

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.8 2000 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9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12年度助成・顕彰事業.....		8
4. 研究成果等報告（概要）		14
4-1 研究助成成果報告		19
4-2 海外渡航者援助成果報告.....		169
4-3 研究者育成のための助成成果報告		175
4-4 開催援助会議のための助成成果報告		201

■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、最大の事業は「助成・援助事業」ではありますが、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。

また、21世紀の幕開けに際しまして、「21世紀における粉体工学は、いかにあるべきか」という観点に立って、本年度は公募による以外に、理事会のご承認のもとに、数点の研究に対しまして、研究助成及び研究者育成のための助成金を贈呈することに致しました。

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営して得られる収益によって賄われております。

銀行金利が大幅に低下した関係で、当財団の研究助成費も当初より大幅に低下した年もありましたが、財団としましては、基本財産の運営に鋭意努力し、現在では当初の約70%近くまで回復させることができました。

当財団の助成事業の公募に対して、応募される方々の研究領域は実に広範囲にわたっております。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、しかも広範囲にわたる申請書を、一定期間内に審査される選考委員の先生方のご苦勞は、大変なものであります。

その審査結果により、助成金・援助金・褒賞金を授与される方々、ならびに特別枠での推薦を受け、助成金を受けられる方々に、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9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
H 12	79	23	17,900	4	2	2,000	11	5	1,500	2	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
H 12	26	7	1,400	(応募せず)			122	39	24,300

平成12年度 特別枠による推薦結果は下記の通りです。

(単位/千円)

種 類	推薦件数	助成金額
研 究 助 成	5	3,500
研究者育成のための助成	2	400
合 計	7	3,900

◎第9回（平成12年度）助成金・援助金贈呈

日 時：平成13年1月26日(金) 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9回（平成12年度）助成金・援助金贈呈式記念写真

Ⅱ. 自主事業の実施状況の概要

平成 年度	粉体工学に関する講演討論会					KONA誌の発行			
	回数	討論会テーマ	講演数	出席者	経費	巻数	総頁数	発行部数	経費
H 7	第29回	粉体プロセスにおける安全・健康問題	5	232	336 ^{万円}	No.13	240	2300	773 ^{万円}
H 8	第30回	先端機能性材料の製造プロセス	5	144	255 ^{万円}	No.14	200	2300	749 ^{万円}
H 9	第31回	環境保全技術と粉体工学	6	142	375 ^{万円}	No.15	254	2200	750 ^{万円}
H 10	第32回	最近の造粒と粒子設計 ー医療品/食品製造プロセスを中心としてー	6	210	463 ^{万円}	No.16	256	2200	819 ^{万円}
H 11	第33回	新産業創出のための粉体工学	6	246	414 ^{万円}	No.17	250	2200	744 ^{万円}
H 12	第34回	I T産業における粉体工学	8	283	513 ^{万円}	No.18	248	2200	800 ^{万円} (予算)

◎第34回 粉体工学に関する講演討論会の開催

日 時 : 平成12年8月25日(金)

場 所 : ホテルラフォーレ東京

メインテーマ: IT産業における粉体工学

○セッション1 司 会 同志社大学 教授 日 高 重 助

講 演 イメージングマテリアルとしてのトナー

富士ゼロックス(株) 研究開発統括部 技術副主査 守 屋 博 之

講 演 21世紀を切り拓く、最新液晶ディスプレイ

シャープ(株) 液晶研究所 所長 石 井 裕

講 演 I T関連材料プロセッシングと粉体技術

ホソカワミクロン(株) 粉体工学研究所 所長 横 山 豊 和

○セッション2 (基調講演) 司 会 名古屋工業技術研究所 所付主任研究官 桑 原 好 孝

講 演 21世紀のI T産業を支える材料工学

ーナノ粉粒体とナノ材料の役割ー 大阪大学 教授 新 原 皓 一

○セッション3 司 会 大阪大学 教授 野 城 清

講 演 電子セラミックスにおけるナノ粒子材料設計

(株) 村田製作所 技術開発本部 統括部長 坂部 行雄

講 演 リチウムイオン電池材料と主要特性

三菱電線工業(株) 先端事業部 次 長 松井 正毅

○セッション4 (KONA賞受賞記念講演) 司 会 金沢大学 教授 江 見 準

講 演 微粒子の気中での挙動と捕集 金沢大学 教授 金 岡 千嘉男

講 演 粒子複雑系の研究のこれまでと最近の動向 大阪大学 教授 辻 裕

(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.18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(2000)はKONA No.18として平成13年2月28日に発行された。

その内容はレビュー3篇、研究論文15篇、日本で発表された報文の翻訳7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8篇が寄稿されている。本年は2,100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

江 見 準……金沢大学教授

奥 田 聰……同志社大学名誉教授

向 阪 保 雄……大阪府立大学名誉教授

新 宮 秀 夫……京都大学教授

鈴 木 昭 明……ホソカワミクロン(株) 監査役

外 山 茂 樹……名古屋大学名誉教授

細 川 悦 男……ホソカワミクロン(株) 代表取締役社長

宮 南 啓……大阪府立大学名誉教授

渡 辺 龍 三……東北大学教授

監 事

綾 田 修 作……(株)百十四銀行頭取

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)大和銀行顧問

荒 川 正 文……元 京都工芸繊維大学教授

井 上 外志雄……東京大学名誉教授

伊夫伎 一 雄……(株)東京三菱銀行特別顧問

大 島 敏 男……姫路工業大学名誉教授

渡 辺 滉……(株)三和銀行相談役

川 島 嘉 明……岐阜薬科大学教授

神 田 良 照……山形大学教授

岸 本 忠 三……大阪大学総長

桑 原 好 孝……名古屋工業技術研究所

澤 村 文 雄……ホソカワミクロン(株) 専務取締役

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

増 田 弘 昭……京都大学教授

湯 晋 一……九州工業大学教授

〔選考委員〕

奥 山 喜久志……広島大学教授
齋 藤 文 良……東北大学教授
佐 藤 宗 武……大阪府立大学教授
高 橋 実……名古屋工業大学教授
椿 淳一郎……名古屋大学教授
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 毅……東京農工大学教授
山 本 英 夫……創価大学教授

■ 3. 平成12年度助成・顕彰事業

3-1 平成12年度 KONA賞（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	篠 原 邦 夫	北海道大学大学院工学研究 科物質工学専攻（教授）	微粒子系素材の機械的・化学的調整プロセスの開発 微粒子操作による粉体素材開発とその機構
2	河 村 能 人 井 上 明 久	東北大学金属材料研究所 （助教授） 東北大学金属材料研究所 （所長）	アモルファス合金粉末の固化成形技術と新 材料の開発

（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の方に贈呈しました。

微粒子操作による粉体素材開発と その機構

篠原邦夫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。

粉体工学会の創立の時期から、粉体の付着性に着目した粉体強度特性を貯槽の閉塞機構と結びつけて研究をはじめ、その関連する流動現象として、流量、流速、偏析、篩い分け、混合、輸送、伝熱、粉砕操作などを扱ってきている。その視点は、微視的、定量的、系統的、モデル的であり、粉体特性をもとに機構を解析し、最適条件を見出そうとすることにある。特に、貯槽における偏析現象のモデル化による偏析模様の定量的記述は、世界でも珍しく、学会のみならず産業界からも注目されており、同氏のノルウェーへの3度にわたる招聘と結びつけている。

その後は、粉体特性解析および粉体操作を材料開発の観点から評価するために、微粒子の微視的調製と集合体の不均一性に着目して、盤上形状分離や回転衝撃式形状調整を粒子像解析を通して研磨特性評価に発展させる一方、材料特性評価に必須の充填構造解析を圧力伝播に基づき微視的に行った。その結果、流体の不均一透過性や強度特性と結びつけている。さらに最近は、回転衝撃法により微粒子の被覆機構を解析し、微粒子集合体の強度特性のみならず濡れ・色・光特性の改善を行い、材料の多様な機能化への応用が産業界からも期待されている。さらに、よりミクロな微粒子調製を行うため気相反応法により粒度の揃った超微粒子の生成を行い、それらを造粒化することにより流動性を付与し、移動層において連続的に造粒体内部での反応により超微粒子を被覆する最適操作条件をモデル解析により見出した。その結果、機能性複合超微粒子の成型材料創製の可能性を示した。

これら多くの独創的研究を通して、国内外の学会で活躍し、北海道地方での講演会、研修会、発表会の世話を積極的に行い、地域の活性化に役立てることにより、粉体工学の発展・普及に多大な貢献をした。よって、篠原邦夫氏は、KONA賞の受賞に値するものと認められる。

アモルファス合金粉末の 固化成形技術と新材料の開発

河村能人氏と井上明久氏のグループの粉体工学に関する研究の主な成果は次の通りである。

アモルファス合金粉末の固化成形に関する先駆的かつ独創的研究であり、斬新な固化成形法や装置ならびに新機能を有する非平衡材料を開発すると共に実用化に成功し、粉体工学の分野の飛躍的な発展に多大なる貢献をしたことである。主な業績は、(1) 種々の固化成形法によるアモルファス合金粉末の真密度バルク化の成功と固化成形機構の解明、(2) 固化成形用クローズドプロセッシングシステムの開発、(3) アモルファス相のナノ結晶化を利用した高強度アルミニウム基およびマグネシウム基粉末冶金合金と軟磁性コアなどの開発、および(4) 金属ガラスの発見ならびに粉末冶金バルク金属ガラスの開発と実用化、に分類される。

一般にアモルファス合金は、通常の結晶材料では実現不可能な優れた特性を有しているが、薄帯や粉末の形態でしか作製できないために応用が制約されていた。このため、粉末の固化成形によるバルク化が世界的に盛んに研究されていた。しかし、アモルファス合金は強度が高く、また融点の半分以下で結晶に遷移してしまうために通常の粉末冶的手法が使えず、アモルファス合金粉末の高密度固化成形は困難であると考えられていた。

このような状況下で、候補者は、静的超高压成形に取り組み、アモルファス合金の結晶化温度が高压下で上昇する現象を利用してバルク化に成功し、世界的に注目を集めた。さらに剪断変形が生じる押出し成形法に着目し、ピレットの中心に金属製コアを入れるという独創的なアイデアにより、実用的な方法でバルク化することにも世界で初めて成功し、実用化の端緒を拓いた。また、候補者らはアモルファス合金粉末の固化成形に対して理想的とも言えるクローズドプロセッシングシステムを構築した。これは高压ガスアトマイズ法によるアモルファス合金粉末の作製から押出しによる固化成形に至る一連の工程を、大気に晒すことなく清浄な雰囲気下で連続して実行できる画期的なシステムであり、注目されている。さらに、これらを基に、最近では、アモルファス相の結晶化を利用したナノ組織制御により超ジュラルミンの約2倍の高強度を有するアルミニウム基ならびにマグネシウム基高強度粉末冶金材料を開発しており、一部は既に実用化されている。また、最近では、広い過冷却液体を持つアモルファス合金（金属ガラスと呼ばれている）を相次いで見出し、この分野での世界的な発展をもたらし、候補者の一人は、1998年から科学技術振興財団の創造科学プロジェクト「井上過冷金属」の総括責任者になっている。候補者らは、この金属ガラスが過冷却液体状態で高速超塑性的な変形挙動を示すことを初めて明らかにし、この現象を利用した粉末の固化成形により鑄造材と同じ強度が得られることを初めて実証した。この粉末冶金バルク金属ガラスは、新しいタイプのゴルフクラブ材料として既に実用化されている。

このように、粉体工学分野に新しい領域を開拓すると共にそれを基礎と応用の両面で発展させ、粉末工学の発展に大きく貢献したことにより、KONA賞に値するものと認められる。

3-2 平成12年度 研究助成 (28名 総額2,140万円)

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	佐 藤 井 一	姫路工業大学 理学部物質科学科 (助手)	ナノ微粒子の2次元的・3次元集積化
2	田 門 肇	京都大学大学院 工学研究科 (教授)	凍結乾燥を利用したLi+電池負極用炭素微粒子の開発
3	米 本 年 邦	東北大学大学院 工学研究科 (教授)	ナノサイズ単分散チタニア微粒子の連続合成における粒径制御
4	山 内 勇	大阪大学大学院工学研究 科マテリアル科学専攻 (助教授)	ケミカルデアロイング法による超微細非平衡粒子の作成とその触媒特性
5	寺 田 勝 英	東邦大学薬学部 (教授)	固体医薬品の表面特性の評価と溶解制御に関する研究
6	三 島 健 司	福岡大学 工学部化学工学科 (助教授)	超臨界流体を用いた機能性高分子微粒子製造技術の開発
7	河 合 晃	長岡技術科学大学 (助教授)	微細探針を用いた直接加重法による微粒子群凝集挙動解析
8	中 村 崇	東北大学 素材工学研究所 (教授)	気相酸化法による酸化アンチモン粉体の形態制御
9	小 林 明	大阪大学 接合科学研究所 (助教授)	ガストンネル型プラズマ反応溶射によるチタン粉体を用いたTiN厚膜の作製
10	宮 本 欽 生	大阪大学 接合科学研究所 (教授)	計算機制御粉体加工による金属間化合物の自由造型
11	塩 見 誠 規	大阪大学大学院 基礎工学研究科 (講師)	金属粉末を用いた三次元造形における割れ予測
12	青 木 秀 之	東北大学大学院 工学研究科 (助教授)	濡れ壁への微粒子付着現象の解明
13	楠 瀬 尚 史	大阪大学 産業科学研究所 (助手)	多機能調和型BN分散セラミックスナノ複合材料の開発

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
14	戸 倉 和	東京工業大学 (教授)	気体を溶存させた水へのレーザ照射による超微粒子合成
15	後 藤 邦 彰	山口大学工学部 機械工学科 (助教授)	流体透過法による粒子層構造の三次元的不均一性の評価
16	長 尾 眞 彦	岡山大学理学部 附属界面科学研究施設 (教授)	希土類酸化物の水和と表面疎水化に関する研究
17	矢 野 浩 之	京都大学 木質科学研究所 (助教授)	微粉末化木材を原料とする成型物のリサイクル特性
18	尾 崎 純 一	群馬大学 工学部 (助教授)	超臨界アルコール中でのB/C/N化合物微粒子の合成
19	岡 田 哲 男	東京工業大学大学院 理工学研究科 (教授)	音場による微小粒子の分離とキャラクタリゼーション
20	吉 留 俊 史	鹿児島大学工学部 応用化学工学科 (助手)	表面の電磁現象を利用する多成分微粒子系の粒径同時測定法の開発
21	キム ヒジュン	豊橋技術科学大学工学部 エコロジー工学系 (助教授)	アルミナ超微粒子を用いたナノ構造セラミックスの作製
22	若 井 史 博	東京工業大学応用セラミックス研究所構造デザイン研究センター (教授)	粒子分散型複合材料における3次元微細組織形成予測技術
23	宮 崎 敏 樹	奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科 (助手)	抗菌性材料から構築する無機-有機ハイブリッド粉末
24	土 戸 哲 明	関西大学 (教授)	乾燥・濃縮過程の細菌死滅の解析とその粉粒体殺菌への応用
25	戸 塚 裕 一	千葉大学 薬学部文部教官 (助手)	超臨界CO ₂ を利用した固体分散系調製による製剤特性改善
26	石 川 邦 夫	岡山大学歯学部 歯科理工学講座文部教官 (助教授)	粉末球状化によるガラスアイオノマーセメントの高機能化

No.	氏 名	所 属	シンポジウム等の名称
27	山 田 修	大阪産業大学 教養部 (教授)	軽量・耐熱・高強度3次元Ni-Ti-Al金属間化合物の燃焼合成
28	沖 本 邦 郎	摂南大学 工学部機械工学科 (教授)	金属系複合磁性粉末の創製と磁気特性

3-3 海外渡航者援助（5名 総額150万円）

No.	氏 名	所 属	学会発表などの名称
1	不動寺 浩	科学技術庁金属材料技術研究所・総理府技官 (研究員)	2000年度米国材料学会（MRS）秋期会議シンポジウムD
2	加 納 純 也	東北大学 素材工学研究所 (助手)	第1回アジア粉体工学シンポジウム
3	木 俣 光 正	山形大学 工学部 (助手)	APT2000 (First Asian Particle Technology Symposium 2000)
4	馬 渡 佳 秀	静岡大学大学院理工学研究科環境科学専攻 (博後3年)	First Asian Powder Technology Symposium 2000
5	片 岡 公 太	九州大学大学院工学府材料物性工学専攻 (博後2年)	THERMEC' 2000, Las Vegas, USA

3-4 研究者育成のための助成（9名 総額180万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	ウォラポーン ティーラチャ イスパキッ	京都大学大学院 工学研究科化学工学専攻 (博後2年)	壁面沈着層の形成機構に関する体系化
2	フェリー イス カン ダル	広島大学大学院 (博後 2年)	噴霧乾燥法による微粒子の製造及び設計
3	山 田 彰 一	創価大学大学院 工学研究科 (博後1年)	刺激応答性高分子微粒子の調整と固定化酵素担体としての応用
4	イ ミョンファ	金沢大学工学部 (博後2年)	エレクトレットの静電気を利用した室内空気の清浄化
5	桂 典 史	同志社大学工学研究科 工業化学専攻 (博後1年)	オートマトンを利用する新しい粉体シミュレーション法の開発
6	鈴 木 朗	東北大学大学院 工学研究科化学工学専攻 (博後2年)	固気二相流における微粒子の濡れ壁への付着現象の解明
7	所 千 晴	東京大学大学院工学系 研究科地球システム工 学専攻 (博前1年)	カラム浮選機に関するプロセス工学的研究
8	内 野 智 信	千葉大学 薬学部製剤工学研究室 (博後2年)	直鎖アミロースと医薬品との相互作用に関する研究
9	松 田 光 弘	熊本大学工学部 知能生産システム工学科 (助手)	焼結低合金鋼の高性能化に向けたメゾヘテロ組織制御

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	岸 野 佑 次	東北大学大学院 工学研究科土木工学専攻 (教授)	第4回粒状体微視力学国際会議
2	田 中 信 男	京都工芸繊維大学 繊維学部 (教授)	高性能液相分離国際シンポジウム

■ 4. 研究成果等報告 (概要)

4-1 研究助成成果報告 (概要) 目次

No.	報告者	所属	研究課題	頁
95120	野 水 勉	名古屋大学 (教授)	誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS) を利用したサブミクロン粒子中フェムトグラム元素量の個別連続分析システムの開発	19
97114	大久保 達 也	東京大学 (助教授)	チタニア相変態の制御によるナノ組織の安定化	22
97118	梅 本 実		Ball Milling of Fullerene and Mechanical Alloying of Fullerene-Metal Systems	26
98101	野 村 俊 之	大阪府立大学工学部 (助手)	気相中における均一核および不均一核生成による微粒子の生成	37
98102	笹 木 圭 子	小樽商科大学 (助教授)	ホタテ貝殻から合成するアラゴナイトのファイン化と形状制御	41
98104	空 閑 良 壽	室蘭工業大学 工学部応用化学科 (助教授)	電導性グラファイトマイクロフレイクの生成とその評価	49
98105	馬 越 佑 吉	大阪大学 大学院工学研究科 (教授)	硬組織再生用アパタイト複合体の開発と生体反応性	57
98106	野 田 勝 嗣	静岡大学 工学部物質工学科 (教授)	減圧・振動流動層による付着性粒子の気流分離	62
98107	青 木 清	北見工業大学 (教授)	活性ガス中MAによる非平衡物質の創製と新機能の発現	66
98108	白 川 善 幸	同志社大学工学部 (専任講師)	MGによる非晶質半導体形成過程の基礎的研究	69
98109	横 田 勝	高岡短期大学 (教授)	パルス通電加圧焼結による新しい粉末固化成形法と新素材の開発	75
98111	荻 野 文 丸	京都大学大学院工学 研究科化学工学専攻 (教授)	反応を伴う固気混相噴流シミュレーション法の開発	78
98112	寶 澤 光 紀	東北大学 反応化学研究所 (教授)	高せん断流中におけるシリカ微粒子のダイナミクスの解明	89

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
98114	秋 山 友 宏	国立宮城工業高等 専門学校 (助教授)	粉体間発熱反応を高密度に利用する水 素吸蔵合金製造	99
98115	大 谷 吉 生	金沢大学 工学部 (教授)	表面間力を利用した微粒子の精密濾過 と性能評価法の確立	103
98116	冨 吉 昇 一	愛媛大学工学部 機能材料工学科 (教授)	メカニカル・アロイングによる磁性複 合材料の作成とその評価	113
98119	横 山 嘉 彦	姫路工業大学 工学部 (助手)	メカニカルアロイング法による MnBi 系 硬質磁性材料の創製	119
98120	黒 田 泰 重	岡山大学 理学部 (助教授)	NO _x 分解活性触媒（銅型ゼオライト）の 調製とその高効率化へのアプローチ	122
98121	河 合 晃	長岡技術科学大学 (助教授)	微細探針を用いた接触帯電法による微 粒子の凝集挙動解析	125
98122	津 田 健	東京工業大学理工学 研究科化学工学専攻 (教授)	粒子充てん複合材料のサンドエロージ ョン機構解明	131
98123	京 藤 敏 達	筑波大学 (助教授)	粘塑性流体中の粒子沈降特性および破 壊面の可視化	137
98124	田 村 英 樹	東京工業大学 (助教授)	粉体の電熱爆発を利用した超機能性炭 化珪素溶射コーティングの創造	143
98125	高 崎 明 人	芝浦工業大学 工学部 (助教授)	準結晶粉末の創製と水素放出特性	152
99113	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 構造の評価と焼結体特性	155
99121	古 谷 克 司	豊田工業大学 工学部 (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	164

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
99403	武 居 昌 宏	日本大学理工学部 機械工学科 (専任講師)	フーリエ・ウェーブレット変換法を用いた粒体表面検査	169
99404	佐 野 茂	一関工業高等専門学校 物質化学工学科 (教授)	産業廃棄物のリサイクリング—瓶の中蓋 残材からのアルミニウムの回収—	171
00401	不動寺 浩	金属材料技術研究所 第 5 研究グループ (研究員)	集束イオンビーム描画によって形成した 帯電パターンを利用したナノサイズ粒子 の新アセンブリング方法	172

4-3 研究者育成のための助成成果報告（概要） 目 次

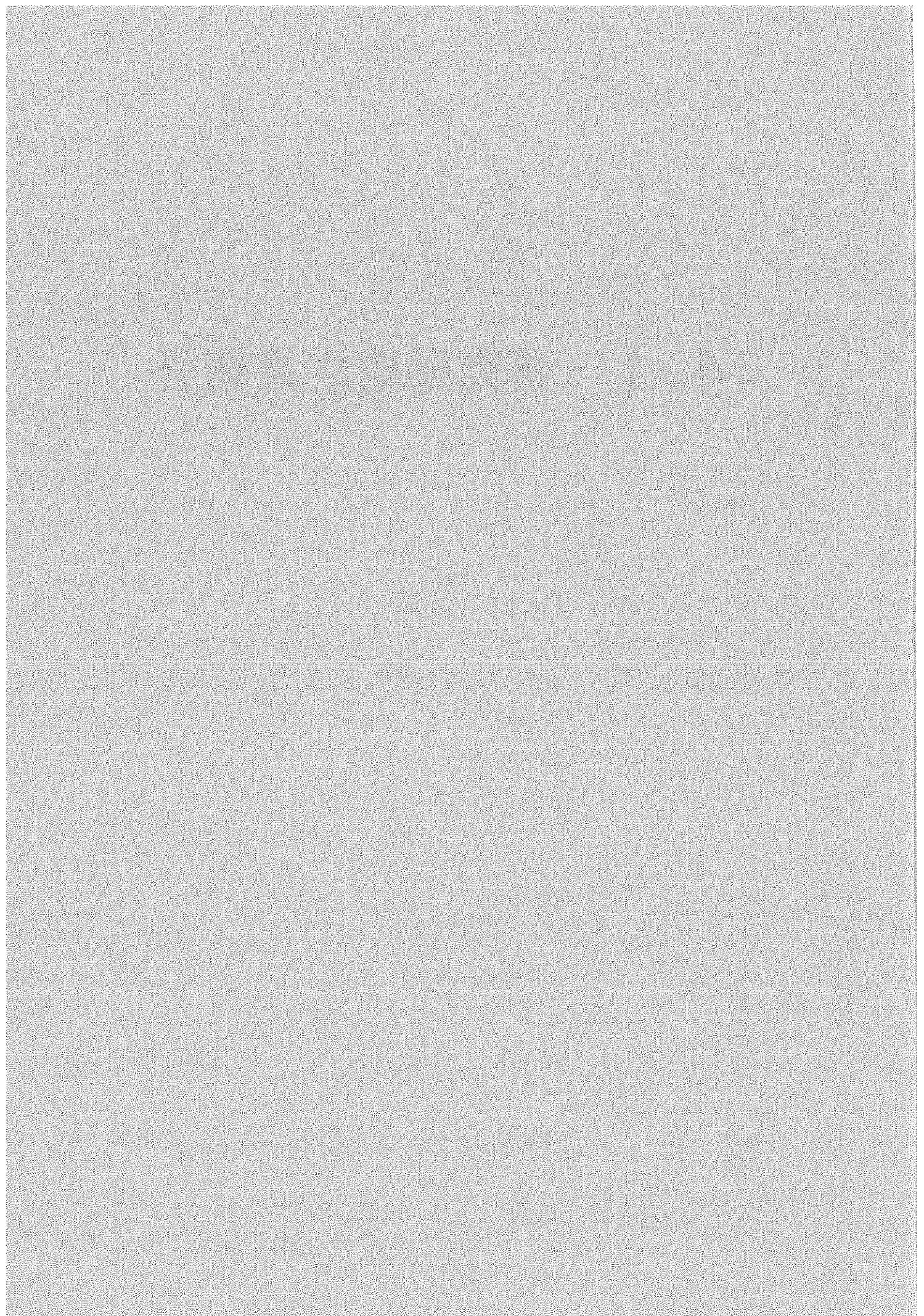
No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
98501	神 田 英 輝	京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻	多孔性微粒子のナノ細孔特性評価法の開発	175
98502	藤 本 敏 行	広島大学大学院 工学研究科	CVD成膜プロセスにおける気相核生成 現象の評価と制御	178
98504	Asep Hadaya Saputra	東京工業大学大学院 理工学研究科	粒子充てん複合材料のサンドエロージ ョン損傷機構	179
98508	坂 野 健 夫	金沢大学大学院 自然科学研究科	中性能エアフィルタの構造の最適化	181
98509	木 村 綾 子	慶應義塾大学大学院 理工学研究科	粉末冶金法によるチタン—アルミニウム 合金の作製	183
99501	木 太 拓 志	大阪大学大学院 工学研究科	FeSi ₂ 系熱電材料における量産化におけ る課題と克服	185
99502	仲 野 達	東京薬科大学 大学院	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	186
99503	孫 恩 海	大阪大学工学研究科 博士後期課程 物質化学専攻	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 構造と機能評価	188

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
99504	土 岐 規 仁	岩手大学大学院 工学研究科	回分晶析による単分散結晶の製造に関する研究	190
99505	森 隆 昌	名古屋大学大学院 工学研究科	噴霧乾燥顆粒の圧密・緩和試験の実験条件の最適化	192
99506	内 田 儀一郎	東北大学大学院 工学研究科	直流放電プラズマ中微粒子の挙動制御	198

4-4 開催援助会議のための助成成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	シンポジウム等の名称	頁
99001	仙 名 保	慶應義塾大学	第1回アジア粉体工学シンポジウム 開催日：平成12年12月13日～平成12年12月15日 開催場所：タイ（バンコク）マンドリンホテル	201
99002	野 城 清	大阪大学	高温毛細管現象に関する国際会議 開催日：平成12年11月19日～平成12年11月22日（4日間） 開催場所：岡山県倉敷市（ホテルハイザ倉敷）	206

4-1 研究助成成果報告



誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)を利用した サブミクロン粒子中フェムトグラム元素量の 個別連続分析システムの開発

Elemental detection system in femto-gram amounts in individual submicron particles by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

95120

研究者 名古屋大学 教授 野 水 勉 Tsutomu Nomizu

A high-speed digital treatment system has been developed for an individual particle analyzer with inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) in order to achieve a signal profile with a time resolution of $20\mu\text{s}$ and lower detection limit. Air samples are directly introduced into the plasma and a given element content in individual airborne particles can be continuously determined by measuring each output signal for each particle from the system. The system can digitally count a train of pulses generated from the channel electron multiplier in each duration time of $20\mu\text{s}$. A time-resolved signal profile stored in the computer memory reveals that each flash signal derived from individual airborne particles has a sharp peak with a time-width of 0.1 to 1.0 ms, which are much less than ca. 1 ms obtained by the previous analog signal treatment. With more precise measurement of the signal strength for each particle and extremely low background noise in the system, the detection limit for zinc in a particle lowers a level of sub-femto-gram. The profile of each flash signal for individual particles reflects evaporating and ionizing processes of each particle in the plasma.

研究目的

近年、粒子を素材とする産業分野が急速に発展し、製品の高度化とともにさらに個々の粒子の微細化、高品質化がますます求められてきている。しかしながら、これまでの粒子素材の評価は、粒度分布の測定を除いて、粒子の集合体としての評価が一般的である。一部には分析電子顕微鏡による個別粒子形態の評価や元素分析も行われているが、時間と手間がかかり、粒子群のほんの一部を定性的に評価しているに過ぎない。従って、サブミクロン粒子の粒子ごとの元素分析が迅速かつ連続的に可能となれば、製品の開発や品質管理に極めて大きな意義があると思われる。

一方、大気中エアロゾル粒子は、環境科学、公衆衛生において重要な影響因子であると同時に、半導体産業などにおける超清浄環境の評価において最も重要な因子である。しかし、従来の空気中エアロゾル粒子の元素組成の評価は、一般にエアサンプラーによってフィルター上に粒子を捕集したものを酸などで分解し、高感度分析法によって平均組成の分析が行われているばかりであり、粒子ごとの分布の情報は極めて限られていた。

本研究者は、先にエアロゾル粒子を直接誘導結合プラズマ (ICP) に導入し、個々の粒子に基づくプラズマ内での閃光をパルス上の電気信号にし、閃光の強度 (電気パルスの波高) から粒子に含まれる任意の元素の含有量を、pg

(10^{-12}g) レベルで連続的に計測するシステムを開発し、さらにレーザー光散乱法による粒径計測と組み合わせた(業績2)。しかしながら、大気中の一般的なエアロゾルに応用するには元素によって感度が必ずしも十分ではなかった。

そこで、同じICPを用いながら、溶液試料に対して一般に2~3桁感度が優れたICP質量分析法の適用を試みた。質量分析装置から出力される信号は、プラズマ中のイオン量に比例した一定高さのMHzレベルの高速なパルス列が生ずるため、これを高速に処理して粒子に応じた信号強度に変換する必要がある。これまでのところ、時定数の大きなプリアンプによるパルス列の積分処理及び波形処理によって、ICP発光分析法と同様な信号プロファイルを得た結果、粒子中のfgレベルの分析が可能となり、亜鉛で3fg (10^{-15}g)、鉛で0.3fgの検出限界が得られた(業績3、7)。鉛0.3fgは球形粒子を仮定すれば、硝酸亜鉛で $0.050\mu\text{m}$ 、金属亜鉛で $0.037\mu\text{m}$ の粒子に相当するものである。

しかしながら、これまでのパルス列の積分処理及び波形処理はあくまでも便宜的であり、理想的な信号処理とは言えない。パルス列の時間変化を無視しており、またノイズを除去せずに処理を行っているためである。本研究によって、高速のデジタル信号処理を実現できれば、ノイズの大幅な低減化が達成でき、さらに得られた信号の適切な波高解析や面積計算の比較検討によって、解析の精度向上が大いに期待され、1桁以上の感度向上が期待される。これらによって、サブミクロン粒子中元素の連続的な個別連続分析が実用的に可能となると考えられる。

概 要

大気中に浮遊するサブミクロン粒子中の種々の元素を個別に連続的に計測するシステムの開発のため、以前は誘導結合プラズマ(ICP)発

光分析法に基づくシステムを開発していたが、大気中に浮遊するサブミクロン粒子の一般的な元素には感度が十分でないことがわかった。そこで同じプラズマを利用し、感度が2~3桁上昇することが期待されるICP質量分析法を利用することを検討した。しかし、ICP発光分析で用いられた光電子増倍管と異なり、ICP質量分析法で検出器として用いられる電子増倍管(チャンネルトロン)からは一定高さで時間幅の極めて狭い(10-20ns)電流パルス列がイオン量に応じて出力される。当初は、これらの電流パルスを時定数の大きなプリアンプに通しスムージング処理した上で、アナログ信号の波高解析を行った。

本研究では、電流パルスを高速プリアンプに通し、バックグラウンド信号を取り除いた電圧パルスを、自作したI/Oボードとアセンブラ言語処理によって、 $20\mu\text{s}$ の時間間隔でパルス信号を計数処理し、高速デジタル処理を行った。 $20\mu\text{s}$ の高時間分解能の信号プロファイルをコンピュータ・メモリに連続的に保存し、一定時間ごとにまとめてハードディスクに移す。計測終了後、オフラインでデータ処理を行い、数千以上の粒子に対する信号高さ、面積、半値幅を解析し、度数分布や統計データを得た。

明らかにアナログ処理に比べて精度の高い信号プロファイルが得られ、単分散粒子を導入したにも関わらず、信号高さや信号幅は必ずしも一定でなく、 $0.2\sim 1\text{ms}$ の半値幅に分布し、むしろ信号の面積が一定になる傾向が観測された。既知の亜鉛量を含む単分散粒子に対する信号高さと面積値を計測し検量線を比較すると、面積値の方が、検出下限も低くなり、直線範囲が広がる。デジタル処理をした場合、バックグラウンド信号は極めて小さいことが明らかになり、酢酸亜鉛粒子を用いた場合の亜鉛の検出限界は約0.8fgに及ぶことが確認された。

キャリアーガス流量、サンプリング深さによる信号強度と半値幅を計測したところ、キャリアーガス流量に極めて敏感に影響することが観測された。また、粒子が小さくなるほど、信号半値幅の平均値は小さくなる傾向であるが、共存元素が増える場合は、信号強度が大きく減少する反面、半値幅が必ずしも広がるわけではないことが観察された。

今後の研究の見通し

現状のシステムの研究課題としては、実用に供するためには、共存元素による信号抑制の問題を系統的に調べることが重要と思われる。また、プラズマ内の粒子の気化、イオン化、拡散などのダイナミックな様相を研究する手段となりうると考えられる。

本システムによって、サブミクロンサイズの大気浮遊粒子中フェムトグラムレベルの元素分析が個別に連続的に測定できることが実証さ

れ、ある特定された目的であれば実用に供することが可能である。しかし、現状のシステムはイオンの検出に四重極質量分析装置を用いているために、一元素のみの連続的な計測しか行えず、粒子中多元素分析はできない。

大気中に浮遊する個別粒子中の多元素を同時に測定することは、磁場収束型質量分析装置と元素数に合わせた検出器の用意をすれば、原理的に可能であるが、磁場収束型装置本体が大がかりであることや、元素毎に高価な検出器を揃えなければならず、決して現実的でない。近年急速に発展している飛行時間型質量分析装置を利用できれば、瞬間的なイオンのサンプリングで多元素分析が可能となり、自動車などによる移動測定も可能なコンパクトなシステムが実現できる。但し、粒子の導入と粒子によってプラズマ中で作り出されたイオンの全量が瞬間的に飛行時間型質量分析装置に導入されるインターフェース開発が必須である。

チタニア相変態の制御によるナノ組織の安定化

Nanostructure Stabilization of Titania
via Phase-Transformation Control

97114

研究代表者 東京大学 助教授 大久保 達也 Tatsuya Okubo

共同研究者 物質工学工業技術研究所STAフェロー

パドマクマー ナイル Padmakumar Nair

Metastable-to-stable transformation in oxides is always associated with a drastic reduction in surface area and/or porosity. Because of this, all earlier efforts to stabilize the pore-structure of oxides undergoing a metastable-to-stable phase transformation have been directed to retarding or preventing the transformation. Here we report the pore-structure stabilization of nanostructured titania by promoting the anatase-to-rutile transformation using a "structure-directing second-phase stabilizer". In the present study pure titania transformed to more than 95% rutile and became completely dense at 800°C (near zero porosity), whereas titania containing 2.4 mol% tin oxide transformed to about 70% rutile already at 750°C, but retained a surface area as high as 16 m²/g. At 800°C it transformed to 100% rutile and still retained a surface area of about 8 m²/g.

It is a common observation that a metastable-to-stable transformation almost completely destroys the pore-structure of the transformed phase. It has been shown that it is possible to retain a surface area of about 10 m²/g even after complete transformation to rutile. This has been achieved by the use of a second phase having a dual role. SnO₂ both enhanced phase transformation and retarded densification and grain growth during the transformation. This method of stabilizing will find interesting applications in ceramic membrane and catalyst support preparations when metastable nanostructured oxides are the starting materials.

研究目的

申請者らはこれまでにゾルゲル法を用いてアルミナ、チタニア、ジルコニア超粒子およびこれらのコンポジットを作製し、作製条件とナノ構造との関係について検討を行ってきた。これらの超微粒子系では、いずれも準安定相が生成し、加熱に伴い安定相へ相変態し、その際にはいずれも顕著な粒成長が認められた。

とりわけチタニアに関して詳細な検討を行い、アナターゼ → ルチルの相変態に伴い緻密化が進行するという興味深い現象を見出した("Nanostructured Titania Assisted by a Phase Transformation", Nature (London), 358,

48-51 (1992).)。

またこれを積極的に取り入れてナノ組織制御の研究を行ってきた。これまでに基板上での応力やアルミナ添加による配置制御による相転移の抑制により、高温下でアナターゼ相を安定化させることに成功している。

しかしながら「安定化」させたにせよ、準安定相であるアナターゼは安定相ルチルへの変態の可能性をはらんでおり、いかに結晶成長させずに安定相ルチルのナノ組織を制御させるかが、次の大きな課題である。

最近申請者らはチタニアと同様にルチル型の構造を有する酸化錫の超微粒子をシードとしてチタニアのアナターゼ超微粒子に数%添加する

ことにより、アナターゼからルチルへの相変態が低温で進行し、かつチタニア単成分系の場合に避けられなかった結晶成長 — 緻密化の進行が大幅に抑制できることという、大変興味深い現象を見出した。本研究ではこの機構を実験的に解明するとともに、新しい観念 "Structure-Directing Phase Transformation" に基づくナノ組織制御手法を開発することを目的とする。また本概念は他の系への適用も期待されるので、その可能性を探る。さらにこのように作製した試料に対して、超塑性の可能性を検討する。

概 要

【緒 言】

材料の微細構造をナノメートルのレベルで制御すると、バルク～マイクロメートルの世界では見られなかった興味深い現象が発現してくる。

金属酸化物において、準安定相から安定相に相転移を起こる際には、顕著な表面積及び多孔度の減少が観察される。そのため、準安定相→安定相の相転移を伴う金属酸化物における初期の対策は、すべて相転移を遅らせるあるいは抑制することを目指したものであった。本研究ではチタニア系において、むしろ逆にルチル型の構造を有する酸化錫の超微粒子をシードとしてチタニアのアナターゼ超微粒子に数%添加することにより、アナターゼからルチルへの相変態

が低温で進行し、かつチタニア単成分系の場合に避けられなかった結晶成長 — 緻密化の進行が大幅に抑制できることという、興味深い現象を見出した。

【実験方法】

チタニア（アナターゼ、一次粒子径10nm）、酸化スズ（ルチル、同3nm）ゾルは、多木ケミカル社製のアンモニアで安定化したもの（pH=10）をそのまま用いた。目的の組成となるように両者を混合し、110℃で12時間乾燥することで、厚さ1mm程度の試料を作製し、目的の温度で焼成することにより、ナノコンポジットを得た。相転移挙動はTG-DTA、生成物はXRD、FE-SEMにより評価した。

【結果及び考察】

DTAより、酸化スズを添加しない場合には999℃近傍に、チタニアのアナターゼからルチルへの相転移に伴うブロードなピークが認められた。一方、酸化スズを微量でも添加した場合には、ピークは鋭くなり、相転移を起こす温度は大きく低下した。この結果をTABLE 1にまとめる。チタニアの相転移が促進される原因は、酸化スズのルチル面における、チタニアルチル相のエピタキシャル成長に起因するものと考えられる。

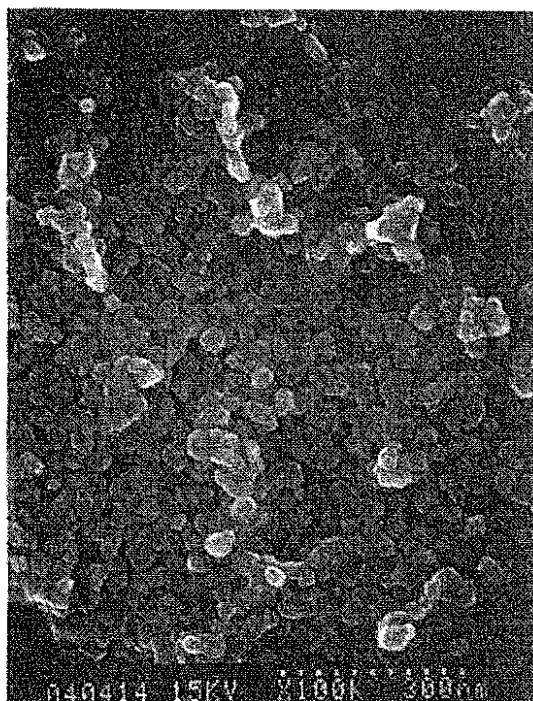
純チタニアと酸化錫を添加した場合のナノ構造のFE-SEM像をFIGUREに、窒素吸着より評

TABLE 1 DTAにより求めたチタニアの相転移温度

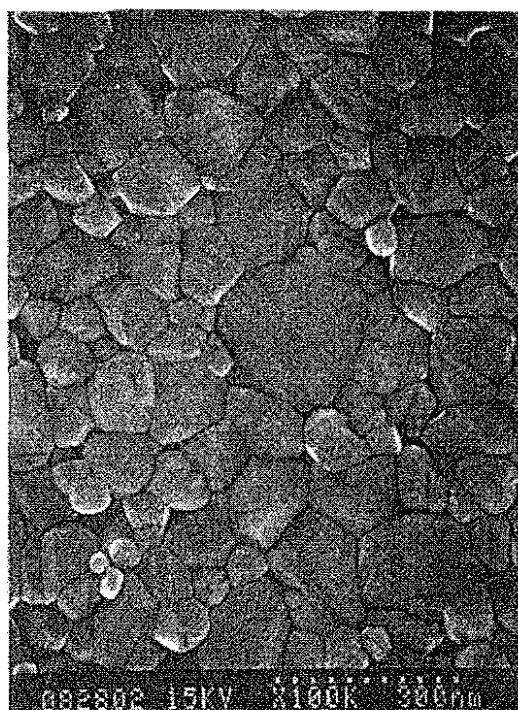
Pure titania	999°C
Titania with 2 mol% CuO	742°C
Titania with 2.4 mol% SnO ₂	868°C
Titania with 4.8 mol% SnO ₂	856°C

All the runs were with a heating rate of 20°C/min.

チタニアのみ

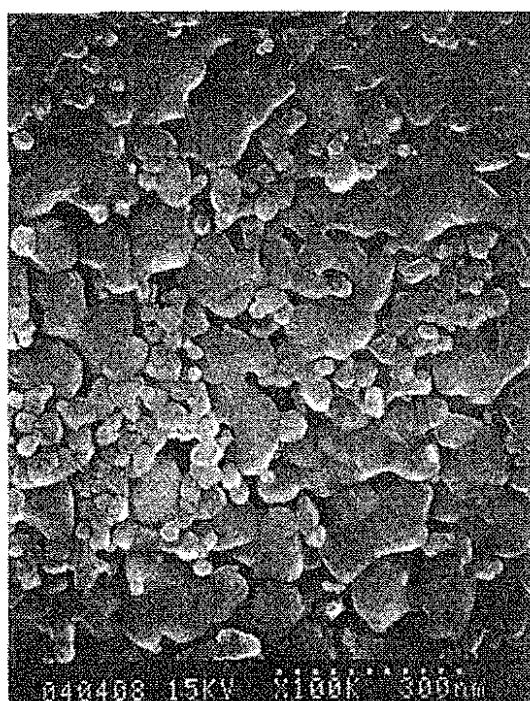


750℃

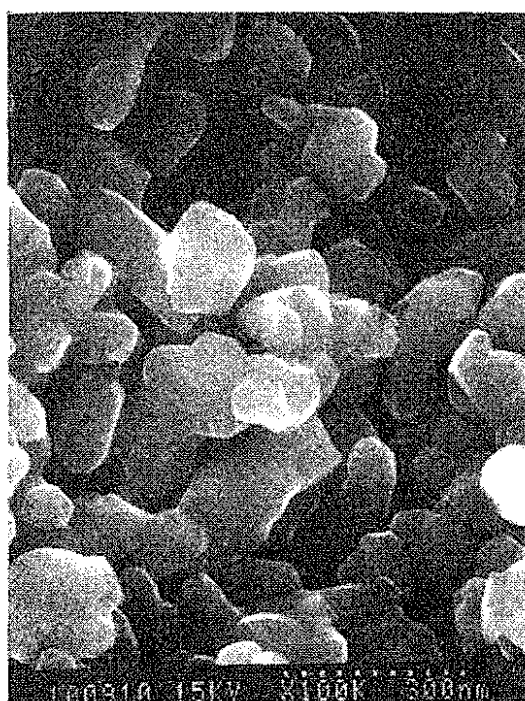


800℃

3 mol% SnO₂ 添加



750℃



800℃

FIGURE 焼成によるナノ構造の変化

価した諸物性値をTABLE 2もまとめる。純チタニアにおいては、800℃において、95%以上がルチル型に転移し、完全に緻密化を起こした。一方で、酸化錫を添加したものは、750℃で

70%しか転移せず、表面積も16m²/gを示し、800℃焼成では、100%転移したものの、依然として8 m²/gの表面積を示した。

TEBLE 2 窒素吸着により求めたチタニアの諸物性値

mol% SnO ₂	% of rutile	750°C			% of rutile	800°C		
		Surf. area (m ² /g)	Av. pore dia. (nm)	Vol. ads. (N ₂) (mL/g)		Surf. area (m ² /g)	Av. pore dia. (nm)	Vol. ads. (N ₂) (mL/g)
0	0	8.9	6.8	32	>95	<1.0		
2.4	70	16.0	14.6	45	~100	8.3	18.3	18
4.8	86	17.0	14.6	71	~100	10.3	22	22

【結 言】

通常の金属酸化物系においては相変化に伴い、多孔質構造が完全に破壊されてしまう。しかしながら本系においては、ルチルに完全に相転移後も10m²/g程度の表面積を保つことが可能であった。このことから、添加した酸化錫には2つの役割があるものと考えられる。すなわち相転移の促進と相転移時の緻密化と粒成長の抑制である。

本方法は高温触媒担体や耐熱無機分離膜の作製に寄与するものと考えられる。

今後の研究の見通し

本研究の結果、添加物の添加が、ナノ組織の安定化に及ぼすメカニズムの一部を解明することができた。

本手法は、チタニア系のみならず、様々な系に展開可能な手法である。これらの方法を他の系に展開することにより、高温耐熱性触媒、分離膜の開発が期待されるものと考えられる。

発表論文

- P.K. Nair, F. Mizukami, J. Nair, M. Salou, Y. Oosawa, H. Izutsu, K. Maeda and T. Okubo: Pore-Structure Stability of Nanostructured Rutile Titania Containing A "Structure-Directing Second-Phase Stabilizer, Materials Research Bulletin, 33, 1495-1502 (1998).
- Padmakumar Nair, Jalajakumari Nair, Anuj Raj, Kazuyuki Maeda, Fujio Mizukami, Tatsuya Okubo and Hiroyuki Izutsu: Critical Nuclei Size Effect in the Densification of Nanostructured Niobia Ceramics, Materials Res. Bulletin, 34, 225-231 (1999).

Ball Milling of Fullerene and Mechanical Alloying of Fullerene-Metal Systems

97118

M. Umemoto¹, Z.G. Liu¹, K. Masuyama² and K. Tsuchiya¹

1) Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

2) Dept. of Mechanical Engineering, Toyama National College of Technology, 13, Hongoumachi, Toyama 939, Japan

Keywords: Mechanical Alloying, Fullerene, Ball Milling, Sintering

Abstract. Ball milling of $C_{60}(C_{70})$ (a mixture of 87 vol. % C_{60} and 13 vol. % C_{70}) and mechanical alloying of metal- $C_{60}(C_{70})$ (M- $C_{60}(C_{70})$), Where M=Al, Cu, Fe, Ni, Sn, Ti or Zn were studied. Experimental results on the mechanically milled $C_{60}(C_{70})$ showed that when milled the $C_{60}(C_{70})$ was stable for 3600ks. However, milling results in a reduced fraction of C_{60} and simultaneously, the formation of probably a dimer of C_{60} and C_{60} polymers. After milling $C_{60}(C_{70})$ with metal for 720 ks, a small fraction of the initial $C_{60}(C_{70})$ retained its identity in Al-and Zn- $C_{60}(C_{70})$ systems, whereas the molecular structure of $C_{60}(C_{70})$ is lost when the metal was Cu, Fe, Ni or Sn. The sintered compacts for the MA powder of a M- $C_{60}(C_{70})$ and a M-graphite showed similar hardness in the cases of M=Cu, Fe and Ni. However, the sintered compacts made from an Al- $C_{60}(C_{70})$ MA powder showed an increase in hardness compared with the Al-graphite counterpart. While in the case of Zn, the hardness of the sintered compact made from Zn- $C_{60}(C_{70})$ MA powder was less than half of that for Zn-graphite counterpart. The stability of C_{60} in a metal after MA was discussed according to which element group the metal belonged to on the periodic table.

Introduction

Since the discovery and large scale production of fullerene, most of research has been devoted to its chemical, physical properties and its possible applications^[1]. Recently, several papers indicated the possibility of producing metal matrix composite using the close-cage molecules as the dispersion strengthening phase^[2-4]. One of the fabrication processes employed is mechanosynthesis, which was carried out in a ball mill. Although interesting results have been reported, the basic alloying process is still uncovered. In order to elucidate the behavior of fullerene with metals during the

mechanosynthesis process, the present research is devoted to the mechanical milling of the pure fullerene, and mechanical alloying (MA) of fullerene with either Al, Cu, Fe, Ni, Sn, Ti or Zn. The structural evolution of the fullerene during milling, and the MA of the metal-fullerene systems, as well as the sintering of the as-MAed metal-fullerene powders, were investigated in detail.

Experimental procedure

A graphite rod of 20 mm in diameter was evaporated by arc discharge in helium gas atmosphere. The obtained soot contained about 10% of fullerene^[5]. The fullerene was

extracted from the soot by using toluene. The extract contained 90% of C_{60} , 10% of C_{70} and very small quantities of higher fullerenes, which were not separated further. Henceforth, $C_{60}(C_{70})$ will be used to represent the above mixture. The mechanical milling was performed in a horizontal mill with stainless steel vial and balls, at a rotation speed of 95 rpm. 3.6 gram powders of fullerene were subjected to milling with a ball to powder weight ratio of 1000 : 1. Mechanical milling and other operations were carried out under the protection of argon atmosphere (O_2 under 1 ppm, H_2O under 10 ppm). The powders milled for different time periods were characterized by x-ray diffraction (XRD) with $CuK\alpha$ radiation. Microscopic observations were carried out using scanning electron microscope (SEM) and high resolution electron microscope (HREM). The milled powders were dissolved into toluene for color test to confirm the existence of fullerene molecules. The as-milled powders can be divided into two parts: one soluble in toluene, the other insoluble. Different measurements were performed for these two parts. The characterization of the toluene soluble component of the as-milled powders was performed in a high performance liquid chromatography (HPLC). The main substances appeared in the chromatograph were detected by ultraviolet (UV) analysis. The toluene insoluble component was characterized by infrared (IR) analysis.

For the mechanical alloying (MA), a mixture of M (M=Al, Cu, Fe, Ni, Sn or Zn)-0.3 mol % $C_{60}(C_{70})$ was used. Also, for comparison a mixture for the same amount of carbon namely M-15.7 at% C was carried out. For MA, a total of 36 g of the powder mixture was taken in a stainless steel vial and with powder to ball weight ratio of 1 : 100 milled at a speed of 95 rpm. In the case of Ti, which is a strong carbide forming element, a mixture of Ti-50 at. % C for both fullerene and graphite with a total mass of 3.6g was used for mechanical alloying. The other operations in the present study are same as the ball milling. The milled powders of the metal with either fullerene or graphite were

then sintered by plasma sintering. Plasma sintering was carried out under a vacuum of 10^{-2} Pa, and a pressure of 50MPa was applied at various temperatures depending on the metal. The milled metal-fullerene composites were characterized using XRD, SEM, TEM and IR. Differential scanning calorimetry (DSC) and hardness measurement were carried out as well.

Results and Discussion

Mechanical Milling of Fullerene

Figure 1 shows the changes in XRD pattern of the $C_{60}(C_{70})$ powders milled for different periods of time up to 3600 ks. The premilled powder shows a fcc crystalline structure with a lattice constant calculated to be 14.2 Å, which is consistent with the literature^[1]. With increasing milling time, the diffraction peaks of the crystals became broader and the intensity decreased significantly. This indicates the grain refinement and the introduction of strain into the crystal. After 360ks of milling, a new broad peak appeared between the (220) and (311) diffractions. After 360ks of milling, only three broad peaks remained, but the characteristic fcc diffraction pattern can not be distinguish-

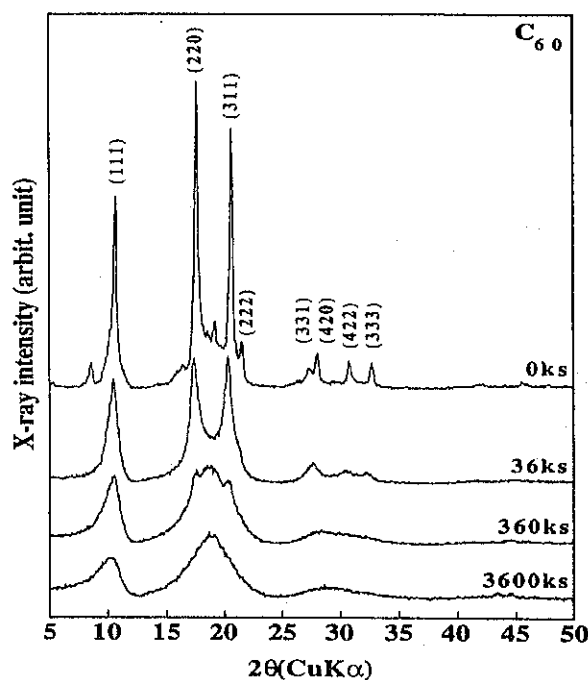


Fig.1 XRD patterns of $C_{60}(C_{70})$ with different milling time.

shed any more. This suggests that the long range periodicity of fcc lattice might have been destroyed to a large extent, although some short range periodicity still remains. Some new weak diffraction peaks appearing at higher angle remain unidentified.

The powders were observed by SEM to monitor the changes of the powder size and morphology (Fig. 2). The average powder size before milling was about $50\ \mu\text{m}$. 36ks milling reduced it to $20\ \mu\text{m}$, 360ks to less than $10\ \mu\text{m}$ and 3600ks to less than $5\ \mu\text{m}$. The morphology features remain unchanged with the increasing milling time. No direct evidence for phase transformation from the appearance, such as the sudden noticeable change of the particle size and morphology was observed.

Because the XRD analysis showed a loss of the long range periodicity of the fcc $\text{C}_{60}(\text{C}_{70})$

crystals with the increasing mechanical milling time, the milled powders were subjected to high resolution TEM observation. Figure 3 shows the TEM images of the powders before milling and after milled for 3600ks. The unmilled powders clearly show the crystalline structure, while in the milled powders, no crystalline structure can be observed any more. It appeared to be an amorphouslike phase. The crystallites might exist, if any, with a grain size less than $5\ \text{nm}$.

The solubility of the milled $\text{C}_{60}(\text{C}_{70})$ powders into toluene was tested to check the effect of mechanical milling. The color test showed the color change due to fullerene $\text{C}_{60}(\text{C}_{70})$ molecules and a gradually fading color of the toluene solutions with the increasing milling time. The XRD analysis of the powders after slowly evaporating the toluene showed again the fcc

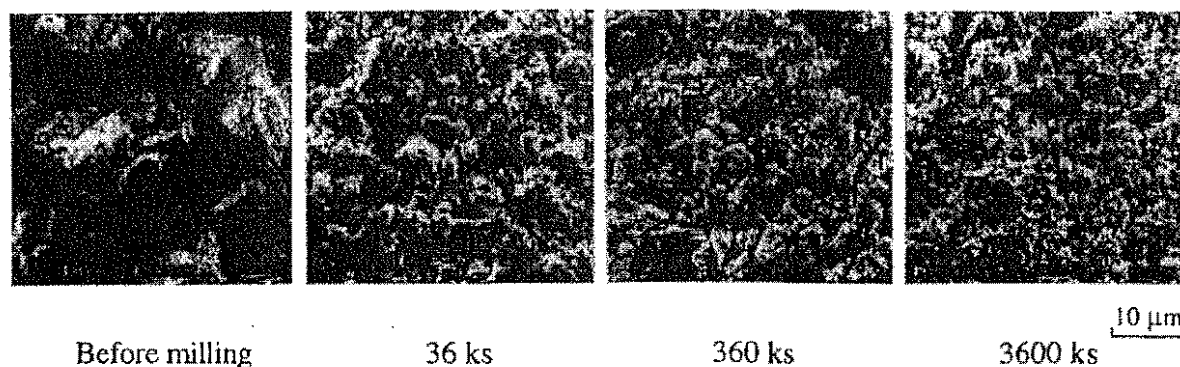


Fig. 2 SEM micrographs of the $\text{C}_{60}(\text{C}_{70})$ powders milled for different period of time. No apparent morphology change can be observed other than the decrease in particle size.

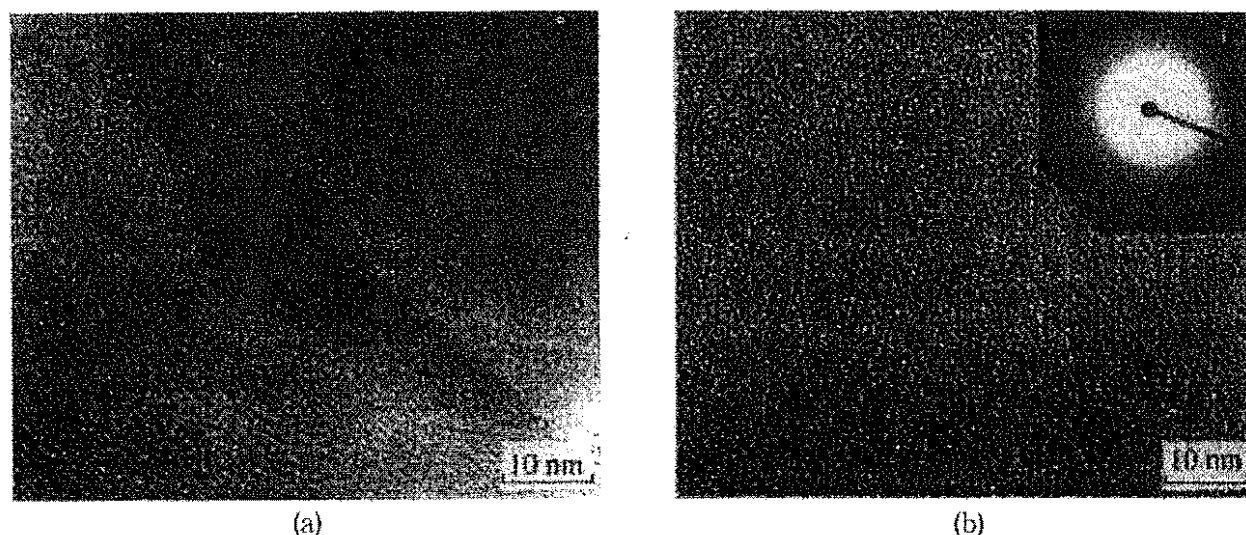


Fig. 3 TEM images of the $\text{C}_{60}(\text{C}_{70})$ powders before milling and after milling for 3600 ks.

structure of C_{60} crystalline solid, which is the direct evidence of the existence of the fullerene molecules after long time milling (see Figure 4, the detailed analysis will be published elsewhere^[6]). It was also found that the milled powder completely dissolved in toluene when milling time was less than (or equal to) 3.6 ks. However, when milled longer than 36 ks, the powder became partly insoluble. This indicates that a new toluene insoluble substance was formed by ball milling. To monitor the change of the insoluble part in the milled powders, the powders after various milling times were dissolved into toluene at a certain concentration of 0.1 g/1, i.e., 0.1g of milled fullerene into 1 litre of toluene. The toluene insoluble part of the milled powders were filtered out and the soluble solution of the milled powders was subjected to HPLC measurement. Figure 5 demonstrates the HPLC chromatographs of the solutions of the powders with various milling times. Two peaks were clearly shown

corresponding to C_{60} (absorption peak at retention time of 13.0 min) and C_{70} (at 19.3 min) for the unmilled $C_{60}(C_{70})$ powder. With increasing milling time, C_{60} and C_{70} remained as the main constituents, while the intensity of the corresponding peaks decreased. It is noted that a new peak appeared at the retention time 48.1 min in the powders milled for longer than 36 ks. The relative intensity of the new peak reached the highest in the sample milled for 360 ks.

UV absorption spectra of the substances corresponding to the three peaks were measured and are shown in Fig.6 for the powder milled for 360 ks. The peaks at 13.0 min and 19.3 min were known to correspond to C_{60} and C_{70} , respectively. The UV spectrum of the substance corresponding to the HPLC peak at 48.1 min shows almost the same peak as that of C_{60} , with a slightly shorter wavelength. Considering the longer retention time in HPLC analysis than that of C_{60} , and that the peak

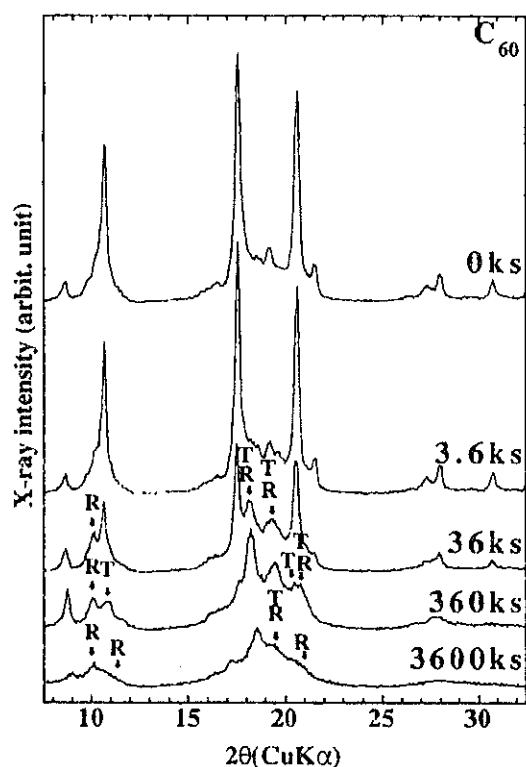


Fig. 4 XRD patterns of the toluene solution of the milled $C_{60}(C_{70})$ powders crystallized by evaporating toluene slowly.
T-Tetragonal structure R-Rhombohedral structure.

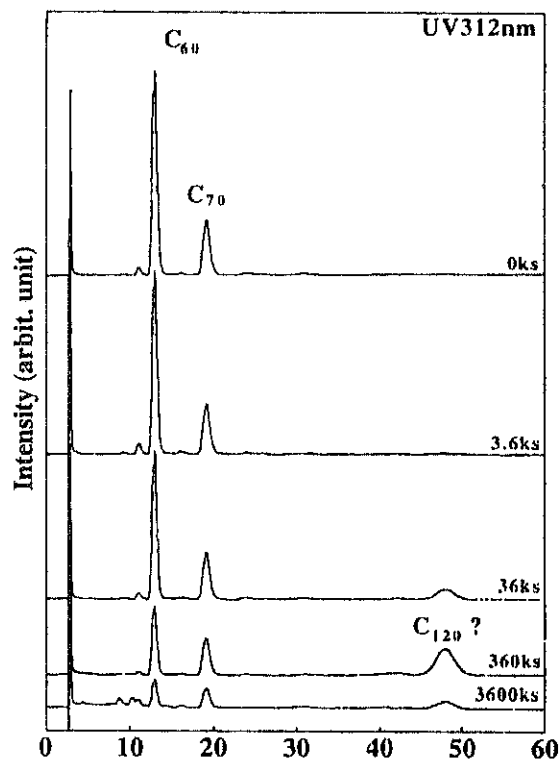


Fig. 5 HPLC chromatographs of the soluble part of the powders milled for various times.

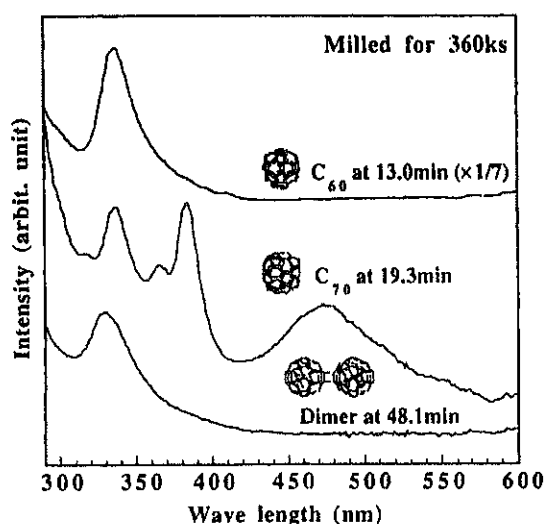


Fig. 6 UV spectra of the powders milled for 360 ks. The curves correspond to the retention time of HPLC at 13.0 min, 19.3 min and 48.1 min, respectively.

shift is always caused by the electron transfer and the formation of bonding, the substance corresponding to the peak at 48.1 min was considered to be a dimer of C_{60} .

The toluene insoluble part of the milled powders were filtered out and subjected to

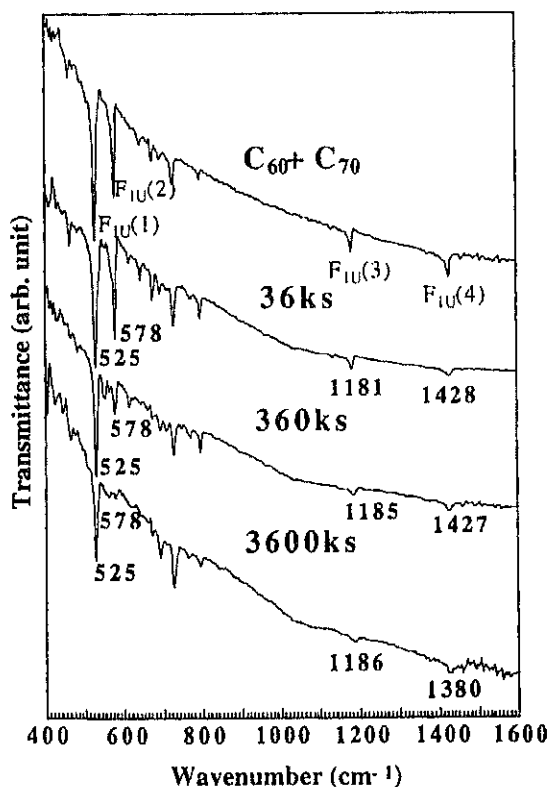


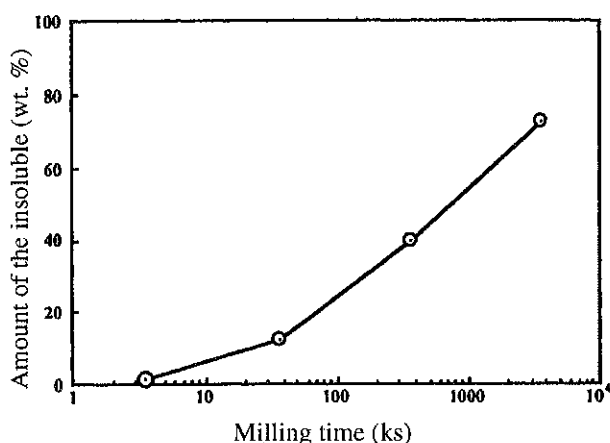
Fig. 7 IR spectra evolution of the powders with various milling times.

infrared spectral analysis. Fig. 7 shows the IR spectra of the powders milling for various times. For the unmilled sample, the peaks corresponding to C_{60} , at 526, 577, 01182 and 1429 cm^{-1} , as well as those corresponding only to C_{70} , at 458, 645, 675, 695, 728 and 798 cm^{-1} , were observed. With the increasing milling time, there happened the shift and split of the peaks corresponding to C_{60} . In the case of C_{70} , the weak peaks hindered the recognition of the shift and split of the peaks. Moreover, several new strong peaks appeared in the wave length range from 650 to 800 cm^{-1} . Compared with the similar change on the spectra of the C_{60} polymer photoinduced and pressure and temperature induced^[7-10], the insoluble fraction of the milled powder can be attributed to C_{60} polymer produced during mechanical milling. The spectral changes could result from the loss of the symmetry of C_{60} molecules due to electron transfer by the formation of new bondings.

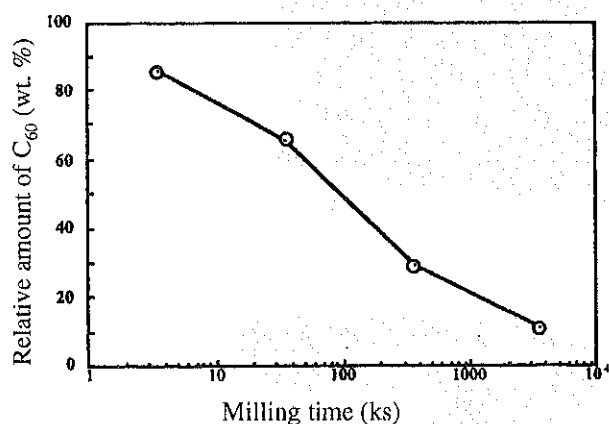
In order to examine quantitatively the structural evolution of the fullerene during milling, the insoluble fraction was measured in two ways. First, after dissolving the as-milled powders into toluene, the insoluble part was filtered out and weighed to determine the relative fraction in the whole powder. The result is illustrated in Fig. 8(a). When the milling time is less than 3.6 ks, no insoluble part was detected. For 36 ks milling, about 10% of the total powder transformed to be insoluble; for 360 ks, about 40%; for 3600 ks, about 70%. Furthermore, the relative amount of C_{60} and C_{70} to the unmilled counterpart was calculated by integrating the peak area in the HPLC chromatographs (Fig. 8(b)). Compared with the unmilled powder, the relative amount of C_{60} was reduced to around 70% after milling for 36 ks; to 30% for 360 ks; and to 10% for 3600 ks. For C_{70} , the relative amount was reduced to 80% for 36 ks milling, to 60% for 360 ks and to 30% for 3600 ks. The reduction of C_{70} is less than C_{60} at the same milling time. The changes of the components are summarized in Fig. 8(c). The $C_{60}(C_{70})$ polymer formed during milling at

the expense of C_{60} and C_{70} molecules.

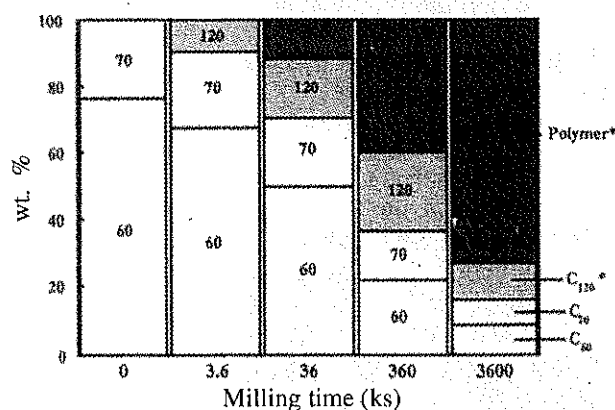
According to the previous study^[11], C_{60} dimer has very low solubility in toluene. Nevertheless,



(a)



(b)



(c)

Fig. 8 (a) Change of the insoluble weight fraction in the powders with various milling time by weighing. (b) Change of the relative amount of C_{60} in fullerene powders to the initial with various milling times. (c) Change of the components in the powders with various milling times.

the new substance in the present study corresponding to the peak at 48.1 min in HPLC chromatographs after longer milling can only be attributed to C_{60} dimer, because the higher C_{60} polymers have been reported to be toluene insoluble^[8, 10]. Comparing the amount change of C_{60} , C_{70} and the polymer along with the increasing milling time, one can find that the increase of the toluene insoluble polymers is in good agreement with the decrease of C_{60} and C_{70} . The slower decrease of C_{70} than that of C_{60} during milling is consistent with the previous report on the slow photoinduced polymerization of C_{70} , films^[9]. It was attributed to that the structure of C_{70} is lack of chemically reactive C=C bonds.

In the pressure and temperature induced polymerization of fullerene $C_{60}(C_{70})$, the sample was subjected to the hydrostatic pressure up to several GPa and to the temperature up to several hundreds of degrees centigrade^[12]. However, the nonhydrostatic compression, such as shock pressing or crushing of fullerene C_{60} have transformed it into diamond or other forms of carbon instead of polymerization^[13, 14]. The process fullerene $C_{60}(C_{70})$, experienced in mechanical milling seems to be similar to the nonhydrostatic compression. However, the nonhydrostatic pressure in the literature is generally larger than 10 GPa. According to the previous work on modeling of mechanical milling, the maximum pressure attained during milling is several GPa^[15], which is more close to the hydrostatic pressure causing the polymerization of fullerene. Nevertheless, the temperature rise during mechanical milling is very low, only estimated to be several or several tens of degrees centigrade, which is much lower than that in the hydrostatic pressure and temperature process. The contamination of Fe might act as catalyst to the formation of $C_{60}(C_{70})$ polymer during the present milling, because the as-milled powders were found to appear as weak ferromagnetic. It is expected that Fe act as catalyst and reduced the formation temperature of C_{60} dimer and/or polymer.

Metal (M)-Fullerene system (M=Al, Cu, Fe, Ni, Sn, Ti or Zn) $C_{60}(C_{70})$ with one of the metals M is milled for various times. For comparison, milling of these elemental metals with a graphite equivalent of the amount of carbon in the $C_{60}(C_{70})$ was also carried out. SEM micrographs of the M- $C_{60}(C_{70})$ MA powders milled for 720 ks are shown in Fig. 9. Large agglomerates were observed in the case of Al, Sn and Zn. Small powders with a size of around $10\ \mu\text{m}$ were observed in the cases of Cu, Fe and Ni.

The appearance of the MA powders were almost the same in both the cases of $C_{60}(C_{70})$ and graphite except for Sn, where large spherical powders of several mm in diameter were observed in the case of fullerene and flakes were observed in a case of graphite. The x-ray diffraction studies of the fullerene-metal or graphite-metal MA powders showed that the diffraction peaks corresponded to only the metals and not to the $C_{60}(C_{70})$ or graphite.

The examination of the condition of the

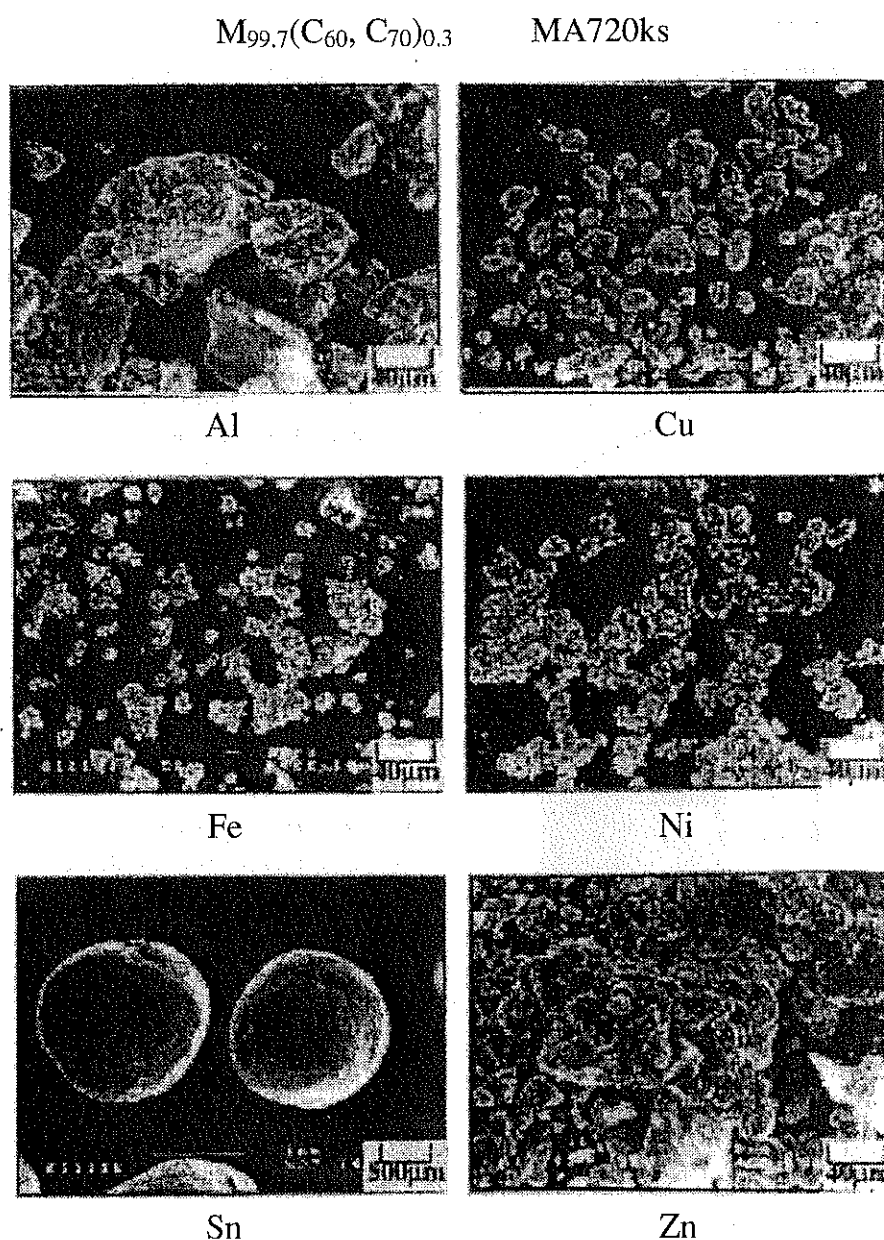


Fig. 9 SEM micrographs of M- $C_{60}(C_{70})$ MA powders milled for 720 ks. Where M=Al, Cu, Fe, Ni, Sn and Zn.

$C_{60}(C_{70})$ in the MA powders was attempted by TEM, NMR and toluene color investigation. The investigation by TEM and NMR were unsuccessful, because the MA powders for Cu or Ni were unstable under an electron beam, and the C^{13} NMR signal was too small since the fraction C^{13} in the MA powder was insufficient, respectively. The toluene color investigations were performed for all the MA powders. The metal elements of MA powders were resolved using the proper acid for each metal and then toluene was added to the acid. After mixing the acid and the toluene, the color of the toluene on the top of the solution was examined. It is known that C_{60} is soluble in toluene turning it wine red. The toluene color investigations revealed that C_{60} was not present in the MA powder after 360 ks milling in the case of Cu and Sn, and after 720 ks in the case of Fe and Ni. A certain fraction of $C_{60}(C_{70})$ remained, however, after 720 ks of milling in the case of Al and Zn. From the strength of the color obtained, it was proposed that C_{60} was present longer according to the following order of MA powders; Zn, Al, Fe, Ni, Sn and Cu. Judging from the strength of color, in the Al-fullerene system the fraction of C_{60} that remains after 720 ks milling is about 1 % of the initial C_{60} quantity.

Ti, a strong carbide forming element, was milled with $C_{60}(C_{70})$ and the formation of the carbide was compared with that of graphite. The x-ray diffraction measurements were

carried out of $C_{60}(C_{70})$ and Ti-graphite milled for various times. In the case of $C_{60}(C_{70})$, the diffraction peaks corresponding to TiC are clearly seen after 12.6 ks of milling. However in the case of graphite, the peaks corresponding to TiC appear after 18 ks of milling. It is clear that the formation of TiC is faster for $C_{60}(C_{70})$ than for graphite. Two reasons can be put forth for this faster formation of TiC in $C_{60}(C_{70})$. One is that the larger the specific contact area of C and Ti as in the case of $C_{60}(C_{70})$ due to the finer powder size than for graphite. Second is that the reactivity of $C_{60}(C_{70})$ is higher than that of graphite^[16]. It has been observed that C_{60} reacts with oxygen faster than graphite does^[17].

Figure 10 shows the location of the elements we studied for MA including $C_{60}(C_{70})$ on the periodic table. From the work done so far, it is expected that:

- ① Milling $C_{60}(C_{70})$ with strong carbide forming elements in group IVa, Va, VIa and VIIa, will form carbides during milling.
- ② Milling $C_{60}(C_{70})$ with elements belonging to groups VIII, I b and IVb will result in the molecular structure of C_{60} being destroyed during milling. The carbide will not form.
- ③ Milling $C_{60}(C_{70})$ with elements belonging to groups II and IIIb, will result in the molecular structure of C_{60} remaining present even after relatively long durations of milling.

It can be concluded that for the MA of $C_{60}(\text{or } C_{70})$ with metal elements, the molecular structure

	III a	IV a	V a	VI a	VII a	VIII			I b	II b	III b	IV b	V b
2											B	C	N
3											Al	Si	P
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
6	La-	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
		①				②				③		②	

☐ present study

Fig. 10 The elements studied for MA with $C_{60}(C_{70})$ in the present work.

of C_{60} (or C_{70}) can be kept longer, when metals belong to the group close to carbon to which the electron interaction is not so strong.

Properties of $C_{60}(C_{70})$ dispersed metals

Figure 11 shows the DSC curves of Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite MA powders milled for 360 and 720 ks, respectively. In the case of the

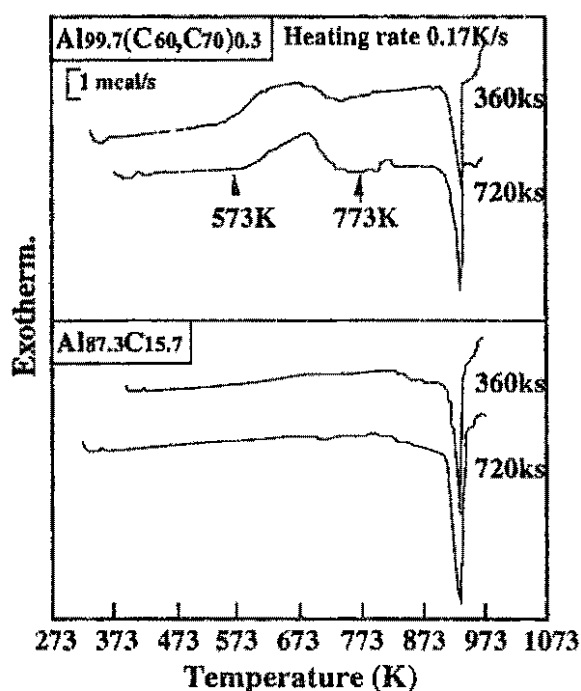


Fig. 11 DSC curves of Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite MA powders milled for 360 and 720 ks, respectively

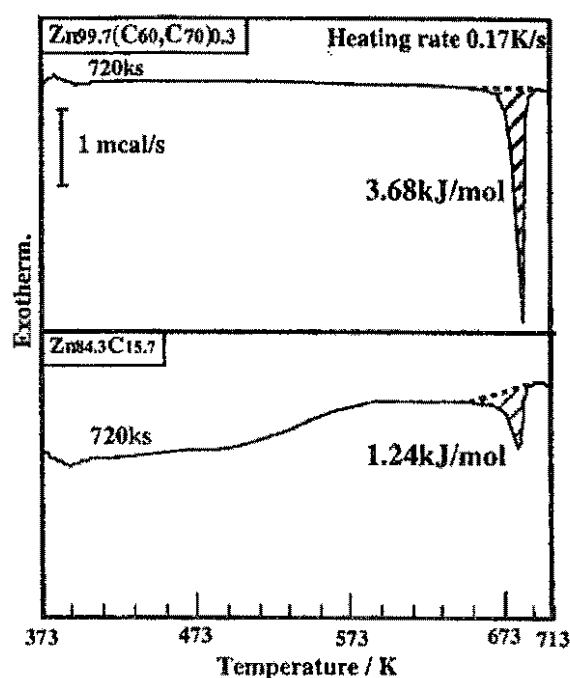
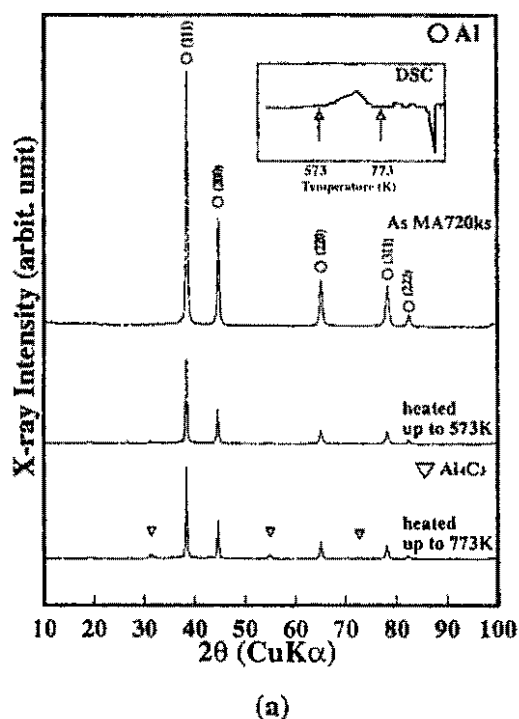
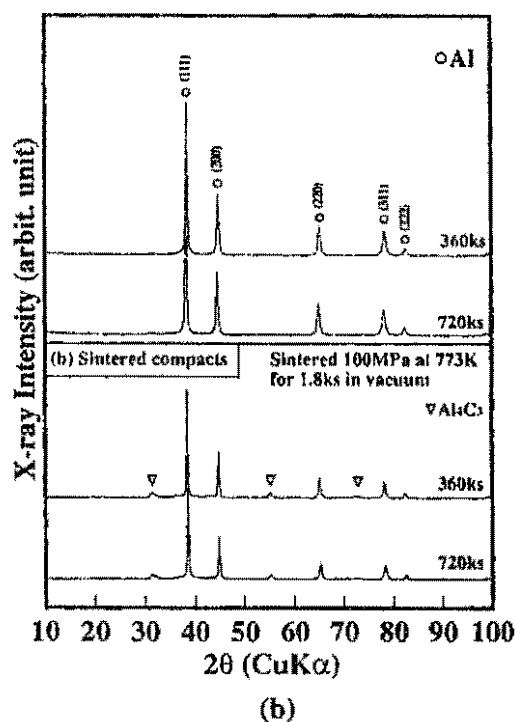


Fig. 13 DSC curves of Zn- $C_{60}(C_{70})$ and Zn-graphite MA powders milled for 720 ks.



(a)



(b)

Fig. 12 XRD patterns of (a) Al- $C_{60}(C_{70})$ and (b) Al-graphite MA powders heated to 573 K and 773K.

$C_{60}(C_{70})$ MA powder, clear exothermic peaks are observed around 673K. While in the case of the Al-graphite, peaks are not observed until the melting point of Al.

X-ray diffraction patterns of Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite MA powders heated to 573 and 773K are shown in Fig. 12. The peaks corresponding to Al_4C_3 are clear only after the temperature is 773K for both Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite MA powders. The toluene color investigation performed for the Al- $C_{60}(C_{70})$ MA powder suggested that the molecular structure of C_{60} in Al is preserved until 573 K and is destroyed when heated to 773 K. Thus the exothermic peak corresponds to the decomposition of C_{60} and formation of Al_4C_3 . Since no clear peak was observed in the DSC curve in the case of Al-graphite, the formation and growth of Al_4C_3 is gradual in Al-graphite MA powder.

Figure 13 shows the DSC curves for Zn- $C_{60}(C_{70})$ and Zn-graphite MA powders. In the case of Zn- $C_{60}(C_{70})$, the DSC curve is flat until its melting point is reached, but in the case of Zn-graphite it shows a continuous gradual increase.

The latent heat of melting is 4.56 kJ/mol in the case of Zn- $C_{60}(C_{70})$ and 1.58 kJ/mol in the case of Zn-graphite. The latent heat of melting in pure Zn is 6.57 kJ/mol, which is close to that of Zn- $C_{60}(C_{70})$. The reason of this difference between fullerene and graphite is not clear at this moment.

Fig. 14 shows the Vickers hardness of sintered compacts made of Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite MA powders milled for 360 ks and sintered at 573 and 773 K. It is seen that for both sintering temperatures the hardness of the Al- $C_{60}(C_{70})$ is higher than those of the Al-graphite. This suggests that C_{60} is useful to obtain a high strength Al alloys. When the specimen was sintered at 773 K, C_{60} can not maintain its molecular structure any more. Thus the higher hardness observed in the Al- $C_{60}(C_{70})$ is not due to the dispersion of $C_{60}(C_{70})$. It is expected that the distribution of carbon is different for Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite, and this leads to the difference in size and the distribution of Al_4C_3 which results in the difference in hardness.

Figure 15 shows the Vickers hardness of sintered compacts made of Zn- $C_{60}(C_{70})$ and Zn-

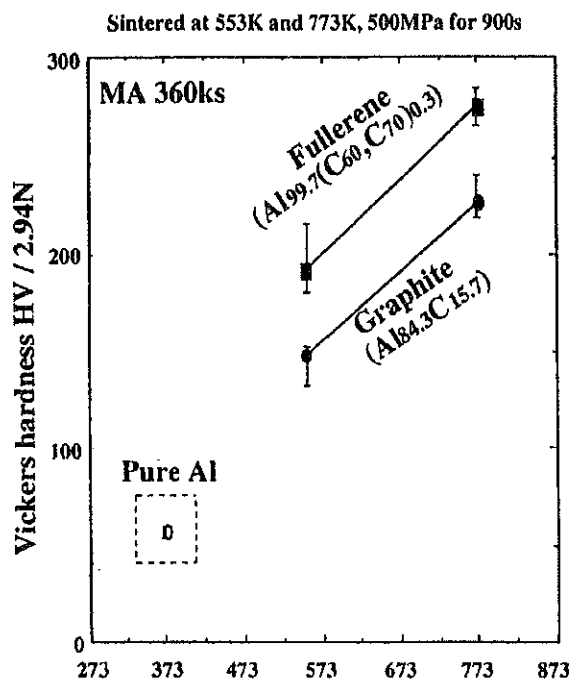


Fig. 14 Vickers hardness of sintered compacts made of Al- $C_{60}(C_{70})$ and Al-graphite MA powders milled for 360 ks and sintered at 573 and 773 K.

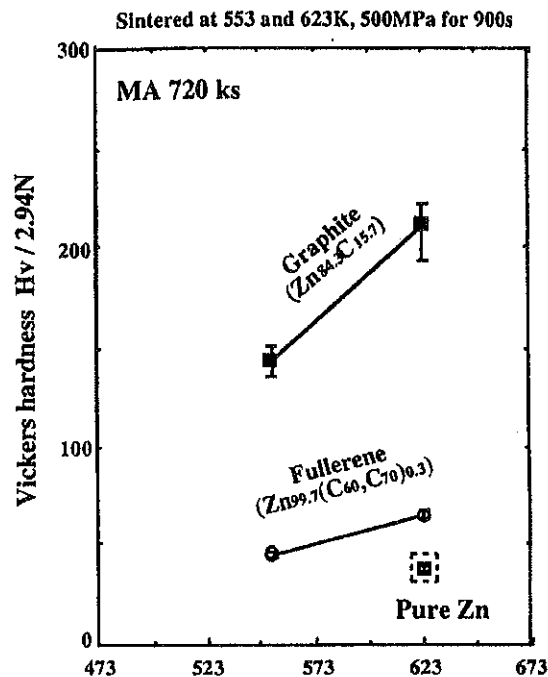


Fig. 15 Vickers hardness of sintered compacts made of Zn- $C_{60}(C_{70})$ and Zn-graphite MA powders milled for 720 ks and sintered at 573 and 623 K.

graphite MA powders milled for 720 ks and sintered at 553 and 623 K, respectively. It can be seen that the Vickers hardness of sintered compacts made of Zn-graphite MA powder is much higher than those of Zn-C₆₀(C₇₀) for both sintered temperatures. In the sintered compacts of the Zn-C₆₀(C₇₀) MA powder, the solution hardening is substantially small. The reason for this difference observed in the Vickers hardness for Zn-C₆₀(C₇₀) and Zn-graphite is now under investigation.

Conclusions

Mechanical milling on C₆₀(C₇₀) (a mixture of 90 vol.% C₆₀ and 10 vol.% C₇₀) and mechanical alloying on metal-C₆₀(C₇₀) (M-C₆₀(C₇₀)), where M=Al,Cu,Fe, Ni, Sn, Ti or Zn, were studied. The main results obtained are as follows;

1. C₆₀(C₇₀) is stable upon mechanical milling for 3600 ks. However, milling reduces the fraction of C₆₀ and simultaneously forms a dimer of C₆₀ or C₆₀ polymers.
2. The forms of carbon in M-C₆₀(C₇₀) MA powder were examined using toluene after the dissolution of metal elements into acid. Fullerene was present longer milling time according to the following order of MA powders: Zn, Al, Fe, Ni, Sn and Cu.
3. The Vickers hardness of sintered compacts of M-C₆₀(C₇₀) and M-graphite MA powders were measured. A higher hardness was observed for C₆₀(C₇₀) in the case of Al, while a lower hardness was observed in the case of Zn. No significant differences were observed in the cases of Cu, Fe and Ni.
4. The stability of C₆₀ in a metal after MA could be classified according to which element group the metal belonged to on the periodic table.

References

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, CA (1996).
- [2] E. V. Barrera, J. Sims and D. L. Callahan, *J. Mater. Res.* 10, 366 (1995).
- [3] E. V. Barrera, J. Sims, D. L. Callahan, P. Provenzano, J. Milliken and R. L. Holtz, *J. Mater. Res.* 9, 2662 (1994).
- [4] M. Umemoto, K. Masuyama and K. Tsuchiya, *Mater. Sci. Forum*, 269-272, 31 (1998).
- [5] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulous and D. R. Huffman, *Nature*, 347, 354 (1990).
- [6] Z. G. Liu, H. Ohi, K. Tsuchiya and M. Umemoto, unpublished results.
- [7] A. M. Rao, P. Zhou, K. -A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. Eklund, D. S. Cornett, M. A. Duncan and I. J. Amster, *Science*, 259, 955 (1993).
- [8] Y. Iwasa, T. Arima, R. M. Fleming, T. Siegrist, O. Zhou, R. C. Haddon, C. J. Rothberg, K. B. Lyons, H. L. Carter Jr., A. F. Hebard, R. Tycko, G. Dabbagh, J. J. Krajewski, G. A. Thomas and T. Yagi, *Science*, 264, 1570 (1997).
- [9] A. M. Rao, P. C. Eklund, J. L. Hodeau, L. Marques and M. Nunez-Regueiro, *Phys. Rev. B* 55, 4766 (1997).
- [10] A. M. Rao, P. C. Eklund, U. D. Venkateswaran, J. Tucker, M. A. Duncan, G. M. Bendele, P. W. Stephens, J. L. Hodeau, L. Marques, M. Nunez-Regueiro, I. O. Bashkin, E. G. Ponyatovsky and A. P. Morovsky, *Appl. Phys. A* 64, 231 (1997).
- [11] G. W. Wang, K. Komatsu, Y. Murata and M. Shiro, *Nature*, 387, 583 (1997).
- [12] V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmanina, V. Agafonov, R. Ceolin and H. Szwarc, *Carbon*, 35, 735 (1997).
- [13] C. S. Yoo and W. J. Nellis, *Science*, 254, 1489 (1991).
- [14] M. Nunez-Regueiro, P. Monceau and J. L. Hodeau, *Nature*, 355, 237 (1992).
- [15] D. R. Maurice and T. H. Courtney, *Metall. Trans.* 21A, 289 (1990).
- [16] S. Quintana-Molina, Z. G. Liu, M. Umemoto, J. G. Cabanas-Moreno, A. Huerta-Ricardo and E. Garfia-Garcia, *Int. Symp. on Designing, Processing and Properties of Advanced Engineering Materials*, 1997, Toyohashi, pp643.
- [17] J. D. Saxby, S. P. Chatfield, A. J. Palmisano, A. M. Vassallo, M. A. Wilson and L. S. K. Pang, *J. Phys. Chem.*, 96, 17 (1992).

気相中における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 in gas-phase

98101

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

From an engineering point of view the present author has proposed the simple model of homogeneous nucleation relationship in liquid-phase, which can predict the number concentration of nucleated particles in various operating conditions. Experiments of liquid-phase nucleation, in which the precursor monomers were generated by several methods, have successfully confirmed the predictions of the model. In the present paper, our previous model of homogeneous nucleation is extended to the case in which the precursor monomers are generated in a gas-phase system. First, a relationship between number concentration and mean volume diameter of nucleated aerosol particles and operating conditions is obtained considering the free molecular regime around the critical nuclei, which is the main difference with the liquid-phase. Second, the validity of the relation is experimentally using dioctyl sebacate particles generated by evaporation-condensation. As a result, the predictions are in excellent agreement with the experimental results after considering substantial losses of monomers and particles to the walls of the experimental system, because in gas-phase the diffusion velocity and the critical supersaturation ratio of monomer are higher than in liquid-phase.

研究目的

気相中における微粒子の生成は電子材料やセラミックス材料などの製造法として重要な技術となっている。気相中における粒子生成法は、高温蒸気からの物理冷却法（PVD法）とガスの化学反応法（CVD法）に大別される。高温蒸気を物理冷却する方法は、断熱膨張、低温ガスの混合、伝熱冷却、放射冷却が用いられ、ガスの化学反応法では、燃焼プロセス、プラズマプロセス、レーザープロセス、電気炉加熱プロセスなどが用いられる。これらの方法では、凝縮性物質の濃度が飽和濃度より非常に高い状

態、すなわち過飽和状態になると均一核生成により粒子が発生する。一般に、微粒子を発生させるためには金属粒子や塩化物といった融点の高い物質が、大粒子を発生させるためには低沸点の物質、例えばDOP、DOS、ステアリン酸等が適していることはよく知られている。しかし、その理由について明らかにされていないのが現状である。また、生成粒子の個数濃度と粒子径を制御することは工業的に非常に重要な課題であるが、均一核生成の理論はBecker-Döring型の古典的核生成理論をはじめとし非常に複雑なために粒子製造の現場で実用し難い状況にある。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、核生成の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。そこで、申請者の研究室では、工学的な立場から均一核生成および不均一核生成に関する単純化モデルを提案し、液相中における粒子生成について、モデル中に含まれる反応速度、粘度、溶解度等の諸因子を変えた実験を行い、このモデルの妥当性を明らかにしている。本研究では、この単純化モデルを気相中における均一核生成による微粒子の生成にも適用し、生成粒子の個数濃度および粒子径について定量的に評価することを目的とする。

研究内容および成果

概要

実験方法

Fig.1に実験装置の概略図を示す。まず、シリカゲルカラム、フィルターを通した清浄空気 1 l/min を一段目の電気炉に供給し、粒子発生用試料 DOS (セバシン酸ジオクチル) を加熱蒸発させることによってモノマー蒸気を発生させた。この一段目の電気炉の加熱温度を変えることによってモノマー濃度を变化させた。これ

をさらに二段目の電気炉で 423K に加熱することにより冷却前の温度を一定とした。そして、発生させた蒸気 1 l/min を室温 (296K) の清浄空気 5 l/min とテフロン製のアスピレータを用いて混合して物理冷却した。生成粒子の粒径分布は、放射線源 ^{241}Am で荷電して、静電分級器 (DMA) とエレクトロメータ (EM) を用いて測定した。なお、生成粒子の粒径分布は荷電効率を考慮して求めた。また、DMA はシースイア流量 5 l/min、エアロゾル流量 1 l/min とした。

PVD法へのモデルの適用

気相中において均一核生成により生成される粒子個数濃度 n^* と操作条件は次の関係式で表される¹⁾。

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

G^* はモノマーの生成速度、 D はモノマーの拡散係数、 C^* は臨界モノマー濃度、 r^* は生成核半径、 $F(r^*)$ は Fuchs の補正係数である。

モノマーの生成速度 G^* を混合が終了するまでの時間 Δt の間に核化に用いられるモノマー

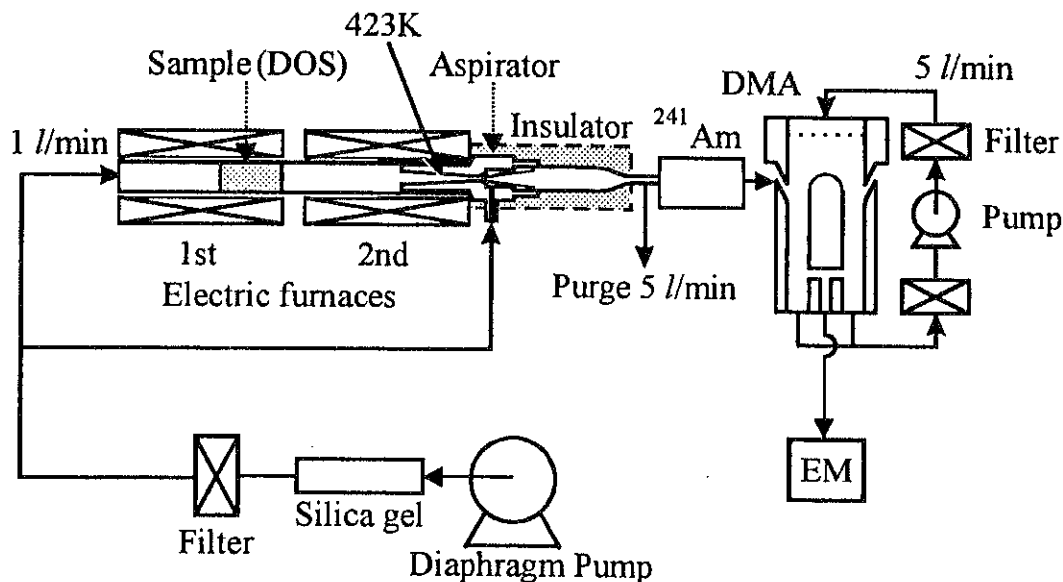


Fig.1 Experimental setup for particle generation and measurement system (physical vapor deposition method)

量 $(C_f - C^*)$ と考えると、 G^* は次式で表される。

$$G^* = \frac{(C_f - C^*)}{\Delta t} \quad (2)$$

C_f は供給モノマー濃度である。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。

$$n^* = \frac{(C_f - C^*)}{4\pi DC^* \langle r^* F(r^*) \rangle \Delta t} \quad (3)$$

しかし、供給モノマー濃度 C_f と生成粒子個数濃度 n^* は、壁面凝縮するモノマー濃度および壁面沈着によって失われる粒子数濃度に相当するモノマーを含んでいるためこれらを見積もることは困難である。そこで、壁面への粒子の拡散沈着は、核生成段階が最も大きいので生成核が沈着により損失すると考えると、沈着によって失われるモノマー濃度は C_f に比べると非常に小さい。すなわち、 C_f は測定結果から得られるモノマー濃度 $C_{f,exp}$ とほぼ等しいと考えられる。また、壁面沈着損失の割合 $(1-P)$ (P は透過率) についても一定と考えられるので、次のような関係が得られる。

$$C_f = C_{f,exp}, \quad P = \frac{n_{exp}^*}{n^*} = \text{const.} \quad (4)$$

以上より、実験的に観測される生成粒子個数濃度 n_{exp}^* は次のようになる。

$$n_{exp}^* = \frac{P(C_{f,exp} - C^*)}{4\pi DC^* \langle r^* F(r^*) \rangle \Delta t} \quad (5)$$

また、生成粒子の平均体積径 d_v は、次の物質収支式より求めることができる。

$$C_{f,exp} = \frac{\pi d_v^3 \rho_p n_{exp}^*}{6 \rho_f} \quad (6)$$

ρ_p は生成粒子の密度、 ρ_f は媒体ガスの密度である。したがって、Eqs.(5),(6) より生成粒子の平均体積径 d_v は次式となる。

$$d_v = \left\{ \frac{24 \rho_f DC^* \langle r^* F(r^*) \rangle C_{f,exp} \Delta t}{P \rho_p (C_{f,exp} - C^*)} \right\}^{\frac{1}{3}} \quad (7)$$

本研究では、混合ガスの温度と流量を一定としているので混合後の温度は一定となる。また、エアロゾルの滞留時間も一定としているので、 $D, C^*, \Delta t, \langle r^* F(r^*) \rangle$ を一定とみなすことができ、Eqs.(5),(7) はそれぞれ次のような関係となる。

$$\begin{cases} n_{exp}^* \propto (C_{f,exp} - C^*) \\ d_v \propto (1 - C^*/C_{f,exp})^{-1/3} \end{cases} \quad (8)$$

実験結果および考察

Fig.2 に生成粒子の粒径分布の測定結果を示す。これより、一段目の加熱温度の上昇とともに、すなわち DOS 濃度の増加とともに観測さ

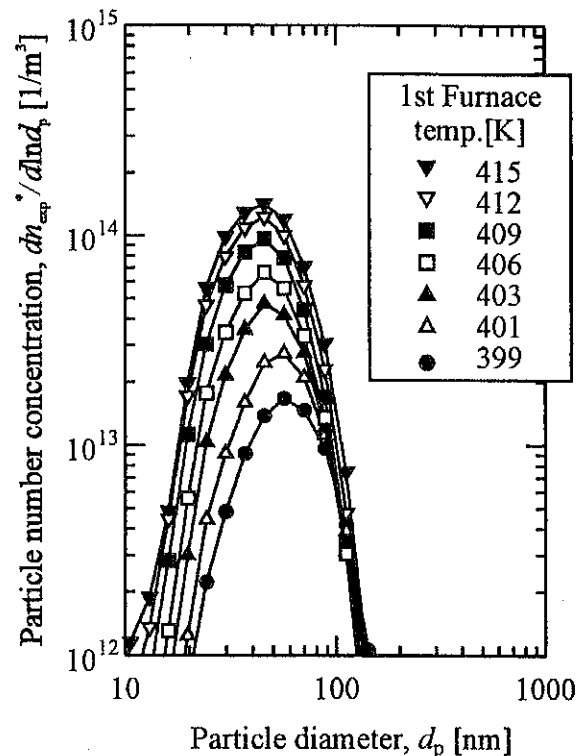


Fig.2 Particle size distribution of DOS particles

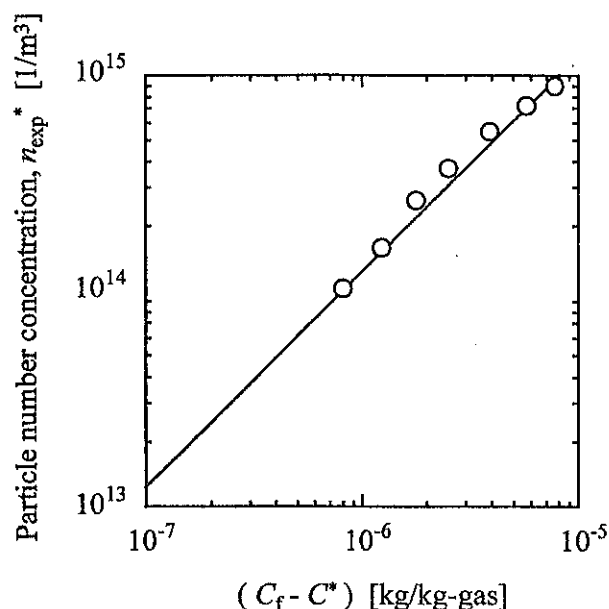


Fig.3 Relationship between particle number concentration n_{exp}^* and $(C_f - C^*)$

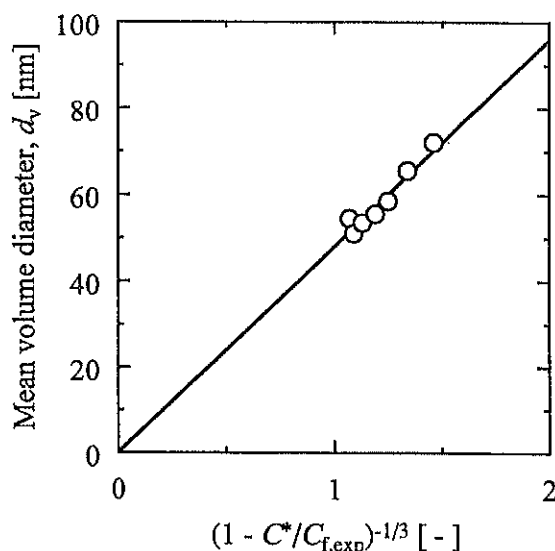


Fig.4 Relationship between d_v and $(1 - C^*/C_{f,\text{exp}})^{-1/3}$

れる生成粒子の個数濃度は増加し、粒子径のピーク値は徐々に減少していることがわかる。Eq.(8)において臨界モノマー濃度 C^* をフィッティングパラメータとして、Fig.3に生成粒子個数濃度 n_{exp}^* と $(C_{f,\text{exp}} - C^*)$ の関係、Fig.4に生成粒子の平均体積径 d_v と $(1 - C^*/C_{f,\text{exp}})^{-1/3}$ の関係をプロットした。これらの図で臨界モノマー濃度 $C^* = 1.7 \times 10^{-6} \text{ kg/kg-gas}$ とするとそれぞれ両者は比例関係となり、モデルから予測される傾向とよく一致した。なお、古典的核生成理論より臨界モノマー濃度を推算すると $C^* = 2.9 \times 10^{-6} \text{ kg/kg-gas}$ となりオーダ的によく一致している。以上より、壁面へのモノマーの凝縮および生成粒子の拡散沈着による損失を考慮することによって、気相中における均一核生成モデルの関係式の妥当性が定性的に確かめられた。

今後の研究の見通し

液相中における粒子生成法への適用が可能であった均一核生成の単純化モデルの気相系への適用について、PVD法によるセバシン酸ジオ

クチル (DOS) 粒子の生成実験により検討を行った。その結果、気相系の特徴である壁面へのモノマーの凝縮と粒子の拡散沈着を考慮することによって、生成粒子の個数濃度および平均体積径について定性的に評価することができ、その妥当性が裏付けられた。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考ええる。今後は、生成粒子の物質による個数濃度や粒子径の違いについて、このモデルに基づき明らかにしていく予定である。

参考文献

- 1) Y. Kousaka, T. Nomura, M. Alonso, M. Nishio and E. Tenjiku, *J. Aerosol Sci.*, 31, 519-530 (2000)

本文：添付の論文一報

本助成金による主な発表論文、著者名

T. Nomura, M. Alonso, Y. Kousaka and E. Tenjiku
Simple Model of Aerosol Particle Formation by
Evaporation-Condensation Method
J. Colloid Interface Sci. (2000) in press

ホタテ貝殻から合成するアラゴナイトの ファイン化と形状制御

Morphological control of aragonite formed from scallop shells

98102

研究代表者 小樽商科大学 助教授

笹木 圭子 Keiko Sasaki

共同研究者 北海道大学大学院工学研究科助教授 平 島 剛 Takeshi Hirajima

Scallop shells are one of representative fisheries wastes in Hokaido, Japan. As production of scallop becomes large, the waste scallop shells have been accumulated year by year, leading to the environmental problem. A small amount of the waste scallop shells are used as modifier of acid soil, aggregate of concrete and so on. However, the advanced utilization of scallop shells is not established and strongly desired.

Composition of scallop shells is mainly calcium carbonate. There are three polymorphism in calcium carbonate, that is, calcite (hexagonal), aragonite (orthorhombic) and vaterite (hexagonal). Calcite is the most stable among the three and vaterite does not occur in natural environments. Aragonite has a higher density and hardness than calcite, leading to the valuable utilization as functional and inorganic materials, such as filling or coating materials for papers, plastics and rubber. Several investigators have reported on synthesis of pure aragonite, however, the synthesis has not been successful at ambient temperatures. The function of aragonite materials depend on the morphology and the degree of dispersion. To use it in wider fields as functional materials, it is important to control the morphologies of aragonite.

In the present work, almost pure aragonite was synthesized from the waste scallop shells by the single step with Mg^{2+} ions at ambient temperatures, and the product was characterized by XRD, SEM, specific surface area, and FTIR. Morphologies of aragonite formed by this method were controlled by reaction temperature and surfactants. The calcined scallop shells was also compared with the calcined lime stone in the point of reaction kinetics. This study will contribute to not only the high utilization of waste scallop shells but also the establishment of "soft process (with low energy and low cost)" for formation of aragonite.

研究目的

資源循環型社会の構築に向けて、いまや廃棄物さえその素材としての見直しを求められている。ホタテ貝殻は、北海道において毎年30万トン以上排出され、その処分法に苦慮する代表的水産廃棄物である。貝殻は、組成が単純であ

り（約95%が炭酸カルシウム、残りは有機物）、かつ均質性が高い廃棄物であることから、通常石灰石を原料として工業製品化されている機能性充填材あるいは機能性塗布材に利用される軽質炭酸カルシウムに再生するのに適している。軽質炭酸カルシウムは工業的に石灰石（ $CaCO_3$ ）を焼成し生石灰（ CaO ）とし、このときに発生

する二酸化炭素を石灰乳 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) に作用させて合成されている。軽質炭酸カルシウムの価格は重質炭酸カルシウムのおよそ2倍といわれているが、軽質炭酸カルシウムをさらに $0.04\text{ }\mu\text{m}$ 程度の超微粒有機物で表面処理したもの（膠質品）、アラゴナイト型のもの（通常はカルサイト型がしやすい）、サイズおよび形態制御したもの（粒状、針状、紡錘状、無定形）など、特徴をもった軽質炭酸カルシウムがさらに高付加価値材料として研究開発されつつある。軽質炭酸カルシウムは通常平均粒径 $0.05\sim0.50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の粉末であり、炭酸カルシウムの結晶系により、その形態的特徴および特性は異なる。炭酸カルシウムにはカルサイト、アラゴナイト、バテライトの同質異像が存在し、もっとも安定型のカルサイトは粒状、準安定相であるアラゴナイトは繊維状、バテライトは最も不安定で天然には産しない。このうち、繊維状の形態を持つアラゴナイト型軽質炭酸カルシウムは、とくに機械的及び熱的強度が高く、透光性に優れ、ゴム、プラスチック、紙などの充填材や塗布材のような高機能無機材料の素材として適している。また、これらの材料が、貝殻の特性を生かして合成されることのプロセス上の有利性、あるいは貝殻を原料として合成された無機材料の特長が解明されれば、単なる環境負荷の低減への貢献にとどまらず、有望なエコビジネスの市場が生まれることが期待される。この点から、貝殻の高度再生利用の技術開発には大きな期待が寄せられている。

本研究では、ホタテ貝殻から、より高付加価値の軽質炭酸カルシウムを合成するために、その合成諸条件を検討する。アラゴナイト型軽質炭酸カルシウムを選択的に合成する方法について検討を行い、反応条件によるアラゴナイトの分散特性や形状の制御をめざす。

研究内容及び成果

1. はじめに

我が国の水産廃棄物の量は、年間90万トンで、その約70%が貝殻である。貝殻の多くは埋立て処分されているが、埋め立て地の確保の難しさから、これを資源化する技術開発が望まれている。これまで、土壌改良剤や路盤剤、コンクリート骨材などにも一部利用されているが、持続可能な貝殻処理をめざすならば、より高度利用できる再資源化技術を開発し、この高次処理法と、機械的粉碎や混合に依存した低次～中次処理法とを適切に組み合わせ、経済バランスをも考慮した総合資源化システムを構築することが肝要となる。

一般に貝殻の化学成分は約95%が炭酸カルシウム、残りが蛋白質と微量の金属塩である。このように、貝殻は廃棄物の中では組成が単純で均質性が高く、高度再生利用に適した素材として捉えることができる。主成分が貝殻と似ている石灰石は、機械的粉碎により微粉化した重質炭酸カルシウム（平均粒子径 $0.50\text{--}2.00\text{ }\mu\text{m}$ 程度）、および化学的精製工程を経たより細かい軽質（沈降性）炭酸カルシウム（平均粒子径 $0.05\text{--}0.50\text{ }\mu\text{m}$ 程度の超微粒有機物で表面処理したもの（膠質品）、aragonite型のもの（通常はcalcite型がしやすい）、サイズおよび形態制御したもの（粒状、針状、紡錘状、無定形）など、特徴をもった軽質炭酸カルシウムがさらに高付加価値材料として研究開発中である。貝殻を高度再生利用するためには、以上のような廃棄物として、および素材としての背景を踏まえて取り組まなければならない。

2. aragoniteの特性と用途

aragoniteは同質異像であるcalciteおよびvateriteとは、結晶系、配位数が異なり、比重、

モース硬度がより大きい。このような構造上の違いのために、aragoniteは化学成分としては CaCO_3 であるが、その性質はむしろ陽イオン半径のより大きな炭酸塩である SrCO_3 や BaCO_3 に似通っている。常温、1気圧ではcalciteの方がaragoniteよりも安定であり、準安定相であるaragoniteは徐々にcalcite化する。

軽質炭酸カルシウムは、結晶系によらず白色で、純度が高く、純水に難溶で、適当な比重をもつなどの特徴から、ゴム、プラスチック、塗料の増量・充填剤や製紙用塗工剤などの重要な工業原料になっている。これらの用途にとくにaragoniteを適用すると、さらに高機能性を付与できる。例えば、針状aragoniteの結束した毬栗状のものは著しく嵩高で、吸水性、吸油性が高いので、aragoniteをカオリンの補助顔料として使うと、鮮明な印字を可能にしたり、不透明性を高めることができる⁽¹⁾。針状結晶のaragoniteは、アスペクト比（結晶の太さに対する長さの比）が大きいものほど曲げ強度が大きく、強化プラスチック材料に適する⁽²⁾。50～60 μm の長径aragoniteは耐衝撃性にすぐれており、形態制御熱可塑性樹脂、ポリプロピレン樹脂に充填剤として混合すると強度が増すことから、これを自動車のバンパーやダッシュボードへ応用すること⁽³⁾などが検討されている。

3. 貝殻からのaragoniteの合成

これまでaragonite単相の合成について、非晶質炭酸カルシウムを経由して80℃の水溶液中で結晶化する方法⁽⁴⁾、 MgCl_2 水溶液に生石灰または消石灰を加え、80～85℃において炭酸ガス化法を適用する方法⁽⁵⁾が報告されているが、いずれも80℃以下ではaragoniteの単相を合成できなかった。また、粉碎によるメカノケミカル効果を利用してcalcite→aragonite相転移を水分を調節することによって促進する方法⁽⁶⁾では、250時間あまりの長時間粉碎ののちにXRDパターンで単相のaragoniteを得ているが、この際も温度の影響を無視することができないであろう。最近著者らは、常温においても炭酸ガス化法によりaragoniteの単相が得られることを見出した^(7,9)ので、この研究成果を中心に紹介する。

3.1 合成方法

ここでは、図1の軽質炭酸カルシウムの製法に準じた方法を用いた。粉碎した貝殻を焼成して有機物を除去し、 CaO を主成分とした焼成物⁽¹⁰⁾を出発物質とした。ある濃度の MgCl_2 溶液が入った容器を一定温度に制御しておき、これにホタテ貝殻焼成物を入れ、高純度 CO_2 を吹き込みながら、テフロン製インペラーにより攪拌し、所定時間の反応終了後、生成物をガラスフィル

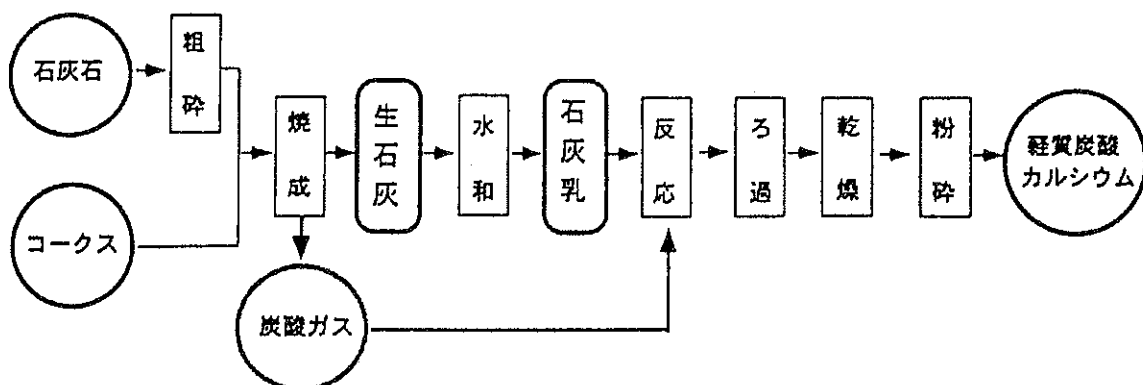


図1 軽質炭酸カルシウムの工業的製法

ターで別し、40℃で15時間以上真空乾燥して産物を得た。この一連の合成実験では、 Mg^{2+} イオン濃度、反応時間、 CO_2 吹き込み速度、反応温度をパラメーターとして、産物である軽質炭酸カルシウムの結晶系や形態に及ぼす影響を検討した。

3.2 Mg^{2+} イオン濃度

Mg^{2+} イオンが、aragoniteの生成にかかわっていることは海洋生物（貝類）の炭酸殻の研究においてよく知られていた。海水には Mg^{2+} イオンが比較的豊富に含まれており、calciteに吸着しやすい。これはmagnesianiteがcalciteと同じ結晶系であることによるもので、 Mg^{2+} イオンが吸着したcalciteはそれ以上の結晶成長が抑制されてしまう。結果として相対的にaragoniteの結晶成長を促進させることになる。

図2は、ホタテ貝殻焼成物量を20.0g、 CO_2 吹き込み速度を $50cm^3min^{-1}$ 、反応時間を300分、

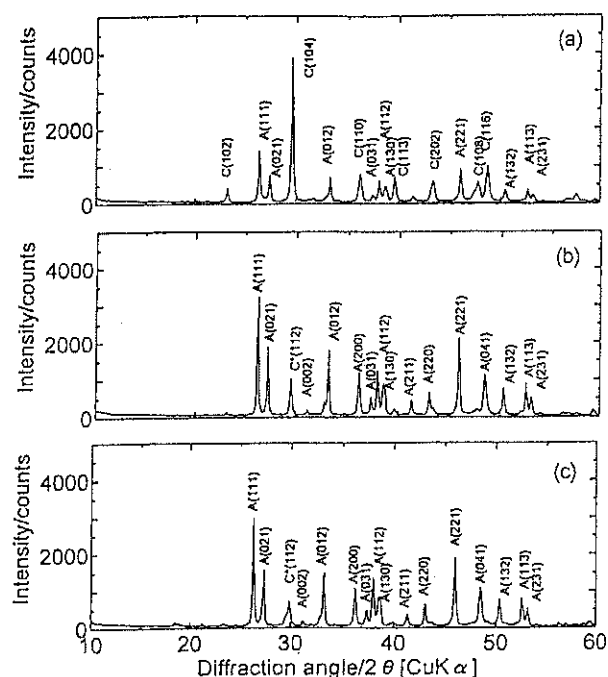


図2 初期モル比Mg/Caによる生成物のXRDパターン。Mg/Ca : (a) 0.4, (b) 0.8, (c) 1.6。ホタテ貝殻焼成物量：20.0g、 CO_2 吹き込み速度： $50cm^3min^{-1}$ 、反応時間：300分、反応温度：35℃、溶液の初期pH：8.8。

反応温度を35℃、溶液の初期pHを8.8とした $400cm^3$ の水溶液中において、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 添加量を27.225～108.900gとしたときの生成物のXRDパターンである。このとき、焼成物中に含まれる Ca^{2+} イオン濃度に対する添加した Mg^{2+} イオン濃度の初期モル比Mg/Caは0.4～1.6に相当する。モル比Mg/Ca=0.4のとき(a)には六方晶系のcalciteがもっとも強くあらわれているが、0.8のとき(b)にはaragoniteの強度が増してこれに不安定な単斜晶系のcalciteが混入している。モル比Mg/Ca=1.6のとき(c) aragonite生成率は最も高くなっていることがわかる。

3.3 反応時間

試料の主成分であるCaOは、水溶液中にすみやかに溶け、(1)式のように水酸化物イオンを放出し、初期にpHを上昇させる。アルカリ性領域で CO_2 を吹き込むと、 CO_3^{2-} は Ca^{2+} イオンを(2)式のように炭酸塩化し、 OH^- イオンを消費してpHを低下させる。

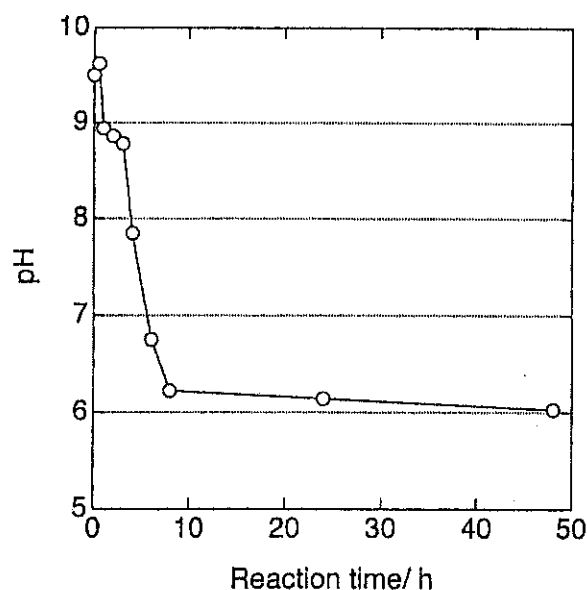


図3 pHの経時変化。ホタテ貝殻焼成物量：5.00g、 CO_2 の吹き込み速度： $12.5cm^3min^{-1}$ 、反応温度：35℃、 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の添加量：27.225g、溶液の初期pH：9.5。

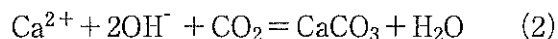
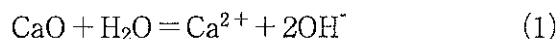


図3は、ホタテ貝殻焼成物量を5.00g、CO₂の吹き込み速度を12.5cm³min⁻¹、反応温度を35℃、MgCl₂・6H₂Oの添加量を27.225g（初期溶液中のモル比Mg/Ca=1.6に相当）、溶液の初期pHを9.5とした400cm³の水溶液中において、pHの経時変化であり、上述した反応の進行プロセスによく対応している。

生成物のXRDパターンから、反応時間1.5時間では、反応終了時におけるpHが十分低下していないため、共存するMg²⁺イオンはMg(OH)₂となって生成物中に残留し、calciteの生成を完全に抑制しなかったが、8時間以上の生成物においては、Mg(OH)₂の存在はもちろんcalciteの生成も認められず、aragoniteの単相が得られた。

3.4 反応温度

生成するCaCO₃の結晶系は、反応系の温度によっても左右される。このこともまた、野外の自然観察による研究成果が重要なヒントを与えてくれる。貝殻物質の¹⁸O/¹⁶Oから推定した生成時の海水温度は、貝殻物質中のaragoniteの生成割合と相関関係を持っており、地球化学では貝殻物質中のaragoniteの生成割合から生成時の温度を推定しようとする試みさえある。

図4(a),(b),(c)は、ホタテ貝殻焼成物量を5.00g、MgCl₂・6H₂Oの添加量を27.225g（初期溶液中のモル比Mg/Ca=1.6に相当）、反応時間を240分、CO₂の吹き込み速度を50cm³min⁻¹、溶液の初期pHを9.5とした400cm³の水溶液中において、反応温度を35～80℃と変化させたときの生成物のXRDパターンである。35℃では単斜晶系calciteがもっとも強く生成しているが（図4(a)）、60℃以上にするとはほぼ純粋な

aragoniteになっている（図4(b),(c)）。図5(a),(b),(c)はこのときの生成物のSEM写真であり、いずれも針状（あるいは棒状）結晶の形態をとっている。35℃では細かい針状結晶と大きな

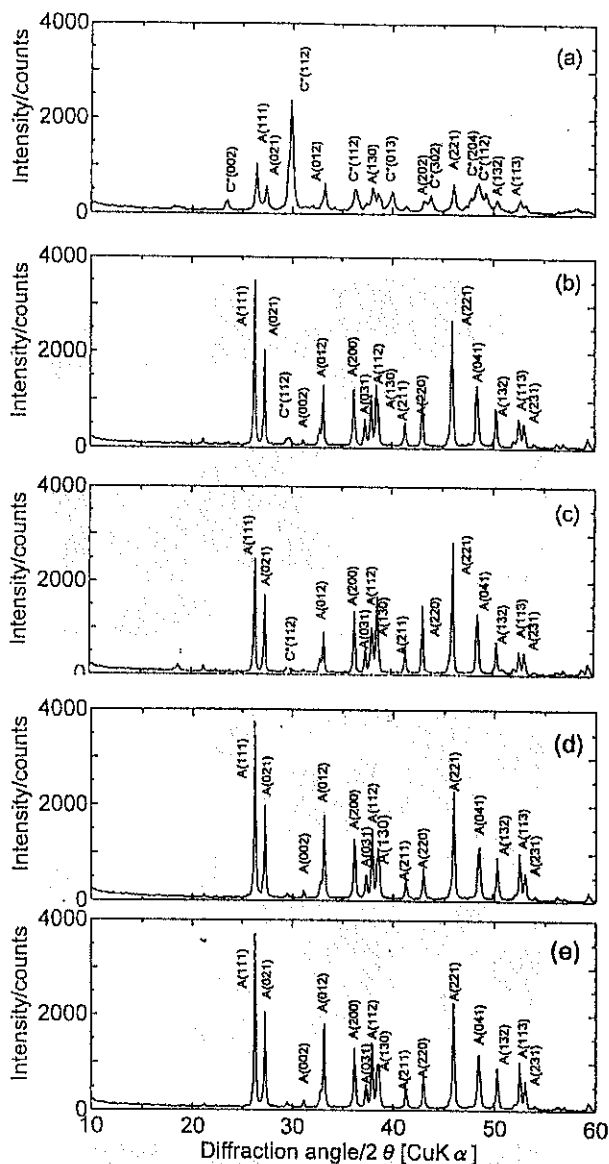


図4 反応温度およびCO₂吹き込み速度による生成物のXRDパターン。(a)～(c)：ホタテ貝殻焼成物量：5.00g、MgCl₂・6H₂Oの添加量：27.225g、反応時間：240分、CO₂吹き込み速度：50cm³min⁻¹、溶液の初期pH：9.5、反応温度：(a)35℃、(b)60℃、(c)80℃。(d)～(e)：ホタテ貝殻焼成物量：5.00g、MgCl₂・6H₂Oの添加量：27.225g、反応時間：240分、反応温度：35℃、溶液の初期pH：9.5、CO₂吹き込み速度：(d)12.5cm³min⁻¹、(e)25.0cm³min⁻¹。

粒状結晶が混在している (図5(a))。60℃以上ではいずれも aragonite 単相であるが、結晶の大きさは60℃では長さ5~15 μm × 太さ2~3 μm × 太さ3~5 μm (図5(c)) というように、高温で合成したものほど大きく太い結晶が得られ、「陵」が明瞭になっている (図5の各写真の倍率が同一でない点に注意)。このように、常温では aragonite 単相が得られないような条件でも、温度を上げることによって aragonite 単相が得られる。これは、高温になるにつれて

CO_2 の溶解度が小さくなるため、より安定型である calcite の成長を抑制し、相対的に aragonite 結晶が大きく成長したためと考えられる。

3.5 CO_2 吹き込み速度

CO_2 の溶解度は一般に温度の上昇と共に減少する。このことを利用して、常温のままでも aragonite 単相を得ることができる。図4(d), (e), (a) は、ホタテ貝殻焼成物量を5.00g、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 添加量を27.225g、反応時間を4

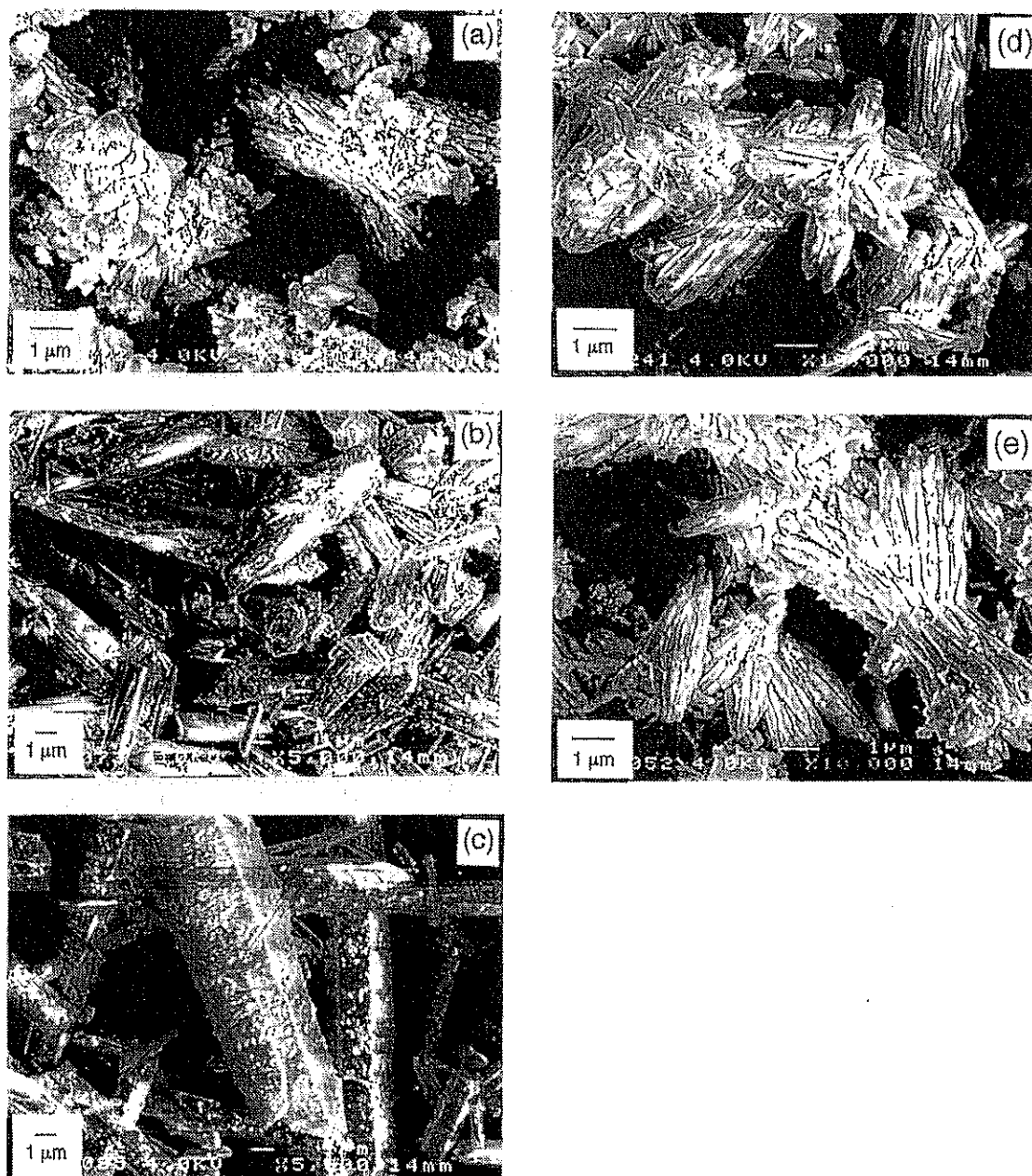


図5 反応温度および CO_2 吹き込み速度による生成物のSEM像 (説明は図4に同じ)。

(a), (d), (e): $\times 10000$; (b), (c): $\times 5000$ 。

時間、反応温度を35℃、溶液の初期pHを9.5とした400cm³の水溶液中において、CO₂吹き込み速度を12.5～50cm³min⁻¹としたときの生成物のXRDパターンである。CO₂吹き込み速度が遅いほど、aragoniteは生成しやすいことがわかる。このことはCO₂の吹き込み速度を速くすると、(2) 式の反応が右に進みやすくなり、calciteが優先的に生成することを示している。CO₂吹き込み速度を12.5～25.0cm³min⁻¹としたときの生成物はほぼ純粋なaragoniteであるが、そのSEM像は反応温度60～80℃において合成されたもの(図5(b),(c))とはかなり異なった形態を示し、長さ2～3μm×太さ0.2～0.3μmと細く短いアスペクト比のより大きな結晶が認められている(図5(a),(b))。このように、35℃においても、CO₂吹き込み速度を25.0cm³min⁻¹以下に下げることにより、ほぼ完全なaragoniteが得られる。

また、反応温度による結晶サイズの制御が可能である。

3.6 貝殻焼成物と石灰石焼成物

貝殻焼成物の反応性を知るために、組成がほぼ等しい石灰石焼成物を対照試料として選ぶことは興味深い。反応温度を35℃、CO₂吹き込み速度を12.5cm³min⁻¹、溶液の初期pHを9.5とした400cm³の水溶液中において、同一条件で焼成した貝殻焼成物および石灰石焼成物を出発物質として、さきに述べた方法により炭酸カルシウムを合成した。等しい反応時間で比較すると、出発物質の比表面積がより小さいにもかかわらず、貝殻焼成物を用いた場合の方がはやく高純度aragoniteを合成できることがわかった。貝殻焼成物は石灰石焼成物の2倍程度の脱硫効果を示すという報告⁽¹¹⁾もある。いずれも貝殻焼成物は石灰石のそれに比べて比表面積が小さいが、平均細孔径が大きく、このことが上述の反

応性の違いを導くものと考えられ、貝殻を利用することのメリットとして注目されている。

まとめおよび今後の研究の見通し

常温水溶液系においてMg²⁺イオンをcalcite結晶の成長抑制剤として用い、ホタテ貝殻焼成物から、高純度aragoniteを合成する方法について検討し、それぞれの生成物の形態的特徴を中心に紹介した。単一相のaragoniteを合成するためには、反応時間、反応温度、Mg²⁺イオンの添加量、CO₂の吹き込み速度は重要なパラメーターであり、これらを適切に設定することにより、常温でも高純度のaragoniteを合成することが可能であった。これには、海洋生物の生体炭酸カルシウムの生成に関する知見が重要な示唆を与えてくれた。また、結晶胚の形成段階においてなんらかの制御を施せば、常温で合成するaragoniteの形態のバリエーションがさらに拡大する可能性を示した。さらに、貝殻焼成物は石灰石焼成物より反応性に富むという利点があるので、貝殻素材は生分解性プラスチックファイラー、食品添加物、白色塗料など種々の用途で利用されることが期待できる。

引用文献

- (1) 網田佳代子ら：Gypsum & Lime, 198 (1985) 278.
- (2) 平田好顕：Gypsum & Lime, 198 (1985) 264.
- (3) 瀬戸睦郎：Gypsum & Lime, 241 (1992) 423.
- (4) 小嶋芳行ら：J. Ceram. Soc. Jpn., 102 (1994) 1128.
- (5) 太田義夫ら：J. Ceram. Soc. Jpn., 104 (1996) 196.
- (6) A. H. Shinohara, et al.: Adv. Powder Technol., 4 (4) (1993) 311.
- (7) 笹木圭子ら：資源と素材, 113, (1997) 1055.
- (8) 笹木圭子ら：資源と素材, 114, (1998) 709.
- (9) 笹木圭子ら：資源と素材, 114, (1998) 715.
- (10) 細田英雄ら：廃棄物学会論文誌, 7 (1996) 142.
- (11) 安江 任ら：Gypsum & Lime, 247 (1993) 63.

口頭発表

- (1) 笹木圭子, 本郷 大, 恒川昌美: "ホタテ貝を原料としたアラゴナイト型軽質炭酸カルシウムの常温合成", 資源・素材学会春季大会 (東京), 1998. 3.
- (2) 笹木圭子, 恒川昌美: "ホタテ貝殻を原料としたアラゴナイトの合成", 資源・素材学会秋季大会 (北九州), 1998. 11. (依頼講演)
- (3) 笹木圭子: "貝殻から機能性無機材料をつくる", 東北大学素材工学研究所研究懇談会 (仙台), 1998. 11. (依頼講演)
- (4) K. Sasaki, T. Hirajima and M. Tsunekawa: "Morphological control of aragonite formed from waste scallop shells." *The 5th Intl. Symp. East Asian Recycling Technology* (Tsukuba), 1999.6.
- (5) 平島 剛, 笹木圭子, 平井宏尚, 山下 豊, 恒川昌美: "低品位石灰石の高度利用に関する研究", 資源・素材学会北海道支部春季大会 (札幌) 2000. 6.
- (6) 笹木圭子, 恒川昌美: "廃ホタテ貝殻から機能性カルシウム素材への転換", 廃棄物学会 (札幌), 2000. 11.

論文発表

- (1) 笹木圭子, 本郷 大, 恒川昌美: "廃ホタテ貝殻焼成物を原料としたaragonite型軽質炭酸カルシウムの合成 (第2報). - aragonite型炭酸塩を種結晶として用いる方法 -" 資源と素材, 114, 709-713 (1998).
- (2) 笹木圭子, 本郷 大, 恒川昌美: "廃ホタテ貝殻焼成物を原料としたaragonite型軽質炭酸カルシウムの合成 (第3報). - 常温水溶液系における高純度aragoniteの合成 -" 資源と素材, 114, 715-720 (1998).
- (3) 笹木圭子: "貝殻から機能性無機材料をつくる" 金属, 68(9), 43-51 (1998).
- (4) 笹木圭子, 恒川昌美: "ホタテ貝殻からのアラゴナイトの合成" 資源・素材学会秋季大会資料, C, 99-102 (1998).
- (5) K. Sasaki, T. Hirajima and M. Tsunekawa: "Morphological control of aragonite formed from waste scallop shells." *Proc. 5th Intl. Symp. East Asian Recycling Technology*. 147-150 (1999).
- (6) 笹木圭子, 恒川昌美: "廃ホタテ貝殻から機能性カルシウム素材への転換", 第11回廃棄物学会研究発表論文集, I, 423-425 (2000)

電導性グラファイトマイクロフレイクの 生成とその評価

Production of finely ground natural graphite particles with high electrical conductivity

98104

研究者 室蘭工業大学工学部応用化学科 助教授 空 閑 良 壽 Yoshikazu Kuga

Natural graphite particles with high crystallinity sieved to the given particle size range of under $63\ \mu\text{m}$ were ground by a ball mill under various well-controlled grinding atmospheres such as N_2 , O_2 , He, H_2 , and vacuum. The ratio of the 50 wt% Stokes diameter and the 50 wt% laser diffraction diameter, $X_{\text{dif}50} / X_{\text{st}50}$ of the ground particles was used as an index of the flakiness of the particles. The measurements of the specific resistance of the film composed of the ground graphite particles were systematically performed.

The grinding rate was slow under an O_2 -rich atmosphere such as 100% O_2 and dry air. On the other hand, the grinding rate was relatively fast in a vacuum, or under an atmosphere of N_2 , He, and a gas mixture of 99% N_2 and 1% O_2 . The grinding rate under a H_2 atmosphere was intermediate. The flakiness of the ground particles was found to increase with a decrease in their particle sizes in our experimental conditions. The electrical conductivity of ground particles, however, tended to decrease with a decrease in their sizes. Under the condition that the Stoke diameter of the ground particles remains constant, the electrical conductivity of the film made from the ground particles increases with an increase in the flakiness of the particles. It was finally determined from our systematic grinding experiments that the production of the small flaky particles, of which the size, X_{st} is approximately $1\ \mu\text{m}$, with a high electrical conductivity was due to grinding in a gas mixture of 99% N_2 and 1% O_2 . In this case, the flaky shape of the ground particles was visually confirmed by their SEM observations.

研究目的

結晶性の高い天然黒鉛は電気伝導性に優れ、絶縁性基板上の回路画描析（導電性ペースト）、ブラウン管の光吸収用黒色マトリックス材等の導電性膜材料として広く用いられている¹⁾。さらに近年では、パソコン、携帯電話バッテリーとして用いられるリチウムイオン二次電池の軽

量負極材料として着目されている²⁾。電子材料の、微細化、軽薄短小化に対応するために、黒鉛の良好な特性（高電気伝導性、長時間安定性、耐熱性）を維持して、微小化することが重要なポイントとなる。このためには、微粉体の接触抵抗の低減や、微細膜の電氣的強度（許容電流値）を上げるために、結晶構造を維持しながらサイズリダクションすることが重要なキイテク

ノロジーとなる。さらに、その粒子形状に関しても、薄膜化しやすく、粒子間の接触部面積を大きくとれる薄片状形状であることが好ましいと考えられる。微細黒鉛粒子を得る方法として、2800℃の高温下で人工黒鉛を合成する方法もあるが、大量に結晶性に優れた天然黒鉛の性質に匹敵する合成黒鉛を得るにはエネルギー的にも経済的にも困難が伴う。そこで、一般的には結晶性の優れた天然黒鉛を粉砕することにより、導電性黒鉛微粒子材料が製造されている¹⁾。ところが、微粒子の薄片状形状の測定は、電子顕微鏡で2次元の大きさと厚みをうまく測定する必要があり、容易ではないため、広くは行われていないのが現状である。そのため、黒鉛粒子のサイズと薄片状形状を同時に測定、評価した例は非常に少ない。

しかも、機械的な粉砕により、粒子の微細化を行う際に形状が要求された薄片状でなくなる可能性がある。例えばO₂雰囲気及び大気中と比較してHe雰囲気中では粉砕速度が速いことが報告されているが、粒子形状は立体的（ブロック状）になるとされている^{3,5)}。さらに、黒鉛微粒子の導電性に着目すると、その有用性が高いにもかかわらず、粒子サイズ、サイズ分布、形状とそれらを原料とした膜の導電性を系統的に評価した報告は見られない。

そこで、本研究では上記の問題点に留意し、高結晶性天然黒鉛を原料として、粉砕雰囲気のコントロールが比較的容易なボールミルを用いて、雰囲気を十分に制御した微粉砕を行うことを第一の目的とする。つぎに、粉砕生成物の薄片状形状の評価には、簡便法として我々が提案した、2種類の粒径測定法（遠心沈降法とレーザー回折法）で算出した粒径を比較する方法と^{6,7)}、粉砕生成物の電子顕微鏡観察を合わせて行う。さらに、その粉砕生成物の形状と製膜した膜の導電性を同時に定量的に評価することにより、

粒子形状と導電性との関係を系統的に検討し、導電性に優れた薄片状微粒子の生成を試み、工学的知見を得ることを目的とする。

研究成果の概要

1. 実験装置・方法

1.1 原料黒鉛の粉砕

原料黒鉛粉5gをガス導入バルブ付ボールミルポット（直径90mm、内径84mm、ステンレス製）に直径4mmφの粉砕用ステンレス球（見掛け充填率33%）と共に充填し、それを真空ラインに接続し、微量水分などの吸着物を除去するため10⁻³Torr、80℃で一晩焼き出しを行った。こうして一度ミル内部を十分真空排気した後、ミル内に計800TorrのガスをTable 1に示す割合で導入した。Roweの報告によると、0.04Torr（5 Pa）の圧力場で、黒鉛の摩擦係数はN₂、H₂、O₂の順に低下すること、さらにガス圧力を低圧にすると、すべてN₂の摩擦係数と同等になることを報告している⁸⁾ので、これらのガスが粉砕速度にもなんらかの影響を与えることが予測されるために用いた。また、乾燥空気雰囲気、およびN₂とO₂の混合ガス雰囲気も用いた。さらに、不活性ガスとして、Heを、さらに真空場として、10⁻⁴or10⁻³Torr（0.1Pa）の低圧場（以後、真空雰囲気と呼ぶ）を雰囲気として採用した。その後ミルを真空ラインから切り離し、(株)日陶科学製卓上型ポットミル回転台ANZ-50Sに寄せ回転数120rpmに設定し、Table 1に示した時間で粉砕を行った。

Table.1 Grinding conditions

grinding atmosphere	grinding time [h]
N ₂ 100%	2, 498, 24, 48
O ₂ 100%	2, 4, 8, 24
O ₂ 1%, N ₂ 99%	2, 4, 8, 24, 48
O ₂ 21%, N ₂ 79%	2, 4, 8, 24
H ₂ 100%	2, 4, 8, 24
vacuum (10 ⁻³ Torr)	2, 4, 8, 24

1.2 粒度分布測定・形状評価

粒度分布測定には、島津製のレーザー回折式粒度分布測定装置SALD-1100と遠心沈降式粒度分布測定装置SA-CP3を用いた。前者は粒子のレーザー入射方向に対する投影断面積に依存し、後者は粒子の沈降速度に依存する測定方法である。筆者らは、2種類の粒径測定法（遠心沈降法^{9,10)}とレーザー回折法^{11,12)}）の粒径を比較する簡便法を提案した^{6,7)}。詳細は既報⁶⁾に述べたので、ここではその原理を簡単に紹介するにとどめる。薄片状粒子のモデル粒子として、扁平楕円体粒子を2次元平面上に安定な方向に静置したときの投影図の径、 X_L が一定で、厚みのみが薄くなる場合を考える。このような粒子がランダム配向して沈降する場合には、その沈降速度は粒子の厚みが薄くなるにつれて遅くなるのが理論的に導出されており⁶⁾、Fig.1に示すように粒子の薄片化度（2次元平面上の長径と厚みの比）が大きくなる、すなわち粒子がより薄片状になるにつれて、その沈降径、 X_{st} も小さくなる。一方、レーザー回折径、 X_{dif} は、レーザー光を遮る粒子の断面積に依存する

ため、厚みのみが薄くなっても、回折径の大きさはそれほど変化しないことが同様に導出されている⁶⁾。したがって、粒子が薄片状であればその程度に応じて粒径比（ X_{dif}/X_{st} ）の値は1よりも大きくなり、薄片状形状の評価を行うことができる^{6,7)}。逆に粒子が球形か立方体状に近い形状であれば粒径比は1に近づくため本研究ではこの値を薄片状形状の指標として用いた。また電子顕微鏡による形状観察も合わせて行った。

1.3 導電性の評価

粉碎生成物及び原料黒鉛を1.0g、分散剤（アクリル酸アンモニウム）0.1gと脱イオン水5mlの分散溶液に十分に分散させた後、長さ7.6cm、幅2.5cmのスライドガラス上に均一に塗布し、50℃の乾燥器内で十分に乾燥させることにより黒鉛膜を作成した。この黒鉛膜を水銀電極装置（電極間距離2.0cm）の水銀電極間にセットし、その抵抗値を計測した。なお、抵抗値は黒鉛膜1枚につき、測定位置をずらしながら10回測定を行った。このようにして測定した抵抗値から、次式より比抵抗値 ρ [Ω cm] を算出した。

$$\rho = \frac{w}{\rho_g d} \cdot \frac{1}{L} \cdot R [\Omega \text{ cm}] \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 w :膜重量 [g]、 L :膜長さ [cm]、 ρ_g :黒鉛粒子密度 [g/cm^3]、 d :電極間距離 [cm]、 R :抵抗値 [Ω] である。なお、黒鉛膜は1種類の粉碎生成物につき5枚作成し、それぞれの膜に関して上述した測定を行った。

2. 実験結果と考察

2.1 粉碎に伴う粒径・形状の変化

Fig.2(a)に遠心沈降径 X_{st} の粉碎時間による変化を、Fig.2(b)にレーザー回折径と粉碎時間との関係を示す。図より、どちらの粒径に関して

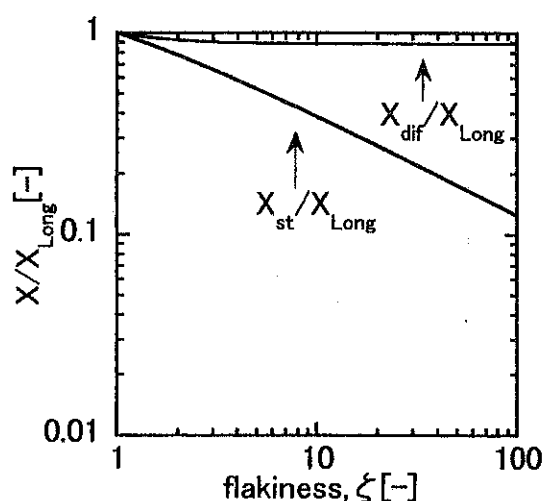


Figure.1 Effect of the flakiness, ζ (aspect ratio) on Stokes diameter, X_{st} and diffraction diameter, X_{dif} . X_{Long} and X_{short} represent the long axis diameter and the short axis diameter of an oblate spheroid, respectively.

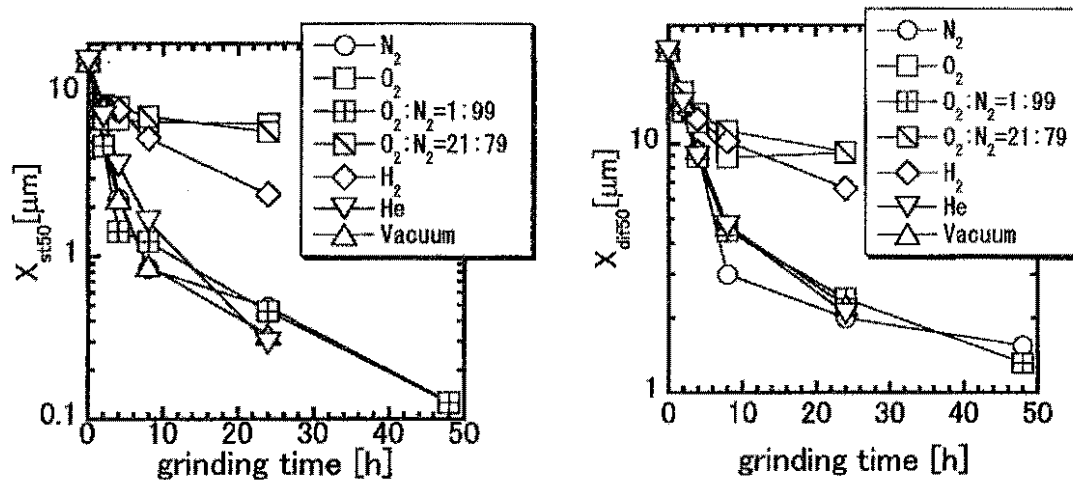


Figure.2 50 wt% diameter of ground particles as a function of grinding time.

(a) 50 wt% Stokes diameter, X_{st50}

(b) 50 wt% diffraction diameter, X_{dir50}

も、程度の差はあるが、いずれの雰囲気中における粉碎に関しても、粉碎生成物のストークス径は粉碎時間の経過に伴い小さくなることがわかる。ただし、粉碎に伴う粒径の減少の程度は雰囲気によって大きな差が生じており、大きく3つのグループに分けられることがわかる。一つのグループは、 O_2 100%および乾燥空气中、すなわち、 O_2 の関与が大きい雰囲気での粉碎では、粉碎時間の増加に伴う粒径の減少が小さい、すなわち粉碎速度が遅くなることがわかる。このことは、酸素雰囲気中では、黒鉛の摩擦係数が小さくなることと対応している。一方、酸素が存在しない雰囲気 (N_2 、He、真空) では、粉碎時間の増加に伴ない、ストークス径が急激に小さくなることがわかった。また、 H_2 雰囲気中では、先の二つの雰囲気の中間的な結果となることがわかる。この粉碎の進行の程度は、各ガス中での黒鉛の摩擦係数の大きさ⁸⁾と正の相関があることがわかる。

Fig.3は遠心沈降径 X_{st} とX線回折で得られたピーク比(原料粉と粉碎黒鉛のX線回折強度の比)との関係を示した。 N_2 100%と $O_2:N_2=1:99$ の混合ガス中での粉碎に関しては、24時間以上の粉碎生成物ではピーク比の低下から黒

鉛の結晶化度の低下が示唆された。また、4時間以内の粉碎生成物に関してはX線回折強度のピーク比が1近傍であり、結晶構造が保たれていることがわかる。真空中粉碎でも同様の結果であると考えられる。

Fig.4にはストークス径 X_{st} と粒径比 X_{dir}/X_{st} の関係を示す。図より、ストークス径 X_{st} が小さくなるにつれて、粒径比は大きくなる、すな

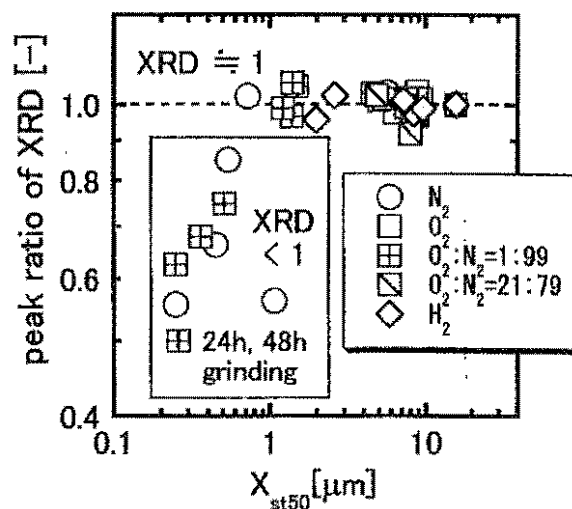


Figure.3 Relationship between peak ratio of (002) diffraction pattern of ground particles to that of feed particles and 50 wt% Stokes diameter, X_{st50} , of the ground particles.

$XRD \cong 1$: Area of the peak ratio $\cong 1$.

$XRD < 1$: Area of the peak ratio < 1 .

Grinding time is 24 h or 48 h.

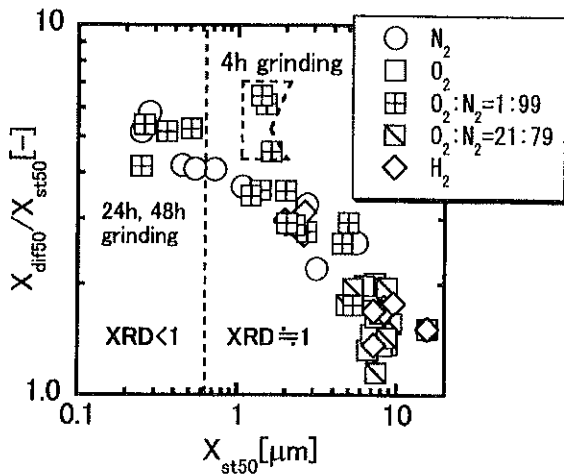


Figure.4 Relationship between 50 wt% Stokes diameter, X_{st50} , of the ground particles and ratio of 50 wt% diffraction diameter, X_{dif50} to X_{st50} , X_{dif50}/X_{st50} .
 $XRD \approx 1$: Area of the peak ratio ≈ 1 .
 $XRD < 1$: Area of the peak ratio < 1 . Grinding time is 24 h or 48 h.

わち粒子は薄片状になることがわかる。ただし、ストークス径が $0.7 \mu\text{m}$ 以下に（図中の点線の左側部分）なると、Fig.4の結果にも示したように、X線回折強度のピーク比が1よりも小さくなり、結晶構造が壊れてしまう領域になることがわかる。従って、ピーク比が1近傍すなわち、結晶構造を破壊しない条件で、最も粒径（ストークス径）が小さくなり、かつ粒径比が大きく、すなわち薄片状となる黒鉛粒子を生成

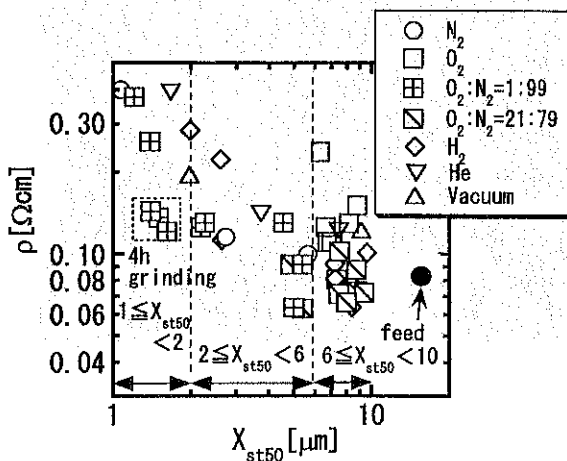


Figure.5 Relationship between specific resistance, ρ , of the film made of ground particles and their 50 wt% Stokes diameter, X_{st50} .

する粉碎条件としては、本研究の実験条件のなかでは、 $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ の混合ガス雰囲気中で4時間程度の粉碎（図中の枠線部分）を行うのが適当であることがわかる。

2.2 粉碎生成物膜の導電性

つぎに、粉碎生成物のサイズ、形状と膜にしたときの導電性との関係を明らかにするために、製膜後に比抵抗を測定した結果について述べる。Fig.5には、粉碎生成物のストークス径 X_{st} と、作成した膜の比抵抗値 ρ との関係をまとめて示した。図より、全体的には粉碎生成物粒径が小さくなるにつれて、比抵抗値は増大する傾向があり、導電性は低下することがわかる。このことは、粉碎生成物を用いて製膜した際に、その粒径が小さくなることにより、粒子間の接触点数が増加し、接触抵抗が増大するためと考えられる。また図より、各雰囲気中で粉碎された黒鉛の粉碎生成物はそのストークス径の範囲によって、大きく、 $6 \mu\text{m} \leq X_{st} < 10 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m} \leq X_{st} < 6 \mu\text{m}$ 、 $1 \mu\text{m} \leq X_{st} < 2 \mu\text{m}$ の3つのグループに分けることができる。

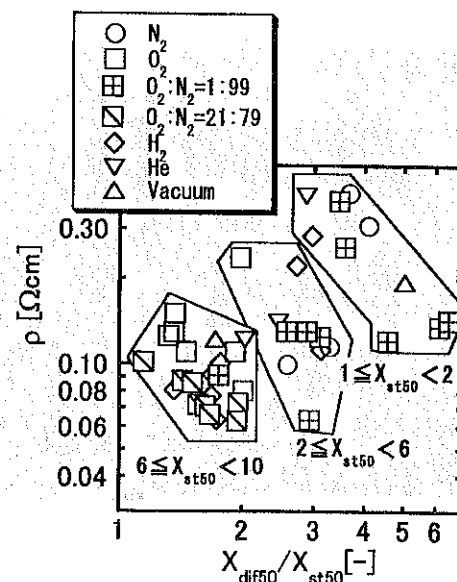


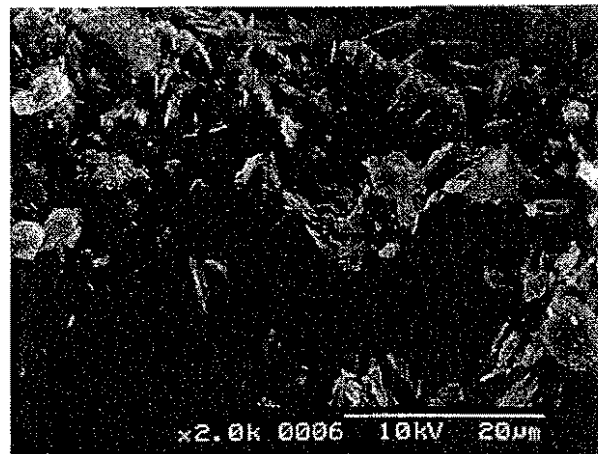
Figure.6 Relationship between specific resistance, ρ , of the film made of ground particles and their ratio of 50 wt% diffraction diameter to 50 wt% Stokes diameter, X_{dif50}/X_{st50} .

Fig.6には、この3つのグループごとに、膜の比抵抗値 ρ と粒径比 $X_{\text{dif}}/X_{\text{st}}$ との関係を示した。図よりそれぞれのグループに関して、粒径比 $X_{\text{dif}}/X_{\text{st}}$ が大きくなる、すなわち、粒子が薄片状になるにつれて、膜の比抵抗値が低下する傾向があることがわかる。すなわち、ストークス径を一定とした条件下では、より薄片状の粒子を用いて製膜した場合に、より導電性の高い膜を得ることが可能であることがわかる。また、各グループごとに着目すると、 $6\mu\text{m} \leq X_{\text{st}} < 1\mu\text{m}$ の範囲で、最も粒径比が大きく、すなわち薄片状形状であり、かつ、比抵抗値が小さい、

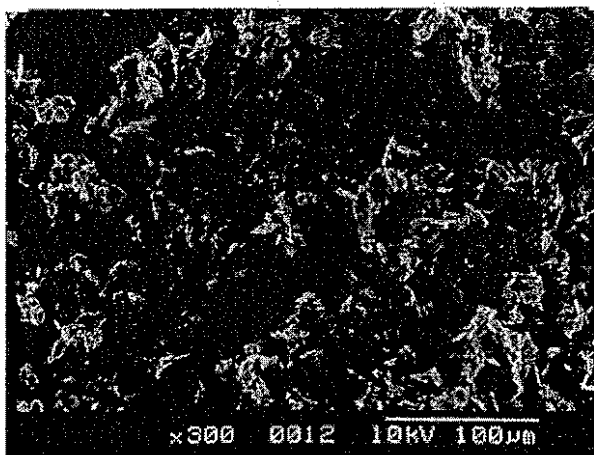
すなわち導電性が高いのは、酸素が関与する雰囲気である乾燥空気中の粉碎生成物であることがわかる。さらに、 $2\mu\text{m} \leq X_{\text{st}} < 6\mu\text{m}$ および $1\mu\text{m} \leq X_{\text{st}} < 2\mu\text{m}$ のグループでは、最も粒径比が大きく、かつ、比抵抗値が小さいのは、酸素がわずかに関与する雰囲気である $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ の混合ガス雰囲気中の粉碎生成物であることがわかる。最も粒径が小さいグループ($1\mu\text{m} \leq X_{\text{st}} < 2\mu\text{m}$)にかざれば、粒径比が大きく薄片状であり、かつ導電性の高い黒鉛粒子を生成する粉碎条件としては、 $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ 中で4時間程度の粉碎を行うのが



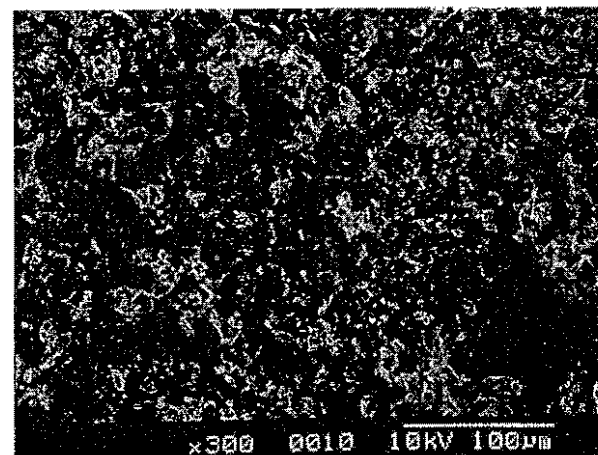
(a)



(c)



(b)



(d)

Figure.7 Typical scanning electron micrograph images.

- (a) ground for 4 h in a gas mixture of 1% O_2 and 99% N_2 (high magnification)
- (b) ground for 4 h in a gas mixture of 1% O_2 and 99% N_2 (low magnification)
- (c) ground for 8 h in 100% N_2 (high magnification)
- (d) ground for 8 h in 100% N_2 (low magnification)

適当であることがわかる。以上の結果より、粒径比が大きく薄片状であり、かつ導電性の高い黒鉛粒子を生成するのに適した粉碎雰囲気として酸素が強く関与していることが予測される。このことはFig.3のところでも述べたように、酸素雰囲気中では粉碎速度が小さいことと対応しており、黒鉛とボールおよび黒鉛粒子そのものの摩擦係数が小さくなることにより、穏やかな粉碎が進行し、黒鉛の高度な結晶構造を保ちながら粉碎が進行したためと考えられる。ただし、粉碎速度を高めるためには、酸素量は極わずかにする必要があることが実験的にわかる。

つぎに、最も粒径が小さいグループ ($1\ \mu\text{m} \leq X_{st} < 2\ \mu\text{m}$) で導電性に優れた粒子の代表として、 $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ 中での4時間粉碎生成物を、同じ粒径 (ストークス径) 範囲で導電性が低かった粒子の代表として、 N_2 中8時間の粉碎生成物を、それぞれ走査電子顕微鏡を用いて観察した結果をFig.7に示した。いずれの場合にも、ストークス径は同じである、すなわち粒子の沈降速度は同じであるにもかかわらず、写真では、 $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ 混合ガス中での4時間粉碎生成物の方が、 N_2 中8時間粉碎生成物よりも明かに大粒子に見えることがわかる。このことは、サンプルプレート上では、粒子は安定な方向、すなわち平面的に配向するため、 $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ 混合ガス中での4時間粉碎生成物の方がより薄片状であるために、安定に配向する平面方向から見た場合、大きく観察されることを表しており、粒径比の測定結果から示唆された混合ガス中の4時間粉碎生成物が薄片状であるという結果によく対応していることがわかる。

下でボールミル粉碎し、そのサイズ、形状、製膜後の導電性を系統的に実験的に検討し、以下のことを明らかにした。

1. 黒鉛の粉碎速度はその雰囲気によって大きく依存し、 O_2 の関与が大きい雰囲気では粉碎速度が小さく、酸素が存在しない雰囲気 (N_2 、 He 、真空) では、粉碎速度が大きくなる。また、 H_2 雰囲気中では、先の二つの雰囲気の中間的な結果となった。
2. 粒子サイズ (ストークス径) がほぼ同じ範囲の粉碎生成物を用いて製膜した膜の導電性は、粒子が薄片状であるほど、向上する。
3. 沈降径が小さく、薄片状であり、かつ導電性の高い黒鉛粒子を生成する条件は、本研究の実験範囲では、 $\text{O}_2:\text{N}_2=1:99$ 中で4時間程度の粉碎条件である。

上述のように、本研究では、導電性ペースト材料として、天然黒鉛粒子をとらえ、その大きさ、形が、微粒子材料からなる製品 (ここでは導電性膜) の機能 (ここでは、電気伝導性) へどのような影響を与えるのかについて、実験的に検討したわけである。このほかにも、微粒子材料の、サイズ、形状、さらには、それらの分布が微粒子材料の機態、性能を大きく左右する例は、例えば、トナーなどの電子材料、最近脚光を浴びているリチウムイオン2次電池材料をはじめ、非常に多々ある。また、微粒子材料の利用、活用という観点から見ると、市場における工業製品の原材料に占める微粒子素材は、非常に大きな割合であり、微粒子工学が工業、経済の活性化に寄与できる可能性は非常に大きいと考えている。

<引用文献>

1. Chiyoda, H., Yamamoto, T. Recent trends in solid lubricants. Nisseki Review 1987; 6: 5-16.
2. T. S. Ong, H. Yang, Effect of atmosphere on the

まとめと今後の研究の見通し

本研究においては、天然黒鉛を種々の雰囲気

mechanical milling of natural graphite. Carbon, 38, 2077-2085 (2000)

3. Uehara, H., Asai, S., Jinbo, G. Effect of gas atmosphere on ball mill grinding of graphite. Kagaku Kogaku Ronbunshu 1980 ; 7 : 101-102.
4. Uehara, H., Asai, S., Tanaka, H., Jinbo, G. Effect of grinding method and gas atmosphere on ground graphite products. Kagaku Kogaku Ronbunshu 1978; 4: 639-644.
5. Muta, A., Tunoda, T. Specific surface area and size distribution of graphite ground in vacuum. Kogyo Kagaku 1968; 71: 1416-1419.
6. Endoh, S., Kuga, Y., Ikeda, C., Iwata, H. Shape estimation of anisometric particles using size measurement techniques. Part. Part. Sys. Charact. 1998; 15: 145-149.
7. Kuga, Y., Endoh, S., Oyama, T., Chiyoda, H., Takeuchi, K. Effect of exfoliation ratio on the flakiness of fine graphite particles obtained by grinding of exfoliated graphite. Carbon 1997; 35: 1833-1836.
8. Rowe, G.W. Some observations on the frictional behavior of boron nitride and of graphite. Wear 1960; 3: 274-285.
9. Heiss, J. F. and Coull, J. The effect of orientation and shape on the settling velocity of non-isometric particles in a viscous medium. Chem. Eng. Prog. 1952; 48: 133-140.
10. Allen, T. Particle Size Measurement (3rd ed.), Chapman and Hall, London 1981.
11. Bottlinger, M., Umhauer, H. Single particle light scattering size analysis: Quantification and elimination of the effect of particle shape and structure. Part. Part. Syst. Charact. 1989; 6: 100-109.
12. Umhauer H., Bottlinger, M. Effect of particle shape and structure on the results of single-particle light-scattering size analysis. Applied Optics 1991 ; 30: 4980-4986
13. Bom, M., Wolf, E. Principles of Optics, Pergamon Press, Oxford 1975

発表論文等

1. Kuga, Y., Shirahige, M., Ohira, Y. and Ando, K.
"Production of finely ground natural graphite particles with high electrical conductivity by controlling the grinding atmosphere", Carbon 投稿中
2. Kuga, Y., Shirahige, M., Ohira, Y. and Ando, K.
"Effect of Grinding Atmosphere on Electrical Conductivity and Flakiness of Ground Particles of Natural Graphite" Proceedings of the 1st Joint China/Japan Chemical Engineering Symposium, (CJCES). 2, pp. 676-681, Beijing, China (2000)
3. 空閑良壽, 上田晃, 大平勇一, 安藤公二,
"粉碎雰囲気制御による導電性黒鉛微薄片粒子の生成" 第37回粉体に関する討論会講演論文集, pp. 105-109, 大沼, 大沼国際セミナーハウス (1999)
4. 空閑良壽, 土居美保子, 中尾暢明, 大平勇一, 安藤公二
"導電性黒鉛微薄片粒子の生成" 化学工学会第64年会講演要旨集, H107, 名古屋, 名工大 (1999)

硬組織再生用アパタイト複合体の開発と生体反応性

Development and Biocompatibility of Hydroxyapatite Composites for Regeneration of Hard Tissue

98105

研究代表者 大阪大学大学院工学研究科 教授 馬 越 佑 吉 Yukichi Umakoshi
共同研究者 大阪大学大学院工学研究科 講師 中 野 貴 由 Tanayoshi Nakano
大阪大学大学院工学研究科 助手 安 田 弘 行 Hiroyuki Yasuda

Abstract

Crystallinity of hydroxyapatite (HAp) and the related calcium phosphates for regeneration of hard tissue was controlled by MG method and subsequent heat treatment. Crystallinity based on crystallite size and crystal elastic strain decreased with grinding time and the rate in decrease depended on type of calcium phosphates. Recovery of the crystallinity was controlled by annealing. Synthesized HAp/ α -tricalcium phosphate (α -TCP) composites were prepared by colloidal process. The optimum quantity of dispersant for the colloidal process was found to be proportional to the mass fraction of α -TCP. The HAp/ α -TCP composites with homogeneous microstructure and high relative density could be prepared by optimizing the colloidal process.

研究目的

21世紀を迎え、我が国において予想以上のスピードで高齢化社会が訪れている。長寿化それ自体は歓迎すべきことではあるが、医療面から見て新たな問題が生じている。例えば、現存の人工関節の寿命は20年程度であるため、30～40歳代の関節疾患の患者の治療にチタン等の金属製人工骨を用いた場合、その骨頭の磨耗ならびに関節軟骨との固定不適合により再手術を余儀無くされる。また、骨折等の補修に人工物を用いた場合も同様の状況にあり、高齢化社会の進展に伴い、このような状況は益々深刻になり、決して快適な余生を送るとは云いがたい。

さて、骨、関節、歯などの生体硬組織は水分

を除けばタイプIコラーゲンに代表される有機成分が30～35%とリン酸カルシウムを主成分とする無機質60～65%の複合体から構成されている。最近、このような生体硬組織と類似したハイドロキシアパタイト (HAp; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 粉末を合成し、このアパタイトを核として歯芽組織および骨組織の修復ならびに再生の可能性が探究されている。従来から金属材料、セラミックを使用しての人工骨、義歯、インプラント等の人工物による硬組織の代替が行われている。しかし、このような生体材料は、その材料信頼性が問題となるのみならず、生体との本質的な違いによる違和感、異物感のみならず、生体親和性が問題となり、場合によってはその毒性により生体組織が危険にさらされる。

HApは、生体親和性が高く、ある程度まで

生体内に取り込まれる。従って、HApそのものは硬組織欠損部を完全再生し、生体元来の機能を発揮させるための補助的材料として期待され、一部はすでに実用化されている。しかし、従来のHAp研究は、粉体サイズレベルでの組織制御にとどまっている。その結果、HApは生体親和性に優れるものの、硬組織と完全置換するほどには溶解性が高くない。

さらに、生体内の硬組織の大部分は、常に溶解、再生、休止を繰り返す、いわゆる代謝回転（リモデリング）によって恒常性を維持している。従って、硬組織の完全再生には、このリモデリングサイクルに充分合致した、高度に組織制御されたHApセラミックスを開発する必要がある。

上記サイクルを再現するには、硬組織吸収期での溶解性制御が不可欠である。

本研究では、緻密焼結体における結晶粒径制御、相変態を利用したリン酸カルシウムの構造制御により溶解性をコントロールする。そのためのMG法、熱処理による構造制御と複合化のためのコロイドプロセスの開発を目的とする。

研究成果の概要

MG法および熱処理によるリン酸カルシウム系セラミックスの結晶性制御

HAp粉末（HAp-100）を各種時間MG処理することにより、結晶性を制御した。図1はMG処理時間変化によるXRDプロファイルの変化を示す。MG時間の増加に伴って、いずれの回折ピークもその相対強度が急速に低下し、72時間の処理で非晶質化する。この場合の結晶性をXRDプロファイルの(300)および(200)ピークの半価幅（FWHM）で評価した結果、MG時間の経過と共にFWHMは急速に増加し、結晶性が低下する。この結晶性の変化には結晶サイ

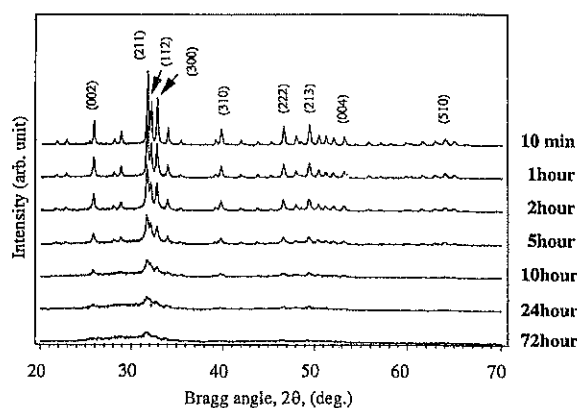


図1 HApのMG処理に伴うXRD変化

ズ変化と、導入格子欠陥すなわち歪みの効果が考えられるが、結晶サイズ変化より、大量の格子欠陥の導入が結晶性変化に支配的に寄与する。72時間MG処理し、結晶性を低下させたHAp粉末ならびにMG処理を施さなかったHApの熱処理に伴う結晶性の変化を図2に示す。

MG処理を行っていないHApは熱処理温度の上昇に伴いX線回折ピークはシャープになり、FWHMは徐々に低下する。一方、MG処理を行ったHAp粉末では(300)および(002)ピークの半価幅ともに800℃付近から急速に低下し、著しい結晶性の回復が起こる。骨再生過程において、リン酸カルシウム系セラミックスの溶解性は重要となる。骨組織成長の観点からすればHApが最適であるが、この結晶性が成長す

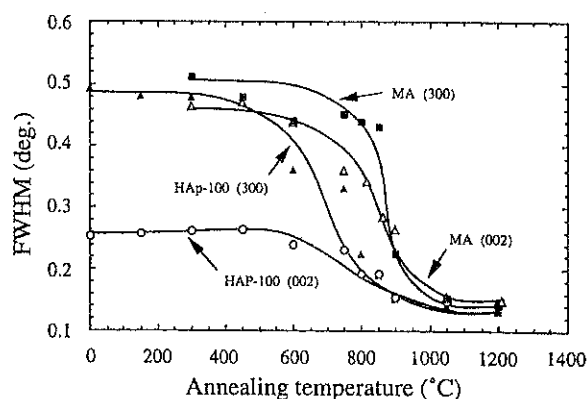


図2 MG処理および未処理HApの焼鈍に伴うFWHM変化

るためにはCaならびにPイオンが供給される必要があり、これを人為的に行うとすれば溶解性の高いリン酸カルシウム系セラミック、すなわちCa/P比が大きいことが必要とされ、また結晶性も重要な支配因子である。結晶性の低下は、HApの溶解性増加をもたらす。従って、MGならびに熱処理の組み合わせにより溶解性を制御したアパタイトの製造が可能である。

また、各種リン酸カルシウム結晶において、ハイドロキシアパタイト (HAp)、第三リン酸カルシウム (β -TCP)、オクタリン酸カルシウム (OCP)、第二リン酸カルシウム (DCPD)、第三リン酸カルシウム (α -TCP)、リン酸四カルシウム (TTCP) の順にCa/P比が低く、結晶安定性が高い。一方、溶解性はハイドロキシアパタイトから、リン酸四カルシウムに遷移するに従って、高くなる。このような各種リン酸カルシウムについてもMG処理を行った結果、結晶性の変化とともに、MG処理後の熱処理温度を変化させることにより、図3のような構造変化が起こる。このようなMG処理材は、無処理材とは変態温度が異なるのみならず、新たな相

の出現により、生体硬組織の各部位に対応する、結晶性、強度、溶解性を制御した骨再生足場材料の開発が可能となった。

さて、真空雰囲気下でアパタイト焼結体を熱処理すると、その熱処理温度に依存して結晶粒径、表面層の構造変化が起こり、それに起因して溶解性が変化する。図4は各種熱処理によって組織制御した焼結体の溶解速度を溶液中のCaイオンの変化として捉えている。1350℃熱処理材に置いては、200 μ mの深さまで研磨することにより、TTCP/ α -TCP/CaOといった、表面層の殆どを取り除いたものについて、同様の実験を行っている。HAp相のみから構成される1050℃、1200℃焼結材、もしくは表面層を取り除いた1350℃熱処理材については、焼結温度が低い試料ほど、その溶解速度が速い。すなわち、結晶粒径が小さく、粒界面積の大きいものほど溶解速度が速くなっている。このことは、余分な粒界エネルギーにより構造が不安定な粒界から、優先的に溶解が進行することを意味している。実際に、溶解後の試料表面を観察した場合には、粒界部分が優先腐食され、深

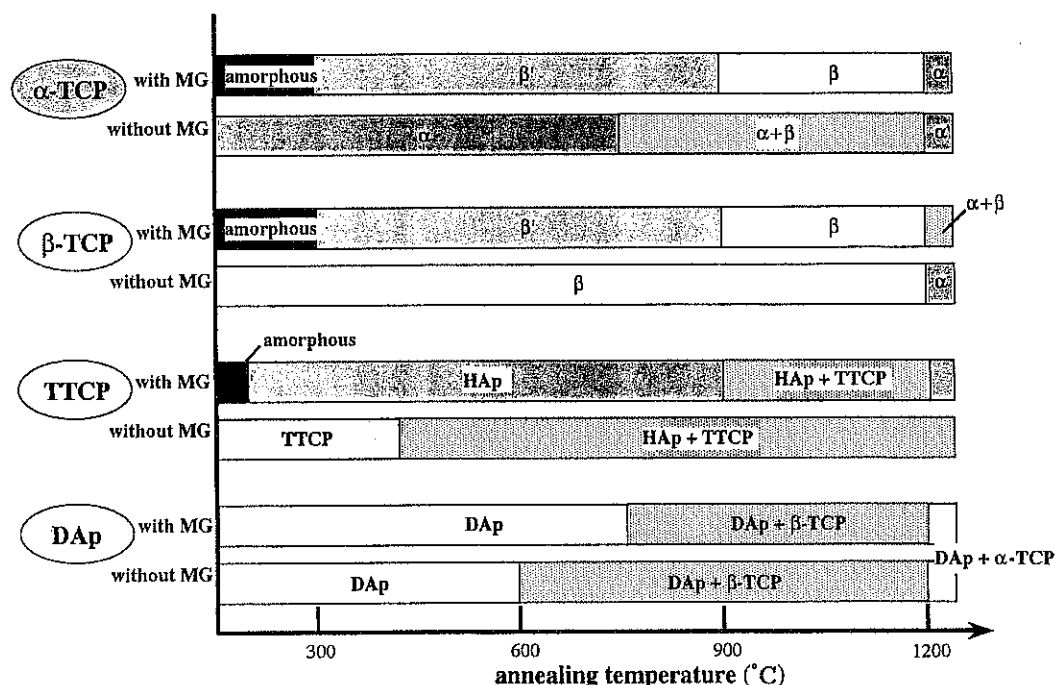


図3 各種リン酸カルシウムの熱処理に伴う構造変化

く浸食される。また、1350℃熱処理材については、表面を取り除いたものに比べ、初期にて急速な溶解が進行し、その後溶解速度が低下する。すなわち、表面層の構造やその厚さを制御することで、経時変化に対する溶解速度の制御が可能である。

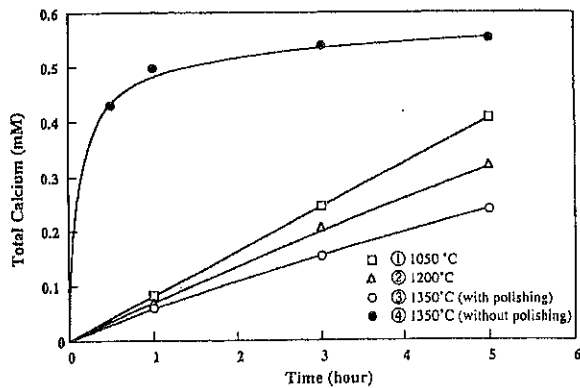


図4 組織制御されたHAp焼結体の溶解度変化
コロイドプロセスを利用したリン酸カルシウム系複合体の作製

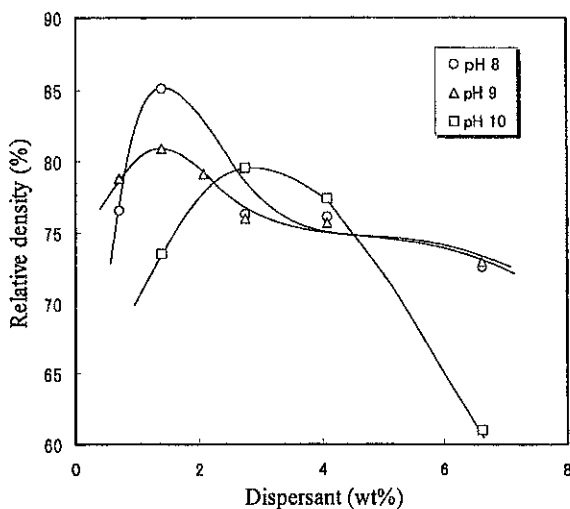


図5 HAp/ α -TCP複合体の焼結密度のHpおよび分散剤量依存性

骨親和性の面からはHApがまた、溶解性の面からは α -TCPとの複合化が必要とされる。このようなリン酸カルシウム系粉末を混合、焼結する場合、粒子間のファンデルワールス力により粒子は凝集し、圧粉成形の際に不均一組織

となり、焼結密度も低下する。コロイドプロセスを用い、溶液中で粉末表面を高分子で被覆し、負電荷による反撥力を利用して、微粉末同士の凝集を阻止することで、一次粒子から構成される均一微細な成形体を得ることが可能である。

HAp粉末と α -TCP、花片状DAP、棒状DAP、Ca添加DAP粉末をそれぞれ重量比で6:4に混合し、原料粉末とした、この粉末30vol%とアニオン系分散剤（ポリカルボン酸アンモニウム塩）を少量、脱イオン水に投入しながら、超音波分散装置、マグネチックスターラーで分散処理してスラリーとした。スラリーの粘度を室温で測定した。溶液の粘度は分散剤および溶液のpHに強く依存する。図5にHAp- α -TCP複合粉末の各種pHにおける焼結密度（1200℃、2時間）の分散剤量依存性を示す。いずれも、スラリーの粘度最小となる分散剤量が最適分散をもたらし、この条件にて焼結密度、強度共に最大となる。さて、溶解度を改善するため α -TCPをHApと複合させた。しかし、 α -TCPの焼結温度が高いため、良好な均一組織を有する圧粉成形体を焼結した場合でも、十分な曲げ強

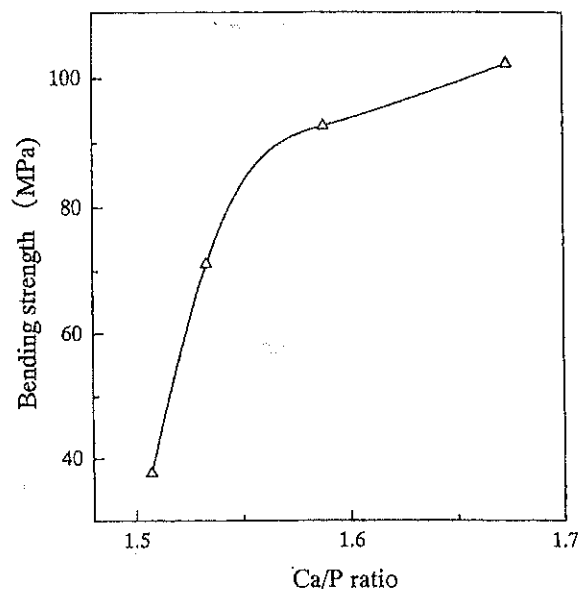


図6 リン酸カルシウム複合焼結体の曲げ強度のCa/P比依存性

度が得られない。しかし、溶解性と言う意味では、 α -TCPの代わりに、Ca欠損アパタイトすなわちDAPを複合させた場合も溶解性の改善が期待される。

図6はこのような観点から、リン酸カルシウム複合体をコロイドプロセスで作製し、焼結した場合のCa/P比と曲げ強度の関係を示している。DAPとの複合は、溶解性の向上と共に、曲げ強度の著しい改善をもたらす。

さて、このようなリン酸カルシウム系結晶を、骨再生の足場材料として利用する場合には、骨芽細胞が材料内部にまで容易に侵入し、骨形成を図る必要がある。そのためには、細胞侵入を容易にする多孔質であることが望ましい。リン酸カルシウム複合粒子にアクリル粒子を添加し、コロイドプロセスにて均一分散組織を得た後、焼結すると、焼結の際、アクリル粒子が気化し、気泡を形成して均一分散した多孔質体が得られた。このような多孔質複合体は良好な骨再生をもたらした。

結 言

生体骨の再生は、結晶学的立場からすれば、アパタイトと呼ばれるイオン結晶の成長であり、この成長をいかに助長、制御するかにある。そのためには、この結晶近傍のCaイオン濃度調整のための溶解性すなわち、結晶性の制御、格子欠陥の導入を、MG法の利用といった極め

て工学的手法によって行った。また、微細組織制御もセラミックスの製造に用いられているコロイドプロセスを適用することにより、従来の骨再生足場材料に比して、飛躍的特性改善を達成することができた。この工学的手法と細胞培養、増殖の促進といった成長因子の利用といった医学的手法との相互連携により骨再生への新たな進展を図りたい。

発表論文

- (1) Y.Umakoshi, H.Y.Yasuda and S.Mahara: Microstructure Control of Synthesized Hydroxyapatite Using Colloidal Process, Materials for Medical Engineering, EUROMAT99, Volume 2, Wiley-VCH Verlag GmbH, D69469 Weinheim, Germany, (2000), pp46-50.
- (2) H.Y.Yasuda, S.Mahara, Y.Umakoshi, S.Imazato and S.Ebisu: Microstructure and Mechanical Property of Synthesized Hydroxyapatite Prepared by Colloidal Process, Biomaterials, 21 (2000), pp.2045-2049.
- (3) T.Nakano, A.Tokumura and Y.Umakoshi: Crystallinity Control of Hydroxyapatite and the Related Calcium Phosphates by Mechanical Grinding (MG), Structural Biomaterials for the 21st Century, TMS (2001), pp.213-220.
- (4) Y.Umakoshi, H.Y.Yasuda, T.Nishiyama and S.Mahara: Microstructure Control of Synthesized HAp and α -TCP Composites Prepared by Colloidal Process, EUROMAT2000, in press.
- (5) H.Y.Yasuda, S.Mahara, T.Nishiyama and Y. Umakoshi: Preparation of Hydroxyapatite/ α -tetracalcium Phosphate Composites by Colloidal Process, submitted to Biomaterials.

減圧・振動流動層による付着性粒子の気流分離

Flow separation of cohesive particles with fluidized bed under the vibration or reduced pressure

98106

研究代表者 静岡大学工学部物質工学科

教授 野田勝嗣 Katsuji Noda

共同研究者 静岡大学工学部物質工学科

竹下武成 Takenari Takeshita

静岡大学大学院理工学研究科後期課程3年

馬渡佳秀 Yoshihide Mawatari

静岡大学大学院理工学研究科前期課程2年

済藤孝博 Takahiro Saito

The fluidized bed for the separation of plastics is constructed and cumulative collection is measured. For the basic studies of the separation of plastics, the amounts of elutriation of one component particle from freeboard are experimentally determined. The cumulative collection can be elucidated by the experimental splash velocity and splash height. The calculated splash height from Horio's equation cannot be explained the experimental elutriation flux, so the particle and gas flow behaviors are experimentally measured and analyzed theoretically.

研究目的

環境・資源のリサイクルの観点から、プラスチック、紙、ゴミ等の分離回収が大変重要な課題である。これらの分離技術の一つの方法として流動層が考えられ、竹下ら⁽¹⁾は分離困難なシート状のプラスチックの分離にこれらの技術を応用し成果をあげている。

また、GeldartのC粒子は、重力よりも付着力が大きくなり、一次粒子としての流動化は困難である。野田ら⁽²⁾はこれらの粒子の流動化に関して振動および減圧下での効果を検討し、通常の流動層よりも安定した流動化の得られること、また、減圧下(1000Pa)では、常圧下に比べて流動層内の粒子挙動が異なり、より混合(激しく流動)がよいことを見いだしている。

実際に分離回収される粒子は付着性または微粒子が多く含まれており、また付着性粒子は凝集を起こすこと等、微粒子の取り扱いに類似しており、その取り扱いが、非常に困難であ

る。

そこで、本研究では資源のリサイクルのために、従来の比較的大きなシート状粒子の他に、複合材料(コンピュータ基板等)の微粉碎粒子あるいは付着性粒子の分離・回収に上記の技術を応用し、環境に役立てようとするものである。

本報告は、上記の目的(プラスチック類の分離)の基礎実験として、1種類の被分離粒子のフリーボード内での挙動(射出速度および射出高さ)を実験的に求め、検討したものである。

概要

1 実験装置・方法

実験装置の概略図をFig.1に示す。ガスは空気、流動層⑥は内径94mm、厚さ3mmの透明アクリルパイプ、分散板は公称濾過精度100 μ mのブロンズ製焼結板、捕集皿⑦は目開き100 μ mの金属網を張った流動層と同径のアクリルパイ

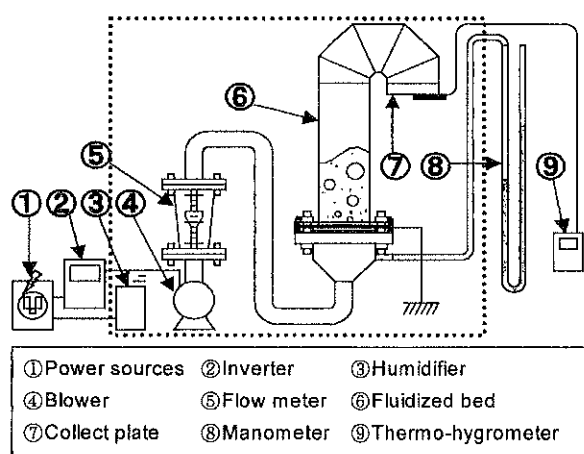


Fig.1 Schematic diagram for experimental apparatus

プを用いた。また捕集高さ（分散板からの距離）は0.45m, 1.1m, 1.4mである。用いた流動媒体・被分離粒子をTable 1に示す。

ガスをブローア④から流量計⑤を通し流動層に送る。ブローアの流量はインバータ②で調節する。流動媒体・被分離粒子を流動層に充填し、被分離粒子のみを飛散させ捕集皿で捕集する。静電気の影響を減らすために加湿器③を用いて湿度約80%とした。圧力損失はマノメータ⑧で判定し、気流温度・湿度は温湿度計⑨で測る。

被分離粒子は空塔速度一定でも捕集する時間により捕集量が異なる。そこで予備実験として捕集に必要な時間を測定した。流動層に流動媒体と被分離粒子を充填し空塔速度一定で流動化

Table 1 Particle data

Fluidized media	Diameter [mm]	Density [kg/m ³]	U _{mf} [m/s]
Glass beads	1.00 ~ 1.20	2420	0.540

Loading weight: 700 g

Particles	Diameter [mm]	Density [kg/m ³]	Terminal velocity [m/s]
Glass beads	0.149 ~ 0.180	2350	1.25
Polystyrene foam	1.48 ~ 1.52	43.4	0.776
	1.98 ~ 2.02	31.1	0.826
	2.98 ~ 3.02	24.8	1.07
	3.98 ~ 4.02	26.0	1.46

Loading weight Glass beads: 2.00 g

Polystyrene foam: 50 particles

させ、1分おきに被分離粒子の捕集量を測定する。

次に空塔速度を約0.06m/sずつ上げ、各流速における被分離粒子の捕集量を測定した。これを各捕集高さで行った。

Table1に示す5種類の被分離粒子で実験を行ったところほぼ同様な傾向が得られたので、粒径3.98~4.02mmの発泡スチロール球の結果について図示する。また流動層内での被分離粒子挙動を高速カメラを用いて録画し、射出速度・射出高さの解析をした。

2 実験結果・考察

2-1 捕集時間

捕集高さ0.45mの場合の捕集量と捕集時間の関係をFig.2に示す。Fig.2より捕集高さによらず捕集時間は約10分で十分であると考えられる。

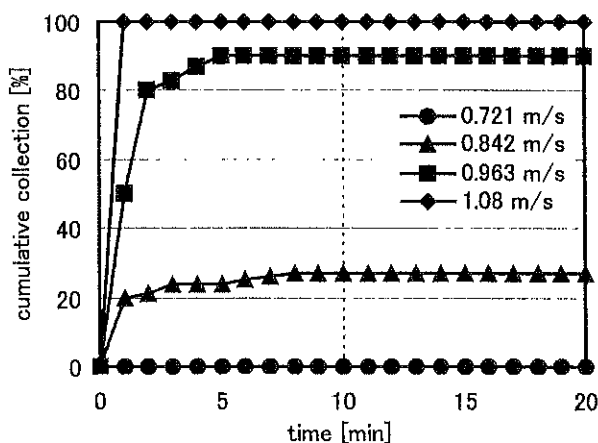


Fig.2 Collection time for polystyrene foam 4.0 mm, collection height 0.45 m

2-2 捕集結果

結果をFig.3に示す。この発泡スチロール球は、空塔速度が発泡スチロール球の終末速度である1.46m/sになると捕集されると考えられるが、捕集高さ0.45mのとき終末速度以下で捕集された。この原因として、層表面における気泡の破裂により発泡スチロール球が高く射出され

捕集されるということが考えられる。

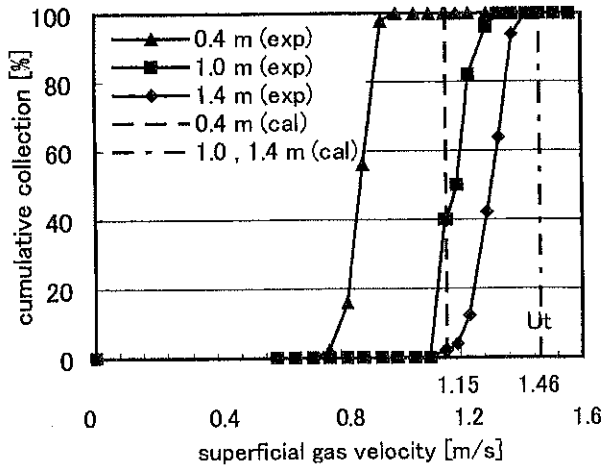


Fig.3 Cumulative collection for polystyrene foam 4.0 mm

2-3 計算による積算捕集率

Horioの式⁽³⁾を用い、発泡スチロール球が気泡により射出される高さを計算した。計算結果をFig.4に示す。空塔速度1.15m/sで粒子高さが0.45mに達する。これより捕集高さが0.45mのときは1.15m/sで捕集されることになる。一方捕集高さ1.1, 1.4mでは終末速度で捕集されることになる。これを空塔速度と積算捕集率の関係に直したものをFig.3の破線に示す。実験値と計算値を比較すると、いずれも実験値は射出を考慮した計算値より低い空塔速度で捕集されている。

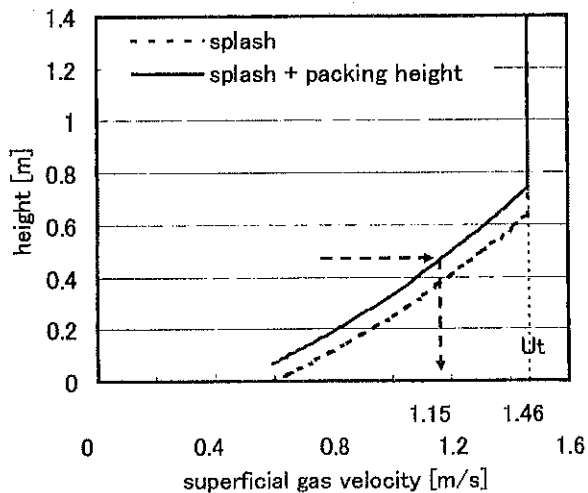


Fig.4 Splash height for polystyrene foam 4.0 mm

2-4 射出速度と射出高さ

この原因を調べるため被分離粒子の射出速度・射出高さを計測し、用いた式による計算結果と比較した。射出速度の比較をFig.5、射出高さの比較をFig.6に示す。

Fig.5より射出速度の最大値はHatano-Ishidaの式⁽⁴⁾より求めた値とほぼ一致することが確認できた。また2成分流動層では密度の小さい粒子(本実験における被分離粒子)は層表面に多く存在するため、ウェーク部分ではなく気泡の上部表面より射出されることが確認された。

射出高さの実測値はHorioの式より求めた計算値よりも高くなることが確認された(Fig.6)。

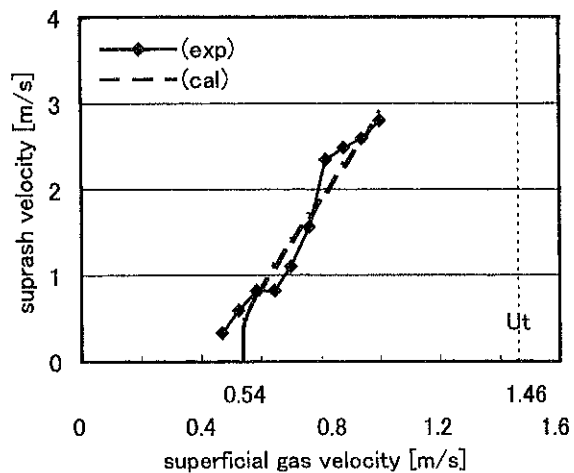


Fig.5 Splash velocity for polystyrene foam 4.0 mm

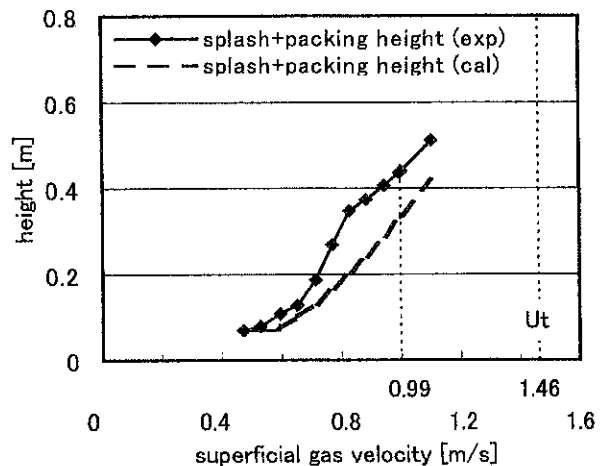


Fig.6 Splash height for polystyrene foam 4.0 mm

また高さの実測値が捕集高さ0.45mに到達する空塔速度0.99m/sは、捕集実験における捕集率が100%になる空塔速度0.99m/sと一致した。

射出速度の最大実測値は計算値とほぼ一致するのに、射出高さの実測値は計算値よりも大きくなる原因を調べるために、気泡破裂後の時間経過と射出速度の変化を調べた。結果をFig.7に示す。Fig.7より射出速度が最大になるのが気泡破裂直後ではないことがわかる。

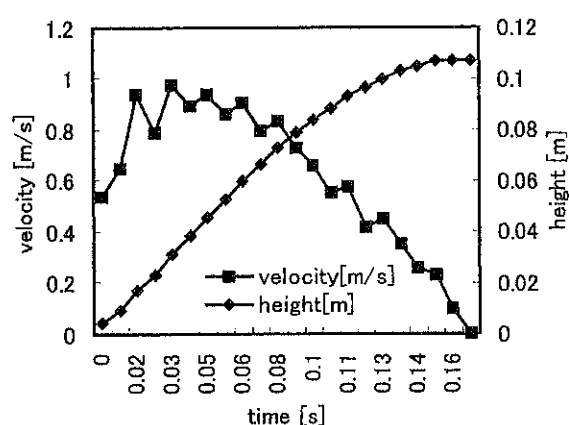


Fig.7 Splash velocity & height change with time (superficial velocity = 0.600m/s)

研究の見通し

最大射出速度は、既存の計算式と一致したが、射出高さについては、既存式の値より本実験の方が高くなった。射出高さ実測値は、射出高さ

と捕集率の関係よりほぼ正しく測定されていると思われる。今後気泡破裂後の粒子挙動、気流速度分布を調べ、フリーボード内の挙動を明らかにする。気流速度分布に関しても高速度カメラで可視化して測定を行う。

次に被分離粒子が2成分の種別分離実験を行い、その基礎的な定量データを取得する。その後、付着性粒子の分離実験を振動及び減圧条件下で行い分離可能な条件を求めたい。

参考文献

- (1) 竹下武成、渥美邦夫、岩崎由浩、原田敏宏：
“シート状プラスチック片の静電分離”、粉体工学会誌, 35, 106-110 (1998).
- (2) K. Noda, Y. Mawatari, S. Uchida:
"Flow patterns of fine particles in a vibrated bed under atmospheric or reduced pressure",
Powder Technol. 99, 11-14 (1998).
- (3) 日本粉体工業技術協会編, 流動層ハンドブック,
培風館, pp. 77-79 (1999).
- (4) 日本粉体工業技術協会編, 流動層ハンドブック,
培風館, pp.79 (1999).

学会発表

済藤孝博、海野文彦、竹下武成、野田勝嗣：“粉粒流動層を用いたプラスチック類の気流分離”、2000年度粉工学会春期研究発表会 講演論文集 pp. 9-10 (2000)

活性ガス中MAによる非平衡物質の創製と 新機能の発現

98107

研究代表者 北見工業大学 教授 青 木 清 Kiyoshi Aoki
共同研究者 北見工業大学 助手 石 川 和 宏 Kazuhiro Ishikawa

研究目的

金属混合粉末や金属間化合物粉末を不活性ガス雰囲気中でミリングすると、メカニカルアロインク (MA) やメカニカルグライディング (MG) により、アモルファス合金などの非平衡相が得られることが発見されて以来、MA や MG が非平衡物質の新しい作製法として注目を集めて、多くの研究が行われている。これまでの研究によると混合のエンタルピーが負で絶対値が大の合金がアモルファス化しやすい。これに対して、混合のエンタルピーがゼロ、あるいは負でも絶対値が小の合金では、一般に平衡相が生成し、非平衡相は生成しないことが多い。他方、水素、窒素や酸素は金属と反応して水素化物、窒化物や酸化物を作ることが良く知られている。もし不活性ガス中ではなく、水素、窒素や酸素のような活性ガス雰囲気中で活性金属をミリングすれば、気体金属間の化学反応エネルギーが加わり、従来とは著しく異なる新しい非平衡物質が生成する。本研究は、3d 遷移金属をベースにした合金に関して、合金の混合エンタルピー、水素化物、窒化物や酸化物等の生成エンタルピー、合金の融点等を考慮して合金設計を行い、活性ガス中で MA や MG を行い、新しい構造や組成を持つ非平衡物質を新たに作り出し、その特性を測定・評価し、新しい機能

の発現を追及することを目的とする。

概 要

1 緒言

異種金属の混合粉末を Ar 中で MA すると、アモルファスなどの非平衡物質が得られることが知られている。非平衡物質は優れた性質や機能を有するので、近年、MA による非平衡物質の生成や物性の研究が盛ん行われている。従来の研究によれば、混合のエンタルピーが負で絶対値が大の合金はアモルファス化するが、それがゼロ、あるいは負で絶対値が小の合金はアモルファス化しない。ゆえに、混合のエンタルピーがゼロで、全率固溶体を形成する Ti-Zr 等は MA でアモルファス化しない。ところで、Ti や Zr は窒化物、酸化物や水素化物を作りやすい。したがって、これら金属を N_2 , O_2 , あるいは H_2 で MA すれば、固相-固相反応に固相気相反応が加わり、従来とは著しく異なる組成で非平衡物質が生成すると期待される。本研究では、Ar の MA で平衡結晶が生成する Ti, Zr および Hf に着目し、これら混合粉末を N_2 中で MA し、構造変化を追跡した。その結果、アモルファスが生成することを見出した。

2 実験方法

$\text{Ti}_{100-x}\text{Zr}_x$, $\text{Ti}_{50}\text{Hf}_{50}$ および $\text{Zr}_{50}\text{Hf}_{50}$ (at %) 混合粉末を N_2 中で所定の時間 MA した。構造変化は XRD と TEM により調べた。熱的安定性と結晶化 DSC により Ar 中で測定した。窒素吸蔵量は、窒素ガス分析計により調べた。

3. 結果及び考察

先ず、 $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ (at %) を 0.02-2.0MPa の N_2 雰囲気中で MA し、Fe の混入量と窒素吸蔵量を調べた。Fe の混入量はミリング時間や N_2 圧力に依存せず、どの試料でも 0.2at % 程度であった。これに対して、窒素吸蔵量は MA 時間につれて 100-200ks まで次第に増大し、その後、ほぼ一定であった。最大窒素吸蔵量は 0.2MPa N_2 以上では約 40at %, 0.04MPa N_2 以下では数-10 数 % であった。

2.0MPa の N_2 中で $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ を MA すると、平衡相の fcc 型 (Ti , Zr) N_x が生成した。他方、0.02MPa の N_2 中では、65ks 以上で結晶の回折ピークがほぼ消失し、360ks 後にはアモルファスに特有な幅広い緩やかなピークに代わった。この試料の DSC 曲線は結晶化の発熱ピークを示した。TEM の明視野像は組織を示さず、一方、電子回折像はアモルファスに特有なハローを示した。以上より、0.02MPa N_2 中で 360ks 間 MA した $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ はアモルファスであると結論された。

種々の窒素吸蔵量の $\text{Ti}_{50}\text{Zr}_{50}$ の XRD 図形を比較した。窒素量が 7at % の場合、アモルファスに特有なブロードな XRD 図形を示した。窒素量の増大につれて広角度側に肩 (18at %) が出現し、アモルファスと fcc 型窒化物が混在すると考えられた。窒素量が 31at % では、fcc 型の結晶窒化物のみとなった。以上から、窒素量が少ないとアモルファス、多いと fcc 型結晶になると言える。

$\text{Ti}_{100-x}\text{Zr}_x$ では、Ti や Zr は結晶状態で窒素を吸蔵するが、 $30 \leq x \leq 70$ でアモルファスが得られた。同様に、Ti-Hf は窒素吸蔵によりアモルファスになった。窒素吸蔵量は 12at % 程度であった。これに対して $\text{Zr}_{50}\text{Hf}_{50}$ では、いかなる条件でも fcc 型の窒化物 (Zr , Hf) N_x が生成し、アモルファスの生成は観察されなかった。Ti-Zr, Ti-Hf 系でアモルファスが生成し、他では生成しない理由を考察した。二元 A-B 合金の原子半径比 R_1/R_2 と混合のエンタルピーの関係を比較すると、Ti-Zr, Ti-Hf および Zr-Hf の混合エンタルピーは 0 で、しかも原子半径比が 1 に近く、いずれも MA ではアモルファス化し難い範疇に属する。次に、Ti-Zr, Ti-Hf, Zr-Hf および純金属 Ti, Zr の原子半径比 R_1/R_2 、窒化物の生成エンタルピーの差 $\Delta H_1 - \Delta H_2$ および N_2 の MA によりアモルファスが生成するか否か比較検討した。アモルファス化する Ti-Zr と Ti-Hf の R_1/R_2 は 0.913 と 0.925 で、Zr-Hf の 0.986 より小さい。また Ti-Zr と Ti-Hf の $\Delta H_1 - \Delta H_2$ は Zr-Hf のそれより大である。これらより、原子半径比が比較的小さく、また窒化物の生成エンタルピーの差が大きい合金では、比較的少量の窒素を吸蔵すると、アモルファス化すると考えられる。

4 結論

全率固溶体を形成する Ti, Zr と Hf の混合粉末を N_2 中で MA し、生成相の構造を調べた。窒素吸蔵量が少ない場合、Ti-Zr と Ti-Hf はアモルファス化し、多い場合は fcc 型窒化物になる。これに対して、Hf-Zr および純金属は何れのミリング条件でも結晶状態で窒素を吸蔵する。Ar 中の MA でアモルファス化しない合金も、原子半径比が比較的小さく、しかも窒素化物の生成エンタルピーの差が比較的大きい場合には、少量 (10at % 程度) の窒素を吸蔵して、アモルファスになる。

今後の研究の見通し

異種金属の混合粉末や金属間化合物の粉末を不活性ガス中でMAやMGすると、アモルファスなどの非平衡物質が得られることが知られている。非平衡物質は優れた機能を有するので、近年、MAによる非平衡物質の生成や物性の研究が盛んに行われている。従来の研究によれば、混合のエントルピーが負で絶対値が大の合金がアモルファス化する。これに対して、混合のエントルピーがゼロ、あるいは負でも絶対値が小の合金はアモルファス化し難い。従って、混合のエントルピーがゼロ、つまり全率固溶体を形成するIIIa、IVaおよびVa族同士から合金はアモルファスにならない。ところで、これらの金属は窒化物、水素化物や酸化物を作り易い。したがって、窒素、酸素、あるいは水素雰囲気中でミリングすれば、固相-固相反応に固相-気相反応が加わり、従来とは著しく異なる組成を有する新非平衡物質が生成すると期待される。本研究では、適当量の窒素が吸蔵されるとTi-Zr、Ti-Hf合金がアモルファスになることを見出した。これらの合金系では酸素、水素雰囲気中のミリングでもアモルファスが得られると考えられる。さらに、活性雰囲気中MAやMGによればIIIa、IVaおよびVa族同士からなる全率固溶体合金もアモルファス化すると予想される。これら新規アモルファス合金の物性を測定・評価することが今後の課題である。

本助成金による主な発表論文・著者名

Formation of Amorphous Ti-Zr Alloys by Mechanical Alloying and Mechanical Grinding in a Nitrogen Atmosphere

A. Memezawa, K. Ishikawa and K. Aoki, J. Alloys and Compounds, 投稿予定

Amorphization of the Group IVa Metals by Mechanical Alloying in a Nitrogen Atmosphere.

A. Memezawa, K. Ishikawa and K. Aoki, Materials Transactions, 投稿予定

MGによる非晶質半導体形成過程の基礎的研究

Structural and Thermal Properties of Amorphous Semiconductors Prepared by Mechanical Grinding.

98108

研究代表者 同志社大学工学部 専任講師 白 川 善 幸 Yoshiyuki Shirakawa
 共同研究者 同志社大学工学部 教 授 日 高 重 助 Jusuke Hidaka
 共同研究者 同志社大学工学部 実験講師 下 坂 厚 子 Atsuko Shimosaka

X-ray diffraction, small angle scattering and differential scanning calorimetry (DSC) measurements of Ge-Se system during ball milling have been investigated, in order to research a new amorphization process for the application of amorphous chalcogenides.

In this study, amorphous Se, GeSe₂ and GeSe are synthesized by mechanical grinding of the mill recognized as a method of inducing a crystalline-amorphous phase transition. Under the present condition, Se, GeSe₂ and GeSe accomplished the amorphization after grinding of 20, 10 and 30 hours, respectively. Pair distribution functions of ground Se, GeSe₂ and GeSe were evaluated. From the structural analyses, the amorphization of Se is caused from disordering between helical chains connected by van der Waals forces, and monoclinic GeSe₂ is amorphized by disordering between the connected tetrahedra and distorting of intratetrahedra. GeSe, which has a distorted rock salt structure in the crystal phase, shows disordering of each atom.

The enthalpy ΔH for crystallization of Se prepared by rapid quench is lower than that by the mechanical grinding. This result is affected by the difference of ΔH corresponding to the energy level between the trans- and cis-structure, which consist in amorphous Se prepared by rapid quench. The crystallization enthalpy of amorphous GeSe₂ fabricated mechanically is large in comparison with that by rapid quenching. This result and $S(q)$ for ground GeSe₂ indicate a destructive change of the tetrahedra, which is the structural unit of GeSe₂.

研究目的

21世紀における主要産業のひとつになるものと期待を集めているオプトエレクトロニクスにおいて、光メモリー、光通信ファイバー関連材料の素材および作製プロセスの開発が盛んに行われている。その中で金属-カルコゲナイドアモルファスは他の素材とは際立って異なる特性を持つために光ファイバー、光メモリー、電子デバイスの素材として有望と考えられる。ア

モルファスの作製法としては液相からの急冷凝固、気相からの急速凝縮などが一般的であるが、ことアモルファスカルコゲナイドにおいては、アモルファス化過程で液相における二相分離などに起因する大きな密度揺らぎが生じやすいなど作製方法の制約によりその特性は十分活かされていない。

そこで、本研究は急冷法とは逆のアプローチとして、安定な平衡結晶状態にある原子にエネルギーを与えて、乱れた原子配置を持つ準安定

状態に励起凍結する固相でのアモルファス化プロセスに注目した。すなわち、この系にボールミルによる機械的エネルギーで結晶状態を破壊するメカノケミカル反応を適用し、どこまでその特性を引き出せるか検討した。

この方法はミリングにより物質をエネルギーの高い状態へと変化させるため、二成分系液体の混合エンタルピーが正になる組成領域でも均一なアモルファス状態を形成することができ、さらにミリング条件によりアモルファス転移量を調節することができる。この特性を利用した新材料の開発として結晶-アモルファス複合材料などが考えられる。また、反応に利用するボールミル自体が、微粉碎や分散などに用いられている確立した装置であるため、生産プロセス技術に展開できる可能性を持っている。以上の利点より、このアモルファス化プロセスはアモルファスカルコゲナイドの精密な材料設計および幅広い組成領域での新しい機能の開発などに有効な方法であると考えられる。そこで、この方法を確立するにはこの系における結晶-アモルファス転移機構を理解することが極めて重要である。

本研究では、金属-カルコゲン系の中でも特に結晶、アモルファス状態の構造がよく知られているGe-Se系に遊星ボールミルを用いたメカノケミカル反応を起こさせ、この系における化合物組成についてX線回折や熱分析、X線光電子分光、X線小角散乱を用いて試料を評価することにより、ミリング過程で構造や結合状態がどのように変化するのかを明らかにする。

金属におけるMechanical Grinding (MG)の研究は数多くあるのでそれを参考にすると、例えばCo-Zr系のような異種元素粉末混合体からのMechanical Alloying (MA)による合金化の反応は、多層膜構造化と固相アモルファス化の2段階反応過程が明瞭に観測可能で、相転移

の始時間と終時間が観測できる。さらにこの一連の反応はスパッタ法により作製した多層膜の固相反応や高圧下のイオンミキシングと等価であり、2つのプロセスの連続製造技術と解釈できる。したがって、金属-カルコゲン系のMGを行うことで、各プロセスへの情報提供も可能となる。

多くの化合物は構造ユニットを持っており、急冷法で得られるアモルファスではユニット内の構造がほぼ結晶と同じで、ユニット間に大きく揺らぎを形成しアモルファスになる。ところがメカニカルな方法で得られたアモルファスはユニット内にも歪みを生じ、急冷法で作製したものとは中距離範囲で構造が異なる。したがって、これら2つのアモルファスの物性値が異なることが予想される。この点、光透過性としてはよい結果となるのか検討すべき問題であるが、今回はアモルファス作製に重点を置いて、固相反応とアモルファス化における諸条件と基礎物性を測定する。

概 要

1. 緒言

アモルファスカルコゲナイドは赤外線に対する透過性がよく、電圧、光、圧力によって相転移を生じやすいなど、その構造に起因する特異な性質を持つ。この特性を利用したスイッチング素子や赤外用光学材料、電子写真用の感光板、相変化型光メモリー材料などとして実用化されてきた¹⁾。しかし、材料の作製方法の制約によりその特性は十分活かされていない。新しい機能を持つアモルファスカルコゲナイドを開発するためには従来の方法とは異なる新しい作製プロセスが必要となる。そこで、固相アモルファス化プロセスであるメカノケミカル反応に注目し、このプロセスでアモルファスカルコゲナイドの精密な素材設計が可能なのかを明らかにす

るために、遊星ボールミルを用い結晶Se、 GeSe_2 、 GeSe をミリングし結晶→アモルファス転移機構を詳細に調べた。

2. 実験方法

粉碎したSe（純度99.999%）およびGe（純度99.999%）を秤量し、石英管に入れ真空ポンプで5Paに減圧、密封した。これをいくつかの温度ステップで昇温し、液体状態で数時間保持してから急冷しアモルファス試料を得た。結晶試料はアモルファス試料を十分にアニールして作製した。使用した遊星ボールミルはFritsch製Pulversette7である。SUS304製容器に結晶試料と直径3mmのSUS304製ボールを充填し、Arガス雰囲気下で密閉し、自転速度600rpm、公転速度300rpmでミリングを行った。

構造解析は、ナノメーター以下の局所構造をX線回折測定で、また数十ナノメーターの中距離構造をX線小角散乱（Rigaku製RINT2500）で行った。熱分析は熱流速型DSC（マック・サ

イエンス製、DSC3300S）を用い、昇温速度10K/min、Ar雰囲気下で測定した。

3. 結果および考察

Se、 GeSe_2 および GeSe におけるX線回折パターンのミリング時間変化をFig.1、Fig.2、Fig.3に示す。各試料ともグラインディング時間の増加にともないBraggピークは減少し、Seでは20時間、 GeSe_2 は10時間、 GeSe は30時間で完全に消失してアモルファスに特有なハローパターンを形成した。

作製プロセスを評価するため、ミリングにより作製したアモルファスSe(m-Se)と急冷法によって作製したアモルファス(q-Se)との比較を行った。q-Seは623Kの液体状態から急冷した。構造因子 $S(Q)$ を比較すると、ピークポジションには大きな違いはない。さらに $S(q)$ より二体分布関数 $g(r)$ を求めると、第一および第二隣接原子の距離とはほぼ同じであった。しかし、Fig.4に示すDSC測定の結果をみるとガラス転

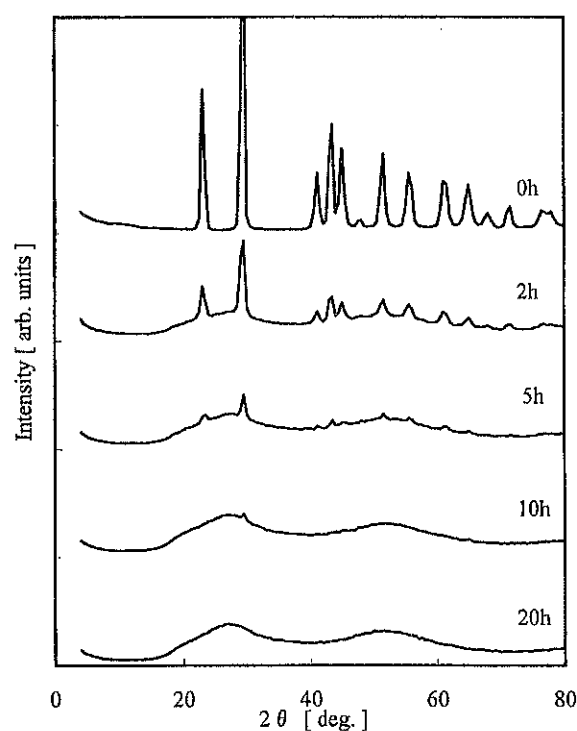


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of amorphous Se prepared by milling

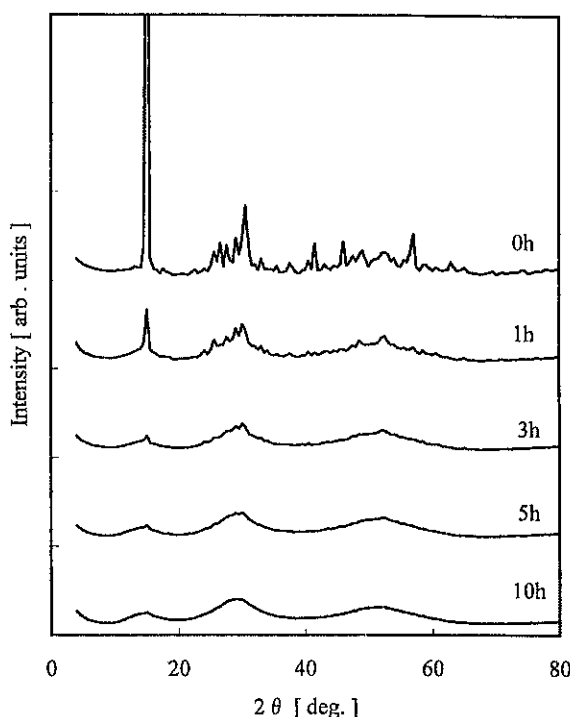


Fig. 2 XRD patterns of amorphous GeSe_2 prepared by milling

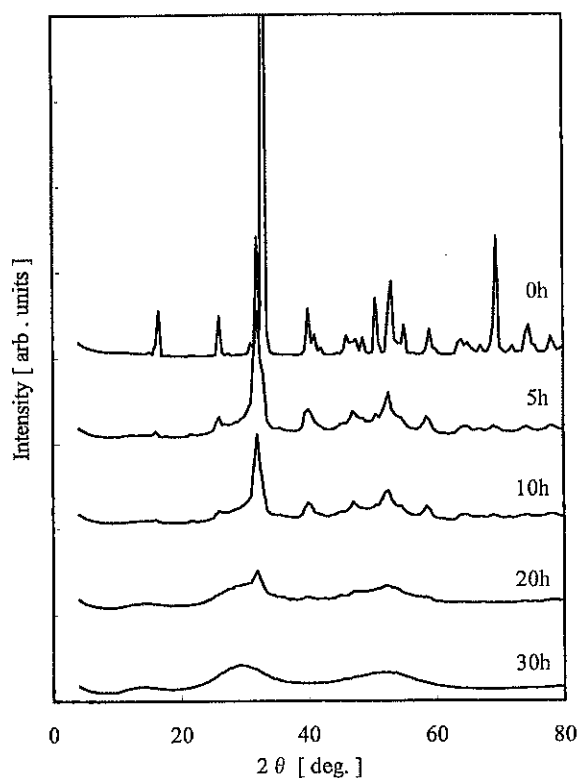


Fig. 3 XRD patterns of amorphous GeSe prepared by milling

移温度および結晶化開始温度はともにq-Seの方が低温側にあり、m-Seとは大きく異なっていることがわかる。これらの違いはSeの液体状態の構造に起因するものと考えられる。液体状態のSeはエネルギーレベルの異なる二つの構造を有していることが知られている²⁾。一つは鎖状を形成するtrans構造と、もう一つは環状を形成するcis構造である。この二つの状態はある着目原子から4番目と5番目のSe原子間の結合角度によって区別され、trans構造はcis構造よりも高いエネルギーレベルにある。液体状態のSe中に存在するcisとtransの存在割合は詳しく計算されており、623Kではcis構造は全体のおよそ25%である³⁾。また、鎖状構造の大きさは温度の上昇につれて小さくなっていくことが知られている。q-Seは液体状態の凍結により作製されたものなので、m-Se中よりも多くのcis構造が含まれていると考えられる。そのためm-Seは結晶化による発熱量が大きく

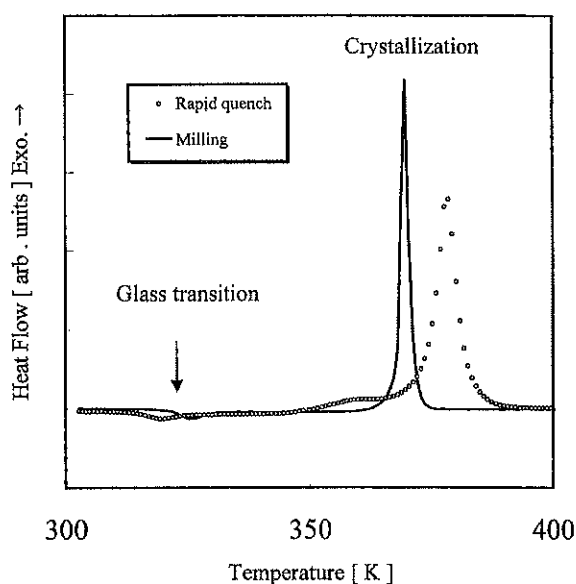


Fig. 4 DSC curves of amorphous Se prepared by rapid quench and milling

なると考えられる。

これらの構造の違いをさらに検討するためにX線小角散乱測定を行った。Guinierプロットから求まる密度不均一領域を表す慣性半径はq-Seで4.39nm、m-Seで4.20nmであった。これはq-Seがcisとtransの二つの構造を含んでいるため、trans構造が大部分のm-Seよりも密度の不均一な領域が大きくなるためと考えられる。

同様にGeSe₂について比較する。q-GeSe₂は1273Kにおける液体状態から作製した。構造因子 $S(Q)$ のピークポジションには大きな違いはないが、m-GeSe₂の各ピークはq-GeSe₂に比べてブロードになっている。さらに $g(r)$ を比べると、第一および第二隣接原子の距離に大きな違いはないが、そのピーク面積が大きく異なる。それゆえこの結果はミリングにより結晶状態からアモルファス状態に転移する際、機械的なエネルギーによって四面体間だけでなく、四面体そのものが崩壊し、q-GeSe₂よりも四面体構造の数が少ないということを示唆している。

さらにDSC測定の結果 (Fig.5) を見ると、ガラス転移温度および結晶化開始温度はともにq-GeSe₂のほうが高くなった。また、結晶化に

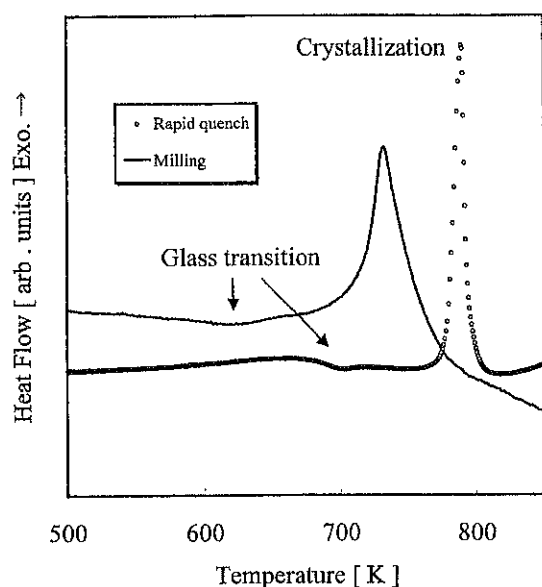


Fig.5 DSC curves of amorphous GeSe_2 prepared by rapid quench and milling

ともなうエンタルピー変化はq- GeSe_2 の方が大きくなる。この結果と小角散乱の結果は、上述の考察を支持している。

アモルファス GeSe についてはq- GeSe が作製できないので、結晶構造と比較すると、個々の原子が一様に乱れていることがわかった。

結 言

三方晶 Se 、単斜晶 GeSe_2 および斜方晶 GeSe を固体状態でミリングすることによりアモルファス化させた結果、ミリングにより作製されたアモルファス状態は、液体からの急冷法により作製されたものと異なった構造を有することがわかった。非平衡系であるアモルファス物質では、作製プロセスの違いがその構造に大きな影響を与えられられる。この差異は構造敏感を有するアモルファスカルコゲナイドでは顕著に物性が変化する。したがって、遊星ボールミルを用いたメカノケミカル反応は新しい機能を有するアモルファスカルコゲナイドの開発において有用な作製方法の一つであると考えられる。

今後の研究の見通し

構造ユニットを持つ多くのアモルファスは、急冷法で作製する場合、ユニット間を大きく歪ませてアモルファス化する。ところがメカノケミカル法で作る場合、ユニット内も歪ませることができ、同じ物質からなるアモルファスでも急冷法と異なる構造を有することが本研究で明らかになった。また、アモルファス化する過程で、中間状態である結晶-アモルファス複合状態を作製することができ、さらにその比率を任意に調整することが容易である。このことは他のアモルファス化プロセスでは見られないメカノケミカルプロセスの特徴であり、アモルファスカルコゲナイド物質の応用を広げることにつながると思われる。

今後は、メカノケミカル法で作製したアモルファスカルコゲナイドが他の方法で作製したものとどれくらい異なる物性を示すか具体的な測定（電気伝導度など）を行って明らかにし、それらの物性値、構造、ミリング条件との関係を明らかにすることが重要と考えられる。

参考文献

- 1) 田中啓司：固体物理、27、55 (1992)。
- 2) M. Misawa and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. 44 (1978) 1612.

口頭発表

- ・谷 康生、白川善幸、下坂厚子、日高重助
“メカノケミカル反応による金属-カルコゲン化合物の結晶-アモルファス転移”
第38回粉体に関する討論会講演論文集, p.192 (2000)
- ・Y. Shirakawa, T. Matsuda, Y. Tani, A. Shimosaka,

J. Hidaka "Amorphisation of Ge-GeSe Mixtures in Mechanical Alloying Process" 8th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, (2000)

- Y. Tani, Y. Shirakawa, A. Shimosaka, J. Hidaka
"Crystalline Amorphous Transitions of Ge-Se Alloys by Mechanical Grinding" 8th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, (2000)

発表論文

- 現在投稿準備中

パルス通電加圧焼結による新しい粉末固化成形法と 新素材の開発

Preparation of Functionally Graded Materials by Pulse Current Pressure Sintering of Ball Milled Al-50at % Ti Powder.

98109

研究代表者 高岡短期大学 教授 横 田 勝 Masaru Yokota

共同研究者 高岡短期大学 助教授 野 瀬 正 照 Masateru Nose

A functionally graded material (FGM) laminated with five layers composing of Al, Ti and Al_3Ti phases was prepared from an equimolar mixture of Al and Ti powders by combination of ball milling and pulse current pressure sintering (PCPS) processes. The characteristics of the FGM are as follows.

(1) The volume fraction of AlTi phase in the laminated layers increases with increasing milling period of Al-50 at%Ti mixed powder. This results from the accelerated formation of Al_3Ti in the PCPS process due to refinement of Al and Ti composite particles during milling.

(2) The average value of Vickers hardness for each laminated layer of the FGM increases with increasing content of Al_3Ti phase in the layer. The average hardness values of the five layers are 28, 165, 258, 425 and 520 H_v respectively.

研究目的

Ti-Al系金属間化合物は優れた耐熱性、耐食性、硬さを有し、高温構造材料として応用が期待されている。この合金は靱性が低く、常温における延性に乏しい難加工材であり、第3元素の添加などにより組織や結晶構造を変え、靱性を向上させる試みも行われている。⁵⁾ 我々は、純アルミニウム層とTi-Al系金属間化合物を含む層とを接合することにより、靱性や熱伝導性に優れた層と耐熱性、耐磨耗性、硬さなどに優れた層とを有する比較的軽量な材料を作製することが期待できると考えた。この際、純アルミニウム層とTi-Al系金属間化合物層の融点差が大きいことから、鑄造などの溶解法を適用することは困難である。粉末冶金技術は融点差

の大きい元素を一工程で完了する成形手法であり、複雑形状品でも一工程でニアネットシェイプ成形ができる。この粉末冶金技術のひとつとして、メカニカルアロイング法¹⁾²⁾や燃焼合成法³⁾によるTi-Al系金属間化合物合成技術についての研究が行われている。

また、アルミニウムやその合金粉末は、表面に Al_2O_3 のような酸化皮膜が存在するため、常圧焼結法やホットプレス法などの通常の方法では焼結が難しく、焼結密度を上げることが困難である。著者らはパルス通電加圧焼結法がアルミニウム合金粉末の焼結に有効であることを見いだしている。⁶⁾ パルス通電加圧焼結法はグラファイトや超硬でできたダイス中に試料粉末を充填し、これを一軸加圧のもと、ダイス及び試料粉末に直接パルス電流を通電し、昇温、焼結

させる手法で、通常のホットプレスに比べてはるかに短い時間で焼結できる固化成形プロセスである。⁷⁾

本研究では、Ti粉とAl粉を出発原料とし、それらのTi50Al50混合粉末を、種々の時間MA処理した各粉末を適切に組み合わせて積層した後、パルス通電加圧焼結法を適用した。MA時間の異なる粉末は焼結過程において反応合成により生成する Al_3Ti 量が変化する。そこで、アルミニウムと Al_3Ti 相との間の大きい熱膨張率の差により生じる熱応力を Al_3Ti 量が順次増加する各層を積層することによって緩和し、接合部でのクラックのない、段階的に硬さが増加する傾斜機能材の創製に成功した。

これまで、パルス通電加圧焼結法を応用して、Ti-Al系金属間化合物の作製⁸⁾や傾斜機能材料の作製研究⁹⁾などが進められているが、本法のようにTi50Al50混合粉末のMA時間を変えることによって、焼結時に生成する Al_3Ti 相の量が異なる各層を積層し、段階的に硬さが変わる傾斜機能材料を作製しようとする研究は見られない。

概 要

軽量、耐食性の高い構造用材料であるアルミニウムと硬度、耐磨耗性、耐熱性にすぐれる Al_3Ti 金属間化合物を60%程度含む層を化合物量が段階的に増加する傾斜層を介して行った。工業用純Alと純Ti粉末を原子比で1:1の割合に配合し、種々の時間MAした各粉末と純Al粉末を積層した後、パルス通電加圧焼結法により焼結した。焼結過程で反応合成により生ずる Al_3Ti 相量が異なる5層構造の傾斜機能材料を作製することに成功した。得られた結果は次の通りである。

(1) Ti-50at% Al混合粉末はMA時間の増加に伴い、Al、Ti両相のミクロ組織が微細化する。

その結果、積層焼結体中の各層に含まれる Al_3Ti 相の量はMA時間の増加と共に増大する。

(2) 積層焼結体の各層の平均硬さはこの Al_3Ti 量に対して直線的に増加し、硬さが5段階に増大する傾斜機能材料を作製することができた。

○ 本文 別添の論文別刷りを参照。

今後の研究の見通し

財団法人ホソカワ粉体工学振興財団から研究助成を受け、物心ともに多大の励ましを頂戴した。研究課題「パルス通電加圧焼結による新しい粉末固化成形法と新素材の開発」に対して、本研究財団から助成を受ける以前に得られた研究成果は次のとおりである。

1. 長柄毅一、横田勝、野瀬正照：

パルス通電加圧焼結法による中空焼結体とその中子材料、粉体および粉末冶金、45 (1998)、1092-1097。

2. 野瀬正照、長柄毅一、横田勝：

パルス通電加圧焼結法による2Nb/Al組成MA粉末の初期焼結過程、粉体および粉末冶金、45 (1998)、670-674。

3. 長柄毅一、横田勝、野瀬正照：

パルス通電加圧焼結法による中空形状焼結体の作製、粉体および粉末冶金、45 (1998)、169-171。

4. Masaru Yokota, Takekazu Nagae and

Masateru Nose：

Applition of Pulse Current Pressure Sintering (PCPS) to Al Alloy Powders, its Sintering Mechanism and Application to Sintering or Complex Shaped Parts. PM98 Proceedings or 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition(Spain

Granada), Vol. 2 (1998), 284-289.

5. 野瀬正照、長柄毅一、横田勝、佐治重興、橋本好人：

Nb₂Al組成MA粉末のパルス通電加圧焼結、粉体および粉末冶金、44(1997)、1115-1120。

6. 長柄毅一、横田勝、野瀬正照：

放電プラズマ焼結法による高S₂O₃Al粉末の焼結過程と機械的性質粉体および粉末冶金、44 (1997)、945-950。

7. Takekazu Nagae, Masateru Nose, Masaru Yokota and Shigeoki Saji:

Mechanical Alloying or Nb-Al Powders and Spark Plasma Sintering or the MA Powder, Proceedings or the International symposium on ISAEM '97, (1997), 625-630。

8. 長柄毅一、野瀬正照、横田勝、佐治重興、関原博、土肥義治：

MA法およびPMGA法によるNb₃Al組成粉末の放電プラズマ焼結、粉体および粉末冶金、43 (1996)、1198-1202。

9. 長柄毅一、野瀬正照、横田勝：

アルゴンガスアトマイズ法による高S₂O₃柑1合金粉末の放電プラズマ焼結。粉体および粉末冶金、43 (1996)、1193-1197。4

10. 長柄毅一、野瀬正照、横田勝、土肥義治：

放電プラズマ焼結法によるNb₃Al金属間化合物の合成。粉体および粉末冶金、42 (1995)、1243-1246。

さらに、今回、主として貴財団からの助成を受け、下記に記す研究成果をあげた。

11. Takekazu Nagae, Masaru Yokota, Masateru Nose, Shigeoki Saji and Takashi Yanagimoto :
Preparation of Functionally Graded Materials by Pulse Current Pressure Sintering of Aluminum/Titanium Equimolar Ball Milled Powder. Transactions of Japan Institute of Metals, vol. 41(3), 2000, 457-460.

今後の研究の見通し

1. パルス通電加圧焼結法による粉体の固化、焼結過程はいまだ明らかにされていないので、主として球形Al粉末を用いたモデル実験を行い、これを検討、考察する。
2. パルス通電加圧焼結法の特長である、短時間、低温焼結が可能であるから、難焼結性の急冷高Al合金粉末や超合金など高融点金属粉末の固化成形への適用、傾斜機能性材料の開発研究など高機能性工業材料の開発研究を最近開始し、その途中結果は日本金属学会、粉体粉末冶金協会の講演大会で報告している。

主な発表論文、著者名

11. Takekazu Nagae, Masaru Yokota, Masateru Nose, Shigeoki Saji and Takashi Yanagimoto:
Preparation of Functionally Graded Materials by Pulse Current Pressure Sintering of Aluminum/Titanium Equimolar Ball Milled Powder. Transactions of Japan Institute of Metals, vol.41(3), 2000, 457-460.

反応を伴う固気混相噴流シミュレーション法の開発

Development of Simulation Method of Solid-Gas Multiphase Jet with Chemical Reaction

98111

研究代表者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 荻野文丸

Fumimaru Ogino

共同研究者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 助教授 稲室隆二

The simulation methods of solid-gas multiphase jet with chemical reaction are developed. The direct simulation Monte Carlo (DSMC) method is used for the calculation of the behavior of solid particles including particle collisions. The gas flow is calculated by using the SIMPLE method. The present method is applied to jet flows of solid-gas mixtures. It is found that in the case of large mass flux of particles the fluctuation of the gas flow decreases, while the gas flow has little influence of particles in the case of small mass flux of particles. Next, a chemical reaction is included in the method. A simple reaction model based on the combustion of pulverized coal is considered. Temperature distributions as well as concentrations in the jet can be obtained. Finally, the present method is applied to solid-gas flows with larger particles. It is found that clusters of particles are appeared in the mixture of large particles and the scale of the clusters becomes larger with increasing of the mass flux of particles.

研究目的

固気混相噴流は、微粉炭バーナー、噴流層型反応器、各種アトマイザーなどの様々な工業装置で見られ、その流動状態および粒子挙動は、粒子—流体間および粒子—粒子間の相互作用により非常に複雑である。さらに、反応を伴う場合には、熱移動による相互作用が加わることで、より複雑な現象が生じる。従って、上記装置の性能評価や設計においては、固気混相噴流の熱流動状態および粒子挙動を解明することが不可欠である。そのため、これまでにレーザードップラー流速計を用いた実験的研究により気相、粒子相両方の計測が行われている。しかしながら、固気混相流の現象そのものが複雑で

あるため、現象の全貌が明らかにされているとは言いがたい。

一方、近年のコンピュータの性能向上により、固気混相流の数値シミュレーションが盛んに行われている。特に、従来取り扱いが困難であった高粒子濃度についても、粒子間衝突を考慮したDSMC (Direct Simulation Monte Carlo) 法を用いた数値シミュレーション法が開発され、実用化されつつある。本研究者らも、流動に有限体積法の一つであるSIMPLE法を、粒子運動にDSMC法を用いた固気混相噴流の数値シミュレーション法の基礎技術を開発し、流動および粒子挙動に及ぼす質量混合比や粒径の影響を検討してきた。しかしながら、上記装置のほとんどにおいては粒子が関与する化学反応が起こ

り、それによる反応熱の発生や粒径の変化が生じ、それらが流動、熱移動および粒子挙動に影響を与えると考えられる。したがって、上記の数値シミュレーション法を実際問題に適用するには、粒子の反応および熱移動を考慮する必要がある。

そこで本研究では、これまでに開発してきた固気混相噴流シミュレーション法の基礎技術をもとに、粒子の化学反応、粒径の変化および熱移動を考慮した固気混相噴流の数値シミュレーション法を開発することを目的とした。

概要

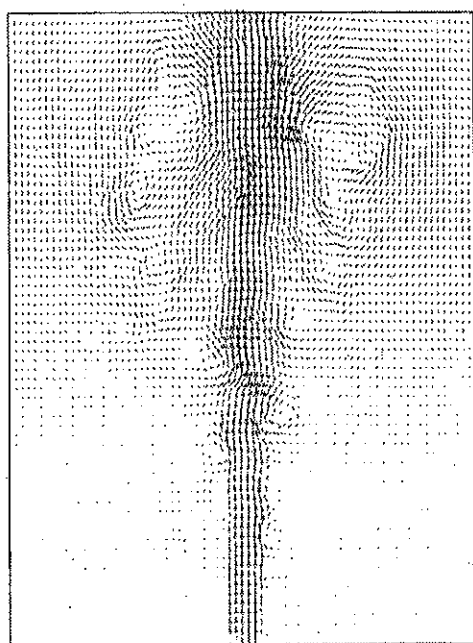
固気混相噴流は、微粉炭バーナー、噴流層型反応器、各種アトマイザーなどの様々な工業装置で見られ、その流動状態および粒子挙動は、粒子-流体間および粒子-粒子間の相互作用により非常に複雑である。さらに、反応を伴う場合には、熱移動による相互作用が加わることで、より複雑な現象が生じる。従って、上記装置の性能評価や設計においては、固気混相噴

流の熱流動状態および粒子挙動を解明することが不可欠である。本研究では、粒子の化学反応、粒径の変化および熱移動を考慮した固気混相噴流の数値シミュレーション法を開発することを目的とした。

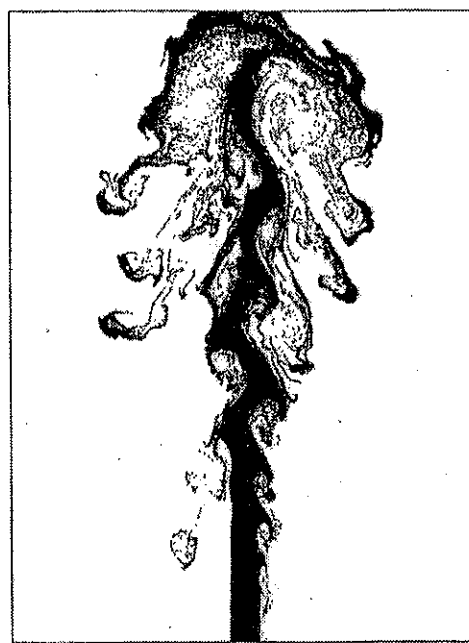
1. DSMC法を用いた固気混相噴流シミュレーション法の開発

まず、粒子-粒子間および粒子-流体間の相互作用を考慮した固気混相噴流シミュレーション法を開発した。粒子運動の計算には、確率論的手法の一つであるDirect Simulation Monte Carlo法（DSMC法）を用いた。DSMC法では、実際の流れ場に存在する粒子数に比べて少ない数（実際の粒子数の $1/\alpha$ ）の標本粒子を抽出し、その標本粒子の移動および衝突を計算することにより、実際の粒子の運動を模擬する。一方、流れ場の計算には、SIMPLE法を用いた。

本計算手法を2次元固気（微粉炭+空気）混相噴流に適用し、粒子と流体との質量混合比および粒径が流動状態および粒子挙動に及ぼす影



流速ベクトル



粒子分布

図1 2次元固気混相噴流シミュレーション

響を調べた。計算結果を図1に示す。流入速度 2.45m/s 、出口幅 $2.85 \times 10^{-2}\text{m}$ 、質量混合比（微粉炭/空気）0.5、粒径 $4\mu\text{m}$ の場合の流速ベクトルおよび粒子分布を示している。粒子-流体間および粒子-粒子間の相互作用により、流速ベクトルおよび粒子分布が非常に複雑な様子になっていることがわかる。特に、様々な大きさの渦が形成されており、粒子分布もそれらの渦の影響を受けて複雑な分布になっていることがよくわかる。さらに、質量混合比を変化させた計算により、粒径が一定で質量混合比が大きくなると、粒子の慣性力の影響で流体の乱れが小さくなり流れが下流方向へ引っ張られること、一方、質量混合比が小さくなると、单相流の流動状態に近づくことがわかった。

2. 反応を伴う固気混相噴流シミュレーション法の開発

上で開発した方法は、等温場における固気混相流のシミュレーション法である。しかしながら、微粉炭バーナー、噴流層型反応器、石炭ガス化炉など様々な工業装置内では、化学反応を伴い、また、熱移動現象も考慮する必要がある。

そこで、上記の方法に反応モデルを組み込み、流速ベクトル、粒子分布、温度分布、各種成分の濃度分布が計算できるシミュレーション法を開発した。反応モデルとしては、微粉炭燃焼モデルを参考にして、その基本的な反応を組み込んだ。すなわち、粒子からA成分が揮発しその後B成分に変化する反応と、粒子が燃焼してB成分が生成する反応が同時に進行するとした。ここで、A成分からB成分への反応ならびに粒子の燃焼において発熱が起こるとした。

粒径 $61.8\mu\text{m}$ 、揮発速度 $2.08 \times 10^{-2}\text{s}^{-1}$ の場合の計算結果を図2に示す。まず、粒子空間分布より、粒子が流体から受ける抗力が大きいために、粒子空間分布は流れ場に大きく影響を受け、時間が進むにつれて複雑に変化していることがわかる。また、温度分布より、時刻 $t = 0.291\text{s}$ では噴流の先端部のみが高温になっているのが、その後、時間が経過すると先端部以外にも高温の領域が見られるようになる。これは、噴流の先端部だけに粒子が密に存在していたのが、時間が進むと先端部以外にも粒子が密に存在し、そこでB成分が生成する反応が盛んになり発熱が多くなるからであると考えられる。そ

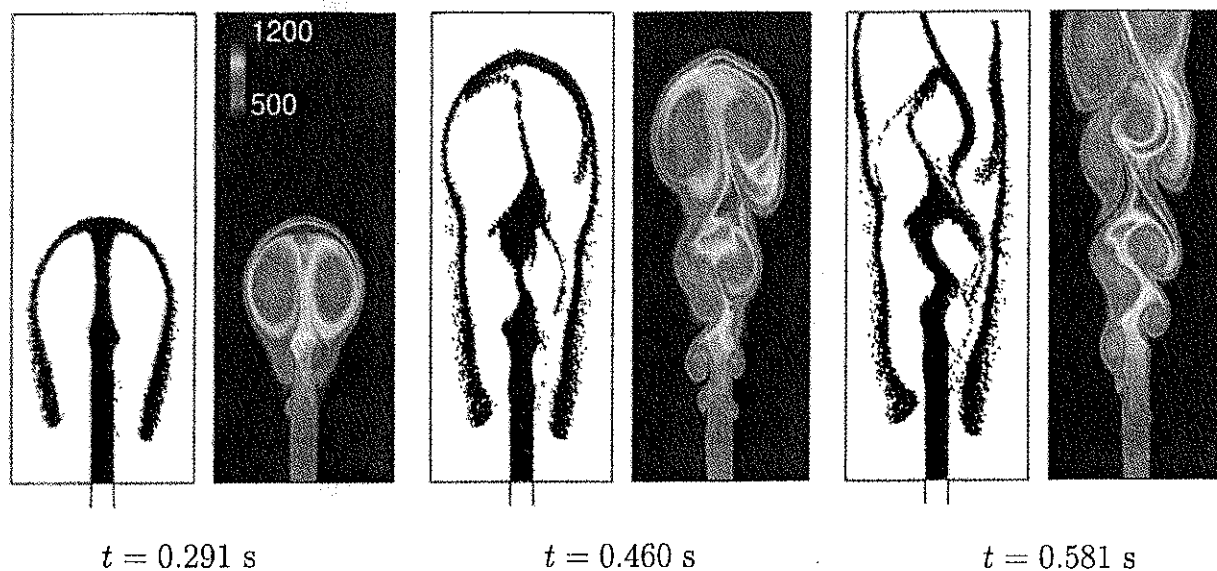


図2 反応を伴う固気混相噴流シミュレーション
(左：粒子空間分布、右：温度分布)

の後、さらに時間が経過しても、高温の領域の位置がそれほど変化しないことがわかる。

3. 高粒子濃度の固気混相流シミュレーション法の開発

これまでは、粒径が比較的小さく、気流速度が大きい場合の固気混相噴流を取り扱ってきた。一方、近年、粒径が大きく気流速度が小さい固気混相流において、局所的に粒子濃度が高くなりクラスターが生じることが注目されている。このようなクラスターの形成は空気輸送管や循環流動層などで見られるが、クラスターにより粒子の分布状態が変化するだけでなく、流動状態も変化するため、運動量やエネルギーの輸送現象に大きな影響を及ぼす。したがって、クラスターが生じる条件やその特性を明らかにすることは重要であると考えられる。そこで、上記で開発した固気混相流数値シミュレーショ

ン法を用いて、固気混相流におけるクラスター形成のシミュレーションを行った。

粒子の質量流束が $Q = 25 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ 、粒径が $100 \mu\text{m}$ のときの計算結果を図3に示す。下流に行くに従ってクラスターが形成される様子がわかる。また、形成されたクラスターの中には、クラスター同士が重なり粒子濃度が高くなると、重力の影響を受けて下向きに落下しているものがあることがわかる。さらに、質量流束が一定のときは粒径が大きいほどクラスターが形成されやすいこと、また、質量流束が大きくなるとクラスターが形成されやすくなりスケールも大きくなることがわかった。

研究内容および成果

1. DSMC法を用いた固気混相噴流シミュレーション法の開発

高粒子濃度の条件で数値シミュレーションを

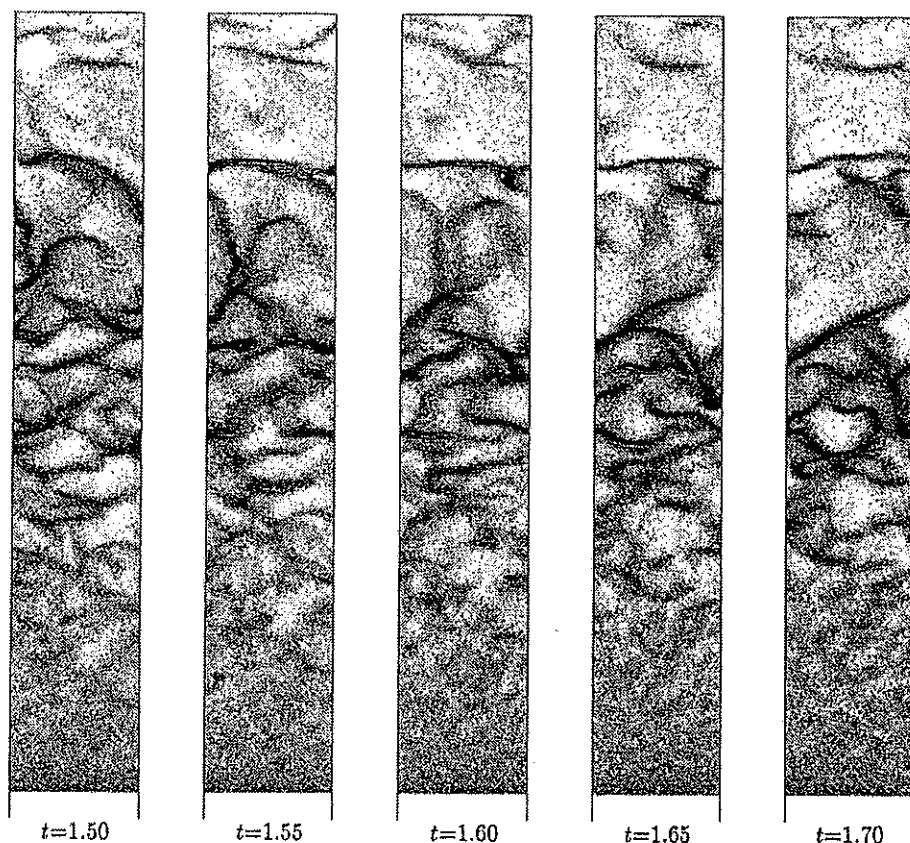


図3 クラスター形成シミュレーション (粒径: $300 \mu\text{m}$)

行うには、粒子-粒子間の相互作用を考える必要が生じる。慣性の大きな粒子の場合には粒子同士は衝突を通して相互作用すると考えることができる。衝突を計算する方法の一つとして、計算領域内のすべての粒子の移動を同時に計算し、それぞれの粒子の相対運動から衝突を計算する決定論的方法がある。しかし、この方法では、取り扱う粒子数が多過ぎると膨大な計算時間を要する。一方、このような決定論的方法とは異なり、粒子群の運動の統計的な情報をもとに粒子同士の衝突を扱う確率論的方法がある。決定論的方法では、計算領域内に存在するすべての粒子の運動を追跡する必要があるのに対して、確率論的方法では、実在する粒子の中から抽出された標本粒子の運動を取り扱うだけでよく、計算で取り扱う粒子数は実在の粒子数よりも大幅に少なくすることができる。このような確率論的手法に Direct Simulation Monte Carlo 法 (DSMC 法) がある。

1.1 粒子運動の計算方法 (DSMC 法)

DSMC 法では、実際の流れ場に存在する粒子数に比べて少ない数 (実際の粒子数の $1/\alpha$) の標本粒子を抽出し、その標本粒子の移動および衝突を計算することにより、実際の粒子の運動を推測する。以下では、標本粒子を単に粒子と呼び、実在粒子は実粒子と呼ぶことにより区別する。このとき、粒子運動の計算時間ステップを粒子の平均自由時間に比べて十分小さくすることにより、粒子移動と粒子間衝突を分離して計算する。つまり、粒子は各時間ステップの間では粒子間衝突が起こらないものとして粒子の移動を計算し、移動後の位置で衝突判定を行い、衝突すると判定された粒子については、その位置は変えずに速度のみを衝突後の速度に置き換える。このような手順を繰り返して粒子の運動を計算する。

(1) 粒子の移動

まず、粒子の移動の計算方法について説明する。粒子の運動方程式は次式で表される。ここで、粒子の受ける外力は流体からの抗力のみを考慮し、回転、重力等の影響は無視している。

$$\begin{aligned} m_p^* \frac{dv_p^*}{dt^*} &= F_i^* \\ &= -\frac{C_D A_p^*}{2} |v_p^* - u^*| (v_p^* - u^*) \quad (1) \end{aligned}$$

ここで、 m_p^* , v_p^* , u^* , A_p^* は、それぞれ無次元の粒子質量、粒子および流体の速度ベクトル、球の断面積である。 F_i^* は粒子が流体から受ける抗力である。 C_D は抵抗係数であり、次式により与えた。

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} (1 + 0.15 Re_p^{0.687}) & 0 < Re_p \leq 800 \\ 0.44 & Re_p > 800 \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 $Re_p (= D_p |v_p - u| \rho / \mu)$ は粒子レイノルズ数であり、 ρ , μ は流体の密度および粘度である。さらに、粒子を単一粒径の剛体球と仮定すると、(1) 式は次のように変形できる。

$$\frac{dv_p^*}{dt^*} = -\frac{3}{4} \frac{C_D}{D_p^* \rho_p^*} |v_p^* - u^*| (v_p^* - u^*) \quad (3)$$

ここで、 $\rho_p^* (= \rho_p / \rho)$ は無次元粒子密度である。

得られた (4) 式を RKG 法を用いて解くことにより粒子の移動を計算した。

(2) 粒子の衝突

次に、粒子衝突の計算方法について説明する。移動の計算の場合と同様に粒子を単一粒径の剛体球と仮定する。計算領域をセルに区切り、セルごとに衝突計算を行う。その際、セルのサイズはセル内の粒子の運動特性の変化が無視できるくらい十分に小さく選ぶ必要がある。セル内に粒子 i と粒子 j が存在するとき、その粒子対

の無次元時間ステップ Δt^* 当たりの衝突確率 P_{ij} は、気体運動論の基礎的な関係から次式で与えられる。

$$P_{ij} = \frac{\alpha}{V_c^*} \pi D_p^{*2} g_{ij}^* \Delta t^* \quad (4)$$

ここで、 D_p^* 、 V_c^* 、 g_{ij}^* は、それぞれ無次元の粒径、セルの体積、および粒子 i と粒子 j の相対速度である。ここで注意しなければならないことは、この確率は実粒子に対応させたものであるということである。つまり、標本粒子の数密度は実際の数密度よりも小さいため、それを補うために重み α をかけて計算している。この式から得られる衝突確率を用いて、各粒子対について乱数により衝突判定を行う。衝突すると判定された粒子対については、その位置は変えずに、速度のみを衝突後の速度に置き換える。衝突後の速度は、次式により求めることができる。

$$\mathbf{v}_{pi} = \mathbf{v}_{pi} + \frac{1}{2}(1+e)(\mathbf{g}_{ij} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad (5)$$

$$\mathbf{v}_{pj} = \mathbf{v}_{pj} - \frac{1}{2}(1+e)(\mathbf{g}_{ij} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad (6)$$

ここで $\mathbf{g}_{ij}$ は粒子 i と粒子 j の相対速度であり、 $\mathbf{n}$ は粒子 i と粒子 j の衝突方向を表す単位ベクトルであり、乱数を用いて次のように決める。

$$\mathbf{n} = \mathbf{e}_\xi \cos \phi \sin \theta + \mathbf{e}_\eta \sin \phi \sin \theta + \mathbf{e}_\zeta \cos \theta \quad (7)$$

ここで、 ζ は粒子 i と粒子 j の中心を結ぶ方向を、 ξ, η はそれに垂直な方向を示しており、 $\mathbf{e}$ はそれぞれの方向の単位ベクトルである。また、 θ, ϕ は ζ 軸に対する極角および方位角であり、2つの乱数 Rnd_θ, Rnd_ϕ により次式で求められる。

$$\cos \theta = 1 - 2Rnd_\theta \quad (8)$$

$$\phi = 2\pi Rnd_\phi \quad (9)$$

ここで、 $0 \leq \theta \leq \pi$ 、 $0 \leq \phi \leq 2\pi$ である。

(3) 計算の省力化

粒子の衝突計算を上記のように全粒子対について行くと計算時間が膨大なものとなる。このため、計算時間短縮のため様々な方法が提案されている。本研究では、その中の一つである Time Counter 法 (TC 法) を用いた。TC 法では、まず、乱数を用いて衝突粒子対の候補 (i, j) を呼び出す。(4) 式によれば P_{ij} は相対速度に比例するので、相対速度を用いて衝突判定を行う。セル内で予測される粒子の相対速度の最大値を $g_{\max}$ として、乱数 Rnd を用いて、 $Rnd < g_{ij}/g_{\max}$ を満足するかどうかを調べる。もしこの条件が満たされないときには、新たな候補を選出し、条件が満足されるまでこれを繰り返す。条件を満たしたとき、その候補を衝突粒子対 (i, j) として採用する。この粒子対 (i, j) の衝突によるタイムカウンターの増分 Δt_c は、

$$\Delta t_c = \frac{2}{Nn^*\pi D_p^{*2} g_{ij}^*} \quad (10)$$

で与えられる。ここで、 N はセル内 n 粒子数、 n^* はセル内の実粒子の数密度である。 Δt_c は加算され、タイムカウンターが次式を満足するまで、以上の衝突判定を繰り返す。

$$\sum_{m=1}^M \Delta t_c > \Delta t \quad (11)$$

この式が満たされたとき、そのセル内での衝突回数が M 回と決まる。

1.2 流れ場の計算方法 (SIMPLE 法)

次に、流れ場の計算方法について説明する。以下の連続の式と Navier-Stokes 方程式を SIMPLE 法を用いて計算した。なお、流体は非圧縮性粘性流体と仮定した。

$$\nabla \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}^*}{\partial t^*} + (\mathbf{u}^* \cdot \nabla) \mathbf{u}^* = -\nabla p + \frac{1}{\text{Re}} \nabla^2 \mathbf{u}^* + \mathbf{F}_p^* \quad (13)$$

ここで、 $\mathbf{F}_p^*$ は粒子との相互作用により単位体積当たりの流体に働く外力であり、次式により求まる。

$$\mathbf{F}_p^* = \alpha \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_{fi} \quad (14)$$

1.3 計算の流れ

最後に、全体の計算の流れを説明する。ある時刻 t から $t + \Delta t$ までのフローチャートを図4に示す。まず、粒子相から流体への抗力を計算し、流れ場の計算を行う。次に、得られた流れ場を用いて粒子の移動を計算し、その後、移動後の状態で衝突計算を行い、この手順を繰り返

して計算を進める。

1.4 計算結果

次に、本計算手法を2次元固気（微粉炭＋空気）混相噴流に適用し、粒子と流体との質量混合比および粒径が流動状態および粒子挙動に及ぼす影響を調べた。計算結果を図5に示す。流入速度 2.45 m/s 、出口幅 $2.85 \times 10^{-2} \text{ m}$ 、質量混合比（微粉炭/空気）0.5、粒径 $4 \mu\text{m}$ の場合の流速ベクトルおよび粒子分布を示している。粒子—流体間および粒子—粒子間の相互作用により、流速ベクトルおよび粒子分布が非常に複雑な様子になっていることがわかる。特に、様々な大きさの渦が形成されており、粒子分布もそれらの渦の影響を受けて複雑な分布になっていることがよくわかる。

さらに、質量混合比を変化させた計算により、粒径が一定で質量混合比が大きくなると、粒子の慣性力の影響で流体の乱れが小さくなり流れが下流方向へ引っ張られること、一方、質量混合比が小さくなると、単相流の流動状態に近づくことがわかった。

2. 反応を伴う固気混相噴流シミュレーション法の開発

上で開発した方法は、等温場における固気混相流のシミュレーション法である。しかしながら、微粉炭バーナー、噴流層型反応器、石炭ガス化炉など様々な工業装置内では、化学反応を伴い、また、熱移動現象も考慮する必要がある。そこで、上記の方法に反応モデルを組み込み、流速ベクトル、粒子分布、温度分布、各種成分の濃度分布が計算できるシミュレーション法を開発した。

2.1 反応モデル

本研究で用いた微粉炭燃焼モデルを図6に示

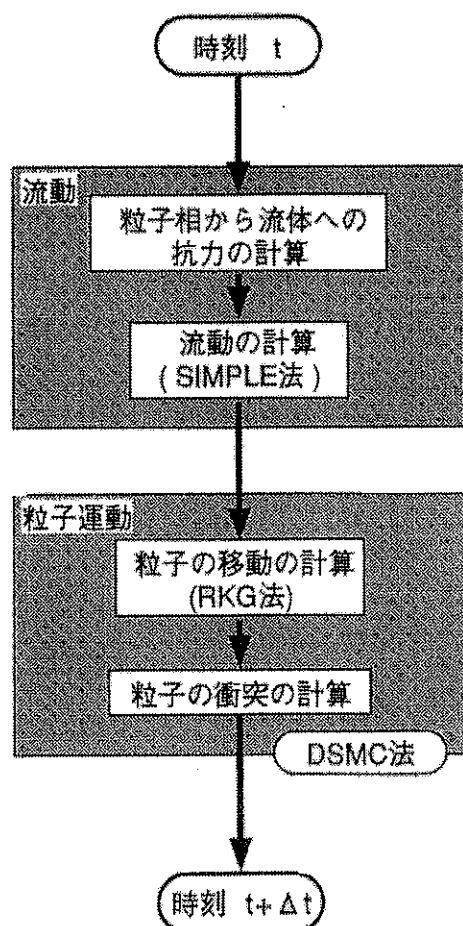


図4 計算のフローチャート

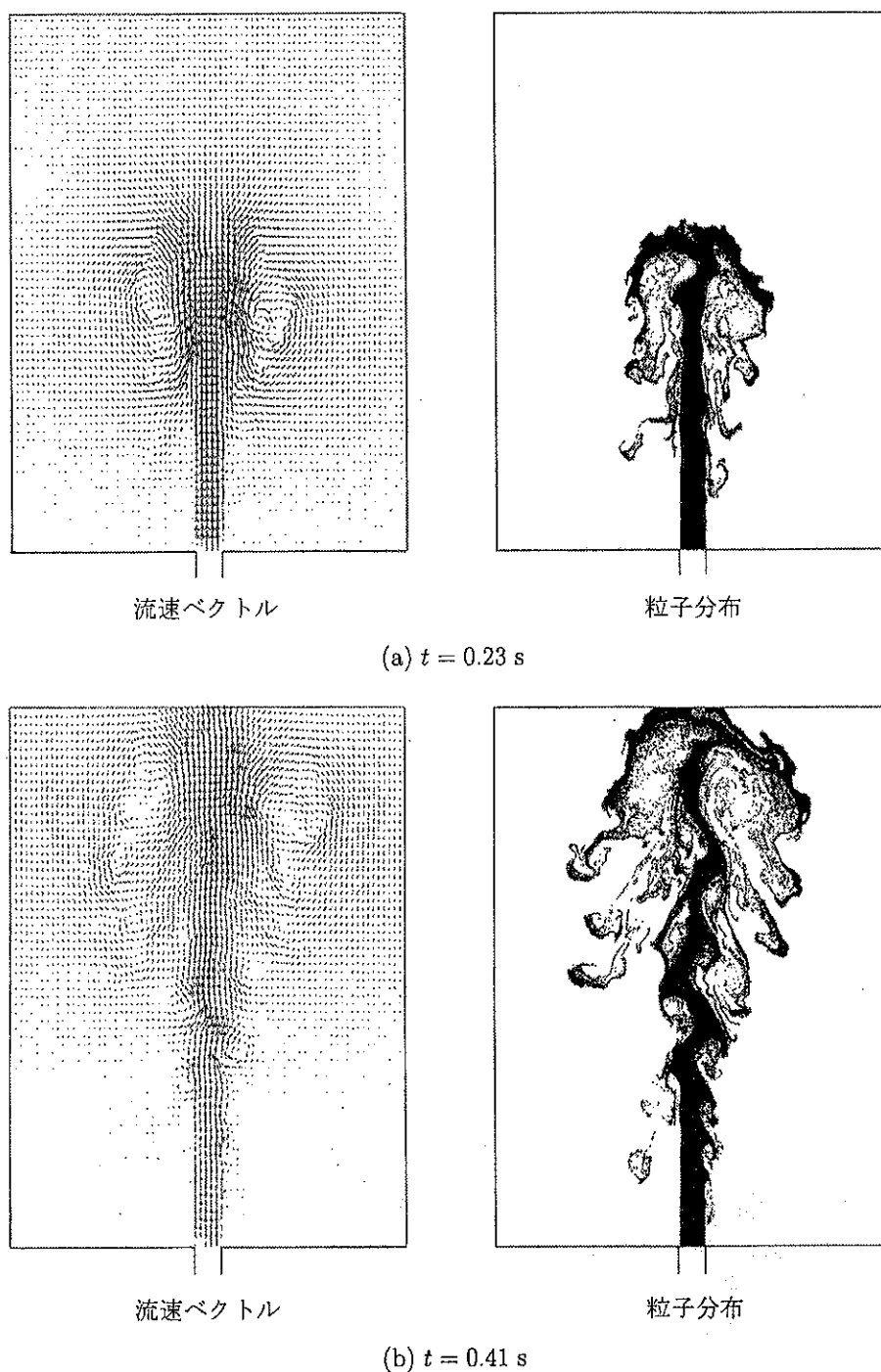


図5 2次元固気混相噴流シミュレーション

す。このモデルでは、まず、微粉炭が揮発分とチャーに分かれ、同時にチャーが燃焼する。揮発分には炭化水素系揮発分と窒素系揮発分があり、炭化水素系揮発分にはプロパン、窒素系揮発分にはHCNを仮定している。炭化水素系揮発分であるプロパンは、酸化され H_2O と CO に変化する。この CO とチャーの燃焼により生成

した CO は、燃焼し CO_2 になる。窒素揮発分であるHCNは酸化と還元により NO と N_2 に変化する。

本研究では、図6の四角で囲った基本的な部分を取り上げ、図7に示す反応モデルを用いた。すなわち、粒子からA成分が揮発しその後B成分に変化する反応と、粒子が燃焼してB成分が

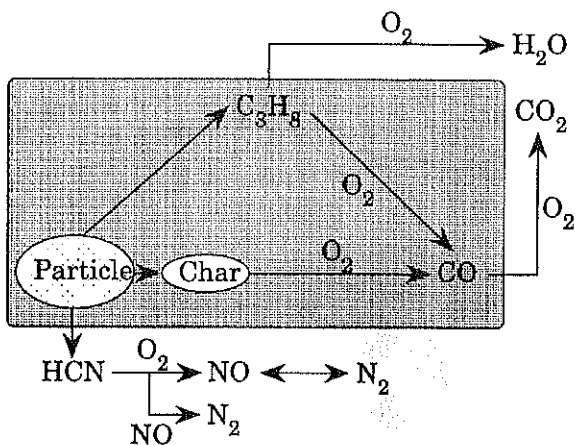


図6 微粉炭燃焼モデル

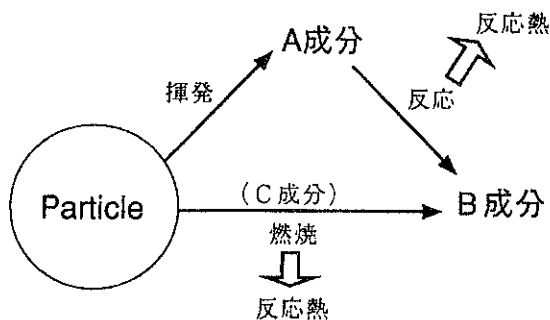


図7 反応モデル

生成する反応が同時に進行すると考えた。ここで、A成分からB成分への反応および粒子の燃焼において発熱が起こるとした。なお、A成分からB成分への反応ならびに粒子の燃焼に用い

られるC成分は、流入する空気中に含まれる酸素を想定している。

なお、揮発および粒子の燃焼においては、粒子径は変化せず揮発した分と燃焼した分だけ粒子の密度が減少するとした。

2.2 温度場および濃度場の計算

系内の温度場および濃度場は、支配方程式をSIMPLE法を用いて計算した。なお、C成分は十分過剰で系内で一様濃度とし、A成分とB成分は十分希薄で系内の流れ場に影響を与えないものとした。

2.3 計算結果

粒子径 $61.8\mu\text{m}$ 、揮発速度 $2.08 \times 10^2 \text{s}^{-1}$ の場合の計算結果を図8および図9に示す。まず、図8の粒子空間分布より、粒子が流体から受ける抗力が大きいために、粒子空間分布は流れ場に大きく影響を受け、時間が進むにつれて複雑に変化していることがわかる。また、温度分布より、時刻 $t = 0.291\text{s}$ では噴流の先端部のみが高温になっているのが、その後、時間が経過すると先端部以外にも高温の領域が見られるようになる。これは、噴流の先端部のみに粒子が密

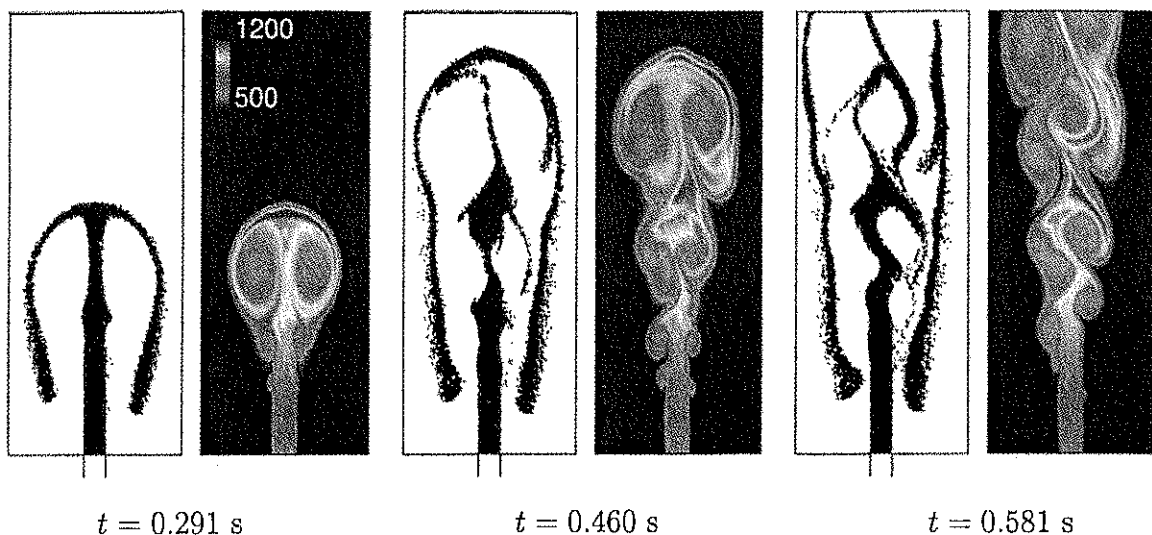


図8 反応を伴う固気混相噴流シミュレーション
(左：粒子空間分布、右：温度分布)

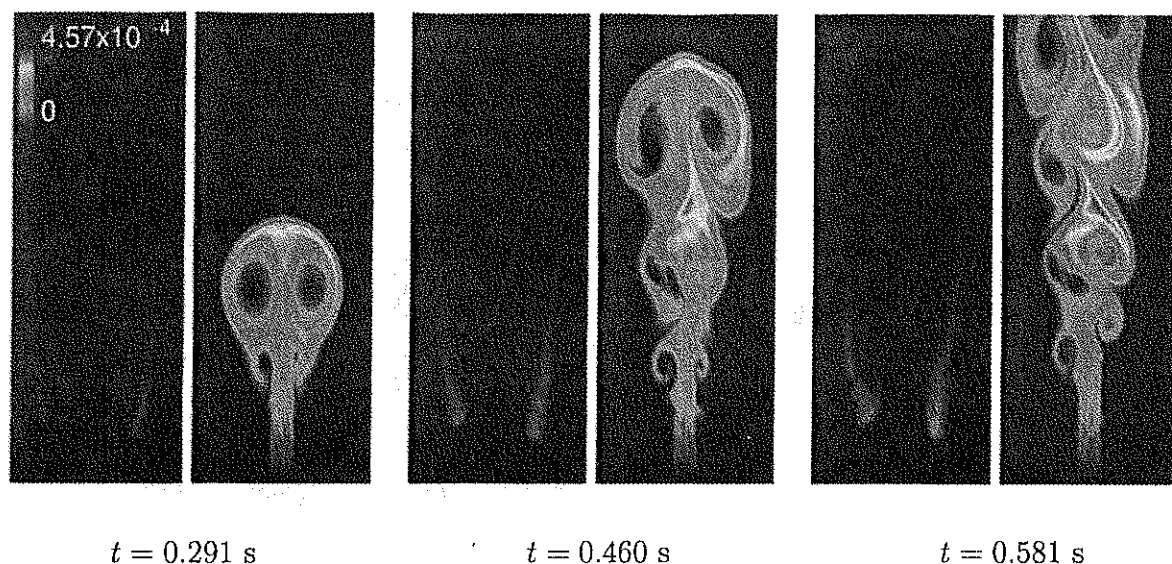


図9 反応を伴う固気混相噴流シミュレーション
(左：A成分の濃度分布、右：B成分の濃度分布)

に存在していたのが、時間が進むと先端部以外にも粒子が密に存在し、そこでB成分が生成する反応が盛んになり発熱が多くなるからであると考えられる。その後、さらに時間が経過しても、高温の領域の位置がそれほど変化しないことがわかる。次に、図9のA成分の濃度分布より、入り口部分で粒子がわずかながら揮発しA成分が生成されていることがわかる。一方、B成分の濃度分布は、当然のことながら、温度分布とよく対応していることがわかる。

3. 高粒子濃度の固気混相流シミュレーション法の開発

これまでは、粒径が比較的小さく、気流速度が大きい場合の固気混相噴流を取り扱ってきた。一方、近年、粒径が大きく気流速度が小さい固気混相流において、局所的に粒子濃度が高くなりクラスターが生じることが注目されている。このようなクラスターの形成は空気輸送管や循環流動層などで見られるが、クラスターにより粒子の分布状態が変化するだけでなく、流動状態も変化するため、運動量やエネルギーの輸送現象に大きな影響を及ぼす。したがって、

クラスターが生じる条件やその特性を明らかにすることは重要であると考えられる。

そこで本研究では、1節で開発した固気混相流数値シミュレーション法を用いて、固気混相流におけるクラスター形成のシミュレーションを行った。

3.1 計算方法

1節と同様に、粒子運動の計算にはDSMC法を、流れ場の計算にはSIMPLE法を用いた。なお、今回は粒子が受ける外力に重力の影響を付け加えている。

3.2 計算条件

図10に示すような領域内に、鉛直方向上向きに流入する固気混相流を考える。計算領域の上面は自由流出とし、左右の側面には周期境界条件を用いた。気体は計算領域の下面から一様流速で流入し、粒子も同じ速度で流入するとした。なお、粒子の流入速度の横方向成分には4%の変動を与えた。

3.3 計算結果

粒子の質量流束が $Q = 25 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ のときの

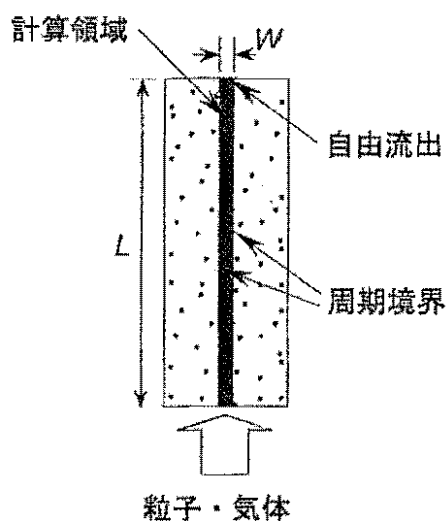


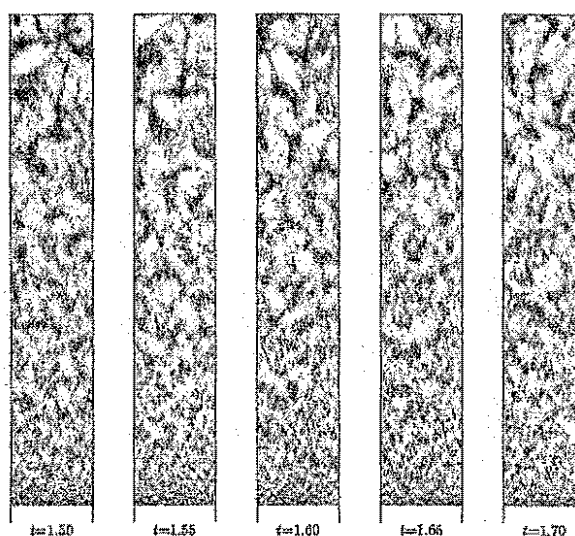
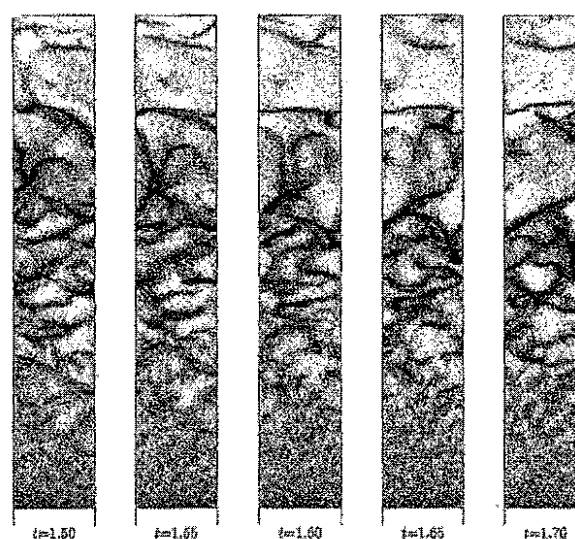
図10 計算領域

計算結果を図11および図12に示す。図11より、粒径が $100\mu\text{m}$ のときでは、粒子分布に少しむらが見られるが、時間によらず粒子がほぼ分散した状態で流れていることがわかる。一方、図12より、粒径が $300\mu\text{m}$ では、下流に行くに従ってクラスターが形成される様子がわかる。また、形成されたクラスターの中には、クラスター同士が重なり粒子濃度が高くなると、重力の影響を受けて下向きに落下しているものがあることがわかる。

今後の研究の見通し

本研究により、粒子-粒子間および粒子-流体間の相互作用を考慮した固気混相流シミュレーション法の基礎技術が確立されたことになる。今後の課題として、下記の項目が挙げられる。

1. 3次元流れ場へ展開し、実験結果との比較により、手法の精度を検証する。
2. 粒子の回転の影響を考慮し、より実際に近いシミュレーション法を開発する。
3. 高粒子濃度の場合に、粒子の排除体積を考慮した流れ場の計算手法を確立する。
4. より実際に近い反応モデルを組み込み、実

図11 クラスター形成シミュレーション
(粒径： $100\mu\text{m}$)図12 クラスター形成シミュレーション
(粒径： $300\mu\text{m}$)

験結果と比較検証する。

5. 計算の高速化・効率化を行い、より実用的な計算コードに改良する。

本助成金による主な発表論文・著者名

現在、関連論文を作成し、投稿準備中である。

高せん断流中におけるシリカ微粒子の ダイナミクスの解明

Analysis of Dynamics of SiO₂ Particles in High Shear Flow

98112

研究代表者 東北大学 反応化学研究所 教授 寶 澤 光 紀 Mitsunori Hozawa
共同研究者 東北大学大学院工学研究科 助手 久 保 正 樹 Masaki Kubo

We developed an experimental apparatus for in situ observation of the particle dynamics in a shear flow between two parallel disks. The apparatus consisted of an optical microscope, a high-speed video camera and a video recorder. Instead of SiO₂ particles, polystyrene particles of 2 μ m were suspended in a NaCl aqueous solution. It was possible to observe the rotational behavior of aggregates that migrated at high speed. Lower shear rate and larger particle volume fraction resulted in larger size of aggregates. As the NaCl concentration increased, the average area of aggregates increased. We constructed a mathematical model for particle aggregation process in a shear flow. In this model, we considered the hydrodynamic drag, the interaction between particle and particle, and particle and wall, and colloidal interactions. When particle contacted with other particles, the force exerted by other particles was determined by the configuration of each particles. When particle contacted with wall, the force was calculated by Hertz elastic theory. In the case without wall, the aggregates were elongated and sparse. In the case with two parallel walls, when interaction between particle and wall was weak, collision with wall made spherical and compact aggregates. When interaction between particle and wall was strong, adhesion to the wall caused the breakup of aggregates. We extended our mathematical model using discrete element method to calculate large number of particles, and simulated the effect of wall on particle dynamics. When the colloidal interaction between particle and wall was strong, as the distance between two parallel walls increased, the size of aggregates was increased and the number of aggregates contacted with wall was decreased. When the colloidal interaction between particle and wall was smaller than that between particle and particle, the size of aggregates was increased and the number of aggregates contacted with wall was decreased.

研究目的

近年、エレクトロニクス産業の進歩は目覚しく、LSIデバイスの高集積化、多層化が進んでいる。それに伴い、デバイスウエハーをナノスケールで平坦化する研磨技術の本格的な導入及

び確立が望まれている。

ケミカル・メカニカル・ポリッシング（化学的機械研磨：Chemical Mechanical Polishing, 以下CMP）は、研磨パッド上にスラリー（微粒子懸濁液）を供給し、その上から被加工物であるウエハーを一定圧力で押し付けつつ回転さ

せることによって、表面を研磨するプロセスであり、ナノサイズでの平坦化が可能であることから近年注目を集めている。しかし、CMPによる研磨機構には不明な点が多く、また平坦性の評価は経験的であることから、操作条件の選定が困難であり、操作効率が低いことが問題となっている。ゆえに、研磨機構を明らかにし、操作条件を最適化して高効率化をはかることが望まれる。

CMPでは、ウエハーを押し付ける圧力、ウエハーの回転速度、パッドの硬さなどの機械的要因、スラリーの組成など化学的要因によって平坦性が決定される。このうち機械的要因に関しては最近広範に研究がなされてきた。一方、化学的要因、特にスラリー中の微粒子のダイナミクスが研磨に及ぼす影響に関しては、研究例は僅少である。これは、ウエハーとパッドの間隔が非常に狭くせん断力が極端に高いことと、使用される微粒子の大きさがサブミクロン以下と小さく、観察が困難なためである。さらに、CMPプロセスではウエハーの平坦性が要求されるだけではなく、研磨後にウエハー上から微粒子をただちに除去する必要があるため、凝集して除去が容易になるように、洗浄の観点からも微粒子の凝集状態を制御することが重要となる。ゆえに、CMPプロセスの最適化に当たっては、高せん断流れ場における微粒子の凝集機構に関する詳細な知見の獲得が望まれる。

本研究では、CMPにおける微粒子のダイナミクスと研磨機構との関連を解明することを最終目的とする。現在CMPで使用される研磨粒子の粒径は数十ナノオーダーに移行しつつあり、このような粒径の微粒子が高せん断流中どのように凝集しているかをin situで観察することは困難である。そこで本研究ではその基礎として、二枚のガラス円盤の間にミクロンオーダーの微粒子懸濁液を導入し、上側の円盤を回

転させてせん断流を生じさせ、顕微鏡を用いて微粒子凝集状態を直接観察することで各種操作因子の影響を実験的に検討する。また、実験結果に基づき、流体力学的、コロイド化学的観点からせん断流中での微粒子の凝集状態に関するシミュレーションモデルを構築し、凝集体の大きさ、形状などの解析を試みる。

概 要

1. 平行円盤間における微粒子凝集過程の観察実験

実験装置

せん断場における微粒子ダイナミクスをその場観察するための実験装置を開発した。主な使用は次のようにした。(1) 可視化のために二枚のガラス平行円盤を用いた。(2) 円盤間隔を $10\mu\text{m}$ のオーダーで調整可能にした。(3) 上側円盤を任意の速度で回転することで、せん断速度を調節可能にした。(4) 下方から観察するため、落射型光学顕微鏡を倒立に設置し、高速度カメラを接続した。

粒子には、沈降の影響を低減させるために比重1.05、粒径 $2\mu\text{m}$ のポリスチレン微粒子を選定した。微粒子ダイナミクスを高速度カメラで撮影し、画像はパソコン上で画像解析した。実験は室温 25°C で行い、粒子体積分率 10^{-3} 、円盤間隔 $400\mu\text{m}$ 、NaCl濃度 0.1M を基本条件とした。

実験結果

どの実験条件でも、凝集体の平均面積および平均周囲長は20～30分で定常に達した。また、凝集体の周囲長フラクタル次元は、5～30分ではせん断速度に依らず約1.4であった。よって30分後を定常値とした。

せん断速度が大きいほど凝集体の平均面積は小さくなった。これは、流体力学的抗力が大きくなり、凝集体が小さくなるためである。粒子

体積分率が増加すると平均面積は大きくなった。これは凝集体同士の衝突頻度が高くなるためと考えられる。

円盤間隔 $600\ \mu\text{m}$ では 200 、 $400\ \mu\text{m}$ より平均面積が若干大きくなった。これは、凝集体が沈降して見かけの粒子体積分率が増大したためと考えられる。すなわち、CMP装置のように狭い円盤間隔においては、沈降の影響を無視できないと言える。

NaCl濃度を増加させると平均面積は増大した。これは、電気二重層の厚さが減少して粒子間の反発力が低下し、凝集が促進されるためと考えられる。

2. 微粒子凝集ダイナミクスの数値シミュレーション

凝集体内の粒子間接触力を考慮したシミュレーションモデル

せん断流中の微粒子ダイナミクスをシミュレーションするため、粒子に対して、流体力学的抗力、粒子間の相互作用力、粒子と壁の相互作用力が働くとするモデルを構築した。

粒子間の相互作用力は、粒子同士が接触している場合、粒子は滑ることなく互いの表面上を転がるとし、接点における力のバランスから計算した。粒子同士が離れている場合、コロイド相互作用力が働くとした。粒子と壁の間では、接触している場合はHertzの弾性理論から、離れている場合はコロイド相互作用力から計算した。

粒径 $2\ \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子、流体に水を想定した。壁面がない場合は全方向に、上下に壁面を設置する場合は x , z 方向のみに周期境界条件を設定した。粒子数は100個とした。実時間 t をせん断速度 γ と粒子体積分率 ϕ で無次元化した値 $t^* = t\gamma\phi = 10 \sim 20$ の間で時間平均し、定常値とした。

計算結果

はじめに、壁面がない状態でシミュレーションを行った。せん断速度と凝集体構成平均粒子数との間には直線関係が見られた。そして、粒子体積分率が大きいほど直線の傾きは大きくなった。これは衝突頻度が増すためと考えられる。また、電解質濃度が減少すると平均粒子数は大きくなった。この傾向は実験結果と一致した。

次に、壁面がある場合に、壁と粒子間のHamaker定数と平均粒子数との関係を調べた。Hamaker定数が大きいと壁と粒子間の引力は大きくなる。壁と粒子間の引力が弱いとき、平均粒子数は大きくなった。これは、壁への衝突で凝集体が折り曲げられ、凝集体が球形に近づくためと考えられる。一方、引力が強いと平均粒子数は著しく減少した。これは、一度接触した粒子は壁から離れず、凝集体が分裂するためと考えられる。

3. 壁と粒子の相互作用のシミュレーション

前節の計算では、凝集体に属する粒子は、接触していなくとも互いに力を及ぼし合うため、凝集体の運動を正確に表現できると期待される。しかし、凝集体を構成する粒子に関して行列式を解かなければならず、計算時間を要するという問題がある。そこで、東谷らの、コロイド相互作用を導入した修正離散要素法を参考にし、モデルを構築した。すなわち、粒子が他の粒子や壁面と接触した場合には、粘弾性モデルによって力を計算した。このようにして、最大600個の粒子を取り扱い、主に壁と粒子の相互作用について検討した。

計算結果

壁面間隔が増加すると、平均凝集体構成粒子数は増加し、ある値に漸近した。これに伴い、壁面に接触する凝集体の割合は減少した。これは、壁面間隔が狭い場合は凝集体が壁面に捕捉

されて成長しないのに対し、広い場合はバルク中での凝集体成長が支配的になるためである。次に、粒子表面電位 ψ_p を操作因子とした。粒子間引力が最も大きい $\psi_p = 0$ V において凝集体サイズが最大になると予期されたが、10mV で最大となった。これは、壁面と粒子の間に作用する静電気相互作用が引力として働くことで、壁面に向かう凝集体の移動量が増加し、凝集体間の衝突頻度が増加したためと考えられる。

次に、壁面の電位を操作因子とした。粒子間引力が粒子壁面間の引力よりも大きくなる壁面電位の領域で平均凝集体構成粒子数が増大し、壁面への接触凝集体数は同領域においてほぼ0となった。これは凝集体が壁面に束縛されることなくバルク相中を比較的自由に運動でき、その結果衝突頻度が増し、凝集体が成長するためである。

研究内容および成果

1. 平行円盤間における微粒子凝集過程の観察実験

実験装置

せん断場における微粒子ダイナミクスをその場観察するための実験装置を設計、開発した。Fig.1 に装置の概略を示す。その主な使用は次のようにした。(1) CMP と同じ幾何学形状で、可視化のために二枚のガラス平行円盤を用いた。上側円盤は回転定盤に固定した。下側円盤は、それが撓むのを防ぐため、のぞき窓を設けたアクリル製テーブルに載せた。(2) マイクロメーターヘッドおよびダイヤルゲージを用いて、円盤間隔を $10\mu\text{m}$ のオーダーで調整可能に0した。(3) 上側円盤（すなわち回転定盤）を任意の速度で回転するようにして、せん断速度を調節可能にした。(4) 下方から観察可能に

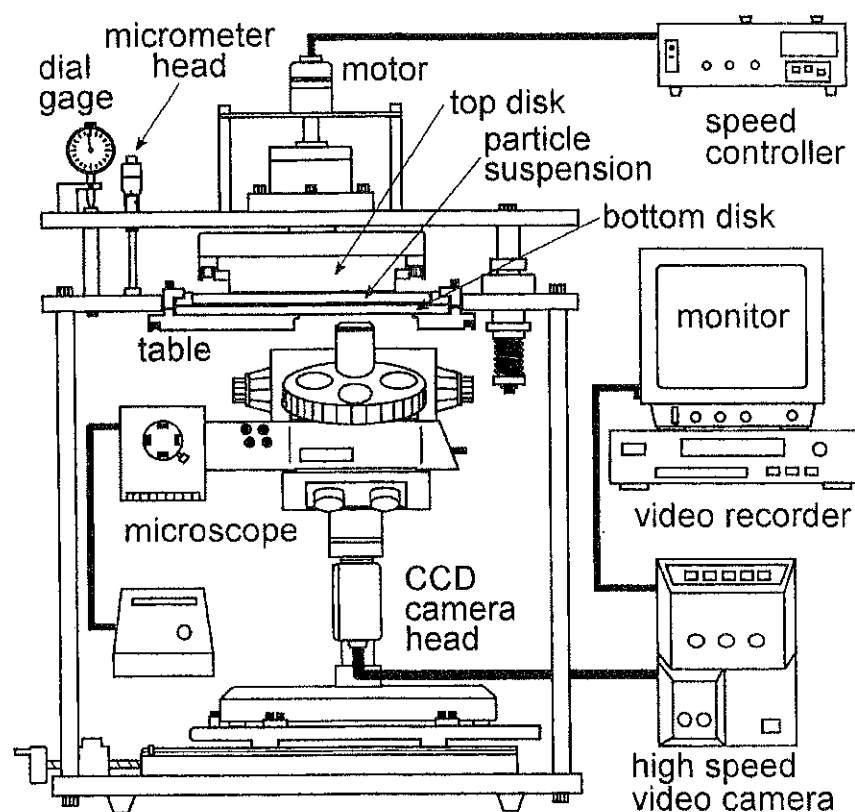


Fig.1 Experimental apparatus for in situ observation of particle aggregation in shear flow between two parallel disks.

するため、テーブルの下には落射型光学顕微鏡を倒立に設置し、CCDカメラを備えた高速度カメラを接続した。

粒子には沈降の影響を低減させるために、モデル粒子として比重1.05のポリスチレン微粒子を用い、粒径は $2\text{ }\mu\text{m}$ のものを選定した。所定の粒子体積分率にし、電解質としてNaClを所定濃度添加した。ガラス円盤を所定間隔に調節後、スラリーを円盤間に注入した。そして、上側円盤を回転させ、実験開始とした。モニターにて観察しつつ、画像を高速度カメラで撮影、ビデオテープに記録した。この画像をパソコンに取り込み、画像解析によってデータを獲得した。粒子体積分率 10^{-3} 、円盤間隔 $400\text{ }\mu\text{m}$ 、せん断速度 $\gamma = 68.1\text{ s}^{-1}$ 、NaCl濃度 0.1M を基本条件とした。実験は室温 25°C で行った。

実験結果

Fig.2に凝集体が移動する様子を捉えたスナップショットを示す。(a)は任意の時間、(b)はその0.1秒後、(c)は0.2秒後の凝集体である。Fig.2のように、右側にある大きな凝集体は回転しながら流れていくことが分かる。左側の小さな凝集体は、(a)では大きな凝集体と離れているが、時間経過に伴い大きな凝集体に近づく。これは、小さな凝集体は上側の回転している円盤により近く、大きな凝集体よりも速く移動しているからである。上記のような画像をもとに、画像解析によって凝集体の平均面積、平均周囲長を算出した。

まず、凝集体の平均面積および平均周囲長の

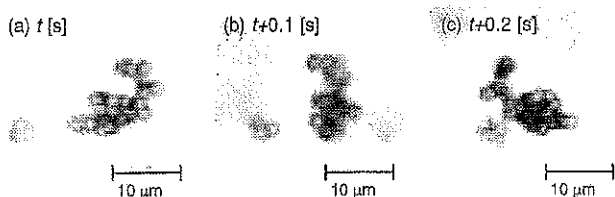


Fig.2 Snapshot of aggregates.

$\phi = 10^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 0.1\text{mol/dm}^3$,
 $h = 400\text{ }\mu\text{m}$, $\gamma = 68.1$

経時変化を調べた。せん断速度 41.9 、 68.1 、 130.9 s^{-1} の場合、いずれのせん断力においても、凝集体の平均面積および平均周囲長は $20\sim 30$ 分ではほぼ定常に達した。他の実験条件においても、30分でおおむね定常に達することを確認した。また、凝集体の周囲長フラクタル次元は、 $5\sim 30$ 分ではせん断速度に依らず約 1.4 であった。よって以下では30分後における値を定常値として議論する。

次に、粒子体積分率の影響について検討した。粒子体積分率 10^{-4} の場合に比べ、 10^{-3} では平均面積は大きくなった。これは凝集体同士の衝突頻度が高くなり、凝集が促進されてより大きな凝集体が生成するため考えられる。

次に、せん断速度と平均周囲長の関係を調べた。円盤間隔が 200 、 400 、 $600\text{ }\mu\text{m}$ いずれの場合に対しても、せん断速度が大きいほど凝集体の平均面積は小さくなった。これは、せん断速度が大きいほど、粒子に作用する流体力学的抗力が大きくなり、凝集体が小さくなるためである。また、円盤間隔 $600\text{ }\mu\text{m}$ では 200 、 $400\text{ }\mu\text{m}$ より平均面積が若干大きくなった。これは、実験時間内において、凝集体が沈降して見かけの粒子体積分率が増大し、凝集体同士の衝突頻度が増加したためと考えられる。すなわち、CMP装置のように狭い円盤間隔においては、沈降の影響を無視できないと言える。なお、 200 、 $400\text{ }\mu\text{m}$ と $600\text{ }\mu\text{m}$ の差は、先の粒子体積分率 10^{-4} と 10^{-3} の場合の差よりは小さいことから、実験時間内においては、沈降による体積分率の増加はそれほど大きくないと考えられる。

次に、電解質濃度の影響を調べた。NaCl濃度を増加させると平均面積は増大した。これは、電気二重層の厚さが減少して粒子間の反発力が低下し、凝集が促進されるためと考えられる。これは粒子のコロイド相互作用の観点からも確認することができた。

2. 微粒子凝集ダイナミクスの数値シミュレーション

凝集体内の粒子間接触力を考慮したシミュレーションモデル

せん断流中の微粒子ダイナミクスを数値シミュレーションするため、粒子に対して、流体力学的抗力、粒子間の相互作用力、粒子と壁の相互作用力が働くとするモデルを構築した。

粒子間の相互作用力は、粒子が接触している場合と、そうでない場合に分けて計算した。粒子が接触している場合、接触している粒子は滑ることなく互いの表面上を転がるとし、接点における力のバランスから粒子間相互作用力を求めた。この場合、同じ凝集体に属している粒子であれば、直接接していなくても、着目粒子に力を及ぼすことになる。粒子同士が接触していない場合には、コロイド相互作用力が働くとした。コロイド相互作用力の計算には、van der Waals 引力、静電反発力、水和斥力を考慮した。また、粒子と壁との相互作用力は、粒子と壁が接触している場合にはHertzの弾性理論から、離れている場合にはコロイド相互作用力から計算した。

シミュレーションでは粒径 $2\ \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子、流体として水を想定した。解析領域は、粒子体積分率 ϕ が0.052の場合に $x \times y \times z = 40\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ とし、粒子体積分率を変更する場合には x 方向の長さを変更した。また、壁面間隔 y を変更する場合には、それに応じて z 方向の長さを変更した。壁面を設定しない場合には全ての方向に、上下に壁面を設定する場合には x, z 方向のみに周期境界条件を設定した。粒子間距離が 1nm 以下の場合、粒子は接触しているとした。粒子数は100個、タイムステップは $0.00002t_\gamma$ とした。

計算結果

はじめに、壁面がない状態でシミュレーショ

ンを行った。まず、凝集体を構成する粒子個数の平均に関する計時変化を計算した。いずれのせん断速度においても、凝集体が衝突合体と分裂を繰り返すため、平均凝集体構成粒子数は振動した。実時間 t をせん断速度 γ と粒子体積分率 ϕ で無次元化した値 $t\gamma\phi$ で評価すると、いずれの条件においても、 $t\gamma\phi$ が10以上で定常状態に達した。したがって、以後の実験では、 $t\gamma\phi = 10 \sim 20$ を時間平均して、定常状態の値とした。

次に、種々の粒子体積分率に対して、時間平均した平均粒子数とせん断速度との関係を調べた。いずれの粒子体積分率においても、せん断速度と平均粒子数との間には直線関係が見られた。そして、粒子体積分率が大きいほど、直線の傾きは大きくなった。これは凝集体同士の衝突頻度が増し、分裂する前に凝集したり、分裂してもすぐに他の凝集体と衝突するためと考えられる。

次に、電気二重層の厚さを変更してシミュレーションを行った。いずれのせん断速度においても、電気二重層の厚さが増加するほど、すなわち、電解質の濃度が減少するほど、平均粒子数はおおきくなった。これは実験結果と概ね一致した。

次に、上下を壁に挟まれた状態でのシミュレーションを行った。Fig.3に、(a) 壁がない場合、(b) 壁がある場合の凝集体のスナップショットを示す。粒子間相互作用の方が粒子壁間の相互作用より強い場合、壁に接触した粒子は凝集体の回転によって壁から再び離れる。壁がない場合と比較して、壁面付近を流れる凝集体は、より球形に近い構造をしている。これは、壁に接触することによって、細長い凝集体が折り曲げられるためと考えられる。壁の影響をより顕著にするため、壁の間隔を先ほどの1/4とした場合のスナップショットをFig.4に示す。この

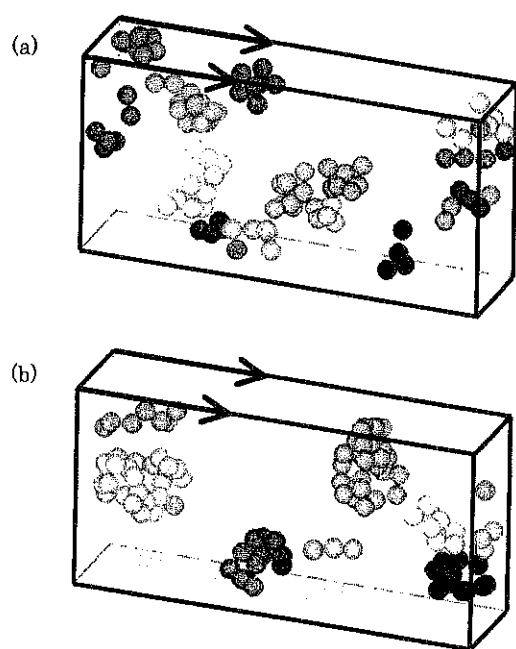


Fig.3 Snapshot of aggregates.
(a) Without wall.
(b) With wall. Distance $d_w = 20a$.

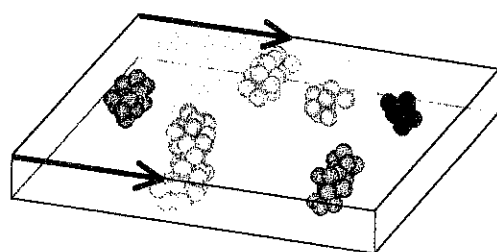


Fig.4 Snapshot of aggregates.
Wall distance $d_w = 5a$.

場合、奥行き方向 (z 方向) は 4 倍にした。図に示すように、凝集体は上下の壁に挟まれ、非常に密な構造となっていることが分かる。

次に、壁と粒子間の Hamaker 定数と平均粒子数との関係を調べた。Hamaker 定数が大きいと壁と粒子間の引力は大きくなる。壁と粒子間の引力が弱いとき、平均粒子数は大きくなった。これは、壁への衝突で凝集体が折り曲げられ、凝集体が球形に近づくためである。一方、引力が強いと平均粒子数は著しく減少した。これは、一度接触した粒子は壁から離れず、壁が凝集体を分裂させるためと考えられる。

3. 壁と粒子の相互作用のシミュレーション

前節の計算では、凝集体に属する粒子は、接触していなくとも互いに力を及ぼし合うため、凝集体の運動を正確に表現できると期待される。しかし、凝集体を構成する粒子に関して行列式を解かなければならず、計算時間を要するという問題がある。従って、大きな凝集体あるいはより多い粒子数の計算には不向きである。そこで、東谷らの、コロイド相互作用を導入した修正離散要素法を参考にし、モデルを構築した。すなわち、流体力学的抗力、コロイド相互作用力は前節と同じ方法で計算し、粒子同士が接触した場合、並びに粒子と壁が接触した場合には、粘弾性モデルによって力を計算した。このようにして、最大 600 個の粒子を取り扱い、主に壁と粒子の相互作用について検討した。

粒径 $2 \mu\text{m}$ のポリスチレン粒子、流体として水を想定した。粒子体積分率 ϕ は 0.05 で一定とし、解析領域が $x \times y \times z = 40 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ の場合に粒子数は 100 個とした。壁面間隔 y を変更する場合には、粒子体積分率が一定となるように粒子数を変更した。上下に壁面を設定するため、 x, z 方向のみに周期境界条件を設定した。粒子間距離が 0.4nm 以下の場合、粒子は接触しているとした。タイムステップは $0.00001t\gamma$ とした。

計算結果

CMP ではウェハへの負荷圧力や研磨回転速度によってスラリー膜厚が変化する。それに関連させて、壁面間隔を操作因子としたシミュレーションを行った。Fig.5 に各壁面間隔に対する凝集体のイメージを示す。なお、粒子間引力の最大値が $5.6[\text{nN}]$ であるのに対して粒子・壁面間引力の最大値は $17.1[\text{nN}]$ であり、壁面の引力的寄与が大きい条件を設定した。また、壁面間隔に対して粒子体積分率が一定となるように配置粒子数を調整した。まず、壁面間隔の拡

大に対して平均凝集体構成粒子数は増加しているが、壁面間隔 d_w を粒子半径 a で規格化した値 d_w/a が15以上ではほぼ一定であった。また、壁面に接触する凝集体の割合 r_w は壁面間隔の拡大とともに減少した。これらは $d_w/a < 10$ の狭壁面間隔においては凝集体が全て壁面にとられ、配置した粒子数で凝集体サイズが規定されているのに対し、 $d_w/a > 15$ では壁面にとられないバルク流体相中での凝集体成長が支配

的になるためである。 $\dot{\gamma} = 1.5 \times 10^5$ の場合は $\dot{\gamma} = 1.0 \times 10^5$ に比べて、平均凝集体構成粒子数および壁面上の凝集体構成粒子数の存在比ともに減少した。これは、せん断速度の増大によりバルク流体相で形成される凝集体サイズが小さくなり、それによって壁面との接触頻度が減少したためと考えられる。

CMPで使用される砥粒の材質は様々であり、また分散媒のpHなどの条件によってもその表

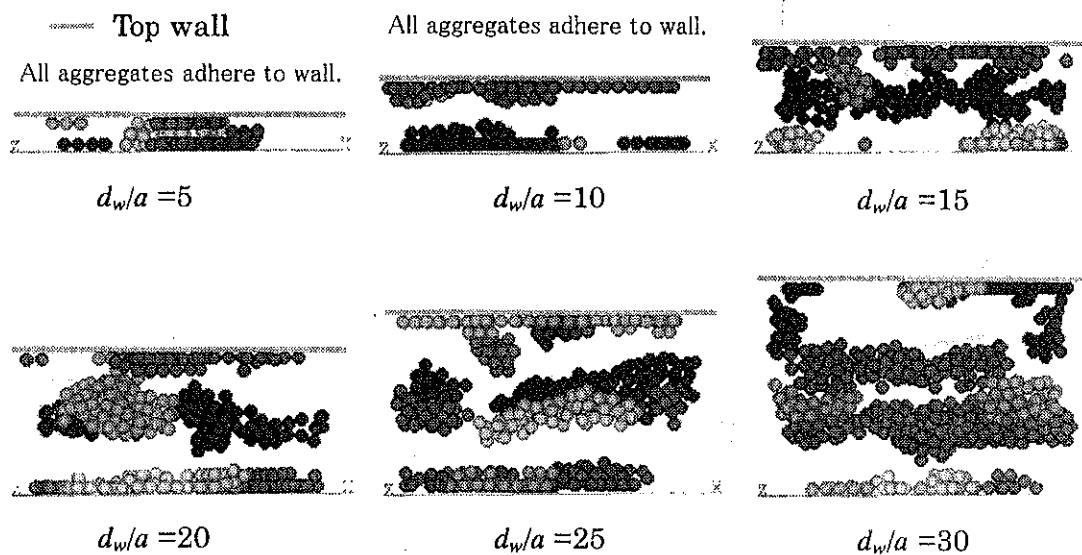


Fig.5 Snapshot of aggregates at different wall distance. $\dot{\gamma} = 1.0 \times 10^5$ [1/s], $t^* = 20$.

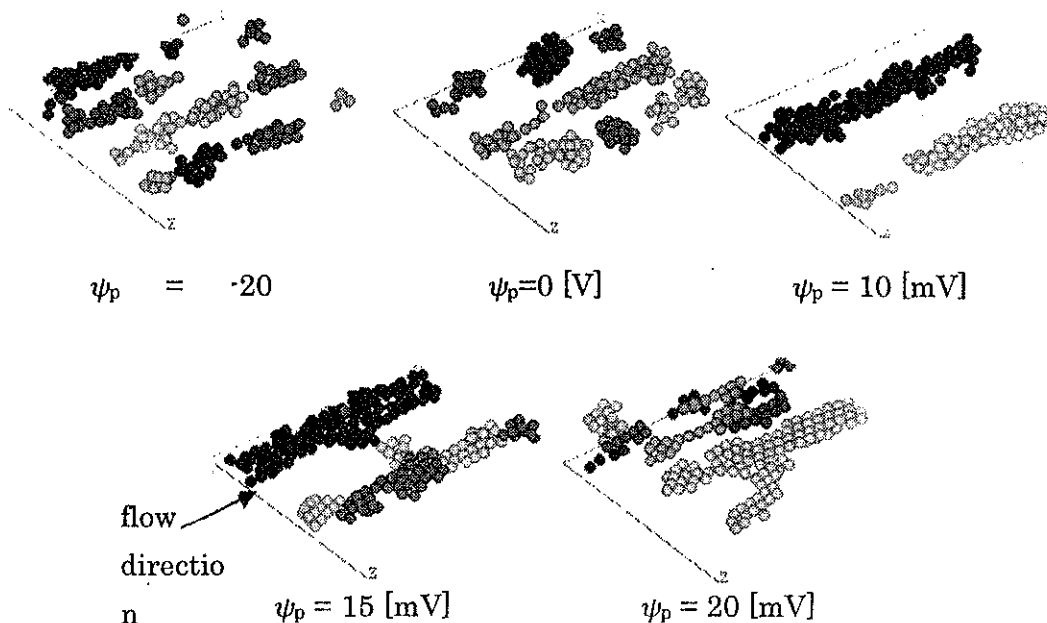


Fig.6 Snapshot of aggregates at different surface potential of particles.

面特性は異なる。そのことと関連させて、粒子表面電位を操作因子としたシミュレーションを行った。 $t^*=20$ における凝集イメージをFig.6に示す。粒子間引力が最も大きい $\phi_p=0$ [V]において凝集体サイズが最大になることが予期されたが、 $\phi_p=10$ [mV]で最大を示す結果となった。これは、壁面と粒子の間に作用する電気二重層相互作用力が引力として作用することにより、凝集体の壁面に向かう移動量が増加し、凝集体間の衝突頻度が増加したためと考えられる。しかし、 $\phi_p>10$ [mV]では粒子・壁面間引力が粒子間引力に対して同程度以上に大きくなるため、凝集体形成初期から凝集体は壁面に束縛されるようになり、結果として衝突頻度が低下し平均凝集体構成粒子数が小さくなったと考えられる。

CMPの研磨対象は金属配線や酸化物絶縁膜など様々であり、またスラリーに添加される化学剤の作用等も重なって、その表面特性は多様である。そのことと関連させて壁面の電位を操作因子としたシミュレーションをした。壁面間隔は $d_w/a=10$ [-] に設定した。凝集イメージをFig.7に示す。平均凝集体構成粒子数 N_{agg} は粒子間引力が粒子壁面間の引力よりも大きくな

る壁面電位の領域で上昇が見られ、壁面上の凝集体構成粒子数の存在比 r_w は同領域においてほぼ0となった。これは凝集体が壁面に束縛されることなくバルク相中を比較的自由に運動でき、その結果衝突頻度が増し、凝集体が成長するためである。なお、粒子・壁面間力のピークにあたる電位に対する N_{agg} が若干低くなっているのは、壁面からの反発力により壁面に向かう方向への自由度が低減したためと考えられる。また、壁面間隔 $d_w/a=20$ [-] の場合、 $d_w/a=10$ [-] の結果と比較して、平均凝集体構成粒子数の変化の度合いは小さくなり、また壁面上の凝集体構成粒子数の存在比 r_w はかなり低下した。これらは壁面間隔の拡大によって壁面に影響されないバルク流体相中の粒子が増加したためである。

今後の研究の見通し

本研究で設計、製作した装置によって、平行平板間を流れる微粒子のダイナミクスをその場観察すること可能となった。しかしながら、本研究で行った円盤間隔の最小値 $200\ \mu\text{m}$ は、実際のCMPに比べて広い。現在、数 $10\ \mu\text{m}$ オーダーの円盤間隔を設定可能とする装置を新たに開発し、より狭い間隔での微粒子ダイナミクスを観察しているところである。そして、解像度をさらに上げるため、光学顕微鏡に代わりレーザー顕微鏡を組み込んだ装置を開発して観察を行っている。また、壁面の間隔が狭くなると、微粒子の凝集状態に対する壁面の影響を無視できなくなるため、壁面近傍における微粒子ダイナミクスを観察し、壁面の影響について検討する予定である。

一方、本研究で構築したモデルによって、せん断速度、粒子体積分率ならびにコロイド相互作用の影響を定性的に表現することができた。また、従来あまり検討されていなかった、壁面

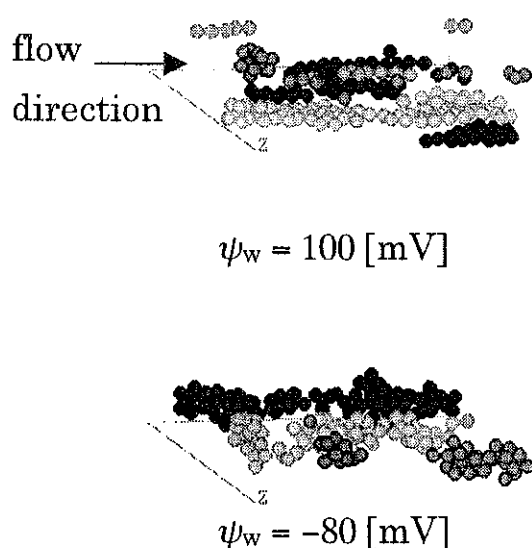


Fig.7 Snapshots of aggregates at different surface potential of wall.

が凝集体のダイナミクスに及ぼす影響をシミュレーションすることができた。今後は、平行して行っている実験結果の知見を基に、実験の定量的な表現を可能とするモデルに拡張する予定である。これを解決するべく、流体力学的観点のみならず、コロイド相互作用の観点、特に粒子の接触および分裂過程について、(静的ではなく) 動力学的な観点から検討を加えているところである。

さらに、現在着目しているマイクロメートルオーダーの微粒子から、実際のCMPプロセスで使用されている数十～数百ナノメートルオーダーの微粒子に移行し、実際のスラリー条件が微粒子の凝集過程、並びに壁面に及ぼす力に関して検討する予定である。そして、CMPプロセスの研磨機構を解明すると共に、新たなスラリーの開発ならびにプロセス操作条件の決定に寄与することのできるシミュレーターを確立したい。

主な発表論文、著者名

学会発表

- 1) 国守博巳、久保正樹、塚田隆夫、宝沢光紀
「せん断流中における微粒子ダイナミクスのその場観察」 化学工学会第32回秋季大会、J303、金沢、1999年9月
- 2) 久保正樹、国守博巳、福田晃、塚田隆夫、宝沢光紀
「せん断流中における微粒子凝集状態の三次元数値シミュレーション」 化学工学会第32回秋季大会、J304、金沢、1999年9月
- 3) 久保正樹、国守博巳、福田晃、塚田隆夫、宝沢光紀
「CMPプロセスにおける研磨粒子ダイナミクスの解明」 2000年度精密工学会春季大会、H65、東京、2000年3月
- 4) 福田 晃、久保正樹、塚田隆夫、宝沢光紀
「せん断流中における微粒子凝集過程に対する壁面の影響」 化学工学会第33回秋季大会、G209、浜松、2000年9月
- 5) Masaki Kubo, Hiromi Kunimori, Akira Fukuda, Takao Tsukada, and Mitsunori Hozawa, "Particle dynamics in the shear flow between two parallel disks" ,A IChE 2000 Annual Meeting, 108f, Los Angeles, 2000年11月

論文発表

準備中

粉体間発熱反応を高密度に利用する 水素吸蔵合金製造

Hydrogen Storage Alloy Production by Using Highly Exothermic Heat Between Powders

98114

研究代表者 国立宮城工業高等専門学校 助教授 秋 山 友 宏 Tomohiro Akiyama

(現 大阪府立大学大学院工学研究科 助教授)

共同研究者 東北大学素材工学研究所 教 授 八 木 順一郎 Junitirou Yagi

The magnesium-nickel system alloy, Mg_2NiH_4 , is one of typical hydrogen storage alloys. Recently, much attention has been paid to this alloy from an electrode of N-H battery, hydrogen supplier of fuel cell, thermal energy transfer medium and so on. Fundamentally, it has as much as 3.6 mass % in theoretical hydrogen storage capacity, however commercially-available product has relatively low one; 2.8 to 2.9 mass %. Nickel-less magnesium alloy is more attractive for increasing the capacity, however the conventional method based on ingot metallurgy can not control magnesium composition of the product accurately, because of its large vapor pressure. In contrast, the combustion synthesis is very attractive process from the two viewpoints of 1) highly utilization of exothermic heat between metallic powders of magnesium and nickel, and 2) no magnesium evaporation loss caused by melting. Therefore, the aim of this study was to produce Mg-Ni alloys by controlling nickel composition from 1 to 6 mass % for increasing hydrogen storage capacity based on the combustion synthesis, in which PCT property of the products was mainly examined. The results showed that the products have desired composition without the evaporation loss and the hydrogen storage capacity of them reaches as much as 7.20 mass %. This value was beyond world record; 6.4 mass% H_2 of Mg-2 mass% Ni alloy. The results also appealed a possibility of innovative, cost effective method for hydrogen densification.

研究目的

得られるため、合金価格が激減する。

(意義・着想・問題点)

本研究のポイントは次の3行で表現できる。

問題点：水素吸蔵合金はその価格が高いため、
実用化を妨げている。

解決策：粉体間発熱反応が自己伝播する省エネ
ルギープロセスを開発すればよい。

成果予測：繰返し溶解が不要で直接水素化物が

詳細は次のとおり。

近年、申請者は燃焼合成法 (combustion Synthesis) により水素吸蔵合金をはじめて合成することに成功した。すなわち、マグネシウムとニッケル微粒子を均一に混合し加圧成形し、常圧不活性雰囲気 (Ar) 下で加熱すると発熱を伴う固体間反応 ($2Mg + Ni = Mg_2Ni$)

が自発的に伝播し、マグネシウムが気化することなく高純度合成が完了することを確認した。従来法で製造した Mg_2Ni 合金は水素吸蔵機能を発現させるため粉碎後、高圧（約70気圧）と真空/加熱条件を10回程度繰り返す（活性化処理）必要があり、製造直後の合金は水素を容易に吸収しない。この問題を解決するために、上記の燃焼合成反応を高圧水素雰囲気下で試みた。その結果20気圧の比較的低圧の水素ガス条件下で水素化物（ $2\text{Mg} + \text{Ni} + 2\text{H}_2 = \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ）がすみやかに合成することを確認した。最近ではさらに低圧でも吸蔵し、興味深いことにその量は既存値を大幅に上回ることを発見している。これは合成された合金が空気中にさらされていないため、酸素や水分が表面に付着しないためと推察される。著者らの知る限りこのような水素化燃焼合成の試みは世界的に報告例がないことから、高性能水素吸蔵合金製造の可能性を秘めた、工学のみならず学術的にも極めて興味深い現象と位置づけられる。

現在この現象の解明に着手しているが、他の燃焼合成反応と同様に瞬間的に生じる現象であるため反応機構が未解明である。そのため動的観察を通してそのメカニズムを明らかにして実用的な高性能水素吸蔵合金を設計する必要がある。さらに工業化のためにはプロセス解析の手法を基礎的に確立する必要がある。

そのため本研究では1) 最新鋭の機器を駆使して反応過程の動的情報を取り込みその現象解明を試み、2) ついで他の系も研究対象に拡大して高水素吸収能合金の開発に取り組む。3) 圧粉体の加熱、着火、燃焼、伝播、合成終了の一連の移動現象を精緻に再現するために、解明されたメカニズムに基づき数学的モデルを開発し、プロセス設計および操作条件の最適化等を検討することが本研究の主目的である。このプロセスにより得られる合金は溶製法製造による

合金に比べ製造価格は約10%でkg当たり1000円を切ることが期待されている。

概 要

研究は以下の手順に従い進め、十分な成果を得た。

1) 圧粉成形圧力の影響

これまで常圧不活性雰囲気下での Mg-Ni の燃焼合成実験により、微小粒子径、低気孔率、湿式混合法が固体・固体間反応に有利であることを明らかにした。ここでは高純度粉末特級試薬のマグネシウムとニッケルをモル比で2:1となるように秤量し混合後加圧成形する。過度の加圧による成形は気孔が閉塞し局所的に水素不足（水素欠）になるため、適度な気孔が必要であることが予想される。そのため、荷重圧力を変化させて気孔率が異なる試料を何種類か準備し反応速度に及ぼす影響を調査した。

結果として、加圧成形圧力の影響を定量的に示し、圧力が小さいほど金属水素化物の純度が向上することを明らかにした。

2) 反応メカニズムの解明

手順1で得られた試料片を小さい昇温速度で試料内に温度勾配が生じない条件下で加熱し高圧走査型示差熱分析計（DSC）と高圧熱天秤（TG）を併用して熱分析を行った。水素圧力条件によって、 Mg_2Ni 、 Mg_2NiH_4 および Mg_2NiH_x （ $x > 4$ ）が生成し、その際に発生する熱量と重量変化を測定した。

比較的最近のセンサー技術の進歩としては高速で測定可能なX線回折技術やレーザーを用いた高温顕微鏡等があげられる。特にThomson（1989）の開発したDXRD（Dynamic X-Ray Diffraction）は多成分系の固相反応過程を定量的に評価でき律速段階の決定に極めて有効であ

る。本研究においてはこのDXRDを改良した高温高压用動的X線回折装置を用いてミリ秒の単位で反応過程の生成物を追跡する。また、本系においてはMg-Niの共晶組成が共晶温度において一時的に析出してそれが「引き金」となって合成速度が急激に大きくなる。そのため、融液生成の有無を含めた表面状態のその場観察をレーザー高温顕微鏡により行う。そのほか、反応前後や反応途中に急冷した試料は気孔構造や局所的な化学分析、表面状態の観察などをおこないさらに詳細な検討をおこなう予定である。用いる機器は水銀ポロシメーター、ESCA、高温高压用SEM等を使用した。

この結果、反応メカニズムが明らかになり、この水素化反応は単に温度を上げ下げするだけで、5つの反応が生じ、結果として理論値通りに水素吸蔵合金が得られることが判明した。

3) 水素吸蔵合金の高密度化

さらに、マグネシウムとニッケルの比率を変化させることにより、吸蔵量が変わることが予想されるためその影響を調査した。その結果

これまでのチャンピオンデータとされる吸蔵量を添付資料のごとく上回ることになった。

研究内容および成果

本研究で提案する水素化燃焼合成プロセスを次図に示す。既存の製造法は原料を溶かして溶製するため、蒸気圧の高いマグネシウムが揮発してしまい、目的とする合金組成が得られないことが最大の欠点である。そのため高純度化を図るためには分析した後何回か再溶解する繰り返しが必要となる。このようにして得られる合金は空気中の酸素や水蒸気により被毒されるためこのままでは吸蔵する能力がなく、粉碎後高水素圧力のもと温度を上下する活性化プロセスを必要とする。しかし被毒の影響で水素吸蔵量は理論値の8～9割に留まっているのが現状である。このように既存プロセスは、時間、エネルギーを浪費した上、得られる水素化物の性能にも問題を有している。

これに対して我々の提案する水素化燃焼合成プロセスは、簡単である上、著しく時間および所要エネルギーを削減する上、水素吸蔵量を理

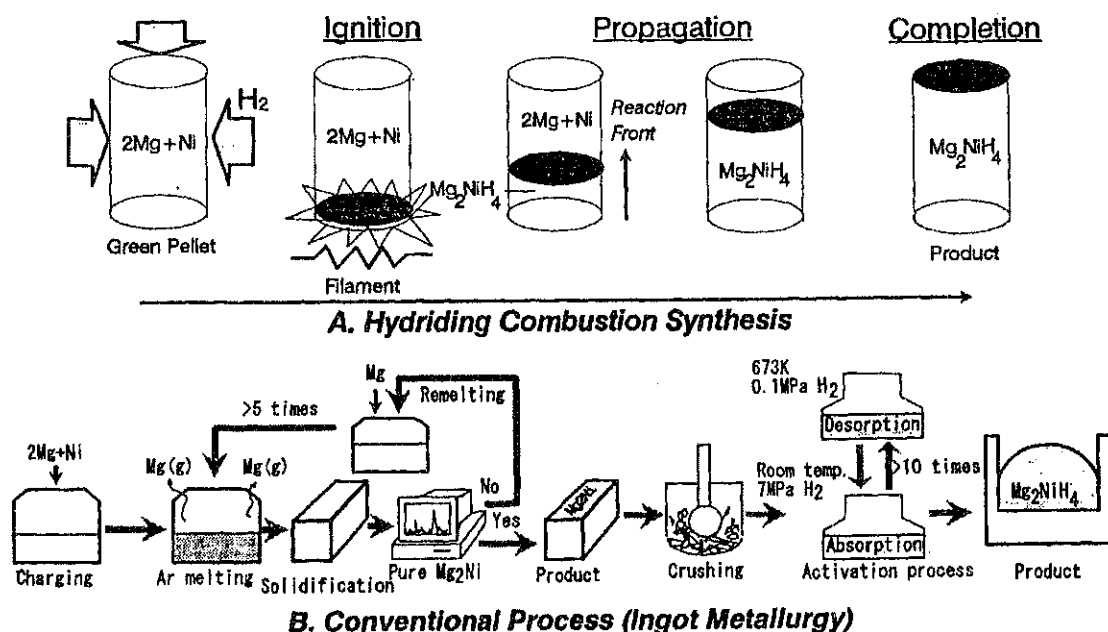


Fig. Flow diagram of combustion synthesis (A) and the conventional process based on ingot metallurgy (B) for the production of Mg_2NiH_4

論値まで高められる可能性がある。加えて、溶解しないため自由に混合比率を変化させて吸蔵量を制御できる利点がある。粉体同志を十分に混ぜ合わせると接触面積が増大し、一端を着火するならば発熱反応が集中的に生起し自発的に他端まで進行する現象を燃焼合成と呼び、本提案ではこの方法の応用を試みた。すなわち単に固体間反応を起こすのではなく、高圧水素雰囲気中でその反応を生じさせることにより一度に水素化物の製造を試みるものである。この方法のメリットは数多いが外気に曝すことなく固体間反応で得られるフレッシュな表面を持つ金属間化合物に水素が侵入できるため高吸蔵能力が期待できる。

今後の課題

このようにして得られた合金は、高水素吸収能力を有していることから、Ni-H電池の電極、燃料電池の水素供給材料、蓄熱材料など多方面で応用が期待されている。各方面での専門家の御協力を得て実用化が促進されることが切望される。

本助成金による主な発表論文、著者名

- 水素化燃焼合成によるMg-Ni系水素吸蔵合金の製造、長嶋聡、秋山友宏、八木順一郎、日本金属学会誌、63 (1999)、pp.1555-1560.
- H_2 - CO_2 混合ガスからの Mg_2Ni による水素分離、天田、秋山、八木、日本金属学会誌投稿中
- 水素化燃焼合成によるMg-X (X = Fe, Co) 系水素吸蔵合金の創製、天田、秋山、八木、同上
- Cuマイクロカプセル化 Mg_2Ni による H_2 - CO_2 混合ガスからの水素分離、天田富士夫、秋山友宏、八木順一郎、同上

表面間力を利用した微粒子の精密濾過と 性能評価法の確立

Liquid Filtration with Surface forces and Establishment of Filter Testing Method for Fine Particles

98115

研究代表者 金沢大学工学部 教授 大谷 吉生 Yoshio Otani

共同研究者 金沢大学工学部物質

化学工学科 助手 並木 則和 Norikazu Namiki

In a semiconductor manufacturing process various liquids are employed in order to clean wafer surfaces. Membrane filters are installed in the liquid supply line for preventing particle contamination of wafer surfaces. The main filtration mechanism of membrane filter is sieving. However, if adhesion forces between filter media and particles could be utilized as a collection mechanism, it is possible to remove particles smaller than the filter pore size at a low pressure drop.

In the present work, the influences of filtration pressure, dissolved oxygen in DI water, and filtration velocity on the adhesion forces were investigated by measuring the penetration through PTFE membrane filters for particles with diameter smaller than the filter pore size. The experimental results showed that filtration pressure and dissolved oxygen in DI water little affect the particle penetration, but that the particle penetration is significantly reduced with increasing filtration velocity.

In order to explain the influence of filtration velocity on particle penetration, electrical potential around a fiber was numerically calculated by solving a set of governing equations; the Navier-Stokes equation, the continuity equation, the convective diffusion equation of ions, and the Poisson equation for electrical potential. The numerical results showed that the electrical potential lines around a fiber become asymmetry and the electrical field upstream of fiber is weakened due to the fluid flow when the diffusion double layer is thick at a low ion concentration. Consequently, the decrease in particle penetration with filtration velocity may be attributed to the reduction in repulsive force between particles and fibers due to the spread of diffusion double layer by fluid flow when the particles and filters are charged in the same polarity. These results suggest that we must discuss the performance of various filters from the penetrations measured at the same filtration velocity.

研究目的

電子産業や医薬品産業の分野では、純水あるいは様々な化学薬液が使用されており、これら液体中の微粒子の除去が重要な課題となってい

る。半導体製品の製造を例に挙げると、フォトリソ、レジスト、エッチング、CVDなどの工程間では必ずウエハの洗浄が行われており、超純水や酸など様々な洗浄液が使用されている。洗浄液の汚染は製品の表面汚染に直結するため、洗浄

液の再利用のためにも液中の微粒子の除去は重要な問題である。このような液中の微粒子の除去には、一般にフッ素樹脂系のメンブレンフィルタが使用されている。しかし、半導体製品の高集積化に伴い、洗浄液にもさらに高い清浄度が要求されるようになり、除去対象となる粒子のサイズも $1\mu\text{m}$ 以下へと非常に小さくなっている。このため、メンブレンフィルタのサブミクロンの微粒子に対する除去性能に疑問が投げかけられている。その主な原因として、メンブレンフィルタによる各種液中微粒子の除去機構が十分理解されていないこと、極低濃度での液中微粒子の測定法が確立されていないことが挙げられる。各種薬液の濾過に対して適切なフィルタを選定するためにも、正確なフィルタ性能の評価法およびその表示法の検討は不可欠である。

液中の微粒子は、濾材表面と接触しても粒子と捕集体との間に付着力が働かなければ粒子は液中へ再浮遊し捕集されない。この付着力は、液体の種類、粒子・濾材の表面特性などによって大きく変化するため、メンブレンフィルタでは、一般に付着力が全く働かない場合に対して、フィルタの孔の大きさで性能を表示し、この孔径よりも大きな粒子は孔を通過できず除去されるという最小限の性能を表示しているのが現状である。また、これまでの液中での表面一粒子間相互作用力（表面間力）は、静止流体中での理論に基づいており、流体が動いている場合の表面間力にその理論を適用することにも問題がある。

そこで、本研究では、粒子、フィルタの条件を種々に変化させて濾過効率を測定し、フィルタ孔径よりも小さな粒子の除去機構を明らかにするとともに、実際に各種液体に対してそのフィルタを使用した際の性能を正確に表す試験法および試験装置を提案することを目的とする。

概 要

半導体製造工程ではウエハの洗浄に薬液や超純水が使用され、それら液中の微粒子の除去にメンブレンフィルタが用いられている。メンブレンフィルタの主な粒子除去機構は、フィルタ孔径よりも大きな粒子を除去するふるい効果である。しかし、フィルタ孔径よりも小さな粒子をフィルタ繊維表面と粒子間に働く表面間力によって捕集できれば、エネルギー的にも有利で、超微粒子の捕集も可能になる。本研究では、フィルタ繊維と粒子間に働く表面間力に着目し、それに対する諸因子（ろ過条件）の影響を実験的に明らかにするとともに、理論解析により、繊維周りの電気二重層厚さに及ぼす流れの影響について検討した。

1. 粒子透過率に及ぼすろ過条件の影響

孔径よりも小さな粒子の捕集はフィルター粒子間に付着力が作用する場合に起こる。しかし、その付着力はろ過条件によって大きく変化すると考えられ、液ろ過という流体が流れている系では、付着のメカニズムも明らかになってない。このような付着力の発現機構を明らかにすることは、フィルタ性能評価法を確立する上で極めて重要である。テストフィルタとして公称径 $5\mu\text{m}$ のPTFE繊維状メンブレンフィルタを用い、テスト粒子に粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ の単分散PSL粒子を用いて超純水のろ過実験を行い、ろ過条件（ろ過圧力、溶存酸素量、ろ過速度）の粒子透過率への影響を検討した。その結果、ろ過圧力、溶存酸素量が変化してもほとんど粒子透過率は変化しないが、ろ過速度が大きくなると粒子透過率が大きく減少するという結果が得られた。このことより、フィルター粒子間に作用する表面間力はろ過速度によって大きく変化することが分かった。

2. 粒子透過率に及ぼす表面電位分布の影響

粒子透過率がろ過速度により変化する理由として、繊維周りの電気二重層が流れ（対流）によって変形し、フィルター粒子間力が変化的ことが考えられる。そこで、繊維周りの流れ場における正負イオン分布及び電位分布をCFD (Computational Fluid Dynamics Package, FIDAE Fluent Inc.) を用いて求め、電気二重層厚さに及ぼす流れの影響を理論的に検討した。解析は、繊維（円柱）群が流れに対して垂直で、それぞれの繊維が平行に配列されたモデルにより行った。この場合、基礎式は、連続の式、Navier-Stokesの式、静電気力を考慮した正負イオンの対流拡散方程式、電位分布を決定するPoissonの式により構成される。これらの基礎式を無次元化すると、繊維周りの電位分布は、レイノルズ数 Re 、正負イオンのペクレ数 Pe 、正負イオンの電気泳動速度と流体の代表速度の比である泳動パラメータ K_e 、繊維の表面電位を決定する対イオン濃度を表す空間電荷パラメータ K_c 、の合計6個のパラメータの関数となる。したがって、繊維周りの電気二重層の厚さは、これら6個のパラメータの関数として与えられる。数値計算の結果、流れがない場合は繊維周りの等電位線は繊維中心を原点とした同心円を描くが、空間電荷パラメータ K_c が小さくて（すなわちイオン濃度が低くて電気二重層厚さが大きい）場合には、流れによって繊維周りの電位分布が非対称になることが分かった。そこで、電位が繊維表面電位の $1/e$ になるところを電気二重層厚みと定義し、前方よどみ点における電気二重層厚みと繊維後方よどみ点の電気二重層厚みの比を変形度と定義して、この変形度に及ぼす各パラメータの影響を検討した。その結果、 K_c が大きいときは電気二重層の変形度はほぼ1に近くほとんどは変形しないが、 K_c が小さくなるにつれて変形度はおお

きくなり、 $K_c = 0.036$ で $Pe = 0.3$ 程度になると、前方よどみ点の電気二重層厚みが後方よどみ点の4倍にもなることが分かった。さらに実験条件に対応させて、ろ過速度のみが10倍変化した場合について電気二重層厚さの変化を計算したところ、ろ過速度が10倍変化するると繊維前方での等電位線の間隔が広くなり、前方よどみ点での電気二重層厚みは約2倍程度まで厚くなることがわかった。この計算結果と粒子透過率のろ過速度依存性の実験結果をあわせて考えると、ろ過速度の増加によってフィルタ上流部での電界強度が弱くなり、粒子—繊維表面間の斥力が低下して粒子が繊維に近づきやすくなるため、粒子透過率が減少すると考えられる。

研究内容及び成果

粒子透過率に及ぼすろ過条件の検討

孔径よりも小さな粒子の捕集はフィルター粒子間に付着力が作用する場合に起こる。しかし、その付着力はろ過条件によって大きく変化すると考えられ、液ろ過という流体が流れている系では付着のメカニズムも明らかになってない。このような付着力の発現機構を明らかにすることは、フィルタ性能評価法を確立する上で極めて重要である。Fig.1に実験装置を示す。タンクの中に超純水製造装置（Milli-Q Labo、ミリ

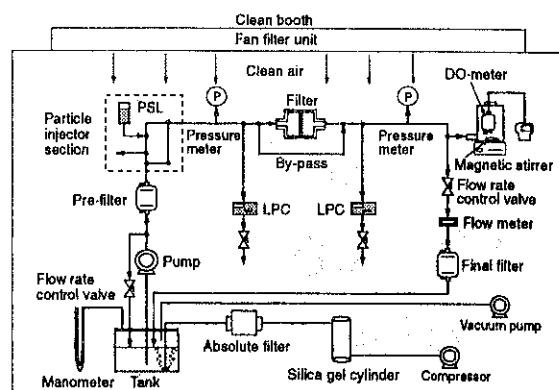


Fig.1 Set-up for measurement of particle penetration through membrane filter

ポア(株))により精製された超純水を貯水する。超純水と一般室内空気との接触による超純水の汚染を防止するため、装置は、すべてクリーンブース内に設置した。また、超純水はストロークポンプ(model LK-32、イワキ(株))により配管系内を循環する。配管には、循環する超純水中の粒子個数濃度を低く抑えてバックグラウンド値を下げるため、2個のPTFE(polytetrafluoroethylene)製の公称径 $0.1\mu\text{m}$ のプレフィルタ及びファイナルフィルタを用いた。粒子透過率はLPC(Laser particle counter, model KL-24, リオン(株))によりフィルタ前後の個数濃度を測定し、その個数濃度の比により求めた。テストフィルタには公称径 $5\mu\text{m}$ のPTFE製繊維状メンブレンフィルタを用い、テスト粒子には単分散粒子である粒径 $0.3, 0.4\mu\text{m}$ のPSL粒子を用いた。溶存酸素量は、DOメーター(U-10:隔膜電極法、(株)堀場製作所)により測定した。

Fig.2にろ過速度を一定に保ち、ろ過圧力を変化させたときの粒子透過率を示す。図より、ろ過圧力が変化しても、粒子透過率に顕著な差はみられないことから、フィルタ・粒子間の付着力はろ過圧力に依存しないことがわかる。

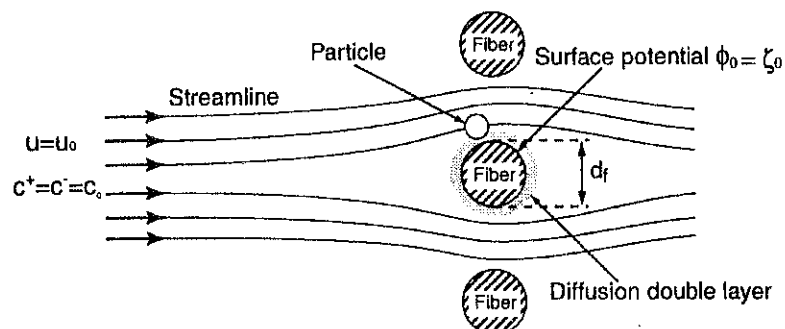
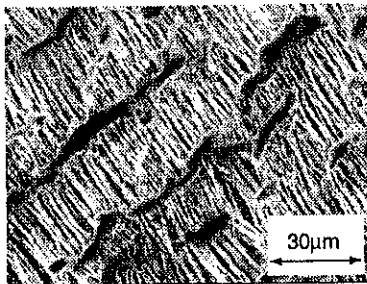


Fig.5 Modeling of flow field in fiber-like membrane filter.

流れを非圧縮性、定常流れとすると、連続の式、Navier-Stokesの式、静電気力を考慮した正負イオンの対流拡散方程式、電位分布を決定するPoissonの式は次式で与えられる。

連続の式 (Continuity equation)

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

運動量方程式 (Navier-Stokes equation)

$$\mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \mu \Delta \mathbf{u} \quad (2)$$

対流拡散方程式 (Convection diffusion equation)

$$\mathbf{u} \cdot \nabla c^{\pm} = D^{\pm} \Delta c^{\pm} \pm b^{\pm} \nabla \cdot (c^{\pm} \nabla \phi) \quad (3)$$

Poissonの式 (Poisson's equation)

$$\Delta \phi = -\frac{F}{\epsilon} (c^{+} - c^{-}) \quad (4)$$

ここで、代表長さに d_f 、入口速度 u_0 、初期濃度 c_0 、表面電位 ϕ_0 を用い、以下の無次元変数を用いEqs.(1)~(4)を無次元化した。

$$x^* = \frac{x}{d_f}, \quad u^* = \frac{u}{u_0}, \quad \phi^* = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (5)$$

$$c^{\pm*} = \frac{c^{\pm}}{c_0}, \quad p^* = \frac{p}{\rho u_0^2}$$

無次元基礎式は以下で与えられる。

連続の式 (Continuity equation)

$$\nabla^* \cdot \mathbf{u}^* = 0 \quad (6)$$

運動量方程式 (Navier-Stokes equation)

$$u^* \cdot \nabla^* u^* = -\nabla^* p^* + \frac{1}{\text{Re}} \Delta^* u^* \quad (7)$$

対流拡散方程式

(Convection diffusion equation)

$$u^* \cdot \nabla^* c^{\pm*} = \frac{1}{\text{Pe}^{\pm}} \Delta^* c^{\pm*} + K e^{\pm*} \nabla^* \cdot (c^{\pm*} \nabla^* \phi^*) \quad (8)$$

Poisson の式 (Poisson's equation)

$$\Delta^* \phi^* = -K_c (c^{+*} - c^{-*}) \quad (9)$$

ここで、 $\nabla^* = d_f \nabla$, $\Delta^* = d_f^2 \Delta$ である。各式に現れる無次元パラメータは、次式で定義される。

$$\text{Re} = \frac{\rho u_0 d_f}{\mu}, \quad \text{Pe}^{\pm} = \frac{u_0 d_f}{D^{\pm}} \quad (10)$$

$$K^{\pm} = \frac{b^{\pm} \phi_0}{u_0 d_f}, \quad K_c = \frac{F c_0 d_f^2}{\epsilon \phi_0}$$

計算領域と境界条件を Fig.6 に示す。繊維径 d_f

を 1 とし、入口から出口までの無次元距離をそれぞれ 100 とした。また、繊維間距離は 5 と一定にした。繊維表面では速度を 0、濃度勾配はないとして $\nabla^* c^* = 0$ とした。

諸物性値を Table 1 に示す。数値計算ではこの表に示す条件からパラメータの値を計算条件として、これらのパラメータの値を含む領域で各パラメータの値を変化させた。

Fig.7 に電位分布及び正負イオン分布の計算結果の例を示す。この図より、繊維が負に帯電しているため、プラスイオンは繊維近傍で濃度が増加しており、マイナスイオンは繊維近傍で減少していることがわかる。また、Fig.7 の電位分布をみてわかるように等電位線は繊維中心を原点とした同心円を描くが、空間電荷パラメータ K_c が小さくて (すなわちイオン濃度が低

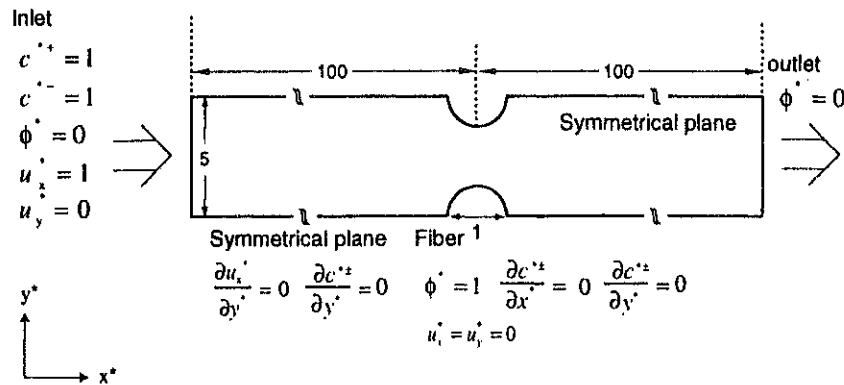


Fig.6 Calculated domain and boundary conditions.

Table 1 Calculated conditions

Fiber diameter, d_f [m]	3.2×10^{-7}
Superficial filtration velocity, u_0 [m/s]	0.5 ~ 4.0
Ion concentration, c_0 [mol/m ³]	4.5×10^{-4}
Electrical potential on a fiber, ϕ_0 [V]	-0.01767
Positive ion diffusivity, D^+ [m ² /s]	9.31×10^{-9}
Negative ion diffusivity, D^- [m ² /s]	5.28×10^{-9}
Positive ion mobility, b^+ [m ² /s]	3.63×10^{-7}
Negative ion mobility, b^- [m ² /s]	2.06×10^{-7}
Water temperature, T [K]	298.15
Water density, ρ [kg/m ³]	997.1
Water viscosity, μ [Pa s]	0.00089
Water permittivity, ϵ [F/m]	6.93×10^{-10}

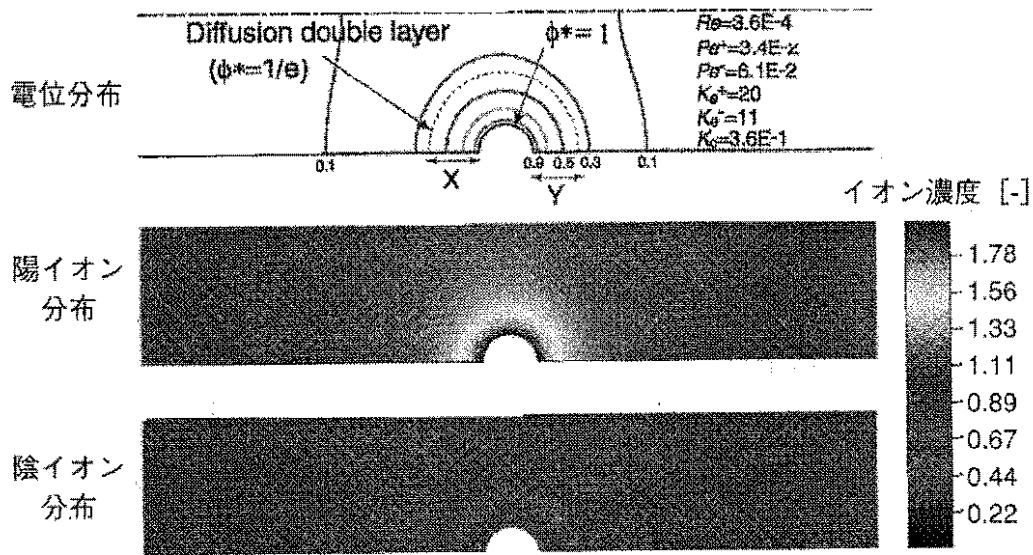
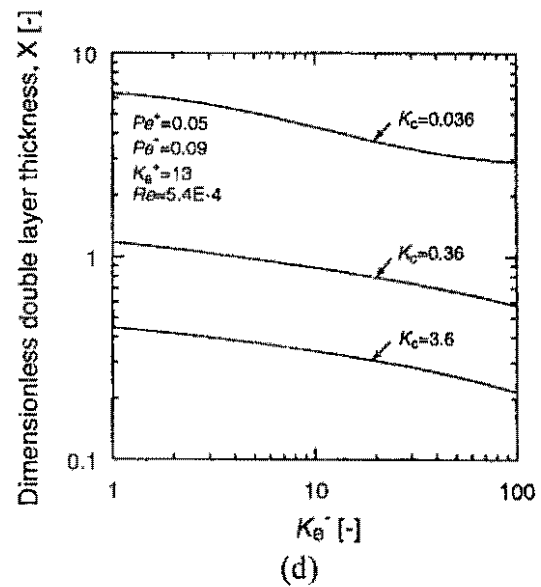
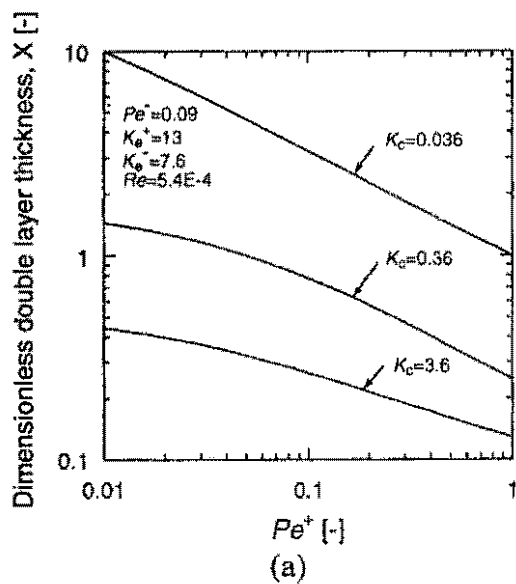
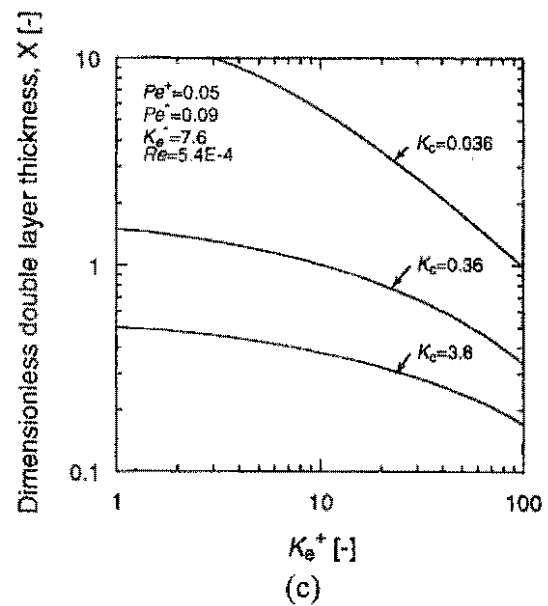
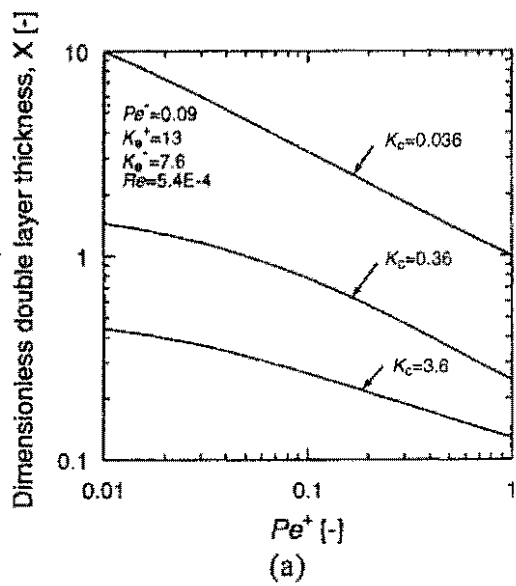


Fig.7 Electrical potential and ion distribution around a fiber.



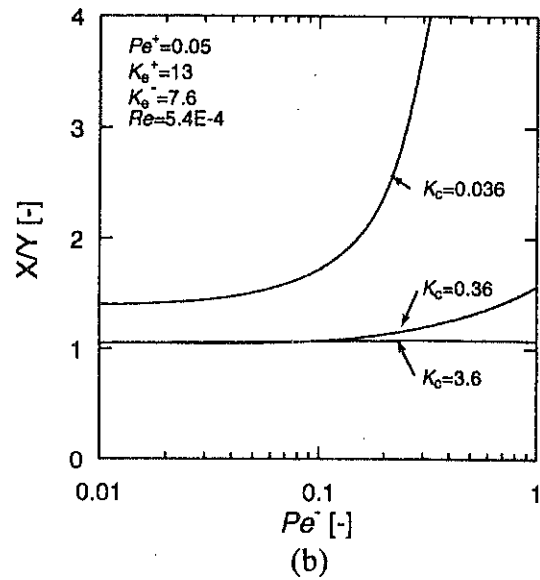
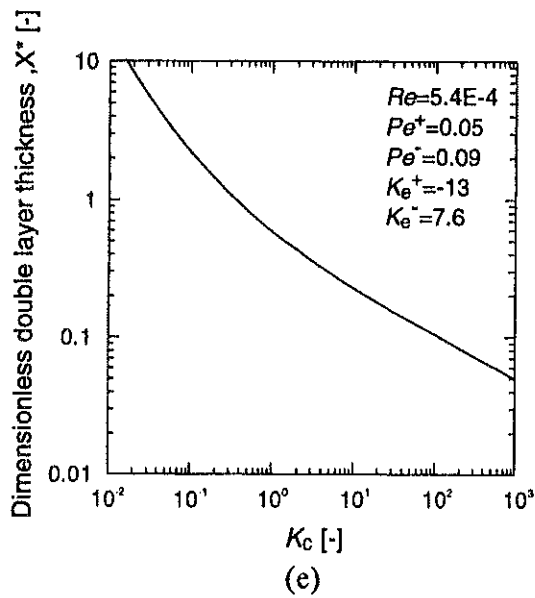


Fig.8 Influence of dimensionless parameter on double layer thickness.

くて電気二重層厚さが大きい) 場合には、流れによって繊維周りの電位分布が非対称になることがわかった。そこで、電位が繊維表面電位の $1/e$ になるところを電気二重層厚みと定義し、前方よどみ点における電気二重層厚み X と繊維後方よどみ点の電気二重層厚み Y の比 X/Y を変形度と定義して、この変形度に及ぼす各パラメータの影響を検討した。

Fig.8に各無次元パラメータに対する前方よどみ点の電気二重層厚み X の変化を示す。

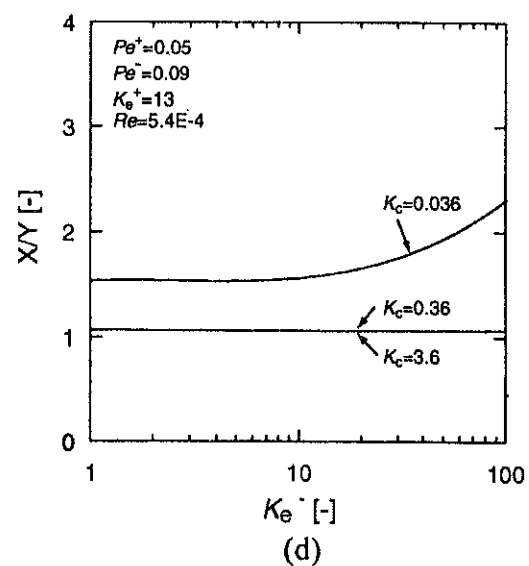
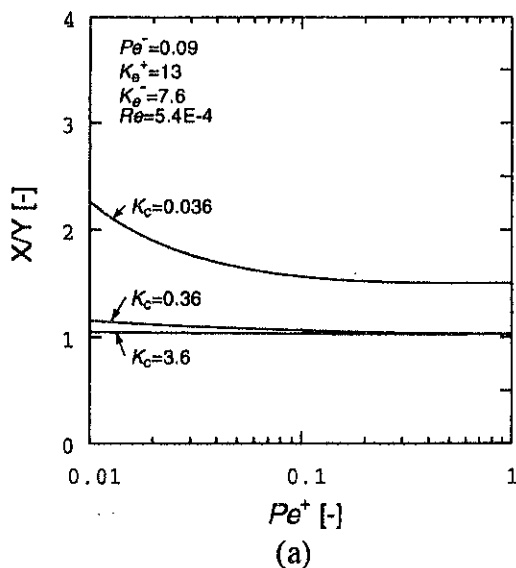
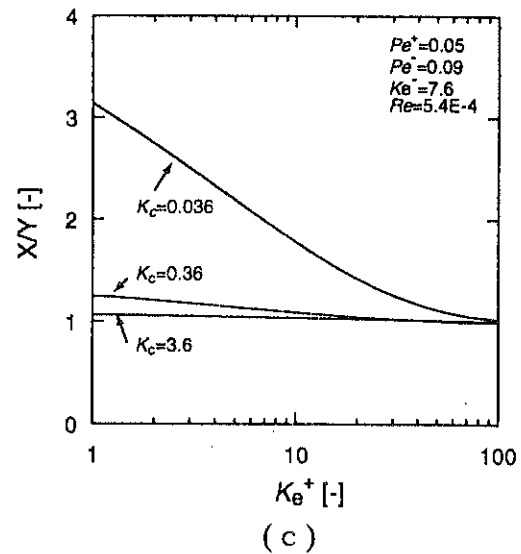


Fig.9 Influence of various dimensionless parameters on aspect ratio of double layer thickness.

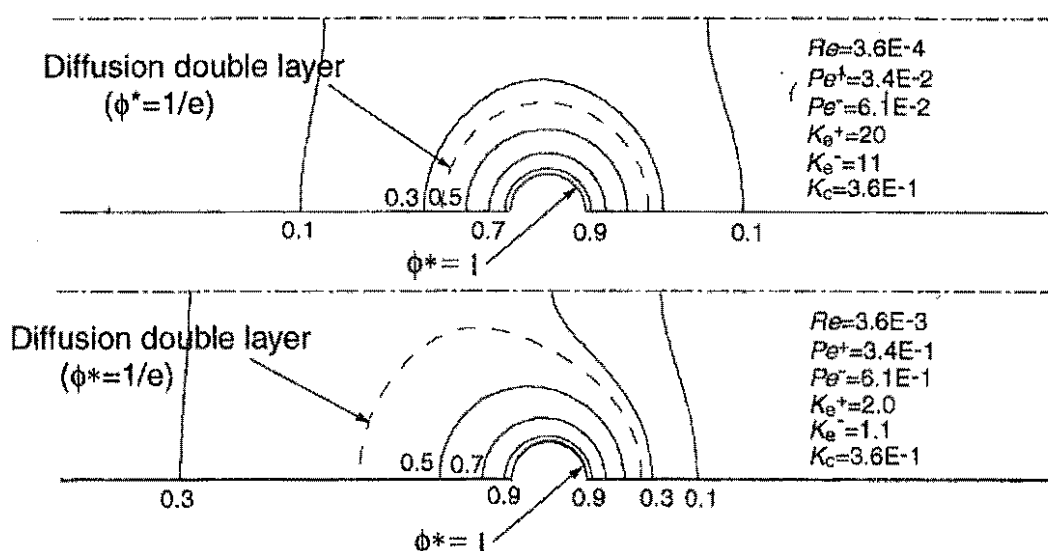


Fig.10 Equipotential lines around a fiber.

図より、 K_c が大きくなる（イオン濃度が高くなることに対応）と電気二重層が圧縮されることがわかる。また、 K_c が小さくて電気二重層厚みが大きいときに、 Pe^+ 、 Pe^- 、 Ke^+ 、 Ke^- によって電気二重層厚みが大きく変化することがわかる。

Fig.9に電気二重層の変形度 X/Y を示す。

図より、 K_c が大きいときは X/Y はほぼ1に近くほとんど電気二重層は変形しないが、 K_c が小さくなるにつれて変形度は大きくなり、Fig.9(b)に示すように $K_c = 0.036$ 、 $Pe^- = 0.3$ では、前方よどみ点の電気二重層厚みが後方よどみ点の4倍にもなっていることがわかる。

Fig.10にろ過速度のみを10倍変化させたと

Nomenclature

b^-	: negative ion mobility	[m ² /s v]
b^+	: positive ion mobility	[m ² /s v]
c	: ion concentration	[mol/m ³]
C_0	: bulk ion concentration	[mol/m ³]
D	: nominal filter pore size	[m]
D^-	: negative ion diffusivity	[m ² /s]
D^+	: positive ion diffusivity	[m ² /s]
d_f	: fiber diameter	[m]
d_p	: particle diameter	[m]
F	: Faraday constant	[C/mol]
K_c	: space charge parameter	[-]
K_e	: Coulombic parameter	[-]
p	: filtration pressure	[Pa]
Pe	: Peclet number	[-]
Re	: Reynolds number	[-]
T	: absolute temperature	[K]
u	: filtration velocity	[m/s]
u_0	: superficial fluid velocity	[m/s]
X	: dimensionless double layer thickness upstream a fiber	[-]
Y	: dimensionless double layer thickness downstream a fiber	[-]

Greek

ϵ	: water permittivity	[F/m]
ϕ	: electrical potential	[V]
ϕ_0	: electrical potential on a fiber	[V]
μ	: water viscosity	[Pa s]
ρ	: water density	[kg/m ³]

きの電位分布の変化を示す。この図より、ろ過速度が増加すると繊維前方での等電位線の間隔が広くなり、電気二重層厚みが大きくなっていることがわかる。計算結果と、粒子透過率のろ過速度依存性の実験結果をあわせて考えると、ろ過速度が増加すると、フィルタ上流部での等電位線の間隔が広がって電界強度が小さくなり粒子が繊維に近づきやすくなるために、ろ過速度が増加すると粒子透過率が減少すると考えられる。

まとめ

フィルタ孔径より小さな粒子の透過率に及ぼすろ過条件の影響及びフィルタ繊維周りの電位分布の理論解析により以下のことが明らかになった。

- ・ろ過圧力、溶存酸素量により粒子透過率はほとんど変化しないが、ろ過速度が大きくなると粒子の透過率は減少する。
- ・イオン濃度が低くて電気二重層厚みが大きい場合には、流れの影響をうけて繊維周りの電位分布は非対称となり、電気二重層厚みが変化する。
- ・ろ過速度が増加すると、繊維上流部で電界強度が小さくなって粒子—繊維間の斥力が低下し、粒子が繊維に近づきやすくなるために、粒子透過率は減少する。

以上のことより、フィルタ孔径より小さな粒子に対するフィルタのろ過性能を比較するためには、一定のろ過速度で測定された粒子透過率を用いる必要があると言える。

今後の研究の見通し

これまでの液中での表面—粒子間相互作用力（表面間力）は、静止流体中での理論に基づいており、流体の流れがどのように表面間力に影響するかは明らかになっていない。本研究では、

フィルタ孔径よりも小さな粒子に対する液ろ過用メンブレンフィルタのろ過性能を明らかにするため、まず、ろ過条件（ろ過圧力、溶存酸素量、ろ過速度）の粒子透過率に及ぼす影響を実験的に検討した。その結果、ろ過圧力、ろ液中の溶存酸素量は粒子透過率にほとんど影響を及ぼさないが、ろ過速度が大きくなると粒子透過率が大きく減少することが明らかになった。そして、この現象を理論的に明らかにするために、フィルタ繊維周りの電気二重層厚さを決定する基礎式を整理して無次元パラメータを導出するとともに、それらを数値解析により解くことによって各無次元パラメータの電気二重層厚さへの影響を検討した。その結果、電位決定対イオン濃度に対応する無次元パラメータが小さくて電気二重層厚みが大きいときに、他の無次元パラメータによって電気二重層厚みが大きく変化し、電気二重層の歪み（非対称性）を生じることが明らかになった。このことより、ろ過速度が増加するとフィルタ上流部で等電位線の間隔が広がって電界強度が小さくなり、粒子と繊維間に働く斥力が弱まる結果、粒子は繊維に捕捉されやすくなるものと考えられる。

超純水のように電気伝導度が小さくてイオン濃度が比較的低い液体では、フィルタを構成する繊維周りの電気二重層の厚さは繊維径よりも大きくなると考えられる。このような状況では、電気二重層の厚さがろ過速度（液の対流）によって比較的容易に変化し、その結果、粒子と繊維周りに形成されえる電気二重層の重なりによって生じる反発力も変化する。本研究では、まだ繊維周りの電位分布に及ぼす流れの影響を検討した段階であるが、今後、繊維周りの電位分布を用いて粒子と繊維間に働く斥力を考慮した粒子の軌跡計算を行うことにより、粒子の透過率を理論的に求めることが可能である。また、水以外の電気伝導度が小さな液体についても、

流れによって電気二重層厚さが変化する状況は生じていると予測され、様々な液体中の微粒子のメンブレンろ過機構を考える上で本研究は大きな指針を与えるものと考えられる。今後、水以外の液体についてもろ過実験と本理論解析モデルによる数値計算を行い、流れ系で表面力が作用する場合の粒子の分離機構を理論と実験の両面から明らかにしていく予定である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) 並木則和、大谷吉生、江見準、尹治文、高柳啓一、高田広行
コンベイヤからの発塵粒子の特性とクリーンエレベータ用粒子除去ユニットの考案、エアロゾル研究、14, 4, pp.338-347, (1999, 11)。
- 2) 並木則和、大谷吉生、尹治文、江見準、山田猛
ラスキンノズルで発生させたシリカ粒子の特性とエアフィルタ性能試験法、化学工学論文集、26, 1, pp.100-104, (2000,2)。
- 3) Sakano, T., Otani, Y., Namiki, N., Emi, H.
Particle Collection of Medium Performance Air Filters Consisting of Binary Fibers under Dust Loaded Conditions, Separation and Purification Technology, 19, pp.145-152, (2000,4)。
- 4) 並木則和、小西春男、大谷吉生、江見準
タバコ副流煙中の粒子状・ガス状物質の相互作用、エアロゾル研究、15, 2, pp.124-130, (2000,6)。
- 5) 呉馳飛、大谷吉生、小西春男、江見準、五十嵐一郎
衝突板に不織布を用いたインパクトのオイルミストの除去性能、エアロゾル研究、15, 2, pp.143-149, (2000,6)。
- 6) 安藤伸治、牧 亨、水谷 卓、並木則和、大谷吉生、江見準
ドラフトチューブ付き噴流層による粒子のコーティング—操作条件のミスト付着効率への影響、粉体工学会誌、37, 8, pp.572-579, (2000,8)。

メカニカル・アロイングによる磁性複合材料の 作成とその評価

Magnetic composite materials produced
by using the mechanical alloying method

98116

研究代表者 愛媛大学工学部機能材料工学科 教授 富吉昇一 Shoichi Tomiyoshi
共同研究者 愛媛大学工学部機能材料工学科 助教授 平岡耕一 Koichi Hiraoka
共同研究者 日本ビクター株式会社 研究員 八代 勉 Tsutomu Yashiro

In the present study we tried to produce composite magnetic materials FeAlSi(Sendust)-iron and MnAl-iron by using the mechanical alloying (milling) method in order to compliment soft or hard magnetic properties by adding the ferromagnetic iron, in which the inner part of a powder is consisted from Sendust or MnAl alloy and the outer is covered by iron shell. As the starting powder we used atomized Sendust (soft magnetic material with high permeability) powder and the reduced iron powder which has malleable property. By ball milling it was found by the SEM image that Sendust particles were covered their outer shell by iron. And also from X-ray diffraction it was confirmed that the Sendust peaks become very weak and the most of the X-ray pattern consists from the iron peaks in consistent with the SEM image. So by ball milling we succeeded to produce composite magnetic powders of Sendust covered their outer shell by iron. Magnetic property measured by DC field showed a little improvement by milling.

A composite hard magnetic material consisted from MnAl and iron was also made using similar way as that of Sendust by ball milling. It was confirmed by SEM and X-ray diffraction that particles of MnAl were covered by their outer shell by iron, but such a structure was not so complete as that of Sendust. In this case the magnetic moment was found to decrease by milling because antiferromagnetic FeMn alloy was formed partly by diffusion.

研究目的

磁性材料はこれまでに飛躍的な進歩を遂げ、優れた特性を持つ合金や化合物等が開発されてきたが、その特性向上もほぼ飽和状態に近づきつつある。更に優れた特性を持たせるためには、それらの欠点を補うような特性を持った材料を組みわせ、新しい複合材料を作ることの一つの新しい方法であると思われる。そのようなもの

としてスプリングマグネットのように、磁気異方性の大きな材料と磁化の大きな材料を組み合わせることにより磁気特性を格段に向上させようとするような試みが行われている。

このような目的には薄膜を用いたり、また、合金の析出を使ったりする方法が試みられているが、メカニカルアロイング法（ミリング）を用いてもこのような複合化は可能ではないかと思われる。すなわち異なった特性を持った磁性

材料を組み合わせ、粉体の中心部が磁気異方性の大きな材料で、その周りをミクロン程度の厚さの磁化の大きな材料で覆うことが出来れば、磁石としての優れた特性が発揮出来る可能性がある。このような構造の粉体は硬い球形の粉体と伸びやすい粉体を組み合わせでミリングすることにより実現できると思われるので、我々はセンダストと鉄の組み合わせでミリングによりこのような複合材料が実現できるかどうかをまずこの研究では明らかにしたい。この場合、センダストはアトマイズ法により作製された硬い球形の粉体であり、優れた軟磁性特性を持っている。また、鉄としては還元鉄が絡みやすく伸びやすい特性を持っており、このような組み合わせとしては最も適していると思われる。

次に永久磁石として使われているMnAl合金と鉄とのミリングによる複合材料についてもミリングを試みたのでその結果について報告する。

研究内容及び成果

研究目的

磁性材料はこれまでに飛躍的な進歩を遂げ、優れた特性を持つ合金や化合物等が開発されてきたが、その特性向上もほぼ飽和状態に近づきつつある。更に優れた特性を持たせるためには、それらの欠点を補うような特性を持った材料を組み合わせ、新しい複合材料を作ることの一つの新しい方法であると思われる。そのようなものとしてスプリングマグネットのように、磁気異方性の大きな材料と磁化の大きな材料を組み合わせることにより磁気特性を格段に向上させようとするような試みが行われている。

このような目的には薄膜を用いたり、また、合金の析出を使ったりする方法が試みられているが、メカニカルアロイング法（ミリング）を

用いてもこのような複合化は可能ではないかと思われる。すなわち異なった特性を持った磁性材料を組み合わせ、粉体の中心部が磁気異方性の大きな材料で、その周りをミクロン程度の厚さの磁化の大きな材料で覆うことが出来れば、磁石としての優れた特性が発揮出来る可能性がある。このような構造の粉体は硬い球形の粉体と伸びやすい粉体を組み合わせでミリングすることにより実現できると思われるので、我々はセンダストと鉄の組み合わせでミリングによりこのような複合材料が実現できるかどうかをまずこの研究では明らかにしたい。この場合、センダストはアトマイズ法により作製された硬い球形の粉体であり、優れた軟磁性特性を持っている。また、鉄としては還元鉄が絡みやすく伸びやすい特性を持っており、このような組み合わせとしては最も適していると思われる。

次に永久磁石として使われているMnAl合金と鉄とのミリングによる複合材料についてもミリングを試みたのでその結果について報告する。

研究概要

センダスト（FeAlSi）は透磁率が大きく優れた軟磁性材料である。これと鉄をミリングした場合どのような複合材料が出来るとは非常に興味あることである。出発原料として、センダストのアトマイズ粉末と還元鉄の粉末を用いた。センダストは硬くてもろい材料として知られているが、アトマイズにより球形の非常に硬い粉末が得られる。還元鉄は比較的柔らかく、伸びやすい性質を持っている。Fig.1は還元鉄を10時間ミリングした場合の走査電子顕微鏡写真（SEM）であり、還元鉄が非常に伸びやすく、数ミクロンの厚さの板状になりやすいことを示している。次にFig.2はセンダスト対鉄の重量

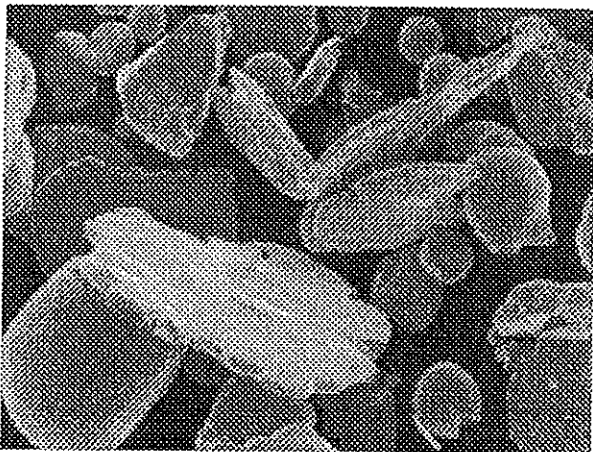


Fig. 1 SEM image of reduced iron milled 10 hours.

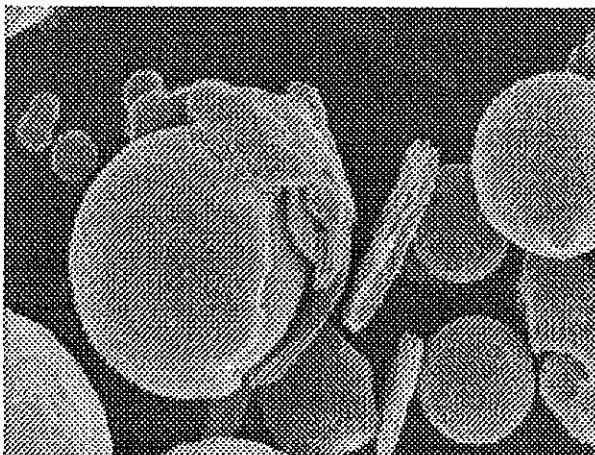


Fig. 2 SEM image of FeAlSi:Fe=2:1 powders milled for 8 hours.

比が2:1の粉末を8時間ミリングした材料のSEM写真を示す。球形のセンダストの外側を板状の還元鉄が覆っている様子がよく分かる。このように中心部がセンダストで周りを鉄の殻で覆うような複合材料をミリングにより作れることが明らかになった。Fig.3にX線回折によるFeの(110)反射とFeAlSiの(220)反射のミリング時間による変化を示す。最初ミリングしていない状態ではセンダストと鉄の回折線がわずかにだけ離れて別々の回折線として現れているが、ミリング時間と共にFeAlSiの(220)の反射線が小さくなりFe(110)反射だけのパターンに変化していく。これは球殻の外側が鉄で覆われるため内部まで入ったX線は減衰し、センダストからの反射線が弱くなり鉄の反射線だけが残ったことを示すものである。センダストの格子定数は鉄の格子定数のほぼ2倍であり、また、センダストの規則反射線ピークの強度が弱いため、センダストのピークが目立たないことも影響しているが、このX線回折の結果はSEM写真の結果のように、コアがセンダストで外殻が鉄であるような複合材料化した粉末になっていると解釈できる。このような構造に於いて、どの程度二つの材料の間の合金化が進んでいるか調べるためにFe⁵⁷のメスbauer効果の測定

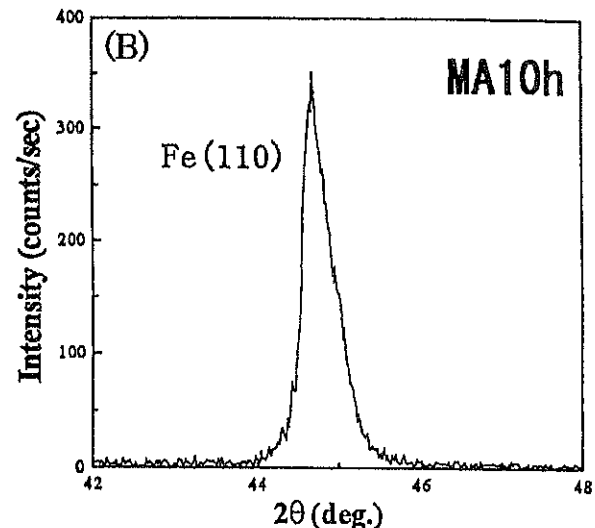
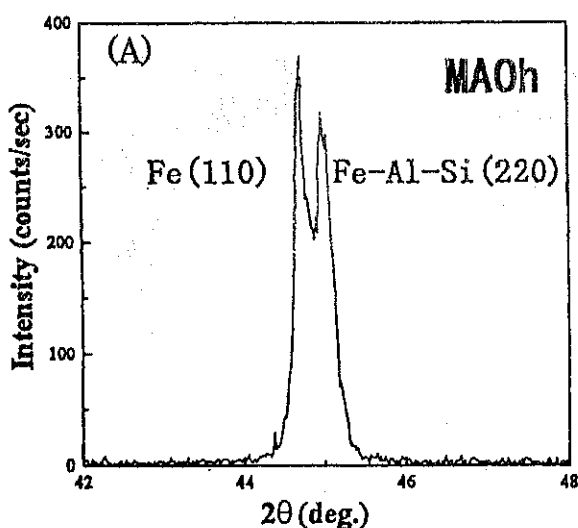


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Fe(110) and FeAlSi(220) milled for 0(A) and 10 hours(B)

を行った。その結果、ミリング時間が長くなると、センダストのメスバウアースペクトルのうち一部のサイトに対応するものの吸収線に変化が起っており、ミリングにより表面近くのセンダストは、一部鉄と合金化を起していることが明らかになった。従って長時間のミリングでは合金化により鉄の多いセンダストに変わるので、あまり長時間のミリングは望ましくない。

次にこのようなミリングにより磁氣的性質がどのように変化するかを磁化測定により調べた。Fig.4は飽和磁化 M_s と抗磁力 H_c をミリング時間の関数として示したものである。比較的ミリング時間による変化は小さく、 M_s は時間と共に増加傾向にあり、また、 H_c は減少傾向を示す。これは軟磁性特性としては好ましい方向であるが、いずれにしてもその変化はわずかである。これらについて高周波特性の測定を行ったが、パッキングファクターの悪い試料を用いて測定したためにあまり良い結果は得られなかった。もともと鉄の高周波特性はあまり良くないために複合材料全体はそれに引きずられて特性が上がらない可能性がある。そのような点から、どのような材料を組み合わせるかということがこのような複合材料作製の場合には非常に重要であると思われる。

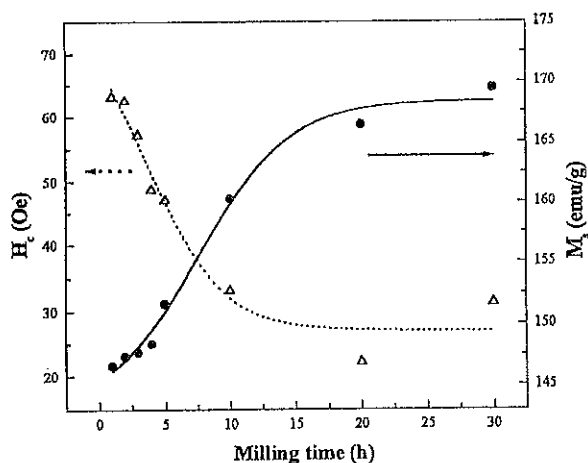


Fig.4 Saturation magnetization M_s and coercive force H_c as a function of milling time for Fe-AlSi : Fe=2 : 1(700rpm) powders.

次にMnAlと還元鉄の組み合わせでミリングによる複合材料の作製を行った。MnAlは永久磁石として優れた特性を持っているが、磁束密度が小さいので、これを大きな磁気モーメントをもった鉄により補うという試みである。出発原料としては強磁性のMnAlアトマイズ粉末と還元鉄粉を用いた。MnAlは硬い材料であり、アトマイズにより球形の硬い粉末が得られる。Fig.5にMnAl:Fe=1:1の200rpmの回転で10hミリングしたあとのSEM写真を示す。この場合も還元鉄が板状になっており、MnAl球の周りに還元鉄がかぶさっているように見受けられる。従ってこの場合もセンダストと同様に複合材料化がミリングにより進んでいると思われる。

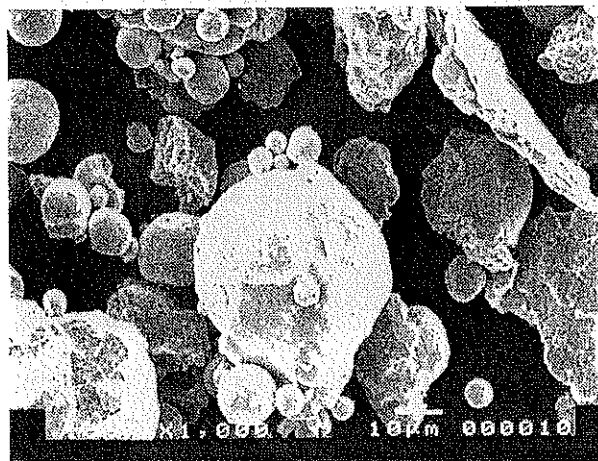


Fig. 5 SEM image of MnAl:Fe =1:1 powders milled (200rpm) for 10 hours.

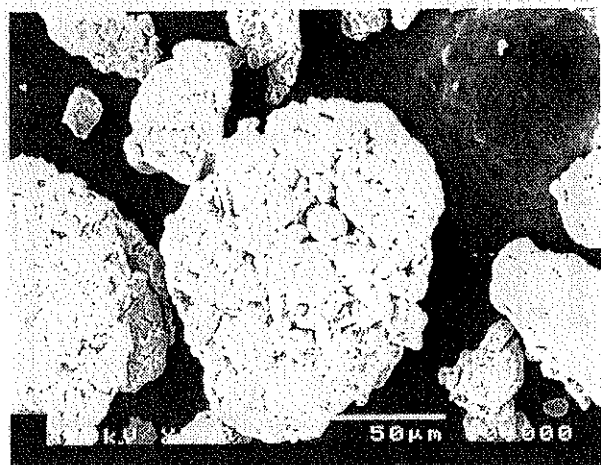


Fig. 6 SEM image of MnAl:Fe =1:1 powders milled (400rpm) for 10 hours.

るが、球形のMnAl粉末がそのままの形で残っている様子がSEM写真にみられるので、複合化には時間がかかるものと思われる。200rpmで10hのX線回折では、MnAlの反射ピークはかなり強く、センダストの場合のようにほぼ完全に鉄だけの反射線に変わってしまうような変化は見られなかった。衝撃力を増して400rpmにするとFig.6のSEM写真に見られるように、表面は小さい固まりにより覆われた構造になり、内部がMnAlと考えられるような構造になっている。この場合、X線回折でもMnAlのピークは小さくなっているため、中心がMnAlで表皮が鉄であるような複合材料が出来上がっているものと思われる。X線回折ではかなりのMnAlのピークが残っているため、小さなMnAlの粉体が表殻に混じっている可能性がある。もしMnAlとFeとの間でメカニカルアロイングが大幅に進んでいるとすると、FeのX線回折ピークが減少し、新しいFeMn合金等のピークが見られても良いはずであるが、全体的には未だそこまで進んでいなくて、MnAl球の表面付近だけでそのような合金化が起こっているものと考えられる。

次に磁氣的性質であるが、保持力と飽和磁化の値はミリングに対して減少していく。特に飽和磁化の値の減少幅は大きい。保持力に関してはミリング時間による減少はわずかである。MnAlとFeの系ではFeMn合金は反強磁性であり、MnAl中にFeが拡散していくと反強磁性になり、磁化が大幅に減少する。回転数が大きいほどこのような拡散が起こりやすくなり、200rpmに比較して400rpmの場合の減少が大きい。従って、これらの減少を最小限に押さえるためには低い回転数でミリングを行う必要がある。

この研究では保持力の大きさを維持したまま、磁束密度を大きくすることが目的であるが、

磁化の大きさはFeの割合を増やすことにより増加しており、MnAlの値よりかなり大きくすることができたので、ある程度の目標を達成することが出来たが、実用材料としてはこれを温間押し出ししたものを作りその測定を行う必要がある。

今後の研究の見通し

この研究では特性の異なった二つの材料を組み合わせて、その二つの特徴を補いあって全体として優れた特性を出すような複合材料を作ることが目的であり、センダストと鉄の複合化では、センダストを球殻のコアーとして、その周りを還元鉄の外殻が覆った複合粉体を作ることが出来るということが明らかになった。この場合の直流磁場による軟磁性特性はミリングにより改善の方向にあることが明らかになったが、高周波特性としては、必ずしも改善していないことが明らかになった。これは測定した試料がポーラスであることが問題であり、今後はミリング後できるだけ密度を上げるような加工をし、また、熱処理を施すことにより高周波特性を上げるようにしたいと考えている。

次にMnAlについてであるが、MnAl磁石は錆びにくく、機械加工が可能であるということ、これまでの永久磁石とは異なった特性を持つものとして注目されているわけであるが、磁束密度を大きくすることが課題であった。この研究では、ある程度の保持力を保ちながら、磁化の値を大きくすることが出来たので、実際に磁石を作った場合にどのようなになるかは非常に興味あることである。今後の予定としてMnAl磁石が作られている温間押し出し法により、実際に磁石材料を作り、その特性評価を行いたい。更に、ネオジウム磁石への適用も興味ある。この場合ネオジウム磁石は鉄が主原料である

ので、還元鉄とのマッチングは良いと思われる
ので、スプリング磁石としての改良が可能かも
しれない。

本助成金による主な発表論文・著者名

メカニカルアロイングによる磁性複合材料の研究 富
吉昇一、平岡耕一、八代勉

Memoirs of the Faculty of Engineering Ehime
University, Vol.XX (2001) (掲載予定)

メカニカルアロイング法による MnBi 系 硬質磁性材料の創製

Production of Hard-magnetic MnBi Alloys by Mechanical Alloying

98119

研究者 姫路工業大学工学部 助手 横 山 嘉 彦 Yoshihiko Yokoyama

Abstract

Production of a hexagonal-MnBi intermetallic compound using a mechanical alloying machine was investigated to produce the large magnetization and coercive force. The MnBi compound with a little other phases was produced by optimum mechanical alloying condition, and after annealing treatment the magnetic feature was improved as exemplified the magnetization 580G and the coercive force 8.3kOe. However, the magnetization of the MnBi compound produced by the mechanical alloying method is not a complete ferromagnetic one but containing a small amount of paramagnetic second phase.

研究目的

Mn系の硬質磁性材料（永久磁石）としては MnAl 合金が非常に有名であり、工業的にも広く使われている。しかし、磁石として用いる上で、キュリー温度が低く磁気的特性が安定しない等の欠点があり、MnAl 系以外の硬質磁性材料の開発が望まれている。従来の磁気測定の結果等から Mn 系で磁石になる可能性があるものとして、MnAl 以外では次に結晶磁気異方性の大きな MnBi が挙げられる。しかしながら、MnBi 合金は、Mn の純度によってその磁気的性質が大きく左右されることが知られている。溶解・合金法において MnBi 合金を作製するときには Mn の真空脱ガスを充分に行う必要があり、通常の溶解炉では Mn の酸化物の煤で溶解容器の内壁はすそに黒くなってしまい安定した溶解さえ困難になる。これは Mn の蒸気圧が高

い上に価数の小さい Mn の酸化物の蒸気圧も大きいことが原因となっている。そこで本研究においては、溶解法をせずに敢えて Mn と Bi の粉体を素材としたメカニカルアロイング法を用いて MnBi 合金の作製を試みた。メカニカルアロイング法によって得られる組成および構造的に不均一な MnBi 合金が磁化の大きさや保磁力にどのように作用するのかを調べる。

概 要

本研究は、溶解・合金法で作製が難しい MnBi 合金を簡便なメカニカルアロイング法で作製するものである。メカニカルアロイング法を用いることで MnBi 合金を作製することには成功し、十分な磁化を再現することは出来たが、厳密な意味で強磁性相単相を得ることが難しく、キュリーワイス則に従う磁気的な第二相を含ん

でいる。この第二相が、強磁性相の磁壁移動のピンギングサイトとして作用してくれると期待して、種々の熱処理を施してみたが結果的には実用に十分な保磁力が得られなかった。

研究内容および成果

本研究で用いたMnおよびBiはいずれも5N以上の高純度のもので、Mnについては予め真空溶解を行い、その後にジェットミルにて粉碎を行った。メカニカルアロイング装置はFritch製のP-5型で回転速度150rpm、ボール/粉末重量比が30/1になるように設定した。ポットはSUS304ステンレス鋼を用いて作製し、 10^{-6} torr

の真空に引けるようになっている。

メカニカルアロイング法を用いて作製したMnBi合金粉末は非常に大きな歪み場を伴ったもので、ブロードな六方晶系の回折図形を示している。しかし、容器やボールの主成分であるFeを多く含んでいるためにMnBi系の化合物以外と思われる未同定の回折ピークも幾つか存在する。これらを、高真空で熱処理することで、飽和磁化580Gと保磁力8.3kOeを得ている。充分な飽和磁化が得られない原因としては、基地のMnBi合金にFeが含まれているために、単相のMnBi合金にならず第二相の常磁性相が含まれることが大きな原因として挙げられる。そこで、メカニカルアロイング法で合金化を行う前に、

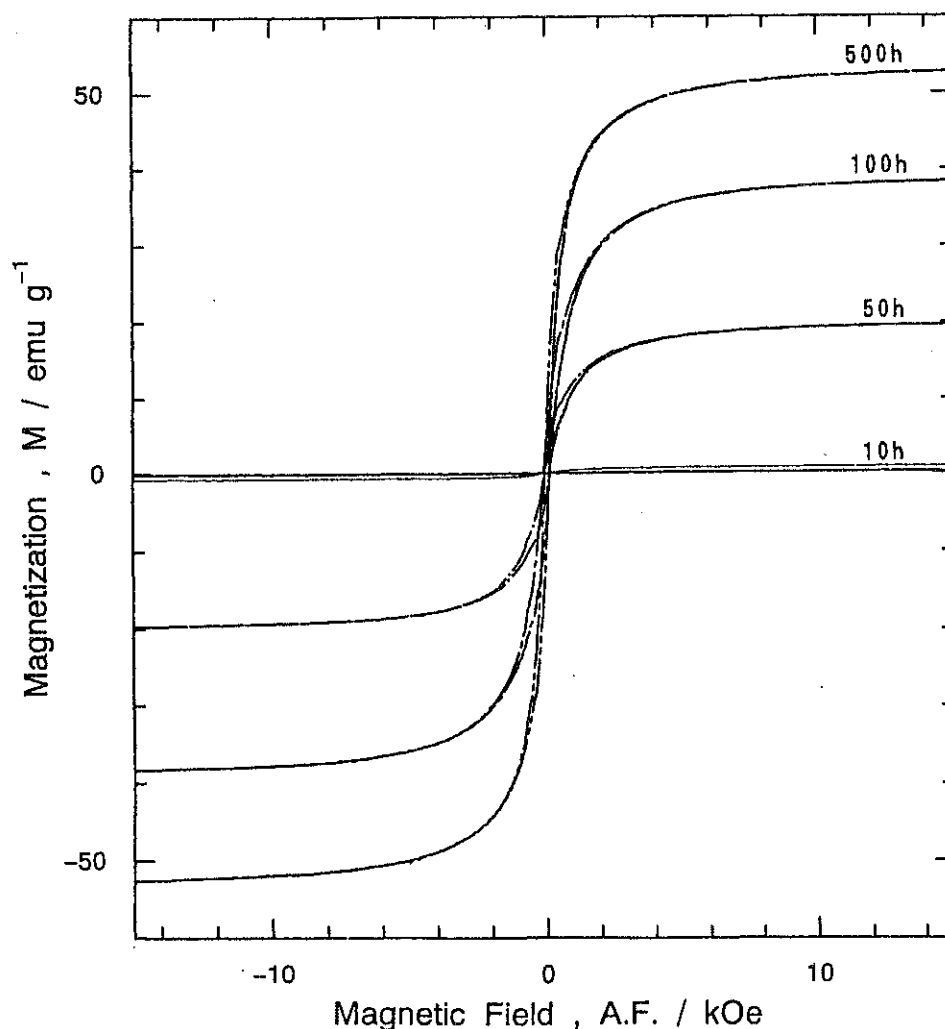


図1 メカニカルアロイング時間によるMnBi合金の磁化曲線の変化

ポットを十分に純Biでリンスすることを試みたが、ポットの内面とボールの表面が厚いBi相で覆われてしまいアロイング時間が長時間になり、磁化、保磁力ともに低下していることがわかった。図1に同法によって得られたMnBi合金のメカニカルアロイング時間の変化(10h,50h,100h,500h)による磁化曲線の変化を示す。

本方法によって得られたMnBi合金に熱処理を施して見たが、磁化および保磁力ともにリンスをしない方法よりも小さくなってしまい、その他にも仕込みの粉末の混合比をMn富にするなど試みてみたが、あまりよい結果は得られなかった。本研究の結果、溶解・合金法に比べて磁氣的性質が改善されなかった理由としては、

Mn元素の酸化が考えられる。溶解・合金法においてもMnの純度は非常に重要で、特にその酸素濃度は磁氣的性質に大きく作用する。この酸化の問題を克服できればより良い磁氣的性質が期待できる。

今度の研究の見通し

メカニカルアロイング法で作製したMnBi合金が従来の溶解・合金法で作製したものよりも磁化および保磁力の値が小さくなる原因としては、酸化やポットからの汚染が考えられる。今後は、この様な汚染を非常に少なくすることで磁氣的性質の改善が可能になるものと推察される。

NO_x分解活性触媒（銅型ゼオライト）の 調製とその高効率化へのアプローチ

Preparation of NO_x decomposition catalysts and approach to
development of high efficiency catalyst

98120

研究者 岡山大学理学部 助教授 黒田 泰重 Kuroda Yasushige

Recently, it has been found that the copper ion-exchanged ZSM-5-type zeolite (CuZSM-5) exhibits a high and stable activity in the NO decomposition into molecular nitrogen and oxygen. From the viewpoints of useful materials leading to a solution of the problem of air pollution, the study of this material has developed rapidly and its achievement has become a centre of attraction. In addition, we have recently found that this material (CuZSM-5) shows another interesting propensity for specific N₂-adsorption at room temperature. This unique property can be utilized for the analysis of NO_x decomposition catalyst and this material can become a candidate as N₂-separation, -fixation, or activation catalyst. We aim to clarify the state and property of the effective sites for both NO_x decomposition and specific N₂-adsorption.

The important factors that determine the state of copper ion supported on the SiO₂·Al₂O₃, SiO₂ and ZSM-5 samples have been elucidated by using various spectroscopic techniques and adsorption calorimetry. The existence of Brønsted acid sites, due to the existence of Al in the lattice, can be regarded as an important factor for acting as catalysts in the various reactions. In addition, the higher Si/Al ratio is a necessary condition for keeping an appropriate redox reaction of copper ion deposited on the support as well as for acting as a good NO-decomposition catalyst.

The copper-ion-exchanged ZSM-5 type zeolite, which was prepared by the ion-exchange in an aqueous solution of Cu(CH₃COO)₂ and then evacuated at 873 K, exhibits more efficient adsorption property for N₂, compared with the sample prepared by other ion-exchange method. This implies an occurrence of site-selective ion-exchange in the former preparation process. Such site-selectively ion-exchanged substance has a potential in developing materials for N₂ separation or fixation and the activation catalysts, as well as in being utilized for the analysis of NO-decomposition sites.

研究目的

酸性雨、地球温暖化、オゾン層破壊など地球規模での環境の悪化が大きな問題となっており、今後もこれらの問題の重大性が益々増加す

るものと思われる。窒素酸化物は、酸性雨、光化学スモッグや地球温暖化の原因となる物質の一つである。現代社会は車を利用した生活に依存しているといっても過言ではなく、車数の増大によるNO_xによる環境汚染が大きな問題とな

っている。これらの点から、車から放出される NO_x を高い効率で分解する触媒を開発することが極めて重要である。銅イオン交換ZSM-5型ゼオライトが NO_x の分解触媒としての有望なものの一つであることは良く知られている。そこで、本研究では、銅イオン交換ZSM-5型ゼオライト触媒の活性サイトであるといわれる Cu^+ サイトの状態の解析、イオン交換法による Cu^+ の状態が如何に異なるかという点を明らかにしようとした。

研究内容及び成果

ゼオライトは種々のガスを多量に吸着したり、特異な触媒作用を示す大変興味ある物質である。特に、銅イオン交換ゼオライトが NO_x の分解触媒として大変有効であることからこのゼオライトを利用した触媒反応についてはよく研究がなされている。しかし、 NO_x の吸着量に関する実験や分解の活性サイトの電子状態や構造についてはほとんどわかっていないのが実状である。それゆえ、 NO_x の分解反応における銅イオン交換ゼオライト触媒活性の原因を明らかにすることは緊急のしかも極めて重要なことであると考えた。我々は化学量論から予想される値より過剰にイオン交換された（みかけのイオン交換量が100%を越えた）銅イオンの状態を調べてきた。この研究過程で一般的にはほとんど考えられないような現象、すなわち298Kでしかも低圧の条件のもとで窒素分子が強く吸着されるという大変興味ある現象を見だし、交換された1価の銅イオンが窒素の吸着サイトであることを明らかにした。これらの点から、銅イオン交換ゼオライトについて NO_x の分解活性サイトを詳細に解析する必要がある。本研究では、イオン交換された銅イオンの構造的・電子的特徴を窒素、一酸化炭素をプローブ分子と

して利用したり、種々の分光法などを駆使することによって調べ、それぞれの活性サイトの解析を行い、銅イオン交換ゼオライトを材料としたより高効率な NO_x の分解反応を行うための触媒開発を目指した。

まず、吸着特異性を有する銅イオンの状態を決定している重要な因子を明らかにしようとした。真空中873Kで処理した銅イオン交換・ZSM-5型ゼオライト（CuZSM-5）、銅イオン担持シリカアルミナ、銅イオン担持シリカへ室温でCO吸着を行った結果、 2155cm^{-1} 付近に強いバンドが観測され、それは1価の銅イオン上に吸着されたCO種のCO伸縮振動に帰属できる。一方、銅イオン担持シリカへ室温でCO吸着を行った結果、 2132cm^{-1} 付近に強いバンドが観測された。また、COの吸着熱は前者のグループでは 100kJ/mol の値をしめし、それは吸着量の増加とともに減少した。一方、後者の系では定量的なデータ処理ができないくらい値が小さかった。前者の系について吸着熱と吸着CO種のCO伸縮振動との関係を調べた結果、ほぼ同じところに位置することがわかった。以上のことから、この系では σ -結合が働いているものと結論できた。さらに、水素イオン型のZSM-5型ゼオライト、シリカアルミナ、シリカ試料について、COを分子プローブとして利用した赤外線吸収スペクトル測定、NMRスペクトルの測定によりその表面状態を調べた。それらの結果、水素イオン型のZSM-5型ゼオライト、シリカアルミでは強い酸点、Brönsted酸点、の存在が明らかとなった。一方、シリカ試料ではこの酸点は存在せず、この試料上に担持された銅イオンは、熱処理過程で Cu_2O に類似した種になることを見出した。以上のことから、Brönsted酸点が、イオン交換された銅イオンの電子状態に重要な影響を与えることを明らかにした。

次に、酢酸銅の水溶液でイオン交換した

CuZSM-5 試料を 873K で真空排気した試料は 2151cm^{-1} 付近に吸着 CO 種による強い吸収バンドを与える。

さらにこの試料は室温でより効率の良い窒素吸着特性を示した。この際、銅イオンの $1s-4p$ 遷移のバンド強度が著しく減少した。EXAFS の解析から、銅イオン上の吸着窒素の構造に関する情報を初めて得ることができた。密度汎関数法の利用により銅イオン周りの状態のモデル計算を行った。その結果、ゼオライトの骨格酸素と三配位の配置で結合している 1 価の銅イオンが窒素の吸着に活性であり、窒素との相互作用の結果、ゆがんだ四面体型の構造をとることを明らかにした。

Brönsted 酸点上に三配位の配置で結合している 1 価の銅イオンが窒素の吸着サイトとして有効であることが明らかになり、また、イオン交換法によりサイト選択的なイオン交換が可能であることがわかった。本研究を通じて、これらの特性を利用して、高い NO_x 分解特性を有する試料のデザインおよび調製が可能となることがわかった。

今後の研究の見通し

NO_x 、 CO_2 、フロンなどのガスが環境におよぼす影響が憂慮され、今後もこれらの問題が益々重大な課題となると思われる。従って、これらのガスを分解処理することは地球環境保全の立場から人類のなすべき重要な研究課題の一つである。ゼオライトはこれらのガスを多量に吸着したり、特異な触媒作用を示す大変興味ある物質である。これらのガスが環境におよぼす影響が深刻化している現代において、これらのガスを除去することは人類の今後の大きな課題となっており、現在、 NO_x の分解反応における銅イオン交換ゼオライトの有用性という点から

この試料は大変注目されている。このゼオライトは窒素分子やほかの分子に対してこれまでにない特異な結合力を持つという機能があるので、この性質を利用し、ゼオライト中の NO_x の吸着サイトを明らかにすることによって、 NO_x の分解反応において、より高い触媒活性を持つための条件がわかるので新しい触媒のデザインも可能である。本研究で明らかになったように、イオン交換法を変えることにより、サイト選択的イオン交換ができることがわかってきたので、今後、このイオン交換サイトと NO_x 分解活性の関係を明らかにできれば、より高効率な触媒開発も夢ではない。さらに、効率的な種々のガスの固定化およびそれを利用した反応に応用できる可能性もある。このように、本研究により明らかになったことは今後の触媒のデザインという観点から大変重要であり、しかも窒素や窒素含有化合物の固定という点からも極めて興味ある研究であり、複合領域の研究の開発につながると確信しており、この研究により新しい分野が開けていくと考えている。

本助成金による主な発表論文

1. What are important factors determining a state of copper ion on various supports?: Analysis using spectroscopic methods and adsorption calorimetry. Y. Kuroda, T. Mori, Y. Yoshikawa, S. Kittaka, R. Kumashiro, T. Yoshimoto, and M. Nagao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, 1, 3807.
2. A more efficient copper-ion-exchanged ZSM-5 zeolite for N_2 adsorption at room temperature: Ion-exchange in an aqueous solution of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Y. Kuroda, R. Kumashiro, A. Itadani, M. Nagao, and H. Kobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, in press.

微細探針を用いた接触帯電法による 微粒子の凝集挙動解析

Cohesion property of micro particles analyzed by contact
electrification using microprobe

98121

研究者 長岡技術科学大学 助教授 河 合 晃 Akira Kawai

The cohesive and destruction force of the condensed particles can be analyzed by scratching at the top layer with the cantilever tip. Tip apex (curvature radius of apex: 300 nm) made of Si_3N_4 coated with Au film was used. As a sample, polystyrene latex (PSL) particles in commercial available are used. Particle diameter is 42 nm. The destruction force in the scratching can be detected by measuring the cantilever displacement in torsion and deflection direction. The depth and width of Scratching were estimated as 28 and 46 nm, respectively. Therefore, this profile corresponds to size of one particle. The analysis of destruction force can be used for the cohesf control of condensed particles in the fields of semiconductor manufacturing, printing and so on. Moreover, electrification property of micro semi-sphere tip (radius of curvature is 18nm) after making a contact with inorganic surface is analyzed. Measurement force by the AFM tip corresponds to Coulomb's force estimated by measuring an attractive force due to van der Waal's interaction. Combining with Coulomb's force simulation, the distribution of electrified charge can be clarified.

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。今日、代表的なメモリ素子である256M(D)RAMや1G(D)RAMにおいては、配線の最小線幅はそれぞれ150nm、および100nm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を用いて、直接微粒子に電荷を与えてクーロン力に基づく微粒子の凝集挙動を解析する。微粒子の材質を無機および有機材料とし、極性の異なる帯電状況を人工的に作り出す。探針と微粒子間のファンデルワールス力の解析も同時に行い、凝集起源を明確にする。これは、現実のプロセス系に限りなく近い条件で凝集・付着挙動を解析するものである。

しかしながら、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、微細探針帯電法によって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。

研究内容および成果

・原子間力顕微鏡の微細探針を用いた微粒子の凝集性解析

1982年にBinningらによって開発された原子間力顕微鏡（AFM）は、1990年代初頭から表面を観察するだけではなく、ナノスケールの微粒子のマニピュレーション技術に積極的に用いられている。現在では、探針を用いたスクラッチングによるナノスケール領域への文字形成と微小物質の切断、及び、Au微粒子の2次元配列⁵⁾等の研究が盛んに行われている。また、微粒子群の凝集性は、微細探針による付着力測定、及び、JKR（Johnson-Kendal-Roberts）理論、DMT（Derjaguin-Muller-Toporov）理論により、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。AFMを用いた微粒子群の凝集性の解析は、半導体製造における洗浄プロセス、及び、印刷に用いられるトナーインクの凝集性の改善等に有効であると考えられる。

本研究では、ポリスチレンラテックス（PSL）の微粒子群（粒径42nm）の凝集破壊を、微細探針を用いてスクラッチングすることで解析す

る。探針に荷重を加えながら500nmの距離を0.25 $\mu\text{m}/\text{sec}$ の速度で走査させることによってスクラッチングを行った。スクラッチング時の探針の動きを制御し、探針のたわみ、及び、ねじれの変位を検出した。その時の微粒子群の凝集破壊力（平均値）は、787 μN であった。また、スクラッチング跡の断面形状は、深さ28nm、幅46nmであり、断面は微粒子1個分に相当する。したがって、このスクラッチング法では、最表面層で、かつ一列のみの微粒子群を除去することができる。最表面層の微粒子群のみの凝集破壊力を解析することにより、半導体、印刷などの微粒子の凝集性を重要視する分野への応用が考えられる。

微粒子として、ポリスチレンラテックス（PSL）微粒子（日本合成ゴム（株）、STADExシリーズ）を用いた。微粒子の平均粒径、及び、変動率は、それぞれ42nm、12.8%であった。基板として、HF洗浄により自然酸化膜を除去したSi(100) wafer上に、原子レベルで平坦な面を有する劈開後のグラファイトシートを貼付した。そのシート上にPSL微粒子が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。微粒子群のスクラッチングの実験では、市販のAFMを用いた。スクラッチングに用いたカンチレバー（オリンパス光学、OMCL-AC120TS-1）は、その先端に探針がマウントされた構造となっている。探針部は、Si製であり、その形状はテトラヘドラル、開口角は 48° である。また、微粒子の再付着を抑制するために探針表面にAu膜をコートした。Au膜コート後の先端曲率半径は、走査型電子顕微鏡により約300nmと測定した。また、カンチレバー部の寸法は、長さ120 μm 、幅30 μm 、厚さ4 μm であった。カンチレバーのばね定数は、57N/m（たわみ（縦）方向）、4100N/m（ねじれ（横）方向）であった。吸着水によるラプラス

力の影響を除去する為に、探針によるPSL微粒子群のスクラッチングの実験は、乾燥大気中(6.2% RH、20℃)で行った。スクラッチング時の探針の押し込み力、走査速度、及び、スクラッチング距離はそれぞれ1530 μ N、0.25 μ m/sec、500nmであった。スクラッチング中は、光学系に連動したAFMのピエゾステージにより探針の動きを制御した。本実験では、スクラッチングは、同一の条件で2回行った。また、微粒子群の凝集破壊力は、スクラッチング時の探針のたわみ、及び、ねじれの変位を検出することにより解析した。

Fig.1に、探針先端で最表面層の微粒子群を凝集破壊させるスクラッチング法の模式図を示す。Fig.2は、実際にスクラッチング法を用いてPSL微粒子群の表面層を探針先端によって凝

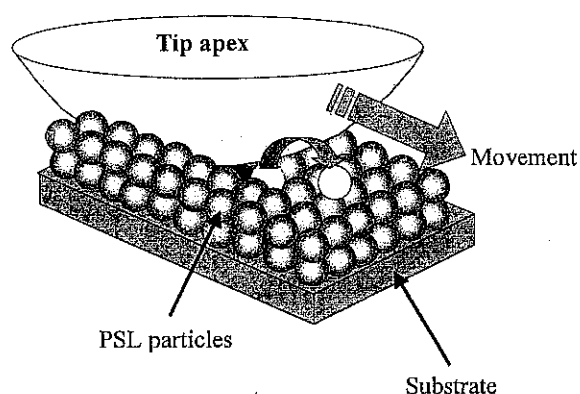


Fig.1 Schematic illustration of scratching with cantilever tip to the condensed PSL particles.

集破壊させた後のAFM像である。また、Fig.3は、Fig.2のスクラッチング後のx-x'における断面図である。スクラッチング跡の深さと幅が粒径42nmの微粒子1~2個分に相当することから、探針先端によるスクラッチング法で最表面層の微粒子群の除去ができることが分かる。この理由としては、後で考察する。

また、微粒子群の凝集破壊力は、スクラッチング時の探針のたわみ、及び、ねじれの変位により解析した。探針のたわみ方向に受ける力(Fig.4(a) 参照)は、以下の式で表される。

$$F_{\text{deflection}} = k_z \cdot S_z \cdot V_z \quad (1)$$

ここで、 k_z (=57N/m)は探針のたわみ方向の探針のばね定数、 S_z (=0.027V/nm)はたわみ感度、 V_z (=13.4V)はスクラッチング終端部で

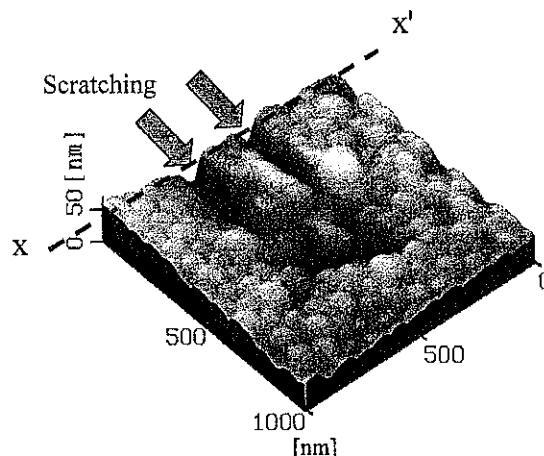


Fig.2 Scratching image formed on the condensed PSL particles with AFM micro tip.

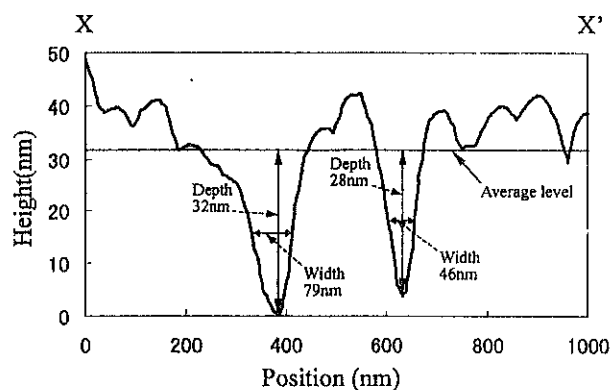


Fig.3 Cross section of the sample after scratching. (x-x' line in Fig.2)

要した凝集破壊力（たわみ方向）に寄与する電圧値である。その結果、スクラッチング終端部において、PSL微粒子群がたわみ方向に受ける力は、 $28.4 \mu\text{N}$ となった。同様に、探針のねじれ方向に受ける力（Fig.4(b) 参照）は、以下の式で表される。

$$F_{\text{torsion}} = k_t \cdot S_t \cdot V_t \quad (2)$$

ここで、 $k_t (= 4100 \text{N/m})$ は探針のねじれ方向の探針のばね定数、 $S_t (= 0.014 \text{V/nm})$ はねじれ感度、 $V_t (= 4.69 \text{V})$ はスクラッチング終端部で要した凝集破壊力（ねじれ方向）に寄与する電圧値である。結果、スクラッチング終端部でのねじれ方向に受ける力は、 $1090 \mu\text{N}$ となった。スクラッチングは、探針をねじれ方向に走査させたことから、ねじれ方向に受ける力を微粒子群の凝集破壊力とした。その結果、スクラッチング中における微粒子群の凝集破壊力の平均値は $787 \mu\text{N}$ となった。

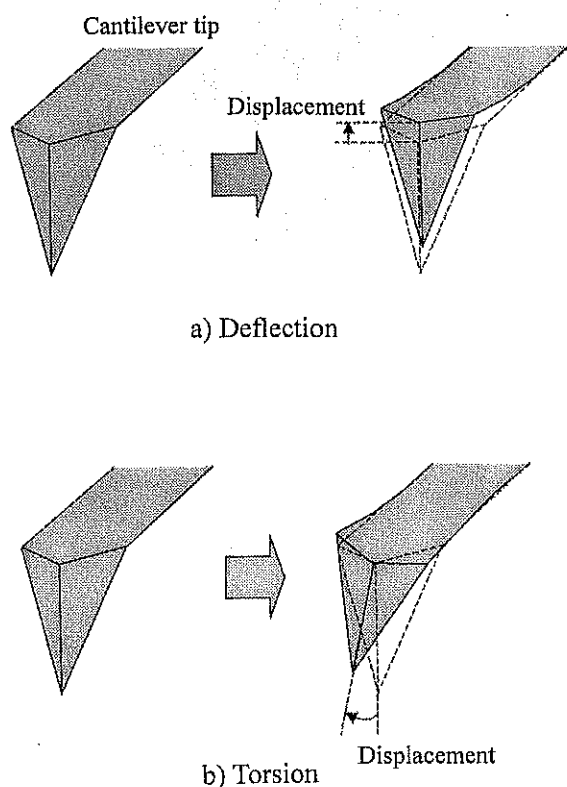


Fig.4 Schematic illustration of the cantilever displacement during scratching.

ここで、約 300nm の先端曲率をもつ探針で微粒子群（粒径 42nm ）の最表面層かつ一列の微粒子のみをスクラッチングできる理由として、以下のことを考察した。

- ・ 一個の微粒子欠陥が最表面層にあった場合、探針の押し付けによる応力はここに集中する。そして、隣接する微粒子へ応力が伝わっていく。これによりスクラッチングが最表面で一列のみで成長してゆくと考えられる。
- ・ 最表面層の微粒子の配列は、最密充填している。すなわち、6回対称の方向にスクラッチング跡が成長しやすい。

本研究では、AFM微細探針を用いることにより微粒子群の最表面層のみのスクラッチングが可能であり、さらにスクラッチングに要した凝集破壊力を解析することができる。AFM探針によるスクラッチング技術は、ナノ微粒子や微小構造体の凝集性の定量解析に有効であると考えられる。

・ 原子間力顕微鏡の微細探針を用いた誘電体薄膜への局所帯電法

原子間力顕微鏡（AFM）の探針を用いた表面への局所帯電の基礎実験を行う。帯電によって絶縁体薄膜表面に形成された表面電荷は、探針の非接触走査により検出できる^{10),11)}。探針走査後に得られた引力分布は、接触時の電位、探針の先端形状、そして探針と試料表面間の距離に依存すると考えられる。この場合、微粒子等の表面に存在する真の表面電荷領域を明確にすることが重要である。ここでは、探針走査により得られた引力分布との相関について考察する。

Fig.5は、実験に用いた試料の断面図を示しており、スパッタ SiO_2 膜/Au 薄膜/熱酸化 SiO_2 膜/p形 $\text{Si}(100)$ 基板である。熱酸化 SiO_2 膜（膜厚 100nm ）は有機洗浄およびふっ酸洗浄を施し

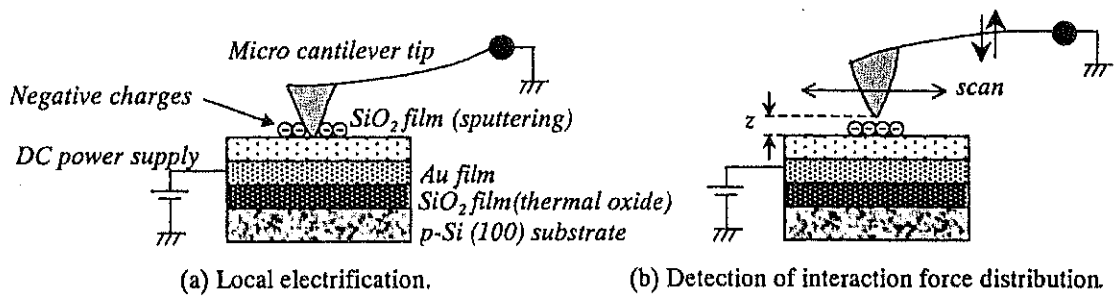


Fig.5 Schematic diagram of the experimental process for local electrification.

たSi基板を1000℃で1時間ベークして成膜した。下地電極としてのAu薄膜（膜厚12nm）とスパッタSiO₂膜（膜厚3.6nm）は、RFスパッタ法により成膜した。実験装置は市販のAFMを用い、探針は導電性を得るために、膜厚12nmのAu薄膜をSi製の探針先端にコートした。この探針のバネ定数 k と共振周波数 f_R は、それぞれ57N/m、200kHzであった。この探針の先端曲率半径は、走査型電子顕微鏡（SEM）により600nmと評価した。AFM測定は、乾燥雰囲気中（3.6% RH, 23.4℃）の下で行った。

Fig.6はスパッタSiO₂膜表面（5μm×5μm）にAFM探針を用いて接触帯電させた後、探針と試料表面間の距離を一定に保ちながら、AC

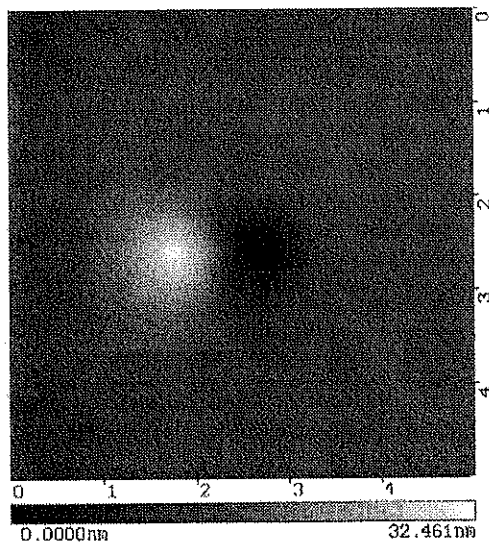


Fig.6 The charge image on the oxide thin film surface after electrification. The white and black images were formed by +7V and -7V of applying voltage, respectively.

モードの非接触で走査させた時の引力分布である。図中の白および黒の領域は、それぞれAu電極の電位を+7V、-7Vとし、探針をおよそ

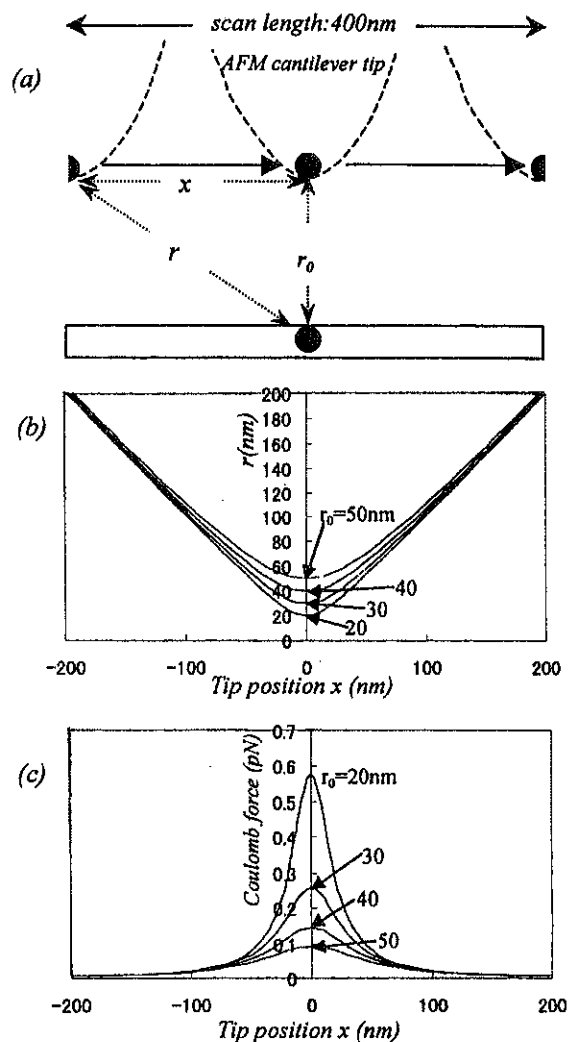


Fig.7 Simulation result of spatial distribution of Coulomb force induced by the elementary charges. (a) Schematic diagram of explanation to detect the Coulomb force. (b) Relationship between position x and distance r_0 . (c) Coulomb force distribution.

2秒間接触させ、Au電極の電位を $-7V$ にして非接触走査させた時の像である。なお、探針の電位は零である。Fig.7は、走査距離（探針と試料表面間の距離）が一定の時に、接触電位を $5V$ から $10V$ まで $1V$ 刻みで変化させた時の引力分布の断面形状である。この断面形状（ピーク及び半値幅）は接触電位に依存している。

このように、帯電領域が極めて局所的であったとしても、探針を試料表面から浮かして走査させることにより真の表面電荷分布より広い分布が観測されることが分った。しかしながら、探針と試料表面間の距離を変化させた時のこれらの分布形状（ピーク及び半値幅）から、真の表面電荷領域を推定することができると考えられる。

今後の研究の見通し

原子間力顕微鏡を用いたスクラッチング、及び接触帯電法により、 $100nm$ 以下の粒径を有する有機微粒子の付着力、クーロン力の実測、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、微粒子群の表面層のみの剥離挙動、帯電に伴う局所帯電像の解析、および電荷量解析といった局所的な現象を解明することができた。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微細構造体の挙動解析に役立つものと考えられる。しかしながら、表面吸着水の影響、あるいはゼータ電位などの溶液中での帯電挙動等も、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機能性デバイスの構築にも、本技術は応用できるものと考えられる。

本助成金による主な発表論文、著者名

1. A. Kawai, K. Shimada, E. Andoh, "Dependency of Micro Particle Adhesion of Dispersive and Nondispersive Interactions Analyzed by Atomic Force Microscopy" Solid State Phenomena, vols 65-66, pp.191 ~ 194.(1999).
2. 澤永裕司、河合晃、「原子間力顕微鏡を用いた誘電体薄膜への局所帯電」
第9回電気学会東京支部新潟支所研究発表会予稿集I-9、P53-54 (1999) .
3. 澤永裕司、河合晃、「AFM微細探針によるPSL微粒子群の凝集性解析」
第47回応用物理学関係連合講演会講演予稿集、28a-T-5、(第2分冊) (2000). p180.

粒子充てん複合材料のサンドエロージョン機構解明

Sand erosion mechanism of particle-filled composite material

98122

研究代表者 東京工業大学理工学研究科化学工学専攻

教授 津田 健 Ken Tsuda

共同研究者 東京工業大学理工学研究科化学工学専攻

助教授 久保内 昌 敏 Masatoshi Kubouchi

法政大学工学部機械工学科 助教授 新井 和 吉 Kazuyoshi Arai

It is necessary to clarify the sand erosion behavior and mechanism of particulate filled composite materials. Sand blast type erosion apparatus was used in this study. The impacting particle was glass. The velocity of it was also varied from 10 m/s to 40 m/s.

The specimen for general condition was silica-filled epoxy resin. The erosion rate was increased with the increase of attack angle. Independent of filler content, all specimens eroded in brittle manner. The specimen with small filler damaged more easily than larger filler, because the amount of filler attacked and covered by contact area for one impacting particle is more in the specimen with small filler. The increase of impacting particle energy would make it more brittle manner.

Alumina and SiC are high strength materials and the specimens with these showed high erosion resistance. The erosion rate of the specimen with spherical filler is higher than that of angular filler. An erosion rate shows maximum at a medium filler content.

Glass beads were treated by three methods in order to investigate the effect of the adhesion strength. The types of treatment were silicon oil-treated, acetone-washed and GPS-treated (γ -glicidoxypopyltrimetoxysilane). The erosion rate of the specimen with good adhesion GPS-treated filler shows the lowest value. The effect of surface treatment on erosion mechanism was discussed by Hertzian theory of impact.

Using SEM and Image Analysis, the removal mechanism of fillers and also matrix were observed. From this observation, matrix damage and filler removal or its damage were obtained. Filler/matrix interface affects the erosion mechanism, so that strong filler/matrix adhesion will enhance the erosion resistance. Based on the results of this study, high strength filler materials with angular shape are recommended as particulate filler in the application where the erosion wear occurs.

研究目的

高分子材料に、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナなどの粒子を充てんした粒子充てんブラ

スチックは強度の改善の他、熱膨張率の低減、熱伝導率の向上、さらには経済的な効果などにより日用品から電気電子分野まで極めて広い分野で使用されている。

最近話題となっているリニアモーターカーのコイル埋め込み材料には、強度と電気絶縁性を兼ね備えた材料と言うことで、粒子充てん複合材料が本命視されている。そこで新たな材料の問題として浮かび上がっているのが、高速移動とともに巻き上げる砂塵の衝突による損傷、すなわちサンドエロージョン損傷である。

この他にも、自動車、航空機などの高速移動物体では軽量高強度から繊維強化プラスチックを始めとする高分子系複合材料が使用されつつあるが、信頼性の観点からも粒子衝突による材料の損傷（サンドエロージョン）挙動を明らかにし、その機構を解明することが求められている。

金属やセラミックス、プラスチックなど均質材料のサンドエロージョン損傷については今まで多くの報告が見られるが、複合材料に関する研究は少なく、中でも粒子分散系の複合材料に関する検討は全くないのが現状である。

そこで、本研究では実用的見地から、粒子充てんエポキシ樹脂のサンドエロージョン損傷機構を明らかにし、次いで、その損傷機構について明らかにすることを目的とする。すなわち、一般に耐エロージョン性は材料の硬さに比例すると言われているが、本材料のように、軟らかいプラスチックの中に硬質のセラミック粒子が分散する場合の損傷機構を明らかにしようとするものである。

この検討において、特に飛来する衝突粒子の大きさと、充てん粒子自体の大きさの相対的關係を検討することにより、複合材料の損傷機構を明らかにしようと考えている。すなわち、粒子径が大であるとき、損傷挙動は単純なセラミックスのものに近づき、逆の場合はプラスチックのそれに近づくことが予想されるが、この傾向は衝突粒子の大きさにも大きく影響されるものと考えている。

概 要

プラスチック系複合材料の代表的なタイプの1つである粒子充てん複合材料は、電気絶縁機器をはじめとする多くの場面で適用されており、例えば磁気浮上鉄道（リニアモーター）の絶縁材料など固体粒子の衝突を伴うような箇所への応用もいくつか検討されている。そこで本研究は、粒子充てん複合材料が固体粒子の衝突によるエロージョン損傷を受けるときの損傷挙動および損傷機構を明らかにすることを目的とし、以下のような研究成果を得た。

本研究ではサンドプラストタイプの実験装置を採用し、粒子衝突角度を20度から90度の範囲に、また粒子衝突速度を10m/sから40m/sに変えて実験を行った。また、試験材料として形状、表面処理の異なるシリカ、アルミナさらにはガラス粒子を充てんしたエポキシ樹脂を用い、充てん粒子径を約10 μ m～150 μ mに、また充てん率を20～47vol.%の範囲に変えた試験片を使用した。さらに、典型的な損傷量の経時変化から定常状態における体積損傷により損傷速度を定義した。損傷機構についてはSEMによる観察およびSEM像の画像解析を用いて検討を行った。

まず、充てん粒子として最も一般的に使われているシリカ粒子を取りあげ、これを充てんしたエポキシ樹脂を試験片とし、エロージョン損傷に影響する基本的因子である、衝突角度、衝突速度、充てん粒子径の影響について検討した。その結果、高衝突角度で最大損傷速度を示すぜい性タイプの損傷が支配的であり、衝突速度が大になるほどその傾向が顕著となる。一方、低衝突角度では樹脂単独よりも耐エロージョン性に優れ、高衝突角度では逆の傾向を示すことが明らかになった。また、高衝突角度では充てん粒子径が小さいほど損傷速度が大であり、この

原因として充てん粒子周りの樹脂の変形が粒子の存在により拘束されると仮定すると、全樹脂に占めるこの樹脂層の割合が充てん粒子径が小さいほど大となるためと考えられる。

また、シリカよりも高強度のアルミナおよびシリコンカーバイド (SiC) 粒子を充てんした系を取りあげ、損傷に及ぼす粒子強度の影響を検討した。その結果、高強度粒子を充てんすることにより耐エロージョン性が向上することが明らかとなった。次いで、アルミナについて球形粒子と不定形粒子を用いて、充てん粒子形状の影響について検討した結果、球形粒子を充てんした系においては、マトリックスからの粒子の離脱が不定形粒子に比べ容易に生じるため、大きな損傷速度を示すことを得た。さらに、両粒子について充てん率の影響についても検討したところ、充てん率 0 では樹脂単体に、充てん率 100 % ではフィラー材料のバルク材に漸近する一方で、上述した粒子周りの変形拘束樹脂層の効果により、損傷速度がある充てん率で最大となることがわかった。

さらに、4 種類の異なる界面処理を行ったガラスビーズを充てん粒子として用い、損傷に及ぼす充てん粒子とマトリックスとの接着強度の影響を検討した結果、低接着強度の粒子充てん系では、粒子はもとの形状のままマトリックスから離脱するのに対し、高接着強度の粒子充てん系では粒子が細かく損傷されながら取り去られる。一方、高充てん率の材料では、衝突粒子が充てん粒子に直接衝突する機会が大であるため、常に粒子の細片化により損傷が進行し、損傷速度に及ぼす接着強度の影響は認められない。さらに、充てん率による損傷機構の違いは、充てん粒子間距離と衝突による接触面積の径との相対的關係に依存すると考えられる。

そこで、接着強度の違いによる粒子の損傷機構を、粒子がそのままの形で離脱する“粒子離

脱機構”と粒子が細かく損傷されて取り去られていく“粒子損傷機構”の 2 つに分類し、各々について詳細な観察を行った。前者ではまず粒子周りの樹脂部が損傷され、粒子径の約 1/2 程度の深さまで取り去られた後に粒子が離脱し、その結果激しい表面あれが生じるため、大きな損傷速度を示す。一方後者では、粒子とマトリックスはほぼ同一レベルを保ったまま損傷が進行する。

以上のことから、耐エロージョン性に優れた粒子充てん複合材料を得るためには、充てん粒子としては高強度で接着性に優れ、かつ大粒径の不定形粒子が望ましいとする設計指針を得た。

研究成果

1. 緒言

固体粒子を取り扱う装置・機器等あるいは固体粒子が含まれる環境下では、気流中に含まれる固体粒子が気流とともに運動し、固体表面に衝突することにより材料が機械的損傷を受ける、サンド・エロージョンが常に問題になる。サンド・エロージョンには粉体や被衝突材の物性や衝突条件など様々な因子が関与しており、複雑な挙動を示す。

一方、繊維強化複合材料と並んで代表的な複合材料の一つである粒子充てん複合材料は、電気絶縁材料など多くの場面に適用されており、例えば磁気浮上鉄道の絶縁材料など固体粒子の衝突を伴うような箇所への応用もいくつか検討されている。

そこで本研究では、粒子充てん複合材料のエロージョン損傷における損傷挙動と損傷機構を明らかにすることを目的とし、なかでも充てん粒子の種類や形状、充てん量あるいは衝突粒子との相対的な寸法等の効果を中心に検討を行っ

た。

2. 実験

2.1 実験装置

本研究を行うにあたって、実験装置は固体粒子衝突角度、衝突速度、衝突粒子量が定量的にかつ独立に設定可能であるサンドブラストタイプのエロージョン試験装置を用いた。固体粒子衝突角度 α は $20 \sim 90^\circ$ 、衝突速度は 25m/s で測定した。

2.2 試験片および衝突固体粒子

本実験で用いた試験片は、シリカ・SiC・アルミナ・ガラスビーズを充てんしたエポキシ樹脂を用いた。不定形のシリカについては平均粒径を $13.2\mu\text{m}$ 、 $26.3\mu\text{m}$ 、 $139.5\mu\text{m}$ の3種の大きさのものを使用して粒径による影響をみるものとし、アルミナは球形・不定形のものを使用して充てん材の形状による影響を検討した。またアルミナおよびシリカで、体積充てん率による影響および充てん材の種類による影響をみるものとした。その他、比較のためマトリクスをナイロンとした試料についても実験を行った。

衝突固体粒子にはガラスパウダー（平均粒径 $350\mu\text{m}$ ）を用いた。

3. 結果および考察

実験ではまず、衝突粒子量に対する累積エロージョン量をグラフに表したところ、損傷曲線は直線を描いた。エポキシをマトリクスとした場合のグラフをFig.1に示す。

これらの直線の傾きをエロージョン速度とし、以後、エロージョン速度を用いて試験片の損傷の受けやすさを評価した。

次に不定形シリカの粒径による影響をみた。Fig.2は体積充てん率40%のものである。どの角度においても充てん材の大きさによる違いに

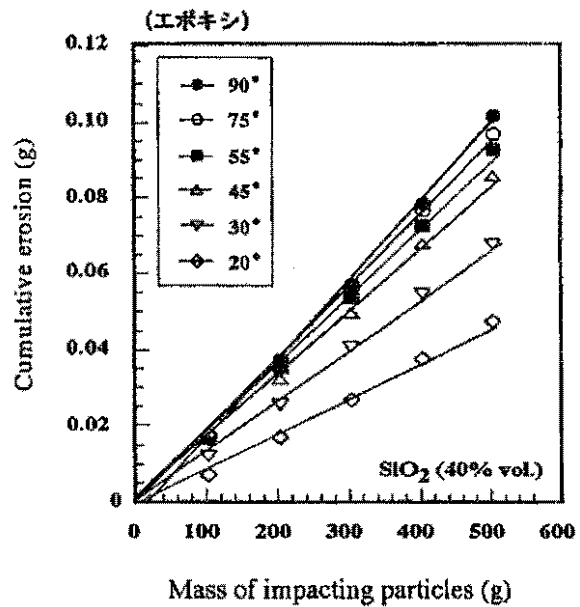


Fig.1 Typical cumulative erosion.

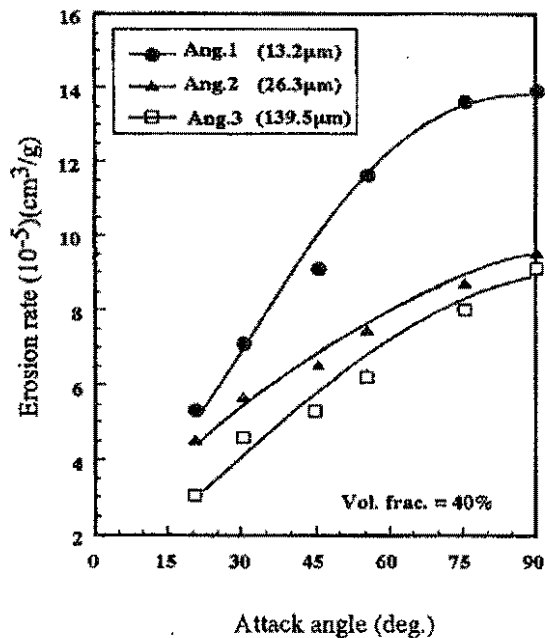


Fig.2 The effect of attack angle on erosion rate of specimens with different filler size.

ついては、その粒径が小さいほど損傷量は大きくなった。これは粒子周りで拘束され脆性化された樹脂が、粒径の小さい場合のほうが多いためクラックが入りやすく損傷が進むものと考えられる。

また充てん材の形状について調べたところ、粒子の形状は球形のものより不定形のものの方が耐エロージョン性が良いことがわかった。

そこで、衝突粒子を2秒間あてた前後のSEM観察を行った。Fig.3に示すSEM観察像を見ると、球形のものでは充てん粒子がまるごと抜け落ちていたりするのに対し、不定形のものではなかにはそのようなものもあるものの、全体的に大きな変化は見られない。この結果から、球形の充てん粒子は試験片から離れるとき球まると脱離していくのに対し、不定形ものはクラックが生じてその一部分だけが脱離していくというメカニズムが考えられる。

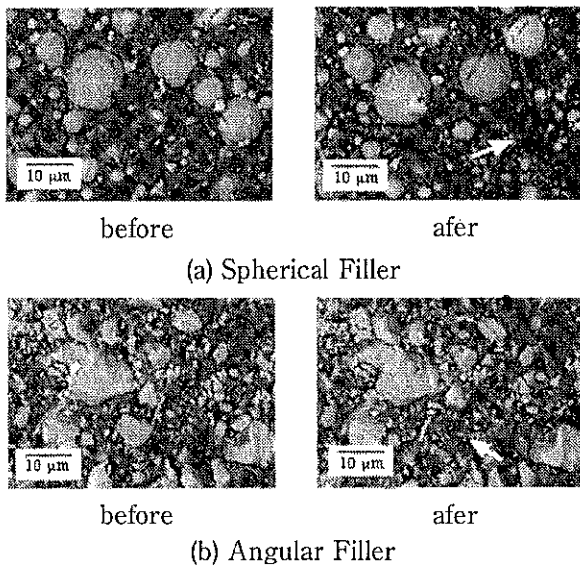


Fig.3 The comparison of SEM results of eroded specimens with different filler shape at attack angle 90 degree.

充てん率による影響はFig.4に示したとおりで、それぞれに最大損傷速度をもつ充てん率が

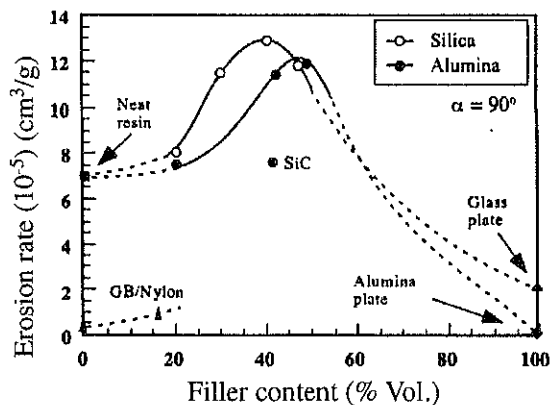


Fig.4 The tendency of the effect of filler content on erosion rate and the comparison between filler materials.

存在し、その損傷速度は樹脂のみ、充てん材のみのものよりも大きいことがわかる。また充てん材の種類については、シリカを充てんしたものが最も損傷を受けやすく、これはシリカがアルミナやSiCより弱いためである。

一方、マトリクスの種類による影響をみるため延性的なナイロンをマトリクスとして実験を行ったところ (Fig.5)、どの角度においてもエポキシ樹脂よりも耐エロージョン性かなりよく、樹脂の延性がその原因と考えられる。

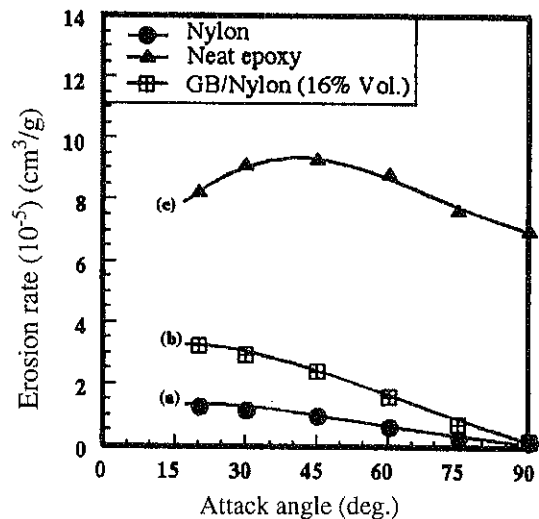


Fig.5 The difference of erosion rate between glass beads-filled plastics.

さらに、充てん粒子の粒径の影響をみるとFig.6に示すようにエポキシ樹脂の場合とは逆

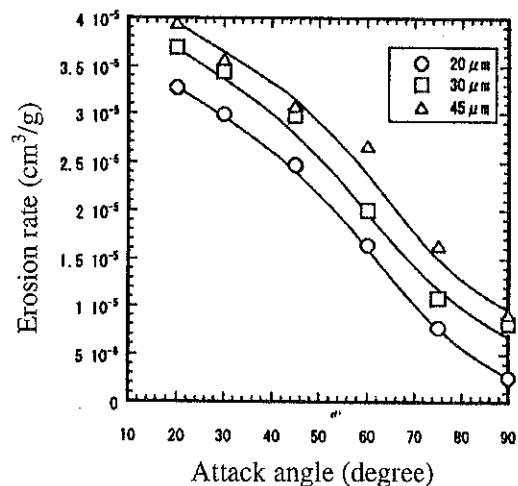


Fig.6 Effect of the attack angle on erosion rate of glass beads filled nylon.

に粒径が大きいほど損傷量は大きくなった。

そこで、粒径20 μm 、45 μm のガラスビーズを充てんさせた試験片に粒子を20g間隔で衝突させた前後の、同じ場所のSEM観察を行ったところ、ナイロンが延性であるためにエポキシの場合のように粒子周りで脆性化された樹脂の影響が表れず損傷のメカニズムが異なるようで、以下のようなメカニズムが考えられた。

粒径20 μm 、45 μm ともに切削によるマトリックスの損傷が生じ充てん粒子が露出されていくが、20 μm のものは45 μm のものに比べて充てん粒子間の距離が短く近距離にある粒子に妨げられ切削部分が小さくとどまるのに対し、45 μm のものはそのような妨げ少ないので切削部分は20 μm のものよりも大きくなる。また、45 μm のものは粒子自体も損傷されやすく、マトリックスとともに削り取られていくが、20 μm のものは粒子の損傷は起きにくく、抜け落ちるまで抵抗として働く。粒子自体の損傷については、大きな粒子は寸法効果によって小さな粒子よりも衝撃によって破壊されやすいということと、充てん粒子に対して衝突粒子は十分に大きいので小さな充てん粒子の方が応力分散が起きるといふ理由が考えられる。

今後の研究の見通し

今回の研究において、無機フィラーを充てんした粒子充てんエポキシ樹脂について、フィラーの種類、界面処理あるいは形状を変えらるとともに、主にフィラーとエロージョン攻撃側の飛翔粒子の寸法に着目した研究を行った。

今後の課題としてはより、近似した寸法比条件における損傷機構の解明が興味深い。しかしながら、フィラー粒子を大きくすると試験材料の成形が困難であり、一方で、飛翔粒子を小さくするとエロージョン損傷量が非常に小さくな

るため実験が困難になる。従って、成型方法あるいは実験方法の根本的な改良が必要となる。

一方でより実的な応用を考えると、本研究の延長として、無機フィラーではなく有機／有機系となるブレンドポリマーあるいはポリマーアロイの検討が必要と考えられる。現在様々なポリマーアロイが開発されており、その応用範囲も大きく広がっている。これには色々な系があるが、その多くは一方のポリマーがもう一方のバルク内に分散析出したいわゆる海島構造をとっており、今回検討したポリマーマトリックス内に無機フィラーが分散しているものと相似である。しかしながら、今回の報告書本文の最後のところに追加したように、マトリックスを熱可塑性のナイロンにすると、そのエロージョン損傷速度は4～10倍も小さくなる。従って、この場合にもエロージョン損傷が非常に小さくなることを考慮した実験を行う必要がある。

学会口頭発表

- Asep H. Saputra, Kazuyoshi Arai, Nobuo Mitomo, Masatoshi Kubouchi and Ken Tsuda; "Material Design Considerations Using Particulate-Filled Composites in Erosive Environment", *Proc. Regional Sympo. Chem. Eng., II*, B31-1-B31-5 (Thailand, 1999.11.23)
- 井波美千代、アセップ・ハンダヤ・サブトラ、久保内昌敏、仙北谷英貴、津田健、新井和吉; "複合材料のサンド・エロージョン損傷におよぼす粒子の充てん効果" 化学工学会 第65年会研究発表講演要旨集、N 107 (工学院大学、2000.3.)

学会誌発表

- Asep Handaya SAPUTRA; Aminul HASRIN, Masatoshi KUBOUCHI, Ken TSUDA and Kazuyoshi ARAI; "Effect of Surface Treatment on Sand Erosion Behavior of Glassbeads-filled Epoxy Resin", *Composite Interfaces*, 6, [6], 531-541 (1999)

その他

- Asep Handaya SAPUTRA; "Sand Erosion Behavior of Particulate-filled Plastics" 博士論文, (東京工業大学)

粘塑性流体中の粒子沈降特性および破壊面の可視化

Sedimentation of a spherical particle in a visco-plastic fluid and the NMR-imaging of the flow

98123

研究代表者 筑波大学 助教授 京 藤 敏 達 Harumichi Kyotoh

共同研究者 筑波大学 助教授 巨 瀬 勝 美 Katsumi Kose

Spherical particle motions in a fluid, which is a mixing of tomato ketchup and cellulose solution, were visualized by the ultra-high speed NMR imaging technique. This fluid shows both a plasticity coming from a network structure of tomato grains and a thixotropy due to buildup and breakdown of this structure. It has been observed that spheres in a vertical pipe filled with this visco-plastic fluid are attracted to the vertical wall during the sedimentation. To investigate the attraction of spheres, the velocity fields around both a cylinder and a sphere in the pipe are visualized by using the tagging method of the NMR imaging technique. The velocity fields in these wakes are not strongly affected by the change of the fluid property, i.e., the thixotropy which is caused by the destruction of the network structure of fluid. Surprisingly, flow fields have a strong fore-aft symmetry. To examine this phenomenon, the Fredrickson's constitutive equation describing a thixotropy is coupled with the Cauchy momentum equation and these equations for two-dimensional flows are solved to estimate the lift force exerted on a rectangular cylinder in a channel with parallel walls.

研究目的

本研究では、粘塑性流体として、液体に粉体や繊維などを分散させ塑性を有する材料を作成し、その溶液中の粒子運動および流れ場の測定を行う。粘塑性流体では媒体が液体中で絡み合い、また、支え合って塑性を発現していると考えられ、流体に貯えられた歪エネルギーがある臨界値を超えると流体は流動化する。この際の破壊面の可視化は粒子挙動の予測にとって非常に重要である。すなわち、粒子の前面および後面で破壊面は非対称となり、これが粒子と物体、例えば壁面、との相互作用を決定することが判明しているからである。

このような混相流体の流れ場の計測は非接触で行う必要があるため、破壊面を可視化することは困難であった。共同研究者の1人（巨瀬勝美）が開発した超高速NMR可視化装置およびそのシステムを用いれば、液体中のスピンを検出することにより、流体要素の変形を定量的に取り出すことが可能である。

上記の現象を再現できる物理モデルを考案することで、このような複雑流体の研究を進めることを目的とする。

概 要

粘塑性流体中のモデル骨材の運動および粘塑

性流体の円管内流動をNMR装置により可視化した。実験から得られた知見をまとめると次のようになる。(1) 沈降実験から、粘塑性流体中の粒子は、円管内を沈降すると、管側壁に押しやられる。(2) 円管流れの可視化から、粘塑性流体は壁面で滑りを起こしている。(3) 円管内に固定した物体周りの流れの可視化から、粘塑性流体では、物体の後流は縮流となっている。上記実験結果は、流体のチクソトロピーが関与し、流体のせん断垂直応力が重要であると考えた。したがって、理論解析では、流体のチクソトロピー、壁面上の滑り、流体のせん断垂直応力を考慮したレオロジーモデルについて考察し、これらの実験結果を説明することを試みた。その結果、球体の壁面への付着現象を説明するには、せん断垂直応力および壁面での滑りが重要であることが判明した。

Key Words : visco-plastic flow, constitutive equation fluid force, thixsotropy, normal stress, wall effect

1. モデル流体の物体周りの流れ

粘塑性流体の間隙通過性の基礎研究として、円筒内(内径26mm)に円柱および球を固定し、その周りを通過する流体の変形をtag法により可視化した。ここでは、作動流体は、市販のカ

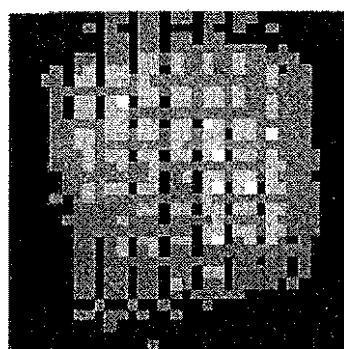
ゴメトマトケッチャップ(降伏応力=5.0Pa, 粘度=2.2Pas)である。

1.1 円管内の流れ

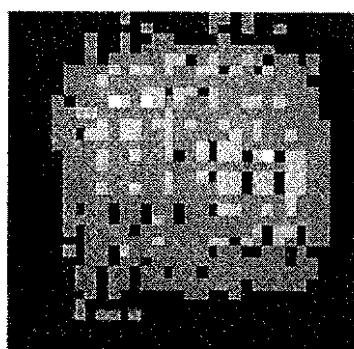
図1(a),(b)はtag法により可視化された円管中心軸を通る断面内流れの流体要素の変形を示している。横のtagは磁気のアクリル製円管による屈折率の影響で歪んでいるが、縦のtagには歪みがないため、tagの移動量から流速を読み取ることができる(図1(c))。このときのReynolds数はおおよそ0.3である。この流速分布にはBingham流体と同様に平らな部分が存在する。さらに、その大きさは25mm/sでありピストンの圧送速度24mm/sから流量を計算すると壁面で滑りが生じていることが確認できる。

1.2 円柱および球体周りの流れ

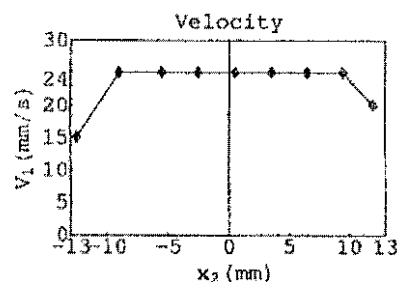
次に、円筒管内に固定した円柱および球体まわりのトマトケッチャップの流れをtag法によって可視化した。円柱(内径3mm)は鉛直管中心を通り、断面を横切る形で水平に固定されている。また、球体(半径3.25mm)は直径1mmの紐で鉛直管中心に固定されている。このときのtagの変形の様子を図2および図3に示す。同図(a)の画像は流体が静止しているとき、(b)はピストンにより流体が左から右に移動し



(a) Tags in the pipe before deformation.



(b) Tags in the pipe after deformation.



(c) Velocity distribution in the pipe.

Fig. 1 Tag deformations across the vertical cross section of the pipe due to the piston movement. Here, the flow is directed from left to right.

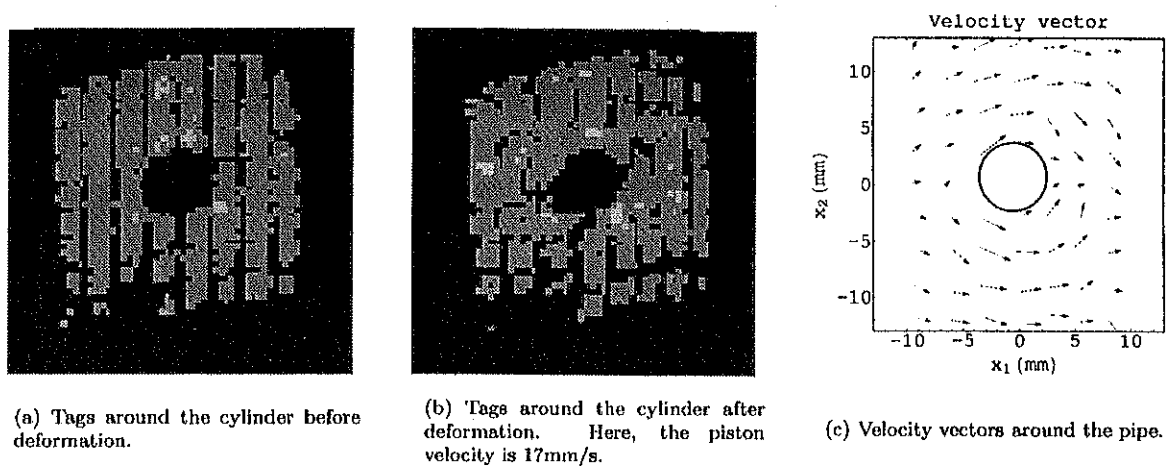


Fig. 2 Tag deformations around the cylinder across the vertical cross section of the pipe.

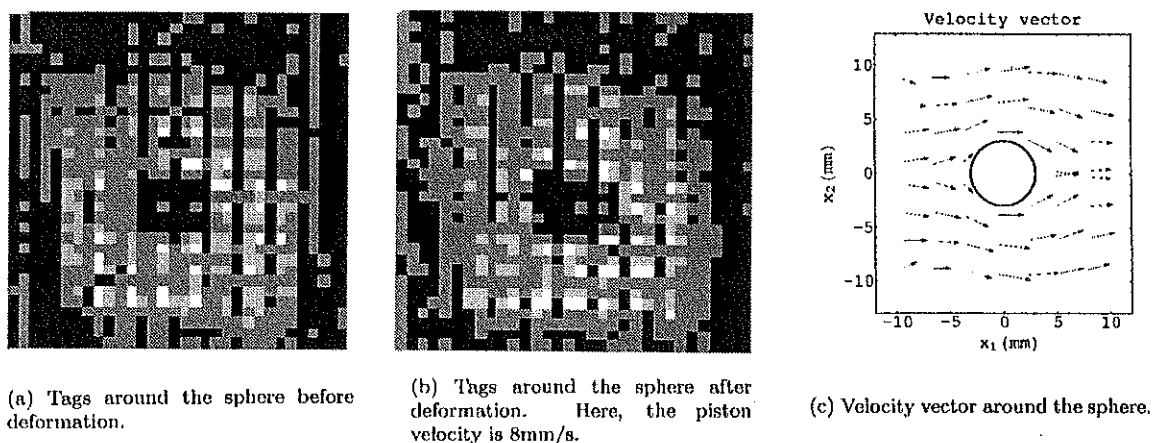


Fig. 3 Tag deformations around the sphere across the vertical cross section of the pipe.

たときの $dt = 0.1s$ 間の tag の変形を示している。この方法では障害物であるガラスの磁化率の影響で画像が歪んでいるが、縦の tag には殆ど歪みがないため、縦の tag の変形から流速が推定される。

図2,3(c)に同図(a),(b)から読み取った球体周りの流速ベクトルを示す。ただし、図3(c)では軸に関して対称となるように上下同じデータをプロットした。ニュートン流体で慣性によって物体後流で流線が膨らむのと同様に、後流部で僅かながら拡流が起きていることが分かる。円柱下流で流動度が増しているにも関わらず、速度場にはこの効果は顕著には現れていないようである。この流れの非対称性を表現するにはビンガムモデルにチクソトロピーの効果を

組み込む必要がある。

2. 粘塑性流体の構成則

前章で述べた球体と壁面の相互作用を説明するモデルについて考察する。粘塑性流体のモデルとして知られているビンガム流体モデルは、本実験で見られたチクソトロピーおよび粒子の壁面への付着という現象を表現することはできない。そこで、これらを表現する粘塑性流体モデルについて、粘塑性流体中に置かれた物体周りの流れおよび物体に働く力に焦点を絞り定性的な議論を行う。ここで扱う流れは二次元流であり、物体形状は正方形である。

本章の目的を明確にするために、実験から得られた知見をまとめると、次のようになる。(i)

粘塑性流体中の粒子は沈降に伴い壁面に付着する、(ii)粘塑性流体はせん断変形によって流動度を増す。(iii)粘塑性流体は滑らかな壁面上で滑る。

2.1 チクソトロピー

チクソトロピー性流体の構成方程式として、本論文では、Fredricksonによって提案された式；

$$\frac{D}{Dt}\phi = -\frac{1}{\lambda}(\phi - \phi_0) + k\Gamma \frac{\phi_\infty - \phi}{\phi}, \quad (1)$$

を使用する。ここで、 ϕ は粘性係数 μ の逆数で流動度を表し、 ϕ_0 および ϕ_∞ はそれぞれ初期および終端流動度である。また、 λ は緩和時間、 k は見掛けの降伏応力 τ_c と

$$\tau_c = \frac{1}{\sqrt{k\lambda\phi_\infty(1-2\phi_0/\phi_\infty)}} \quad (2)$$

で結ばれている。また、式(1)から k は流体の変形速度の大きさが流動度に与える効果を表わす。

2.2 運動方程式

物体周りの遅い流れ($Re \ll 1$)を対象とし、流体の慣性力が粘性力に比べて無視できるとする。このとき、粘性流体の応力の釣り合いおよび非圧縮性条件より、

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial x_j} \sigma_{ij}, \quad \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0, \\ \sigma_{ij} &= -p_N \delta_{ij} + \mu A_{ij}, \quad \mu = 1/\phi \end{aligned} \quad (3)$$

が成立する。とくに、粘性係数は式(1)にしたがって変化し、空間変数に依存することに注意する。方程式系(1),(3)を代表長さ L および代表流速 U で無次元化すると、

$$\begin{aligned} \frac{D}{Dt}\bar{\phi} &= -\alpha\bar{\phi} + \beta + \gamma\bar{\Gamma} \frac{1-\bar{\phi}}{\bar{\phi}}, \\ \frac{D}{Dt} &= \bar{u}_j \frac{\partial}{\partial \bar{x}_j} \end{aligned} \quad (4)$$

および

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{\partial}{\partial \bar{x}_j} \bar{\sigma}_{ij}, \quad \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial \bar{x}_j} = 0, \\ \bar{\sigma}_{ij} &= -\bar{p}_N \delta_{ij} + \bar{\mu} \bar{A}_{ij}, \quad \bar{A}_{ij} = \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial \bar{x}_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial \bar{x}_i} \end{aligned} \quad (5)$$

が得られる。ここで、

$$\begin{aligned} \bar{\phi} &= \frac{\phi}{\phi_\infty}, \quad \bar{\Gamma} = \left(\frac{L}{U}\right)^2 \Gamma, \quad \bar{\mu} = \frac{1}{\bar{\phi}}, \\ \bar{u}_j &= \frac{u_j}{U}, \quad \bar{p}_N = \frac{L\phi_\infty}{U} p_N, \quad \bar{x}_j = \frac{x_j}{L} \end{aligned} \quad (6)$$

また、無次元パラメータは、

$$\alpha = \frac{L}{\lambda U}, \quad \beta = \frac{L}{\lambda U} \frac{\phi_0}{\phi_\infty}, \quad \gamma = \frac{kU}{L\phi_\infty} \quad (7)$$

で与えられる。

式(5)の応力の表示式には、せん断変形速度から誘起されるせん断法線応力は含まれていないが、本論文ではSecond order fluidの関係式と同様に圧力項に含まれるとする。したがって、流速場は式(5)から算定し、法線応力はこの流速場を使ってせん断変形速度および流動度の関数として評価する。

3. 正方形周りの流れおよび流体力

方程式系(4),(5)を用いて、平行平板間に置かれた正方形周りの流れを数値的に解き、チクソトロピー性によって生じる物体前後の流れの非対称性が流体力に及ぼす影響を調べる。

3.1 流れ場の数値計算

流路幅を1、流路長を2、正方形物体の一辺の長さ L_b を2/9、物体中心(x_{1M}, x_{2M})を(1,3/10)とする(図4参照)。ここでは、物体が無次元速度1で平板間を落下している場合を想定し、物体と同じ速度で移動する座標系から見た現象に対して境界条件を与える。したがって、流路上流および流路側壁で

$$\bar{u}_1 = 1, \quad \bar{u}_2 = 0, \quad \bar{\phi} = \beta/\alpha, \quad \bar{x}_1 = 0 \quad (8)$$

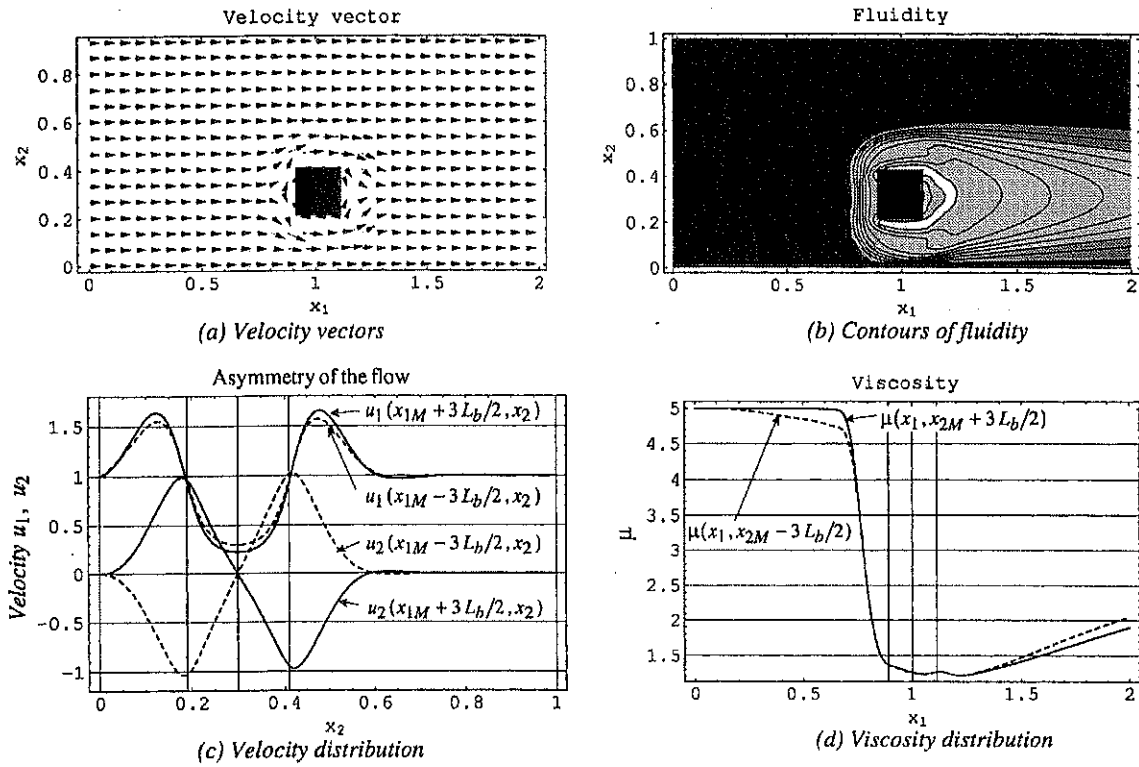


Fig. 4 Flow around a square in a channel for a thixotropic fluid with no slip boundary conditions. Here, the side length and the center of the square are given by $L_b = 2/9$, $(x_{1M}, x_{2M}) = (1, 3/10)$, and the thixotropic parameters are fixed by $\alpha = 0.5$, $\beta = 0.1$, $\gamma = 0.01$.

および

$$\begin{aligned} \bar{u}_1 &= 1 - \text{slip}(\bar{x}_1), \quad \bar{u}_2 = 0, \quad \bar{x}_2 = 0, \\ \bar{u}_1 &= 1, \quad \bar{u}_2 = 0, \quad \bar{x}_2 = 1. \end{aligned} \quad (9)$$

とする。ここで、滑り速度 slip は計算が不安定とならないように滑らかな関数で与え、

$$\text{slip}(\bar{x}_1) = a_s \text{sech}[k(\bar{x}_1 - 1)] \quad (10)$$

と仮定する。さらに、流路下流では移流型の条件

$$\frac{\partial \bar{u}_1}{\partial \bar{x}_1} = \frac{\partial \bar{u}_2}{\partial \bar{x}_1} = \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \bar{x}_1} = 0, \quad \bar{x}_1 = 2 \quad (11)$$

を用いる。また、チクソトロピーに関するパラメータは、 $\alpha = 0.5$, $\beta = 0.1$, $\gamma = 0.01$ と固定する。この場合は、初期粘度は 5 で終局粘度は 1 となる (図 4(d) 参照)。

図 4 は、壁面上に滑りがない場合 ($k = 20, a_s = 0$) の計算結果である。メッシュ幅は $1/300$ とした。図 4(a) には流速ベクトル、図

4(b) には流動度の空間分布、図 4(c), (d) には流速および粘度の大きさが示されている。図 4(a) および (b) から分かるように、流速場は物体上下流できわめて対称性が高いが、粘度は式 (4) にしたがって変化し物体後流で急激に減少している。図 4(c) は、物体上下流側の速度場の対称性を見るために物体中心から対称位置にある断面における流速をプロットしたものである。粘度の減少に伴って物体上下の流速は増加するが、物体背面の速度は前面に比べて小さくなっている。

また、Cauchy の応力関係式 (5) から物体に働く力を算定した結果、抗力はニュートン流体の場合には 68.2、チクソトロピー流体では 61.7 と減少している。しかし、物体後流で粘度が $1/5$ に減少しているにもかかわらず揚力は抗力の 1 パーセント以下と極めて小さく。その大きさは精度を考えるとほぼ 0 であった。したがって、

Cauchyの応力関係式のみでは本実験で観察された付着現象は説明できない。実験結果の説明にはせん断法線応力および壁面の滑りが重要である。

壁面上の滑りは、狭い流路における流速分布を軸対象にする方向に作用するため、狭い流路側物体上のせん断変形速度を減少させる。このせん断変形速度の減少は、壁面から流路中心方向への法線応力を減少させるため、結果的に壁面への引力が増加することになる。一方、物体が壁面にきわめて近くにある場合には、速度勾配が U/h (h は側壁と物体間の流体層の厚さ)に漸近する。この場合、滑りがなければ、せん断変形速度は h が0に漸近するにしたがって無限大となり、せん断法線応力により物体は壁から斥力を受ける。

今後の方針

モデル粘塑性流体中の粒子の沈降実験を通して、粘塑性流体の構成則が満たすべき必要条件が得られた。また、物体周りの流れの可視化からその変形特性の一端が明らかとなった。今後は、これらの現象を説明できる数理モデルの開発を行う予定である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・ 齋藤秀徳・三澤雅樹・京藤敏達：高流動コンクリート中の骨材挙動およびその可視化について、第27回関東支部技術研究発表会、pp.822-823, 2000.
- ・ 京藤敏達：粘塑性流体中における物体と壁面の相互作用に関する2, 3の考察、投稿中、2001.

粉体の電熱爆発を利用した超機能性炭化珪素 溶射コーティングの創造

Feasibility Study on Thermal Spray Coating of Super Functional Silicon Carbide by Electrothermal Explosion of Powders

98124

研究者 東京工業大学 助教授 田 村 英 樹 Hideki Tamura

Though silicon carbide is promising in the use for atomic reactors, gas turbines, aerospace vehicles, and so on according to its heat and wear resistance, and high-temperature strength, it has not been sprayed by standard techniques due to its high-temperature decomposition.

In this study, mechanically mixed powder of silicon and graphite was prepared to have electric conductivity and applied to the electrothermally exploded powder spray (ELTEPS) technique. Silicon and graphite which have appropriate particle sizes and high purity were charged into a specially designed container with molar ratio of Si:C=1 : 2 and relative density of 54%. The container was fixed between a pair of electric contacts in a spray chamber, which was filled with nitrogen of 6.7 kPa at the time of spraying. The powder was rapidly heated by pulsed application of high voltage and current, and it was ejected from the container through a purpose-designed window onto mild-steel substrates.

Joule heat given to the powder reached twice an enthalpy necessary to cause phase change of silicon and carbon contained. Since the heating duration was only 80-90 μ s, the powder was exploded to form a spray jet. The jet obtained by high energy and rapid heating caused the successive deposition of molten particles followed by dense coating. The constitutive phases of the coating were β -SiC, silicon and graphite. Since α -SiC was also included as a minor phase, a part of the powder should be heated up to 2000°C at least. According to such multiple composition of the coat, it was supposed that the powder was heated heterogeneously in local.

Based on these results, it is expected that a thermal spray coating of SiC single phase would be obtained by rapid and homogeneous heating of the powder with sufficient energy and fine mixing of silicon and graphite.

研究目的

申請者が考案した、導電性粉体の電熱爆発現象を利用した溶射法（電熱爆発溶射法）により、ダイヤモンド、c-BN、B₄Cに次ぐ硬度および高温耐熱衝撃性を有するとともに、強酸やアルカリにも侵されない耐腐食性を備えた炭化ケイ素

(SiC) の溶射コーティングを世界に先駆けて合成すること、また、ベリリア (BeO) を添加することにより高い電気絶縁性と金属アルミニウムにもまさる熱伝導性を兼ね備えた炭化ケイ素系溶射コーティングを創造することが本研究の目的である。本研究の意義は、種々の優れた特性を本来有しているにもかかわらず高融点、難

焼結性により従来の溶射法では形成が困難であった炭化ケイ素の溶射コーティングが実現すれば、従来有効なコーティングがなかった高温燃焼機器、等を扱う発電プラント、航空・宇宙、鉄鋼及び製紙分野に代表される様々な過酷環境技術開発分野の進展に貢献できることである。また、溶射コーティングは基材の形状をそのまま保つことができるために高硬度によるSiCの難加工性の問題も克服され、既存の一般産業技術分野における質の向上にも貢献できることである。

構想は次の通りである。絶縁容器内に充填、密閉した導電性粉体に直接、パルス大電流を供給してジュール加熱による高い加熱効率で短時間（100万分の20～30秒）のうちに高温高压状態にする。他の溶射法では溶融困難な融点3000℃以上の物質を容易に溶融しつつ、一部を気化、プラズマ化する。プラズマは粉体粒子の融点以上に加熱されて高压状態になっているので絶縁容器の一部（噴出部）を瞬時に解放して、液滴粒子群をジェット化して基板に高速度溶射する。本溶射法では粉体は電気良導性でなければならないが、炭化ケイ素自体は半導体であるから良導体の黒鉛とケイ素から成る良導性の混合粉体を出発粉体とする。ジュール加熱時と溶射時における黒鉛とケイ素粒子間の化学反応により炭化ケイ素の溶融粒子を合成しつつ、溶射コーティングを行う。これは出発粉体のみがコーティング材料の化学合成源になるという意味においても既存の溶射法には見られない斬新な手法である。

本研究遂行上の問題点は化学量論比（Si：C=1：1）通りの炭化ケイ素溶射コーティングが形成できるか否かであり、溶射下の脱炭を抑制することが肝要である。その対処法として、出発粉体中の炭素含有比率を増加すること、および黒鉛粒子とケイ素粒子を空間的に密接する

ことによる反応の促進が考えられる。

概 要

耐熱性、耐摩耗性、高熱伝導性、高温強度、低熱膨張率などに秀でた炭化珪素は近年、原子炉やガスタービン、航空宇宙材料などへの適用が検討されているが、難焼結性であるために緻密で高純度の成形体を容易に作成できない。炭化珪素は高温で昇華、分解するため従来の溶射法では単相の皮膜形成は出来ていない。また、炭化珪素は金属的な導電性を持たないために本申請で用いる電熱爆発粉体溶射法では適応外と考えていたが、シリコンと炭素を含む導電性混合粉体を用いることにより化学反応を利用した炭化珪素単相の皮膜合成を目指して研究を行った。

溶射原料はシリコン粉体（高純度化学研究所製、粒径10μm以下、純度99.9%）と炭素粉体（東洋炭素製、平均粒径55μm、純度99.9%）である。これら粉体をモル比Si：C=1：2にて器械混合したものを試料とした。試料をアルゴンガス雰囲気下にて相対密度54%により特別製粉体容器に充填した。この容器は二重円筒で、内側と外側はそれぞれ肉薄のポリエチレン管と肉厚の鉄管であり、容器の両端はタングステン製電極で密閉された。鉄管の側面には貫通窓があり、加熱された試料がこの窓を通して外部に噴出する。試料を減圧窒素雰囲気（6.7kPa）下において溶射するために溶射用容器内にこの粉体容器を搬入して給電部に固定した。その窓に対向して複数の軟鋼基板を同一平面上に固定した。タングステン電極を通して大電流を供給し、粉体を短時間でジュール加熱する。粉体は急加熱と加圧によって爆発的に容器の窓から基板に向けて噴出する。試料粉体に供給されるジュール熱を、粉体に加えた電圧と電流を高時間

分解にて測定した結果に基づき算出した。

ジュール熱と加熱速度を種々に変えて溶射した結果、観察に耐えうる皮膜を合成できた。即ち、加熱時間とジュール熱がそれぞれ、 $92.5\ \mu\text{s}$ と 17.0kJ/g (溶射A)および $84.0\ \mu\text{s}$ と 19.1kJ/g (溶射B)である。シリコンの融解と黒鉛の昇華には総計で 11.4kJ/g の熱量を要する。一方、化学両論比炭化珪素の生成熱は 1.2kJ/g である。生成熱はジュール熱に加わり粉体系を加熱するため、粉体には上記の熱量を凌ぎ、かつ外部への仕事を成し得るエネルギーを加えることができた。

溶射皮膜表面についてX線回折分析を行った。溶射AとBによる皮膜からは珪素と黒鉛由来の回折に加えて、SiC由来の回折を確認し、 β -SiCの回折が α -SiCのそれよりも強く、顕著であった。格子定数は $a=4.3629\text{\AA}$ (溶射A)と $a=4.3619\text{\AA}$ (B)でありJCPDS値との比較から平均してそれぞれ 0.09% と 0.07% 程度の歪であった。結局、溶射AとBにて得た皮膜は未反応の珪素と黒鉛を含むものの、主に β -SiCからなる結晶相炭化珪素から成ることを見出した。

溶射AとBによる皮膜の表面と断面を走査電子顕微鏡で観察した。溶射Aによる堆積物表面には扁平凝固粒子が見られず、基板表面の一部が露出していたが、溶射Bによるものには扁平粒子が見られ、基材の露出は見れなかった。溶射Aによる皮膜断面内には亀裂と空孔があり、基板界面には亀裂があったが、溶射Bによる皮膜断面は亀裂や空孔もほとんど無く、基板界面にも亀裂は見られなかった。皮膜中に長さ数ミクロンの針状結晶が析出していた。また、どちらの皮膜にも珪素と黒鉛が分離している組織が見られた。

皮膜中に未反応領域が生じた理由は、混合過程における珪素と黒鉛粒子の不十分な分散によ

る粉体の不均一な加熱が考えられる。また、予め過剰に含ませた黒鉛が昇華せずに炭化珪素の合成にも寄与せずに皮膜中に残存したことも考えられる。その一方で、 β 相に混じって高温安定相である α -SiCが回収されていることから状態図を参考に少なくとも 2000°C までは過熱されている領域があると思われる、基板上での堆積過程中の冷却下にて β 相に転移するものと過冷却により α 相のまま残ったと思われる。溶射Bにおいては溶融粒子が衝突により変形して固化した過程が推測され、それにより炭化珪素の融点(3100K)に及ぶ加熱領域も存在したと思われる。これは、BはAに比べて加熱時間が約 10% 短いにもかかわらずジュール熱が 10% 大きい。これは最大仕事率が 20% 大きいことに相当する。即ち、ジュール熱の供給速度が、粉体容器の器壁や電極からの伝熱による熱量の流失速度に勝り、その差が大きくなることが推測され、温度と圧力の急激な上昇により増加した爆発、噴出力により発生した内容物による噴流(ジェット)が基板に達して成膜する際に、増加した成膜速度により基板に密着し、かつ粒間が接合した緻密な皮膜を形成したものと考えられる。

以上をまとめて、珪素粉体と黒鉛粉体の粒径と混合時のモル比を調整することで、導電性の混合粉体を得ることができ、電熱加熱により相変化に要する熱量を凌ぐジュール熱を供給して、短時間のジュール加熱による爆発的な噴流(ジェット)による溶射皮膜の形成に成功した。皮膜中の炭化珪素は主として立方晶系の β -SiCであり、溶射成膜過程が過冷却状態であることを推測した。一方で、未反応の粉体が含まれることから試料粉体は容器内の場所により不均一に加熱されていることを推測した。また、粉体へ短時間に高エネルギーを供給することにより、溶射ジェットの高密度化と高成膜速度化が

期待でき、それにより緻密で密着した皮膜を合成し得ることを見出した。

研究内容および成果

背景

炭化珪素は、耐熱性、耐磨耗性、高熱伝導性、高温強度、低熱膨張率などに秀でており、高温域で使用可能な数少ない低重量高温材料である。そのため近年では原子炉やガスタービン、航空宇宙材料などへの適用が検討されている。

炭化珪素はダイヤモンド及び炭化ホウ素に次ぐ硬度を有している。また、同一の化学組成において複数の異なる結晶構造の多形現象 (Polytypism) を示す代表的な物質でこれまで200種類以上の多形が知られており、ダイヤモンドの置換型構造である閃亜鉛型構造をもつ β -SiCと、閃亜鉛型とウルツ鉱型の組み合わせで構成される α -SiCに大別される。 β -SiCは3Cの一種類のみの立方晶系であり、多形のほとんどは2H、4H、15Rなどの六方晶系の構造をもつ α -SiCである。

SiCは化学的に極めて安定でHClや H_2SO_4 および濃NaOHなどで煮沸しても浸食されない。しかし熔融 Na_2O や $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KNO}_3$ には侵される。大気中では850℃前後で酸化し始めて SiO_2 膜が生成するが、SiC表面上で緻密に生成するために保護膜として働き、優れた耐酸化性を示す。

炭化珪素は焼結温度が高く難焼結性であるために緻密で高純度の成形体を作成することは容易ではない。そのため一般的には Al_2O_3 やBeOなどの焼結助剤を添加して焼結体を作成する。また、炭化珪素を他の部材に接合する際には、炭化珪素が2000℃あたりから分解する性質があるために緻密な接合を得るための溶接は特殊な条件でのみ行われ、また、気相から接合する

CVD法や焼結助剤を用いたホットプレス法によって形成が試みられている。

溶射法に関連した状況は、アルミニウムマトリックス中にSiCが少量分散した皮膜の合成が報告されているだけである。SiCは昇華、分解するためにSiC単相の溶射皮膜の合成は不可能と考えられており、研究報告は皆無である。SiCは金属的な導電性を持たないために本研究で用いる電熱爆発粉体溶射法では適応外と考えていたが、シリコンと炭素を含む導電性混合粉体を用いることにより化学反応を利用した本溶射法によりSiC単相の溶射皮膜の合成を試みる。

実験手法

溶射粉体の原料として用いたものはシリコン粉体 (高純度化学研究所製、粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、純度99.9%)と炭素粉体 (東洋炭素製、平均粒径 $55\mu\text{m}$ 、純度99.9%)である。この2種類の粉体をモル比Si:C=1:2にて機械混合した。化学両論組成のSiCの合成を目指すわけであるが、炭素の昇華性を考慮してその損失を補う目的で過剰に含ませた。

混合した粉体試料を特別に作成した粉体容器に充填した。この容器は二重円筒であり、内側と外側はそれぞれ肉薄のポリエチレン管と肉厚の鉄管である。粉体を充填後に容器の両端をタングステン製の電極で密閉する。鉄管の側面には貫通窓が設けており、後述するように加熱された粉体がポリエチレン管の側面を突き破り、この窓を通して外部に噴出するものである。一気圧のアルゴンガス雰囲気下において粉体を容器に相対密度54%で詰めた。ノズルを取り付けた後に、この粉体容器を減圧下において溶射するために溶射用の容器内に搬入して給電部に固定した。ノズルに対向して複数の軟鋼基板を同一平面上に固定した。粉体容器の軸を含む断

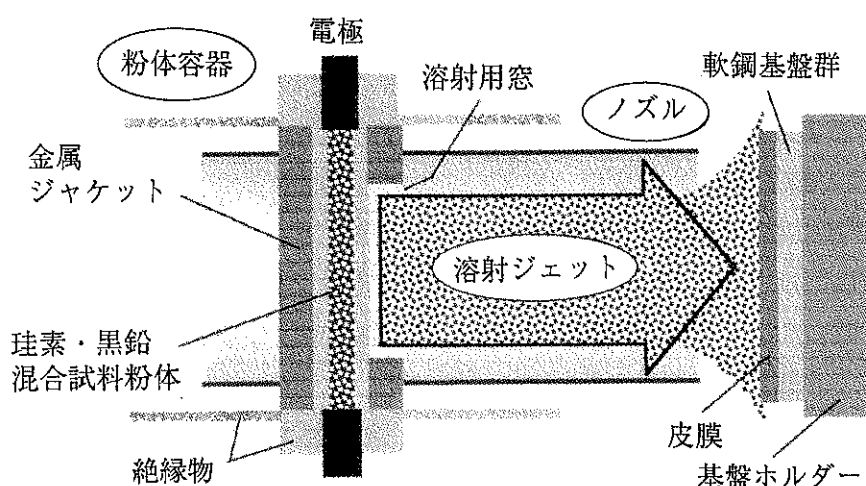


図1 粉体容器断面模式図

面模式図を図1に示す。上下のタングステン電極を通して大電流を供給して粉体を短時間でジュール加熱する。粉体は急加熱と加圧によって爆発的に容器の窓から基板に向けて噴出するものである。この際に、予め粉体容器外部、即ち溶射容器内は減圧窒素雰囲気（6.7kPa）とした。この溶射の様子は申請者による既往の研究として明らかにされているものである（例えば、「高速・高密度セラミックジェットによる溶射複合コーティングの探索」、高温学会誌、Vol.26、pp. 233-239、(2000)）。

試料粉体に供給されるジュール熱を、粉体容器の電極間に印加される電圧と粉体中を流れる電流を高時間分解にて測定した結果に基づき算出した。

実験結果

1. 粉体の加熱

緩慢な加熱や少量の熱量の供給では容器壁や電極からの伝熱による冷却効果により粉体の加熱と反応を促進できない。一方、黒鉛は高温で昇華するために、過度の加熱による過剰の炭素ガスの発生は溶射粒子を基板表面から流失させてしまい、溶射皮膜の形成の妨げになる。従って、適度な加熱を要するが、二十回におよぼ溶

射試験の末に表1に示す条件の加熱において、観察に耐えうる皮膜を合成できることを見出した。

表1 試料粉体の加熱条件

	ジュール熱(kJ/g)	加熱時間 (μs)
溶射A	17.0	92.5
溶射B	19.1	84.0

溶射中に起こり得るシリコンの融解と黒鉛の昇華時には統計で11.4kJ/gの熱量を要する。また、化学両論比通りの炭化珪素が生成した場合に発する生成熱は1.2kJ/gである。生成熱はジュール熱に加わり粉体系を加熱することになり、上記の熱量を凌ぐことが分かる。従って、粉体には加熱に十分なエネルギーと外部への仕事を成し得るエネルギーを与えたことが分かる。

2. 構造分析

出発試料粉体と溶射皮膜表面についてX線回折分析を行った。得られた回折図形を図2に示す。出発粉体の回折図形（図2-(a)）には原料である珪素と黒鉛由来の回折スペクトルのみが確認できる。溶射条件A（以下、溶射A）による代表的皮膜の回折図形（図2-(b)）には珪素と黒鉛由来のスペクトルに加えて、炭化珪素

(SiC) と鉄由来のスペクトルが確認できる。炭化珪素スペクトルについては β -SiC由来の回折が α -SiC由来のそれよりも強く、顕著である。シリコン補正による格子定数測定を行った結果、 $a=4.3629\text{\AA}$ であり文献値(JCPDS値: $a=4.3589\text{\AA}$)との比較から平均して0.09%程度の歪があることが分かった。また、全般的に鉄の回折が他のものよりも強いことが分かる。

溶射条件B(以下、溶射B)において作成した皮膜からの回折図形(図2-(c))には珪素と黒鉛、および炭化珪素由来のスペクトルが確認できるが、それらに比べて鉄の回折が相対的に減少していることが分かる。また、炭化珪素ス

ペクトルについては β -SiC由来の回折が α -SiC由来のそれよりも強く、シリコン補正による格子定数測定を行った結果、 $a=4.3619\text{\AA}$ であり0.07%程度の歪があることが分かった。以上より、溶射AとBにて得た皮膜中には未反応の珪素と黒鉛を含むものの、主に β -SiCからなる結晶炭化珪素を合成できることを見出した。

3. 組織観察

走査電子顕微鏡により、溶射AとBにおいて作成した皮膜の表面と断面を観察した。代表的な写真を図3に示す。溶射Aによる堆積物(図3-(a))には溶射特有の扁平粒子が見られず、

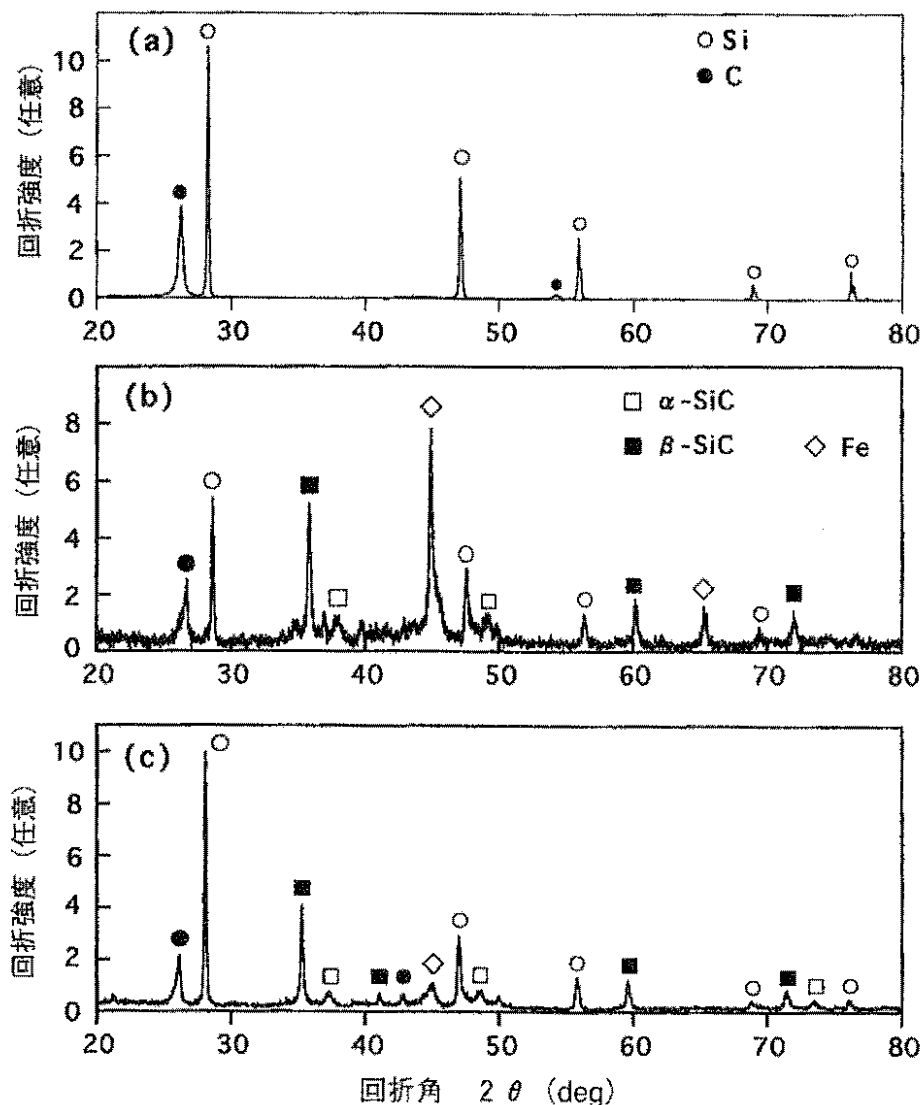


図2 溶射試料粉体と皮膜のX線回折図形

ここには示していないが、基板表面の一部が露出しており全面を被覆してはいなかった。一方、溶射Bによるものは扁平粒子（図3-(b)）が見られ、基材の露出は見出されなかった。以上の結果を前節のX線回折結果と併せて考えると、溶射Bによる皮膜が基板全面をもれなく平均的に覆い尽くしていることが分かる。

溶射Aにより作成した皮膜断面の組織を図3-(c)と(d)に示す。図(c)に示す皮膜は、ここには示していない元素分析によれば炭化珪素により構成されているもので、皮膜中に亀裂と空

孔があり、基板との界面には亀裂がある。また、図(d)には珪素と黒鉛が分離して存在している様子を示す。いずれの組織においても基材からの有意な鉄の浸入は見られない。前節のX線回折結果と併せて考えれば、皮膜は鉄化合物を含まず、炭化珪素、珪素および黒鉛からなり、亀裂と空孔を含む不均質な組織である。

溶射Bにより作成した皮膜断面組織を図3-(e)と(f)に示す。元素分析に基づき図(e)の組織は主に炭化珪素で構成されていることを確認しており、この皮膜には亀裂はなく、数個の小

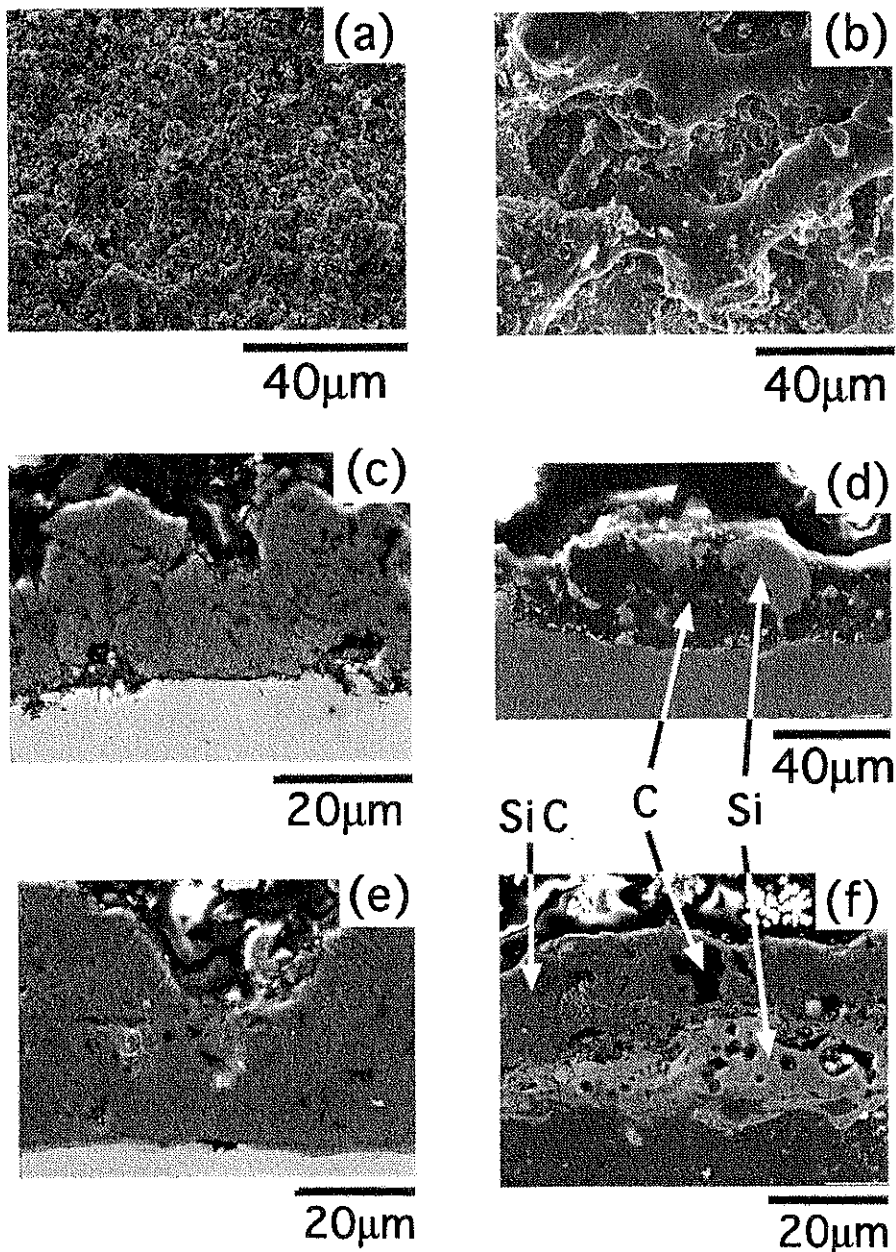


図3 被膜表面と断面の走査電子顕微鏡写真

さな空孔のみが見られる。また、基板との界面にも亀裂はない。皮膜中には長さ数ミクロンの針状結晶が析出している。一方、図(f)には炭化珪素だけではなく珪素と黒鉛が分離して存在する組織を示す。基材からの有意な混入は見られない。結局、皮膜は鉄化合物を含まず、炭化珪素、珪素および黒鉛からなる不均質であり、亀裂や空孔が比較的少ない緻密な組織である。

考察

皮膜中の組織に注目して試料粉体の加熱状態を推測する。分離した珪素と黒鉛が存在することから、試料粉体中で未反応領域が存在したと思われる。この原因には混合過程において珪素と黒鉛粒子の分散が不十分であったために粉体の加熱が不均一になってしまったことが考えられる。また、黒鉛については予め過剰に含ませており、昇華せず、かつ炭化珪素の合成に寄与せずに皮膜中に残存するものもありえる。その一方で、 β 相に混じって高温安定相である α -SiCが回収されていることから状態図を参考に少なくとも2000℃までは過熱されている領域があると思われる、基板上での堆積過程中の冷却下にて β 相に転移するものと過冷却により α 相のまま残るものがあると思われる。加熱の程度(温度)によっては β 相として生じ、冷却を経てそのまま回収されたものもあるであろう。溶射Bにて作成した皮膜の表面には扁平した粒子と思われる組織があることから、熔融粒子が衝突により変形して固化した過程が推測され、それにより炭化珪素の融点(3100K)に及ぶ加熱領域も存在したと思われる。この温度は常圧では分解温度であり、気化による一部試料の系外への流失も推測される。結局、試料粉体内には加熱と溶射過程中に温度の不均一が生じており、得られる皮膜組織はそれを反映しているものである。

溶射AとBの相違について考察する。BはAに比べて加熱時間が約10%短いにもかかわらずジュール熱が10%大きい。これは最大仕事率が20%大きいことに相当する。これによりジュール熱の供給速度が、粉体容器の器壁や電極からの電熱による熱量の流失速度に勝り、その差が大きくなることが推測される。温度と圧力の急激な上昇により増加した爆発、噴出力により発生した内容物による噴流(ジェット)が基板に達して成膜する際に、増加した成膜速度により基板に密着し、かつ粒間が接合した緻密な皮膜を作り出すものと考えられる。こうした過程により図3-(e)に示された皮膜は得られたものと推測される。

結言

電熱爆発溶射法により炭化珪素の溶射皮膜を合成するために、珪素粉体と黒鉛粉体を機械混合して得た試料粉体を用いて反応性溶射を試みた。その結果、粒径を適当に選び、かつ2倍のモル比において黒鉛粉体を珪素粉体と混合することにより、導電性の混合粉体を得ることができた。これを用いた電熱加熱により相変化に要する熱量を凌ぐジュール熱を供給でき、かつ短時間のジュール加熱による爆発的な噴流(ジェット)を形成して溶射できることを確認した。

上記の反応性溶射により炭化珪素を合成しつつ、軟鋼基材上に皮膜を形成できることを確認した。皮膜中の炭化珪素は主として立方晶系の β -SiCであり、溶射成膜過程が過冷却状態であることを推測した。一方で、未反応の粉体が含まれることから試料粉体は容器内の場所により不均一に加熱されていることを推測した。また、粉体へ短時間に高エネルギーを供給することにより、溶射ジェットの高密度化と高成膜速度化が期待でき、それにより緻密で密着した皮膜を合成しやすいことを見出した。

今後の研究の見通し

本研究の成果に基づき、以下の見通しをもつに至った。

①溶射温度と成膜速度の制御

皮膜を形成するために行った試行錯誤の結果、粉体容器を構成するポリエチレン管の肉厚を増減することにより試料粉体の噴出開始時刻、即ち加熱時間を変え得ることを見出した。また、コンデンサーの充電電圧（粉体への初期印加電圧でもある）を増減することにより噴出時の最大仕事率を変え得ることも見出した。従って、ポリエチレン管の肉厚と充電電圧を調整することにより粉体の加熱量と加熱速度を制御でき、これにより溶射物の温度と成膜速度を変化できるものと期待できる。結局、適宜に成膜条件を変えた皮膜合成を行うことが出来る。

②均一加熱と皮膜構成相の制御

未反応シリコンと黒鉛量を減らし、炭化珪素の合成量を増やすためには粉体中での加熱不均一領域を減らすことも効果的であると考えられる。そのためには電熱により直接加熱

される黒鉛および黒鉛からの伝熱により二次的に加熱される珪素が反応に足る加熱を受けるように、珪素と黒鉛粒子のそれぞれの粒径と充填密度および初期モル比を適宜変えて溶射を行うことにより、未反応物の量を最小限にする条件を探し得る。

③炭化珪素単相皮膜の合成

上記②の実施により得た知見に基づき炭化珪素の合成量を最大にし得るように調整した試料粉体を用いるとともに、①の実施による知見から基材に良く密着し、内部に亀裂や空孔がない緻密な皮膜を形成しうる成膜条件により、炭化珪素主体の緻密な厚膜を合成できる。

本助成金による主な発表論文、著書名

「セラミックス溶射皮膜の組成と構造に及ぼす化学反応の効果」

児玉賢彦、田村英樹

第38回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集、
pp.222-223

準結晶粉末の創製と水素放出特性

Hydrogen Absorption and Desorption by Quasicrystalline
Powders Produced by Mechanical Alloying

98125

研究者 芝浦工業大学工学部 助教授 高 崎 明 人 Takasaki Akito

Icosahedral quasicrystalline (i-phase) $\text{Mg}_{44}\text{Al}_{15}\text{Zn}_{41}$ and related Frank-Kasper (cubic approximant) phase powders, which were produced by mechanical alloying from the elemental powder mixture and subsequent heat treatment, respectively, have been hydrogenated with hydrogen gas at a temperature of 573 K and a hydrogen pressure of 4.2 MPa. The hydrogen solubility limit for both powders is almost the same and was estimated to be about 16 at%, and no crystallographic structural dependence was found for the hydrogen solubility. The approximant phase powder was structurally stable after hydrogenation but the i-phase powder decomposed into the approximant and MgZn_2 intermetallic phases. Hydrogen desorption occurred at temperatures above about 600 K for both powders and was accompanied by the evaporation of zinc. The kinetics of the hydrogen desorption as well as the zinc evaporation were slightly different in each powder because of the formation of the MgZn_2 phase in the i-phase powder after hydrogenation.

研究目的

1984年にAl-Mn系合金において発見された準結晶相は、結晶でもアモルファスでもなく、第三の構造を持つ物質として学術的に大きな注目を集めている。この発見後、現在までの10数年の間に多くの研究者によって精力的な研究が展開され、Al-Mn系合金以外にも多数の合金系において準結晶相の生成が報告されている。準結晶は、熱力学的に安定な相と準安定な相に大別できる。ここで、安定相は合金元素の相互拡散すなわち適当な熱処理をおこなうことによっても生成するが、準安定相は、通常、溶融金属を急冷する液体急冷法によってのみ生成が可能である。これらの準結晶に関する研究はどちらかというと学術的な興味によるところが大きい、実用面としては当初より高温半導体や複

合材料の分散強化相としての適用が示唆されている。

準結晶相は、一般に、水素に関して化学親和性の低い成分元素で構成されているので、水素吸蔵特性に関する研究はほとんど行われてこなかった。しかし、最近、水素との化学親和性が高い成分元素を含む準結晶相 (Ti-Zr-Ni系) が液体急冷法により作製され、その水素吸蔵特性が報告された。この準結晶合金は水素化物を形成することなく多量の水素を吸蔵することが明らかとなり、準結晶の水素吸蔵合金としての適用の可能性が示唆された。また、最近では、元素粉末を遊星ボールと共に機械的に攪拌する、いわゆるメカニカルアロイング法によって準結晶粉末が生成することも報告されている。したがって、水素との化学親和性が高い成分元素 (Ti, Mg, Zn, Pd等) を含む準結晶粉末がメ

メカニカルアロイング法によって作製できれば、比較的困難と考えられる液体急冷法によらなくてもよく、簡便であり、準結晶の量産も容易となることが考えられる。

そこで、本研究では、第一段階としてMg-Al-Zn系に注目し、まず、所定組成の元素粉末のメカニカルアロイングを行い準結晶相やたの結晶相を形成させ、それらの水素の吸放出特性を調べ、準結晶の水素吸蔵合金としての可能性を探索することを目的とした。

概 要

Al-Mn系合金において発見された準結晶相の発見以来、多数の合金系において準結晶相の生成が報告されている。準結晶に関する研究は今まで学術的な興味によるところが大きいですが、実用面としては当初より高温半導体や複合材料の分散強化相としての適用が示唆されている。準結晶相は、一般に、水素に関して化学親和性の低い成分元素で構成されているので、水素吸蔵特性に関する研究はほとんど行われてこなかったが、最近、水素との化学親和性が高い成分元素を含む準結晶相(Ti-Zr-Ni系)が水素化物を形成することなく多量の水素を吸蔵することが報告され、準結晶の水素吸蔵合金としての適用の可能性が示唆され、準結晶の水素吸蔵合金としての応用が現在注目されている。

水素に関して化学親和性の高い成分元素を含む準結晶相としてはMg-Al-Zn系、Ti-Zr-Ni系やMg-Al-Pd系等が考えられるが、本研究では、第1段階として微視的な構造や準結晶相の形成される組成範囲がよく理解されているMg-Al-Zn系(Mg₄₄Al₁₅Zn₄₁)の水素吸放出特性を調べることを目的とした。その結果、Mg₄₄Al₁₅Zn₄₁準結晶粉末はメカニカルアロイング法により直接作製でき、さらに、その後の真

空中の熱処理により、粉末の準結晶性が向上でき(約573K)、さらなる高温の熱処理(約723K)により近似結晶(Frank-Kasper相)粉末の作製ができることが分かった。これらの熱処理により作製された粉末は、温度573Kおよび初期水素ガス圧4.2MPaで高圧ガス容器により水素吸蔵実験を行った。この場合の実験では、高圧ガス容器内の圧力変化を圧力トランスデューサーにより検出し、その圧力低下からそれぞれの粉末の水素吸蔵量を求めた。両粉末とも水素吸蔵量はほぼ同一で約16at.%であり、水素吸蔵量は微視的な構造(準結晶相/近似結晶相)に依存しないことが分かった。また、水素吸蔵後のX線回折実験では、準結晶粉末は近似結晶相およびMgZn₂金属間化合物相へ相変化するが、近似結晶粉末は、水素吸蔵後も安定して存在し準結晶相は水素吸蔵に対して不安定であることが分かった。また、水素吸蔵後の昇温脱離分析では、両粉末とも水素の放出は温度600K以上で生じ、さらに、水素の放出に伴ってZnの放出も生じることが分かった。

今後の研究の見通し

本研究で注目したMg-Al-Zn系準結晶の水素吸蔵特性は水素吸蔵合金としては良好なものではなかったが、準結晶は結晶相と比較すると水素の侵入できる微視的なサイト(例えば四面体位置や八面体位置)は非常に多く存在すると考えられることから水素吸蔵合金としての応用は本質的には可能であると考えている。一般に、水素吸蔵合金は、水素に活性な元素と不活性なものの組み合わせで成分系が構成されていることを考え、さらに水素に活性な成分が多量に含有されている合金系で水素吸蔵量が向上することを考慮して、今後は、メカニカルアロイングによる準結晶の生成が報告されていないTi-Zr-

Ni系およびMg-Pd-Al系の粉末に注目したいと考えている。そこで、まず、それらの合金系の所定組成の元素粉末をメカニカルアロイングし、準結晶相形成の可能性および形成過程を調べる予定でいる。さらに、メカニカルアロイングによって生成した相やその後の適当な熱処理によって生成する相（準結晶相、近似結晶相、結晶相もしくはアモルファス相）の水素吸放出特性についての分析や測定を行い、水素吸蔵合金としての準結晶粉末の可能性を探索し、結晶系水素吸蔵合金や炭素系水素吸蔵材料に次ぐ新たな水素吸蔵合金として準結晶を提案し、さらに準結晶の応用に対してのブレークスルーを与えたいと考えている。

本助成金による主な発表論文、著者名

- (1) 高崎明人、古谷吉男：Mg-Al-Zn準結晶粉末の水素吸放出、日本物理学会1999年秋の分科会講演概要集、第4分冊p.723 (1999)
- (2) 高崎明人、古谷吉男：メカニカルアロイング法により作製したMg-Al-Zn系合金粉末の水素吸放出特性、軽金属学会第97回大会講演概要、p.19-20 (1999)
- (3) A. Takasaki, K. Kikuchi, Y. Furuya: Hydrogen Absorption and Desorption of Quasicrystalline and Related Approximant Powders Produced by Mechanical Alloying in the Mg-Al-Zn System, Materials Transactions, JIM, 41(2),306-311 (2000)

陽電子消滅寿命測定法による粉体二次構造の 評価と焼結体特性

Properties of sintered body and estimation of the secondly
structure on the starting powder by positron annihilation
lifetime measurement

99113

研究代表者 東京大学生産技術研究所 助教授 岸 本 昭 Akira Kishimoto
共同研究者 日本学術振興会 特別研究員 平 野 晋 吾 Shingo Hirano

The bending strength of alumina toughened 8 mol% yttria fully stabilized zirconia was examined after high temperature annealing. When the specimens were annealed at 1000°C or 800°C, their bending strengths keep the initial level at the beginning, turn to decrease, then level off. The toughening mechanisms and the ionic conductivity of the composite were investigated to confirm the suitability of the composite for the electrolyte of the solid oxide fuel cells. The non-linear toughening mechanism of 30 mol% alumina dispersed 8YSZ composite includes two primary factors. One is derived from the compressive residual stress induced by the mismatch in the coefficients of thermal expansion between the matrix (8YSZ) and the dispersoids (alumina). And the other is derived from the load sharing effect and crack deflections, in other words, geometrical effects by dispersing alumina. The former decreases or extinguishes, however, the latter remains after the long-time annealing. Though the strength of the composite especially fabricated with rapid heating rate (820°C/h) decreases to a constant value (~350 MPa) by annealing, the value is still larger than that of monolithic 8YSZ. These mechanical features indicate that this composite is strong enough for the unusual stress during the fabrication of the SOFC and it is also stronger than monolithic 8YSZ to some extent for a long-time operating of the SOFC. In addition, its conductivity is so high as well as monolithic 8YSZ that this composite is suitable for the electrolyte of the SOFC. Pore size of starting powder of matrix yttria stabilized zirconia was estimated by means of positron annihilation lifetime measurement. Observed lifetimes of ortho-positronium correspond to the meso-pore sizes assessed by conventional porosimetries. Aggregation of fine primary powders was suggested.

研究目的

イットリア安定化ジルコニアYSZをはじめとするジルコニアセラミックスは高温固体電解質型燃料電池 (SOFC) の電解質材料としての

有力な候補材料である。なかでもとくに 8mol%~10mol% イットリア完全安定化ジルコニアFSZは高いイオン導電性をもち、広い温度範囲で安定であるので電解質として都合がよい。しかしながら、この電解質析料は低温では

比抵抗が大きいためにSOFCの使用は1000℃近くの高温に限られており、高温においても低温におけるリン酸型や炭酸塩型と比較すると数倍の比抵抗があるという欠点がある。内部抵抗による損失を低減させるために、これまでイオン伝導率の向上だけを考えた材料探索が主流であった。しかしながら、得られた材料が支持体として機械特性に劣る場合には、その分厚みを増さねばならず抵抗増加を招くことになる。逆にイオン伝導性が同じでも、機械特性に優れた材料では信頼性を維持したまま薄層化が可能となり、結果として内部抵抗を減らすことができる。

これまでアルミナをFSZに添加して強化した報告は数多くあるが、それらの多くはアルミナ添加による荷重分担効果によるものであり、この場合には複合体の強度はアルミナの添加量に対して線形に増加する。我々はすでにアルミナ粒子分散強化-8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)複合体における非線形強化について報告している。粒径0.38 μm のアルミナを8YSZに添加し、焼成時(1650℃, 4h)の昇温速度を820℃/hと、速くすると焼結体の機械強度は荷重分担効果から期待される値よりもかなり高い値を室温においても、また800℃においても示す。三点曲げ強度はアルミナ添加に対して非線形的に増加し30mol%で最大480MPa(通常8YSZ単体は約250MPa)を示し、その後低下した。この系ではイオン導電率も30mol%添加までは8YSZマトリックス単体と比較してもそれほど低下しない。

このような特異な強度特性に影響を及ぼす原料粉末の細孔の状態を近年盛んに行われるようになった陽電子消滅寿命測定による評価を検討した。本研究では30mol%アルミナ(粒径0.38 μm)添加8YSZ複合体の機械的・電気的特性に対する焼成時の昇温速度の効果を報告すると

ともに、SOFCの動作温度付近で複合体をアニールして現れる機械的性質の変化を通して、固体電解質として実用するうえでのこの複合体の有用性を知り、またアルミナ粒子分散による非線形強化の原因を探ることを目的とした。更に、焼結特性に影響をおよぼす粉体の内部微小空間を陽電子消滅測定により評価し、焼結特性との関連を議論することを目的とした。

概 要

粒径0.38 μm のアルミナ(Sumitomo Kagaku製AKP-30)を30mol%のモル比となるようにマトリックスとなる8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)(Tosoh製TZ-8Y)に添加し、遊星型ボールミルによって特級エタノール中で湿式混合した。それを乾燥させ、ふるい(75 μm)を通過後、成形(一軸加圧90MPa、静水圧加圧135MPa)し、1650℃で4h焼成(平均昇温速度:急速昇温820℃/h)して焼結体を作製した。この焼結体をダイヤモンドカッターにより(17×4×0.5~0.6mm)の薄片に切断した後アニーリングを行った。アニールは600, 800, 1000℃で1~12h行った。アニール後室温、高温両方で三点曲げ試験(スパン長さ:15mm)を行い、強度を測定した(島津AGS-5kNG)。イオン導電率の測定は白金電極を用いた交流二端子法でインピーダンスアナライザにより行った(横河ヒューレットパッカード製;4194A)。また、同じ組成で焼成時の昇温速度を遅く(200℃/h)して焼結体を作製し、同様の行程で測定を行った。

陽電子消滅の測定は以下のようにして行った。陽電子源としては、 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液(7×10⁵Bq)を用い、ポリイミド膜に直径1mm程度となるように滴下し、乾燥した後カプトン膜で密封して測定に供する。陽電子消滅寿命曲線

は、 ^{22}Na 線源から陽電子を同時に放出する1.28MeVの γ 線を検出した時刻を陽電子が試料に入射した時刻、511keVの消滅 γ 線を検出した時刻を陽電子の消滅時刻として、この時間差を集約し、fast-fast同時係数装置で測定することにより得る。

陽電子消滅寿命曲線からコンピュータプログラムPATFIT88およびCONTINを用いて解析することにより、各消滅状態に対応した陽電子の平均寿命および相対強度を算出した。

8YSZにアルミナを添加した際に見られる(特に30mol%アルミナ(粒径 $0.38\mu\text{m}$)添加8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)複合体、焼成時昇温速度 $820^\circ\text{C}/\text{h}$)非線形的な強化の要因は大きく分けて2つあることがわかった。

一つはマトリックス(8YSZ)と分散粒子(アルミナ)のミスマッチによって生じる残留応力によるものであり、もう一方は、アルミナ粒子によるクラック進展の偏向と荷重分担効果という強化分散材をマトリックスに分散したことによるものである。このうち、アニールによって減少、消失するのは残留応力による部分であり、アルミナ粒子分散の強化は長時間のアニール後も保たれていると考えられる。アニールによって強度はある程度低下するが、8YSZにアルミナを添加することによって特に焼成時の昇温速度が速い30mol%アルミナ(粒径 $0.38\mu\text{m}$)添加8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)複合体は8YSZ単体よりも強度が高い。

出発原料であるイットリア安定化ジルコニアの陽電子寿命測定曲線は四成分に分離した。 $\tau_1 \sim \tau_4$ のそれぞれの成分の寿命は 0.186ns 、 0.550ns 、 3.85ns 、 130.2ns であった。Gol'danskiiらの研究によると $o\text{-Ps}$ の寿命 88ns は直径 14nm の細孔に相当する。また粒子径は、Plankと

Drakeの理論より、密度と表面積から求められる。測定結果から8YSZには 46nm 程度の粒子と 14nm 程度の細孔が存在すると考えられるが、一次粒子径に比べ大きいことから、いくつかの粒子が凝集して存在していることが推定された。セラミックスの焼結には造粒の重要性が指摘されており、今回得られた出発原料の凝集構造と焼結挙動について検討が必要と思われる。

1. 緒言

イットリア安定化ジルコニアYSZをはじめとするジルコニアセラミックスは高温固体電解質型燃料電池(SOFC)の電解質材料としての有力な候補材料である。なかでもとくに8mol%~10mol%イットリア完全安定化ジルコニアFSZは高いイオン導電性をもち、広い温度範囲で安定であるので電解質として都合がよい^[1]。しかしながら、この電解質材料は低温では比抵抗が大きいためにSOFCの使用は 1000°C 近くの高温に限られており、高温においてもなお低温におけるリン酸型や炭酸塩型と比較すると数倍の比抵抗があるという欠点がある。内部抵抗による損失を低減させるために、これまでイオン伝導率の向上だけを考えた材料探索が主流であった。しかしながら、得られた材料が支持体として機械特性に劣る場合には、その分厚みを増さねばならず抵抗増加を招くことになる。逆にイオン伝導性が同じでも、機械特性に優れた材料では信頼性を維持したまま薄層化が可能となり、結果として内部抵抗を減らすことができる。

YSZの中でもイットリアドープ量が少ない部分安定化ジルコニアPSZはクラックが進展してくると正方晶 t から単斜晶 m に相転移(応力誘起マルテンサイト変態)をするので、破壊靱性がFSZよりも高い。機械特性の面から見ると

PSZはFSZよりも優れているように思える。しかし、両者を電解質として見ると、動作温度が同じ場合にはPSZの方が一桁も導電率が劣るうえ、PSZはageingによってマルテンサイト変態が起こりやすく、安定性に欠けるという問題もある。従って、FSZの機械特性をそのイオン導電率を低下させずに向上させることができれば、電解質部分の薄層化へ向けての良い手段になると考えられる。

これまでアルミナをFSZに添加して強化した報告は数多くあるが、それらの多くはアルミナ添加による荷重分担効果によるものであり、この場合には複合体の強度はアルミナの添加量に対して線形に増加する。

我々はすでにアルミナ粒子分散強化-8mol% イットリア完全安定化ジルコニア (8YSZ) 複合体における非線形強化について報告している。粒径 $0.38\mu\text{m}$ のアルミナを8YSZに添加し、焼成時(1650℃, 4h)の昇温速度を820℃/hと、速くすると焼結体の機械強度は荷重分担効果から期待される値よりもかなり高い値を室温においても、また800℃においても示す(図1)。三点曲げ強度はアルミナ添加に対して非線形的に増加し30mol%で最大480MPa(通常8YSZ単体は約250MPa)を示し、その後低下した。この系ではイオン導電率も30mol%添加までは

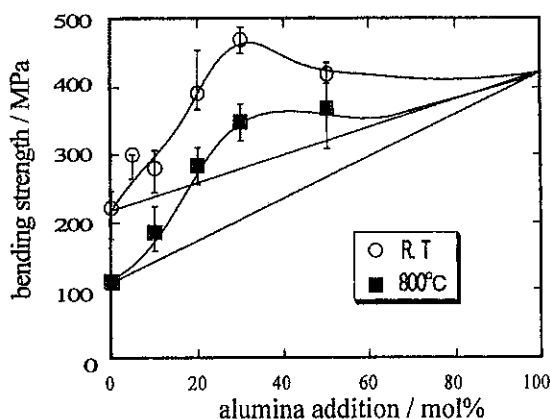


図1 30mol%アルミナ添加8YSZ複合体の三点曲げ強度

8YSZマトリックス単体と比較してもそれほど低下しない(図2)。

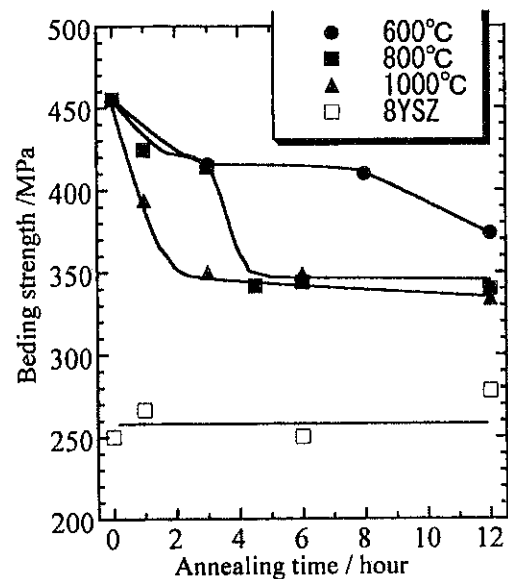


図2 三点曲げ強度へのアニール温度とアニール時間の影響(室温測定)

このような特異な強度特性に影響を及ぼす原料粉末の細孔の状態を近年盛んに行われるようになった陽電子消滅寿命測定による評価を検討した。電子の反粒子である陽電子は ^{22}Na 、 ^{58}Co 、 ^{64}Cu などの中性子不足核から放出され、固体中に侵入した後、周囲の原子、イオン、電子と非弾性散乱を繰り返しながら、ピコ秒オーダーの時間のうちに熱エネルギーにまで減速する。熱陽電子は金属中では数100psの寿命で電子と対消滅し、511keVの γ 線を2本放出する。陽電子の寿命は周囲の電子密度が高いところほど短く、また結晶格子中の原子空孔、空隙、気孔など、電子密度の小さい場所では長くなるため、消滅寿命測定からこれらの存在およびその濃度を調べることができる。

また、熱陽電子は多孔質物質中ではポジトロニウム(Ps)を形成する。Psには電子と陽電子のスピンの向きが反平行なパラポジトロニウム(p -Ps)と、平行なオルトポジトロニウム(o -Ps)がある。 o -Psの寿命は真空中では140nsと長い、固体中では周囲の物質の物理

的、化学的な影響を受け、固有寿命が短縮して、数10ns以内で2光消滅する。*o*-Psの量子効果モデルによる理論的な考察から、サブナノ空間の大きさと消滅寿命の関係が定量的に示され、有機高分子の自由体積評価ではその有効性が示されている。この*o*-Psの寿命の範囲であれば、1~10nmのメソポアの評価を行うことが原理的に可能である。

近年、金属アルコキシドなどを用いたゾルゲル法でのセラミックス原料粉末の作製が盛んであるが、得られる粉末は前駆体ゲルの局所構造に由来した二次構造を有し、それが粉体の焼結挙動に深く関与することが知られている。これまで、開気孔など外界にオープンな微細構造については窒素吸着法により調べられており、触媒活性等との関係が議論されてきた。しかしながら、粒子内部に閉じた構造を非破壊に計測することは事実上不可能であった。このような構造も陽電子消滅寿命測定法では得ることができる。

本研究では30mol%アルミナ（粒径 $0.38\mu\text{m}$ ）添加8YSZ複合体の機械的・電気的特性に対する焼成時の昇温速度の効果を報告するとともに、SOFCの動作温度付近で複合体をアニールして現れる機械的性質の変化を通して、固体電解質として実用するうえでのこの複合体の有用性を知り、またアルミナ粒子分散による非線形強化の原因を探ることを目的とした。更に、焼結特性に影響をおよぼす粉体の内部微小空間を陽電子消滅測定により評価し、焼結特性との関連を議論した。

1. 実験方法

粒径 $0.38\mu\text{m}$ のアルミナ（Sumitomo Kagaku製AKP-30）を30mol%のモル比となるようにマトリックスとなる8mol%イットリア完全安定化ジルコニア（8YSZ）（Tosoh製TZ-8Y）に

添加し、遊星型ボールミルによって特級エタノール中で湿式混合した。それを乾燥させ、ふるい（ $75\mu\text{m}$ ）を通過後、成形（一軸加圧90MPa、静水圧加圧135MPa）し、 1650°C で4h焼成（平均昇温速度：急速昇温 $820^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）して焼結体を作製した。この焼結体をダイヤモンドカッターにより（ $17\times 4\times 0.5\sim 0.6\text{mm}$ ）の薄片に切断した後アニーリングを行った。アニールは600, 800, 1000°C で1~12h行った。アニール後室温、高温両方で三点曲げ試験（スパン長さ：15mm）を行い、強度を測定した（島津AGS-5kNG）。イオン導電率の測定は白金電極を用いた交流二端子法でインピーダンスアナライザにより行った（横河ヒューレットパッカード製；4194A）。また、同じ組成で焼成時の昇温速度を遅く（ $200^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ）して焼結体を作製し、同様の行程で測定を行った。

陽電子消滅の測定は以下のようにして行った。陽電子源としては、 $^{22}\text{NaCl}$ 水溶液（ $7\times 10^5\text{Bq}$ ）を用い、ポリイミド膜に直径1mm程度となるように滴下し、乾燥した後カプトン膜で密封して測定に供する。陽電子消滅寿命曲線は、 ^{22}Na 線源から陽電子を同時に放出する1.28MeVの γ 線を検出した時刻を陽電子が試料に入射した時刻、511keVの消滅 γ 線を検出した時刻を陽電子の消滅時刻として、この時間差を集約し、fast-fast同時係数装置で測定することにより得る。この測定計の時間分解能は、 ^{60}Co 線源によるモニターから300ps程度であることを確認している。

陽電子消滅寿命曲線からコンピュータプログラムPATFIT88およびCONTINを用いて解析することにより、各消滅状態に対応した陽電子の平均寿命および相対強度を算出した。

3. 結果

3.1 アニーリングによる室温強度変化

30mol%アルミナ(粒径 $0.38\mu\text{m}$)添加8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)複合体の強化機構を調べるために、燃料電池の動作温度付近でのアニールが三点曲げ強度にどのような影響を及ぼすのかを調べた。

図3は焼成時の昇温速度 $820^\circ\text{C}/\text{h}$ で作製した複合体を $600\cdot 800\cdot 1000^\circ\text{C}$ の各温度でアニールしたのち電気炉内で放冷し、室温に戻したときのアニール時間と三点曲げ強度の関係を示している。 1000°C 、 800°C アニールではアニール時間が短いときにはある程度まで強度は保持され、その後 1000°C アニールでは3h、 800°C アニールでは5hで強度はともに 350MPa 程度まで低下した。 600°C アニールの場合は本研究の実験範囲内(16hまで)では緩やかに強度は低下した。アニール温度が高いほど強度の低下がはやくなっていた。一方、8YSZマトリックス単体では複合体の場合と異なり、長時間のアニールによる強度低下が12hまでは見られないことから、複合体における強度の低下が単なるマトリックスの劣化によるものではないことがわかる。また、複合体における $800\cdot 1000^\circ\text{C}$ アニールの場合はアニール時間がある時間を越えると強度は低下してほぼ一定となるが、それでもマトリックス単体よりは強度が高くなっていた。

複合体が焼成温度から室温に戻る際にマトリ

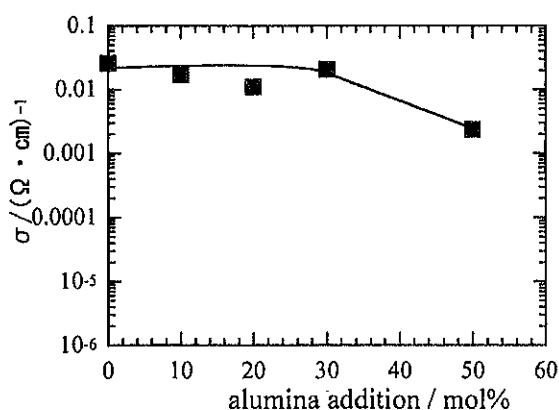


図3 アルミナ添加量とイオン導電率の関係

ックス(8YSZ)と分散粒子(アルミナ)の熱膨張率の差($8\text{YSZ} > \text{アルミナ}$)によって残留応力が発生し、複合体を強化することが知られている。図3における強度低下はアニール温度によって速さに違いはあるものの、この残留応力が緩和されるために起こっていると考えられる。強度が低下してほぼ一定になったあともマトリックス単体よりは強度が高いことからアルミナを添加したことによる荷重分担効果は働いていると考えられる。更に、荷重分担効果のみから予測される値(約 280MPa)よりも強度が大きいことから、分散粒子によってクラックの進展の偏向も強化機構の一因となっていると考えられる。

3.2 アニールによる高温強度変化

先にも述べたように大江らは8YSZマトリックスにアルミナを添加したときにその機械特性に働く非線形の強化が、高温(800°C)でも同様に働くことを報告している。燃料電池が高温で動作する事を考えると高温での複合体の強度を調べることも重要になってくる。そこで、昇温速度 $820^\circ\text{C}/\text{h}$ で作製した複合体を $600\cdot 800\cdot 1000^\circ\text{C}$ の各温度でアニールし、そのままの温

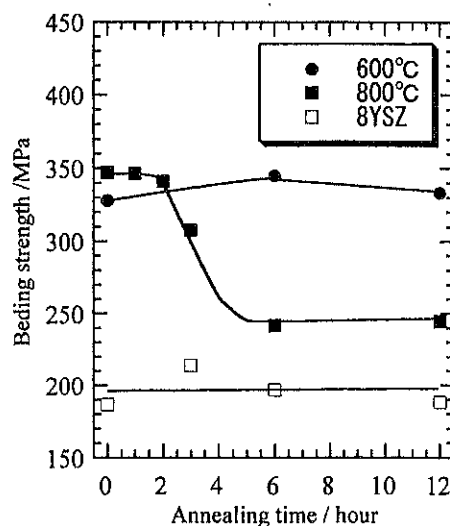


図4 各アニール温度での高温三点曲げ強度へのアニール温度とアニール時間の影響

度（高温）で三点曲げ試験を行った。図4はアニール時間と高温での強度の関係を示している。この場合も室温での三点曲げ試験の場合とほぼ同様の挙動を示し、アニール時間が長くなると強度は低下し、高温でアニールするほど強度低下が速くなっていた。この強度の低下はアニールによって残留応力が緩和されるためにおこると考えられ、また、粒子分散による強化は高温においても働いていることが8YSZ単体のアニールの結果から明らかになった。また、今回の実験の範囲では600℃では強度の変化はほとんど見られなかった。

3.3 複合体作製時の昇温速度の影響

複合体強化への焼成時の昇温速度の効果を調べるために同じ組成を有する試料を焼成時の昇温速度を遅くして（200℃/h）作製した。図5は30mol%アルミナ添加8YSZ、焼成時の昇温速度200℃/hの試料の室温三点曲げ試験の結果をプロットしたものである。この場合、820℃/hの場合ほど非線形的に強度は向上せず、強度はそれよりも約90MPa低い380MPaとなった。ただしこの値もアルミナを添加して線形に強度が向上するとして計算される値よりは大きい。

複合体を焼成するときの昇温速度のちがいに

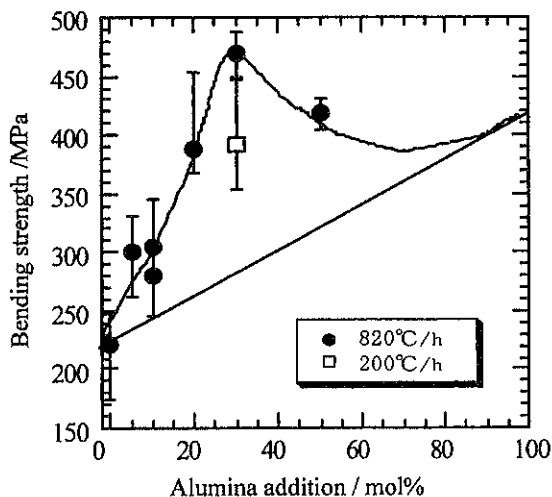


図5 焼成時の昇温速度が遅い(200℃/h)30mol%アルミナ添加8YSZの室温三点曲げ強度

よって複合体の強度が異なる原因を調べるために昇温速度の速いもの820℃/hと遅いもの200℃/h、2種類の複合体をそれぞれアニールし、強度低下の様子を調べた。結果を図6に示す。昇温速度が820℃/hと、はやいときの方が強度低下が著しく、速いもの遅いものどちらも5h程度で強度は約350MPaで一定となった。強度が低下したあとの強度、つまり残留応力が緩和されたあとの両者の強度がほぼ同じことから、昇温速度の速いもののほうが残留応力を蓄積しやすい構造を有していると考えられ、従って、この微細構造がアニール前、つまり作製時の大きな強度を示す要因となっている。

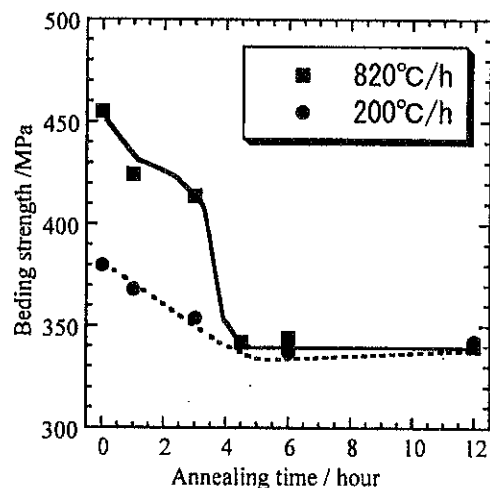


図6 800℃アニール後の室温三点曲げ強度に及ぼす昇温速度の影響

つぎに昇温速度が異なる2種複合体のイオン導電率を測定した。両者のイオン導電率のアレニウスプロットを図7に示す。導電率は焼成時の昇温速度がはやい場合の方が遅い場合よりも高かった。昇温速度が速いほうの複合体は絶縁体であるアルミナを30mol%添加しているにもかかわらず8YSZ単体とほとんど変わらない高いイオン導電性を380℃～1000℃で示した。焼成時の昇温速度が速い複合体はアルミナがマトリックス中に均質に存在しているため、アルミナ同士の焼結が進んで酸素イオンの通り道をブロックする可能性が低いので導電率が高いと考

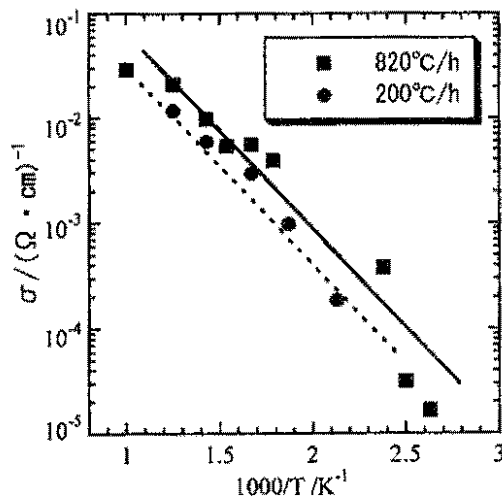


図7 昇温速度820℃/hと200℃/hの複合体のイオン導電率のアレニウスプロット

えられる。現在のところ、YSZにアルミナを添加した場合のイオン導電率についての報告の中には、焼成条件やマトリックスあるいはアルミナの粒径、合成法など、条件が異なるごとにたとえアルミナの添加量が同じ場合でも導電率は向上するという報告もあれば、低下するという報告もある。本研究においても絶縁体であるアルミナを30mol%添加しているにもかかわらず導電率はそれほど低下していないが、導電率を支配する要因を詳細につかむことは今までのところできていない。

3.4 陽電子消滅寿命測定による細孔構造の評価

出発原料であるイットリア安定化ジルコニアの陽電子寿命測定曲線は四成分に分離した。 $\tau_1 \sim \tau_4$ のそれぞれの成分の寿命は0.186ns、0.550ns、3.85ns、130.2nsであった。Gol'danskiiらの研究によると o -Psの寿命88nsは直径14nmの細孔に相当する。また粒子径は、PlankとDrakeの理論より、密度と表面積から求められる。測定結果から8YSZには46nm程度の粒子と14nm程度の細孔が存在すると考えられるが、一次粒子径に比べ大きいことから、いくつかの粒子が凝集して存在していることが推定さ

れた。

セラミックスの焼結には造粒の重要性が指摘されており、今回得られた出発原料の凝集構造と焼結挙動について検討が必要と思われる。

4. 結論

8YSZにアルミナを添加した際に見られる(特に30mol%アルミナ(粒径0.38 μ m)添加8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)複合体、焼成時昇温速度820℃/h)非線形的な強化の要因は大きく分けて2つある。

一つはマトリックス(8YSZ)と分散粒子(アルミナ)のミスマッチによって生じる残留応力によるものであり、もう一方は、アルミナ粒子によるクラック進展の偏向と荷重分担効果という強化分散材をマトリックスに分散したことによるものである。このうち、アニールによって減少、消失するのは残留応力による部分であり、アルミナ粒子分散の強化は長時間のアニール後も保たれていると考えられる。アニールによって強度はある程度低下するが、8YSZにアルミナを添加することによって特に焼成時の昇温速度が速い30mol%アルミナ(粒径0.38 μ m)添加8mol%イットリア完全安定化ジルコニア(8YSZ)複合体は8YSZ単体よりも強度が高い。

今後の研究の見通し

脆性材料であるセラミックスでは異常応力が加わると容易に破損する。この材料は異常な応力が加わりやすいデバイス作製時に二倍程度の強度を有するため、ハンドリングが容易な扱いやすい材料と言える。また、初期値に比べると強度はやや落ちるものの、長時間の動作時もある程度強度は高いためこれに合わせた構造設計が可能となる。さらに、イオン導電性も8YSZ

に劣らないということで、この複合体は構造材料としての役割も兼ね備えた燃料電池の固体電解質として優れたものであると考えられる。陽電子消滅寿命測定法によって二次構造を有することがわかった。この推定された凝集構造と焼結体の特性がどのように関連するかは今後の検討課題である。

本助成金による主な発表論文・著者名

A. Kishimoto, M. Ito, and S. Fujitsu, "Microwave sintering of ionic conductive zirconia base composite dispersed with alumina", *Journal of Materials Science*, in press

粉末混入加工液中の放電を利用した機能表層形成法

Fabrication of Functional Layer by Electrical Discharge
Machining with Powder Suspended in Working Fluid

99121

研究者 豊田工業大学工学部 助教授 古谷 克司 Katsushi Furutani

A surface modification method by electrical discharge machining (EDM) with a green compact electrode has been studied to make thick TiC or WC layer. Titanium alloy powder or tungsten powder is supplied from the green compact electrode and adheres on a workpiece by the heat caused by discharge. To avoid the production process of the green compact electrode, a surface modification method by EDM with powder suspended working fluid is proposed in this paper. After considering flow of working fluid in EDM process, the use of a thin electrode and a rotating disk electrode are expected to keep powder concentration high in the gap between a workpiece and an electrode and to accrete powder material on the workpiece. The accretion machining is tried under various electrical conditions. Titanium powder is suspended in working oil like kerosene. TiC layer grows a thickness of 150 μm with a hardness of 1600 Hv on carbon steel with an electrode of 1 mm in diameter. When a disk placed near a plate rotates in viscous fluid, the disk drags the fluid into the gap between the disk and the plate. Therefore, the powder concentration in the gap between a workpiece and a rotational disk electrode can be kept high. A wider area of the accretion can be obtained by using the rotational electrode with a gear shape. Lubricant layer is also fabricated on a workpiece surface during finishing EDM with MoS_2 powder suspended in working oil. A friction coefficient of the modified surface is 0.2 and it is kept by 3000 reciprocating motions.

研究目的

申請者は、これまでに形彫放電加工法によって電極材料を被加工物表面に移行・堆積して母材とは異なる機能層をその表面上に形成する方法について研究を行ってきた。本工程は一次加工と二次加工から構成される。一次加工では、圧粉体を電極として圧粉体を消耗させる。それにより、加工液中には粉末材料が存在することになる。そこに放電が発生することにより高熱が生じ、粉末材料は溶融し被加工物上に移行堆

積する。二次加工では、銅電極を用いて堆積した層を再溶融させ強固な層とする。この工程を用いてタングステンカーバイドやシリコンなどの層を被加工物表面に形成することに成功している。しかし、均質な圧粉体電極の製作には手間がかかり、一次加工と二次加工で電極を取り替える必要があるため、工程が煩雑であった。

一方、シリコンなどの粉末を混入した加工液を用いる放電加工では除去加工となるが、放電が分散することによる表面粗さの向上、混入粉末の被加工物への拡散による表面改質層の形成

が報告されている。また、形成された改質膜の摩擦係数が低下することや、金型に用いた場合に離型性がよくなることも報告されている。

本研究では加工液の流れおよび混入粉末の電気的特性を考慮することにより、粉末混入加工液を用いた放電加工により堆積加工を行い硬質膜や微小構造体を生成することおよび仕上げ加工と同時に機能膜を形成することを目的とする。

前者では、直径が1 mm程度の電極および回転電極を用いることで電極と被加工物間の粉末濃度を高くして堆積加工を行う。

後者では、固体潤滑剤として用いられている MoS_2 を加工液に混入し放電加工することで、良好な仕上げ面粗さを得ると同時に MoS_2 を表面に拡散させることにより潤滑性を付与する。これにより、宇宙機器や真空用機器に対する潤滑面の形成が可能になることが期待できる。

概 要

加工液に粉末材料を混入して銅電極を用いて放電加工を行う場合を考える。放電加工中は極間距離を一定に保ち加工を安定化するために銅電極が上下動する。電極が下がる時には加工液が押しのけられるため、極間から粉末材料が排出され表面に移行・堆積させるのに十分な濃度が得られない。電極が上がる時には極間に加工液が流入するため、粉末材料も極間に流入し粉末の濃度が増加する。しかし、極間が広がるため放電が起こらなくなる。したがって、電極が上下動する通常の放電加工法で混入する粉末の濃度を増加させても表面処理はできなかった。これまでの放電加工の研究では、放電により発生する熱および加工液の流れに着目されていた。しかし本研究では、特に粉末材料および加工液の電気的特性に着目して研究を進めた。

(1) 圧粉体を用いた液中放電表面処理の状態計測

まず、圧粉体を用いた堆積加工で起こっている現象を解析するために、加工状態の計測を行った。

チタンカーバイドの圧粉体および半焼結体を電極とし、薄板を被加工物とした場合の放電電圧、電流、放電位置を観察した。その結果、圧粉体では放電が分散するが、半焼結体では放電が偏在することが明らかになった。粉末混入加工液を用いると放電が分散することが明らかになっているので、圧粉体を電極に用いたのと同じような結果が期待できる。

(2) 粉末挙動の観察

放電加工では、極間には100V程度の電圧が印加されるが、間隙長が $10\text{ }\mu\text{m}$ 程度であるので、電界強度は 10^7V/m 程度となる。したがって、微粉末が帯電していればその質量に比べ大きな力が加わることになる。 1 mm の間隔で対向させた銅板に200Vの電圧を印加し、その間の加工液中に浮遊する粉末の挙動を観察した。チタンカーバイドの堆積層を得るため、純チタン、チタンカーバイド、酸化チタンなどについて実験を行った。その結果、純チタン粉末では粉末が数珠繋ぎになって短絡が起こりやすいことが明らかになった。数珠繋ぎによる短絡時にはジュール熱が発生し、熔融、堆積が促進されることが期待された。そのため、加工液に混入する粉末には純チタンを用いることにした。

(3) 電極形状の検討

数 μm ～数十 μm の極間の粉末濃度を高くするためには、電極の上下動にかかわらず加工液の流れが小さいか、積極的に極間に粉末を供給する必要がある。前者として、直径の小さい電極を用いることが考えられる。後者の場合には回転電極を用いることが考えられ

る。加工液の粘性により加工液とともに粉末も極間に供給されることが期待できる。

(4) 細線を用いた堆積加工

直径1mmの銅棒を電極に用いて堆積加工を行った。その結果、電流値が小さく、パルス幅が短い領域で堆積することが明らかになった。堆積加工になるパルス幅と電流値の領域は、電源からの供給エネルギーで整理することができた。供給エネルギーが小さい領域では、粉末の溶解量が少ないため、堆積層は薄い。供給エネルギーが大きくなりすぎると、溶解量も増えるが除去量がそれよりも大きくなるため、結果として除去加工となると考えられる。また、電気条件を調整することにより直径50 μ m、高さ1mmの堆積物を生成することができた。

(5) 回転電極による堆積加工

電極が回転すると周囲の粉末が電極と被加工物間に引き込まれる。放電は電極と被加工物との距離が最も短い部分の近傍で発生する。ここに放電が発生することで高熱が生じ、粉末は溶解し、被加工物上に堆積する。回転速度を一定に保つために、タコジェネレータとしてDCモータを用いた電極回転装置を製作した。直径40mm、厚さ1mmの円板状電極と歯車状電極を用いて堆積加工を行った結果、回転軸に直角な方向に長く堆積層が形成された。歯車状電極のほうが、加工液を巻き込みやすいため堆積層の厚さのばらつきが小さかった。

(6) 堆積層の組成

X線回折により解析した結果、被加工物表面近くには加工油が分解されたときに生成したカーボンと粉末として加工液に混入していたチタンが反応したチタンカーバイドが堆積していた。しかし、表面から数十 μ m以上になるとチタンの層となった。厚膜を形成する

ためにはさらに加工条件を検討する必要がある。

(7) 潤滑面の同時形成

加工液に二硫化モリブデン粉末を混入することで表面粗さの向上と潤滑面の形成を同時に実現することを試みた。二硫化モリブデン粉末を20g/l混入した加工液を用いて放電加工した結果、表面粗さが1.4 μ mRyまで改善された。往復試験により摩擦係数を測定した。粉末を混入しない加工液で放電加工した場合には摩擦係数が0.8であったが、混入した場合には0.2であった。この状態は約3000往復するまで維持された。

(8) 細線送り機構の開発

(4)で述べた細線により堆積加工を行う方法では、加工面積が小さいため加工速度が遅い。申請者はこれまでに多数の電極における放電を時分割で制御することで電極数に比例した加工速度が得られることを明らかにしている。そこで、複数の電極を送る機構を開発した。通常の電極送り機構では、1本を送るための機構を電極の台数分だけ配置することになるが、アクチュエータの数が電極数に比例して増加するため送り機構全体のサイズばかりでなく、周辺装置まで大きくなる。そこで、本研究では摩擦力を積極的に利用するとともにアクチュエータの一部を共用することにより、電極数+1個のアクチュエータで電極を送る機構を開発した。

今後の研究の見通し

本研究により、圧粉体電極を用いなくても加工液に粉末を混入することで堆積層を得ることができることが明らかになった。圧粉体を作らなくてもよい場合、加工の前処理の時間および手間を低減することができるようになる。

本研究で実施した細線を用いる方法では一度に処理できる面積は小さいが、電極を被加工物上で走査することで大面積加工に対応することができると考えられる。さらに広い面積に対応するためには幅が広い回転電極を走査させることで対応可能であると考えられる。

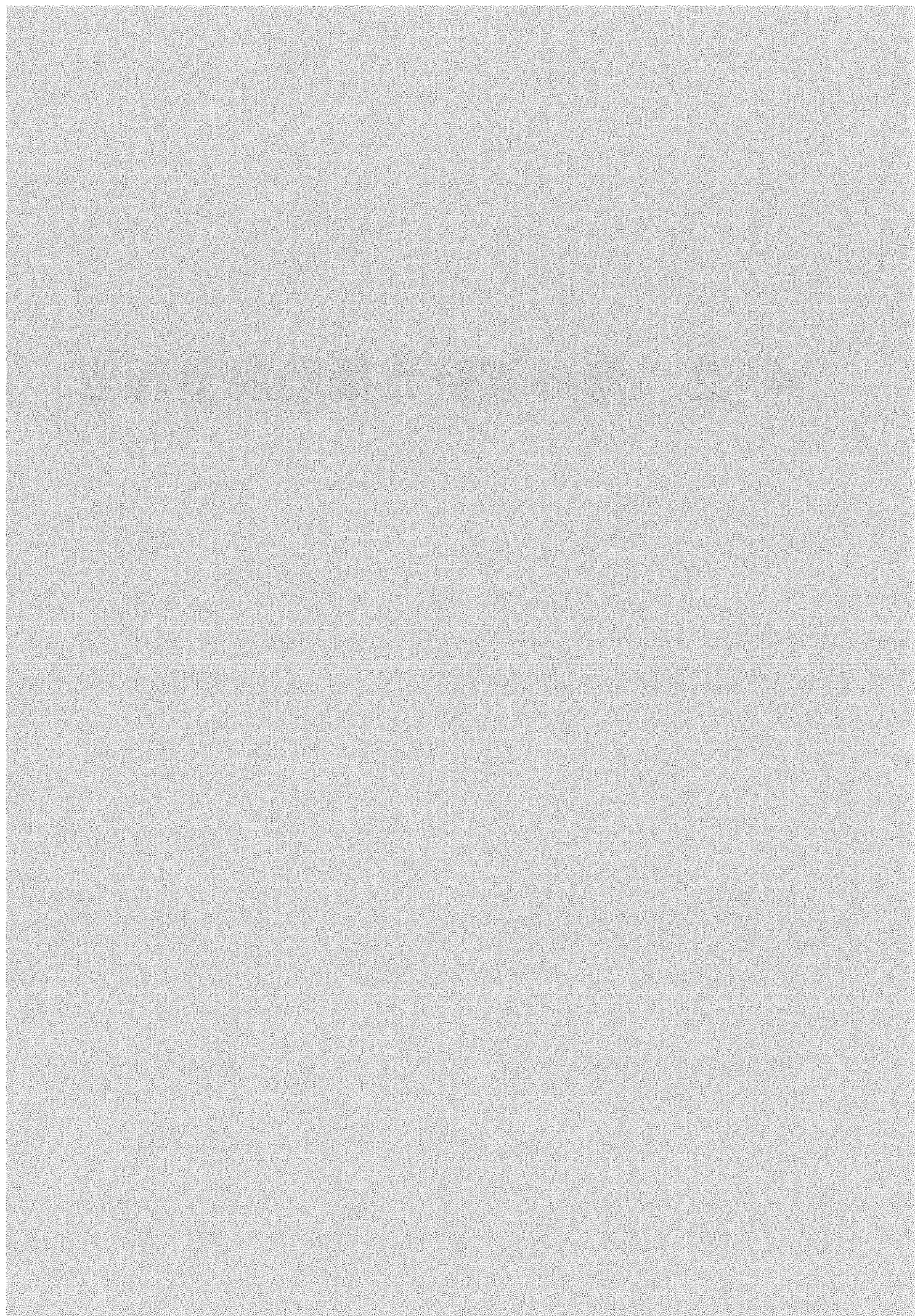
圧粉体電極を用いて曲面に堆積加工を施す場合には処理したい曲面に正確に沿うように圧粉体電極を加工しておく必要がある。これは加工の自由度を低下させる一因となる。細線電極を用いた場合には、電極の走査により複雑な曲面に対しても処理が可能になると考えられる。このように、本研究で提案した方法は加工の柔軟性を向上させるのに役立つと考えられる。

潤滑面と仕上げ面の同時形成法は、宇宙機器や真空用機器の部分的な潤滑面の形成処理に利用可能であると考えられる。放電加工による方法では、スパッタ、PVD、CVDなどによる方法のように被加工物全体を加熱することがないため、熱ひずみによる寸法精度の低下を防ぐことができるという利点がある。

本助成金による主な発表論文・著者名

- (1) 佐野正明、橋田鉄雄、毛利尚武、古谷克司：
高品質放電加工面の創成に関する研究—加工条件の違いによる硬質膜への影響—、2000年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、p.251 (2000)
- (2) Katsushi Furutani, Akira Suetomi, Naotake Mohri:
A Linear Drive Device to Feed Parallel Shafts Using Piezoelectric Actuators, Proceedings of the fifth International Conference on Motion and Vibration Control (Movic 2000), Sydney, NSW, Australia, 2, pp.743-748(2000).
- (3) 白木勝己、古谷克司、太田勝：
粉末混入加工による仕上げ面および潤滑面の同時形成、電気加工学会全国大会 (2000) 講演論文集、pp.25-28(2000).
- (4) Katsushi Furutani, Nkongolo Elumba, Hideki Takezawa, Masaru Ohta:
TiC Accretion Process by Electrical Discharge Machining with Ti Powder Suspended in Working Oil, 日本機械学会東海支部講演会講演論文集 (2001年3月9日発表予定) (2001).
- (5) 古谷克司、ンコンゴロ・エルンバ、武沢英樹、太田勝：
粉末混入放電堆積加工における堆積条件と放電エネルギーの関係、電気学会全国大会講演論文集 (2001年3月23日発表予定) (2001).
- (6) 白木勝己、古谷克司、太田勝、本多文洋：
粉末混入加工による仕上げ面および潤滑面の同時形成、2001年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集 (2001年3月28～30日発表予定) (2001).
- (7) Katsushi Furutani, Akinori Saneto, Hideki Takezawa, Naotake Mohri, Hidetaka Miyake:
Accretion of titanium carbide by electrical discharge machining with powder suspended in working fluid, Precision Engineering (in press).

4-2 海外渡航者援助成果報告



フーリエ・ウェーブレット変換法を用いた 粒体表面検査

Particle Surface Inspection with Fourier-Wavelets Transform

99403

発表学会名 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
開催場所 イスラエル・死海
発表年月日 2000年5月30日(火)
発表者 日本大学理工学部機械工学科 専任講師 武居 昌宏

発表学会の概要

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(The Third Israeli Conference for Conveying and Handling of Particulate Solids)が、2000年5月29日から6月1日まで、イスラエル国死海で開催され、(財)ホソカワ粉体工学振興財団の海外渡航者援助の支援をいただき、参加講演した。チェアマンはベグリオン大学のDr. Haim Kalman、コチェアマンは同じくペンガラオン大学のDr. Ave Levyであった。

本国際会議は、日本粉体工学会をはじめ、IchemE、AIChE、EFCE、International Freight Pipeline Society、Australian Society of Bulk Solids Handlingなどの各国粉体工学関係の団体も協賛しているものであり、世界的レベルにおいても、高い水準にあった。参加者は約200名で海外から100名、イスラエル国内から100名の参加があった。プレナリセッションが4、通常のセッションが28、ポスターセッションが3という、非常に大きな国際会議であった。プレナリとキーノートレクチャーを行った方も、世界的に見て著名な方が多く、レベルの高さが伺える。

筆者らは、分級のセッションにて、フーリエ・ウェーブレット変換法を用いた粉粒体表面検査(Powder Particle Surface Inspection With Fourier-Wavelet Transform)と題して、講演を行った。同じセッションには、Norway Telemark CollegeのProf. S. R. de Silvaも講演を行った。本研究の特徴は、薬品、食品、電子部品などの粉粒体の表面において、その良品と不良品との分別検査を自動化することを可能とするものである。このような表面検査については、従来まで人手に頼っており、非常に労力のいる仕事であった。または、機械的にその良品か不良品かの区別は可能であったが、空間位相が異なる粉粒体に対して、その不良個所の位置までも特定することは不可能であった。本研究においては、その手法として、フーリエ変換により位相情報を消去し、フーリエ空間にて離散ウェーブレット変換を施すという新しいアイデアを採用している。その結果、位相空間が異なる画像(Fig.1参照)に対して、その相違位置の特定が可能となる(Fig.2)。最後に、本研究を行うに当たり、資金的な援助をいただいた(財)ホソカワ粉体工学振興財団に感謝申し上げます。

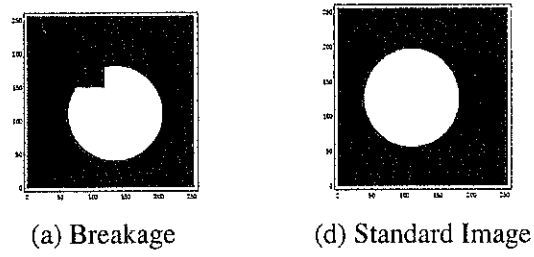


Fig.1 Standard image & test image

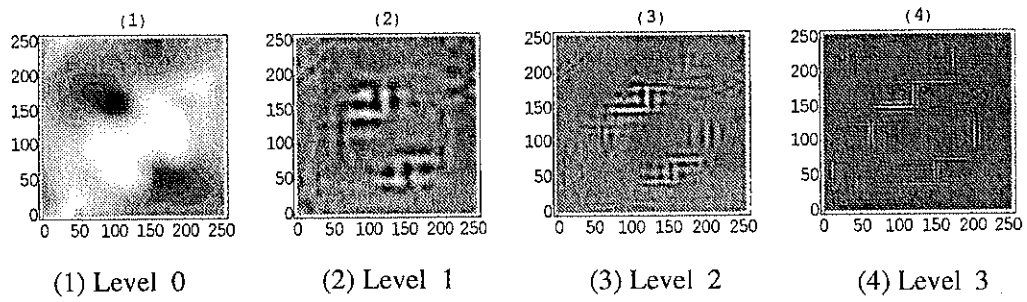


Fig.2 Multiresolution Analysis of Wavelets Transform

産業廃棄物のリサイクリング
—瓶の中蓋残材からのアルミニウムの回収—

Recycling of Industrial Waste Materials:
Recovery of Aluminum from Leftover Bottle Cap-liner Materials

99404

発表学会名 XXI IMPC (XXI International Mineral Processing Congress)
開催場所 イタリア・ローマ市
発表年月日 2000年7月26日(水)(開催期間7月23日~27日)
発表者 一関工業高等専門学校物質化学工学科 教授 佐野 茂

発表の概要

飲料用瓶の中蓋は、PET + AL箔 + PEの三層構造から成っているものが多く使われている。ALの割合がおよそ60%であるこの中蓋残材を、細断・粉碎・静電分離することにより高純度の金属Al粉末として回収する事を目的としている。結果は、品位90%以上のAL粉末として回収することが可能であり、粉碎機の選定を誤らなければ、比較的容易に分離回収できることがわかった。

発表学会の概要

本学会は日本よりも欧米で活動が盛んな学会であるが、3年に1回開催されており、日本からも20人以上の参加者があったようである。内容的には選鉱・精錬に関する発表が多いが、この2回ほど前(1994年)から資源リサイクリングに関する講演・発表も多くなった。筆者の発表はポスターセッションであったが、全部で20件ほどの発表会場であり、スペースも十分に広く、時間も十分であったため、質問に対する説明を納得の行くまで行うことができた。

集束イオンビーム描画によって形成した帯電パターン を利用したナノサイズ粒子の新アセンブリング方法

A new assembling method for nanosize particles using an
electrified pattern drawn by a focused ion beam

00401

発表学会名 米国材料学会2000年度秋期会議 (2000 MRS fall meeting)
開催場所 アメリカ、マサチューセッツ州 ボストン
発表年月日 平成12年11月30日 (11月26日～12月1日)
発表者 金属材料技術研究所* 第5研究グループ 研究員 不動 寺 浩
(*当研究所は平成13年度4月1日より物質材料研究機構として再編されます)

発表学会の概要

本会議はMRSが春と秋の年2回主催している年次会議で例年、秋期会議はボストンで開催されている。本会議は材料関係の最先端のトピックスについてシンポジウム形式で金属、無機、半導体、高分子、生体とマテリアル全体をカバーした、マテリアル関係における最も有名な会議の1つである。今秋の会議では41のセッションにわかれ、ボストンのシェラトンホテルとハイネス・コンベンションセンターを会場として開催され、米国はもとより世界各国より数千人の研究者・技術者が参加した。本会議には、日本からも数百人の研究者が参加しており、粉体や粒子分野の研究に関わっている研究者の参加も見られた。

この会議において、粉体や粒子に関係するトピックスとしてフォトリソグラフィの創成プロセスとしてコロイド結晶に大きな関心が寄せられていた。コロイド結晶は古くより、オパール結晶として知られている。最近、このコロイド結晶を新しい光学素子として注目されているフォトリソグラフィへの応用に関する発表が多くなされた。高い屈折率を有する単分散サブミクロン

粒子の作製とその集積プロセス（特に単結晶構造や細密充填構造以外）が必要とされており、粉体・コロイド分野の研究者の貢献が期待されている。また、ナノテクノロジー技術への米国政府の研究施策の影響もあって、ナノ粒子に関連する研究報告も多数なされた。ナノ粒子は量子効果デバイスとしての応用が期待され、単分散で高品質の粒子の作製とその基板上へのマニピュレート技術が重要であり、この分野においても新しい粉体・コロイド関係のプロセス技術を開発することが必要であると思われる。

なお、著者は主にセッションD (Nonlithographic and lithographic methods for nanofabrication) にてポスター発表を行うとともに、このセッションを中心に講演を拝聴した。このセッションのテーマは従来のリソグラフィ技術やリソグラフィ以外のアプローチによる、ナノファブリケーションに関するもので、1日目のチュートリアルから始まり、最終日に至る6日間にわたり、139件（うちポスター：56件）の発表が行われた。このシンポジウムは、1999年の秋期シンポジウムの半導体のリソグラフィ関係 (N) と新規な材料プロセス関係 (G) とが統合されたもので、今回は特にナノファブ

リケーションにテーマを絞って、多彩な分野からの論文が発表された。粒子関係で特に、興味深い発表としてHarvard大学のG.M. Whiteside教授やLucent Technology（ベル研）の研究グループ、Northwestern大学のC.Markin教授などが、単分散のサブミクロン粒子を基板上に精密な配置プロセスの研究などを挙げることができる。また、ナノ粒子を基板上の所定の位置へ集積させる、プロセス技術についてもLund大学のエアロゾルプロセスやWisconsin大学の高分子のブロックコポリマー薄膜を利用したプロセスなど、多種多様なアプローチ方法が提案されている。詳細については本セッションのプログラムがPDFファイルとして以下のアドレス(<http://www.mrs.org/meetings/fall2000/program/updated/>)より入手可能である。また、2001年夏頃にMRSのプロシーディング集(Vol.636)として刊行される予定になっている。

発表概要

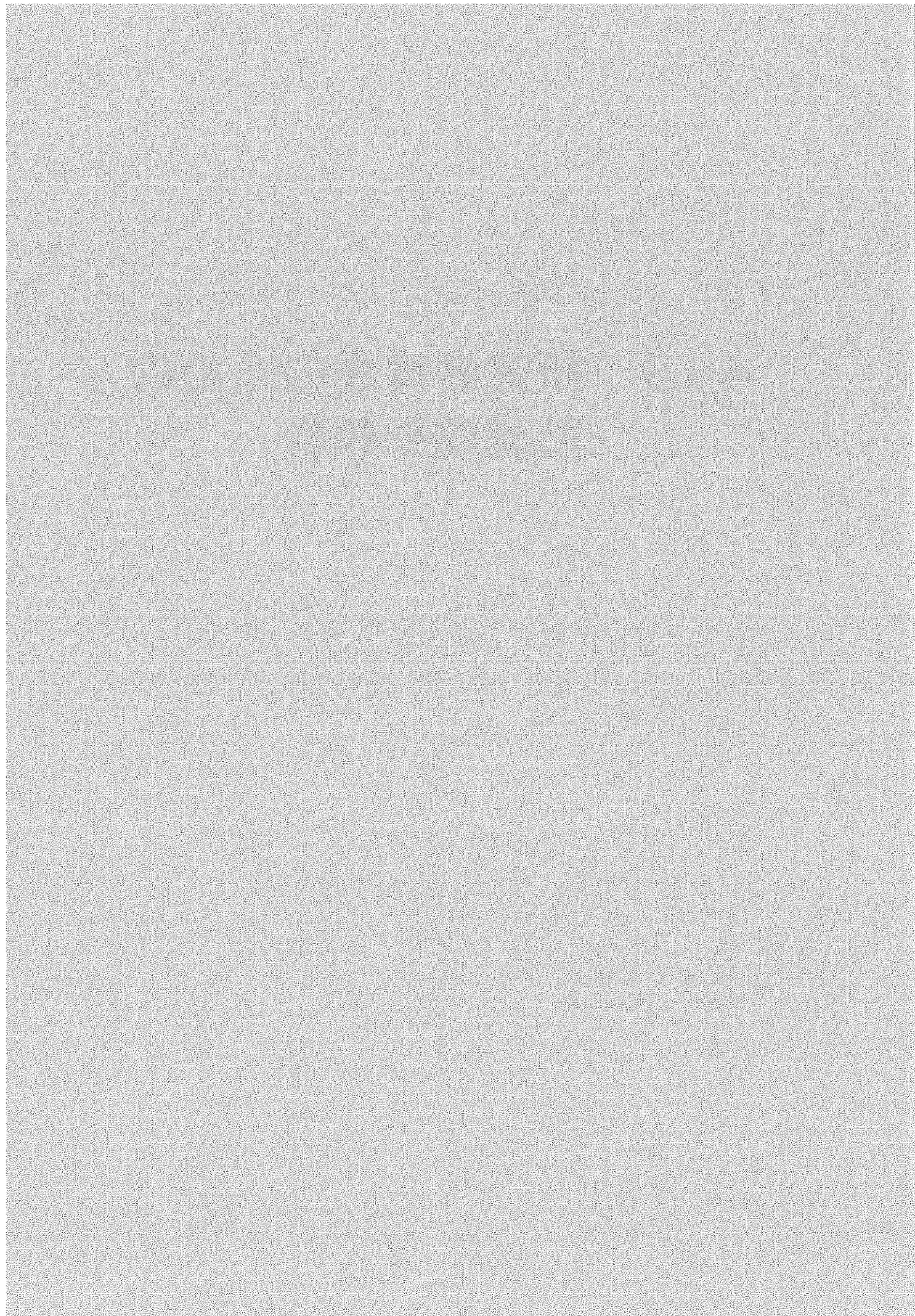
著者はシンポジウムDにおいて(D9.8^{'''})という題目でポスター発表を行った。この研究は、ナノサイズの粒子を基板上にパターンニングするプロセス技術に関するもので、粒子集積によるナノファブリケーションの新プロセスの提案を

行った。この研究は、ナノサイズの粒子をSiウエファー基板上の所定の位置に集積させ、パターンニングの形成を行う。将来の目標としてナノ粒子の特性を利用した、粒子集積デバイスの創製を目標としている。まず、集束したGa⁺イオンビームを用いて、基板上に0.1 μ m程度の帯電パターンを形成した。ナノ粒子をコロイドプロセスあるいはエアロゾルプロセスを利用して、供給し静電相互作用により粒子はパターン上に集積することができた。

この会議では、ポスター発表はPM8:00-PM11:00と夜に行われれることが慣習となっており、アルコールや軽食を取りながらカジュアルな雰囲気があった。しかし、本音で議論することができ、より深いディスカッションを行うことができた。著者にとって、この会議は2度目であり最初のオーラル発表とは異なって、1対複数でディベートすることができ大変有益な経験をすることができた。しかし、観客のNative同士が論争を始め、その展開のスピードについていけなかったことなど英語力の貧弱さも実感し、さらなる英語力の向上の必要性を再認識した。

最後に、ホソカワ粉体工学振興財団ならびに理事長をはじめ関係者の皆さまに、この場をお借りしまして心よりお礼を申し上げます。

4-3 研究者育成のための 助成成果報告



多孔性微粒子のナノ細孔特性評価法の開発

98501

申請者 神田 英輝 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
研究の直接の指導者 東谷 公 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授

成果の概要

1. 研究背景と目的

多孔性微粒子は工業的に重要な分離精製、触媒、触媒担体などに多用され、その多くは2 nm～10nmのナノ細孔を有する。細孔内での反応・物質移動の検討や、分子篩効果による高度分離の予測には、正確な細孔径評価が不可欠である。一般には、多孔体へのN₂ガス吸着等温線を「Kelvin毛管凝縮モデル」で解析し、細孔径評価が行われる。しかし、Kelvinモデルはナノ細孔径を過小評価する。さらに、Kelvinモデルを適用する際には、先験的な細孔形状の把握が必要であるが、形状を知る手法も存在しない。それにも関わらず、Kelvinモデルが多用されるのは、これに代わり得る簡便かつ正確なモデルが他に無い現状を如実に物語っている。

そこで本研究では、より正確な多孔体の細孔特性評価を目的として、本研究では、主に以下の5つの相転移モデルを構築し、検証した。

- ・ 細孔径・比表面積評価に用いる、細孔内多分子層吸着理論、細孔内凝縮理論¹⁻⁵⁾
- ・ 細孔空間の形状評価に用いる、細孔内凝固理論(空間形状依存^{6,7)}と圧力依存^{8,9)}に関する2種類)
- ・ 既往の凝固モデルとの対応の観点から重要な、細孔内三重点理論¹⁰⁾

2. 提案凝縮モデル

毛管凝縮の様に液体の表面が曲がると、液体の表面張力の影響で平衡蒸気圧は変化する。この蒸気圧変化を「液体の表面張力の影響」だけで説明するのがKelvinモデルである。しかし、細孔径が数分子程度であるナノ細孔内では、細孔壁を構成する原子の引力が凝縮現象に関与し、Kelvinモデルは厳密には成立しないと考えた。そこで、「液体の表面張力」だけでなく「細孔壁からの引力」の影響も考慮して、新たな凝縮モデルを構築した。このモデルを定式化して解くことで、細孔径と臨界凝縮圧との関係が得られる。

モデルの検証方法として、分子動力学(MD)シミュレーションを用いた。細孔直径2～4nmのシリカ細孔に対して、様々な気相圧力でMD計算を行い、窒素ガスの臨界凝縮圧を得た。このMD結果をKelvinモデル・提案凝縮モデルと比較した。その結果、Kelvinモデルは細孔径を40%ほど過小評価したのに対し、提案モデルは誤差0.2nm以内でMD結果と一致し、細孔径を正確に評価可能であることが示された。

また、実在系での検証材料にFSM-16を用いた。これは、MCM-41の様にTEMによる直接観察で「真の細孔径」を特定可能な多孔体で、直径は 3.2 ± 0.2 nmである。一方で、FSM-16への窒素ガ

スの吸着等温線を凝縮理論で解析し、FSM-16の細孔径分布を計算した。Fig.2のように、Kelvin式が直径を2.5nmと予測に失敗したのに対し、提案理論は3.4nmと予測に成功した。

3. 細孔内凝固現象の細孔形状依存性

ナノ細孔内に閉じ込められた分子の凝固構造は、細孔形状の制約を受けて最密充填構造を取り得ず、これが凝固点降下の要因となるはずである。細孔形状と細孔内凝固点は密接に関連するため、この現象の解明を通じて、細孔形状の同定手法を開発可能だと考えた。

細孔内凝固現象の把握のために、スリット状とシリンダ状の二形状の炭素細孔内でのメタンの凝固現象を、分子シミュレーションの一つであるGCMC法で計算した。細孔内の液体メタンを冷却した結果、スリット状細孔内では最密充填構造をとって凝固したが、シリンダ状細孔内では固体結晶に歪みが生じた。また、二形状ともに融解熱の減少が観測され、特にシリンダ状細孔ではこの減少が顕著であった。スリット状細孔では細孔が小さくなるにつれて凝固点が単調に上昇した。これは、細孔径が小さいほど細孔壁引力が大きくなり、この引力に比例して凝固点が上昇するためである。シリンダ状細孔では、細孔径に対して単調でない凝固点変動を得た。それは、細孔壁引力の影響以外に、固体結晶の歪みが凝固点降下の原因となり、この相反する二効果が凝固点変動をうち消しあった為である。またシリンダ状細孔内では、細孔壁引力が強い場合でも、凝固点上昇・降下の多様な凝固点変動が生じることを見いだした。

細孔壁ポテンシャル・細孔内固相の過剰エネルギー・細孔内固相のエントロピー変化を考慮して、これらの多様な凝固点変動をモデル化した。提案モデルはGCMC結果を定量的に正しく表現した。この様に、細孔形状により凝固メカニズムが異なること、そのモデル化に成功したことから、細孔内凝固点と融解熱を測定することで、細孔形状を推定可能である事を示した。

また、実験的にも検討を加えた。試料として、細孔径の異なる5種類のFSMを用いた。蒸気吸着によりベンゼンを細孔内に凝縮させたFSMを示差走査熱量計(DSC)で測定した。全ての系で、細孔内ではバルクと比べ融解熱が小さく、融点降下を観測したが、細孔径の融点変動への影響は単調ではなかった。この凝固点変動を凝固モデルで解析したところ、GCMC結果の傾向と一致し、実験的にも本手法の妥当性を確認した。

4. 細孔内凝固現象の平衡気相圧力依存性とモデル化

バルクでしか通用しないはずの「凝固点は圧力に殆ど依存しない」との常識が、細孔内凝固現象にも適用されている。この点に疑問を抱き、細孔内凝固現象に対する圧力依存性を検討した。細孔の外では飽和蒸気圧以下の蒸気であっても、細孔内では毛管凝縮する。この毛管凝縮相は「バルク液相とは性質が異なる液体」であり、この「凝縮相圧力」を「バルク液相圧力」に換算するとマイナス数百気圧に相当する。この様に、毛管凝縮相を凝固させると、細孔の外の僅かな圧力降下が原因で細孔内圧力が劇的に降下する為、これが有意な凝固点降下の要因になるはずである。この凝縮相圧力を考慮した凝固モデルを構築し、定式化した。

このモデル式の妥当性をMD法により検討した。様々な温度と圧力で細孔内流体の挙動を観測し、スリット状細孔における凝固現象を観察した。MD計算の結果、ある温度・圧力で細孔内凝固が観

測された。バルクでの固液共存線はほぼ垂直であるが、その一方で、MD計算で得た固液共存線は曲線を描き、細孔内凝固は気相圧力の影響を強く受けることを確認した。モデル式と比較したところMD結果とはほぼ完全に一致した。これにより、本モデルの妥当性が示された。この様に、細孔内凝固現象を観測する場合、圧力に注意を払わねばならない。

5. 結言

新たなナノ細孔内凝縮モデルを提案し、分子シミュレーションと実在系の双方で、細孔径の高精度予測に成功した。さらに、細孔形状の推定手法として、細孔内凝固点を提案凝固モデルで解析する手法を提案し、その有効性を示した。また、本手法の運用の際には、平衡蒸気圧に配慮する必要があることを定量的に示した。この手法を用いることにより、多孔体微粒子の細孔径と細孔形状の把握が可能となった。

発表論文

- 1) Miyahara M., H. Kanda, T. Yoshioka and M. Okazaki, *Fundamentals of Adsorption* 6, Elsevier Science, 249-254 (1998)
- 2) Kanda H., M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *Fundamentals of Adsorption* 6, Elsevier Science, 321-326 (1998)
- 3) Miyahara M., H. Kanda, K. Higashitani and K. E. Gubbins, *Characterisation of Porous Solids V in the series "Studies in Surface and Catalysis"*, Elsevier Science, in 31-40 (2000)
- 4) Miyahara M., H. Kanda, T. Yoshioka and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 4293-4299 (2000)
- 5) Miyahara M., H. Kanda M. Shibao and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9909-9916 (2000)
- 6) Kanda H., M. Miyahara and K. Higashitani, *Langmuir*, **16**, 6064-6066 (2000)
- 7) Kanda H., M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 6622-6627 (2000)
- 8) Kanda H., M. Miyahara and K. Higashitani, *Langmuir*, in 8529-8535(2000)
- 9) Miyahara M., H. Kanda M. Shibao and K. Higashitani, *Proceedings of the 2nd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology*, Imperial College Press, in 431-435(2000)
- 10) Kanda H., M. Miyahara and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, (in preparation)

CVD成膜プロセスにおける気相核生成現象の評価と制御

98502

申請者 藤本 敏行 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 広島大学工学部化学工学講座 教授

成果の概要

今年度は1) 容量結合型RFプラズマCVD法による成膜過程で発生する微粒子の観察と2) 薄膜の表面形態に及ぼす影響の評価を行った。

具体的には1) では、Si源としてTEOS (tetraethylorthosilicate) を用いるシリカ (二酸化珪素) 薄膜製造プロセスにおいて発生するダスト粒子をレーザー光散乱法を用いて*in-situ*で観察するとともに、排気ポート部に設けた静電気力を利用した微粒子捕集器で捕集し、SEM (走査形電子顕微鏡) で観察する*ex-situ*観察を行った。2) では、1) と同じ条件で生成した薄膜の表面形態をSEMで観察し、プラズマ中にトラップされている微粒子との関連性を比較した。その結果、プラズマ中で微粒子に作用する力のバランスによってプラズマ/シース境界領域にトラップされている微粒子は、電界によるクーロン力やイオン粘性力、重力、熱泳動力などがつりあってプラズマ中にトラップされる一部の粒子にすぎず、実際にはどの成膜条件においても微粒子が発生している事がレーザー光散乱法を用いた*in-situ*計測とSEMによる*ex-situ*計測の比較の結果明らかになった。しかしこれらの微粒子は主にRF電極近傍のプラズマ/シース境界領域にトラップされており、微粒子が発生しているにもかかわらず生成する薄膜の表面形態は平滑である場合が多い事が明らかとなった。ただし、操作圧力が高く、原料であるTEOS濃度が高い場合にのみ、接地電極近傍のプラズマ/シース境界領域にも微粒子がトラップされることが確認され、薄膜の表面にもドーム状の構造が発生している事が明らかとなった。以上の結果は、1999年9月の化学工学会第32回秋季大会 (石川県金沢市) および1999年11月の第21回Dry Process Symposium (東京都) で発表した。

さらに、これらの微粒子と、ドーム状の構造の関連性を明らかにするため、シリカ粒子などの測定に有効な2角度レーザー光散乱法を開発し、接地電極近傍のプラズマ/シース境界領域にトラップされた微粒子のサイズの計測を行ったところ、微粒子のサイズとドーム状の構造のサイズは比較的よい一致を示し、微粒子の沈着が原因であることが結論付けられた。以上の結果は2000年3月の化学工学会第65年会 (東京都) で発表予定である。また、1) 2) に関してまとめた論文をJournal of Applied Physicsに投稿済みである。

粒子充てん複合材料のサンドエロージョン損傷機構

98504

申請者 Asep Hadaya Saputra 東京工業大学大学院理工学研究科
研究の直接の指導者 津田 健 東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻・教授

成果の概要

本研究は粒子充てん複合材料が固体粒子の衝突によるエロージョン損傷を受けるときの損傷挙動および損傷機構を明らかにすることを目的とし、以下のような研究成果を得た。

本研究ではサンドブラストタイプの実験装置を採用し、粒子衝突角度を20度から90度の範囲に、また粒子衝突速度を10m/sから40m/sに変えて実験を行った。また、試験材料として形状、表面処理の異なるシリカ、アルミナさらにはガラス粒子を充てんしたエポキシ樹脂を用い、充てん粒子径を約 $10\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ に、また充てん率を20～47vol.%の範囲に変えた試験片を使用した。さらに、典型的な損傷量の経時変化をから定常状態における体積損傷により損傷速度を定義した。

まず、充てん粒子として最も一般的に使われているシリカ粒子を取りあげ、これを充てんしたエポキシ樹脂を試験片とし、エロージョン損傷に影響する基本的因子である、衝突角度、衝突速度、充てん粒子径の影響について検討した。その結果、高衝突角度で最大損傷速度を示し、ぜい性タイプの損傷が支配的であり、衝突速度が大になるほどその傾向が顕著となる。一方、低衝突角度では樹脂単独よりも耐エロージョン性に優れ、高衝突角度では逆の傾向を示すことが明らかになった。また、高衝突角度では充てん粒子径が小さいほど損傷速度が大であり、この原因として充てん粒子周りの樹脂の変形が粒子の存在により拘束されると仮定すると、全樹脂に占めるこの樹脂層の割合が充てん粒子径が小さいほど大となるためと考えられる。

また、シリカよりも高強度のアルミナおよびSiC粒子を充てんした系を取りあげ、損傷に及ぼす粒子強度の影響を検討したところ、高強度粒子を充てんすることにより耐エロージョン性が向上することが得られた。次いで、球形粒子と不定形粒子を用いて、充てん粒子形状の影響について検討した結果、球形粒子を充てんした系においては、マトリックスからの粒子の離脱が不定形粒子に比べ容易に生じるため、大きな損傷速度を示すことが明らかになった。さらに、充てん率の影響についても検討したところ、上述した粒子周りの変形拘束樹脂層の効果により、損傷速度がある充てん率で最大となることがわかった。

さらに、4種類の異なる界面処理を行ったガラスビーズを充てん粒子として用い、損傷に及ぼす充てん粒子とマトリックスとの接着強度の影響を検討した結果、低接着強度の粒子充てん系では、粒子はもとの形状のままマトリックスから離脱するのに対し、高接着強度の粒子充てん系では粒子が細かく損傷されながら取り去られていく。一方、高充てん率の材料では、衝突粒子が充てん粒子に直接衝突する機会が大であるため、常に粒子の細片化により損傷が進行し、損傷速度に及ぼす接着強度の影響は認められない。さらに、充てん率による損傷機構の違いは、充てん粒

子間距離と衝突による接触面積の径との相対的關係に依存すると考えられる。

そこで、接着強度の違いによる粒子の損傷機構を、粒子がそのままの形で離脱する‘粒子離脱機構’と粒子が細かく損傷されて取り去られていく‘粒子損傷機構’の2つに分類し、各々について詳細な観察を行った。前者ではまず粒子周りの樹脂部が損傷され、粒子径の約1/2程度の深さまで取り去られた後に粒子が離脱し、その結果激しい表面あれが生じるため、大きな損傷速度を示す。一方後者では、粒子とマトリックスはほぼ同一レベルを保ったまま損傷が進行する。

中性能エアフィルタの構造の最適化

98508

申請者 坂野 健夫 金沢大学大学院自然科学研究科

研究の直接の指導者 江見 準 金沢大学工学部物質化学工学科 教授

成果の概要

現在、中性能エアフィルタはビルなどの一般空調において主要なフィルタとして用いられており、特にクリーンルームにおいては外気の取り入れ口に設置され、下流に置かれている高性能(HEPA)フィルタの負担を軽減するためのプレフィルタとして用いられている。このようなフィルタの特徴として、フィルタ構造(平均繊維径、繊維径分布、充填率)を変化させることにより、集塵性能(捕集効率、圧力損失)を自由にコントロールできることが挙げられる。

これまで、フィルタに粒子が堆積している場合の集塵性能の経時変化に関して、数多くの研究がされているが、フィルタ構造とフィルタ集塵性能の経時変化との関係は明らかにされていないのが現状である。

そこで本研究では、フィルタ構造とフィルタ集塵性能の経時変化との関係を明らかにした上で、ある粒径分布を有する粒子を効果的に除去するための最適なフィルタ構造を予測することを目的とした。

今回は、様々なフィルタ構造の中から特に繊維径分布に着目し、その最も簡単な例として繊維径の異なる2種類の繊維を均一に混合したフィルタ(2成分繊維混合フィルタ)を作成し、除去対象粒子として多分散粒子である関東ローム粒子を用いた場合の繊維径分布のフィルタ集塵性能に及ぼす影響について検討を行った。

その結果、濾過の初期の段階では、フィルタを構成している2種類の繊維が独立に集塵性能に寄与することが確認できた。よって、2成分繊維混合フィルタの初期集塵性能を予測する際には、繊維径の異なる2種類の繊維間の相互作用を考慮しなくても良いことが明らかになった。

また、フィルタに粒子が堆積している場合の2成分繊維混合フィルタの集塵性能の経時変化については、表面濾過(フィルタ表面が捕集された粒子によって閉塞し、圧力損失の急激な上昇が見られる状態)に達する以前では、フィルタを構成している2種類のそれぞれの繊維単体の捕集効率上昇因子、圧力損失上昇因子を実験的に求めて、それを2成分繊維混合フィルタの集塵性能の経時変化の推定式に適用したところ、推定値と実測値は良い一致を示した。この結果は、繊維上に粒子が堆積している場合でも繊維径の異なる繊維間で相互作用が無いことを示唆している。

研究成果参考資料

1. T.Sakano, N.Namiki, H.Emi and Y. Otani, "Collection Performance of Medium Performance Air Filter Consisting of Binary Fibers under Dust Loaded Condition", *Proceedings of the 8th APCCHE Congress*, pp1773-1776 (1999, Korea)

2. T. Sakano, Y. Otani, N. Namiki and H. Emi, "Particle Collection of Medium Performance Air Filters Consisting of Binary Fibers under Dust Loaded Conditions", *Separation and Purification Tech.*, **19** (2000) pp1451152

粉末冶金法によるチタン-アルミニウム合金の作製

98509

申請者 木村 綾子 慶應義塾大学大学院理工学研究科
 研究の直接の指導者 鈴木 哲也 慶應義塾大学大学院理工学研究科 助教授

成果の概要

切削工具・金型・摺動部材をはじめとする工業分野で、金属などのバルク材表面に数 μm の硬質薄膜をコーティングする技術が注目されている。例えば、窒化チタン (TiN) などの薄膜を被覆した工具は、耐摩耗性の向上・長寿命化の効果が得られている。さらに、最近は耐酸化性に優れた窒化チタンアルミニウム (TiAlN) 薄膜がTiNに替わり注目され、その作製法はイオンプレーティング法が主流となっている。この方法は薄膜原料を蒸発・イオン化させ、熱力学的非平衡状態で薄膜を形成させる。新しい薄膜材料の創製および薄膜特性の制御のため、薄膜作製方法の発案・装置改良、また作製条件の影響などが盛んに研究されている。特に、イオンプレーティング法においては、原料物質 (ターゲット) と反応性ガスを選択することにより、様々な薄膜材料の創製・制御が可能である。実際に、ターゲット物質を変化させ、三元系薄膜ばかりでなく四元系薄膜などの新しい薄膜を作製する研究は数多い。しかしながら、ターゲットの微構造に着目し、微構造を制御したターゲットを用いて薄膜を作製する研究は行われていないのが現状である。ターゲット物質ばかりでなく、ターゲット微構造が作製する薄膜に及ぼす影響について解明する必要がある。

本研究では、ターゲットの蒸発・イオン化のためにアーク放電を利用するアークイオンプレーティング (AIP) 法において、ターゲットの組成・粒子形状・密度などの微構造が薄膜作製・特性に及ぼす影響を調べることを目的とした。具体的には、ターゲットの微構造を変化させるため、ホットプレス法により焼結温度を変化させてチタン-アルミニウム ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$) 合金を作製した。そして、その合金を用い、窒化チタンアルミニウム ($\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$) 薄膜を作製し、ターゲットおよび薄膜の機械的特性・表面形態・微構造などを評価・分析した。以下に得られた結果を要約する。

・ $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x$ ターゲットの組成の影響¹⁾

1. $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜中の Al 含有量 x は、ターゲット組成とほぼ同等だった。
2. $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の硬さは、 x が 0.6 以下では Al 含有量 x の増加につれ 2000HV から 3200HV まで徐々に増加し、0.7 以上では 3000HV から 1400HV に減少した。
3. Al 含有量 x が 0.6 ~ 0.7 で、結晶構造は NaCl 型単一相からウルツ鉱型単一相へ遷移し、格子状数は Al が添加されるにつれ減少した。
4. Al 含有量 x が 0.6 以下において薄膜は約 200nm の粒子からなり、柱状構造を形成した。それに対し、0.7 以上では柱状組織は消失し、大部分は 20nm 以下の微粒子からなり、その中に約 200nm

の粗大な粒子が点在した。

・焼結体ターゲットの粒子形状・構成成分・密度の影響²⁾

5. 低密度の焼結体ターゲットを使用すると、アーク放電の発生や安定性が非常に悪く、気孔率が約0.1以下の焼結体はAIP法のターゲットには適さなかった。
6. ターゲットの粒子形状・化合物・密度が異なっているにもかかわらず、ターゲット全体の組成が同一であれば、同様の合成速度・成分・硬さ・断面組織を有する $\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ 薄膜の作製が可能である。
7. ターゲットは緻密で、構成成分が均一なほど、作製された薄膜表面上のドロップレット（熔融粒子）の形状は球状で、その数量は少なく、平滑性に優れていた。

研究成果参考資料

- 1) A. Kimura, H.Hasegawa, K.Yamada and T.Suzuki, Surf. Coat. Technol., 120/ 121 (1999) 438.
- 2) A. Kimura, T.Murakami, K.Yamada and T.Suzuki, Thin Solid Films (submitted).

FeSi₂系熱電材料における量産化における課題と克服

99501

申請者 木太 拓志 大阪大学大学院工学研究科
研究の直接の指導者 野城 清 大阪大学 接合科学研究所 教授

成果の概要

熱電材料は、エネルギー問題の克服がさらなる課題となる21世紀において、その解決策の1つとしてさらに研究されるべき材料である。現在、熱電現象の原理が民生機器に実用化されているのはペルチェ冷却素子だけであるが、安価で高効率な発電素子の開発が望まれている。

本研究では安価で毒性のない熱電材料として実用化が期待されているFeSi₂の作製法と特性評価に関して研究しており、炊却炉の廃熱利用を想定した発電モジュールの作製を行っている。従来のFeSi₂系熱電材料に関する研究は特性向上を目的としたものがほとんどであったが、本研究のように作製プロセスの短縮化、簡略化そしてモジュール作製における問題点に的を絞ったものはなかった。本研究の成果を要約すると以下ようになる。

- (1) 通電加圧焼結法 (SPS) によるp型 β -FeSi₂の作製条件を明らかにし、ホットプレス法で作製した試料と同等の性能を持つ試料を約3分の1の作製時間で得た。
- (2) SPSにおける β 化のための焼鈍温度は常圧焼結法 (PLS) で作製した場合の報告値よりも低くなることを見だし、その原因を試料中の ϵ 相の粒径の違いと β 化のための反応速度の違いであることを明らかにした。また、 β 相を生成する2種類の反応系である包析反応と共析反応系が活発となる温度域が異なる原因については過冷度と反応速度の違いから説明できた。
- (3) 銅粉末を添加した試料粉末を用いると緻密化と β 化が促進され、液相が生成している可能性が高い。銅を添加した場合には作製時間を常圧焼結の場合の4%以下に短縮できるが、過剰な添加量と過剰な焼鈍は性能を低下させるという事実は、これまでの報告例にない重要な指摘である。いっぽうPLSの場合の銅の効果について調べたところ、銅は焼鈍時間を短縮させるものの、性能を大幅に向上させるものではないことが分かった。
- (4) スリップキャスト法による β -FeSi₂熱電材料の作製条件を明らかにし、加圧法で成形した試料との比較を行うことでスリップキャスト法が量産性のある手法であることを示した。またSPSと比較してもスリップキャスト法の方が量産に適した手法であることを示した。
- (5) 安定した電極を作製するための手法を開発し、これまで報告例のなかったオーミック特性について評価を行った。
- (6) 作製したFeSi₂系熱電素子をもちいて炊却炉の廃熱利用を想定した熱電モジュールを開発し、性能評価を行った。

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

99502

申請者 仲野 達 東京薬科大学大学院

研究の直接の指導者 金谷 芳雄 東京薬科大学 教授

成果の概要

【目的】 申請者はこれまでに、コーティング水溶液中に種々の塩類を添加することにより流動層コーティングにおける粒子の凝集抑制が可能であり、その凝集抑制には添加した塩類の塩析によるコーティング水溶液の粘度低下が関与すること、さらに、塩析力の大きさの順序を示すHofmeister順列と凝集抑制効果との相関について検討し、Hofmeister順列において上位のイオンの組み合わせから成る塩類を添加した場合、凝集抑制効果が高いことを報告した。

そこで本研究では、凝集抑制効果が高く、且つ医薬品添加物、食品添加物として繁用されているクエン酸ナトリウムを添加剤として選択し、クエン酸ナトリウム添加濃度の凝集抑制効果、薬物放出挙動、ならびに膜構造等に及ぼす影響について検討することを目的とした。

【実験方法】 結晶セルロース製球形顆粒 (Celphere®, CP203, 旭化成工業) にモデル薬物のフェナセチン (月島薬品工業) を含浸させ、これをコア粒子として用いた。膜剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロース (HPMC, TC-5R, 信越化学工業)、添加剤としてクエン酸ナトリウム (和光純薬工業) を用いた。0～0.03mol/Lの濃度範囲でクエン酸ナトリウムを添加した3% HPMCコーティング水溶液を用い、コーティング量を変化させトップスプレー法による流動層コーティングを行った。得られたコーティング粒子について画像解析法による粒子径の測定、溶出試験 (日局13溶出試験法第2法) を行った。クエン酸ナトリウムならびにHPMCをコーティング水溶液の5倍濃度としたものをテフロンシャーレにキャストし、40℃、8時間乾燥することによりキャストフィルムを調製した。得られたフィルムについてSEMによる断面の観察、引張強度、伸び率、空隙率ならびに水銀ポロシメーターによる細孔径分布の測定を行った。

【結果・考察】 これまでに報告した塩化ナトリウムの場合に比べ、クエン酸ナトリウムの場合は1/10程度の添加量で十分な凝集抑制が可能であった。フェナセチン含有粒子を用いた場合においても、クエン酸ナトリウム添加濃度の増大に伴い凝集抑制効果が増大することが認められた。キャストフィルム中の空隙は、クエン酸ナトリウム添加濃度に依存して増大することが認められ、この空隙の増大には、フィルム形成過程におけるクエン酸ナトリウムの塩析作用によるHPMCの凝集、ゲル化が関与すると推察された。クエン酸ナトリウム添加量が多いほどコーティング粒子からのフェナセチン放出速度も大きくなることが認められ、実際のコーティング過程においてコーティング溶液の塩析、ゲル化が生じていることが示唆された。塩類添加により塩析を生じる膜剤溶液を用いた流動層コーティングにおいては、コーティングレベルを増大させることにより、期待する膜機能を発揮するコーティング粒子を高収率で製造可能であることが示され、本粒子凝

集抑制法が実際のコーティングプロセスにおいて極めて有用であると推察された。

【学会発表】

1. 仲野 達、湯浅 宏、金谷芳雄、“流動層コーティングにおける凝集抑制に関する研究（第7報）。クエン酸ナトリウムによる粒子凝集抑制とコーティング膜に及ぼす影響”、日本薬剤学会第14年会、岡山、1999年3月。

新しい化学プロセスによるコーディエライト/ ZrO₂ ナノコンポジットの合成と構造と機能評価

99503

申請者 孫 恩海 大阪大学工学研究科博士後期課程物質化学専攻
研究の直接の指導者 新原 皓一 大阪大学工産業科学研究所・教授

成果の概要

コーディエライト (2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂) は熱膨張性が小さく、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた材料として知られている。陶磁器焼成用の鞘や、自動車など内燃機関の排気ガス浄化用のハニカム触媒担体として利用されている。最近ではコーディエライトは高周波数領域における誘電率が低いため、アルミナに代わるIC、LSI用基板材料として注目され、今後更にさまざまな分野での活用が期待されている。しかし、機械的強度が低く、緻密体を得にくい、ため、実用範囲が限られている。本研究は新しい化学プロセスによるコーディエライト基ナノコンポジットを作製し、材料特性の向上を目的とした。粉末作製のプロセス、焼結条件を検討し、分散粒子の粒径や微細構造などが特性に与える影響を調べた。

ゾル-ゲル (コロイダル) コーティングは原料粉末の表面特性を容易に制御でき、第2相粒子を均一に分散することが可能である。また、この手法は原料粉末の焼結性の改善にも有効であることが報告されており、パウダー作製プロセスにおいて最も注目されている技術の一つである。本研究は、このコロイダルコーティング法を用い、焼結性に優れたコーディエライト/ZrO₂ コンポジットパウダーの作製に成功した。

ZrO₂ は ZrCl₄-HCl 溶液及び 25wt % NH₄OH 溶液から ZrO₂ ゲルとして合成した。TG-DTA 測定 In-situ 高温 X 線解析から、230℃ 付近では Zr(OH)₄ ゲルが脱水し、650℃ 付近では t-ZrO₂ の生成が確認された。また、950℃ では m-ZrO₂ の生成が認められた。400℃ で仮焼した粉末の TEM 観察からは、コーディエライト粒子が連続的な非晶質の ZrO₂ 薄膜にインベッドされている様子が観察されたが、850℃ 2h 仮焼した粉末では、約 30nm の微細な ZrO₂ 粒子がコーディエライト粒子の表面に生成していることが確認された。このようにして得られたコーティングパウダーは 1300℃ 2h の焼結で緻密化が可能であり、粉末冶金的手法で合成した粉末より焼結性が大きく改善された。

そして、反応焼結によりコーディエライト/ZrSiO₄ 複合体の作製を試みた。まず、ジルコン生成の機構について考察した。これら合成したパウダーを用いてペレットに成形し、1250℃ から 1400℃ の間で 1 min から 4 h 間焼結を行い、X 線回折によりジルコンの生成率を求め、報告された拡散モデル、核生成成長モデル及び相界制御モデルの三つのモデルを用いてジルコンの生成メカニズムについて検討した。拡散モデル及び相界制御モデルが本反応系に適切せず、核生成成長モデルのみが本系に適切であることが確認した。そして、ジルコンの生成反応は Avrami 式 ($-\ln(1-\alpha) = (\kappa t)^m$) が適用できることがわかった。式中、 α は時間 t の時の生成物分率、 κ は反応速度常数である。時間指数 m は 1250℃ で 0.32、1300℃ で 0.34、1350℃ で 0.39、1400℃ で 0.49 と評価

された。また、反応の活性化エネルギーはArrhenius式により計算し、560kJ/molであることがわかった。

1400℃ 2hの焼結で、わずか5Vol% ZrO₂を添加することにより、K_{IC}は2.8MPa・m^{1/2}、曲げ強度は300MPaの値が得られた。より長い時間、あるいはより高い温度で焼結を行うことによって、靱性の増加が見られたが、強度は減少する傾向を示した。また、破面のSEM観察により、コーディエライト相は粒内破壊を起こし、ZrSiO₄相の一部は粒界破壊をすることが確認された。本材料の高靱化に貢献する機構として、ZrSiO₄粒子の近傍でのクラックのディフレーションが認められた。また、ZrSiO₄を生成することにより、上昇型のR曲線が得られ、亀裂縁近傍での応力遮蔽機構が高靱化に寄与することが確認された。

回分晶析による単分散結晶の製造に関する研究

99504

申 請 者 土岐 規仁 岩手大学大学院工学研究科

研究の直接の指導者 久保田 徳昭 岩手大学工学部応用分子化学科・教授

成果の概要

本研究は、回分晶析における製品結晶粒度分布の最適制御法および回分晶析装置設計法の確立を目的に行なわれた。回分晶析はファインケミカルス工業および製薬工業において広く行なわれている。その目的は、二つある。一つ目の目的は、物質の分離精製である。すなわち、結晶化を利用して不純物を分離し、目的の物質を精製することである。もう一つの目的は、結晶粒子の製造である。これらの目的達成のためには、装置は必ずしも回分式でなくても良いが、ファインケミカルス工業および製薬工業では、生産量が必ずしも多くなく、しかも、多種類におよぶため、フレキシビリティに富む回分晶析が採用されている。

回分晶析における製品結晶粒度分布の制御は、重要な課題である。なぜなら、回分晶析が分離精製を目的に行なわれる場合は、得られる結晶の粒度分布は、遠心分離、ろ過、乾燥などの後続の工程の難易に大きく関係してくるからである。粒度の小さい結晶しかえられない場合は、これら後続の工程に対する負荷が増大する。また、母液の分離が円滑に進まず分離精製の効率が著しく低下してしまう。一般に、分離精製のためには大粒径の結晶が望ましい。一方、回分晶析で得られる結晶粒子そのものが製品である場合は、粒度分布の制御が大切であることはいわば自明である。それは、製品結晶の特性は、結晶粒度分布に依存するからである。

回分晶析操作における粒度分布の制御が大切であることは、以上述べた通りであるが、その具体的な実現の方法は残念ながら今まで提案されていなかった。回分晶析は、決して新しい操作法ではないにも関わらず、このような状況であったことは意外であるが事実と言わざるを得ない。回分晶析に関する研究は、今まで、数多く行なわれてきたが、そのほとんどは、晶析過程の解析に関するもので、具体的な操作法を提案するものではなかった。

本研究では、まず初めに、カリミョウバン-水系をモデル系として用い、回分冷却晶析における製品結晶粒度分布に対する種晶添加の有効性を検討した。その結果、ある臨界量以上の種晶添加条件下では冷却温度パターンに依らず単分散製品結晶が得られることを明らかにした。このとき得られた単分散結晶を平均粒径で評価すると、添加種晶の成長のみを考慮した物質収支式で計算された値と一致していたことから、種晶の成長のみで晶析が進行していたことが分かった。その理由として、種晶添加量の増加により晶析槽内の過飽和度が種晶の成長に使われ、高い過飽和が生成せず、結果的に核発生が抑制されたためであることを明らかにした。更に、発生核の添加種晶への凝集も関わっていることを明らかにした。

次いで、先に見出された臨界種晶添加量が、種晶平均粒径の関数として相関できることをカリ

ミョウバン系に対して明らかにした。この関係は、所望の粒径を持つ製品結晶を得るために必要とされる種晶の添加量と粒径を決定するために使用でき、所定の生産量を得るための回分晶析装置の大きさを決定するためにも使用される。これにより、任意の平均粒径の分布巾の狭い製品結晶を得る手法が初めて原理的に確立されたことになるからである。

更に、冷却ではなく、貧溶媒添加により溶解度を低下させ晶析をおこなう貧溶媒添加回分晶析法において、種晶添加効果を検討した。対象としたのは、塩化ナトリウム-水系で、貧溶媒としてエタノールを添加した。その結果、貧溶媒添加により過飽和を生成させた場合においても、種晶添加を増加することにより、単分散化した製品結晶を得ることが出来た。このように、貧溶媒添加回分晶析法においても、種晶添加が2次核発生の抑制に有効であることが伺える。

最後に、折れやすい針状結晶の代表としてL-グルタミン酸ソーダ、凝集しやすかつスケールを形成しやすい結晶の代表として硫酸ソーダ10水和物の回分冷却晶析を試みた。扱いにくいこのような結晶でも、種晶添加が有効に働き粒度の比較的揃った製品結晶が得られることを明らかにした。また、スケール生成も種晶添加により防止出来ることが示された。このような結果は、種晶添加法が工業的に広く適用できることを示している。

噴霧乾燥顆粒の圧密・緩和試験の実験条件の最適化 Effect of Compression Rate on The Compression and Stress-relaxation Test of Spray-Dried Granules

99505

申請者 森 隆昌 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 名古屋大学大学院工学研究科 教授

成果の概要

ABSTRACT

Mechanical properties of spray-dried alumina granules have been characterized by applying and stopping compression stress, repeatedly. The stress relaxation behavior of granules has been evaluated by dividing it into three parts: plastic relaxation, viscous relaxation and elastic residue. The strength of the sintered body obtained from binder contained granules that have the higher viscous relaxation was higher than that obtained from binder less granules that have lower viscous relaxation. However it is expected that the value of the viscous relaxation will be influenced by the compression rate and there will be a more appropriate compression rate in order to evaluate the viscous relaxation rather than the present compression rate (0.1 mm/min). Therefore to elucidate the influence of the compression rate, the compression rate was varied 0.04-1.2mm/min and compared the value of plastic relaxation, viscous relaxation and elastic residue, respectively. The value of viscous relaxation of binder contained granules increased as compression rate increase, whereas that of binder less granules was independent of the compression rate. So in order to evaluate the granule viscosity, it is better that the compression rate is high.

INTRODUCTION

In the press forming process of ceramics, it is important to accurately characterize the mechanical properties of spray-dried granules. In many researches on the characterization of granules, the mechanical properties have been usually evaluated by applying the conventional compression test¹⁾⁻³⁾ or the single granule compression test^{4),5)}. These methods, however, give us an information on the density of green body but not the homogeneity of green body.

In a previous paper a new evaluation technique has been developed for characterizing spray-dried granules using the compression and stress relaxation test⁶⁾⁻⁸⁾. It has been found that the difference in the transient behavior of the breaking and/or deforming process of granules should be accurately distinguished by applying the compression and stress-relaxation test^{6),7)}. It has been also shown that the sintered body with the higher bending strength is obtained from the granules with the higher rate of viscous relaxation⁹⁾.

In the compression and stress relaxation method, however, we need a few hours to proceed a single run. In the present study, we discuss the dependency of the compression rate on the viscous relaxation in order to obtain the optimal conditions which reasonably identify the viscous relaxation process and shorten the experimental time.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Granule Preparation

Spray-dried granules were prepared from commercial-grade α -Al₂O₃ Powders (AL-160SG-3, Showa Denko, Japan) and distilled water by ball-milling for 8h using alumina balls in an alumina bottle, followed by addition of binder dissolved in the remaining water and an additional 2h of milling.

Three kinds of slurry were prepared, in which material and blending proportion of binder system were controlled. Solid content was 27vol%. Polycarbonate ammonium was used as a dispersant. All the granules prepared under the same conditions for spray-drying. The details of slurry preparing conditions are summarized in Table I, in which the morphology of the products of spray-drying was observed using a liquid immersion technique under an optical microscope.

Compression and Stress-Relaxation Test

Table 1. Characteristics of prepared slurries and spray-dried granules

Sample	Dispersant conc. (g/100gAl ₂ O ₃)	Binder type	Granule shape
G16	0.40	————	spherical and no dimpled
G18B	0.45	polyethylene glycol	spherical and no dimpled
G16	0.40	polyethylene glycol polyacrylates	spherical and no dimpled

The granules, sieved within a range of 45-65 μ m and packed in initial height of 2mm, were pressed in a die (inner diameter: 16mm) mounted on the stage of a material testing machine. The granules were compressed 0.1mm in depth and then relaxed for 15min in each step. The compression and stress-relaxation procedure was repeated until the final compression pressure of 90MPa. The compression rate was controlled at 0.04, 0.1 and 1.2 mm/min.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig.1 shows a series of data observed from the compression and stress-relaxation test, where the compression rate was 0.1 mm/min. In order to show the outline of the whole test, the relaxation period was omitted from this figure and the compression halting point was connected with the next compression starting point. **Fig.2** shows a compression and stress-

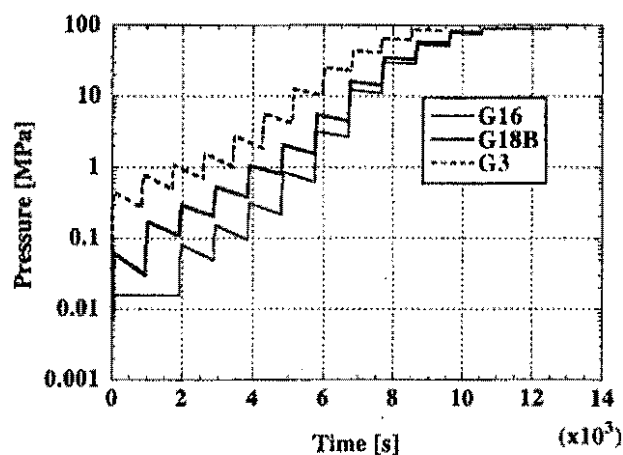


Fig.1 Compression and stress relaxation behavior of spray-dried granules.

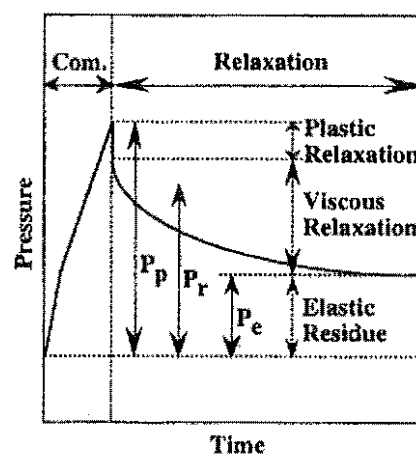


Fig.2 Schematic illustration of the characteristic compression and stress relaxation curve.

relaxation curve typically observed at each step. This stress-relaxation behavior can be divided into three parts: the pressure which dropped suddenly after compression halting (termed "plastic relaxation"), the pressure which gradually decreased ("viscous relaxation"), and the residual pressure after the relaxation process ("elastic residue"). The plastic relaxation is attributed to the release of the elastic energy at granules' contacting points, caused by granule fracture. The viscous relaxation is attributed to the release of the elastic energy at granules' contacting points, caused by granule deformation or microscopic granule rearrangement. The elastic residue is mainly attributed to the elastic energy at granules' contacting points. In our previous research it has been demonstrated that the sintered body with higher strength is obtained from granules with higher rate of the viscous relaxation⁸⁾. This results suggests that the homogeneous green body should be obtained from granules with higher rate of the viscous relaxation.

Since the rate of plastic relaxation is low to be clearly distinguished, the plastic relaxation is added to the viscous relaxation and represented as a relaxation $P_p - P_e$. The transient behavior of stress-relaxation is shown in **Fig.3**, where the ratio of the stress relaxation to applied pressure $(P_p - P_e)/P_p$, is plotted as a function of packing fraction. For the granules containing binder, G3, the values of $(P_p - P_e)/P_p$ increase with an increase in the compression rate. On the other hand the values of $(P_p - P_e)/P_p$ of binderless granules G16 were almost independent of the compression rate.

In order to discuss these results, we introduce a simple rheological model, Maxwell model, where the elastic deformation at granules' contacting points is represented by a spring and the granules' viscous deformation by a dashpot. Hooke's law can be applicable on the spring as

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (1)$$

where G is the elastic modulus, τ is the reaction pressure and γ is the strain at that point. Newton's law can be applicable on the dashpot as

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (2)$$

where η is the viscosity, τ is the reaction pressure and $d\gamma/dt$ is the rate of strain. At first we

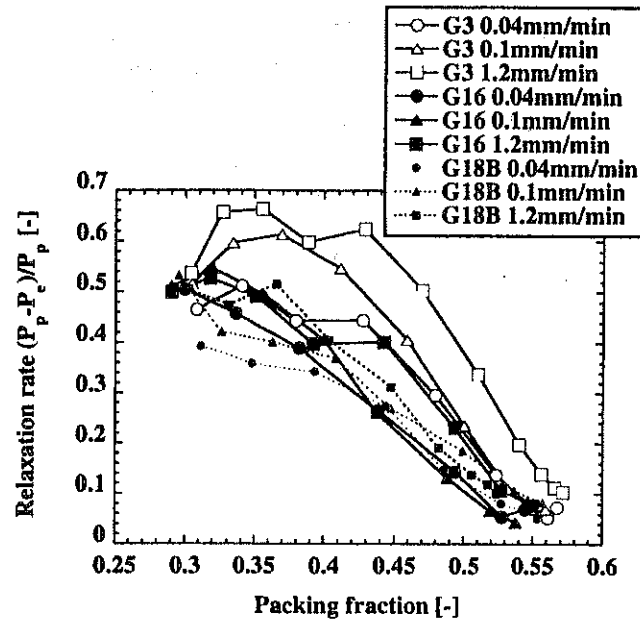


Fig.3 Dependency of the compression rate on the change of the relaxation rate.

discuss the results of granules containing binder, G3 (Fig.4). In the case when the compression rate $d\gamma/dt$ is high (Fig.4 (a)), the reaction pressure τ is so high from Eq.(2) that the strain of dashpot becomes small and the strain of the spring becomes large. Therefore much more elastic energy is stored, resulting in large amount of the stress relaxation stemming from the dashpot. Whereas in the case when $d\gamma/dt$ is low (Fig.4 (b)), the reaction pressure becomes smaller and then the strain of the dashpot becomes large and the strain of the spring becomes small. Therefore the elastic energy of the spring becomes small, resulting in the smaller stress relaxation owing to the dashpot than that observed in the case of high $d\gamma/dt$. Then we discuss the results of binderless granules, G16 (Fig.5). The stress relaxation of G16 is smaller than that of G3 as shown in Fig.3, suggesting that G16 should be more difficult to deform because of the larger viscosity η in Eq.(2) than G3. In the case when $d\gamma/dt$ is high (Fig.5 (a)), the reaction pressure becomes larger than that of G3, and then the strain of the dashpot becomes smaller and also the elastic energy of the spring becomes larger. However the viscosity η is so large that the relaxation rate should be low, resulting in the small stress relaxation after a certain time. On the other hand in the case when $d\gamma/dt$ is low (Fig.5 (b)), the strain of dashpot become larger than that observed in the high $d\gamma/dt$. However the difference is small because the value of η is so large, thus the elastic energies of the spring should be similar in cases of low and high $d\gamma/dt$. Therefore the stress relaxation of G16 is almost independent of the compression rate. From the above result, it is shown that the difference in the stress relaxation between G3 and

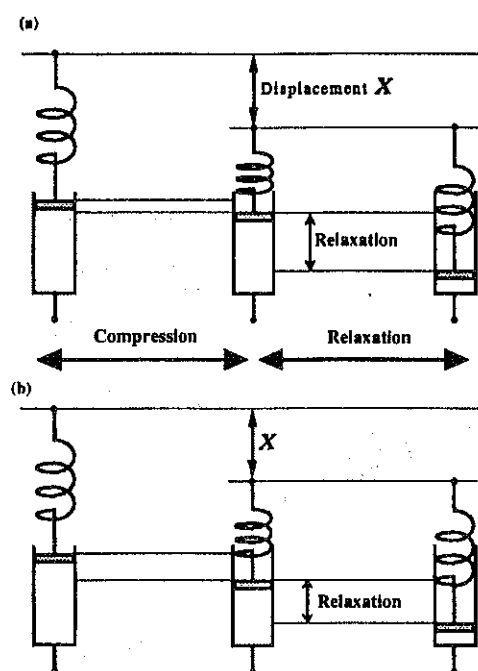


Fig.4 The model figure of the compression and stress relaxation process using rheological model.

The samples are the binder contained granules, G3.

(a) The case in which the compression rate is high.

(b) The case in which the compression rate is low.

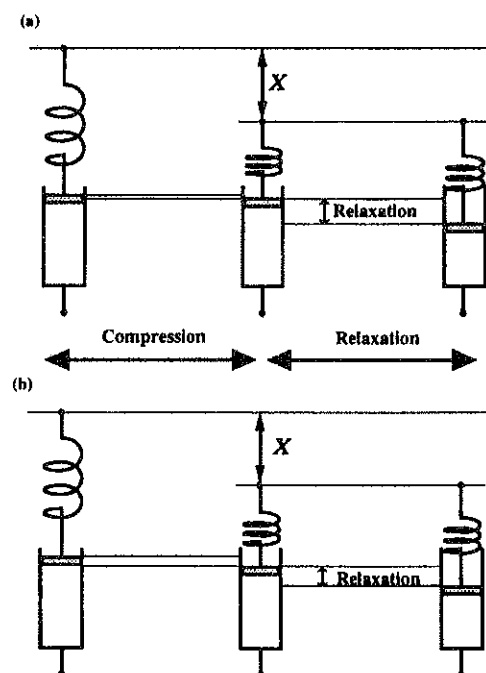


Fig.5 The model figure of the compression and stress relaxation process using rheological model.

The samples are the binder less granules, G16.

(a) The case in which the compression rate is high.

(b) The case in which the compression rate is low.

G16 should appear clearly when the compression rate is high. In other words, the higher compression rate should become available to evaluate the granule viscosity.

CONCLUSION

The viscous relaxation of granules containing binder increased with an increase in the compression rate, whereas that of binderless granules was almost independent of the compression rate. This result makes a clear difference in the stress relaxation between granules containing and not containing binder. The transient behavior of breaking and/or deforming process can be easily distinguished in the case when the compression rate becomes higher.

REFERENCES

- 1 P. R. Mort, R. Sabia, D. E. Niesz and R. E. Rima, "Automated generation and analysis of powder compaction diagrams," *Powder Technology*, **79** 111-19 (1994).
- 2 R. L. K. Matsumoto, "Analysis of Powder Compaction Using a Compaction Rate Diagram," *Journal of the American Ceramic Society*, **73** [2] 465-68 (1990).
- 3 B. J. Briscoe and N. Ozkan, "Compaction behavior of agglomerated alumina powders," *Powder Technology*, **90** 195-203 (1997).
- 4 N. Miyata, Y. Ishida, T. Shiogai and Y. Matsuo, "The Effect of Characteristics of Compressive Deformation of Ceramic Granules on CIP Compaction Behavior and Sinterability (Part 1) -The Effect of Characteristics of Ceramic Granules on CIP Compaction Behavior-" *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **103** [12] 1275-1281 (1995).
- 5 H. Kamiya, K. Isomura, G. Jimbo and J. Tsubaki "Powder Processing for the Fabrication of Si₃N₄ Ceramics: I, Influence of Spray-Dried Granule Strength on Pore Size Distribution in Green Compacts," *Journal of the American Ceramic Society*, **78** [1] 49-57 (1995).
- 6 J. Tsubaki, T. Mori, T. Konishi, A. Tsuruta, H. Mori, T. Yokoyama and S. Matsubara, "Mechanical Characterization of Spray-Dried Granules by Compression Stress-Relaxation Technique -Analysis of Compression Behavior-" *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **107** [11] 1093-1098 (1999).
- 7 J. Tsubaki, T. Mori, T. Konishi, A. Tsuruta, H. Mori, T. Yokoyama and S. Matsubara, "Mechanical Characterization of Spray-Dried Granules by Compression Stress-Relaxation Technique -Analysis of Relaxation Behavior-" *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **107** [12] 1183-1187 (1999).
- 8 J. Tsubaki, H. Yamakawa, T. Mori and H. Mori, "Optimization of Granules and Slurries for press forming," *Journal of the American Ceramic Society*, under contribution.

直流放電プラズマ中微粒子の挙動制御

99506

申請者 内田儀一郎 東北大学大学院工学研究科

研究の直接の指導者 佐藤 徳芳 東北大学大学院工学研究科・教授

成果の概要

プラズマを用いた半導体プロセスのクリーン化は、超微細加工技術や高機能性薄膜堆積技術に必要な基盤技術となっている。エッチング時における超微粒子の生成や薄膜形成時におけるサブミクロンサイズの微粒子の発生は、プラズマ装置を変化させるとともに膜質劣化やデバイスの歩留まり低下を導いていることが指摘されており、その除去法の確立が産業界から早急に求められている。本研究は、負に帯電した微粒子の性質を利用し、静電的に微粒子群の挙動を制御する新しい方法を開発する事を主目的としている。また本研究で開発された技術は静電力を利用した新たな微粒子輸送法や微粒子分離法、さらには微粒子の挙動を制御して行われる新素材創製の実現においても重要な役割を果たすと考えている。

図1に示すような微粒子除去ホールを持つリング電極を、微粒子が浮遊するプラズマ周辺に設置し微粒子除去に関する基礎実験を行った。このリング電極の内側には、微粒子除去電極が設置されており、独立に直流電位が印加できる。この微粒子除去電極により、プラズマ領域から真空容器壁に向かう微粒子除去電界を局所的に生成することができる。リング電極電位を -20V から -2V に増大させ、半径方向の微粒子閉じこめ電界を弱めることにより、図2(a)に示すように、微粒子群はホール手前約 5mm の位置まで移動する。この状態で、微粒子除去ホールの内側に設置された微粒子除去電極電位 V_{removal} を -10V から $+10\text{V}$ に増加させた。その時の微粒子群の様子を図2(b)に示す。正電位印加と同時に微粒子雲はホールの方向に向かって加速され、ホール中央部を通過し、プラズマ空間から除去された。帯電微粒子は電極から 5mm 離れた地点からホール中央に向かって 15mm/s まで加速される。この時、微粒子の運動は、ほぼ等加速度加速運動であり、加速度は約 0.2m/s^2 となる。 $10\mu\text{m}$ の微粒子の電子付着量は約 1.5×10^4 個であり、これよりホールに向かう電界強度は、 0.05V/mm 程度であることが分かる。このように、わずかな外部電界を、プラズマ空間から真空容器壁に向かう方向に局所的に生成することにより、プラズマ中微粒子は電氣的に容易に除去されることが明らかになった。本研究で開発された静電力を利用した微粒子制御法は、プラズマを利用して生成される微粒子群の回収並びに分離等に十分応用可能であると考えている。

プラズマ中ダスト除去方式の適用例

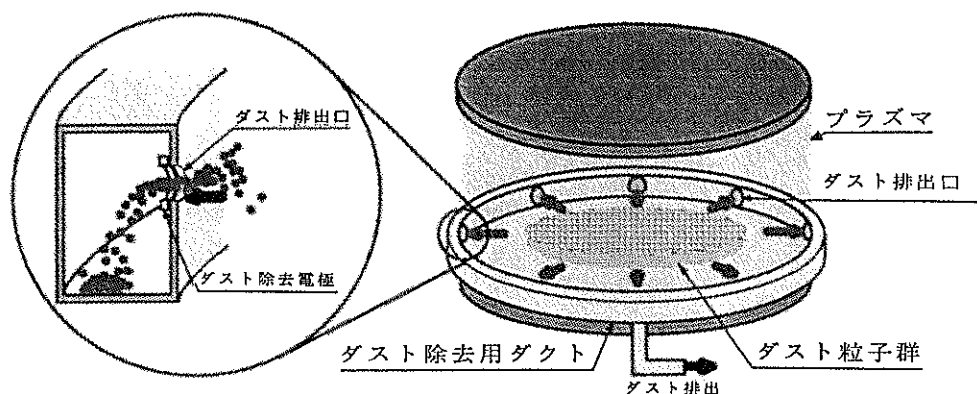


図1：本研究で開発されたプラズマ中ダスト除去方式の適用例

ダスト除去用ダクトをプラズマ周辺に設置する。

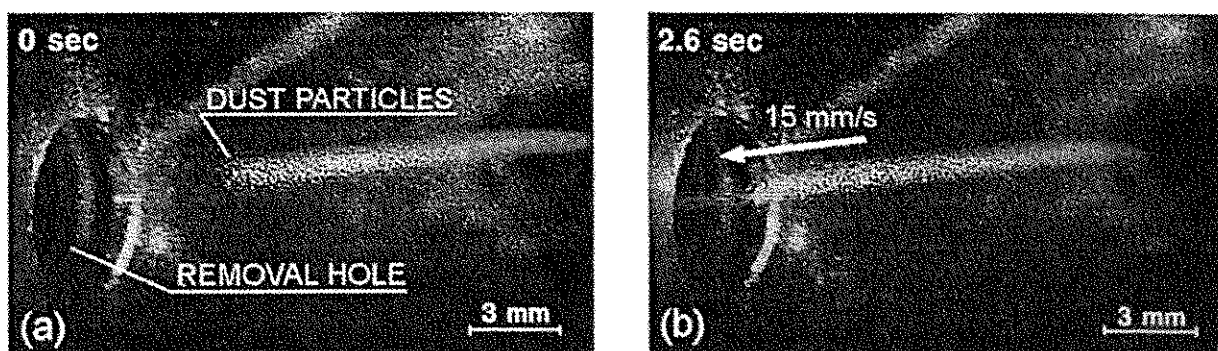
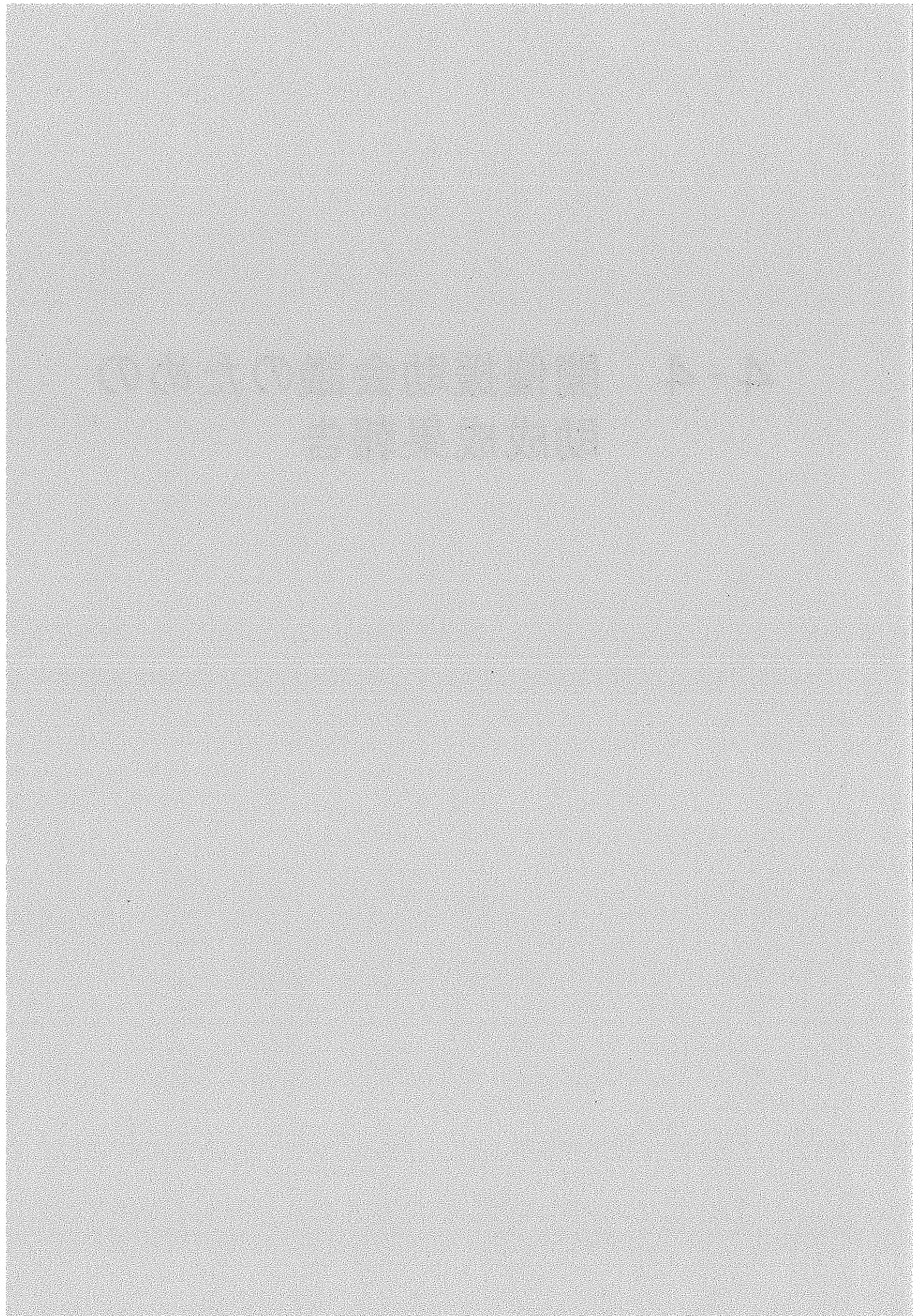


図2：微粒子除去の様子。プラズマ中の微粒子群は除去ホール周辺に印加された電場によりプラズマ領域外に除去される（横方向よりCCDカメラで撮影）。

研究成果参考資料

- [1] 内田儀一郎、飯塚 哲、佐藤徳芳、“Control of Fine-Particle Flow in a Plasma by Applying External Electric Field”、第17回 プラズマプロセッシング研究会 プロシーディング（2000年1月26～28日、長崎ブリックホール）、pp.617-620(2000).
- [2] 内田儀一郎、飯塚 哲、佐藤徳芳、「放電プラズマ中微粒子雲の挙動制御」、電気学会 プラズマ研究会資料（2000年8月22～23日、同志社大学）、PST-00-53 pp.49-54 (2000).
- [3] G. Uchida, S. Iizuka, and N. Sato, “potential-Driven Fine-Particle Behaviors in a DC Discharge Plasma” , In Abstracts of the International Congress on plasma Physics (ICPP2000) (23～27 October 2000, Quebec, Canada), p.5(BP1. 031)(2000).
- [4] G. Uchida, S. Iizuka, and N. Sato, “Fine-Particle Clouds Controlled in a DC Discharge Plasma” , The IEEE Transactions on Plasma Science, in press.

4-4 開催援助会議のための 助成成果報告



第1回アジア粉体工学シンポジウム

開催日：平成12年12月13日～平成12年12月15日

開催場所：タイ（バンコク）マンダリンホテル

99001

報告者 慶應義塾大学 教授 仙名 保

開催の目的

アジア各国の粉体工学の交流は個人ベース又は2国間ベースでかなり前から行われておりましたが、この交流をより多くのアジアの国を結ぶ多国間のシンポジウムとして行おうと言う構想がかなり前からありました。「第1回アジア粉体工学シンポジウム」はこの構想を実現し、今後のアジアの粉体工学研究交流の礎を築くことを目的といたしました。

規模、参加者数、内容等

別紙（資料1,2,3参照）

成果の概要

APT2000が多くの関係者の努力で数々の問題点を克服しながら実現されたこと、また多くの研究者の関心と呼び、297名と当初の予定を大きく上回る参加者を集め、盛況の内に終了できたことは、開催の目的を達成し、かつ大きな意義を持つイベントとなったといえます。同時にこのシンポジウムには産業界も強い関心を示し、出席者も多く（別紙資料1参照）、今後の産学協同の必要性を強く感じるものとなりました。

APT2000報告

2000年12月13日～15日の3日間、タイ・バンコク・マンダリンホテルにて第1回アジア粉体工学シンポジウム（First Asian Particle Technology Symposium = APT2000）が開催されました。

1. APT2000の意義

アジア各国の粉体工学の交流は個人ベース又は2国間ベースでかなり前から行われておりました。この交流をより多くのアジアの国を結ぶ多国間のシンポジウムとして行なおうと言う構想がかなり前からあり、これが、多くの関係者のご努力で多くの問題点を克服しながら実現されたということは、今後のアジアの粉体工学研究の交流の礎となるものであり、大きな意義を持つイベントといえます。この広大な構想のもとに開催されたAPT2000は、多くの研究者の関心と呼び多数の参加者を見ました。同時にこのシンポジウムは産業界からの関心も強く、産業界からの出席

も多く、今後の産学協同の必要性も強く感じられました。

2. APT2000の組織

1998年12月にタイバンコクで開催されましたAPT2000のためのワークショップに於いてAPT2000の運営組織の骨子が決定されました。

Conference Chairman Professor M. Senna (Keio University)

Conference Co-Chairman Professor W. Tanthapanichakoon (Chulalongkorn University)

Conference Secretariat

General Professor Y. Tsuji (Osaka University)

Treasurer Professor Nakamura (Nagoya University)

Local Professor T. Charinpantikul (Chulalongkorn University)

Scientific and Technical Committee (科学技術委員会…アブストラクトの受付、プログラムの作成、シンポジウムの運営進行等)

Chairman Professor Y. Fukumori (Kobe Gakuin University)

Local Organizing Committee (LOC) …主催国タイでの会議の設営及び運営

Chairman Professor W. Tanthapanichakoon (Chulalongkorn University)

International Advisory Board (IAB) 国際諮問委員会…各国の粉体工学研究の長老クラスで各国のまとめ役を担う。各国から1名ないし2名で構成。

International Organizing Committee (IOC) 国際組織委員会…各国でAPT2000のPRを行い、参加を呼びかける等、各国の実質的なプロモーターで各国1名ないし2名で構成される。

その他、各国の多くの学会、協会が賛助団体として名を連ねていただき、魅力のある企画の提案、参加の促進等に協力してくださいました。

3. 参加者数

参加者がどのくらいになるかは、財政的にも、会を盛り上げるためにも大切なAPT2000運営の基本的事項でありましたので、私どもの最大の関心事でありました。2nd Circularと参加申込書を配布したのは、2000年5月でありましたが、アブストラクト提出の好調さと比較して、配布当初の参加申し込みは、遅々たるものがあり、このペースだと何人集まってももらえるのかと、若干不安になった時期もありました。しかし、早期申し込みの期限の切れる10月末日の直前には、申し込みが殺到し嬉しい悲鳴をあげたこともありました。最終的に別表1「APT2000最終登録者数」の通り297名と当初の予定を大きく上回る方々が参加してくださいました。

国別にこれを見るとやはり日本が134名と圧倒的に多く、次いで韓国(48名)、開催国タイ(46名)、インド(18名)となっております。又アジア以外の地域、イギリス(3名)、米国(2名)、フランス(2名)、スウェーデン(1名)、オランダ(1名)からも何名かの出席者があり、私どもを喜ばしてくれました。

出身母体別に参加者をみると、当然のことながら、大学・研究所関係が176名、学生49名と多数を占めておりますが、企業の方も72名と全体の24%を占めております。このことは、企業側からみた粉体工学に対する関心の深さを示すと同時に、日本粉体工業技術協会を始めとして、各国の産業界からのいろいろな形での協力があってのことだと感謝いたしております。

4. プログラム及び招待講演者

第2表「APT2000講演者数」にみられるように、アブストラクト提出者は258人と予想を上回る大盛況ではありましたが、キャンセル数も66名になっております。これは、インドのようにアブストラクトを提出してみたが、出席するための財政的裏付けがとれず出席できずキャンセルされた方、又中国のようにビザを取得する時間的余裕が無くやむを得ず欠席された方もおられました。

又、招待講演者は参加各国から最低1名の講演者を目標に各国のIOC委員に推薦を依頼いたしましたが、必ずしも全ての国から推薦があったわけではなく、その穴埋めとして科学技術委員会(STC) 委員長の福森先生が苦勞され日本・韓国から講演者を選ばれたため、講演者に国による偏りがあったことはいなめません。(日本12名、韓国3名、タイ3名) 今後のAPTでは、各国から偏りがなく招待講演者が出てくることに期待したいと思います。招待講演者21名の国名、氏名、演題は、表3「招待講演者」の通りでありました。(次項アジア特別複合プログラム(Asian Special Complex)の特別講演者Tawee Butsuntorn氏及び川島会長を除く。)

5. アジア特別複合プログラム(Asian Special Complex)

今回のAPT2000は、科学技術的な学会スタイルのセッションで全てを埋めるというものではなく、多様な要求を満たすために、セミナーと展示会、見学会等種々の催し加えられました。その中の一つに粉体工業技術協会の協力を得て行われたアジア特別複合プログラム(Asian Special

ASIAN SPECIAL COMPLEX

Dec. 14, 2000, Dome 1 & 2

Session Co-chairmen: Prof. Horio and Prof. Wiwut

16:00-16:05 Opening

16:05-16:55 Plenary lecture

"Trend of Industrial Development in Southeast Asia and Expectation

from the Industrial Sector" (tentative title)

Mr. Tawee Butsuntorn, FTI Chairman

"New Millennial Powder Technology from Japan "

Prof. Kawashima, President of SPTJ

16:55-18:30 Asian Powder Technology - Projects, Progress and Future Plans

Presented by eleven IOC representatives

Australia, China, India, Indonesia, Korea, Malaysia, Mongolia, Philippines, Singapore, Taiwan, Vietnam (alphabetical ; Thailand and Japan: excluded)

Complex) がありました。これは、狭い意味での科学技術以外の情報も必要ということから、財界の方にもご出馬願うという案が出され、各国の粉体工学研究の現状或いは学会と産業界との協力体制等を紹介する場として設定されたもので、多くの参加者の関心を引きました。タイ財界の Tawee Bustsuntorn 氏 (The Federation of Thai Industries 会長) と日本粉体工学会の川島会長、それに各国 IOC による粉体工学研究の現状紹介からなるものでありました。Tawee 氏は、特に産業界と学会との連携を強調され、川島会長は日本の粉体工学会の歴史と現状、粉体工業技術協会との連携などについての詳細を紹介されました。各国の粉体工学研究の現状紹介は、11ヶ国の IOC メンバーにより、時間の経つのも忘れ熱心に行われました。

6. 晩餐会

2日目の夜は、晩餐会が開催されました。広大な会場は多くの参加者でところ狭しと埋め尽くされました。これを見ても APT2000の盛会さを見て取ることが出来ました。地元のチェラロンコン大学の多くの学生さんやプロの演奏家らによる民族芸術の披露があり、その熱演に惜しめない拍手が贈られました。又酔うほどに、テーブルの合間を縫って、研究者間の親睦、意見交換が行われました。

7. IAB、IOC会議の開催

APT2000の準備、運営は仙名先生、辻先生をはじめ日本の粉体工学会の皆様と Wiwut 教授をはじめとする Local Organizing Committee としてのタイの皆様を中心に行われましたが、忘れてはならないのは、APT2000に対して惜しみなく協力して下さった産業界の方々、各々の国・地域の粉体工学分野における VIP で構成される国際諮問委員会 (IAB=International Advisory Committee) の方々及び各国の窓口となられ実質的な準備に多大な労をとられました国際組織委員会 (IOC=International Organizing Committee) の方々の存在を忘れることは出来ません。IABの委員の皆様には、各国の代表として取りまとめの役割を果たしていただきました。又 IOC の委員の皆様には、APT2000の PR、APT2000への参加の勧誘、又 Asian Special Complex では、各国の粉体工学研究の現状についての熱心な発表をしていただきました。

シンポジウムの各セッションの合間の、昼食時あるいは夕食時の時間を利用して、IAB 会議、IOC 会議あるいは APT2000への協力をされた産業界の方々との会合を開催いたしました。これら会合では、皆様に感謝の意が述べられると共に、APT2000への将来の有り方についての話し合いがなされました。特に IOC 会議では、次期 APT 開催年度と開催地が正式に決定されました。

8. 次期 APT

IOC 会議に於いて次期 APT は、2003年にマレーシアのペナンで開催されることが決定されました。次期 APT2000の開催地として、開催希望を募ったところ、ペナン (マレーシア)、プーナ (インド)、上海 (中国)、ウランバートル (モンゴル) の4都市が立候補されました。公平を期すために決定は IOC メンバーの投票により行われました。立候補地の IOC メンバーによる誘致スピーチの後に、立候補地以外の IOC メンバーにより、投票が行われペナンが選ばれたものです。その

夜行われた晩餐会の席で、マレーシアのIOCメンバーの Dr. Siti Masrinda Tasirin (Universiti Kebangsaan Malaysia) の開催地受諾声明が行われました。開催年につきましては、2年に一度開催するという案が根強くありましたが、同じアジア・オセアニア地区で2002年に粉体工学世界会議が開催されるということは、たとえ小規模でもうまくない、という意見が増え、結果として2003年の開催ということになりました。

高温毛細管現象に関する国際会議 International Conference on High Temperature Capillarity

開催日：平成12年11月19日～平成12年11月22日（4日間）

開催場所：岡山県倉敷市（ホテルハイザ倉敷）

99002

報告者 大阪大学 教授 野城 清

成果の概要

高温における毛細管現象は溶融溶接現象や金属－セラミックス接合におけるろう材の開発、あるいは粉末の焼結等と密接に関係し、毛細管現象の理解は産業界にとって解明すべき重要な命題の一つである。高温毛細管現象は上記以外に金属の精錬、複合材料の製造プロセス、単結晶の製造プロセス、 casting プロセスの解明および最適化にとっても重要な現象であり、これまでそれぞれの分野で個別に研究が行われてきた。

今回、標題の国際シンポジウムを開催し、これまでここに行われてきた研究を異なる観点から評価・検討を行うことを目的とした。

本シンポジウムの成果として特筆すべきことは以下に挙げられる。

本シンポジウムでは異なる分野の研究者が高温毛細管現象の理論的解明のため一堂に会し、活発な討論が行われた。会議の趣旨が現象を異なる観点から再認識することにあつたので、会議は一会場とし、収容できない発表はポスターセッションに組み込み、全ての研究者が発表に対する質問が行えるようにした。参加者は海外18カ国から81名（別紙）、国内から38名と、2/3以上が海外からの参加者で、我が国で開催する国際会議としては異例のものとなったが、それだけ関心が持たれ、また成果を挙げられたものと確信する。

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.8 2000 年報

2001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 大阪市北区大満1丁目9番19号
TEL. 06(6351)7271
