

北海道工業技術研究所報告

REPORTS OF THE HOKKAIDO NATIONAL
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

第64号

平成7年3月

目 次

微小重力利用研究特集号

- Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti-Ni Intermetallic Compound by Using a Drop Shaft (1)
Yoshikazu SUZUKI, Katuyoshi SHIMOKAWA and Yoshinobu UEDA
- 燃焼合成を利用した急熱・急冷による複合合金の生成 (12)
鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信
- 落下実験における急冷法と凝固試料への効果 (17)
鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信
- 赤外線放射加熱炉を用いた微小重量下における急熱・急冷実験 (21)
下川勝義, 鈴木良和, 植田芳信, 笹森政敬, 兜森俊樹, 脇坂裕一,
金森正三, 根本政幸, 深尾泰司
- Characteristics of Centrifugal Fluidized Beds in Microgravity (24)
Sigeo CHIBA, Yasushi OHYAMA, Hiromi TAKEUCHI, Yasufumi SAKAKIDA,
Osamu MURAGISHI and Seiji NISHIO
- 短時間微小重力下での混合アルコキシドからのシリカ・アルミナの合成 (32)
奥谷 猛, 中田善徳, 鈴木正昭, 永井秀明, 下川部雅英
- Synthesis of SiC Fine Particles by Gas - Phase Reaction Under (44)
Short - Time Microgravity
Takeshi OKUTANI, Yoshinori NAKATA, Masaaki SUZUKI,
Yves Maniette, Nobuyoshi GOTO, Osamu ODAWARA, Kiyoshi MORI

工業技術院

北海道工業技術研究所

序

当所が無重力の研究を初めて視野に入れたのは昭和63年3月であり、3年後の平成3年10月に初めてSiC超微粒子製造、Ti-Ni系金属間化合物の製造など材料関連の実験を行っている。さらに平成4年度以降、工業技術院特別研究、地球環境技術、官民連帯共同研究、先端型地域大型プロジェクト、科学技術振興調整費、ナショナルプロジェクト、先端技術研究施設啓蒙イベント事業、NEDOの研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査事業、新規分野開拓独創技術開発助成事業など様々な研究制度によって、材料系だけではなく粉体、燃焼、バイオなど研究分野を広げてきた。

宇宙空間においては、飛行物体が地球を周回することによって生ずる遠心力と重力が釣り合っていて、見かけ上無重力状態（weightlessness）になっている。習慣として無重力と表現されている微小重力場は①比重の異なる物質も均一に混合するので今までにない新物質の創製が可能②自然対流が起これないので微量物質の高度な分離・生成が可能③物体を空中に浮遊できるので容器からの汚染のない材料の製造が可能④自重によるひずみがないので格子欠陥のない単結晶の製造が可能等々の特性があり、材料、物理化学、生物、工学など広い分野での研究が行われている。無重力状態を作る代表的な飛行物体は毛利衛、向井千秋両飛行士が乗ったスペースシャトルである。しかし、そこでは長時間の微小重力状態を維持できるが、実験費用が高いことに加えて、実験の機会が非常に少ないことは実験を繰り返して行いたい研究にとっては大きな障害である。そこで、宇宙空間に変わる簡便なものとして自由落下施設が世界中で建設され、無重力実験が行われている。落下塔では①微小重力の質が良い②実験費用が安価である③繰り返し実験が可能である等の利点がある。米、独、日本に種々の規模の施設はあるが、上砂川町の地下無重力実験センターJAMICの性能は自由落下距離490m、微小重力時間10秒という世界の最高水準にあり、国内外の研究者による千数百回の落下実験の実績がある。また、平成6年度に作られた北工研の落下施設は10mで僅か1.2秒であるが、世界でここだけというリニアモーターによるスムーズな制動装置を有する立派なものである。

本報告はこれまで北工研がJAMICの施設を使用して進めてきた微小重力利用に関連する研究で学会誌等に掲載されたものの中から材料、粉体関係を再録したものであるが、今後無重力研究における日本のCOEを目指して研究を続けていきたいと考えている。

Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti - Ni Intermetallic Compound by Using a Drop Shaft*

Y. Suzuki, K. Shimokawa, and Y. Ueda

*Hokkaido National Industrial Research Institute,
Sapporo, Hokkaido, Japan*

Microgravity experiments using a drop shaft require a neat experimental design because of short available time. SHS reaction is among the most suitable processes for such experiments.

An experiment was carried out on rapid fusion and solidification of intermetallic compound; Ti-Ni(60-40 at%) phase, by SHS process [1], which realizes high temperature in a very short time under μ -g.

This report describes briefly the system configuration for a μ -g experiment using a drop shaft. It has shown that the SHS process is very effective for rapid heating and cooling in a short duration during μ -g experiment, that the drop shaft

facility provides an effective rapid cooling system in high-g experiment and that the effects of the μ -g on the sample shape and microstructure of the Ti-Ni intermetallic compound were recognized [2]

Key words : *Ti-Ni intermetallic compound, drop shaft, rapid heating and cooling, μ -g experiment, SHS reaction*

* This paper was reproduced from International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Vol. 3, No.2 (1994) pp.155-165, by the permission of Allerton Press.

1. INTRODUCTION

For melting and solidifying metal compounds using a drop shaft (JAMIC Co.), the duration of the process must be within 10 sec for the retention of an effective μ -g condition after dropping the capsule.

In this paper, SHS reaction of Ti-Ni intermetallic compound, which enables a temperature high enough to melt the compound in a very short time during dropping of the capsule and its solidification before stopping the capsule, was investigated to obtain information for an apparatus design in μ -g experiments by using the drop shaft. Shape and microstructure of the Ti-Ni specimens obtained at 1-g and μ -g experiment were also compared, and the advantage of μ -g for production of a uniform structure and composition of alloys were reported.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2. 1. Specimen

The powders used in the experiment were commercial titanium (purity :99%, size : $150\mu\text{m}$ >), and nickel (purity :99%, size : $2.2\mu\text{m}$). The compacts were prepared by mixing Ti and Ni powders at an atomic ratio of 6:4, and shaped to $12.7\text{mm}\phi \times 4\text{mmh}$ in size and 2.5 g in weight by die compaction at a pressure of 300 MPa.

2. 2. Apparatus

Figure 1 shows the experimental setup, composed of reactor, heating and cooling unit with ignitor, control unit and monitoring unit. The heater is set outside the silica tube reactor for preheating before ignition (heating rate : $\sim 60^\circ\text{C}/\text{min}$), and has a strong structure to withstand the high gravity (9-g) and shocks in z - axis direction.

2. 2. 1. Reactor. A spiral Mo heater for igniting the reaction is fixed in a silica crucible (14mm diam. and 30 mm length), and a specimen is set inside the Mo heater with a mica sheet as an insulator. Lead wires from the bottom of the crucible and thermocouple which is in contact with the specimen in the crucible are twisted into a spiral bundle. The bundle was inserted through a plug for closing the bottom of the silica reactor of 20 mm in diam. and 300 mm in length. The crucible was supported by the spiral bundle in the center of the silica tube as shown in Fig.1. The reaction was observed from the top - side through a silica glass window. The reaction tube was sealed under a vacuum of 1.5×10^{-5} torr.

2. 2. 2. Cooling set. A small coolant tank is connected to the silica tube reactor by a narrow tube having a vacuum valve for pouring the coolant from the underside by the sinking action of iron weight of 1.4 kg to open the closing value. An iron weight (97g) is placed on a silica crucible containing a specimen to effect the cooling. Both weights can slide the specimen in the

silica crucible and open the valve for pouring the coolant, respectively, when the capsule reaches the largest gravity(8-g) to stop falling. The apparatus is set up in a vertical 1/2 rack within a carrying capsule.

2. 3. Synthesis conditions

The specimen is heated 18 min before the capsule drop by the outside heater at a heating rate of 52°C/min. When the temperature of outside heater reaches 930°C, the programmed temperature

Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti-Ni Intermetallic Compound

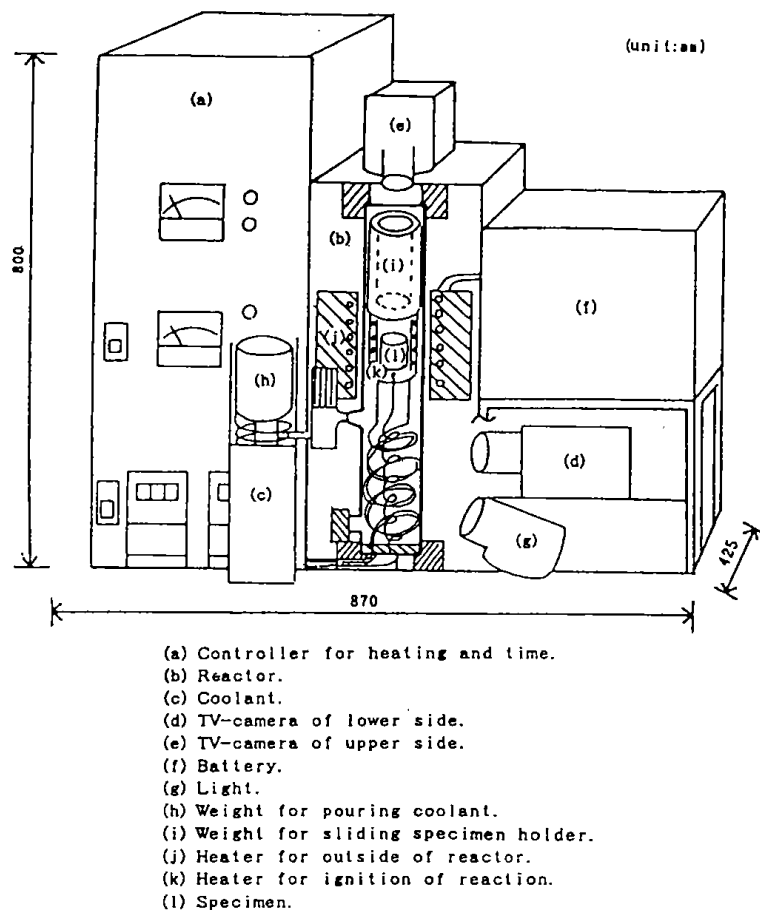


Fig. 1. Experimental setup for SHS reaction for the μ -g experiment using drop shaft.

near the specimen inside the reactor is 800°C, the capsule drop is started, and at same time, the specimen ignites due to an exothermic reaction causing fusion during falling.

The fused reactant is solidified before stopping the capsule by natural cooling, which begins during falling, by switching off both heaters with a timer control. A rapid cooling experiment was also made by pouring the coolant around the specimen in the silica reactor before stopping the capsule.

2. 4. Data recording

2. 4. 1. **On-site observation.** The reaction process is auto-recorded with a commercial TV camera fixed vertically over the observation window of the silica tube reactor. These observations are monitored in the control center.

2. 4. 2. **Temperature recording.** The temperature of both outside and inside heater are monitored directly on the control center panel by means of cable or laser information-transmitting unit installed in the capsule and recorded by a ground data recorder.

Y. Suzuki et al.

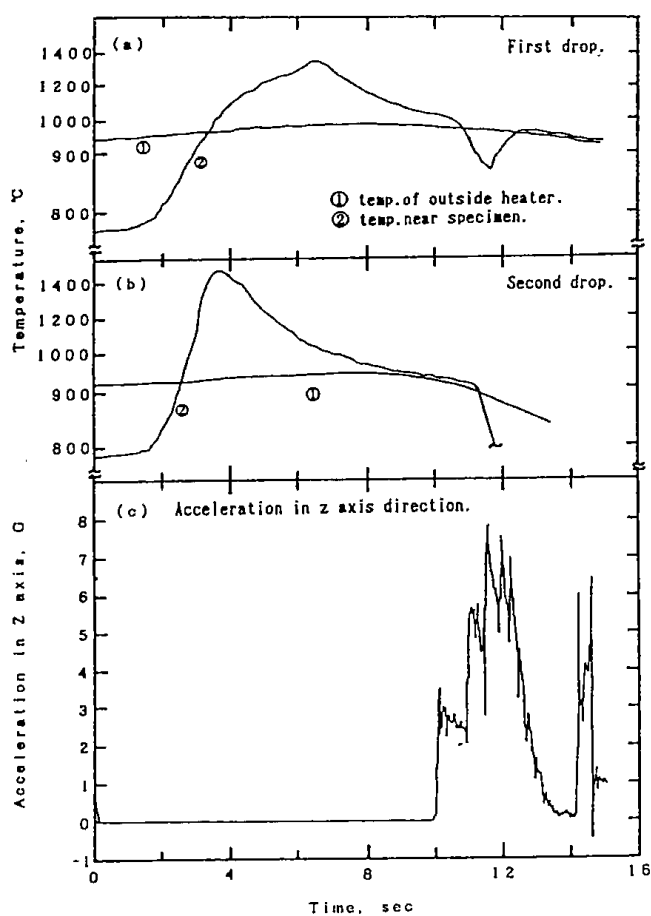


Fig. 2. Changes in temperatures and acceleration in the vertical direction in the μ -g experiment.

2. 5. Observation and analysis of reactants

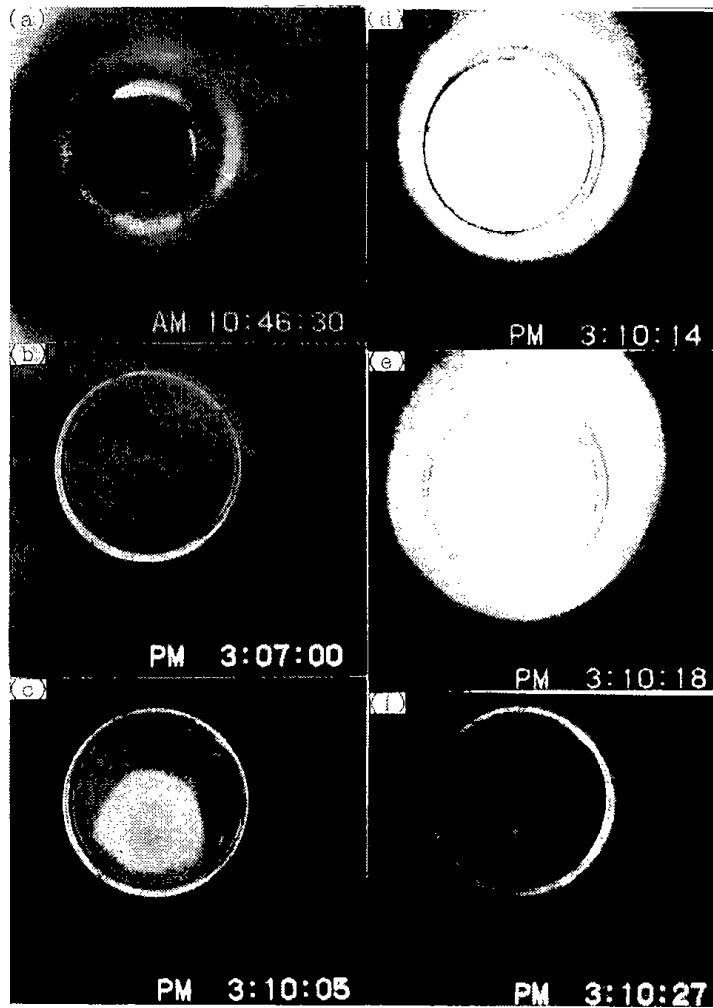
The retrieved reactants after the drop experiment were cut and polished. These were studied concerning the effect of rapid heating and cooling during microgravity on the synthesis of Ti-Ni inter-metallic compound by the inspection of the specimen shape and microstructure by SEM, XRD and XMA.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3. 1. Rapid heating and cooling in the μ -g experiment

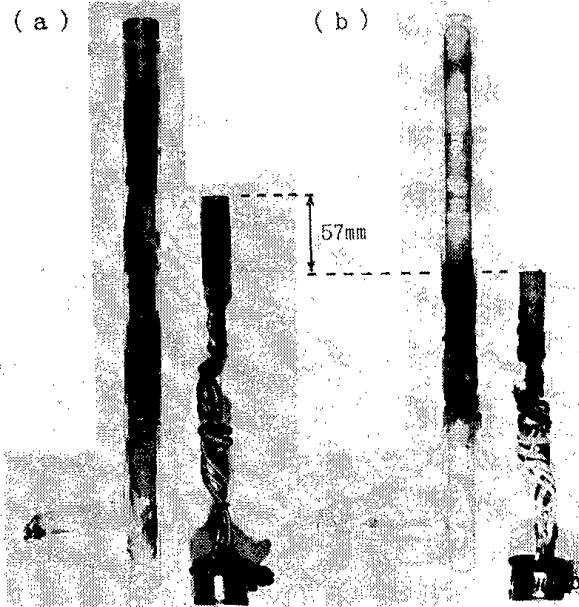
It was shown in a previous report [2] that various gases released from the Ti-Ni powder compact which melted during exothermic reaction. The SHS reaction continued for 10 sec during capsule falling

Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti-Ni Intermetallic Compound



- (a) Before heating.
- (b) After a quarter minute by heating with outside heater.
- (c) Before 9 seconds to drop.
- (d) Just drop and ignite.
- (e) Exothermic fusion and reaction.
- (f) Rapid cooling and the stop of capsule dropping.

Fig. 3. Macroview of the SHS reaction in the μ -g experiment as observed with a TV-camera installed in the drop-capsule.



(a) No weight. (b) Sliding by weight.

Fig. 4. Effect of putting weight by high gravity on sliding down specimen holder actuated by the gravity force during stopping motion of the drop-capsule.

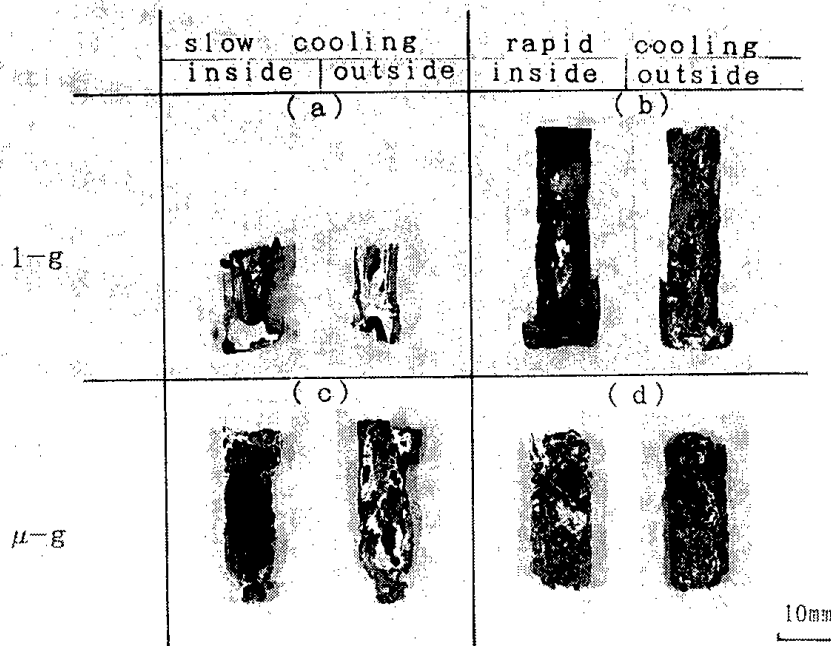


Fig. 5. Macroviews and the cross sections of specimens cooled under various conditions.

Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti-Ni Intermetallic Compound

Table 1. Summary of the microstructural observation and composition analysis of the SHS reaction products under μ -g and 1-g.

Specimen	Precipitation			Matrix (brightness)	Atom. %		Phase
	Form	Size	Brightness		Ni	Ti	
Rapidly-cooled under 1-g	Plate Equi-axed Square	Large ($> 1 \mu$)	Gray	White	37-39	61-63	(~NiTi ₂)
		Fine ($< 1 \mu$)	Dark		32	68	
		Small ($\geq 1 \mu$)	Dark		12-20	80-88	
					40-61	39-60	(~NiTi)
Rapidly-cooled under μ -g	Equi-axed	Fine ($\leq 1 \mu$)	Gray and Dark	White	34-40 52-59	60-66 41-48	(~NiTi ₂) (NiTi)
Slowly-cooled under μ -g				Grey White (2 phase separation)	32-34 52-54	66-68 46-48	(NiTi ₂) (~NiTi)

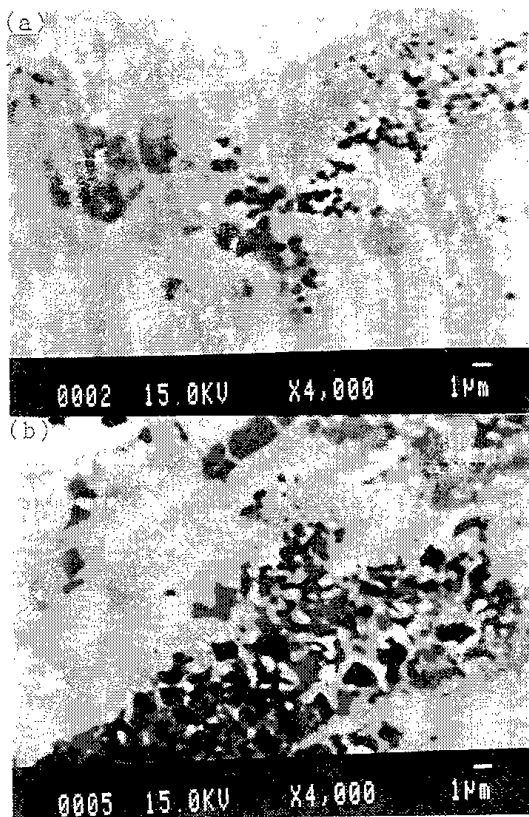
in even a closed vacuum reactor which could not pump out the released gases at the above – mentioned heating rate. Figure 2 shows the temperature changes in the outside heater and near the specimen, and the acceleration in the z – axis direction. Figure 2(a) shown for the initial dropping, in which the coolant was poured without sliding specimen during capsule stopping ; the second drop is shown in Fig.2(b), for pouring a coolant with sliding specimen during capsule stopping. The exothermic reactions in the both cases happened on ignition during capsule falling ; the first was cooled within a few seconds before stopping, while the other just before stopping the capsule falling. Pouring a coolant around the specimen had an effect on the cooling rate. Sliding down of the specimen in the reactor by high – g was efficient for faster cooling.

A macroview of the SHS reaction as monitred with a TV camera during the μ – g experiment is shown in Fig.3. Two pieces from the same specimen were set in the center of silica crucible. Around the specimen, the color changed gradually to red due to outside – heating. The ignition on capsule falling caused it to become white, and the exothermic reaction continued for a few seconds. During cooling,the color of reactant darkened very quickly.

3. 2. Macroview of the solidified specimen in 1-g or μ – g

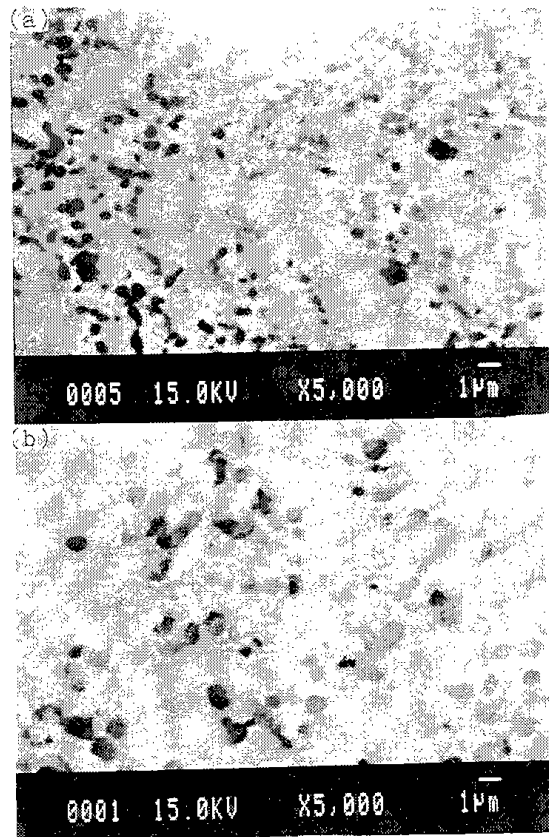
The length of sliding distance of the crucible with an iron weight was measured from shrinkage length of the spiral bundle, as shown in Fig.4. Figure 4(a) shows that the crucible could not slide in the silica tube because there was no weight on the crucible. However, Fig.4(b) shows the crucible sliding at a distance of 57 mm. Both of the silica reactors are dark in color due to contamination by the coolant pouring.

From these results, it is clear that the weights on the crucible and coolant tank exerted the force necessary for sliding with high – gravity.



(a) upper side
(b) lower side

Fig. 6. SEM images of the cross sections of the rapidly cooled specimen in the 1-g experiment.



(a) upper side
(b) lower side

Fig. 7. SEM images of the cross sections of the rapidly cooled specimen in the μ -g experiment.

Figure 5 shows macroviews of the specimens and their cross sections, which were melted and solidified in the μ -g or 1-g experiment, respectively. In the case of the 1-g experiment, a part of the reactant penetrated into the gap between the wall of mica used for insulation and the bottom of the crucible, and the lower portion of Mo heater was buried in the solidified product as shown in Fig.5(a) and (b). On the other hand, Fig.5(c) and (d) show cross sections of uniform thickness at the bottom portion of specimens because they are solidified in the μ -g experiment. The vertical cross sections of the specimens show large caves, which were probably formed by the released gas during the reaction, and the outside of the specimen forms a thin wall containing a few pores. Figure 5(d) shows the porous specimen cooled at the largest cooling rate of present experiment by sliding the crucible and pouring the coolant. Many pores are produced by the reaction and melting by the gas evolution. The pores coagulated and grew gradually into a large cave before solidification in the specimen center region, while in the outside region of the specimen, the pores do not have sufficient time for the coagulation—fixed pores appeared which were fine because of being cooled at a very high rate, and remains nearly the same size.

From these results, it is concluded that turning off the heater's current during capsule falling, and also sliding the specimen facilitate rapid cooling by pouring coolant.

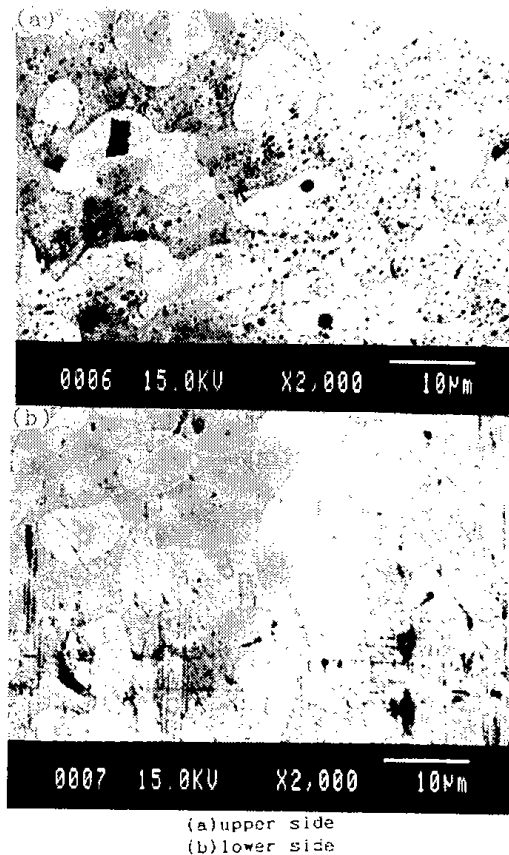


Fig. 8. SEM images of the cross sections of the specimen melted under μ -g and solidified without sliding action of the specimen holder during pouring of the coolant.

3. 3. Microstructural and phase analysis

Figure 6 shows SEM images of the specimen cooled rapidly after exothermic reaction in the 1-g experiment (Fig. 5(b)). The size of the precipitations differ between those at the upper and lower regions of the specimen. Figure 7 shows the microstructures of the upper and lower regions of the specimen rapidly cooled under μ -g (Fig. 5(d)). Fine particles are dispersed rather uniformly, but the particle size is larger in the lower region than in the upper.

Figure 8 shows microstructures of the specimen slowly cooled under μ -g (Fig. 5(c)). These structures consist of two phases, and the structure of the lower region is also slightly coarser than that of the upper region. The observations mentioned above suggests the cooling rates of the upper and lower side differ. We should note here that the 1-g experiment gives a coarser microstructure than under μ -g conditions.

Figure 9 shows the X-ray diffraction patterns of the specimens synthesized under various conditions. Figure 9(a) is the diffraction pattern of the specimen rapidly under μ -g. Major peaks in the profile were identified to be NiTi phase, while those of NiTi₂ phase. Crystallinity

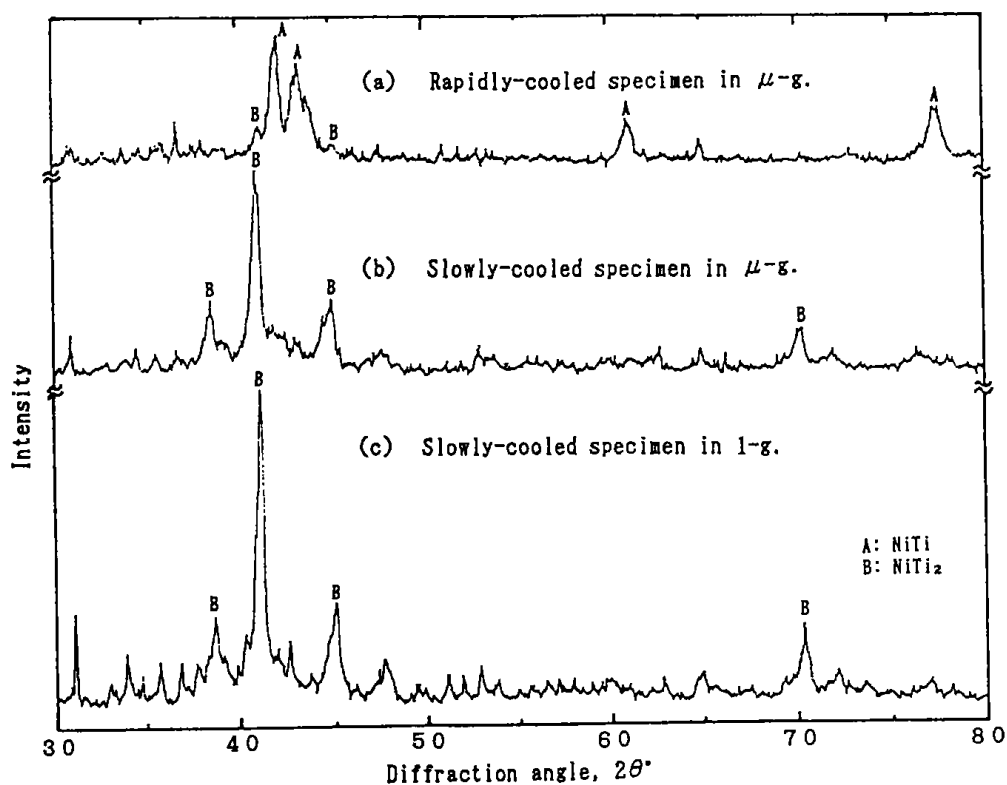


Fig. 9. X-Ray diffraction patterns of the SHS synthesized materials under μ -g and 1-g.

is not distinct for each of these phases with broad peaks. Figure 9(b) shows the diffraction pattern of the specimen cooled slowly under μ -g. The peaks of NiTi phase disappeared, and the those of the NiTi₂ phase are prominent. Figure 9(c) shows the diffraction pattern of the specimen cooled slowly under 1-g. In this case, almost the same peaks as those of (b) are formed, but with better crystallinity. We should mention that the rapidly cooled specimens under 1-g showed no distinct peaks.

Table 1 shows the results of XMA spot analysis for the specimens shown in Figs.6-8. The table shows that the white matrix in the photographs is NiTi phase with slight excess Ni content, and fine particles are NiTi₂ with an excess of Ti content. In the case of the separation phase, the white areas are nearly NiTi phase with an excess of Ni, and gray areas are the NiTi₂ phase with an excess of Ti.

The solidified structure of the specimen cooled rapidly in 1-g had a large cave, and fine particles mainly composed of NiTi₂ phase were collected in the upper region of the specimen, while the larger particles of different phase came out in the lower region. However, in the μ -g experiment, the rapidly cooled specimen showed a matrix of NiTi phase with partial-crystallinity and good dispersion of fine particles near NiTi₂ composition, but without any definite crystallinity. Slow rate of cooling will yield coarse two-phases structure with crystalline NiTi₂ and amorphous NiTi phase. It is thought that change of concentration by the difference in the specific gravity in melting reactant during such microstructural

Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti-Ni Intermetallic Compound

developments and phase formation was caused by the gravity effect, and by the difference in the cooling rate of the upper and lower regions of the specimen due to a mass flow of the melt towards the bottom of the crucible.

These experiments showed a possibility for producing intermetallic compounds having a uniform microstructure and concentration distribution by SHS under short term μ -g.

IV. SUMMARY

A short-duration μ -g experiment on the SHS of Ti-Ni system was carried out by using a drop shaft for the production of new materials.

The results are summarized as follows.

- 1) The SHS reaction of Ti-Ni compact occurred only at the start of capsule falling by the ignition by a rate controlled pre-heating.
- 2) The melted reactant was rapidly solidified under μ -g by sliding out the crucible from the heated zone and pouring the coolant.
- 3) The introduction of high gravity just before stopping was effective for the actuation of the crucible sliding down and pouring the coolant into the reactor.
- 4) The μ -g environment showed a remarkable effect on the formation of microstructural and compositional homogeneities. There existed substantially no difference in the microstructure between the upper and lower regions in the specimen solidified under μ -g, while an appreciable difference was observed in the 1-g experiment.

The specimen rapidly cooled under μ -g showed a porous macrostructure with a uniform dispersion of fine amorphous particles having a concentration of NiTi₂ phase in the insufficiently crystallized matrix having a composition near NiTi phase.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the enormous support provided by the Japan Space Utilization Promotion Center (JSUP), the Japan Microgravity Center (JAMIC) and the Hokkaido Technology Advancement Center (HOKTAC).

REFERENCES

1. Y. Suzuki, E. Hiroki, H. Kubota, K. Shimokawa and H. Unuma, J. Japan Soc. Powder and Powder Met., 35 (1988), 731.
2. Y. Suzuki, K. Shimokawa and Y. Ueda, Journal of Japan Society of Microgravity Application, 9 (1992), 324.

燃焼合成を利用した急熱・急冷による複合合金の生成*

北海道工業技術研究所 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信

1. 緒言

落下施設を用いて金属材料の熔融による合金化を行うためには、短時間で微小重力場を有効に利用する必要がある。例えばわずか10秒の間で均質な熔融状態をつくり出し、且つ凝固によるその固定化が求められる。

本研究では、その具体的な応用例として、Ti-Ni系の金属間化合物を対象にカプセルの落下中に自己発熱反応を誘起する事によって微小重力場で急熱による熔融状態とし、カプセルの着地前に冷却による凝固開始が可能な装置を試作した。^(1, 2) さらにこの装置を用いて落下試験を行い微粒酸化物を添加した炭素鋼の急熱熔融に燃焼合成熱を利用し、微小重力場と1-g下の地上実験による反応生成物の巨視的ならびに微小構造の相違について検討し、装置の性能と、得られた合金素材の特性について報告する。

2. 実験方法

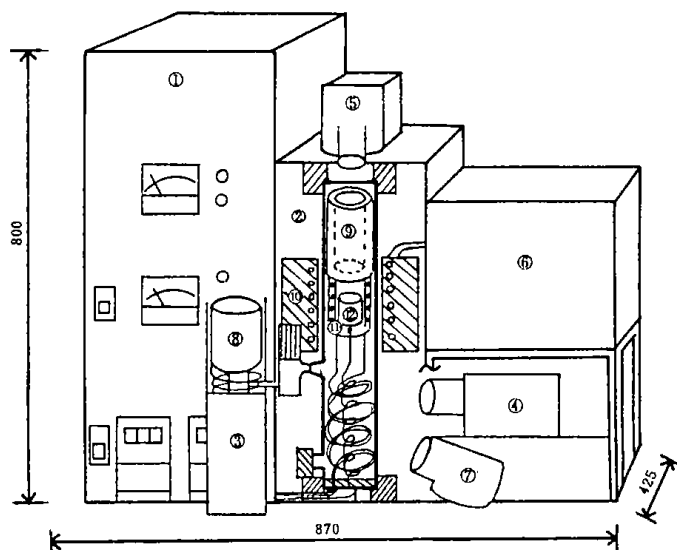
2-1 試料

市販のTi粉末(純度:99%, 粒径:約150 μ)とNi粉末(純度:99%, 粒径:約2 μ)を60:40at%及びTi-Ni-B(47:39:14at%)を均一に混合し、2.5g又は1.2gを金型でそれぞれ成形した10~12.7mm ϕ ×4mmh又は×2mmhの圧粉体を発熱用試料として用意した。また微粒酸化物の無定形SiO₂を1.7vol%添加した鉄圧粉体を浸炭して試料を準備した。試料はコイル状に巻いたMo発熱体の中央に雲母で絶縁させて石英ルツボ内にセットし、これを石英反応管に装入して真空密閉にした。

2-2 急熱・急冷実験

カプセルの落下17分前から外部ヒータによって試料の昇温を開始し、プログラムで930℃に達することによって内部にセットされた試料の温度が800

℃に達した時点でカプセルの落下ボタンを押し、それと同時に内部ヒータも通電されて点火による発熱反応の誘起トリガーが働くようにした。試料の冷却は、内部及び外部ヒータの電源をタイマーで同時に切ることによって始まり、発熱反応が止まってカプセルの着地前に試料凝固が始まるようにした。さらに冷却速度を上げるため、落下カプセルの停止時に生じる過重力を利用して、試料上部



①電源部 ②反応部本体 ③冷媒ポンプ ④下部用T.カメラ ⑤上部用T.カメラ ⑥バッテリー(DC) ⑦ライト ⑧冷媒導入用錘り ⑨ルツボ ⑩外側ヒータ ⑪点火用ヒータ ⑫試料

に取り付けた錘りによる作動で試料位置を下部に移動させ、且つ液体CO₂冷媒を下部から導入した。用いた装置の概略図を図1に示す。

2-3 回収試料の観察及び分析

カプセル落下後回収した試料は適当な大きさに切断し、研磨した後表面状態の巨視的観察、走査電顕による凝固組織の観察やX線回折による解析、

*第2回短時間無重力利用に関する講演会講演集(1993年2月) pp. 59-63, より転載(北海道マイクロ重力ビティ研究会より転載許可)

さらにXMA分析による成分濃度の定量を行い、合金生成に及ぼす微小重力場での急熱・急冷による効果について検討した。

3. 実験結果と考察

3-1 Ti-Ni系による急熱熔融

Ti-Ni金属間化合物の落下実験の結果例として、外部ヒータ、試料まわりの温度変化について図2に示す。図2(a)は加熱された試料位置が移動しないまま冷媒を導入した例、図2(b)は試料位置が下方に移動すると同時に冷媒が導入された例を、また図2(c)は、カプセル落下時のZ軸方向の重力変化をそれぞれ示している。図から、カプセル落下後数秒で試料まわりの温度が急上昇し、いずれも熔融温度に達している。数秒後、ヒータ電源の切れると同時に冷却が始まり、落下後10秒以内で凝固開始温度に達している。いずれもカプセル落下12秒後で(c)にみられるように過重力が最大の8-gを示し、そこで冷却が加速されている。試料位置が不動の(a)の場合はその後の外部ヒータの予熱で冷媒による効果が消えるが、(b)の試料位置の移動により冷却の効果が外部ヒータにも及ぶことがわかる。

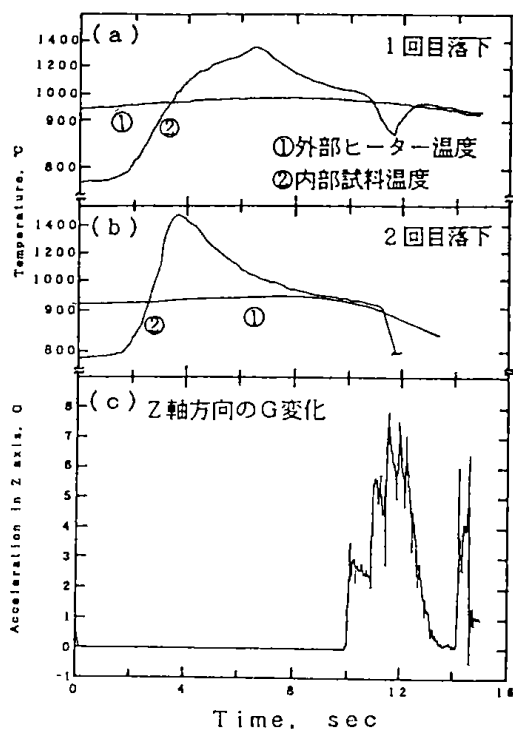


図2. カプセル落下中の加熱温度と試料温度の変化

後者の試料の外形の断面とその微細組織を1-g下で得られた試料と比較し、図3(a)(b)(c)と μ -g下の図4(a)(b)(c)をそれぞれ示す。1-g下で熔融凝固した場合は図3(a)(b)に示すように上部は空洞となるが重力の作用でルツボ下部に試料がたまる状態を示している。 μ -gの場合は図4(a)(b)に示すように、Mo発熱体の形状に沿って凝固しているところから下部への荷重がほとんど無い状態

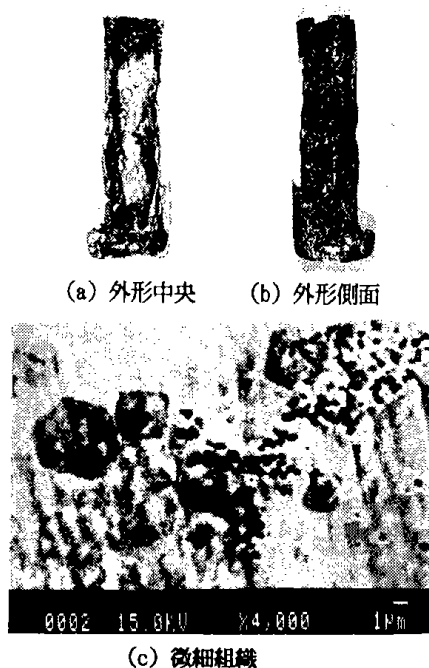


図3. 1-g下で熔融凝固したTi-Ni系化合物

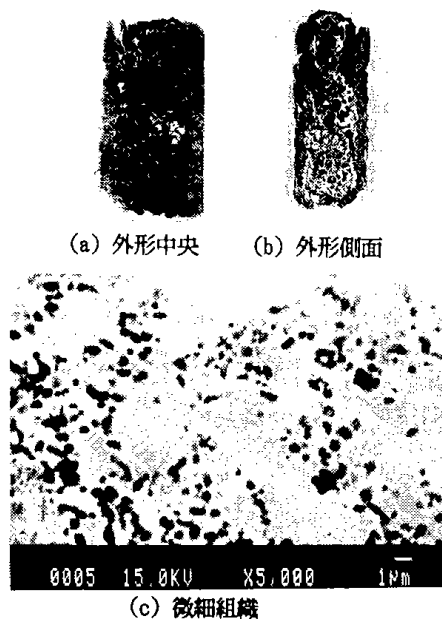


図4. μ -g下で熔融凝固したTi-Ni系化合物

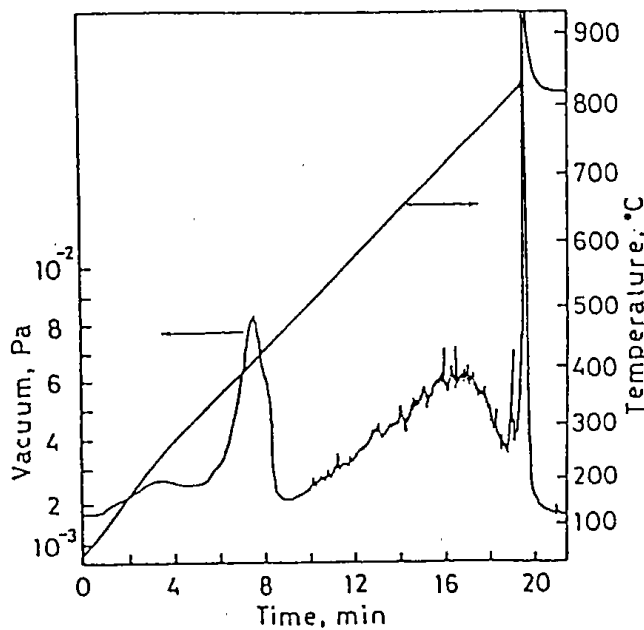


図5. 発熱合成反応時の温度と脱ガスによる真空度の変化

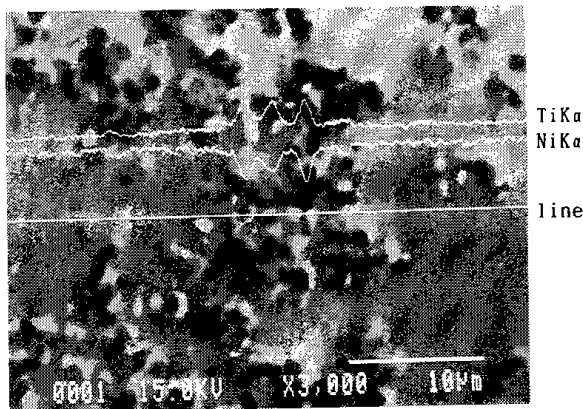


図6. μ -g下で熔融凝固した微細組織のXMAによる線分析

で凝固したことを示している。1g下において発熱・急冷した凝固組織はマクロ的に試料内部は空洞となるが、まわりで凝固した部分のマトリックスには微粒子の分散と成長で大きさの異なる析出物が多く認められる。

一方、 μ -g下では重力によるみだれが生じないため、マクロ的には多孔質である。

これは図5でみられるように発熱反応で熔融と同時に発生したガスによる気孔が成長する途中急冷で固定化したものと思われる。なお試料中央部の

気孔は比較的合体が進んで成長しているが、外側は冷却速度が速いため、比較的細かく均一な気孔が固定されたことを示している。

従って、カプセル落下中にヒータ電源を切ることに加えて、試料を移動させて冷媒を導入することが急冷効果を上げるために有効であることが認められた。また、図4(c)からミクロ的には微細粒子が均一に分散しているのがみられ、これら微細粒子は図6で示したXMAによる線分析とX線回折による結果から、NiTi相の濃度で一部結晶化したマトリックスの中にNiTi₂相の濃度で非晶質の微粒子がわずかであるが試料全体に比較的均一に析出されることが分かった。

3-2T Ti-Ni-B系による急熱と浸炭鉄の熔融

Ti-NiにBを添加することによってさらに高温が得られる試料を用い、無定形SiO₂添加の浸炭鉄を両側から挟み、上記加熱条件で1-g下と μ -g下でそれぞれ自己発熱反応を起こしてこの時の発生熱で浸炭鉄を熔融し且つ急冷凝固させた。これら試料外形の断面(a)とその微細組織(b)をそれぞれ図7, 図8に示す。1-g下で得た試料の上部の発熱部分は空洞化し、重力で下側にたまった形を呈し浸炭鉄に対する熱の伝導は一樣でなかったと思われる。この場合の浸炭鉄の熔融・凝固組織は図7(b)から炭素の濃度差で得られる組織が比較的粗く、不均一なみだれを示している。一方 μ -g下で得た試料は上部と下部の多孔質体で浸炭鉄が挟まれた外形を示し、熱の伝導が上下から均等に伝わったものと思われる。この場合の浸炭鉄の熔融・凝固組織は図8(b)から、非常に微細で均一な層状を示しており、熔融状態で微小重力のため、対流によるみだれが生じないで急冷されたものと考えられる。

なお、添加した微粒酸化SiO₂の分散状態については、図7(c), 図8(c)にそれぞれ示すように1-g下と μ -g下による相違をXMAによる面分析結果からは確認できなかった。

発熱用のTi-Ni-Bの部分のSEM像による組織は、図9(a)(b)に示すように、1-g下と μ -g下との間にわずかな違いが認められる。1-g下のものはXMAによる分析結果からチタニウムボライド(TiB₂)の析出物が小さいのに比べ、 μ -g下のものは比較的大きくなっており、特にアモルファスと思われる球形の部分の大きいのが認められた。

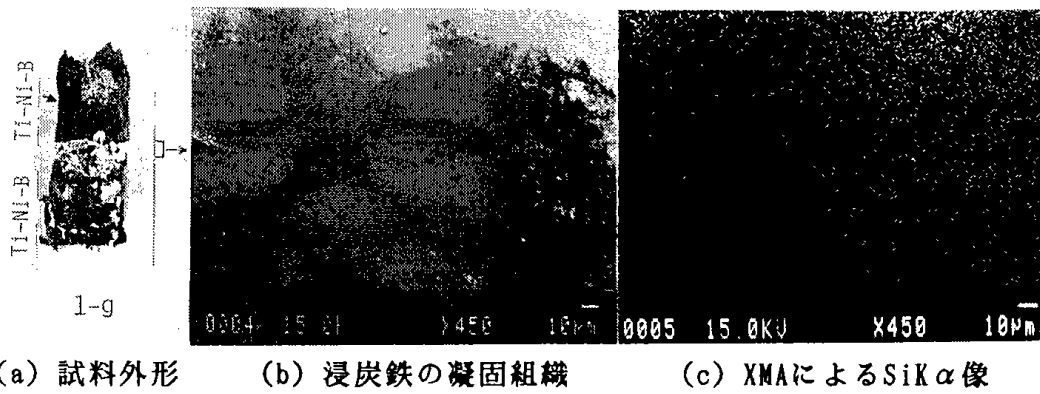


図7. 1-g下においてTi-Ni-B系圧粉体で急熱溶融し、急冷したSiO₂含有浸炭鉄

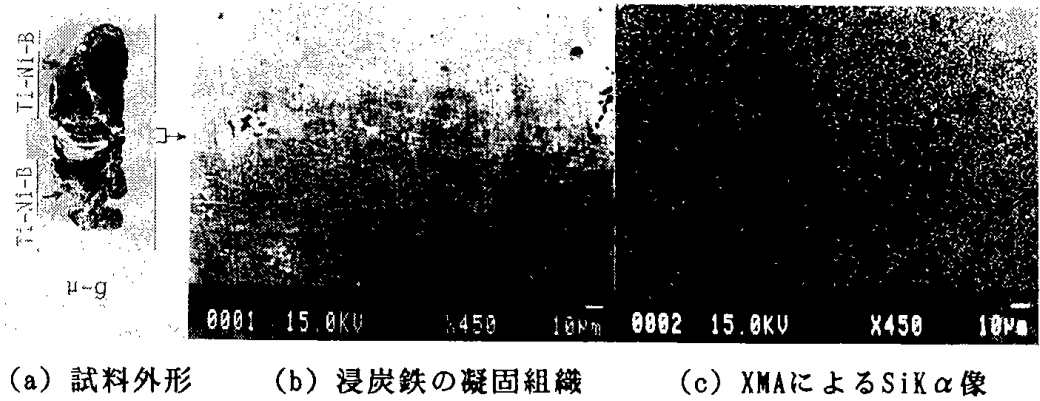


図8. μ -g下においてTi-Ni-B系圧粉体で急熱溶融し、急冷したSiO₂含有浸炭鉄

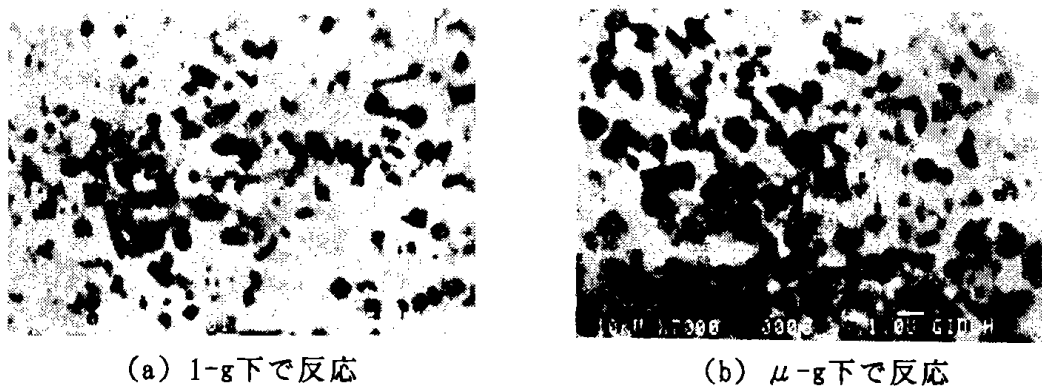


図9. Ti-Ni-B系化合物の微細組織

4. 結 言

Ti-Ni系及びTi-Ni-B系圧粉体の自己発熱反応により、短時間の微小重力場を材料生成に有効に利用できる急熱・急冷法について、1-g下と μ -g下で比較検討した。ここで得られた結果をまとめると次の通りである。

- 1) 所定の昇温速度による外側からの予熱と、到達した所定温度で点火することによって、カプセル落下直後にTi-Ni系及びTi-Ni-B系圧粉体の自己発熱熔融反応を誘起する事ができた。
- 2) 落下カプセル着地直前で、外部及び内部の加熱電源を切ることによって μ -g下で熔融試料の凝固を開始し、且つその直後の試料移動と冷媒の導入で急冷効果を上げることができた。
- 3) 落下カプセル着地時の過重力が、試料の下部への移動及び冷媒液体の導入バルブを操作する作動力として有効に利用できた。
- 4) Ti-Ni系、Ti-Ni-B系金属間化合物及び微粒酸化物添加炭素鋼を微小重力場で急熱・急冷

することによって、巨視的並びに微細構造に1-g下のものとは特徴的な相違が認められた。

謝 辞

本研究は(財)宇宙環境利用推進センターの事業である平成3年度デモンストレーション実験及び科学技術庁振興調整費総合研究の中で行われたものであり、又(株)地下無重力実験センター及び(財)北海道地域技術振興センターのご支援とご協力を賜りましたので、関係各位の方々にはここに謝意を表します。

文 献

- 1). 鈴木, 下川, 植田: 日本マイクロ重力ティ
応用学会誌, 9 (1992) 324.
- 2). 鈴木, 下川, 植田, 笹森, 廻川, 五十嵐, 土
屋: 平成3年度無重力落下実験施設利用デモン
ストレーション実験成果報告書, (平成4年9月)
61.

落下試験における急冷法と凝固試料への効果*

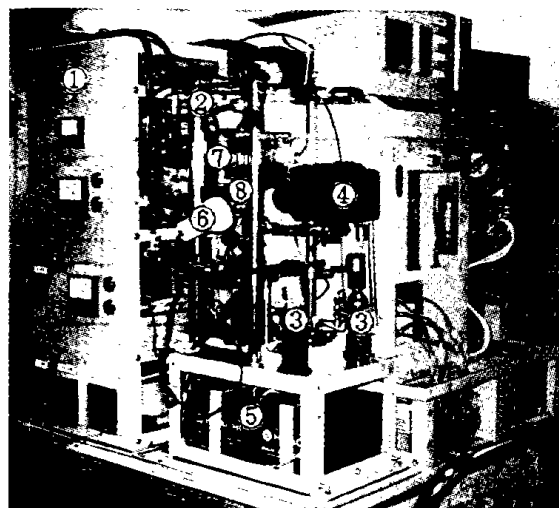
北海道工業技術研究所 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信

1. 諸言

落下施設により短時間で得られる微小重力場を有効に利用して、金属間化合物や合金を熔融・凝固するため、これまでSHSプロセスを示す物質を採用することによって、急熱熔融に効果的であることを報告してきた。一方、急冷する場合落下カプセル着地直前の過重力 (hg) を利用した試料の移動と冷媒の導入が凝固組織を制御する急冷法としては不十分なところから、自動的にバルブ操作の可能な冷却法を採用した。今回改良した装置の性能を検証し、得られた凝固試料の2, 3の例を示して、落下試験における冷却速度の制御効果について報告する。

2. 実験方法

試料は市販のTi粉末とNi粉末を混合 (50:50, 60:40at%) 並びに、これにSi又はB粉末を添加 (Ti: Ni: Si = Ti: Ni: B = 46.5:39.6:13.9at%) したものを12.8mmφ×4mmhに圧縮成形 (0.29GPa) した。これを2つ割りして重ね合わせ、図1に示す装置中央の石英ルツボ又は内部石英管の内側の点火ヒータ内にセットし、図2に示す反応管に上向き (a)又は下向き (b-2)になるよう装入し、内部を真空にした。石英反応管は、外側から予熱ヒータで内部温度が20分で1073Kに達するように加熱し、カプセル落下と同時に点火ヒータで反応開始後、8秒で冷却用LCO₂が導入されるようにタイマーコントロールで自動バルブが作動するようにした。加熱電源は、25V, 10Aをバッテリーで用意し、予熱開始は落下前にコマンド操作で行い、ビデオカメラで冷却部分が直接観察できるようにした。



①電源部 ②反応部本体 ③冷媒 ④T. Vカメラ
⑤バッテリー ⑥ライト ⑦外側ヒータ ⑧反応管

図1. 落下用燃焼合成反応装置

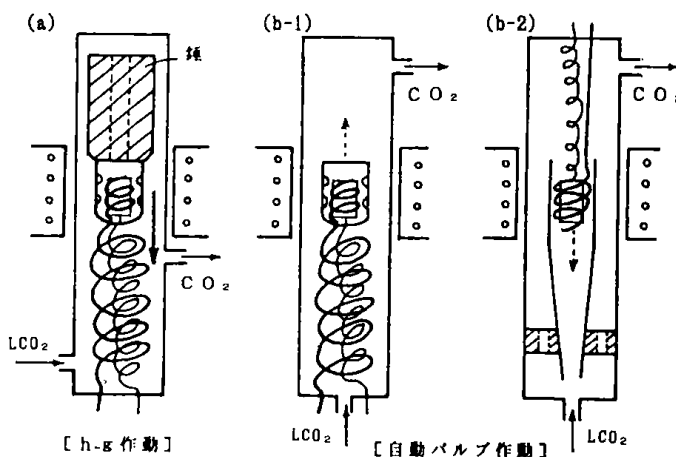


図2. 試料の支持方向と冷却開始の作動方法

3. 実験結果と考察

落下実験における試料及び外熱ヒータの温度変化を図3(a, b, c)にそれぞれ示す。(a) Ti-Ni (50:

*第3回短時間無重力利用に関する講演会講演集 (1994年3月) pp. 50-53, より転載 (北海道マイクロ重力研究会より転載許可)

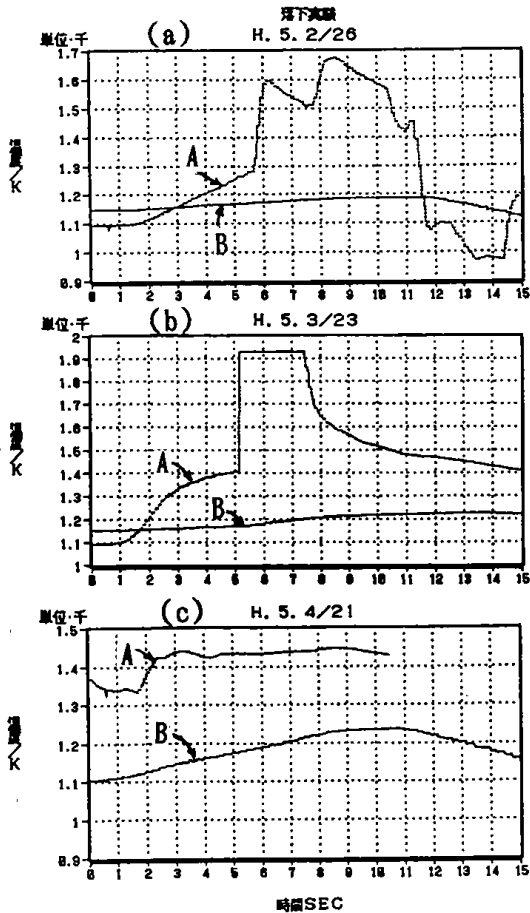


図3. (a)Ti-Ni, (b)Ti-Ni-B, (c)Ti-Ni-Si (A:試料温度, B:外熱ヒータ温度)

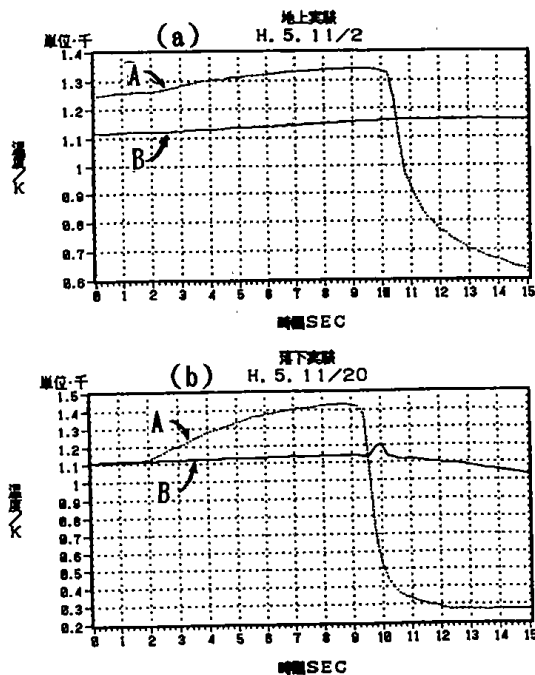


図4. (a)試料上向き, (b)試料下向き

50at%)では、最高温度は約1673Kであるが(b)B添加によって、着火時の発熱により瞬間温度は1923Kを振り切っている。一方(c)Si添加によって、低い発熱温度の約1443Kで溶融反応が生じており、Ti-Ni系の粉末試料にB又はSiを添加することによって、発熱反応による到達温度の相違が認められる。

次に、これまでの冷却方法は、カプセル着地時のhgを利用して、図2(a, b)に示すように試料位置の移動と、 LCO_2 を導入することによって行っているが、試料位置の移動が不十分で、hg最大のところではじめて冷却の効果があらわれることから μg 下で凝固するためには難点があった。今回改造した方法により試料を従来の上向き(b-1)と今回採用の下向き(b-2)にセットし、自動バルブ操作で冷媒を下から導入した場合の急冷効果を図4(a, b)に比較して示す。両者を比べると、試料を下向きにセットした方が冷却速度が速く、落下開始後、約9.5秒で最大になっているのが認められる。

表1には冷却方法によって異なる冷却速度をまとめて示す。

次に、1g下除冷及び冷却方法の違いによって、異なるgで得られる凝固試料の断面のマクロ組織について図5(a, b, c)にそれぞれ示す。

試料は、Ti-Ni-Si系で(a)には1g下で発熱溶融したもの、(b)は μg 下で急速冷却、(c)はhg下で冷却された凝固試料をそれぞれ示している。1g下では、溶融時に発生した気泡が合体して空洞が大きくなり、これが浮力で上部に移動し、小さい気泡を含んだ合金が下部にたまった状態を示している。 μg 下で下側から急冷された場合は試料に温度差が生じることによって、気泡が温度の高い上部に移動して凝固したことを示している。この場合微小重力場でマランゴニー対流の影響が生じたものと思われる。一方、 μg 下で発生した気泡が分散したままで試料がhg下に突入して急冷された場合、試料全体は過重力を受けた方向に変形しているが、前回報告したTi-Niのみの系⁽¹⁾に比べ気泡の粒子が微細、且つ均一な大ききで分散しているのが観察される、これは溶融合金の粘性が大きいため急激な重力変化によるマイクロ組織でも試料全体の急冷で気泡の移動がなされないまま凝固したものと考えられる。

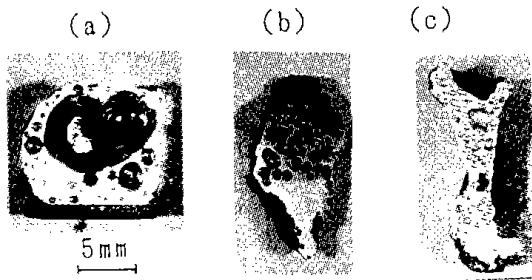


図5. (a) 1g下で反応冷却
(b) μg 下で急冷
(c) hg下で急冷
(試料: Ti-Ni-Si)

表1. 冷却方法によるその効果

冷却方法	試料	温度範囲	冷却速度
過重力制御 (試料上向き支持)	Ti-Ni	1423→1233K	190K/sec
	"	1573→1093K	326K/sec
	Ti-Ni-B	1873→1473K	400K/sec
自動バルブ制御 (試料上向き支持)	Ti-Ni-Si	1333→1103K	660K/sec
	Ti-Ni-Si	1373→573K	1600K/sec

次に、の中の μg 下で急熱・急冷した Ti-Ni-Si 系合金(図5(b))の微細組織を図6に示す。 μg 下での急冷時による温度差で生じた気泡の周り、気泡の無い部分での微細組織に差異がみられる。気泡を中心に凝固した部分(b)は、気泡の形状に沿って、初晶と共晶の共存組織(a)を示している。また冷媒の下からの導入で、冷却速度の大きい下側の部分(c)は微細な樹枝状の析出物が多く、これらの組織の違いは冷却速度の差による影響を示しているのが分かる。これら微細組織の特徴的な位置(1~8)についてXMAによる点分析を行った結果表2にまとめて示す。この結果、いずれの位置も試料の構成成分の組成(Ti: Ni: Si = 46.5: 39.6: 13.9at%)に対してSiの値に多少のばらつきはみられるが近似の値を示しているところから、温度差による気泡の分布変化に比べて合金濃度の分布に及ぼす影響は小さいことが認められた。

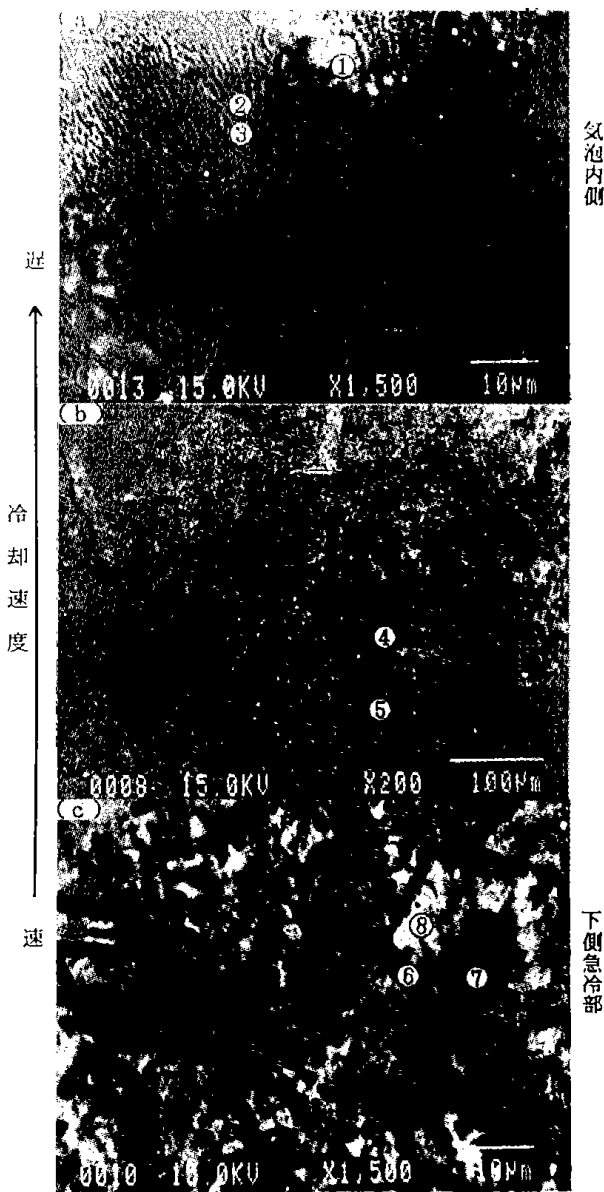


図6. Ti-Ni-Siの急熱・急冷

表2. Ti-Ni-SiのXMAによる定量分析結果

分岐点	成分			
	Si (at%)	Ti (at%)	Ni (at%)	
試料上部 (図6-a)	①	17	44	39
	②	14	59	27
	③	11	57	32
試料中央 (図6-b)	④	16	52	33
	⑤	14	54	32
試料下部 (図6-c)	⑥	17	51	32
	⑦	20	41	39
	⑧	17	48	45

4. 結 言

燃焼合成反応を利用して急熱・急冷を行う場合、冷却速度を制御する事によって落下試験で得られる凝固試料への影響を調べた。その結果をまとめると次のとおりである。

(1)落下型燃焼合成装置の冷却部を改造することにより、発熱溶融反応を起した試料で μg 中1000 K/sec以上の冷却速度で急冷凝固が可能になった。

(2) Ti-Ni系及びこれにB又はSiを添加することによって、自己発熱で到達する溶融温度の違いが融液の粘性を変えるため、凝固時に残留する気孔の大きさや分布状態に影響を与えているのが認められた。

(3) μg 下で急冷により、試料の上下で冷却速度による温度差が生じ、その影響で試料上下の気泡の分布と凝固組織に違いが生じる。それに比べ、合金全体の濃度に大きな変化を生じないことが認められた。

文 献

- (1) 鈴木良和, 下川勝義, 植田芳信: 第2回短時間無重力利用に関する講演会講演集, 北海道マイクログラビティー研究会, 1993年2月, P59.

なお、本研究は一部平成4年度からはじめられた科学技術庁振興調整費総合研究の中で行われたものです。

赤外線放射加熱炉を用いた微小重力下における急熱・急冷実験*

北海道工業技術研究所
 (株)日本製鋼所室蘭研究所
 山武ハネウエル(株)

下川勝義, 鈴木良和, 植田芳信, 笹森政敬
 兜森俊樹, 脇坂裕一
 金森正三, 根本正幸, 深尾泰司

1. 緒言

わずか10秒間の短時間で、微小重力場を有効に利用して金属複合合金を創製するためには、急速な加熱炉と、さらに熔融後急冷凝固して取り出す技術が求められる。

本研究では、赤外線放射加熱用ランプ2個を対にして組立て、わずか2分の間に所定の温度で試料を熔融し、且つ、落下停止直前に急冷凝固の可能な装置を準備した。さらに、本装置を用いて、落下試験による急熱・急冷実験を行い、1g下と μ g下での実験結果を比較検討し、得られた凝固試料に μ gによる効果が認められたので報告する。

2. 実験方法

試料は、純鉄粉に微粒の SiO_2 (1.7 vol %) を混合し浸炭処理 (0.7~1.3 wt % C) したものを、純Al粉に粒径数 # m の Si_3N_4 (5 vol %) 及びSiC (10 vol %) をそれぞれ混合し、12.8 mm ϕ × 4~5 mmh, 1.5~2gr の圧粉体に成形 (0.29 GPa) したものを用意した。

装置は図1に示すように40 mm ϕ × 300 mmh の透明石英反応管の中央に14 mm ϕ × 50 mmh の透明石英ルツボを吊し、その中に試料の上下をカーボン

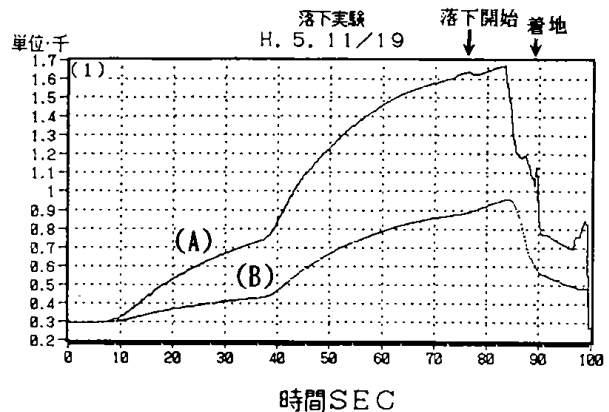
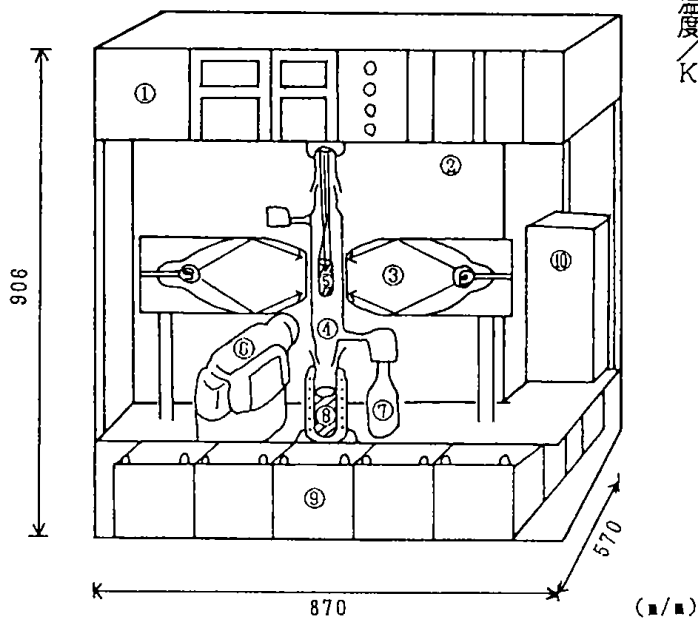


図2. 加熱温度プロファイル

(A: 内部試料位置
 B: 外部観察窓周辺)



- ①温度コントローラ ②交流変換器 ③赤外線ランプ
- ④石英反応管 ⑤試料 ⑥カマ ⑦冷媒
- ⑧ウッドメタル ⑨バッテリー ⑩データロガー

図1. 落下型加熱装置

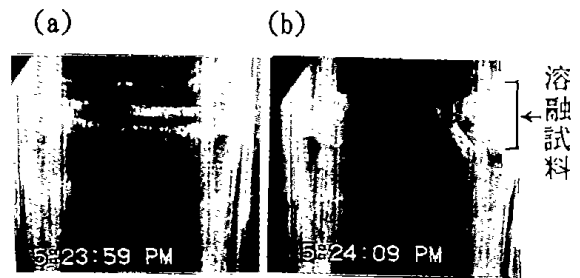


図3. 熔融状態の直接観察
 (a)1g下 (b) μ g下

*第3回短時間無重力利用に関する講演会講演集 (1994年3月) pp. 54-56, より転載 (北海道マイクロ重力研究会より転載許可)

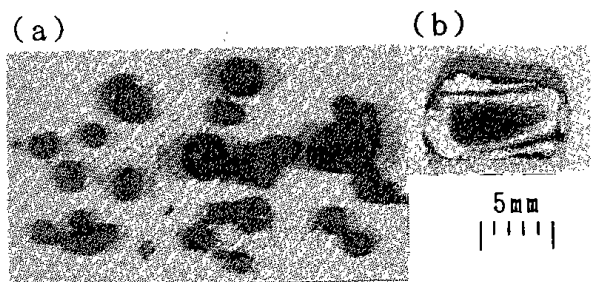


図4. μg 下で溶融・凝固した試料
(a) LCO_2 導入 (b) ウッドメタルへ浸漬

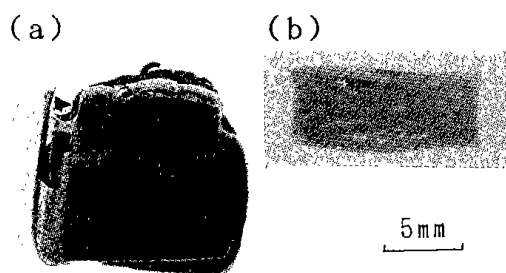


図6. μg 下で溶融・凝固断面
(a) $\text{Al}+\text{Si}_3\text{N}_4$ (b) $\text{Al}+\text{SiC}$

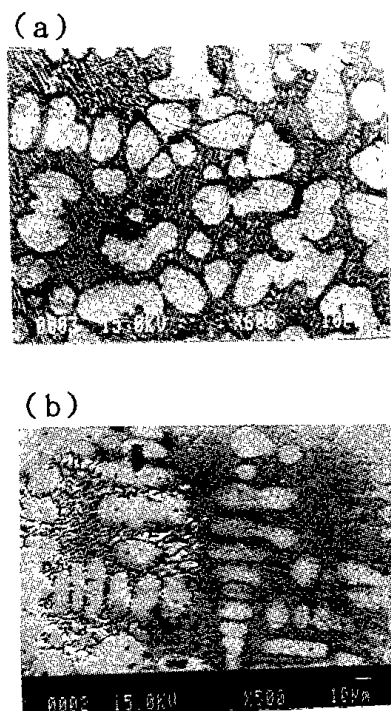


図5. 試料($\text{Fe}-\text{C}+\text{SiO}_2$)断面のSEM像
(a) μg 下溶融・凝固
(b) 1g下溶融・凝固

板で挟むようにして、両側からの赤外線焦点部にセットした。反応管内部は真空にし、内部に装入した熱電対で試料温度を測定した。また、試料の溶融状態が直接観察できるようにビデオカメラを設置した。加熱電源として200V、40Aをバッテリーで用意した。温度コントロールは自動的にタイマー設定で行い、落下前の予熱時間は外からの信号で調整できるようにした。溶融試料の冷却は、カプセルの落下8秒後吊してある試料がルツボごと下部に取付けてあるウッドメタルの溶融部(423K)の中に突入するか、又は下部から自動バルブの開放で冷媒の LCO_2 が導入できるようにした。

3. 実験結果

3.1. $\text{Fe}-\text{C}+1.7\text{vol}\% \text{SiO}_2$ 系合金

試料温度が加熱後60秒で1473K以上に昇温できるプログラムを設定した昇温曲線のカプセル落下前後の温度プロファイルを図2に示す。試料は $\text{Fe}-\text{C}+1.7\text{vol}\% \text{SiO}_2$ の場合で、落下後着地以前に試料の冷却がはじまっている。ビデオカメラによる溶融前後の直接観察例を図3(a, b)に示す。加熱初期の原形を保った試料が、溶融開始で周りに固定されたカーボン枠の下側に変形して広がりはじめている(a)が、落下開始と同時に μg 下で溶融試料の立ち上がった様子(b)が観察される。回収した試料のマクロな外観を図4(a, b)にそれぞれ示す。(a)の場合、冷却時にカプセル着地の際試料を支持していた石英ガラスの破損で凝固時に飛散して石英ガラス内側に付着したものである。これらの μg 下で得られた試料と1g下のものとを比較し、微細組織の相違について鉄系の複合合金を図5に示す。この場合、 μg 下では一次晶と共晶の部分が微細且つ比較的均一に分散した凝固組織を示しているが、1g下では一次晶と共晶及びカーボンの析出が不均一に分布しているのが認められる。試料の硬さに

重 力	1-g		#-g	
	冷却手段		ウッドメタルに浸漬	LCO_2 ガス導入
試料の測定位置	電源 off			
Hv	共晶組織	607	673	536
	一次晶	317~348	377~446	382

ついて微細組織別に測定した結果を1g下と μ g下のものを比較し表1に示す。いずれも一次晶に比べ共晶組織は硬く、 μ g下の試料でウッドメタルに浸漬して急冷したものは1g下の場合よりいずれも硬い。なお LCO_2 ガス導入のものは、一次晶の方が硬い。

表.1. Fe-C+1.7 vol % SiO_2 合金の硬さ分布

3.2. Al+セラミックス系複合材

図6(a)はAl+5vol % Si_3N_4 , (b)はAl+10 vol % SiCであるが、前者は冷却時に μ gからhgに変わるところで熔融したウッドメタル中に石英ルツボごと浸漬し、hgのため凝固前に分離した金属Alの部分がカーボン台づたいに下側に流れた状態を示している。後者はAlに占めるSiCの混合量が適量のため、前者のような分離の無い状態で凝固さ

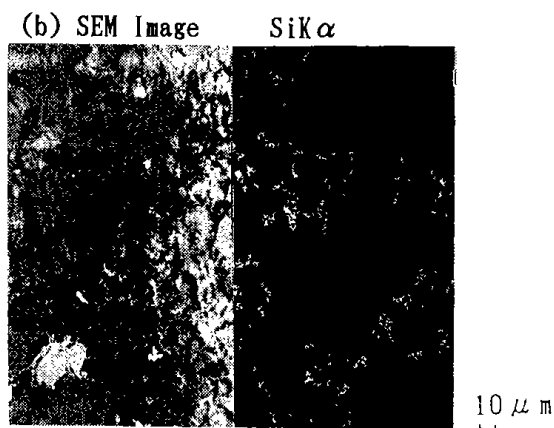
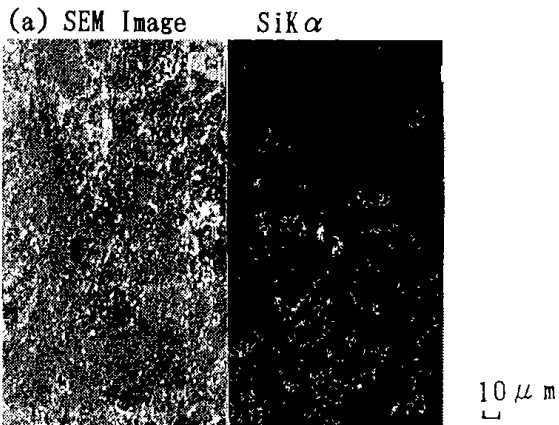


図7. 試料(Al+SiC)断面のXMA

- (a) μ g下熔融・凝固
- (b) 1g下熔融・凝固

表.2. Al+セラミックス系複合材の硬さ分布

試料	重 力	1-g	μ -g
	測定位置	(Hv)	(Hv)
Al+10 vol % SiC	上 部	119	171
	中 央	102	134
	下 部	127	168
Al+5vol % Si_3N_4	熔融部	83.9	102
	焼結部	90.1	108

れたことを示している。 μ g下と1g下で得られたAl系の複合材のSEM像とXMAによる分析結果について図7にそれぞれ示す。後者の場合、図7中 μ g下ではXMAによる分析の結果Siの濃度分布が粒界から粒内に拡がっている。一方1g下の試料では、Al粒子の界面に沿ってSi濃度が高く、且つ、試料の下側ほどその傾向が強く認められた。

さらに、これらの組織と硬さとの関係を表2にまとめて示す。いずれの測定場所においても1g下のものより μ g下で得られた試料の硬さが上まわっており、これらの結果前述のFe-C+ SiO_2 系合金と同様凝固組織に及ぼす重力の有無による相違が明らかに認められた。

4. 結 言

短時間で金属複合金を熔融・凝固することが可能な装置を試作し、本装置を用いて落下実験を行い、1g下と μ g下で検討した結果をまとめると次のとおりである。

1. 当所で設計・試作した赤外線放射加熱炉は、加熱後約1分で金属試料の熔融可能な高温に達し、落下試験により短時間の微小重力場で熔融・凝固が可能なことを明らかにした。
2. 落下実験で鉄-炭素系複合金の熔融・凝固をすることによって、微小重力場の影響による均一な微細組織が得られた。
3. 落下実験でAl-セラミックス系複合材の熔融・凝固をすることによって、セラミックス粒子の均一な分散が可能になり、これに応じて硬さへの効果が認められた。

なお、本研究は一部平成4年度からはじめられた工業技術院官民連帯共同研究の中で行われたものです。

CHARACTERISTICS OF CENTRIFUGAL FLUIDIZED BEDS IN MICROGRAVITY*

Shigeo CHIBA*, Yasushi OHYAMA*, Hiromi TAKEUCHI*,
Yasufumi SAKAKIDA**, Osamu MURAGISHI** and Seiji NISHIO**

*Hokkaido National Industrial Research Institute

Tsukisamu – higashi, Toyohira – ku, Sapporo 062, JAPAN

**Kawasaki Heavy Industries, Ltd.

Kawasaki – cho, Kakamigahara 504, JAPAN

ABSTRACT

Experiments were performed with a 94mm diameter, 5mm high centrifugal bed operating with atmospheric, room temperature air with $98\ \mu\text{m}$ and/or $1200\ \mu\text{m}$ glass beads materials under microgravity conditions. Visual observations showed that the bed became fluidized as similar manner of the familiar gravitational bed, and the bubble was found to generate in the bed. The data showed the initial bubble diameter slightly increased with air flow rate above minimum fluidization. However, no significant change of it was observed in the range of the centrifugal acceleration of $0.1g_0$ to $0.5g_0$. The segregation behavior of large glass beads of $1200\ \mu\text{m}$ was also examined by the following the way which segregation occurred in centrifugal fluidized beds of $98\ \mu\text{m}$ small ones. The data showed the degree of segregation increased rapidly with centrifugal acceleration up to $0.1g_0$ and with air flow rate above initial fluidization of small particles.

KEY WORDS

Centrifugal Fluidized Bed, Fluidization, Bubble, Particle Segregation, Microgravity

INTRODUCTION

A centrifugal fluidized bed (CFB) is cylindrical in shape and rotates about its axis of symmetry. The bed material is fluidized against the centrifugal forces by gas supplied radially inward through the cylindrical distributor. Instead of the gravitational force in a vertical conventional bed, the body force in a centrifugal bed becomes an adjustable parameter that is determined by the rotation speed and the container radius. For this reason, the CFB, having suitable operating flexibility, has been proposed as a high capacity gas – solid contactor for application in areas such as the processing of particulate foods (Lazar and Farkas, 1980 : Cannon, 1975) and combustion of gas (Metcalf and Howard, 1978), oil and coal (Metcalf and Howard, 1978 : Demicran et al, 1978). It may also be considered for use in a fluidized bed processing of solid materials in microgravity field as in space. Little works on it, however, have been done due to a practical limitation of use of facility for microgravity experiment.

*This paper was reproduced from Fluidization '94 Science and Technology (1994) pp. 67-76, by the permission of The Society of Chemical Engineers, Japan.

The present work is concerned with the basis of fluidization of solid particles and segregation of a binary mixture of particles in the CFB system under microgravity conditions which are achieved by the drop shaft and the parabolic flight methods. Experimental results are presented which reveal the effect of rotational speed and air flow rate on bubble diameter and the segregation tendency of bigger particles going to the bottom of the bed.

EXPERIMENTAL

Figure 1 shows a schematic drawing of the experimental apparatus. The test unit of the rotating bed consists of a 94mm diameter by 5mm high transparent PMMA column and is mounted with a horizontal axis. The distributor consists of a cylindrical perforated plate with 1mm diameter and 19 holes to give 1% open area. It is also covered with $20\mu\text{m}$ opening mesh to prevent leakage of the particles. The fluidizing air being metered by a mass flow meter was introduced into the rotating bed at a maximum superficial air velocity of 8.1 cm/s . The rotating speed was adjusted by a variable speed electric motor up to 97rpm. The bed behavior was photographed by a video camera and recorded on video film. The following variables were analyzed using an image processor: the bubble diameter was determined by inspection of the individual frames of the video films, which was defined as a projected area diameter, the fluidizing bed height was taken as the time average over a period of 5 to 8 seconds; the degree of segregation was estimated from the area of segregated coarse particles going to the bottom of the bed.

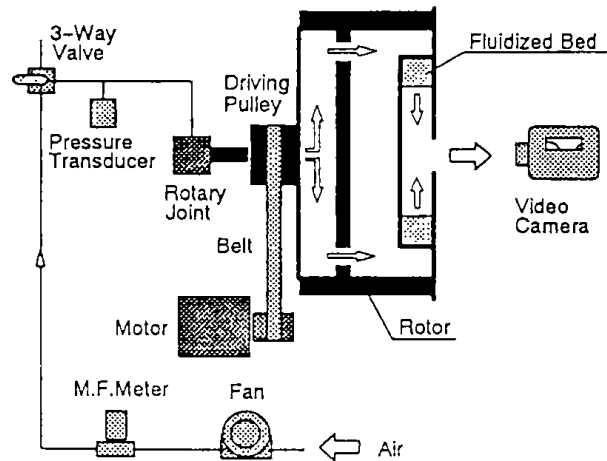


Fig.1 Schematic drawing of the experimental set-up.

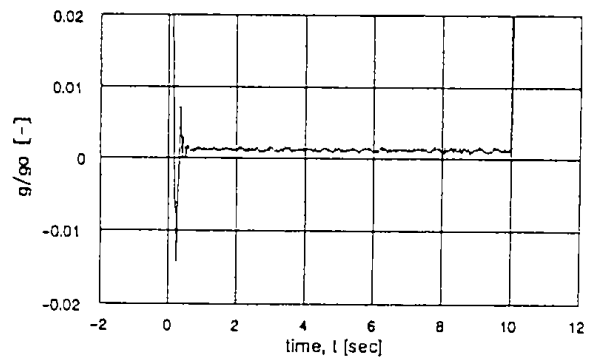


Fig.2 Representative chart of the gravitational acceleration.

The particles used in the work are of $98\mu\text{m}$ glass beads (GB98) and of $1200\mu\text{m}$ ones (GB1200). For the minimum fluidization velocity of the centrifugal bed systems, U_{mf} , it should be determined through the microgravity experiments but so difficult to measure, so that the U_{mf} values at a given set of experimental conditions were estimated by the equations derived at earlier paper (Chiba et al.,1992). The small particles were mainly employed for the measurement of bubble properties and the coarse for the segregation experiment.

In microgravity experiments the gravitational acceleration was in a range of 0.65×10^{-3} to $1.66 \times 10^{-3}g_0$ for the drop shaft experiment of about 10 seconds microgravity time and of 1.25×10^{-2} to $1.9 \times 10^{-2}g_0$ for the parabolic flight of about 20 seconds respectively. Figure 2 demonstrates a chart of normalized gravitational acceleration, g/g_0 , against time, t , for the drop shaft experiment.

RESULTS AND DISCUSSION

Fluidization Characteristics

Figure 3 shows the bed behavior under microgravity conditions which were performed by both the drop shaft and the parabolic flight experiments. At normal gravity ($1g_0$), the bed motion is quite similar to that in a drum mixer and is apparently governed by the gravitational force to be two times (Fig. 3(a-1)) and ten times (Fig. 3(b-1)) centrifugal forces respectively. At just beginning of decrease in gravity, the bed starts to move toward the circumference of the rotating column, and then as a consequence of the circular motion the particles are distributed over the whole column. Finally, the bed becomes to fluidize by the radial air velocity resulting in the inward drag force against the centrifugal forces as seen in Figs. 3(a-2) and (b-2). From these observations it is clear that the fully fluidized state appears to be attained at higher air velocity than the minimum fluidization, and that the bubbles are generated almost uniformly as the same manner as the gravitational fluidized beds. A shape of the bubbles is slightly elongate as commonly observed in a two-dimensional thin bed. Moreover, the bubble growth, causing the coalescence of between bubbles which align vertically with height and laterally across the bed, is not seen at all under the present experimental conditions.

Figure 4 shows the change of bed height with gas velocity for the same system of $98\ \mu\text{m}$ glass beads as a function of centrifugal effect, Z . The bed expansion data indicate to increase with gas velocity but seem to be independent of centrifugal effect within the present experimental conditions. It is also found that there is not the effect of both microgravity methods employed for $Z=0.3$. Since the bed expansion would be mainly caused by bubbles generated in the bed, the expansion ratio closely corresponds to the bubble properties, such as the bubble diameter and frequency. Hence, the results in Fig. 4 may be explained in terms of the bubble diameter.

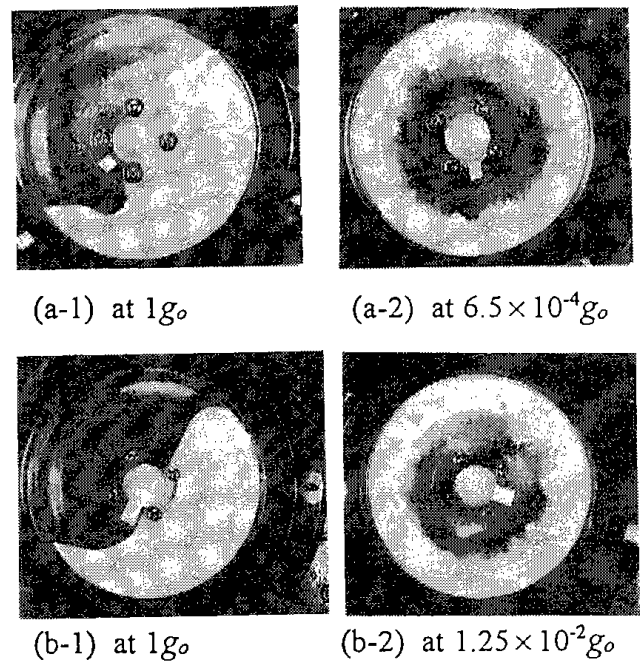


Fig.3 Fluidization of the rotating bed of $98\ \mu\text{m}$ glass beads. (a): drop shaft system, $U = 3.13\ \text{[cm/s]}$, $Z = 0.5\ \text{[-]}$; (b): parabolic flight system, $U = 3.08\ \text{[cm/s]}$, $Z = 0.1\ \text{[-]}$.

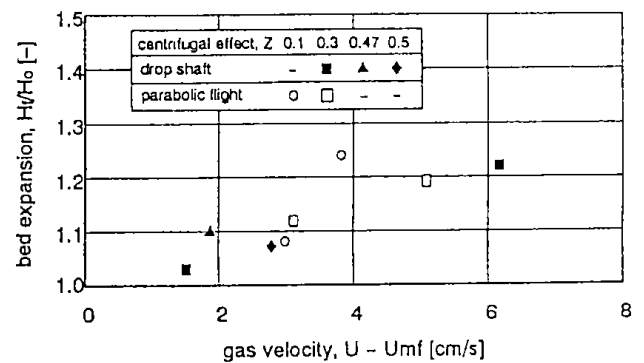


Fig.4 Bed expansion of the rotating bed of $98\ \mu\text{m}$ glass beads.

All data for the initial bubble diameter, D_{bo}' , were analyzed by using an image processor. The D_{bo}' values obtained, 2.7 to 6.7 mm, were rather small compared with the bed thickness, $d_t = 5$ mm. In view of the bubble motions in the thin bed, the bubbles observed at the surface of the wall are somewhat subjected to the influence of downward flow of the particles along the wall, so that the interfaces between the bubbles and the wall are apparently reduced, and as the results the substantial bubble sizes are underestimated. Accordingly, it needs to define an effective bubble diameter by making suitable assumptions.

If the substantial bubble, showing by a broken line in Fig.5, is a modification of the spherical bubble having a diameter, D_{be} , deformed by the parallel walls having a distance, d_t , its volume may be expressed as

$$V_{bo} = \frac{\pi d_t}{6} \left[3 \left(\frac{D_{be}}{2} \right) + 3 \left(\frac{D_{bo}'}{2} \right) + \left(\frac{d_t}{2} \right) \right] \quad (1)$$

where

$$D_{bo} = \sqrt{D_{bo}'^2 + d_t^2} \quad (2)$$

Then, from eqs.(1) and (2), the effective bubble diameter expressed as the sphere equivalent diameter is

$$D_{bo} = \left(\frac{6V_{bo}}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3)$$

In Fig.6, the D_{bo} values, reevaluating the D_{bo}' values based on the experiments, are plotted against the superficial air velocity beyond the minimum fluidization velocity of the CFB systems. The bubble diameters slightly increase with $U - U_{mf}$ but there are no appreciable change of them with the given centrifugal effect, Z . The graph also compares the data with the equation derived in detail previously for the CFB systems (Chiba et al., 1992). The equation of the initial bubble diameter in a gravitational fluidized bed (Chiba and Kobayashi, 1972) was modified to

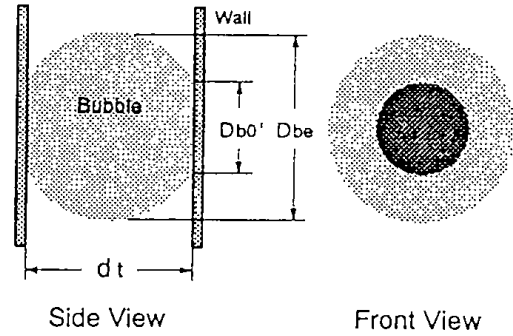


Fig.5 Definition of the effective bubble diameter in a 2-d bed.

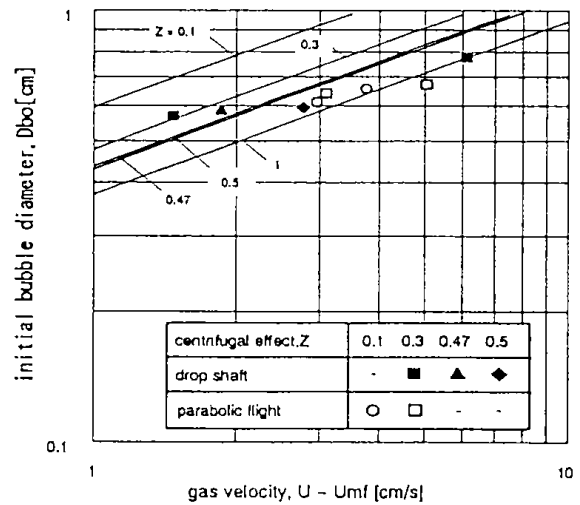


Fig.6 D_{bo} data for $98\mu\text{m}$ glass beads systems compared with Eq.(5).

$$D_{bo} = k_b^{-0.4} \left(\frac{6Q}{\pi} \right)^{0.4} (r\omega^2)^{-0.2} \quad (4)$$

replacing the gravitational acceleration by the radial acceleration, where Q is the gas flow rate per unit orifice in the distributor. Expressing $\omega^2 = Zg_0$ and rearranging, eq.(4) is written as

$$D_{bo} = \left(\frac{6A_i}{k_b \pi n_d g_0^{0.5}} \right)^{0.4} (U - U_{mf})^{0.4} Z^{-0.2} \quad (5)$$

In the calculations the value of k_b , coefficient of the bubble rise velocity which is involved in the equation, was used to be 0.55 which is an ordinary value experienced in the gravitational fluidized beds. The results are found to be in good agreement with the data at low velocities but at $U - U_{mf} > 2.5 \text{ cm/s}$ agreement breaks down as seen in the graph. It was expected that this would be the dependence of k_b on centrifugal effect, Z , not included in the calculation. Generally, the k_b involves the influence of properties of particles, bed configuration and so on, so that its value should be determined under a given experimental condition.

Segregation Phenomena

There are three commonly acceptable mechanisms of solid mixing in a gravitational gas fluidized bed ; bubble wake lifting

from bottom to top of the bed, solid exchange between wake and bulk and drift displacement.

Whenever a mixture components differ in size and/or density, segregation may occur. Segregation is caused by the preferential descent of bigger and/or heavier particles through the bubble passage region (Rowe et al. , 1972, Tanimoto et al. , 1980). The particulate mono - componet particles beds have become fluidized even in microgravity environment by using the centrifuge as described above. In the CFB system where a mixture components differing in physical properties are fluidized , segregation will occur as well as the stationary gravitational fluidized bed.

The photograph of Fig.7 shows the segregation tendency of bigger particles of $1200 \mu\text{m}$ glass beads dyed in black color

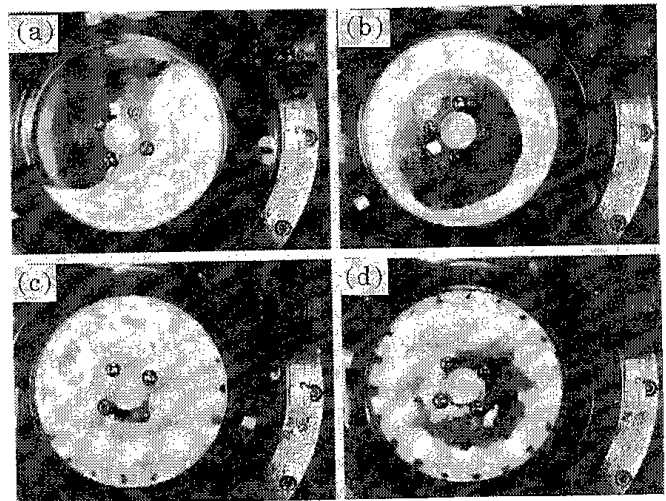


Fig.7 Segregation behavior of bigger particles.
centrifugal effect: $Z = 0.10 [-]$.
gas velocity: $U = 5.06 [\text{cm/s}]$.

in centrifugal fluidized bed of $98\mu\text{m}$ smaller ones. At normal gravity the bed is well mixed (Fig. 7(a)) and then distributed over the whole column due to the given centrifugal forces with decreasing gravity (Fig. 7(b)). At the moment the air is supplied radially inward through the cylindrical distributor. The bed becomes fluidized and the bigger particles are going to the bottom of the bed as seen in Fig. 7(c). In addition a certain amount of steady state settling of the bigger particles occurs in bubble generation areas just above the orifices (Fig. 7(d)). The picture shows that segregation according to particle size clearly occurs.

The degree of segregation was evaluated in terms of the segregation index, I_s , simply defined as

$$I_s = \frac{\sum_{i=1}^{19} A_i}{A_o} \quad (6)$$

where the values of A_i and A_o are of the projected areas of bigger particles segregated in the bottom of the bed and of completely segregated bed respectively, which were obtained from the image analysis. With this definition, $I_s = 0$ corresponds to perfect mixing and $I_s = 1$ corresponds to complete segregation respectively.

Figure 8 shows the change of I_s with fluidizing time from that the air was supplied. Through the I_s values differ in operating conditions, the tendency of the variations is almost the same over the measurement time and it seems to become dynamic equilibrium state of the beds around more than 9 seconds fluidizing time, T_f .

All data of segregation indices were obtained at steady state. A new factor determining segregation is obviously the centrifugal forces or the centrifugal effect, Z , as conveniently expressed. In Fig. 9 the data of I_s are plotted against Z at almost the same excess flow over the minimum fluidization value, $U - U_{mf} \approx 3.0 \text{ cm/s}$. Starting with a well mixed system, segregation at first increases fast with increasing rotating speed, the rate of increase falls gradually and then seems to approach no significant change at all. Considering the mechanism by which both mixing and segregation occur, the important factor is the gas velocity, practically the flow rate passing through the bed in the

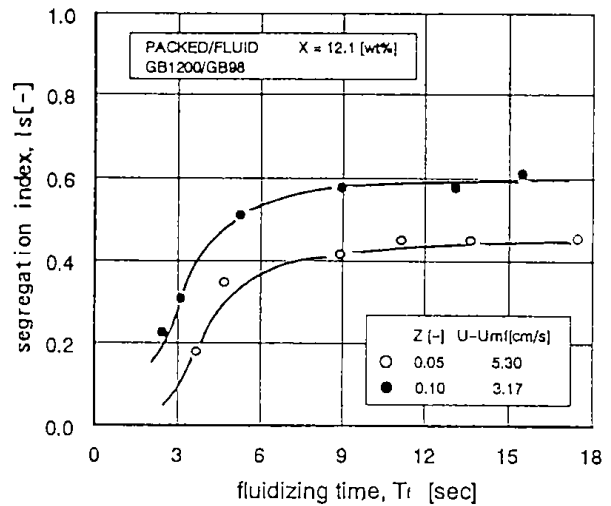


Fig. 8 Variation of I_s with fluidizing time.

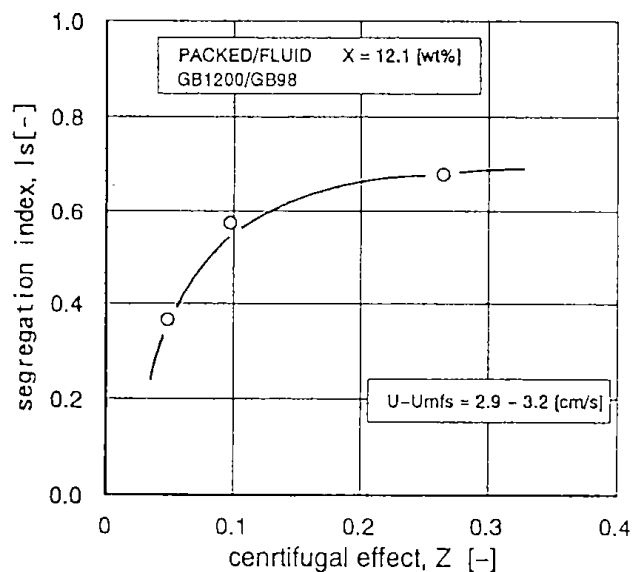


Fig. 9 Variation of I_s with centrifugal effect.

form of bubbles. The degree of segregation varies with the rate of bubbling, $U - U_{mf}$, in the manner shown by Fig.10. At $Z = 0.05$ segregation firstly increases slowly with increase in gas velocity, the slope of the curve rises to a maximum at around 2 to 3cm/s velocity and then decreases again as seen in the graph. It is also looked to be the similar pattern of the I_s 's variation for the data of $Z=0.1$, though the data being limited. From all data, it is clear that segregation in centrifugal fluidized beds becomes pronounced with increasing gas velocity and rotating speed. With the generation of bubbles the bigger particles mixed with the smaller ones have been segregated in the bottom of the bed because the gas velocity needed to fluidize smaller particles is inadequate to fluidize bigger ones. This mainly depends on the ratio of particle diameter in present particle combination.

CONCLUSION

Little work has been done on the fluidization of solid particles under microgravity conditions. However, this paper clearly shows that the rotating bed becomes fluidized at suitable operating conditions, such as radial gas velocity and rotating speed, even in microgravity. The bubble behavior have been found to be rather similar as those in the stationary gravitational fluidized bed. The initial bubble diameters observed increase with around 0.4 power of the velocity $U - U_{mf}$ but do not show the dependence of centrifugal effect, Z . The data have been compared with equation (5) which consists of the modification of the expression of Chiba and Kobayashi. The results have been found to be in good agreement at relatively low velocities but at high $U - U_{mf}$ to break down.

Experimental observations of centrifugal fluidized beds of a binary mixture of particles have shown that segregation according to size clearly occurs, with bigger particles settling to the bottom of the bed. Segregation tendency becomes pronounced with increasing gas velocity and rotating speed.

The experimental results described in this paper are still at limited operating conditions, but suggest a capability of the powder processing and handling by the centrifugal fluidized bed having a high gas – solid contact caused by small bubble resulting in high bed voidage in microgravity. Further measurements are necessary to determine the influence of gas flow rate, bed height, and rotating speed of the bed on characteristics of the bubble, bed voidage and particle mixing/segregation in more detail.

ACKNOWLEDGMENTS

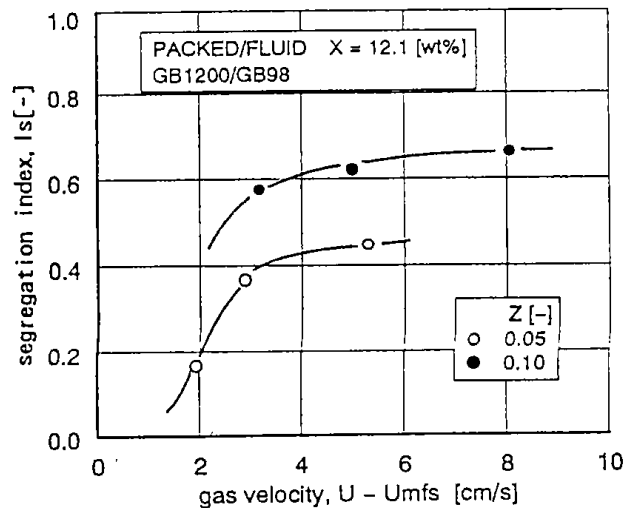


Fig.7 Variation of I_s with the rate of bubbling.

The authors would like to thank staffs of the Japan Microgravity Center (JAMIC) and Diamond Air Service (DAS) for their help.

LIST OF SYMBOLS

A_o	projected area of completely segregated bed of bigger particles
A_i	projected area of bigger particles segregated above the orifice
A_d	surface area of distributor
D_{bo}	initial bubble diameter
d_i	bed thickness
g	gravitational acceleration
g_o	normal gravitational acceleration
H_o	static bed height
H_f	fluidized bed height
I_s	segregation index
k_b	coefficient of bubble rise velocity
n_d	number of orifices
Q	volumetric flow rate
r	radius of bed
t	time
T_f	fluidizing time
U	superficial gas velocity
U_{mf}	minimum fluidization velocity
Z	centrifugal effect = $r\omega^2/g_o$
ε_{mf}	voidage at $U = U_{mf}$
ω	angular velocity

LITERATURE CITED

- (1) Cannon, M. W. : Food Trade Review, 45 (12), 9 (1975).
- (2) Chiba, S., H. Takeuchi, Y. Ohyama, Y. Sakakida and O. Muragishi : Proceedings of the Ninth Space Utilization Symposium, p.46 (1992).
- (3) Chiba, T. and H. Kobayashi : Chem, Eng. Sci., 27, 965 (1972).
- (4) Demicran, N., B. M. Gibbs, J. Swithenbank and D. S. Taylor. "Fluidization", p.270, Cambridge Univ. Press (1978).
- (5) Lazar, M. E. and D. F. Farkas : "Drying' 80 Developments in Drying", p.242 (1980).
- (6) Metcalfe, C. I. and J. R. Howard : "Fluidization", p.276, Cambridge Univ. Press (1978).
- (7) Rowe, P. N., A. W. Nienow and A. J. Agbim : Trans. Inst. Chem. Eng., 50, 310, 324 (1972).
- (8) Tanimoto, H., S. Chiba, T. Chiba and H. Kobayashi : "Fluidization", p.381, Plenum Press (1980).

短時間微小重力下での混合アルコキシドからの シリカ・アルミナの合成*

奥谷 猛^A 中田 善徳^A 鈴木 正昭^A 永井 秀明^A
下川部 雅英^B

- A. 工業技術院 北海道工業開発試験所
〒062 札幌市豊平区月寒東2条17丁目2-1
B. 北海道大学工学部
〒060 札幌市北区北13条西8丁目

Synthesis of Silica-Aluminas from Mixed Alkoxides under Short-Time Microgravity

T. OKUTANI^A, Y. NAKATA^A, M. SUZUKI^A, H. NAGAI^A
and M. SHIMOKAWABE^B

- A. Government Industrial Development Laboratory of Hokkaido,
2-17 Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062
B. Faculty of Engineering, Hokkaido University,
Kita 13 Jo, Nishi 8 Chome, Kita-ku, Sapporo 060

Homogeneous silica-aluminas were synthesized by hydrolysis of mixed alkoxides under short-time microgravity (μ -G) circumstance of 10^{-4} G for 10 seconds using the microgravity experimental facility of Japan Microgravity Center (JAMIC, Kamisunagawa in Hokkaido).

The hydrolysis of the mixed alkoxides was carried out by the mixing of benzene solution of methyltriethoxysilane and aluminium isopropoxide with water containing ammonia under μ -G circumstances to prepare the silica-alumina gels. The silica-aluminas were synthesized by the heat treatment of the gels. The silica-aluminas synthesized under μ -G circumstances, had more homogeneously dispersive silica and alumina, finer particles, narrower particle size and higher catalytic activity than those synthesized under 1-G.

*日本マイクロ重力応用学会誌, Vol. 10, No.3 (1993) pp. 167-178より転載 (日本マイクロ重力応用学会より転載許可)

1. はじめに

微小重力 ($\mu - G$) 環境下では、無対流、表面張力の影響が少ない、比重の異なる物質を均一に混合、安定分散できるなど、重力の存在する地上 ($1 - G$) では得られない状態が得られる。このような環境を利用する事によって、重力下では合成が困難な材料の合成が期待される。 $\mu - G$ 環境はスペースシャトル、ロケット、飛行機、落下塔などを利用して得られるが、一般の多くの研究者には経費及び実験機会の点に難点があり、 $\mu - G$ 環境を利用する研究は手軽には行えなかった。しかし、1991年に、北海道上砂川町に、閉山した炭鉱の710mの立坑を利用して、 $10^{-4} G$ 、10秒の短時間微小重力場が得られる地下落下シャフト (地下無重力実験センター) が完成し、一般の研究者に $\mu - G$ 環境を利用する研究の機会が手軽に得られるようになってきた。

本稿では、材料合成にとって微小重力環境が興味ある有効な手段であることを示すことを目的として行った均一混合金属酸化物の合成について紹介する。

2. 研究の背景

シリカ・アルミナ触媒は石油精製分野などで最も広く利用されている触媒である¹⁾。その製法に関して、古くから研究されているが、最近、金属アルコキシドを原料とするゾルゲル法による方法が注目されている²⁾。その方法の特長は、生成物の粒径が小さく、均一で、従来法に比べ、高活性・高性能触媒が製造できることである。ゾルゲル法は、金属アルコキシドのアルコール溶液に水を加え、加水分解することによりゲルを調製し、酸化物を得る方法である。加水分解反応速度の異なる二種のアルコキシドから複合酸化物ゲルを生成させる場合、Fig. 1 に示したように重力が存在する地上 ($1 - G$ 下) では、反応速度の速いアルコキシドからのゲルが先に生成し、反応速度の遅いアルコキシドの液相から分離するため、ミクロ的には均一な二成分のゲルの生成は困難である。一方、水と油のような比重の異なる物

質が均一に安定分散できる微小重力下 ($\mu - G$ 下) では、反応物と生成物の分離が起これないと考えられる。また、 $\mu - G$ 下では対流がなく、反応生成物はアルコキシドと水が接触した場所に留まるために凝集がなく、径のそろった細かい生成物が得られると考えられる。従って、微小重力下で二成分のゲルから合成された混合酸化物は、均一に混合され、分散した状態であることが期待される。各酸化物の接触点が酸点となると考えられる二成分系の酸化物触媒として、このような酸化物の混合物を利用する場合、従来にない高性能が期待できる。本研究では、 $10^{-4} G$ の短時間微小重力環境が得られる地下無重力実験センターの落下施設を用い、アルミニウムとケイ素の二種のアルコキシドと水とを接触させ、アルミニウムとケイ素の水酸化ゲルを合成し、ゲルから得られるシリカ・アルミナ触媒の形態、触媒活性などの特性を調べ、地上 ($1 - G$ 下) で合成したシリカ・アルミナ触媒と比較した。

3. 短時間微小重力実験施設³⁾

地下落下シャフトの概念図をFig. 2 に示した。カプセルは磁気ガイドにそって490m落下し、10秒、 $10^{-4} G$ の $\mu - G$ 環境が得られるようになっている。良質の $\mu - G$ を得るためには真空中を落下させることが必要である。カプセルは二重で、内カプセルと外カプセルの間は真空になっており、落下中内カプセルは空気中を落下する外カプセルに接触しないように外カプセルの頂部から圧縮空気を吹き出させ、落下速度を制御できるようになっている。その結果、内カプセルは真空中を落下することになる。内カプセルへの搭載重量及び容積は1,000kg, 870(W) × 870(L) × 918(H)mmである。

4. 実験方法

実験のフローをFig. 3 に示した。以下に各項目別に簡単に説明する。

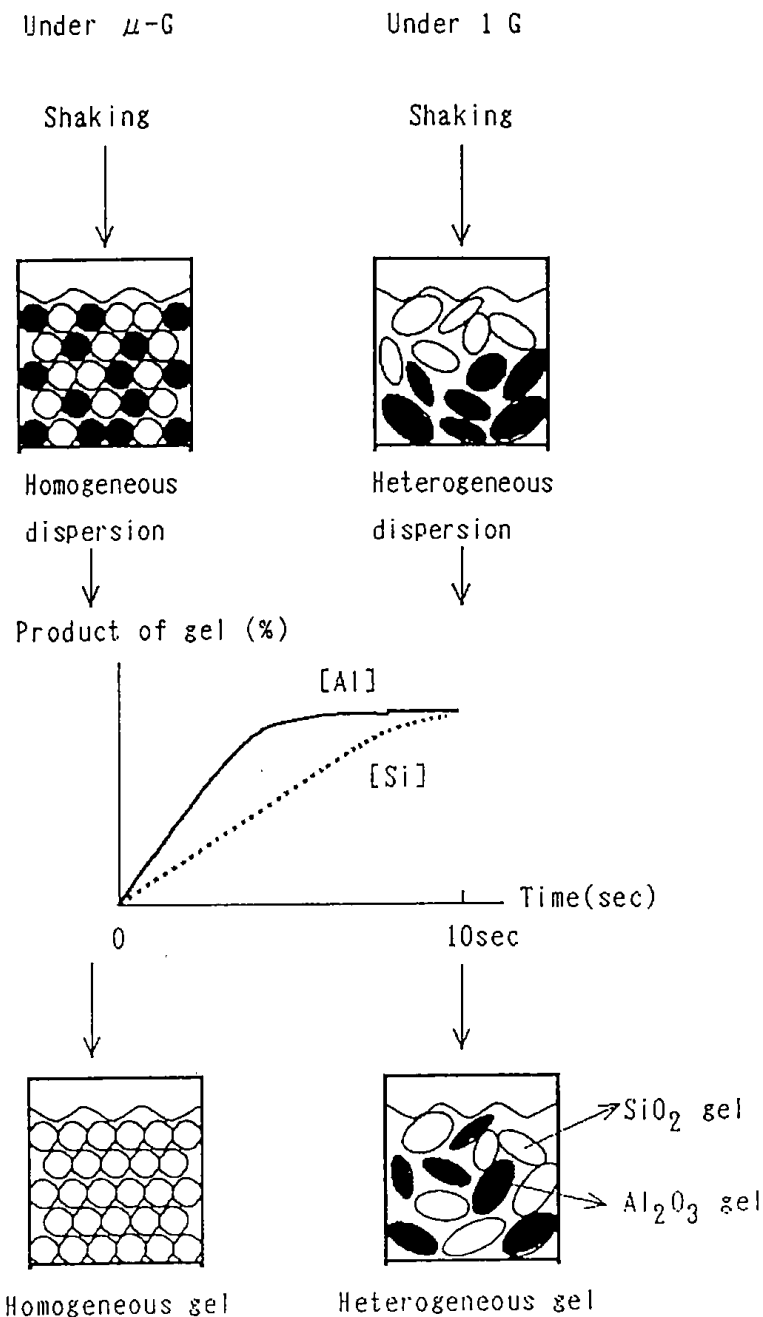


Fig. 1 Comparison of hydrolysis of mixed alkoxides under μ -G with that under 1-G.

4.1 試料

室温で液体のメチルトリエトキシシラン(MTES, 信越化学工業製)をベンゼン(特級, 関東化学製)に希釈し, 3 mole/lの濃度のMTESのベンゼン溶液を調製した。アルミニウムイソプロポキシド(AIP, 和光純薬製)はベンゼンに溶解させ, 1 mole/lのベンゼン溶液を調製した。アルコキシド

の加水分解反応には水と触媒が必要である。触媒として, NH_3 水(特級, 和光純薬製)及び塩酸(特級, 和光純薬製)を用いた。アルコキシドの加水分解反応に加えた水は蒸留水を用い, 添加量は HCl , NH_3 水に含まれている水の量を考慮した。

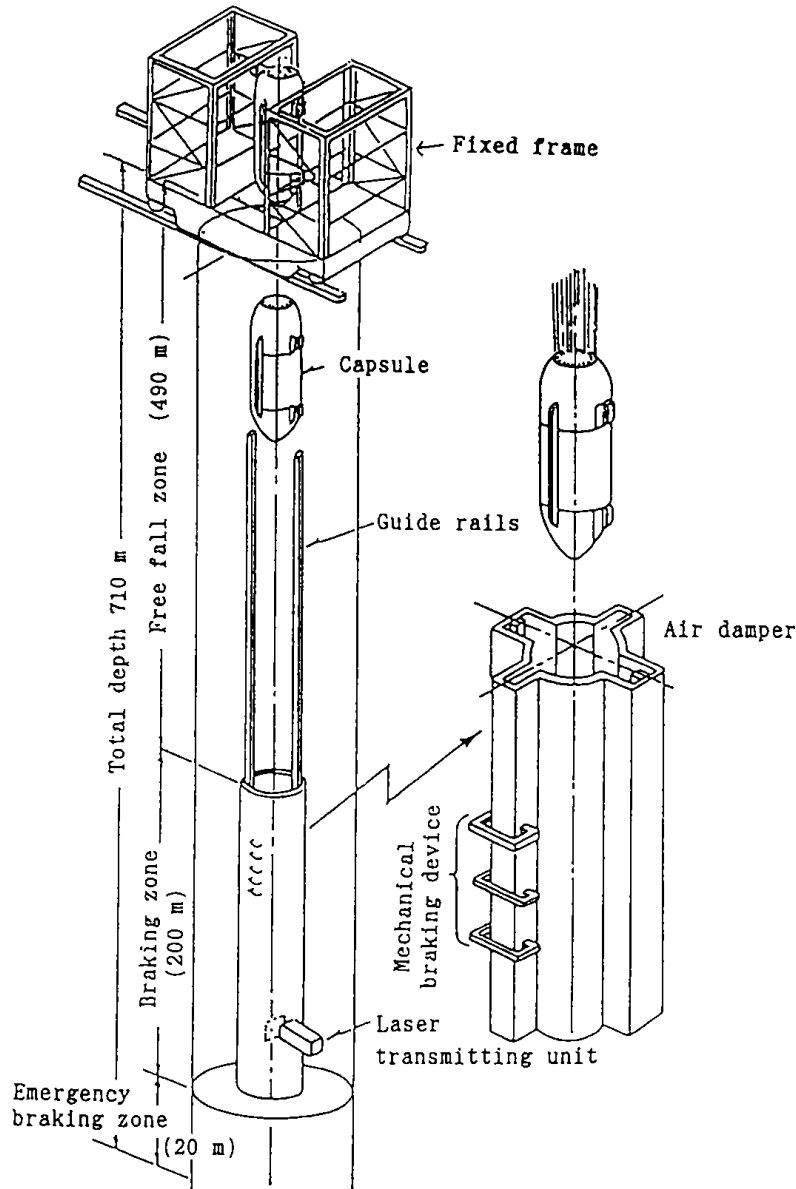


Fig. 2 Concept of the underground drop shaft facility for microgravity experiment.

4.2 反応容器及び振とう機

反応容器は内径22mm, 内側の高さ87mmのテフロン製ネジ栓付き管 (内容積30ml) を用いた。管には, MTESベンゼン溶液5/3mlとAIPベンゼン溶液 5 ml を入れ, 攪拌のための径9.5mmの鉄球 3 個を充填した。10秒の微小重力下でMTESとAIPのアルコキシドと水の反応を促進するためには触媒が必要である。地上で行った予備実験では, MTESに水を添加しても変化は見られなかったが, NH₃水を添加すると直ちに白濁し, MTESの加水分解反応が起こっ

た⁴⁾。AIPにNH₃水を添加すると直ちに反応し白色のゲルが得られた。アルコキシドとNH₃を含む水が接触すると同時に反応が開始するため, 微小重力下でアルコキシドと触媒を含む水を接触させるためには工夫が必要であった。本実験ではFig. 4に示したように容器内の径1 cm, 長さ3 cm, 厚さ0.1mmのウレタン筒内に水-触媒を入れ, このウレタン筒をアルコキシドのベンゼン溶液中に浮かせた。(ウレタンはベンゼンに浸されない。) 微小重力下で振とうを開始し, その時攪拌球が動き回ることにより

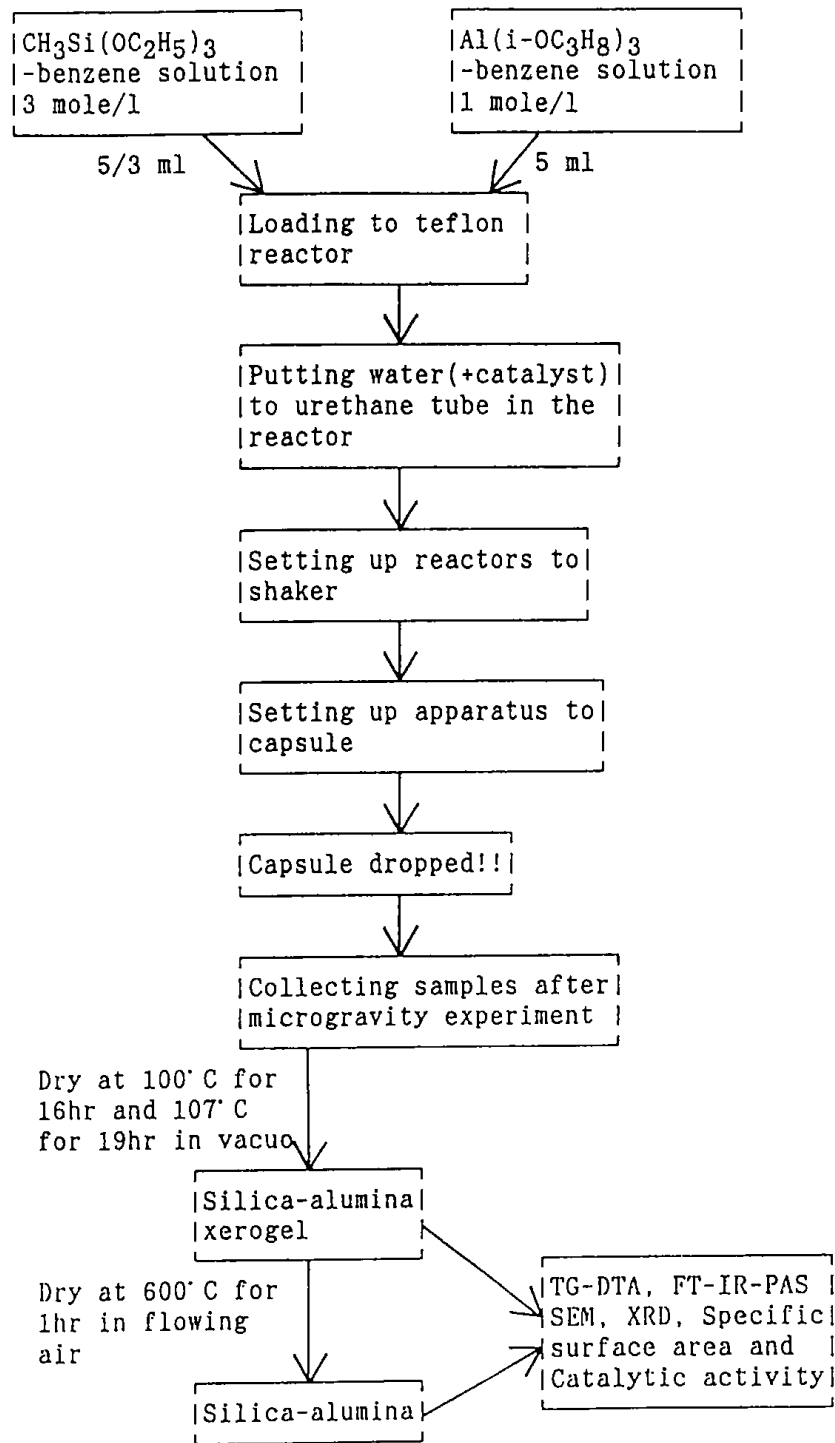


Fig. 3 Experimental procedure.

ウレタン筒が押しつぶされ、筒内の水-触媒がアルコキシドと接触できるようにした。

本報告では、Tab. 1 に示した D, F, J の 3 種類の試料の結果について述べる。

振とう機はタイテック(株)製レシプロシェーカー S R - II W を用い、落下カプセルには 2 台搭載した。振とう機には 100 本の反応容器を取り付けることができる。概略図を Fig. 5 に示した。振とう機の振幅は 40mm、振とう数は 5 rps であった。反応容器内

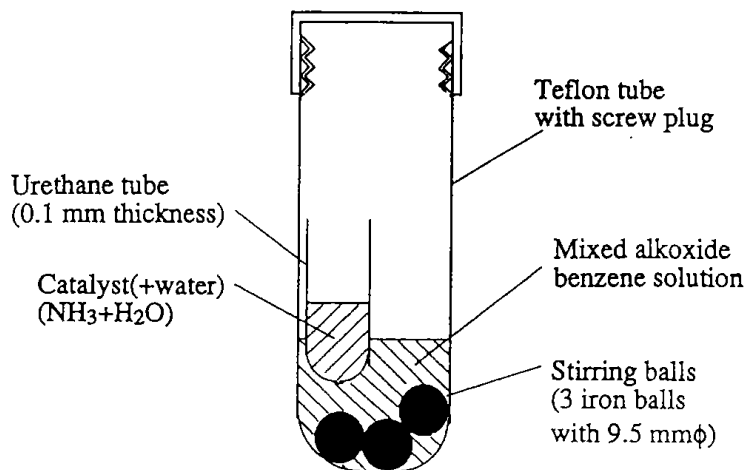


Fig. 4 Teflon reactor.

Tab. 1 Samples for preparation of silica alumina gel from mixed alkoxide under μ -G

Mixed alkoxide : 3 mole/l - MTES benzene solution (5 / 3 ml) + 1 mole/l - AIP benzene solution (5 ml),

[A] : mole of mixed alkoxide,

[NH₃] : mole of ammonia water,

[H₂O] : mole of water

Sample	NH ₃ (ml)	water (ml)	[NH ₃]/[A] (mole ratio)	[H ₂ O]/[A] (mole ratio)
D	1	-	1.756	3.944
F	1	0.355	1.756	5.917
J*	1	-	1.756	3.944

*) added 1 ml of conc. HCl (HCl content : 36%) after μ -G experiments.

部に設置した鉄球が反応容器壁にぶつかり混合効果を十分なものにするために反応容器は45°傾けて取り付けた。

4.3 微小重力実験

μ -G下での振とうは、落下2秒後に開始し、7秒後に停止するようにした。10秒の微小重力実験後カプセルは回収され、直ちに生成物は、ベンゼンを用いて反応容器から洗い出し、ガラス製サンプル瓶

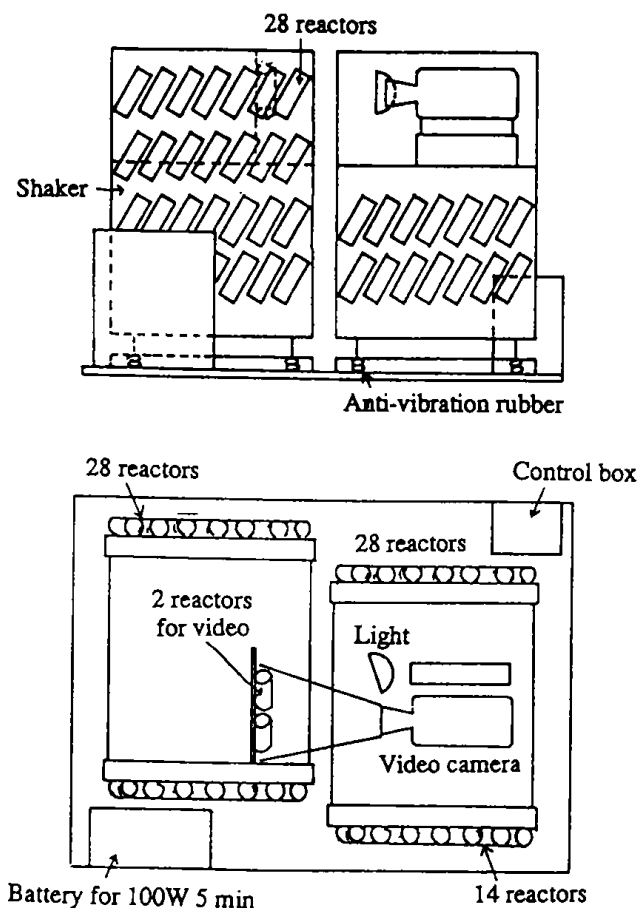


Fig. 5 Schematic diagram of apparatus for microgravity experiments.

に入れ、保存した。

μ -G下での混合アルコキシドの加水分解反応の状況をビデオカメラで記録した。その状況を

Fig. 6 から Fig. 9 に示した。落下信号送信は PM 2:33:24 に行い、その 2 秒後 (PM 2:33:26) に振とうを開始し、5 秒間振とうを行い、PM 2:33:31 に振とうを終了した。PM 2:33:33 に制動ゾーンに入り、 μ -G 実験を終了した。微小重力下の反応容器内では、 μ -G 下で振とう開始後直ちにアルコキシドが触媒を含む水と接触し、反応が生じていることが確認できた。鉄球の動きから微小重力下で攪拌が十分行われていることがわかり、振とう開始 2 秒後 (PM 2:33:28) に混合アルコキシド溶液は水 (+

触媒) と接触し、溶液の白濁が確認できた (Fig. 7)。振とう終了後は、鉄球は空中に停止していた (Fig. 8)。

μ -G 実験中の地球中心方向の重力変化の結果を Fig. 10 に示した。振とうを行っていないときは重力は 10^{-4} G であるが、振とう機が作動している間は、重力は $\pm 10^{-2}$ G 以内であった。

地上 (1-G 下) でも μ -G 下と同様の方法で比較実験を行った。

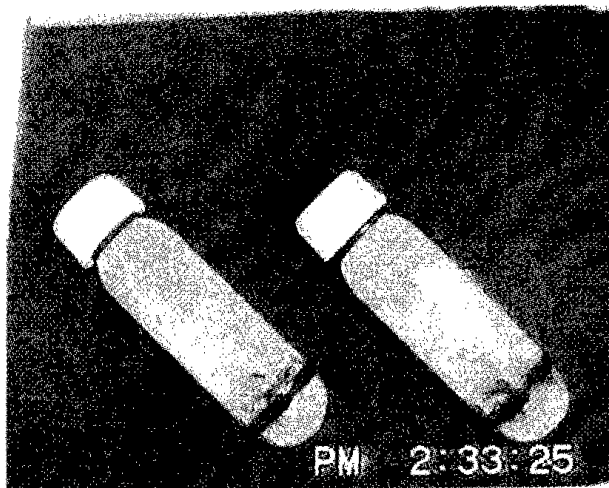


Fig. 6 Reactors before shaking under μ -G after drop.

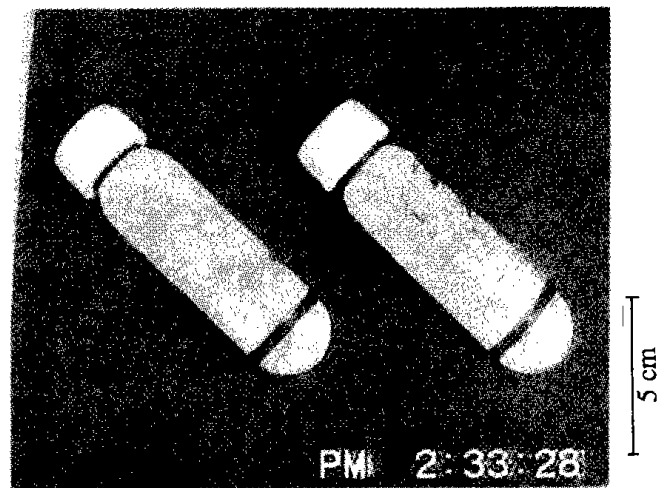


Fig. 7 Reactors at first 2 sec during shaking under μ -G.

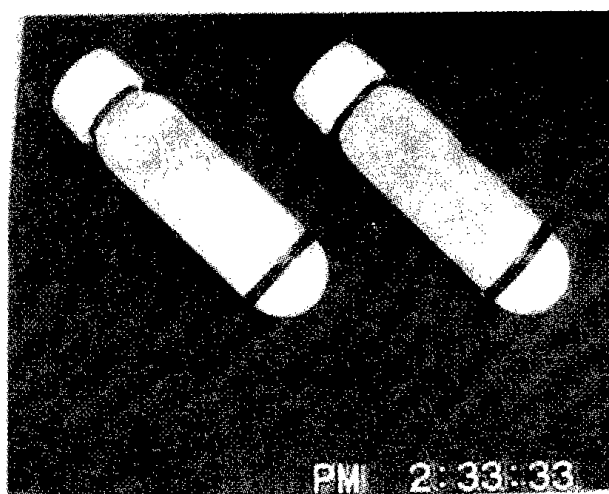


Fig. 8 Reactors after shaking under μ -G.

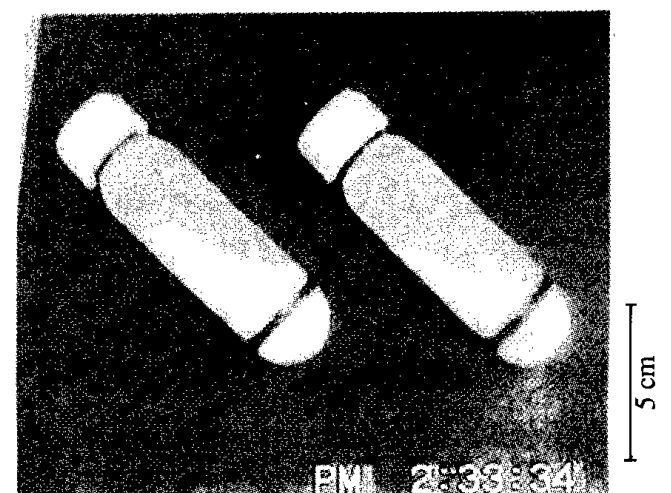


Fig. 9 Reactors under braking zone after μ -G experiment.

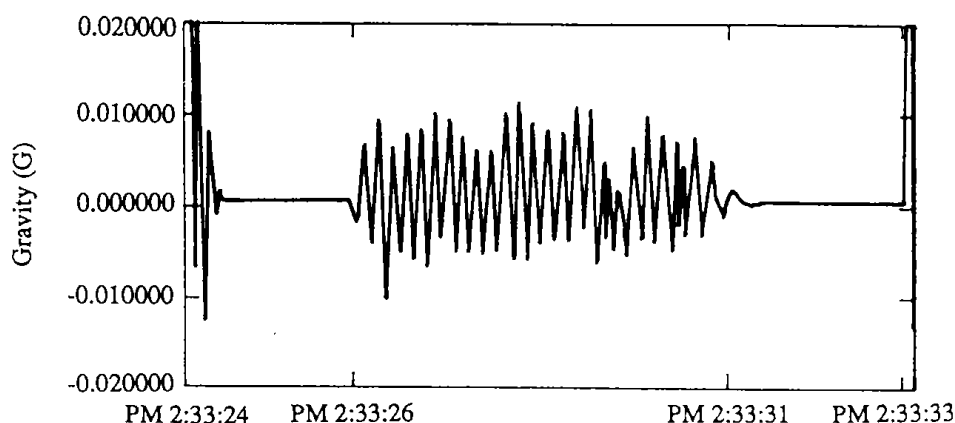


Fig.10 Gravity during μ -G experiment.

4.4 シリカ・アルミナの製造方法

落下実験後、各反応容器内ではゲル状の白色物質が生成していた。生成したゲル状物質をシャーレに移し、100℃空气中16時間乾燥し、その後、 107 ± 5 ℃真空中19時間処理し、キセロゲルD、F、Jを得た。このキセロゲルを600℃空気気流中（100ml/min）1時間処理し、シリカ・アルミナD、F、Jを得た。

4.5 生成物の評価

得られたキセロゲル及びシリカ・アルミナについて、TG-DTA（熱重量-示差熱分析）、XRD（X線回折分析）、SEM（走査型電子顕微鏡）の各装置を用いて評価を行った。また、比表面積と触媒活性（酸点の定性分析、1-ブテンの異性化反応率）を測定した。

5. 実験結果及び考察

5.1 TG-DTA

Fig.11のTG-DTA測定に用いたキセロゲルJは、 μ -G下でアンモニア水とアルコキシドを接触させた後、1-G下で塩酸を添加して合成したゲルから得たものである。比較のため1-G下で合成した試料の結果も示してある。キセロゲルには NH_4Cl が含まれており、280℃の大きな吸熱ピークは NH_4Cl の昇華によるものである。吸熱ピーク後の発熱ピークは、有機物の燃焼によるものである。 Al_2SiO_5 の

生成反応による発熱ピークは、 μ -G下で合成したキセロゲルには976℃に見られるが、1-G下では見られない。これらの結果は、1-G下と比べ μ -G下で合成したキセロゲル SiO_2 と Al_2O_3 がより均一に分散しており、その結果固相反応が生じやすいことを示している。

TG-DTA測定後(1300℃)の μ -G下及び1-G下で調製した試料JのXRD結果(Fig.12)から、1-G下で合成された試料では Al_2SiO_5 と $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が同定されたが、 μ -G下の試料では Al_2SiO_5 のみ同定された。これらの結果は、1-G下では、 SiO_2 と Al_2O_3 の分散が不均一で、両者の固相反応による Al_2SiO_5 生成反応が、すべての SiO_2 と Al_2O_3 粒子間で起こらず、未反応粒子が残ることを示している。一方、 μ -G下では、合成したキセロゲル中の SiO_2 と Al_2O_3 成分とは1-G下よりも細かく分散性が良好なため、 SiO_2 と Al_2O_3 の固相反応は100%進行することを示している。

キセロゲルD、Fでは、Jの様な μ -G下と1-G下の差異はみられなかった。600℃までの温度領域にキセロゲル中の有機物の燃焼によるDTA発熱ピークとTGの減量が観察され、980℃に Al_2SiO_5 の生成によるDTA発熱ピークが観察された。

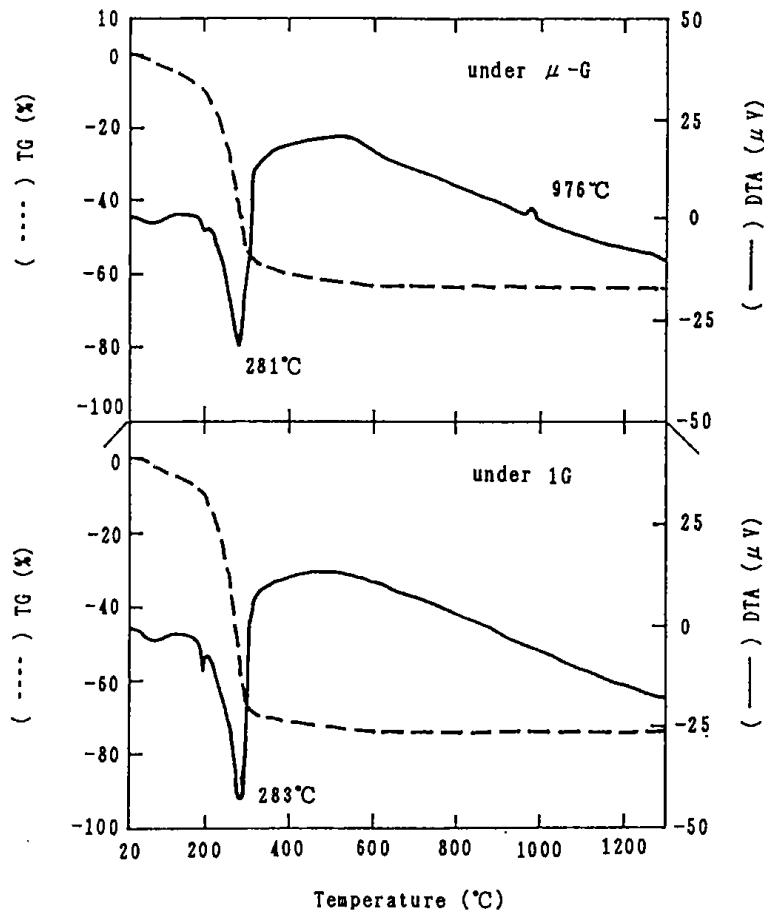


Fig.11 TG-DTA curves of xerogel J prepared under μ -G and 1-G. Heating rate : $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Atmosphere : air flow of $100\text{ml}/\text{min}$, Thermocouple : PR.

Tab. 2 Specific surface areas of silica-alumina prepared under μ -G and 1-G. (m^2/g)

	under μ -G	under 1-G
silica-alumina D	368.9 m^2/g	461.1 m^2/g
silica-alumina F	373.2	348.4
silica-alumina J	381.0	319.5

5.2 比表面積

μ -G下及び1-G下で合成されたシリカ・アルミナD, F, Jの比表面積を測定した結果をTab. 2示した. シリカ・アルミナF, Jでは, μ -G下の方が表面積は大きくなっているがシリカ・アルミナDでは逆に小さくなっている. 比表面積測定の際,

200°C10分間He気流中で乾燥を行った. μ -G下で合成されたシリカ・アルミナDの比表面積測定後の試料のTG曲線から, 8 wt%以上のかかりの H_2O がシリカ・アルミナ上に残存していることがわかった. 一方, 1-G下で合成されたシリカ・アルミナDの比表面積測定後の試料には H_2O はほとんど含まれていなかった. μ -G下で合成されたシリカ・アルミナD中に残存している吸着水が表面積の測定値を低くするために, 1-G下で合成した試料よりも表面積が小さく測定されたものと考えられた.

5.3 SEM観察

Fig.13に μ -G及び1-G下で合成したシリカ・アルミナD, F, JのSEM写真を示した. シ

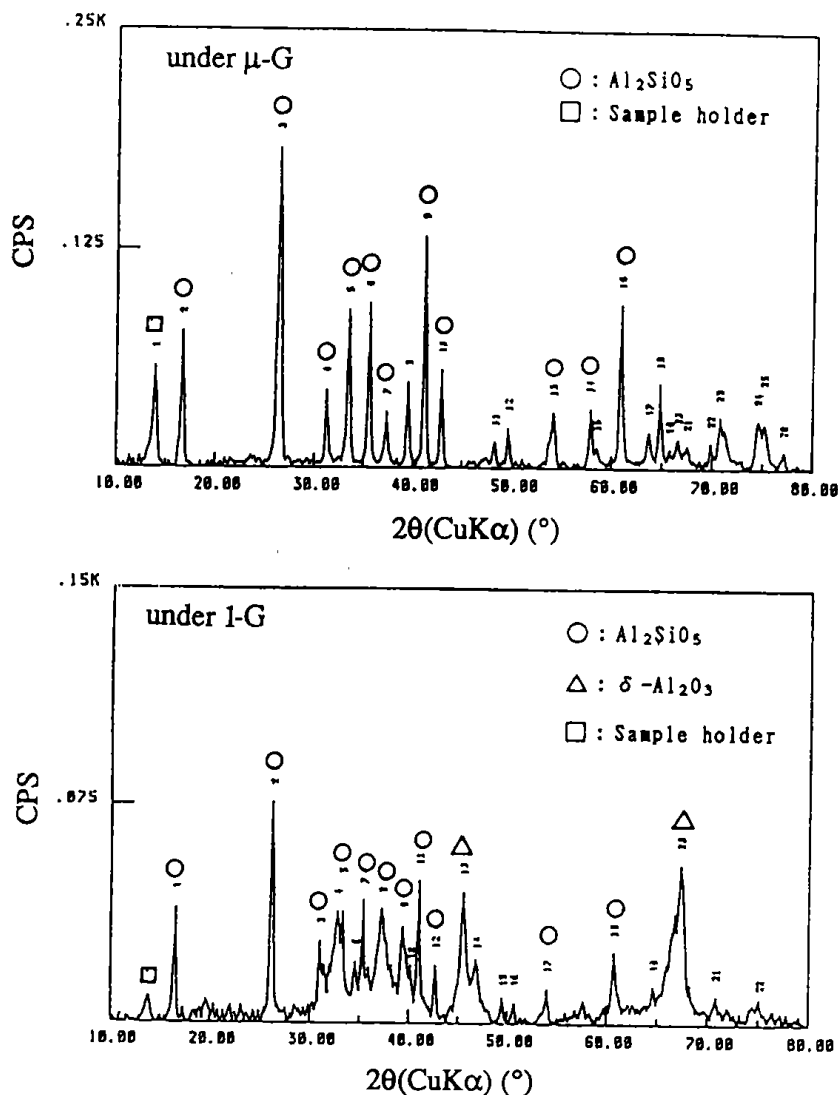


Fig.12 XRD patterns of silica-alumina J prepared under μ -G and 1-G.

リカ・アルミナDでは、 μ -G下で $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 、1-G下で $0.2\sim 0.3\ \mu\text{m}$ の細かい粒子が凝集しており、 μ -G下で調製したシリカ・アルミナの方が細かい粒子からなっていることがわかる。シリカ・アルミナF、Jでも μ -G下と1-G下の差異は明かで、特に、シリカ・アルミナJでの差異は著しい。 μ -Gの効果が顕著であった。

5.4 触媒活性

合成したシリカアルミナの触媒活性をFig.14に示した1-ブテンの異性化反応をモデル反応⁵⁾として検討した。この異性化反応ではシリカ・アルミ

ナ表面の酸点上で進行する。シリカ・アルミナの触媒活性を流通式管型反応器⁶⁾を用いて検討した。流通式管型反応器での反応速度定数の単位は、 $[\text{mol}/(\text{g-Cat}\cdot\text{sec})]$ と表され、一定の触媒層を通る反応物の量を考慮して導出される。1-ブテンの異性化反応の活性化エネルギーは流通式管型反応器から求めた速度定数の自然対数と $1/T$ のプロットから得られた直線の傾きから求められる。Fig.15に μ -G下及び1-G下で合成したシリカ・アルミナF及びJの反応速度定数(k)の自然対数と $1/T$ のアレニウスプロットを示した。 μ -G下で合成されたシリカ・アルミナは1-G下で合成

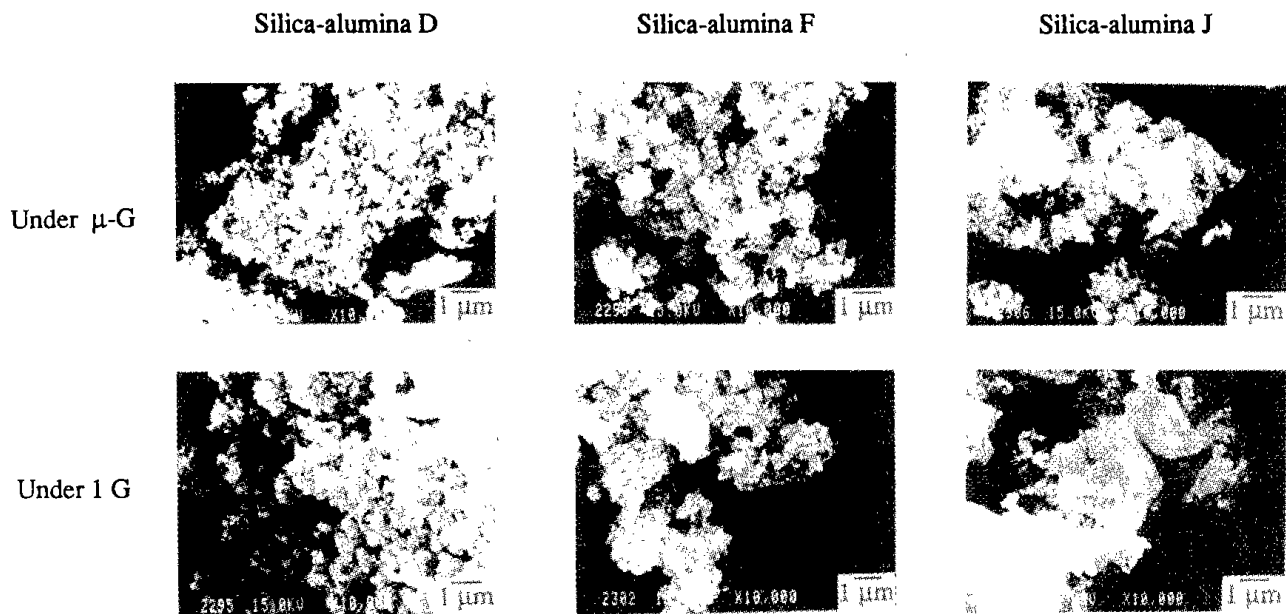


Fig.13 SEM photographs of silica-alumina prepared under μ -G and 1-G.

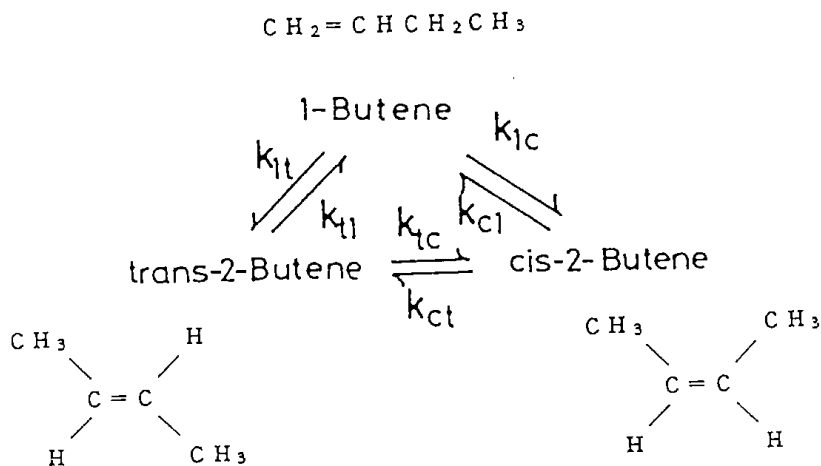


Fig.14 Isomerization of n-butene.

されたものによりアレニウスプロットの各温度での反応速度定数の値は大きく、1-ブテンの異性化反応率は高いことがわかる。1-ブテンの異性化反応のシリカ・アルミナ上の触媒活性点は酸点である。酸点は Si^{4+} と Al^{3+} の接触点で生成すると考えられる。 μ -G下で混合アルコキドから合成されたシリカ・アルミナは、シリカとアルミナの両成分の分散性が良いために Si^{4+} と Al^{3+} の接触点が多い、

即ち、酸点が多いものと考えられた。

6. 結言

- ①10秒 10^{-4} Gの短時間微小重力環境下で混合アルコキドの加水分解反応から複合酸化物を合成する手法を確立した。
- ②TG-DTA, XRDの結果から、 μ -G下で合成されたシリカ・アルミナは1-G下で合成された

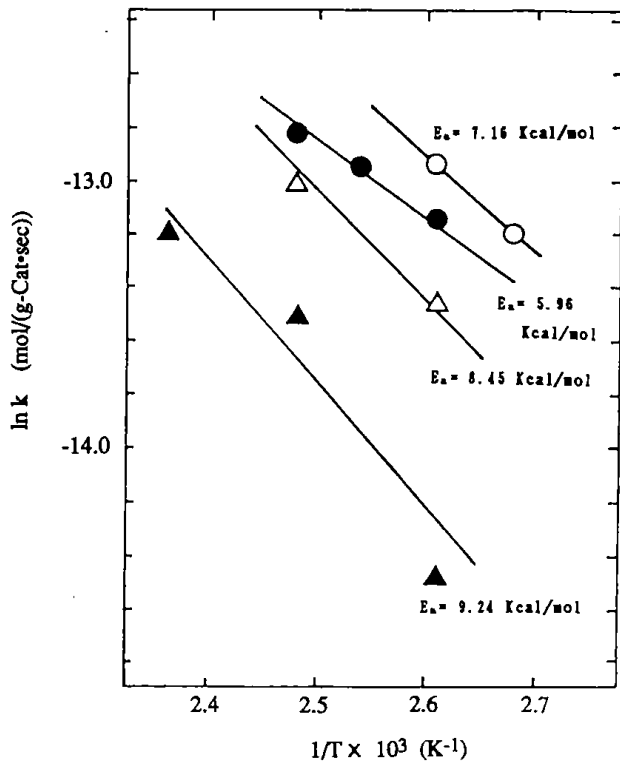


Fig.15 Plots of $\ln k$ vs. $1/T$ for 1-butene isomerization using silica-alumina catalysts.

- : Silica-alumina F prepared under μ -G
- : Silica-alumina F prepared under 1 G
- △ : Silica-alumina J prepared under μ -G
- ▲ : Silica-alumina J prepared under 1 G

MgSO₄(weak acid) : 9 ~ 11.5 Kcal/mol
 Al₂(SO₄)₃(strong acid) : 7 ~ 8.5 Kcal/mol

シリカ・アルミナと比較して、SiO₂ 及び Al₂O₃ 各成分が均一に分散していることがわかった。

③SEM観察の結果から、 μ -Gで合成されたシリカ・アルミナは1-G下と比べ、細かい粒子からなっていることがわかった。

④1-ブテンの異性化反応をモデルとして、シリカ・アルミナの触媒活性試験を行った結果、 μ -

G下で合成されたシリカ・アルミナは1-G下のシリカ・アルミナよりも反応率は高く、酸点の数が多いことがわかった。これは、シリカ・アルミナの両成分の粒子が細かく、分散性が良いため、Si⁴⁺とAl³⁺の接点、即ち、酸点の数が多いものと考えられた。

本研究の結果から、微小重力環境を利用することにより、地上では合成困難な高性能材料を作ることが可能であることがわかった。微小重力環境の持つ、無対流、比重の異なる物質を均一に分散できることなどの知見以外にまだまだ微小重力環境の基礎的な現象が十分理解されるには至っていない。今後、微小重力環境の基礎的な理解を深めるとともに、新材料創製に向けて色々なチャレンジが必要であろう。

謝辞

本研究は、通産省、NEDOで行われている微小重力環境利用触媒創製技術研究開発の落下塔予備実験「複合金属触媒の製造実験」で実施されたもので、その実施に当たりご協力いただいた平田泰昌(無人宇宙実験システム研究開発機構)、川崎和憲、村松祥二(日産自動車(株)宇宙事業部)各氏をはじめ関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) 触媒学会編：触媒便覧，地人書館，(1972)，p.174.
- 2) J.F.Brinuker and G.W.Scherer: Sol-Gel Science, Academic Press, Inc., San Diego, (1990).
- 3) T.Mori, K.Goto, R.Ohashi and A.Sawaoka: Microgravity Sci. Technol., 4, 238(1993).
- 4) 大橋 文, 平島 碩: 日本セラミックス協会1991年第4回秋季シンポジウム講演予稿集, 378(1991).
- 5) 奥原敏夫, 御園生誠: 触媒, 25, 279(1983).
- 6) 大竹伝雄: 化学工学Ⅲ, 岩波全書, (1966), p.86.

SYNTHESIS OF SiC FINE PARTICLES BY GAS - PHASE REACTION UNDER SHORT - TIME MICROGRAVITY*

TAKESHI OKUTANI*, YOSHINORI NAKATA*, MASAOKI SUZUKI*, YVES MANIETTE*
NOBUYOSHI GOTO**, OSAMU ODAWARA*** AND KIYOSHI MORI***

* Government Industrial Development Laboratory, Hokkaido, 2-17 Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062, JAPAN

** Hoxan Corporation, Nishi 1-Chome Kita 3-Jo, Chuo-ku, Sapporo 060, JAPAN

*** Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuda, Midori-ku, Yokohama 227, JAPAN

ABSTRACT

SiC fine particles were synthesized by the gas-phase thermal decomposition of tetramethylsilane ($\text{Si}(\text{CH}_3)_4$) in hydrogen under microgravity of 10^{-4}G for 10 sec. Rapid heating to the temperature over 800°C which is required for thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ under short-time microgravity was attained using a chemical oven where the heat of exothermic reaction of combustion synthesis of Ti-Al-4B composites was used as the heat source. Monodisperse and spherical SiC fine particles were synthesized under microgravity, whereas aggregates of SiC fine particles were synthesized under 1 G gravity. The SiC particles synthesized under microgravity (150-200 nm) were bigger in size and narrower in size distribution than those under 1 G gravity (100-150 nm).

INTRODUCTION

Sub-micrometer-sized particles are being utilized in a wide range of areas such as ceramics and catalysts. Fine particles have high surface area, high surface energy and high concentration of imperfections or defects in the surface of particles. These features of fine particles bring about improvement of sinterability, strength and toughness, catalytic activity and adsorption activity. Fine particles are synthesized by various chemical processes such as gas-phase and liquid-phase reactions. Generally, fine particles are in the state of aggregation. It is thought that the aggregates of particles have less surface areas and imperfections or defects in the lattice of the surface of particles than monodisperse particles. Therefore, the intrinsic features of fine particles can not be expected to exist in the aggregate of the particles.

Particles move about the reaction field by electrostatic effect on the surface of the particles and by convection currents of gases and liquids and the resulting collision of particles leads to the aggregates of the particles. Under microgravity, no mass transfer due to convection currents in gases and liquids exists and substances having different specific gravity can be dispersed homogeneously. It is expected that monodisperse fine particles can be synthesized by the gas-phase reaction under microgravity.

The microgravity conditions of 10^{-4}G for 10 sec can be obtained by free fall of 490 m length of the microgravity experimental facility of Japan Microgravity Center (Kamisunagawa, Hokkaido) which was constructed using a shaft of the abandoned underground coal mine having a depth of 710 m. The purpose of this research is to show that monodisperse fine particles can be synthesized under microgravity. We took up the synthesis of SiC fine particles from the thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ as a model reaction because the SiC synthesis from $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ has already been investigated in detail by Kato et al [1]. They have reported that fine amorphous particles were produced by the pyrolysis of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in hydrogen at 800°C and fine β -SiC particles were produced above 900°C .

* This paper was reproduced from Material Research Society Symposium Proceedings, Vol. 286 (1993) pp. 113-118, by the permission of Materials Research Society.

MICROGRAVITY EXPERIMENTS

The underground drop shaft is shown in Figure 1 schematically. The capsule is allowed to drop from the ground to a depth of 490 m along the magnetic guide of the shaft for obtaining microgravity in 10 sec. To obtain microgravity of good quality, the drop speed of the capsule is compensated for air resistance as the capsule is dropped in air. The maximum weight and size of payload of capsule is 1,000 kg and 870 mm(W) x 870 mm(L) x 918 mm(H). Figure 2 shows the microgravity level with the time during the microgravity experiment. The microgravity level for first 0.5 sec from the time the capsule was dropped shows a fluctuation within 0.02 G and that for 0.5 sec to 10 sec after the drop is less than 10^{-4} G.

REACTOR, SAMPLES AND COLLECTING METHOD OF FINE PARTICLES

A quartz tube, 8 mm inner diameter, 10 mm outer diameter, 300 mm length, sealed at one end and connected with a stopcock at the other end, was used as the reactor. The reactor was evacuated, and then, packed with a gas mixture of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (100 Torr) and H_2 (100 Torr). The thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ of 100 Torr (volume: 24 cc) forms SiC of 5.64 mg theoretically. The SiC fine particles were deposited on heat-resistant molybdenum (Mo) meshes which were set in the reaction zone of the reactor. The Mo meshes were coated by carbon so as to subject them to a transmission electron microscope (TEM) observation. The setting view of the carbon coating Mo mesh for

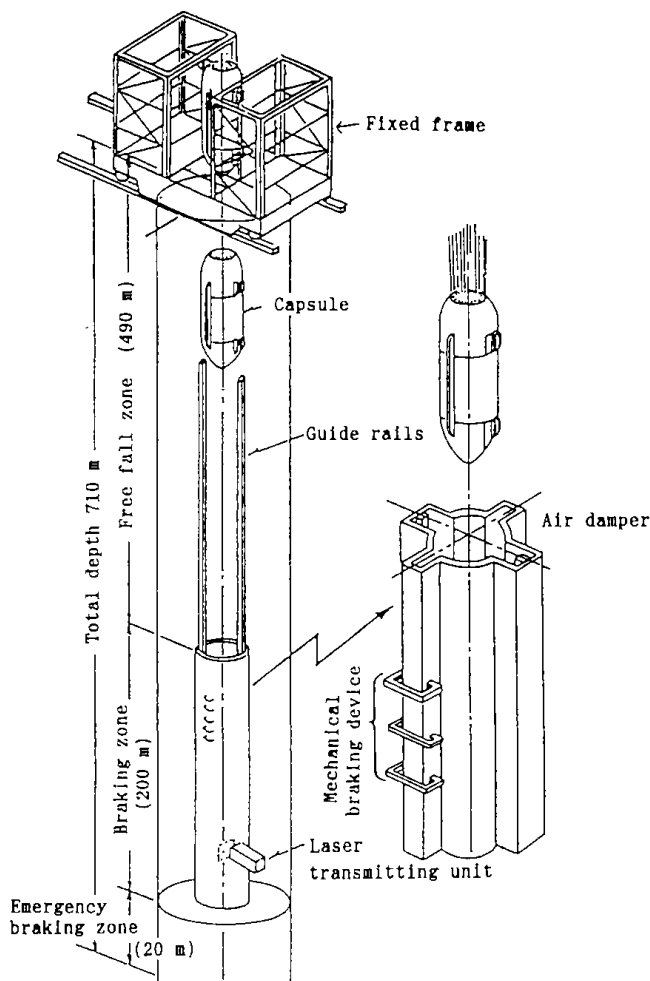


Fig. 1. Concept of the underground drop shaft facility for microgravity experiment.

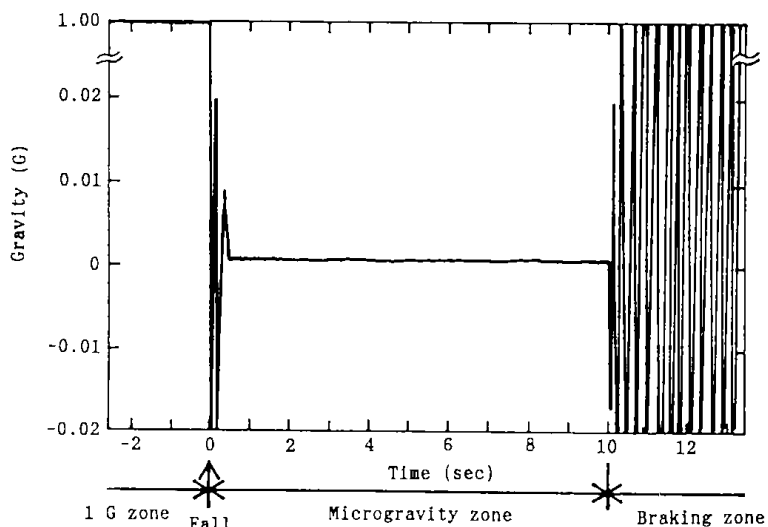


Fig. 2. Microgravity level with time during a drop shaft experiment.

collection of the SiC fine particles is shown schematically in Figure 3. Four Mo meshes were fixed by a Mo string at the end of Mo tube having a square section set in the reactor.

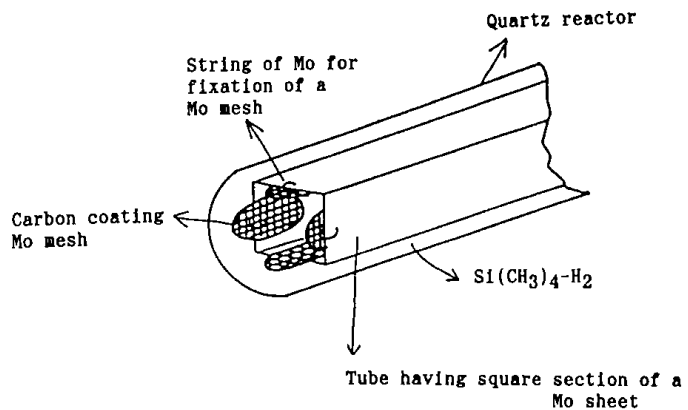
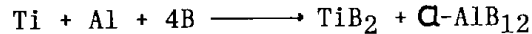


Fig. 3. Carbon coating Mo mesh for collection of SiC fine particles.

HEATING UNDER MICROGRAVITY

Gas-phase $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ decomposes into SiC fine particles at the temperature above 800°C . $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ gas must be heated at the temperature above 800°C during the 10 sec of microgravity.

Combustion synthesis [2] is attracting a lot of attention as a unique process to prepare many types of refractory materials such as borides, nitrides carbides and silicides [2-4]. This process is a strong exothermic formation reaction with self-propagation, so that high energy efficiency and low processing cost can be realized. Odawara et al. [5] have reported that the process of combustion synthesis of Ti-Al-4B composites consisted of a strong exothermic formation of TiB_2 and a weak exothermic formation of $\alpha\text{-AlB}_{12}$.



The interaction of formations of TiB_2 and $\alpha\text{-AlB}_{12}$ led to a longer heating time at high temperature than TiB_2 formation only. The maximum temperature during the reaction of Ti-Al-4B was 1950 K .

Based on these results, the chemical oven in which the heat of the combustion synthesis of the Ti-Al-4B composites was used as the heat source was constructed and used under short-time microgravity. Schematic diagram of the chemical oven is shown in Figure 4. Ti, Al and B metal powder mixture with 1 to 1 to 4 mole ratio was pressed to a pipe-shape and molded with an inner diameter of 11 mm, an outer diameter of 25 mm and a height of 35 mm.

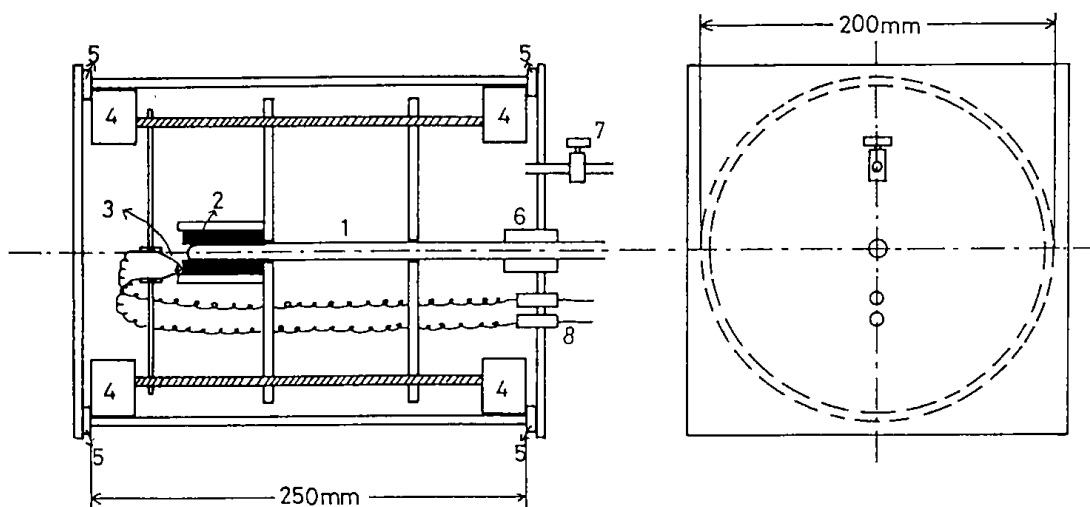


Fig. 4. Schematic diagram of chemical oven.

1: Reactor, 2: Ti-Al-4B, 3: W filament, 4: Position adjuster, 5: Silicone rubber sheet packing, 6: Rubber plug seal, 7: Stop valve, 8: Ignition terminal.

The pipe-shape Ti-Al-4B molding had a packing degree of 50% (the packing degree shows the percentage of apparent density of the molding for density of Ti-Al-4B) and was used as the heating element of the chemical oven. The ignition of the Ti-Al-4B heating element was carried out with a tungsten filament set in the chemical oven in an Ar atmosphere. The reactor was set in the heating element. The carbon coating Mo mesh in the reactor was at the center of the heating element.

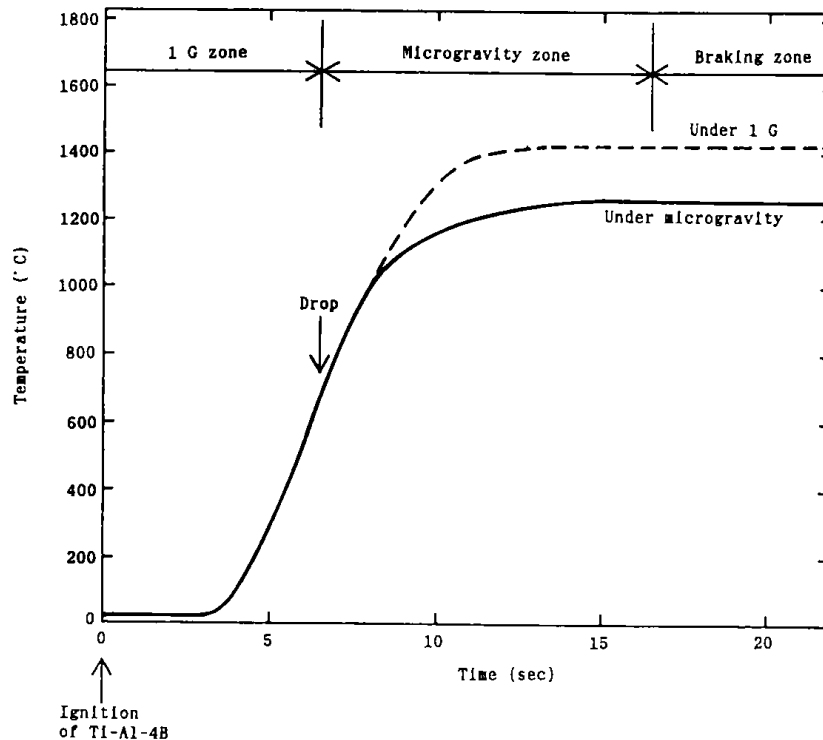


Fig. 5. Reactor temperature obtained by chemical oven with time.

Figure 5 shows the relationship between the temperature of reactor center under microgravity and 1 G and the time after ignition of the heating element. Since the thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ starts at a temperature above 800°C, the temperature of reactor in the capsule is controlled to below 800°C at the beginning of the drop. In this study, the temperature of reactor was controlled to 700°C at the beginning of drop. The temperature at plateau under microgravity (1270°C) was 160°C lower than that under 1 G (1430°C) as shown in Figure 5. It was assumed that the heat of the combustion synthesis of Ti-Al-4B composites did not transfer sufficiently to the reactor, because only radiation related to heat transfer under microgravity (no convection flow of gases exists under microgravity). However, the reactor was heated at a temperature above 800°C for 9.5 sec under microgravity. Therefore, it was considered that thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ to SiC proceeded adequately.

Odawara et al. [5] have reported that Ti-Al-4B heating element with the packing degree of 70% had higher heating rate and plateau temperature than that of 50%. It is thought that the temperature can be controlled by the packing degree of the Ti-Al-4B heating element.

SiC FINE PARTICLES FORMED UNDER MICROGRAVITY

Morphology of SiC fine particles deposited on the carbon coating Mo mesh in the reactor were examined using a transmission electron microscope (TEM, Hitachi, Ltd., H-800NA). The crystalline phases of the particles were identified by SAED (selected-area electron diffraction). SAED was carried out at an acceleration voltage of 200 kV using H-800NA electron microscope. The SiC fine particles synthesized under 1 G were compared with those under microgravity.

TEM photograph of SiC fine particles formed under 1 G is shown in Figure 6. The aggregates of spherical particles having a diameter of 100 to 200 nm were formed under 1 G. TEM photographs of SiC particles formed under micro-

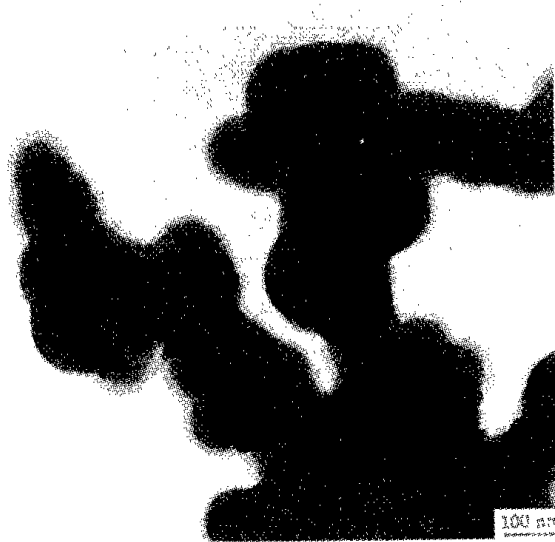


Fig. 6. TEM photograph of SiC fine particles formed by the thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ under 1 G.

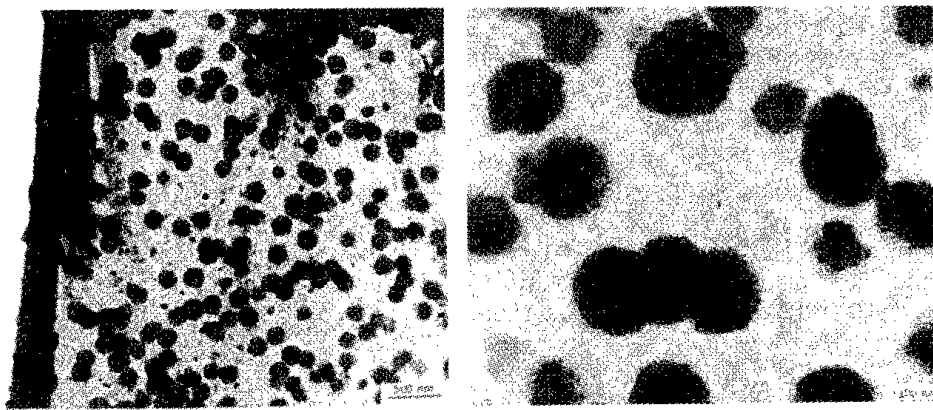


Fig. 7. TEM photographs of SiC fine particles formed by thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ under microgravity.

gravity are shown in Figure 7. Monodisperse spherical SiC particles having a diameter of 150 to 200 nm were formed under microgravity. The particles had larger size and narrower size distribution than that under 1 G. These results show that microgravity during the formation reaction of particles influences the dispersion and particle size. TEM photograph and SAED pattern of the particles formed under microgravity are shown in Figure 8. The pattern shows particles are poorly-crystalline SiC. The crystalline phase of the particles formed under 1 G was also poorly-crystalline SiC.

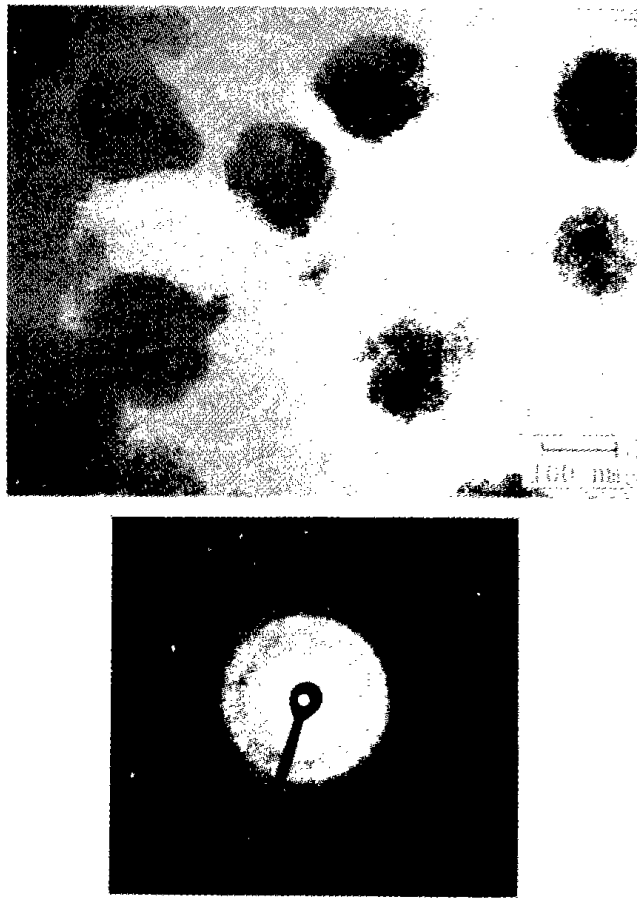


Fig. 8. TEM photograph and SAED pattern of the particles synthesized under microgravity.

SUMMARY

The SiC fine particles were synthesized by the thermal decomposition of $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ under short-time microgravity of 10^{-4}G for 10 sec. The reactor was heated at a temperature above 800°C which is required for SiC synthesis from $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ in a chemical oven where the heat of the exothermic reaction of the combustion synthesis of Ti-Al-4B composites was used as the heat source. Under microgravity, the spherical SiC particles appeared in state of mono-dispersion. Under 1 G, the spherical SiC particles appeared in an aggregation state. The SiC particles formed under microgravity have a larger size and narrower size distribution than those under 1 G.

REFERENCES

1. Y. Okabe, J. Hojo and A. Kato, *J. Less-Common Met.*, **68**, 29-41(1979).
2. A.G. Merzhanov and I.P. Borobinskaya, *Dokl. Chem.(Eng. Transl.)*, **204**, 429-32(1972).
3. J.F. Crider, *Ceram. Eng. Sci., Proc.*, **3**, 519-28(1982).
4. A.G. Merzhanov, in Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, edited by Z.A. Munir and J.A. Holt, (VCH Publishers, New York, 1990), pp.1-53.
5. Y. Momoi, M. Imai, T. Yano and O. Odawara, *Nippon Kagaku Kaishi*, **1991**, 1443-7.

北海道工業技術研究所報告
第 64 号

平成7年3月30日 印刷
平成7年3月30日 発行

発 行 所 工業技術院北海道工業技術研究所
札幌市豊平区月寒東2条17丁目2番1号
電 話 011(857)8400

印 刷 所 有 限 会 社 ア ク ト プ リ ン ト
札幌市白石区菊水8条2丁目21番地
電 話 011(814)1221

**REPORTS OF
THE HOKKAIDO NATIONAL
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE**

No.64 March 1995

Contents

Studies on Application of Microgravity

- Microgravity Experiment on SHS Reaction of Ti-Ni Intermetallic
Compound by Using a Drop Shaft (1)
Yoshikazu SUZUKI, Katuyoshi SHIMOKAWA and Yoshinobu UEDA
- Formation of Composite Alloy by Rapid Heating and Cooling of SHS Reaction ... (12)
Yoshikazu SUZUKI, Katuyoshi SHIMOKAWA and Yoshinobu UEDA
- Effect of Rapid Cooling under Microgravity Experiment on Solidified Specimens ... (17)
Yoshikazu SUZUKI, Katuyoshi SHIMOKAWA and Yoshinobu UEDA
- Microgravity Experiment of Rapid Heating and Cooling by Using an Infrared Furnace
..... (21)
Katuyoshi SHIMOKAWA, Yoshikazu SUZUKI, Yoshinobu UEDA
Masataka SASAMORI, Toshiki KABUTOMORI, Yuichi WAKISAKA
Shozo KANAMORI, Masayuki NEMOTO and Yasushi FUKAO
- Characteristics of Centrifugal Fluidized Beds in Microgravity (24)
Sigeo CHIBA, Yasushi OYHAMA, Hiromi TAKEUCHI, Yasufumi SAKAKIDA
Osamu MURAGISI and Seiji NISHIO
- Synthesis of Silica-Aluminas from Mixed Alkoxides under Short-Time Microgravity
..... (32)
Takeshi OKUTANI, Yoshinori NAKATA, Masaaki SUZUKI, Hideaki NAGAI
Masahide SHIMOKAWABE
- Synthesis of SiC Fine Particles by Gas-Phase Reaction Under Short-Time Microgravity
..... (44)
Takeshi OKUTANI, Yoshinori NAKATA, Masaaki SUZUKI, Yves Maniette,
Nobuyoshi GOTO, Osamu ODAWARA and Kiyoshi MORI
-

Published by

Hokkaido National Industrial Research Institute
2-17 Tsukisamu-Higashi, Toyohira-ku, Sapporo 062, Japan