

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.7 1999 年報

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

■設立の趣旨

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

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

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

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

（設立 平成3年12月20日）

財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

理事長 細川 益男

目 次

「第8回助成金・援助金贈呈式」理事長挨拶.....	理事長 細川益男.....	1
1. 事業内容と実施状況の概要.....		2
2. 役員等名簿.....		6
3. 平成11年度助成・顕彰事業.....		8
4. 研究成果等報告（概要）.....		13
4-1 研究助成成果報告.....		17
4-2 海外渡航者援助成果報告.....		167
4-3 研究者育成のための助成成果報告.....		175

■財団の贈呈式における理事長挨拶*



当財団は「粉体工学の振興」を目的とする非常にユニークな財団でありまして、国内においても、外国においても、このような財団は見あたらないようであります。

当財団の最大の事業は「助成・援助事業」であります。その他にも自主事業と致しまして「粉体工学に関する講演討論会」を毎年開催し、また粉体工学に関する英文学術誌「KONA」を毎年発行致しております。これらの事業を通じて、「粉体工学の振興」に貢献すべく努力しております。

これらの事業に要する資金は、私共が出捐致しました13億円の基本財産を運用して得られる収益によって賄われております。財団発足時に比べて銀行金利が大幅に低下致しました関係上、当財団の研究助成費も当初のほぼ半分近くになった年もございました。財団と致しましては、基本財産の運用に鋭気努力し、平成9年度から研究助成費は当初の約70%近くまで回復させることができました。そして本年度の研究助成採択者1人あたりの平均額は、当初の平成4年度について、第2位の金額になっております。

一口に粉体工学と申しますが、申請者の具体的な研究領域は、化学工学・機械工学・金属工学・セラミックス・薬学・農学・歯学・食品等々の広範囲にわたっております。そして毎年夏の暑い気候の折が、選考委員の先生方の審査の時期にあたりまして、多数の申請書を一定期間内に審査される選考委員の先生方のご苦勞は大変なものでございます。上記のような広い研究領域にわたって、厳正に審査された結果、助成金・援助金・褒賞金を授与される方々に、心からお慶びの意を表したいと存じます。

皆様方が当財団の助成金・援助金を十分に活用されまして、よい研究成果を挙げられますことを祈りまして、私の挨拶と致します。

理事長 細川 益男

(ホソカワミクロン株式会社)
代表取締役会長

*財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団 第8回助成金・援助金贈呈式での理事長挨拶より抜粋

■ 1. 事業内容と実施状況の概要

1-1 事業内容の概要

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

I. 助成・褒賞事業

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

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

II. 助成事業以外の事業（自主事業）

事業の種類	事業内容の概要
粉体工学に関する講演討論会の開催	粉体工学に関する重要テーマについての研究者・技術者による講演と討論の会。年1回、東京・大阪で隔年開催。定員約200名、1部招待、公開。
粉体工学に関する英文学術誌K O N A の発行	粉体工学に関する国際的学術誌。年1回発行、内容はレビュー及び研究論文約20報を含む。(約200ページ)発行部数2000～2300部、世界の学者、研究者、図書館へ無償で配布。

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

1-2 実施状況の概要

I. 助成・褒賞事業の実施状況

初年度以来の年次別助成等事業の実施状況は下記の通りです。

(単位：千円)

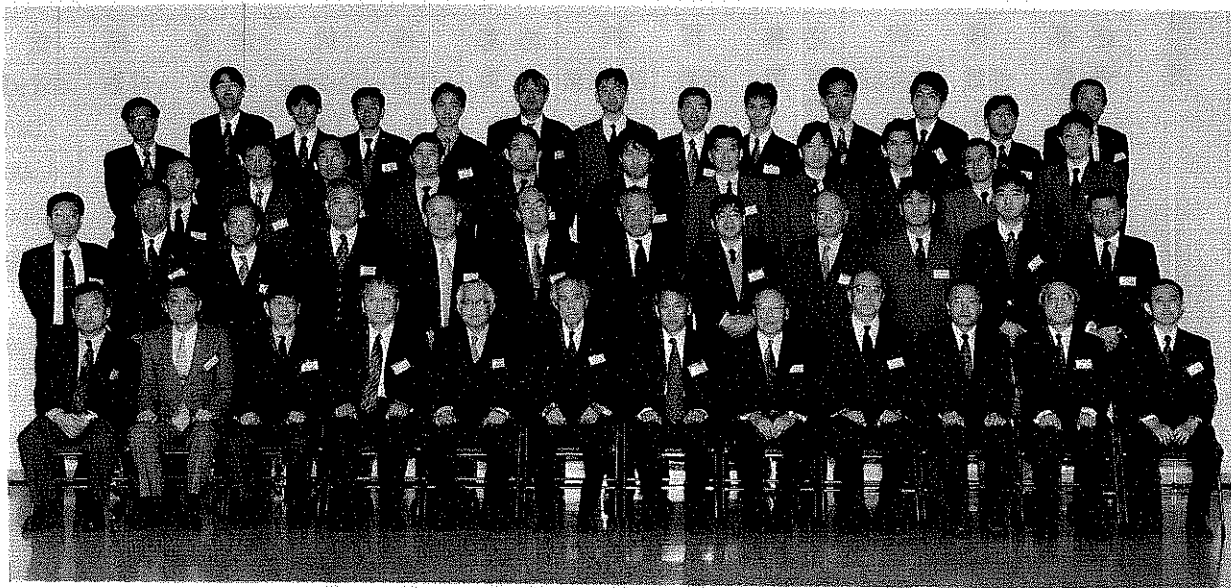
平成 年度	研究助成			KONA賞			海外渡航者援助			シンポジウム等開催援助		
	応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択		応募 件数	採 択	
		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	69	20	25,000	1	1	1,000	10	6	1,800	6	3	7,000
H 5	86	31	20,400	8	1	1,000	8	6	1,800	3	3	6,500
H 6	70	25	13,800	3	1	1,000	10	5	1,500	5	3	5,000
H 7	88	27	15,280	5	1	1,000	11	5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

平成 年度	研究者育成の援助			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	助成金額		件数	助成金額		件数	助成金額
H 4	8	5	1,000	1	1	10,000	95	36	46,800
H 5	15	5	1,000	2	2	10,065	122	48	40,765
H 6	19	6	1,200	1	1	8,000	108	41	30,500
H 7	19	7	1,400	0	0	0	124	41	19,380
H 8	20	7	1,400	(応募せず)			115	40	18,900
H 9	16	6	1,200	(応募せず)			86	42	22,700
H 10	16	9	1,800	(応募せず)			94	39	22,500
H 11	22	6	1,200	(応募せず)			103	35	23,900

◎第8回（平成11年度）助成金・援助金贈呈式

日 時：平成12年1月25日(火) 14：00～16：00

場 所：ホソカワミクロン株式会社 技術開発センター



第8回（平成11年度）助成金・援助金贈呈式記念写真

II. 自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	巻数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^円	No.13	240	2300	773 ^円
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 ^円	No.14	200	2300	749 ^円
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^円	No.15	254	2200	750 ^円
H 10	第32回	最近の造粒と粒子設計 -医療品/食品製造プロセスを中心として-	6	210	463 ^円	No.16	256	2200	819 ^円
H 11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 ^円	No.17	250	2200	800 ^円 (予算)

◎第33回粉体工学に関する講演討論会の開催

日 時：平成11年8月20日（金）9：30～17：00

場 所：千里阪急ホテル 2階 仙寿の間

メインテーマ：新産業創出のための粉体工学

○セッション1：日本の産業の進むべき道を探る

司 会 大阪府立大学 教授 宮 南 啓

講 演 今後の経済産業政策の考え方 近畿通商産業局 産業企画部長 細 谷 祐 二

講 演 粉粒体工学の製剤粒子設計への応用展開

—エアゾール吸入製剤を中心に— 岐阜薬科大学 教授 川 島 嘉 明

○セッション2：KONA賞受賞記念講演

司 会 大阪府立大学 教授 向 阪 保 雄

講 演 静電気帯電の研究と今後の応用の可能性 京都大学 教授 増 田 弘 昭

講 演 ソフトメカノケミカル反応の機構と材料創製への新しいコンセプト

慶應義塾大学 教授 仙 名 保

○セッション3：事例に学ぶ

司 会 金沢大学 教授 江 見 準

講 演 環境問題と新しい事業創造

—根来産業の取り組み— 根来産業(株) 社長 根 来 功

講 演 粉体技術のグローバル化とその展望

ホソカワミクロン(株) 会長 細 川 益 男

(本討論会のテーマ、講演者の選定などの企画は粉体技術談話会に委託された。)

◎粉体工学に関する英文誌KONA No.17の発行

KONA誌の編集は粉体技術談話会に委託され、粉体技術談話会はKONA編集委員会を組織して編集に当たった。この委員会は下部組織としてアジア、ヨーロッパ、アメリカに各ブロックの編集委員会を設け、それぞれの地域より優れた粉体関係の論文（レビュー、研究報告）を集め、これを編集して年1回、KONA誌として出版している。本年度（1999）はKONA No.17として平成12年2月25日に発行された。

その内容はレビュー9篇、研究論文9篇、日本で発表された報文の翻訳6篇より成り、アジアブロックから9篇、ヨーロッパブロックから8篇、アメリカブロックから7篇が寄稿されている。本年は2,000部を世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

■ 2. 役員等名簿

〔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

森川 敬 信……大阪大学名誉教授

理事

大塚 昭 信……名城大学名誉教授

奥田 聰……同志社大学名誉教授

向阪 保 雄……大阪府立大学教授

新宮 秀 夫……京都大学教授

鈴木 昭 明……元ホソカワミクロン(株) 相談役

外山 茂 樹……名古屋大学名誉教授

細川 明 彦……元ホソカワミクロン(株) 副社長

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

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……大阪市長

井上 外志雄……東京大学名誉教授

伊夫伎 一 雄……(株)東京三菱銀行相談役

江見 準……金沢大学教授

大島 敏 男……姫路工業大学名誉教授

川勝 堅 二……(株)三和銀行相談役

川島 嘉 明……岐阜薬科大学教授

岸本 忠 三……大阪大学総長

杉本 益 規……富山大学教授

仙名 保……慶応義塾大学教授

辻 裕……大阪大学教授

長尾 真……京都大学総長

湯 晋 一……九州工業大学教授

〔選考委員〕

奥 山 喜久志……広重大学教授
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
椿 淳一郎……名古屋大学教授
永 井 宏……大阪大学教授
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
堀 尾 正 鞆……東京農工大学教授
増 田 弘 昭……京都大学教授
山 本 英 夫……創価大学教授

■ 3. 平成11年度助成・顕彰事業

3-1 平成11年度 KONA賞（2名）賞状および副賞として各100万円

No.	氏名	所属	業績の表題
1	辻 裕	大阪大学教授	粉粒体および固気二相流の離散粒子シミュレーション
2	金岡 千嘉男	金沢大学教授	微小エアロゾル粒子の挙動と分離に関する研究

(注) KONA賞は毎年1名受賞が例となっていますが、本年は特例として上記2名の方に贈呈しました。

粉粒体および固気二相流の 離散粒子シミュレーション

辻氏の粉体工学に関する研究は、当初、圧力損失のような巨視的な量を主に取り扱っていたが、次第に現象の基礎面に注目するようになり、2球の流体力学的相互干渉、粒子の不規則反発、固気二相流のレーザ計測などの研究において独創的な成果を得ている。特に固気二相流の気流乱れのデータは混相乱流の標準データとして今も世界中の研究者に広く利用されている。その後粉粒体および固気二相流の数値解析に研究を大きく方向転回させた。その手法の特徴は個々の粒子運動から粒子群全体の挙動を求める点にある。同氏の独創性はDEM (Distinct Element Method) やDSMC (Direct Simulation Monte Carlo) の名でよく知られた方法において、流体の効果を組み込んだ点にある。同氏が率いる研究グループは高濃度空気輸送に始まり、気泡流動層、循環流動層の結果などを立て続けに公表し、この分野に大きなインパクトを与えた。

また国内外の数多くのシンポジウムの世話やジャーナルの編集、さらに粉体関連の学協会の運営や分科会活動における同氏の活躍はめざましく、粉体工学発展に多大の役割を果たしている。よって、辻 裕氏はKONA賞の受賞に値するものと認められる。

微小エアロゾル粒子の挙動と分離に関する研究

金田千嘉男氏の粉体工学に関する研究の主な成果は次の通りである。

1. エアフィルタに関する研究：粒子の捕集機構と性能の時間的変化を精密な理論解析と実験により明らかにしている。特に独自に考案した、繊維が平面内に規則的に配列したモデルフィルタにより、捕集効率に及ぼす種々のパラメータの影響を明らかにしている。また、実用的に重要な粉塵が堆積したいわゆる粉塵負荷フィルタ性能の時間変化を、一本の繊維上への粒子の堆積成長過程で説明できることをシミュレーションと実験により明らかにしている。さらに、フィルタ性能の向上と長寿命化がフィルタ構造の変化によりコントロールできることを明らかにしている。
2. バグフィルタ及び高温集塵に関する研究：ろ材内部に粒子を捕集するエアフィルタと異なり、表面に粉塵が堆積し、気流流通抵抗を増大させるので、堆積粉塵の有効な払い落とし法の確立がフィルタの連続運転に欠かせない。そこで、同氏は、現在、汎用されているパルスジェット式フィルタについて、平面フィルタを用いて、払い落とし気流による圧力伝播、ダスト及びろ布の運動等の詳細な観測に基づき、払い落とし機構を解析し、有用な知見を得ている。また、高温での集塵についても、常温でのバグフィルタでの観察、解析手法を高温にも応用するとともに、エアロゾル粒子の影響を考慮した捕集体近傍の気流解析と捕集粉塵の堆積過程の解析、高温物性などを考慮して捕集機構、払い落とし法の確立に努めているなど、経験にたよりがちな集塵技術を理論的に解明している。
3. 気流中での粒子挙動及び超微粒子の分離に関する研究：粒子濃度測定において問題となる、粒子の沈着による測定誤差を推定するため、円管内での運動を、各種の配管状態、流動条件について粒子運動をモンテカルロ法に基づいてシミュレーションするとともに、その結果として生じる粒子の壁への沈着率の推定法を提案している。また、ファインセラミック製造技術などへの応用が考えられる0.1ミクロン以下の超微粒子の分離・分級を超音速流れ場で慣性法により行なうユニークな研究を行なっている。

以上のように、金岡氏は微小エアロゾル粒子の挙動と分離に関して、多くの独創的な基礎研究を行い、応用の可能性を示すと共に、粉体工学の発展のために多大な貢献をしたことにより、KON A賞に値するものと認められた。

3-2 平成11年度 研究助成（交付対象者21名 総額1,800万円）

No.	氏名	所属	研究課題
1	永橋優純	高知工業高等専門学校 機械工学科 (助教授)	軽い粉粒体の空気流動層における液添加時の流動挙動
2	中田一博	大阪大学 接合科学研究所 (助教授)	Al ₂ O ₃ 基耐摩耗表面改質用粉末の開発と改質層の特性評価
3	松山秀人	京都工芸繊維大学 工芸学部物質工学科 (助教授)	熟誘起相分離法を用いた高分子微粒子の創製
4	湯浅宏	東京薬科大学 薬学部 (助教授)	流動層コーティングにおける粒子凝集制御に関する研究
5	金光義彦	奈良先端科学技術大学院 大学物質創成科学研究科 (助教授)	希土類イオンをドーブした半導体超微粒子の作製と応用
6	佐藤友章	東北大学大学院 工学研究科 (文部教官助手)	金属アルコキシド重合における生成粒子の粒径分布の制御
7	岡本卓	九州工業大学 情報工学部 (助教授)	多重散乱レーザ光を用いた高濃度粉体の特性評価
8	谷口泉	東京工業大学 理工学国際交流センター (助教授)	噴霧熟分解法によるリチウムマンガン複合酸化物粉体の合成とその電池特性
9	米屋勝利	横浜国立大学 工学研究科 (教授)	サイアロンナノボールの創製と応用
10	松島亘志	筑波大学機能工学系 (講師)	複雑な形状を有する粒子群の力学挙動の解明と応用
11	小林紘二郎	大阪大学大学院 工学研究科 (教授)	メカニカルアロイング粉末の接合プロセスへの適用
12	亀頭直樹	豊橋技術科学大学 物質工学系 (教授)	粉末多結晶体の特質を利用した逐次相転移の研究
13	岸本昭	東京大学 生産技術研究所 (助教授)	陽電子消滅寿命測定法による粉体二次構造の評価

No.	氏名	所属	研究課題
14	久保田 徳 昭	岩手大学 工学部応用分子化学科 (教授)	多段冷却回分晶析による単分散結晶粒の製造
15	大 槻 主 税	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 (助教授)	高分子水和ゲルを利用した水酸アパタイト粉末の合成
16	谷 山 智 康	東京工業大学大学院 総合理工学研究科 (助手)	磁性微粒子-エポキシ複合型薄膜の磁気光学特性
17	栗 田 厚	大阪大学大学院 理学研究科 (助手)	粉体中の光の多重散乱を利用した光情報記録方法の開発
18	梶 島 岳 夫	大阪大学大学院 工学研究科 (助教授)	乱流における粒子運動の直接数値解析
19	田之上 健一郎	京都大学大学院 工学研究科 (助手)	コンタミネーションを考慮した衝突帯電モデルの開発
20	岡 田 清	東京工業大学大学院 理工学研究科 (教授)	XPS オージェパラメータ法を用いたメカノケミカル反応の解析
21	古 谷 克 司	豊田工業大学大学院 工学研究科 (助教授)	粉末混入加工液中の放電を利用した機能表層形成法

3-3 海外渡航者援助 (4名) 120万円

No.	氏名	所属	発表課題、発表学会等の名称
1	須 田 聖 一	東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻 (助手)	MRS 2000 Fall Meeting (Boston, Massachusetts, USA)
2	インシュウ	東北大学 反応化学研究所 (助手)	The 5th International Symposium on Supercritical Fluids. (ISSF2000) Atlanta, Georgia, USA
3	武 居 昌 宏	日本大学理工学部 機械工学科 (助手)	第3回粒子固体の輸送とハンドリングに関するイスラエル国際会議・死海 (イスラエル国)
4	佐 野 茂	一関工業高等専門学校 物質化学工学科 (教授)	XXI INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, ROME, ITALY.

3-4 研究者育成のための助成（6名）120万円

No.	氏名	所属	研究テーマ
1	木 太 拓 志	大阪大学大学院 工学研究科 (博後1年)	FeSi ₂ 系熱電材料における量産化における課題と克服
2	仲 野 達	東京薬科大学 [〒] 大学院 (博後2年)	流動層コーティングにおける粒子凝集抑制に関する研究
3	孫 恩 海	大阪大学 産業科学研究所 (博後1年)	新しい化学プロセスによるコーディエライト/ ZrO ₂ ナノコンポジットの合成と機能評価
4	土 岐 規 仁	岩手大学大学院 工学研究科 (博後2年)	回分晶析による単分散結晶の製造に関する研究
5	森 隆 昌	名古屋大学大学院 工学研究科 (博後1年)	圧密・緩和法による顆粒の力学特性評価
6	内 田 儀一郎	東北大学大学院 工学研究科 (博後2年)	直流放電プラズマ中微粒子の挙動制御

3-5 シンポジウム等の開催援助

No.	氏名	所属	シンポジウム等の名称
1	仙 名 保	慶応義塾大学理工学部 応用化学科 (教授)	第1回アジア粉体工学シンポジウム (タイ・バンコク)
2	野 城 清	大阪大学接合科学研究 所 (教授)	高温毛管現象に関する国際会議 (倉敷市)

■ 4. 研究成果等報告 (概要)

4-2 研究助成成果報告 (概要) 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
96101	中島耀二	北海道大学大学院 工学研究科 (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	17
96118	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	21
96125	河村能人	東北大学 金属材料研究所	高性能ナノ結晶軟磁性コアの作製	26
97101	坪川紀夫	新潟大学工学部 (教授)	超分岐高分子グラフト超微粒子からのナノ複合体の合成	30
97102	高橋順一	北海道大学大学院 工学研究科 (助教授)	複噴霧法による組成傾斜高温セラミックフィルターの作製	35
97103	定岡芳彦	姫路大学工学部 (教授)	有機多核錯体を前駆体とする微粒子粉体の調整と応用	44
97104	菊地靖志	大阪大学 接合科学研究所 (教授)	機能性高窒素ステンレス鋼微粒子の開発と特性評価	50
97105	井原敏博	熊本大学工学部 (講師)	超微粒子を利用する新規遺伝子診断法の開発	52
97106	佐伯 隆	山口大学工学部 応用化学工学科 (助手)	石炭スラリーの凝集・分散特性と調製技術に関する研究	57
97108	川勝孝博	東北大学大学院工学 研究科化学工学専攻 (助手)	マイクロチャンネル乳化法による超単分散微粒子の製造	61
97109	小幡栄二	室蘭工業大学 応用化学科 (教授)	流動層晶析装置のオンライン粒度分布測定法の開発 ー流動層、固定層、静止系におけるアルミニウム明礬の結晶成長速度ー	64
97110	野村俊之	大阪府立大学 工学部 (助手)	均一核および不均一核生成による微粒子の生成	68
97111	石川邦夫	岡山大学歯学部 文部教官 (助教授)	球状リン酸水素カルシウムの湿式合成がアパタイトセメントの強さおよび生体親和性に及ぼす影響	72

No.	報告者	所属	研究課題	頁
97112	山本孝夫	大阪大学大学院 工学研究科 (助教授)	次世代磁気冷凍作業物質としての鉄窒化物ナノコンポジット	76
97113	大塚誠	神戸薬科大学 (助教授)	骨親和性Caガラス/ポリマー複合体DDSの構築	82
97115	清水昭比古	九州大学 総合理工学研究科 (教授)	直接混合軸流サイクロン型固気熱交換器の開発	89
97116	外本和幸	熊本大学 (助教授)	新素材粉末の高温衝撃成形技術に関する研究	94
97117	飯村兼一	宇都宮大学 工学部応用化学科 (助手)	展開単粒子膜における二次元機能構造の制御	97
97120	河合晃	長岡技術科学大学 (助教授)	微細探針吸着法による微粒子の付着・凝集挙動解析	101
97121	田辺郁男	長岡技術科学大学 工作センター (助教授)	パウダー集合体の特性値推定システムの開発	104
97122	香山滉一郎	姫路工業大学工学部 (教授)	希土類酸化物分散タングステン粉末の新製造法	108
97123	武居昌宏	日本大学 理工学部機械工学科 (助手)	スパイラルフローを用いた低接触化輸送を可能とする特殊形状ベンドの開発	109
97124	中平敦	京都工芸繊維大学・ 工芸学部・物質工学科 (助教授)	光触媒用の金属分散セラミック微粉末の開発	115
97125	西村龍夫	山口大学 工学部機械工学科 (教授)	二重拡散対流に起因する粒子堆積層の崩壊・再分散	123
97126	小西康裕	大阪府立大学 工学部化学工学科 (助教授)	CO ₂ ガス逆抽出法による酸化希土微粒子のプロセッシング	130
97127	角田範義	豊橋技術科学大学 (助教授)	前躯体の形状が粉体の物性に及ぼす効果	138

No.	報告者	所属	研究課題	頁
97128	田里伊佐雄	岡山大学工学部 (教授)	粉体の品質管理と特性評価に関する簡易法と普及	148
97129	武田真一	岡山大学工学部 精密応用化学科 (助手)	超音波分光法による濃厚スラリー中の粒度制御法の開発	154
98120	西川直宏	名古屋工業大学 材料工学科 (助教授)	遠心分離法によるセラミックス基傾斜材料の作製と耐熱衝撃	158
98121	竹内孝次	東京大学大学院 工学系研究科 (助手)	粉体ハンドリング用センサーの開発	161

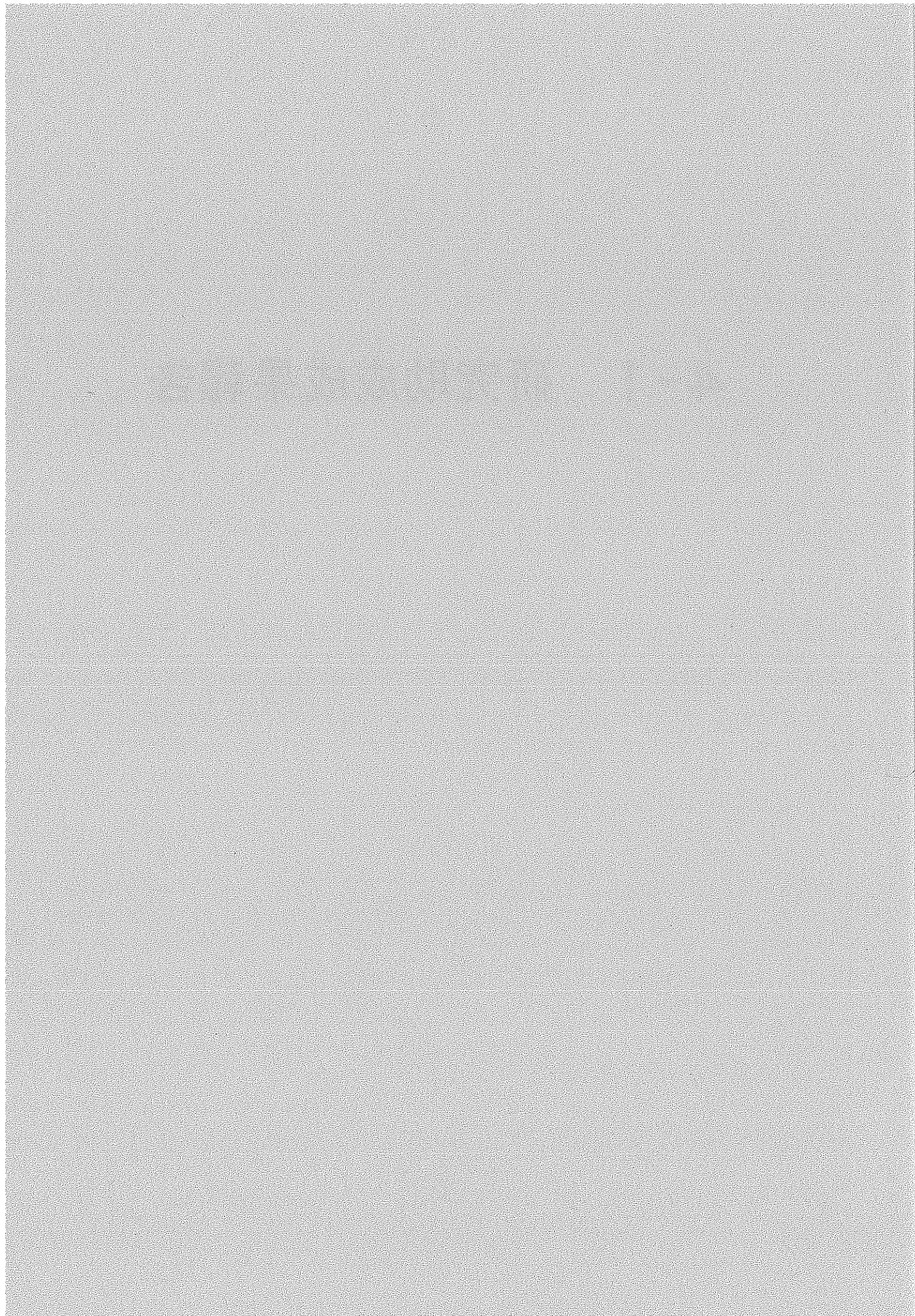
4-2 海外渡航者援助成果報告(概要) 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
97402	李輝	鹿児島大学工学部 (助手)	水平管内旋回流空気輸送の数値シミュレーション	167
98401	淡野正信	名古屋工業技術研究所セラミックス基礎部主任研究官	機能性ナノコンポジットセラミックスの粒界制御によるシナジー効果	169
98402	足立泰久	筑波大学 農林工学系 (講師)	モデルコロイドを用いたフロクキュレートした懸濁質の沈降容積 フロクキュレートしたサスペンションのレオロジー解析におけるフラクタルの適用性	171
98403	綿野哲	大阪府立大学 工学部 (助教授)	ファジー推論を用いた造粒操作の制御流動層造粒操作の計測と制御	173

4-3 研究者育成のための助成成果報告（概要） 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
95506	長江正寛	岡山大学大学院 自然科学研究科 (博士課程)	プラズマ窒化による鉄窒化物超微細磁性粉体の開発	175
95507	木嶋敬昌	金沢大学大学院 自然科学研究科	排ガス中からの粉塵及び有害ガスの同時除去に関する研究	179
96501	金泰吾	広島大学大学院 工学研究科	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	181
96506	小林信介	名古屋大学 工学研究科	気泡流動層の計算機シミュレーション	183
97501	井田旬一	創価大学大学院 工学研究科	S P C P法によるセラミック粒子および多孔質膜の表面改質と酵素固定	185
97504	吉田宜史	名古屋大学大学院 工学研究科	液中微粒子構造体の庄密現象に関する研究	187
97505	石田尚之	京都大学大学院 工学研究科	親・疎水性粒子表面間の相互作用力のAFMによる評価	188
98503	渡辺秀夫	創価大学工学部 生物工学科	機能性微粒子作製のための高粘性液体の静電微粒化法に関する研究	190
98506	杉本理充	名古屋大学工学研究 科物質制御工学専攻 博士後期過程3年	分散粒子の蓮溝体化に関するシミュレーション	192

4-1 研究助成成果報告



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

Measurement of electrostatic discharge from an evaporating
droplet and a consideration on the Harper's limit

96101

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科 助教授 中 島 耀 二 Yoji Nakajima
Division of Materials Sci.& Eng., Graduate School of Eng., Hokkaido Univ., Assoc. Prof.

The knowledge of the maximum charge sustainable for a spherical particle in normal air without electron avalanche is very important for discussions of electrohydrodynamic phenomena of charged droplets. The electrospray ionization for mass spectrometry, for instance, is feasible only if no electron avalanches occur in spite of very high electric field near the surface of the charged droplets. Using charged glycerol droplets evaporating in normal air, the author tried to measure directly the maximum charge. Instead of that in normal air, however, was obtained the maximum charge in argon gas which is one of the most susceptible gas to the electron avalanche. In the present research an estimate of the maximum charge for negative particles in normal air is proposed on the basis of the classical theory of Townsend. The estimation is supposed to be plausible for the size range larger than $10\ \mu\text{m}$ in diameter. In fact, it conforms well with some experimental observations. The calculated result implies that the maximum charge in normal air is on the same level of the theoretical value of the Rayleigh limit for water droplets.

研究目的

帯電液滴の挙動に関する研究は静電スプレイなどとの関連で盛んに行われているが、それに関連した測定はたいてい大気中で行われている。このときもし、液滴粒子の周りの空気中で電子なだれによる絶縁破壊が起っているならば電気流体力学的な考察ばかりでなく放電理論も考慮して解析する必要がある。また最近、質量分析を目的にした物質のイオン化法として静電スプレイを利用する方式が提案されているが、これは荷電液滴が蒸発する際に電気流体力学的な分裂のみが起り、液滴表面のイオンを再結合させてしまう電子なだれが発生しないことが前提になる。こうした重要性があるにもかかわらず、球形粒子が大気中で電子なだれを起すこ

となく保持しうる最大電氣量に関してはあまり研究されていない。

筆者は静電氣力を利用した微粒子操作(分離、選別、分散、輸送、配列、凝集、複合化など)に以前から関心を持っている。そのような静電操作にとって、粒子の電荷が大きいほどその応用範囲が広がるので、大気中に浮遊した粒子がどの程度の電荷を保持し得るかに興味を持ち、若干の報告をした。これに関連しグリセリン液滴のまわりで電子なだれの発生を示唆するデータを報告したが、まずその確認を行う。つぎにこの研究で得られたデータを参照し既往の放電理論を精査するとともに、Townsendの放電理論に基づいたHarperの説を再構築して、球形粒子が大気中で保持できる最大電氣量を明らかにする。

概要

帯電液滴を蒸発させると液滴表面のイオンは蒸発し難いので液滴の表面電荷密度が高くなり、ついに電氣的な反発力が表面張力と同等になった時、液滴は分裂する。この時の限界電氣量は表面張力が大きいほど大きい。グリセリンは表面張力 ($\gamma = 63\text{mN/m}$) が大きいので分裂が起こる前に電子なだれが観測できる可能性がある。実際に測定すると、グリセリン液滴の電荷減衰過程が通常の液滴とはっきり異なることが明らかになった。

ところが、グリセリン液滴の電荷放出の限界電氣量と液滴径の關係に極性効果が全く観測されないこと、絶縁性のガスである SF_6 中と空气中で限界電氣量に有意な差が認められないことなどから判断して、グリセリン液滴の電荷減衰過程も空気の電子なだれの結果として受け入れる事ができない事が示された。このため、大気中で球形粒子が保持できる最大電氣量を帯電したグリセリン液滴を蒸発させて測定する事は減圧雰囲気中で測定しない限り不可能である事がわかった。

そこで絶縁破壊を起こし易いアルゴンガス中で測定し、電子なだれが生じる時にはどのようなデータが観測できるかを調べた。その結果、負に荷電した直径 $6\ \mu\text{m}$ 以上の粒子では空气中の場合とは明らかに異なる結果が得られ、電子なだれによる放電が生じていることがわかった。

つぎに、孤立した球形電極からの放電を扱った従来の研究を調べたところ、Harper よりも新しい Elghazaly らおよび Crowley の研究が見つかり、さらに Pedersen の理論がこの問題に拡張できることがわかった。Elghazaly らの理論は正ストリーマに関する Meek の理論の拡張であって、正に荷電した粒子に関するものであ

る。Harper および Pedersen の理論は、本質的には Townsend の放電理論であって、負に荷電した粒子だけが議論の対象になる。Crowley の説は最も新しいものであるが、平等電界に関する経験則をそのまま不平等電界に当てはめるなど、一見してその不当性が明らかである。実際、Rayleigh 分裂に関する実験データでは Crowley の推定値よりも高い電荷を持つ粒子が多数報告されている。

つぎに、Crowley 以外の理論の適用範囲を考察した。Harper の理論は Schumann が Townsend の放電理論に基づいて行った近似計算を拠り所としている。また Pedersen の理論も電離係数や 2 次電子放出係数に近似を行っており、いずれの近似も直径数 $100\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に対しては理論的な健全性を失うことが明らかになった。

これらに対し Elghazaly らの研究は直径 $0.2\ \mu\text{m}$ の粒子まで有効であると主張しており、大変に健全に見えた。ただ、球形粒子の周りの電界を評価するのに、厳密な評価が可能であるにもかかわらず、小さな粒子に対しては誤差の大きい近似式を用いている。そこでこの点を改善するため計算を始めからやり直した。ところがその結果は直径数 $100\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に対しては極めて不自然であり、受け入れ難いものになった。(後述の図 1 の点線参照) この原因は Elghazaly らの推算法が拠り所とした Meek の正ストリーマ理論が、微粒子のまわりの極端な不平等電界では成立しないためかも知れないし、あるいはこの計算に必要な電子スウォームパラメータ (電子の横拡散係数 D_T / 移動度 μ_e) に関する実験値を微粒子の計算で要求される強電界域まで大幅に外挿することが不適当であるためかも知れない。

結局、直径数 $100\ \mu\text{m}$ 以下の粒子に対して理論的な健全性を失わない推算法は存在しないこ

とがわかった。Elghazalyらの説を微粒子域に拡張するにはMeekの理論の根本的な検討や、いわゆる電子スウォームの基礎データの収集が必要になるため現状では容易でない。そこで負に荷電した粒子の場合に限り、Townsendの放電理論に基づいたHarperの理論を再構築した。

Harperが拠り所にしたSchumannの研究は1920年頃のものであるので数値計算を避けるような努力が払われている。このため、放電の計算に必要な電離係数などは積分可能な近似式で表され、さらにデータの不備も重なって、かなり粗い計算を余儀なくされていた。この点、現在は数値計算は容易に実行でき、しかもある程度信頼できるデータも入手できる。本研究での主な改良点は、放電開始時の電離積分値を一定とせず、陰極面上の換算電界強度の関数としてTownsendの理論に忠実に取扱った点である。これにより理論的な信頼下限を従来の数十分の1の粒径域（直径10 μm ）まで広げる事ができた。この推算法では試行錯誤計算を要するので、筆者の数値計算の結果を直径1 μm ～1cmの範囲でPeekの式に類似した近似式にまとめたところ $q_{\text{max}}[\text{C}]$ と粒子直径 $D_p[\text{m}]$ の関係は次のように表わせた。

$$q_{\text{max}} = 112 \times 10^{-4} D_p^2 \left\{ 1 + \frac{3.08 \times 10^{-2}}{D_p^{0.540}} + \frac{4.48 \times 10^{-7}}{D_p^{1.41}} \right\} \quad (1)$$

図1に上式の計算結果とともにPedersenの方法とElghazalyの方法による結果を示した。図中の破線は水滴のRayleigh限界値であるが、10 μm 以上の粒子に対して(1)式はこれに近い値を与える。Pedersenの結果は筆者が測定したグリセリンの限界電荷を下回っている。電子なだれで決まる最大電荷はこの限界電荷を必ず上回らなければいけない。したがってPedersenの推算法はこの粒子径域ではすでに妥当性を失っ

てことがわかる。一方、Elghazalyらの推算結果は一見尤もらしいが、前述したように球の周りの電界に関する近似を厳密な計算に置き換えると図中の点線のような極小値を持つ不自然な結果になってしまう。

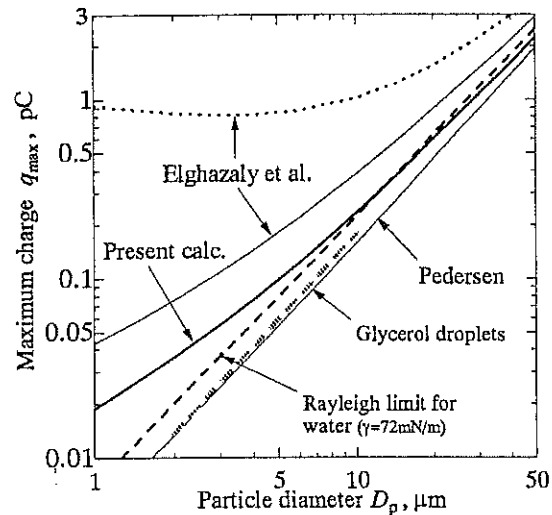


図1 球形粒子が空气中で保持できる最大電気量の計算値

本研究で提案した推算法の結果には明らかな破綻はないものの、Townsendの理論はもともと平行平板電極間の放電現象の説明に提案されたものであって、不平等電界に拡張できる確実な証拠はないし、平等電界でも電極間隔が大きいとこの理論では説明できない現象も知られている。したがってこの推算結果の妥当性は保証されたものではない。そこでSchumannの著書にまとめてある細い電線からのコロナ開始電界強度の実測データやこの研究で測定したアルゴンガス中の放電データを同じ推算法で計算したところ満足すべき一致が得られた。このことから(1)式は現状では最も信頼できる推算式であると考えられる。

今後の研究の見通し

本研究で、常温常圧の乾燥空气中で球形粒子が保持できる最大電気量は、負極性粒子の場合、水滴のRayleigh限界とほぼ同じであることが推測された。しかし高温、高湿、減圧下の雰囲気

気では絶縁破壊が起こり易くなる。そうした場合や数 μm 以下の微粒子にも対処できるような信頼性の高い推算法を導出するためには放電の基礎理論の一層の発展が待たれる。

従来の放電研究は主として電力工学の研究者が携わっていた。最近になってプラズマディスプレイなどへの応用のため、電力工学とは異なる視点からの研究が見られるようになり、本研究で必要とする条件での基礎データも報告されるようになってきた。また Boltzmann の輸送方程式に基づいた放電機構に関するシミュレーションモデルも成功を収めつつある。こうした背景の下で Townsend や Meek の古典理論を見直

し、より一般性のある信頼性の高い推算が可能になるのもそう遠い将来ではなかろうと期待している。

発表論文

- 1) 中島耀二、佐藤孝：「大気中で球形粒子が保持できる最大電気量の推算」静電気学会講演論文集 '98 (1998.9), pp.59-62
- 2) 中島耀二、佐藤孝：「大気中で球形粒子が保持できる最大電気量の推算」静電気学会誌, 23 (1999), No.2 印刷中
一部未発表の部分については Rayleigh 分裂時に生じ得る放電に関する考察に関連させて J.Electrostat. に投稿準備中

準静的圧縮法による濃厚スラリーの分散性の評価

Assessment of Degree of Dispersion of Concentrated Slurry by Quasistatic Compression Method

96118

代表研究者 山口大学工学部応用化学工学科 教授 大佐々 邦 久 Kunihisa Osasa
共同研究者 山口大学工学部応用化学工学科 教務員 坂 田 智 美

The filtration and the centrifugal compression method as quasistatic compression method were applied for the assessment of the level of dispersion a concentrated slurry. The rheological property of a slurry was also measured. Used powder was the alumina fine particle (the mean diameter, $0.4\ \mu\text{m}$). The dispersant was ammonium salt of polycarboxylic acid (molecular weight, about 6000). The slurry viscosity passed through a minimum at dispersant dosage about 0.7mass%. The dependence of dispersant concentration on the average specific resistance and the porosity distribution of cake was clarified. The compressible index of cake decreased with the increase of dispersant concentration, and almost constant over about 0.7mass%. The porosity distribution greatly decreased in the vicinity of filter medium, as the index increased. The experimental relation between centrifugal stress and the compressibility of the bed was derived, and compression-resistant index was defined. Compression-resistant index was inversely proportional to the compressible index. It was possible to obtain the detailed data on the internal construction of the cake from the filtration experiment and to quickly assess the degree of dispersion in the centrifugal compression method.

研究目的

溶媒中の微粒子の分散制御、特に濃厚スラリーにおける分散制御は、多くの実用例、例えば塗料の調製、セラミックスの鋳込み成型およびドクターブレード法による厚膜成型などにおいて重要な課題である。希薄系スラリーの分散安定性理論については、静電的相互作用に基づくDLVO理論および高分子吸着効果を表すHVO理論などによりほぼ体系化されつつあり、実験的にも分子間力や表面力に関するイスラエルアチヴィリらの綿密な検討が行われている。一方、濃厚スラリーの安定性に関しては、希薄系の延長としての理論付けが行われているに過ぎず、実験的にも分散度合いを示す明確な定量指標す

らないのが現状であろう。すなわち濃厚スラリーの分散特性や凝集体強度の実験的な評価はツブ・ゲージ法や曳糸法などの直接観察によるか、あるいは沈澱法やレオロジー法などの間接的な方法により行われてきた。しかし直接的方法は別にして、沈澱法は遠心場を利用しても数十vol%以上の濃厚スラリーに適用するのは困難である。またレオロジー法は粘度、粘弾性あるいはスラリー構造の時間依存性などと多方面からのデータを得ることができるが、装置や測定法などに標準となるものがなく、データの解釈にも経験を要するため、必ずしも一般的な指標とはなり得ていない。

我々は、既に定圧濾過に関してはケーキの内部構造に関する理論的解析およびゲル状物質や

タンパク質などの高圧縮性物質を含むスラリーの濾過特性について検討を進めてきた。また遠心濾過については、粒子あるいは凝集体の沈降の影響について検討し理論解析を進めた。希薄懸濁液の分散特性については、水溶液および非水溶媒中における窒化ケイ素、アルミナ、ゼオライトなどの微粒子を用い、凝集速度実験を通じて、分散性に及ぼす溶媒種、分散剤あるいはpHなどの影響について検討した。併せて高濃度系についても、レオロジー法や遠心沈降法で実験的な検討を行ってきた。

本研究では、濃厚スラリーの準静的圧縮法による分散性評価を試みた。一般に濾過・圧搾法により形成されたケーキの圧縮性は原スラリーの凝集度合いに依存し、凝集性が強いほど圧縮性も著しい。したがって加圧濾過、遠心濾過あるいは圧縮透過試験などを通じて、ケーキの内部構造、すなわち空隙率分布、圧縮性指数あるいはクリープ指数などについて実験のお上り理論的に調査すれば、分散性の度合いや凝集体強度などを定量的に評価でき、より有効で簡便な評価法となり得ると思われる。準静的圧縮法の問題点は、測定に長時間を要することである。そこで濾過実験では、段階的昇圧法により一回の実験で複数圧力に相当するデータが得られるように工夫した。また遠心濾過においても、従来、問題とされてきた遠心濾過中の沈降現象を定量化することにより分散性の指標として採用した。

研究内容および成果

実験方法

原料微粒子には平均径 $0.4\mu\text{m}$ 、密度 $3920\text{kg}/\text{m}^3$ 低温焼結用アルミナ粉末 (LS-23、(株)日軽金提供) を用いた。分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム塩 (分子量、約6000) を用い、添加量は固体当たり $0.3\sim 1.0\text{mass}\%$ とした。ス

ラリーはポリ容器に所定量の粉末と水溶液を入れ直径 10mm および 15mm の高密度アルミナボールを仕込んだのち、18時間ミリングを行うことにより調製した。スラリー濃度は $20\sim 40\text{vol}\%$ とした。スラリーは真空脱気したのち、レオロジー、濾過および遠心沈降の各実験に供した。また濾液を用いて、粒子のゼータ電位およびpHを測定した。

レオロジー測定はコープレート型回転粘度計 ((株) Brookfield、DV-III型) を用いスピンドル回転数を自動昇降させることにより行った。濾過実験は面積 $5.7\times 10^{-3}\text{m}^2$ のガラス濾過器とパソコンによる自動秤量システムを組み合わせることによりデータ解析と併せて行った。遠心沈降実験では 10ml 共栓付き沈降管にスラリーを仕込み、回転数および遠心時間を変えて界面の沈降速度を測定した。ゼータ電位は濾液に微量の粒子を懸濁させて顕微鏡電気泳動装置 ((株) Rankbrothers、Mark II型) を用いて測定した。

実験結果および考察

1) 流動特性

Fig.1には分散剤濃度 C をパラメータに剪断

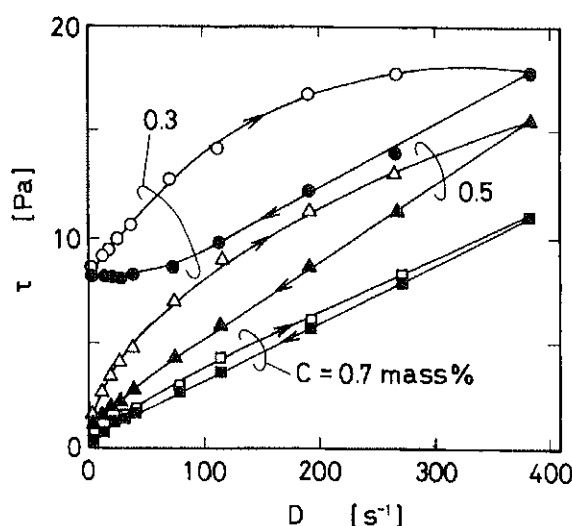


Fig.1 Rheological behaviour of a thixotropic system as measured with a rotational viscometer

速度Dと剪断応力 τ をとることにより流動曲線を示した。分散剤濃度が減少するにつれて、スラリーは擬塑性流体としての挙動を示すとともに、流動曲線の上昇側および下降側の曲線間の面積も大きくなることから、強い凝集構造をもつスラリーに多く見られるチキソトロピー性をも呈するようになることが分かる。最適分散濃度に近い0.7mass%では、スラリーはニュートン流体と見なせる。 $D=11.5s^{-1}$ における粘度 η および降伏応力 τ_y と分散剤濃度との関係を調べたところ、粘度および降伏応力ともに、分散剤濃度の減少とともに急減し、約0.7mass%ではほぼ一定となった。従ってスラリーの流動特性の面からは、この近傍の値が最適添加量と思われる。なお τ_y は流動曲線の上昇側の値をCassonプロットすることにより求めた。

2) 定圧濾過特性

濾過実験によりスラリーの圧縮性および透過性を調べた。スラリー成型プロセスでは、テープ成型のように流動特性が重要になる場合と、鋳込み成型のように流動特性に併せて濾過特性に関する情報が要求される場合がある。濾過特性ではケーキの内部構造を表す値として、平均比抵抗 α_{av} および平均空隙率 ϵ_{av} がある。これらの値は定圧濾過実験から、次のRuth式を用いて算出できる。

$$v^2 + 2v_m = k \theta \tag{2}$$

v は単位濾過面積当たりの濾液量、 v_m は濾材抵抗に相当する仮想濾液量、 k は濾過係数、 θ は時間である。また k は次式で定義される。

$$k = 2P(1 - ms) / (\alpha_{av} \mu \rho_s) \tag{3}$$

P は濾過圧、 m はケーキの湿乾質量比、 s は固体濃度、 μ は濾液粘度、 ρ は濾液密度である。 ϵ_{av} は m との間に次の関係がある。

$$\epsilon_{sv} = \rho_s (m - 1) / \{\rho + \rho_s (m - 1)\} \tag{4}$$

ρ_s は固体密度である。(2)式を書き換えた θ/v vs. v のプロットから、直線の傾きとして、 $1/k$ の値が得られ、(3)式より α_{av} が求められる。Fig.2には α_{av} 及び ϵ_{av} と分散剤濃度との関係を示した。図からケーキは濃度約0.7mass%以上でより緻密な構造をとることが分かる。このことを端的に示す指標として、ケーキの圧縮性指数 n がある。この値は分散剤濃度をパラメータに濾過圧を変えた濾過実験から得られ、次式中に示される。

$$\alpha_{av} = \alpha_0 P^n \tag{6}$$

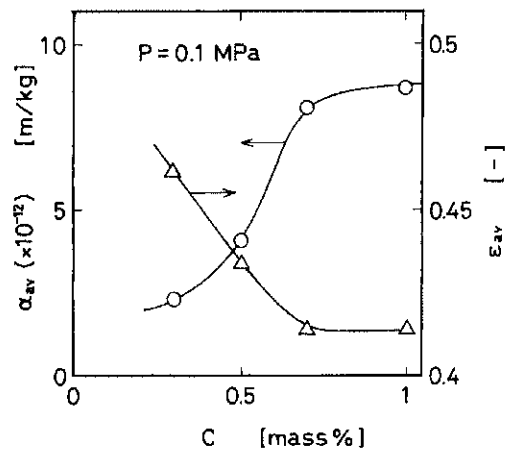


Fig.2 Dependence of dispersant concentration on average specific resistance and porosity of cake

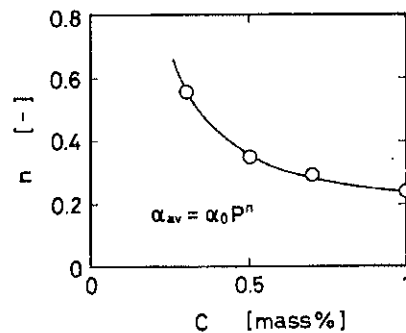


Fig.3 Effect of dispersant concentration on compressible index of cake

Fig.3に n と分散剤濃度との関係を表した。 n の値は濃度約0.7mass%以上で一定となる傾向を示す。またFig.4には、 n をパラメータにケーキ内部の空隙率分布の推定値を表した。 $n=0$ 、

すなわち非圧縮性ケーキでは、空隙率分布は生じない。分散剤濃度0.3mass%、 $n = 0.56$ では、スラリーは凝集構造をとるため、固体圧縮圧力の高い濾材表面では構造破壊が起き、空隙率分布は大きく変化する。一方、濃度0.7mass%、 $n = 0.25$ では、粒子は分散しケーキも緻密なため、空隙率分布は小さくなり鑄込み成型に適した構造をとる。従って濾過特性の測定からは、レオロジー法に比べて成型体の内部構造に関する詳しい情報を得ることができる。

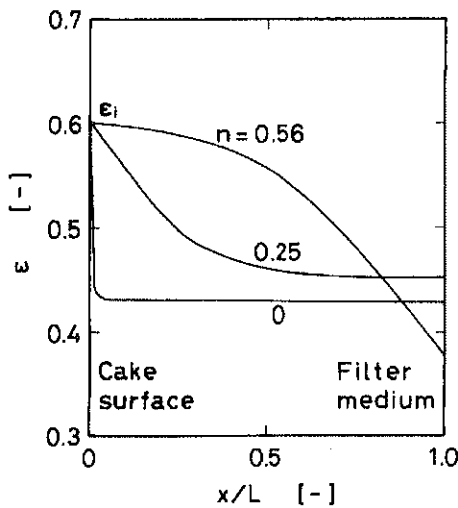


Fig.4 The porosity distribution as a function of cake depth for different compressible index

3) 遠心圧縮特性

濾過特性の調査は成型体の内部構造に関する情報を与える点で利点があるが、問題は測定に長時間を要することである。そこで濾過法に比べて簡便なスラリー構造の評価法として遠心圧縮法を取り上げた。遠心操作中にスラリー層に加わる圧縮応力 σ は次式で求めた。

$$\sigma = mr \omega^2 / A \quad (6)$$

ここで $m (= \phi V_s (\rho_p - \rho))$ は固体質量、 $r (\doteq (r_B - r_s) / 2)$ は回転半径、 ω は角速度、 A は沈降管断面積である。 ϕ は粒子充填率、 V_s はスラリー体積である。 r_B および r_s は、それぞれ沈降管底部及びスラリー界面までの半径である。

Fig.5には、スラリー体積濃度を37vol%一定とし分散剤濃度をパラメータに、沈殿層の圧縮率 $(= (\phi - \phi_0) / (\phi_\infty - \phi_0))$ と σ との関係を示した。分散剤濃度が0.1mass%と小さくスラリーが凝集している場合には、直ちに圧縮平衡に達する。しかし流動特性や濾過特性から予想されるように、最適分散剤濃度0.7mass%においては、沈殿層は緻密な構造を持ち、耐圧縮性が強くなるため、最終平衡値に達するには大きな応力を要するようになる。Fig.5を $((\phi_\infty - \phi_0) / (\phi - \phi_0))$ vs. $1/\sigma$ と書き換えると、次式の直

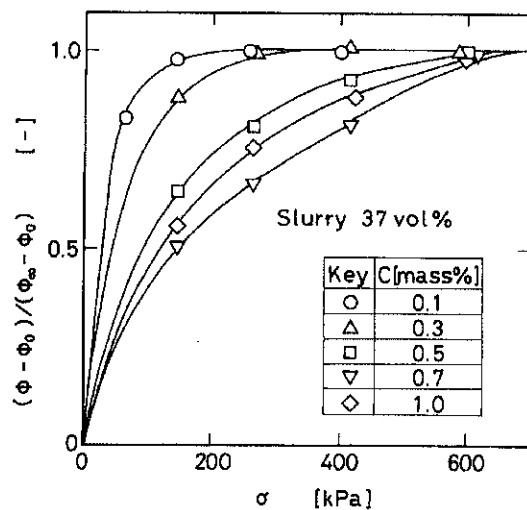


Fig.5 Correlation of packing fraction between centrifugal stress in sediment

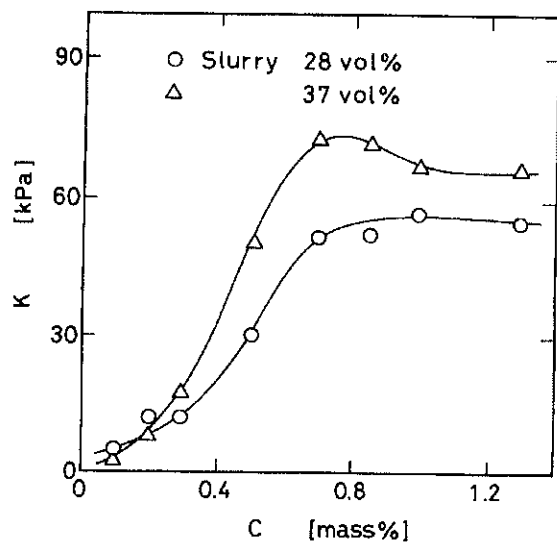


Fig.6 Effect of dispersant concentration on compression-resistant index

線関係が得られる。

$$(\phi_{\infty} - \phi) / (\phi_{\infty} - \phi_0) = K / \sigma \quad (7)$$

ここでKは耐圧縮性指数と定義する。Fig.6にKと分散剤濃度との関係を示す。Kは分散剤濃度とともに大きくなるが、0.7mass%で概ね最大となる。この分散剤濃度は流動特性や濾過特性で最適分散剤濃度として得られた値とも一致し、Kの値がスラリーの圧縮性に関する的確な指標となっているのが分かる。

今後の研究の見通し

スラリーの凝集状態を準静的圧縮法により定量的に評価することが可能である。すなわちスラリーの濾過特性の測定により、最適分散剤濃度だけでなく、ケーキの内部構造についても多くの情報を得ることができた。また遠心圧縮法では、濾過法に比べて、簡便かつ高速にスラリーの圧縮性を通じて凝集性を評価できることが分かった。粒子の結合状態から見ると、流動特性を測ろうとするようなスラリーでは、液体含量が比較的多いため、凝集体や粒子の運動に対する自由度は大きく、それらに加えられる力は、

粒子同士の衝突、および凝集体の破壊や変形などに向けられる。レオロジー測定によるスラリー分散度は、このような凝集体の粒子間結合（静電的相互作用やポリマー架橋作用など）を引き離す力、いわゆる横の力で評価していることになる。一方、準静的圧縮法では、粒子が互いに接触しているような濃厚系を対象とするため、分散度は凝集体の圧縮に抗する応力、いわゆる縦の力で評価していることになろう。従って、このような異なった基準における分散度合いの評価は、多粒子間の結合力に由来する構造形成に関する理論的考察なくしては、同列に論じられるものではなく、今後この方面の基礎研究が不可欠である。

発表論文

- 1) 大佐々邦久、中原 豊、川原真樹、坂田智美：「凝集速度法による窒化ケイ素懸濁液の分散性の評価」、粉体工学会誌、第34巻、第6号、425～431（1997）
- 2) 大佐々邦久、中村浩二、坂田智美：「高濃度スラリーの濾過・圧縮法による凝集性評価」、粉体工学会秋期研究発表講演論文集、pp. 66～69、東京（1997）

高性能ナノ結晶軟磁性コアの作製

Development of Advanced Nanocrystalline Soft-Magnetic Cores

96125

代表研究者 東北大学金属材料研究所 河村 能人 Yoshihito Kawamura

We have investigated synthesise of soft-magnetic bulk cores with nanocrystalline bcc structure by powder consolidation for Fe-(Zr,Nb,Hf)-B nanocrystallie alloys with both high saturation magnetization and good soft-magnetic properties. (1) Amorphous powder was effectively produced by mechallically crushing at about 100 K the melt-spun amorphous ribbons which were embrittled by annealing. On the other hand, no amorphous powder was obtained by a high-pressure gas atomization where the cooling rate was insufficient for obtaining amorphous phase. (2) Nanocrystalline compacts with high densities above 99.5% were obtained by the direct consolidation of the amorphous powders through a uniazial hot-pressing technique or warm extrusion. On the contrary, the consolidation of nanocrystalline powders which were prepared by annealing the amophous powder was unsuitable for production of nanocrystalline compacts with high density, resulting in nanocrystalline compacts with a densities below 90%. (3) The best soft-magnetic properties were obtained in a nanocrystalline Fe-Zr-B-Ni compact, where the deterioration of the soft-magnetic properties by residual strain was suppressed because of the its zero magnetostriction. The nanocrystalline $Fe_{88}Zr_7B_3Ni_2$ compact with a nearly full density of 99.9% exhibited the saturation magnetization B_s of 1.58T, coercive force H_c of 14A/m and effective permeability μ_c of 2000 at 1kHz and 0.4A/m. (4) The soft-magnetic properties of the nanocrystalline compacts were improved by coating the amorphous powder particles with SiO_2 thin films using sol-gel method. It is for this reason that eddy current loss is reduced by electrically insulating the powder particles. We may, therefore, reasonably conclude that the consolidation of amorphous powders will promote the further development of soft-magnetic bulk cores.

研究目的

電磁気製品のデバイスの小型化・高性能化のために、高性能な磁石と軟磁性コアの開発が望まれている。磁石材料に対しては既に希土類磁石によって高性能化が図られており、軟磁性材料に対してもFe基アモルファス合金が開発されている。しかし、その形状は薄帯や粉末形状に限られているので、粉末の固化成形によるパルク化が望まれている。本申請者らは、種々の方法によって、従来から困難であると考えられていたパルク状アモルファス合金成形体の作製

に世界に先駆けて成功しているが、アモルファス合金は強度が高いとともに、比較的低い温度で結晶化するために、固化成形法やその条件が制約されている。また、Fe基アモルファス合金は磁歪が大きいので、固化成形時に導入される内部歪によって磁気特性が劣化するという問題がある。ところが、最近、このFe基アモルファス合金よりも優れた軟磁気特性と高い飽和磁束密度を合わせ持つと共に、ほぼ零磁歪のFe-(Zr,Hf,Nb)-B系ナノ結晶合金が見い出された。このナノ結晶合金はアモルファス相の結晶化によって得られるために、作製できる形状は

Fe基アモルファス合金と同様に薄帯や粉末などに限られている。しかし、その耐熱性はFe基アモルファス合金よりも高く、また結晶化時の原子の拡散を利用することにより、固化成形が極めて容易になるものと考えられる。さらに、このナノ結晶合金は磁歪がほぼ零であるので、固化成形時の歪による特性の劣化も抑制できるものと期待できる。すなわち、これらのナノ結晶合金は、Fe基アモルファス合金に比べて、固化成形が容易であると共に優れた軟磁気特性が得られるものと期待でき、実用化の可能性が大きいものと考えられる。

本研究では、従来のFe基アモルファス合金に比べて優れた軟磁気特性が得られるナノ結晶Fe-(Zr,Nb,Hf)-B合金について、粉末の作製および絶縁皮膜によるカプセル化技術を確認すると共に、その粉末の固化成形技術を確認し、高い飽和磁化と優れた軟磁気特性を有するバルク状ナノ結晶成形体を作製することを目的として研究を行った。

研究成果の概要

1. アモルファス合金粉末の作製法の確立

1) 高圧ガスアトマイズ法

高圧ガスアトマイズ法では、9.8MPaの高圧Heガスを用いた場合でも、アモルファス単相の粉末を作製することができなかった。高圧ガスアトマイズ法により達成される冷却速度が本合金のアモルファス化に対して不十分であり、本方法がアモルファス合金粉末の作製として適していないことが明らかになった。

2) 急冷リボン材の機械的粉砕法

一方、液体急冷法により作製したアモルファス合金リボンを遊星型ボールミルやスピンドルにより粉砕できることが明らかになった。特に、粉砕前のリボンの熱処理と粉砕時の液体窒素温度への冷却により脆化が促進され、粉砕に効果

的であることが明らかになった。粉砕時間が600sでも、粒径150 μ m以下の粉末の回収率は91%以上であった。

2. 固化成形法の確立

1) ホットプレス法による固化成形

アモルファスおよびナノ結晶Fe₈₆Zr₇B₆Cu₁粉末のホットプレス時の緻密化挙動を明らかにした。ナノ結晶粉末の固化成形では、相対密度90.4%の低密度成形体しか作製できなかったが、アモルファス粉末の固化成形により、圧力1.5GPa、温度853Kの条件で相対密度99.9%の高密度ナノ結晶成形体を得られた。これは、後者のプロセスでは、アモルファス合金の結晶化温度近傍での粘性の低下を有効に利用できたためであると考えられる。これらの結果を基に、アモルファスFe₈₆Zr₇B₆Cu₁粉末の緻密化マップを作成した。相対密度99.9%の高密度成形体を作製するためには、ナノ結晶粉末からナノ結晶成形体を作製する場合には4.4GPaの超高压力が必要であるのに比べ、アモルファス粉末からナノ結晶成形体を作製する場合には1.5GPaの圧力で充分であることが分かった。一方、アモルファス粉末からアモルファス相を保持した高密度成形体を作製するには、3.0GPaの超高压が必要であることが分かった。固化成形時にアモルファス相を結晶化させる方法が、ナノ結晶成形体を作製する上で最も適した方法であることが明らかになった。

2) 押出法による固化成形

アモルファス粉末の固化成形を実用的な方法である押出法により試みた。通常のピレットを用いた場合には高密度の成形体は得られなかったが、その中心に金属製コアを設けたピレットを考案した結果、密度99%を越える高密度の成形体を作製することができた。

3) ナノ結晶固化成形体の軟磁気特性

アモルファス粉末をホットプレスすることにより作製した高密度のナノ結晶 $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ 成形体は、1.56Tの高い飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を有していた。その保持力は33A/mであり、周波数1kHzでの実行透磁率は1300($H_m=0.8\text{A/m}$)であり、周波数10kHzでの鉄損は37W/kg($B_m=0.2\text{T}$)であった。

3. 粉末のカプセル化法の確立

ゾル・ゲル法により、粒径 $100\ \mu\text{m}$ の粉末に厚さ $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の薄い絶縁皮膜で均一にカプセル化することができた。カプセル化したアモルファス合金粉末を固化成形することにより作製したナノ結晶成形体の断面のSEM写真および同領域のSiのEPMA面分析結果をFig.1に示す。粉末粒子界面が SiO_2 被膜で絶縁された状態ではほぼ真密度に緻密化していることが分かる。カプセル化することにより飽和磁束密度が1.59Tから1.50Tに若干減少すると共に保持力も33A/mから39A/mに若干劣化したが、高周波特性が向上した。例えば、カプセル化により周波数50kHz泡での実行透磁率は200($B_m=0.2\text{T}$)

から240に向上し、周波数50kHzでの鉄損($B_m=0.2\text{T}$)も1800W/kgから1200W/kgに抑えることができた。

4. 最適合金組成の探査

Fe-(Zr,Nb,Hf)-B合金にFe,Co,Ni,Cu,Siを数%添加した合金について、ナノ結晶材料の軟磁気特性と磁歪の調査を行った結果、 $\text{Fe}_{90-x}\text{Zr}_7\text{B}_3(\text{Co},\text{Ni})_x$ 合金において優れた特性が得られた。ホットプレス法と押し出し法を用いてアモルファス $\text{Fe}_{88}\text{Zr}_7\text{B}_3\text{Ni}_2$ 粉末を固化成形することにより密度99%以上の高密度ナノ結晶成形体を作製することができた。作製したナノ結晶成形体は、1.58Tの高い飽和磁束密度と優れた軟磁気特性を有していた。その保持力は14A/mであり、周波数1kHzでの実行透磁率は2000($H_m=0.8\text{A/m}$)であった。

今後の研究の見通し

本研究により、次のことが明らかになった。

- (1) リボンの低温粉碎により効率的にアモルファス粉末を作製できる。

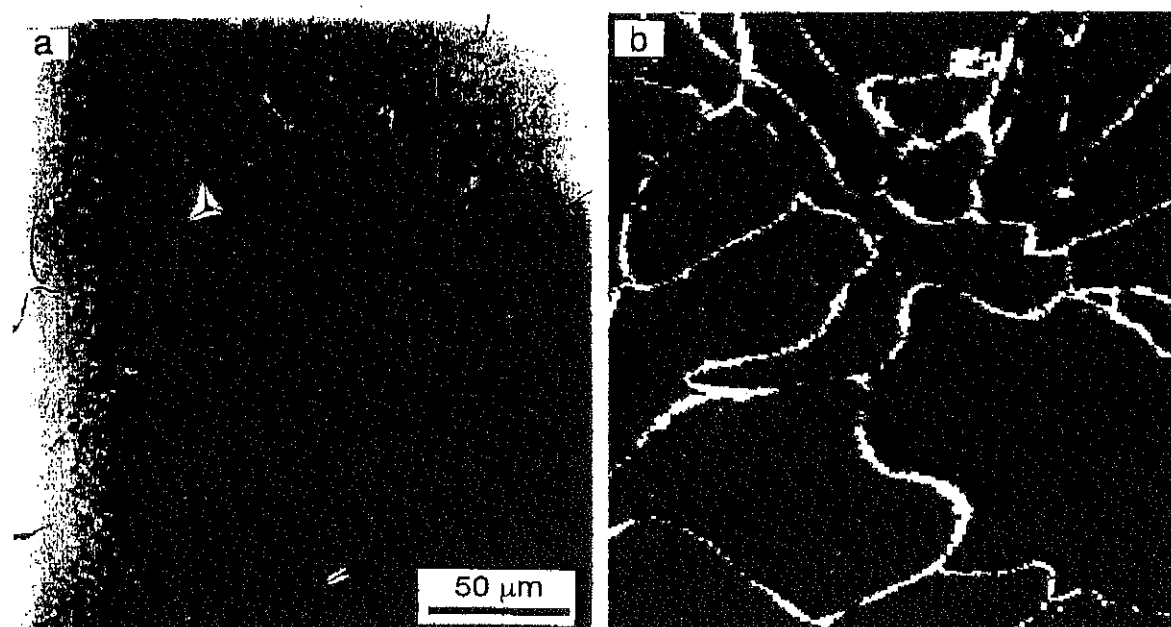


Fig.1 SEM image and Si element distribution of the polished cross-sectional surface in nanocrystalline $\text{Fe}_{86}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_1$ compact produced by hot-pressing SiO_2 -coated amorphous powder.

- (2) アモルファス粉末を出発原料として用い、固化成形とナノ結晶化を同時に行うことによりホットプレス法や押出法により真密度の成形体を作製することができる。
- (3) ナノ結晶粉末を出発原料として用いる場合は、高密度の成形体は作製できない。
- (4) 零磁歪の合金組成では、固化成形による軟磁気特性の劣化を抑制でき、優れた軟磁気特性を有するナノ結晶成形体が得られる。
- (5) ゼル・ゲル法により粉末を薄い絶縁皮膜で均一にコーティングできる。そのカプセル化した粉末のナノ結晶成形体は、渦電流が抑制される結果、高周波域での軟磁気特性が向上する。このように、アモルファス合金粉末の

固化成形はパルク状ナノ結晶軟磁性コアの作製法として有望であることが明らかになった。今後は、ゾル・ゲル法によるカプセル化の最適条件の確立を行うと共に、それを最適合金組成のアモルファス合金に適用し、ナノ結晶複合コアの実用化を目指して研究していく予定である。また、本研究で得られた知見は、軟磁性材料のみならず磁石材料にも適用できるので、新しい高性能磁石材料の開発も行っていく予定である。

発表論文

近日中に発表の予定である。

超分岐高分子グラフト超微粒子からのナノ複合体の合成

Preparation of Nanocomposite from Hyperbranched Polymer-Grafted Ultrafine Particles

97101

代表研究者 新潟大学工学部 教授 坪川 紀夫 Norio Tsubokawa

To modify ultrafine silica surface, the grafting of polyamideamine dendrimer, a new class of topological macromolecules, onto the silica surface was investigated. Polyamideamine dendrimer was propagated from silica surface by repeating two processes: (1) Michael addition of methyl acrylate to surface amino groups, and (2) amidation of the resulting esters with ethylenediamine. The amino group content of the resulting silica increased from 0.40 mmol/g to 8.30 mmol/g after 10th generation. In addition, the percentage of grafting increased with increasing generation and reached to 575.7% after 10th generation. However, these values were considerably smaller than the theoretical values. This indicates that the propagation of dendrimer grafting from silica surface was not achieved theoretically and "dendrimer-like" highly branched polymer was grafted onto the surface, because of steric hindrance of grafted dendrimer. The effects of amino group content as an initiator site and reaction conditions on the grafting of the polymer onto silica surface were also investigated. Dendrimer-like highly branched polymer grafted ultrafine silicas gave a stable dispersion in solvent for the good solvent of polyamideamine dendrimer. The postgrafting of poly(isobutyl vinyl ether) and poly(2-methyl-2-oxazoline) by termination of the corresponding living polymer cations with terminal amino groups of dendrimer-like polyamideamine-grafted silicas was successfully achieved. In addition, the curing of epoxy resin by dendrimer-like polyamideamine-grafted silica was also investigated. Furthermore, the grafting of highly branched vinyl polymers was achieved by the postpolymerization of vinyl monomers in the presence of peroxy carbonate moiety containing polymer-grafted carbon black.

研究目的

一般に、高分子化合物は、単独で使用されることは少なく、多くの場合無機粉体との複合系で使用されている。高分子中へ配合された無機粉体は、導電性、紫外線吸収、さらには難燃性と言った多彩な機能を発揮する。ところで、無機粉体はその粒子径が小さくなればなるほど、高分子マトリックス中や有機溶媒中への分散性が非常に困難となり、均一分散のためには多くの労力を必要とする。また、このような複合系では粉体表面とマトリックスポリマーとの界面

の状態が、製品の機械特性に影響を及ぼすので、高性能の高分子複合材料の開発には、粉体表面の界面制御が重要な課題となっている。

我々は、無機粉体表面へポリマーを化学的に結合（グラフト）すると、高分子マトリックス中への分散性が、飛躍的に向上するばかりでなく、粉体表面の界面制御可能になることを見出した¹⁻³⁾。

さらに、このようなグラフト化の手法によると、無機粉体表面へ多彩な機能を付与することも可能であり、すでに無機粉体表面への薬理活性、光学活性、感光性、さらには蓄熱性などの機能

の付与に成功している。

ところで、最近、アンモニアなどのアミン類を開始核としてマイケル付加反応と末端アミノ化反応を繰り返すことにより、開始核からポリマーが逐次的に生長し、超多分岐構造を持つ樹状ポリマーが得られることが報告されている⁴⁾⁶⁾。

そこで、本研究では、超微粒子シリカやカーボンブラック表面への超多分岐高分子のグラフト化について検討した。すなわち、粒子表面への超多分岐ポリマーのグラフトは、(1) 粒子表面へのポリアミドアミン dendrimer のグラフト化、及び (2) 無機粉体表面のグラフト鎖へ導入した重合開始基からのビニルモノマーの2次グラフト重合による方法について検討した。得られた無機粉体とエポキシ樹脂との複合化によるナノ複合体の合成について検討した。さらに、ポリアミドアミン dendrimer をグラフトした無機粉体によるエポキシ樹脂の硬化反応による新規のナノ複合体の合成を試みた。

このような複合体中には粉体は、ナノオーダーのレベルで均一に分散しており、しかも粉体が化学結合を介して樹脂中へ組み込まれているものと考えられる。したがって、このような複合材料中における粉体と樹脂との界面状態の究明を行い、新規機能性材料としての応用について検討する。なお、このような機能性粉体を用いるナノ複合材料の高機能化に関する研究はまだ未開拓の分野であり、本研究課題の意義は大きい。

概要

1. 背景

ポリアミドアミン dendrimer は開始核となるアンモニアへのアクリル酸メチル (MA) のマイケル付加反応と、ジアミンによるアミド化反応を繰り返すことにより合成できることはよく知られている⁴⁾⁶⁾。したがって、超微粒子シリカやカーボンブラック表面へ導入したアミノ

基へのMAのマイケル反応とジアミンによるアミド化反応を繰り返すことにより、粒子表面から dendrimer を生長させることができるものと考えられる (Fig.1)。

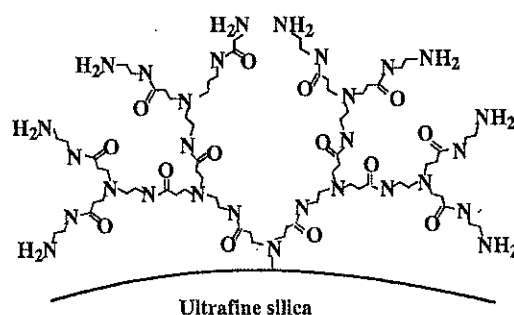


Fig.1 Polyamidoamine dendrimer-grafted silics

また、重合開始基をペンダントに持つポリマーをグラフトした超微粒子の存在下では、多彩なビニルモノマーの2次グラフト重合が開始され、粒子表面へ分岐ポリマーがグラフトできるものと期待される。特に、粒子表面の疎水性グラフト鎖へ親水性グラフト鎖を2次グラフトした微粒子は、どのような性質を示すかも応用面と関連して、非常に興味もてる。

2. 実験方法

シリカ表面のシラノール基はシランカップリング剤で処理することにより様々な官能基に変換できる。そこで、シリカ表面をγ-アミノプロピルトリエトキシシランで処理することにより、粒子表面へポリアミドアミン dendrimer の開始核となるアミノ基を導入した。さらに、シリカ表面へ末端にアミノ基を持つポリオキシエチレンをグラフトすることによってもアミノ基を導入した。

一方、カーボンブラック表面には、フェノール性水酸基やカルボキシル基が存在し、アミノ基へ変換可能である。ここでは、カーボンブラック表面の縮合芳香族環のニトロ化反応により導入したニトロ基を還元することにより、粒子

表面へアミノ基を導入した⁷⁾。

一方、カーボンブラック表面からのビニルモノマーの2次グラフト重合による多分岐ポリマーのグラフト化は、 ϵ -ブチルペルオキシ-2-メタクリロイルオキシエチルカーボナート (HEPO) を一成分とするコポリマーをグラフトしたカーボンブラックを開始剤に用いてビニルモノマーの重合により行った⁸⁾。

3. 結果と考察

Table 1には、シリカ表面へ導入したアミノ基へのアクリル酸メチルの (MA) のマイケル反応とエチレンジアミンによるアミド化反応を繰り返したときの結果を示した。未処理のシリカでは、上記の反応を繰り返しても、表面アミノ基の増加は全く認められなかった。これに対して、アミノ基を導入したシリカの系では、世代数の増加と共にグラフト率 (シリカ表面へグラフトしたポリアミドアミン dendrimer の質量%) は増加し、10世代で、グラフト率が575.7%にも達することが分かった。

しかしながら、グラフト率、表面アミノ基量とも、理想的に dendrimer が生長したときの理論値と比較して非常に小さかった。したがって、この様な結果は、粒子表面からの dendrimer の生長は理想的に進行しないことを示唆している。

また、Fig.2には、シリカ表面のアミノ基濃

度が dendrimer のグラフト反応に及ぼす影響を調べた結果を示した。なお、ここで R (%) は理論グラフト率に対する実験値の割合である。これから分かるように、世代数の増加と共に R は減少し、しかもシリカ表面のアミノ基量が多いほど R の値は小さいことが分かった。

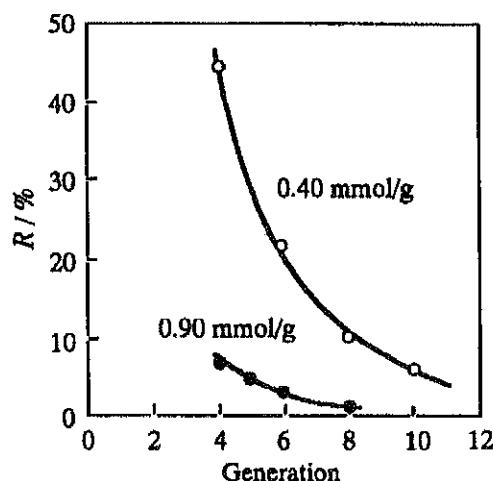


Fig.2 Effect of amino group content on the grafting of dendrimer onto silica surface

これは、反応が不均一系で進行することと、隣接のグラフト鎖同士の立体障害のためではないかと考えられる。

カーボンブラック表面へ導入したアミノ基からも同様の方法で dendrimer のグラフト反応が可能であり、粒子表面の改質には有効であった。しかしながら、理想的な dendrimer のグラフトは困難であった。

Fig.3には、ポリアミドアミン dendrimer をグラフトしたシリカのメタノール中への分散

Table 1 Grafting of polyamidoamine dendrimer onto silica having amino groups

Initiator site (mmol/g)	Generation	Amino groups (mmol/g)		Grafting (%)	
		Observed	Theoretical	Observed	Theoretical
0	10th	0	0	0	0
0.40	4th	1.0	3.2	62.3	139.8
	6th	1.6	12.8	126.2	577.5
	8th	3.2	51.2	223.6	2328.6
	10th	8.3	204.8	575.7	9332.7

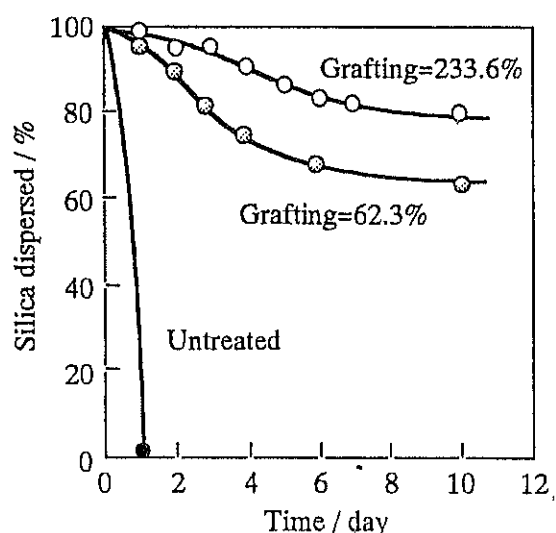


Fig.3 Dispersibility of polyamidoamine dendrimer-grafted silica

安定性に及ぼすグラフト率の影響を調べた結果を示した。未処理のシリカは、短時間の内に沈降してしまうのに対して、 dendrimer をグラフトしたシリカは、長時間に渡りメタノール中へ安定に分散し、しかもグラフト率が大きいものほど分散安定性に優れていることが分かった。この様な結果は、シリカ表面の多くの分岐を持つグラフト鎖がシリカ粒子相互の凝集を妨害することを示唆している。

リビングポリ (イソブチルビニルエーテル) (PIBVE) カチオンをシリカ表面へグラフトした dendrimer 末端のアミノ基で停止することによるシリカ表面への分子量の規制された分子量分布の狭いポリマーの 2 次グラフト反応についてが可能である。この様な系では、シリカ表面の dendrimer 鎖末端のアミノ基へ PIBVE が 2 次グラフトし、 dendrimer のグラフト率

が大きくなるにしたがって全グラフト率が增大することが分かった。また、シリカ表面は PIBVE の 2 次グラフトにより親水性から疎水性に変化した。

Table 2 には、ポリアミドアミン dendrimer をグラフトしたシリカのエポキシ樹脂硬化能力を調べた結果も示した。未処理のシリカやアミノ基を導入したシリカの系では、エポキシ樹脂の硬化反応がほとんど進行しないのに対して、アミノ基末端のポリアミドアミン dendrimer をグラフトしたシリカの系では、エポキシ樹脂の硬化反応が進行し、 dendrimer のグラフト率が大きくなるに従って、エポキシ樹脂の硬化反応が促進されることが分かった⁹⁾。

さらに、 dendrimer をグラフトしたカーボンブラックやキトサン粉末も同様にエポキシ樹脂の硬化能力を持つことが確認できた。

さらに、HEPO を一成分とするコポリマーをグラフトしたカーボンブラックの存在下で、各種ビニルモノマーの 2 次グラフト重合が開始され、この様な系においても多分岐ポリマーが粒子表面へグラフトできることが明らかとなった⁹⁾。また、この様な 2 次グラフト反応により、粒子表面の水に対する濡れ性が容易に制御できることも明らかにした。

今後の研究の見通し

ポリアミドアミン dendrimer を無機粉体表面にグラフトすることにより、非常に多くのアミノ基を持つ粉体が合成できることが分かった

ので、これらの材料は、エポキシ樹脂やウレタンプレポリマーの新規硬化剤として用途展開が期待される。

さらに、粒子表面へグラフトした dendrimer 末端のアミノ基は様々な生体触媒の固定化に

Table 2 Curing of epoxy resin by dendrimer-grafted silica

Powder	Generation	Grafting (%)	Ger fraction (%)
Silica	untreated	-	0
	6th	126.2	39.4
	8th	223.6	100

Epoxy resin, 0.50 g; powder, 0.10 g; 170°C; 30 h.

有効に利用できる可能性を秘めている。

また、 dendrogram-grafted carbon blacks を用いる ナノ複合体は、新規導電性高分子の開発へと展開できる可能性がある。また、この様な ナノ複合体材の電気抵抗値は、各種の溶媒蒸気に応答する性質があり、ガスセンサーへの応用展開も期待できる。

さらに、超多分岐高分子をグラフトしたフェライトについては、磁力による誘導が可能であるので、そのドラッグデリバリーシステムなどへの応用展開も可能であろう。

一方、2次グラフト重合では親水性のグラフト鎖へ疎水性の分岐ポリマーをグラフトでき(その逆も可能)、これらの粉体両親媒性を持つことから、ポリマーブレンドにおける相溶化剤としての用途展開も期待されている。

文 献

1. N.Tsubokawa, *Prog. Polym. Sci.*, **17**, 471 (1992).
2. 坪川紀夫、日本ゴム協会誌, **70**, 378 (1997).
3. 坪川紀夫、色材協会誌, **71**, 656 (1998).
4. D.A. Tomalia, H.Baker, J.Dewald, M.Hall, G.Kallos, S.Martin, J.Roeck, J.Ryder, and P.Smith, *Polym. J.*, **17**, 117 (1985).
5. D.A. Tomalia, V.Berry, M.Hall, D.M.Hedstrand, *Macromolecules*, **20**, 1164 (1987).
6. G.Brieger, T.-H. Fu, *J. Chem. Commun.*, 757 (1976).
7. 坪川紀夫、真柄和朗、曾根康夫、日本ゴム協会誌, **64**, 378 (1991).
8. S.Hayashi and N.Tsubokawa, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **A35**, 1781 (1998).
9. 岡崎真喜、白井恭夫、神谷悦子、坪川紀夫、高分子学会予稿集, **47**, 1738 (1998).

複噴霧法による組成傾斜高温セラミックフィルターの作製 Fabrication of High Temperature Ceramic Filters with Graded Composition by Double Spray Method

97102

代表研究者 北海道大学大学院工学研究科 助教授 高橋 順一 Junichi Takahashi
共同研究者 北海道大学大学院工学研究科 助手 樋口 幹男

Among the candidate materials for high temperature filter applications, cordierite ceramics are considered to be the best material, mainly because of its superior thermal shock resistance property. In this study, the fabrication of cordierite/mullite (CAM) composites with graded composition has been attempted to improve the mechanical strength of the cordierite-based filter material and to enable the filter to be used at much higher temperatures. Double spray method in which different suspensions were simultaneously sprayed from separately placed nozzles was employed to produce the graded C/M filters. Suspension containing a cordierite powder (C-suspension) or a mullite powder (M-suspension) were prepared by a serial processing of calcination of starting materials, ball-milling in a PSZ container and dispersing of the calcined powders in distilled water. Spraying of the suspensions into a polymer foam produced C/M bulk filters with different composition gradients (C-M-C and M-C-M type filters). The pore structure (porosity and pore size distribution) of the graded C/M samples could be changed with the corresponding change in the C/M ratio. A lot of large pores existed in the MCM-type sample containing much amount of mullite particles. The microstructure of the graded materials was characterized by the formation of groups of square column mullite particles and of those of regular-shaped cordierite particles. Each particle group might originate from a sprayed droplet. Quenching test from 1200°C to water proved that the CMC- and MCM-type samples have the superior property of thermal shock resistance.

研究目的

21世紀を担う高効率複合発電のひとつとして、高温の燃焼ガスを直接用いてタービンを回すシステムが検討されている。この場合、非常に高温高压のガスが高速度でタービンにぶつかるため、もしガス中に灰分等の微粒子が含まれているならばそれによってタービンが大きな損傷をうける。したがって、その前段で集塵効率のきわめて高いフィルターを設置しなければならず、優れた高温特性を有するフィルター材料

の開発が高温ガスの有効利用に不可欠である。高温フィルター用材料に対しては、基本的に良好なフィルター性能に加えて、優れた耐熱性と耐熱衝撃抵抗性をもつこと、さらに高温においてアルカリ金属や塩素等に対する耐食性に優れていること等の厳しい特性が要求される。現在のところ低熱膨張性材料であるコーゼライトが高温フィルターとして最適と考えられており、コーゼライトを用いたシステムづくりが進行中であるが、強度や耐久性に大きな問題を抱えており、まだ信頼性の高いフィルターは得

られていない。また、現在検討されているコーゼライトフィルターの使用温度は800℃程度であり、より高温の燃焼ガスを用いることによりさらに発電効率が高くなることが期待できる。耐久性の向上や高温での作動に対しては、耐熱性があり、クリープ抵抗が大きく、また中程度の熱膨張率を有するムライトとの複合化によりそれらの実現が可能であると考えられる。ただし、この場合の複合化は単なる分散系でなく、ムライトを強化材として用いる傾斜化した積層構造が必要である。さらに、組成傾斜に加えて、高温において高い強度を持たせながら優れた耐熱衝撃抵抗特性を維持するためには気孔率や気孔径等のポア構造の傾斜も不可欠となる。以上のことから、本研究では上記に示した組成とポア構造の傾斜したコーゼライトームライト系セラミックフィルターを作製することを目的としたものである。組成傾斜材料の作製方法としては、従来から用いられてきた単なる粉体層の積層ではなく、実用的な材料製造法として2種類のスラリーからの複噴霧法を適用することを試み、目的とする材料の傾斜化プロセスとしての複噴霧法の可能性について検討を行った。

研究内容及び成果

1 緒言

次世代を担う高効率複合発電の一つとして、高温の燃焼ガスを直接用いてタービンを回すシステムの研究開発が行われている。この場合、非常に高温高压のガスが高速度でタービンにぶつかるため、その前段においてガス中の微粒子をきわめて高い効率で補集できるフィルターを設置しなければならず、優れた高温特性を有する多孔体材料の開発が高温ガスの有効利用に不可欠である。

高温フィルター用材料においては、(1)優れた耐熱性および耐熱衝撃抵抗性を持っていること、(2)圧力損失が低いこと、(3)補集効率が高いこと(99.9%)、(4)高温での耐食性に優れていること等、多くの優れた性質が要求される。フィルター材として候補に上がっている高耐熱性のセラミックスには、アルミナ、ムライト、ジルコニア、炭化珪素、熔融シリカ、チタン酸アルミニウムおよびコーゼライトがある。各材料とも多くの優れた性質をもっており、これまでこれらの材料に対して種々の検討がなされてきている¹⁻³⁾。上記の高温フィルターとして具備すべき特性の中でもとくに(1)の耐熱衝撃抵抗は不可欠であり、その他の性質を含めて総合的に判断すると、現状ではコーゼライトが最適な材料と考えられ、コーゼライトを用いたシステムづくりが進行中である。しかしながら、おもに強度に関連した耐久性に多くの問題をかかえている。また、現在検討されているコーゼライトフィルターの使用温度は800℃程度であり、より高温の燃焼ガスを用いることによりさらに発電効率が高くなることが期待できる。

本研究では、高強度化とより高温での使用が可能なフィルターとして、コーゼライトームライト傾斜機能材料の作製を目的とした。またこの場合、高温フィルターとして基本的に具備すべき優れた耐熱衝撃抵抗特性を低下させないように、ポア構造の傾斜化も必要である。これらの目的に対して、本研究ではそのような傾斜層の作製法として、新たにスプレー法による作製を試みた。スプレー法は、一般に、スプレー乾燥法に見られるような均質な成形体を得るための二次粒子の調製法として、また高温域に液滴を吹き付けるスプレー焙焼法のように微粒子調製法として知られている^{4,5)}。とくにスプレー乾燥法を用いた顆粒の作製は工業的にも広く

行われている。この場合、成形性の良い顆粒を得るためには、懸濁液中の分散粒子のサイズや粘度を調整し、さらにスプレー圧力等の調節を行って、最適な液滴を生成することが不可欠となる。本研究では、本来上記のような目的で使用されているスプレーを、組成傾斜体の作製法として応用することが大きな特徴である。これまでこのような目的でスプレー法を用いた研究はほとんど見当たらないため、まず第一に、傾斜充填層を得るための懸濁液の調製法や種々のスプレー条件について検討した。さらに、コーゼライトとムライトとの大きく異なる焼結性を利用することにより、組成傾斜に対応したポア構造の傾斜した材料作製も期待できるため、高分子フォーム中に噴霧して異なる組成傾斜プロフィールを持つバルク体を作製し、それらの試料について、組成傾斜率や微細構造を調べると共に耐熱衝撃抵抗特性を評価し、用いた複噴霧法プロセスの特徴を明らかにした。

2 実験方法

市販のアルミナゾル、シリカゾルおよび水酸化マグネシウム（表1にそれらの規格を示す）を用いて、それぞれコーゼライト組成およびムライト組成になるように秤量、混合した。スプレー用懸濁液としては、これらのゾル混合物（以後、混合ゾルと略記する）と、さらにこの混合ゾルを熱処理した粉末をベースに調製した懸濁液（コーゼライト組成をC-スラリー、ム

ライト組成はM-スラリー）を使用した。各スラリーは、まず所定の組成の混合ゾルをマイクロ波乾燥してから粉碎し、700℃で6時間加熱後YSZ製のポットミル中で湿式粉碎して微粉末を得、適量の蒸留水と分散剤（ポリアクリル酸水溶液）を添加してミル混合することにより調製した。

図1には、本研究において組成傾斜層作製のために用いたスプレー装置の概略を示す。本研究では、組成傾斜のために2個のノズルを用いてスプレーを行った。まず、上記により調製した懸濁液を圧力容器（PV）に入れ、あらかじめ設定した条件に従って圧力調節器（PR）を断続的に変えることにより、各ノズル（SP1とSP2）から液滴を下方へ噴霧した。粉体層の作製条件を明確にする実験では、粉体層作製部（SC）にセットした70℃のホットプレート上にステンレス皿を置き、その中のムライト基板（50×50×3mmのサイズの基板を9-12枚）上に噴霧堆積させた。所定の条件下で噴霧後、基板とともに傾斜粉体層を乾燥させた。ただし、混合ゾルを直接スプレーした試料については、乾燥速度を制御してゲル化に伴う収縮変形をできるだけ防いだ。一方、一定の厚みを有する組成傾斜体の作製に際しては、所定のサイズの高分子フォームをセットしたプラスチック容器上に噴霧した。乾燥処理した各試料については、1430-1450℃で10時間加熱することにより傾斜体を作製した。得られた試料については粉末

表1 原料試薬の性質

試薬	組成	性状	濃度(%) (純度)	pH
アルミナゾル-100	Al ₂ O ₃	液状	10	3.8
スノーテックス0	SiO ₂	液状	20.6	2.5
水酸化 マグネシウム	Mg(OH) ₂	粉末状	(99.9)	-

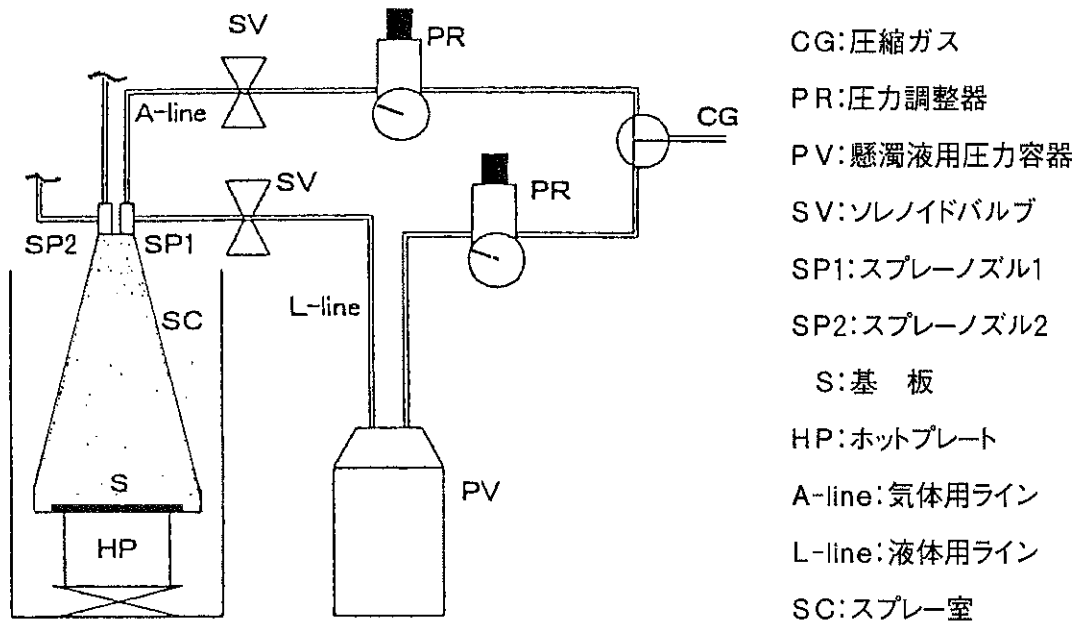


図1 複噴霧法に用いた装置の概略図

X線回折 (XRD) により生成相の同定を行うとともに、熱硬化樹脂により固定して厚さ方向の組成変化を調べた。また走査型電子顕微鏡 (SEM) により焼結体の微構造を観察した。さらに、棒状試料を切り出して熱膨張率を測定するとともに、バーナーあるいは電気炉で加熱後水中急冷することにより耐熱衝撃抵抗性を評価した。

3 結果と考察

3.1 複スプレー法による組成傾斜層の作製

本研究で採用した複スプレー法の場合、コーゼライト組成およびムライト組成の懸濁液を別々のノズルから噴霧できるため、各ノズルの噴霧量を制御することにより混合比率を自由に定めることが可能である。表2には、複スプレー法により傾斜させた場合の代表的なスプレー条件を示す。それぞれのスプレー圧を段階的に増減させて噴霧した。本システムにおいては、順次圧力を増加させる場合 (混合組成比率の増大) には連続的に圧力を変化させることが可能である。しかしながら、圧力を下げていく (混

表2 代表的なスプレー条件

スプレー回数	スプレー圧 [SP1] (コラーゼライト組成)	スプレー圧 [SP2] (ムライト組成)	スプレー時間 (sec)
1	0 kg/cm ²	1.5 kg/cm ²	5
2	0.3 ヶ	1.5 ヶ	15
3	0.6 ヶ	1.2 ヶ	15
4	1.0 ヶ	1.0 ヶ	25
5	1.2 ヶ	0.6 ヶ	15
6	1.5 ヶ	0.3 ヶ	15
7	1.5 ヶ	0 ヶ	5

合組成比率の減少) 際には、スプレーを中断して前圧(図1のPV内の圧力)を一度低下させる必要があり、連続的に圧力を変えることができない。ノズルの直前に圧力調節器を付けることにより改善可能であるが、その方法では懸濁液が余分な機械部品中を通過することによりさらなる汚染が生じることが考えられるため、最適な方法かどうかは検討を要する。

複スプレー法により混合ゾルを噴霧した場合、表2の条件下では乾燥後の堆積層の厚みは最大2 mm程度となった。用いたゾル中には非常に微細なコロイドが含まれており、前述のC-(M-)Hスラリーと比べてもかなり粘性のある流動体である。したがって、このようなゾルを用いれば、通常は表面のコーティングが主要な目的として使われてきたスプレー装置によっても粉体充填層を作製できることがわかった。ただし、ムライト基板上では、乾燥速度が速い場合には全体として均一な収縮が起きにくいいため小片化することから、大きな面積の堆積層を得るためには脱水速度を制御することが不可欠であった。

つぎに、基板上で得られた試料についてその組成傾斜の状態を評価した。図2(A)は、表2のスプレー条件を図に表わしたものである。横軸は試料の表面から内部への変化に対応するような時間軸とした(すなわちTI=各噴霧時間、TA=総噴霧時間、T=TI/TA)。相対噴霧時間(1-T)の増加と共に、各懸濁液の圧力比から求めた組成は段階的にムライト比率が増加する。この条件下で作製した試料のXRDによる組成傾斜の分析結果を同図(B)に示す。傾斜層内の分布としては、図2(A)から予期されるものよりも全体的にムライト比率が多くなることが認められ、実際の作製に当たってはこれらのことを考慮することにより目的の組成傾斜を得ることが可能であることが明らかになっ

た。

3.2 高分子フォウムを利用した組成傾斜多孔体の作製

混合ゾルの仮焼-湿式粉碎-ミル混合により得た懸濁液では、平板上に直接噴霧すると飛散量が多くなったが、高分子フォウムを利用してその中に噴霧することにより堆積層が形成され、また乾燥後の割れはほとんど認められなかった。そこで、高分子フォウムを利用して2種類の異なる組成傾斜を持つ多孔体の作製を行った。すなわち、試料の表側から裏側に向かって順にコーゼライト→ムライト→コーゼライト(CMCと略記)とする試料と逆のMCM試料である。ただし、ムライトのみではコーゼライ

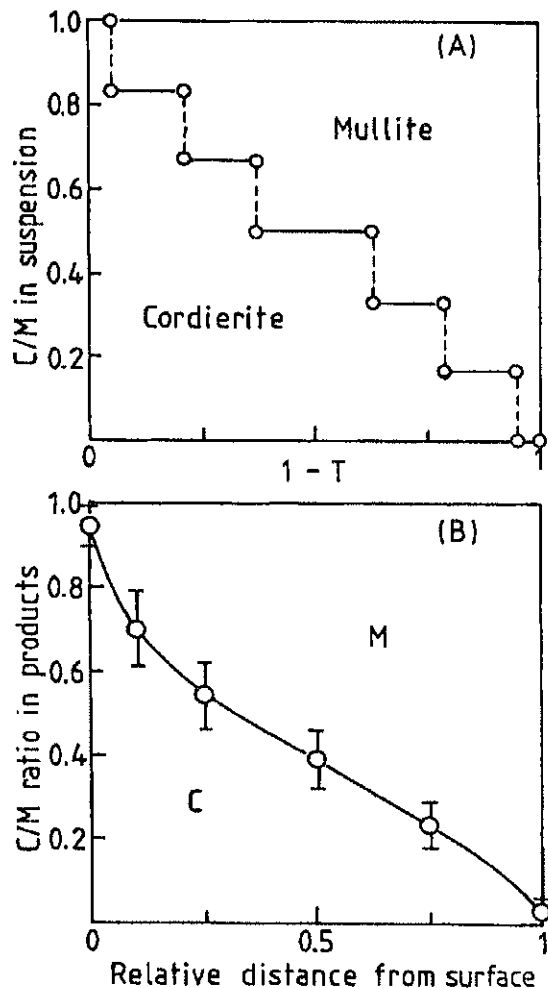


図2 スプレー条件と作製試料の組成傾斜度

トが緻密になる焼成温度においては焼結しないため、ムライト側の組成は最大でC:M=3:7となるように調整した。またそれに対応してコーゼライト側でも最大比率をC:M=8:2とした。

図3および図4に、それぞれCMCとMCM試料について得られた結果を示す。図3(a)はCMC試料の組成傾斜の状態を示す。噴霧条件は、表面側(C:M=7:3)から中心(C:M=3:7)に向かって組成が一定の比率で変化するように設定した。しかし、図から明らかなように、噴霧前半(横軸のT1→T2)では組成勾配が比較的一定の割合で変化しているのに対し、後半(T2→T3)にかけてはその勾配が緩やかになり、組成比率もおよそC:M=6:4とな

った。同図(b)は表面近傍(①:同図(a)のT3部分)と中心付近(②:同T2部分)の微細構造を示している。T3部には大きなポアはあまり存在せず、1-6 μ mの小さなポアが認められ、またかなり緻密であった。一方ムライト比率の多いT2では多数の棒状粒子が観察され、また多くの気孔が存在していた。組成傾斜方向の試料厚さに制限があるため組成変化に伴う気孔率変化は測定できていないが、CMC試料全体の気孔率としては15-25%と見積もられた。以上より、C/M比率を変えることによりポア構造(気孔率や気孔径分布)を変えることが可能であることが確認された。

一方、図4のMCM試料の場合、(a)の組成傾斜率はCMC試料の勾配よりも大きく、とく

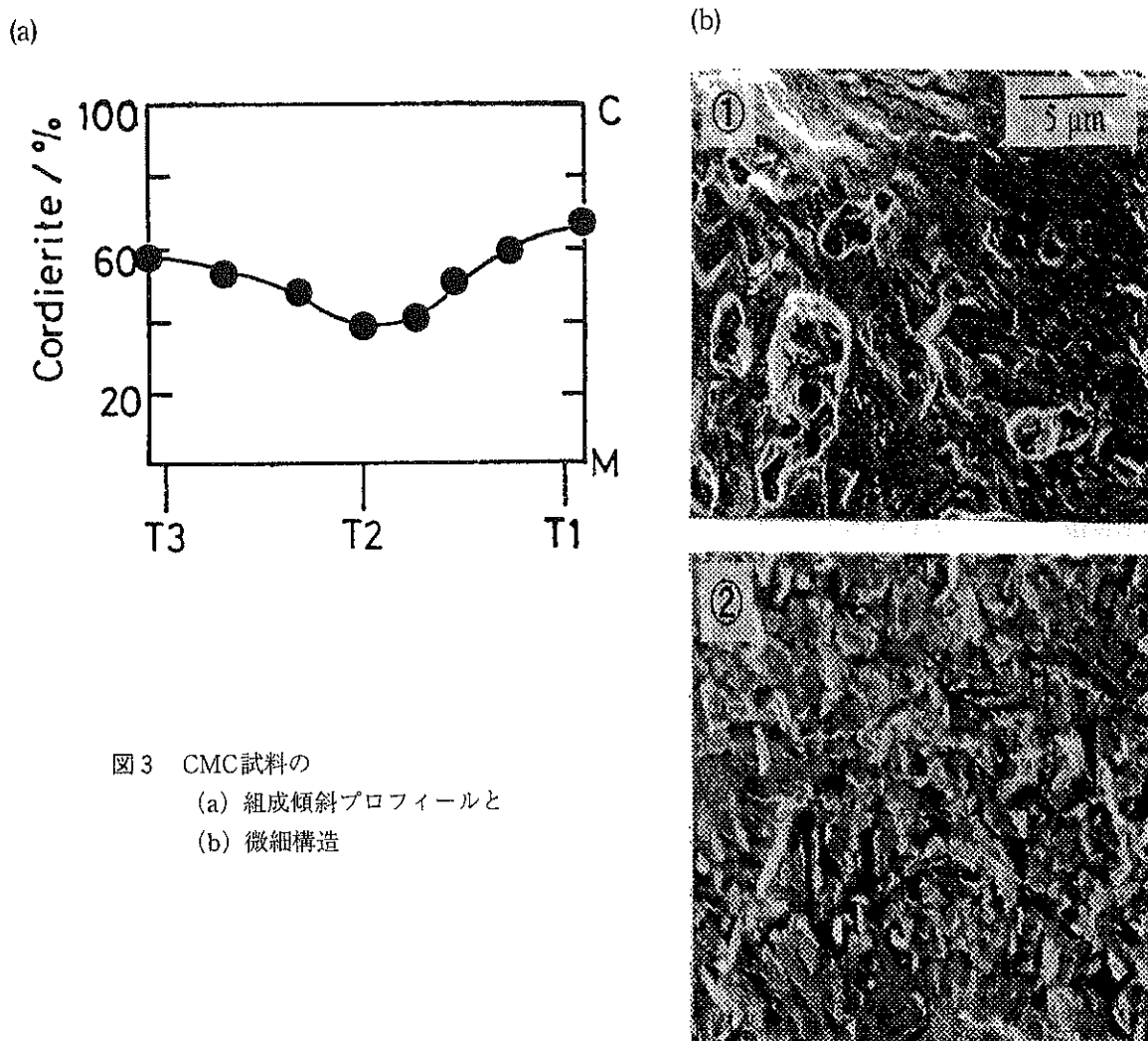


図3 CMC試料の
(a) 組成傾斜プロフィールと
(b) 微細構造

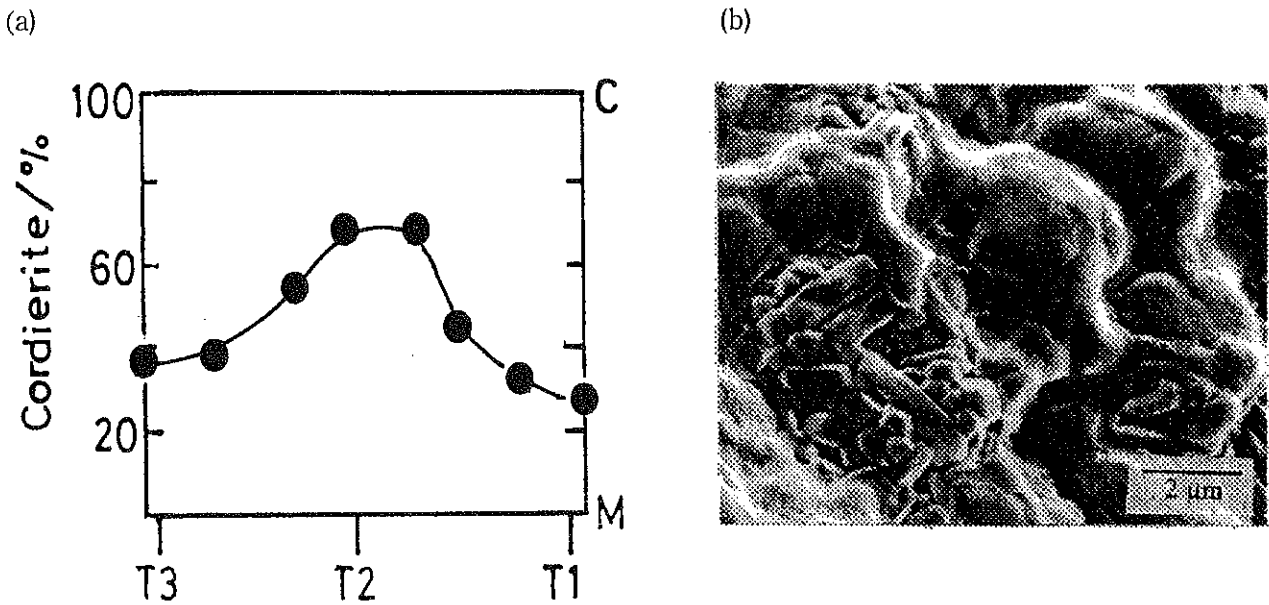


図4 MCM試料の (a) 組成傾斜プロフィールと (b) 微細構造

に噴霧前半のT1-T2領域では顕著であった。但し、噴霧後半においては、CMCの場合と同様噴霧前半に比べて変化の割合が小さくなった。噴霧後半では、噴霧された懸濁液が高分子フォーム上に溜まることが多く、そのために異なる組成比率の懸濁液が多少混入した可能性が考えられる。MCM試料のポア構造としては、ムライト比率の多い領域でとくにmmサイズも含めて大きな気孔が多数分布していた。さらにその気孔率も大きく、試料全体で45-55%とかなり多孔質になっていた。図4(b)には、中心付近の微構造を示してあるが、ムライト特有の棒状粒子から成る一群と普通の形状を持つ粒子群が見られる。このそれぞれの粒子群は恐らく噴霧時の液滴に対応するものと推測される。したがって、複噴霧法では液滴のサイズを変えることにより得られるバルク体の微細構造の制御も可能である。現在のところ、このような粒子の分布状態がフィルターの強度特性や熱的特性にどのような影響を与えるかは不明である。

作製した組成傾斜体から棒状試料を切り出

し、熱膨張率を測定した。室温から800℃までの平均線熱膨張係数は、CMC試料では $\alpha = 2.7 \text{ ppm/K}$ 、MCM試料においては $\alpha = 2.9 \text{ ppm/K}$ であった。図5には、コージェライトとムライトが均一に分散した複合材の熱膨張係数の組成依存を示す。コージェライトの $\alpha = 1 \text{ ppm/K}$ からムライトの $\alpha = 4 \text{ ppm/K}$ まではほぼ直線的に変化している。図中において一点鎖線はCMC試料を、また破線はMCM試料の値である。測定は傾斜組成に対し平行方向で行っているため、測定された値は一番大きな α を有する組成部分のものであると考えられる。均一分散複合体(実線)との交点から求められたC:Mの値は、CMCとMCMの各試料に対してそれぞれC:M=44:56とC:M=38:62となった。さらに、耐熱衝撃抵抗特性を調べるため、バーナー加熱($\sim 1000^\circ\text{C}$)および電気炉加熱(1200°C)した試料について水中急冷を行った。どちらの試験においても、CMCおよびMCM試料とも急冷後の割れは認められなかった。

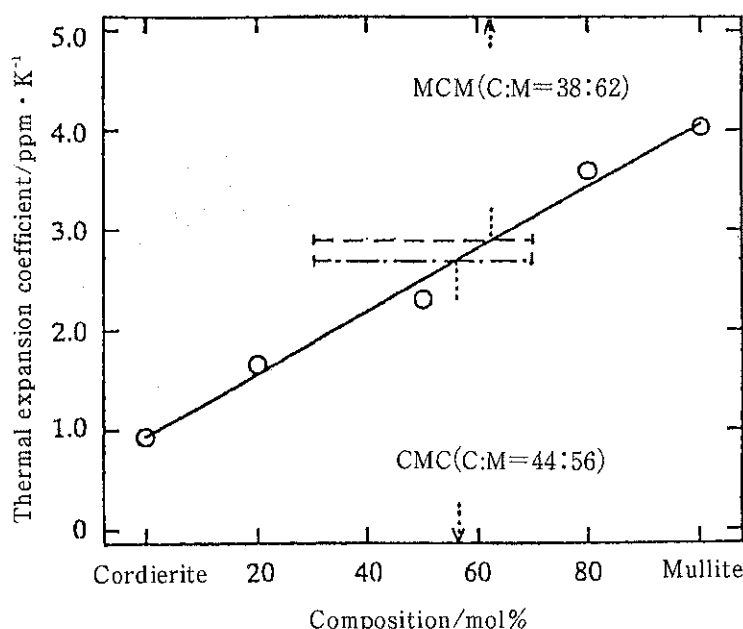


図5 C/Mコンポジットの熱膨張特性

4 結言

コーゼライト (C) およびムライト (M) 組成の混合ゾルの仮焼、その後のPZTボールによる粉碎、蒸留水中への分散により噴霧に最適な懸濁液を調製した。両懸濁液を別々のノズルから高分子フォーム中に噴霧堆積させることにより、特定の組成傾斜プロフィールをもつ (CMC型とMCM型) コーゼライト/ムライトドFGMセラミックスを作製した。組成傾斜体のポア構造 (気孔率および気孔径分布) はC/M比に対応して変化し、ムライト含有率の多いMCM試料では多数の大きな気孔が存在した。組成傾斜体の微細構造は棒状のムライト粒子群と通常の形状を有するコーゼライト粒子群からなり、それらの粒子群のサイズは噴霧液滴のそれと対応すると考えられた。1200℃からの急冷試験において破壊しなかったことから、本研究で作製したCMCおよびMCM試料とも優れた耐熱衝撃抵抗特性を持っていることが明らかになった。

今後の研究の見通し

本研究の結果、個別のノズルから組成の異なる懸濁液を噴霧することにより、組成の傾斜したバルク体を作製できることが明らかになった。基本的に噴霧法がバルク状の粉体層の作製には不向きであることは明白であるが、本研究の場合には、多孔体の作製を目的としているため噴霧法の適用が可能となった。ただし、その場合も、多孔体化するためには高分子フォームというテンプレートを用いることが必要であった。用いる高分子フォームの種類を変えることによって目的とするポア構造体を得ることが可能であり、噴霧状態を精密に制御する手法を確立することにより種々の多孔体の製造へと拡大することが予想される。

今後の研究課題としては以下のことが考えられる。今回は、用いた高分子フォームと噴霧された水系懸濁液との間の濡れ性について検討しなかったが、やはり試料全体にわたってポアのサイズやその分布が均一であるバルク体を得るためには、添加剤を加えて両者間の濡れ性を改

善して高分子フォームの内部まで十分に懸濁液を浸透させることが必要である。また、組成の傾斜度合いをより精密に調節するためには、噴霧圧力を連続的に変えることのできる自動制御式バルブを用いることが望まれる。以上の課題を重点的に検討して研究を遂行することにより、複噴霧法を用いた実用的な多孔体製造プロセスを確立することが可能となる。

参考文献

- 1) J.F. Zievers, P. Eggerstedt and E.C. Zievers; *Ceram. Bull.*, **70**, 108-111 (1991).
- 2) M.A. Alvin, T.E. Lippert and J.E. Lane; *Ceram. Bull.*, **70**, 1491-1498 (1991).
- 3) K. Higashi and N. Oda; Reports of International Gas Turbine and Aeroengine Congress and Exposition, 92-GT-370, Cologne, 1992.
- 4) H.J. Stamato; *Ceram. Bull.*, **70**, 1651-1657 (1991).
- 5) D.C.C. Lam and K. Kusakari; *J. Mater. Sci.*, **30**, 5495-5501 (1995).

有機多核錯体を前駆体とする微粒子粉体の調整と応用

Preparation and Application of Fine Powder from Organic Heteronuclear Complexes as a Precursor

97103

研究代表者 姫路大学工学部 教授 定岡 芳彦 Yoshihiko Sadaoka
 共同代表者 姫路大学工学部 講師 青野 宏通

The heteronuclear complexes of $\text{LaMn}(\text{dhbaen})(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$ and $\text{CuY}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}(\text{dhbaen})(\text{NO}_3)_{1/3}(\text{H}_2\text{O})_3$, where dhbaen is *N,N*-bis(3-hydroxysalicylidene)-ethylenediamine were synthesized and their thermal decomposition process were investigated by thermogravimetry analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) using Cu-K α radiation, fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and transmission electron microscopy (TEM). Perovskite-type hexagonal LaMnO_3 was obtained by its thermal decomposition of LaMn-complex at 700 °C. Particle size of the samples decomposed at 600 °C and 700 °C is ca. 20nm and 50nm, respectively. On the other hand, trimetallic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ powders were prepared by the thermal decomposition of the $\text{CuY}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}$ -complex. The products of the complex thermal decomposition were analyzed by TG-DTA, XRD, SEM-Auger and XPS. The decomposition of the $\text{CuY}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}$ -complex was obtained at about 500 °C and the product was a mixture of oxides and carbonates. The formation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ proceeded at 800 °C, with a gradual decomposition of the carbonates. A homogeneous distribution of each element, Y, Ba, and Cu, was observed for the decomposed $\text{CuY}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}$ -complex by SEM-Auger analysis.

研究目的

最近、ペロブスカイト型酸化物などで代表される、希土類元素REと遷移金属Mから成る複合酸化物RE-M-O_x系で、触媒活性や伝導性(電子伝導性、酸化物イオン伝導性)などの機能性をもつ材料が数多く発見され、センサや燃料電池などの電極や電解質材料への応用が期待されている。特に、均質な微粒子から成る材料は、高い有効表面積を持つため触媒活性が高く、その応用が期待される。

このような複合酸化物の最も一般的な合成法は、酸化物粉末を混合して高温で反応させる固相反応法であるが、この高温で合成する方法は、合成物の化学量論比が仕込み組成と異なった

り、第二相を形成したり、粒成長を起こしたりするため、均質で粒径の小さい粉末を得るのが極めて困難である。一方、微粒子の材料を得るために、現在、ゾルゲル法、シュウ酸法、高分子分散法などが用いられるが、これらの方法で得られる材料は均一性や組成の制御が困難である。

そこで申請者らは、多核錯体を熱分解させて低温で均一な微粒子粉末を得ることを考えた。多核錯体は一つの錯体の中に2種類以上の金属が含まれる錯体であり、例えば希土類元素REと遷移金属Mの組み合わせでは、各錯体中で各々の金属のサイトが決まっており、すなわち1分子には1:1のREとMが入るため、この結晶を熱分解させた場合、金属の配列が必ず交

互になる。すなわち、熱分解反応により固相反応の過程を経ずに酸化物を合成することが可能である。また、熱分解により得られる酸化物粒子の粒径は極めて小さく、均一であるため、粉碎混合する必要が無く、ボールミル粉碎などによりみられる不純物混入の心配が無い。ゾルゲル法などの場合、金属は原子レベルで均一に混合されているが配列は必ずしも交互ではないため、熱分解した後に金属の配列を整えるための拡散過程が必要となる。さらに、これらREとMのサイトは2種類以上の希土類元素(REおよびRE')や遷移金属(MおよびM')で占めることが可能であり、その比は原料の混合比により調整することができるため、3種類以上の金属を含む多元系複合酸化物の合成にも容易に対応できる。

本研究では様々な配位子について熱分解挙動の検討を行い、得られた熱分解物の均質性、粒系、結晶構造などを検討し、新規な方法である多核錯体を前駆体とする微粉体の合成法を確立することを目的としている

研究内容及び成果

<概要>

ペロブスカイト型構造を有する複合酸化物は、希土類元素REと遷移金属Mから成り、触媒活性や伝導性(電子伝導性、酸化物イオン伝導性、超伝導性)などの機能性をもつ材料が多く発見されており、微粒子・均質材料の作製法の確立が期待されている。

多核錯体は一つの錯体の中に2種類以上の金属が含まれる錯体であり、遷移金属Mの単核錯体を経由して希土類REを錯体中に導入するため確実に1:1の多核錯体を作ることができる。この希土類元素REと遷移金属Mの組み合わせでは、錯体中で各々の金属のサイトが決まっており、またその2種の金属サイトの間は酸

素でブリッジングしているため、この結晶を熱分解させた場合、金属の配列が必ず交互になる。すなわち、熱分解反応により固相反応の過程を経ずに低湿で酸化物を合成することが可能である。また、熱分解により得られる酸化物粒子の粒径は極めて小さく、均一であるため、粉碎混合する必要が無く、ボールミル粉碎などによりみられる不純物混入の心配が無い。さらに、これらREとMのサイトは2種類以上の希土類元素(REおよびRE')や遷移金属(MおよびM')で占めることが可能であり、その比は原料の混合比により調整することができるため、3種類以上の金属を含む多元系複合酸化物の合成にも容易に対応できる。

本研究では、2種の複合酸化物、電極材料として有力なLaMn系および超電導材料として知られる $Y_{1/3}Ba_{2/3}Cu$ -系の原料となる多核錯体を合成し、その熱分解を用いて、複合酸化物の作製を試みた。

その結果、2金属多核錯体(LaMn系)および3金属多核錯体(YBa_2Cu_3 -系)を合成し、その熱分解挙動が明らかになった。LaMn系では、多核錯体の熱分解により直接的に均質な複合酸化物の微粒子が700℃の低温で得られることが明らかになり、 YBa_2Cu_3 -系では、一旦低温で、 Y_2O_3 、CuO、 $BaCO_3$ の単独金属酸化物あるいは炭酸塩が生成し、900℃まで加熱温度を高めると $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の単相を得ることができ、これは Y_2O_3 、CuO、 $BaCO_3$ を原料とする一般的な固相反応法を用いた場合よりも均質な材料が得られている。

今後、さらに他の希土類と遷移金属の組み合わせについて検討を行う予定である。

1. 緒言

本研究の特徴は、多核錯体の熱分解により、均質な微粒子から成る複合酸化物を得ることに

ある。特に、希土類元素と遷移金属からなるペロブスカイト型酸化物は、電極材料、電解質材料、超伝導材料、誘電体などへの応用が可能であり、本研究の多核錯体の熱分解を利用する方法は、機能性の高いペロブスカイトの粉体を作る新しい方法として大いに期待できる。

本研究では、電極材料として期待されている2金属 LaMnO_3 の原料となるLaとMnの多核有機錯体 $\text{LaMn}(\text{dhbaen})(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_4$ を作成し、その熱分解過程や生成物の評価を行った。一方、遷移金属のサイトにCu、希土類元素のサイトの1/3をYとして、希土類ではないが残りの2/3をBaとすれば、 $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$ となり、この錯体は、超伝導体として有名な3金属 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ の原料となりうる。本研究ではこの多核錯体を用いてY-Ba-Cu系複合酸化物の合成および熱分解過程の評価についても検討を行った。

2. 実験

2.1 LaMn系

単核Mn(III)錯体、 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{dhbaen})\text{Cl}]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を以下の手順で合成した。

$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ をメタノール 220cm^3 ・ H_4dhbaen (6mmol)溶液の分散液に加え、得られた茶色の結晶をろ過した。多核錯体 $\text{MnLa}(\text{dhbaen})(\text{OH})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_n$ は以下の方法で得た。メタノール 80cm^3 に分散させたMn単核錯体2mmolに $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4mmol)の溶液(3cm^3)を加えた後、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (2mmol)の金属溶液(3.5cm^3)はその溶液に加え、2時間加熱攪拌した後、ろ過し、少量の水、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄・空气中乾燥した。

2.2 YBa_2Cu_3 系

単核Cu(II)錯体は、メタノール中での酢酸銅(II)一水和物と H_4dhbaen との反応で合成した。

多核錯体 $\text{CuY}_{1/3}\text{Ba}_{2/3}(\text{dhbaen})(\text{NO}_3)_{1/3}(\text{H}_2\text{O})_3$ は、以下の方法で作成した。メタノール $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液 10cm^3 にCu単核錯体の分散液を加え、モル比1:2の $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ と $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ の金属溶液をその溶液に加えた。2時間加熱攪拌した後、ろ過し、少量の水、メタノール、ジエチルエーテルで洗浄・空气中乾燥した。

2.3 多核錯体の熱分解

多核錯体を合成し所定の温度で30分間分解・焼成することにより熱分解生成物を得た。熱分析(TGAおよびDTA)、粉末X線回折(XRD)により相の同定、表面における均質性を調べるためオージェ分光分析(AES)、X線光電子分光(XPS)を行った。また一般的な固相反応法との比較のために、 Y_2O_3 ・ BaCO_3 ・ CuO を $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu} = 1:2:3$ の割合でそれぞれ1h, 10h, 100hボールミル混合し、 900°C で焼成したものについても検討した。

3. 結果と考察

3.1 LaMn系

図1にTGAと熱分解したサンプルのXRD結果を示す。結晶水の脱離が約 150°C で始まり、発熱反応を伴う配位子の分解による大きい質量減少の後、緩やかな減少が約 700°C までみられた。実験値である36.2%は LaMnO_3 が形成したことを仮定した37.7%よりもわずかに大きかった。この結果と元素分析の結果などから、合成した錯体は目的の組成であることが確認された。XRDでは熱分解温度が 600°C 以下のときピークが全く得られていない。 700°C よりも分解温度が大きい場合、六方晶 LaMnO_3 のピークのみが観察された。この結果より、多金属酸化物が錯体の熱分解により直接的に生成した。

図2は、TEM観察の結果を、 600°C と 700°C で熱分解した試料について、示している。それ

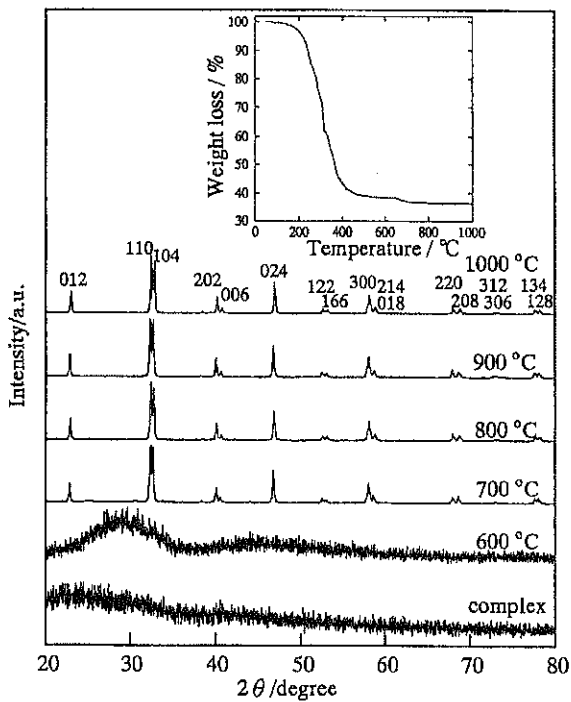


Figure 1. TGA and XRD results of LaMn-complex in air. The TGA was measured by heating rate 5°C/min in air. Decomposition temperature for XRD in °C are shown in the figure.

ぞれの粒径は約20nm（表面積：27.9m²g⁻¹）と約50nm（表面積：15.6m²g⁻¹であった。XRDでは、600°Cで焼成した試料はLaMnO₃のピークは観察されなかったが、SADPの結果では結晶の生成を示していた。図3はFT-IRの結果を示している。図中の1400, 1500, 3500cm⁻¹のバンド

は、それぞれ炭酸基、硝酸基、水酸基の存在を示しており、600°Cでは強い吸収がみられたが、700°Cで分解した試料についてはほとんどみられなかった。これは、TGAでは重量が一定値に近い値を示していることより、600°Cのサンプルでは分解した後にこれらのものが粒子表面に吸着していることが考えられた。

この、多核錯体の熱分解により得られたペロブスカイトLaMnO₃の単相は、非常に小さい粒径を持つことより、今後電極材料などへの応用が期待できる。今後、他の希土類系についての研究を行う予定である。

3.2 YBa₂Cu₃系

TGA（図4）より $x = 0.33$ (YBa₂Cu₃) 錯体では200～300°Cで配位子の分解のため急激な重量減少がみられ、約700°C付近でY₂O₃, CuO, BaCO₃が得られたときの混合相の重量減少と一致しており、XRDでもこれらの混合相であることが明らかになった。その後さらなる減少が800°C付近で起こり、完全な酸化物が形成された場合の重量減少とよく一致し、900°Cで加熱した試料はYBa₂Cu₃O_{7-δ}の単相であることが明

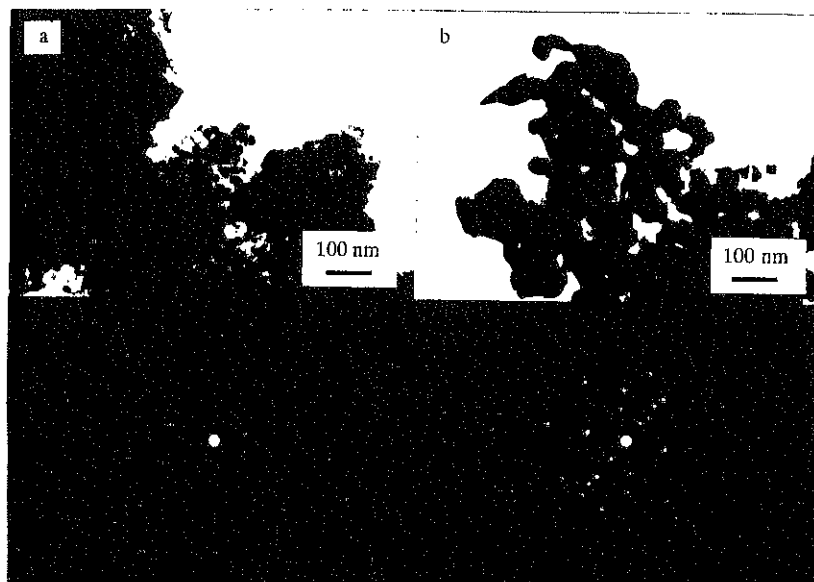


Figure 2. TEM micrographs with SADP for the samples decomposed at 600°C (a) and 700°C (b)

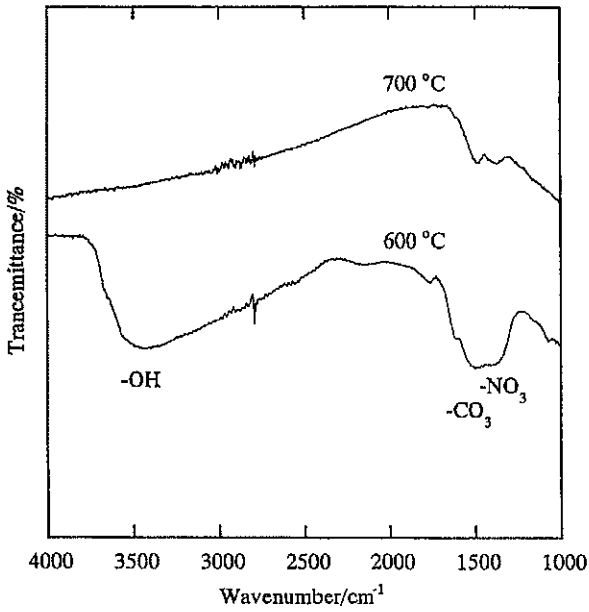


Figure 3. FT-IR spectra of LaMn-complex decomposed at 600 °C and 700 °C

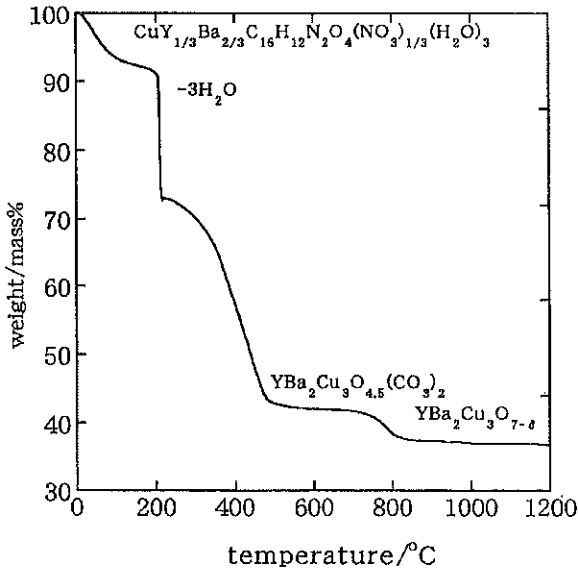


Figure 4. TGA result of CuY_{1/3}Ba_{2/3}-complex

らかになった(図5)。また、このTGの結果と、H,N,Cの元素分析とY,Ba,Cuの蛍光X線分析が理論値とほぼ一致していたことにより、目的の多核錯体が形成されていることを確認した。この試料は各元素は比較的均一に分布しており高い均一性をもっていることがAESにより明らかになった。一方、固相反応法でもYBa₂Cu₃O_{7.8}の作製を試み比較した。これらの試料のXRD結果は、ボールミル混合の時間により多

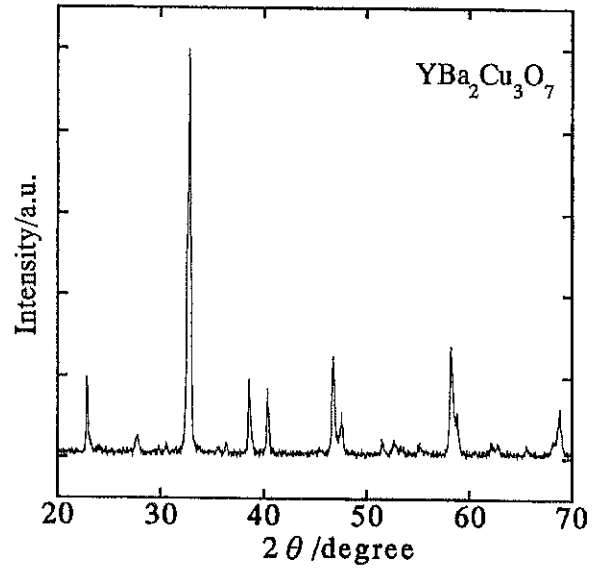


Figure 5. XRD result of CuY_{1/3}Ba_{2/3}-complex decomposed at 900 °C

少異なるものの、複合酸化物の単相がXRDにより確認された。しかし、AESによりその表面状態を調べたところ、元素分布はかなり不均一で、固相反応法では均一な表面をもつ材料を作るのは困難であることがわかった。さらに、これら2種類の方法で作製した材料についてXPSにより、スパッタによる試料表面から深さ方向の分析を試みた。錯体法では超伝導格子のBa3d_{5/2}とO1sの結合エネルギーはスパッタ前とスパッタ後でシフトしないが、固相反応法ではそれぞれ781.0eV→779.9eV、529.3eV→529.0eVへシフトしていた。このことより固相反応法では表面において空気中においてBaが極端な反応性を持つためBaCO₃が形成され、Ba-richの相が形成されたものと思われる。しかしこの領域の形成は錯体を用いることで抑制され、また深さ方向へのスペクトルも変化がなかったことから均一なYBa₂Cu₃O₇が得られていることが明らかになった。錯体法では、これらの結果より多核錯体を用いることは均質な材料を得るうえで有効な方法であることがわかった。

今後の研究の見通し

本研究により、2金属多核錯体 (LaMn-系) および3金属多核錯体 (YBa₂Cu₃-系)の合成に成功し、その熱分解挙動が明らかになった。LaMn-系では、多核錯体の熱分解により直接的に均質な複合酸化物の微粒子が700℃の低温で得られることが明らかになり、YBa₂Cu₃-系では、一旦低温で、Y₂O₃,CuO,BaCO₃の単独金属酸化物あるいは炭酸塩が生成し、900℃まで加熱温度を高めるとYBa₂Cu₃O_{7.δ}の単相を得ることができ、これはY₂O₃,CuO,BaCO₃を原料とする一般的な固相反応法を用いた場合よりも均質な材料が得られている。これらの、熱分解生成物の結晶構造はペロブスカイト構造であり、最も理想的なものは立方晶となるが、実際は陽イオンと陰イオンのイオン半径比が理想と異なるため少し歪んだ構造をしている。従って、用いる希土元素を様々なイオン半径のものにかえてゆくと、そのイオン半径比に対する分解挙動や結晶構造の変化を知ることができる。特に

YBa₂Cu₃-系のYを理想的なイオン半径を持つ他の希土類元素に変えることにより単独金属相を経ずに複合酸化物を得ることが期待できる。また、本研究で得られた材料は、非常に均質な微粒子であるため、電極材料や超伝導材料としての応用によりその優れた特性をもつことが期待できる。

以上のように、今後は基礎的な物性と応用面双方においての結果を明らかにし、さらに他の希土類と遷移金属の組み合わせについて検討を行う予定である。また、ガスセンサの電極材料としての応用も現在検討している

発表論文

- 1) E. Hasegawa, H. Aono, T. Igoshi, M. Sakamoto, E. Traversa, Y. Sadaoka, Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-x} by the Thermal Decomposition of a Heteronuclear Complex, CuY_{1/3}Ba_{2/3}(dhbaen)(NO₃)(H₂O)₃, *Journal of Alloys and Compounds*, 287, 150-158 (1999).

機能性高窒素ステンレス鋼微粒子の開発と特性評価

97104

代表研究者 大阪大学接合科学研究所 教授 菊地靖志 Yashushi Kikuti
共同研究者 大阪大学接合科研究所COE研究員 小澤正義

研究目的

ニッケルによる人体へのアレルギー発生が金属による人間の障害として注目されてきており、たとえばステンレス鋼のNi含有量を1%以下とすることなどが、欧米を中心も検討されている。したがって高窒素・低ニッケルステンレス鋼の開発がのぞまれている。一方、新機能材料として注目されている高窒素含有鉄合金の超微粒子の製造法には大別して化学的方法と物理的方法とがあるが生成された微粒子の純度を比較すると、物理的方法によって得られたものの方が優れていると言われている。しかし、この方法では生成効率が低いという問題をかかえておりその改良が強く望まれている。そこで本研究では物理的手段の改善を目的として高圧雰囲気中でのアーク溶接（溶解）に注目した。

本研究は以上のような背景と基礎データを基にして、窒素雰囲気を利用して、窒素含有量の多いステンレス鋼微粒子を効率よく生産するプロセスを開発することを目的とした。そこで、最初のトライとして、非消耗電極を用いたタングステンアーク法とワイヤ状の消耗電極を用いるミグ溶解法を高窒素圧力（最高60kg/cm²）雰囲気中で応用し、アーク発生が可能か、微粒子が生成されるのかを検討した。

本研究ではステンレス鋼と高窒素ガスの利用

により窒化鉄微粒子を大量に得る方法を検討し、基礎的な情報を得たい。大気圧（1気圧）中でのアーク溶解もよる金属微粒子の生成はすでに申請者のアーク溶融金属の窒素呼吸に関する研究で確認されている。しかし高圧窒素中での実験は未だ報告されていない。したがって60kg/cm²までに圧力を変化させたN₂中で実験し、アーク溶解現象を調べる。装置には内容積約1.8m³の多目的環境雰囲気制御溶接装置を用いる。

今後の研究の見通し

これまでの研究で、GMA法（消耗電極を使用し、高圧窒素中でアーク溶解）により大量のステンレス鋼金属微粒子が生成できることが判った。従来の化学的製造法よりもはるかに効率よく生産できるものと予想される。

今後、生成された高窒素含有ステンレス鋼微粒子の諸特性を調べたい。さらにその応用のための問題点を明らかにし、解決策を検討する。次の項目について実験する。

- (1) 最も効率よく微粒子が生産されるための最適圧力とアーク条件の決定
- (2) 得られた微粒子の粒度分布解析
- (3) 微粒子中の窒素および酸素含有量の決定

これらの項目は比較的容易に結果を出せる。したがって、次はこの微粒子を固化させるプロ

セスの検討が重要となる。その際、予想される問題点として微粒子中の酸素含有量である。

金属微粒子は一般に目的とする化学成分の他に酸素量が著しく増加するケースが多い。

本研究でも使用した窒素ガスの純度と水分量(露点)を十分制御できなかつたので高酸素含有微粒子と予想される。この点は今後の検討課題である。固化する方法としては固化過程での窒素放出がおこらないように比較的低温での処理が望まれる。以上のような主なる検討課題を解決して実用になる高窒素含有金属微粒子とそれを使用した部品を生産する技術を開発する。

発表論文

- 1) Comparison of Welding Behavior of SUS316L Steel by Gas-W Arc and Gas Metal Arc Processes in High Pressure Nitrogen Atmosphere, O. Kamiya and Y. Kikuchi, Materials Science Forum Vols. 318-320 (1999) p.609-614
5th Int. Conference of High Nitrogen Steels Espoo-Finland, May 24-26, 1998, Stockholm-Sweden, May 27-28, 1998 で発表
- 2) Mechanical Characteristics of High Nitrogen Contained Weld Metal Based on 316L Stainless Steel, Y.Kikuchi, O.Kamiya and H.Kobayashi, Materials Science Forum Vols.318-320 (1999) p.621-626
5th Int. Conference of High Nitrogen Steels Espoo-Finland, May 24-26, 1998, Stockholm-Sweden, May 27-28,1998 で発表
- 3) 高窒素ステンレス鋼の溶接性とプロセス、菊地靖志、神谷修、第119回腐食防食シンポジウム
主題：高窒素ステンレス鋼の現状と課題、江戸東京博物館、平成10年11月20日、p. 20-29
- 4) 高窒素含有ステンレス鋼の摩擦圧接、菊地靖志、小樺正義、堀之内カ、有年雅敏
溶接学会平成11年度秋季全国大会、琉球大学、平成11年11月、概要 p. 20-21
- 5) 高窒素ステンレス鋼溶接金属の J_{1c} 破壊靱性、神谷修、菊地靖志、新野義彦、加藤隆一、葦原文夫、秋田大学工学資源学部研究報告第19号、1998年

超微粒子を利用する新規遺伝子診断法の開発

Sequence Specific Aggregation of DNA-modified Nanospheres

97105

代表研究者 熊本大学工学部 講師 井原 敏博 Toshihiro Ihara

共同研究者 熊本大学工学部 教授 城 昭典

Molecular-level construction of certain structures is about to be realized by the development of the techniques of fine synthesis and supramolecular chemistry. Microlithographic technology has enabled us to design the macroscopic structures. Since the fabrication of the mesoscopic scale remains to be accomplished, this study should be one of the solutions for forming the structures of these blank range of dimensions.

When we think about making things on this scale by piling up the building blocks, complementary base pairing in nucleic acids is a promising candidate as a driving force for mutual recognition. Here, this well-understood system, hybridization between nucleic acids, was employed as the chemical adhesive. We aimed at realizing the system for specific and reversible aggregation directed by cross-linking through complementary base pairing with added nucleic acids, and immobilized oligonucleotides, dT_{10} and dT_{20} , onto the organic nanospheres bearing fluorescent dyes. The spheres aggregated only in the presence of complementary RNA (polyA) under a special set of conditions. Although the aggregation was pseudoreversible for the temperature change, the behavior was that unexpected. The spheres aggregated only in a certain temperature range; out of the range, no aggregation of the sphere occurred. The sphere dispersion at higher and lower temperature should relate with the melting (dissociation) of the duplex (dT_n -polyA) and the hydration of the sphere surface which prevents the added polyA from hybridization with dT_n on the spheres, respectively.

研究目的

近年の界面科学、無機化学、高分子化学の進歩に伴って、数十ナノメートルの均一なマイクロスフェア（ナノスフェア）を作成することができるようになった。この粒子は水溶液中で完全に分散するが、何等かの刺激で凝集が始まるとその凝集体のサイズに応じて様々な色彩変化が観察される。本法ではこの性質を新規の遺伝子診断に利用しようというものである。

超分子システムの研究、とりわけ、分子を自

らの相互認識力によって自発的に配列させようという試みの中で、その認識素子の基本骨格として核酸塩基を採用した例は非常に多い。核酸塩基同士の相互作用は、精緻な分子認識の極致である。この核酸塩基が連なったDNAになると、もちろん、水溶液においてでさえも厳密な二重鎖形成が容易である。ナノスフェアにDNAを化学修飾すると、このDNA同士の厳密な錯形成反応によって選択的な粒子の凝集が可能ははずである。即ち、2種の互いに異なる塩基配列のDNAをその表面に持つナノスフェア

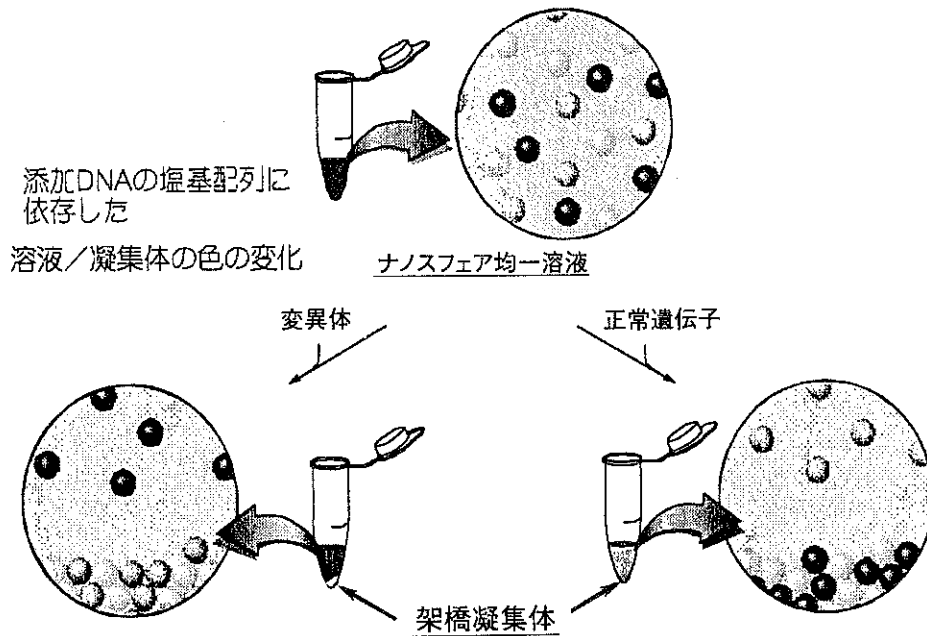


図 DNA修飾ナノスフェアの凝集を利用した遺伝子診断法の原理

のプールがある。この両配列に相補的なDNAが系中に加えられると互いの粒子は凝集するが、このDNAの塩基配列に変異があると凝集は起こらない（上図参照）。

近年、遺伝子診断法の重要性がますます強く認識されてきている。分子生物学の急速な発展により、遺伝病はもちろんアルツハイマーやガンなどを含む非常に多くの疾病と遺伝子上の変異との関係が明らかにされてきたからである。本法は、現在、遺伝子診断に用いられているSSCP (single stranded DNA conformation polymorphism) やRFLP (restriction fragment length polymorphism) などの手法に比べると、非常に簡便で一般性があり、さらに、RI (放射性同位元素) を使用しないという点でユニークかつ広範な可能性を持つ興味深い基礎技術になり得ると考えられる。

研究内容及び成果

(研究概要)

実験

DNA修飾超微粒子の調製 表面にカルボキ

シル基を導入した直径約40nmのポリスチレン製のナノスフェアを基体として用いることにした。このスフェアにはあらかじめ蛍光色素が含浸させてある。これとは別に、DNA自動合成装置を用いて5'末端にアミノ基を有するオリゴヌクレオチドを合成した。両者を水溶性のカルボジイミド (EDAC) を用いてアミド結合を形成させることによりカップリングさせ、DNA修飾ナノスフェアを調製した。EDACで活性化されたままのカルボキシル基は大過剰のグリシシを用いることでキャッピングした。

凝集実験 超微粒子は光の波長よりかなり小さいため、その分散溶液は完全に透明な溶液を与える。微粒子の凝集-分散はこの溶液の濁度 (光の透過度) をモニターすることで観察することができる。核酸のハイブリダイゼーションは塩濃度と温度にたいへん敏感である。塩濃度が高いほど、また温度が低いほど二本鎖-コイル (一本鎖) の平衡は左にずれ、二本鎖状態がより安定となる。したがって、ここでは塩濃度、あるいは温度を種々変化させながら500nmの光の透過度を観察した。

蛍光顕微鏡による凝集体の観察 スフェアには蛍光色素が含浸させてあるので凝集体の大きさがこの蛍光を利用すれば凝集体を『見る』ことができる。種々のRNAを添加したスフェア溶液数 μ lをカバーガラスに挟み、適当なフィルターを装着した蛍光顕微鏡により溶液中の凝集体を観察した(励起/発光波長=510-550/<590)。画像データはCCDカメラで取り込んだ。

結果と考察

DNA修飾微粒子の調製 修飾反応後、スフェアと未修飾のオリゴヌクレオチドはGPC (Sephadex G-200) により分けることができた。この未反応のDNA量から修飾量を概算した結果、一つの粒子あたり約160分子のオリゴヌクレオチドが修飾されていることがわかった。粒子の表面積から一辺60 Åの正方形(または直径70 Åの円)に一分子が結合している計算になる。

DNAによる修飾が微粒子自身の単独での凝集挙動に与える影響を観察するために、凝集の塩濃度依存性の検討を行った。その結果、修飾前の微粒子がNaCl 300mMで凝集していたのに対して、同じ濃度のDNA修飾微粒子を含む水溶液は塩濃度2.0Mにおいても透明なままであった。上記概算より、オリゴヌクレオチドの修飾によって微粒子表面の負電荷は僅かに5%程度増加したのみである。したがって、ここで観察された凝集の抑制はDNA修飾に伴う静電反発力の増大よりむしろ修

飾DNAによる表面の親水化(水和)のためであろうと考えている。

微粒子凝集の塩濃度依存性 RNA存在下、DNA修飾ナノスフェアの凝集挙動を観察した(25°C)。修飾オリゴヌクレオチドと相補的なRNAであるpolyA存在下、スフェア分散溶液の塩濃度を徐々に上昇させ光の透過を観察した。その結果、NaClが1 Mを越える辺りから急激に、しかも再現性良くスフェアが凝集することが判った。前述のとおり、RNA非存在下では全く凝集が見られない。さらに、コントロール実験として、polyAと同濃度のpolyU存在下でも同様の実験を行ったが、この場合も少なくとも2 Mまでは凝集を確認することはできなかった。

微粒子凝集の温度依存性 塩濃度1.1Mの条

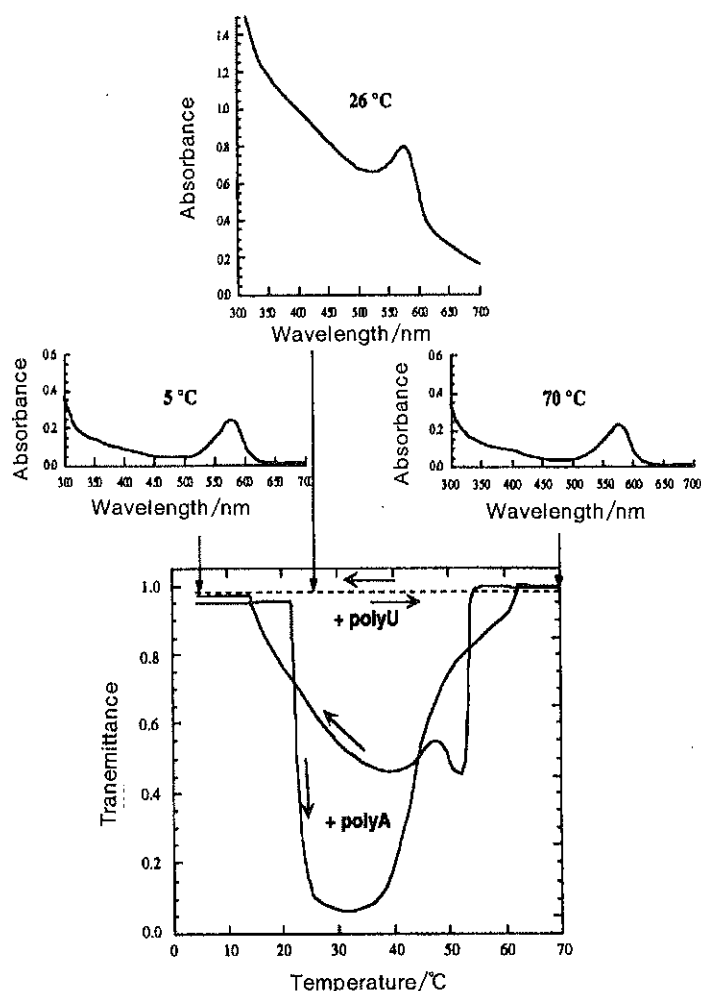


図1 dT修飾ナノスフェアのRNA共存下の温度変化に伴う凝集挙動

件下、凝集の温度依存性を観察した。結果を図1に示す。相補的なpolyA存在下でのみ凝集が観察され、温度変化に伴う可視光の透過度変化は非対称なU字型を描いた。すなわち、DNA修飾ナノスフェアはある温度範囲でのみ凝集し、その範囲より温度が高くては低くても分散状態であることになる。核酸のハイブリダイゼーションが低温で進行することを考えると高温での分散はリーズナブルな結果であるが、低温においても分散していることはたいへん興味深い。前述したとおり、恐らく、DNA修飾ナノスフェアは低温では強く水和しており、その水和の殻が表面のオリゴヌクレオチドのハイブリダイゼーションを妨害した結果であろうと考えられる。すなわち、この水和水は温度の上昇とともにスフェア表面から失われ、やがてハイブリダイゼーションが可能になる(20℃付近)。さらに温度が上昇して核酸の融解温度に達するとpolyAによる架橋が解けてスフェアは再び分散する。

この特異的な温度特性は尿素を添加することで完全に抑制され、測定温度範囲では全く凝集が観察されなかった。また、塩濃度を増やして同じ実験を行うとU字型のカーブは両側に広がった。すなわち、低温領域では塩濃度の増加は水和水のリリースを助ける(塩析効果の一種)ことで凝集を促進し、高温領域では二本鎖を安定化することで凝集体を安定化したと考えられる。

蛍光顕微鏡観察 凝集体を蛍光顕微鏡で観察した結果を図2に示す。相補的でないRNA、polyU存在下ではスフェアは完全に分散しており、それぞれのスフェアのブラウン運動が観察された(a)。一方、分光学的検討により凝集が示唆されているpolyA存在下、溶液は僅かに濁ったように見え、これを顕微鏡で観察すると明らかな凝集体を観察することができた(b)。さ

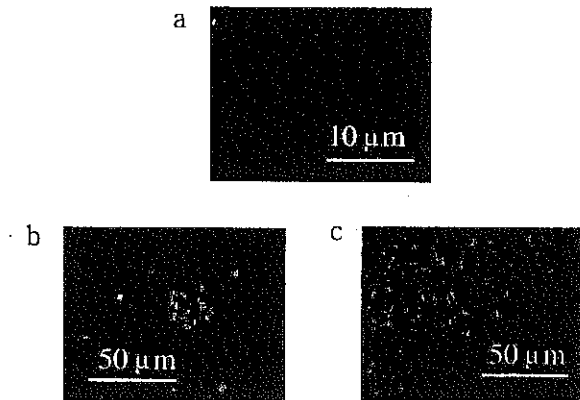


図2 DNA修飾ナノスフェアの蛍光顕微鏡イメージ
(a) polyU存在下において分散状態のナノスフェア。それぞれのスフェアはブラウン運動している。
(b) polyAの添加により濁ったスフェア溶液。
(c) bの溶液を遠心して得られた凝集体。

らにこの溶液を遠心処理すると凝集体を沈殿物として溶液から分離することもできた(C)。蛍光顕微鏡による観察にはスフェアの分散溶液が僅か1 μlあれば充分であった。これは、本法の実用化を考えた場合たいへん有利な点である。

今後の研究の見通し

まだ非常に基礎的な段階ではあるが、本研究で調製されたオリゴヌクレオチド修飾ナノスフェアが添加するRNAの種類によって配列選択的に凝集することが判った。温度依存性、添加物の影響などからこの凝集は期待したWatson-Crickの相補的塩基対形成に基づいていることが明らかになった。

今後はこの系を実際の病因遺伝子に応用する。多くの疾病の原因がたった一つの塩基の変異に帰属できることが判ってきており、疾病によっては既にその変異の多発するいわゆるホットポイントも特定されている。正常遺伝子、および病因遺伝子(ホットポイントを含む領域)に相補的なオリゴヌクレオチドをそれぞれ異なった色のナノスフェアに固定化する。これらのスフェアの混合溶液に検体である遺伝子を添加すると凝集体の色によって検体における変異の

有無を判断できると考えられる。

学会発表

発表論文

- 1) T. Ihara, K. Kurohara, A. Jyo, "Sequence Specific Aggregation of DNA-modified Nanospheres" , *Nucleic Acids Symp. Ser.*, 173 (1998).
- 2) T. Ihara, K. Kurohara, A. Jyo, "Aggregation of DNA-Modifid Nanosheres Depnding on Added Polynucleotides" *Chem. Lett.*, 1041 (1999).

1. 井原敏博、黒原健太、城 昭典、「DNA修飾超微粒子の選択的凝集挙動」、第25回核酸化学シンポジウム (1998)
2. 井原敏博、黒原健太、城 昭典、「DNA修飾ナノスフェアの配列選択的凝集挙動」、日本化学会第76春季年会 (1999)
3. 黒原健太、井原敏博、城 昭典、「DNA修飾超微粒子を用いた新規遺伝子検出法に関する基礎的究」、日本分析化学会第48年会 (1999)

石炭スラリーの凝集・分散特性と調製技術に関する研究

Preparation techniques of coal water mixtures and their coagulation and dispersion characteristics

97106

代表研究者 山口大学工学部応用化学工学科 助手 佐 伯 隆 Takashi Saeki

Low rank coals have been considered beneficial energy sources in recent years due to their low costs and huge deposits. The present authors have proposed a new upgrading method for low rank coals, which is a combination of vacuum drying and tar coating processes. By using such upgraded coals, preparation of coal water mixtures (CWMs) should be an effective way to reduce the transportation cost of coals. Since the surface property of an upgraded coal is more hydrophobic than that of a normal bituminous coal, the selection of suitable additives both for fluidity and stability of CWMs is important.

In this study, Indonesian coal (Banjarsari) was used to prepare CWMs using eight commercially available surfactants. Also, suitable stabilizers which can prevent the sedimentation of coal particles were evaluated.

From the experimental results, CWM with the addition of both NSF-Na⁺ and S-194 showed good fluidity and stability. From the results of rheological measurements, LT-100 also become a candidate for a suitable stabilizing additive in cases when the kinds of ions and their concentrations are known and controlled in a CWM. The information obtained in this study for various kinds of additives would be valuable for the preparation techniques of CWMs.

研究目的

21世紀に向けて、我が国を取り巻くエネルギー事情は、ますます深刻になると考えられる。これに対し、高速増殖炉を核とする原子力研究がなされてきたが、昨今、これらの研究を取り巻く情勢は厳しいものがある。最終的には、太陽エネルギーの活用が人類にとって最も理想的と言えるが、実用化にはまだ多くの時間がかかると予想され、当分の間は埋蔵量の多い化石燃料に依存せざるをえない。

これより先、石炭のスラリー化に関する研究が、固形石炭の操作性を改善する目的でオイルショックを契機に行われ、現在では石炭—水混

合物 (CWM: Coal Water Mixture) が石油代替燃料の1つとして位置づけられている。世界で初めてのCWMの商用的な使用は我が国で平成3年から始まっており、今後、電力会社の火力発電用燃料としての使用が増加していくものと予想される。CWMは瀝青炭を用いて製造されているが、近年では低品位炭に分類される亜瀝青炭や褐炭が検討されている。低品位炭は含有水分が多いため輸送効率が低く、乾燥時には自然発火の危険性があるため、現状では十分活用されていないが、利点として安価であること、埋蔵量が多いこと (全石炭の1/4)、高揮発成分であることに加え、低灰分、低硫黄分という地球環境にやさしい面も持っている。このよう

な状況から、安価でハンドリング性の良い「低品位炭CWM」の調製技術は、社会に望まれる技術になりうると考えられる。

CWMは輸送効率とエネルギー効率から石炭濃度を70%まで高める必要がある。しかし、低品位炭は表面に親水基が多く、かつ多孔質であるため、一見、石のように見える状態で、40%前後の水を含んでいる。よって内部水を除去し、表面を改質するUpgrading Processが必要である。これについて、申請者らは真空乾燥とタールコーティングを併用したプロセスを提案している。一方、出来上がった改質炭の表面は強い疎水性を示し、スラリー化の際に瀝青炭用の分散剤を使用しても、十分な粘度低減効果を示さない。この原因は改質炭の表面特性の違いからくるものであることは予想できるが、実際にどのような分散系を添加すれば流動性の良いCWMを調製できるかといった指針は示されていない。またこのような粒子分散系では、しばしば粒子の沈降が観察されるが、これに対してどのような安定化剤が有効であり、さらにどのようなメカニズムで安定性が確保されているのかということもよく判っていない。

そこで本研究では改質した低品位炭を用いて流動性、安定性共に良好なCWMを調製するための安定化剤の最適化について検討を行い、実用的な見地から利用可能な添加剤を提案することを目的とする。さらにCWMの安定化については、安定化剤の分子構造、石炭粒子の凝集・分散特性、安定化剤水溶液やCWMのレオロジー特性を詳細に調査し、安定化のメカニズムについて新しい知見、考察を加えることを目的とする。

研究内容及び成果

<概要>

インドネシア産の亜炭（Banjarsari炭）を用

い、真空乾燥およびタールコーティングの併用法りによって改質炭とした。改質前の石炭の含水率は37.0wt%であったが、改質後は0.4wt%となり、Heating Valueも3,700kcal/kgから6,560kcal/kgへ増加した。またFT-IRによる石炭表面の分析結果より、改質によって石炭表面の水酸基とカルボキシル基の減少が確認され、改質によって亜炭が疎水化されたことが判る。

使用した分散剤はPOS、PMA、PSSのように瀝青炭を用いたCWMの分散剤として使用された実績があるものを始めとして市販されている8種類（Table 1）、および分子量や親水性の程度を変化させて今回合成した5種類（Fig.1）である。分散剤の添加量を0.3wt%/CWMとしてCWMを調製し、その流動性を共軸円筒型回転粘度計で測定（剪断速度=31.1s⁻¹における粘度で評価）した。これより一般的な分散剤に対して汎用性の高いNSF-Na⁺が最も有効であった。改質炭は瀝青炭に比べ親水基が極端に少ないと予想され、このことがPOS、PMA、PSSがあまり効果を示さなかった理由であると考えられる。分散剤の親水性を変えたSN-dispersantシリーズの結果より、疎水性の高い分散剤は改質炭と水を十分に馴染ませる効果はあるものの、最終的にCWMの粘度を必ずしも十分に低減するものでないことが判った。合成した分散剤ではNA-11を用いたCWMが最も低い粘度を示した（NSF-Na⁺と同レベル）。

以上の検討より、最適な分散剤を選定できたものの、実際に調製したCWMは数時間静置すると石炭粒子が沈降し、堅い堆積層が形成されるものであった。そこで、Fig.2に示す安定化剤を添加し、安定性改善の効果を検討した。本研究では添加条件を様々に変え、またCWMのタンカーやタンクローリー輸送を想定した振動を加える装置を試作し、CWMの安定性に及ぼす安定化剤の効果を測定した。結果として天然

Table 1 Commercially available surfactants used in this study.

Notation	Composition	M.W.	Supplier
POS	polyolefin sulfonic acid	35,000	Japan Synthetic Rubber Co., Ltd
PMA	poly (meth) acrylate	40,000 ~ 60,000	Nippon Shokubai Co., Ltd
PSS	polystyrene sulfonic acid	10,000 ~ 30,000	Tosho Co., Ltd
NSF	condensation product of formalin and naphthalene sulfonic acid	1,000	San Nopco Limited
-Na+	; sodium salt	1,000	San Nopco Limited
-NH ₄ ⁺	; ammonium salt		
SN-dispersant 5027	polycarbonic acid with hydrophobic radical (ammonium salt)	10,000	San Nopco Limited
SN-dispersant 5020	polycarbonic acid (ammonium salt)	20,000	San Nopco Limited
SN-dispersant 5033	polycarbonic acid (sodium salt)	30,000	San Nopco Limited

M.W. of PPO
(or PEO) monomer
M.W. of surfactant

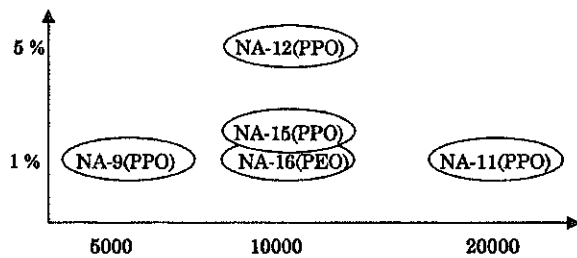
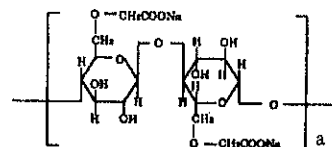


Fig. 1 Synthesized surfactants

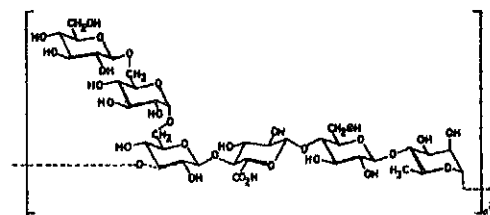
多糖類系のS-194が最も少量の添加で安定性改善の効果を示し、これよりも添加量が多いが、LT-110も有効であることが判った。

本研究ではS-194、LT-100について、安定化のメカニズムの解明という観点で分子構造とその水溶液の平衡流動特性、粘弾性特性を考察し、以下のことが示唆された。

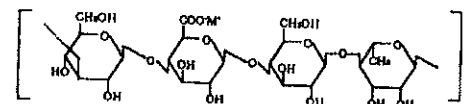
1. S-194は主鎖に長い側鎖を持った構造をしており、これらの絡まりによるネットワーク構造がCWMの内部構造生成に寄与している



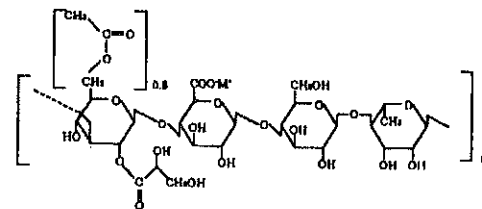
CMC (carboxymethyl cellulose) M.W. = 12,000



S-194 (Rhamsan Gum)



S-60 (Gellan Gum)



LT-100 (native Gellan Gum)

Fig. 2 Stabilizing additives used in this study.

と考えられる。

2. 一方、側鎖のないLT-100は主鎖に官能性に富んだ基を多く持っており、この基が共存イオンによって遮蔽されると電荷の中和によって結びつきを持ち、強い粘弾性を示す。この弾性力がCWM中の粒子の沈降を防ぐと考えられる。
3. S-194については、共存イオンによる粘弾性の変化は見られなかった。これは側鎖が立体的な障害となり、イオンの接近を妨げたことによると考えられる。

今後の研究の見通し

本研究ではインドネシア産の亜炭を改質し、CWMを調製した。この際、分散剤については市販されている8種類についてその効果を評価し、市販されている分散剤で十分に流動性の良いCWMが調製できることを示した。また分子量や親水性の程度を変化させた5種類の分散剤を評価することにより、さらに効果のある分散剤が将来合成できる可能性を指摘した。これについては、今後も界面活性剤のメーカーと共同研究を行っていく予定である。

一方、安定化剤については最適な添加剤(S-194,LT-100)が提案できたものの、コスト面でCWMの使用には問題がある。しかし、これらの添加剤は近年、食品添加剤としてその需要が伸びており、価格も減少傾向にある。報告者はこの添加剤メーカーと5年以上共同研究を続けており、CWMに限らず、これらの添加剤の新たな用途が提案できると考えている。

最後に、今回の検討では石炭をインドネシア産の亜炭に限って使用した。これについてはイ

ンドネシア産の他の炭種やオーストラリア産の炭種についても取り組んでいる最中である。基本的には改質プロセスによって石炭表面をコーラールが覆うことになるので、炭種の違いによる表面特性の違いはそれほどないと予想されるが、今後の追加実験によって、このことを立証する計画である。

参考文献

- ・佐伯 隆ら：日本エネルギー学会, 77, 6, 492-502 (1998)。

国際会議 Proceedings

- ・ Takashi Saeki, Takafumi Tatsukawa, and Hiromoto Usui
"Preparation Techniques for Coai Water Mixtures with Upgraded Low Rank Coals" Proc. of International Symposium on Upgrading and Slurification of Low Rank Coals ed. by H. Usui and H. Suzuki, pp. 138-149, Kobe (1998.9.2-3)
- ・ Takashi Saeki, Shuichi Yamamoto, and Masazo Ogawa
"Dispersing and stabilizing additives for coal water mixtures with an upgrading low rank coal"
Proc. of the 3rd UBC-McGill Bi-Annual International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing, "Polymers in Mineral Processing" ed. by J. S. Laskowski, pp. 557-568, Quebec, Canada (1999.8.23-25)

発表論文

- ・ Takashi Saeki, Takafumi Tatsukawa, and Hiromoto Usui 掲載決定、印刷中
"Preparation Techniques of Coal Water Mixtures with Upgraded Low Rank Coals" Coal Preparation Journal, Vol., No. , pp. (1999)

マイクロチャネル乳化法による超単分散微粒子の製造

Production of super monodispersed fine particles using microchannel emulsification method

97108

代表研究者 東北大学大学院工学研究科化学工学専攻

助手 川 勝 孝 博 Takahiro Kawakatsu

The effects of the hydrophobicity of silicon microchannels and components in the oil and water phases in the production of monodispersed water-in-oil (W/O) emulsions by microchannel emulsification was investigated. The emulsification process was monitored through a glass plate attached to a silicon microchannel plate. Both plates should be hydrophobic in order for the repelled water to form droplets at the outlet of the microchannels, when the water phase is forced into the oil phase through the microchannels. Since silicon and glass are hydrophilic due to silanol groups on their surfaces, several types of silane coupler reagents were applied to make them hydrophobic. The hydrophobicity of the surface was evaluated by contact angle measurements. Hexane, decane and oleic acid were used as the oil phase, and pure water and sucrose solution were used as the water phase. Tetraglycerol polyricinoleate, sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate and sorbitan fatty acid esters were used as surfactants. The contact angle of a water droplet on the modified silicon microchannel plate in an oil phase was found to be dependent on the composition of the oil phase, the surfactant type and the silane coupler reagent used for surface modification. When the contact angle was 90° , only water permeation without droplet formation was observed. Partial droplet formation was observed at 100° , and droplet formation without water permeation was observed at 110° . When the contact angle was greater than 120° , monodispersed water droplets were formed and the geometric standard deviation was below 1.06. The average droplet size varied from 17 to 23 microns, and was affected by the characteristics of the surfactant and the viscosities of the water and oil phases. The average droplet size decreased with increasing size of the hydrophobic group of the surfactant. The average droplet size increased as the viscosity of the continuous phase increased, and decreased as the viscosity of the dispersed phase increased. It is believed that the increase in the viscosity of the continuous phase delays the release of droplets and increases the dispersed-phase supply during the formation of each droplet, while in contrast, the increase in the viscosity of the dispersed phase causes a decrease in the rate of the dispersed-phase supply.

研究目的

粒径が数ミクロンから数十ミクロンオーダーの酸化チタン微粒子は、古くから塗料や印刷インキに用いられてきた。近年、導電性接着剤、

液晶ディスプレイのスペーサー、光触媒、固定化酵素の担体などの新しい用途が開けつつあり、それに応じて球形かつ粒径の均一な微粒子が要求されるようになっている。このため、球形かつ粒径が数ミクロンから数十ミクロンオー

ダーで均一な微粒子の製造方法の開発が望まれている。

従来、粒径が数ミクロンから数十ミクロンオーダーの微粒子は、固体酸化チタンの粉碎によって製造されてきた。しかし、この方法では球形な微粒子は得られない。球形な微粒子は、液相でチタンアルコキシドの加水分解反応を利用する方法で製造することが可能であるが、この方法ではサブミクロンオーダーの微粒子しか得られない。

球形かつミクロンオーダーの微粒子を得る方法に、種粒子の粒径を段階的に増大させるシート粒子成長法と、W/O (oil in water) エマルションを反応場とするエマルション重合法が挙げられる。しかし、前者では、複数回の操作が必要であり、新たに小さな粒径の粒子が発生するという欠点がある。後者では、これまで液滴径の均一なエマルションを製造する方法がなく、生成する微粒子の粒径にもエマルションの液滴径分布が反映されてしまう。

申請者が先に開発した、均一なマイクロチャネルの作製された基板を用いるマイクロチャネル乳化法では、ミクロンから数十ミクロンオーダーで非常に均一な液滴径のエマルションを製造することが可能である。液滴径の均一さの尺度である幾何標準偏差は、O/W (oil Water) エマルションで、1.03以下であり、従来の乳化法では不可能であった液滴径の均一化を実現している。また、異なるチャネル幅の基板を用いることで液滴径を自由に制御することが可能である。本研究では、マイクロチャネル乳化法による、均一なW/Oエマルションを作製する手法を確立し、作製されたエマルションを反応場として、チタンアルコキシドの加水分解反応を行い、球形かつ粒径がミクロンから数十ミクロンオーダーで均一な超単分散酸化チタン微粒子の製造を行うことを目的とする。

概要

マイクロチャネル乳化法におけるマイクロチャネルの疎水性と油相と水相の構成成分が単分散W/O (water in oil) エマルションの作製に及ぼす影響について検討を行った。エマルションの作製のプロセスは、マイクロチャネル基板に圧着したガラス板を通して観察した。マイクロチャネルを介して水を油相に送り出す際に、マイクロチャネルの出口で液滴を生成させるためには、マイクロチャネル基板とガラス板が、水をはじかなければならず、疎水的である必要がある。シリコンとガラスは表面にシラノール基が存在し、親水的であるため、いくつかのシランカップラー試薬を用いて疎水化処理を行った。修飾した表面の疎水性は、水の接触角を測定することによって評価した。ヘキサン、デカン、そして、オレイン酸を油相として用い、水およびスクロース溶液を水相として用いた。そして、テトラグリセロール縮合リシノレート (TGPR)、ジ-2-エチルヘキシルスルホコハク酸ナトリウムは (AOT)、およびソルピタン脂肪酸エステルを界面活性剤として用いた。水の接触角は、油相の種類、界面活性剤のタイプ、およびシランカップラー試薬の種類によって異なった。接触角が90°の時は、液滴は作製されず水の流出のみが観察された。接触角が100°になると水の流出は起こっているものの部分的に液滴が生成され、110°では、水の流出は起こらず液滴の生成のみが観察された。接触角が120°以上の時は、単分散W/Oエマルションが作製され、その時の液滴径の幾何標準偏差は1.06以下であった。平均液滴径は17~23 μm の範囲で、界面活性剤の特性と、水相と油相の粘度によって変化した。平均液滴径は、界面活性剤の疎水部分が大きくなると減少する傾向にあることがソルピタン脂肪酸エステルを使った実験によっ

て分かった。また、平均液滴径は、連続相の粘度が上昇すると増加し、分散相の粘度が上昇すると減少することが分かった。これは、連続相の粘度の上昇によって、液滴の乖離が遅れ、個々の液滴内により多くの分散相が供給されること、また、逆に分散相の粘度の上昇によって、個々の液滴への分散相の供給速度が減少することが原因と考えられる。超単分散W/Oエマルションを得ることは、W/Oエマルションを用いた酸化チタン微粒子の作製を行う上で重要であり、今回の検討によって、超単分散W/Oエマルション作製条件に関する詳細な知見を得ることができた。

今後の研究の見通し

W/Oエマルションの作製条件に関する詳細な検討を行うことができたが、そのW/Oエマルションを用いた酸化チタン微粒子の作製にまで研究が及ばなかった。今後は、チタンアルコ

キシドの加水分解反応を行うのに十分な量のW/Oエマルションを得るための量産システムの構築を行い、それによる酸化チタン微粒子の作製を行う予定である。そして、エマルション液滴径、反応物濃度、界面活性剤濃度などの操作因子と生成微粒子の粒径との関係も明らかにして行きたい。また、酸化チタン微粒子に限らず、加水分解反応や重合反応によって生成される様々な微粒子についても、その作製を目指して行きたい。

発表論文

Takahiro Kawakatsu, Gun Trägårdh, Christian Trägårdh, Mitsutoshi Nakajima, Naoya Oda and Toshikuni Yonemoto, The Effect of the Hydrophobicity of Microchannels and Components in Water and Oil Phases on Droplet Formation in Microchannel Water-in-Oil Emulsification, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, submitted.

流動層晶析装置のオンライン粒度分布測定法の開発

— 流動層、固定層、静止系におけるアルミニウム明礬の結晶成長速度 —

The Development of Measurement of On-line Particle Size
Distribution by Fluidized Bed Crystallizer

— Crystal growth rate of Aluminum Potassium Sulfate

12-Water by Fluidized Bed Crystallizer —

97109

代表研究者 室蘭工業大学応用化学科 教授 小 幡 栄 二 Eiji Obata

共同研究者 室蘭工業大学応用化学科 助手 太 田 光 浩 Mitsuhiro Ohta

室蘭工業大学応用化学専攻 細 川 幸 希 Kouki Hosokawa

Summary

The crystal growth rate in a fluidized bed, fixed bed, and static state has been measured with Aluminum potassium 12-water. The rates of the three systems were in the supersaturated solution, ΔC ranging from 2.0 to 12.0 kg·m⁻³ as follows: $r = 3.94 \times 10^{-9}(\Delta C)^{1.44}$ in the fluidization bed, $r = 1.18 \times 10^{-9}(\Delta C)^{1.04}$ in the fixed bed and $r = 4.01 \times 10^{-9}(\Delta C)^{0.30}$ m·s⁻¹ in the static state. The crystal growth rates in the fluidized bed and the fixed bed were in superficial velocities between 1.07×10^{-2} and 6.52×10^{-2} m·s⁻¹, respectively, $r = 9.05 \times 10^{-12}(\text{Re})^{2.05}$ and $r = 7.75 \times 10^{-10}(\text{Re})^{0.43}$ m·s⁻¹ ($\text{Re} = d_p \cdot u_f \cdot \rho_s / (\mu_s \cdot \epsilon)$) where d_p refers to the crystal diameter, u_f the superficial velocity, ρ_s the density of supersaturated solution, μ_s the viscosity of supersaturated solution, and ϵ the voidage ratio of the bed.

研究目的

肥料、食塩、炭酸カルシウム等の無機系結晶や有機系結晶、食品、医薬品生産など化学工業において晶析操作を対象とする系はきわめて多い。晶析操作は良質で、希望する結晶構造を持ち、粒度分布を制御した製品結晶を経済的に生産するのに有用である。結晶を製品化するのに重要な因子のひとつが結晶成長速度である。結晶成長速度は過去にいろいろな物質、さまざまな晶析条件での報告があるがそれを系統立てて発表された例は多くはない。

本研究では試料として硫酸カリウムアルミニウム12水を用い、実験条件として流動層晶析装置を用い流動層、固定層と静止系の3つの系

で結晶成長速度を求め、比較検討した。特に流動層では流量、圧力損失の自動化により、オンライン粒度分布測定法を試みた。

概要

結晶成長は物質移動をともなう現象であるから、工学的な研究対象としては他の化学工学単位操作として使い慣れている拡散説が主に用いられる。

準安定域におかれた結晶は、その過飽和度に対応した速度で成長する。成長過程は溶質の溶液中からの結晶表面への拡散過程と、その溶質が結晶格子各点に配列する過程とが関連している。拡散過程は過飽和度に比例する移動速度を持つが、表面配列過程は複雑である。現在まで

に提案された理論から定量的に成長速度を算出することはできない。

同様に、他の結晶成長機構である統計説、吸着説、界面エネルギー説、運動力学説なども拡散説と同様に速度式中に系の特性値やかなりの数の定数が含まれており、理論的に成長速度を求められないのが現状である。

本研究では晶析実験前後に結晶の粒径を実測し、流れ場の異なった3つの系で結晶成長速度を求めた。

実験装置および方法

流動層晶析装置を Fig. 1 に示す。溶解槽 1 からポンプ 3 で汲み上げられる飽和溶液は熱交換器 4 によって冷却され過飽和状態となる。晶析装置 6 で晶析実験を行い、溶液は再び溶解槽へ戻り加熱されて再循環する。流量と圧力損失は流量計 5 (LF-610、PAC-D1 (株)STEC)、圧力センサー 7 (SE-49 (株)エムテック研究所) の出力を AD 変換ボード 8 (AZI-3104 (株)インターフェース) によりコンピュータに接続し自動化を試みた。この実験では流量のデジタル取込に不良が生じ、従来の測定によった。固定層の成長速度は晶析装置 6 に金網を設置し、粒子の移動がな

いような固定層を作製した。静止系の成長速度はビーカー内に結晶を吊して結晶を成長させた。

試料は市販の硫酸カリウムアルミニウム 12 水を用い、粒径は篩い分けで 0.35~1.35mm とした。操作過飽和度は溶解槽の飽和温度を 40℃ とし、熱交換器によって与える温度差を 0.5~3℃ とした。これより求められる過飽和度は $\Delta C = 2.0 \sim 12.0 \text{ kg/m}^2$ となった。流速は $1.07 \sim 6.52 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ の範囲で行った。なお、晶析時間はすべて 3600 秒とした。

結晶成長速度の算出法は、それぞれ晶析実験前後に結晶を採取し、投影式顕微鏡で Feret 径を実測し、成長粒径の 2 分の 1 を結晶線成長速度とした。

結果

晶析実験の結果を結晶成長速度、過飽和度、レイノルズ数についてそれぞれ Tables 1~3 に示す。

なお、レイノルズ数は次式の粒子基準で求め

Table 1 Crystal growth rates on static state

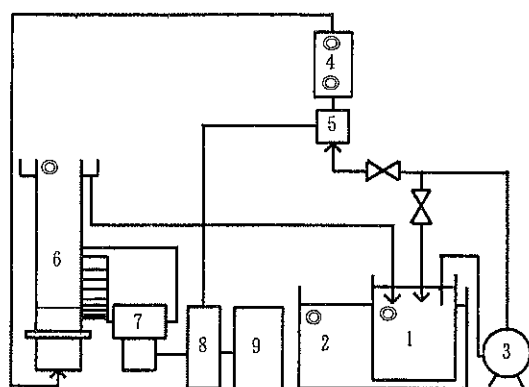
結晶成長速度 $r \times 10^9 [\text{m/s}]$	過飽和度 $\Delta C [\text{kg/m}^3]$	レイノルズ数 $Re [-]$
5.09	4.0	0
6.69	8.0	0
7.08	12.0	0

Table 2 Crystal growth rates on fixed bed

結晶成長速度 $r \times 10^9 [\text{m/s}]$	過飽和度 $\Delta C [\text{kg/m}^3]$	レイノルズ数 $Re [-]$
3.52	3.26	59.9
6.20	5.99	50.1
7.32	5.25	87.9

Table 3 Crystal growth rates on fluidized bed

結晶成長速度 $r \times 10^9 [\text{m/s}]$	過飽和度 $\Delta C [\text{kg/m}^3]$	レイノルズ数 $Re [-]$
26.8	4.0	51.2
74.1	8.0	78.7
157.0	12.0	121.1



- 1. 溶解槽
- 2. 恒温槽
- 3. ポンプ
- 4. 熱交換器
- 5. 流量計
- 6. 晶析装置
- 7. 圧力センサー
- 8. AD変換ボード
- 9. コンピュータ
- ◎ 温度測定点

Fig. 1 流動層晶析装置

た。

$$Re = \frac{d_p \cdot u_f \cdot \rho_s}{\mu_s \cdot \epsilon} \quad (1)$$

- d_p : 粒径 [m]
- $\langle u \rangle$: 空塔速度 [m/s]
- ρ_s : 飽和溶液密度 [kg/m³]
- μ_s : 飽和溶液粘度 [kg/m.s]
- ϵ : 空間率 [-]

静止系の溶液は完全静止状態であり、レイノルズ数は0とした。

結晶成長速度を過飽和度に対してプロットしたのがFig.2である。

Fig.2より、流動層による成長速度は静止系、固定層のそれと比べて過飽和度の影響を最も受けており、同じ過飽和度で比較すると後者のふたつより5~20倍も結晶成長速度が大きくなった。流動層の結晶成長速度は指数的に増加していることが認められる。

Fig.3はFig.2の両軸を両対数でプロットしたものである。3つの系の結晶成長速度は静止系、固定層、流動層でそれぞれ過飽和度の0.30、1.04、1.44乗に比例する。

Static state :

$$r = 4.01 \times 10^{-9} (\Delta C)^{0.30} \quad [\text{m/s}] \quad (2)$$

Fixed bed :

$$r = 1.18 \times 10^{-9} (\Delta C)^{1.04} \quad [\text{m/s}] \quad (3)$$

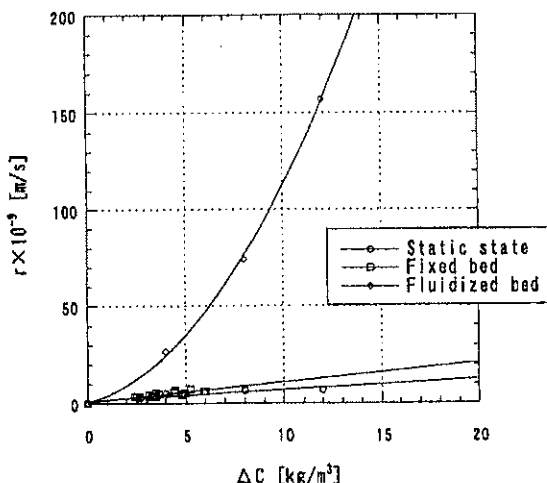


Fig. 2 ΔC vs. r

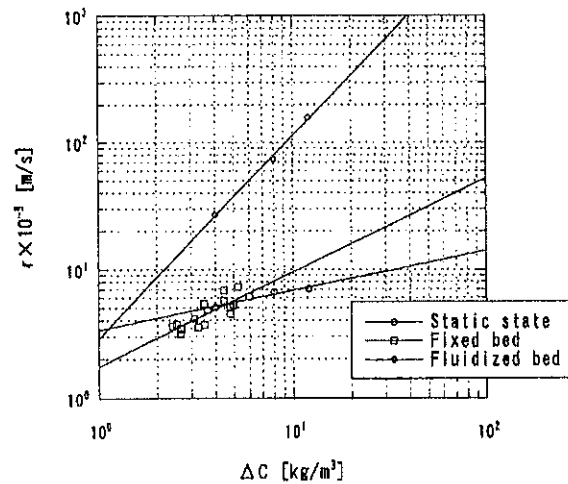


Fig.3 log - log ΔC vs. r

Fluidized bed :

$$r = 3.94 \times 10^{-9} (\Delta C)^{1.44} \quad [\text{m/s}] \quad (4)$$

次に結晶成長速度をレイノルズ数に対してプロットし、固定層と流動層における結晶成長速度を求めるとそれぞれレイノルズ数の0.43、2.05乗に比例した。

Fixed bed :

$$r = 7.75 \times 10^{-10} (Re)^{0.43} \quad [\text{m/s}] \quad (5)$$

Fluidized bed :

$$r = 9.05 \times 10^{-12} (Re)^{2.05} \quad [\text{m/s}] \quad (6)$$

考察

晶析形態が異なる3つの系の結晶成長速度は過飽和度、レイノルズ数の増大に伴い大きくなる。過飽和度の増大に伴う成長速度の増加は、緒言でもふれたが、溶質の溶液中からの結晶表面への拡散過程と、その溶質が結晶格子各点に配列する過程とに関連している。この拡散過程において過飽和度が大きくなれば、溶液中から析出する溶質が増え、結晶表面へ拡散する溶質の絶対数が増えることとなり、結晶成長が速まると思われる。

レイノルズ数については、レイノルズ数を算出する際に用いたパラメータの中で最も影響が大きいのは流速である。密度、粘度は同じ飽和溶液の値を用いたので影響はしない。粒径はは

じめに篩い分けして実験に用い、実験後の最も成長する流動層と成長しづらい静止系の差も10-4 m程度しか変わらず、流速の変化量1.07～6.52×10⁻²m/sに比べれば影響は極めて小さい。固定層の空間率は $\epsilon = (\text{溶液容積}) / (\text{固定層容積})$ から算出した。流動層の空間率は流動層下部の圧力損失から算出した。

$$\Delta P = \Delta H(1 - \epsilon)(\rho_p - \rho_s)g \quad (7)$$

ΔP : 圧力損失	[Pa]
ΔH : 流動層層高差	[m]
ϵ : 空間率	[-]
ρ_p : 粒子密度	[kg/m ³]
g : 重力加速度	[m/s ²]

この流動層下部には最も大きい粒子群が存在しており、空間率は流動層内では最も小さくなるが、固定層のそれと比べるとわずかに大きくなる。(1)式より、空間率が大きくなるとレイノルズ数は小さく評価され、結晶成長速度に対するレイノルズ数の影響は小さくなる。この点は今後検討していきたい。

流速が大きくなると過飽和溶液と結晶の単位時間当たりの接触回数が増え、結晶成長が促されたと考えられる。

静止系、固定層、流動層で比較すると、溶液を完全静止とし、過飽和溶液と結晶の接触が強制的に行われない静止系の成長速度が他のそれより小さくなるのは必然である。固定層と流動層の違いは溶液と結晶の接触状態にある。流動層の粒子は浮遊しており、過飽和溶液と結晶が接触する面積が大きく、接触時間も長くなる。固定層の粒子の溶液との接触面積は完全層流状態で全粒子表面積、流れの増大とともにむしろ減少すると考えられる。

今後の研究の見通し

我々は流動層の差圧（圧力損失）と空塔速度

から、粒径分布を測定できることを報告してきた。先の(7)式に圧力損失を代入することで流動層内の空間率 ϵ が求められる。空塔速度と空間率が知られると、その空間に存在する粒子の終末沈降速度が求められる。終末沈降速度は層流域では結晶粒径の2乗に比例することから、結晶粒径そのものが算出される。圧力損失はその空間をしめる結晶質量に対応している。

今回、研究助成金をいただいて空塔速度をデジタル的に取り出し、市販のコンピュータと接続することで、晶析途中の粒径分布をオンラインで測定することを試みた。コンピュータの知識が不足しており、圧力損失と空塔速度を同時に測定することができなかった。また、圧力センサーが1台であり、流動層内平均粒径は測定できるが、粒径分布を知ることはできなかった。今後は、圧力センサーを複数個設置し、空塔速度のデジタル化でオンライン粒径分布測定法が可能である。

参考文献

- 1) Obata, E., H. Watanabe and N. Endo : *J. Chem. Eng. Japan*, 15, 23 (1982)
- 2) Obata, E. and H. Watanabe : "Encyclopedia of Fluid Mechanics, Vol. 4", p.221, Gulf Publishing Co. (1986)
- 3) Obata, E., H. Watanabe, K. Mukaida, M. Akiyoshi and K. Ando : *Kogaku Kougaku Ronbunshu*, 12, 619 (1986)
- 4) Obata, E., H. Takahashi, M. Akiyoshi, K. Ando and H. Watanabe : *Kogaku Kougaku Ronbunshu*, 14, 103 (1988)
- 5) Obata, E., H. Takahashi, M. Akiyoshi and K. Ando : *J. Soc. Powder Tech., Japan*, 27, 301 (1990)
- 6) Stanley-Wood, N.G., E. Obata, H. Takahashi and K. Ando : *Powder Tech.*, 60, 61 (1990)
- 7) Obata, E. and K. Ando : "Encyclopedia of Fluid Mechanics, Supplement 2", p.169, Gulf Publishing Co. (1993)
- 8) Obata, E., M. Maruyama, Y. Ohira, M. Akiyoshi and K. Ando : *J. Soc. Powder Tech., Japan*, 33, 456 (1996)

均一核および不均一核生成による微粒子の生成

Particle formation by homogeneous and heterogeneous nucleation

97110

代表研究者 大阪府立大学工学部 助手 野村 俊之 Toshiyuki Nomura

Zinc sulfide particles were homogeneously precipitated by thermal decomposition of thioacetamide in acidic aqueous solutions in a one-step process. The influence of the operating conditions (initial concentration of zinc ion and TAA) on the nucleation time and number concentration of generated particles were investigated. The experimental results show that the model of homogeneous nucleation, previously developed and successfully tested for silver particle generation by a chemical reduction method, can also be applied to the formation of zinc sulfide particles by homogeneous precipitation. Furthermore, in the particle formation method in which the nucleation time t^* can be measured, the particle number concentration n^* can be predicted by the simple relation $n^* = 1/(4\pi r^* D t^*)$ (r^* is the critical nucleus radius, and D the monomer diffusion coefficient). Thus the particle number concentration can be easily predicted even if the rate expression and the critical supersaturation concentration are unknown.

研究目的

均一核生成理論に関する研究はこれまで多くの研究者によってなされてきたが、Becker-Döhning型の古典理論をはじめとしてその改良型理論、さらには数値シミュレーションによる解析方法など様々なアプローチによっても、現在のところ、現象の複雑さのために、それらの理論を粒子製造の現場で実用できるほど十分なものはなっていない。また、実験的にも、最近の進歩著しい粒子計測技術をもってしても、核生成初期段階の理論の検証に耐えられる手法は開発されていないといえる。したがって製造現場では、多くの場合、これまでの理論における考え方を定性的にとり入れながら経験的に対処しているのが実情ではないかと考えられる。また、核となるシード粒子が存在している条件下において粒子成長のみを起こさせるためには新たな核生成を抑制することが必要不可欠であ

る。しかし、それではどのような条件でそれが可能となり、また、どのような条件で粒子成長に加えて新たな均一核生成がおこるのかについての定量的な説明はなされていない。

申請者の研究室では、粒子分散系でよく用いられるセルモデルを用いた核まわりへの非定常拡散の解を用いて解析を行い、工学的な立場から均一核生成および粒子成長に関する単純化モデルを提案し、還元法による銀粒子の生成実験によりその妥当性を確認している。この研究をさらに発展させるため本研究では、液相還元法以外の粒子生成法について検討を行うことが目的である。

研究内容および成果

概要

1. はじめに

気体または液体から粒子が生成する現象を説明する理論を一般に均一核生成理論と呼んでい

る。この均一核生成理論には、古典的核生成理論、Lothe-Pound理論、数値シミュレーションなど数多くのものがあるが、いずれも非常に複雑なために粒子製造の現場で実用し難いのが現状である。また、実験的にも進歩著しい粒子計測技術をもってしても、核生成の初期段階において *in situ* で測定できる方法はほとんど開発されておらず、均一核生成に関する理論を実験的に検証することも困難である。そのため粒子製造の現場では、これまでの理論の考え方を定性的に取り入れながら経験的に対処せざるを得ないのが現状である。筆者は、工学的な立場から液相中における均一核生成の単純化モデルを提案し、液相還元法による銀粒子の生成実験によりその妥当性を実験的に確認している。本研究では、チオアセトアミド (TAA) の加水分解反応を利用した均一沈殿法により硫化亜鉛粒子の生成を行い、核生成およびその後の核成長を経て生成させる観測可能な粒子の個数濃度に着目して、これらが粒子生成における操作条件とどのように関係しているのかについて検討を行った。

2. 液相中の均一核生成の単純化モデル

均一核生成により生成される核の個数濃度 n^* は、臨界モノマー濃度 C^* において (モノマーの生成速度 G^*) = (核への拡散によるモノマーの消費速度) の関係を満足するように生成されると考え、次の関係式が導出されている。

$$G^* = 4\pi r^* DC^* n^* \quad (1)$$

r^* は生成核半径、 D はモノマーの拡散係数である。一般に、臨界モノマー濃度 C^* は核生成がないとしたときの最終モノマー濃度に比べて非常に小さいので、核生成が開始する時間 t^* (核生成時間) が観測可能な反応系では、モノマーの生成速度 G^* は次のように近似できる。

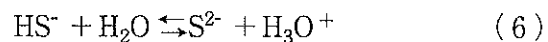
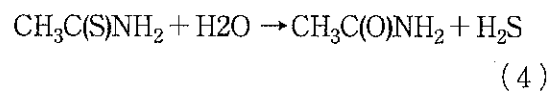
$$G^* = C/t^* \quad (2)$$

したがって、Eqs.(1), (2) より生成粒子個数濃度 n^* は次式となる。

$$n^* = \frac{1}{4\pi r^* Dt^*} \quad (3)$$

3. 反応系

酸性溶液中においてTAAを加水分解することによりZnS粒子の生成を行った。その反応系は次の通りである。



この反応は、 $\text{pH} < 2.5$ ではTAAの加水分解反応が律速段階となり、その反応速度式は次式で表される。

$$-\frac{d[\text{TAA}]}{dt} = k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{TAA}] \quad (8)$$

k は反応速度定数である。したがって、TAAの初期濃度を $[\text{TAA}]_0$ としてEq.(8)を積分すると、ある時間 t における溶液内のZnSモノマー濃度 C は次のようになる。

$$C = [\text{TAA}]_0 \{1 - \exp(-k[\text{H}_3\text{O}^+]t)\} \quad (9)$$

4. 実験方法

所定の濃度、 pH になるように硝酸、硝酸亜鉛、TAAを純水に溶解させ、 $0.1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いて不純物を取り除いた後、この溶液10mlを蓋付き試験管に入れ、恒温槽内で加熱・保持することによりZnS粒子を生成させた。なお、恒温槽内で加熱・保持しているときは粒子同士の凝集を防ぐために機械的な攪拌は行っていない。なお、核生成時間 t^* は、反応溶液にレーザを照射し、所定の反応温度に達したときから散乱光が観測された時間とした。また、生成粒子の個数濃度は、血球計算

盤を用いて光学顕微鏡により測定した。実験条件は、 $\text{pH} = 1.50 \pm 0.001$ 、 $[\text{TAA}] = 0.1 \sim 0.8 \text{ mol/l}$ 、 $[\text{Zn}^{2+}] = 0.02 \sim 0.1 \text{ mol/l}$ 、反応温度 60°C とした。

5. 実験結果および考察

Figs.1,2に核生成時間 t^* と生成粒子個数濃度 n^* の測定結果を示す。これらより、 Zn^{2+} イオン濃度によらず、TAA濃度が高くなるにつれて核生成時間は短く、生成粒子個数濃度は高くなることがわかった。

Eq.(9) において、 $t = t^*$ のとき ZnS モノマー

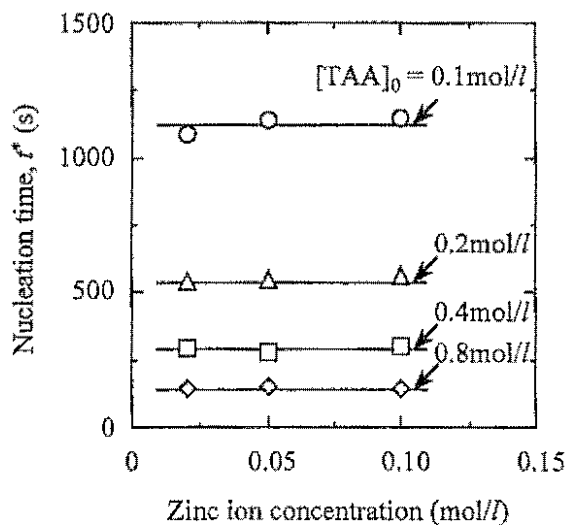


Figure 1 Relationship between nucleation time and initial concentration of zinc ion and TAA

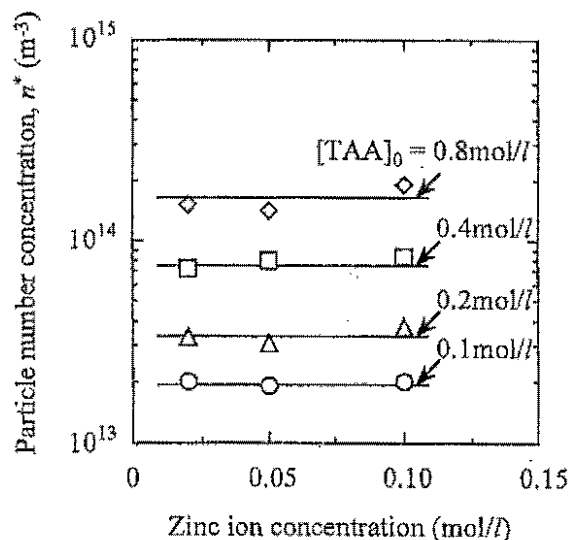


Figure 2 Relationship between particle number concentration and initial concentration of zinc ion and TAA

濃度 C は臨界モノマー濃度 C^* であるので、核生成時間 t^* は近似的に次式となる。

$$t^* = \frac{C}{k [\text{H}_3\text{O}^+][\text{TAA}]_0} \quad (10)$$

これより、核生成時間 t^* は Zn^{2+} イオン濃度に依存せず、反応温度が同じであれば TAA 濃度が高いほど短くなり、実験結果の傾向とよく一致している。

Fig. 3 に生成粒子個数濃度 n^* の測定結果と Eq.(3) より求めた計算結果の関係を示す。なお、生成核半径 $r^* = 1 \text{ nm}$ 、Wilke の推算式よりモノマーの拡散係数 $D = 3.61 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ を用いた。これより、両者はよく一致することがわかった。また、生成粒子の平均体積径についてもその物質収支がほぼ一致することも確認している。以上より、筆者の提案した液相中における均一核生成の単純化モデルを用いて生成粒子個数濃度を推定できることが明らかとなった。

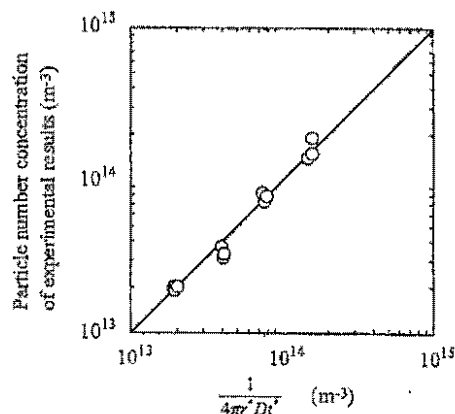


Figure 3 Comparison between experimental and theoretical particle number concentration

今後の研究の見通し

還元法以外の粒子生成法として、チオアセトアミドの加水分解反応を利用した均一沈殿法による硫化亜鉛粒子の生成実験を行い、液相中における均一核生成の単純化モデルの妥当性を確認することができた。このモデルは、粒子生成に影響を及ぼす諸因子について把握し易いもの

となっており、粒子製造の現場において有効な指針を与えるものとする。

しかしながら、本研究の検討内容は、液相中における拡散律速の場合の粒子生成について主に扱っており、表面反応律速となる粒子生成について検討を行うに至らなかった。表面反応律速となる粒子生成では、個々の系の反応機構を知る必要があり今後の検討課題である。

発表論文

T. Nomura, Y. Kousaka, M. Alonso and M. Fukunaga, Precipitation of Zinc Sulfide Particles from Homogeneous Solutions, *J. Colloid Interface Sci.* (1999) in press

球状リン酸水素カルシウムの湿式合成が
アパタイトセメントの強さおよび生体親和性に
及ぼす影響

Effects of wet preparation of dicalcium phosphate with spherical
shape on mechanical strenght and tissue response

97111

代表研究者 岡山大学歯学部文部教官助教授 石川 邦夫 Kunio Ishikawa
Associate Professor

Apatite cement that consists of an equimolar mixture of tetracalcium phosphate (TTCP) and dicalcium phosphate (DCP) is a breakthrough for biomaterials aims at reconstruction of bone defect since its set mass became apatite thus shows excellent tissue response and good osteoconductivity. It is reported that the use of DCP with small particle size is a necessity condition to obtain higher mechanical strength. Although ball mill grinding is commonly done to prepare DCPA with small particle size, it takes long time and produce impurity due to the collision of vessel. In this investigation, wet preparation of small size DCP was studied. Preparation of DCP with spherical shape is also studied to increase mechanical strength of apatite cement.

It was found that small size DCP could be prepared by wet chemical method. The size of DCP decreased with increase in the speed of revolution in a reaction vessel. In contrast, the size increased with increase in the reaction period or the reaction temperature. No impurity was found when small size DCP was prepared directly by wet chemical method. The shape of DCP became more spherical when DCP was prepared in water/ether suspension system. However, the ideal spherical DCP was not obtained in this preparation system.

研究概要

アパタイトセメントは硬化挙動を示し、その硬化体が骨や歯など生体硬組織の無機主成分であるアパタイトになるため、優れた生体親和性をしめす画期的な生体活性セメントで骨欠損部の修復材料として期待されている。アパタイトセメントの硬化反応はリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムからのカルシウムおよびリン酸イオンの溶解、最安定相であるアパタイトの析出、アパタイト結晶の絡み合いによる硬化というカスケードを経て進行するがリン酸四カルシウムに比較してリン酸水素カルシウムの溶解速度は著しく小さい。そのため、小さなリン

酸水素カルシウムを調整して比表面積を増大させ溶解速度を増大させないと機械的強さに優れるアパタイトセメントを調整できない。通常は市販のリン酸水素カルシウムをボールミルで粉碎して粒子径の小さいリン酸水素カルシウムを調整しているが、ボールミルの磨耗粉が混入してセメント硬化体の周囲に異物巨細胞が出現する。そこで本研究では粒径の小さいリン酸水素カルシウムを湿式合成で調整する手法を検討した。また湿式合成をイソプロピルエーテル/水の懸濁環境で行い、球状化リン酸水素カルシウムの形成を試みた。

リン酸水素カルシウムは炭酸カルシウム懸濁液にリン酸を滴下し、強攪拌条件で湿式合成し

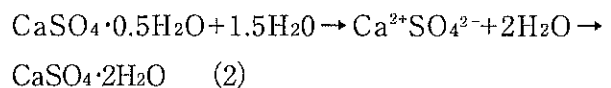
た。攪拌速度の増大に伴い粒子径の小さいリン酸水素カルシウムが調整された。一方、リン酸水素カルシウムは結晶成長しやすく、合成時間が5分以上になると粒子径の大きい結晶が得られることがわかった。アパタイトセメントの強度の観点からはリン酸水素カルシウム二水和物と比較してリン酸水素カルシウム無水物が好ましいためリン酸水素カルシウム無水物が形成される温度領域（80度以上）で同様の検討を行った。高温での湿式合成でリン酸水素カルシウム無水物が調整されたが反応時間を1分以内にしても平均粒径1ミクロン以下のリン酸水素カルシウム無水物を調整することは不可能であった。

インプロピルエーテル/水の懸濁環境で水を球状化しリン酸水素カルシウムの調整を行うと水の懸濁環境で調整したリン酸水素カルシウムと比較すると角がとれたリン酸水素カルシウムが調整された。しかし球形とよべるリン酸水素カルシウムは形成されなかった。また調整された粉末をバキュームオーブンで60度24時間乾燥させた粉末をアセトニトリルに懸濁し、上澄み液のNMRを測定したところイソプロピルエーテルの残留が確認された。したがってリン酸水素カルシウムは吸着性が著しく強く、有機溶媒の選択は慎重に行う必要があると結論した。

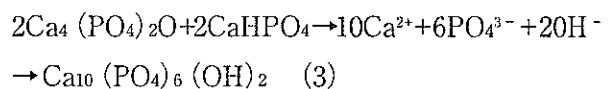
アパタイトセメントはリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムの等モル混合物であり、硬化して生体硬組織の主成分であるアパタイトになるため優れた組織親和性と骨伝導性を示すことが知られている画期的な生体活性セメントである。アパタイトセメントの硬化反応は石膏と類似しており形成される結晶の絡み合いで硬化する。すなわち石膏粉末である半水石膏は比較的大きな溶解度を示すため、溶解してカルシウムイオンと硫酸イオンを形成する。カルシウムイオンと硫酸イオンが溶解している溶液は熱

力学的安定相（溶解度が小さい）である二水石膏に対して過飽和であるため、二水石膏が析出し、析出した二水石膏が絡まり合って硬化する（2式）。アパタイトセメントの場合、式3に示すようにセメントの粉末成分であるリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムは比較的大きな溶解度を示すため、溶解してカルシウムイオンとリン酸イオンを形成する。カルシウムイオンとリン酸イオンが溶解している溶液は熱力学的安定相であるアパタイトに対して過飽和であるためアパタイトが析出し、析出したアパタイトが絡まり合って硬化する。

石膏の硬化反応



アパタイトセメントの硬化反応



このように石膏とアパタイトセメントは極めて類似した機構により硬化するが、両者の大きな違いは前者が単一組成であるのに対して後者は2種類の粉末を混合していることである。石膏の場合、半水石膏が溶解すると、二水石膏形成に必要なカルシウムイオンと硫酸イオンは同時に形成される。しかし、アパタイトセメントの場合はリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムが等モルで溶解しないとアパタイト形成に必要なカルシウムイオンとリン酸イオンが供給されない。両者の溶解速度が同程度であれば問題ないのであるが、リン酸水素カルシウムの溶解速度はリン酸四カルシウムに比べて著しく遅い。そのため粒径の等しいリン酸四カルシウムとリン酸水素カルシウムを混合した場合は硬化しない。現在はリン酸水素カルシウムの溶解速

度を増大させるために、平均粒径 $10\mu\text{m}$ リン酸四カルシウムと比較して比表面積の著しく大きい平均粒径 $1\mu\text{m}$ リン酸水素カルシウムを混合してアパタイトセメントを調整しており、平均粒径 $1\mu\text{m}$ のリン酸水素カルシウムの調整には長時間ボールミルで粉砕を行つている。しかし、ボールミルでの粉砕によりボールミルの摩耗粉の混入が不可避であり、そのためセメント硬化体の周囲に異物巨細胞が出現する。また、粒径の小さいリン酸水素カルシウムを用いるためにセメント粉末の嵩密度が小さくなり、セメント硬化体の機械的強さが一定以上増大しないという問題がある。

本研究では粒径の小さいリン酸水素カルシウムを湿式合成で調整する手法を検討するとともに、セメント粉末の嵩密度を増大させる目的で球状化リン酸水素カルシウムの調整を検討した。

1 粒径の小さいリン酸水素カルシウムの湿式合成について

炭酸カルシウム（ナカライテスク）を所定の温度に調整した蒸留水に $2\text{g}/100\text{cc}$ の条件で懸濁させ、攪拌機で混合した。攪拌機の回転速度を200、400、600、800rpmの条件で攪拌しながらリン酸水素カルシウム形成に必要な2倍量の 10mM リン酸水溶液を滴下し、5、10、30分後に濾過、蒸留水にて洗浄、乾燥した。なお、リン酸量をリン酸水素カルシウム形成に必要な量の2倍にしたのは反応系を酸性に維持し、リン酸水素カルシウムを最安定相に設定するためである。形成された粉末は粉末X線回折で分析するとともに走査型電子顕微鏡で観察した。形成された粉末はいずれもリン酸水素カルシウム二水和物であり、炭酸水素カルシウムとリン酸の反応は迅速に進行することがわかった。回転速度が800rpmで反応時間が1分の場合に平均

粒径が約3ミクロンのリン酸水素カルシウムが調整できたが、反応時間が長くなると平均粒径が大きくなることがわかった。また回転速度を200rpmにした場合は反応時間が5分の場合でも平均粒径が約12ミクロンとなり、回転速度が平均粒径に大きな影響を及ぼすことがわかった。

アパタイトセメントの硬化体の機械的強さはリン酸水素カルシウム二水和物を用いた場合よりもリン酸水素カルシウム無水和物を用いた場合の方が大きいことがわかっているためリン酸水素カルシウム無水物の形成を目的として80度で同様の検討を行つた。反応系を80度にした場合、反応物はリン酸水素カルシウム無水和物になることが確認されたが、平均粒径は全ての条件で20ミクロン以上であり微粒子を湿式法で直接調整することは困難であった。

2 球形リン酸水素カルシウムの合成について

インプロピルエーテル中に炭酸カルシウムを $1\text{g}/100\text{cc}$ の条件で懸濁させ、攪拌機で混合した。攪拌機の回転速度を200、400、600、800rpmの条件で攪拌しながらリン酸水素カルシウム形成に必要な2倍量の 10mM リン酸水溶液を滴下した。5、10、30分後に濾過、蒸留水にて洗浄、乾燥した。形成された粉末は粉末X線回折で分析するとともに走査型電子顕微鏡で観察した。

形成された粉末はいずれもリン酸水素カルシウム二水和物であり、インプロピルエーテル/水の懸濁液条件化でも炭酸水素カルシウムとリン酸が反応しリン酸水素カルシウム二水和物が形成されることがわかった。調整されたリン酸水素カルシウム二水和物の形状は水系で調整されたリン酸水素カルシウムと比較すると角がとれている傾向が観察された。形態の変化は回転速度が大きくなるほど著名であった。しか

し、800rpmで攪拌しても球形と呼べるリン酸水素カルシウムは形成されなかった。

次にリン酸水素カルシウムに含有されているインプロピルエーテルを完全に除去する目的で調整粉末をバキュームオープンで60度、真空下の条件で24時間乾燥させた。乾燥させた粉末をd置換アセトニトリルに懸濁し、濾過、上澄み液のNMRを測定した。予想に反してNMRからインプロピルエーテルのピークが検出され本条件ではインプロピルエーテルがリン酸水素カルシウムに吸着されていることがわかった。リン酸水素カルシウムの乾燥を60度以上で行うことによりインプロピルエーテルの残留は減少すると考えられるが、60度以上で乾燥した場合にはピロリン酸カルシウムが微量形成されアパタイトセメントの硬化反応を著しく阻害することが知られているため、60度以上の乾燥温度は検討しなかった。今後吸着性の低い有機溶媒を選択し球状化を検討する必要があると結論した。

今後の研究の見通し

本研究結果より、アパタイトセメントの構成成分であるリン酸水素カルシウムは湿式合成に

よっても粒径の小さい粉末が合成できることがわかった。しかし、リン酸水素カルシウムの結晶は結晶成長しやすく、結晶成長の制御が重要であることがわかった。湿式合成されたリン酸水素カルシウムには不純物が含有されておらず組織親和性に優れるアパタイトセメントを調整できる可能性が高い。今後はよりアパタイトセメントに使用できる1ミクロン程度のリン酸水素カルシウムを調整するのに必要な結晶成長制御条件を件とする必要があると考えられる。リン酸水素カルシウムの球状化については粉末の高密度を増大できることからアパタイトセメント硬化体の機械的強さを増大させる有効な方法になる可能性が高い。本研究で得られた知見を基にさらに検討を進める必要があると考える。

発表論文

現在、投稿準備中

次世代磁気冷凍作業物質としての 鉄窒化物ナノコンポジット

Iron-nitride nanocomposites as candidates for the advanced
magnetic refrigerant

97112

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科 助教授 山本孝夫 Takao A. Yamamoto
Osaka University, Graduate School of Engineering, Associate Professor
共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 助手 中川 貴
大阪大学大学院工学研究科 大学院生(後期課程) 西牧 克洋

Magnetic nanocomposites in which iron nitride nanograins are dispersed in a silver matrix were synthesized by nitriding iron-oxide nanograins buried in the matrix. The iron nitride nanocomposite is regarded as a promising material from viewpoint of magnetic applications, since iron nitride family involves various magnetisms with large magnetic moments comparable to that of metallic iron and chemical stabilities better than those of metallic nanophase. Ferromagnetic iron nitride of γ' -Fe₄N or ϵ -Fe₂₄N was selectively obtained in the silver matrix by controlling the nitriding potential during the reaction with ammonia gas streams with various flow conditions. The composites were characterized with XRD, TEM and the magnetic properties were studied by a SQUID magnetometer. Magnetocaloric effect of the nanocomposites was studied by calculating magnetic entropy change ΔS induced by a change in applied magnetic field H . Average sizes of the iron-containing grains were 10-35 nm. Magnetic phases in the materials were γ -Fe₂O₃ for the oxide-composites and γ' -Fe₄N or ϵ -Fe₃N for the nitride-composites. Values of the ΔS were obtained by applying a thermodynamic Maxwell's relation, $(\partial S / \partial H)_T = (\partial M / \partial T)_H$, to data set of magnetization M measured at various temperatures T . They clearly indicated significant enhancement due to the nanostructure as predicted.

研究目的

本研究の目的は、金属鉄あるいは酸化鉄と適当なマトリックス材の微細混合物と、アンモニアガスとの気相固相反応で、強磁性鉄窒化物の超微粒子を非磁性マトリックス材中に適切に分散した物質（ナノコンポジット）を合成し、次世代の磁気冷凍作業物質への応用の観点からその特性を最適化することである。強磁性微粒子を非磁性マトリックスに分散させれば、その分散状態（サイズ、相互の距離、濃度・・・）の制御を介して粒子間の磁氣的相互作用を変化させ、興味深く有用な磁氣的特性を発現する磁性ナノコンポジットを創製することができる。こ

こで応用対象とする、磁気冷凍、の現時点での唯一の実用技術は、極低温の超流動Heを製造するシステムで、理工学研究などのきわめて小さい市場しか持たない。これは、現在の作業物質の効率が低く、極低温でだけ作動し、液体Heが必要な超伝導磁石の強磁場が必要なためである。本研究でめざす磁性ナノコンポジットによる次世代磁気冷凍作業物質は、永久磁石の磁場や液体窒素温度でも作動する可能性があり、磁気冷凍の市場を爆発的に拡大する可能性を持つ。

磁気冷凍作業物質としてのナノコンポジットに求められる材料組織学的な命題は、「単磁区の強磁性粒子をより高密度に孤立・分散させ

る」ことであり、粉体工学的、粉末冶金的なアプローチが要求される。特に問題となるのは、強磁性微粒子はその自発磁化のため凝集する傾向が著しく、マトリックス中に分散させることが難しいことである。鉄窒化物を強磁性相に採用すれば、これらの問題を解決できる。なぜなら、まず、金属鉄に匹敵する強さの強磁性鉄窒化物が存在し、熱サイクル作業物質に必須な高い熱伝導度を持つ。さらに、非磁性の鉄酸化物相で分散させた後に還元・窒化を行い強磁性相に転換する、など、酸化・窒化ポテンシャルを制御しマトリックス元素と鉄の酸化還元・窒化還元反応をナノコンポジットのプロセッシングに含めることで、材料創製の多様性が拡大する。これに加え、金属鉄は微粒子相では化学的安定性に欠けるが、窒化鉄は遥かに安定である、といったメリットがある。

概要

強磁性ナノ粒子を非磁性マトリックスに巧妙に分散させた、磁氣的ナノコンポジット（以下NCと略記）、はバルク材と異なる磁性を発現する場合があります。磁気スピンを外部磁界で制御しスピントロピ ΔS を熱量変化 ΔQ に、 $\Delta Q = T \Delta S$ の関係で変換する磁気熱量効果は極低温での冷凍に、磁気冷凍システムとして実用化されているが、ある種の磁氣的NCはこれを飛躍的に増進し液体窒素温度あるいはそれ以上での作動や、永久磁石級の磁界での作動の可能性を持つ。本研究では、鉄窒化物が、鉄金属相に比較しても遜色ない強磁性を持ち、ナノ相では化学的にも比較的安定である

ことに着目し、既にNC化の実績のある鉄酸化物／銀系NCを出発物質とし窒化物系NCの合成に挑戦した。本研究では下記の三つの要素を含んだ成果が得られた。

- 鉄窒化物を含むナノコンポジットの合成、
- 基礎的な材料特性の評価、
- 鉄窒化物ナノコンポジットの磁気熱量効果の評価

以下にこれらの概要について骨子を述べる。詳細については脚注に示した既報論文や、本研究の成果を発表した論文リスト（後添、1～11）を参照されたい。

1. 鉄窒化物を含むナノコンポジットの合成

本研究の前段階で我々は、10～15nmの鉄酸化物粒子を銀のマトリックス中に分散させた、鉄酸化物／銀ナノコンポジットを、希ガス堆積法（Inert Gas Condensation, IGC）で、合成することに成功していた^{#1}。この方法は鉄と銀の原材料を数Torrのヘリウムガスを満たした槽内で蒸発し、内部に設けた液体窒素で冷却した回転胴の表面上に鉄と銀の微細粒子の混合粉末を得た後、静かに酸素ガスを導入し鉄だけを酸化物に変換し、隣接する槽内で圧縮成型し試料を得る^{#2}。このNC中の鉄は主に γ' -Fe₂O₃の形態であり^{#3}、磁気モーメントは1.2 μ_B /Feである。このNCを出発物質として、鉄酸化物を二種類の強磁性鉄窒化物 γ' -Fe₄N、 ϵ -Fe_{2.4}Nに変換することを本研究では試みた。 γ' -Fe₄Nは殆ど化学量論的な面心立方構造の化合物で約2.0 μ_B /Feの磁気モーメントを持つ。 ϵ -Fe_{2.4}Nは広い非化学量論域を持つ六方晶の化合物でその磁気モーメントは窒素濃度に依存するが、酸化

^{#1} Superparamagnetic Nanocomposite of Silver/Iron-Oxide by Inert Gas Condensation, T. Yamamoto, R. D. Shull, P. R. Bandaru, F. Cosandey and H. W. Hahn, Jpn. J. Appl. Phys. 33(1994)L1301.

^{#2} 希ガス中蒸発法による磁性ナノコンポジット、山本孝夫、津久井茂樹、粉体工学会誌 33(1996)170-175.

^{#3} Phase Identification of Superparamagnetic Iron-Oxide/Silver Nanocomposite, T. Yamamoto, M. C. Croft, R. D. Shull and H. W. Hahn, Nano Structured Materials 6(1995)965.

物のそれより大きく γ' -Fe₄Nには及ばない。

酸化物NCをNH₃気流中で窒化し窒化物NCに転換した[2]。銀は鉄と固溶せず窒化もしないので、今回の目的に非常に適したマトリックス材である。窒化反応時の温度と時間を低く短くして、粒成長を避けなければNCとしての機能が損なわれる。350℃～450℃で一時間ほどの窒化反応で窒化物に転換できることを確認した[2]。 γ' -Fe₄Nと ε -Fe_{2,4}Nは、反応させる気流のNH₃濃度と流量を制御することで選択できた[3,8-9]。濃度と流量を上げることで γ' が、下げることで ε が得られ、それぞれの相を単相として銀マトリックス中に生成させることができた。また、結晶粒のサイズも高々35nm程度までに止まっていた[2]。

2. 基礎的な材料評価

透過電子顕微鏡 (TEM) で結晶粒のサイズと形状の観察を行った結果、結晶粒のサイズは高々35nm程度までに止まっており、NCとしての基本的な要件を保っていることが確認された[P2]。NC中の鉄の濃度は、化学分析法(ICP法)と走査電子顕微鏡に装備されたEDX法を併用して行った。NC試料の磁化は、SQUID磁化計によって、室温から極低温の様々な温度で、最大磁場5Tまでの範囲で測定された[2,4]。

NC中の鉄窒化物の相の決定は、シンクロトロン放射X線を使ったX線吸収微細構造解析(XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure)を使って行った[1,5-7]。通常のX線回折法ではNC中の結晶粒が微細であるため回折ピークが散漫化することに加え、銀マトリックスによる遮蔽のため、相の決定は困難であった。XANES法では、鉄のX線吸収端の近傍で吸収エネルギースペクトルの微細構造を標準物質と比較する。この微細構造は、鉄化合物のフェルミエネルギー直上の空の状態密度、即ち化学結合状態

を反映するため、 γ' -Fe₄Nと ε -Fe_{2,4}Nに固有のスペクトルを呈する[1]。今回のこの研究は、X線回折で評価した標準試料のスペクトルとの詳細な比較によってNC中での選択的な γ' -Fe₄Nと ε -Fe_{2,4}Nを確認しただけでなく、それらの精密なスペクトルそのものの測定自身が初めての報告であった。

磁化データは、含有強磁性相が γ' -Fe₄Nか ε -Fe_{2,4}Nであるかによって、それらの磁性を反映して著しく異なった。 γ' 相は飽和磁化の温度依存性が小さく、微粒子の磁気モーメントサイズが一定でありランジェバン超常磁性を示す要件を満たす。実際にこのNCは測定された磁化 M を H/T に対してプロットすると、測定温度に関わらず単一曲線を呈し、超常磁性の条件を満たした[2,4]。なお、 H と T はそれぞれ印加磁界強度と絶対温度である。しかし一方、 ε 相はキュリー点が比較的低く飽和磁化の温度依存性が著しく、 γ' 相のような単一曲線は呈さなかった。しかし、両者の出発物質は同じで、窒化温度・時間も同じであり、NH₃濃度と流量が異なるだけであり、粒子の成長という観点からすると大差がなかったはずである。 γ' 相でみられたランジェバン超常磁性的挙動は孤立分散した磁気モーメントの特徴であるので、今回の両者のNC中では単磁区の強磁性鉄窒化物ナノ粒子が孤立分散していると考えてよいと結論付けられる。

3. 鉄窒化物ナノコンポジットの磁気熱量効果の評価

物質の磁気冷凍作業物質としての性能は、外部磁場の変化に伴う物質の磁気エントロピー変化の大きさで評価される[11-12]。直接的な磁気エントロピー変化の評価は、磁場中での比熱測定によって可能であるが、比熱測定には多大な時間と労力が必要であるので、一次スクリー

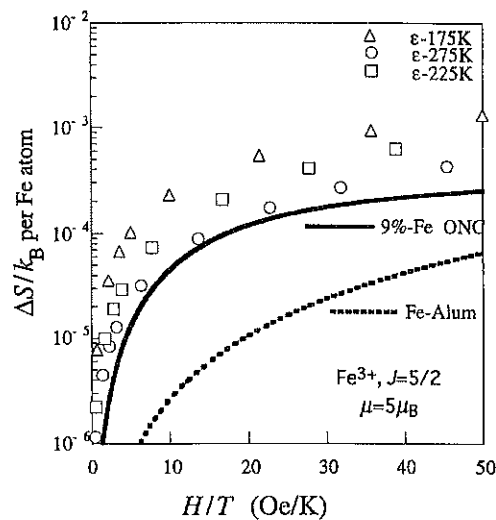
ニングの段階では、間接的な方法として磁化データから換算する手法がとられる。その換算の原理は、磁化 M とエントロピー S の間にマックスウェルの関係、 $(\partial S/\partial H)_T = (\partial M/\partial T)_H$ が成り立つことにある。これを利用すると、評価すべき磁気エントロピー変化 ΔS は、

$$\Delta S = \int_H^0 (\partial S/\partial H)_T dH = \int_H^0 (\partial M/\partial T)_H dH$$

の形態で様々な温度と磁界で測定した磁化データから計算できる。

この手法を用いて鉄酸化物/銀NC、鉄窒化物/銀NCの ΔS を評価した。ナノ構造による磁気熱量効果の増進の検証をするため、同じだけの鉄を含む常磁性塩である鉄ミョウバンについても評価して比較対象とした。これらの結果を図に示した。これによると、9%の鉄濃度で10nm程度の粒子サイズを持つ鉄酸化物/銀ナノコンポジットの ΔS は、鉄ミョウバンのそれに比較して鉄原子あたりで一桁以上の増大があることが確かめられた[P4]。鉄窒化物の ΔS はさらにこれより一桁近く増進することが確かめられた[4]。特に、 ϵ 相を含むNCは非常に興味深く、磁気モーメントの絶対値は、鉄酸化物のそれより少しばかり大きいだけであるにも関わらず、その ΔS は一桁近く大きくなっていると計算された。これは、先にも述べたように、 ϵ 相の飽和磁化の温度依存性に起因する磁性粒子そのものの磁気モーメントの温度依存性が、 $(\partial M/\partial T)_H$ に寄与し、それがマックスウェルの関係を介して大きな $(\partial S/\partial H)_T$ に、ひいては大きな ΔS につながると解釈された[4]。

図 ナノコンポジットの磁気エントロピーの評価結果。



常磁性体である鉄ミョウバン(Fe-Alum)の値はブリルアン関数から計算した。鉄酸化物/銀ナノコンポジット(ONC)の値は、磁化測定からの評価結果をランジェバン超常磁性としてフィッティングして描いた。 ϵ 鉄窒化物/銀ナノコンポジット(NNC)の値は磁化測定からの評価結果を直接プロットした。縦軸は鉄一原子あたり規格化したので、鉄ミョウバンの値からの縦方向nズレが、ナノ構造による磁気熱量効果の増進のゲインである。

今後の研究の見通し

これまでの研究の成果のポイントは次のように要約される。

- ナノ構造による磁気熱量効果の増進が磁化測定からの換算による手法で検証された。
- 鉄窒化物を磁性相とするナノコンポジットを合成することができた。
- 鉄窒化物のナノコンポジット中の磁性相としての優位性の片鱗が予想通り確認された。

しかし、これらは断片的な条件で行われた実験に基づくもので、系統的な条件の実験を行い、今後は精密な研究を行わなければならない。また、磁気熱量効果の評価を行った手法が間接的な手法にすぎないので、直接的な方法である比熱測定に訴える必要がある。実際に、鉄酸化物ナノコンポジット試料については比熱測定の実験は既に着手済みである。今後は、窒化物系ナ

ノコンポジット試料についても測定を行う予定にしている。

発表論文リスト

- [1] Formation of Iron-Nitride/Silver Nanocomposites by Ammonia Flowing Method and Nitride Phase Identification by X-Ray Absorption Near Edge Structure, K. Nishimaki, T. A. Yamamoto, T. Nakagawa and M. Katsura, *Jpn. J. Appl. Phys.*(in press).
- [2] Magnetic composite composed of iron-nitride nanograins dispersed in a silver matrix, Yamamoto, T. A., Nishimaki, K., Harabe, T., Shiomi, K., Nakagawa, T., and Katsura, M., *Nano Structured Materials*,**12**(1999)523-526.
- [3] Formation of iron-nitrides by reaction of iron nanoparticles with a stream of ammonia, Nishimaki, K., Ohmae, S., Yamamoto, T. A., Katsura, M., *Nano Structured Materials*, **12**(1999)527-530.
- [4] Magnetic Entropy Change of Nanocomposites Composed of A Silver Matrix And Gains of Iron-Oxide Or-Nitride, T. A. Yamamoto, M. Tanaka, K. Nishimaki, T. Nakagawa, M. Katsura, T. Nakayama, K. Niihara And T. Numazawa, *Proceedings of Materials Research Society Symposium, Fall Meeting, Boston, Nov. 29-Dec.3, (1999) vol.581*(in press).
- [5] Fe-K XANES OF Ag/Fe_xN NANOCOMPOSITES (2), K. Nishimaki, T. A. Yamamoto, T. Nakagawa and M. Katsura, *Photon Factory Activity Report*, **16**(1999)98.
- [6] K-edge X-ray Absorption Spectra of Iron Nitrides in Fe_xN/Ag Nanocomposites, K. NISHIMAKI, T. A. Yamamoto, T. Nakagawa and M. Katsura, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, **49**(1999)217-221.
- [7] Fe-K XANES OF Ag/Fe_xN NANOCOMPOSITES, T. A. Yamamoto, T. Nakagawa, K. Nishimaki and M. Katsura, *Photon Factory Activity Report*, **15**(1997)174.
- [8] Selective Formation of Iron Nitrides by Ammonia Flow Method, K. Nishimaki, S. Ohmae, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto and M. Katsura, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, **48**(1998)333-336.
- [9] Equilibrium between Flowing NH₃ and Synthesized FeN_x at Various Potions along Flow of Reaction Gas, K. Nishimaki, T. Nakagawa, T. A. Yamamoto and M. Katsura, *Tech. Rep. Osaka Univ.*, **48**(1998)153-156.
- [10] ナノ構造による磁気熱量効果の飛躍的増進は可能か、山本孝夫、生産と技術、**51**(1999)p.51-54.

[11] 磁気冷凍機能をめざす新しいナノ複合材料の展望、山本孝夫、中山忠親、新原皓一、*ニューセラミックス*、No.5(1998)pp.9-14.

学会発表リスト

- #1: アンモニア窒化法における試料近傍の気体組成と鉄窒化物の関係、西牧克洋、山本孝夫、桂正弘、日本原子力学会「1997秋の大会」講演番号169、'97.10.14-17、沖縄。
- #2: 強磁性鉄窒化物を含むナノコンポジット/磁気熱変換材料をめざして、山本孝夫、西牧克洋、原辺正守、塩見和弘、中川 貴、桂 正弘、日本原子力学会「1998春の年会」講演番号J50、'98.03.26-28、近畿大学。
- #3: アンモニア窒化法による鉄窒化物の選択的生成、西牧克洋、大前茂伸、山本孝夫、桂正弘、日本原子力学会「1998春の年会」講演番号J49、'98.03.26-28、近畿大学。
- #4: 磁気熱変換ナノコンポジットの磁気エントロピー変化、山本孝夫、塩見和弘、原辺正守、西牧克洋、桂 正弘、日本原子力学会「1998秋の年会」講演番号167、'98.09.28-30、福井工業大学。
- #5: ナノサイズ鉄粒子とアンモニア気流による鉄窒化物の生成、西牧克洋、大前茂伸、山本孝夫、桂 正弘、日本原子力学会「1998秋の年会」講演番号164、'98.09.28-30、福井工業大学。
- #6: アンモニア窒化法による鉄窒化物生成の熱力学的評価、西牧克洋、大前茂伸、山本孝夫、桂 正弘、日本金属学会「関西支部・材料物性工学談話会・1998年度第4回研究会」講演番号3、'98.11.20、大阪大学。
- #7: 鉄窒化物ナノコンポジットの磁気エントロピー変化、塩見和弘、田中正人、山本孝夫、中川貴、桂正弘、日本原子力学会「1999春の年会」講演番号J56、'99.03.22-24、広島大学。
- #8: 磁気熱変換ナノコンポジットの磁気エントロピー変化の構造依存性、山本孝夫、田中正人、塩見和弘、中川貴、桂正弘、中山忠親、新原皓一、日本原子力学会「1999春の年会」講演番号J55、'99.03.22-24、広島大学。
- #9: 鉄酸化物-銀系コンポジットのナノ構造化による磁気熱量効果の増進、中山忠親、左容昊、新原昭一、田中正人、山本孝夫、西牧克洋、塩見和弘、桂 正弘、日本金属学会「1999春期(第124回)大会」講演番号297、'99.03.29-31、東京工業大学。
- #10: 鉄窒化物を含む磁性ナノコンポジットの磁気熱量効果、山本孝夫、塩見和弘、西牧克洋、田中正人、桂 正弘、中山忠親、新原皓一、日本金属学会「1999春期(第124回)大会」講演番号298、'99.03.

29-31、東京工業大学。

11： ナノ構造による磁気熱量効果の増進の検証、
山本孝夫、田中正人、西牧克洋、塩見和弘、中川責、
桂正弘、沼津健則、中山忠親、新原皓一、日本金属学
会「1999秋期大会」講演番号××、'99.11.20-22、金沢工
大。

骨親和性Caガラス/ポリマー複合体DDSの構築

Development of Drug Delivery System using Bioactive Calcium Glass/Polymer Complex Bone Cement

97113

代表研究者 神戸薬科大学 助教授 大塚 誠 Makoto Otsuka
Associate professor, Kobe Pharmaceutical University
共同研究者 東京大学薬学部助 杉山 雄一

Effect of amount of ceramic cement and lactose powders on cephalexin(CEX)release from bioactive bone cement consisting of bisphenol-*a*-glycidyl methacrylate(Bis-GMA), triethylene-glycol dimethacrylate (TEGDMA) resin and apatite- and wollastonite-containing glass-ceramic (A-W GC) powder was investigated. A-W GC powder containing CEX powder hardened within 5 min after mixing with Bis-GMA/TEGDMA resin, and furthermore its compressive strength was expected to be higher than that of polymethylmethacrylate cement. *In vitro* CEX release from bioactive bone cement pellets in a simulated body fluid at pH 7.25 and 37°C continued for more than 2 weeks. The drug release rate increased with increasing amount of ceramic powder in the mixture. All of the drug release profiles followed the Higuchi equation at the initial stage, but not at late stages. As hydroxyapatite was precipitated out on the cement surface, the drug release rate decreased. These results suggest that the CEX release rate from bioactive bone cement could be controlled by varying the amounts of ceramic or lactose powder in the cement system.

研究目的

生活水準の向上と衛生環境の改善から、我が国は、急速に高齢化社会を迎えつつあり、高齢者に特有の生活習慣病を効率的に予防、治療することが次世代の社会の活性化のために極めて重要である。これらの疾病のうち骨粗鬆症は、容易に骨折を引き起し、患者を寝たきり状態にする原因ともなり、患者の生活の質を向上させるためにその治療方法の改善が望まれている。これらの骨組織に関連する疾病に適用される人工臓器として、生体親和性をもつPMMAなどの高分子を用いた骨セメントの有用性が認められ、活発に研究が進められ、高い評価を得て広く臨床で使用されている。

生体親和性材料を用いた、埋め込み型薬物送

達システムに関する研究は高分子セメントをステロイド剤や抗生物質と混合し薬物放出を制御研究あるいは、ポリ乳酸誘導体やコラーゲンなどの天然高分子を骨代謝刺激因子に混合し、骨成長の促進を検討している。しかしながら、これらの高分子セメントシステムは、短期的には代用骨として極めて有効でありその役割を果たすが、硬組織に用いられた場合には骨細胞が生体物質として認識しないため、長期的には硬組織に対する親和性が認められず、また、機械的強度に問題がある。

一方、ハイドロキシアパタイト(HAP)は、歯や骨などの生体硬組織を形成している重要な無機構成成分であることから硬組織への生体適合性が非常によい。しかし、これらの多孔性アパタイトブロックを用いたDDSは薬物を表面吸

着していることから薬物含有量は極めて低く、また、薬物放出特性の制御も十分とは言えない。そこで、自己硬化アパタイトセメントをDDSへ利用し、生体内埋め込み型のDDSを研究開発した。生体活性ガラスセメントは、CaO、46.7;SiO₂、35.6;P₂O₅、17.0;CaF₂、0.7wt%の組成のリン酸カルシウムガラスで粉末をリン酸緩衝液と練合後5分以内に硬化し、生体活性の高い hidroksiapatit (HAP) に転移する。また、コンクリートの3・4倍の強度を示し、その高い自己硬化特性と生体親和性の両面から注目される機能性材料ともいべき特性をもつ粉体である。本申請研究では生体親和性の高いポリマーと生体活性セメントの複合体からなる自己硬化型セメントシステムを骨癌に応用し極めて機械的強度の高い人工骨補充と抗癌剤の長期間適用により、骨癌の再発防止と患部への人工骨の補充を目的とする新規骨癌治療法の確立を目指した薬物送達システムとして抗癌剤含有セメントを開発する。

概要

生体中で骨格を支持し、機械的強度が強く、しなやかで軽く、生体親和性を有するという相反する機械工学的、生物学的な特性を有する、生体骨に似た特性を持ち、かつ、薬物送達能を有する人工骨に適した高度インテリジェント材料として有機・無機複合粒子は、無機物の機械的強度と有機物のしなやかさという利点を併せ持つ理想的な材料である。これらの材料を用い骨細胞への薬物放出速度の制御をすることにより理想的な硬組織への薬物送達を行うことができる。有機性生体親和性セメントとして、Bis-GMAポリマーを用い、モデル薬物として抗生剤であるセファレキシシン(CEX)をセメント内に含有させ、新規なドラッグデリバリーシステム(DDS)の

構築を試みた。A-W GCは38% oxyfluoroapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(O, F)₂]、34% b-wollastonite (CaO・SiO₂)、28% MgO-CaO-SiO₂ ガラスマトリックスと Bis-GMA と triethylene-glycol dimethacrylate (TEGDMA) の等重量混合物を用いた。薬物が均一に分散されたマトリックスからの薬物放出は、Higuchi式に従うとされている。そこで、CEXを1、2及び5%含有するセメントからの溶出プロファイルを横軸に時間の平方根をとり、Higuchiプロットした。放出は長期にわたり持続し、放出量はCEX濃度に依存して増加した。また、2週間後における1、2及び5%含有セメントからの放出率は、含有量のそれぞれ約10、8、6%であった。放出パターンは2相性を示し、初期はHiguchi式に従ったが、溶出後期ではHiguchi式にあてはまらなくなった。これは、マトリックスの細孔構造が変化したためであると考えられる。そこで、セメント表面の赤外吸収スペクトルの変化をFT-IR正反射法で測定した。溶出前後の差スペクトル、ラット大腿骨及びhydroxyapatite(HAP)のスペクトルを比較すると、いずれも565、600、1035cm⁻¹にピークが認められた。これらはいずれもhydroxyapatiteに帰属するピークであり、この結果よりSBF中に含まれるカルシウムとリン酸イオン及びA-WGCの溶解によるそれらが、セメント表面にhydroxyapatiteとして析出したものと示唆された。また、これがセメント表面を覆ったことにより、放出後期においてCEXの放出が抑制されたものと推察された。

空隙を変化による薬物放出の制御として、水溶性の乳糖をセメントに添加することにより、その溶解に伴う空隙容積の増加を利用し薬物放出制御を試みた。CEXを5%含有するセメントに乳糖を0%、2%及び10%含有させたセメントからの薬物放出プロファイルは、放出量は乳糖含有量に依存して増加し、放出パターンは2相

性を示した。一方、溶出によるセメント内の空隙量の変化を水銀ポロシメーター法により測定したセメント内の空隙量は溶出に伴って増加し、さらに乳糖の含有量が増すにつれて増加した。このことより、セメント内の空隙を変化させるような処方設計によって、薬物放出速度を制御することが可能であることが示唆された。Bis-GMA レジンと A-WGC の混合比の変化によるセメント内の空隙量の制御を試みた、CEX を 5% 含有し、Bis-GMA レジンと A-WGC の混合比を 5 : 5, 3 : 7, 2 : 8 としたセメントからの CEX 放出量は A-WGC 含有量に依存して増加し、放出パターンは同様に 2 相性を示した。また、圧縮強度に及ぼす CEX 及び乳糖添加濃度の影響として今回用いたセメントの圧縮強度に及ぼす CEX 及び乳糖添加濃度の影響を検討した。セメントの圧縮強度は CEX の濃度に依存して有意に低下した。しかし、すべての濃度において PMMA セメントの圧縮強度の約 2 倍以上の値を示した。さらに、乳糖を 10% 添加してもなお 1.5 倍高い値を示した。

緒言

生体親和性高分子は、その機能性の高さからバイオマテリアルとして有効性が認められている。しかし、骨セメント (Fig.1) として実用化されている polymethylmeth-acrylate (PMMA) セメント等の生体親和性高分子は、生体硬組織と本質的に親和性がないため、骨と結合することができず、長期間の適用には問題が残る。また、PMMA セメントは、骨皮質より機械的強度が弱いということにも問題がある (1)。

このため小久保らは、生体親和性高分子であり歯科領域で応用されている bisphenol-a-glycidyl methacrylate (Bis-GMA) レジン (2) と、骨と結合する生体活性ガラスセラミックスである apatite-

and wollastonite-containing glass-ceramic (A-W GC) (3) 粉末を混合することにより、骨との結合性を有し、従来のセメントの約 3 倍の機械的強度を有する新規な骨セメントを開発した (4)。

一方、手術後の細菌による感染は非常に問題であり、現在、臨床の場では術後に抗生物質の全身あるいは経口投与が行われている。しかし、これらの投与ルートによる手術部位への薬物到達量は投与量に比較してはるかに少量であり、過剰投与による副作用の問題も残る。また、近年 MRSA (Methicillin-resistant Staphyrococcus aureus) 感染がこれら抗生物質の乱用に起因していることが示唆されており、薬物、投与量及び投与法の選択が重要となっている (5)。このため適用する人工骨に抗菌剤を含有させ薬物を徐々に放出させることにより、薬物の全身への分布を抑えると共に、作用部位へ選択的に送達することが期待でき、手術の際の細菌感染を予防し、手術後の回復を支援することができると思われる。

そこで、このセメントを用い、モデル薬物として抗生剤であるセファレキシシン (CEX) をセメント内に含有させ、新規なドラッグデリバリーシステム (DDS) の構築を試みた (6, 7)。

実験

1. 試料

A-W GC は 38% oxyfluoroapatite [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{O}, \text{F}_2)$]、34% b-wollastonite ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、28% $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ガラスマトリックスから成る。今回は平均粒子径 5 μm の A-WGC を使用し、これに重合開始剤として 0.4% 重量比で過酸化ベンゾイルを混合した。

Bis-GMA レジンとして、Bis-GMA と triethylene-glycol dimethacrylate (TEGDMA) の等重量混合物を用い、これに重合促進剤として N, N-dimethyl-

p-toluidine を 0.2% の重量比で添加した。

2. 溶出実験

既知量の CEX 粉末と A-W GC 粉末及び乳糖を注意深く混合し、その後レジンを追加し1分間練合した。このとき A-W GC 粉末とレジンの重量比は 5 : 5、7 : 3、8 : 2 とした。この混合物をテフロンリング (内径 15mm、高さ 2mm) 内に流し込み、固化させるために5分間室温で放置した。固化した試料を片面放出とするために、片面及び側面をシリコンラバーで覆った。これを 15ml 擬似体液 (SBF) を入れた 50ml 蓋付き試験管中、37℃ で振とうし溶出させた。経時的に溶出液を全量交換し、溶出液中の CEX 濃度を分光光度計を用いて測定した。

3. 圧縮強度測定

既知量の CEX 粉末と A-W GC 粉末及び乳糖を注意深く混合し、その後レジンを追加し1分間練合した。このとき A-W GC 粉末とレジンの重量比は 7 : 3 とした。この混合物をテフロンリング (内径 6mm、高さ 12mm) 内に流し込み、固化させるために5分間放置した。固化した試料について材料試験機により、圧縮速度 0.5mm/min で圧縮強度を測定した。

結果及び考察

1. 薬物放出速度に及ぼすセメント内 CEX 濃度の影響

薬物が均一に分散されたマトリックスからの薬物放出は、Higuchi 式に従うとされている。そこで、CEX を 1、2 及び 5% 含有するセメントからの溶出プロファイルを横軸に時間の平方根をとり、Higuchi プロットしたものが Fig.2 である。放出は長期にわたり持続し、放出量は CEX 濃度に依存して増加した。また、2週間後にお

ける 1、2 及び 5% 含有セメントからの放出率は、含有量のそれぞれ約 10、8、6% であった。放出パターンは 2 相性を示し 初期は Higuchi 式に従ったが、溶出後期では Higuchi 式にあてはまらなくなった。これは、マトリックスの細孔構造が変化したためであると考えられる。

そこで、セメント表面の赤外吸収スペクトルの変化を FT-IR 正反射法で測定した (Fig.3)。溶出前後の差スペクトル、ラット大腿骨及び hydroxyapatite (HAP) のスペクトルを比較すると、いずれも 565、600、1035 cm^{-1} にピークが認められた。これらはいずれも hydroxyapatite に帰属するピークであり、この結果より SBF 中に含まれるカルシウムとリン酸イオン及び A-W GC の溶解によるそれらが、セメント表面に hydroxyapatite として析出したものと示唆された。また、これがセメント表面を覆ったことにより、放出後期において CEX の放出が抑制されたものと推察された。さらに、このことから田村らの報告(4)にもあるように、このセメントは表面に析出した hydroxyapatite 層を介して、骨と結合することが推察された。

2. 薬物放出速度に及ぼすセメント内乳糖含有量の影響

今回の実験系において薬物はセメント内の空隙を拡散して放出されることが推察されたので、空隙を変化させることにより薬物放出の制御が可能であると考えられる。そこで、水溶性の乳糖をセメントに添加することにより、その溶解に伴う空隙容積の増加を利用し薬物放出制御を試みた。Fig.4 は CEX を 5% 含有するセメントに乳糖を 0%、2% 及び 10% 含有させたセメントからの薬物放出プロファイルを Higuchi プロットで示したものである。放出量は乳糖含有量に依存して増加し、放出パターンは Fig.2 と同様に 2 相性を示した。すなわち、初期は Higuchi 式に

従い、溶出後期においてあてはまらなくなった。

溶出によるセメント内の空隙量の変化を水銀ポロシメーター法により測定した結果を積算細孔分布曲線としてFig.5に図示した。セメント内の空隙量は溶出に伴って増加し、さらに乳糖の含有量が増すにつれて増加した。このことより、セメント内の空隙を変化させるような処方設計によって、薬物放出速度を制御することが可能であることが示唆された。

3. 薬物放出速度に及ぼすA-W GC含有量の影響

前項とは別に、Bis-GMAレジンとA-WGCの混合比を変化させることによっても、セメント内の空隙量を制御することが可能であると推察される。そこで、CEXを5%含有し、Bis-GMAレジンとA-W GCの混合比を5:5、3:7、2:8としたセメントからの薬物放出プロファイルをFig.6に示した。CEX放出量はA-WGC含有量に依存して増加し、放出パターンは同様に2相性を示した。

4. 圧縮強度に及ぼすCEX及び乳糖添加濃度の影響

今回用いたセメントの圧縮強度に及ぼすCEX及び乳糖添加濃度の影響をTable-1に示した。セメントの圧縮強度はCEXの濃度に依存して有意に低下した。しかし、すべての濃度においてPMMAセメントの圧縮強度の約2倍以上の値を示した。さらに、乳糖を10%添加してもなお1.5倍高い値を示した。これらのことより、今回のCEX濃度範囲では、セメントの機械的強度は十分に保たれているものと考えられる。

薬物放出挙動は、初期にはHiguchi式に従った。放出速度は薬物、乳糖及びA-WGC含有量に依存して増大し、長時間にわたって放出が持続した。

2. 溶出後期において放出速度は低下したが、これはセメント表面に析出したHAPによるものと示唆された。

3. 薬物及び乳糖含有セメントの圧縮強度は、これら含有しないセメントに比べて有意に低下したが、PMMAセメントよりも有意に高い値を示した。

以上の結果より、このセメントのDDSへの応用が可能であることが示唆された。

引用文献

- 1) Petty W., J. Bone and Joint Surg., 60A, 752-757(1978)。
- 2) Krause W. R., Park S. H. and Straup R. A., J. Biomed. Mater. Res., 23, 1195-1211(1989)。
- 3) Kitsugi T., Yamamuro T., Nakamura T. and Kokubo T., Int. Orthop., 13, 199-206(1989)。
- 4) Tamura J., Kawanabe K., Yamamuro T., Nakamura T., Kokubo T., Yoshihara S. and Shibuya T., J. Biomed. Mater. Res., 29, 551-559(1995)。
- 5) Isacson J. and Collent S., Acta Orthop. Scand., 55, 407-410(1984)。
- 6) 津田正弘、大塚 誠、松田芳久、中村孝志、小久保正：日本薬学会第116年会講演要旨集、4、69(1996)。
- 7) Sawada M., Otsuka M., Matsuda Y., Nakamura T. and Kokubo T., Bioceramics, 9, 275-278(1996)。

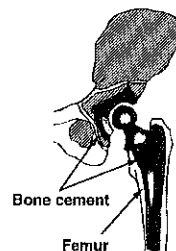


Fig. 1 Total hip replacement

結 論

1. 生体活性セメントを用いたディスクからの

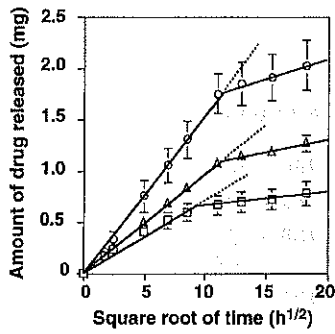


Fig. 2 In vitro CEX release profiles from bioactive bone cement
CEX concentration: □, 1%; △, 2%; ○, 5%.

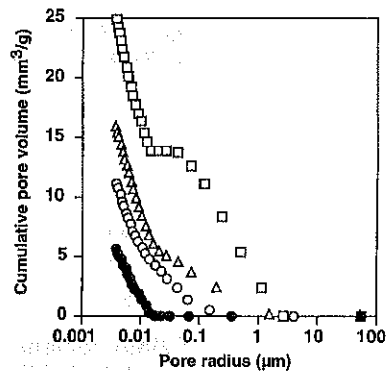


Fig. 5 Cumulative pore volume distribution curves of bioactive bone cements
Initial: ●, lactose 0%;
After 2 weeks: ○, lac. 0%; △, lac. 2%; □, lac. 10%

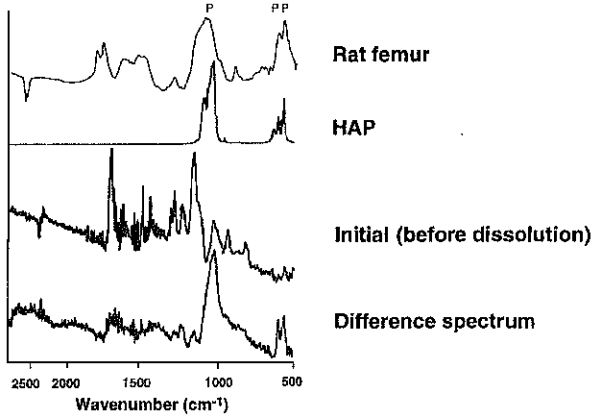


Fig. 3 FT-IR spectra of rat femur, HAP and initial bioactive bone cement, and its FT-IR-RAD spectrum before and after dissolution

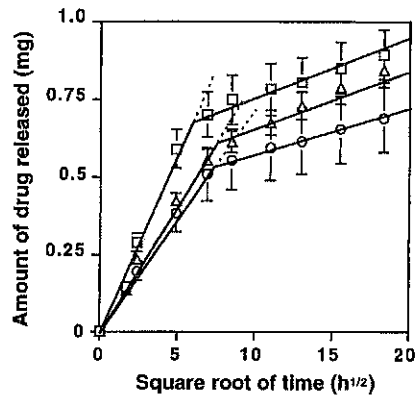


Fig. 6 Effect of amount of A-W GC powder on CEX release from bioactive bone cement
A-W GC: ○, 50%; △, 70%; □, 80%.

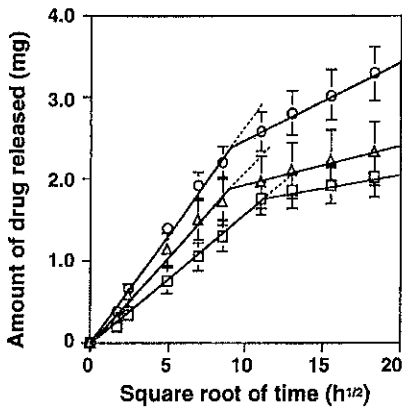


Fig. 4 Effect of lactose addition on CEX release from 5% CEX-loaded bioactive bone cement
○, lactose 10%; △, lactose 2%; □, lactose 0%

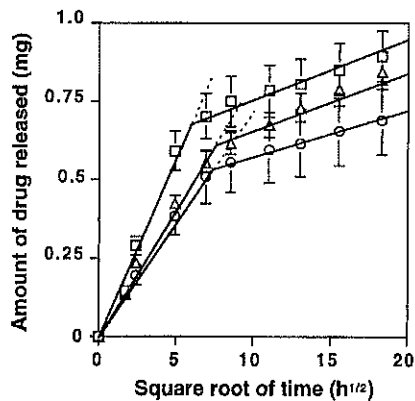


Fig. 6 Effect of amount of A-W GC powder on CEX release from bioactive bone cement
A-W GC: ○, 50%; △, 70%; □, 80%.

Table 1. Compressive strength of bioactive bone and PMMA cements

CEX (%)	lactose (%)	Compressive strength (MPa)
0	0	180 ± 10 ^{b)}
1.0	0	142 ± 7 ^{a), b)}
2.0	0	138 ± 2 ^{a), b)}
5.0	0	127 ± 6 ^{a), b)}
5.0	10.0	102 ± 3 ^{a), b)}
PMMA cement		68 ± 1 ^{a)}

a) p<0.01 : significantly different from control cement (n=3).

b) p<0.01 : significantly different from PMMA cement (n=3).

今後の研究の見通し

生体中で骨格を支持し、薬物を自由に送達することのできる理想的なバイオマテリアルとしての人工骨を開発することは、機械的強度が強く、しなやかで軽く、生体親和性を有するという相反する機械工学的、生物学的な特性を有する、生体骨に似た材料であり、かつ、薬物の放出を制御することのできるマテリアルを創造することである。

このように軽くて強い機械的特性を有し、薬物送達能を有する人工骨に通した高度インテリジェント材料として有機・無機複合粒子は、無機物の機械的強度と有機物のしなやかさという利点を併せ持つ理想的な材料といえることができる。これらの材料を用い骨細胞への薬物放出速度の制御をすることにより理想的な硬組織への薬物送達を行うことができる。一方、硬組織の成長を制御する因子である、ホルモンやサイトカインは、骨細胞を刺激し、骨の形成を助けるが、その有効性の一方、副作用があり、theraputica

windowの狭い薬物である。この薬物の治療効果と副作用の発現を左右する要素として、薬物送達法は、極めて重要である。今後、これらの薬物送達方法として、有機無機複合微粒子からの薬物放出を制御することができれば、さらに、骨成長を制御する因子としてや生体必須金属やホルモン、サイトカインを適用し、理想的な骨材料を調製することができる。

発表論文

- 1) M. Otsuka, M. Sawada, Y. Matsuda, T. Nakamura, T. Kokubo, Effects of amount of ceramic component on cephalexin release from bioactive bone cement consisting of Bis-GMA/ TEGDMA resin and bioactive glass ceramics, Bio-Med. Material Eng., 投稿中.
- 2) Makoto Otsuka, Yoshihisa Matsuda, Jefefery L. Fox, William I. Higuchi, Plasma Calcium Levels-Responsive Drug Release from Apatitic Bone Cement in Osteoporsis, The Advnced Drug Delivery Reviews, 印刷中

直接混合軸流サイクロン型固気熱交換器の開発

Study on Direct Mixing Type Axial Flow Cyclone Heat Exchanger between Gas and Particles

97115

代表研究者 九州大学総合理工学研究科 教授 清水 昭比古 Akihiko Shimizu
Professor of Kyushu University

共同研究者 九州大学総合理工学研究科 助教授 横 峯 健 彦 Tatehiko Yokomine
Associate Professor

A direct mixing type axial flow cyclone heat exchanger between gas and high temperature particles is proposed and its heat exchange performance is examined experimentally by using the mock-up apparatus. The proposal was motivated by the concept of high temperature nuclear energy conversion system for which dense gas-solid suspension flow is considered as primary coolant. However, this heat exchanger will be very useful for the existing industrial processes. In this heat exchanger, the particles, after being mixed directly with gas, transfer their heat to the gas in the form of quasi-counter-flow and are effectively re-separated by centrifugal force due to swirling motion of the gas. The following results were obtained from the experiments by using the mock-up apparatus.

- (1) The dispersion of particles is saturated if the thermal loading ratio becomes unity and more.
- (2) The exergy efficiency has its maximum value when the thermal loading ratio is unity and less.
- (3) The smaller particle diameter is obtained with the higher the exergy efficiency.
- (4) Though the gas flow rate does not have much effect on the exergy efficiency, its value is restricted by the re-separation efficiency.
- (5) Provided that we regard the cooling of powder as important, this heat exchanger should be used in the region of mixing loading ratio $\Gamma_m < 1$. Otherwise it is desirable that the heat exchanger is used at $\Gamma_m = 1$, where the temperature efficiency of gas and that of particle are balanced.
- (6) Further experimental data is required especially concerning the effect of particle property, such as heat conductivity, on the heat exchange performance. The present heat exchanger does not need any driving mechanical and huge facility. Therefore it is anticipated that the promotion of energy-saving in the existing industrial processes by means of this heat exchanger

研究目的

廃棄物や中間製品として高温の粉粒体が現れる工業プロセスは無数にある。これら高温粉粒体は次段の処理工程温度まで単に冷却されるだけでその熱は空しく捨てられているのが現状である。この熱を高効率で回収して各種用途に有効利用するには粉粒体-ガス間の熱交換方式の

開発が鍵である。本研究はそのための方策として直接混合軸流サイクロン型熱交換器を提唱し、モデル器を試作してその性能を実証し、様々な粉粒体プロセスに適用できる廃熱回収技術としてこれを確立することを目的とする。

廃熱回収法は分離型と混合型に分けられる。分離型とはほぼ静止した粉粒体中に受熱ガスの伝熱管を埋設するもので、伝熱機構は受熱側で

単相ガス強制対流、与熱側で静止粉粒体の実効熱伝導でありいずれの伝熱抵抗も大きく、効果的な熱回収はできない。また、分離型は高温粉粒体中に搬送用機械的駆動部を要しこれが冷却管壁上に生ずる熱泳動粒子付着と運動して故障を頻発させる。従つて、伝熱の面からは粉粒体の大きな比表面積を生かすことができ、故障確率も少ない粉粒体-ガス直接混合方式が優れている。その典型は流動層であるが、過大な混合効果のために固気両相の温度が瞬時に最終平衡温度に達し分離後は同温度の粉粒体とガスが残るからこれは並行流型熱交換器と等価である。効率的な熱回収のためには、直接混合方式でしかも受熱ガス出口温度を与熱側粉粒体入り口温度にできるだけ近づける向流型熱交換方式が望ましい。なお、流動層中に受熱ガス伝熱管を設置する方式は分離型における粉粒体側伝熱抵抗のみを低減させることに相当する。

原理的には、流速を粒子の重力沈降速度以下に低下させた上昇ガス流中で高温粒子を自由落下させれば直接混合・同流型が実現されるが、それには巨大な容器を必要とするし、流速を少しでも上げれば粉粒体は飛び去ってしまう。また、固定層や移動層による直接混合向流型は圧力損失が極めて大きい。問題は、①直接混合による良好な固気両相間伝熱の確保、②向流型と固気再分離を可能にする重力に数倍する体積力場の実現、であり、旋回遠心力場がこれに適している。しかも粉粒体は回転しつつ中心から外側に、ガスは回転しつつ外から中へ向かう流れを作ることができればよい。かくして、通常のサイクロン分離器の接線方向ガス吹き込み速度に軸流成分を持たせ、高温粉粒体を中心管から供給する軸流サイクロン型熱交換器の構想に至った。本方式は純粋向流型でなく中心部で直交流型、周辺回収部では並行流型となるが、簡単な構造で熱交換と固気再分離を実現でき、単純

混合・両相再分離方式に較べて向流型により近い熱交換形態の実現が期待できる。

概要

本研究で開発する直接混合軸流サイクロン型固気熱交換器の鳥瞰図をFig.1(a)に示す。分離、伝熱の原理は以下の通りである。高温粉体は装置中心の粒子供給管から、また受熱ガスは旋回流生成羽根により軸対称な旋回流となり容器内に吹き込まれる。供給された粒子はFig.1(b)に示すように拡散盤により分散した後、中心部のガス上昇流領域でガスと良好な伝熱を行いつつ、回転遠心力により壁に向かい、やがて外周部のガス下降流領域に達して、以後通常のサイクロンと同様に下部容器に回収される。本研究ではこの熱交換器の性能評価を、粒子の大きさ、ガス流量、熱ローディング比をパラメータとして行い、最低条件を導出した。

実験条件には、粒子直径 $dp=56, 110, 208 (\mu m)$ 、ガス流量 $Gg=4.1, 3.1, 2.1, 1.0(\times 10^{-2}kg/s)$ 、ガスの熱容量流量に対する粒子の熱容量流量比で定義される熱ローディング比 $\Gamma_{th}=0.3\sim 3$ を採用した。粒子供給位置など装置の幾何形状に関しては、これまでの実験結果および数値計算結果を踏まえ最適の状態に固定した。

Fig.2に本装置の伝熱ユニット数 NTU と Γ_{th} の関係を示す。無次元数 NTU_{exp} は、以下の式で求めた。

$$NTU_{exp} = \frac{KA}{G_g c_g} = \frac{Q/\Delta T_m}{G_g c_g}$$

ただし、 K ：熱通過係数(W/m^2K)、 A ：伝熱面積(m^2)、 $G_g c_g$ ：ガスの熱容量流量(J/sK)、 ΔT_m ：対数平均温度差(K)、 Q ：交換熱量(J/s)である。理想的には、 NTU_{exp} は Γ_{th} の増加、すなわち粒子数の増加に従つて直線的に増加する

が、図では $\Gamma_{th}=1$ 近傍から傾きが緩やかとなり、 $NTU_{exp}=1$ でほぼ一定となっている。これは、粒子の分散が急激に悪化し、粒子が集団として振る舞うようになり、粒子個々が有する伝熱性能が十分に発揮できなくなったことを示している。

Figs.3, 4, Sに、それぞれの実験条件における Γ_{th} とエクセルギー効率 η_e 、粒子とガスの温度効率 ϕ_{Tp} 、 ϕ_{Tg} の関係を示す。両相出入口のエクセルギー ε (J/s) 及び各効率は次式で求めた。

$$\varepsilon = Gc(T - T_0) - T_0 \ln\left(\frac{T}{T_0}\right), \quad \eta_e = \frac{\varepsilon_{g,out} - \varepsilon_{g,in}}{\varepsilon_{p,in} + \varepsilon_{g,in}},$$

$$\Phi_{Tp} = \frac{T_{p,in} - T_{p,out}}{T_{p,in} - T_{g,out}}, \quad \Phi_{Tg} = \frac{T_{g,out} - T_{g,in}}{T_{p,in} - T_{g,in}}$$

ここで、 T : 温度(K)、 T_0 : 基準温度(K)、添字は p : 粒子、 g : ガス、 in : 入口での値、 out : 出口での値、を表す。いずれの場合も $\Gamma_{th} > 1$ では η_e の急激な低下が見られるが、これは Fig.2 で NTU_{exp} が $\Gamma_{th}=1$ より上で飽和したことに対応しており、粒子群として熱交換し、個々の粒子が持つ伝熱面積を十分活用できていないことを示している。一方、 $\Gamma_{th} < 1$ での η_e の変化を見ると、いずれの場合も $\Gamma_{th}=1$ で最大値を持つものの、それより Γ_{th} が小さくなるに従い、その値を維持する場合と、 η_e が減少する場合がある。しかし Fig.4, 5 より、1 ではないずれの場合も、 ϕ_{Tp} が非常に高い効率を示すのは逆に ϕ_{Tg} は非常に小さい値を示しており、粒子が良く冷やされ、ガスは十分暖められていない状況が確認できる。つまり、 η_e が高い値を維持している場合についても、粒子入口付近で不可逆損失の大きい熱交換をしていることが予想され、いずれの場合も Γ_{th} が 1 付近での熱交換が最も効率的であると考えられる。

$\Gamma_{th}=1$ 付近での粒径 dp と η_e の関係に注目す

ると、いずれの Γ_{th} においても、粒径が小さくなると η_e が向上していることが確認できる。これは同じガス旋回強度なら粒径が小さい方が旋回ガス流に乗り易くなるためだと考えられる。一方、ガス流量 Gg と η_e の関係に注目すると、いずれの粒子についても $\Gamma_{th}=1$ 付近では、ガス流量の変化による η_e の変化はほとんど見られない。同じ Γ_{th} ならばガス流量と共に粒子流量も増加するため、粒子群としての慣性もこれに比例し、また、前述の通り $\Gamma_{th}=1$ 付近で粒子の分散は飽和していることから、最も効果的な熱交換を行う領域を粒子群はその強い慣性で分散せずに通過していると予想される。そのため、粒子濃度により決定される粒子の熱伝達係数が飽和しており、これが各々の粒子において η_e がガス流量に依存しない理由であると考えられる。なお分散状態にあまり変化がないことは実験中の観察でも確認されている。

以上の熱交換性能の評価からは、 $\Gamma_{th}=1$ で、粒径が小さいほど熱交換の効率が良く、ガス流量にはほとんど依存しないことが分かったが、本装置のもう一つの機能である固気分離を考慮すると、闇雲にガス流量を決めてよいわけではない。実際、 $dp=56 \mu m$ の場合、 $Gg=3.1 \times 10^{-2} kg/s$ のときの粒子回収効率は 0.98 と高い値を示したが、 $Gg=4.1 \times 10^{-2} kg/s$ にすることで 0.95 まで低下していることを確認した。(Fig.6)

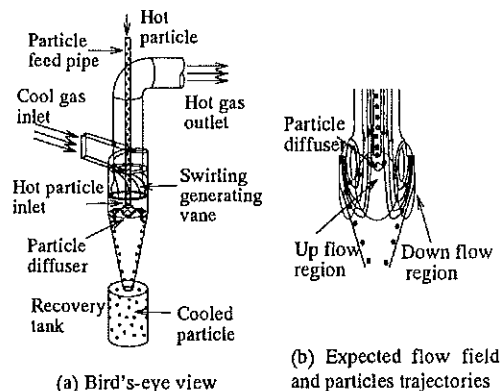


Fig.1 Concept direct mixing type axial flow cyclone gas-solid heat exchanger

以上の熱交換性能及び固気分離性能を考慮すると、本実験で用いた装置の形状に関して最適条件は、 $dp=56\mu\text{m}$ 、 $Gg=3.1 \times 10^{-2}(\text{kg/s})$ 、 $\Gamma_{th}=1.0$ であると結論できる。

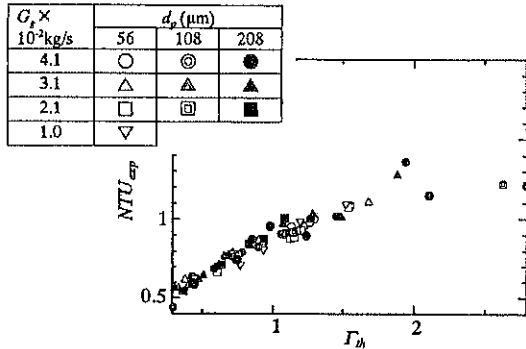


Fig.2 Number of heat transfer units vs. thermal loading ratio

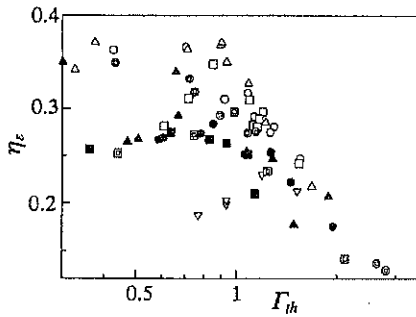


Fig.3 Exergy efficiency

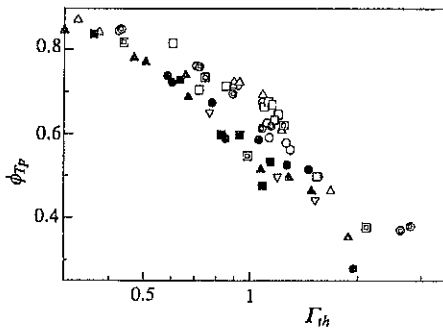


Fig.4 Particle temperature efficiency

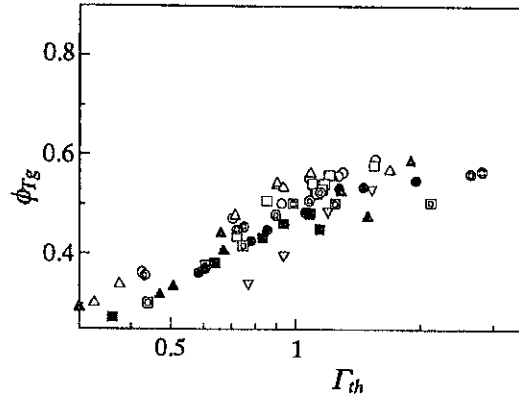


Fig.5 Gas temperature efficiency

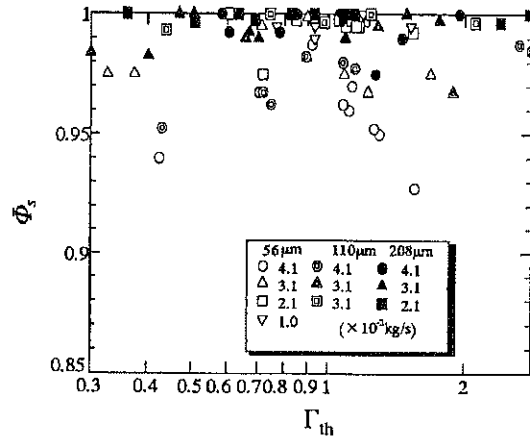


Fig.6 Re-separation efficiency

今後の研究の見通し

高温粉体からの廃熱回収はこれまであらゆる工業プロセスの局面で行われてきた省エネ努力の盲点となっていた。前述の小規模モデル器による固気再分離及び熱交換試験は成功裡に終わり、広い粒径範囲に対してほぼ100%の固気再分離性能と粉粒体の出口温度を上回るガス出口温度が得られることを確認した。実用化を妨げる本質的な障害はないのでスケール則が確立されて設計指針が得られれば実現は近い。高温粉粒体が中間製品または廃棄物として得られその熱が利用されることなく捨てられているプロセ

スは他にも化学工業を中心とする様々な局面に現れている。廃熱を回収する既存の方法は、基本的に間接型、ないしは単純混合後固気再分離型であって製品ガス温度を高く取れないことが廃熱回収の設備投資意欲を妨げている。本装置は大規模な設備を必要とせず、粉体の供給回収に要する部分を除けば機械的駆動部も要らない簡単な構造であり、製造プロセスにおける省エネルギーを進め、資源としての都市ゴミの有効利用を促進する、など様々な展開が期待できる。

また、この熱交換方式は固気直接接触・再分離を一つの装置内で行うものであるから、今後、熱交換以外にも粉粒体の乾燥、造粒、触媒反応装置などの様々な単位操作にこれを拡張して利用することが可能である。

発表論文

5th ASME/JSME Joint Thermal Engineering (March 15-19, 1999, San Diego, California)において講演発表
タイトル: Study on direct mixing type axial flow cyclone heat exchanger between gas and particles
著者名: Akihiko SHIMIZU, Takehiko YOKOMINE

新素材粉末の高温衝撃成形技術に関する研究

High-temperature shock consolidation of advanced material powders

97116

代表研究者 熊本大学 助教授 外 本 和 幸 Kazuyuki Hokamoto
Associate Professor, Kumamoto University
共同研究者 熊本工業大学 教授 藤 田 昌 大 Masahiro Fujita
Professor, Kumamoto Institute of Technology
熊本大学 教授 伊 東 繁 Shigeru Itoh
Professor, Kumamoto University

High-temperature shock consolidation technique using converging underwater shock wave assembly has been developed and the experimental conditions are discussed for obtaining well-consolidated bulk materials including polycrystalline diamond. By using the newly designed assembly, a series of experiments are conducted for various difficult-to-consolidate powders by varying the temperature up to 1100°C and the shock pressure up to about 50 GPa to improve the performance of shock consolidated materials. Amount of cracks normally generated by room-temperature experiments has been decreased by using the proposed high-temperature technique due to decreased shock pressure, increased ductility and enhanced surface melting of the powders. The pressure for the consolidation is found to be strongly related to the hardness of the powders used. The application of high temperature could decrease the hardness of the powders, and subsequently decrease the pressure required for the consolidation. Optimization of the conditions necessary for the consolidation and the bonding between the particles are discussed. A small consolidated diamond has been successfully recovered having high hardness about 9S GPa which corresponds to that of the diamond single crystal.

研究目的

ダイヤモンドをはじめとする超硬物質粉末の固化成形法として衝撃圧縮法が期待されて久しいが、材料内に強い衝撃波が伝播するために残留するクラックを完全に除くことが難しく、今までのところその技術の実用化には至っていない。

本研究では、そのような硬脆な物質を加熱して、ある程度塑性変形を有するような状態下で衝撃成形するための技術の確立を目指した。粉末の予備加熱は、粒子表面の変形・熔融を通じた粒子間接合を誘起し、また衝撃波という極短時間の圧力、温度履歴を通して材料内部の微細

構造の変化を起こすことなく、強固に接合された粉末成形体を得られると期待されている。

しかしながら実際に良好な成形体を得るためには、衝撃的な圧力の作用時間と、熔融部の周囲への熱伝達によって熱平衡に至る時間のタイミングを調整する必要がある。すなわち、粒子表面の熔融・冷却が完了するまでの間、圧力作用が持続していることが必要になる。一方で粉末の初期加熱は熱平衡時間をより長くしてしまうマイナスの効果を有しているため、衝撃圧の持続時間を十分に長く取るような装置の工夫が必要になる。実際、研究者らの開発した水中収束衝撃波を作用させる方法は、通常用いられる高速飛翔体の衝突法と比べてかなり長い圧力作

用時間があり、このことが良好な成形体を回収するために大きく寄与することになる。実際、研究者らの開発した水中収束衝撃波を作用させる方法は、通常用いられる高速飛翔体の衝突法と比べてかなり長い圧力作用時間があり、このことが良好な成形体を回収するために大きく寄与することになる。

これまでの研究では、到達温度、圧力に限界があったために良好なダイヤモンド成形体を得ることはできなかったが、本研究を通じて装置の高性能化を図ることで良好な特性を有するダイヤモンド成形体を得ることを目指した。

概要

新しい実験装置の概要

本研究では高温下で粉末を衝撃圧縮成形できる装置の高性能化を図り、各種硬質粉末の成形法としての適用の可能性を検討した。ここでは特に、従来の装置と比較して粉末への作用圧力とその作用時間および加熱温度をさらに高めることを目的として新しく大型装置を試作し、粉末の成形実験を行った。この装置を用いることでより広範な各種超硬物質の高温衝撃成形実験が可能となり、ダイヤモンド粉末成形体についても小片としてではあるものの回収実験に成功し、その成形体はダイヤモンドに匹敵する高い硬度値を示した。

高温衝撃成形実験装置の基本構成は、これまでの報告¹⁾と概ね同様である。今回行った装置の改良は、(1)発熱体及び断熱材の高性能化による最高加熱温度の上昇、(2)地中に埋められる台座(Anvil)と粉末部を保持する支柱部を切り離れた構造にする、及び(3)爆薬量など諸元を増加させるための装置寸法の増加、などを行った。上記(1)の改良によって、最高加熱温度は1100℃以上にまで到達できるようになった。また(2)の

効果によって、支柱内を通過する衝撃波等の直接の作用によって生じる台座の変形を防ぐことが可能になった。加えて(3)の改良によって、従来より強力な爆薬を大量に使用することができるようになった。

使用した爆薬は旭化成工業社製のSEP(PETN)を主体とした高性能爆薬、爆速約7km/s、密度1310kg/mm³)およびPBX(爆速約8.5km/s、密度1700kg/mm³)を用いた。粉末はダイヤモンド及びc-BN粉末を用いて、4~8μmと0~2μmの2種類のサイズの粉末を混合したものを使用した。ダイヤモンド粉末等に関しては、初期の加熱によるグラファイト化や酸化などの問題が予想されたが、今回行った実験はAr雰囲気中で行っており、予備実験によって上記の問題が認められないことを確認している。

実験結果及び考察

従来型の装置を用いて1000℃において実験を行った場合、成形体は完全に回収された。成形体断面中にクラックは認められず、一見良好な状態で回収されたものの、硬度は極めて低いものであった。これに対して新型装置を用いた回収実験は、ダイヤモンド及びc-BNについてそれぞれ2回ずつ実験を行ったが、ダイヤモンド成形実験のうちの1つ(実験番号#7)のみが3×5×6mm³程度のサイズの小片として回収された。新型装置による回収実験は今のところ従来型の装置よりやや困難で、4回行った実験のうち1回の回収に成功したのみである。従来より高温、高エネルギーの条件下での回収実験であることもあって、従来の装置で得られたような良好な成形体²⁾を完全な形で回収するには、さらに粉末周辺の装置部に何らかの改良が必要である。

唯一回収された成形体はわずかに粒子の脱落が認められるものの、良好に緻密化されており

平滑に研磨された。

アルキメデス法によって測定した材料の密度は0.94であったり平均硬度値は 95.1 ± 3.0 GPaで、単結晶ダイヤモンドに匹敵する高い値を示した。

Meyers³⁾やNesterenko⁴⁾は成形に必要な衝撃圧力はその材料の硬度値と関係があることを述べており、高硬度材であるほど高い圧力を負荷する必要があることを指摘している。粉末の初期加熱によって材料の軟化が誘起されることは十分に推察できる。実際、ダイヤモンドについては900℃以上において結晶の塑性変形⁵⁾が生じることが確認されており、今回行った1100℃の加熱によってダイヤモンドの塑性変形による成形性改善の効果が得られたものと考えている。

本研究において、従来より高温・高圧力の状態で成形された成形体について、最も硬い物質であるダイヤモンドについても、衝撃成形法によって固化成形し得ることを示すことができたことは特筆すべき結果であるといえる。今後、クラックを完全に除くことを目指して、良好な成形体回収のための条件を見出したいと考えている所である。

参考文献

- 1) 外本ほか：塑性と加工、38-435(1997), 375.
- 2) 田中ほか：塑性と加工、39-448(1998), 499.
- 3) Meyers, MA.; Dynamic Behavior of Materials, (1994), A Wiley-Interscience Publication, New York, USA.
- 4) Nesterenko, V. F.: Metall. & Mater. Appl. of Shock-Wave and High-Strain-Rate Phenomena(Eds., Murr, L. E. et al.), 117, Elsevier, New York, USA.
- 5) 日本材料学会編：極限状態と材料、裳華房、p.178.

は、現在工学的に非常に重要な課題となっている。本研究では、1000℃以上の高温において、ダイヤモンドに塑性変形が生じて軟化するような条件下で成形することを試み、小片ながら高硬度の成形体を得ることに成功した。今後はさらにサンプルをクラック無しに完全な形で回収するための方法を確立することを目的とした実験を実施することを計画している。クラックの主因は材料内を伝播する衝撃波であり、これをコントロールすることができればクラックの除去も全く不可能ではないと考えている。

また、これまでの高温衝撃成形の研究において、ダイヤモンドといBNの混合粉末成形体の中に両者の固溶相らしき個所が認められている。これはダイヤモンド関連物質として最近注目されている“ヘテロダイヤモンド”が生成した可能性があり、より詳細な評価を試みるとともに、その生成メカニズムや各種の特性についてより詳しい調査ができればと考えている所である。

発表論文

- "High-temperature shock consolidation of diamond powders using converging underwater shock wave"
Scripta Mater., Vo.39, No.10, 1383-1388, 1998.
K.Hokamoto, M.Fujita, S.Tanaka, T.Kodama, Y.Ujimoto
"Optimization of the experimental conditions for high-temperature shock consolidation", Impact Response of Materials and Structures (eds., V.P.W. Shim, S. Tanimura, C.T.Lim), Oxford University Press, Singapore, PP.247-253, 1999.
(Proc.3rd Int. Symp.on Impact Engineering)
K.Hokamoto, S.Tanaka, M.Fujita
"Optimization of the experimental conditions for high-temperature shock consolidation",
Int.J.Impact Eng.(in Press)
K.Hokamoto, S.Tanaka, M.Fuji

今後の研究の見通し

ダイヤモンド粉末成形体を得る技術の確立

展開単粒子膜における二次元機能構造の制御

A Study on Control of Two-Dimensional Structures in Spread Monoparticulate Layers of Surface-Modified Silica Particles

97117

代表研究者 宇都宮大学工学部応用化学科 助手 飯村 兼一 Ken-ichi Imura
Research Associate

Two-dimensional structures in spread monoparticulate layers of surface-modified spherical silica have been studied to obtain basic knowledge on construction of functionalized surface using fine particles. The silica particles with mono-dispersed distributions in size (0.11, 0.5, and 1.62 μ m in diameter) and nonporous surfaces were used. Silanization with some kinds of organosilanes has rendered the particles to change the surface properties. Colloidal solutions of surface-modified silica particles in a volatile organic solvent were spread onto the water surface using a gas-tight type microsyringe. Surface pressure (π) vs occupied area of a particle (A) isotherms were measured for monoparticulate layers which were prepared from each of sample particles having different sizes and surface properties. The monoparticulate layers on the water surface were transferred onto solid substrates by the scooping-up method, and then were observed by scanning electron microscope. The relationship between the surface properties of the particles and the two-dimensional structures of the layers were discussed. The most wellordered and closely packed structure was obtained for the layers prepared at 30°C from 1.62 μ m-diameter particles modified with trichlorophenylsilane, in which the particles were arranged into two-dimensional polycrystalline structures consisting of hexagonally packed single crystalline regions. Introduction of repulsive force between particles has also been attempted by chemical modification of polyethyleneimine(PEI) to the silica surfaces. π -A isotherms for the monoparticulate layers of PEI-modified particles indicated that the particles repulse each other on the water surface. However, SEM observation for the layers on solid substrates revealed the aggregated structures of the particles, which may be due to the rearrangement of the particles on the solid substrates.

研究目的

気/液界面での単分散微粒子の二次元配列は、工業的には干渉による発色や生物類似の構造化膜、機能性表面、複合材料として、学術的には粒子間相互作用の解明や結晶の二次元成長および相転移のモデル、フラクタル次元解析モデルなどの多くの興味ある事象や応用への可能性を含んでいる。その作製法に関しても幾つかの手法が試みられ、その中の幾つかにおいては、粒子が整然と並んだ二次元の結晶化膜を作製す

ることに成功している。本研究では、粒子配列に、両親媒性分子の超薄組織膜を作製する優れた手法として知られている展開法の技術を適用することによって、微粒子による単粒子組織膜を構築し、その制御法を確立することを目的としている。微粒子試料としては、有機シランカップリング剤によって表面処理されたミクロン～サブミクロンサイズで単分散の無孔性球形シリカ粒子を用いた。表面修飾剤の種類や水面温度、移行面積、表面圧力等の製膜パラメータを変えることによって、膜構造の制御を試みた。

本法の最大の特徴は、粒子の表面エネルギーや膜作製条件を制御することで、粒子の配列状態を制御し得るということ、および水面上におかれた粒子を面内方向に圧縮することで強制的に寄せ集められるということである。

概要

シリカ粒子としては、平均粒径が1.62、0.5、0.11 μm で単分散の球形無孔性シリカを用いた。表面処理は、窒素雰囲気下でシラン/脱水アセトン溶液を用いて行われ、処理粒子は、メンブランフィルターを用いて洗浄、ろ過後、膜作製粒子として用いられた。粒子の展開溶媒としてはヘキサンとエタノールの8:2混合溶媒を用いた。溶液は、粒子を十分に分散させるため15分間超音波分散された後、あらかじめ温度制御された水面上に、気密型マイクロシリンジを用いて静かに展開された。膜は展開されてから30分間放置された後に圧縮された。粒子膜を固体基板上に移行させる方法としては、scooping-up法を採用した。これは、Ptワイヤーで支持された固体基板をあらかじめ水面下にわずかに傾けて置き、基板を1mm/minの低速で引き上げて膜を移行させる手法である。

空気/水界面におかれた粒子間には、粒子表面の性質に依存する超長距離力である横毛管力と、展開時または水面上におかれた後の粒子の熱運動が支配的に作用し、両者のバランスにより膜構造が決定されると考えられる。Fig. 1には、トリクロロフェニルシランで処理された粒径1.62 μm の粒子を用いた膜の π -A等温線の水面温度依存性を示す。Fig. 2には、各水面温度での4、27mN/m、および崩壊後に移行された膜のSEM写真を示す。なお、処理粒子はヘキサン/水系への分散嗜好性試験ではヘキサン相へ分散し、同様の方法で処理されたガラス表

面の水に対する接触角は $63 \pm 2^\circ$ であった。

水面上に展開された粒子は、自発的に集合した一次の凝集体を形成し、それらが集合して更なる不定形の凝集構造を形成する。単粒子膜における表面圧力は、それらの凝集体が、圧縮によってぶつかり合ったところで上昇し始めると思われ、その結果、すき間の多い構造でも圧力が上昇してしまうと解釈される。Fig. 2において低圧領域では水面温度による大きな違いは認められない。ところが、27mN/mまで圧縮すると顕著な違いがみられた。即ち、10 $^\circ\text{C}$ では高圧にも関わらずかなりのすき間がみられるのに対して、20 $^\circ\text{C}$ ではかなりすき間は減少し、30 $^\circ\text{C}$ ではかなり配列状態の良い緻密な膜構造をとることがわかった。30 $^\circ\text{C}$ で作製された膜は、二次元の単結晶領域が集まった多結晶の膜である。ただし、単結晶領域間には結晶化されていない、アモルファスな領域がある。崩壊膜のSEM写真においても、温度による膜構造の違いは顕著で、10 $^\circ\text{C}$ 、20 $^\circ\text{C}$ では、27mN/mでのイメージに比べて単結晶領域が発達しているものの、その過程で結晶化に参加できなかった粒子が結晶領域間にはじきだされている。これに対して30 $^\circ\text{C}$ では、単結晶領域とアモルファス領域の区別なく膜の崩壊が直線状に起っている。以上の様な水面温度による膜構造の違いは、温度による粒子の流動性の違いに起因していると思われ、高温になるほど粒子の熱運動が活発になり、粒子間の凝集力に逆らって、圧縮による粒子の再配列化が起こりやすくなるためであると解釈される。これが、 π -A等温線における最密充填面積が、水面温度が高くなるにつれ低面積側にシフトした理由でもある。

同様の方法により、数種の有機シラン分子で表面修飾された粒子を用い、幾つかの条件で膜を作製し、形成された膜構造と実験パラメータの関係を検討した。その結果、以下にまとめる

知見を得た。

(1) 粒子の表面性質：概して表面が弱い疎水性での粒子を用いた場合に、配列した膜構造が得られることがわかった。強い疎水性表面を有する粒子の場合、粒子間の凝集力が大きいいため、圧縮によって加えられた歪みを凝集体内部の粒子の移動（凝集体の変形）によって緩和できず多くの空隙を残したまま膜は崩壊する、いわゆる固い膜が形成される。逆に親水性が強すぎると、多層膜形成や膜粒子の流動が起こり、粒子が規則配列した膜構造は得られなかった。また、表面に高分子電解質を固定化した粒子から単粒子膜の作製を試みたところ、 π -A等温線から予想される膜構造と固体基板上で観察されたそれとは異なっていた。これは、固体基板上での粒子の再配列に原因があると思われる、今後は移行膜の固体基板上への固定化と水面上の膜を直接観察するための努力が必要である。

(2) 粒子の熱運動：粒子の水面上での熱運動は活発すぎると多層膜の形成や膜構造を乱す原因となる。この効果は、粒径の小さい粒子を用いた場合に特に顕著である。しかし、適当な条件では、粒子の易動性を向上させ、配列化を助ける。

(3) 膜構造の緩和：低速圧縮や一定表面圧力制御によって粒子間の圧縮による歪みを十分に緩和させ、粒子をより高度に配列させることを試みたが、いずれも膜構造に顕著な変化は見られなかった。これは、一旦形成された凝集構造が極めて安定であることを示唆しており、展開直後の自発的凝集過程あるいは圧縮過程で粒子を配列させることが組織構造構築のためには重要であることがわかった。

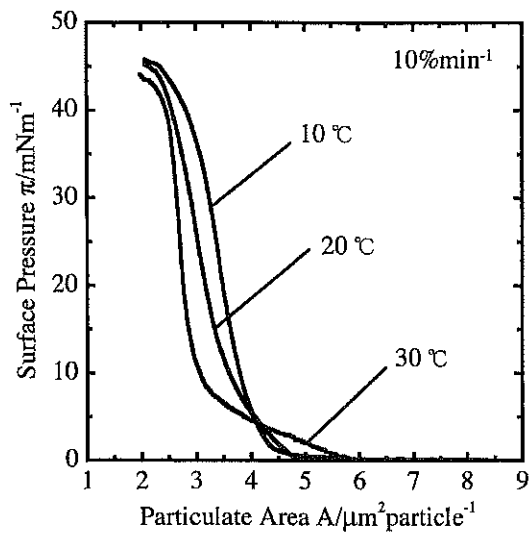


Fig.1 トリクロロフェニルシラン処理シリカ粒子を用いた展開単粒子膜の π -A等温線の水面温度依存性

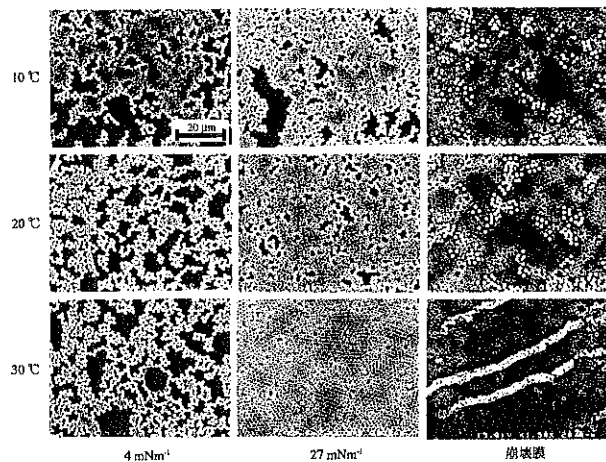


Fig.2 トリクロロフェニルシラン処理シリカ粒子による単粒子膜構造の水面温度依存性

今後の研究の見通し

本研究では、種々の表面処理シリカ微粒子に展開法を適用することで、粒子が二次元で配列した規則構造膜の作製およびその構造制御の可能性を検討した。表面性状や粒径、水面温度等の条件が適切にバランスした条件では、かなり緻密に充填され、組織化された膜構造が得られ、膜の構造制御に関する指針を得た。また、本研究の遂行により、展開法を用いた製膜プロセスの基本指針が理解された。今後は、本研究で実

現されなかった幾つかの膜構造、例えば、膜全体にわたって粒子が最密充填された全面単結晶膜や、ある粒子間隔を保ったまま配列・充填されている膜構造の構築が目標となる。更に、本法は、シランやチオール分子等による表面修飾が可能な粉体なら、セラミックス粉体から金属微粒子まで幅広い種類の粒子への応用が可能であるので、それらを組みあわせて、膜の具体的

な応用を目指した混合・複合化膜の作製にも取り組みたい。

発表論文

口頭発表

佐磯康之、飯村兼一、井上大輔、鈴木昇、加藤貞二
表面修飾シリカ微粒子による展開単粒子膜の作製に関する研究

日本化学会第76回春季年会講演予稿集I,p275(1999)

微細探針吸着法による微粒子の付着・凝集挙動解析

Adhesion and cohesion properties of micro particles analyzed
by micro probing method

97120

代表研究者 長岡科学技術大学 助教授 河合 晃 Akira Kawai
Associate Professor

Dependence of interaction force between condensed polystyrene-latex (PSL) particles and atomic force microscope tip on diameter of PSL particle is studied from the force curve measured in dry atmosphere. In the diameter range of PSL particle from 42 nm to 1 μ m, it is found that this dependence is different from that of geometric mean radius which is derived from DMT theory. These results can be analyzed in terms of PSL particle deformation effect and contribution of surrounding PSL particles.

研究目的

近年のLSI(半導体集積回路素子)に代表される電子デバイスにおいて、微細化技術の発展は年々加速されている。これは、電子デバイスの研究開発および生産性の向上として電子産業に大きいインパクトを与える。今日、代表的なメモリ素子である256M(D)RAMやIG(D)RAMにおいては、配線の最小線幅はそれぞれ0.25 μ m、および0.15 μ mになると考えられる。そこで、この最小線幅の10分の1程度のサイズである微粒子付着を防止する必要がある。また、微粒子はそのサイズが数10nm以下になると、バルクとは異なる性質を有することが知られている。(広義のサイズ効果) によって、この効果が微粒子の付着・凝集機構にいかに関与するかは、まだ未知の研究分野である。よって、将来の微粒子除去技術に与えるインパクトは大きいと考えられる。本研究の成果は、これら微粒子問題に対し、基本的な解を与えることを目的としている。

本研究では、数10nm程度の曲率半径を有する微細探針と微粒子間に働くファンデルワールス力を検出する手法に注目し、微粒子単体およ

び凝集体の挙動の解析を試みる。微粒子群における探針位置の制御により、相互作用のばらつき計測も可能である。また、ナノメーターサイズ特有の付着・凝集機構を新規に解明することも目的としている。

現在、実用化されているLSIプロセスにおいては、100nm以下の微粒子の除去、および検出に対して十分でないのが現状である。そして、これらの付着・凝集性等のメカニズムの解明および計測技術の早期確立が望まれている。一方、微細探針を用いた吸着力解析の研究例は従来から存在するが、実際のプロセス条件とはかけ離れている場合が殆どである。本研究では、微細探針吸着法によって100nmクラスの微粒子の付着・凝集挙動に注目し、かつ実際のプロセス条件において解析することを目的とする。

概要

Vander Waals(vdW)力は表面間に作用する相互作用力の一つで、表面物理、コロイド化学、生化学などの分野を中心に活発に研究が行われてきた。その後、実験的研究が表面力測定装置などによって行われてきた。近年、原子間力顕

微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM) を用いた vdW 力に関する研究は、理論的、あるいは実験的に盛んに行われている。

たとえば、直径 $10 \mu\text{m}$ 程度の球状粒子をカンチレバーに取り付け、溶液中での粒子の付着挙動を DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論を用いて解析した報告も多々なされている。微粒子の付着および凝集挙動は JKR (Johnson-Kendal-Roberts) 理論や DMT (Derjaguin-Muller-Toporov) 理論に基づき、表面自由エネルギーや弾性率などの物性値を用いて解析される。しかしながら、膜厚数百ナノメートルの薄膜材料の弾性率は、形状効果によってバルクに対して変化すると考えられる。そのため、粒径数百ナノメートルの微粒子同士の付着挙動は、粒径数ミクロンの微粒子やバルクの付着挙動と異なることが考えられる。一方、微粒子間の相互作用力に関する研究も、近年活発になってきている。例えば、微粒子を主原料とするトナーインクや顔料などの技術分野においては、凝集性や付着挙動が重要になる。また ULSI (Ultra-Large-Scale-Integration) プロセスにおいては、1Gbit DRAM の設計寸法は $0.1 \mu\text{m}$ に追ってきている。ショート、断線等の歩留まり低下の原因となる付着微粒子のサイズの目安は、デザインルールの $1/3$ 程度と考えられる。この為、洗浄プロセスや微細加工プロセスなどにおいては、数百ナノメートル以下の粒径の微粒子の付着力低減技術の確立が重要になると考えられる。本研究では AFM 探針先端を球近似し、フォースカーブを用いて、AFM 探針と粒径 $42\text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ のポリスチレンラテックス粒子 (Polystyrene latex; PSL) の間に作用するジャンプアウト時の付着力とジャンプイン時の近距離引力の粒径依存性を解析した結果について示す。DMT 理論を基本に、PSL 粒子の変形の効果及び隣接している PSL 粒子の相互作用の影響の点を考慮して

粒子間の相互作用の理論式を補正し、その妥当性を検討する。実験では、PSL 粒子として、平均粒径 $42, 73, 100, 136, 206, 298, 100\text{nm}$ のものを用いた。HF 洗浄処理により自然酸化膜を除去した Si(100) wafer に、これら PSL 粒子の分散された電解液を滴下し、自然乾燥させたものをサンプルとした。探針の付着力と近距離引力には、探針がジャンプアウトした時とジャンプインした時の力を用いた。各 PSL 粒子は基板上で最密充填構造をとって凝集している。これらの粒子 1 個の中心位置において、AFM 探針に働くジャンプアウト時の付着力とジャンプイン時の近距離引力は、粒径の減少に伴い減少した。しかしながら、ジャンプアウト時の付着力は、どの PSL 粒径についても DMT 理論から計算される幾何平均半径値と比べて大きくなった。一方、ジャンプイン時の近距離引力は、粒径 100nm 以下の PSL 粒子に対しては DMT 理論よりも大きくなった。

このように、本研究では、AFM 探針と PSL 凝集粒子間に作用する付着力と近距離引力をフォースカーブを用いて測定し、PSL 粒子の粒径依存性に与える PSL 粒子の変形の寄与と隣接粒子の影響について解析した。ここで、微粒子系での力の粒径依存性の観点から DMT 理論による vdW 力の幾何平均半径の補正式を提案した。ジャンプアウト時の付着力は、AFM 探針との接触により変形した PSL 粒子の半径を 1.7 倍と補正することで、DMT 理論式により理解できた。一方、ジャンプイン時の近距離引力は、隣接している周囲の PSL 粒子と AFM 探針との相互作用の影響を考慮した補正式により理解できた。

(本文としては、学会報告および著作の印刷物を添付した。)

今後の研究の見通し

原子間力顕微鏡を用いた本研究により、100 nm以下の粒径を有する有機微粒子の付着力、凝集力の実測、およびモデル解析が可能であることが明確になった。特に、微粒子の変形および周囲に存在する微粒子の影響といったマクロなサイズでは起こりえない現象をも解明するに至った。この技術は今後のナノデバイスの構築およびマイクロマシンなどのミクロな領域での現象解析に役立つものと考えられる。

しかしながら、付随して生じる表面帯電の影響や表面吸着水の効果、あるいは溶液中での挙動等も、本技術によって今後解明されなければならない。

また、将来、原子間力顕微鏡の微細探針を用いた微細加工等にも、本技術は応用できるものと考えられる。

発表論文

- 1) 堀口博司、河合 晃、「AMF探針とポリスチレンラテックス(直径42nm~1 μ m)凝集粒子間の付着力解析~DMT理論に基づく微粒子系の相互作用力の補正式~」表面科学、第19巻、第8号、P491~P497(1998)
- 2) 河合 晃、「ATMによる微粒子の付着凝集挙動解析について」超音波TECHNO,vol.11,No.6,P12~P17(1999)

パウダー集合体の特性値推定システムの開発

Development of estimation system for calculating properties on powder composite

97121

代表研究者 長岡科学技術大学工作センター 助教授 田 辺 郁 男 Ikuo Tanabe

Associate Professor

共同研究者 富山商船高等専門学校電子制御工学科 助教授 水 谷 淳之介 Jyunnosuke Mizutani

Associate Professor

福井大学機械工学科 助教授 山 田 泰 弘 Yasuhiro Yamada

Associate Professor

Recently, as a product with complex form is increase for multiple functions or high quality, a worker must machine a work piece of complex structure. However, a designer doesn't use the new material which has various properties. Because, the designer isn't used to the new materials and those properties isn't grasped fully. Therefore, in this study, a calculation system of five properties on the powder composite has developed for the 21st century. Five properties that it can be calculated are thermal conductivity, specific heat, coefficient of linear expansion, Young's modulus, logarithmic decrement. Some powder composites were actually made, and this system was evaluated. It is concluded that: (1) The calculation system of five properties on the powder composite has been successfully established. (2) Five properties can be computed momentarily with this system from the configuration material and the weight ratio. (3) The configuration material and the weight ratio of the new material with the desired properties can be calculated by this system, too.

Key Words: Property, Powder composite, New material, Calculation system

研究目的

①各種パウダーを混合した集合体のヤング率、密度、減衰比、熱伝導率、比熱、線膨張率の6つの特性値の推定

②所望のヤング率、密度、減衰比、熱伝導率、比熱、線膨張率を得るために必要なパウダーの種類とその構成重量比を計算

この2つが可能な特性値推定システムの開発である。

1 緒言

現在のCAE(有限要素法)のシミュレーショ

ン技術の進歩は著しく、設計者は形状、大きさ、ヤング率、密度、減衰比、熱伝導率、比熱、線膨張率の特性値を入力することで、設計対象物の静的・動的・熱的挙動を瞬時に把握することができる。

さらに、所望の特性値を持つパウダー集合体が供給可能になれば、設計者は材料特性の制約を考慮することなく斬新かつ画期的な設計をすることが可能になる。これにより21世紀に向けて、工業製品の高精度化、高品位化、多機能化が可能となり、その社会的意義は極めて大きいと考える。

そこで、本研究によって、①各種パウダーを混合した集合体のヤング率、対数減衰率、熱

伝導率、比熱、線膨張率の5つの特性値の推定、②所望のヤング率、対数減衰率、熱伝導率、比熱、線膨張率を得るために必要なパウダーの種類とその構成重量比を計算、この2つが可能な特性値推定システムを開発する。

2 特性値の推算に用いるモデル式

2・1 約伝導率 熱伝導率の推算に用いるモデル式を(1)式に示す。このモデル式は、不連続相として立方体の物質がマトリックス中に立方配列しているものとして二相混合物の熱伝導率を理論的に求めたRussell(1)のモデルである。

$$\lambda_c = \lambda_t \frac{KV_d^{2/3} + (1 - V_d^{2/3})}{K(V_d^{2/3} - V_d) + (1 - V_d^{2/3} + V_d)} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 λ_c ：混合物の熱伝導率 [W/(m・K)]、 $K = \lambda_d / \lambda_t$ 、 λ_t ：連続相の熱伝導率[W/(m・K)]、 λ_d ：不連続相の熱伝導率[W/(m・K)]・ V_d ：不連続相の体積率(-)をそれぞれ示す。

しかし、このモデル式は結合材を連続相とみなせる場合には計算結果がわりあい良く実験値と一致するが、結合材が少ない領域では実験値と計算値の不一致が著しかった。それに対して、Laubitzが空気が連続相となる場合の実験値がRussellのモデルによる計算値の2倍になることを指摘している⁴⁾。これは、実際には粉体粒子が空気相に散在しているのではなく、粉体粒子同志がある確率で接触しているためである。そこで、Laubitzの指摘に基づいて、Russellのモデルで空気を連続相になる部分ではLaubitzの指摘を採用することにする。

2・2 比熱 比熱の推算に用いるモデル式を(2)式に示す。この式は各種パウダー、結合材、空気が単純に混合したものとして、各成分の比熱と重量比の単純な掛け算で構成されている。

$$C_c = \frac{W_s \cdot C_s + W_g \cdot C_g + W_e \cdot C_e + 1}{\{100 - (W_s + W_g + W_e)\} C_a} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

ここで、C：比熱[kJ/kg・K]、W：重量比(%)、添字はs：細骨材パウダー、g：粗骨材パウダー、e：結合材、a：空気、c：混合物をそれぞれ示す。

また増量材を添加した場合でも(2)式の右辺に増量材の項を設けることにより計算が可能である。

2・3 線膨張率 線膨張率の推算に用いるモデル式を(3)式に示す。この式は二相混合物の線膨張率を近似的に求める式である。

$$\alpha_c = \frac{\alpha_d \cdot V_d + \alpha_t \{1 + (Y - 1) V_d^{1/3} - Y \cdot V_d\}}{1 + (Y - 1)(V_d^{1/3} - V_d)} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 α_c ：混合物の線膨張率(1/K)、 α_t ：連続相の線膨張率(1/K)、 α_d ：不連続相の線膨張率(1/K)、Y： E_t/E_d 、 E_t ：連続相のヤング率(GPa)、 E_d ：不連続相のヤング率(GPa)、 V_d ：不連続相の体積率(-)をそれぞれ示す。

また、計算の手順は「2・1 熱伝導率」で述べた方法と同じである。計算途中で必要となる混合物のヤング率の推算方法は後に示す。

2・4 ヤング率 ヤング率の推算に用いるモデル式を(4)式に示す。この式は、立方体のマトリックスの中心に同じく立方体の不連続相が埋設されているモデルを用いて、いずれのポアソン比も零として混合物のヤング率を求める式である。

$$E_c = E_t \left\{ 1 + \frac{V_d}{E_d / (E_d - E_t) - V_d^{1/3}} \right\} \dots \dots \dots (4)$$

ここで、 E_c ：混合物のヤング率(GPa)、 E_t ：連続相のヤング率(GPa)、 E_d ：不連続相のヤング

率(GPa)、 V_a ：不連続相の体積率(-)をそれぞれ示す。

2・5 対数減衰率 対数減衰率の推算に用いる実験式を(5)式に示す。これは各種パウダー集合体、金属材料、非金属材料のヤング率と対数減衰率が負の相関関係にあることに着目して求めた実験的な式である。

$$\delta = 0.05 - 0.00025E_c \dots \dots \dots (5)$$

ここで、 δ ：対数減衰率(-)、 E_c ：混合物のヤング率(GPa)をそれぞれ示す。

3 計算プログラムの製作

田辺らが2章で構築した構成材料と重量比からその特性値を計算するモデル式をキャノニカルフォームとして利用し、ヤング率、密度、熱伝導率、比熱、線膨張率に関して、個々の特性値を得るために必要な構成材料を求めるプログラムをC言語で作成した。使用した式で計算できる新素材形態はコンクリートタイプと、多孔質焼結タイプの2つのパウダー集合体である。また、本プログラムは個々の特性値ごとに適切な材料の組合せを計算するものである。

材料の充てん形態とその体積%が、粗骨材パウダー60%、中骨材パウダー24%、細骨材パウダー10%、結合材6%の4種類、粗骨材パウダー60%、細骨材パウダー24%、結合材16%の3種類、骨材パウダー60%、結合材40%の2種類の各場合について、予めデータベースに登録した材料からその細合せを選択し、そのときの特性値(指定された特性値のみ)をモデル式を用いて計算する。粗・中・細骨材パウダーの間には、粗骨材粒径>7×中骨材粒径、中骨材粒径>7×細骨材粒径の関係が必要である。また、構成材料の組合せ数Nは(6)式ようになる。

$$N = n_a \Pi_3 \times n_b \Pi_1 + n_a \Pi_2 \times n_b \Pi_1 + n_a \Pi_1 \times n_b \Pi_1 \\ = (n_a^3 + n_a^2 + n_a) \cdot n_b \dots \dots \dots (6)$$

ここで、N：構成材料の組合せ数、 n_a ：データベースに登録された骨材の種類、 n_b ：データベースに登録された結合材の種類をそれぞれ示す。このように組合せを変えて繰り返し計算を行った後、所望の特性値に近いものから順にその構成材料の組合せを出力する。

データベースには、骨材として、ジルコニア、アルミナ、炭化珪素、窒化珪素、石英、鋼、鋳鉄、アルミニウム、銅、黄銅、青銅、錫、鉛、花コウ岩、砂、ゴム、ガラス、ナイロン、結合材として、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、Uアロイ、ハンダの物性値が既に入力してあり、使用可能なこれ以外の構成材料がある場合には、プログラムの開始段階で登録ができるようになっている。また、今回はこのように骨材をセラミックスのみに限定していない。

4 実験による計算精度の評価

ここでは、前節で作成したプログラムの簡単な計算精度の評価を行う。まず、所望の特性値として密度、ヤング率、熱伝導率、比熱、線膨張率の5種類、その各特性値ともデータベース内の骨材で製作可能な特性値範囲の中から大中小の3種類の値を入力値とし、合計15(=5×3)個の入力を行った。つぎに、本プログラムから出力される構成材料と重量比の組み合わせの入力値に近い値を持つ構成材料の組合せベスト10の中から現有の材料で製作可能なものを選択した。最後に、選択した構成材料と重量比で試験片を製作し、実験(4)を行い、対象となる特性値の計算値と実験値を比較し、本プログラムの総合評価とした。

表1に計算結果と実験結果の比較を示す。15個の比較を行った結果、本計算精度は密度5%、ヤング率15%、熱伝導率20%、比熱6%、線膨張率6%であった。

以上の結果より、パウダー集合体の特性値推定システムは、パウダー集合体の特性値の推定と、所望の特性値を得るために必要なパウダーの種類とその構成重量比を計算でき、工業的な有効性が確認できた。

工業製品の高精度化、高品位化、多機能化に対応し、所望の特性値を持つ新素材を工業界に供給するために、パウダー集合体の特性値推算のための計算システムを開発した。その結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) 各種パウダーを混合した集合体のヤング率、対数減衰率、熱伝導率、比熱、線膨張率の5つの特性値の推定ができた。
- (2) 所望のヤング率、対数減衰率、熱伝導率、比熱、線膨張率を得るために必要なパウダ

ーの種類とその構成重量比を計算できた。

以上の結果より、パウダー集合体の特性値推定システムは、工業的に有効であると評価できる。

今後の研究の見通し

現状では、数種類の限られたパウダーを用いた試験片による評価を行つただけであり、ナイロンボールなどの物性値が幅広く変化した場合の推算精度の評価を行つたり、ファイバーなどのパウダーとは異なる形状のコンポジットの特性推定精度を実験によって評価することによって、今回開発した『パウダー集合体の特性値推定システム』は、真の意味で工業的に有効が評価され、21世紀の新素材開発のためのツールとして利用されると考える。

文 献

- (1) Russell, H. W. J. Am. Ceram. Soc.,18, 1-5 (1935),153
- (2) Laubitz, M. J., Can. J. Phys.,37 (1959),798

Table.1 Inspection of accuracy on the program

Silicon C.=Silicon carbide, E. R.=Epoxy resin

Properties	Value	Coarse aggregate	Intermediate aggregate	Fine aggregate	Bonding material	Calculated value A	Experimental value B	Error (B-A) × 100 / B
Density kg/m ³	3150	Alumina	Alumina	Alumina	E. R.	3154	3100	-2 %
	6500	Steel	-	Steel	E. R.	6552	6530	-3 %
	2300	-	-	Silicon C.	E. R.	2320	2310	-4 %
Thermal conductivity W/(mK)	20	Alumina	Alumina	Alumina	E. R.	19.9	17.0	+7 %
	9.3	Steel	-	Steel	E. R.	9.3	10.2	+9 %
	1.5	Glass	Glass	Glass	E. R.	1.6	2.0	+20 %
Specific heat kJ/(kgK)	0.9	Alumina	Alumina	Alumina	E. R.	0.92	0.90	-2 %
	0.5	Steel	-	Steel	E. R.	0.53	0.49	-6 %
	0.7	Silicon C.	Silicon C.	Silicon C.	E. R.	0.72	0.70	-2 %
Coefficient of linear expansion × 10 ⁻⁶ 1/K	11	Alumina	Alumina	Alumina	E. R.	11	11	±0 %
	17	Steel	-	Steel	E. R.	17	18	+6 %
	30	-	-	Alumina	E. R.	29	28	+6 %
Young's modulus GPa	160	Alumina	Alumina	Alumina	E. R.	160	152	-5 %
	120	Steel	-	Steel	E. R.	126	109	-15 %
	70	Glass	Glass	Glass	E. R.	66	60	-10 %

希土類酸化物分散タングステン粉末の新製造法

97122

代表研究者 姫路工業大学工学部 教授 香 山 滉一郎

研究目的

現在、半導体焼き付け用のハロゲンランプ、高輝度用キセノンランプ等のランプ用タングステン線、あるいはTIG溶接用タングステン線・棒には、熱電子放射特性を上げるために、エツミタ物質として、トリアThO₂を1~2mass%添加したトリエーテッドタングステンが使用されている。トリウム化合物は放射能をもつため、その使用状況は国際的に核拡散防止条約により厳しく監視されている。また、放射能のため、トリウム化合物およびそれらを含む物質の製造、使用および廃棄にあたっては、人体への被爆および環境汚染がないよう細心の注意が必要になる。このため、トリエーテッドタングステンに替わるタングステン電極の開発が産業界で渴望されている。

このような状況に鑑み、人体および環境にやさしい非放射能性タングステン電極用の酸化物分散タングステン粉末の開発を試みることにした。

今後の研究の見通し

今回得られた成果をもとに、下記の項目について詳細に研究し、希土類分散タングステン合金の実用化に役立つ基礎的知見を明らかにする予定である。

1. 噴霧乾燥粉末の水素還元過程の学術的研究

希土類分散WO₃粉末の水素還元過程をX線回折により調べる。さらに、W-WO₃-希土類酸化物の3成分系相関係図を実験的に作成し、水

素還元過程を平衡論相的観点から解明する。

2. 希土類分散タングステン合金の作製

水素還元、予備焼結、直接通電焼結(2800℃)、高温鍛造、スエージを経て線材・棒材にする。これら各工程で得られる試料について、光学顕微鏡、X線回折、EPMA、高分解能SEM等を用いて、金属組織学的研究を行い、製造過程における希土類酸化物の挙動を明らかにすると共に、希土類酸化物を均一に分散させるための最適製造工程を提案する。

3. 第2成分の添加

希土類酸化物以外のY₂O₃、Al₂O₃のような第2酸化物を添加することにより、酸化物の分散性を一層改善する。

発表論文

"Preparation of Lanthanum Oxide Dispersed Tungsten Powder by Spray Drying Method"

1999 International Conference on Powder metallurgy & Particulate Materials, June 20-24, 1999, Vancouver で発表。

スパイラルフローを用いた低接触化輸送を可能とする 特殊形状ベンドの開発

Development of Specially Shaped Bend with Low Touching Transportation Using Spiral Flow

97123

代表研究者 日本大学理工学部機械工学科 助手 武 居 昌 宏 Masahiro Takei
Assistant
共同研究者 日本大学理工学部機械工学科 教授 越 智 光 昭 Mitsuaki Ochi
Professor
白百合女子大学共通科目 教授 堀 井 清 之 Kiyoyuki Horii
Professor

Particles conveying through a bend has been dramatically eliminated from the breakage by altering the bend shape. The new bend does not have any hole during 4000hrs operation, it means to maintain the powder shape. The breakage action depends primarily upon the collisions speed and the collision angle. Breakage of powders can be minimized by reducing gas flow. However, choking phenomenon occurs as the flow rate is reduced below the choking velocity. Our approach to reduce the breakage is to modify the flow pattern so as to lower the collision angle and to lower the required choking velocity. The modification of the flow pattern can be achieved by altering the bend shape. The bend design consists of a gradually expanding inlet, a large-diameter curved portion and a gradually contracting outlet. In the inlet, a vortex develops due to Coanda effect, which controls the orientation of conveying powder parallel to the bend axis. So the speed and the collision angles of acicular crystals are reduced, leading to the low breakage. In the outlet, a spiral flow is generated, which effectively prevents from choking at low mean flow velocity.

研究目的

現在、圧縮流体を用いた粉粒体の管路輸送は、あらゆる製品の製造プロセスで用いられている。しかしながら、従来の輸送方法では、単純な乱流を用いて輸送を行っているため、輸送物体と管路内壁との衝突はさけることはできず、その損失エネルギーは全輸送エネルギーの20%にも達する。またその衝突時において、例えば粉粒体が薬品の場合はその表面ポアラスが破壊してしまい、その結果、溶解速度のばらつきが生じるという品質の低下が避けられなかった。したがって、このような衝突に弱い物質の輸送にお

いては、非連続的なバッチ式で輸送している場合が多く、輸送効果の向上が必要不可欠である。

申請者らは、大型擾乱を伴った管路内乱流に、半径方向の Reynolds 数を与えると変動成分が小さく、急峻な軸速度分布を持ち、自由渦領域の大きなスパイラルフローが生じることを明らかにした。このスパイラルフローの速度分布は、竜巻の速度分布に類似しており、スパイラルフロー内の物体は軸中心に収斂する性質をもつ。そこで、本申請者らは、このスパイラルフローを用いて、粉粒体が管路内壁に接触しないで輸送することができる新しい輸送システムの開発

に取り組んでいる。その研究に対して平成9年度、貴財団から研究助成があり、今年度までの研究により、垂直管および水平管においては、粉粒体が管壁に接触せずに輸送されることが確認された。しかしながら、バンド部においては、通常のバンド管を用いた場合、粉粒体はそのバンド部で衝突してしまい、粉粒体の破損は避けられなかった。

本研究の意義は、スパイラルフローを用いた粉粒体の管路内壁への低接触化管路輸送において、スパイラルフロー内の粉粒体がバンド部において管壁と衝突することなくスムーズに流れ、さらにバンド上流においてもそのスパイラルフローによって低接触化輸送を行うことが可能なバンド管を開発することにある。このバンド管の開発により、パイプライン全体にわたって、粉粒体の管壁への衝突・接触による損傷を大幅に改善できる。

そして、本研究においては、バンド部においても、そのスパイラルフローの特徴を維持しつつ、粉粒体の衝突が生じないバンド管の開発が主眼である。このような要求は、漸拡大部、バンド部および漸縮小部からなる特殊形状のバンド管によって、解決されると思われる。漸拡大部でなだらかに減速した粉粒体は、非常にゆっくりとした軸速度で管路内壁に沿ってスムーズに流れ、閉塞臨界点および穿孔角度を回避しながら、漸縮小部において再度形成されたスパイラルフローによって、下流管路においても非接触旋回輸送が実現される。

概要

特殊形状バンド管の開発コンセプト

パイプによる粉体空気輸送においては、バンド部のエロージョンは避けることができないものとされてきた。すなわち、粉粒体は管路内壁

と接触どころか激しく衝突する。その主な原因は、輸送パイプ中の気体流が乱流化しているため、制御できないことにある。この乱流から固体がエネルギーを得ているので、その挙動も乱流の影響を受ける。それゆえ、固体の制御もできないのである。バンド部における固体の挙動をみると、大部分の固体はバンド部において曲がりきれず管内壁に衝突し、エロージョンを起こすことになる。これを防止するために、単純に気体流速を遅くすると、今度は閉塞の問題が生じることから、このような手法では衝突エネルギーを小さくするにも限界がある。たとえば、バンド管内の平均流速を閉塞限界域にまで落としても、 v_z 成分の一部分が閉塞限界以上の流速を有すれば、衝突エネルギーを最小にし、閉塞も防げるものと考えられる。このような流れを実現するためには、乱流の制御が必要不可欠となってくるのである。

乱流は制御ができない無秩序なものとされていたが、多くの研究報告により乱流の中にも様々な秩序が存在することが明らかになってきた。ところが、この秩序の生成、再現は難しいとされている。しかしながら、本研究の一連の研究において、乱流中の1つの秩序構造としてスパイラルフローを位置づけ、その流れを生成することに成功している。そこで、このスパイラルフローのコンセプトをバンド管に応用できれば、バンド管の粉体を制御することが可能になってくる。この新しいコンセプトに基づき、さらに今までのスパイラルフローの研究による成果をふまえ、漸拡大部、漸縮小部を有する特殊形状バンド管を開発した。

この形状は、スパイラルフローのコンセプトに基づき、コーン体において v_θ 成分を自生させることを目的としたものである。つまり、バンド管内のフローパターンをスパイラル・パターンに変形することで、粉体の挙動を制御する

というものである。

特殊形状ベンド管に関する実験

アルミナの搬送実験

搬送粉粒体にアルミナを用い、以下の3種類のベンド管（全てカーボンスチール製JIS規格G3452SGP）、①特殊形状ベンド管、②100A急拡大ベンド管、および、③20A通常ベンド管を用いて搬送実験を行った。特殊形状ベンド管は、20Aの流入口から100Aのベンド部まで漸拡大し、100Aのベンド部を経て、20Aの流出口まで漸縮小した構造を成している。ベンド部の内径は105.3mm、肉厚は4.5mm、Rは152.4mmである。ベンド部流入口での平均流速は27.3m/sであるが、管径が徐々に大きくなることから流速は低下し、ベンド部では平均流速が1.1m/sになる。

100A急拡大ベンド管は、20Aの流入口から100Aのベンド部まで急拡大し、100Aのベンド部を経て、20Aの流出口に急縮小する構造を成している。ベンド部の内径等は、先の特殊形状ベンド管と同じである。流速に関しても、特殊形状ベンド管と同じくベンド部における平均流速は1.1m/sとなる。20A通常ベンド管は、内径は21.6mm、肉厚2.8mm、Rは200.0mmである。管内平均流速は、27.3m/sである。ベンド部以外の配管も同じカーボンスチール製であり、外径は27.2mm、内径は21.6mm、肉厚2.8mmである。粉体供給装置として、回転柵式客積フィーダ（ハイブロー300P型）を用いた。供給能力は最高2.01/min、ホッパー容量は2001である。これを用いて、60kg/hrの割合でアルミナを供給した。輸送空気量は36Nm³/hrであった。

以上のような条件においてアルミナを搬送したところ、20Aの通常ベンド管では37.8時間で穿孔し、100Aの急拡大ベンド管では144時間

で穿孔するに至った。これらに対し、特殊形状ベンド管は4000時間の連続運転においても穿孔せず、正常に稼働した。4000時間連続運転後のベンド部のエロージョンの深さは、約3mmであった。これらの結果から、ベンド管材料を1mmの厚さをエロージョンするのに要した時間(Erosion rate)は20Aの通常ベンド管が13.5hr/mmであるのに対し、特殊形状ベンド管は1333.3hr/minであった。つまり、特殊形状ベンド管は通常ベンド管の1/100以下の穿孔速度であるため、100倍以上の寿命、耐エロージョン性を有することになる。また、ベンド部の平均流速が1.1m/sであるにも関わらず、4000時間の連続運転において全く閉塞しなかった。

ベンド管内可視化実験

ベンド管内のアルミナの挙動を可視化するために、透明アクリルによって特殊形状ベンド管を作製し実験を行った。アルミナは拡大部から流入し、ベンド部を上昇し、漸縮小部へと流れる。急拡大ベンド管も同様な状態に設置した。特殊形状ベンド管の漸拡大部では渦を形成しながら管壁に沿ってアルミナが流れている様子が観察された。流速を速くするとアルミナが管軸に収れんして流れている様子も観察された。また、ベンド部ではアルミナは淀むことなく漸縮小部分へと流れていることが観察された。さらに漸縮小部では紐状集合体を形成し、旋回運動しながらアルミナが上昇していることがわかった。

一方、急拡大ベンド管では対称な2次流が形成され、ベンド急拡大部下方においてアルミナが淀んでいたが、特殊形状ベンド管ではそのような現象はみられなかった。これは、特殊形状によってベンド管内部の流れが制御されているため、通常ベンド管とは違ったフローパターンを示したものと考えられる。また、実験結果か

ら漸拡大部では拡散する渦が形成されているため、アルミナは発散している。この発散したアルミナがコアンダ効果によって内壁に沿って流れているため、バンド管内部は黒ずんでみえたものと考えられる。一方、漸縮小部ではアルミナが黒い紐状集合体として上昇していく様子が観察されたが、これは、取れんする渦であるスパイラルフローの発生によるものと考えられる。

バンド管出口のフローパターン可視化実験

先のバンド管内可視化実験で使用したアクリル製特殊形状バンド管出口の流れを可視化した。本実験は、先のアルミナ搬送実験と同じ条件の下で行った。可視化方法として、レーザーライトシート法を採用し、レーザーライトシート発生装置は、NEC社製、アルゴンレーザー、4Wを用いた。レーザー可視化のシードは、加湿器によって発生させた水微粒子を用いた。この水微粒子をバンド管入り口で空気流に混入し、バンド管出口でこれが空気とともに噴き出され、その様子がレーザーシートによって可視化される。特殊形状バンド管では、流れが取れんし噴出しているのに対し、通常バンド管では、外周に遠い流れが位置し、拡散しながら噴出している様子が観察された。また、特殊形状バンド管から噴出した流れは非常に安定していたのに対し、通常バンド管では不安定な流れであり、変動が激しかった。

スパイラルフローの特性である取れん性と安定性が特殊形状バンド管の出口の流れの可視化によって確認できた。これは、特殊形状バンド管内に発生したスパイラルフローによって管内粒子に求心力が働き、流れが取れんしたものと思われる。

バンド管内速度分布測定実験

アクリル製特殊形状バンド管に対して、光フ

ァイバー型流速計を用いて、漸縮小部と漸拡大部の速度分布を測定した。速度分布の測定箇所は、漸拡大部ではコーン体の入口から40cm、80cm、160cmのポイント、漸縮小部ではコーン体の出口から40cm、80cm、160cmのポイントにおいて2mm間隔で流速を計測した。

漸拡大部においては、管軸付近の速度がかなり落ち込んでおり、バンド部に近づくに従って管軸付近の速度は徐々に遠くなっていることがわかった。また、漸縮小部においては、漸拡大部にみられた管軸付近の速度の落ち込みは無くなっていた。バンド部付近では、バンド部の曲がりによる遠心力によって、バンド外方に速度分布が片寄っているものと思われる。漸縮小部を出ると、管軸付近の速度が著しく速くなっているため、速度分布は非常にスティーパーな形状を示している。実験結果から、漸拡大部では広がる渦が形成され、漸縮小部では取れんする渦であるスパイラルフローが形成されていると考えられる。また、Batchelorの理論によると、管径が細くなると管軸において軸方向の速度が最大になり、同様に管径が太くなると管軸において速度が最小になるとされている。この理論は特殊形状バンド管の漸拡大部において管軸の速度が落ち込み、漸縮小部出口付近の速度分布が管軸で著しく速くなっているという結果とほぼ一致していると考えられる。

バンド管圧力損失実験

特殊形状バンド管の圧力損失をマンメータによって計測し、通常のバンド管との性能比較を行った。実験結果は、バンド管入り口での流速が13.5mの場合、通常バンド管は圧損が110mmAqであるのに対し、特殊形状バンド管は92mmAqであった。同様に、バンド管入り口での流速が20mの場合、通常バンド管は圧損が253mmAqであるのに対し、特殊形状バンド管は160mmAq

であった。以上の結果から、特殊形状ベンド管は通常ベンド管と比較して圧力損失の少ないベンド管であることがわかった。

結 論

スパイラルフローを用いた粉粒体の管路内壁への低接触化管路輸送において、スパイラルフロー内の粉粒体がベンド部において管壁と衝突することなくスムーズに流れ、さらにベンド上流においてもそのスパイラルフローによって低接触化輸送を行うことが可能なベンド管を開発した。このベンド管の開発により、パイプライン全体にわたって、粉粒体の管壁への衝突・接触による損傷を大幅に改善できる。このような要求は、漸拡大部、ベンド部および漸縮小部からなる特殊形状のベンド管によってなされた。

今後の研究の見通し

今回の研究においては、スパイラルフローを用いた粉粒体の管路内壁への低接触化管路輸送において、スパイラルフロー内の粉粒体がベンド部において管壁と衝突することなくスムーズに流れ、さらにベンド上流においてもそのスパイラルフローによって低接触化輸送を行うことが可能なベンド管を開発した。そして、このベンド管が、非常に性能が高いベンド管であるとの結果を得た。

今後の研究は、実験範囲を限定せずに、具体的には、密度がどの程度大きいものまで輸送可能なのか、また、固気比をあげた場合どの程度までであれば低接触化が可能であるのか、さらには、球形ではない歪な粒子さらには針状結晶などの非球形粒子についての非接触性について実験を行う必要がある。特に、針状結晶については非接触性だけではなく、流れと平行に針状結晶の長軸が配向する配向性輸送についても、

化学薬品や化学材料産業からのニーズが非常に高い。スパイラルフローを用いた配向性輸送についても実験を行う必要がある。

また、今後はその特殊形状ベンドを通過するスパイラルフローの旋回持続性、固気二相流中の固体粒子の非破壊性などについて理論的な解析を行う予定である。

一方、最近、本研究者らの研究グループでは、離散ウェーブレット変換を用いた単相流および混相流の新しい解析手法を開発しており、この手法により、特殊ベンド管内のドミナント周波数成分の抽出、ドミナント混相流粒子の抽出などに応用する予定である。

発表論文

上田寛、武居昌宏、堀井清之他、スパイラルフローを用いた管内壁への低接触化空気輸送、日本航空宇宙学会誌 Vol.46, No.543, pp393-397(1998)

武居昌宏、越智光昭他、プラグ前端構成粒子の挙動についての研究、日本機械学会論文集、Vol.64, No.628-B(1998)pp86-92(1998)

国際会議プロシーディング

M.Takei, H.Li, K.Horii et al., Discrete Inverse Wavelet Transform Analysis for Gas-Solid Two Phase Flow 3rd International Conference on Multiphase Flow ICMF '98, Lyon, France, June 8-12, Paper No. 137 (1998)

M.Takei, H.Li, K.Horii et al., Conceptual Estimate of Potentials Distributions in Spiral Flow, ASME Summer Annual Meeting, Washington D.C., FEDSM98-4824 (1998)

H.Li, M.Takei, K.Horii et al., Velocity Correlation Analysis in the Near-field of a Turbulent Jet with Help of Discrete Wavelet Transform, ASME Summer Annual Meeting Washington D.C., FEDSM98-4823(1998)

M.Takei, M.Ochi, K.Horii et al., Dilute Vertical Transportation Using Spiral Flow, 2nd Pacific-Asia Conference on Mechanical Engineering, Manila, Philippines, pp389-397(1998)

M.Takei, H.Li, M.Ochi, K.Horii et al., Discrete Inverse Wavelet Transform Analysis for Spiral Flow Pneumatic Conveying, 6th International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation, Wollongong, Australia, pp249-255(1998)

H.Nishimura, M.Takeli, M.Ochi et al, Minimum transport Velocity of Gas-Solid Two-Phase Flow in Pipe Bend, 6th International Conference on Bulk Materials Storage, Handling and Transportation, Wollongong, Australia, pp233-239 (1998)

講演会講演論文集

武居昌宏、越智光昭、堀井清之他、スパイラルフローを用いた管路空気輸送に関する研究－発泡スチロール球の挙動観察と速度分布の測定－、日本機械学会東北支部第33期総会講演会, pp83-84 (1998)

西村浩、武居昌宏、越智光昭、バンド管内固気二相流における最小輸送速度、日本機械学会東北支部33期総会講演会, pp21-22(1998)

武居昌宏、越智光昭、堀井清之他、最小ノルム法を用いた旋回流のポテンシャル推定、第75期日本機械学会通常総会講演会, pp185-186(1998)

西村浩、武居昌宏、越智光昭、固気二相流におけるバンド管内の最小輸送流速、第17回混相流シンポジウム講演論文集, pp237-238 (1998)

光触媒用の金属分散セラミック微粉末の開発 Development of Ultrafine Ceramic Powder Dispersed with Metal for Photocatalyst

97124

代表研究者 京都工芸繊維大学・工芸学部・物質工学科

助教授 中 平 敦 Atsushi Nakahira

The preparation and microstructural properties of fine TiO_2 powder prepared by sol-gel method were investigated. Hydrolyses of Ti-tetraisopropoxide were carried out at room temperature with various catalyst, HCl solution, NH_4OH solution, and $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. The effect of catalyst on hydrolysis rate and microstructure of fine TiO_2 powder was mainly examined. The TiO_2 gels were heat-treated in air atmosphere at 500, 700, 900°C. X-rd results showed that all diffraction patterns of TiO_2 heat-treated at 500°C were similar in characterizing anatase- TiO_2 . Especially the addition of HCl as a catalyst prohibited the growth of TiO_2 Particle, which diameter was approximately 12nm and showed greatly higher BET values, approximately $100\text{m}^2/\text{g}$. The precipitation of Pt fine particle on the fine anatase- TiO_2 powder was successfully by the electroless plating method.

研究目的

近年、 NO_x や SO_x ガスによる環境汚染が生態系および人間生活に多大な影響を与えており、地球規模の環境（大気、水質、土壌を含めた環境）問題の解決が問われている。そのため、特に、有害な NO_x や SO_x を分解するために金属を分散した新規のセラミックス触媒の開発が最近、渴望されている。現状のセラミックス系触媒では例えば使用する金属が高価格のため触媒が高コストとなる、触媒能力自体が低下する、機械的特性が低い、熱的特性が劣化する等という問題点を抱えている。また、触媒用として金属を担持するセラミックスの方は、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化セリウムなど多様なセラミックス材料が有るが、ここでは TiO_2 を触媒材料の対象とした。

TiO_2 は白色度、隠蔽力、耐久性等から白色顔料としての用途で多量に生産、消費されてき

たが、近年、 TiO_2 単独として炭化水素化合物合成触媒、光触媒、光半導体等としての利用について研究開発が現在進められている。 TiO_2 の中でアナターゼ型は、ルチル型よりも優れた光触媒活性を示すとされる。アナターゼ型のバンドギャップは3.2eVであり、ルチル型のバンドギャップ(3.0eV)より若干高く、この伝導体の位置が0.2eVだけ高いことがアナターゼ型の優れた光触媒活性の理由とされている。さらにアナターゼ型 TiO_2 は、他の半導体酸化物セラミックスとくらべて化学的にも安定した性質を持ち、紫外線の一部を吸収して光触媒能が発現する。

そこで本研究の第一の目的として、本研究では、添加剤を添加することにより生成するチタニアゲルにどのような違いが出るか、また触媒の種類、量などの変化によってもどのような違いになるかを検討し、比表面積が大きく、細かいアナターゼ型 TiO_2 を得る条件を明らかにす

る。次に市販の微粒のTiO₂粉末を用いて、金属を担持することで金属分散型の光触媒を開発することを第二の目的とした。TiO₂に金属を担持する方法として本研究では、無電解メッキを利用し、白金をTiO₂セラミックスに分散させた新規な金属分散セラミック触媒用の微粉体を開発することを目的とした。

研究内容及び成果

研究内容

目的

光触媒作用を有する半導体は幾つか知られている。そのなかでもTiO₂は、有望な光触媒能を有する半導体酸化物セラミックスの一つである。TiO₂は、常圧においてルチル（正方晶）、アナターゼ（正方晶）、及びブルックライト（斜方晶）の三種の結晶構造形を持っている。アナターゼ及びブルックライトの二者はルチルに対して準安定相であり、高温に加熱するとルチル型に相転移する。これまで、TiO₂は、塗料、白色顔料、インキ、化粧品としての多様な用途で利用されてきた。特に、塗料ではTiO₂の光触媒作用により、塗膜中の樹脂が分解され、顔料粒子が脱落するというチョーキングが問題となっていたが、現在、この光触媒活性が、大気や水質等に関連した環境問題を解決する一つのキーテクノロジーの一つとして注目を集めている。光触媒能については、一般にルチルも若干の光触媒能を持っているものの、アナターゼの方が優れた光触媒能力を持つとされ、特に、正孔のもつ酸化力は、励起電子の持つ還元力より協力であり、これにより有機化合物などを酸化分解する。また、光触媒活性はTiO₂の表面に置いて起こる反応であり、大気や水質等に関連した環境問題を解決するためにも、微細なTiO₂粉末の合成、さらに新規な触媒などに利用しようとするれば、金属を分散させたTiO₂

が必要である。したがって、一つの目的としては、比表面積が大きく、細かいアナターゼ型TiO₂を得るために、添加剤を添加することにより生成するチタニアゲルにどのような違いが出るか、また触媒の種類、量などの変化によってもどのような違いになるか明らかにすること、次いで、無電解メッキを利用して、市販の微細なTiO₂粉末上に微細なPt金属を担持させて、新規なPt金属分散セラミック触媒用の微粉体を開発することを最終の目的とした。

実験方法

テトライソプロピルアルコキシチタン（モノマー）はナカライテスク社の特級試薬を用いた。さらにエタノール（ナカライテスク社：純度99.5%の特級）、塩酸（ナカライテスク社の純度35%）、アンモニア水（和光純薬工業社）を出発試薬として用いた。

Fig.1に実験方法をフローチャートにて示す。テトライソプロピルアルコキシチタン（モノマー）0.5molとエタノール2.0molを300mlビーカーに室温で混合した。これをマグネチックスターラーを用いて約15分攪拌し、均一な溶液Aを作製した。次に、エタノール2.0mol、蒸留水2.0mol、触媒（塩酸、アンモニア、酢酸アンモニウムのいずれか）を添加したアルコール溶液を作製し、先の溶液Aのビーカーの中へパスツールピペットにて滴下し、加水分解を行った。このとき触媒の量を0.0008mol、0.004mol、0.032molと種々変化させたが、最終的に0.032molに触媒量を固定して実験を行った。また加水分解後、室温にてTiO₂ゲルを24時間混合した。

その後、24時間エタノールで攪拌洗浄を行い、吸引濾過を行った。更に、これを遠心分離器を用いて4000回/S×10分×10回で遠心分離により、添加剤をできるだけ分離した。これを乾燥させたものをさらにアルミナ製乳鉢で十分

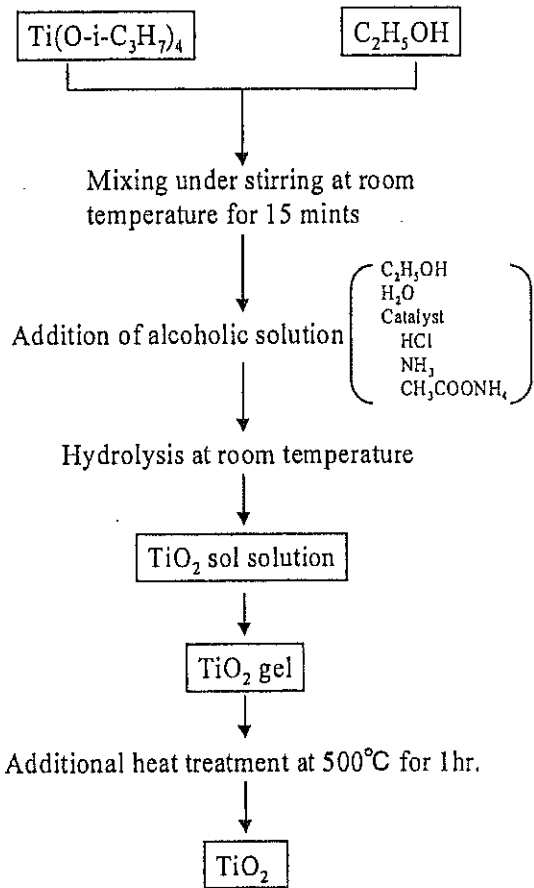


Fig.1 合成のフローチャート

に粉砕した後、乾燥 TiO_2 ゲルとした。この乾燥 TiO_2 ゲルを $500 \sim 900^\circ\text{C}$ で 1 時間、熱処理を行った。

TiO_2 粉末に金属を担持させる方法として、ここでは無電解メッキにより行った。脱イオン水 1000 中に、塩化第二白金（高純度化学社製： $\text{PtCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MW} = 246.9\text{g}$ ）を 0.01mol 加えてマグネチックスターラーを用いて約 30 分攪拌し、均一な溶液を作製した。そこにマトリックスとなる市販の TiO_2 粉末（高純度化学社製：アナターゼ型）を 8.8g 添加し十分に混合した。その混合溶液に 0.04mol の NH_4OH （ナカライ：特級）を添加してから 3 時間攪拌した。十分攪拌の後、溶液を丸底フラスコ（2000cc）に移し、還元剤としてホルムアルデヒド（ナカライ：特級）を 0.04mol 加え更に十分混合した後、マン

還元しながら攪拌した。反応処理後、吸引濾過により漏別した。生成物は脱イオン水で 5 回程度十分に洗浄した後、さらにエタノール（ナカライ：特級）で数回洗浄し、次にエバポレーターでエタノールを完全に除去した後、 50°C の乾燥機において 24 時間保持した。また、無電解メッキ用の評価対象 TiO_2 粉末としては、市販品のアナターゼ型 TiO_2 微粉末（平均粒径 100nm）を用い、これに金属を担持させるプロセス開発を主観とした。

評価

マックサイエンス社製の X 線回折装置にて構造解析を行い、構造を決定した。測定条件は 40kV, 20mA, Scanning Speed は 2.00deg/min である。次に Brunauer-Emmett-Teller 法にて比表面積を測定した（測定に用いた機器は島津のジェミニ 720）。また、得られた諸 TiO_2 粉末の微細組織は走査透過型電子顕微鏡（日立製作所：FE-SEM）にて粒子の形状などの観察を行い、さらに透過型電子顕微鏡にて粒径測定およびより詳細な微細組織の観察を行った。

結果

テトライソプロピルアルコキシチタンを各種触媒下で加水分解したところ、触媒が塩酸の場合にはゲル状となったが、触媒にアンモニアを用いると TiO_2 は白色沈殿状であった。また、酢酸アンモニウムを触媒としたときには、塩酸の場合のようにゲル状ではなく、薄い白色沈殿状 TiO_2 ゲルであった。また、加水分解速度は、 $\text{NH}_3 > \text{HCl} > \text{CH}_3\text{COONH}_4$ であった。一般に、触媒が酸の場合、加水分解は溶液中のプロトンが OR 基の O を攻撃する親電子反応であり、この場合は 4 つの OR 基の 1 つが OH 基になると重合が起こると考えられる。このため、重合は低次元的に起こり、ゲルとなる。しかし、触

媒がアンモニアになると加水分解はOH-がTiを攻撃する親核反応となり、加水分解が起こるまでは時間がかかるが、1つのOR基がOH基に変わると他の3つもほぼ同時にOH基になる。そして重合が起こるがこの場合は重合の次元は高次元で起こるためゲルではなく沈殿となる。また、酢酸アンモニウムの場合、電離するので酸性寄りであるので酸触媒と同じように振る舞うと考えられる。加えて酢酸イオンは加水分解を抑制する働きを持つと考えられ、触媒により加水分解、重合の過程が異なるため、したがって加水分解速度は、 $\text{NH}_4\text{OH} > \text{HCl} > \text{CH}_3\text{COONH}_4$ となったと考えられる。

0.004molの各触媒を添加して合成した TiO_2 ゲルを500℃、700℃、900℃の各温度で熱処理したものをX線回折により構造解析を行った。各触媒を用いて合成した TiO_2 粉末の結果をまとめてTable1に示す。この表の結果から触媒にアンモニアを用いても塩酸を用いても500℃ではアナターゼ型、700℃ではアナターゼ型とルチル混合型、900℃では完全なルチル型となっていた。ルチル型はアナターゼ型に比べて活性が低く安定であるので光触媒として用いる時にはアナターゼ型の結晶性を高めることが必要であるので、本実験では500℃以下で1時間の熱処理が適当と判断し、したがって以下の実験では、500℃の熱処理後の TiO_2 粉末の比較を行うことにした。

Table 1 500℃で熱処理後した TiO_2 粉末の構成相

	HCl	NH_3
500℃	Anatase	Anatase
700℃	Anatase+Rutile	Anatase+Rutile
900℃	Rutile	Rutile

まず、各触媒を0.004mol添加して合成した TiO_2 ゲル添加して合成した TiO_2 ゲルを500℃で熱処理した後の TiO_2 粉末の結晶性をX線回折により比較した効果をFig.2により示す。

Fig.2より明らかなように、触媒の種類により結晶性に差が若干現れていた。図示したピークは $2\theta = 25.3^\circ$ のアナターゼ型第一ピーク付近の拡大のみを示している。ここで触媒が塩酸の場合もアンモニアの場合も、 TiO_2 粉末の結晶性はさほど高くなかった。しかし、酢酸アンモニウムを触媒としたときには、 TiO_2 粉末の結晶性が最も良くなった。

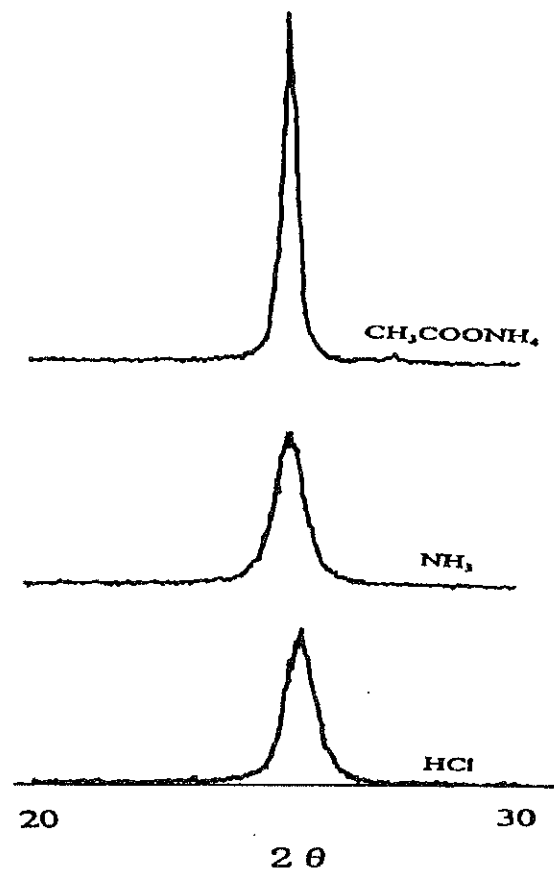


Fig.2 500℃で熱処理後した TiO_2 粉末のX線回折

Fig.3に0.004molの各触媒を添加して合成した TiO_2 ゲルを500℃で熱処理した後に得られた TiO_2 粉末のSEM写真を示す。触媒が塩酸の場合は、まだゲル状の組織を示し、大きな固まり状であった。一方、アンモニアを触媒としたときには、 TiO_2 粒子は非常に微粒の一次粒子として存在しており、SEM観察ではそれら微粒な TiO_2 微粒子の凝集体であった。また、酢酸アンモニウムを触媒とした場合には結晶性の良い球状粒子であったが、 $0.1\mu\text{m}$ から $1\mu\text{m}$ 程

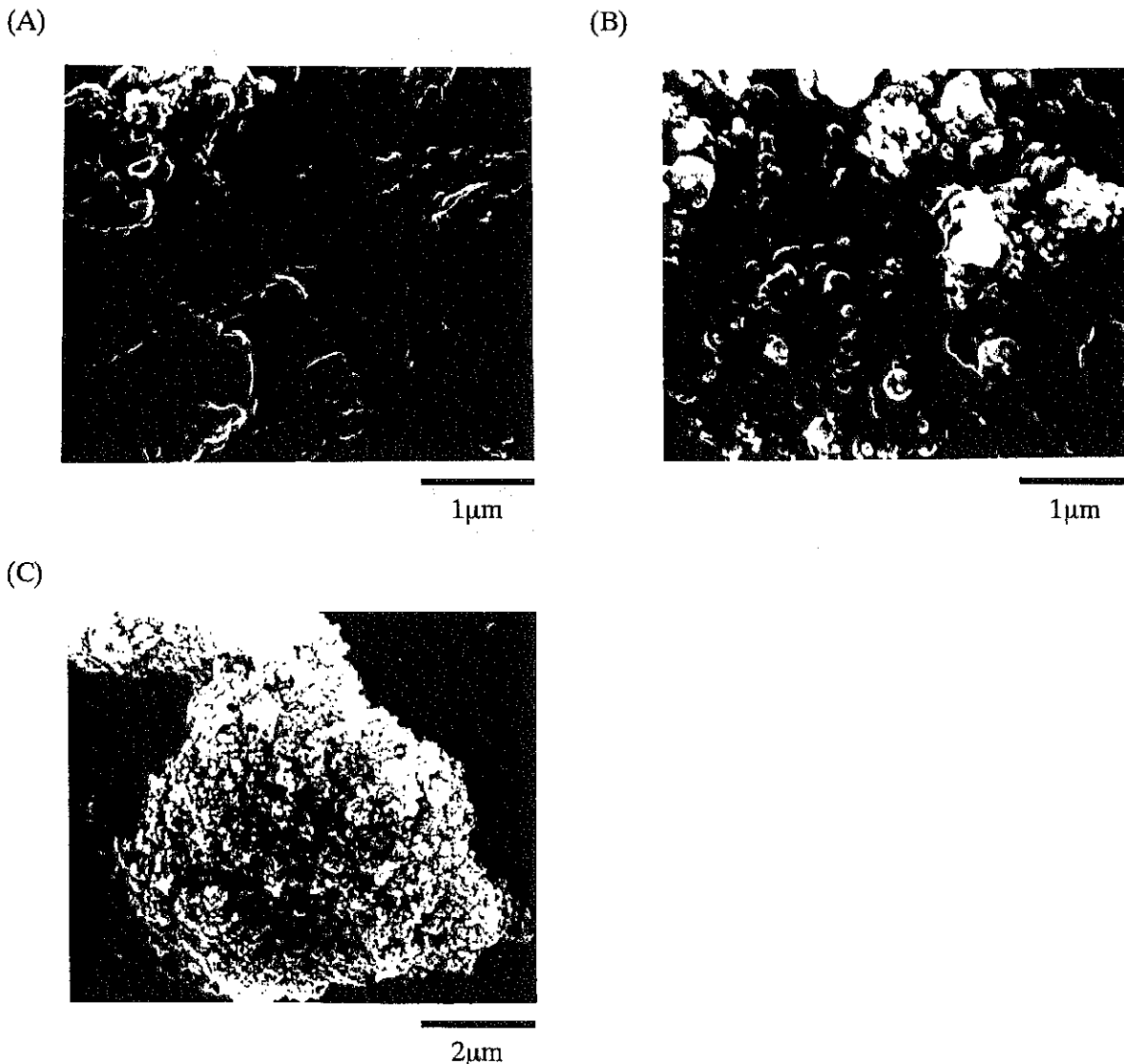
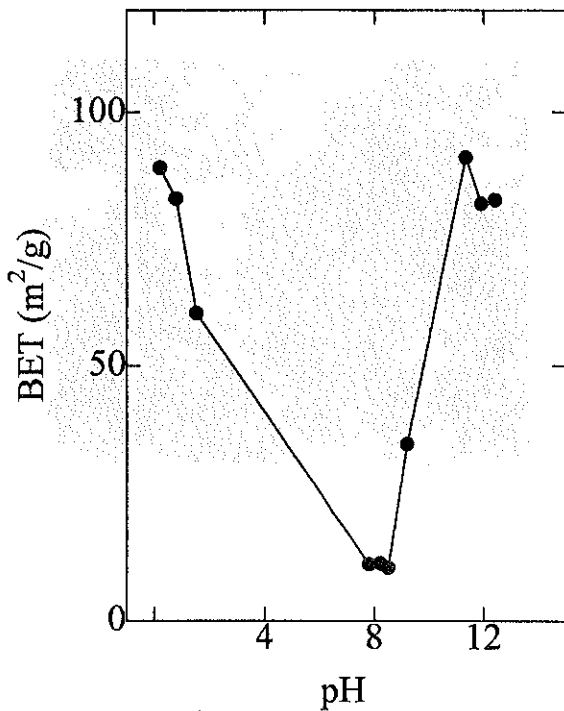
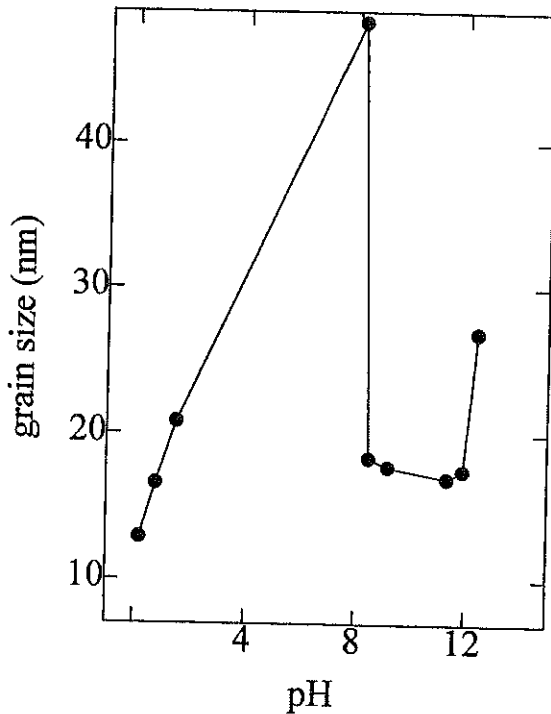


Fig. 3 0.004molの各触媒を添加して合成したTiO₂ゲルを500℃で熱処理したTiO₂粉末のSEM写真
(A) HCl (B) CH₃COONH₄ (C) NH₄OH

度までかなりばらつきの大きな粒子径を示した。酢酸アンモニウムを触媒とした場合のみサブミクロン以下程度の粒子径を示した。

各種触媒および触媒量の異なる系において合成したTiO₂ゲルを500℃で熱処理後した場合のTiO₂粉末について比表面積をBET法で測定した。得られた比表面積の結果を加水分解合成時のpHでまとめた結果をFig.4に示す。この表から触媒により比表面積に差が認められ、触媒が酸性側およびアルカリ側では、比較的高い比表面積を示した。いずれも触媒の添加量の依存性はさほど大きくなかった。一方、酢酸アンモニウムを触媒としたときには、最小の比表面積を

示したが、この時にpHはいずれも8付近であった。SEM観察からも、酢酸アンモニウムを触媒とした場合にはサブミクロン程度の結晶性の良い球状粒子であったので、比表面積の結果と一致する。さらにpHが8付近はTiO₂の等電点に近くこれも影響している可能性が考えられた。アナターゼ型でpH=6~7付近、ルチル型でpHが5付近がTiO₂の等電点と報告があるが、本実験では8付近で大きな凝集が生じていた。この等電点がやや高めとなった原因としては、アルコール溶液のpHのみを測定したため、実際のアルコキシド溶液の中ではpHが低くなっている可能性、もしくは生成するTiO₂の内

Fig. 4 500℃で熱処理後したTiO₂粉末の比表面積Fig. 5 500℃で熱処理後した場合のTiO₂粉末の粒径

部や表面に未反応のテトライソプロピルアルコキシチタンに由来するフリーカーボンなどが存在し、完全なアナターゼ型でない部分が存在している可能性も考えられた。

Fig.5に各種触媒および触媒量の異なる系にお

いて合成したTiO₂ゲルを500℃で熱処理後した場合のTiO₂粉末について透過型電子顕微鏡にて測定した粒径測定の結果を示す。しかし、pH = 8の付近でTiO₂粉の粒径が50nm程度と大きくなっているが、これは酢酸アンモニウムの添加量が00008molの場合であり、それ以上の酢酸アンモニウムを添加した場合には20nm程度のTiO₂微粒子粉末であった。触媒が塩酸では、触媒量が少なくなるにつれ、TiO₂粉末の粒径は小さくなり、塩酸添加量が00008molの場合に最小の粒子サイズとなり12nm程度のTiO₂微粒子粉末が得られた。アンモニアを触媒としたときには、ほぼ18nm程度のTiO₂微粒子粉末が得られたが、添加量が0032molでは粒径は大きくなり、30nm程度のやや大きなTiO₂粉末が得られた。塩酸を触媒とし、少量添加することで500℃で熱処理後した場合に、アナターゼ構造でしかも直径12nm程度のTiO₂微粒子粉末が得られることが分かった。

次に、無電解メッキした粉末について微細組織を透過型電子顕微鏡により観察した。その結果をFig.6に示す。市販品のアナターゼ型TiO₂微粉末は平均粒径がほぼ100nm程度の微粉であるが、その表面上にFig.6(A)に示すように均一にPtがコーティングしているところと、余りコーティングされていない場所が一部に混在していたが、おおむねPtはTiO₂微粉末の表面に均一に分散していた。更に拡大した微細組織をFig.6(B)に示すが、ほぼ5nm程度の大きさのPt粒子がTiO₂微粉末の表面状に析出している様子が観察された。そのPt粒子部分の電子線回折をFig.6(C)に示す。電子線回折から、析出したPt粒子が結晶子の単結晶であることが分かった。ただ、場所によってがPt粒子の析出が不均一なところもあるので、今後より均一な析出条件の検討が必要であると思われる。

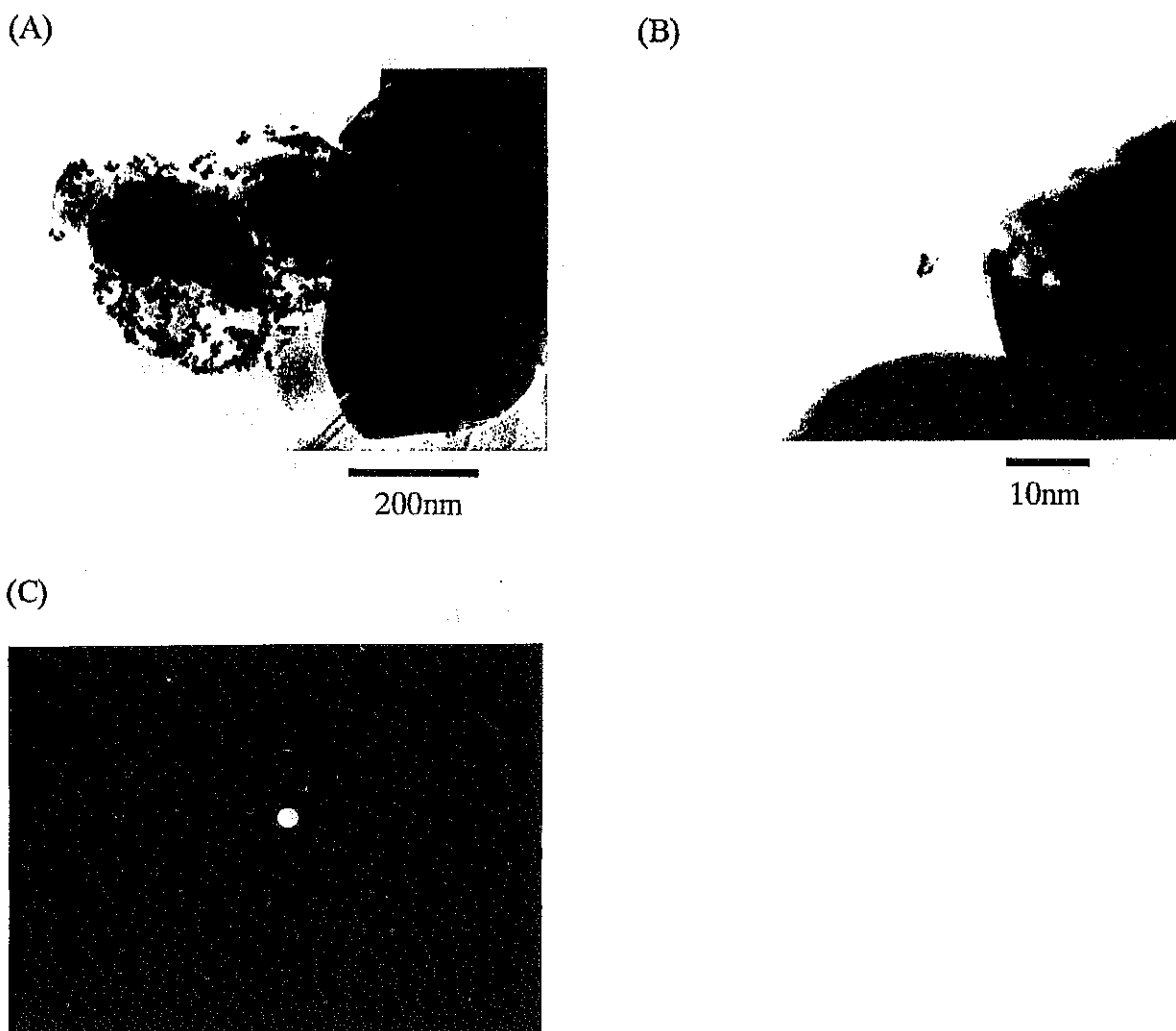


Fig.6 無電解メッキした粉末のTEM像(A)(B)と電子線回折(C)

まとめ

本研究より得られた結果を以下にまとめて記す。

(A) 様々な合成条件で合成を行ったところ、加水分解速度は触媒の種類や量に依存し、加水分解速度は、 $\text{NH}_4\text{OH} > \text{HCl} > \text{CH}_3\text{COONH}_4$ であった。

(B) 触媒としてHCl、 NH_4OH 、あるいは酢酸アンモニウムの種類、さらに添加量により結晶性や比表面積値、粒径などが変化した。特に、酢酸アンモニウムを触媒として使うと、他の酸や塩基と異なる結晶性を示した。

(C) 0.004molの各触媒を添加して合成した TiO_2 ゲルを500℃、700℃、900℃の各温度で熱処理したものをX線回折により構造解析を行っ

たところ、触媒にアンモニアを用いても塩酸を用いても500℃ではアナターゼ型、700℃ではアナターゼ型とルチル混合型、900℃では完全なルチル型となった。

(D) 触媒により比表面積に差が認められ、触媒が酸性側およびアルカリ側では、比較的高い比表面積を示した。一方、酢酸アンモニウムを触媒としたときには、最小の比表面積を示した。

(E) 触媒が塩酸では、触媒量が少なくなるにつれ、 TiO_2 粉末の粒径は小さくなり、塩酸添加量が0.0008molの場合に最小の粒子サイズとなり12nm程度の TiO_2 微粒子粉末が得られた。とくに酢酸アンモニウムの添加量が0.0008molの場合 TiO_2 粉の粒径が50nm程度

と最も大きくなった。比表面積値が大きいTiO₂を合成する条件としては、触媒としてHClあるいはNH₄OHを用いた方が良かった。

(F) 市販品のアナターゼ型TiO₂微粉末に均一にPtが本実験の無電解メッキプロセスによりコーティングできた。一部に不均一なコーティング場所が混在していたが、おおむねPtは5 nm程度の大きさの粒子としてTiO₂微粉末の表面に均一に分散していた。電子線回折から、析出したPt粒子が結晶子の単結晶であった。

今後の研究の見通し

本研究より、様々な合成条件で合成を行うことにより多様な粒径を持ったTiO₂微粒子粉末が得られることが分かった。更に現在、種々の添加剤等も加え、加水分解速度の制御を試みており、触媒の種類や量とを組み合わせることで更に多様な微細組織を持ったTiO₂超微粒子粉末が得られる基礎的な実験を進めている。また、本結果を利用して例えばエマルジョン場などを反応場として利用すれば、なお一層、TiO₂にの微細組織制御や形状制御が可能であり、現在

その方面への展開も進行中である。

アナターゼ型TiO₂微粉末に均一にPtが本実験の無電解メッキプロセスによりコーティングできたことから金属を分散させる上で、一部に不均一なコーティング場所が混在していたが、無電解メッキプロセスは非常に有利である。無電解メッキプロセスによりPtは5 nm程度の大きさの粒子としてTiO₂微粉末の表面に均一に分散していたことから、量産化など考える上で非常に有利である。現在得られた、Pt分散したアナターゼ型TiO₂微粉末の光触媒特性の評価、おもにアルデヒド/水系において触媒の基礎的な評価も行っている。

今後は更に焼結性等のチェックまでの基礎研究が進めば、実用上有利な成果と思われる。

発表論文

発表：(ソルゲル'99国際会議：第10回ゲルから合成するガラス、セラミックス、ハイブリッドとナノコンポジットに関する国際会議、1999年9月)

Effect of Additives on the Hydrolysis of Ti-Alkoxide and Microstructure Of TiO₂ A.Nakahira, Y.Fujita, H.Shiomi, T.Isshiki, S.Yamaguchi, and S.Takeda

二重拡散対流に起因する粒子堆積層の崩壊・再分散

Disruption and dispersion of particle layer formed by sedimentation or floatation under a natural convection

97125

代表研究者 山口大学工学部機械工学科 教授 西村 龍夫 Tatsuo Nishimura
共同研究者 山口大学工学部 助教授 後藤 邦彰
山口大学工学部 教務技官 国次 公 司

A sedimentation or a floatation of particulate material from a suspension is applied to separation processes such as a clarification of a sewage, treatment of an industrial liquid waste and a thickening of a particulate material. These processes are normally designed and operated under a stationary liquid or laminar flow condition so that the gravitational effect dominates the particle motion. Therefore, unexpected fluid motion such as a convection must disturb the particle behavior in the equipment resulting in a deterioration of the separation performance. For example, when a separator is set at an open-air, a natural convection must be induced by the heating of sunlight. The natural convection deteriorates the performance of the separator. Therefore, we aimed to investigate the effect of a natural convection on a disruption and dispersion of particle layer formed by sedimentation or floatation.

In this study, we studied particle behavior in a natural convection induced by heating and cooling from opposing vertical walls experimentally. The observation of a particle motion was revealed that the motion can be classified into two pattern: these are a large scale circulation and a local recirculation along to the heated wall. By comparison accumulated separation efficiency curve obtained through the thickness measurement, the large scale circulation accelerated the sedimentation, but the local recirculation retarded the sedimentation. The local recirculation is one of the causes of a deterioration in separation process. On the other hand, if the large scale circulation was utilize to the separation, it can be expected that the sedimentation can be accelerated by the convection.

研究目的

液相中での粒子自然沈降と粒子層の形成は、ダムによる人工湖を含む湖沼などの自然界だけでなく、湿式で粉体を扱うプロセス中、例えば、シクナー等の分離装置内でも見られる。このような沈降場に温度差が存在すると自然対流が発生し、粒子の沈降と沈降の結果生じる粒子堆積層は自然対流の影響を受ける。研究代表者は対流現象の一つとして液-液系の二重拡散対流

現象を取り上げ、その素過程の1つである対流セルの界面崩壊の検討を行っている。二重拡散対流とは2つの溶質または1つの溶質と温度が浮力として作用し流体中に生じる対流であり、例えば、熱と物質の同時移動が起こる場では複数セル構造の形成と消滅、2層への分離など時間的に変化する複雑な対流が起きる。最近、懸濁液中の粒子を水平温度勾配の下で沈降させると、堆積層形成過程において二重拡散対流現象(粒子成層と熱対流の相互干渉)がおこること

が報告されている。よって、沈降過程だけでなく、沈降後に形成された堆積層に温度勾配を与えた時にも二重拡散対流が影響することが予想される。

液-液系では、温度均一な場で初期に濃度差のある2層を形成している系に温度勾配を与えると、自然対流の発達に伴い各層内で擬定常的な対流が起こり、やがて2層の界面に不安定波が現われ始め、ある時間において突然、界面が崩壊して2層の急激な混合が起こる。液-液系と同様に、粒子沈降過程で形成される濃度成層が二重拡散対流により層の崩壊・再分散が起きると、粒子分離装置においては分離効率の低下を招き、また、自然界においては湖底で成層・堆積した汚染物質の放出の原因となるため、その現象の理解は重要であると考えられる。そこで、本研究では液-粒子系における二重拡散対流の影響を確認し、堆積層の崩壊・再分散過程を実験的に検討することを目的とする。

懸濁液中の粒子径が小さく、懸濁液をスラリーのように連続相として扱うことができる場合には液-液系と類似した二重拡散対流の効果が存在すると予想される。しかし、粒子径が大きくなると懸濁液は連続相とみなせなくなり、連続相とは異なる対流挙動が起こると思われる。そこで申請年度では種々の実験条件で実験を行い、温度勾配存在下、すなわち、自然対流中の粒子対流挙動の液-液系挙動との類似性および粒子層での特徴的な挙動を把握し、また、崩壊・再分散が起こる条件を明確にすることを主たる目的とした。

研究内容及び成果

1. 緒言

液体中に浮遊する固体粒子は、重力あるいは浮力が作用すると液体と分離する。このような沈降あるいは浮上は、河川での土砂の堆積のよ

うな自然現象や、排水の浄化、鉱石粒子の選鉱のような工業プロセス中でみられる重要な現象の一つである。

沈降・浮上を利用して液体中から固体粒子を分離する操作を考えた場合、微小粒子や流体との密度差が小さい粒子では分離に要する時間が長いことが問題となる。この分離時間を短縮する方法として、Boycotto効果¹⁾を利用する方法がある。

Boycotto効果は、傾斜させた容器内で固体粒子を沈降させると分離速度が増加する現象であり、その原因は粒子の流動により生じる容器内の対流が挙げられている。本研究では、この容器内の対流により分離速度が増加する点に着目し、対流の制御による粒子の分離促進の可能性を検討することを目的とした。制御した対流としては古くから多くの基礎研究が行われている側壁の加熱・冷却により生じる自然対流を使用することを考え、自然対流下での固体粒子挙動の実験的検討から、分離速度促進の可能性を検討した。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略図をFig.1に示す。装置は、

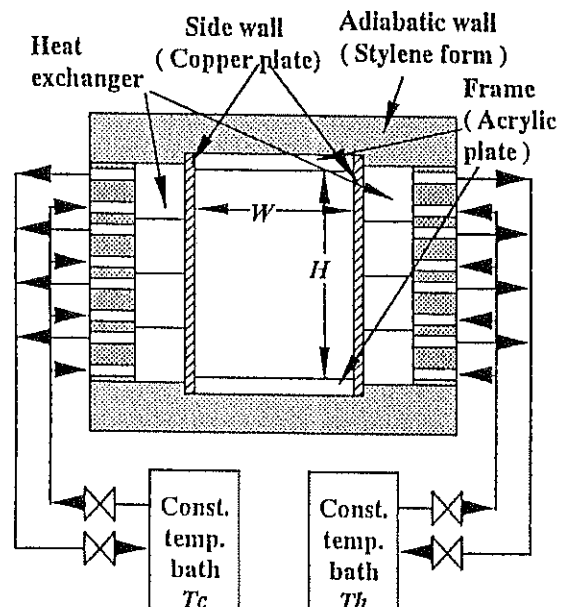


Fig.1 Experimental apparatus

試験容器、熱交換器、恒温槽からなり、これらを 20℃ に保たれた恒温槽に設置した。試験容器は、高さ $H=78\text{mm}$ 、幅 $W=62.4\text{mm}$ 、奥行き $L=170\text{mm}$ 、アスペクト比 $A=1.25$ の直方体容器とし、断熱のため厚さ 60mm の発砲スチロールで覆った。容器の上下面および前後面は透明アクリル製とした。また、左右の側壁は銅製で、熱伝導グリスを介して熱交換器と接している。熱交換器に恒温槽より規定温度に達した水が供給される。ここで、図中右側壁は高温の水が循環する加熱壁、左側壁は低温の水が循環する冷却壁であり、これにより水平温度勾配を形成する。

8.0~30.0℃ の範囲とした。

試料粒子には質量中位径 $512\ \mu\text{m}$ 、幾何標準偏差 $\sigma_g=1.25$ のポリスチレン粒子 (Duke Sci. Co. 製、密度 $\rho_p=1.047 \times 10^3\text{kg/m}^3$) を用い、43g (重量割合で 5wt%) を液体中に分散した。液体には塩化ナトリウム水溶液を用いた。Table 2 に示すように、水溶液中の塩化ナトリウム濃度 C を変えることで、液体の密度 ρ_f を変えて実験を行った。なお、塩化ナトリウム濃度を変えると粘度も変化するが、Table 2 に示したように、本実験範囲内では 4% 程度の変化であり自然対流には影響しない。

Table 1 Experimental conditions

Temperature [°C]		
Initial temperature	T_i	20.0
Temperature of heated wall	T_h	24.0 ~ 35.0
Temperature of cooled wall	T_c	5.0 ~ 16.0
Temperature difference	$\Delta T = T_h - T_c$	8.0 ~ 30.0
Concentration [wt%]		
Solution concentration	C	6.0 ~ 7.6
Initial particle concentration	C_p	5.0

Table 2 Properties of fluid

C [wt%]	Density ρ_f x103 [kg/m3]	Viscosity μ x108 [kg/m sec]
5.5	1.036	1.094
6.0	1.039	1.104
6.5	1.043	1.113
6.8	1.045	1.119
7.6	1.051	1.136

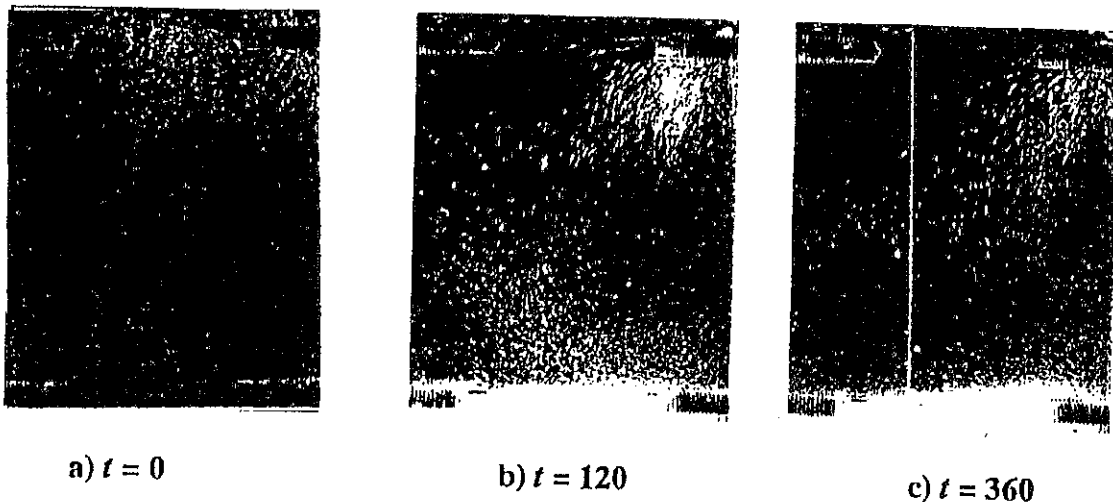


Fig.2 Photographs showing a pattern of particle convection ($\Delta T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_p - \rho_f = 0.004$)

本実験の実験条件を Table 1 に示す。初期流体温度 T_i 室温と同じ 20℃ とし、加熱壁温度 T_h を 24.0~35.0℃、冷却壁温度 T_c を 5.0~16.0℃ の範囲で調整することで、両側壁温度差 ΔT を

3. 実験結果および考察

側壁温度差 $\Delta T=20^\circ\text{C}$ 、塩化ナトリウム濃度 $C=6.5\text{wt}\%$ とし、密度差 ($\rho_p - \rho_f$) = 4 の条件で実験を行ったときの粒子の沈降状況を

Fig.2に示す。写真中の容器内で白色部分が粒子群である。粒子群は、初期状態 ($t=0$) では容器内にはほぼ均一に分散している (Fig.2-a)。時間 $t=0$ で側壁の加熱・冷却を開始すると、容器内には図中左周り (反時計周り) の自然対流が発生する。これに伴い冷却壁側 (図中左側) の粒子は下方に移動し、図中左上には粒子の存在しない領域が現われる (Fig.2-b)。時間が経過すると、冷却壁側には粒子は存在しなくなるのに対し、加熱壁側 (図中右側) では循環する粒子が確認できる (Fig.2-c)。すなわち、対流開始初期には、自然対流により容器規模で移動しながら沈降する粒子群が存在し、その後、加熱壁近傍で循環する粒子群が現われる。

なお、粒子の挙動からは流体の挙動が非対称であるように見えるが、熱電対を用いた液体の温度測定により、液体の対流は対称であり粒子を含まないときとほぼ同じ対流が生じていることを確認した。

ここで、本研究の目的である、自然対流中で沈降・分離した結果として形成された沈降粒子層に着目する。Fig.2と同一条件で測定した、底面上の各位置での沈降粒子層厚さ δ の時間変化を Fig.3 に示す。図中には対流のない静止流体中での沈降層厚さの変化も示した。当然のことながら、静止流体中での沈降層厚さは位置 x/W には依存しない。これに対し対流中での粒

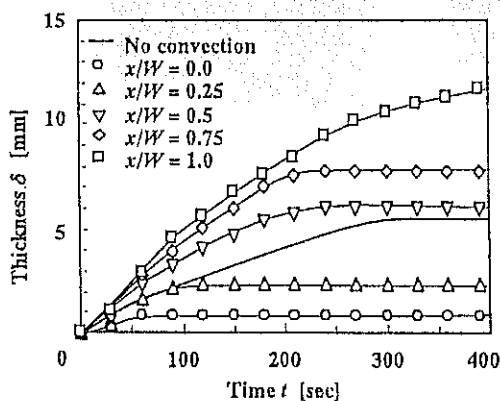


Fig.3 Particle layer thickness as a function of time
($\Delta T = 20^\circ\text{C}$, $\rho_p - \rho_f = 4$)

子層厚さ δ は位置 x/W に依存し、 x/W が大きいほど大きい、すなわち、加熱壁側で厚くなり、冷却壁側で薄くなる。また、 $x/W = 0, 0.25$ では時間 $t > 100$ でほぼ一定値になっているのに対し、 $x/W = 0.5, 0.75$ では $t = 200$ 付近まで増加を続け、 $x/W = 1$ においては本実験範囲内では一定値とはならない。このことは、沈降開始直後には容器底面全体に粒子が沈降するが、時間の経過と共に冷却壁側には沈降しなくなることを表わす。これは、Fig.2 でみられたように、時間が経過すると浮遊している粒子は主に加熱壁近傍を中心として循環する粒子群のみとなることと対応する。

静止流体中での沈降層厚さと比較すると、 $x/W \geq 0.5$ の位置、すなわち容器の半分以上の範囲で対流中の粒子層厚さの方が大きくなっている。このことから、対流により沈降分離が促進されている可能性が高い。そこで、沈降分離量を定量的に評価するため分離率 η を次式により定義した。

$$\eta = \frac{M(t)}{M_p} \quad (1)$$

分離率 η を算出するために、まず、Fig.3 の沈降層厚さを積分することにより各時間での沈降層体積 $V(t)$ を求め、次式から総沈降量 $M(t)$ を算出した。

$$M(t) = \rho_p \phi V_p(t) \quad (2)$$

ここで、自然対流中で形成される粒子充填層の充填率 ϕ は、静止流体中で形成された粒子層の充填率と等しいと仮定し、次式により求めた。

$$\phi = \frac{M_s / \rho_p}{W \delta_s} \quad (3)$$

M_s : $t = \infty$ での粒子沈降量 (静止流体中) [kg]

δ_s : $t = \infty$ での粒子沈降層厚さ (静止流体中) [m]

このようにして求めた分離率 η の時間変化を Fig.4 に示す。静止流体中での分離率と比較すると、対流中での分離率は $t < 300\text{sec}$ で高く、

沈降分離が促進されていることがわかる。また、 $t < 300\text{sec}$ では側壁温度差 ΔT が大きいほうが、分離率は高く促進効果が大きいことがわかる。側壁温度差が大きくなると、自然対流による流体の移動速度が大きくなる。この流体の移動速度の上下壁面での最大速度は次式で表わされる²⁾。

$$U_{\max} = 0.24 (g \beta \Delta T \nu)^{1/3} \quad (4)$$

g : 重力加速度 [m/sec²]

β : 体膨張係数 [K⁻¹]

ν : 動粘度 [m²/sec]

最大移動速度 U_{\max} と容器壁長さ $l = 2 \times (H + W)$ を代表値として、Fig.4の横軸を無次元化した結果をFig.5に示す。3つの側壁温度差で得られた分離率 η は、無次元時間 $t / (l / U_{\max})$ に対してプロットすることにより1本の曲線で表わされる。ここで、無次元時間 $t / (l / U_{\max})$ は U_{\max} で移動する流体が容器壁に沿って1周する時の時間を表わすので、無次元時間 $t / (l / U_{\max})$ は流体が時刻 t までに循環した回数に相当すると考えられる。よって、側壁温度差を大きくすると、流体の移動速度が大きくなり、単位時間当りの流体循環回数が増加することで、分離が促進されたと考えられる。すなわち、流体が1周する間に沈降する粒子量は側壁温度差に依存しないと考えられる。

一方、Figs.4,5より時間 $t > 300$ では静止流体中では分離率がほぼ1になるのに対し、対流中では1へ漸近する途中にある。すなわち、対流中では沈降後期に分離速度が遅くなる。この沈降後期での分離率として時間 $t = 400\text{sec}$ における各側壁温度での分離率 η をプロットした結果がFig.6である。側壁温度差が大きくなるに従い分離率は低下する。これは、温度差が大きいとFig.2-cでみられた加熱壁近傍での循環粒子量が増えるためであると考えられる。

塩化ナトリウム濃度 C を変えることで、密度差 $(\rho_p - \rho_f)$ を変えて行った実験の結果から、

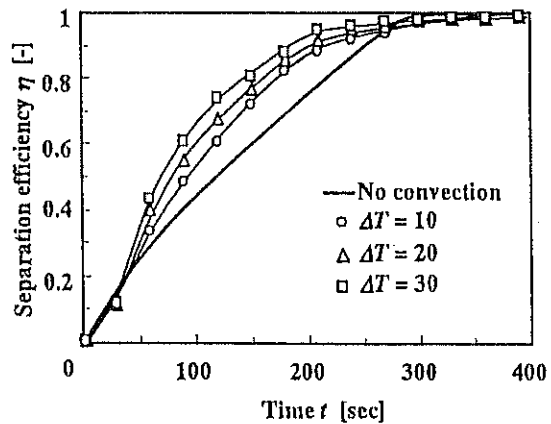


Fig.4 Separation efficiency as a function of time
($\rho_p - \rho_f = 4$)

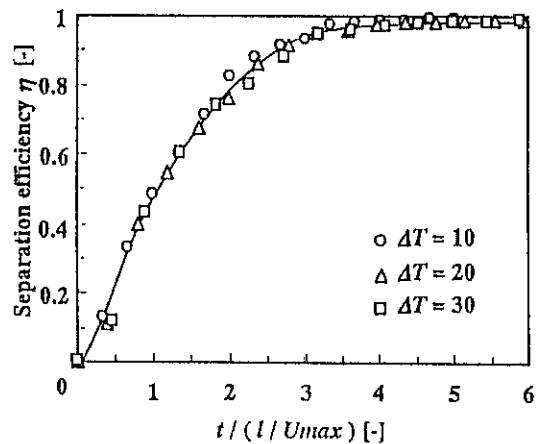


Fig.5 Separation efficiency as a function of non-dimensional time
($\rho_p - \rho_f = 4$)

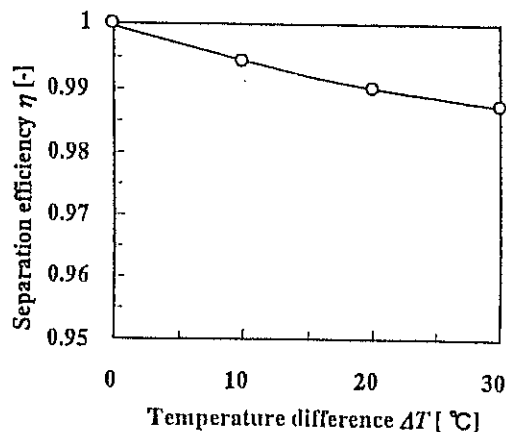


Fig.6 Separation efficiency at $t = 400$
($\rho_p - \rho_f = 4$)

時間 $t = 400\text{sec}$ における各側壁温度での分離率 η を求めた結果をFig.7に示す。密度差が大きくなると沈降速度は大きくなるはずであるが、 $(\rho_p - \rho_f) = 12\text{kg/m}^3$ でも分離率は1とはならず、加熱壁近傍での循環が沈降量に影響す

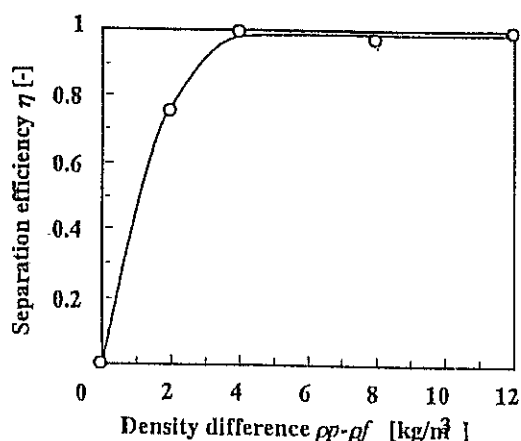


Fig.7 Separation efficiency as a function of density difference

($\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

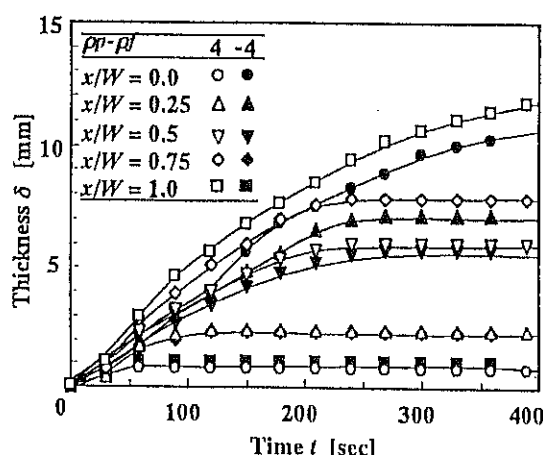


Fig.8 Particle layer thickness as a function of time

($\Delta T = 20^\circ\text{C}$)

ることがわかる。一方、 $(\rho_p - \rho_f) = 4\text{kg/m}^3$ よりも小さくなると急激に分離率は低下し、密度差0では当然のことながら沈降・分離しなくなる。すなわち、密度差が0に近くなると分離促進よりも、加熱壁近傍での循環による沈降の抑制が支配的となる。

これまで、粒子密度の方が流体密度よりも大きく、粒子が沈降する条件下での実験結果を示した。ここで、粒子が浮上する条件下での浮上粒子層厚さをFig.8に示す。この実験では密度差 $(\rho_p - \rho_f)$ を-4とし、側壁間温度差 ΔT は 20°C とした。すなわち、密度差の絶対値 $|\rho_p - \rho_f|$ はFigs.2,3と等しく、温度差も同じである。図中には比較のため、Fig.3のデータを示した。浮上する時には、沈降する時とは逆に、冷却壁

側で粒子層は厚くなるが、位置 x/W を容器中心で点対称に対応させると、沈降粒子層厚さの経時変化はほぼ一致する。このことから、粒子挙動は容器中心点で点対称となるが、前述の粒子が沈降する条件で得られた知見は粒子が浮上する場合にも適用できると考えられる。

4. 結言

本研究では、対流を制御することによる粒子の分離促進の可能性を検討することを目的として、側壁の加熱・冷却により生じる自然対流下での固体粒子挙動を実験的に検討した。その結果、以下の知見が得られた。

1. 対流開始直後から、容器規模での粒子の循環が起こる。この容器規模での循環中には、粒子の沈降量は、静止流体中での沈降量よりも増加する。
2. 沈降後期には、加熱壁近傍で循環する粒子が現われる。この循環する粒子の沈降速度は静止流体中よりも小さく、分離を抑制する。
3. 側壁間温度差を大きくすると、1.による沈降最も大きくなるが、2.による沈降後期の循環量も増加する。この側壁間温度差の影響は無次元時間 $t/(l/U_{max})$ により整理することができる。

以上により、容器の側壁加熱・冷却により生じる自然対流は、分離率100%を得るための固分離操作には不利であるが、95%程度の分離率までであれば操作時間の短縮に利用できる。

4. 粒子が浮上する条件で実験を行ったところ、浮遊粒子層厚さの経時変化は密度差 $(\rho_p - \rho_f)$ の絶対値が等しい沈降する条件下での粒子層厚さとほぼ同じとなった。このことから、上記1.～3.の知見は粒子が浮上する場合にも適用できると考えられる。

今後の研究の見通し

申請年度での研究において、粒子の沈降・浮上過程に対する自然対流の影響を特に加熱・冷却の温度差および粒子-液体間密度差に着目して検討した結果、自然対流下での粒子対流挙動として、分離を促進する容器規模での粒子循環挙動の存在と、分離を抑制する加熱壁近傍での再循環挙動が存在することが明らかになった。現在、申請年度内での研究に引き続き、粒子-液体密度差がない場合の粒子挙動の実験を行っている。この中で沈降・浮上する場合とは異なる粒子挙動も観察されている。これら自然対流下で特徴的な粒子挙動がいつか見つけられたが、現在までのところ、その挙動が発生するメカニズムの解明には至っていない。また、粒子径の影響など未検討なパラメータもある。そのため、今後これらの影響をさらに検討し、粒子沈降・浮上過程に対する自然対流の影響を定量的に明らかにし、その影響を予測できるモデルの確立を目指している。

本研究の成果は、当初の目的のように、特に日中・夜間や太陽光による側壁の加熱などで生じる温度差が問題となる屋外に設置される沈降・浮上分離装置の設計のために重要な基礎的

データとなると考えている。さらに、本研究で見つかった自然対流下において特徴的な粒子対流挙動をさらに詳細に検討することにより、自然対流下で特徴的な粒子挙動を利用した新しい分離促進方法の開発や、新しい分離装置の開発にもつながるものと期待している。

参考文献

- 1) R. H. Davis and A. Acrivos ; Physics of Today, Jan. p.p. S-36-S-37 (1986)
- 2) R.A.W.M Henkes ; "Natural-Convection Boundary Layers", p.56, Dr. Thesis, Delft Univ.

発表論文

T. Nishimura, K. Gotoh and S.Yamada.: "Influence of thermal convection on a particle sedimentation and floatation", (投稿予定)

T. Nishimura, M. Jyono, K. Gotoh and K. Kunitsugu: "Particle separation of naturally buoyant particles and liquid by thermal convection", 4th JSME-KSME Thermal Engineering Conference in Kobe, 2000

謝辞 本研究は「財団法人 ホソカワ粉体工学財団」の研究助成金により実施した。ここに付記し、謝意を表す。

CO₂ガス逆抽出法による酸化希土微粒子の プロセッシング

Processing of Fine Rare-Earth Oxide Powders Using Precipitation Stripping with CO₂ Gas

97126

代表研究者 大阪府立大学工学部化学工学科 助教授 小 西 康 裕 Yasuhiro Konishi

In this report, we describe a new synthetic route of rare-earth oxide precursor, in which rare-earth carbonate powders are precipitated by emulsifying rare-earth loaded carboxylate solutions, using CO₂ gas and water. This synthetic route of rare earth carbonate is a combined process of the stripping and precipitation stages in a conventional solvent extraction process for separation and purification of rare earth metals. Using this technique, lanthanum carbonate and yttrium carbonate were prepared at temperatures of 10 to 80°C and CO₂ pressures of 0.1 to 3.0 MPa for 120 min. The precipitation kinetics and yield were sensitive to processing parameters such as CO₂ pressure, temperature, and organic-phase composition. The particle size distributions of the carbonate powders were markedly dependent on temperature and CO₂ Pressure.

研究目的

希土類金属の氧化物微粉体は、機能性材料への添加剤、固体触媒など各種分野で需要が著しく増大している。酸化希土粉体の工業的製造は、現時点では溶媒抽出と呼ばれる分離法をベースに行われている。すなわち、溶媒抽出剤の作用で有機相に濃縮された希土類金属は強酸水溶液を使って水相に逆抽出され、濃厚な希土類塩水溶液が一旦得られる。この強酸性水溶液を中和した後、水相に適当な沈殿発生剤を添加することによって炭酸希土やシュウ酸希土を生成する。引き続き、口過・乾燥の後に、焼成工程（約1200°C）を経て酸化希土が製造される。現行法では、酸化希土の前駆物質（炭酸塩やシュウ酸塩）が強酸や中和剤の共存下で沈殿するので、生成粒子が無関係陰イオンで汚染される可能性が高い。さらに、逆抽出剤（強酸）や中和剤（アンモニア）を高濃度レベルで含む排水が

大量に発生する点、また焼成工程で温室効果ガス（CO₂）が揮散する点は、環境保全の面から改善が求められる。

これら問題点の解決策として、本研究では酸化希土前駆体の焼成工程から発生するCO₂ガスを沈殿発生剤として希土類抽出剤溶液（有機相）に直接作用させる炭酸希土微粉体の新規合成法を提案する。このCO₂ガス逆抽出法には、系外への温室効果ガスの排出が抑制されるとともに、希土類金属の有機相からの逆抽出工程と水相での沈殿工程が一体化され、既存プロセスの大幅な簡略化と高効率化が達成できる点に大きな特色がある。

本研究の目的は、希土類金属—第3級カルボン酸溶液（有機相）を原料溶液とし、純水とCO₂ガスの共存下で起こる異相系反応によって炭酸希土（酸化希土の前駆物質）が合成される操作条件を明らかにするとともに、炭酸希土の沈殿率およびその粒径分布に影響を与える操作

因子を判別することである。

概要

1. 緒言

各種の機能性無機材料の急速な進歩に伴い、超微粒酸化セラミックスに対する需要が著しく増大している。希土類金属の酸化微粉体は、各種機能性材料への添加剤、固体触媒など各種分野で幅広く使用されている。現行の酸化希土粉体の工業的製造 (Fig.1の細線) は、溶媒抽出と呼ばれる分離法をベースに行われている。すなわち、溶媒抽出剤の作用で有機相に分離・精製された希土類金属は強酸水溶液 (塩酸、硝酸等) を使って水相に逆抽出され、濃厚な希土類塩水溶液が一旦得られる。この強酸性水溶液を中和した後、水相に適当な沈殿発生剤を添加することによって炭酸希土やシュウ酸希土を生成する。引き続き、口過・乾燥工程の後に、焼成工程 (約1200℃) を経て酸化希土が製造される。現行法では、酸化希土の前駆物質 (炭酸塩やシュウ酸塩) が塩化物イオン等の共存下で沈殿することになるので、生成粒子が無関係陰イオンで汚染される可能性が高くなり、高純度の酸化希土粉体を製造する上で好ましくない。さらに、逆抽出剤 (塩酸、硝酸などの強酸) や中和剤 (アンモニア) を高濃度レベルで含む排水が大量に発生する点、また焼成工程で温室効果ガス (CO₂) が揮散する点は、環境保全の面

から改善が求められる。

酸化希土製造に関する既存プロセスの簡略化を図る目的から、希土類金属-抽出剤溶液にシュウ酸水溶液を直接的に接触させて、有機相から希土類金属をシュウ酸塩として回収しようとする研究が行われている。¹⁾ 最近、筆者は希土類金属-カルボン酸溶液からのシュウ酸希土の沈殿・逆抽出に関する平衡論を確立するとともに、生成粒子の性状が従来法の場合と比べて遜色ないことを明らかにした。²⁻⁴⁾ ただし、シュウ酸逆抽出法では、逆抽出剤や中和剤の消費量を削減できるが、沈殿剤としてシュウ酸が過剰に添加されるとともに、シュウ酸塩の焼成工程からCO₂ガスが排出される。そこで筆者は、焼成工程で発生するCO₂ガスを沈殿発生剤として希土類金属-抽出剤溶液に直接作用させる酸化希土微粉体の新規合成法 (Fig.1の太線) を考案した。このCO₂ガス逆抽出法では、系外への温室効果ガスの排出が抑制されるとともに、有機相からの逆抽出工程と水相での沈殿工程が一体化され、既存プロセスの大幅な簡略化と高効率化が達成できる。しかも、強酸やアンモニア等の無関係イオン源が存在しない条件下で炭酸希土粒子が合成できる。

本研究では、希土類金属-カルボン酸溶液 (有機相) から出発し、純水とCO₂ガスの共存下で起こる異相系反応を利用して炭酸希土粒子 (酸化希土の前駆物質) を合成するとともに、

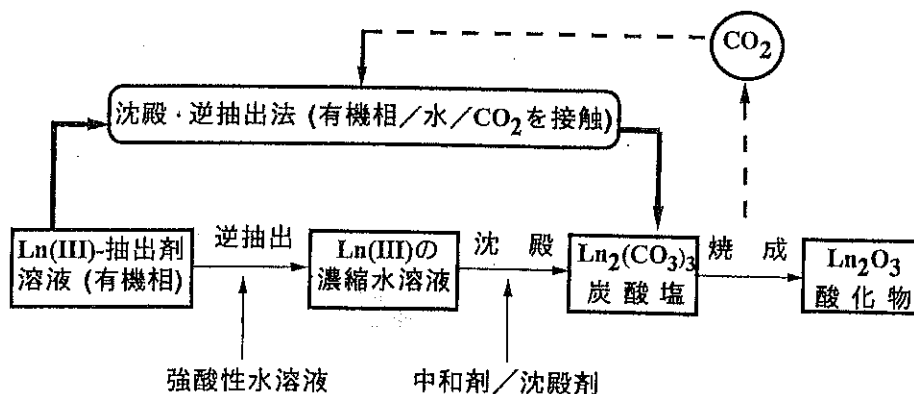


Fig. 1 CO₂ガス逆抽出法と既存の抽出法溶媒のプロセスフロー

その粒子性状を評価した。すなわち、i) 気液液三相系における炭酸希土の沈殿に関する平衡論を確立し、粒子生成に及ぼす原料溶液組成、 CO_2 圧力の影響を定量的に把握する、ii) 炭酸希土の沈殿速度（沈殿率の経時変化）に及ぼす各種操作条件（有機相組成、 CO_2 圧力、温度）の影響を実験的に明らかにする、iii) 炭酸希土の粒径分布に影響を与える操作因子を判別する、iv) 以上の知見を踏まえて、大きさが均一な酸化希土微粒子が製造される操作条件を確立する。

2. 実験

2.1 希土類金属—カルボン酸溶液の調製

第3級カルボン酸系試薬としては、炭素鎖長C10の第3級飽和脂肪酸であるパーサチック10 ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 、シエル化学)を採用した。パーサチック10は、各種の重金属イオンの溶媒抽出剤として広く使用されているが、それ以外にも塗料やポリウレタンフォーム等の製造にも工業的に用いられている。

炭酸希土合成の出発物質となる希土類金属—カルボン酸溶液は、次の手順で調製された。パーサチック10の原液を芳香族系有機溶剤（ソルベツソ150、エクソン化学）で所定の濃度に希釈した。この有機溶液と目的金属の水溶液を分液ロートに入れて振とう攪拌し、水相の金属イオンを有機相に溶媒抽出した。分液ロートを静置して水相と有機相を完全に分離させた後、下層の水溶液を捨て、上層の金属カルボン酸溶液を出発物質として用いた。希土類金属としては、ランタン(La(III))およびイットリウム(Y(III))を用いた。

2.2 炭酸希土の合成

炭酸希土の合成実験では、希土類金属—カルボン酸溶液（有機相）と蒸留水の等量（ 100cm^3 ）を攪拌機付きオートクレーブ（内容積 400cm^3 ）

に仕込み、 CO_2 の加圧下で液相を500rpmで攪拌した。実験温度は $10\sim 80^\circ\text{C}$ 、全圧は $0.10\sim 3.0\text{MPa}$ 、操作時間は2時間である。加圧に使用したガスの組成は、98% CO_2 または10% CO_2 (N_2 希釈)である。有機相の組成は、初期希土類金属濃度 $0.053, 0.104\text{kmol/m}^3$ 、初期カルボン酸濃度 $0.80, 1.21\text{kmol/m}^3$ である。合成実験終了後、液相内の生成粒子を集め、アセトンで洗浄した。この沈殿粒子をさらに蒸留水で洗浄し、 50°C で乾燥させた後、生成粒子の性状を評価した。化学形態を同定するためにX線回折(XRD)分析を行い、生成粒子への出発物質（カルボン酸、有機溶剤）の混入量を重量減少から測定するために、熱重量・示差熱分析を行った。合成された炭酸塩の粒径分布をレーザー回折式粒度計で測定した。炭酸希土の沈殿率は、有機相での希土類金属濃度の減少量から求められた。

3. CO_2 ガス逆抽出法の平衡論

CO_2 ガスを沈殿発生剤として用いて有機相中の希土類金属—カルボン酸 LnR_3 から炭酸希土粒子を調製する沈殿・逆抽出法について、そのコンセプトの概要をFig.2に示す。 CO_2 ガス/純水/有機相の気液液三相系における炭酸希土粒子の生成は、次の各ステップを経て起こるものと考えられる：

水へ CO_2 の溶解：

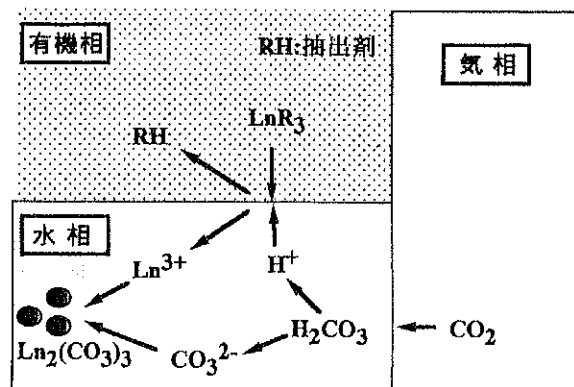
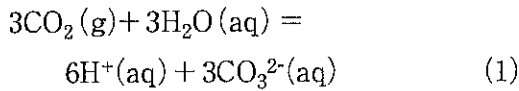
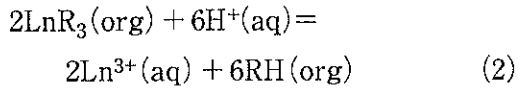


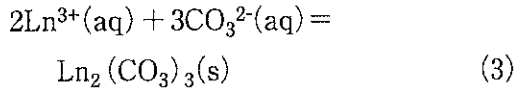
Fig. 2 CO_2 ガス逆抽出法のコンセプト



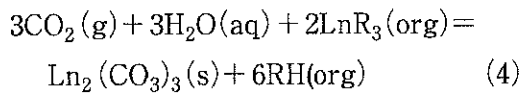
Ln(III)の逆抽出:



炭酸塩の沈殿:



総括反応:



ここで、Lnは希土類金属を、RHは抽出剤(第3級カルボン酸)を示す。反応(1)に示されるように、気相中のCO₂が水に溶解し、解離反応によってH⁺とCO₃²⁻イオンが水相に生成する。このH⁺イオンが有機相中の希土類-カルボン酸LnR₃に作用して逆抽出反応(2)が起こり、水相に希土類イオンLn³⁺が逆抽出されるとともに、有機相には抽出剤RHが再生される。引き続き、水相中に存在するCO₃²⁻イオンとの間で沈殿反応(3)が起こり、炭酸希土が生成する。本系では、沈殿反応(3)によって希土類イオンLn³⁺の水相濃度が極めて低レベルに維持されるので、逆抽出反応(2)の化学平衡は右側にシフトし、有機相からの希土類金属の逆抽出が促進される。したがって、強酸性水溶液を逆抽出に使用する既存の溶媒抽出に比べて、沈殿・逆抽出法の場合には低酸性度の水溶液でも逆抽出が可能になる。すなわち、CO₂が水に溶解した程度の水素イオン濃度でも、有機相から希土類金属が逆抽出されて、炭酸希土粒子が合成できる。ところが、逆抽出と沈殿の両操作を別個に行っている現行の溶媒抽出法では、逆抽出段階における強酸性水溶液の使用が必要不可欠となる。

一般に水相で炭酸希土が沈殿する条件は、次式

$$K_s < [\text{Ln}^{3+}]^2[\text{CO}_3^{2-}]^3 \quad (5)$$

で与えられる。ここで、K_sは炭酸希土の溶解度積を表す。希土類金属の溶媒抽出((2)式の逆反応)に対する平衡定数をK_{ex}とすれば、水相の希土類金属濃度は次式

$$[\text{Ln}^{3+}] = (1/K_{\text{ex}}) [\text{LnR}_3] [\text{H}^+]^3 / [\text{RH}]^3 \quad (6)$$

で表される。また、水相での炭酸イオン濃度は、CO₂の解離平衡を考慮して

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_T / \{1 + [\text{H}^+] / K_{A1} + [\text{H}^+]^2 / K_{A1} K_{A2}\} \quad (7)$$

$$C_T = [\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (8)$$

で表される。ここで、K_{A1}、K_{A2}はCO₂の第一段解離定数、第二段解離定数である:

$$K_{A1} = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (9)$$

$$K_{A2} = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (10)$$

(5)式に(6)式、(7)式を代入し、整理すれば、炭酸希土の沈殿条件を示す次式

$$C_T > \beta [\text{RH}]^2 / [\text{LnR}_3]^{2/3} \quad (11)$$

$$\beta = K_s^{1/3} K_{\text{ex}}^{2/3} \{1 / [\text{H}^+]^2 + 1 / (K_{A2} [\text{H}^+] + K_{A1} K_{A2})\} \quad (12)$$

が得られる。水相での水素イオン濃度は、電気的中性の条件

$$[\text{H}^+] = 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] \quad (13)$$

を(9)、(10)式に代入することにより、次式で与えられる。

$$[\text{H}^+]^3 + K_{A1} [\text{H}^+]^2 + (K_{A1} K_{A2} - C_T K_{A1}) [\text{H}^+] - C_T K_{A1} K_{A2} = 0 \quad (14)$$

炭酸希土の溶解度積K_s、希土類金属の溶媒抽出平衡定数K_{ex}、CO₂の解離平衡K_{A1}、K_{A2}については、それぞれ測定値^{5,6)}が報告されている。CO₂ガス逆抽出操作を実施するCO₂分圧P_{CO2}に基づいて、水相での全炭酸濃度C_Tがヘンリーの法則

$$C_T = H P_{\text{CO}_2} \quad (15)$$

から求められる。ここで、Hはヘンリー定数を表し、水相へのCO₂ガスの溶解度から決まる物性値である。したがって、(14)式から水素イ

オン濃度の値が求められ、(12)式から β 値が定まる。原料溶液の組成(希土類金属濃度 LnR_3 、カルボン酸濃度RH)が既知であれば、(11)式を用いて炭酸希土粒子が沈殿するかどうかを判定できる。本研究では、(11)式が満足されるように操作条件(CO_2 分圧 P_{CO_2} 、原料溶液組成)を選定し、炭酸希土粒子の合成実験を行った。

4. 実験結果および考察

4.1 生成粒子の同定

希土類金属-カルボン酸溶液(有機相)/蒸留水の異相溶液系に CO_2 ガスを接触させると固体粒子が沈殿したことから、 CO_2 ガスが沈殿発生剤として機能することが明らかになった。沈殿粒子の化学形態を同定するために、X線回折パターンを測定した。La(III)-カルボン酸溶液およびY(III)-カルボン酸溶液を出発物質として得られた沈殿粒子のX線回折パターンをFig.3に示すが、結晶性の炭酸希土が合成されたことが確認できた。

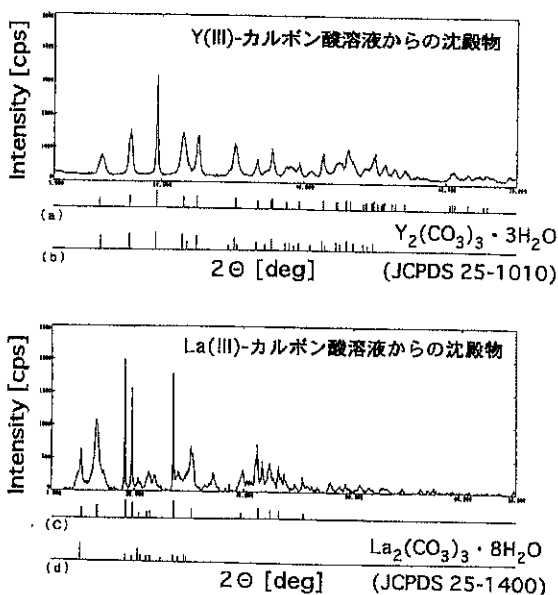


Fig. 3 生成粒子のX線回折パターン

有機相(第3級カルボン酸、希釈溶剤)の共存下で炭酸塩粒子が生成することから、生成粒子へ有機物が混入することが懸念される。沈殿

粒子に対する熱重量・示差熱分析を行い、炭酸塩粒子への有機物混入の程度を調べた。その結果、TG-DTAチャートにおいて、炭酸希土に付着した水の蒸発に伴う重量減少と吸熱ピークが454K付近に観察された。また678K近傍では、炭酸塩から酸化物への熱分解による重量減少と発熱ピークが現われた。生成粒子に有機性出発物質が混入している場合には473K付近に重量減少を伴う発熱ピークが出現するはずであるが、このような発熱ピークは本研究で得られた炭酸塩粒子に対しては検出されなかった。したがって、炭酸希土は有機物質に汚染されていないことが明らかになった。

4.2 炭酸塩の沈殿率および粒径分布に及ぼす各種操作因子の影響

4.2.1 CO_2 圧力の影響

Fig.4に、炭酸ランタンの沈殿率に及ぼす CO_2 圧力の影響を示す。98% CO_2 ガスを沈殿発生剤とし

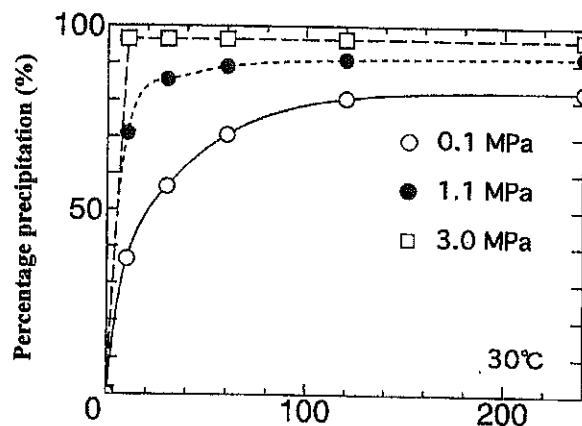


Fig. 4 炭酸ランタンの沈殿率に及ぼす CO_2 圧力の影響(沈殿発生剤98% CO_2 ガス)

て用いた場合には、大気圧下でも炭酸希土粒子が生成することがわかる。操作圧力の上昇に伴って水相への CO_2 の溶解量が増加し、 H^+ や CO_3^{2-} イオンの水相濃度も増大する。その結果、逆抽出反応(2)や沈殿反応(3)が促進されて、炭酸塩の沈殿率が CO_2 圧力とともに増加したと考えられる。

Fig.5に、10% CO_2 ガスを用いた場合の炭酸

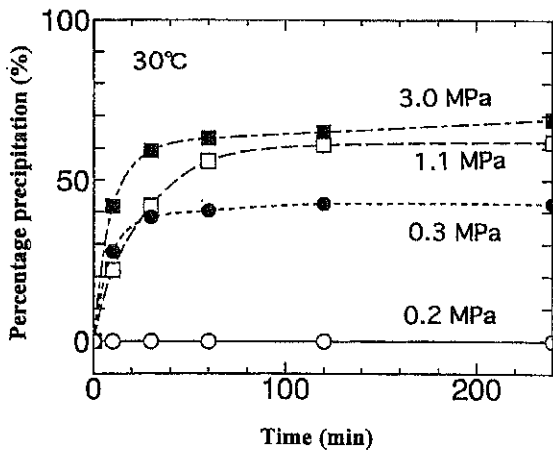


Fig. 5 炭酸ランタンの沈殿率に及ぼすCO₂圧力の影響 (沈殿発生剤10% CO₂ガス)

ランタンの沈殿率を示す。全圧が0.3MPa (CO₂分圧0.03MPa) 以上であれば、La(III)-カルボン酸溶液から炭酸塩粒子が生成することがわかる。全圧の増加に伴い沈殿率も増大し、全圧が3.0MPaの場合には30分の操作時間で沈殿率が70%を超えた。

Fig.6は、炭酸ランタンの粒径分布に及ぼす操作圧力の影響を示したものである。CO₂圧力が0.1MPaで得られた炭酸塩の粒径分布を測定した結果、中位径 d_{av} が4.98 μ m、幾何標準偏差 σ_g が1.80であった。CO₂圧力を0.2MPaから3.0MPaに高めると、中位径は4.98 μ mから

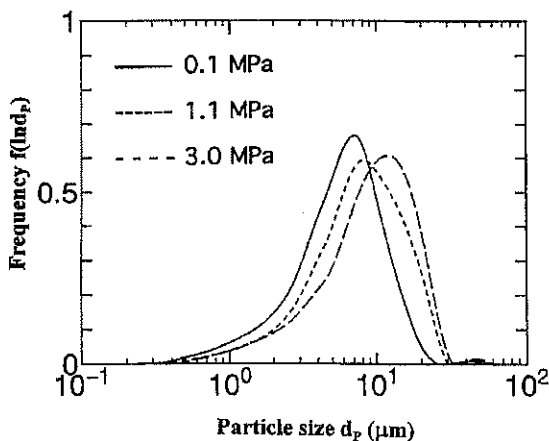


Fig. 6 炭酸ランタンの粒径分布に及ぼすCO₂圧力の影響 (沈殿発生剤98% CO₂ガス)

8.00 μ mに増加したが、幾何標準偏差 σ_g はほとんど変化しなかった。

Fig.7に、炭酸イットリウム

の沈殿率に及ぼすCO₂圧力の影響を示す。98% CO₂ガスを沈殿剤として用いて有機相から炭酸塩を沈殿させるためには、0.2MPa以上の全圧が必要である。また圧力の上昇に伴って沈殿率が増加し、全圧3.0MPaの場合には30分の操作時間で沈殿率が80%を超えた。全圧0.2MPaで得られた炭酸イットリウムの粒径分布を測定した結果、中位径 d_{av} が11.1 μ m、幾何標準偏差 σ_g が1.56であった。全圧を0.2MPa~3.0MPaの範囲で変えても、炭酸イットリウムの粒径分布(d_{av} , σ_g)はほとんど変化しなかった。なお、CO₂圧力0.2MPaの場合、炭酸イットリウムの平均径に比べて、炭酸ランタンの平均径 (Fig.7) が1/2程度になっており、希土類金属の種類によって合成される炭酸塩のサイズが著しく異なった。

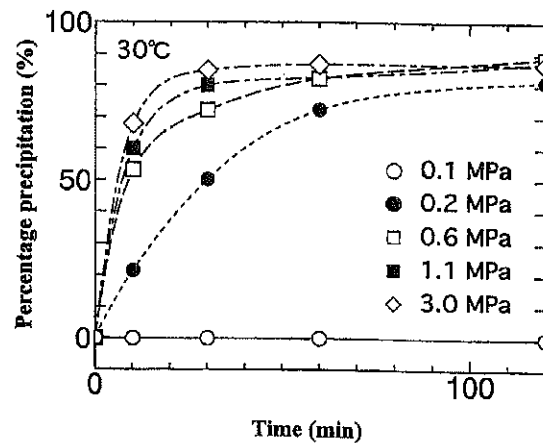


Fig. 7 炭酸イットリウムの沈殿率に及ぼすCO₂圧力の影響 (沈殿発生剤10% CO₂ガス)

4.2.2 有機相組成の影響

Fig.8は、炭酸イットリウムの沈殿率に及ぼす有機相組成の影響を表したものである。フリーカルボン酸(金属と結合していないもの)の初期濃度を0.80kmol/m³から1.21kmol/m³まで増加させると、炭酸塩が沈殿しなくなることがわかる。また、希土類金属の初期濃度が0.104kmol/m³から0.053kmol/m³まで低下するに伴い、炭酸塩の沈殿率が減少した。これらの実験結果は、CO₂ガス逆抽出の総括反応(4)の化学平衡から予想される結果、または炭酸希土の沈殿条件

((14) 式) と定性的に一致する。なお、0.053 ~ 0.104 kmol/m³ の濃度範囲では、炭酸イットリウム の 粒 径 分 布 は 希 土 類 金 属 初 期 濃 度 に は 影 響 さ れ な っ た。

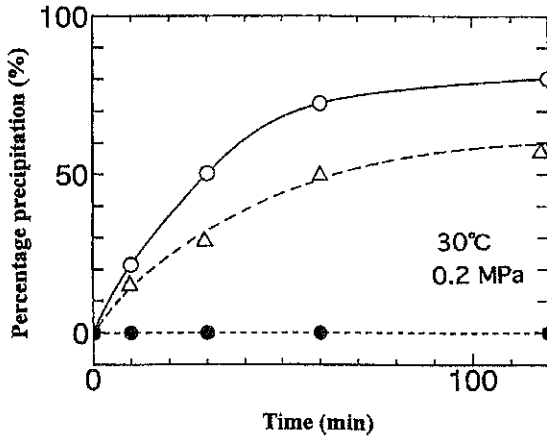


Fig. 8 炭酸イットリウムの沈殿率に及ぼす有機相初期組成の影響 (沈殿発生剤 98% CO₂ ガス) ;
 (○) Y(III)濃度 0.104 kmol/m³, カルボン酸濃度 0.80 kmol/m³
 (△) Y(III)濃度 0.053 kmol/m³, カルボン酸濃度 0.80 kmol/m³
 (●) Y(III)濃度 0.104 kmol/m³, カルボン酸濃度 1.21 kmol/m³

4.2.3 温度の影響

Fig.9 に炭酸イットリウムの沈殿率に及ぼす温度の影響を、Fig.10 に各種温度で合成された炭酸塩の粒径分布を示す。操作温度を 10℃ から 80℃ まで上昇させると、水相への CO₂ の溶解量が減少し、沈殿率は大きく減少した。また、温度上昇に伴い、炭酸希土の中位径が 5.5 μm (σ_g = 1.70) から 28 μm (σ_g = 1.44) まで著しく増加した。温度が粒子径をコントロールする

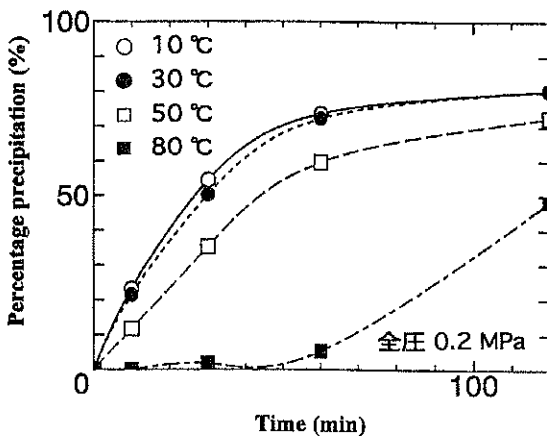


Fig. 9 炭酸イットリウムの沈殿率に及ぼす温度の影響 (沈殿発生剤: 98% CO₂ ガス)

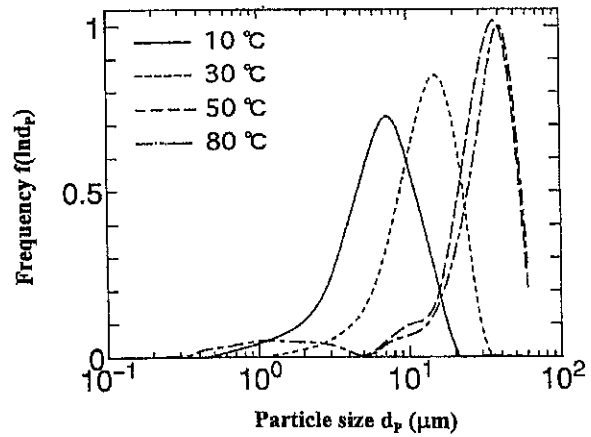


Fig. 10 炭酸イットリウムの粒径分布に及ぼす温度の影響 (沈殿発生剤: 98% CO₂ ガス)

上で重要な操作因子であることが判明した。

5. 結言

CO₂ ガス逆抽出法は、有価金属の溶媒抽出に酸化セラミックスの前駆物質 (炭酸塩) の合成を加味した斬新なプロセスである。本研究では、希土類金属 (La, Y) のカルボン酸溶液 (有機相) から出発し、純水と CO₂ ガスの共存下で起こる異相系反応を利用して炭酸希土を合成する CO₂ ガス逆抽出法を提案した。すなわち、気液液三相系における炭酸希土の沈殿に関する平衡論を確立し、沈殿生成に及ぼす有機相組成や CO₂ 圧力などの操作変数の影響を定量的に把握した。また、得られた炭酸希土は、有機溶液による汚染のないことが熱分析から判明した。さらに、CO₂ 圧力 (0.1 ~ 3.0 MPa) の増加や温度 (80 ~ 10℃) の低下に伴い、炭酸希土の生成速度は著しく増加し、平均粒子径は 5 ~ 30 μm の範囲で変化することがわかった。以上の結果から、新しい炭酸希土微粒子の合成法として、既存の溶媒抽出操作と沈殿操作を一体化したインテグレートド・プロセスの可能性が示唆された。

今後の研究の見通し

本研究によって、炭酸希土 (酸化希土の前駆

体)の新しい液相合成法として、既存の溶媒抽出分離操作と沈殿操作を一体化したインテグレートッド・プロセスの可能性が示唆された。このCO₂ガス逆抽出法が実現すれば、既存プロセスの大幅な簡略化と高効率化が達成され、酸化希土微粒子が低コストで、大量生産できるようになる。しかも、既存のプロセスで環境保全の立場から問題視された含無機酸/アンモニア排水の大量発生を抑制し、温室効果ガス(CO₂)の系外への排出を大幅に削減した微粒子合成システムが構築できる。本研究では炭酸希土微粒子の液相合成について検討したが、次のステップとしては炭酸希土を焼成して酸化希土を調製し、焼成工程における粒子性状の変化を明らかにする必要がある。この知見を踏まえて、工業的に有用なサイズと形状が揃った酸化希土の微粒子が合成される操作条件を確立し、その微粒子設計(粒子のサイズや形状の制御)が可能になるように研究を進める予定である。なお将来的には、コバルト、ニッケル等の生産においても溶媒抽出法が適用されていることから、希

土類金属以外のレアメタルを対象にしても本CO₂ガス逆抽出法を適用し、各種の金属酸化物微粉体が合成できるように研究を進展させたいと考えている。

口頭発表

小西康裕、野田義幸、浅井 悟

「CO₂ガスを用いた有機相からのランタンの沈殿・逆抽出」

第17回日本溶媒抽出討論会講演要旨集、p.153 (1998)

論文発表

現在準備中

【引用文献】

- 1) Doyle, F.M.: *Hydrometallur.* 29, 527 (1992)
- 2) Konishi, Y., Asai, S., Murai, T.: *Ind. Eng. Chem. & Res.* 32, 937 (1993)
- 3) Konishi, Y., Asai, S., Murai, T.: *Metall. Trans. B*, 24B, 537 (1993)
- 4) Konishi, Y., Kawamura, T., Asai, S.: *Ind. Eng. Chem. & Res.* 37, 2093 (1998)
- 5) Martell, A. E., Smith, R.M.: *Critical Stability Constants*, Plenum, New York (1997)
- 6) Preston, J.S.: *Hydrometallurgy*, 14, 171 (1985)

前駆体の形状が粉体の物性に及ぼす効果

Physicochemical Property of Powder Derived from Shaped Precursor

97127

代表研究者 豊橋技術科学大学 助教授 角 田 範 義 Noriyoshi Kakuta

It is well-known that the property of powder is originated from its preparation procedure. However, there are lots of factors (temperature, pH, time and etc.) to overcome for development new materials. The shape of precursor can be pointed out as one of the factors for the preparation.

In this research, we focused to investigate whether the physicochemical property of powder could be modified by shaped precursors in source materials or not. $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ Boehmite needles (AIP powder) were used for this purpose and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ for an amorphous precursor (ANH powder) was also used for comparison. Small amount of Si source was added to investigate acid property. The physicochemical properties of both Al_2O_3 powders prepared by fume pyrolysis are summarized as follows: [AIP powder] a). Spherical and porous powder was formed. b). Tetrahedrally and octahedrally coordinated Al species were present in Al_2O_3 powder. c). Crystallite structure was γ and thermally stable up to 1373 K. [ANP powder] a). Random shape and dense powder was produced. b). Five-coordinated Al species appeared together with other Al species when the crystallite structure was amorphous. c). Amorphous structure was transformed to γ phase above 1173 K. Unfortunately, obvious differences were not observed on acid properties. The physicochemical properties of Fe_2O_3 derived from α -, β - and γ -FeOOH were also investigated under oxidative dehydrogenation reaction. Fe_2O_3 from γ -FeOOH (needle shape) was very sensitive for the transformation to active structure (γ - Fe_2O_3) in the reaction atmosphere at 623 K although the other did not occur such transformation at 623 K.

It is concluded that the shape of starting material acts drastically for the physical and chemical properties of powders and should be consider as an essential factor for powder synthesis.

研究目的

粉体を作製するときの重要な課題は前駆体の調製方法であり、この“前駆体”を調製するためには多くの条件が絡んでいる。その条件として挙げられる要因は、必ずしも生成した粉体の持性を左右するものだけではないことから、その要因の探索とその制御をいかに行うかが目的とする粉体を得るための条件となる。申請者は、その要因の一つとして前駆体の形状に注目して

研究を行ってきた。注目したきっかけは、

- 1、一般的な沈殿法を用いて粉体の前駆体を調製する際、得られた沈殿物の組成や大きさには注目しているが、生成した沈殿物の形状にはあまり注意が払われていない。
- 2、コロイド化学では、調製条件を変えることにより様々な形状をもつコロイド粒子が得られることが分かっている。特に2、は、調製条件により原料溶液中で生成する粒子の形状を変えることができることを示唆している。

このような観点から、アルミニウムイソプロポキシドをある条件で加水分解して生成した針状ペーマイト (10×100nm) 前駆体を用いて調製したアルミナ粉体は、針状構造を生かすことによって高温における α 化が抑制される特徴が発現した。さらにこの針状ペーマイト前駆体の表面に Ba^{2+} を吸着させると、表面のみに耐熱相が形成し、少量の Ba^{2+} によってアルミナが改質されることが判明した。この針状を利用した例として、 Ce^{3+} イオンを吸着させて焼成したアルミナ表面には、通常安定に存在することができない不定比酸化セリウム (CeO_{2-x}) が生成することを見いだした。これらの結果からは、その特異な性質の発現に針状の形状が有効に働いているのかそれともペーマイトであることが重要なのかは不明であるが、現在のところ両方が必要十分条件であると考えている。

そこで、本研究では様々な方法でアルミナ粉体の前駆体を調製し、その形状がアルミナ粉体に及ぼす効果を明らかにする。さらに、形状粉体として良く知られている酸化鉄を様々な方法で調製し、その効果についても検討する。

概要

一般に粉体はその調製過程によって様々な特性が出現するといわれている。そのため、その調製過程を精密に制御することが再現性のある粉体を調製する上で重要となる。この中には、温度、溶液のpH、時間、原料の種類、粉体化の方法など様々な要因があり、どれも当然考慮しなければならないものばかりである。その中に、あまり考慮されていない要因として“形状”がある。粉体化に用いる原料を処理していく過程において条件によっては特定の形を生じ、それが集合体となって粉体として生成する場合がある。この点に注目して調製した粉体の特性を調べることが本研究の目的である。対象とした

アルミナ粉体は、針状のペーマイトゾル (10×100nm) をアルミニウムアルコキシドから調製し、その形状を生かした粉体を作製するために超音波噴霧燃焼法を用いた。一方、特性を比較するために、硝酸アルミニウムを溶解した水溶液を用い同様に粉体化を行った。このとき、少量の珪酸アルコキシド ($SiO_2:Al_2O_3=7:100$) を添加し、形状による生成粉体の特性を比較した。その結果、針状ペーマイトから作製したアルミナ粉体 (AIP粉体) は、針状アルミナが絡まった粗な状態にあり半径約2.1nmの球状であった。一方、硝酸アルミニウム溶液から作製した粉体 (ANH粉体) は、無定型な形状だけでなく緻密な粉体となった。このように形状は、生成した粉体に影響することがわかった。このアルミナを固体NMRによりAlを観察したところ、AIP粉体では γ アルミナに対応する4配位と6配位のAl種が観測されたのに対し、ANH粉体では、これ以外に5配位のAl種が存在していた。このときの結晶構造は無定型であり、1173Kで γ アルミナの構造が生成するまで5配位のAl種が観測され、これが初期状態のアルミナの間体と存在していることが判明した。このように、出発原料の形状が異なることにより、生成したアルミナ粉体中のAl種が異なった状態にあることがわかる。これは、AIP粉体ではそれぞれの針状アルミナが熱処理によってペーマイトから γ アルミナに容易に変化するのに対し、無定型なANH粉体ではその凝集および生成状態により、5配位のAl種をもつアルミナが生成し、このAl種と少量添加した SiO_2 が結晶構造形成に関与していると考えられる。

この両アルミナの高温処理の影響を調べたところ、AIP粉体では1373Kまで γ 構造を保っていたのに対し、ANH粉体では1173Kでアモルファスから γ アルミナへの結晶化が起こった。アルミナの化学的特性として知られている固体

酸性を調べた結果、両アルミナに生成する酸性質は、 SiO_2 を添加しているのかかわらずルイス酸のみであった。ところがANH粉体では1173Kで焼成するまで酸性質があらわれず、5配位のAl種がアルミナの酸持性に関与していないことがわかった。つまり、アルミナ特有のルイス酸性は、結晶構造が γ タイプのスピネル構造を取ることによる配位不飽和なサイトがルイス酸として作用するものと推定される。

形状をもつ物質として酸化水酸化鉄(FeOOH)がある。例えば、 α 型は板状、 β 型は棒状、 γ 型は針状となりその調製方法も異なっている。これら3種類の酸化水酸化鉄を調製し、その化学的特性を反応より観察した。用いた反応はエチルベンゼンの酸化的脱水素反応である。この反応での酸化鉄種が形状による影響を受けるかを調べたところ、623Kにおける反応では γ 型が一番効果的であった。そこで、結晶構造を調べた結果、 α 型は変化せず、 β 型の酸化水酸化鉄は反応中に α 酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)に変化してしまうのに対し、 γ 型は γ 酸化鉄($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)とその構造が3種類で異なっていた。興味あることは、反応を伴わず623Kで焼成すると α 型以外は α 酸化鉄になってしまうことから、反応中の構造変化は化学的特性がその形状に強く依存していることがわかった。 γ 型の特性は反応温度773Kとにおいても維持されていた。

以上のことから、形状を制御して生成した粉体は、考慮しない粉体と比べその物理的又は化学的性質に違いが見いだされ、新しい粉体の側面を発現させる上で考慮すべき要因であると結論される。

研究内容および研究成果

1. アルミナ粉体

1.1 調製

原料物質の形状が生成したアルミナに及ぼす

効果を調べるために、針状ペーマイトの調製をアルミニウムイソプロキシド($\text{AIP: Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)を用いて行った。まず、363Kに加熱し、強く攪拌した蒸留水にAIPを加え加水分解を行う。4時間攪拌後硝酸を滴下すると白濁していた溶液が透明となる(解膠作用)。この状態でさらに1時間攪拌を続けると針状となったゾル体が分散した溶液が得られる。これが針状ペーマイトの原料溶液である。ちなみにこの方法で重要な点は、363K以上の熱水で加水分解することである。この操作を誤ると加水分解生成物として三水酸化物やバイヤライトが生成し、酸による解膠が起こらないため針状ペーマイトが調製できないことになる。

これに対し、比較として硝酸アルミニウム($\text{ANH: Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を蒸留水に溶解した水溶液を原料溶液として用いた。この溶液中には $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ イオンが分散している状態である。さらに、この二種類の原料溶液に少量の珪酸エチルを添加($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=7:100$)した溶液を粉体化の原料とした。シリカは、単独の酸化物だけでなく複合酸化物生成時に原料溶液の形状が及ぼす効果を調べる目的で添加した。

粉体化は超音波噴霧燃焼法を用いて行った。この方法は超音波振動子(1.5MHz)で溶液を霧化(液滴の大きさ:約 $3\mu\text{m}$)した後、酸素気流(0.3m/s)で1123Kに加熱した電気炉中へ送り込む。液滴の通過時間は約2秒であり、この時間内に溶液の蒸発、乾燥、酸化が行われる。生成した粉体はペーパーフィルターによって捕集され、383Kで一昼夜乾燥後、空气中773K 4時間焼成して2種類のアルミナ粉体を得た。

1.2 アルミナ粉体の特性評価

図1に生成した両アルミナ粉体の透過型電子顕微鏡写真を示す。アルミナ粉体の形状には大きな違いが見られる。AIP粉体ではマリモ状でその外側に藻が付着したような状態となってい

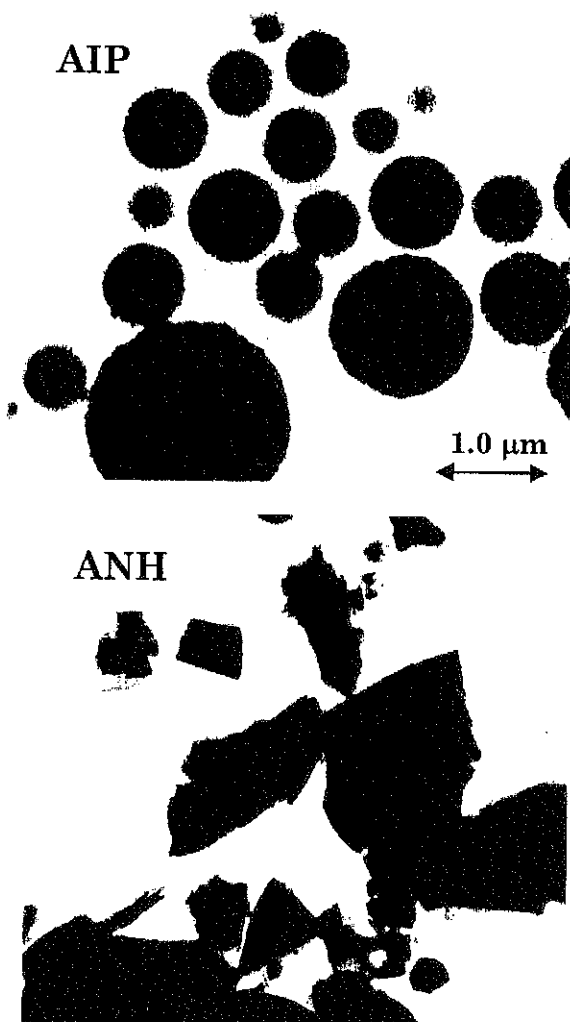


図1 アルミナ粉体の透過型電子顕微鏡写真

る。拡大すると、これは原料成分である針状状態のアルミナが絡み合っている状態であることがわかる。一方、ANH粉体では、無定型で様々な形状のアルミナが生成していることがわかった。AIP粉体の粒子径分布を測定したところ直径 $0.4 \sim 1.0 \mu\text{m}$ に最大をもつ粒子として分布していることがわかり、超音波噴霧燃焼法での粒子径の制御も可能であることが示唆された。

次にこの粉体のBET表面積を測定したところAIP粉体は $250\text{m}^2/\text{g}$ という大きな値を示し、粗な構造をしていることが判明した。それに対し、ANH粉体では $10\text{m}^2/\text{g}$ 程度と小さく、緻密な構造をしているという対照的な結果となり、原料物質の形状により生成した粉体に大きな違

いが生じた。

AIP粉体について焼成温度を 773K から 1373K まで変えたときの細孔径およびBET表面積の変化について調べた結果を図2に示した。当初AIP粉体は約 2.0nm の半径を有する比較的均一な細孔が生成していたが、焼成温度が上がるにつれて細孔がつぶれる現象が起こり、その結果、細孔径の増大を導いている。BET表面積も焼成温度とともに減少するがそれでも 1373K で約 $100\text{m}^2/\text{g}$ の高表面積を維持しており、以前に報告した針状の形状が高温焼成におけるシンタリングの抑制に効果的であることが確かめられた。

続いて、焼成温度による結晶構造変化について調べたX線回折パターンを図3に示した。大きな違いは、AIP粉体が γ アルミナの結晶構造を有しているのに対し、緻密であるANH粉体ではアモルファス構造であったという点である。ANH粉体のアモルファス構造は、シリカ添加の有無にかかわらず生成し、シリカ添加の効果は、 1373K 焼成においてシリカ無添加ではほとんどが α アルミナに結晶化するのに対し、添加したアルミナでは依然と γ アルミナ構造を保つという高温での耐熱性にあらわれた。一方、 773K 焼成時から γ アルミナ構造を有しているAIP粉体もシリカの添加効果は、高温での α 化の抑制として現れている。

アモルファス構造をもつANH粉体と γ アルミナ構造をもつAIP粉体について ^{27}Al MAS-NMRの測定を行った。 γ アルミナはスピネル構造を有し、酸素が4配位と6配位したAlが存在することが結晶構造から推定できる。得られた結果は、図4-1にあるように AlO_4 と AlO_6 に対応する2本のピークとしてあらわれた。比較のため示しているX線パターンに大きな違いが見られないため、固体NMRスペクトルにも変化が見られなかった。

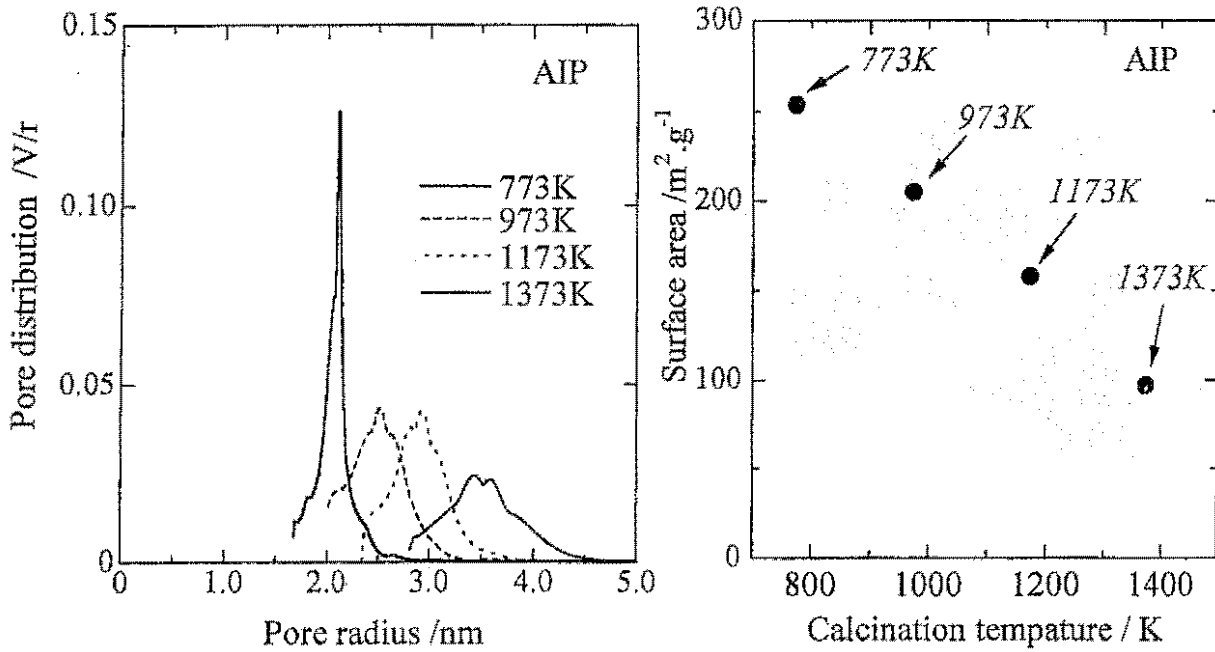


図2 焼成温度を変えたときの細孔径分布とBET表面積の変化

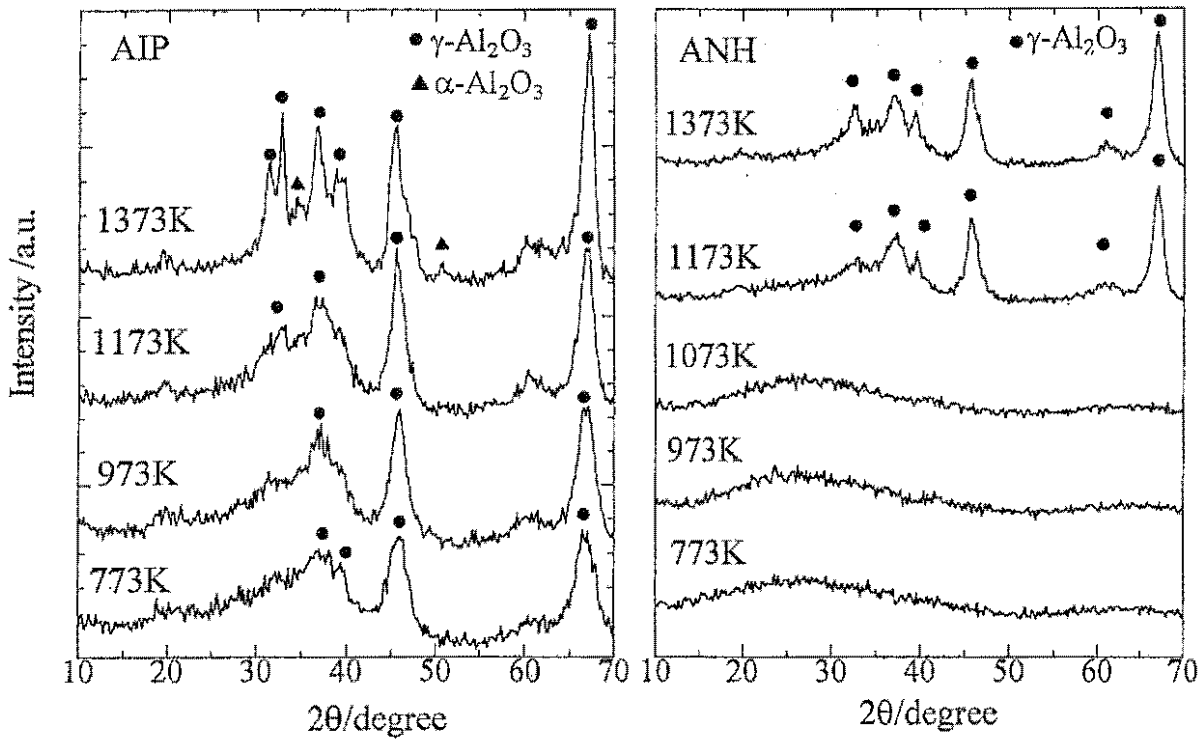


図3 焼成温度を変化させたときのX線回折パターン

一方、構造の情報がないANH粉体の場合、AIP粉体には見られなかった AlO_5 に関するピークが検出された(図4-2)。この酸素が5配位したAl種のピークは焼成温度の上昇とともに減少し、X線回折によって γ アルミナのピークが検出されると消失した。このことから、773K焼成後のANH粉体中のアルミナは γ アル

ミナの前駆体となる4配位と6配位のAlが存在するだけでなく、その中間体として5配位のAl種が生成し、この5配位のAlが加熱によって4配位あるいは6配位に変化することで γ アルミナへの結晶化が進行していると推定できる。また、この5配位のAl種の消失が1098Kで起こることから、低温では安定であると考え

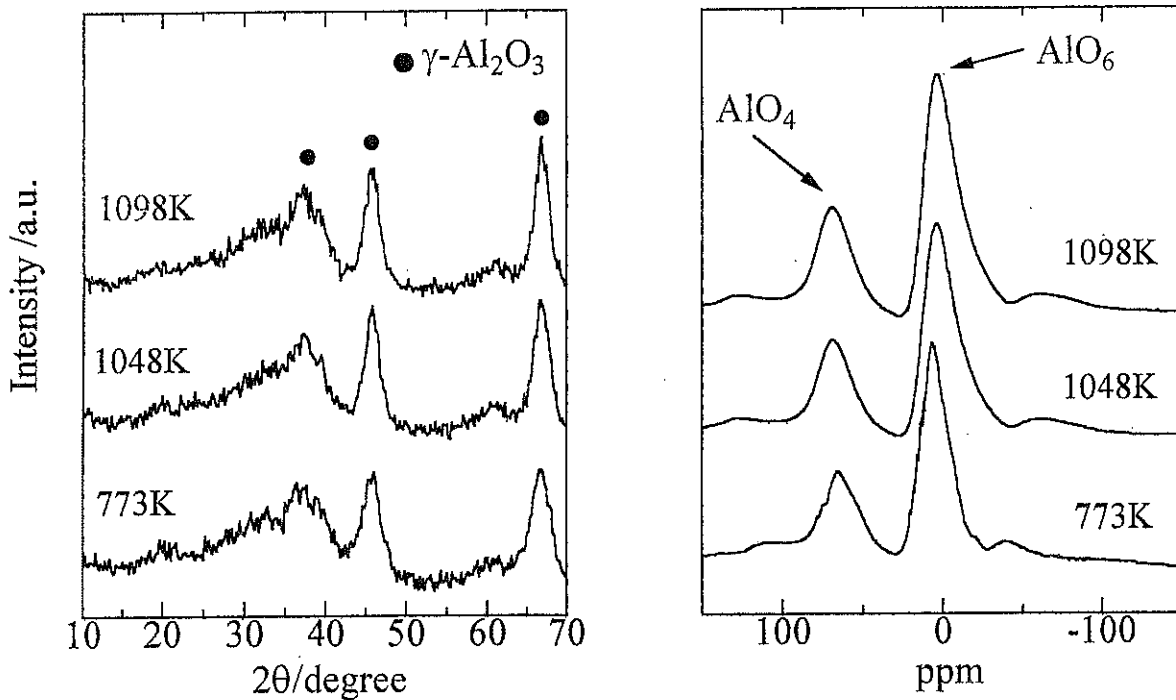


図4-1 X線回折パターンと²⁷Al MAS-NMRスペクトル (AIP粉体)

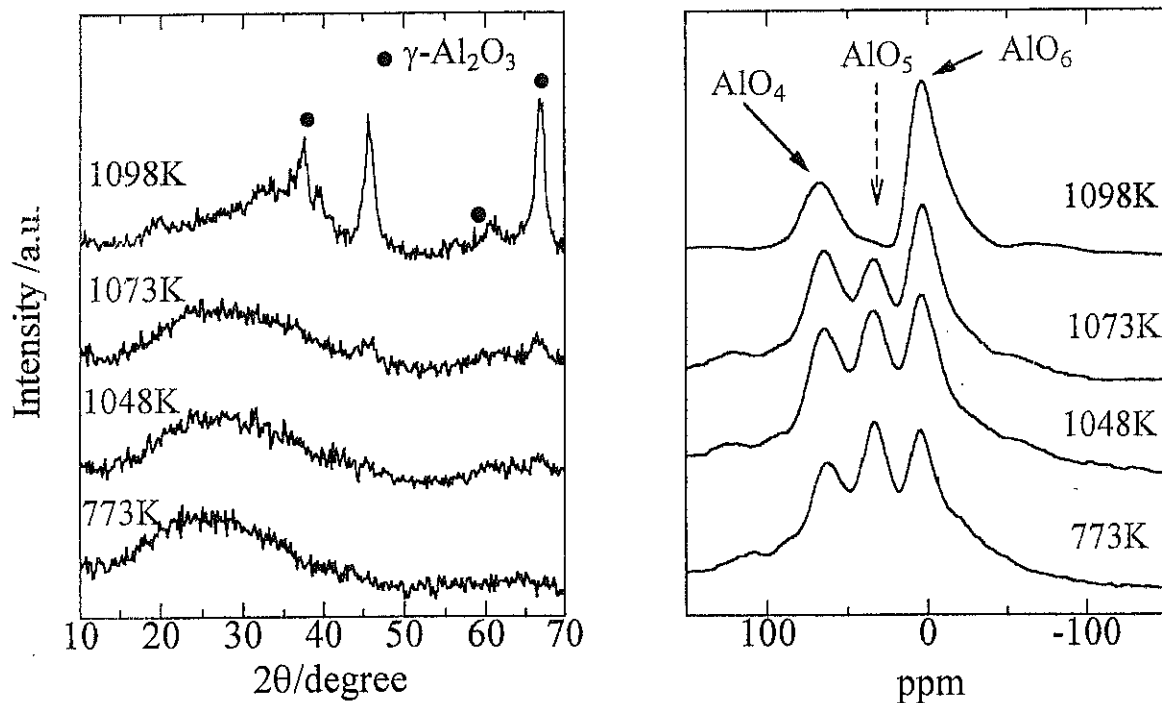


図4-2 X線回折パターンと²⁷Al MAS-NMRスペクトル (ANH粉体)

られ、この種の分解にはエネルギーが必要であると考えられる。そのため、ANH粉体の結晶化には高温が必要であったのではないかと結論される。

形状の効果として、化学的特性について“固体酸特性”という観点から検討を行った。純粋なアルミナ粉体は、ルイス酸に対応する固体酸

点を有していることが知られている。そのため、それ以外のブレンステッド酸性を発現させるため、少量のシリカを添加しその影響を調べることもシリカ添加の理由の一つである。

固体酸特性は、粉体にピリジンを吸着させ、吸着したピリジン窒素原子がブレンステッド酸のプロトンと相互作用した吸着種か又はルイス

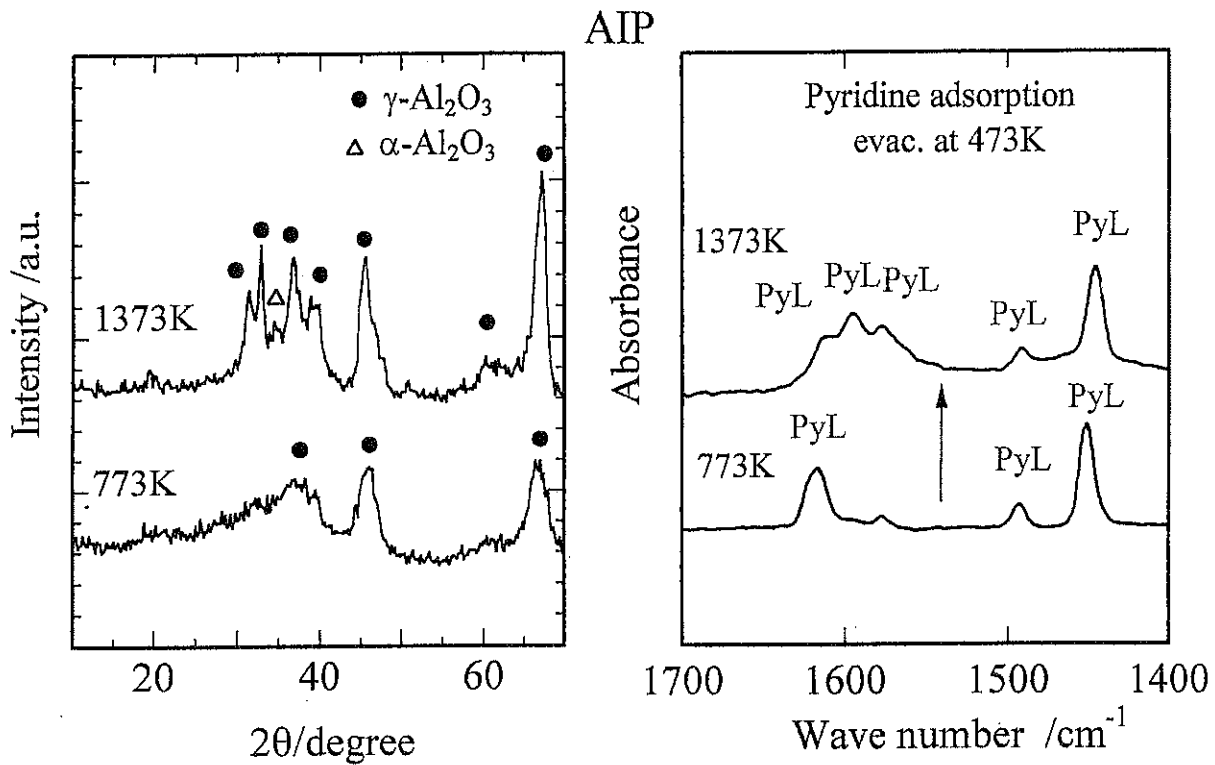


図5-1 X線回折パターンとピリジン吸着赤外吸収スペクトル (AIP粉体)

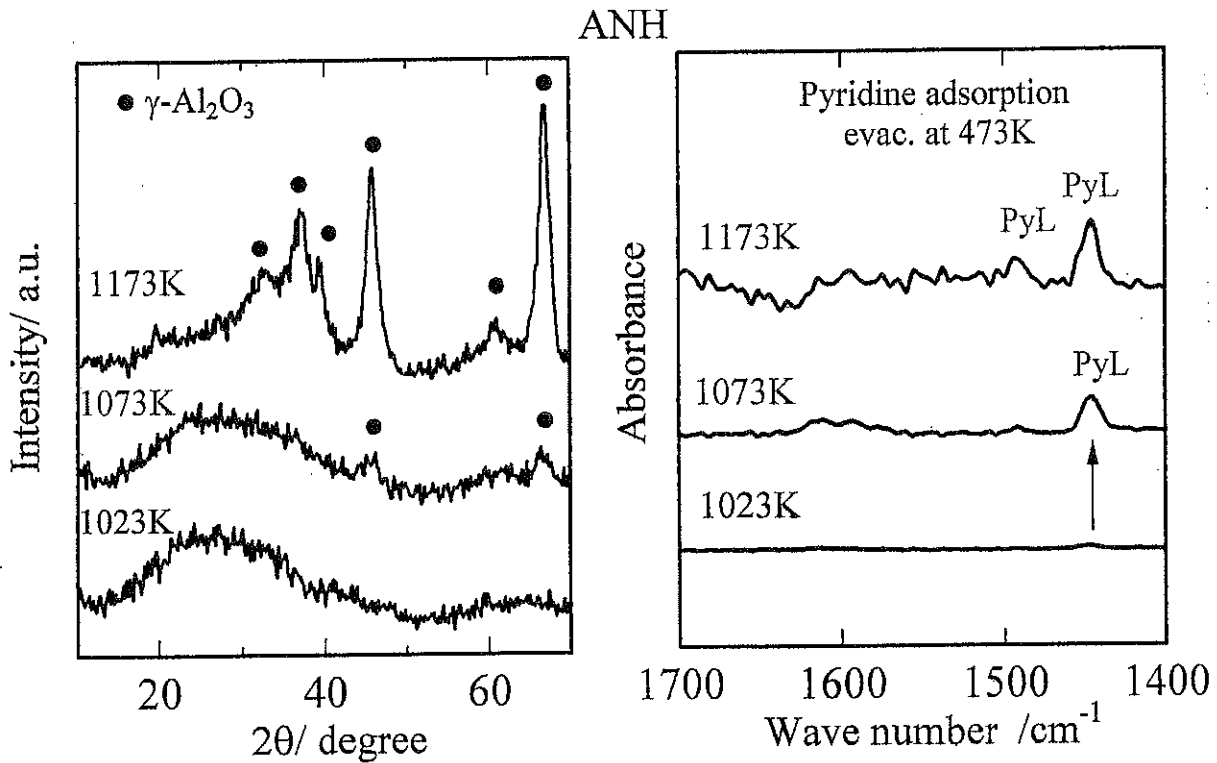


図5-2 X線回折パターンとピリジン吸着赤外吸収スペクトル (ANH粉体)

酸の電子対と直接相互作用した吸着種かを赤外分光法を使って検討した。また酸強度は、吸着したピリジンを加熱して排気することで判定した。図5-1にAIP粉体についての結果を示した。

調製しただけではルイス酸の存在を示す吸収が観測され、アルミナの結晶化が進むとともにルイス酸が増加する傾向が見られた。同様な傾向は、ANH粉体でも観測された。図5-2にある

ように、この粉体は酸点の存在が赤外吸収法では観測されなかった。ところが1073Kで焼成するとルイス酸点が出現し、同時にアルミナの γ アルミナ化がX線回折スペクトルより確認できた。さらに温度を上げ、結晶化を進めるとルイス酸点による吸収ピークが認められ、結晶化が酸点の発現に寄与していることが判明した。残念ながら、シリカ添加によるブレンステッド酸点の生成はAIP粉体、ANH粉体の両アルミナに見られず、その効果は不明であった。

1.3 まとめ

各粉体ごとの特性は以下ようになる。

AIP粉体（針状ベーマイト）

- ①球状で多孔性なアルミナ粉体が生成する。
- ②2.1nmの半径を有する細孔が生成している。
- ③4配位と6配位のAl種からなる γ アルミナ構造を持っている。
- ④1373Kまで α 化が起こらず耐熱性がある。
- ⑤ルイス酸点が調製段階より存在する。
- ⑥添加したシリカは耐熱性に寄与する。

ANH粉体（硝酸アルミニウム溶液）

- ①緻密な無定型アルミナ粉体が生成する。
- ②4配位、5配位、6配位のAl種からなる無定型構造アルミナである。
- ③ γ 構造への変化とともに5配位Al種が消失し、このAl種が中間体であると推定される。
- ④調製時の酸点は非常に少なく、赤外分光法では検出できないが、 γ アルミナへの結晶化とともにルイス酸点が生成する。
- ⑤添加したシリカは、耐熱性に寄与する。

このように、調製するアルミナの原料の状態を変えることにより生成するアルミナ粉体の物理的特性や化学的特性に違いを持たせることが可能となった。この針状ベーマイトを出発原料とした場合、粗な構造を持つことから生成した針状アルミナの表面を活用したアルミナ触媒の調製が可能となる。図6に示すように少量の添

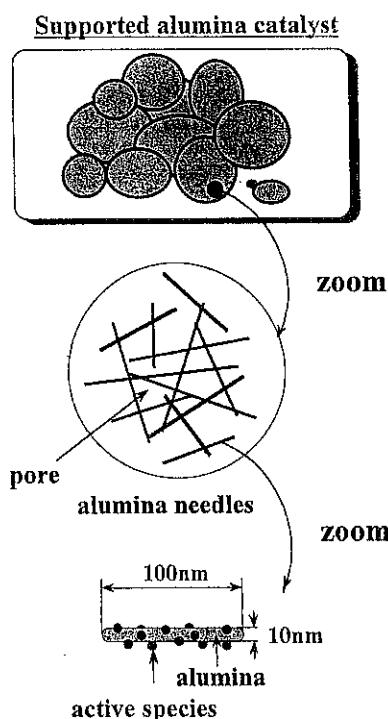


図6 表面を利用する新規なアルミナ触媒の概念図
 加物で修飾したアルミナ触媒は、表面の特異性を反応に生かすことができると考えている。
 本結果は、アメリカ化学会第72回コロイド&表面科学シンポジウム（1998年）で口頭発表を行った。

2. 酸化鉄粉体

2.1 酸化水酸化鉄の調製

(a) α -FeOOH

0.1mol/Lの硝酸鉄水溶液に水酸化ナトリウム水溶液をpH=12になるまで滴下する。この溶液を303Kで2日間熟成する。その後、真空蒸留し、383Kで一昼夜乾燥しておう土色の粉体を得る。

(b) β -FeOOH

0.1mol/Lの塩化鉄水溶液を6時間かけ室温から363Kまで加熱する。その後、その温度で一昼夜放置した後、真空蒸留を行い、383Kで一昼夜乾燥を経て赤紫色の粉体を得る。

(c) γ -FeOOH

0.07mol/Lの硫酸鉄溶液にアンモニア水溶液

を pH=5-6 になるまで滴下する。この溶液に 1 時間空気をバブリングさせる。その後、濾過、洗浄を行い、383K で一昼夜乾燥してオレンジ色の粉体を得る。

これらの方法で調製した FeOOH の形状は図 7 の示すように α -FeOOH は板状、 β -FeOOH は棒状、 γ -FeOOH は針状の形態をとっている。ちなみに FeOOH は 2 核体が単位となって多数集合した double rutile 連鎖構造が基本構造であり、 α 型は 2 核単位を互い違いに並べたもので、半層状をしており隙間の多い構造をとる。 β 型は c 軸方向にトンネルがありこの中にハロゲンイオンが存在し構造を安定化させている。 γ 型は正八面体を積み重ねた形になっており、層状構造をしている。さらに、非常に平らな平面を持ち、一種類の表面水酸基を持っている。

2.2 特性評価

この 3 種類の酸化水酸化鉄の化学的特性をエチルベンゼンの酸化的脱水素反応（エチルベンゼンからスチレンを生成する反応）をとおして評価した。通常の脱水素反応では酸化鉄触媒が有効であることが示されており、酸化的条件に適用した。

この反応は、酸素を含む反応であるため低温

での活性向上が望まれる。反応温度 623K で行った結果では、スチレン収率が一番高かった触媒は、 γ 型で続いて β 型、 α 型の順になった。そこで、反応終了後の結晶構造を調べた結果、 α 型は α -FeOOH、 β 型は α -Fe₂O₃、 γ 型は γ -Fe₂O₃ と大きな違いが見られた。一方反応を伴わない場合、 α 型と β 型には違いが見られなかったが、 γ 型は α -Fe₂O₃ と違いがあらわれ、 γ 型において反応における化学的特性が異なることを示していた。

反応後の触媒の形状を観察したところ、反応前と大きな変化が見られず、 β 型や γ 型は形状の変化を伴わず結晶構造が起こったものと考えられる。

ちなみに 623K で構造変化が見られなかった α 型は 773K の焼成において α -Fe₂O₃ となった。そこで、 α -Fe₂O₃ 構造をもつ 3 種類を用いて、773K で反応を行い、その後の結晶構造を調べた。その結果、 α 型は α -Fe₂O₃ と変化しないのに対し、 β 、 γ 型は γ -Fe₂O₃ となり反応中に構造が変化することがわかった。このことは 623K での γ 型の特異な挙動は、 γ 型が低温で生成した α -Fe₂O₃ から変化しやすいことを示している。この変化の度合いは

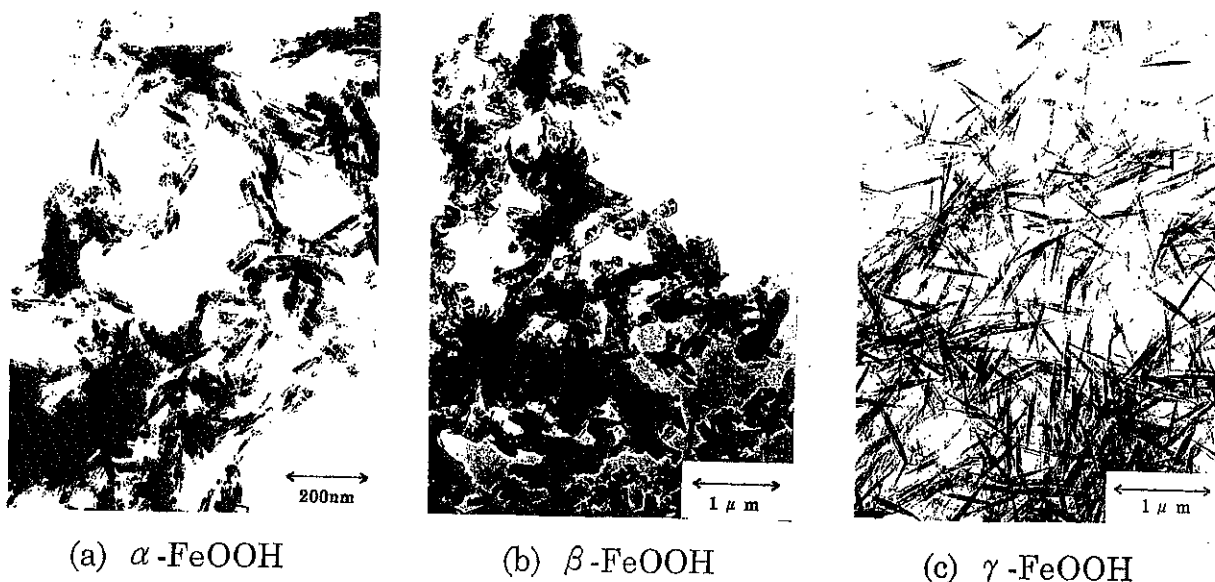
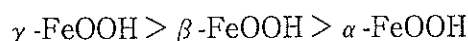


図 7 FeOOH 粉体の透過型電子顕微鏡写真



の順となり、 α 型が温度や雰囲気の影響を受けにくいことが判明した。それに対し、一番影響を受けやすい γ 型はその形状が針状であるため、表面に露出している原子の割合が大きく、そのためこれらの条件に敏感に反応したのではないかと推定している。

表 FeOOH の構造変化			
	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$
Reaction(fresh)			
623 K	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
773 K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Calcination			
623 K	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
773 K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Reaction(calcined)			
623 K	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$
773 K	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

以上述べた結果について表にまとめた。

2.3 まとめ

3種類の形状をもつ酸化水酸化鉄についてその結晶構造の変化に関する検討を行った結果、安定な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する条件が、3種類とも異なることがわかった。このことは、酸化水酸化鉄の形状を決めている構造が、その変化に影響したものと考えている。さらに、この形状は、雰囲気による変化に対しても敏感に反応し、特に針状の形状を有する $\gamma\text{-FeOOH}$ は、化学的特性に優れた面を示すなど興味ある結果が得られた。これについては、現在も研究を続けている。

3. 全体のまとめ

今回は、アルミナおよび酸化水酸化鉄について報告した。その結果判明したことは、目的の項で述べたように、粉体の性質を決定する要因として“出発物質の形状”も考慮すべきであることが明らかとなった。この“形状”という要因は、今まであまり考慮されてこなかったため、粉体の新しい面を引さ出す可能性があり、粉体の特性の多様化が進むことが期待される。

しかし、原料溶液の形状制御は容易ではなく、コロイド化学で行っている手法を基に改良する

必要がある。その理由は、コロイド化学の溶液のゾル体の濃度は大変低く、粉体として得るためには大量の溶液を必要とするためである。この、壁をうち破る手法が開発されることは、Powder Technologyの新しい展開を進める上で重要であると考えている。

今後の研究の見通し

アルミナ粉体を対象とした実験では、原料溶液で形状を制御する方が得られるアルミナの結晶構造の制御が容易であることがわかった。特に硝酸アルミニウム溶液から作製したアルミナでは、通常あまり見られない5配位のアルミニウムイオンが観測され、これが γ 構造への中間体となっていることが示唆された。針状が作りやすい酸化鉄の場合でも、その針状構造が酸化鉄全体の構造変化を抑制する（表面は相変化していると思われるがその影響がバルク内部まで進行しない）など、表面とバルクの特性を変えることができるなどその有効性が見られる。

しかし、コロイド化学で行われている形状制御の場合、溶液中でその形状を維持させるため目的とする物質の濃度が低く、粉体化には大量の溶液を必要とするなどの不都合が生じた。粉体化のための高濃度化を試みたが成功せず、今後の課題となった。

針状のペーマイトゾルに関しては、アルミナ自身が多くのところでは使われる物質であることから、表面相に新物質を形成し、多孔性のアルミナとして今後の粉体作製に有効な手段となると考えている。

発表論文

アメリカ化学会
ACS 72th colloid & Surface Science Symposium(Penn State, 6/21-24, 1998) Property of Spherical and Porous Alumina Prepared by Fume Pyrolysis of Sols consisting of Fibrillar Boehmite, (口頭発表)
C. Nagura, H. Sato, H. Ohkita, T. Mizushima, O.N. Kakuta

粉体の品質管理と特性評価に関する簡易法と普及

Development and Spread of a Simple Method for Quality Control and Surface Characteristics Evaluation of Powder

97128

代表研究者 岡山大学工学部 教授 田 里 伊佐雄 Isao Tari

Potentiometric titration method, which was used to titrate aqueous and nonaqueous solutions with suspended powders using a pH meter equipped with a glass electrode and an Ag/AgCl electrode was found to be a very simple and powerful method of evaluating the surface characteristics of powders such as hydrophobic Teflon powder, electrolytic manganese dioxide powder (EMD) for alkaline MnO_2 cell, and silica powder with hydrophobicity given by treating the surface with silane-coupling reagent.

Since the Teflon and silica powders were hydrophobic, acidbase titration was done for mixed solvents of water and alcohol. In the case of Teflon powder n-octylamine was used as a titrant whose hydrophobic part was bound to the powder's surface, while in the case of silica powder potassium hydroxide was used as a titrant. The acid-base titration for evaluation of discharge performance of EMD was done for $0.1M KNO_3$ and $0.1M LiNO_3$ of which cations are different in the crystal ion sizes. Quality control, well characterized modification and characteristics evaluation of the powders were found to be done by comparing the titration curves obtained.

研究目的

工業的に粉体を製造すれば、その粉体が規格に合っているか、合っていないかが問題になる。規格に合った粉体ということで使用すると、製法が同じ粉体でもロットが違っていると、出来上がった製品や材料に違いが現れることがあり、問題になっている。粉体の製法でも、また粉体を用いた製品や材料作りでも、同じようにしているのになぜ出来上がった物の特性が異なるのかという深刻な問題の解決に多くの努力がなされてきた。

粉体特性のロットによる違いは一般に固体表面を調べるための機器分析装置を用いて調べられるが、機器分析では違いが見つからないということがある。これは機器分析の感度以下の差違が粉体表面にあるということを示している。

一般に固・液界面は複雑であるといわれており、そのことが機器分析の結果の考察を難しくする場合もあると考えられる。

電位差滴定は、ロットによる粉体特性の差違があるということが判定さわているものに適用すると、ロットによる粉体表面の微妙な違いが、滴定曲線に明確な違いとして現れることがある。また、複雑な表面を有している粉体でも滴定曲線にその複雑さがある程度反映されるので、滴定曲線の解析の仕方に工夫をし、熟練すれば、粉体表面特性に関する知見をある程度得られる。このように電位差滴定法は従来の方法とは違う方法であり、粉体の品質管理ができることを示唆している。この方法は表面の情報を粉体製造にフィードバックできる形で入手できるので、研究にも使える。

滴定法は簡便で、使用する装置はpHメータ

などで安い、得られる情報は高感度で表面特性を反映し、測定者の個性を反映しにくく、測定原理から蓄積できるものである。このような理由から品質管理に使える形にし、企業で品質管理の方法として採用してもらえようようにすることを目的としている。そのために必要な具体的な実験を行うことも本研究の目的である。

概要

1. はじめに

電位差滴定法の中でもガラス電極をセンサーとする電位差滴定を粉体が存在する溶液（懸濁液やコロイド溶液）で行うと、得られる滴定曲線に粉体表面での酸・塩基に関わる化学反応が反映され、表面状態（表面特性）が反映されたものになる。したがって、その曲線の解析から粉体表面の特性を評価できる。

この方法は操作が簡単であり、滴定機器は価格も安く、必要に応じて自動滴定もできるところまで発達しているので、電位差滴定法は粉体表面特性評価の簡易法として有力な方法である。本研究を通して簡易法として確立し、粉体製造者や使用者が粉体の用途に応じた特性を知るために、また品質管理に使用してもらえようように普及するための研究を行った。

2. 実験方法

実験で使用した粉体は金属酸化物やその表面を疎水化したもの、テフロン粉体のように粒子表面の反応性が低く滴定法の対象にならないと思わわるものであった。

疎水性粉体としてのダイキン工業株式会社製テフロン粉体を採用し、その表面特性を水とアルコールとの混合溶媒中で酸・塩基滴定を行って調べた。滴定には窒素バブリングで液の攪拌のできるセルを用い、混合溶媒のアルコールにはエチルアルコールとイソプロピルアルコール

を用い、前者の場合水1モルに対し1モルの割合で、後者の場合水1モルに対し0.6モルの割合にした。この溶媒に0.1MKNO₃になるように硝酸カリウムを添加して支持電解質とし、硝酸を10⁻³MHNO₃になるよう添加したものを100cm³滴定セルに入れ、テフロン粉体10gを添加し、0.1Mn-オクチルアミンをマイクロビュレットから滴下して滴定を行った。滴定にはpHメータを使用した。測定はpH表示ではなく、起電力表示で行った。自動滴定装置を使って滴定する場合もあった。テフロン粉体の品質管理の目的にかなった滴定曲線を得るために1H, 1H-パーフルオロオクチルアミンを5×10⁻⁵M添加することもあった。

電解二酸化マンガンを用いた0.9M MnSO₄-0.18M H₂SO₄混合溶液を95, 85, 75℃の温度で、陽極（見掛け電極面積46.5cm²）と陰極にグラファイト板を用い、見掛け電流密度1.0A・dm⁻²で電解した。得られた電解二酸化マンガン電極を外し、粉砕し、粒径63μm以下のものを水洗し、50℃で乾燥したもの（以後EMDと略記）を試料とした。電位差滴定は窒素バブリングで液を攪拌するセルを用い、pHメータを用い、溶液には0.1MKNO₃と0.1MLiNO₃の100cm³（初期pHを硝酸で3.0に設定）をセルに入れ、EMD1.0gを添加し、25℃で窒素バブリング30分後にアルカリ（支持電解質の陽イオンとアルカリの陽イオンを共通にするようにした）を滴下して行った。

シリカには、RARE METALLIC社製の粒径1.8~2.0μm、比表面積2.8m²・g⁻¹のシリカを使用した。シリカ粉体表面の一部をシランカップリング剤で処理して疎水化したものを調製し、水とエチルアルコールの混合溶媒（混合比水：エチルアルコール=8:1, 4:1, 2:1, 1:1の4種類）を用い、支持電解質として0.1MKNO₃になるように硝酸カリウムを溶解させ、10⁻³MHNO₃

になるように硝酸を添加した溶液 50cm^3 にシリカ 0.2g を添加して 25°C で滴定した。シランカップリング剤としてはメチルトリメトオキシシランと n -オクタデシルトリエトオキシシランを使用した。ここでは後者の処理をしたシリカについての結果を示す。

3. 結果と考察

図1にテフロン粉体で得た滴定曲線を示す。 n -オクチルアミンで滴定したら、先ず硝酸と反応すると考えられ、次いで n -オクチルアミンの疎水基でテフロン表面に結合する形で反応すると考えられる。この滴定曲線は水とエチルアルコールの混合割合にも依存するし、アミンの疎水基にも依存する。図中に示した n -プロピルアミンでの滴定曲線は、疎水基の大小でテフロン

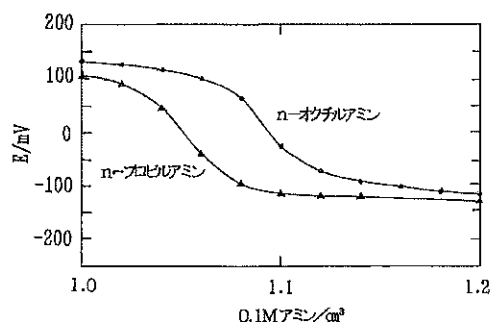


図1 テフロン粉体の滴定曲線

溶液量： 100cm^3 、テフロン粉体量： 10g 、滴定間隔： 2 分間、温度： 25°C 横軸の滴下量が $1.0\sim 1.2\text{cm}^3$ になっているのは 0 から 1.0cm^3 までの曲線にほとんど変化がなかったため、その部分を割愛し、滴定終了付近を拡大するためである。

表面との結合性が違うことを示している。 n -オクチルアミンでの滴定でテフロン粉体のロットを変えて実験したら、ロットによって滴定曲線が横軸方向に伸び縮みした。即ち、テフロン粉体の表面を n -オクチルアミン分子が覆う量がロット毎で少しずつ異なった。この事はテフロン粉体の比表面積の違いで説明することはできるが、テフロン粉体をニッケル-テフロン複合めっきに使用してロットによってめっきの善し悪しが生じることが分かっているので、テフロン

粉体の表面特性の違いが滴定曲線に反映されたと説明することもできる。複合めっきでのロットによって粒子表面の状態が少しずつ違うという事実から、後者の立場に立って滴定方法に工夫と改良を施し、テフロン粉体のロットの品質管理に使えるようになった。(陳慧江ら、滴定によるPTFE粉末の評価、工業界面化学セミナー、1999. 10. 28) 図1の滴定曲線はエチルアルコールの代わりに他のアルコールを用いたら変わった。この事はアルコールの疎水基とテフロン粒子表面の結合力とアミンの疎水基とテフロン粒子表面の結合力との強弱が関係していることを示しており、滴定実験から粒子の疎水性を調べることができると可能性を示している。

図2に 75 、 85 、 95 で電解して得たEMD(電解二酸化マンガン)での滴定曲線を示す。電解温度が低いと滴定曲線が右方向に移動した。この事は、滴定反応がEMD表面での酸・塩基反応に基づいていることを考慮すると比表面積が電解温度で変化したことを示している。これらのEMDを正極活物質としてアルカリマンガン乾電池を組み放電すると、活物質としての性能の善し悪しは分かる。この放電結果を参考にして滴定曲線をEMDの評価に使うことができ

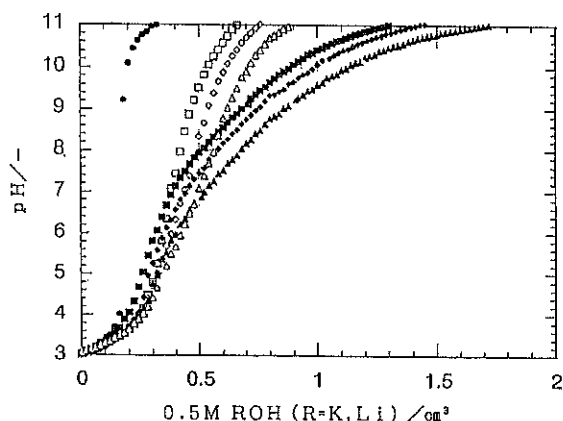


図2 EMDの滴定曲線

●:ブランク曲線(EMD添加無し), ■:95℃電解EMD(Li), ◆:85℃電解EMD(Li), ▲:75℃電解EMD(Li), □:95℃電解EMD(K), ◇:85℃電解EMD(K), △:75℃電解EMD(K), 滴定間隔： 3 分間、溶液量： 100cm^3 、EMD添加量： 0.5g 、温度： 25°C

る。0.1M KNO_3 と0.1M LiNO_3 溶液で得られた滴定曲線の違いは K^+ と Li^+ の結晶イオン半径の違いに基づいている。アルカリマンガ乾電池の電解液の電解質は KOH であることとEMDが多孔体であることを考慮すると、 K^+ が侵入できないが、 Li^+ が侵入できる孔（この孔には水が存在しており、この水が放電反応で重要な役割をする）が沢山ある方がよい放電性能を与えるということになる。経験的には電解温度を高くするとよい放電性能のEMDが得られることが分かっている。0.1M KNO_3 と0.1M LiNO_3 溶液での滴定曲線からEMDの放電性能の良否を判定できると考える根拠は上述のような関係にあるので、例えば95℃電解のEMDの性能の良否を滴定で判定できると考えている。筆者は、アルカリマンガ乾電池用として優れた放電特性を示すEMDでは0.1M KNO_3 での滴定曲線はブランク曲線に近く、0.1M LiNO_3 溶液での滴定曲線はブランク曲線から離れる結果になると考えている。

図3-1～3-4は表面をシランカップリング剤で疎水化したシリカと水/エチルアルコール混

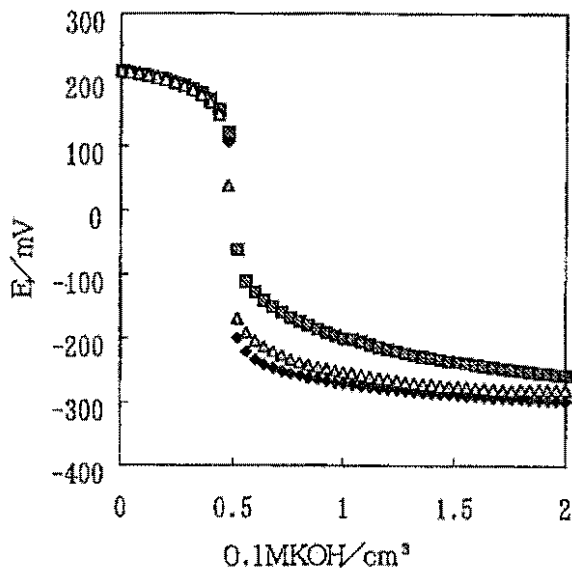


図3-1 シランカップリング剤処理シリカの滴定曲線
水：エチルアルコール=8：1，滴定間隔：1分間，
◆：ブランク曲線，□：未処理シリカ，△：処理シリカ，
溶液量：50cm³，シリカ粉体量：0.2g，温度：25℃
(図3-2～3-4も同様)

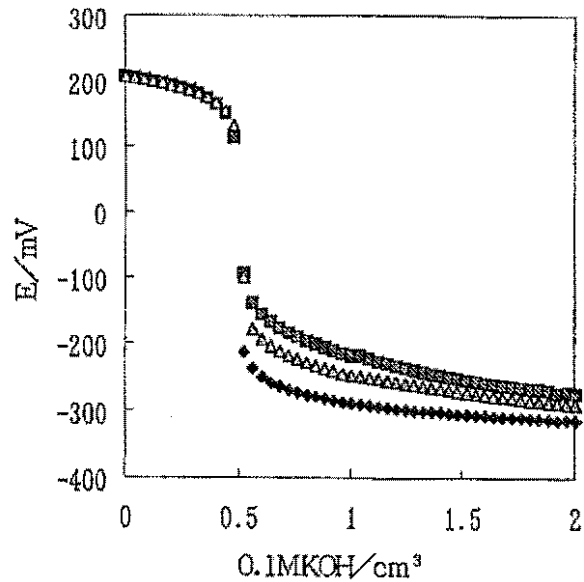


図3-2 シランカップリング剤処理シリカの滴定曲線
水：エチルアルコール=4：1

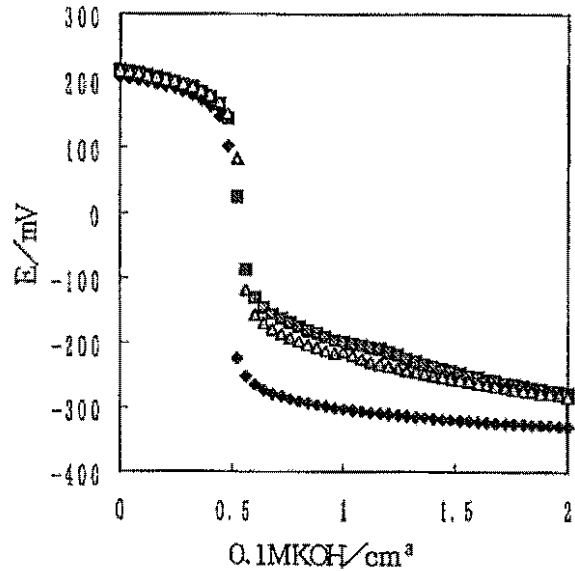


図3-3 シランカップリング剤処理シリカの滴定曲線
水：エチルアルコール=2：1

合溶媒で得られた滴定曲線を示す。図の縦軸はpH表示ではなく、起電力表示にしたのは、水とエチルアルコールの混合溶媒を使用したためである。酸性の溶液で起電力が正の大きな値を示し、塩基の滴下により小さくなり、塩基滴下量の多いところで負の大きな値になった。図3-1ではシランカップリング剤処理したシリカの滴定曲線はブランク曲線に接近しており、酸・塩基反応の程度が低い。未処理シリカでは塩基性領域でブランク曲線から離れており、シリ

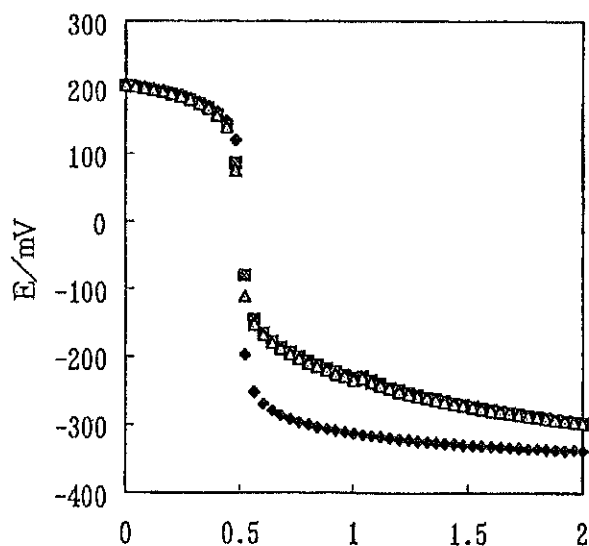


図3-4 シランカップリング剤処理シリカの滴定曲線
水：エチルアルコール=1：1

カが滴下塩基を消費する働き、即ち、酸としての働きをしたことを示している。このような違いは水：エチルアルコールの比が8：1ではシランカップリング剤処理シリカが濡れにくかったことによる。水：エチルアルコールの比が4：1（図3-2）、2：1（図3-3）、1：1（図3-4）と変わり、エチルアルコールの割合が増えるにつれ、シランカップリング剤処理シリカの滴定曲線が未処理シリカの滴定曲線に近づいた。水：エチルアルコールの比が1：1の溶媒ではシランカップリング剤処理シリカも溶液に十分濡れていたと考えられるので、両シリカでの滴定曲線の違いはシランカップリング剤処理による酸として働くシリカ表面のシラノール基の減少によるものと考えられる。このように考えてみると、シランカップリング剤処理の程度を見積もれるし、図3-1～3-4の結果からシリカ表面の疎水性の程度を見積もることもできる。シランカップリング剤の処理量を増やしたり、シランカップリング剤の種類を変えて処理したりすると、滴定曲線はそれらに応じて変化するので、滴定法でこのような処理を施した表面を調べられ、他の機器分析と共に滴定法を使用する

とより多くの知見が得られる。勿論シランカップリング剤処理で機能を賦与したシリカあるいは他の酸化物を製造する場合の品質管理にも使える。シランカップリング剤で表面処理したシリカの赤外線吸収スペクトルを測定することや元素分析することや熱分析をすることなどで表面を調べることが行われており、また水蒸気吸着による実験も行われている。それぞれの方法にはそれぞれの特徴があるが、粉体の品質に関するいわゆるクレーム処理に使えるかどうかというような観点で判断して滴定法の位置付けを試みている。

今後の研究の見通し

いろいろな粉体で滴定実験をし、さらに粉体だけでは適用範囲が限られるので、板状試料でも滴定実験をした。企業の秘密に関する実験もしたが、秘密事項があるので、実験結果を公表できないものがあるのが残念である。データで示せば、どのような形で滴定曲線にロットによる違いが現れるかをお分かり頂ける。今後の課題としては結果を公表できる実験をどのように行い、どのように公表するかということである。

滴定と言っても、実験の仕方や結果の解釈の仕方にノウハウが関係したものであるので、その事に気付いてもらえると、かなり結果を公表してもらえないのではないかと期待している。

上村工業株式会社中央研究所の研究者が複合めっき用テフロン粉体の表面特性のロットによる違いを滴定で調べられることを平成11年10月28日開催の工業界面化学セミナーで公表された。かなり詳細に報告されたことに驚きながらも、今後このような企業の発表が増えるようお願いした。

発表論文

- 低温電解による電解二酸化マンガンを用いたリチウム一次電池の放電特性
電気化学66,1123 (1998) 姜 東彪、小郷義久、田里伊佐雄
- LiMn_2O_4 粉の表面処理の充放電特性への影響 I. Ag 被覆
電気化学67,359 (1999) 姜 東彪、小郷義久、田里伊佐雄

口頭発表

- LiMn_2O_4 , LiCoO_2 粉の表面処理の充放電特性への影響

電気化学会第65回大会講演要旨集、講演番号1 G27
姜 東彪、小郷義久、田里伊佐雄

1998年4月4日

- 電位差滴定による疎水性粒子の表面評価
日本化学会第75回秋季年会講演予稿集、講演番号1 A 4 06, 10頁 赤田公宏、田里伊佐雄、陳 慧江、森安弘明 1998年9月15日
- 砥粒表面の電位差滴定による評価
日本化学会第75回秋季年会講演予稿集、講演番号1 A 4 09, 11頁 東口晶子、田里伊佐雄、武田真一、岡田昭次郎 1998年9月15日
- 高温高圧水蒸気下で改質した LiMn_2O_4 の充放電特性
日本化学会第75回秋季年会講演予稿集、講演番号2 A 3 04,6頁 柴田進介、田里伊佐雄
1998年9月16日

超音波分光法による濃厚スラリー中の 粒度制御法の開発

Development of the Control Method for Particle Size in Concentrated Slurries by Ultrasonic Attenuation Spectroscopy

97129

代表研究者 岡山大学工学部精密応用化学科 助手 武田 真一 Shin-ichi Takeda

Determination of the particle size distribution in highly concentrated ceramic slurries is of key importance in optimising performance. The particle size of the slurries is closely related to inhomogeneities, which in turn relate to fracture origins as well as shape distortion/cracking during drying, pyrolysis and sintering. The present work was focused on making a proof of the capability of the ultrasonic attenuation spectroscopy for particle sizing in highly concentrated ceramic slurries. Establishment of the control method for particle size in concentrated slurries was also investigated using the results obtained by ultrasonic attenuation spectroscopy. It is found that particle sizing in highly concentrated ceramic slurries can be made for both the cases of unary and binary particle system. This capability would allow us to realistically judge the true agglomeration status of the slurries. The direct characterising information of the highly concentrated slurries also would allow us to establish the controlling method of the particle size in mixed particle slurries, because the present technique allows us to clarify and classify the acting process of the solvent when the agglomerated particles were dispersed and stabilised.

研究目的

粉体は各種工業用原材料として広く用いられている。その用途としては、例えば各種フィルター、吸着剤、触媒、塗料、印刷インキ、化粧品セラミックス、医薬品等が挙げられる。近年、それぞれの分野で科学技術の高度化や多様化が図られ、それとともに粉体そのものや粉体を取り扱うプロセスに要求される技術的水準の高度化が望まれている。しかしながら、このような要求に十分応えられる粉体や製造プロセスを全く新たに開発することは容易ではないし、安定な品質の製品を供給するようになるまでにはかなりの時間を要する。そこで本研究では、既存の粒子表面の改質を行ったり、異種粒子の混合・複合プロセスを工夫することで目的のもの

が得られるよう、まず既存の製造プロセス中で評価できなかった部分をできるだけ数値化してその実態を明確にし、さらにはその制御法を模索することで技術的水準の高度化を図ろうと考えた。とくに本研究では粉体を複合化する際に必ず経由する混合プロセスに焦点を当て、スラリー中の分散・凝集状態の評価、ならびにその制御法の確立を目的とした。

まず、既存の製造プロセス中で評価できなかった部分として上述のスラリー中の分散・凝集状態の評価を行った。従来、粒度分布測定は粒子濃度が希薄な系でしか行われなかったため、濃厚な系では粒子が分散しているのか凝集しているのかはわからず、粘性の変化や沈降速度、ゼータ電位の値から間接的な評価がなされてきた。そのため、定説と異なるような測定値が

得られても、その部分に踏み込んでプロセスに対する考え方を基礎から変えていくような研究には着手できなかった。このようなことを考慮して、粒子濃厚系での分散・凝集状態の評価手法の確立を研究前半の目標とした。研究の後半では分散・凝集状態を制御して、うまく異種の粉が混ざり合うようにするための条件を調べ、その因子を明らかにすることを目標とした。

概要

1. 緒言

複合化により製品の諸特性の高性能化を達成するためには、微細なレベルでの組織制御が重要である。特性向上を目指して高純度で優れた第二相粒子を複合化に使用しても、最適なプロセスを採用しなければ何ら効果がないばかりか、逆に特性を低下させてしまう場合もしばしば見られる。とくに最近では使用する粉体の微粉化も進んでいるので、単純にマトリックス粒子に分散第二相粒子を混合しても、細かい粉体ほど凝集しやすく、なかなか設計したとおりに均一に分散させることは難しい。したがって複合化により優れた特性を実現するためには、異なった性質の複数の微粉末を均一に混合することが第一に必要であり、混合プロセスをあらためて見なおし工夫することでさらなる機能の高度化が図られるものと思われる。

均一に粒子を混合しようとする場合、混合溶媒の種類、例えば粘度や量によって得られるスラリーの混合状態は大きく異なる。これはそれぞれの粒子が十分に解膠されているか、分散安定化はなされているか、混合後の分散性は時間の経過と共に変化しないか、などに関係し、最終製品にも大きな影響を与える。そこで、混合プロセスの研究に着手する前に、粒子濃厚系で粒度分布が妥当に評価できているか否かを確認するために、まず粒子サイズに分かったものを

用いたモデル系で評価法の確立を行った。そしてこの評価法を混合プロセスの解析およびその制御法の開発に適用してみた。

2. 実験方法

2.1 粒度分布の評価方法

濃厚スラリー中の粒度分布測定に用いた手法は著者が米国Dispersion Technology社と共同研究を行い開発した超音波減衰分光法である。この分光法はプローブとして光の代わりに超音波を用いることで粒子濃度が1～50体積%と非常に濃厚な系でも粒度分布測定が可能である。原理や測定例についての詳細はすでに文献があるので、ここでは装置図を図1に示すだけにとどめる。3～100MHzの非常に微弱な超音波をスラリーに照射し、スラリー中で減衰した大きさを各周波数ごとに測定し、理論式にしたがっ

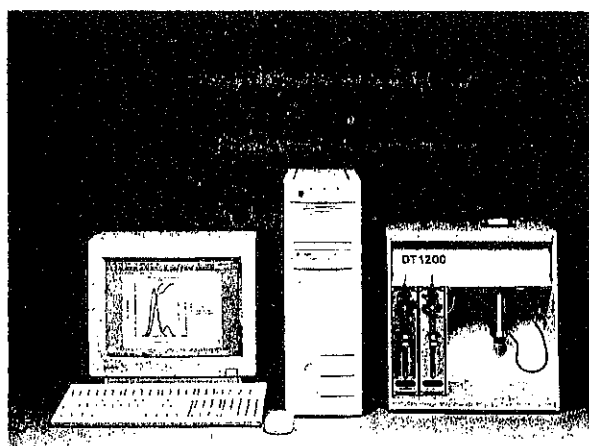
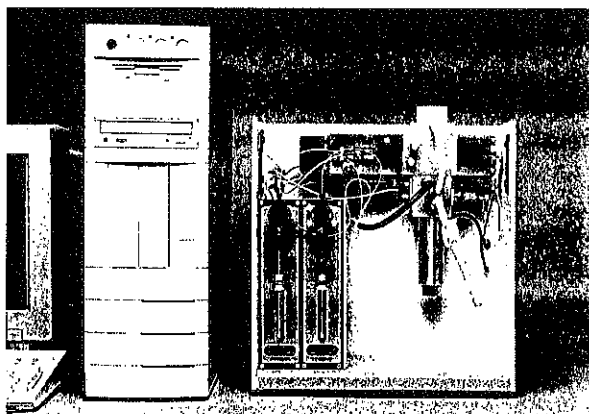


図1 米国Dispersion Technology社製超音波減衰分光測定装置の概観写真

て解析すると粒度分布に変換される。光を用いないので光が透過しないような粒子濃度が非常に濃厚な系でも測定が可能である。

2.2 測定試料とスラリーの調製

モデル系のスラリーには粒子サイズが異なる高純度アルミナ（メジアン径： $2.0 \mu\text{m}$ ）、窒化珪素（ $0.5 \mu\text{m}$ ）およびジルコニア（ $0.1 \mu\text{m}$ ）を用いた。それぞれの粒子を0.2mass%のヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に体積割合で10%となるように投入した。その後、超音波分散機で30秒間分散させたのち直ちに粒度測定を行った。調製した系はそれぞれ粒子だけを単独に分散した系と2種類の粒子を混合分散した系で、混合割合は体積割合で1:1、3:7、7:3とした。

次に混合プロセスの研究用の系では、 γ -アルミナおよび炭化珪素を用いた。溶媒としてはエタノールとn-ブタノールを用い、粒子濃度はすべて体積割合で2.5%となるように調製した。なお、粒子の混合割合は体積割合で1:1とした。

3. 実験結果および考察

3.1 モデル系の結果

モデル系で得られた実験結果の一部を図2に

示す。実験で直接測定されるのは超音波減衰スペクトル（各周波数ごとの超音波減衰率）で、典型的な結果の一例を図2(a)に示す。図中各プロットは測定値の平均でこの値が大きくなる程、スラリー中での減衰が大きいことを示している。このスペクトルは理論に従って粒度分布に変換されるが、図2(a)に対応する粒度分布の結果を図2(b)に示す。図2(a)中の曲線は理論式に粒度分布関数を代入して計算させた減衰率スペクトルのうち、測定値に対して最もよく近似できたときの結果であり、図2(b)の曲線はそのときの分布曲線である。図2の結果より明らかのようにどの粒度分布関数も減衰率スペクトルに対してかなりよいフィッティングが得られていることから、妥当に評価できたと判断される。また、図2(b)の結果から粒度分布のピーク位置での粒径を読み取ると $0.1 \mu\text{m}$ $2.0 \mu\text{m}$ となり、他の方法で見積もられた報告値と一致していた。同様の実験を他の種類の粉体でも行ってみたが、分散剤を用いてよく分散した状態に調製されているときには、粒度分布のピーク位置は概ね報告値と一致していた。以上のことから本分光法を用いると粒子濃度が高くて混合後のそれぞれの粒径が妥当に評価できることが確認できた。

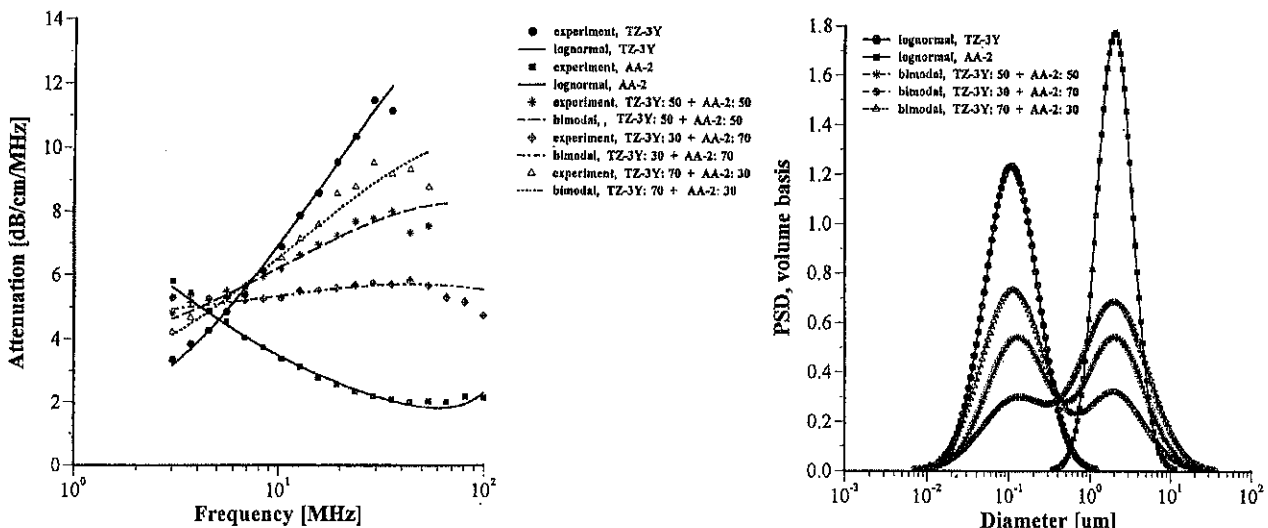


図2 アルミナとジルコニアを体積割合で5:5、3:7、7:3としたときの超音波減衰スペクトル (a左) とスペクトルに対応する粒度分布 (b右)

3.2 混合プロセス系の結果

図3はエタノールおよびn-ブタノールを溶媒としたときの γ -アルミナ・炭化珪素混合スラリーに対する粒度分布である。どちらの場合も二峰性の分布を示しているが、n-ブタノールを溶媒としたときにはエタノールのときのそれと比べて分布曲線が全体的に粒子の大きい方にシフトしていることが分かる。このことは混合する際に用いる溶媒の種類によって粒子の分散状態が異なることを示している。この原因についてはセラミックス微粉末が溶媒中に分散する過程を1)凝集した微粉末のすきまに溶媒が侵入する過程、2)粉末が溶媒に濡れて解膠していく過程、3)解膠された微粉末が分散安定化される過程、の3段階に分けて考えている。これまで行った実験結果から判断すると、溶媒の表面張力や微粉末の濡れ性よりも溶媒の粘性の違いが最も影響を及ぼしているものと思われるので、上記の(1)の過程の影響が強く反映されているものと思われる。上記過程の相互関係については今後の検討課題としたい。

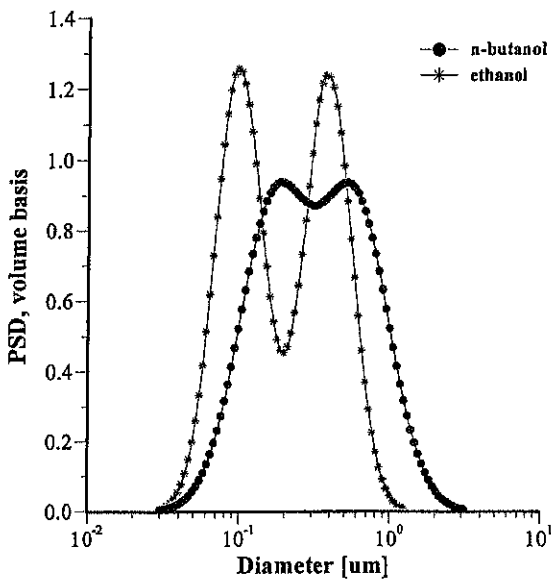


図3 エタノール、n-ブタノール中での γ -アルミナ・炭化珪素混合系の粒度分布 (粒子濃度: 体積割合で2%)

4. まとめ

本研究により、超音波減衰分光法を適用することで異種粒子が混在している濃厚スラリーの粒度分布が妥当に評価できることが確認できた。したがってこれまでスラリーの粘性やゼータ電位から間接的にしか評価できなかった分散性を1次粒子径や凝集粒子径といったより直接的、定量的な特性により評価できることが分かった。そしてこの評価法を混合プロセスの解析およびその制御法の開発に適用してみたが、分散性を支配するのは、微粉末を分散安定化させる作用だけでないことが分かった。つまり、上記(1)の凝集した微粉末のすきまに溶媒が侵入する過程や(2)の粉末が溶媒に濡れて解膠していく過程も強く影響していることが示唆された。

今後の研究の見通し

今後は、3.2節「混合プロセス系の結果」で述べた三つの過程、すなわち、1)凝集した微粉末のすきまに溶媒が侵入する過程、2)粉末が溶媒に濡れて解膠していく過程、3)解膠された微粉末が分散安定化される過程、のそれぞれの過程について従来法による評価と超音波減衰分光法で得られる評価とを比較検討することでより精密な粒度制御法を確立して行きたい。

発表論文

現在、準備中 (一部は2000年5月15-18日に開かれる第7回セラミックプロセッシング科学国際会議にて発表予定)。

遠心分離法によるセラミックス基傾斜材料の作製と 耐熱衝撃性

Resistance of thermal shock of ceramic based graded materials
prepared by centrifugal casting

98120

代表研究者 名古屋工業大学材料工学科

助教授 西川直宏 Tadahiro Nishikawa

Functionally graded materials (FGM) consist of different material components. Their composition and microstructure change continuously to exhibit characteristic mechanical or thermal properties. In particular, ceramic/metal FGM have been developed to relax the thermal stress in the space plane or fusion reactors. Furthermore, applications to chemical, biological, nuclear and optical materials have been investigated. In this study, alumina/nickel functionally graded material (FGM) was prepared by the centrifugal casting and sintering in fine graphite powder. Starting mixed ratio and concentration of the dispersion agent were controlled to obtain the desirable FGM. Relative density after sintering was above 95 % for FGM with above 70 vol% alumina and dispersed agent concentration of 1.0 to 1.5 mol/L. The largest gradient width was approximately 5mm, where Vicker's hardness and analyzed composition changed linearly by EDX. However, the aggregation of alumina particles was observed within nickel-rich part in some places. Thermal shock resistance of FGM, measured by the heating and quenching in steps, was developed to be same compared with those of homogeneous particle-dispersed composites.

研究目的

従来より、セラミックスの靱性向上を目的として数多くの金属/セラミックスあるいはセラミックス/セラミックス複合材料の作製が試みられてきたが、熱膨張率の相違による耐熱衝撃性の低下がしばしば問題となった。これは加熱時には材料の中心部、冷却時では材料表面に非常に大きな熱応力が発生し破壊に至るためである。この欠点を補うには材料内の組成あるいは組織に傾斜をつけることで改善できると考えられる。

粉体成形プロセスに基づいた傾斜材料の作製法としては、積層法が一般的であるが、傾斜分布の一様化あるいは密化には、互いの混合物

間の界面での反応促進等に若干の問題点が残っている。

遠心分離機によるスラリー状混合物質の比重差あるいは粒径差を利用した遠心分離法では、操作が比較的容易にかつ幅の広い傾斜域をもつ傾斜材料の作製が期待できる。さらに、セラミックスや金属粉末の分散性を向上させるぬれの改善、粒径の制御、分散媒の選択により、成形体の作製時から傾斜材料のミクロからマクロ構造制御が可能である。また傾斜材料の構成相を変えることにより熱応力緩和機能以外の傾斜機能性を持たせることができ、電気的、化学的、光学的、生物学的傾斜機能の発現が次の研究目標となりうる。

研究内容及び成果

従来より、セラミックスの靱性向上を目的として数多くの金属／セラミックスあるいはセラミックス／セラミックス複合材料の作製が試みられてきたが、使用時に熱膨張率の相違による耐熱衝撃性の低下がしばしば問題となった。これは加熱時には材料の中心部、冷却時では材料表面に非常に大きな熱応力が発生し破壊に至るためである。この欠点を補うには材料内の組成あるいは組織に傾斜をつけることで改善できると考えられる。遠心分離器によるスラリー状混合物の比重差あるいは粒径差を利用した遠心分離法では、操作が比較的容易にかつ幅の広い傾斜域をもつ傾斜材料の作製が期待できる。このため、内面がセラミックスで外面が金属である大型のパイプ状傾斜材料の作製が可能となり、高温の腐食物質の輸送等に利用できる。

傾斜機能材料の作製には、アルミナ粉末に対してニッケル粒子を10～30体積%加え、微粒子分散剤であるピロリン酸ナトリウムを含む水溶液で攪拌し、遠心分離成形を行った後、さらに緻密化を促進するためCIP成形を行った。焼結は、アルミナるつぼ中の黒鉛粉末に成形体を埋め込み、還元雰囲気で行った。焼結後、アルキメデス法による密度測定、SEMによる組織観察、および傾斜方向にそって円柱状試験片を切断しビッカース硬度あるいはEDXを用いた微少部の面分析を行い、傾斜機能材料のキャラクタリゼーションをすると共に傾斜傾向を評価した。

得られた傾斜機能材料の耐熱衝撃性評価には、バーナー加熱装置を用い、セラミックス面をバーナーで加熱し、金属面を水を含んだガラスウールに接した銅板で冷却した。この装置で試験片両面に温度傾斜を発生させ、耐熱衝撃性の評価を行った。また、傾斜機能材料のセラミック

ス面での引っ張り強度を評価し、上記の耐熱衝撃性について考察するため、三点曲げ強度も測定した。

ニッケルの出発混合量が少ない場合、相対密度は95%以上を示し、分散剤濃度に依存せず、緻密な傾斜材料が得られたと確認できた。ニッケルの出発量が30体積%では、分散剤濃度が低いほど相対密度は低く、二相分離によりニッケルが流出したため、理論密度より低くなった。またニッケルの出発量が多いと全般的に低下するのは、アルミナ粒子との熱膨張率差で界面に気孔が多くなるためと考えられる。粒径が大きいニッケル粒子を用いて、分散剤を用いない傾斜材料では、二相分離やアルミナ粒子の凝集が認められ良好な傾斜機能材料が得られなかった。ニッケルがリッチな箇所ではビッカース硬度の差は少なく、誤差が含むが、ニッケル体積%が50%以下でのアルミナのリッチな箇所の傾斜傾向は、ビッカース硬度変化で充分対応できることがわかった。傾斜機能材料の傾斜傾向は、いずれのニッケル量にもかかわらず、分散剤濃度が低い場合は、試験片中央での硬度傾斜が鋭く、アルミナリッチ相とニッケルリッチ相の二相に分離していることがわかった。

三点曲げ試験における破壊強度の結果より、アルミナの組成が70体積%以上では、荷重変位曲線を検討しても、脆性的な破壊が観察され、セラミックス面の破壊が即全面破壊となったと考えられる。脆性破壊を示す傾斜材料の曲げ試験では、金属面に近づくほど、ヤング率が低下するため得られた破壊荷重から曲げ強度を計算する際、その補正が必要となる。本実験においては、両面の組成差が小さいため、補正後の強度増加は数%以下であり、今回は無視した。アルミナ組成が70体積%以下では、両面の組成差も大きく、すべてで荷重変位曲線において、金属材料特有の延性的な破壊が認められた。破

壊は徐々に進むことがわかった。

バーナー加熱による熱衝撃実験は、探傷剤で亀裂の有無を確認し、亀裂が観察されない場合は加熱温度を上げて実験を行った。き裂は急冷時に主に進展すると考えられ、セラミックス面の半径方向に亀裂が認められた。亀裂の大部分は表面近傍で停止し、金属リッチ面まで亀裂が進展した試験片はなかった。亀裂が観察された直前の過熱温度と金属面の冷却温度差より臨界急冷温度差を求めた。臨界急冷温度差は加熱面のニッケル堆積率が大きくなるに従い、急激に上昇することがわかった。特に、傾斜材料では、臨界急冷温度差は加熱面の組成で決まることがわかった。しかし、セラミックスリッチ面に亀裂が発生しても、その亀裂は表面のみであり、垂直方向には進展しにくい。熱衝撃試験後、アルミナリッチ面のXRDにより定性分析を行ったが、加熱面に露出しているニッケル粒子は、大気中の加熱でも酸化されず、酸化による体積膨張による耐熱衝撃性への影響は無視できた。

今後の研究の見通し

複合材料の中で、粒子分散法は、様々な作製方法が可能で、比較容易に構成相を選択で

きる特徴がある。さらに粒子の極小化、傾斜化、配向化などの微組織制御により新規材料あるいは新規用途開発が期待できる。すでに極小化として、ナノオーダーの超微粒子の導入による傾斜機能材料の試みを始めている。

研究の方向としては、今後、主として粒子分散型複合材料の作成方法の検討を行うことで、板状、円筒状の形状を持つ破壊靱性の高いセラミックスの作成を試み、応力勾配あるいは温度勾配により生じる応力分布によるセラミックスの破壊を阻止できる複合材料の性能評価およびその評価方法の確立を目指す。これにより使用環境下でセラミックス複合材料に印加される応力分布を数値計算し、使用用途に最適な形状、組織制御した複合材料を提案できるアルゴリズムを設計する。

主な発表論文

西川直宏、増田暁司、本多沢雄、淡路英夫、
遠心成形法によるアルミナ/ニッケル傾斜機能材料の
熱衝撃特性
第11回傾斜機能材料シンポジウム (FGM '99) 講演論
文集
投稿中

粉体ハンドリング用センサーの開発

Development of sensor for bulk solids handling

98121

代表研究者 東京大学大学院 工学系研究科 助手 竹内 孝次 Takatsugu Takeuchi
共同研究者 東京大学大学院 工学系研究科 教授 畑村 洋太郎
共同研究者 東京大学大学院 工学系研究科助助手 中尾 政之

Powder handling are widely used in industry and commerce; little systematic analytical work has been done to understand the detailed interactions between granules and the equipment wall. We conceive the overall phenomena occurring in a powder machine as physical phenomena. Those Physical phenomena are the deformation, force, heat, sound, and others.

Various physical phenomena occur in a powder machine, as been described previously. Stress and particle displacement is among the most dominant. However, very few investigations have been made concerning the stresses, such as the pressure and the frictional stress, until now. A complete understanding of the physical behavior of granular materials in a powder machine requires a comprehensive understanding of the relationships among many different parameters.

Moreover, localized contact stress is large owing to the small area of contact between granules and the wall stress, and because granules roll around, wall stress is measured as a discontinuous value. To measure this large discontinuous value accurately, sensors must have resistance to abrasion and a high natural frequency.

Also, heat is generated in various ways in a powder machine. For example, heat may be generated by chemical or biological reactions between the granules and the atmosphere, from slip between the granules and from slip of the granules against the wall. This generated heat is finally transmitted to the silo wall and can be measured by the detector.

In order to realize a controlling system for stable operation and to get economical structure of powder machine, bulk solids handling sensor was developed. Their detecting parts are composed of "Parallel plate structure" and strain gages, and they can detect pressure/frictional-stress and wall temperature, respectively.

研究目的

本研究は、粉体装置の流動時に制御するシステムの開発や基本的な現象解明に用いるために粉粒体のハンドリングセンサーを新たに開発するものである。多種類にわたる粉体関係のプロセスではハンドリングの問題が重要な課題になっている。その理由は粉粒体の物性が温度・流量・風量・機器の回転数などの運転条件に左右され、時々刻々と変わる物性をどのようにとら

え、制御を行うかが問題になっているからである。例えば、従来は個々の粉体装置に生じる固有のデータや長年の感（名人芸）を基に装置を動かしているために、他の装置への応用が不可能であった。そのために、装置と粉粒体とに関わる基本的な物理量をとらえるためのセンサーが必要になっている。本研究で開発しようとしている“粉体用ハンドリングセンサー”は3方向の応力とその点での表面温度とを同時に検出するものである。このセンサーを用いれば、応

力測定データからは粉粒体の閉塞・偏析・分離の防止を、表面温度データからは粉粒体（特に穀物）の変質・固化・ガス発生を防止を行うことなどが可能になる。

一方、筆者らは粉粒体の各種センサーの開発を行ってきた。その経験から、応力検出では平行平板構造を、表面温度検出では表面から近い距離とそれより遠い距離との2点の温度を測り、これらの点の熱流束との関係から表面の温度を検出する機構を用いると、個々の性能は良いことが分かっている。そこでこれらの2つを組み合わせ、粉体用ハンドリングセンサーの開発を行うものである。

研究内容及び成果

1. はじめに

粉体関連の工業分野は広く、そこでは力学的な操作として粉碎、分級、圧縮、貯蔵、払出（掘削）、輸送、などが行われる。粉体装置設計の最適化及び管理手段の開発には装置内で生じている現象全体を物理現象としてとらえる必要がある。その現象とは粉粒体同士あるいは粒子と装置壁面の接触で生じる応力（圧力と摩擦応力）と摩擦による熱量である。本研究はこれらの情報をとらえることが出来れば、粉体装置内の現象をとらえることになり、その技術を用いることで、将来、粉体装置の知能化の構築に適応できるような検出の開発を目的とする。しかし、従来の研究では圧力、摩擦応力、熱量を同時に測定する検出は見当たらない。このようなセンサーの開発では、粉体の特性を十分把握する必要がある。その特性とは、(I) 粉体装置内で生じる物理現象の内、力と熱とが同じ場所で同時に発生する。例えば、壁面に働く応力と壁面で粉粒体のすべりによって生じる発熱とが同時に生じる。(II) 粉体圧は粒子の集合で成り立つために粒子同士或いは粒子と装置壁面と

の間で摩擦が生じ、それから生じる応力は粒子の接触状態により異なる向きを持ち、通常は三方向に力が作用する。

上記を満足するための応力検出で要求される機能は次の通りである。

- (1) 1個の検出部で3方向の力が検出できること。
- (2) 他方向との干渉がないこと。
- (3) 受圧面が摩耗しても検出性能に影響しないこと。

また、温度検出で要求される機能は次の通りである。

- (1) 装置内壁面の温度が検出できること。
- (2) 温度以外の要因に感じないこと。
- (3) 熱容量が小さいこと。
- (4) 応答速度が速いこと。
- (5) 粉粒体と検出器表面との熱接触が安定すること。

そこで、筆者らは3方向の壁面応力と壁面の温度とを検出できるバルクハンドリングセンサーの開発を行った。これにより全く新しい物理量を検出する検出器を開発したことになり、従来にない新しい粉体装置の制御が期待できる。

2. センサーの構造と性能

2.1 応力検出に用いる平行平板構造

要求機能を満たすための応力検出のために平行平板構造を用いる。図1に基本的な平行平板構造を示す。平行平板構造は角形断面をもつ梁に横方向から角穴をあけたもので、すなわち可

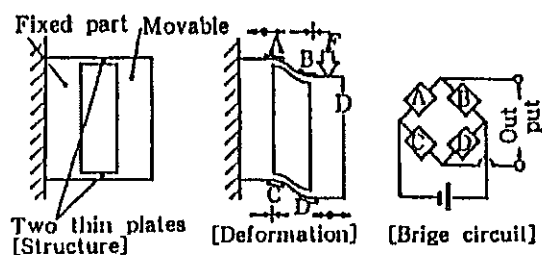


Fig.1 Principle of Parallel Plate Structure

動端と固定端とが上下2枚の平行平板でつながっている構造である。この構造に上下方向の力が加わると、可動端は下方向のみに選択的に変位し、平板の根元には伸びと縮みのひずみが生じる。このひずみは力に比例するので、ブリッジ回路に組み込んだ4枚のひずみゲージから力がわかる。

2.2 表面温度検出の原理

深さの異なる2点における温度変化から、表面温度と熱流束とを求める方法の原理を図2に示す。ある時刻 ($t=t_2$) の温度分布が与えられている場合、深さの異なる2点 X_1 と X_2 での温度 T_1 と T_2 とから逆ラプラス変換を用いて表面温度 T_s を求めることができる。この変換の一次近似は、微小区間で温度変化から直線的に外挿して表面温度を求めることに相当するが、その場合の表面温度は T_s' として求められる。このようにして求めた T_1 、 T_2 、 T_s' の温度変化の例を同図(b)に示す。温度変化が急激でない場合は厳密な逆ラプラス変換を用いなくとも一次近似の表面温度として求めることができる。

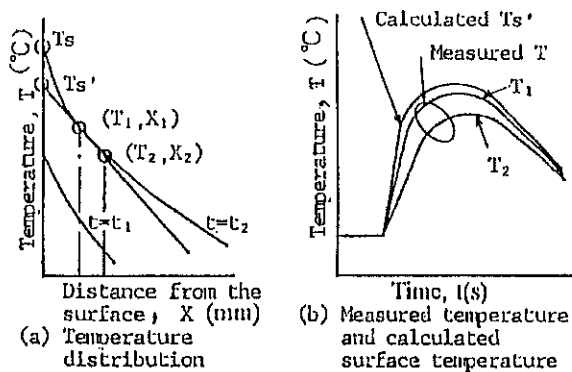


Fig.2 Detecting Principle of Surface Temperature

2.3 構造

粉体用ハンドリングセンサーの構造を図3示す。その主な構造は感受部分、検出部分、フランジ、ケースなどからなっている。

感受部分は応力を検出する部分だけでなく、温度を検出する部分をもうけている。その中心

近辺に熱電対（銅-コンスタンタン）を感受面からの深さ0.5mmと1.0mmとの2点に埋め込んである。この深さの異なる2点での温度から逆ラプラス変換を用いて表面温度を求めることができる。この変換の一次近似は、微小区間で温度変化から直線的に外挿して表面温度を求めることができる。

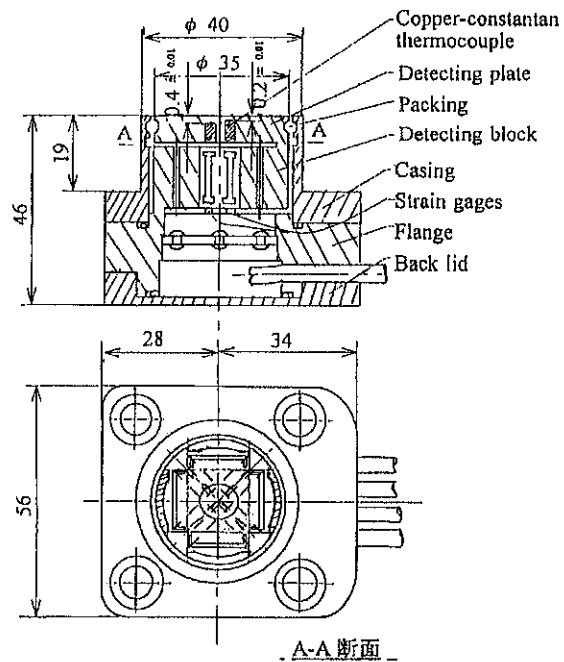
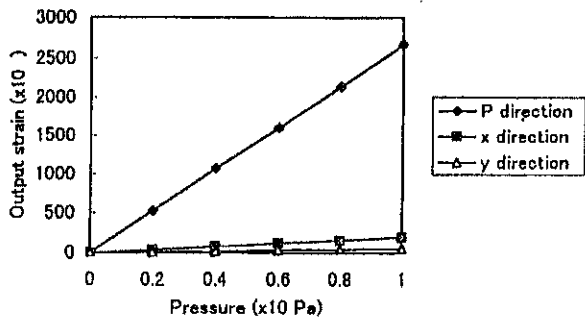
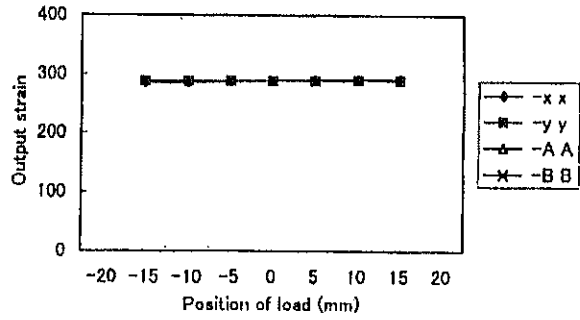


Fig.3 Structure of Bulk Solids Handling Sensor

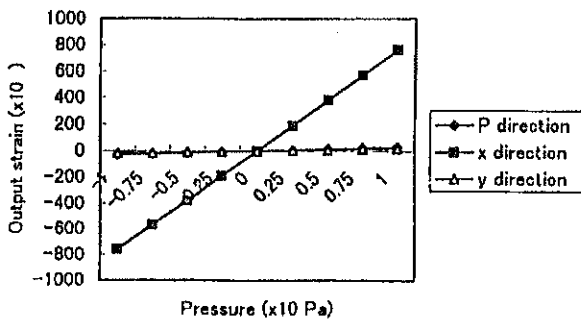
検出部分は図2に示すような十字状構造のブロックに相對する両端の内、一方をフランジ部分に他方を感受面に接続する。十字構造の4つの梁の内、相對する2つには水平方向の上下の平行平板を細い溝でつないだ穴（以下連結角穴と呼ぶ）をそれぞれ、一つずつ穿ち、他の2本の梁には縦方向の連結角穴を一つずつ穿ち、連結角穴と十字ブロックの各表面との間に生じる薄肉部分はその薄肉部分に垂直な方向の力によってのみ変形するが、他の方向の力によっては殆ど変形しない。薄肉部分の内、十字ブロックの中心に近い部分と遠い部分とにひずみゲージを貼付すると、十字ブロックにかかる力によって、一方は伸びひずみ、他方は縮みひずみを生じる。このような特徴のある連結



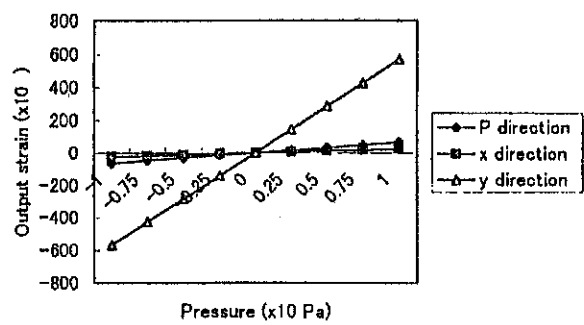
(a) Characteristic for pressure



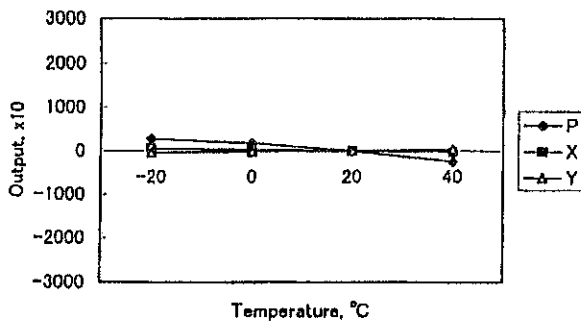
(b) Characteristic against eccentric load



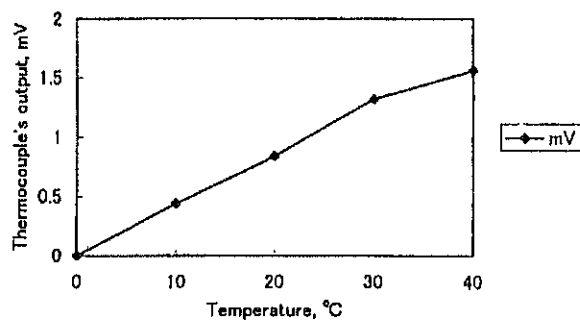
(c) Characteristic for frictional stress



(d) Characteristic for frictional stress



(e) Characteristic against temperature



(f) Characteristic for thermocouple

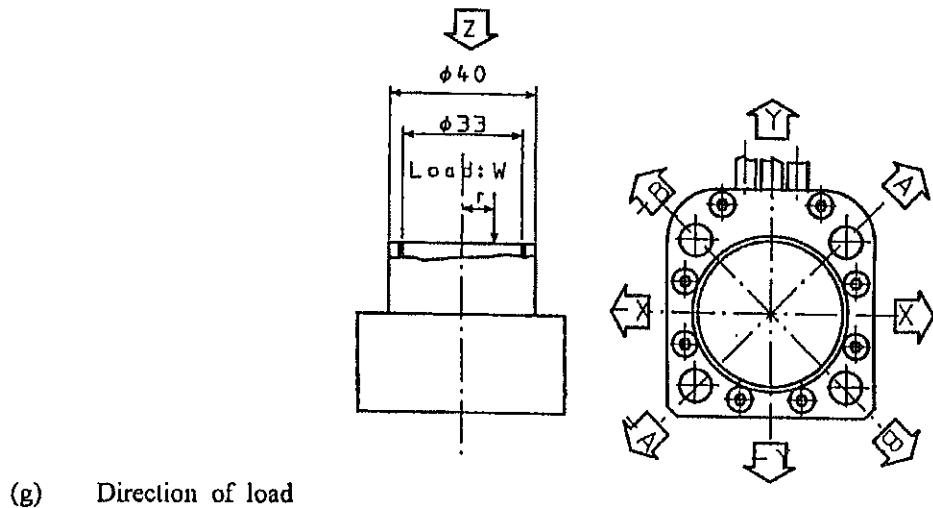


Fig.4 Performance of Bulk Solids Handling Sensor

角穴による平行平板構造が直角に配置されているので粉体用ハンドリングセンサーの感受面に作用する力はそれぞれの方向に分解され、電気抵抗の変化として検出される。

2.4 性能

粉体用ハンドリングセンサーの性能を図4に示す。検定方法は同図(g)に示す。同図(a)は圧力検出の出力性能、(b)は粉粒体特性(粒子径の大きさが出力に及ぼす影響を求めた)を示す。摩擦応力検出の出力性能は同図(c)にx方向に力を加えた場合、(d)はy方向に力を加えた場合を示す。これらから、直線性、非履歴性共に良く、また、圧力と摩擦応力との干渉程度はほとんどなく非常に良好である。同図(b)はセンサー自体の温度特性を示すが、同図(c)は温度特性を示すが、温度が $-20\sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲では、温度による零点変動が $1\sim 5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、定格出力に対して極小さいので性能は十分に満たしている。(d)は粒径特性を示している。粒子が感受面のどの部分に触れても同一の出力を出し粒径特性が良いことを示している。また、熱電対の温度出力性能を同図(f)に示す。温度は出力電圧に対し、ほぼ直線的な関係を保ち、十分な性能を持っている。

3. あとがき

開発した検出器は圧力及び摩擦応力検出に連結平行平板を用いたことにより、十分な感度を維持しながら性能を得ている。また、感受部分の耐摩耗性の問題や粒子の作用点による出力変化の問題もなく、粉体圧を精度良く測定することが可能であることが分かった。また、この構造は加工が容易という特徴がある。

粉体圧は壁面に対して一様な力が作用しないので液体圧と根本的に異なる。それ故、粒子の挙動を正確にとらえるには正しい原理に基づいた粉粒体用検出器が必要になる。そこで、本研

究では粉粒体用バルブハンドリングのセンサーの開発を行い、基本的な構造を構築し、その性能を確認したところ一応の成果を得た。その主な特徴は、(i)一つの感受部分で圧力及び摩擦応力と内壁表面の温度を検出できる、(ii)粉体特有の特性である偏心荷重特性、耐摩耗特性に優れている、(iii)平行平板構造の優れた機能を持っている、などである。これによって従来になかった新しい物理量を測定できる検出器ができた。

今後の研究の見通し

粉体ハンドリングセンサーの開発は本研究により、その基本的な構造を構築し、基本的な性能を十分有することを確認した。しかし、粉体装置は、多種類の機器が存在し、それらに本研究で開発したセンサーを適応するのに当たり、それらの特徴や求めるべき物理量を検討する必要がある。例えば、サイロでは現象を把握する目的ならば、三方向の応力を検出できる壁面応力計、サイロ制御に用いるならば、平均的な現象をとらえるために2方向壁面応力計か圧力計で十分であると考えられる。しかし、本研究ではあらゆる機器に対応させるために高機能(三方向の応力と2点の温度)を持つセンサーの開発を目標に置いた。

本研究では、開発した粉体ハンドリングセンサーの評価に当たり、粉体装置を用いた実機テストでの実験を行うことが出来なかった。信頼性のあるセンサーの開発は、実際の粉体装置に用いてセンサーを評価するためのデータを得て、検討する必要がある。その理由は各種の粉体装置が特有の問題を持ち、それを解決するために様々な粉体装置の問題因子を抽出し、それを基にセンサーの改良を行うことが必要不可欠になると考える。本研究ではその機会が得られず実機でのテストを行っていないので、十分に評価

されていない問題点を残している。

発表論文

○ 現在投稿準備中

「参考文献」

(1) 畑村洋太郎、竹内孝次、中尾政之、“サイロ内で生じる物理現象の測定法”、粉体工学会誌、34巻5号、312-324、(1997)。

4-2 海外渡航者援助成果報告



水平管内旋回流空気輸送の数値シミュレーション

A Numerical Simulation of Swirling Flow Pneumatic Conveying in a Horizontal Pipeline

97402

発表学会名 World Congress on Particle Technology 3
開催場所 The Brighton Centre, Brighton, UK
発表年月日 1998年7月8日 (開催期間: 1998年7月6日~9日)
発表者 鹿児島大学工学部 助手 李 輝

発表概要

単相流の数値シミュレーションの発展に刺激され、80年代から、管内固気二相流分野においても数値シミュレーションが盛んに行われるようになった。管内固気二相流の最も広く知られた応用は空気輸送である。その初期の数値シミュレーションは粒子の存在が気流の運動に影響しない低濃度固気二相流に対するものであり、それらは気流中における粒子の運動を調べることが目的とされた。最近、粒子による気流の速度分布の変化を考慮した粗大粒子の固気二相流の数値シミュレーションが行われている。加速域を含む長い管路の3次元固気二相流数値シミュレーションは少なく、旋回流空気輸送に対するものはほとんどなされていない。本研究では、加速域を含む水平管内の3次元固気二相旋回流と直線流の数値シミュレーションを行う。その際、粒子と壁面および粒子間衝突を考慮し、粒子は気流の乱れに影響されるとした。そして、粒子ソース項モデルと付加圧力損失の計算方法を提案し、多くの輸送条件に対する計算結果によって、旋回流空気輸送の流動特性を調べ、著者らの実験結果と比較している。その結果は以下のようにまとめられる。

(1) 粒子の断面分布は、旋回流では、気流速度

が高い場合、管軸に沿って均一である。直線流では、管底流になりやすく、そして堆積しやすい。これは実験とほぼ一致する。

(2) 横断面内の粒子速度分布と濃度分布は実験値とほぼ一致する。

(3) 気流の軸速度分布は、旋回流では、低速の場合、非対称となる。気流速度が高くなると、粒子存在の気流速度に及ぼす影響は小さくなる。

(4) 付加圧力損失係数の計算値の傾向は実験値とほぼ同じである。

発表学会の概要

平成10年7月6日~9日の4日間、第3回粉体工学世界会議、通称WCPT3 (World Congress on Particle Technology3) がイギリスのブライトンで開催された。会議の開催地となったブライトンは、イギリスの南の海岸に面したリゾート地であり、ヒースロー空港から長距離バスで2時間弱である。鉄道もあるが、ロンドンまで地下鉄を利用しなければならない。国際会議の会場はブライトンセンターで、メインホールでは粉体関連機器メーカーによる大規模な展示が行われており、その片側に約400件の発表用ポスターが一斉に並べられ、期間中はそれらを自由に見学することができる。メインホールの隣

には約700人を収容できる大きな会議場があり、セレモニーあるいは口頭発表用に使用されていた。別棟には約200人を収容できる会議場が4つあり、合計5つの会議場で口頭発表および討論が進められた。午前2回、午後2回、一日あたり計4回のセッションが行われ、各セッションは7件程度の口頭発表から成り、質疑応答は各セッションの終わりに総合討論形式で行われた。総合討論の進め方は司会者に任されており、全体の内容を総括して簡単に終わる場合もあれば、発表者全員をステージ側に座らせて順番に質疑応答を行うなど様々である。印象としては、発表時間が少し短めに設定されていたことと、各発表の直後に質疑応答ができなかったため、あまり突っ込んだ討論にまで発展せず、穏やかな雰囲気以て終わることが多かった。実は、総合討論のあと、発表者は全員、ポスターセッ

ションが義務づけられており、細かな質疑はここで行うことになっていた。今回の国際会議では、すべての論文は1枚のCDに収められており、冊子としては、その一部を抜粋して作られたアブストラクト集だけである。

日本からの参加者は比較的多く、特に、粒子シミュレーションのセッションでは半数近くを占めており、日本の研究の特徴的な一面が現れていたような気がする。また、会議全般を眺めてみると、基礎と応用の研究が適度に混在していたが、海外からの発表は基礎研究であっても応用面を意識したものが多かった。

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。

機能性ナノコンポジットセラミックスの粒界制御 によるシナジー効果

Synergistic Enhancement on Functional Nanocomposite Ceramics by the Grain Boundary Control

98401

発表学会名 SINTERING99
開催場所 米国・ペンシルバニア州立大学
発表年月日 平成11年11月1日（学会開催期間11月1-3日）
発表者 名古屋工業技術研究所
セラミックス基礎部 主任研究官 淡野正信

発表の概要

シナジーセラミックスプロジェクトにおいて開発中の、機能融合材料について、そのコンセプトと、実際の材料合成例について紹介した。

ナノコンポジットセラミックスの応用が期待される分野には、センシングのようなパッシブな機能とエネルギー変換のようなアクティブな機能があるが、前者は磁性ナノコンポジットにおいて確立された。後者について、選択分離浄化機能とエネルギー変換機能を融合化して自立性を有する、「材料デバイス」を開発しようとする研究に最近着手している。その構成要素の一つである、セラミックスの高性能熱電変換材料の開発を試みた結果、元素ドーピングやナノコンポジット化により、特性の向上及び安定化が可能であることを明らかにした。

その他訪問先での研究に関する情報

SINTERING 国際会議は4年毎に開催されるもので、セラミックスや金属系材料の「焼結」をキーワードとしてその理論、現象論（粉体の焼結・結晶粒成長等）、プロセス技術、焼結材料の機能特性・構造特性など、多岐にわたる内

容を36セッション及びポスターセッションにより網羅し、当該分野における日米欧等の第一線研究者が参加して行われるものである。今回の会議では、特にセラミックスでは「プレート」技術により焼結プロセス及び微構造を制御しようとする研究が大規模に進められている印象が強かった。特に、今回会議のチェアマンである、ペンシルバニア州立大学のMessing教授の研究グループからは数件の発表があり、活発な討論が行われた。例えば異方性結晶粒子の単結晶をプレート粒成長（TGG）により作製する研究やモデリング・解析実験について高い評価が与えられていた。

また今回は、同会議が開かれたペンシルバニア州立大学において、粉体工学のセラミックスへの適用に関して、前任のフロリダ大学時代から著名な研究者であるJ. H. Adair準教授を訪問し、意見交換を行った。

Adair氏は現在、ペンシルバニア州立大学の材料研究センター(Material Research Laboratory ; MRL)において、主要スタッフの一人として、研究所の運営から研究指導にわたる幅広い領域をカバーしている。ちなみに、MRLは世界のセラミックス研究のメッカの一つであり、

日本からもセラミックス分野の研究者の滞在研究先として広く知られている。大きく分けて、セラミックスの高機能化(圧電コンポジット等)と、セラミックスの焼結に関する研究分野に著名な研究者が多い。Adair氏の研究は、後者のセラミックスの焼結の基礎となる粒子の性状に関するもので、機能性～構造用セラミックスま

で広範囲の研究対象に対して、超微粒子の液相合成技術の開発や、粒子形態制御の研究を続けている。例えば、水熱合成によるチタン酸鉛粒子の合成過程において、溶液の過飽和度を制御して、特定結晶面を成長させることにより、多様な結晶粒子形態制御を可能としている点などが注目された。

モデルコロイドを用いたフロッキュレートした
懸濁質の沈降容積

Sediment Volume of Flocculated Material Studied with Model Colloids

フロッキュレートしたサスペンションのレオロジー解析

におけるフラクタルの適用性

Applicability of Fractal in the Rheological Analysis
of Flocculated Suspensions

98402

発表学会名	固液分離システムに関する国際会議
開催場所	アメリカ、ハワイ
発表年月日	平成11年4月18日（4月18日～23日）
発表者	筑波大学 農林工学系 講師 足立 泰久

発表学会の概要

本会議は米国工学財団が特定のテーマを取り上げて比較的小規模に密度の高い情報交換を目指して実施している一連の会議の1つである。米国工学財団の歴史は非常に古く、1914年に始まり現在年間40から50のテーマが取り上げられている。尚、米国工学財団の協賛団体には米国土木学会、米国化学工学会、米国機械学会、米国鉱物資源工学会、米国電気工学会、米国金属および石油工学会が加わっている。

今回取り上げられたテーマは「固液分離の基礎と応用」であり、会議全体はFlocculation, Sedimentation, Filtration, Hydrocyclones, Centrifugeの5セッションから構成されており、計16カ国約60人の参加ならびに65件の発表があった。

我々が発表を行ったFlocculationのセッションの座長はProf. Gregory (イギリス)であり、座長およびProf Biggs (オーストラリア) Dr. Farrow (オーストラリア) Prof. Pelton (カナダ) Dr. Wagberg (スウェーデン)

Prof. Csemesz (ハンガリ) Dr. Lee (台湾)らとのConferenceおよびSocial Hourでの討議、および共同研究の可能性に関する情報交換は特に有意義であった。

Flocculation 以外のセッションではSedimentation, Hydrocyclonesのセッションにおける流体力学ならびに偏微分方程式の解析が目だったが、難解であった。また、Filtrationのセッションでは名古屋大学白戸名誉教授の基調講演が予定されていたが病気で欠席とのことで残念であった。

渡航先での研究活動概況報告

発表概要

添付したプログラムの通り、本会議のFlocculationのセッションにおいて、共同研究者である小林幹佳氏（筑波大学農学研究科博士課程在籍）ならびに松本哲洋氏（筑波大学農学研究科博士課程在籍）とともに以下の計4件の発表を行いました（下線は発表者）。尚、両大学院生には会議主催者の米国工学財団からの奨学金プログラムが適用され滞在費に若干の援助

が得られましたが、滞在費の残額分と交通費を本援助金を可能な範囲で充当し、不足分を個人負担として処理いたしました（会計報告参照）。

口頭発表

(1) Sediment Volume of Flocculated Material

Studied with Model Colloids

「モデルコロイドを用いたフロクキュレートした懸濁質の沈降容積」

Y. Adachi

フロクキュレートしたコロイドサスペンションの動力学を記述する際の指標となる懸濁質の沈降容積を幾何学的考察に基づいて理論化し、その妥当性をモデルコロイドを用いた実験で確認した。

(2) Breakup of Polystyrene Floccs in a

Turbulent Flow

「乱流中におけるポリスチレンラテックスフロクの破壊」

M.Kkobayashi and Y.Adachi

フロク構造の自己相似性とフロク内のクラスター間接点の数に着目したフロク強度の単純な理論を提出し、この考え方の妥当性を乱流中におけるポリスチレンラテックスフロクの破壊過程と結びつけて論じた。尚、この小林氏の発表については奨学金応募者の中で最優秀賞に選考されたことを付記いたします（賞状のコピー参照）。

ポスターセッション

(1) Initial Dynamics of Flocculation of Polystyrene Latex Particles With Polyelectrolytes

T.Matsumoto, M. A, Cohen Stuart and Y.Adachi

「高分子電解質によるポリスチレンラテックス粒子の凝集の初期ダイナミクス」

カチオン性高分子凝集剤の架橋作用の効果を、ポリスチレンラテックス粒子の凝集初期の動力学から解析した。特に高分子吸着と凝集の競争過程を流体力学的な速度論に基づいて解析する事の有効性を論じた。尚、本研究は松本氏が昨年度オランダ、ワーケニンゲン農業大学コロイド科学研究室に潜在して行った共同研究の一部です。

(2) Applicability of Fractal in the Rheological Analysis of Flocculated Suspensions

Y.Adachi

「フロクキュレートしたサスペンションのレオロジー解析におけるフラクタルの適用性」

フロク構造を記述する上で用いられるフラクタル幾何学に基づいた解析の適応可能性を凝集初期のフロク投影図と沈降容積の解析に基づいて論じた。本発表は一部口頭発表(1)と重複します。

ファジー推論を用いた造粒操作の制御

Control of Granulation Process by Fuzzy Logic

流動層造粒操作の計測と制御

Measurement and Control of Fluidized Bed Granulation

98403

- 発表学会名 ①NAFIPS99' (北米ファジー情報処理学会 99 年度国際会議)
②20th IFPRI Meeting (国際微粒子研究協会第20回国際会議)
- 開催場所 ①米国NY州ハンター大学
②米国NJ州DoubleTreeホテル
- 発表年月日 ①1999年6月12日 (6/10~6/12)
②1999年6月9日 (6/7~6/12)
- 発表者 大阪府立大学工学部 助教授 綿野 哲

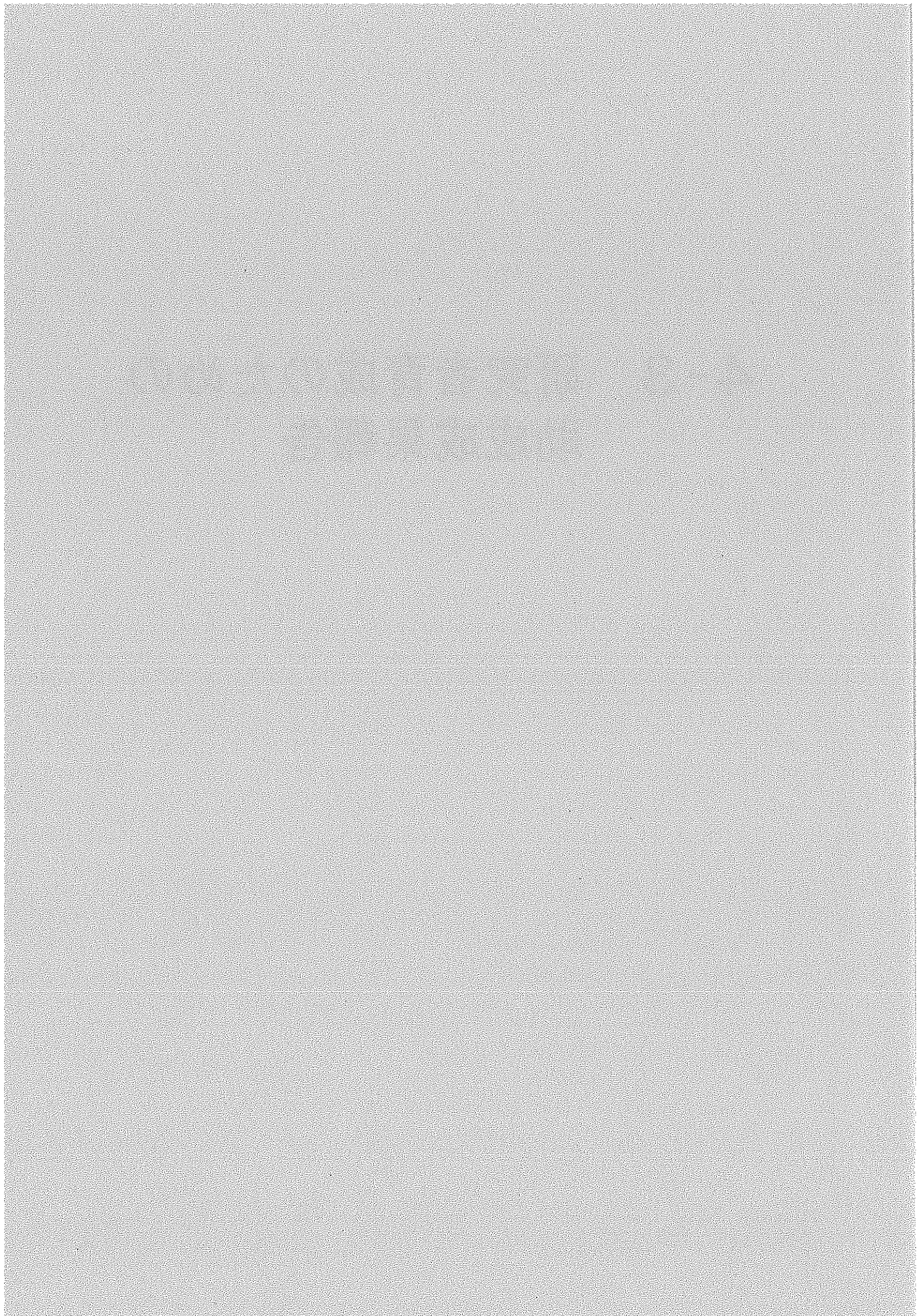
発表の概要

①NAFIPSはファジー推論に関する米国最大の学会であり、今回の国際会議では約200名の参加者があった。

造粒操作のファジー推論に関する講演を行い、その実用性などに関して質疑応答が集中した。

②1979年に設立されたIFPRIは、粉体工学および粉体工業に関する重要研究課題を産学の連携のもとで解決することを目的としている。今回、世界各国から約200名の研究者が参加し、5つの大きなテーマに関して討論が行われた。造粒の計測と制御に関する講演を行い、有益な情報交換を行った。

4-3 研究者育成のための 助成成果報告



プラズマ窒化による鉄窒化物超微細磁性粉体の開発

Development of Iron-Nitride Fine Powder by Plasma Nitriding

95506

代表研究者 岡山大学大学院自然科学研究科 博士課程 長江 正 寛 Masahiro Nagae
The Graduate School of Natural Science and Technology(Doctor Course)

Nitriding behavior of $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ through hybrid-high-pressure plasma and preparation of fine $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{Nx}$ powder have been studied at temperatures between 200 and 600 °C in comparison with those by 1 atm N_2 gas nitriding. In case of N_2 gas nitriding the lattice parameters a and c of $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{Nx}$ increased as the nitriding proceeded and the x value reached 3.0. And two different types of the precipitation was found: low-temperature type below 200 °C and high-temperature type above 550 °C. On the other hand, the remarkable acceleration of nitriding reaction and the preparation of high-purity $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{Nx}$ fine powder at marked low temperatures around 400 °C were succeed through hybrid N_2 plasma which was newly developed. Furthermore, the hybrid plasma nitriding was found to bring the synthesis of Mo_2N and MoN at an extremely low temperature of 500 °C whereas these nitrides was formed above 700 °C by usual NH_3 gas nitriding.

研究目的

金属材料の窒化処理は、従来主に鉄合金の耐摩耗性などの機械的特性の向上のための構造材料の表面改質を目的として行われてきた。これに対して、本研究では、機能性窒化物の開発を目指して、鉄系合金の微細粉体およびMo合金の窒化挙動を明らかにし、種々の特性を検討することを目的とする。具体的には以下の通りである。

第一に、 $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ 合金微細粉末を出発原料として、これをプラズマ窒化し鉄系窒化物微細磁性粉体 $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{Nx}$ 材料の合成を試みる。この鉄系窒化物は1990年に発見された磁性材料で、これまで最も強力であった $\text{Nd}_2\text{Fe}_{11}\text{B}$ 系磁石を凌ぐ磁気特性を有する化合物として非常に注目されている。この材料の合成は、通常 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物を NH_3 ガスまたは $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 混合ガス中に熱処理することによって行われているが、その詳細は必ずしも明らかでない。そこで本研究では、まず従来法の1 atm N_2 ガス気流中200～

600 °Cで窒化処理を行い、その窒化過程を明らかにする。また、この系の磁気特性の劣化をもたらす α -Feの窒化中の析出過程を検討する。

第二に、上記のガス気流中窒化よりも強力であるハイブリッド高圧プラズマ窒化処理装置を試作し、この新しい窒化法によって $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 粉体を窒化し $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{Nx}$ 微細粉体材料の合成を試み、窒化挙動を検討する。特に本ハイブリッド高圧プラズマ窒化処理は、直流(DC)およびRFグロー放電プラズマをハイブリッド化し、その上従来のグロー放電プラズマでの放電ガス圧(約1 Torr)よりも格段に高圧の100 Torrのガス圧力下で放電可能であるため、窒化が飛躍的に促進されることが期待される。従って、本研究でもハイブリッド高圧プラズマ窒化と通常の高圧窒化の結果を比較検討することによって、本ハイブリッド高圧プラズマ窒化の特徴を明らかにする。

第三に、超伝導特性を示すことが知られている Mo_2N や MoN の窒化物(超伝導転移温度 T_c は15～15K)の合成を上記ハイブリッド高圧プ

ラズマを用いて試み、組織や強度（硬さ）の検討を行う。特にMo窒化物の合成は従来NH₃ガスによってのみ可能で、N₂ガス窒化では合成できなかった点に注目し、本プラズマ装置を用いてN₂ガスによって合成可能か否かを探る。

今後の研究の見通し

I. プラズマ窒化による鉄系窒化物微細磁性粉体 Fe₁₇Sm₂N_x材料の開発

本研究で、鉄系窒化物Fe₁₇Sm₂N_x微細磁性粉体の合成が、我々が開発した新規ハイブリッド高圧プラズマ窒化装置を用いて窒化することによって、従来のガス窒化法よりも、格段に低温でかつα-Feの析出を抑え高純度化が可能であることを初めて見出した。今後、これらの材料の磁気的特性を詳細に検討した上で、本系材料の特徴を明確にする。加えて、実用化に向けて、上記鉄系窒化物微細磁性粉体を用いて以下の異なる2種類の磁石材料を試作し、その特性を検討する。即ち、第1に微細磁性粉体を加圧成形した後熱処理を行って、いわゆる焼結体磁石材料を作製する。特に、配向性磁石の作製に注目し、研究を進める。第2に、上記微細磁性粉体と種々の高分子樹脂との複合化を試み、いわゆるポンド磁石の開発を目指す。

II. Mo窒化物のN₂ガス窒化による低温合成と極限環境下高耐食性新規複合材料の開発

本研究で、Mo₂NやMoNなどの窒化物が、N₂ガス中でのプラズマ窒化処理によって、従来のNH₃ガス窒化よりも格段に低温で合成できることを初めて見出した。今後、我々は上記窒化Mo窒化物が強酸溶液に対して腐食しない性質に注目し、本研究の成果を更に発展させて、Mo系材料の表面にMo窒化物膜を被覆コーティングした全く新しい極限環境下高耐食性複合

材料の創製を目指した研究を展開する。

A. 発表論文（___の論文は本研究に関連する論文）

(1) "Li Doping to the 2212 Phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O System"

M. Fujiwara, M. Nagae, Y. Kusano, T. Fujii and J. Takada, Physica C, 274 (1997), 317-322.

(2) "Nitriding Behavior of Mo-Ti Alloys in NH₃ at 1373K"

M. Nagae, M. Nakanishi, J. Takada, M. Kobayashi, Y. Hiraoka, H. Kuwahara, Y. Takemoto, M. Hida, and M. K. Yoo, Proc. of the 14th Int. Plansee Seminar, Eds. by G. Kneringer, P. Rödhammer and P. Pilhartitz, Plansee, AG, Reutte, Vol. 1, (1997), pp. 819-829.

(3) "Mo-Ti合金のアンモニアガスと窒素ガス中での窒化挙動の比較"

長江正寛, 国定昭宏, 高田 潤, 平岡 裕, 竹元嘉利, 飛田守孝, 桑原秀行, 粉体および粉末冶金, 第45巻, 第2号, 1998年, 190~195頁,.

(4) "Nitriding of Dilute Mo-Ti Alloys at a Low Temperature of 1373K"

M. Nagae, M. Nakanishi, J. Takada, M. Kobayashi, Y. Hiraoka, H. Kuwahara, Y. Takemoto, M. Hida, and M. K. Yoo, Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials, 16 (1998), 127-137.

(5) "Microstructure and Properties of Molybdenum Nitride Layer"

M. Nagae, J. Takada, Y. Hiraoka, H. Kuwahara, Y. Takemoto, and M. Hida, Proc. of the 9th Intern. Conference on Modern Materials & Technologies (CIMTEC'98), Ed. P. Vincenzini, Florence, June 14-19, (1998), in press.

B. 口頭発表（___の論文は本研究に関連する論文）

(1) "Sm₂Fe₁₇N_x化合物に及ぼすガス窒化条件の影響"

和田誠司, 長江正寛, 難波徳郎, 藤井達生, 高田 潤, 桑原秀行, 粉体粉末冶金協会, 平成6年度秋季大会, (名古屋), 1994.11.9-11.

(2) "Sm₂Fe₁₇N_x化合物に及ぼすガス窒化条件の影響"

福井力雄, 長江正寛, 藤井達生, 高田 潤, 桑原秀行, 日本材料学会第44期学術講演会, (高松), 1995.5.18-19.

(3) "Bi-2212相への酸化物粒子添加効果",

長江正寛, 草野圭弘, 高田 潤, 粉体粉末冶金協会, 平成7年度春季大会, (東京), 1995.6.27-29.

(4) "Mo-Ti合金のガス窒化による表面改質"

長江正寛, 岡田成敏, 高田 潤, 平岡 裕, 日本鉄鋼協

- 会, 日本金属学会中四国支部第8回材質制御研究会, 第80回金属物性研究会合同研究会, (広島), 1995.11.11.
- (5) "Effects of Addition of Oxide Particles on Formation and Superconducting Properties of the Bi-2212 Phase", M. Nagae, Y. Kusano and J. Takada, 1995 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, (Hawaii), 1995.17-22.
- (6) "Mo合金の窒化挙動",
長江正寛, 中西 真, 藤井達生, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, M. K. Yoo, 粉体粉末冶金協会, 平成8年度春季大会, (東京), 1996.5.21-23.
- (7) "重イオン照射によるBi-2223相へのピニングセンターの導入",
草野圭弘, 長江正寛, 高田 潤, 池田靖訓, 広井善二, 高野幹夫, 坂東尚周, 山本幹男, 村上 健, 粉体粉末冶金協会, 平成8年度春季大会, (東京), 1996.5.21-23.
- (8) "Mo合金の窒化挙動",
長江正寛, 高田 潤, 草野圭弘, 平岡 裕, 桑原秀行, 宮村 弘, 菊池潮美, 日本金属学会, 1996年秋季大会, (札幌), 1996.9. 28-30.
- (9) "Mo合金の窒化挙動",
長江正寛, 中西 真, 藤井達生, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, M. K. Yoo, 日本化学会, 第7回固体の反応性討論会, (福岡), 1996.10.5-6.
- (10) "Mo合金の窒化挙動(Ⅱ) - Mo窒化物層の組織と構造 -",
長江正寛, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, 竹元嘉利, 飛田守孝, 粉体粉末冶金協会, 平成8年度秋季大会, (大阪), 1996.11.7-9.
- (11) "Bi-232相への希土類置換",
宮原 潤, 菊池丈幸, 長江正寛, 草野圭弘, 高田 潤, 粉体粉末冶金協会, 平成8年度秋季大会, (大阪), 1996.11.7-9.
- (12) "Mo合金の窒化挙動(Ⅱ) - Mo窒化物層の組織と構造 -",
長江正寛, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, 竹元嘉利, 飛田守孝, 日本金属学会, 1997年春季大会, (東京), 1997.3.26-28.
- (13) "Nitridin Behavior of Mo-Ti Alloys in NH₃ at 1373K"
M. Nagae, M. Nakanishi, J. Takada, M. Kobayashi, Y. Hiraoka, H. Kuwahara, Y. Takemoto, M. Hida, and M. K. Yoo, 14th International Plansee Seminar '97, (Austria), 1997. 5.12-16.
- (14) "NH₃窒化したモリブデン合金の表面層内のマイクロ硬さ変化",
小林 誠, 平岡 裕, 長江正寛, 高田 潤, 桑原秀行, 粉体粉末冶金協会, 平成9年度春季大会, (東京), 1997.5.27-29.
- (15) "Mo合金の優先窒化挙動",
国定昭宏, 長江正寛, 中西 真, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, 竹元嘉利, 飛田守孝, 粉体粉末冶金協会, 平成9年度春季大会, (東京), 1997.5.27-29.
- (16) "窒化したMo-Ti合金における微細析出物と硬さ特性",
長江正寛, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, 竹元嘉利, 飛田守孝, 日本金属学会, 1997年秋季大会, (仙台), 1997.9.24-26.
- (17) "部分溶解法により合成したY置換Bi-2212相の物性",
宮原 潤, 菊池丈幸, 長江正寛, 草野圭弘, 高田 潤, 日本化学会, 第73秋季年会, (仙台), 1997.9.26-29.
- (18) "Bi-2212相へのPb置換効果",
清水高宏, 長江正寛, 草野圭弘, 中西 真, 藤井達生, 高田 潤, 広井善二, 池田靖訓, 高野幹夫, 日本化学会, 第73秋季年会, (仙台), 1997.9.26-29.
- (19) "ナノスケール窒化物微粒子分散系Mo複合材料の作製と微細組織, 強度物性",
長江正寛, 国定昭宏, 高田 潤, 平岡 裕, 竹元嘉利, 飛田守孝, 桑原秀行, 第24回材料強度信頼性研究談話会, (岡山), 1997.10.13.
- (20) "優先窒化したMo-Ti系合金のポストアニール挙動",
国定昭宏, 長江正寛, 中西 真, 高田 潤, 平岡 裕, 桑原秀行, 竹元嘉利, 飛田守孝, 粉体粉末冶金協会, 平成9年度秋季大会, (大阪), 1997.11.11-13.
- (21) "N₂ガス窒化させたTZM合金の機械的特性",
小林 誠, 平岡 裕, 高田 潤, 長江正寛, 国定昭宏, 粉体粉末冶金協会, 平成9年度秋季大会, (大阪), 1997.11.11-13.
- (22) "290MeV40Ar照射によるBi-2223焼結体へのピニングセンターの導入の試み",
菊池丈幸, 長江正寛, 中西 真, 高田 潤, 草野圭弘, 池田靖訓, 高野幹夫, 安田伸宏, 山本幹男, 村上 健, 粉体粉末冶金協会, 平成10年度春季大会, (東京), 1998.5.26-28.
- (23) "Micro Structure and Properties of Molybdenum Nitride Layer"
M. Nagae, J. Takada, Y. Hiraoka, H. Kuwahara, Y. Takemoto and M. Hida CIMTEC '98 9th International Conference on Modern Materials & Technologies, World Ceramics Congress & Forum on New Materials, (Italy), 1998. 14-19.
- (24) "窒化処理によるMo系材料の高耐食化"
長江正寛, 西田明裕, 高田 潤, 平岡 裕, 竹元嘉利, 飛田守孝, 吉尾哲夫, 桑原秀行, 日本金属学会, 1998年秋季

大会, (松山), 1998.9.28-30.

(25) “窒化処理によるMo系材料の高耐食化”

西田明格, 長江正寛, 高田 潤, 平岡 裕, 竹元嘉利, 飛田守孝, 吉尾哲夫, 桑原秀行, 粉体粉末冶金協会, 平成10年度秋季大会, (金沢), 1998.11.18-20

(26) “モリブデン合金における内部窒化層の破断特性”

西村聡一郎, 小林 誠, 平岡 裕, 高田 潤, 長江正寛, 粉体粉末冶金協会, 平成10年度秋季大会, (金沢), 1998.11.18-20

(27) “窒化処理によるMo材料の表面改質”

長江正寛, 日本鉄鋼協会・日本金属学会中四国支部平成10年度材料制御研究会, (岡山), 1998.12.14.

排ガス中からの粉塵及び有害ガスの同時除去に関する研究

95507

申請者 木嶋敬昌
金沢大学大学院自然科学研究科
研究の直接の指導者 金岡千嘉男 教授

研究成果の概要

はじめに

高温排ガスの有効利用を行う目的で耐熱性および粉塵補集効率の高いセラミックフィルタを利用した高温集塵技術が注目されている。セラミックフィルタは濾過集塵装置であり、連続運転を行うためには、フィルタ表面上の堆積粉塵の払い落とし操作が不可欠となり、フィルタ出口側から入口側へ高圧縮空気を噴射することによって粉塵を払い落とすいわゆるパルスジェット方式が最も頻繁に利用されている。この時の粉塵払い落とし効率は、堆積粉塵量および堆積粉塵層の構造による影響を受けると考えられるが、集塵時の堆積粉塵層の形成過程および粉塵払い落とし機構が解明されていないため、効果的な粉塵払い落とし操作条件が明確になっていない。

そこで、本研究ではこれまでにあまり行われていない集塵時のセラミックフィルタ表面上の堆積粉塵層の形成過程、および堆積粉塵層空間率の払い落とし効率への影響を中心に払い落とし操作の高効率化を実験的に検討した。

粉塵堆積機構の検討

粉塵堆積機構については、微粉炭燃焼により発生したフライアッシュ粒子を常温下でも比較的大きな付着力を得られるように約 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子をサイクロンでカットして平均粒径 $1.9\mu\text{m}$ のものを使用し供給濃度 $1.2\text{g}/\text{min}$ で種々の濾過速度($V=3\sim 7\text{cm}/\text{s}$)における粉塵堆積実験を行い、フィルタ内外に設置したピエゾ式圧力センサーによる堆積粉塵層による圧力損失およびフィルタ中部に設置したレーザ式変位計による堆積粉塵層の厚み変化を測定して、Kozeny-Carman式を用いて堆積粉塵層の空間率の時間変化を求めた。また濾過集塵において、粉塵の補集に関して気流と粉塵の挙動を同時に計算して検討した報告はほとんど無い。そこで、集塵時の堆積粉塵層のフィルタ円周方向の粉塵量分布を気流と粉塵量が同時に変化するとしたモデルを提案し、高温集塵時のさまざまな条件下(高温、高圧、高フィルタ充填率)での粉塵堆積量分布を予測した。これより、セラミックフィルタによる集塵時の堆積粉塵層は異なった3つの構造(空間率の低い初期粉塵層、空間率の高い濾過粉塵層、定常粉塵層)により形成されることがわかった。また、提案したモデルによる数値シミュレーションから、大気圧の条件下では粉塵供給口に近い部分での堆積粉塵の厚みが最も厚く、供給口に最も近い部分($=0\text{deg}$)より 130deg 付近の厚みが最も少なく、厚みの少ない位置での粉塵量の増加速度は最も速くなることがわかった。

粉塵払い落とし機構の検討

粉塵払い落とし機構については、堆積粉塵量が等しく空間率の異なる堆積粉塵層、および堆積

量の異なる粉塵層に対してパルスジェット方式による粉塵払い落とし実験を行い、フィルタ内外および表面上の圧力およびフィルタ中部での粉塵片の剥離距離を測定し、粉塵払い落とし前後の圧力損失の変化により定義される粉塵払い落とし効率を求め、堆積粉塵層の空間率と払い落とし効率の関係および、粉塵払い落とし機構を検討した。また、高速ビデオカメラによる粉塵払い落とし現象の可視化、デジタルカメラによる払い落とし後のフィルタ表面の観察を行い、より詳細に粉塵払い落とし機構を検討した。これより、この方式による堆積粉塵の払い落とし効率は、粉塵の単位濾過面積当たりの堆積粉塵量が等いならば、払い落とし気流の圧力が大きいものほど高くなり、空間率の低いものほど低くなることがわかった。

以後、本研究により得られたこれらの結果は、セラミックフィルタによる集塵条件および、粉塵払い落とし操作条件の設定に有益になるものと考えられる。

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

96501

申請者 金 泰 吾
広島大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 奥 山 喜久夫 教授

研究の概要

人類の生産活動により排出されるSO_x、NH₃などのガスを微量に含む空気は、光化学反応などによりクラスター、さらに粒子へと転換され、生成されたナノメータ粒子は、その後容易に成長し、酸性霧、スモッグとなって、成層圏まで至る地球の環境汚染を引き起こす原因となっている。最近これらの汚染ガスからナノメータ粒子への転換に関する重要な粒子発生機構の一つとして、宇宙線などの放射線によって電離生成されるイオンが粒子の発生を促進させる、イオン誘発核生成が注目され、その解明が重要となっている。このイオンを核とした粒子発生とは別に、OHラジカル反応による粒子発生も同時に起こる。すなわちOHラジカルにより生成される凝縮性物質の過飽和度が高くなると、二成分均一核生成により微粒子が発生する。そこで本研究では、(1) イオン誘発核生成と二成分均一核生成の定量的な比較及びイオンからナノメータ粒子への成長プロセスを同時に測定できる実験装置の開発、(2) α線照射によるSO₂/H₂O/N₂系混合ガスでの微粒子発生機構の解明、(3) SO₂/H₂O/Air系混合ガスでの微粒子発生に及ぼすNH₃ガスの影響、を明らかにすることを目的とする。

α線照射によるナノメータ粒子生成に関する定量的な結果を得る新たな実験方法について検討した。粒子の発生にイオン誘発核生成および二成分均一核生成がどのくらいの割合で寄与するかを明らかにするために、発生直後の粒子の帯電率割合を測定することが必要であることを提案した。このイオン誘発核生成の相対的重要性を計測するため、新しいイオナイザーを開発し、イオンからナノメータ粒子への成長プロセスでの粒径分布の変化をCluster-Differential Mobility Analyzer(C-DMA)/Faraday Cup Electrometer(FCE)装置を用いて計測した。

α線照射によるSO₂/H₂O/N₂系混合ガスでの二成分均一核生成とイオン誘発核生成について検討し、発生した粒子の帯電率、個数濃度、電気移動度分布などを種々のSO₂とH₂Oの濃度及び滞留時間について測定した。得られた結果から (1) SO₂が存在しない場合、発生する粒子はイオン誘発核生成によって生成する、(2) SO₂およびH₂O濃度が高い場合、滞留時間が長くなるほど、二成分均一核生成の寄与度が増加する、(3) イオン誘発核生成による粒子生成は二成分均一核生成による粒子生成より速い、(4) イオンが粒子に成長する初期のプロセスでは水分子が、後のプロセスではSO₂分子が支配的であることを明らかにした。

NH₃/SO₂/H₂O/Air系混合ガスでの、ナノメータ微粒子の生成について検討を行った。微粒子の発生へのNH₃ガスの影響を評価するため、全粒子個数濃度、帯電率と電気移動度分布をNH₃、SO₂とH₂O濃度と滞留時間を変えて測定した。その結果、粒子の発生はNH₃ガスの存在によって促進されることが明らかになった。この現象は、粒子生成が主にラジカル反応の後の均一核生成によって起こることによると説明された。また得られた実験結果をOHラジカル反応に基づいた微分方

程式の数値計算結果と比較することによって、 NH_3SO_3 分子が主にナノメートル粒子に成長することを明らかにした。

1) T. O. Kim, M. Adachi, K. Okuyama and J. H. Seinfeld(1997) Experimental Measurement of Competitive Ion-Induced and Binary Homogeneous Nucleation in $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ Mixtures, *Aerosol Sci. Technology*. 26, 527-543.

2) T. O. Kim, T. Ishida, M. Adachi, K. Okuyama and J. H. Seinfeld(1998) Nanometer-Sized Particle Formation from $\text{NH}_3/\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$ Mixtures by Ionizing Irradiation, *Aerosol Sci. Technology*. 29, 111-125.

気泡流動層の計算機シミュレーション

96506

申請者 小林 信介
名古屋大学工学研究科
研究の直接の指導者 森 滋勝 教授

本論文の概要

本論文では気泡流動層内における気泡および粒子の挙動の推算を目的とし、第1章から第3章にその成果を取りまとめ示す。第1章では流動層内での気泡と粒子相間の相互作用を考慮した新しい気泡分布モデルを提出し、気泡の分布状態および粒子群の層内循環流の推定を行う。気泡相側については従来提出されている気泡モデルを用い、粒子相側に二流体モデルにおける粒子側連続の式、運動方程式を修正し用いている。また、本モデルを用いて円筒型の流動層における気泡の半径方向分布と層内粒子循環速度の計算を行い、既往の実測との比較検討を行う。第2章では、第1章のモデルを3次元に拡張することにより、大型矩形流動層内における気泡と粒子の挙動の推定を行う。また、矩形流動層内における気泡径および計算値と実測値を比較することによりモデルの妥当性を示している。あわせて、第2節として伝熱管を層内に挿入した場合の層内粒子挙動について計算を行っている。第3章には、流動層の軸方向および水平方向の粒子混合特性を調べるため、矩形流動層を用いてトレーサー粒子の濃度変化の測定を行った。実験は、粒子挙動が2次元とみなせる流動層を用い、壁面をCCDカメラで撮影し、その画像をイメージデジタイザーで解析することにより流動層内粒子混合の測定を行っている。また、粒子径の混合に及ぼす影響について調べるため、2種類の粒子径を選択し実験を行った。さらに第2節として気泡流動層内の粒子濃度分布を求める2次元流動層の数値シミュレーションを行っている。計算は、気泡の水平方向分布および層壁効果に起因する層内粒子の大循環による粒子混合に着目し、その粒子大循環と気泡周辺粒子の移動など単一気泡の上昇による混合効果がランダムに重複して起る粒子の局所的混合効果の両者を考慮しモデルの展開を行っている。また、計算結果の妥当性を検証するため、第3章第1節と全くの同条件で計算を行い比較、検討を行った。

Literature cited

- Anderson, T.B. and R. Jackson, *I & EC Fundamentals*, 6, 527 (1967)
Bouillard, J.X., R.W. Lyczkowschi and D. Gidaspow, *AIChE J.*, 35, 908 (1989)
Balzer, G., A. Boelle and O. Simonin, *Fluidization VIII*, ed by J.F. Large and C. Laguerie *AIChE*, 409 (1996)
Ding, J., and D. Gidaspow, *AIChE J.*, 36, 523 (1990)
Gera, D., M. Gautam, Y. Tsuji, T. Kawaguchi and T. Tanaka, *Powd. Tech.*, 98, 38 (1998)
Gidaspow, D., and B. Ettehadieh, *I & EC Fund.*, 22, 193 (1983)
Huang, P.Y., J. Feng, H.H. Hu and D.D. Joseph, *J. Fluid Mech.*, 343, 73 (1997)
Hoomans B.P.B., J.A.M. Tsuji, Y., T. Kawaguchi and T. Tanaka, *Powd. Tech.*, 77, 79 (1993)
Horio M., K. Liu and I. Muchi, *Kagaku Kougaku Ronbunshu*, 9, 176 (1983)
Ichiki, K., and H. Hayakawa, *Phys. Rev. E*, 52, 658 (1995)
Iwate, Y. and M. Horio, *Fluidization IX*, ed. By L.S. Fan and T. Knowlton, *AIChE*, 293 (1998)

- Kuiper, W.J.Briels and W.P.M.van Swaaij, Chem.Eng. Sci., 5199(1996)
Mikami, T., H.Kamiya and M.Horio, Chem.Eng.Sci., 53,1972(1998)
Miwa T., S.Mori, T.Kato and I.Muchi, Kagaku Kogaku, 35,770(1971)
Mori S., S.Miho, M.Yamada, S.Hiraoka and IYamada, AIChE Symp Ser., 80,10(1985)
Pritchett, J., T.R.Blake and S.K.Garg, AIChE symp. Ser., 176,134(1978)
Rong, D., T.Mikami and M.Horio, proceeding of 3th fluidization symposium, 144(1997)
Seiver, K.D. and M.A.Burns, AIChE J., 42,660(1996)
Sinclair, J.L. and R.Jackson, AIChE J., 35,1473(1989)
Yamazaki R., M.Nakaiima, G, Jimbo and T.Oshimi, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 13,627(1987)

SPCP法によるセラミック粒子 および多孔質膜の表面改質と酵素固定

97501

申請者 井田 旬一
創価大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 山本 英夫 教授

研究成果の概要

近年、新たな機能性を有する無機・有機複合材料が注目されてきている。そこで本研究では、セラミック表面に有機基を導入する新規な手法として、SPCP-CVD法と呼ばれる方法を応用した新しいセラミックス粒子・多孔質膜の表面改質法の開発、及びその応用可能性の検討を行った。本法は、沿面コロナ放電によって生ずるプラズマを化学反応の励起源として用いる気相反応法であり、様々な有機基を簡便にかつ制御性良くセラミックス表面に導入できると期待される。

SPCP(Surface corona discharge induced Plasma Chemical Process)とは、特殊な放電(沿面放電)によって生ずるプラズマを励起源とした気相反応のことであり、一種のCVD反応である。この反応法の特徴は、通常行われる熱CVD等の反応に比べて、穏やかな条件下(常温常圧下)で反応が進行する点にある。このため、改質の原料に金属アルコキシドなどを用いれば、基材であるセラミック担体の表面を有機基を保持したセラミック薄膜でコーティング可能となる。

改質の方法は次のようになる。まず、セラミック表面に導入したい有機基を持つ金属アルコキシドの蒸気を、被改質担体であるセラミックスの表面に吸着させる。その後、このセラミックスの表面で沿面放電を行い、ここで発生するプラズマを励起源として反応を進行させる。先に述べたようにこの反応は非常に穏やかなので、反応後も有機基は完全には分解されずに表面に残り、この結果、セラミックス表面に有機基が導入されることになる。

まず、セラミックス粒子のモデルとしてシリカビーズを用い、その表面にアミノプロピル基を導入する実験を行った。この実験においては、改質の原料として3-アミノプロピルトリエトキシシランを用いた。その結果、ビーズ表面へのアミノプロピル基の導入が確認された。また、この表面改質シリカビーズの応用として、固定化酵素担体としての利用可能性を検討した。まずモデル酵素としてグルコアミラーゼを用いて行った酵素固定化実験では、この導入アミノプロピル基を利用して酵素固定化が可能で、また、固定化したグルコアミラーゼが活性を持つことが実験的に証明された。

次に、このSPCP法を用いてセラミック多孔質膜表面への有機基の導入を試みた。ここでは、上述の実験と同様に改質原料として3-アミノプロピルトリエトキシシランを用い、アルミナ製の多孔質セラミック膜の細孔内表面へのアミノプロピル基の導入を行った。また、この表面改質操作において、原料の吸着時間、SPCPにおける放電時間、表面改質の回数などの条件が導入アミノプロピル基量に与える影響について検討した。この結果、多孔質セラミック膜においてもアミノプロピル基の導入は可能であり、その導入量は、原料の吸着時間や改質回数が増加するにつれて増加

することが分かった。また、反応は、放電時間15sから30s程度の非常に短い時間で終了し、それ以上の放電時間では、一旦導入したアミノ基が少しづつ破壊されて行くことが分かった。また、導入アミノプロピル基によるセラミック表面の被覆率の検討から、セラミック膜の外表面や内表面だけでなく、細孔内表面にも同様にアミノ基が導入されることが分かった。

次にこの表面改質セラミック膜にグルコアミラーゼを固定化し、その特性評価を行った。その結果、得られた固定化グルコアミラーゼは至適pH、至適温度、操作安定性等で優れた性質を示した。このことから、本法で表面改質したセラミック膜は、酵素固定化の担体として非常に有効であることが分かった。

学会発表

- 1) SPCP法による酵素固定化におけるセラミック膜改質条件の影響。
化学工学会第63年会研究発表会。1998年3月。大阪。
- 2) A New Method of Treating Ceramic Surface by SPCP-CVD, and its Applications.
World Congress on Particle Technology 3. July 1998. Brighton (UK).
- 3) SPCP法を用いたセラミックスの表面改質とその応用。
化学工学会第31回秋季大会。1998年10月。米沢。

液中微粒子構造体の圧密現象に関する研究

97504

申請者 吉田 宜史
名古屋大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 椿 淳一郎 教授

研究成果の概要

セラミックスの成形方法の中で、泥しょう鑄込成形法、テープ成形法などは、セラミックス原料粉体をスラリー中に分散して流動性を与え、形状を賦与した後、脱液・乾燥することで成形体を得る方法である。欠陥の少ない焼結体を得るためには成形体は均質・緻密であることが望まれる。成形体の特性にはスラリー調製条件が影響を及ぼすことが知られているが、スラリーを的確に評価する方法が確立されていないため、スラリー調製の目安として流動特性を評価する方法が用いられてきた。本研究では申請者らが提案しているスラリー評価法である遠心圧密法を用いて、スラリーの圧密特性と流動特性を比較し、その相関性についての検討を行った。またスラリーの圧密変形速度の支配因子についても検討した。

平均粒径 $0.48 \mu\text{m}$ のアルミナ粒子30vol%を含む水系スラリーを試験用スラリーとした。スラリーの調製条件として高分子分散剤または硝酸の添加量を変化させ、粒子間力が異なる数種のスラリーを作成した。圧密特性として遠心圧密後の最終充填率、圧密に要する時間の指標である遅延時間を、流動特性として回転粘度計を用いて見掛け粘度、降伏応力、ピングラム塑性粘度を測定した。スラリー評価として従来から一般的に用いられている見掛け粘度測定の結果と圧密特性には相関が見られなかったのに対して、降伏応力の測定結果は圧密特性の最終充填率と相関性を示した。降伏応力、最終充填率とも粒子間力の影響を受けており、粒子間力が大きいと降伏応力は大きく、最終充填率は小さくなると考えられることから、両者の相関性は粒子間力と構造体が受ける外力との関係で説明された。また、大きさが粒子径と同等程度の分子量が大きい高分子分散剤を用いた一連の実験で、遅延時間が見掛け上、媒液粘度の2乗に比例するという関係が得られた。このことからスラリー中の粒子構造体の圧密変形の現象は媒液粘度の1乗に比例する沈降現象・粒状層内流動現象とは異なり、粒子構造体自体が分散剤として添加された高分子の変形に由来する固有の圧密変形速度を持つことがわかった。

本研究により、粒子分散系であるファインセラミックス原料スラリーの評価として流動性を測定する場合には降伏応力に着目すべきであること、粒子構造体の圧密変形の現象は粒子接触点における外力と粒子間力の大小関係の観点で解析されるべきことがあきらかとなった。さらに粒子構造体は固有の圧密変形速度を持ち、その起源が高分子の変形であることが推察された。

研究成果を示す資料

アルミナスラリーの遠心圧密法による評価 — 圧密特性と流動特性の相関性 — ; 吉田宜史, 森英利, 椿淳一郎, Journal of the Ceramic Society of Japan, vol.107, No.6, 571-576(1999)

親・疎水性粒子表面間の相互作用力のAFMによる評価

97505

申請者 石田 尚之
京都大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 東谷 公 教授

研究成果の概要

水溶液中の疎水性表面間には非常に長距離から強い引力が働くことが知られており、この現象は疎水性相互作用と呼ばれている。この疎水性相互作用は、工業的には液相での粉体分離(浮遊選鉱)における分離性、あるいは微粒子分散系の分散・凝集挙動に大きな影響を与える。近年、液中での相互作用を直接に測定できる表面間力測定装置(SFA)や原子間力顕微鏡(AFM)によって、疎水性相互作用について数多くの研究がなされているが、その長距離性の起源あるいはメカニズムについては明確に理解されておらず、コロイド化学の分野における大きな謎として受け止められている。本研究ではAFMを用いて種々の条件における疎水性表面間の相互作用を評価し、その起源およびメカニズムを検討することを目的とした。

疎水性相互作用のメカニズムを理解困難にさせている原因として、我々は従来の実験に用いられている疎水性のモデル表面の疎水化手法に大別して2種類があることに着目した。すなわち、水溶液中で吸着により疎水化された表面間力を界面活性剤共存下で測定する系(吸着型表面)と、あらかじめ表面改質剤で疎水化された表面間力を純水または電解質溶液中で測定する系(改質型表面)である。そこで本研究では、AFMを用い、吸着型と改質型表面間の相互作用力を直接に比較した。表面の疎水度(水溶液の表面に対する接触角)に対する引力の大きさおよび作用範囲は、吸着型および改質型では異なった変化を示した。また、改質型においては相互作用の特性として引力の発生および消滅時に相互作用にステップが現れること、また短い初期表面間距離ではスキンの繰り返しによりそのステップ力が消滅すること、また引力には顕著な表面接近・後退速度依存性があることを示した。これらは吸着型の相互作用にはみられない特徴である。この結果から、同じ「疎水性」という性質を持つ表面においても、疎水化手法によってその相互作用には顕著な差異が認められた。また、その差異は引力の発生メカニズムの違いに基づくものであり、改質型表面については気相による表面間の架橋が、吸着型表面についてはバルク中の界面活性剤が重要な役割を担っていると推測された。

さらに、改質型表面における表面間の架橋生成の要因を明らかにすることを目的として、空気に触れさせることなく疎水化し、表面近傍に気相が存在しないことを保証した表面を調製し、通常の方法で空気に触れさせて疎水化した表面の相互作用と比較した。その結果、空気に触れさせた表面では相互作用は長距離であるのに対し、空気に触れさせていない表面には短距離の引力のみが作用した。しかし、この表面を空気中で乾燥して再び水溶液中で相互作用を測定すると長距離引力が観察され、相互作用には表面近傍に存在する気相が大きな影響を与えることが示された。また、相互作用はその測定場所に強く依存することから、改質型表面の相互作用は、疎水性表面

が水溶液に接触する際に表面に付着した微小な気泡が、表面間を架橋することがその起源であることが推察された。

研究成果参考資料

“Effects of Hydrophobizing Methods of Surfaces on the Interaction in Aqueous Solutions” Naoyuki Ishida, Naotoshi Kinoshita, Minoru Miyahara and Ko Higashitani *Journal of Colloid and Interface Science*, **216**, 3 87-393 (1999).

“Attraction between Hydrophobic Surfaces with and without Gas Phase” Naoyuki Ishida, Masanobu Sakamoto, Minoru Miyahara and Ko Higashitani *Langmuir*, 投稿中

口頭発表

1. “吸着型表面と改質型表面における疎水性相互作用” 石田尚之、木下直俊、宮原 稔、東谷 公
粉体工学会第34回夏期シンポジウム、神奈川、1998.8
2. “AFMによる疎水化シリカ表面間の相互作用力測定” 石田尚之、宮原 稔、東谷 公
第51回コロイドおよび界面化学討論会、千葉、1998.9
3. “表面疎水化処理と表面間力” 石田尚之、宮原 稔、東谷 公
第36回粉体に関する討論会、名古屋、1998.10

機能性微粒子作製のための高粘性液体の 静電微粒化法に関する研究

98503

申請者 渡辺秀夫
創価大学工学部生物工学科
研究の直接の指導者 山本英夫 教授

研究成果の概要

近年、液体噴霧と熱分解・乾燥などを組み合わせた微粒子製造プロセスが検討されているが、未だ有効な手法としては確立していない。そこで、機能性微粒子製造を想定して、細管などから滴下される液体を直流高電圧を印加することにより微粒化する静電微粒化方式を用いて、高粘性液体を微粒化すること考えた。

本研究では、機能性粒子の一例として固定化酵素粒子に着目した。アルギン酸ゲルによる通常の固定化法(滴下法)では、粒径が数ミリ程度に限定され、基質の拡散律速による有効係数の低下が問題となる。そこで、本法では、酵素を含むアルギン酸ナトリウム水溶液を静電微粒化を静電微粒化法により微粒化し、 CaCl_2 溶液で受け止めることにより、通常よりも微細で有効係数が高いと期待される固定化酵素粒子を製造することを考案した。

アルギン酸ナトリウム濃度1~3%(w/v)、 CaCl_2 濃度0.5~2.0%の実験条件範囲で実験を行い、モデル酵素としてインペルターゼを用い、実際に微細な固定化酵素ゲル粒子を作製した。ゲル粒子径に対する、操作条件や液体物性の影響を検討するとともに、得られた固定化酵素粒子の触媒特性について検討する為、回分反応実験から有効係数を算出し、粒径依存性及び理論値との比較を行った。これまでの検討の結果、以下のような知見が得られた。

高粘性液体の静電微粒化に関して、実験的な検討を行った結果、

- ・アルギン酸水溶液は100 μm 程度まで微粒化可能
- ・液体の粘度1000cPのオーダーまで微粒化可能
- ・操作条件として、印加電圧・送液流量を選ぶことで粒径制御が可能
- ・他の実験条件が同じならば、液体の粘度が大きい方が液滴径が大きい

実際に、微細な固定化酵素粒子を作製してその触媒特性に関して検討を行った結果、

- ・粒径が小さくなると、比表面積の増加に起因して酵素固定化率が減少する
- ・理論値と同様な傾向に粒径の減少に伴い有効係数が増加する
- ・有効係数の実測値/理論値の値は、粒径に依存せず、ほぼ0.35である
- ・仕込み酵素基準の酵素利用率では、アルギン酸濃度3%、粒径500 μm の粒子が最も高い

以上の結果より、本法が固定化酵素粒子製造に有効であることが明らかとなった。

今後は、他の機能性微粒子製造への応用を検討するとともに、高粘性の静電微粒化現象についても理論的な取り扱いを行う予定であり、現在、継続して研究を行っている。

研究成果参考資料

- 1) 渡辺秀夫、松山 達、山本英夫：静電微粒化法による固定化酵素粒子作製とその評価。粉体工学誌第34巻第9号 pp.679-683
- 2) Hideo WATANABE, Tatsushi MATSUYAMA, Hideo YAMAMOTO : Preparation of immobilized enzyme particles by electrostatic atomization. World congress on particle technology 3, Brighton (UK) ,7-9 July, 1998
- 3) 渡辺秀夫・松山達・山本英夫：静電微粒化法による高粘性液体の微粒化特性についての実験的検討、第7回微粒化シンポジウム、1998年12月、群馬、同講演論文集B-09
- 4) 渡辺秀夫・松山達・山本英夫：高粘性液体の静電微粒化についての実験的検討、化学工学会第64年会、1999年3月、名古屋、同講演要旨集H105
- 5) 渡辺秀夫・松山達・山本英夫：高粘性液体の静電微粒化における液滴帯電量の影響、化学工第32回秋季大会、1999年9月、金沢、同講演要旨集R306

分散粒子の連溝体化に関するシミュレーション

98506

申請者 杉本理充
名古屋大学工学研究科物質制御工学専攻博士後期課程3年
研究の直接の指導者 椿 淳一郎 教授

研究成果の概要

当研究室では、高濃度スラリーを用いたセラミックスの成形過程を濃縮・脱水・乾燥過程と考えている。特に、粒子の濃縮過程について着目し、粒子の濃縮機構に及ぼすスラリー調製条件の影響の解析、および、最適スラリー評価手法の開発を行っている。濃縮過程の解析や評価手法の開発のための実験より、粒子の濃縮過程において、沈降開始直後の極めて初期段階でネットワーク状の微粒子構造体を形成し、その構造体が圧密することが示された。また、圧密過程の解析より、形成される構造体の強度は、調製スラリーの分散・凝集状態に強く依存することが実験的に示されている。これらの結果は、高濃度スラリーの圧密過程が、濃縮の初期段階で形成される微粒子構造体の微構造に大きく依存していることを示している。したがって、初期段階で形成される微粒子構造体の形成過程および圧密過程の解析が重要となる。しかしながら、この微粒子構造体の形成過程を実験的に観測することは困難である。

そこで本研究では計算機シミュレーションにより、濃縮の初期段階で形成される微粒子構造体の形成過程、および、形成した微粒子構造体の微構造に及ぼすスラリー調製条件の影響を解析することが目的である。

すでに、単分散粒子を高分子添加剤により凝集させた沈降シミュレーションより、粒子と凝集体の速度差により沈降途中で衝突し、凝集体が成長し、この成長した凝集体が、ブロッキング構造をとるため、全粒子が等速沈降した場合に比べ、かさ高い構造体を形成することが示された。

これらの結果を踏まえて、微粒子構造体の形成過程に及ぼす粒子径分布の影響を、沈降シミュレーションにより考察した。なお、沈降速度差による粒子凝集が沈降過程および形成される構造体の微構造に与える影響を傾向的に把握するため、一番簡単な場合である粒径比の異なる2粒子を用い、それらの組成比を変化して行った。

本沈降シミュレーションでは、沈降場中に座標を乱数で発生させ、粒子同士を接触せず、重ならないように設定した濃度になるまで配置する。発生した粒子を設定した時間により沈降させ、凝集判定を行い、これらの操作を繰り返す。全粒子が停止した時点で、微粒子構造体が形成したとし、その充填率を算出した。沈降中の粒子は、回転およびブラウン運動をしない、および、凝集した粒子は脱離しないと仮定した。沈降速度はStokes式を用い、凝集体は構成粒子の等体積相当径に換算した速度を用いた。本シミュレーションでは、粒子径は $0.5\ \mu\text{m}$ と $1.0\ \mu\text{m}$ とし、初期濃度は20%で行った。

大小2粒子の組成比を変化させ、沈降シミュレーションを行つたところ、まず、小粒子中に大粒子の割合が少量増加したところで、構造体の単分散の場合よりも充填率が低下し、その後大粒子の割合の増加に伴い構造体の充填率が増加する傾向を得た。この充填率の変化傾向は、3次元の沈

降シミュレーションと2次元のものと同様であったため、解析には、2次元の沈降シミュレーションの結果を用いた。

この微粒子構造体の充填率の違いは、沈降過程の観察から、沈降様式の違いとして観測された。この沈降様式の違いを沈降途中にある凝集体の平均的な大きさを面積として算出し、その経時変化に及ぼす大小2粒子の組成比の影響を解析からも、明らかな違いを得た。

したがって、大小2粒子の細成比が沈降様式に影響を及ぼし、沈降様式の違いが形成した微粒子構造体の充填率に影響を及ぼすことが示された。

現在では、沈降シミュレーションを行う沈降場を大きくし、沈降挙動や沈降様式に及ぼすスラリー調製条件、すなわち、濃度や付着性および粒子径分布の影響を詳細に解析・検討を行っている。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.7 1999 年報

2000年3月発行

発行所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団
〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地
TEL. 072 (867) 1686
FAX. 072 (867) 1658

印刷所 ナニワ印刷株式会社
〒530-0043 大阪市北区天満1丁目9番19号
TEL. 06 (6351) 7271
