

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA
POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.4 1996 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㈱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

「第5回助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶	理事長 細川益男	1
1. 財団の研究助成と研究促進	理事 森川敬信	3
2. 事業内容と実施状況		4
3. 役員等名簿		7
4. 平成8年度助成・援助事業		9
5. 研究成果等報告(概要)		13
5-1 研究助成成果報告		17
5-2 講演会・シンポジウム等開催援助成果報告		109
5-3 海外渡航者援助成果報告		111
5-4 研究者育成のための助成成果報告		119

「第5回助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶*



ご承知のように私共の財団は「粉体に関する学術の振興」に目標を
しぼった、他に例を見ない特異な公益法人でございまして、平成3年
12月に設立されました。

創立以来約5年を経過致しまして、本日はその第5回目の贈呈式でござ
います。

さて、本日は皆様に当所までわざわざお出で頂きましたのには、2つ
の理由がございます。そのひとつは、助成をお受けになる皆様方に直
接お会いした上で私共のこの助成事業にかける気持ちを十分にお話申し上げ、ご理解を頂きたいとい
う事であります。もうひとつは、この建物内にありますホソカワ粉体工学研究所及び技術開発センタ
ーを是非ご一覽頂いて、皆様の研究上の何等かの参考にして頂きたいという事でございます。これ
らの研究施設は現時点において粉体関係の研究開発用としては最も充実したものの1つであると自
負致しております。

さて本財団の設立の母体となりましたのは、財団とは別組織の、現在私が会長をしておりますホ
ソカワミクロン株式会社とその関係会社(ホソカワ・グループ)であります。当社は大正5年の創業
で昨年80周年を迎えました。現在の会社規模はホソカワ・グループ全体として、世界の23ヶ国に39
法人と70の事業所を持つまでに発展致しました。従業員数は国内外を併せて約2,660名で、粉体関係一
筋の特異な企業であります。この80年間に当社は独創的な粉碎機ミクロンミルの開発から出発し
て、分級、集塵、造粒、混合、乾燥、粒子物性の計測、制御に至るあらゆる粉体関連の機器の開発、
設計、製造から、それを含むプロセスのシステムエンジニアリングに至る技術を蓄積して参りまし
た。いわゆる大企業ではありませんが、世界に通用する技術力を持つ、この分野のリーディング・
カンパニーと言えらると思えます。

粉体はそのハンドリングにおいて特有の色々な難問題を提起致しますし、その特性も千差万別で
あり、特に水分等の加わった場合には、その物性を測定し、表現することさえ困難であります。今
日問題となっております多くの機能性材料の開発においても原料となる粉体の処理法がその核心と
なるものが多いと思われまます。

皆様もこの難しい粉体関連のテーマを取り上げられ、色々な側面から問題の解決に苦心しておら
れることと存じますが、私共も長い年月を通じ、日々粉体と取り組んで参りましたので、その難し
さを多くの失敗を通じて骨身に徹して経験して参りました。その苦い経験の中から粉体を取り扱う
多くのノウハウを蓄積することができました。

しかしながら、粉体製品に対する要求は技術の進歩と共に益々高度化し、精密化して参りました。
取り扱う粒子径の範囲もどんどん微細化の方向に進み、ナノメートルのオーダーにまで拡がり、解
決すべき問題は無限に広がっております。私共はこれらの問題の解決に全力をふるって努力しなけ
ればならない立場にあります。

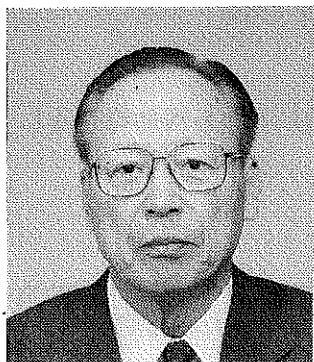
このようなわけで、色々な粉体に関する問題に果敢に立ち向かっておられる本日の受贈者の皆様
は、いわば私共の同志であり、相携えて粉体の科学、粉体の技術の進歩にそれぞれの立場から協力
して行くべき関係にあると存じます。

*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 第5回助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋。

今日財団から皆様に差し上げます賞金や援助金は些少なものではありませんが、私共が皆様のご研究の重要さに共感し、共鳴し、その成功を心から期待し、協力させて頂くという趣旨のものでございます。皆様の創意工夫になる研究成果が粉体科学、粉体技術の着実な発展への礎石として、ひとつずつ積み上げられて行くことを祈念いたしまして、私のご挨拶と致します。

平成9年1月24日

理事長 細川 益男
(ホソカワミクロン株式会社)
代表取締役会長



ホソカワ粉体工学振興財団は、平成3年12月に文部省から設置が許されました。爾来財団は、

- (1) 研究助成
- (2) 研究・成果の褒賞 (KONA賞)
- (3) 国際交流への援助 (海外渡航者援助)
- (4) 研究成果・公開の援助 (シンポジウム等の開催援助)
- (5) 研究者育成への助成
- (6) 出版物の刊行及びその援助

の6種類の事業に対して、幅広く助成金・援助金を贈呈してこられました。その成果は財団から年に1回発行されてきたANUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATIONすなわち財団の年報に掲載されているように、誠にすばらしいものです。

「粉体工学」という学問分野は、助成申請の研究テーマに見られるように、きわめて多方面にわたっています。しかも上記6種類の事業のうち、研究助成は応募件数が最も多く、選考委員の方々のご苦勞はたいへんなものと推察しています。さいわいにして、選考委員会によって採択された申請者は、大きな幸運を得られたこととなります。

財団の助成金・援助金を贈呈された研究者の喜びの気持ちを察しながら、以下に筆を進めたいと思います。研究を活発に進展させるためには、研究費が必要であることは、論をまたないところです。筆者が大阪大学に在職していた当時をふり返ってみますと、やはり研究費を得るために、文部省科学研究費の交付を毎年申請していました。この研究費を思いつくままに挙げてみますと、当時の名称では、科学研究助成補助金、科学研究費交付金(各個研究)、科学研究費補助金(一般研究)、科学試験研究費補助金、科学研究費補助金(総合研究)等々でありました。これらの研究費の交付を得られたことによって、備品を購入し、かつ出張旅費を確保することができ、研究に大きく役立てることができました。筆者が最初に交付を受けた研究費は、上記の最初にかかげた、若い研究者を対象とした科学研究助成補助金でした。これは当財団の「研究者育成への助成」に対応するものと考えられます。筆者は往時をふり返り、科学研究費の交付を受けたときの、ありがたかったことを思い出し、この財団の助成金・援助金の贈呈を受けた方々の喜びはさぞかしと想像しています。財団の助成金・援助金とこれによる若い研究者層の研究は、粉体工学および粉体工業技術の今後の進歩に大きな貢献をもたらすことでしょう。

財団によって行われる助成金・援助金の贈呈式のあとで、立食パーティが開催されます。この贈呈式で贈呈を受ける方々は、所属する大学や研究機関が異なっている上に、研究分野もさまざまですから、その時点ではほとんどが初対面ではないかと想像されます。それにもかかわらず、このパーティでは、出席者がたがいにうちとけて語り合っている様子が見てとれます。しかも若い人ほど、その傾向は大きいようです。これは他の立食パーティでは見られないような雰囲気で、「粉体工学」に志している人々が、相互の研究を紹介し合う交流の場として、非常に有意義に感じました。助成金・援助金の贈呈とともに、この立食パーティも存続していただければと願っています。

理事 森川敬信
(大阪大学名誉教授)

■ 2. 事業内容と実施状況

2-1 事業の内容

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

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。(平成8年度は募集せず)
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。(平成8年度は募集せず)

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(2,300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

I. 研究助成関係の事業

年次別助成・援助実施状況は下記の通りです。

	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
平成 8年度	84	27	15,000	3	1	1,000	8	5	1,500	募集せず		

	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	11,000	1	1	10,000	95	36	46,800
平成 5年度	15	5	11,000	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
平成 8年度	20	7	1,400	募集せず			115	40	18,900



第5回(平成8年度)助成金・援助金贈呈式記念写真

II. 助成事業以外の事業(自主事業)

平成8年度に次の2事業を実施いたしました。

◎ 粉体工学に関する講演討論会の開催

第30回 粉体工学に関する講演討論会

日 時：平成8年9月5日 13:00~17:00

場 所：三省堂文化会館（東京都新宿区西新宿）

出席者：144名

テーマ：先端機能性材料の製造とプロセス

講 演 4 題

◎ 粉体工学に関する英文誌 KONA の発行

KONA No.14 (1996) の発行

発 行 日：平成9年1月17日

発行部数：2,300部（A4サイズ、200頁）

掲載論文数：20編（研究論文9編、レビュー論文11編）

配 布：アメリカ及びヨーロッパ地区1,400部、アジア地区650部

学者、研究者、図書館等は無償で配布

〔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

向阪 保雄……大阪府立大学教授

新宮 秀夫……京都大学教授

神保 元二……名古屋大学名誉教授

鈴木 昭明……ホソカワミクロン(株)相談役

細川 明彦……ホソカワミクロン(株)特別顧問

細川 悦男……ホソカワミクロン(株)代表取締役社長

宮南 啓……大阪府立大学教授

森川 敬信……大阪大学名誉教授

渡辺 龍三……東北大学教授

監事

松本 恭輔……(株)百十四銀行会長

湯浅 光章……センチュリー監査法人代表社員

〔評議員〕

安部川澄夫……(株)大和銀行相談役

荒川 正文……元京都工芸繊維大学教授

磯村 隆文……大阪州市長

井上外志雄……東京大学名誉教授

井村 裕夫……京都大学総長

伊夫伎一雄……(株)東京三菱銀行相談役

江見 準……金沢大学教授

大島 敏男……姫路工業大学名誉教授

奥田 聰……同志社大学名誉教授

川勝 堅二……(株)三和銀行相談役

川島 嘉明……岐阜薬科大学教授

金森順次郎……大阪大学総長

仙名 保……慶応義塾大学教授

外山 茂樹……名古屋大学名誉教授

山田 勇……大阪府知事

湯 晋一……九州工業大学教授

〔選考委員〕

- 神田 良照……山形大学教授
 桑原 好孝……名古屋工業技術研究所部長
 杉本 益規……富山大学教授
 辻 裕……大阪大学教授
 椿 淳一郎……名古屋大学教授
 中村 雅彦……京都工芸繊維大学教授
 野城 清……大阪大学教授
 東谷 公……京都大学教授
 日高 重助……同志社大学教授
 福森 義信……神戸学院大学教授
 増田 弘昭……京都大学教授
 山本 英夫……創価大学教授

■ 4. 平成8年度助成・援助事業

4.1 平成8年度 研究助成 (交付対象者27名 総額1,500万円)

No.	氏名	所属	研究課題
1	中島 耀二	北海道大学大学院 工学研究科 物質工学専攻(助教授)	蒸発する荷電液滴の電荷減衰過程の測定とHarper 限界の解明
2	李 輝	鹿児島大学工学部 機械工学科(助手)	ウェーブレット解析による粉粒体空気輸送の流動特性に関する研究
3	真島 一彦	大阪大学工学部材料物 性工学科(助教授)	MA法による超巨大エネルギー積を有する交換スプリング磁石の試作
4	藤 正 督	東京都立大学工学部 工業化学科(助手)	無機酸化物粉体の表面設計
5	相津 佳永	室蘭工業大学工学部 機械システム工学科 (助教授)	直交偏波位相検出に基づく2ビーム干渉粒子解析法の開発
6	高野 剛 浩	東北工業大学工学部 通信工学科(教授)	減衰する屈曲進行波利用の粉体移送デバイス
7	宮原 稔	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻(助手)	多孔体のナノオーダー細孔特性評価法
8	新苗 正和	京都大学大学院 工学研究科 資源工学専攻(助手)	晶析逆抽出法による微粉体製造への超音波の利用
9	武居 昌宏	日本大学理工学部 機械工学科(助手)	微粉体の管内壁への低接触化輸送とその評価技術に関する研究
10	長谷川 政裕	山形大学工学部 (教授)	単分散導電性微粒子の製造
11	綿野 哲	大阪府立大学 工学部化学工学科 (助手)	流動層造粒における粒子成長機構の解析とモデリング
12	竹下 武成	静岡大学工学部物質工 学科化学工学コース (助教授)	プラスチック粒子に対する連続式静電分離装置の開発
13	春日 敏宏	名古屋工業大学工学部 (助手)	抗菌機能をもつマイクロポラス微粉体の合成
14	松坂 修二	京都大学工学部 化学工学教室(講師)	静電粉体塗装用高性能摩擦帯電材の開発
15	入山 裕	山梨大学教育学部 化学教室(助教授)	低温プラズマ法による有機-無機複合マイクロスフェアの合成
16	福井 国博	広島大学工学部第三類 化学工学講座粉体工学 研究室(助手)	機械化学法による粒子複合化に与える粒子物性の影響

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
17	長 岡 勉	山口大学工学部 応用化学工学科 (助教授)	電気燃料としての電導性ポリマー微粒子の開発
18	大佐々 邦 久	山口大学工学部 応用化学工学科(教授)	準静的圧縮法による濃厚スラリーの分散性の評価
19	荻 原 隆	福井大学工学部 材料化学科 (助教授)	エマルジョンからの単分散超微粒子の合成と生成機構
20	佐 藤 次 雄	東北大学 反応化学研究所(教授)	縮合リン酸カルシウムゲルの水熱処理による単分散水酸アパタイトの合成
21	若 林 勝 彦	九州大学工学部 化学機械工学科(教授)	高性能光触媒開発を目的とした金属クラスター分散型チタニア超微粒子の調整
22	米 持 悦 生	千葉大学薬学部 (助手)	医薬品粉体の分子状態制御による製剤特性の改善
23	小宮山 政 晴	山梨大学 (助教授)	AFMによるゼオライト表面での芳香環化合物の吸着構造
24	森 英 利	名古屋大学大学院工学 研究科物質制御工学専 攻 (助手)	有機金属分解法によるセラミックス膜のナノ構造制御
25	河 村 能 人	東北大学 金属材料研究所(助手)	高性能ナノ結晶軟磁性コアの作製
26	奥 原 敏 夫	北海道大学大学院地球 環境科学研究科(教授)	超微粒子集積法による多孔性複合酸化物粉体の合成
27	柴 田 修 一	東京工業大学工学部無 機材料工学科(助教授)	光非線形効果・球状微粒子の作製

4.2 KONA賞 (1名) 100万円

No.	氏 名	所 属	業 績
1	湯 晋 一	九州工業大学工学部 設計生産工学科(教授)	固気混相乱流及び粉粒体力学に関する研究

4.3 海外渡航者援助（5名） 150万円

No.	氏名	所属	発表課題、発表学会等の名称
1	小口敏夫	千葉大学薬学部 製剤工学研究室 (講師)	Dry Powder Inhalation 製剤に適した微細粉末の設計 American Association of Pharmaceutical Scientists (アメリカ)
2	内田 聡	東北大学 反応化学研究所	キレート熱分解を利用した水酸アパタイト粉末の合成 第5回水熱反応国際会議 (アメリカ)
3	大橋文彦	名古屋工業技術研究所 セラミックス応用部 原料技術研究室	アモルファスシリカから合成された調湿材料の構造と性質 The 11th International Clay Conference (カナダ)
4	岡田 清	東京工業大学 無機材料工学科 セラミックス原料講座 (教授)	新規な調整法による多孔質粉体の高機能化 The 11th International Clay Conference, Ottawa, Canada. Fifth European Ceramic Society Conference, Versailles, France.
5	小林 明	大阪大学 接合科学研究所 (助教授)	プラズマ溶射による高機能傾斜ジルコニア皮膜の開発 共同研究 (アメリカ)

4.4 研究者育成のための助成（7名） 140万円

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	金 泰 吾	広島大学大学院 工学研究科 博後2	微量汚染ガスのイオン誘発核生成によるイオンとナノ粒子の生成
2	岩 楯 由 貴	東京農工大学大学院 工学研究科物質生物工 学専攻システム化学 工学講座 博後1	流動層における粒子凝集過程に関する研究
3	稲 垣 雅 彦	名古屋工業大学 セラミックス研究施設 博後2	$Y_{1-x}R_xBa_2Cu_3O_y$ 超伝導酸化物の合成および レオロジー的研究
4	インドラ・ アディウィジャヤ	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 博後2	微粉体の沈着・再飛散同時現象に関する研究
5	番 場 教 子	大阪大学大学院工学研 究科 博後2	Y_2O_3 安定化ジルコニア/ β -SiC ナノコンポジ ットの作製と微細組織及び機械的性質の評価
6	小 林 信 介	名古屋大学大学院 工学研究科 物質制御専攻 博後1	気泡流動層の計算機シミュレーション
7	リ テ キ (李 迪)	千葉大学 大学院自然科学研究科 物質科学専攻 博後1	噴霧法による複合超微粒子の合成と炭酸ガス 変換触媒への応用

■ 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
94101	東谷 公	京都大学工学部 (教授)	原子間力顕微鏡を利用した微粒子表面間力の測定法の開発と評価	15
94102	遠藤 禎行	大阪府立大学工学部 (助手)	沸騰法を利用した粉体のエアロゾル化とその粒径分布測定	19
94103	椿 淳一郎	名古屋大学大学院 工学研究科 (教授)	微粒子分散系のコンピュータシミュレーション	23
94104	入谷 英司	名古屋大学 (助教授)	粒径の異なる二成分系超微粒子懸濁液の濾過ケーキの充填構造に関する研究	27
94105	鹿毛 浩之	九州工業大学工学部 (助教授)	コアセルベーション法による均一径エマルジョンのマイクロカプセル化の機構解明と高品質・高効率化	31
94106	森 誠之	岩手大学工学部 (教授)	混合粉砕による高活性触媒のメカノケミカル調整	35
94107	福永 秀春	広島大学工学部 (教授)	浸透圧力誘起反応複合粉体の調製	39
94109	鈴木 道隆	姫路工業大学工学部 (教授)	画像解析装置を用いた粒子投影像のフラクタル解析	42
94111	鈴木 久男	静岡大学工学部 (助教授)	ゾルーゲル法による $\text{Pb}\{(\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x)_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\}\text{O}_3$ 系粉体の合成	45
94112	福森 義信	神戸学院大学薬学部 (教授)	気中懸濁被覆法によるサブミクロン領域粒子の機能化	55
94113	齋藤 文良	東北大学 素材工学研究所 (教授)	粘土鉱物と消石灰との混合粉砕によるトリカルシウムアルミネートの常温合成の開発	62
94114	古南 博	近畿大学理工学部 (助手)	有機溶媒をメディアとする金属酸化物のナノ結晶粉体の合成	65
94115	丹野 浩一	宮城工業 高等専門学校 (教授)	メカノフュージョン法を基礎とした複合粉末焼結のためのクローズドシステムの開発	68
94117	二宮 善彦	中部大学工学部 (助教授)	高温下における石炭中に含まれる無機成分の水冷壁面上への付着挙動	72

5.1 学術研究業績報告

No.	報告者	所属	研究課題	頁
94118	吉村昌弘	東京工業大学 工業材料研究所 (教授)	水酸アパタイトウィスカーの作製と評価	75
94120	塩野剛司	京都工芸 繊維大学工芸学部 (助手)	マグネシア微粉末を含む不均一アルコキシド溶液からのMgAl ₂ O ₄ スピネル粉末の合成とその性質	79
94121	大月俊也	横浜市立大学理学部 (教授)	粉粒体における異径粒子の分離現象の分子動力学法による研究	83
94122	岩井善郎	福井大学工学部 (教授)	耐粉体摩耗材料に関する研究 (高分子材料の有用性)	87
94123	永井宏	大阪大学工学部 (教授)	Mechanical Grinding(MG)法を活用した機能性焼結材料の作製と高性能化	91
95111	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	94
95118	堀尾正毅	東京農工大学 (教授)	流動層造粒・凝集過程の粉体力学的解析	97
95119	高田潤	岡山大学工学部 (教授)	プラズマ窒化物セラミックス・金属複合粉体の創製	101
95127	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	104

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.	代表者氏名	所属	主催機関名	シンポジウム等の名称	頁
95301	仙名保	慶応義塾大学 理工学部 (教授)	社団法人 日本化学会	第6回 固体の反応性討論会	107

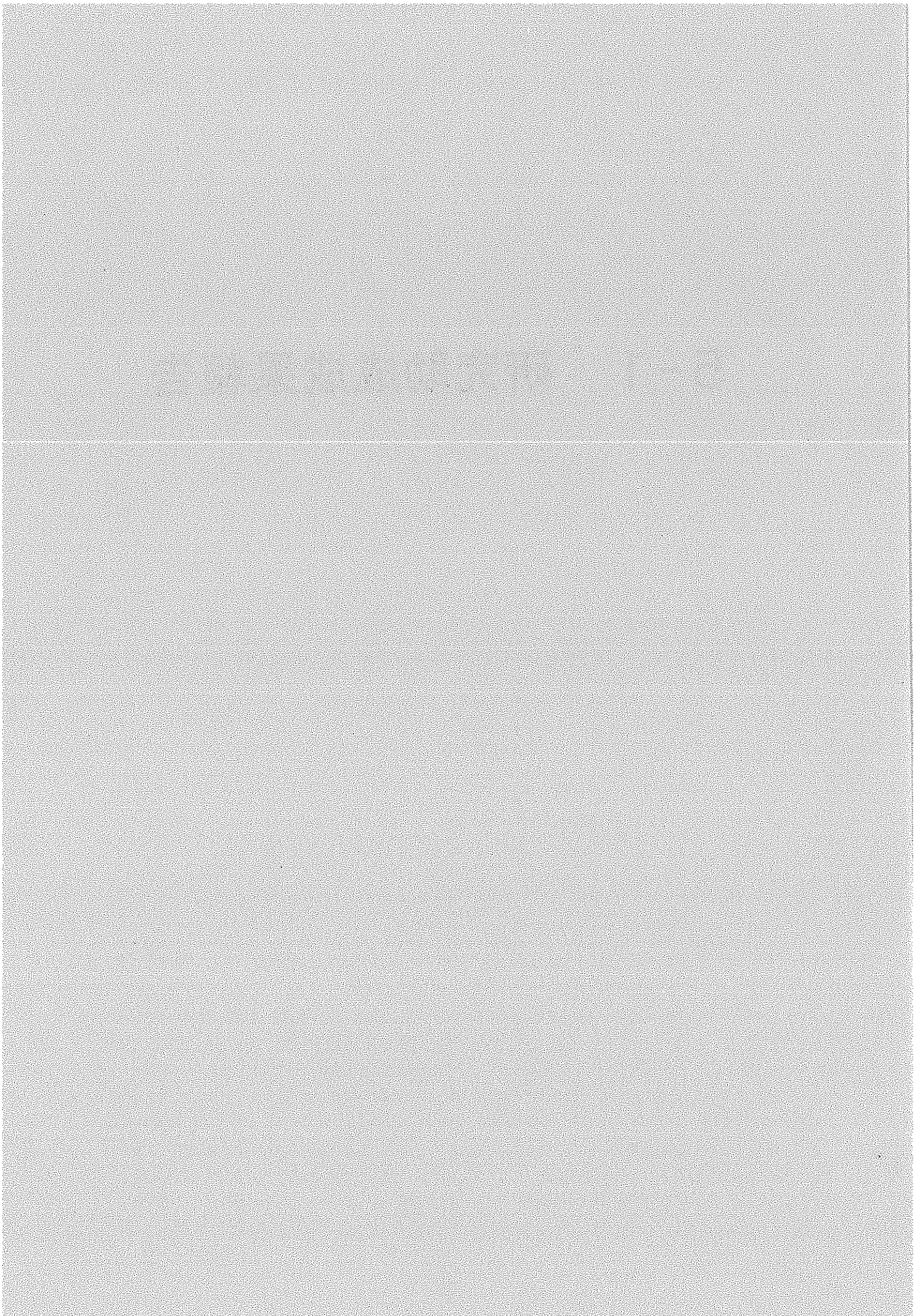
5.3 海外渡航者援助成果報告（概要） 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
95401	並木 則和	金沢大学工学部 (助手)	断続的なパルスエアジェットによる微粒子の付着した様々な表面の乾式洗浄	109
95402	葛西 栄輝	東北大学 素材工学研究所 (助教授)	石炭と鉄鉱石の混合粉砕とそのコンポジットの還元挙動	111
95404	岩田 政司	鈴鹿工業 高等専門学校 (助教授)	電気浸透脱水における圧密機構	113
95405	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	114

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	研究課題	頁
94502	富田 侑嗣	九州工業大学大学院 (教授)	粉体の流動性とフラッシング現象	117
94505	小島 紀徳	成蹊大学 (教授)	細粒子循環流動層における粗粒子の横方向混合流動層内粒子、ガス挙動、伝熱及び石炭ガス化への応用	119
94506	福森 義信	神戸学院大学薬学部 (教授)	癌治療のための機能性微粒子の設計と調製	120

5 - 1 研究助成成果報告



原子間力顕微鏡を利用した微粒子表面間力の 測定法の開発と評価

Development of *in-situ* Method to Measure Interaction Forces
between Particle Surfaces using Atomic Force Microscope

94101

代表研究者 京 都 大 学 教 授 東 谷 公 Ko Higashitani

共同研究者 京都大学工学研究科 助手 A. W. Marczewski

京都大学工学研究科 助手 神 田 陽 一 Yoichi Kanda

Many materials, such as ceramics, Pigments and magnetic tapes, experience the state of colloids in aqueous solutions in their production processes. The stability of colloids often influences the quality of the final product. Hence it is important to understand the detailed mechanism of the stability of colloids in aqueous solutions. Since the stability is determined by the interaction forces acting between particle surfaces, the evaluation of interaction forces between solid surfaces is highly required not only to understand the fundamental mechanism of the interaction between surfaces, but also to control the property of colloidal particles in the industrial processes.

Interaction forces between solid surfaces in solutions have been studied extensively by Israelachvili using the surface force apparatus (SFA), and the various characteristics of interaction forces have been clarified on the molecular level. The SFA is certainly a powerful apparatus to obtain *in-situ* the information on the interaction forces, but the surfaces employed must be smooth on the molecular level and transparent in principle.

The atomic force microscope (AFM) was invented in 1986, by which the image of the unevenness of a surface is able to be evaluated with the resolution of atomic order. It is found that the interaction forces between surfaces may be evaluated on the molecular level by the AFM. The AFM has many advantages over the SFA in measuring the interaction forces of surfaces of the various materials.

In this study, the interaction forces between a mica plate and a hemispherical SiO₂ surface of the apex of AFM probe in various electrolyte solutions were investigated to clarify the characteristics of the long-range interaction force due to the electrostatic double layer and the short-range interaction force due to water molecules and ions adsorbed on the surfaces, and the following results were obtained; (1) the AFM is a powerful apparatus to measure *in-situ* the interaction forces between surfaces in solutions on the molecular level, (2) the long-range interaction force between surfaces is estimated well by the classical DLVO theory, (3) the magnitude of the short-range

interaction force corresponds to the order of the hydration enthalpy of the ion in the solution.

研究目的

電子材料、磁気材料、光学材料、セラミックスなど機能性材料の多くのものは微粒子や超微粒子から作られる。これらの材料の機能性を高めるために、微粒子のサイズや形は勿論であるが、その表面特性の制御に関しても極めて多くの試みがなされている。例えば、物性の異なる超微粒子や分子のコーティングによるコアシェル型微粒子の生成、表面に種々の官能基や抗原・抗体を導入した粒子の生成、温度感応表面を持つゲル状粒子の生成など、多岐にわたっている。これらの微粒子の特性は生成材料の特性を決めるだけでなく、その製造プロセスにおけるハンドリングにも影響するため、微粒子の表面特性を知ることは極めて重要である。微粒子の機能設計には分子オーダーの表面特性の理解が必要であるが、化学的特性の理解には FTIR や ESCA が用いられ、多くの分析がなされている。一方、物理的特性である表面間力は、材料表面の親水性、疎水性、分子の吸脱着性、微粒子の付着性等に関係し、その分子オーダーの理解は微粒子物性の設計上極めて重要である。また、表面を構成する分子のマイクロ構造と巨視的な物質表面間相互作用力を知ることは学問的にも極めて重要である。

分子オーダーの表面相互作用力の測定装置としては1980年代に Israelachvili により開発された Surface Force Apparatus (SFA) があり、表面間力の理解が飛躍的に深くなった。しかし本装置では、分子オーダーで平滑で清浄な雲母界面を用いるため、平均の相互作用力は得られるが、局所的な情報は得られない。また、使いこなすために相当の熟練が必要である。工学の分

野では複雑な局所的な表面の相互作用力の情報が必要であるため、SFA を用いるには困難が伴う。

本研究は、表面の原子オーダーの凹凸を比較的簡単な原理で測定出来る原子間力顕微鏡 (AFM) を用いることにより、微粒子の表面間力を、種々の実験条件下で *in-situ* に測定し、微粒子表面の物理化学的特性の分子オーダーの評価を可能にすることを目的としている。本報告では AFM を用い表面間相互作用力を電解質水溶液中で直接測定し、表面マイクロ構造を推定した結果を報告する。

概要

1. 緒言

液相における微粒子の安定性が電気二重層の反発力と van der Waals 引力により決定されることは良く知られている。これら相互作用力を知ることは諸現象の理解やその制御を行う場合に重要であるばかりでなく、新技術の開発などにもその知識が必要である。この相互作用力すなわち表面間力は、分子レベルの物質のマイクロ構造に依存しており、これが分散系の安定性を決定する。表面間力の直接的な測定は Israelachvili らにより Surface Force Apparatus (SFA) を用いて精力的に行われた。しかしながら、SFA を用いた測定には、試料が 1) 平板である、2) 光透過性を有する、などの制限が多い。1980年代に、原子間力を利用し原子オーダーの分解能で表面の原子像を観察することのできる原子間力顕微鏡が開発された。本研究では、原子間力顕微鏡を原子像の観察のためではなく、表面間力の測定に利用して、液相中の平板・球面間相互作用力の直接測定を試み、種々の電解質溶液中

での電解質濃度、種類の表面間相互作用に対する影響を検討した。

2. 実 験

原子間力顕微鏡はNano Scope III-D (Digital Instruments社製)を用いた。平板としてはへき開直後の原子オーダーで平滑な雲母、球面としてはカンチレバー探針(Si_3N_4 オキサイドプローブ、 Si_3N_4 探針表面には SiO_2 層が存在)の半球状の先端を用いた。電解質としてはKCl、LiCl、NaCl、CsCl、 KNO_3 、KIを用いた。液相セルを所定の濃度に調製した電解質溶液で満たし20分静置した後に測定を開始し、表面間距離に対する相互作用力を求めた。

3. 結 果

1) 遠距離相互作用

a) 相互作用力の表面間距離依存性

10^{-4} ~1MのKCl溶液中で探針-雲母表面間の相互作用力を測定しDLVO理論との比較検討を行った結果、表面間距離5nm以上の遠距離において雲母、探針表面 SiO^- の負電荷の存在による静電反発力と思われる斥力が、表面間が5nm以下短距離ではvan der Waals引力によるものと考えられる引力が見られた。これらの相互作用の測定値をDLVO理論と比較するため、DLVO理論式中の2パラメーター(イオン濃度の尺度 k 、雲母、探針両表面電位(ψ_1 、 ψ_2))をparameter fittingより求め、前者は添加イオン濃度から求めた実験値、後者は文献値と比較検討し、いずれも良好な一致を示し、DLVO理論が電解質溶液中の遠距離相互作用を定量的に表す理論であることが示された。

b) 電解質種の影響

同様に種々の一価の陽イオン、陰イオン水溶液中で相互作用力を測定した結果、fittingより求めた k の値には大きな違いは見られないが、表面電位(ψ_1 、 ψ_2)では電解質の種類による依存性が見られ、水和エンタルピーの小さいイオン

ほど濃度の増加による表面電位の低下の大きいことが観測された。これは水和エンタルピーの小さいイオンほど表面への吸着能の大きいことを示している。

2) 近距離相互作用

a) 純水中での近距離相互作用

探針-雲母表面間距離を数nmと極めて小さくするとDLVO理論では説明できない付加的な斥力の存在が観察された。純水中での場合、表面間距離が1.7nm以下で非常に強い斥力が現れた。これは雲母、探針表面の両表面にそれぞれ約3層の水分子の吸着層の存在することを示唆しているものと思われる。

b) 電解質の影響

種々の電解質1M溶液中の近距離相互作用力を測定したところ、水和エンタルピーの大きいイオンの場合、吸着層による相互作用力は純水の場合と変化無いが、水和エンタルピーの小さいイオンの場合には吸着層の厚さの小さくなるのが観察された。すなわち吸着層厚さは水和エンタルピーの順すなわち $\text{CsCl} < \text{KCl} < \text{NaCl}$ 、 LiCl に並んでいることが確認された。陰イオンについても同様の検討を行った結果、この場合も陰イオンの水和エンタルピーの順すなわち $\text{KI} < \text{KNO}_3 < \text{KCl}$ の順で表面に厚い吸着層を形成していると思われる斥力の測定結果が得られた。これらは水和エンタルピーの大きいイオンの場合、吸着水層の構造を破壊しないでイオンが吸着するが、小さいイオンの場合は吸着水層の構造を破壊して直接壁面に吸着することによって考えられる。

3) 吸着モデル

以上のことから電解質溶液中の雲母・水界面でのイオンは、図1で表される吸着構造をとるものと推定された。すなわち純水中では雲母表面の帯電のため水分子の配向により構造化した水分子の約3層の吸着層が形成される。近距離

相互作用力はこの層を破壊する際に生じる斥力と考えられる。水和エンタルピーの大きなイオンは水を構造化するため吸着層の構造を壊すことなく吸着できるが、水和エンタルピーの小さいイオンは水の構造を破壊するため吸着層の水の構造を壊して吸着するものと推測される。

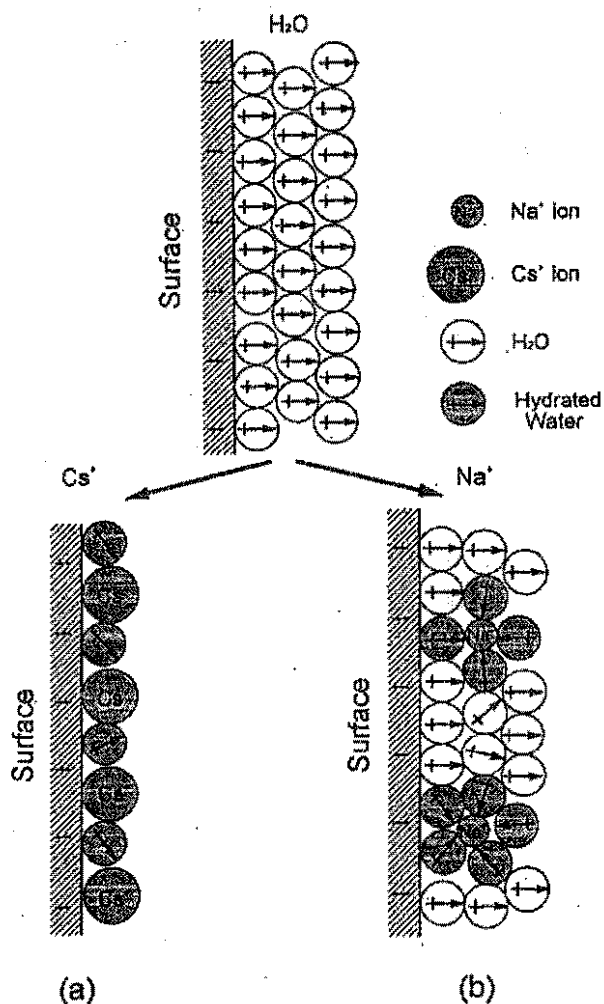


Fig.1 Model of adsorbed layer

4. 結 言

本研究により、原子間力顕微鏡が nm オーダーの表面間距離に対する相互作用力の直接測定に利用でき、表面のマイクロ構造と表面間力との関係を検討する非常に強力な武器となることが示された。

今後の研究の見通し

本研究による AFM を用いた表面間力と表面マイクロ構造の測定により、従来、測定が不可能であった表面間力と表面マイクロ構造の関係が明らかになり、従来の推定には従わないことの多いことも分かってきた。これは AFM が *in-situ* 測定可能であることに依っている。今後も、種々の条件下での AFM 測定により更に多くの新しい事実が明らかになり、界面特性の理解が飛躍的に進むことが期待される。また、分子動力学による計算機シミュレーションによる推定と AFM による測定結果と比較検討すると、分子レベルの界面構造と表面間力の関係がさらに定量的に明確になると予想され、これらの知見はプロセス中のコロイド分散系の制御に大きく貢献するものと推定される。

発表論文

1. Investigation of Interaction Force between Surfaces and Their Microstructure by AFM K. Higashitani, Proc. of IFPRI Annual Meeting, Univ. of Illinois, 1995.
2. 粒子間力と表面マイクロ構造のキャラクタリゼーション 東谷 公、高分子 44(5), 298-301 (1995)
3. Measurement of Interaction Forces between Colloidal Particles by Atomic Force Microscope. K. Higashitani and K. Ishimura, AIChE Fifth World Congress of Chem. Eng., San Diego, 1996.

沸騰法を利用した粉体のエアロゾル化と その粒径分布測定

A Sizing technique of fine powders dispersed in air by boiling method

94102

代表研究者 大阪府立大学工学部 助手 遠藤 禎行 Yoshiyuki Endo

A method for aerosol generation, termed the "boiling method," was previously developed to effectively disperse in air a powder consisting of coagulated submicron particles into their primary particles. Here, in order to apply the boiling method to the particle size measurement of a fine powder, the method is combined with a particle size measurement system comprising a differential mobility analyzer (DMA) and a condensation nucleus counter (CNC). To avoid the presence of residue particles after evaporation, Fluorinert® (perfluorocarbon) has been chosen as the boiling liquid medium. The particle size distributions measured for several kinds of powders including tightly coagulated particles and nonspherical particles (needlelike and flakelike particles) are in good agreement with the results obtained by electron microscope and centrifugal sedimentation method. The method is found to be useful for the particle sizing of fine powders in air.

研究目的

液相中では容易に分散する粒子であっても気相中の分散は難しく、特にサブミクロンの一次粒子から構成された微粉体となると気相中で一次粒子に近い状態で分散させ、かつ高濃度のエアロゾル粒子を発生させることは非常に難しい。そのため、粉体の粒径測定は主に液相中で行われている。また、乾式の粒径分布測定も行われているが、その場合には測定結果が計測器入り口に設けられた分散器の性能に依存することが多い。そこで、粉体を気相中で一次粒子にまで分散させる方法として、微粉体を液相中に投入し、ゆるく攪拌しただけの凝集粒子懸濁液を加熱した細管を通すことによって連続的に沸騰させ、気相中で分散したエアロゾル粒子を得る手法(沸騰法)が、本研究の手始めとして最近開発

された。一方、粒径分布の測定については、各測定法の原理と実際に測定された結果から判断すると、液相中における測定法よりも気相中での測定の方が発達しており、エアロゾルの分野でよく用いられている静電分級器(DMA)と凝縮核計数器(CNC)とを組み合わせた静電分級法は粒径5~1000nmのエアロゾル粒子の粒径分布を精度よく測定できる。

本研究の目的は、以上の理由から沸騰法と静電分級法とを組み合わせることによって粉体の乾式分散状態での一次粒子の粒径分布を正確に測定する手法を確立すること、さらに、これを種々の粉体に適用できる実用的な粒径分布測定技術に発展させることである。

概要

1. はじめに

サブミクロンの微粒子を一次粒子に近い状態で気相中に分散させることは非常に難しいが、最近凝集粒子の懸濁液を連続的に沸騰させ、よく分散したエアロゾル粒子を得る方法(沸騰法)を開発した。ここでは、沸騰法によって発生された各種粉体の一次粒子の粒径分布を気相中で静電分級法によって測定した。この結果を既往の電子顕微鏡法および液中沈降法によって得られた結果と比較考察することによってこの手法の有用性について評価した。

2. 実験方法

Fig. 1 に示すように、粉体を超純水またはフロリナート(3M製フッ素系不活性液体)中でよく攪拌させ、この凝集粒子懸濁液を窒素ガスの加圧によってステンレス製細管に定量供給($2.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$)し、細管の加熱部で急激に沸騰

させた。このとき凝集粒子を核とする核沸騰が生じ、さらに凝集粒子を含んだ液滴は気化膨張すると同時に凝集粒子を分散させる。これが沸騰法による凝集粒子分散の原理である。Fig. 1 の細管出口の管壁温度 T は約 $470 \sim 520 \text{ K}$ 内の一定値に調節した。沸騰後は冷却管で蒸気を凝縮させ、蒸気凝縮分を補うために冷却管入口部から清浄空気を供給した。発生されたエアロゾル粒子は Am-241 中和器で平衡帯電状態とした後、静電分級器(DMA)と凝縮核計数器(CNC)に導かれ、これらの計器で粒径分布を測定した。この方法で測定される粒径は流体抵抗力相当径 d_{pd} である。

3. 実験結果および考察

Fig. 2 に測定結果の一例を示す。この図は粉体を懸濁させる液としてフロリナートを用いた例であるが、超純水を用いた場合には粒子に付着していた溶解性不純物および超純水に溶存していた不揮発性不純物が粒子化して小粒径域で

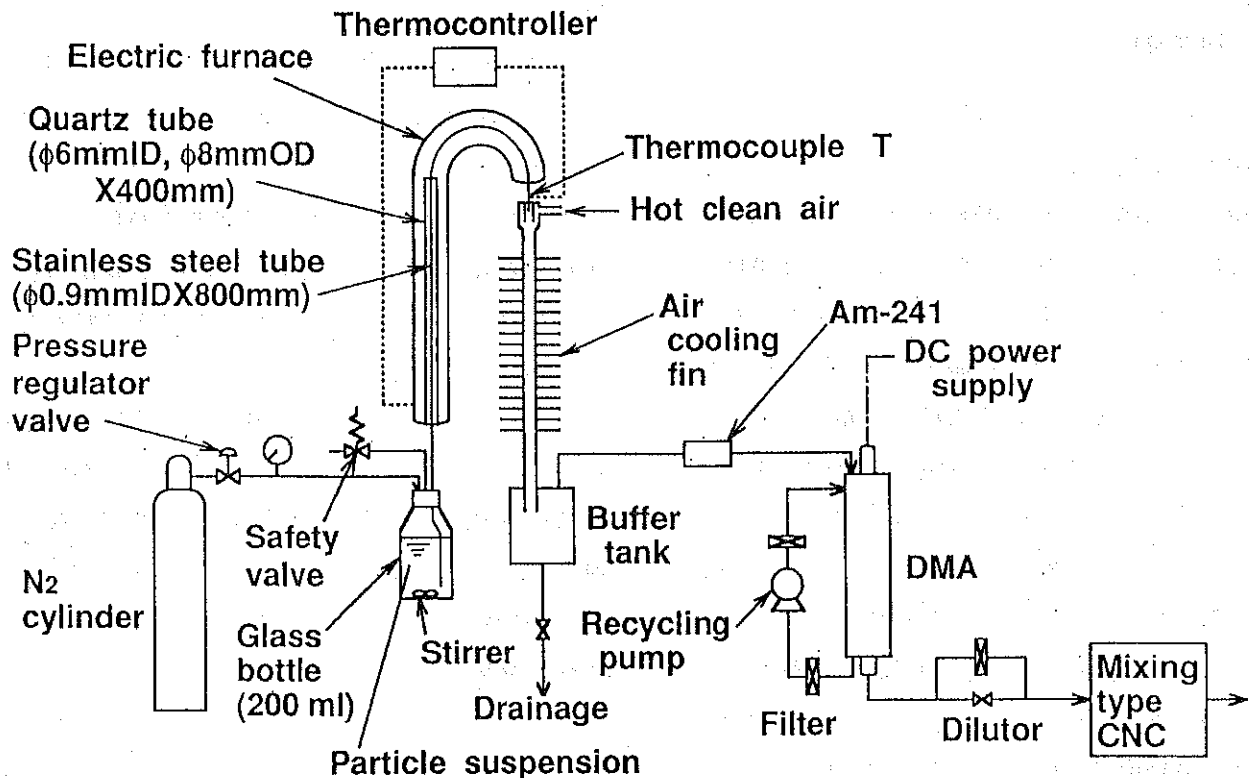


Fig. 1 Experimental setup.

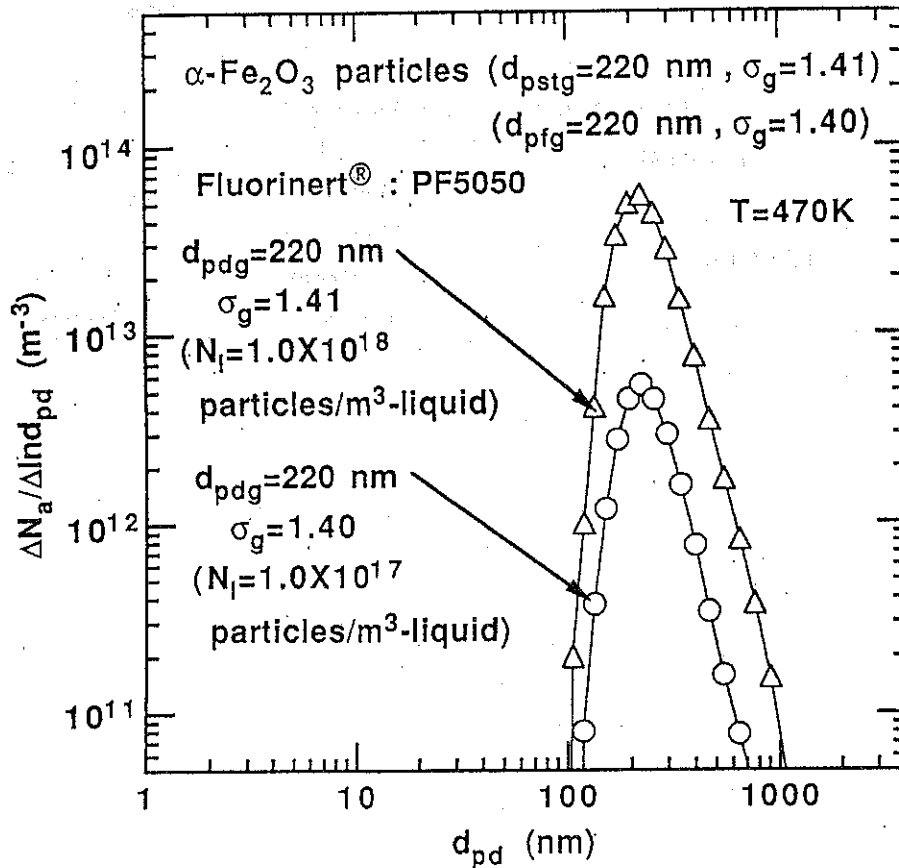


Fig.2 Measurement results for hematite particles.

蒸発残渣粒子が発生し、この粒径が測定対象粒子の粒径と近い場合には正確な粒径分布が得られないことがわかった。フロリナートを用いた場合には、この図に示すように残渣粒子の発生は認められない。また、図の測定結果（幾何平均径 d_{pdg} および幾何標準偏差 σ_g ）は液中沈降法で得られた結果（Stokes 径 d_{pstg} ）および電子顕微鏡で得られた結果（Feret 径 d_{pfg} ）とよく一致している。これら定義の異なる粒径が一致した理由は、このヘマタイト粒子がほぼ球形であることによる。

また、針状のゲータイト粒子、六角板状のバリウムフェライト粒子などの非球形粒子についても同様の測定を行い、DMA 内での粒子の配向を考慮した動学的形状係数を導入すれば電子顕微鏡法の結果と一致する粒径分布が得られていることが確かめられた。

4. まとめ

サブミクロンの微粒子からなる各種の乾燥粉体を沸騰法によって分散させ、静電分級法によってそれら一次粒子の粒径分布を正確に測定することができた。また、粒子を懸濁させる液にフロリナートを用いることで測定上の弊害となる蒸発残渣粒子の発生をなくすことができた。

今後の研究の見通し

本研究によってサブミクロン一次粒子からなる粉体の粒径分布を乾式分散状態で計測することが可能となり、多分散で非球形の粒子に対しても正確に粒径分布を計測できることが確認された。

本装置は実用性の点から観ると簡単な構造とは言えず今後は使いやすい装置への改良を行う予定である。具体的には、現在粉体の種類が変

わる度に、コンタミ防止のためステンレス製細管を交換しているが、この取り替えが容易ではないので加熱方法も含めてこの細管部を改造し、実際に計測を行ってその性能を評価する予定である。

なお将来的には、測定対象粒子をより小さく(10nmオーダー以下に)すること、焼結体のように強固に凝集した粒子の分散を可能にし、その粒径分布測定ができるようにすることなどが課題である。

発表論文

1. Y. Kousaka, Endo, Y. and Nakai, S., "Size Measurement of Fine Powders Using the Differential Mobility Analyzer-Application of Boiling Method for Aerosol Generation-", *Aerosol Sci. Technol.*, in press.
2. Y. Kousaka and Endo, Y., "A New Sizing Technique of Fine Powders Dispersed in Air", 1996 中日粉体工学シンポジウムで口頭発表予定。

微粒子分散系のコンピュータシミュレーション

Computational Simulation of Suspension Systems

94103

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

共同研究者 名古屋大学大学院工学研究科博士課程物質制御工学専攻
吉田 宜史 Yoshifumi Yoshida

共同研究者 ファインセラミックスセンター試験研究所 主任研究員
内藤 牧男 Makio Naito

An attempt has been made to establish a new method reasonably employed for evaluating the effect of suspension properties on the forming process of fine ceramics. Transient behavior of centrifugal consolidation process has been simulated and examined using an available experimental data observed in the Sedimenputer (STP-C, Hosokawa Micron Corp.). The consolidation process has been found to depend strongly on the extent of agglomeration of prepared suspension. It was also shown that visco-elastic behavior of suspension is affected by the agglomeration force. To demonstrate the availability of the new method, the simulation program has been developed for analyzing the viscosity stemming from the agglomeration structures of suspension.

研究目的

微粒子分散系は、微粒子間の相互作用力の強弱により、様々な構造体・凝集体を形成する。ファインセラミックスの製造プロセスにおいては、鋳込み成形、射出成形等々、いずれの成形法においても原料微粒子は液相中に分散され、それぞれの成形法に応じた微粒子分散系の最適構造に制御する必要がある。成形体に一度保持された不均一性は、後工程の焼成操作によってより強調されるため、均質な成形体を形成することがファインセラミックス製造プロセスの信頼性を向上させるために最も重要なキーテクノロジーであると認識されている。しかし微粒子分散系の評価については、現在のところ見掛け粘度の測定などによって行われており、その構

造体との関係を定量的に評価するまでには至っておらず、現場においては、各成形法に最適と考えられる原料調製を経験に従って行っているのが実情である。

著者らは、微粒子分散系の構造を定量的に把握するために、現在適用されている微粒子分散系評価技術による測定結果と成形体微構造との相関関係について研究を進めてきた。信頼性があるいくつかの評価方法の中で、セジメンピューターSPT-C型(ホソカワミクロン社製)によって測定される遠心場における微粒子分散系の圧密過程は、粘度や沈降堆積高さなどの従来の評価法では得られない分散系構造に関する情報を与えてくれることを、これまでの研究により見いだしてきた。本研究プロジェクトでは、遠心圧密過程を利用した微粒子分散系の動的評価

法を確立し、ファインセラミックス製造プロセスに適用することを目指している。またこの評価法の有用性を示すため、種々な凝集構造体の圧密過程をシミュレーションにより模擬し、遠心圧密過程の詳細な解析を行うことを目的としている。

本報では、微粒子分散構造と成形体微構造との相関に関する実験的研究に加え、従来の評価法で使用されている見掛け粘度との相関を考察することを目的として、凝集体構造が粘性を発現する機構をシミュレーションモデルによって解析することを中心に研究を行った。

概要

本研究では、セジメンピューターによるセラミックス原料スラリーの評価法の確立を主たる目的として、遠心圧密における動的変化過程の解析、およびスラリー中に存在する凝集体の構造に起因する変化過程への影響を考察するための数値シミュレーションを行った。

粒子分散構造の動的変化過程の解析

粒子濃度および高分子分散剤濃度を变化させたアルミナ・水系スラリーを使用して、セジメンピューターおよび遠心沈降器を用いて、スラリーから成形体への変化過程を現象論的に検討した。

原料粒体には易焼結性アルミナを、また分散剤にはポリアクリル酸アンモニウム塩を使用し、スラリー濃度20~40col.%、分散剤濃度0.1~0.4g/100g-aluminaにより粒子分散系を制御した試料を調製した。

調製した試料において、分散剤濃度が低い場合には、複数の粒子表面に一個の鎖状高分子が吸着し、架橋構造を形成して強い凝集体構造が形成される。分散剤濃度が高くなるにつれ各粒子は分子間反発力により丸まり、それが粒子表面に吸着されて粒子間の接近を立体的に妨げ、

安定な分散系が得られる。さらに分散剤濃度が高くなると粒子表面に吸着されなかった過剰分子が表面吸着層をもつ分散粒子同士が再凝集したスラリー系となる。このような定性的な解釈は見掛け粘度の測定によっても確認され、これらの各分散系を使用して遠心圧密沈降過程を解析した。その結果、

(1)分散系および再凝集系では、粒子が単に沈降しているのではなく、懸濁層で既に構造体を形成していることがわかった。すなわち、懸濁層で粒子は凝集構造を形成しており、その構造が次第に崩れて堆積層を形成してゆく過程が明らかにされた。

(2)凝集系と分散系および再凝集系とでは、スラリーが成形体に変化する機構の異なることが予測された。すなわち、凝集系ではスラリー全体にわたって粒子が凝集構造を形成しており、その粒子ネットワークの空隙率が徐々に小さくなって成形体に変化している。一方、分散系および再凝集系では、粒子の凝集構造が崩れて再配列を起こし、この分だけ堆積層に粒子が沈降して成形体が形成される過程が明らかになった。

(3)また、スラリーに加わる力によって、同じ状態のスラリーでも粘度が沈降およびこれに続く堆積挙動に及ぼす影響が定量的に異なることも明らかとなった。

これらの知見を基に、粒子間相互作用を考慮したDLA凝集モデルにより構造の異なる微粒子凝集体を発生し、フラクタル次元解析、パーコレーション理論などにより、微粒子分散系の構造体を模擬し、成形体形成過程を定量的に評価する方法についての指針を得ることができた。

また現在、上記の結果を基に、遠心圧密の動的変化過程のマクロな現象についてレオロジーモデルを考察している。すなわち、遠心力の作用によってスラリーはその初期過程において弾

性挙動を示した後、圧密および粒子の再配列による塑性流動挙動を示しており、さらに遅延クリープと考えられる挙動も観察され、その遅延時間特性もスラリーの凝集状態に依存していることが実験的に明らかにされている。これらの結果より、スラリーの粘弾性挙動とスラリーの凝集構造との関係を中心に検討を進めている。

一方、分散構造を制御したスラリーの遠心圧密過程をミクロ的に解析を進めると、凝集体における粒子間接触力の大きさが、スラリーの動的变化過程に大きく影響する因子であることが予測された。そこで本研究においては、スラリー中の凝集体構造が粘弾性挙動に及ぼす影響を定量的に評価するため、粒子間接触力の大きさがスラリーの見かけ粘度に及ぼす影響を数値シミュレーションにより評価することを検討した。

凝集体構造による粘性発現の解析

セラミックス原料スラリーの特性評価は、一般に見掛け粘度の測定によって行われている。しかし、見掛け粘度のみによって最適スラリーを調製することができないことも実験的に、また現場サイドからも明らかにされている。その大きな要因は、スラリー中に存在する凝集体構造に起因しており、通常の粘度測定法においても凝集体構造の影響を定量的に把握することが重要である。一般に、微粒子分散系の見掛け粘度は、低濃度スラリーに対して適用できるEinsteinの関係式、およびスラリー濃度が高くなった場合の高次の項の補正によって評価されている。これらの関係式は、いずれも均一球形粒子が完全に分散しているという仮定を基にしており、見掛け粘度は粒子の体積分率のみの関数として表現されている。したがって、凝集体が存在した場合にはこの仮定そのものが成立せず、粘度の発現機構そのものから検討する必要がある。またセラミックスの成形に使用されるスラリーは、これら関係式が成立するとされる粒子濃度

よりも高く、凝集体も存在している。

ファインセラミックスの成形法には種々の方法があり、基本的にはスラリーが各成形法で作用される力により凝集構造が崩れて完全分散状態、あるいは適正な凝集状態に保持されればよいといえる。そのためには、凝集体粒子間に作用する接触力と流れから作用する剪断力との関係を考察し、凝集体構造がどのように変化するか、あるいはまわりの流れ場に対してどのような影響を及ぼすかを調べる必要がある。

本報では、粘度測定の流れ場に存在する凝集体の粘度に及ぼす影響をシミュレーションにより評価し、見掛け粘度による評価法に対する問題点を明らかにするとともに、遠心圧密過程の粘弾性挙動に及ぼす凝集体構造の影響を定量的に評価することを目的とした。

数値シミュレーションでは、

- (1)粘度測定の流れ場である単純剪断流(Couette流れ)に存在する凝集粒子の挙動を観察することを基本問題とした。
- (2)出発点として2粒子凝集体を考え、剪断場での挙動を解析する。
- (3)粒子は球形とし、粒子径を基本測度とする。

従って、シミュレーションにおける粘度への影響因子としては、剪断強さおよび粒子間付着力である。

などを基本仮定として、凝集体の挙動を逐次計算により追跡する。粒子間付着力が小さい場合には、剪断速度によっては粒子が分散し、運動量変化から予測される粘度はEinsteinの関係式と一致することが予想される。また粒子間付着力が大きい場合には、粒子は凝集体として回転運動や並進運動を伴った挙動を示し、運動量に及ぼす影響は、理論的にも厳密解が得られている2粒子間まわりの流れによって評価することができる。

上記の基本的な考えに従い、剪断場の強さと

付着力をパラメーターとして、凝集体が存在する場合に発現する粘性を数値解析により明らかにすることができる。現在、シミュレーションプログラムはほぼ完成しており、出力結果の妥当性を検討しているところである。これまでの考察結果からは、プログラムの若干の修正により上記問題の解析が行えることを確認しており、凝集体による粘性の発現に及ぼす付着力や剪断場強さの影響を定量的に評価できる見通しを得ている。

今後の研究の見通し

凝集体に起因する粘性の発現に関する数値解析はほぼ完成しつつあり、さらに凝集構造が複雑化した場合にも応用できる可能性をもっている。本研究において、凝集体による粘性発現への影響を定量的に把握することにより、現在行われている見掛け粘度測定によるスラリー評価

に対する問題点を明らかにすることができる。また著者らが進めている遠心圧密による評価法に対しても有用な指針を与えることができ、見掛け粘度測定法と遠心圧密法の相関を定量的に与えることが可能になると考えている。

発表論文

下記題目にて口頭発表を予定している。

1. 吉田、四方、森、椿、内藤、横山「液中粒子凝集体の力学的挙動の解明」
粉体工学会夏期シンポジウム (1996)
2. 椿、竹井、吉田、森、内藤、堀田、横山「粘度に変わる新たなスラリー評価技術の開発」
日本セラミックス協会秋期シンポジウム (1996)

粒径の異なる二成分系超微粒子懸濁液の 濾過ケーキの充填構造に関する研究

Study on Packing of Filter Cake in Filtration of Binary Mixtures of Ultrafine Particles Having Different Sizes

94104

代表研究者 名古屋大学大学院 助教授 入谷 英司 Eiji Iritani

Variations of the filtration rate with time and properties of the filter cake were examined for microfiltration of binary mixtures of ultrafine particles having different sizes. Both the average porosity and the average specific filtration resistance in the filter cake were determined from filtration experiments in which a filter was subjected to a sudden reduction in its filtration area. The average porosity in the filter cake of the binary mixtures of ultrafine particles was explained well by the mixture packing model in which small particles fill the voids between large particles. The decrease in the ratio of small to large particle size caused a significant increase in the mixing action between large and small particles. In addition, the average specific filtration resistance of the binary mixtures was obtained on the basis of the additive law of the effective specific surface area of the solid particles. The filtration rate in the binary mixtures was evaluated accurately by using both the average porosity and the average specific filtration resistance.

研究目的

工業のファイン化や新素材産業の急速な発展に伴い、これまであまり取り扱われていなかった超微粒子の高精度、かつ効率的な分離手法の確立が、極めて重要な今日的課題となっている。種々の分離操作の中で分離膜を使用する湿式濾過法は、省エネルギー的なため超微粒子懸濁液の分離法として有望視され、現在活発な研究開発が行われている。

この湿式濾過における最も大きな問題点は、濾過の進行とともに分離膜面上に超微粒子からなる、流動抵抗の大きな濾過ケーキ層が形成されることにあり、これによって濾過速度が著しく減少したり、また分離膜のふり効果を利用

する試料の分画性能が低下したりする。したがって、この固液系における粒子充填層としての濾過ケーキ層の構造、とりわけ空隙率と流動抵抗を明らかにすることが極めて重要であるが、濾過操作中にケーキの空隙率を直接に測定することは困難であるため、粉体充填層の構造解析に比べ、その研究例は極めて少ない。

一般に、分離の対象となる超微粒子懸濁液は粒度分布をもつことも多く、その最も簡単な例として、粒径の異なる超微粒子からなる二成分系懸濁液の湿式濾過によって生成したケーキの構造や濾過特性を明らかにすることは、工学的見地から極めて重要である。また、二成分系懸濁液の湿式濾過に関する研究結果は、工業濾過で広く行われているボディーフィードのよう

2.2 固気系懸濁液の精密濾過

な助剤濾過における濾過助剤の添加効果やその最適添加率についても、多くの知見を与えることが期待できよう。固気系については、二成分の微粒子からなる粉体充填層の充填構造についても、古くから活発に詳細な検討が行われてきた。しかしながら、湿式濾過における二成分からなる濾過ケーキの充填構造については、これまでほとんど研究されておらず、最近になっても固気系の充填モデルをそのまま適用した研究報告がみられる程度である。

そこで本研究では、粒径の異なる二成分系超微粒子懸濁液を対象として湿式濾過を行い、種々の条件下において形成された濾過ケーキの充填構造を明らかにする。すなわち、新たに開発した濾過面積急縮小型濾過試験器を用いると、濾過操作中に濾過ケーキの表面積が急縮小するように工夫されているため、ケーキの表面積が急縮小した時点で、流出する濾液流量が減少し、物質収支より簡単に濾過ケーキの空隙率が求められる。この空隙率の値を用いると、従来に比べ、より正確な平均濾過比抵抗値が得られる。こうして求めた濾過ケーキの充填構造について検討し、それが濾過速度に及ぼす影響について考察して湿式濾過における分離機構を解明する。

概要

本研究では、工業的に重要な、粒径の異なる超微粒子からなる二成分系懸濁液の精密濾過過程において膜面上に形成される濾過ケーキの平均空隙率や平均濾過比抵抗などの諸特性値について、固気系の粉体充填モデルとの比較を含め、詳細な検討を行った。さらに、これらの諸特性値が濾過速度に及ぼす影響について考察した。

実験装置には、濾過ケーキの平均空隙率を求めるため、濾過操作の途中で濾過面積を急縮小できる濾過器を使用した。すなわち、濾過器シリンダ内に直径4mmの孔を21個設けたディスク

を挿入し、膜面から1mmの高さの位置で濾過面積が 15.21cm^2 から 2.64cm^2 に急縮小するように工夫されている。試料には、単分散のポリメチルメタクリレート(PMMA)の懸濁液を用いた。0.23~0.83 μm の範囲で、異なる粒径のものを種々の割合に混合して使用した。分離膜には、公称孔径0.22 μm のセルローズ混合エステルからなる精密濾過膜を使用した。濾過器に試料を注入した後、窒素ガスを作用させて種々の圧力で定圧濾過を行い、濾液量の経時変化を電子天秤で測定し、濾過ケーキの平均空隙率と平均濾過比抵抗を同時に求めた。

二成分系懸濁液の濾過によって形成された濾過ケーキの平均空隙率については、ケーキ中の大粒子と小粒子が互いに接触作用を及ぼさず、大粒子と小粒子がそれぞれ別々のグループでケーキ内に存在すると仮定する従来の理論がある。本研究では、ケーキ中の単位固体(粒子)体積によって占められた固体と空隙の体積の和、すなわち充填率の逆数を比体積と定義し、この比体積の加成性が成り立つとした従来の理論に代わる新たな理論を提出した。すなわち、実際の濾過ケーキにおいては、大粒子と小粒子は別々のグループで存在するのではなく、ケーキ中で互いに混合して存在するものと考えられる。この場合、小粒子が大粒子の間隙へ侵入すると、大粒子および小粒子の比体積を個別に定めることは困難となる。そこで簡単のため、小粒子の一部が大粒子の間隙内を埋めることにより、小粒子の比体積が大粒子の存在の影響を受け、大粒子の個数の増加と共に、小粒子の比体積が減少すると考える、いわゆる混合モデルを提案した。また、ケーキの平均濾過比抵抗の算出に必要な固体微粒子の有効比表面積については、単成分系の比表面積の加成性が成り立つと仮定して問題がないので、この比表面積と混合モデルにより計算できる空隙率の値から、ケーキの平均濾過

比抵抗が推定できる。

濾過面積の急縮小を利用した濾過試験では、まずはじめは有効膜面積に等しい表面積をもつ濾過ケーキが形成される。ケーキが次第に成長し、やがてディスク下部まで達すると、それ以後、ケーキはディスクの孔の中のみ形成され、ケーキの表面積が急縮小するため濾過速度が急減する。この時の濾液量の値を測定すると、ケーキ厚さはあらかじめ設定されている濾材面から急縮小面までの距離に等しいので、濾過の物質収支式に基づきケーキの平均空隙率が簡単に求められる。

種々の混合比の二成分系懸濁液を用いて定圧濾過を行った結果を比較すると、平均空隙率の測定値は、本混合モデルで計算した結果と良好な一致を示した。大粒子と小粒子の混合作用の影響は粒径の差が大きいほど顕著となることが明らかとなった。一方、比体積の加成性を仮定した従来のモデルでは、大粒子の空隙内を小粒子が埋めるという比体積に関する大粒子と小粒子の混合作用の影響が考慮されていないため、空隙率は実測値より大きな値を示した。粉体の充填層の空隙率を推定するために、これまで種々のモデルが提案されており、それらの中の一つとの比較も試みた。たとえば、粉体の容器内へのつめこみ充填に関するモデルに基づく計算値は、実測値よりかなり小さな値を示した。粉体層の充填においては、タッピング充填などで大粒子の空隙部分に小粒子がかなり入り込み、粒子を混合すると単成分の粉体層の空隙率よりかなり小さな空隙率が得られることが多い。一方、固液系における濾過操作では、本研究で用いた微粒子のようにその電位が同一の符号をもち、値にもそれほど大きな差が見られない場合には、混合粒子を用いても、単成分のみのケーキに比べ、それほど密なケーキ構造とはならないものと推察される。これは、濾過において

は、粉体におけるタッピング充填のように、濾過によって一度形成されたケーキの充填構造を、大きく変えるような強制的な力が加わらないためである。

ケーキの平均濾過比抵抗については、大粒子と小粒子の接触作用の影響を考慮して求めた空隙率と単成分系の比表面積の加成性に基いて計算された値は、実測値と比較的良好な一致を示した。一方、比体積の加成性を仮定する従来のモデルや粉体のつめこみ充填モデルから計算した値は、実測値とは一致せず、特につめこみ充填モデルによる計算値は、実測値と大きく異なる傾向を示した。

ケーキの平均空隙率と平均濾過比抵抗が計算できると、種々のスラリー濃度、混合割合、圧力における濾過速度の経時変化が推定できる。本研究で提案した混合モデルに立脚すると、種々の条件下における濾過速度の経時変化を精度よく推定できることがわかり、混合モデルの有用性が明らかとなった。

今後の研究の見通し

本研究では、濾過ケーキ内のどの位置においても空隙率が一定とする、いわゆる濾過ケーキの非圧縮性を仮定して理論解析を行い、実験結果と比較した。実験では、ほぼ非圧縮性のケーキを生成するPMMA微粒子を使用しているため、この仮定は正しいが、実際の二成分系超微粒子懸濁液の濾過過程では、一般に濾過ケーキは圧縮性を示すことが多く、濾過ケーキ内には空隙率の分布が生ずる。したがって、本研究で提案した混合モデルをさらに発展させ、濾過ケーキ内に空隙率の分布がある圧縮性ケーキにも適用できる解析法の確立が必要となろう。

また、湿式濾過操作では、超微粒子の固液混合物を取り扱うため、粉体試料と比べて、超微粒子そのものの特性だけでなく、pHやイオン強

度等の溶媒環境の影響も大きく受ける。特に工学的に重要な多分散の超微粒子懸濁液では、ヘテロ凝集などの複雑な粒子間相互作用も生ずるため、ケーキ構造は複雑に変化し、これによって分離特性も大きく影響される。これまで湿式濾過の分離機構に関して、このような超微粒子や溶媒の物性とその相互作用を考える、物理化学的な側面からのアプローチはほとんどなく、

実際の超微粒子懸濁液の濾過操作で生ずる、従来の理論では説明不可能な様々な問題を解決するための理論的指針を確立することが重要となろう。このため、二成分系超微粒子懸濁液を用い、pH、イオン強度、共存塩の種類等の溶媒環境を種々に変化させて濾過実験を行い、生成ケーキの充填構造に及ぼす溶媒環境の影響について現在検討中である。

コアセルベーション法による均一径エマルジョンの マイクロカプセル化の機構解明と高品質・高効率化

Mechanism of Microencapsulation of Mono-Dispersed Core Materials by Complex Coacervation Method and Effective Production of High Quality Microcapsule

94105

代表研究者 九州工業大学工学部 助教授 鹿毛 浩之 Hiroyuki Kage

共同研究者 九州工業大学工学部 教授 松野 儀三

九州工業大学工学部 助手 小倉 裕直

Microencapsulation of glass beads was carried out by complex coacervation of gelatin and acacia. Glass beads were chosen as the core material, because their surface was easily treated to be hydrophobic. We succeeded in excluding the complicated influence of emulsion on microencapsulation by the use of the coacervation method and a solid core material with narrow size distribution.

The coacervation process was observed in detail and the effects of acetic acid dosage, hydrophobizing of core surface, addition of salt, agitation strength, cooling rate, addition time of core material, addition plans of acetic acid and distilled water, and heating rate in the hardening process on membrane thickness of the microcapsules were investigated systematically.

The membrane of microcapsule became thick with the increase of acetic acid dosage, while encapsulation was prevented by its excess addition because of the low pH value in the hardening process. Hydrophobizing of the core surface decreased the amount of acetic acid required to microencapsulate. A thin membrane was obtained due to the existence of salt, however the membrane thickness conversely became thick with a minute quantity of salt.

The membrane thickness of the microcapsules increased under the operating conditions where low cooling rate and relatively strong agitation were utilized, and pH was changed moderately by discrete addition of acetic acid or distilled water over a certain time interval. It became clear that strict control of operating conditions at 19°C in the cooling process where the viscosity of the coacervate suddenly increases is remarkably important for the control of membrane thickness.

研究目的

マイクロカプセルは既に液晶温度計や人造いくらなどの身近なものから感圧型接着剤、磁性トナー、薬品など医学、薬学、化学工業、農薬、食品、染料、印刷まで幅広い分野に応用されており、その製造方法も液中乾燥法、コアセルベーション法等の物理化学的製法、界面重合法、in situ重合法、液中硬化被覆法等の化学的製法など多岐に亘っている。この内、コアセルベーション法は、その製法の特徴から材料となる物質に特に制限がなく、芯物質には液体に限らず固体の使用も可能であり、カプセル製造法の内でもきわめて幅広い工業的活用が考えられる重要な方法であり、既に感圧複写紙の製造等で用いられている。さらに、コアセルベーション法は界面重合法などの様な化学反応は伴わず、純粋に物理化学的なプロセスであるため、他の製法によるマイクロカプセルの生成機構を解明する基礎ともなるきわめて重要な製法である。

このようなコアセルベーション法によるマイクロカプセル化技術は、応用の可能性の広さにも関わらず、その生成機構に関する研究及びこれに伴う製造工程の工学的アプローチが未だ充分になされていない現状にある。特にコアセルベーション法で最も重要な界面問題やカプセル生成時の速度論にまでふみこんだ機構の解析はほとんど報告されていない為に、品質管理や生産効率の向上は各材料毎に試行錯誤的に行われているのが現状である。しかし、既に我々は、カプセル生成時の少量の塩の添加や比較的遅いpH変化がカプセルの生成効率を飛躍的に増大させる事実を予備実験から得ており、界面問題やコアセルベートの析出速度に関する研究とその工学的アプローチが、この分野での大幅な高品質化、高効率化につながる可能性が極めて高いと考えている。

本研究では未だ詳細が解明されていないコアセルベーション法によるマイクロカプセルの生成過程において、具体的には、精度良く分級した均一径のシリカを固体芯物質として、また、細孔径の揃った多孔質ガラスであるシラスポラスガラス(SPG)を用いることにより極めて狭い粒径分布を持つエマルジョンを準備し、これを液体芯物質として、それぞれコアセルベーション法によるマイクロカプセル化を行ない、特に、1.系の温度変化、pH変化等の条件変化速度とカプセル膜生成速度および生成膜質の関係、2.系内の活性剤濃度および芯物質成分に強く依存する生成コアセルベート膜と芯物質間の界面状態と、生成カプセル膜質およびカプセル収率の関係、の2点に解明の目的を絞って実験、解析を行ない、マイクロカプセル生成機構を界面工学的側面から明らかにし、高効率、高品質のマイクロカプセル製造法の開発に資そうとするものである。

概要

芯物質に粒子径が揃い表面の疎水化処理が可能なガラスビーズをモデル粒子として用い、ゼラチン-アラビアゴム系の複合コアセルベーション法によってマイクロカプセルを製作し、カプセル化時の操作諸条件が生成カプセルの膜厚に及ぼす影響を検討した。本報ではコアセルベーション法の特徴を生かし、粒子径の揃った固体芯物質を利用することにより、一次乳化の影響を排除し、二次乳化に当たる機構のみを取り出して検討することに成功した。

コアセルベート相の生成過程を詳細に観察するとともに、使用芯物質、芯物質の粒子径、芯粒子表面の疎水化、カプセル化時の酢酸添加量、水酸化ナトリウム添加量、攪拌速度、冷却速度、共存塩濃度、芯物質の系への添加時期、酢酸及び蒸留水の添加方法、膜硬化過程のpH、

昇温速度、ホルマリン添加量のそれぞれがカプセル膜厚に及ぼす影響を系統立てて検討した結果、以下の結論を得た。

1. 系に加える芯物質の量が大きい程、生成カプセルの平均膜厚は減少するが、系内のカプセル被膜の全体積は芯物質量によらずほぼ一定である。また、系内の芯物質の全表面積が一定であれば、カプセル膜厚は芯物質の径によらず一定である。
2. 酢酸添加量が増加するとカプセルの生成膜厚は一旦増加するが、多量の酢酸によっては逆に減少しカプセル化が困難になる。これは過剰の酢酸の存在によって被膜硬化時のpHが下がり、これに対応した多量の水酸化ナトリウムを加えない限り一度生成したカプセル被膜が硬化せず再び消滅するためである。
3. 硬化時のpHがある程度以上に高く保たれてカプセルの消滅を起こさない条件が確保されたならば、それ以上に過剰に水酸化ナトリウムを添加してもカプセル膜厚は一定となり、水酸化ナトリウム添加量の影響は受けない。
4. カプセル膜硬化に必要なホルムアルデヒドは、最低 $1.0\text{kg}/\text{m}^3$ 以上の濃度を保障すれば、膜厚に余り大きな影響を与えない。
5. ガラスビーズ表面をジメチルジクロロシランによって疎水化すると平均膜厚と酢酸添加量の相関が酢酸低添加量側にシフトする。
6. 塩化ナトリウム等の無機塩類は添加することによってカプセル膜厚を減少させるが、少量の添加では逆に膜厚を増加させる。
7. 生成カプセルの膜厚は冷却速度の影響を受け、冷却速度が小さいほど厚くなる。
8. 酢酸によってpHを下げる場合、全量を一度に添加するよりも、時間間隔を置いて分割添加した方がより厚い膜厚のカプセルを得ることが出来る。
9. 先に酢酸を添加し、pHを一旦コアセルベーション生起領域より低くした後、蒸留水を加えpHを再び上げることによってカプセル化が可能である。この場合にあっても、蒸留水を分割添加し、添加間隔を延ばすとカプセル膜は厚くなり、pHの穏やかな変化により厚いカプセル膜を与えることが明らかとなった。
10. 未冷却であっても酢酸の添加によって、球形のコアセルベート滴が析出するが、冷却の進行に伴って滴は次第に合体し大きな滴となり、さらに滴状から棒状へと変化する。
11. 系がゼラチンのゲル化温度に近い 19°C 以下になると、芯物質を加えてもカプセル化は起こらない。
12. 19°C 付近での攪拌速度は生成カプセルの膜厚の決定に大きく影響し、この温度での攪拌速度がカプセルの膜厚決定の大きな要素となる。また、 19°C 付近で攪拌が行われなければマイクロカプセルは全く生成しない。即ち、コアセルベート相の粘度が急激に上昇する 19°C 付近での操作条件の厳密な管理が、マイクロカプセル膜厚のコントロールにとって極めて重要であることが明らかとなった。
13. カプセル膜硬化過程での昇温速度はカプセル膜厚にほとんど影響を与えない。

今後の研究の見通し

当初の研究計画では、粒径の揃ったガラスビーズを用いた固体芯物質のマイクロカプセル化と並行して、ケロシンを用いた液体芯物質のカプセル化も同時に行い、両者の実験結果の比較から相の異なる芯物質によってマイクロカプセル化のプロセスがどの様に影響を受けるかを検討し、カプセル化の機構解明に役立てる予定であった。しかし、固体芯物質のカプセル化の実験を多くの操作条件を使って当初の計画より詳しく行なうことが出来、予想以上の成果を収め

たために、液体芯物質のカプセル化の実験の方は緒についたばかりで、未だ十分な検討を行なうに至っていない。しかし、シリカ・ポーラス・ガラス (SPG) を用いて均一径のエマルジョンが安定して作成出来るようになったので、今後、均一滴径の液体を芯物質としたマイクロカプセル化プロセスとその製品カプセルの品質の検討が順調に行えるものと考えている。この2種類の芯物質の異なる実験の結果よりカプセル化に与える相界面の影響、芯物質の密度差の影響等の検討が行え、コアセルベーション法によるマイクロカプセル化の機構解明と高品質・高効率のカプセル化プロセスの達成に大きく寄与する情報が得られるものと期待される。

発表論文

1. “コアセルベーション法による生成マイクロカプセルのカプセル膜厚”、化学工学論文集、22, No.2, 342-349 (1996).
鹿毛浩之、矢田直樹、国正真佐江、小倉裕直、松野儀三
2. “コアセルベーション法による生成マイクロカプセルの操作条件とカプセル膜厚”、化学工学論文集、22, No.2, 365-371 (1996).
鹿毛浩之、国正真佐江、河原英昭、小倉裕直、松野儀三

混合粉砕による高活性触媒のメカノケミカル調製

Mechanochemical preparation of high performance catalysts

94106

代表研究者 岩手大学工学部応用分子化学科 教授 森 誠 之 Shigeyuki Mori

共同研究者 岩手大学工学部応用分子化学科 助手 今 井 潤 Jun Imai

The effect of mechanochemical activation of catalysts by milling on the catalytic activity has been investigated. The hydrogenation of CO_2 to CH_4 was carried out over MgO-coexisted catalysts of Ru, Ni, Fe or their combinations at temperatures ranging 80-150°C under the initial pressures of 100 Torr CO_2 and 500 Torr H_2 . It was found that the mechanochemically activated catalysts largely increased the production rate of CH_4 and considerably decreased the activation energy of the reaction from 74 KJ/mol to 41 KJ/mol for Ru-MgO catalyst and from 80 KJ/mol (Ni catalysts) or 134 KJ/mol (Fe-SiO₂ catalysts) to 39 KJ/mol for Ni-Fe-MgO catalyst.

研究目的

金属やセラミックスなどの固体の化学的性質に影響を与える要因は数多くあるが、機械的作用もその一つである。固体に対して機械的エネルギーを加えることにより、固体の構造・物性が変化し、様々な特異な反応が起こることが知られている。機械加工を受けた固体がその構造を変えることにより固体の表面および内部に様々なエネルギーが蓄えられる。この過剰なエネルギーがメカノケミカル活性の原因になっている。粉砕の場合、活性化現象を巨視的に見ると粉砕時間と共に比表面積、表面自由エネルギー或いは熱含量が変化する。一方、微視的には様々な構造変化が観察される。例えば、格子欠陥は結晶構造の変化に伴う活性因子であり、電子構造の変化によりエキソ電子が放射する。また、清浄新生面の生成は固体の化学構造の変化を伴う。

これまでの研究では、触媒のメカノケミカル活性化によって、従来熱力学的に不可能な反応

が起こり、場合によっては異なる化合物が生成すること、反応の速度が増加すること、反応の活性化エネルギーが大幅に低下すること、反応に対する温度や圧力の影響が小さいこと、などが認められている。

本研究では、Ru-MgOとNi-Fe-MgO触媒を機械的に粉砕し、メカノケミカルな活性化による触媒活性ならびに活性化エネルギーの変化を調べることを目的とし、二酸化炭素の水素化によるメタンの生成反応をモデル反応にして、メカノケミカルに発現した活性点の性質を検討した。

概 要

触媒のメカノケミカル活性化は振動ボールミルを用いて行った。まず、ステンレス製ポット(内径54.9mm、長さ115mm)に所定量のRu、Ni、FeとMgO粉末、および直径10mmの鋼球150個を入れ、真空排気した後100 Torr CO_2 と500 Torr H_2 を導入した。ポットを振動ボールミルにセットし1100rpm、振幅6mmで振動す

ることにより触媒を粉砕しながらCO₂の水素化反応を行った(粉砕反応系)。対比のために、ポットにボールを入れず粉砕しない条件下での反応も行った(通常反応系)。反応温度は80~150°Cであった。

1. メカノケミカル活性化の効果

まず、通常反応系において、Ru-MgO触媒を用いて1時間反応を行った結果を図1に示す。80°C以下ではメタン生成が認められなかった。温度を高くするにつれてメタンが生成し始めた。メタン生成率は130°Cでは31%に達したが180°Cでは拡散律速の影響で頭打ちになった。一方、粉砕反応系では、触媒がメカノケミカルに活性化されたため、室温でもメタン生成は認められ(生成率1.8%)、しかも温度上昇とともに大きく増えた(80°Cで11%、180°Cで96%)。このように、メタンの生成が粉砕により大きく促進されたことから、粉砕によって触媒がメカノケミカルに活性化されたことが明らかになった。同様な結果はNi-Fe-MgO触媒についても得られた。

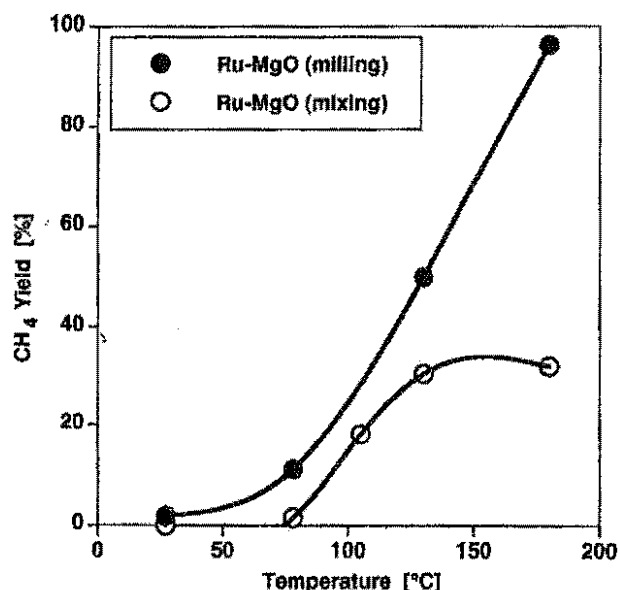


Fig.1 メタン生成に対する粉の効果
(反応時間、1時間)

2. 反応キネティクス

反応のキネティクスを調べるために、反応はCO₂に対して1次反応と仮定し、各温度下での反応速度定数を求めた。反応速度定数を温度の関数としてプロットしたのが図2である。明かに、通常反応系よりも粉砕条件下では高い反応速度定数を示した。これはRu-MgO触媒のメカノケミカル活性化によって反応速度が大きく増大したことを意味する。さらに、この図から反応の活性化エネルギーを求めた。その結果、通常反応系の場合は74KJ/mol (これはRu担持触媒を用いた文献値67~82KJ/molと一致する)に対して、粉砕反応系の活性化エネルギーは41KJ/molであり、触媒のメカノケミカル活性化によって反応の活性化エネルギーは約30KJ/mol低下した。同様に、Ni-Fe-MgO触媒の場合の活性化エネルギーは、粉砕反応系において39KJ/molであり、通常の80KJ/mol (Ni担持触媒使用)あるいは134KJ/mol (Fe/SiO₂触媒使用)に比べ大幅に低下した。

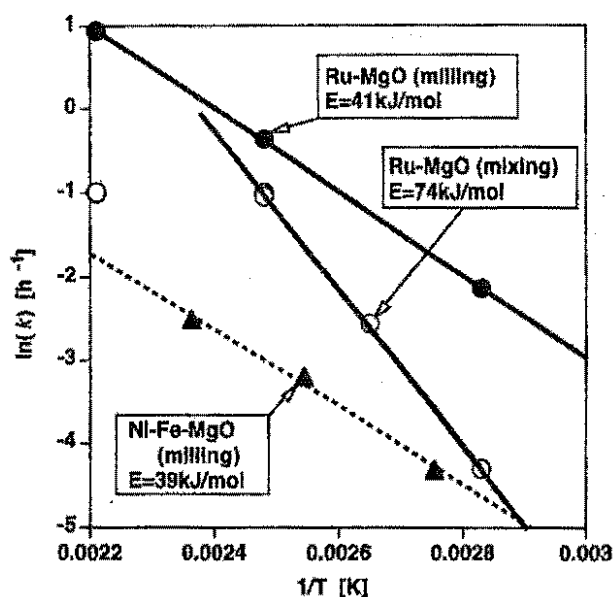


Fig.2 粉砕によるメタン生成速度の増加ならびに
活性化エネルギーの低下

触媒のメカノケミカル活性化により反応の活性化エネルギーが低下することはこれまでも報告されている。機械的粉碎による触媒構造の変化は非常に複雑であるが、その重要な因子の1つは固体新生面の生成である。例えば、ニッケル新生面は非常に活性で室温でも芳香族化合物を分解する能力を持っている。本研究においても同様に、メカノケミカル活性化に伴って金属触媒の新生面が生成し、それが反応を促進したと考えられる。通常反応系においては、反応物がまず触媒表面に吸着し表面で反応するが、新生面の生成がないため反応による炭素質の生成などにより触媒活性の低下が見られ、反応時間とともに生成物の生成速度は低下する。しかし、粉碎反応系では、粉碎により金属新生面が連続的に生成する結果、触媒活性が低下せずメタン生成率が反応時間や反応温度と共に高くなる。

3. 粉碎前処理の効果

メタン生成反応においては、反応と同時に触媒を粉碎した結果、こうしたメカノケミカル活性化により触媒活性が大幅に増加した。しかし、予め触媒を粉碎してもなんらの促進効果が認められなかった。触媒の予備粉碎効果を確認するため、触媒の構造に敏感な反応とされているシクロヘキセンの不均一化反応をモデル反応として、20~50°Cで行った。

Ni-FeあるいはNi-Al₂O₃触媒を予め真空中粉碎した後、15 Torrのシクロヘキセン蒸気を導入して30°C、3時間反応させた。その結果、シクロヘキセン転化率は予備粉碎時間に強く依存することが分かった。粉碎無しの場合、シクロヘキセンがほとんど転化しなかったが、予備粉碎によってベンゼンとシクロヘキサンの生成が認められ、しかもその生成量が予備粉碎時間と共に増加した。1時間の予備粉碎では転化率が70%なのに対して、3時間の予備粉碎では

ほぼ100%転化した。

メカノケミカル活性化においても1つ重要な因子は触媒活性の保持時間である。上記の反応では、触媒を予め粉碎しておき一定時間後に反応に供した。その結果、3時間放置しても触媒活性はなんら変化はなかったが、それ以上放置すると触媒活性が急速に低下することが分かった。また、メカノケミカル活性化によって得られた触媒活性は加熱処理によって失うことも分かった。これは、粉碎によって生成した固体表面の格子欠陥、ステップ、キンクなど、触媒活性点が加熱処理で減少ないし消失したためと考えられる。

今後の研究の見通し

本研究では、二酸化炭素の水素化によるメタンの生成反応において、金属触媒をメカノケミカル活性化することによって反応速度は著しく増加し、同時に反応の活性化エネルギーを大幅に下げられることが分かった。触媒のメカノケミカル活性化は、他の方法に比べ多くのメリットがある。その1つは、触媒は粉碎によって活性点が連続的に生成するため、失活なく長時間に使用できることが挙げられる。もう1つはたとえ一度失活しても粉碎によって触媒活性は簡単に再生できる。通常の触媒プロセスにおいては、触媒表面へのガス吸着や炭素質の析出などによる失活が起こる。こうした失活した触媒を粉碎することで触媒活性を回復することができる。従って、メカノケミカル活性化は高性能の触媒を調製する有効な手段であると言え、今後多くの反応系に応用して行きたい。

発表論文

1. S. Mori, W.-C. Xu, T. Ishizuki, N. Ogasawara, J. Imai, K. Kobayashi, "Mechanochemical activation of catalysts for CO₂ methanation", *Appl.*

Cataly. A: General, 137, 255-268 (1996).

2. S. Mori, W.-C. Xu, K. Iwaki, M. Kawashima, H. Kohno, "Mechanochemical activation of Ni catalysts for disproportionation reaction of cyclohexene", submitted to *Appl. Cataly. A: General*.

浸透圧力誘起反応複合粉体の調製

Preparation of the pressure-assisted reactive compound powder.

94107

代表研究者 広島大学工学部 教授 福永秀春 Hideharu Fukunaga

共同研究者 広島大学工学部 助手 曹利

In order to fabricate high-performance turbine blades for power plants or ultra-supersonic transporter, for example a space plane, it is necessary to develop a new light-weight materials for high temperature service. By employing conventional squeeze casting technique, the reaction-squeeze casting technique has already developed by the author. The purpose of this study is to produce TiO_2 particle/ Al_2O_3 particle or SiC whisker compound powder. By using the compounds powder, following results are expected with the reaction-squeeze casting technique. At the first step of the squeeze casting, the compound powder will be surrounded by the liquid. When the additional pressure is given, the reaction between TiO_2 whisker and liquid aluminum alloy is promoted and leads to form the intermetallic compounds of titanium aluminides. As the results of this process, Al_2O_3 particle dispersed intermetallic compound matrix composites are fabricated. In order to produce the compound powder, the mechano-fusion apparatus was used. TiO_2 particles of rutile ($1.8\mu\text{m}$ diameter) and anatase ($8.1\mu\text{m}$ diameter) were chosen as the core of compound powder. The surroundings to the core particle was Al_2O_3 particle or SiC whisker. It was found that the desired compound powder was produced by selecting the diameter ratio and by controlling the shearing conditions of machine.

研究目的

反応スクイズキャスト法を用いると、比較的軽量で高温強度が大きく、しかも耐摩耗性を有する機械部品を生産的に製造することができる。反応スクイズキャスト法とは、ある種の金属酸化物や金属粉末、例えば TiO_2 粉末の成形体を金型内にセットし溶融Alを強制的に押し込むと(スクイズキャスト)、金属酸化物と溶融Alとが反応し、微細な Al_2O_3 とAlとTiの金属間化合物が生成されることを利用して、この硬質で耐熱性のある反応生成物で強化されたAl基複合材

料部品を製造する方法である。この際、粉末が単体の裸であるときは、溶融Alが粉末の成形体に浸透しはじめるとその場で反応が起こり、引き続いて溶融Alが浸透しにくくなり製品品質に浸透距離依存性が発生する。すなわち、均質な製品を得ることができない。本研究は、この問題を解決するために単に溶融Alが接触しただけでは反応せず、さらにスクイズ圧力をかけたとき、はじめて反応するような複合粉末体を調製することにある。このような複合粉末を作ることができれば、この複合粉末からなる多孔質成形体に溶融Alを浸透させるとき、低い圧力では

複合粉末と溶融Alの均一な固液混合物が一時的に形成されるが、ここでさらに高い圧力を負荷することによって、母粒子と溶融Alが接触し、反応が引き起こされ、その結果、浸透距離に依存しない均一な複合材料を作ることができる。本研究ではこの考えに基づき、Alと反応して硬質かつ耐熱性のある反応生成物を生成する母粒子の表面に、溶融Alと反応しない子粒子またはウィスカーを配置させた複合粉末の調製を実行するものである。

概要

1. 研究方法

複合粉末を調整するために、コア物質にはAlと反応する代表的な粒子として、TiO₂粒子を、その外側の保護材料として微細なAl₂O₃粉末または棒状のSiCウィスカーを用いた。ウィスカーを用いたのは、そのからみ性を利用して、TiO₂粒の表面に付着させることを考えたからである。それらの粉末およびウィスカーの性状を表1に示す。混合はTiO₂粉末50gと10~20Vol%の微細アルミナまたはウィスカーを秤量し、メカノフュージョン装置(ホソカワミクロン製、MF20 FVs)および粉体ボールミル(フレッチュ製、05-201、2連タイプ、メノウ容器、ステンレスボール)を用いた。前者は真空中で粉末体どうしにせん断力を作用させ、後者は大気中で衝撃力を作用させることによって粉体の調整を行う方式である。

Table 1 供試材粉末およびウィスカーの性質

種類	結晶系	密度 (Mg/m ³)	平均粒径 (μm)	平均粒径×長さ (μm)
TiO ₂ particle	ルチル	4.2	1.8	—
	アナターゼ	3.9	8.1	—
			12.0	—
Al ₂ O ₃ particle	α	3.9	0.05	—
SiC whisker	α	3.2	—	φ:0.2~0.5 L:300~200

2. 研究結果

複合粉末をメカノフュージョン装置を用いて調整したときのプロセスパラメータの代表的な変化を図1に示す。混合の時間経過にともない、真空度は良くなって行くが、チップの温度は上昇していくことがわかる。混合して得られた結果を、図2および図3に示す。図2は部分的にウィスカーとTiO₂が混合するだけで、期待した複合粉末は得られなかった。図3は平均粒径1.8 μm TiO₂粒(80%Vf)と0.05 μmのAl₂O₃粒(20% Vf)を混合したときのSEM写真を示す。同図によると、TiO₂粒の上に微細なAl₂O₃がまぶりに付き、ほぼ期待された複合粉末が得られた。このとき、(TiO₂粒子の平均粒径)/(Al₂O₃粒子の平均粒径)は、36となる。TiO₂粒子の径を変え、この比を240に上げると良い結果は得られなかった。ボールミル方式の混合機を用い、ボール9

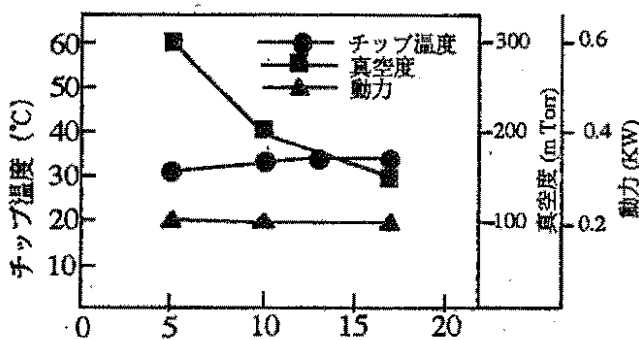
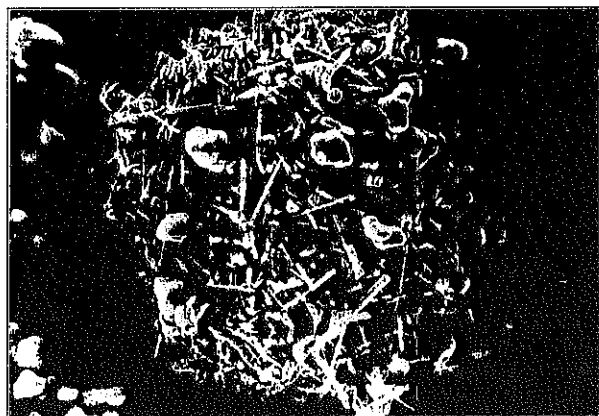
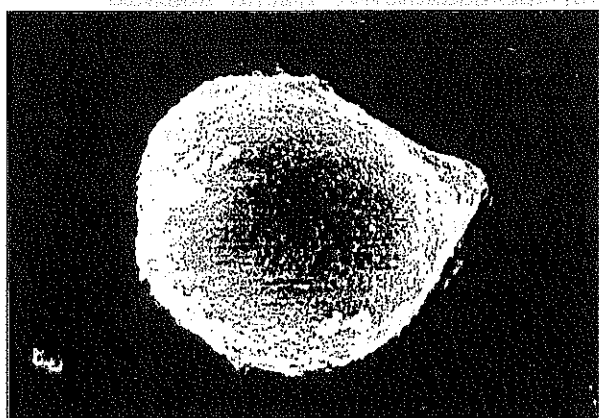


Fig. 1 メカノフュージョン中のプロセスパラメータの時間変化(TiO₂ (8.1mm, Vf:90%, 50g)+SiCwhisker (Vf:10%, 3.95a), 1000rpm)

Fig. 2 TiO₂粒/SiCウイスキーの混合状態Fig. 3 TiO₂粒子/Al₂O₃粒子の混合状態

個、回転速度200~400r.pm.、混合時間1.5~4分に変化させ、複合粉末の調整を試みたが、コアの粒子が粉碎されるケースがほとんどで、複合粉末の調整には不都合であることが判明した。

3. 結 言

- (1)TiO₂粒とさらに微細なAl₂O₃粒は、せん断力を利用した粉体混合機を用いることにより、複合粉末の調整ができた。この場合、複合粉末の調整の成否は粒子径に依存する。衝撃力を利用した粉体混合機を用いるとコア球の粉碎が多く、メカノフュージョン機を用いると良いことがわかった。
- (2)コア球にTiO₂粒、ケース保護材料にSiCウイスキーを用いるとき、ウイスキー同志の凝集が障害となる。

今後の研究の見通し

本研究において、TiO₂粒子をコアとしてAl₂O₃またはSiC粒子をメカノフュージョン装置によって、付着、複合化する試みを行った。その結果、各々の粒子のサイズなどのプロセス変数を最適化することで、複合粉末の調整が可能であることが分かった。今後の計画は、粉末の調整条件の最適条件を更に究明すると共に調製した粉末を利用してプリフォームを作成し、スクイズキャストを行いたいと考えている。これにより、複合粉末を用いたプリフォームと、従来のプリフォームでどのように反応特性が変化するか、ひいては複合材料の機械的特性にどのような効果があるかを調査検討したいと考えている。

参考文献

1. 細川粉体工学研究所、メカノフュージョン、1989、日刊工業新聞社
2. 小石真純、工業材料、Vol.41、No.10、p.82-88、(1993)

発表論文

大阪大学接合科学研究所 平成7年度共同研究報告書
福永秀春

画像解析装置を用いた粒子投影像のフラクタル解析

Fractal Analysis of Particle Projected Shape Using Image Analyzer

94109

代表研究者 姫路工業大学工学部産業機械工学科 助教授 鈴木 道隆 Michitaka Suzuki

Recently, fractal analysis is tried to use for characterization of particle surface roughness, but it's not so easy to calculate the fractal dimension of particle projected shape by image analyzer. Because, usually, an image analyzer does not have a fractal analysis software for the divider method. So, we proposed the perimeter-area method for the quantitative fractal analysis of particle projected shape. The method needs only the perimeter and the projected area data of each particle in a sample powder by image analyzer with no add on software, and the average fractal dimension of a sample powder can be calculated from the slope of log-log plot of these data. The relationship between the fractal dimension by perimeter-area method and that by divider method shows an almost straight line. The results show that the perimeter-area method can be applied to obtain the average fractal dimension of a powder instead by the divider method.

研究目的

フラクタル次元は、粉粒体層の粒子配列構造、粒子形状、混合状態、粒子凝集状態などの定量的表現に広く用いられるようになってきている。しかし、例えば粒子形状表現に用いる場合、多数の粒子についてそれぞれのフラクタル次元を求め、後でその平均値を求めなければならないことや、フラクタル次元を求めるためのプログラムを自作しなければならないなどの問題があったために、一般的に広く利用されるまでには至っていない。

そこで、一般に粉粒体は粒度分布を持つことを利用して、これまでの画像処理装置でも容易に得られる粒子投影面積と周長のデータを基に、粒子群全体の平均的な粒子表面の凹凸状態を表すフラクタル次元を簡単に求める方法を提案した。さらに、この方法を数種類の粉体に適用し

て、その特徴や問題点について検討したので報告する。

概要

これまで粒子投影像のフラクタル次元 D_d を求めるには、次のようなディバイダー法が用いられてきた¹⁾。この方法では、1つの粒子投影像の外形を N 本の長さ r の線分で折れ線近似する操作を r を変えて繰り返す、両対数紙上で N と r の間に直線関係すなわち次式が成立すれば、直線の傾きに -1 をかけた値がその粒子のフラクタル次元となる。

$$N(r) \propto r^{-D_d} \dots \dots \dots (1)$$

一方、雲の外形のフラクタル次元を求めるには大きさの異なる多数の雲の周長 P と面積 A を両対数紙上にプロットし、その傾きより次式を使って多数の雲全体の平均的なフラクタル次元

Daを求める面積-周長法が用いられている^{2,3)}。

$$P \propto A^{Da/2} \dots \dots \dots (2)$$

この面積-周長法は、個々の雲に大きさの分布があり、面積と周長が両対数紙上で直線関係を示せば、各雲の面積と周長を求めただけで平均的なフラクタル次元が簡単に求められるという特徴がある。粉体粒子は、一般的に粒度分布すなわち大きさの分布を持ち、粉体の性質は個々の粒子1個1個の形状よりも粒子全体の平均的な形状に影響されることを考え、この面積-周長法を粉体粒子に適用してみた。

実験には、粒子形状が異なるフライアッシュ、ケイ石粉、軽質炭酸カルシウム、同一の石灰石をジェット粉砕機で粉砕した石灰石 No.1 と媒体攪拌ミルで粉砕した石灰石 No.5 の5種類の粉体を用いた⁴⁾。これらの粉体試料をアルコール中に混合し、超音波分散器で分散した後、試料台に滴下し、乾燥させた。これを走査型電子顕微鏡で粒子の大きさに関わらずすべて7500倍に拡大して写真撮影した。このネガをイメージスキャナーでパソコンに取り込み、画像解析ソフトを用いて2値化し、各粒子の面積と周長を求め、面積-周長法で平均的なフラクタル次元 Da を求めた。また、比較のためにディバイダー法でも個々の粒子のフラクタル次元を求め、そのばらつきと算術平均値 Da を求めた。

Figs.1~2にフライアッシュと軽質炭酸カルシウム試料の各試料粒子ごとの面積と周長の関係を示した。なお、ここで示した面積と周長は取り込み画像のピクセル単位である。これらの図から分かるようにいずれの試料についても測定したそれぞれ約100個の粒子について面積Aと周長Pは両対数紙上でほぼ直線関係を示し、自己相似性が成立していたので、Eq.(2)に基づき、この直線の傾きの2倍であるフラクタル次元 Da を求めた。

一方、これらの試料粉体について従来用いられているディバイダー法で多数の粒子のフラクタル次元を求め、それらの算術平均値 Da を算出した。Fig.3に、このようにディバイダー法と面積-周長法の2種類の方法で求めたフラクタル次元 Da、Dd の値を縦軸、横軸にとって方眼紙上にプロットし、両者の関係を調べてみた。な

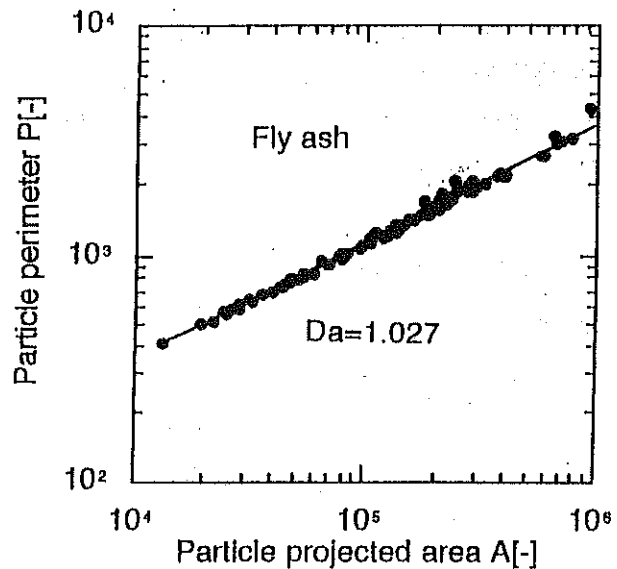


Fig.1 Relation between particle projected area and perimeter

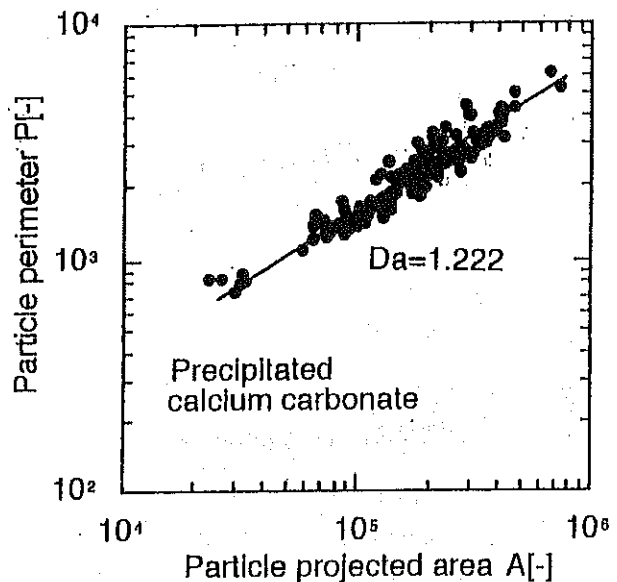


Fig.2 Relation between particle projected area and perimeter

お、各プロット点の左右にのびた直線はディバイダー法で求めた各粒子のフラクタル次元のばらつきの範囲を表している。この図から分かるように、両方法で求めたフラクタル次元は良い相関関係を示し、ディバイダー法で求めたフラクタル次元 D_d の値が大きいほど面積-周長法で求めたフラクタル次元 D_a の値も大きくなるということが分かった。したがって、個々の粒子のフラクタル次元を求めなくても、各粒子の投影面積と周長から全体の平均的フラクタル次元を簡単に求めても、粒子表面の凹凸状態の程度を相対的評価できることが分かった。ただし、フラクタル次元が大きいほど面積-周長法で求めた次元の絶対値は、ディバイダー法で求めた値よりも大きいという結果が得られた。これは、解像度の問題から小さな粒子表面の微少な凹凸が見えないために、それらの粒子の周長が実際よりも短くなり、表面の凹凸が激しい粒子ほど面積-周長法の直線の傾きが急になったためと考えられる。

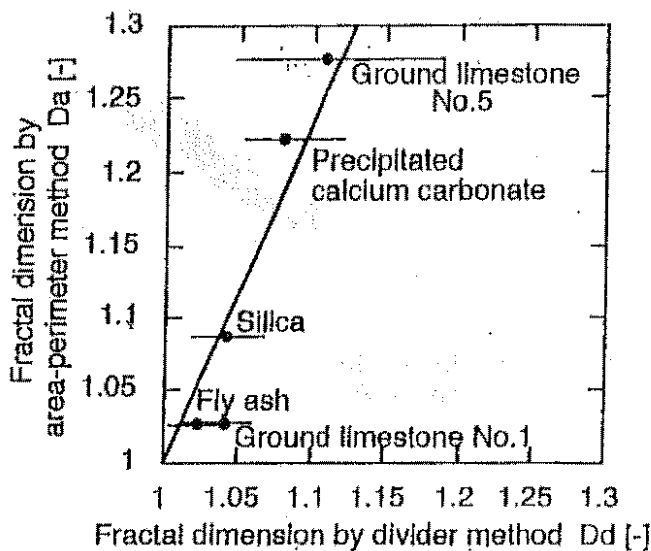


Fig. 3 Relation between fractal dimension by divider method and fractal dimension by area-perimeter method

今後の研究の見通し

粉体粒子の電顕写真から各粒子の投影面積と周長を求め、これを両対数プロットして得られる直線の傾きから平均的フラクタル次元を求める面積-周長法を5種類の粉体粒子に適用した。得られたフラクタル次元は、個々の構成粒子についてディバイダー法で求めた次元の算術平均値と絶対値は多少異なるものの良い相関関係を示した。したがって、本方法は特別なソフトなしに簡単に粒子投影像の平均的なフラクタル次元を求める場合に有効であると考えられる。今後はさらにカバー法などこれら以外の方法でもフラクタル次元を求め、各方法の特徴や問題点などについて検討を進めていきたい。

参考文献

1. 鈴木道隆, 六車嘉寛, 廣田満昭, 大島敏男: 粉体工学会誌, 25, 287-291 (1988)
2. Mandelbrot, B. B., 広中平祐監訳: "フラクタル幾何学", p. 108-115, 日経サイエンス社 (1984)
3. Lovejoy, S.: *Science*, 216, 185-187 (1982)
4. 大島敏男, 張 佑林, 廣田満昭, 鈴木道隆, 中川 武: 粉体工学会誌, 30, 496-501 (1993)

発表論文

鈴木道隆, 山田真輔, 加田博之, 廣田満昭, 大島敏男: 「面積-周長法による粒子投影像のフラクタル次元算出」, 1995年度粉体工学会秋期研究発表会講演論文集, p. 116 (1995)

ゾル・ゲル法による

Pb $\{(Mg_{1-x}Zn_x)_{1/3}Nb_{2/3}\}O_3$ 系粉体の合成Preparation of Porevskite Fine Powders in the System
Pb $\{(Mg_{1-x}Zn_x)_{1/3}Nb_{2/3}\}O_3$ by Sol-Gel Method

94111

代表研究者 静岡大学 助教授 鈴木 久 男 Hisao Suzuki

Relaxor type ferroelectric perovskite powders in the system Pb $\{(Mg_{1-x}Zn_x)_{1/3}Nb_{2/3}\}O_3$, PMZN, were prepared by the sol-gel method using metal alkoxides. In this system, fine powders with perovskite structure is difficult to obtain by the conventional ceramic processing. Therefore, two method has been attempted to prepare the PMZN fine powders which included substitution of A-and B-site cation for Ba and Mg, respectively. The former improves the stability of the resulting perovskite PZN fine powders, depending on the composition. The latter mainly controls the electrical properties of the resulting ceramics by changing the curie temperature without deleterious degradation of dielectric constant.

As a result, sol-gel process developed in this study improved the perovskite ratio of the resulting fine powders with limited substitution of Ba at low heating temperature. On the other hand, substitution of Mg for Zn hardly improve the perovskite ratio at higher Zn concentration. However, this process will be expected to improve by using Nb-pentaethoxide as a raw materials. Combining these two method will lead to the preparation of high-performance PMZN ceramics with controlled curie temperature.

研究目的

セラミックスの材料設計は原料粉体の調製から始まっており、セラミックスの性質を支配する微細構造を制御するには最適な原料粉体を調製することが必要不可欠である。特に、エレクトロセラミックスなどでは、粒子、気孔、粒界、及び析出不純物が微細構造を支配する主要要素であり、これらをセラミックスの用途に応じて制御できる原料微粉体を調製することで、高性能機能性セラミックスの製造が可能となると思われる。

本研究では、通常の酸化物混合法ではペロブスカイト単相の合成が著しく困難な亜鉛-ニオブ酸鉛(PZN)の微粉体をゾル・ゲル法にて低温で合成させることを目的とする。亜鉛-ニオブ酸鉛はキュリー温度(T_c)を 140°C にもつ複合ペロブスカイト構造の強誘電体であり、単結晶ではキュリー温度で比誘電率のピーク値が22000を示す。また、キュリー温度には幅があり、周波数の増大に伴い最大誘電率は減少し、誘電損失は増大する。このような現象は、散漫相転移型強誘電体の典型的な特徴である。

このような特徴から、PZNセラミックスは、高誘電率、高電歪定数を有し、比較的低温で焼結可能という物質であるため積層型セラミックコンデンサ及び電歪アクチュエータへの応用が期待されている。しかし、酸化物をを用いた通常のセラミック製造プロセスではペロブスカイト相が全く得られないことが報告されている。この問題を解決するため、A、B両サイトの陽イオンに他元素を置換することによってペロブスカイト相を安定化されることが試みられている。ペロブスカイト相を安定化させるためには、置換固溶させる陽イオンの種類と量が問題となる。通常、Aサイトにバリウムなどのアルカリ土類金属を固溶させると、ペロブスカイト相は安定化されやすいが高誘電率あるいは高電歪特性といった優れた特性も犠牲となりがちである。そこで、本研究ではゾル・ゲル法により前駆体の分子設計を試み、安定化に必要な置換量を最小限に抑制し、可能であればペロブスカイト相の生成温度を低下させ、微細で活性なペロブスカイト微粉体の合成を試みる。

さらに、特性の改善を目的として、Bサイトの陽イオン置換をゾル・ゲル法により試みる。特に、ZnをMgで置換固溶させその固溶率を制御することで、キュリー温度を制御して電気特性の改善する方法の開発を目指す。最終的には、このようにして得られた微粉体を用いてセラミックスを作製し、その電気特性を測定・制御しなければならないが、前述のように純粋なPZNセラミックスはこれまで作製されていない。このような事実を背景に、本研究ではまずペロブスカイト相単相で種々のBサイト陽イオン比を有するPMZN系微粉体の調製を目的とする。このために、準安定相や新規化合物の合成をも可能とするゾル・ゲル法をもちいたこの系の基礎研究を行うこととする。

以上のように、本研究では大きく2つの目的

を持って研究を行う。1つは、PZNのAサイトを最少量のBaで置換し、可能な限り低温にてペロブスカイト相を安定化した微粉体を調製する。第2の目的は、BサイトのZn位置を任意の量のMgで置換固溶させ、電気特性の制御を可能とするPMZN系ペロブスカイト微粉体の調製を行うことである。これらを可能とする手法として、金属アルコキシドを主原料としたゾル・ゲル法によるこの系の微粉体の調製方法の開発を目指す。

概要

1. はじめに

亜鉛-ニオブ酸鉛PZNはキュリー温度(TC)を140°Cにもつ複合ペロブスカイト構造の強誘電体であり、その単結晶は比誘電率のピーク値(キュリー温度)が22000を示す¹⁾。この物質はBokovなど²⁾により単結晶として合成されて以来、その特性がいろいろ調べられてきた。しかしながら、セラミックスにおいては製造過程で低誘電率パイロクロア相(PbNb_2O_7)を生成されてしまい、高誘電率相のペロブスカイト構造は得られない³⁾。その結果、比誘電率も340以下と著しく低下してしまう。そこで、これまでペロブスカイト構造を持つPZNを合成し、高誘電率化をはかる手段として、様々な方法が試みられた。例えば、高圧条件下での合成⁴⁾、溶融状態からの急冷⁵⁾、あるいは組成変化による方法などである。また、PZNに他のペロブスカイト構造を固溶させて陽イオンを置換することでもパイロクロア相の生成が抑制される。この方法は容易にパイロクロア相の生成を抑制することができ、固溶させる陽イオンを選択することによりPZNの誘電特性、電歪定数を様々に制御することが可能であり、選択できる諸定数の幅が広がる。代表的なものに、PMN-P T-BZN系⁶⁾等が報告されている。

この陽イオン置換法を用いることによってペロブスカイト相が安定化する理由は以下のようである。すなわち、PZNの tolerance factor は0.87であり、理想的な最密充填構造($t=1$)との間には、大きな隔りがある。これはZn-O間の共有結合性が高いことに依存すると考えられており⁷⁾、例えばAサイトをBaで置換すると、Zn-O間の結合をイオン結合性にする効果がある。この結果、 t 値がより大きくなり $t=1$ に近づけることになり、ペロブスカイト相の安定化を図ることができる。

上述のように、PZNセラミックスは、高誘電率、高電歪定数を有し、比較的低温で焼結可能という物質であるため積層型セラミックコンデンサ及び電歪アクチュエータへの応用が期待されている。しかし、酸化物を用いた通常の製造プロセスではペロブスカイト相が全く得られないことが報告されている。

そこで、PZNペロブスカイト相の安定化を図るため、これまでに報告されている陽イオン置換法をもちいて、PZN固溶体のペロブスカイト単相化を図ると共に、ゾル・ゲル法を用いることによってペロブスカイト相の生成温度の低温化を試みた。本研究では、2つの陽イオン置換法を試みた。第1の方法は、Aサイト置換法である。これは、AサイトのPbをBaで置換することでペロブスカイト相の安定化を図るものである(バリウム置換)。この方法では、ペロブスカイト相の安定化とともに低温化を目的とする。第2の方法は、Bサイト置換法である。BサイトのZnをMgと置換することによりPZNよりはペロブスカイト相が安定なPMNとの固溶体を生成する。この方法は、長所と短所を合わせ持つ。長所として、PZNとPMNのキュリー点はそれぞれ 140°C と -12°C であるためこれらの固溶体を生成することでキュリー点を制御することが可能となることが考えられる。この性質は、

高誘電率積層コンデンサーとして非常に重要なものである。一方、短所としてはPMNもPZNほどではないがペロブスカイト相とパイロクロア相の生成自由エネルギーが接近しており、ペロブスカイト相の安定化が困難であると予想されることである。

2. 実 験

2.1 Aサイト置換法

原料試薬として金属バリウム、ペンタエトキシニオブ、酢酸鉛三水和物、塩化亜鉛、金属ナトリウムを用いた。PZN前駆体溶液の調製にはA, B二種類の調製方法を用いて行った。A法ではセパラブルフラスコ中で 150°C 3h乾燥した酢酸鉛とペンタエトキシニオブ及びエタノールを混合し、 78°C 6h還流した。その後、エタノール溶媒中で塩化亜鉛と金属ナトリウムを 78°C 24h還流した後、限外濾過($\text{NaCl}\downarrow$)した溶液を加え 78°C 8h還流したところ無色透明溶液が得られた。この溶液に安定剤として2-メトキシエタノールを体積比10(エタノール:2-メトキシエタノール=10:1)で加えた。一方B法では、上記と同様にして得られたZn前駆体溶液にペンタエトキシニオブを加え混合還流し、その後、乾燥した酢酸鉛を加えアンモニアガスを流しながら 78°C 8h還流し最後に安定剤として2-メトキシエタノールをエタノールの体積に対して1/4加えた(Fig. 1)。BZN前駆体溶液の調製には、B法と同様にZN複合アルコキシドを調製した後金属バリウムから調製したバリウムエトキシドを混合した後、 78°C 8h還流した。その後安定剤として2-メトキシエタノールを体積比でエタノールにたいして1/4加え、 78°C 12h還流したところ黄色透明溶液が得られた。

PBZN前駆体溶液は、PZN、BZNそれぞれの前駆体溶液を所定の割合で混合し種々の組成の前駆体溶液を調製した。このようにして得られ

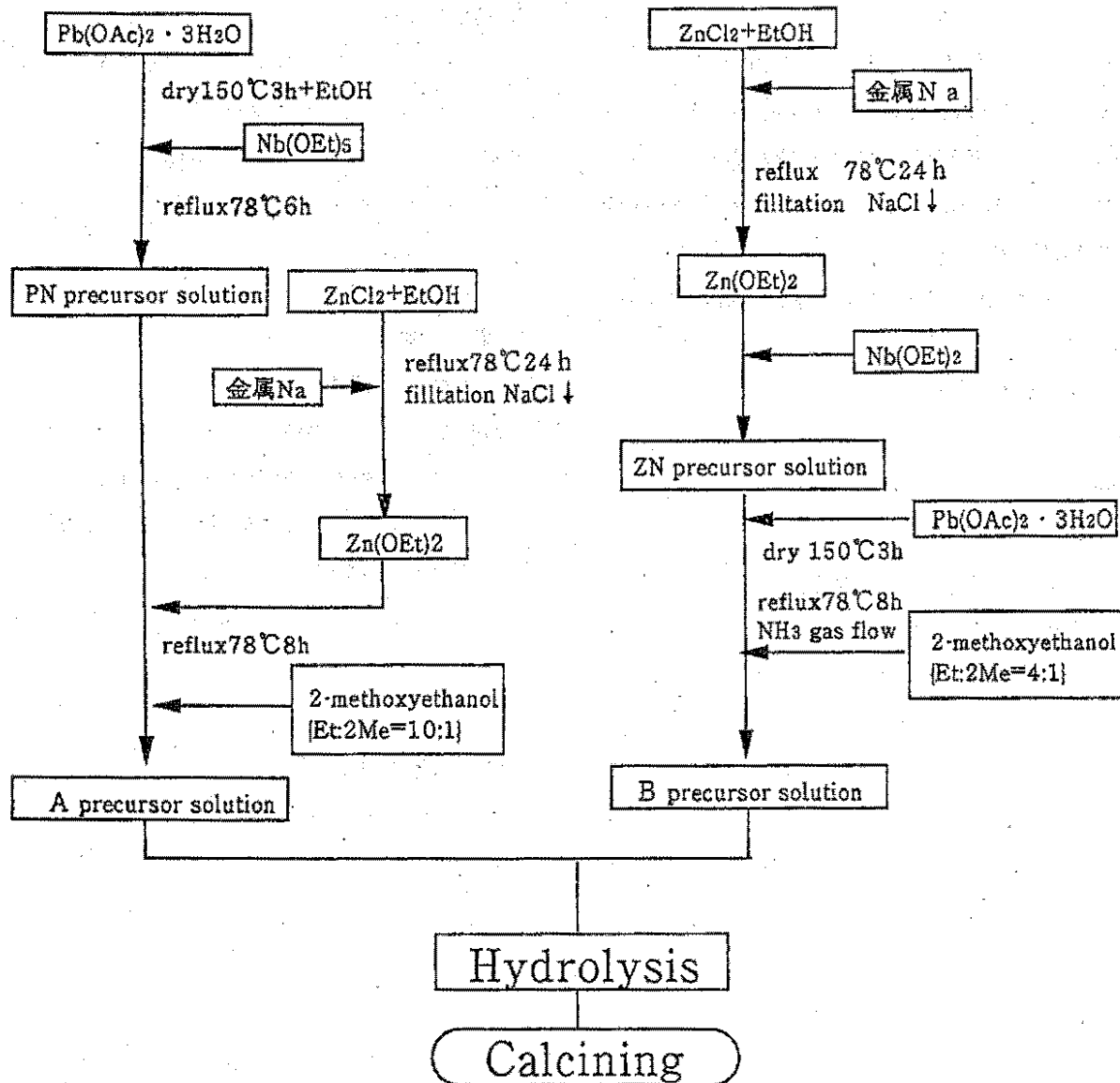


Fig. 1 Preparation procedure for PBZN precursor solutions

た前駆体溶液を、陽イオンに対して5倍モルの蒸留水で加水分解した後、110°Cで乾燥することによって乾燥ゲルを得、この乾燥ゲルを様々な温度で仮焼し、XRDにて結晶相を同定した。

2.2 Bサイト置換法

原料として、酸化鉛、マグネシウムジエトキシド、無水酢酸亜鉛、五塩化ニオブを用いた。この方法では、S.L.Swartz等が開発した“コランバイト前駆体法”によりPMNの合成に成功した。通常、コランバイト粉体を得るためには1000°C以上の高温が必要であり、この温度での仮焼では粒成長や凝集が顕著となるという欠点がある。

そこで、このような問題を解決するために本研究ではコランバイト前駆体法を応用し金属アルコキシドの加水分解法により、PMZN用のコランバイト前駆体微粒子合成の低温化を試みた。コランバイト前駆体ゲルはFig.2に示すフローダイアグラムのとおり調製した。すなわち、セパラブルフラスコ中でエタノールに五塩化ニオブを溶かし、11時間70°Cで還流をした後、さらに1時間同様に還流しながら塩素を除去するためにアンモニアガス(50cm³/min;以下、同量)を流し、室温まで冷却した。沈殿した塩化アンモニウムを取り除くために、ドライボックス中で

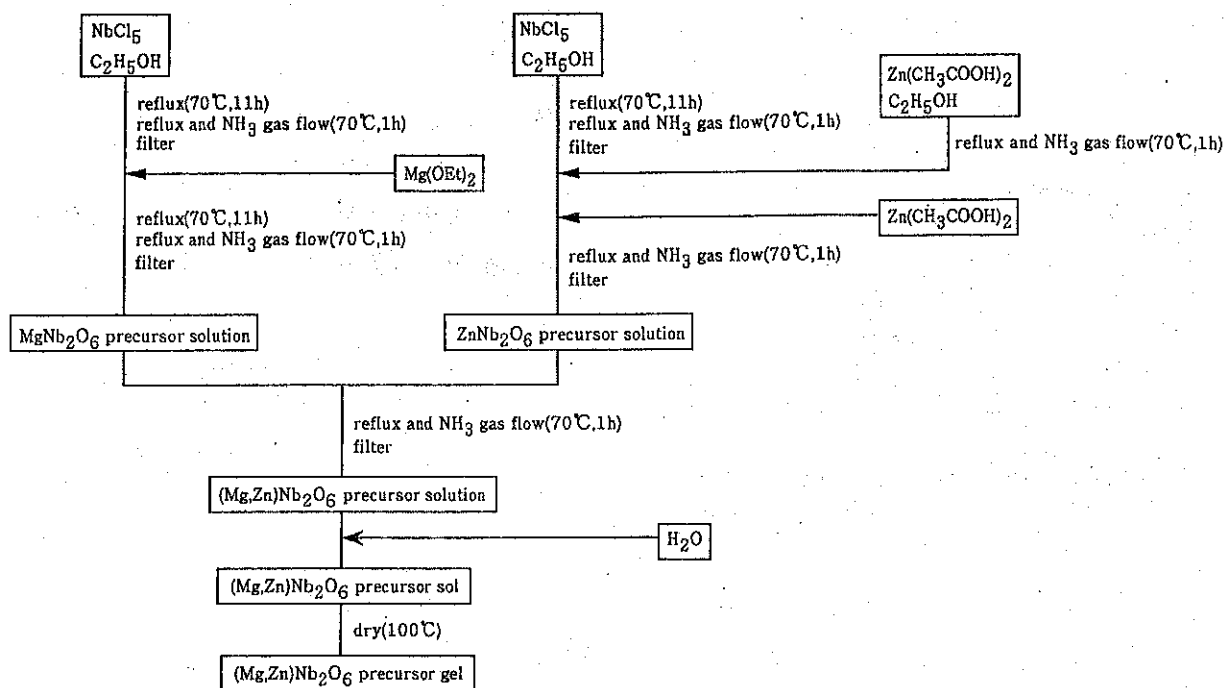


Fig. 2 Preparation procedure for columbite precursor solutions

濾過した。次に、 MgNb_2O_6 前駆体溶液を調製するため、セパラブルフラスコ中でニオブのエタノール溶液に化学量論量のマグネシウムエトキシドを加え、11時間70°Cで還流した。さらに1時間同様に還流しながら塩素を除去するためにアンモニアガスを流した後、再度濾過した。得られた溶液は、金色であった。一方、 ZnNb_2O_6 前駆体溶液を調製するため、セパラブルフラスコ中でエタノールに無水酢酸亜鉛を加え、アンモニアガスを流して溶かした。アンモニアガスを流したまま、この溶液と化学量論量の前述のニオブエトキシドのエタノール溶液を混合すると塩化アンモニウムの沈殿が生成した。このとき亜鉛が塩素と反応しコランバイトの化学量論量よりも亜鉛が不足するので、同量の無水酢酸亜鉛粉末をこの溶液に加え1時間70°Cで還流した後、再度濾過した。得られた溶液は無色であった。合成した MgNb_2O_6 前駆体溶液と ZnNb_2O_6 前駆体溶液をモル比を変えて混合し（以後、混合率を固溶率として考える）、アンモニアガスを流しながら1時間70°Cで還流し、濾過した。こ

の溶液を蒸留水で加水分解した。このようにして合成したコランバイト前駆体（急加熱により400、600、800°Cで1h仮焼）と酸化鉛をらい潰器にて30分混合後、ジルコニアつぼを用いて室温から5°C/minで加熱し、仮焼温度で3時間保持後炉冷した。仮焼温度は400～1000°Cとした。このように合成したPMZN粉末の結晶相をXRDを用いて調べた。

3. 結果と考察

3.1 Aサイト置換法

3.1.1 前駆体溶液の違いによるペロブスカイト化率の変化

ゾル・ゲル法においては、前駆体溶液の調整方法の違いは得られる粉体の特性に大きく反映される場合がある。本研究においても、調製方法の違いがペロブスカイト化率に大きく影響した。調製した $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 粉体のペロブスカイト化率に与える前駆体溶液の調製方法の効果を $X=0.2$ の場合についてFig. 3に示す。

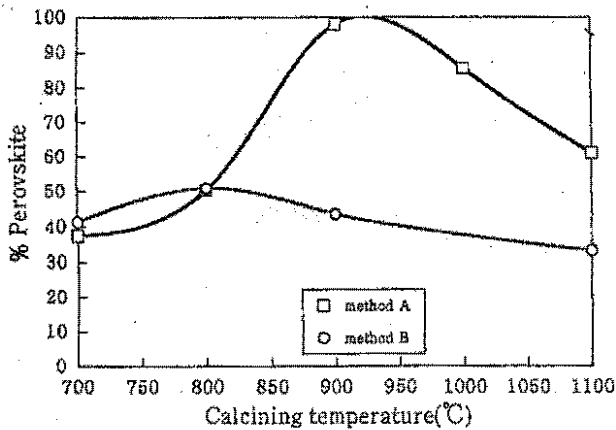


Fig. 3 Change in the perovskite ratio of the precursor powders with heating temperature

Fig. 3において明らかに高いペロブスカイト化率を示したA法は仮焼時におけるPb成分の揮発を抑制することを期待して調製した溶液である。一方、B法は複合アルコキシドを調製することによって、亜鉛の配位数を通常の4からペロブスカイト構造中の6に変化することに注目して調製した溶液であった。XRDの回析結果からB法では800°Cをピークとして鉛の揮発によるものと思われるペロブスカイト相の分解が始まっているのに対してA法においてはより高温においてもペロブスカイト相の成長がみられることから、この系においては仮焼中のPbの揮発の抑制が重要と思われた。また、 $X=0.2$ の組成の粉体ではA法により調製した場合に、900°Cでほぼ完全なペロブスカイト相の安定化が図れた。

3.1.2 バリウム置換量Xの違いがペロブスカイト生成率に及ぼす影響

A法によりバリウム置換量を変化させて合成した乾燥ゲルを様々の温度で仮焼した粉体のペロブスカイト化率をFig. 4に示す。図より、バリウムで置換したPZNペロブスカイトは $X=0.1$ では1000°Cの仮焼によってペロブスカイト単相化されることがわかった。また、バリウムでAサイトを全く置換しないで合成した仮焼粉体

はほとんどペロブスカイト相の安定化に必要な仮焼温度は低下することもわかった。先にBZN粉体のみで仮焼した粉体において700°Cで100%のペロブスカイト相が生成していることから、バリウム置換量の増大がペロブスカイト相生成温度の低温化を促進していると推測された。

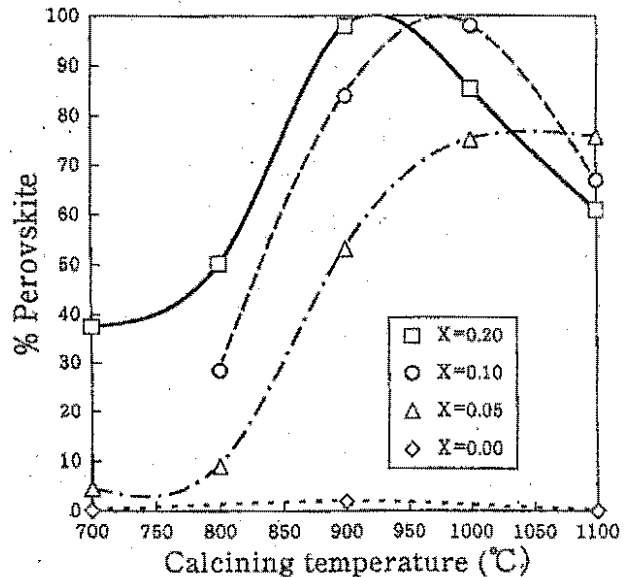
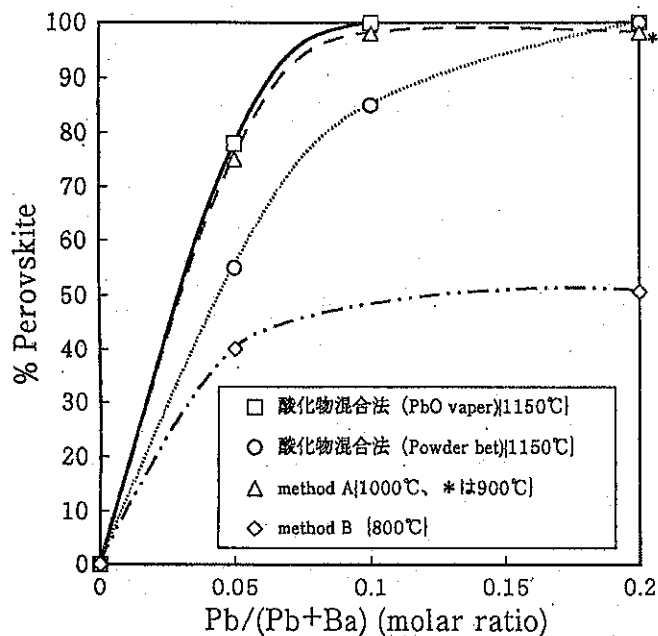


Fig. 4 Change in the perovskite ratio of the precursor powders with heating temperature

3.1.2 ソル・ゲル法と酸化物混合法との比較

ゾル・ゲル法では、A法を用いたときにバリウム置換量 $X=0.1$ で1000°Cでほぼペロブスカイト単相化を図ることができた。これに対し、通常の酸化物混合法を用いて合成を行った場合では、 $X=0.1$ でペロブスカイト化率は80%強にとどまっている (Fig. 5)。また、特殊な雰囲気中 (Pb O 雰囲気中) での酸化物混合法では $X=0.1$ において完全なペロブスカイト単相化が図れることが報告されているが、そのプロセス温度は1150°Cであった。すなわち、ゾル・ゲル法を用いることによって150°Cの低温化が図れたと言える。



※酸化物混合法については1150°Cにおけるデータ、method Aについては1000°Cにおけるデータ、method Bについては800°Cにおけるデータ(ただし、*については900°Cのもの)

Fig. 5 Change in the perovskite ratio of the precursor powders with Ba content

3.2 Bサイト置換法

3.2.1 亜鉛の固溶率がペロブスカイト化率に与える影響

コランバイト前駆体ゲルの仮焼温度が600°C、亜鉛の固溶率が0%、20%、50%、100%のときについて調べた結果をFig. 6に示す。図より、亜鉛の固溶率が大きくなるほどペロブスカイト相が生成されにくいことがわかる。ペロブスカイト相へ亜鉛が固溶せず、すべてパイロクロア相になっていることが考えられるので、本研究で合成したペロブスカイトPMZN(亜鉛; 20%)の格子定数を測定した。合成したPMZNの格子定数は4.048であり、融剤法により合成されたPMNの単結晶の格子定数4.046よりも大きく、バッチ組成で亜鉛の固溶率が29%のPMZN単結晶に相当し、ペロブスカイト相への亜鉛の固溶が確認された。亜鉛の固溶がペロブスカイトPMZNの生成率に与える影響として次のことが考えられ

る。すなわち、MgとZnでは6配位の場合にイオン半径にそれほど大きな差がなくZn-O結合はMg-O結合に比べて極めて共有結合性が高い(ポーリングの式によりイオン性の量を計算したところ、Mg-O結合のイオン性の量は72%であるのに対し、Zn-O結合は57%程度で非常に高い共有結合性を示した)。これから、Znは配位数が低いほど安定となる。つまり、Znの固溶率が高くなるにつれて、よりペロブスカイト相が不安定となり、生成率が低下したと考えられる。

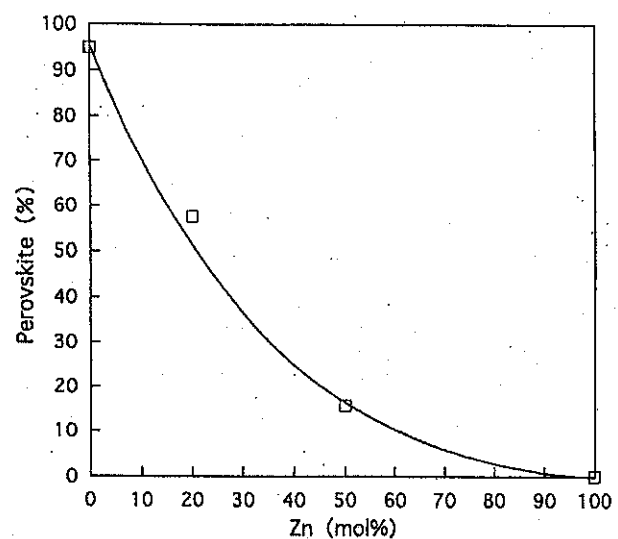


Fig. 6 Change in the perovskite ratio of the PMZN precursor powders with Zn content

3.2.3 コランバイト前駆体ゲルの仮焼温度の違いがペロブスカイト化率に与える影響

亜鉛の固溶率が20%のとき、コランバイト前駆体ゲルの仮焼温度の違いがペロブスカイト化率に与える影響について調べた結果をFig. 7に示す。図より、コランバイト前駆体ゲルを400°Cで仮焼したものは、600、800°Cで仮焼したものと異なり500°Cでペロブスカイト相が生成することがわかる。これは、400°Cで仮焼したものは、600、800°Cよりもコランバイトが微粒子で活性であるためと思われる。

また、PMZN前駆体の仮焼温度が600°C以上

の場合においては、コランバイト前駆体ゲルを600、800°Cで仮焼したものの方がペロブスカイト相の生成率が高くなることからわかる。これは、コランバイト前駆体ゲルを400°Cで仮焼したものはまだアモルファスでパイロクロア相を抑制するコランバイトが生成されていないためであると考えられる。また、Nb源として用いた塩化ニオブからの残存する塩素イオンの配位の影

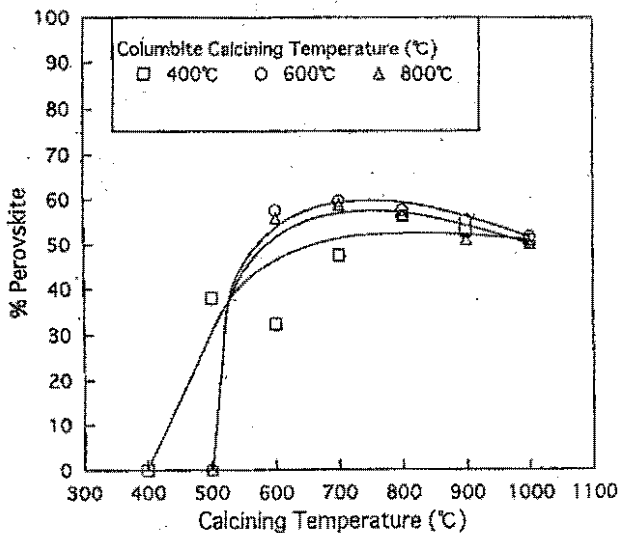


Fig. 7 Change in the perovskite ratio of the PMZN Precursor powders (20% Zn) with heating temperature

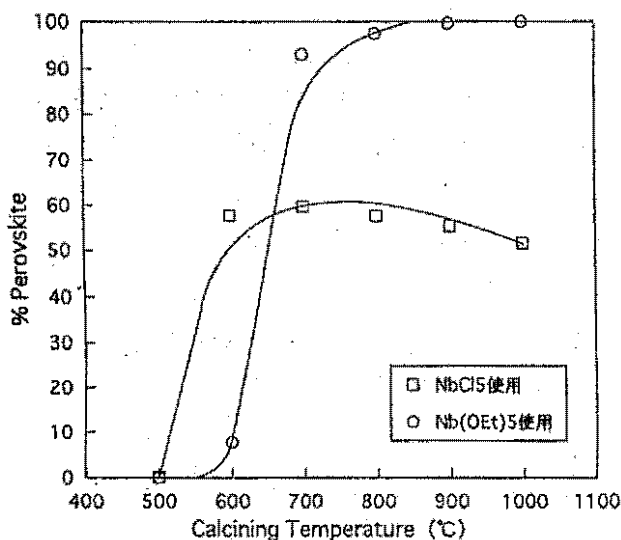


Fig. 8 Change in the perovskite ratio of different PMZN precursor powders with heating temperature

響も考えられるため、ペンタエトキシニオブを用いた場合について、ペロブスカイト生成率を求め、塩化ニオブを用いた場合と比較した結果をFig. 8に示す。図より、600°Cではペロブスカイト相の生成率は、ニオブ源として五塩化ニオブを用いた方がペンタエトキシニオブを用いたものよりも高いことがわかる。しかし、700°C以上では、ペンタエトキシニオブの方がペロブスカイト相の生成率が高く、ペンタエトキシニオブを用いた場合にはこの温度でほぼペロブスカイト化できることを示した。さらに高い温度では、ペロブスカイト相単相化が可能であった。これらの挙動は、前駆体の分子構造の違いと思われるが、詳細はわかっていない。しかしながら、Nb源としてペンタエトキシニオブを用いることで、高ペロブスカイト化できることが明らかとなった。これは、分子設計された前駆体レベルでの組成の均質性とゾル・ゲル法により得られたコランバイト前駆体超微粒子の効果であると考えられる。今後は、Nb源としてペンタエトキシニオブを用い、Aサイト置換法との相乗効果を利用した方法により、高Zn固溶率で高ペロブスカイト化率を有する粉体の調製方法を検討する必要があると思われる。

4. 総括

本研究では、ゾル・ゲル法によるAサイトあるいはBサイトを置換したPZN粉体について、前駆体溶液の調製法の違い、陽イオン固溶率、合成法の違いがペロブスカイト相の安定化に与える影響を調べた。その結果、以下のことが明らかとなった。

4.1 Aサイト置換法

- (1) 前駆体の調製方法の違いによってペロブスカイト相生成率が必要であった。
- (2) ペロブスカイト相の安定化には10%のバリウム置換が必要であった。

- (3) ペロブスカイト相の安定化に必要なバリウム置換量は同じであったが、酸化物混合法と比較して、プロセス温度を150°C低温化させることが可能であった。

4.2 Bサイト置換法

- (1) 亜鉛の固溶率が大きくなるほど、ペロブスカイトPMZNの生成率は小さくなった。
- (2) コランバイト前駆体ゲルを400°Cで仮焼したものは、600、800°Cで仮焼したものと異なり500°Cでペロブスカイト相が生成した。また、PMZN前駆体の仮焼温度が600°C以上では、コランバイト前駆体ゲルを600、800°Cで仮焼したもののほうがペロブスカイト相の生成率が高くなった。
- (3) 600°C以下の仮焼では、ペロブスカイト相の生成率は、ニオブ源として五塩化ニオブを用いた方がペンタエトキシニオブを用いたものよりも高くなった。しかし、700°C以上では、ペンタエトキシニオブの方がペロブスカイト化率は高くなり、ペロブスカイト単相とするにはニオブ源としてアルコキシドを用いる必要があると思われた。

今後の研究の見通し

現在までのところ、Aサイト置換法によるペロブスカイト相の安定化の試みはおおむね成功した。この方法によりPZN微粉体はペロブスカイト相として安定に調製可能である。また、通常の酸化物混合法に比べて必要な固容量の減少にも成功した。特殊雰囲気下での酸化物混合法と比べた場合でもそのプロセス温度を150°C低下できるという長所を持つ。

一方、Bサイト置換法ではニオブ源として塩化物を用いた場合には高Zn固容量にて高ペロブスカイト化を達成することはできなかったが、ニオブ源としてペンタエトキシニオブを用いた場合には高ペロブスカイト化の可能性を見いだ

した。さらに安定にZnサイトをMgにて任意の量だけ置換固溶させるためには、Aサイト置換法との併用が考えられる。すなわち、ペロブスカイト相が安定に生成しないのはPZNのペロブスカイト相が不安定なためであるため、PZN相をAサイト置換法にて安定化させた後にBサイトのZnとMgを任意の割合にて置換固溶させることができれば電気特性に大きな悪影響を与えることなくキュリー温度や誘電特性を任意に制御できることになる。

これまでの実験結果から、この方法は十分実現可能であると判断できる。すなわち、Aサイト置換法で開発した前駆体溶液の調製方法にてPBZN系の前駆体溶液を調製する。一方、同様にニオブ源としてペンタエトキシニオブを用いてPMZ系の前駆体溶液を調製する。これらの前駆体溶液を任意の割合にて混合・反応させてPBMZN系の前駆体溶液を調製する。この前駆体溶液を加水分解縮合させて目的とする複合ペロブスカイト系前駆体微粉末を調製できるものと考えられる。

今後は、この方法で調製した微粉体の結晶化挙動と焼結挙動あるいはこのようにして得られたセラミックスの微構造と電気特性の関係を明らかにして行く所存である。

参考文献

- 1) V. A. Bokov and I. E. Mylnikova, "Ferroelectric Properties of Monocrystals of New Perovskite Compounds", *Soviet Phys. Solid State*, **2** (11) 2428-2432 (1961)
- 2) N. P. Khuchua, V. F. Bova and I. E. Mylnikova, "Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, A Ferroelectric with an Indistinct Phase Transition", *Soviet Phys. Solid State*, **10** (1), 194-195 (1961)
- 3) S. Nomura, M. Yonezawa, K. Doi, S. Nakamatsu, N. Tsubouchi and M. Takahashi, "Crystal Structure and Piezoelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 Solid Solution, NEC Re-

search and Development, No.29, pp.15-21, April (1973)

- 4) M. S. H. Chu, T. C. Dean and C. E. Hodgkins, "High K(4000)×7R Composition for Multilayer Ceramic Capacitors", Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [3], 464 (1985)
- 5) S. J. Jang, L. E. Cross, K. Uchino and S. Nomura, "Dielectric and Electrostrictive Properties of Ferroelectric Relaxors in the System $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ", J. Am. Ceram. Soc., 64, 164 (1985)
- 6) 松尾嘉浩ら、窯協誌, 78 [2], (1970)
- 7) L. F. Francis, Y-J. OH, D. A. Payne, "Sol-Gel Processing and Properties of Lead Magnesium Niobate Powders and Thin Layers", J. Mat. Sci., 25, 5007-5013 (1990)

発表論文

1. ゾル・ゲル法による $(Pb_{1-x}Ba_x)(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 粉体の低温合成
鈴木久男・境谷憲和・太田敏孝・鷗沼英郎・高橋実
粉体工学会誌 投稿中
2. Preparation of $Pb[(Mg_{1-x}Zn_x)_{1/3}Nb_{2/3}]O_3$ Fine Powders through Alkoxide Route, Hisao Suzuki, Kunie Oda, Syouji Kaneko, Toshitaka Ota and Minoru Takahashi, submitting to Journal of Materials Science

気中懸濁被覆法によるサブシーブ領域粒子の機能化

Functional adaptation of subsieve-size particles by air suspension coating process

94112

代表研究者 神戸学院大学薬学部 教授 福 森 義 信 Yoshinobu Fukumori

Two kinds of novel coating materials for manufacturing particulate drug delivery systems were developed to solve the problems, such as particle agglomeration, electrostatic adhesion, poor film-formation and unadaptable product functions, encountered in the coating process of subsieve-size particles by a spouted bed assisted with a draft tube. The coating performances and the functions of microcapsules prepared with them were evaluated by agglomeration tendency, particle size dependency of the yield of coating materials, phase separation in the coat and dissolution properties.

Aqueous composite latices with poly (ethyl acrylate/methyl methacrylate/2-hydroxyethyl methacrylate) core and poly (N-isopropylacrylamide) shell were newly synthesized. In preparation of microcapsules with them, poly (N-isopropylacrylamide) shell, which had a lower critical solution temperature (LCST) of 32°C, contributed to improvement of agglomeration tendency and particle size dependency of product quality by inducing a steady circulation in the spouted bed when the operation was carried out below LCST and, therefore, poly (N-isopropylacrylamide) was hydrated. This composite latex membrane also induced a self-film-formation around LCST by shrinkage of dehydrated poly (N-isopropylacrylamide).

The another kind of coating materials were mixtures composed of lecithin, cholesterol, stearic acid and PVP. Phase diagram of these mixtures was drawn and related to dissolution properties. The results suggested that this system would be functionally adaptable to various situations in cancer therapy using microcapsules with its membrane. They also exhibited a low agglomeration tendency even in the coating of 32-44 μ m lactose particles.

The above results suggested that these two kinds of systems would be hopeful candidates of membrane material in the coating process of subsieve size particles.

研究目的

粒子径が50 μ m以下のサブシーブ領域の結晶性粒子等の非破壊的操作による機能化に関して

は、医薬・農薬等広い分野からの期待が大きい。ことに医薬品に関しては、薬物送達システムとしての機能性微粒子は、全盛を極めている経口徐放性製剤に留まらず癌治療用製剤等より高度

な薬物送達システムとして大きな期待を担っている。

多くの機能性微粒子の研究開発は、液中乾燥法や相分離法のような物理化学的な方法によるが、複合構造化が困難であるため機能化に限界があった。また、最近の粉碎機を応用した衝撃法は、サブミクロン領域粒子に対しては粒子破壊を伴うため適用が制限される場合がしばしば見受けられる。また、これら従来の方法では粒子の特性を必要に応じて連続的に変化させることができず、機能の最適化を行うことができなかった。これに対して、本研究の気中懸濁被覆法は多層複合化を特徴としており、高度な機能性粒子の製造法に適しているが、粒子径範囲は200 μm が下限であり、微粒子化が困難であった。その原因は、第一に、この範囲の粒子径の粉体が付着・凝集性が著しく定常な流動化が困難なこと、第二に、従来の被覆材料の持つ結合力が凝集粒子に働く分離力より大きいため単核被覆操作が困難であること、第三に、粒子比表面積が大きくなるため実際上十分な機能性膜を形成させることができないことにある。

気中懸濁法では、サブミクロンサイズの水系高分子分散液であるラテックスをコーティング剤として用いることにより凝集が抑制され、10-20 μm 粒子の単核カプセル化を可能になることを既に報告した。しかし、スプレー速度を低く設定し操作中の成膜を抑えた条件が要求されたため、定常的な循環流動は困難であり、微粒子であるため機械的な膜の圧延による成膜も達成できなかった。従って、低湿度下においても静電気を防止でき、積層したラテックス粒子が自動成膜する機能が膜剤に求められた。これはサブミクロン領域粒子の機能化のための本質的に重要な課題と考え、複合構造ラテックスを開発してその解決を図った。

近年、高度な薬物送達システムが癌治療など

に試みられている。しかし、機能の最適化が困難な場合がほとんどで、製法が工業化に適しないものが多く、ほとんどはアイデアの段階に留まっているのが実状である。我々も癌の化学塞栓療法や中性子捕捉療法のための生体内注入可能な薬物含有粒子の設計を行い、治療の有効性を高めるための機能化を行ってきた。前臨床段階での最適化のためには、粒子径、薬物含量、溶出遅延時間、薬物溶出速度、粒子崩壊・分散性などの粒子特性を広い範囲に連続的に変化させることが必要であるため、従来から用いられてきた液相での相分離法や乳化法に代わって、ドラフトチューブ付噴流層による気中懸濁被覆法(ワースタ法)を導入した。本法での機能化が癌治療にいかにも有効かを実証すべく、多機能型製剤の開発を試みたのがレシチン膜マイクロカプセルの研究である。

本研究は、薬物送達システムの実験室的な試作に留まらず、実際に有用な機能を有するサブミクロン領域粒子を工業的に製造するための研究に関するものである。現状でも10 μm オーダーの微粒子の被覆操作そのものは可能になっているが、機能性粒子の製造のための1)粉体の良操作性、2)凝集防止、3)高収率、4)成膜性、5)目的機能の発現等の要件を兼備するプロセスは実現していない。特に、微粉体操作を可能にする素材特性と機能化のための素材特性との整合性をいかにとるかが本質的な課題として残っている。そのため、本研究では、分子設計、相構造設計、粒子設計により微粒子の機能を多目的に発現させる膜剤の開発を目的とした。

概要

本研究では、微粒子の機能化のため、新規合成による膜剤の開発および既存素材の混合系膜剤の開発をおこない、コーティング操作性と目的機能の評価を行った。本研究の内容は、以下

の2つから成る。

1. 気中懸濁性と自動成膜性を兼備する複合構造ラテックス膜の微粒子表面への構築
2. レシチン膜被覆による水中での粒子崩壊分散及び薬物溶出の制御

各項目の結果の概要を以下にまとめる。

1. 気中懸濁性と自動成膜性を兼備する複合構造ラテックス膜の微粒子表面への構築

Fig.1に示すように、その重合体が水中で下限臨界共溶温度(LCST)と呼ばれる相転移温度を32°Cに有する¹⁾ NIPAAmをラテックス粒子表面にグラフト化すると、コーティング中は排気温度をLCST以下に設定すれば、粒子表面での水分保持による静電気防止が期待できる。また、LCST以上では脱水状態でのZipper効果による自動成膜が期待でき²⁾、これが体温での薬物溶出制御につながるものと考えた。

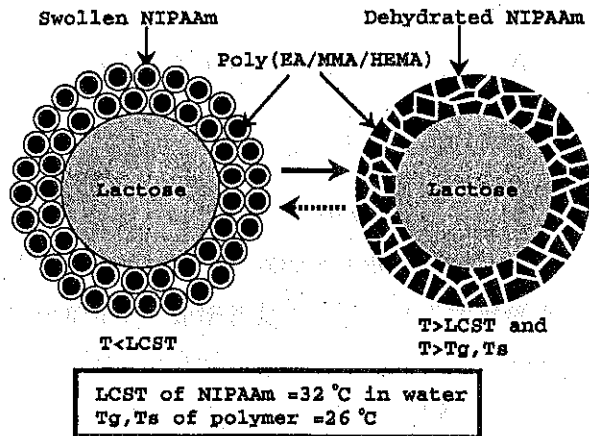


Fig.1 Schematic diagram of an aqueous composite latex particle with hydrogel shell and a lactose particle with its coating layer

Core-shell weight ratio of composite latex is 9:1.

EA: ethyl acrylate; MMA: methyl methacrylate.

HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate.

NIPAAm: N-isopropylacrylamide.

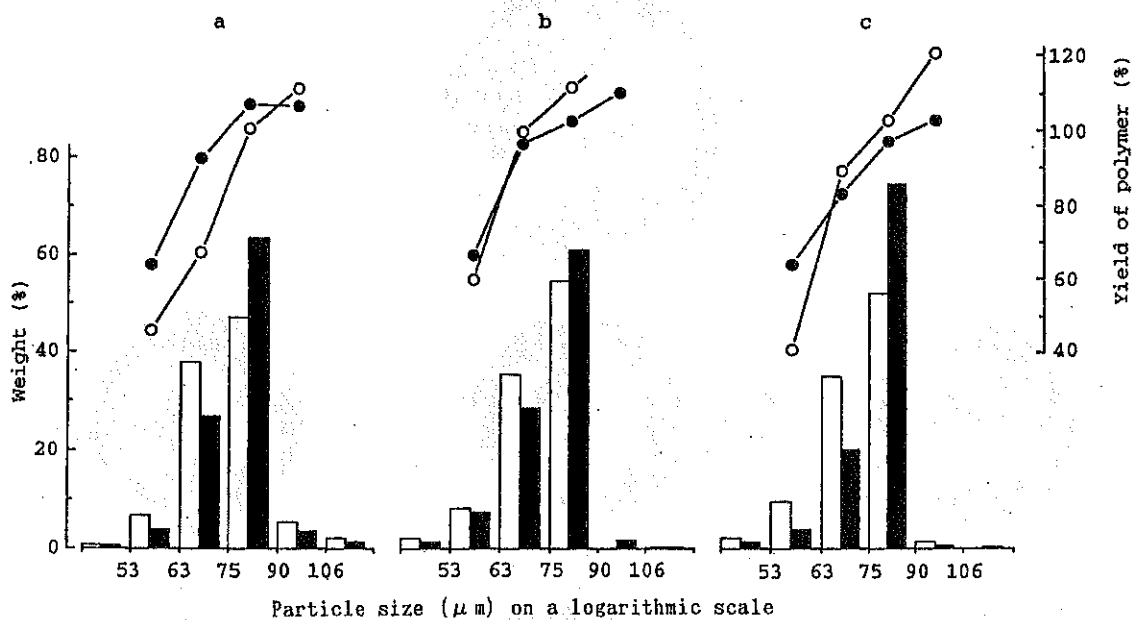


Fig.2 Particle size distributions of homogeneous and composite latex microcapsules and polymer yield of the particles in different sieved fractions

Type of latex: open symbols and bars, homogeneous; shaded, composite.

Symbols and bars represent yield of polymer and particle size distribution, respectively.

Molar ratio of poly (EA/MMA/HEMA): a, 12:6:4; b, 9:9:4; c, 6:12:4.

Core material of microcapsules: 53-63μm lactose of 25g.

Coating level: 100%.

Apparatus: spouted bed coater with a draft tube (NQ-GM-1. Fuji Paudal).

Fig.2に調製したマイクロカプセルの粒度分布と各フラクション毎の高分子収率を示す。単純構造ラテックスに比べ、複合構造ラテックスではいずれのモノマー組成においても高分子収率の粒子径依存性が改善され、コーティング不十分な微粒子の発生が抑制された。操作中に層内を観察すると、粒子の装置壁面への付着が著しく減少していたことから、被膜中で膨潤している poly (NIPAAm) による水分保持が静電気付着の低減に寄与し、定常な循環流動をもたらしたものと考えられる。

Fig.3に複合構造ラテックス膜マイクロカプセルからの乳糖の50%溶出時間 (T50) と溶出温度との関係を示す。高い軟化温度を持つ6:12:4では、いずれの温度でもT50は小さく、これは

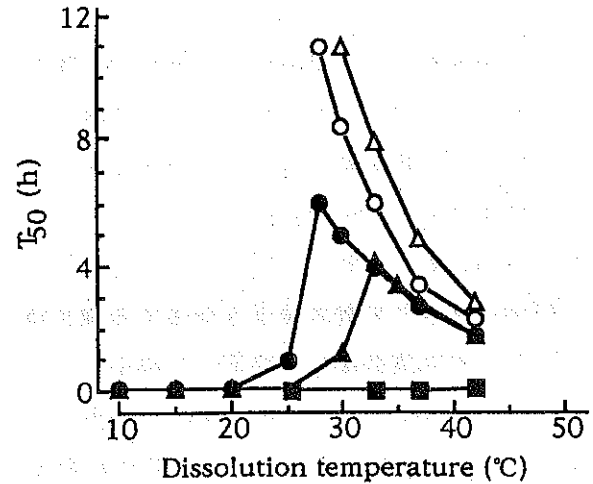


Fig.3 Relationship between the time for 50% lactose release, T50, in a 0.9% saline solution and dissolution temperature
Molar ratio of poly (EA/MMA/HEMA) :
○●, 12:6:4; ▲△, 9:9:4; □■, 6:12:4.
Type of latex : open symbols,
homogeneous : closed, composite.

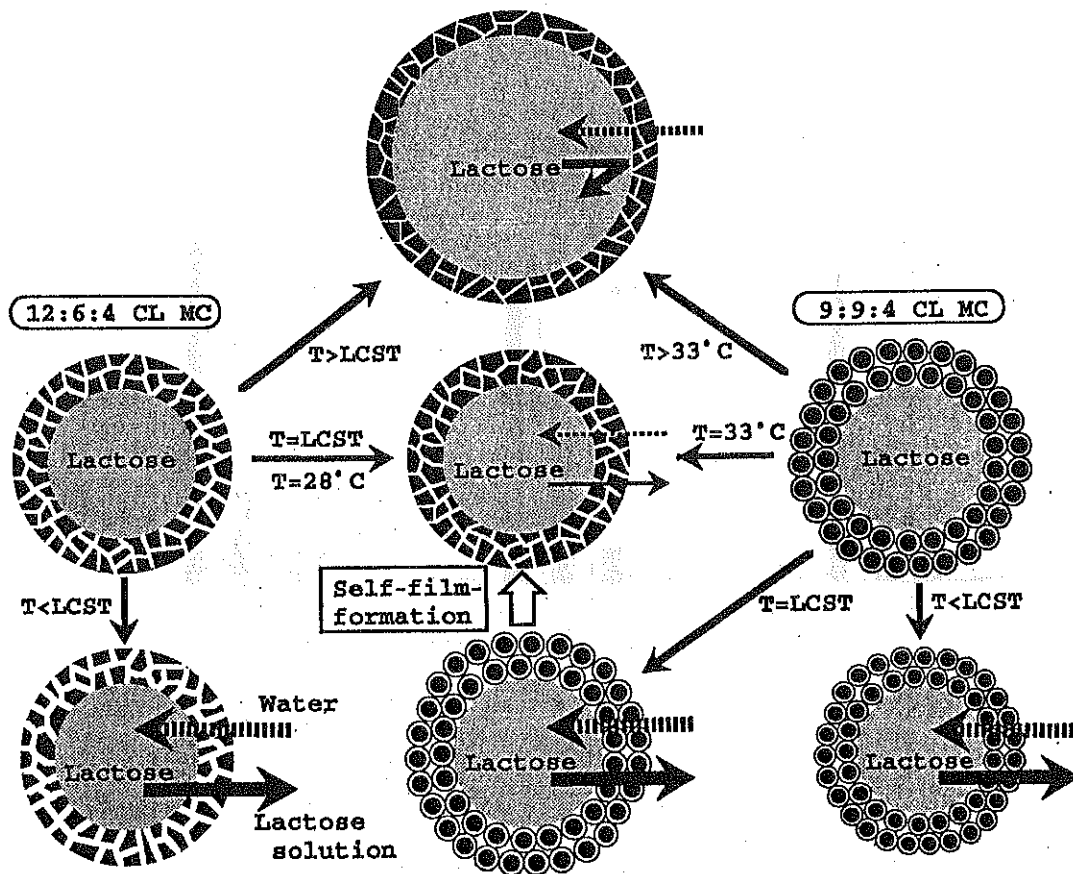


Fig.4 Schematic diagram of estimated release mechanisms on 12:6:4 and 9:9:4 composite latex microcapsules (CL MCs)

ラテックスのコア部分が変形可能でなければ、poly(NIPAAm)の収縮による成膜促進は困難であることを示している。12:6:4と9:9:4の場合、低温ではT50が小さく、これは水和したpoly(NIPAAm)シェルにより形成された水透過性チャンネルを通じて速やかに乳糖が放出されたためと考えられる。温度がLCSTに近づくとT50は急激に増加し、前者は28°C、後者は33°CでT50は最大になり、6-8時間にわたって見かけ上0次速度に従う乳糖の放出が認められた。これは、この温度でのpoly(NIPAAm)シェルのZipper効果による緻密なチャンネルの形成を示唆する。しかし、それらの温度以上になると、

浸透圧とコア高分子の軟化により膜が破裂し、T50は再び低下する傾向を示した。ここで開発したマイクロカプセルの特性を模式的にFig. 4に示す。

2. レシチン膜被覆による水中での粒子崩壊分散及び薬物溶出の制御

芯粒子に水溶性の乳糖を用い、大豆レシチン(SL)、コレステロール(CH)、ステアリン酸およびポリビニルピロリドン(PVP)の混合物を1:1エタノール-塩化メチレン混合溶媒に溶解してコーティングすることにより、高薬物含量の微粒子の溶出遅延時間、薬物溶出速度、粒子崩壊・分散性の制御が可能であった³⁾。これらの特性

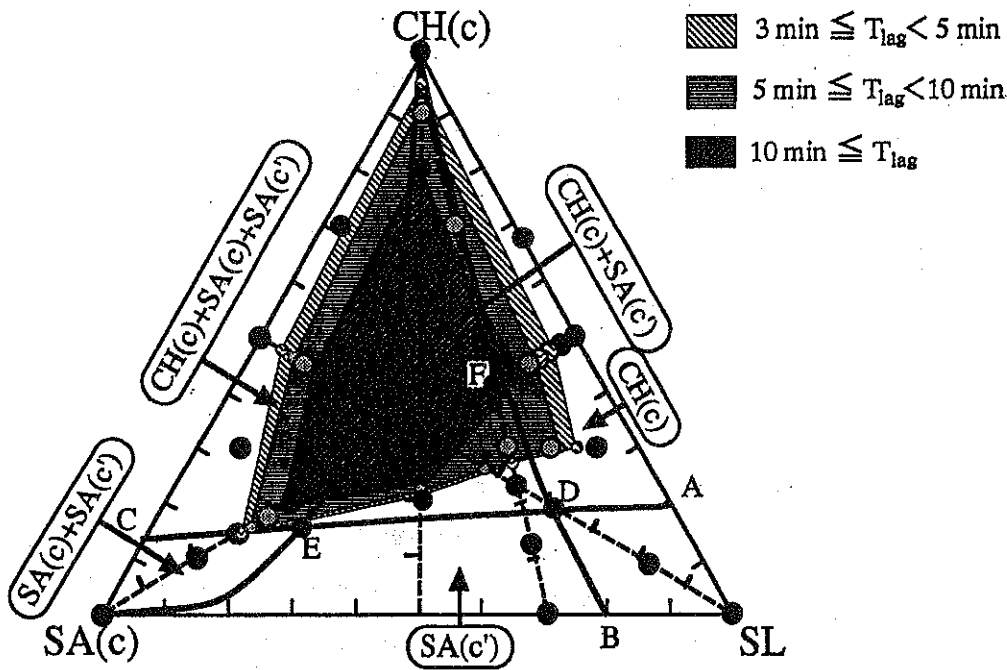


Fig. 5 Phase diagram for anhydrous SL-CH-SA system incorporating 42% PVP
 The weight ratio of SL, CH and SA(PVP, %) : A, 8.2:1.8:0;
 B, 4:0:1(42) ; C, 0:3:17(42) ; D, 4:1:1 ; E, 5:3:10(42) ; F, 5:5:2(42).
 Separation of crystalline phase(s) : zone SL-A-D-B, none : zone CH-A-D, CH : zone SA(c)-B-D-E, SA(c') : zone SA(c)-E-C, SA(c) and SA(c') : zone CH-C-E, CH, SA(c) and SA(c') : zone CH-D-E, CH and SA(c').
 Core material of microcapsules : 75-106 μ m lactose of 25g.
 Drug layered on cores : carbazochrome sodium sulfonate of 5g.
 Coating level : 200% against cores.
 Apparatus : spouted bed coater with a draft tube(NQ-GM-1, Fuji Paudal)

は水不溶性で両親媒性であるSLの水和・膨潤・分散特性をCH、SL、PVPによって制御することによって可能になったものである。さらに、SL:CH:SA(SL、CH、SA総量に対するPVPの添加量%) = 5:5:2(42%)の重量比を持つ膜剤を用いて調製したマイクロカプセルが、動脈内注入において組織障害が軽微である⁴⁾とともに、有効な腫瘍成長抑制効果を示した。また、この膜剤は、32-44 μ mの芯粒子に対してさえ、凝集粒子は10%以下であり、これはこの膜剤の微粒子コーティング剤としての優れた性質を示している。

本研究では、各成分の溶出制御効果を明らかにし、より広範な特性を探索するため、さきに報告した重量比SL:CH:SA:PVP=5:5:2:5を中心に、膜剤のSL-CH-SA組成を変化させて(PVPは42%で一定)相図を明らかにし、さらに種々の組成の膜を持つマイクロカプセルを調製して溶出特性の評価をおこなった。相図の推定は示差走査熱量分析、X線回析、偏光顕微鏡観察によった。また、溶出に関しては、溶出速度(C)が最大となる時間(T max、この時の溶出速度をC max)および遅延時間(T lag= $C \max / 2$ に達するまでの時間)を溶出挙動のパラメータとして求めた。T lagを相図に重ね合わせたものをFig.5に示す。図中、CHとSAが共に結晶として析出しているCH-D-Eの領域を中心とした組成を持つ3成分膜剤が強い溶出抑制能を持つことが分かる。単成分や二成分に近い組成では崩壊または溶出が著しく早く、溶出制御は困難であった。

今後の研究の見通し

ここでは、LCSTポリマーを用いた医薬品微粒子への機能性膜の構築を試みた。凝集傾向の低いラテックスの粒子表面にLCSTポリマーであるpoly(NIPAAm)のシェルを導入することに

よって、LCST以下の排気温度では操作中の粒子の静電気付着を低減できた。また、LCST近傍の温度ではpoly(NIPAAm)シェルの収縮がラテックス粒子の成膜を促進することによって、水溶性物質を長時間にわたって放出制御できるだけの低透過性膜を加熱によるキュアリングなどを行わなくても自動的に形成できることが分かった。一方、レシチンを主体とした混合系では、相図の全体像を明らかにし、溶出抑制能の高い領域を明確にすることができた。

マイクロカプセルと称する100 μ m以下の粒子はもっぱら相分離法や液中乾燥法など液相法で製造されてきた。コーティング法で製造された粒子は、それらの粒子径が1mm程度であるのが普通であったため、マイクロカプセルと称されることがなかった。我々が、50 μ m以下の製品粒子径を目標に約10年前に開始した医薬品微粒子のコーティング技術は、最近になってようやくマイクロカプセル化技術として認められるようになり、多品種少量生産が常である機能性粒子の製造法として実用化が検討されるようになってきた。医薬品に例を採れば、微粒子であれば錠剤や懸濁剤にする事が可能になり、従来にはない機能を持った製剤が生まれる可能性があるためであろう。

本研究ではもっぱら機能性膜剤の開発を行った。単純な機械的表面被覆法である気中懸濁法では無限の組み合わせの膜剤が適用でき、これはマイクロカプセルの機能化の可能性を大いに拡大するものであると思われる。しかし一方で、微粒子の流動化は粉体の付着凝集性が強く影響し、求められる機能が高度化するにつれ、材料のデリケートな物性を利用することになり、精密な操作条件設定を必要とする。すなわち、材料科学的にも機械工学的にも精密加工技術としての位置づけが必要であろう。

気中懸濁法を用いた本研究の今後の目標は、

- 1) 新しい機能を微粒子に付与することができる粒子構造の創生
 - 2) 微粒子の流動化操作を制御するための新規添加剤の開発
 - 3) 新規機能性膜剤の開発
 - 4) 無菌操作が可能な装置の開発である
- これらの研究を通して、気中懸濁法を機能性粉体の工業的製法として確立して行きたい。

引用文献

- 1) M. Heskins, J. E. Guillet, J. Macromol. Sci. Chem., A2 (8), 1441 (1968).
- 2) Y. H. Bae, T. Okano, S. W. Kim, Pharm. Res., 8, 531 (1991).
- 3) Y. Fukumori, H. Ichikawa, K. Jono, H. Tokumitsu, T. Shimizu, R. Kanamori, Y. Tsutsumi, K. Nakamura, K. Murata, A. Morimoto, M. Tsubakimoto, H. Nakatsuka, K. Minakuchi and Y. Onoyama. Chem. Pharm. Bull., 42, 2604 (1994).
- 4) 村田佳津子、日本癌治療学会誌、30、883 (1995).

発表論文

- 1) H. Ichikawa, S. Kaneko and Y. Fukumori, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 44(2), 383-391 (1996).
'Coating performance of aqueous composite lattices with N-isopropylacrylamide shell and thermosensitive permeation properties of their microcapsule membrane'
- 2) K. Jono, H. Ichikawa, Y. Fukumori, R. Kanamori, Y. Tsutsumi, K. Murata, A. Morimoto and K. Nakamura, Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 44(2), 392-398 (1996).
'Phase separation in microcapsule membranes composed of soybean lecithin, cholesterol, stearic acid and polyvinylpyrrolidone'
- 3) K. Jono, H. Ichikawa, Y. Fukumori, R. Kanamori, Y. Tsutsumi, K. Murata, A. Morimoto and K. Nakamura, in preparation.
'Dissolution and disintegration properties of microcapsules with membranes composed of soybean lecithin, cholesterol, stearic acid and polyvinylpyrrolidone'

粘土鉱物と消石灰との混合粉碎による トリカルシウムアルミネートの常温合成法の開発

Development of Mechanochemical Synthesis Method of Tri-calcium Aluminate
by Dry Grinding of a Mixture composed of Clay and Calcium Hydroxide

94113

代表研究者 東北大学素材工学研究所 教授 齋藤 文良 Fumio Saito

共同研究者 東北大学素材工学研究所 助教授 葛西 栄輝 Eiki Kasai

A method for synthesizing mechanochemically hydrated tri-calcium aluminate, $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, was investigated by applying room temperature grinding of a mixture composed of clay (kaolinite, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, and gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$) and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) using a planetary ball mill. The $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sample was mixed with kaolinite or gibbsite by about 2:1 in weight ratio. The mixture was subjected to room temperature grinding for various times in a planetary ball mill. The grinding of mixture enables us to produce $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by one hour grinding, despite of the fact that the free energy change of the reaction system is positive from room temperature to 373 K. No formation of $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is brought about by the grinding of the CaO-clay system within the scope of this experiment. The mechanochemical synthesis of $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ from the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -gibbsite system is attained within 30 minutes, which is much shorter than that for the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -kaolinite system. Because though the free energy change of the former system is still positive value, it is lower than that of the latter one. $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ synthesized mechanochemically is changed into anhydrate form, $3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$, at about 800 K, which is much lower by about 923 K than that in the current production process of Portland cement.

研究目的

トリカルシウムアルミネート(以下、単にTCAと略記する)は、セメントとして最も一般的なポルトランドセメントの構成成分の一つであり、それが水和反応により急速硬化し、コンクリートとしての初期の形態維持に大きく寄与する。通常、セメントの原料は、石灰石、粘土、酸化鉄が用いられ、これらを適宜な粒度に粉碎後、ロータリーキルンにより高温で長時間焼成す

る工程がある。この長時間焼成工程によって焼成体中にTCAが生成するが、TCAの単独製造に関する試みはない。

本研究の目的は、セメントの硬化成分であるTCAの水和物を、非加熱下で粘土鉱物と消石灰とからメカノケミカル合成する手法を開発することにある。この手法が確立できれば、粘土鉱物やカーバイド工業などで大量に排出される消石灰の有効利用にも関連し、また、セメント製造における高温焼成工程が省力化できる可能

性を持つ。さらに、セメント用特殊混和剤などの製造も可能となり、セメント製造プロセスの改善に及ぼす波及効果も大となるものと期待される。

概要

本研究で用いた原料は、カオリナイト-消石灰系と水酸化アルミニウム（ギブサイト型）-消石灰系の2種類であり、これらをそれぞれ小型遊星ボールミルにより室温にて乾式混合粉碎を行い、メカノケミカル的にTCA水和物を合成することを試みた。粉碎後、産物中の構成相の同定は、X線回析法により行い、TCA水和物が生成しているか否かを判定した。また、熱分析法により粉碎産物の加熱過程での重量変化等を測定し、TCA水和物の生成による熱的变化挙動を確認し、X線回析法による結果と対応させ、TCA水和物の生成の確認を行った。その他、粉碎産物の粒度分布・比表面積測定や電子顕微鏡による粉体表面の形態観察も行い、TCAのメカノケミカル合成過程における粉体特性の変化をも把握することにした。

1. TCA 水和物のメカノケミカル合成と無水物の生成

上記2種類の混合粉体をTCAの組成になるようにあらかじめ秤量し、それを乳鉢にて約10分均一になるように混合し、出発原料とした。同出発原料約3gを遊星ミルに挿入し、粉碎時間を15分から6時間まで変化させて室温にて乾式粉碎した。各粉碎時間後、粉碎産物をミルより全量回収して評価試験に供した。

実験の結果、カオリナイト-消石灰系では、2時間（120分）粉碎処理でTCA 6水和物（ $3\text{Ca-OAl}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）がメカノケミカル的に合成されることが判明した。また、水酸化アルミニウム-消石灰系では、30分粉碎処理で同6水和物が合

成可能であることを確認した。次に、熱力学データベースを基にして、出発物質からTCA6水和物が合成される場合のギブスの標準生成自由エネルギー変化（ ΔG° ）を求めると、次のようである。

カオリナイト-消石灰系：

$$\Delta G^\circ = 4.34 \text{ kcal/mol}$$

水酸化アルミニウム-消石灰系：

$$\Delta G^\circ = 0.50 \text{ kcal/mol}$$

ここで、極めて興味深いのは、 ΔG° が正（ >0 ）であることである。すなわち、 $\Delta G^\circ > 0$ では、いかなる反応も自然には起こり得ないことを意味するが、現実には合成反応が達成されている。この点に関しては、現段階では明確な説明はできないが、考えられることは、出発物質から一旦中間生成物を生成し、それを經由してTCA水和物が合成されるのではないかと考えている。この時、中間生成物が何であるかは現段階では不明であり、今後の検討課題としたい。なお、実際のメカノケミカル合成反応では、水酸化アルミニウム-消石灰系の方がカオリナイト-消石灰系よりも短時間で合成が達成されているのは、前者の方が ΔG° がゼロに近いからである。メカノケミカル的に合成されたTCA6水和物の熱分析結果によると、約800Kでほぼ無水化できる。この温度は、セメント製造における焼成工程での温度（約1700K）の約1/2以下となる。

2. 混合粉碎産物の見かけ密度の変化

粉碎の進行と共にメカノケミカル的にTCA6水和物が生成することが判明したが、この粉碎過程での粉体物性を測定すると、特に、粉碎産物の見かけ密度が、TCA6水和物の生成する粉碎時間より増加傾向を示す。すなわち、出発混合粉体の見かけ密度は、約 2.29 g/cm^3 であるが、TCA6水和物のそれは、 2.52 g/cm^3 であり、密度増加はTCA6水和物の生成を示唆し、X線回析

結果並びに熱分析結果と良好に一致する。

3. メカノケミカル合成 TCA 6水和物ならびに無水物の水硬特性

メカノケミカル合成 TCA 6水和物自身水硬特性を有し、(8-12)水和物へと変化する。この過水和反応は粉砕時間の増大と共に大となるが、過度の粉砕操作は過水和反応を阻害するように作用する。一方、温度約800Kで粉砕産物(メカノケミカル合成 TCA 6水和物含有)を無水化すると、その水和反応により TCA 6水和物ないしは同(8-12)水和物が生成し、水和後の硬化体硬度は粉砕時間と共に増大する。

今後の研究の見通し

本研究では、粘土鉱物と消石灰とのメカノケミカル反応により、TCA 6水和物を合成する手法の開発を試み、小型の遊星ミルにより合成が可能であることを示した。今後は、グラム単位

からキログラム単位へと処理量を増大する装置工学的検討を進める必要があり、その意味において中間規模ないしはより大型の粉砕機によるメカノケミカル合成の可能性について検討を進める必要があろう。また、これと並行して、TCA 6水和物の生成率の検定や、水和物ないしはその無水物を粉砕産物から分離精製する手法の開発も重要となろう。さらには、ギブスの標準生成自由エネルギー変化が正となる本反応系で、何故合成反応が進行するのかの理由について、熱力学的な側面からの明快な説明を行うことも重要な課題である。

発表論文

- 1) Mechanosynthesis of Tricalcium Aluminum Hydrate by Mixed Grinding, ISMANAM '95, in press, J. M. Filio, R. V. Perucho, F. Saito, M. Hanada and Y. Ito.

有機溶媒をメディアとする金属酸化物の ナノ結晶粉体の合成

Synthesis of nanocrystalline metal oxide powders in organic media

94114

代表研究者 近畿大学理工学部 助手 古 南 博 Hiroshi Kominami

Nano-sized microcrystalline titanium (IV) oxide (TiO_2) powders could be synthesized by a novel method, high-temperature hydrolysis of titanium (IV) alkoxide with water dissolved in organic solvent from a gas phase and subsequent hydrothermal crystallization in the medium, and effects of the amount of water charged into the system and reaction temperature and time on physical properties of the products were examined. At 200°C , TiO_2 nanocrystals in the anatase form having an average diameter of 7.1nm and a large surface area of $243\text{m}^2\text{g}^{-1}$ were obtained. They transformed to the rutile phase completely on calcination at 800°C and lost the surface area. The increase in the amount of water and the reaction temperature and time accelerated crystallization of TiO_2 nanocrystals, which resulted in the increase in the crystallite size and the decrease in the surface area of the TiO_2 powders. At a same time, transformation temperature of the rutile phase was raised and thermal stability of the TiO_2 was greatly increased; the TiO_2 powders synthesized at 300°C for 24h maintained a quite large surface area of $54\text{m}^2\text{g}^{-1}$ without transformation to the rutile form even after calcination at 900°C .

研究目的

超微粒子は、セラミックス、触媒、エレクトロニクス、磁性材料などの分野において関心が持たれている。超微粒子の範囲は、ミクロンおよびサブミクロンオーダーであるが、近年では、光学特性をはじめとするその特異的な物性のために、数十ナノメートル以下の粒子(ナノ粒子・結晶)が注目されている。ナノ結晶の合成法としてCVD法などの気相法が挙げられるが、生成速度が遅く、また、収率も悪いことが指摘されている。さらに、高温、高真空などの条件を必要とし、エネルギー的にも負担が大きい。一方、

沈殿法、ゾルゲル法や水熱法などに代表される液相法は、生成速度も早くかつ収率も高く、また、穏和な条件で操作が行われておりエネルギー的にも有利であるが、金属酸化物のナノ結晶の合成には不向きであるというのが一般的な考えである。沈殿法やゾルゲル法ではまずはじめに水酸化物が生成し、酸化物を得るためにはこれを焼成する必要がある。酸化物の結晶化の際に結晶成長が大きく進行するためにナノ結晶を得ることは難しい。水熱法は高温高圧の水(熱水)を媒体とする合成法であり、穏和な条件で金属酸化物が結晶化するという特徴がある。水熱法は本来、酸化物の結晶育成に広く用いられ

ており、これは熱水中で金属酸化物の溶解度が上昇することを利用して利用しているためである。このような性質のため、水熱法は金属酸化物のナノ結晶の合成に適してはいない。もし、溶解度を低下させることができれば、ナノ結晶を合成することができるかと期待される。

本研究では、水熱法の反応媒体である水の代わりに有機溶媒を用いて、水熱法では合成困難なナノ結晶を得ることを目的とした。具体的には、有機溶媒中の金属アルコキシドを高温高压下、有機溶媒に溶解した少量の水を用いて加水分解するとともにその媒体中で水熱結晶化させる手法を用いた。反応条件が、生成物の物性や焼成にともなう結晶成長および相転移挙動にどのような影響を与えるのかを詳細に検討し、金属酸化物ナノ結晶の生成やシンタリングの機構を追求し、また、有機溶媒をメディアとする金属酸化物ナノ結晶の合成に関する特徴を明らかにすることをめざした。

概要

所定量のチタンnブドキシド(モノマー)(以下、TNBとする)とトルエン70cm³をガラス容器に入れて、それをオートクレーブに仕込んだ。ガラス容器とオートクレーブの壁面の間に所定量の水を入れた。系内を窒素で置換した後、所定の温度まで昇温し、その温度で溶媒の自己発生圧下で反応させた。本研究で検討したすべての条件でアナタース型酸化チタンが生成した。このことから本反応中に2つのプロセスが進行していると考えられる。つまり、反応中に気化した少量の水が有機溶媒に溶解しTNBを加水分解するプロセスと、水を少量含む有機溶媒中でその加水分解生成物からアナタース型酸化チタンへの結晶化するプロセスである。

X線回折およびTEM観察から、得られた酸化チタンは十ナノメートル前後の単結晶、つま

りナノ結晶からなっていることが明らかとなった。水を少量含む有機溶媒に対する酸化チタンの溶解度が小さく、その媒体中における酸化チタンの結晶成長がかなり抑制されたためにナノ結晶のまま保持されたと考えられる。共存させる水の量を増やす、反応温度を高くする、反応時間を長くするほど結晶サイズが大きくなり、反応条件を選択することによりアナタース結晶の大きさを7.1~18nmの範囲で制御することができた。表面積は90~240m²g⁻¹の範囲で変化し、これは結晶の大きさから見積られる値とほぼ一致し、生成物が結晶の集合体であるというX線回折とTEMの結果と整合した。水熱法で酸化チタンナノ結晶を合成したという報告例があるが、酸化チタンの熱水に対する溶解度が大きいことため25nm以下のサイズの制御は困難であり、また、反応温度を下げると酸化チタンの結晶性が著しく低下してしまうという問題があった。本合成法では有機溶媒中への溶解度は低い、比較的高温(300°C)では結晶内脱水や結晶内水熱反応も期待でき、結晶を大きくさせないで結晶一つ一つの結晶化を進める(単結晶化)ことができるという特徴もある。

本合成法で得られた酸化チタンの特徴として、耐熱性が高い、つまり、焼成にともなう結晶成長や表面積の低下が小さいことが挙げられる。沈殿法やゾルゲル法で合成された水和酸化チタンはきわめて大きな(通常300m²g⁻¹以上)の表面積を示すが、これを500°C程度で焼成するとアナタース型酸化チタンが結晶化し、同時に表面積は大きく低下(50m²g⁻¹以下)してしまう。さらに700°C焼成程度でルチル型酸化チタンへの相転移が起こり、表面積はほとんどなくなる。これに対し、本合成法で得られた酸化チタンはすでにアナタース相が結晶化しているので500°C程度の焼成における結晶成長は小さく、いずれの試料も90m²g⁻¹以上の表面積を示した。結晶

子径の大きなものほど焼成にともなう結晶成長は小さくなり、また、これに対応して表面積の低下も小さくなった。ルチル型へ相転移する温度も結晶が大きいものほど高くなった。アルコキシドの加水分解で生成した無定型酸化チタンの内部や表面を覆っている水酸基の脱水が反応中に促進され、アナタースの結晶化が十分に進行したためであると考えられる。結晶の融合や相転移は結晶内部や表面上の欠陥から始まると考えられているが、合成時にこのような欠陥を減少させる効果、つまり、アニールのような効果があったと考えられる。さらには、結晶自身が幾何学的に安定な構造をとっていくことも考

えられる。最も結晶サイズの大きな試料(18nm、 $91\text{m}^2\text{g}^{-1}$)は、700°Cで焼成しても結晶は成長しなかった。さらに、900°C焼成後もアナタース相が単一相として安定に存在し、 $54\text{m}^2\text{g}^{-1}$ というきわめて高い表面積を維持して、きわめて耐熱性に優れていることがわかった。我々の知る限りでは、このような微細な結晶(または粒子)が900°C焼成後もアナタース相が安定に存在するという報告例はない。このように有機溶媒を反応のメディアとする合成法により、通常の合成法では得られない酸化チタンのナノ結晶を合成することができ、また、その物性制御も容易に行えることがわかった。

メカノフュージョン法を基礎とした 複合粉末焼結のためのクローズドシステムの開発

94115

代表研究者 宮城工業高等専門学校材料工学科 丹野 浩一 Koichi Tanno

概要

1. 研究の背景

申請者らはこれまでホソカワミクロン社で開発されたメカノフュージョン法を発展させ、真空中や各種ガス雰囲気中で複合化処理できる雰囲気変換型メカノフュージョン装置を開発した。同装置による真空雰囲気あるいはガス雰囲気中の実験結果と従来機による大気中の実験結果を比較したところ、真空中で複合化したものについては試料の酸素含量の低減だけではなく、被覆層の状態が均一化する効果がある重要な知見を得ている。

粉末焼結法になる新素材開発において残存酸素や組織の不均一は特性を劣化させる場合がある。その点から見れば雰囲気変換型メカノフュージョン装置をさらに発展させて、同一雰囲気の中で焼結までバッチタイプで連続的に焼結体を作成することは付加価値の高い新素材開発に寄与する効果が大であることがわかる。また、同法の実現はメカノフュージョン法のみならずメカニカルアロイングなどによる高純度焼結体の開発にも道を開くものと期待される。

今回は雰囲気変換型装置を発展させた複合化と成形の一貫型装置を作成し、その特性を解析する。またこれをさらに発展させて、焼結炉までも含めた一連のバッチ装置を基本設計するための基礎データを整理した。焼結体の特性試験についてはステンレス/ジルコニア系および

Fe/Cuで行い、被覆型の粒子複合化とメカニカルアロイングとしての2点から評価した。

2. 粉体複合特性の評価検討

新規に作成した、成形まで一体化した雰囲気変換型メカノフュージョン装置の粒子複合化の最適条件の検討と再現性の確認を行った。メカノフュージョン容器には、付加価値の高い粉末処理が求められることが予想されることから容器は小型にし内径150mmとした。その結果、内径200mmに比べ複合化が不安定で再現性も低いことがわかった。原因として容器内部の構造が考えられる。

例えば、今回の容器は直径150mmと小径であるのに対し、インナーピースやスクレーパの剛性を大きくするために支持部はそれほど縮小できず太くなっている。このため、内部容積に対するそれら指示部品の容積が総体的に大きくなって粉体の円滑な運動が妨げられ、インナーピースのクリアランスに粉体が安定して供給されないためと思われる。そのため、指示部の形状の改善を行うことにした。すなわち、インナーピースの指示中心を偏芯させることによって連続的に容器とのクリアランスを変化させる機構を採用した。またスムーズな粉末の流れをつくるため、粉末の流線軌跡の測定結果を基にスクレーパ形状を検討中である。

3. 粉体供給性能の評価検討

粉体貯層部は、予め粉体間の空気を除去する役目と最適粉体量を供給することから、少量ずつ粉末を分配するバスケットタイプにした。また、粉体供給部、メカノフュージョン部、成形部などの境界の真空弁の構造の改善が必要であることがわかった。特に粉体貯層部とメカノフュージョン部の境界には、微細粉末が付着するので2重Oリング構造を採用した。また、摩擦が大きくなり開閉しにくくなるので、稼動方法は回転方式とした。さらに、排気系への粉末の吸引防止策も必要である。排気速度の増加と吸引速度の低下を図るため、パイプ径を1インチから2インチ径に太くすることにした。

粉体の複合処理後、容器内全体を真空に保持したまま成形装置に抛送し、粉体供給性能と成形性能を検討した。その結果、予備実験通り粉体は良好に供給されることがわかった。

しかし、容器を供給塔の中で反転するとき、振動でインナーピース上に残された未複合粉が落下したり、容器内壁に固着した強い凝集粉は回収できないなどの問題があった。前者についてはストッパを設け改善したが、後者については装置上の本質的な内容も含んでおり、今後さらに改善していく計画である。なお、このことは初期の精密配合比を焼結部品の配合比まで維持する上で材料開発上重要な問題点である。

4. 成形性の評価検討

成形性良好な $\phi 30\text{mm}$ 、厚さ5mmの成形体を作製できた。密度は材料の種類によって変わるので単純に評価できないが、形状や表面性状は良好であった。ただし、圧粉圧が60MPa以上になると型抜き時のビブリの発生が見られた。潤滑剤をダイ壁に容易に塗布できるような構造への改善が必要である。ところで、成形試料を焼結して組織を観察したところ、しばしば筋状の

偏折が見られる。容器反転してダイスに粉末を供給する際に未複合の粉末が落下介在する事がわかった。これはストッパを用意した場合には軽減出来ることもわかった。工業化に対応できる焼結材料を作製するにはこの点をさらに改善する必要がある。また、凝集粒子のサイズにばらつきが見られるが、その点については、成形ダイスの上部に振盪フィルタを設けることでほぼ解決することができた。ダイスへの粉体供給量が固定できないことについては、所定量供給するための計量センサーを用意する必要がある。

5. 炉体性能試験

炉体はタングステンメッシュヒータで到達真空度は 10^{-4}Pa 、昇温は最速値で1273Kまで1.62Ksといずれも極めて良好であった。

6. 酸素濃度の調査

雰囲気調整効果を調べるため、今年は複合粉末の酸素量測定を行った。複合化処理中に粒子表面から著しいガス放出(水分子が主)がみられた。

Cu/Fe系を用いて複合粒子の酸素含有量をレコ社の赤外線吸収スペクトル分析にて行った。まず、真空中で複合化処理から成形まで行ったものの結果は、大気中0.364%、真空中0.246%であり1.18%ほど真空中の方が酸素含有量が少ないことがわかった。しかし、酸素含有量の値自体が高く、しかも思ったほど酸素含有量の差が開いていないのは、Feが水アトマイズ粉、Cuが電解粉であり出発原料自体が多く酸素含有量を含むためと考えられること、さらに成形後一旦大気中に取り出していること、その上試料作成から分析までの試料放置時間が長期であったことなどが考えられる。現在出発原料を調整したうえで検討することを進めている。なお、

この結果からみて本来本装置で開発が必要な酸素に対して活性な粉末、例えば次項に記すような試料についてはもっと明瞭な差異が生じることが予測される。またこのデータは複合化処理中に排気をしながら行ったものではなく、 5×10^{-3} Paに到達した後、排気バブルを閉じて運転した結果である。なお、現在複合化処理から焼結まで一貫した真空中でペレットの作成を行ったものについて分析依頼中である。

7. 完全なクローズドシステム装置の開発

本装置は元来活性な原料粉末を焼結体を得るまで同じ雰囲気の中で処理を行い、高純度の複合焼結材料を作製する目的から開始されたものである。そのため真空焼結炉を一体化させた装置を開発した。炉体はW線メッシュヒータとした。メカノフュージョン処理から成形部までは前記した構造とほぼ同じである。資料にはNi-Ti系を用いた。酸素分析結果を示す。

その結果をTable 1にまとめた。一貫して 7×10^{-4} Paの真空中で処理したものは4388ppmであった。また、アルゴン中で焼結したものは

3860ppm以上となってレンジオーバーになっており、またホットプレスしたものは2220ppmであった。

ホットプレスは成形後一時的に大気中に取り出した後でホットプレスしている。それにも関わらずとくに目立った差異は見られなかった。むしろメカノフュージョン処理条件の影響が大ききようで処理時間が180minの場合はいずれもレンジオーバーで測定不能であった。これはメカノフュージョン部のバルブのシール不完全によるものと考えられる。実際複合化処理部を排気後24時間放置した場合 10^{-2} Paまで低下することがわかった。バルブの改良により酸素含有量の改善が期待できる。

なお、D.Sの場合酸素含有量が大きくなっているが、この点については一部溶融し、試料の回りに沸騰したと見られる熔滴の飛散があったことから、反応焼結(50Ni-50Ti系)が生じたものと見られる。

今後組織などを観察しこの点を明らかにするとともに、さらにNi-Ti系について本装置の効果を確認する計画である。貴財団からの研究助

Table 1 酸素含有量の測定結果

雰囲気	メカノ処理	焼結条件	酸素量
真空中	1000rpm/ 60min	D.S 800°C 90min	4388ppm
真空中	1000rpm/ 60min	HP 850°C 120min	1892ppm
真空中	1000rpm/ 60min	HP1000°C 90min	2220ppm
真空中	1000rpm/ 90min	HP1000°C 300min	2228ppm
真空中	1000rpm/180min	HP1000°C 180min	3021ppm以上R.O
真空中	1000rpm/180min	HP1200°C 90min	3021ppm以上R.O
真空中	1000rpm/180min	HP 900°C 300min	3021ppm以上R.O
真空中	1000rpm/180min	HP1000°C 90min	3021ppm以上R.O
真空中	1000rpm/180min	HP1000°C 180min	3021ppm以上R.O
Ar 中	1000rpm/180min	HP1000°C 90min	3021ppm以上R.O

*表中HPは成形後一旦大気中取り出し後マルチパーパスホットプレスで焼結処理

*R.Oはレンジオーバーで測定不能

*D.Sは複合化処理から焼結まですべて真空中で行った場合である

成に感謝し、試作装置の開発状況報告とNi-Ti系の実験を通し、その装置の効果に関わる途中経過を報告するものです。

高温下における石炭中に含まれる 無機成分の水冷壁面上への付着挙動

Ash deposition behavior on the water-cooled wall under a high temperature gasification condition

94117

代表研究者 中部大学工学部工業化学科 助教授 二宮善彦 Yoshihiko Ninomiya

There is little information concerning adhesive force of entrained ash/slag and deposit mechanism under high temperature and reducing condition. There is a need to develop quantitative relationships between the characteristics of the entrained ash and the physical properties of ash depositions that influence deposit growth and strength development under reducing conditions with alkali metal sulfide vapor. Also, data from bench-scale, pilot-scale, and full-scale entrained-bed gasification units will be needed for verification of mechanistic models in near future. Once verification is complete, the predictive models will be available for simulation of practical systems in order to determine operating conditions which will minimize deposition problems, maximize efficiency, and reduce emissions.

The deposition between ash/slag particles and water-cooled wall, and the powder-ash/sintered-ash/slag growth mechanism on the surface were observed under gasification conditions. Dry sphere particles were observed at the initial deposit layer of Taiheiyo ash experiment. On the other hand, in adding Na₂-SO₄ coating formed on the surfaces of entrained ash particles as a result of the condensation on surfaces of deposited ash particles were observed. The initial layers were provided fluxing materials that caused large particles to melt. In gasifier reacting coals that contain high levels of alkali and sulfur, high temperature fouling was found to be a significant problem.

研究目的

気流層型石炭高温ガス化などの高温反応装置において、石炭中に含まれる灰分の高温挙動は装置構造や性能、運転条件を決定する重要な影響因子となっている。石炭中に含まれる鉱物質は、反応によって有機質から分離して灰粒子となる。操業温度が高い場合には、その一部が溶融して粘着性をもった粒子や溶融粒子に変化し、

さらに低沸点成分が揮発して蒸気になる。これらの粒子や蒸気は、装置内の下流部に移動し、その一部が熱交換器やガス出口管などの壁に付着し、熱交換率を低下させたり、金属管や断熱材を腐食させたりするトラブルを発生させる。また、灰粒子が一旦付着すると、壁表面の温度が上昇し、加速度的に灰が堆積しやすくなり、送入するガスの流れが阻害されたり、時には供給孔が閉塞され炉の操業が不可能となる場合も

ある。特に近年、石炭利用プロセスの高効率化が指向され、加圧高温場の反応条件となるため灰粒子濃度が高くなり、灰付着、堆積のトラブルが発生しやすくなっている。

灰の生成過程から付着現象に関する研究は、欧米を中心に1990年代に入って急増した。日本では関心が低く研究は少なかったが、PFBC、IGCCなどの新しいプロセスで灰に関与したトラブルが明らかになるにつれ、灰の溶融、付着に関する研究の必要性が認識されつつある。エネルギー政策から多炭種対応を迫られている我が国にとって、石炭灰の溶融、付着・成長過程の解明とその制御は、プロセスを安定して運転するうえにおいて不可欠な要素技術である。

そこで本研究では、チャー粒子、石炭灰粒子を、一旦高温のガス化雰囲気中に晒して表面を溶融させた後、水冷壁に衝突させ、壁上に堆積する付着物の挙動を観察する実験を行った。水冷壁面への堆積は、剝離しやすい粉状球形粒子が第一層(水冷壁に接している粒子層)、次いでおこし状の粒子、そして上部には溶融粒子の順となるが、粉状球形粒子の生成に及ぼすアルカリ蒸気濃度、硫黄濃度などのガスの影響を検討するのが本研究の目的である。

概要

気流層型石炭高温ガス化などの高温反応装置において、石炭中に含まれる灰分の高温挙動は装置構造や性能、運転条件を決定する重要な影響因子となっている。石炭中に含まれる鉱物質は、反応によって有機質から分離して灰粒子となる。操業温度が高い場合には、その一部が溶融して粘着性をもった粒子や溶融粒子に変化し、さらに低沸点成分が揮発して蒸気になる。これらの粒子や蒸気は、装置内の下流部に移動し、その一部が熱交換器やガス出口管などの壁に付着し、熱交換率を低下させたり、金属管や断熱

材を腐食させたりするトラブルを発生させる。また、灰粒子が一旦付着すると、壁表面の温度が上昇し、加速度的に灰が堆積しやすくなり、送入するガスの流れが阻害されたり、時には供給孔が閉塞され炉の操業が不可能となる場合もある。特に近年、石炭利用プロセスの高効率化が指向され、加圧高温場の反応条件となるため灰粒子濃度が高くなり、灰付着、堆積のトラブルが発生しやすくなっている。

灰の生成過程から付着現象に関する研究は、欧米を中心に1990年代に入って急増した。日本では関心が低く研究は少なかったが、PFBC、IGCCなどの新しいプロセスで灰に関与したトラブルが明らかになるにつれ、灰の溶融、付着に関する研究の必要性が認識されつつある。エネルギー政策から多炭種対応を迫られている我が国にとって、石炭灰の溶融、付着・成長過程の解明とその制御は、プロセスを安定して運転するうえにおいて不可欠な要素技術である。

そこで本研究では、チャー粒子、石炭灰粒子を、一旦高温のガス化雰囲気中に晒して表面を溶融させた後、水冷壁に衝突させ、壁上に堆積する付着物の挙動を観察する実験を行った。水冷壁面への堆積は、剝離しやすい粉状球形粒子が第一層(水冷壁に接している粒子層)、次いでおこし状の粒子、そして上部には溶融粒子の順となるが、粉状球形粒子の生成に及ぼすアルカリ蒸気濃度、硫黄濃度などのガスの影響について検討を行った。

本実験では、上部電気炉温度を1500°C、下部電気炉温度を1000°Cに設定した炉内に、チャーを添加した灰試料、原炭灰、ナトリウム分及び硫黄分を添加した灰試料を供給し下部電気炉内に設置した水冷壁に衝突させ、水冷壁に付着した粒子を捕集し、SEM観察及びEDX分析を行った。この結果、以下の知見を得た。

- (1) 石炭の高温ガス化過程においてチャーに含

まれる鉱物は、石炭粒子内で熔融後、0.5～1 μ mの球形粒子になり、周囲の20～100 μ m粒子表面に付着することが確認された。

(2) シュウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウムを添加してNaガス濃度及びS濃度を高くした実験から、Naガスは熔融灰粒子表面に取

り込まれ、粒子表面のナトリウム含有率は、太平洋炭灰の場合に3～8%、大同炭灰の場合には約5%となった。さらにSが含まれると粒子同士の焼結が進行し、粒子表面に無数の付着粒子が生成し、付着性が強くなると考えられた。

水酸アパタイトウィスカーの作製と評価

Preparation and Evaluation of Hydroxyapatite Whiskers

94118

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

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

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

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

研究目的

本研究では水酸アパタイトの針状結晶、あるいはウィスカーを水熱法により合成し、それらの特性評価を行うことを目的とする。

水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: HApと略称) は骨や歯などを構成する主な鉱物であり、人工骨や人工歯根、あるいは経皮端子などの生体材料として注目されている。これらの応用を考える場合、HApは生体親和性に優れていることが最大の長所である。したがってこの水酸アパタイトを針状結晶あるいはウィスカーとすることができれば生体に親和性のあるウィスカーとしてきわめて意義のある材料になると考えら

れる。

現在、無機繊維やウィスカーの必要性が著しく高まっている。特にプラスチック、金属あるいはセラミックスと繊維やウィスカーとの複合体は強靱性材料として注目されるからである。この目的のため、はじめに利用されたのは天然鉱物であるアスベストであった。しかしながら、近年アスベストの発ガン性および生体毒性が認識されるとともに、その使用やはては研究まで著しく制限されることになった。このためアスベストの代替品の開発が火急のテーマになっており、これまでガラス繊維や金属繊維に加えて SiC, カーボン, Si_3N_4 , AlN, TiB_2 チタン酸カリ、 Al_2O_3 , MgO, ZnO, $\text{ZrO}_2\text{:Y}$, ムライト、硫酸

マグネシウム水和物、ホウ酸塩など多くの無機繊維あるいはウィスカーが作製されている^{1,2)}。ウィスカーについては、その形状に対してStanton-Pottの制限があるといわれている^{3,4)}。これは0.25 μm より細く、8 μm より長いウィスカーは危険性が高いというものである。しかしながら、生体毒性に関してはウィスカーの形状ばかりでなく、その化学成分についても考慮する必要がある。前述した既存のウィスカーはその成分がTi, Zr, Mg, Si, C, Al, Y, K, Bなどであり、生体に対して不活性(Bioinert)ではあっても生体親和性(Biocompatible)であるとはいえないものが多い。すなわち、生体となじむ、生体親和性のあるウィスカーというものはこれまでほとんど検討されたことがなかった。

一方、HApはその成分もCa, PO₄, OHで安全であり、生体と親和性を持ち、かつ体液に容易に溶解するので、前述のような生体毒性を持ち得ないと考えられる。すなわちHApウィスカーは生体親和性を持つ極めて安全性の高いウィスカーであるといえよう。

我々は最近HApウィスカーが水熱法により合成できることを見出したところであるのでこれを発展させることを目的とする。

概要

水酸アパタイトCa₁₀(PO₄)₆(OH)₂は歯や骨の主な構成鉱物であり、生体親和性に優れていることは良く知られている。そこで水酸アパタイトのウィスカーを作ろうという試みもMortierら⁵⁾、木下ら⁷⁾、およびChristiansenとRiman⁸⁾らによってなされている。しかしながら、それらの生成物は結晶性の良いウィスカーでなかったり、不純物相を含んだり、均一な形状や組成を持たなかったりしていた。我々の研究グループはこれまで水熱合成法を利用して、組成・形状の均一な水酸アパタイト微細結晶⁹⁾、あるいは

水酸アパタイト針状結晶¹⁰⁾の作製にも成功していたが、最近ウィスカーもできるようになった¹¹⁻¹³⁾。

得られるウィスカーは長さ $\approx 20\mu\text{m}$ 、太さ $1\mu\text{m}$ 程度、アスペクト比 ≈ 30 のものが多く、作製条件によりこれより小さくすることも、また50 μm 程度に延ばすことも可能である。作製プロセスは種々あるが、要点は(1)カルシウム錯体の溶液を、(2)水熱条件下で分解させ、(3)リン酸と反応させて、(4)アパタイト結晶として成長させることである。一例として、Ca(OH)₂水溶液にクエン酸を加えて均一透明な溶液とし、それにリン酸溶液を加えてオートクレーブ中に充填し、160 $^{\circ}\text{C}$ ~200 $^{\circ}\text{C}$ の温度で所定時間加熱する。この際、圧力は溶液の飽和水蒸気圧となり200 $^{\circ}\text{C}$ では2MPa程度となる。Ca溶液とリン酸溶液の代わりにCa₃(PO₄)₂、アパタイトなどを水に分散させたスラリー、あるいはクエン酸の代わりに乳酸やリンゴ酸、あるいはEDTAなど他の錯形成剤を用いることもできる。いずれの場合もCa含量、Ca/P比、溶液のpH、温度、時間などの因子を最適化する必要がある、低温や高Caの条件下ではHApウィスカーの替わりにモネタイト(CaHPO₄)の結晶が析出しやすい。

得られたHApウィスカーは化学分析および熱分析によってCa/P ≈ 1.63 とわずかにCa欠損型であり、また微量の炭酸根を含むことが赤外吸収スペクトルから解る。生体骨は通常数%の炭酸根を含むが、水熱法では炭酸根を添加することもできるので、この点も生体親和性にとって好ましいことになろう。

透過顕微鏡観察および電子線回折によって、得られたウィスカーがc軸方向に延びた単結晶状であることが確認され、形状のみならず構造的にも単結晶のウィスカーであることが明らかとなった。またX線回折図形から、生成物が単一相のHApであることがわかる。格子定数はa=

9.424±0.002Å, c=6.879±0.004Åであった。水熱合成のままのHApウィスカーはいつもCa欠損型であるが、これをCaCO₃の粉末と共に600°C以上に加熱するとCaがドーパされCa/P=1.67と化学量論組成のHApウィスカーとなり、高温に加熱しても分解を起こさなくなる¹³⁾。

今後の研究の見通し

前述したようにウィスカーは、一般にプラスチック、ガラス、金属およびセラミックスなどと複合して靱性を向上させる分散剤として重要であり、多くの用途が期待されている。HApウィスカーは生体親和性のあるウィスカーの可能性があるので、その複合体は生体材料へも応用できるかもしれない、その方向の検討が期待される。

またHApウィスカーはタンパク質や酵素の吸着剤として独自の用途が考えられる。高速液体クロマトグラフィーのカラム充填剤として検討した結果、塩基性タンパク質のみならず酸性タンパク質の分離特性も優れていることがわかった¹⁴⁾。これはC軸方向に伸びた単結晶状ウィスカーの異方性を利用したものである。

さらにHApウィスカーの形状や熱化学的特性を活かしたパッキング材やコーキング材、あるいは多くの生体・有機・無機物質の保持材や吸着材、さらにはフィルターなどとして、その用途は非常に大きいことが期待される。

最近、炭酸含有HAp単結晶の引張強度(87.2±27.8MPa)が測定された¹⁵⁾ので機械的応用に対してある程度の予想がつくようになった。また、一般に水酸アパタイトと呼称されている物質や材料は、その作製法や処理法によって、さまざまな組成と結晶構造、あるいはその集合組織を有しているが、CaやPなど陽イオン種以外のH₂OやCO₂などの含量やその存在状態が正しく認識されていないために、それらの物性や諸

特性においても著しい不一致や混乱が生じていることが指摘できるようになってきた¹⁶⁾。今後、これらの理解や正しい認識に基づいて正当な用途開発や、生体への適合性の検討がなされることを希望している。特に生体や環境との適合性は明白な証明が困難であるために、あるいは困難であるにもかかわらず、一度何らかの判断がなされるとそれが独り歩きしがちであるからである。

さらにHApウィスカーを分散させたHApセラミックス¹⁷⁾や他の複合体も興味ある材料である。

発表論文

1. ニューセラミックス(ウィスカー特集号), 3 [5] (1990)
2. セラミックス(繊維状セラミックス), 24 [4] (1989)
3. M. F. Stanton, M. Layard, A. Tegerin, F. Miller, M. May, E. Morgan, and S. Smith, *J. Natl. Cancer Inst.*, **67**, 965-75 (1981)
4. F. Pott, Staub-Reinh, *Luft*, **38**, 486-90 (1978)
5. 例えば青木秀希, *Science and Medical Applications of Hydroxyapatite*, 日本アパタイト研究会 (1991)
6. A. Mortier, J. Lemaitre, L. Rodrique, and P. Rouxhet, *J. Solid State Chem.*, **78**, 215-19 (1989)
7. 木下真喜雄, 岸岡昭, 林英子, 板谷清司, *Gypsum & Lime (石膏と石灰)*, **219**, 23-31 (1989)
8. N. Christiansen and R. E. Riman, *Proc. 5th Scandinavian Symp. Mater. Sci.*, 209-20 (1989)
9. 井奥洪二, 吉村昌弘, 宗宮重行, *日本化学会誌*, 1988年9月号, 1565-70
10. 吉村昌弘, 須田洋幸, 岡本健吾, 井奥洪二, *日本化学会誌*, 1991年10月号, 3101-06
11. M. Yoshimura, H. Suda, K. Okamoto, and K. Ioku, *J. Mater. Sci.*, **29**, 3399-3402 (1994)
12. 浅岡伸之, 須田洋幸, 吉村昌弘, *日本化学会誌*, No.1, 25-29 (1995)
13. Wojciech Suchanek, Hiroyuki Suda, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, and Masahiro Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **10** [3] 521-529 (1995)
14. 吉村昌弘ら, 日本化学会第66秋季年会, 1993. 9. 27-

30 (西宮)

15. 寺岡 啓、伊藤敦夫、渡辺悦子、堤 貞夫、第31回セラミックス基礎科学討論会、1993. 1. 28-29 (仙台) 要旨集 p.176
16. Hiroyuki Suda, Masatomo Yashima, Masato Kakihana, and Masahiro Yoshimura, *J. Phys., Chem.*, 99 [4] 6752-6754 (1995)
17. Wojciech Suchanek, Masatomo Yashima, Masato Kakihama, and Masahiro Yoshimura, *Biomaterials* 17, 1715-1723 (1996)

マグネシア微粉末を含む不均一アルコキシド溶液からの MgAl₂O₄スピネル粉末の合成とその性質

Preparation and Characterization of MgAl₂O₄ Spinel from
Heterogeneous Alkoxide Solution Containing Fine MgO Powders

94120

代表研究者 京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科 助手 塩野 剛司 Takeshi Shiono

共同研究者 京都工芸繊維大学工芸学部物質工学科 助教授 岡本 泰則 Yasunori Okamoto

MgAl₂O₄ spinel ceramics is technologically interesting for refractory and constructional application at elevated temperatures because of high-melting point, resistance to chemical attack and potential strength. However, the polycrystalline spinel ceramics with high-purity is difficult to sinter into dense compact by the conventional solid-state reaction technique. For the improvement of its sinterability, advanced techniques such as sol-gel freeze-drying and so on have been applied to the preparation of spinel powders.

In order to prepare stoichiometric spinel powders with good sinterability and clarify the formation mechanism from spinel precursors to the crystal, the precursors were synthesized from heterogeneous alkoxide solution containing fine MgO powders. The obtained precursors and calcined powders were characterized by X-ray diffraction analysis, thermal analysis and SEM observation. The amount of H₂O added during synthesizing precursors were found to have a great effect on the characteristics of the precursors and calcined powders. Sintering temperature of 1400°C was enough to obtain dense polycrystalline spinel. The polycrystalline spinel have good resistance to deformation at high temperatures.

研究目的

MgAl₂O₄スピネルは2000°C以上の高融点を有し、熱的・化学的にも安定であるので、高温用材料として期待され、また、透光性セラミックスとしても注目されている。しかし、高純度で緻密な焼結体の諸特性、特に高温変形挙動を含む力学的特性については国内外を問わずその報告例は少ない。これは、従来の酸化物や炭酸塩を用いた固相反応法では、高純度で高密度なスピネル焼結体を得ることが困難であるため、

現在でもゾルーゲル法、共沈法、凍結乾燥法などの方法によるスピネル微粉末の合成に関する研究が盛んに行われている。しかし、これらの方法で作製された粉末を用いても、緻密な焼結体を作製するためには、1600°C以上の焼成温度を必要としたり、ホットプレスや熱間等圧プレスが用いられている場合が多く、言い換えれば、スピネル焼結体は高温度でもイオンの拡散が起こり難しく、耐クリープ性の優れた高温構造用材料となりうる可能性を有している。

本研究では、アルミニウムアルコキシドと高

純度MgO超微粉末を出発原料とした不均一アルコキシド溶液からスピネル前駆体の合成を試み、高純度で単一相からなるスピネル微粉末の作製を目的とすると共に、その前駆体からのスピネル相への生成機構についても研究を進める。さらに得られたスピネル粉末を用いて緻密な焼結体の作製を試み、その焼結体の室温、高温での力学的特性および変形挙動を明らかにすることを目的とする。

概要

【実験方法】

Fig.1にスピネル前駆体の合成プロセスを示す。出発原料として、アルミニウムイソプロポキシドおよび高純度MgOを用いた。アルミニウムイソプロポキシドをイソプロパノールに溶解し、Al/Mg=2となるようにMgOを添加・混合後、H₂OをMgOに対して4~40となるように加え、撈拌を続けながらゲル化を行った。得られた前駆体の熱的挙動をDTA, TGAで調べると共に、種々の温度で仮焼した粉末をX線回折分析し、スピネル相の生成機構を調べた。

スピネル粉末を20MPaの圧力で金型成形後、

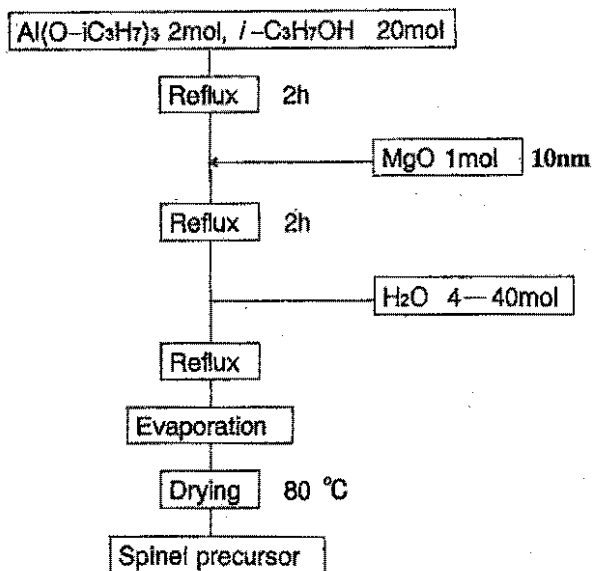


Fig.1 Procedure of synthesizing spinel precursors

CIPで350MPaまで加圧し、成形体を作製した。焼成は昇温速度5°C/minで、所定の焼成温度で3時間保持することによって行った。得られた焼結体をX線回折分析による結晶相の同定、アルキメデス法による密度測定、機械的特性の評価を行うと共に、四点曲げによる定負荷試験を行い、高温でのスピネル焼結体の変形挙動を調べた。

【結果および考察】

MgO微粉末を含む不均一アルコキシド溶液の加水分解およびゲル化の反応を促進させるために水分を加えると、急速に脱アルコール反応が起こり、溶液は数分で流動性を失った。さらに、水分を添加することによって、溶液は白色のスラリー状となり、長時間放置しても分離せずたいへん安定であった。Fig.2に水分添加量を変えて合成したスピネル前駆体をX線回折分析した結果を示す。水分添加量が少ないときには、出発原料であるMgOが前駆体中に残存するが、水分添加量の増加と共にMgOの回折ピークは小さくなり、それに代わりマグネシウムとアル

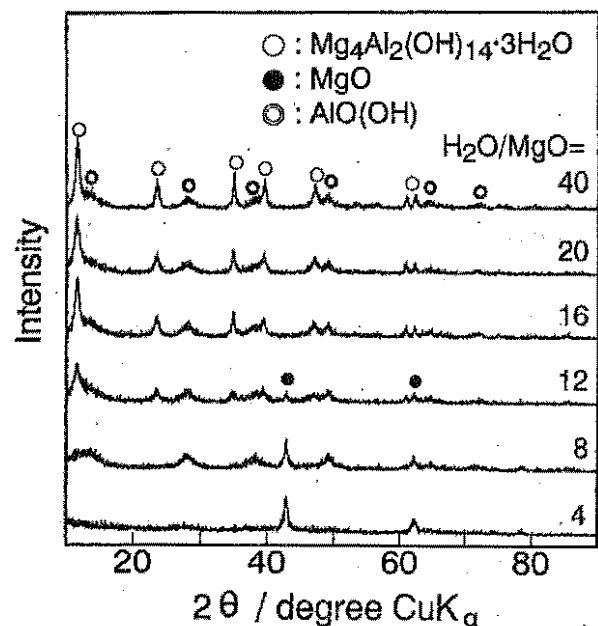


Fig.2 X-ray diffraction patterns of spinel precursors synthesized with different amount of H₂O.

ミニウムからなる複合水酸化物($\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)が生成し、増加していることが分かる。特に $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO} \geq 20$ では MgO は完全に消失し、前駆体は $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 複合水酸化物とベーマイト($\text{AlO}(\text{OH})$)のみから構成されることが分かった。この前駆体を 80°C の恒温相で十分乾燥させた後、熱分析をした結果、水分添加量の多い場合には約 185°C 、 230°C 、 390°C の付近に吸熱ピークが認められ、これらは複合水酸化物の結晶水および OH 基の熱分解によるものと同定できた。また、水分添加量の少ない場合には、未反応のアルコキシドによる大きな発熱ピークが 220°C あたりで認められた。

これらの前駆体を種々の温度で熱処理し、スピネル相の生成過程を X 線回折分析で調べた結果を Fig. 3, 4 に示す。Fig. 3, 4 はそれぞれ水分添加量の少ない場合 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MgO} = 8$) と多い場合 ($\text{H}_2\text{O}/\text{MgO} = 20$) である。図中にはスピネルに

起因するピークおよび特に重要と思われるピークをマークした。 $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO} = 8$ の場合、出発原料である MgO は、 1000°C あたりまで大きな変化は認められず、それ以上の熱処理温度でピークが小さくなってきていることが分かる。また $\text{AlO}(\text{OH})$ について、 400°C でその分解はほぼ終了し、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成したと判断できる。この $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と出発原料である MgO とが 800°C 付近から反応し始め、スピネル相が生成したと考えられる。一方、水分添加量の多い場合には、 400°C の仮焼で MgO に起因するブロードなピークが認められる。この MgO は $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 複合水酸化物の分解によって生成した微細な結晶からなっているものと推察でき、ベーマイトの分解によって生じた $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と反応し、 500°C 付近からスピネルを生成しているものと考えられる。つまり水分添加量の違いによって、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と反応する MgO が異なり、スピネル

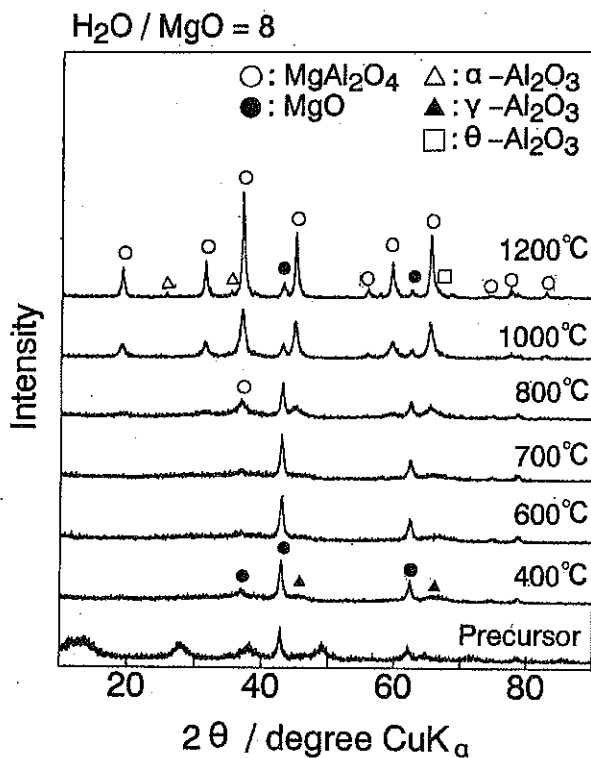


Fig. 3 Effect of calcining temperature on crystalline phases on powders synthesized with $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO} = 8$.

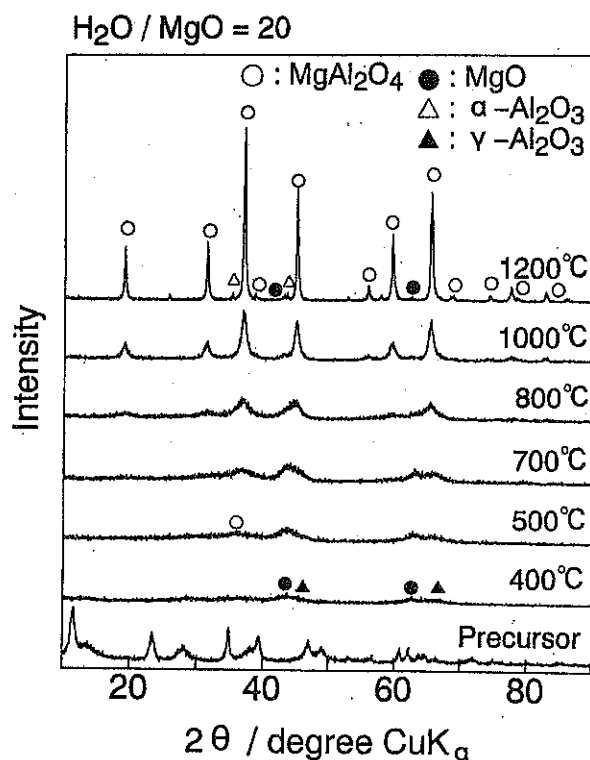


Fig. 4 Effect of calcining temperature on crystalline phases on powders synthesized with $\text{H}_2\text{O}/\text{MgO} = 20$.

の生成温度にも大きな影響を与えているものと考えられる。

このように不均一相から合成したスピネル粉末の焼結特性を調べるために、前駆体を種々の温度で仮焼し、得られた粉末を用いて焼結体を作製した。その結果、1000°Cの仮焼粉末を用いた場合、焼成温度が1400°Cですでに相対密度99.2%とほぼ理論密度に達することが分かった。1400°Cという焼成温度は今までに報告されている温度と比べ大変低く、今回作製されたスピネル粉末が焼結特性に優れていることが分かった。また、得られた焼結体の機械的特性はホットプレス法によって作製されたスピネル焼結体とほぼ同程度であり、普通焼成でも緻密で機械的特性の優れた焼結体を作製できた。

平均粒子径1.7 μ mの焼結体を用いて定負荷実験を行った結果、応力指数は低応力域で $n \approx 1$ と主に変形がイオンの拡散によって律速され、転位の移動による寄与が少ないことが分かった。これらの結果を単結晶スピネルの自己拡散係数と比較すると、多結晶体スピネルの変形が酸素の格子拡散で律速されていることが明らかとなった。今回作製したスピネル焼結体の歪速度を同じ条件での Al_2O_3 と比較すると、十倍以上小さく耐クリープ特性の優れた材料であることが示唆された。

今後の研究の見通し

今までの研究で高純度で緻密なスピネル焼結

体を作製出来るようになった。今後はこれらのスピネル焼結体を使って、高温での強度、破壊靱性などの機械的特性を明らかにしていくと共に、固溶量や組織を制御した焼結体の作製を試み、その変形挙動についても考察を進め、耐クリープ特性の優れた材料としてのスピネル焼結体の可能性を検討していく。

発表論文

研究論文

1. T. Shiono, K. Miyamoto, T. Nishida : Synthesis and Formation Mechanism of Spinel from Heterogeneous Alkoxide Solution, 2, 61-62 (1996).
2. T. Shiono, K. Miyamoto, T. Nishida : Synthesis of Spinel Precursors from Heterogeneous Alkoxide Solution with Fine MgO Powders. (投稿予定)

口頭発表

1. 塩野剛司、宮本佳津代、西田俊彦：不均一アルコキシド溶液からのスピネルの合成と生成機構、第39回日本学術会議材料研究連合講演会前副集、pp.227-28 (1995).
2. 塩野剛司、石富裕之、岡本泰則、西田俊彦：高純度 $MgAl_2O_4$ スピネル焼結体の高温変形機構、日本セラミックス協会第8回年秋季シンポジウム講演予稿集、p.78 (1995).

粉粒体における異径粒子の分離現象 の分子動力学法による研究

Molecular Dynamics study of segregation by shaking
in cohesionless granular materials

94121

代表研究者 横浜市立大学理学部 教授 大月 俊也 Toshiya Ohtsuki

A Molecular Dynamics technique is used to investigate segregation in vibrating beds of cohesionless granular materials. Granular particles are modeled by inelastic hard discs. Temporal-evolution of the height h of one tagged particle immersed in a set of monodisperse particles is measured under two different boundary conditions of side walls. In the case of periodic boundaries, h depends mainly on particle size R and is almost independent of system width L . Here the system exhibits discrete particle-like nature. In the case of solid boundaries, on the contrary, h is approximately scaled as a function of R/L and surrounding particles behave like a fluid-like continuum. It becomes evident that at least two different mechanisms exist for segregation in granular materials.

研究目的

最近、粉粒体の数値シミュレーションによる研究が物理学においても粉体工学においても注目を集めている。様々な工学プロセスで取り扱われる固体は多くの場合粉粒体であり、自然界でも粉粒体が本質的な役割を果たしている現象は枚挙にいとまがないが、そのダイナミックスの理解はあまり進んでいない。理論的には粒子同士に働く摩擦力のため粉粒体系は非平衡散逸系であり、さらに重力の影響が熱運動に比べて圧倒的に大きいため従来の統計力学的手法が使えないこと、また実験的にはミクロな原子・分子系における広い意味での光散乱法に相当する手段が存在せず、物性研究の基本である構造の測定が困難であることなどがその主な原因である。その点、シミュレーションでは原則として全ての物理量を計算することができ、またパラ

メータを変化させることにより比較的容易に条件をコントロールできる。勿論、系の有限性などの制約はあるが、近年の計算機の急速な進歩は現実の運動に迫り得る計算を可能にしつつあり、有力な研究手段を提供している。そこで本研究では粉粒体を摩擦を伴った剛体球でモデル化し、分子動力学法を用いてその動的挙動を調べる。テーマとしては異径粒子の分離効果を取り扱う。粒径の異なる粒子を含む粉粒体系を流動させたり振動を加えたりした場合に大きな粒子が浮上するという現象は日常的にもよく経験することであるが、工学的にも重要な役割を果たしている。ここで特徴的なことは大きな粒子の比重が周囲の粒子の比重より高くても浮上するということであり、単純な浮力では説明できず、ある種のエントロピー的な効果が重要であると思われるが、分子論的メカニズムはよく解っていない。また粉粒体に特有の現象で離散

多体系としての性格を反映しており、その解明は粉粒体系の一般的な力学的挙動の理解にもつながると期待される。本研究の目的は計算機シミュレーションの特徴を活かして粒径や摩擦係数などのマイクロなパラメーターに対する依存性を明らかにすることを通じて、粉粒体系における異形粒子の分離効果の本質の解明に寄与することにある。粉粒体のモデルとしてはソフトコアモデルとハードコアモデルの2種類があるが、本研究ではハードコアモデルを採用する。どちらのモデルにも長所、短所があるが、ハードコアモデルの最大の長所は計算に要する時間が短いということである。またモデルに必要なパラメーターの数が少なく済むという利点もある。さらに実際の粉粒体の大部分は物理的に剛体と看做せると考えられる。一方、粉粒体に特有なハードコアモデルの欠点として静止している粒子の取り扱いが困難であることが挙げられる。粉粒体では摩擦力が存在するため一部の粒子のみが運動し、残りは静止しているという状況が頻繁に現れるが、このような状態の記述はハードコアモデルでは難しい。そこでテーマを全粒子が運動している場合に絞って研究を行うが、これにより計算時間を大いに節約でき、また系全体を強制振動させている場合など多くの現実の状況をシミュレート出来る。

概要

まず、粉粒体を摩擦を伴った2次元剛体円盤系でモデル化する。粒子同士は反発係数 $e_p=0.95$ 、摩擦係数 $\mu_p=0.2$ で、また粒子と壁は $e_w=0.95$ 、 $\mu_w=0.2\sim 0.4$ で記述される非弾性衝突をするものとする。そして $N=100\sim 400$ 個の半径 $r=1.0$ 、質量 $m=1.0$ の粒子と1つの半径 $R=0.5\sim 10.0$ 、質量 $M=0.25\sim 100.0$ の粒子を幅 $L=20.0\sim 60.0$ 、 $H=100.0$ の容器に入れ、容器全体を振幅 $A=2.0\sim 4.0$ 、周期 $T=0.5\sim 4.0$ の三角波で振動させる。

ただし、ここでは粒子の半径 r 、質量 m 、および重力加速度 g を1とするような単位系を採用している。始めは容器の左右方向については周期的境界条件を用いていたが、最近、側壁による対流によって大きな粒子が浮上するという実験結果が報告された。つまり容器の幅が比較的狭い場合は側壁の近傍に下降流が生じ、それに伴う中心付近の上昇流に乗って大きな粒子も浮上するが、粒径が十分大きいと下降流には乗れずに上部に取り残されるということである。そこでこれらの結果を検証するため左右にも固定壁を置いた場合の計算も行い、周期的境界条件の場合と比較した。

最初に、周期的境界条件の場合の結果をFig.1に示す。このとき系は初期条件に依存しない定常状態に達する。Fig.1はこの定常状態での異形粒子の高さ h_∞ を粒径 R や容器幅 L を変えてプロットしたものである。ここで図中の $\rho=1.0$ は異形粒子の比重が周囲の粒子と等しい場合であることを示す。粒径が大きくなると確かに浮上するが、ここで重要な事は上の図が示すように h_∞ は容器の幅 L にはほとんど依らず、ほぼ粒径比 R/r のみの関数となっていることである。このことは異形粒子の浮上は粒子的なメカニズムによって引き起こされ、系の離散的性格を反映していることを示している。次に、Fig.2は固定壁の場合の結果を示す。ここでは容器の幅が広いと異形粒子は対流に乗って上下運動を繰り返すが、 h_∞ はそのときの平均値を表す。幅 L が狭くなると大きな粒子は上部に取り残される傾向を示すが、次頁の図から解るように周期的境界条件の場合とは逆に h_∞ はほぼ R/L でスケールされ、周囲の粒子の半径 r には依らない。ここでは h_∞ は系の流体的挙動、つまり対流によって支配され、周りの粒子は連続体として振舞っている。これらの結果より、連続体としての性質と離散系としての性質を併せ持つという

粉粒体系特有の性格を反映し、異形粒子の分離現象においてもそれぞれの特徴を持った全く異なる2つのメカニズムが存在することが明らかになった。

今後の研究の見通し

今回の研究の結果、次のことが明らかになった。

1. 固定壁の場合、実験で報告された対流による大きな粒子の浮上のメカニズムは、容器の幅が粒径の数倍程度のときは確かに存在する。しかし、容器幅が広いときは異形粒子は単に対流に乗り上昇下降を繰り返す。
2. 周期的境界条件、すなわち容器の幅が十分

広い場合、大きな粒子は確かに浮上するが、そのメカニズムは固定壁のときと全く異なり、系の離散的・粒子的性質に由来したものである。

容器の幅が粒径の数倍程度というのはかなり特殊な状況であり、また流動などによる分離ではそもそも振動層における対流に相当するようなものは存在しない。従って、通常観測される異形粒子の分離現象においては後者の粒子的メカニズムが重要な役割を果たしていると思われる。そこで今後はこの粒子的メカニズムのより詳しい研究が必要だが、現在その一環としていわゆるタッピングの影響について調べることを計画している。容器を連続的に振動させるかわ

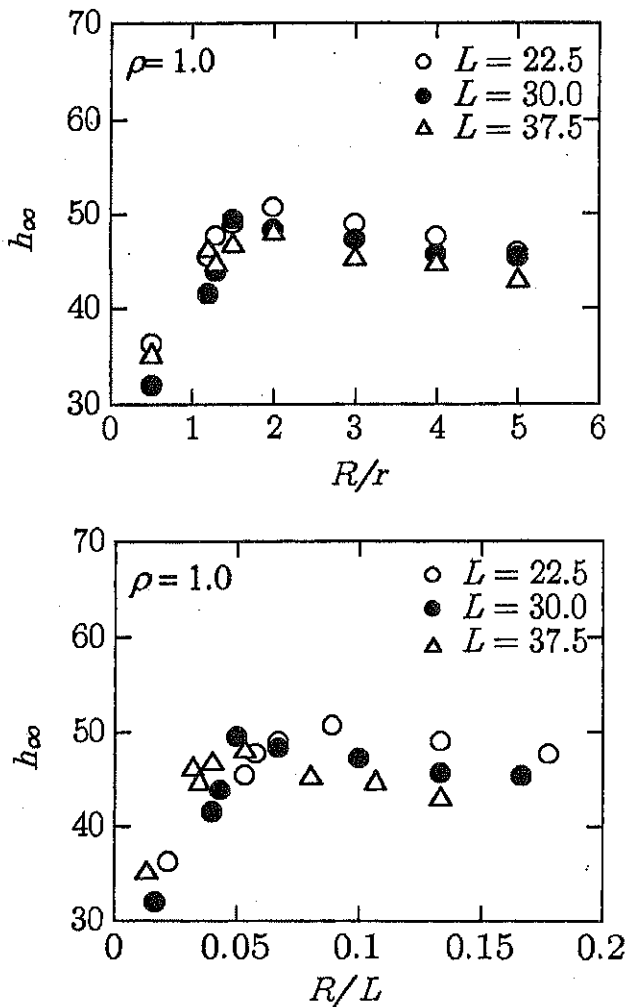


Fig.1 周期的境界条件

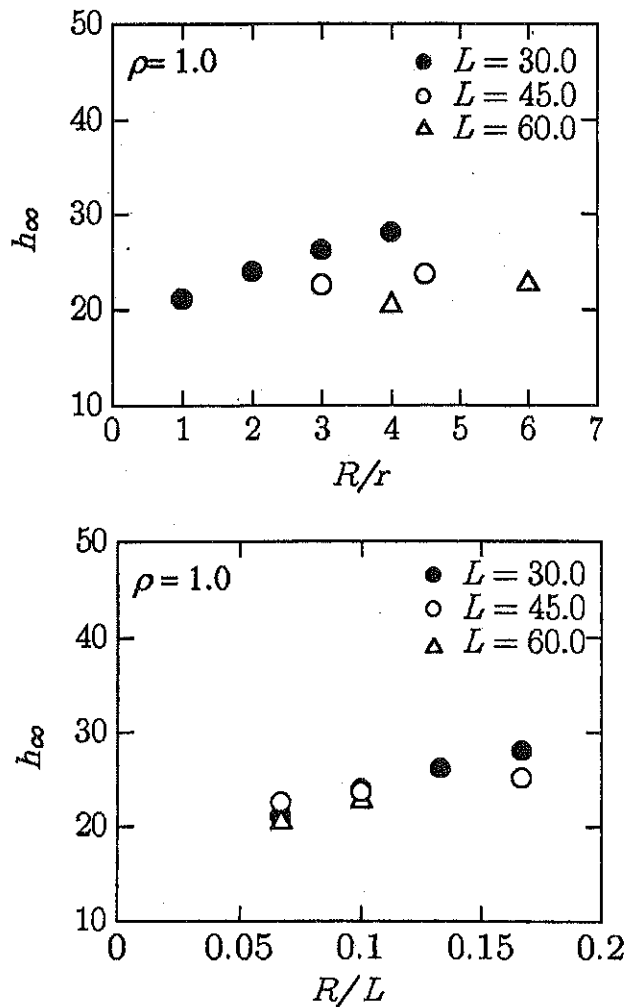


Fig.2 固定壁

りに、1回振動させた後しばらく休止期間をおいて系が一旦静止するまで待ち、それから再び振動させるという操作を繰り返すと分離効果がより顕著に現れるということはよく知られている。今回の研究結果と照らし合わせてみると、このタッピング効果は対流の抑制によると考えられる。つまり、一般には対流が存在すると異

形粒子は上下運動を繰り返し分離効果は現れにくい。途中に休止期間が入ることによりこの対流運動が妨げられ、結果的に分離効果が促進されるということである。そこでこのような状況を数値的にシミュレートし、休止期間の影響などを具体的に調べていく予定である。

耐粉体摩耗材料に関する研究(高分子材料の有用性)

Slurry Wear Properties of Elastomeric Lining Materials

94122

代表研究者 福井大学工学部機械工学科 教授 岩井善郎 Yoshiro Iwai

In order to study slurry wear properties of elastomeric lining materials for sand, sludge and sewage pumps, several tests were carried out under various test conditions with a slurry jet device. Preliminary tests were done with thirteen materials including polymers, metals and ceramic coatings. Polyurethane, fluid elastomer and rubber showed good wear resistance compared with the hard metals, and were examined in detail. The test conditions were: jet velocity, v (8~25m/s); impingement angle, α (10~90degrees); mean diameter of silica sand, d (42~415 μ m); and sand concentration by weight, c (0.1~7wt.%). The slurry wear rates of the polyurethane and the fluid elastomer were maximum at the impingement angle of approximately 30 degrees. The rubber showed almost the same wear rate regardless of impingement angle. The slurry wear rate increased according to a power law of the jet velocity above a critical velocity and sand concentration. As the particle size increased above a critical size at the same weight concentration, the wear rate first increased but then decreased. When comparing the slurry wear resistance of three lining materials, the polyurethane showed the lowest resistance because it contained many pores which were produced during the lining process. The rubber showed the highest slurry wear resistance which is probably related to its high tear strength.

研究目的

粉体輸送管のベンド部および粉体を多量に含む液体中で使用されるポンプやバルブなどに生じる粉体摩耗は、粉体を扱う機械システム全体の寿命や信頼性にとって非常に深刻な問題である。しかし、耐粉体摩耗性に優れた材料や被覆材の選定は経験的に行われているのが現状である。

近年、研究開発がめざましい高分子材料は衝撃を変形によって吸収するため、粉体の衝突によって生じる摩耗を著しく軽減するコーティン

グ材や補修材として期待できる。しかし、粉体による摩耗は、被摩耗材の材料特性だけでなく、粉体の形状や大きさなどの粉体粒子特性、粉体の衝突速度や衝突角度などの衝突特性に影響される非常に複雑な現象である。したがって、高分子材料の耐摩耗性も系統的な研究の積重ねによって初めて明らかにできるものと考えられる。

本研究では、3種類の高分子コーティング材料(ポンプライニング材料)、および比較材として従来から耐摩耗材料として用いられているステンレス鋼について、粉体の性状(粒子径、粒子濃度)と衝突条件(衝突角度と衝突速度)を広範

固にかえて摩耗試験(スラリー摩耗試験)を行う。これらの結果を総合して、高分子材料の摩耗特性と耐粉体摩耗材料としての有用性を明らかにしようとするものである。

概要

摩耗試験は、噴流衝突式スラリー摩耗試験装置(ノズルの口径; 3mm、試験面との隙間; 20mm)を用いて、水道水に固体粒子(けい砂)を含有させた試験液を試験面に噴射させて行った。液温は20~30°Cであった。粒子の平均径は $d=42\sim 415\mu\text{m}$ の5種類、粒子濃度(重量濃度)は0.5~7wt.%に変化させた。供試材料はポリウレタン、エラストマ、ゴムで、比較材料としてSUS403も試験した。

摩耗量は、所定時間ごとに触針式あらさ計により測定した摩耗面の断面形状曲線を重ね合わせて、最大摩耗深さの試験時間ともなう増加速度(摩耗率 $\mu\text{m/hr}$)を計算した。衝突角度と摩耗率の関係をFig.1に示す。ポリウレタンはSUS403の2/3程度摩耗し、衝突角度30~45°で最大となる。エラストマ、ゴムの摩耗率はSUS403の1/10程度であり、ゴムは衝突角度にほとんど影響されない。

Fig.2は、衝突角度30°、粒子径91、323 μm 、粒子濃度0.5wt.%の条件における流速と摩耗率の関係を示す。摩耗率は衝突速度の n 乗(速度乗数)に比例する。しかし、摩耗率は流速がある値より小さくなると急速に低下し、ほとんど摩耗しなくなる。この値を限界流速 v_0 と呼ぶ。限界流速と速度乗数をTable Iに示す。限界流速は粒子径が大きくなるほど小さくなる。材料間で比較すると、高分子材料ではエラストマ、ウレタン、ゴムの順に速度依存性が大きい。

Fig.3は、衝突角度30°、粒子濃度0.5wt.%としたときの粒子径と摩耗率の関係である。いずれの材料もある大きさの粒子径以下では摩耗し

ない(限界粒子径と呼ぶ)。その大きさはエラストマが最も大きく、ゴム、ウレタンの順である。これ以上の粒子径では粒子径が大きくなるのともなう摩耗率は直線的に増加する。しかし、粒子径415 μm では逆に小さくなる。粒子径の増

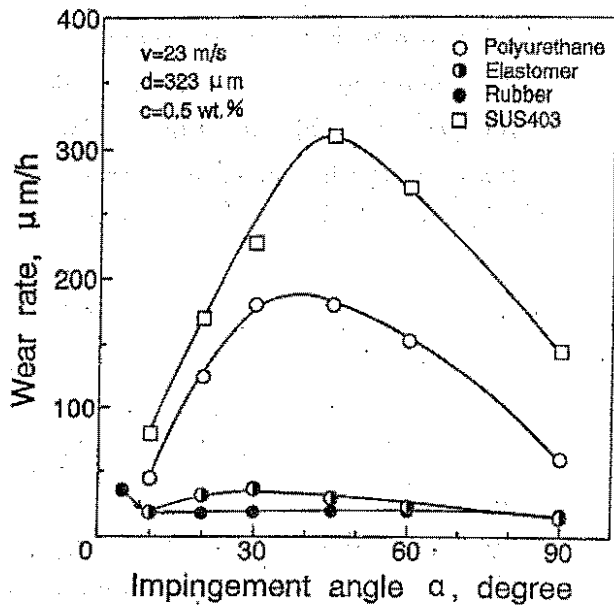


Fig.1 衝突角度と摩耗率の関係

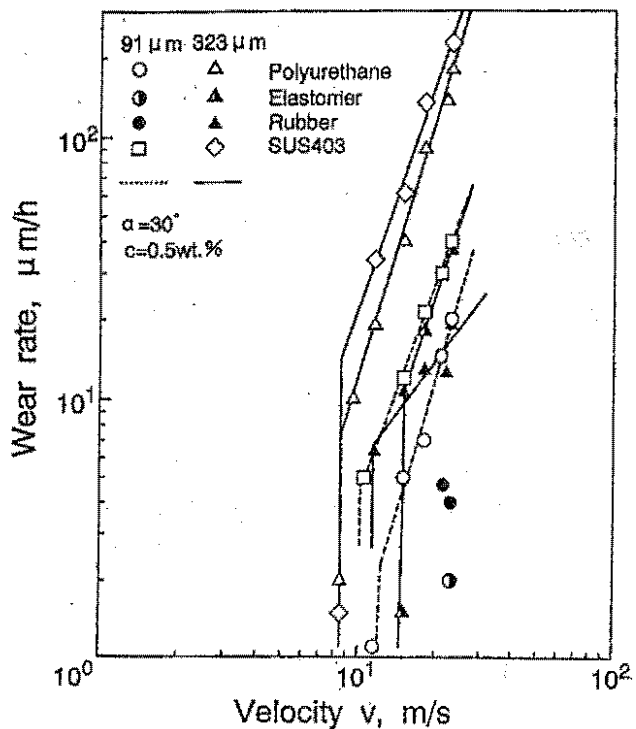


Fig.2 衝突速度と摩耗率の関係

Table 1. 限界衝突速度と速度乗数および限界粒子径と濃度乗数

	Slurry Jet Test						
	ImPingement Variable				Particle Variable		
	Critical Velocity v_0 (m/s) $\alpha = 30^\circ$ $c = 0.5\text{wt.}\%$		Velocity Factor $(v-v_0)^n$ $\alpha = 30^\circ$ $c = 0.5\text{wt.}\%$		Critical Diameter d_0 (μm) $v = 23\text{m/s}$ $\alpha = 30^\circ$ $c = 0.5\text{wt.}\%$		Concentration Factor, c^m $v = 23\text{m/s}$ $\alpha = 30^\circ$
Particle Diameter	91 μm	323 μm	91 μm	323 μm		91 μm	323 μm
Polyurethane	13	8.5	3.3	3.2	42	0.72	0.46
Fluid Elastomer	>23	15	—	2.9	209	—	0.46
Rubber	>23	11	—	1.3	91	—	0.49
SUS403	10	8.5	2.7	2.8	42	0.53	0.65

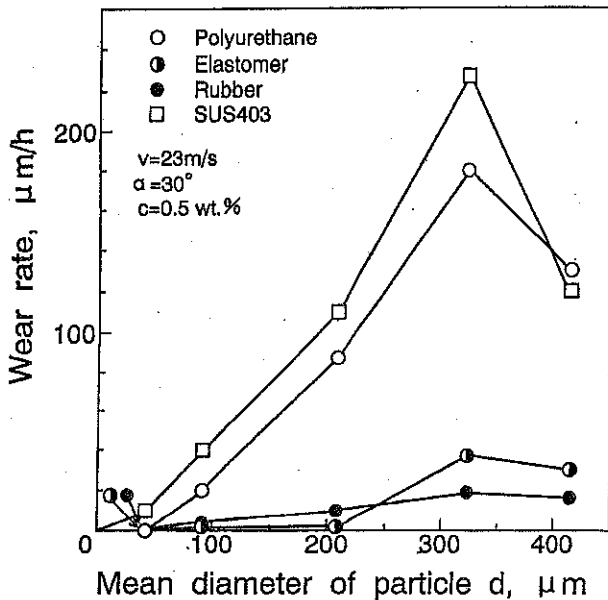


Fig.3 平均粒子径と摩耗率の関係

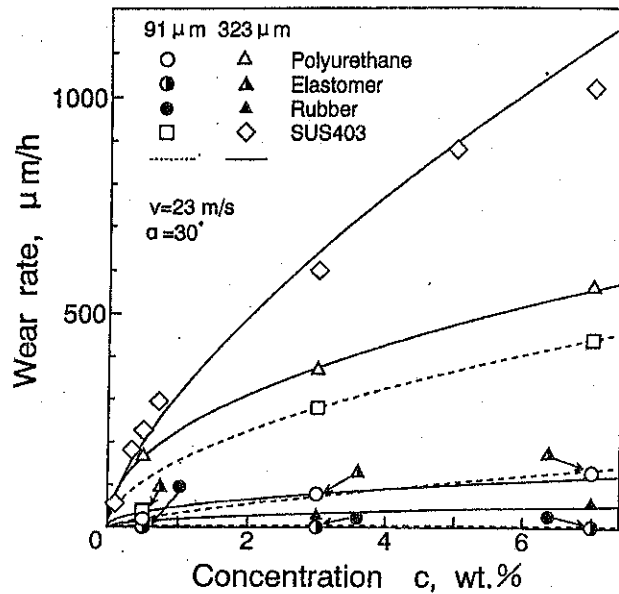


Fig.4 粒子濃度と摩耗率の関係

大によって単位時間に衝突する粒子個数が減少するためである。

Fig.4は、衝突角度 30° 、粒子径 $d = 91\mu\text{m}$ 、 $323\mu\text{m}$ の条件で粒子濃度を変えて試験したときの、粒子濃度と摩耗率の関係である。摩耗率は濃度の m 乗(濃度乗数)に比例して増加する。乗数をTable1に示す。濃度乗数は1.0以下の値

であり材料だけでなく粒子径によっても異なる。

ウレタン、エラストマ、ゴムの処女面と摩耗面を走査電子顕微鏡観察すると、ウレタンは材料内部に直径数 $10\mu\text{m}$ の気孔が多数存在していて、気孔の周囲が破壊して摩耗が急速に進行する。エラストマは表面に気孔がみられるが、内部にはわずかしかな存在しない。また衝突粒子の

すべり痕跡も少ない。ゴムは粒子の衝突方向に変形している。このためウレタンの摩耗量は最も大きく、エラストマ、ゴムはあまり摩耗しなかったものと考えられる。ゴムは固体粒子の衝突を変形によって吸収するので、粒子径や、粒子濃度が大きい厳しいスラリー摩耗条件下で優れた耐粉体摩耗性を示すことが明らかになった。

今後の研究の見通し

本研究では、高分子材料（ポンプライニング材料）の粉体摩耗（スラリー摩耗）特性を、粉体の大きさと濃度および衝突条件を広範囲に変えて系統的に実験研究した。その結果、従来の金属材料にかわって、高分子材料をライニングすることによって粉体摩耗被害を著しく軽減できることが明らかになった。

今後は、さらに実用のポンプのインペラーに試験材料をライニングしてベンチテストを行い、本研究成果を実機で検証するとともに、摩耗量を推定できる摩耗量予測式（摩耗寿命式）を確立することが必要であると考えている。

発表論文

Y. Iwai and K. Nambu,
Slurry Wear Properties of Pump Lining Materials,
Wear 投稿中 (1996-11)

Mechanical Grinding (MG) 法を活用した 機能性焼結材料の作製と高性能化

Preparation of high performance functional materials by sintering and mechanical grinding (MG) methods.

94123

代表研究者 大阪大学工学部 教授 永井 宏 Hiroshi Nagai

共同研究者 大阪大学工学部 助教授 真島 一彦

共同研究者 大阪大学工学部 助手 勝山 茂

1) Thermoelectric Material

The thermoelectric properties of n-type β -FeSi₂ doped with Cu were investigated. Mixture of Fe, Co and Si powders was arc-melted in an Ar atmosphere to form a button. The button was ground under 174 μ m and mixed with Cu powder. Then they were ground in a conventional ball mill for 360 ks or a high energy ball mill for 72ks. β -FeSi₂ compacts were obtained by hot pressing of MG powders at 1173K for 1.8ks under 25Mpa. It was noted that Cu was not solved in the β phase. Thermoelectric power α increased with increasing Cu addition and reached at a maximum at $x=0.02$ in Fe_{0.98}-Co_{0.02}Si₂Cu_x. The electrical resistivity ρ decreased with increasing Cu addition. As the result, the power factor α^2/ρ was increased by Cu addition and have the maximum at $x=0.02-0.04$.

2) Superconductor

The effect of mechanical grinding (MG) on the physical properties, especially the transport critical current density J_c and the global pinning force F_p of a YBa₂Cu₃O_y-Ag composite superconductor was examined. J_c and F_p increase with the addition of Ag. J_c of the samples not exposed to MG treatment shows a maximum value at about 4wt.%Ag, while that of the samples which are exposed to MG treatment is almost constant, independent of Ag content. F_p of the MG-sample is larger than that of the no-MG-sample. The density of the grain boundary and the configuration of Ag in the samples seem to be much affected by MG treatment.

研究目的

1. 熱電材料

熱電材料は、ゼーベック効果を利用して熱を電気エネルギーに変換するクリーン・エネルギー変換材料であり、環境問題及びエネルギー問

題の観点から、熱電材料の有効利用技術の開発は、資源をもたない我が国にとって極めて重要な課題である。本研究で取り上げる半導体 β -FeSi₂は、耐熱性に優れ、安価な材料として実用化を進めるには、性能をさらに向上させることが不可欠である。

熱電材料の性能 Z は、 $Z=Q^2/\rho k$ (Q :熱起電力、 ρ :電気抵抗、 k :熱伝導率)で表され、 Q を大きく、 ρ および k を小さくすることが必要である。

本研究の以下の観点から、高性能 β -FeSi₂熱電材料を開発することを目的とする。

- 1) MG法により、 β -FeSi₂中に微細な化合物粒子を分散させ、結晶粒成長を制御することによって、結晶粒界におけるフォノン散乱を増大させて、熱伝導率 k を飛躍的に低減して高性能化をはかる。
- 2) MG法により、 β -FeSi₂中に微細な金属相粒子を分散させることによって、電気抵抗 ρ を低下させ高性能化をはかる。

2. 超伝導材料

高 T_c 酸化物超伝導材料は、優れた多くの特性を有しており、その実用化が期待されているが、実用化を達成するには、超伝導材料中に磁束線のピン止め中心を均一に導入して、臨界電流密度 J_c を向上させることが極めて重要な課題である。

本研究では、YBa₂Cu₃O₇とAg粒子とを複合化した場合、超伝導転移温度 T_c 法の活用によって、Ag粒子をさらに微細・均一に分散し、 J_c の一層の向上を達成し、その機構を明らかにすることである。

概要

1. 熱電材料の研究内容

熱電材料の性能 Z は次式(1)によって表すことができる。

$$Z=Q^2/\rho k \dots\dots\dots(1)$$

(Q :熱起電力、 ρ :電気抵抗、 k :熱伝導率)

本研究では、 β -FeSi₂熱電材料の性能 Z を、 β -FeSi₂中に金属相粒子を分散させることによ

って電気抵抗 ρ を低下させて、性能を向上させることを目的とした。

Fe, Co及びSi粉末をAr中でアーク溶解し、174 μ m以下に粗粉碎後、Cu粉末を添加して、ボールミルあるいは振動ミルによってメカニカルグラインディング(MG)して、1173K、25MPaで1.8ksホットプレスして焼結体を得た。得られた試料の組成は、Fe_{0.98}Co_{0.02}Si₂Cu_xである。

熱起電力 Q は、Cu添加量の増加に伴って増大し、 $X=0.02$ で最大となった。一方、電気抵抗 ρ は、Cu添加量の増大に伴って減少するため、出力因子 Q^2/ρ は、Cu添加によって増大し、 $X=0.02-0.04$ で最大となった。

2. 超伝導材料

YBa₂Cu₃O₇-Agコンポジット材料の臨界電流密度 J_c およびピンニング力 F_p を改善することを目的としてMGの効果について検討した。 J_c はMG無の場合には4wt%Agで最大となるのに対して、MGした場合にはほぼ一定であった。一方、 F_p はMGを施した場合の方が、MG無の場合より大きかった。MGによって J_c が増大しなかったのは、MGによって結晶粒界が大幅に増大したためであり、 F_p がMGによって増大したのはAg粒子が均一・微細に分散したためであると考えられるが、AgおよびMGが超伝導特性を変化させる機構については、さらに詳細な検討が必要である。

今後の研究の見通し

1. 熱電材料

前項の研究成果に見られるように、本研究の目的とした β -FeSi₂中に微細な化合物粒子および金属相粒子をMG法によって分散させることによって、電気抵抗 ρ および熱伝導率 k を低下させ、性能 $Z=Q^2/\rho k$ を向上させることに成功した。しかしながら、実用化には、さらに性能の

向上が必要であり、それには、熱起電力(ゼーベック係数)をさらに増大させるドーピング元素の探索が不可欠である。現在、Zr, Nb, Ti等種々の元素のドーピング効果の検討と同時に、その機構について詳細な検討を進めている。

2. 超伝導材料

MG法によって、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 中にAg粒子を

分散することによって、臨界電流密度 J_c を大幅に増大させることに成功したが、Ag粒子の最適分散量および粒子サイズについては、全く明らかになっていない。また、Ag粒子分散がピン止め中心となる機構についても不明な点が多く残されている。これについて、現在詳細な研究を継続中である。

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

Mechanical Modelling of Non-Local Behavior of Powder
Materials and Computational Simulation

95111

代表研究者 神戸大学工学部機械工学科 教授 冨田 佳宏 Yoshihiro Tomita

The problems associated with the microvacancies and their evolution are very important to investigate the deformation behavior of the powder materials and the strength of the products fabricated by compaction of the powder materials. The precise information of the distribution of the density and flow stress is very important to predict the strength of the products and to model the suitable fabrication processes. So far, very simple constitutive equations traced back to the Gurson's constitutive equation for void material, which was established by assuming the rigid plastic deformation of the materials, have been widely used. However, the problem associated with the residual stress and with the nonlocal behavior of the materials appeared in the highly localized deformation regions can not be solved by employing these constitutive equations.

In this investigation, the generalization of the Gurson type constitutive equation to the thermo-elasto-viscoplastic deformation of powder materials with the nonlocal response has been done. The nonlocality of the response of the materials was incorporated by introducing the high strain gradient terms into the flow stress of the matrix materials and the corresponding thermo-elasto-viscoplastic constitutive equation was developed. The finite element method with newly proposed constitutive equation has been established and then the simulation of the thermo-coupled deformation behaviors have been performed for the basic problems.

The results clarified that the finite element mesh dependence of the obtained results was substantially eliminated, and the specimen size and shape independent natures of the localization behaviors were reproduced, which were observed in the experiments. Furthermore, the results also clarified the possibility of the predictability of the local stress, especially residual stress, which is indispensable to the prediction of the strength of the product fabricated through hot or cold compaction processes. It also is expected to provide the important information to establish the design of the fabrication processes which produces the product with locally desired strength.

研究目的

難加工材の成形法として広範に利用されている粉体の圧縮による成形では、成形品の内部の材料の密度分布あるいは流れの予知は成型品の強度評価ならびに適切な成形過程の設計において重要である。通常、粉体の変形に対して、圧縮性塑性理論に立脚した構成式を用いて解析・シミュレーションが行われる。しかしながら、流れ応力は、一点における各種物理量によって記述される局所形のものに限定されている。従って、局所的に極めて大きいひずみあるいは応力勾配が存在する場合問題となる局所領域の大きさに対する粉体の粒子の相対的大きさ及び近接粒子に加えて離れた粒子との相互作用等、いわゆる密度変化に対する非局所的性質は考慮されていない。

本研究では、ひずみあるいは応力勾配が極めて大きい領域における粉体の密度変化の非局所性に注目し、流れ応力に高次ひずみ勾配依存性を導入することにより、非局所形式の流れ応力の表現式を提案する。つぎに、それをもとに非局所形圧縮性塑性理論を構築する。提案した構成式と塑性理論を基礎に、有限要素法を定式化し、有限要素シミュレーションにより粉体の成形限界あるいは成形物の最終強度の予知を可能ならしめることを目的とする。

概要

難加工材の成形法として広範に利用されている粉体の圧縮による成形においては、成形品の内部の材料の密度分布あるいは材料の流れの予知は成型品の強度評価ならびに適切な成形過程の設計において重要である。通常、粉体の変形に対して、圧縮性塑性理論に立脚した構成式を用いて解析・シミュレーションが行われる。しかしながら、流れ応力は、一点における各種物

理量によって記述される局所形のものに限定されている。従って、局所的に極めて大きいひずみあるいは応力勾配が存在する場合問題となる局所領域の大きさに対する粉体の粒子の相対的大きさ及び近接粒子に加えて離れた粒子との相互作用等、いわゆる密度変化に対する非局所的性質は考慮されていない。

本研究では、ひずみあるいは応力勾配が極めて大きい領域における粉体の密度変化の非局所性に注目し、それを表現可能な非局所流れ応力の表現式の提案と対応する非局所形圧縮性塑性理論の構築ならびにそれを用いた有限要素シミュレーションによる粉体の成形限界あるいは成形物の最終強度の予知を目的とし、以下の結果を得た。

- (1) 大きなひずみ勾配が存在する単位領域に対して、位置に依存した形式の局所的な密度の発展方程式を適用し、ひずみ勾配の存在と平均的な密度の変化との関連を数値シミュレーションによって詳細に検討した。
- (2) (1)の結果をふまえて、ひずみ勾配の存在を考慮した形式の巨視的な流れ応力の高次ひずみ勾配依存形式の非局所的な表示式を構築し、粉体に対する圧縮性弾塑性構成式に導入することにより、それを非局所形式に一般化した。
- (3) 提案した構成式を導入した粉体の変形挙動の有限要素シミュレーションの特徴及び精度を検討するために、有限要素メッシュ依存性、解析の安定性、変形の局所化領域の大きさ、ひずみ分布等を詳細に検討した。
- (4) シミュレーション結果から、ひずみあるいは応力勾配が大きい領域での粉体成形における正確な密度分布、残留応力、ひずみの評価が可能となることが明らかとなったので、提案した構成式ならびにシミュレーション法を成形過程の設計、強度の評価等に

用いることができる。

流動層造粒・凝集過程の粉体力学的解析

Particle Dynamic Analysis of Fluidized Bed Granulation and Agglomeration

95118

- 代表研究者 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究科 教授
堀尾 正 毅 Masayuki Horio
- 共同研究者 東京農工大学大学院生物システム応用科学研究科 助教授
神谷 秀 博
- 共同研究者 東京農工大学大学院工学研究科物質生物工学専攻博士後期課程2年
三上 敬 史
- 共同研究者 東京農工大学大学院工学研究科物質生物工学専攻博士後期課程1年
岩 楯 由 貴

To clarify the mechanisms that determine the sizes of agglomerates and granules formed in fluidized bed processes the following four issues were studied in this project.

① The relationship between the surface conditions and the properties of granules obtained by Pressure Swing Granulation: It was found that when the number of OH groups and water molecules on the particle surface was increased, the cohesive force between particles became stronger and accordingly large granules were obtained. Furthermore, it was found that the value of cohesive force between particles determined in this study was close to the value of van der Waals force calculated with the assumption that the distance between particles is in the range of 1.5 to 4.0 Å.

② The particle pressure distribution in dense and lean phases in a fluidized bed: The theoretical analysis on the particle-particle collisions in the dense phase and the experimental results concerning particle-particle collision velocity in the lean phase are presented. For the dense phase, the particle pressure distribution around a bubble was calculated and found that in the above region of a bubble the dense phase was expanded and in its below region the bed was compacted. In the lean phase including coalescing and erupting bubbles the observed particle collision velocity was greater for higher location in the bed. This is in accordance with the bubble growth.

③ The prediction of sizes of granules formed in fluidized beds: To predict the sizes of agglomerates formed in fluidized beds of cohesive particles, several mechanistic force balance and energy balance models are developed and compared. In these models the van der Waals force was adopted for particle adhesion force. The van der Waals forces or energies are equated with the collision force or energies to obtain agglomerate size. The average relative collision velocity was estimated from the average particle pressure theory de-

veloped in ②. The equilibrium agglomerate size predicted by the force balance between the collision force and the van der Waals force for spherical agglomerates agreed with the previous experimental data.

④ The numerical simulation base on the discrete element method for cohesive powder fluidization : A numerical simulation model based on the discrete element method was developed for cohesive powder fluidization. In this model the interparticle due to the cohesive force was introduced to the DEM model. Example computation was conducted for a two dimensional bed of spherical particles of 1mm in diameter, density of 2650kg/m³, moisture content of 0.25wt% and gas velocity of 1.2m/s. It was confirmed from the simulation that such a cohesive powder is fluidized forming agglomerates.

研究目的

近年の各種工業における微粉体利用のニーズから、造粒プロセスおよびそれに基づく新しい粒子設計が注目を集めている。従来の流動層スプレー造粒プロセスでは、微粒子間にバインダ液の架橋を形成して粒径の増大が図られている。また、バインダを用いず、粉体の表面付着力のみを利用する圧スイング造粒法も提案されてきた。これらの造粒法では、流動化の過程で粒子凝集体の成長と破壊・摩耗が繰り返されることで、球形で大きさのそろった造粒物が得られている。しかし、付着力の如何によっては、粒子成長が過大となったり、流動化停止のトラブルが発生する。

流動層内では、凝集体の成長と破壊のいずれにも粒子の衝突が重要な役割を演じている。衝突の役割は、Fig.1に示すように整理できる。つまり、付着性粒子の場合には、衝突によって粒子間に結合が形成され、凝集体の成長がおこる。可塑性の粒子では、衝突によって変形が生じ、凝集体内の密度が上がる。脆性粒子では、衝突により凝集体の破壊が起こる。また、粒子が破壊せず、弾性衝突を起こす場合には、粒子の運動方向は変化するものの、その形状や性質

は変化しない。このように、粒子の衝突によって成長と破壊のいずれが生じるのかは、粒子の性質と流体力学的な条件によっていると考えられる。また、粒子の可塑性、脆性、弾性は、凝集体の粒子間結合が固いものであるかどうかによっており、粒子表面の性質が重要となる。これをまとめるとFig.2のようになる。液架橋力や van de Waals 力などの表面の性質および、表面間距離と表面の形から決まる付着力と、流体力学的な条件から決まる粒子の衝突による破壊力とのつりあいで、凝集体の大きさは決まっていると考えられる。

のうち、流体力学的なもの、粒子表面力によるものについては、これまで別個に研究されることが多く、総合的な視点からの研究はほとんどなかった。本研究では、凝集流動化に着目

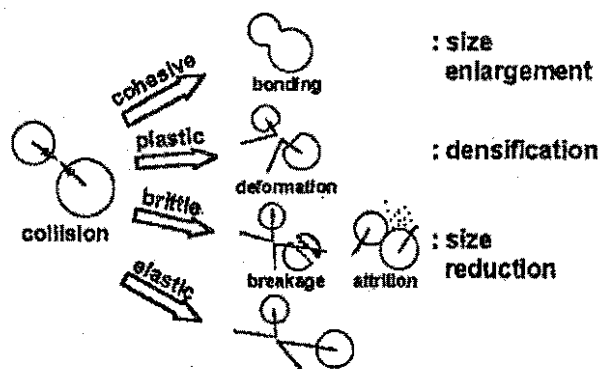


Fig.1 粒子の衝突が粒子に与える影響

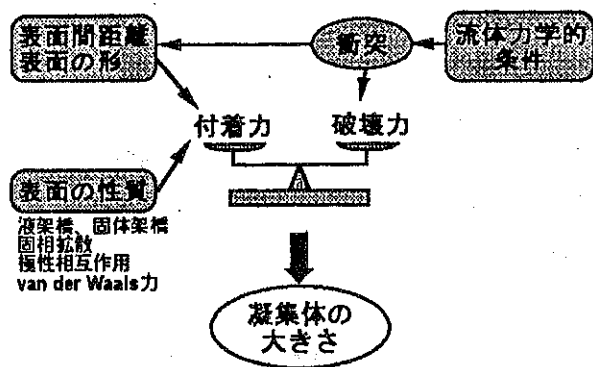


Fig.2 流動層内での凝集体形成

し、付着力と流体力学的粒子間応力の広い範囲に適用可能な理論の展開を行うため、①粒子表面の相互作用や、粒子凝集体のキャラクターゼーションを凝集体径分布、空隙率、圧縮破壊強度などの測定にもとづいて行いつつ、②高速度ビデオ撮影を行い、粒子間の力学的相互作用を定量化し、さらに、③スプレー造粒、バインドレス造粒、金属粉の付着・凝集などの実験とそれらに関連するコンピュータシミュレーションを行って、造粒物の大きさを決める因子を決定することを目的とした。すなわち、粒子間にはたらく力(付着力)と流体が与える力のバランスを考慮して造粒物径を推算し、粒子設計の基礎を提供するような理論を確立することを目標とした。

概要

流動層内での凝集体・造粒物の形成のメカニズムを明らかにするために、次の4つのテーマで研究を行った。①表面処理粉体の圧カスイング造粒物の評価、②流動層内粒子圧力の理論的解析および粒子衝突速度の実測、③流動層内で形成される凝集体径の推算モデルの構築、④流動層内粒子挙動の直接シミュレーション。

①では、チタニア微粉体に水蒸気を吸着処理した試料を用いて圧カスイング造粒を行ない、得られた造粒物の径分布、空隙率、圧縮破壊強

度を測定し、その結果と表面状態のFTIR分析結果をあわせて考察した。そして、表面水酸基や表面に吸着した水が多いほど粒子間の付着力は増大し、大きな造粒物が得られることを明らかにした。また、粒子間付着力の値が表面が水分子で覆われた粒子間の van der Waals 力に等しいと仮定した場合、粒子間距離は $1.5 \sim 4.0 \text{ \AA}$ であることを確認した。

②では、流動層内濃厚相での粒子衝突を理論的に解析し、希薄相での粒子衝突速度を実験的に求めた。濃厚相について、気泡まわりの粒子圧力分布を計算により求め、気泡の下側では粉体層の圧密が生じ、高い粒子圧力となり、気泡の上側では、層の膨張が起こって粒子圧力は負になることがわかった。このことは、気泡の下側の領域では凝集体の成長と破壊の両方が起こり、上側では凝集体の破壊のみが起こると考えられる。また、2次元流動層内の希薄相(ジェット内部、気泡内部、層表面)での粒子の衝突の相対速度を、高速度ビデオカメラを用いて測定した。そして、粒子の衝突相対速度は気泡径が大きいほど大きくなることを明らかにした。

③では、粒子間の付着力が粒子自身 van der Waals 力である場合に形成される凝集体の大きさは、粒子間(凝集体間)の付着力と粒子の衝突力との釣り合いで決ると仮定して、凝集体径を推算するモデルを構築した。力のバランスのモデルでは、凝集体間の van der Waals 力と衝突力とのバランスのみが凝集体径について解くことができ、このモデルから推算した凝集体径は既存の実験データに近いものとなった。一方、従来、エネルギーバランスによるモデルが提出されているが、エネルギーバランスでは実験データを説明できず、力のバランスのモデルであるべきであることを示した。

④では、粒子間に付着力がはたらく場合の DEM 法による流動層シミュレーションモデル

を開発した。粒子が衝突すると粒子間に水滴が形成されるというモデルを導入し、粒子間、粒子-壁間の液架橋力は、実験データから計算した。また、液架橋を持つ粒子間の最大距離も、実験データから決定した。ガス側の運動には Anderson-Jackson の局所平均化した Navier-Stokes 式を用い、SIMPLE 法により積分した。粒子の運動については、粒子の衝突による Hook の反撥、dumping 力、重力、抗力および粒子付着力を含む個々の粒子の運動を積分した。2次元でのシミュレーションを行ない、付着力を有する系では、粒子は凝集流動化することが確かめられた。

今後の研究の見通し

本研究の最終的な目標は、流動層内で凝集体が形成されるメカニズムを明らかにし、付着力と流体力学的な粒子間応力の広い範囲に適用可能な理論を展開することにある。粉体表面状態と粒子間付着力との間に関係のあることが示唆されたが、いまだ定量的な議論には至っていないので、今後、表面状態(吸着種および吸着量)と粒子間付着力との定量的関係を実験的に明らかにしていきたい。現在の凝集体径推算のモデルでは、van der Waals 力についてのみ検討を行ったが、他の付着力(液架橋力、固体架橋力など)の場合についても付着力の導入をモデル化し、同様の検討を行ない、広く付着性粉体の凝集流動化のメカニズムを明らかにしていく考えである。

また、シミュレーション環境の発展に伴い、粒子の挙動の直接シミュレーションが可能となった。今後、van der Waals 力や、粘性をもつ液の架橋力、および、金属の表面拡散を考慮したシミュレーションコードに拡張をはかり、幅広い粒子の流動層内の挙動について検討を進めていく予定である。また、2次元流動層を用い

てシミュレーションと同じ条件下での粒子の挙動の観測を行い、シミュレーション法の妥当性を検討していく。

今後、以上の結果を総合して、流動層内での付着性粉体の挙動のメカニズムを解明していく予定である。

発表論文

- 1) 岩橋由貴、神谷秀博、堀尾正毅、“表面処理粉体の圧カスイング造粒物の評価”、粉体工学会誌、33 (9)、722-727 (1996)
第33回 粉体に関する討論会(1995年10月31日-11月2日、福岡)にて口頭発表
- 2) 岩橋由貴、菅谷智樹、神谷秀博、堀尾正毅、“流動層内粒子の凝集体形成機構”、第1回 流動層シンポジウム(1995年12月13-14日、東京)にて口頭発表
- 3) M. Horio and Y. Iwadate, “The Prediction of Agglomerates Formed in Fluidized Beds”, submitted to AIChE Journal.
The 5th World Congress of Chemical Engineering/2nd Particle Technology Forum (1996年7月14-18, San Diego)にて口頭発表
- 4) 三上敬史、神谷秀博、堀尾正毅、“流動層内凝集シミュレーションモデルの開発”、第61回 化学工学会年会 1996年4月2-4日、名古屋)にて口頭発表
- 5) T. Mikami, H. Kamiya and M. Horio, “The Numerical Simulation of Cohesive Powder Behavior in a Fluidized Bed”, AIChE 1996 Annual Meeting (1996年11月10-15日)にて口頭発表
- 6) 三上敬史、神谷秀博、堀尾正毅、“液架橋を持つ粉体の流動化挙動の数値シミュレーション”、第2回流動層シンポジウム(1996年12月5-6日、東京)にて口頭発表

プラズマ窒化による焼結性窒化物セラミックス・ 金属複合粉体の創製

Development of nitride-ceramics/metal composite powder and
its sintering by plasma nitriding

95119

代表研究者 岡山大学工学部教授 高田 潤 Jun Takada

共同研究者 京都大学大学院工学研究科 助教授 富井 洋一

In-order to develop sintered Cr-nitride/Fe composite, plasma nitriding behavior of Fe-Cr alloys and sintering and nitriding of their powder have been studied through microstructural observation, X-ray diffraction analysis and measurements of hardness distribution. Plasma nitriding by using mixed gas of $N_2 : H_2 = 1 : 3$ was conducted at temperatures between 650 and 800°C for 4 to 49h.

One or two nitriding layers were formed parallel to the specimen surface for plasma-nitriding of Fe-3~32wt% Cr alloys, but no formation of iron nitrides such as γ' -Fe₄N. Some kinds of nitride were found depending upon nitriding temperature as well as the distance from specimen surface. Above 750°C CrN was formed throughout the nitriding layer. On the other hand, the formation of two nitriding layers was observed; an outer layer in which α -Fe and CrN coexisted and an inner layer consisting of CrN, Cr₂N and α -Fe. Hardness distribution on cross section of nitrided Fe-Cr alloys corresponded to the amount of CrN formed in the nitriding layer.

In Fe-17 and 35wt%Cr alloy powders sintered in N₂ gas at 1200°C, Cr₂N was found to be formed. Plasma nitriding of the sintered body led to formation of CrN from Cr₂N, whereas CrN and iron nitrides, such as γ -Fe₄N and ϵ -Fe₂₋₃N were formed by NH₃ gas nitriding. Hardness was much higher in plasma-nitrided composites than in NH₃ gas nitrided ones.

These results strongly suggest that the new ceramics/metal composite consisting of Cr-nitride and α -Fe can be effectively prepared by plasma-nitriding and exhibit excellent features such as hardness.

研究の目的

近年 AlN, Sm₂Fe₁₇N₃, GaN など機能性窒化物が注目されている。しかし一般に窒化物に関する

基礎データは酸化物や炭化物に比べると極めて乏しい。

また、窒化物を他の材料と複合化すれば、新規な高性能材料の開発が期待されるにもかかわらず

らず、現在までこの種の複合材料の作製と物性についての研究はほとんどなされていない。

さらに、窒化物セラミックスは一般に高強度で難加工であることから、これを実用に供するには薄膜材料を作製するか、粉末材を焼結する必要がある。後者の窒化物粉末の焼結体を得るには、窒化物のセラミックスが普通難焼結性であることからHIP処理などの経費のかかるプロセスを用いなければならない。

我々は、これまでFe-Cr, Ti, Fe-Al, 合金のプラズマやNH₃ガスを用いた優先窒化挙動を詳細に検討し、Cr, Ti, Alの窒化物粒子分散型鉄基複合材料の開発と種々の特性を明らかにしてきた。最近、Fe-Cr合金が全率固溶体であることに注目し、Cr-rich組成の合金バルク材を優先窒化することによって、Cr窒化物が主相となる窒化物セラミックス-鉄複合材料を作り出すことが可能となる予備的結果を得た。

本研究では、上記Cr窒化物セラミックス基複合材料の創製とその焼結体の開発を目指した研究である。そのために、まず種々の組成のFe-Cr合金バルク材を用いて、そのプラズマ窒化挙動と特性(主として機械的特性)を明らかにする。次にCr-rich組成のFe-Cr合金粉末材をN₂ガス中でのホットプレスした後、NH₃ガス及びプラズマ窒化を行い、それらの窒化挙動を検討し、Cr窒化物を主相とし鉄を第二層とする新規なCr窒化物セラミックス-鉄系複合材料焼結体の作製すなわち窒化および焼結性を検討する。次にこのようにして作製した新規なCr窒化物セラミックス基複合焼結体の諸特性(強度特性、熱的特性、化学的特性、電気的特性など)を明らかにした後、これらの長を活かした応用への一例として切削工具材料への展開の可能性を検討することを目的とした。

概要

窒化物セラミックスを他の材料と複合化すれば、新規な高機能性複合材料の開発が期待されるにもかかわらず、現在までこの種の複合材料の作製と物性の研究はほとんどなされていない。

本研究は全率固溶体であるFe-Cr系合金に注目し、プラズマを用いてCrの優先窒化を行い、Cr窒化物濃度を任意に選ぶことが可能でその上焼結性の優れたCr窒化物-鉄系粉末の作製とその焼結体で従来にない機能性複合材料の創製を狙ったものである。

この目的のために、本研究はFe-Cr合金のプラズマ窒化挙動とCr窒化物-Fe系複合材料の特性に関する基礎的実験Aと、Fe-Cr合金粉末を出発物とし、Cr窒化物セラミックス-鉄系の複合焼結体の作製と特性を検討する発展実験Bを行った。以下にそれらの実験で得られた主な成果を示す。

実験A

Fe-3~32wt%Cr合金をN₂:H₂=1:3の混合ガスを用いた直流グロー放電によりプラズマ窒化を行った。窒化条件は温度650~800°C、時間4~49hで、プラズマ発生電圧220~300V、電流0.40~0.85Aである。

本実験条件下では、試料表面に平行にいわゆる窒化層が一層ないし二層形成するが、最表面には、従来の550°C以下の窒化で形成する鉄の窒化物(γ' -Fe₄Nや ϵ -Fe₂₋₃N)膜の生成は認められない特徴的な組織を呈することがわかった。この窒化層内は α -FeとCr窒化物が共存し、本プラズマ窒化によりCrの優先窒化が生じたと判断した。

この窒化物の種類に対応し、試料断面の硬さ分布が異なることが判った。つまり、750°C以上では硬さは試料表面から内部に向かって減少す

るのに対し、700°C以下では窒化層内でほぼ一定の高い硬度を示すことを見出した。また、表面近傍の硬さはCr量の増加とともに高くなることが分かった。

以上の結果より、従来不明であったFe-Cr合金の650~800°Cでのプラズマ窒化挙動とCr窒化物-Fe系複合材料の強度特性が明らかとなった。

実験B

Fe-17および35wt%Cr合金(以後これらを17Cr、35Crと呼ぶ)粉末を1200°CでN₂ガス中でホットプレスし焼結体を作製した後、550~700°Cでプラズマ窒化またはNH₃ガス窒化を行い、Cr窒化物-Fe系複合材料焼結体を創製することを試みた。

このN₂ガス中でのホットプレス処理によって、従来窒化反応が生じないと考えられていた本合金の一部が窒化されることを見出した。即ち、ホットプレスによりCrの優先窒化が生じ、 α -FeとCr₂Nが共存した焼結体を作製することに成功した。

この焼結体をプラズマ窒化するとCr₂NがCrNへと変化すると同時に最表面に γ' -Fe₄N層が生成することが判った。他方、NH₃ガス窒化すると、CrNへの変化と2種類の鉄窒化物(ϵ -Fe₂₋₃N、 γ -Fe₄N)が生成することを見出した。

試料断面の硬さ分布測定より、NH₃ガス窒化よりもプラズマ窒化した焼結体の方が大きな強度を示すばかりでなく、耐酸化性なども優れていることが分かった。

35Cr合金中のCrが完全にCrN窒化されるとすると、焼結体のCrNとFeの体積比は1:1であり、セラミックスと金属の両方の特性を兼ね備えた新しい複合材料を開発することに成功した。さらにCr濃度の高い粉末を窒化すればセラミック-金属系の複合材料焼結体の創製の可能性

が非常に期待できる。

今後の研究の見通し

本研究では、Fe-Cr系合金粉末をN₂ガス中でホットプレス・窒化し従来にない窒化物基複合材料焼結体を作製し、更にこれをプラズマ窒化することによって、新規なセラミックス/鉄複合材料焼結体を創製することに成功した。このような作製法による高強度・高靱性・高耐食性を兼ね備えた新規な窒化物セラミックス複合材料の開発は実用材としても非常に魅力的な材料開発法である。今後本Cr窒化物-Fe系以外の系でも同様な新規複合材料の開発が盛んに行われることが期待される。

一方本研究で取り扱ったCr窒化物基鉄複合材料の切削工具への応用は、さらに詳細な基礎的・実用的検討を加え、より一層の特性の改善を行えば、非常に近い将来従来の材料よりも優れた特性を持つ切削工具材料として実現可能と考える。

発表論文

- 1) 発表論文：現在準備中
- 2) 学会発表：
 - 粉体粉末冶金協会平成7年度秋季大会、講演番号3-24
 - 平成7年11月8日~11月10日(仙台)
 - 「Fe-Cr合金の窒化挙動に及ぼす溶質濃度の影響」
 - 魏彦林、岡田成敏、高田潤、桑原秀行、西川進、濱敏彦

有機界面における無機物の結晶化と形態制御

Control of Morphology of Inorganic Crystals
Precipitated on Organic Interfaces

95127

代表研究者 名古屋工業大学工学部 教授 高橋 実 Minoru Takahashi

共同研究者 名古屋工業大学工学部 助教授 鷗 沼 英 郎

The elucidation of the effects of organic interface on the morphology of inorganic crystals is the target of the present study. As a model system to begin with, the nucleation and growth of hydroxyapatite (HAp) crystals from the solutions with and without Langmuir monolayer of stearic acid (SA) were investigated. The monolayers apparently enhanced the nucleation of HAp. Monolithic, film-like polycrystalline HAp with preferred orientation of (001) planes parallel to the monolayer interface was precipitated, while colloidal and powdery precipitation in the bulk solution was predominant in the absence of the monolayer. Geometrical similarity was found between the hexagonal packing conformation of the SA headgroups in the monolayers and the alignment of calcium ions in (001) plane of HAp. It was suggested that HAp crystals nucleated and grew epitaxially on the monolayer interface.

研究目的

サイズ、形態、結晶相などが均一に制御された無機物の結晶性粉末の製造技術を確認することが、セラミックス、製薬、化粧品、触媒、高分子、電子産業など幅広い産業分野で求められている。

これまでは、気相法によるエアロゾル製造技術、ゾルゲル法をはじめとする機能性無機粉末の製造技術など、無機化学的手法による各種の粉末製造技術が研究され、それらの一部は実用化されてもいるが、粒径、形態、結晶相など粉体のあらゆる観点においてその性状を制御できる製造技術というものは未だ確立されていない。

一方、自然界において生物が自らの体内や体表面に無機物を生成する現象（バイオミネラリゼーション）に視点を移すと、生成物の粒径、

形態、結晶相などが極めて合目的に制御されていることに気づく。このような無機生成物はそれに接する有機基質による結晶核形成促進作用と空間的な規制によって形成される。このような生体内における有機物の界面の機能を無機粉末製造技術に取り入れることができれば、新たな粉体の性状制御法の確立とより自由度の高い粉末設計が可能になる。

本研究はこのような構想に基づき、まずはできるだけ単純な有機界面であるラングミュア単分子膜を用い、膜物質の種類や充填構造など有機界面を特徴づける諸要因と、得られる無機結晶の性状との相関を調べ、有機界面の影響を抽出し、より実用的な結晶性無機化合物粉末の合成に応用することを目的とする。

概要

1. 背景

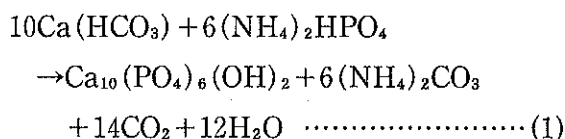
無機結晶を他の固体基板上に析出させたときに、析出結晶の配向や形態が基板の原子配列に影響を受けることがある。この現象はエピタキシーと呼ばれており、化合物半導体のヘテロエピタキシャル成長などに応用されているが、近年になって有機分子からなる界面(有機界面)上でもエピタキシーと思われる現象が観察されることが報告されている。一方、貝殻や卵殻を構成する無機結晶粒子も有機界面上のエピタキシーによって成長するとも考えられており、同様な手法を一般の結晶性無機化合物に拡張できれば任意の形態や結晶配向を持つ粉体合成に応用可能であると考えられる。

本研究では、対象の無機化合物として水酸アパタイトを選び、原料となる水溶液上に展開したラングミュア単分子上に水酸アパタイトを析出させ、その形態、結晶配向、組成等に対するラングミュア単分子膜の影響を調べた。水酸アパタイトは骨を構成する主要物質の一つであり、有機物、無機物、金属など種々の基板上への析出が研究されているという背景を持つ。またその結晶成長は核形成条件に影響され易いため、本研究の目的には最適な対象物質と考えられる。

2. 実験

水酸アパタイトの析出のための溶液は、炭酸水素カルシウム2.5mM、磷酸アンモニウム1.5mMを含む水溶液である。これをラングミュアトラフに満たし、溶液表面にステアリン酸のヘキサン溶液を適量滴下した。ラングミュア単分子膜作製の定法に従い、トラフのバリアを移動させて表面上のステアリン酸分子を表面圧20mN/mまで圧縮し、液体凝縮膜状態の単分子膜を作製した。トラフを室温に1日～1週間放置

する間に、(1)式に示すように溶液からの炭酸ガスの脱離に伴って水酸アパタイトが析出した。比較のために単分子を展開しない溶液からも同様に水酸アパタイトを析出させた。



単分子膜が存在する場合には、析出物は主として単分子界面、すなわち溶液表面に析出する。そのため、析出時の結晶配向を乱さないように析出物をスライドガラスですくい取り、X線回折、FT-IR測定、SEM観察を行った。また化学組成はICP発光分光器で定量した。

3. 結果および考察

膜物質の種類にかかわらず単分子膜が存在する場合、溶液表面全体が析出物で覆われたようになることから、単分子膜が析出物である水酸アパタイトの核形成を促進していることがわかる。得られる析出物は透明で緻密な厚さ約5 μ mの皮膜状であった。一方、単分子膜を展開せずに水酸アパタイトを析出させた場合には溶液内部全体から析出が起り、析出物の形状は不規則であった。

皮膜状の析出物を粉末X線回折用のホルダーにひろげ、析出時の結晶配向を維持したままX線回折を測定したところ、水酸アパタイトの(001)面の回折線が強く現れる結果となった。すなわち、ステアリン酸分子膜存在下では、水酸アパタイトの(001)面が単分子膜界面に平行になるように優先配向して析出することがわかった。FT-IRスペクトルおよび化学組成については単分子膜の有無による影響は見られなかった。

単分子膜下で析出した水酸アパタイトに結晶の優先配向が見られたことについて、単分子膜と水酸アパタイトの間のエピタキシーの可能性

の点から考察する。まず液体凝縮膜状態のラングミュア単分子膜において、ステアリン酸分子は二次元六方最密充填構造をとることが知られている。また分子間距離は、本研究の条件下では0.475nmと見積もられた。一方、水酸アパタイトの(001)面には「コラムナー」Caと呼ばれる Ca^{2+} イオンが六回対称的に配列しており、その原子間距離は0.472nmである。すなわち、単分子膜内のステアリン酸分子と、水酸アパタイト(001)面内の Ca^{2+} イオンとは互いに良く似た幾何学的配置をとっていることがわかる。さらに溶液内においては大部分のステアリン酸分子が酸解離して負電荷を持っていることを考えると、溶液内の Ca^{2+} イオンが静電的にステアリン酸分子に引き寄せられるとともに六回対称的な位置に配列させられることによって、水酸アパタイトの(001)面のエピタキシャルな核形成が促されたと考えられる。

今後の研究の見通し

ラングミュア単分子膜界面上に磷酸カルシウム(水酸アパタイト)を析出させることにより、結晶の優先配向と形態を様々に制御可能であることが明らかになった。今後、対象となる系の

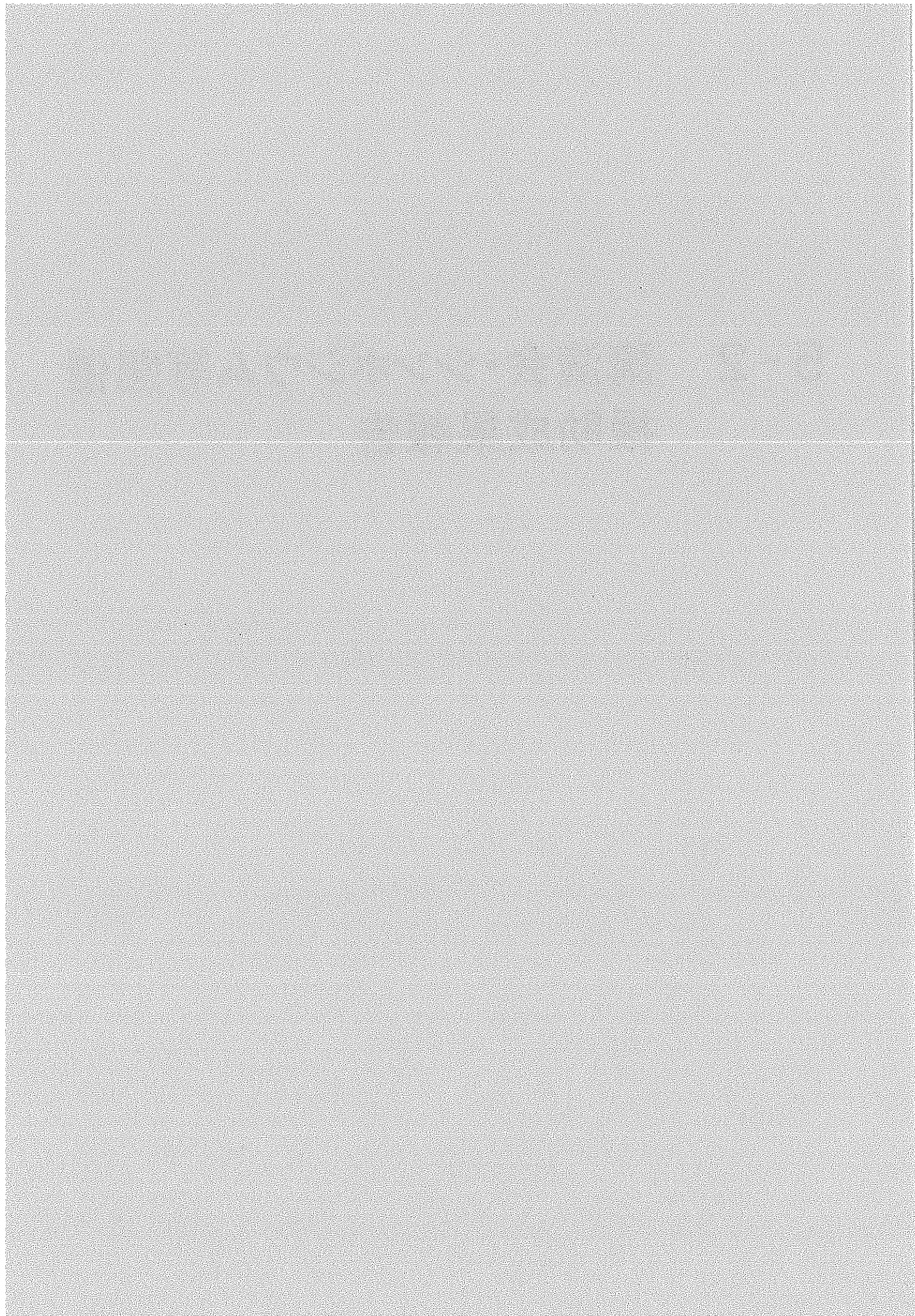
拡張、およびさらに高度な形態制御方法の確立により、無機粉末合成と成形を融合させたプロセスの開発が可能になるものと考えられる。

1. ラングミュア単分子膜以外の有機界面の利用
合成脂質二分子膜形成分子による、ラメラ、ミセル、ベシクルなどの利用。これらのうちの一部は、すでにメソポア多孔体の合成などにも応用されつつあるが、より広い形態制御の可能性があるとされる。
2. 室温における無機結晶析出手法の拡張
できるだけ有機界面が安定な環境で、かつ有機界面付近でのみ無機物の過飽和度を高めるような手法を開発することにより、対象となる無機物の系を拡張することが可能になる。

発表論文

- 1) Hideo Unuma, Kazutoshi Ito, Toshitaka Ota and Minoru Takahashi
"Precipitation of Hydroxyapatite under Stearic Acid Monolayers", Journal of the American Ceramic Society, 79 (1996), in press
- 2) H. Unuma, K. Ito, T. Ota and M. Takahashi
"Epitaxial Nucleation of Hydroxyapatite on Compressed Langmuir Monolayers" Proc. 9th Int. Symp. on Ceramics in Medicine, ed. T. Kokubo, 1996, Ohtsu, in press

5-2 講演会・シンポジウム等開催 援助成果報告



第6回固体の反応性

95301

開催日 平成7年11月24日(金)~25日(土)
開催場所 東京工業大学100年記念館(東京都目黒区大岡山2-12-1)
申請者 慶応義塾大学理工学部 教授 仙名 保

会議の概要と成果

第6回 固体の反応性討論会は、

- (1) 構造と反応性
- (2) 組織と反応性
- (3) 組成と反応性
- (4) 反応場とインターカレーション

の4項目の主題の下に、26件の口頭発表と9件のポスター発表の計35件の論文によって構成されました。

本討論会は、固体の反応性という、固体化学の分野の立脚しておりますが、そのほとんどは何らかの意味で、粉体もしくは微粒子を題材にし、機能性の材料の調製、特性付け、設計などを視野に入れつつ基礎科学を指向した学術討論会であります。

参加者は登録者61名のほか、関係研究室の学

生数名と、決して多くはございませんでしたが、口頭発表は15分+討論15分、ポスターについても、展示・討論に加えて口頭発表会場においてのショートプレゼンテーションと総合公開討論を行うなど、きわめて充実した討論が行われ、本来の討論会の趣旨を十分満足できる内容であったと思われます。各論文の内容は、同封致しました予稿集をご参照頂きたく存じます。

とくに活発な討議がなされたのは、主題(4)の7件の論文で、電池を始めとした実用材料への至近距離に固体・微粒子の反応にかかわる化学が位置していることをあらためて実感致しました。

討論会の性格上、とくに企業からの、聴講のみの参加者がほとんどなく、財政面での心配は大きなものでしたが、貴財団のご援助により、無事に終了できましたことを、こころより感謝しております。

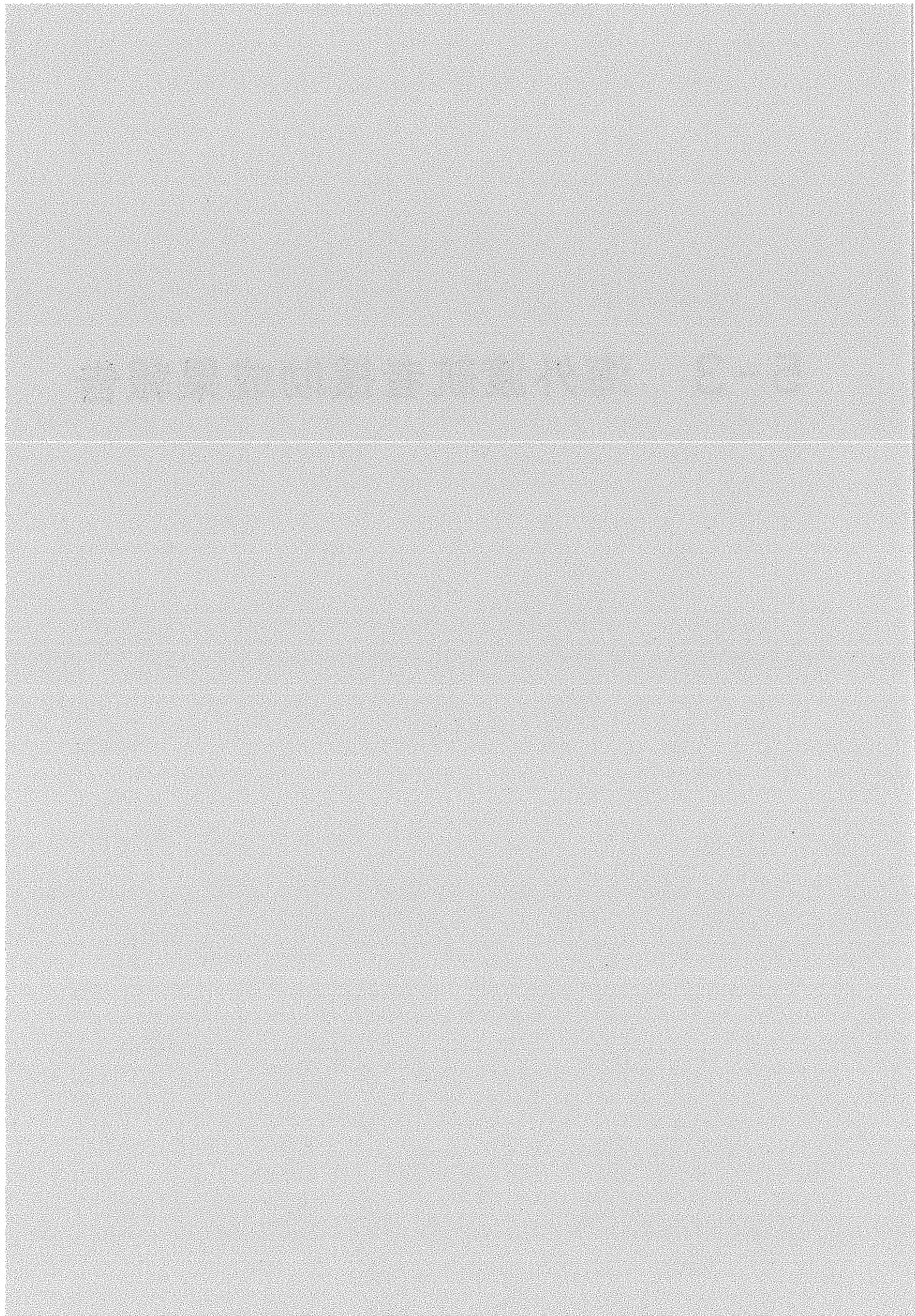
THE UNIVERSITY OF CHICAGO

1958

1958

.....

5-3 海外渡航者援助成果報告



断続的なパルスエアジェットによる微粒子の 付着した様々な表面の乾式洗浄

Dry Mechanical Cleaning of Various Surfaces Adhering Fine
Particles by Consecutive Pulse Air Jets

95401

発表学会名 第42回 米国環境科学会年次大会
開催場所 アメリカ合衆国・フロリダ州オーランド
発表年月日 平成8年5月15日 (学会開催期間 平成8年5月12日~16日)
発表者 金沢大学工学部 助手 並木 則 和

発表の概要

現在、半導体、LCD製造工程で、製品基板(シリコンウェハ、ガラス)に付着した粒子の除去には、薬液、超純水を使用した湿式法が行われているが、金属イオンによる汚染、ヘイズ等の液体使用自身に起因する問題が指摘されており、効率的な乾式洗浄法の開発が望まれている。そこで、我々は高速のエアジェットを継続的に噴射する乾式洗浄法を考案し、これまでの研究でウェハ上のサブミクロンのPSL(ポリスチレンラテックス)粒子が除去できることを確認しており、本研究では除去率に及ぼす粒子材質、表面材質の影響を調べることを、さらに除去率の推定モデルを考案することを目的とした。

まず、付着方法による除去率の違いをみるために、慣性衝突と重力沈降により付着させたPSL粒子の除去率を放置時間をかけて測定した。その結果、付着直後では明らかに差が認められるが、19時間程度ではほぼ差が無くなることから、この程度の放置時間で付着方法に除去率が影響を受けないことが示された。

次に、除去率を考察するために、除去力として自由流体中に置かれた粒子に作用する流体抗力、付着力としてVan der Waals力を考えて、両者の比からなる無次元パラメータ F^* がほぼ等

しい場合には、ウェハ上のPSL粒子の除去率が、粒径、噴射圧力にかかわらず一致することがわかった。さらに、粒子の材質をPSLからカルナウバロウに変えた場合、さらに表面材質をウェハからガラスに変えた場合でも、等しい F^* のとき除去率が等しくなることを確認した。

最後に、除去率を確定するモデルとして、1パルスあたりの除去率を一定と見なせるように、すなわち片対数紙上で残留率(1-除去率)が噴射回数にたいして直線になるように、最終的に除去できない割合 a_0 およびそのときの傾き R を各条件について求めた。その結果、 a_0 、 R は F^* の関数として表現することができ、 F^* が決定すれば除去率を推定できることが示された。

発表学会概要

第42回 米国環境科学会 (IES) 年次大会は、5月12日~16日の会期で開催された。中核となる研究発表は、14日~16日の3日間であり、その前後に各種の委員会や講習会が開催された。展示会を含めた大会参加者総数は、おおよそ1400名と前年のLAの大会の1600名に比べると若干減少しているとの話であった。日本からの参加者は、十数名であった。

研究発表は、製品の信頼性、設計、試験評価、コンタミネーションコントロールの主要3分野

に、ミニエンバイロメント(局所清浄環境)のシンポジウム、さらに今年度はヘルスケア産業(バイオ、薬品、医療装置)と題する討論主体のセッションから構成されていた。その中で関連するコンタミネーションコントロールは18のセッションで67件の発表があり、ミニエンバイロメントは5つのセッションで22件の発表および講演があった。

訪問先での研究に関する情報

一般講演以外に行われた基調講演(Key Note)の内容の紹介ならびに感想と、年次大会全体の印象を述べる。まず、「ミニエンバイロメントに関する国際情勢」と題して、ドイツのSMST (Submicron Semiconductor Technology)社のH. Gall氏と日本の日立の徳永氏による基調講演があった。筆者の印象では、欧米側はミニエンバイロメントの導入によりクリーンルームの面積を極力小さくしてコストダウンを優先しているようであった。一方、東北大の某教授の「Mini-environmentは、Mini-cleanroomではない。」という言葉に象徴されるように、日本ではミニエンバイロメントを「製品および装置近傍のあらゆる汚染(粒子状、分子状)の排除された厳密に制御された空間」として捉えており、スト

ッカーを含む搬送工程に絞ってミニエンバイロメントの適用を考えているように見える。このように、ミニエンバイロメントに対して対照的な意見が交わされたが、この考え方の相違は、欧米と日本の習慣・文化の相違に基づいた根深いものようである。今後、コストダウンの圧力がこの距離を狭めていくと予想される。

次に、年次大会全体の印象であるが、今年はISCC(コンタミネーションコントロール国際シンポジウム)の開催年で、かつ東海岸で行われたせいも、日本人の出席者はやや少なかった気がした。また、大会での主な話題は、ミニエンバイロメントと減圧下のオンラインモニタリングであった。ミニエンバイロメントのブームはだいぶ沈静化して、コンタミネーションコントロールの1分野として定着しつつある。一方、オンラインモニタリングは、減圧下で主として粒子をin-situ(オンラインでかつ即時)計測する技術が未完成であることを知らされた。日本でも、減圧下における粒子のオンラインモニタリング技術を産学協同で体系化していく必要があるのではないかと思う。

最後に、一足早く夏を実感できたフロリダの数日間であったことを付記する。

石炭と鉄鉱石の混合粉砕とその コンポジットの還元挙動

Mixed Grinding of Coal and Iron Ores and Reduction
Behavior of their Composites

95402

発表学会名 第5回世界化学工学会議(5th World Congress of Chemical Engineering)
開催場所 米国・San Diego
発表年月日 1996年7月16日(1996年7月14日~18日)
発表者 東北大学素材工学研究所 助教授 葛西栄輝

発表の概要

製鉄産業においては、地球環境問題、資源・エネルギー事情の変化などを考慮し、次世代プロセスを検討している。この中で、石炭など炭材微粉を還元剤として、鉄鉱石微粉と混合し、1200°C程度に加熱し金属鉄を得る直接還元法は、還元に要する時間が短く、原料性状変化への対応も容易なことから、実用化の可能性が高い方法と考えられる。しかし、未だ速度論的な検討は不十分であり、特に、原料の混合方法の検討および混合状態が還元挙動に及ぼす影響に関しては基礎的な検討が行われていない。本研究では、hematiteとgraphiteの試薬をはじめ、石炭、コークス、各種鉄鉱石を試料とし、種々の条件で、単独粉砕→混合、混合粉砕を行い、原料の複合化過程について明らかにするとともに、原料処理が高温での還元挙動に与える影響を調査した。graphiteなど層状構造を基本とする炭材と脆性体の性質を持つ鉄鉱石の混合粉砕により、球状の炭材粒子周辺に細かな鉱石粒子が付着(被覆)した複合粒子が生成することを確認した。また、このような処理をした試料の還元速度は、単に混合のみを行った試料に比較して、還元速度が大幅に上昇し、また、同じ還元速度で比較すると、還元温度は200°C以上低下させること

が可能である。また、炭材、鉱石中の脈石を考慮すると、還元温度の低下によりそれらの溶融を防ぐことが可能となるため、品位の低い鉱石においても還元停滞が起こらないなどのメリットも確認した。さらに、実験結果を基に速度論的検討を行い、混合粉砕に伴う律速反応など還元メカニズムの詳細を明らかにした。

発表学会の概要

本会議は、化学工学に関する国際会議としては最大規模のもので、112のセッションにおいて2,000人にのぼる研究者が参加し、活発な発表、討論が行われた。発表は、オーラルおよびポスターに別れて行われ、報告者は、オーラルでの発表を行った。粉体に関するセッションは、特に盛況であり、発表内容も示唆に富む興味あるものが多かった。

その他訪問先での情報など

報告者は、会議終了後、Pittsburghにあるカーネギーメロン大学(Carnegie Mellon University)を訪問し、特に、Center for Iron and Steelmaking Research (CISR)のA.W.Cramb教授およびR.J. Fruehan教授の研究室の見学、および素材再生プロセスに関する研究討議を行った。世界最大規模の鉄鋼関連産業が発展し、

公害に苦しんだ町では、いわゆる重層長大産業が消滅しきれいな空気や空が復活していたが、最近の米国鉄鋼産業の復活に伴い、鉄鋼関連研究がまた盛んになっていることが、研究室スタッフの雰囲気や実験装置の充実ぶりに現れていた。

電気浸透脱水における圧密機構

Consolidation Mechanism in Electroosmotic Dewatering

95404

発表学会名 7th Word Filtration Congress
 開催場所 ハンガリー・ブダペスト市
 発表年月日 1996年5月23日 (開催期間 1995年5月20日～23日)
 発表者 鈴鹿工業高等専門学校 助教授 岩田政司

発表の概要

電気浸透脱水における材料中の液圧と固体圧縮圧力の役割を理論的に明らかにした。非排水面側電極の近傍では、電気浸透流を打ち消す圧力流れが生じ、負の液圧領域ができる。力のバランスより、負の液圧を埋め合わせる正の固体圧縮圧力が生じ、それにともない材料中の含水率が減少する。従って、電気浸透脱水は「固体圧縮圧力の増加を伴う一種の圧密過程」である。含水率の低下は排水面に伝播するが、排水面においては初期含水率のままである。電極の極性を反転させることにより更なる脱水が可能である。

発表学会の概要

世界濾過会議は、3年あるいは4年毎に開催される固液分離・気固分離の国際学会である。今回参加した第7回の会議では、論文総数254報、参加者309名であった。発表の分野は a. 濾過の基礎理論 b. 沈降の基礎理論 c. 液体サイクロンの基礎理論 d. 凝集処理 e. 濾材 f. 濾過助剤 g. 圧力濾過 h. その他の濾過 i. 遠心分離 j. 沈降分離 k. 液体サイクロン l. 濾過の応用技術 m. 膜材料 n. 膜分離の基礎理論 o. 膜分離の応用：水処理 p. 膜分離の応用：食品・生物工学 q. 膜分離の応用：その他 r. ガス分離であり、各講演とも20分の発表と10分の質疑応答であった。発表の大半は、濾過の基礎理論および膜分離関連であった。また、世界濾過機器展が併設されており欧米および日本から濾過関連企業36社の出展があった。

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

A Stereo Vision System Using Multi Slit Lights for
Underground Vehicle

95405

発表学会名 Second Asian Conference on Computer Vision
開催場所 Singapore・Concorde Hotel
発表年月日 1995年12月7日発表(開催期間:1995年12月5日~8日)
発表者 東北大学工学部資源工学科 助教授 高橋 弘

発表の概要

近年、様々な分野でロボットの適用が試みられているが、特に建設現場や砕石等の資源開発現場など粉粒体を扱う分野では、対象物が複雑形状の自然界であり、また粉粒体の堆積形状が作業の進展とともに変化することから、これらの現場に導入されるロボットには、対象物の変化に柔軟に対応する能力を具備することが要求される。このためには、現在の開発機械にビジョンを搭載して智能化することが必要であるが、ビジョンとしては短時間に比較的広範囲の情報を得ることができ、かつ対象物に対して処理方法を容易に変化させることのできる「画像による方法」が最適であると考えられている。

申請者は既に開発機械の模型にビジョンシステムを搭載し、このビジョンにより得られる画像を基にして粉粒体のハンドリングを行えば、効率のよいハンドリングが可能であることを模型実験により確かめている。粉粒体のハンドリングを行うためには、対象物である粉粒体の堆積形状および全体量を把握する必要があるが、上述の実験ではビジョンの構成が単眼視であったため、正確な粉粒体の全体量を把握することができなかった。今回は、ビジョンとして複眼視であったため、正確な粉粒体の全体量を把握

することができなかった。今回は、ビジョンとして複眼視を用い、粉粒体の3次元形状をいかに短時間で計測するかを目的に研究を行った。

複眼視は対象物の3次元形状が得られるという利点を有するが、この複眼視の最大の問題は、左右の画像中の対応点の自動検出である。従来の方法ではこの対応点の検出に長時間を要していた。本研究では、強制的に対応点を作ることにより検出を容易にして、計測時間の短縮を目指した。その原理は以下の通りである。

2台のCCDカメラを用いて複眼視を構成し、その共通視野部分に共通視野の始まる点から複数のスリット光を対象物に向けて照射する。スリット光の光路は、カメラから対象物までの距離をある区間に限定すると、隣り合うスリット光の光路とオーバーラップしない。つまり、画像に移るスリット光の変域は、互いに重複しないことになる。従って、実際の計測では、得られた光の変域を調べることにより、この光が何番目のスリットによるものなのかを瞬時に判断でき、左右の対応付けが一瞬に行われることになる。複眼視による計測では、y方向すなわちカメラから対象物を見た方向の誤差が大きくなると言われているが、これについても較正式を提案し、短時間で誤差を小さくする方法を示した。この方法を用いて、実際の建設現場などで

粉粒体を対象に計測実験を行った結果、計測時間は約1秒であり、数分を要していた従来の方法に比べて大幅な計測時間の短縮が可能になった。

発表学会の概要

この会議の名称は、コンピュータビジョンに関する第2回アジア会議となっているが、開催地がアジアであるということだけで、世界37ヵ国より450編の論文が発表され、会議参加者も約700名であり、実質的に国際会議となっている。

会議は1995年12月5日より8日までの期間で、シンガポールのコンコルドホテルで開催された。申請者はこの会議に参加するのは初めてであったが、基調講演によるとこの会議の始まりは、1991年に日本と韓国の間でコンピュータビジョンに関する会議が大阪で開催されたが、コンピュータビジョンに対する関心が非常に高まってきたこともあって、その輪をアジア全体に広げようと1993年に第1回アジア会議として韓国で開催され、今回はその続きで第2回ということ

だそうである。なお、バンケットの終わりに次回(第3回)は1997年に香港で開催されることがアナウンスされた。

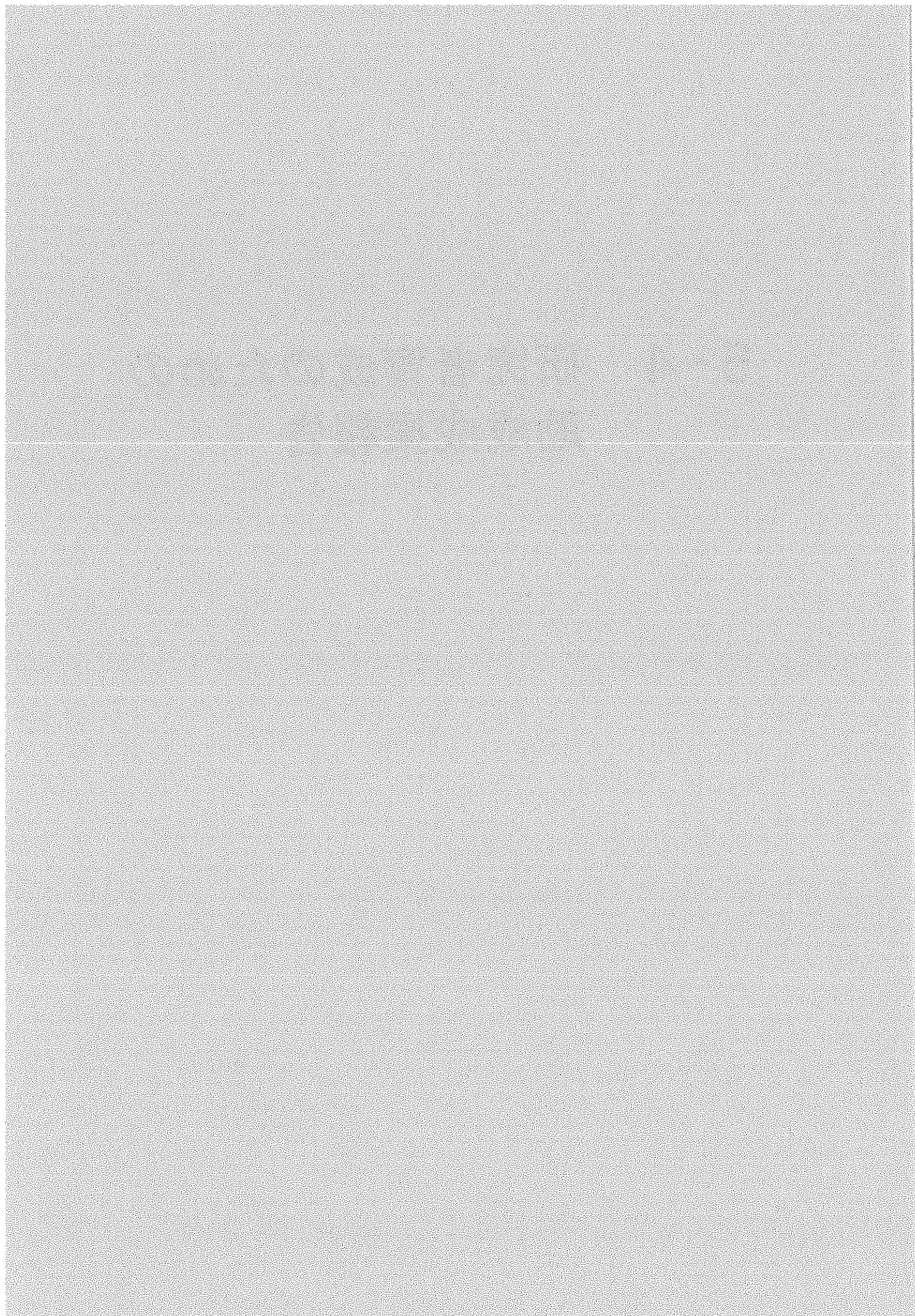
発表論文から見る会議登録者の数は日本が一番多く、続いてシンガポール、アメリカ、イギリス、オーストラリアの順となっている。また論文のテーマ別に見ると、モーションアナリシスが一番多く(44編)、続いて2/3次元ビジョン、画像理解、画像分割、特徴抽出などの順になっている。なお、450編の論文は25のテーマによるセッションに分類されていることから、コンピュータビジョンの範囲が非常に多岐にわたっていることが伺えよう。

ロボットの研究者は、その要素技術の1つとしてコンピュータビジョンを研究していることが多いが、その多くは屋内の環境を移動するロボットが多く、申請者の研究のような屋外のしかも対象物の形状が変化するような環境におけるビジョンの研究は珍しく、自分としてはこの分野に一石を投じてくることができたのではないかと考えている。

最後に、貴重な経験をさせて頂いた(財)ホソカワ粉体工学振興財団の関係者に厚くお礼申し上げますとともに、このような助成制度が益々充実すること、また貴財団の今後の益々のご発展をお祈り申し上げます。

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12

5-4 研究者育成のための 助成成果報告



粉体の流動性とフラッシング現象

94502

申請者 久池井 茂
九州工業大学大学院
研究の直接の指導者 富田 侑嗣 教授

研究成果の概要

粒径が小さく流動性が悪いとされている粉体は、フラッシングを起こしやすい傾向にある。フラッシング現象は、外力が作用することによって、粉体が突発的に液状化する流動現象といえる。本研究では、フラッシングは、細いオリフィスを通して外部に通じている粉体層に外力が作用して、空隙流体圧が急上昇し、外部との圧力差により粉体層空隙部に気流が生じ、これにより粉体が流動化されて発生すると考えた。粉体の動的挙動を解析する際、流動状態を知ることは重要である。従来から、砂時計に用いられるような自由流動性物質のフローパターンは多く研究され、その観察結果が発表されている。しかし、フラッシングを起こすような微粉体のフローパターンの観察やフラッシング時の内部流動状態の可視化研究はない。

本研究では、ピストン荷重によってフラッシングを発生させ、側面にオリフィスを持つ円筒容器で、フラッシングの発生と終了時における空隙流体圧の測定を行ない、粉体物性との関係を検討した。また、矩形断面の二次元容器でフラッシング性粉体の流動状態を観察した。

フラッシングを生じる粉体は微粒子からなり鎖状の結合構造をしているといわれ、そのため、底に流出孔をもつ容器に充填しても、孔が大きくない限り粉体は重力によって流出しない。そして、フラッシングが発生するためには、この粒子間の結合構造を破壊するような空隙流体圧が必要となる。本研究では、粉体層内の空隙率 ϵ と空隙流体圧 p を測定し、フラッシングの発生と終了時において $p = -a\epsilon + b$ (a, b は定数) という関係が存在することを見出した。さらに、この条件の粉体の物性との関係を検討し、自由落下に対する粒子の緩和時間が小さい粉体ほどフラッシングが起りやすいという結果を得ることができた。流動状態の可視化実験では、フラッシング性粉体の小麦粉とフライアッシュの2種類を使用した。粉体層内には、外力により剛体的に移動する領域、空隙流体圧の上昇によって発生する空気流により流動する領域、容器壁面の影響により粉体が拘束され移動が妨げられる領域が存在することが明らかになった。

以上のことから、本研究を行うことによって、フラッシング現象の発生とフラッシング中の流動状態が明らかにされたといえる。

研究成果参考資料

粉体のフラッシング時における容器内の流動状態、可視化情報学会誌、Vol. 15 Suppl. No. 2 p. 221-224 (1995)

Interstitial fluid pressure and voidage in flushing phenomenon of fine powders, *Advanced Powder Technology, Japan* 投稿中

細粒子循環流動層における粗粒子の横方向混合 流動層内粒子、ガス挙動、伝熱及び石炭ガス化への応用

94505

申請者 畢 継 誠
成蹊大学工学部
研究の直接の指導者 小 島 紀 徳 教授

研究成果の概要

世界中、特に中国と日本におけるエネルギー、環境の問題に対して関心が寄せられている。両国において、石炭利用技術、特に石炭ガス化技術は石炭の有効かつクリーンな利用に役立つ技術であると認識されている。本研究はジェットイング流動層石炭ガス化炉の開発を目指し、そのガス化炉における基礎的な知見を得るため、実験とシミュレーションモデルによる数値計算を行ったものである。

本研究では、まずジェットイング流動層ガス化炉をグリッド部、バブル部とフリーボード部の三つ分け、流動、物質移動、熱移動と反応を併せて、モデルを構築した。ジェットとアニュラス間のガス移動については、ジェット内のガスが上昇しながらアニュラスのガスと交換すると仮定した。そのガス交換に関する実験と数値計算を行い、ガス交換係数に対するアニュラスガス速度、ジェットガス速度と温度の影響を調べた。モデルの流体力学的な特性については、ジェット内の粒子速度、粒子濃度を実験とシミュレーションで検討した。粒子速度と濃度に対するガス交換係数の影響を確認した。ジェット全体と周囲との間の熱移動について、モデルによる計算結果は実験結果と一致した。次に熱天秤により、太平洋炭の水性ガス化反応速度と炭素転化率の関係を調べた。広範な転化率分布を有する系に適用しうる水性ガス化速度式の導出手法を提案した。

前述した仮定および得た実験・計算結果をモデルに入れ、グリッド部、バブル部とフリーボード部での温度、ガス組成と流動のシミュレーションを行った。計算した温度、ガス組成は、実験室規模のガス化炉での測定結果とほぼ一致した。ジェット内の酸素流量、水蒸気流量、層温と圧力の違いがジェット内粒子温度とガス組成に及ぼす影響をシミュレーションで調べた。計算結果と従来報告されているガス化炉の実験結果は傾向が一致した。

今後の課題として、より大きい装置、より広い炭種を目指して、ガス化炉をさらに深く解析する必要がある。具体的にはアニュラスガス速度とその影響因子、ガス交換係数とその影響因子をより詳しく検討すべきである。また灰溶融機構と流動の影響、粒子の循環をも考慮した脱硫挙動をシミュレーションで解析することも重要である。

癌治療のための機能性微粒子の設計と調製

94506

申請者 宮本 雅 仁
神戸学院大学薬学部
研究の直接の指導者 福 森 義 信 教授

研究成果の概要

ガドリニウム(Gd)を用いた中性子捕捉療法(GdNCT)が新しいガン治療法として近年注目を集めている。GdNCTの最大の利点は、Gdの中性子捕捉反応によって放出される長飛程の放射線を利用するためGdが細胞外に存在しても細胞殺傷効果が期待できることにある。気中懸濁法によって調製したガドペンテト酸ジメグルミン(Gd-DTPA-DM)含有エチルセルロースマイクロカプセル¹⁾を用いてin vivo試験を行った結果、Gdマイクロカプセルと共に腹水ガン細胞を投与し、熱中性子を照射した群のマウスは、コントロール群と比べて有意な延命効果を示した²⁾。GdNCTにおいてガン細胞殺傷に必要と推定されている高い腫瘍内Gd濃度(100ppm)は、通常の化学療法では例を見ないものである。そこで本研究ではGdをガン細胞に選択的に集積させるためのGd含有超微粒子キャリアーの開発を目的とした、Gd含有リピッドエマルジョンあるいはリポソームの調製を検討した。検討課題は、腫瘍の新生血管は血管内皮の発達が未熟なため直径100nm以下の粒子は、血管外へ漏出可能であることから、エマルジョンあるいはリポソーム粒子径を100nm以下にすることおよび、その時の製剤中のGd含量を可能な限り高くすることである。

(1) 両親媒性 Gd 誘導体の合成

現在臨床使用可能なGd-DTPAは水溶性化合物である。従って、Gd-DTPAをエマルジョンあるいはリポソーム膜中に封入するために、Gd誘導体をEckelman³⁾、Hnatowich⁴⁾、Kabalka⁵⁾らの報告に従い合成した。エステル結合を有するGd-DTPAステアリルエステル誘導体(Gd-DTPA-SE)は生体内でエステルの加水分解によって水溶性のGd-DTPAの形で、アミド結合を持つGd-DTPAステアリルアミド誘導体(Gd-DTPA-SA)より速やかに体外へ排泄されることが期待できる。

(2) Gd誘導体含有リピッドエマルジョンおよびリポソームの調製

200mlのナス型フラスコに水素添加卵黄ホスファチジルコリン、Gd誘導体、クロロホルムと大豆油をそれぞれ秤取った。ロータリーエバポレーターで脂質薄膜を調製し、真空ポンプを用いて残留有機溶媒を完全に除去した。注射用蒸留水添加後、系中の空気を窒素置換した。55-60°Cの水浴で脂質薄膜を水和し、ボルテックスミキサーで攪拌後、水浴式超音波で1時間処理してエマルジョンを調製した。エマルジョン処方から大豆油を抜き上記同様に、薄膜法により多重膜リポソームを調製

後、超音波処理により1枚膜リポソームを調製した。大豆油と水の総量を25mlに固定した。粒子径測定は動的光散乱法により行った。

(3) 結果

ホスファチジルコリン500mg、Gd-DTPA-SA 250mg、大豆油 2ml、水 23mlの時250-300mlのエマルジョンを調製することができた。粒子径を減少するためレシチンの co-surfactantとして Tween[®]80を750mg添加することでエマルジョン粒子径を52nmにまで小さくすることが可能となった。Gd誘導体としてGd-DTPA-SEを用いた場合、粒子径は100nmであった。エマルジョン中のGd-DTPA-SA量を375mgに増加し、ホスファチジルコリン375mg、大豆油 2ml、水 23mlの時、粒子径68nmでGd含量2.2mg/ml(理論値)のエマルジョンが調製できた。リポソームの場合もエマルジョン同様の結果を得た、すなわちホスファチジルコリン375mg、Gd-DTPA-SA 375mg、水 25mlの時、粒子径65nmのリポソームを調製することが可能となった。

- 1) Y. Fukumori, H. Ichikawa, H. Tokumitsu, M. Miyamoto, K. Jono, R. Kanamori, Y. Akine and N. Tokita, Chem. Pharm. Bull., 41, 1144 (1993).
- 2) Y. Akine, N. Tokita, K. Tokuyue, M. Satoh, Y. Fukumori, H. Tokumitsu, R. Kanamori, T. Kobayashi and K. Kanda, Cancer Res. Clin. Oncol., 119, 71 (1992).
- 3) L. C. Eckelman, S. M. Karesh and R. C. Reba, J. Pharmacol. Sci., 64, 704 (1975).
- 4) D. J. Hnatowich, B. Friedman, B. Clancy and M. Novak, J. Nucl. Med., 22, 810 (1981).
- 5) G. W. Kabalka, M. A. Davis, T. H. Moss, E. Buonocore, K. Hubner, E. Holmberg, K. Maruyama and L. Huang, Magn. Reson. Med., 19, 406 (1991).

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.4 1996 年報

1997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
