

称号及び氏名 博士（工学） 廣沢 文絵

学位授与の日付 令和 3 年 3 月 31 日

論文名 「Advanced Analysis Methods for Control of Dry Mechanical Powder Processings Using Mechanical Energy」

論文審査委員 主査 齊藤 文靖  
副査 武藤 明德  
副査 野村 俊之  
副査 岩崎 智宏

## 論文要旨

粉体材料のメカニカルプロセスは原料の粒子に衝撃やせん断、摩擦などの機械的なエネルギーを与えることで粒子を製造・加工するプロセスであり、鉱業や製薬など、幅広い工業分野で用いられている。例えば、代表的なメカニカルプロセスである粉砕プロセスは、粒子の微細化だけではなく、有用成分の抽出や粒子の反応性向上など、さまざまな目的に用いられる。また、粉砕プロセスと同様に代表的なメカニカルプロセスであるメカノケミカル反応は、優れた特性をもつ機能性ナノ粒子を低温および無溶媒環境下で合成できることから、近年、環境に優しいプロセスとして注目されている。

粉砕プロセスやメカノケミカル反応により得られる粒子の物性は、粒子に作用した機械的エネルギーとその履歴に大きく依存する。したがって、目的の物性をもつ粒子を効率よく得るためには、粒子に作用する機械的エネルギーを正確に把握し、制御する必要がある。機械的エネルギーは、例えば粉砕機としてボールミルを用いた場合、容器回転速度やボールおよび粒子の仕込み量、容器やボールの材質等、多くの操作因子および粒子物性により大きく変動する。とくに、大きな機械的エネルギーが発生する遊星ボールミルでは、ボールが容器内を非常に激しく複雑に運動するため、機械的エネルギーを実測することは困難である。そのため、離散要素法(DEM)を用いて遊星ボールミルにおけるボールの挙動をシミュレートし、粒子に作用する機械的エネルギーを推算する手法が広く用いられている。

本研究では以上の背景のもと、より効率的に優れた特性をもつ粒子を作製するために、遊星ボールミルにおける乾式粉砕プロセスおよび乾式メカノケミカル反応に関して、粒子に作用する機械的エネルギーを用いた解析手法の開発を目的とした。本論文はその研究成果をまとめたものであり、以下に示す 5 つの章から成り立つ。

第1章では、本研究の背景および本研究と関連の深い既往の研究について概観し、本論文の目的および構成を示した。

第2章では、遊星ボールミルを用いた乾式粉砕プロセスに関して、機械的エネルギーを用いた解析手法を提案した。遊星ボールミルを用いた乾式粉砕プロセスでは、非常に大きな機械的エネルギーが粒子に作用するため、粒子直径と粒子の個数が短時間で大幅に変動する。さらに、粒子直径の変動に伴い、粒子に作用する機械的エネルギーが刻々と変動すると考えられる。これらのことから、粉砕の進行に応じて粒子に作用する機械的エネルギーを精密に把握するためには、粒子直径と粒子個数を同時に変動させて粒子の挙動をシミュレートする必要がある。そこで本章では、ボールとともに粒子の挙動をDEMでシミュレートし、粒子直径と粒子個数の変動が粒子に作用する機械的エネルギーに及ぼす影響を系統的に解析した。粒子に作用する機械的エネルギーは、一般的な衝突エネルギーではなく、粒子衝突時の消散エネルギーとして定義した。これにより、より精密に粉砕に関するエネルギーを得ることができた。粉砕の進行を模擬するために、粒子直径および粒子個数を段階的に変化させ、それぞれの段階において消散エネルギーを算出した。また、粉砕の閾値を超える消散エネルギーを用いて粉砕に要する消散エネルギーを推算したところ、粉砕に要する消散エネルギーは粉砕の進行に伴い著しく減少することを明らかにした。さらに、ボール直径と、粒子とボールの充填質量比(BPR)が粉砕に要する消散エネルギーに及ぼす影響も系統的に解析した。これらの解析結果から、粉砕に要する消散エネルギーを、粒子とボールの直径比、およびBPRを変数とする経験式で表すことに成功した。本経験式から、粒子直径とボール直径の変動がBPRの変動よりも消散エネルギーに大きな影響を及ぼすことを明らかにした。さらに、遊星ボールミルを用いた実際の乾式粉砕プロセスにおいて、本経験式をもとに適切なボールの直径と個数を決定し、粉砕の進行に応じて適切に使用することで、粉砕速度の維持に成功した。粉砕速度を維持しなかった場合、粉砕後の粒子直径は初期の粒子直径の約1/8であったが、粉砕速度を維持することで、同じ粉砕時間で初期の約1/50まで粒子直径を小さくすることができた。

第3章では、遊星ボールミルを用いた乾式メカノケミカル反応に関して、機械的エネルギーを用いた解析手法を提案した。メカノケミカル反応では、粒子に作用する機械的エネルギーがその反応速度を大きく変化させ、得られる粒子の純度や粒子径分布などの性質に大きな影響を与える。メカノケミカル反応に限らず、一般的な熱エネルギーによる反応においても、反応速度は生成物物性を制御する上で非常に重要な要素である。熱エネルギーによる反応は、統計熱力学を用いて理論的に解析されており、その反応速度はアレニウス式で表される。アレニウス式は分子の衝突頻度に対応する「頻度因子」と、分子の運動エネルギーを反映する「ボルツマン因子」で構成される。とくに、ボルツマン因子に含まれる活性化エネルギーを用いることで、反応速度の精密な制御や適切な反応経路の探索などが可能になり、熱エネルギーによる反応を用いたプロセスを大きく発展させることができる。一方、メカノケミカル反応は、熱エネルギーによる反応のように確立した理論がないことから、反応速度の制御は試行錯誤で行われている。そこで、メカノケミカル反応の反応速度の制御を精密かつ容易に行うために、統計熱力学の観点からメカノケミカル反応の速度論的解析を行った。解析対象として、遊星ボールミルを用いて酸化鉄と酸化亜鉛ナノ粒子から亜鉛フェライトナノ粒子を合成する反応を採用した。数値計算では、計算が困難であるナノ粒子に代わり、酸化亜鉛と酸化鉄および亜鉛フェライトナノ粒子で構成される造粒体を想定した。造粒体とボールの挙動をDEMでシミュレートすることで、造粒体の運動エネルギーおよび衝突頻度を算出した。さらに、本メカノケミカル反応の反応速度定数は、実験により酸化亜鉛の反応率の経時変化を求めることで決定した。統計熱力学に基づく種々の解析により、造粒体の衝突頻度を反映する頻度因子と、造粒体の運動エネルギーを含むボルツマン因子に対応するパラメータを決定できた。さらに、メカノケミカル反応の反応速度定数を、これらのパラメータを含む擬アレニウス式で表すことに成功した。得られた擬アレニウス式は、亜鉛フェライトナノ粒子をメカノケミカル合成するための最適なミリング条件の決定に利用できると考えられることから、亜鉛フェライト合成反応に擬アレニウス式を実際に適用したところ、 $10\text{ s}^{-1}$ の回転速度で

は 9.3 h のミリングで終点に達することが予想でき、このことを実験で確認した。さらに、これらの最適なミリング条件において、微量のニッケルを加えた亜鉛フェライトナノ粒子の合成に成功した。

第 4 章では、第 3 章で扱った亜鉛フェライトナノ粒子の性能向上に関する検討を行った。亜鉛フェライトは誘導加熱特性に優れた生体親和材料であり、磁気温熱療法の加熱媒体として注目されている。亜鉛フェライトナノ粒子を磁気温熱療法に用いるためには、誘導加熱特性を向上させ、制御する必要がある。そこで、これらを満たす優れた誘導加熱特性をもつ亜鉛フェライトを得るために、第 3 章で得られた擬アレニウス式から決定した最適なミリング条件のもとで、組成の異なるニッケル置換亜鉛フェライトナノ粒子のメカノケミカル合成を行った。ニッケルの置換量を増加させると亜鉛フェライトの誘導加熱特性が向上したことから、亜鉛フェライトの組成を変化させることで誘導加熱特性を制御できることが示唆された。ここで、亜鉛フェライトの組成が誘導加熱特性に及ぼす影響を詳細に解析するために、鉄をレアアース(RE)で置換したマグネシウム亜鉛フェライトの誘導加熱特性を系統的に検討した。ここでは、誘導加熱特性の制御に焦点を絞るため、RE の種類（イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、ガドリニウム、イッテルビウム）と置換量を変化させた RE 置換マグネシウム亜鉛フェライトを、メカニカルプロセスではなく、共沈と焼成を用いたプロセスで合成した。種々の検討を行った結果、磁気モーメントが大きい RE で置換すると、フェライトの誘導加熱特性が増加する傾向を確認した。また、少量の RE で置換すると誘導加熱特性は約 2 倍に向上したが、RE の置換量の増加とともに、フェライトの結晶性が低下し、誘導加熱特性は低下した。このように、RE の種類と置換量を適切に選択することで、RE 置換マグネシウム亜鉛フェライトの誘導加熱特性を制御できることを示した。

第 5 章では、本論文の各章において得られた成果を結論としてまとめた。

## 審査結果の要旨

本論文は、粉体材料の乾式メカニカルプロセスの制御を目的とした、機械的エネルギーを利用したプロセス解析法について研究したものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 遊星ボールミルを用いた乾式粉砕プロセスを機械的エネルギーに着目して解析することを目的に、粒子の直径と個数を同時に種々変更して粒子挙動を離散要素シミュレートする解析法を新たに提案した。粉砕の閾値を超える消散エネルギーを用いてプロセスを詳細に解析した結果、粒子とボールの充填質量比に比べ、粒子直径とボール直径の変動が消散エネルギーに大きな影響を及ぼすことを明らかにした。本手法により粉砕の進行に伴う粉砕速度の低下が解消でき、その有用性を示した。
- (2) 遊星ボールミルを用いた乾式メカノケミカル反応プロセスを解析するために、機械的エネルギーに基づく解析法を提案した。とくに、反応成分のナノ粒子造粒体を用いた離散要素シミュレーションを行い、統計熱力学の観点からメカノケミカル反応を速度論的に解析した結果、造粒体の衝突頻度を反映する頻度因子と、造粒体の運動エネルギーを含む、ボルツマン因子に対応するパラメータを用いて擬アレニウス式を構築した。実測した反応速度定数をこれらのパラメータで表すことができ、メカノケミカル反応の動力学解析モデルを構築した。
- (3) 本研究で提案した擬アレニウス式を、磁性ナノ粒子のメカノケミカル合成プロセスの最適化に応用した。本手法で決定した最適条件において、優れた誘導加熱特性をもつニッケル置換亜鉛フェライトナノ粒子が合成でき、フェライト組成による誘導加熱特性の可制御性も確認できた。さらに、微量のレアアース置換について系統的に検討した結果、レアアースの種類と置換量を適切に設定することで、フェライトの誘導加熱特性を制御できることを示し、将来的な磁気ハイパーサーミアへの応用可能性を示した。

以上の諸成果は、乾式メカニカルプロセスを制御するための、機械的エネルギーを用いたプロセス解析とその応用に関する重要な知見を与えており、本分野における学術・産業上の発展に大きく貢献するものである。また、申請者が今後自立して研究活動を行う上で必要とされる能力と学識が備わっていることを証したものである。学位論文審査委員は、本論文の審査の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。