

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.9 2001 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）

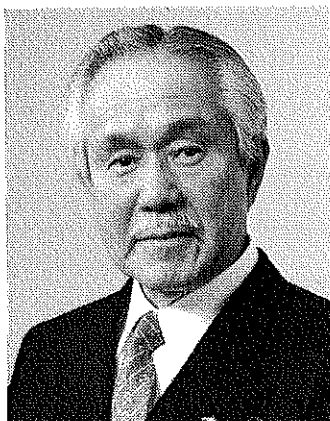
財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

理事長 細 川 益 男

目 次

「第10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13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.....		163
4-3 研究者育成のための助成成果報告		193
4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告		207

■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。

さらに昨年度から公募による以外に、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、研究者育成及び海外渡航者援助のために助成金を贈呈することになっています。

これらの事業に要する資金は、私どもが出捐致しました13億円の基本財産を運営して得られる収益によって、賄われています。

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、基本財団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10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2000～2200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
H 13	61	31	18,900	10	1	1,000	12	5	1,500	1	1	1,000

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
H 13	19	8	1,600	(応募せず)			103	46	24,000

特別枠による推薦結果は下記の通りです。

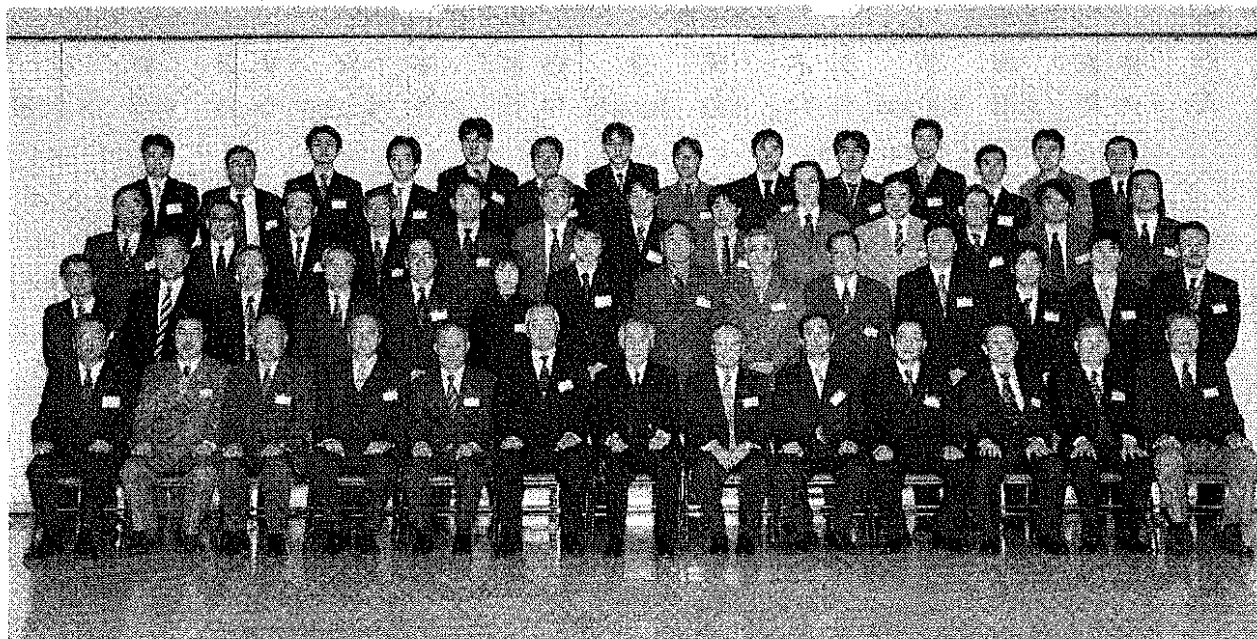
(単位/千円)

平成年度	研究助成		研究者育成の援助		海外渡航者援助		合 計	
	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成金額	件数	助成金額
H12	5	3,500	2	400	0	0	7	3,900
H13	3	2,100	3	600	1	300	7	3,000

◎第10回（平成13年度）助成金・援助金贈呈

日 時：平成14年1月24日（木）

場 所：ホソカワミクロン株式会社 技術開発センター



第10回（平成13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－医療品/食品製造プロセスを中心として－	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	716 ^{万円}
H 13	第35回	ナノ粒子材料への期待	7	184	375 ^{万円}	No.19	283	2200	800 ^{万円} (予算)

◎第35回 粉体工学に関する講演討論会の開催

テーマ : ナノ粒子材料への期待
日 時 : 平成13年9月11日(火)
場 所 : 千里ライフサイエンスセンター

○セッション1 司 会 京都大学 教授 東 谷 公
「貴金属ナノ粒子濃厚ペーストの創製と高機能コーティング材料への応用」
日本ペイント(株) 創造技術研究所 課長 小 林 敏 勝
「超臨界水熱合成による金属酸化物微粒子連続合成」
東北大学 助教授 阿 尻 雅 文

○セッション2 (KONA賞受賞記念講演)
司 会 粉体技術談話会副会長 京都大学 教授 増 田 弘 昭
「粉末素材調製プロセス開発のための微粒子工学」
北海道大学 教授 篠 原 邦 夫
「高圧ガス噴霧粉末の温間押出し法による
Al, Mg, Fe, Zr系非平衡バルク合金の作製と高機能特性」
東北大学 教授 井 上 明 久

○セッション3 司会 同志社大学 教授 日高重助
「ナノテクノロジーの現状と展望」
大阪大学 教授 川 合 知 二
「ナノテクノロジーと磁石材料」
TDK(株) 基礎材料研究所 主任研究員 福 野 亮
「The Formation and Properties of Nanocrystalline Composite Particles Produced by the Mechano Fusion™ Process」

ホソカワミクロン(株) C.T.O. Dr. M. Tenhover
(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.19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(2001)はKONA No.19として平成14年2月28日に発行された。

その内容はレビュー7篇、研究論文9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7篇、アメリカブロックから7篇が寄稿されている。本年は2,000部を世界中の粉体関係の研究者、図書館、大学等に寄贈し高い評価を得ている。

■ 2. 役員等名簿

〔理事ならびに監事〕

理 事 長

細 川 益 男……ホソカワミクロン(株) 代表取締役会長

常務理事

森 川 敬 信……大阪大学名誉教授

理 事

大 塚 昭 信……名城大学名誉教授

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……京都エネルギー・環境研究協会代表

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……新日本監査法人代表社員

〔評 議 員〕

安部川 澄 夫……(株)大和銀行特別顧問

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 晃……(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……前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〕

井 上 秀 士……東北大学教授
奥 山 喜久夫……広島大学教授
斎 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
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 韮……東京農工大学教授
三 浦 明 久……熊本大学教授
山 本 英 夫……創価大学教授

■ 3. 平成13年度助成・顕彰事業

3-1 平成13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	山 本 英 夫	創価大学工学部 生物工学科（教授）	粉体粒子の静電気現象の基礎的解明とその応用、 機能性微粒子の調整・ハンドリングと生物工学的 展開

機能性微粒子の調整・ハンドリングと 生物工学的展開

山本英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。

東京大学森芳郎研究室の菅沼彰氏のもとで、卒業研究以来一貫して粉体工学の研究を続けてきた。同氏の博士論文は、気流分級、集塵、流動層、空気輸送等々、粉体の乾式操作において最も基本かつ重要な課題である「微粒子の凝集分散現象」を扱ったもので、そのメカニズムの解明を通して開発された簡便な凝集・分散制御手法は、乾式操作分野では高く評価され、「迅速分級原理」、「K型分級機」の提案へと発展した。

また、乾式操作においては、良きにつけ悪しきにつけ避けて通れないのが静電帯電現象であるが、同氏はこれまでとは根本的に違うコンセプトで粉体の静電気現象の基礎的解明に着手した。それまでの帯電研究の主流が粉体（粒子集合体）のオーバーオールな帯電量測定を通じた現象解明の試みであるのに対し、同氏は、1個粒子が1回の衝突で受け渡す電荷量を精密に測定することにより粒子の帯電現象を厳密に解析しようと努力した。同氏の地道な研究は、これまでこの分野では常識とされてきたコンデンサーモデルではとても説明できなかった現象をうまく説明することが出来るものであり、粒子の帯電現象研究の発展に多大な貢献をした。さらに同氏の静電気の研究を通して蓄積されたノウハウは、粒子の静電気現象を単にネガティブなものと捕らえるのではなく、積極的に粉体のハンドリングに利用しようとする研究に展開された。

同氏は、1992年に現在の所属（生物工学科）に配転されたのを契機とし、粉体工学をバイオテクノロジーの分野に展開することに努力を傾けるにいたった。現在、同氏は、従来の粉体工学の手法を新たな領域（例えば、バイオ）へ展開しようとしている。

同氏は、このような活発な研究活動とあわせて、これまで粉体工学会の常任委員、理事、副会長として粉体工学の発展に大いに寄与してきた。特に、1988年から同氏が代表幹事となって展開されたサブミクロン粒度測定グループ会の成果は、粉体工学の最も根本的な課題（粒子径測定）の教科書的著書「粒子径測定技術」（日刊工業新聞社刊）の出版となった。（この書は「赤本」という俗称で、業界ではバイブル的存在である。）

以上のように、粉体工学の役員を通して粉体工学の発展に寄与するのみならず、粉体工業の育成・発展に寄与すること大なるものであり、KONA賞の受賞に値するものと認められる。

3-2 平成13年度 研究助成 (34名 総額2,100万円)

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	馬 越 佑 吉	大阪大学大学院工学研究科マテリアル科学専攻 (教授)	多孔質アパタイト複合体の創製と細胞接着・増殖性改善
2	福 永 秀 春	呉工業高等専門学校 (文部科学教官校長)	粉体離型潤滑剤の金型付着特性に及ぼす静電印加の影響
3	保 田 英 洋	神戸大学 工学部 (教授)	液中MG法による混晶半導体コロイド溶液の作製と評価
4	土 田 陽 一	名古屋工業大学 機械工学科 (助教授)	準剛体回転流を用いた高精度の湿式多段分級方式の研究
5	鹿 毛 浩 之	九州工業大学 工学部物質工学科 (助教授)	サーキュレーションタイプ・コーターの開発と性能評価
6	松 本 泰 道	熊本大学大学院自然科学研究科 (教授)	層状酸化物粉体によるナノハイブリッド超格子膜の作製
7	早 川 尚 男	京都大学大学院人間環境学研究科 (助教授)	粉流体力学の理論的研究：極性流体力学の適用と限界
8	江 坂 享 男	鳥取大学 工学部物質工学科 (教授)	MMおよび蒸着法による合金材料の形態制御とリチウム吸蔵特性
9	福 井 国 博	広島大学大学院工学研究科 (助手)	各種焼却灰を原料とするゼオライト合成法の最適化
10	畑 光 彦	金沢大学 工学部土木建設工学科 (助手)	粒子の高温付着性に及ぼす粒子表面状態の影響
11	田 中 勝 久	京都工芸繊維大学 (助教授)	ナノ磁性半導体の量子効果による磁気光学効果の増大
12	伊地知 和 也	鹿児島大学 工学部応用化学工学科 (教授)	ドラフト管付き噴流層を用いた微粒子単核コーティング
13	福 村 知 昭	東北大学 金属材料研究所 (助手)	不純物ドーピングした酸化亜鉛微粒子の光機能創製

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
14	稲 室 隆 二	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 (助教授)	円管内固液二相流に発生する突発的な閉塞についての研究
15	品 川 一 成	香川大学 工学部 (助教授)	不均質粉末成形体の構成モデルを用いた焼結欠陥予測
16	日 野 知 証	徳島大学 薬学部 (助教授)	水系噴霧乾燥法によるシルクマイクロスフェアの開発
17	太 田 敏 孝	名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター (教授)	植物バイオマスを利用した多孔性セラミック粉体の合成
18	近 藤 勝 義	東京大学先端科学技術研究センター情報機能材料分野 (客員助教授)	マグネシウム／ガラス廃材を用いたリサイクル技術開発
19	鳥 越 一 平	熊本大学工学部知能生産システム工学科 (助教授)	音を利用した粉体特性量推定の研究
20	黒 川 一 哉	北海道大学大学院工学研究科 (助教授)	パルス通電焼結法による珪化物基超高温材料の作製
21	大 野 武 久	岐阜工業高等専門学校機械工学科 (教授)	ガス中蒸発法を応用した半導体ナノ複合粒子の作製
22	原 田 泰 典	豊橋技術科学大学 (文部教官助手)	高純度クロム基焼結体からの軽量耐熱合金の開発
23	細 矢 憲	京都工芸繊維大学 繊維学部高分子学科 (助教授)	高度親水性粒子径均一微粒子粉体製造と高効率化
24	塩 見 治 久	京都工芸繊維大学 工芸学部物質工学科 (講師)	メカノケミカル効果を利用した環境調和型セラミックスの創製
25	川 本 広 行	早稲田大学 理工学部機械工学科 (教授)	磁界中における磁性粉の動力学に関する研究
26	會 田 忠 弘	山形大学 工学部 (助教授)	金属硫化物ナノ粒子の化学修飾とその複合材料化

No.	氏 名	所 属	シンポジウム等の名称
27	松 山 達	創価大学 工学部 (助教授)	チタニアと生体触媒（酵素）を複合したCO ₂ 固定用機能性粒子の創製
28	神 田 陽 一	京都大学 (助手)	溶液中における沈着・結合のメカニズムの AFMによる検討
29	鈴 木 久 男	静岡大学 (助教授)	CSD 法による環境調和型ナノ複合粒子の合成
30	今 野 幹 男	東北大学大学院 工学研究科 (教授)	単分散誘電体超微粒子の合成とその応用に関 する研究
31	莊 司 郁 夫	群馬大学工学部機械シ ステム工学科 (助手)	超微細はんだ粉体ペーストによるマイクロ接 合の研究
32	野 瀬 正 照	高岡短期大学 (教授)	ナノ粒子分散粉末を用いた耐摩耗セラミック スの開発
33	山 田 修	大阪産業大学 (教授)	環境浄化用セラミックス多孔質体の燃焼合成
34	中 山 忠 親	大阪大学 産業科学研究所 (助手)	ナノクラスター複合磁性体の創製と磁気熱量 効果

3-3 海外渡航者援助（6名 総額180万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 課 題
1	関 野 徹	大阪大学産業科学研究 所セラミック構造材料 研究分野（助教授）	第10回国際セラミックス学術会議（フロー レンス、イタリア）
2	小 竹 直 哉	山形大学 工学部物質化学工学科 （助手）	第4回粉体工学世界会議（オーストラリア・ シドニー）
3	押 谷 潤	岡山大学 工学部物質応用化学科 （助手）	WORLD CONGRESS ON PARTICLE TECHNOLOGY 4 (SYDNEY AUSTRALIA)
4	中 平 敦	京都工芸繊維大学工芸 学部物質工学科 （助教授）	PRICM-4(4th Pacific Rim Intern. Conf. on Advanced Mater. and Processing)
5	須 田 聖 一	東京都立大学大学院工 学研究科応用化学専攻 （助手）	3rd World Congress on Emulsions
6	壇 上 和 美	名城大学 薬学部 （教授）	Pharmacy and Pharmaceutical Sciences World Congress 2002 (62nd International Congress of FIP)

3-4 研究者育成のための助成（11名 総額220万円）

No.	氏 名	所 属	研 究 テ ー マ
1	御手洗 菜美子	九州大学大学院理学府凝縮系科学専攻凝縮系基礎論（博後2年）	粉体の連続体モデルの構築とその粉体流への応用
2	齋 藤 豊	長岡技術科学大学大学院（博後2年）	セラミックスの製造における欠陥生成機構の解明と高性能化の指針
3	中 曾 浩 一	広島大学大学院工学研究科（博後2年）	気相プロセスによる多成分系ナノ粒子合成と付着・配列
4	山 下 勲	東京工業大学応用セラミックス研究所（博後2年）	トリジマイト小型酸化物粉体の相転移における巨大粒子サイズ効果の研究
5	京 井 大 典	大阪大学大学院工学研究科（博後1年）	超高压合成法による新規高密度水素吸蔵合金粉末の創製
6	倉 山 文 男	創価大学大学院工学研究科（博後2年）	光機能性粒子と酵素を複合化した人工光合成システムの構築
7	安 達 智 彦	大阪大学産業科学研究科（博後2年）	ドクターブレード法に適したナノ粉体合成法の確立と応用
8	小 林 一 暁	京都大学大学院工学研究科化学工学専攻（博後1年）	円管内固液二相流に突発的に発生する閉塞についての研究
9	吉 永 弘	神戸大学大学院自然科学研究科資源エネルギー科学専攻（博後1年）	粉末冶金技術を用いた新しい電極材料の創製
10	柳 楽 慎 介	岐阜薬科大学製剤学教室（博後1年）	医薬品粉末の圧縮成形性と打錠障害の機構解明
11	和 田 匡 史	大阪大学産業科学研究科（博前1年）	ナノ複合化による固体電解質セラミックスの高機能化

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	宮 本 欽 生	大阪大学接合科学研究科再帰循環システム研究センター（教授）	International Symposium on New Wave of Ceramics for the 21st Century

■ 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
98110	新 井 紀 男	名古屋大学 高温エネルギー変換研究センター (教授)	高温場での微粉体群の流れ特性のレオロジー的方法による予測	19
98113	木 俣 光 正	山形大学 工学部 (助手)	単分散磁性粒子の調整に関する研究	23
99101	永 橋 優 純	高知工業高等専門学校 (助教授)	軽い粉粒体の空気流動層における液添加時の流動挙動	30
99102	中 田 一 博	大阪大学接合科学研究所 (助教授)	Al基耐摩耗表面改質用粉末の開発と改質層の特性評価	38
99103	松 山 秀 人	京都工芸繊維大学 (助教授)	熱誘起相分離法を用いた高分子微粒子の創製	45
99104	湯 浅 宏	東京薬科大学薬学部 (助教授)	流動層コーティングにおける粒子凝集制御に関する研究	49
99105	金 光 義 彦	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 (助教授)	希土類イオンをドーブした半導体超微粒子の作製と応用	55
99107	岡 本 卓	九州工業大学 情報工学部 (助教授)	多重散乱レーザ光を用いた高濃度粉体の特性評価	60
99108	谷 口 泉	東京工業大学 大学院理工学研究科 (助教授)	噴霧熱分解法によるリチウムマンガ複合酸化物粉体の合成とその電池特性	69
99109	米 屋 勝 利	横浜国立大学大学院 環境情報研究院 (教授)	サイアロンナノボールの創製と応用	75
99110	松 島 亘 志	筑波大学機能工学系 (講師)	複雑な形状を有する粒子群の力学挙動の解明と応用	80
99111	小 林 紘二郎	大阪大学 (教授)	メカニカルアロイング粉末の接合プロセスへの適用	87
99112	亀 頭 直 樹	豊橋技術科学大学 物質工学系 (教授)	粉末多結晶体の特質を利用した逐次相転移の研究	95

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
99114	久保田 徳 昭	岩手大学工学部応用 化学科 (教授)	多段冷却回分晶析による単分散結晶粒 の製造	103
99115	大 槻 主 税	奈良先端科学技術 大学院大学 (助教授)	高分子水和ゲルを利用した水酸アパタ イト粉末の合成	108
99116	谷 山 智 康	東京工業大学 (助手)	磁性微粒子-エポキシ複合型薄膜の磁気 光学特性	118
99118	梶 島 岳 夫	大阪大学大学院 工学研究科 (助教授)	乱流における粒子運動の直接数値解析	120
99119	田之上 健一郎	京都大学大学院工学 研究科化学工学専攻 (助手)	コンタミネーションを考慮した衝突帯 電モデルの開発	124
99120	岡 田 清	東京工業大学 大学院理工学研究科 (教授)	XPSオージェパラメータ法を用いたメ カノケミカル反応の解析	131
00111	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	137
00114	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	144
00125	戸 塚 裕 一	千葉大学大学院 薬学研究院 (助手)	超臨界CO ₂ を利用した個体分散系調製に よる製剤特性改善	152
00128	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	156

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
00402	加 納 純 也	東北大学 素材工学研究所 (助手)	湿式粉碎におけるギブサイトの粉碎速度 と衝突エネルギーの相関 (APT2000) PVCと無物質の粉碎 (ICRA)	163
00403	木 俣 光 正	山形大学 工学部 (助手)	鉄アルコキシドの加水分解による 単分散磁性微粒子の合成	170
00404	馬 渡 佳 秀	静岡大学大学院理工 学研究科環境科学専 攻 (後期3年)	微粒子の流動化に及ぼす振動付加の影響	177
00405	片 岡 公 太	九州大学大学院工学 府 (博士後期課程3 年)	メカニカルミリング処理を用いた粉末冶 金法による高窒素ステンレス鋼の創製	185

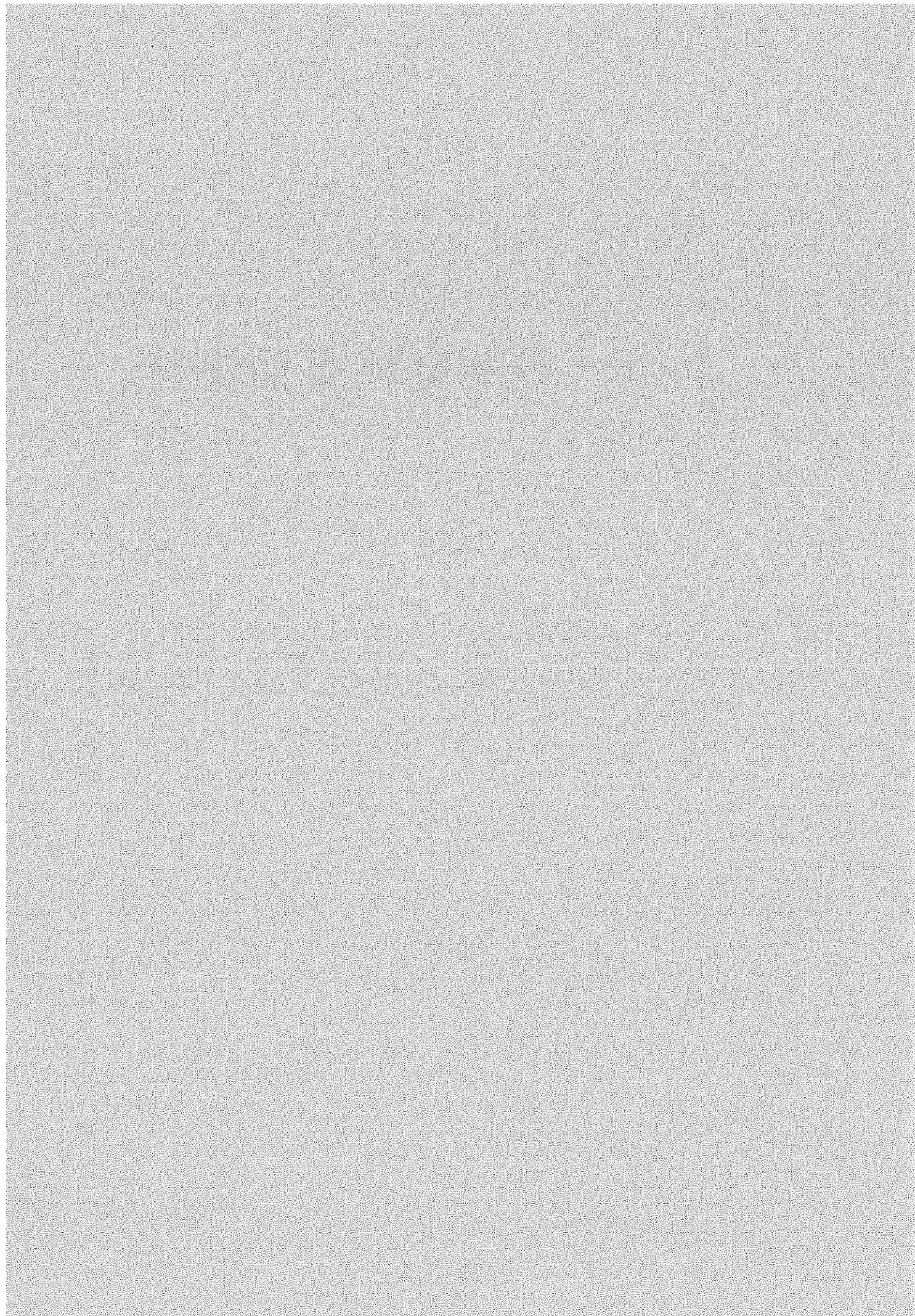
4-3 研究者育成のための助成成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
98507	馬 渡 佳 秀	静岡大学大学院 理工学研究科環境科 学専攻	振動流動層内における微粒子の流動化学 動	193
00501	ウォラポーン ティーラチャイスノキッ	京都大学大学院工学 研究科科学工学専攻	壁面沈着層の形成機構に関する体系化	196
00504	李 明 和	金沢大学大学院 自然科学研究科	エレクトレットの静電気を利用した室 内空気の清浄化	198
00508	内 野 智 信	千葉大学大学院 薬学研究院製剤工学 研究室	直鎖アミロースと薬品の相互作用に関す る研究	200
00509	松 田 光 弘	熊本大学工学部 知能生産システム 工学科	焼結低合金鋼の高性能化に向けたメゾヘ テロ組織制御	202

4-4 シンポジウム等の開催援助成果報告（概要） 目 次

No.	報 告 者	所 属	研 究 課 題	頁
00001	岸 野 佑 次	東北大学 大学院工学研究科 (教授)	第4回粒状体微視力学国際会議	207
00002	田 中 信 男	クロマトグラフィー 科学会 事務局長	高性能液相分離国際シンポジウム	211
01001	宮 本 欽 生	大阪大学接合科学研 究所 (教授)	第40回セラミックス基礎科学討論会	214

4-1 研究助成成果報告



高温場での微粉体群の流れ特性の レオロジー的方法による予測

Prediction of Flow Characteristics of Very Fine Powders at High Temperature by Rheological Approach

98110

研究代表者 名古屋大学 高温エネルギー変換研究センター 教授

新井 紀 男 Norio Arai

共同研究者 アメリカ ウェストバージニア大学化学工学科 教授

河野 尚 志 Hisashi Kono

The smooth and reliable removal of fly ash powders ($1-5\mu\text{m}$) from the hot gas stream by using the ceramic filters under the elevated temperature and pressure is prerequisite for the successful development of Energy Co-generation Systems such as Pressurized Fluidized Bed Combustion Systems (PFBC Systems). The effect of the sintering phenomena of fly ash powder on the mechanical properties of filter cakes at elevated temperature (750°C) and pressure (1.0MPa), selected as an example standard PFBC operating condition, was experimentally investigated in this study by (1) installing and operating our custom designed laboratory scale ceramic filter, and by (2) measuring the tensile strength (σ_f) and deformation coefficient (Y) of sample filter cakes. The experimental results were quantitatively analyzed by the viewpoint of ceramic solid-state reaction kinetics.

The tensile strength, σ_f , representing the degree of sintering reaction of filter cakes in terms of physical quantity, was expressed as a function of temperature at the ceramic filter and the interval time of the filter clean up period. Based on the fracture experiments, the tensile strength σ_f of 100KPa may tentatively be able to be chosen as an acceptable fracture criterion. Admitting this number as the criterion, the appropriate ceramic filter operation range can be chosen as follows: i.e., if the ceramic filter is to be maintained at 750°C the filter flash back intervals should be less than 10 minutes, which seems to be not practical. Thus, the ceramic filter temperature should be controlled at lower than 750 or 700°C . To be on a conservatively safety side, it should be even at 650°C .

研究目的

微粉体群は、多数の微小粒子群からなる Bulk Powderで、微小粒子は個々に存在するのみでなく、それら自体構造を有している。微粒子は化学、石油化学、燃料、金属、セラミックス、薬品、エネルギー変換などの幅広い工業の

分野における流体プロセス中で、常温および高温雰囲気下において、混合、熱および反応操作、粉体、エアレーション、流動化、輸送、計量などに利用されている。この場合、これらの微粉体群の動的な流れ特性は、従来用いられてきた粒度分布、粒径分布、および密度分布などの古典的方法では正しく理解することができない。

例えば、粒度から得られた平均粒径や、平均粒径形状および密度から求められる終端速度、最小流動化速度などは、単にある種の代表値にしすぎず、何らかの構造を形成する微粉体群の流れ特性を正しく表現することができない。

本研究の共同研究者であるKonoらは、無重力の条件下で、レオロジー的パラメーターである引張りテンサイル強度 (σ_{fmb}) と塑性変形係数との関係を測定することにより、微粉体群の流れ特性を表示する方法を1990年から1994年の研究によって開発し (Kono, 1994)、これを高温の場合に適用した (Kono, 1995)。

本研究は、微粉体群の流れをKonoらの提案しているQuasi-SolidのFracture and Restructure Modelを導入して、微粉体群の種々の粉体工学プロセス (流動、混合、付着、粉砕、造粒など) の中における現象の解明を目的とする。特に本研究では、エネルギー変換システムを対象として、加圧流動層燃焼システム (PFBC) におけるセラミックスフィルターを用いた高温ガス中からの微小粒子の除去に離する研究を行う。さらに、還元燃焼 (燃料過濃燃焼) を基本とする高効率高温ケミカルガスタービンの開発に際し、燃焼過程で発生するすす状微粉体群のタービンブレード周りの流れ特性を、Konoらの提唱する微粉体群のレオロジー的手法を用いて解明することも目的としている。

研究内容及び成果

【概要】

1. 緒言

加圧流動層燃焼システム (PFBC) は、石炭の流動層燃焼とガスタービンを組み合わせた高効率な発電システムとして期待されているが、そのキーテクノロジーとして、高温の燃焼ガスからフライアッシュを除去するためのセラミックスフィルターの利用が挙げられる。セラミック

フィルターには、後段のガスタービンにダメージを与えず、かつ熱効率を低下させないように、高温高压下で微細な ($1 \sim 5 \mu\text{m}$) のフライアッシュを完全に除去できる能力が要求されている。そこで本研究では、実験室規模のセラミックスフィルター試験装置を用いて、高温高压下 ($\sim 750^\circ\text{C}$ 、 1MPa) で実際に濾過実験を行い、フィルター上に形成されたフィルターケーキのレオロジー的特性 (引張り強さ、塑性変形係数) を測定した。また、その実験結果から、PFBC運転時のセラミックフィルター使用条件 (フィルター温度、ブローオフ間隔等) について考察した。

2. 実験方法

実験には、高温高压条件下での濾過実験が可能な、セラミックフィルター試験装置を用いた¹⁾²⁾。石炭の加圧流動層燃焼により発生するフライアッシュとしては、石炭の灰分および脱硫のために加えられる石灰石とドロマイトに起因するものが考えられることから、試験粉体として、無水硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、およびそれらの混合物を用いた。粒径は $1 \sim 5 \mu\text{m}$ とした。フィルター温度が $250^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ の場合について試験粉体を用いた濾過実験を行い、形成されたフィルターケーキの引張り強度を測定した。

3. 実験結果と考察

はじめに 300°C におけるフィルターケーキの引張り強度と空隙率の関係を調べた。試験粉体として、無水硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、および硫酸マグネシウムと硫酸カルシウムの混合比が $1:2$, $1:1$, $2:1$ (モル比) のものの5種類を用いた。その結果、いずれの粉体の場合にも、ケーキの空隙率が大きいほど引張り強度が小さくなる傾向が見られたが、こ

の温度ではケーキのシンタリングが生じないことから、引っ張り強度は小さく約1000Pa以下であった。

次いで、硫酸マグネシウムと硫酸カルシウムの混合比が1:2, 1:1, 2:1 (モル比) の3種類の試験粉体を用いて、高温(750℃)条件でのフィルターケーキの引っ張り強度と空隙率の関係を調査した。常温(25℃)の場合と比較して、750℃では約10000倍も大きくなることが明らかとなった。これは、高温の場合ケーキの焼結が進行しているためと考えられる。さらに、同じ3種類の粉体を用いて、ケーキが焼結する条件での引っ張り強度と空隙率との関係を調べたが、混合比の違いによる引っ張り強度の差はほとんど見られなかった。

そこで、硫酸カルシウムと硫酸マグネシウムの混合比が1:1の粉体を用いて、750℃と550℃の場合について、濾過時間とケーキの引っ張り強度の関係を検討した。その結果、時間の経過に従って引っ張り強度が単調増加すること、フィルターのブローオフが可能な限界の引っ張り強度として考えられる100KPaに達する時間は、750℃の場合約10分、550℃の場合約100分程度であること等が明らかとなった。

以上のような実験結果から、実際のPFBCにおけるセラミックフィルターの使用条件として、フィルター温度を750℃に維持した場合には、フィルター洗浄間隔を10分以下にすることという条件が得られるが、より現実的には安全性を考慮して、フィルター温度を650℃程度に保つべきであると考えられる。

4. 結 言

セラミックフィルター試験装置とフライアッシュの模擬粉体を用いて、石炭の加圧流動層燃焼システムに使用される高温セラミックフィルターの使用条件の決定に必要なデータを収集し

た。実際のシステム設計に必要な情報として、①フライアッシュの化学組成(焼結開始温度との関連)、②フィルターの使用温度、③フィルター洗浄の時間間隔が挙げられるが、本研究で用いた手法は、PFBCのフィルタリングシステムを設計する上で極めて有効であることが示された。

今後の研究の見通し

本研究では、石炭の加圧流動層燃焼システム(PFBC)におけるセラミックフィルターの使用条件に関して検討を行い、本研究で用いた手法が実際のPFBC設計に対しても有効であることを示した。今後は、同様の検討手法を用いて、代表研究者らが提案している「ケミカルガスタービンシステム」におけるタービンプレード周りの微粉体群の流れ特性解明を行う予定である。

「ケミカルガスタービンシステム」は、燃料過濃一燃料希薄二段燃焼・二段ガスタービンシステムであり、一段目のガスタービンは燃料過濃燃焼(不完全燃焼)で生成した燃焼ガスにより駆動される。燃料過濃燃焼では大量のすすの生成が予想されるが、ケミカルガスタービンの開発に際しては、このすすがタービンプレードに及ぼす影響を評価する必要がある。すすは非常に微細な炭素質粒子(～数百nm)であるが、タービンプレード周りにおけるすす粒子群の流れ特性を解明し、タービンプレードへの付着、堆積および離等のメカニズムを明らかにすることで、タービンプレードに対する、すすのダメージを低減する手法の開発につながると考えられる。ガスタービンは高温高圧下で運転されることから、本研究で用いた微粉体群の流れ特性のレオロジー的アプローチは、同様に有効であると思われる。

参考文献

- 1) Kono, H. O. et al, Characterization of flow properties of very fine powders at ambient and elevated temperature, pp.141-145, AIChE Symp. Series, 317, vol. 93, 1997
- 2) Kono, H. O. et al, Formation and measurement of porosities, tensile strengths, and deformation coefficients of gasification filter cakes, Aerosol Science Technology, pp. 236-245, 1998

本助成金による主な発表論文・著者名

- H. O. Kono, et al, Characterization and Control of the Fracture properties of Filter Cakes Formed on the Surface of Candle Ceramic Filters at Elevated Temperature and Pressure, to be published in Journal of Powder Technology

【本文】

本文として、アメリカエネルギー省 (U.S. Department of Energy) への報告書 (英文) を添付しました。

単分散磁性粒子の調整に関する研究

Preparation of Monodispersed Magnetic Particles

98113

研究代表者 山形大学工学部 助手 木 俣 光 正 Mitsumasa Kimata

共同研究者 神奈川工科大学 教授 辻 川 浩 雄 Hiroo Tsujikawa

Monodispersed magnetic particles were prepared by reducing the iron oxide coated silica particles. The composite particles were obtained by hydrolysis of iron tri-n-butoxide or iron tri-i-propoxide in the presence of silica seed particles synthesised with hydrolysis of tetraethyl orthosilicate. The reduction of the composite particles was conducted in a tube furnace which was kept at 773K and in which hydrogen gas was put at constant flow rate. The monodispersed silica particles were coated with iron oxide in 2-methyl-2-butanol / 1-octanol mixed solvent. It was found that the greater the ratio of hydrophilic solvent, the thicker the iron oxide thickness. The greater the ratio of hydrophilic solvent or water concentration, the higher the reaction rate of iron alkoxide. The hydrolysis of iron alkoxide can be assumed the first order reaction. It was found that the composite particles after reduction were maintained as the monodispersed forms of seed particles from scanning electron micrographs. The composite particles have iron thick film and showed the magnetism.

研究目的

近年注目されているものの一つに、電場や磁場の印加によりレオロジー特性が変化する流体がある。電場や磁場の印加によるレオロジー特性の可逆的変化、すなわち電場を与えない時はニュートン流体であるが電場を加えると降伏応力を持つビンガム流体の特性を示す変化は、誘電性あるいは磁性の固体微粒子をシリコンオイルなどの絶縁油中に分散させた系などでみられ、ER（電気粘性）流体およびMR（磁気粘性）流体と呼ばれている。また、これらを併せ持つEMR（電気磁気粘性）流体は、ER、MR流体の効果より流体の粘性変化量が大きくなることが知られている。これらの粘性変化は、電場または磁場による流体中の微粒子のクラスター形成に起因しており、直接観察もされている。

しかしながら、磁場変化に対応する磁性を有する微粒子は不規則形状のものが多く、クラスター形成の様子が容易に観察できず、また磁場を除加した際の再分散にも影響を及ぼしており、単分散球状の磁性微粗子の使用が望まれている。

ところで、金属アルコキシドの加水分解法による単分散微粒子に関する合成法では、得られる微粒子の径は一般にサブミクロン程度である。さらに大きな粒子の合成には、一度合成した微粒子を種（シード）として成長させる、いわゆるシード粒子成長法によってミクロンオーダーの粒子合成が可能となっている。またシード粒子成長法を応用し、シリカ微粒子をシードとしてその外側に他のセラミックス層が析出するようにした、いわば複合セラミックスの単分散微粒子を調製することを検討した結果、チタ

ニアコーティングシリカ微粒子が合成され、これを窒化処理することにより単分散導電性粒子を作製することができた。

そこで、本研究では単分散シリカ微粒子をシードとして、チタニア以外の無機物である酸化鉄のコーティングを試みた。また得られた複合粒子を還元処理することでマグネタイトおよび金属鉄を含む磁性を有する単分散微粒子を製造することを目的とした。実験は混合溶媒を用い、その溶媒比とその種類、アルコキシドの種類（トリブトキシ鉄、トリイソプロポキシ鉄）および水濃度が単分散性に及ぼす影響について調べると共に、酸化鉄コーティング粒子を還元しその磁気特性について調査した。

本法で得られる磁性粒子は、粒径分布がシャープかつ球形であり、無機物であるため強度・硬度も高く、均一な酸化鉄層を生成できることから、外部から電場および磁場変化によりレオロジー特性が変化するMRおよびEMR流体の分散粒子のモデルとして利用可能であると思われる。

研究内容及び成果

1. 結 言

電場や磁場の印加によるレオロジー特性の可逆的変化は、固体微粒子をシリコンオイルなどに分散させた系などでみられ、ER（電気粘性）流体およびMR（磁気粘性）流体と呼ばれている。また、これらを併せ持つEMR（電気磁気粘性）流体は、ER、MR流体の効果より流体の粘性変化量が大きくなることが知られている。これらの粘性変化は、電場または磁場による流体中の微粒子のクラスター形成に起因しており、直接観察もされている。しかしながら、磁場変化に対応する磁性を有する微粒子は不規則形状のものが多く、クラスター形成の様子が

容易に観察できず、また磁場を除加した際の再分散にも影響を及ぼしており、単分散球状の磁性粒子の使用が望まれている。

そこで、本研究ではシード粒子成長法を利用し、単分散シリカ微粒子をシードとした酸化鉄のコーティングを試みた。また得られた複合粒子を還元処理することでマグネタイトおよび金属鉄を含む磁性を有する単分散微粒子を製造することを目的とした。実験は混合溶媒を用い、その溶媒比、アルコキシドの種類および水濃度が単分散性に及ぼす影響について調べた。

2. 実 験

2.1 シード粒子合成

実験は、25℃の恒温水槽中に設けたテフロンシール式攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた300mlの4口フラスコを用い、すべて乾燥窒素雰囲気下で行った。まず、水と25%アンモニア水を加えたエタノール溶液にテトラエトキシシラン（TEOS）を含んだエタノール溶液を加えて反応を開始させた。反応開始後90、180、270分経過後、反応器にはじめに加えたものと同モルのTEOSを加え、攪拌を続けた。反応中の攪拌速度は300rpm一定とした。約24時間後、ロータリーエバポレーターにより溶媒を水に置換し、さらに生成物を遠心分離器を用いて分離後デカンテーションした。これを水に再分散させて真空凍結乾燥させ単分散シリカ微粒子を得た。

2.2 酸化鉄コーティング処理

実験装置はシード粒子の合成と同様である。まず、攪拌中の各分散溶媒にヒドロキシプロピルセルロース（HPC）を加えて溶解後、シリカシード粒子を加えて約24時間攪拌した。これをシード溶液とする。次に鉄のアルコキシドであるトリ-n-ブトキシ鉄（TNBI）またはトリ-i-

プロポキシ鉄 (TIPI) を必要量500ml丸底フラスコに取り、1-オクタノール溶媒中60℃2～6時間環流してTNBIおよびTIPIを溶解した。これをTNBI溶液とし、シード溶液とともに反応器に加え、25℃乾燥窒素雰囲気下、攪拌回転数350rpmで約10分間攪拌混合させた。反応は、混合溶媒と水の混合液を添加することによって開始させた。反応開始後、各時間毎にサンプリングし、懸濁液を0.2 μ mのメンブランフィルターで固液分離した。ろ液中のFe元素濃度を原子吸光分析により測定し、ろ液中に含まれるFeは全て未反応のアルコキシドと仮定した見かけの鉄アルコキシド濃度を求めた。約24時間後、1-ブタノールを大量に加えることで反応をクエンチングさせた。得られた懸濁液は遠心分離後、デカンテーションして溶媒を除去後、メタノールに再分散させ、さらに遠心分離デカンテーション後、50℃で加熱乾燥させた。得られた複合粒子は走査型電子顕微鏡 (SEM) によりコーティング状態を調査すると共に、SEM写真から1サンプル当たり100個以上直接デジタルノギスで粒径を測定し、累積個数分布からメディアン径を求め平均粒径とした。また、複合粒子は管状炉を用い、水素下500℃で3時間還元・結晶化させ、粉末X線回折によりコーティング層の結晶構造を調べた。なお、合成実験条件はTNBI、TIPI：0.05mol/dm³、水：0.1～0.5mol/dm³、HPC：0.5g/dm³、溶媒：1-オクタノール／2-メチル-2-ブタノールまたは1-オクタノール／アセトニトリルで行い、混合溶媒比、アルコキシド種類および水濃度を変化させて実験した。

2.3 還元処理および複合物のキャラクタリゼーション

還元装置は温度コントローラーを備えた管状炉に長さ700mm、内径30mmの石英ガラス管

を設置し、試料は石英ポートに入れ熱処理を行った。まず、窒素ガス雰囲気下、500℃3時間熱処理後、室温付近まで冷却した後、昇温開始と同時に水素を導入し500℃3時間還元処理を行った。100℃以下で窒素ガスに切り替え10分以上窒素置換した後、ポートを取り出し、還元結晶化した複合粒子を得た。

得られた粒子は、粉末X線回折により結晶構造を調べるとともにSEMにより粒子の表面観察および粒子径測定を行った。また、振動型磁化率測定装置 (VSM) により磁化曲線を求めた。

3. 結果および考察

3.1 混合溶媒比の影響

1-オクタノールを含む全溶媒容積に対する水溶性溶媒 (2-メチル-2-ブタノールまたはアセトニトリル) の容積比を30、40、50、57vol%と変化させ、さらに、シードシリカ粒子を分散する溶媒を1-オクタノール、2-メチル-2-ブタノール、アセトニトリルのいずれかをを用いて実験を試みた。Fig.1には、TNBI：0.05mol/dm³、水：0.5mol/dm³の条件下、混合溶媒比および混合溶媒を変化させたときに得られた粒子の代表的なSEM写真、溶媒比、平均粒径および酸化鉄の被覆厚みを示した。なお、参考のためにシードとして用いた単分散シリカ粒子のSEM写真 (a) も併せて示した。Fig.1(b)～(e)は、1-オクタノール／2-メチル-2-ブタノール混合溶媒下で実験を行ったもので、(b)、(c) はシードを1-オクタノールに分散、(d)、(e) は2-メチル-2-ブタノールにシードを分散後反応器に加えたものである。まず、溶媒比30%でシード分散液が異なる (b)、(d) を比べると、粒径はほとんど同じであり、両者とも酸化鉄の微小粒子が観察された。特に水溶性溶媒の2-メチル-2-ブタノールにあらかじめシードを分散した

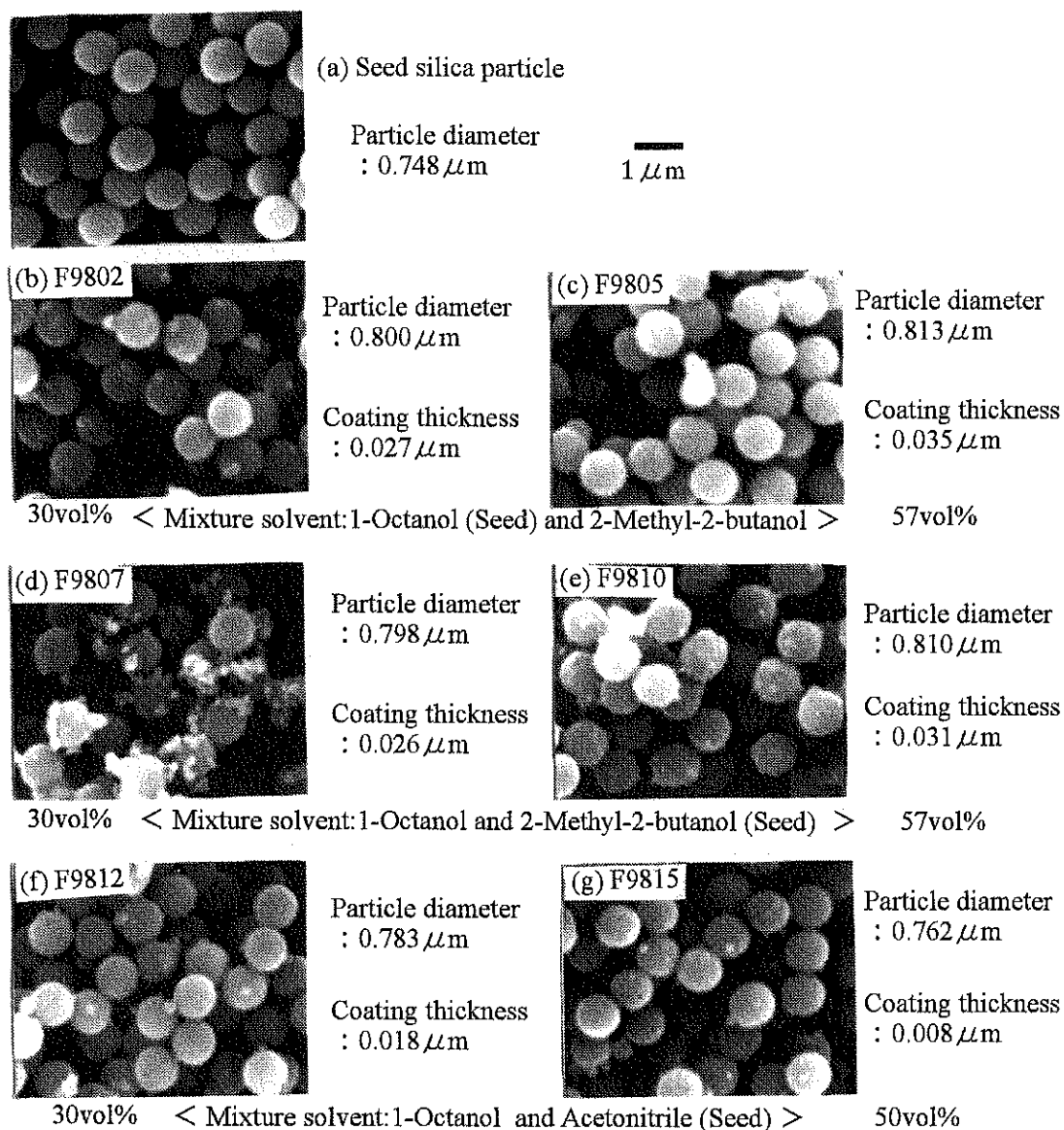


Fig. 1 SEM photographs of silica-iron oxide composite particles

(d) は、生成した微小粒子がシリカ粒子表面に多く付着していることがわかる。また、さらに溶媒比を57%にして水溶性溶媒を増加させると、(c)、(e) 共に粒径が大きくなった。したがって、水溶性溶媒量を増加させることにより、酸化鉄が効率良くシード粒子にコーティングされることが考えられる。一方、1-オクタノール/アセトニトリル混合溶媒下で実験を行った (f)、(g) の場合、粒子表面は比較的滑らかであり、酸化鉄は表面にほとんど析出していないと考えられる。また、1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノール混合溶媒の場合と異なり、混合溶媒比

を57%と高くしても粒径は大きくならないことがわかった。これは、TNBIがアセトニトリル中でエマルションを形成してしまい、粒子表面上に有効に析出できなかったものと思われる⁶⁾。したがって、1-オクタノール/アセトニトリル混合溶媒下でのコーティングは困難であると考えられる。

3. アルコキシドの種類および水濃度の反応速度への影響

Fig. 2 に1-オクタノール/2-メチル-2-ブタノール混合溶媒を用い、水溶性溶媒比30vol%一

定とし、水濃度を变化させて得られたTNBI濃度の経時変化を示す。なお、縦軸の濃度はTNBI濃度を初濃度で除した無次元濃度である。図より水濃度が反応速度に大きく影響を及ぼしていることがわかる。また初濃度は通過しないものの、いずれも片対数プロットで直線関係を示していることからTNBIに対し1次反応であると仮定できる。図中に示した反応速度定数はそれぞれの傾きから求めたものであり、水

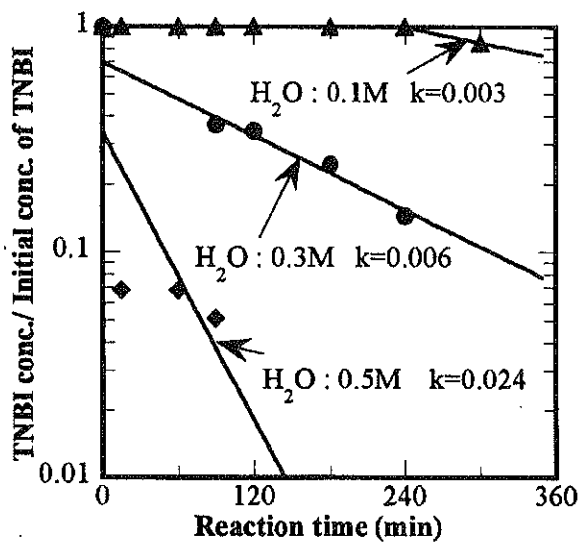


Fig.2 TNBI concentrations as a function of reaction time (Hydrophilic solvent : 30vol %, TNBI : 0.05mol/dm³)

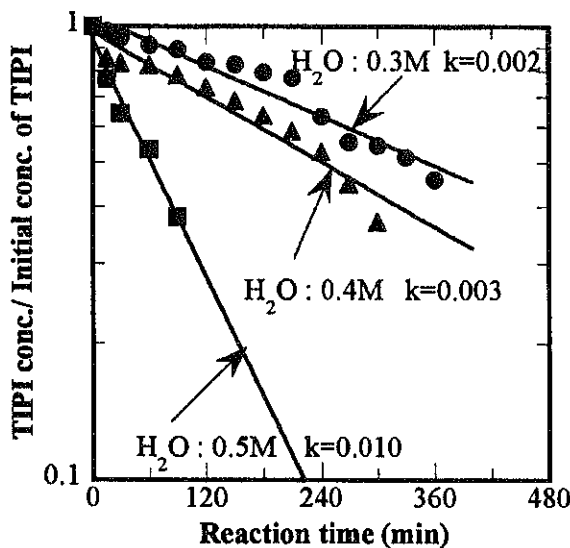


Fig.3 TIPI concentrations as a function of reaction time (Hydrophilic solvent : 30 vol %, TIPI : 0.05 mol/dm³)

濃度の増加と共に反応速度が速くなることがわかった。

Fig. 3に鉄アルコキシドをTIPIに変えたときの水濃度に対するTIPI濃度の経時変化を示した。Fig.2と同様に縦軸は無次元濃度である。図よりTNBIの場合と同様に水濃度の増加と共に反応速度は大きくなることがわかる。また、いずれも片対数プロットで直線関係を示していることからTIPIに対しても1次反応であると仮定できる。図中に示した反応速度定数を見ると、Fig. 2のTNBIの場合と比べて同量の水濃度において反応速度が遅くなっていることがわかる。一般にアルコキシドはアルキル基の鎖長が長くなるほど反応速度が遅くなると言われており、この場合は直鎖と側鎖による立体的な配置の差が原因ではないかと思われるが詳細は不明である。

3.3 還元された複合粒子のキャラクタリゼーション

Fig. 4に還元処理した複合粒子の粉末X線回折パターンを示す。B9903およびP9916の酸化鉄の膜厚は0.03 μ m、B9907とP9915の酸化鉄の膜厚は0.06 μ mとなっておりそれぞれ約2倍膜

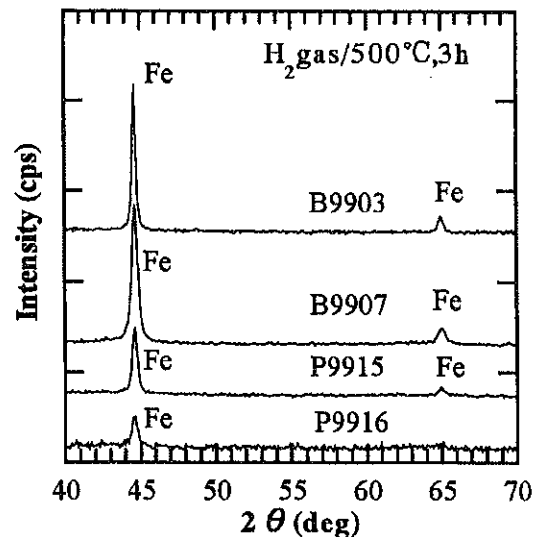


Fig.4 Powder X-ray diffraction patterns of iron-coated particles

厚が異なる。なお、B9903およびB9907はそれぞれTNBI、1-オクタノール／2-メチル-2-ブタノール混合溶媒を用い、前者が溶媒比58%、水：0.1mol/dm³、後者は溶媒比30%、水：0.3mol/dm³で合成した粒子、また、P9915およびP9916はそれぞれTIPIを用い、前者が溶媒比70%、水：0.5mol/dm³、後者は溶媒比30%、水：0.5mol/dm³で合成した粒子を還元処理したものである。図よりマグネタイトの回折ピークは見られず、 α -Feの回折ピークのみ確認された。したがって、500℃水素下で還元処理をすると金属鉄にまで還元されてしまうことがわかった。また、コーティングの膜厚が同じ場合、TNBIで合成したものはTIPIのものよりピーク高さが大きいことがわかる。これはコーティングされた直後の酸化鉄層に含まれる溶媒量が異なり、実際にコーティングされた鉄成分量が異なるためであると思われる。また、TIPIで合成した粒子は膜厚の厚い方が回折ピークの高さが大きい、TNBIで合成したものの回折ピーク高さはほとんど変化しなかった。

Fig.5にFig.4で用いた還元処理粒子の磁化曲線を示す。図より磁化の強さはあまり大きな

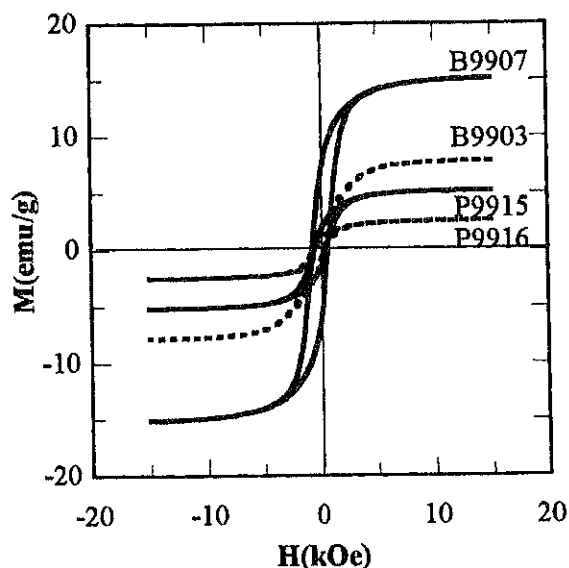


Fig.5 Magnetization curves of iron-coated particles

いが、いずれの試料もヒステリシス特性を示しており、磁性体であることが確認できた。また、Fig. 4の結果と同様にTNBIで合成した方がTIPIで合成したものより磁化率が大きくなることがわかった。Fig.4のX線回折ではTNBIの強度に変化がなかったが、いずれも膜厚が厚い方が磁化の強度が大きくなっていることがわかった。これはコーティングされた鉄の量が磁化率に大きく影響するためであると思われる。

4. 結 言

酸化鉄コーティング単分散シリカ粒子の合成および還元操作を行い、以下の知見を得た。

- 1) 1-オクタノール／2-メチル-2-ブタノール混合溶媒を用い、水溶性溶媒2-メチル-2-ブタノールの溶媒比を増加させることにより、効率よく酸化鉄がコーティングできる。
- 2) 鉄アルコキシドは1次反応と仮定でき、水濃度を増加させると反応速度が大きくなる。
- 3) アルコキシドの種類により反応速度は異なる。
- 4) 複合粒子を水素下で還元処理することにより、単分散磁性粒子の製造が可能である。
- 5) 酸化鉄の膜厚およびアルコキシドの種類により磁化特性が変化する。

今後の研究の見通し

本研究により単分散磁性微粒子の合成が可能であることがわかったが、コーティングされた酸化鉄の膜厚は薄く、パルクのような大きな磁気特性を得ることができなかった。

しかし、磁気特性が低い本粒子は、本実験方法においてアルコキシド濃度を増加させることにより酸化鉄の膜厚を厚くすることが可能であると思われる。酸化鉄のコーティング膜厚が大

きくなれば磁気特性も向上し、MR、EMRに応用された場合は、より大きな粘度変化が期待されると考えられる。また、分散微粒子としても単分散球状粒子は再分散が比較的容易であることからMR、EMR効果の可逆性に大きく寄与し応答速度が向上するものと思われる。

いずれにしても、単分散であるという特徴を生かしたモデル粒子として、これら得られた粒子を実際にMR、EMRの分散微粒子として応用実験をする必要があると思われる。

なお、トリブトキシ鉄およびトリプロポキシ鉄等の鉄アルコキシドは、試薬として非常に高価であること、また残念なことに最近本薬品の入手が困難になっていることから、鉄のアルコキシドによるコーティング実験が思うようにできない可能性があり、本研究の妨げになっている。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・木俣光正、梶貴徳、荒川大悟、辻川浩雄 “酸化鉄コーティングによる単分散球状磁性粒子の調製” 化学工学会第32回秋季大会、R217 (1999)
- ・木俣光正、辻川浩雄 “分析電子顕微鏡システム利用研究成果そのX、(第5章酸化鉄コーティング単分散シリカ粒子の製造)” 神奈川工科大学研究報告-B理工学編、B-24、146-149 (2000)
- ・木俣光正、荒川大悟、辻川浩雄 “分析電子顕微鏡システム利用研究成果、そのXI、(第4章 鉄コーティング単分散シリカ粒子の製造-トリ-n-ブトキシ鉄とトリイソプロポキシ鉄による被覆)” 神奈川工科大学研究報告-B理工学編、B-25、111-112 (2001)

参考文献

- 1) W. Stöber and A. Fink, J. Colloid Interface Sci., 26, 62 (1968)
- 2) T. Shimohira and H. Ishijima, Nihon Kagaku Kaishi, 9, 1503 (1981)
- 3) M. Hasegawa, M. Kimata, S. Ishibashi and Y. Kanda, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 21, 879 (1995)
- 4) M. Kimata, M. Koizumi and M. Hasegawa, ibid., 22, 1366 (1996)
- 5) M. Kimata, H. Kashiwaya and M. Hasegawa, ibid., 24, 660 (1998)
- 6) T. Ogiwara, T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida, J. Ceram. Soc. Japan, 101, 315 (1993)

軽い粉粒体の空気流動層における液添加時の流動挙動

The Behavior of Large Light particle Air-Fluidized Beds after Addition of Liquids

99101

研究代表者 高知工業高等専門学校 助教授 永 橋 優 純 Yusumi Nagahashi

共同研究者 高知工科大学 教授 横 川 明 Akira Yokogawa

It is well known that the addition of small quantities of liquids to a gas-fluidized bed can lead to immobilization of the bed due to bridging and inter particle forces sufficient to nullify the drag provided by the gas. However, in contrast to this trend, we have found that if the particles are large and of low density, it is possible for the addition of modest volumes of liquid to promote and enhance fluidization in a dramatic manner.

Experiments were carried out in columns of diameter from 60 to 180 mm and with spherical polystyrene particles of uniform diameter from 3.2 to 6.0 mm and similar sizes of glass beads. Air was introduced through a perforated plate distributor such that its superficial velocity was just below that required for minimum fluidization. Measured volumes of liquid (typically equivalent to 10% of the bed volume) were then added by pouring from above, and the bed behaviour was observed, while the pressure drops across the beds were also recorded. Liquids included water, phosphoric acid, methylene bromide and an aqueous barium sulphate solution. The horizontal tube of 25 mm outer diameter in which an electrical heater is installed was used for heat transfer experiments.

It is shown that under some conditions, it is possible for the addition of liquid to enhance the fluidization of gas-fluidized beds. This occurs when the particles are relatively large ($>2\text{mm}$), the liquid and particles have similar densities, and the particles are poorly wetted by the liquid. When fluidization is promoted in this manner, the minimum fluidization velocity can be decreased and particle motion greatly enhanced and the heat transfer coefficient is also remarkably increased. Based on the experimental observations, a model for fluidization enhancement is proposed and moreover the mechanism of heat transfer enhancement is discussed.

研究目的

本研究の目的は、少量の液が添加された「軽量大径粒子流動層」の基本特性を明らかにすることである。この流動層では従来の一般的なガス系流動層とは異なった現象が現れる。たとえば、直径6 mmのポリスチレン粒子のように軽くて（比重は水とほぼ同一）大きな粒子を用い

た空気流動層へ水など少量の液添加を行うと、在来の細かくて重い粒子（たとえばガラスビーズなど）のガス系流動層への液添加とは全く逆に、流動化が著しく活発化（促進）するという特性が現れる。固液流動層や固気液三相流動層に比べればはるかに圧力損失は小さく、固気（ガス系）流動層に比べれば十分に流動化が促進されたものとなる。この特殊な現象は、筆者

らが現在進めている「流動層式介護入浴システム」の開発過程で見つけ出されたものである。このシステムは、入浴者を車椅子ごと大きな箱形の浴槽に入れ、浴槽内の粉粒体を空気によって動かし、粉粒体と入浴者の皮膚との摩擦を利用することで身体を自動洗浄するとともに、粉粒体の衝突・流動によるマッサージ効果も期待しようとするものである。

従来のガラスビーズなど水より重い粉粒体の空気流動層へ少量の水を添加した場合は、粒子間に生じる液架橋の拘束により流動化は制約を受け、添加液量が増え続けると流動化停止に至ることは良く知られているところである。ところが、この流動層においては全く逆の現象が起こり、液（水）添加により流動化は促進され、そして添加量が増えるに従い激しいスラッグ状態に移行し、流動化停止などは生じない。“洗浄とマッサージ”という本システムの目的に対しては好ましい状況が促進されることになる。

この在来の流動層との現象の違いは、添加液と固体粒子の密度差の違い、さらには粒子サイズと粒子間に作用する毛細管力の違いにより起こっているものと推察されるが、厳密なところは何も分かっていない。本研究では、この特異な現象を従来結果と対比しながらその相違点を明らかにし流動化のメカニズムを特定した上で、身体洗浄システムの開発に対して有益な基礎資料を提供しようとするものである。

概 要

本研究では、液添加・軽量大径粒子流動層の基本的な現象の把握と基礎データの収集が行われ、この特殊流動層における基本特性が明らかにされた。各種の粒子・添加液条件下で実験が行われ流動化促進条件が特定された。流動化実

験や可視化実験の結果を踏まえて妥当な流動化促進機構が提案されている。「添加された液により流動化ガスの実質流路が狭められ、加速されたガス流れにより流動化が活発化される」とする“添加液・ガス擾乱モデル”が提案され、実測された流動化開始速度と比較された。本モデルは、添加液量 $\alpha < 0.13$ の範囲では流動化開始速度を良好に予測する。添加液量が $\alpha > 0.2$ の領域では、実質空隙の50%以上が液で満たされることになり、液体流動層の特性に近付いていく。この領域では別の流動化促進モデルが必要となる。固体粒子・液体間の濡れ性や表面張力などの固液界面特性の影響の検討など含め、今後の検討課題となる。

研究内容

1. はじめに

本研究では、まず標準的な円筒流動層において基本的な現象の把握と基礎データの収集を行い、次いで分割された半円筒アクリルコラム流動層における可視化実験により粒子凝集体の生成状況や循環状況などを確認し、最後にこれらの結果を踏まえて流動化促進のメカニズムを特定する。従ってこれ以降では、(2) 実験装置や実験方法の説明に続き、(3) 液添加・軽量大径粒子流動層の基本特性、(4) 液添加による流動化促進モデルの検討の順に述べていく。

2. 実験装置と実験方法

実験装置の全体構成をFig.1に示す。

本実験では、流動層本体が内部寸法で（ ϕ 60×600mm）、（ ϕ 120×1000mm）、（ ϕ 180×1500mm）の透明アクリル樹脂製の円筒コラムおよび可視化用として半円筒コラムを使用した。分散板は開口比1.3%の多孔板の上面に#200のワイヤーメッシュを貼り付けた構成であ

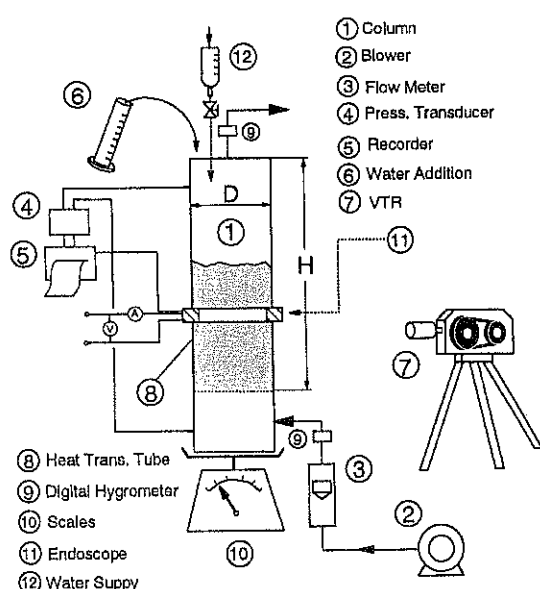


Fig.1 Experimental set-up

る。図は伝熱実験の場合の構成であり、添加液含有率 α 一定を確認し易いようコラム全体を台秤上に置いている。また、伝熱管（ $\phi 25 \times 108\text{mm}$ の銅パイプの内部にカートリッジヒータを内挿）が層の中央部に水平に設置されている。通常の液添加の流動化実験では台秤や伝熱管は取り除かれる。使用した粒子や添加液の特

性をTable1に示す。軽量粒子として使用したのはガス銃などに使われるBB弾で、真球に近い均質様なポリスチレン粒子PSTLと標準的なガラス球粒子GB（テフロンコーティング有、無）であり、添加液は水道水WTRとリン酸PAC、硫酸バリウム溶液BAS、臭化メチレンMBRの4種類である。

実験は L_0 （静止層高）/ D （層径）=1.5一定とし、まず流動化開始状態にある層へ上部より所定の液量を注入し流動化を活性化させた後、空塔速度を変え行った。伝熱実験では装置全体の質量を一定に保つことで α を一定に保ち、伝熱実験以外では予め求めておいた乾燥速度を目安に、間欠的に少量の液を補充することで実験中の添加液含有率を一定に保った。

3. 液添加・軽量大径粒子流動層の基本特性

まず、液体の含有率 α を以下のように定めておく。

$$\alpha = \frac{V_{Lqd}}{V_{Bblk}} \quad \dots (1)$$

（添液量）
（乾いた層のパルク容積）

はじめに、少量の水を軽い粒子である6 mm

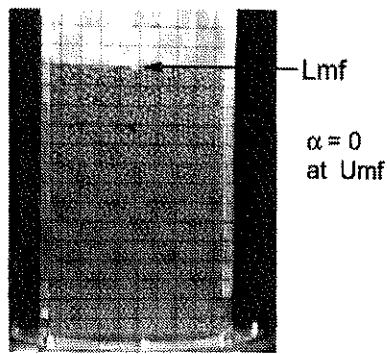
Table 1 Properties of particles

	Polystyrene		Glass beads			
			non-coated			coated
Symbol	PSTL-1	PSTL-2	G1	G2	G3	G3'
Mean Dia. d_p (mm)	3.2	6.0	1.0	2.1	6.0	6.0
Shape	Cylindrical	spherical				
Density ρ_s (kg/m ³)	1010		2450			

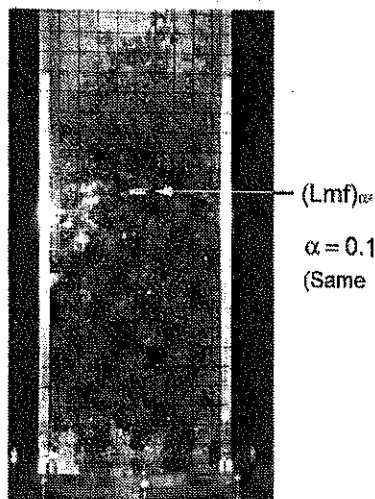
Table 2 Properties of added liquids

	Water (colored by ink)	Phosphoric acid (colored by ink)	Barium sulfate solution	Methylene bromide
Symbol	WTR	PAC	BAS	MBR
Density * ρ_l (kg/m ³)	1000	1670	1900	2500
Viscosity * μ_l (10 ⁻³ Pa.s)	0.890	41.1	103.7	0.968

*) measured at room temperature (25 °C)



(a) Dry bed



(b) Water-added bed

Fig. 2 Fluidization enhancement

ポリスチレン粒子に添加した場合の流動化状態の活発化（流動化促進）状態を、Fig.2に示す。上の図(a)が通常の乾いた層で流動化開始直後の状態である。これに容積分率で10% ($\alpha = 0.1$)

の着色水を添加すると下の図(b)のように激しい流動化状態を呈することになる。この間供給空気量は不変で、乾いた層における流動化開始速度 U_{mf} のままである。従来一般的な、自然砂などのような重くて細かい粒子の空気流動層では、粒子間に形成される液架橋の拘束力のため完全に流動化停止に至る添加液量である。

この流動化促進は、条件次第では重いガラスビーズの場合でも実現される。Fig.3は左から、標準的な6 mm径のガラスビーズに着色水を添加した場合、テフロンコーティングしたガラスビーズに着色水を添加した場合、標準的な6 mm径のガラスビーズに着色した重い液体であるリン酸（比重1.67）を添加した場合の例である。重い粒子の場合は U_{mf} が大きくなるため軽い液体である水は層内部に浸透できず、流動化促進は起こり得ないが、重い液体のリン酸の場合は層内に浸透でき流動化促進が生じる様子が示されている。粒子の濡れ性が悪いほど液の浸透は困難になる。

流動化粒子と添加液の組み合わせを種々に変えた場合の結果をTable 3に示す。

これらの結果をまとめると次のようになる。

- (1) 可視化実験の結果からは、濡れ性の悪いポリスチレン粒子の場合は液が全域に亘って繋がらず適度に分散し固液凝集体を形成する

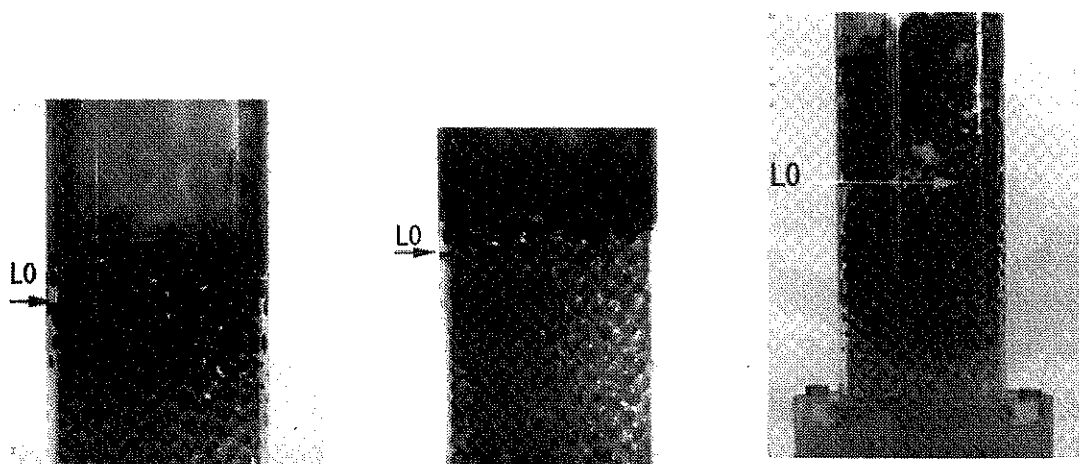


Fig. 3 Liquid permeance into the bed (left:Non-C.GB+WTR, Coat.GB+WTR, right:GB+PAC)

Table. 3 流動化状態の評価

◎極めて良好な流動化促進 ○流動化促進 △擬似・間欠的流動化 ×流動化停止

TEST RUN	粒子	添加液	流動化促進評価	流動化状態概要	図
#-1	PSTL-2	WTR	◎	極めて良好な流動化促進	図 2-b
-2	PSTL-1	WTR	○	$\alpha=0.1\sim0.2$ では流動化停止 $\alpha=0.3$ で流動化促進	—
-3	PSTL-1	PAC	×	密度の効果よりも粘さが支配的 $\alpha=0.3$ で多少流動化	—
-4	G3 ^p (coating)	WTR	×	粒子の濡れ性悪く (テフロンコーティング) 着色水は層内部へ侵入せず、流動化しない	図 3 左図
-5	G3	WTR	×	粒子の濡れ性が良いため液架橋 の拘束で流動化せず	図 3 中央
-6	G3	PAC	△, ○	液の浸透している部分では擬似流動化 (速度領域高いため、液浸透に時間がかかる)	図 3 右図
-7	G3	MBR	○	液の浸透に時間がかかるが、 濡れた部分は流動化	—
-8	G2	WTR	×	数分後、液浸透して流動化停止	—
-9	G2	BAS	△(○)	$\alpha=0.2$ 以上で擬似流動化	—
-10	G2	PAC	×	$\alpha=0.2$ 以上で間欠的で鈍い擬似流動化	—
-11	G1	WTR	×	短時間で流動化停止 (ラットホール発生)	—

ことで流動化促進ご起きるが、濡れ性の良いガラスビースの場合は、一度強制的に流動化させ液を層内に送り込んだ後は、液は層全域で粒子を介して連結し液架橋を作り流動化は停止する。

(2) 細かい粒子の場合は、流速が低くかつスキマが小さいため、液が全域にいきわたり液架橋による拘束が強化され流動化停止か鈍化。

(3) 大径粒子の場合、軽いPSTLではUmf低く空気速度小さく、液は層内に浸透し流動化促進。ただし、重くて大きな $\phi 6\text{mm}$ GBでは、粒子周りの速度が高くUmfが高いため) 液は全て層上部に吹き上げられる→流動化促進も流動化停止もなし。

(4) 重くて大きな $\phi 6\text{mm}$ GBでも、重い液(リン酸 $\gamma=1.7$, 硫酸バリウム溶液 $\gamma=1.9$, 臭化メチレン $\gamma=2.5$) の場合には、流れに逆らって液が層内へ浸透し、流動化促進。

4. 流動化促進モデル (Liquid-Perturbed Gas Model)

4.1 流動化促進の条件

結局、以下の状況が実現された場合に流動化促進が起こることが分かった。

添加された液が(1)ガス流に逆らって層内部に浸透し流動層内部に保持され、かつ(2)適度に分散した固液凝集体を形成すること。

(1)であるためには、軽い粒子(ポリスチレン)と軽い液体(例えば水)または、重い粒子(砂、ガラスビーズ)と重い液体(リン酸など)の組み合わせが必要であり、(2)であるためには、固液間の結合力を弱めるため、濡れ性を悪くするか、容積当たりの表面積を少なくする大径粒子を使う必要がある。

4.2 添加液・ガス擾乱モデル

(Liquid-Perturbed Gas Model)

Fig.4に、PLST粒子流動層へ着色水を添加したときの液の分布状態を示した。添加液量の少ない場合 ($\alpha = 0.05$) は小さな固液凝集体が層全体に適度に分散しており、また添加液量が多い場合 ($\alpha = 0.2$) には大きく繋がった固液凝集体が観察される。これらの実験結果から流動化促進機構として、「液添加により層内部に粒子と液体の凝集体が形成されることで実質的なガス流路が狭められ、ガス流速が加速され、かつ、気泡運動が活発化される」としたFig.5のモデルを考えた。これを定量的に取り扱うために、「添加液は粒子1個1個に分配され、その表面を均一にコーティングする」と考え、固液三相流動層における流動化開始速度を求めたZhang-Epsteinの式⁽¹⁾に本流動層の場合を適用

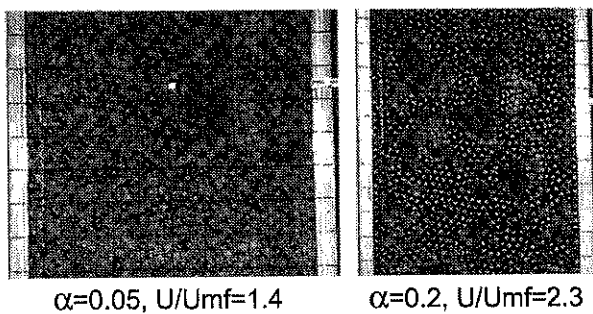


Fig.4 Dispersion of added liquid in PSTL/WTR system

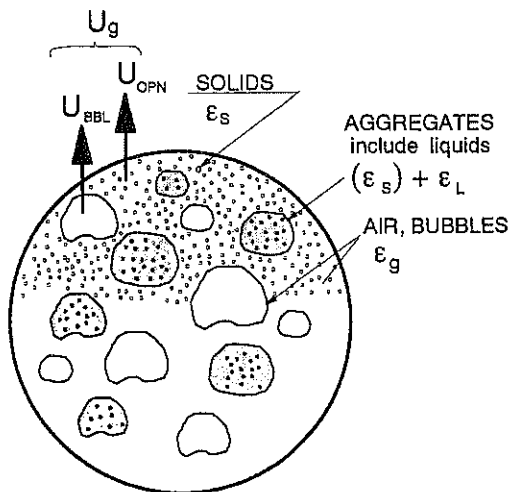


Fig.5 Liquid-Perturbed Gas Model (LPGM)

すると、ガスに対する流動化開始速度 U_{gmf} や、層を通じての圧力損失 ΔP_B は次のようになる。

$$\begin{aligned} (\bar{\rho}_s - \rho_g)(1 - \epsilon_{mf})g = & \frac{150U_{gmf}\mu_g(\epsilon_{smf} + \epsilon_{lmf})^2}{\phi^2 d_p^2 (\epsilon_{gmf})^3} \\ & + \frac{1.75(U_{gmf})^2(\epsilon_{smf} + \epsilon_{lmf})}{\phi d_p (\epsilon_{gmf})^3} \end{aligned} \quad \cdots (2)$$

$$\Delta P_B = (\bar{\rho}_s - \rho_g)(1 - \epsilon_{mf})gL_{mfLqd} \quad \cdots (3)$$

ここで、 ρ ：密度， s ：空間占有率， μ ：粘度， ϕ ：粒子の形状係数， d_p ：粒子径， $(-)$ 付き記号：液の均一付着後の平均量，添字； s, p ：粒子， g ：ガス， ℓ ， Lqd ：液体， mf ：流動化開始時

4.3 “LPGM” による計算結果と実験結果の比較

流動化開始速度を求める実験は、2種類の（粒子/添加液）の組み合わせで行った。大円筒（ $\phi 180\text{mm}$ ）流動層で行った（ポリスチレン/水）の場合と、中円筒（ $\phi 120\text{mm}$ ）で行った（ガラス球/リン酸）の場合である。薬液を使った実験は、使用量の制約や安全性の問題から、すべて中円筒層で行っている。Fig.6, Fig.7に見られるように添加液量 α の増大に連れ流動化状態は不安定になり、 $P_B - U$ 線図も明確な折れ線からなだらかなカーブへと推移する。部分的には流動化が停止している部分も観察され

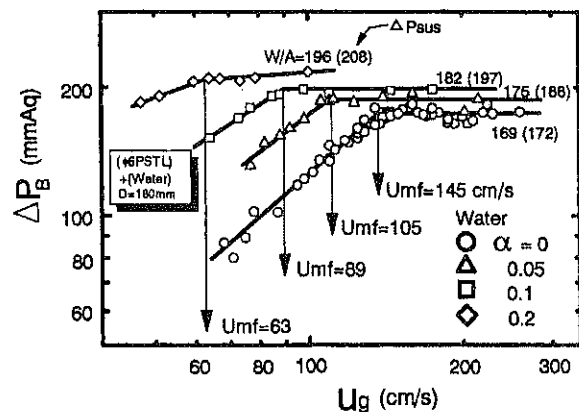


Fig. 6 $\Delta P - U_{mf}$ diagram for (PSTL/WTR) system

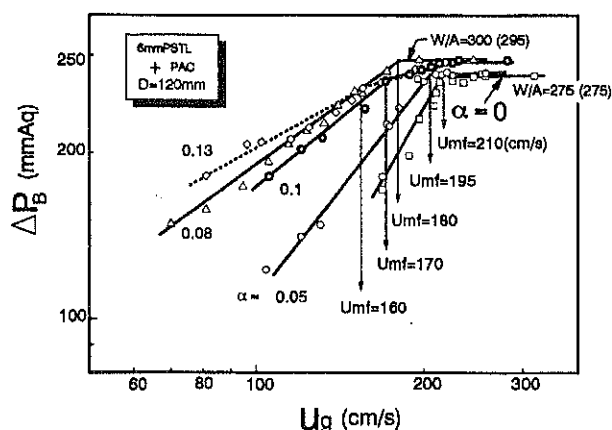


Fig. 7 ΔP - U_{mf} diagram for (GB/PAC) system

た。(ガラス球/リン酸) の場合には、 $\alpha > 0.15$ 以上では明確な U_{mf} を図から求めることはできなかった。計算結果と実験結果の比較を Table.4 に示す。実測された諸量を使い(2), (3)より求めた U_{mf} , P_B とも、添加液量比 $\alpha \leq 0.15$ 辺りまでは両者の一致は良いが、それ以上に添加液量が増えてくると予測精度は悪くなる。添加液が層内全域に均質に分散されるという仮定が成り立たない不安定な流れになるためと、特に (PS/WTR) の組み合わせでは固液間の濡れ性の影響が強く出るためと思われる。固液界面特性の影響は今後の検討課題である。

5. 結言

液添加・軽量大径粒子流動層における基本特性を明らかにし、流動化促進条件を特定した。添加液と固体粒子の組み合わせ次第では、従来では流動化停止していたガラスビーズ流動層においてすら流動化促進が可能となることを示した。また、流動化の促進機構として、“Liquid-Perturbed Gas Model” を提案し、実験結果との比較を行った。現実的な適用範囲となる添加液量比 $\alpha < 0.15$ 以下では良い一致を得た。 $\alpha > 0.2$ の領域では固液流動層の特性に近付くため別のモデルを考える必要がある。

今後の研究の見通し

今後の研究として、以下の派生的な3テーマについて検討を進める予定である。

(1)「液添加・軽量大径粒子流動層」の流動化促進メカニズム (固液界面特性の影響)

ここまでの研究で、添加液や粒子の密度、サイズ、添加液量などの影響を明らかにし、流動化促進モデルもほぼ妥当なものが得られたが、表面張力や濡れ性等、固液界面特性の

Table. 4 Comparison of experiment and calculation

	α [-]	ϵ_{mf} [-]	L_{mf}^* mm	$\Delta P_B)_{ex.}$ mmAq	$U_{gmf})_{ex.}$ m/s	$\Delta P_B)_{cl.}$ mmAq	$U_{gmf})_{cl.}$ m/s	δ^{**} %
PS + WTR	0.00	0.401	(273)	172	1.45	165	1.40	3
	0.05	0.417	281	188	1.05	179	1.25	19
	0.10	0.441	293	197	0.89	192	1.15	29
	0.20	0.503	330	208	0.63	219	1.13	79
GB + PAC	0.000	0.3760.	(180)18	275	2.10	275	2.01	4
	.05	402	8	280	1.95	290	1.83	6
	0.08	0.424	195	295	1.80	299	1.80	0
	0.10	0.438	200	270*)	1.70	305	1.79	5
	0.13	0.418	193	265*)	1.60	314	1.38	14
	0.15	Less Stable Fluidization						
	0.20							

ex=experiment, cl=calculation, *) L_{mf} : in wetted beds, **) Deviation

影響は明らかにされていない。これを実験的に明らかにすることで、より広い範囲での流動化促進メカニズムを特定したい。

- (2) 液添加・軽量大径粒子流動層中に置かれた物体表面からの伝熱メカニズムの検討と、産業用熱交換器への応用

これまでに著者らにより提案された熱伝達機構に量的な検討を加えることで、より妥当な伝熱促進モデルを提案したい。そして、この特性の応用として、工場廃熱回収用熱交換器（湿り蒸気など少量の熱水を含んだ工場廃熱の回収）の開発に再して問題となる項目の検討も予定している。

- (3) 液添加・軽量大径粒子流動層中に置かれた物体に作用する振動力や表面磨耗の検討

これは、入浴介護システムの洗浄やマッサージに直接関連するものとして検討することの外、この流動層におけるソフトな洗浄効果のゆえ、表皮の損傷を嫌う穀類の洗浄や、傷や破損を心配する工業製品（陶磁器、ガラス製品など）への応用を想定した検討も行う予定である。

以上3項目に関しては、その基礎的作業が現在進行中である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- (1) Characteristics of Gas-Fluidized Beds of Large Light Particles After Addition of Liquid, Y. Nagahashi, A.Yokogawa, J.A.Grace, N.Epstein and Y.Asako, CEISA 2000 (14th Int. Congr. of Chemical and Process Engineering), E5-58, Praha, Cz (2000-8).
- (2) 液添加・軽量大径粒子流動層の基本特性（流動化促進機構）、永橋, D.H.Lee, J.Grace, N.Epstein, 横川, 浅古, 日本混相流学会年会講演会2001, D-11, 北九州 (2001-7).
- (3) 水添加・軽量大径粒子流動層中の水平管からの熱伝達特性（伝熱機構）、永橋, 曾我部, 浅古, 横川, J.Grace, 日本混相流学会年会講演会 2001, D-10, 北九州 (200-7).

参考文献

- (1) J.P.Zang, N.Epstein, J.Grace, J.Zhu, Trans. IChemE., 73, Part A, Apr., 347-353 (1995).

A1基耐摩耗表面改質用粉末の開発と 改質層の特性評価

Development of Wear-Resistant Aluminum Alloy Powder and Characterization of Thermal Spray Coatings

99102

代表研究者 大阪大学接合科学研究所・助教授 中 田 一 博 Kazuhiro Nakata

Abstract

To improve the wear resistance of the Al alloy low pressure plasma spraying was employed to form a hyper eutectic Al-Si binary alloy coating on A6063 aluminum alloy substrate by using tentatively made powders with different Si contents from 20 to 70 mass %. Dense coatings with about 200 μ m in thickness were made on a substrate for each powder and no cracking and peeling were occurred in the coatings. Hardness of the coatings increased with increasing Si content and reached about 570HV at about 70mass%Si. Wear resistance of the coatings evaluated by ball-on-disc wear test increased with increasing Si content to one fifth of that of the substrate at more than 50mass% Si. Friction coefficient of the coating was about 0.4 at more than about 30mass% Si and lower than that of the substrate, about 0.6. Estimated bond strength of the coating is at least about 30 MPa or higher irrespective of Si content.

研究目的

アルミニウム (Al) 合金は軽量構造材料として、鉄道車両、自動車、船舶、航空機などに用いられており、軽量化による省エネルギー効果により、二酸化炭素の排出抑制に大きな効果を上げている。また、リサイクル性にも優れており、これらのことから今後 Al 合金の適用がさらに広がれば地球環境保全に大きく貢献することが期待されている。

Al 合金を機械部品等に広く使用するに際しての大きな欠点の 1 つは、鉄鋼材料に比して耐摩耗性が著しく劣ることである。Al 合金の耐摩耗性の改善法としては、これまで硬質アルマイト皮膜やめっき皮膜形成が用いられてきた

が、いずれも皮膜厚さは 10 ミクロン程度までと薄く、機械部品等へは適用不可能であった。このため数百ミクロンから mm オーダーの厚膜の耐摩耗性皮膜を Al 合金表面に形成する技術の開発が産業界から強く求められている。

著者らのこれまでの研究によりプラズマ溶射法、プラズマ粉体肉盛法及びレーザ肉盛法が Al 合金の厚膜表面改質に適したプロセスであることを明らかにした。このうち、プラズマ溶射法は Al 合金への熱影響が最も小さく、かつ短時間に大面積に厚膜を形成することができるプロセスである。このため本研究ではプロセスとしてプラズマ溶射法を選択し、本プロセスにより Al 合金表面に耐摩耗性に優れた厚膜表面改質層を形成することを目的とした。

しかし、本研究の最大の問題は、溶射プロセスで使用する溶射粉末の選定である。軽量化及び電蝕防止の観点から溶射粉末にはAl合金粉末が望ましい。粉末特性として、耐摩耗性に優れ、かつ緻密で靱性にも優れ、さらに基材Al合金との密着性にも優れた皮膜をこれらのプロセスで再現良く形成できる粉末でなければならない。残念ながら現在までAl合金粉末で上記のような特性を有する溶射用粉末は開発されていない。

耐摩耗Al合金としてはその軽量性、経済性を考慮して、伝統的にAl-Si合金が使用されてきたが、Si粒子の粗大化に伴う脆化の為にその添加量は長年にわたって高々20%に限定されてきた。

本研究ではこの伝統的に使用されてきたAl-Si合金に注目し、冷却速度の極めて早い水中アトマイズ法を用いることによりSi粒子を微細に分散させ、その添加量を50～90%まで高め、さらにマトリックス強化のためにその他の合金元素を添加した高合金Al基粉末を試作する。そして、先に述べた厚膜表面改質プロセスにより、皮膜形成時の冷却速度を制御することにより皮膜組織制御を行い、目的とするところの耐摩耗性に優れ、かつ緻密で靱性にも優れ、さらに基材Al合金との密着性にも優れた皮膜の開発をめざすものである。

研究成果の概要

1. 緒言

アルミニウム合金は省エネルギーの観点から、エネルギーを多量に消費する自動車や鉄道車両、航空機、船舶などの輸送機器や各種産業機器の軽量化

のための軽量構造用材料として注目されている。しかし、Al合金をこれらの構造用材料として鉄鋼材料と比較した場合、最も大きな欠点の1つとしてその耐摩耗性が著しく劣ることが挙げられる。この点が改善されればAl合金は軽量構造用材料として多くの分野で鉄鋼材料に置き換えることが可能になるといわれている¹⁾。このため、Al合金の耐摩耗性の改善は、軽量化の観点から重要な課題となっている。材料の耐摩耗性を改善する方法の一つに表面改質法があり、図1に示すようにAl合金に対しても種々の表面改質法が適用されている¹⁾。

表面改質法の中で、溶射法は膜厚が数百ミクロンの厚さの溶射層を短時間で形成できる簡便な方法であり、鉄鋼材料を中心に耐摩耗性、耐食性、耐熱性等の改善を目的に広く用いられている。しかし、Al合金基材に対する検討例はまだ少ない²⁻¹⁴⁾。この内、溶射材料としてAl合

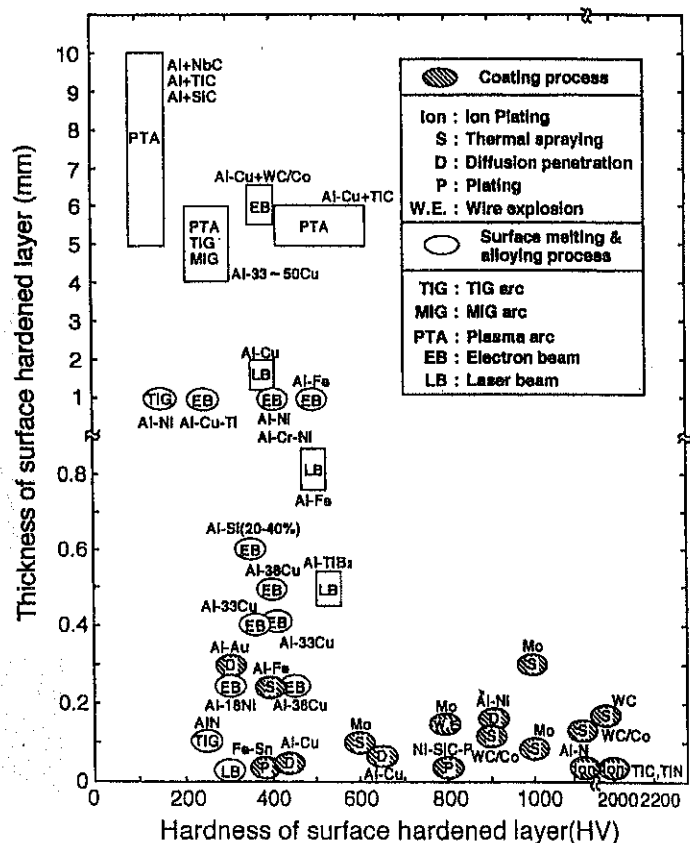


図1 Al合金の表面改質法と得られた改質層硬さと厚さの関係

金基の材料を用いてAl合金基材に対して検討した報告は限られており^{8,9,11,13)}、溶射材料としては主にAl基の複合材料 (AlもしくはAl12% Si合金へのSiC、TiC、 Al_2O_3 、 $FeO \cdot TiO_2$ 添加) が検討されている^{8,9,11)}。

本研究は、古くから耐摩耗Al合金として知られているAl-Si合金に注目し、Si量を最大70%まで添加した急冷凝固粉末を用いて、6063Al合金基板へのプラズマ溶射層の形成ならびに得られた溶射層の皮膜特性について検討を行ったものである。

2. 実験方法

本研究では、粉末の酸化を防止する観点から減圧プラズマ溶射法を用いた。減圧プラズマ溶射装置のプラズマガンはMETCO社製の7MB (80kW級) で、プラズマ作動ガスはアルゴンと水素を用いた。溶射皮膜と基材との密着性を改善するために、溶射直前に基材表面をアセトンで洗浄後、ショットブラスト装置により、ブラスト処理を行った。ブラストには、99.85% Al_2O_3 粉末 (WHITE ABRAX) を用い、ブラスト圧力0.7MPaで行った。

基材として板厚6mm、幅50mm、長さ60mmの6063合金板を用いた。溶射粉末は、液中急冷凝固法^{15,16)}により試作した急冷凝固合金粉末である。その組成はAl-Si₂元合金であり、Si量は20%から~70%まで6段階に変化させた試作合金である。粉末は平均粒径80 μ m (粒度範囲: 53~105 μ m) のものを用いた。

溶射皮膜構造は走査型電子顕微鏡による組織観察、EPMAによる組成分析及びX線回析法による結晶構造解析により行った。

皮膜特性は、マイクロビッカース硬さ測定とボールオンディスク摩耗試験による耐摩耗性の評価を行った。試片は#1500のエメリー紙で皮膜表面を研磨し平坦化した後、直径6mmの

アルミナ製ボールを相手材として大気中、無潤滑材条件下で、荷重: 10N、摩擦速度: 150mm/s、摩擦距離: 100mで試験を行い、その摩耗深さにより耐摩耗性を評価した。

また、基材と溶射皮膜との密着性を評価するために、円柱状母材の一端の表面に溶射皮膜を形成後、その上に別の円柱母材をエポキシ樹脂系接着剤により張り付けた後に、引張試験機により皮膜界面に垂直方向に引張速度: 0.5mm/minで引張試験を行い、その破断荷重により密着性を評価した。試験後、破面観察により破断位置の確認を行った。

3. 実験結果および検討

3.1 粉末組織

図2に試作溶射用粉末のSEMによる断面組織を示す。灰色もしくは黒色の粒子は初晶Si粒子であり、高い硬度を持つ (約HV1000)。周囲は共晶組織である。初晶SiはSi量20~30%ではサブミクロンと小さな粒子状であるが、60%以上では板状もしくは棒状で数十ミクロン程度に粗粒化した。

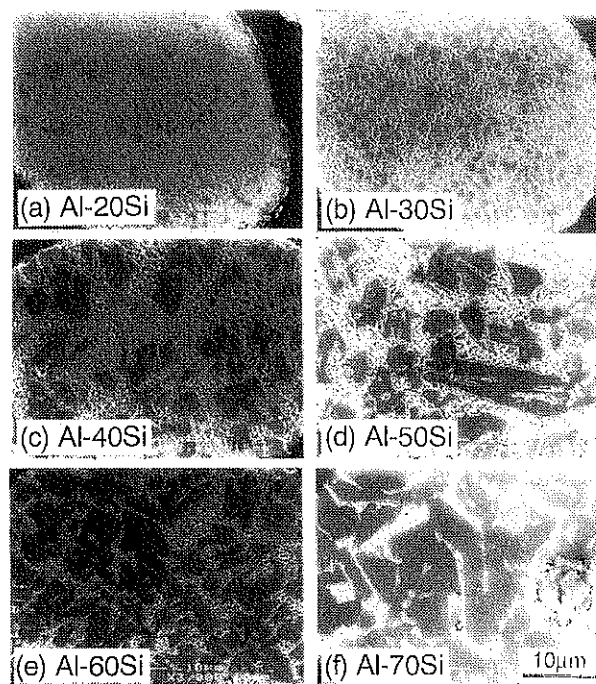


図2 試作Al-Si合金粉末の断面ミクロ組織

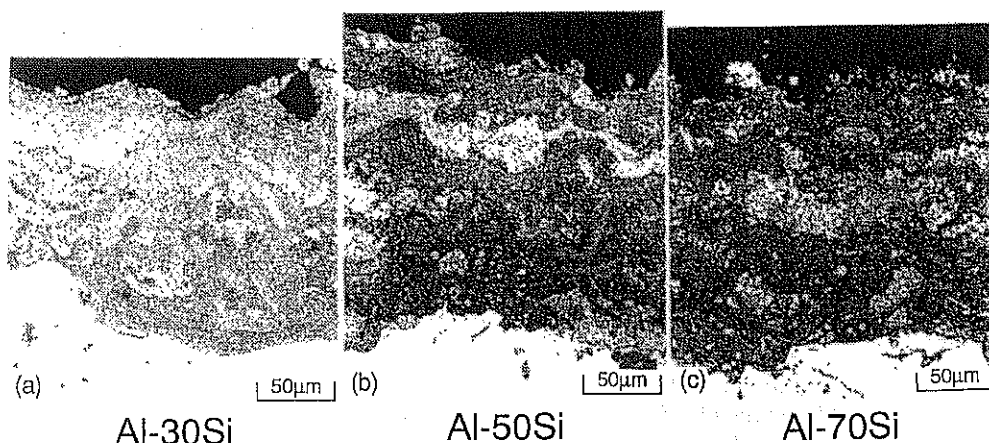


図3 Al-Si合金溶射皮膜の断面マイクロ組織

3.2 皮膜組織

溶射皮膜断面の代表的なSEMマイクロ組織をまとめて図3に示す。皮膜は若干の気孔も存在するが大きな割れは無く緻密な組織となっている。皮膜内には明るい色調の島状もしくは帯状組織が認められる。この部分では初晶Si粒子は周囲に比して粗大であり、溶射前の粉末の状態とほぼ同様であることから、粉末がプラズマ中で十分には溶融しない状態で堆積したと推定さ

れる。これに対してその周囲の組織は微細であり、70% Siにおいても初晶Si粒子サイズは数ミクロンであった。

3.3 皮膜硬さ

図4に平均皮膜硬さに及ぼすSi量の影響を示す。Si量の増加に伴い硬さは単調に上昇し、70% SiでHV500~600に達した。

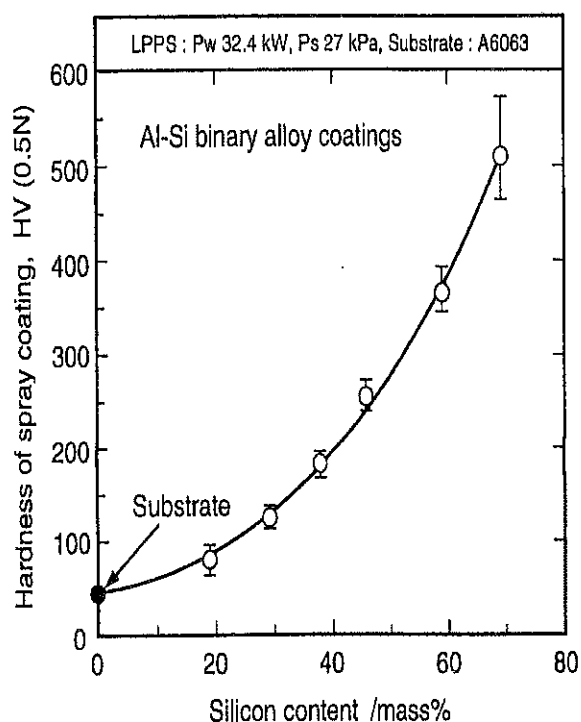


図4 Al-Si合金溶射皮膜の硬さに及ぼすSi量の影響

3.4 皮膜の耐摩耗性

摩耗試験後の代表的な試片の摩耗痕と相手材のアルミナボール表面での凝着状態を図5に示す。基材6063は軟らかく延性に富むため、非常に大きな幅の広い摩耗痕となっている。また、相手材のアルミナボールへの著しい凝着現象が確認された。しかし、溶射皮膜ではいずれの皮膜でも摩耗痕幅及びボールへの凝着は小さくなった。

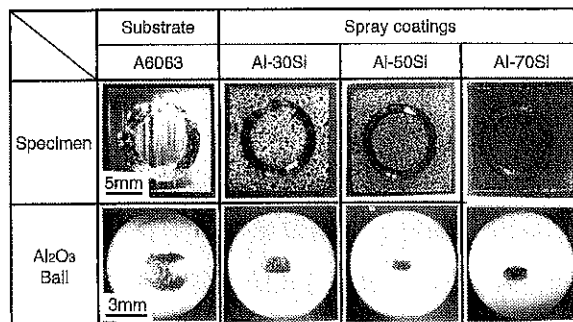


図5 摩耗試験後の皮膜表面摩耗痕及びアルミナボール表面の凝着状態

図6に摩耗深さとSi量の関係を示す。摩耗深さはSi量及び硬さの増加とともに減少し、Si量では50～60%、硬さではHV400前後で最小値を示した。これ以上では、皮膜の脆さが問題になる。

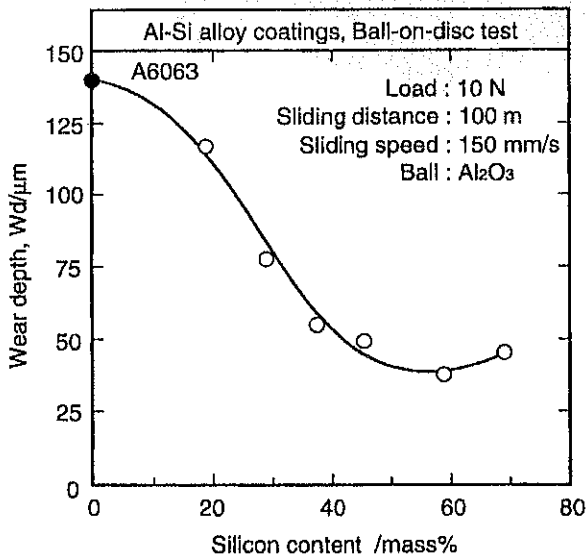


図6 摩耗痕深さに及ぼすSi量の影響

3.5 皮膜の密着性

基材と溶射皮膜の密着性は、垂直引張密着力試験法による引張試験を行い、その破断応力により評価した。皮膜の密着性に及ぼすブラスト処理の効果は良く知られており、基材表面のクリーニングによる活性化、粗面化による機械的結合の強化、及び基材表面への圧縮残留応力の導入が挙げられている。特に、Al合金基材では、表面が強固な酸化皮膜で覆われており、これが密着性を著しく損なうことが予想されるため、ブラストによる基材表面の酸化皮膜の除去が重要である。本研究では著者らの前報¹³⁾の結果に基づき、ブラスト圧力0.7MPaとして前処理を行った。図7より、各皮膜の密着強度は約25MPaであり、破断位置はいずれも接着剤部分であった。これより皮膜/基材間の密着強度はこれらの値よりも高い値であり、かつ皮膜/基材間での破断強度を考慮すると、30MPa

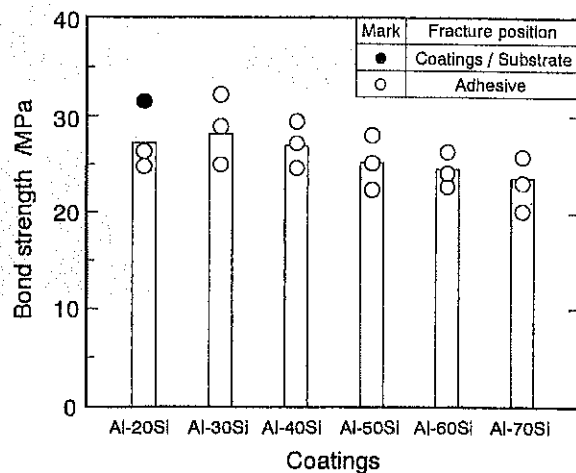


図7 皮膜/基材の密着強度測定結果

か、それ以上と判断される。これは鉄鋼材料で実用化されている溶射皮膜の密着強度と同レベルであった。

4. まとめ

Si量20%～70%のAl-Si合金粉末を用いて、減圧プラズマ溶射法によりAl基材6063板上に溶射被膜を形成した。得られた皮膜は緻密であり、その硬さはSi量とともに増加し、70% SiでHV500～600に達した。溶射皮膜の耐摩耗性はSi量とともに増大し、Si量では50～60%、硬さではHV400前後で最大値を示した。摩耗痕深さで評価した耐摩耗性は基材の約5倍に達した。

今後の研究の見通し

本研究ではAl基耐摩耗表面改質用粉末としてAl-Si合金に注目し、冷却速度の極めて早い水中アトマイズ法を用いることによりSi粒子を微細に分散させ、その添加量を70%にまで高めた高合金Al-Si粉末を試作した。そして、厚膜表面改質プロセスとして、まず実用化の可能性が高いと考えられるプラズマ溶射法を用いてAl合金基材上に溶射皮膜を形成した。得られた皮膜は固いSi粒子がAlマトリックス中に

緻密に分散晶出し、耐摩耗性はAl合金基材の約5倍の値を示し、かつ剥離は認められず、Al合金基材との密着性も優れていることを明らかにした。しかし、Si添加量の増加は皮膜の硬さを増加するが、逆に皮膜の靱性及び緻密性を低下させるために、その添加量には限界があることが分かった。

このため、今後の研究の展開としては、Si添加量は40～50%の適当な値とし、皮膜マトリックス強化のためにSi以外の添加元素としてFe、Cu、Mgを添加した粉末を新たに試作し、溶射皮膜の特性に及ぼすこれらの第3添加元素の効果を明らかにする予定である。そして、溶射以外の厚膜表面改質プロセスへの適用結果を比較することにより、改質皮膜特性の基礎データの取得と実用化に向けての検討を推進する。

発表論文

1. K. Nakata: Wear Resistance of Plasma Sprayed Al-Si Binary Alloy Coatings on A6063 Al Alloy Substrate, 7th Intl. Conf. on Plasma Surface Engineering, PSE2000, (2000.9), Garmisch-Partenkirchen, Germany, (oral presentation).
2. K. Nakata: Wear Resistance of Plasma Sprayed Al-Si Binary Alloy Coatings on A6063 Al Alloy Substrate, Surface Coatings and Technology, (accepted and in press)

参考文献

- 1) JRCM (財) 金属系材料研究開発センター編: アルミニウム合金の表面厚膜硬化技術 (日刊工業新聞社) (1995), 73-76.
- 2) 福永、伊藤、伊吟、松本: 日本溶射協会誌, 11 (1974), 193.
- 3) S. E. Hartfield-Wunsch, S. C. Tung: The Effect of Microstructure on the Wear Behavior of Thermal Spray Coatings, Proc. 7th NTSC, June 1994, Boston, MA, 19-24.
- 4) R.C. McCune, M.J. Zaluzec, L.V. Reatherford, E.L. Cartwright: Thermally-Sprayed Self-Lubricating Composites from Cored Wires-Part 1: Fabrication and Chemistry, Proc. 7th NTSC, June 1994, Boston, MA, 25-31.
- 5) L. Byrnes, M. Kramer: Method and Apparatus for the Application of Thermal Spray Coatings onto Aluminum Engine Cylinder Bores, Proc. 7th NTSC, June 1994, Boston, MA, 39-42.
- 6) M.R. Kim, R.W. Smith, R.C. McCune: High-Deposition Rate Coating of Aluminum Cylinder Bores, Proc. 7th NTSC, June 1994, Boston, MA, 43-47.
- 7) R.W. Smith, M. Mohanty: Lightweight TiC/Ti Alloy Wear Resistant Coatings for Lightweight Materials in Aerospace Applications, Proc. 7th NTSC, June 1994, Boston, MA, 73-77.
- 8) E. Lugscheider, P. Jokiel, P. Remer, K. Yushchenko, Y. Borisov, P. Vitiaz, S. Steinhäuser: Hard Particle Reinforced Aluminum-Alloys for Aircraft Applications EWISCO 1993-1994, Proc. 7th NTSC, June 1994, Boston, MA, 79-83.
- 9) A. Llyuschenko, P. Vityaz, V. Okovity, A. Verstak, E. Lugscheider, P. Remer: Investigation of APS and CDS Process of Al-Carbide and AlSi-Carbide Coatings, Proc. 8th NTSC, September 1995, Houston, TX, 317-320.
- 10) X. Wang, O. Popoola, R.C. McCune: the Microstructure and Wear Mechanism of Wire-Arc Sprayed Inconel 625 Coatings on 319 Aluminum, Proc. 8th NTSC, September 1995, Houston, TX, 633-638.
- 11) K. Yushchenko, Y. Borisov, A. Borisova, Y. Vysotsky, V. Golnik, E. Lugscheider, P. Remer: Gas-Abrasive Wear and Electrochemical Properties of Al-Si Alloy Base Thermal Sprayed Coatings: Proc. ITST'95, May 1995, Kobe, Japan, 803-807.
- 12) G. Barbezat, S. Keller, K.H. Wegner: Rotaplasma Applications in the Automotive Industry, Proc. ITST'95, May 1995, Kobe, Japan, 9-13.
- 13) K. Nakata, M. Ushiroda: Al Rich Hard Coatings on Al Alloy by Low Pressure Plasma Spraying,

Surface Engineering, 13 (1997), 1, 45-49.

- 14) O.O. Popoola, M.J. Zaluzec, R.C. McCune : Novel Powertrain Applications of Thermal Spray Coatings, Surface Engineering, 14 (1998), 2, 107-112.
- 15) (株)クボタ、(株)クボタ資料、クボタアルミ粉末合金、1～10
- 16) 大中；アルミニウム合金の急冷凝固プロセス、軽金属、39(1989)、11、514～523

熱誘起相分離法を用いた高分子微粒子の創製

Formation of Polymer Particle via Thermally
Induced Phase Separation

99103

代表研究者 京都工芸繊維大学 助教授 松 山 秀 人 Hideo Matsuyama

共同研究者 京都工芸繊維大学 教授 寺 本 正 明 Masaaki Teramoto

Polypropylene particles were prepared by a thermally induced phase separation. The particle formation occurred by the nucleation and growth mechanism in the metastable region. The particle growth was followed by the dynamic light scattering measurement. Although the growth rates depended on the experimental conditions such as the polymer concentration and temperature, the particle diameter d increased with time t in accordance with the relation of $d^3 \propto t$ in all cases. Detailed consideration on the slope values indicated that the particle grew by the coalescence mechanism. The particle size distribution, which was obtained by SEM observation, became broader when the polymer concentration was higher.

研究目的

高分子微粒子は高度化技術社会の担い手として、情報、医療、クロマトグラフィー、DDS担体などの先端分野において広く用いられている。

液相からの高分子微粒子の調整法は、モノマーから重合反応によって合成する手法と、高分子溶液を物理化学的な手法で処理して微粒化する方法に大別できる。現状では、前者のモノマーから重合する手法が主に用いられているが、微粒子の安定化のために界面活性剤を用いることが多く、従ってプロセスの取り扱いが面倒になる場合も多い。

ここでは、後者の物理化学的な手法である熱誘起相分離法（Thermally Induced Phase Separation、TIPS法）を用い、高分子微粒子の作製を行う。図1に、代表的な相図と微粒子作製の模式図を示した。まず高分子溶液を高温

で融解後、binodal線以下の温度に冷却させることにより相分離を誘起する。この場合、高分子濃度が臨界点（C.P.）より低い場合には、高分子濃厚相が島状となるため、微粒子が形成され、その後冷却される間に形成された粒子は成長していく。最終的に結晶化温度に達することにより高分子の結晶化が起こり構造が固定される。

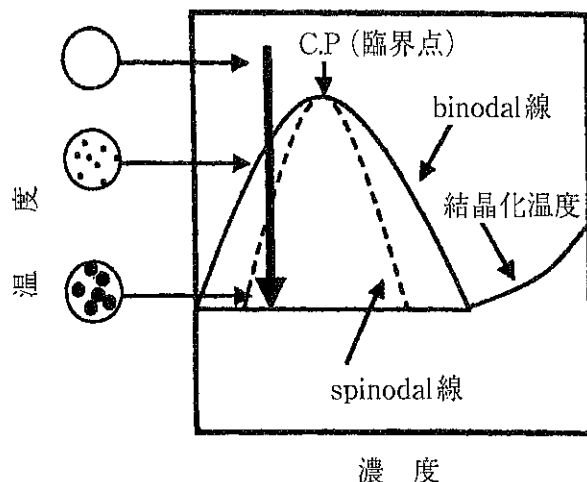


図1 TIPS法による微粒子作製の模式図

る。TIPS法は、一般的には高分子濃度が臨界点よりも高い条件で操作し、マトリックス相が高分子濃厚相であるような多孔膜を作製する手法として用いられてきた。

本研究のようにTIPS法を用い、高分子微粒子を作製した研究例は、申請者の知る限り皆無である。

TIPS法による微粒子作製は、界面活性剤を使わず、簡便で操作が容易な利点の他に、単分散性が高い微粒子が作製できるという利点がある。つまり、図1中のspinodal線（点線）以下の領域にクエンチ（冷却）すると、spinodal分解機構により、微粒子が瞬時に形成されるため、通常の核化と成長機構にみられるような粒子形成における時間分布がなく、粒子径が均一となりやすい。

本研究ではTIPS法による微粒子作製について、その基礎となる相平衡関係をまず明らかにする。また、動的光散乱法を用いた粒子成長機構の詳細な検討を行い、試行錯誤法に頼ることなく、望ましい径や分散度の微粒子を得るための定量的な設計指針の確立をはかることを目的としている。

研究内容及び成果

概 要

1. 緒言

高分子微粒子は高度化技術社会の担い手として、情報、医療、クロマトグラフィー、DDS担体などの先端分野において広く用いられている。

液相からの高分子微粒子の調整法は、モノマーから重合反応によって合成する手法と、高分子溶液を物理化学的な手法で処理して微粒子化する方法に大別できる。現状では、前者のモノマーから重合する手法が主に用いられている

が、微粒子の安定化のために界面活性剤を用いることが多く、従ってプロセスの取り扱いが面倒になる場合も多い。

ここでは、後者の物理化学的な手法である熱誘起相分離法（Thermally Induced Phase Separation、TIPS法）を用い、高分子微粒子の作製を行う。まず高分子溶液を高温で融解後、binodal線以下の温度に冷却させることにより相分離を誘起する。この場合、高分子濃度が幅臨界点（C.P.）より低い場合には、高分子濃厚相が島状となるため、微粒子が形成され、その後冷却される間に形成された粒子は成長していく。最終的に結晶化温度に達することにより高分子の結晶化が起これ構造が固定される。TIPS法は、一般的には高分子濃度が臨界点よりも高い条件で操作し、マトリックス相が高分子濃厚相であるような多孔膜を作製する手法として用いられてきた。本研究のようにTIPS法を用い、高分子微粒子を作製した研究例は、申請者の知る限る皆無である。

2. 実験

用いた高分子はisotactic polypropylene (iPP)であり、溶媒はdiphenyl ether (DPE)である。iPP/DPEの高分子溶液を高温で均一とし、素早く動的光散乱装置（大塚電子製、DLS-7000）のセル（25℃に調整）に移し冷却した。その後滴径の経時変化を追跡した。

3. 結果および考察

iPP/DPE系のbinodal線および結晶化温度を測定し、相平衡関係を明らかにした。また、得られたbinodal線をもとに、Floy-Huggins理論により χ パラメータを求め、spinodal線を理論的に算出した。得られた相図により、臨界点は高分子体積分率が約2%のところにあった。したがって、高分子微粒子を作製す

るためには、この濃度より低い濃度の高分子溶液を調整する必要がある。

各高分子濃度の場合について動的光散乱により滴径の径時変化を測定した結果、高分子濃度が増すほど滴径は大きくなっているが、各場合とも概ね1/3乗の時間依存性で滴径は成長していくことがわかった。溶液中の粒子の成長機構としては、凝集機構 (Coalescence mechanism)、Ostwald ripening mechanism、重力支配機構等が考えられるが、実験で得られた1/3乗の時間依存性より、凝集機構かOstwald ripening機構により粒子が成長していると考えられる。凝集機構では、粒子径 d は時間 t と次式で関係づけられる¹⁾。

$$d^3 = [8kTv/(\pi\mu)] t \quad (1)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 v は粒子の体積、 μ は粘度である。一方、Ostwald ripening機構では¹⁾、

$$d^3 = [64\sigma D_m c V_m / (9RT)] t \quad (2)$$

ここで、 σ は界面張力、 D_m は高分子の拡散係数、 V_m は高分子のモル体積、 c はモル分率である。表1に、 d^3 と t の関係の傾きの値につい

て、実験結果と、(1) および (2) 式による計算結果を示す。(2)式すなわちOstwald ripening機構での予測値は、かなり小さい値となっているが、(1)式による計算結果は、概ね実験値と一致している。従って本系の場合には、凝集機構により滴が成長していることがわかった。

また、各高分子濃度の場合に得られた粒子をSEMにより観察した。SEM観察により得られた数平均径、標準偏差および変動係数 (=標準偏差/数平均径) を表2に示す。高分子濃度が増すほど平均径が増加し、また変動係数も大きくなり、より多分散となっている。これは高分子濃度が高いほど凝集機構による滴成長速度が速く、従って広い粒径分布となったためと考えられる。

今後の研究の見通し

本研究ではTIPS法によりポリプロピレン微粒子を作製することができた。また、粒子の成長過程を動的光散乱装置により測定した結果、粒子成長機構はOstwald Ripening機構ではなく凝集機構によることがわかった。さらに得られた粒子径の標準偏差や変動係数を調べた結果、高分子濃度が増すほど粒子径は多分散となることがわかった。

表1 d^3 と t の関係の傾きの値

高分子濃度	実験値 [m^3/s]	(1) 式の値 [m^3/s]	(2) 式の値 [m^3/s]
0.005wt %	1.76×10^{-22}	3.47×10^{-22}	1.97×10^{-26}
0.01wt %	5.93×10^{-22}	6.91×10^{-22}	3.94×10^{-26}
0.1wt %	2.74×10^{-21}	6.91×10^{-21}	3.95×10^{-25}

表2 数平均粒子径、標準偏差及び変動係数

高分子濃度	数平均径 [μm]	標準偏差 [μm]	変動係数
0.05wt %	0.615	0.140	0.228
0.1wt %	0.968	0.254	0.283

本系の場合には、相分離はbinodal線とspinodal線の間の準安定領域で起こっていた。従って、相分離は核化と成長機構（Nucleation and Growth Mechanism）によるため、単分散度に関してはあまり高い値とはならなかったと考えられる。spinodal線以下の不安定領域にクエンチ（冷却）すると、spinodal分解機構により、微粒子が瞬時に形成される。従って核化と成長機構にみられるような粒子形成における時間分布がなく、粒子径が均一となりやすいと考えられる。今後は不安定領域において、spinodal分解機構により相分離を誘起することで、単分散性が高い微粒子の作製を行いたい。そのためには、より速い冷却（クエンチ）を行う装置を考案する必要がある。

本研究により、TIPS法を用いた物理化学的な手法により微粒子の作製が可能であることが示された。この手法が種々の高分子微粒子の作製に応用されることを期待したい。

【参考文献】

- 1) H. Matsuyama et al., J. Membr. Sci., 152, 227 (1999)

流動層コーティングにおける粒子凝集 制御に関する研究

Studies on control of particle agglomeration in fluidized bed coating.

99104

代表研究者 東京薬科大学薬学部 助教授 湯 浅 宏 Hiroshi Yuasa
共同研究者 東京薬科大学薬学部 教授 金 谷 芳 雄 Yoshio Kanetani
共同研究者 東京薬科大学大学院 博士課程2年
仲 野 達 Tatsu Nakano

Fourteen kinds of salts consisting of various cations and anions in the Hofmeister series were used as additives for suppression of particle agglomeration in the fluidized bed coating. We attempted to clarify the relationship between the suppression effect of the salts and the Hofmeister series of their consistent ions. Fluidized bed coating was carried out with hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) aqueous coating solution containing the salts and Celphere® as core particles. To elucidate the salting-out power of the salts for HPMC, the transmittance of the coating solutions at 600nm was measured at various temperatures and the phase separation temperature (T_{PS}) was determined from the values at 50% transmittance.

A high suppression effect was observed when the salts including high order ions in the Hofmeister series were added to the coating solution T_{PS} decreased in the presence of the salts except for sodium iodide and sodium thiocyanate and lowered with the higher order ion in the Hofmeister series. The particle agglomeration was suppressed with decrease in T_{PS} of the HPMC aqueous coating solution. It has been suggested that the suppression effect of a salt on the particle agglomeration depended on the salting-out power of the salt. We regard sodium citrate and potassium citrate as very useful pharmaceutical additives for the suppression of particle agglomeration in actual pharmaceutical coating.

研究目的

医薬品分野でのコーティングは製剤化における重要な工程の一つであり、従来より、外観の改良、苦味、異臭などのマスキング、光、酸素、湿気等による変質、劣化防止、そして主薬相互作用の防止等を目的に用いられている。さらに、薬物送達システム (Drug Delivery System) の概念に基づく標的指向型製剤、放出制御型製剤の調製等の機能性を賦与する製剤化において

も用いられ、近年では、顆粒剤、細粒剤はもとより、マイクロカプセルの調製を目的としたコーティングや、医薬品原末の粒子物性の制御を目的とした微結晶薬物粒子のコーティングも行われている。

流動層コーティング法は流動化空気によりコーティング粒子を流動化ならびに乾燥させるため乾燥能力が大きく、比表面積の大きい微粒子のコーティングに適している。さらに、装置が密閉構造であるためコンタミネーションを防止

できること、粒子の多層構造化が容易に行えること等の利点を有することから医薬品分野における粒子加工法として広く用いられている。しかしながら、この流動層コーティングにおいては自重が小さく付着力の大きいマイクロオーダーの微粒子をコア粒子とする場合は、凝集や造粒が生じる。この凝集物、造粒物の生成はコーティング膜厚の不均一化をもたらし、薬物の苦味マスキング、持続性放出、酸素あるいは水分の透過抑制による安定化等のコーティング膜機能の安定した発現を妨げることとなり、製剤化における重大な問題の原因となる。福森らはワースター装置によるヒドロキシプロピルセルロース（HPC）を膜剤とした微粒子水系コーティングにおいて、HPC水溶液への塩化ナトリウムの添加により粒子凝集が抑制されることを報告した¹⁾。我々はこの塩化ナトリウム添加による粒子凝集抑制に関し、HPCならびにヒドロキシプロピルメチルセルロースを膜剤とした場合の凝集抑制効果、コーティング溶液の粘度ならびにスプレーミスト径に及ぼす添加濃度の影響について報告し、さらに、この抑制には塩化ナトリウム添加によるコーティング溶液中の高分子膜剤の塩析、つまりは相分離に起因する膜剤水溶液の粘度低下が関与している事を報告した。

本研究では、流動層コーティングにおける塩化ナトリウム添加による凝集抑制が主として塩析に起因するならば、粒子凝集抑制の程度は塩の塩析力の強さの順番を示す Hofmeister 順列に従うものと考えられたことから、Hofmeister 順列に含まれるイオンから成る種々の塩類を粒子凝集抑制を目的とした添加剤として用い、Hofmeister 順列と流動層コーティングにおけるこれら塩類添加による粒子凝集抑制との関係について検討した。さらに、HPMC コーティング溶液の相分離温度に対するこれら塩類添加の

影響、塩を添加したコーティング溶液の相分離温度と流動層コーティングにおける粒子凝集抑制との関係について検討を行い、塩類添加による粒子凝集抑制機構を推察した。加えて、Hofmeister 順列、ならびに得られた結果を考慮し、凝集抑制効果の大きい、且つ安全性の高い塩の選択を試みた。

研究内容及び成果

1. 実験方法

1.1 試料

コア粒子として結晶セルロース製球形顆粒（CP）、膜剤としてヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）を用いた。添加剤として塩化バリウム、塩化ストロンチウム、塩化カルシウム、塩化カリウム、塩化ナトリウム、クエン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、臭化ナトリウム、ヨウ化ナトリウム、チオシアン酸ナトリウム、硫酸カルシウム、クエン酸カリウム、硫酸カリウムを用いた。

1.2 コーティング実験

流動層型コーティング装置を用いトップスプレーにてコーティングを行った。塩類添加濃度 0.08mol/l の 3 % HPMC 水溶液 1650ml をコーティング溶液として用いた。本実験における操作条件を以下に示す：CP 仕込量 500g；送液速度 13g/min；スプレー空気圧 2 kgf/cm²；スプレーエア流量 1.9m³/h；風量 80－90m³/h；入口温度 70℃；出口温度 38－40℃。

コーティング溶液を噴霧し始めてから 30 分毎及び噴霧終了後に 5 g の試料をサンプリングした。

1.3 相分離温度の測定

塩類添加及び無添加の HPMC コーティング

溶液の相分離温度は、その水溶液の光の透過率から求めた。波長600nmの光の透過率を分光光度計を用いて種々の温度で測定した。透過率が50%になる温度を相分離温度と定義し、溶液の相分離温度を求めた。

2. 結果と考察

2.1 流動層コーティングにおける粒子凝集抑制とHofmeister順列

Fig.1、2に、流動層コーティングにおける粒子径に対する添加する塩の種類の影響を示した。Fig.1のカチオンが異なる場合、塩化ナトリウムをはじめいずれの塩化物を添加した場合も粒子凝集抑制が可能であることが明らかとなった。さらに、Hofmeister順列において上位のイオンから成る塩を添加した場合ほど抑制の度合いは大きくなることが認められた。

Fig.2に示すアニオン系の場合、カチオン系同様、Hofmeister順列において上位のものほど抑制の度合いが大きいことが認められた。また、

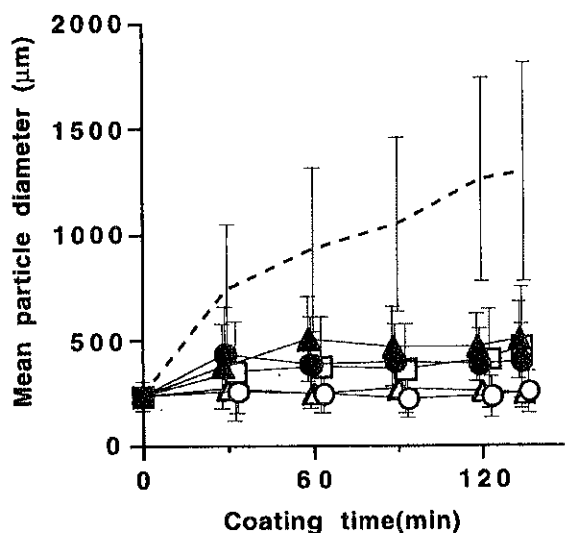


Fig. 1 Effect of Addition of Various Chlorides at 0.08 mol/L Concentration on Mean Particle Diameter during Fluidized Bed Coating. The dotted line represents the case of no salt addition. Chlorides ; ○, BaCl_2 ; △, SrCl_2 ; □, CaCl_2 ; ●, KCl ; ▲, NaCl . Each point represents the mean $\pm$ S.D. of about 1000 particles.

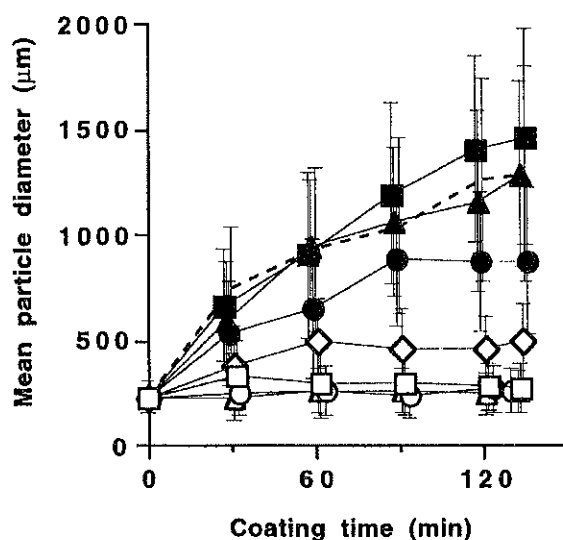


Fig. 2 Effect of Addition of Sodium Salts at 0.08 mol/L Concentration on Mean Particle Diameter during Fluidized Bed Coating. The dotted line represents the case of no salt addition. Sodium salts ; ○, sodium citrate ; △, Na_2SO_4 ; □, sodium acetate ; ◇, NaCl ; ●, NaBr ; ▲, NaI ; ■, NaSCN . Each point represents the mean $\pm$ S.D. of about 1000 particles.

チオシアン酸ナトリウム、ヨウ化ナトリウムについては本実験の添加濃度0.08mol/Lにおいては明らかな凝集抑制効果は認められなかった。

2.2 HPMC コーティング溶液の相分離温度、Hofmeister 順列、粒子凝集抑制効果の関係

HPMCの水溶液は相分離温度 (phase separation temperature) を有し、この水溶液にある塩類を添加するとその塩析作用によりこの相分離温度が変化することが知られている。一方、これまでに、塩化ナトリウム添加による粒子凝集抑制にはコーティング溶液中の膜剤高分子の塩析、言い換えるとコーティング溶液の相分離が主な要因であると推察された。そこで、本研究で用いたHPMCに対するHofmeister順列中のイオンから成る塩類の塩析力と相分離温度との関係を明らかにするため、これら塩類を添加したHPMCコーティング溶液の相分離温度を測定した。Table1, 2に、カチオン系、アニオン

Table.1 Phase Separation Temperature of HPMC Coating Solution with Various Chlorides.

Salts	T _{PS} (°C)*
none	56.98 ± 0.43
BaCl ₂	53.40 ± 0.02
SrCl ₂	53.51 ± 0.04
CaCl ₂	53.78 ± 0.12
KCl	54.98 ± 0.04
NaCl	54.98 ± 0.13

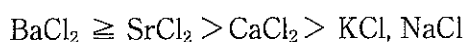
*The mean ± SD (n = 3)

Table.2 Phase Separation Temperature of HPMC Coating Solution with Various Sodium Salts.

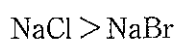
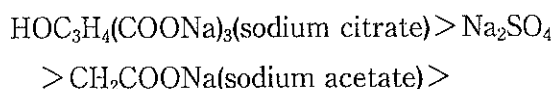
Salts	T _{PS} (°C)*
none	56.98 ± 0.43
sodium citrate	43.45 ± 0.60
Na ₂ SO ₄	47.47 ± 0.02
sodium acetate	53.81 ± 0.17
NaCl	54.98 ± 0.13
NaBr	56.29 ± 0.02
Nal	58.45 ± 0.16
NaSCN	59.12 ± 0.38

*The mean ± SD (n = 3)

系における HPMC コーティング溶液の相分離温度をそれぞれ示した。Table1 のカチオン系では、種々のカチオン間の程度の差は小さいものの相分離温度低下の度合いのは大きいものから、



の順であることが認められた。Table2 のアニオン系では、相分離温度低下の度合いは大きいものから、



の順であることが認められた。この塩類添加による相分離温度の低下は塩析作用によるものであり、従って、本実験で用いた HPMC の場合においても、Hofmeister 順列に従い、順列で上

位のものほど HPMC に対する塩析力が高いことが認められた。

Fig.3 にコーティング終了時のコーティング粒子の粒子径とコーティング溶液の相分離温度との関係を示した。塩化物であるカチオン系では、コーティング溶液の相分離温度の範囲は 53～55℃であり、いずれのカチオンも高い粒子凝集抑制効果を示している。一方、ナトリウム塩のアニオン系では、ほとんど塩析力を有さないチオシアン酸ナトリウムは約 59℃という高い相分離温度を有し、これよりも低い相分離温度を有し、大きな塩析力を持つ塩類では、相分離温度の低下に伴い粒子径が減少し、粒子凝集抑制効果が増大することが認められる。これらの結果から、塩析力が高い塩類ほどコーティング溶液の相分離温度を低下させ、且つ大きな粒子凝集抑制効果を示すことが明らかとなっ

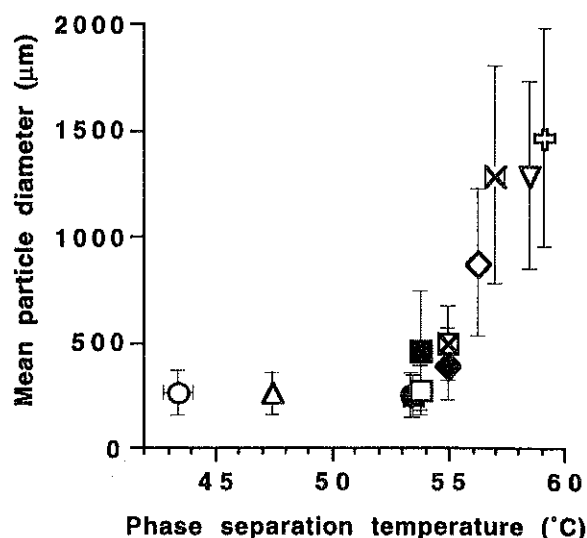


Fig.3 Relationship between Phase Separation Temperature of HPMC Aqueous Coating Solution and Coated Particle Diameter.

Salts ; ●, BaCl₂ ; ▲, SrCl₂ ; ■, CaCl₂ ; ◆, KCl ; □, NaCl ; ○, sodium citrate ; △, Na₂SO₄ ; ◇, sodium acetate ; ◇, NaBr ; ▼, Nal ; +, NaSCN ; ×, no salt addition. The salt concentration is 0.08 mol/L. Each point represents the mean ± S.D. The horizontal and vertical error bars represent the S.D. of 3 measurements and about 1000 particles, respectively.

た。

これまでの結果から以下の塩類添加による粒子凝集抑制の機構が推察された。

チャンバー内のスプレーノズルより噴霧されたコーティング溶液のスプレーミストが流動化コア粒子に付着し、粒子表面で展延した状態で他の粒子と衝突した場合は、粒子間結合力と分離力との大小関係から、コーティングプロセスあるいは凝集プロセスに移行するかの分岐点となる。塩類添加コーティング溶液の場合、膜剤高分子の塩析、すなわち、相分離によりコーティング溶液の粘度が低下し、それに伴い粘性付着力ならびにこの粘性付着力を主たる力とする粒子間結合力が低下する。その結果、相対的に重力、衝突時の反発力、流動化空気による剪断流等からなる分離力が粒子間結合力よりも大きくなり、コーティングプロセスが進行し凝集が抑制される。

3.3 Hofmeister 順列と安全性を考慮した粒子凝集抑制に効果的な塩類の選択

塩類を凝集抑制を目的とする医薬品添加剤として使用する場合、人体への影響がなく、少量の添加量で目的とする効果を発揮することが望まれる。また、カチオン系、アニオン系それぞれの Hofmeister 順列において上位のカチオン、アニオンから成る塩を用いた場合、より少量で凝集抑制効果が発現すると推測された。そこで、食品、医薬品添加物として認められている硫酸カルシウム、クエン酸ナトリウム、硫酸カリウム、クエン酸カリウム、硫酸ナトリウムの5種を選択し、添加濃度0.01mol/Lでコーティング実験を行った。Fig.4に結果を示した。先に推測したように、Fig.2で高い凝集抑制効果が認められたクエン酸ナトリウム、硫酸ナトリウム同様、クエン酸カリウム、硫酸カリウムを添加した場合も高い凝集抑制効果が認められた。硫

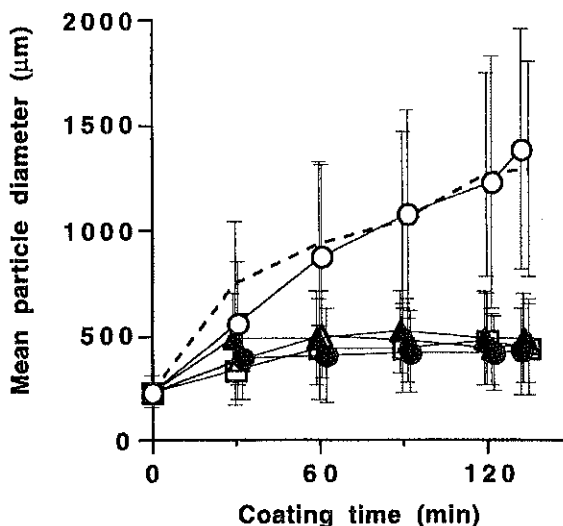


Fig.4 Effect of Addition of Salts Selected by Considering Hofmeister' Series at 0.01 mol/L Concentration on Particle Diameter during Fluidized Bed Coating.

The dotted line represents the case of no salt addition. Salts; ○, CaSO₄; △, potassium citrate; □, K₂SO₄; ●, sodium citrate; ▲, Na₂SO₄. Each point represents the mean ± S.D. of about 1000 particles.

酸カルシウムは添加濃度0.01mol/Lでは凝集抑制効果を示さなかった。クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウムは食品、医薬品添加物として繁用されており、安全性も確かめられているので実際の製剤コーティングにおける粒子凝集抑制を目的とする医薬品添加剤として有用であると考えられた。

今後の研究の見通し

本研究では、Hofmeister 順列に含まれるイオンから成る種々の塩類を用い、Hofmeister 順列と流動層コーティングにおけるこれら塩類添加による粒子凝集抑制との関係を検討し、さらに、HPMCコーティング溶液の相分離温度に及ぼすこれら塩類添加の影響、相分離温度と粒子凝集抑制との関係を検討し、塩類添加による粒子凝集抑制機構を推察した。加えて、Hofmeister 順列を考慮し、凝集抑制効果が大きく、且つ安

全性の高い塩を選択した。

その結果、Hofmeister 順列に従い、順列において上位のイオンを含む塩を添加した場合ほど粒子凝集抑制効果は増大すること、HPMC コーティング溶液の相分離温度が低下することが認められた。このことから、流動層コーティングにおける塩類添加による粒子凝集抑制には主として添加する塩の塩析力が関与することが明らかとなった。さらに、以下に示す流動層コーティングにおける塩類添加による粒子凝集抑制機構が推察された。

コーティング溶液が流動化コア粒子に付着し、粒子表面で展延した状態で他の粒子と衝突した場合、塩類添加コーティング溶液の場合では、膜剤高分子の塩析、すなわち、相分離によりコーティング溶液の粘度が低下し、それに伴い粘性付着力ならびにこの粘性付着力を主たる力とする粒子間結合力が低下する。その結果、相対的に分離力が粒子間結合力よりも大きくなり、コーティングプロセスが進行し凝集が抑制される。

また、Hofmeister 順列ならびに安全性を考慮して高い凝集抑制効果を示す塩を選択した結果、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウムは食品・医薬品添加物として繁用されており、実際のコーティングプロセスを含む製剤化において有用であると示唆された。

本塩類添加による粒子凝集抑制法は、従来極めて困難とされていた微粒子医薬品コーティングを達成可能とする製剤技術の一つであり、これは延いては製剤分野では夢とも言える医薬品固有の物性である溶解性をも制御する技術である。今後は現在コーティング不可能とされている微粒子医薬品（粒子径約 $50\ \mu\text{m}$ 以下）に本法を適用し、さらなる有用性について検討する所存である。

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) Hiroshi Yuasa, Tatsu Nakano and Yoshio Kanaya, Suppression of agglomeration in fluidized bed coating. III. Hofmeister series in suppression of particle agglomeration, *Pharmaceutical Research*, 16, 1616-1620 (1999).
- 2) Hiroshi Yuasa and Tatsu Nakano, Suppression of agglomeration in fluidized bed coating. IV. Effects of sodium citrate concentration on the suppression of particle agglomeration and the physical properties of HPMC film, *International Journal of Pharmaceutics*, 215, 3-12 (2001).

参考文献

- 1) Fukumori, Y., Ichikawa, H., Jono, K., Fukuda, T. and Osako, Y., Effect of additives on agglomeration in aqueous coating with hydroxypropyl cellulose. *Chem. Pharm. Bull.*, 41, 725-730 (1993).

希土類イオンをドーブした半導体超微粒子の 作製と応用

Fabrication and optical properties of nanoparticles doped with rare earth ions

99105

代表研究者 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

助教授 金 光 義 彦 Yoshihiko Kanemitsu

共同研究者 奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

教授 櫛 田 孝 司 Tkashi Kushida

We have fabricated rare-earth-doped I I-VI semiconductor nanocrystals by a colloid method and rare-earth-doped Y_2O_3 nanoparticles by a sol-gel method. Their optical properties were studied by means of photoluminescence and photoluminescence excitation spectrum measurements. The size and crystal structure of nanoparticles were studied by x-ray diffraction and TEM observations. The size of CdS nanoparticles is 2-3 nm. In Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals, only the intra-4f emissions of Eu^{3+} are observed in the PL spectra out of phase with excitation light chopped at 750 Hz, but in the PL excitation spectrum monitored at the out-of-phase PL peak of Eu^{3+} ion (${}^5D_0 - {}^7F_2$ emission), a shoulder due to CdS nanocrystals in addition to the peaks due to the intra-4f transitions of Eu^{3+} is observed. These observations indicate that the energy transfer occurs from CdS nanocrystals to Eu^{3+} ions in Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals. In Y_2O_3 nanoparticles, the size is controlled by the annealing temperature and ranges between 20-100 nm. The luminescence and luminescence excitation spectra depend on the size of Y_2O_3 nanoparticles. These rare-earth-doped nanoparticles show efficient luminescence even at room temperature.

研究目的

ナノメートルサイズの半導体超微粒子においては、電子が狭い空間に閉じ込められるため量子効果に基づく新規な物理・化学現象が現れる。例えば、光学的・電子的特性が試料の大きさによって著しく変化するため、ナノ微粒子はバルクとは大きく異なる性質をもつ新しい物質となり、新しい光機能性材料となる。本研究では、希土類イオンをドーブした半導体ナノ微粒子を作製し、その基礎光物性を明らかにし、将

来の発光材料としての応用の可能性を探ることを目的とした。

これまでの半導体微粒子で観測されるサイズに依存した多くの現象は、電子の量子閉じ込め効果（“量子箱の中の粒子”の問題）で説明できることがわかった。サイズを制御することにより、閉じ込められた電子を利用して新しい物性を引き出すことが可能となった。しかし、基礎的な研究が非常に多く行われているにも関わらず、具体的な応用についてはほとんど議論されていない。我々は、ナノ微粒子へ希土類イオ

ンや不純物イオンをドーピングすることにより新しい光エレクトロニクスへの応用の可能性を探求している。例えば、ナノ微粒子に発光中心となるイオンをドーピングした場合、ナノクリスタル閉じ込められた電子は非常に効率よく添加イオンへエネルギー移動し、高効率の発光を得ることができる。ドーピングしたナノ微粒子は、コロイド化学の手法を用いて室温で作製できるため、従来の蛍光体のように高温処理が必要でなく、コスト面で非常に優れているといえる。希土類イオンをドーピングした高効率で発光するナノ蛍光体は、次世代のハイビジョン用またはフラットスリムディスプレイ用蛍光体として期待される。将来の省エネ・環境問題に対応できる新しい材料である希土類イオンをドーピングしたナノ微粒子の光学特性を明らかにするために研究を推進した。

概 要

1. はじめに

近年ナノメートルサイズの微粒子の光学特性が注目を浴びており、活発な研究が行われている。電子や励起子の量子閉じ込め効果を利用して、高効率発光あるいはサイズに依存した波長可変の発光を得ることができ、新しい光デバイスへの展開が期待されている。しかし、これまでの研究の多くは不純物を添加しない半導体微粒子自身に関するものであり、ナノ微粒子にドーピングした不純物イオンなどの局在中心の光物性については、研究例が少ない。

発光中心となる不純物をナノ微粒子にドーピングした場合、母体材料であるナノ微粒子に吸収された光エネルギーは微粒子内に閉じ込められるため、効率よく発光中心へエネルギー移動を起こすものと期待される。また、光吸収するエネルギー位置などをナノ微粒子のサイズを変化させることにより制御でき、いろいろな光源に対応

できる材料となりうる。

本研究では、発光中心の代表的なイオンである3価の希土類 Eu^{3+} をドーピングした半導体CdSと絶縁体 Y_2O_3 のナノ微粒子を作製し、その発光特性を詳しく研究した。特に、半導体ナノ微粒子と異なり Y_2O_3 のような絶縁体ナノ微粒子にドーピングした不純物イオンの発光スペクトルや発光効率がサイズに対してどのような変化をするのか全く不明である。これらナノ微粒子の光学特性を明らかにすることは、ハイビジョン用高輝度蛍光体、多重蓄積光メモリー材料などの開発において非常に重要となる。

2. 試料

2.1 CdS : Euナノ微粒子

希土類をドーピングしたCdSナノクリスタルは、 $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ および、 CH_3OH に溶解した $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、 $\text{N,N-C}_3\text{H}_7\text{NO}$ (DMF) 溶液中に加えることによって合成した。ナノクリスタルの平均サイズは、吸収スペクトルおよびx-線回折により評価した。今回の実験で中心に用いた試料のサイズは、約2.2nmである。

2.2 Y_2O_3 : Eu^{3+} ナノ微粒子

硝酸イットリウムと酢酸ユーロピウムを水溶液中で混ぜ、さらに炭酸ナトリウムを攪拌しながら混合し、約10分間攪拌した。遠心分離で不純物を除去後、約80℃で24時間乾燥させた。その後電気炉で焼成を行い、ナノ微粒子を作製した。粉末X線回折の実験を行い作製したナノ結晶の構造を調べた。回折パターンの半値幅から試料の粒径をシェラーの式より求めた。

3. 結果と議論

3.1 CdS : Euナノ微粒子

不純物イオンをドーピングしていないCdSナノク

リスタルでは、広いPLバンドが600nm付近に現われる。これは、CdSナノクリスタル表面の欠陥に起因するものである。600nmの発光のPLEスペクトルは、約430nmにピークを持ちCdSナノクリスタルの吸収スペクトルと良い一致を示す。

図1は、10KにおけるCdS:Eu³⁺ナノクリスタルの発光スペクトルである。チョッパー周波数750Hzでのロックインアンプの位相角0°(in phase)と90°(out of phase)でのスペクトルを示した。in phaseスペクトルでは、Eu³⁺の4f準位間遷移による鋭い発光(⁵D₀→⁷F₂遷移の発光)はCdSナノクリスタル欠陥に関連するブロードなPLバンドに混じって見られる。一方、out of phaseでのPLスペクトルでは、発光寿命の長いEu³⁺の4f準位間遷移の発光だけが観察され、図中に示したような起源の発光バンドが観測された。

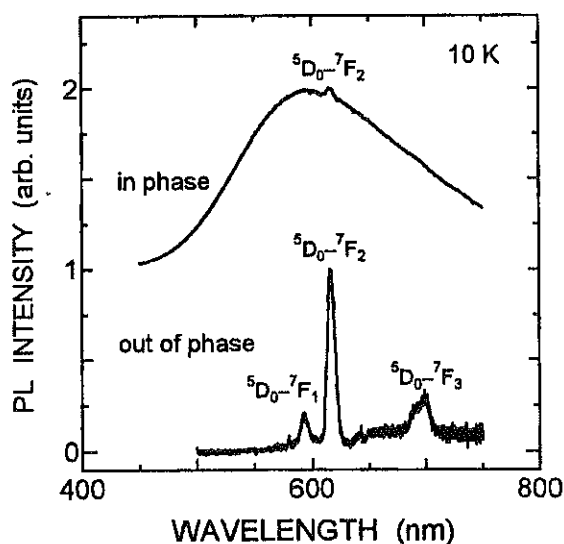


図1 CdS:Euナノクリスタルの発光スペクトル。325nm、750Hz励起。

図2に、615nm (Eu³⁺の⁵D₀→⁷F₂遷移の発光)の発光に対応したPLEスペクトルを示した。in phaseでのPLEスペクトルは、430nmにピークを持つ。これはCdSナノクリスタルに起因していると考えられる。out of phaseのPLEスペク

トルは、Eu³⁺の4f準位間遷移による発光のピークに加えて430nmを中心とした発光のピークを持っている。これらのデータは、3価の希土類イオンがCdSナノクリスタル中にドーブされ、さらにナノクリスタルから希土類イオンへ効率よくエネルギー移動が起こっていることを示している。

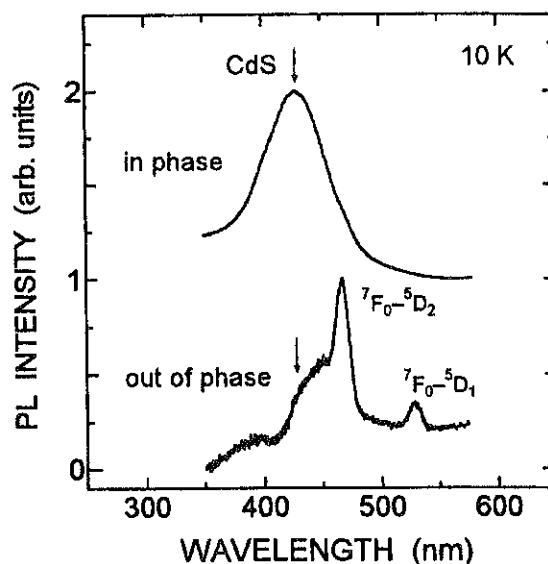


図2 発光励起スペクトル。615nm (Eu³⁺の⁵D₀→⁷F₂遷移の発光)の発光で測定。矢印はCdSナノクリスタルの吸収端に対応。

3.2 Y₂O₃:Eu³⁺ナノ微粒子

バルク結晶とナノ微粒子のX線回折パターンを比較することにより、Y₂O₃:Eu³⁺ナノ微粒子はバルクと同じくcubic構造であることが分かった。(222)ピークの半値幅からナノ微粒子の粒径を評価したが、このX線測定の結果は、透過電子顕微鏡の観測結果と良い一致を示した。

図3に室温でのバルクとナノ微粒子のPLおよびPLEスペクトルを示した。PLEスペクトルにおいて210nm付近に観測されるバンドは、母体であるY₂O₃を直接励起する過程に対応するものと考えられる。ナノ微粒子では、このバンドの強度が小さくなり、母体励起での発光が弱くなることを示している。これは、粒子サイ

ズが小さくなると表面での欠陥等により、 Y_2O_3 の励起エネルギーが効率よく添加イオンへ伝達できないために、発光効率が低下していることを示している。

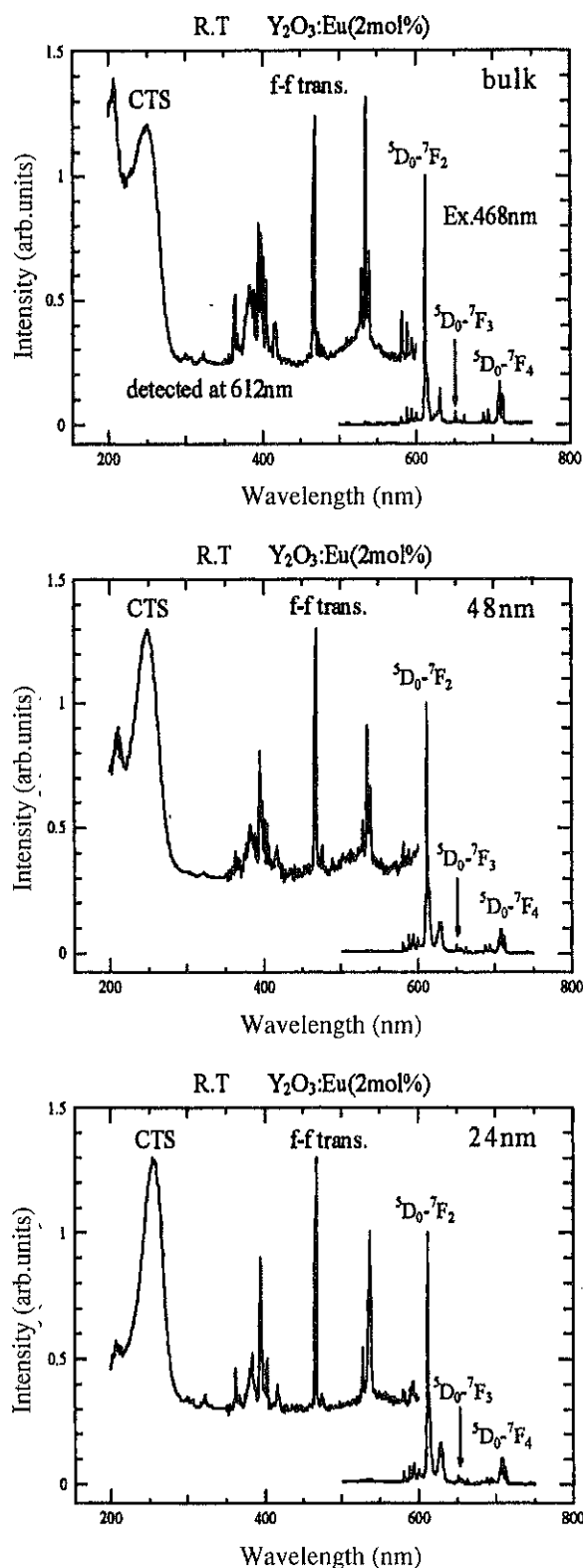


図3 室温における $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の蛍光スペクトルと蛍光の励起スペクトル

一方、波長255nm付近のややブロードなバンドは電子が O^{2-} イオンの2p軌道から Eu^{3+} イオンの4f軌道に移動する遷移に対応した電荷移動状態 [Charge Transfer State (CTS)] である。ナノ微粒子においてこのスペクトルのピーク位置のブルーシフトは認められなかったが、サイズの減少とともに、母体の吸収バンドに比べて大きく観測される。

PLEスペクトルの大部分を占める細い線は、 Eu^{3+} イオンの不完全4f殻内でのf-f内殻遷移によるものである。4f電子は外側にある8個の電子 ($5s^25p^6$) によって電気的に遮蔽されているために、まわりの環境の変化に敏感でなく、したがって、f-f遷移励起では結晶のサイズによるスペクトルの変化はほとんどないことが分かった。

PLスペクトルは、f-f遷移励起以外にCTS励起 (255nm) や Y_2O_3 母体に励起 (190nm) した場合でも、同じスペクトルが観測された。ここで、波長580nmのピークは $^5\text{D}_0-^7\text{F}_0$ 遷移、波長580~600nmのピークは $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$ 遷移、波長610~630nmのピークは $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 遷移によるものである。バルクでは波長628nmの $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$ 遷移のピークが小さいのに対し、ナノ微粒子では強くなっているのが分かる。これは Eu^{3+} イオンに働く結晶場の大きさがバルクの場合とは異なることを示唆するものである。

4. まとめ

Eu^{3+} をドーピングしたCdSナノクリスタルを製作し、その光学特性を研究した。ロックインアンプによるout of phase測定の場合、CdS: Eu^{3+} ナノクリスタルのPLEスペクトルに Eu^{3+} の4f準位間遷移によるピークに加えてCdSナノクリスタルによるピークが確認された。この結果は、 Eu^{3+} イオンがCdSナノクリスタルに効果的にドーピングされ、CdSナノクリスタルから

Eu³⁺イオンに効率よくエネルギー移動が起きていることを示している。

また、ゾルゲル法によりY₂O₃ナノ微粒子を作製した。その構造は、バルク結晶と同じcubic構造をしており、格子定数は粒径が小さくなるほど若干大きくなることが分かった。粒径が24nmと小さくなると発光スペクトルは、バルクとは異なる。これはEu³⁺イオンに働く結晶場の大きさがバルクの場合とは異なることを示唆している。さらにナノ微粒子では、母体励起よりもCharge-Transfer State励起の方が、効率よく発光する。特に、サイズの減少とともに顕著となってくることがわかった。

謝辞

本研究は、ホソカワ粉体工学振興財団の援助によるものであり、研究への助成に感謝いたします。

今後の研究の見通し

今回の研究課題は、ホソカワ粉体工学振興財団の研究助成により我々のグループ内に新たに立ち上げたものでありその研究はスタートしたばかりであるが十分な成果をあげることができた。今後展開しなくてはならない研究課題も多くみつかった。これまでは希土類イオンとしてEu³⁺を中心に取り上げて研究を行ってきたが、他の希土類イオンや遷移金属イオンではどのようなサイズ依存性がみられるか。微粒子内で不純物イオンは均一にドーピングされているのかあるいは表面近くに局在して可能性はないかなど、構造評価面での研究を推進する必要がある。

光学活性不純物イオンをドーピングした半導体ナノ微粒子では、発光の温度消光を大きく改善できることが分かってきた。発光効率が、バルク結晶より高い点やいろいろな特性をサイズで制

御できることを考えると、次世代のハイビジョン用またはフラットスリムディスプレイ用蛍光体として近い将来実用されるものと思われる。

発表論文

- 1) Y. Kanemitsu and S. Okamoto: "Semiconductor Nanocrystals and Doped Nanoparticles: New Light Emitting Materials" Proc. IDW '00 (2000) pp.853-856.
- 2) D. Matsuura, Y. Kanemitsu, T. Kushida, C. W. White, J. D. Budai, and A. Meldrum: "Photoluminescence Dynamics of CdS Nanocrystals Fabricated by Sequential Ion Implantation" Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) pp.2092-2094.
- 3) 山代征也、岡本慎二、金光義彦: "ナノ微粒子蛍光体Y₂O₃:Eu³⁺の作製と発光特性" 第12回光物性研究会論文集 (2001) pp.298-301.
- 4) 岡本慎二、小林幹弘、永田俊彦、金光義彦、櫛田孝司: "希土類イオンをドーピングしたCdSナノクリスタルの光学特性" 第12回光物性研究会論文集 (2001) pp.406-409.
- 5) S. Okamoto, M. Kobayashi, Y. Kanemitsu, and T. Kushida: "Fabrication and optical properties of trivalent-rare-earth-doped CdS nanocrystals" Physica Status Solidi (b) 229 (2002) in press.

多重散乱レーザ光を用いた高濃度粉体の特性評価

Characterization of the bulk powder by using multiple scattering laser light

99107

代表研究者 九州工業大学情報工学部 助教授 岡 本 卓 Takashi Okamoto

The intensity correlation of speckle patterns formed by multiply scattered light from a powder bed is investigated experimentally. By applying the theoretical equation for the angular intensity correlation of multiply scattered light to the results of powder measurements, we found that the transport mean free path is proportional to the mean particle diameter. Since the transport mean free path depends on the size, shape, refractive index, and volume fraction of particles, one can monitor a change in one of these parameter values if the other quantities are remain unchanged. The results for the moving correlation of speckle patterns suggest the possibility of real-time measurements of particle size using dynamic speckle patterns. However, the correlation value is not so sensitive to the characteristics of particles as in the angular speckle correlation method. The spectral correlation of speckle patterns could also be a method of particle size measurement, and an experiment using a diode laser and the same powder samples is under way.

研究目的

従来、光計測が対象とする物体は比較的単純な構造を持つものが主で、光は対象物から一度だけ散乱を受ける単散乱の場合がほとんどであった。しかしながら近年、光のもつ非破壊性の特長を生かして、この対象物を複雑な構造を持つものに拡張しようとする試みが盛んに行われている。例えば生体計測の分野では、現在光CTの研究や光を用いて生体の基礎代謝計測を実現しようとする研究がある。生体に光を照射すると、光波は多数回の散乱を受けて拡散したのち検出されることから、光多重散乱現象の解明が急務であった。この要請に呼応して、ここ10年ほどの間に光多重散乱現象の基礎研究は非常に発展している。特に、レーザ光のような

コヒーレント光波の多重散乱が示すさまざまな現象がかなり解明されてきた。

それに対し、微粒子光計測において現在実用化されているレーザ回折・散乱法、動的光散乱法、遮光法などは、すべて光が多重散乱を起こさない程度の粒子濃度に限定されている。多重散乱光は測定結果に誤差を与える悪者であった。しかし、もし多重散乱光を測定に使えるようになれば、薬品、化粧品や洗剤などの高濃度微粒子粉体やコロイド懸濁液の特性評価を試料の調製なしにオンラインで行うことが可能となり、非常に有用である。しかし、残念ながら上で述べた基礎研究および生体計測の応用研究の成果は、粒子計測などの工業分野における応用研究に十分生かされているとは言えない。

このような背景のもと、本研究では光多重散

乱現象を積極的に活用した新たな粒子計測法を開発することを目的とする。そのための光源としてコヒーレント光であるレーザを用い、媒質内部および外部で引き起こされる散乱光波同士の干渉効果（スペックル）を積極的に活用する。このスペックルを生じさせる測定対象として、高濃度の微粒子粉体を用いた。

研究内容および成果

1. はじめに

微粒子粉体層や高濃度コロイド溶液、あるいは生体組織など、屈折率が不規則に分布する媒質にレーザ光を照射すると、光は媒質内で何度も散乱を繰り返しながら進む。近年この光多重散乱現象の研究が盛んになっているが、その理由のひとつとしてナノテクノロジーの進歩が挙げられる。ナノスケールあるいはメソスコピック領域においては、電子の波動性が無視できなくなる。ところが物質中の電子波散乱現象は観測が困難であるため、同様の振る舞いをする光波を用いて散乱実験が行われている。このことにより、逆に光散乱現象にもいくつかの発見が生まれ^(1, 2)、多重散乱光の相関に関しても数多くの研究が行われた⁽³⁾。しかしながら、これらの研究のほとんどは粒子直径の揃った球形微粒子の集まりを散乱体として用いている。現在までに得られた光多重散乱に関する基礎研究の成果を工学分野に応用するためには、より一般的な複雑系による光散乱も研究する必要がある。例えば、不規則形状および異なる大きさを持つ微粒子群からの光散乱特性を知ることは、粒子径計測への応用に結びつくのみならず、塗装や化粧品など光散乱に係わる製品の研究にとっても重要である。

本研究では、微粒子粉体層から生じるレーザスペックルパターンの相関特性について実験的

に解析を行う。スペックルパターンとは、不規則媒質にレーザ光を照射したときに透過・反射光が作る明暗の不規則模様である。このパターンは媒質へのレーザ照射角度⁽⁴⁾や照射位置を変えることで変化する。この変化の度合いを相関係数として求め、微粒子平均径との関係を実験的に調べた。また、球形単分散系で得られる理論結果と比較検討した。

2. 理論的背景

光の散乱は、その度合いによって大きく2種類に分けられる。一つは、照射光が媒質によって一度だけ散乱を受けたのち媒質より出射する場合、もう一つは光が媒質内で何度も散乱を受けた後出射する場合である。前者を単散乱、後者を多重散乱という。凹凸のある粗面からの散乱（表面散乱）は単散乱の場合が多いが、3次元媒質からの散乱（体積散乱）は、その構造によって単散乱にも多重散乱にもなりうる。

光多重散乱においてもっとも重要な物理量は光子の平均自由行程（mean free path）である。この平均自由行程には、(1) 光子が粒子に衝突・散乱してから、別の粒子に衝突・散乱するまでに飛行する距離（散乱平均自由行程 l 、scattering mean free path）と、(2) 光子の散乱方向が最終的にランダムになるまでの飛行距離（輸送平均自由行程 l^* 、transport mean free path）の2種類がある。粒子1個の光散乱が等方的（全方向に同じ確率で散乱する）である場合、両者の値は等しいが、直径がマイクロメートルオーダーの粒子は前方散乱が強くなるので両者の値は異なる。これらのパラメータには以下の関係がある。

$$l^* = \frac{l}{1 - \langle \cos \theta \rangle} \quad (1)$$

ここで、 $\langle \cos \theta \rangle$ は散乱角の平均コサインと呼

ばれる。一般に、 $l < l^*$ となる。

散乱平均自由行程は、粒子の数密度 ρ (単位体積あたりの粒子数) および散乱断面積 σ で決まる。

$$l = \frac{1}{\rho\sigma} \quad (2)$$

散乱断面積は「光を感じる」断面積であり、粒子の物理的な断面積ではないことに注意する。式(1)と式(2)より。

$$l^* = \frac{1}{\rho\sigma(1 - \langle \cos \theta \rangle)} \quad (3)$$

となる。多重散乱光を用いた計測の多くは、輸送平均自由行程を測定するため、粒子の数密度、散乱断面積、平均コサインのうちの2つが既知であれば、残りの物理量が計測できることになる。球形粒子に関しては、以下に示すようなより扱いやすいパラメータを用いて式(3)を表すことが可能であるが、不規則な形状をもつ粒子の湯合は、これら3つの物理量の理論値を導出できないため、実験あるいはシミュレーションにより解析を行う必要がある。

一般に球形粒子の光散乱を取り扱う場合、以下の粒径パラメータ α を用いる。

$$\alpha = \frac{2\pi a}{\lambda}$$

ただし、 a は粒子の半径、 λ は照射光の波長である。 $\alpha \gg 1$ のとき、球形粒子の散乱断面積 σ は粒子の幾何学的断面積の2倍になることが知られている。

$$\sigma = 2\pi a^2 \quad (4)$$

また、粒子の体積充填率 ϕ (媒質に占める粒子の体積比) と数密度 ρ は

$$\phi = \rho \times \frac{4}{3}\pi a^3$$

の関係にあるので、

$$\rho = \frac{3\phi}{4\pi a^3} \quad (5)$$

となる。式(4)と式(5)を式(3)に代入すると、

$$l^* = \frac{1}{3(1 - \langle \cos \theta \rangle)} \frac{D}{\phi} \quad (6)$$

が得られる。ここで、 $D (= 2a)$ は粒子の直径である。平均コサイン $\langle \cos \theta \rangle$ は、Mieの散乱理論より計算が可能であり、 $\alpha \gg 1$ の場合、粒子と周りの媒質との屈折率比にのみ依存する。したがって、粒径が揃った球形粒子の粉体に対しては、体積充填率、粒子の屈折率、周囲の媒質の屈折率が分かれば、輸送平均自由行程から粒子径が理論的に計算できる。

3. スペックル角度相関

3.1 理論

レーザ光を不規則媒質に角度 θ_i で照射したとき、媒質表面の遠方垂直方向に生じる反射スペックルパターンを I_1 とする。また、角度 $\theta_i + \delta\theta$ で照射したときに生じるスペックルパターンを I_2 とする。このとき、 I_1 と I_2 の相関係数は以下のように定義される。

$$\gamma_{12} = \frac{\langle I_1 I_2 \rangle - \langle I_1 \rangle \langle I_2 \rangle}{\left[(\langle I_1^2 \rangle - \langle I_1 \rangle^2) (\langle I_2^2 \rangle - \langle I_2 \rangle^2) \right]^{1/2}}$$

ただし、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す。この相関係数は角度差 $\delta\theta$ の関数であり、散乱の種類により異なる関数となる。

3.1.1 表面散乱光の角度相関

光が媒質内部に入り込まず、表面ですべて反射される状況を表面散乱という。表面粗さ σ_h をもつ粗面からの単散乱光によって生じるスペックルの場合、相関係数は

$$\gamma_{12}^{(s)}(\delta\theta) = \exp[-\sigma_h^2 k^2 (\sin^2 \theta_i) \delta\theta^2]$$

となる⁽⁵⁾。ただし、 $k(=2\pi/\lambda)$ は照射光の波数である。

3.1.2 体積散乱光の角度相関（メモリー効果）

光が媒質内部に潜り込んで再び射出されるような状況を体積散乱という。体積散乱は表面散乱に比べて光波が激しく乱されるにもかかわらず、レーザ照射角度を変えてもスペックルパターンがある程度同じパターンを保つ。この現象は光学的メモリー効果と呼ばれる。輸送平均自由行程 l^* をもつ散乱媒質から生じるスペックルの場合、相関係数は

$$\gamma_{12}^{(v)}(\delta\theta) = \left(\frac{1}{1+2\Delta_0} \right)^2 \left[\frac{1}{1+(ql^*)^2} \right]^2 \left[1 + \frac{1 - \exp(-2\Delta_0 ql^*)}{ql^*} \right]^2$$

となる⁽⁶⁾。ただし、 $q=k|\sin(\delta\theta \cos \theta_i)|$, $\Delta_0 = 0.7104$ である⁽⁷⁾。

3.1.3 粉体層の光散乱

粉体層からの散乱の場合、粉体層表面で反射した表面散乱光による相関の低下と、体積散乱光による相関の低下が混合して現れる。両方の散乱は互いに独立とし、表面散乱の比率を A_s としたとき、角度相関係数は以下のように表される。

$$\gamma_{12}(\delta\theta) = (1 - A_s)\gamma_{12}^{(v)}(\delta\theta) + A_s\gamma_{12}^{(s)}(\delta\theta) \quad (7)$$

3.2 実験

本研究では、粒子径のあらかじめ分かっている各種標準粉体を用いてスペックル角度相関の実験を行った。用いた試料は、平均粒子直径 $D=2.0\ \mu\text{m}$ 、 $3.9\ \mu\text{m}$ 、 $7.6\ \mu\text{m}$ 、 $14.4\ \mu\text{m}$ の白色溶融アルミナ、 $D=2.2\ \mu\text{m}$ 、 $4.1\ \mu\text{m}$ の重質炭酸カルシウム、 $D=7.6\ \mu\text{m}$ 、 $29\ \mu\text{m}$ のけい砂、

$D=5.2\ \mu\text{m}$ のフライアッシュの計9種類の粉体である。平均直径はすべて重量50%径を用いている。Fig.1に粉体の電子顕微鏡写真を示す。それぞれの粉体は異なる屈折率や粒子形状、粒径分布を持っている。

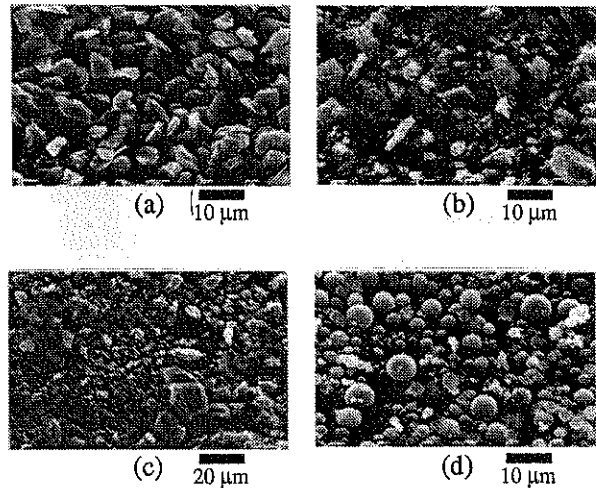


Fig.1 Electron microscope images of four kinds of powders. (a) White fused alumina; mass median diameter $D = 3.9\ \mu\text{m}$; refractive index $n = 1.77$, (b) Calcium carbonate; $D = 3.8\ \mu\text{m}$ and $n = 1.56$, (c) Silica sand; $D = 7.6\ \mu\text{m}$ and $n = 1.55$, and (d) Fly ash; $D = 5.2\ \mu\text{m}$ and $n = 1.50$.

粒子のスペックル角度相関の実験系をFig.2に示す。粉体を体積充填率33%（空隙率67%）でシャーレにできるだけ均一に詰め、表面を平坦になるようにならしたものを測定試料として用いる。この試料に、斜め 45° の角度でHe-Neレーザからの平行光を直径約15mmのスポットで照射する。粉体からのレーザ光散乱によって生じるスペックルパターンを、粉体表面から垂直に70cm離して置かれたCCDカメラで検出する。その際、カメラレンズは用いず、自由伝搬した散乱光を直接CCD面に照射させる。ただし、単散乱光の影響を調べるときには図のように検光子をCCDの手前に置く、検出したスペックルパターンの強度分布はコンピュータに保存する。次に、試料シャーレをわずかに傾け

て、同様の作業を行う。シャーレを傾けていくとスペックルパターンも徐々に平行移動していくの

で、CCDの位置を移動ステージで調整してずれを相殺する。平均化のため、1種類の粉体につき6回ずつ照射位置を変えて実験を行った。最後に、コンピュータに取り込まれたスペックル画像の最初のものとの相関係数を

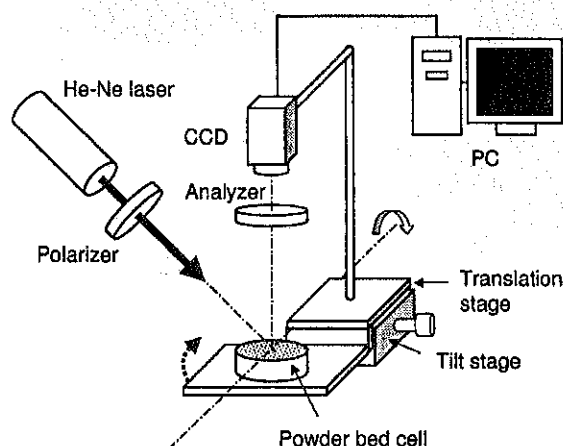


Fig.2 Experimental setup for measuring the angular correlation of speckle patterns.

計算した。

3.3 結果及び考察

アルミナ粉体で得られた角度相関の結果をFig.3に示す。照射光の角度差の増加に伴い、相関係数が減少していくことが分かる。また、その減少率は粒子径が大きいほど大きくなる。Fig.3の曲線は、式(7)を l^* と A_s をパラメータとして実験値にフィッティングしたものである。ただし、今回用いた粉体では角度変化 $\delta\theta$ に対する相関 $\gamma_{12}^{(s)}(\delta\theta)$ の落ち方は、 $\gamma_{12}^{(u)}(\delta\theta)$ に比べて非常に緩やかであるので、 $\gamma_{12}^{(s)}(\delta\theta) = 1$ と近似した。この結果、粒径が大きくなると輸送平均自由行程も大きくなることが分かった。 A_s は全散乱光のうち単散乱光の割合であるが、単散乱光は検光子を偏光子と直交させることで除去できる。そこで、p偏光、s偏光の2種類

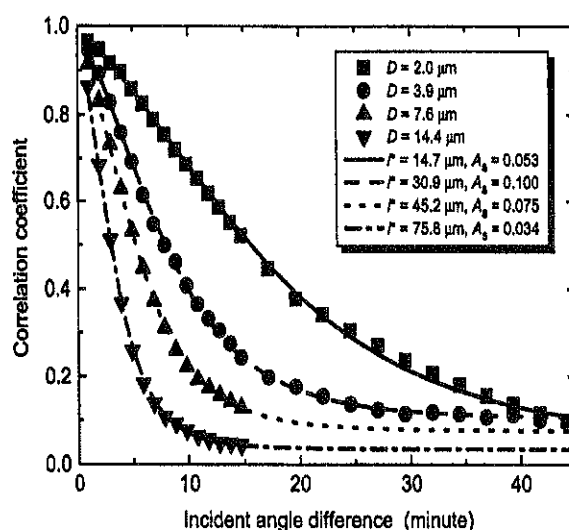


Fig.3 Correlation coefficient γ_{12} as a function of the incident angle difference $\delta\theta$.

の照射光について、検光子を偏光子と平行にした場合、直交させた場合についても同様の実験を行った。その結果、単散乱光の割合は全散乱光の2~5%程度であることが明らかとなった。フィッティングの結果得られた A_s の値がこれよりも大きいのは、画像相関ピークを検出する際に用いたアルゴリズムによる誤差と考えられる。

こうして各粉体の実験データに理論式をフィッティングし、対応する輸送平均自由行程の値を求めてプロットしたものがFig.4である。ここで、Fig.4(a)は付着性がない粒子のデータを、Fig.4(b)は付着性がある粒子のデータを集めている。また、実線は式(3)で与えられる一般式を球形粒子に対して計算した結果であり、アルミナ粒子の屈折率およびけい砂の屈折率に合わせて計算したものをFig.4(a)とFig.4(b)にそれぞれプロットしている。完全な球形の場合、粒子内で光の共鳴が起こるため理論曲線は振動しているが、その移動平均はほぼ式(6)に示す直線となる。

アルミナと炭酸カルシウムのデータを見ると、どちらも粒径と輸送平均自由行程はほぼ比例関係にあることが分かる。この関係を利用

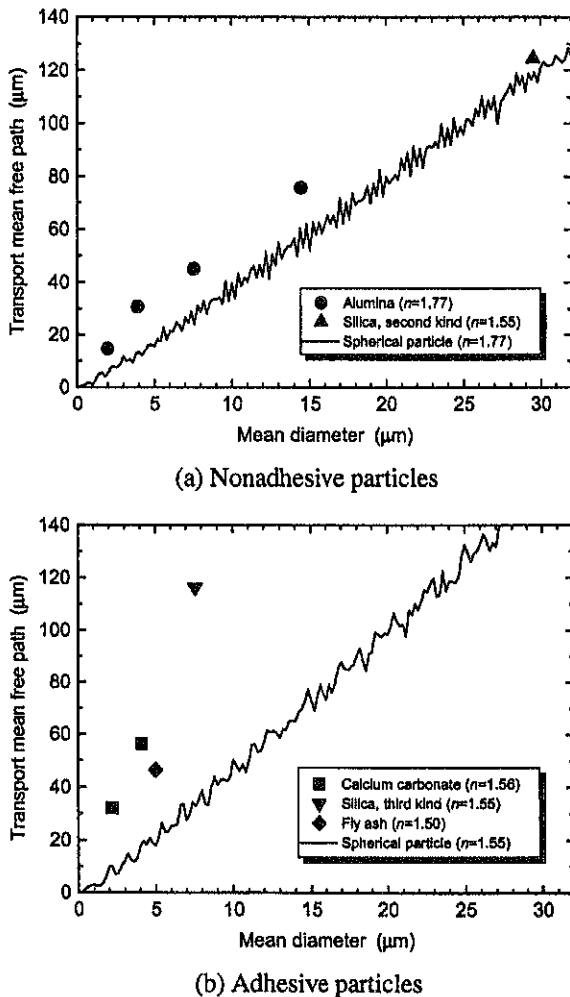


Fig.4 Relationship between the mean particle diameter D and the transport mean free path l^* .

すると、輸送平均自由行程の測定から、粒子径が求められることができる。ただし、Fig.4(a)とFig.4(b)の理論曲線の傾きの違いからも分かるように、比例係数は粉体の屈折率に依存するため、あらかじめ粉体の種類が分かっている必要がある。

次に、Fig.4(a)とFig.4(b)のどちらも実験値と理論値が異なっていることが見て取れる。これは粒子の形状が不規則であることや、粒子径が分布していることが原因である。また実験値と理論値の乖離は、付着性のある粒子の方が大きくなっている。これは、今回用いた試料は特に粉体を分散処理することなくシャーレに詰めたため、付着性粒子は粒子同士がくっついて、あ

たかも大きな1粒子のようにになっていることが原因と考えられる。逆に言えば、粒子径が分かっている粉体がどの程度均一に分散しているかをモニターできるということになる。

輸送平均自由行程 l^* は、粒子の充填率 ϕ によっても変化する。平均粒子径 $3.9 \mu\text{m}$ のアルミナ粉体の充填率を変えて測定した結果をFig.5に示す。粒子径や形状にばらつきがあっても、式(6)に示す l^* と ϕ の反比例関係が成り立つことが明らかとなった。今回の実験では、特殊な方法を使わない限り充填率は28%から37%の範囲に収まる。これを粒子径計測の誤差要因と考えると、その影響は最大±15%程度と見積

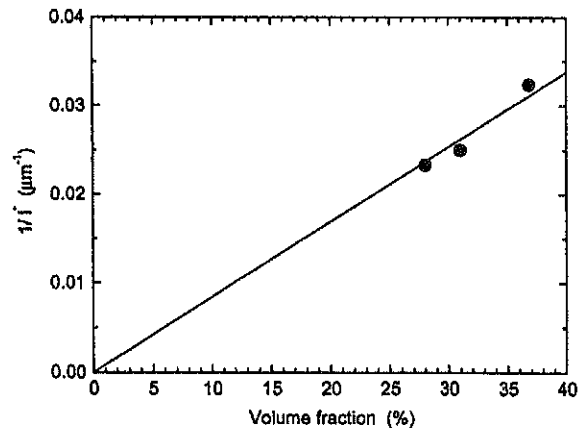


Fig.5 Reciprocal of the transport mean free path l^* as a function of the volume fraction ϕ of particles.

もられた。

4. 移動スペckル相関

体積散乱媒質を並進運動させたとき、あるいはレーザ光の照射スポットを徐々に動かしていったとき、スペckルパターンがどのように変化するかはあまり研究が行われていない。このような移動相関に関しては、すでに表面散乱の理論がある⁽⁸⁾。これによると、粗面の粗さが光の波長に比べて十分大きければ、スペckルパターンの相関変化は光学系にのみ依存し、粗面の粗さには依存しない。すなわち媒質の情報は得られないことになる。しかし、体積散乱媒質

ではこのことが成り立たない可能性があり、この点を実験およびシミュレーションで確認する。

4.1 実験

実験系の概略図を Fig.6 に示す。試料は体積散乱媒質として平均粒子直径 $D=2.0\ \mu\text{m}$ 、 $7.6\ \mu\text{m}$ 、 $14.4\ \mu\text{m}$ の白色溶融アルミナ粉体、表面散乱媒質として粗面を持つアルミ板を用いた。体積充填率は角度相関実験と同じく 33% である。試料を水平移動ステージの上に置き、平行光にした He-Ne レーザビームを偏光子およびビームスプリッタを通して試料に垂直に照射する。照射スポット直径は約 15mm である。反射散乱光は、絞り直径 3mm、焦点距離 $f=100\text{mm}$ のレンズと検光子を通り、レンズの焦点面に置いた CCD で検出される。移動ステージを徐々に動かすことで、照射領域を変化させながらスペックルパターンを測定し、その相関係数を求めた。この作業を、アルミ板では 4 回粉体では 6 回ずつ開始照射位置を変えて行い、相関係数を平均化した。

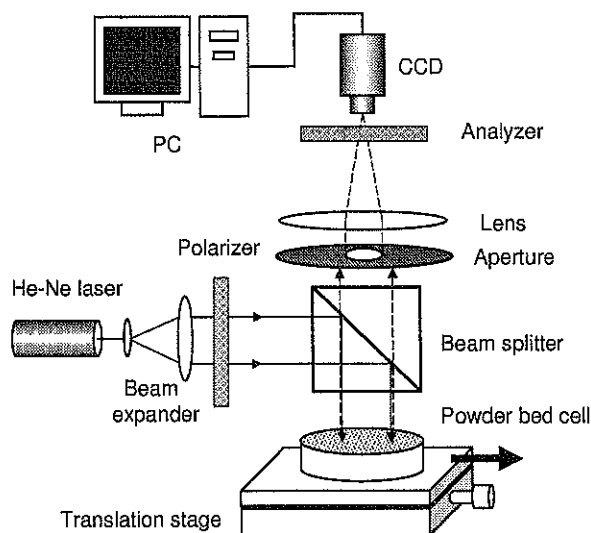


Fig.6 Experimental setup for measurements of the moving correlation of speckle patterns.

4.2 結果及び考察

検光子を照射光と平行な方向に置いた場合の移動距離と相関係数の関係を Fig.7 に示す。検光子を照射光と直交させた場合についても実験を行ったが、平行偏光との違いは見られなかった。Fig.7 より、アルミ板と粉体の相関値はともに、絞りの開口直径である 3mm の移動距離でほぼ 0 に落ちている。この結果は、以下のように説明できる。Fig.6 の光学系の場合、表面散乱光の相関係数は次の式で与えられる⁽⁸⁾。

$$\gamma_{12}(\delta\mathbf{x}) = \left| \frac{\iint_{-\infty}^{\infty} P^*(\mathbf{x})P(\mathbf{x}+\delta\mathbf{x})d^2x}{\iint_{-\infty}^{\infty} |P(\mathbf{x})|^2 d^2x} \right| \quad (8)$$

ただし、 $P(\mathbf{x})$ はレンズ絞りの開口関数、* は複素共役を表す。すなわち、開口関数の相関関数がそのままスペックルの相関関数となるため、絞りの開口直径だけ照射位置をずらすと、スペックルの相関は 0 になる。

しかし、移動距離に対する相関の低下量を見てみると、粒子径が大きくなるほど、粉体の相関係数の低下量がアルミ板よりも大きくなっていることが分かる。粒子径と輸送平均自由行程 l^* はほぼ比例関係にあることが確認されているので、本実験より、移動相関係数は散乱媒質の l^* に依存することが明らかとなった。

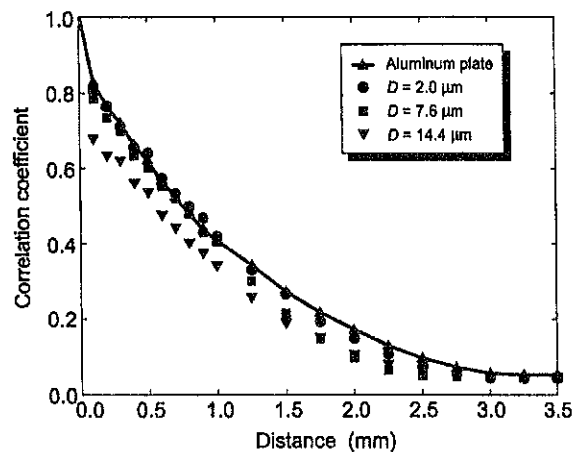


Fig.7 Correlation coefficient γ_{12} of speckle patterns as a function of the translating distance δx .

次に、その原因について考察する。Fig.8は相関を低下させる要因となる2つの代表的な光線を表している。粉体層にレーザ光を照射したとき、A点およびB点から入射した光がFig.8(a)のような光路を取ったと仮定する。A点から入射した光は絞りでカットされ、B点から入射した光は絞りの中を通過してCCDに到達する。次に粉体層のみ平行移動させ、Fig.8(b)の状態にすると、今まで観測されていたB点から入射した光は新たに絞りでカットされ、A点から入射した光は新たに絞りの中に入りCCDに到達する。このような光線は単散乱媒質では存在せず、これら拡散光波成分が相関を低下させる原因になっていると考えられる。輸送平均自由行程が大きいほど、光はより広く拡散することから、より相関の低下が起こりやすくなる。この現象は、光子の拡散方程式を用いた計算によっても定性的に確かめられた。

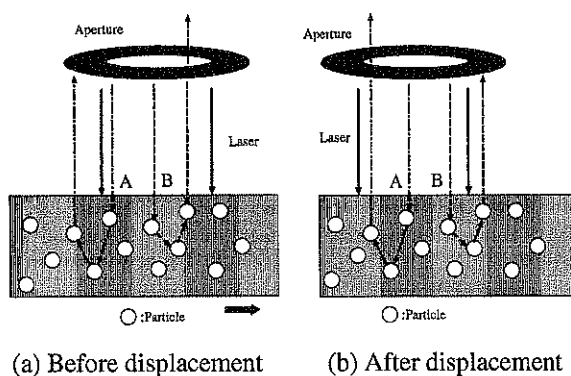


Fig.8 Multiply scattered rays that cause decorrelation of speckle patterns.

5. おわりに

本研究では、微粒子粉体層にレーザ光を当てたときに生じるスペックルパターンの相関特性について調べた。多重散乱光に関する角度相関関数の理論式を粉体計測の結果に適用することにより、輸送平均自由行程は平均粒子径にほぼ比例することが明らかとなった。輸送平均自由

行程は、粒子の大きさ、形状、屈折率、充填率に依存するので、これらのうち一つのパラメータのみ変化するのであれば、その変化をモニターすることが可能である。移動相関に関しては、まだ輸送平均自由行程と粒子径との間の定量的な関係は得られていない。しかし、この方式は時間変動するスペックルを用いると実時間計測が可能となる利点があるため、理論解析を含めたより詳細な研究が必要であろう。

今後の研究の見通し

本研究により、バルク状粉体にレーザ光を当てることによって生じる多重散乱光から、微粒子の平均径を計測できる見通しが立った。しかしながら、解明すべき問題も多く残されている。例えば、本研究では重量50%径を平均径として用いたが、どの種類の平均径を用いると実験結果によく当てはまるのかを調べる必要がある。さらに、粒子計測においては粒度分布の情報が重要であるが、多重散乱光からその情報が得られるかを解明しなければならない。そのためには、スペックル相関関数の理論式を多分散系を扱えるように拡張することが必要になってくる。

また、今回は二つの相関法を試したが、照射光の波長を変化させてスペックルパターンをとる波長相関法も有効な測定手段となるであろう。

本助成金による主な発表論文・著書名

1. 柳田修太、岡本卓、「多重散乱レーザスペックル相関を用いた粒子径計測」第47回応用物理学関係連合講演会予稿集第3分冊、p. 999 (2000) ;
2. 柳田修太、岡本卓、「微粒子粉体層から生じる後方散乱レーザスペックルの相関特性」Optics Japan 2000 講演予稿集、pp. 23-24 (2000).

3. T.Okamoto and S.Yanagita, "Correlation properties of light multiple scattered from powders, Proc. SPIE (ICOSN 2001, Optical Engineering for Sensing and Nanotechnology) Vol.4416, pp.440-443 (2001).
4. 岡本卓、柳田修太、「レーザー多重散乱光を利用した微粒子粉体計測」電気学会計測研究会、投稿中。

参考文献

- (1) M. Kaveh, "New phenomena in the propagation of optical waves through random media," Waves in Random Media 3, pp. S121-S128 (1991).
- (2) 例えば, S. John, "Frozen light," Nature 390, pp. 661-662 (1997).
- (3) R. Berkovits and S. Feng, "Correlations in coherent multiple scattering", Phys. Reports 238, pp. 135-172 (1994).
- (4) H. Nitta and T. Asakura, "Method for measuring mean particle size of the bulk powder using speckle patterns," Appl. Opt. 30, pp. 4854-4858 (1991).
- (5) B. Ruffing, "Application of speckle-correlation methods to surface-roughness measurement: a theoretical study," J. Opt. Soc. Am. A 3, pp. 1297-1304 (1986).
- (6) I. Freund, "Surface reflections and multiple scattering in one, two, and three dimensions," J. Opt. Soc. Am. A 11, pp. 3274-3283 (1994).
- (7) I. Freund, M. Rosenbluh and R. Berkovits, "Geometric scaling of the optical memory effect in coherent-wave propagation through random media," Phys. Rev. B 39, pp. 12403-12406 (1989).
- (8) T. Okamoto and T. Asakura, "The statistics of dynamic speckles," Progress in Optics, ed. E. Wolf, Vol. XXXIV, pp. 183-248 (North-Holland, Amsterdam, 1995).

噴霧熱分解法によるリチウムマンガン複合酸化物 粉体の合成とその電池特性

Preparation of Lithium Manganese Oxides Powders Using Spray Pyrolysis Method and Their Battery Performance

99108

代表研究者 東京工業大学 大学院理工学研究科

助教授 谷 口

泉 Izumi Taniguchi

Spinel Lithium manganese oxide LiMn_2O_4 and its substituted forms $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni) were prepared by ultrasonic spray pyrolysis method. As-prepared particles showed a spherical morphology and a densely congested interior structure. The geometric mean diameter was between $0.76 \sim 0.93 \mu\text{m}$, and the geometric standard deviation was approximately 1.33.

The crystallite size was approximately 30nm, and the specific surface area of the particles ranges from 5.7 to $12.7\text{m}^2/\text{g}$. As-prepared particles were used as cathode active materials for lithium secondary battery and their charge/discharge properties have been investigated. As a result, it could be seen that ultrasonic spray pyrolysis is an effective method to prepare lithium manganese oxide LiMn_2O_4 and its substituted forms within very short production time, which is only 4.8min in the present work.

研究目的

近年、電気自動車用二次電池を始めとする分散型電力貯蔵用電源として、リチウムイオン二次電池が注目されている。現在、この電池の正極材料としては LiCoO_2 が用いられているが、Coが希少であり高価であるため、これに変わる材料としてスピネル型リチウムマンガン複合酸化物の適用が検討されている。この材料の製造法としては従来の固相反応法や熔融含浸法が挙げられるが、得られる粉体の組成および粒径の制御が困難であり、合成に長時間費やさなくてはならないことが問題点として指摘されている。これに対して噴霧熱分解法は、原料を液相で調整するため組成の制御が容易であり、原料溶液の濃度を変えることにより粒子径が制御で

きる利点を有している。さらに、粉体合成が連続で行え、合成時間が短いなども長所として挙げられる。

本研究は、この噴霧熱分解法を用いて、スピネル型リチウムマンガン複合酸化物を合成し、その材料の電気化学的特性を明らかにすること、さらに最近、この材料のサイクル特性を向上させるためにAl, Co或いはNiをドーブした置換型スピネルが注目されているが、この材料についても検討を行い、その電気化学的特性を明らかにすることを目的とする。

1. Introduction

The technological advancement in the areas of electronics and the onset of electric vehicles necessitate low cost, environment friendly and

high energy density lithium ion batteries. As a part of these requirements, lithium manganese oxide LiMn_2O_4 is considered to be more attractive cathode material for lithium ion batteries than the competitors such as lithium cobalt or lithium nickel oxides, because of low cost, and acceptable environmental characteristics [1-5].

The lithium manganese oxide is usually made by solid state reactions which involving the mechanical mixing of oxides and/or carbonates. These reactions require a long firing time and several grinding during the annealing process, and moreover, it is difficult to control the particle size of the product.

Ultrasonic spray pyrolysis is thought to be an effective production technique to lead to short production time, homogenous particle composition and one-step production method [6]. Comparing with the particles prepared by solid state reaction, the particle size distribution is narrow and controllable from micrometer to submicrometer, the purity of the products is high and it is easy to control the composition and morphology of powders. Recently, our group prepared LiMn_2O_4 by changing various synthesis factors such as pyrolysis temperature, gas flow rate and initial concentration of precursor solution, and investigated the effect of synthesis conditions on the particle characteristics [7,8].

In this work, LiMn_2O_4 and its substituted forms spinel $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}, \text{Ni}$) have been prepared by the ultrasonic spray pyrolysis method. The particle characteristics such as crystallite size, specific surface area and particle size etc. and electrochemical properties of these compounds have been also

investigated.

2. Experimental

LiMn_2O_4 and its substituted forms, such as $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$ and Ni) were prepared by the ultrasonic spray pyrolysis method. This apparatus is divided into three parts such as droplet generator, pyrolysis reactor and particle collector. The droplet generator consists of ultrasonic nebulizer (1.7MHz, Omuron Co. Ltd., model NE-U12), a peristaltic pump for supplying precursor solution to the ultrasonic nebulizer and thermostat water circulation parts.

LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$ and Ni) powders were prepared by using LiNO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) as starting materials. Metal nitrates were measured with atomic ratio ($\text{Li} : \text{Mn} = 1 : 2$ or $\text{Li} : \text{M} : \text{Mn} = 1 : 1/6 : 11/6$) and dissolved in a distilled water.

The particle size distribution, geometric mean diameter, morphology and microstructure of particles were determined using a SEM (Hitachi Co., model S-800S). The phase identification of the products was carried out by using powder XRD (model Rint-2500 V, Rigaku Co. Ltd.). Crystallite size of the as-prepared particles was calculated by Scherrer's equation. The chemical composition of as-prepared powders was determined by ICP (Seiko, model SPS 1500 VR). The specific surface area of the as-prepared particles was measured by BET method (Shimadzu Co., Flowsorb II 2300).

Cathode active materials were prepared using 75wt% $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Al}, \text{Ni}$)

powders, 20wt% acetylene black and 5wt% polytetrafluoroethylene (PTFE) and then pressed into a thin film.

A lithium rechargeable cell consists of cathode materials, Li foil as an anode, cellgard microporous membrane as the separator, and 1 mol dm^{-3} LiClO_4 dissolved in propylene carbonate (PC) (<20ppm H_2O , Tomiyama Pure Chemical Co. Ltd.) as the electrolyte.

3. Results and Discussion

The powder XRD patterns of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni) prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique are shown in Fig.1 All samples prepared at 1073K were identified as a single-phase spinel with a space group $Fd\bar{3}m$ in which the lithium ions

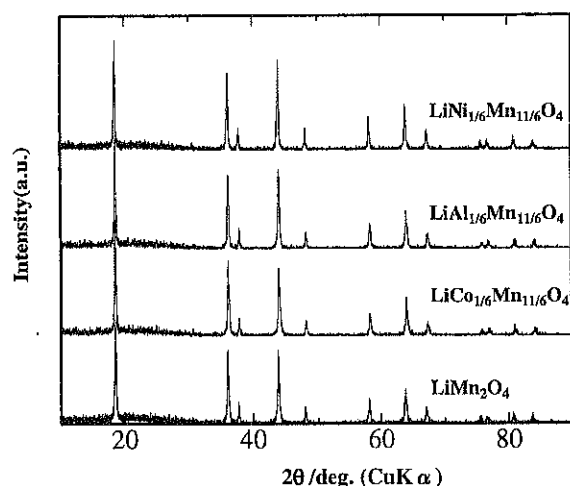


Fig. 1 XRD patterns of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni).

occupy the tetrahedral (8a) sites and manganese and substituting metal ions reside at the octahedral (16d) sites.

Table 1 shows the chemical composition of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni) powders determined by ICP analysis. The results showed that the chemical composition of all of the as-prepared powders were nearly equal to the stoichiometric ratio as decided.

A typical SEM photographs of LiMn_2O_4 and the substituted series $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni) prepared by the ultrasonic spray-pyrolysis technique are Shown in Fig.2 All of

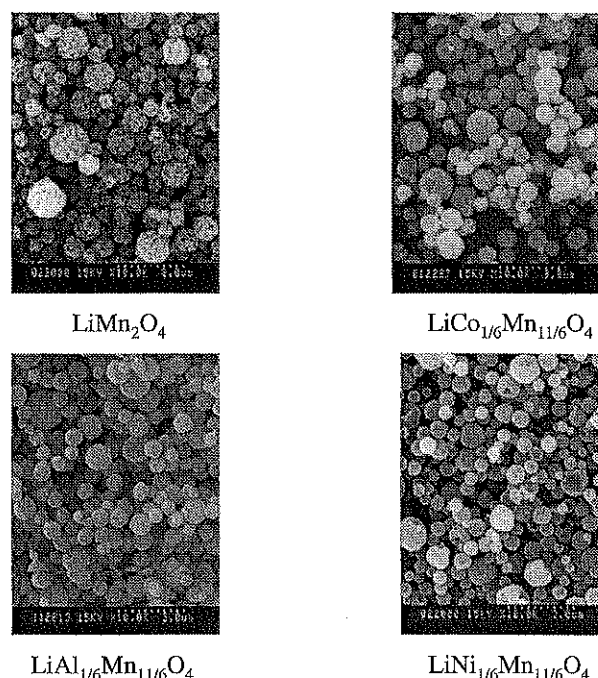


Fig. 2 SEM photographs of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni) powders.

Table 1 Chemical composition of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}$, Al and Ni)

Sample	Chemical composition		
	Li : M : Mn		
LiMn_2O_4	1	0	2.04
$\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	1	0.172	1.857
$\text{LiAl}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	1	0.165	1.870
$\text{LiNi}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	1	0.171	1.867

the as-prepared particles had a spherical morphology and were non-agglomerated. From the SEM photographs, LiMn_2O_4 particles showed a clear porous microstructure, but the substituted spinel $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}, \text{Ni}$) powders showed an extremely smooth surface appearance.

From SEM photographs, 350 particles were selected randomly from each of the sample, and the particle size of them has been measured. The geometric mean diameters of all samples is also given in Table 2. The geometric standard deviations were approximately around 1.33. It can be seen that the powder has nearly uniform size distribution, and the geometric mean diameter for the as-prepared powders ranges from 0.76 to $0.93\mu\text{m}$. Comparing with the substituted sample $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ and Ni), LiMn_2O_4 showed a slightly larger particle size value.

The crystallite size and specific surface area of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Co}, \text{Ni}$) powders are summarized in Table 2. The crystalline size was calculated from the XRD pattern by using Scherrer's equation. Calculation was done by using the crystallite plane(400). The crystallite size for all of samples prepared in this work was approximately 30nm. The specific

surface area of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ powders ranges from 5 to $12\text{m}^2/\text{g}$. In spite of the same synthesis condition, by varying the substituting metal, it led to the change of specific surface area.

Fig. 3 shows the charge-discharge curves at the first cycle of $\text{Li}|\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ cells for $\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ and Ni together with that of the $\text{Li}|\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Cell. It can be seen obviously that the charge/discharge curves of all of the samples had two voltage plateaus at approximately 4.05V and 4.1V, which is a remarkable characteristic of a well-defined LiMn_2O_4 spinel. From charge/discharge curves, it is found that lithium ion was reversibly lithiated/delithiated through LiMn_2O_4 spinel framework.

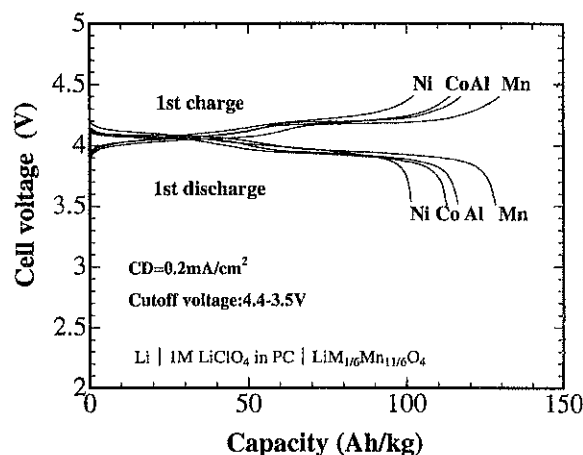


Fig. 3 Charge/discharge curves of $\text{Li}|\text{LiMn}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}|\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ and Ni) cells at first cycle.

Table 2 Particle properties of LiMn_2O_4 and $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ and Ni)

Sample	Geometric mean diameter (μm)	Geometric standard deviation σ_g	Surface area (m^2/g)	Crystallite size (nm)
LiMn_2O_4	0.93	1.33	8.5	33.1
$\text{LiAl}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	0.81	1.32	12.71	30.4
$\text{LiNi}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	0.76	1.36	5.7	28
$\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$	0.79	1.33	7.3	30.4

The initial capacity of the cells was decreased by substituting a part of manganese by Co, Al and Ni. The initial capacity of Li|LiMn₂O₄ Cell obtained in this work was 129Ah kg⁻¹ (theoretical capacity of LiMn₂O₄ is 148Ah kg⁻¹). By substituting with Al, Co and Ni, the initial capacity decreased to 117, 113 and 101Ahkg⁻¹, respectively. This is due to the decrease of Mn³⁺ amount in LiMn₂O₄ since only the amount of Mn³⁺ contributes to the charge/discharge capacity. Among the substituting spinel, the nickel-substituted cathode showed the lowest initial capacity because of the much decrease of Mn³⁺ amount. Compared with that of prepared by solid state reaction technique [9], the initial capacity of LiMn₂O₄ prepared by spray pyrolysis increased to some extent.

Fig. 4 shows the comparison of the cycle performance of LiMn₂O₄ powder, which prepared by solid-state reaction[9] and ultrasonic spray pyrolysis, respectively. At 30th cycle, the retention rate of the initial discharge capacity prepared by solid state reaction was about 75%. However, for LiMn₂O₄ prepared by

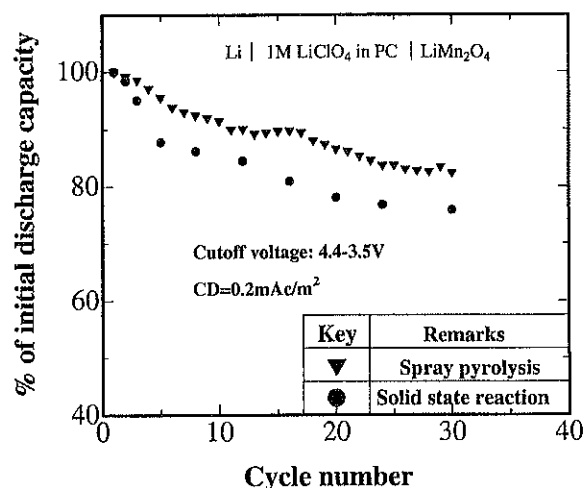


Fig. 4 Cycle performance of Li|LiMn₂O₄ Cell prepared by spray pyrolysis method and solid state reaction method.

ultrasonic spray pyrolysis method, the capacity retention rate increased up to 85%. The fact may indicate that by producing LiMn₂O₄ using spray pyrolysis method, the spherical particle morphology, homogenous particle composition and narrow distribution of particle size have a good effect on the improvement of cycle performance.

Fig. 5 shows the cycle performance of the Li|LiM_{1/6}Mn_{11/6}O₄ cell over subsequent cycles for M=Al, Co and Ni, respectively. Comparing with the poor cycle performance occurred with LiMn₂O₄ cathode, the substituted spinel exhibited a remarkable improvement of cycle behavior. Especially for Co and Ni-substituted spinel cathode, after 30 times charge/discharge cycle, the capacity loss of LiCo_{1/6}Mn_{11/6}O₄ sample was only 2%, and the LiNi_{1/6}Mn_{11/6}O₄ sample was less than 4%.

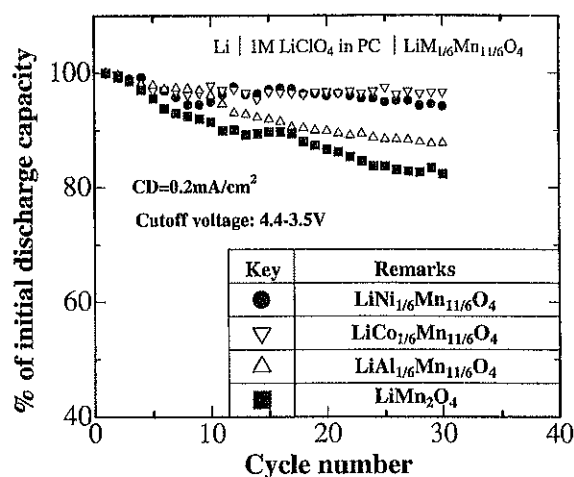


Fig.5 Cycle performance of Li|LiMn₂O₄ and Li|LiM_{1/6}Mn_{11/6}O₄(M = Co, Al and Ni).

4. Conclusions

LiMn₂O₄ and LiM_{1/6}Mn_{11/6}O₄(M=Co, Al, Ni) were prepared by using ultrasonic spray pyrolysis method. All of the as-prepared powders were identified as a single spinel

phase with $Fd\bar{3}m$ space group. The powders had a spherical morphology and densely congested interior structure. The first discharge capacity of LiMn_2O_4 was 129Ahkg^{-1} at 0.2mAcm^{-2} , and the cycle performance was more stable than that of prepared by solid state reaction. The substituted spinels $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$ and Ni) showed a good cycle life as well. Especially for $\text{LiCo}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$, the capacity loss was only 2% after 30 cycles. Thus, it can be seen that ultrasonic spray pyrolysis is an effective method to prepare lithium manganese oxide LiMn_2O_4 and its substituted forms within very short reaction time. The residence time of mist in the reactor tube is only 4.8 min. Comparing with solid state reaction, it makes possible to obtain particles with homogeneous composition and good electrochemical properties within short production time and simple process.

今後の研究の見通し

噴霧熱分解法で合成された粉体は固相反応法で合成した材料と同レベルのサイクル特性を示しており、合成時間、粒子の連続合成などを考慮すると、申請者が行った合成法の優位性は示されたと思われる。今後の課題としては、高速充放電を行ったときのサイクル特性、比較的雰囲気温度が高い場合 ($50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$) のその検討が残されている。

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) I. Taniguchi, D. Song and M. Wakihara: "Preparation of $\text{LiM}_{1/6}\text{Mn}_{11/6}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Al}$ and Ni) by Ultrasonic Spray Pyrolysis Method and Investigation of Their Electrochemical Properties as Cathode Materials for Li-ion Batteries, submitted in J. Power Sources
- 2) Taniguchi, I. and C. K. Lim, Preparation of Spinel Lithium Manganese Oxides Particles Using Spray Pyrolysis Method and Their Cathode Property, Nineteenth Annual Conference of AAAR, 4PII (2000)
- 3) Taniguchi, I., C. K. Lim and Y. Negishi: Preparation of LiMn_2O_4 Powders Using Spray Pyrolysis Method from Various Aqueous Precursor Solution, Proceedings of Regional Symposium on Chemical Engineering 2000, REL2(2000)
- 4) 谷口泉、C. K. Lim: "スピネル型 LiMn_2O_4 粉体の噴霧熱分解法による合成", 第17回エアロゾル科学・技術研究討論会, B07 (2000)

References

- [1] J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2859.
- [2] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 769.
- [3] J. M. Tarascon, D. Guyomard, Electrochim. Acta 38 (1993) 1221.
- [4] G. Pistoia, G. Wang, C. Wang, Solid State Ionics 58 (1992) 285.
- [5] H. Huang, P. G. Bruce, J. Power Sources 54 (1995) 52.
- [6] G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Javanthi, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 2707.
- [7] I. Taniguchi, C. K. Lim, Kagaku Kogaku Ronbunshu 27 (2001) 93.
- [8] I. Taniguchi, C. K. Lim, Y. Negishi, Proceedings of Chemical and Process Engineering Conference (CPEC) 2000, Singapore in conjunction with Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) 2000, REL2.
- [9] L. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 178.

サイアロンナノボールの創製と応用

Synthesis and application development of Ca- α sialons

99109

代表研究者 横浜国立大学大学院 環境情報研究院

教授 米 屋 勝 利 Katsutoshi Komeya

共同研究者 横浜国立大学大学院 環境情報研究院

助教授 目 黒 竹 司 Takeshi Meguro

共同研究者 横浜国立大学大学院 環境情報研究院

助 手 多々見 純 一 Jyunichi Tadami

Alpha (α) Sialon is a solid solution of α - Si_3N_4 , and has excellent thermal stability and higher hardness, which is expected to have excellent performance under mechanical erosion and wear. We have investigated synthesis and sintering of the α -Sialon, especially Ca- α Sialon. Carbothermal reduction-nitridation (CRN) of SiO_2 and Al_2O_3 is an attractive method to manufacture Si_3N_4 and AlN powders with controlled grain morphology. In this work, Ca- α Sialon powder was synthesized by CRN of a SiO_2 - Al_2O_3 - CaCO_3 mixture. An usual morphology of hollow balls 200 to 500nm in diameter with a great deal of nanosize α -Sialon particles around 10 to 30nm in diameter was observed from the resultant Ca- α Sialon powders.

Spark plasma sintering of Ca- α Sialon powders synthesized by CRN of a SiO_2 - Al_2O_3 - CaCO_3 composition at 1450°C in N_2 flow for 120min was investigated. Densification over 97% relative density achieved in lower temperature firing for a short time. Developed Ca- α Sialon ceramics with high density and fine grain size was confirmed to have excellent corrosion and wear resistant properties.

研究目的

非酸化物セラミックスの中で、窒化ケイ素 (Si_3N_4) は総合的に優れた熱的・機械的性質をもつことから、構造用セラミックスとして最も注目されてきた。この Si_3N_4 の構造において Si を Al に N を O に置換固溶した化合物をサイアロンと呼んでいる。サイアロンは 1971～1973 年に発見され、その後長年にわたって新材料として研究開発が進められてきた。

周知の通り、サイアロンには α 型と β 型の 2 種類が存在し、それぞれが $\alpha: \text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ ($\text{M:Li, Ca, Y etc.}, x=m/\nu$ (電荷) $x \leq 2$)¹⁾

$\beta: \text{Si}_{6-z}\text{Al}_2\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($0 \leq z \leq 4.2$)²⁾ の示性式で表される複雑な化学式からなる多成分系の化合物である。その化学式から明らかなように、単一組成制御や均質組織制御は極めて困難であり、まだ素材開発の段階から脱皮できていない。しかし、近年、Ca または希土類元素を固溶させた α -サイアロン焼結体において、結晶粒の柱状化が可能になり、この組織制御による高強度・高靱化が報告されて注目を集めている。

本研究者らは、最近、この古くて新しいサイアロン系材料を取り上げ、合成と焼結に関する研究を行ってきた。その内 Ca- α サイアロンの合成研究において、ナノサイズの α -サイアロ

ン粒子からなる微細な中空ボールを生成することに成功した。そこで、本研究では、このナノボールの研究をさらに押し進め、生成機構の解明、組成・組織の形態制御に関する研究を行うと共に、ナノ粉体を利用して焼結体を作製し応用開発の可能性を検討することを目的とした。

研究内容と成果

【緒 言】

本研究は、新規非酸化物セラミック材料としてのサイアロンセラミックスを革新的な粉体プロセスによって実現することを目的とする材料創製研究である。

とくに、本プロジェクトではナノサイズCa- α サイアロン粒子の合成における形態制御と生成したナノ粒子を用いたナノセラミックスの開発に力点をおいて研究を行った。その内容は、①ナノサイズサイアロン粒子の合成と評価、②合成したナノ粒子によるサイアロン系ナノセラミックスの作製と応用開発を意図した評価から構

成される。

以下、個々の成果の概略を紹介する。

【研究成果】

1. 粒子形態制御プロセス

Ca- α サイアロン組成として、 $\text{Ca}_x\text{Si}_{12-3x}\text{Al}_{3x}\text{O}_x\text{N}_{16-x}$ ($x=0.4\sim1.4$) になるように $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の組成を設定し各種混合粉体を調製した。これを $1300\sim1500^\circ\text{C}$ で炭素還元窒化させることによって、 $X=1.0$ 近辺で最大の生成率85%からなるCa- α サイアロンを得た。この中空ボールは、そのまま焼結すると多孔体セラミックスを、また解砕・焼結することによって緻密質サイアロンナノセラミックスを作製することができると推察された。

次いで、サイアロン中空ボールの生成機構を明らかにすべく、最適組成領域でのサイアロンボール生成過程における粒子形態変化を観察した。FIGURE 1に 1450°C 、0～120分の還元窒化条件で得られた生成物のTEM写真とEDS解析結果を示す。この図から、反応初期において、

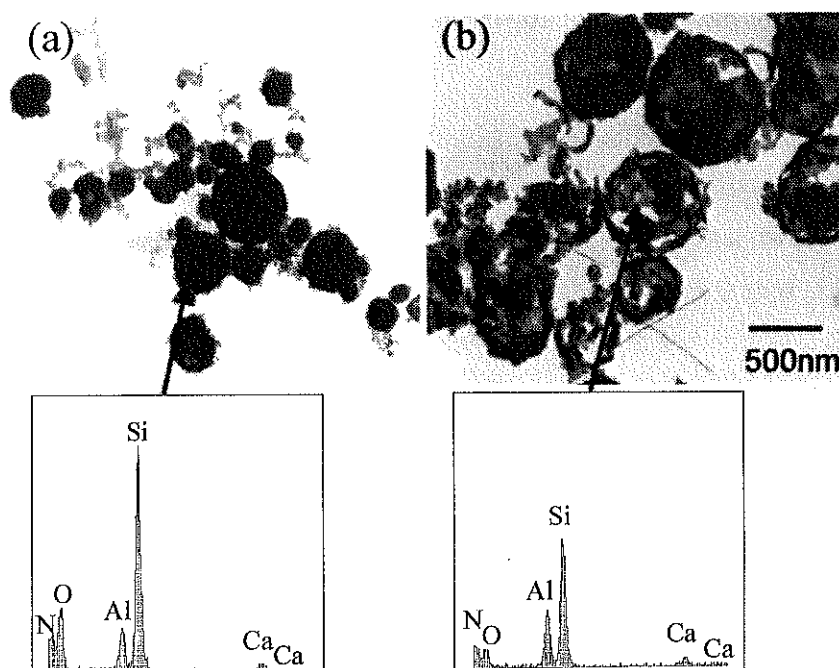


FIGURE 1 $x=1.0$ 、 1450°C における生成物の保持時間依存性
(a) 保持時間0分、(b) 保持時間120分

まず最初に中実球状粒子が生成し、反応時間の経過に伴って粒子表面からナノ粒子が生成しつつ内部が中空化して行く様子が観察される。また、生成したナノ粒子がCa- α サイアロンであることもEDS解析によって明らかにした。

サイアロンを合成するためには固体系として4種類の成分を制御することが必要であるため、混合系の粒子均一分散スラリーについても検討した。その結果、本原料系では初期反応の制御が極めて重要であり、反応プロセス制御を可能にするために特定成分同士を優先的に反応させる粉体の分散制御が必要であることが判明した。これを克服する方法として、予め所定成分の多成分系ガラス（或いはガラス類似材料）を作製し、これを還元窒化する方法が考えられる。そこで、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系のガラスを合成した後、これを炭素還元窒化させるモデル実験を行った。FIGURE 2 に炭素還元窒化反応を行った後の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系ガラス表面のSEM写真を示す。これより、ガラス表面から球状粒子が生成し、それらが中空球状粒子となっていく様子が確認された。これは多成分系のガラス構造内で原子あるいはナノレベルでの均一混合が生じたことに由来するものと推察され、得ら

れた結果は生成機構の解明にも有用な知見を与えるものであると考えられる。

現段階では、まだプロセスシーズとして発掘されたばかりではあるが、製造操作が単純であるだけに、工業的にも有利な新しいナノ粒子合成法として発信できるものと期待される。

2. SPS法によるCa- α サイアロン焼結体の作製と評価

合成したナノ粒子Ca- α サイアロン粉末を原料とした緻密質焼結体の作製法について検討を行った。焼結法としては急速昇温と短時間焼成を可能にする放電プラズマ焼結（SPS：Spark Plasma Sintering）法を採用し、比較のために雰囲気加圧焼結（GPS）法についても評価した。その結果をTABLE 1 に示す。GPS法では粒成長が先行するため緻密化はほとんど見られなかったが、SPS法を用いることによって、1650～1800℃、1～20分の短時間で相対密度99%以上の緻密化を達成することができた。また、X線回折による結晶子サイズの測定とTEM解析によって、焼結に伴う粒成長は極微でありナノサイズの粒径が保持されることも判明した。得られたサイアロン焼結体はいずれも Si_3N_4 焼結

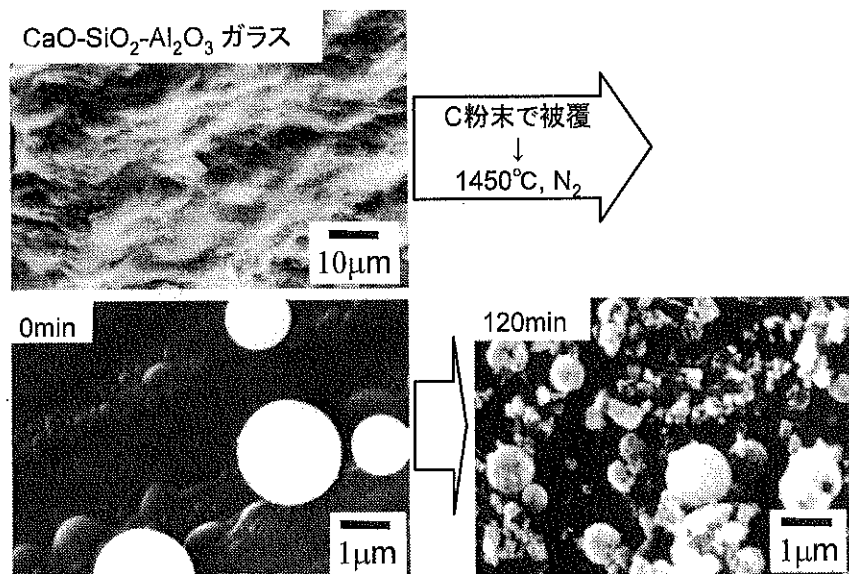


FIGURE 2 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系ガラスおよび炭素還元窒化反応後の表面のDEM写真

TABLE 1 サイアロン焼結体の特性

原料粉末	Ca- α サイアロン ($x=0.8$)				Si ₃ N ₄ *	
焼結法	放電プラズマ焼結 (SPS)				ガス圧焼結 (GPS)	
焼成温度 (°C)	1650	1700	1750	1800	1800	1800
保持時間 (min)	20	20	6	1	120	120
昇温速度 (°C/min)	100	100	100	100	15	15
密度 (g/cm ³)	3.17	3.19	3.18	3.17	1.91	3.24
相対密度 (%)	99.2	99.9	99.5	99.1	59.7	99.0
ビカース硬さ	1740	1831	1767	1711	—	1500
破壊靱性 (MPa ^{1/2})	3.3	3.2	3.3	3.3	—	5.7
曲げ強度 (mpa)	—	700	—	—	—	—

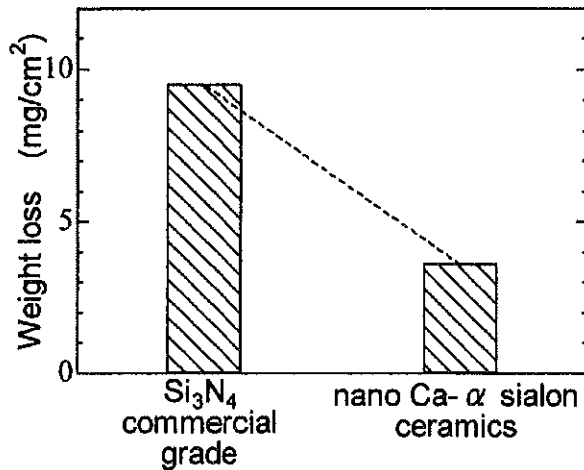
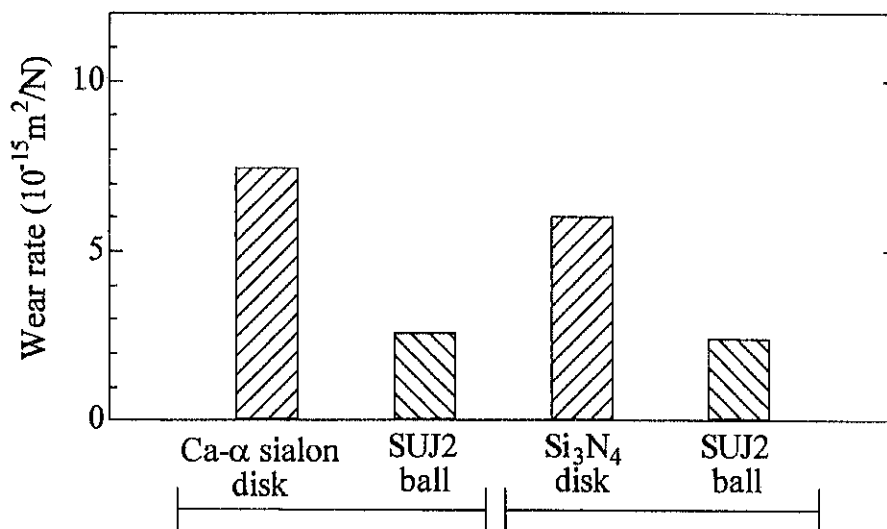
* Si₃N₄-5wt%Y₂O₃-3wt%Al₂O₃

FIGURE 3

Corrosion resistance of Ca- α sialon nano ceramics:
5wt%H₂SO₄, 80 °C, 80h

FIGURE 4 Wear properties of Ca- α sialon nano ceramics:

Ball : 6 mm in diameter Load : 10N
Turning radius : 3 mm Speed : 10cm/sec
Distance : 500m

体より高い硬度と優れた耐食性 (FIGURE 3)、ほぼ同等の曲げ強さと耐摩耗性 (FIGURE 4)を示したが、破壊靱性は低い値であった。このナノ粒子に種結晶粒子を添加して焼結体の微構造を制御することにより靱性が改善できると考えている。

また、合成した中空ボールを解砕しないでそのままSPSによる焼結を行い、気孔率20～40%の多孔質サイアロンセラミックスを作製することにも成功した。

【結 言】

- ・耐食性と耐摩耗性に優れたCa- α サイアロンセラミックスの開発を目的として粒子形態制御プロセスに視点をおいた研究開発を行った。過去の経験に基づいて、まず最初に、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系の各種混合粉体を調製し窒素気流中、1450℃で焼成することによって、10～30nmのナノサイズ粒子からなる直径200～500nmの中空球状のCa- α サイアロンを合成することに成功した。
- ・このような形態制御は、初期段階で $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系ガラスからなるの中実状のボールが形成され、その表面で還元窒化反応が起こって中空化するというメカニズムに由来するものと推察された。
- ・合成したナノサイズのボールを解砕した後、放電プラズマ法で焼結することによって緻密質サイアロンナノセラミックスを作製することができた。得られた焼結体は通常の窒化ケイ素焼結体のような焼結助剤を使用しないことから、優れた耐食性と耐摩耗性をもつことが判明し、摩擦・摩耗材料としての応用の可能性が確認された。

今後の研究の見通し

新しく開発されたCa- α サイアロンの作製プロセス条件をさらに詳細に研究して特性向上をはかり、具体的な実用材料への適用可能性を言及する。また、開発された合成法は全く新しい形態制御プロセスであることから、生成機構についても深耕しCa- α サイアロン以外のサイアロンについても合成の可能性を検討する。

[発表論文]

- ・ K. Komeya, C. Cheng, M. Hotta, J. Tatami, T. Meguro and Y. B. Cheng, Hollow Beads Composed of Nanosize Ca- α Sialon Grains, J. Am. Ceram. Soc., 83 (4), 905-97 (2000).
- ・ K. Komeya, M. Hotta, C. Zhang, J. Tatami, T. Meguro and Y. B. Cheng, New Ca- α Sialon Hollow balls by Carbiothermal Reduction-Nitridation Method, International Symposium on Materials and Resources, Akita, May 22-23, 2000.
- ・ C. Zhang, E. Narimatsu, K. Komeya, J. Tatami and T. Meguro, Control of grain morphology in Ca- α Sialon Ceramics by Changing the Heating Rate, Materials Letters, 43, 315-9 (2000)
- ・ M. Hotta, C. Zhang, K. Komeya, J. Tatami, T. Meguro and Y.-B. Cheng, Synthesis of Nano-Size Ca- α Sialon Powders by Carbothermal Reduction-Nitridation, J. Aust. Ceram. Soc., 36 [2] 115-20 (2001).

複雑な形状を有する粒子群の力学挙動の解明と応用

Mechanical Behavior of Granular assembly composed of
irregularly-shaped grains

99110

代表研究者 筑波大学機能工学系 講師 松 島 亘 志 Takashi Matsushima

The effect of irregular grain shape on the macroscopic behavior of granular materials is studied by means of the Discrete Element Method (DEM). A series of simple shear tests is simulated with elliptic elements (EL), regular polygonal elements (RP), and circular elements (CR). The results suggest that overall shape, which can be represented by EL, does not greatly affect the strength of granular assembly if compared with CR with the same initial void ratio. On the other hand, the effect of surface roughness, represented by RP, is predominant because the grain column formed in the assembly is stable due to a large moment transmission at the contact points. In order to verify these effects on real sands, grain-shape analysis is performed with four sands having different mechanical properties. It appears that the surface roughness plays an essential role for the mechanical behavior of these sands. Finally a new grain shape parameter based on moment transmission phenomenon is proposed.

研究目的

石炭や鉱石、また各種金属粉末などの粉体工学材料としての粒子は複雑な形状を有しているものが多く、その粒子形状が、粒子群としての力学的挙動（圧縮性、せん断特性、流動性など）に大きく影響を及ぼす。この影響を定量的に明らかにすることは、加工機械の設計や新しい加工技術の開発などにとって重要な課題であるが、現在のところ、実験などによる経験則により調べられる場合がほとんどで、理論的、系統的に検討された例は少ない。

粒子形状が今まできちんと議論されてこなかった理由の一つとして、現実の粒子の複雑な形状の定量化法が未だ確立していない、という点が挙げられる。これまでのところ、工学的な目

的から提案されている各種の形状指標(sphericityやangularityなど)のほか、Fourier級数を用いた数学的な表現も提案されているが、それらの指標は、前者は主に判別しやすさ、後者は数学的厳密性を基にしており、マクロな力学的性質との関連性を前提として提案されていないため、理論的な結び付けや簡便なモデル化への適用ができないでいる。

このミクロな粒子運動とマクロな力学特性の関連を検討するための最も有効な手法として、個別要素法(Discrete Element Method, 以下DEM)に代表されるような離散的な数値解析手法が挙げられる。DEMによれば、個々の粒子運動や接触力の伝達などを定量的に評価でき、解析条件なども自由に変えられるため、多くの新しい知見が得られることが期待されてい

る。しかしながら、粒子形状の影響に関しては、コンピュータ能力の制約や、不規則粒子形状のモデル化の方向性が明確になっていないことから、現在までに余り多くの検討がなされていないのが現状である。

以上の点を踏まえて、本研究での目的は次の2点とする。

- ・砂などが有する複雑な粒子形状が粒子群としての力学挙動に及ぼす主要なメカニズムを明らかにすること
- ・そのメカニズムに基づいて、複雑な粒子形状を適切に表現する新たな形状指標を提案すること

本研究は、今まで力学の土台に乗りづらかった「粒子形状」の影響を定量的に評価し、それを実務に応用できるレベルにまで高めることを最終目標としている。

概 要

本研究では、まず砂粒子などの複雑な粒子形状が粒子群の力学挙動に及ぼす基本的なメカニズムを検討するために、正多角形、楕円形、円形の各要素を用いた個別要素法(DEM)により、様々な初期間隙比(充填率)で定拘束圧単純せん断試験シミュレーションを行い、その結果を詳細に検討した。次にその結果を踏まえて、マクロな力学特性の異なる4種類の砂およびガラスビーズについて、デジタルマイクロスコープにより粒子形状を取得し、その粒子形状と圧縮特性、強度特性との関連について検討し、力学挙動と密接に関連した新たな形状指標の提案を試みた。

DEM単純せん断試験シミュレーションに関しては、なるべく密づめでせん断試験を行うと、楕円形要素・正多角形要素とも、円形要素と比

較して、内部摩擦角にして 10° 程度大きなせん断抵抗角を有することがわかった。楕円形要素の強度増加のメカニズムについては、円形要素に比べて密につまりやすく、接触点の増加が強度増加に寄与していること、したがって同じ初期間隙比の供試体同士で仕較すると、せん断強度はほとんど同じになることがわかった。一方正多角形要素については、最も密に詰めても円形要素と同等の間隙比にしかならないこと、それにも関わらず、大きな強度を発現することが明らかとなった。その原因は、正多角形要素では粒子間の接触点において形状に起因する大きなモーメント抵抗を有するからであり、またこれにより、比較的粗な状態でも安定化が可能である(円形要素よりもゆるづめが可能である)ことも説明できる。更に、この接触点モーメントの大きさは、ゆるづめ、密づめに関わらず、粒子形状によってほぼ決まってくることも明らかとなった。これは、この接触点モーメント伝達量が、力学ベースの新たな粒子形状指標の鍵となることを示すものである。

上述の結果を踏まえて、力学特性の異なる4種類の砂について、粒子形状がせん断強度に及ぼす影響を定量的に検討することを試みた。まず、数学的に厳密なFourierスペクトルによる比較を行ったところ、粒子の全体形状を表す低次項については、4種類の砂で余り変化が見られず、一方、表面の凹凸を表す高次項については明確な差が現れ、これが力学特性の違いに影響していることが示唆された。上述のDEMシミュレーションと関連付けると、全体的な形状の影響は楕円形要素と円形要素の挙動の違いに相当し、表面の凹凸は正多角形要素と円形要素の挙動の違いに相当すると考えられる。このことから、4種類の砂の力学挙動は、DEMでの正多角形要素の挙動により近いものであること、また、そのせん断強度の発現メカニズムは、

接触点でのモーメント伝達と関わっていることが予想される。そこで、砂の複雑な粒子形状から直接評価でき、上述の接触点モーメント伝達量と関連した形状指標を新たに考案して、これら4種類の砂のせん断強度と比較したところ、良好な相関関係が確かめられた。つまり、複雑な粒子形状を有する砂に対しても、接触点でのモーメント伝達のメカニズムは重要であり、それを基にした形状指標は有効であることが明らかとなった。

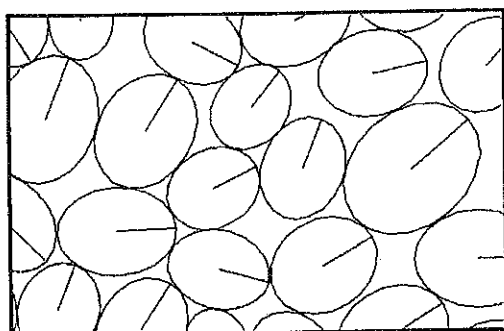
研究内容および成果

複雑な粒子形状が粒子群の力学挙動に及ぼすメカニズムの個別要素法による検討

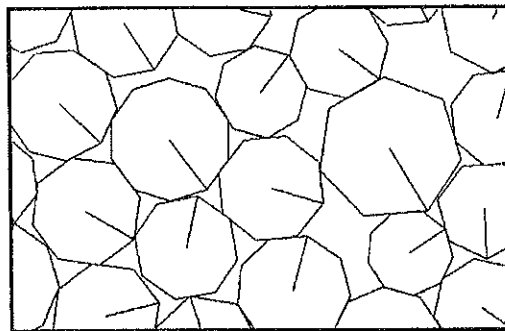
Fig.1 に示すような非円形粒子 ((a) 平均アス

ペクト比0.8の楕円形要素 (以下ELと表す)、(b) 平均八角形の正多角形要素 (以下RP)) からなる粒状体の間隙比特性およびせん断変形特性を円形要素 (以下CR) と比較した。粒径分布は全て同様の正規分布 (平均粒径2.0mm) であり、比較的粒径の揃った材料である。

これらの材料を用いて、ゆるづめから密づめまでの供試体を同様の条件で作成した。供試体はランダムに発生させた粒子をある中心に向かう重力によって落下させて作成し、ゆるづめと密づめの違いは、摩擦係数の値を変化させることで行った。作成した供試体に周期境界を導入し、一定拘束圧 (0.28N/cm) のもとで単純せん断した (Fig.2)。解析パラメータはTable 1 に示すとおりである。密づめ供試体のせん断応力-せん断歪み関係および体積歪み-せん断歪み

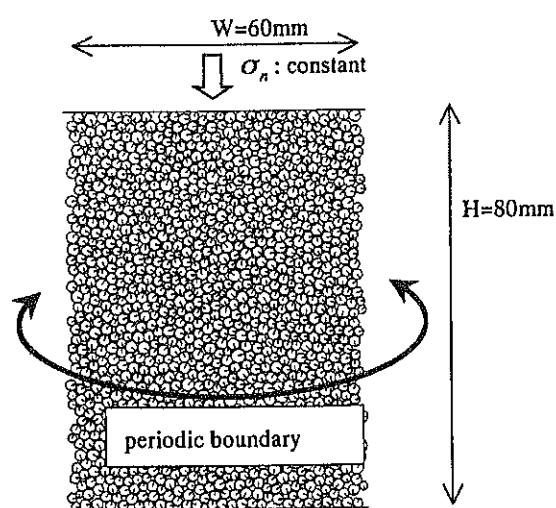


(a) 楕円形要素 (EL:平均アスペクト比0.8)

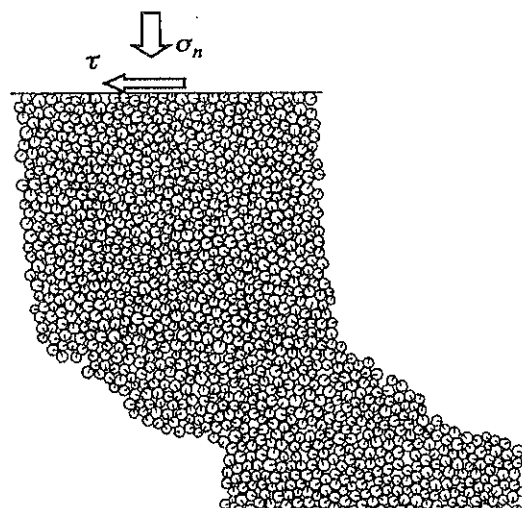


(b) 正多角形要素 (RP:八角形平均)

Fig. 1 解析に用いた粒子群



(a) 初期状態



(b) せん断後

Fig. 2 周期境界を用いた単純せん断シミュレーションの概要

Table 1 DEM parameters used in this study

Density of grain	2.5 (g/cm ³)
Spring constant (normal)	9.6e7 (N/cm)
Spring constant (shear)	2.4e7 (N/cm)
Damping coefficient (normal)	2.0 (kg/s)
Damping coefficient (shear)	1.0 (kg/s)
Friction coefficient ($\tan \phi_\mu$)	0.51 ($\phi_\mu = 27 \text{ deg.}$)
Time increment	2.0e-6 (s)

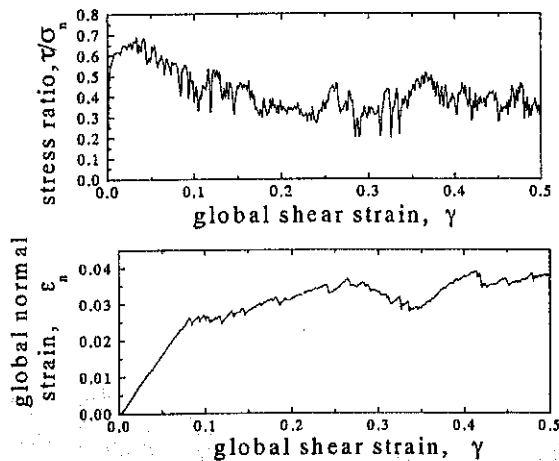


Fig. 3 せん断応力-せん断歪み関係 (上) および体積歪み-せん断歪み関係 (下)

関係の例を Fig.3 に示す。せん断応力が peak に達した後、歪み軟化に伴って歪みの局所化が発生している。従って、供試体全体の高さをもとにした global な歪みはせん断層内の実際の歪みとは異なっており、Fig.3 で示されている歪み軟化の傾きは材料固有の傾きではないことに注意が必要である。(なお、ゆるづめの供試体の場合には、ほぼ一様に変形するので global な歪みを用いても構わない。)

Fig.4 は、ゆるづめから密づめまで、様々な供試体の初期間隙比と内部摩擦角 (せん断抵抗角) の関係を示しているが、密づめ供試体では、楕円形要素 (EL)・正多角形要素 (RP) と、円形要素 (CR) と比較して、内部摩擦角にして 10° 程度大きな強度を有していることがわかる。EL については、CR に比べて密つまりやすい (すなわち空隙比の取りうる範囲が図の左側に

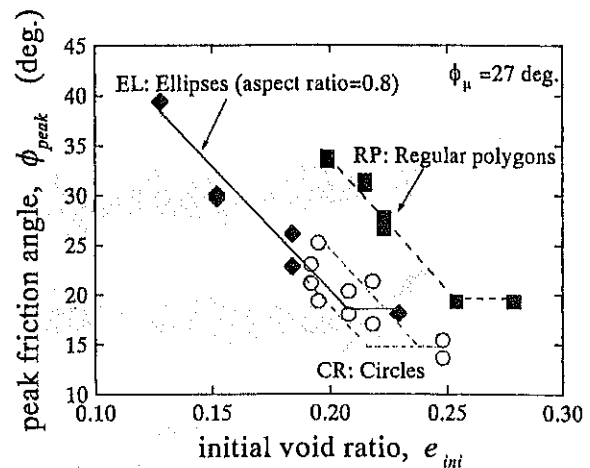
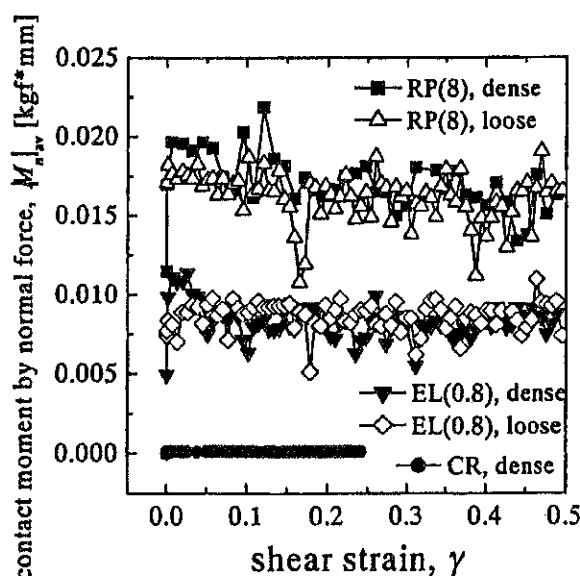


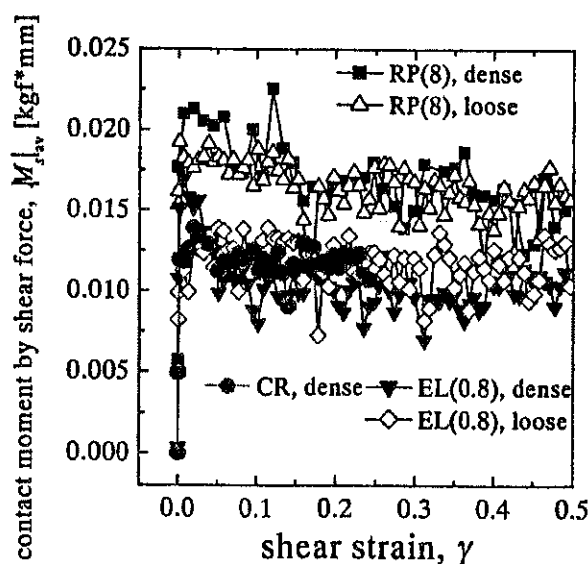
Fig. 4 初期間隙比と内部摩擦角の関係

拡大している) ために大きな強度が発現され、同じ空隙比で比較すると、強度はほとんど同じになる。つまり、EL の強度発現は、密に詰まることによる接触点の増加が原因であることがわかる。一方 RP については、最も密に詰めても CR と同等の空隙比にしかならず、逆に CR よりもゆるづめが可能となっている (すなわち空隙比の取りうる範囲が図の右側に拡大している) ことがわかる。それに関わらず、密づめの RP は密づめの CR と比較して大きな強度を発現している。その原因は、RP では粒子間の接触点で、形状に起因するモーメント抵抗を有するからであり、またこれにより、比較的粗な状態でも安定化が可能である (CR よりもゆるづめが可能である) ことも説明できる。

せん断中に粒子間接触点に働くモーメントの大きさの平均が、せん断歪みの進行に伴ってどのように変化するかを示したものが Fig.5 である。これによれば、特に接触面法線方向力に起因する接触点モーメントの大きさは粒子形状によって明確に異なり、その値はせん断の進行によらずほぼ一定値をとり、また、ゆるづめ、密づめなどの充填状態にもよらないことがわかる。したがって、この接触点モーメントの伝達特性は、粒子形状によってのみ定まることが予想される。



(a) 接触面法線方向の力によるモーメント



(b) 接触面せん断方向力によるモーメント

Fig. 5 接触点に作用するモーメントの平均値

砂の粗子形状とマクロな力学特性との関連に関する検討

上述の数値解析で得られた知見を検証する目的で、土質工学の分野で研究によく用いられている4種類の砂 (Fig.6) について、粒子形状とマクロな力学特性の関連を検討した。まず、それぞれの砂について数十個ずつ、デジタルマイクロスコープによって粒子形状を取得し、その半径関数 $r(\theta)$ を Fourier 級数で表現し、各次数 k の Fourier スペクトル c_k を以下の式で求めた (Fig. 7 参照)。

$$r(\theta) = \frac{b_0}{2} + \sum_{k=1}^{\infty} \{a_k \sin(k\theta) + b_k \cos(k\theta)\} \quad (1)$$

$$a_k = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{ndot} \{r(\theta_i) \sin(k\theta_i) (\theta_i - \theta_{i-1})\} \quad (2)$$

$$b_k = \frac{1}{\pi} \sum_{i=1}^{ndot} \{r(\theta_i) \cos(k\theta_i) (\theta_i - \theta_{i-1})\} \quad (3)$$

$$c_k = \sqrt{a_k^2 + b_k^2} \quad (4)$$

各砂について平均的な c_k を求め、異なった k の範囲について、4種類の砂の比較を行った結果を Fig. 8 に示す。これより、粒子の全体形状を楕円で近似したときのアスペクト比と関連す

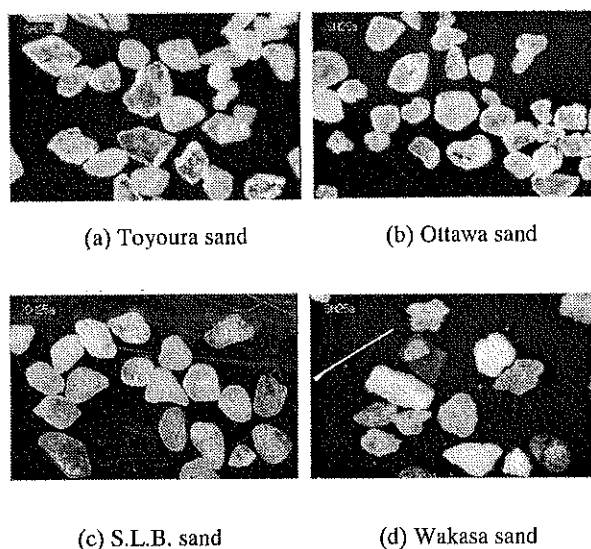
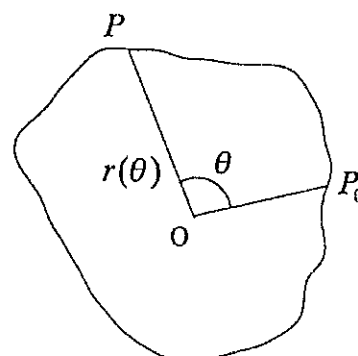


Fig. 6 用いた4種類の砂

Fig. 7 半径関数 $r(\theta)$

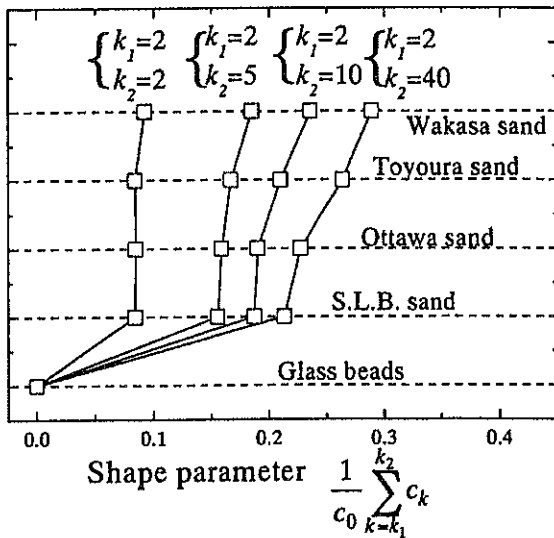


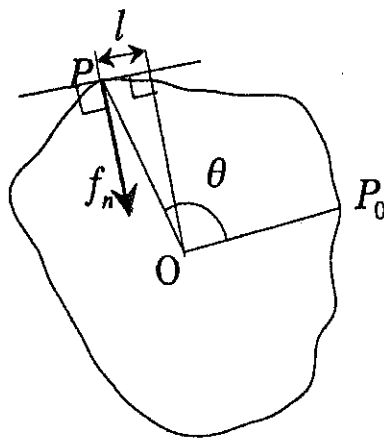
Fig. 8 4種類の砂の粒子形状のFourierスペクトルによる整理

る c_2/c_0 をはじめ、低次の項については、4種類の砂で余り変化が見られないことがわかる。一方、粒子表面の凹凸を表す高次の項については明確な差が現れ、これが力学特性の違いに影響していると考えられる。上述のDEMシミュレーションと関連付けると、全体的な形状の影響は楕円形要素ELと円形要素CRの挙動の違いに相当し、表面の凹凸は正多角形要素RPと円形要素CRの挙動違いに相当すると言える。これに加えて、これらの砂の間隙比特性が、ガ

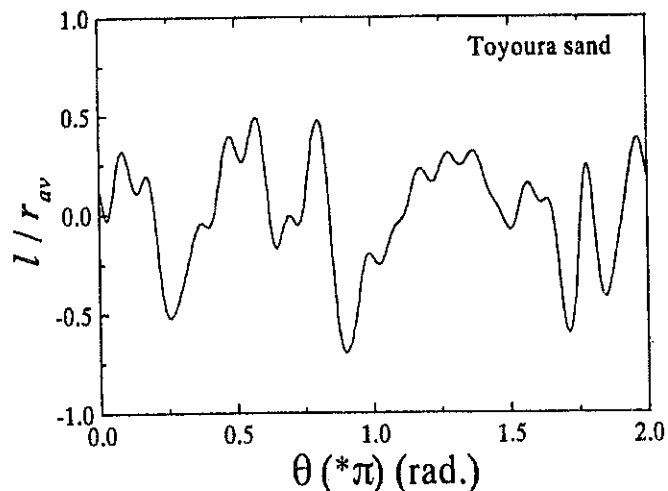
ラスビーズに比べて最小間隙比の違いは少なく、最大間隙比が大きくなる（すなわち、砂のほうがガラスビーズよりゆるづめにしやすい）という一般的傾向を考えると、4種類の砂の力学挙動は、DEMでの正多角形要素の挙動により近いものであること、また、そのせん断強度の発現メカニズムは、接触点でのモーメント伝達と関わっていることが予想される。

そこで、砂の複雑な粒子形状から直接評価でき、上述の接触点モーメント伝達量と関連した形状指標を考案する事を試みた。Fig.9はその説明図である。主に拘束圧に依存すると考えられる接触点法線方向力 f_n が等しいとしたとき、 f_n によって粒子に与えられるモーメントは f_n の足の長さ l に比例する (Fig.9(a))。そこで l を半径関数のように粒子表面の位置を示す角度 θ の関数と考えると、Fig.9(a)の粒子について、 $l(\theta)/r_{av}$ は Fig.9(b)のように書ける (r_{av} は粒子の代表半径)。この関数の振幅が大きいほど、また振動数が大きいほど、粒子はangularであると言える。そこで、 l の絶対値を粒子表面全体にわたって積分することによって得られる次のような形状指標を考える。

$$S_P = \frac{1}{2\pi r_{av}} \int_0^{2\pi} |l| d\theta \quad (5)$$



(a) 接触点法線方向成分力 f_n と足の長さ l



(b) (a) の粒子の $l(\theta)/r_{av}$

Fig.9 新たな形状指標 S_P に用いる $l(\theta)$ の説明図

この S_p は形状のみから各粒子について求められるから、これを各砂について平均して、砂としての形状指標 SP を求める ($SP = \overline{S_p}$)。これとそれぞれの砂のせん断強度との関係を図示したものがFig.10である。ただし、砂のせん断強度は、粒子のつまり具合による影響を取り除くために、等しい初期間隙比 ($e_{ini} = 0.6$: 比較的密づめの状態) での値を用いている。データは吉田 (1994) を基にして、いくつかの試験結果を内挿または外挿して求めた。これによれば、 SP とせん断強度には良好な相関関係が認められる。つまり、複雑な粒子形状を有する砂に対しても、「接触点でのモーメント伝達」のメカニズムは重要であり、それを基にした形状指標 SP は有効であることがわかった。

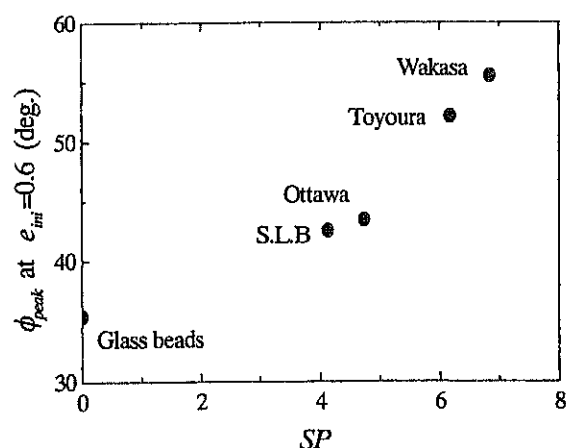


Fig. 10 SP と初期間隙比 $e_{ini} = 0.6$ での内部摩擦角 ϕ_{peak} の関係

今後の研究の見通し

本研究によって、粒子群の力学挙動に及ぼす粒子の不規則形状の定量評価のための筋道ができたと考えている。まず本研究での結果を、実験及び数値解析によってより詳細に検証することを予定している。充填特性やせん断強度のみでなく、粉体工学で重要となる流動性などについても検討する予定である。また、本研究で用いた個別要素法は2次元であり、形状も楕円形、

正多角形、円形という限られたものだったことから、実験結果との十分な比較検討ができなかった。近年のコンピュータ性能の向上から、3次元任意形状も不可能でなくなっている。用いる粒子数に制限は出てくるが、このようなアプローチも必要と思われる。

一方で、このような粒子形状の影響を簡便に取り込むことのできる個別要素法の開発も必要である。本研究で得られた知見を利用すれば、粒子形状を厳密にモデル化せずに、等しい効果を得られるような粒子を作成することが可能であると考えている。実は既にいくつかの試みも行っているが、満足いく結果を得ていないので、ここでは紹介しなかった。これは今後の研究課題である。

更に、有限要素法などで粒子群の挙動を解析する際の構成則に粒子形状の影響を取り込むことも本研究の重要な発展課題の一つである。粒子形状の影響は粒子回転と密接に結びついていることから、Cosserat理論などの適用が考えられるが、Cosserat理論では粒子回転に勾配がなければ偶応力を生じないので、粒子形状によって剛性や強度が増加するメカニズムをそのまま表現することはできない。なんらかの理論の高度化が必要であると思われる。

参考文献

吉田 輝：砂の破壊に伴う歪みの局所化とせん断層の発生、東京大学博士論文、1994。

本助成金による主な発表論文・著者名
現在準備中である。

メカニカルアロイング粉末の接合プロセスへの適用

Application of Mechanically Alloyed Powders to Joining Process

99111

代表研究者 大阪大学 教授 小林 紘二郎 Kojiro Kobayashi

共同研究者 大阪大学 助教授 廣瀬 明夫 Akio Hirose

共同研究者 大阪大学 助手 上西 啓介 Keisuke Uenishi

A TiB_2 or Al_2O_3 particle reinforced intermetallic compound Al_3Ti composite was formed by reactive pulsed electric current sintering, and was simultaneously joined with Ti substrate.

During heating by PECS, Al and Ti in MA powders reacted to form an Al_3Ti layer, and simultaneously reacted with the Ti substrate to achieve joining between the composite layer and substrate. The densification behavior of the synthesized composites, and the reaction kinetics between the composite layer and substrate were investigated. By holding at 1100K for 180s under 40MPa, a fully dense and homogeneous Al_3Ti was obtained. However, a higher temperature (1210K) or longer holding time (over 1800s) was required to eliminate voids on the $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Ti}$ interface. The dense and homogeneous $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{TiB}_2$ layer could be formed at 1173K from Al-Ti- TiB_2 powder, and at 1273K from Al-Ti-B powder.

The obtained Al_3Ti layer exhibited almost the same properties as cast bulk Al_3Ti for hardness, wear and oxidation.

By addition of ceramic powders to intermetallic compound Al_3Ti , hardness and wear property was remarkably increased. Similarly, oxidation resistance at 1273K was also improved by Al_2O_3 addition.

研究目的

メカニカルアロイング(MA)法は1970年にガスタービンブレード用等、粒子分散強化型の耐熱合金を開発するために提案された方法で、2種類以上の元素粉末を粉砕機の中で強制的に粉砕・混合することにより、合金粉末を作製する方法である。また、近年になって、MAを更に長時間続けることにより元素同士がナノオーダーに混合された非平衡状態になり、元素間で固相反応が生じ、化合物相が形成するのみならず、アモルファスなどの非平衡相が形成すること

が知られている。

一方、古くから行われていた溶接を代表とする接合プロセス分野では、現行の実用材についてはほぼ確立したプロセスが存在するといっても過言ではない。しかしながら、金属間化合物やアモルファス合金など日々新しく開発される新材料については構造の複雑性などの原因により、従来のプロセスをそのまま適用できる例はごく希である。また近年の材料に要求される特性の高度化・多様化より、材料の複合化等の必要性が論じられる中、セラミックスと金属材料の接合に代表される異材接合法の確立が急務と

なっている。これらの接合を行えるようにするための最も有効な方法として考えられているのが、インサート材と言われる接合する材料の間にはさむ中間層を用いる方法である。現在までにより有効な中間層の開発が試みられているが、純金属等の一般的な金属材料では不十分で、アモルファス合金や積層合金を始めとする非平衡合金の適用が広く求められている。

本研究はMAにより新しい接合用合金の作製を試みるものである。MAはその固相状態で混合するだけというプロセスより、どのような合金系においても均質な合金の作製が可能である。また非平衡合金を作製できると同時に、MAのプロセス時間を制御することにより平衡から非平衡状態まであるいは結晶粒径など組織を人工的に制御することが可能で、目的とする機能に応じた新しい合金の作製が可能であると考えている。

概 要

MAは各元素がナノオーダーで混合された非平衡状態を容易に作製できるプロセスである。この非平衡状態を利用した方法の一つに燃焼合成法が挙げられる。これは混合粉末をある温度まで加熱すると、非平衡状態からより安定な状態へ変態するために、大きな反応熱を発生して金属間化合物等が合成するプロセスであり、この方法を用いることにより金属間化合物等の高融点化合物を溶融させることなく製造できるプロセスである。

本研究ではこのメカニカルアロイング粉末の燃焼合成プロセスを用いて軽量高温材料として注目される金属間化合物 Al_3Ti を合成すると同時に、従来法では困難であった他の金属材料との異材接合プロセスへの適用性を検討した。AlとTiの元素混合粉末およびメカニカルアロイ

ング(MA)粉末を用い、その圧粉体をTi基材上に配置し、放電プラズマ焼結(SPS)法により加熱、加圧することにより緻密な Al_3Ti の合成させると同時に、Ti基材との反応により接合を完了させた。

混合粉末を用いて Al_3Ti を形成したところ、ホットプレスでは燃焼合成(SHS)反応により600K以上の温度上昇が見られ均一相が形成されたが、SPSでは反応が不均一で外部への熱移動も大きいため反応による温度上昇が不十分で、また溶融したAlの流出も見られ組織は不均一となった。

そこでメカニカルアロイングによりTiの粒子径を $4\mu m$ にまで微細化した粉末を用いたところ、加熱後に均一な合金層形成が可能となった。これはAlとTiの反応モデルにより推定した均一相形成のための微細化条件と良い一致を示した。

このMA粉末を用いて Al_3Ti を作製したところ、SPSでは測定温度と比較して試料温度は約80K高く、実際の試料温度を用いた焼結速度定数はホットプレスとほぼ等しくなった。またパルス電流の効果もほとんど見られなかった。

SPSを用いるとダイス温度500KからAlの軟化により急激に収縮し、900Kでマクロな緻密化は終了した。また相対密度を99%以上とする緻密化条件については973Kでは1800sまでの保持によっても起こらず、1073Kでは180s、1173Kでは0sであった。

焼結における緻密化現象をもとに、化合物層の合成と同時にTi基材との接合を試みたところ良好な接合体が形成された。合成層と基材との接合界面におけるボイドの消滅には、化合物層の緻密化よりも接合条件が高温、長時間化し、1173Kにおける180s以上の保持が必要であった。接合界面にはTi基材側に Al_3Ti 相を主体としたAl-Ti系金属間化合物が形成することによ

り接合強度が保たれ、その成長は放物線則に従った。その曲げ試験による密着性は、 Al_3Ti の母材強度並（130Mpa）であることがわかった。

合金層の硬さは緻密化の進展に伴い上昇し、873Kでバルク並のHV600となったが、1173Kにおける保持では結晶粒の成長によりやや軟化した。耐摩耗性も同様で、硬さと良好な一致を示した。1273Kでの酸化試験の結果、低密度材では層内に割れが生じたが、1073K以上で作製した試料については表面層に保護性の Al_2O_3 が生成し、耐酸化皮膜として Al_3Ti 母材並の特性を有していることが明らかになった。

Al_3Ti 中に TiB_2 および Al_2O_3 等を添加しても表面層の緻密化は塑性流動により進行することには変わりはないが、粉末自体が硬化することにより、緻密化の進行が遅くなった。一方Ti基材との接合過程においては、粉末の硬化によりTi基材が変形しやすくなり、逆に界面でのボイド消滅が加速された。形成した界面反応層の成長は放物線則に従い、反応層成長の見かけの活性化エネルギーは Al_2O_3 添加に関わらず、ほぼ同じであった。

このため表面層とTi基材との密着性は良好で、その強度にも変化が見られなかった。合金層の硬さ及び耐摩耗性はセラミックスの添加により無添加材よりも向上した。耐酸化性は TiB_2 添加では劣化するものの、 Al_2O_3 添加材では表面層は1273Kの静止大気中で安定な Al_2O_3 皮膜を形成し、無添加材との変化は見られなかった。

1 緒言

MAは各元素がナノオーダーで混合された非平衡状態を容易に作製できるプロセスである。この非平衡状態を利用した方法の一つに燃焼合成法が挙げられる。これは混合粉末をある温度まで加熱すると、非平衡状態からより安定な

状態へ変態するために、大きな反応熱を発して金属間化合物等が合成するプロセスであり、この方法を用いることにより金属間化合物等の高融点化合物を溶融させることなく製造できるプロセスである。

本研究ではこのメカニカルアロイング粉末の燃焼合成プロセスを用いて金属間化合物を合成すると同時に、従来法では困難であった他の金属材料との異材接合プロセスへの適用性を検討した。

燃焼合成による金属間化合物 Al_3Ti の形成については、その反応機構および粉末からバルク化するための緻密化挙動を調査すると共に、より低温短時間でプロセスを終了させるために焼結装置としてパルス通電焼結の適用およびブリカーサであるMA粉末の混合状態の最適化を試みた。

一方、焼結体と金属材料基材との接合機構については、接合温度・時間をパラメーターとして両者間の空隙の消滅機構および反応層形成機構について調査を行った。

また金属間化合物にセラミックスを添加することによる金属間化合物基複合材料の創製についても検討し、複合化が合金層の形成機構およびそれと基材との接合機構に及ぼす影響について考察した。

2 実験方法

粉末には平均粒子径 $27\mu\text{m}$ のAl、 $7\mu\text{m}$ のTiおよび $45\text{--}150\mu\text{m}$ の TiB_2 、 Al_2O_3 を用いた。これらを Al_3Ti およびそれに10vol% TiB_2 (Al_2O_3)を加えた組成となるように秤量後、回転型ボールミルを用いてAr雰囲気中でMAを行った。ボール/粉末の重量比は1/80とし、エタノールを潤滑剤として粉末重量の1wt.%添加して144ks混合した。基材には3mm厚の工業用純Tiを用い、被接合面 $1.0\mu\text{m}$ のアルミナ粉末に

によりバフ研磨を行った。これらのMA粉末/Ti基材をFig.1に示すように中空円筒のカーボンダイスに封入し、パルス通電焼結装置（住友石炭鉱業：SPS510L）によりチャンバー内を5Pa以下の真空中に排気後、通電加熱を行い、合金化層の形成と基材の接合を行った。温度制御にはカーボンダイス中に挿入した熱電対を用いた。合金化層形成条件として保持温度 $\sim 1173\text{K}$ 、保持時間 $\sim 1800\text{s}$ 、矩形波パルス電流はON:OFF = 12:2および3:4、99:1、加圧力は40MPa、とした。形成した合金化層の特性評価として、マイクロビッカース硬度測定、大越式迅速摩耗試験、引張試験、高温酸化試験を行った。また基材との密着性は4点曲げ試験により評価した。

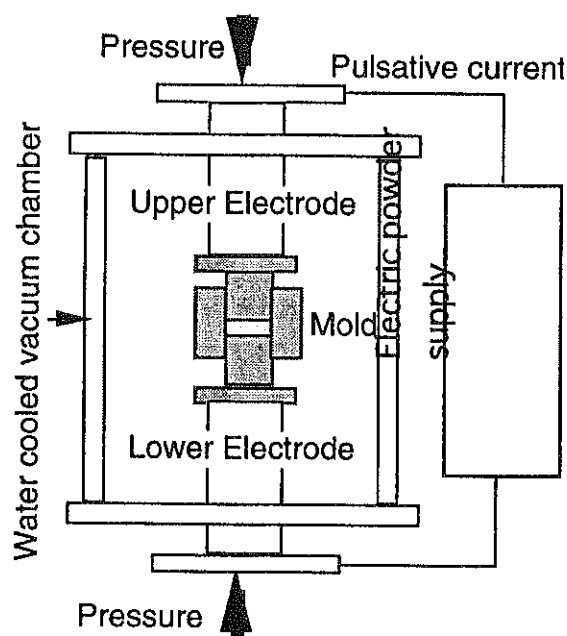


Fig.1 Schematic illustration of PECS apparatus

3 実験結果

3.1 燃焼合成反応による金属間化合物 Al_3Ti の形成

まずAlとTiの元素混合粉末の燃焼合成反応について検討を行った。Fig.2に Al_3Ti の化学量論組成としたAl-Ti混合粉末圧粉体のDSC熱分

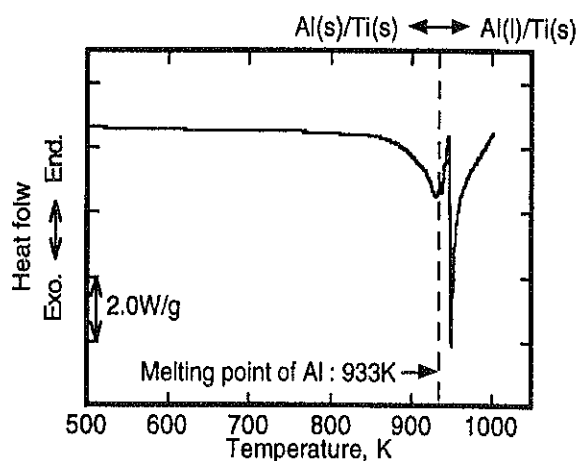


Fig.2 DSC trace of Al-25at. % Ti mixture green compact

析曲線を示す。840K付近からみられた緩やかに発熱は、固相のAl/Ti間での反応を示しており、温度の上昇に伴って拡散および反応が活性化され、発熱も大きくなった。約940Kにおける急峻な吸熱はAlの融点であることから、Alの溶融を示している。そして、Alの溶融直後にみられた急激な発熱は液相Alと固相Tiとの反応を示している。つまり、Alの溶融を境界として低温側では固相/固相間、高温側では液相/固相間での燃焼合成反応が起こっている。AlとTiの燃焼合成では、AlとTiが相互に拡散することによって化合物が形成されるので、Alが溶融することによってTiとの接触面積が増大し、またAl固相中へのTiの拡散係数に比べてAl液相中へのTiの拡散係数は 10^5 倍のオーダーで大きいため、より大きな発熱反応が生じたといえる。Fig.3に熱分析後のX線回折

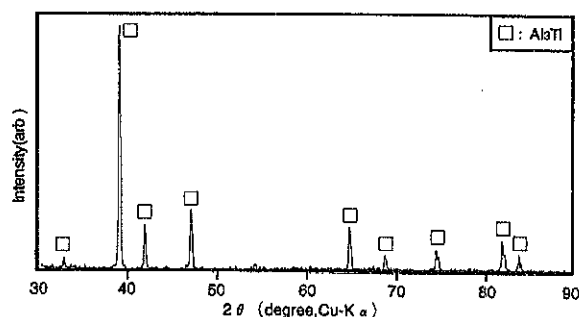


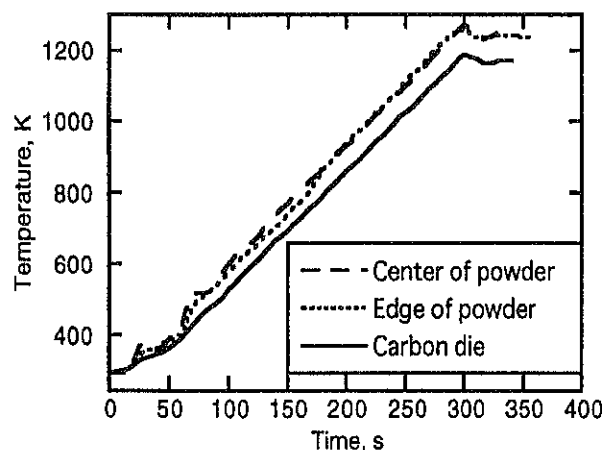
Fig.3 X-ray diffraction pattern of Al-25at. % Ti after continuous heating up to 1003K by DSC

結果を示す。これより Al_3Ti 単相となっており、 Al の融点程度までの加熱のみで燃焼合成反応によって Al-Ti 金属間化合物が形成できることがわかる。

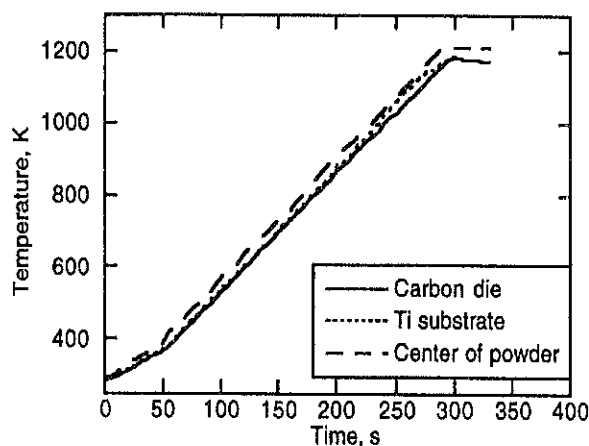
3.2 焼結・接合中の試料の温度測定

SPSの焼結現象の研究において、一般に制御温度として用いられるダイス温度と実際の試料温度に差があることが報告されている。本研究においても実際に熱電対を用いて、試料内部における温度測定を行った。Fig.4に粉末のみを充填した場合および粉末と基材を充填した場合の試料温度の測定結果をカーボンダイス温度と併せて示す。どちらの場合においても試料の中心部と端部の温度については、初期において差は見られるものの、わずかであることから ϕ 10.0mmの試料については粉末内の温度は均一であると考えられる。しかし、カーボンダイスと粉末の温度については、粉末のみの場合80K程度、Ti基材を充填した場合は40K程度ダイス温度よりも高い値を示した。

またMA粉末におけるTiとAlの反応量を調べることにより焼結中の温度履歴を推定した。SPSは通電加熱であるために、粉末間の接触点において粉末内部よりも温度が上昇する可能性が示唆されている。このような局所的な温度上



(a) MA powder



(b) MA powder with Ti substrate

Fig.4 Measured temperature profiles during continuous heating by SPS

昇が存在すると、反応量の違いにより確認できると考えられるが、本実験条件では粉末ネック部および基材との接合界面においてもそのような傾向は見られなかった。

3.3 Al_3Ti 層の焼結およびTi基材との接合過程

MA粉末のみを加圧力を20MPaの一定としてホットプレスおよびSPSにより各焼結温度において保持時間を変化させて作製した試料の相対密度変化をFig.5に示す。一般に塑性流動によって緻密化が進行する場合、相対密度Dと焼結時間tの間には温度依存性を持つ焼結速度定数Kを用いてJohnson-Mehl型の式が成立する。

$$\ln(1-D) = -Kt$$

実際に得られた結果より、 $\ln(1-D)$ と保持時間の関係を調べたところFig.6のように良好な直線関係にあることが確かめられた。一方、

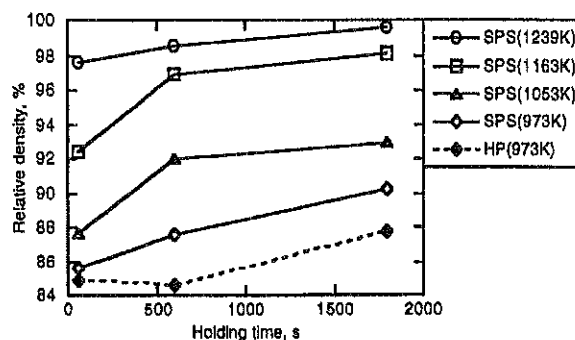


Fig.5 Relative density of sintered MA powder

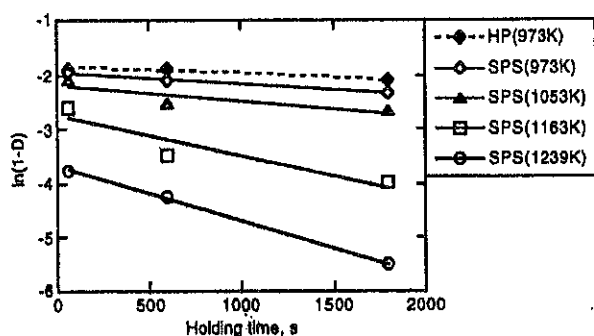


Fig.6 Relationship between $\ln(1-D)$ and holding time

973KにおいてホットプレスとSPSにより作製した試料の密度および焼結速度定数Kには大きな違いは見られず、SPS法を適用することによる緻密化の促進現象は確認されなかった。

粉末とTi基材との接合時においても、表面層中における緻密化挙動は粉末のみの場合と同様で、 Al_3Ti 合金層は973Kではボイドは消滅せず、1073K以上の加熱が必要であった。

基材と表面層との接合界面に存在するボイドの長さを測定することにより求めた接合率と接合条件との関係をFig.7に示す。昇温過程において、接合率は上昇し1173Kで97.5%までに達した。保持温度と保持時間との関係においては、973Kでは接合は終了せず、1073Kでは1800s、1173Kで180s以上で完全にボイドのない接合界面が得られた。これを表面層中のボイドの減少と比較してみると、表面層と接合界面において

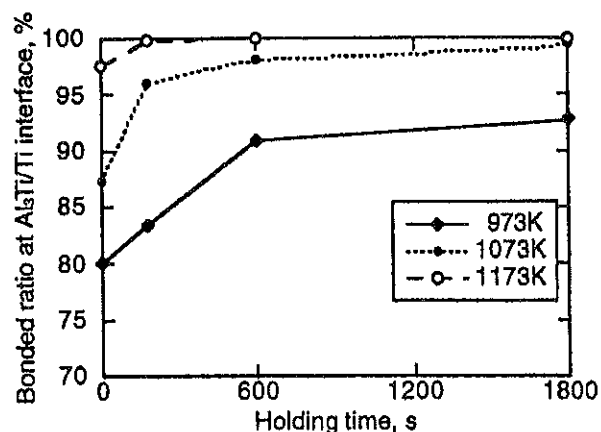


Fig.7 Bonded ratios of $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Ti}$ joint formed by SPS

ボイドが消滅する条件の方が高温、長時間の熱処理が必要であることがわかり、接合界面においてよりボイドが消滅しにくいことがわかった。一般に緻密化は、粉末粒径が小さいほど進行し易いと言われているが、接合界面におけるTi基材は、いわゆる曲率半径が無限大の状態であるので、接合界面における緻密化は進行しにくくなったと考えられる。

Al_3Ti 中に TiB_2 および Al_2O_3 等を添加しても表面層の緻密化は塑性流動によって進行することには変わりはないが、粉末自体が硬化することにより、緻密化の進行が遅くなった。一方Ti基材との接合過程においては、粉末の硬化によりTi基材が変形しやすくなり、逆に界面でのボイド消滅が加速された。形成した界面反応層の成長は放物線則に従い、反応層成長の見かけの活性化エネルギーは Al_2O_3 添加に関わらず、ほぼ同じであった。このため表面層とTi基材との密着性は良好で、その強度にも変化が見られなかった。

3.4 Al_3Ti 基複合合金層の特性

Fig.8に接合界面の垂直方向における、ビッカース硬さ測定結果を示す。いずれの試料においても約HV150のTi基材上に約HV650の Al_3Ti 層が形成できた。密度が低い表面層においては硬さにバラツキがみられたが、表面層の

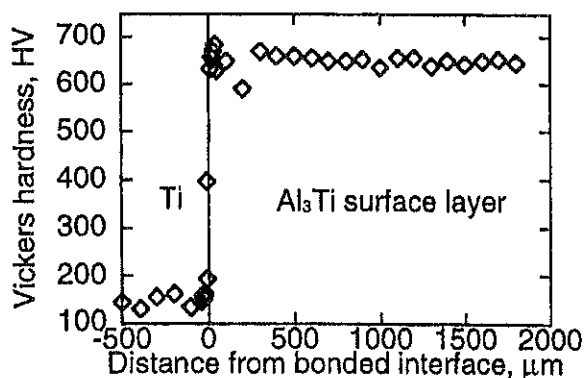


Fig.8 Vickers hardness distributions of $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{Ti}$ joint formed at 1073K for 180s

緻密化することにより硬度は均一化した。

耐摩耗性、耐酸化性においても、表面層はTi基材および他のプロセスにより作製した Al_3Ti 層と比較しても良好な特性を示した。

表面 Al_3Ti 層とTi基材との密着強度を評価するために4点曲げ試験を行った結果、その破断位置は接合界面におけるボイドが消滅しない間は接合界面で起こったが、ボイドが消滅した条件では Al_3Ti 表面層内で起こった。その破断強度は150MPaであったことより、十分な密着強度が得られたものと考えられる。合金層の硬さ及び耐摩耗性はセラミックスの添加により無添加材よりも向上した。耐酸化性は TiB_2 添加では劣化するものの、 Al_2O_3 添加材では表面層は1273Kの静止大気中で安定な Al_2O_3 皮膜を形成し、無添加材との変化は見られなかった。

今後の研究の見通し

今回の研究においては、メカニカルアロイング粉末の燃焼合成を用いた接合プロセスの開発を試み、特に反応挙動およびその焼結過程について定量的なメカニズムの解明を行った。それにより強度特性に優れ、かつ信頼性の高い焼結体および接合体を作製するためのプロセスが確立された。また、メカニカルアロイングを用いることにより、求められる性能に応じた材料を、Taylor Madeで作製できることの可能性が本研究の材料の複合化への試みにより明らかとなった。しかしながら実際に工業分野への適用を考えた場合、あまりに長時間のMAプロセスの導入すること、あるいは焼結装置としてパルス通電焼結装置を用いることは、コスト的に問題が生じることは否めない。今後は、添加元素の最適化等により容易に反応性のすぐれたプリカーサー粉末を作製するプロセスを開発すると同時に、より低温・短時間で合成・焼結が加速され

るプリカーサー粉末自体の開発が必要であると考えられる。

本助成金による主な発表論文・著者名

1. Fabrication of Thick Intermetallic Compound Al_3Ti Layer on Ti Substrate by Reactive - Pulsed Electric Current Sintering
Toshio Matsubara, Tomohide Shibutani, Keisuke Uenishi and Kojiro F. Kobayashi
Intermetallics, Vol.8 Iss.7 (2000) p815-822.
2. Fabrication of Thick Intermetallic Compound Al_3Ti Layer on Metal Substrate by Combustion Synthesis of Ball-milled Powder
Toshio Matsubara, Keisuke Uenishi and Kojiro F. Kobayashi
Material Transactions, JIM, Vol. 41 No.5 (2000), p.631-634
3. Nano-structured Intermetallic Compound TiAl Obtained by Crystallization of Mechanically Alloyed Amorphous TiAl and Its Subsequent Grain Growth
Makoto Kambara, Keisuke Uenishi and Kojiro F. Kobayashi
Journal of Materials Science, Vol.35 No. 11 (2000), P.2897-2905
4. Application of Mechanically Alloyed Ti-Al Powders to the Low Pressure Plasma Spraying
Keisuke Uenishi, Minoru Murase and Kojiro F. Kobayashi
Z. Metallkunde Bd.90 H.4 (1999), p.289-293
5. Combustion Synthesis of Intermetallic Compound Al_3Ti and Its Simultaneous Joining with TiAl
Keisuke Uenishi, Toshio Matsubara and Kojiro F. Kobayashi
Z. Metallkunde Bd.90 H.2 (1999), p. 163-167
6. Formation of Surface Layer Based on Al_3Ti on Aluminum by Laser Cladding and Its Compatibilities with Ceramics
Keisuke Uenishi and Kojiro F. Kobayashi
Intermetallics, (1999) Vol.7 No.5 (1999) p. 553-559
7. メカニカルアロイング粉末を用いた燃焼合成法によるCu基材への Al_3Ti 厚膜形成
松原敏夫、森野慎也、上西啓介、小林紘二郎
材料, Vol.47, No.11 (1998) p.1106-1111

投稿中の論文

1. Fabrication of $\text{TiB}_2/\text{Al}_3\text{Ti}$ Composite Layer on Ti
Substrate by Reactive-Pulsed Electric Current
Sintering
Toshio Matsubara, Tomohide Shibutani, Keisuke
Uenishi and Kojiro F.Kobayashi
Accepted to Materials Science and Engineering (2001)
2. Nanostructured Titanium-Aluminides and Their
Composites Formed by Combustion Synthesis
of Mechanically Alloyed Powders
Keisuke Uenishi, Toshio Matsubara, Makoto
Kambara and Kojiro F.Kobayashi
Accepted to Scripta Materialia (2001)

粉末多結晶体の特質を利用した逐次相転移の研究

Study on the sequential phase transitions by utilization of characteristic properties of powder polycrystalline materials

99112

代表研究者 豊橋技術科学大学物質工学系 教授 亀頭直樹 Naoki Kamegashira

共同研究者 豊橋技術科学大学物質工学系 助手 佐藤裕久 Hirohisa Satou

The existence of sequential phase transitions was found in some rare earth manganites at low and high temperature. $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln = rare earth) has several kinds of phases at room temperature whose appearance depends upon various synthetic conditions. A stoichiometric $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ crystallizes into monoclinic phase with the space group $A2/m$ and has several phase transitions; from the monoclinic to tetragonal with a superstructure ($P4_2/mnm$) at 400K and then to the orthorhombic ($Fmmm$) at 800K and finally to the tetragonal with the fundamental Ruddelsden-Popper type ($I4/mmm$) above 1073K. The detailed crystal structures of these phases were refined from the high temperature powder X-ray diffraction data with the Rietveld analysis. The differences among these phases are characterized by the shape and tilting manner of MnO_6 oxygen octahedron surrounding a central manganese ion against the neighboring octahedron. In the monoclinic phase at room temperature the oxygen octahedra along a -axis linearly tilt against their neighboring octahedron lines. In the tetragonal phase with superstructure the octahedron tilts linearly against each neighboring octahedron along $\langle 110 \rangle$ and $\langle -110 \rangle$ axes on each layer in the center and corner of the fundamental unit cell, respectively. The tilting axes of the double blocks of perovskite on the body centered sites in a unit cell has the same direction and perpendicular to these axes on the next layers. On the other hands the basal plane of an oxygen octahedron has rectangular shape in the orthorhombic phase and square in the fundamental tetragonal phase in the highest temperature phase.

The sequential phase transitions in $\text{Ca}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_4$ Were also found below room temperature; the tetragonal phase with the space group $I4/mmm$ above 400K transforms into the orthorhombic ($Bmab$), to tetragonal ($P4_2/ncm$) at 80K and also into another orthorhombic ($Pccn$) below 50K. These are also derived from the tilting model of the constituent MnO_6 octahedron.

研究目的

申請者らは希土類マンガナイト系セラミックス新物質の開発研究を行っており、今迄に K_2NiF_4 型や $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型などのいわゆるペロプス

カイト型関連構造をもついくつかの新物質の合成に成功してきた。その中には低温や高温で構造相転移を有するものが発見されてきている。しかもこれらはいろいろとしらべてみると、単純な相転移ではなく、結晶構造の骨格となって

いる (MnO_6) 八面体の歪み、傾き等による構造相転移のようであり、しかも一つの組成で、温度により多数回の相転移を起こすいわゆる逐次相転移の様相が次第に明らかになってきた。これらの相挙動が電氣的・磁氣的特性に大きい影響を及ぼして、この点については同じ結晶構造 (K_2NiF_4 型) をとる銅系の高温超伝導セラミックスでもみられている現象である。

構造相転移が何回も現われるのであるから単結晶では (例え単結晶が合成できても) 相の再現が難しいことは明らかであり、しかしも双晶の問題も出てくるので、常に多結晶体の状態をとる粉末の特質を生かして、粉末 X 線回折法による構造解析をリートベルト法と組み合わせて行って相挙動をしらべる構想をもち、2-3 の予備実験を行ったところ極めて良好な結果となったので、低温 X 線および高温 X 線回折装置を用いて今迄申請者らが発見してきた各相 ($\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ 相や $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相 [Ln: 希土類]) の詳しい結晶構造解析を行い、相転移のメカニズムを知ることが当面の目的とする。そしてさらに新しい相を求めて新物質開発の手がかりを求めることを目指す。

現在ペロブスカイト型関連構造の化合物において酸素八面体の傾き (回転) モデルが希土類-遷移元素複合酸化物で知られはじめてきている。しかしマンガン系では未だほとんど研究がなされていない。これらの相挙動は欠陥や不定比性に鋭敏であり、この点に関してもマンガンは多種の原子価をとりうるので良きモデル物質となりうる。さらに最近注目されているこれらマンガン系の酸化物における巨大磁気抵抗効果に関連しても本研究は重要な意義をもつことは明らかである。即ち酸素イオンを挟んだマンガンイオン間の磁氣的性質は、それらイオン間の距離と角度に大きく依存するからである。

問題はマンガン系で出現する相のいくつかは

その生成条件が極めて複雑であり、雰囲気酸素分圧の最適化などの点で特殊技術を要することであり、この点に関しては申請者らは十分に経験を積んでいて、良好な単相試料を得ており、これを用いて詳しい解析を行う。

研究内容及び成果

概 要

本研究はいくつかの希土類マンガナイトにおいて申請者らの発見してきた相転移について詳しくしらべるために、高温および低温の粉末 X 線回折法により Rietveld 法を用いて結晶構造解析を精密に行ったものである。用いた試料はペロブスカイト型構造の酸素八面体が一段ずつ半格子分だけずれたいわゆる K_2NiF_4 型の化合物 $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ (Ln = 希土類) と c-軸方向にこの酸素八面体が 2 段ずつ一組になっている $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 型の $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ である。本申請者らはいままで散発的にこれらの物質が相転移を有することを見いだしてきたが、このたび本助成を得たことにより、あらためて各種希土類について単相の試料を作成して相転移挙動を統一的にしらべた。

本方法の特徴は試料として粉末状のものをを用いているので何回も相転移を起こしても測定に差し支えるほどの結晶のマクロな歪みは生成しないことである。通常の構造解析では単結晶を用いるのが重要となるが、本研究のような多段の逐次相転移が起こる系では単結晶が各相で安定に存在するとは考えられないので、ここに粉体試料の重要性があることになる。

2 段ブロック型層状ペロブスカイトでは、 $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ の単斜晶系のものを作成しこの高温相転移をしらべた (希土類により多少様子が違うがこの化合物で代表して示す)。室温で消滅則より空間群 $A2/m$ に属するこの物質は

400Kを越えるとX線回折パターンに変化が見られて正方晶系に相転移する。この正方晶系はその超格子線より空間群 $P4_2/mnm$ に属するものであることが分かった。この超格子を持った正方晶系は最近本申請者らが見いだしたものであり合成条件により出現する相であったが、今回の昇温実験により高温相の一つとして見つかったこの相は、すなわち室温のすぐ上にあるので冷却速度が少し速いとそのまま残る相であろうと推察できる。さらにこの正方晶系の相は800Kを越えるといくつかの回折ピークが分裂して斜方晶系に相転移することが明確に見いだされた。この斜方晶系は従来 $BaSm_2Mn_2O_7$ 等で見いだされてきた相でいわゆるSm型斜方晶系の回折パターンと一致する空間群 $Fmmm$ に属するものである。そしてさらに高温の1073Kを越えると再び正方晶系に相転移することが明らかになった。この正方晶系は空間群 $I4/mmm$ に属する体心正方晶系のRuddelsden-Popper型化合物の基本形である。このように従来は比較的に単純に斜方晶系から正方晶系への相転移と考えてきたのとは大きく違った結果になったが、このために逆に $BaGd_2Mn_2O_7$ などで度々現れるいろいろな相が全てこれら高温相のどれかであったということが分かった。これら各相の結晶構造解析より上記逐次相転移はこの結晶構造の基本骨格となっている MnO_6 という酸素八面体の形やこれら酸素八面体同士が互いに傾く角度方向の差によりおこっていることが導かれた。

一方、酸素八面体の1段の $Ca_{1.7}Sm_{0.3}MnO_4$ では(組成はいろいろと変えて実験したがこの組成を一例として示すと)室温より少し上では単純な正方晶系を取るが、温度が下がるにつれて斜方晶系から正方晶系へ(80K)、さらに斜方晶系へ(50K)と逐次相転移することが分かった。これらの詳しい結晶構造をしらべて上記2

段組みの層状ペロブスカイトの場合と同様にここでも酸素八面体の傾き模型により相転移が説明できた。

このようにマンガン系希土類複合酸化物での逐次相転移はその骨格構造となっている酸素八面体の傾きの挙動により引き起こされるものである。

1. 実験

1.1 試料作成

用いた試料は固相反応法により作成した。すなわち所定の前処理を行って定比に揃えた各出発物質(Ln_2O_3 , Mn_2O_3 , $BaCO_3$, $CaCO_3$ など)を定比に秤量、混合し加圧成型後精製アルゴン中で数日間加熱反応させて合成した。

1.2 X線回折

生成物はX線回折法で単相を確認し実験に供した。一般にこれらの生成物の結晶相は合成条件に大きく依存するが、本研究の結果よりその様子が次第に明らかになってきた。X線回折計はマックサイエンス社製のMXP¹⁸で、これに高温或いは低温のステージを設置したものである。結晶構造解析を行うためのRietveld法では各温度においてステップスキャン法を採り通常はステップ幅0.04deg、サンプリング時間は4秒で、回折角度 2θ の測定範囲は15-120度、また $CuK\alpha$ 線をNiフィルターを通して使い、その構造解析はプログラムRIETANにより結晶構造の精密化をおこなった。

2. $BaGd_2Mn_2O_7$ における高温逐次相転移について

従来この系では図1に示すように定比に近い酸素含有量のものでは2種類の斜方晶系が存在し、それらのX線回折図形と基本構造の正方晶系との関係は本申請者らにより明らかにされて

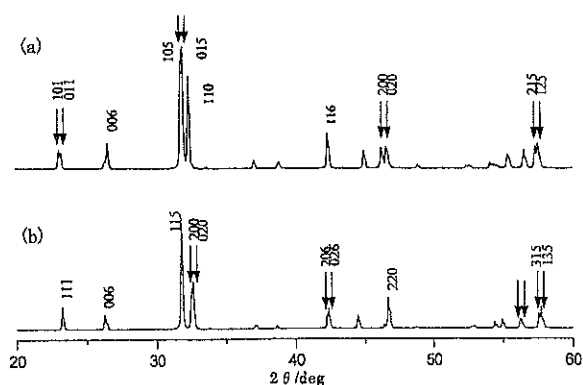


図1 BaLn₂Mn₂O₇における2種類の斜方晶系のX線回折図

きていた。しかし希土類がGdやTbの化合物で見られるTb型斜方晶系は詳しくしらべるといくつかの超格子線がX線回折パターンに現れていることが見つかった。その超格子線の一部を図2に示す。これらの超格子線の回折ピークも含めてその消滅則より斜方晶系ではなくて単斜晶系をとることが分かった。この室温での単斜晶系では、結晶構造の中身をより詳しくしらべると基本構造の正方晶のものと比べて構造の大枠は変わらないが、結晶構造の基本骨格となっているMnO₆酸素八面体がある特定の軸方向に少し傾いていて、この傾きモデルにより高温で現れる各相の性格が表されることになることが分かった。

室温での単斜晶系でのRietveld解析結果の図を図3に示す。決定された空間群はA2/mである。求めた原子座標よりこの相ではMnO₆酸素

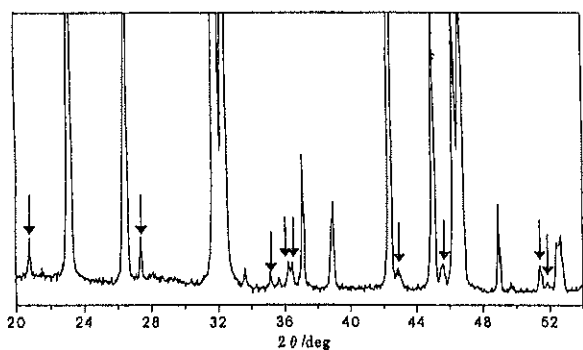


図2 BaGd₂Mn₂O₇の超格子線

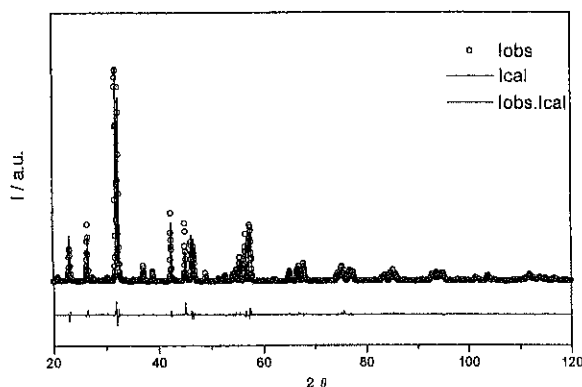


図3 単斜方晶系BaGd₂Mn₂O₇のX線回折データのRietveld解析結果

八面体は図4に示すように多少くびれている。このMnO₆酸素八面体がa軸方向に一列に同じ方向に傾き、その隣にある酸素八面体の列は逆方向に傾いている。これらの傾きの角度はほんの数度であるがX線の回折図形では明瞭な差と

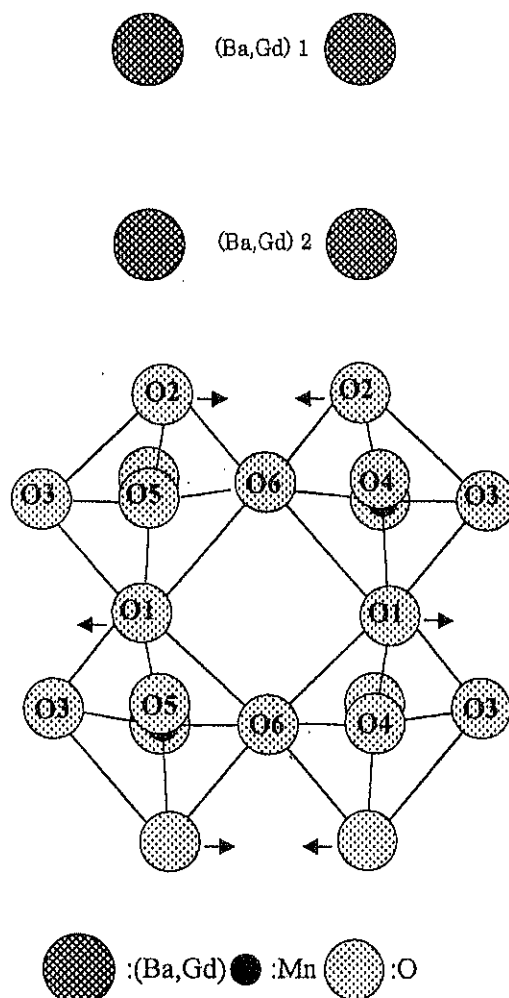


図4 BaGd₂Mn₂O₇の結晶構造の細部

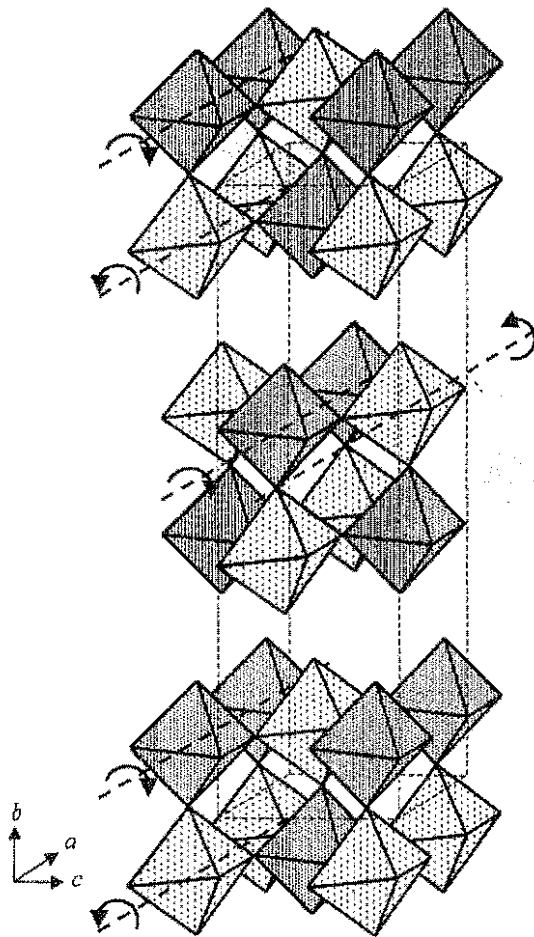


図5 BaGd₂Mn₂O₇でのMnO₆酸素八面体の傾き

なって現れる。これを図5に示す。400Kで相転移して出現する超格子構造を有する正方晶系では（空間群P4₂/mmmと決定）互いに隣り合う酸素八面体が2段組みのある層では<110>方向回転軸を有して数度傾き、その隣の酸素八面体がそれとは逆方向に同じ角度だけ傾いている。そして別の2段組みの層では<-110>方向を回転軸として同じ角度だけ互い違いに傾いているというイメージになる。このためにいくつかの超格子線がX線回折図形に現れる。この様子を図6に示す。さらに800Kで相転移して出現する斜方晶系（空間群Fmmmと決定）では、酸素八面体の底面の四角形が長方形になっており、このときマンガンイオンは酸素八面体の中心より少しずれたサイトに位置している。

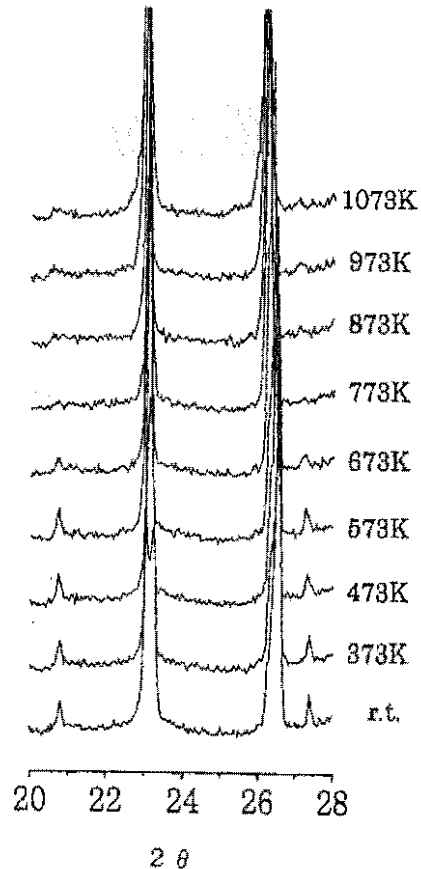


図6 BaGd₂Mn₂O₇の高温X線回折図

これを図7aに示す。そして1073K以上の高温で単純な正方晶系（空間群I4/mmmと決定）になるとこの酸素八面体の底面は正方形になり、X線回折図形も超格子構造をもたない単純なパターンとなる。これを図7bに示す。このように温度が変わって酸素八面体の傾き模型で逐次相転移が説明できるようになった。

3. Ca_{1.7}Sm_{0.3}MnO₄における低温逐次相転移

Ca₂MnO₄のCaの位置に希土類を置換した化合物が低温でいろいろな構造相転移をとることを本申請者らが見いだしてきたが、今回これらの詳しい結晶構造をしらべることができた。ここでは希土類としてSmをとり組成比が表記の化合物についての結果を述べる。

室温より少し高い温度のところに相転移が一つあり、高温側では空間群I4/mmmをとる単

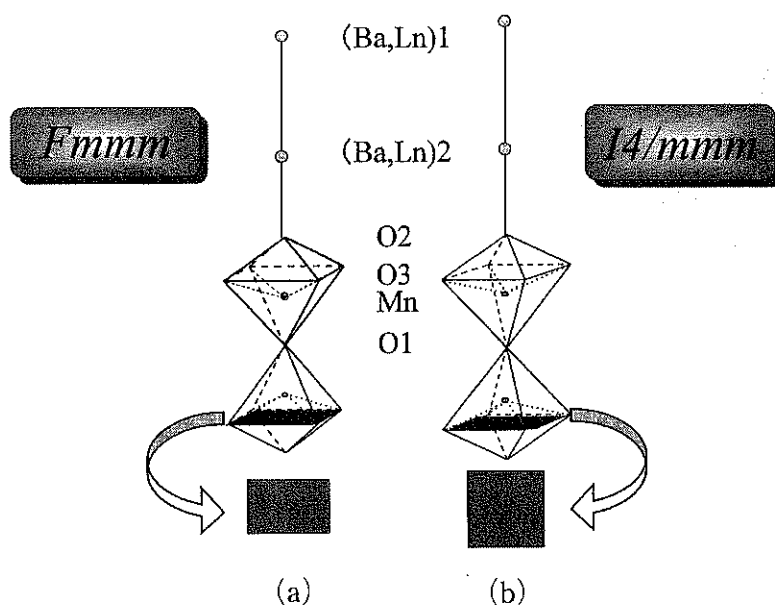


図7 a:斜方晶系 (Fmmm) とb:正方晶系 (I4/mmm) との差

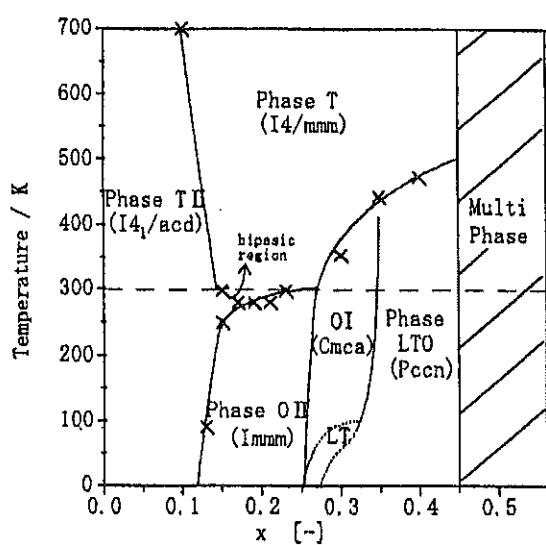


図 8 $\text{Ca}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_4$ の組成付近での相図

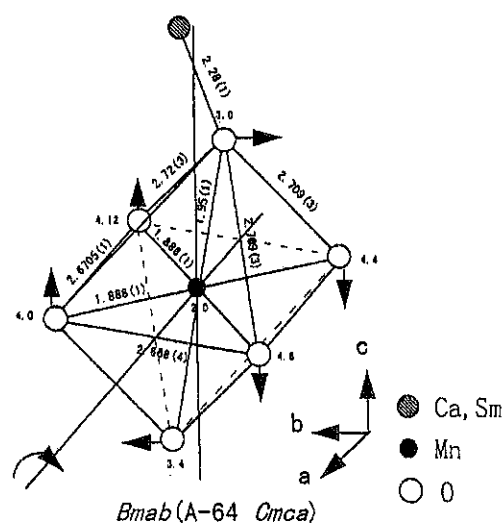


図9 斜方晶系 (Bmab) の構造

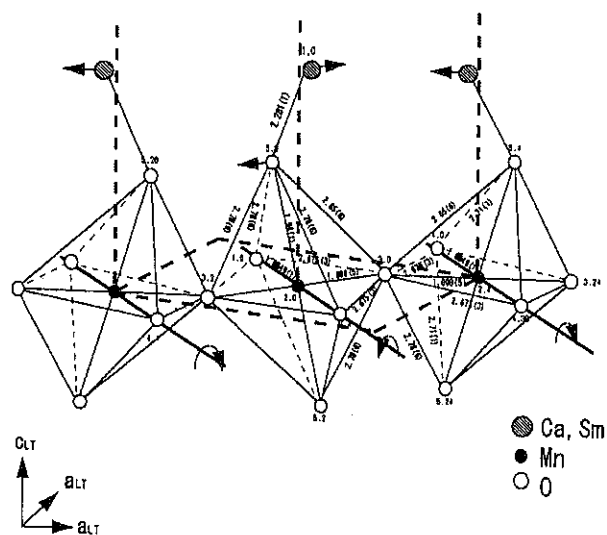


図10 低温正方晶系 ($P4_2/n\text{cm}$) の構造

純な正方晶系であるが(図8)、温度が下がり80Kになると斜方晶系になる。このときの空間群はこの組成ではBmabをとり、図9のように MnO_6 酸素八面体がすこし歪んだ構造で約3度傾いている。このために超格子線が出現する。そして80K以下では空間群が $\text{P4}_2/\text{ncm}$ の正方晶系をとる。ここでは酸素八面体は図10のように傾く。そして50K以下でふたたび斜方晶系になる。このときの空間群はPccnであり酸素八面体は図11のように傾いている。つまりこの系を模式的に描くと図12のような逐次構造相転移が起こっていることが明らかになった。

このようにマンガン系希土類複合酸化物での1段および2段組みの層状ペロブスカイトの物質では逐次相転移はその骨格構造となっている MnO_6 酸素八面体の傾きの挙動により引き起こされるものであると分かった。

今後の研究の見通し

多段層状ペロブスカイト型の希土類マンガナイトでは1段でも2段でも MnO_6 酸素八面体の傾き方により、それぞれの相の結晶構造が特定できた。これにより今まで2種類存在するとし

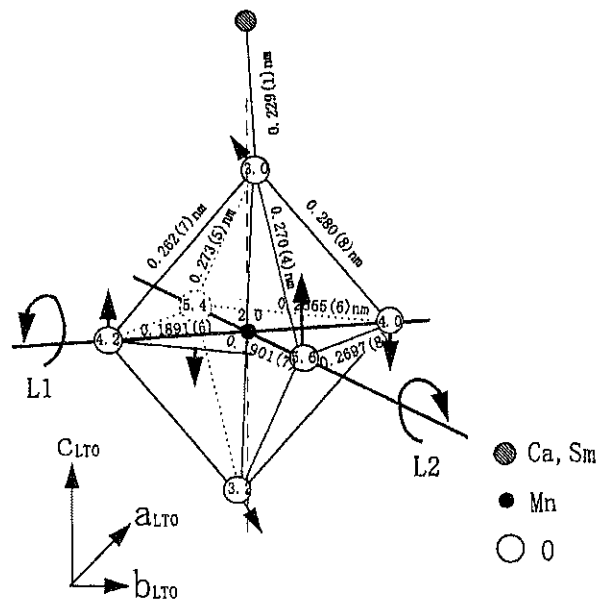


図11 低温斜方晶系 (Pccn) の構造

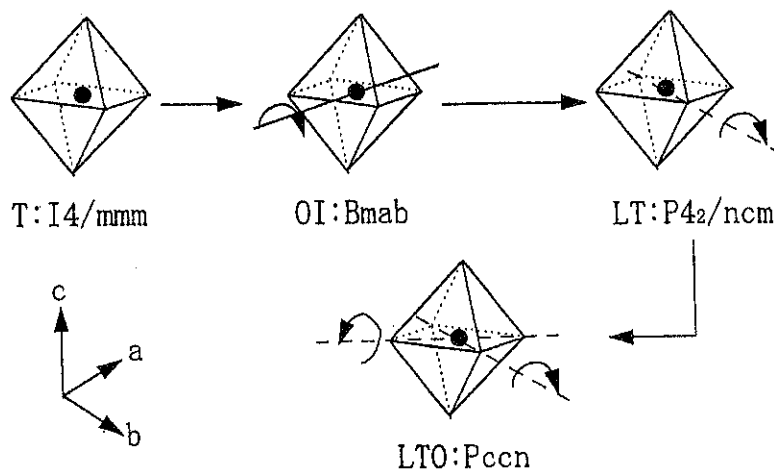


図12 $\text{Ca}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{MnO}_4$ における相転移挙動

て分類してきた斜方晶系が全く別のものではなくて、単位格子はほとんど同じ大きさのものをとり僅かに軸間の角度が90度からほんの少しずれるだけの差であると分かった。しかしそれらの傾きを与える原動力は何かとか、あるいはどのような傾き方からどのような傾き方へと変化するのかといった問題については明らかではない。これが今後の問題点であると同時にあたらしい展開を与えることになるであろうことは明白である。その一つとして、いまは単に MnO_6 酸素八面体の傾きといういわば結果の解釈までであるが、その原因を電子論的に捉えた議論を組み立てるべきであろう。確かに酸素八面体の傾きとか歪みということで結晶構造や相転移进行分类することは可能となったが、これら物質内部で起こっている本質的な動きを捉える実験を進めねばならないところに来た。電子論的な計算に必要な原子間距離や角度というパラメータが得られたのでこれからという段階である。

また結晶構造の詳細を求めたときに原子間距離や角度が導出できたが、これらの因子は物性、とりわけ磁性などの解釈には必要な情報であり、今後物性の実験的研究を進める上で強力なデータが得られたのでこの方面への研究の展開が開けてきた。

本助成金による主な発表論文・著者名

Jian MENG*, Akitoshi MURASE, Hirohisa SATOH and Naoki KAMEGASHIRA

Synthesis of a new monoclinic phase of $\text{BaGd}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, 4th International Conference on Rare Earth Development and Application (submitted).

(June, 2001, Beijing).

その他現在投稿準備中

口頭発表

$\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ 相の合成：村瀬暁寿、孟健、佐藤裕久、亀頭直樹、日本希土類学会（2000年5月）

Crystal growth and structural analysis of some rare earth manganites.

N. Kamegashira, H. Satoh, T. Mori, K. Aoki, T. Shishido and T. Fukuda; The 1st Asian Conference on Crystal Growth and Crystal Technology (August, 2000, Sendai).

Superstructure of $\text{BaLn}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ (Ln= rare earth): N. Kamegashira, H. Satoh, A. Murase and J. Meng. The 2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (December, 2000, Honolulu)

多段冷却回分晶析による単分散結晶粒の製造

Production of mono-dispersed crystalline particles by multi-stage batch cooling crystallization

99114

代表研究者 岩手大学工学部応用化学科 教授 久保田 徳 昭 Noriaki Kubota

共同研究者 岩手大学工学部応用化学科 助教授 横 田 政 晶 Masaaki Yokota

共同研究者 岩手大学工学部応用化学科 助 手 ルイス A. グスマン Luis A. Guzman

In previous papers, we have shown that seed crystals can be grown in batch crystallization by one-stage natural cooling with no secondary nucleation. Only one condition for this operation was to use enough seeds over a critical seed-loading ratio, i.e., $C_s \geq C_s^*$, where the seed-loading ratio C_s is defined as the ratio of mass of seed crystals W_s to the theoretical crystal yield W_{th} calculated from solubility for a given crystallization condition by the following equation.

$$C_s = \frac{W_s}{W_{th}} \quad (1)$$

However, this one-stage cooling has a limitation that the seed crystals cannot be grown free to a desired size under the given crystallization condition because of mass balance constraint.

In this study, the multi-stage cooling technique is proposed to overcome this limitation. Temperature of the solution was lowered step-wise by successive natural cooling so that product crystals from a given cooling stage will be used as the seed crystals for the next stage in succession to give the final product crystals of a controlled large size. Seed crystals of potassium alum were grown batch-wise with no secondary nucleation by the multi-stage cooling technique, where temperature of the solution, saturated at 50°C, was lowered step-wise from above the saturation temperature to 20°C. Seed crystals of 42 μm were grown to final sizes of 318, 563, 732, 1070 μm , respectively, with 1, 3, 5, 6, 7 and 9 stage-cooling. The number of cooling stage and the required temperature fall in each stage were determined *a priori*, using a mass balance equation, an experimental correlation of the critical seed-loading ratio (over which seed-loading seed crystals no secondary nucleation can be guaranteed) versus seed size, and solubility data. This multi-stage cooling method is a promising technique to grow crystals to a desired size in batch cooling crystallization.

研究目的

回分晶析は分離精製の手段、あるいは、結晶性粉体の製造手段として、化学工業を始め広い分野で使われている。特に、機能性化学製品、

医薬品など、いわゆるファイケミカルスの分野では、キーテクノロジーとして、重要な地位を占めている。分離精製あるいは結晶性粉体の製造のいずれにおいても、得られる結晶性粉体は、所望の粒度（分布）でなくてはならない。なぜ

なら、結晶性粉体の粒度（分布）は、晶析に続くろ過、遠心分離あるいは乾燥の難易に密接に関係し、したがって、製品純度に大きく影響を与えるからである。さらに、粒度（分布）は、製品の特性あるいは商品価値をきめる重要な因子でもある。得られる結晶性粉体は、使用目的にあった適切な粒度（分布）のものでなくてはならない。回分晶析におけるもう一つの重要な要求は、晶析工程が常に安定していることである。毎回、同じ粒度（分布）同じ純度の製品が得られることである。このような回分晶析操作法に対する要求は、従来から言われて来ていることではあるが、最近得に厳しく要求されるようになってきた。特に、ワンバッチの製品価格が一億円に達することもあるファインケミカルあるいは医薬品の分野では、要求が厳しい。一方、我が国の化学工業が生き延びて行くためには、汎用化学製品ではなく、精密化学製品の製造しかないとされる。その意味でも、回分晶析操作における結晶粒度（分布）の制御法の確立は非常に大切である。しかしながら、このような要求に応える得る回分晶析操作法は、いまだに、確立されているとは言い難い。

本研究では、上述のような回分晶析に対する要求に応える一つの有力な手法として、多段冷却種晶添加回分晶析法を提案する。この方法は、先に我々が提案した種晶添加法をさらに発展させたもので、細かい（数10ミクロン程度）結晶粉体を種結晶として少量装置内に添加し、それを製品結晶まで多段冷却により成長させる方法である。すでに、予備的な検討はある程度進んでいる。この方法によれば、粒度の揃った所望の単分散性の製品結晶が安定的に得られる。

予備的検討によれば、この方法が原理的に優れていることは明らかである。しかし、一般的な手法として確立させるためには、いくつかの基本的な検討が必要である。例えば、一段当た

りの最適冷却温度差および最適冷却段数の決定法の確立などである。まずモデル化合物としてカリミョウバン結晶を用いて基本的な検討を行う。カリミョウバン結晶は、我々の研究および文献データによりその晶析特性が明らかであり、また、結晶の形状が正八面体であって、流体力学的には球として取り扱えること、さらに、ふるいによる粒度測定が比較的正確にできるなどの特徴がある。このようなカリミョウバン結晶の特徴は、本研究のような新しい晶析法の検討には都合がよい。物質特有の性質に惑わされずに目的（粒度分布の制御法の確立）に叶った検討が可能となるからである。晶析装置は、ジャケット付きガラス製攪拌槽を用いる。多段冷却は、ジャケットに一定温度の冷却水を逐次流すことによって達成させる。得られた結晶はフルイで粒度分析を行う。カリミョウバンによる基本的な検討の後、L-グルタミン酸ソーダをモデル化合物として用いて、壊れやすい針状有機結晶に対する検討も試みたい。

本研究で提案する多段冷却回分晶析法が確立出来れば、所望の粒度（分布）の結晶の安定的製造が可能となり、その工業的メリットは大きい。また、晶析を分離精製の手段とする場合は、結晶粒度を大きくすることにより、後続の遠心分離あるいはろ過分離の効率が上がり全体としての分離効率も上昇することが期待される。付着母液も減少し乾燥負荷も著しく減少するに違いない。このようにして、プロセス全体の無駄を省くことが可能となり、省エネルギーが達成できる。さらに、プロセス安定化も達成され、本多段冷却晶析法のメリットは大きい。

概 要

1. 実 験

図1に示す装置を用いて実験を行った。晶析

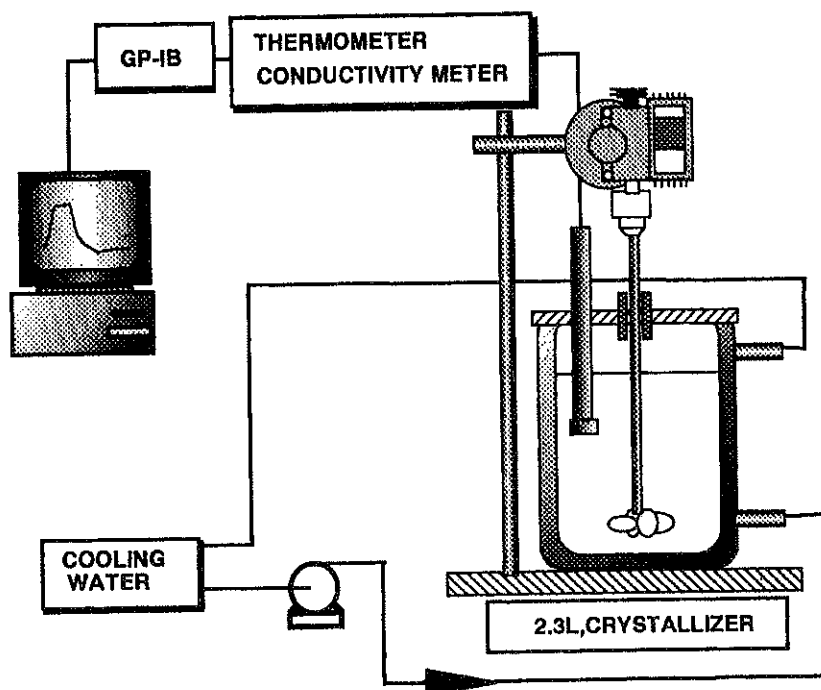


図1 多段冷却回分晶析実験装置

装置は2.3Lのガラス性ジャケット付き攪拌槽である。プロペラ型攪拌翼を備えている。また、温度および電気伝導度をオンラインで測定し、溶液濃度および過飽和度をモニターできるようにしてある。実験は、カリミョウバン水系で行った。カリミョウバンの結晶は正八面体でフルイ分けによる粒度測定が容易であるため、モデル物質として用いた。40℃の飽和水溶液を20℃まで冷却した。冷却は自然冷却法である。この場合温度は40℃から20℃まで指数関数的に低下して行く。種晶は平均粒径42μmのものを用了。これを冷却の途中、温度がちょうど飽和温度（40℃）になったところで添加した。添加量は、晶析条件によって変化させた。

少量の種結晶を成長させる時、一度に冷却すると過飽和度が増加してしまい微結晶が発生してしまう。このような場合、製品結晶の粒度分布の幅は広くなり、また、平均粒径も制御不可能になってしまう。冷却巾を小さく押さえれば、微結晶の発生は防止できるが、結晶収量とサイズが大きくなる。この点を考慮したのが、

多段冷却法である。すなわち、小さな冷却巾で得られた製品結晶をそのまま槽内にとどめ、今度はこれを次の冷却段の種結晶として使用して、結晶を大きくして行くという方法である。

2. 結果および考察

図2に、3段冷却の場合の温度変化とこれに伴う過飽和度の変化を示した。この場合の種晶添加重量比は、 $C_{s, \text{over-all}} = 5.87 \times 10^{-4}$ である。この値は、理論結晶析出量に対する種晶添加量の比である。温度はステップ状に下がり、過飽和

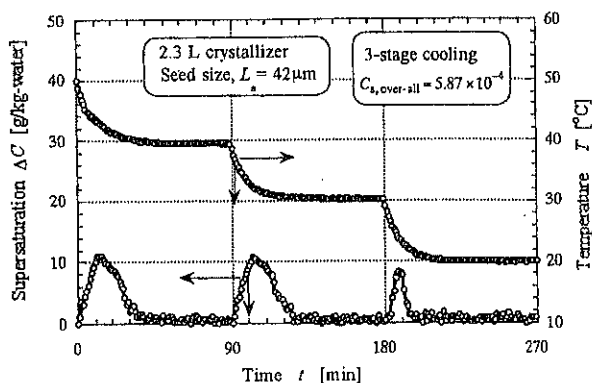


図2 3段冷却の場合の温度変化と過飽和度の変化

度は冷却開始直後に上昇し、その後は、結晶の成長に伴い減少して行く。

図3に、多段冷却で得られた製品結晶の体積平均粒径と種晶体積平均粒径の比 L_p/L_s を種晶添加重量比 $C_{s,over-all}$ に対して示した。多段冷却で得られた結晶の体積平均径は大きく、いずれも図中の理想成長曲線 (Ideal growth line) に一致している。この曲線は、微結晶の発生が無く、結晶の形状も変わらず、さらに過飽和度が完全に消費されたとして計算した曲線である。したがって、実験値がこの曲線上にあるということは、多段冷却により微結晶の発生が防止できたことを意味している。図3には、多段冷却のデータの他に、一段で冷却した場合のデータも示したが、この場合は体積平均径は先の多段の場合に比べてかなり小さくなっている。これは、過飽和度の増大のため微結晶が発生したためである。ここには示さないが、この場合粒度分布は2峰性になっていた。

3. 結 論

多段冷却回分晶析により種結晶をそのまま成長させることが出来た。この方法により任意の大きさの結晶を種結晶として用い、これを望み通りの粒径に背成長させることができる。なお

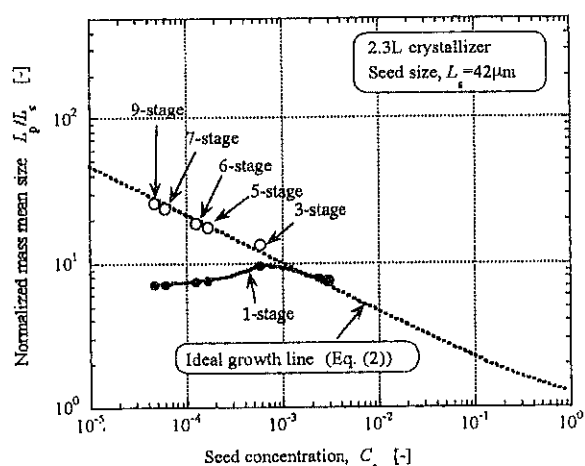


図3 多段冷却で得られた結晶の体積平均径と種晶添加比の関係 (比較のために一段冷却のデータも示してある)

本研究では、所望の粒径の製品を得るために必要な冷却段数の決定法の提案も行った。

今後の研究の見通し

本研究により、種結晶を所望の粒径に成長させる方法が明らかになった。今後の見通しとしては、以下のことが考えられる。

1) スケールアップ効果の検討

本研究で使用した装置スケールは小さく、2.3Lであった。本研究の手法を工業的手法として確立するためには、装置スケールを拡大した時の晶析挙動を実験的に検討する必要がある。しかし、これについては比較的楽観的な予想をしている。なぜなら、本研究で行った方法は核発生をさける方法であって、装置内では結晶の成長のみが進行していると思われる。このような条件下では、結晶成長は基本的に装置スケールの影響を受けないからである。

2) 種晶の内部発生の問題

本研究では、種結晶は外部から添加した。しかし、医薬品などの製造においては種結晶を外から加えることは望ましくない。そこで、内部で種結晶を発生させることが重要となってくる。

3) 冷却法以外の過飽和生成法に関する検討

本研究では、冷却によって過飽和を生成させ結晶を成長させた。冷却法以外にも貧溶媒添加法 (あるいは希釈法) などの方法によって、熱に弱い物質の結晶化が行われている。本研究の手法を貧溶媒添加法に適用することは、工業的にも意義のあることと思われる。

参考文献

- 1) Jagadesh D., N. Kubota, M. Yokota, A. Sato and N. S.

- Tavare, 1996, J. Chem. Eng. Japan, 29,865
- 2) Jagadesh D., N. Kubota, M. Yokota, N. Doki and A. Sato, 1999, J. Chem. Eng. Japan, 32,514
 - 3) Doki N., N. Kubota, A. Sato and M. Yokota, 1999, AIChE Journal, 45, 2527
 - 4) Doki N., N. Kubota, A. Sato, M. Yokota, 2000, Chem. Eng. Journal, 81, 313
 - 5) Kubota N., N. Doki, M. Yokota and A. Sato, 2001, Powder Technology, 121, 31
 - 6) Hlozny L. and N. Kubota, 1992, J. Chem. Eng. Japan, 25, 604
 - 7) Doki, N., N. Kubota, M. Yokota and A. Chianese, J. Chem. Eng. Japan (submitted)

本助成金による主な発表論文・著者名

- 1) Kubota N., N. Doki, M. Ito, S. Sasaki and M. Yokota, Seeded batch crystallization of potassium alum by multi-stage quenching, PacifiChem 2000 (2000 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Dec. 14-19 (2000))
- 2) Doki N., N. Kubota, A. Sato, S. Sasaki and M. Yokota, Critical seed concentration for seeded batch cooling crystallization, 化学工学会第34秋季大会、平成13年9月29日、札幌
- 3) Kubota N., N. Doki, M. Ito, S. Sasaki and M. Yokota, Seeded batch multi-stage cooling crystallization to produce product crystals of a controlled average size, The 15th International Symposium on Industrial Crystallization, Italy, Sept. 15-18 (2002)

高分子水和ゲルを利用した水酸アパタイト粉末の合成

Synthesis of hydroxyapatite powder by utilizing organic hydrogel

99115

代表研究者 奈良先端科学技術大学院大学

助教授 大 槻 主 税 Chikara Ohtsuki

Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}\text{PO}_4(\text{OH})_2$) is known as a substance useful for artificial bone and medical implants in orthopedic surgery, due to its high biological affinity to living system. The biological characters of hydroxyapatite extend its application to the field of life science, including filter materials and column fillers in liquid chromatogram. Their biological affinity and specific properties are attributed to adsorption of proteins on the surface of the materials caused by its crystal structure. It is known that hydroxyapatite should be synthesized under strictly controlled conditions. In this study, to propose a novel simple method for synthesis of hydroxyapatite, organic gels were attempted to be used as a carrier to release phosphoric acids to a solution containing calcium salt such as a calcium hydroxide suspension. Polyvinylalcohol (PVA) #500 was used as starting material for synthesis of the gel containing phosphoric acid. PVA(#500) was cross-linked by paraformaldehyde with co-existence of H_3PO_4 solution to obtain a gel able to release phosphate ions. The obtained gel was immersed in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -suspended slurry. After kept for 8 days, powder deposited on the gel were dried at 60°C , followed by heat-treatment at 800°C or 1000°C . X-ray diffraction patterns showed that the powder deposited on the gel containing hydroxyapatite in addition to brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and residual calcium hydroxide. Another method using 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and calcium chloride (CaCl_2) is proposed to obtain gel able to release calcium ion. The gels were immersed in a solution containing phosphate ion. In this process, only a hydroxyapatite deposited as a crystalline phase on the surface of the gel within 7 day. These results leads an idea that utilization of release of ions from gels into surrounding fluid is one of interesting process for fabrication of functional ceramic powders.

研究目的

リン酸カルシウム系材料はその生体親和性やタンパク質吸着特性を利用した生体機能材料として用いられている。その中でも水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は脊椎動物の骨や歯の無機質の主成分であり生体親和性に優れ、リン酸カルシウム系化合物の中で化学的に最も安定した

物質である。そこで水酸アパタイトの焼結体や顆粒は、自家骨移植や金属、高分子材料などに替わる骨補填材料として、整形外科、形成外科、口腔外科、脳神経外科などを中心に臨床使用されている。現在人工骨として使用されている水酸アパタイトにはサンゴ変換アパタイトや牛骨焼成アパタイトなどの天然素材加工物と人工的に合成した水酸アパタイトセラミックスがあ

る。いずれの素材も優れた生体組織親和性を示し、骨と直接結合することが確認されている。

水酸アパタイトはカルシウムとリン酸イオンが高密度に規則的に配列した両性イオン交換体として静電相互作用にもとづく吸着能を有し、タンパク質や核酸、細胞を吸着することが知られている。この性質を用いて、クロマトグラフィー用充填剤としても利用される。さらにウイルス膜に存在するタンパク質が水酸アパタイトに吸着することに注目し、アパタイト不織布やビーズを応用したウイルス吸着マスクや脱臭抗菌スプレーなどヘルスケア製品にも用途が拡大している。

水酸アパタイトの人工的な合成法には、液相反応を利用する湿式法、粉末原料を高温下で反応する固相反応法により合成する乾式法、高温高压の水溶液中で合成する水熱法が知られている。これらの中、湿式法は100℃以下の液相中でカルシウムイオンとリン酸イオンを反応させる方法であり、高純度水酸アパタイトを効率よく量産することが可能である。しかし、得られる水酸アパタイトの物性は合成時の反応温度や反応速度、pHなどによって変化するため、望みの特性を有する粉末を再現性よく得るには制御すべき因子が多くなり、合成プロセスの精密制御の困難さが課題となる。例えば湿式法による代表的な合成法として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の懸濁液を所定のpH以上に保持しながら、 H_3PO_4 水溶液を滴下し、反応後さらに熟成を行い低結晶性の水酸アパタイトを得る方法がある。この場合 H_3PO_4 水溶液の滴下速度は反応速度とpHの両者に影響するため、その制御方法の違いが、得られる水酸アパタイト粉末の特性に大きく影響する。

そこで申請者は、特別な装置を用いることなく、リン酸イオンを徐々にカルシウムイオンを含む水溶液に供給する新規手法を企画した。即

ちリン酸イオンの供給方法として、高分子水和ゲルからの徐放作用を用いる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の懸濁液に、リン酸イオンを担持させた高分子水和ゲルを導入して、これからリン酸イオンを供給し、同時に高分子水和ゲル表面をリン酸カルシウム析出の反応場として与えることで、水酸アパタイト微結晶を析出させる。本研究課題では、この新合成プロセスの可能性と最適条件を調べる。

研究内容及び成果

リン酸カルシウム系材料はその生体親和性やタンパク質吸着特性を利用した生体機能材料として用いられている。その中でも水酸アパタイト($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)は脊椎動物の骨や歯の無機質の主成分であり生体親和性に優れ、リン酸カルシウム系化合物の中で化学的に最も安定した物質である。そこで水酸アパタイトの焼結体や顆粒は、自家骨移植や金属、高分子材料などに替わる骨補填材料として、整形外科、形成外科、口腔外科、脳神経外科などを中心に臨床使用されている。現在人工骨として使用されている水酸アパタイトにはサンゴ変換アパタイトや牛骨焼成アパタイトなどの天然素材加工物と人工的に合成した水酸アパタイトセラミックスがある。いずれの素材も優れた生体組織親和性を示し、骨と直接結合することが確認されている。

水酸アパタイトはカルシウムとリン酸イオンが高密度に規則的に配列した両性イオン交換体として静電相互作用にもとづく吸着能を有し、タンパク質や核酸、細胞を吸着することが知られている。この性質を用いて、クロマトグラフィー用充填剤としても利用される。さらにウイルス膜に存在するタンパク質が水酸アパタイトに吸着することに注目し、アパタイト不織布やビーズを応用したウイルス吸着マスクや脱臭抗

菌スプレーなどヘルスケア製品にも用途が拡大している。

本研究課題は、特別な装置を用いることなく、リン酸イオンを徐々にカルシウムイオンを含む水溶液に供給する新規手法を開発すべく、その合成方法の基礎的条件を明らかにすることを目的とした。リン酸イオンの供給法として、高分子ゲルからの徐放作用を利用する合成を企画した。即ち本研究課題の基礎技術となる提案は、リン酸イオンを含む高分子水和ゲルをカルシウムイオンを含む水溶液に浸漬して、高分子水和ゲル表面を反応場として水酸アパタイトやリン酸カルシウムの微結晶を析出させるものである。この新規に提案した合成プロセスの可能性を調べ、合成の最適条件を考察した。

重合度500のポリビニルアルコール (PVA) ポリマー 30g に 24.5mL の 85 % リン酸 (H_3PO_4) 溶液と 7.5g のパラホルムアルデヒドを加えて化学架橋により、0.3592mol のリン酸 (H_3PO_4) を含有する PVA ゲルを得た。このゲルを 0.6000mol の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を 2000mL の水に懸濁させたスラリーに浸漬し、マグネティックスターラーでスラリーを攪拌しながら、室温にて保持した。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーに浸漬したリン酸含有 PVA ゲルの表面には、リン酸カルシウムと思われる付着物が観察された。そこでこの付着物を回収し、60℃で24時間乾燥させた。この粉末を800℃または1000℃で加熱処理した。その結果、合成した粉末には、リン酸カルシウム的一种である Brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に加え、アパタイト (Apatite) に帰属されるピークが検出された。800℃で加熱処理すると水酸アパタイトのピークの強度が小さくなる。1000℃で加熱処理した粉末では $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が検出された。従ってリン酸を含有した PVA ゲルを用いて、水酸化カルシウムのスラリー中で表面にアパタイトが生成しうることが確かめられた。ただし、

本実験系ではアパタイトに加えて Brushite の生成が見られた。さらにゲル表面には過剰の水酸化カルシウムの付着も伴うため、複数の結晶の混合物として粉末が得られた。ゲルから放出されるリン酸濃度の高い部分では Brushite ($\text{Ca}/\text{P} = 1.0$) が生成する。リン酸イオンの到達しない部分には、水酸化カルシウムとして付着する。表面で適切な濃度となる領域において、水酸アパタイト ($\text{Ca}/\text{P} = 1.5 \sim 1.67$) が生成すると考えられた。本研究では、基本原理の確立に主眼をおき解析の容易なバルク状ゲルを選択したが、リン温度の上昇は Brushite 生成を促すと考えられるので、生成物が付着しないゲルを利用すべきである。本研究の展開として、カルシウムイオンを放出するゲルをリン酸を含有する水溶液に浸漬しても水酸アパタイトを析出させる手法も提案される。その例として 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) の重合物を methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) で架橋したゲルに塩化カルシウム (CaCl_2) を導入して得られるゲルを、ヒトの細胞外液に類似した濃度でリン酸とカルシウムを含む水溶液 (イオン濃度 $\text{Na}^+ 142.0$, $\text{K}^+ 5.0$, $\text{Mg}^{2+} 1.5$, $\text{Ca}^{2+} 2.5$, $\text{Cl}^- 147.8$, $\text{HCO}_3^- 4.2$, $\text{HPO}_4^{2-} 1.0$ and $\text{SO}_4^{2-} 0.5 \text{ mmol/L}$, pH 7.25, 液温 36.5℃) に浸漬すると、水酸アパタイトが表面に生成した。これらの方法はリン酸カルシウムの合成だけでなく、ゲル表面を反応場として用いる新規なセラミックス粉末の合成手法への発展が期待される。

1. はじめに

リン酸カルシウム系材料はその生体親和性やタンパク質吸着特性を利用した生体機能材料として用いられている。その中でも水酸アパタイト ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) は脊椎動物の骨や歯の無機質の主成分であり生体親和性に優れ、リン酸カルシウム系化合物の中で化学的に最も安定した

物質である。そこで水酸アパタイトの焼結体や顆粒は、自家骨移植や金属、高分子材料などに替わる骨補填材料として、整形外科、形成外科、口腔外科、脳神経外科などを中心に臨床使用されている。現在人工骨として使用されている水酸アパタイトにはサンゴ変換アパタイトや牛骨焼成アパタイトなどの天然素材加工物と人工的に合成した水酸アパタイトセラミックスがある。いずれの素材も優れた生体組織親和性を示し、骨と直接結合することが確認されている。

水酸アパタイトはカルシウムとリン酸イオンが高密度に規則的に配列した両性イオン交換体として静電相互作用にもとづく吸着能を有し、タンパク質や核酸、細胞を吸着することが知られている。この性質を用いて、クロマトグラフィー用充填剤としても利用される。さらにウイルス膜に存在するタンパク質が水酸アパタイトに吸着することに注目し、アパタイト不織布やビーズを応用したウイルス吸着マスクや脱臭抗菌スプレーなどヘルスケア製品にも用途が拡大している。

水酸アパタイトの人工的な合成法には、液相反応を利用する湿式法、粉末原料を高温下で反応する固相反応法により合成する乾式法、高温高压の水溶液中で合成する水熱法が知られている。これらの中、湿式法は100℃以下の液相中でカルシウムイオンとリン酸イオンを反応させる方法であり、高純度水酸アパタイトを効率よく量産することが可能である。しかし、得られる水酸アパタイトの物性は合成時の反応温度や反応速度、pHなどによって変化するため、望みの特性を有する粉末を再現性よく得るには制御すべき因子が多くなり、合成プロセスの精密制御の困難さが課題となる。例えば湿式法による代表的な合成法として、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の懸濁液を所定のpH以上に保持しながら、 H_3PO_4 水溶液を滴下し、反応後さらに熟成を行い低結晶性の

水酸アパタイトを得る方法がある。この場合 H_3PO_4 水溶液の滴下速度は、反応速度とpHの両者に影響するためその制御方法の違いが、得られる水酸アパタイト粉末の特性に大きく影響する。

2. 研究目的

本研究課題は、特別な装置を用いることなく、リン酸イオンを徐々にカルシウムイオンを含む水溶液に供給する新規手法を開発すべく、その合成方法の基礎的条件を明らかにすることを目的とした。

リン酸イオンの供給法として、高分子ゲルからの徐放作用を利用する合成手法を企画した。即ち本研究課題の基礎技術となる提案は、リン酸イオンを含む高分子水和ゲルを、カルシウムイオンを含む水溶液に浸漬して、高分子水和ゲル表面を反応場として水酸アパタイトやリン酸カルシウムの微結晶を析出させるものである。この新規に提案した合成プロセスの可能性を調べ、合成の最適条件を考察した。

今回提案する新規合成法は、リン酸イオンを供給する水和ゲルを球状にして使用した検討も考えられたが、ポリマーゲルの表面を反応場として用いる本法において基礎条件を明確にし、ゲル表面での現象を詳しく追うため、実験系が簡単なバルク状ゲル試料を用いることとした。

3. 結果と考察

3.1 ポリビニルアルコール(PVA)ゲルの調製

ポリビニルアルコール(PVA)は水溶性高分子であり、リン酸をそのまま水溶液として担持させることでリン酸イオン徐放が可能になると考えられる。そこでまず、リン酸イオンの放出担体となるPVAゲルを調製する条件を検討した。PVA溶液からゲルを得るためには、架橋剤を用いた化学架橋と、溶液を凍結させてゲルとす

る方法が知られている。ゲル体を与えるPVAの原料には、重合度500と重合度2000の化学試薬を用いた。溶液を凍結させる場合には高分子量の重合度2000の試薬が適しており、5% (wt/wt)水溶液を -12°C で24時間以上保持して凍結させ、その後に室温で解凍すればゲルが生成した。重合度500のPVAでは同じ条件でゲルが得られなかった。従って、凍結によりゲルを形成させるには重合度の高い原料を用いると有利である。しかし、重合度が高いPVAでは、5% (wt/wt)の濃度であっても高い粘度の溶液となり、均一な溶液が得難い問題が生じた。しかもリン酸イオンを添加した場合には、イオンの共存により凝固点降下が生じるので、より低温での凍結を要する点でリン酸イオンの供給源としての利用は困難な点が多いと判断した。

そこで容易に溶解する重合度500のPVAを用いて、化学架橋によりリン酸を含有したゲルを作成する条件を探索した。PVAを化学架橋する架橋剤として、パラホルムアルデヒド($(\text{HCHO})_n$)を用いた。

従来の水酸アパタイトの合成法においては、0.6molの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を懸濁させた1000mLの蒸留

水に、水酸アパタイトの組成($\text{Ca}/\text{P}=1.67$)に対応した0.3592molのリン酸(H_3PO_4)を滴下する。この条件に基づいて、ゲルに含有させるリン酸(H_3PO_4 溶液(85%))の量を24.5mLとした。 H_3PO_4 溶液(85%)の比重は、1.69であり、加えたリン酸の量は、 $24.5\text{mL} \times 1.69 \times 0.85 = 35.19\text{g}$ となる。すなわち0.3592molの H_3PO_4 を含有することになる。

30gのPVA(重合度500)を100mLに入れ、 60°C で12時間以上保持し、均一な溶液とした。これに H_3PO_4 溶液(85%)を24.5mL添加し、均一な溶液となった後に、種々の量のパラホルムアルデヒドを0~15gの範囲で添加した。調製した試料の組成を表1に示す。攪拌を続け溶液が均一になった後に、溶液をポリプロピレン製容器に移し、封をして室温で静置した。保持後の外観を観察した結果を表2にまとめた。パラホルムアルデヒドを添加しない場合はゲル化しないが、添加した場合にはゲルを形成する。ゲル化の速度は、パラホルムアルデヒドの添加量に伴って大きくなる。パラホルムアルデヒド含有量が大きい場合には、ゲル化後のシネレシス現象によりゲルから内部のリン酸溶液が排出さ

表1 調整したリン酸含有ポリビニルアルコール溶液の組成

	PVA (重合度500)	H_3PO_4 溶液 (85%)	パラホルムアルデヒド
No. 1	30 g	24.5 mL	0.0 g
No. 2	30 g	24.5 mL	5.0 g
No. 3	30 g	24.5 mL	7.5 g
No. 4	30 g	24.5 mL	10.0 g
No. 5	30 g	24.5 mL	15.0 g

表2 リン酸含有ポリビニルアルコールのゲル化挙動

試料の外観	
No. 1	10日経過後も流動性を示した。
No. 2	6日経過後に流動性を示しながらも、一部ゲル状となる。その後次第にゲル化を進行させた。
No. 3	3日以内ではゲル化しなかったが、8日で白色のゲルが形成した。
No. 4	6日経過後には、流動性を失い、白色のゲルが形成した。ゲルから溶媒が一部排出された。
No. 5	8日経過後にゲルが形成して溶媒が排出されていた。

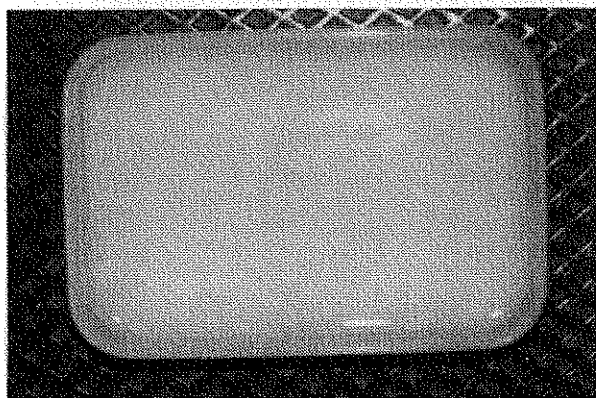


図1 0.3592molの H_3PO_4 を含有するPVAゲル(表1のNo.3)。ポリプロピレン製容器内でゲル化した試料。

れた。従って、ゲルが3～10日で形成され、しかもゲルからリン酸溶液が排出されないゲルの合成条件として、パラホルムアルデヒド7.5g(表1のNo.3)をリン酸を溶出するPVAゲルとし、ゲル化した後に溶液が排出される前に、水酸アパタイト合成に供した。合成で得られたリン酸含有PVAゲルを図1に示す。

3.2 リン酸含有PVAゲルの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液への浸漬

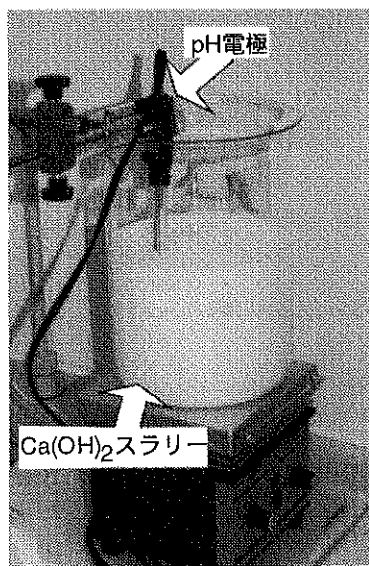
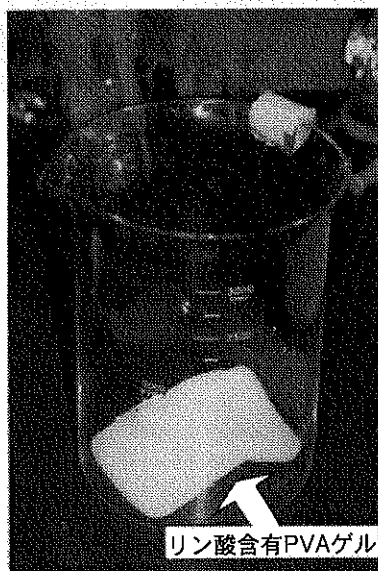


図2 リン酸を含有したPVAゲルを $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーに浸漬して攪拌しながら保持。

上述の組成No.3にて合成した0.3592molのリン酸(H_3PO_4)を含有するPVAゲルを0.6000molの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を2000mLの水に懸濁させたスラリーに浸漬し、マグネティックスターラーでスラリーを攪拌しながら、室温にて保持した。図2にその手順を示す。保持時間にともなうpHの変化を図3に示す。スラリーのpHは、リン酸含有PVAを浸漬した直後は不安定な変動を示すが、その後時間経過と共に徐々に低下する傾向を示した。

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリーに浸漬したリン酸含有PVAゲルの表面には、図4に示すようにリン酸カルシウムと思われる付着物が観察された。そこでこの付着物を回収し、60℃で24時間乾燥させた。この粉末を800℃または1000℃で加熱処理した。熱処理条件は、粉末を電気炉にて5℃/minの速度で800℃または1000℃まで昇温して、その温度で3時間保持し、その後炉内での自然冷却とした。

3.3 ゲル表面でのリン酸カルシウムの生成

得られた試料粉末のX線回折パターンを図5に示す。合成した粉末には、リン酸カルシウム

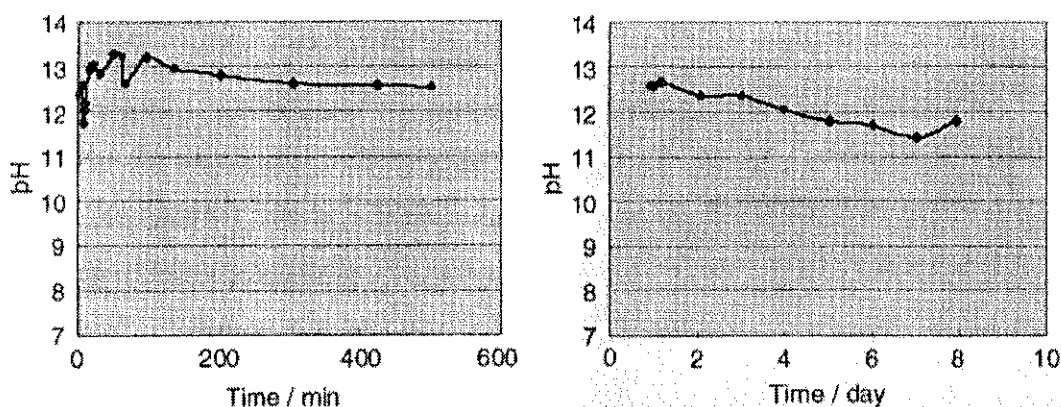


図3 リン酸を含むPVAゲルを浸漬した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 懸濁液のpH変化。

左図：1日以内の変化、右図：1～8日間の変化。

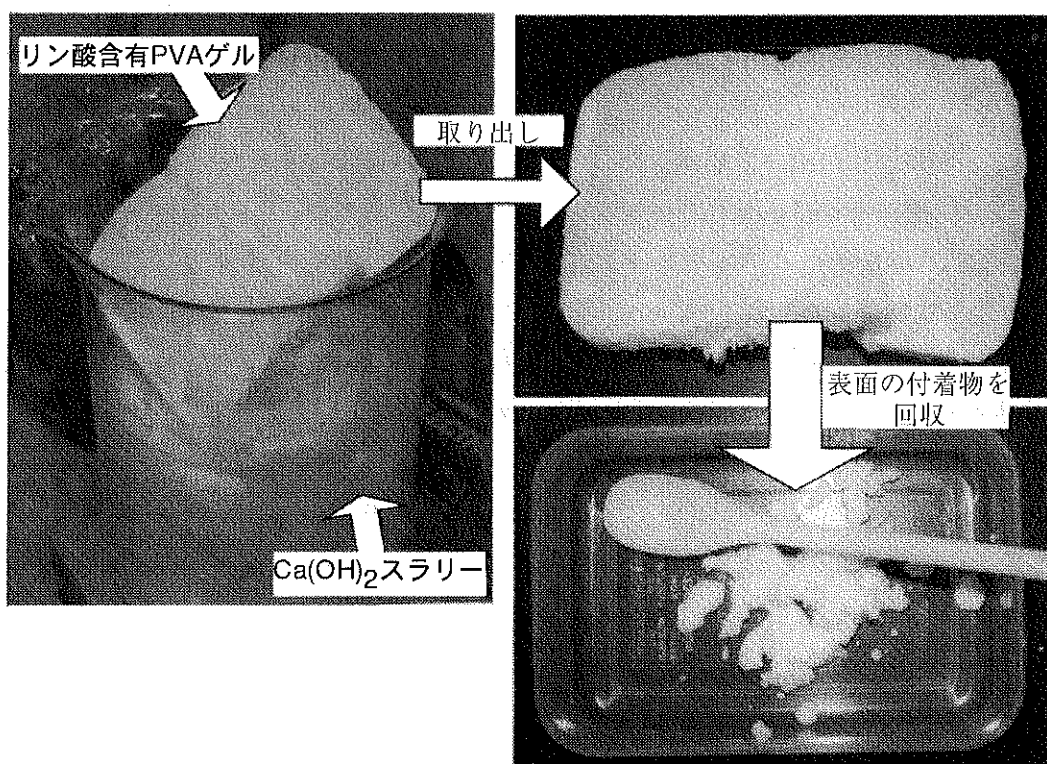


図4 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ スラリー浸漬後のリン酸含有PVAゲル。

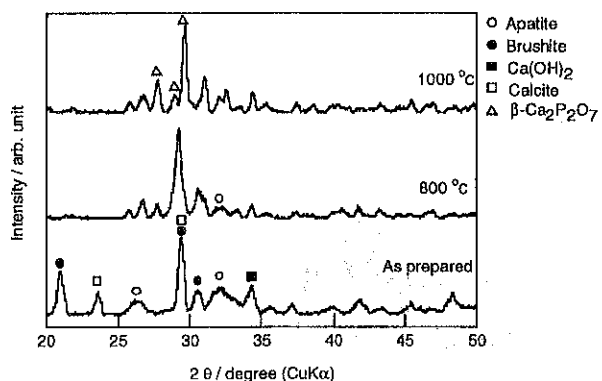


図5 種々の温度で加熱処理した試料のX線回折パターン。

の一種であるBrushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) に加え、アパタイト (Apatite) に帰属されるピークが検出された。水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) に帰属されるピークは未反応のスラリー成分の沈着によると考えられる。炭酸カルシウムの一種であるCalciteは、水酸化カルシウムが空気中の二酸化炭素 (CO_2) と反応した結果生じたと考えられる。800℃で加熱処理すると水酸アパタイトのピークの強度が小さくなる。その他のピークは、帰属できる適当な物質が判定されてい

ないが、対応するピークが1000℃で加熱処理したピークに類似している。1000℃で加熱処理した粉末では β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が検出されているので、800℃でもそれに対応したリン酸カルシウム化合物の生成が予測される。

このX線回折の結果から、リン酸を含有したPVAゲルを用いて、水酸化カルシウムのスラリー中で表面にアパタイトが生成しうることが確かめられた。PVAゲルの浸漬によるスラリーのpHの低下は、ゲルからのリン酸イオンの放出とそれによるリン酸カルシウム化合物の生成に対応している。ただし、本実験系ではアパタイトに加えてBrushiteの生成が見られた。さらにゲル表面には過剰の水酸化カルシウムの付着も伴うため、複数の結晶の混合物として粉末が得られた。Brushiteは、熱処理により $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を生成する。一方で水酸アパタイトは水酸化カルシウムや酸化カルシウム、炭酸カルシウムと反応して、 γ 型、 β 型、 α 型の $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ を生成する。従って、複数の結晶相の混在は、望みのリン酸カルシウム粉末を得るために避けるべき

である。

本研究では、表面に他相との混在ではあるものの水酸アパタイトの生成が認められた。ゲルから放出されるリン酸濃度の高い部分ではBrushite ($\text{Ca}/\text{P}=1.0$) が生成する。一方でリン酸イオンの到達しない部分には、水酸化カルシウムとして付着する。表面で適切な濃度となる領域において、水酸アパタイト ($\text{Ca}/\text{P}=1.5\sim 1.67$) が生成すると考えられる。即ち表層からリン濃度の傾斜に依存して3相が混在したと考えられる。本研究では、基本原理の確立に主眼をおき解析の容易なバルク状ゲルを選択したが、ゲルを粒子状にすることで反応場となるゲル表面積を大きくし、リン濃度が希薄な領域を減らすことで、水酸化カルシウムの残留を小さくできると考えられる。リン濃度の上昇はBrushite生成を促すと考えられるので、生成物が付着しないゲルを利用すべきであろう。

さらに、本研究の展開として、カルシウムイオンを放出するゲルをリン酸を含有する水溶液に浸漬しても水酸アパタイトを析出させる手法も

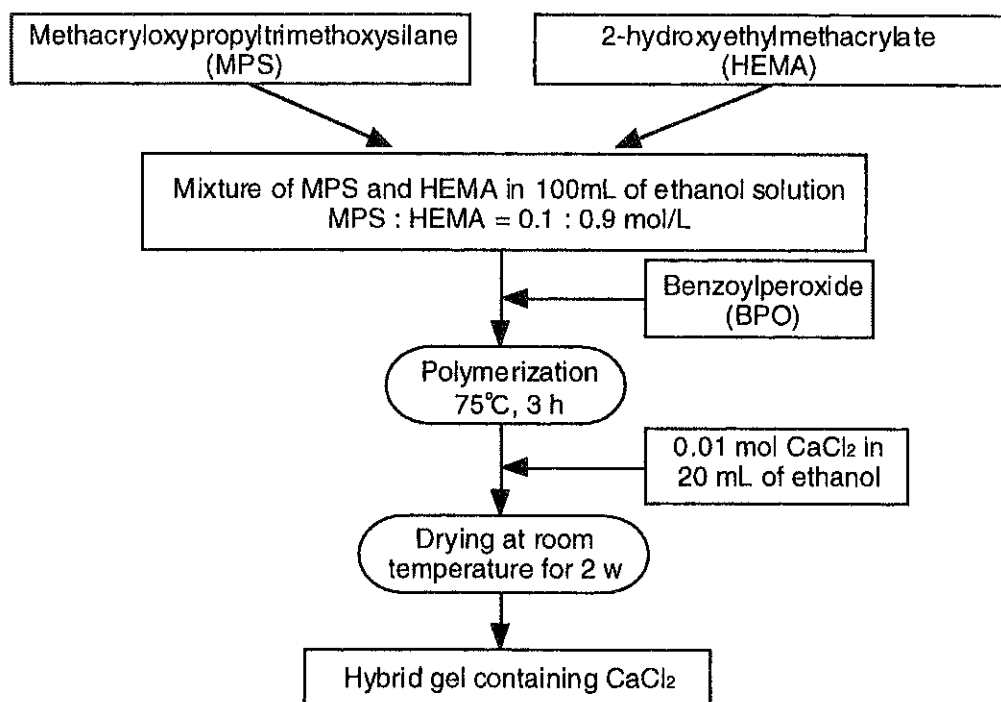


図6 MPSとHEMAを出発原料とするカルシウム含有ハイブリッドゲルの合成。

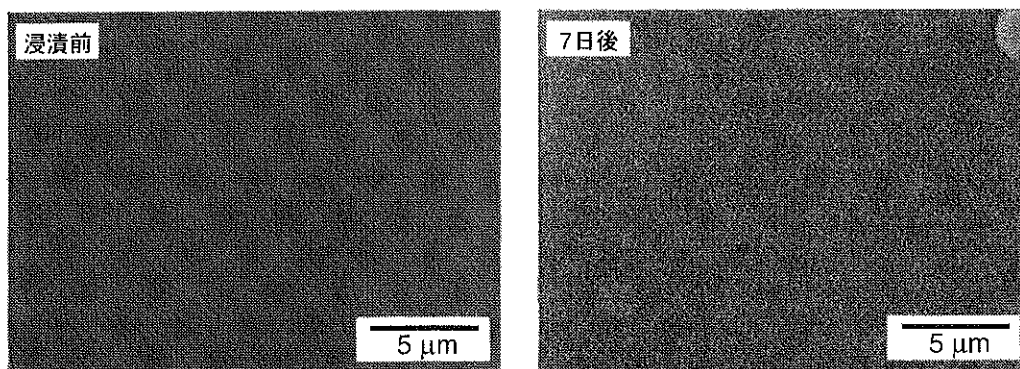


図7 リン酸イオンを含む水溶液に浸漬する前後のハイブリッドゲルの表面。
左：水溶液に浸漬する前、右：7日間浸漬後。

ある。2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) の重合物を methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPS) で架橋したゲルに塩化カルシウム (CaCl_2) を導入して得られるゲルを、図6に示す方法で合成し、これをヒトの細胞外液に類似した濃度でリン酸とカルシウムを含む水溶液 (イオン濃度 Na^+ 142.0, K^+ 5.0, Mg^{2+} 1.5, Ca^{2+} 2.5, Cl^- 147.8, HCO_3^- 4.2, HPO_4^{2-} 1.0 and SO_4^{2-} 0.5 mmol/L, pH 7.25, 液温 36.5 °C) に浸漬すると、表面には図7に示す粒子が析出するのが観察された。この析出物をX線回折で調べた結果、水酸アパタイトであることが確かめられている。

この水溶液は、水酸アパタイトに対しては準安定であり、ゲルからのカルシウムイオンの供給によりゲル表面で選択的にアパタイトのみが形成される。これらのことは、カルシウムやリン酸の供給方法や、反応場となるゲルに、多様な選択性があり、目的とする粉末の組成に応じた最適化が可能である。この考え方を発展させれば、水酸アパタイトだけでなく種々の機能性セラミックス微粉末の合成に応用できると期待される。

今後の研究の見通し

本研究課題の結果から、リン酸イオンを含む水和ゲルをカルシウムイオンを含む水溶液に浸

漬すること、ならびにカルシウムイオンを含有する水和ゲルをリン酸イオンを含有する水溶液に浸漬することで、水酸アパタイトが形成可能であることが明らかになった。ただし、生成したアパタイト層を順次除去する技術の開発が課題として指摘された。カルシウムイオンもしくはリン酸イオンを供給するゲルとして本課題では水和ゲルを選択したため、生成した水酸アパタイトが付着したためと考えられる。そこで、リン酸イオンやカルシウムイオンを放出するゲルの親水性を低下させたオルガノゲルを用いると有効であると考えている。この際のリン酸イオンの供給源としてリン酸エステルを用いれば、加水分解に伴う漸進的なリン酸イオンの供給も可能となる。

カルシウム源やリン酸イオン源に各種の陽イオンならびに陰イオンを共存させた他成分系アパタイトの合成を行い、機能性セラミックスとしての水酸アパタイト原料の合成法への展開が期待される。特に高原子価の遷移金属イオン利用した場合には、純粋な水酸アパタイトでは生物学的特性の利用に加えて、電気的、光学的、磁気的特性において、特異的な機能発現も期待される。

本研究課題ではバッチ合成法を施行したので、連続的な生産への技術開発が必要である。ゲル微粒子球とした場合に、生成する水酸アパ

タイト粒子を均一に懸濁したスラリーを得るためには、激しく攪拌する必要があった。これらの点は、具体的に製造するアパタイト系化合物の種類を確定したのちに、詳細に最適化すべき課題となる。

有機高分子をテンプレートに用いた無機化合物の精密合成は、生体が穏和な環境下で高機能な無機質をつくるバイオミネラライゼーションプロセスを模倣したバイオミメティックプロセスとして開発が期待される無機材料の新規合成法である。有機物をテンプレートに用いたバイオミメティックプロセスは、微細なセラミックス粉末を有機高分子に規則正しく配列させて複合化した新規な有機-無機ハイブリッドの創成も可能にすると期待される。あたかも自然界で骨や歯、貝殻が合成されるがごとく、セラミックスや金属プラスチック単独で達成不可能な第三の分子複合材料を創成する可能性がある。

本助成金による主な発表論文・著者名

本助成金により、得られた主な研究成果については、現在特許性の有無を調査している段階につき、学会や論文などでの発表には未だ至っていない。

ただし、本研究課題に関連のあるアパタイト形成機構やその医用材料に関する研究および総説として、以下の論文等を発表した。

論文・総説

- ・ C. Ohtsuki, T. Miyazaki and M. Tanihara, "Synthesis of Bioactive Organic-Inorganic Hybrid from Methacryloxypropyltrimethoxysilane and 2-Hydroxyethylmethacrylate", in *Bioceramics. Vol. 13*, ed. by S. Giannini and A. Moroni, Trans Tech Publications Ltd., Switzerland, 2001. pp. 39-42.

- ・ 大槻主税、"新生骨の形成を支援する新材料の設計"、マテリアルインテグレーション、13, 13-18 (2000)。
- ・ 大槻主税、"生体活性ガラスの新展開"、化学工業、51 [11], 832-837 (2000)。(平成12年10月)
- ・ 大槻主税、"90年代のセラミックス、生体関連材料分野の発展"、セラミックス、35, 1046-1051 (2000)。

学会発表

- ・ 大槻主税、宮崎敏樹、谷原正夫、"2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリロキシプロピルトリメトキシシランから合成した有機-無機ハイブリッドのアパタイト形成"、日本セラミックス協会第13回秋季シンポジウム、北九州市、2000年10月11-13。(講演予稿集2J15 p. 185)
- ・ 京本正之、大槻主税、宮崎敏樹、谷原正夫、尾坂明義、"Synthesis of bioactive PMMA-based cement via modification with alkoxysilane and calcium salt"、日本バイオマテリアル学会シンポジウム 2000、横浜市、2000年11月7-8日。(予稿集 p.97)
- ・ 片桐清文、有賀克彦、菊池純一、大槻主税、"脂質構造を有するアルコキシシランによる人工細胞膜型ハイブリッド "Cerasome" の作製"、第4回生体関連セラミックス討論会、大阪市、2000年11月30日～12月1日。(講演予稿集I-23 p. 23)
- ・ 木城きくか、大槻主税、宮崎敏樹、谷原正夫、"生体活性な MgO-CaO-SiO₂ 系多孔質結晶化ガラスの合成"、第4回生体関連セラミックス討論会、大阪市、2000年11月30日～12月1日。(講演予稿集II-15 p. 41)
- ・ 京本政之、大槻主税、宮崎敏樹、谷原正夫、尾坂明義、"アルコキシシラン化合物と塩化カルシウムを導入したPMMA系骨セメントの生体活性"、第4回生体関連セラミックス討論会、大阪市、2000年11月30日～12月1日。(講演予稿集 II-16 p.42)
- ・ 久保正明、都留寛治、早川 聡、大槻主税、尾坂明義、"多孔質シリカゲル表面でのアパタイト形成 -模擬体液中のイオン濃度の影響-"、第4回生体関連セラミックス討論会、大阪市、2000年11月30日～12月1日。(講演予稿集 II-16 p.43)

磁性微粒子-エポキシ複合型薄膜の磁気光学特性

Magneto-optical properties of epoxy-particle composite films

99116

代表研究者 東京工業大学 助手 谷 山 智 康 Tomoyasu Taniyama

共同研究者 東京工業大学 教授 山 崎 陽太郎 Youtarou Yamazaki

Magneto-optical properties of epoxy-Bi-YIG particle composite films were examined. One of the essential factors for the preparation of sized particle is to maintain the acidity over the coprecipitation process. For this purpose, we employed following different coprecipitation procedures. (1) The solution of the cations was dropped into a large amount of NH_4OH solution so as to suppress a drift of acidity during the coprecipitation. In another way, the acidity of the NH_4OH solution was controlled to be $\text{pH}=10.5$ by automatic titration of (2a) NH_4OH or (2b) NaOH solution, and $\text{pH}=12.5$ by titration of (2c) NaOH solution, when the cation solution was dropped into NH_4OH . The prepared coprecipitates were heated at temperatures from $T_h=525^\circ\text{C}$ to 675°C for crystallization. The obtained Bi-YIG particles were embedded in epoxy film on a glass substrate by coating process.

Faraday rotation linearly increased with the saturation magnetization for the film with crystallites smaller than 30 nm, while that for the film with larger crystallites deviated from the linearity and exhibited a decrease in the Faraday rotation. The Faraday rotation was beyond 10^4 deg/cm by using Bi-YIG particles prepared by coprecipitation procedure (2c), and the figure of merit was 4.8 which was a factor of 2 larger than that obtained by conventional procedure. The enhancement of Faraday rotation is likely to be attributed to the reduction in the scattering of probing light due to irregularly large particles in the composite film. Thus, further improvement of the magneto-optical performance can be anticipated by controlling the size of Bi-YIG particles.

研究目的

イットリウム鉄ガーネット (YIG) の希土類サイトをビスマスで置換したBi-YIGは、非常に大きな磁気光学効果を有するため、光アイソレータや磁場センサ用材料として注目されている。これまでに我々は、高性能で柔軟性に富んだ磁気光学材料の開発を目指し、Bi-YIG微粒子をエポキシ樹脂中に分散した磁気光学微粒子-エポキシ複合塗布膜の開発研究を行ってき

た。磁気光学微粒子-エポキシ複合塗布膜は、磁気光学微粒子をエポキシ樹脂に均一に分散させたコロイド液体の塗布膜であり、室温においてガラス基板上に塗布し作製することが可能である。そのため、従来のスパッタリング法などによる磁気光学薄膜の作製技術と異なり、高温・真空下での成膜加工処理を必要としないため、従来技術では困難であったシリコンデバイス基板上に直接塗布し、微小シリコン集積デバイス上へ磁気光学塗布膜の搭載を可能にするな

ど、柔軟性に富んだ高性能な磁気光学材料として期待される。しかしながら実用化のためには、磁気光学微粒子-エポキシ複合塗布膜の磁気光学特性は未だ十分ではなく、さらなる特性向上が急務とされている。

一般に磁気光学特性は磁気光学回転と光吸収（散乱）量との比（性能指数）により評価されるため、特性を向上するためには、磁気光学回転を上昇させ透過光強度を増加させることが必要となる。第一の磁気光学回転の向上は、微粒子の結晶性を向上させ磁化を増加させることにより実現させることが可能であるが、第二の透過光強度の増加は微粒子粒径を極力小さくし、微粒子による光散乱を低減させることにより実現される。しかし、微粒子の磁化は、表面効果やサイズ効果により微粒子粒径を小さくすると減少する傾向にあり、両者の実現は相反する性格を有している。

本研究では、新しい実験手法の導入により光散乱を小さく抑えるように微粒子粒径を小さくし、且つ結晶性を向上させ、磁気光学微粒子-エポキシ複合塗布膜の磁気光学特性の向上のための指針を提案することを目的とする。

今後の研究の見通し

本研究では、磁気光学微粒子を条件の異なる共沈法により作製し、比較的低温での熱処理により結晶性に優れた平均粒径30nm以下の微粒子を作製することに成功した。その結果、従来我々が作製した磁気光学微粒子-エポキシ複合塗布膜と比較して2倍程度大きな性能指数（4.80）を得ることができた。このようにして作製した磁気光学微粒子-エポキシ複合塗布膜を用いて新たにデバイスに応用するために、現在検討を進めているが、磁気光学微粒子を分散したプラスチック光ファイバやそれを用いた電

流磁界センサなどの研究を提案し、その実現に向けた研究に着手している。また、その研究過程においてさらなる必要となる、磁気光学微粒子-エポキシ複合樹脂の更なる性能向上を念頭に置き、磁気光学微粒子の本質的な光吸収の低減を狙った原子置換の手法も含めた磁気光学微粒子の開発を併せて進めて行く予定である。これにより、将来、磁気光学微粒子-エポキシ複合樹脂の微小デバイス等へ適用が可能になることを期待したい。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・ T. Tanivama, C. S. Kuroda, Y. Kitamoto, and Y. Yamazaki, "Magneto-optical properties of Bi-YIG particle-embedded films prepared by different coprecipitation procedures", J. Magn. Soc. Jpn. 25 (3-2) (2001) 311.
- ・ C.S. Kuroda, T. Tanivama, Y. Kitamoto and Y. Yamazaki, "Improvement in magneto-optical properties of BiYIG particulate films by reduction in particle size", IEEE Trans. Magn. (2001) (in press).
- ・ T. Y. Kim, T. Tanivama, and Y. Yamazaki. "Size dependent magnetic properties of Bi-substituted DyIG particles", Proc. the 8th international conference on ferrites (2001) (in press).
- ・ C. S. Kuroda, T. Tanivama, and Y. Yamazaki, "Influence of substitution of magnesium on magneto-optical properties of Bi-YIG coating films", Proc. the 8th international conference on ferrites (2001) (in press).

乱流における粒子運動の直接数値解析

Direct Numerical Simulation of Particle Motion in Fluid Turbulence

99118

代表研究者 大阪大学大学院工学研究科 助教授 梶 島 岳 夫 Takeo Kajishima

The objective of this study is to develop a numerical method for particle-laden turbulent flows, especially the sub-grid scale models for large-eddy simulations. To this end, we introduced a new immersed boundary technique to simulate the full scale physics from flow around many particles to the particle-induced turbulence. After confirming the reliability of our scheme, we applied it to two topics. First, a particle moving in a homogeneous flow field was tracked using the flow stress due to the directly resolved flow around it. It was found that the pattern of particle motion was strongly influenced by the unsteady vortex shedding and the particle rotation. In addition, the energy budget around the particle was evaluated and divided into attached part and shed part, which will be a good index for sub-grid scale modeling. Next, the particle-induced turbulence was numerically simulated by our method. In this case, flows around over 1000 particles were directly resolved and Reynolds number dependency on the particle distribution was investigated. It was found that the vortex shedding caused particle clustering due to the wake attraction. So, the turbulence was developed as follows: the pseudo turbulence by flow around uniformly distributed particles for low Reynolds number range ($Re < 100$); the larger scale fluctuation by increasing non-uniformity at moderate Reynolds number range ($Re < 300$); the small scale fluctuation by vortex shedding and the largest scale one by particle clusters at higher Reynolds number range ($Re > 300$). Through our research, I believe some basic parameters were obtained such as energy budget due to flow around the particle and the relationship between turbulence scales and particle Reynolds number.

研究目的

本研究は、固体粒子群を含む流れの数値シミュレーション手法の確立を目標とし、特に流れの中での粒子運動に着目したものである。工業装置や自然界に見られる固体粒子群を含む流れはほとんどが乱流状態にある。これらを予測するためには、[1] 乱流における粒子の挙動 [2] 粒子(群)による乱流の変化、を記述した基礎

方程式が必要である。しかし、現状ではいずれに対しても普遍的な方程式は存在しない。これらの課題に対しては、多数の粒子の軌跡、粒子にかかる流体力、粒子周りの流れに対するデータを同時に求めることのできる数値シミュレーションが適している。そこで、われわれは、粒子の運動にも流体の乱流にも全く物理モデルを使用しない直接数値シミュレーションの方法を開発し、数値計算による実験結果の統計処理に

より、上述の未解決課題に挑んでいる。

特に本研究課題においては、次の計算手法の確立を目的とした。

- (1) 固体一流体の境界を簡便かつ十分な精度で扱うための埋め込み格子法を考案し、多数の粒子を含む流体の乱流を数値計算する手法を開発する。
- (2) 固体一流体の相互作用を正確に算出するため、固体表面の流体応力を表面積分し、粒子の運動量および角運動量の式に組み込み、直接数値計算法を確立する。
- (3) 壁乱流ならびにランダム外力で維持される一様乱流中を運動する固体粒子(群)の挙動とそれによる乱流場の変化をシミュレートする。

以上により、粒子群および流体の相互作用をフルスケールで解析しうる。すなわち、個々の粒子周りの流れ、粒子から放出される渦、粒子クラスターとそれに伴う流れ、粒子クラスター間の相互作用まで視野にいった数値実験が可能となる。

概 要

工業装置や自然界に見られる固体粒子群を含む流れはほとんどが乱流状態にあるが、粒子と乱流の相互作用に対する物理モデルが見出されていないため、これを精度よく予測し解析する方法は確立されていない。本研究では、粒子の運動にも流体の乱流にも全く物理モデルを使用しない直接数値シミュレーションの方法を開発し、数値計算による実験結果の統計処理により、乱流における粒子の挙動、粒子(群)による乱流の変化の2つの課題に対して現象の解明とモデリングを試みた。

まず、固体一流体の相互作用を正確に算出するため、固体表面の流体応力を表面積分し、粒

子の運動量および角運動量の式に組み込み直接数値計算法を提案した。はじめに、その精度、信頼性、適用範囲を検証するとともに、多数の粒子を含む流体の乱流を数値計算する並列計算手法を確立した。以上により、広範囲な条件で粒子を含む乱流に対して、粒子群および流体の相互作用をフルスケールで解析しうる手法が確立されたと考える。すなわち、個々の粒子周りの流れ、粒子から放出される渦、粒子クラスターとそれに伴う流れ、粒子クラスター間の相互作用まで視野にいった数値実験が可能となった。

乱流中の粒子運動の最も重要な素過程として、単独の粒子が流体中を運動する場合の粒子運動とそれによる流れのシミュレーションを実施した。粒子は剛体の球と仮定する。球は最も単純な三次元形状であるにもかかわらず、そのまわりの流れは非常に複雑であることが知られている。従来よく研究されているのは、理論的に扱うことのできる $Re < 1$ のごく低レイノルズ数、定常流れから非定常流れに移移する $Re = 200 \sim 300$ の領域、および境界層が乱流になり剥離が遅れて抵抗が急減する $Re \sim 3 \times 10^5$ の前後である。しかし、実験的研究は、流体力は流れの中に固定された球で測定され、軌跡は自由粒子で求められてはいるが、その両者を同時に測定することは不可能であった。本研究では、固液二相流でもっとも関心があると思われるレイノルズ数 $50 \sim 500$ の領域で前述の解析法を適用し、一様な流れ場を落下する粒子にかかる力とその軌跡を解析した。その結果、球周りの流れが定常となるレイノルズ数領域 $Re < 270$ では固定粒子での測定結果を用いて自由粒子を追跡することには大きな問題はないが、非定常渦放出が発生する $Re > 300$ では自由粒子は固定粒子における測定では予測できない挙動が観察された。後者の場合、流体抵抗は数%ほど増

加する程度であるが、揚力変動は数分の一に激減した。これは、自由粒子では、渦放出よりも1桁大きな周波数の小刻みな回避運動により、粒子周りの流れによって形成される最大圧力ポイントから回避運動するためである。さらに、粒子の回転を考慮すると、渦放出の方向が固定される傾向があり、軌跡のパターンはランダム変動や螺旋運動から横滑り運動が顕著になり、抵抗がさらに増えた。また、非定常な渦放出を伴う粒子周りの流れによる運動エネルギーの収支を求めた結果、流体が粒子になす仕事の約80%は粒子周り的高剪断領域で散逸されるが、残りは渦として後流中に放出されてから散逸されることがわかった。このことは、粒子を含む乱流のモデリングにおいて、流体のなす仕事の無視できない部分は後流を介したエネルギー供給として考慮されなければならないことを示唆している。以上、単独粒子に対する数値シミュレーションにより、従来の質点モデルに対して、抵抗および揚力のレイノルズ数依存性、粒子回転の寄与、粒子運動に伴う乱れエネルギー生成など、乱流との相互作用モデルにおける重要な修正点が明らかになった。

次に、多数の粒子を含む乱流場における粒子群の挙動と乱流変動を解析した。まず、平行平板間を一定の圧力勾配で流れる、いわゆるチャンネル乱流において、上記の手法で多数の粒子を混入させた数値シミュレーションを行った。レイノルズ数50の粒子では、まず、参照できる実験データと比較してよく一致していることを確認した。この場合には、粒子はほぼ分散しており、その効果は近傍の流れに局限されるため、粒子にかかる力を適切に与えれば十分である。しかし、そのためには粒子の分布が正しく与えられることが前提であり、換言すれば主流に直交する揚力成分の正確なモデルが不可欠である。一方、個々の粒子から非定常渦放出があ

るレイノルズ数300の粒子では、放出されたヘアピン状の渦が直接的に乱流応力を発生する機構が観察され、レイノルズ応力に対する前述の渦放出成分のモデル化が不可欠となることがわかった。

続いて、剪断のない一様な場の中を多数の粒子が落下する場合の数値計算を実施した。粒子レイノルズ数を変化させ、発生する乱流のスペクトルを観察したところ、低レイノルズ数($Re < 50$)では粒子周りの流れに伴う擬似乱流のみ、やや高いレイノルズ数($Re = 100 \sim 200$)では粒子分布の不均一に伴う大スケール乱れの発達、さらに渦放出を伴う場合($Re > 300$)には粒子クラスターによる乱れと個々の粒子からの渦放出により全波数域からのエネルギー注入が観察され、粒子群によって引き起こされる乱流スペクトルのレイノルズ数依存性が明らかになった。ただ、この計算にはバックグラウンドの乱流は含まれていないので、乱流場との相互作用を解析するためには発達した乱流に対して同様の解析が必要であり、今後の課題である。

【本文】

本研究を含む最近の研究成果を紹介しました。梶島岳夫「流体・固体混相流に見られるパターン」機械の研究, 54巻1号, pp. 132-137, 2002別刷にて代えさせていただきます。

今後の研究の見通し

本研究により、大きさの揃った球形の剛体粒子に関して、数千個の固体粒子を含む乱流に対する直接数値シミュレーションの手法が確立されたものとする。この設定条件に関しては、様々な乱流場における粒子(群)の挙動、粒子(群)による乱流場の変化に対して、数値実験的にデータを得られるようになったので、今後

は物理モデルの構築を目的とした統計処理にうつる。具体的には、非定常乱流場の代表的な解析法である Large-Eddy Simulation に用いられるサブグリッドスケールモデルにおいて、粒子径、粒子間隔、粒子からのエネルギー供給をパラメーターとし、エネルギー輸送方程式における粒子効果の項を組み込むことを提案し、モデルの最適化を検討している。

また、本研究で開発された手法をより広範な二相乱流に適用するための研究も推進する。まず、本手法は任意の形状をもつ粒子、気泡や液滴のように変形する粒子に対して特別の制約はないので、これらへの拡張は容易である。さらに、溶解、蒸発、凝縮、界面での相変化や熱・物質の移動を伴う問題に対しても有望である。さらに、粒子間衝突が重要になる高濃度の場合には、精密な衝突モデルを組み込むことで対応できる。以上のように、本研究の成果は広範な分散性混相乱流への拡張性、波及効果が期待される。

本助成金による主な発表論文・著者名

1. "Numerical Scheme to Resolve the Interaction between Solid Particles and Fluid Turbulence", Takiguchi, S., Kajishima, T., and Miyake, Y., *JSME Int. J., Ser.B*, Vol.42, No.3, pp.411-418, 1999
2. "Turbulence Modulation due to Solid Particles Moving with Vortex Shedding", Kajishima, T., Takiguchi, S. and Miyake, Y., *Proc. IUTAM Symp. on Geometry and Statistics of Turbulence*, (eds. Kambe, T., Nakano, T. & Miyauchi, T.), Kluwer Academic, pp.319-324, 2000
3. 渦放出を伴う粒子を含む鉛直平板間乱流の構造, 梶島岳夫・瀧口智志・浜崎洋至・三宅 裕, 日本機械学会論文集66巻647号B編 pp. 1734-1741 2000
4. 固体粒子による鉛直平行平板間乱流の変調, 瀧口智志・梶島岳夫・三宅 裕, 日本機械学会論文集66巻648号B編 pp. 1998-2005 2000
5. 非均質流体におけるパターン形成と乱流変調, 梶島岳夫, *パリテイ*, 16巻2号 pp. 28-34, 2001
6. "Turbulence Structure of Particle-Laden Flow in a Vertical Plane Channel due to Vortex Shedding", Kajishima, T., Takiguchi, S., Hamasaki, H. and Miyake, Y., *JSME Int. J., Ser. B*, Vol.44, No.4, pp. 526-535, 2001
7. 流体・固体混相流に見られるパターン, 梶島岳夫, *機械の研究*, 54巻1号, pp. 132-137, 2002
8. "Interaction between particle clusters and fluid turbulence", Kajishima, T. and Takiguchi, S., to appear in *Int. J. Heat and Fluid Flow*, 2002

コンタミネーションを考慮した衝突帯電モデルの開発

Development of Impact Electrification Model between Particles and Metal Plate with contamination

99119

代表研究者 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

助 手 田之上 健一郎 Ken-ichiro Tanoue

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 松 坂 修 二 Syuji Matsusaka

Impacts of solid particles on a metal target may bring about particle electrification. We investigate the electrification with particular attention to the effect of environment and metal surface conditions such as elements, hardness and roughness. Electrification in nitrogen atmosphere gave better repeatability than in wet air atmosphere, and the time course of the electrification was clearly obtained. Our previous electrification model was applied to explain the decrease in the electrification with time elapsed taking the material transfer and work hardening of the metal target into consideration. However, it was found that only 20% of the decrease could be explained. Experiments with several metal targets having different surface roughness revealed that the decrease in the electrification with time elapsed strongly depends on the surface roughness.

研究目的

粉体操作においては、粒子の装置器壁との衝突・接触により電荷が移動し、帯電が生じる。粒子のこのような帯電は粉体操作において重要な現象の一つであり、粒子-粒子間あるいは粒子-壁間に静電気力を発生させ、これが粉体操作における付着、凝集などのトラブルの原因となっている。一方、近年では、乾式塗装技術として注目されている静電粉体塗装や、液晶スプレーの分散、散布といった新しい技術において、静電気が積極的に利用されている。これらの技術では、精密な帯電量の制御技術が求められている。

これまでに筆者らは、粒子の衝突速度、粒子およびターゲットの材質（接触電位差、ヤング

率など）の違いなどにより帯電量が変化することを明らかにした。また、粒子の衝突による発生電流（単位時間あたりの衝突帯電量）の値が時間とともに変化する現象に着目して研究を行った。その結果、粒子の衝突により、ターゲットである金属の表面元素含有率および表面硬さが変化することを明らかにし、新しいモデルを提案した。

そこで本研究では、このモデルの窒素雰囲気下におけるガラスビーズ-鉄間の衝突帯電現象への適用可能性について検討した。粒子の帯電現象に対しては周囲の環境条件が大きな影響を与えることが知られている。そこで我々は、薬品や食品等の製造過程における酸化防止用シールガスとして利用されている窒素ガスに着目し、これにより実験ごとの環境条件を一定にす

ることを考えた。本研究では、実験装置をグローブボックス内に設置し、主として窒素雰囲気下における実験を行い、空気中の実験結果と比較した。また、粒子衝突前後におけるターゲット表面の金属成分の割合および表面硬さを測定し、これまでに提案したモデルから予測される帯電量の減少率と実際の減少率とを比較、検討した。さらに、ターゲットの表面あらさが粒子の衝突によりどのように変化するかを調べ、その上で表面あらさを変化させたターゲットを作成して実験を行い、表面あらさが衝突帯電量におよぼす影響について検討した。

研究内容および成果

1. 実験および方法

Fig. 1 に使用した実験装置の概略図を示す。ガラス製のホッパー①に蓄えられた粒子は、連続的に自由落下し、衝突角度 45° に固定された金属ターゲット②に衝突する。その際、粒子-金属板間で電荷が移動し、金属ターゲットからアース③に流れる電流が発生する。この電流値の経時変化をエレクトロメーター④により測定し、コンピューター⑤に記録した。実験装置はグローブボックス⑥内(容積約 0.1m^3)に設置し、湿潤空気中および窒素雰囲気下で実験を行った。窒素雰囲気下の実験にあたっては、まず窒素ガスを 10 l/min で30分程度流し、温湿度計(THT-B130; 神栄(株))によりモニターした温湿度がほぼ一定になった後で実験を開始した。粒子質量流量 W は直接秤量して求め、これと発生電流 I の値より粒子の衝突帯電量 Δq を求めた。 Δq は次式で与えられる。

$$\Delta q = -\frac{I}{W} \quad (1)$$

試料粒子には、ふるいにより大きさを $180\sim 250\text{ }\mu\text{m}$ にそろえたガラスビーズ(質量中位

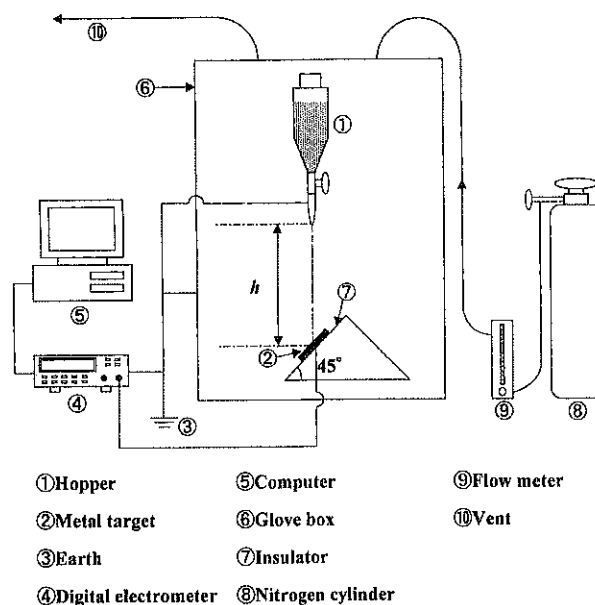


Fig. 1 Experimental set up

径 $220\text{ }\mu\text{m}$ 、(株)ユニオン)を用いた。粒子の保存にあたっては層内にアース線を挿入することにより初期電荷を抑制した。初期電荷量はファラデーケージを用いて測定した結果、実験ごとにほぼ一定であり、 -0.12 nC/g 程度であった。また、試料金属板には直径 20 mm の鉄板(厚さ 5 mm)を用いた。試料粒子および金属板の物

Table 1 Physical properties of glass beads and Fe plate

	Glass beads	Fe plate
D_{150} (μm)	220	—
D (mm)	—	5
$V_{1/\Delta H}$ (V)	-0.08	0.17
y (MPa)	—	240
ρ (kg/m^3)	2500	7874
ν (—)	0.17	0.28
E (GPa)	75	206

Table 2 Components of glass beads

Component	(wt %)
SiO_2	71.5
Na_2O	13.5
CaO	9.5
MgO	2.8
Al_2O_3	1.5
K_2O	1.2
Total	100.0

性値をTable 1、試料粒子の成分をTable 2に示す。

表面形状観察にSEM（日本電子データム（株）; JSM-6340FS）、表面元素含有率測定にEDS（オックスフォードインストゥルメンツ（株）; Link ISIS）、表面硬さ測定に微小圧縮試験機（（株）島津製作所; MCTM-500）、表面あらさ測定に表面あらさ測定機（日本真空技術（株）; DEKTAK3）を用いた。表面元素含有率測定における対象元素としては、Fe、Si、O、Naを選んだ。表面硬さの測定における圧子にはマイクロピッカース圧子を用い、一定荷重（200 mN）をかけ、それにより生じた圧痕の面積からマイクロピッカース硬度 H_V を計算した。降伏応力 y と H_V との関係を調べるために、降伏応力が異なる5種類の鉄板の硬さを測定した。Table 3にその測定結果を示す。表面の酸化皮膜を除去し、表面あらさを変化させるために、鉄板の表面を研磨した。研磨剤には主として液状研磨剤（（株）バイコウスキー）を用いたが、表面あらさの影響に関する実験には耐水研磨紙（住友スリーエム（株））を用いた。各研磨剤の物性値をTable 4に示す。表面あらさ測定における水平分解能は $0.5 \mu\text{m}$ であり、表面あらさの指標としては1mmの測定区間における自乗平

均平方根あらさRMSを用いた。RMSは、表面の平均面からの高さ λ およびその高さの確率密度関数 Φ を用いて次式で与えられる。

$$RMS = \sqrt{\left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 \Phi(\lambda) d\lambda \right\}} \quad (2)$$

ただし、 λ は平均面からの高さであり、次式を満たす。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \lambda \Phi(\lambda) d\lambda = 0 \quad (3)$$

その他の実験条件をTable 5に示す。

Table 5 Experimental conditions

T	(°C)	19 ~ 21
ϕ (in air)	(%)	32 ~ 46
ϕ (in N_2)	(%)	10 ~ 14
W	(g/s)	0.18 ~ 0.91
h	(cm)	20

2. 実験結果および考察

2.1 空気中および窒素雰囲気下における衝突帯電量の比較

最初に空気中における帯電と窒素雰囲気下における帯電がどのように異なるかを調べる実験を行なった。空気中における粒子の帯電量の経時変化をFig. 2に示す。図中の2本の曲線は、環境湿度が異なる条件下における帯電量の経時変化である。このように、湿度の変化によって衝突帯電量が大きく変化することがわかる。こ

Table 3 Relationship between Vickers Hardness H_V and yield pressure y

y (MPa)	H_V (GPa)
135	93.8
200	142
240	148
280	161
345	190

Table 4 Abrasives

Sample	Abrasive	Component	Size (μm)
(a)	Alumina Particles	Al_2O_3	1.0
(b)	Sandpaper(#2000)	SiC	8.0
(c)	Sandpaper(#1000)	SiC	16
(d)	Sandpaper(#400)	SiC	40
(e)	Sandpaper(#150)	SiC	90

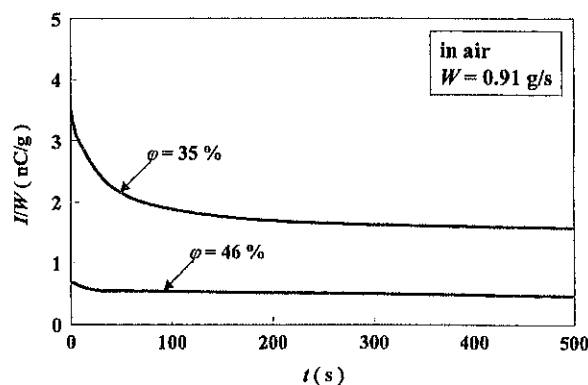


Fig.2 Change of particle charge with time elapsed under different humidity

ここでは、空気中と窒素雰囲気中における実験を5回ずつ行い、その再現性を比較した。その結果をFig. 3に示す。プロット点は衝突帯電量の平均、エラーバーはばらつきを示す。この図から、各時刻での帯電量のばらつきは窒素中の方が小さいことがわかる。

400 sから500 sにおける衝突帯電量の空気中および窒素中における平均および標準偏差 σ を求め、変動係数 ξ を計算した。その結果をTable 6に示す。この表より、窒素雰囲気中の方が、空気中より変動係数が約45%減少することがわかる。これは、本実験において空気中では湿度が大幅に変化した($32\% < \phi < 46\%$)が、窒素雰囲気下ではほとんど変化しなかった($10\% < \phi < 14\%$)ためであると考えられる。

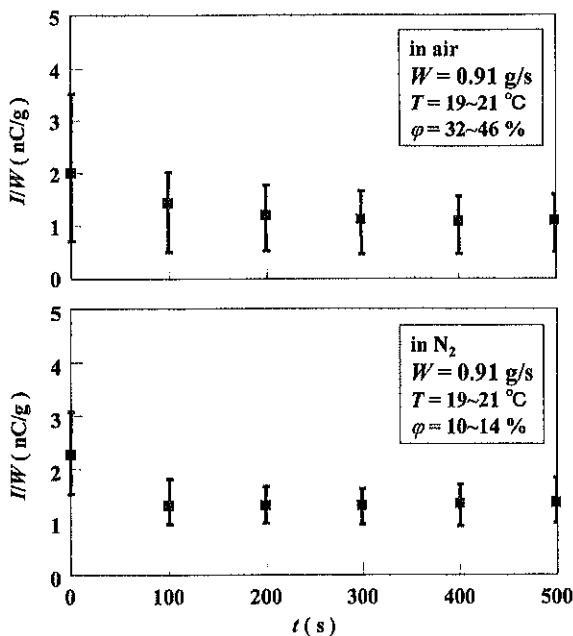


Fig.3 Average and scatter of particle charge generated by impact under different environment

Table 6 Average I/W ($t=400-500$), standard deviation σ and coefficient of variation ξ ($=\sigma W/I$) by impact under different environment

		in air	in N ₂
$I/W _{t=400-500}$	(nC/g)	1.10	1.32
σ	(nC/g)	0.48	0.31
ξ	(—)	0.43	0.24

2.2 加工硬化および移着が衝突帯電量におよぼす影響

窒素雰囲気下で行なった鉄板-ガラスビーズ間の衝突帯電量について、経時変化の一例をFig. 4に示す。実線は実験結果を、点線および一点鎖線は後述する計算結果を示す。衝突帯電量は時間の経過とともに減少し一定値に近づいた。 $t=900$ sにおける帯電量は、初期帯電量から約60%減少した。前報³⁾ではこの減少の原因について、粒子の衝突による金属表面の加工硬化および粒子成分の金属表面への移着により電荷移動に有効な接触面積が減少することの影響を検討した。その結果を本実験に適用するために、表面硬さおよび表面元素含有率を測定した。

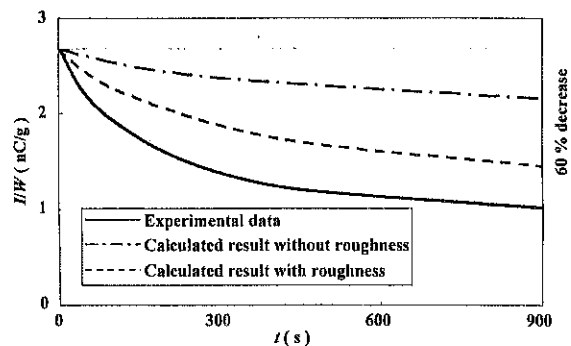


Fig.4 Particle charge decrease with time elapsed (in N₂, $\phi = 10\%$, $W = 0.18$ g/s)

2.2.1 表面硬さおよび表面元素含有率測定結果

微小圧縮試験機を用いて衝突前後におけるターゲットの表面硬さを測定した結果、 H_V は148 GPa ($t = 0$ s)から156 GPa ($t = 900$ s)へと増加することがわかった。この硬さの増加は、加工硬化による降伏応力の増加によるものと考えられる。この時の降伏応力をTable 3の結果をもとにSpline補間により求めると、降伏応力 y は240 MPa ($t = 0$ s)から260 MPa ($t = 900$ s)になった。すなわち、ガラスビーズの衝突により鉄板表面の降伏応力は約8%増加したことがわかる。

次に、ガラスビーズ衝突前後の鉄板の表面元

素含有率を、EDSを用いて測定した結果をFig. 5に示す。これより、ガラスビーズを900 s衝突させた際の表面の鉄成分は98%から83%に減少し、ガラスビーズ成分が約15%移着したことがわかる。

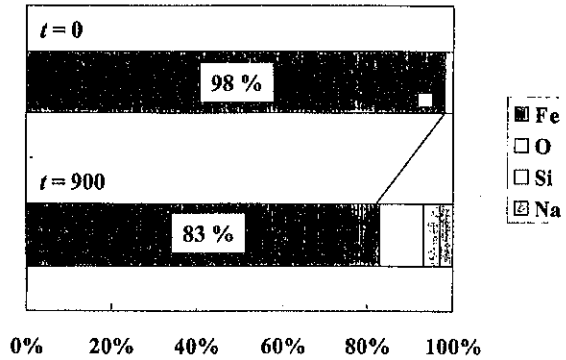


Fig.5 Change of element fraction on Fe plate surface before and after impact of glass beads ($\phi = 12\%$, $W = 0.18\text{g/s}$)

2.2.2 加工硬化および移着による衝突帯電量の減少

ターゲット表面の加工硬化および粒子成分のターゲットへの移着を考慮した衝突帯電量は次式で与えられる。

$$\frac{I}{W} = -2.45\omega \frac{\varepsilon_0 V_p \Delta t}{z_0 \tau D_p} \sqrt{\frac{1}{\rho_p \gamma}} (v_0 \cos \theta - v^*) \quad (4)$$

式(4)によると、降伏応力 γ の増加および表面における鉄成分 ω の減少の両効果による衝突帯電量の減少率は、約20%と計算できる。しかし、Fig. 4に示した実験結果における減少率は約60%であり、加工硬化、移着以外に衝突帯電量を減少させる原因があると考えられる。

2.3 ターゲットの表面あらさが衝突帯電量におよぼす影響

2.3.1 表面あらさの経時変化

SEMを用いてターゲット表面を観察することにより、ガラスビーズの衝突によって生じる衝突痕で表面があらくなっていることを確認し

た。そこで、ガラスビーズを鉄板に衝突させる時間を種々に変えたターゲット表面について表面あらさを測定した。各衝突時間における表面あらさのプロファイルをFig. 6に示す。ガラスビーズの衝突により、表面の凹凸が大きくなっていくことがわかる。これをもとに式(2)を用

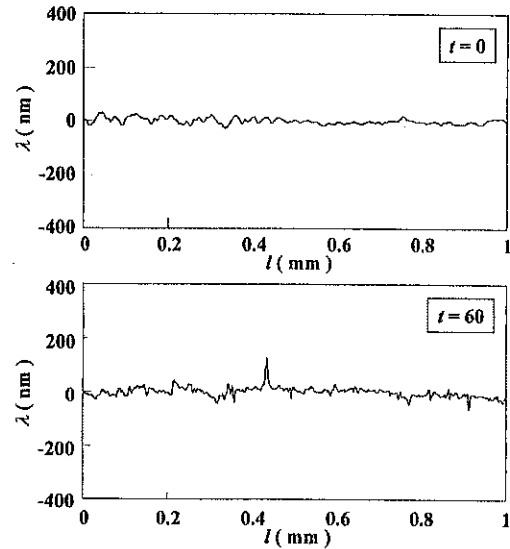


Fig.6 Profile of target surface showing increase in roughness with time elapsed ($\phi = 11\%$, $W = 0.18\text{g/s}$)

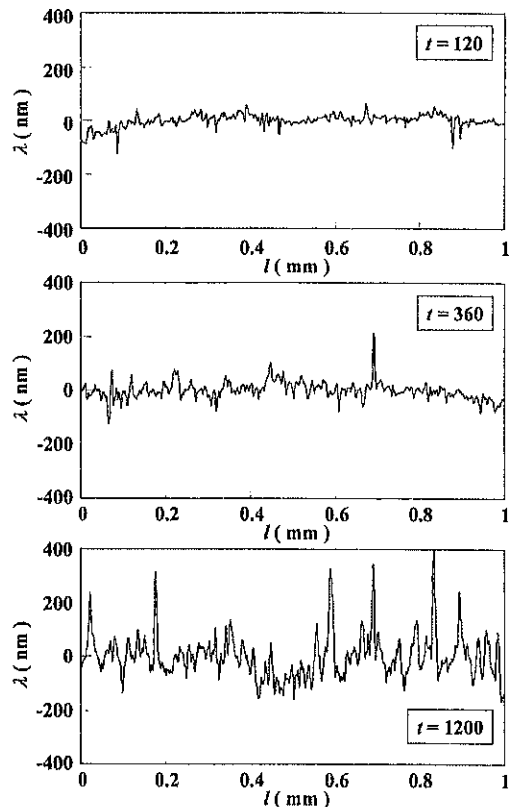


Fig.6-1 Continue

いてRMSを計算した。その結果をFig. 7に示す。この図より、衝突の初期 ($t < 200$ s) において表面あらしが急激に増加し、それ以降は緩やかに増加することがわかる。

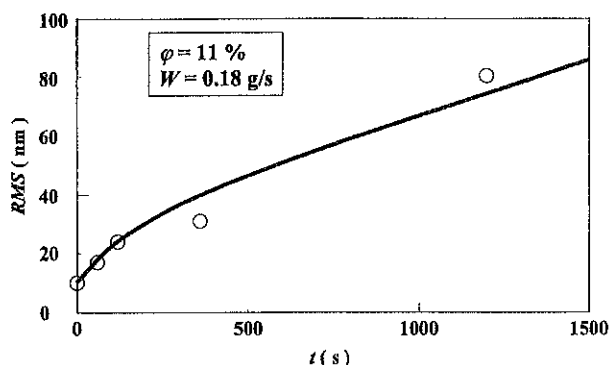


Fig. 7 Change of RMS of iron surface with time elapsed under continuous impact of glass beads

2.3.2 表面あらしの異なる鉄板における衝突帯電量

2.3.1の結果より、表面あらしの増加が衝突帯電量の減少に影響していることが予想される。そこで、表面あらしが衝突帯電量にどのような影響を与えるかを調べるために表面あらしの異なるターゲットを作成した。ターゲットとして用いる鉄板の表面あらしは、粒度の異なる研磨紙 (Table 4参照) を用いて表面を研磨することにより変化させたが、これにより生じたあらしは粒子の直径に比べて充分小さいものであった。また、研磨は粒子を衝突させる方向とほぼ平行な方向に研磨した。衝突帯電量の経時変化

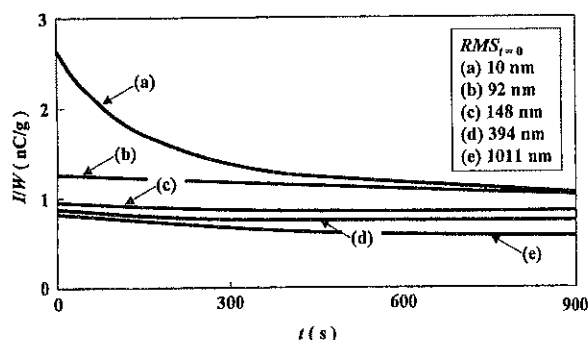


Fig. 8 Change of particle charge with time elapsed under continuous impact of glass beads with target surface of different roughness ($\phi = 10\%$, $W = 0.18\text{g/s}$)

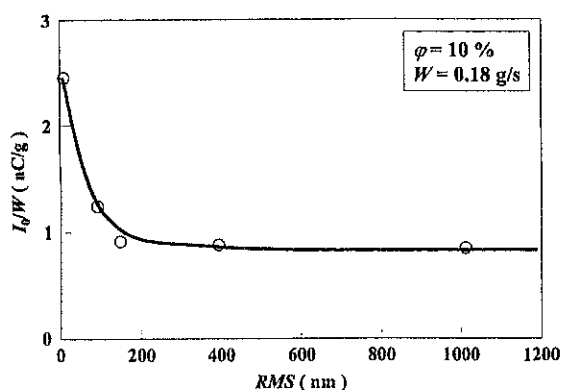


Fig. 9 Relationship between initial particle electrification and surface roughness RMS of Fe plate

をFig. 8に示す。これより、表面あらしが大きくなれば衝突帯電量が小さくなるとともに、経時変化も小さくなることがわかる。Fig. 9に初期帯電量と表面あらしの関係を示す。表面あらしが比較的小さい場合 ($\text{RMS} < 100$ nm) において、表面あらしの増加に伴い初期の衝突帯電量は急激に減少する。そこで、この結果を考慮に入れた帯電量の変化を計算した。結果をFig. 4中に示す。ただし、前報³⁾と同様に移着および加工硬化のみを考慮に入れた計算結果も併せて示す。これより、移着および加工硬化のみを考慮した場合では、前報と同様に初期における帯電量の減少傾向が表現できないが、表面あらしの影響を考慮することにより初期における帯電量の減少傾向がよりよく表現できることがわかる。ここで、計算結果と実験結果が異なる理由については、あらしの生成方法が一方は衝突痕、他方は研磨剤によるもののために表面あらしの性質が異なる可能性や、加工硬化と表面あらしの影響を独立して考慮しているといった理由が考えられる。また、Table 7は初期における表面あらしと初期および900sにおける衝突帯電量の比 (発生電流値の比) との関係である。これより、初期における表面あらしが大きい場合には、時間の経過に伴う衝突帯電量の変化が少なくなることがわかる。また、初期における

Table 7 Initial roughness of Fe plate and electrification ratio between $t = 900$ and $t = 0$

sample	$RMS_{t=0}$ (nm)	$I_{t=900}/I_0$ (-)
(a)	10	0.39
(b)	92	0.76
(c)	148	0.85
(d)	394	0.78
(e)	1011	0.72

表面あらしの違いが帯電量に影響を及ぼす現象は、空気中においても見ることができる。そのため、以上の結果は、例えばプラントでの粉体の高帯電の防止や粉体の帯電を利用した流量計測などへの応用が期待できる。また、表面あらしの増加により帯電量が減少する理由は、粒子-ターゲット間の真実接触面積が減少するためではないかと予想されるが、この機構についてはさらに検討していく必要がある。

3. 結 言

粒子を金属板に衝突させた際の衝突帯電量と環境条件および金属表面の状態（表面元素含有率、表面硬さ、表面あらし）との関係について実験および考察を行なった。その結果、以下の結論が得られた。

- 1) 衝突帯電量は時間の経過と共に減少し、ほぼ定常に達したと思われる $t = 900$ s で初期帯電量の約40%になった。一方、表面元素含有率、表面硬さを測定し、前報で提案したモデルをもとに解析したところ、減少率は20%と計算された。この結果より、本実験系においては帯電量を減少させる他の要因の存在が強く示唆された。
- 2) 時間の経過と共に変化する表面の状態として、表面あらしに着目した。粒子を衝突させる時間を種々に変えた試料を作り表面あらしの経時変化を調べたところ、表面あらしは粒子の衝突により $t < 200$ s で急激に増加し、その後は緩やかに増加することがわかった。

- 3) 表面あらしを変化させたターゲットを作成して実験を行なった結果、ターゲットの表面あらしの増加に伴い衝突帯電量が減少し、特に $RMS < 100$ nm において急激に減少することがわかった。さらに、初期における表面あらしが大きいほど、時間の経過に伴う衝突帯電量の変化が少なくなることがわかった。

今後の研究の見通し

今回は衝突速度の垂直成分、表面でのコンタミネーション、壁面の表面粗さ、環境条件などが衝突帯電におよぼす影響を明らかにした。さらに詳細なモデル化を進める上で、

1. 粒子の衝突速度の水平成分が粒子の衝突帯電に及ぼす影響
2. 衝突角度を大幅に変更するための工夫
(傾斜板を用いると、変更できる角度に限度がある)
3. 表面に生じた衝突痕の検証
4. 表面における回転や滑りの影響を考慮したモデルの構築などを行うことが重要と考えられる。

本助成金による主な発表論文・著者名

- 江間秋彦、田之上健一郎、丸山博之、増田弘昭、
“窒素雰囲気下における粒子-金属板間の衝突帯電”、
粉体工学会誌、38、695-701 (2001)

XPS オージェパラメータ法を用いた メカノケミカル反応の解析

Analysis of Mechanochemical Reaction using XPS Auger Parameter method

99120

研究代表者 東京工業大学大学院 理工学研究科

教授 岡田 清 Kiyosi Okada

共同研究者 東京工業大学大学院 理工学研究科

助手 亀島 欣一 Yoshikazu Kameshima

Abstract

Mechanochemical reaction occurred by grinding treatment was investigated using Auger parameter method by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Quartz (SiO_2), Calcite (CaCO_3) and/or magnesite (MgCO_3) powders were mixed and ground by a ball mill under dry atmosphere to form forsterite (Mg_2SiO_4), merwinite ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$) and akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) by solid state reaction. The resultant ground powders were then fired at various temperatures and examined on phase formation behavior by XRD and XPS. The binding energies of Si 2p XPS showed chemical shift corresponding to the change from polymerized to unpolymerized state. On the other hand, their Auger parameter (AP) showed unusual value in the as-ground samples due to the decrease of the kinetic energy of Si(KLL) XAES. These unusual AP values gradually approached to normal value with increasing of heating temperature and amount of the objective crystalline phases. It is therefore concluded that the XPS Auger parameter method is very sensitive and effective to investigate surface state change of powders by grinding and its phase formation through solid state reaction.

研究目的

メカノケミカル反応は、粉砕プロセスで多かれ少なかれ粉体に生じる表面反応であるが、セラミックス粉体の焼結ではそれが表面拡散を促進しすぎることからマイナス効果を与えることが多い。このため、これまでではどちらかといえばそれを避ける工夫がとられてきた。しかし最近では、これを微量成分の均一混合、相転移の促進や固溶化・合金化などの反応に積極的に利

用するなど、メリットとして利用しようとする試みも多い。このような現状を考えると、粉砕に伴うメカノケミカルな反応について詳細に検討することは、上述した両面から重要である。また、工業的には粉砕工程が今日でも実用的に非常に重要なプロセスであることを考えると、基礎的な面だけでなく実用的な面からも意義深い。

メカノケミカル反応に対してはこれまで様々な観点から、また、様々な対象物に対して非常

に多くの研究が行われ、多くの成果が上がっている。しかし、それら大部分の研究では変換挙動を主に粉末X線回折データを用いて解析しているため、粉末表面の変化だけではなく粉末全体の変化を平均化した結果しか得られていないことが多い。メカノケミカル反応では、特に粉体の表面状態の変化が重要であることはいうまでもない。そこで、粉体表面の状態変化にフォーカスした詳細な研究がこの分野の研究をさらにもうワンステップ高めていく上で重要であると考えらる。

X線光電子分光法(XPS)は数nm程度までの表面領域について、その化学組成だけでなく結合状態に関する情報が得られる有用な分析法である。特に、XPSとX線励起オージェ電子(XAES)スペクトルの両方を利用するオージェパラメータ(Auger parameter)法は、注目元素と直接化学結合している原子のみに限定された情報を個々の元素ごとに得ることができる点で非常に有力な解析法である。

そこで本研究では、粉碎・混合を通した固相反応による複酸化物セラミックスの生成反応をXPSによる表面分析法を用いて詳細に調べることとした。このような複酸化物の形成反応において、2つの粉体が酸性成分と塩基性成分の場合と酸性成分-中性成分、酸性成分-酸性成分、中性成分-中性成分、中性成分-塩基性成分、塩基性成分-塩基性成分の組み合わせとではメカノケミカルな反応挙動が異なると思われる。このような観点から、まず本研究では、酸性成分-塩基性成分の組み合わせの下でのメカノケミカル反応を調べるために酸性成分の代表として SiO_2 を、塩基性成分の代表として CaO および MgO を選んだ。具体的には、 CaCO_3 (および MgCO_3)と石英とを混合・粉碎し、その混合粉体を熱処理して、フォルステライト(Mg_2SiO_4)、メルビナイト($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$)と

オケルマナイト($\text{Ga}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$)の3種類の複酸化物相の生成過程をSiのXPS及びXAESスペクトルからオージェパラメータ法を用いて解析する。また、XPS分析の他にもXRD及びTEMなどのデータもあわせてこの系のメカノケミカル反応について総合的に解析する。

研究内容および成果

試料の調製

石英、 CaCO_3 、 MgCO_3 の各粉末には和光純薬製の試薬を用いた。それぞれ目的の組成となるように秤量し、ボールミルを用いて乾式で24時間粉碎混合した。その条件は、内容積1000mLのアルミナ製ポットに15mmφのプラスチック(鉄芯)のボールを100個(約700g)、試料を10g入れ、回転数80rpmとした。これら粉碎試料を、フォルステライトでは800℃12時間、1300℃20時間および1500℃20時間熱処理した。また、メルビナイトとオケルマナイトではそれぞれ800℃12時間および1350℃8時間熱処理した。

XPSとXAESを用いたオージェパラメータ法

本表面分析法では、XPSだけでなくXAESのスペクトルも測定する必要があるため、X線源には単色化していないMg $K\alpha$ 線とその白色X線を用いた。今回使用した装置はPerkin Elmer社製Model 5500MCであり、粉末状の各試料を粘着性のCuテープに固定して測定した。測定の条件は、0.05eVのエネルギー間隔および11.75eVのパスエネルギーで、Si 2p, Si(KLL)とC 1sのスペクトルを精密に測定した。各試料は導電性が低いため、X線の照射によって表面がチャージアップしてしまう。そこで、中和銃を用いて表面チャージを補償した。また、エネルギー値の校正には装置の排気系から試料表面

に微量に堆積する炭素 (C 1s) のピークを測定し、この値を 284.6 eV として補正した。

出発原料の石英とそれを MgCO_3 と粉碎・混合処理した試料の XPS および XAES スペクトルを FIGURE 1 に示す。ここで、石英の XPS スペクトルから 103.5 eV 付近に見られるピークは Si-O 結合に対応しており、一方、XAES スペクトルでは 16Q8.3 eV 付近のピークがこれに対応することが分かる。いま、XPS スペクトルの束縛エネルギー (BE(K)) と XAES スペクトルの運動エネルギー (KE (KLL)) の間には下式が成り立つ。

$$\begin{aligned} \text{AP} &= \text{KE (KLL)} - \text{KE (K)} + h\nu \\ &= \text{KE (KLL)} + \text{BE (K)} \end{aligned}$$

ここで、AP はオージェパラメータ、 $h\nu$ は用いた X 線源の光量子エネルギーである。AP は注目している元素 (この場合、Si) と結合する相手によって値が変化する。例えば、シリコンのように Si-Si 結合では 1716.2 eV であるが、窒化ケイ素のように Si-N 結合では 1713.6 eV になり、シリカのように Si-O 結合では 1711.7 eV となる。つまり、この AP の値は結合が共有性からイオンのになるほど小さくなっていることが

分かる。この関係から、Si と結合する相手の元素組成を見積もることが可能となる。このように、XPS の束縛エネルギーと XAES の運動エネルギーとを測定することにより、それぞれのエネルギー状態だけでなく、オージェパラメータも求めることができる。これらの情報は、従来一般的に用いられてきた XPS のピーク面積と相対感度係数を用いた表面組成分析の方法と比べて、組成だけでなく結合状態や構造に関する多くの情報を得ることができる利点がある。

XPD によるバルク情報

Mg_2SiO_4 を形成させるために粉碎・混合した粉末試料とその熱処理にともなう相変化の様子を XRD で調べた結果を FIGURE 2 に示す。まず、粉碎・混合試料の XRD パターンには、原料の 1 つである MgCO_3 のピークは少し残っているが、もう 1 つの原料である石英のピークはまったく認められなかった。この他、現時点では同定できていない未知相が生成していることが分かった。石英が非晶質化し、また、2 つの原料粉末の反応による生成相が形成されるなど、粉碎・混合の段階でこのような顕著な変化が起きていることはまったく予想しないものであった。これには、塩基と酸成分の粉末組み合わせがメカノケミカル反応を著しく促進しているためと考えられる。

粉碎・混合試料を 800℃ で 12 時間熱処理した試料の XRD パターンでは、未知相が消滅し、その一方で MgCO_3 の脱 CO_2 により生成した MgO のピークが認められた。また、その他に強度は弱いが目相の Mg_2SiO_4 のピークも検出された。さらに熱処理温度を高くして 1300℃ で 20 時間処理すると、目的相の Mg_2SiO_4 の強いピークが認められた。この試料では、わずかながら MgSiO_3 のピークも見られたことから、少し未反応の部分が残っていることが分か

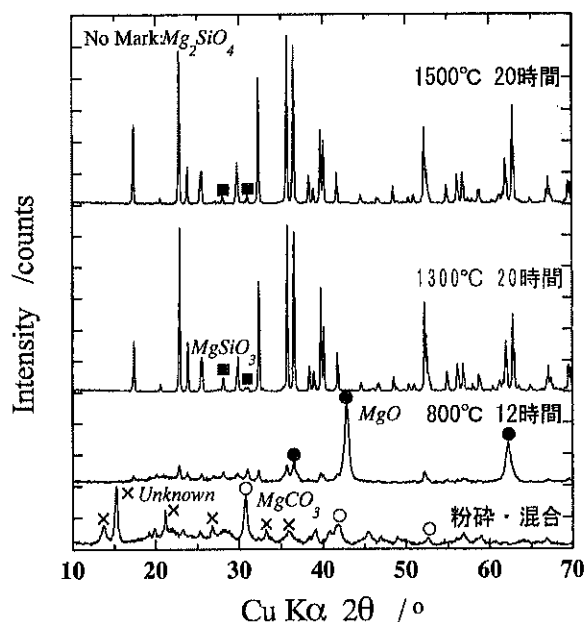


FIGURE 1 フォルステライト試料の XRD

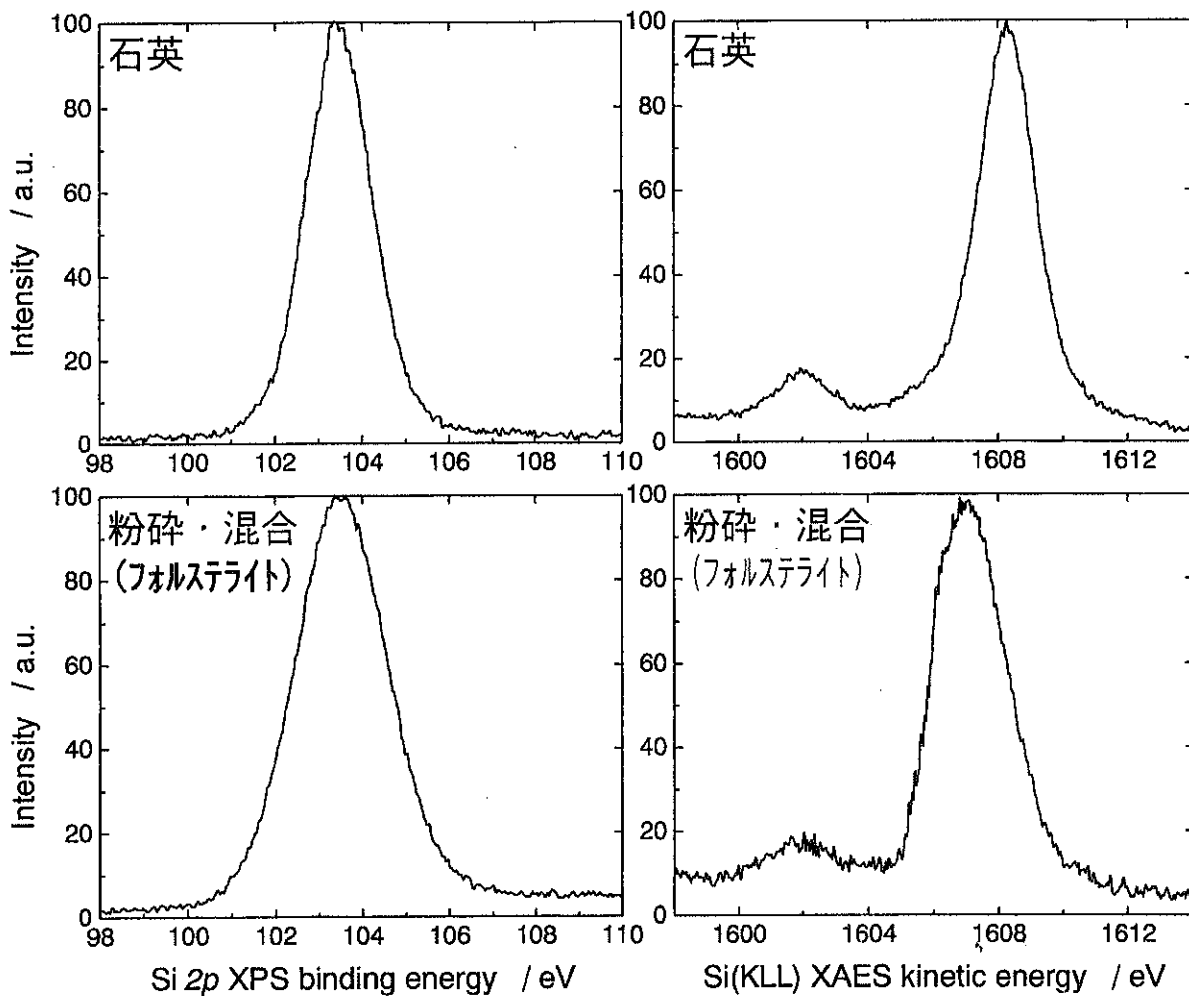


FIGURE 2

る。この MgSiO_3 のピークは、この試料をさらに 1500°C で20時間処理することによりほとんど見られなくなり、目的相単相が得られることが分かった。

メルビナイトとオケルマナイトの場合にもフォーステライトの場合と同様の結果が得られた。つまり、粉碎・混合により石英は完全に非晶質化し、これを熱処理すると、 1350°C で8時間の処理によりほぼ目的相単相が得られた。TABLE 1 に各試料における主要結晶相をまとめて示す。

オージェパラメータ法による表面情報

各試料に対して求めたSi 2pの束縛エネルギー、Si(KLL)の運動エネルギーおよびAPの値

をまとめてTABLE 2 に示す。原料である石英の各エネルギー値と比べ、粉碎・混合試料や熱処理試料では値が変化しているのが分かる。まず、粉碎・混合試料と石英の値を比べると、BEは3試料ともにほとんど変化していないのに対して、KEの値は石英の 1608.3 eV から $1607.09\sim 1607.24\text{ eV}$ まで 1 eV 程度の明らかなシフトが認められた。このため、APの値もSi-O結合に対応する 1711.7 eV から 1 eV 程度小さな値となっており、通常のSi-OのAPからは明らかにシフトしていることが分かった。例えば、メカノケミカルな作用により SiO_4 四面体が3次元網目状の縮重合構造をとる石英から単量体の非縮重合構造であるフォーステライトやメルビナイトに変化する場合には、BEは小さくなり

TABLE 1 粉砕・混合、熱処理試料中の主要結晶相

試料	結晶相
フォルステライト試料	
粉砕・混合	MgCO ₃ , 未知相
800℃ 12時間	MgO >> Mg ₂ SiO ₄
1300℃ 20時間	Mg ₂ SiO ₄ >> MgSiO ₃
1500℃ 20時間	Mg ₂ SiO ₄ >>> MgSiO ₃
メルビナイト試料	
粉砕・混合	CaCO ₃
800℃ 12時間	CA(OH) ₂ > MgO
1350℃ 8時間	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂
オケルマナイト試料	
粉砕・混合	CaCO ₃
800℃ 12時間	CA(OH) ₂ > MgO
1350℃ 8時間	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇

TABLE 2 各試料のSi 2p束縛エネルギー、Si(KLL) エネルギーとオージェパラメータ

試料	束縛エネルギー Si 2p (eV)	運動エネルギー Si (KLL) (eV)	オージェパラメータ AP (eV)
石英 (SiO ₂ 原料)	103.4	1608.32	1711.72
フォルステライト試料			
粉砕・混合	103.51	1607.09	1710.60
800℃ 12時間	102.36	1608.44	1710.80
1300℃ 20時間	101.77	1609.33	1711.10
1500℃ 20時間	101.81	1610.06	1711.87
メルビナイト試料			
粉砕・混合	103.43	1607.19	1710.62
800℃ 12時間	101.99	1608.66	1710.65
1350℃ 8時間	101.31	1610.79	1712.10
オケルマナイト試料			
粉砕・混合	103.46	1607.24	1710.70
800℃ 12時間	102.47	1608.33	1710.80
1350℃ 8時間	101.85	1609.99	1711.84

KEは大きくなるが、APの値は決して変化しない。つまり、AP値のシフトはSiO₄四面体の縮重合／非縮重合の変化では説明できないことが分かる。1つの可能な解釈としては、Si-O結合がよりイオニックな性格をもつように変化していると解釈できるのであろうが、このような挙

動はこれまでにまったく報告されたことがない興味深い結果である。しかし、この解釈については、もう少し慎重に吟味する必要がある。

一方、熱処理によっても測定エネルギー値は変化することが分かった。これらの試料では、まず熱処理温度が低い場合には、APは一定の

ままでBEが小さくKEが大きくなるよう変化した。この変化は、MgOやCaOとの反応によりSiO₂がシリケートに変化し、SiO₄四面体の縮重合構造が非縮重合構造に変化することに対応している。更に熱処理温度を高くすると、目的の結晶相が生成するが、この状態まで変化すると粉碎・混合時に導入されたAPのシフトは緩和され、通常のSi-OのAPの値に戻る事が分かった。

【まとめ】

本研究では、酸性の粉体として石英、塩基性の粉体としてMgCO₃およびCaCO₃を用いて粉碎・混合にともなうメカノケミカルな反応とその熱処理にともなう相変化を表面分析法であるオージェパラメータ法を用いて検討した。その結果、酸性と塩基性の粉末を粉碎・混合すると、著しくメカノケミカルな反応が促進され、石英が容易に非晶質状態に変化することが分かった。また、その際にはSi 2pの束縛エネルギーはほとんど変化しないが、Si(KLL)の運動エネルギーは明らかに小さくなる方向に変化し、その結果、これら試料のAP値はSi-OのAP値よりも明らかに小さくなることが判明した。つまり、粉碎・混合の段階で粉末表面のSi原子周りの結合状態にはこれまで報告がない、よりイオンの結合性への変化に対応すると考えられるAP値のシフトが検知された。また、このシフトは熱処理とともに緩和され、最終的には通常のAP値に戻る様子が観察された。

このようにXPSとXAESの両スペクトルを用いるオージェパラメータ法による表面解析法は、粉碎時に粉末表面に生じるメカノケミカル反応の解析に非常に有力な手法であることが明らかとなった。

今後の研究の見通し

本研究では、酸性成分と塩基性成分の粉末を粉碎・混合した際に生じるメカノケミカルな反応を、従来検討されたことのないオージェパラメータ法を用いるXPS表面分析法で検討した。その結果、従来専ら使われていたXRDなどのバルク情報を得る研究手段では知り得ない、全く新しい情報が得られることが分かった。つまり、メカノケミカルな作用により、シリカ粉末表面のSi原子の周りの結合として非常にイオン性が強くなったと考えざるを得ない状態が出現する。その状態から、加熱により徐々に結合状態が変化して、最終的に結晶相が形成される段階になるとこの異常な状態は緩和されて、通常の状態に戻るように変化した。この新しい予期しなかった知見に対してどのように解釈できるのか、現在、慎重に検討を続けているところである。

以上のようなメカノケミカルな作用は、混合する粉末が酸性と塩基性の組み合わせにより、一種の中和反応的な作用が働いているためと考えられるので、今後は酸性と中性、酸性と酸性の粉末におけるメカノケミカルな作用を調べる方向に研究を発展させていきたいと考えている。

本助成金による主な発表論文・著者名

- ・「メカノケミカル反応を利用した粉体合成とXPSによる表面反応の解析」
岡田 清、亀島欣一、Jadambaa Temujin 化学装置, 5, 84-91 (2001)

金属粉末を用いた三次元造形における割れ予測

Prediction of Fracture in Rapid Prototyping using Metallic Powder

00111

代表研究者 大阪大学大学院基礎工学研究科 講師 塩 見 誠 規 Masanori Shiomi
共同研究者 大阪大学大学院基礎工学研究科 教授 小阪田 宏 造 Hirozou Kosakada

Rapid prototyping (RP) technology enables quick fabrication of complex-geometry components directly from the three-dimensional CAD data. One of the serious problems in RP using metallic powders is deformation and fracture of the model during forming. When the model with overhanging parts is produced by RP, it is important to make the first layer without distortion on the powder bed. In this research, a method for calculating the distribution of temperature and stress within a single metallic layer formed on the powder bed is proposed.

In the computational method, the solidified layer is assumed to be subjected to planestress deformation and the two-dimensional finite element methods for heat conduction and elastic deformation are combined. In the simulation, the finite element mesh is constructed on the surface of the powder bed. The heat caused by laser irradiation is given to the elements under the laser beam. Shrinkage due to solidification is assumed to result in only the change of the layer thickness. In the elastic finite element simulation, the whole area is treated to be continuous, and the powder bed and the molten part are assumed to have a very small Young's modulus so as to simplify the calculation. The heat conduction and the elastic finite element calculations are carried out alternately.

From the computational results, the amount of the distortion of the solid layer increases as the track length of the laser beam scanning increases. It is desirable to shorten the scanning track to avoid the distortion of the layer. When the next track begins to solidify in the scanning process, a large tensile stress appears at the side end of the solidified layer, which may cause the cracking of the layer. It is possible to predict fracture of the model in RP process.

研究目的

粉末成形は通常、粉末の圧粉、焼結の行程を経るため、製品作製に長い時間を要する。また、圧粉体を作製するための金型が必要であり、圧粉時に生じる密度分布により焼結時に割れが生じるなどの問題がある。

三次元造形は、CADデータを基にレーザビ

ームを粉末に照射し、部分的に熔融、固化させて製品の断面形状を作成し、それを積層しながら三次元製品を作製する（図1）。本造形法では金型による圧粉行程が不要であり、また高密度の製品を直接造形することができるため焼結行程も短縮でき、製造時間は大幅に削減できる。現在までに様々な金属粉末による造形が可能となり、ニッケル基系合金粉末を用いた造形では

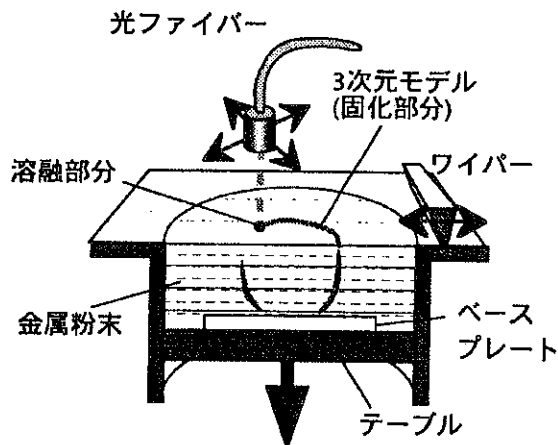


図1 金属三次元造形

高強度製品の製造が可能となっている。

三次元造形における問題点は、造形条件により製品に割れや変形が生じることである。レーザービームにより局所的な急熱、急冷を繰り返すため、熱ひずみにより造形中に製品内に応力が発生し、変形や割れに至る。造形条件は製品形状に大きく依存し、また経験的に決められているため、造形条件の設定および変更は容易ではない。造形中に生じる製品内の温度および応力分布を調べ、変形や割れのメカニズムを解明することにより造形条件の最適化は可能となり、金属製品の三次元造形は実用的となる。

そこで本研究では、金属粉末を溶融、固化させながら製品を製造する三次元造形について、造形物内部に生じる温度および応力分布を有限要素法を基に計算し、変形のメカニズムを解明するとともに割れの予測について検討する。

研究内容および成果の概要

近年、多品種少量生産へのニーズが高まり、製品の開発期間の短縮および開発コストの低減が望まれている。これらのニーズを受けて、CAD等で作られた製品のデータから短時間で自動的に三次元モデルを造形する三次元造形法

が急速に発展してきた。三次元造形法は、CADデータを基にレーザービームを粉末に照射し、部分的に溶融、固化させて製品の断面形状を作成し、それを積層しながら三次元製品を製作する方法である。粉末を用いた成形方法では、通常粉末の圧粉、焼結の行程を経るため製品作製に長い時間を要するが、三次元造形では金型による圧粉行程が不要であり、また高密度の製品を直接造形することができるため焼結行程も短縮でき、製造時間は大幅に削減できる。しかし、これまでに実用化された三次元造形技術の大部分は樹脂等を材料に用いた造形であるため強度が不足しており、直接最終製品に用いることは困難であった。そこで本研究では、金属粉末から高強度、高精度を有した三次元金属モデルを直接成形する三次元造形技術の開発を目的とする。

三次元造形における問題点は、造形条件により製品に割れや変形が生じることである。レーザービームにより局所的な急熱、急冷を繰り返すため、熱ひずみにより造形中に製品内に応力が発生し、変形や割れに至る。特に張り出し部を成形する場合、下層に固化部が存在しない粉末上に、欠陥のない平面を成形する必要があるが、平面部に割れや変形が発生し困難である。そこで粉末上での平面成形プロセスについて有限要素解析を行い、造形中モデル内部に生じる応力を計算して平面の割れや変形のメカニズムを解明し、割れの予測について検討する。

有限要素法解析では、粉末上に照射されたレーザービームにより、ある厚みを持つ粉末層が溶融して隣接する固化体に接合し、凝固・冷却する。このとき生じる熱応力の平面内の成分が固化体の変形に対して重要な影響を与えると仮定し、二次元問題として取り扱う。粉末の溶融・凝固による体積変化は厚み方向にのみ生じるとして、粉末表面の領域を正方形二次元要素で分

割し、照射されるレーザのエネルギーを基に二次元非定常熱伝導方程式を解き、金属粉末、熔融部および固化部の温度分布を計算する。造形中に生じる応力の計算は固化部についてのみ必要であるが、粉末部も固化部の変形に対してわずかながらの拘束を与えるため、粉末や熔融部分にも微小な弾性係数（固体の0.5%）を与える。これにより固化部の過剰な変形を防ぐ。本造形で用いる熱源はパルス発振レーザであるため、ピーク出力およびパルス幅よりレーザエネルギーを計算し、レーザビーム照射面に相当する要素に対して要素面積に応じて分割した熱量を内部発熱として与える。計算における時間増分は、加熱時はレーザのパルス幅を、冷却時はパルス発振間隔の半分を1計算ステップとした。

本解析方法を用いてレーザビームの直線走査の往復による平面成形の計算を行った結果、レーザビームによる局所的急熱部分が平面固化部の端から端へ移動する間に平面が大きく変形することがわかった。造形中に固化した平面内部に生じるレーザビーム走査方向の応力成分の分布は圧縮と引張りの縞状となった。これは、レーザビームが平面固化部の端部を一旦熔融することにより、その部分に存在する圧縮応力を解放し、その後熔融部の凝固により圧縮と引張りの応力分布を形成するために生じる。この過程において平面固化部は中央で大きなたわみ変形が生じる。平面の変形量はレーザビームの直線走査が長くなるにしたがい増加する。したがって平面の変形を抑えるには直線走査の長さを短くする必要がある。また、レーザビームの各直線走査の開始初期において平面端部に大きな引張りの応力が発生することが解析より求められた。実際の平面作製の場合も、平面の割れは作製中に起こり、またその場所は全て直線走査の開始部付近であり、本解析より得られた引張応力の位置と類似した。平面端部に生じる引張応

力が割れの原因と考えられる。本解析より、三次元造形における割れの予測は可能であると考えられる。

本文は、以下の論文にて示す。

レーザプロトタイピングによる平面成形の有限要素法シミュレーション

大阪大学大学院基礎工学研究科

塩見 誠規, 松本美起也,
小坂田宏造, 阿部 史枝

1. はじめに

CADデータを基に三次元モデルを直接造形するラピッドプロトタイピング技術¹⁾は商品開発サイクルや製造工程の短縮化、製造コストの削減に広く活用されている。ラピッドプロトタイピングは光造形法を中心にさまざまな手法が提案され、実用化されてきた²⁾。現在、造形後直接使用できる強度を持つ金型や金属製品の直接造形が求められている。本研究では、煩雑な後工程なしに金属粉末から高強度、高精度な三次元金属モデルを直接造形するレーザプロトタイピング技術の開発を行っている³⁾⁴⁾。

レーザを用いて金属モデルを直接造形する場合、造形中金属モデルが局部的に加熱されるために熱応力が発生し、モデルに変形や割れが生じる。そこで本報告では、粉末上に平面を成形するプロセスについて有限要素法によるシミュレーションを行い、平面の変形や割れについて調べる。

2. 有限要素法シミュレーション

図1にレーザプロトタイピングにより作成した張り出し部を有するニッケル基合金の三次元モデルを示す。張り出し部の造形中に変形およ

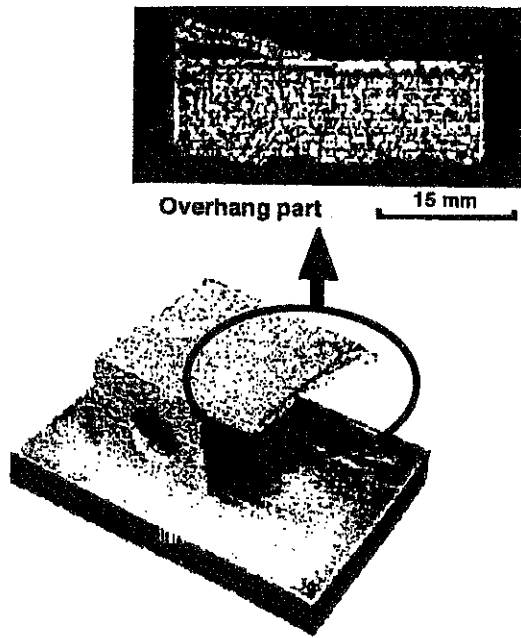


図1 レーザプロトタイピングにより造形したモデルの張り出し部における割れ

び割れが生じている。張り出し部を造形する場合、下層に固化部が存在しない粉末上に変形の無い平面を成形する必要がある。そこで粉末上に平面を成形するプロセスについて次のように仮定し、有限要素法シミュレーションを行う。粉末上に照射されたレーザービームにより、ある厚みを持つ粉末層が熔融して隣接する固化体に接合し、凝固・冷却する。このとき生じる熱応力の平面内の成分により、固化した平面は粉末上で二次元変形する。本プロセスを熱伝導有限要素法および弾性有限要素法を用いて計算する。

粉末表面層をレーザービームが移動する有限要素モデルを図2に示す。要素は粉末、熔融、固化に分類し、それぞれの材料特性を与える。粉末の熔融・凝固による体積変化は z 方向にのみ生じるとする。領域を正方形の二次元要素で分割し、照射するレーザーのエネルギーを基に二次元非定常熱伝導方程式を解き、金属粉末内の温度分布を計算する。計算領域の境界は材料が半無限に広がっているものとして断熱条件を用いる。

応力計算は、 $(n+1)$ 回目の計算ステップにおける応力 $\{\sigma\}_{n+1}$ が、前ステップまでの応力 $\{\sigma\}_n$ および温度変化による弾性応力増分 $\{\Delta\sigma\}$ の和で表されたとする。

$$\{\sigma\}_{n+1} = \{\sigma\}_n + \{\Delta\sigma\} \quad (1)$$

弾性応力増分は全ひずみ増分 $\{\Delta\epsilon\}$ と熱ひずみ増分 $\{\Delta\epsilon^t\}$ より計算する。

$$\{\Delta\sigma\} = [D] (\{\Delta\epsilon\} - \{\Delta\epsilon^t\}) \quad (2)$$

応力 $\{\sigma\}_{n+1}$ に関する力の釣合式および式 (1), (2) より次式を得る。

$$\int_V [B]^T [D] \{\Delta\epsilon\} dV = \int_V [B]^T [D] \{\Delta\epsilon^t\} dV - \int_V [B]^T \{\sigma\}_n dV \quad (3)$$

温度計算の結果より求められる熱ひずみ増分より全ひずみ増分を求め、固化体の変形および応力分布を計算する。

本シミュレーションでは、ニッケル基合金粉末を用いた造形について計算を行った。変形計

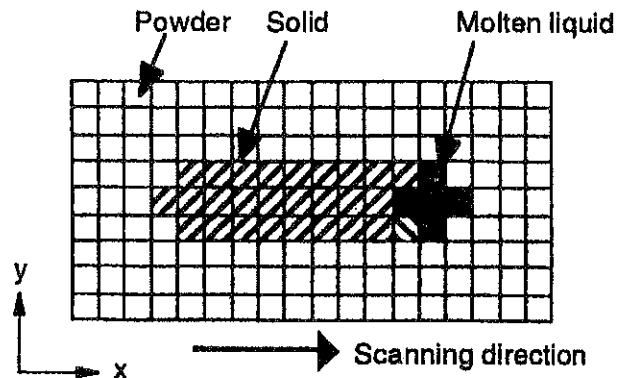


図2 平面成形プロセスの有限要素法モデル

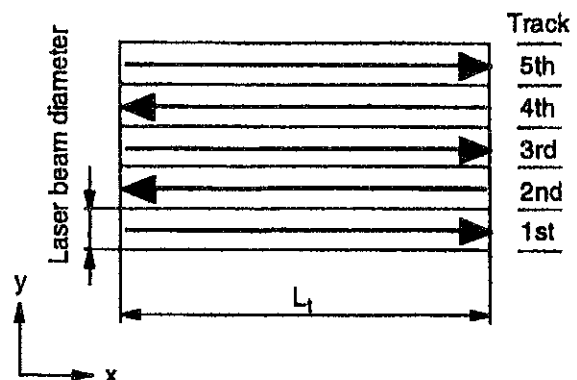


図3 平面成形におけるレーザービーム走査方法

算は固化部についてのみ必要であるが、粉末部も固化部の変形に対してわずかながらの拘束を与えるため、本研究では粉末や熔融要素にも微小な弾性係数（固体純ニッケルの0.5%）を与える。これにより固化要素の過剰な変形を防ぐ。また、固化部の弾性係数 E (GPa) については温度依存性を考慮した次式を用いた。

$$E = -0.07T + 230 \quad (4)$$

ここで T は絶対温度である。ポアソン比は0.32とした。応力分布は平面応力問題として計算した。

本研究で用いる熱源はパルス発振レーザであるため、ピーク出力およびパルス幅よりレーザビームの1パルスあたりのエネルギーを計算し、レーザビーム照射面に相当する要素に対して要素面積に応じて分割した熱量を内部発熱として与える。本計算では図2中の熔融要素のように5つの要素に分配した。計算における時間増分は、加熱時はレーザのパルス幅(1ms)を、冷却時はパルス発振間隔の半分(9.5ms)を1計算ステップとした⁵⁾。

図3にレーザビームの走査経路を示す。一本分の直線状のレーザビーム走査経路をトラック L_t とし、領域の左側から右に向けて始める。所定のトラック長さを照射し終えるとそこで折り返し、次のトラックに移る。折り返し時には走査速度に応じてトラック間の移動のための冷却時間をおく。トラック数が増えるにつれて要素の数は逐次増加させる。本計算では、トラック間隔は0.75mm、要素数は最大で2300、その時の節点数は2418である。

3. 計算結果

図4に3トラック目開始初期の温度分布を示す。レーザビームが進むにつれて主にビーム後方に滑らかな分布をしている。また、固化部とその周囲にある粉末との熱伝導率の違いによ

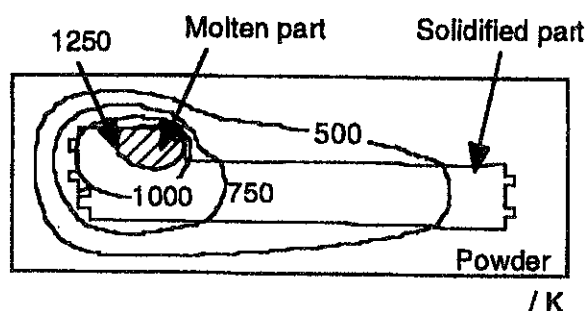


図4 3トラック目走査開始初期の温度分布

り、熱は主に固化体中を伝わり、固化部全体で500K以上になっている。

造形中に固化部に生じる応力の x 方向成分の分布を図5に示す。1トラック目照射時において、線状固化体の外側に圧縮、内側に引張りの応力が生じる。2トラック目以降では、1トラック目で発生した上端部の圧縮応力部分の一部を熔融することで、応力を解放しながら走査が

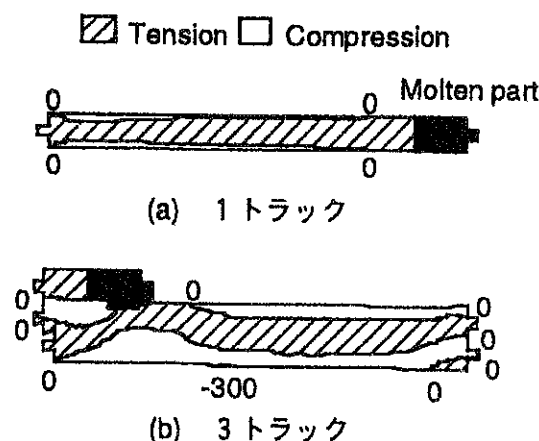


図5 平面成形時の x 方向応力分布

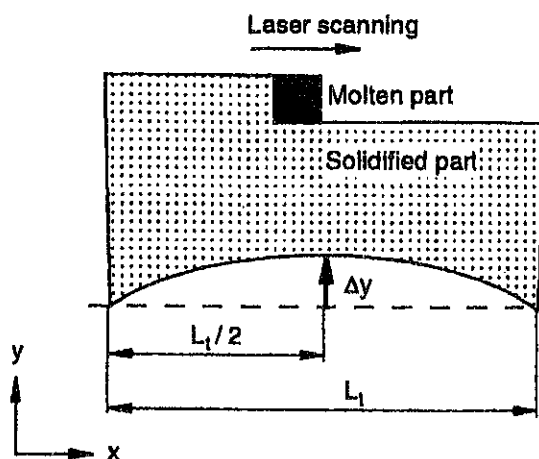


図6 平面固化部におけるたわみ変形

進み、応力分布は引張りと圧縮の縞状になる。

造形中に生じる固化部の変形を図6に示す。固化体中央下部でたわみ変形が生じる。最も変形量の大きい固化体中央部のたわみ量の履歴を図7に示す。たわみ量が極大点を示す時点はそれぞれ、レーザビームが固化部中央近傍に近づくときである。固化部中央下端部では繰り返し変形が生じていることがわかる。実際の平面作製において、このような現象が平面変形の原因であると考えられる。また、たわみ量の極大値はトラック数が増えると共に減少していく。固化された面積が増大し、平面全体の剛性が次

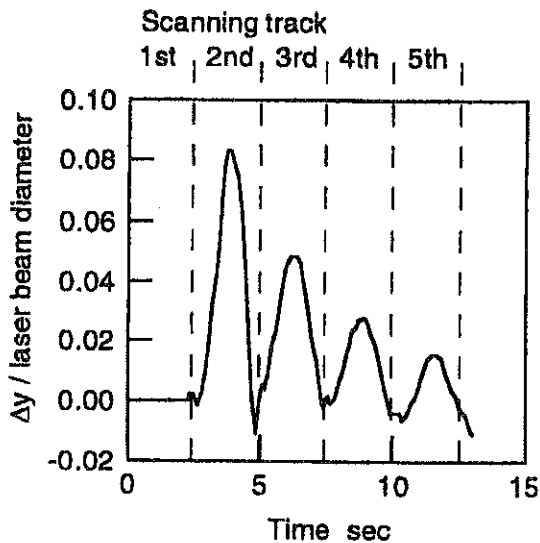


図7 固化部たわみ量の時間変化

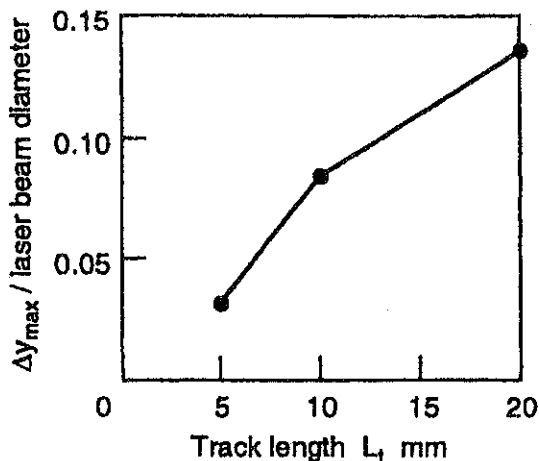


図8 固化部最大たわみ量とトラック長さとの関係

第に増加し、変形が抑制されるためと考えられる。

固化部中央下部のたわみ量の最大値とトラック長さとの関係を図8に示す。トラックが長くなるにしたがい、固化部の変形は大きくなる。大きな平面を粉末上に作成する場合、レーザの走査トラックが短くなるようにする必要がある。

図9に3トラック目開始初期におけるy方向応力分布を示す。x方向応力の場合と同様に引張りと圧縮の縞状分布となっている。特にトラックの開始点付近において、固化部トラック間の境界付近に比較的高い引張の応力が現れる。実際の平面作製の場合、平面の割れは作製中に起こり、またその場所は全て平面左右両端部のトラック間の接合部である。このような端部に生じる引張応力が原因になると考えられる。

図9で示す左端部で最も高い応力値を示した

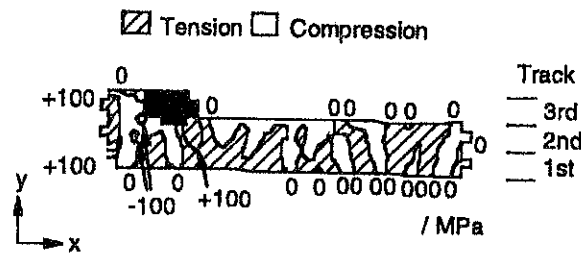


図9 3トラック目開始初期のy方向応力分布

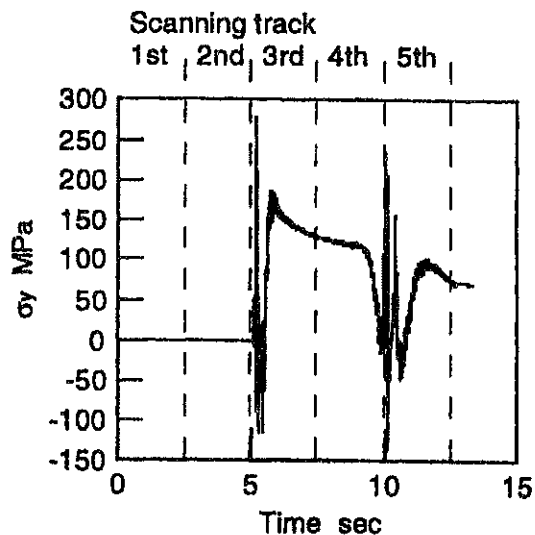


図10 トラック間y方向応力の時間変化

要素における応力の時間変化を図10に示す。瞬時的に高い応力が発生するのは、3トラック目と5トラック目のレーザービーム走査が要素の近傍で折り返す時である。平面作製過程において、トラック間でのレーザービームの折り返し時に割れを引き起こしやすいと考えられる。

4. まとめ

レーザープロトタイピングにおける張り出し部平面を作成する過程を二次元問題にモデル化し、固化部に生じる応力分布を計算した。平面内における応力分布は縞状分布となり、固化部はたわみ変形が生じ、各トラック開始時に高い引張り応力が生じることがわかった。本研究の一部は財団法人ホソカワ粉体工学振興財団によることを記し、感謝の意を表します。

今後の研究の見通し

三次元造形は、製品開発期間の短縮、製造コストの削減に有効な技術として製造業に注目されている。1980年代後半に光造形法が開発されて以来、樹脂やワックスを用いた三次元造形は実用化されており、製品形状の確認や精密鑄造のモデル作成に利用されている。現在は、最終製品を直接造形するために金属やセラミックス粉末を用いた造形法の研究開発が世界的に進められている。

最終製品を造形する場合、形状精度は重要である。造形中の製品の変形や割れは、レーザーによる急熱・急冷により生じる熱応力が原因であり、割れが生じることが無くとも製品には残留応力が発生する。残留応力は製品の使用中に割れを引き起こす原因となるため、できるだけ小さくする必要がある。本研究では、粉末上に平面を作成する場合について二次元有限要素法解析を行い、温度および応力分布より造形品の変

形および割れについて検討した。今後は、造形品の三次元的変形、残留応力分布の計算を行い、実験結果と比較検討して計算精度を向上させ、残留応力を低減する造形方法について研究を行う予定である。

参考文献

- 1) P.F.Jacobs: Rapid prototyping and manufacturing, Society of Manufacturing Engineers, 1991.
- 2) T. T. Wohlers: Proc. 8th Int. Conf. Rapid Prototyping, Tokyo, Japan. 2000, pp. 21-25.
- 3) F.Abe, A. Yoshidome, K.Osakada, M.Shiomi: Int. J.Japan Society for Precision Engineering, 32(1998), 221-222.
- 4) F. Abe, K. Osakada, M. Shiomi, M.Matsumoto: J. Materials Processing Technology, (2001). (in press)
- 5) M. Shiomi, A. Yoshidome, F. Abe, K.Osakada: Int. J. Machine Tools and Manufacture, 39(1999), 237-252.

本助成金による主な発表論文・著者名

塩見誠規, 松本美起也, 小坂田宏造, 阿部史枝:

レーザープロトタイピングにおける平面成形の有限要素法シミュレーション

第20回ラピッドプロトタイピングシンポジウム, 2001, 63-66.

M.Shiomi, M.Matsumoto, K.Osakada and F.Abe:

Two-Dimensional Finite Element Simulation of Laser Rapid Prototyping, Proc.7th Int. Conf.on Numerical Methods in Industrial Forming Processes, 2001, 1059-1064.

塩見誠規, 松本美起也, 小坂田宏造, 阿部史枝:

レーザープロトタイピングにおける平面成形の有限要素法解析 精密工学会秋季大会講演論文集, 2001, 593.

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

Diamond like carbon particle synthesis in the water
by laser irradiation

00114

代表研究者 東京工業大学 教授 戸 倉 和 Hitoshi Tokura

共同研究者 東京工業大学 助手 比田井 洋 史 Hirofumi Hitai

Chemical vapor deposition (CVD) is one of the most popular film deposition methods on solid substrates. We propose a new powder synthesis method utilizing CVD process, that uses a liquid instead of a solid as a substrate. The gas near the liquid surface and dissolved in the liquid was decomposed by laser irradiation and particles were synthesized. Water was used as a liquid, because of its large solubility. Diamond like carbon particles were synthesized by ArF excimer laser irradiation to the methane dissolved in water. Grain size of the particle synthesized from the gas near the liquid surface was 50-200nm, and that from the gas dissolved in water was 200-700nm. Grain size could be varied with laser power.

研究目的

生産加工技術の中で水の果たす役割は大きい。研削加工、切削加工などの冷却剤として使われる水。表面の洗浄化のために洗浄剤として使われる水。各種薬品を溶かす溶媒としての水。水はこのように種々の役割を負っている。ところで水は組織的には粗な構造といわれていて、窒素、酸素、水素などの無極性気体を組織内に取り込むことができ、これは溶存と呼ばれている。したがって、真空容器内に気体を取り入れることと同様に、水を小さな容器として考えることもできる。

ところで、申請者らはCVD法によるダイヤモンドの合成に関する研究を行ってきた。この手法では、原料気体を励起して容易にダイヤモンドを膜状に得ることは出来るが、粒状に得ることは現在のところなされていない。CVD法

によりダイヤモンド等の硬質微粒子を得ることが出来れば素晴らしい。

水は気体を溶存できることから、水を小さな容器として利用し、この小さな容器内の気体をレーザを用いて励起・分解してやることで超微粒子ができないかと考え、様々な気体を溶存した水にレーザを照射し、レーザ照射による影響を測定してきた。これらの予備実験を行っているうちに、メタンを溶解した水にエキシマレーザを照射し水中のメタンを励起・分解することで粒径100nm程度の超微粒子が合成できる可能性を見いだした。

本研究ではこの予備実験の結果をふまえ、炭素系硬質微粒子の合成を試みながら、生成した超微粒子を評価し、実験条件による超微粒子への影響を観察することで、合成メカニズム等を明らかにする、さらにはその工業的応用可能性を検討する。

概 要

1. はじめに

液体は気体を溶解することが出来る。液体中の気体をレーザ照射により励起することで液体中の気体を分解し、微粒子を生成できる可能性がある。また、固体基板表面での気体の励起により薄膜を合成する研究は広く行われているが、固体基板の代わりに、液体を用い液体表面付近の気体を励起することで、液面および液体中への物質合成が考えられる。

気体を溶解させた水へArFエキシマレーザ照射することで水中に微粒子が合成できたので報告する。さらに照射条件、溶解させる気体の種類、量を変化させることによる微粒子生成の有無を明らかにし、合成メカニズムを検討した。

2. 実験装置および方法

気体を励起するためには気体に吸収されやすいレーザを用いるのが適切である。しかし、水に吸収されてしまうと、水中の気体を励起する前に減衰してしまうことが予想できる。そこで本研究では出力波長が水の吸収端付近のArFエキシマレーザ（波長193nm）を用いた。このレーザ光は水平方向に照射されるのでミラーにより鉛直下方に反射させ、集光レンズを透過させた後、石英ガラス窓を通しチャンバ内に照射した。チャンバ内には気体を溶解した水を60%ほど入れてあり、上部は気体で満たされている。レンズの位置を動かすことで焦点位置を水中、水面、気中と変化した。実験装置の概略図を図1に示す。この際、焦点が水面と一致した場合を焦点はずし距離0mmとし、図1のように焦点が水面より上の場合に焦点はずし距離を正とした。合成条件を表1に示す。レーザ照射後の水を孔径20nmのフィルターにより

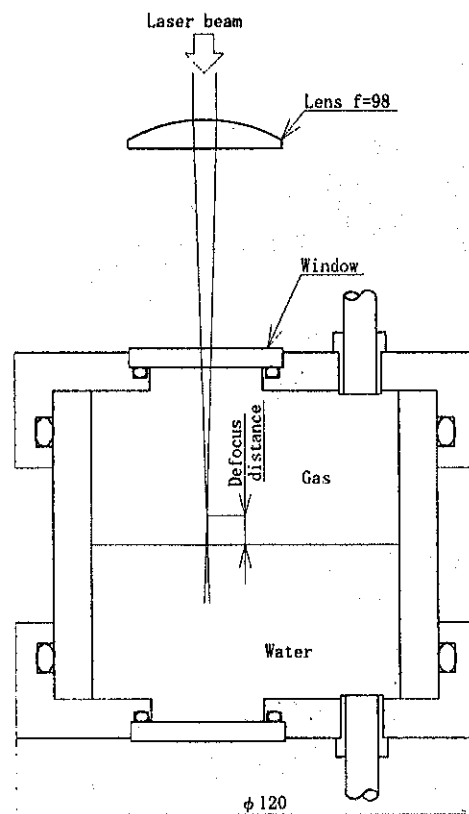


図1 Illustration of the experimental setups for synthesis

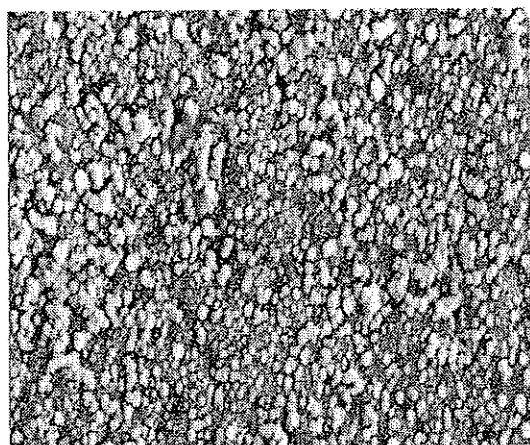
表1 Synthesis conditions

Laser	ArF excimer laser
Wavelength	193nm
Pulse length	23ns
Repetition rate	30Hz
Pulse energy	150mJ
Exposure time	20min
Focal length	98mm
Defocus distance	+8, 0, -8mm
Gas	CH ₄ , Ar
Gas pressure	350kPa

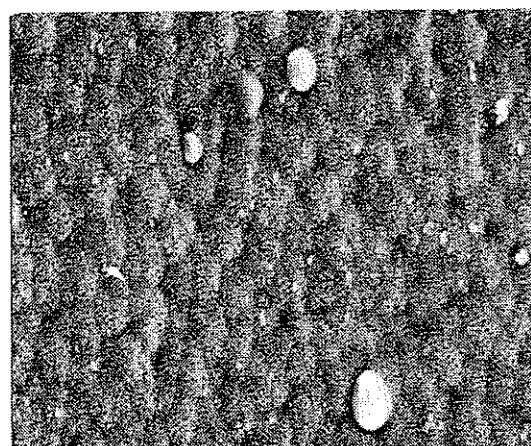
ろ過し、微粒子生成の有無、粒径を評価した。

3. 実験結果

合成された微粒子をSEMにより観察した結果を図2に示す。水中にCH₄を350kPaで溶解させ、気体部分には350kPaでCH₄を充填し、水面より上に焦点を合わせた場合（焦点はずし距離+8mm）では同図(a)に示すように粒径100-200nm程度の粒が生成した。一方、焦点を水面下（焦点はずし距離-8mm）にした場合で



(a) Defocus distance +8mm 1 μm



(b) Defocus distance -8mm 1 μm

図2 SEM micrographs of the synthesized particles

は同図(b)に示すように粒径200–700nmの微粒子が生成した。

また、水中には CH_4 を350kPaで溶解させ、気体部分にはArを350kPaで充填し、焦点を水面に合わせた場合では同図2(b)と同様な粒径200–700nmの微粒子が生成した。このことから粒径200–700nmの微粒子は水中の CH_4 より生成したと考えられる。

4. まとめ

水中への微粒子生成を期待し、 CH_4 を溶解させた水に上方からArFエキシマレーザを照射したところ、水中に粒径100–700nmの微粒子を合成できた。

研究内容及び成果

1. はじめに

微粒子は工業的に広く適用されている。例えば鉄系材料は磁気記録用材料として磁気テープ等に、Ptなど金属微粒子は触媒等に利用されている。なかでも、 Al_2O_3 、WCなど硬質セラミック微粒子は精密加工に必要不可欠でありその製造方法も、物理的粉碎、液相・気相での化学反応によるものなどがある¹⁾。

ところで薄膜を合成する方法としてCVD法がある。この方法は反応系分子の気体を加熱した団体基板上に流し、加水分解、自己分解、光分解、酸化還元、置換などの反応による生成物を基板上に蒸着させる方法であり、様々な種類の薄膜形成の報告がある。この手法を用いて微粒子を合成できれば膜同様、様々な種類の微粒子の合成が期待できる。

そこで本研究では、団体基板の代わりに液体を使うことで微粒子を合成する手法を提案する。液面を基板として用い、液面付近の気体を励起することで水面上への微粒子の合成が考えられる。固体基板と異なり流動性があるため薄膜として成長する前に水中に沈降し、水中に微粒子として合成できると期待できる。また、液体は気体を溶かすことが出来る。この溶解した気体をレーザにより励起、分解することで液体中へ直接、微粒子の合成が考えられる。さらには、水中の気泡の分解、液体との反応などといった応用も考えられる。

また、この方法では溶解させる気体の種類を変えることで合成する微粒子の種類を変化させることが考えられ、幅広い応用が期待できる。

本研究では、原料ガスが取り扱いやすく、また様々な同素体を持つ炭素微粒子を合成することを考えた。炭素系材料には硬度、熱伝導率が極めて高いダイヤモンドだけでなく、低摩擦で

摺動製に優れるダイヤモンドライクカーボン、近年発見されたフラーレン²⁾、カーボンナノチューブ³⁾など多くの同素体が存在し、その合成も多方面から研究されている。このため、気体原料としてメタンを用いた。また液体として溶解度が高く、取り扱いやすい水を使用した。

2. 実験装置および方法

本研究では水中に溶解した気体を分解するため、気体に吸収されやすく、水に吸収されにくいレーザを用いるのが適切である。そこでArFエキシマレーザ（波長193nm）を用いた。

レーザ光は集光レンズを透過させた後、石英ガラス窓を通しチャンバ内に導入した。レーザ光の水への入射方向は石英ガラス窓を通して水平方向からと、鉛直上方から水面を通して入射した場合の2通り行った。チャンバ内には気体を溶解した水を60%ほど入れてあり、上部は気体で満たされている。Fig. 1に示すようにチャンバの置く向きを変えることで入射方向を水平方向、鉛直方向と変化した。

水平方向からの照射では水面付近での気体の影響を除き、水へ照射した場合を考察した。しかし、水中の光路長が長くなると水による吸収、生成した気泡などで焦点に到達するまでに大きく減衰してしまう。これを避けるため、できるだけ短焦点の集光レンズを用いたが、ガラス窓の損傷のため水に入射直後に大きなフルエンスを得ることは困難であった。そこで、鉛直上方からの照射では水平方向からの照射では実現できなかった高いフルエンスでのレーザ照射および気体部分の励起による微粒子合成の可能性について検討を行った。

本研究で用いたエキシマレーザ装置は水平方向に照射されるので鉛直方向での照射ではミラーにより鉛直下方に反射させた後、集光レンズを通してチャンバ内に導入した。さら

に、同図(b)のようにレンズの位置を動かすことで焦点位置を水中、水面、気中と変化した。この際、焦点が水面と一致した場合を焦点はずし距離0 mmとし、同図(b)のように焦点が水面より上の場合に焦点はずし距離を正とした。

レーザ照射後の水を孔径20nmのフィルターによりろ過することで分離し、ろ過後のフィルター表面を観察することで微粒子生成の有無、粒径を評価した。

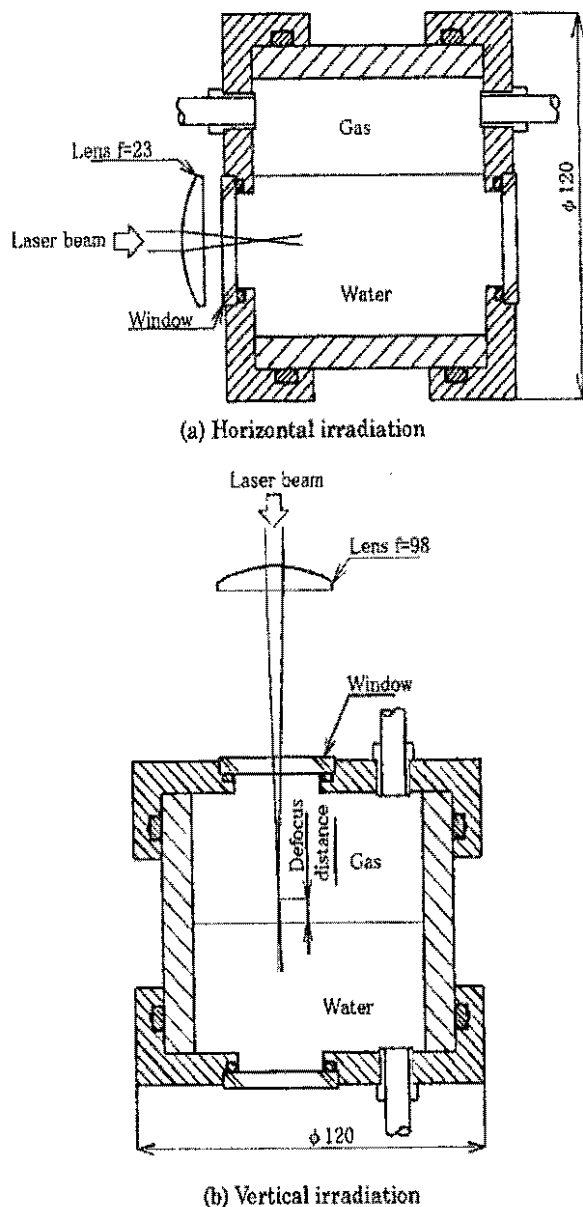


Fig.1 Illustration of the experimental setup for powder synthesis

3. 照射時間の選定

水に溶解する気体の量はヘンリーの法則により水に接する気体の圧力に比例する。そこで、高い圧力で気体を溶解させ、その後圧力を下げることで水中の気体を過飽和状態にし、水中に気泡を発生させることができる。この気泡にレーザを照射することでの微粒子合成も考えられる。しかし、過飽和状態にした後、長時間放置すれば平衡状態に達する。

そこで、水中に気体を過飽和させた場合の気体の抜ける早さを測定した。チャンバ内の気体部分に水中の気体が抜け出てくるため、チャンバ内部の圧力が上昇する。この圧力変化を水銀マンノメータを使用することで測定し、圧力変化から水中の気体の抜け具合を推定した。この際、実際に合成を行うのと同様な条件で行うためにレーザを照射した。

以下に実験手順を述べる。1) チャンバに350kPaの加圧下でCH₄を溶解した純水を60%満たし、残り40%には気体(CH₄)を350kPaで充填した(平衡状態)。2) チャンバ大気間のバルブを解放し、チャンバ内部を大気圧にし、水中の気体を過飽和にさせる。3) すぐにバルブを閉じると同時にレーザ照射を開始し圧力変化を測定した。またレーザ照射による温度変化、水の分解によっても圧力が変化することが考えられるので比較のため脱気水でも同様に測定した。実験条件をTable.1に示す。またレーザはFig.1(a)のように水平方向で照射した。

Table.1 Irradiation conditions

Laser	ArF excimer laser
Wavelength	193nm
Pulse length	23ns
Pulse energy	150, 100, 60, 40mJ
Repetition rate	30Hz
Focal length	23mm
Exposure time	20min
Gas dissolved in water	Methane

圧力測定の結果がFig.2である。脱気水を使用しレーザを照射しない場合では気体が水中に溶解するためわずかに圧力が減少する。脱気水にレーザを照射した場合では圧力変化がほとんどない。脱気水を使用してレーザを照射した場合と照射しない場合とでは20分照射後の圧力の差は1kPa以下であり、レーザ照射による影響はほとんどないといえる。CH₄を溶解した水を用いた場合ではレーザの出力が大きいほど圧力変化が大きくなる様子が観察できた。平衡状態での圧力の理論値は113kPaであり、150mJで20分レーザ照射後で50%程度のCH₄が水から抜けていると考えられる。また、レーザ照射による温度上昇は約0.3K(レーザ出力150mJ)であったので無視できると考え、温度変化については考慮していない。

以上より長時間のレーザ照射では溶解した気

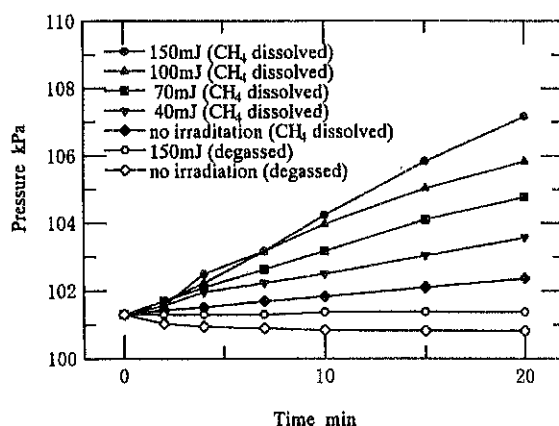


Fig.2 Pressure in the chamber as a function of exposure time at a different pulse energy

Table.2 Synthesis conditions for horizontal irradiation

Laser	ArF excimer laser
Wavelength	193nm
Pulse length	23ns
Pulse energy	150mJ
Repetition rate	30Hz
Focal length	23mm
Exposure time	20min
Gas dissolved in water	Methane
Amount of dissolved gas	72mg/L (350kPa)
Applied gas pressure	350, 100kPa

体が脱気してしまうため、今後の合成実験ではレーザー照射時間を20分とした。

4. 合成実験

4.1 水平方向での照射

Fig.1(a)のようにチャンバを設置し、Table.2の条件で合成を行った。まず、気体部分の圧力を350kPaとしてレーザー照射した。しかし、微粒子の生成は確認できなかった。次に気体部分の圧力を大気圧100kPaに下げ、レーザーを照射した。その結果、粒径50-200nm程度の微粒子が合成できた。FE-SEMによる観察結果をFig.3に示す。間隔500nm程度の鱗状の凹凸がフィルタの表面で、その上に直径50-200nm程度の白く観察されるのが合成された微粒子である。同図(a)を拡大した写真が同図(b)である。矢印で示す白く見える粒子が合成された粒子であり、灰色に見える大きさのそろった粒子が下地のフィルター表面である。圧力変化による違いについては、過飽和させることで生成する気泡が影響しているのではないかと推測されるが、詳しいことはわかっていない。

さらに高エネルギーで照射したが、水平方向での照射では石英ガラス窓を通過直後に焦点があるためガラス窓の損傷が起き、入射エネルギーを大きくすることは困難であった。そこで水に入射直後に焦点を結ぶことができるように、

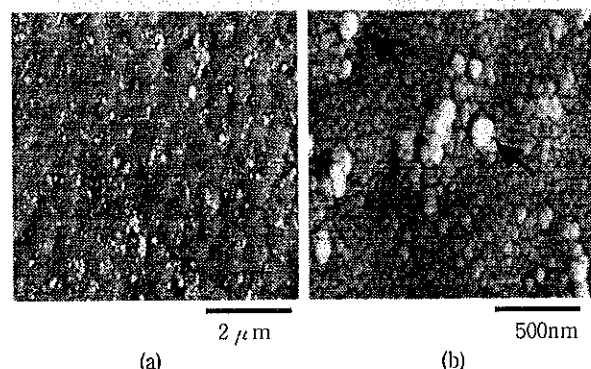


Fig.3 FE-SEM micrographs of the synthesized particles, pulse energy: 150mJ, applied gas pressure: 100kPa

鉛直上方からレーザーを照射し、水面付近で焦点を合わせレーザーを照射することにした。

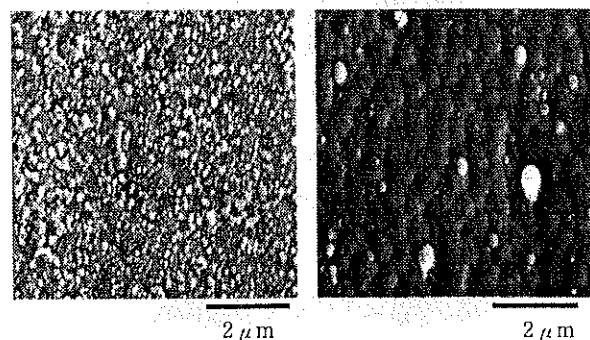
4.2 鉛直方向での照射

4.2.1 焦点位置の影響

まず、焦点位置を+8mm(水面より上)、0mm(水面)、-8mm(水面下)と変化させ、それぞれ合成を試みた。実験条件をTable.3に示す。その結果、いずれの場合も水中に微粒子が合成できた。気体部分の圧力が350kPa、焦点はずし距離+8mm、0mmのFE-SEM観察結果をFig.4に示す。焦点が水面上(+8mm)の場合(同図(a))では粒径200nm以下の微粒子が合成されている様子が観察できる。焦点が水面(0mm)の場合(同図(b))では粒径が200-700nm程度の微粒子が観察された。また、この際、水面上に炭素膜が得られた⁴⁾。焦点が水面下(-8

Table.3 Synthesis conditions for vertical irradiation

Laser	ArF excimer laser
Wavelength	193nm
Pulse length	23ns
Pulse energy	150, 100, 60, 40mJ
Repetition rate	30Hz
Focal length	98mm
Defocus distance	+8, 0, -8mm
Exposure time	20min
Gas dissolved in water	Methane, Argon
Amount of dissolved gas	72mg/L (350kPa)
Applied gas pressure	350, 100kPa



(a) Defocus distance: +8mm (b) Defocus distance: +0mm

Fig.4 FE-SEM micrographs of the synthesized particles pulse energy: 150mJ, applied gas pressure: 350kPa

mm) の場合では、焦点が水面の場合と違いは認められなかった。気体部分の圧力を100kPaとした場合では、350kPaの場合と生成した微粒子の形状に違いは認められなかった。しかし、水面より上に焦点を合わせた場合のみ、生成した微粒子の量が少なかった。

4.2.2 レーザ出力の影響

焦点を水面(0mm)に合わせ、レーザ出力を100、60、40mJとしそれぞれ合成を行った。その結果、いずれの場合も微粒子が合成できた。レーザ出力40mJで合成した結果をFig.5に示す。合成された微粒子の粒径は出力が下がるにしたがって小さくなり、40mJでは200nm以下であった。このことより、レーザ出力を変化させることで生成する微粒子の粒径を制御できることが明らかになった。

4.2.3 生成した場所の解明

合成された微粒子が水中でできたのか、気体部分でできたのか調べるため、①水中には CH_4 を溶解させ、気体部分には不活性ガスであるArを充填した場合、また逆に②水中にはArを溶解させ、気体部分には CH_4 を充填した場合、それぞれについて焦点位置を+8mm、0mm、-8mmと変化させ合成を試みた。この結果い

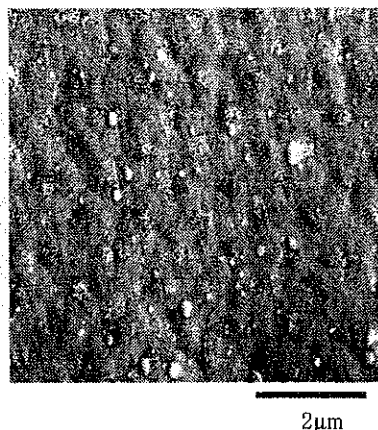


Fig.5 FE-SEM micrographs of the synthesized particles, pulse energy: 150mJ, applied gas pressure: 350kPa, defocus distance: +0mm

れの場合も微粒子が合成できたが、微粒子の形状。量は異なっていた。これらのFE-SEM観察結果をFig.6に示す。

①の場合、焦点を気体部分に合わせたとき(同図(a))は粒径200-700nm程度の微粒子が合成できた。また、水面下に合わせたとき(同図(b))は200-700nm程度の微粒子に加えて50-200nm程度の小さな微粒子が若干認められた。

②の場合、どの焦点位置の場合でも粒径50-200nmの微粒子が合成できたが、焦点位置を水面上(同図(c))、水面、水面下(同図(d))と変化させるに従い、微粒子の量が少なくなった。また、焦点が水面下(同図(d))の場合では、微粒子の他に膜状の生成物が観察できる。

以上より焦点位置に関わらず、水中に CH_4 を溶解させた場合には粒径200-700 μm 程度の微粒子が生成し、気体部分に CH_4 を充填した場合には粒径50-200nmの微粒子が生成したことから、粒径200-700nm程度の微粒子は水中の CH_4

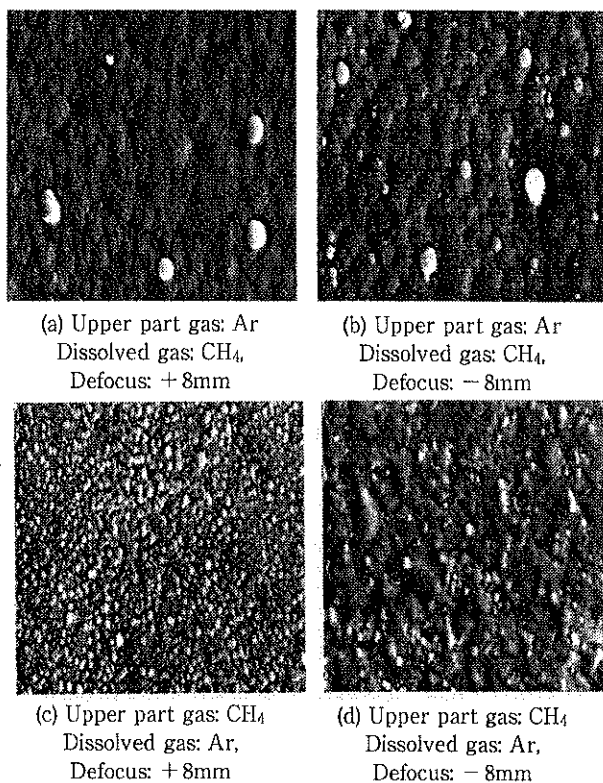


Fig.6 FE-SEM micrographs of the synthesized particles, pulse energy: 150mJ, applied gas pressure: 350kPa

から生成し、粒径50-200nmの微粒子は気体部分のCH₄から生成したと考えられる。これらの微粒子の粒径以外の相違は、認められなかった。同図(b)) の場合に50-200nm程度の大きさの微粒子が観察されたり、同図(d)の場合に膜状の生成物が観察されたのは焦点位置の違いによるレーザのエネルギーの違い、水面での反応、発生した気泡の影響等が考えられるが、詳しいことはわかっていない。

さらに水の影響について考察する。チャンバに水を入れないでCH₄のみを100kPaで充填し、ガラス板を水面と同じ位置に設置した場合⁴⁾では、ガラス上に粒径30nm程度の微粒子からなる膜が生成した。本論文で焦点を水上にあわせた場合(Fig.4(a))と粒径が同程度であることから、Fig.4(b)で生成した微粒子は焦点付近で生成した微粒子が水中に懸濁したと推測される。しかし、水中に合成することで微粒子同士が結合して膜となることなく、遊離した微粒子として容易に合成できる。また焦点を水面・水中にあわせて合成した微粒子は粒径が異なり、この原因については今後の課題である。

5. まとめ

CH₄を溶解した水にArFエキシマレーザを照射することで炭素微粒子を合成することができた。さらに、実験条件を変化させ以下のことを明らかにした。

- (1) CH₄を溶解し、さらに圧力を変化させることで過飽和させた水にレーザを照射した結果、水中に粒径50-200nm程度の微粒子を合成できた。
- (2) 鉛直上方からCH₄を溶解した水にレーザ光を照射することで水中に炭素微粒子が合成できる。レーザ光の焦点を水面より上に合わせた場合では気体部分のCH₄より粒径50-200nmの微粒子が、また水面および水面下に

焦点を合わせた場合では水中に溶解したCH₄から粒径400-700nmの微粒子がそれぞれ合成できた。これらには、粒径以外に違いは認められなかった。

- (3) レーザ光の出力を変化させることで合成される微粒子の粒径を変えることができた。焦点を水面に合わせた場合では、その大きさは200nm以下～700nm程度まで変化させることができた。

今後の研究の見通し

ガスの種類を変えて、より硬質な炭素微粒子を合成しその性質を評価する。また、大量に合成する方法を模索する。さらに、炭素微粒子だけでなく様々な種類の微粒子合成を試み、工業的な利用を検討する。

参 考 文 献

- 1) 例えば、日本材料科学会編：超微粒子と材料、裳華房、(1933)
- 2) H.W Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: C₆₀: Buckminsterfullerene, Nature, 318 (1985) 162.
- 3) S. Iijima: Helical Microtubes of Graphitic Carbon, Nature 537 (1991) 56.
- 4) 比田井洋史、戸倉 和：ArFエキシマレーザ照射による水面上への炭素膜合成、精密工学会誌、66.3 (2000) 409.
- 5) L. C. Nistor, J. Van Landuyt, V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, E. D. Obraztsova, V. E. Strelnitsky: Direct Observation of Laser-Induced Crystallization of a-C:H Films. Appl. Phys. A58 (1994) 137.
- 6) 斉藤秀俊：ダイヤモンドをよく知るために、ニューダイヤモンド、55, 4 (1999) 38.

本助成金による主な発表論文・著者名

レーザ照射による水中への微粒子合成とその機械的性質：比田井洋史、戸倉 和、2002年度精密工学会春期大会学術講演論文集、印刷待ち

超臨界CO₂を利用した固体分散系調製による 製剤特性改善

Modifying characteristics of medicinal by
supercritical CO₂ treatme

00125

研究代表者 千葉大学大学院薬学研究院 助手 戸塚 裕一 Yuichi Tozuka
共同研究者 千葉大学大学院薬学研究院 助教授 小口 敏夫 Toshio Oguchi
千葉大学大学院薬学研究院 教授 山本 恵司 Keiji Yamamoto

Abstract

The supercritical CO₂ treatment was performed for amorphous deoxycholic acid (DCA) to investigate the crystallization behavior of DCA. When the ground sample of DCA (amorphous sample) was stored under supercritical CO₂ (60°C, 12 atm) for 1h, amorphous DCA transformed to the crystalline form of DCA. The DCA crystals obtained after supercritical CO₂ treatment represented clearly different X-ray diffraction patterns in comparison with the initial DCA crystals. By thermal analysis, the crystals obtained were considered to be a metastable form of DCA. Since the polymorphs of DCA have not been reported before, the supercritical CO₂ treatment might be used as a peculiar method for crystallization.

研究目的

近年開発される医薬品は、分子量が大きく難水溶性の化合物が多い。これらの難水溶性薬品を可溶化させることはバイオアベイラビリティの改善にもつながり大きな課題とされている。可溶化手段としては、薬品多形の調製や添加剤を利用した固体分散系の調製が挙げられ、多くの場合、調製には溶媒を用いた方法が選択される。しかしながら、再結晶化による医薬品多形の調製、あるいは難水溶性薬品の固体分散系の調製時に使用される溶媒は人体に対して有毒なものが多い。「グリーンケミストリー」と呼ばれる生体環境の保護が注目される中、有機溶媒の使用は大きな問題となっており、また医薬品産業においても調製後の試料中での残留溶媒の問題などが常に懸念されている。そこで、溶媒

を用いない調製方法を目指して、超臨界二酸化炭素を用いた超臨界流体技術に着目した。二酸化炭素は不燃性で、換気にさえ注意すれば人体に対しても無害であり、また容易に臨界点に到達する化合物である。すでに超臨界二酸化炭素を用いた抽出プロセス等が工業的な規模で行われている背景を考慮すると、超臨界二酸化炭素の特異な溶解性、高い拡散係数、低い粘度などの特性を利用すれば、製剤分野での新しい調製方法としての利用が可能と考えられる。

ところで、超臨界流体を利用した装置は研究者が独自に作成した物や市販されていても高価な物が多く、実験の立ち上げは必ずしも容易ではない。そこで簡便に入手可能な器具を用いた実験系の構築を試みると共に、本研究においては、医薬品結晶多形の超臨界二酸化炭素中での調製を目的として以下の検討を行った。まず、

粉碎によって得られたコール酸類非晶質の超臨界二酸化炭素中での結晶化挙動について検討した。次に融解急冷して得られた非晶質について同様の実験を行い、調製法の異なる非晶質からの結晶化挙動の相違について検討した。さらに超臨界流体に窒素を用いて二酸化炭素と同様の実験を行い、超臨界流体の違いによる結晶化挙動の相違について検討した。

概要

【緒言】

超臨界流体技術は、近年医薬品分野においてコーティングや微粒子化への応用が検討されている。しかし、超臨界流体中での医薬品の結晶化や多形転移などの物理化学的特性の基礎的な研究はほとんど報告されていない。そこで本研究では、超臨界二酸化炭素環境において医薬品非晶質に現れる物理化学的变化について検討を行った。

【実験装置と方法】

試料 デオキシコール酸 (Deoxycholic Acid : DCA)、コール酸 (Cholic Acid : CA)、ケノデオキシコール酸 (Chenodeoxycholic Acid : CDCA)、ウルソデオキシコール酸

(Ursodeoxycholic Acid : UDCA) の4種類を使用した。

試料の前処理 粉碎物は振動型ロッドミルを用いて調製した。融解急冷物は試料約2gを融点より5℃高い温度で加熱して完全に融解させ、融解物は液体窒素を用いて急冷することにより調製した。

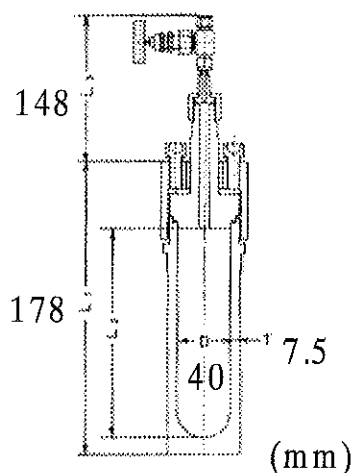
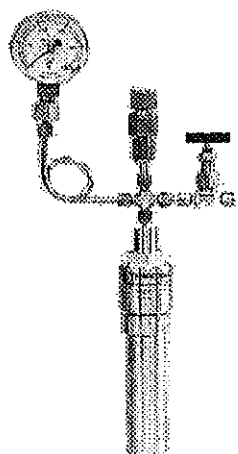
試料の超臨界流体処理 前処理済み試料約200mgをガラス製サンプル管(直径6mm・長さ3.5cm)に充填し、ドライアイスまたは液体窒素と共に耐圧容器にいて、60℃・12MPaの条件で一時間インキュベートした。

試料の測定 粉末X線回折測定は理学電機(株)製ミニフレックスを、また示差走査熱量測定(DSC)にはセイコーインスツルメンツ(株)EXSTAR6000を用いた。

1. 超臨界流体中でのDCA粉碎物の結晶化挙動

DCA原末結晶は粉末X線回折測定において $2\theta = 13.5^\circ, 14.9^\circ$ に特徴的なピークを示した。一方、振動型ロッドミルにより30分間粉碎して得たDCA結晶粉碎物はハローパターンを示し、粉碎により非晶質へと変化したことが認められた。

粉碎により得たDCA非晶質を60℃・12MPa



超臨界CO₂処理装置図

の超臨界CO₂中で1時間インキュベートし、得られた試料について粉末X線回折測定を行った結果、 $2\theta = 9.8^\circ$, 14.3° に原末結晶とは異なる結晶ピークが観察された (Fig.1)。また、この試料についてDSC測定を行ったところ、原末結晶は175℃付近に融解に由来する吸熱ピークを示すのみであるが、超臨界CO₂中でインキュベートした試料においては157℃に発熱ピークが観察された。さらにこの試料について昇温X線回折測定を行ったところ、 $2\theta = 9.8^\circ$, 14.3° の結晶ピークは150℃付近まで認められたが、152℃においてはピーク強度が減少し154℃付近で安定形への結晶転移が起こることが観察された。これらの結果から、超臨界CO₂によって処理することにより非晶質DCAは準安定形として結晶化したと考えられた。

超臨界流体の分子種の違いによる結晶化挙動の相違を検討するため、超臨界流体にN₂を選択し、CO₂と同じ60℃・12MPaの条件で、粉碎により得た非晶質DCAを1時間インキュベートして得られた試料について粉末X線回折測定を行ったところ、ハローパターンを示した。

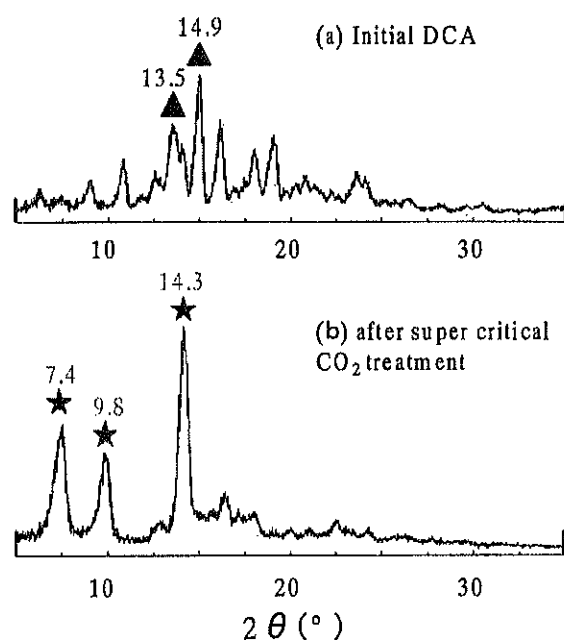


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of DCA crystal

以上の結果より、超臨界窒素による処理では粉碎により得た非晶質DCAの結晶化は起こらないことが明らかとなった。このことから、超臨界流体中での非晶質DCAの結晶化は単に温度と圧力に誘発されて起こるのではなく、超臨界流体と試料との何らかの相互作用が影響している可能性が示唆された。

2. 超臨界流体中でのコール酸類粉碎物の結晶化挙動

DCAとの比較検討のため類似の構造骨格を持つCAを用いてDCAと同様の検討を行った。CA結晶の粉碎による非晶質を超臨界CO₂でインキュベートした結果、粉末X線回折測定において $2\theta = 11.9^\circ$, 15.0° に原末結晶とは異なる結晶ピークが観察された。この試料についてDSC測定を行ったところ、153℃に安定形結晶への転移に伴う発熱ピークが観察された。これらの結果はこれまでのCA準安定形結晶の報告と一致することから、超臨界CO₂によって処理することにより非晶質CAは準安定形として結晶化したものと考えられた。

3. 超臨界CO₂中でのDCA融解急冷物の結晶化挙動

調製法の異なる非晶質の結晶化挙動の相違について検討するため、試料を融解急冷により調製した。融解急冷により得たDCA非晶質を60℃・12MPaの超臨界CO₂中で1時間インキュベートして得た試料について粉末X線回折測定を行った結果、結晶ピークが観察されず、ハローパターンを示した。また、この試料についてDSC測定を行ったところ、いかなる吸熱、発熱ピークが観察されなかった。このことからDCA融解急冷物は超臨界CO₂の高圧下でインキュベートしても結晶化しないものと考えられた。融解急冷物は結晶核形成が起こりにくいも

のと考えられることから、超臨界流体中においても結晶核が形成されず、結晶化が起こらなかったものと考えられた。

【結 論】

非晶質DCAを超臨界CO₂中でインキュベートすることにより、準安定形結晶へと転移することが明らかとなった。DCAの多形結晶はこれまでに報告されておらず、超臨界CO₂処理が有機化合物の有効な結晶化環境となり得ることが示唆された。

今後の研究の見通し

非晶質デオキシコール酸を超臨界CO₂中に保持することにより、これまでに報告されていない結晶形が得られたことは大変興味深い、その結晶化プロセスの解明のためには更なる検討が必要である。プロセス解明を目的として、今後は種々の圧力・温度の超臨界CO₂条件下での医薬品の超臨界CO₂への溶解度や、医薬品特性変化の検討を行なう予定である。

また、添加剤として多孔性物質、主薬として難水溶性薬物を用いた系において超臨界CO₂処理による固体分散系調製を現在試みている。今後、超臨界CO₂処理が新しい医薬品製剤の調製方法の一つとして発展することが期待される。

学会発表

川田大、戸塚裕一、小口敏夫、山本恵司、超臨界CO₂中での非晶質コール酸類の結晶化挙動。日本薬学会第122年会

投稿論文

Y. Tozuka, E. Tashiro, E. Yonemochi, T. Oguchi and K. Yamamoto, Solid-state fluorescence study of naphthalene adsorption on porous material, J. Colloid and Interface. Sci., in press.

Y. Tozuka, D. Kawada, T. Oguchi and K. Yamamoto, Crystallization behaviour of amorphous deoxycholic acid by supercritical CO₂ treatment, 現在投稿準備中

金属系複合磁性粉末の創製と磁気特性

Fabrication of a magnetic composite material by use of metallic powder and the magnetic characteristics

00128

代表研究者 摂南大学 工学部機械工学科 教授 沖 本 邦 郎 Kunio Okimoto

A magnetic composite material was fabricated from magnesium powder and hard ferrite powder. The mixed powders was compacted under the magnetic field. The degree of alignment Br/J_s was almost fixed regardless the magnetic field strength, if it was over $320 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. Therefore, it is considered that the magnitude field strength is sufficient at about $320 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$. To improve the magnetic characteristics and mechanical strength of the composite material, the forming conditions to give sufficiently high density to the composite were investigated.

Meantime, the research was made to clear the cause of reduction in coercive force of hard ferrite powder in the compacting processes.

Sr-ferrite powder was compacted by closed-die compaction and cold isostatic pressing (CIP). The powder was milled by a machanofusion(MF) apparatus, which is able to yield very rapidly a large shearing stress and also shearing strain to the powders. The magnetic characteristics of MF treated powder were measured. It was concluded that the reduction of coercive force of the powder is caused by contact of each powders and is hardly affected by the difference of stress states due to the compacting processes, namely, the closed-die compaction and the CIP process.

研究目的

永久磁石は、機能性材料の代表的なものであり、かつエレクトロニクス関連製品にとって必要不可欠な材料である。永久磁石の製造プロセスは鋳造法と粉末法に分類できるが、現在は粉末法が主流である。また、粉末法による永久磁石には、焼結磁石とボンド磁石がある。ボンド磁石はフェライト磁性粉末や希土類系磁性粉末などをボンド材である樹脂やゴムと複合化した磁性体である。ボンド磁石において、バインダーとして用いる樹脂あるいはゴムは一般に磁性を持たない。そのため、ボンド磁石の磁気特性

は焼結磁石に比べて劣る。しかし、ボンド磁石は、成形が容易で焼結磁石に比べて寸法精度がよく、複雑な形状の小型磁性部品やシート状の磁性体が製作できるという利点があるので、機械要素用磁性部品として使用量が急速に増大している。

近年、ボンド磁石の使用環境が従来よりも厳しくなる傾向にあり、その一例が使用温度である。使用温度が高くなると、ボンド材である樹脂から添加物などのガス化があり、これが問題視されている。そのため、従来のボンド磁石に代わるものが要請されている。

また、ボンド磁石における成形加工上の重要

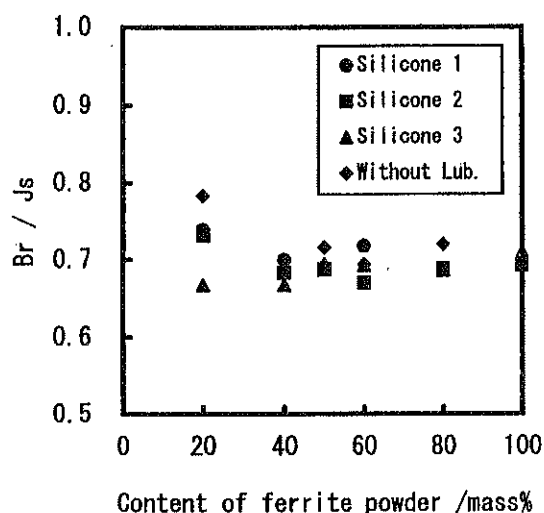
な問題点として、保磁力の低下がある。ハードフェライト粉末などを圧縮成形すると保磁力が低下することは周知の事柄であり、この保磁力の低下を回復するためには成形後の磁性体を熱処理する必要がある。しかし、樹脂やゴムから成るボンド磁石では、樹脂やゴムの耐熱性の点から熱処理温度に限界があり、その温度は磁性粉末の熱処理温度よりも一般に低い。そのため、ボンド材の耐熱温度が高いことが好ましい。その一方では、保磁力の低下に及ぼす成形加工学的要因を究明することは、磁性粉末の基礎と応用の両面から極めて重要な課題である。

本研究においては、ボンド磁石における耐熱温度やガス化温度を向上させるために、また保磁力の低下に及ぼす成形加工学的要因を究明することを目的として、次の2項目について研究を行う。①樹脂やゴムよりも融点の高いマグネシウムを用いて、マグネシウム-フェライトから成る機能性複合磁性体を創製する。②ハードフェライト粉末にメカノフュージョン処理を施し、保磁力低下に及ぼす磁性粉末同士の接触状態や圧力の作用形態の影響を解明する。

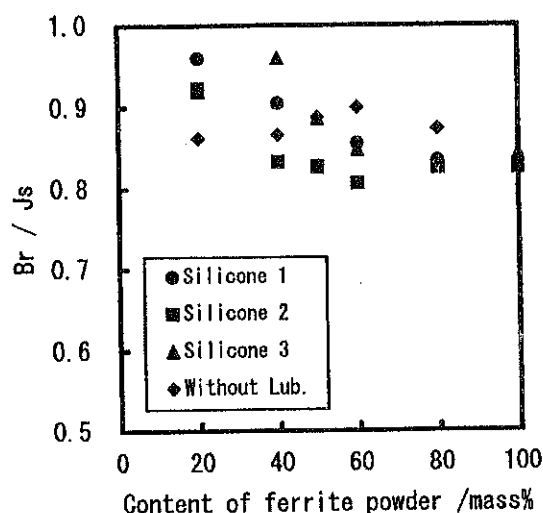
概 要

①金属粉末-フェライト粉末（マグネシウム／Srフェライト）から成る機能性複合磁性粉末の作製：

図1はマグネシウム粉末とSrフェライト粉末との混合割合を各種変化させて、(a) 無配向成形した場合、(b) 磁界配向成形の場合 ($11.2\text{kOe}/891\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$) について、配向度 Br/J_s とフェライト粉末の混合割合 (mass %) との関係を示したものである。(a) の無配向成形した場合における配向度 Br/J_s はフェライト粉末の混合割合によらず約0.70であるが、(b) の磁界配向成形では平均0.87の Br/J_s が得られた。実用的な面から判断すると Br/J_s は0.85程度以上でなければ配向させたことの意義が少ないとされているが、(b) の結果は、この条件をおおよそ満足している。なお、図1の図中における●, ■, ▲はマグネシウム粉末とSrフェライト粉末を混合する際に種類の異なるシリコン系潤滑剤を添加して粉末の流動性を改善させ、これが配向度 Br/J_s の向上に寄与するかどうかを調べたものである。図中◆で示した無潤滑の場合と比べて配向度 Br/J_s は格別変化がない。したがっ



(a) 無配向成形の場合



(b) 配向成形の場合 ($11.2\text{kOe}/891\text{kA}\cdot\text{m}^{-1}$)

図1 複合磁性体における配向度 Br/J_s とフェライト混合割合との関係

て配向度 Br/J_s の点からは無潤滑で十分であると判断される。ただし、この混合粉末成形体の機械的強度は弱いので、機械的強度の点からのカップリング剤としての有効性に関しては、今後の課題である。

図2はフェライト粉末の混合割合をパラメータとして、図1の図中の潤滑剤●Silicone 1の場合について配向度 Br/J_s と配向磁界の強さとの関係を示したものである。図より、配向度 Br/J_s は磁界の強さが $320 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ 程度以上ではほぼ飽和している。したがって、配向磁界は $320 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ もあれば十分である。

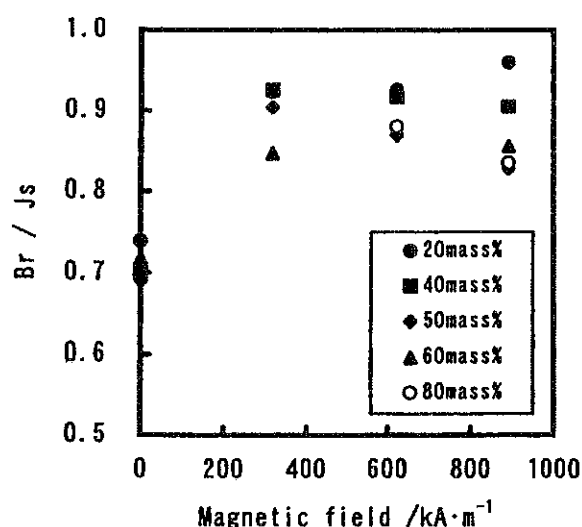


図2 配向度 Br/J_s と配向磁界の関係

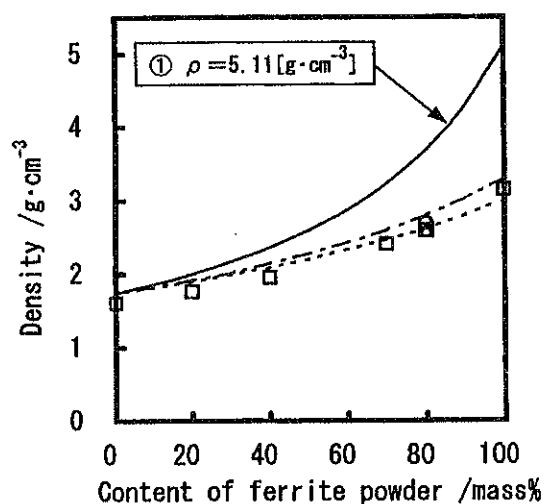


図3 複合磁性体の密度に及ぼすフェライト配合割合の影響

図3は複合磁性体の密度をSrフェライト粉末の混合割合との関係で示したものである。図中の① $\rho = 5.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ は、複合材料における密度の混合則を用いてマグネシウムの真密度を $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、フェライトの真密度を $\rho = 5.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ として数値計算したものである。例えば図中でフェライト粉末80mass%の場合における実験値はこの計算結果よりも相当小さく $2.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ である。この主な原因は、Srフェライト粉末の圧縮性がよくないことに起因するものと判断される。すなわち、Srフェライト粉末のようなセラミックス粉末は圧縮成形工程で成形圧力を大きくしても粒子の塑性変形がほとんど生じないので、Srフェライト粉末単味の圧粉体密度は真密度のほぼ60% ($3.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) で飽和する¹⁾。したがってSrフェライト粉末の飽和密度の状態においては、成形体の気孔部にマグネシウム粉末がどのくらい流入できるかによって複合磁性体密度が左右される。

図4²⁾は溶融樹脂とフェライト粉末で複合磁性体を作製し、その後に樹脂を硬化させた場合における成形体密度である。この場合、フェライトの配合割合が約80mass%までは複合材料における密度の混合則が成立する。図3と図4のグラフの傾向を比較すると、フェライトは同

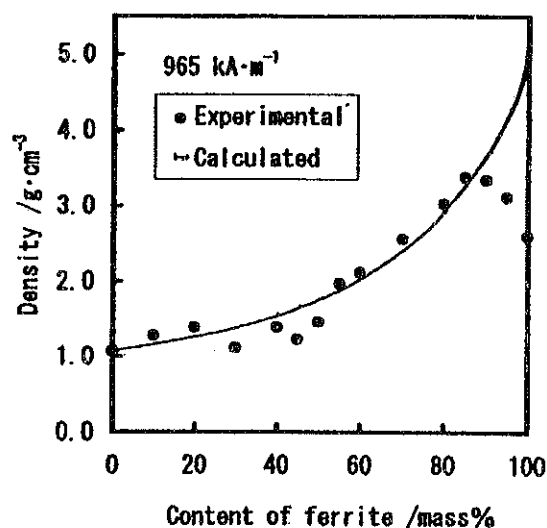


図4 樹脂-フェライト複合磁性体の密度

一のものであるので樹脂とマグネシウムの流動性が成形体密度に影響を及ぼしていることが分かる。すなわち、マグネシウムは軟質の金属ではあるが、熔融樹脂に比べると流動性が劣るために、フェライト粉末の気孔部に十分に流入することができず、その結果として図3の場合の成形体密度が混合則で計算したものよりも大幅に低くなったものと判断される。したがって、今後はこの複合磁性体の作製においてマグネシウムの流動性を向上させるような成形条件を選ぶことが必要であり、これは今後の検討課題である。

②ハードフェライト粉末の保磁力低下に及ぼす圧力の作用形態の影響：

1. はじめに

ボンド磁石は焼結磁石に比べて磁気特性が低い、特に保磁力は成形前に比べてかなり低い。そこで、硬磁性粉末の成形過程における保磁力低下の成形加工学的な原因を究明することを目的として、Srフェライト粉末を用いて実験を行った。

2. 実験方法

次の3種類の実験を行った。(1)粉末に大きなせん断応力とせん断ひずみを付与することができるメカノフュージョン (MF) 装置^{1,2)}を用いてSrフェライト粉末(平均粒径 $3.84\mu\text{m}$)を処理して保磁力を低下させる。次に、その処理したSrフェライト粉末を水を用いてスラリー状とし、そのスラリーをビニール袋に入れてCIP処理(圧力0~500MPa)し、保磁力を測定する。このCIP処理では、粉末粒子同士は直接接触しない。(2)MF処理を施していないSrフェライト粉末を直接、金型成形によって成形圧力100~500MPaで乾式圧縮成形する。この場合

は加圧時に粉末粒子同士が接触する。(3)MF処理を行わないSrフェライト粉末を直接、乾式CIP処理し、保磁力の測定を行う。この場合も加圧時に粉末同士が接触する。なお、磁気測定は振動試料型磁力計 (VSM) を用いて粉末の状態で行った。

3. 結果および考察

図5は上記の各実験で加圧した磁性粉末の保磁力を測定した結果を示したものである。この図でMF処理時間がそれぞれ5min, 10min, 30minである□, ◇, △で示すあらかじめMF処理によって保磁力が低下したSrフェライト粉末をスラリー状態でCIP処理しても、それ以上は保磁力が低下しない (MF処理を行わない粉末をCIPしても保磁力は低下しない³⁾)。つまりMF処理によって保磁力が低下してしまったから変化が生じないのではない)。一方、●と○で示すMF処理を施していない磁性粉末を乾式金型成形と乾式CIP成形した場合については、成形圧が大きくなるにつれて保磁力が低下している。すなわち、スラリー状でCIP処理

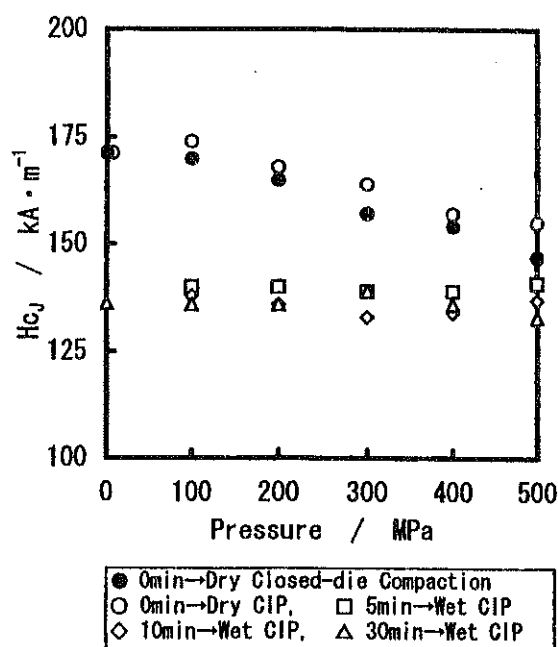


図5 保磁力と成形圧力の関係

した場合では保磁力は低下しなかったのに対して、乾式CIP成形した場合は保磁力が低下したことから、①Srフェライト粉末に流体的な等方圧力が作用しても保磁力は変化しないと言える。金型成形の結果も合わせて判断すると、②保磁力の低下には粉末粒子同士の接触が大きな影響を及ぼす、③保磁力の変化に及ぼす成形圧力の作用形態（金型成形、CIP）の影響は予想したものよりも少ないが、CIPより金型成形した時の保磁力がやや低くなる傾向にある。なお、今回の実験ではMF処理を行い易くするために微粉碎する前の平均粒径 $3.84\mu\text{m}$ のSrフェライト粗粉末を用いたが、以前の研究³⁾で用いた平均粒径 $0.74\mu\text{m}$ の結果と合わせて考えると、上記の結果はSrフェライト粉末の粒径に依らず成立するものと判断される。

4. まとめ

Srフェライト粉末の保磁力低下に及ぼす成形工程の影響について調べ、以下の結果を得た。

- 1) Srフェライト粉末に流体的な等方圧力（静水圧力）が作用しても保磁力は低下しない。
- 2) Srフェライト粉末の保磁力の低下は、成形時の粉末粒子同士の接触に基づくものである。
- 3) Srフェライト粉末の保磁力の低下に及ぼす成形圧力の作用状態の相違（金型成形とCIP）の影響は少ない。

今後の研究の見通し

①金属粉末—フェライト粉末（マグネシウム/Srフェライト）から成る機能性複合磁性粉末の作製：

今後はこの複合磁性体の磁気特性と機械的強度を向上させるために成形体密度の向上を図る

必要がある。そのためには複合磁性体の適切な成形条件を、特に熱間成形温度と成形圧力の点から見出す必要がある。また、これを契機として、今後はSrフェライト以外の磁性粉末との複合化についても検討したいと思っている。なお、本研究では温度上昇に伴う樹脂ボンド磁石の特性変化と本複合磁性体との比較を行うことができなかったため、これも今後の検討課題である。

②ハードフェライト粉末の保磁力低下に及ぼす圧力の作用形態の影響：

「保磁力の低下は、成形時において磁性粉末同士が接触することによる表面損傷が原因であり、金型成形やCIP成形などのような成形圧力の作用形態の相違が保磁力低下に及ぼす影響は少ない。」ことが判明した。この結論は、ボンド磁石の成形条件を選定するに際して、極めて有益な知見であると考えられる。この知見を基にすれば、例えばボンド磁石の製造におけるボンド材と磁性粉末との混合方法および混合割合の最適化に役立つものと思う。

参考文献

- 1) 三輪茂雄：粉粒体工学、朝倉書店、129.
- 2) 沖本邦郎、和泉克尚、豊田幸夫、細川誠一：第49回塑性加工連合講演会概要集（1998）、225.
- 3) ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所編著：メカノフュージョン、日刊工業新聞社（1989）、14.
- 4) 沖本、黒田、豊田、細川：粉体粉末冶金協会平成13年度秋季講演会前刷、104.
- 5) 細川、豊田、沖本、和泉：粉体および粉末冶金、46-1（1999）、72.

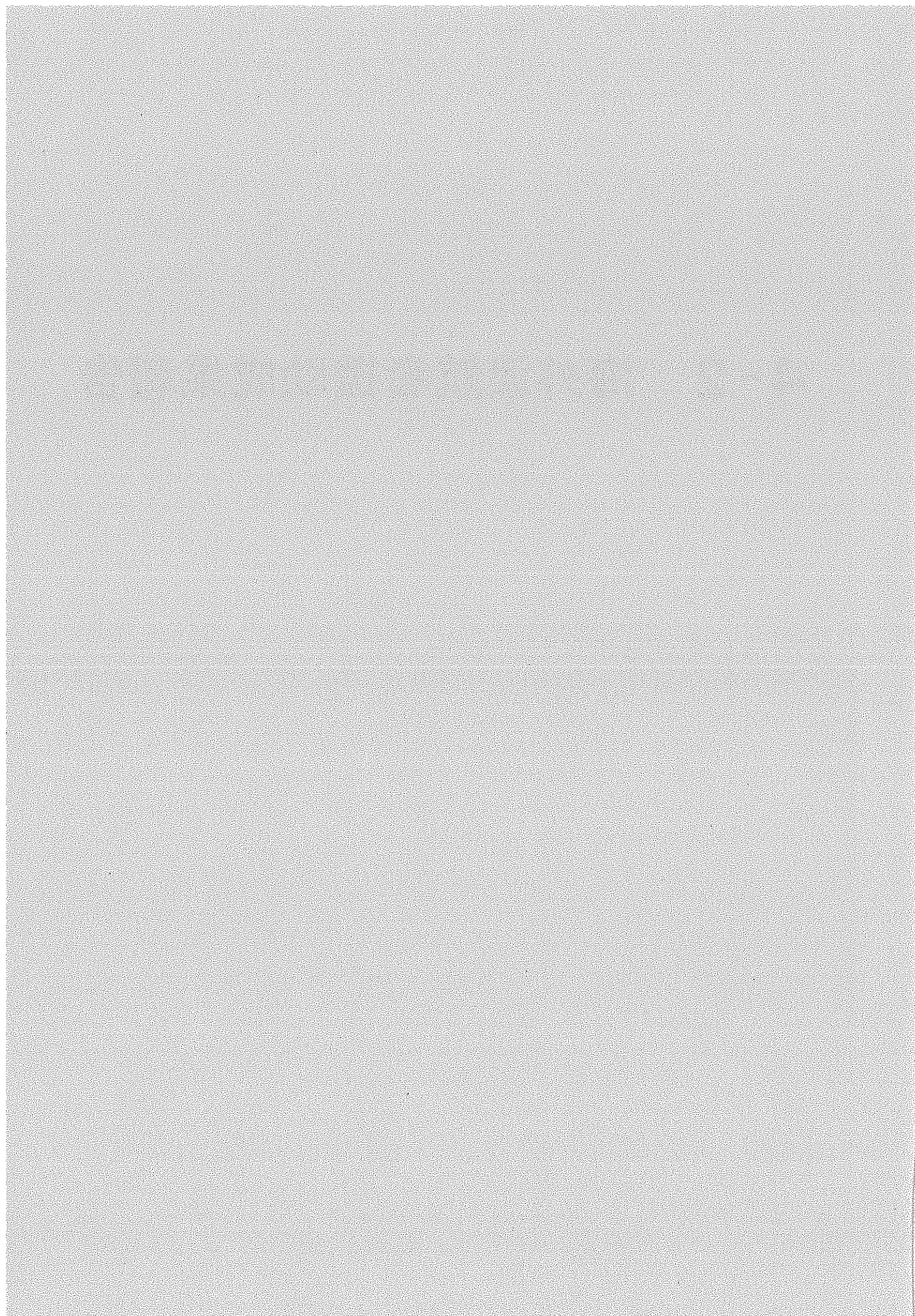
【口頭発表】

- ①沖本邦郎, 黒田智孝, 豊田幸夫, 細川誠一: S「フェライト粉とその成形体の磁気特性に及ぼすメカノフュージョン処理の影響, 2001年粉体粉末冶金協会秋季講演会 (2001. 10. 31, 名古屋), 104.
- ②沖本邦郎, 黒田智孝, 細川誠一, 豊田幸夫: ハードフェライト粉の圧縮過程における保磁力の低下に及ぼす圧力の作用状態の影響, 日本機械学会関西支部第77期定時総会講演会 (2002. 2. 23予定, 神戸).

【誌上発表】

現在投稿準備中.

4-2 海外渡航者援助成果報告



湿式粉砕におけるギブサイトの粉砕速度と
衝突エネルギーの相関 (APT2000)
PVCと無物質の粉砕 (ICRA)

Correlation of Size Reduction Rate of Gibbsite with Impact Energy
of Media Balls in Wet Grinding (APT2000)
Grinding of PVC with inorganic materials (ICRA)

00402

発表学会名 湿式粉砕におけるギブサイトの粉砕速度と衝突エネルギーの相関
(APT2000)
PVCと無物質の粉砕 (ICRA)
開催場所 ・ The 1st Asian Particle Technology Symposium 2000 (タイ、バンコク)
・ International Communion Research Association (タイ、プーケット)
発表月日 2000年12月15日 (APT2000)
2000年12月11日 (ICRA)
発表者 東北大学 素材工学研究所 助手 加納 純 也

発表学会の概要

APT2000

湿式粉砕における試料の粉砕速度を予測する方法を開発するために、転動ボールミルによる水酸化アルミニウム（ギブサイト）粉末試料の湿式粉砕を行い、併行して、粒子要素法によるミル内の媒体（ボール）運動の三次元シミュレーションを実施した。試料の粉砕速度は、ミル回転速度の増加とともに大きくなるが、ある回転速度を超えると急激に小さくなる。また、ボールの充填率を増加させると、粉砕速度は小さくなる。粉砕速度の最大値を示すミル回転速度は低速度側へとシフトする。一方、シミュレーションでは、湿式であることを考慮したモデルを提案し、計算されるボールの衝突エネルギーとミル回転速度の関係は、実験結果の傾向とよく一致した。ボール充填率およびミル回転速度に無関係に、試料の粉砕速度はボールの衝突エネルギーから予測できることが分かった。本シミ

ュレーション法は、湿式での試料の粉砕速度の予測に対して、有用であることを明確にした。

ICRA

PVCの廃棄物の新しい再資源化する方法を開発するために、PVCと無機物質の混合粉砕を行った。その結果、PVCから、脱塩素反応がおこり、炭化水素と塩化物が生成することがわかった。さらに、この反応は、ミルの運転条件や無機物とPVCの混合比に敏感であることを明らかにした。

概 要

APT2000は、アジアを中心とする粉体工学の研究者が一同に会する初めての会議であり、粒子生成、モデリング、キャラクタリゼーション、ハンドリング、分級・分離など粉体に関する多くのテーマで議論がなされた。アジアの粉体工学事情を把握することが出来た。また、コーヒ

ーブレイクの時間がしっかり確保されており、個々で情報交換をすることも可能であった。

ICRAは、粉碎・分級の国際会議であり、24人の参加者があった。この会議は、小規模であるが、議論をする時間が1人40分とたっぷりと確保されており、十分な議論をすることが出来た。また、少人数であることから、すべての方と、情報交換をすることが可能であった。

Wet grinding was conducted using a suspension of a gibbsite powder sample in water by a tumbling ball mill at different ball-filling ratios. Balls motion in the mill pot was numerically simulated by the Particle Element Method considering flow of the suspension, and the impact energy of balls was calculated from the simulation. The grinding rate increases with increasing the rotational speed of the mill, subsequently, it rapidly falls down at more than the rotational speed showing a maximum value of the grinding rate. The rotational speed at the peak value in the grinding rate shifts to higher side as the ball-filling ratio decreases, accordingly the peak value becomes large. Similar trend can be seen in the relation between the impact energy and the rotational speed. The impact energy is correlated with the grinding rate under wet condition regardless of the ball-filling ratio.

INTRODUCTION

Ball mills have been widely and frequently used in the field of chemical, material, pharmaceutical and recycling industries. Recently ball mills have been employed not only as a grinding machine but also as a

mechanochemical reactor for synthesis and decomposition of some materials¹⁾. However, the operational conditions and design of the mill are generally determined experimentally since there has not been a suitable method for estimating grinding rate and size distribution of material²⁾. The authors have shown the correlation of the impact energy of media with the grinding rate of the inorganic materials under dry condition³⁻⁵⁾.

In this work, wet grinding was conducted using a suspension of a gibbsite powder sample in water by a tumbling ball mill to investigate effect of the ball-filling ratio on the grinding rate. In addition, a method for estimating the impact energy of ball under wet condition was proposed on the basis of the Particle Element Method (PEM). Relation between the grinding rate and the impact energy was investigated whether it is possible or not to estimate the grinding rate from the simulation.

EXPERIMENTAL

The sample was a gibbsite powder ($\text{Al}(\text{OH})_3$, CHP340S), which was supplied by Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan. The median diameter (50% particle diameter) of the starting sample, D_0 , is 29.4 μm .

The grinding device was a tumbling ball mill made of stainless steel. The diameter and length of the mill pot were 121 and 142 mm, respectively.

The balls were made of steel, and put into the mill pot at ball-filling ratio of 20, 30, 40 and 60 % of the mill volume. The sample powder was suspended in distilled water at 60wt% and

the suspension was charged in the pot at the same volume of the balls. Grinding time was set at 5, 10, 15, 20, 30, 45 and 60 min. A small amount of the ground sample was taken from the mill pot with a pipette at the prescribed grinding time for measuring its particle diameter. Other experimental conditions were tabulated in Tables 1 and 2.

Particle diameter of the samples was measured using a laser diffraction size distribution analyzer (Laser Micronsizer, LMS-30, Seishin Enterprise, Co. Ltd., Japan). The median diameter, D_1 , of the sample ground at arbitrary time was determined from the particle diameter distribution curves and was employed as an indicator of the grinding process in this experiment.

SIMULATION OF BALLS MOTION UNDER WET CONDITION

The Particle Element Method (PEM) was applied to the simulation for the motion of media balls during wet grinding, and is essentially the same as the DEM (Discrete

Table 1 Experimental conditions

Ball Filling ratio [%]	Number of balls [—]	Sample mass [kg]	Water volume[m ³]
20	312	0.150	0.250×10^{-3}
30	468	0.225	0.370×10^{-3}
40	624	0.300	0.500×10^{-3}
60	936	0.450	0.750×10^{-3}

Table 2 Configuration of mills.

Mill diameter	121 [mm]
Mill length	142 [mm]
Ball diameter	10.2 [mm]
Particle diameter of original gibbsite sample	29.4 [μ m]

Element Method). This simulation method is popular and can be applicable to the motion of balls in a mill⁷⁻¹⁰⁾. The method is provided for dry grinding, so that the effects of the suspension on the balls motion in the mill pot are not considered at all. In order to simulate the motion of balls during wet grinding, it would be necessary to introduce optional parameters into the simulation method for dry grinding proposed previously^{3,6,11)}. The motion of balls in wet grinding may be affected by the flow of suspension in the mill pot as well as the coefficient of friction of balls¹¹⁾. So as to confirm the effects of the flow of suspension on the motion of balls, the following two parameters are investigated into the simulation method besides the latter parameter: One is the drag force¹²⁾ and the other the buoyant force. As a result, the effect of the drag force on the motion of balls is small, because the suspension is not charged fully in the mill pot and the balls fall from the upper portion where the suspension is absent. As for the effect of the buoyant force, it is also small due to significant difference in density between the ball and the suspension. However, the simulated motion of balls is significantly sensitive to the coefficient of friction of balls in the all. On the other hand, according to the actual observation of the motion of balls in the mill under wet condition, the motion pattern of balls is quite similar to that under dry condition. It can be concluded that it's not necessary to introduce new parameters into the simulation method proposed previously in case of simulation of motion of balls under wet condition. The most suitable coefficient of friction for representing

the motion of the balls can be determined by a parameter fitting method¹²⁾. In the present case, the value of the coefficient is 0.41. Similar to the case for dry grinding, a smaller value in Young's modulus of the ball than the real datum was used in order to shorten the calculation time. This convenience, however, does not influence at all on the simulation result of the balls motion during grinding. Physical properties employed in the simulation are tabulated in Table 3. The time for simulating motion of the balls during grinding was set for 5 s.

Table 3 Physical constants used in the simulation.

Young's Modulus	1.0	[GPa]
Coefficient of friction	0.39	[—]
Density of ball	7.8×10^3	[kgm ⁻³]
Time step	5.0	[μs]

RESULTS AND DISCUSSION

GRINDING RATE UNDER WET CONDITION

Figure 1 shows the normalized median diameter, D_t/D_0 , of the ground sample at 40% in ball-filling ratio as a function of grinding time with a parameter of the relative rotational speed, N/N_c . N and N_c denote the rotational speed of the mill and the critical one, respectively. The marked values indicate experimental ones, and the solid lines correspond to the calculated ones derived from the following equation,

$$\frac{D_t}{D_0} = \left(1 - \frac{D_t}{D_0}\right) \exp(-K_p t) + \frac{D_t}{D_0} \quad (1)$$

where D_1 denotes the median diameter at the grinding limit and is $4.0 \mu\text{m}$ in the experiment.

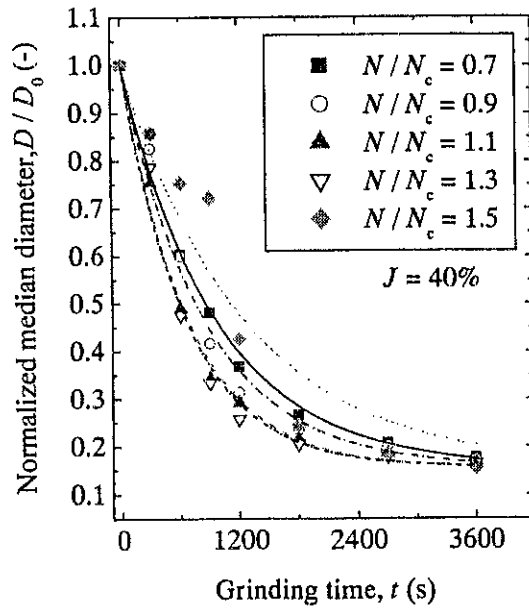


Fig.1 Change in the normalized median daimeter of ground gibbsite sample with grinding time with a parameter of rotational speed.

t is the grinding time, and K_p the grinding rate of the sample. It is found that D_t/D_0 decreases rapidly in the initial stage of grinding, subsequently, it tends to level off as the grinding progresses. In addition, D_t/D_0 is found to decrease as the rotational speed increases at the same grinding time for N/N_c of 1.3 or less, while it tends to decrease for more than N/N_c of 1.3. Most of the experimental values are scattered near the calculated lines. This implies that Eq.(1) can fairly represent the experimental data. The same trend was seen in the relation between D_t/D_0 and t for other ball-filling ratios, though they were not shown in a figure. Therefore, K_p in Eq.(1) being a grinding rate is a representative value in the grinding processes.

Figure 2 shows relation between K_p and N/N_c with a parameter of the ball-filling ratio, J . K_p is found to increase with an increase in N/N_c . The value, however, rapidly falls at more than

the rotational speed showing a maximum value of K_p . The rotational speed at the maximum K_p shifts to higher side as the ball-filling ratio decreases, and accordingly K_p becomes large. Rapid decrement in K_p in the high-speed range of N/N_c is attributed to the rolling motion of bans.

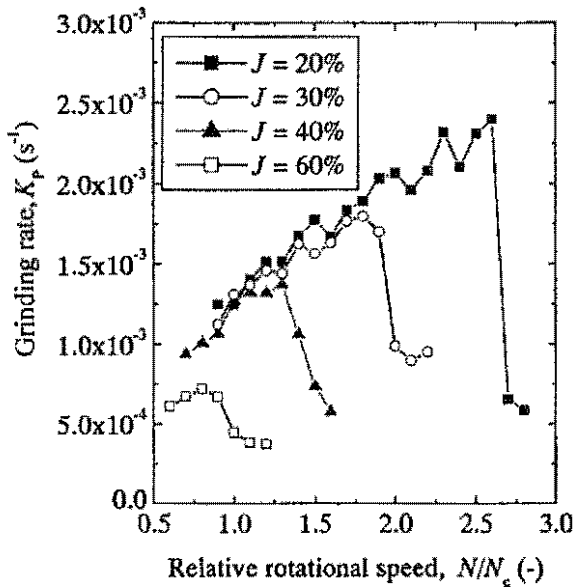


Fig. 2 Relation between grinding rate and relative rotational speed with a parameter of ball-filling ratio.

RELATION BETWEEN THE IMPACT ENERGY AND THE GRINDING RATE UNDER WET CONDITION

It has shown that the impact energy of balls is well correlated with the grinding rate under dry condition³⁻⁶⁾. Thus, the impact energy is also focused in this work. The impact energy, E_w , can be calculated from the balls motion, as follows,

$$E_w = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m v_i^2 \quad (2)$$

where m is the mass of ball, n and v_i^2 denote the number of collision of a ball against another ball or the mill wall within a second and square of relative speed of the balls,

respectively. W denotes the mass of sample charged in the mill pot.

Figure 3 shows relation between E_w and N/N_c with a parameter of the ball-filling ratio. It is found that E_w increases with an increase in N/N_c , subsequently, it rapidly falls. The rotational speed at the maximum E_w shifts to higher side as the ball-filling ratio decreases, and E_w accordingly becomes large. This trend seems to be similar to the relation shown in Figure 2. This implies that the balls move as cascading or cataracting motion when the mill is operated in the range of N/N_c showing the increment of E_w . However, when N/N_c is set at excess value, the balls move as the rolling motion, which is ineffective for the grinding.

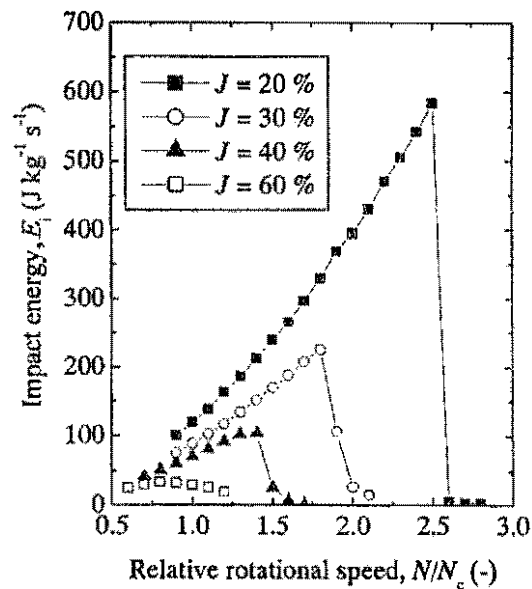


Fig. 3 Relation between impact energy and relative rotational speed with a parameter of ball-filling ratio.

Figure 4 shows correlation of K_p with E_w obtained under whole conditions. It is noticed that the relation between K_p and E_w can be expressed by a straight line on a semi-logarithmic coordinates. Though a part of the data is extremely deviated from the straight

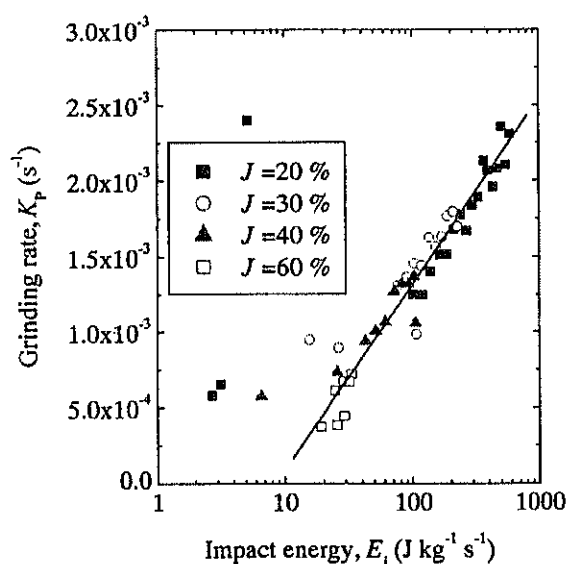


Fig. 4 Relation between impact energy and grinding rate.

line due to the inconsistency of the speed showing the maximum value of K_p with that of E_w , it can be concluded that K_p is well correlated with E_w regardless of the ball-filling ratio. This correlation can be seen under not only dry condition but also wet one.

CONCLUSION

Wet grinding was conducted using the suspension of the gibbsite powder – water by the tumbling ball mill, and the effect of the ball-fining ratio on the grinding rate experimentally was investigated in correlation with the impact energy of balls E_w simulated by the Particle Element Method. The followings are the summary of this work.

- (1) The grinding rate of the sample, K_p , increases with increasing the rotational speed of the mill, N/N_c , subsequently it falls rapidly. N/N_c at the maximum value of K_p shifts to higher side as the ball-filling ratio decreases, and accordingly K_p becomes large.
- (2) The motion of balls during grinding can be

simulated under wet grinding by choosing a suitable coefficient of friction.

- (3) The relation between E_w and N/N_c with a parameter of ball-filling ratio is quite similar to the case for K_p as a function of N/N_c .
- (4) K_p is well correlated with E_w regardless of the ball-filling ratio, and the relation can be expressed by a straight line on a semi-logarithmic coordinates.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Mr. Mitsuo Tanjo, Tanjo consultant, Japan and Mr. Kazuo Horinouchi, Sumitomo Chemical Co. Ltd., Japan for kindly supplying the gibbsite sample. This work was funded by Grant-in-Aid for Scientific Research (Grant-in-Aid for Encouragement of Young Scientists, 10750544).

NOMENCLATURE

D_i : median diameter at arbitrary grinding time	$[\mu\text{ m}]$
D_1 : median diameter at the grinding limit	$[\mu\text{ m}]$
D_0 : initial median diameter	$[\mu\text{ m}]$
E_w : impact energy	$[\text{J s}^{-1} \text{ kg}^{-1}]$
K_p : grinding rate defined by Eq. (1)	$[\text{s}^{-1}]$
n : number of collision of balls per second	$[-]$
N : rotational speed of mill	$[\text{s}^{-1}]$
N_c : critical rotational speed of mill	$[\text{s}^{-1}]$
m : mass of media ball	$[\text{kg}]$
t : grinding time	$[\text{s}]$
v_t : relative speed of balls	$[\text{m s}^{-1}]$
W : mass of sample	$[\text{kg}]$

REFERENCES

1. Qiwu Zhang, Fumio Saito, Kaoru Shimme and Seiichi Masuda, *J. Soc. Powder Technol. Jpn.*, 36 (1999), 468-4731.

2. Ito M, Nagano K. and Hino K., *Kagaku-kogaku Ronbunshu*, 22, 503-511 (1996).
3. Kano J. and Saito F., *Powder Technology*, 98, 166-170 (1998).
4. Kano J., Mio H. and Saito F., *J. Chem. Eng. Japan*, 32, 445-448 (1999).
5. Kano J., Mio H., Saito F. and Tanjo M., *J. Chem. Eng. Japan*, 32, 747-751 (1999).
6. Kano J., Mio H. and Saito F., *AIChE Journal*, 46, 1694-1697 (2000).
7. Mishra B. K. and Rajamani/R. K., *KONA*, 8, 92-98 (1990).
8. Ryu H., Hashimoto H., Saito F. and Watanabe R., *MMIJ, Japan*, 108, 549-555 (1992).
9. Yokoyama T., Tamura K. and Jimbo G., *Kagaku-Kogaku Ronbunshu*, 17, 1026-1033 (1991).
10. Inoue Y., Yokoyama T., Tanaka T. and Tsuji Y., *Nippon Kikai Gakkai Ronbunshu, C-hen*, 66, 1-8 (2000).
11. Kano J., Chujo N. and Saito F., *Advanced Powder Technology*, 8, 39-51 (1997).
12. Kawaguchi T., Tanaka T. and Tsuji Y., *Nihonkikai-gakkai Ronbunshu, B*, 61, 71-77 (1995).

鉄アルコキシドの加水分解による 単分散磁性微粒子の合成

Synthesis of Monodispersed Magnetic Particles
by Hydrolysis of Iron Alkoxide

00403

発表学会名 First Asian Particle Technology Symposium (APT2000)
開催場所 THAILAND/タイ・Bangkok/バンコク
発表月日 2000年12月14日
発表者 山形大学 工学部 助手 木 俣 光 正

発表の概要

金属アルコキシド法は、常温で加水分解反応を行うことができ、かつ、高純度酸化物が得られることから、近年多くの研究が行われている。本研究では、鉄のアルコキシド（トリブトキシ鉄）を疎水性／水溶性混合溶媒中で加水分解反応させ単分散酸化鉄微粒子の合成を試み、単分散球状粒子になるための詳細な合成条件の検討を行った。粒子の形状は、反応温度、溶媒の種類に依存し、反応に使われる水の濃度により、凝集体が生成することがわかった。また、合成により得られた微粒子はアモルファスであるが、還元雰囲気下で熱処理を行うことにより単分散磁性微粒子となる。この時の、還元・熱処理条件と磁気特性の関係を調べたところ、水素雰囲気下で573Kで熱処理することにより、マグネタイトと同程度の磁化率を示すことがわかった。また、粉末X線回折の結果から、623K以上の還元処理を行うことにより、 α -鉄まで還元されることがわかった。

磁場を印加することによりレオロジー特性が変化するサスペンションを磁気粘性流体(MRF)という。還元処理により得られた単分散磁性微粒子を含むサスペンションには、MR

効果（磁場を印加により増加した剪断応力）が認められた。MRFの粘度の可逆増加は、粒子がクラスターを形成し凝集することが原因と言われている。

本研究で得られる磁性粒子は形状が単分散球形あるため、クラスター構造の解析におけるモデル粒子として利用が期待できる。

◎発表学会の概要、その他訪問先での研究に関する情報等

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（ART2000）が開催された。アブストラクトの登録は約260件、会場は5会場に分かれ、研究発表だけでなく、企業のパネル展示やセミナーも行われた。また特に2日目のAsian Special Complexでは各国の粉体工学研究の現状と学会、産業界の協力体制の紹介があり、日本からは粉体工学会の川嶋会長が発表された。

参加者は297名、内訳は日本134名が最も多く、韓国48名、タイ46名、インド18名と続く。その他中国、フランス、インドネシア、マレーシア、メキシコ、モンゴル、オランダ、フィリピン、ロシア、シンガポール、スウェーデン、

台湾、アメリカ、イギリス、ベトナムの参加があった。また出身母体別では、大学・研究関係者175名、学生50名、企業72名と特に企業の方が24%を占めており、企業側の粉体工学に対する関心が深いものとする。

3日目はワークビジットに参加し、タイのチュラロンコン大学の粉体工学関連の研究室を見学した。建物は近代の高層建築もあればタイ風の建築物もあり、大学内はたいへん広い。また、学生は制服を着ており清楚な雰囲気であった。研究室内は、粉体を扱っているにもかかわらず非常に整理整頓されていた。日本企業の出資による実験装置がいくつかあり、共同研究が進められているということであった。

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。

We studied the synthesis of monodispersed magnetic particles by the hydrolysis of iron alkoxide as the model particle in order to break through the mechanism of viscosity variation in magnetorheological(MR) fluid. The iron oxide particles synthesized from iron alkoxide are an amorphous substance, but could be changed into magnetic particles by the reduction treatment of the particles.

In order to synthesize the monodispersed particles, the water for hydrolysis was found to require continuous adding into the reactor. The size of the iron oxide particles could be controlled by the various addition rates of the water. The particles obtained after reduction treatment at 523K for 3h were γ -Fe₂O₃, and at temperatures higher than 573K for 3h were α -Fe. From the examination of the rheological

properties of MR fluids, which were prepared by dispersing the magnetic particles in silicone oil, our prepared particles can be expected to be used as model particles for MR fluid.

INTRODUCTION

Dielectric fine particles dispersed in nonpolar solvent aggregate to form clusters in a strong electric field. The aggregation of the particles cause a reversible increase in the apparent viscosity of the suspension. This phenomenon is known as an electrorheological (ER) effect^{1,3)}. A similar effect induced by a magnetic field is referred to as a magnetorheological (MR) effect^{4,5)}. However, there are not so many studies on the MR effect, as compared with the ER effect. The cluster formation and the aggregation mechanism of magnetic particles in MR fluid have not been made clear. In order to explicate the aggregation mechanism, it is more advantageous to use a simple MR fluid, such as the particulate dispersion fluid with monodisperse sphere particles.

The hydrolysis method of metal alkoxide has various advantages, for example, the hydrolysis reaction at room temperature, monodisperse size and spherical shape of the particles obtained⁶⁻¹⁰⁾, and so on. We have carried out a large number of investigations on the hydrolysis method of metal alkoxide and have already reported some synthesis techniques used to obtain the monodispersed fine particles¹¹⁾ and the monodispersed composite particles^{12,13)}. In addition, other research groups have reported that the monodispersed iron oxide particles can be obtained from the hydrolysis of iron alkoxide

in an octanol/acetonitrile solution¹⁰⁾. We tried to synthesize the magnetic monodispersed fine particles by the hydrolysis of iron alkoxide as the ideal model particle for MR fluid. The fine particles of iron oxide synthesized from iron alkoxide were amorphous substances, but they could change into magnetic fine particles by the reduction treatment of the particles. The purposes of this study are to investigate the synthesis conditions of the monodispersive fine particles of iron oxide in detail and to investigate the relationships between the conditions of the deoxidation process and the magnetic properties of the particles.

EXPERIMENTAL

Materials

Iron tri-n-butoxide (TNBI, High Purity Chemical Laboratory), 1-octanol (OcOH, 98.0%, Kanto Chemical Co.), acetonitrile (AcNT, 99.5%, Kanto Chemical Co.) and hydoroxypropyl cellulose (HPC, Wako Pure Chemical Industries) were used without further purification. Deionized pure water was produced by a Yamato filtering system (Yamato WL-21). After moisture in the ethanol (99.5%, Kanto Chemical Co.) was removed by molecular sieve (3A, Wako pure Chemical Industries), the ethanol was filtrated with a membrane filter (0.2mm, Advantec Toyo).

Synthesis of Iron Oxide Particles

The flow chart for the synthesis procedure of iron oxide particles is shown in Fig. 1. TNBI in OcOH was refluxed at 333K for 2 hours and the solution was moved into a flask reactor under a drying nitrogen atmosphere. Then, it

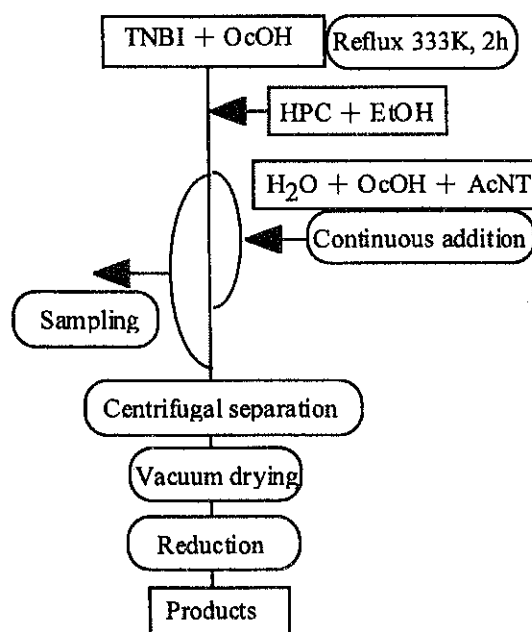


Fig. 1 Synthesis procedure of iron oxide particles

was stirred at 300rpm, under the temperature of 298K, and HPC dissolved in ethanol was added to the reactor. Continually, the hydrolysis reaction was initiated by the addition of water-OcOH-AcNT solution. After the continuous addition of the water-OcOH-AcNT solution was completed, the stirring was allowed to continue for an additional 2 hours. The solvent in the reaction solution was removed by decantation after a centrifugal separation. Then the products were dried in a vacuum at 323K for more than 24 hours. The dried samples were observed using a scanning electron microscope (SEM, JEOL T-330) and the particle diameter was then examined.

A small amount of the reaction solutions was sampled at appropriate time intervals. The sampling solutions were passed through a 0.2 μ m membrane filter. The iron element concentration in the filtrate was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS, Hitachi 180-30), and the apparent hydrolysis rate of

TNBI was estimated.

Reduction treatment of the Synthesized Particles

A quartz tube of 1000mm in length and 47mm in diameter in a tube furnace (Koyo Lindberg) with a temperature program was used for the reductive reaction. The synthesized particles were put in the quartz tube, and nitrogen gas was conducted in the tube for 30 minutes at 200ml/min in order to remove the oxygen. Hydrogen gas at 200ml/min was conducted in the tube as soon as the nitrogen gas stopped. Then the furnace temperature was increased to an appropriate level from 473K to 1273K at a rate of 5K/min. After the reduction treatment, the nitrogen gas was again conducted at 200ml/min for 30min to remove the hydrogen gas in the tube. The reduced particles were observed with SEM, and the shape and size of the particles were examined. Crystal structures of the reduced particles were investigated by a powder X-ray diffraction (XRD, Shimazu XD-D1). The magnetic property of the particles was measured by the vibration sample type of magnetometer (Toei Industry VSM-P7).

RESULTS AND DISCUSSION

Preparation of Monodispersed Particles of Iron Oxide

Table 1 shows the relationship between the volume ratio of the AcNT solvent to the total solvent and yields of iron oxide at a constant concentration of alkoxide and water. It can be seen from Table 1 that the yields of the iron oxide particles increase with an increase in the volume ratio of the AcNT. OcOH is almost

insoluble in water, on the other hand AcNT dissolves in water. The reaction field of the hydrolysis of TNBI appeared to be in the AcNT solution because the hydrolysis was produced by molecular impact between the alkoxide and water. Consequently, it seems that the reaction field increased with an increase in the AcNT ratio. The aggregation particles were produced at either condition where the volume ratio of AcNT was more than 60% or when the AcNT was not added.

For these reasons, in this work, the particles of iron oxide were synthesized at a constant condition of 50vol% in a volume ratio of AcNT.

The variations of the TNBI concentration with two different addition methods of water

Table 1. The yield of iron oxide particles and volume ratio of AcNT

Volume ratio of AcNT (%)	Yield (%)
50	78
40	75
30	65
15	39

(TNBI : 0.05M, Water : 0.3M)

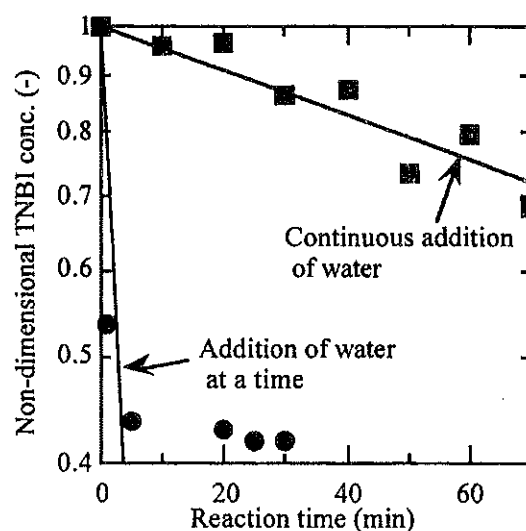


Fig. 2 Variations of TNBI concentration as a function of reaction time
(TNBI : 0.05M, Water : 0.2M)

as a function of reaction time are shown in Fig. 2. The TNBI concentration presents the non-dimensional concentration which is the ratio of the TNBI concentration at each reaction time to the initial concentration. At the early stage of the reaction of metal alkoxide, it is known that the reaction generally follows the first order rate equation. It can be seen that the reaction rate is remarkably influenced by the addition method of the water solution, and that the reaction rate with the continuous addition method is extremely slow compared with the addition method at a time. The value of rate constants with the continuous addition method and with the addition method at a time the slopes of the two lines in Fig. 2 are 0.0046 and 0.24 min^{-1} , respectively. Thus, the continuous addition of the water into the reaction system was more effective in synthesizing the monodispersed particles of iron oxide.

Fig. 3 shows the median size and CV values of the iron oxide particles at different addition rates of water. The median size increased with a decrease in the addition rate of water. When

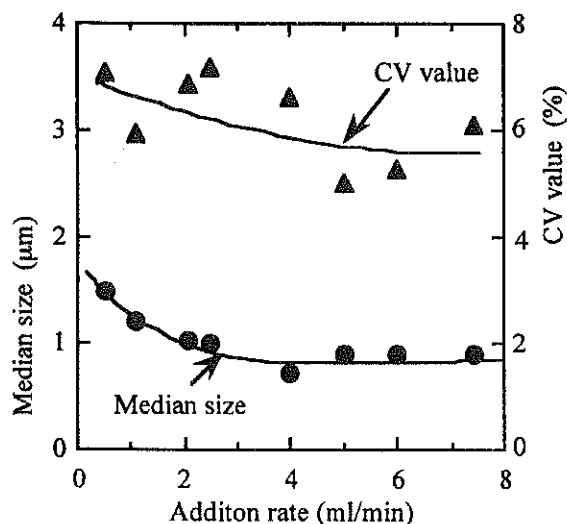


Fig. 3 Median size and CV value of iron oxide particles as a function of addition rate of water

the addition rate of water is low, the number of particle nucleations may decrease with a decrease in the water concentration in the reaction system. Accordingly, the growth quantity per one particle is considered to increase. As shown in Fig. 3, all the CV values of the particles synthesized with any addition rate are in the region of 5~8%, and it is clear that the monodisperse particles of iron oxide can be synthesized by the continuous addition of water.

Preparation of Monodispersed Magnetic Particles

The SEM photographs of particles reduced at various temperatures for 3 hours is shown in Fig. 4. Although the particles aggregated by the reduction treatment at temperatures higher than 1173K, the particle shape was found to be maintained at temperatures lower than 773K. The particles treated at 573K (Fig. 4(b)) shrank by about 50% as compared with

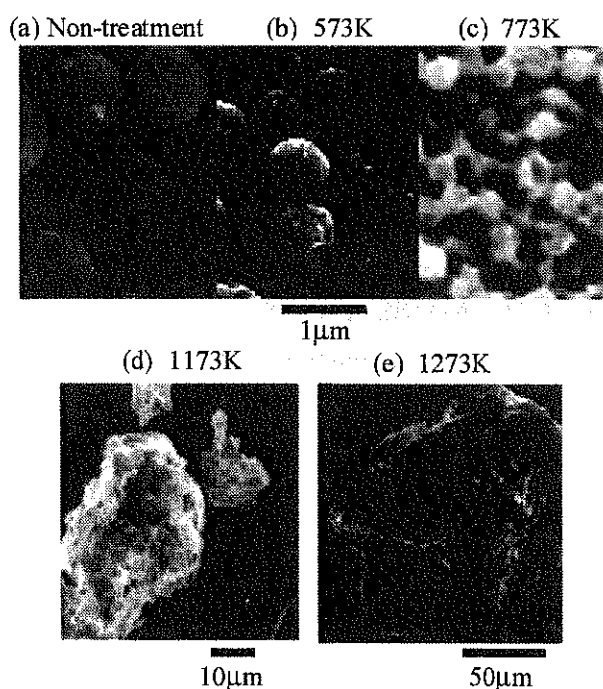


Fig. 4 SEM photographs of particles treated at various temperatures for 3h

the non-treatment particles (Fig. 4(a)).

Fig. 5 shows the X-ray diffraction patterns for the particles obtained by the reduction treatment at various temperatures for 3 hours. The peaks are the dotted- and full-line cross pattern-lines in Fig. 5 which signify the crystal peak of γ -Fe₂O₃ and α -Fe, respectively. The crystal structure of γ -Fe₂O₃ appeared at

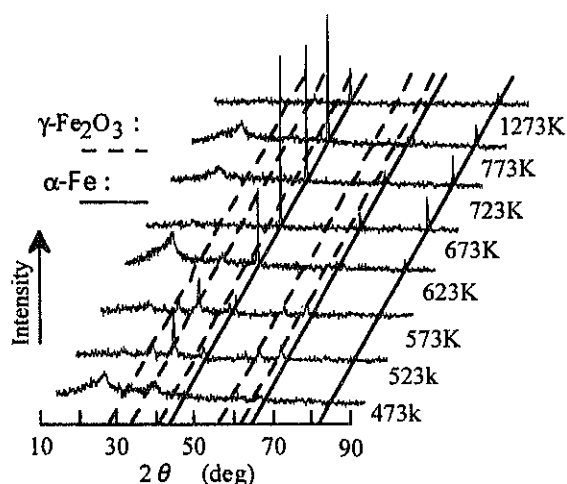


Fig. 5 X ray diffraction patterns of particles treated at various temperatures for 3h

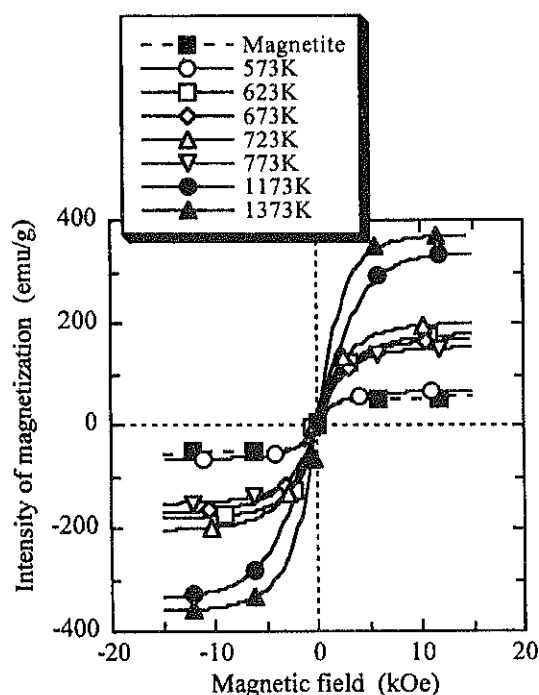


Fig. 6 Magnetization curve of particles treated at various reduction temperatures for 3h

temperatures over 523K, further, the α -Fe crystal was formed at over 623K. The particles obtained were found not to crystallize at temperatures lower than 473K, regardless of the reduction treatment time.

The magnetization curves for the particles treated at various temperatures are shown in Fig. 6. In addition, the data for commercial magnetite particles are also shown in Fig. 6 to compare with the experimental data. The intensity of magnetization of the particles treated at temperatures higher than 573K increased with an increase in the reduction temperature, and was larger than the commercial magnetite particles. Slight hysteresis was observed in all the samples.

CONCLUSIONS

As a result of the experiment on the synthesis of the monodisperse magnetic particle, the following has been made clear;

(1) The particle size can be controlled by the continuous addition rate of water. It was found that the monodispersed iron oxide particles could be prepared by controlling the reaction rate using the continuous addition method of water.

(2) The particles obtained after the reduction treatment at 523K for 3h are γ -Fe₂O₃, and at temperatures higher than 573K for 3h are α -Fe.

REFERENCES

1. Block H. and Kelly J. P., *J. Phys. D*, 21, 1661-1667 (1988).
2. Jordan T.C. and Shaw M. T., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, 24, 849-878 (1989)

3. Halsey T. C., *Science*, 258, 761-766 (1992)
4. Shulman Z. P., Kordonsky V. I., Zaltsgendler E.A., Prokhrov I. V., Khusid B. M., and Demchuk S. A., *Int. J. Multiphase Flow*, 12, 935-955 (1986)
5. Lemaire E. and Bossis G., *J. Phys. D*, 24, 1473-1477 (1991)
6. Stöber W. and Fink A., *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62-69 (1968)
7. Barringer E.A. and Bowen H. K., *Comm. Am. Ceram. Soc.*, 65, C199-C201 (1982)
8. Mizutani N., Ikeda M., Lee S.-K., Shinozaki K. and Kato M., *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshu*, 99, 183-186 (1991)
9. Ogihara T., Yanagawa T., Ogata N. and Yoshida K., *J. Ceram. Soc., Japan*, 101, 315-320 (1993)
10. Ogihara T., Yabuuchi M., Yanagawa T., Ogata N., Yoshida K., Nagata N., Ogawa K. and Maeda U., *J. Soc. Powder Technol., Japan*, 31, 620-625 (1994)
11. Kimata M., Koizumi M. and Hasegawa M., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 22, 1366-1372 (1996)
12. Hasegawa M., Kimata M., Ishibashi S. and Kanda Y., *ibid*, 21, 879-885 (1995)
13. Kimata M., Kashiwaya H. and Hasegawa M., *ibid*, 24, 660-664 (1998)

微粒子の流動化に及ぼす振動付加の影響

Effect of Vibration on Fluidization of Fine Particles

00404

発表学会名 First Asian Powder Technology Symposium (APT2000)
開催場所 タイ、バンコク
発表月日 平成12年12月15日（開催期間 H 12.12.13～H 12.12.15）
発表者 馬渡 佳秀 静岡大学大学院理工学研究科環境科学専攻（後期3年）

学会発表の概要

様々な産業分野において原料、中間体そして製品そのものとして用いられる粉体の微粒子化が進行している。微粒子化することによる付着、凝集性の影響の増大はこれらの微粒子のハンドリングを困難なものとしている。流動層は粉体のハンドリング手法の一つであるが、通常の操作では付着、凝集性粒子の良好な流動化を得ることは難しい。そこで、これら付着、凝集性粒子の流動性を改善するために本研究では外部から振動を付加した。

本研究は振動場における微粒子の流動化挙動を平均粒径6～100 μm のガラスビーズを用いて考察したものである。実験パラメータは粒子径、ガス流速、操作圧力、振動強度及び加振方向（ツイスト、鉛直、水平）とした。

易流動性であるA粒子（60, 100 μm ）は加振方向、振動強度の最小流動化速度に及ぼす影響は小さいことが分かった。一方、付着、凝集性の強いC粒子（6, 10, 20 μm ）では振動強度を大きくすることで最小流動化速度が減少した。また、水平方向に加振した場合、凝集性粒子の流動性改善の指標となる振動によるチャネルの連続的破壊が他の加振方向に比べ最も効果的に行われた。これはチャネルの形成方向に対して水平加振が剪断方向に働くためだと考えられ

る。付着、凝集性粒子から比較的大きな粒子における実験結果と併せて振動場における流動化特性について明らかにした。

ABSTRACT

The effects of vibration on fluidization behavior are experimentally studied for six powders (6～100 μm), which contain Geldart group C powders. Fluidity of fine particles is evaluated with minimum fluidization velocity, u_{mf} , void fraction and flow pattern in the particle bed. In the case of Geldart group C powders, u_{mf} decreases with increasing the vibration strength. It can be seen from visual observation that stable channels and cracks are broken and the fluidity of the bed may be improved by vibration. The effects of three vibrational modes (twist, vertical, horizontal) on the particle flow patterns are also discussed for all tested powders.

INTRODUCTION

Fine particles are used in wide range industries to achieve high qualitative and multi functional products. Fluidized bed is one of the powder handling techniques and is used as

drying, granulation and chemical reactor and so on. Geldart^[1] has studied the fluidity of particles according to the relation between diameter and density, and classified the smallest category as group C. Group C particles have strong interaction force between particles, so they do not present as primary particle but agglomerates. In the case of fluidized bed with group C particles, channels and cracks are formed and fluidity becomes poor. Some Papers^[2-6] have reported the fluidization of cohesive fine particles.

The vibration of the bed is one of the ways to improve the fluidization of cohesive particles. Bratu et al.^[7] and Gupta et al.^[8] have reported about fluidization of relatively large particles with vibration. Marring et al.^[9] have reported about fluidization of some cohesive particles under vibration. With vibration, u_{mf} and ϵ_{mf} were lower than without vibration. Mori et al.^[11] have reported for the fluidization of cohesive group C particles with twist vibrational mode, and classified group C particles to the three sub-groups according to their bed expansion characteristics.

In this work, we use the vibro-fluidized bed to improve the fluidity of cohesive fine particles. In the previous papers^[17,18], the vibrational mode was twist vibration, which was the same as Mori et al.^[11]. However, the twist vibration is complex and it is hard to clear the way of propagation of vibration. So, the experiments of vertical and horizontal vibrations are carried out to obtain the information of characteristics of vibrated fluidized bed. Three vibrational modes are compared and discussed, and flow patterns of

particle are also discussed.

EXPERIMENTAL

The experimental apparatus and method are similar to the previous works^[17,18]. A fluidized bed was made of glass column, which had 0.065m I.D. and 1.1m height. A porous glass sintered plate was used as a gas distributor. The powders used in this work were the same kind glass beads, whose mean diameters were 6, 30, 60 and 100 μ m.

Dry nitrogen gas was used as fluidizing gas and bed pressure drop was measured by the differential pressure gauge (MKS Instruments). Gas velocity was controlled by using rotameter (KOFLOC) and mass flow controller (Brooks Instrument). From ΔP - u curve, the minimum fluidization gas velocity (u_{mf}) was determined. Void fraction of the bed (ϵ) was determined by measuring the bed height. The flow patterns were determined by visual video observation.

The vibration strength can be defined as the ratio of the acceleration of vibration to that of the gravity as follows;

$$\Lambda = \frac{A(2\pi f)^2}{g} \quad (1)$$

where A was the amplitude of vibration and f was the frequency of vibration. The frequency of the vibration (30, 35, 40, 45 Hz) was controlled by an inverter. The amplitude of vibration (0.5, 1.0, 1.5 mm) was controlled by changing the angle of unbalance weight of vibro-motor and was determined by the amplitude sheet gauge (Chuo Kakoki). The vertical or the horizontal vibration can be obtained by changing the setting of vibro-motor.

RESULTS AND DISCUSSION

Effects of vibrational mode on u_{mf}

Figure 1 shows the examples of P - u curve for 6 and 60 μm for three vibrational modes. For 60 μm particles, u_{mf} can be obtained even without vibration. However, for 6 μm particles, it is not clear between fluidized and fixed bed from ΔP - u curve without vibration. This is because many stable channels and cracks are formed in the bed. When vibration is added to the bed, u_{mf} can be obtained for three vibrational modes.

Figure 2 shows the effect of vibrational mode on U_{mf} for different particle diameter. For 60 and 100 μm particles, fluidization can be obtained without vibration, and the difference in vibrational mode is small.

For 30 and 6 μm particles, u_{mf} can not be obtained in this experiments without vibration. Especially for 6 μm particles, stable channels

and cracks were formed in the whole bed, so the fluidity of the bed became poor. For 30 μm particles without vibration, channeling was dominant in the lower part of the bed and bubbling was dominant in the upper part of the bed. However, with vibration, channels were broken and disappeared and only bubbles were observed in the bed. The minimum fluidization velocity decreased with increasing the vibration strength for 6 μm particles for three vibrational modes. This is because the vibration breaks agglomerates in the bed.

Wen and Yu^[19] have proposed a relationship of u_{mf} as follows.

$$\frac{d_p u_{mf} \rho_g}{\mu} = \left[(33.7)^2 + 0.00408 \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \right]^{\frac{1}{2}} - 33.7 \quad (2)$$

For small Re_p ,

$$u_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu} \quad (3)$$

where $Re_p = d_p u_{mf} \rho_g / \mu$.

For the estimation of the agglomerate diameter, the agglomerate density must be taken into account in equation (3). In this work,

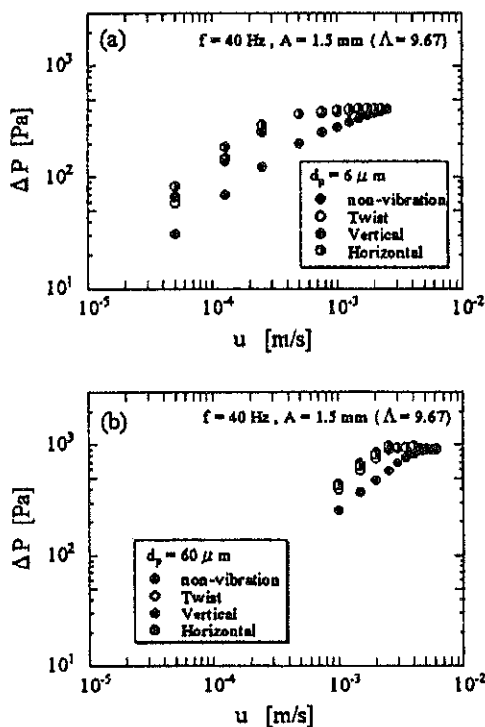


Fig.1 Effect of vibrational mode on ΔP for (a) 6 μm and (b) 60 μm

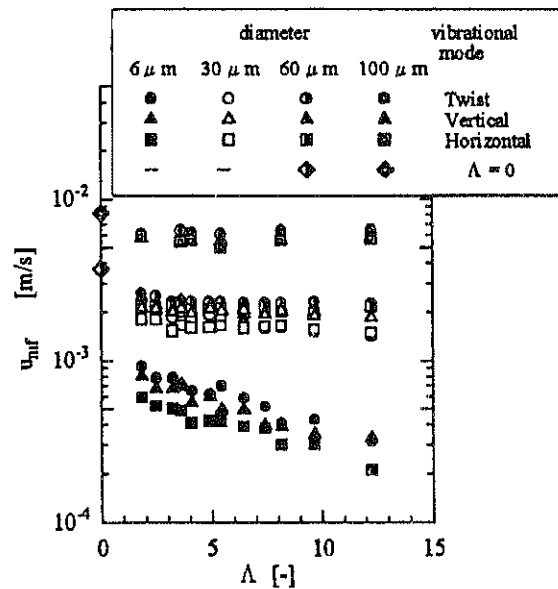


Fig.2 Effect of vibrational mode on u_{mf} for different particle diameters

agglomerate density is not measured, but has been reported by some authors^[20-22]. In these authors, the observed values of void fraction for agglomerate were between 0.65 to 0.80. Chaouki et al.^[2] assumed agglomerate density equal to ϵ_{mf} . Figure 3 shows ϵ_{mf} and agglomerate diameter calculated by equation (3) for $6\mu\text{m}$ particles. Agglomerate diameters are calculated with taking into account the agglomerate void fraction as ϵ_{mf} . Calculated agglomerate diameters decrease with the vibration strength. The agglomerate diameter becomes smaller as the vibration strength increases.

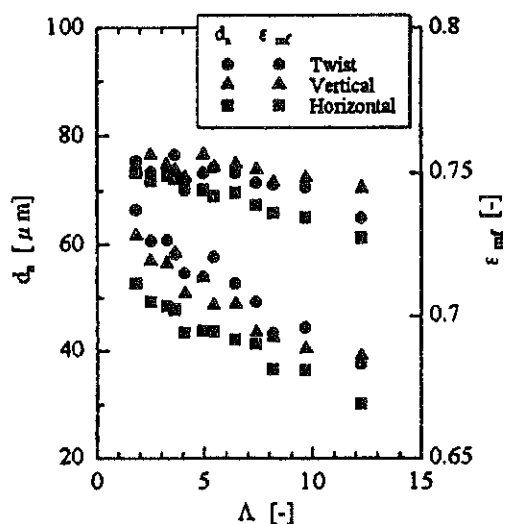


Fig.3 Effect of vibration on ϵ_{mf} and calculated agglomerates diameter (d_a) for $6\mu\text{m}$ particles

Effect of vibrational modes on the flow patterns in the bed

The flow patterns in the bed are affected by the particle diameter. Bubbling and channeling/cracking are dominant for Geldart group A and group C, respectively.

Figure 4 shows the map of flow patterns in the bed for three vibrational modes for $30\mu\text{m}$. At higher gas velocity, particles moved vigorously after the bubble disruption on the

bed surface. Furthermore, the whole bed motion was observed for twist and horizontal vibrational mode. However, when vertical vibration was added to the bed, the whole bed motion could not be observed. When twist vibration was added to the bed, a bed rotated horizontally. When horizontal vibration was added to the bed, particles moved from a side of the bed to the other side across the bed surface. These whole bed motions were observed without bubble disruption on the bed surface. The lower limit of gas velocity for bubble disruption on the bed surface decreases with the vibration strength for twist and vertical mode. However, for horizontal mode, such limit increases with vibration strength. It is considered that the way of propagation of the vibration is not the same as the twist or vertical mode. The lower limit of gas velocity for horizontal and vertical rotation decreases with the vibration strength.

Figure 5 shows the comparison of the void fraction among three vibrational modes for $30\mu\text{m}$. ϵ_{fix} is the value of fixed bed and ϵ_{umax} is the value at maximum gas velocity ($u_{max}=0.025\text{ m/s}$). When the horizontal vibration was added to the bed, particles moved vigorously with vertical rotation. It is considered that vertical rotation promotes rearrangement of particles in the bed. So, the lowest value of ϵ_{fix} is obtained in the horizontal vibrational mode. For the vertical vibration, the whole bed motion is not observed and u_{mf} is highest among three vibrational modes. From these results, it is thought that the whole bed motion caused by twist and horizontal vibration leads to the favorable fluidization.

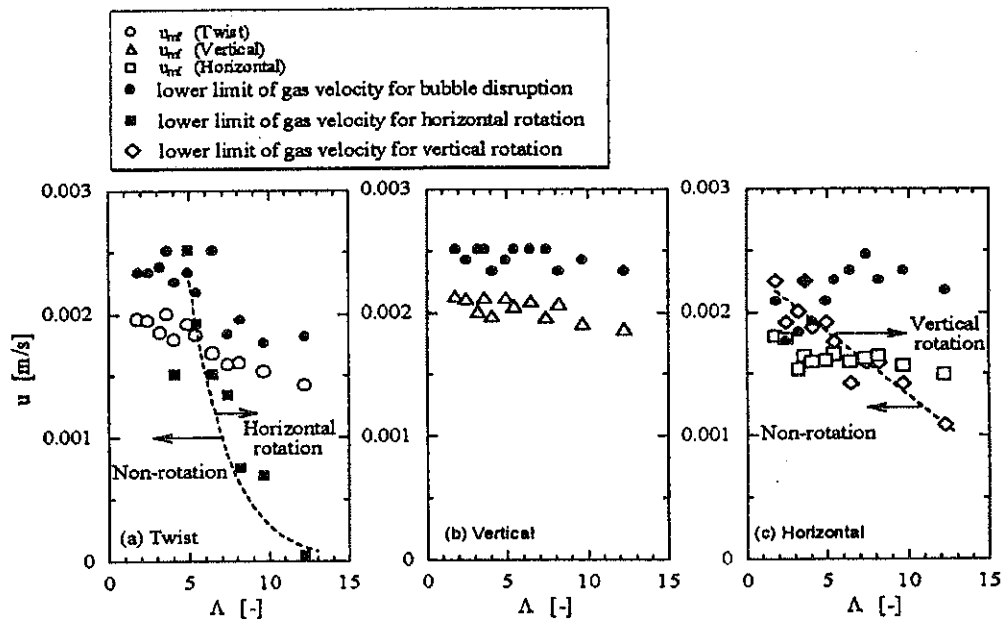


Fig.4 Map of flow pattern in the bed for three vibrational mode for $30\ \mu\text{m}$

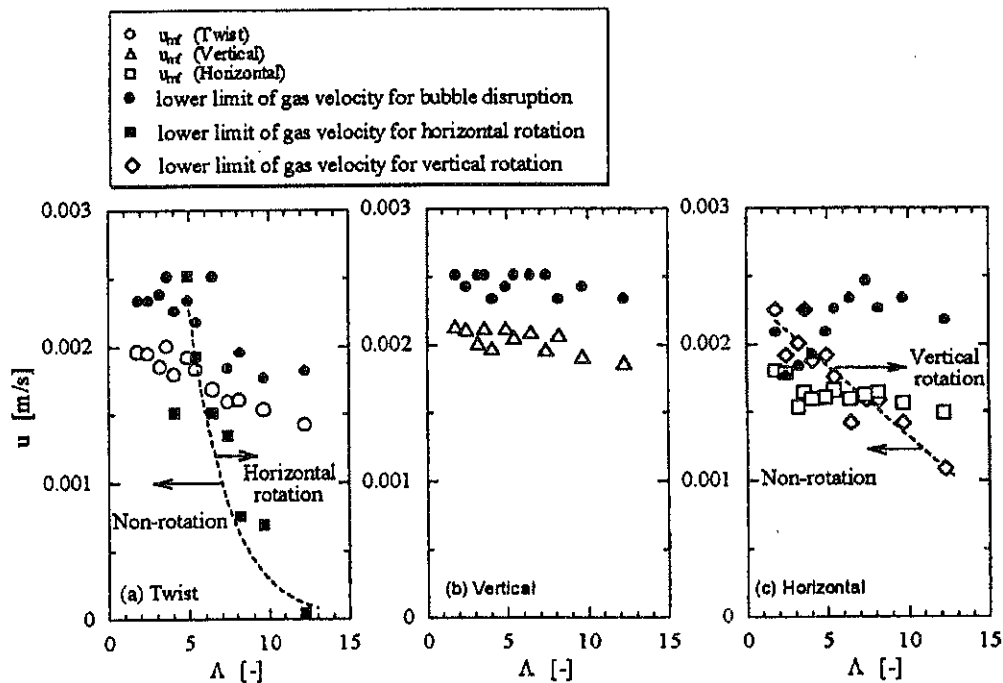


Fig.5 Comparison of void fraction (ϵ) among three vibrational mode for $30\ \mu\text{m}$

For 60 and $100\ \mu\text{m}$ particles, dominant bed behavior was bubbling. Figure 6 shows the effect of vibrational mode on bubble disruption on the bed surface for 60 and $100\ \mu\text{m}$. The whole bed motion was similar to $30\ \mu\text{m}$ particles. However, it was difficult to distinguish the whole bed motion from bubble disruption on

the bed surface. The lower limit of gas velocity for bubble disruption on the bed surface decreases with the vibration strength for $60\ \mu\text{m}$ particles, while such lower limit is almost constant for $100\ \mu\text{m}$. When horizontal vibration is added to the bed, bubble disruption is observed in the lower gas velocity than the other

vibrational modes.

For $6\mu\text{m}$ particles, the whole bed motion (horizontal rotation) was observed for the twist vibration only. Horizontal rotation seemed a one body. Channels and cracks breakage by vibration disappeared gradually as the gas velocity decreased. Finally, the channel and crack breakage by vibration could not be observed.

Figure 7 shows the comparison of the lower gas velocity for channel breakage among three vibrational modes for $6\mu\text{m}$. With increasing vibration strength, the lower limit of gas velocity for channel breakage is shifted to the smaller gas velocity, which implies that the fluidization can be achieved at the smaller gas velocity by vibration. When the horizontal vibration is added to the bed, the lower limit of gas velocity for channel breakage is the lowest among the three vibrational modes. However, the vertical vibration is added to the bed, the lower limit of gas velocity for channel breakage is almost constant with vibration strength. It is

considered that the way of the channel breakage by vibration is not the same among three vibrational modes. As the channels are formed from the bottom to the top of the bed, the direction of horizontal vibration affects the channels as the shear force. The vertical vibration is the same direction with the channels in the bed, so the vertical vibration is not enough to break the channels.

Figure 8 shows the comparison of the void fraction of the bed among three vibrational modes for $6\mu\text{m}$. When the horizontal vibration is added to the bed, the lowest value of ϵ_{fix} is obtained. This is the same trend as for the results of $30\mu\text{m}$ particles in Fig 5. However, horizontal vibration is added to the bed, vertical rotation was not observed. Although the whole bed motion can not be observed, the rearrangement of bed structure is promoted by horizontal mode. So, the lower limit of gas velocity for channel breakage is the lowest for horizontal mode as shown in Fig 7.

CONCLUSIONS

The effects of three vibrational modes (twist, vertical, horizontal) on the flow patterns were

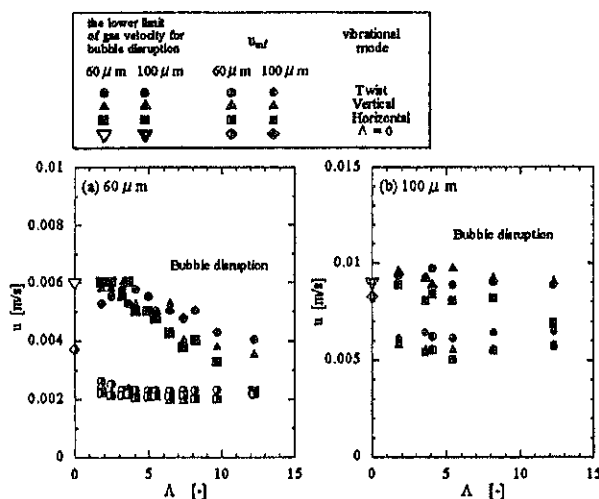


Fig.6 Effect of vibrational mode on bubble disruption on bed surface for (a) $60\mu\text{m}$, (b) $100\mu\text{m}$

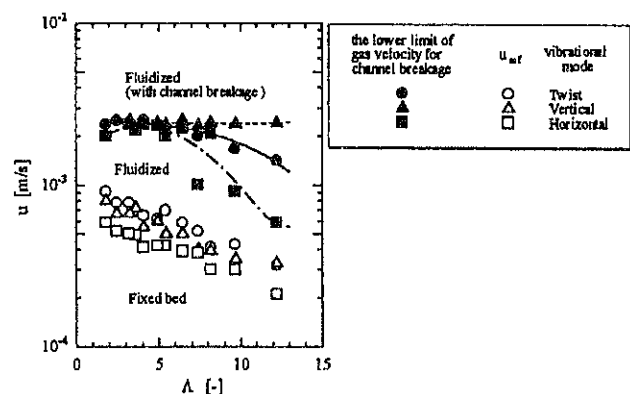


Fig.7 Comparison of lower limit of gas velocity for channel breakage among three vibrational modes for $6\mu\text{m}$ particles

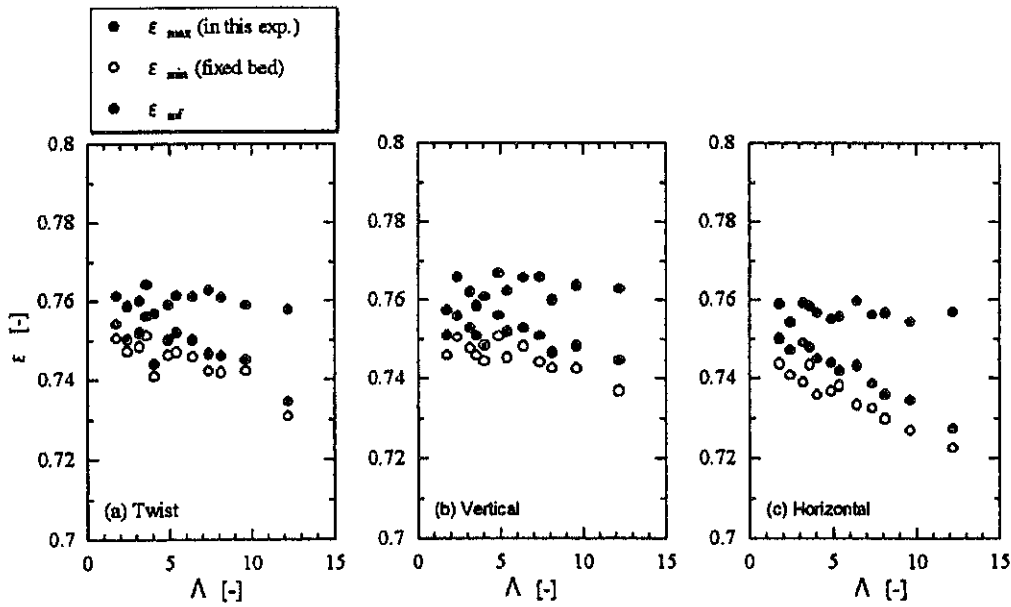


Fig.8 Comparison of void fraction (ϵ) among three vibrational modes for $6\mu\text{m}$ particles

experimentally obtained. The vibrational mode affected u_{mf} , void fraction of the bed and the whole bed motion. From the experimental results, following conclusions are obtained.

- (1) For large particles (60 and $100\mu\text{m}$), at the higher gas velocity than u_{mf} , bubble behavior is dominant. So, the effects of vibrational mode on the flow patterns in the bed and u_{mf} are not significant.
- (2) For $30\mu\text{m}$ particles, the whole bed motion could be observed for twist and horizontal mode. Especially, the vertical rotation caused by the horizontal vibration leads to the most vigorous motion, so the lowest ϵ_{fix} is obtained.
- (3) For $6\mu\text{m}$ particles, vertical rotation was not observed. This is because that cohesive force between particles increases with decreasing particle diameter. So the bed structure becomes complex and restricts free motion of particles in the bed.
- (4) For horizontal mode, the lower limit of gas velocity for channel breakage for $6\mu\text{m}$ is the

lowest among three vibrational modes. It is considered that the horizontal vibration affects channel breakage as the shear force.

- (5) From the view of the bed motion, the horizontal mode causes the vertical rotation which leads to vigorous particle motion for $30\mu\text{m}$ particles and channel breakage for $6\mu\text{m}$ particles. However; for vertical mode, the whole bed motion can not be observed, and u_{mf} is the highest for $30\mu\text{m}$ particles and the effect of vertical mode on the channel breakage is small for $6\mu\text{m}$ particles among three vibrational modes. From these results, it is considered that the whole bed motion caused by vibration plays an important role in the improvement of the bed fluidity.

Acknowledgements

The authors would like to thank Tetsu Koide, Kohta Yokawa and Masahiro Ozawa for their kind assistance in the experiments.

Nomenclature

A : amplitude of vibration	[m]
da : agglomerate diameter calculated by eq. (3)	[μm]
d _p : diameter of particle	[μm]
f : frequency of vibration	[Hz]
g : acceleration of gravity	[m/s ²]
u : superficial gas velocity	[m/s]
u _{mf} : minimum fluidization velocity	[m/s]
u _{max} : maximum gas velocity (in this experiment)	[m/s]
Re _p : particle Reynolds number	[-]

Greek letters

ϵ_{fix} : void fraction at fixed bed	[-]
ϵ_{max} : void fraction at u _{max}	[-]
ϵ_{mf} : void fraction at u _{mf}	[-]
ρ_g : density of gas	[kg/m ³]
ρ_s : density of particle	[kg/m ³]
μ : viscosity of gas	[kg/m ³]
Λ : vibration strength	[-]

REFERENCES

- [1] D. Geldart, *Powder Technol.*, 7, 285-292 (1973).
- [2] J. Chaouki, C. Chavarie and D. Klvana, *Powder Technol.*, 43, 117-125 (1995).
- [3] S. Morooka, K. Kusakabe, A. Kobata and Y. Kato, *J. Chem. Eng. Jpn.*, 21, 41-46 (1988).
- [4] W. A. Pacek and A. W. Nienow, *Powder Technol.*, 60, 145-158 (1990).
- [5] G. Y. Zhao, C. W. Zhu and V. Hlavacek, *Powder Technol.*, 79, 227-235 (1994).
- [6] Z. Wang, M. Kwauk and H. Li, *Chem. Eng. Sci.*, 53, 377-395 (1998).
- [7] E. Bratu and G. I. Jibescu, *Brit. Chem. Eng.*, 16, 691-695 (1971).
- [8] R. Gupta and A. S. Mujumdar, *Can. J. Chem. Eng.*, 58, 332-338 (1980).
- [9] E. Marring, A. C. Hoffmann and L. P. B. M. Jaanssen, *Powder Technol.*, 79, 1-10 (1994).
- [10] K. Erdesz and A. S. Mujumdar, *Powder Technol.*, 46, 167-172 (1986).
- [11] S. Mori, A. Yamamoto, S. Iwata, I. Haruta, Y. Yamada and E. Mizutani, *AIChE Symp. Ser.*, 53, 88-94 (1990).
- [12] N. J. M. Kuipers, E. J. Stamhuis and A. A. C. M. Beenackers, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2727-2732 (1996).
- [13] R. Chirone and L. Massimilla, *Chem. Eng. Sci.*, 49, 1185-1194 (1994).
- [14] Q. Zhu and H. Li, *Powder Technol.*, 86, 179-185 (1996).
- [15] K. Kato, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 36, 616-619 (1999).
- [16] T. Zhou and H. Li, *Powder Technol.*, 102, 215-220 (1999).
- [17] K. Noda, Y. Sakae, H. Iijima, S. Uchida and T. Suzuki, *J. Soc. Powder Technol.*, 34, 228-232 (1997).
- [18] K. Noda, Y. Mawatari and S. Uchida, *Powder Technol.*, 99, 11-14 (1998).
- [19] C. Y. Wen and Y. H. Yu, *AIChEJ.*, 12, 610-612 (1966).
- [20] Y. Iwadate and M. Horio, *Powder Technol.*, 100, 223-236 (1998).
- [21] S. Matsusaka, S. Nakamura and H. Masuda, *J. Soc. Powder Technol. Japan*, 36, 16-22 (1999).
- [22] T. Zhou and H. Li, *Powder Technol.*, 101, 57-62 (1999).

メカニカルミリング処理を用いた粉末冶金法による 高窒素ステンレス鋼の創製

Fabrication of a High Nitrogen Stainless Steel by Powder
Metallurgy Process through Mechanical Milling Treatment

00405

発表学会名 メカニカルミリング処理を用いた粉末冶金法による高窒素ステン
 ス鋼の創製
発表月日 200. 12. 4 (2000. 12. 4-8)
発表者 片岡 公太 九州大学大学院工学府 博士後期課程3年

発表の概要

鋼への窒素の添加は、延性をあまり損なうことなく強度や耐食性を大幅に向上させることができるため、ステンレス鋼や耐熱鋼の材質向上を目的として、より多くの窒素を鋼に添加しようとする試みがなされている。我々は、高窒素鋼を製造するための粉末冶金法（窒素雰囲気中でステンレス鋼粉を焼結する方法）をすでに提案した。この手法では粉末粒子に多量の窒素を短時間で吸収させ得るという利点を持つ。しかし、この方法で作製した焼結鋼の延性は、残存する気孔の影響で、バルク材料の延性よりも劣る。そこで本研究では、緻密な高窒素ステンレス鋼を作製するために、メカニカルミリング(MM) 処理を用いた新しい手法を提案した。

本手法では、完全に緻密化された材料が得られる。なぜなら、MM粉は内部組織がナノオーダーまで超微細化されており、そのような超微細結晶粒を有する粉末は固化成形温度で、超塑性変形機構によって十分に変形が起こると考えられるためである。開発鋼の組織は酸化物の分散粒子を有する結晶粒径約 $5\mu\text{m}$ の γ 相となる。そしてこの鋼の耐力(940MPa)は、MM処理されていない同組成の焼結鋼の耐力

(630MPa)と比較して、1.5倍に向上する。これは主に結晶粒微細化強化による。さらにこの鋼は延性も完全緻密化の達成により12%まで改善された。このように、本研究で開発した手法は、完全に緻密化されたバルク材を作製できるだけでなく、機械的性質の改善にも効果的であることが確認された。

学会発表の概要

この国際会議は、1988年に第1回(東京)1997年に第2回(オーストラリア)が開催されており、今回で3回目となる。また、会議のサブタイトルが“International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS”であることからわかる通り、プログラムは19ものセッションからなり、私が専門としている鉄鋼粉末材料に限らず様々な金属の組織制御、製造・加工、機械的性質、などを含め500件以上の非常に多くの研究発表があった。その中で、私は会議初日の高窒素鋼のセッションで口頭発表およびディスカッションを行った。今回の会議は、私にとって初めての国際会議であり、単に材料工学に関する様々な知識を得ただけでなく、国内の

会議では経験することの出来ない、他国の人々の生活習慣・文化や考え方に触れることができ、多くの面で勉強させていただきました。また、英語力の無さからコミュニケーションをうまくとれずにもどかしさを感じ、改めて英語の必要性を痛感しました。この経験を今後の研究にも活かしたいと思います。

最後に、このような機会を与えて下さったホソカワ粉体工学振興財団の方々に深く感謝の意を表します。

Abstract

Authors have been developing the powder metallurgy process for the fabrication of high nitrogen steel; the sintering in a N_2 gas atmosphere of stainless steel powder. This method has a beneficial point that a large amount of nitrogen can be absorbed into powder particles in a very short time. But the ductility of sintered steels is inferior to that of bulk materials because of existence of retained pores. In this study, a new powder metallurgy process using mechanical milling treatment was proposed for the fabrication of densified high nitrogen stainless steel.

An atomized 23mass% Cr steel powder was mechanically milled in an Ar gas atmosphere (as-MM powder), and then subjected to annealing in a N_2 gas atmosphere at 1273K for 10.8ks (Nitrogen Absorption (NA) treatment). NA-treated MM powder was mixed with as-MM powder to control its mean nitrogen composition to be 0.95mass% N. The alloy composition of Fe-23%Cr-0.95gpN is enough to obtain stable austenitic structure at room temperature. The powder mixture was packed in a stainless steel

tube in a vacuum and then consolidated by hot rolling for full densification. The consolidated material was finally subjected to the solution treatment at 1473K for 1.8ks, followed by water-quenching.

Through this process, materials with full density could be obtained. Since as-MM powders have ultra fine grained structure within powder particles, they are thought to deform by the mode of superplastic deformation at the consolidation temperature. The microstructure obtained is of austenite with the dispersoid of oxides, and the austenite grain size was kept at about 5 microns. Yield strength of the developed austenitic material (940MPa) was about 1.5 times higher than that of the sintered material without MM treatment (630MPa). This is mainly due to grain refining strengthening. Elongation of the developed material was slightly improved due to the effect of full densification and the harmful influence of dispersoid.

Keywords: High nitrogen steel; Powder metallurgy; Mechanical milling; Grain refining strengthening

1. Introduction

Nitrogen addition to stainless steels is very effective for improving mechanical properties^{[1][4]} and corrosion resistance such as pitting resistance in NO_x environment^{[5][7]}. Besides, nitrogen is a strong austenite former, thus austenitic stainless steels with excellent mechanical properties and corrosion resistance can be obtained without adding nickel, if nitrogen is absorbed into the steel more than

1mass%^[8]. Using the high solubility of nitrogen in solid state, author et al. applied the nitrogen absorption treatment at solid state to powder metallurgy process. In the powder metallurgy process, nitrogen can be rapidly absorbed into powder particles owing to the large specific surface area of powder. So far, a high nitrogen austenitic stainless steel; 23mass%Cr-1mass%N steel has already been developed through the sintering of 23mass%Cr ferritic stainless steel powder at 1473K in 1atm-N₂ gas atmosphere^[8]. However, the ductility of this sintered material is inferior to that of bulk materials because of the existence of retained pores of about 12%. To improve the mechanical properties of the high nitrogen steel, the density of sintered materials should be highered.

In this study, a new powder metallurgy process using mechanical milling treatment is proposed in order to fabricate high nitrogen stainless steels with full density; Mechanical milling, Nitrogen Absorption and Consolidation process (MNAC process). Mechanical milling treatment makes grain size of metallic powders fine to the level of nanosize. Therefore the mechanically milled powders can be consolidated to full density through superplastic deformation which is derived from the ultra fine grains. In addition, strength of the material would be also increased by the mechanism of grain refining strengthening. Microstructure and mechanical properties were investigated for the material fabricated through MNAC process, and they

were compared with as-sintered material.

2. Experimental

The powder used in this study was water-atomized 23mass%Cr ferritic stainless steel powder of -100mesh (as-received powder). Chemical composition of the powder is listed in Table 1. The powder (0.75kg) was put into a stainless pot with steel balls (SUS304, 16mm in diameter) and then sealed under Ar gas atmosphere. The ball / powder weight ratio was 12. Mechanical milling treatment was performed with a high energy vibration ball mill for 720ks. The powder with the particle size under 45 μ m (-350mesh) was separated from the mechanically milled powder (as-MM powder) and then it was subjected to annealing at 1273K for 10.8ks in 1atm-N₂ gas atmosphere (Nitrogen Absorption (NA) treatment). NA-treated MM powder was mixed with as-MM powder to control its mean nitrogen composition to be 0.95mass%N which is enough to obtain stable austenitic structure at room temperature. The powder mixture was packed in a stainless steel tube in a vacuum, and then rolled at 1073K to 1.5mm thickness to consolidate the powder mixture. The consolidated material was finally subjected to the solution treatment at 1473K for 1.8ks in 1atm-N₂ gas atmosphere, followed by water-quenching. This is named as MNAC (Mechanical milling, Nitrogen Absorption and Consolidation) process. Fig.1 schematically shows MNAC process.

Table 1 Chemical composition of 23 % Cr ferritic stainless steel powder used. (mass %)

	Cr	C	Si	Mn	P	S	Ni	N	Fe
Fe-23Cr	23.48	0.025	0.96	0.08	0.018	0.007	0.12	0.0433	bal.

※ Oxygen content is about 0.6mass %

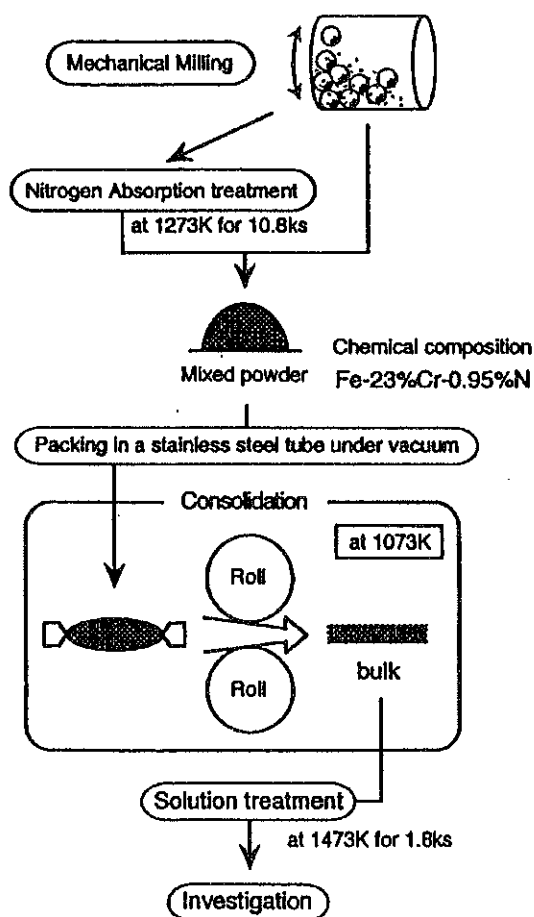


Fig.1 MNAC process for fabricating high nitrogen bulk materials.

The bulk material obtained was machined to the tensile test pieces with the gauge dimension of 6mm length, 3mm width and 1mm thickness. Tensile test was carried out at the crosshead speed of 0.02mm/s at room temperature. Grain size was measured with transmission electron microscope (TEM) and optical microscope.

3. Results and Discussion

3.1 Nitrogen Absorption Behavior of as-MM Powder

Fig.2 shows the change in the amount of nitrogen absorbed into as-MM powder during NA treatment at 1273K. Data of as-received powder is also plotted in the figure. The saturated nitrogen content of both powders are same at

about 4.3mass%N. But it should be noted that as-MM powder absorbs nitrogen much faster than as-received powder. The time required for the saturation is the tenth shorter in as-MM powder than in as-received powder. This is due to the ultra grain refining in as-MM powder. Fig.3 is a schematic illustration showing nitrogen absorption in as-received powder and as-MM powder. Nitrogen absorption in a powder particle progresses by grain boundary diffusion into the powder particle at first (bold arrow) and then volume diffusion from the grain boundaries to the inside of grains (fine arrow). The maximum distance for grain boundary diffusion in both powders are almost same because particle size of these powders is controlled to be under $45\mu\text{m}$. On the other hand, the maximum distance for volume diffusion of these powders differs depending on the grain size. The volume diffusion distance in as-MM powder and as-received powder were roughly estimated at 30nm (from X-ray diffraction analysis) and $4.5\mu\text{m}$ (from its optical micrographs),

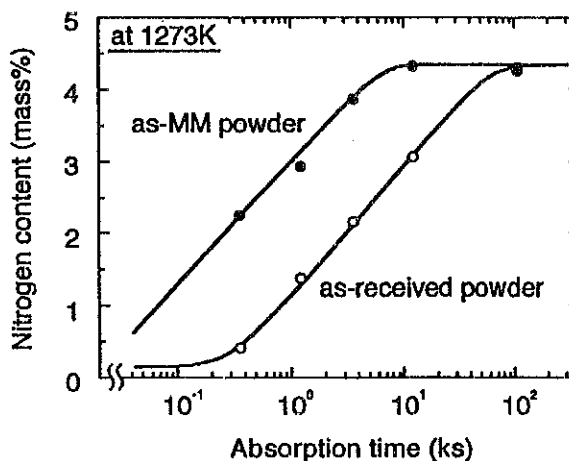


Fig.2 Changes in the amount of nitrogen absorbed into as-MM powders and as-received powders during holding at 1273K in 1atm N_2 gas atmosphere.

respectively. Such significant difference in the volume diffusion distance results in the difference in the time required for absorbing nitrogen.

3.2 Consolidation of NA-treated MM powder

Fig.4 shows optical micrographs and X-ray diffraction patterns of Fe-23mass%Cr-0.95 mass%N bulk alloys which was fabricated from the mixed powders of NA-treated MM powder and as-MM powder. The microstructure of as-

consolidated material consists of ultra fine-grained ferritic structure and martensitic structure containing Cr_2N . These two kinds of structures correspond to original as-MM powder and NA-treated MM powder, respectively. The material is of full density without any pores (Fig.4 (a)). Since as-MM powder is characterized by ultra fine-grained structure, it is thought to be deformed by the mode of superplastic deformation on the consolidation. After solution treatment,

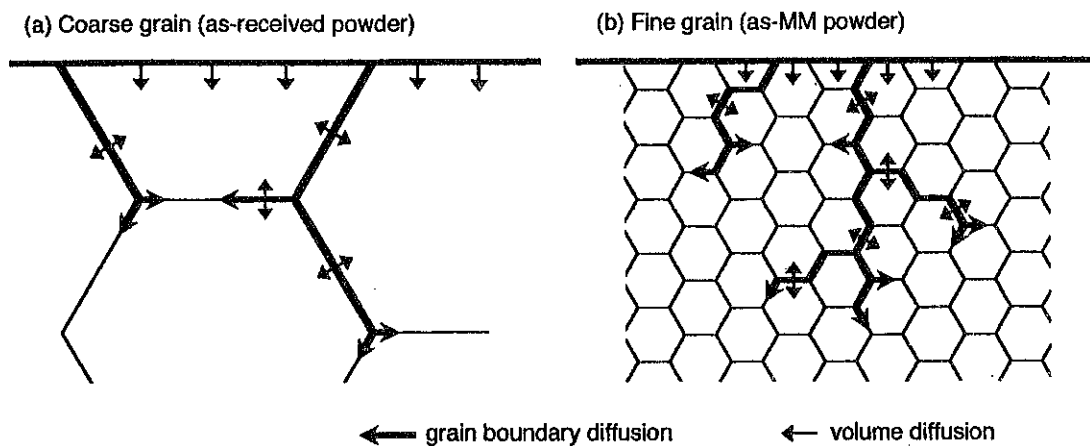


Fig.3 Schematic illustrations showing the process of nitrogen absorption in an as-received powder (a) and an as-MM powder (b).

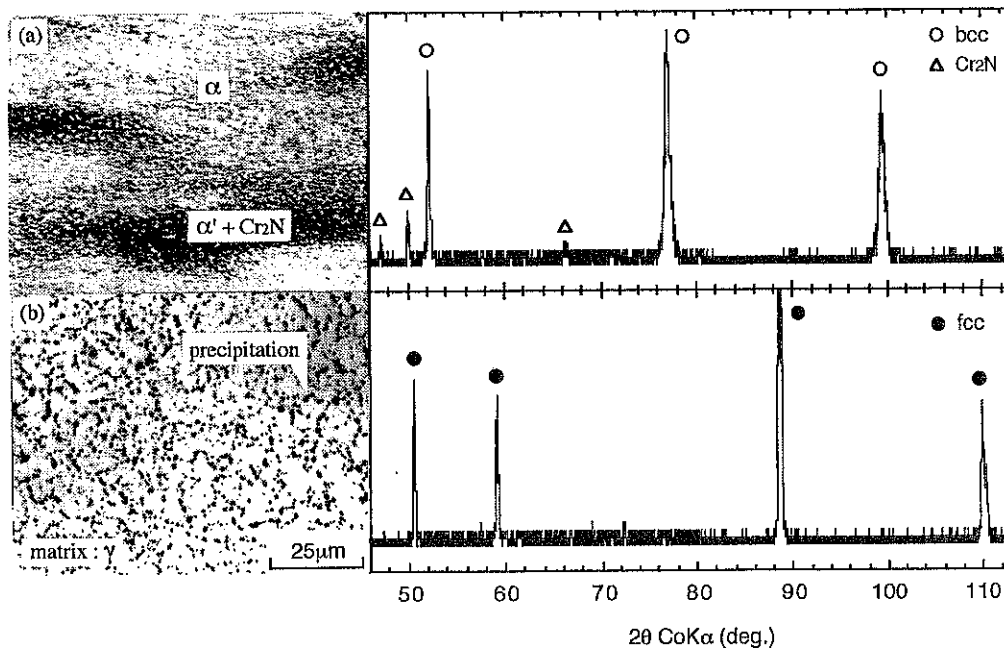


Fig.4 Optical micrographs and X-ray diffraction patterns of Fe-23%Cr-0.95%N alloys which was consolidated for the mixed powders of NA-treated MM powder and as-MM powder. Densificated at 1073K (a), and then held at 1473K for 1.8ks in N_2 gas (b).

the microstructure becomes homogeneous austenitic structure with the grain size of about 5 microns (Fig.4(b)). Considering the equilibrium phase diagram at 1473K, microstructure of the material should be fully austenitic, nevertheless a lot of precipitates were observed in the photograph (b). By X-ray diffractometry, these precipitates were identified as oxide which had been introduced from the surface oxidized layer of as-received powder, and its volume fraction was estimated at about 4vol. %. These precipitates play an important role for suppressing grain growth at the solution treatment temperature.

3.3 Mechanical properties

Fig.5 represents nominal stress-strain curves of Fe-23mass%Cr-0.95mass%N alloy fabricated by MNAC process (developed process) (a) and nitrogen gas atmosphere sintering process (sintering process) (b). Yield strength of the developed material (940MPa) was about 1.5 times higher than that of the sintered material (630MPa). The high yield strength of the

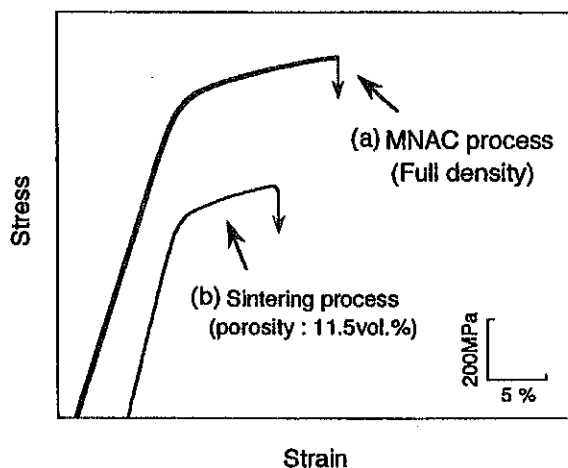


Fig.5 Nominal stress-strain curves of Fe-23%Cr-0.95%N alloy fabricated through MNAC process (a) and nitrogen gas atmosphere sintering process (b)^[8].

developed material is due to the factors of grain refining strengthening, full densification, and dispersion strengthening caused by oxide particles. The most influential strengthening factor among them is the grain refining strengthening. The strengthening of 150MPa was estimated by the grain refining from 25 microns (sintered material) to 5 microns (developed material)^[9]. Besides elongation of the developed material was also improved to 12% because of the full densification. However, the developed material fractured suddenly on the way of work hardening without exhibiting necking. Fig.6 shows an optical micrograph of a vertical section taken near the fracture surface of the tensile test piece. It is found that cracks initiate at the interface of oxide particles which locate on grain boundaries, and they are connected each other, leading to the fracture at early stage. The control of the oxide dispersion would be an important theme for improving mechanical properties further in the developed high nitrogen steel.

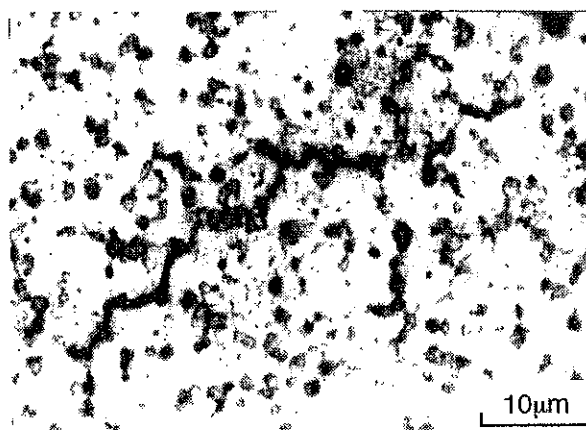


Fig.6 Optical micrograph showing the crack propagation taken near the fracture surface of tensile test piece of Fe-23%Cr-0.95%N alloy fabricated through MNAC process.

4. Conclusions

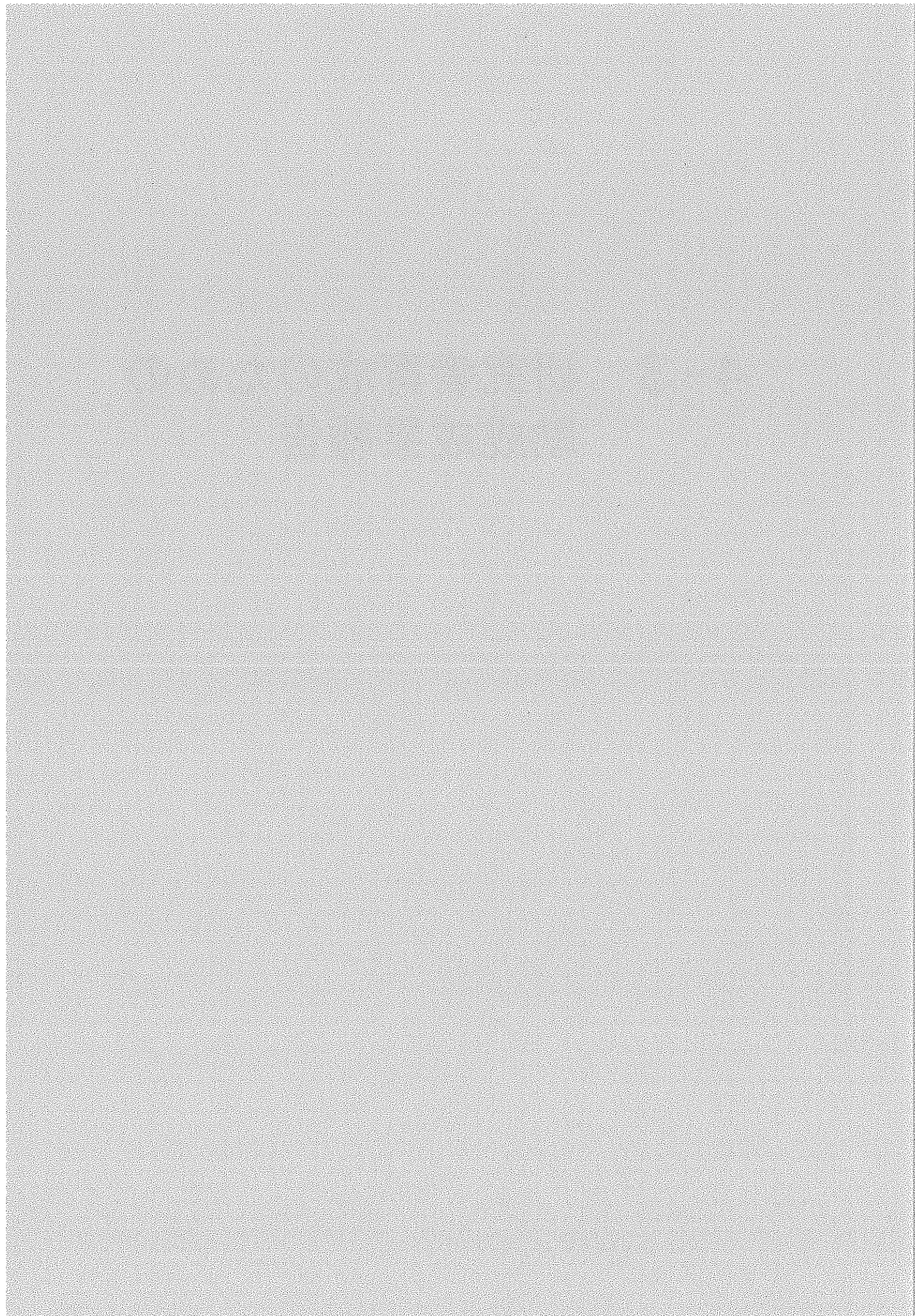
A new powder metallurgy process; Mechanical milling, Nitrogen Absorption and Consolidation process (MNAC process) was proposed to fabricate high nitrogen stainless steels with full density. On the developed material, microstructure and mechanical properties were investigated and the following findings were obtained as a results.

- 1) By the developed MNAC process, high nitrogen stainless steels with full density can be obtained.
- 2) The material fabricated by MNAC process has full density and full austenitic structure with the grain size of about 5 microns.
- 3) Yield strength of the developed material is about 1.5 times higher than that of the sintered material owing to the grain refining strengthening. Elongation of the developed material is also improved slightly because of the full densification, but it was found that oxide particles give a harmful influence to the ductility.

References

- [1] V.F.Zackay, J.F.Carlson and P.L.Jackson, *Trans. Amer. Soc. Metals*, 48 (1956) 509-525.
- [2] E.T.Turkdogan and S. Ignatowicz, *J. Iron Steel Inst.*, 199 (1961) 287-296.
- [3] K.J.Irvine, T.Gladman and F.B.Pickering, *J. Iron Steel Inst.*, 207 (1969) 1017-1028.
- [4] D.J.Dyson and B.Holmes, *J. Iron Steel Inst.*, 208 (1970) 469-474.
- [5] J.E.Truman, *Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS88)*, J. Foct and A. Hendry, *Inst. Met., London*, 1989, 225-239.
- [6] S.Ahmed-Zaid, N.Jallerat and K.Vu.Quang, *Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS88)*, J. Foct and A. Hendry, *Inst. Met., London*, 1989, 240-244.
- [7] P.Le.Guevel, N.Jallerat, K.Vu.Quang and J.C.Bavay, *Proc. Int. Conf. on High Nitrogen Steels (HNS88)*, J. Foct and A. Hendry, *Inst. Met., London*, 1989, 245-250.
- [8] N.Nakamura and S.Takaki, *ISIJ Int.*, 36 (1996) , 922-926.
- [9] Y. Kimura and S. Takaki, *Proc. of the 1998 Powder Metallurgy World Congress and Exhibition*, European Powder metallurgy Association, Granada, 1998, 573-578.

4-3 研究者育成のための 助成成果報告



振動流動層内における微粒子の流動化挙動

98507

申請者 馬渡 佳秀 静岡大学大学院理工学研究科環境科学専攻
研究の直接の指導者 野田 勝嗣 静岡大学工学部物質工学科 教授

成果の概要

流動層は粉体のハンドリング手法の一つとして多くの粉体プロセスで用いられているが、特にその良好な固気接触を利用して造粒、混合、接触化学反応装置として利用されており、さらに幅広い分野での応用が期待できる単位操作である。近年、様々な産業分野におけるファイン化はより高付加価値、高機能性を有するものへと興味が移っており、要求される粉体もまた微細化が進行している。粒子は一般に粒径の減少とともに粒子間相互作用の影響から付着、凝集性を有するようになる。このような粒子を流動化させた場合には層内にガスの決まった流路であるチャネリングが形成されやすく良好な固気接触を伴った流動化操作は困難になる。微細粒子は付着、凝集性を有することから安定な操作は困難であるが、安定な操作条件が提案されれば比表面積の拡大は接触反応プロセスの小型化や焼結産業における製品の高品質化及び高機能化に大きく寄与できるものと考えられる。付着、凝集性粒子の流動化の改善方法にはいくつか手法が存在するが、本研究では振動の付加を行うことで安定に形成されるチャネルやクラックを連続的に破壊し安定な流動化状態を得ようとするものである。本論文はその研究成果をまとめたもので全体は6章から成っている。

第1章では、流動化状態の特徴とこれまで行われてきた付着、凝集性粒子の流動化に関する研究及び振動付加を中心とした流動化改善に関する研究報告について紹介するとともに、本研究の目的及び意義を述べる。

第2章では、6種類の粒径（6, 10, 20, 30, 60, 100 μm ）のガラスビーズを用いて振動場における流動化特性を評価した。振動付加の効果は最小流動化速度、層空隙率及び層内の粒子挙動を比較することで評価した。付着、凝集性の強いC粒子（6, 10 μm ）では振動を付加することで、より低流速まで流動化状態が維持できる事が示された。良好な流動性を示すA粒子（60, 100 μm ）においては振動付加により最小流動化速度は無振動条件で得られたそれよりも低下するが、振動による流動粒子への影響が大きくなることで最小流動化速度は増加傾向に転じる。粒子間接触の頻度が振動強度の増大により増大するためと仮定することでA粒子では粒子間の反発が主に生じ、C粒子では凝集体の破壊とともに合一挙動が平衡状態を保っている状態になると考えた。また、Geldart分類では境界に位置する20及び30 μm は層膨張特性、粒子挙動観察から振動場においては明確にC及びAグループに分類できることが分かった。

第3章では、振動付加における加振方向に注目して3種類の加振方向における流動化特性を第2章で用いた粒径のガラスビーズを用いて比較、評価した。易流動性を示すA粒子は加振方向の

影響は少なかったが、粒径が小さくなり $30\ \mu\text{m}$ 粒子では加振方向により明確な粒子挙動の違いが観察された。付着、凝集性の強い $6\ \mu\text{m}$ 粒子では振動の効果はチャンネルの連続的な破壊の観察下限ガス流速で評価できるが、水平振動を付加した場合が最も効果があることが分かった。これは水平加振がチャンネル形成方向に対して剪断力として働くためであると考えられる。

第4章では、二次元型の流動層を用いて、気泡が明確に観察できるA粒子を用いて気泡流動化させ、振動を付加した際に気泡挙動がどのように変化するかを検討した。振動を付加することで気泡径が増大し、層内の気泡の流れパターンが変化することが分かった。振動が濃厚相を圧縮し、濃厚相から気泡相へガスが移動するというメカニズムが考えられる。また、加振する振動が大きくなることで粒子が振動の影響を大きく受けるようになり、その影響もあると考えられる。

第5章では、第2章で行った振動流動化挙動を減圧雰囲気下で検討した。減圧雰囲気における流動化操作はプラズマを用いた表面改質などへの応用が期待できるが、本章ではその基礎的な実験と位置づけることができる。C粒子の実験では激しい粒子混合を伴う流動化挙動が観察され、減圧の効果として認めることができた。

第6章では、本研究で得られた成果をまとめ、今後の課題と共に述べる。

研究成果

(a) 関連文献

1) K. Noda, Y. Mawatari and S. Uchida :

"Flow pattern of fine particles in a vibrated fluidized bed under atmospheric or reduced pressure" Powder Technology, Vol. 99, pp. 11-14 (1998).

2) Yoshihide Mawatari, Tetsu Koide, Yuji Tatemoto, Takenari Takeshita and Katsuji Noda :

"Comparison of Three Vibrational Modes (Twist, Vertical, Horizontal) for Fluidization of Fine Particles" Advanced Powder Technology (in press)

3) Yoshihide Mawatari, Tetsu Koide, Shigeo Uchida and Katsuji Noda :

"Effect of Particle Diameter on Fluidization under Vibration" Powder Technology (submitted)

(b) 学会発表

- 1) 馬渡佳秀、鈴木孝典、内田重男、野田勝嗣、化学工学会第63年会、1997年3月、(東京)。
- 2) 馬渡佳秀、内田重男、野田勝嗣、第35回粉体に関する討論会、1997年10月、(東京)。
- 3) 馬渡佳秀、内田重男、野田勝嗣、化学工学会第64年会、1998年会3月、(大阪)。
- 4) 馬渡佳秀、小出哲、余川公太、野田勝嗣、化学工学会第31回秋季大会、1998年10月(山形)。
- 5) Y. Mawatari, K. Noda, The 4th SCEJ Symposium on FLUIDIZATION, Dec.2-3 1998, (Sapporo)。
- 6) 馬渡佳秀、小出哲、余川公太、野田勝嗣、化学工学会第64年会、1999年3月(名古屋)。
- 7) 馬渡佳秀、小出哲、野田勝嗣、第35回夏期シンポジウム粒子粒体間相互作用、1999年8月(葉山)。
- 8) 馬渡佳秀、小出哲、小澤昌弘、野田勝嗣、化学工学会第32回秋季大会、1999年9月(金沢)。
- 9) 小出哲、馬渡佳秀、余川公太、小澤昌弘、野田勝嗣、第30回中部化学関係協会支部連合秋季大会、1999年9月(三重)。
- 10) 馬渡佳秀、小出哲、小澤昌弘、野田勝嗣、化学工学会第65年会、2000年3月(東京)。
- 11) 馬渡佳秀、山本充志、立元雄治、竹下武成、野田勝嗣、第31回中部化学関係協会支部連合秋季大会、2000年9月(愛知)。

- 12) Yoshihide Mawatari, Tetsu Koide, Kohta Yokawa, Masahiro Ozawa, Shigeo Uchida and Katsuji Noda, "Fluidization of Fine Particles under Vibration", The 7th Conference on Fluidization and Three Phase Reactors, Nov. 28, (Hamanako, Japan).
- 13) Yoshihide Mawatari, Shigeo Uchida and Katsuji Noda. "Effects of Vibration on Fluidization of Fine Particles", Dec. 15, First Asian Particle Technology Symposium (APT2000), (Bangkok, Thailand).

壁面沈着層の形成機構に関する体系化

00501

申請者 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科学工学専攻

研究の直接の指導者 増田 弘昭 京都大学大学院工学研究科科学工学専攻 教授

研究結果の概要

一般に、付着性の強い微粉体をエアロゾル流として取り扱うと、機器や流路の内壁に沈着層が形成されるが、沈着量の増加とともに再飛散が生じるようになる。このような沈着・再飛散は、分散・分級・集塵・空気輸送など、エアロゾル操作全般に関係する基本的な現象であるが、微粒子の沈着と再飛散を考慮した沈着層の形成機構は非常に複雑であるため、まだ詳細には解明されていない。そこで、本研究では管内エアロゾル流の沈着・再飛散同時現象における微粒子沈着層の形成に着目して実験的に検討するとともに、シミュレーションやモデルの解析によって現象の解明と予測を行う。また、沈着層の効率的な除去法についても検討を行った。得られた主な成果は以下の通りである。

1. ミクロンサイズの粒子は、低流速において膜状沈着層を形成するが、流速を増加すると筋状沈着層に移行し、さらに流速を上げると沈着層は除去される。一方、サブミクロン粒子は、ミクロンサイズの粒子と異なり、流速を増加させると膜状沈着層の厚さが増加する。沈着層の厚さは、沈着粒子の付着強度と分離強度による評価関数で定量的に予測できる。
2. 沈着によって形成された微小凝集体が壁面近傍の流れを阻害するときのエアロゾル粒子の軌道および沈着位置に関する数値シミュレーションを行った。ミクロンサイズの粒子は慣性の影響を強く受けながら運動するので、微小凝集体の下流には沈着しにくい領域が現れる。これが筋状沈着層の間隔に相当し、本計算で筋状沈着層の形成機構について説明できた。
3. 付着力、重力、流体抵抗、エアロゾル粒子が沈着層に衝突するときの力の各モーメントを考慮して、沈着層のメカニズムに関する理論的な再飛散機構モデルを構築した。サブミクロン粒子では、再飛散は主に流体抵抗に支配されるが、数ミクロン以上の粒子では、エアロゾル粒子の沈着層への慣性衝突が支配的であることがわかった。また、粒子の慣性衝突を利用した沈着層の除去法を提案した。
4. 外部振動を利用することによって沈着層を除去する手法を提案した。再飛散機構モデルに振動の影響を加えたモデルは実験結果とよく一致しており、本モデルによって、振動による沈着層の除去効果を予測することができる。

A. 論文

1. Matsusaka, S., Theerachaisupakij, W., Yoshida, H. and Masuda, H. (2001) Deposition layers formed by a turbulent aerosol flow of micron and sub-micron particles. *Powder Technol.*, 118, 130-135.

2. Matsusaka, S., Theerachaisupakij, W., Tanoue, K. and Masuda, H. (2001) Numerical: simulation of particle trajectory in relation to the formation of a striped pattern deposition layer. *J. Chem. Eng. Japan.*, **34**, 333-339.
3. Theerachaisupakij, W., Matsusaka, S., Kataoka, M. and Masuda, H. (in press) Effect of wall vibration on particle deposition and reentrainment in aerosol flow. *Adv. Powder Technol.*
4. Theerachaisupakij, W., Matsusaka, S., Akashi, Y. and Masuda, H. (in preparation) Reentrainment of deposited particles by drag and aerosol collision.

B. 国際学会

1. Theerachaisupakij, W., Matsusaka, S., Yoshida, H. and Masuda, H. (2000) Simultaneous phenomenon of particle deposition and reentrainment in a turbulent aerosol flow -Formation of deposition layer of micron and sub-micron particles-. Proc. of First Asian Particle Technology Symposium, Bangkok, S-VI-4.
2. Theerachaisupakij, W., Matsusaka, S. and Masuda, H. (2001) Simultaneous phenomenon of particle deposition and reentrainment on a vibrating wall. *J. Aerosol Sci.*, **32**, S935-S936.

C. 国内口頭発表

1. Theerachaisupakij W., 松坂修二, 田上健一郎, 増田弘明, “筋状沈着層の形成における粒子軌道の数値シミュレーション” 第16回エアロゾル科学・技術研究討論会, 名古屋, E06.
2. Theerachaisupakij W., 片岡雅彦, 松坂修二, 増田弘明, “管内固気二層流における粒子沈着と壁振動による再飛散” 粉体工学会秋期研究発表会, 大阪, A-16.
3. Theerachaisupakij W., 松坂修二, 明石庸平, 梅本浩章, 増田弘明, “エアロゾル粒子の衝突による沈着粒子の再飛散” 化学工学会第34回秋季大会, 札幌, M308.

エレクトレットの静電気を利用した室内空気の清浄化

00504

申請者 李明和 金沢大学大学院自然科学研究科
研究の直接の指導者 大谷 吉生 金沢大学大学院自然科学研究科 教授

成果の概要

Electret filters have an advantage of having low pressure drop at the same collection efficiency compared to mechanical filters. Increased demand for electret filters is expected because of less energy consumption with achieving higher cleanliness by removing ultrafine particles. The present research consists of three parts; the applicability of conventional prediction equations for collection efficiency to the High-Performance Electret Filter (HPEF), the interaction between Brownian diffusion and Coulombic force, and the measurement of electrical charge density of electret filter.

The conventional prediction equations of collection efficiency for uncharged particles are applicable to the HPEF by accounting for the upper limit of collection efficiency.

However, the prediction equations of collection efficiency for charged particles are not applicable to the HPEF because the additivity of Coulombic capture efficiency and diffusion-induced force capture efficiency does not hold. The HPEF has a high single fiber efficiency due to diffusion and induced force, which is close to the upper limit without the collection by Coulombic force.

Numerical and experimental results for the interaction between Brownian diffusion and Coulombic force clarified the region in which either Brownian diffusion or Coulombic force is dominant. It is also found that there is a negative interaction between Brownian diffusion and Coulombic force and it becomes greater as Peclet number, Pe , becomes smaller.

Through the measurement of electrical charge density using neutralization of the meltblown filter by bipolar ions, the measured charge density is fairly in good agreement with that obtained from the penetration data. Measurement of ion current through the electret filter during neutralization may give some information on the neutralization of electret filters.

研究成果参考資料

1. M.-H. Lee, Y. Otani, N. Namiki and H. Emi, "Prediction of Collection Efficiency of High-performance Electret Filters", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 35, No.1, pp.57-62 (2002)
2. 李明和, 大谷吉生, 並木則和, 江見準, “エレクトレットフィルタにおける拡散とクーロン力捕集機構の相互作用”, 第18回エアロゾル科学・技術討論会 (2001)

3. M.-H. Lee, Y. Otani, N. Namiki and H. Emi, "Interaction between Brownian Diffusion and Coulombic Force in Electret Filtration", *2nd Asian Aerosol Conference*, July 1-4, Korea (2001)
4. M.-H. Lee, Y. Otani, N. Namiki and H. Emi, "Particle Collection by Electret Filters", 第19回 空気清浄とコンタミネーションコントロール大会 (2001)

直鎖アミロースと薬品の相互作用に関する研究

00508

申請者 内野 智信 千葉大学大学院薬学研究院製剤工学研究室
研究の直接の指導者 山本 恵司 千葉大学大学院薬学研究院 教授

成果の概要

【目 的】

酵素合成技術の確立により、近年分子量分布の狭い、完全 α -1,4結合の直鎖アミロースが合成されるようになった。

本研究では酵素合成された完全直鎖アミロースを用い、密封加熱によるアミロースと薬品の包接化合物形成に係わる要因の検討およびアミロースと薬品の相互作用の検討を行うことを目的とした。

【実 験】

アミロースは酵素合成された完全直鎖アミロース【AS150（平均分子量150,000）、AS200（平均分子量220,000）】を使用した。アミロース包接化合物は、種々の割合で混合したアミロースとゲストの物理的混合物をガラスアンプルに封入後、目的温度で一定時間加熱することによって調製した。得られた試料について、粉末X線回折測定、IRスペクトル測定、熱測定および固体NMRスペクトル測定を行った。

【結果および考察】

1. 直鎖アミロースの性質

原末では直鎖アミロースもデンプン由来のアミロースと同様に、1ヘリックス中にグルコース残基6個を含んだVa形の 6_1 -ヘリックス構造を形成していたが、水の吸脱湿に伴ってVa形からVh形の 6_1 -ヘリックス構造に可逆的に転移することが明らかとなった。

2. アミロース包接化合物形成に及ぼす種々の要因

2-1 ゲスト分子の影響

ゲストにサリチル酸およびサリチル酸構造類縁物質を用いて密封加熱によるアミロース薬品包接化に及ぼすゲスト分子の影響について検討したところ、ゲストの分子サイズに応じてアミロースは 7_1 -および 8_1 -ヘリックス構造の包接化合物を形成することが明らかとなった。よって、ゲスト分子サイズはアミロース包接化合物のヘリックス構造を決定する因子として働いているものと思われる。

また、昇華性の高い薬品のアミロースへの包接化の進行が速く、昇華性のない安息香酸ナトリ

ウムでは包接化が進行しないことから、ゲストの包接化のプロセスとしては、密封アンブル中でゲストが昇華し、その後アミロースに包接するものと考えられた。

2.2 調製条件（加熱温度および水分）の影響

ゲストに2-ナフトールを用い、アミロースへの薬品包接化に及ぼす加熱温度および水分含量の影響について検討を行った。系の水分含量を1%および5%に制御した物理的混合物を調製し、加熱温度を変化させて密封加熱処理を行ったところ、加熱温度が高い系ほどまた水分含量が多い系ほど速やかに包接化が認められた。よって、加熱温度および系の水分含量はアミロースへの薬品包接化速度に関与しているものと推察された。

3. アミロース包接化合物中のゲストの分子状態

得られたアミロース-ゲスト包接化合物の分子状態を検討するために、IRスペクトル測定および熱測定を行ったところ、アミロースとゲストは水素結合を形成していることが推察され、その相互作用によりゲストの昇華が著しく抑制されることが認められた。また、固体NMR測定（CP/MASおよびPST/MAS測定）の結果から、アミロースに包接されたゲストの分子運動性は結晶に比べて高い状態で存在していることが明らかとなった。

以上密封加熱過程におけるアミロースへの薬品包接化に関する要因およびアミロースに包接されたゲストの分子状態について検討した。その結果、ゲスト分子サイズはアミロース包接化合物のヘリックス構造を決定する因子として、加熱温度および系の水分含量は包接化速度に関与する因子として働いていることが明らかとなった。また、アミロースに包接されたゲストはアミロースと相互作用をしており、結晶よりも分子運動性が高い状態で存在していることが認められた。

研究成果参考資料

1. T. Uchino, Y. Tozuka, T. Oguchi and K. Yamamoto : Inclusion Compound Formation of Amylose by Sealed-heating with Salicylic Acid Analogues, *J. Incl. Phenom.*, submitted

学会発表

1. T. Uchino, Y. Tozuka, T. Oguchi and K. Yamamoto : Inclusion Compound Formation of Amylose by Sealed-heating with Salicylic Acid Analogues, *British Pharmaceutical Conference, Scottish Exhibition and Conference Centre, Glasgow, UK*, 265 (2001)

焼結低合金鋼の高性能化に向けたメゾヘテロ組織制御

00509

申請者 松田 光弘 熊本大学工学部知能生産システム工学科
 研究の直接の指導者 三浦 秀士 熊本大学工学部知能生産システム工学科 教授

研究結果の概要

1 緒言

鉄系焼結材料は機械構造用部品として多用されており、その需要も順調に拡大しているが、自動車を始めとする各種機械構造物の高性能化に伴い、必然的に過酷な負荷に耐えうる高強度な焼結材料が切望されている。金属粉末射出成形(MIM)法によれば、従来の粉末冶金法(プレス成形)に比べて高密度で高性能な焼結材料を得ることができ¹⁾、これまでの研究によりこのMM法による熱処理した4600鋼(Fe-1.8Ni-0.5Mo-0.2Mn(mass%))において、混合粉末を用いた微細不均質(メゾヘテロ)組織の方が合金粉末を用いた均質組織よりも優れた機械的性質を示すことがわかった²⁴⁾。前者では、添加合金元素粉末であるNiおよびMoの偏析により出現した白色部組織を網目状に焼もどしマルテンサイト相が取り囲んだ組織を呈しており、このユニークな組織形態が強度の向上に大きく寄与したものと考えられた。

本研究では上記観点に基づき、MIMプロセスによりFe-Ni-Mo系焼結低合金鋼の熱処理材を作製し、さらなる高強度化、高性能化を図るためのN添加量(0~8mass%)、ならびにメゾヘテロ組織の最適化について定量化も合わせて調査、検討することで、最終的には溶製鋼の機械的性質に匹敵、あるいは凌駕する鉄系焼結材料の創製を目指す。また、焼入れ性の向上ならびに製造コストの低減を図る意味で、Niの代替元素としてMnを用いた場合の機械的性質と組織との関連性について調査を行い、エコマテリアル化のリサイクル材料設計をも見据えて検討していく。

2 実験方法

原料粉末には、カーボニルFe粉(平均粒径5 μ m)にMo(平均粒径4 μ m)ならびにフェロMnなどの各種元素粉をFe-2Mn-0.5Mo(mass%)の組成となるように添加混合したものを使用した。フェロMn粉末の粉末特性をTable 1に示す。上記各粉末とバインダを体積比60:40で加熱混練後、冷却粉碎し模型スクリー式射出成形機を用いて引張試験片を作製した。得られた成形体は、まず溶媒抽出を施したのち、20% H₂/N₂混合ガス雰囲気中で残りのバインダを加熱揮散させた。焼結は同じくH₂/N₂混合ガス雰囲気を用いて最終炭素量を0.4mass%となるように調整し、焼結後の試料は密度測定および炭素分析等に供した。また、熱処理としてArガス雰囲気中1173Kで1.8ks溶体化処理後、油焼入れし、同雰囲気中473Kで3.6ksの焼もどしを施して引張試験により静的特性を調査するとともに、組織観察、XRDおよびEPMAによりメゾヘテロ組織の最適化について検討した。

3 実験結果および考察

3.1 Fe-80Mn粉末の添加材における諸特性

Fe-80Mn(a),(b)粉末を用いた場合の熱処理材における引張試験結果をTable 2に示すが、これまでのMIM法による2%Ni添加材と比較して、密度は1%程度しか差がないものの引張強度、伸びはともに著しく低下した。そこで、組織観察(Fig. 1)に供したところ、基地組織は焼戻しマルテンサイトであり、所々にMnの偏析による白色部組織が点在した微細な不均質組織を呈していた。さらに硬度試験結果をTable 3に示すが、白色部組織の硬度値は両試料ともに基地組織よりも低い値となった。そこで、白色部組織をEPMAのline分析に供したところ、Fig. 2に見られるようになりMn量が偏析し、また中央部に粗大な空隙が観察された。ここで、白色部組織の低い硬度値ならびにEPMAのline分析の結果を考慮してX線回折に供したところ、マルテンサイト相のピークの他に微量ではあるがオーステナイト相のピークが確認されたので、X線回折によりそれらを定量化した。結果をFig. 3に示す。これより、Ni添加材と比較して残留オーステナイト量は増加していることがわかる。以上のことから、Fe-80Mn添加材における引張特性の低下は残留オース

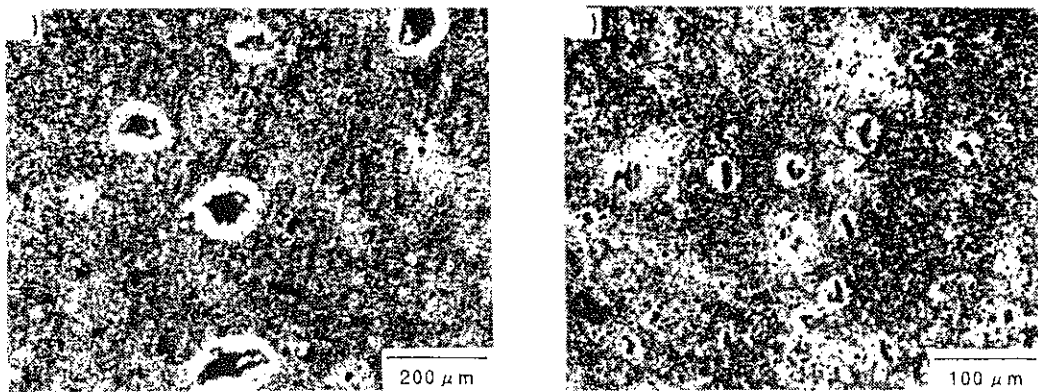


Figure 1 Microstructures of MIM Fe-2Mn(a, b) steels tempered at 473K.

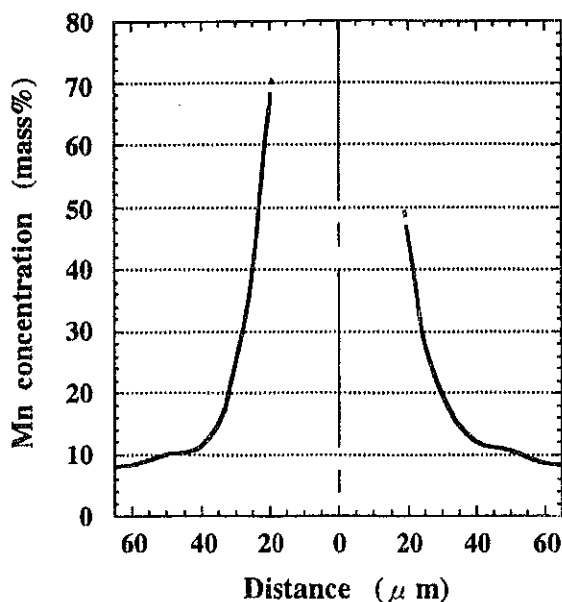


Figure 2 Profile of Mn concentration at the white region of MIM Fe-2Mn(a) steels tempered at 473K.

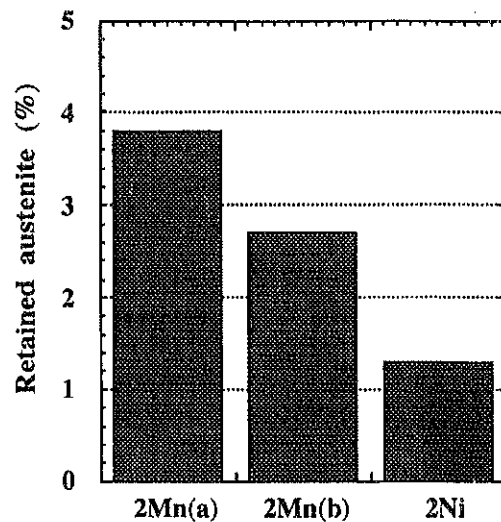


Figure 3 Fraction of the retained austenite of the low alloy steels tempered at 473K.

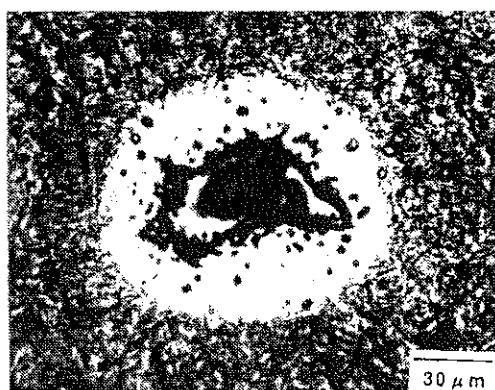


Figure 4 Microstructure of MIM Fe-2Mn(a) steels tempered at 473K.

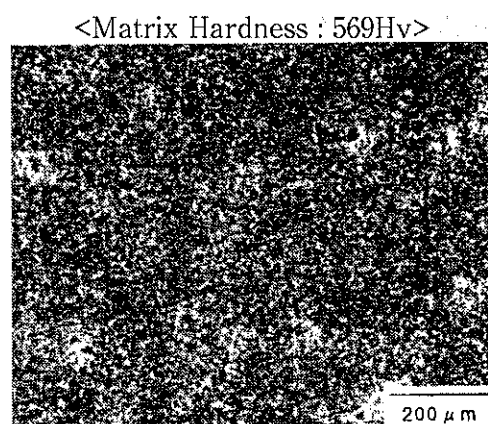


Figure 5 Microstructure and the hardness of MIM Fe-2Mn(c) steels tempered at 473K.

テナイト量の増加に起因したものと考えられる。

ところでFig. 4に熱処理材におけるMnリッチ相の拡大写真を示すが、中心部に多くのボイドや粗大な空隙が観察される。これは、Mnが γ Feに比べて拡散速度が早いことによるカーケンドールボイド⁵⁾、ならびにMnの蒸発痕⁶⁾であると考えられる。したがって、引張特性の大幅な低下の原因は残留オーステナイト相の増加に加え、多数のボイドや粗大な空隙も起因していると推察される。

以上の結果から焼結Fe-Mn鋼の機械的性質を向上させるには、カーケンドールボイドならびに残留オーステナイト相の発生をおさえるために、Mnが基地中により早く均一に拡散する必要があるため、底濃度のMnを有するフェロMn粉末を使用しなければならないことがわかった。

Table 1 Characteristics of the ferromanganese powders used in this study.

	Mn (a)	Mn (b)	Mn (c)
Chemical composition (mass%)	Fe-80Mn	Fe-80Mn	Fe-25Mn
Particle size distribution (μ m)	<150	<53	<59
Mean particle size (μ m)	33	25	16
Carbon content (mass%)	0.71	1.73	0.01

Table 2 Tensile properties of the low alloy steels tempered at 473K.

Composition (mass%)	2Mn (a)	2Mn (b)	2Ni
Relative density (%)	94.1	94.5	95.2
Tensile strength (MPa)	1570	1450	1888
Elongation (%)	2.0	2.0	4.8

Table 3 Microhardness of MIM Fe-2Mn steels tempered at 473K.

Composition (mass%)	2Mn (a)	2Mn (b)
White region (Hv)	228	239
Matrix (Hv)	595	541

3.2 Fe-25Mn粉末の添加材における諸特性

上記3.1の結果から、Mnの粉末特性ならびに拡散等を考慮した上で、次に低濃度であるFe-25Mn粉末を用いて実験を行った。その熱処理材における組織写真をFig.5に示す。これよりMnは基地中にはほぼ均一に拡散しており、Mnが偏析した白色部組織は観察されなかった。またX線回折にも供したところ、残留オーステナイト相のピークは観察されなかった。それら熱処理材の引張試験結果をTable 4に示す。これより、本Mn粉末添加材は引張強度1660MPa、伸び3.5%とFe-80Mn粉末材ならびに従来のNi粉末を添加したプレス材に比べて大幅に向上し、またNi粉末を添加したMIM材とほぼ同等な優れた値を示した。これはMnが基地中へほぼ均一に拡散したことで、残留オーステナイト相ならびに拡散速度の差によるボイドや粗大な空隙を抑制できたためと推察される。

以上のことから、Ni粉末の代替として低Mn濃度のFe-Mn粉末を用いれば、性能を低下させることなく製造コストならびにエコマテリアル化を考慮した材料設計を行うことができるであろう。

4 結 言

異なる粉末特性を有するフェロMn粉末を用いて、MIM法により焼結Fe-Mn鋼を作製し、それら組織と機械的性質の関係について調査、検討した結果、以下の結論を得た。

(1) Fe-80Mn粉末を用いた場合

- ・基地組織は焼きもどしマルテンサイトであり、所々にMnの偏析による白色部組織が点在した微細な不均質組織を呈していた。
- ・引張強度は約1500MPa、伸びは2%と従来のNi粉末を添加したプレス材を上回る結果となったが、2%Ni添加(MIM)材には及ばなかった。これは残留オーステナイト相の増加に加え、MnとFeの拡散速度の違いによるカーケンドールボイドならびにMnの蒸発痕である粗大な空隙に起因したものであると推察される。

(2) Fe-25Mn粉末を用いた場合

- ・低Mn濃度のFe-Mn粉末を用いることで、引張強度1660MPa、伸び3.5%と優れた値を示した。これはMnが基地中へほぼ均一に拡散したことで、残留オーステナイト相ならびにボイドや空隙を抑制したためと推察される。

以上の結果から、フェロMn粉末を用いた焼結Fe-Mn鋼においては、Mnの拡散ならびに粉末特

Table 4 Tensile properties of the low alloy steels tempered at 473K.

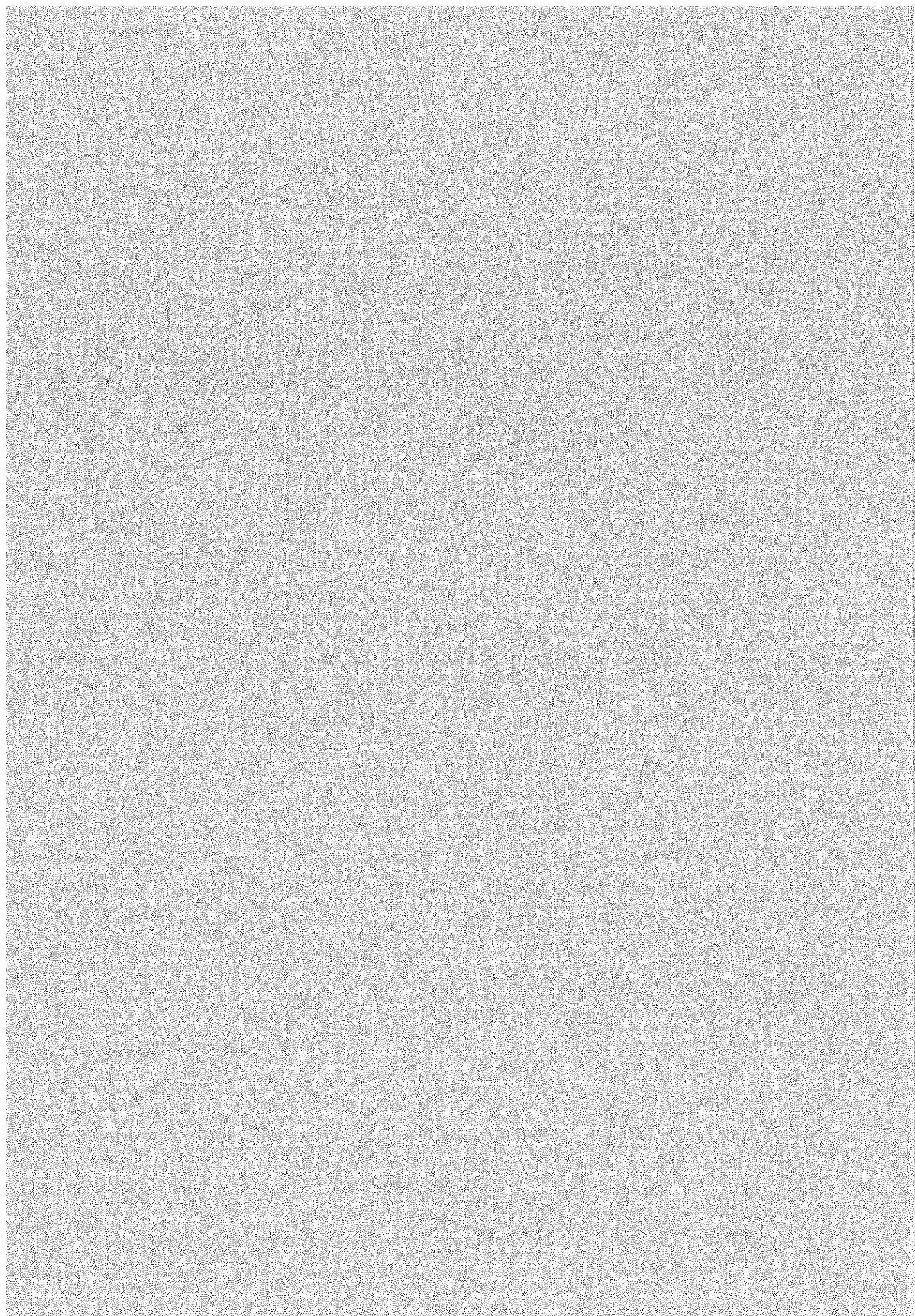
Composition (mass%)	2Mn (c)	2Ni-MIM	1.85Ni-Press
Relative density (%)	95.4	95.2	92
Tensile strength (MPa)	1660	1888	1300
Elongation (%)	3.5	4.8	—

性等を考慮してボイドや空隙等を抑制し、均質な組織にすることで高性能化につながると言える。

5 文 献

- 1) 例えばR.M.German (著)、三浦秀士 (共訳) : 粉末冶金の科学、内田老鶴圃 (1996)。
- 2) 松田光弘、三浦秀士 : “焼結低合金鋼の高性能化に向けたメゾヘテロ組織制御”、粉体および粉末冶金、47 (2000) 681 - 685。
- 3) M.Matsuda, H.Miura: “Application of Heterogeneous Microstructure to Ultrahigh Strengthening Sintered Low Alloy Steels” Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, 1 (2000) 20-23.
- 4) 松田光弘、三浦秀士 : “焼結低合金鋼の高性能化に向けたメゾヘテロ組織制御 (第2報)”、粉体および粉末冶金、48 (2001) 451 - 455。
- 5) 辻新次、山中久彦 : “Fe-Mn系 γ 固溶体の相互拡散”、日本金属学会誌、34 (1970) 486 - 490。
- 6) A.Salak : “Sintered Manganese Steels, Part II: Manganese Evaporation during Sintering”, Powder Metall.Int., 12 (1980) 72-75.

4-4 シンポジウム等の開催援助 成果報告



第4回粒状体微視力学国際会議

4th International Conference on Micromechanics of Granular Media

開催日 平成13年5月21日～平成13年5月25日

開催場所 ニューワールドホテル（仙台市）

00001

報告者 東北大学 大学院工学研究科 教授 岸 野 佑 次

開催の目的

近年、粒状体の微視力学は、理論・実験・数値解析に基づく研究により着実に発展してきた。粒状体の連続体力学としての理論的枠組みの一般化、粒状体の構成則モデルの微視的情報に基づく精密化が進められている。さらに、粒子集合の動力学に対する統計力学的アプローチにおける微視情報の取り込みも進められている。粒状体力学理論の構成には微視情報が不可欠であり、このような情報源としては実験および離散体数値シミュレーション解析がある。ここ数年の数値解析の進歩は目ざましく、困難な実験を補完する方法論として着実にその存在価値が認められるようになりつつある。これは、解析手段としての解析アルゴリズムの進歩と高性能計算機が手軽に使えることになったことによる。このような状況の下、この会議においては諸分野の最近の研究成果を持ち寄り、理論・実験・数値解析に基づく種々の立場からの意見交換を行うことにより、粒状体力学体系の構築とその応用に向けた議論を学際的に行うことを目的とする。

規模、参加者数、内容等

シンポジウムは5日間に亘り、口頭発表の件数は64件、ポスターによる発表は44件であった。参加者は全員会議場のホテルに宿泊し、午前および午後のセッションの他、夜にも配置されたセッションにおいて熱心な討議が行われた。

参加者数は、総計108人（国内35人、国外73人）で、海外からの参加者の内訳は、フランス23人、アメリカ13人、イギリス9人、ドイツ5人、中国4人、韓国3人、オランダ3人、オーストラリア2人、イタリア2人、台湾2人、カナダ、ギリシャ、インド、スペイン、スウェーデン、メキシコ、南アフリカ各1人であった。

会議期間中の日程は以下の通りであった。

5月21日（月）

8：20 開会挨拶（岸野実行委員長、Evesque会長）

8：35 セッション1（Wave Propagation）招待講演 X.Jia教授、一般講演 4件

- 11:15 セッション2 (Shear/Vertical Flow) 一般講演 4件
12:30 昼食
14:00 セッション3 (Mixed Flow) 招待講演 湯教授、一般講演 4件
16:40 セッション4 (Submerged Behavior) 一般講演 4件
18:30 夕食
20:00 ポスターセッション 22件
- 5月22日 (火)
- 8:35 セッション5 (Quasi-static Modelling) 招待講演 S.Luding教授、一般講演 4件
11:15 セッション6 (Vertical/Surface Flow) 一般講演 4件
12:30 昼食
14:00 セッション7 (Viscous Flow and Crushing) 招待講演 D.J.Benson 教授、
一般講演 4件
16:40 セッション8 (Packing Geometry) 一般講演 4件
18:30 夕食
20:00 ポスターセッション 22件
- 5月23日 (水)
- 8:35 セッション9 (Quasi-Static Behavior) 招待講演 C.Thornton 博士、一般講演 4件
11:15 セッション10 (Surface Flow) 一般講演 3件
12:15 昼食
13:30 エキスカーション (松島)
18:30 夕食
20:00 ビデオセッション 5件
- 5月24日 (木)
- 8:35 セッション11 (Localized Deformation) 招待講演 I.Vardoulakis 教授、一般講演 4件
11:15 セッション12 (Vibrated Flow) 一般講演 4件
12:30 昼食
14:00 セッション13 (Cohesion and Cracking) 一般講演 5件
16:40 セッション14 (Externally Forced Behavior) 一般講演 4件
17:45 粒状体微視力学研究会学術委員会
19:00 バンケット (挨拶: 岸野実行委員長、Evesque 会長、阿部東北大学総長)
- 5月25日 (金)
- 8:35 セッション15 (Shear/Mixed Flow) 招待講演 R.P.B Behringer教授、一般講演 4件
11:15 セッション16 (Measurement System) 一般講演 4件
12:30 閉会挨拶 (Allersma 学術委員会委員、岸野実行委員長)
12:35 昼食

成果の概要

この会議は粒状体微視力学に関して最先端の研究を行っている研究者が多数集まって開催された。

海外からの参加者の割合や参加者の国の数から、この研究分野が世界的に関心を集めていることが立証された。会議運営は、従来3回開催されたフランス、英国、米国での会議の方針を踏襲し、全員が会議場に宿泊すること、パラレルセッションは設けないこと、ポスターセッションを十分に活用することとした。この方針の利点は今回も十分に活かされたと考えられる。すなわち、全ての参加者は口頭発表の全てを聴講し、自分の研究に近いテーマとともに関連のテーマに関しても最新の研究動向を把握することができた。また、会議場が一つであるため5日間に及ぶ会期中に互いに知り合いになり、自由に深く討議する雰囲気が自然に形成された。夜のポスターセッションにおける討議も豊富な時間が確保され、中には夜中の3時頃まで白熱した議論が行われた例もあった。会議後海外からの御礼のメール等で、「会議の内容は学術的レベルが相当高く、また非常に奥の深い討議ができたので、自分が今まで参加した会議の中で最も有意義なものであったことは間違いない」といった評価を受けている。

学術的な成果としては以下のような点が挙げられよう。粒状体微視力学については、その重要性は指摘されながら、その全体像を把握し、一般化された体系として構成されるには至っていない。

しかし、今回発表された研究成果の中には、静的なものから動的なものに至る広範な問題点の中に少しずつ秩序立てた議論を行おうという動きが見られたように思われる。これは、この会議の参加者が従来より理学、工学、農学、薬学など広範にわたっていることから、何とか共通の議論の背景を見い出そうという普遍化への努力の成果ということができると考えられる。また、近年の計算機解析環境や実験解析手法の向上も幸していると考えられる。

粒状体は本来高度の非線形挙動を示す対象であり、これに秩序を見い出すことは非常に困難である。すなわち、ある粒状体試料の一般的力学的性質を調べようとしても、異なる外的作用による異なった挙動を把握することは、非可逆的力学現象を論じる限り、不可能なことである。したがって、従来は種々の仮説に基づいて議論を行うこと以外に議論を進める手段があり得なかった。しかし、当会議で示されたいくつかの研究においては、シミュレーション解析が現実の実験を補間するものとして有効であることが実証された。従来仮説として議論を進めていた部分をシミュレーションによる「事実」を裏付けとして議論を進めることが可能となることが示された。このような方向性は、当会議の伝統である「粒状体微視力学」というキーワードの下に研究が進められてきた成果であると考えられる。

静的から動的に至る粒状体の性質の変化を流体力学における流れの形態（層流と乱流）の変化のように捉えるという方向性の下にいくつかの発表がなされた。流れを構成する要素が粒であるので、その動的な挙動は複雑であり、摩擦性流れから衝突性流れに至るまでの間にはいくつかの段階がある。会議では、種々の研究が相対化され、各相の現象を方程式系として定式化し、何とか秩序づけをしたいという研究動向が見られた。また、重力を除いた純粋な動的挙動を調べる必

要性も指摘され、宇宙実験施設での実験計画を具体的に進めている米国研究者も今回の会議での討議に参加した。

この他、静的な現象の最終段階としての崩壊現象を予測するための理論やシミュレーション、液状化現象などで問題となる水と粒との混合体の挙動、化学プラントで問題となる高速気体流中におかれた粒子の挙動の研究、粒子集合体から出発して合金を形成するプロセスなど、従来より困難とされてきた粒状体関連の問題についての新しい研究成果の発表と討議も行われた。

以上の討議項目に関しては、この会議のために準備された論文集 *Powders and Grains 2001* (編者: Y.Kishino) に掲載され、一般にも Balkema 社 (版権は親会社となったオランダ Swets & Zeitlinger 社) より発売される。この論文集は粒状体微視力学の研究動向を知る上での引用文献であり、今回援助を受けた会議の貴重な成果品である。

高性能液相分離国際シンポジウム

International Symposium on High Performance Liquid Phase
Separations and Related Techniques, Kyoto (略称 HPLC Kyoto)

開催日 平成13年9月11日～平成13年9月14日（4日間）

開催場所 京都工芸繊維大学センターホール、および同大学会館

00002

報告者 クロマトグラフィー科学会 事務局長 田 中 信 男

開催の目的

HPLC Kyoto（高性能液相分離国際シンポジウム）は、高性能液体クロマトグラフィー（HPLC）と関連分離法の理論、分離剤と分離技術の開発、ならびに応用に関する研究発表と意見交換の場を提供することを目的として計画し、実施された。HPLCは、1ミクロン～10ミクロン程度の吸着剤微粒子を管に充填し、微粒子を充填された管（カラム）に液体を流すことにより、吸着力の差を利用して医薬品やその代謝物、タンパク質、核酸ほかの生体成分、食品添加物、環境汚染物質、化学物質等を高精度に分離する手段である。本シンポジウムは、(1) 分離装置のマイクロ化、検出法の高感度化、分離・検出技術の一体化と自動化、(2) 新しいタイプの吸着剤（カラム充填剤）の設計、開発と高性能化、ならびに(3) 薬学、医学、生化学的応用の3領域を中心的課題として取り上げ、基礎から応用に至る広い範囲を研究発表および討論の対象とした。

これまでに生体情報を担うヒト遺伝子の解析を成功させ、次に、実際の生体機能をつかさどる数万種類以上のタンパク質の構造、機能、および制御機構の総合的解析を現実的なものとするのは、分離、検出法の進歩であり、このシンポジウムはその中心となるものである。分離法と分離剤の科学的、工学的側面から、薬学、医学、バイオテクノロジーにおける応用に至るまで、このシンポジウムは、その学術的意義とともに、参加者の多くを占める薬品系企業の関係者に、将来の精密分離法に関する情報を提供し、実験指針を与えるという目的を達成し、社会的にも意義のあるものであった。

HPLCシリーズのシンポジウムは全世界からの参加者を得て、最も権威があるとされている。この度、1973年の第1回以来アメリカとヨーロッパ以外で開催されたことがなかったHPLCシリーズの国際シンポジウムを初めてアジアで開催したが、これは当該分野への日本の対等の寄与を示し、国際的な責任を果たすという点で大きな意義があった。同時に、同国際会議のアジア開催の定例化への布石となるものと考えられる。

規模、参加者数、内容等

HPLC Kyoto (高性能液相分離国際シンポジウム) は、平成13年9月11日より9月14日の日程で、京都工芸繊維大学センターホールと同大学会館において開催された。参加者は30～40歳代の若手を中心で、国内より208名、国外より104名(22か国)、合計312名であった。国外参加国はオーストラリア、オーストリア、ブルガリア、中国、チェコ、デンマーク、フランス、ドイツ、ハンガリー、イラン、イタリア、韓国、オランダ、ノルウェー、ポーランド、シンガポール、スロベニア、スウェーデン、台湾、タイ、連合王国、米国であり、その内訳は米国から30人、ヨーロッパ諸国から47名、アジア・オセアニアから27名であった。このうち、招待者は58名であった。学生の出席者数は40名で、うち7名がトラベルグラントを受領した。中国、台湾、韓国より最先端の研究者を5名招聘すると共に、アジア特別枠として旅費の一部負担という形でこれら3カ国より7名の研究者の発表を実現した。従来のHPLCシリーズの国際シンポジウムでは、アジア各国の寄与が必ずしも大きくなかったことを考慮すると、今回の学会が日本やアジア諸国の研究成果を国際的な学会で発表する場を効果的に提供できたと言える。総発表数は211件で、講演数が66件、ポスター発表が145件であった。9月11日に発生した米国同時多発テロの影響により、二名の招待講演者が来日不可能となり、急遽日本人のHPLC Kyoto 組織委員による発表に代えられた。期間中にはインフォーマルセッションとしてアジア諸国の若手研究者11人が講演を行い、欧米の招待講演者ら約70人とインフォーマルに討論・質疑応答を行った。これは若手研究者にとって貴重な発表の場となると同時にこの地域の若手研究者の実力を示す場ともなった。

科学的な内容については、添付する講演要旨集(Abstract Book)に詳しく示されている。近年非常に注目を集めているゲノム解析技術、今後科学の分野で大きな領域をしめると予想されるプロテオーム解析技術の最先端の講演から始まり、クロマトグラフィー技術の薬学・医学への応用、新規なクロマトグラフィー固定相の開発、サンプル調製の新規技術、クロマトグラフィー固定相と移動相の性質の解明に関する研究、クロマトグラフィーを用いた光学分割の新技術、モノリスカラムに関する研究、電気浸透流による分離法に関する研究などが数多く口頭で発表された。更に、近年盛んに研究されている超微量分析技術、マイクロチップに関する新技術、一細胞分析法の新技術など、クロマトグラフィーの技術と、医学、生物学、薬学などの最先端研究領域の融合した技術の数々が報告された。これと並行して、同様のテーマについてポスター発表が行われ、活発な議論、情報交換の場となった。

幾つかの財団の補助により、テロ事件による大きな混乱もなく無事今回の国際会議を終了することができた。今回の会議に関して、参加者の感想は良好であった。会議関連の財源において、ホソカワ粉体工学振興財団援助金は使用目的を限定しないと言う点で、非常に有意義かつ有効であった。参加者を代表して、HPLC Kyoto 組織委員会が貴財団に感謝申し上げる次第である。

成果の概要

今回の国際会議では、液体クロマトグラフィー分野の第一線で活躍する著名な研究者の発表が

多く、内容的に充実していたという感想が多く寄せられた。この国際会議が研究発表の場として果たした役割は、欧米の第一線級の研究者と、アジアの研究者が数多くそれぞれの研究成果を学界に向けて発信できたという点で、ユニークである。日本で開催されたことの地域的特性が良い方向に発揮された結果と言える。一方、この国際会議が情報交換の場として果たした役割は、欧米とアジアの研究者が互いに研究成果を持ち寄って交流した点で意義深い。とくにヨーロッパから出席の参加者の多数が、日頃接する機会の少ないアジア諸国の研究者がどんなことを目標として研究を行っているか、またその水準が高いことがわかり、大変有意義であったと感想を述べた。このことは上記のインフォーマルセッションに代表される、アジア各国の研究者と欧米の研究者の情報交換ならびに交流という目的・目標が達成されたことを示すものと考えられる。この結果、大陸間をまたいだ共同研究を始める例も見られた。最後にこの国際会議が人的交流の場として果たした役割であるが、インフォーマルセッションやポスター発表を通じて、著名な研究者が直接若手研究者に指針を与えたり、交流の機会の少ない若手研究者同士が情報交換する場を提供できた点で有意義であった。

この他、学術的成果をまとめる形で Journal of Chromatography A という国際雑誌が今回の国際学会の特集号として、上記の講演内容を一般論文の形で2002年5月に発行する予定である。

第40回セラミックス基礎科学討論会

International Symposium on New Ware of Ceramics for the 21st Century

開催日 2002年1月22日(火)～23日(水)

開催場所 大阪大学コンベンションセンター

01001

報告者 大阪大学接合科学研究所 教授 宮本 欽 生

シンポジウム等の概要と成果

◎シンポジウム等の開催の目的

日本セラミックス協会基礎科学部会が主催するセラミックス基礎科学討論会が21世紀の当初に40周年を迎えることを記念し、セラミックス科学技術分野の国際化をより積極的に果たすために、国際シンポジウム「New Wave of Ceramics for the 21st Century」を開催することにした。

◎シンポジウム等の規模、参加者数、内容等

別紙参照

◎成果の概要

本年のセラミックス基礎科学討論会は、21世紀ならびに40周年記念事業として、国際シンポジウム「New Wave of Ceramics for the 21st Century」開催と企業製品展示を初めて行った。国際シンポジウムでは、今後発展が期待されるIT Ceramics, Nano-structured Ceramics, Ecological Ceramics, Medical Ceramicsの4セッションを設けた。研究発表総数は278件（内口頭発表231件、ポスター発表47件）で、その内、国際シンポジウムでの発表は61件であった。国際シンポジウムでは米国、ドイツ、韓国、日本からそれぞれの分野で活躍している5名の招待講演者を招いた。また、国際交流を促進するため、国際シンポジウムで一般講演発表を行う研究者を中国、米国、オーストラリア、台湾から8名招待した。ホソカワ粉体工学振興財団の援助金は、外国からの招待者の旅費援助に使わせていただいた。

これらの討論会と国際シンポジウムは大盛況で、参加者は約460名に達し、4セッションとも活発な討議が行われた。特に国際シンポジウムでは大学院生の発表が21件と多く、学生の英語発表能力の向上と国際化への刺激につながったと思われる。外国人の参加者は7カ国、約30名であった。

企業製品展示も14社の出品があり、産官学の交流も同時に図ることができた。21世紀の本討論会の発展を期すため、アルミナセラミックスの鍵「Ceramic Key for the 21st Century」を製

作し、次回の実行委員会へと引き継いでいくことにしたが、懇親会でのセラミックキー引き継ぎセレモニーは大変好評であった。2日間の学会であったが、日本語発表と国際シンポジウムをうまく組み合わせることで、本討論会の国際化を軌道に乗せることが出来たと思われる。

◎シンポジウム等の規模、参加者数、内容等

第40回セラミックス基礎科学討論会事業報告

開催場所：大阪大学コンベンションセンター

開催日：平成14年1月22日（火）～23日（水）

★登録者数★

一般	249名
学生	172名
計	421名

★登録以外の参加者★

招待講演	5名	
外国人招待	8名	内
実行委員	12名	（企業参加者 45名）
アルバイト	20名	（外国人参加者 約30名）
計	45名	（主な国：アメリカ、中国、台湾、韓国、オーストラリア、インド
総合計	466名	ネシア、ドイツ）

★発表件数★

一般口頭発表	170件	
国際シンポジウム	61件	（招待講演 5件を含む）
ポスター	47件	
計	278件	

★展示企業 15社

★広告企業 32社

★懇親会参加者★

登録者 110名

全参加者 約170名（学生、外国人、来賓招待者、スタッフ含む）

ANNUAL REPORT OF HOSOKAWA POWDER TECHNOLOGY FOUNDATION

No.9 2001 年報

2002年3月発行

発行所 財団法人 ホソカワ粉体工学振興財団

〒573-1132 大阪府枚方市招提田近1丁目9番地

TEL. 072(867)1686

FAX. 072(867)1658

印刷所 ナニワ印刷株式会社

〒530-0043 大阪市北区天満1丁目9番19号

TEL. 06(6351)7271
