動しなかつたため、たった一つのサンプルしか得られなかつた。市販のAl₂O₃粉末に珪藻土から得られたI. W.を分散させて作製した試料を3点曲げ法並びにビッカース硬度法で評価したところ、市販のSi₃N₄ウイスキーを用いた試料と比較してほぼ平均的な値の強度を示した。これより、本ウイスキーが分散強化セラミックスの構成原料として使用可能であることはわかったが、窒化ケイ素ウイスキー強化金属は実用性が高いので今後ぜひ検討すべきであると考えている。

一方、珪藻土、Al粉末、炭素粉末の混合物からワンステップで合成するウイスキー分散材料については、今回かさ密度にそれほどの向上が

見られなかったため、強度測定や TEM 観察等
は行わなかった。今後は HIP、CIP、常圧焼結
など成型法についても詳細な検討を行う予定で
ある。さらにウイスキーの形状と分散材料中
での分散状態を調べ、フィラーとして最適なウ
イスキーの合成条件を明らかにし、微細構造制
御の手法を確立したいと考えている。

発表論文

- 1) 天然鉱物からの窒化ケイ素ウイスキーの合成
日本セラミックス協会学術論文誌、102 (5)、p.488-
493 (1994)、
水原由加子、小野浩司、石原達己、滝田祐作
- 2) 珪藻土からの窒化ケイ素ウイスキーの合成における酸
化物の添加効果
日本セラミックス協会学術論文誌、102 (6)、p.587-
593 (1994)
水原由加子、野口雅朗、石原達己、滝田祐作
- 3) 珪藻土からの窒化ケイ素ウイスキーの合成における選
元剤の効果
日本セラミックス協会学術論文誌、102 (7)、p.642-
647 (1994)
水原由加子、野口雅朗、石原達己、滝田祐作
- 4) Preparation of silicon nitride whiskers from
diatomaceous earth I.
—Reaction conditions—
J. Amer. Ceram. Soc., inpress.
Y. Mizuhara, M. Noguchi, T. Ishihara, Y. Takita.

単分散コロイド状金属リン酸塩粒子の 生成メカニズムとその内部構造に関する研究

The Study on the Formation Mechanism and Inner Structure of
Monodispersed Metal Phosphate Particles

93112

代表研究者 大阪教育大学 助 教授 神 鳥 和 彦 Kazuhiko Kandori

共同研究者 大阪教育大学 教 授 石 川 達 雄 Tatsuo Ishikawa

大阪教育大学 教務職員 安 川 あけみ Akemi Yasukawa

The preparation of monodispersed spherical phosphate particles from the aging of a solution containing CoSO_4 and NaH_2PO_4 at 80°C in the presence of urea and surfactant have been investigated and their properties were characterized by various means. The anionic (SDS), cationic (CTAC) and non-ionic (NP-20) surfactants were employed for the investigation. The spherical particles were precipitated with three kinds of surfactants and without surfactant. The highly uniform spherical cobalt phosphate particles were obtained at $[\text{CoPO}_4]=5\text{mmol/dm}^3$, $[\text{H}_3\text{PO}_4]=5\text{mol/dm}^3$, $[\text{urea}]=1\text{mol/dm}^3$ with various concentrations of surfactants ($0\text{-}50\text{mmol/dm}^3$). However, the particles size was obviously changed by variety of surfactants used. The average diameter of the spherical particles could change from 400 to 1700nm, from 200 to 1700nm and from 1100 to 1700nm for SDS, CTAC and NP-20 systems, respectively. The particles produced with 4mmol/dm^3 SDS exhibited a high selective adsorption of H_2O . This fact was explained by the molecular sieve effects of the slit-shaped layer structure. This selective adsorption of H_2O was further pronounced above 20mmol/dm^3 by adsorption of H_2O into the interstices of the primary particle together with the molecular sieve effect. Similar result was observed for the CTAC system.

研究目的

一般にコロイド微粒子は、その大きさが小さいことから大きな比表面積を有することは良く知られた事実である。しかし、これは粒子の外表面だけを考えた場合であり、本研究で取り扱うリン酸塩においてみられるように、極微細な一次粒子（クラスター）が凝集して二次粒子を形成するという特異的な反応過程によって生成

する粒子の場合には、当然外表面だけでなくその内部をも考慮しなければならないだろう。なぜなら、この様な粒子内には、凝集した一次粒子の間に極微細な細孔すなわちウルトラマイクロポア（水分子が入れるほどの大きさのポア）が形成するものと期待できるからである。しかしながら、コロイド粒子を取り扱う者の多くは、粒子の外形だけから物性を判断し、その粒子の性質を大きく左右する内部構造に関する詳細な

検討はほとんど行なわれてこなかった。中でも、測定が難しいウルトラマイクロポアの存在は無視されてきた。

本研究では、コロイド粒子におけるウルトラマイクロポアという新しい領域を研究する。この新しい考え方はコロイド化学分野において萌芽期であり、これによって未知なる性質の発見や、新規な応用分野の開発（例えば、吸着剤としてのシリカゲルの代替品等）が期待できる。

近年、球状単分散性に優れたリン酸コバルト、リン酸ニッケルやリン酸マンガン等の金属リン酸塩粒子の調製が活発に行われている。特に、我々が調製しているリン酸コバルト粒子は球状単分散であるばかりでなく、熱的にも非常に安定である。したがって、これらは塗料のみならず、触媒やコロイドのモデル粒子等、広い分野への応用が期待され、上述した点からも非常に興味ある物質である。

ところが、この様な粒子の調製法に関する研究は、数多く報告されているにもかかわらず、その生成機構や内部構造に関する詳細な研究はまだ行われていない。本研究は、これら単分散金属リン酸塩粒子の内部並びに細孔構造をガス吸着、透過型電子顕微鏡、フーリエ変換赤外分光、走査型電子顕微鏡、粉末X線回折、TG-DTA、ICP測定等から調べる。

概 要

近年、球状単分散の様々な金属リン酸塩の調製が報告されている。これは触媒、顔料、吸着剤等の広い応用分野から注目されている物質である。先に我々は単分散リン酸コバルト粒子の細孔構造について調べた結果、粒子は N_2 分子は入れないが H_2O 分子は入ることのできるスリット幅を持った特異な層状構造を持ち、非常に高い水分子選択吸着性を有することを見いだした。しかしながら、調べたリン酸コバルト粒子は一

定の大きさのものに限られた。もし我々が任意に単分散粒子の大きさをコントロールすることが出来ればその応用分野はさらに広がり、これは重要な技術と成り得るものと期待できる。そこで、本研究は、様々な大きさを持つ単分散リン酸コバルト粒子を調製する目的で、種々の界面活性剤を用いて粒子を調製し、単分散コバルト粒子の大きさをコントロールできるかどうかについて調べた。また、得られた粒子の内部ならびに細孔構造をいろいろな方法から調べた。

リン酸コバルト粒子の調製は、尿素を用いた均一沈澱法により以下のようにして行った。すなわち $CoSO_4$ ($31.6 \times 10^{-2} \sim 31.6mM$)、 NaH_2PO_4 ($31.6 \times 10^{-2} \sim 31.6mM$)、尿素 (1M)、活性剤 (0~50mM) の混合溶液を20mlのネジ付き試験管に入れ、 $80^\circ C$ で3時間空気恒温槽中で熟成した。得られた粒子はミリポアフィルターでろ過後十分水洗し、 $25^\circ C$ で16時間減圧乾燥した。活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム (SDS)、セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) とポリオキシエチレン (20) ノニルフェニルエーテル (NP-20) を用いた。

生成した微粒子は透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、粉末X線回折 (XRD)、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR)、熱天秤 (TG-DTA)、プラズマ発光分光分析法 (ICP)、元素分析 (CHN)、 N_2 および H_2O の吸着等温線測定等によって調べた。 H_2O の吸着等温線は $25^\circ C$ で測定した。なお測定に際して粒子はいずれも $25^\circ C$ で2時間真空排気した。また、反応前の溶液の表面張力 (γ) と電気伝導度も測定した。

まず活性剤の種類による違いを検討するために、活性剤濃度を10mMとし、 NaH_2PO_4 と $CoSO_4$ 濃度を変化させて粒子の調製を行った。その結果、活性剤がある場合とない場合で生成する粒子の大きさには違いがあるものの、形態にはそれほど違いはみられなかった。また、

$-3.00 < \log [\text{NaH}_2\text{PO}_4] < -2.00$ と $-2.50 < \log [\text{CoSO}_4] < -2.00$ の範囲内で球状粒子が生成することがわかった。活性剤は反応溶液中での各イオンと電氣的相互作用や強い吸着作用があることから、粒子径に強い影響を及ぼすものと考えられる。そこで次に $[\text{CoSO}_4] = 5\text{mM}$ 、 $[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 5\text{mM}$ 、 $[\text{尿素}] = 1\text{M}$ 一定下で各活性剤の濃度を 0 から 50mM まで変化させて粒子調製を行った。その結果、いずれの活性剤系においても単分散性に優れた球状粒子が得られた。図 1 には得られた粒子の平均粒子直径 (D_p) を活性剤濃度に対してプロットした。 D_p は活性剤の添加とともに低下し、SDS と CTAC では約 10 mM 付近、NP-20 では 1mM 付近で一定となっている。ただし、SDS 系では 30mM 以上で再び D_p は増大した。また、この低下の度合は $\text{CTAC} > \text{SDS} > \text{NP-20}$ の順である。このように粒子の大きさを 200nm から 1,700nm までの広い範囲で変化させられることは、非常に注目すべき点である。電気伝導度法によって測定した cmc は SDS と CTAC でそれぞれ 2.0 と 1.6mM (図 1 の矢印) であり、 D_p の低下とは一致しなかった。

また、 γ も 2.0mM 付近まで急激に低下して一定となり、cmc とは一致したものの D_p の低下とは必ずしも良い対応は見られなかった。しかし、 γ の低下は表面自由エネルギーを低下させるという点から考えて、より小さい粒子を生成するための重要なファクターである。このような大きさの異なる球状粒子は、その異なる大きさに多くの応用が考えられ、その性質を知ることは重要である。そこで次に SDS と CTAC 系で得られた粒子の性質を調べた。

CHN 分析による炭素量から計算した SDS と CTAC の含有量 (モル比) は、 $0.33 \times 10^{-2} < \text{SDS}/\text{Co} < 1.51 \times 10^{-2}$ 、 $1.10 \times 10^{-2} < \text{CTAC}/\text{Co} < 2.70 \times 10^{-2}$ といずれも非常にわずかであった。ICP 測定から求めた Co/P の原子比と TG による 25 から 800°C までの重量減値から、得られた粒子の組成を $\text{Co}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})_z \cdot z\text{H}_2\text{O}$ として計算したところ、SDS 系では $1.67 < x < 1.86$ 、 $0.43 < y < 0.93$ 、 $4.3 < z < 5.2$ であり、CTAC 系では $1.78 < x < 1.85$ 、 $0.45 < y < 0.65$ 、 $5.2 < z < 8.0$ と決定され、顕著な差はみられなかった。化学組成はこのように差はみられなかったものの、XRD と TG

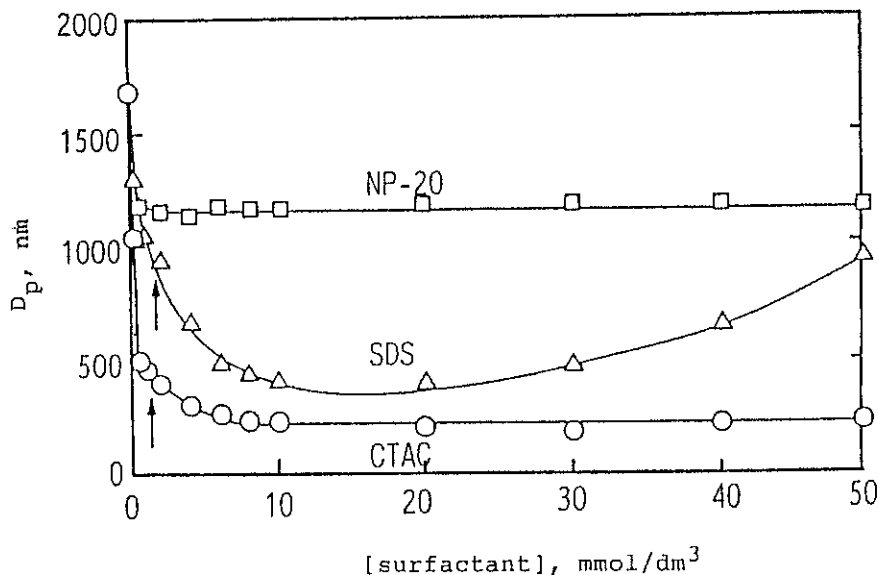


図 1

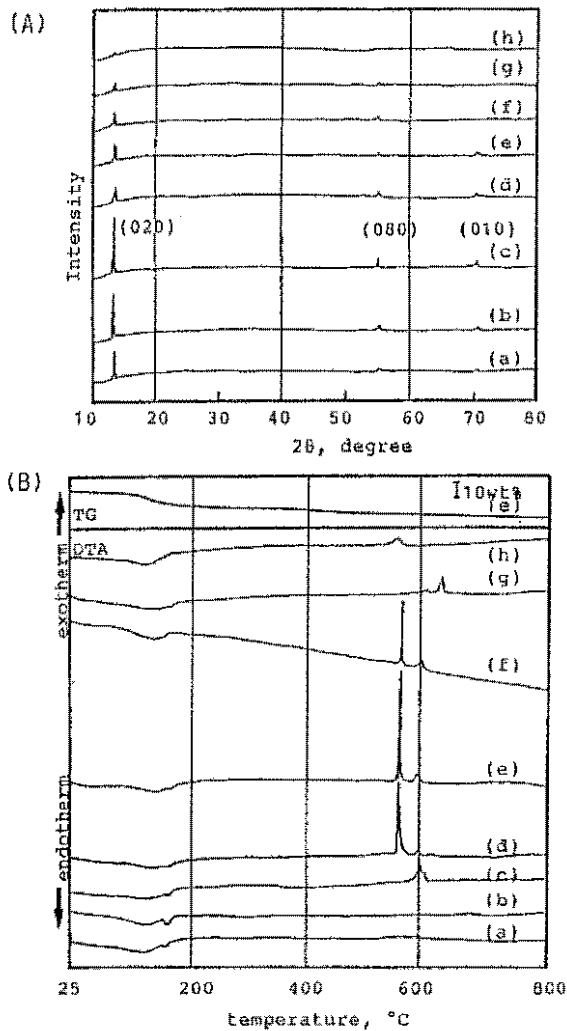


図 2

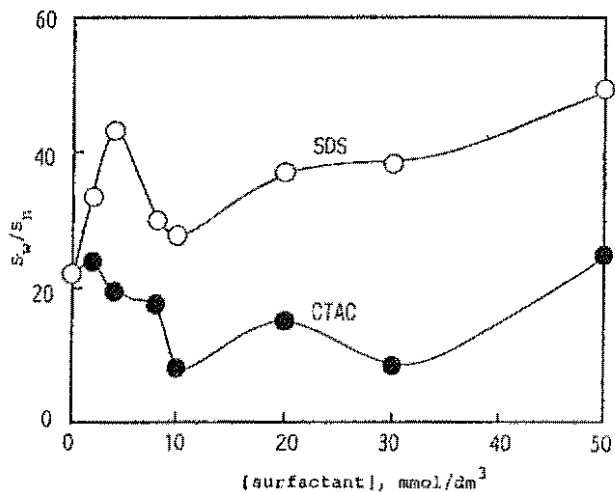


図 3

測定(図2)において活性剤濃度による粒子の構造の違いが明らかとなった。以下にSDS系の結果を示した。XRD測定では(020)、(080)、(010)面の規則正しいピークのみが見られ、粒子は層状構造をしていることがわかる。なかでも4mMにおいてそのピークは最も強く、この濃度でよく揃った層状構造を形成していることがわかる。一方、DTA曲線は8~20mMで550°C付近に鋭い発熱ピークが見られ、粒子の結晶構造が非常に整っている事を示唆している。先に我々はリン酸コバルト粒子が高い水分子選択吸着性を示すことを発見した。そこで、今回調製した粒子がどのような水分子選択吸着性を示すか調べるため、N₂とH₂Oの吸着実験を行った。いずれもII型の等温線が得られた。これらの吸着等温線にBET式を適応して求めた単分子吸着容量からN₂ BET比表面積(S_n)とH₂O BET比表面積(S_w)を計算し、図3に活性剤濃度に対してプロットした。このようにS_w/S_nは4mM付近で極大を示し高い水分子選択吸着性がみられる。これは、XRDとDTAで示されたように、粒子内のよく揃った層状ならびに結晶構造に由来するのであろう。しかし、30mM以上で再びS_w/S_n比が上昇している。これは大きな非晶質の球状粒子を形成するため凝集した多数の微細な一次粒子間への水分子吸着によるものと考えられる。特に、50mMで4mM以上の高い水分子吸着性が見られたことは非常に興味深い。CTAC系もその選択吸着性はSDS系の半分以下と低いもののSDS系とほぼ同様の傾向がみられ、その内部構造は上述したSDS系と同様であることが判った。

今後の研究の見通し

今回の研究により、球状単分散なリン酸コバルト粒子の大きさをコントロールすることが可能になった。又、同時にそれらの粒子の持つ水

分子選択吸着性を変化させることができることが明らかとなった。しかし、これらはリン酸コバルト粒子についての知見であり、その他のリン酸金属塩にも適応できるかどうかについて調べていくつもりである。

金属リン酸塩の中でも、リン酸カルシウムのひとつであるカルシウムヒドロキシアパタイト $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ HAP は人の歯や骨の主成分であり、生態親和性が高い物質として最近注目されている。しかしながら、HAP は通常針状あるいは棒状粒子として得れるものの、現

在まで球状粒子を合成したという報告はない。そこで、今回報告した均一沈澱法により、単分散な球状 HAP 粒子の合成に関して研究を進めていきたいと考えている。

発表論文

- 1) Size control of uniform spherical cobalt phosphate particles and their properties, Journal of the American Ceramic Society, K. Kandori, E. Matsuda, A. Yasukawa and T. Ishikawa (Submitted for publication).

高温水溶液中の金属キレート錯体の解離反応を利用する 希土類リン酸塩単分散粒子の合成に関する研究

Preparation of Monodispersed Lanthanide Orthophosphate Particles
Using Dissociation of Metal Chelate under Hydrothermal Conditions.

93113

代表研究者 東北大学工学部分子化学工学科 教授 奥 脇 昭 嗣 Akitugu Okuwaki

概 要

1. 緒 言

希土類リン酸塩は他の金属リン酸塩に比べ融点が高いことから耐熱材料としての利用が期待されているほか、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sm^{3+} 等の電子遷移を利用する蛍光発色材料や感湿素子等のセンサーとしても開発が行われている。

センサー等のセラミックス原料および蛍光材として用いる場合その特性向上において単分散形態の粒子の合成が重要である。しかしながら希土類金属のような高価数の金属リン酸塩の液相合成において、常温でそれぞれの溶液を混合すると直ちに無定形の凝集沈澱を形成する。本法の金属キレート錯体を利用する高温水溶液中での均一沈澱法は独創的なものでいままでは難しいとされていた難溶性金属リン酸塩の均一沈澱が行うことができる。さらに低温水溶液では結晶化しにくい希土類リン酸塩結晶が合成できその形態制御も期待できる。

2. 成 果

2.1 希土類金属リン酸塩の合成とその形態

0.1M $LnCl_3$ もしくは $Ln(NO_3)_3$ 溶液 ($Ln=La^{3+}$ 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Dy^{3+} 、 Ho^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Y^{3+})と0.1M Na_2H_2edta 溶液を $[EDTA]/[Ln]=1\sim 4$ のモル比で混合し、 $Ln(edta)^-$ 溶液を調製後、さらに0.1M NaH_2PO_4 または H_3PO_4 溶液を $[PO_4]/[Ln]=1\sim 4$ のモル比で混合し、1~0.1M $NaOH$ 溶液でpHを3.0

~9.0に調整した均一溶液を調製した。

それらの混合溶液25mlを内容積50mlのガラス耐圧容器に充填し、100~200°Cのオーブン中で1~6h保持した。徐冷後、生成した沈澱は孔径0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し、蒸留水で洗浄後、103°Cで一昼夜乾燥した。生成物の結晶相はXRDで同定し、粒子形態はSEMで観察した。沈澱前後の溶液中の金属イオン濃度の変化は酸で希釈後ICP-ASで定量した。

その結果、希土類リン酸塩の沈澱率は希土類金属のイオン半径、初期pHおよびリン酸塩濃度の増加またはedta濃度の減少と共に増加することが分かった。また、その結晶相はイオン半径の減少とともにモナサイト型 $LnPO_4$ →ラブドフェン型 $LnPO_4 \cdot nH_2O$ →ゼノタイム型 $LnPO_4$ へと変化する傾向がみられた。pH8.5のSm(edta)とリン酸塩の混合溶液では無定形の沈澱が生成した。

また、本法の均一沈澱により合成した希土類リン酸塩粒子は球状、紡錘状および棒状の単分散粒子であった。軽希土では数10nmの一次粒子が凝集した1~2 μm ほどの凝集性二次粒子が生成した。また、重希土では初期pHを3.0~5.5の場合、1~2 μm の棒状単結晶粒子が生成した。

2.2 ラブドフェン型重希土リン酸塩の合成

含水性リン酸塩は天然にも得られにくく、その性質もあまり研究されていない。また、常温での直接沈澱と熟成によりLa~Tbでは六方晶

のラドフェン型 $\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が生成するが、Ho~Lu ではワインシェンカイト型 $\text{LnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が生成しラドフェン型 $\text{LnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は生成しないとされていた。これは希土類金属のイオン半径の減少とともに構造的に安定ではなくなるためとされている。本法では、pH5.5-8.5の0.008 M Ln^{3+} -0.008 M edta^{4-} -0.040 M PO_4^{3-} の混合溶液を用いた場合、150°Cでの均一沈殿によりこれまで合成されていなかったラドフェン型の $\text{HoPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ および $\text{YPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が直接合成できた。

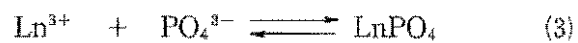
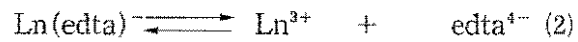
本研究より、イオン半径が小さな Yb^{3+} についてラドフェン型 $\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が溶液 pH および温度が高い条件で生成することが明らかとなった。また、高い pH でラドフェン型 $\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が生成しやすいことから pH 調整に使用した NaOH に起因する Na^+ 濃度の影響を調べた。その結果、溶液中の Na^+ 濃度が 0.1M 以下では pH 8.5 でラドフェン型 $\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の単一相ではなかったが、 Na^+ 濃度が 1M 以上ではラドフェン型 $\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が単一相で生成した。これらの結果から Yb^{3+} よりイオン半径の大きな Na^+ が $\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に固溶することによりラドフェン型構造が安定化されると考えられる。ラドフェン型 $\text{YbPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はこれまで湿式合成されておらず、本法により初めて合成された。

さらに、Er、Tm、Lu においても同様の手法により単分散形態のラドフェン型 $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$) が合成できる条件を見いだしている。

2.3 LaPO_4 の形態制御

本反応においては以下に示すように、(1) $\text{Ln}(\text{edta})^-$ の形成により常温における LnPO_4 の沈殿を防止し、(2) 高温水溶液中で希土類金属キレート錯体を解離させ、(3) 同時に LnPO_4 の溶解度の低下により LnPO_4 を生成させる。これに

より LnPO_4 の沈殿速度を制御し、生成する粒子の形態制御が期待できる。



種々の pH に調整した 0.008 M La^{3+} -0.008 ~ 0.040 M edta^{4-} -0.008 ~ 0.040 M PO_4^{3-} 混合溶液を用い 150°C、2 時間で生成した場合、 $[\text{edta}]/[\text{La}^{3+}]$ モル比 1 の場合、常温及び昇温中に無定形のゲル沈殿が生成した。また、 $[\text{edta}]/[\text{La}^{3+}]$ モル比 2 の場合、150°C でモナサイト型 LaPO_4 の単分散粒子が生成した。さらに、その粒子形態は初期 pH の違いにより変化し、0.008 M La^{3+} -0.032 M edta^{4-} -0.032 M PO_4^{3-} 混合溶液を用いた場合、pH 3 ~ 5 では球状、pH 7 ~ 8.5 では紡錘状、pH 8.5 以上では繭状の単分散粒子であった。また、pH 3 において $[\text{edta}]/[\text{La}^{3+}]$ モル比 2 では紡錘状の単分散粒子であったが、モル比の増加とともに沈殿形態は球状単分散粒子へと変化した。各条件における沈殿率の経時変化から pH が低いほど沈殿速度は低下し、またモル比の増加とともに沈殿率が低下した。これは、pH の低下およびモル比の増加とともに過飽和度の低下及び錯体の安定化により沈殿が進みにくいためと考えられる。以上のことから、均一沈殿により単分散形態の結晶性希土類リン酸塩が合成でき、さらに $[\text{edta}]/[\text{La}^{3+}]$ モル比および溶液 pH による沈殿速度の制御を利用し LaPO_4 の粒子形態が制御できることが分かった。この成果は La^{3+} 以外の他の希土類リン酸塩の単分散粒子の合成およびその形態制御にも利用できる。

本法で合成したモナサイト型 LaPO_4 単分散球状粉体より調製した焼結体では 1400°C では、相対密度は 91.6% と乾式法のものより高く (79.8%) その焼結体は 20 μm 以下のそろった粒子が緻密に焼結していた。本法で合成された単分散球状の粉体を用いることにより焼結特性が向上

できた。

今後の研究の見通し

イオン半径が小さな重希土でのラブドフェン型リン酸塩は構造的に不安定であり、これまで合成されていなかった。しかし、本研究では生成過程で結晶中に Na^+ が取り込まれ、それが構造安定因子となり、新しい相として合成できることが分かった。

それとともに、セラミックス原料等として望まれている結晶性の球状単分散粒子が、調製が容易な $\text{Ln}(\text{edta})^- - \text{PO}_4^{3-}$ 混合溶液を用い、 150°C 、2時間の温和な条件で合成できた。

しかし、 Na^+ の固溶形態等は分かっておらず、結晶学的な構造解析を行い、 Na^+ の配置や希土類イオンやリン酸塩との位置関係を評価し、他の金属イオンの固溶により同様の効果が得られるか等を評価する必要がある。

また、 Na^+ 等の共存する条件での重希土リン酸塩の相図等は分かっておらず、キレート剤を用いない種々の温度での直接混合などにより合

成を試み、それらの相図を作製し、本研究により合成された生成物との比較・検討する。

ラブドフェン型希土類リン酸塩はゼオライト型の $\sim 200^\circ\text{C}$ 付近で可逆的に出入り可能な配位水をもち、それらを利用する材料特性の評価と利用法の研究を検討している。さらに、 $\text{La}^{3+} \sim \text{Yb}^{3+}$ 、 Y^{3+} の希土類金属 edta キレート錯体を前駆体とする高温水溶液中の均一沈殿を利用し多成分複合材料の組成制御およびガラス基板等の母材料との複合化等の新しい材料合成への応用を考えている。

発表論文

- 1) Y. Fujishiro, H. Ito, T. Sato and O. Akitugu, "Direct preparation of rhabdophane-type LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{Ho} \sim \text{Lu}$, and Y) using dissociation of $\text{Ln}(\text{edta})^-$ chelates under hydrothermal conditions", Proc. 1st. int. conf. on solvo-thermal reaction, 4-9, 1-4 (1994).

現在、単分散 LaPO_4 の形態制御に関する論文を投稿するべく作成中である。

レーザードップラー法による 電子写真プロセス技術の開発研究

Developing Study on Technology of Electrophotographic
Processes Using Laser Doppler Method.

93114

代表研究者 日本工業大学教授 轡田 昇 Noboru Kutsuwada

共同研究者 日本工業大学システム工学科 教授 中村 洋一 Yoichi Nakamura

研究目的

トナー粉体は複写機から各種プリンター、又、黒トナーからカラートナー、更に2成分現像剤から一成分現像剤へと拡充変化しつつある。一方、トナー粉体の粒径分布と電荷量の分布の測定法は、困難で時間のかかる測定である。我々の研究室ではトナー粉体の粒径分布、電荷分布について昭和57年からの研究テーマとして、平行電極装置、三次元法およびミリカン法による粒径と電荷量の分布について基礎的なデータを内外学会などに発表報告を行っている。設備面は、文部省の助成により平成元年にレーザードップラー法を用いたE-SPART ANALYZERが導入され、この方面が増強された。また、同年(1989年)より電子写真画像の高画質化のためにトナー粒子の形状(不定形トナーと球形トナー)の現像状態についても究明することを含めて研究を行っている。

特に、トナーの供給方法の差異によりトナー粒子の電荷量が異なる値が得られている。この問題を解決するため、日米大学間の科学技術協定でアーカンソ州立大 Prof. M. K. Mazumder (前記E-SPART ANALYZERの発明者)と1989年11月に研究室の院生が1年間前記Mazumder研究室に留学し、共同研究のための情報交換を行っている。以上が今日までの研究意義と経過である。以上の如く、電子写真の画像を生成す

る現像剤トナーは、種々の電荷量、粒径を有する電荷粒子から成り立っている。前記の如く、この方面の測定装置は平均電荷量の測定として、定性的なBlow off法が、また、定量的な電荷量分布の測定法としてレーザードップラー法を応用したE-SPART ANALYZERに集約されてきた。我々は現像剤トナーの単体の電荷量・粒径の測定法のみならず、電子写真プロセスの解析に応用されることを目標としている。即ち、電子写真プロセスは帯電、露光、現像、転写、定着、クリーニングの各プロセスから成り立ち、現像剤トナーは、現像、転写、定着、クリーニングの各プロセスと密接関係がある。現像剤トナーの電荷量の分布を実際の電子写真プロセスに合わせて、動的測定を行うことにより上記プロセスの設計に役立つことが可能となる。2成分現像剤の電荷量分布は上記の如く、標準的な測定方法が発表・市販化されている。また、1成分磁性トナーについては筆者等の研究発表があり、標準化、市販化の見通しも確立されてきた。しかしながら、一成分非磁性トナーについては、未だ標準的な測定法も確立されていない。特に、近年普及して来たカラー化にも使用できる一成分非磁性トナーを対象とした電子写真プロセスとの関係を把握し、検討することが急務である。この測定法を確立することで、カラー化を含めた高画質化の機構に役立ち、複写機、各種プリンターとの現像トナーとの相関関係が

明確になる。ここで問題点は、現像、転写、定着、クリーニングの工程とトナー材料の測定標準化が必要である。以上より平成4年度は、コピー枚数に対してのトナーの粒子径、トナーの帯電量および画質がどのように変化するかを、E-SPART ANALYZER 及び画像評価装置を用いて検討した。この結果は、第8回国際ノンインパクトプリンティング会議で発表した。第9回国際ノンインパクトプリンティング会議(1993年)では、トナージェット法に適する3種類のトナーについてE-SPART ANALYZERを用いて正極性、負極性トナーの成分量を解析した。この結果、米国 SPIE Color Hard Copy and Graphic Art III (1994年2月) および我が国の画像電子学会誌 Vol.22 No.6, p.612-623 に報告している。更に(1994年)6月のJapan Hard Copyで、メカノフュージョン処理トナーの帯電特性について前記したE-SPART ANALYZERを用い帯電性を評価した。

今後の研究の見通し

従来のレーザドップラー法をコンピュータ化したE-SPART ANALYZERは、トナー供給装置を改良することにより、2成分現像剤の測定まで使用用途の拡大、またトナー現像剤単体から、現像剤を供給使用する現像器、感光ドラムに実装された状態の電荷量、粒径の動的挙動まで測定が可能になり、電子写真プロセスの開発設計資料にもなる。今後は、転写、ク

リーニング、定着等の各過程を通過するトナーの電荷量、粒径分布の追跡調査に活用し、電子写真プロセスのトナー状態変化を究明したい。

また、研究目標として、次の如く具体的に取上げたい。

電子写真における特にトナーの問題を取り上げる。

- 1) 高画質化を目的としトナー粒子の形状(不定形トナーと球形トナー)と現像状態の関係について究明する。
- 2) トナーの電荷分布と画質の関係を究明する。
- 3) E-SPART ANALYZERによる電子写真プロセスの設計資料の採取に拡大使用する方法を検討する。

発表論文

- 1) 共著 1993年10月 IS & T's 9th International Congress On Advances in Non-Impact Printing Tech. 日本横浜で "Effect of Size and Electric Charge of Mono-Component Toner Particle on the Quality of Image Obtained" "An Evaluation of Image Formation of Toner Jet Method for Non-Impact Printing" 以上2テーマ口頭発表。
- 2) 共著 1994年6月 Japan Hard Copy '94 "メカノフュージョン処理トナーの帯電特性" テーマ口頭発表。
- 3) 共著 1994年2月 Proceedings SPIE, "The International Society for Optical Engineering Formation and Evaluation of Image Obtained by the Toner Jet Printing Technology" SPIE Vol.2171/145 (1994) で発表。

傾斜機能を有するメタル・セラミックス・レジンコンポジットの トータル・マニファクチャリング・システムの開発

Development of Total Manufacturing System for Metals-
Ceramics-Resin Composite with Functionally Gradient

93118

代表研究者 富山工業高等専門学校機械工学科 助教授 田 辺 郁 男 Ikuo Tanabe
共同研究者 富 山 高 等 商 船 助教授 水 谷 淳之助 Jyunnosuke Mizutani
長岡技術科学大学助手 山 田 泰 弘 Yasuhiro Yamada
(平成6年3月までは福井工業高等専門学校 助手)

In the pre-study a new material called metal-ceramics-resin composite was developed for precision machine tool structures. Next, thermal and mechanical property of the material were proven in order to design a machine tool. Then Young's modulus of the material was improved to be same as that of cast iron by prestress method. In this report, a three dimensional and functionally gradient material and the total manufacturing system were developed. Then bending strength of the boundary area between the materials with two different strength was investigated. It is concluded that; New manufacturing method for this material was established. Bending strength of the boundary area is a intermediate value between the two different materials. One structure with some thermal and mechanical properties was made.

研究目的

● 目的

本研究目的は、鋼、銅、アルミニウムなどのメタルパウダーと、アルミナ、ジルコニア、炭化珪素、窒化珪素などのセラミックスパウダーをそれぞれ骨材として混合した後、残りの気孔部に結合材としてエポキシ樹脂を含浸・硬化させてるパウダー系コンポジットの開発である。

とくに、今回は、下図に示すように一物体中にA部、B部、C部の全く熱的機械的特性が異なる傾斜特性を有するメタル・セラミックス・レジンコンポジットを製作するための混合設計から製作までの一貫したトータル・マニファクチャリング・システムの開発である。

● 構想

①コンポジット・デザイン部

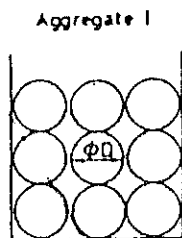
下図において、A部、B部、C部がそれぞれ

密度：4000kg/m ³	密度：6000kg/m ³	密度：1000kg/m ³
ヤング率：100GPa	ヤング率：30GPa	200GPa
熱伝導率：50W/(m・K)	熱伝導率：20W/(m・K)	熱伝導率：3W/(m・K)
線膨張率：12×10 ⁻⁶ 1/K	線膨張率：24×10 ⁻⁶ 1/K	線膨張率：4×10 ⁻⁶ 1/K
比 熱：0.5kJ/(kg・K)	比 熱：2.0kJ/(kg・K)	比 熱：1.2kJ/(kg・K)
A 部	B 部	C 部

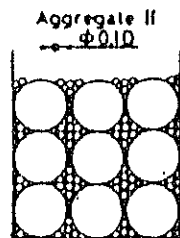
所望の特性値になるように、各部分を構成する骨材材質の組み合わせと結合材への添加物を計算する。コンポジットの構成成分からその熱的機械的特性を推算するためのキャノニカルフォームは完成しており、所望の傾斜特性を入力し、最適混合成分群リストを出力とするプログラムを製作する。

②コンポジット・マニファクチャリング部

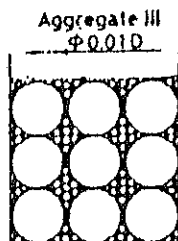
コンポジット・デザイン部で計算された最適混合成分群リストを基にして、骨材の混合・充填と結合材の含浸を行なう。骨材の混合・充填方法は、下図に示すように、骨材を粗粒、中粒、細粒と分級し、それらを粗い粒から順に加振充填して高充填化し、その後、結合材としてエポキシ樹脂を含浸してコンポジットを構成する方法を用いる。



(a) 骨材充てん率 60%



(b) 骨材充てん率 84%



(c) 骨材充てん率 94%

●意義

- 製品の高品位化、高精度化、最適化のためには、傾斜機能材料が必要不可欠である。
- 本開発の新素材は、10t程度の大型構造物まで製作可能である。

- 本開発の新素材は、型の転写性が良く、精度の良い型を用意すれば、結合材硬化後の機械加工が不要である。
- 製作方法が容易で、設備費が安価であるため、製品コンポジットの価格も安価である。
- これらの特徴を持つ、本開発のコンポジットの社会的存在意義は大きいと考える。

概要

最近、工業製品に対して多機能化・高品位化や高信頼性が要求されており、それを実現化するためには、その構造材料として従来から使用されてきた鋼、鋳鉄、アルミニウム合金だけでは不十分であり、セラミックス、エンジニアリングプラスチック、複合材料等の新素材が利用されつつある。

一方、CADを始めとして、CAM、CAE、CAT、FA、FMS、CIMなど、設計や加工へのコンピュータ利用技術が実用化され、社会的貢献度が極めて高くなっている。とくにCAEにおいては、最適計算法の開発が行われており、今後、設計段階でこの手法を用いて最適な形状や大きさが計算されたり、さらにその延長線上には、最適な多機能製品を作るために必要な構造体の物性値分布が計算可能になる。

しかし、現段階ではインテリジェントマテリアルやCMCなどの新素材においても、単純な傾斜機能を有する材料や2、3の異方性を有する材料程度が実存するだけで、CAEの最適設計法によって計算されたバラエティに富んだ物性値分布を持つ一体構造物を提供する新素材は実存しない。

そこで、本研究では、田辺らが開発した精密機械構造用セラミックスレジコンクリートの製作方法を応用して、三次元方向に傾斜機能特性を有する構造用新材料の開発を行なう。具体的には、①ヤング率、密度、熱伝導率、比熱、

線膨張率に関して、その所望の特性値を得るために必要な構成材料と重量比を計算するプログラムをC言語で作成し、その実験値と計算値の比較を行い、このプログラムの総合評価を行う。

②製作方法としては、精密機械構造用セラミックスレジコンクリートの製作の際の骨材充填法を利用して、まず、液体含浸仮固定法による一次元傾斜機能化を行い、次に、フリージング仮固定法による三次元傾斜機能化を行なって、最後に、結合材を含浸させてレジコンポジットを製作する。その過程を通して、製作方法の確立を行なう。さらに、その実用化技術を確立するために、一次元傾斜機能化と三次元傾斜機能化の際に必要な冷却特性・解凍特性・乾燥特性の検討も行なう。

③3点曲げ試験による境界面強度の評価として、曲げ強度が大きく異なる2種類のレジコンポジットを一次元方向に並べた試験片に対して、境界面を荷重点にした3点曲げ試験を行ない、そのときの曲げ強度と破断面の観察をとおして、本材料の境界面強度を評価する。

その結論をまとめると以下のとおりである。

- (1) ヤング率、密度、熱伝導率、比熱、線膨張率に関して、その所望の特性値を得るために必要な構成材料と重量比を計算するプログラムをC言語で作成し、その実験値と計算値の比較を行なった結果、本計算精度は密度5%、ヤング率15%、熱伝導率20%、比熱6%、線膨張率6%であり、CAEの最適設計法によって計算されたバラエティに富んだ物性値分布を持つ一体構造物を製作する際に必要な構成材料と重量比を計算するために利用が可能であると考えられる。
- (2) 製造方法に関して、精密機械構造用セラミックスレジコンクリートの製作の際の骨材充填法を利用して、まず、液体含浸仮固定法による一次元傾斜機能化を行い、次に、

フリージング仮固定法による三次元傾斜機能化を行なって、最後に、結合材を含浸させてメタル・セラミックス・レジコンポジットを製作できた。その過程を通して、製作方法の確立を行なった。さらに、その実用化技術を確立するために、一次元傾斜機能化と三次元傾斜機能化の際に必要な冷却特性・解凍特性・乾燥特性を明らかにした。

- (3) 3点曲げ試験による境界面強度の評価において、特性値の異なる物体の境界面における強度の評価を行なった結果、アルミナ骨材94%と鋼骨材94%のA/M試験片の曲げ強度43.3MPaは、アルミナ骨材94%のみのA試験片の曲げ強度66.0MPaと鋼骨材94%のみのM試験片の曲げ強度25.5MPaのちょうど中間値を示している。また、アルミナ骨材94%と鋼骨材94%のA/M試験片の境界面の曲げ強度は、接着で製作したBO試験片の接着面の曲げ強度の約2倍以上向上していた。
- (4) 本開発のトータル・マニファクチャリング・システムは、高品位・多機能な工業製品を製作するため、バラエティに富んだ物性値分布を持つ一体構造物を提供することが可能であると考えられる。

今後の研究の見通し

本材料の工業的な機能性評価を行う。具体的には、60mm×60mm×60mm程度のメタル・セラミックス・レジコンポジット27個から構成される180mm×180mm×180mmの三次元傾斜機能特性を有する一体構造物を製作し、簡単な熱的特性の評価と動的特性の評価を行ない、工業製品の多機能化・高品化に対する本材料の有効性を評価する。

参考文献

- 1) 田辺郁男、川崎幸雄：精密工作機械構造用セラミックスレジコンクリートの開発（第1報、セラミックスレジコンクリートのヤング率と圧縮強度）：日本機械学会論文集、57巻、543号、C編、(1991)、p.3720-3725。
- 2) 田辺郁男、水谷淳之介、山田泰弘、川崎幸雄：精密工作機械構造用セラミックスレジコンクリートの開発（第2報、熱的特性と機械的特性）：日本機械学会論文集、58巻、555号、C編、(1992)、p.3410-3415。
- 3) 田辺郁男、水谷淳之介、山田泰弘、川崎幸雄：精密工作機械構造用セラミックスレジコンクリートの開発（第3報、高剛性、高強度化）：日本機械学会論文集、60巻、569号、C編、(1994)、p.333-337。
- 4) 田辺郁男、高田孝次：工作機械構造用に適用されるエポキシレジコンクリートの熱的・機械的特性：日本機械学会論文集、56巻、525号、C編、(1990)、p.1314-1321。
- 5) R. K. McGEARY : Mechanical Packing of Spherical Particles : J. of the American Ceramic Society, Vol.44, No.10, (1961), p.513-522.

発表論文

「今後の研究の見通し」のところで述べた本材料の工業的な機能性評価を終了後、日本機械学会へ論文投稿の予定である。

エアロゾル微粒子の帯電現象を利用した 質量流量のオンライン計測法に関する研究

On-line Measurement of Powder Flow Rate Based on Static
Electrification of Aerosol Particles

93120

代表研究者 京都大学工学部化学工学教室 助手 松 坂 修 二 Shuji Matsusaka
共同研究者 京都大学工学部化学工学教室 教授 増 田 弘 昭 Hiroaki Masuda

On-line measurement in gas-solids pipe flow was studied both theoretically and experimentally. The measurement is based on the amount of impact charge per unit time, namely, the current generated when particles are flowing through a pipe. In the new system, two detecting pipes made of different materials are installed in series, and the solution of the system-equations for the two generated currents brings about both the powder flow rate and the electric charge of particles simultaneously. The method is successfully applied in eliminating the initial charge effect which has been often pointed out. A characteristic value of electrification (particle charge per unit mass where effective contact-potential difference becomes zero) is the important factor in the computer treatment of the currents. The air velocity dependence of the characteristic value was experimentally clarified and the accuracy of the measurement was also evaluated. It was found that the accuracy became higher with increasing the difference in the characteristic values between the two detecting pipes.

研究目的

粉体(エアロゾル)プロセスにおける粒子の質量流量計測は、プロセス制御を行う上で特に重要である。粉体の供給部と排出部の管理だけではプロセス中の運転状態を把握することはできないため、プロセスライン中での実用的な計測法が望まれる。従来、エアロゾル粒子流量のオンライン計測法として、差圧法、静電気法、相関法などが考案されてきたが、ミクロンオーダーの微粉体も対象範囲とした工業計測装置で広い濃度範囲に適用できるものは少ない。エアロゾル粒子の検出という意味ではレーザー式のダ

ストモニターの適用も考えられるが、多量の粉体を対象とする工業計測には問題がある。

エアロゾル微粒子の管内移動に伴う粒子の帯電現象を利用する静電気法は、原理が簡単で、応答性がよく、流れを全く阻害しないため、計測法として最も適していると考えられるが、粒子の初期帯電の影響や材質によって帯電特性が変化するという欠点が指摘されてきた。本研究では、これらの欠点を克服できる新規計測法について検討し、メンテナンスフリーで実用的な計測装置の開発を目指す。本法の基本検討結果は *Advanced Powder Technol.* Vol. 5, No. 3 p. 241-254 (1994) で報告しており、実用化に向

けての第二ステップとして、帯電現象に及ぼす空気流速の影響について検討し、質量流量および粒子帯電量の計測精度の評価を行う。

概要

1. はじめに

粉体(エアロゾル)プロセスの自動化には、粉体投入量や回収量の管理だけでは不十分であり、粉体流量のオンライン計測が必要である。エアロゾル微粒子の管内移動に伴う粒子の帯電現象を利用する静電気法は、原理が簡単で、応答性がよく、流れを阻害しないため、最も適した計測法と考えられるが、粒子の初期帯電の影響や材質によって帯電特性が変化するという欠点が指摘されてきた。これらの解決策として、静電気特性の異なる材質の検出管を2本直列に配置し、各発生電流の値を自動演算処理する方法を提案した。その結果、粒子流量だけでなく帯電量も同時に計測できることが確認された。

ここでは、管内固気二相流の帯電現象に及ぼす流速の影響について検討し、粉体質量流量および粒子帯電量の計測精度を評価した結果の概要について報告する。

2. 計測原理

低濃度固気二相流の検出管内における電荷移動は次式で表せる。

● 第1 検出管

$$\frac{I_0}{W_p} = a_0 \left(\frac{q}{m_p} \right)_0 + b_0 \dots\dots\dots(1)$$

● 第2 検出管

$$\frac{I_1}{W_p} = a_1 \left(\frac{q}{m_p} \right)_1 + b_1 \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 I は発生電流、 W_p は粉体の質量流量、 q/m_p は単位質量あたりの電荷である。

$$\left(\frac{q}{m_p} \right)_0 - \left(\frac{q}{m_p} \right)_1 = \frac{I_0}{W_p} \dots\dots\dots(3)$$

Eqs. (1)~(3)を用いると、 W_p および $(q/m_p)_0$ は次のように表せる。

$$W_p = cI_0 + dI_1 \dots\dots\dots(4)$$

$$\left(\frac{q}{m_p} \right)_0 = \frac{eI_0 - fI_1}{gI_0 + hI_1} \dots\dots\dots(5)$$

Eqs. (4)、(5)の係数は、Eqs. (1)~(3)から導かれる。ただし、2本の検出管の帯電特性値 $-b/a$ が等しいときには成立しない。

3. 実験方法

フライアッシュ(質量中位径 $3.4\mu\text{m}$)をエジェクタで分散して固気二相流とし、2本の直列検出管(内径6mm、長さ70mmのニッケル管と窒化チタン管)に導いた。それぞれの検出管から発生する電流を検流計で測定し、パソコンで演算処理を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 粒子の帯電特性に及ぼす流速の影響

ニッケル検出管および窒化チタン検出管を用いたとき、Eq. (1)あるいはEq. (2)で示したように、単位質量あたりの発生電流 I/W_p は、単位質量あたりの粒子の初期電荷 q/m_p に対して線形で表されることが確認された。ただし、静電気特性によって決まると考えられる帯電特性値(発生電流がゼロになるときの単位質量あたりの帯電量 $-b/a$)が流速に大きく依存するという極めて興味深い結果が得られた。

二つの検出管の帯電特性値 $-b/a$ は、空気流速が $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下のとき、いずれの検出管においてもほぼゼロであるが、流速の増加に伴ってマイナス側に大きく変化した。本計測法では、二つの帯電特性値が異なることが必須条件であるため、空気流速が $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下では計測はできない。ところで、本実験では中位径が $3.4\mu\text{m}$ の微粉体を用いており、低流速では粒子沈着の影響を無視することはできない。沈着量は、約 $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ を境にして、それ以下では減少にともな

って急激に増加することが分かった。この状態では、気流中の粒子は検出管と衝突するのではなく、粒子沈着層と衝突することになり、 $10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下のときいずれの検出管においても $-b/a$ がゼロになったと考えられる。

一方、 $30\sim 40\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ の高流速域では沈着粒子の面積占有率が3%以下であるが、流速が高くなるほど帯電特性値 $-b/a$ はマイナス側に大きく変化する傾向にある。これは、移動粒子が壁面に衝突するとき、衝突部位の静電気特性が瞬間的に変化することが原因として考えられる。なお、高流速で実験した後で再び低流速にすると、 $-b/a$ は元の値に戻ることを繰り返し実験によって確認した。

4.2 粉体の質量流量および帯電量の計測

$10\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以下では、二つの検出管の帯電特性値がともにゼロであるため、意味のある計測値を求めることはできなかったが、 $20, 30, 40\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ では粉体の質量流量計測値は実測値とほぼ一致することが分かった。また、粒子帯電量についても同様の結果が得られた。

さて、本計測システムでは、二つの検出管から発生する電流を測定しており、誤差の要因としては発生電流のみを考えればよい。ただし、二つの帯電特性値 $-b/a$ の差が計測精度に大きくかかわっており、帯電特性値の流速依存性を考慮しなければならない。計測誤差を小さくするためには、二つの帯電特性値の差を大きくすることが有効であり、本実験では流速の増加にともなって帯電特性値の差が大きくなることから、高流速であるほど精度が高くなり、 $30\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上では粉体流量計測の相対誤差はほぼ10%以内であった。

5. おわりに

ミクロンオーダーの微粉体を用いて、管内気二相流の帯電現象に及ぼす流速の影響について検討するとともに、静電気現象を基礎とする

粉体質量流量および粒子帯電量のオンライン計測法の精度について評価を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 帯電特性値（有効接触電位差がゼロになるときの単位質量あたりの帯電量）は、粒子と壁の材質で決まる固有値と考えられていたが、流速に依存することがわかった。これは、以下の(2)、(3)が原因と考えられる。
- (2) 流速が低下して粒子沈着層が形成されると、管内を浮遊移動する粒子は壁と衝突するのではなく、粒子沈着層と衝突するため、固有の接触電位差はなくなり、粒子が帯電していない限り電荷の移動は起こらなくなる。
- (3) 高流速で粒子が壁に衝突すると、衝突部位の静電気特性が一時的に変化して流速依存性が生じる。
- (4) 2本の検出管の帯電特性値の差が大きくなるにしたがって、粉体質量流量および粒子帯電量の計測精度が高くなることを理論的および実験的に示した。

今後の研究の見通し

本研究では、計測精度に及ぼす平均流速の影響について評価することができた。ここでは、低濃度領域（混合比0.0007~0.006）で実験を行ったが、次のステップでは混合比を10程度まで増加させ、本計測法の適用範囲の上限について明らかにしていく予定である。現在、混合比0.1までの予備実験に着手しているが、満足できる結果が得られている。

また、静電粉体塗装やセメントの岩盤注入などのように10~数10ミクロン程度の粉体のオンライン計測法の確立が強く望まれており、高分子粉体や多成分系粉体についても研究を進めていく予定である。

なお、本研究は実用的な計測法の開発という明確な目的を有しているが、それだけに止まら

ず、微粉体の動的帯電現象という工学的に興味深いテーマを対象としている。

発表論文

- 1) 増田弘昭、松坂修二、富士本博紀：化学工学論文集（審査中）
「管内固気二相流における粒子流量および粒子帯電量のオンライン同時計測・計測精度に及ぼす空気流速の影響」

固気混相冷却方式による核融合動力炉に関する研究
(固気混相媒体の最大除熱能力の検証およびエロージョン数値予測法の確立)

Investigations on Gas-Solid Suspension Cooled Fusion Power Reactor,
Attainable Heat Transfer Coefficient of the Suspension and Numerical
Prediction of the Erosion Rate

93122

代表研究者 九州大学総合理工学研究科 教授 清水 昭比古 Akihiko Shimizu
共同研究者 九州大学総合理工学研究科 助手 横 峯 健 彦 Tatehiko Yokomine

In the nuclear engineering field, an innovative concept of gas-solid suspension cooled fusion power reactor is now being examined. Its motive is to improve several drawbacks of the pure gaseous coolant while keeping its favorable features against other coolants. However, several problems require further R & D to judge its possibility. Of these, the present investigation laid its focus on two subjects; (1) experimental verification of the heat transfer characteristics of the gas-solid suspension impinging jet and, (2) establishment of numerical prediction method of wall erosion due to particle impacts that occurs on suspension flow ducts.

The first one is related to the divertor cooling. Its heat flux is considered to reach several MW/m² in typical gas-cooled reactors so that the following criteria was fixed as a tentative aim of the study. "Can the heat flux of 8MW/m² be removed with temperature difference of 400K?".

The experimental results show that it is certainly possible. Namely, the heat transfer coefficient of 20,000 W/m²K can be realized by use of an impinging jet of Re=10⁵ and solid loading ratio=7, which has paved the way for future progress.

Meanwhile, an attempt was made to numerically reproduce the observed erosion rate on the wall surfaces of square cross-sectioned L-type channel in which air-glass suspension flows. In the first place, the fundamental erosion process was examined by use of a specially designed apparatus. After completing the semitheoretical expressions for the erosion rate, an attempt was made to reproduce the measured erosion rate by use of $k-\epsilon$ turbulence model as tracing Lagrangean trajectories of numerous particles. Predicted erosion rate was found to be in excellent agreement with the experimental data so that the effectiveness of the present numerical method was almost confirmed.

研究目的

多くの核融合炉工学研究者が、安全性の点から核融合動力炉はヘリウムガス冷却方式に帰着するだろうと考えているが、その熱流速が数 MW/m^2 ～数 10MW/m^2 に達するダイバータ板、第一壁などのいわゆるプラズマ対向機器の冷却は単相ガスでは不可能で、別途何らかの冷却技術を開発する必要がある。申請者らはこれまでの一連の研究成果に基づいて、これらプラズマ対向機器を高ローディング比の固気混相衝突噴流でスポット的に冷却することを考え、これを中心とした「固気混相冷却方式による核融合動力炉」を提案している。固気混相流がこれら高熱流速体系の冷却材たり得るのは、①粒子添加によって加圧なしに媒体の熱容量を増加できる、②浮遊粒子による乱流構造変化を通じて対流伝熱を改善できる、③高温領域で浮遊粒子が熱ふく射の吸収射出体の役割を果たす、などの特徴による。①による圧力条件の緩和は高温と重照射に晒される構造材の選択肢を拡大する。②は非直線状伝熱管で顕著に現れ、ブランケット冷却に好都合である。構想でダイバータ冷却に擬せられる衝突噴流は非直線流路の典型である。さらにヘリウムは単原子分子でふく射伝熱モードを持たないので、③のふく射の積極利用による高温伝熱の改善は極めて魅力的である。この際、浮遊粒子サイズと分散密度を調整して最適のふく射物性値を設定できる。総じて固気混相媒体冷却方式はガス冷却方式の利点を保持しつつその欠点を補うものである。

しかし、この構想の実現のためには、粒子取り扱い技術を中心に多くの課題がある。とくに、①熱流束が最高になると予想されるダイバータ板の除熱性能の実証、②管路・伝熱面のエロージョンの予測と対策、および③熱泳動による熱交換器側での粒子付着現象の把握、の3点が鍵

となる。本研究は①に関して、初期段階でアセチレンガスバーナーを、次段階でプラズマガンを加熱源に用いた衝突噴流伝熱実験と数値解析を行いその伝熱流動特性を明らかにする一方、②に関して、エロージョン克服のための第一段階として管路伝熱面に生ずるエロージョンの数値予測法を確立する。これらは、本構想の実現可能性を判断する上で基本的な情報となる。尚、熱泳動に関しては今回の直接の対象とはしない。

米国では、核融合動力炉計画 (ARIES, 1989～) で固気混相流冷却方式が検討されたが、上記3点に関する情報欠如のために直前で採用が見送られた経緯がある。一方、国内では日本原子力研究所が進めている核融合動力炉概念設計計画 (SSTR-2, 1990～) で固気混相冷却方式が検討されており、本研究の成果が期待されている。

一般に、粉体輸送であれ触媒反応装置であれ既存の設備・装置に固気混相流が現れるときは、例外なく輸送される粉粒体そのものがその装置の目的物質であり、固気混相流に係わる諸問題は目的物質なるがゆえに安定、安全な流れを作る立場からは断然歓迎されない粉体を流れに加える必要性から生じる。これに対して、本研究にいう固気混相流利用は、熱流動媒体としての好ましい性質を獲得するために、普通は歓迎されない粉粒体をむしろ積極的に流れに混入する、という点で全く異なるスタンスに基づいており、未来へ向かって固気混相流利用の新たな道を拓くものと位置づけることができる。

概要

目的欄に述べたとおり本研究は、固気混相冷却方式による核融合動力炉実現の成否を握いくつかの課題のうち、①ダイバータ冷却への適用が考えられる固気混相衝突噴流の伝熱性能とくに到達可能最大熱伝達係数を実測すること、

および②浮遊粒子群による管路伝熱面のエロージョンの数値予測法の確立、のふたつを直接の目的とする。以下それぞれの成果を概観する。

核融合炉ダイバータの熱流束が実際どれくらいになるか現時点で実は確定していない。水冷却方式の採用がほぼ決まっている ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor) では $15\sim 30\text{MW/m}^2$ という議論の中心になっている。これはガス冷却では絶望的な値である。しかし、周知のように水冷却では高々30%程度の熱効率を得るの150気圧もの加圧を要するが、すべての構造材料が14MeV 高エネルギー中性子の強烈な照射を受けて脆化する核融合炉内でこの高い圧力は致命的で、多くの研究者がITERの延長上に動力炉はないと予想する所以である。そこでガス冷却方式の登場となるが、ガス冷却方式ではプラズマの体積あたりの発熱密度を抑制することでダイバータ熱流束も 10MW/m^2 程度とされている。それでも厳しい値なので、ガスダイバータなるものを採用してその熱流束を $5\sim 8\text{MW/m}^2$ に下げるという可能性に期待している。そこで、その 8MW/m^2 を 400°C の噴流で冷却しダイバータ板の温度を 800°C に抑制するとすれば必要な熱伝達率の値は $2\times 10^4\text{W/m}^2\text{K}$ である。ただし熱流束は、プラズマ閉じこめ磁場のヌルポイントを通過する磁力線が板を横切る点(ストライキング点)周辺の比較的狭い領域に集中しているので、この熱伝達係数の値もいわゆる局所値でよい。この視点で成果1(詳細省略; 発表論文2)参照)に示す実験結果を見ると最大熱伝達率はレイノルズ数約10万、ローディング比4.48の場合に $1.5\times 10^4\text{W/m}^2\text{K}$ で目標に達していない。しかし、結果を外挿するとローディング比6~7前後で目標値に達しそうである。この値は既存の混相流利用分野ではそれほど高い値ではなく、“ 400°C の温度差で8メガ”という除熱性能は十分達成可能であるとの結論を得た。

なお、実験でこれ以上のローディング比を実現できなかったのは粒子供給機の限界ではなく実験ループ上昇管に発生した激しい流力振動の結果であり、高濃度輸送管の管路系設計の経験不足を痛感した。

なおこの実験結果を、12月に米国サンディエゴ市でひらかれた核融合動力炉に関する日米ワークショップの席で紹介したところ、とくに上述の熱伝達率がほぼ大気圧下の実験で得られたことに注目が集まり、ARIES計画以来中断している米国の固気混相冷却方式核融合動力炉の研究が再開されるのではないかとの感触をもった。

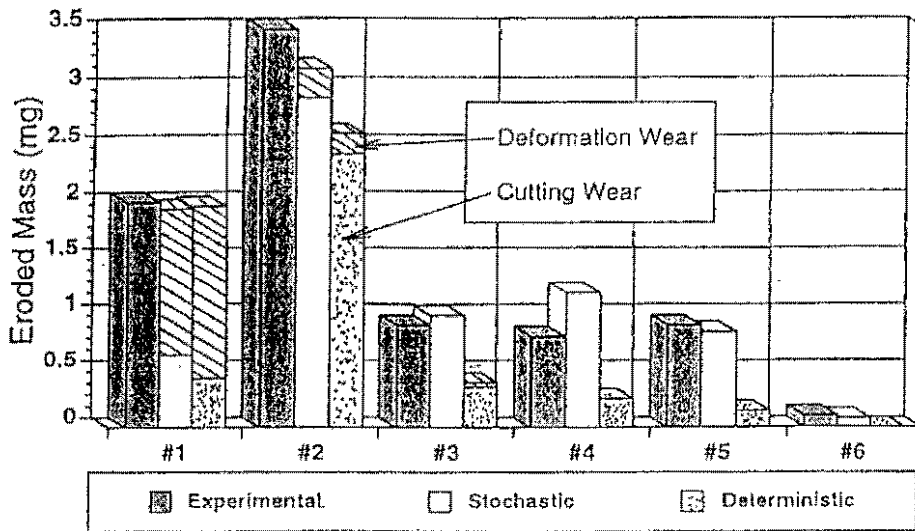
次にエロージョンの数値予測に関する成果に就いて述べる。研究は最終的にエロージョンの克服を目的とし、その手段は材料に関する部分と流体力学に関する部分とに大別される。本研究は主として後者に属し一部前者を含む。エロージョンの数値予測は、①壁のエロージョン率に対する1個の粒子衝突の寄与(エロージョン素過程)が、問題となる壁と浮遊粒子の材料・性状の組に対して、その衝突状態を規定するパラメータ群を用いて定式化されておれば、②流れ場の中での粒子運動、従って衝突の状態を的確に予想する、ことで可能となると考えられる。本研究はこの手順を正確に辿った。

まずガラス粒子と銅の試験片に対するエロージョン素過程の定量化を行った。エロージョン率を衝突パラメータで定量化する既存の経験式を慎重に吟味して最終的に Finnie と Bitter の半理論式を採用し、その中に現われる経験常数を実験により定めた。実験装置は真空中の回転円盤から射出される粒子が、円盤の周囲に配置された8個の試験片に衝突するもので、極めて正確な衝突パラメータの特定ができる。これにより、エロージョン潜伏期の存在の確認、切削摩耗と変形摩耗の特徴、衝突速度、角度などに対

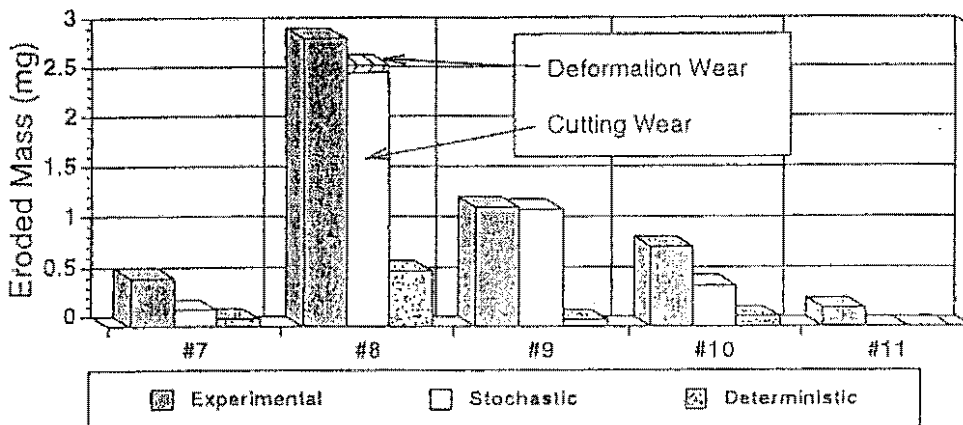
するエロージョン率の変化を正確に求めることができた。

これに引き続き、長方形断面を有する直角エルボ内のエロージョン予測を行った。流れ場の計算を $k-\epsilon$ 乱流モデルを用いて行い、その中で運動する多数の試行粒子の軌跡をラグランジ法と確率的手法で追跡し、壁における粒子の不規則反発の効果も考慮にいった。各試行粒子が壁と衝突する度に前述の定量化実験で求めた半理論式によるエロージョン評価を行った。最後に、

計算体系に対応する流路でのエロージョン測定を行って数値計算結果と比較した。最終結果は成果 2 (詳細省略; 発表論文 1) 参照) の Fig. 8 にある。数値計算による予測値と実験によるエロージョン率の測定値は非常によく一致している。この成果を英国ケンブリッジ大学で行われた *8th International Conference on Erosion by Liquid and Solid Impact* において発表したところ好評を得、論文はこの分野で最も権威のある学術誌 *Wear* への投稿を推薦され掲載が決定



(b)



(a)

Fig.8 Erosion Distributions

している。成果2はその草稿である。

今後の研究の見通し

固気混相冷却方式による核融合動力炉構想の可能性を左右する当面の課題として、(1)ダイバータ部冷却用固気混相衝突噴流の達成可能熱伝達率の実証、(2)エロージョン現象の予想と克服、(3)熱泳動による熱交換器サイドの粒子付着現象、の3点を設定し、本研究はこの内(1)、(2)を直接の対象とした。(1)で得られた熱伝達係数(15000 MW/m²K)は、それがほぼ大気圧下の実験で得られたものであるだけに、構想の将来に明るい見通しを与えた。本構想をより現実的なものとするためには次のような点が明らかにされるべきである。

- 1) 得られた熱伝達率は衝突噴流の淀み点近傍の限られた領域に対するものである。如何に問題となる領域が狭いとはいえダイバータの高熱流束域は有限幅(実機で約10cm程度)を持つ。従って実際は、2次元スロットノズルか円形ノズル群を採用して高性能除熱領域を拡張する必要があり、そのための最適幾何形状等を求める必要がある。
- 2) 設計サイドからは壁一噴流間の伝熱を包含する総括熱伝達性能が求められる。これは、構築すべきエネルギー変換系と密接な関係があるので、研究のスタンスをより総合的なシステム研究へ移行させる必要がある。

次に(2)のエロージョンに関して、本研究の成果によりエロージョン率の予測が可能となり、種々の材料の組み合わせ毎に炉内各コンポーネントのおおよその寿命評価が可能となった。これを受けて次段階では、現今の2つの粒子候補材料、すなわちグラファイトと炭化珪素(いずれも高い耐放射化特性を持つ)について実機での適用可能性をさまざまな観点から検証する作業にはいる。

(3)の熱泳動に就いては直接本研究では取り扱わなかったが、既存の熱泳動表示式は温度勾配を有する静止流体中の粒子の熱泳動力に限られていて、乱流状態にある実際の熱交換器の伝熱面の粒子付着量などの予測に無力であること、が最大の問題である。これについて実証的な研究を行う。

発表論文

- 1) S. Sato, A. Shimizu and T. Yokomine, "Numerical Prediction of Erosion for Suspension Flow Duct," *Wear*, in printing. (1995年6月号掲載予定)
- 2) A. Shimizu, T. Yokomine, S. Hasegawa, T. Kunugi and Y. Seki. "Impinging Jet Heat Transfer Enhancement of Dense Gas-Solid Suspension Flow" *Proceeding of 4th ASME/JSME Thermal Engineering Joint Conference*, in printing. (1995年3月刊行)

公演論文

- 1) 清水昭比古、横峯健彦、横峯澄伸、赤澤逸生、頭島康博：“核融合炉ダイバータ冷却のための高濃度固気混相衝突噴流熱伝達”、第31回伝熱シンポジウム(北海道)、(1994年5月 口頭発表)
- 2) 清水昭比古：“SSTR-2における先端除熱技術(固気混相冷却方式に関する諸問題)”、日本原子力学会1994年秋の大会(北海道)、(1994年9月 口頭発表)
- 3) S. Sato, A. Shimizu and T. Yokomine. "Numerical Prediction of Erosion for Suspension Flow Duct" *8th International Conference on Erosion by Solid and Liquid Impact* (Cambridge, England). (1994年9月 ポスター発表)
- 4) A. Shimizu and T. Yokomine. "Heat Transfer Technology by Solid Particle-Gas Impinging Flow for Divertor Cooling". *US/Japan Workshop on Helium-Cooled High Heat Flux Components Design* (San Diego, USA). (1994年12月 口頭発表)
- 5) A. Shimizu. "Energy Conversion System for a Solid-Gas Two Phase Flow Cooled Nuclear Fusion Reactor."

US/Japan Workshop on Helium-Cooled High Heat Flux Components Design (San Diego, USA). (1994年12月 口頭発表).

6) A. Shimizu and T. Yokomine.

"Ceramic/Ceramic Erosion in Solid-Gas Two-Phase Systems" US/Japan Workshop on Helium-Cooled High Heat Flux Components Design (San Diego, USA). (1994年12月 口頭発表)

天然多糖の微粉碎化と機能付与に関する研究

Fine Pulverization and Functionalization of Natural Polysaccharides

93124

代表研究者 鳥取大学工学部 教授 重 政 好 弘 Yoshihiro Shigemasa
 共同研究者 鳥取大学農学部 助教授 南 三 郎 Saburo Minami
 鳥取大学農学部 助 手 岡 本 芳 晴 Yoshiharu Okamoto
 鳥取大学工学部 助教授 斎 本 博 之 Hiroyuki Saimoto
 鳥取大学工学部 助教授 指 輪 仁 之 Hitoshi Sashiwa

Chitin is widely distributed in nature as the skeletal material of crustaceans, squid pen, insects, and the cell wall of fungi. Chitin is classified mainly by the crystalline structure to α -chitin (existed in crab and shrimp shell), β -chitin (existed in squid pen), and γ -chitin (existed in stomach cuticle of squid). The crystalline structures of chitins from squid pen and crab or shrimp shell used in this study were indentified as β -chitin and α -chitin, respectively, by comparing the X-ray spectra with those in literatures. Furthermore, the crystallinity of chitin decreased and became noncrystalline by pulverizing chitin into fine powder. In the same range of chitin particle size, the crystallinity decreased in the order of the chitin from shrimp shell, crad shell and squid pen.

Both chitin and chitosan are biological materials and these fibers have excellent biocompatibility, it is expected that composite materials made of chitin and chitosan are favorable for use as a wound face protective agent, wound healing promoting agent or wound cavity filling agent. In this study, we report the effect of grain size of chitin and chitosan on the chemiluminescence response of polymorphonuclear neutrophilis cells (PMN cells). The optimum grain size of chitin and chitosan fine powder was about $5\mu\text{m}$ on the chemiluminescence response of PMN cells.

The reactions, such as phosphorylation, dihydroxypropylation, carboxymethylation, and aminoethylation of chitin and chitosan, were accelerated by pulverizarion.

研究目的

キチンは構成単位2-アセトアミド-2-デオキシ-D-グルコピラノースの β -(1 \rightarrow 4)グリコシド結合による多糖であり、バクテリアの細胞壁、カニ、エビ等の甲殻類、昆虫の骨格物質として天

然に多く存在し、その脱アセチル化物であるキトサンとともに最後のバイオマスとして注目を集めている。植物の構造因子としてのセルロースについては人類の歴史とともに衣、食、住あるいは情報伝達素材としてセルロースの有する特性が十分に引き出されてきたが、キチン、キ

トサンについてはカニ殻、エビ殻の廃棄物として環境問題からその有効利用の必要性が認識され、今日に至っている。生物体のもう一方の構造因子であるキチンについてはセルロースとは異なった特性から多くの実用化への可能性が提案、示唆されてきたにもかかわらず、キチン、キトサンは凝集剤、肥料等として利用されていたにすぎず、新しい付加価値を有した利用法の具体化が切望され、近年、キチンの代表的な特性である生体内分解性や生体適合性の医療材料、医薬品などへの利用が注目されてきた。その結果、キチン創傷被覆保護材、動物用医療用具のキトサン綿、キチンスポンジ或いはキチン-ポリエステル系繊維不織布複合体が市場に出された。キチン、キトサンの開発の進展を妨げている重要な因子として、キチン、キトサンが通常溶媒に難溶であることが挙げられる。そのブレイクスルーの手段として我々は粉体技術の応用を取りあげ、キチン、キトサンの粒度等の粉体特性と化学反応性、生物活性との関係を明らかにすることを目的とした。

概要

キチンは主にカニ、エビ等の甲殻類、イカの甲、或は昆虫類の外皮骨格、歯類の細胞壁にも存在する。キチンはその結晶構造の違いから α キチン(甲殻類、昆虫類の外皮骨格に存在)、 β キチン(イカの甲に存在)、及び γ キチン(イカの胃袋の内層に存在)に分類される。本研究で使用したエビ殻、カニ殻由来のキチンは α 型、イカ甲由来のキチンは β 型の結晶構造であることをX線スペクトルで確認した。また、微粉砕処理によりキチンの結晶化度は小さく、非晶質になることが明かとなった。また、微粉砕処理した同じ程度の粒度で結晶化度を比較した場合、カニ殻由来、エビ殻由来、イカ甲由来のキチンの順で結晶化度が小さくなる傾向を示した。

新規医用材料の開発のためには、キチン、キトサンによる生体細胞の活性化等に関する基礎的知見が必要となる。しかし、キチン、キトサンは水不溶性であるため均一系での評価が出来ず、上記の生物活性の検討は限られてくる。そこで、キチン、キトサンを微粒子化することにより、より均一系に近い状態の懸濁液を作製し、血液中の多形核白血球の活性酸素産生能の活性化について検討したところ、キチン、キトサンは平均粒径 $5\mu\text{m}$ までは粒径の小さいものの方が細胞の化学発光能を増強した。

一方、キチン、キトサンに適切な溶媒が無いことと新しい機能の付与のため溶媒可溶性の誘導体の合成法の開発が盛んに行われている。化学反応におけるキチン、キトサンの粉砕効果を検討し、キチン、キトサンのリン酸化、ジヒドロキシプロピル化、カルボキシエチル化、アミノエチル化等の化学反応においても、キチン、キトサンの微粒子化による非結晶化或いは表面積の増大がキチン、キトサンの反応性を高めることを明らかにした。

今後の研究の見通し

粒度を制御することにより結晶化度、PMNの活性酸素産生能賦活効果をコントロールできることが期待され、キチン、キトサンの持つ創傷治癒効果等の性質を医用材料として更に精密化された用途に応用できることが期待される。更に、結晶化度、PMNの活性酸素産生能賦活効果と創傷治癒効果(生物活性)との関係あるいは微粒子化キチン、キトサンが生体細胞にどのような活性を与えるかを明らかにしていくことにより、新しい機能を有する糖鎖デバイスの開発へと発展して行くであろう。また、難溶性多糖の溶媒への膨潤、溶解方法の一つとして微粉砕化は重要なプロセスを担うことが予想される。

5-2 講演会・シンポジウム等開催 援助成果報告

第6回 国際食品工学会議

92303

目 的	食品工学の発展のために認識と研究手法の共有化を促進すること
開 催 日	平成5年5月23日～平成5年5月27日
開催場所	日本コンベンションセンター（千葉県千葉市）
申 請 者	東京大学農学部農芸化学 名誉教授 矢 野 俊 正*
参加者数	476名（他に同伴者31名）
内 容	登録、ウェルカムレセプション（5月23日） 開会式（5月24日） 基調講演 1件 特別講演 8件 一般研究口演発表 159件 一般研究ポスター発表 208件 バンケット（5月26日） 閉会式（5月27日）

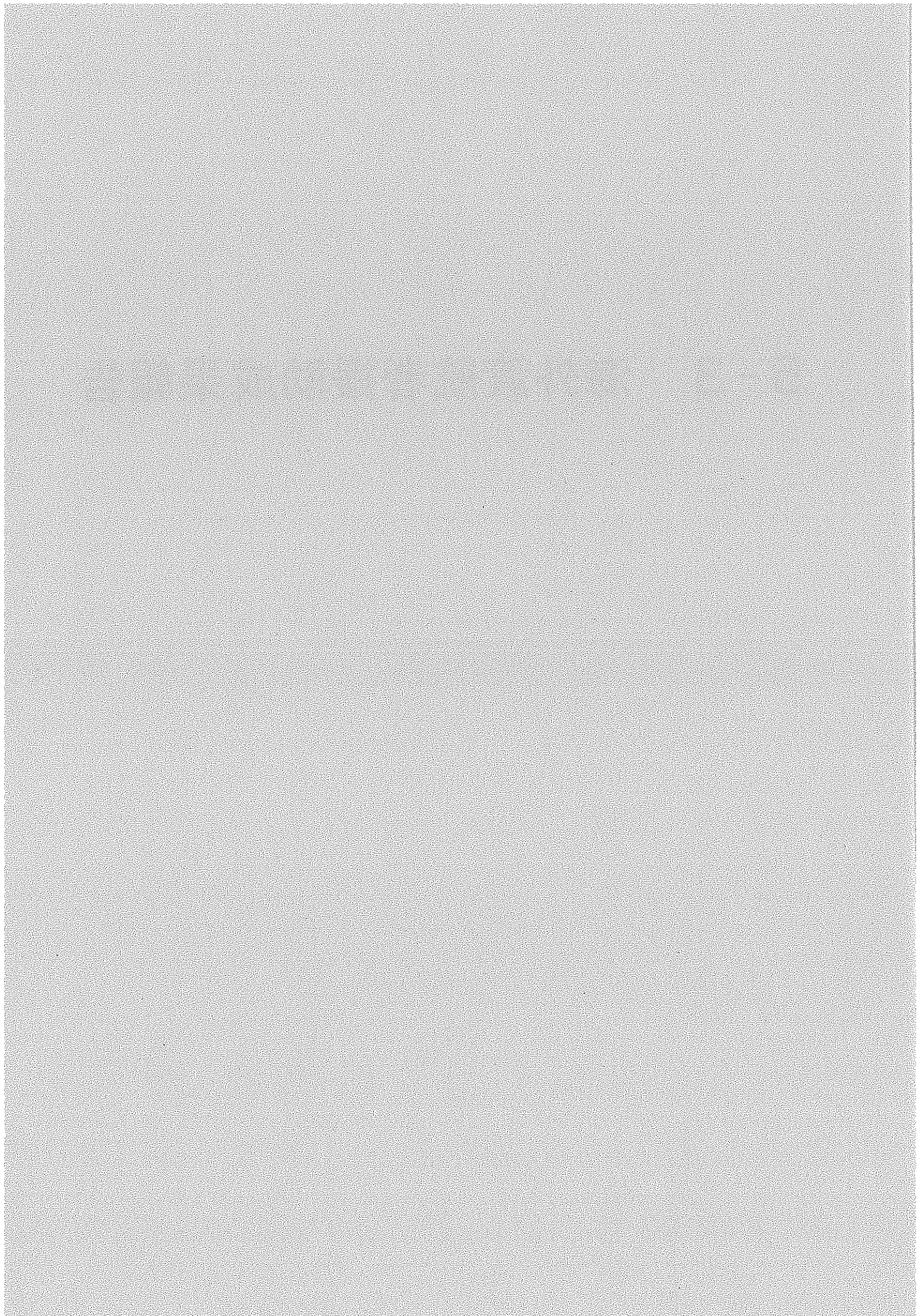
*現職 横浜国立大学工学部 教授

第6回 国際造粒シンポジウム
6th International Symposium on Agglomeration

93302

開催日	平成5年11月14～17日
開催場所	名古屋国際会議場
申請者	粉体工学会参事(前会長) 神保元二
目的	鉄鋼、エネルギー医薬品、セラミックス等の基幹産業に共通する造粒プロセスについて最新の研究成果を発表討論し、その理論体系の確立と新技術の開発を目的とする。
規模	国内外の27学協会の協賛、参加国23ヵ国、参加者(登録者) 336人 (内・外国人92名)
成果の概要	概要の詳細については、粉体工学会誌 Vol. 31 No. 7、p.517-522 (1994) 参照されたい。

5-3 海外渡航者援助成果報告



コール酸ナトリウム等の界面活性剤存在下での
リポソーム粒子の状態

Integrity of Liposomes in the Presence of Sodium
Cholate or Other Surfactants.

92402

発表学会名 アメリカ薬学会第7回年会
発表年月日 1992年11月19日
発表者 岐阜薬科大学 助教授 竹内洋文

発表の概要

リポソーム粒子の状態がコール酸等の界面活性剤の攻撃を受け、大きく変化することを明らかにした。その程度はリポソームを構成する脂質の種類により大きく異なること、またリポソームへの荷電物質、コレステロールの添加量に

応じて安定性が向上することを定量的に評価した。

リポソームに内封された薬物は、リポソームが完全に破壊されない状態でも漏出し得ることを示した。このことは、リポソームを薬物カプセルとして利用する場合、充分留意する必要がある。

セリサイトの乾式化学的微粒化促進法 Chemically Assisted Dry Comminution of Sericite

93401

発表学会名 第8回 ヨーロッパ粉砕シンポジウム
開催場所 スウェーデン (ストックホルム)
発表年月日 平成6年5月17日 (開催期間: 5月17日~19日)
発表者 物質工学工業技術研究所 伊ヶ崎 文 和

発表の概要

粘土鉱物の一種であるセリサイトの粉砕に及ぼす添加硝酸塩の影響について検討した。各種硝酸塩 (硝酸リチウム、ナトリウム、カリウムおよびルビジウム) の違いについても検討した。硝酸塩添加セリサイト粉砕はセリサイト単独粉砕と比較して特徴ある粉砕法であった。
(Proceeding 添付)

発表学会の概要

粉砕の基礎、モデル化、自生粉砕、ミル機種毎の発表と各セッションに分かれており、全体のバランスもよかったが、メカノケミカル反応のセッションは東欧、ロシアからの参加予定者がキャンセルで、発表1件と期待はずれであった。発表に際してあるいは後でアーヘン工科大の Hoberg 教授と討論できたことは意味あることであった。

高速気流による壁面付着微粒子の除去

Removal of Particles Deposited on Solid Surface
Using High-speed Air Jet

93402

発表学会名 Fourth International Aerosol Conference
(第4回 エアロゾル国際会議)
開催場所 University of California at Los Angeles, U.S.A.
(カリフォルニア州立大学 ロサンゼルス校、米国)
発表年月日 1994年8月31日(会期:1994年8月29日~1994年9月2日)
発表者 京都大学工学部 助手 後藤 邦彰

発表の概要

現在、半導体産業や医薬品産業などをはじめ多くの分野において、微粒子状物質などによる製品の汚染を防止するためにクリーンルームが利用されている。しかし、原材料に付着していた粒子あるいは生産装置自体や製造・組立時に発生する摩耗粉などによる製品の汚染は避けられない。このようにして製造工程中に混入・発生した微粒子状物質は製品に対して様々な悪影響を及ぼし、製品歩留まりの低下の原因となる。従って、いかに製造工程で発生する微粒子を抑えるか、また発生し付着した微粒子をいかに取り除くかが重要な問題となる。

付着した微粒子の除去に着目すると、現在までに音波洗浄、拭き取り、エッチングなど多くの除去法が提案されているが、これらを大別すると湿式法と乾式法に分けられる。湿式除去法では一般に、濡れに弱い製品には使用できない、乾燥工程が必要となる、また使用した洗浄液が新たに汚染の原因となりうるといった問題がある。そこで、本研究では乾式で、しかも除去装置の構造が比較的簡単な高速気流(エアージェット)による粒子除去法を取り上げ、その基礎的な検討を行った。本発表では、その中で除去

操作における環境条件の一つである相対湿度が除去効率に与える影響に関して検討した結果を報告した。以下にその概要を示す。

実験では、金属系表面3種類、高分子系表面4種類、ガラス表面の計8種類の材質を用い、慣性衝突を利用して単分散ラテックス粒子(粒径 $3.7\mu\text{m}$)を付着させ、高速気流により除去を行い、粒子の除去効率を測定した。高速気流噴射時の相対湿度は温度一定(約 20°C)の下で気中の水分量を変化させて調整した。この実験により得られた結果を以下にまとめて示す。

1. 除去効率は除去時の湿度により変化し、ある湿度で最大値となる。すなわち、除去操作に最適な湿度が存在する。
2. 除去効率が最大となる最適湿度は、表面材質に依存する。

この除去効率の湿度依存性を説明するために、モデルを提案した。本実験では気流の操作条件は一定であるので、気流による粒子分離力(除去力)は一定である。よって、湿度による除去率の変化は付着力の湿度変化により起こったと考えられる。そこで、モデルでは van der Waals と液架橋力を粒子-壁面間付着力と考え、その湿度依存性を考慮した。

低湿度では液架橋は形成されないので、付着

力は van der Waals 力が支配的であると考えられる。しかし、従来の van der Waals 力を表す式では付着力の湿度による連続的な変化を記述できないので、粒子および表面に吸着した水分子層厚さの変化による Hamaker 定数の変化を考慮したモデルを提案した。吸着水分子層厚さは吸着等温線により相対湿度の関数として表すことができる。本モデルによる計算結果は低湿度での除去率の変化と一致し、湿度による付着力の連続的な変化を記述することができた。

一方、高湿度では液架橋が形成されるので、van der Waals 力に加えて液架橋力を考慮する必要がある。モデルでは、液架橋形状を Kelvin 式を用いて求め、液架橋力を Laplace-Young の式により計算した。液架橋の表面張力を水の値を用いて計算したところ、計算により得られた除去効率は実験結果と全く一致しなかった。そこで、液膜厚さによる表面張力変化を考慮したところ、実験結果とほぼ一致する計算結果が得られた。すなわち、液架橋力による付着力の計算には液膜厚さによる表面張力変化を考慮する必要があることがわかった。また、液膜が形成される最低湿度が除去率が最大となる最適湿度と一致し、Kelvin 式により液膜が形成される最低湿度を計算すれば最適湿度が予測できることも本計算によりわかった。

材質による最適湿度の変化に関しては、各材質の特性を表す代表値として表面の粗さ（表面の曲率半径の逆数）を用いたところ、最適湿度と相関のあることがわかった。そこで前述の結果を基に表面粗さを考慮した Kelvin 式を用いて液膜が形成される最低湿度を計算したところ、最適湿度の粗さによる変化をほぼ表すことができた。すなわち、材質により異なる最適湿度は、表面粗さを考慮した Kelvin 式を用いて液膜が形成される最低湿度を計算することにより、ほぼ予測できることがわかった。

発表学会の概要

本研究の発表学会は、4年に1度行われるエアロゾル分野の国際会議であり、前回の京都での会議に続いて第4回目となる。今回は、カリフォルニア州立大学ロサンゼルス校 (UCLA) の Sunset Village において行われた。会期は8/29~9/2の5日間で、このうち初日は Tutorials (初心者向けの講義) に当てられ、発表は4日間、口頭発表5会場、ポスターセッション3会場と規模の大きな会議であった。参考資料としてプログラムのコピーを添付した。

プログラムからも分かるように内容は多岐にわたり、物理、化学、動力学といった基礎的研究から、大気環境、計測、人体影響といった応用分野まで幅広い内容の講演があった。私の研究は前述のように電気・電子製造分野での問題点の研究であるため、Application in Microelectronics のセッションで発表を行った。発表時間が質疑応答を含めて15分と短かったので、質問が途中で打ち切られるケースも多く、私の研究発表に対しても質問を頂いたが、時間内だけではなく、セッション後の休憩時間にも質問を受けた。

この他、オプションとして UCLA の W. C. Hinds 教授および S. K. Friedlander 教授の研究室見学会が8/31、15:00より行われた。この見学会には40名程度が参加し、参加者は2グループに分けられ、それぞれの研究室を順次見学した。Friedlander 教授の研究室では、20名程度の参加者がさらに4グループに分けられ、6名のドクターコースの学生にそれぞれの研究内容を紹介して頂いた。少人数であり、時間的にも余裕をもって見学できたため、質問もしやすく、たいへん有意義な見学会であった。

FeSi₂熱電化合物のメカニカルアロイング

Mechanical Alloying of Thermoelectric FeSi₂ Compound

93403

発表学会名 International Symposium on Metastable, Mechanically Alloyed
and Nanocrystalline Materials
開催場所 France・Grenoble
発表年月日 1994年6月30日(開催期間:1994年6月27日~7月1日)
発表者 豊橋技術科学大学 助教授 梅本 実

発表の概要

今回の発表はメカニカルアロイング(MA)の特長の一つである結晶粒の微細化を利用して、FeSi₂熱電材料の性能の向上を目的としたものである。

FeSi₂の作成にMAを応用することには2つのメリットがある。一つは偏析のない均一な材料を短い工程で得られることである。FeSi₂を溶解法で作成する際には共晶と包析反応を経る。凝固の際の偏析を解消するためにインゴットを微粉末に粉碎し長時間の均一化やβ化を施す必要がある。これに対してMA法では溶解を行わないので凝固偏析がなく、従って均一化も不必要である。このようにFeSi₂のような凝固時に偏析を伴う系で低温でのみ安定な化合物の作成においてはMA法は作成工程が短くでき、極めて有効であることが示された。第2のメリットは結晶粒が微細化するので熱電特性が向上することである。熱発電材料の特性は有効最大出力 P_{eff} と熱電変換効率 η_{max} で評価され、両者とも高いことが望まれる。FeSi₂のような半導体では熱伝導はフォノンによる部分が全体の3/4といわれている。フォノンは粒界によって散乱されるので粒界が多くなるほどフォノンによる熱伝導率は低下する。つまり結晶粒が微細化すれば素子の熱伝導度が低下し、その結果、有効最

大出力および熱電変換効率が向上する。本研究ではFeSi₂にAlとMnをドーピングしたP型熱電材料をMAにより作成し、従来材よりも熱電変換効率が向上することを示した。以上のことは半導体熱電材料一般に適用されることであり、MA法は熱電特性の向上に有効な手段であることを明らかにした。

発表学会の概要と訪問先での研究に関する情報

本国際会議は準安定相、メカニカルアロイングとナノ結晶材料に関するものであった。主なトピックスとして、急冷凝固アモルファス合金から作られたナノ結晶軟磁性、メカニカルや反応ミルによって作られるナノ結晶合金やセラミックスの触媒、磁気、機械的特性および除冷により作製されたバルクアモルファス合金などが含まれていた。

本国際会議はこれまで準安定相、メカニカルアロイング、ナノクリスタルなどのテーマでグルノーブル(1990年)と京都(1991年)で開かれた国際会議、およびヨーロッパで毎年開催されているこの分野のワークショップを統合するというねらいもあり、今回から名称をISMAMと統一することになった。今回の実行委員長はフランス国立研究所のYavariさんである。会議の期間は5日間で、グルノーブル市の中心部にある観光会館を会場として、約200名が参加

した。発表は Keynote 14, invited 17, 一般講演 59, ポスター 74, 合計164件であった。フランス、ドイツ、イギリス、イタリア、アメリカ、ポルトガル、日本、ロシア、韓国、オーストラリア、カナダなど多くの主だった国の研究者が参加し、興味ある発表とそれに対する熱心な

討論が行われ、極めて有意義であった。次回は1995年7月、カナダのケベックで開催されることになった。会議の後、英国ケンブリッジ大学を訪問し、鉄鋼材料と落下中凝固の研究に関する情報を収集した。

非晶質合金粉末をホットプレスすることにより 作成したナノ結晶 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 軟磁性コアの作製

Nanocrystalline $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ Soft-magnetic Cores

Produced by Hot-pressing Amorphous Powder

93404

発表学会名	1994 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (1994 粉末冶金国際会議)
開催場所	(フランス、パリ、CNIT 国際貿易センター)
発表年月日	1994年6月9日 (開催期間: 1994年6月6日~10日)
発表者	東北大学金属材料研究所 助手 河村 能人

発表の概要

Fe 基非晶質合金は、優れた軟磁気特性と高い飽和磁束密度を有していることから、実用化も進んでいる。しかしながら、得られる形状は、薄体、粉末、細線に限られる。この軟磁性粉末を固化成形することにより、3次元の磁路を持った複雑形状のコアの作製が可能になる。Fe 基非晶質合金の結晶化温度が融点の約半分の低温であり、また、この非晶質合金は室温近傍では約3GPa を越える極めて高い強度を保有しているために、その高密度成形体は、爆発成形法、銃衝撃法、静的超高压成形法、押出し成形法などの特殊な方法に制限されると共に、その固化成形条件も限られている。最近、非晶質相の結晶化により得たナノ bcc 相において、Fe 基非晶質合金よりも優れた軟磁気特性を有する Fe-B-Si-Nb-Cu および Fe-(Zr, Hf, Nb)-B 合金が見いだされた。これらのナノ結晶合金も非晶質相を出発にしなければならないため、得られる形状は小形状のものに限られる。しかし、非晶質相を保持したまま固化成形する場合に比べて、約100K 高い温度に加熱できることから、その固化成形も容易になることが期待できる。

そこで、本研究では、高い飽和磁束密度と優

れた軟磁気特性を有する高密度のナノ結晶成形体を作製することを目的に、非晶質およびナノ結晶 Fe-Zr-B-Cu 粉末の緻密化挙動を固化成形法としてホットプレス法を用いて調べるとともに、作製したナノ結晶軟磁性成形体の磁気特性を調査した。

ナノ結晶粉末の固化成形では、相対密度94.5%の低密度成形体しか作製できなかったが、非晶質粉末の固化成形により、圧力1.5GPa、温度853Kの条件で相対密度99.9%の高密度ナノ結晶成形体が得られた。また、非晶質 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 粉末の緻密化マップを作成した。相対密度99.9%の高密度成形体を作製するためには、ナノ結晶粉末からナノ結晶成形体を作製する場合には4.5GPaの超高压力が必要であるのに比べ、非晶質粉末からナノ結晶成形体を直接作製する場合には1.5GPaの圧力で充分であった。一方、非晶質粉末から非晶質相を保持した高密度成形体を作製するには、3.0GPaの超高压が必要であった。固化成形時に非晶質相を結晶化させる方法が、ナノ結晶成形体を作製する上で最も適した方法である。非晶質粉末から作製した高密度のナノ結晶 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 成形体は、1.56Tの高い飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を有していた。その保持力は33A/mであり周波数1kHz

での実行透磁率は1300 ($H_m=0.8A/m$) であり、周波数10kHzでの鉄損は37W/kg ($B_m=0.1T$) であった。

発表学会の概要、訪問先での研究に関する情報

1994年6月6日から9日の4日間、1994年粉末冶金国際会議 (1994 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition) がフランスのパリで、European Powder Metallurgy Association (EPMA) と de Societe Francaise Metallurgie et de Materiaux の主催によって開催された。この国際会議は、学術発表のある Technical Program、一般向けの講義を行う Education Program、粉末に関する装置や粉末製品の展示を行う Exhibition Program に分かれている。この会議のメインである Technical Program では、40ヶ国以上から800名以上の参加があり、

29のSessionにわかれて、多方面に渡り活発な討論が行われた。日本からの参加は60名であった。筆者は磁性材料のSessionで発表を行った。磁性材料のSessionでは、11件のオーラル発表と12件のポスター発表があり、筆者はこのSessionで、ナノ結晶軟磁性材料に関するオーラル発表を行った。

この会議では、6月10日に Post-Congress Technical Visits が企画されていた。筆者はグルノーブル方面への Visit に参加し、CERMeP (European Center for Powder Metallurgy) と CEA (Atomic Energy Commission) の CEREM (Materials Studies and Research Center) を見学した。さらに、この会議の後、ナンシー大学の金属材料研究所を訪問して、講演を行うと共に、粉末に関する研究を行っている研究室を見学し、情報の交換を行った。

スラリー化粉体固化法による汎用断熱材の 開発に関する基礎研究

Preparation of Heat Insulators from Blastfurnace
Slag through Cement Chemical Process

93405

発表学会名 International Conference of Ceramics Processing Science and
Technology
開催場所 (Friedrichshafen, Germany)
発表年月日 1994年9月12日 (開催期間: 11日~14日)
発表者 山口大学工学部 助教授 池田 攻

発表の概要

スラリー化粉体固化法とは粉体をセメント物質と混合し、水を大量に加えて攪拌することによりミルク状のスラリーを作り、それを型枠に流し込み固化する方法である。固化の時間は添加したセメント物質の性質に依存する。現在、半水セッコウ-消石灰系のセメント物質を使用しているが、速硬セメントなども適しているものと思われる。固化時間が30分前後と短く、スラリーが沈降し固液分離が起こらない前に固化するため、加えた水の量(水/固体比)に依存して固化物質の空隙率を制御することができる。すなわち、粉体間の水が占める空間がほぼ空隙として残る。本法を導入することにより粉体を固化し重い材料から軽い材料まで作成できる。空隙率が大きいため建築用汎用断熱材として適当であると考えられる。また、建築用として用いるためには対象粉体は次の条件を備えている必要がある。

- ① 大量にしかも廉価に入手可能であること。
- ② 原料中に半分以上導入できること。

以上の条件を満足するものとして廃棄物が妥当と考えられる。今回は製鉄所より大量に廃棄される高炉スラグを対象粉体とし、半水セッコウ

一消石灰系セメント物質を用いて断熱用の軽量材料を作成することを試みた。結果として、フライアッシュや鉱山の浮選粘土を用いた場合より、やや高い熱伝導率を得たが、反面、高い圧縮強度を得た。熱伝導率をもっと低くする方法について議論を加えた。

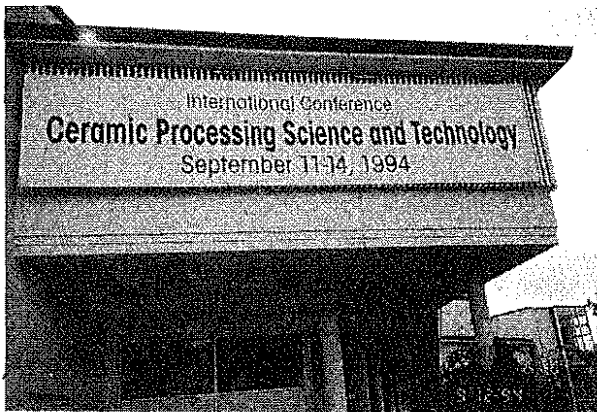
発表学会の概要

フリードリヒスハーフェンは南ドイツの観光保養地ボーデン湖畔に位置し、対岸にスイスアルプスやオーストリアアルプスを眺める国境の町である。会場のツェペリンハウスは飛行船の発明で有名なツェペリンがこの町の出であることに関係している。9月の当地方は天候不順で時折小雨であったが、日本よりも雨粒が小さいせいか、街に行く人はあまり傘をささないのが印象的であった。湖面は国内便、国際便のフェリーボートが行き交い賑やかである。週末ともなるとヨットの数が湖面に多く、ドイツ人の豊さを象徴しているようであった。観光地での学会開催は良い点もあれば悪い点もある。良い点としてはホテルなどのサービスが良いこと、特に観光船を借り切った湖上ディナーパーティーなどがあげられる。悪い点としては観光にでかけている人が多く、会場に人影が少ないこと

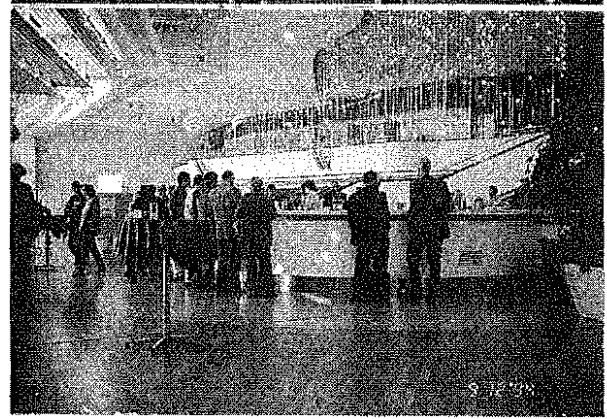
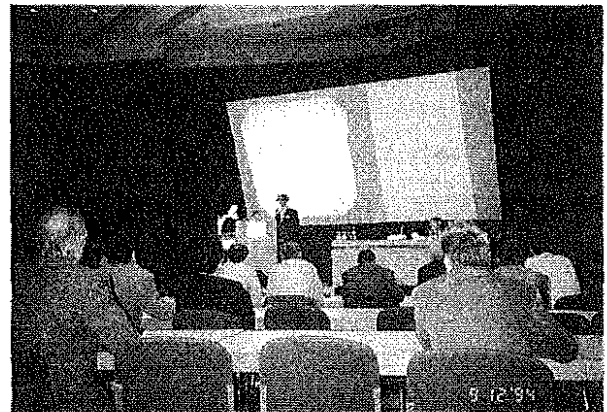
などであろう。参加総数は270名前後で、日本の参加者は10%程度であったと思われる。若い研究者の参加も多く英語のハンディも徐々に解消されつつあると思った。

講演は3会場同時進行形式で行なわれた。A、B、C会場のような表示ではなく、ウーゴ・エッケナー・ホール、アルフレッド・コルスマン・ホール、ルードヴィヒ・デュル・ホールなど荘厳な名前と呼ばれ、歴史を感じさせる。小生はいわゆるC会場を主に拝聴した。講演時間は質問も入れて一人30分とゆったりしたものであったので、質問はかなり多く、内容のあるも

のであったと思う。1日目の午前は金属含浸酸化物の焼結で今流行のテクニックであるが、ボリュームのコントロールが課題のようであった。午後はゾルーゲル法や気相法によるファイバーの紡糸技術、特に新しい有機金属原料の使用が目立った。2日目の午前は金属粉のガス焼結で、1日目と同様、空隙のコントロールおよび高発熱が問題のようであった。午後も同様であった。3日目の午前はファイバー材料のマトリックスとしてガラスを導入する研究が目をつけた。午後はナノコンポジットやファイバーモノリス、デンシファイケーションなど多様であった。



会場のツェッペリンハウスと参加者の群



講演の1コマとティーサービスの風景

減圧プラズマ溶射で作製した Fe-C 合金の 高強度急冷凝固皮膜

Rapidly Solidified High Strength Deposits of Fe-C Base Alloys
Produced by Low Pressure Plasma Spraying

93406

発表学会名 米国溶射会議
開催場所 アメリカ合衆国・ボストン
発表年月日 平成6年6月20日（開催期間：平成6年6月20日～24日）
発表者 大阪大学産業科学研究所 講師 村上健児

発表の概要

Fe-2.19mass%C-0.68mass%、Si 合金および Fe-1.50mass%C-10.7mass%、Cr 合金粉末を、種々の程度に冷却した基材上へ減圧プラズマ溶射した。溶射中に低い温度に保たれた皮膜は、炭素を過飽和に固溶した残留オーステナイトから主に成っていた。この皮膜を基材から分離して引っ張り試験片に加工して引っ張り試験を行ったところ、強度は低かった。溶射中にプラズマフレームの熱で皮膜温度を上昇させたところ、残留オーステナイトは分解し炭化物粒子が析出した。溶射中の皮膜最高温度を高くするほど皮膜中の気孔率は減少し、炭化物は粗大化し、また皮膜を構成する扁平粒子間の結合力は増加した。これらの変化の総合的な結果として、皮膜温度を適度に上昇させたときに皮膜の強度は最大となった。この最大値は Fe-C-Si 合金で1.34 Mpaに達した。

会議の概要

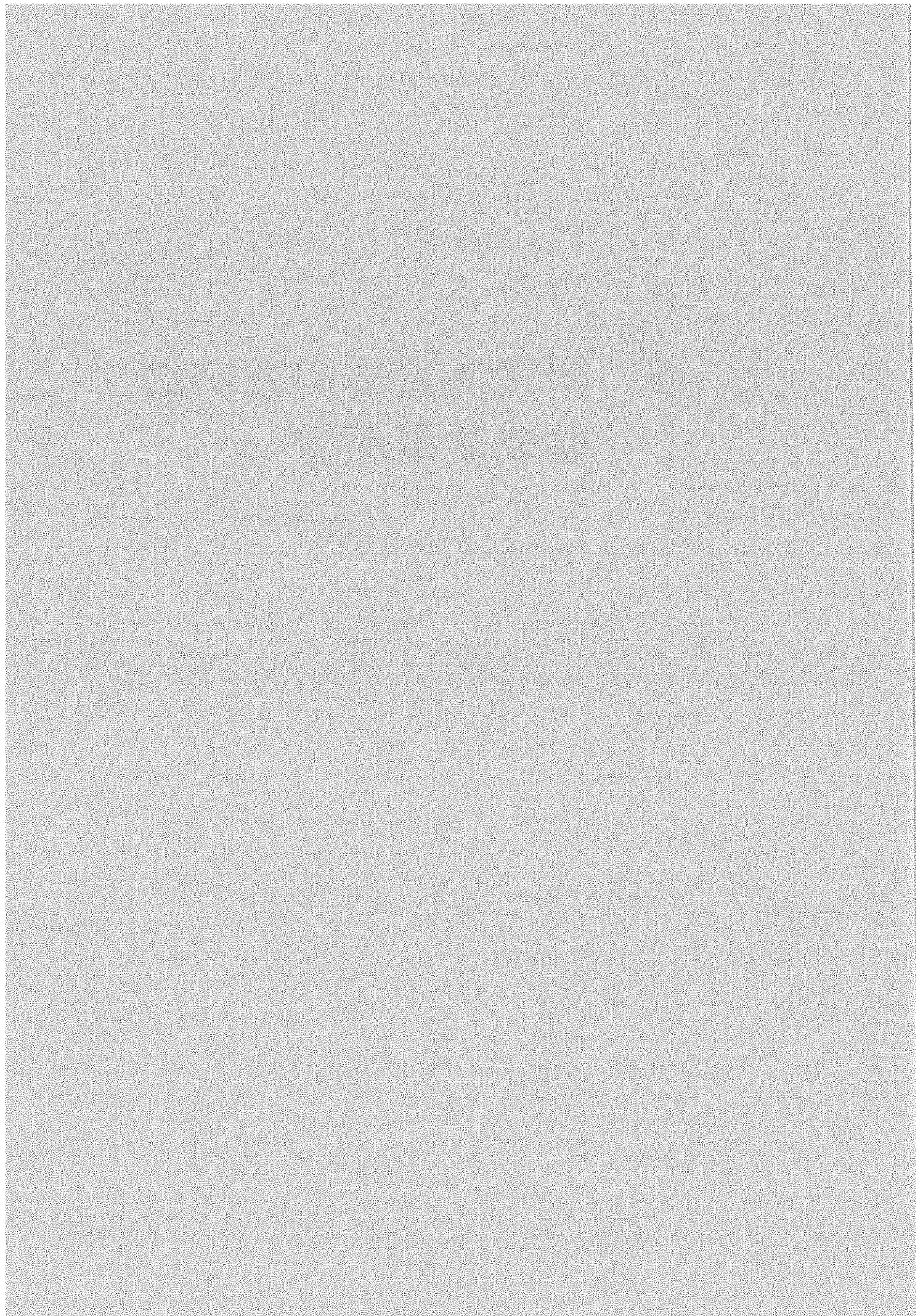
この会議は毎年米国で開催される溶射の世界会議であり、今回も各国から210件の発表があった。溶射プロセスは複雑な素過程の集合であるために学問が追いつかなかった分野の一つであるが、最近は学問的なアプローチが盛ん

に試みられている。本会議でも、プラズマや飛行粒子の速度や温度、基材に衝突した粒子の変形や温度変化などを直接測定したり、あるいはモデル解析した研究の発表が以前にもまして多かった。そのほか、溶射システム、前・後処理、粉末の製造、皮膜組織と性質、減圧プラズマ溶射、スプレイフォーミング、皮膜の評価、反応性溶射、産業への応用など、様々な発表があった。

訪問先での研究に関する情報

カナダの National Research Council Canada, Industrial Materials Institute の溶射を研究している部門を訪問した。ここでは産業界に直接役立つ研究も重視しているが、それと同時に溶射プロセスにおける diagnostics に力を入れている。溶射では、溶射後に皮膜を調べてプロセスパラメータを適正化する方法が一般的であるが、この部門では溶射中に粉末粒子の飛行経路や速度ならびに温度を測定し、その結果をフィードバックして溶射パラメータをリアルタイムで適正化する研究を行っている。

5-4 研究者育成のための 助成成果報告



モノポンプによる微粉体の定量供給と 管内輸送に関する研究

93501

申請者 永徳久登
姫路工業大学工学部産業機械工学科
研究の直接の指導者 大島敏男教授

研究成果の概要

スラリーの供給装置として開発されたモノポンプ(回転容積型の一軸偏心ネジポンプ)の優れた定量性、高いシール性に着目し、モノポンプを付着性粉体の高濃度輸送のための粉体切出し装置¹⁾として利用することで、これまでにない高濃度での粉体輸送を試みた。

付着性粉体は粒状材料に比べ、粉体物性に見掛け密度依存性が大きい。そこで本研究では、粉体輸送時の輸送管内の空間率の変化が管内の圧力損失に及ぼす影響について主に検討した。モノポンプを用いて粉体を水平輸送管へと供給したときの管内圧力、粒子流速および輸送粉体の質量流量をそれぞれ測定し、輸送管内における圧力損失と空間率の関係を求めた。ポンプ出口への2次空気の吹き込み量を調節することで輸送管内粉体の空間率を変化させた。試料には、付着性粉体のケイ石粉と小麦粉強力粉の2種類を使用した。

本実験範囲において、単位時間当たりに輸送される粉体流量はポンプの回転数におおよそ比例し、付着性粉体であっても高濃度定量輸送が十分に可能であることが分った。

管内の空間率が大きく、粒子濃度が低い場合、粉体輸送時の管内圧力損失は、粒子と管壁面との摩擦係数に動摩擦係数を用いれば、これまでに提出されている高濃度粉体の輸送に対する理論式で推定が可能であった。しかし、管内の空間率が粉体のゆるみ充てん時の空間率付近まで低下し、粒子濃度が高くなると圧力損失は急激に増加し始め、理論値とは明らかに異なる傾向を示した。これは、従来の粉体輸送時の管内圧力損失に対する理論式では実粉体の自重による壁面摩擦力が支配的であると考えているが、管内の粉体濃度が高くなると管壁に作用する粉体圧が増加し、粉体圧による粒子と壁面間の摩擦損失が支配的になることが主な原因と考えられる。そこで、貯槽容器内粉体の壁面圧の算出法と同じ考え方を輸送管内粉体の壁面圧の推定に適応してみた。すなわち、粉体層の圧縮およびせん断試験結果から得られる空間率と壁面圧の関係をj用いて圧力損失を算出した。この結果、ゆるみ充てん時の空間率付近での圧力損失は、空間率の低下に伴い、容器内粉体圧の考え方から得られる理論値に漸近するように増大することが分った。粉体の高濃度輸送において閉塞が生じる場合、急激に圧力が増大することが経験的に知られており、本実験の結果と考え合わせると、容器内粉体圧の考え方に基づいた粉体の物性試験から得られる空間率と圧力損失の関係は閉塞限界と考えられ、圧力損失が増大するゆるみ充てん時の空間率以下の輸送は好ましくないと言える。

今後は、圧力損失が増大する閉塞域について更なる検討を進め、付着性粉体の閉塞機構と粉体物性との関連について考察し、圧密閉塞を起こさずに輸送するための条件を確立したいと考えている。

1) 大島敏男、永徳久登、廣田満昭、鈴木道隆：粉体工学会誌、30 646 (1993)

共沈法による光デバイス用 Bi 置換ガーネット微粒子粉体の合成

93502

申請者 河合紀和
東京工業大学大学院
研究の直接の指導者 山崎陽太郎 助教授

研究成果の概要

Bi 置換鉄ガーネット薄膜は、光磁気ディスクを始め、各種の磁気光学デバイスへの応用が期待され、多くの研究がなされている。しかし、成膜法の主流であるスパッタ法では高温熱処理による結晶化工程を必要とするため、基板として600°C以上の高温に耐える無機のガラスや結晶材料が必要であり、安価なプラスチック基板を使うことは困難である。この問題は、ガーネット微粒子を透明バインダーを用いて塗布し成膜するコーティング法を用いて避けることが可能である。

そこで、本研究では、まず、共沈および熱処理法により、高濃度に Bi- を置換した YIG 微粒子を合成する際の、最適な pH 条件および熱処理条件について検討した。次に、作製した Bi 置換 YIG 微粒子を原料として、塗布膜を試作し、その磁気光学特性を検討した。

また、現在、共沈および熱処理法により作製された希土類鉄ガーネット結晶微粒子の Bi 置換の上限は1.8と報告されているが、実用化を考慮した場合、より高置換が望まれる。一般に、高純度膜を作製する際、下地相を用いることを応用し、種微粒子を用いることを検討した。

以下に、結果を示す。

- (1) 共沈および熱処理における最適条件として、pHが8.7以上、熱処理温度が650°Cおよび熱処理時間1時間を得た。この条件で合成した微粒子は、原料水溶液組成と生成粒子の組成が一致し、生成粒子はガーネット相からなる。また、粒径が粗大化しないため、塗布膜用原料として適することが明らかとなった。
- (2) 上記微粒子を塗布した膜は、可視波長領域で比較的大きなファラデー回転を示した。また、可視波長の反射光で磁化パターンが読み出せたことから、この膜は視覚情報の磁気記録システムの要素として使えると思われる。
- (3) 共沈および熱処理法により作製された希土類鉄ガーネット結晶微粒子の Bi 置換の上限を大きくするため、種微粒子を用いることにより、熱処理温度が700°Cの条件下で Bi 置換度が約2.3 の高 Bi 置換 YIG 微粒子が得られた。

研究成果参考資料

- 電気化学および工業物理化学誌、Vol.64、4、p.348~349 (1994)
題「Preparation of Bi Substituted YIG Particles by Coprecipitation」
- 日本応用磁気学会誌論文特集号、Vol.19、2 (1995) 投稿中
題「共沈法による Bi 置換 YIG 微粒子の合成と塗布型 MO 膜への応用」
- 日本応用磁気学会誌に投稿中
題「種微粒子を用いた高濃度 Bi 置換 YIG 微粒子の作製」

MgO系ナノ複合セラミックスの焼結法による 作製と構造、機能評価

93503

申請者 左 容 昊
大阪大学産業科学研究所
研究の直接の指導者 新 原 皓 一 教授

研究成果の概要

本研究ではMgOにSiC微粒子をナノレベルで複合化し、MgOの欠点を大幅に改善することについて検討を行った。本研究の対象としたマグネシア(MgO)は、優れた耐熱性と高温電気絶縁性を示し、また、熔融金属やアルカリ溶液にも優れた耐食性を示すため、新しい構造用セラミックスとして注目されている。しかしながら、このMgO材料は、常温及び高温での破壊強度及び靱性が低く、さらに熱衝撃に弱いという欠点を持っており、構造材料への応用を考えると上述の欠点の大幅な改善が求められている。これまでの私の研究で、ナノメートルサイズの炭化ケイ素(SiC)をマグネシア(MgO)結晶粒子内に分散したナノ複合材料を作製してきた。これは従来考えられていた複合化の概念と異なる新しい考えに基づくもので、この結果MgOの破壊強度や破壊靱性などは室温から高温まで2~4倍以上改善されることが示された。しかし、このような機械的特性向上のメカニズムや界面構造などはまた十分に解明されていない。そこで本研究ではこうしたメカニズムを透過型電子顕微鏡や原子間力顕微鏡を用いた観察や機械的特性のその場、観察・測定を通じて考察した結果、室温での高靱化機構としてナノメートルサイズの炭化ケイ素の添加による組織の微細化、臨界クラックサイズの減少、マイクロクラッキング、または、クラックデプレッションが起因していた。また、高温では、室温での高靱化機構に転位と炭化ケイ素の相互作用が加わって機械的特性の改善に影響を与えた。

ゾルーゲル法を用いた機能性粉体の開発

93505

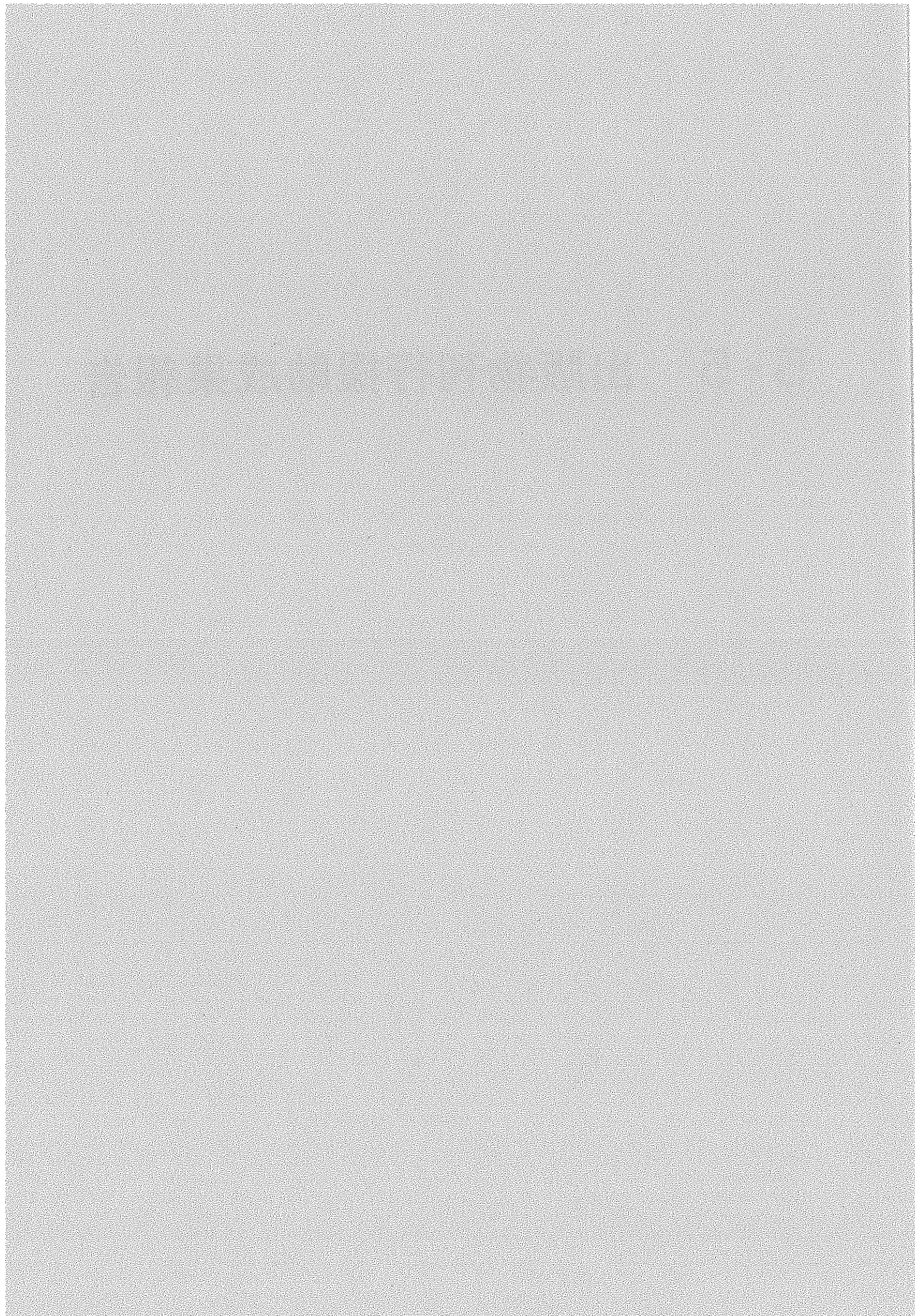
申請者 羽田 政明
豊橋技術科学大学工学部物質工学系
研究の直接の指導者 角田 範 義 助教授

研究成果の概要

不定比構造を有する酸化物の酸化セリウム(セリア)は、酸素に対して敏感に反応し貯蔵・放出を行い、いかにも呼吸をしているかのような挙動を示す。この性質は“Oxygen Storage”と呼ばれているものであり、この機能を効率よく発現させるためには安定に存在できる不定比酸化物を開発する必要がある。本研究ではゾルーゲル法によりアルミナ上に高分散した不定比セリアの調製を試みた。従来のゾルーゲル法では高比表面積を有する粉体の調製が不可能であるため、本研究では担体となるアルミナの形状制御を行うことにより検討を行った。具体的には、高温処理でも高比表面積を有するアルミナを与える針状ペーマイトゾルを原料とし、この針状ゾル表面にセリウムをイオン状態で高分散担持させる方法で調製を行った。その結果、この方法により得られた粉体を水素気流中、1173Kで還元処理を行うことにより、粉末X線回折(XRD)、X線吸収微細構造(EXAFS)測定から CeO_{2-x} ($0 < x < 0.5$) で表される数種類の不定比構造が混在した酸化物が調製できることが明らかとなった。したがって、本方法で調製することにより空気中でも安定に存在できるアルミナ担持不定比セリアの開発に初めて成功した。また、この不定比セリア触媒の可逆的酸素貯蔵量(OSC)およびメタン酸化反応活性は従来のセリア触媒と比較してかなり高く、今後の研究によりセラミックスのみならず様々な分野への応用が期待できる。

さらに本研究では担体(アルミナおよびシリカ)のみをゾルーゲル法により調製したセリア触媒を調製し、そのキャラクタリゼーションを行い、担体の影響について検討した。その結果、セリアはシリカ担体とよりもアルミナ担体とより強く相互作用し、1173Kでの酸化処理後ではセリアはアルミナ担体上でのみ安定に分散できることがわかった。また、各触媒のOSCおよびメタン酸化反応活性はこの相互作用の程度に大きく反映することが明らかとなった。

5-5 出版物刊行援助成果報告



乾燥操作の基礎理論の出版

93602

発行日	平成6年5月12日
発行所	ホソカワ ミクロン(株)
発行部数および頁数	525部、119頁 (非売品)
申請者	桐 榮 良 三 (京都大学名誉教授)

出版物刊行の概要と成果

● 出版物刊行の目的

化学工学の主要な柱の一つである分離操作の一分野として乾燥操作がある。乾燥操作は固相を含む多相系において、含有する水分に熱を与えて気相に変換して系外に放出し、目的の固相を得る操作である。この操作は乾燥材料における移動物質としての水と水蒸気および熱と運動量の三者の同時移動現象の解析を行う基礎理論とそれに基づいて工業的に乾燥を行う装置の設計・製作と最適運転にかかわる装置論の二者より構成される。

前者の基礎理論について著者が42年間に渡り京都大学において実施した研究を中心にして集大成し、それを明らかにすることを目的とする。

● 出版物の簡単な内容、発行までの概況、配布等

乾燥の対象となる非親水性ならびに親水性(吸着性)材料の粒状材料層、微小粒子凝集層および多孔質材料について乾燥の過程解析の理論を述べ、これを実験により実証することを内容とする。

本書の内容については、「粉砕」36号(1994)と37号(1995)に出版物と同名称の総説として出版したものにさらに増訂を加えたものを主とした。上記総説の著作権の所在がホソカワミクロン(株)にあることから同社を発行所とした。

525部を発行部数としてこれらを我国の大学・工業高専の化学工学およびその類縁の学科約100校の教員約250名と大学図書館約40校に贈呈した。また京大乾燥研究室を出身して我国の産業界に従事している技術者約200名に贈呈した。なお本書は非売品である。

● 期待される効果

乾燥理論に関する著書としては、ドイツのダルムシュット工科大学教授 O. Krischer の書(1956)が最高とされ、また旧ソビエトのミンスク熱・物質移動研究所長 A. V. Luikov の書(1958)がこれにつぐ評価をえているがいづれも出版以来40年近くが経過しており、新書の出現を望む声は高い。本書はこの期待に答えうるものと確信される。桐榮の師である京大教授亀井三郎はこの方面の上述の三人の権威者の一人とされながら著書がなかったが漸くこの書を刊行することができて師の恩に答えることができることをも喜びとしたい。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 2 1994 年報

1995年3月発行

発行所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
〒573 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地
TEL. 0720(67)1686
FAX. 0720(67)1658

印刷所 ナニワ印刷株式会社
〒530 大阪市北区天満1丁目9番19号
TEL. 06(351)7271
