

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.3 1995 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研究助成を主目的とし、合せて粉体工学に関連する優れた研究成果に対する褒賞、国際交流に対する援助、研究発表・シンポジウムなどの開催およびその援助等の諸事業を目的とする財団法人ホソカワ粉体工学振興財団を設立し、粉体工学ならびにその周辺学術の研究の発展に寄与しようとするものであります。

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

(設立 平成3年12月20日)

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

理事長 細川 益男

目 次

1. 財団助成事業の選考にあたって思うこと.....	選考委員 江見 準.....	1
2. 事業内容と実施状況.....		3
3. 役員等名簿.....		5
4. 平成7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.....		95
5-3 海外渡航者援助成果報告.....		97
5-4 研究者育成のための助成成果報告.....		103

■ 1. 財団助成事業の選考にあたって思うこと

ホソカワ粉体工学振興財団が設立されて丸4年が経過し、これまでの4回の助成を通じて、本財団が目指す、粉体工学に関する基礎研究の活性化と国際交流の推進、という大きな目標が着々と成果を挙げつつあることに対し、粉体工学分野の一研究者として、心から敬意を表し、また御礼を申し上げたいと思う。

筆者は、設立当初から選考委員として、適任でないと感じつつも、財団の事業に参画させていただいた。ここでは、6種類の事業項目のうち、主として研究助成につき、選考に当たって自分なりに感じたことを述べてみたいと思う。

研究助成は応募件数が最も多く、平成7年度は88件に達した。他の事業項目は応募件数のすべてを、選考委員全員で審査するが、研究助成だけは、応募テーマの専門に最も近い選考委員に割り当て、その結果、1件あたり数人の選考委員(委員総数12名)で審査し、その平均値で評価する方式をとっている。選考委員の評価の厳しさに個人差があるので、A B C D 4段階評価のそれぞれ的人数割合を定めることにより、不公平が生じないように配慮している。以上が、これまで選考委員会で十分論議を尽くした結果、最善と考えられる選考方法であり、この点については疑義が生じないと思われる。しかし、ここで新たな、粉体工学の学問体系を根本から考え直す必要に迫られる問題が発生しつつあることに気づく。

応募テーマの内容を見ると、最近の新材料開発の研究動向を反映して、特定物資の微粒子合成・調製、特性、機能性付加のテーマが全体の7割程度を占め、研究者のバックグラウンドは、いわゆる粉体工学でなく、反応工学、合成化学、材料化学等の多岐にわたっている。極端な言い方をすれば、粒子状のものを扱っていれば粉体工学と見なして良いのか、という疑問である。新しい研究はすべて学際領域にあり、これら応募研究の多くは、高いレベルのものである。しかし、これらが粉体工学の学問分野の発展に寄与しているかどうか、このあたりが選考の際に判断の基準になるであろう。これまでの選考委員のほとんどは、従来の粉体工学をバックグラウンドとしている。各選考委員の審査基準は、研究レベルを重視したか、「粉体工学」にこだわったものであったか定かでないが、今後は、粉体工学の学問領域をどこまで広げ、体系化をはかっていくのか真剣に議論すべき時期に来ているように思われる。私見では、粉体工学を専門としない応募者が増えている現状では、異分野の研究者を選考委員に加えて、粉体工学の新しい方向を探ることを今後の選考委員会の課題にしてほしい。

研究者育成への助成は、これから特に重視してほしい事業の一つである。応募者の中で特に博士後期課程へ進学する学生が経済的事情から少ない現状を考えると、枠の拡大と増額による改善がなされれば、将来粉体工学にとって大きな財産になるであろう。

筆者の勤務する金沢大学工学部も、年間約130件もの応募推薦依頼を受ける。本財団のように、比較的限られた分野で、多くの助成事業をもち、しかも採択率の高い財団は極めて少なく貴重な存在である。改めて心から敬意と謝意を表したい。

金沢大学 工学部 部長
江 見 準
(当財団選考委員)

■ 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っています。

I. 研究助成関係の事業

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	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	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	粉体工学に関する研究発表会、討論会、シンポジウム等への援助。
研 究 者 育 成 へ の 助 成	大学院等で研究にはげむ学生らに対する研究者助成金。
出版物の刊行に対する援助	粉体工学に関する研究成果をまとめた論文集等優れた出版物に対する刊行の援助。

II. 助成事業以外の事業(自主事業)

粉 体 工 学 に 関 す る 講 演 討 論 会 の 開 催	粉体工学に関する重要テーマについての研究者・技術者による討論会。 年1回、東京・大阪で隔年開催。 定員200名(1部招待、公開)
粉 体 工 学 に 関 す る 英 文 誌 KONA の 発 行	粉体工学に関する国際的学術誌(英文) 年1回発行(2,000部、200ページ)。 世界の学者、研究者、図書館等に無償で配布。

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
平成 7年度	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5	1,500	1	1	200

	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
平成 7年度	19	7	1,400	0	0	0	124	41	19,380



第4回(平成7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)代表取締役会長

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……名城大学教授

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)相談役

監 事

松本 恭輔……(株)百十四銀行会長

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

山田 勇……大阪府知事

西尾 正也……前大阪市長

伊夫伎一雄……(株)三菱銀行会長

川勝 堅二……(株)三和銀行相談役

安部川澄夫……(株)大和銀行相談役

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……京都大学名誉教授

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……大阪大学教授

■ 4. 平成 7 年度助成・援助事業

4. 1 平成 7 年度 研究助成 (交付対象者25名 総額1,528万円)

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	マヌエル アロンソ	大阪府立大学工学部 (助手)	分子クラスターを含む超微粒子のワイヤースクリーンにおける透過特性
2	齋 藤 弥 八	三重大学工学部 (助教授)	耐候性カーボンナノカプセルに保護された磁性単結晶超微粒子の合成と磁気特性
3	町 田 憲 一	大阪大学大学院工学 研究科 (助教授)	高性能・高耐久性希土類金属間化合物磁性粉体の創製
4	木 村 啓 作	姫路工業大学理学部 (教授)	光による超微粉体除去の基礎研究
5	鈴 木 道 隆	姫路工業大学工学部 (講師)	液中沈降法により作製した傾斜成分充填層の組成分布推定
6	原 田 誠	京都大学原子エネ ルギー研究所 (教授)	特殊反応場を用いた半導体超微粒子の合成とプロセッシング
7	高 橋 昌 男	大阪大学産業科学 研究所 (助手)	層状物質 Ln_2 、 O_2 、 CN_2 基の新しい機能性セラミックスの創製
8	下 坂 厚 子	同志社大学工学部 (講師)	コンピュータシミュレーションによる焼結現象の解析
9	福 永 俊 晴	名古屋大学工学部 (助教授)	メカノ・インターカレーションの基礎並びに 応用研究
10	富 田 佳 宏	神戸大学工学部 (教授)	粉体の非局所的変形挙動のモデル化と シミュレーションに関する研究
11	島 田 学	広島大学工学部 (助教授)	CVD法により製造される微粒子の粒径と 形態の制御
12	木 村 勇 次	九州大学工学部 (助手)	メカニカルアロイング処理粉末から作製した炭化物複合硬質ステンレス鋼の性質
13	土 田 猛	北海道大学大学院 工学研究科 (助教授)	M(Al、Ti、Zr) - C系混合粉のメカニカル活性化とそれによって誘起された燃焼合成反応による炭化物および窒化物粉体の合成
14	石 川 邦 夫	徳島大学歯学部 (助手)	リン酸四カルシウム及びリン酸水素カルシウムの表面制御によるアパタイトセメントの高強度化に関する検討
15	市 川 秀 喜	神戸学院大学薬学部 (助手)	気中懸濁被覆法及び乾式複合法による薬剤微粒子機能化のための新規高度粒子加工技術の開発
16	田 村 英 樹	東京工業大学 工業材料研究所 (助教授)	粉体の電熱爆発現象の解明と高圧相窒化ホウ素を複合した新機能性ホウ化物セラミックスの合成
17	池 野 順 一	豊橋技術科学大学 (講師)	光放射圧による3次元微細構造物の創成技術に関する研究

No.	氏名	所属	研究課題
18	堀尾正靱	東京農工大学大学院 (教授)	流動層造粒・凝集過程の粉体力学的解析
19	高田潤	岡山大学工学部 (教授)	プラズマ窒化による焼結性窒化物セラミック 金属複合粉体の創製
20	野水勉	名古屋大学工学部 (講師)	誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を利用したサブミクロン粒子中フェムトグラム元素量の個別連続分析システムの開発
21	国森公夫	筑波大学物質工学系 (助教授)	貴金属と酸化物との貴金属複合酸化物超微粒子粉体の調製とキャラクタリゼーション
22	杉本忠夫	東北大学素材工学 研究所(教授)	濃厚水溶液からの単分散セラミックス微粒子の大量製造法の開発
23	山本健市	富山大学工学部 (助手)	微細粒子群の湿式形状分離装置の開発
24	三浦秀士	熊本大学工学部 (助教授)	MIM鉄系焼結材料の高性能化に及ぼす粉末特性と微細不均質組織の関係
25	日下英史	京都大学工学部 (助手)	油-水2液系を用いた固体微粒子の分離に関する基礎的研究
26	加藤邦夫	群馬大学工学部 (教授)	新しいタイプの流動層(粉粒流動層)内での粉粒体の挙動
27	高橋実	名古屋工業大学 工学部(教授)	有機界面における無機物の結晶化と形態制御

4.2 KONA賞(1件)100万円

No.	受賞者名	所属	業績
1	宮南啓	大阪府立大学工学部 化学工学科 (教授)	粉粒体を出発点とした機能性複合材料 製造プロセスの開発

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	並木 則和	金沢大学工学部 物質化学工学部 (助手)	室内ガス状・粒子状汚染物質の同時除去 (42nd Annual Technical Meeting of the IES, USA)
2	葛西 栄輝	東北大学 素材工学研究所 (助教授)	院材-鉄鉱石の混合粉砕と生成した複合粒子 の高温還元 (5th World Congress of Chemical Engineering, San Diego, USA)
3	會田 忠弘	山形大学工学部 物質工学科 (助教授)	有機溶媒に安定に分散可能な TiO ₂ 超微粒子 の調製法 (70th Colloid and Surface Science Symposium, Clarkson University, USA)
4	岩田 政司	鈴鹿工業高等専門学校 化学科 (助教授)	電気浸透脱水における圧密機構 (7th World Filtration Congress, Budapest, HUNGARY)
5	高橋 弘	東北大学工学部 資源工学科 (助教授)	粉粒体を対象とした自律型開発機械のビジョ ンシステム (2nd Asian Conference on Computer Vision ACCV '95, Singapore)

4.4 講演会・シンポジウム等開催援助（1件）20万円

No.	氏名	所属	主催機関名	シンポジウム等の名称
1	仙名 保	慶応義塾大学 理工学部 (教授)	(社)日本化学会	第6回 固体の反応性討論会

4.5 研究者育成のための助成（7件）140万円

No.	氏名	所属	研究テーマ
1	徳満宏之	神戸学院大学薬学部 博士1	物理的増感作用を利用した癌治療のための 機能性微粒子の開発
2	石村一茂	京都大学工学部 博士2	原子間力顕微鏡を用いた粒子表面間力の測定 とそのマイクロ構造の評価
3	塩尻進	大阪大学基礎工学部 後期1	逆相ミセルを用いた半導体微粒子の調製と光 触媒反応
4	徐宇兵	東京大学大学院 工学系研究科 博士2	安価なSi系粉末を用いて火炎法による SiC超微粒子の合成
5	ウレットレンゴロ	広島大学 博士1	噴霧熱分解法による機能性微粒子及び薄膜の 製造と評価
6	長江正寛	岡山大学大学院 自然科学研究科 博士1	プラズマ窒化による鉄窒化物超微細磁性粉体 の開発
7	木嶋敬昌	金沢大学大学院 自然科学研究科 博士1	廃ガス中からの粉塵および有毒ガスの同時 除去に関する研究

4.6 出版物刊行援助（1件）750万円

No.	出版物の名称	発行機関名	編集機関名	内容の概要	備考
1	KONA No.13 (1995)	(財)ホソカワ粉体 工学振興財団	粉体技術談話会	粉体工学に関する研 究およびレビューを 世界より集めた英文 誌で、関連する研究 者、技術者に無償で 配布	財団自主事業

■ 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
93101	山本英夫	創価大学工学部 (教授)	セラミック膜によるディーゼルエンジンの排ガス処理法の開発 —SPCPによる粒子状汚染物質とガス状汚染物質の同時処理—	15
93102	奥山喜久夫	広島大学工学部 第三類化学工学講座 (教授)	エアロゾルプロセスによる微粒子製造過程の評価と形態制御	19
93104	森康維	同志社大学工学部 (助教授)	沈降場流動分画法のサブミクロン粒子の粒度分布測定への応用	22
93105	金岡千嘉男	金沢大学工学部 (教授)	定在衝撃波を利用したナノサイズ超微粒子分級・薄膜製造装置の開発	25
93106	河本邦仁	名古屋大学工学部 (教授)	中空状 β -SiC粉末の分散による高性能熱電半導体の開発	28
93107	塩見治久	京都工芸繊維大学 工芸学部 (助手)	メカノケミカルプロセスにより得られる半導性酸化物微粒子を利用したガラス複合体に関する基礎的研究	31
93110	古澤邦夫	筑波大学化学系 (助教授)	無機・有機複合微粒子の作成と濃厚分散系の構造形成	35
93115	中村正秋	名古屋大学 (教授)	気相浸透法による金属・セラミックス傾斜機能材料の作製	39
93116	社河内敏彦	三重大学工学部 機械工学科 (教授)	微粉粒子を含む固気混相衝突噴流とその応用に関する研究	42
93117	田口善弘	東京工業大学理学部 (助手)	粉体振動層を対象として離散要素法による粉体の設計モデルの提案	49
93119	村上健児	大阪大学産業科学研究 所 (講師)	プラズマフレーム中での複合粉末の燃焼合成反応と超急凝固によるTiAl系金属間化合物/TiB ₂ ナノコンポジット	53
93121	三澤弘明	徳島大学工学部 (助教授)	レーザーマニピュレーション法を利用した新しい粉体・微粒子の分級法の開発	57
93123	植松敬三	長岡技術科学大学 (教授)	粉体中の微量巨大粒子の評価とその除去によるセラミックス強度向上の実証	60
93125	東條角治	九州工業大学 情報工学部 (教授)	生体分解性微小粒子(マイクロスフェア)からの薬物放出制御	67

No.	報告者	所属	研究課題	頁
93126	落合 鍾一	西東京科学大学 物質工学科 (助教授)	(メカニカルアロイング+メカノフュージョン)複合処理による分散強化型NiAl金属間化合物の製造とその性質	71
93127	竹本 正	大阪大学 溶接工学研究所 (助教授)	アルミニウム合金粉末ろうを用いたろう付プロセスの確立	74
93128	上山 惟一	大阪大学 (教授)	複合材料を目指した気相合成法による多成分系超微粒子製造法の開発	77
93129	山崎 量平	名古屋大学 (助教授)	流動層を用いる粉体物性評価試験装置の開発	80
93130	檀上 和美	名城大学薬学部 (助教授)	顆粒の物性および圧縮性に及ぼす結合剤分子量の影響	83
94111	佐藤 知正	東京大学先端科学 技術研究センター (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	87
94116	堤 敦司	東京大学大学院 工学系研究所 (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	92

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
94302	芹澤 昭示	京都大学大学院 工学研究科 (教授)	第2回混相流国際会議	95

5.3 海外渡航者援助成果報告（概要）

目次

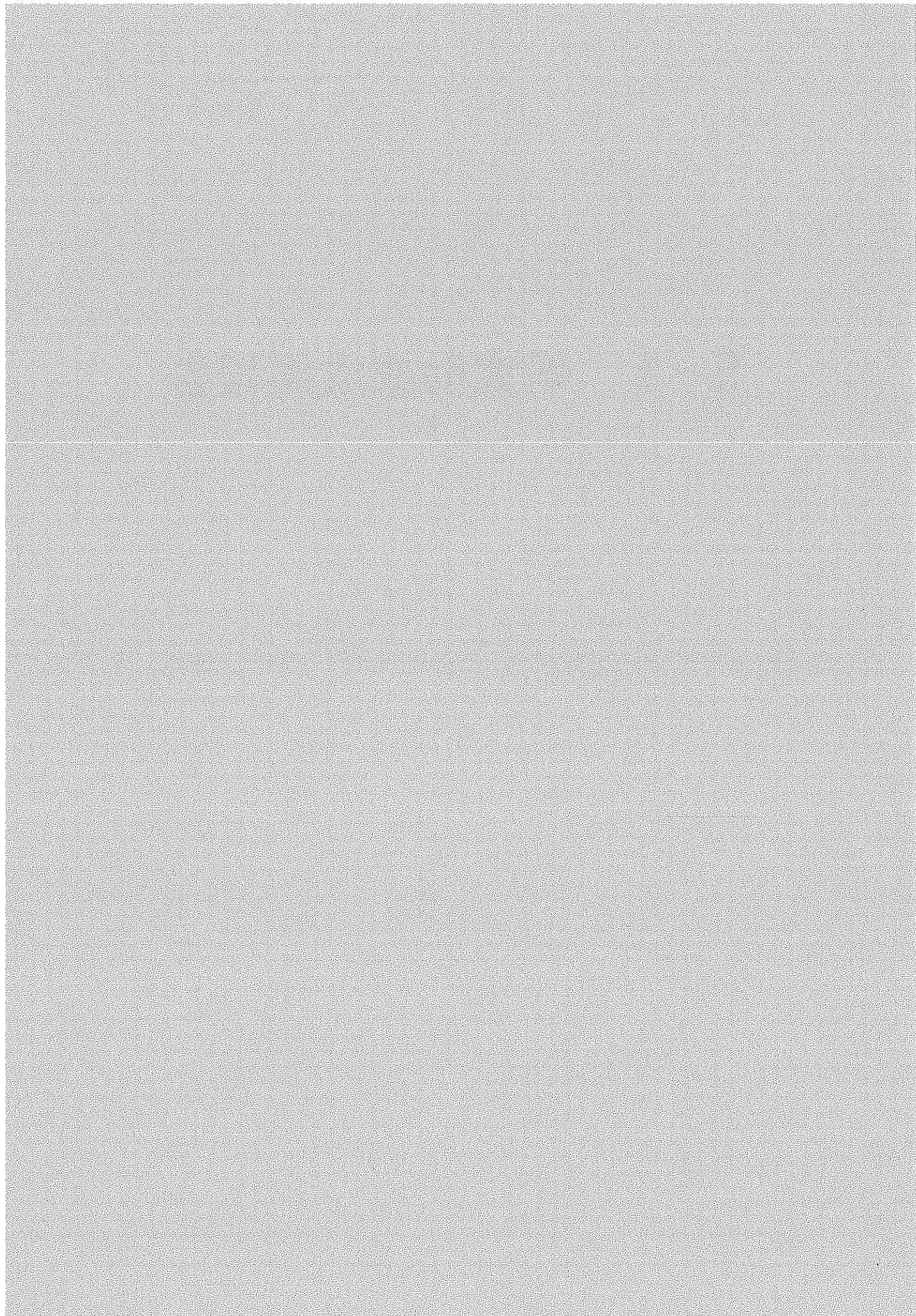
No.	報告者	所属	発表課題名、発表学会等の名称	頁
94401	大久保 達也	東京大学 (講師)	フラックス法を用いたミリメートルサイズのアルミニウムソーダライト単結晶の合成	97
94402	香川 昌宏	東北大学 金属材料研究所 (助手)	Spray-ICPによるサスペンションからのPb-Ti-O系超微粒子の合成	99
94403	清水 勲	茨城工業高等専門学校 (教授)	形状、寸法別粒子の空間分布と速度の測定	100
94404	成瀬 一郎	豊橋技術科学大学工学部 エコロジー工学系 (助教授)	気泡流動層石炭燃焼場での条件付サンプリングによるN ₂ O生成に及ぼす気泡層と粒子濃厚層の影響	101

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
93504	松山 達	創価大学工学部	高分子粒子の衝突・接触に伴う帯電現象に関する研究	103
94501	金子 聡	名古屋大学 大学院工学研究科	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	104
94503	栗田 雄二	中央大学理工学部	粉体の凝集造粒に関する研究	106
94504	瀬戸 章文	広島大学工学研究科 博士課程後期	気相プロセスによる微粒子及び薄膜の生成と制御	107

5-1 研究助成成果報告



セラミック膜によるディーゼルエンジンの排ガス処理法の開発
—SPCPによる粒子状汚染物質とガス状汚染物質の同時処理—

Development of a New Method for Cleaning Exhaust Gas from a Diesel Engine Using a Ceramic Membrane
—simultaneous removal of particulate and gaseous contaminants by SPCP method—

93101

代表研究者 創価大学工学部 教授 山本英夫 Hideo Yamamoto

A new method was developed to clean exhaust gas from a diesel engine using a ceramic membrane compounded with SPCP (Surface discharge-induced Plasma Chemical Process); and studied experimentally to be applied to simultaneous removal of particulate and gaseous contaminants. In this system, the exhaust gas passes the ceramic membrane, and soot as the particulate contaminant is obstructed; here, the SPCP-method is applied to this system to remove this soot and NOx simultaneously. This surface plasma can be controlled to be enough mild not to damage the ceramic substrate, but able to excite reactions of the soot oxidization and NOx reduction. The separated experiments indicated that our system can oxidize the soot and reduce the NOx effectively; especially, NOx reduced in much more efficiency in comparison with ordinary reduction system using surface plasma. This is a very merit of our system compounding the ceramic membrane and SPCP, which resulted high contact efficiency of the treatment gas and the surface plasma. After these separated confirmation of the efficiency of the system to applying the soot and NOx treatment, the simultaneous removal of these was tested; indeed, they were removed in this system: the soot was oxidized and the NOx was reduced simultaneously and in high efficiency, and furthermore, the CO₂ yield of the treated gas indicated the soot and the NOx were removed complementary. These facts show us the effectiveness of this new method, removing the particulate and gaseous contaminants simultaneously, for cleaning exhaust gas from a diesel engine.

研究目的

ディーゼルエンジン等の排ガス規制が強化されようとしているなかで、その対策技術、特に粒状汚染物質(スート)の分離・処理技術は未だ有効な方法が確立していない。その大きな理由

の一つは、分離した粒状物質の有効な回収ないし処理技術が開発されていないことである。基本的にセラミックフィルターが有望視されているが、実用化までには多くの課題をクリアしなければならない。課題の一つは低圧力損失のフィルターの開発である。現在市販されているセ

ラミックフィルターは、開孔率が小さく(大きくてもせいぜい50%程度)、圧力損失が高いため排ガス処理には実用的ではない。もう一つの大きな課題は、フィルター上に捕集された粒子の処理である。粒子の捕集が進行すれば、粒子堆積層の形成により著しく圧力損失が増大する。したがって、定期的にこの粒子堆積層を処理する必要がある。手っ取り早い方法は、捕集した粒子(スート)を燃焼処理してしまうことである。しかし、スートの燃焼は通常、高温となるのでセラミックスの劣化を招く。もし、比較的低温(200°C程度)でスートの酸化処理が可能であればセラミックフィルターによる排ガス処理が実用化できる。

この研究では、申請者が開発した従来とは全く異なった原理に基づく方法(静電成膜法)で作製される微細孔を有するセラミック分離膜と、やはり申請者が考案したSPCP(Surface discharge-induced Plasma Chemical Process)反応を組み合わせて、粒状汚染物質の捕集と酸化処理を同時に行なう技術を開発する。

静電成膜法で作製されるセラミックフィルターは3次元網目構造を有し、開孔率が90%以上という繊維フィルターなみの高开効率であり、低圧力損失のフィルトレーションが期待できる。

一方、SPCP反応は沿面コロナ放電を利用した新しい化学反応プロセスであり、各種の気相化学反応が常温常圧で進行する。申請者はこれまでSPCP法を用いてチタニアやシリカをはじめとした各種の超微粒子を気相合成する研究を行ってきた。その結果、SPCP法がスートの酸化反応にも有効であるとの感触を得た。勿論、スートの酸化反応によりある程度の温度上昇はあるであろうが、スートを捕集直後に酸化処理するので微量反応となり、温度上昇はさほどなく、セラミックの劣化は防止できる。さらに、SPCP

がDeNo_x、DeSO_xにも極めて有効であることが確かめられているので、ガス状汚染物質をも同時に効率よく処理できると期待される。

本申請研究では、静電成膜法で作製されるセラミックフィルターとSPCP反応を組み合わせた粒状汚染物質とガス状汚染物質の同時処理装置を試作し、その有効性を確認するとともに、本格的な実用化に向けた基礎的検討を行う。

概 要

本研究で用いた排ガス処理装置の概念を図に示した。筒型セラミックフィルター内に、ガラス管で絶縁した中心電極を挿入し、対向電極として、このセラミックフィルター上にコイル状に電極を巻き付けてある。この電極系に高周波高電圧を印加して、セラミックフィルター上に沿面放電を発生させる。上流側から供給された処理ガスは、このセラミックフィルターを必ず通過して下流側へ至るので、この方式によって、処理ガスと沿面放電プラズマの接触効率を向上させることができ、この点が、本処理システムの、一つの大きな利点となっている。

実験装置は、セラミックフィルター及びSPCP用電極系、高周波高電圧電源、処理ガス発生部から構成される。処理ガス中の煤は、ブタンの不完全燃焼から発生させ、一方、NO₂としては、N₂希釈された標準ガスを用いた。煤とNO_xを含む処理ガスをバキュームポンプで吸引することにより、各々を反応器へ送り、SPCP処理を行う。SPCP処理前後のガスをサンプリングし、NO₂、NO、CO₂、COの濃度を測定した。

1. 煤の処理

セラミックフィルターは煤発生器から発生した煤を捕集し、外表面が真っ黒になった。処理装置下流側に設けたトラップフィルター(白色)では、ここから漏出した煤が観察されず、今

回用いたセラミックフィルターが煤を完全に捕集していることを示した。次に煤を捕集しながら、SPCP処理を、投入電力40~60Wで行った。この結果、煤はほぼ完全に処理され、目視観察によれば、フィルター表面はほぼ白色状態を保っていた。SPCP処理の投入電力の増加に応じて、処理後のガス中に含まれるCO₂濃度が増加し、これによって、煤中の未燃炭素が酸化・除去されたことが示された。

2. NO_xの処理

N₂希釈されたNO₂を、初期濃度100~1200ppmまでの範囲で処理装置へ供給し、これに対するSPCP処理を行った。投入電力としては30~60Wの範囲で処理実験を行ったが、何れの場合にも、処理後のガス中のNO₂濃度は、今回用いた検出器の検出下限である数ppm以下にまで減少し、また、NOも検出されなかった。このことから、本装置により、NO_xは完全に除去されたと言える。この結果は、従来報告されている、放電処理を用いたNO_xの除去効率と比較して、圧倒的に良いものとなっている。これは、上でも述べたように、本実験で用いた装置では処理ガスの放電プラズマ領域との接触効率が、従来法に比べて極めて高いためと考えられ、本装置形状が、こうした処理に適用するにあたって大変有効であることが示された。

3. 煤とNO_xの同時処理

これまでの結果で、SPCP処理が、煤及びNO_xをそれぞれ有効に除去することが確認された。そこで、更に、煤とNO_xが同時に存在するような条件で、SPCP処理を試みた。処理は次の様な手順で行った。まず煤発生器から煤を供給して、これを予めセラミックフィルター上へ捕集・堆積させておく。ここへNO_xを含む処理ガスを供給し、SPCP処理を行う。このとき、処理ガスとしては、N₂希釈NO₂、これに更に空気を混合したもの、及び、N₂希釈NO₂に、バ

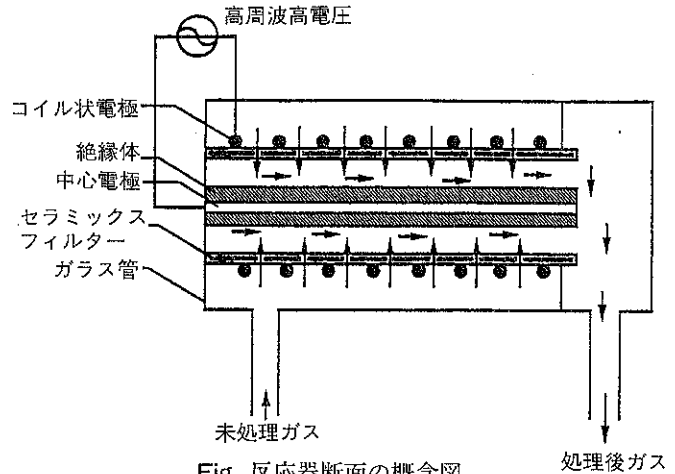


Fig. 反応器断面の概念図

Table 煤とNO_xの同時除去

	Input Power [W]	NO ₂ [ppm]	NO [ppm]	CO ₂ [ppm]	CO [ppm]
NO ₂ /N ₂	0	1200	—	—	—
	60	60	2.5	1200	510
NO ₂ /N ₂ Air	0	600	—	—	—
	60	200以上	200	1400	350
NO ₂ /N ₂ H ₂ O/N ₂	0	500	—	—	—
	60	30	70	500	110

リングによってH₂Oを含んだN₂ガスを混合したもの、の3種の条件のガスを用いた。SPCP処理はいずれも投入電力60Wで行った。Tableに、その結果を示す。まずNO₂/N₂混合ガスを供給した場合、NO_xは効果的に除去された。また、処理後のガスの中にCO₂濃度が増加しており、煤のカーボンがNO₂を還元して、CO₂になったものと考えられた。即ち、煤とNO_xは、この同時処理システム中で、相補的に処理されることが示された。処理ガスに空気を混合した系では、処理後のガス中のCO₂濃度が更に増加して、煤の処理効率が上がることを示す一方で、処理後ガス中に一定濃度のNO₂が検出され、処理プラズマ中でN₂の酸化反応も同時に進行してしまう、という、従来の処理方式でも指摘される問題が生じていることが解った。しかしながら、従来法に比べると、やはり煤の除去反応が同時に進行することで、NO_xの生成反応はある程度押さえられ、一部の酸素は煤の酸化反応で

消費されているようであり、実際、CO₂の発生効率が極めて高くなっている。今後、これらの反応のバランスを制御することで、更に処理効率を向上させ得ると考えている。処理ガスにH₂Oを添加・供給した系では、NO_xは効率的に除去され、また、この反応は、煤の酸化反応と相補的に進行していることが、CO₂濃度の測定結果から判断された。

今後の研究の見通し

本研究では、セラミックフィルターとSPCP処理の複合化により、煤とNO_xを効果的かつ、相補的に処理することが可能であることを示した。今後はまず、ディーゼルエンジンからの実際の排気ガス、またはそれに近い組成・条件のガスの処理を実験的に検討することが必要とな

るであろう。これらを通じて、また、更に、実際の排気ガス排出量に対する装置の処理容量、及び、投入電力効率の検討などを通じて、装置形状や運転条件の最適化を検討する必要がある。また、装置工学的に、本処理装置に最適なセラミックフィルターの構造や電極構造などに関する検討も更に進める必要があり、これは、煤とNO_xの相補的な同時処理の効率を制御する上で、重要になるものと考えている。

発表論文

1. 山本英夫、山本 勉、松山 達：「セラミック分離膜によるディーゼルエンジンの排ガス処理」、第33回粉体に関する討論会(1995.福岡) (予定)

エアロゾルプロセスによる微粒子製造過程の 評価と形態制御

Evaluation of Production Processes of Fine Particles via an
Aerosol Route and Control of Particle Morphology

93102

代表研究者 広島大学工学部第三類化学工学講座 教授 奥山 喜久夫 Kikuo Okuyama
共同研究者 広島大学工学部第三類化学工学講座 助教授 島田 学 Manabu Shimada
共同研究者 広島大学大学院工学研究科化学 大学院生 瀬戸 章文 Takafumi Seto
工学専攻博士後期課程

The sintering and evaporation of very fine agglomerates consisting of nanometer primary particles in a heated gas flow are investigated under gas temperatures from room temperature to 1673K. The test NaCl and silver agglomerates are produced by the PVD method. The test titania agglomerates are produced by thermal decomposition or hydrolysis of titanium tetraisopropoxide vapor. The size changes of the agglomerates of 20-100nm in diameter are measured using a tandem differential mobility analyzer system. For the NaCl and silver agglomerates, a steep decrease in agglomerate size due to evaporation is observed at about 800-1000K. The size of the titania agglomerates does not change with increasing heating temperature at a temperature lower than 1000K, but a sudden decrease in size is detected at 1000 to 1500K. From TEM observation, densification of agglomerates accompanying primary particle growth is observed. These experimental results for the rate of reduction in size are reproduced well by the calculations in which the basic equations of evaporation and sintering are solved under the numerically computed temperature profile.

研究目的

平均径、粒度分布などの形態および組成などが制御された微粒子は、高性能化、高機能化、小形化などが要求されている電子機能材料セラミックス、構造材料用セラミックス用の焼結体の原料粉末として重要となっている。微粒子の性状のうち粒子の大きさおよび分布は特に重要で、粒径が約 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子は、焼結温度が高くなることから、将来工業的にも有用になると考えられる。最近では、粒径が約 $0.01\mu\text{m}$ の

ナノメートルオーダーの超微粒子(ナノ粒子)は、ナノフェイズ材料とも呼ばれ注目されている。

微粒子材料をガスの化学反応(CVD)法、高温蒸気の冷却(PVD)法、噴霧熱分解法などのエアロゾルプロセスによって製造することは、すでにカーボンブラック、酸化チタンなどの顔料、酸化物セラミックス、磁気材料などの製造法として工業化されている。さらにエアロゾルプロセスは、その他の酸化物、硫化物、超伝導体などの微粒子の製造に適しているが、生成条件によっては、粒子がポーラス状になったり、破砕

粒子になったりし、問題とされている。また、粒子径が小さくなるにつれて、機能性は向上するにも関わらず、粒子のブラウン運動によって粒子同士が容易に凝集したりする。また、このような超微粒子は、反応器壁などに沈着しやすく、生産性の低下につながっている。以上のように、エアロゾルプロセスによる微粒子の製造を工業化するためには、粒子の生成過程の評価および粒子の形態制御法の確立が重要となる。

本研究では、エアロゾルプロセスのうち、CVD、PVD法による機能性ナノ粒子の生成および形態変化に及ぼす高温場での粒子の蒸発、焼結の影響の評価を行うことを目的とした。まず、微粒子を製造する反応器内のガス流れの速度や温度の分布について数値シミュレーションにより明らかにする。この結果をもとに、反応器内の粒子の挙動を数値計算によって解き、粒子の熱履歴を求める。さらに、粒子の加熱による蒸発、焼結などの形態の変化についても基礎式を数値計算で解き、実験結果との比較検討を行う。以上の結果より、エアロゾルプロセスによる粒子の形態の制御について定量的な知見を得ることが本研究の目的である。

概要

ナノメートルオーダーの超微粒子に関しては、高温場での焼結、蒸発などによる粒子の形態変化について、これまで系統的な検討を行った研究は報告されていない。本研究では粒子径が数nmの一次粒子で構成されたAg、NaCl、TiO₂超微小凝集体の、ガス中に浮遊状態での加熱による焼結、緻密化や、蒸発による粒子径ならびに形態の変化について検討した。

まず実験では、蒸発—凝縮法(PVD法)によって生成したAgおよびNaCl粒子、そして金属アルコキシド(titanium tetraisopropoxide; TTIP)蒸気の熱分解あるいは加水分解で製造

したTiO₂粒子、を試験粒子として用いた。粒子は静電分級器によって分級後、キャリアガス(窒素)とともに円管に導入し、円管まわりの電気炉によって室温から1600Kの範囲で加熱した。そして、管出口における粒子径(電気移動度径)をもう一台の静電分級器および凝縮核計数器で測定し、加熱による粒子径の変化を測定した。また、出口において粒子を捕集し、透過型電子顕微鏡(TEM)によって、粒子の形状(一次粒子径)の変化を観察した。

また理論的には、まず粒子の浮遊する流れ場および温度場を連続の式、ガスの運動方程式、エネルギー保存式の数値計算によって解き、粒子の熱履歴を求めた。つぎに、粒子の形態変化を以下のように求めた。まず、焼結による凝集体の形状の変化は凝集体の表面積と一次粒子径の変化で評価した。凝集体の焼結速度は粒子の物性や温度に強く依存する。さらに加熱管中で輸送される過程で一次粒子のサイズは焼結によって増大し、焼結速度は次第に抑制される。そこで、粒子の熱履歴を考慮して、加熱管内での凝集体の形状の変化過程をやはり数値計算で解析した。また蒸発による粒子径の変化は、加熱による粒子表面からの分子の離脱を考えて蒸発速度を表現して求めた。ここで粒子のサイズが非常に小さいことから、自由分子領域で成立する物質輸送速度ならびにケルビン効果による蒸発速度の増大も考慮する必要がある。加熱管内での粒子径の変化過程は、焼結の場合と同様粒子の管内での熱履歴を用いて解析した。以上の考え方に基づいて、管出口での粒子径を求め、実験値と比較した。

TTIP蒸気の熱分解で生成したTiO₂粒子をTEMで観察した結果、粒子は約11nmの一次粒子からなる凝集体で、1273Kの加熱によって一次粒子は成長し、1573Kの加熱では、ほぼ球形の粒子となった。また凝集体の電気移動度径は

約1000Kから減少し、1500Kまで粒子径の減少は続いた。しかし、それより1673Kまで加熱しても粒子径はそれ以上変化しなかった。焼結によって緻密化が生じる温度範囲はTEMで一次粒子の成長がみられた範囲と一致した。数値計算による凝集体の一次粒子径、表面積の計算結果は実験値とよく一致し、焼結による凝集体の緻密化過程が評価された。

つぎにPVD法で発生したAgおよびNaCl粒子については、まず10nmのAg粒子は加熱によって1000Kまでほとんど粒子径の変化がみられなかったが、それ以上の大きさの粒子は、500Kまでで粒子径が急激に減少した。この結果も焼結速度の計算によってよく説明された。ここで、計算で一次粒子の合一・成長を考慮しなかった場合には、焼結速度を実験値よりも過大に見積もることがわかった。すなわち、一次粒子の成長焼結速度を低下させることがわかった。NaClでは700K、Agでは1100K以上において、さらに粒子径が減少し、最終的に粒子は消滅した。蒸発速度の数値計算結果が実験結果とよく一致したことから、バルクの融点以下の温度における蒸発による粒子径の減少が明らかとなり、蒸発による粒子径の変化を理論的に説明することができた。

以上をまとめると、本研究では加熱による粒子径の変化をガス中に浮遊状態のまま測定することで、以下の点を明らかとした。まず、バルクの融点の約20~50%の温度範囲において、焼結による緻密化によって粒子径は減少した。実験結果は、焼結速度の数値計算結果とよく一致し、焼結による粒子径の変化が理論的に明らか

となった。さらに、バルクの融点の約60~80%の温度で、蒸発によって粒子径が減少した。自由分子領域の蒸発速度を考慮して求められた計算結果によって、実験値がよく説明されることがわかった。

今後の研究の見通し

これまで得られた知見を活かし、粒子径、形状や組成が制御された機能性微粒子の製造条件を明らかにしたい。現在は複数の原料を用いて、CVD法、PVD法、あるいはそれらを組み合わせたプロセスによる複合微粒子の製造に本研究の研究手法を適用し、粒子の形態制御の手法を確立することを目指している。具体的には、PVD法あるいは放電によって銀や金、銅などの金属超微粒子と酸化チタン、シリカなどの酸化物の粒子をガス中で混合し、凝集させ、加熱することにより、金属と酸化物の複合粒子を製造することを準備しているが、このときにも数値計算によって管内の流れ及び温度場を解き、粒子の熱履歴を考慮して粒子径、粒子形態の評価を行う予定である。さらに、噴霧熱分解法によって、酸化物、硫化物などの粒子を製造するが、生成される粒子の形態は、反応条件により、球状、ポーラス状となったり、破碎された粒子となることが知られている。ここでも管内の流れ及び温度場の解析にもとづいて、噴霧液滴の粒度分布や加熱履歴と生成粒子の粒子径や形態の関係を、液滴の蒸発およびブリカーサーの反応による粒子生成の計算によって理論的に評価する予定である。

発表論文

T. Seto, M. Shimada and K. Okuyama: "Evaluation of Sintering of Nanometer-Sized Titania Using Aerosol Method", *Aerosol Sci. Technol.*, 23, 印刷中 (1995)

沈降場流動分画法のサブミクロン粒子の 粒度分布測定への応用

Application of Sedimentation Field-flow Fractionation to the
Size Analysis of Sub-micron Particles.

93104

代表研究者 同志社大学工学部 助教授 森 康 維 Yasushige Mori

In order to analyze the size distribution of sub-micron particles by the sedimentation field-flow fractionation, we constructed an apparatus which includes a rotary joint consisting of a flat surface seal, a magnet and a spring coil, and a rotary column with changeable wall material and channel thickness. The experiments were performed using polystyrene latex particles of various exactly known diameters and various carrier solutions with surfactant.

At low ionic strength in the carrier solution, the retention of SdFFF deviates from that by the theory presented by Giddings, resulting in the under-estimation of particle size. In this case, the retention ratio can better be estimated by considering particle-wall interaction based on the DLVO theory. The particle velocity is smaller than the fluid velocity near the wall. This effect appears at measurement of large particle with high ionic concentration solution, and the retention ratio will become smaller. But this effect is not so large compared with particle-wall interaction.

When methanol solution was used as the carrier, the behavior of the retention ratio is apparently same as when the aqueous solution was used. The observed retention ratio could be estimated by the particle-wall interaction, when the proper ionic strength of carrier solution is chosen.

研究目的

ファインセラミックス原料を中心として、取り扱う粉体の粒度がサブミクロン領域に移るにつれて、その一次物性である粒子の大きさを同定することは重要にもかかわらず、益々困難になってきた。特に $0.1\mu\text{m}$ 以下になると、使用可能な粒度測定の手法は、電子顕微鏡法、動的光散乱法(光子相関法)、超遠心沈降法およびクロマトグラフィー法等に限られる。これらの内、電子顕微鏡法は測定写真を直接観察できると言

う大きな特徴があるが、その操作は煩雑で、測定精度もあまり高くない。さらに溶液中での真の大きさを測定することは非常に困難である。動的光散乱法はこの欠点を持たないが、幅広い粒度分布の測定には本質的な困難を伴う。超遠心沈降法は従来の遠心沈降法に基づいた手法で将来性が高いが、解決すべき点も多い。これらに対し沈降場流動分画法は、クロマトグラフィー法に分類され、粒度分布を測定できだけでなく、粒径毎に分画分取できるという特徴を持ち、サブミクロン粒子の粒度測定法として期待

されている。

沈降場流動分画法は、粒子のブラウン運動を利用した分離手法であるため、その測定原理から粒子を装置壁近傍に濃縮する必要がある。そのため界面科学的側面から考察すると、粒子間および粒子と装置壁間との相互作用の影響を評価する必要があると考えられる。しかしこれまでの研究では、この様な相互作用を考慮しない理論式が提出されており、また実験では溶離液(分散媒)に少量の界面活性剤(分散剤)を添加し、この相互作用を見かけ上無視できる条件で検討している。しかしながら本法を粒度測定として応用するには、種々の溶離液条件(溶媒の種類、界面活性剤の種類や濃度等)でこの相互作用力の大きさを正しく評価する必要がある。また本法による測定装置の完成度は完全とは言えず、相互作用効果をも含めて検討すべきと考えられる。

そこで本研究では、測定装置の試作、性能の評価を行なう上で、回転カラム(粒子の分画・分離部)の壁の材質の影響を明らかにすることを目的とする。さらに種々の溶離液条件で粒子と壁との相互作用力の大きさを評価し、適切な溶離液条件を見いだす。また回転数の制御によって、幅広い粉体の粒度分布に適用できる方法を開発すると共に、得られた生データを粒度分布に変換するソフトウェアの開発を行ない、粒度分布測定装置への応用について検討する。

概要

沈降場流動分画法による粒子径測定におけるコロイド力の影響を明らかにするために、装置を試作した。装置は一般の高速液体クロマトグラフィと同様の構成であるが、分離部である遠心機に設置された回転カラム、回転ジョイントは沈降場流動分画法固有の物である。流路壁面は鏡面仕上げのステンレススチールであり、流路幅は、スペーサーの厚みを変更することで

調節可能である。さらにスペーサーと流路壁面との間にシートを挟むことで流路壁面の材質を変更できる。またパーソナルコンピュータにて遠心機の回転数を制御できる仕様となっている。

この装置を用いて、粒子径の非常に揃っている標準粒子として知られているポリスチレンラテックス粒子(PSL)の粒子流出特性を測定した。検出器である紫外可視吸光度計の信号は、溶離液の平均滞留時間を示すボイドピークを捉え、その後粒子径の小さい粒子に相当するピークから順に現れた。このピークを粒子の平均滞留時間とすると、流動分画法の理論から粒子径に換算できる。しかし溶離液に純水とイオン性界面活性剤溶液を用いた場合では、粒子の流出時間に大きな差があり、コロイド力の影響を考慮する必要のあることが判った。

そこで粒子と装置壁とを、球と平板とし、その間に働く van der Waals 引力と静電気反発力を考慮した DLVO 理論に基づいて計算を行った。Hamaker 定数や電位の推定、イオン強度や流路厚みの測定など不確定な値しか求まらない点が存在するが、ほぼ実験値を満足する計算結果が得られ、コロイド力に起因する相互作用力を考える必要のあることが判明した。また装置の流路内では層流という剪断場流れが存在するため、粒子の両端に作用する力が異なり、粒子の回転運動が助長されることになる。この為、粒子に揚力が働いたり、粒子の移動速度が流体の速度より遅くなる現象が現れる。この現象を総称して流体力と呼ぶことにする。粒子径が大きくなると、この流体力の影響を考慮する必要のあることが判明した。揚力の影響は遠心場が強いためほとんど無視できるが、粒子の移動速度が流体の速度より遅くなる現象の粒子流出特性への影響は無視できず、この点を含めた計算手法を提案できた。

また溶離液を低級アルコールとした場合の粒

子流出特性を検討した。この場合もイオン性界面活性剤を添加することで、粒子の平均滞留時間は増加し、粒子径に対する分解能は向上することが判かった。界面活性剤を含む低級アルコール溶液中のイオン強度は不明ではあるが、適当なイオン強度の値を用い、アルコール中で測定した電位と推定されている Hamaker 定数を使用すると、コロイド力と流体力を考慮した計算式によって、粒子流出時間と粒子径の関係を推定することが出来た。

さらに適量のイオン性界面活性剤を添加すると、水溶液の場合も低級アルコール溶液の場合も Giddings が提案した粒子流出時間と粒子径の関係式が適用できることが判明した。

今後の研究の見通し

回転カラムの壁の材質をポリイミド、テフロンに変更した装置で実験した結果と、研究者らが提案した計算手法との比較検討を行っているが、ほぼ満足できる結果が得られている。しかしながら研究者らの粒子径を予測する計算手法はあまりにも煩雑であり、しかも種々の粒子および装置壁材質に関する物性値が必要である。このため粒度分布測定装置として完成するには、さらに次のような点について検討する必要がある。

Giddings らが提案した単純な予測式が使える溶離液や装置壁材質を探索する必要がある。ポリスチレンラテックスについては、本報告でその適切な条件を求めることができたと考えられる。今後は他の種類の粒子でも同様な条件で良いかを検討する必要がある。

その他に、回転数の制御によって幅広い粒度分布を持つ粉体を短時間で測定する方法を開発することや、得られた検出器の吸光度の生データを粒度分布に変換するソフトウェアの開発を行なうことがあるが、Giddings らが提案した単

純な予測式が使える条件下では、これらに関する検討をほぼ終了しており、前述の検討課題が最も重要であると言える。

発表論文

本研究期間に公表した口頭発表

- 1) Mori, Yasushige: "Studies on Retention of Sub-micron Particles in Sedimentation Field-Flow Fractionation", *Fourth International Symposium on Field-Flow Fractionation*, 025 (1994).
- 2) 森 康維、原田雅浩、宮本慶一、宮田 望、田中幹也: "沈降場流動分画法による粒子径測定におけるコロイド相互作用の影響"、第32回粉体に関する討論会講演要旨集、141-145 (1994).
(1994年10月13日、つくば市にて発表)

本研究期間に公表した研究論文

- 3) Mori, Yasushige: "Retention Behavior of Colloidal Dispersions in Sedimentation Field-Flow Fractionation", *Adv. Colloid Inter. Sci.*, vol. 53, 129-140 (1994).
- 4) 森 康維、原田雅浩、宮本慶一、井上真司、鈴木幹彦、谷垣昌敬: "沈降場流動分画法による粒子径測定における溶離液の影響"、*粉体工学会誌*、32巻、9号 (1995). 掲載予定

定在衝撃波を利用したナノサイズ超微粒子分級・ 薄膜製造装置の開発

Development of Devices for Classification of Nano-size Particles and
Production of Thin Film Using a Standing Shock Wave

93105

代表研究者 金沢大学工学部 教授 金 岡 千嘉男 Chikao Kanaoka
共同研究者 金沢大学工学部 助教授 古 内 正 美 Masami Furuuchi

A supersonic impactor using a two-dimensional standing shock wave was devised for the classification of nano-size particles and the production of thin film from the classified particles. Collection efficiency of particles was measured for different particle size, nozzle shape, and dimension of the plate and generalized into a unique relationship using a single parameter. In order to discuss an optimal shape for producing a uniform thin film, deposition pattern and packing structure of collected particles were observed for different types of collection plates. A virtual impactor which is based on the same idea with the forgoing impactor and can classify particles suspended in gas into smaller and larger groups was also investigated into its possibility as a classifier of nano-size particles by numerically analyzing a super sonic flow. Results are summarized as follows :

- 1) Collection efficiency of particles was found to increase very steeply against particle size : much steeper than that for a conventional impactor operated under the atmospheric condition because of a sudden flow change at the shock wave. The smallest size of collected particles by the supersonic impactor was $0.02\mu\text{m}$ which is much smaller than that by the conventional one. Using Stokes number multiplied by a reciprocal of the clearance, most of collection efficiency for various conditions fell in a single relationship within the maximum error of $\pm 30\%$.
- 2) A thin layer of deposited particles with a randomly packed rigid structure was formed on the collection plate. It can be used as a green compact for the thin film, although there exists a little distribution in thickness which has a maximum around the stagnation point.
- 3) From a numerical analysis of a supersonic flow field around a rectangular duct, it was suggested that a supersonic virtual impactor can be used as a size classifier of nano-size particles.

研究目的

超微粒子は比表面積が非常に大きいので、バルク体にはない性質や機能を示すが、それらは粒子の純度はもとより粒径、分布にも依存する。したがって、新しい性質、機能を得るには均一径超微粒子の生成が極めて重要となる。気相合成法は、液相法に較べると高純度の微粒子が得られる反面、広い粒径分布を持つ。したがって、均一な超微粒子を得るには、分級などにより粒径を揃えなければならない。

また、気相生成超微粒子は一般に嵩高く、流動性もあまり良くないので、成形プロセスではそのハンドリングに問題があると言われている。したがって、合成、分級、成形等を一連のプロセスとして行うことができれば、これらの欠点を克服できるだけでなく超微粒子本来の性質や機能を失うことなく目的物を得ることができるはずである。

超音速場に障害物を挿入すると、障害物直前に定在衝撃波が形成され、気流の速度、方向が急激に変化する。このような流れ場では粒子は大きな慣性力を受けるので、その運動も衝撃波面の前後で急激に変化するが、その変化率は粒径により異なる。すなわち、粒子は分級される。一般に粒子速度は速く、流体抵抗は小さいほど粒子の分級能は向上する。すなわち微小粒子まで分級できる。通常分級機は大気圧下で運転され、しかも気流速度は音速を越えることはない。これに対し、減圧下で形成される衝撃波場では気流速度は超音速であり、気体粘度も大気圧下に較べかなり低い。しかも圧力が低くなるほどこの傾向は顕著となるので、従来型の分級機では不可能な10ナノメートル程度の超微粒子までの分級が可能である。さらに、分級後の超微粒子を適切な方法で板などに捕集、堆積させれば単分散超微粒子薄膜の形成も可能である。

超微粒子の気相合成は、低圧あるいは不活性雰囲気下で行われることが多いので、上述のような装置と組み合わせて使用すれば、生成粒子を大気中に取り出すことなく、分級、薄膜形成を一気に行うことが可能となる。

そこで、本研究では定在衝撃波場を利用したナノメートルオーダの超微粒子の分級と薄膜形成装置の開発を目指し、以下の研究を行う。

- 1) 衝撃波管内に置かれた形状の異なる各種の障害物近傍の流れを理論的に求め、超微粒子の分級、捕集に有効な衝撃波場を決定する。
- 2) 前項で得られた流れ場内での粒子の運動を解析し、衝撃波場の粒子分級、捕集特性を理論、実験の両面から調べる。
- 3) 以上の結果をもとにナノサイズ粒子の有効な分級、薄膜形成装置を製作し、分級性能、薄膜作製精度について実験的に検討する。

概要

本研究では、収縮拡大ノズルである2元ラバールノズルによって超音速流れ場を実現し、超音速流れ場を利用した微小粒子の分離の可能性を実験的に検討した。また、粒子径、ノズル形状、粒子捕集板寸法が異なる場合のデータを用いて、捕集効率を一般化した。平板状と凸体状の捕集板を用いたときの捕集板表面の粒子堆積状態を申請備品の光学顕微鏡および現有の電子顕微鏡で観察し、薄膜製造に適した捕集板形状を検討した。さらに、気流懸濁状態で、粒子を高速気流に伴って流れる小径粒子と低速側に回収される大径粒子に選別できる、いわゆるパーティクル・インパクト形式による超微粒子分級の可能性について、流れの数値解析による検討を現有のワークステーションにより行った。

以上の検討から得られた結果は以下のようにまとめられる。

- 1) 超音速流れ場を利用した分離装置を利用すると、従来の大気圧下で操作されるインパクトよりも、粒径に関する捕集効率曲線の立ち上がりが非常にシャープになった。また、クリアランスの逆数を乗じた修正ストークス数を用いると、スロート部に至るまでのノズル形状が同じものについて、捕集効率曲線がほぼひとつの関係に整理できた。本装置の最小50%捕集径は $0.02\mu\text{m}$ 程度であり、従来のインパクトの $0.1\mu\text{m}$ 程度と比べて大幅に向上した。
- 2) 捕集板形状による堆積状態の差異は少なかったが、いずれも捕集板中心付近を厚さ最大として層状にかつランダムに堆積していることが確認された。また、粒子の付着状態は強固であり、薄膜製造プロセスの予備充填体として十分に使用可能と考えられる。一樣厚さの薄膜製造を行う場合には、捕集面を気流に垂直な方向にスライドさせるなどの工夫が必要と考えられるが、本方法による薄膜形成の可能性が示された。
- 3) 物体周りの超音速流れ場の数値解析から、バーチャルインパクト形式の装置による超微粒子分級の可能性が示された。

今後の研究の見通し

現在検討中および今後検討を予定している項目は以下の通りである。

- 1) 現状で捕集可能な数10ナノメートルサイズの粒子よりもさらに微小な粒子を捕集可能にするため、現在、超音速ノズルの貯気槽圧を下げ、減圧による慣性効果の増大を期待する、いわゆる減圧インパクト形式の方法に検討を加えている。この方法は現有の装置にわずかな変更を加えるだけで実現できるので、すでに幾つかのデータを得ているが、減圧部への粒子供給時の均一分散手

法などに工夫が必要であり、このための検討を行っている。減圧形式の装置については、従来形式の装置データと比較検討し、減圧効果を明らかにすると同時に、ナノサイズ粒子の分離および分級を目指す。

- 2) 数値解析結果からバーチャル形式による超微粒子分級の可能性が示されたことを受け、バーチャル形式の分級装置の試作を行っている。現在までに、ノズル入口-開口部間の静圧分布測定、若干の分級実験を終了しているが、特に、開口部付近への粒子付着が問題となることが分かった。そこで、バーチャル形式の分級装置においては、今後、以下のような検討を行うことを計画している。

- ① 超音速場に置かれた開口率の異なる各種の障害物近傍の流れをマッハ数、開口部への流量を変えて理論的に求め、超微粒子の分級に有効な気流場を決定する。
- ② ①で得られた流れ場内での粒子運動を解析し、その粒子分級特性におよぼすマッハ数、障害物の大きさ、開口率、開口部への吸引流量の影響について理論、実験の両面から検討する。特に、開口部内壁への粒子沈着を最小限にする障害物大きさと開口率について検討する。
- ③ 以上の結果をもとにナノサイズ粒子のより有効な分級装置形状、方法を検討する。

- 3) 障害物上への捕集粒子による薄膜製造に関しては、引き続き、均一かつ強固な薄膜を形成するための障害物形状、流れ条件を理論と実験の両面から検討する。

発表論文

- 超音速流れを利用した超微粒子分級法の検討、1994年度粉体工学会秋期研究発表会講演論文集、pp.171-175 (1994)、金岡千嘉男、古内正美

中空状 β -SiC 粉末の分散による高性能熱電半導体の開発Development of High Efficiency Thermoelectric Semiconductor by Dispersing Hollow β -SiC Powders

93106

代表研究者 名古屋大学工学部 教授 河本 邦 仁 Kunihito Koumoto
 共同研究者 名古屋大学 講師 桑原 勝美 Katsumi Kuwabara
 共同研究者 名古屋大学 助手 徐 元 善 W. S. Seo

Porous β -SiC ceramics having various porosities were fabricated by sintering the mixture of very fine hollow particles and commercial powder, and their thermoelectric properties were analyzed in relation to their microstructure. Hollow particles completely collapsed during sintering and were consumed for the abnormal grain growth, and the sintered body composed of small and large grains showed bimodal grain size distributions. The decrease in both electrical and thermal conductivity with increasing porosity was successfully simulated by the percolation theory and their ratio, σ/κ , remained almost unchanged with the change in porosity. The maximum value of Seebeck coefficient for porous β -SiC was found in a bimodal structure with a suitable grain size distribution.

研究目的

地球生態系の存続を脅かす環境破壊が深刻な状況になってきているが、これは見方によれば人類のエネルギー消費形態と密接に関わる問題である。化石燃料の消費による二酸化炭素の大量排出は地球温暖化と直接結びついているし、副次的に生成する NO_x や SO_x は酸性雨の元凶となっている。したがって、将来の地球環境の安全とエネルギー資源確保の問題を考える際、原子力、太陽、水素などのクリーンエネルギーの利用を積極的に進展させる一方で、エネルギー利用効率の向上による化石燃料消費の低減を図るための技術開発も大変重要である。我々は、材料科学・技術の立場から熱回収・利用を通じてエネルギー利用効率の向上に貢献するため、熱電変換材料の開発研究を行ってきた。

炭化ケイ素セラミックスは、高温領域で耐熱性、耐食性などの優れた機械的な物性を持っており、また熱電変換効率も使用温度増加によって増加するため高温熱電変換材料として注目を浴びている。これまでの研究では、炭化ケイ素セラミックスの微細構造を制御して多孔質化するに従ってエネルギー変換能の向上ができたことと、実用化段階に重要な因子である熱衝撃抵抗の向上を示唆した。

本研究ではこれまで研究した結果を基礎として、中空状 β -SiC 微粒子を用いて炭化ケイ素セラミックスの微細構造を制御し、高温で使用可能な多孔質熱電変換素子の作製を目的とした。即ち、微細構造制御のため SiH_4 - CH_4 - H_2 系の CVD 法によってプリカーサーとしての中空状微粒子を合成した後、その微粒子を SiC マトリックスの中に均一に分散(マイクロポアーの分散)

させ、熱伝導率を下げるという方法を通して熱電素子の熱電能の向上を求めることを目的とする。

概要

1) 緒言

熱電変換システムの熱電発電効率は基本的に用いる素子(材料)の効率に掛かっている。変換効率向上のために、材料科学の立場からキャリア濃度の制御、固溶体を形成する重元素化合物半導体の利用、微細構造の制御、傾斜機能化などのさまざまな工夫がなされている。その中で本研究では合成した中空状 β -SiC粉末を、商業的粉末を使用した β -SiCマトリックス中に分散させ微気孔による熱伝導率の低下と共に中空状微粒子の消滅に伴う微細構造変化を通して熱電変換効率の向上を試みた。

2) 内容

① 中空状粉末の合成

H_2 - SiH_4 - CH_4 系混合ガスのCVD法により、 $H_2/(SiH_4+CH_4)=50$ 、 $SiH_4/(SiH_4+CH_4)=0.3$ 、総流量850ml/minとして1430°Cで中空状粉末の合成を行った。得られた粉末は600°C、3時間、空气中で熱処理してアモルファス状の遊離炭素を除去した。合成した粉末は平均粒径56nm、殻の厚み11nmの均一な粒径分布を持つ中空状 β -SiCであった。XRD測定結果、この粉末の格子定数は0.43596nmとして化学量論的 β -SiC値に一致した。積層欠陥密度は16.6%であった。

② 多孔質熱電素子の作製

積層欠陥が少ない市販高純度 β -SiC粉末(平均粒径0.85 μ m)に中空状微粒子を0~70vol%の範囲で均一に混合した後、静水加圧した成形体を N_2 雰囲気中で1800~2200°C、3h焼結して相対密度33~60%を持つ多孔質 β -SiCを作製した。2000°C一定温度で焼結した熱電素子の相対密度は中空状粉末のvol%が増加するに従って減少し、

最高70vol%添加で相対密度32.9%(比重1.06)の熱電素子が得られた。いずれの焼結体も熱電素子として十分な硬さを持つことが分かる。中空状微粒子の割合の増加と適切な焼結温度を設定すれば比重1.0以下の熱電素子の作製も可能だと考えられる。XRD測定結果、全試料の相は出発相である β 相そのままであった。

③ 熱電物性と微細構造の評価

ゼーベック係数、直流4端子法による導電率、レーザーフラッシュビーム法による熱伝導率を測定し、走査型電子顕微鏡または透過型電子顕微鏡による微細構造観察とXRDによる積層欠陥密度の計算を行った。焼結中に中空状微粒子は周りの巨大粒子に取り込まれて粒成長に寄与する一方、気孔の増加と共に平均粒子の増加があった。またその結果は導電率と熱伝導率にも直接反映され中空状粉末の添加量を増加するにつれて導電率と熱伝導率は減少した。導電率と熱伝導率のデータを導電体—絶縁体系のpercolation式に適用して見た場合、係数 t の値は1.95として2つ共にその式によく一致した。 t の値が通常より大きいのは、微細構造観察からも推測されるように巨大気孔の存在(即ち絶縁体の粒径の増加)がその原因になっていると考えられる。気孔率変化に対して導電率と熱伝導率の変化が同一式でfittingされることから性能指数 Z (熱電変換材料のエネルギー変換効率を表す指針として $Z = \sigma\alpha^2/\kappa$ で示される。ここで σ ; 導電率、 α ; ゼーベック係数、 κ ; 熱伝導率)を向上するためにはゼーベック係数(α)が最大になるように微細構造を制御する必要がある。様々な温度で気孔率変化によるゼーベック係数は温度が増加するほど増加する反面、気孔率が0.6の時、最大値を示した。ゼーベック係数の温度依存性はフォノンドラック効果として説明された。また、気孔率変化に対してゼーベック係数の最大値を持つことは異常粒成長した巨大粒子と定常成長した小さ

な粒子からなる bimodal 分布を持つ特殊な構造に起因することで説明できる。すなわち、ゼーベック係数が違う 2 つの巨大粒子と小さな粒子の割合によってゼーベック係数の増加と減少が可能である。本実験では微細構造制御によるゼーベック係数の増加を通して通常より 2 倍の性能指数の向上を実現させた。

今後の研究の見通し

小規模分散型のエネルギー源としての熱電発電の可能性は、基本的にエネルギー変換材料の開発にかかっている。また、高温ほど熱の利用効率が高くなることから高温熱電変換材料の開発が重要である。すでに開発されている熱電変換材料としては、中・低温用の Bi_2Te_3 系、 PbTe 系、 FeSi_2 系、また高温用の SiGe 系、 SiC 系などがあるが、いずれも性能指数が今一つ低いため一部宇宙用や非常用発電機などに利用されている程度である。しかし、最近になって材料のナノ・マイクロ構造が熱電変換特性を左右することが次第に認識され始め、 SiGe 系、多孔質 SiC

セラミックス、鉄シリサイドなどで高次構造制御による性能指数の向上が示され始めている。また、 Ru_2Si_3 系、 IrSi_3 系、 RuSb_2 系、 IrSb_3 系、 CoSb_3 系、 $\text{Re}_6\text{Te}_{15}$ 系、 Mo_6Te_8 系、 $\text{U}_3\text{Pt}_5\text{Bi}_4$ 系、 CeLaNi 系、 CePd 系、 CeInCu_2 などの新規候補材料の提案や、新しい概念に基づく材料開発なども行われるようになってきており、今後の見通しが大変明るくなってきた。

発表論文

- 1) W. S. Seo, K. Watari, and K. Koumoto, "Thermoelectric Conversion Efficiency of Porous SiC Improved by Microstructure Regulation", Proc. 12-th ICT, Edited by K. Matura, Yokohama, Japan (1993), PP175-180.
- 2) K. Koumoto, W. S. Seo, and C. H. Pai, "Nano/Micro Structure Design for Improving Thermoelectric Characteristics of Porous Silicon Carbide", Ceramics Transactions, Vol. 41, 53-64 (1994).

メカノケミカルプロセスにより得られる半導性酸化物微粒子を利用したガラス複合体に関する基礎的研究

The study on the Glass Composites using Semiconductive Oxide Fine Powders obtained by Mechano-Chemical Process.

93107

代表研究者 京都工芸繊維大学 工芸学部 助手 塩見治久 Haruhisa Shiomi

The SnO₂-glass composites with different particle dispersion have been prepared under various mixing conditions of the starting powder using semiconductive SnO₂ powder obtained by mechano-chemical process. The densification behavior and the electrical properties of the glass composites were discussed from quantitative analysis of the dispersion of SnO₂ particles in glass matrices.

The glass composite having more homogeneous particle dispersion densifies and shows a significant increase in the electrical conductivity (κ) and the temperature coefficient of resistance (TCR) at lower firing temperatures. However, in comparison among the densely sintered samples the κ becomes higher and the TCR approaches zero when the highly aggregated SnO₂ particles form networks in the glass matrix.

From the above experimental results, it is suggested that the electrical conduction in the present system will develop selectively through the limited conduction paths being formed by the mutual connections of SnO₂ particles or the quite highly populated areas of SnO₂ particles. Thus, the electrical properties of the glass composites largely depend on the degree of densification, the uniformity of the dispersion of SnO₂ particles in the glass matrix and hence the SnO₂ interparticle distances. Consequently, the κ of the glass composite will be controllable by controlling the spatial distribution of SnO₂ particles in the glass matrix. However, a constant TCR over a wide range of the κ can not be achieved only by the control of the particle dispersion of SnO₂ in the glass matrix because the TCR of the glass composite is variable according to the κ . Therefore, it will be desired to examine another influential factors determining the TCR of the glass composite such as a thermal expansion coefficient of the matrix glass in details and to control them for the achievement of a constant TCR independent of κ .

研究目的

ガラスマトリックス中に半導性微粒子が分散

するガラス複合体は、ハイブリッドIC厚膜抵抗体等の電子部品として一部工業的に実用化されており、将来的にも種々の応用分野の拡大が期

待される材料である。現在、工業的に実用化されている厚膜抵抗体は、主として RuO_2 或いはパイロクロア型 Ruthenate 複合酸化物を電気伝導成分として用いたガラス複合体である。これらの RuO_2 および Ruthenate 系ガラス複合体に付いては、1970年代より現在に至るまで、多くの研究者により電気的特性に及ぼすガラス粒子および半導性粒子の粒子径等の材料パラメーターや、構成成分の混合条件や焼成条件等のプロセスパラメーターの影響および電気伝導メカニズムに付いて検討され、ガラス複合体の電気的特性は微構造、特に、ガラスマトリックス中での半導性微粒子の分散状態に大きく影響を受ける事が報告されている。従って、的確な電気的特性の制御の為にはこの様な微構造の定量的な解析が不可欠である。しかし、ガラスマトリックス中での半導性微粒子の分散状態の評価は、従来より、顕微鏡等による観察結果から定性的に行われている場合が多く、粒子分散状態と電気的特性の関連性や、上記の材料およびプロセスパラメーターと粒子分散状態との関連性を定量的に検討した研究報告は非常に少ない。

また、本研究で対象とする、微量の Sb を固溶し半導体化した SnO_2 を用いたガラス複合体については、超高压送電用碍子用釉として工業的に実用化されている。筆者らは、以前の研究で、この SnO_2 -ガラス系釉中では、ガラスマトリックス中に半導性 SnO_2 微粒子が一部溶解する事により残存粒子近傍に低抵抗のガラス層を形成し、この低抵抗層が三次元的に連結する事により電気伝導経路が形成される事を報告している。しかし、上記 SnO_2 -ガラス系複合体を厚膜抵抗体等の電子部品へ応用する事を意図した研究の歴史は浅く、電気的特性の発現メカニズムに関する基礎的および系統的な研究は、上記の RuO_2 および Ruthenate 系ガラス複合体に比較して著しく遅れている。

そこで、本研究では、上記酸化スズ系ガラス複合体の電気的特性の発現メカニズムの解明に関する基礎的研究の一環として、電気伝導成分に SnO_2 と Sb_2O_3 の混合粉のボールミル処理時に起こるメカノケミカル反応を利用して得られる半導性微粒子を用いたガラス複合体の焼成温度に対する微構造の発達と電気伝導度の変化との関連性を検討する事を目的とした。具体的には、 SnO_2 粒子とガラス粒子の初期混合状態が異なる試料を種々の混合方法により調整し、緻密化挙動及び電気的特性の焼成温度依存性の違いを、各焼成試料破面の SEM 観察画面内での SnO_2 粒子の集合、連結状による画像解析により定量的に評価した結果を基に検討した。

概要

《実験》

酸化スズと酸化アンチモンの混合粉ボールミル処理時に起こるメカノケミカル反応を利用して得られる半導性微粒子を電気伝導成分としてガラス複合体を調製した。本研究では、ガラス粒子と酸化スズ粒子の混合状態がガラス複合体の緻密化挙動および電気的特性に及ぼす影響を検討するために、乳鉢、ボールミルおよびアトライターを用いて混合を行った。得られた混合粉をプレス成形した後、 700°C から 1100°C で焼成し、収縮率、空隙率、電気伝導度および抵抗温度係数を測定した。また、ガラスマトリックス中での酸化スズの分散状態の評価は以下のような手順で行った。各温度で焼成したガラス複合体の破面を HF 水溶液で処理する事によりガラス相を除去し、酸化スズ粒子が明確に識別できるようにした後、SEM 観察を行った。得られた SEM 観察像をイメージスキャナーを用いコンピューターに取り込んだ後、酸化スズ粒子が存在する部分を識別できるように二値化し、酸化スズ粒子が画面全体にしめる割合を算出した。

酸化スズ粒子の面積占有率の測定は、各試片60ヵ所について行い、平均値および変動係数を算出したガラスマトリックス中での酸化スズ粒子の分散状態の指標とした。

《結果》

本研究の結果は以下のように要約できる。

- (1) メカノケミカルプロセスにより調製された半導性酸化スズでは粒子の微細化に加えて、微細粒子の再凝集および機械的応力の作用による凝集粒子の稠密化が起これ、乳鉢混合ではこれらの凝集粒子が十分には解砕されず混合が不均一になる。そのため、ガラス複合体ではマトリックス中に酸化スズの大きな凝集粒子が点在した不均質な組織となる。一方、これらの酸化スズの凝集粒子は、ボールミルおよびアトライター混合では容易に解砕され乳鉢混合に比較して均質な混合状態になることが分かった。更に、アトライター混合では酸化スズ凝集粒子の解砕に加えてガラス粒子の微細化が進行しやすいことにより均質な混合が達成できることが分かった。以上の結果より、均質な混合を短時間で達成するためには、ガラス粒子の粉砕が効果的に起こる様な混合方法を採用すること、あるいは細かいガラス粒子を用いることが有効であることが分かる。
- (2) ガラス複合体の緻密化は、アトライター混合、ボールミル混合、乳鉢混合の順に低温で緻密化が進行する。本実験系における緻密化は、ガラス粒子の焼結・合体、溶融したガラスの酸化スズ粒子間隙への浸透に伴う緻密化領域の形成、ガラスの粘性流動によるこれらの緻密化領域の合体および酸化スズ粒子間にガラスが存在することにより発生する毛管力による酸化スズ粒子間距離の減少に伴うガラスの気孔内への再流出により進行する。従って、系の緻密化速度は、ガラス粒子の焼結性

および上記の緻密化領域およびこれらの緻密化領域で取り囲まれる気孔の大きさの影響を大きく受け、ガラス粒子の微細化が効果的に起こるアトライター混合の場合に、ガラス粒子の焼結性が向上するとともに、上記の緻密化領域およびそれらに取り囲まれる気孔の大きさが小さくなるために低温で緻密化が進行したと考えられる。

- (3) ガラス複合体の電気伝導度は、低温での焼成の場合には緻密化の程度の影響が大きくガラス粒子の粉砕が起こる様なアトライター混合の場合に、前述の様に緻密化が低温で進行するために電気伝導度が高く、抵抗温度係数がゼロに近くなることが分かった。また、焼成温度が高く十分に緻密化が進行した試料では、均一な粒子分散構造よりはむしろ酸化スズ粒子濃度が高い領域が網目状に連結した微構造を有するガラス複合体の方が電気伝導度が高く、抵抗温度係数がゼロに近づくことが分かった。以上より、本実験系では、高濃度に酸化スズ粒子が集合した領域が極めて接近することにより形成される限られた領域を通して電気伝導が起こると考えられる。従って、ガラスマトリックス中での酸化スズ粒子の分散構造を制御する事により電気伝導度は制御可能と考えられる。しかし、抵抗温度係数は、電気伝導度の変化に対応して変化するため、酸化スズ粒子の分散構造の制御だけでは広い抵抗範囲に渡りゼロに近づけることは困難である。従って、今後、広い抵抗範囲での抵抗温度係数を制御するためには、マトリックスガラスの組成など抵抗温度係数を支配する因子の系統的な検討が必要である。

今後の研究の見通し

本研究によって酸化スズ系ガラス複合体の電気的特性は、ガラスマトリックス中での酸化ス

ズの分散状態の影響を大きく受けることが分かった。しかし、本研究に於けるガラスマトリックス中での酸化スズ粒子の分散状態の評価は試片の破断面に於ける2次元的な評価である。実際にはガラス複合体の内部では2次元的な経路ではなく3次元的な経路を通して電気伝導が起こっていると考えられるために、今後、3次元的な粒子集合、連結構造の定量的な評価がより詳細な電気伝導組織の解明のためには必須となる。また、本実験で明らかになった様にガラスマトリックス中での酸化スズ粒子の分散状態が異なればガラス複合体の緻密化挙動が大きく異なる。しかし、本研究では、上記の緻密化挙動の違いにより生じるガラス複合体の気孔率あるいは気孔径分布の違いが電気的特性に及ぼす影響については明らかになっておらず今後の課題の一つと考えられる。

更に、本研究で対象とした様なガラス複合体では酸化スズ粒子の直接接触による電気伝導経路だけではなく酸化スズ粒子間のガラス相を介した電気伝導経路も形成されるものと考えられる。このようなガラス相を介した電気伝導のメカニズムについては不明な点が多く、マトリックスガラスと酸化スズの化学的な相互作用の検討も含め今後検討する予定である。

発表論文

- 1) Haruhisa Shiomi, Hideki Kobayashi, Takatoshi Kimura and Masahiko Nakamura: Effect of the Dispersion State of SnO₂ Particles in a Glass Matrix on the Densification Behavior and the Electrical Properties of SnO₂-Glass Composites., *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. (投稿中)
- 2) 小林秀紀、塩見治久、木村隆俊、中村雅彦：半導性酸化スズ粒子分散系ガラス複合体の電気的特性に及ぼす粒子分散状態の影響、日本セラミックス協会、1995年年会講演予稿集 p.149 (1995)
- 3) 後藤智久、塩見治久、小林秀紀、木村隆俊、中村雅彦：酸化スズ系ガラス複合体の微構造の定量的評価、日本セラミックス協会1995年秋季シンポジウムにて発表予定。

無機・有機複合微粒子の作成と濃厚分散系の構造形成

Methods for Preparing Inorganic-organic Composite Particles
and Ordering in Concentrated Dispersion

93110

代表研究者 筑波大学化学系 助教授 古澤邦夫 Kunio Furusawa

In preparing composite polymer particles including inorganic fine particles as the cores, surface treatments of the seed particles with the hydrophobic molecules, and electrostatic interaction between the inorganic core particle surface and capsulating polymers play important roles. Furthermore, a method for preparing organic-inorganic composite particles based on the heterocoagulation theory has been described. Finally, to prepare composite particles with multilayers comprised of usual latex ($2a=180-900\text{nm}$), $\text{NiO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles ($2a=20\text{nm}$), and polystyrene layer, based on heterocoagulation polymerization, the synthetic conditions have been investigated as the functions of pH in the medium and their particle size ratio. Regular heterocoagulates, which are made up of many magnetic particles regularly adhering to latex surface, were generated under the suitable medium conditions from these mixed suspensions. Encapsulation conditions of the heterocoagulates with polystyrene via emulsion polymerization were also examined. Encapsulation is promoted greatly by the existence of an adsorption layer of sodium oleate on the heterocoagulates. This made uniform composite particles with multilayers. The total sizes of composite particles with multilayers can be controlled freely by selecting latex particles with different sizes as the core.

研究目的

最近、材料の多様化、高付加価値化の観点から性質の異なる数種の高分子成分を一粒子の内部と外部に極在させた“core-shell”型複合分子ミクロスフェアや無機粒子を有機高分子で被覆した無機-有機複合微粒子分散系への期待が高まっている。とくに SiO_2 や TiO_2 粒子の周囲に高分子皮膜を被覆したり樹脂粒を付着させた複合粒子の研究は高分子材料の持つ柔軟性とセラミックスの硬さを同時に兼ね備えた新材料の誕生を可能にするので工業界からの期待も大きい。また、いろいろな機能性物質を一粒子内に包含

させたものは機能性微粒子として生・医学領域や電子情報分野などで熱い期待が寄せられている。

超微粒子のレベルで異種物質の無機粒子や有機粒子を結合させた複合微粒子を作成し、そのプロセスを解明していくことは粒子間相互作用の本質を知る上からも、また、材料の多様化・高付加価値の観点からも甚だ重要である。それはこれらの系が、高分子と無機粒子の性質を兼ね備えた新素材を誕生させる他、表面相互作用力に関する基礎的知識を提供するからである。

本研究では、特に、無機・有機複合微粒子製作プロセスで重要な役割をはたす粒子間近距離

相互作用の本質に関する基礎的研究を行うと共に、機能性材料の開発と密接に関係した濃厚分散系のOrder構造形成の機構についても検討する。

概要

1) 無機・有機複合ラテックスの合成

一般に、無機物質と有機物質の界面は親和性に乏しく、特に、微粒子分散系という大きな困難を伴う環境の中で両物質を結合させることには大きな困難を伴う。無機-有機複合ラテックスの誕生は両材質界面の親和性をいかにして高めるかの問題に尽きる。著者らはあらかじめ無機粒子の表面を別の両親媒性高分子で吸着処理し、高分子吸着層で覆われた無機粒子の表面にスチレン(St)やメチルメタクリレート(MMA)でカプセル化重合する方法でこの困難を克服した。この際、重要な条件は、無機粒子の表面にいかにして厚く、密な高分子吸着層を形成させるかの問題と、いかにしてカプセル化重合の途中、芯(核)粒子の分散・安定性を保持させるかの問題である。我々は無機粒子の表面をヒドロキシプロピルセルローズ(HPC)で吸着処理し、その粒子を芯にStやMMAをカプセル化重合する方法でこの困難を克服した。HPCの水溶液は温度を上昇させると沈殿を形成する、いわゆる下限臨界共溶温度(LCST)を有する系で、45~50°Cの範囲でLCSTを示す。また、HPCは多くのコロイド表面に高親和力で吸着し、特にそのLCST近傍で吸着処理すると、著しく高い吸着量を示す。さらにHPCをそのLCST近傍で吸着処理したSiO₂粒子を核にスチレンのカプセルを重合を行うと、生成されたポリスチレンによるカプセル化が効率よく進行し、生成した複合粒子の分散・安定性はポリスチレン単独系のそれとほとんど変わらないことがわかった。この様にLCSTで吸着処理したHPCの吸着層は無

機粒子を含む系での有機分子のカプセル化重合において両材質を接着させる介在作用を有することを見いだした。

2) 無機粒子と有機粒子から成るヘテロ凝集体の形成

粒子の大きさと電荷の符号が異なる無機粒子と有機粒子を適切な粒子数比で混合し、両粒子をヘテロ凝集させることによっても複合粒子が形成される。この方法で形成される複合粒子は、有(又は無)機性の小粒子が無(有)機粒子表面に粒状で付着している点で他の複合粒子と異なるが、合成操作が簡単で収率が高いなどの実用的利点を有する。また、ヘテロ凝集系に電解質を添加すると大粒子上に付着した小粒子の付着密度が増大して表面被覆率(θ)が1に近づく。一方、媒質中に水溶性高分子(例えばHPC)を添加すると、異種粒子間の付着親和力が弱められ、小粒子の付着量が添加高分子の濃度や分子量によって著しく変化することが解った。この様に系への電解質や高分子の添加は生成される複合粒子の有機成分と無機成分の含有率を調節するのに役立つ、いろいろな組成の複合粒子の調整に役立つことが解った。

3) 複層磁性ラテックスの合成

複合微粒子調整の最終的課題は、無機成分と有機成分の組成やそれらの局所的な存在位置を厳密に制御し、大きさとその分布を正確にコントロールする技術を開発することである。また、複合粒子からの機能性物質の着脱や溶出も複合粒子の機能を大幅に減少させることになる。我々はこれらの問題を総合的に解決する目的で、図1に示す合成プロセスに従って複層磁性ラテックスの合成を行った。まず、独立に調製した通常の高分子ラテックス(従来の合成技術の蓄積で粒子径や表面構造を大幅に変化させることができる)を核(芯)粒子に用い、磁性超微粒子(直径20~50nmのNiO·ZnO·Fe₂O₃)を従来と同

様のヘテロ凝集法でその周囲に付着させる。その後オレイン酸ナトリウムの吸着処理で表面を疎水化した後、ヒドロキシル基やカルボキシル基等の官能基を持つモノマーを少量含むスチレン系でカプセル化重合すると、その表面が高分子皮膜で覆われた安定な複層ラテックスが調製できることが解った。この方法を用いると、最終的な複層磁性ラテックスの大きさは最初に核として用いるラテックスの大きさの選択で大幅にコントロールすることができ、また、調製法の性格上、磁性粒子は複合粒子の外殻に分布しているため、それらの機能を効率よく外部に発揮することができる。又、表面のカルボキシル基やヒドロキシル基は酵素やタンパク質などの固定化に役立ち、バイオリクター用担体としても今後の応用が期待される。

4) Depletion 効果に基づく凝集と order 構造形成

最近粒子表面に全く吸着しないで溶液中に溶

存している高分子の分散性への影響が話題を読んでいる。溶存高分子の広がり方が分散粒子のそれに比べて余り小さくない場合、粒子同士が接近するとそのすき間に高分子が入り込めなため生ずる効果で“Depletion”効果と呼ばれる。著者らは Depletion 効果による凝集は濃厚分散系に起こりやすいこと、凝集は可逆的でルーズな order 構造を呈すること、凝集塊と共に単一粒子の共存を伴い、相分離現象を引き起こすなどの特徴を明らかにした。さらに、著者らは粒子表面に強い吸着層を形成する高分子を添加した場合でも、吸着飽和後に余剰高分子が溶液内に存在し、これが Depletion 効果を及ぼすことを実験的に示した。この研究は Depletion 効果が今まで理解されていた以上に広範囲で生じ、分散系の性質、特に order 構造形成に重要な役割を及ぼすことを明示するものである。

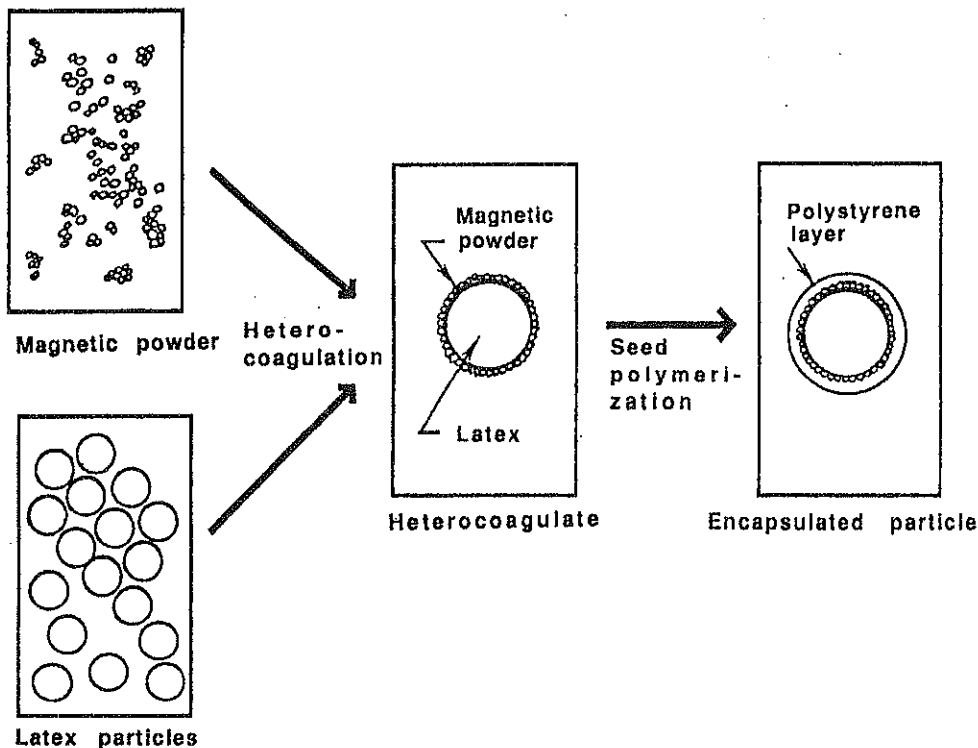


Fig.1 Schematic picture showing the process of synthesizing the multilayer composite particles.

今後の研究の見通し

ヘテロ凝集法による複合粒子調製法は操作が簡単で、収率がたかく、適応範囲が広いという利点を有する。我々は今まで有機、無機固体粒子の結合にヘテロ凝集法を応用してきたが、固体粒子と油滴(エマルション)の結合に適応すると、新しい展開が期待される。先ず、普通のラテックス分散液中にオクタノールのエマルションを導入するとエマルション上にラテックス粒子が付着し、オーダーを形成する。エマルション粒子上でのラテックス同士の結合力を強力にするためにカゼイン溶液を加え、さらにCaCl₂溶液を添加して結合を完全なものにする。その後、系の媒質を純水から50%エタノール溶液に変換するとオクタノールと媒質は相互溶解するため、必然的に粒子内部から油滴は溶出されて、中空のラテックス集合体(スーパーボール)が形成される。

エマルション滴を型板(template)に用いたラテックス集合体の形成は、既に当研究室において精力的に行われており、化粧品、食品、触媒化学などの分野でその応用が期待されている。

発表論文

- 1) ヘテロ凝集法およびカプセル化法による複層ラテックスの調製
古澤邦夫、永島一臣、安齋 誓、高分子論文集；
50, 337-342 (1993)
- 2) 高分子ラテックスと無機粉体からの複合粒子の調製
古澤邦夫、永島一臣、安齋 誓、高分子論文集；
50, 343-347 (1993)
- 3) Synthetic Process to Control the Total size and Component Distribution of Multilayer Magnetic Composite Particles
K. Furusawa, K. Nagashima and C. Anzai ;
Colloid & Polymer Science, 272, 1104-1110 (1994)
- 4) 磁性粒子とアニオン性ラテックスの複合化
古澤邦夫、ケミカル、39, 391-395 (1994)
- 5) Assembly of Latex Particles by using Emulsion Droplets as Templates, 1) Microstructured Hollow Spheres
O. D. Velev, K. Furusawa and K. Nagayama
(submitted to Langmuir)
- 6) Assembly of Latex Particles by using Emulsion Droplets as Templates, 2) Ball-like and Composite Aggregates
O. D. Velev, K. Furusawa and K. Nagayama
(submitted to Langmuir)

気相浸透法による金属・セラミックス傾斜機能材料の作製

Formation of gradient composites using a infiltration mechanism of chloride reduced particles

93115

代表研究者 名古屋大学 教授 中 村 正 秋 Masaaki Nakamura
 共同研究者 名古屋大学 助手 森 英 利 Hidetoshi Mori
 共同研究者 名古屋大学 助手 村 瀬 和 典 Kazuo Murase

The formation process of a compositional gradient mixture was studied to provide fundamental ideas for manufacturing functionally gradient materials, in which chloride reduced metallic particles were infiltrated within a ceramic packing. The experiment using nickel chloride and alumina packing proved that the mixtures formed well controlled compositional gradient profiles. The infiltration process was successively simulated with a filtration theory which allows the design of the optimal gradients. Attention has also been given to the control of designed gradients by using a multi-layer packing composed of different particle diameters. The mixing state of the mixture was evaluated with the quality of mixing derived by using information entropy theory. The mixing calculated from the nickel images observed under electron probe microanalysis proved that the infiltration method was able to fabricate compositional gradient mixtures with satisfactorily homogeneous mixing.

研究目的

傾斜機能材料は金属・セラミックス系をはじめとした複合材料の一つで、マイクロな組成がマクロスケールで変化した傾斜構造を持たせることによって複合材における不連続面を解消させ、使用環境に最も適した形に材料機能を分布させる、あるいは任意の材料機能を発現させるという発想の基に生まれた材料である。この組成あるいは組織を傾斜化する技術によれば、一様機能を追求してきた従来の材料技術では得られない機能の傾斜化が可能となり、またどの部分においても均質な箇所はなく、これまでに複合化を指向してきたハイブリッド材料技術や複合材料技術が組織の一様性をマクロでみた場合に均

質であるのとは対照的で、いわば不均質材とも言えるものである。

傾斜機能材料の作製技術としては、CVDやVDのように原子あるいは分子レベル組成を徐々に変化させて積層する方法から、従来の粉体成形プロセスに基づいた技術の適用まで、目的とする材料の組み合わせや傾斜させる機能あるいは傾斜させる領域のサイズに応じて広く研究がすすめられるようになってきた。しかし傾斜複合材料に求められる機能も非常に多岐にわたるため、その開発には各目的に応じてマイクロおよびマクロな構造制御を中心とした材料設計技術を確立してゆかねばならず、またこれを行なうためには基礎的な観点から検討すべき問題点も多い。

本研究では超微粒子を利用した気相浸透法に

よる金属・セラミックス二成分系傾斜機能材料の作製プロセスの開発を目的とした。すなわち、気相反応により生成した金属超微粒子を一次粒子が超微粒子であるセラミックス粒子充填層内へ拡散浸透させ、浸透層内での微粒子の組成割合を任意に制御できる技術手法を確立し、化学工学的見地よりそのプロセスを解析することを主たる目的としている。この方法によれば、一様組成のセラミックス基材内に金属成分が連続分布した傾斜組成体の作製が可能となる。従来の粉末成形技術を利用した方法では、任意の組成割合に混合した粉末層を積層するために、積層間における不連続性が焼結体における割れ等の欠陥の原因になることが問題となっている。そのため如何に薄く積層するかが技術的開発の焦点となっているが、気相浸透法では一成分が連続分布で存在するため、焼結体における割れなどの欠陥の問題は解消することができる。また超微粒子の利用により焼結性の向上も期待され、従来のCIPやHIP等の加圧操作が不要となり、プロセスの簡略化も可能となる。さらに二成分系の焼結で問題となる焼結挙動のバランスも改善され、プロセスの適用可能な材料系の範囲も広がることを期待できる。

一方作製された傾斜機能材料の材料としての評価は、一般的な材料試験結果とマイクロ構造の形態学的特徴との考察によって評価されることが多いが、各成分の分散状態に対する定量的な考察についてはほとんど行なわれていないのが現状である。本研究では、作製した傾斜組成体の各断面における分散状態をエントロピーから定義した混合度で評価する手法を提案し、プロセスとの関係についても考察した。

概 要

本研究では金属・セラミックス系傾斜組成材料の作製を気相浸透法により行なうプロセスの

開発を、代表的な材料系としてニッケル・アルミナ系傾斜機能材料をとりあげて考察した。気相浸透させる微粒子としては、その生成過程がブラウン凝集理論などより推定が可能で、しかも比較的低温でも反応性に富む金属塩化物から水素還元により発生させることを条件に選定し、熱力学的考察により蒸発後の気相水素還元が可能な塩化ニッケルを使用することとした。一方の浸透充填層としては、耐熱材として多用されているアルミナを使用した。アルミナは一次粒子が超微粒子の高純度アルミナを使用し、造粒によって所望の径に調整して充填層を作製した。この材料系ではニッケル粒子の超微粒子効果によってその焼結温度が低下し、アルミナの焼結挙動に応じた焼結操作条件で二成分複合系の焼結がバランスよく進行し、割れや反りなどの欠陥のない焼結が得られることを既に予備実験により確かめている。

気相浸透装置は、金属微粒子発生部と浸透部を直列に炉内に配した構造を有している。ニッケル超微粒子は、温度制御した蒸発管内で塩化ニッケルを蒸発し、これをノズル型反応器へ導入して水素と気相還元反応させて発生させる。そして二次凝集が進行しない程度下流に設置したアルミナ層内に浸透させ、傾斜組成体が作製される。ノズル型反応器で作成されるニッケル超微粒子については、その生成機構がブラウン凝集理論に従い、ポピュレーションバランスにより径が推定できることを確かめている。本実験においては、傾斜組成体試験片として直径20 mm、厚さ5 mmを目標とした。

得られた傾斜組成体は一軸成形後に焼結操作を行ない、切削・研磨処理の後SEM断面観察に供し、さらにEPMAにより各組成の面分析を行ない、画像解析装置により傾斜組成分布の解析および金属成分の分散状態を定量した。浸透理論より傾斜組成分布が生成超微粒子と充填

層粒子径の比に依存することが予測されており、アルミナ造粒径を変化させた試験片およびアルミナ造粒径を変化させた充填層を積層した試験片を作製し、浸透理論の妥当性を検討した。

また傾斜機能材料の性能試験についてはその体系作りが現在行なわれているが、傾斜機能の制御に関与すると考えられる各成分の分散状態に対する評価はほとんど行なわれていないのが現状である。すなわち現在のところ材料としての評価試験結果とマイクロ構造の形態学的特徴との関係について論じられることが多い。そこで、本研究では各成分の分散状態を定量的に評価できる指標をエントロピーの概念から与え、各プロセスによる指標の相違が比較できる評価方法の提案を行なった。

以上一連の研究により、浸透理論を基にした任意組成分布と良好な分散状態を得るための気相浸透プロセスの基本的な設計指針を得ることができた。

今後の研究の見通し

本研究では、金属塩化物の水素還元で生成される金属微粒子をセラミックス粒子層内に浸透濾過させて傾斜組成体を作製するプロセスについて、代表的な材料系としてニッケル／アルミナ系をとりあげて検討し、以下の結果を得た。

(1) 外熱式ノズル型反応器で、水素過剰下で生成されるニッケル微粒子の一次径はブラウン凝集モデルにより推定することができ、塩化ニッケル蒸気濃度とノズル吹き出し速度によって一次径の制御が可能であることが確認された。

(2) 生成される金属ニッケルは超微粒子であるため、その効果により焼結温度が低下し、アルミナの焼結特性に応じた焼結操作によって割れや反りなどの欠陥のないニッケル／アルミナ傾斜組成体を作製することができた。またニッケル成分の傾斜組成分布は、アルミナ層内で捕集されたニッケル粒子によるさえぎり効果が捕集を支配するとした濾過モデルによって推定することができ、ニッケル粒子径とアルミナ粒子径の比によって組成分布を任意に制御できることを示した。

(3) 作製された傾斜組成体内の任意深さ位置における二成分の分散状態を、観測される成分と領域に関する相互エントロピーを利用して導かれる混合度を用いて定量的に評価した。その結果、本報の気相浸透法で作製した傾斜組成体におけるニッケルとアルミナ成分の分散状態は極めて良好であることが確認された。

上記の知見より、種々な金属微粒子の発生方法を各粒子の特性に応じて考案すれば、本報の気相浸透プロセスに多少の改良を加えることにより、広範囲な材料系に対しても組成が連続的に傾斜した組成体を作製することが可能となる。

また本研究では、超微粒子の利用によりアルミナニッケル系のような焼結特性の異なる複合材料系においても、無加圧で焼結可能であることが示された。焼結操作により割れや反りなどのマクロな欠陥は観察されなかったが、ミクロな組織の観察やその特性に及ぼす操作条件との関係については、現在詳細な検討を続けているところである。

微粉粒子を含む固気混相衝突噴流とその応用に関する研究

A Study on Behaviour of Gas-Solid Two-Phase Impinging Jet

93116

代表研究者 三重大学工学部機械工学科 教授 社河内 敏彦 Toshihiko Shakouchi

共同研究者 (当時) 三重大学大学院生 安田 光博 Mitsuhiro Yasuda

共同研究者 (当時) 三重大学大学院生 小田木 克明 Katsuaki Odagi

In order to produce fine solid particles, gas-solid two-phase impinging jet is used often. It is very important to produce fine solid particles of order of μm or sub- μm efficiently, because various kind of materials, fine ceramics, toner for copy machine, superconducting material, medical supplies, and others, are made from powder. But, the efficiency of the crushing method by gas-solid two-phase impinging jet is not enough.

This is a basic study for behavior of fine solid particles in gas-solid two-phase jet and the diffusion of fine solid particles in a round gas-solid two-phase jet and the control of the diffusion of fine solid particles by coaxial annular jet were examined.

Further examination for the behavior of fine solid particles in gas-solid two-phase impinging jet is needed.

研究目的

微粉粒子を含む固気混相衝突噴流は、微粉粒子を粉砕する手段の一つとして広く使用されているばかりでなく、局所熱伝達を大幅に向上させる手段としてその使用が考えられている。

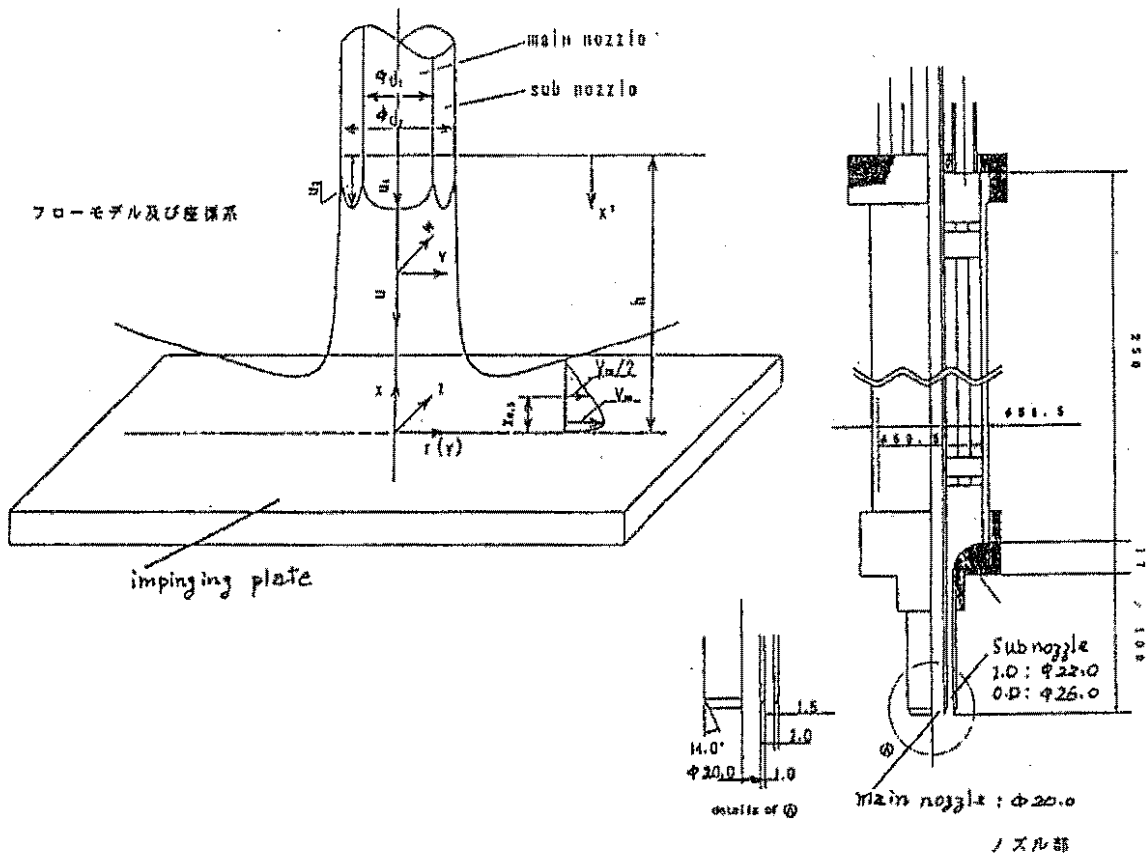
近年、ファインセラミックス、複写機用トナー、超伝導材料等に代表される先端的な工業用材料、および医薬・農薬品等の多くが微粉粒子の形態をとり、 μm あるいはsub- μm orderの微粉粒子を効率よく製造(粉砕、分級)することは極めて重要な技術となっている。

しかしながら、上記衝突粉砕の粉砕効率が悪く、省エネルギーの観点からしても改善する必要がある。さらに、衝突粉砕における微粉粒子の挙動、粉砕のメカニズムの詳細などは明らかにされていない。

本研究では、衝突粉砕における基礎的な研究として微粉粒子の挙動、粉砕のメカニズムを明らかにするため、衝突噴流及び粒子の挙動を数値解析(有限体積法、 $k-\epsilon$ 乱流モデル、など)、および流れの可視化・画像解析などから明らかにする。

さらに、粉砕効率を向上させる方法の一つとして、微粉粒子を含む固気混相円形衝突噴流の流動特性(噴流、微粉粒子の広がり、流速、乱流値、など)を環状副噴流を使って制御することを試みる(付図参照)。

この際、主噴流と副噴流の速度比 U_2/U_1 を変化させることにより、微粉粒子の拡散の様子、平板への衝突角度等を制御することができ、微粉粒子の粉砕効率の向上が期待される。



概要

1. まえがき

固気混相円形噴流中における微粉粒子の流動状態を明らかにすることは、微粉粒子のジェット粉砕、微粉炭燃焼、ジェットスプレー・エアロゾル(液滴、噴霧)、などの基礎的な研究に関連し、重要である。そのため、従来、多くの研究⁽¹⁾⁽²⁾がみられる。さて、気流中における微粉粒子の拡散を制御することは、上記事象の性能改善などに関連し重要であるが、これについては、十分な研究がなされているとはいえない。本研究は、固気混相円形自由噴流、衝突噴流(以後、主噴流と呼ぶ)、および微粉粒子の拡散を、同軸環状副噴流(以後、副噴流と呼ぶ)を使って制御することを目的としている。流れの数値解析は、Navier-Stokes式、連続式、 $k-\epsilon$ 乱流モデルを有限差分法を用いて解き、微粉粒子が流

れに与える影響は、two-way methodにより考慮した。また、乱流成分はランダムシミュレーションにより評価した。その結果、副噴流により主噴流、および微粉粒子の拡散が制限できること、主噴流に対する副噴流の速度比と流動状態、拡散の関係などが明らかにされた。

固気混相円形衝突噴流中における微粉粒子の拡散の制限については、現在検討中である。

2. 計算条件および方法

図1に、フローモデルと使用した記号の一部を示す。噴流(空気)は、直径 $d_1=10\text{mm}$ のメインノズルから速度 $u_1=40\text{m/s}$ で、また直径 $d_2=16\text{mm}$ の同軸環状サブノズルから主噴流の流動特性を制御する目的のため、速度 u_2 で静止空間中に噴出される。流れ場は軸対称で、噴流軸方向 $z/d_1=0\sim 20.1$ 、半径方向 $r/d_1=0\sim 50$ の計算領域を 169×79 に不等格子分割し計算に供した。メインノズル出口から直径 $d^p=100, 50, 20, 10\mu\text{m}$

の球形粒子(ガラスビーズ、密度： $\rho^p=2600\text{kg}/\text{m}^3$)を空気噴流とともに噴出させた。噴出位置は、メインノズルの断面を円周方向に20分割、半径方向に10分割した要素とした。噴出粒子数は、噴出位置1箇所につき、 $d^p=100\mu\text{m}$ の場合10個、 $50、20\mu\text{m}$ の場合15個、 $10\mu\text{m}$ の場合20個とし、それらで粒子の運動を代表させた。噴出粒子の噴流に対する質量割合、すなわち質量比は $m=0.66$ とした。また、速度比は $u_2/u_1=0$ (主噴流のみ)、1.0、1.5とした。

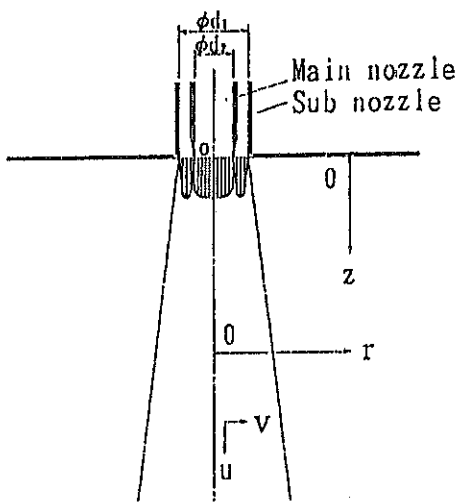


Fig. 1 Flow Model

2.1 気相の計算法

k-εモデルを用いた軸対称の気相の流れ場を記述する基礎方程式は、定常、非圧縮性を仮定し、一般従属変数 ϕ とすると、

$$\frac{\partial}{\partial z} \left\{ r(\bar{u}^a \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z}) \right\} + \frac{\partial}{\partial r} \left\{ r(\bar{v}^a \phi - \Gamma \frac{\partial \phi}{\partial r}) \right\} = S_\phi + S_\phi^p \dots \dots \dots (1)$$

表1に、各 ϕ に対する Γ 、 S_ϕ 、 S_ϕ^p を示す。ここで、 ν : 動粘性係数、 ν_t : 渦動粘性係数、 A^p : 粒子の断面積、 N^p : 単位時間当たりの粒子数、 Γ : 拡散係数、 S_ϕ : 生成項、 S_ϕ^p : 粒子が気相に与える影響を表す生成項。本研究では、ある流れ場のもとで粒子の飛行軌跡を求め、粒子がセルに流入、流出したときの運動量の差を計算す

ることから S_u^p 、 S_v^p を求めた。ノズル出口の境界条件としてz方向の気相の速度 \bar{u}^a とkの実験値を与え、解法にはSIMPLE法を採用した。

2.2 粒子の飛行軌跡の計算法

単一球形粒子の運動方程式は、 $\rho^a \ll \rho^p$ 、 $\mu \ll 1$ のとき、圧力項、バセット項等は省略され、次式となる。

$$m^p \frac{du_x^p}{dt} = C_d \frac{\pi d^{p2}}{8} \rho^a (u_x^a - u_x^p) |u_x^a - u_x^p| \quad (2)$$

$$m^p \frac{du_y^p}{dt} = C_d \frac{\pi d^{p2}}{8} \rho^a (u_y^a - u_y^p) |u_y^a - u_y^p| \quad (3)$$

$$m^p \frac{du_z^p}{dt} = C_d \frac{\pi d^{p2}}{8} \rho^a (u_z^a - u_z^p) |u_z^a - u_z^p| + mg(1 - \frac{\rho^a}{\rho^p}) \dots \dots \dots (4)$$

$$C_d = \frac{24}{Re} (Re < 1), = \frac{24}{Re} (1 + \frac{Re^{2/3}}{6}) (Re \ge 1) \quad (5)$$

$$U = \sqrt{(u_x^p - u_x^a)^2 + (u_y^p - u_y^a)^2 + (u_z^p - u_z^a)^2} \dots \quad (6)$$

ここで、 $Re(Ud^p/\nu^a)$ はレイノルズ数である。気相の瞬時速度は

$$u_x^a = \bar{u}_x^a + u_x^{\dot{a}}, \quad u_y^a = \bar{u}_y^a + u_y^{\dot{a}}, \quad u_z^a = \bar{u}_z^a + u_z^{\dot{a}} \quad (7)$$

ここで \bar{u}_x^a 、 \bar{u}_y^a 、 \bar{u}_z^a : 時間平均速度成分、 $u_x^{\dot{a}}$ 、 $u_y^{\dot{a}}$ 、 $u_z^{\dot{a}}$: 変動速度成分、時間平均速度成分は前述の方法から求められる。変動速度成分は、等方性乱流の仮定から、ある空間における気相の乱流強度を

$$|u_x^{\dot{a}}| = |u_y^{\dot{a}}| = |u_z^{\dot{a}}| = \sqrt{(2/3) \cdot k} \dots \dots (8)$$

3. 結果と考察

3.1 粒子の飛行軌跡

図2に、一例として $d^p=10\mu\text{m}$ の粒子が $u_2/u_1=0$ で、ノズル出口で円周方向に20分割した要素の $r/d_1=0.025、0.175、0.325、0.475$ からそれぞれ10個噴出するときの飛行軌跡を示す。図2には、斜めから見た粒子の拡散の様子、 $z/d_1=20、40$ の断面、およびyz面での様子が示されている。粒子は下流に行くにつれ半径方向に拡散

Table 1 ϕ - Γ , S_ϕ , S_ϕ^p

ϕ	Γ	S_ϕ	S_ϕ^p
1	-	0	0
$\overline{u^a}$	$\nu + \nu_t$	$-r \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} r \Gamma \frac{\partial \overline{u^a}}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial r} r \Gamma \frac{\partial \overline{u^a}}{\partial z}$	$\overline{S_u^p}$
$\overline{v^a}$	$\nu + \nu_t$	$-r \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial z} r \Gamma \frac{\partial \overline{u^a}}{\partial r} + \frac{\partial}{\partial r} r \Gamma \frac{\partial \overline{u^a}}{\partial r} - 2\Gamma \frac{\overline{v^a}}{r}$	$\overline{S_v^p}$
k	$\frac{\nu + \nu_t}{\sigma_k}$	$r(G - \epsilon)$	$\overline{u^a S_u^p} + \overline{v^a S_v^p}$ $-\overline{u^a S_u^p} - \overline{v^a S_v^p}$
ϵ	$\frac{\nu + \nu_t}{\sigma_\epsilon}$	$r \frac{\epsilon}{k} (C_1 G - C_2 \epsilon)$	$C_3 S_k^p \frac{\epsilon}{k}$

$\nu_t = C_u \frac{k^2}{\epsilon}$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\epsilon = 1.3$, $C_u = 0.09$, $C_1 = 1.55$, $C_2 = 2.0$, $C_3 = 1.1$
 $G = \nu_t \{ 2 [(\frac{\partial \overline{u^a}}{\partial z})^2 + (\frac{\partial \overline{v^a}}{\partial r})^2] + (\frac{\partial \overline{u^a}}{\partial r} + \frac{\partial \overline{v^a}}{\partial z})^2 + 2 (\frac{\overline{v^a}}{r})^2 \}$
 $S_u^p = \Sigma N^p \frac{A^p}{2} \int_{t_{in}}^{t_{out}} C_{pr} (u^a - u^p) |u^a - u^p| dt$, $S_v^p = \Sigma N^p \frac{A^p}{2} \int_{t_{in}}^{t_{out}} C_{pr} (v^a - v^p) |v^a - v^p| dt$

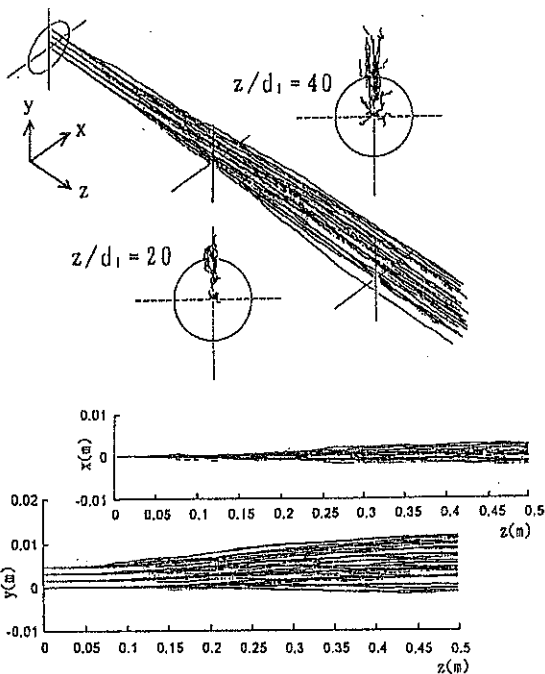


Fig. 2 Flying Path ($u_2/u_1=0$, $d^p=10\mu\text{m}$)

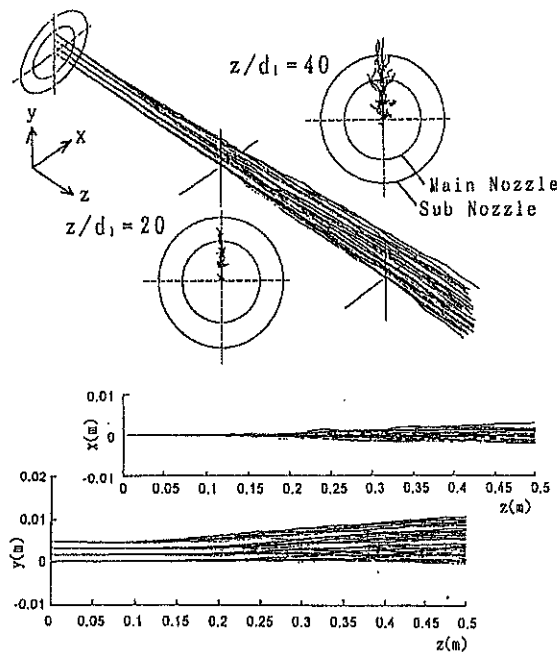


Fig. 3 Flying Path ($u_2/u_1=1.5$, $d^p=10\mu\text{m}$)

している本研究の場合、粒子密度が比較的大きいので半径方向への拡散があまり大きくない、また粒径が大きくなると慣性力が大きくなる結果、半径方向への拡散が小さくなる。

図3に、 $u_2/u_1=1.5$ の結果を示す。半径方向への粒子の拡散は $u_2/u_1=0$ の場合より小さくなるが、速度比の影響をあまり強く受けにくいことが知れる。

3.2 中心線流速

図4(a)に、単相空気噴流(図中、二点鎖線)、および $d^p=100, 50, 20, 10\mu\text{m}$ の粒子を含む固気混相噴流($m=0.66$)が、 $u_2/u_1=0$ で噴出するときの中心線流速 u_c/u_{c0} を示す。 u_c/u_{c0} は、 $z/d_1 \leq 6 \sim 7$ ではあまり減衰しないが、その後急速に減衰する。その減衰率は、 d^p とともに減少するが、 $d^p=20, 10\mu\text{m}$ では様相を異にする。

図4(b)、(c)に、それぞれ $u_2/u_1=1.0, 1.5$ の結果を示す。中心線流速は、速度比の影響を強く受け、速度比が大きくなるとその減衰率が小さくなるとともに単相空気噴流のそれに近づく。

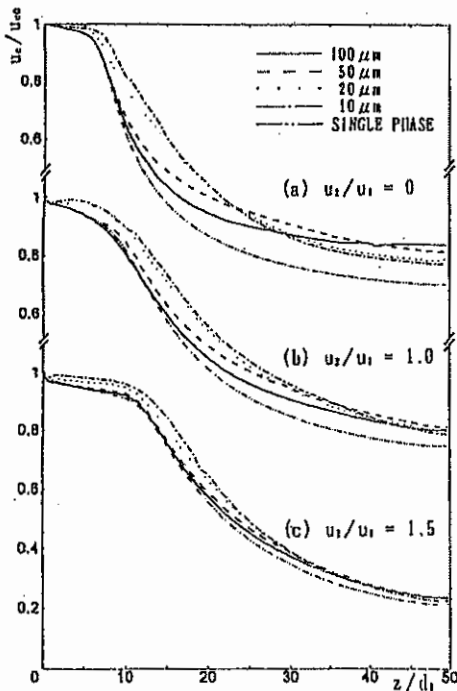


Fig. 4 Center Line Velocity

3.3 速度分布

図5に、単相空気噴流(図中、二点鎖線)、および $d^p=100, 50, 20, 10\mu\text{m}$ の粒子を含む固気混相噴流($m=0.66$)が、 $u_2/u_1=0$ で噴出するときの気流の速度分布 u/u_{c0} を示す。流れは軸対称なので、 r の正の領域のみが記されている。固気混相噴流の速度は、いずれの場合も粒子の影響を受ける噴流内側で単相空気噴流のそれよ

り大きくなる。また、 $z/d_1 \leq 20\mu\text{m}$ では d^p が小さいほど大きな速度となる。速度分布が粒子の影響を受ける半径方向の距離 r/d_1 は、 $z/d_1=10, 20, 40$ でそれぞれ $r/d_1=0.8, 1.7, 3.5$ と下流方向に増大する。

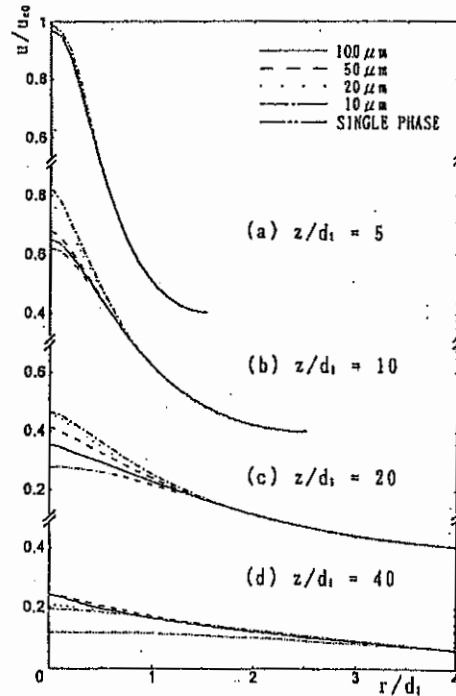


Fig. 5 Velocity Profiles ($u_2/u_1=0$)

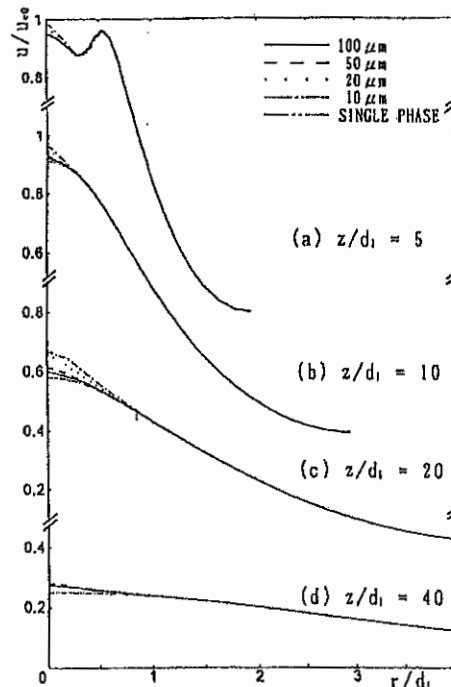


Fig. 6 Velocity Profiles ($u_2/u_1=1.5$)

図6に、 $u_2/u_1=1.5$ の結果を示す。速度分布形は、副噴流の影響を強く受けいずれの断面においても $u_2/u_1=0$ の場合のそれより大きい。粒子の影響は $u_2/u_1=0$ の場合ほど大きくない。 r'/d_1 は、 $z/d_1=10, 20, 40$ でそれぞれ0.3、0.8、0.8となる。また、 $u_2/u_1=1.0$ の場合には、 $u_2/u_1=0$ と1.5の分布形の中間のそれとなった。

3.4 衝突噴流

図7、8に、固気混相円形噴流 ($m=0.05$) が平板に衝突するときの固体粒子の飛行軌跡の計算例を示す。ノズル-衝突板距離は $h/d_1=4$ で、図7は $u_2/u_1=0$ (主噴流のみ) の結果を、図8は $u_2/u_1=1.5$ の結果を示す。図中(a)~(c)は、それ

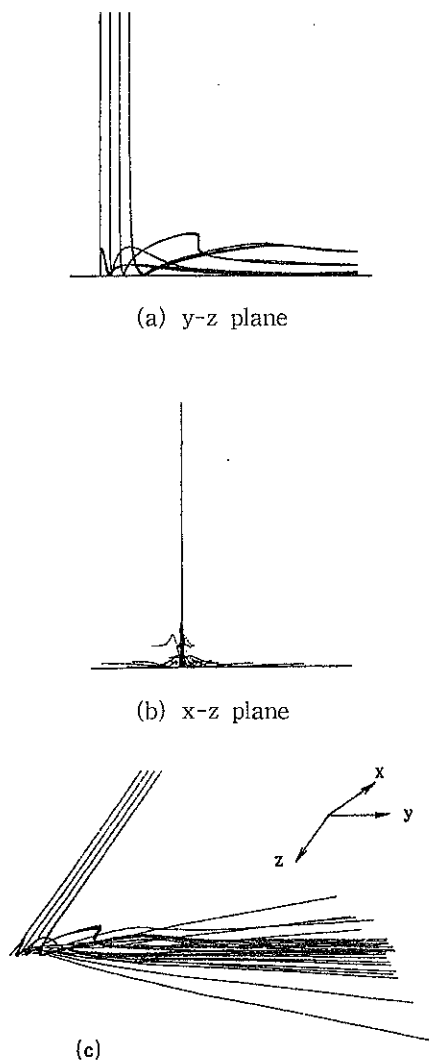


Fig. 7 Flying Path (Impinging Jet, $u_2/u_1=0$)

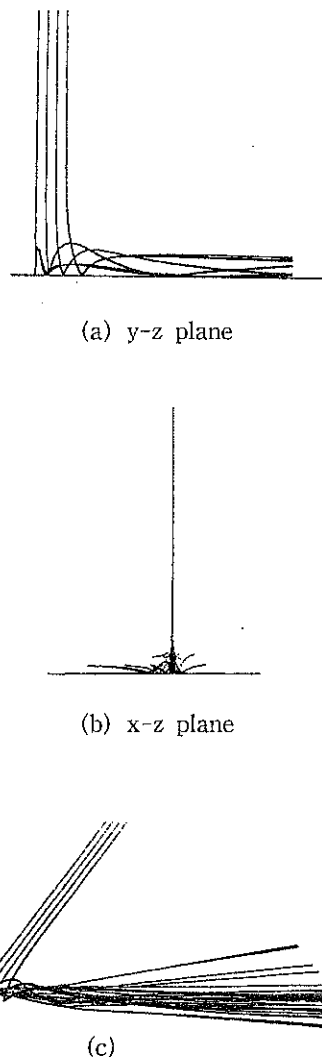


Fig. 8 Flying Path (Impinging Jet, $u_2/u_1=1.5$)

ぞれ y-z 面、x-z 面、および斜めから見た結果である。粒子径は $d^p=10\mu\text{m}$ で、ノズル出口の $r/d_1=0.025, 0.175, 0.325, 0.475$ の位置からの10個の粒子の飛行軌跡が示されている。これらの結果は、上記と同様の計算法により算出された。副噴流の使用 ($u_2/u_1=1.5$) により、粒子の平板への衝突の様子が異なることが分かる。

副噴流の使用(速度比)が粒子の拡散に及ぼす影響については、 $d^p, \rho^p, h/d_1, u_2/u_1, m$ などを変えた計算結果により、現在、検討中である。

4. 結 論

固気混相円形主噴流の同軸環状副噴流による

制御について検討した。

- (1) 微粉粒子の飛行軌跡、拡散の様子を示した。速度比の増加とともに半径方向への拡散は小さくなる。
- (2) 中心線流速は、速度比の影響を強く受け、速度比が大きくなるとその減衰率が小さくなるとともに単相空気噴流のそれに近づく。
- (3) 固気混相噴流の速度は、粒子の影響を受ける噴流内側で単相空気噴流のそれより大きく、噴流外側ではほぼ等しくなる。 r/d_1 は、速度比の影響を強く受ける。副噴流を使用することにより固気混相円形主噴流の流動特性、および微粉粒子の拡散を制御することができる。粒子密度、質量比、噴流速度などが異なる場合、粒径分布を有する場合、および実験による検証、などが今後の検討課題である。

なお、固気混相円形衝突噴流における微粉粒子の拡散の制御については現在検討中である。

今後の研究の見通し

固気混相衝突噴流の挙動についてさらに数値解析を進めるとともに、実験的な研究（実験装置は製作済みで、現在、等速吸引法による流れ場の粒子濃度、粒径分布の測定などをおこなっている）により数値解析の妥当性を検討する。

参考文献

1. Neti, S. & Mohamed, O. E. E., Int J. Heat & Fluid Flow, 11-3 (1990), p. 201.
2. 湯・他2名, 機論(B), 60-572 (1994), p. 1152.
3. Sun, T. Y., et al., Trans. ASME, J. Heat Transfer, 108 (1986), p. 951.
4. Modarress, D., et al., Proc. of AIAA/ASME 3rd Joint Thermophysics, Fluids, Plasma & Heat Transfer Conference (1982), p. 1.

発表論文

近日中に発表の予定である。

粉体振動層を対象として離散要素法による粉体の 設計モデルの提案

Proposal of modeling of vibrating bed of powder with distinct
element method

93117

代表研究者 東京工業大学理学部 助手 田口善弘 Yoshihiro Taguchi

We have investigated vibrating bed of powder using distinct element method. We found strong analogy between vibrating bed of powder and fluid turbulence, i.e., 'Energy Spectrum' shows $k^{-5/3}$ law (k is wave number) which Kolmogorov proposed to characterize fluid turbulence, and velocity distribution function, as fluid turbulence, strongly deviate from Gaussian distribution, although velocity distribution functions should obey Gaussian if thermal equilibrium state is achieved. Furthermore, we proposed theoretical explanation why velocity distribution function deviate from Gaussian velocity distribution functions. In this theory, we assume that each particle in granular matter forms clusters with various sizes. By assuming actual size distribution functions, we succeeded in explaining the deviation from Gaussian velocity distribution. The appearance of $k^{-5/3}$ spectrum is explained by the analogy to Kolmogorov's picture where energy cascades from low wave number to high wave number.

研究目的

粉体の動的な振る舞いは非常に多彩であり、いまだ解明されていない部分が多い。一方で、粉体は機械工学、化学工学、材料工学、農業工学、土木工学など、工学の広い分野で物質の主要な形態として取り扱われている。工学的な応用という観点から、粉体と同様な立場にあるものに、流体力学がある。流体も粉体と同様に、非常に広い分野において、工学的に応用されている。流体力学と粉体の工学的な応用の現状を比較するに、流体はかなり高度な予測、設計、制御が可能である。例えば、実際に、製品を作る前に小さいスケールの模型を造り、実験を行うことにより(風洞など)、実際に製品が完成し

た時の流体力学的特質を予測することができる。最近では数値的にこれを行う数値風洞なども提案され、流体力学は乱流のような難しい問題を除けば、工学的には完成されたものとなっている。

これに対し、粉体工学は予測、設計、制御と言う観点からは流体力学から大きく立ち遅れている。この主な原因は、流体力学にはNavier-Stokes方程式という確立された基礎方程式があるのに対し、粉体工学においてはこれに相当する基礎方程式が欠落していることにある。したがって、粉体工学においても粉体の動力学を記述する基礎方程式の導出は急務であるといえよう。しかし、現実には、粉体工学の基礎方程式を導出することはひどく困難であるため、この

ような試みはあまり現実的であるとはいいがたいのが現状である。

しかし、近年の計算機の著しい進歩に伴い、計算機によって粉粒体の動力学を扱うことが急速に可能となった。特に、パーソナルコンピュータやワークステーションの低価格化と高速化により、動画像を含めた詳細なシミュレーションを安価に行うことが出来るようになった。とくに、離散要素法と呼ばれる粉体粒子の直接動力学法は近年の進歩が著しく、基礎方程式に取って代わる可能性が見られてきた。そこで、この方法をより発展させて粉粒体の動力学の予測・制御・設計に役立たせるのは極めて重要なことである。

一方で、この様な目的を粉粒体の動力学一般に対して行うのは大きな困難が伴う。粉粒体の動力学といっても固気混相流のように気体の運動エネルギーが粉粒体に伝達されて引き起こされるもの、ホッパー流のように重力エネルギーが粉粒体の流れを引き起こすもの、ミル内の粉粒体の流動のように力学的に強制的に運動させられるものなど、様々な場合があり、それらの特徴を一概に述べることはできない。何らかの特定の状況をまず研究し、その基本的な動力学を解明し、その場合離散要素法がどのように現象を記述できるか、また、どのようなパラメータを用いれば、実験にあった結果を出しうるかを解明した後、より一般的な状況に、拡張していくのが望ましいと思われる。

本研究では、この様な特定の状況として粉体振動層を取り上げた。粉体振動層とは適当な容器に粉粒体を敷き詰め、加振機によって上下振動を粉粒体に加えることにより、粉粒体に運動エネルギーを与えるもののことを言う。このような系において粉粒体特有の動力的な現象が見られることは古くから知られており、例えば、電磁気学の創始者でもある Faraday が、1831年

にすでにこの様な粉体振動層内で、粉粒体の対流現象や表面不安定性が、自発的に生じることを発見している。

粉体振動層を選択することの利点には次のようなものが上げられる。まず、第一に実験が容易である。簡単な実験であれば、市販のガラス球と、スピーカーがあれば粉体振動層の流動実験を行うことができる。また、ホッパー流や傾斜板上の粉粒体の流動実験であれば、定常状態の設定が難しい。ホッパー流であれば、ホッパー内の残量を一定に保つのが困難であるため、ホッパー流に対するホッパー内残量の影響を無視できない。また、傾斜流であれば、よほど長い流路を確保しない限り、粉体流は通常は定常状態に達する前に、流路から排出されてしまい、定常状態を見ることができない。これに対して、粉体振動層では、大きさの決まった容器内の流動であるためこの様な困難は存在しない。また、数値計算の容易さも大事な要素である。固気混合流のシミュレーションでは気体の運動も扱わねばならず、計算が複雑になる。粉体振動層ではこの様な困難が存在しない。また、同じ気体と共存しないミル内の流動やホッパー流のシミュレーションを行うためには容器の形にあった境界条件を課す必要があり、プログラムが複雑になるが粉体振動層の実験に用いられる容器は単なる矩形容器で十分であり、複雑な境界条件に対応する必要は全くない。

本研究では、この様な研究上、様々な利点を持つ、粉体振動層を特に取り上げ、最終的には粉粒体の予測・設計・制御を用いるような基礎モデルの開発を目指す。

概 要

粉体振動層における乱流

1. $k^{-5/3}$ スペクトラム

粉体振動層では、振動の加速度振幅が重力加

速度を越えた当たりで流動化の不安定性を起こす。しかし、流動化は振動層全体で同時に始まるわけではなく、表面近傍から徐々に流動化する。粉体というイメージとは裏腹に粒子の動きが共同的であることが解る。特に、変位ベクトルの構成する流れ場に渦のような構造が見られ、いわゆる流体乱流の構造を思わせるものがある。この点を定量的に確認するため、変位ベクトルの空間フーリエ変換を計算した。まず、振動層をセルに分け、セル内の粒子について変位場の和を取り、これを各セルの変位ベクトルとして定義する。次に、これらのセルのうち、底面からの高さが一定のものを取りだし、セルの変位ベクトルを水平方向に空間フーリエ変換する。スペクトルの波数依存性がべき的でその指数は流体乱流における Kolmogorov 則の値、 $-5/3$ に非常に近いことが解る。このことから、粉体振動層の空間構造は定量的にも流体乱流の空間構造に近いことが解る。

更に注目すべきことは、粉体が流動化していない固相においても同様のスペクトルが観測できることである。この場合、変位ベクトルは「流れ」を表すわけではないが、空間的に相関があり、スペクトルが波数 k に対し $k^{-5/3}$ の依存性を持つ。従って、広い意味では固相も乱流相であるとみなすことができよう。

2. ソフト・ハード乱流転移

流体乱流の研究で最近、物理学者の間で注目を浴びつつあるのが熱対流乱流である。熱対流では上下の温度差が大きくない時にはきれいな対流ロール（いわゆるレーリー・ベナル・セル）が観測されることが昔から知られているが、温度差が大きくなるとロールが崩壊し、乱流状態になる。この乱流状態に2種類あることが最近の研究で判明した。一つは、ソフト乱流相でその名の通り対流場の乱れがそれほど小さくなく、温度場や速度場の大きさ分布を計測すると

ガウス分布になる。これに対し、温度差がより大きくなるとともに対流場の乱れがひどくなり、大きさ分布が非ガウ斯的になる相が存在するようになる（具体的にはガウスより裾の広がった指数分布や stretched 指数分布）。これがハード乱流相である。

粉体振動層における変位ベクトルの大きさ分布を測ったところ、似たような挙動をすることが解った。具体的には「固相」における分布関数がガウス型、「流動相」における分布が非ガウス型となる。固相と流動相が共存する場合の分布関数を計算すると同じ振動層の内部でも、流動相と固相では分布関数が異なることが解る。完全に流動化した場合にはべき的なテイルを持った分布となりその指数は -3 に近い。

これらから解るように粉体振動層はいろいろな意味で乱流の特徴を兼ね備えており、粉体流動の乱流性を示唆している。

粉体振動層の乱流の物理的意味

粉体振動層で乱流に酷似した現象が見られることは解ったが、その物理的な意味は何であろうか。粉体は Navier-Stokes 方程式に従うわけでもないし、勿論、熱対流を記述する Boussinesq 方程式に一致するわけでもない。流体乱流との見かけ上の一致をどのように解釈すべきであろうか。

特に、 $k^{-5/3}$ 則について考えてみよう。Kolmogorov はこの法則を次元解析から導出したが、彼のおいた仮定を冷静に見直してみると対象となる系が流体系であるということはあからさまには用いられていないことに気付く。それよりも大事な一番の仮定は、動力学を支配しているのがエネルギーの注入と散逸のバランスである、と言う点である。この点は粉体振動層について満たされているのであろうか？エネルギーの注入率、散逸率、及び全エネルギーを時間の関数として表現してみるとエネルギーの散逸

率に振動の周期を掛けたものが全エネルギーとほぼ同じ大きさであることが解る。従って、系の動力学を支配しているのはエネルギーの注入と散逸のバランスであると言える。

また、各波数モードの間に非線形性によるエネルギーの受渡しが存在しなくては行けないが、これは離散要素法の運動方程式にステップ関数と言う強い非線形性が含まれているのでこの条件も満たしており、もともと、次元解析により導出されたに過ぎないKolmogorov則に従っても何の不思議もない。

最後に問題になるのは次元である。流体乱流では2次元と3次元は挙動が全く異なり、当然、エネルギースペクトルも異なっていると信じられているわけであるが、この点はどうかであろうか。流体で2次元と3次元の挙動が劇的に異なるのは次元の直接の影響ではなく、2次元でのみ存在する保存量(エンスロットフィー)のためである。粉体振動層はNavier-Stokes方程式に従うわけではないのだから、この様な保存量が2次元だけに存在すると言う根拠はどこにもない。従って、2次元でKolmogorov則が成立しても何の不思議もないのである。

今後の研究の見通し

本研究において、粉体振動層のような比較的「硬い」粉体層であってもその挙動は非常に流体に近いことが解ってきた。この事実により、以下のような展望が期待される。まず、流体で用いられているような連続体近似の方程式で振動層の研究を行なうことが可能になる可能性が高い。このような試みは昔からなされてきたが、近年の数値的な研究を踏まえた上での研究を行

なうことにより、より現実に近く、実用的な連続体近似の方程式を導出できることが期待される。実際、このような試みが既に始まっており、幾つかの有望な進展が見られる。本研究の粉体振動層の乱流性の発見は特にこの様な連続体近似の方程式の導出/チェックに大変有効であり、大変、有益な成果を得たと言うことができるであろう。

発表論文

1. H. Hayakawa, H. Nishimori, S. Sasa and Y-h, Taguchi
Dynamics of granular matter
Jpn. J. Appl. Phys., 34 (1995) [Part. 1, No 2A]
p. 397-408.
2. Yoshihiro Taguchi
Numerical modeling of convective motion in granular materials
Advanced Powder Tech., 5, (1994) p. 297-303.
3. Y-h, Taguchi
Numerical study of granular turbulence and the appearance of $k^{-5/3}$ energy spectrum without flow
Physica D, 80, (1995) p. 61-71.
4. 早川尚男、西森 拓、佐々真一、田口善弘、
粉体の物理とパターン形成
日本物理学会誌 49 (1994) p. 18-25.
5. 田口善弘
粉粒体は「流れる」か？
固体物理 29 (1994) p. 451-458.
6. 日本流体力学会誌「ながれ」13巻 別冊
第26回 乱流シンポジウム 講演論文集 p. 120-123.
7. Y-h. Taguchi
Turbulent nature of powder flow in vibrated bed: Numerical study, in *Numerical method in multiphase flows*, ed. C. T. Crowe et. al. The American Society of Mechanical Engineers, FED Vol. 185, (ASME, New York, 1994), p. 251-258.

プラズマフレーム中の複合粉末の燃焼合成反応と 超急凝固による

TiAl系金属間化合物/TiB₂ ナノコンポジット

Titanium-aluminide/TiB₂ nanocomposites produced by combustion
reacton of composite powders in plasma flame and rapid
Solidification of its melt.

93119

代表研究者 大阪大学産業科学研究所 講師 村上 健児 Kenji Murakami

Composite powders consisting of titanium-aluminide powder (or titanium powder and aluminum powder) and amorphous boron powder, were made by ball-milling and/or mechano-fusion process, and were plasma-sprayed in a low pressure inert atmosphere. The composite powder melted in the plasma flame, impinged onto a substrate and solidified at extremely high cooling rates. The as-sprayed deposits consist of titanium-aluminide matrix and fine TiB₂ dispersoids whose volume fraction depends on the boron content of the composite powder. The titanium-aluminide matrix is supersaturated with boron due to the high cooling rate during solidification of the droplets, resulting in high hardness of the deposits. When the deposits are heat-treated at high temperatures, TiB₂ particles of a size of around 0.1 μ m precipitate from the supersaturated matrix. This reactive thermal spraying is a promising process for producing intermetallic compound base composites with fine ceramic dispersoids.

研究目的

セラミック粒子を分散させた金属基複合材料の作製方法は様々であるが、その多くはセラミック粉末を原料の一つとしている。しかし粉末が微細になるに従って非酸化物系セラミックスでは粉末表面の酸化が顕著となり、また粉末の製造コストは高くなる。さらに、セラミックスがマトリックスである金属と反応して材料が劣化することもある。これらを解決する方法として金属融液中に in-situ でセラミック粒子を晶出させることが試みられているが、従来の方法ではセラミックス相の生成量が少ない、反応に時間が

かかる、あるいは生成した粒子が粗大であるなどの問題が残っている。ところで表面処理法として発達してきた溶射法は、近年、機能性材料を含めた新しい材料創製法としても注目を集めている。溶射法のいくつもある特長の中で、他のプロセスにはないものとして、化学反応と急速凝固を組み合わせることが可能であることが挙げられる。反応によってセラミックスを生成するような複合粉末を溶射(反応性溶射)すると、高温で溶融状態になったこの液滴が基材に高速で衝突して急速凝固するときに非常に微細なセラミック粒子が晶出することが期待される。この粒子は in-situ で生成するのでマトリックスと

よく結合しており、複合材料として高温でも安定である。

本研究では、軽量耐熱材料として期待されているチタンアルミナイドのマトリックス中に、高硬度で耐酸化性に優れた微細な TiB_2 を分散させた複合材料を上記の反応性溶射法を用いて作ることを試みた。チタンアルミナイドは増埒との反応性が強いことや難加工性であることから、組成や組織の制御による延性の改善と並行して、鑄造や塑性加工の枠を離れた新しい製造プロセスの開発が望まれている。溶射法はこれを可能とし、微細セラミック粒子を分散させた金属間化合物基複合材料を作る新しい方法となる。

概要

反応性溶射に用いる複合粉末では、フレーム中での短い飛行時間内に反応が完了するように粉末内で各成分が強固に結合していることが重要である。ここでは次の二つのタイプの複合粉末を作製した。粉末の粒径は共に $32 \sim 54 \mu m$ である。

i) (TiAl-B) 複合粉末

Ti-36wt% Al合金粉末の表面にメカノフュージョン処理Bを被覆した。B含有量は0.96wt. %、2.21wt. %および4.70wt. %である。

ii) (Ti/Al-B) 複合粉末

Ti粉末とAl粉末から、ボールミリングによってTiとAlの層状構造を持つTi/Al複合粉末を作製し、さらにその表面にメカノフュージョン処理でBを被覆した。複合粉末の組成は次の2種類である。

①(Ti-36wt. %Al)-1.46wt. %B

②(Ti-44wt. %Al)-1.50wt. %B

TiAl合金粉末は粉碎粉であるので角張った塊状であるが、Bと一緒にメカノフュージョン処理することによって角が丸くなると共に凹部に

Bが付着する。これに対して、ボールミリングで作ったTi/Al複合粉末の表面には凹凸が多く、ここにメカノフュージョン処理によって均一にBが付着する。

これらの複合粉末を減圧プラズマ溶射し、チタンアルミナイド/ TiB_2 複合材料を作った。このとき、(TiAl-B)複合粉末ではTiとBの反によって、また(Ti/Al-B)複合粉末ではそれに加えてTiとAlとの反応によって熱が発生し、溶射中の液滴温度が上昇する。このために、得られる材料は緻密となる。

1) (TiAl-B) 粉末から作製した複合材料

複合粉末はプラズマフレーム中で溶融し、Bはこの融液中に溶解する。B含有量が0.96wt. %と低い場合にはこの液滴が基板に衝突して急速凝固するときに初晶アルミナイドの晶出に続いて TiB_2 が微細な網目状に晶出する。ただし、その量は少なく、多くのBはアルミナイドマトリックス中に強制固溶しているものと考えられる。これに対してBを4.70wt. %と多量に含む複合粉末を用いた場合には、液滴がフレーム中を飛行しているときから TiB_2 の晶出が生じるために、衝突・扁平化した液滴の境界に沿って粗大な TiB_2 が生成される。

2.21wt. %のBを含む複合粉末を溶射して得られた皮膜を1023K以下の温度で2時間熱処理しても組織に大きな変化は見られず、微小ピッカース硬さは約800で一定である。1173Kでは $0.1 \mu m$ オーダーの針状 TiB_2 が一面に析出する。さらに高温の1323Kおよび1473Kでは、これが粒状化する傾向が見られ、硬さは約560まで低下する。この時の TiB_2 の量は約6 vol. %である。

次に、as-sprayed皮膜および1323Kで熱処理した皮膜の硬さにおよぼすB含有量の影響を調べた。チタンアルミナイド中へのBの固溶限は室温で約0.5at. %と報告されているが、溶射で

は冷却速度が大きいために強制固溶が生じる。このために as-sprayed 状態では、1~2wt. %の B 含有量までは TiB_2 生成量が少ないにもかかわらず B 量とともに硬さが増加する。as-sprayed 皮膜に熱処理を施すと過飽和固溶が解消されて多量の TiB_2 が生成するが、同時にマトリックスの硬さが低下するので試料全体の硬さは減少する。

2) (Ti/Al-B) 粉末から作製した複合材料

この材料の組織は (TiAl-B) 粉末を用いた場合のものと類似しているが、特徴的なのはミリング助剤として用いたメチルアルコール中の炭素に起因する Ti_2AlC 相が現れることである。これは 1323K で 2 時間熱処理した試料中でも 0.1 μm オーダーの大きさであり、材料特性の向上に寄与することが考えられる。もう一つの特徴は、合金粉末を用いた場合よりも、第二相粒子が均一に分散していることである。

今後の研究の見通し

溶射法の大きな特長の一つは燃焼合成反応と急速凝固を組み合わせることができることである。反応性プラズマ溶射を用いた本研究では、急速凝固で形成された過飽和固溶体を分解することによって、通常の方法では得られないほど微細で多量のセラミック粒子を分散させた金属間化合物基複合材料を作ることができた。チタンアルミナイドのクリープ特性の向上には、このような第二相の分散が有効であることが知られており、本プロセスはこれを可能とするものである。

Ti-Al 系金属間化合物では、TiAl 単相よりも少し Ti 濃度の高い組成で TiAl 相と Ti_3Al 相から成る層状組織が形成され、その延性が高いことが知られている。本研究の as-sprayed 試料では急速凝固のためにこの層状組織は形成されず、熱処理試料ではその温度が低いためにやは

り層状組織は得られなかった。著者の従来の研究から、金属の溶射皮膜の機械的特性を向上させるには、溶射後に皮膜を熱処理するよりも溶射中に皮膜の温度を適度に高くする方がはるかに効果的であることが明らかになっている。これは、溶射された液滴が皮膜に衝突するときに皮膜温度が高いと両者の結合が強くなること、気孔率が激減すること、および溶射時間が比較的短いので急速凝固による微細組織があまり粗大化しないことによる。Ti-Al-B 合金にこの手法を適用して皮膜を共析変態温度よりもかなり高温に保ちながら溶射を行えば、層状組織から成るマトリックスが得られるだけでなく、as-sprayed 状態で多量の TiB_2 粒子を析出させることができると考えられる。現在この方向での研究を行っている。

溶射は表面処理法として発達してきた。これは今後も変わらないであろう。しかし、溶射には超高温、超急冷、超高速、化学反応などの特長や現象が含まれており、これらを積極的に利用することによって、溶射を材料の新しい創製プロセスとすることができると考えられる。本研究はその一例であろう。そのためには、従来溶射の分野で行われていた気孔の測定、AE 測定、硬さ測定、密着力試験などのいわば機械的な測定・試験だけでなく、マイクロな組織やその形成過程、さらには電子状態なども明らかにしていく必要がある。

発表論文

- 1) Synthesis of titanium aluminide/ TiB_2 composites by reactive thermal spraying of composite powder consisting of titanium, aluminum and boron, Kenji Murakami, Takashi Kawanaka, Mitsuru Kondo, Tomoji Kawai and Yoshinari Miyamoto, Mater. Sci. Eng. (投稿予定)。
- 2) 反応性プラズマ溶射法によるチタンアルミナイド/ TiB_2 複合材料、村上健児、川中 卓、近藤 光、大

阪大学産業科学研究所・溶接工学研究所・研究所間共同推進研究シンポジウム「環境保護のための新素材の創製と構造体の限界予測」報告書、p.16、1995年3月。

- 3) 反応性プラズマ溶射によるチタンアルミナイド基複合材料の合成、村上健児、川中 卓、近藤 光、宮本欽生、川合知二、日本金属学会1995年春季(第116回)大会講演概要集、p.240.

レーザーマニピュレーション法を利用した 新しい粉体・微粒子の分級法の開発

Development of Novel Methodology for Separation of Microparticles by
Laser Manipulation Technique

93121

代表研究者 徳島大学工学部 助教授 三 澤 弘 明 Hiroaki Misawa

Radiation force generated by interaction of a laser beam with a dielectric microparticle can act as the driving force for trapping and manipulation of the particle. Since laser trapping engages noncontact and nondestructive manipulation of various microparticles in threedimensional space, its role in science and technology will be enormously large, particularly, in microtechnologies such as micromachine, microelectronics, microoptics, and so forth.

We recently applied the technique of laser manipulation to the separation of particular microparticles from a mixture of particles in a fluid solution. According to Stokes's law, an optically trapped particle experiences viscous drag in a solution (i. e., resistance) when the laser beam is scanned at a constant velocity. When the resistance overcomes the radiation force, the sphere is released from trapping. Hence, we can quantitatively determine the radiation force of the particle in the fluid solution by measuring the maximum velocity at which the particle detrap. By using present technique, we demonstrated that radiation force exerted on microparticles was dependent on laser intensity, particle size, and refractive indices of particles and medium. The present experiment implies a future possibility of separation of particular microparticles from a mixture of particles by laser beam.

研究目的

従来、ナノメートルサイズからマイクロメートルサイズに至る微粒子を分級するための手法として、以下に示す方法が多く用いられてきた。

- 1) 粒径の異なる微粒子をフィルター(篩)を用いてサイズごとに分離する。
- 2) 質量の異なる微粒子を遠心分離器を用いてその沈降速度の差により分離する。
- 3) セルソーターなどを用いて細胞などの微粒子の発光を計測しながら異なる発光を示す

細胞だけを電気的に分離する。

したがって、これらの手法を利用し、複数の異なる性質を持った粉体や微粒子の中からある特定の性質を持つものだけを選択的に分離するためには、いくつもの操作を繰り返して行わなければならない。このような従来技術に対して一つの方法論により、しかも同時に複数の性質の違いをセンシングし分級する新しい技術の確立は、基礎的にもまた工業的な応用においても大変興味深く重要な課題であるが、そのような技術の開発は未だになされていない。

最近、申請者らはレーザー光の放射圧を用いたマイクロメートル微粒子の非接触、非破壊的な操作手法を開発し、それを利用して単一微粒子を加工する手法や、また複数個の微粒子をパターン上に配列する手法の開発に成功した。このレーザーマニピュレーション法はレーザー光を微粒子に照射したときに、微粒子と周囲の媒質との屈折率差によって生じる放射圧を利用して微粒子を捕捉・操作する手法であるため、微粒子の屈折率が大きいほど放射圧が増大し強く捕捉されるという特徴を持つ。さらに、微粒子の光を反射したり吸収したりする性質が増大するとレーザー捕捉力が弱くなるという特質を有している。

本研究においては、この微粒子のレーザーマニピュレーションに関する研究をさらに発展させ、微粒子の持つ性質の違いによって生ずるレーザー捕捉力の差を利用した新しい分級技術の開発を目的とする。具体的には粒径や屈折率の異なる微粒子を用いてそれぞれに働く放射圧を測定し、レーザー光を用いた新しい分級法を確立するための基礎的研究を行った。

概要

光を物体に照射すると応力(放射圧)が発生することは光の粒子性を唱えたニュートンによって予測され、今世紀初頭には検証実験も行われている。しかし、水銀灯などの通常光源を用いた場合、発生する放射圧は極めて小さく検出することさえも困難であった。一方、レーザー光などのコヒーレント光源を用いた場合には、光を回折限界にまで集光することができるため、液体中で激しくブラウン運動するマイクロメートルサイズの微粒子をブラウン運動に打ち勝って捕捉することが可能になる。この放射圧の発生メカニズムは、物体に光が照射された場合に起きる屈折や反射によって説明することができる。光を粒子、すなわち光子と考えると1個の

光子は h/λ (h :プランク定数、 λ :光の波長)によって与えられる運動量を有している。今、光が物体によって反射・屈折すると光の運動量が変化することになる。従って、運動量保存則より物体は光から運動量を与えられ、その方向に放射圧が発生する。レーザーマニピュレーション法はこの放射圧を巧妙に利用してマイクロメートルサイズの微粒子を捕捉・操作する手法である。従って、微粒子に作用する放射圧は微粒子の持つ屈折率、反射率などによって異なることになる。

筆者は、様々な性質を持つ微粒子を放射圧によって分級する新しい方法論を確立するための基礎的研究を行った。微粒子のレーザーマニピュレーションは、筆者が現有する光学顕微鏡とCW Nd:YAGレーザー(1064nm)とからなるレーザーマニピュレーションシステムを用いて行った。このシステムに装置されている電動ミラーにより捕捉レーザービームを走査し、微粒子を等速度運動させ微粒子に媒質の粘性抵抗を働かせる。レーザービームの走査速度を徐々に上昇させると、ある速度で放射圧が最大となり、それを越えた瞬間に微粒子はレーザービームの捕捉から開放される。この時のレーザービームの走査速度と微粒子の半径、媒質の粘性率、粘性抵抗との関係は、ストークスの式で与えられ、この力と重力の合力から最大放射圧を求めることが可能になる。今回、筆者は高分子(ポリスチレン)微粒子とガラス微粒子を用いて光軸に対して垂直方向に発生する放射圧を実験的に求めた。

エチレングリコール(屈折率:1.43)中にポリスチレン微粒子(屈折率:1.59)およびガラス微粒子(屈折率:1.53)をそれぞれ分散し、それらに作用する放射圧を捕捉用レーザービームのパワーを変化させ測定したところ、どちらの場合にも放射圧はレーザーパワーに比例して増大することが明らかとなった。また、その傾きはいずれの微粒子も粒径が大きくなるほど増大した。

これはレーザーパワーが大きい領域では、粒径の大きさによってより効果的に微粒子を分級できることを示唆している。一方、同じ粒径のポリスチレン微粒子とガラス微粒子を用いて放射圧のレーザーパワー依存性を検討したところ、ポリスチレン微粒子の方がガラス微粒子に比べ約2倍程度大きな傾きを持つことが明らかとなった。これは、エチレングリコールとポリスチレン微粒子の相対屈折率がガラス微粒子の場合よりも大きく、発生する放射圧が大きくなるためと考えられる。この現象を利用すれば、屈折率の異なる同粒径の微粒子を分級することも可能である。また、微粒子のレーザー捕捉においては、捕捉用レーザービームを波長サイズにまで絞り込み照射しているため、1064nmレーザー光の2光子吸収が起きる可能性もあり、532nmの波長領域に大きな吸収帯を有するローダミン

6Gをポリスチレン微粒子にドープし、発生する放射圧をドープしていない微粒子と比較検討した。しかし、筆者が用いたレーザーパワーの領域では二光子吸収の影響は現れなかった。

以上、得られた放射圧に関する測定結果を基礎として干渉光学系による複数個の微粒子の捕捉を行えば、粒径や屈折率の異なる微粒子をレーザー光により分級できるものと考えられる。

今後の研究の見通し

本研究により、レーザー光の放射圧を利用すれば微粒子を分級できることが明らかとなった。今後、ここで得られた放射圧に関する基礎的データをもとに、現有するレーザーマニピュレーションシステムに干渉光学系を導入して複数の微粒子を同時に捕捉・分級し、従来にはない新しい分級法を確立していきたいと考えている。

粉体中の微量巨大粒子の評価とその除去による セラミックス強度向上の実証

Demonstration of strength improvement through the characterization and removal of huge particles of extremely low concentration in powder

93123

代表研究者 長岡技術科学大学 教授 植松 敬三 Keizo Uematsu

A small amount of huge particles in alumina powder was evaluated and the strength change of ceramics on its elimination was examined in this study. A powder consisting of small particles was collected by using the difference of precipitation rates of particles dispersed in solutions. The change of internal structures by the elimination of huge particles in green bodies was evaluated in detail by means of the liquid immersion technique combined with the polarized microscopy. The sintered bodies were characterized by measuring their 4-points bending strength and density. The microstructure was observed by SEM. In contrary to general expectations the properties of the sintered bodies were deteriorated by the elimination of huge particles in powder.

研究目的

成形体中の極微量の巨大粒子はセラミックスの特性のバラツキの原因となり高強度化を阻む重要な因子であると考えられているが、成形体中の巨大粒子を直接的に評価する手段がなかったため、その除去による強度向上を基礎的に実証するのはこれまで困難であった。本研究では、最近開発し成形体構造の評価で大きな成果をあげている浸液透光法に偏光顕微鏡観察を組み合わせた新規な評価法を駆使して、その実証を行い、あわせてセラミックス高強度化の指針を得る。

本研究を可能とするのは、粉体集合体や成形体の内部構造の評価用として最近我々が開発した浸液透光法であり、特に今回の研究用として偏光顕微鏡観察とを組み合わせるその能力を大幅に改善したものである。すなわち、浸液透光

法は適切な浸液により粉体集合体や成形体等を透明化し、その内部を光学顕微鏡等により観察するもので、評価対象が試料全体であることから極めて少数の巨大気孔、巨大粒子、成形欠陥等、セラミックスの破壊源となる成形体中の欠陥を容易に検出・評価するものであるが、今回は偏光顕微鏡観察と組み合わせることにより、結晶性の巨大粒子の選択的検出・評価能力が可能となっている。

巨大粒子の除去には、液中に分散させた粒子の沈降速度を利用、すなわち水ひ法を用いる。必要によっては分離操作を繰り返すことにより巨大粒子を確実に除去する。この操作は古典的であり、将来的にはより適切な方法を用いるべきであると考えているが、本研究の目的である巨大粒子と強度との関係を調べる際の障害とはならない。

概要

1. 緒言

成形体中の極微量の巨大粒子は、焼結の進行に伴い異常粒成長の核となり、セラミックスの特性のバラツキの原因となるとともに、高強度化を阻む重要な因子と考えられている。しかし成形体中の極微量の巨大粒子を直接的に評価する手段がこれまでになかったため、その除去による強度変化を基礎的に調査するのは困難であった。本研究では浸液透光法に偏光顕微鏡観察を組み合わせた新規の評価法を用いてこれを調べるとともに、セラミックスの高性能化をはかる。

浸液透光法は適切な浸液により粉体集合体や成形体などを透明化し、その内部構造を光学顕微鏡などにより観察する方法である^{1)~6)}。この方法の優れている点は、評価対象が広範囲なため、極微量の巨大ポアや巨大粒子など、セラミックスの破壊源となる欠陥の検出・評価が容易なことである。特に本研究では偏光顕微鏡と組み合わせることにより、結晶性の巨大粒子の選択的検出および評価を可能としている。

本研究では巨大粒子の除去方法として、液体中に分散させた粒子の沈降速度を利用し、大きな粒子を沈降させその上部スラリーを吸引する、すなわち水ひ法を用いる。この操作方法は古典的ではあるが、分離操作の条件を最適にすることによってある程度の大きさの巨大粒子の除去が可能であり、本研究の目的である巨大粒子と強度との関係を調べる際の障害にはならない。本研究では、これらの方法を用いて巨大粒子の評価とその除去によるセラミックスの焼結性および強度の変化について調査した。

2. 実験方法

Fig. 1 に実験のフローチャートを示す。出発原料としてアルミナ粉末(昭和電工製 AL160SG-

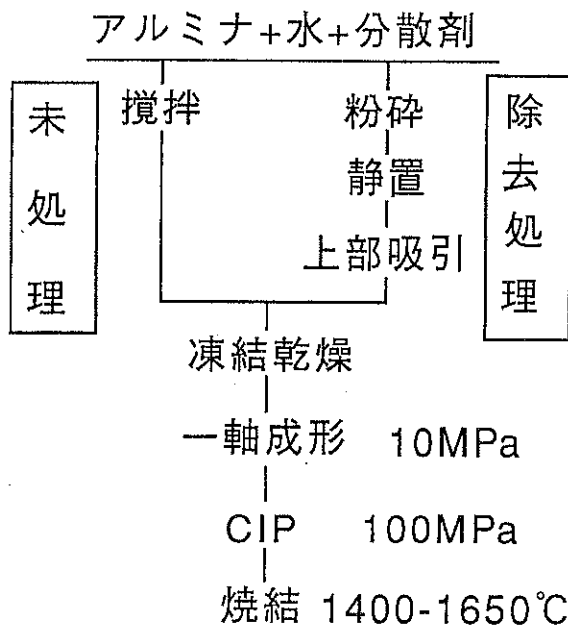


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

1)、水、アクリル系分散剤(中京油脂製 D-305)を用いて、未処理および巨大粒子除去スラリーを作製した。未処理スラリーは粉末100g(50wt%)、水100gおよび1wt%分散剤を混合し24時間攪拌して調製した。一方、巨大粒子の除去は次のようにして行った。上と同じ割合のスラリーを、16時間ボールミル粉砕し、分離効率を上げるため粉末割合が25wt%になるように1wt%分散剤水溶液を加え希釈した。16時間静置後、チューブポンプを用いて約0.2ml/secの速度で上部のスラリーを吸引することによって小さな粒子からなるスラリーを得た。Fig. 2 に巨大粒子除去装置図を示す。スラリーの乾燥は凍結乾燥法^{7), 8)}を用いた。まず、ドライアイスを入れたアセトンバスを冷媒とし、2種類のスラリーをノズルを通してヘキサン中に注入することによって予備凍結粒を得た。これらの凍結粒を凍結乾燥機に挿入し3日間乾燥した。凍結乾燥の顆粒は1~5mm程度の大きさのもので、しかもその形も球形とは異なるものであったので、成形時の充填を良くするために、これらを200 μ mのmeshを通した。

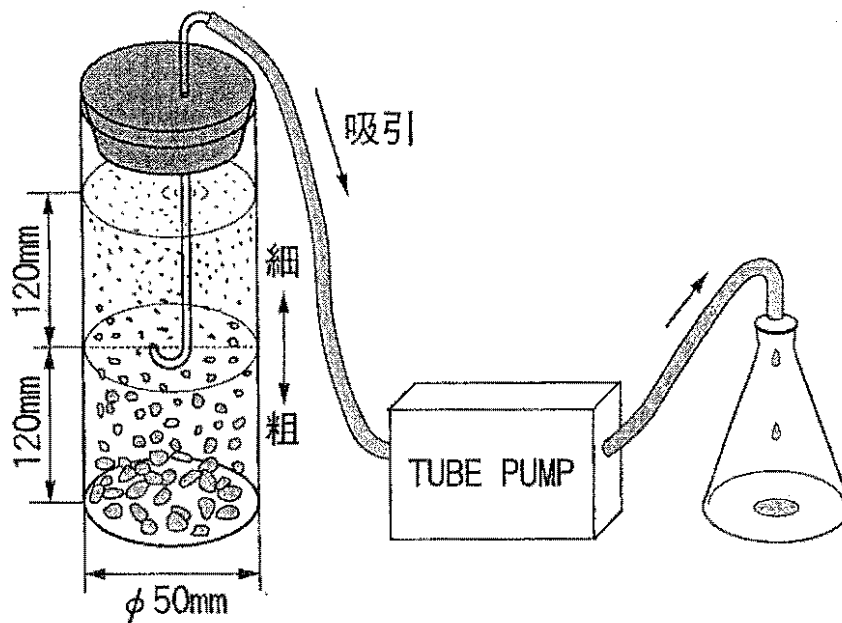


Fig. 2 Schematic of instrument for elimination of huge particles

これらの粉体を金型にて圧力10MPaで予備成形後、圧力100MPaでCIP成形体とした。浸液—偏光顕微鏡観察用試料には成形体の厚さ0.5mm以下の薄片とする必要がある。この加工を容易とするため、成形体を1000°C、1hで仮焼した後、ダイヤモンド研磨板上で0.5mm以下の厚さまで研磨した。これらの薄片試料に浸液（ヨウ化メチレン）を浸透させることによって透明化したものを偏光顕微鏡で観察した。また成形体のより詳しい特性を調査するため、SEM観察、水銀ポロシメーターによるポア分布の測定、および粉末の粒度分布測定を行った。

その後、同上の成形圧によって、ブロック状の成形体を作製し、焼結体評価用試料とした。これらの成形体を大気中で1400、1500、1600、1650°Cの各温度で1h焼成した。焼温速度は5°C/minとした。焼結体の密度測定はアルキメデス法により行った。微構造はSEM観察で評価した。強度測定はJIS形状試験片について4点曲げ試験により行った。

3. 結果および考察

3.1 粉体中の巨大粒子の定量化

Fig. 3に2種類の粉末成形体の浸液—偏光顕

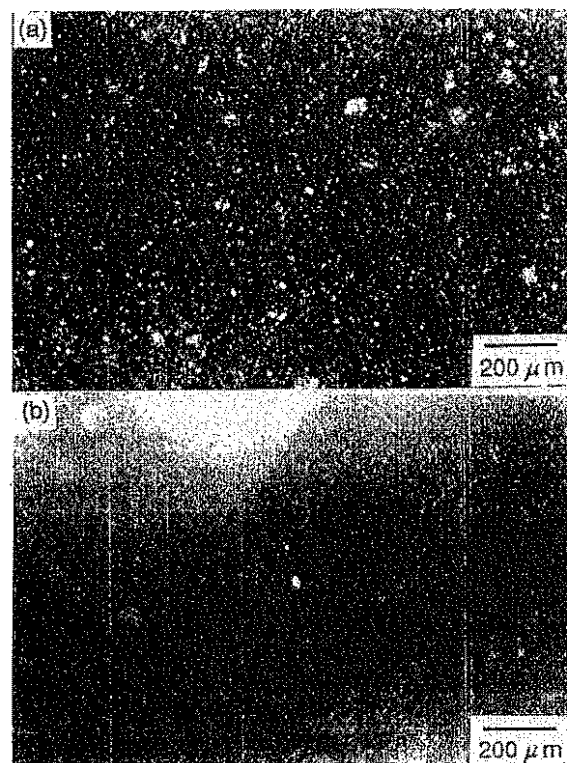


Fig. 3 Crossed-polarized light micrograph of powder compacts : (a) as received (b) after elimination of huge particles

微鏡観察写真を示す。(a)は未処理物、(b)は巨大粒子を除去したものである。これらの成形体の相対密度は未処理物で54.2%、除去体で53.2%あり、両者はほぼ同程度であった。写真(a)においてみられる多くの明るい点は巨大粒子である。偏光顕微鏡において目視できる粒子の大きさは $1\mu\text{m}$ 以上であり、寸法測定が可能な大きさは $5\mu\text{m}$ 以上であった。そこで、顕微鏡の試料台を上下に動かす間に見える寸法 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子をTVモニター上で数えたところ、未処理物において $1150\text{個}/\text{mm}^3$ であった。一方、写真(b)の除去体においては全体的に暗く粒子はほとんど見られないことから、粒子の多くがサブミクロンのオーダーであることがわかった。また除去体における寸法 $5\mu\text{m}$ 以上の巨大粒子数は $34\text{個}/\text{mm}^3$ であった。また最大の巨大粒子は寸法 $25\mu\text{m}$ 程度であった。そこで、半径 $5\mu\text{m}$ の球形の巨大粒子が存在していると仮定して、その巨大粒子の体積割合を概算すると、未処理で0.06%、除去体で0.002%となる。これより、多少の誤差は含まれるものの巨大粒子の成形体中に占める割合は極めて低いものと推測できる。このように浸液一偏光顕微鏡観察法を用いることにより、極微量の巨大粒子が容易に検出できる。

Fig. 4は2種類の成形体断面のSEM写真である。(a)の未処理物の写真では中央付近に寸法 $8\mu\text{m}$ 程度の巨大粒子の存在が確認できる。しかし、巨大粒子の存在割合は極めて低いため写真に見えるような巨大粒子を観察できるのは非常に希なことであり、實際上、成形体断面の全ての場所で、そのほとんどがサブミクロンの微粒子からなっていた。巨大粒子をほとんど含まない除去体(b)と巨大粒子を多く含む未処理物(a)とをSEM観察によって区別するのは、非常に難しい。

Fig. 5は粉末の粒度分布測定の結果である。

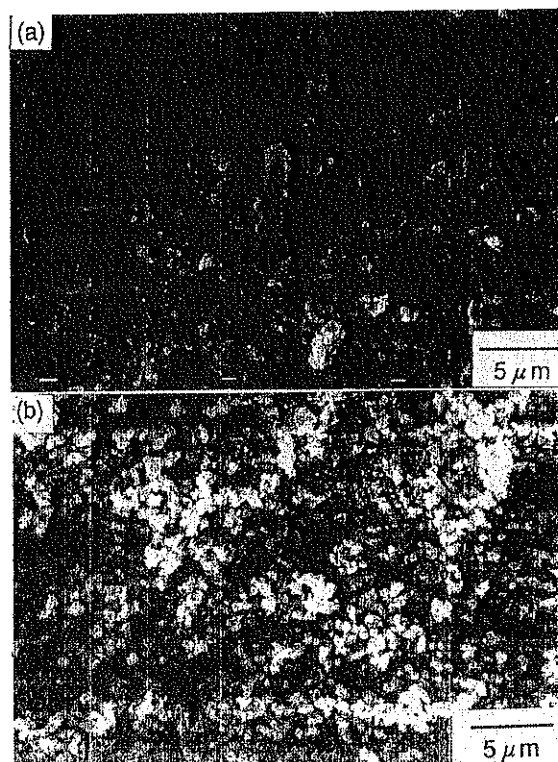


Fig. 4 SEM micrographs of powder compacts :
(a) as received (b) after elimination of huge particles

粉末の平均粒径は未処理場で $0.42\mu\text{m}$ 、除去体で $0.36\mu\text{m}$ であった。このグラフにおける特徴は巨大粒子を除去することによって、粉体中の粒子のほとんどが $1\mu\text{m}$ 以下になって分布の形が若干シャープになることである。しかし、大きな欠陥になりうる $5\mu\text{m}$ 以上の巨大粒子の存在割合は極めて低いため、両者において明らかな違いは認められない。このとおり、従来の粒度分布の測定法による巨大粒子の定量化は非常に難しい。

成形体構造のより詳しい情報を得るために水銀ポロシメーターによるポアサイズ分布も調査した。その結果をFig. 6に示す。最大水銀圧入量を示すポアサイズは未処理物において $0.1\mu\text{m}$ 、除去体において $0.09\mu\text{m}$ であった。未処理一除去体間で若干の違いは認められるが、その差は非常に小さく、巨大粒子の除去による影響の判定は困難である。

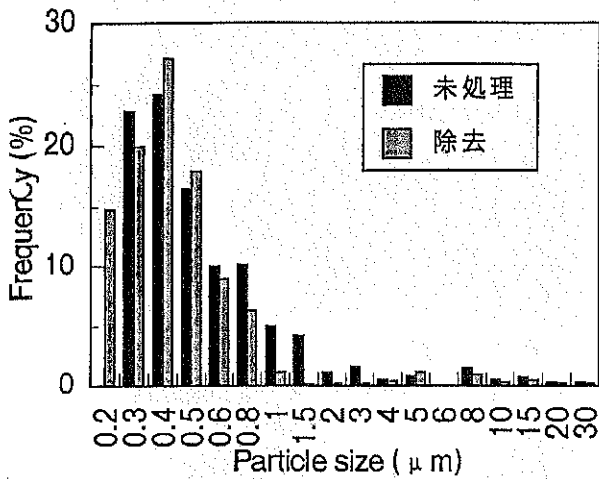


Fig. 5 Particle size distributions of powders as received and after elimination of huge particles

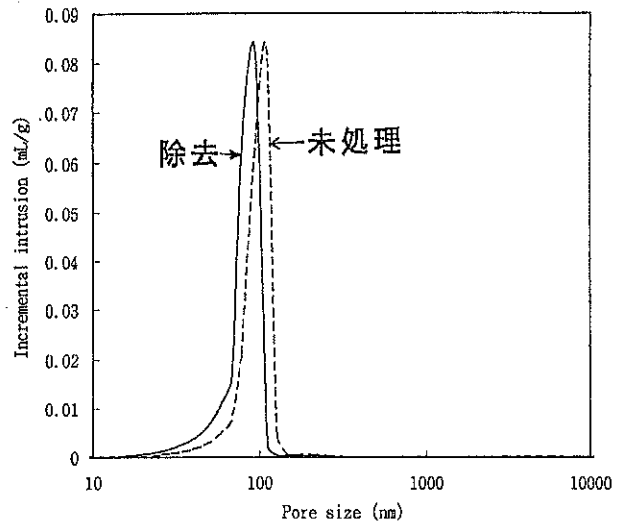


Fig. 6 Pore size distributions of powder compacts as received and after elimination of huge particles by mercury-porosity measurement

以上のとおり、従来の方法では粉末成形体中の巨大粒子の検出および定量化は不可能であった。浸液透光法に偏光顕微鏡観察を組み合わせた方法を用いることによってこれが可能になることがわかった。今後この方法を更に発展させることによって、巨大粒子のより詳しい分布を知ることができると考えられる。

3.2 巨大粒子の焼結体特性に及ぼす影響

Fig. 7 に 2 種類の焼結体のち密化曲線を示す。焼結温度 1600°C 以下において未処理物は処理物より明らかに密度が高くなっている。またち密化は未処理物では温度の上昇にともなって緩やかに進行していくのに対し、巨大粒子の除去体では 1600°C 付近まで直線的に移行している。このとおり巨大粒子の除去により焼結性は悪化し、また $1400\sim 1600^{\circ}\text{C}$ での温度範囲で著しいち密化が生じる。この結果は、巨大粒子の除去によって焼結体特性が向上するという従来の考え方とは全く反する結果である。

Fig. 8 に 1600°C 焼結体表面のSEM写真を示す。焼結体構造も明らかに予想に反する結果となった。未処理物は比較的均一な微構造をとり、

相対密度 97.4% 、インターセプト法による平均粒径は $3.5\mu\text{m}$ である。除去体では相対密度 97.2% 、平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ と、未処理物とほぼ同じ密度および平均粒径をもつにもかかわらず、微構造は明らかに不均質で小さな粒子の間に $20\mu\text{m}$ 程度の大きな粒子が認められる。大きな粒子の内部にはポアが存在し、またその周囲の粒子のほとんどが粒径 $1\mu\text{m}$ 程度であることから、この大きな粒子は異常粒成長で生成したものと判断できる。また、この焼結体は 1600°C 以上の高温での焼成により、異常粒成長を更に進めるものと推測できる。この結果は巨大粒子の除去によって焼結時に異常粒成長を促進するというを示す。

Fig. 9、10 に 1600 、 1650°C 焼結体の強度試験の結果を示す。Fig. 9 の 1600°C 焼結体について点線で示されているのは、強度試験片の作製時に入った加工傷により強度低下を生じたもので、この材料本来の強度とは異なると考えているデータである。 1600°C 焼結体における強度は最高値では未処理物が除去体より高くなっているが、平均では 350MPa 程度とほぼ同じになった。し

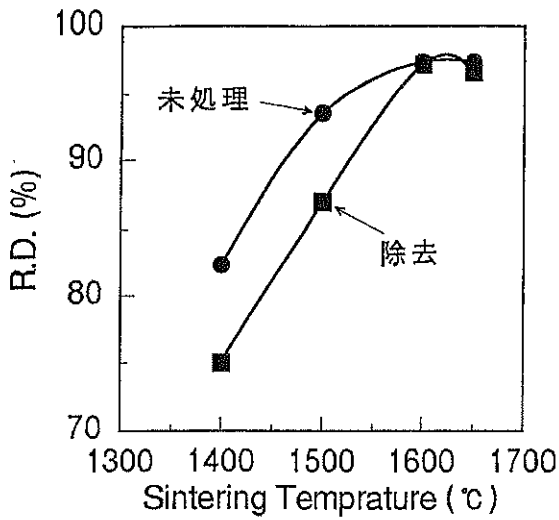


Fig. 7 Comparison of sintered densities of powder compacts as received and after elimination of huge particles

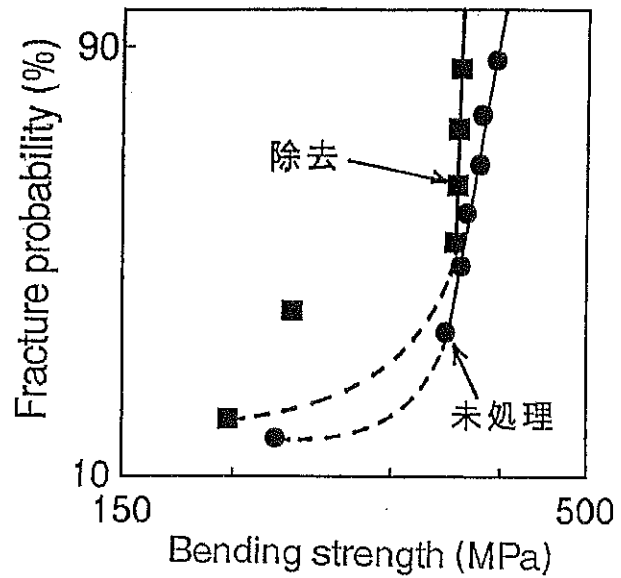


Fig. 9 Weibull plot of sintered bodies of as received and after elimination of huge particles at 1600°C

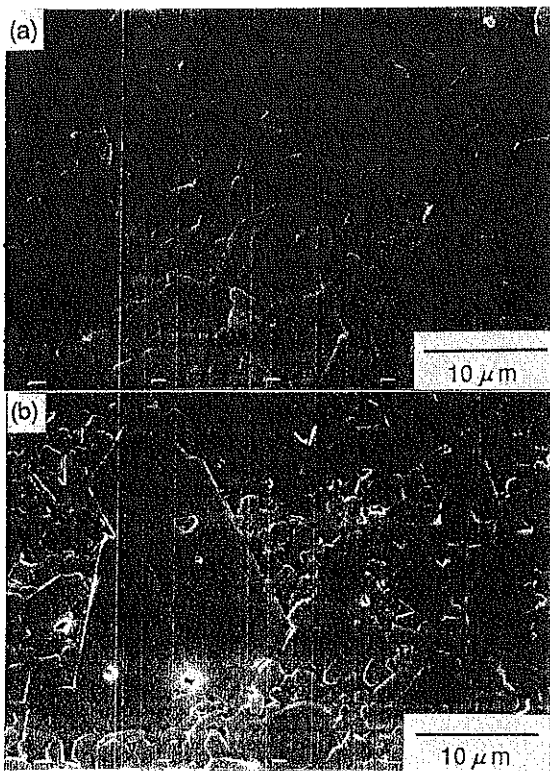


Fig. 8 SEM micrographs of sintered bodies at 1600°C: (a) as received (b) after elimination of huge particles

かし、1650°C焼結体では未処理物は除去体よりも明らかに高強度を示した。これは除去体では異常粒成長が促進され、これが破壊源となり強

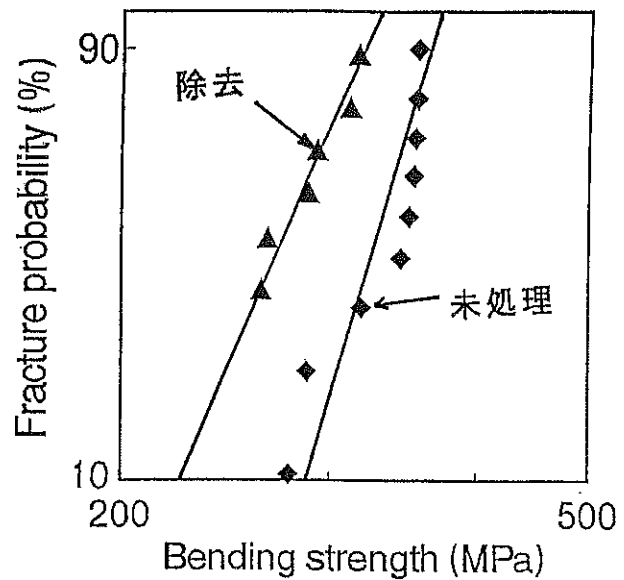


Fig. 10 Weibull plot of sintered bodies of as received and after elimination of huge particles at 1650°C

度低下をもたらしたものと考えられる。これは Fig. 6 の焼結体構造の結果とよく対応している。

巨大粒子の除去によって焼結体特性はあらゆる面で悪化した。これらの結果は従来の考え方とは正反対であり、現在のところ論理的に解釈できない。原因としては実験条件におけるいくつかの問題点が挙げられる。ボールミル粉砕が巨大粒子除去操作においてのみ行われており、

未処理物中に含まれる凝集体等の効果が考慮されていない。巨大粒子分離では効率向上のため、スラリーの希釈と上部吸引が行われているが、これにより除去体では未処理物よりスラリーが低濃度となり、乾燥粉体において粒子の集合体に差が生じている可能性がある。また凍結乾燥法はセラミックスの分野では余り十分に調査された方法ではなく、更なる改善の余地がある。今後、これらの点に注意して研究を進めていくべきと考えている。

4. 結論

ボールミル粉砕、静置後、上部スラリーの吸引処理により粉体中の約97%の巨大粒子を除去できる。これは浸液一偏光顕微鏡観察法を用いることによって粉末成形体中の微量巨大粒子の検出および定量化が可能となるという成果である。従来の方法ではこのような巨大粒子の定量化は非常に難しかった。

巨大粒子の除去によって焼結体特性が向上するとの予想に対し、本研究では焼結性の悪化、異常粒成長の促進、強度の低下という逆の結果となった。これは巨大粒子以外のなんらかの因子による影響が関与したためと考えられる。

今後の研究の見通し

現在のところ、実験的に得られた結果は予想とは完全に逆である。この原因としては、次に記すとおりのいくつかの実験的な問題点が挙げられるため、これらを検討することが必要である。

まず、巨大粒子除去操作により焼結挙動が影響を受ける点であるが、この原因としては、本

研究では巨大粒子の除去を水ひ法により行っているため、粉体スラリーの濃度がこれを行ったものと、行わなかったもの間で異なり、これが乾燥後の粉体の充填状態に影響を及ぼし、さらに成形体中の粉体充填にも影響を与えて焼結性を変えたことが考えられる。また、水ひ処理を行うスラリーはボールミルにて粉砕されたものであるが、その処理を行わないスラリーでは、ボールミルによる粉砕は行われていない。この違いが、焼結性だけでなく、緻密化時の成長にも著しい影響を及ぼすことが考えられる。

本研究の実験には、以上のとおりの未確定因子が含まれているため、今後は、それらをより厳密に制御することにより、所期の項目をさらに詳しく検討する。これらを行うことにより、予想通りの結論が得られるものと信じている。

参考文献

- 1) K. Uematsu, J. Y. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, K. Saito; J. Ceram. Soc., 73 [8] 2555-2557 (1990)
- 2) K. Uematsu; J. Soc. Powder Technology Japan, 28 [4] PP251-256
- 3) M. Miyashita, J. Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida, K. Uematsu; J. Ceram. Soc. Japan, 100 [11] 1357-1360 (1992)
- 4) K. Uematsu, M. Miyashita, J. Y. Kim, N. Uchida; J. Am. Ceram. Soc., 75 [4] 1016-1018 (1992)
- 5) K. Uematsu, M. Miyashita, J. Y. Kim, Z. Kato, N. Uchida; J. Am. Ceram. Soc., 74 [9] 2170-2174 (1991)
- 6) K. Uematsu, H. Tanaka, Y. Zhang, N. Uchida; J. Ceram. Soc. Japan, 101 [12] 1400-1403 (1993)
- 7) 架谷昌信; 乾燥 No.2, 化学工業会 pp.384-388
- 8) D. W. Johnson, F. J. Schnettler; J. Am. Ceram. Soc., 53, 440 (1970)

生体分解性微小粒子(マイクロスフェア)からの薬物放出制御

Controlled Release of Drugs from Biodegradable Microspheres

93125

代表研究者 九州工業大学情報工学部 教授 東 條 角 治 Kakuji Tojyo

共同研究者 九州工業大学情報工学部 白 井 義 人 Yoshito Shirai

Biodegradable microspheres have versatile application in areas such as injectable or implantable drug delivery. In this study, biodegradable poly-lactate microspheres which contain, the model drug, DMSB, have been formulated. The size of microspheres was controlled within a range from 50 micrometers to 5mm in diameter by the rate of agitation in emulsifying poly-lactate in dichlormethane. Assuming the zero-order degradation of microspheres, a mathematical model was developed to examine the time duration until drugs burst out. The model showed that the time duration would be prolonged more than 250 times when the averaged size of the microspheres increases from 0.13mm to 2.5mm in diameter. This may indicate that the time lag before bursting of drugs would be easily controlled by adjusting the microsphere size.

研究の目的

薬剤を効かせたい場所で、効かせたい時期に、あるいは必要な期間薬効を維持させる制御放出製剤をつくる目的で、生体内で分解するポリマーに薬剤を封入させ¹⁻⁴⁾、その放出を制御する方法について検討した。本研究の目的は、内部に薬剤を封入したポリ乳酸のマイクロカプセルを製作し、その粒径分布と薬剤の放出速度の関係を定量的に把握することである。

概 要

1. 理論

カプセルからの薬剤の放出について、次の仮定を置いた。

- 1) 薬剤はカプセル内部にのみ封入され、カプセル材内部には含浸されていない。

- 2) カプセル材の崩壊は0次反応で進む¹⁾。
- 3) カプセルが崩壊した瞬間に内部の薬剤はすべて放出する。

図1にカプセルの概念図を示す。半径をRと

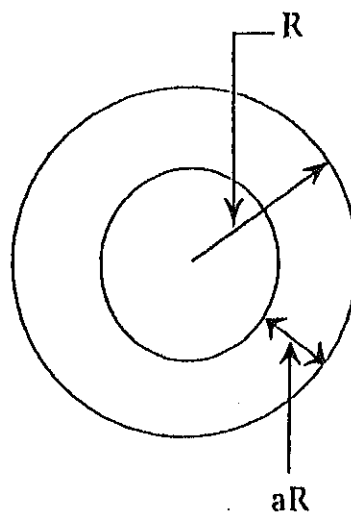


図1. ポリ乳酸マイクロカプセル概念図

し、カプセルの厚さを aR で表す。当然、 $0 < a < 1$ である。カプセル部の崩壊速度は、カプセルの重量を w 、密度を ρ 、体積を v とすると

$$dw/dt = \rho dV/dt = -k \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 k はカプセルの 0 次崩壊速度定数である。カプセルの体積は

$$V = (4/3) \pi \{r^3 - (1-a)^3 R^3\} \dots\dots\dots (2)$$

である。 r は崩壊するカプセルの半径である。

式(2)を(1)に代入すると

$$(4/3) \pi \rho (dr^3/dt) = -k \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 $\chi = r/R [-]$ 、 $\gamma = kT/\rho R^3 [-]$ 、 $\theta = t/T [-]$ の無次元化を行う。ここで、 T は何らかの基準時間である。たとえば、目標治療時間等である。式(3)は

$$4\pi\chi^2(d\chi/d\theta) = -\gamma \dots\dots\dots (4)$$

いま、カプセルが崩壊するまでに要する時間 θ_c とし、式(4)を積分して求める。すなわち、境界条件は $\theta=0$ で $\chi=1$ 、 $\theta=\theta_c$ で $\chi=1-a$ となる。

$$\theta_c = (4/3) \pi \{1 - (1-a)^3\} / \gamma \dots\dots\dots (5)$$

さて、カプセル内の薬剤濃度を C [kg/m^3] とし、カプセルの粒径分布関数を f [$1/\text{m}^4$] とすると、無次元時間 θ_c までの単位体積あたりの薬剤放出量 G [g/m^3] は

$$G = (4/3) \pi C \int_0^R (1-a) f r^3 dr \dots\dots\dots (6)$$

式(6)を R について ∞ まで積分すれば、総薬剤放出量 G_0 [kg/m^3] が求まる。無次元放出量 λ を G/G_0 とすると、式(5)、(6)から θ_c と λ の関係を求めることができる。すなわち、粒径分布と薬剤放出量の関係を求めることができる。

2. 実験方法

1) ポリ乳酸の合成

DL乳酸(和光純薬、特級)320gに、2N HCl で処理した強酸性陽イオン交換樹脂を6g加え、減圧して攪はんしながら130°Cで3時間処理した。温度を150°Cに上げ、さらに3時間処理後、イオン交換樹脂を新たに6g加え、高真空下、175°Cで24時間、185°Cで48時間処理してポリ乳酸を得た。ポリ乳酸はジクロロエタンに溶解後、ろ過し、ヘキサン中に再析出させ、洗浄するために同じ操作を数回繰り返した。精製したポリ乳酸を乾燥させ、製品とした。

2) ポリ乳酸カプセルの製作と薬剤の封入

1gのポリ乳酸をジクロロメタン4mlに溶かし、薬剤、DMSB、0.001gを溶かした水溶液1mlをミキサーに入れて、懸濁させた。この懸濁液をシリンジに詰め、300rpmで攪はんした1%ポリビニル水溶液に滴下した。その後、直ちに密封して、1時間脱気し、ジクロロメタンを気化させた。この操作により、直径2~5mmの粒径をもつマイクロカプセルが生成された。マイクロカプセルは、水洗いして乾燥させ、製品とした。DMSBは有機溶媒不溶であるので、薬剤はカプセル内部に封入されたと考えられる。

上に示した方法は、比較的大きな粒子のカプセルをつくる方法であるが、小さいマイクロカプセルの製法を次に示す。薬剤、ポリ乳酸を溶かしたジクロロメタンの懸濁液をつくるまでは、上に述べた通りである。小さいカプセルをつくる場合は、1%ポリビニル水溶液1リットルに懸濁液を加え、ホモナイザー中、6000rpmでホモナイズした。その後、30分脱気して、ジクロロメタンを気化させ、微小なマイクロカプセルを生成させた。カプセルを取り出し、数回水洗し、乾燥させて製品とした。

3. 実験結果

図2に生成したポリ乳酸マイクロカプセルの顕微鏡写真を示す。また、図3、4に生成したマイクロカプセルの粒径分布を示す。

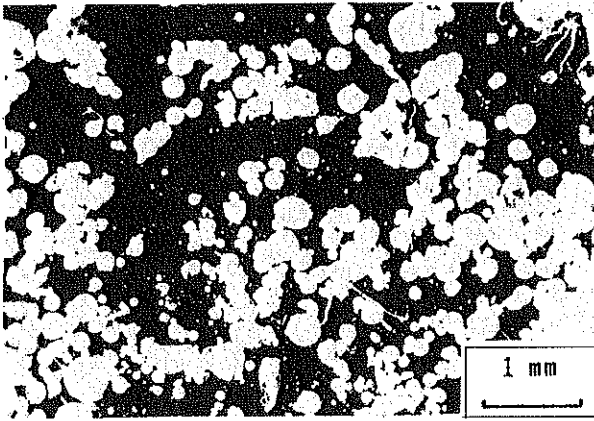


図2. 生成したポリ乳酸マイクロカプセルの顕微鏡写真

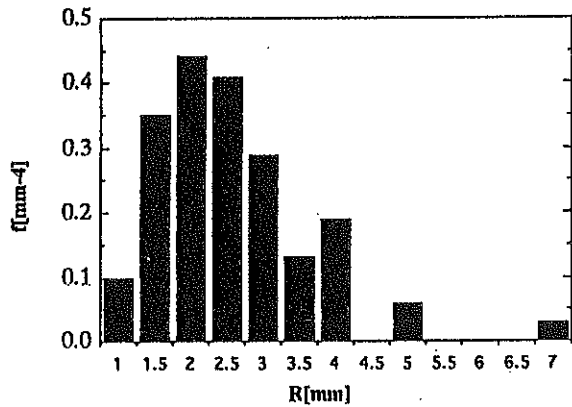


図3. 生成した大粒径マイクロカプセルの粒径分布

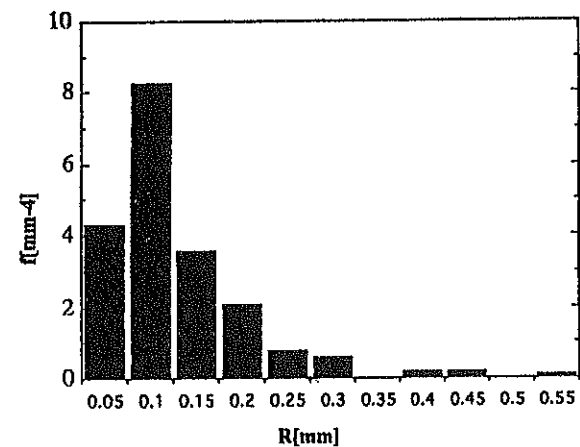


図4. 生成した小粒径マイクロカプセルの粒径分布

図5に、図3に示す粒径分布を用いた場合の無次元時間 θ と無次元薬剤放出量 λ の関係を示す。一方、図6には、図4に示す粒径分布の場合の同様の関係を示す。計算条件は、 $R=1\text{mm}$ のとき $\gamma=1$ になるものとして計算した。aについては、大きな粒子のときは0.01、小さな粒子のときは0.1とした。これらの図より、マイクロ

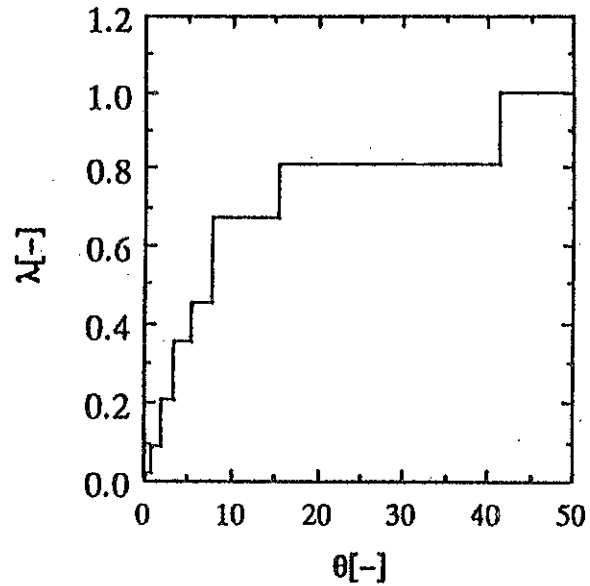


図5. 生成した大粒径マイクロカプセルからの薬物の放出の計算結果

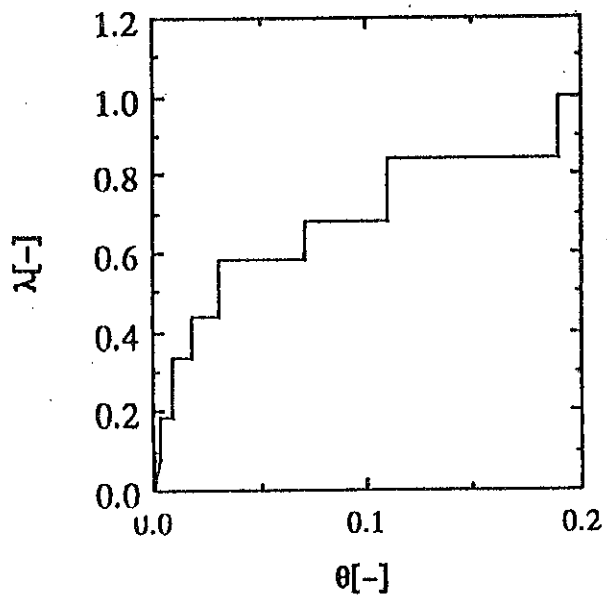


図6. 生成した小粒径マイクロカプセルからの薬物の放出計算結果

カプセルの粒子径を小さく数百ミクロン程度に調整すれば、すばやく、薬剤を放出されることがわかる。一方、数ミリ程度にすると、かなり長時間にわたって薬剤を放出されず、放出しても、小さい粒径のカプセルに比べると、薬剤がきわめてゆっくり放出されることがわかる。これらより、さまざまな粒径のカプセルをブレンドすることによって、さまざまな薬剤放出パターンが、比較的自由に作ることが示唆された。

今後の研究の見通し

今回の研究で、ポリ乳酸マイクロカプセルの粒径分布を調節することによってさまざまな薬剤放出パターンが実現できることが示唆された。今後は無次元数 γ の中身、特に、崩壊速度定数 k とポリ乳酸の分子量や含量等との関係を明らかにする必要がある。これにより、さらに精密に薬剤放出パターンを予測することができ、理想的な製剤の調整が可能となると考えられる。現在、薬剤、DMSB をさまざまなマイクロカプセルに封入し、カプセルからの薬剤放出を実験的に確認中である。

参考文献

- 1) Y. Ogawa, M. Yamamoto, H. Okada, T. Yashiki and T. Shimamoto, *chem. Pharm. Bull.*, 36, 1095 (1988).
- 2) L. M. Sanders, J. S. Kent, G. I. McRae, B. H. Vickery, T. R. Tice and D. H. Lewis, *J. Pharm. Sci.*, 73, 1294 (1984).
- 3) T. W. Redding, A. V. Schally, T. R. Tice and W. E. Meyers, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 81, 5845 (1984).
- 4) M. Sakatoku, M. Hirano, M. Asano, T. Iwa, T. Kondo and M. Arakawa, *Jpn. J. Artif. Organs* 13, 1180 (1984).

(メカニカルアロイング+メカノフュージョン)複合処理による分散強化型NiAl金属間化合物の製造とその性質

93126

代表研究者 西東京科学大学物質工学科 助教授 落合 鍾一 Shouichi Ochiai

研究目的

近年、実用的に有望な先端的耐熱材料としてNi₃Al、NiAl、TiAlなどアルミナイド系金属間化合物が注目されている。これらのうち、特にB2型結晶構造を有するNiAl(β)は高融点、低密度であり、クリープ特性や耐酸化性にも優れていることから、将来におけるNi基超合金の代替材料として可能性が高く盛んに研究されている。このような優れた高温特性を有するNiAl金属間化合物をマトリックス(母相)として、Y₂O₃などの高硬度セラミックスを複合分散させた合金は、従来にない新しいタイプの耐熱合金となる可能性が高い。

セラミックス分散強化型NiAl金属間化合物を開発する場合、合金設計思想に基づいた組成、組織の最適化が必要であることは言うまでもない。しかし、これまでNiAl金属間化合物を母相とした複合材料を目指した研究は殆どなされていないのが現状である。

ところで、通常、複合合金は粉末冶金法を用いて製造されるが、一般に原料粉末に対する処理は混合のみであり、粉末レベルでのマイクロ組織の制御は特になされていない。しかし、焼結体の優れた機械的特性や加工特性を引き出すためには、複合粒子化、粉体組織の微細化・均一化、セラミックス粒子とマトリックス粒子との界面の制御、形態の最適化などを目的として、粉体設計を基にした粉末レベルでの処理が必要である。そこで本研究では合金化・分散化の目的で

メカニカルアロイング(MA)法を適用し、さらにマクロ形態の最適化のためにメカノフュージョン(MF)法を応用することを試みる。この手法をNiAl金属間化合物基の複合合金の製造に対し適用するならば、複合粒子における組織の制御を通して焼結原料となる複合粒子の最適化を図ることが可能になるであろう。本研究の目的は(MA+MF)複合処理を組み入れた粉末冶金プロセスを駆使して、従来にない新型の耐熱性分散強化型Niアルミナイドを開発することである。

概要

代表的なB2型 Berthollide 化合物であるNiAlは高融点・低密度であり、耐酸化性にも優れていることから、耐熱材料として有望であり、実際、Ni基超合金のコーティング材料として用いられている。しかし、それ自体の高温強度や耐クリープ性は比較的小さく、また、脆性であるなど、単味で構造材料として実用化されるためにはこれらの改善が急務となっている。これまで、合金化や多相化などにより強化が図られているが、セラミックスによる分散強化の研究は緒についたところである。種々のセラミックスのなかで、Y₂O₃はそれ自体熱的安定性に優れているため、MA 6000を代表とする分散強化型Ni基超合金の分散粒子として既に使用されている。このことはY₂O₃がNi-Al系合金中で比較的安定に存在することを示しており、したがって、NiAl金属間化合物の分散粒子としても

Y_2O_3 が有効であると推測できる。

ところで、複合合金を粉末冶金法を用いて製造する場合、一般に原料粉末に対する処理は混合が主体であり、粉末レベルでのマイクロ組織の制御は特になされていない。しかし、焼結体において優れた機械的特性や加工特性を引き出すためには、粉体組織の微細化・均一化、複合粒子化、セラミックス粒子とマトリックス粒子との界面の制御、形態の最適化などを目的とした粉末レベルでの処理が必要である。この代表例としてメカニカルアロイング(MA)処理およびメカノフュージョン(MF)処理が知られている。

MA法はボール同士の衝突に伴う衝撃により、原料粉末に対し機械的な高エネルギーを付与し、常温での固相反応を通して合金化を促進する処理である。得られた粉末はミクロ的に微細な組織を有し、その焼結体も均一な微細組織となる。また、同処理により合金化と同時に、セラミックス粒子の金属マトリックスへの均一分散化も可能である。一方、MF処理においては、核粒子への被覆化、球状化などの粉体処理が容易となる。

本研究では純Ni、純Alおよび Y_2O_3 を原料粉末として、合金化、分散化、および組織の微細化の目的でMA法を適用し、さらにMA粉末の球状化のためにMF法を応用することを試みている。粉末の球状化処理により金型への充填が容易になると考えられる。本研究の目的は(MA+MF)複合処理を組み入れた粉末冶金プロセスを用いて、 Y_2O_3 粒子分散強化型NiAl金属間化合物を作製し、その組織および機械的特性を調べることである。

原料粉末として、純度99.8%、粒径4~7 μm のカーボニルNi粉末、純度99.5%、粒径150 μm 以下の純Alアトマイズ粉末、および、平均粒径0.05 μm の Y_2O_3 粉末を用いた。これら粉末を、マトリックスがNi-49mol%Alの組成からなる

NiAl合金とし、 Y_2O_3 の体積率がそれぞれ0.5、15および20vol%となるように配合した。

100gの混合粉末を振動ミルによるMA処理に供した。振動ミルにはSUS304製の容器(570ml)が2つ装備でき、容器には9.55mm ϕ のSUJ2ボールが総重量でおよそ1.0kg入っている。Ar雰囲気にて最大36ksまで処理を行った。

続いて、得られたMA粉末に対しMF処理を施した。原料粉末はインナーピースと回転するケーシング間において強いせん断力と圧縮力を受ける。Arガス雰囲気のもと、ケーシングの回転数を500rpm一定とし、最大14.4ksまでMF処理を行った。複合処理した粉末を黒鉛型に装入し、ホットプレス処理(1473K, 30MPa, 3.6ks保持)にて焼結した。得られた円柱状焼結体(直径30mm、高さ7mm)を石英管に真空封入し、1373Kにて86.4ksの熱処理を施した。

熱処理した焼結体のビッカース硬さ試験を行うと共に、3 \times 3 \times 6mm³の試験片を切り出し、室温から1073Kに至る種々の温度での圧縮試験に供した。なお、粉末の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)および光学顕微鏡を用いた。

得られた結果は以下の通りである。MA処理により粒径10 μm 以下の微細粒子が得られ、NiAl相の生成が確認できた。MF処理によりMA粉末が球状化した。ホットプレスにより作成した焼結体はNiAlをマトリックスとし Y_2O_3 が均一に分散した組織である。しかし、 Y_2O_3 の体積率が15%以上の試料には反応相($YAlO_3$ 、 $\gamma-Al_2O_3$)の生成も認められた。ビッカース硬さは Y_2O_3 の体積率が増すほど増大し、20vol% Y_2O_3 合金で約600の値が得られた。流動応力は温度に対して減少するが、その傾向は700K以上で顕著になる。流動応力は Y_2O_3 の体積率が増す程増大し、分散強化が明確となった。破壊応力は流動応力に比べて著しく大きく、 Y_2O_3 の体積率が増す程大きくなり、温度

に対して単調に減少することが見いだされた。常温から中温にかけて、いずれの試料も5~10%の塑性歪を生じたのち破壊に至るが、800K付近を超えると破壊歪は顕著に増大する。

今後の研究の見通し

本研究では(MA+MF)複合処理を組み入れた粉末冶金プロセスを用いて、 Y_2O_3 粒子分散強化型NiAl金属間化合物を作製し、その組織および機械的特性を調べた。その結果、MA処理によりNiAl相の生成が確認され、 Y_2O_3 を含む $10\mu m$ 以下の複合粉末が得られた。さらに、MF処理により形態を球状化できることが明らかとなった。ホットプレスにより作製した焼結体は、基本的にはNiAlマトリックスと Y_2O_3 からなる2相組織であることが判明した。ビッカース硬さは Y_2O_3 の体積率が増すほど増大し、20vol% Y_2O_3 合金で約600の値が得られた。また、流動応力は Y_2O_3 体積率が増す程増大し、これらのことは分散強化していることを示唆している。破壊応力は流動応力に比べて著しく大きく、 Y_2O_3 の体積率が増す程大きくなることを見いだされた。常温から中温にかけて、いずれの試料も5~10%の塑性歪を生じたのち破壊に至っており、 Y_2O_3 分散による延性の低下は顕著ではないと言える。

以上の実験結果より、NiAlの強度特性は Y_2O_3 粒子を分散させることで改善されることが明らかである。今後はこの複合素材について、相界面の反応を含む熱的相安定性、クリープ特性、耐酸化特性などの耐熱特性を詳細に調べる必要がある。また、メカノフュージョンによりMA粉末の球状化が見いだされたが、型への充填特性など定量化も含めてさらに研究し、MFの利点についてさらに検討すべきであろう。

発表論文

投稿中

(メカニカルアロイング+メカノフュージョン)複合処理による Y_2O_3 分散強化型NiAl金属間化合物の製造とその性質

粉体および粉末冶金; 落合鍾一、土肥義治

アルミニウム合金粉末ろうを用いたろう付プロセスの確立

Establishment of Brazing Processes Using Powder Aluminum Brazing Filler Metals

93127

代表研究者 大阪大学溶接工学研究所 助教授 竹本 正 Tadashi Takemoto

To establish the brazing process using powder aluminum brazing filler metals, the brazability of powder filler metal has been investigated in vacuum and non-corrosive flux processes. In vacuum process, the filler metals with fine particles and air atomized powder showed superior brazability to those with coarse powders and argon gas atomized powders. Brazability decreased with the increase in magnesium content in Al-10Si-Mg filler metals, and it also decreased with increasing silicon content in Al-Si-1.5Mg filler metals. Accordingly, Al-10Si-1.5Mg filler metal with powder size less than $45\mu\text{m}$ in diameter was the best choice for vacuum brazing, however, sound fillet could not be obtained under vacuum process.

On the other hand, in non-corrosive flux process, the developed brazing paste offers excellent brazability. Sound fillet formation was achieved under low flux content when using the argon gas atomized powder filler metals with low oxygen content. Powders sorted to remove fine particles and powders with low oxygen content were found to be suitable for brazing filler metal powders, because they required less flux content to obtain 100% fillet formation under the same amount of paste. Atomizing under protective atmosphere and removal of fine particles were important to obtain excellent brazability in low flux content. The fine particles with high specific surface area containing high oxygen should be removed from filler metals. To reject the fine particle is the key to obtain excellent brazability of powder filler metals. Accordingly, argon gas atomized low oxygen powders rejected fine particles are preferable as brazing powder filler metals.

The selection of appropriate organic resin, solvents and additional compound to give appropriate viscosity and to prevent separation of powder and organics was also important to maintain the continuous application by machine system. In this experiment, the used organics were completely decomposed by braze heating and gave no harmful effect on brazeability.

研究目的

アルミニウムろう付製品はろう材を心材表面

にクラッドしたブレージングシートによって行われている。近年、アルミニウムろう付製品の小型軽量薄肉化ならびに精密ろう付化に伴い、

従来のブレイジングシーに変わる工法として置きろう方式のろう付、特に、ろう設置の自由度から、ろう材料として粉末ろうを使用したろう付方法の確立が望まれている。しかし、真空等フラックスレスろう付では置きろうによるろう付が困難とされており実用化されるに至っていない。

実用化の可能性、作業性、製品の多様化を考慮すると、置きろうの供給形態としては粉末ろうをバインダーと混練したろうペーストや、粉末とバインダーを別々に噴霧塗布する方法が考えられるが、アルミニウム粉末ろうのろう付は実用化されていない。これは、酸化皮膜の薄いアルミニウム合金粉末が作成されていないことが主な理由である。しかし、今日では各種の粉末の作成が可能となっている。

そこで本研究では、粉末ろうを用いたろう付法を確立することを目的として、まずはじめに基礎研究として、粉末ろう材における真空ろう付性の確認を行う。さらに非腐食性フラックスを用いた雰囲気ろう付用において、フラックス組成、混合バインダーおよび溶媒等の影響を明らかにし、ろう付性に優れたアルミニウム合金ろうペーストを開発して、粉末ろうを用いたアルミニウムのろう付技術を確立することを目的とした。

概 要

種々のアトマイズ雰囲気で作成したAl-Si系ろうを用い真空ろう付及び非腐食性フラックスろうペーストを用いた雰囲気ろう付により、粉末ろうのろう付性を検討した。真空ろう付は困難であったが、酸素濃度の低い粉末を用いたろうペーストを使用することにより優れた結果が得られ、アルミニウム合金粉末ろうを用いたろう付プロセスを確立できた。

1. 粉末ろうを用いた真空ろう付

粉末ろうの真空ろう付への適用に関する基礎研究として、粉末作成法、粉末粒度、粉末の酸化度(酸素含有量)、粉末粒子形状およびろう組成等のろう付性への影響を検討した。真空法では、粉末焼結類似の過程で溶融粉末ろうが合体化してフィレットを形成した。したがって、粉末充填密度の高い微細粉のろう付性が優れていた。また、雰囲気中で作成した球形粉よりも、大気中で作成した異形粉の方が溶融時に酸化皮膜が破壊される確率が高く優れた結果が得られるものと考えられた。これらの結果は通常のろう付における概念とはやや異なる。また、混合粉末の使用が最も優れた結果を与えたが、真空法で形成したフィレットにはボイドが多く、健全な継手形成は困難であると思われ、粉末ろうのろう付の実用化にはフラックスの使用が有効であると示唆された。

真空法でろう付が困難なのは、基本的には真空法には不可欠のMgゲッターの蒸発挙動が粉末ではブレイジングシートと大きく異なることがろう付性低下の原因であると推定された。

真空法での研究において、ろうの飛散防止のために不可欠なバインダーおよびバインダーを溶かす溶媒の検討を行い、残渣がなくかつ、ろう付性を損なわないバインダー樹脂と溶剤を見出すことができ、これらと、非腐食性フラックスを混合したペーストのろう付性を検討した。

2. 非腐食性フラックスろうペーストによるろう付

真空ろう付実験で見出したろう付性に悪影響を与えないバインダーと非腐食性フラックスおよび粉末ろうを混合してろうペーストを開発し、アルゴンガス中でろう付を行った。粉末の性状、フラックス量、アルミニウム母材組成などの影響を明かにした。得られた主な結果は以下のようである。

- i) アルミニウムろう粉末は低酸素濃度であるほど優れたろう付性を示す。したがって、アルゴンガスアトマイズ粉が最も優れたろう付性を有し、大気中アトマイズ粉が最も低いろう付性を示した。アルゴンガス粉は球形で非表面積が小さいことも酸素濃度低減に有効である。
- ii) 粉末粒子の大きさについては、酸素濃度の観点から粗大粉が優れたろう付性を有しており、微細粉はろう付性が劣る。したがって、粉末分級の際に、直径 $30\mu\text{m}$ 以下の微細粒子を除去しておくことが優れたろう付性を有するろうペースト作成に有効である。
- iii) 粉末中の酸素濃度とろう付性とはよい相関を示すことになり、酸素濃度の低い粉末は低フラックス濃度で良好なろう付結果が得られた。

今後の研究の見通し

真空法および非腐食性フラックス法ではフラックス除去工程が不要であり、除去コストがかからず、洗浄用水と薬品を使用しないので、いわゆる地球環境保護効果が大きい。さらに、ろう付製品の信頼性の観点からも真空または残留フラックスによる腐食のない非腐食性フラックス法によるろう付が最適であり、長期間使用に耐えることができ、資源の有効利用、省エネルギーにつながる等本使用は今後とも拡大してい

くと思われる。

非腐食性フラックス法ではペーストに使用する微細粉末粒子の除去が、ろう付性向上に不可欠であることが明らかになった。また、アルゴンガス中アトマイズ粉がよい。これらのことから、今後は、粒度の揃った無酸化粉末の低コスト作成法の検討をしていきたい。また、アルミニウム粉末は無酸化(低酸素濃度)雰囲気で作成しても大気に取り出すときに酸化するので、粉末作成機器から大気に触れずにペースト化する技術開発にも協力していきたい。

本研究で使用した有機バインダーはろう付加熱時に熱分解しろう付に有害な残渣を残さない優れた特性を持つが、粉末ろうの母材への密着強度はろうの熔融温度付近では十分高くないことも考えられ、今後、ろうの設置位置との関係でバインダーの開発も考慮したい。

発表論文

- 1) T. Takemoto, M. Mizutani, T. Ujie and A. Matsunawa, "Vacuum Brazing of Aluminum using Powder Filler Metals", *Welding·Joining·Coating and Surface Modification of Advanced Materials (Proc. Pre-Assembly Sympo. 47th Annual Assembly of IIW, Vol. 11.)*, Dalian, (1994), p.303-308.
- 2) T. Takemoto, T. Ujie, H. Chaki and A. Matsunawa, "Brazability of Powder Aluminum Brazing Filler Metals with Non-corrosive Flux", *Welding Journal* (投稿中)。

複合材料を目指した気相合成法による 多成分系超微粒子製造法の開発

Development of Production Technique of Multi-composite Ultrafine Particle by CVD Aiming at Functional Composite Materials

93128

代表研究者 大阪大学 教授 上 山 惟 一 Korekazu Ueyama

共同研究者 大阪大学 助手 松 方 正 彦 Masahiko Matsukata

Thermal CVD (Chemical Vapor Deposition) reactor equipped with 6 electric furnaces was used to produce ultrafine particles composed of TiN and TiO₂. TiCl₄ and NH₃ were fed into the reactor to produce TiN. TTIP (Titanetetraisopropoxide) was occasionally fed at the same axial position in the reactor, which thermally decomposed to TiO₂. Ar gas was used as carrier gas for both TiCl₄ and TTIP. Effects of Ar gas flow rate, NH₃/TiCl₄ ratio, TiCl₄ concentration and a simultaneous feeding of TTIP, on the crystallite size were experimentally investigated and discussed making reference to simulation results of flow in the reactor.

The mean crystallite size of TiN was decreased from 18 to 12nm when the NH₃/TiCl₄ ratio was increased from 18 to 100 for the case of no TTIP feed. When TTIP was simultaneously fed, the mean crystallite size was constantly 12nm regardless of the NH₃/TiCl₄ ratio. The mean size slightly increased with the increase of gas flow rate of TTIP carrier gas or with the decrease of TTIP concentration, at the same NH₃/TiCl₄ ratio.

These experimental results mean that conditions at the region where the nucleation occurs considerably affect the mean crystallite size, which are a residence time and a concentration of the nucleating material in the nucleation zone, and the existence of the second nucleating material. Especially, the fact that the second nucleating material strongly retard the growth of crystallite of the first material gives a prospect to produce a new composite material composed of ultrafine unit structure.

研究目的

超伝導材料、光機能性材料、電磁気材料あるいは触媒等の、いわゆる機能性材料の機能は、nmオーダーの小さな構成要素がどのように配置されているかという微細構造に起因して発現する。構成要素のサイズを小さくするためには、

例えば小さな微粒子を作ってバルク材に埋め込む、ゼオライトのようなnmオーダーの孔が開いた物質の表面を適当に修飾して新たな機能を付与する、などが考えられる。ここでは、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法による超微粒子の生成機構に関する報告者らの知見を元にして、二元系の超微粒子気相合成を試み、その微

細構造制御に関する実験的知見を得ることを目的とする。

本研究では析出固相として TiN および TiO₂ を選び、反応温度場の温度分布が制御できる 6 段電気炉による外熱式 CVD 装置で、それぞれの原料ガスの流量、濃度および吹き込み位置が独立に設定できるよう留意して装置設計を行なった。

概要

本研究では、多様な材料を高純度で制御性よく合成することができ、同じ原料系から、結晶質から非晶質まで、薄膜から微粒子まで合成可能な高度なプロセス制御が可能である化学的気相析出 (CVD) 法、特に熱 CVD 法を用いて、窒化チタン (TiN) 微粒子気相合成における一次粒子径制御に関する方法論を確立することを目的として、反応ガスの濃度、装置内滞留時間実験および第 2 の固相析出反応を共存させることの影響を実験的に検討した。

本研究に用いた CVD 反応装置は 2 成分系複合微粒子を合成することを意図して設計されたものである。反応装置の設計にあたり次のような事柄に留意した。

- (1) 2 成分系複合微粒子を合成することを目的としたので、多成分の原料を反応器に導入できるようにすること。
- (2) その中の 1 成分の原料の導入する位置を操作変数とできるようにする、すなわち生成微粒子の第 2 成分の形態を制御できるようにすること。
- (3) 複合化メカニズムを解明できるように種々の反応器内の位置でサンプリングを可能にすること。

本研究では窒化チタン (TiN) と酸化チタン (TiO₂) の 2 元系複合微粒子を外熱式 CVD 法により合成した。TiN 合成の原料には四塩化チタン

(TiCl₄) とアンモニア (NH₃) の反応系を用いた。TiO₂ の原料としてチタンテトライソプロポキシド (Ti(i-OC₃H₇)₄, TTIP) を用いた。TiCl₄ および TTIP いずれも、それ自体には腐食性はなく、大気との反応性も低いので同様なバブラーを使用した。

用いた反応管はフランジ上部とのジョイント部は外径 45mm、内径 40mm、電気炉加熱部は外径 40mm、内径 36mm、長さ 600mm の石英管を使用した。また、加熱部は長さ 100mm、6 段の電気炉を設置した。また、その 6 段の電気炉は、独立に温度を設定できる、つまり反応管内の温度分布を均一に保つこともできるし、温度勾配をもたせることもできる。

2.2.4 合成微粒子の分析

合成微粒子の物質の同定には、X 線回折 (XRD)、電子線回折により行った。また、微粒子の形状の観察は、透過型電子顕微鏡 (TEM) により行った。その際、大阪大学超高压電子顕微鏡センターに依頼した。TiN の平均結晶子の算出には、Scherrer の式を用いた。

3. 結果と考察

3.1 TiCl₄+NH₃ 反応系のみによる TiN 一次粒子径制御

TiCl₄ キャリア Ar 流量を 1000 SCCM 一定としたとき、NH₃/TiCl₄ 比に対する TiN 平均結晶子径の依存性を Fig. 1 に示す。

NH₃ 量が増加するにしたがって TiN 平均結晶子径が減少していた。過飽和度が大きいほど、核粒子濃度は増加し、生成する粒子の大きさは小さくなることを裏付けていると考えられる。

次に、TiCl₄ キャリア Ar 流量に対する TiN 平均結晶子径の依存性を NH₃/TiCl₄ 比が 15 と 60 について Fig. 2 に示す。NH₃/TiCl₄ 比が 15、60 ともに TiCl₄ キャリア Ar 流量が 500 SCCM のとき最小値を示した。

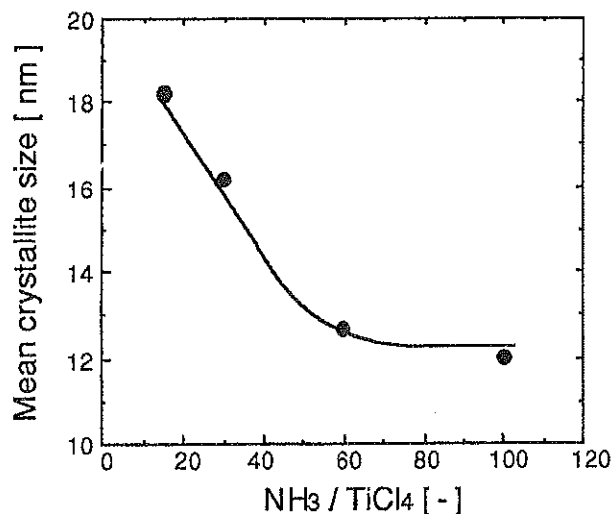


Fig. 1 Dependence of TiN mean crystallite size on the NH₃/TiCl₄ ratio (TiCl₄ carrier Ar gas flow rate, 1000SCCM).

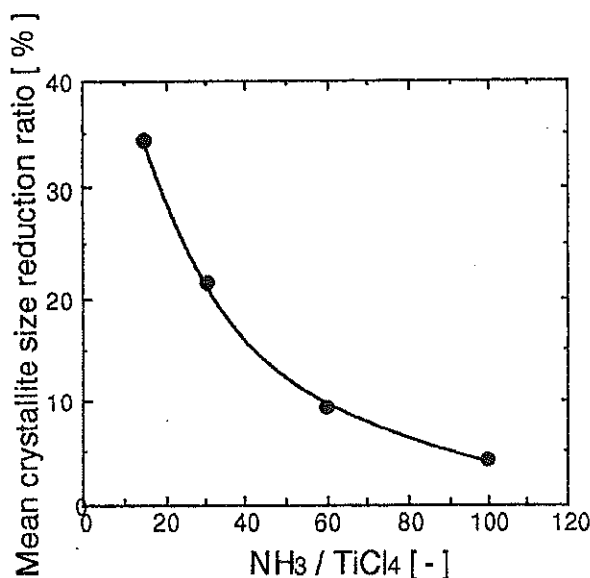


Fig. 3 Dependence of TiN mean crystallite size reduction ratio on the NH₃/TiCl₄ ratio (TiCl₄ carrier Ar gas flow rate, 1000SCCM).

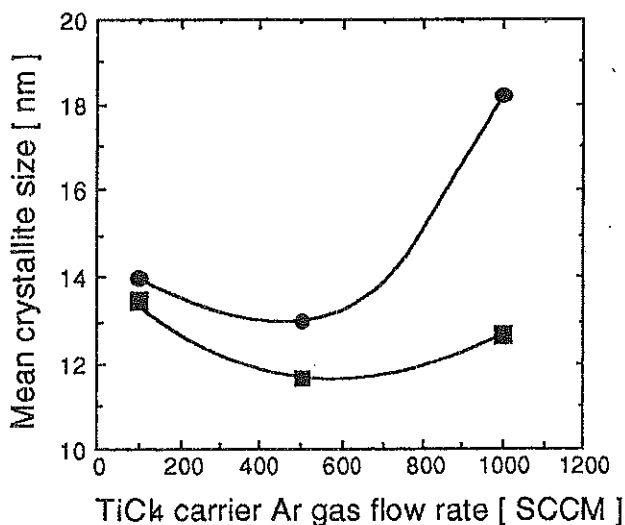


Fig. 2 Dependence of TiN mean crystallite size on the flow rate of Ar for the TiCl₄ carrier (●: NH₃/TiCl₄, 15; ■: NH₃/TiCl₄, 60).

3.2 TTIP添加によるTiN一次粒子制御

Fig. 3にTTIPを添加しない場合と、した場合のTiN平均結晶子径の減少率を示す。NH₃/TiCl₄比を増加させるほどTTIP添加効果が減少する傾向がわかった。

4. 結言

1次粒子系の制御機構を解明する目的で、TiN/TiO₂ 2成分系超微粒子を作る熱CVD装置を試作し、以下の知見を得た。

- (1) 生成速度の大きいTiNがまず均一核発生し、その上にTiO₂がアモルファス状に析出

する。

- (2) TiO₂の析出がTiN結晶子の成長を妨げる。
- (3) TiN結晶子径は、反応ガスの濃度、装置内滞留時間に大きく影響される。

今後の研究の見通し

気相中で均一核発生する固相の1次粒子を構成する結晶子の大きさが、反応ガス流速、反応ガス濃度および第2の析出成分の添加に影響を受けることが明らかになった。特に第2成分の添加は第1成分の結晶子を小さくする効果が大きく、複合材料としての超微粒子の将来展望に一分野を開く可能性があると思われる。

これらの結果は、均一核発生を起こすのに十分な過飽和度を実現するという観点から、モノマー生成速度と拡散あるいは対流による物質移動速度との相対的關係が重要なことを意味していると同時に、均一核発生の場合に第2の成分が存在することにより結晶子の成長が抑制される効果が大きいことを意味している。今後はこれらの効果を定量的に把握して1次粒子径の制御技術の確立を目指すとともに、この技術の応用分野の探索が重要となろう。

流動層を用いる粉体物性評価試験装置の開発

Development of a powder property tester using fluidized bed

93129

代表研究者 名古屋大学 助教授 山 崎 量 平 Ryohei Yamazaki
共同研究者 名古屋大学 教 授 森 滋 勝 Shigekatsu Mori

In order to develop a powder property tester capable of measuring tensile strength of less-cohesive particles, a new measuring method utilizing fluidization was proposed. The principle was based on the measurement of pressure drop through powder bed at the onset of fluidization. Then, the tensile strength was obtained by subtracting wall friction force from upward fluid drag force acting on powder bed. The procedure of the measurement was as follows:

- 1) After powder bed was formed in a acrylic cell having 60mm in inner diameter by comparatively large preconsolidation pressure, a prescribed amount of the same powder was fed over the powder bed already formed, and then compacted by a prescribed preconsolidation pressure. The precedingly formed powder bed is named lower bed and the other upper bed.
- 2) Metered nitrogen gas was introduced into powder beds from a gas distributor.
- 3) The variation in pressure drop was measured by changing gradually gas velocity. The maximum value of pressure drop, which was attained at the moment when the upper bed separated from the lower bed, was determined.

The measurement was performed with two kinds of silica sand. The following results were obtained.

- 1) The proposed method is applicable to measure tensile strength of powder bed of particles smaller than about $100\mu\text{m}$.
- 2) If the adhesion force at contact points between particles can be assumed to be proportional to particle size, the values of tensile strength measured by the proposed method is consistent with that by the method using split cell.

Automations in operations such as powder preconsolidation, gas velocity regulation and pressure drop measurement are needed for practical use of this method as further work.

研究目的

現在、電子材料・無機材料などの様々な分野で高機能性を有する各種微粉体材料が開発されており、今後も新材料の開発が一層求められる機運にあるが、その材料が微粉であるがゆえに粒子の付着・凝集性は一般的に著しく、粉体粒子の合成プロセスのみならず輸送・供給・貯槽などの粉体操作にトラブルが生じやすいため、粉体材料の合成技術の開発とともに粉体の高度でかつ普遍的なハンドリング技術の確立が強く求められている状況にある。

このように種々の分野で普遍的粉体ハンドリング技術の確立のニーズが叫ばれて久しいが、現実はこのより程遠い状況にある。即ち、粉体物性の制御も多くは経験に依存している上に対象とするプロセスで生じたトラブルも個別に対処する、いわゆる対症療法的な対策が粉体関連の多くの分野で依然として行われている。これは主として各粉体操作を意識した粉体物性評価方法の提案、開発がまだ少ないことに起因していると考えられる。

特に、代表的粉体物性の一つである粉体の付着力は造粒、集塵などの粉体操作に重要な役割を演ずるので、付着力測定及び評価法の確立は各粉体操作における粉体の挙動解明に不可欠となる。

粉体層の付着力測定としては二分割セルを用いる層引張り破断法が、国内外を問わず用いられてきているが、対象粉体はほぼ $20\mu\text{m}$ 以下の粉体であり、これより粗い粒子の測定は不正確あるいは測定不能となることが知られている。

一方、今まで種々のプロセスにおいて発展してきた流動層技術は微粒子製造にも利用されるに至り、微粒子の流動化特性の解明及び流動性の改善が近年、重要になりつつあるが、現在のところ、流動化特性の把握が充分なされたとい

う状況にはない。これはエアレートした粉体の付着性の評価が困難なことから、流動層で多用される弱付着性の数十ミクロン粒子（ゲルダートマップにおけるA粒子またはA/C境界粒子）の流動化特性と粒子付着性との関係が未解明であることによる。特に、数十ミクロン域粒子の付着性を評価する方法が遠心法など一個粒子付着力測定法以外では皆無であることが最大の要因と考えられる。

そこで、以下では、ゲルダートマップにおけるA/C境界粒子に分類される弱付着性粒子の付着力測定装置の開発を目的として、流動層を用いる付着力測定器を試作し、2、3の粒子について測定を行い、本器が付着力測定器としての可能性を有しているかの検討を行った。

概要

粉体層の付着力測定としては二分割セルを用いる層引張り破断法が、国内外を問わず用いられてきているが、対象粉体はほぼ $20\mu\text{m}$ 以下の粒径の粉体であり、これより粗い粒子の測定は不正確あるいは測定不能となることが知られている。

一方、今まで種々のプロセスにおいて発展してきた流動層技術は微粒子製造にも利用されるに至り、微粒子の流動化特性の解明及び流動性の改善が近年、重要になりつつあるが、現在のところ、流動化特性の把握が充分なされたという状況にはない。これはエアレートした粉体の付着性の評価が困難なことから、流動層で多用される弱付着性の数十ミクロン粒子（ゲルダートマップにおけるA粒子またはA/C境界粒子）の流動化特性と粒子付着性との関係が未解明であることによる。特に、数十ミクロン域粒子の付着性を評価する方法が遠心法など一個粒子付着力測定法以外では皆無であることが最大の要因と考えられる。

そこで、以下では、ゲルダートマップにおけるA/C境界粒子に分類される弱付着性粒子の付着力測定装置の開発を目的として、流動層を用いる付着力測定器を試作し、2、3の粒子について測定を行い、本器が付着力測定器としての可能性を有しているかの検討を行った。

本法の付着力測定原理はあらかじめセル内に比較的大きな予圧密荷重で形成させた層の上部に比較的小きな予圧密荷重で層を形成せしめ、下方からガスを流入させることにより生ずるこれら二層間の分離力を利用して層を破断させ、この力の大きさから粒子付着力を求めようとするものである。ただし、この場合、上層の保持力は下層との界面における付着力と層壁面における剪断力との和になっているので、上層の層高を変化させて分離力の測定を行い、この壁面剪断力の影響を除く必要がある。本研究の場合、具体的には、内径60mmの亚克力製セルに粉体試料を充填し、予圧密後に窒素ガスをセル下部より流入させ、層内の圧力損失とガス流速との関係を求める。この両者の関係において、ある流速で上層が下層より分離する時に圧力損失が最大値に達するので、この値を求め、粉体層の自重分を差し引いた値を各層高について求める。そして、これら両者の実験的關係を層高0に補外して得られる値を層付着力とした。この測定を2種類の粒径の珪砂について行い、以下の結果を得た。

- (1) 本法により、 $100\mu\text{m}$ 以下の比較的粗い粒子の付着力の測定が行える。
- (2) 一接触点当たりの付着力が粒子径に比例することを前提とすると、本法による測定値と二分割セルを用いて求められる値との間にはある程度の整合性が存在する。

以上より、本法による付着力測定の可能性が明らかとなったが、今後は、予圧密操作、ガス流速の調節及び圧力損失の測定等の自動化が本

法の実用化にとって不可欠である。

今後の研究の見通し

本研究により、流動化を利用する付着力測定の可能性が明らかとなったが、現時点では、予圧密操作、ガス流速の調節及び圧力損失の測定等がマニュアル操作であり、操作性に欠けている。そこで、今後は、これらの操作の自動化を図る必要がある。また、微粒子についての測定を含め測定範囲を広げるためには、流量測定系を充実させることも必要である。さらに、本法を用いると、層付着力以外に壁面剪断付着力が同時に求められるが、上部カラムにもインデントを施すことによって、層剪断付着力も測定できる可能性があり、これも今後検討する価値が充分あると考えられる。

顆粒の物性および圧縮性に及ぼす結合剤分子量の影響

Influence of the Molecular Weight of Binder Agents on
the Physical Properties of Granules and Tablets.

93130

代表研究者 名城大学薬学部 助教授 檀 上 和 美 Kazumi Danjo

In order to improve the adhesives and cohesiveness of powders, binding agents are generally used in granule formation. In wet granulation process, binder solution plays an important role in controlling the mechanical properties of granules. In this study, the effects of the type and molecular weight of the binding agent, and the concentration and viscosity of binder solution on the granule characteristics, e. g., average granule size, granule strength and compressibility of granules were investigated.

Polyvinylpyrrolidone (PVP) and hydroxypropylmethylcellulose (HPMC) having various molecular weights were used for the preparation of granules by agitating-fluidized granulation method. In each polymer system, average granule size (D_{50}) and granule strength (S_t) increased with increasing concentration and viscosity of binder solution as well as increasing molecular weight of binding agent. The compressibility of granules was evaluated by the parameter of modified Kawakita's equation (K). It was found that K decreased with increasing molecular weight. An approximately linear relationship was observed between the reciprocal of compressibility constant ($1/K$) and granule strength (S_t). Comparing the K values at the same granule strength, K values in HPMC system were greater than those in PVP system. The tablet radial tensile strength (σ) obtained by diametral compression test increased with increasing concentration and viscosity of binder solutions and was affected by the molecular weight of binding agent. These results indicate that σ related to the granule strength (S_t).

研究目的

錠剤を製する際には、ある方法で製した顆粒を用いることが殆どである。この顆粒の圧縮性に及ぼす影響因子は種々あり、例えば顆粒側では、顆粒の強度や顆粒の粒度分布、粒子径、粒子形状、粒子表面状態などがあり、一方、機械側については、圧縮速度、杵や臼の表面状態および周辺的环境などが考えられる。従って、前

者の要因を考えるならば、顆粒を製する際の高分子結合剤の種類あるいは造粒方法により錠剤の圧縮性が異なるものと考えられる。Krycerらは、流動層造粒法により種々の結合剤を採用して、造粒およびその顆粒の打錠を行い、結合剤の種類による錠剤強度の変化について報告している。ReadingとSpringは、顆粒強度は結合剤の分散状態の影響を受け、それが錠剤強度にも影響するとしている。また、結合剤の種類を変

えて圧縮実験を行い、圧縮時のヤング率などを求めて比較を行っている。近年、このような顆粒強度と錠剤強度に関する研究が多く行われるようになったが、結合剤の分子量の違いによるそれら物性に及ぼす影響についての報告は稀であり、系統的な研究はない。

そこで、本研究は、分子量の異なるポリビニルピロリドン(PVP)とヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)を用いて顆粒を製し、顆粒の粒度分布、強度などの物性への影響を調べると同時に、製した顆粒を用いて圧縮を行い、その圧縮過程を変形川北式により整理した際の定数との関係を検討した。さらに、錠剤の圧裂引張強度への顆粒強度の影響についても検討を行った。

概 要

「緒 言」

結合剤は顆粒の成形において粉体粒子の粘着や凝集性を向上させるために用いられ、湿式造粒法においては結合剤溶液の物理化学的性質が顆粒の機械的性質に影響を及ぼす、また、顆粒強度は錠剤を製する際の顆粒の圧縮性などと密接に関係するため、結合剤の種類や濃度を変えて顆粒強度を測定することは、均一な品質の顆粒や錠剤を製造するために重要であるが、顆粒物性に与える結合剤の平均分子量の影響についてはあまり報告されていない。そこで本研究では、結合剤として使用される高分子の種類や平均分子量が顆粒の強度や圧縮性、錠剤の成形性に与える影響について検討した。

「実験方法」

- (1)試料：原料粉体として乳糖(DMV社製#200)、高分子結合剤にはポリビニルピロリドン(BASF社製PVP K25、K30、K90)およびヒドロキシプロピルメチルセルロース(信越化学工業社製 HPMC TC-5E、TC-5RW、

TC-5S)を数種濃度の水溶液として用いた。

- (2)粘度測定：各結合剤水溶液約1.2mlを用いて、E型粘度計(東京計器社製)にて25°C下における粘度を測定した。
- (3)高分子フィルムの引張強度試験：各結合剤の5%水溶液をテフロン台上に流延させ、室温にて風乾させて厚さ約150~200 μ mの板状の高分子フィルムを調製し、材料試験機(島津製作所製オートグラフAG-5000D)に取り付けた引張試験装置により上方に引っ張り、フィルムが破断したときの荷重を測定し、これを断面積で除して引張強度を算出した。
- (4)造粒方法：造粒は転動流動層造粒機(パウレック社製マルチプレックスMP-01)を使用して結合剤溶液添加量、造粒操作条件を全て一定にして行った。
- (5)粒度分布および平均粒子径の測定：パウダテスト(ホソカワミクロン社製)を使用して、ふるい分け法により粒度分布を求めて累積分布曲線を描き、その50%における値を平均粒子径(D_{50})とした。
- (6)顆粒強度試験：各造粒物350~500 μ mの分級品30個について、自製の顆粒強度試験機により破壊荷重を測定し、平松らの次式により顆粒強度(S_t)を算出した。

$$S_t = 2.8w / (\pi d^3) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 w は顆粒が破壊したときの荷重、 d は顆粒の平均粒子径である。

- (7)圧縮試験：各造粒品1.0g(180~300 μ m)を直径16mmの臼中に充填し、オートグラフにより25kg/cm²まで加圧充填を行い、得られた荷重-変位曲線から粉体層の空隙率を算出し、粉体の圧縮式の一つである次式の変形川北式への適合性を検討した。

$$1/\epsilon = 1/\epsilon_0 + KP \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 ϵ 、 ϵ_0 はそれぞれ圧縮時および加圧力 $P=0$ における空隙率、 K は定数であり、この値が大きいほど圧縮されやすい。

(8)錠剤の圧裂引張破断試験：各造粒品 1.0g (180~300 μ m)を用いてオートグラフにより500、1000、1500kgの3種の打錠圧で錠剤を製し、得られた錠剤について、24時間以上デシケーター中、室温で保存して弾性回復させた後、同機にて錠剤の直径方向へ荷重を加え、錠剤が破断したときの荷重から次式により圧裂引張り破断強度(σ)を算出した。

$$\sigma = 2W / (\pi Dt) \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 W は錠剤が破断したときの荷重、 D は錠剤の直径、 t は錠剤の厚みである。

「結果と考察」

(1) 平均粒子径および顆粒強度におよぼす結合剤の影響

PVP系、HPMC系いずれの場合も従来の報告と同様に結合剤溶液の濃度、粘度の増大に伴い顆粒の平均粒子径および強度は増大し、とくにPVP系のK90では、わずかな濃度増加により強度は急増した。このことから、これら二つの顆粒物性は同じような要因により増大、減少することが示唆された。また、結合剤の平均分子量も顆粒の粒子径および強度を増大させる要因の一つであると考えられる。さらに、高分子結合剤の機械的強度が顆粒強度に影響をおよぼしているのではないかと予測し、高分子フィルムの引張強度試験を行ってみた結果、HPMC系においては平均分子量の増大に伴い、高分子フィルムの機械的強度は増大することが明らかとなり、これが顆粒強度における高分子結合剤の分子量依存性の一因をなすと考えられた。

(2) 顆粒の圧縮性におよぼす結合剤の影響

各結合剤とも圧力の増加に伴い空隙率は減少

する結果となったが、この減少割合は結合剤の種類により異なり、変形川北式への適合性を検討した結果、顆粒の圧縮性に関係する定数 K の値は溶液粘度の増加に伴い減少し、顆粒強度の影響が示唆された。そこで、顆粒強度と定数 K の関係を調べた結果、 K の逆数($1/K$)の値は結合剤分子量にかかわらず、PVP系、HPMC系のそれぞれにおいて良い直線性を示した。この結果から変形川北式の定数 K と顆粒強度は密接な関係にあることが明らかとなり、強度の大きな顆粒は圧縮性が低下することが確認された。

(3) 錠剤の圧裂引張強度におよぼす結合剤の影響

錠剤の圧裂引張強度はPVP系、HPMCのいずれにおいても結合剤溶液の濃度および粘度の増加に伴って増大し、これは錠剤に含まれる結合剤の影響が考えられた。また、圧裂引張強度と顆粒強度の関係について検討した結果、圧裂引張強度は顆粒強度の増大に伴いわずかに増大した。これは、今回用いた転動流動層造粒においては顆粒強度は総体的に小さいため、今回適用した成形圧力下では十分に顆粒は破壊されており、顆粒強度の影響が明確に現われなかったものとする。

今後の研究の見通し

今回の研究で、顆粒強度および錠剤強度は結合剤の種類および分子量により影響を受けることが明らかとなったので、次にはこれらの造粒した試料を用いて圧縮速度の影響について検討する予定である。粉体の圧縮性や成形性(成形体強度を含む)と圧縮速度との関係については、Seitz、Fell、DavidおよびArmstrongらが個別に研究を行い、粉体物性(たとえば、もろい粒子の場合や弾性がある粒子など)により圧縮速度の効果が異なることを報告しているが、同一物質でその物性を変えたものを試料とし、上述

のように圧縮速度による圧縮過程と成形体物性
の変化および応力緩和現象との関連についても
検討する。

発表論文

著者名

Kazumi Danjo, Koji Kozaki, Hisakazu Sunada,
and Akinobu Otsuka.

論文題名

Influence of the Molecular Weight of Binder
Agents on the Physical Properties of Granules
and Tablets.

発表雑誌名

Chemical & Pharmaceutical Bulletin, 42 (10),
2121-2125 (1994) (日本薬学会)

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

Research on the Handling Technique of Individual Sub-micrometer Particles

94111

代表研究者 東京大学先端科学技術研究センター 教授 佐藤 知正 Tomomasa Sato
 共同研究者 東京大学先端科学技術研究センター 助手 宮崎 英樹 Hideki Miyazaki

Fabrication of three-dimensional (3D) micro structures such as micromachines and quantum effect devices is desired. We propose the pick-and-place forming: a unique fabrication method of 3D micro structures by heaping up fine particles typically ranging from 10nm to 1 μ m in diameter with micro manipulator under scanning electron microscope monitoring. Individual micro particles are picked up, transferred, and placed by a handling tool attached to the manipulator.

The aim of this research is to elucidate the forces acting on micro particles, develop handling tools based on the forces, and extract handling skill to control pick-up and place of the particles.

It turned out that micro particles are usually charged and this makes the behaviour of the particles complicated and unstable. Based on this fact, handling tool with coaxial electrodes has been developed to control the pick-up and place of a particle. It also turned out that skillful tool movement can control the pick-and-place under optimum combination of the materials. Pyramidal 3D structure made of 35 polymer particles of 2 μ m in diameter was successfully fabricated, and the effectiveness of fabrication of micro structures by handling of individual particles was proved.

研究目的

本研究の目的は、サブミクロン粒子1個1個をつまみ上げ、移動し、目的の場所に置くハンドリング技術を開発することである。

科学・工学や医学で扱う対象物の微小化にともなって、より小さく、より自由な形状の構造物を製作する技術が必要とされている。これまで、マイクロマシンや量子効果デバイスのような微小立体構造物を製作するには、リソグラフィなどの半導体プロセスが用いられてきた。しかし、これらの技術は、立体的な形状の製作に

は向かない、装置が大がかりで研究的・試作的用途には向かない、などの問題点があった。また、今では分解能の点で大きな壁に突き当たりつつある。そこで我々は、微粒子をマニピュレータで積み上げていって、自由な形状の立体構造物を製作する手法を提案している。この方法は本質的に3次元性を有し、分解能は微粒子のサイズで決まる。

しかし、ミクロな世界では、重力に比べて分子間力などの付着力が非常に強いため、対象物を把握する以上に離脱することが困難になる。そのため、マクロ世界で用いられるピンセット

のような開閉形工具とはまったく異なる原理に基づく把持工具の開発が必要である。このようなものとして、従来、レーザトラッピング法が開発されているが、これは液体の中という限られた環境下でしか有効でなく、機械的接触により捕捉したり離脱したりする汎用的なハンドリング技術は存在しない。

本研究は、サブミクロン程度の微粒子を把持したり離脱したりできる把持技術の実現を目指すもので、リソグラフィとはまったく異なるアプローチによりその限界を打破する微小構造物製作手法を実現する、工学的価値の高いものである。また、これまで集合として扱ってきたものを1つ1つ利用することで、新たな機能を創出することができるという新しい視点を提案する点で粉体工学上の大きな意義を持っている。さらに、本研究の成果であるハンドリング技術を用いれば、1個1個の粒子の機械的特性などを試験することができ、集合としての粉体の特性を議論する基礎知識や、粉体プロセスの直接的な評価基準を得ることができるという粉体工学上の大きな波及効果が期待できる。

概要

マイクロマシンや量子効果デバイスのような微小立体構造物を製作するには、リソグラフィなどの半導体プロセスが用いられてきた。しかし、これらの技術は、立体的な形状の製作には向かない。装置が大がかりで研究的・試作的用途には向かない、などの問題点があった。また、今では分解能の点で大きな壁に突き当たりつつある。そこで我々は、微粒子をマニピュレータで積み上げていって、自由な形状の立体構造物を製作する『積み上げ造形法』を提案している。この方法は本質的に3次元性を有し、分解能は微粒子のサイズで決まる。

しかし、ミクロな世界では、重力に比べて分

子間力などの付着力が支配的であるため、マクロ世界で用いられるピンセットのような開閉型工具を用いることなく比較的容易に対象物を把持できるが、逆に離脱は困難である。そのため、ミクロ世界の力学法則に従った把持・離脱技術を新たに開発する必要がある。

本研究は、サブミクロン程度の微粒子1個1個をつまみ上げ、移動し、目的の場所に置くハンドリング技術を開発することを目的とし、リソグラフィとはまったく異なるアプローチによりその限界を打破する微小構造物製作手法を実現することを目指す。

筆者らの研究室では、分解能100nm（ピコメートル）の走査型電子顕微鏡（SEM）に内蔵された位置決め分解能10nmのマニピュレータを用いた微細作業を行ってきた。その結果、数 μm 以下の微小な対象物（微粒子）は何の工夫もしていないただの針を近付けただけでも針に付着させて移動することができること、その付着力は不安定で微粒子の挙動は複雑であること、離脱のための斥力が働かなくても針の操作方法（スキル）によって離脱が可能な場合があることがわかっていった。

そこで、本研究では、

- 微粒子に作用する力の本質を解明し、その知見に基づいたハンドリング工具を開発すること、
- むしろ針には工夫をせず、スキルによって微粒子の把持・離脱を制御する手法を開発すること、

を具体的な目標とした。

(1) 微粒子に作用する力の解明とハンドリング工具の開発

微粒子には重力の他にファンデルワールス力、静電力、吸着水膜の表面張力などが作用しているとされており、重力は物体の体積に比例し、他のものはほぼ対向面の面

積に比例するので、微小物体ほど重力は相対的に小さくなる。例えば $1\mu\text{m}$ 程度の微粒子では重力はファンデルワールス力の 10^{-6} 程度である。

しかし、実際の作業環境においてこれらの力のどれが支配的であるかはわかっておらず、これを明らかにせねば、微粒子の複雑な挙動を理解し、制御することはできない。

そこで、本研究ではまず、微粒子に作用する微小な力を測定する微小力測定システムを構築した。これは大気中環境下において、微粒子と針とが引き合う力や、付着したものを離脱させるのに要する力を、柔らかい片持ち梁の変位を光学顕微鏡で計測することで測定するシステムである。光学顕微鏡を用いているので測定できる微粒子の大きさは $10\mu\text{m}$ 以上であるが、手軽に $0.1\mu\text{N}$ の精度で力を計測できる。

実際に金属微粒子(直径数 $100\mu\text{m}$)と金属針との間に作用する力を計測した結果、微粒子は一般に帯電しており、その帯電量は1個1個の微粒子で異なるし、また、1個の微粒子の帯電の様子も自然放電などにより時間とともに変化することが明らかになった。これが、微粒子の挙動が不安定で複雑な原因と思われる。また、特にSEM下では観察用の電子ビームが常に照射されているために、帯電の効果は顕著であると想像される。

逆に、針に適切な電位を与えて微粒子の帯電状態を制御してやることにより、安定に微粒子を静電力で操作できる。

静電力以外の力の利用についても試みた。

ファンデルワールス力は自在に制御することはできないが、物質の組合せによって力の大きさを増減することはできる。これ

は次の(2)で触れる。

また、表面張力については、低蒸気圧液体(真空用グリースや油拡散ポンプ用オイル)をSEM下で針先に塗布し、微粒子の付着特性が変化するかどうかを試みた。特に粘度の低い液体の場合には、付着力は非常に強いことは確認できたが、液体表面が観察用の電子ビーム照射のため次第に変質して高粘度の殻のようなものが形成され、再現性が確保できなかった。

(2) スキルに基づいた微粒子のハンドリング技術の開発

針、微粒子、基板の材質の組合せを適切に選ぶと、ファンデルワールス力による付着力を針-微粒子間、微粒子-基板間、微粒子-微粒子間で同じ程度にすることができる。その場合には、針の動かし方を変えるだけで微粒子を基板から拾い上げたり、基板に置いたり、置いた微粒子を転がしたりすることができる。なぜ針の動かし方で把持・離脱制御ができるのかは明らかでないが、接触部での微小変形が重要な役割を果たしているものと思われる。

実際にSEM下で直径 $2\mu\text{m}$ のポリビニルトルエン微粒子35個を1個1個針で拾い上げては移動し、目的の場所に置くことにより3次元的に積み上げ、マイクロピラミッドを製作することに成功した。この材質の場合には帯電の影響は現れにくく、微粒子の挙動は比較的安定であった。また、 $2\mu\text{m}$ の粒子を用いたのは、我々のSEMの分解能ではそれより小さな微粒子は思うようにハンドリングできなかったためである。最小 500nm 径のサブミクロン粒子まで、把持・離脱が可能なことを確認している。

本研究により、1個1個の微粒子をハンドリングするためには、帯電量の制御が不可欠であ

こと、帯電量を制御しつつ静電力を用いるとうまく把持・離脱できること、針の動かし方によっても把持・離脱制御が可能になったことが明らかになった。実際に直径 $2\mu\text{m}$ の高分子球を1個1個積み上げてピラミッドを製作することにも成功した。

今後は、SEM下の微粒子に作用する力の測定、SEM下で使える静電力工具の開発、接触部での微小変形も考慮した把持・離脱現象のより詳細な解析が必要である。

なお、上に述べた本研究の中心的部分は、学会にて報告した際の子稿を添付することで代用する。添付するのは次の2件である。

- 古谷野宏一、笠谷岳士、宮崎英樹、佐藤知正、“微小体に働く微小力測定システムの構築”、第13回日本ロボット学会学術講演会予稿集、pp. 803-804 (Nov. 1995)。

《内容》

微粒子に作用する付着力を実測するシステムの構築、静電力の実測、静電ハンドリング工具の開発

- 宮崎英樹、佐藤知正、“微粒子積み上げによる3次元微小構造物の構築”、日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス'95講演会講演論文集、Vol. B、pp.1400-1403 (Jun.1995)。

《内容》

電子顕微鏡下での微粒子のハンドリングによる3次元微小構造物の構築

今後の研究の見通し

本研究では、材質の組合せにより針の動かし方(スキル)だけでも相当な把持・離脱制御が可能であることを示した。しかし、この材質の組合せのために実際に期待通りファンデルワールス力の関係が最適化できたのか、それとも帯電特性が変化したため静電力の不安定性が低減し、ハンドリングしやすくなったのかなどの議論は今

の知見では不可能である。そのためには、実際に作業をするのとまったく同じSEM下の真空環境下での付着力を測定することが必要である。また、スキルによる把持・離脱制御は接触部の微小変形の制御による効果が大いだと予想しているが、その詳細な解析も不可欠である。

今回製作に成功したマイクロピラミッドは、微粒子が単にファンデルワールス力で付着しているだけであるが、微粒子の接触部の接合技術の開発により永久的な構造物が製作できただけでなく、最密充填以外の任意の積み上げ構造を実現できる。現在、筆者らの研究室ではSEM試料室にヒータを内蔵することでこの実現を目指している。また、微粒子の自動ハンドリングも重要な課題であるが、これも視覚情報に基づいた自動制御により実現することを試みているところである。

製作したマイクロピラミッドは光の波長オーダーの格子定数を持った3次元周期構造物であり、典型的な量子光学デバイスであるフォトニック結晶を実現した世界で最初の例である。実際にピラミッドにレーザー光を照射し、ブラッグ反射に基づく回折(ちょうどX線で結晶解析をするときのラウエ斑点と同様のもの)が観察できることもわかってきた。本研究で目指している、サブミクロン程度の微粒子1個1個のハンドリングに基づいた微小構造物製作手法が、科学・工学における重要な手法の一つとして認識されるようになることは疑いがない。

発表論文

- 1) H. Miyazaki, "Fabrication of Three-Dimensional Micro Structures by Heaping up Fine Particles", Proceedings of the 72nd JSME Spring Annual Meeting (VI), pp.273-276 (Mar. 1995).
- 2) 宮崎英樹、佐藤知正、“微粒子積み上げによる3次元微小構造物の構築”、日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス'95講演会講演論文集、Vol. B、pp.

1400-1403 (Jun. 1995).

- 3) 古谷野宏一、笠谷岳士、宮崎英樹、佐藤知正、“微小体に働く微小力測定システムの構築”、第13回日本ロボット学会学術講演会予稿集、pp.803-804 (Nov. 1995).

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

Fine Particle Coating by Rapid Expansion Supercritical Solution

94116

代表研究者 東京大学大学院工学系研究科 助教授 堤 敦 司 Atsushi Tsutsumi

A novel fluidized-bed coating process using the rapid expansion of supercritical fluid solutions (RESS) is described for the coating of fine particles. Experiments were conducted in a 50mm ID circulating fluidized bed with an internal nozzle in the center of the riser. MS catalyst particles (average particle size $56\mu\text{m}$) were used as the core particles. Supercritical carbon dioxide solutions of paraffin were expanded through the nozzle into the bed fluidized by air. The coating mass and coating rates were measured by sampling method. Mercury porosimetry was used to determine the quality of the coated particles. A stable coating of fine particles has been achieved without the formation of agglomerates at room temperature. The present study examined the effects of hydrodynamics and solute concentration on coating rate and coating efficiency.

研究目的

超臨界噴出法を応用した、工業的に重要な微粒子コーティングプロセスを開発することを目的として研究を行った。現在、化学工業、食品工業、医薬分野などで広範に用いられている流動層コーティング法は、コーティング物質やバインダーの溶液を微小液滴として噴霧し、核粒子表面にコーティング物質を付着させ、それを乾燥して被膜を形成する方法が採られている。このため溶媒の選択および最適制御が困難で、残存溶媒の問題もある。また、液による核粒子の凝集が起こるため微粒子には適用できない。そこで、通常の流動層コーティングプロセスでは凝集が起こるため不可能であった微粒子のコーティングを、液体溶媒を必要としない超臨界噴出法を利用して循環流動層を用いて行うプロセスを開発した。本研究の微粒子コーティング法は、いままで困難であった数～数十 μm の微

粒子のコーティングを大量処理が可能な流動層を用いて行うものであり、工業プロセスとして開発できれば広範な分野での応用が期待できる。また、従来の流動層コーティング法と比べてこの方法は噴霧工程および乾燥工程が不要であるため、制御性に優れたプロセスとなることが期待できる。

具体的には、内部ノズル付循環流動層を製作し、粒径数～数十 μm の核粒子を循環流動させている中に、ワックスを超臨界二酸化炭素に溶解させ噴出させて核粒子表面にコーティングさせた。得られたコーティング粒子を調べ、コーティング効率、コーティング速度、コーティングの均一性を求め、コーティング機構を明らかにした。

概要

従来の流動層コーティングでは、トップスプレーでコーティングできる粒子の下限界は200～

250 μm で、これ以下の粒径では粒子凝集が過大となり、コーティングすることが困難である。著者は、これまで、噴霧液による核粒子の凝集が起りやすく微粒子を取り扱うのが困難であった流動層コーティング法に替わり、通常の溶媒に替えて超臨界流体を用いて、流動層内に超臨界溶液をノズルから噴出させて晶析を行わせ、核粒子表面上にコーティング物質を直接析出させる新しいコーティング法を開発してきた。この方法は液滴が存在しないため粒子の凝集が起らず、流動化できる粒子なら全てコーティング可能である。また、残存溶媒の問題がない、低温で操作できるなどの特長があり、広範な分野での工業的応用が期待できると考えられる。本研究では、循環流動層を用いて、超臨界噴出法で微粒子コーティング実験を行い、コーティング特性に与えるガス空塔速度およびコーティング物質の濃度の影響について調べ、コーティング機構について考察した。

実験は、平均粒径56 μm のMS粒子を、内径50mmの内部ノズル付き循環流動層で空気で循環流動させた中に、超臨界二酸化炭素中に溶解させたパラフィンノズルから噴出させ、微粒子コーティングを行った。粒子をサンプリングし、熱天秤でコーティング剤をとばし重量の減少量を測定することによって、コーティング量およびコーティング速度を求めた。

粒径分布の経時変化はほとんど見られず、流動状態はコーティング過程において変化はなく、実験終了後も核粒子の凝集は観察されなかった。SEM観察より、核粒子表面には粒径が0.5~1.0 μm のパラフィン粒子および膜状のパラフィンが観察されるが、コーティング時間とともに核粒子表面がパラフィンで均一に覆われていくのがわかった。また、パラフィン濃度が高い場合は膜状になり、パラフィン濃度が低い場合は、主に粒子状のパラフィンが観察された。

すべての実験においてコーティング量は時間とともに直線的に増加し、コーティング速度が一定で、コーティングの様子が時間によって変化することなく一定の状態でもコーティングが進行することがわかった。さらに、コーティング速度はパラフィン濃度が増大するにつれて大きくなっていることがわかる。また、ガス空塔速度が大きいほどコーティング速度が低下することがわかった。コーティング効率は100%以下で、核粒子にコーティングされなかったパラフィンは、主に微粒子として析出し、ガスとともに系外に排出されたと考えられる。また一部は、流動層内壁に付着しているのが確認された。パラフィン濃度が大きくなるにつれコーティング効率は高くなることがわかった。このコーティング効率の増大はパラフィン濃度が大きい領域で頭打ちとなる傾向が見られた。また、ガス空塔速度が最小の0.51m/sのときに、コーティング効率は最大となり、ガス空塔速度が小さいほどコーティング効率は大きいことがわかった。

これまで超臨界噴出法によるコーティングは主にスパウト周辺で起こることがわかっている。超臨界状態から急激に常圧になりコーティング剤が析出するが、これが核粒子と衝突してコーティングが起ると考えられる。このときコーティングが起る領域すなわちスパウト周辺部での核粒子のホールドアップおよび析出したコーティング剤の濃度が高いほどコーティング速度が大きくなると考えられる。パラフィン濃度が大きいほど析出するパラフィン量も多くなる。したがってパラフィン濃度の増大とともにコーティング速度が大きくなったのはこのためであると考えられる。また、内部ノズル付き循環流動層において、全ガス流速に対するノズルからのガス流速の比が、層内の流動状態に大きな影響を与える。ノズルからのガス流速が大きいほどコーティング速度およびコーティング効率が

低下するのは、スバウト周辺の粒子ホールドアップが小さくなるためであると思われる。

以上まとめると、超臨界噴出法を用いて、コーティング速度は時間によらずほぼ一定で粒子は凝集することなく安定なコーティングが可能である微粒子コーティング法を開発した。核粒子表面はパラフィンの微粒子および膜で均一に被覆されていることが確認された。コーティング速度およびコーティング効率、パラフィン濃度の増加とともに、またガス空塔速度の低下とともに増大したが、パラフィン濃度が大きな領域ではコーティング効率は頭打ちの傾向があることを見いだした。

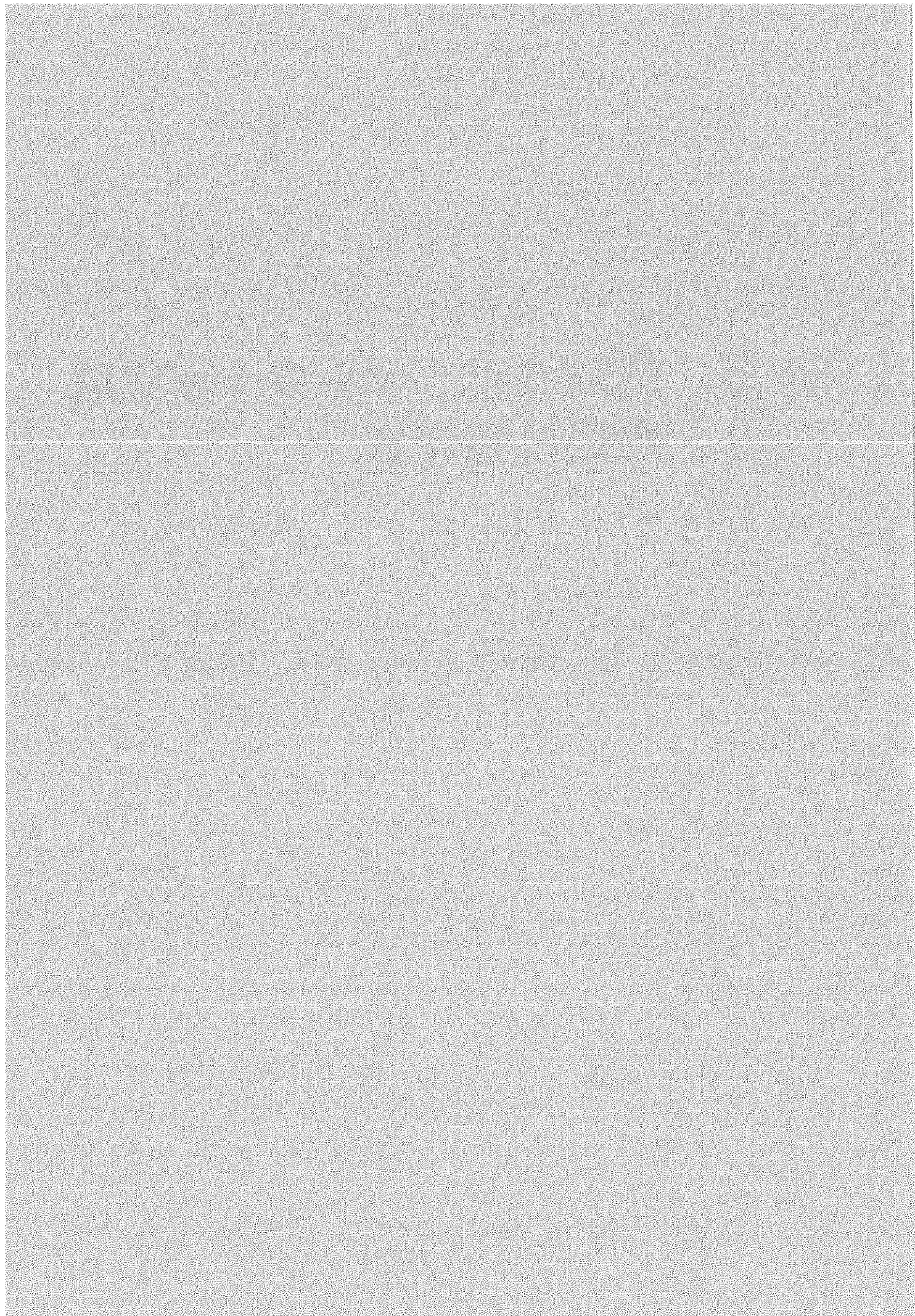
学会発表

堤 敦司、中田光敏、川嶋知之、峯尾知子、吉田邦夫、
「超臨界噴出法による微粒子コーティング造粒」、1995年
度粉体工学会秋期研究発表会講演論文集、195-198.

公表論文

Atsushi Tsutsumi, Shoichi Nakamoto, Tomoko Mineo
and Kunio Yoshida, A Novel Fluidized-Bed Coating
of Fine Particles by Rapid Expansion of Supercritical
Fluid Solutions, *Powder Technol.*, **85**, 275-278.

5-2 講演会・シンポジウム等開催 援助成果報告



第2回混相流国際会議

94302

開催日 平成7年4月3日～4月7日
開催場所 国立京都国際会館（京都市左京区宝ヶ池）
申請者 京都大学大学院工学研究科 教授 芹 澤 昭 示

シンポジウム等の概要と成果

• シンポジウム等の開催の目的

医療、環境、エネルギーなどの人類の生存と福祉に係わる広い分野において「混相流」の果たす役割が近年益々大きくなってきている現在、この分野の優れた実績をもつわが国の主導のもとに、学際的、包括的かつ革新的な国際会議を開催し、混相流科学・技術の情報交換ならびに学際的交流を通して、相乗的な研究・技術革新の進展を図ると共に、その成果を広く社会に還元し、人類の幸せに貢献することを目的とする。

• シンポジウム等の規模、参加者数、内容等

規模・参加者数：国内参加者 190名

国外参加者 186名

(米国28、仏28、独19、英18、露18、韓国10、イスラエル8、ノルウェー8、スウェーデン8、オランダ7、中国5、ほか17ヶ国)

内容：詳細は別添の国際会議プロシーディング(4冊分)および別冊(プログラム等)を参照下さい。

①研究講演：プレナリー講演5件、キーノート講演11件、フォーラム招待講演4件

座長講演9件、パネル講演5テーマ25件

一般講演(オーラル講演198件、ポスター講演129件)

②技術展示会：混相流関連分の計測機器およびソフト、書籍等の展示

③テクニカル・ツアー：混相流関連企業見学会

④レセプションおよびバンケット

⑤ファミリー・プログラム

• 成果の概要

気体や液体、固体などの異なる相が混在する流れである混相流は、工業機器はもとより生体から宇宙・地球を含む大自然に至る極めて広い範囲に見られ、工学、医学、環境などの様々な分野で個々別々の学問的・実用的立場から多くの研究と技術開発がなされ、幾多の革新的成果が挙げられてきました。しかし、人類が今後地球・宇宙環境と共生できるための科学・技術の開発が強く要請されている今日、それに応えるためには、従来の各分野・研究領域に限定された研究・開発手法には自ずと限界があります。また、国内にのみ限定された学術・技術情報、知識交流から

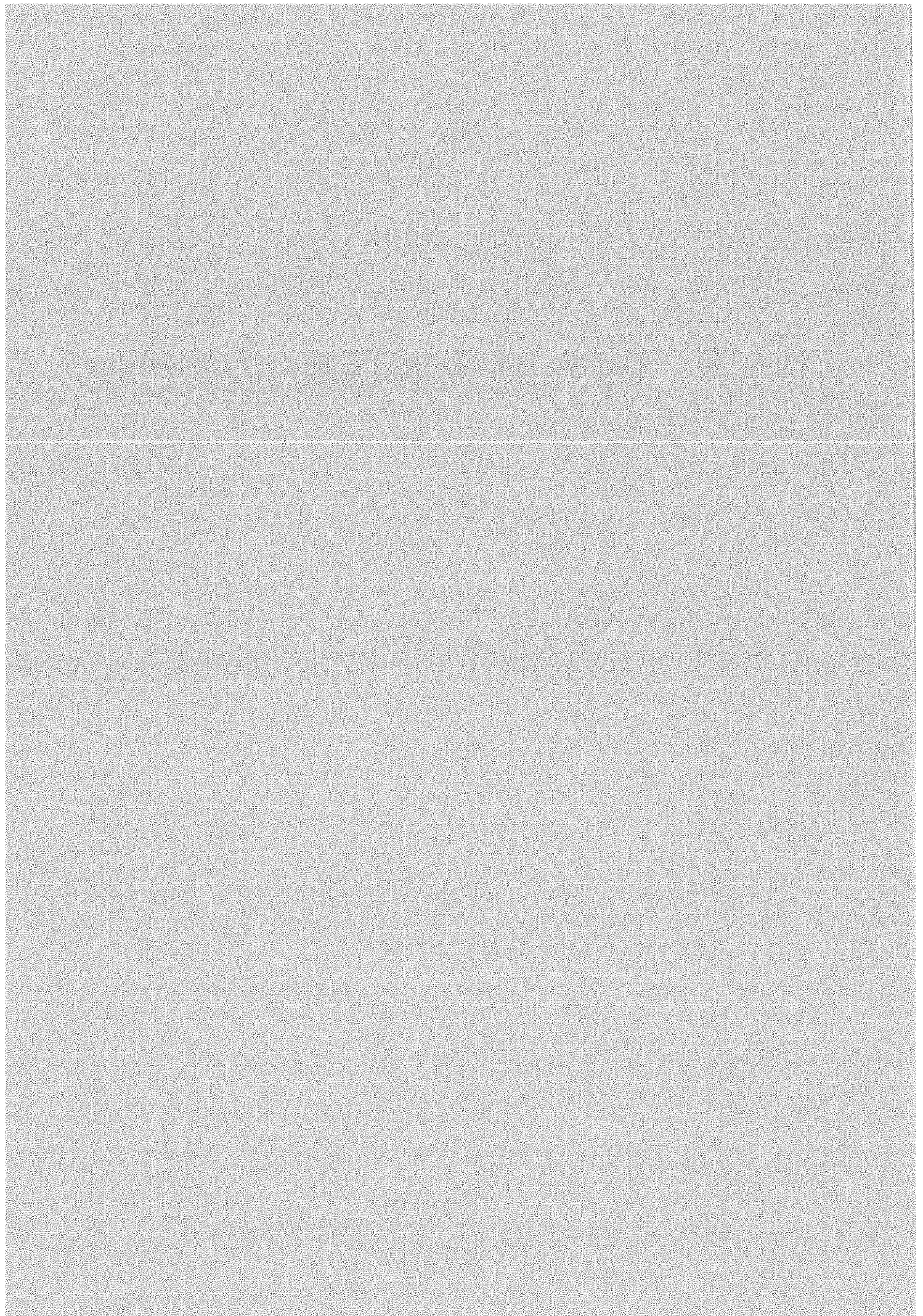
得られる成果にも限界があります。このような限界を乗り越えるためには、第一線で活躍中の諸外国の研究者が一堂に会し、機械工学、化学工学、原子力を始めとする各種エネルギー工学、医学・医療工学、環境工学、農業工学などを横断的に結集した学際的立場から幅広く討論する必要があります。本会議の特色は、このような学際性と国際性を旨として、「混相流」を物理的観点から基礎的に解明するための基礎研究と、工学的観点からの解明と技術開発に係わる応用研究の「架け橋」を目指すところにあります。

本国際会議は上述の趣旨に従って1991年につくば市で開催された第1回混相流国際会議に続き、開催されたものです。本国際会議は、異なる混相流分野における著名な混相流研究者・技術者が一堂に会し、互いに情報交換を行い、新しい学問・技術体系としての混相流科学・技術の構築と更なる有機的・革新的発展を総合的立場から図ることを目的として内外からの強い支持のもとに開催されました。しかし、今回ご支援頂きました本国際会議は、わが国主導のもとに芽生えた「混相流国際会議」が世界のメジャーな国際会議として今後とも益々発展して行くかどうかを占う大変重要な国際会議でありました。誠に幸いにも第1回国際会議を上回る論文数と参加者を得て、大成功の内に終了すると共に、その目的を十二分に達成することが出来ました。

学問的、実用的内容とともに運営面でも大成功に終わった本国際会議への評価は各国委員の間で大きな話題となり、正式に今後引続き永続的に開催することが決定されました。また、次回開催地には5ヶ国より立候補があり、結局次回は1998年にリヨン市(フランス)での開催が決定されました。また、それに伴って混相流に関する世界的な学会組織をつくろうと言う機運が高まり、年内に具体的な議論が行われることになりました。

このように本国際会議が混相流分野の学問や科学技術の発展に寄与するばかりでなく、世界的な研究支援組織設立への大きな「うねり」となったことは、組織委員長として大変喜ばしいことであり、ご協力とご支援を賜りました関係各位に深く感謝致しております。

5-3 海外渡航者援助成果報告



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単結晶の合成

Flux Growth of Millimeter Sized Single Crystal Aluminate Sodalite

94401

発表学会名 209回 米国化学会・ゼオライト合成に関する国際会議
(アメリカ合衆国 カリフォルニア州 アナハイム市)

発表年月日 1995年4月4日 (4月2~7日)

発表者 東京大学 講師 大久保 達也

発表の概要

1995年4月2~7日にアメリカ合衆国アナハイム市で開催された米国化学会209年会時に行われた“Symposium on Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids III”において“Flux Growth of Millimeter Sized Single Crystal Aluminate Sodalite”と題する口頭発表を行った。本発表では、その特異な構造のため、ゼオライトの単結晶薄膜を創製するための基板として期待されるソーダライト構造を有する金属酸化物単結晶粒子のフラックス法を用いた合成に関する報告を行った。

発表学会の概要

今回は米国化学会の通常年会であったが、世界中よりゼオライト合成に従事している研究者が集まり、さながら国際会議の様相を呈した。当シンポジウムは4月2日より5日まで開催されたが、筆者の発表は4日の午後であった。丁度参加者が揃ったところで、70名ほどの聴衆が集まった。ゼオライト合成法としては特異な手法であるフラックス法を用いて単結晶の合成を行ったため、発表では同法の概要を含め25分ほどの講演を行った。ゼオライトでは通常結晶サイズが、せいぜい数10マイクロメートル程度で巨大な単結晶の合成例は極めて限られていた。

結晶の化学顕微鏡写真を示したところ、会場から溜息がもれた点から、本研究の真意は十分伝わったものと感じられた。10分ほどの質疑応答を行ったが、合成法、物性に関する質問があいつぎ、実り豊かな討論を行うことができた。

その他訪問先での研究に関する情報

シンポジウム終了後、東海岸の University of Massachusetts, Amherst (UMass) 及び University of Connecticut (UConn) を訪問し、それぞれで“FESEM Observation of Sol-Gel Derived Nanostructured Materials”と題する講演、Faculty Member との討論、研究室見学を行った。UMass では筆者が Caltech 滞在時にポスドク仲間であった Prof. M. Tsapatsis がホストであった。化学工学科におけるセミナーには金曜の午後(7日)にも関わらず、40名の聴衆が集まった。50分ほどの講演を10分ほどの質疑応答を行ったが、電子顕微鏡の使用経験者が多く、有効な討論を行うことができた。また Prof. Tsapatsis とは週末を含め、現在進めている共同研究の打ち合わせを進めることができた。日曜日に UConn に移動し、ホストである化学科の Prof. S. L. Suib と再会した。10日(月)は化学科でセミナーを行ったが50名ほどの聴衆が集まった。こちらではゾルーゲル法に関する質疑応答が中心であった。

翌11日に Hartford-Springfield 空港を発ち Chicago 経由で12日無事帰国した。以上のように今回の渡米は学会発表、研究交流の両面で実

り深いものであった。多大なる援助をいただきましたホソカワ粉体工学振興財団に対して、記して感謝の意を表する次第です。

Spray-ICP 法によるサスペンションからの Pb-Ti-O 系超微粒子の合成

Ultrafine Pb-Ti-O Particles Synthesized from Suspensions
by the Spray-ICP Technique

94402

発表学会名 European Aerosol Conference
開催場所 フィンランド・ヘルシンキ
発表年月日 1995年9月21日 (9月18日~22日)
発表者 東北大学金属材料研究所 助手 香川 昌宏

発表の概要

超高温高周波誘導プラズマ (Inductively Coupled Plasma, 以後ICPと略す) に金属塩溶液を噴霧し、酸化物の超微粒子や薄膜を合成する方法を Spray-ICP 法と呼ぶ。本研究では、この方法を可溶性金属塩が求め難い系に拡張するため、原料として超微粒子 TiO_2 を $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に分散させたサスペンションを用い、Spray-ICP 法による Pb-Ti-O 系超微粒子の合成を試みた。その結果、パイロクロア型の PbTiO_x とペロブスカイト型の PbTiO_3 の混合物で、粒径が 10-50nm の球状微粒子から成る超微粒子が生成した。結論として、サスペンションを原料とした Spray-ICP 法はこれまで適当な金属塩が求められなかった Nb や Ta などを含む酸化物系に拡張できることが判った。

会議の概要

この会議の本流は大気汚染や化学工学などに関連した微粒子の生成や取り扱いに関する基礎的な研究にあるように見受けられた。しかし、今回は噴霧熱分解法による粉体の生成に関する特別講演があり、この学会も材料関係に活動範囲を広げつつある。粉体に関連しては噴霧熱分解法や気相経由による超微粒子の合成に関する

研究が大半を占めていた。しかし、有機物分解用触媒として TiO_2 粉体を合成しその触媒特性を評価した研究に見られるように、粉体の物性評価を十分意識した研究、例えば、Pd、ZnS-CdS、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ などの研究が発表されており、今後の粉体に関する研究の方向を示唆している。

訪問先での研究に関する情報

金属超微粒子の生成に関して基礎的にも応用的にも優れた研究を行っているザールランド大学(ドイツ)の材料物性学科を訪問した。ここでは金属超微粒子の核生成と超微粒子の大量回収に関する研究が行われている。電子顕微鏡など最先端の評価装置と学内の付属工場の充実が目をつけた。学生の生活や研究環境は非常に良い。博士号の取付にはオリジナルな研究が要求され、実験装置の開発と成果を得るためにかかり時間がかかるようである。ヨーロッパ域内での共同研究がかなりの頻度で行われている。これらはヨーロッパでの将来の研究の発展性を強く示唆している。

形状、寸法別粒子の空間分布と速度の測定

Determine the Spatial Distributions and Velocities of
Particles in Each Shape or Size

94403

発表学会名 4th International Congress on Optical Particle Sizing
開催場所 ドイツ・ニュールンベルク (Nurnberg, Messe)
発表年月日 1995年3月23日 (1995年3月21-23日)
発表者 茨城工業高等専門学校 教授 清水 勲

発表の概要

血球粒子や尿中の老廃物などの生体細胞を識別、遠隔操作するために微小粒子の形状・寸法・位置や挙動を同時に瞬時に計測する新技術の開発は重要である。また、科学技術の基礎研究においても微粒子の非襲侵遠隔操作が必要である。そこで本研究ではレーザー光で粒子を捕捉する技術と粒子の形状・寸法をホログラフィックフィルタで識別する技術を同時に用いて、複数の粒子の形状・寸法・位置を同時に識別しながら粒子をレーザー光束で遠隔操作する新しい技術が開発され、その詳細が発表された。

研究情報等

フェイズ・ドップラ法等で非球形粒子の寸法を測定しようとする試みなどがあり、ミクロンサイズの粒子の形状識別がトピックスとなっている。しかし本研究を除いて、複数の粒子の形状・寸法を同時に識別できる適切な方法は他に見当らず、本研究がトピックス中のトピックスになった感があった。

気泡流動層石炭燃焼場での条件付サンプリングによる
N₂O 生成に及ぼす気泡層と粒子濃厚層の影響

Influence of Bubble and Emulsion Phase on N₂O Formation in Bubbling
Fluidized Bed Coal Combustion by Conditional Sampling

94404

発表学会名 第8回流動層国際会議
開催場所 フランス・トゥール
発表年月日 1995年5月17日 (1995年5月14日~5月19日)
発表者 豊橋技術科学大学工学部 エコロジー工学系 助教授 成瀬 一郎

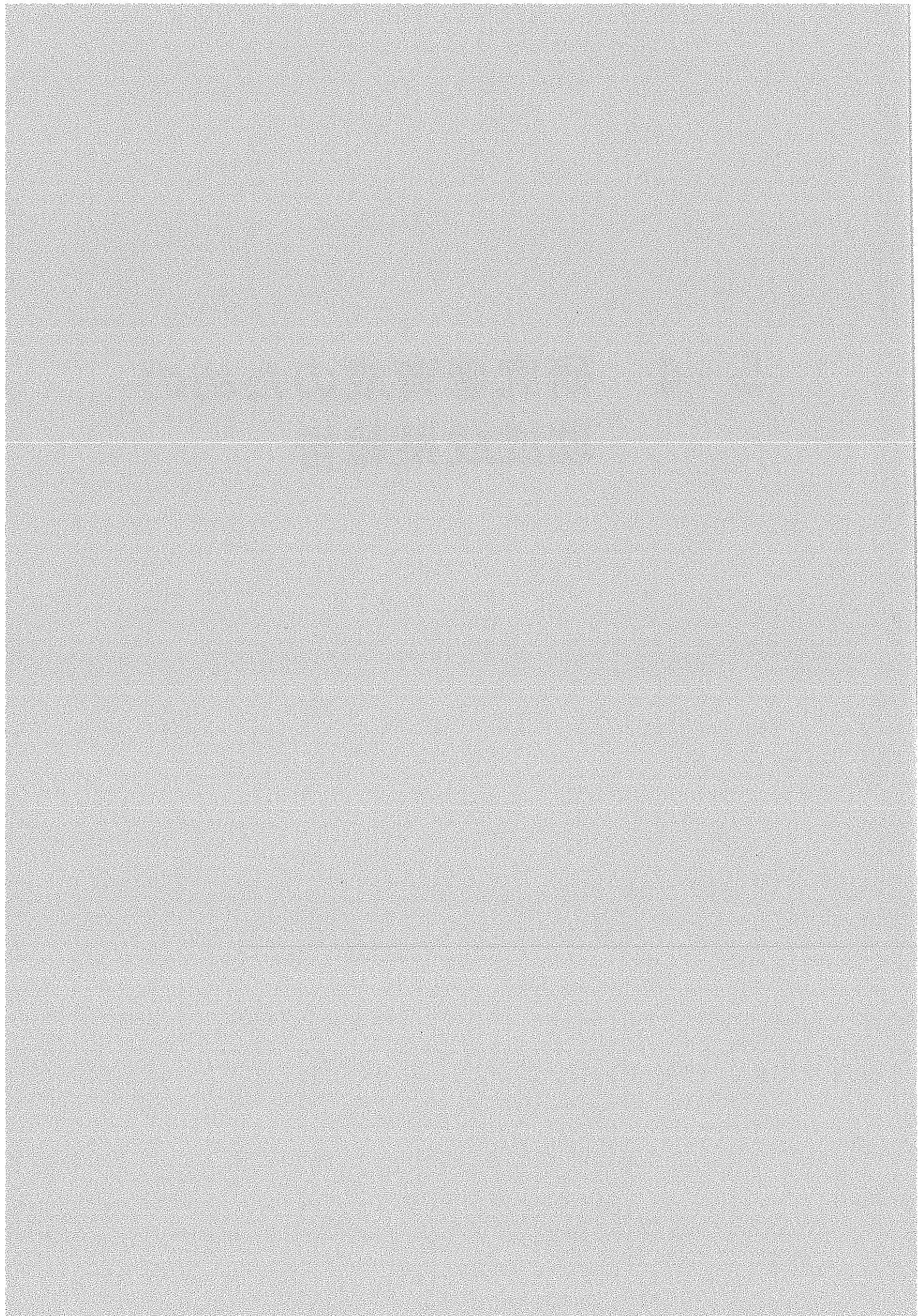
発表の概要

比較的低温の石炭燃焼場において高濃度で排出される N₂O の生成特性を実験室規模の常圧気泡流動層石炭燃焼器を用いて検討した。生成特性を解明するにあたり、実験では、気泡のみのガスを採集できる条件付ガスサンプリング手法を独自に開発し、この手法によって気泡流動層における N₂O の生成特性に及ぼす気泡層および粒子濃厚層の役割を明らかにした。

発表学会の概要

本国際会議は、流動層を学術的な見地から議論する会議であり、流動層内の流体力学的挙動の解明とその数値計算手法による検討ならびに実用プロセスで生じている現象の学術的見地からの検討が主な内容である。本国際会議において、石炭燃焼場の N₂O の生成特性に関して報告したところ、本研究内容に関し内外の研究者と詳細機構について議論することができ、有意義な国際会議であった。

5-4 研究者育成のための 助成成果報告



高分子粒子の衝突・接触に伴う 帯電現象に関する研究

93504

申請者 松山 達
創価大学工学部

研究の直接の指導者 山本 英夫 教授

研究成果の概要

粉体粒子の衝突・接触に伴う帯電現象について議論するためには、粒子の集団としての粉体ではなく、その構成要素である個別粒子の帯電挙動を直接把握することが極めて重要になる。このような立場から、報告者は、直径3mm程度の高分子製球形粒子をモデル試料として用いる衝突帯電実験を通じて、絶縁性粉体の衝突帯電特性に関する検討を行ってきた。これまでの継続的な研究を通じて、接触面分離時の、放電に伴う電荷緩和が、空気中で生じる接触帯電現象を支配している可能性が示唆された。従来考えられてきた衝突帯電モデルが、接触時に接触表面間で生じる電荷移動が直接接触帯電量を支配しているとするのに対して、このモデルでは、接触面分離時に気中放電に伴う電荷緩和が生じ、観測される衝突帯電量は、この緩和過程の結果、残留電荷として決定されるとする。この新しい帯電量決定機構を「放電緩和モデル」と呼ぶ。本モデルは、衝突帯電の系の、雰囲気ガスの放電限界特性が異なれば、粒子の衝突帯電特性が変化することを直接予測する。そこで、空気に対して放電限界の小さいアルゴンガスを雰囲気ガスとする衝突帯電実験を行い、粒子の衝突帯電量が、低減すること、及び、この結果が本モデルの予測と定量的に良く一致することを明らかにした。

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

94501

申請者 金子 聡
名古屋大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 河口 広司 教授

研究成果の概要

“Optimization of Operating Conditions in Individual Airborne Particle Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, Satoshi Kaneco, Tsutomu Nomizu, Tomokazu Tanaka, Naoto Mizutani and Hiroshi Kawaguchi, Analytical Sciences, in submitted.

様々な発生源から大気中に放出されるエアロゾル粒子は、今なお環境汚染の重要な構成要素であり、生体に及ぼす影響も大きいことが知られている。故に、エアロゾル粒子の分析評価が、環境科学、公衆衛生などの分野でますます重要になっている。一般に、粒子数濃度や粒度分布測定にはレーザー光散乱技術が利用されているが、化学組成の測定方法としては、粒子を一旦メンブレンあるいはガラスファイバーフィルター等に捕集し、化学処理によって溶解した後、ICP発光分光分析法あるいはICP質量分析法などによる高感度分析によって平均組成を求める手法がとられてきた。このため、捕集操作や分析操作に時間と労力を要するが、粒子の化学組成分布に関する情報を得ることはできなかった。

河口らは、先にエアロゾル粒子を誘導結合プラズマ(ICP)に直接導入し、粒子中の元素含有量を個々にICP発光分光分析法によって連続的に定量し、その元素分布を測定するシステムを開発した¹⁾。次に、このシステムを溶液中に分散している生物細胞に応用し、生物細胞中の微量元素含有量を細胞ごとに連続的にICP発光分光分析法によって分析するシステムを開発した²⁾。しかし、エアロゾル粒子の分析、生物細胞の分析とも、システムの元素分析法としてICP発光分光分析法を用いていたため、微量成分の元素の分析は、感度の点において限界があった。そこで、同じプラズマを用いるものの発光分光分析よりもより高感度な質量分析を元素分析法として組み合わせ、粒子中の元素含有量を個々にICP質量分析法によって連続的に定量するシステムの開発を試みた。単分散エアロゾル粒子中の亜鉛や鉛をフェムトグラム(10^{-15} g)レベルで計測できることを確認したが、均一な径の粒子を導入したにもかかわらず、その信号は大きな分散を示した³⁾。

したがって、今回はプラズマやイオンレンズなどの操作条件を詳細に検討し、システムの高精度化及び高感度化を図った。キャリアーガス流量が信号強度の安定性に極めて影響したので、マスフローコントローラーを用いて0.2%の精度でキャリアーガス流量を制御した。種々のサンプリング距離、高周波出力、キャリアーガス流量の条件で、単分散エアロゾル粒子の測定を行い、得られた信号の

強度と分散について比較したところ、キャリアーガス流量の違いによって、サンプリング距離、高周波出力の最適条件が異なる傾向を示した。一方、イオンレンズ条件は信号の分散にあまり大きな影響を与えなかった。以上の結果に基づく最適条件における測定結果の相対標準偏差は、以前の結果27%に対し、約5%と大きく改善された。分散が小さくなるとともに、バックグラウンド信号も低減され、感度も同時に向上する結果となった。

- 1) H. Kawaguchi, N. Fukasawa and A. Mizuike, *Spectrochim. Acta*, **41B**, 1277 (1986).
- 2) T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, D. Ito, H. Kawaguchi and B. L. Vallee, *Anal. Chem.*, **66**, 3000 (1994).
- 3) T. Nomizu, S. Kaneco, T. Tanaka, T. Yamamoto and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, **9**, 843 (1993).

研究成果

"Optimization of Operating Conditions in Individual Airborne Particle Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry"

S. Kaneco, T. Nomizu, T. Tanaka, N. Mizutani and H. Kawaguchi, *Anal. Sci.*, in submitted.

粉体の凝集造粒に関する研究

94503

申請者 栗田 雄二
中央大学理工学部
研究の直接の指導者 関口 勲 教授

研究成果の概要

ボルテックスオリフィス付円錐形流動層造粒装置を提案し、本装置における流動化特性及び造粒特性について検討した。本装置は層底部にボルテックスオリフィスが設置されており、これにより流動層形成時において層下部に空洞が生じ、粒子群の円滑な流動化状態が得られるという特徴をもつ。またこれにより層下部に2流体ノズルを設置したときに生じるノズルへの粒子の付着という問題は防止されることが期待される。ボルテックスオリフィスの内壁に沿って等間隔で4本のインジェクションノズル(ノズル直径3、4、5、7mm)が取り付けられた構造になっている。このボルテックスオリフィスの圧力損失は空気流速と相関し、損失係数は空気導入ノズルの開口構造と空気渦流の強さに依存した。また本装置における最小流動化時の圧力損失と最大圧力損失を推算するための相関式が実験的に誘導された。ボルテックスオリフィスの存在下での最小流動化速度はボルテックスオリフィスの存在しない円錐形流動層に対する他の研究結果と比較して著しく減少する傾向にあることがわかった。また層下部に粒子群の渦流が生じるときの空気速度が目視により求められ、その速度は最小流動化速度を基準にした無次元過剰空気速度として実験的に整理された。

造粒については、粒子にラクトースまたはガラスビーズ、バインダーにHPC(ヒドロキシプロピルセルロース)水溶液を用いて、凝集造粒を行なった。造粒時において粒子群は浮遊し、層下部ではボルテックスオリフィスにより生じた空気渦流により渦運動をしており、層上部では激しく流動化している。流動化空気速度が増加すると、粒子の成長は減少した。また空気速度を一定としてボルテックスオリフィスのインジェクションノズル径を減少させると、粒子の成長は鈍化した。これはボルテックスオリフィスにより生じる空気渦流の強さの増加に起因していると推測される。本実験では2流体ノズルを層底部に設置しているが、期待されたようにノズルへの粒子の付着は生じなかった。

気相プロセスによる微粒子及び薄膜の生成と制御

94504

申請者 瀬戸章文
広島大学工学研究科・博士課程後期
研究の直接の指導者 奥山喜久夫 教授

研究成果の概要

ガスの化学反応、核生成、凝集あるいは凝縮によって生成、成長した粒子は、ガスの対流、ブラウン拡散、熱泳動によって輸送される。これらの粒子は一般に複数の一次粒子からなる凝集体で加熱により焼結、緻密化し球形の粒子となる。さらに高温下では蒸発によって粒子サイズが減少する。より高機能を持つ微粒子材料の製造には、これらの現象の理解が必要となる。一方、半導体などの薄膜製造プロセスにおいては、ガスの化学反応による成膜法(CVD法)がよく用いられており、反応で生成した粒子は汚染源(ゴミ)として歩留まり低下の原因となるために、微粒子除去などのクリーン化技術が必要となる。そこで本研究では、ガス中でのナノメートルオーダーの粒子(ナノ粒子)の生成、輸送、そして形態変化のメカニズムを明らかにし、高機能を持つ微粒子材料の製造あるいは半導体製造プロセスにおいて問題となる微粒子状汚染物質の除去に役立てることを目的とする。

これらの現象を実験的に求めるためには、ナノ粒子をガス中に浮遊状態のまま測定することが非常に重要である。そこでまず、静電分級法によるナノメートルオーダーの粒子の測定手法を開発した。つぎに、これらの測定手法を用いて、円管内の非等温流れ場におけるナノ粒子の輸送現象および形態変化について検討した。試験粒子として粒子径が7-100nmの酸化チタン、銀および塩化ナトリウム粒子を用い、温度分布の存在する円管内にキャリアガスによって導入した。まず管壁への粒子の沈着による損失を壁面の温度に対する沈着損失を測定し、ガスの流れ、粒子のブラウン拡散、熱泳動による沈着損失の数値計算結果と比較を行った。計算結果は実験で得られた粒子の沈着の変化と良く一致し、ナノ粒子に対するブラウン拡散および熱泳動の効果が明らかとなった。さらにナノ粒子で構成される凝集体の形態変化を2台の静電分級装置を用いて測定した。結果より、Agでは100-300°C、TiO₂では800-1200°Cにおいて急激な粒子径の減少が見られた。得られた実験結果を焼結理論に基づいた速度式の数値計算結果と比較し、良好な一致を得た。また焼結による粒子径分布の変化を区分型モデルを用いたポピュレーションバランス式の数値計算によって求めた。

これらの手法を応用し、より高機能の粒子を製造するために、粒子の形状や組成を微細に制御することが可能であるCVD法を用いてガス中でAlをドープし、高い導電性(比抵抗が数Ωm程度)を持つテトラポッド状の酸化亜鉛粒子の製造を試みた。ここでは粒子の製造条件が生成される粒子の形態および電気的特性に及ぼす影響について検討を行った。また半導体プロセスにおいて問題となっている微粒子による汚染の制御について検討した。本研究では、試験容器として53lのSUS製のチャンバーを用い、ガス中およびシリコンウエハー上に付着した粒子数を測定した。

以上より、ガス中でのナノメートルサイズの粒子の生成過程の評価、製造、制御について実験的、理論的に総合的に検討を行った。

研究成果参考資料

- 1) 瀬戸章文、奥山喜久夫、廣田敦史、“CVD法により製造したアルミニウムをドーブした酸化亜鉛粒子の形態および電気特性”、粉体工学会誌、33、印刷中 (1996)。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No. 3 1995 年報

1996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
