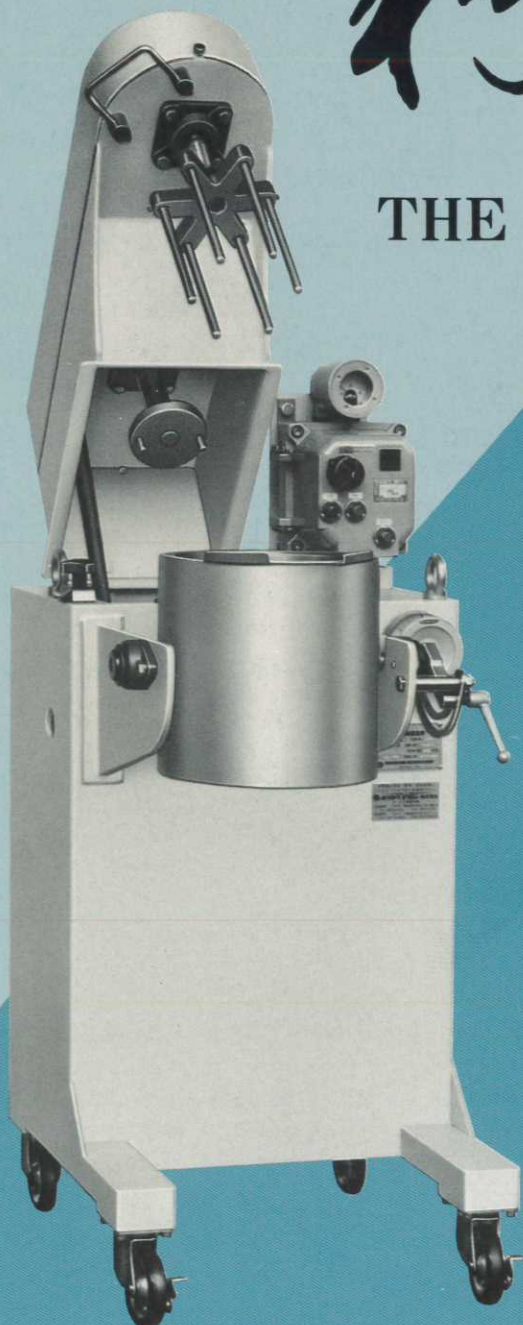


ISSN 0429-9051
CODEN: FUNSAA

粉 碎

THE MICROMERITICS

No.31 1987



ホソカワミクロン 株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】	粉体工学から粉体学へ……………大阪府立大学 宮南 啓………… (2)
【研究報告】	ケイ化カルシウム粉じん雲の 爆発圧力について……………東北工学院 鄧 熙帆………… (4)
	閻 金城 (訳) 北海道大学 梁 華
【技術報告】	新しく開発した浸透速度測定装置について……………東京理科大学 小石 真純………… (11)
	ホソカワミクロン㈱ 北井 宏美 彼谷 憲美 横山 藤平
【参考資料】	粉体の表面改質……………東京理科大学 小石 真純………… (15)
【参考資料】	西ドイツにおける空気輸送の講習会……………大阪大学 森川 敬信………… (20)
【随 筆】	ガイジンのいない国に暮して……………名古屋大学 椿 淳一郎………… (23)
【ニュース】	第20回 粉体工学に関する講演討論会……………編集部………… (27)

＜特集＞ 粉体技術の最近の動向

粉粒体の帯電量測定法……………東京大学 山本 英夫………… (28)
微粒子の帯電量分布測定装置 (E-SPART ANALYZER) の開発についてホソカワミクロン㈱ 横山 豊和………… (36)
回転円板型連続粒子形状分離装置 の試作と分離特性……………富山大学 杉本 益規………… (40)
傾斜回転円筒による粒状物質の形状分離……………豊橋技科大学 古内 正美………… (50)
後藤 圭司
微粉碎の可能性とその限界 —最近の微粉碎研究の動向—……………名古屋大学 神保 元二………… (56)
オングミルによる粉碎と粒子設計への応用……………ホソカワミクロン㈱ 浦山 清………… (66)
吉村 睦雄 横山 藤平

- 【随 筆】 ラトガース大学薬学部と第1回米国製剤学会…大阪府立大学 寺下敬次郎……(70)
- 【総 説】 微粉体材料の活性と反応性の指標……慶応大学 仙名 保……(76)
- 【随 筆】 技術社会世紀末考
—黄金の日々は久しからずや—……名古屋大学 外山 茂樹……(85)
- 【総 説】 天然ゼオライトに関する研究,
開発および応用の現状……山形大学 高坂 彬夫……(90)

- 【新製品紹介】 ホソカワミクロン アクアマイザ……ホソカワミクロン 研究開発本部……(101)
- 【新製品紹介】 ホソカワ/ゲリカ ニブラ……ホソカワミクロン 研究開発本部……(104)
- 【新製品紹介】 ホソカワ/ゲリカ マイクロフィーダ……ホソカワミクロン 研究開発本部……(107)
- 【新製品紹介】 ホソカワ/マイクロ マイクロ PSA ……ホソカワミクロン 研究開発本部……(110)
- ホソカワ ニュース ……(111)

特許一言メモ EPO 出願順調な伸び (No. 77)……(22) 昭和61年の特許出願件数31万6千件 (No. 78) ……(35) 公開技報の掲載件数9万件を突破 (No. 79)……(55) いまの特許庁は仮ずまい (No. 80)……(75) 出願前に公表された発明は (No. 81)……(89) 特許出願公告率ランキング公表される (No. 82)……(103) 早期審査の導入 (No. 83)……(109)

Original Reports :

- The Pressure Rise due to Dust Explosion of
Calcium Silicide ……X. Deng ……(4)
J. Yan
- A New Instrument to Measure the Penetration Rate of the Liquid……M. Koishi……(11)
N. Kaya
T. Yokoyama
H. Kitai

【表 紙】 ホソカワミクロン アクアマイザ (AQ-5)
(詳細は101頁参照)

粉体工学から粉体学へ



宮南 啓*
Kei Miyanami

最近、日経コンピュータ（1986年9月15日号32～33頁）誌で京都大学工学部情報工学科の大野 豊教授が、情報工学でも情報科学でもない「情報学部」を作るべきである、と語っておられる記事を目にしました。そのエッセンスを引用すると「人間に映る世界や人間活動をどうとらえ、それをどう概念化し、モデル化し、形式化して表現するか、コンピュータに対する一つのインタフェースとして設定できるか、という点が大切である。たとえば、自然言語の翻訳において、翻訳が完全なものに近づくか否かは、自然言語をどうとらえ、どうモデル化するかによって決まるところが多い。現実世界や人間活動のモデル化・形式化という点にソフトウェアの重点が移りつつあるということから、理工系の知識だけでなく、言語学、経済学、心理学などといった分野の知識も必要になってくる。また、すでに、都市工学では情報処理システムは必要不可欠であるし、土木、医学、法学など多くの学部学科でAI（人工知能）応用の研究にとりかかろうとする人々がいる。こういうことから、工学部でも理学部でもない情報学部を至急作るべきだ……。ソフトウェア技術者、プログラマと呼ばれている人は1970年以来どんどん増えてきており、それでもソフトウェア危機と言われているが、ある一つの職業にこんなに人数が必要だというのは、どこかおかしいわけで、それは現在のソフトウェアの作り方に何か問題があるのではないだろうか」ということになります。門外漢の筆者も全く同感であります。それは、日本語ワープロの発展の過程

* 大阪府立大学工学部教授
(〒591 堺市百舌鳥梅町4-804)
Tel (0722) 52-1161

をユーザーサイドからのみ眺めてみても感じられることであります。

しかし、ここでソフトウェアとかコンピュータのことを述べる意図は全くございません。情報学部のことを長が長がと引用したのは、こういうことが粉体を対象とする分野にもあてはまるのではないかと考えたからであります。

どのような分野の実験であれ、種々の物理量や化学量の測定結果は誤差を伴うし、数値的にばらつくものです。また、結果の再現性も大切であります。粉体を対象とした場合、固体、液体あるいは気体を対象としたときにくらべて、このばらつきは大きく、また、再現性もよくないことは、誰しも経験されていることと思います。それでもなお、悲しいかな、私達は、つい、平均的に物事を見てしまうくせがついています。粉も連続体であるかのように取り扱いがちであります。しかし、粉体が関係する諸現象の解明・解析には、統計力学的アプローチも連続体力学的アプローチも、全くとは言えないまでも、ほとんど無力であるような気がします。カンサス州立大学の L. T. Fan 教授が粉体工学会誌(1986年11月号)の巻頭言で述べておられるように、「粉体プロセスあるいは粉体システムにおいては、その大きさが巨視的であれ微視的であれ、粒子相は明確な不連続的要素から成り立っている。すなわち、それらの要素はその大きさにおいて mesoscopic (中視的?) であり、その特性はランダムに大幅に変動」します。従来からの平均的なアプローチが多くの成果をあげてきていることは、まぎれもない事実であります。この変動そのものが粉体の関連する諸現象を解明・解析するための手がかりになるも

のと考えられます。「その変動する諸特性を解析し定量的に記述するために、一つの組織的で統一的なアプローチが緊急に必要とされて」います。そのための tool になるものとして、たとえばファジィ集合論やノンパラメトリック統計(ジャックナイフ統計)などが、さしあたり、考えられましょう。粉体科学でも粉体工学でもない、粉体学のすすめが必要ではないだろうか、と言ったら、論理の飛躍になるかも知れません。私もそう思います。

最近では粉体が関連した機能性複合材料の製造プロセスが脚光を浴びてきています。筆者の専門とする混合操作でも例外ではありませんが、混合のみに的を絞った研究だけでは不十分で、混練も造粒も成形もと、あれもこれも関連してきて、研究の対象に含めざるを得なくなってきました。性能や品質の評価方法もマクロからマイクロへと、また、より高度な手法を導入する必要性が出てきています。そして、それらの新しい評価技術の導入によって、いままで気がつかなかった新しい事実も目につきはじめてきます。横割り(単位操作)のみでなく縦割り(特定材料の製造プロセス)をも対象にしなければなりませんし、ヨコとタテの両者に対して直角に延びている評価技術の軸も、また、大切であります。立体的なマトリックス構造から粉体を眺めてみることも興味あることであり、これも粉体が関係する現実世界のとらえ方や概念化を考える際に役立つかも知れません。ここで、ふと、恩師矢野武夫先生がどこかで書いておられた「Read nature, not books」という言葉を思い出しました。問題提起のつもりが自省の弁になってしまったことをお許し下さい。

ケイ化カルシウム粉じん雲の爆発圧力について

The Pressure Rise due to Dust Explosion of Calcium Silicide

鄧 熙 帆*, 閻 金 城*

Xufan Deng Jincheng Yan

〔訳〕 梁 華**

Hua Liang

Abstract

The maximum pressure and the maximum rate of pressure rise due to dust explosion are investigated for the dust of calcium silicide, using a cylindrical apparatus improved on the North-Europe type device for measuring the minimum explosive limit concentration. As a result, the pressure constant due to explosion is evaluated and converted to the value for the 20 litre spherical vessel. By modifying the equation proposed by Tanaka for calculating the theoretical ignition temperature, the actual ignition temperature and the efficiency of dust explosion can be predicted. In addition, by rewriting the expression for the analytical evaluation of the constant given in the form of "cubical law", the complicated theoretical calculation is simplified to a semitheoretical one.

著者摘録

爆発の最大圧力と最大圧力上昇速度が、爆発下限濃度を測定する円筒状北欧型装置の改良装置を使うことにより、ケイ化カルシウム粉塵について調べられた。その結果、爆発圧力定数が求められ、20リットル球型装置の値に換算された。理論的着火温度を計算する田中の式を修正することにより、実際の着火温度と粉塵爆発の効率が予測できる。しかも、“立方根定理”の形で与えられる定数の解析表現式を書きなおすことにより、複雑な理論計算を簡単な半理論計算にした。

まえがき

粉じん雲の爆発圧力は爆発を防止する設計において不可欠なパラメータである。本報は、北欧***の粉じん爆発下限濃度測定装置の改良装置を用いて、ケイ化カルシウム粉体と小麦粉粉じん雲の最大爆発圧力、最大爆発圧力上昇速度を測定し、その結果から爆発圧力定数 K_{st} の値を計算し、それを 20 l 球形爆発の K_{st} の値に換算す

ることを報告する。

本報は、更に、田中が提案した理論的な爆発温度の計算式を修正することによって、実際の爆発温度と粉じんの爆発分率も計算でき、そして立方根定理における田中らの爆発圧力定数の理論式を変形することによって、複雑な理論計算式を簡単な半理論計算式に変え、実験結果によりその確認ができたことについても報告する。

爆発性粉体の粉じん雲の最大爆発圧力、最大爆発圧力上昇速度と爆発圧力定数は、粉じん爆発の激しさを表わし、爆発を防止するための設計におけるパラメータである。噴射冶金におけるケイ化カルシウム粉体は爆発性で、製造と貯蔵の安全を計るため、その爆発圧力の研究を行った。

現在の粉じん雲爆発圧力の測定研究において、爆発圧

* 東北工学院冶金反応工学系

(中華人民共和国瀋陽市)

** 北海道大学工学部合成化学工学科

(中国より大学院留学中)

*** 直径 14 cm, 長さ 40 cm の垂直型鋼管, アセチレンバーナで着火する (訳者註)

力を測定する一つの方法は 20 l 球形爆発装置を使用しており、もう一つの方法は 1.2 l Hartmann 装置*を使用している。防爆口面積の数式と図表の多くはこれを基礎としている。しかし、後者の方法を用いている人は段々少なくなっている。前者の方法がすぐれているといわれているが、装置と操作が比較的複雑である。筆者らは 15 l の北欧型の粉じん爆発下限濃度測定装置を改造して、形状および主要寸法が同じで容積 17.3 l の爆発測定装置を製作した。これを用いて爆発圧力を含む粉じん雲に関する数種類の爆発パラメータを測定し、しかも、20 l 球形爆発測定装置での測定結果との対応関係を求めることによって後者に換算できることを期待した。

1. 基本原理

1.1 粉じん雲の最大爆発圧力

ケイ化カルシウム粉体は密閉容器の中で分散して粉じん雲となり、しかも外界から一定の点火エネルギーを受けると、その酸化発熱反応が急激に加速され、着火と爆発が起こりはじめる。反応速度が非常に速いので、断熱反応と見なされる。

$$\frac{T_g}{T_{G_0}} = \left(\frac{P_0}{P_{\max_0}} \right)^{1-(1/\gamma)} \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここに、 P_0 ：気体初期絶対圧力、 $P_{\max_0}$ ：粉体が完全燃焼するときの気体の最大絶対圧力——理論最大爆発圧力——、 T_0 ：気体初期絶対温度、 T_{G_0} ：粉体が完全燃焼するときの気体の最高絶対温度、 γ ：断熱指数。

この爆発過程を等温爆発と仮定すると、計算が比較的簡単で、誤差も余り大きくならないため、この仮定はよく用いられる⁵⁾。

田中らは次のように、理想気体状態方程式から $P_{\max_0}$ が求められることを述べた¹⁾

$$P_{\max_0} = R \cdot T_{G_0} (n_{co}/V_0) \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここに、 R ：気体定数、 V_0 ：爆発容器体積、 n_{co} ：粉じんが完全燃焼するときにおける気体のモル数。

T_{G_0} は次の式から求められる。

$$\frac{M_0}{M_p} (\Delta H_{T_0}^\circ - n_b RT) = \int_{T_0}^{T_{G_0}} [\sum n_i (C_{pi} - R)] dT \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここに、 M_0 ：完全燃焼するときの粉じんの質量、 M_p ：粉じんの分子量、 $\Delta H_{T_0}^\circ$ ：絶対温度 T_0 での粉じんの燃焼エンタルピー、 n_b ：1 モルの粉じんが完全反応したときに容器内で増加した気体のモル数、 T ：気体の絶対温度、 n_i ：反応後の各種気体のモル数、 C_{pi} ：各種気

* 直径 6.4cm、長さ 30cm の垂直円筒、電気火花による着火源

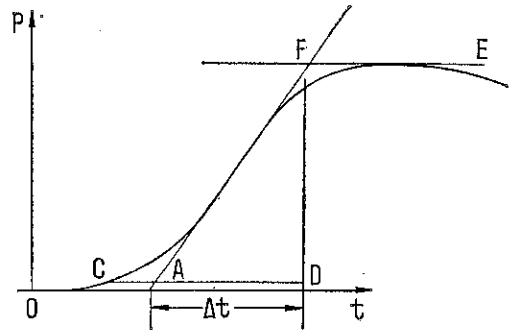


Fig. 1 時間の変動に対する爆発圧力の変化
(ケイ化カルシウム)

体の定圧比熱。

金属粉じんの爆発について、筆者らは田中らが提案した(3)式を次のように修正した。

$$\frac{\mu M_0}{M_p} (\Delta H_{T_0}^\circ - n_b RT) = \int_{T_0}^{T_{G_0}} \left\{ \sum n_i (C_{pi} - R) + n_k C_k + \sum n_j C_j \right\} dT \quad \dots\dots\dots(4)$$

従って、 $\mu = 1$ のとき、Eqs. (2) と (4) から T_{G_0} と $P_{\max_0}$ が求められる^{**}。もし $P_{\max_0}$ に代って実測値 $P_{\max}$ (最大爆発圧力) を代入すると、実際の爆発温度 T_g と粉じんの爆発分率 μ が求められる。但し、 μ ：粉じんの爆発分率、 M_0 ：粉じんの質量、 n_k ：未反応の粉じんのモル数、 C_k ：粉じんの熱容量、 n_j ：生成した各種金属酸化物のモル数、 C_j ：各種金属酸化物の熱容量。

1.2 粉じん雲の最大爆発圧力上昇速度 $dP/dt|_{\max}$ と爆発圧力定数 K_{st}

圧力を測定する装置の中で粉じん雲を爆発させると、爆発圧力の時間変化が測定される。Fig. 1 において、CE 曲線の最大勾配を最大爆発圧力上昇速度 $dP/dt|_{\max}$ 、C 点の圧力を爆発前の初期圧力と定義する。

$$\left. \frac{dP}{dt} \right|_{\max} = \frac{P_{\max}}{\Delta t} = \frac{FD}{AD} \quad \dots\dots\dots(6)$$

W. Bartknecht は実験にもとづいて次の立方根定理を提案した³⁾。

$$V_0^{1/3} \left. \frac{dP}{dt} \right|_{\max} = K_{st} \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここに、 V_0 は爆発容器の体積 [m^3]、 K_{st} は粉じんの爆発圧力定数 [$bar \cdot m \cdot s^{-1}$] で、粉じんの種類、粒径と粉じん濃度によって変わる。 $dP/dt|_{\max}$ は最大爆発圧力上昇速度 [$bar \cdot s^{-1}$] である。

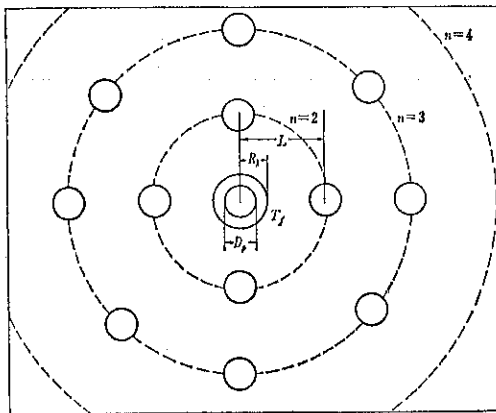
実験*** は、Eqs. (3)、(4) と (7) が爆発容器の体積が 17 l

** (3)式に対し金属の爆発時に生成する金属酸化物と未反応物の熱容量を考えた式が(4)式である。

*** Bartknecht の実験

Table 1 粉じん爆発圧力に関する部分実験データ⁴⁾

粉じん名称	発 表 者	平均 粒径 [μm]	Hartmann 装置		20 l 球形装置		ほかの装置
			$P_{\max}$ [bar]	$\frac{dP}{dt} \Big _{\max}$ [bar/s]	$\frac{dP}{dt} \Big _{\max}$ [bar/s]	K_{st} [bar·m/s]	$\frac{dP}{dt} \Big _{\max}$ [bar/s]
小麦粉(水分10%)	イギリス防火研究所 FRS ノールウェー Michelsen Institute CMI Bartknecht CMI (水分13%)			76.43~ 127.38 127.38	305.7 305		(500m ³ 容器 内での爆発) 54.01
コーン粉 (水分10%)	FRS CMI			183.42 ~315.89 285.32			(500m ³ 容器) 33.63~76.4
石 松 の 実	P. Field	27	8.97	1009.16		137.57	(500m ³ 容器)
アルミニウム粉		29	8.97	603.46		105.98	
ポリエチレン		19	7.14	633.05		157.95	
		14	7.03	677.85		137.57	
鉄 粉		32	4.18	29.60		11.21	
亜 鉛 粉		17	6.12	118.24		35.67	
大 豆 粉		70	6.12	105.03		26.49	



粉塵雲モデル (球座標)

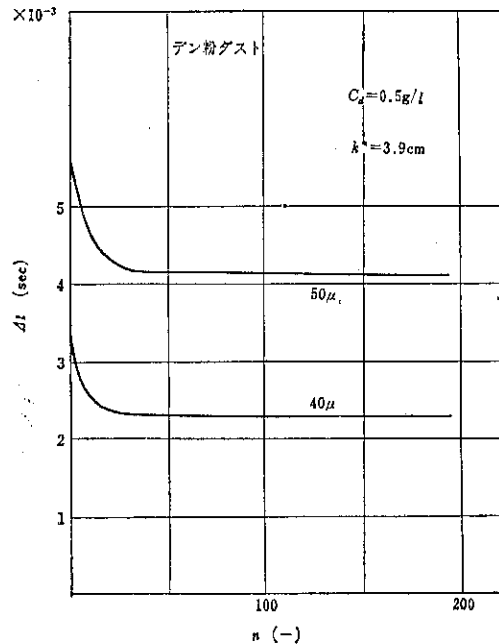
Fig. 2 粉じん雲モデル

より大きく、長径比が5以下である場合にだけ適用できることを示した。

Table 1 は粉じん爆発圧力の実験結果の一例を表わす。

田中らは1981年に粉じん雲爆発モデルの理論²⁾(Fig. 2 参照)を発表した。そのモデルは、粉体粒子が等しい粒径をもつ球で、一つの中心粒子の周りに n 層球面上に均一に分布し、層間隔 L と粉じん濃度 C_d の間には次の関係があると仮定する。

$$L = (\rho_s / C_d)^{1/3} D_p \dots\dots\dots (8)$$



着火時間間隔

Fig. 3 Δt_i と n の関係

但し、 ρ_s は粉じんの密度、 D_p は粉体粒子の粒径である。

粉じん雲の中心粒子が燃え終わったら、中心粒子から距離が r である n 層球面上気体の温度 T_G の変化率は、

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T_G}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \dots\dots\dots(9)$$

で表わされる。但し、Kは気体の熱拡散率である。

rにおいて、 T_G が粒子の着火温度まで上がると、その層の粒子は着火する。このとき、火炎がn-1層からn層へ伝わり、n-1層からn層まで伝わる時間 Δt を火炎伝播時間と呼ぶ。Fig. 3は澱粉の火炎伝播時間と粉じん雲層数の関係を表わす。図によれば、nが25付近より大きくなると、火炎伝播時間は大体一定となる。即ち火炎伝播速度Uは一定の値をもつ。

$$U = L/\Delta t \dots\dots\dots(10)$$

火炎が円筒の壁面まで伝播する時間を t_1 とすると、 t_1 は

$$t_1 = (D/2L)\Delta t \dots\dots\dots(11)$$

となり、田中らはこのモデルと理想気体状態方程式を用いて、次の立方根定理を理論的に導いた。

$$V_o^{1/3} \frac{dP}{dt} \Big|_{max} = \frac{r D_p}{\Delta t} \left(\frac{36 \pi \rho_s}{a} \right)^{1/3} P_{maxo} \left\{ 1 - \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right\} = K_{st} \dots\dots\dots(12)$$

(12)式は球形の爆発容器にだけ適用できる。ここに、 γ は断熱指数、 D_p は粉体の粒子径、 Δt は火炎伝播時間； P_o は初期圧力、 a は単位体積の空気当たり完全燃焼できる粉じんの質量で

$$M_o = (0.20 P_o / RT_o) (M_p / N_1) V_o = a V_o \dots\dots\dots(13)$$

が得られる。但し、 M_o ：完全燃焼できる粉じんの質量、 N_1 ：1モルの粉じんが燃えるときに必要な酸素のモル数。

田中ら、円筒形爆発容器に関する立方根定理が次の形になると述べた。

$$V_o^{1/3} \frac{dP}{dt} \Big|_{max} = \frac{r D_p}{\Delta t} \left(\frac{36 \pi \rho_s}{a} \right)^{1/3} P_{maxo} \left\{ 1 - \left(\frac{P_1}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right\} N^{2/3} \times \left\{ \left[1 - \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right] N + \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right\}^{\gamma-1} = K_{st}^{円筒} \dots\dots\dots(14)$$

ここに、 $dP/dt \Big|_{max}^{円筒}$ ：円筒容器内の最大爆発圧力上昇速度、 $N = 2Cd/3\alpha a$ 、 $\alpha = l/D$ 、 l ：円筒の高さ、 D ：円筒の直径、 $K_{st}^{円筒}$ ：円筒容器内の爆発圧力定数。

Eqs. (12), (14) から

$$\frac{K_{st}}{K_{st}^{円筒}} = N^{-2/3} \left\{ \left[1 - \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right] N + \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right\}^{1-\gamma} \dots\dots\dots(15)$$

が得られ、Eq. (14)に Eq. (11)を代入すると

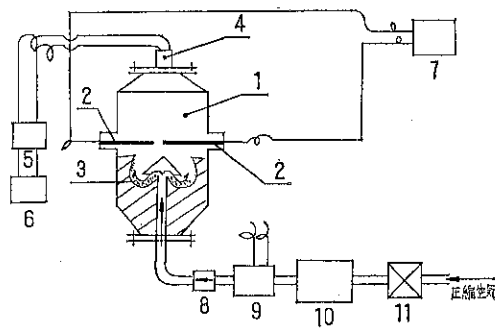


Fig. 4 爆発圧力測定装置とそのシステム

1. 測定装置、容積が17.3 l, 2. 高圧電極、
3. 分散板、4. 転感器、5. 応変器、6. オシロ
- グラフ、7. 点火装置、8. 逆止弁、9. 電磁弁、
10. 精密圧力計が付いている高圧容器(600 cc)、
11. ニードルバルブ

$$V_o^{1/3} \frac{dP}{dt} \Big|_{max}^{円筒} = \frac{r D_p}{t_1} \left(\frac{9 \pi C d}{2 a} \right)^{1/3} P_{maxo} \left\{ 1 - \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right\} N^{2/3} \times \left\{ \left[1 - \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right] N + \left(\frac{P_o}{P_{maxo}} \right)^{1/\gamma} \right\}^{\gamma-1} = K_{st}^{円筒} \dots\dots\dots(16)$$

が得られる。このような形をとると、実測値 t_1 を上式の式に代入することによって半理論計算を行うときに便利である。

2. 実験と計算

粒径と粉じん濃度が異なるケイ化カルシウム粉体を用いて、それぞれ17.3 lの円筒型装置 (Fig. 4を参照) とHartmann装置内で爆発圧力の実験を行った。前者では、条件ごとに9回ずつ繰り返して全部で99回、後者では、条件ごとに5回ずつ繰り返して全部で25回実験した。

17.3 lの装置と20 lの球形爆発装置の対応関係を調べるために、17.3 lの装置内で小麦粉による爆発実験を7回行った。

まず測定装置を精密圧力計によって調整し、次に爆発実験を行った。高圧コンデンサーによる放電を点火源とした。点火電圧は8000 V、点火エネルギー(1/2・CV²)は150 erg、電極間距離は2~3 mmである。

2.1 最大爆発圧力 P_{max}

実験結果により、ケイ化カルシウム粉体の P_{max} は C_d が大きくなるに伴って高くなり、17.3 lの装置内で粉じん濃度が700 g・m⁻³付近で P_{max} が最大となる。その

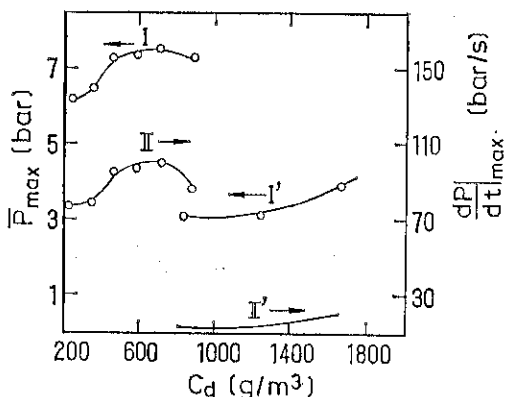


Fig. 5 ケイ化カルシウムに関する $P_{\max}$ と C_d 及び $dp/dt_{\max}$ と C_d の関係. I, II: 17.3 l の装置の測定, I', II': Hartmann 装置による測定.

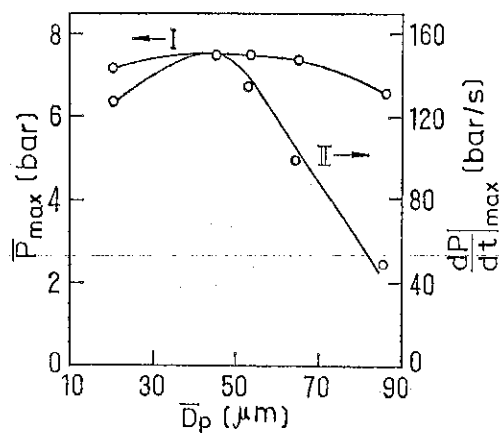


Fig. 6 ケイ化カルシウムに関する $P_{\max}$ と $\bar{D}_p$ 及び $dp/dt_{\max}$ と $\bar{D}_p$ の関係 (17.3 l の装置)

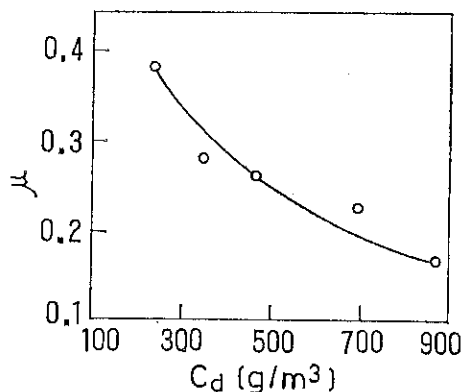


Fig. 7 ケイ化カルシウムが 17.3 l の装置における μ と C_d の関係

後 $P_{\max}$ は粉じん濃度の増大に従って減少する (Fig. 5 参照). 17.3 l の装置内での $P_{\max}$ は Hartmann 装置でのその 2~3 倍と測定された.

最大爆発圧力は粒径の増大に従って低くなったが, 平均粒径 $\bar{D}_p$ が $45 \mu\text{m}$ より小さい場合では逆となった. これは, 粉じんの粒径があまりにも小さいため, 凝集が起こり, 実際の有効粒径が大きくなったためである (Fig. 6 参照). コンピュータを用いて Eqs. (2), (4) をとくと, 完全燃焼するとき ($\mu=1$) における理論最大爆発圧力 $P_{\max 0}$ は 15.75 bar, 理論最高爆発温度は 4322 K と得られる. しかし, 実際の粉じん燃焼率は非常に小さく, 実測の $P_{\max}$ の値から Eqs. (2), (4) により粉体の爆発率が推算される. 17.3 l の装置では, ケイ化カルシウム粉体の爆発率は 15%~40% (Fig. 7 を参照) であるため, 実際の爆発温度は $1400^\circ\text{C} \sim 1740^\circ\text{C}$ となる. 推算によると, 爆発が起こるときに 17.3 l の装置内にある未燃焼粉体と生成した金属酸化物粉体による吸熱量が気体反応粉体の総吸熱量の 15~37% を占めるため, 無視できないのである.

2.2 最大爆発圧力上昇速度 $dp/dt|_{\max}$

最大爆発圧力上昇速度 $dp/dt|_{\max}$ は D_p^* の増大に従って減少するが, 平均粒径が $45 \mu\text{m}$ より小さい場合では逆となる (Fig. 6 を参照).

Fig. 5 によると, 17.3 l の装置内で, ケイ化カルシウム粉体の $dp/dt|_{\max}$ は C_d の増大に従って大きくなるが, $C_d = 700 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ 付近では最大値が現われ, その後 C_d の増大に従って減少する.

17.3 l の装置で測定された $dp/dt|_{\max}$ の値は Hartmann 装置での 6~7 倍である.

平均粒径が $53 \mu\text{m}$ である小麦粉を用いて, 17.3 l の装置で測定された $dp/dt|_{\max}$ の平均値は $116.6 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ である. Table 1 によれば, 外国では, 20 l の球形装置内で小麦粉の $dp/dt|_{\max}$ が $305.7 \text{ bar} \cdot \text{s}^{-1}$ と測定され, 後者は前者の 2.6 倍となる.

2.3 爆発圧力定数 K_{st}

実測した $dp/dt|_{\max}$ の値を Eq. (7) に代入すると, K_{st} の実測値 $K_{st}|_{\text{実}}^{\text{円筒}}$ が得られる. Eq. (15) と $K_{st}|_{\text{実}}^{\text{円筒}}$ から 20 l の球形装置の K_{st} の値, 即ち $K_{st}|_{\text{実}}^{\text{球}}$ が次のように換算される.

$$K_{st}|_{\text{実}}^{\text{球}} = K_{st}|_{\text{実}}^{\text{円筒}} \times K_{st}|_{\text{実}}^{\text{円筒}} \dots\dots\dots (17)$$

Fig. 8 の II はケイ化カルシウム粉体の $K_{st}|_{\text{実}}^{\text{球}}$ の値と

* どのような平均粒径か不明である.

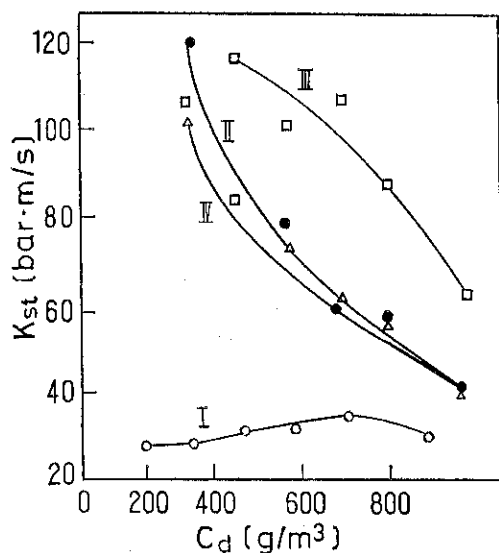


Fig. 8 ケイ化カルシウムに関する K_{st} と C_d の関係
白丸 I は $K_{st}|_{筒実}$, 黒丸 II は $K_{st}|_{球実}$, 四角 III は $K_{st}|_{球理}$, 三角 IV は半理論計算 (実測 P_{max} により)

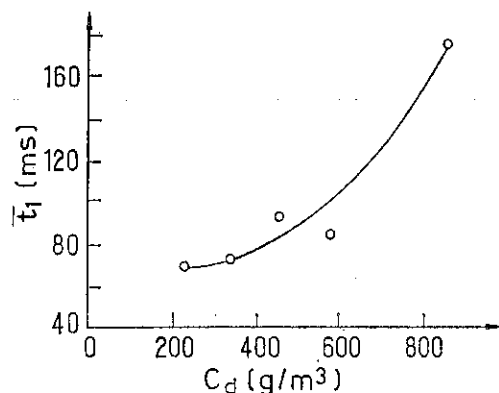


Fig. 9 ケイ化カルシウムに関する t_1 の平均値と C_d の関係

C_d の関係で, $K_{st}|_{球実}$ は C_d の増大に従って小さくなっている。しかし, $K_{st}|_{筒実}$ は C_d ($700 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ まで) の増大に従って大きくなり, $C_d = 700 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ では最大となり, その後は減小する。これは t_1 値が C_d の増大に従って大きくなるためである (Fig. 9 を参照)。Fig. 8 の曲線 III は実測した t_1 の値と P_{maxo} を用いて Eqs. (14), (15) から計算した $K_{st}|_{球理}$ の値を表わし, 半理論計算と呼ぶ。 P_{maxo} の代りに P_{max} を用いて計算すると曲線 IV を得る。図より, II と IV が非常に近いことが分かります。 $K_{st}|_{球理}$ は $K_{st}|_{球実}$ の 1~2 倍である。

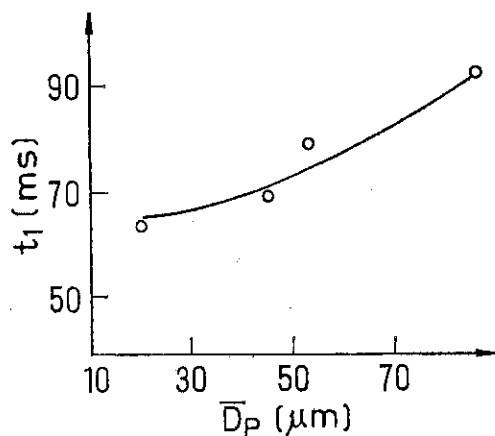


Fig. 10 ケイ化カルシウムに関する t_1 と平均粒径 $\bar{D}_p$ の関係

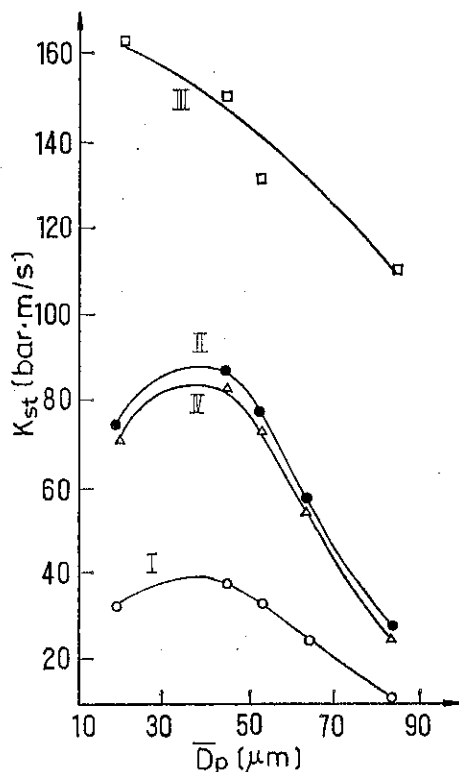


Fig. 11 ケイ化カルシウムに関する K_{st} と $\bar{D}_p$ の関係
白丸 I は $K_{st}|_{筒実}$, 黒丸 II は $K_{st}|_{球実}$, 四角 III は $K_{st}|_{球理}$, 三角 IV は半理論計算 (実測 P_{max} により)

Fig. 11 は K_{st} と $\bar{D}_p$ の関係を表わし, K_{st} が $\bar{D}_p$ の増大に従って減小することが分かります。実際に粉じん粒径が小さくなると凝集のため, みかけ上粒径が大きくなり K_{st} は $\bar{D}_p$ の減少に従って小さくなる。Fig. 10 には

t_1 と $\bar{D}_p$ の関係が示されている。

17.3 l の装置における小麦粉の $K_{st}|_{\text{円筒}}$ が 30.1 bar・m・s⁻¹, N の値が 0.3 であるので, Eq. (15) により $K_{st}|_{\text{球}}$ は 88.2 bar・m・s⁻¹ と計算され, Bartknecht が測定した小麦粉の最大爆発圧力上昇速度から 20 l の球形爆発装置の K_{st} の実測値は 83 bar・m・s⁻¹ と計算された。この二つの値は非常に近いことが分かる。

要 旨

以上の結果をまとめると次のようになる。

(1) ケイ化カルシウム粉体が 17.3 l の装置内で爆発するときの t_1 と P_{max} の値を, 田中らが提案した Eqs. (14), (15) に代入することによって得られる計算結果(17式)から換算によってえた $K_{st}|_{\text{球}}$ が実測*の $K_{st}|_{\text{球}}$ と非常に近いし, また小麦粉が爆発するときに実測した $K_{st}|_{\text{球}}$ が Bartknecht 等が測定した 20 l の球形装置内での小麦粉の K_{st} 値と非常に近いことから, 田中らが提案した立方根定理による理論計算が合理的で, 17.3 l の装置を用いてケイ化カルシウム粉体と小麦粉の爆発圧力が測定できると言える。

(2) ケイ化カルシウム粉体では, 平均粒径が 20~85.5 μm, 粉じん濃度が 231~867 g・m⁻³ の範囲内で, その平均最大爆発圧力が 6.2~7.5 bar で, 平均最大爆発圧力上昇速度が 49.1 bar・s⁻¹~149.8 bar・s⁻¹ で, 平均 $K_{st}|_{\text{球}}$ の値が 40.9 bar・m・s⁻¹~87.6 bar・m・s⁻¹ である。

(3) 平均粒径が 53 μm, 粉じん濃度が 347 g・m⁻³ である小麦粉が 17.3 l の装置内で爆発するときに得られる $K_{st}|_{\text{球}}$ は 88.2 bar・m・s⁻¹ である。

(4) 田中らが提案した理論爆発温度 T_{G_0} と理論最大爆発圧力 P_{max_0} の計算式

$$\frac{M_0}{M_p}(\Delta H_{T_0}^0 - n_b RT) = \int_{T_0}^{T_G} \{\sum n_i(C_{pi} - R)\} dT$$

を次のように修正し,

$$\frac{\mu M_0}{M_p}(\Delta H_{T_0}^0 - n_b RT) = \int_{T_0}^{T_G} [\sum n_i(C_{pi} - R) + n_k C_k + \sum n_j C_j] dT$$

$P_{max} = RT_G(n_{co}/V_0)$ と連立方程式を解くと, $\mu = 1$ のときは, T_{G_0} と P_{max_0} が計算される。実測の P_{max} を代入すれば, 燃焼率 μ , 実際の爆発温度 T_G と爆発後の各種気体と粉じんの吸熱量が得られる。

(5) 田中が提案した理論から導かれた立方根定理式

$$V_0^{1/3} \frac{dP}{dt} \Big|_{max}^{\text{円筒}} = \frac{r \bar{D}_p (36 \pi \rho_s)^{1/3}}{a} P_{max_0}$$

$$\left\{ 1 - \left(\frac{P_0}{P_{max_0}} \right)^{1/\gamma} \right\} N^{2/3} \times \left[\left\{ 1 - \left(\frac{P_0}{P_{max_0}} \right)^{1/\gamma} \right\} N + \left(\frac{P_0}{P_{max_0}} \right)^{1/\gamma} \right]^{\gamma-1} = K_{st}^{\text{円筒}}$$

を次のように変換し,

$$V_0^{1/3} \frac{dP}{dt} \Big|_{max}^{\text{円筒}} = \frac{r \bar{D}_p (9 \pi C_d)^{1/3}}{t_1} P_{max_0}$$

$$\left\{ 1 - \left(\frac{P_0}{P_{max_0}} \right)^{1/\gamma} \right\} N^{2/3} \times \left[\left\{ 1 - \left(\frac{P_0}{P_{max_0}} \right)^{1/\gamma} \right\} N + \left(\frac{P_0}{P_{max_0}} \right)^{1/\gamma} \right]^{\gamma-1}$$

或いは上式の T_{G_0} の代りに実測の P_{max} を用いると, 実測した t_1 の値も代入できるようになり, 複雑な純理論計算がより使いやすい半理論計算に変換され, 実験結果の確認に使える。

謝 辞

本研究に際して, 積極的に支持して頂いた三軒教研究室の肖沢強教授, 色々御助言を頂いた自動制御系の李正修教授, 黄泰善, 潘洪兆先生に衷心より御礼申上げる。種々御指示を頂き, 色々御世話になった本研究室(冶金反応工学研究室)の梁寧元教授, 一部の仕事を手伝って頂いた孔徳紅, 廖強と張延安さんに心から感謝する。

参 考 文 献

- 1) 田中達夫: 粉体工学会誌, 18, No. 2 (1981)
- 2) 田中達夫: 粉体工学会誌, 18, No. 3 (1981)
- 3) Bartknecht, W.: "Explosion" (1981)
- 4) Field, P.: J. Hazardous Materials, 8, 223-238 (1984)
- 5) Kjell P. Mathisen: "Lycopodium Dust Explosions In The Hartmann Bomb", Chr. Michelsen Institute (1976)
- 6) Dust Clouds: Minimum Explosible Dust Concentration Published by Nordtest Box 5103 S-102 43 Stockholm
- 7) Palmer, K. N.: Dust Explosion and Fire (1973) Chapman and Hall, London.
- 8) Rolf K. Eckhoff: 中国での講演テキスト (1984. 3)

* Bartknecht の実測値

新しく開発した浸透速度測定装置による測定

A New Instrument to Measure the Penetration
Rate of the Liquid

小石 真純* 彼谷 憲美** 横山 豊和** 北井 宏美**
Masumi Koishi Noriyoshi Kaya Toyokazu Yokoyama Hiromi Kitai

1. 緒 言

粉体の濡れ特性は、液体が関係する粉体を取り扱う分野では重要な特性である。

この特性を用いて薬品の品質管理あるいは紙、繊維、粉体の表面処理や表面改質の効果のチェック等、広い範囲での応用が考えられる。

粉体の濡れ特性及び接触角等を測定する装置としては古くは、粉体層中に浸透上昇した液体位置を目視で測定する方法があった。その後、天秤型浸透速度測定器が目視の誤差を改善するために利用されている。

また別の方法としては、充填した粉粒体層の水平方向に浸透していく液体の速度を2つの電極間を通る通過時間を測定するという測定法も開発されている。

ここで紹介する浸透速度測定装置は、粉体層に浸透する液体の重量を電子天秤を用いて秤量し、これより浸透速度を測定する装置である。

この装置の特長としては、第1に浸透する媒液の重量を連続して秤量できること、第2に粉体以外の紙、繊維多孔質物体等を測定できること、第3に同じ装置によって円環法を用いて媒液の表面張力を測定できる利点がある。

この装置を用いていくつかの測定を行い、興味ある知見が得られたので報告する。

2. 測定装置と測定手順

測定装置の概略図と測定セルを Fig. 1 に示す。測定セルは内径 $\phi 36$ mm、高さ 60 mm のテフロン製、底に

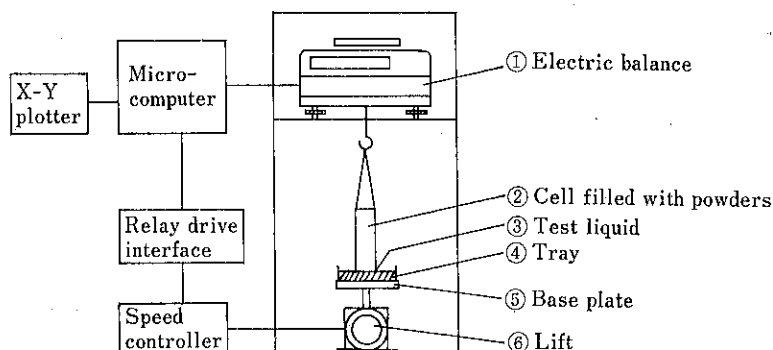


Fig. 1 測定装置の概略図と測定セル

* 東京理科大学 薬学部
(〒162 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12)
Tel. (03) 268-3045

**ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所
(〒573 枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 57-3721

φ1 mm のステンレス製の多孔板を載せて、東洋濾紙株式会社 No. 7 の濾紙を敷いて、試料を充填した。

充填方法としては、ストローク 20mm、毎秒 1 回のタッピングを用いた。タッピング回数によって空隙率が変わるが、十分に充填された状態にするために 360 回タッピングを行った。

測定手順は以下のとおりである。

- ① 電子天秤に試料を充填した測定セルを吊り下げる。
- ② 浸透媒液を入れた容器をリニアヘッド上部のベースプレートに載せる。
- ③ リニアヘッドを上昇させ、測定セルと媒液が接触した点を検知し、液を十分に浸透させるため一定の深さだけ測定セルを液に浸し測定を開始する。
- ④ 電子天秤のデータをマイクロコンピュータに読み込み、時間と浸透重量のデータをフロッピーディスクに格納する。
- ⑤ 測定終了後、時間と浸透重量のデータを X-Y プロットで出力する。

3. 測定結果及び考察

次に測定結果を示す。

粉体層への液体の浸透に関する解析には、一般に Washburn の式が用いられる。

浸透する液体の高さ l と時間 t との関係、Washburn 式は、(1)で表わされる。

$$\frac{l^2}{t} = \frac{\gamma_L}{\eta_L} \frac{r \cos \theta}{2} \dots\dots\dots(1)$$

このとき、 r ：毛細管半径、 γ_L ：液体の表面張力、 η_L ：液体の粘度、 θ ：接触角。また、浸透高さ l と浸透重量 W_L は(2)式で表される。

$$l = \frac{W_L}{S \cdot \varepsilon \cdot \rho_L} \dots\dots\dots(2)$$

S ：測定管断面積、 ε ：空隙率、 ρ_L ：液体の密度。

(1)、(2)式より、浸透重量 W_L と時間 t の関係は(3)式となる。

$$\frac{W_L^2}{t} = (S \cdot \varepsilon \cdot \rho_L)^2 \frac{r \gamma_L \cos \theta}{2 \eta_L} \dots\dots\dots(3)$$

次に測定結果を示す。

ここで測定に用いた試料について説明する。

まず、粒径の異なった 5 種類のガラスビーズ、及び 2 種類の酸化チタンを用いた。その 1 つはルチル形酸化チタン（堺化学工業株式会社製）粒子表面を ZnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 で化学処理を施した試料と未処理品を用いた。これらの 2 種類の酸化チタンを当研究所製遠心沈降式粒度分布測定装置セジメンピユータ (SPT-C) で粒度測定を行った結果を Fig. 2 に示す。また、BET 法による比

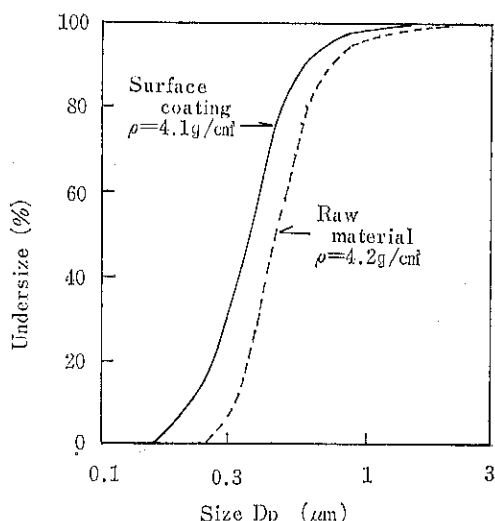


Fig. 2 酸化チタンの粒度分布（表面処理した試料と未処理品）

Table 1 BET 法（1 点法）による比表面積と平均径の測定結果（酸化チタン）

	Raw material	Surface coating
Specific surface area (m ² /g)	7.60	13.2
Mean particle diameter (μm)	0.188	0.111

表面積と平均径の測定結果を Table 1 に示す。この結果から、処理によって酸化チタン粒子表面に多少の凹凸が生じたように見えるが、SEM による観察ではその相違を確認できなかった。

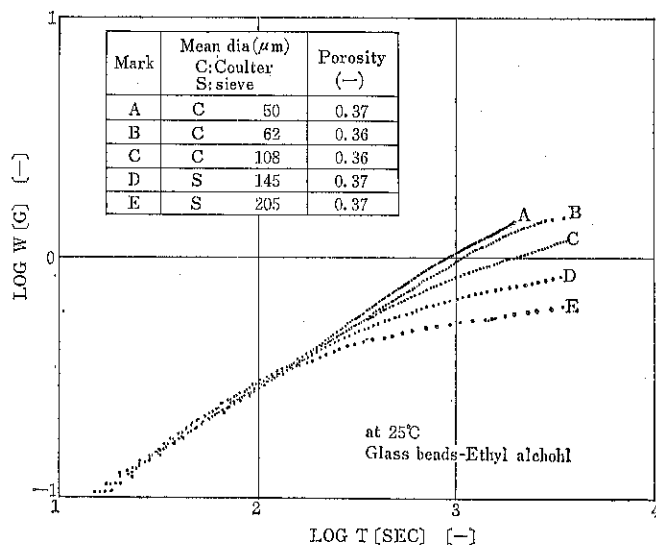
浸透媒液のメチルアルコール、トルエン、四塩化炭素は一級試薬を、水はイオン交換水を用いた。

まず、試料にガラスビーズ、浸透媒液にメチルアルコールを用いて測定した結果を Fig. 3 に示す。粒径の小さいもの（図中 A 及び B）は Washburn の(3)式に合っているが粒径が大きくなると(3)式からはずれてくることが分かる。

表面処理を施した酸化チタンと未処理の試料について測定した結果を Fig. 4-a に示す。 ε は空隙率を表わす。この結果をみると、明らかにその浸透速度の違いが分かる。また、Washburn の式(3)に適合することが分かる。これは試料層の高さが平均 6.9cm の状態で測定を行ったものである。

次に示す Fig. 4-b は同様の試料を用いて、試料層高を平均 1.7cm の状態で測定した結果である。

以上の結果から試料層高を大きくすると Washburn 式にあてはまるが、試料層高が小さいと Washburn 式



Effect of the particle diameter on the penetration

Fig. 3 浸透速度における粒径の影響 (ガラスビーズ)

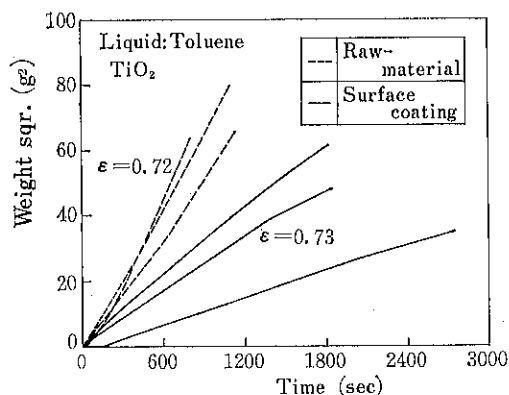


Fig. 4-a 浸透重量と時間の関係 (試料層高 6.6cm)

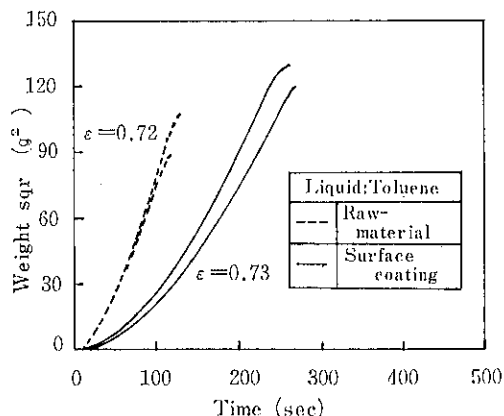


Fig. 4-b 浸透重量と時間の関係 (試料層高 1.7cm)

Table 2 浸透媒液の種類を変えたときの浸透速度 (g/sec)

Liquid	Sample	Raw material	Surface coating
Methyl alcohol		0.062	0.023
Toluene		0.077	0.026
Carbon tetrachloride		0.113	0.056
Water		0.078	0.031

からはずれてくる。しかしながら、試料層高が小さいと、層内が均一になり再現性は良くなる。試料層高が小さくても表面処理の有無についてはその浸透速度の相異から評価できることがわかる。

この方法 (試料層高 1.7cm の状態) を用いて、浸透媒液の種類を変えて、浸透速度を比較したものを Table 2 に示す。この場合の浸透速度は、試料層の液面までの浸透重量を算出し、その点での接線の勾配を求めたものである。

表面処理を施した酸化チタンの方が未処理の酸化チタンよりも浸透速度の値が小さい。これはどの浸透媒液についても同じ傾向がみられた。

充填構造との関連性を調べるために同種の酸化チタンを用いて、浸透速度測定と同じ充填条件で通気抵抗を測定した結果を Table 3 に示す。恒圧通気式比表面積測定装置で測定した比表面積とそれから算出した平均径である。表面処理を施した試料の方が未処理品より通気

Table 3 恒圧通気式比表面積測定装置で測定した見掛けの比表面積と平均径

	Raw material	Surface coating
Specific surface area (cm ² /g)	5760	21310
Mean particle diameter (μm)	2.5	0.7
Void fraction	0.72	0.73

抵抗が大きくなっている。これより、空隙率は見掛けと同じであっても、表面処理品の方が浸透しにくいことが分かる。

未処理の酸化チタンは親水性で凝集しており、それが通気抵抗を小さくしている。また、表面処理を施すことにより、粒子表面が疎水性に変わり、分散が充分行われている状態となる。それで通気抵抗が大きくなり結果的に浸透速度を小さくしているものと考えられる。

次に水に界面活性剤を添加し、その濃度による浸透速度の変化を調べた結果を Fig. 5-a, Fig. 5-b に示した。Fig. 5-a は未処理の酸化チタン、Fig. 5-b は表面処理した試料である。この時の試料層高は 1.7cm の条件下で測定を行った。また Fig. 6 は表面張力の測定例

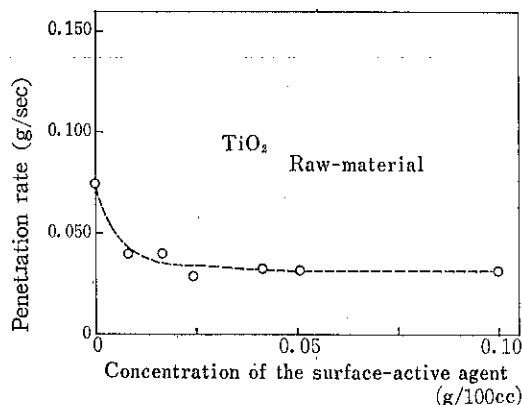


Fig. 5-a 界面活性剤の濃度と浸透速度の関係 (未処理)

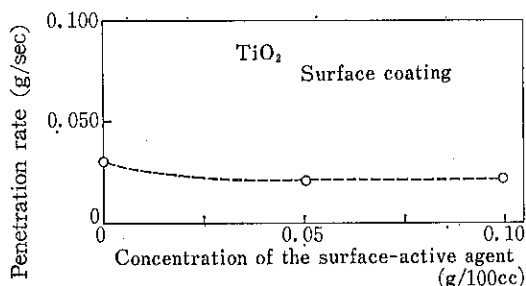


Fig. 5-b 界面活性剤の濃度と浸透速度の関係 (表面処理)

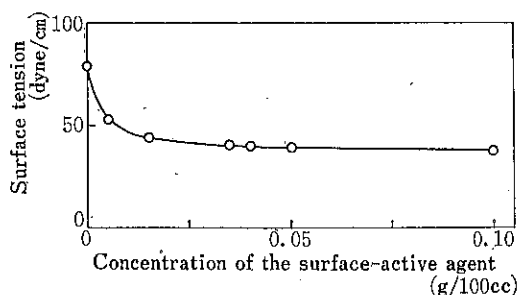


Fig. 6 界面活性剤の濃度と表面張力の関係

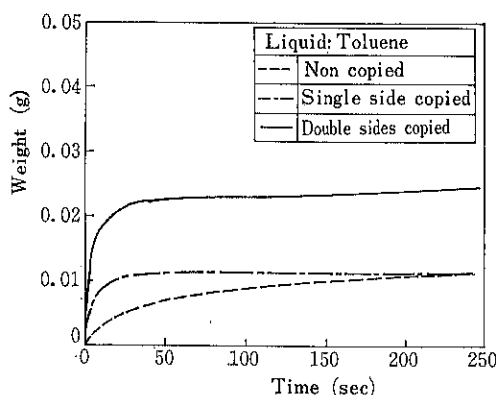


Fig. 7 コピー用紙の浸透重量と時間の関係

として、界面活性剤の濃度との関連性を示す。

最後に応用例として、紙の浸透速度の測定を行った。試料には、富士ゼロックス株式会社製コピー用紙の未コピー品、片面コピー品、両面コピー品の3種類を用い浸透媒液トルエンとして測定した結果を Fig. 7 に示した。

コピー前後でトルエンの浸透速度と浸透重量が明らかに異なることがわかった。

また、片面と両面では浸透重量がちょうど倍になっているのが認められた。

4. おわりに

以上、2, 3の試料粉体及び紙について測定を行った結果を示した。

試料に施した表面処理で変化した物性を浸透速度、浸透重量という観点から比較評価した。

その結果、明らかに表面処理の有無、コーティング前後で相異が認められた。

今後、様々な試料粉体の測定を行い、再現性の良いデータの追求、測定結果の標準化を進めていきたい。

また、粉体ばかりでなく紙、繊維、多孔質体等、広い範囲での応用を進めていきたい。

粉体の表面改質

Surface modification of powder

小石 真純*

Masumi Koishi

Abstract

Application technology on surface modification of powders is described in this review. The mechanism of the modification of powder surfaces can be classified into six methods. Coating, topochemical, mechanochemical, encapsulation, high-energy treatment, and precipitation methods are mainly used for surface modification of powders. Finally, proposed modification methods in powder/powder blending system are also discussed.

1. はじめに

固体を細分化していくと表面積が増加し、表面の活性が大きくなる。この活性を利用して多くの複合素材が開発されている。具体的なことは、以下の各項目で述べるが、例えばメカノケミカル反応を利用して、プラスチック微小球の表面に無機粉体を固定できる。

ここでは、「粉体の表面改質」に関し幅広い発想法でまとめてみよう。

2. 表面の改質のポイント

粉体の表面改質には、化学的・物理化学的・物理的・機械的改質など幅広い技法が知られている。

ここでは、これらのことをベースに加工すると、以下の具体的な考え方になる。

(1)コーティングによる加工・改質、(2)トポケミカルな改質、(3)メカノケミカルな改質、(4)カプセル化法による改質、(5)高エネルギー利用の改質、(6)沈殿反応による改質
まず、コーティングによる加工・改質を示そう。

この場合には、主として界面活性剤や脂肪酸石けん、水溶性高分子・油溶性高分子が用いられる。

界面現象の立場からは、分子分散系からの加工・改質法として知られている。

一般的には、吸着・付着・簡単な反応あるいは沈積現象が利用されることになる。

吸着に関する実験では、例えば代表的な吸着物質として Aerosol OT (アニオン型界面活性剤、加水分解に対して比較的安定で精製しやすく、pH にあまり敏感でない)があるが、この活性剤の非極性粉体(黒鉛化カーボンブラック)あるいは極性粉体(炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム)への吸着が調べられている。

非極性の黒鉛化カーボンブラックに対しては、NaCl の添加の有無に関係なく、Langmuir 型の吸着等温線を示している。

Aerosol OT の濃度が増し、活性剤の会合がはじまる臨界ミセル濃度(c. m. c.)付近での吸着量はだいたい飽和する。なお、NaCl 濃度が大きくなると平衡吸着量は増加する。これは NaCl のような電解質の添加により、電気二重層の反発が静電的なスクリーンによって減少するため吸着しやすくなったことによっている。

Aerosol OT 分子はその極性基を水溶液側に露出させ、疎水基で粉体表面に吸着していると考えられる。

Aerosol OT の吸着量が増加すると疎水性であった表面が親水性になる。また、0.01N NaCl の添加の系で、Aerosol OT 吸着量が飽和している所で、ゼータ電位はだいたい -70~-80mV ぐらいになる。

他方、CaCO₃ や MgCO₃ への吸着等温線は S 字型を示す。Aerosol OT の濃度が増した方が吸着がより容易になる。これらの粉体への吸着では水溶液に NaCl を添加しても変化は認められない。

以上のことから、非極性の黒鉛化カーボンブラックでは単分子吸着であるが、CaCO₃ と MgCO₃ へは 2 分子層吸着となっている。2 分子層吸着の外側は Aerosol OT

* 東京理科大学薬学部

(〒162 東京都新宿区市ヶ谷船河原町12)

Tel. (03) 260-6725 (内) 51

分子のイオン性基が露出した配向になっている。

このような方法を用いることによって、粉体の親油性を変化させることができ、液中分散性の改善が可能となる。

吸着に影響する因子としては、前述のように(1)固体表面の性質、(2)溶媒の種類、(3)温度の効果などがあるので留意しておきたい。

トポケミカルな改質は、一般に“場所化学的改質”ともいうことができる。

特定の場所を集中的に改質するか、あるいは in situ に改質することである。

in situ 重合を利用した改質例を示すと、カプセル化に関連して以下の方法がある。

分散カーボンブラックのポリスチレンカプセル：60gのジクロルジフェニル中に、モノマーとしてスチレンージビニルベンゼンモノマーの10：1混合物を0.5g、触媒として過酸化ベンゾイルを0.5g、カーボンブラックを20g、加える。この液を0.5gの過硫酸カリと5.5gのアラビアゴムを溶解した水溶液500ml中に乳化分散する。この分散液をかくはんしながら、80°Cに約6時間加熱を続ける。

重合した高分子はジクロルジフェニルに不溶となり、カーボンブラック分散の含ジクロルジフェニルポリスチレンカプセルとなる。

トポケミカルな改質では、コロイド次元の改質も可能である。すなわち、コロイド分散系が活用される。

ゾル、ゲル、ゼリーのような形態から、さらにマイクロエマルジョン、サスペンション、コアセルベーション、微細金属粉などの形態も利用できる。

正、負電荷を持たせたゾルは、核となる被改質粉体の表面に任意に吸着・固定できるので、あらかじめこのような処理のあと、さらに改質を進めていくとよい。

ゾルとしては、シリカゾル、鉄ゾル、アルミナゾル、ジルコニアゾル、チタニアゾル、アンチモンゾルなど多く知られており、これら水溶液にドープされた被改質粉体は、さらに多くの加工法で改質できる。

セラミックスでは、ゾルーゲル法を用いた製法が知られているが、このさいに用いる有機金属化合物は純度が高く、かつ十分な加水分解性もあるので、前述の無機性ゾルと同様の用途が可能といえる。

有機金属化合物の場合、Ti-Si系、Fe-Ti系、Al-Ti系、Zr-Al系などのように二成分系もでき、化学量論的に配合できるが利点といえよう。なお、多成分系も可能である。

ここで、もう一度トポケミカルな改質の手法を整理してみると、(a)粉体の表面にスパーサーとなる官能基を導

入し、さらに合成して表面のみ機能化する手法、(b)フリーラジカル反応を用いて改質する方法、(c)電荷移動型錯体を用いる手法、(d)シランカップリング剤を用いる方法、(e)ゾルの吸着を用いる方法などがある。

メカノケミカルな改質は、一般にメカノケミカル反応による改質として知られている。

表面の改質に話題を合わせて“メカノケミストリー”という言葉を考えてみると、従来から定義されている1)生化学における筋収縮の現象にみられる化学的エネルギーの運動エネルギーへの転換というような生理機能に関連させて議論する必要はない。

すなわち、2)固体の機械的加工に関するメカノケミストリー、あるいは3)粉体に関するメカノケミストリーを扱えばよい。

そこで、ここでは2)～3)の現象が同時に起るような新しいメカノケミストリーについて説明する。

なお、メカノケミカル反応を利用した改質法の全体像は、とくに定義されたものはないが、基本的には固体あるいは粉体の表面活性を利用する。

すなわち、粉砕しながら新生表面の活性によってモノマーをグラフトさせるか、あるいはポリマーを切断しながらグラフトさせる手法である。

このさい、粉砕機はボールミル、振動ミル、ジェットミル、サンドグラインダーなど各種のものが利用される。

いま、ボールミルで考えると、ボールは粉体の粉砕媒である。しかし見方を変えて、粉体は粉砕されずにボール表面が摩砕・磨耗・摩耗されるとしよう。

このような場合には、粉体の表面はボール表面から生成された超微粉の付着で改質される。

具体的な例としては、これから述べようとする α - Fe_2O_3 ボール/ナイロン12球がある。

この場合には、従来の横型のボールミルと異なり、縦型の遠心回転ボールミルを使用した場合である。

後者のボールミルの特徴は、円筒型のミルの底部に、回転軸に固定された円板のあることである。

実験では、ボールミル容器内の底部の円板上に、 α - Fe_2O_3 焼結ボール（ヘマタイト、4mmφ）とナイロン12球（5μm径、比重1.02、1m²/g）粉体、さらに水を加える。

円板は230～650rpmで回転される。

ボール群、ナイロン12球粉は円板回転にともなう遠心力で外側方向に移動しながら回転される。

このさい、焼結ボール同士の衝突によって、ボール表面が切削、ハク離される。このことで生じた微細粉がナイロン12球粉の表面に強力で圧着される。この場合に媒体として水あるいは他の液体が必要である。

得られた粉体の表面状態 (α -Fe₂O₃ 微粉の付着状態) は、X線マイクロアナライザーを使用し、FeX 線像、反射電子像を用いて確かめることができる。

ナイロン12, 6/10, 6, 6/6 などのガラス転移温度 T_g は 45~69°C であるから、本実験でのメカノケミカル反応はナイロンのガラス状領域での反応と考えられる。水の存在する状態であっても、どろどろ状態なので、系の温度は 40~60°C 程度になる。

焼結ボールの種類は、任意に変化させることができるので、各種酸化物によるナイロン12球の改質が可能である。焼結ボールを用いたときにできる微粒子の大きさは、0.3~0.1 μ m であって顔料粒子の大きさに相当している。

いま、ボールとして金属球を用いると、その硬度の効果でさらに小さい粒子 (0.03 μ m) が生成でき、ナイロン12球表面に固定できる。

研削加工や砥粒加工時と同じ条件下で、メカノケミカル反応が生起するのであろう。

金属球には、ステンレス・伸銅・鉄など用いたが条件によっては 300~30Å 程度の超微粉の生成が可能である。これらの粉体はどちらかという正電荷を帯びやすい。また、鉄では磁性を付与できる。

ナイロン12球のかわりに、二酸化チタン (0.3 μ m と

0.03 μ m) を用いると、その表面には主として 30~20Å の大きさの金属超微子 (表面は酸化物層で被覆) を容易に固定できる。

以上のように、核となる粉体を任意に選ぶと、被覆粉体の大きさも任意に変えることが可能になる。

一般に、サファイアは二酸化チタンを用いて研磨されているから、前述の扱いは“メカノケミカル研磨”に類似の現象なのかもしれない。

このような取扱いは、さらに検討してから結論すべきである。

ところで、メカノケミカル反応を用いた改質には、粉碎という現象や圧縮、せん断などの現象を用いたものが多く、過粉碎あるいは粉碎助剤の活用も大きな比重を占めているが、ここでは省略してある。

今度は少し見方を変えて、カプセル化法による改質を整理してみる。

カプセル化法は、表面被覆膜の厚さが一定である表面改質法である。一般に、マイクロカプセルが対象となる。

Table 1 は、代表的なカプセル被覆膜形成法である。

技法は、化学的・物理化学的・機械的 (物理的) などに大別されるが、主なものは用途によってことなる。

したがって、研究者各自の判断にまっけて扱う必要があ

Table 1 マイクロカプセル化法

カプセル被膜形成法

・化学的技法

- (1) 界面重縮合法 (界面重合反応法)
- (2) in situ 重合法 (表面改質法, 界面反応法)
- (3) 液中硬化被覆法 (オリフィス法)

・物理化学的技法

- (4) 水溶液系からの相分離法 (単純コアセルベーションと複合コアセルベーション法を利用)
- (5) 有機溶液系からの相分離法 (温度変化法, 非溶媒添加法, 相分離誘起液体ポリマー利用法, 界面濃縮法, 界面析出法)
- (6) 液中乾燥法 (界面沈殿法, 界面濃縮法, 界面硬化反応法, 界面析出法, 二次エマルション法)
- (7) 融解分散冷却法 (噴霧凝固造粒, 凝固造粒)
- (8) 内包物交換法 (O/W型, W/O型の方式利用)
- (9) 粉床法 (液滴法, ゲル滴法, エマルション法, 界面反応法)

・機械的かつ物理的な色彩の濃い技法

- (10) 気中懸濁被覆法 (流動床法)
- (11) 無機質壁または有機質壁カプセル法 (摩擦, 摩擦現象の利用技法, 摩擦帯電利用法, コロイド利用法, 液体系からの沈殿反応利用法, 熱硬化利用法)
- (12) 真空蒸着 (発) 被覆法 (低温・高温条件の利用)
- (13) 静電氣的合体法 (コロイド利用法, 液滴利用法)
- (14) スプレードライビング法 (噴霧造粒法)
- (15) 高速気流中衝撃法

ろう。

ここでは、特に具体例を示さないが、目的によっては数種の方法を組合わせてもよいだろう。

高エネルギー利用の改質

電子線、放射線、赤外線、紫外線など利用する方法、プラズマガス利用の方法、粉碎機（衝撃式）の圧縮、せん断、衝撃などの力の利用に基づく方法などが提案されている。

例えば、大気中で交流高電圧印加によって生じる部分破壊（コロナ放電）の際に生成される沿面ストリーマを用いて豊富なプラズマ源を面状に生成させ、これらを種々の固体表面に照射することによって、活性化処理を行なうものである。

この手段は、現在さかんに研究報告がなされ、大いに発展が期待されるグロー放電を用いた低温プラズマ処理に比べ、困難とされていた粉体表面の改質処理に対し、高速処理や量産化が可能で工業用として十分期待できるものである。

これは低温プラズマ処理法が、真空中に近い環境下でのグロー放電によって生成されるプラズマ源を用いるのに対し、前述の活性化処理法では大気中であっても、豊富なプラズマ源を生成できる点に起因している。

カーボンブラック、炭酸カルシウム、黄銅粉、テフロン粉、ポリエチレン粉、ナイロン粉などは、1～12分のプラズマ照射で、表面改質が可能である。

プラスチック微小球を用いたときは、その親油性表面を親水性に改変できる。ナイロン12球（5 μm 径）の場

合には30秒～数分で段階的に親水化されていく。

プラズマの場合、“反応性プラズマガスによる超微粒子化技術”など最近の話題であろう。

混合超微粒子の扱いは、Fe-Co, Fe-Cr, Ag-Pd, Ni-SiC, Ni-TiC, Ni-ZrO₂, Ag-TiN 系でなされており、今後の展開が期待される。（宇田雅廣：表面，24，No. 6，295～304（1986）参照）

最後になったが、沈殿反応による改質を説明しよう。

この方式は最も古くから用いられている改質であって、顔料の場合に良く利用されている。

処理には、沈殿生成法を用いるが、複分解利用、pH変化による沈殿生成法、温度変化法、さらに相分離法などが知られている。

二酸化チタンの場合、アルミ、シリカ、亜鉛などの水酸化物、酸化物が表面に沈積され改質される。数パーセントから数十パーセントの処理がなされているが、二酸化チタンの耐紫外線の性質をマスキングするのが主な目的といえる。

表面改質のさらに進んだ扱いに、複合化があるが、このさいの扱いは改質に比し、かなりの過剰処理であって若干目的に相異が見られる。

以上、改質に関し6技法の簡単な紹介を試みた。

改質のポイントを理解頂けると幸いである。

3. 粉体／粉体系における粒子の複合化プロセス

表面改質の考え方のなかに、粉体／粉体系での扱い方はみないようである。

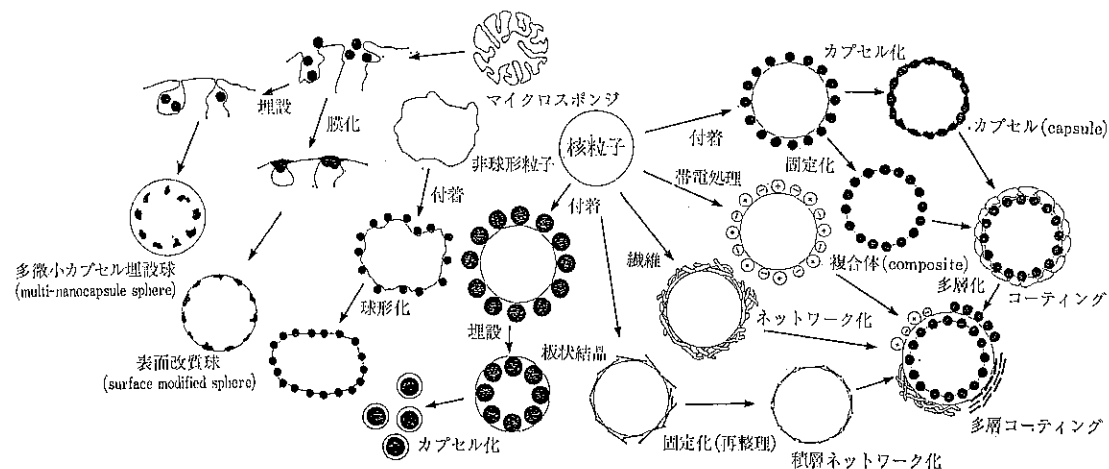


Fig. 1 粉体／粉体系における粒子の複合化プロセス

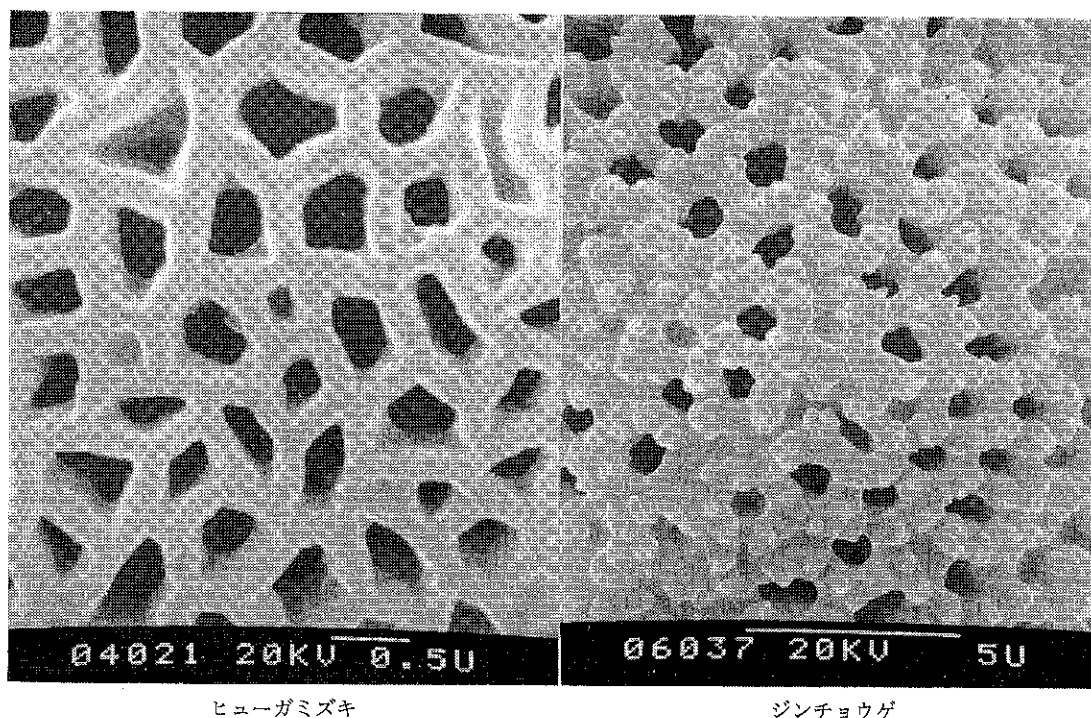


Fig. 2 花粉の表面状態（理想的な表面構造）

本来は、このような系だと混合と共粉碎で扱われる。しかし、条件によっては改質で扱うことができる。

Fig. 1 ではコーティング、カプセル化、改質なども含めて、粉体／粉体系の扱い方をまとめた。

粉体（芯物質）の大きさは、 $100\ \mu\text{m}$ 以下のものを考えて示してある。その理由は、表面の活性なものが良いという点と、粉体をベースにしてあるからである。

粒体については、もう少し検討してみる必要がある。

Fig. 2 は、花粉の表面状態を示してあるが、このよ

うな規則性のある表面構造ができる技法を開発できると幸いではなかろうか。

天然物の良さはあくまでも利用することが大切といえる。

あとがき

話題提供という立場で文章をまとめた。したがって、具体的なデータは少ない。改質に対する考え方や発想の参考になると幸いである。詳しくは、市販の成書を見て頂きたい。

西ドイツにおける空気輸送の講習会

森川 敬信*

Yoshinobu Morikawa

1. はじめに

わが国では講習会あるいはセミナーが開催される回数は多く、テーマを空気輸送にしばっても、日本機械学会、粉体工学会、日本粉体工業技術協会、日刊工業新聞社その他の私企業によって、今までにかなりの回数にわたり開催された。一方、西ドイツでは、空気輸送に関する研究は、従来はわが国より多く、これに関する技術も、諸会社によって多く開発されてきたが、講習会またはこれに類する催しはきわめて少ない。しかし1984年と1985年に、珍しく西ドイツで空気輸送に関する講習会が開催され、非常に好評であったので、ここに簡単に紹介する。

2. 1984年の講習会

1984年に Heilbronn 技術アカデミーが主催して、空気輸送の講習会が実施された。

日 時：1984年 3月13日 9：00～17：00

3月14日 8：00～16：00

場 所：Heilbronn Fachhochschule

開催地 Heilbronn は、Baden-Württemberg 州（首都：Stuttgart）の Stuttgart と Heidelberg の間にあり、岩波文庫に Kleist の小説「ハイルブロンンのケートヘン」の訳書があるが、この小説の舞台となった建物は、今も市庁舎の前に建っている。Heilbronn はまた、エネルギー不滅の法則を発見した Robert Mayer の生地

Table 1 講習会プログラム（1984年）

	題 名	講 師, 所 属
3月	1. あいさつ	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	2. 管内の空気の流れ	W. Bohl Fachhochschule Heilbronn
	3. 空気輸送の基礎	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	4. 化学工業における空気輸送	H. Hoppe Waeschle 社, Ravensburg
13日	昼 食（講師と受講者との会食）	
日	5. 吸引式および圧送式空気輸送の計算（例題を含む）	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	6. Maizena-Knorr 社における空気輸送の経験	G. Kaufmann Maizena 社, Heilbronn
	7. 討 論	

* 大阪大学工学部産業機械工学科
（〒565 吹田市山田丘2-1）
Tel (06) 877-5111

3 月	1. 第2日目の紹介	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	2. プラスチック工業における空気輸送	O. Brandauer Mann+Hummel 社, Ludwigsburg
	3. 切り屑用および塵埃用の吸引装置の設計と製作	K. Orgeldinger Schröter 社, Rudersberg
	4. 段付き管を用いた高圧空気輸送装置の設計（演習を含む）	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
14	昼 食（講師と受講者との会食）	
日	5. 食品工業における空気輸送装置	O. Link AZO 社, Osterburken
	6. 空気輸送装置の測定と改善	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	7. 討論および閉会の辞	

Table 2 講習会プログラム（1985年）

	題 名	講 師 所 属
3 月	1. あいさつ	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	2. 吸引式空気輸送と圧送式空気輸送の比較	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	3. 低速高濃度空気輸送	W. Flatt Bühler 社, Uzwil/Schweiz
	4. 工場における空気輸送の実際	G. Nöltner Hoechst 社, Frankfurt
5	昼 食（講師と受講者との会食）	
日	5. 階段状に管径を変化させた空気輸送管	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	6. 空気輸送の付属機械類についての経験	H. Fleischer Mann+Hummel 社, Ludwigsburg
	7. 低速高濃度輸送のフィルム上映	
	8. 討 論	
3 月	1. 第2日目の紹介	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	2. 粉体の小流量用の、脈動のない連続供給法	O. Link AZO社, Osterburken
	3. 空気輸送装置への供給	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	4. 空気輸送装置への供給用ロータリーフィーダ	D. Heep Waeschle 社, Ravensburg
6	昼 食（講師と受講者との会食）	
日	5. 圧力容器とメラーポンプを用いての空気輸送装置への供給	G. Maschenke Möller 社, Hamburg
	6. 不活性ガスを用いる空気輸送	W. Siegel Fachhochschule Heilbronn
	7. 閉会の辞	同 上

であり、市中にその銅像がある。

講習会のプログラムは **Table 1** に示すとおりで、教材および両日の昼食費を含めて、参加費は 395 マルクであった。

3. 1985年の講演会

1984年に開催された前述の講習会は、参加者から非常に好評を博した。その上、引き続いて、空気輸送に付随する装置に重点をおいた講習会の開催について、強い要望があった。この要望にこたえて、1985年に再び講習会が開催されたが、その趣旨は次のとおりである。

空気輸送装置における供給と計量に主眼をおき、計量装置、ロータリーフィーダおよびブロータンクのような圧力容器について、個別に詳しい説明が行われた。吸引式空気輸送装置の設計に際しては、今日でもなお誤った方法がとられることがあるので、圧送式と吸引式の両方について、長所と短所を比較して述べ、高濃度低速輸送についての経験、あるいは例題を用いての輸送管内径の

段付けなども説明が行われた。以上の特別な内容によって、このような形式では、従来教科書などに見あたらなかった項目の解説が盛られている。

講習会は

日 時：1985年3月5日 9:00～17:00
3月6日 8:00～16:00

場 所：前回と同じ

のように行われ、講習会のプログラムは **Table 2** のとおりで、教材および両日の昼食費を含め、参加費は 395 マルクであった。

4. おわりに

1984年と1985年に実施された上記講習会での参加者数、講師の謝礼、その他の講習会関連の経費などについても知りたいところであるが、これらについては、今のところ不明である。しかし、主として企画にあたった Siegel 教授からの連絡によれば、十分に採算がとれたようである。

特許一言メモ

No. 77

— EPO 出願順調な伸び —

昨年6月18日に公表された「EPO '85年次報告」によると、昭和60年の EPO（欧州特許庁）への出願件数は 3万7,500件に達し、1984年の3万6,000件を上まわり順調な伸びを見せている。このうち、非加盟国からの出願が47%を占め、53%が11の加盟国からの出願となっている。国別の内訳では、アメリカが25.8%、日本17.2%、フランス9.7%、イギリス7%となっている。また、86年の出願件数は4万件に達するものと予想されている。

（「月報はつめい」第247号より）

（注）EPO（European Patent Office、ヨーロッパ特許庁）は、ヨーロッパ特許の付与に関する条約（EPC、

European Patent Convention）に基づき、ヨーロッパ特許の付与を行うところで、EPCの加盟国（現在、オーストリア、ベルギー、スイス、リヒテンシュタイン、西ドイツ、フランス、英国、イタリア、ルクセンブルグ、オランダ、スウェーデンの11カ国）の代表からなる理事会によって監督されており、本部はミュンヘンに置かれ、ヘーグに支所が置かれている。なお、日本のように EPC の非加盟国からの特許出願は加盟国を指定して直接ヨーロッパ特許庁（本庁および支庁）に出願できるほか、PCT（特許協力条約）に基づく国際出願を利用してヨーロッパ特許を取得できる。

ガイジンのいない国に暮して

椿 淳一郎*
Jun-ichiro Tsubaki

1984年8月から1986年4月までの20カ月間アメリカで生活する機会を得た。これだけ海外に関する情報が氾濫し、海外へ出たことがないことが希少価値を持つような世の中でも、家族連れの2年近い外国暮らしは、新鮮な驚きの連続で様々なことを体験し、様々なことを考えさせられた。驚きは、頭のアメ리카像と現実ギャップがあった場合、あるいは自分の価値観では測れないことに出会った場合に生まれる。そして、その驚きを通じてアメリカについて考え、自分の知らなかった価値観に考えをめぐらせるわけである。色々と考えをめぐらした結論としては、アメリカというのは日本の尺度では測り切れない程多様な側面を持つ国で、そのためにこれだけ日本の生活の隅々にまでアメリカが浸透していても、実際アメリカで生活してみると毎日が驚きの連続になるのだと思う。あちらで得たものは沢山あるが、この価値観の多様さを知り、またそれらの価値観が独自性を失わずに存在していることを知ったことが、一番の収穫だったように思う。

シラキユース市

私が滞在したシラキユース市は、ニューヨーク州の中部に位置し、人口は周辺も含めて30万人程度の地方都市である。シラキユースという地名はイタリアのシラカスから取ったもので、近くにはローマ、ポンペイといった聞き慣れた地名もあるが、ギリシャ、イタリア人が拓いた地方というわけではない。緯度は43°ぐらいで札幌とほぼ同じであり冬の寒さは厳しいが、緑したたる湖沼に囲まれた夏のシラキユースは素晴らしい。アメリカ東部の主要都市、ナイアガラの滝、カナダにも車で数時間と、行楽の足場も良く東部の主要な観光地はほとんど訪れることができた。

* 名古屋大学工学部化学工学科
(〒464 名古屋市千種区不老町)
Tel (052) 781-5111

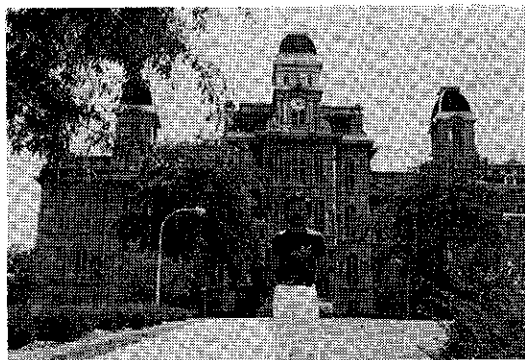


Photo 1 シラキユース大学最古の建物。ここで英語授業を受けた。

私がお世話になった先は、シラキユース大学の Tien 先生で、移動層と固定層集塵のお手伝いをさせていただいた。先生のグループは、集塵、汚過、吸着を柱として活発に研究を進めておられ、私以前にも数人の日本人の方々が滞在され、立派なお仕事をしておられる。

といった所が、懐しい思い出に溢れるシラキユース市のアウトラインであるが、楽しく思い出されるあちらでの生活の1コマ1コマは、様々な本に書いてあるとおりなのでそれは省略して、私のアメリカ観、裏返して言えば、日本観がどう変化していったかを、まったく主観的に紹介したい。

出発前のアメリカ像

近年、「知的水準の高い」某国首相の暴言にも表われているように、アメリカの威信はだいたい低下してきている。しかし、アメリカからの救援物資の脱脂粉乳で栄養をとり、「世界一の〇〇」はほとんどアメリカにあることを知って僅れ、アポロの月面着陸に圧倒され、評論家、文化人先生が二言目には、「欧米の学生は……」、「欧米の大学では……」というのを聞いて劣等感にさいなまれ、スーパーやハンバーガーショップに見られる合

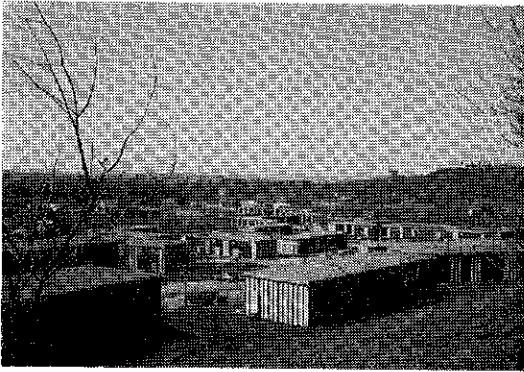


Photo 2 大学のアパート。各部屋に電気ヒータがあり、真冬でもTシャツ1枚で過せる。

理性に驚き、そしてアメリカモータリゼーションの申し子のような学問を専攻してしまった者にとっては、そうは言っても、腐っても鯛で、アメリカ社会はこれまでの憧れや、畏敬を裏切らない合理的で能率的な社会にちがいないと思っていた。

ところが、この憧れやら、畏敬の念が吹き飛ぶのに半年とかからなかった。

アメリカでのアメリカ像

アメリカの悪口

先ず驚かされたのは店に並んでいる物（農産物を除く）の品質の悪さである。彼の地に着いて間もなくの日曜日、飛行機の爆音のような音を覚した。しかし爆音にしてはちっとも遠ざからないし、音が断続する。それは、2階の掃除機の音だったのである。こんな例はいくらでもある、芯が芯にない鉛筆、曲った鉛筆、字が消えず回りが黒くなる消しゴム、3日で壊れる ホッチキス、幅1mm以上の線が書ける細字用フェルトペン、うるさくて安眠できない加湿器、etc, etc である。つまり日本人の感覚で言えば粗悪品を買わされているわけである。それだけに返品はまったく自由で、1カ月も使ったオモチャでも返品したら、レシートも見ないで百ドル近い金額を返してくれた。これにも驚いたが、もっと驚いたのは、その壊れたオモチャを即売の棚に戻し商品として陳列したことである。これでは、物を買ったら壊れていると思わなければならない。

次に驚いたのは事務手続のルーズさである。困ったのは給料が入らなかったことである。聞けば、年度始めの給料の遅配や額の間違いは恒例のことだそうで、私のまわりでも約半数近くの人が被害に会っていたが、皆落ち着いたものである。日本でなら新聞の社会面を飾っていることだろう。それに事務員は一般に愛想は良いが不親



Photo 3 学内を散歩する幼稚園児。先生は教育学部のお姉さんお兄さん。

切である。というより、知識が少ないために色々な状況に対して適切に手を打てないのである。アメリカ出国時のトラブル（主に税金上の）を良く耳にしたので、一応は聞いて知っていたが、念を入れて連邦政府のしかるべき窓口に行ったら、この書類で申請しなさいという。それでその書類を持って大学の窓口に行ったら、あなたの場合は別の書類だという。段々と手続が煩雑になっていくので変だと思い、学科の事務で聞いてみた。そしたら私の場合は何もなくてよかったのである。その間、英会話の勉強にはなったが、ヤレヤレである。

アメリカの学生は非常に良く勉強する、と日本では言われている。しかし私のアパートで隣人であった学生諸君（嬢）は週休5日であった。つまり土日のそれは、それは盛大なパーティーのために、月から金まではタップリと鋭気を養っているのである。研究の面でも、少ないデータ（それも精度に問題がありそうな）で最大の成果を求めるために、やたらコンピュータに走る傾向が見られ、私はあまり感心しなかった。

そんなわけで、出発前に持っていたアメリカ像はもののみごとに消し飛んでしまった。私があちらでお付き合いしていた日本人もほとんど同じ印象を持ったらしく、中には真顔で「もう1回戦争したら、今度は日本が勝ちますよ」と言う人もいた。あちらで読んでいた邦字新聞に面白い記事があった。ニューヨーク市の日本人のある集りで、日本大使が領事が、アメリカをあなどってはいけませんという内容の講演をしたというのである。

そんなわけで、しばらくは寄ると触るとアメリカの悪口を言い、これじゃアメリカも貿易戦争で日本に負ける



Photo 4 近くの湖で行われた気球祭り。50個以上が一斉に浮かぶ様は壮観。

のはあたりまえだなどと意気まいていた。

しかし、生活も落着き、悪口にも飽きてきて、もしこれが逆にアメリカから日本に来た場合のことを考えた時に、ゾッとした。

アメリカの「良口」

もし私が非アジア系（日本人と見わけがつきにくいという意味で）のアメリカ人で、日本に家族連れで暮す場合を考えてみよう。一番の苦痛は、日本人社会では異端者であるガイジンとして社会に迎えられないことだと思う。アメリカは移民の国だから、ガイジンという概念がない。アメリカの土を踏んだその瞬間から、旅行者でも擬アメリカ人として迎ええられる。迎え入れてからのアフターケアも実に行きとどいている。小学校から大学まで、どこの学校にも ESL (English as Second Language) というクラスがあり、我家は親子共々大変お世話になった。それに、ボランティアの無料スクールやら個人レッスンと、その気さえあればいくらか安く英語の勉強ができるのである。日本ではどうだろう、外人向けの日本語クラスのある小学校などは寡聞にして聞かないし、大学でも日本語コースのある大学は極めて限られている。

アメリカは色々な人種が寄り集ってできた国だから、「違う」ということが前提になっている。従って、英語がヘタで西も東もわからない日本人でも、まわりにとってみれば「違う」が一つ増えただけのことで、特別でも珍しくもないのである。だから小学校でも、日本と違って「違う」ことでいじめられることは皆無で、うちの子もノビノビと学校生活を楽しんだようである。それに対して日本では「同じ」ということが前提になっている。お隣りが家を買えば家が欲しくなるし、上役が残業をすれば、平は早く帰ってはいけないうし、友人が大学へ行け



Photo 5 ハロウィーンで仮装した子供たち。この姿で家々を回り半年分のお菓子を集める。

ば自分も大学へ行かねばと思う。

一度「違う」ことを前提とした社会で暮すと、「同じ」ことを前提とした社会が空恐ろしくも感じられる。例えば、皆が同じ思考パターンを持っている社会では、誰かが解けなかった問題はもう誰にも解けないが、種々雑多な思考パターンが存在している社会では、誰かが解いてくれる望みが大である。これは科学技術の分野では独創性の問題につながるし、歴史を見てみれば1億総火玉となって破局を迎えた遠因とも思える。しかし、ともあれ、1日も早く欧米先進国と「同じ」になりたい、他人と「同じ」暮らしをしたいという日本人の人並指向が、今日の日本経済繁栄を築く原動力となったことも確かである。

日本もだいぶ豊かになったが、アメリカに比べればまだまだという気がした。アメリカが豊かな国であることは、これまでもさんざん紹介されてきてそのとおりであるが、驚いたというか、うらやましく思ったのは、夕方5時を過ぎると働き盛りの男たちが買物に付合ったり、ジョギングをしたり、パーベキューを楽しんだりしていることである。地方都市というせいでもあるだろうが、多くの人は残業とか通勤地獄とは無縁なことである。

これはアメリカの良さとは違うが、柄にも無く宗教について考えさせられた。というのは我々家族を色々な面で助けてくれて、親しく付合ってくれた人は全て熱心な宗教家か台湾出身の人であった。宗教というのはウサン臭いものと思っていた私は、どうせ布教のために近づいてくるのだから、こちらの考えを明らかにすれば自然と遠ざかっていくものと思っていた。ところがその後も前とまったく変わらず献身的に我々を助けてくれた。それで、少しは聖書なども読み、あれこれと宗教についても考えてみた。これも日本ではできない貴重な体験だったと思う。私があちらで会った台湾人は例外なく親切で

あった。日本と台湾との歴史的事実を考えると不思議なことなので、直接台湾の方に理由を尋ねたりもしたが、いまだに不思議である。

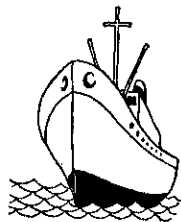
帰国後のアメリカ像

帰国準備をしている頃は、帰国したらさぞかしほっとするに違いないと思っていた。何しろ見るもの聞くもの全てが瞬時に理解できて、言いたいことはスラスラと言えるし、社会のシステムもしっかりしているから余分な心配もする必要がない。しかし現実には安堵するにはしたが、帰国後半年たつてある窮屈さを感じている。どうも、日本の社会では何をするにしても「〇〇らしい××」というある基準が決まっていて、その基準から外れてしまうと居心地が悪く感じられる。例えば服装、通勤用、買物用、レジャー用、パーティー用、室内用 etc, etc. その気になって見てみると、皆さん実に小まめに服を変えておられるのに気が付いた。あちらでは、どこに行くにもジーンズにTシャツ or ジャンパーでこと足りた。よほどフォーマルな席でもない限り、それでその場から浮き上がることはなかった。服装ぐらいは個人の好みに属することだから良いとしても、「有能な人らしい忙がしさ」というのがあって、忙がしい、忙がしいと言っていないと無能と思われるという風潮はどうも気がかかる。これは貿易摩擦の遠因のように思える。

この「〇〇らしい××」というのも、結局「いつでもどこでも人並に」という日本の均質社会の特徴のようである。この均質社会のおかげで日本では教育が行きどき、もし平均値で比べるなら、日本がアメリカに劣って

いるのは野球ぐらいで、他は日本の方がかなり勝っているように思う。このように平均値が高くしかも均質な国民が歩調を合わせて欧米を追っかけたら、欧米だってひとたまりもないと思う。しかし問題はこれからである。「同じ」になろうとする相手がいなくなって、自分で新しい道を探らなければならなくなった。新しいということはこれまでと「違う」ということである。「違う」ことが前提のアメリカでは、毎日々々「違う」ことが量産されている。そしてそのほとんどは「違う」というだけのものなのだが、時々石でない玉が生まれてくる。これがアメリカの強みであり底力の一つであると思う。そしてそれは、少数民族が寄り集った国であったため自然に身についたものであると思う。「知的水準の高い」某国の首相は、某国の奇跡的経済繁栄に目がくらみ、この移民の国の底力が見えなかったらしい。

アメリカと日本の優劣比較というのは、我々としても大変気になる所であるが、これは相撲とプロレスでどちらが強いのか、と聞くのと同でまったくの愚問であると思う。相撲のルールでやれば相撲が強いし、プロレスのルールでやればプロレスが強いに決まっている。しかし、世界は違う民族、違う言語、……、「違う」ものだけである。日本がこれから国際社会で分相応の役割を果たすためには、少なくとも「違うこと」に慣れるというか寛容にならなければならないと思う。そのためには、違いを体験することが一番で、今や世界一の金持ちになった日本の会社には、人的交流、特に向こうから色々な立場の色々な階層の人を呼ぶことにお金を回してもらえたら、国際化がより進むのではなかろうか。



第20回 粉体工学に関する講演討論会

編集部*

昭和61年8月28日(木) サンシャインプリンスホテル(東京)において、第20回粉体工学に関する講演討論会が粉体技術談話会主催で開催され、200名に近い出席者のもと盛会裡に終了した。講演の内容については本誌に特集として掲載したので参照いただきたい。当日のプログラムを示す。

この講演討論会も20回の節目を迎え、その歴史を振り返ってみることにする。

第1回は昭和43年7月、細川粉体工学研究所竣工を記念して開催され、研究所3階会議室にあふれんばかりの80名を超える人で大盛況であった。第2回以降は昭和44年3月に発足した粉体技術談話会が主催でほぼ毎年1回開催され今日に至っている。回を重ねる毎に内容も徐々に充実すると共に、テーマも時代のニーズに合わせて来た。又参加者も増加し200名を超えようとしている。

プログラム

9:30~9:40 開会挨拶 中部大学教授
粉体技術談話会会長

吉田 哲夫氏

9:40~11:30 セッション1「粉体の帯電量の測定」

司 会 東京理科大学教授

菅沼 彰氏

講 演

「粉体の帯電量の測定法」

東京大学講師 山本 英夫氏

講 演

「微粒子帯電分布測定装置の開発について」

ホソカワミクロン㈱

横山 豊和氏

12:30~14:20 セッション2「粒子形状の分離」

司 会 大阪府立大学教授

宮南 啓氏

講 演

「回転円板型連続粒子形状分離装置の試作と分離特性」

富山大学教授 杉本 益規氏

講 演

「傾斜回転円筒による粒状物質の形状分離」

豊橋技術科学大学教授

後藤 圭司氏

休 憩

14:30~16:30 セッション3「新しい粉砕の潮流」

司 会 東京大学教授

井上外志雄氏

講 演

「微粉砕の可能性とその限界—最近の微粉砕研究の動向」

名古屋大学教授 神保 元二氏

講 演

「オングミルによる粉砕と粒子設計」

ホソカワミクロン㈱

横山 藤平氏

16:30~16:45 閉会挨拶

ホソカワミクロン㈱社長

粉体技術談話会副会長

細川 益男氏

17:00~19:00 パーティ(立食)

* ホソカワミクロン株式会社

(〒573 枚方市招提田近1丁目9)

Tel. (0720) 65-2220

粉粒体の帯電量測定法

山本 英夫*

Hideo Yamamoto

1. はじめに

粉粒体を取り扱うプロセスにおける静電気による障害の予測・防止の面からばかりでなく、電気集塵機の性能評価・あるいは電子写真技術のような粒子の静電気現象を積極的に利用する面からも、粒子の電荷量あるいは電荷分布を測定することは極めて重要なことである。帯電粒子が導体であれば、これを直接電位計に接続して電荷量を測定することも可能であるが、高分子粒子などのような絶縁体粒子の場合は粒子表面に存在する電荷を直接測定することはできない。この場合は、粒子の持つ電荷によって他に誘導される電荷量を測定する方法や、粒子に働くクーロン力など、電荷によって影響される他の物理量を測定して電荷量に換算する方法がとられる。本稿ではそのうちの代表的な方法を二、三とりあげて、そ

の概要を原理に重点をおいて解説する。

2. ファラデー・ケージ法

2.1 測定原理

ファラデー・ケージ (Faraday Cage) とは、Fig. 1 に示すごとく相互によく絶縁された金属性の二重容器からなり、外側の容器は接地され、内側の容器は外部電界から完全に静電遮蔽されている。内容器に電荷量 Q の帯電粒子 P があると、 P の電荷 Q から出発する電気力線はすべて内容器 A の内壁に終端し、ここに全体として、 $-Q$ の誘導電荷があらわれる。同時に内容器 A の外壁には全体として粒子の電荷とちょうど等しい $+Q$ の電荷があらわれ、ここから出発するすべての電気力線は外容器 B の内壁に終端し、ここに $-Q$ の誘導電荷があらわれる。これは、ちょうど容器 A , B で形成されたコンデンサーに $\pm Q$ の電荷がたまったことになる。そこで、容器 A , B 間の静電容量 C を求めておけば、帯電粒子 P によって生ずる容器間の電位差 V を測定すれば、電荷量は次式で求めることができる。

$$Q = CV \quad (1)$$

容器 A , B 間の静電容量の値は静電容量計で求められる。しかし、(1)式で用いる C は、容器 A , B 間の静電容量 C_F の他に、電位計との接続ケーブルの対地容量 C_C と電位計の入力容量 C_V が並列に入った状態で電位差 V の測定が行われるので、

$$C = C_F + C_C + C_V \quad (2)$$

となることに注意を要する (Fig. 2)。粒子の電荷量 Q が比較的大きく、さほど高い感度が要求されない場合は、十分に大きな容量 C_1 の基準コンデンサーをファラデー・ケージに並列に接続すれば (Fig. 2), $C_1 \gg C_F, C_C, C_V$ として、電荷量 Q は次式で求まる。

$$Q = (C_F + C_C + C_V + C_1) V \div C_1 V \quad (3)$$

しかし、電荷量 Q が小さい場合、電位差測定時の感度を

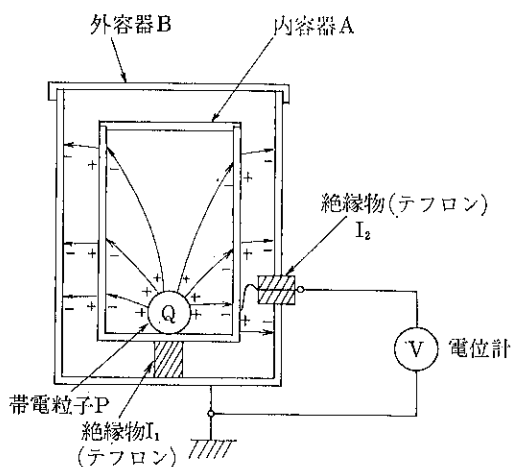


Fig. 1 ファラデー・ケージ

* 東京大学工学部化学工学科
(〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)
Tel. (03) 812-2111

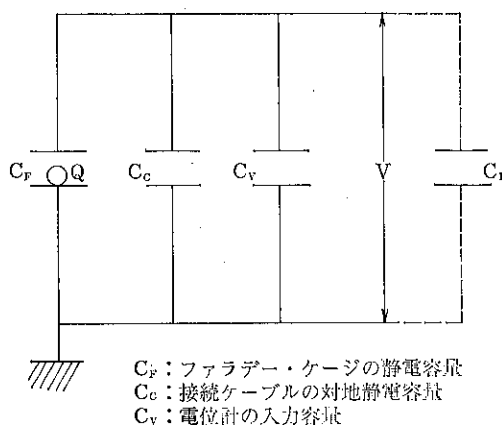


Fig. 2 並列コンデンサの測定回路

上げるために、全体としての容量 \$C\$ をできるだけ小さくする必要があり、上記の方法は適さない。この場合には \$C_C, C_V\$ を静電容量計で正確に測定しておく必要があるが、もし校正済みのファラデー・ケージがあれば、それとの比較によって検定が可能である。

また、あらかじめ電荷量のわかっている帯電金属球を用いることによってファラデー・ケージを検定することができる。金属球の荷電にはボクサー・チャージャ法¹⁾(単極性イオン双方向荷電法)を用いるとよい。荷電装置内の金属球の滞留時間を充分長くすれば、金属球には次式で表わされる Pauthenier の式で計算される飽和帯電量 \$Q_\infty\$ の電荷が与えられる。

$$Q_\infty = \pi D p^2 \{3\epsilon_p / (\epsilon_p + 2)\} \epsilon_0 E \quad (4)$$

ここで、\$D_p\$ は球の直径、\$\epsilon_p\$ は球の比誘電率、\$\epsilon_0\$ は真空の誘電率、\$E\$ は電界強度である。

金属球の場合には、\$\epsilon_p \rightarrow \infty\$ であるから、

$$Q_\infty = 3\pi\epsilon_0 D p^2 E \quad (5)$$

で与えられる。こうして得られた既知の電荷 \$Q_\infty\$ をもつ金属球を検定したいファラデー・ケージに投入して、電位差 \$V\$ を測定してやれば、(1)式から全体の静電容量 \$C(=C_F+C_C+C_V)\$ を求めることができる。また、これとは別に \$C_F, C_C\$ の影響をまったく受けずに \$Q\$ を測定する方法として零位法²⁾がある。

次に注意すべきことは、測定系を含めた絶縁性の問題である。Fig. 1 におけるファラデー・ケージの絶縁物 \$I_1, I_2\$ および、接続ケーブルや電位計の入力(端子間を含む)が充分な絶縁抵抗を持っていないければ、電位計の指示値は測定中に低下してゆく。上記のもれ経路全体の抵抗を \$R\$ とすると、粒子 \$P\$ をファラデー・ケージに投入後、電位計の指示値 \$V_i\$ は時間 \$t\$ とともに次式に従って減衰する。

$$V_i = V e^{-t/CR} \quad (6)$$

正確な測定を行うには、測定に 1[s] を要するとして \$CR\$ の値は 100[s] 以上でないと誤差 1% 以内にならない。そのためには、いま全体の静電容量 \$C\$ を 100 pF とすると、\$R\$ は \$1 \times 10^{12} \Omega\$ 以上でなければならない。

2.2 種々のファラデー・ケージ

ファラデー・ケージを構成する条件は、1) 外側導体が内側導体を完全に遮蔽する。2) 内側導体は内部に投入された帯電物体の電気力線をすべて吸収する。3) 内、外両導体の絶縁が充分である。4) 内外両導体の幾何学的関係が常に一定、すなわち、静電容量 \$C_F\$ に変動がない。の 4 点であるから、この条件を満たしていれば必要に応じて種々の構造でファラデー・ケージを構成すればよい。実際には、帯電粒子を投入するときの都合上、Fig. 3 に示すような近似ファラデー・ケージ²⁾を用いる場合が多い。この場合、前記の条件 1), 2) は完全には満たされない。しかし、内外導体を円筒とすると、内筒の長さ \$L\$ は直径 \$D\$ に比べて大きい程、近似の度合はよくなり、(b) の場合でも、中心に点電荷があるとき、\$L/D\$ を 2 以上にすれば 1% 以内の精度で測定ができる。

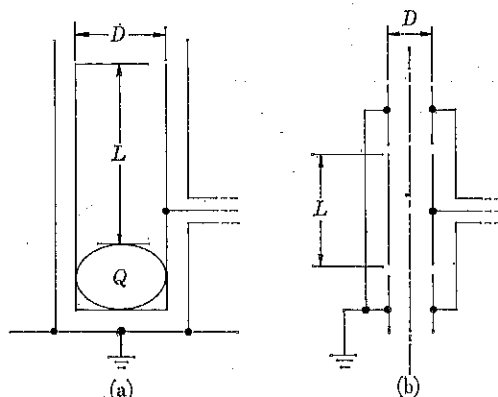


Fig. 3 近似ファラデー・ケージ²⁾

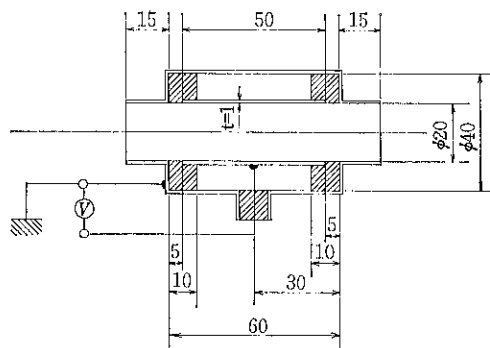


Fig. 4 二重円筒型ファラデー・ケージ

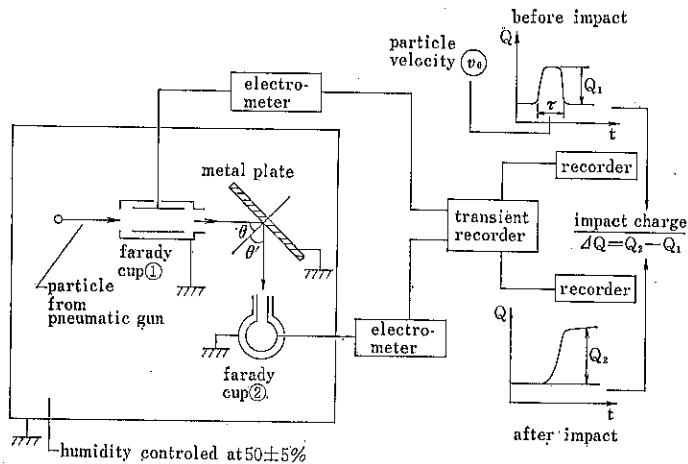


Fig. 5 高分子粒子の金属板への衝突による帯電量測定

Fig. 4 は著者が試作した二重円筒型ファラデー・ケージで、ある速度で気相中を運動している帯電粒子の電荷量 Q を運動中に測定することができる。メモリー・スコープ上又は Transient Recorder を介して記録計上にあらわれる電圧波形の波高値 V と、ファラデー・ケージを含めた測定系全体の対地容量 C とから運動中の粒子の電荷量 Q が求まる。この場合、波形幅 τ から粒子の運動速度も同時に求まる。

Fig. 5 は Fig. 4 に示したファラデー・ケージを用いて著者が行った実験³⁾の概略図である。この実験は高分子粒子が金属板に衝突した際に得る電荷量を測定して、

その帯電特性を調べたものである。1 個の高分子粒子が 1 回の衝突で得る電荷量は、粒子が衝突前に持っている電荷量に (Initial Charge) に依存すると考えられる。この実験では衝突前の粒子の電荷量と速度をファラデー・ケージ①で、衝突後の電荷量をファラデー・ケージ②で測定し、衝突前後の粒子の電荷量の差から、1 回の衝突で粒子が得る電荷量を求めている。その結果の一例を Fig. 6 に示した。

Fig. 7 は浮遊帯電粒子群の電荷量を測定するための吸引型ファラデー・ケージである⁴⁾。内部の金属円筒 A の右端に金網またはフィルターがあり、A の内部にはダ

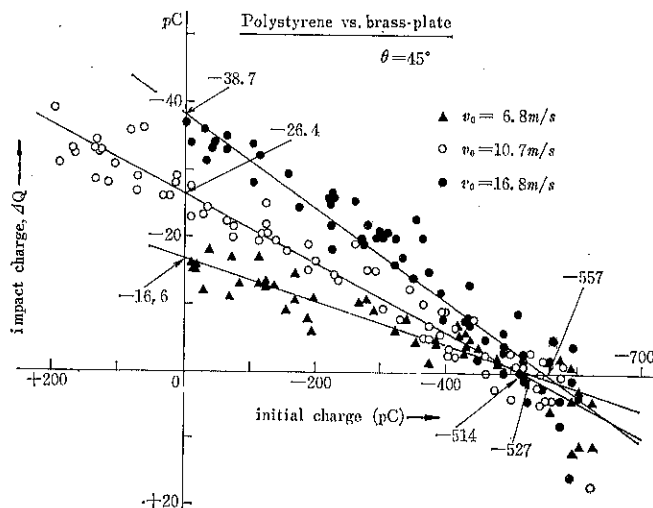


Fig. 6 1 回の衝突による高分子粒子の帯電量 ($D_p = 2.5 \sim 2.8 \text{ mm}$)

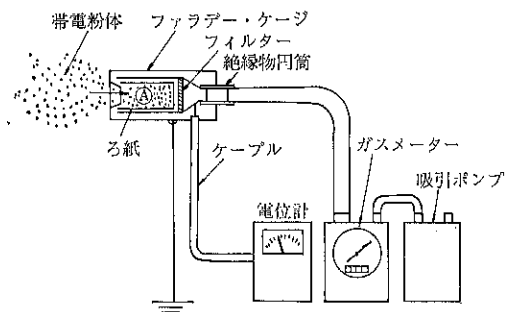


Fig. 7 吸引型ファラデー・ケージ⁴⁾

ストを捕集するための円筒状のろ紙が装置されている（ろ紙は導電性である必要はない）。これで一定量 $G[m^3]$ のガスを吸引して、ガス中に含まれる粒子の電荷量 $Q[C]$ をを測定することにより、粒子の空間電荷密度 $\rho = Q/G[C/m^3]$ が求まる。またろ紙に捕集された粒子を乾燥秤量してその重量 $M[kg]$ から、粒子の比電荷 $Q/M[C/kg]$ が求まる。しかし、この場合に得られる比電荷は、捕集された粒子群が持つ電荷の代数和であり、個々の粒子の電荷分布、特に正負の分布は測定できない。

Fig. 8 は吸引型ファラデー・ケージの実例⁵⁾である。浮遊粒子の電荷測定に際しては、ダスト導入のためのサンプリング管が必要となるが、Fig. 8 の場合、サンプリング管を含めてファラデー・ケージを構成している。この装置は流動層の Freeboard におけるガラスビーズ（16—50 μm ）の電荷分布を測定するのに用いられた。吸引する粒子の個数濃度をうまく制御すると、粒子個々の電荷量が測定でき、Fig. 9 の手順で Fig. 10 の電荷分布を得ている。

その他、ファラデー・ケージ法的一种にブローオフ法がある。この方法は接触状態にある粉体の帯電量を測定するのに適している。ブローオフ法とは Fig. 11 に示す

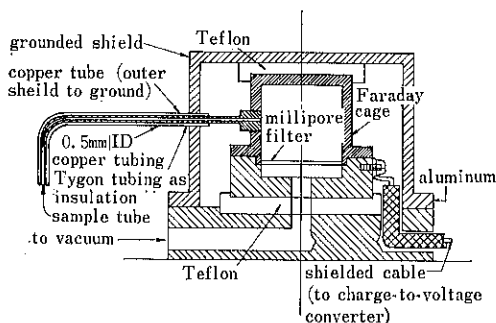


Fig. 8 吸引型ファラデー・ケージの実例⁵⁾

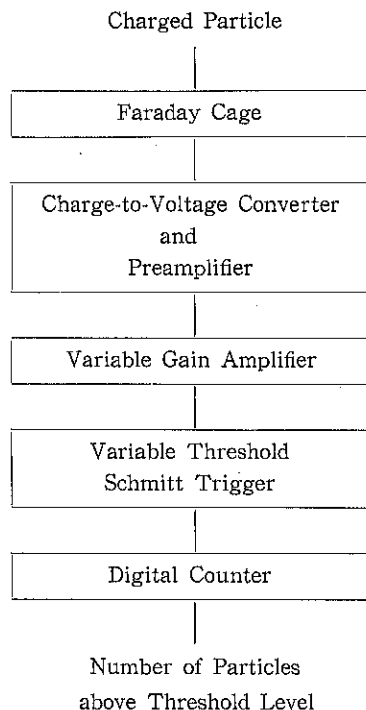


Fig. 9 電荷分布測定の手順⁵⁾

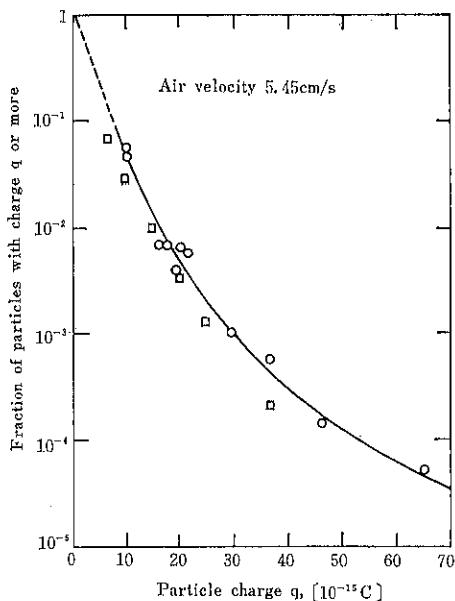


Fig. 10 流動層の Freeboard のガラスビーズの電荷分布⁶⁾

ように一端または両端に金網を張った金属円筒からなるファラデー・ケージの中に、試料粉とそれより粒径の大

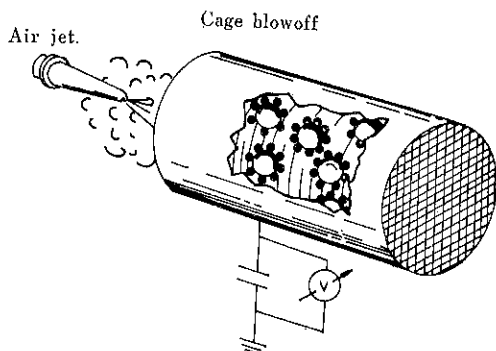


Fig. 11 ブローオフ法⁶⁾

きい接触相手粒子とを混合した測定試料を入れ、外部からエアージェットを吹き付けて小粒子を吹き飛ばし（ブローオフして）、ケージ内に残された電荷量を測定する方法である。L.B. Schein ら⁶⁾は、ブローオフする空気

流の圧力を適当な幅で上昇させていく方法で、小粒子の電荷分布のヒストグラムを得た。Fig. 12 はその結果の一例である。これはポリスチレン球（ $13\mu\text{m}$ ）とニッケルビーズ（ $250\mu\text{m}$ ）を混合した時のポリスチレン球の帯電量分布である、図中の時間は混合時間、横軸は比電荷、縦軸は重量頻度である。

3. 電界中の粒子の運動による方法

粒子の帯電量を直接測定するもう一つの方法は、電界におけるクーロン力によって生ずる帯電粒子の運動と電荷量の関係から、個々の粒子の比電荷を求める方法で、古くはミリカンの油滴実験が知られている。これには直流電界法と交流電界法がある。

3.1 直流電界法

この方法の代表的なものとして、平行平板電極に垂直に電界をかける垂直電界式と、水平に電界をかける水平

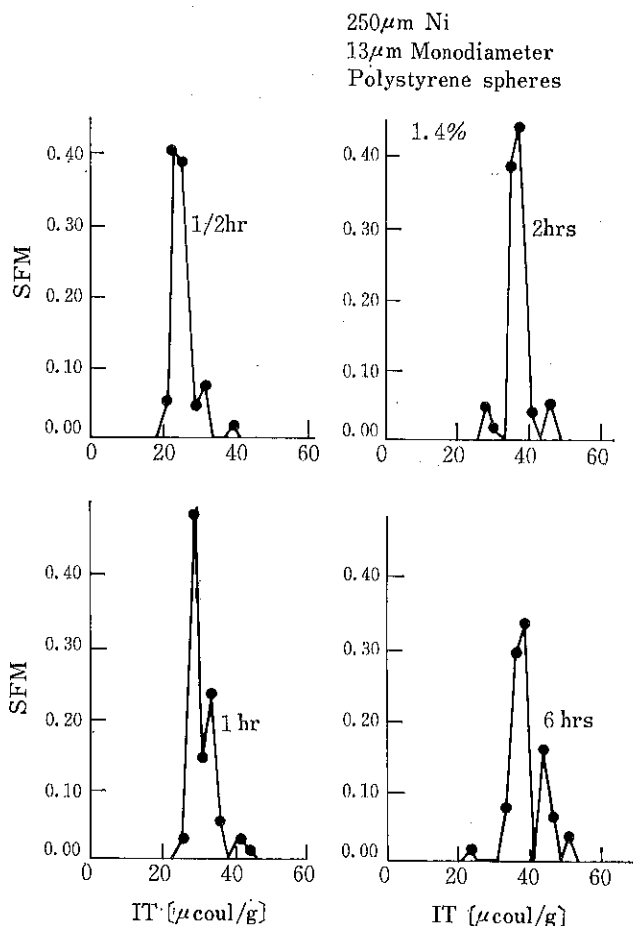


Fig. 12 ブローオフ法によるポリスチレン球（ $13\mu\text{m}$ ）の帯電量分布測定例⁶⁾

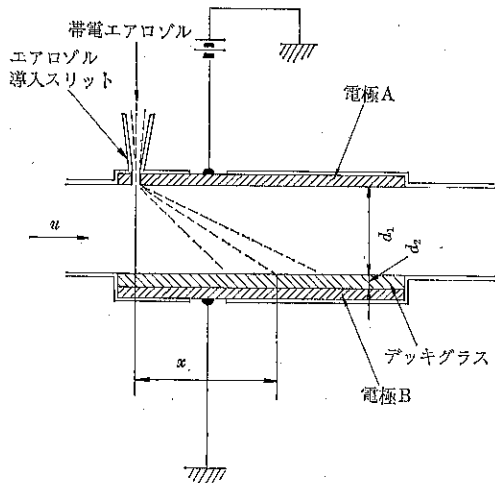


Fig. 13 直流電界法（垂直電界式）

電界式がある。

Fig.13に示したのは垂直電界式の測定装置であり、粒径が数 μm 以下の極めて微細な粒子やエアロゾルの電荷量分布を測定するのに適した方法である。平行平板電極A、Bの一方の電極B上に、表面に油等を塗布したデッキガラスHをおき、これと電極Aとの間に一定速度 u の水平気流を作ったり、電極A、B間に直流電圧 V を印加しておく。水平気流の上流から図のように帯電粒子を導入すると、粒子は電界からクーロン力を受け下方に駆動されつつ、気流によって下流に移動し、導入点より x だけ下流側の点でデッキガラス上に付着捕集される。いま粒子が持っている電荷量を q 、粒子径を D_p 、電界強度を E 、ガスの粘性係数を μ とすると、粒子の下方電極への移動速度 v は、粒子が十分に小さく重力による落下速度を無視しうるものとする、次式で与えられる。

$$v = C_m q E / 3\pi \mu D_p \quad (7)$$

ここで、 C_m はカニンガムの補正係数である。また、この場合の移動空間の電界強度 E は、電極間距離 d_1 、デッキガラスの厚さ d_2 、ガラスの比誘電率を ϵ_r とすると、

$$E = V / (d_1 + d_2 / \epsilon_r) \quad (8)$$

で与えられる。いま、電極間距離が充分小さく、気流の乱れがないものとする、粒子が導入後デッキガラスに到達する時間 t は

$$t = d_1 / v = 3\pi \mu D_p d_1 / C_m q E \quad (9)$$

となる。したがって、粒子の到達距離 x は、

$$x = t u = 3\pi \mu D_p d_1 u / C_m q E \quad (10)$$

となる。したがって、 x に付着した粒子の電荷量 q は次式によって求まる。

$$q = 3\pi \mu D_p d_1 u / C_m E x \quad (11)$$

すなわち、デッキガラスを顕微鏡で観察して、 x の関数

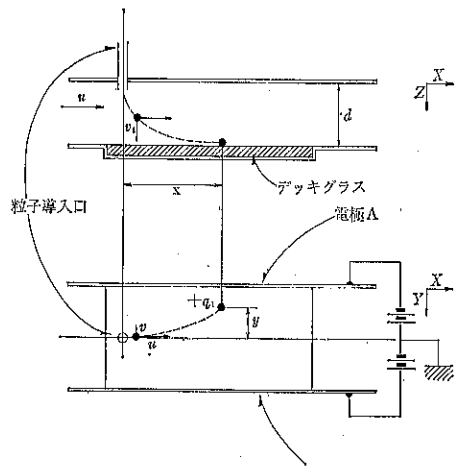


Fig. 14 直流電界法（水平電界式）

として粒子の個数分布と粒子径 D_p を測定すれば(11)式から帯電粒子の電荷量分布が求められる。

Fig.14に示した装置は水平電界式の1つで、粒径分布と電荷量分布（正、負にわたって）を同時に測定できる。これは粒径が数 μm 以上のやや大きな粒子の測定に適した方法で、重力沈降と水平気流によって粒径分布を求め、水平電界によって粒径別に電荷量分布を求める。いま、導入口Aから導入された粒子は重力沈降しながら水平気流によって下流に移動する。それと同時に、水平電界により気流と直角方向にクーロン力によって移動する。いま、粒子径 D_p の粒子の沈降速度 v_t が定常状態で次式であたえられるとすると、

$$v_t = g \rho_p D_p^2 / 18 \mu \quad (12)$$

粒子が導入後デッキガラスに到達する時間 t は

$$t = d_1 / v_t = 18 \mu d_1 / g \rho_p D_p^2 \quad (13)$$

となる。ここで、 ρ_p は粒子密度である。このとき気流方向の移動距離が x であると、この粒子の粒子径 D_p

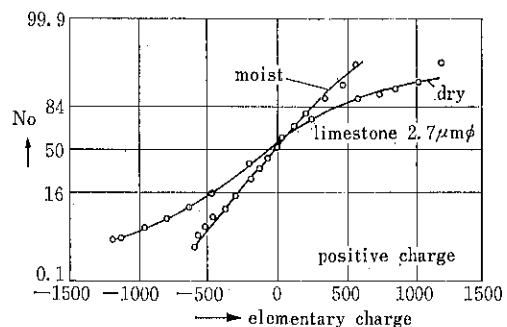


Fig. 15 空気ジェットで分散させた石灰石粉 (2.7 μm フラクション)⁷⁾

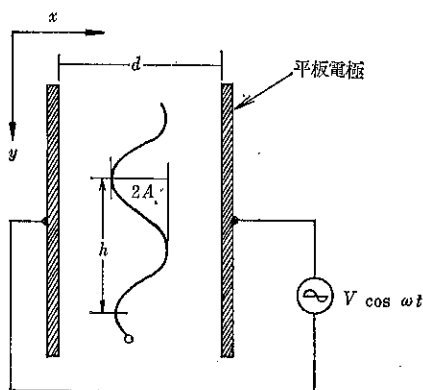


Fig. 16 交流電界法

(ストークス径)は

$$D_P = (18\mu d_1 u / g \rho_P x)^{1/2} \quad (14)$$

と求まる。電界方向の移動距離が y であると、この粒子の比電荷は(7)式と(13)式から

$$q/m = yg / C_m E d_1 \quad (15)$$

と求まる。Fig. 15 に測定結果の一例¹⁾を示す。

3.2 交流電界法

原理を Fig. 16 に示す。交流電界を印加した平行平板電極の間に帯電粒子を落下させると、粒子は x 方向に振動しながら y 方向に落下する。そこで粒子軌跡を写真に

とって解析すると比電荷 q/m が求まる。

いま、粒子の運動にストークスの法則が成り立つとすると、運動方程式は次式で表わされる。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + 3\pi\mu D_P \frac{dx}{dt} = q E_0 \cos \omega t \quad (16)$$

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} + 3\pi\mu D_P \left(\frac{dy}{dt} - v_g \right) = mg \quad (17)$$

ここで、 m は粒子質量、 μ は空気粘性係数、 D_P は粒子径、 q は粒子の電荷量、 v_g は y 方向の気流の流速、 E_0 は電界強度 (波高値)、 ω は電界の角周波数、 g は重力加速度である。(16)式の定常解はつぎのようになる。

$$x = A \cos(\omega t - \varphi) \quad (18)$$

$$A = q E_0 / m \omega^2 \sqrt{1 + (3\pi\mu D_P / m \omega)^2} \quad (19)$$

$$\varphi = \pi - \tan^{-1}(3\pi\mu D_P / m \omega) \quad (20)$$

つぎに y 方向の落下速度は定常状態で(17)式から

$$v_y = v_g + \frac{mg}{3\pi\mu D_P} = hf \quad (21)$$

となる。 h は波長、 f は印加電圧の周波数 ($\omega = 2\pi f$) である。したがって、これを(19)式に代入すると、

$$\frac{q}{m} = \frac{A \omega^2}{E_0} \sqrt{1 + \left\{ \frac{g}{\omega(hf - v_g)} \right\}^2} \quad (22)$$

となり、振幅 A と波長 h およびガス流速 v_g を測定すれば比電荷が求まる。なお、粒子を自由落下させた場合 ($v_g = 0$) はストークスの沈降速度式

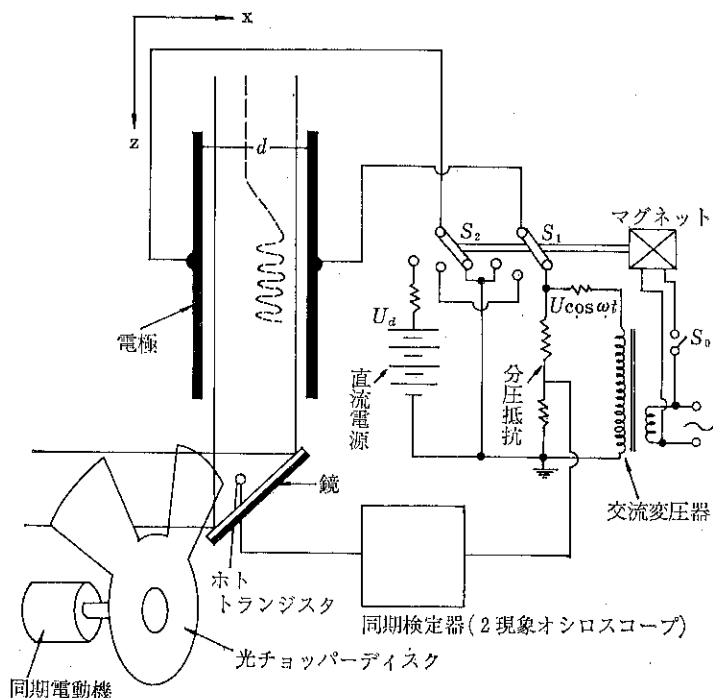


Fig. 17 電荷量 q および粒子径 D_P , 同時測定装置²⁾

$$v_g = g\rho_p D_p / 18\mu (=hf) \quad (23)$$

からストークス径が求まり、 $m = \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho_p$ を(22)式に代入して粒子の電荷量 q が求まる。ただし、粒径が小さい場合にはストークスの沈降速度は小さくなるので、電極間における空気の対流の影響が無視できなくなるので適当な方法でガス流速 v_g を実測して補正する必要がある。

Fig.17 はスイッチ S_1, S_2 の操作により、平行平板電極への印加電圧を切り換え、印加電圧ゼロ(自然落下)→直流電圧印加→交流電圧印加の三過程を同一粒子に対して行い、対流などによるガス流の影響を解析的に取りのぞいて、電荷量 q とストークス径 D_p を求める装置である⁸⁾。

4. おわりに

以上、粉粒体の帯電量を直接的に測定する主な方法とその測定原理に重点をおいて述べた。この原理に基づいて、目的に応じた種々の工夫をすることによって測定精度を高めることも可能であり、また、測定を迅速に行うことも可能である。たとえば、電界中を移動する帯電粒子の速度をレーザードップラー効果を用いて計測し、コンピュータを通して解析することにより、帯電量分布と粒径分布をリアルタイム方式でディスプレイすることも可能である。

しかし、装置の測定精度が良くても測定値の再現性が悪い場合が多々ある。これは測定される粉粒体試料の履歴に起因するものである。温度、湿度等の雰囲気、試料の表面状態(汚れ、帯電履歴等)、サンプリングの際の接触、摩擦による帯電量の変化等、粒子の帯電状態を変動させる要因が多く、測定に際しては、試料の状態保存にも十分に留意する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 静電気学会編: “静電気ハンドブック”, p. 493, オーム社(1981)
- 2) 葛西昭成: 静電気学会誌, 10, 62 (1986)
- 3) H. Yamamoto and B. Scarlett: Part. Charact., 3, 117 (1986)
- 4) 早川宗八郎編: “粉体物性測定法”, p. 172, 朝倉書店(1973)
- 5) L. Fasso, B. T. Chao and S. L. Soo: Powder Tech., 33, 211 (1982)
- 6) L. B. Schein and J. Cranch: J. Appl. Phys., 46, 5140 (1975)
- 7) 菅沼彰: “粉体工学会第10回夏期シンポジウム講演要旨集”, p.29 (1974)
- 8) 早川宗八郎編: “粉体物性測定法”, p. 171, 朝倉書店(1973)

特許一言メモ No 78

——昭和61年の特許出願件数31万6千件——

特許出願件数は、昭和60年に史上初めて30万件を突破し、昨年昭和61年には対前年比4.3%増の31万6千件に達した。

一方、実用新案は20万4千件、意匠は5万2千6百件、商標16万6千件と、ほぼ昨年並みである。すると、とりわけ特許の伸びが際立ってくる。

微粒子の帯電量分布測定装置 (E-SPART ANALYZER) の開発について

横山 豊和*

Toyokazu Yokoyama

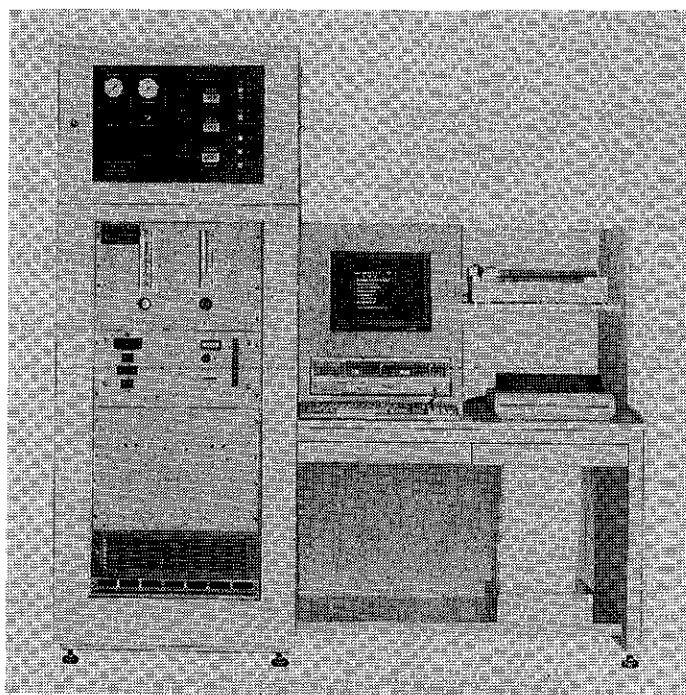


Photo 1 E-SPART ANALYZER MODEL EST-1

1. はじめに

微粒子や粉体は粉碎、摩擦、あるいは接触などによって大小の差はあっても比較的容易に帯電し、これらは粒子が保わる諸現象と密接に関係しているにもかかわらず未だ十分に解明されていない。

その原因としては、粒子の帯電現象が雰囲気条件などによって影響されやすい不安定性を含んでいることだけ

でなく、従来個々の粒子の帯電量が簡便に測定できなかったということが挙げられる。

一方、最近の電子写真や粉体塗装などの分野における技術進歩に伴って、単に粉体の全体的な平均帯電量だけでなく粒子の帯電量分布を把握したいという要求が強まっている。

そこで当研究所では、米国アーカンソー大学と協同研究を進め、最近1～25 μm (空気力学的径)程度の微粒子の帯電量分布を測定する装置 E-SPART ANALYZERを開発したのでここに紹介する。

* ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所
(〒573 枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 57-3721

2. 測定原理

本装置の測定原理は、電界中の空気振動場における粒子の運動をレーザードップラー法で検知し、そのデータより個々の粒子の粒径と帯電量を同時に求めるものである。

すなわち、Fig. 1 に示す測定セルの中に $u_0 \sin \omega t$ で振動する直流電極があり、その間を気流と共に直径 d_p 、質量 M_p の粒子が通過する際、粒子の運動方程式は、水平方向の速度 v_p について次式で与えられる。

$$\tau_p \frac{dv_p}{dt} + v_p = u_0 \sin \omega t \quad (1)$$

ここで τ_p は緩和時間と呼ばれ、次式で表わされる。

$$\tau_p = \frac{M_p C_c}{3\pi \eta d_p} \quad (2)$$

ただし C_c はカニンガムのスリップ補正係数、 η は気体の粘性係数である。

式(1)の定常解は、次式で与えられる。

$$v_p(t) = \frac{u_0 \sin(\omega t - \theta)}{(1 + \omega^2 \tau_p^2)^{1/2}} \quad (3)$$

ここで

$$\theta = \tan^{-1}(\omega \tau_p) \quad (4)$$

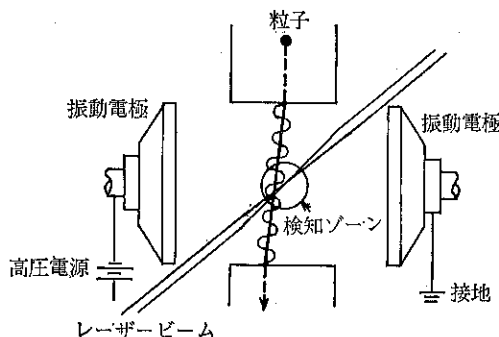


Fig. 1 測定セル

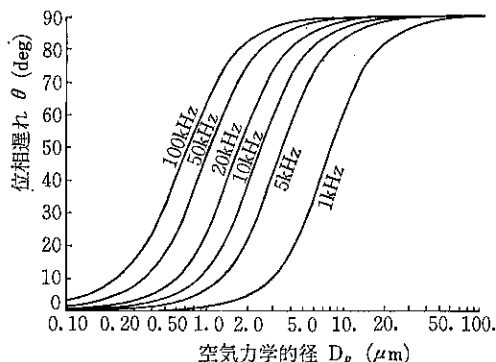


Fig. 2 空気力学的径 D_p と位相遅れ θ との関係

従って振動電極の基準波 $u_0 \sin \omega t$ からの粒子振動 $v_p(t)$ の位相遅れ θ を測定することにより、式(4)から個々の粒子の緩和時間 τ_p が求まり、これから粒子の空気力学的径が得られる。この θ と d_p の関係を示したものが Fig. 2 である。

一方直径 d_p の粒子が、電気量 Ne (e : 素電荷 $= 1.60 \times 10^{-19} \text{C}$) を持つ場合、その粒子は電界からの力を受けて振動しながら鉛直方向よりのずれを生じる。この粒子の一定直流電界 E による移動速度成分を v_e とすると力のバランスより、

$$Ne \cdot E = \frac{3\pi \eta d_p}{C_c} v_e \quad (5)$$

となる。従ってレーザードップラー法により v_p と同時に v_e を測定すれば、先に求めた d_p と合わせて上式から粒子の帯電量 $N \cdot e$ が求められる。

3. 測定装置の構成と特長

装置全体のブロック図は Fig. 3 に示すとおりである。装置は大きく分けて粉体供給部、測定部、演算部からなる。

微量供給機によって定量的に供給されたサンプルは、気流中で分散され、測定部に等速吸引される。

測定部の中心となる測定セル内の振動電極のために、音波発振機と高電圧発生機が備えられ、2本のレーザーストリームが交差する検知ゾーン中の粒子から散乱された光の信号は、光電増倍管で電気信号に変換され演算処理さ

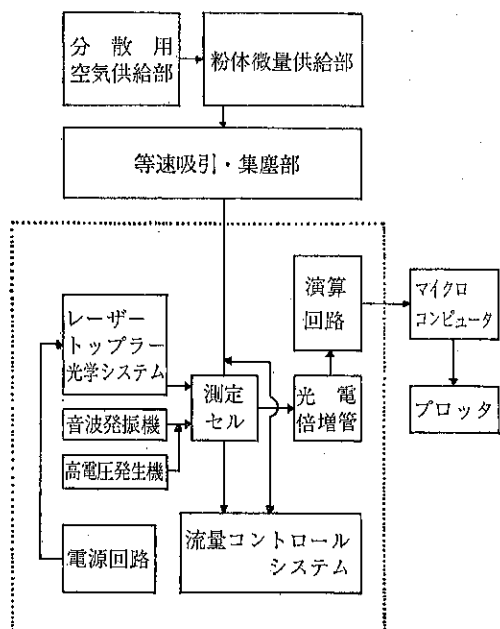


Fig. 3 装置のブロック図

れる。

本装置の特徴は、一定周波数で振動する電極を用いて、容易にかつ比較的短時間で粉体の粒度と帯電量の分布が同時に測定できるということである。その概略仕様を Table 1 に示す。帯電量の測定範囲については、直流電圧の設定値を変化させることにより容易に変更できる。

また、自動校正機構の採用により、環境や測定条件などによるデータのシフトが簡単に補正できるようになっている。

Table 1 概略仕様

方 式	: レーザードップラー方式
粒度測定範囲	: 1~25 μm (有効区分数 24)
帯電量分布データ数	: 各粒度区分当たり 120 (+側60, -側 60)
粒子カウント速度	: Max. 100個/sec
測定時間	: 15~30 min
電 源	: AC 100V, 50/60Hz
使用電力	: 1.5 kW

4. 測定例

4.1 粒度測定

本装置は通常 2.84 μm のポリスチレンラテックス (PSL) 標準粒子を用いて自動校正を行うようになっている (Fig. 4-a)。

Fig. 4-b は、公称径 20.0 μm のオイルミストを使って測定した結果であり、他の粒径についても公称径と実測径はよく一致している。

Fig. 5-a, 5-b はそれぞれ、本装置によって得られ

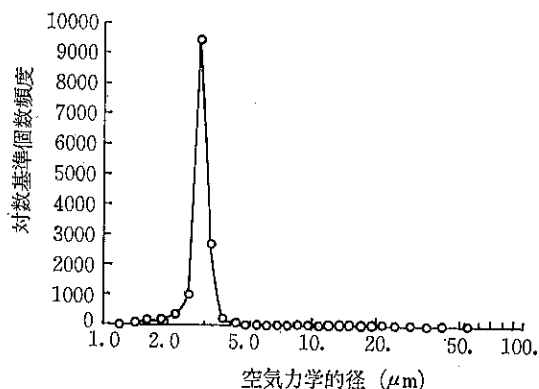


Fig. 4-a PSL 標準粒子 (2.84 μm) の粒度測定結果

た負極性、正極性トナーの個数基準粒度分布の測定例を示す。

この正極性トナーでは 5 μm 以下がよくカットされ

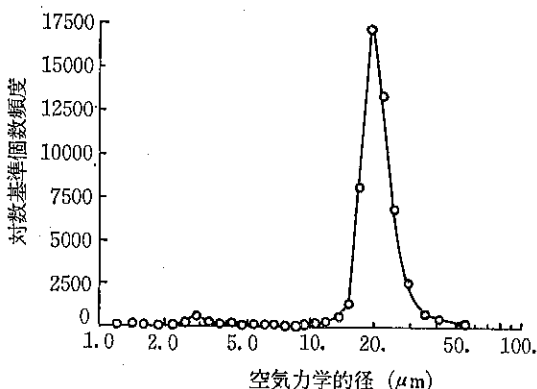


Fig. 4-b オイルミスト (20.0 μm) の粒度測定結果

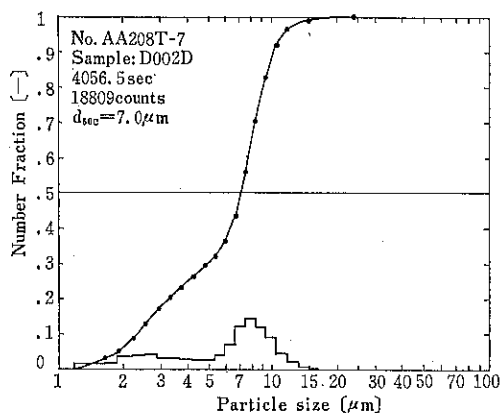


Fig. 5-a 負極性トナー

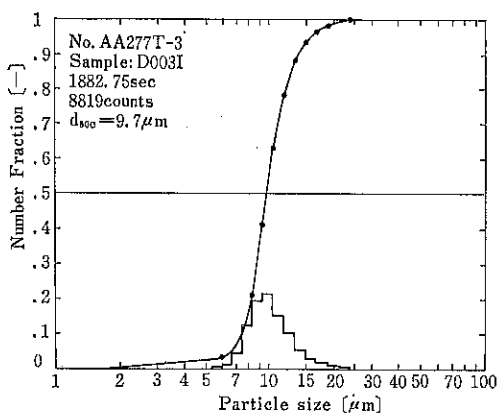


Fig. 5-b 正極性トナー
粒度分布測定例

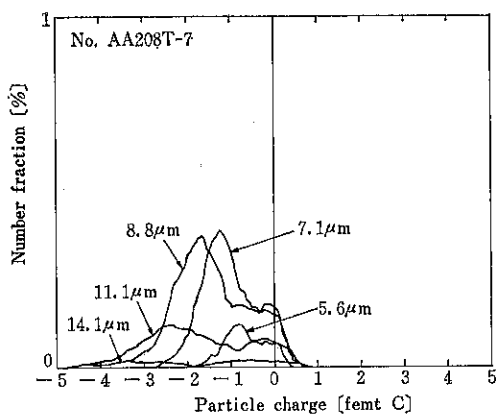


Fig. 6-a 負極性トナー

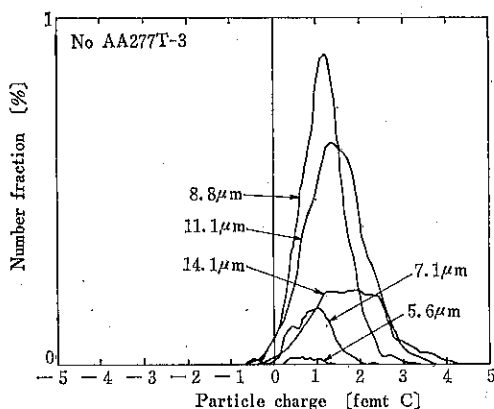


Fig. 6-b 正極性トナー
帯電量分布測定例

ているが、負極性トナーではかなり細かい粒子が多く含まれている。

4.2 帯電量分布測定

帯電量の分布に関しては、本装置によって負極側、正極側、それぞれ 60 ずつ合計 120 のデータが得られる。

Fig. 6-a, 6-b は、それぞれ Fig. 5-a, 5-b に示したトナーサンプルの帯電量分布を示す。横軸は粒子帯電量 (femt は 10 の -15 乗) を表わし、縦軸は個数頻度を示す。これらのサンプルでは粒子径が大きくなるにつ

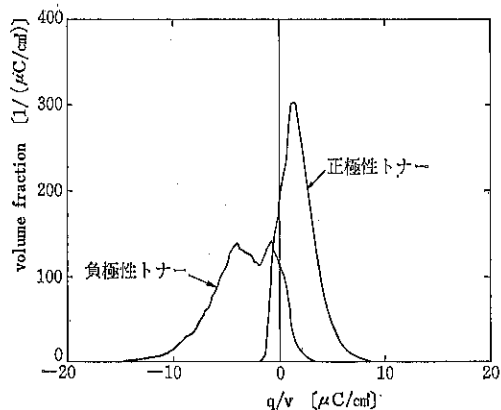


Fig. 7 q/v 分布例

れて、その帯電量が増大していく傾向がみられるが、サンプルによっては、必ずしもこの傾向が明白でない場合もある。

4.3 q/v 分布

Fig. 7 は、上述のトナーの q/v 分布 (q, v はそれぞれ個々の粒子の帯電量と体積) を示す。この例では負極性トナーが広い q/v 分布を示し、2つのピークを持っていることが特徴的である。

5. おわりに

ここでは主にトナーの帯電量分布測定について述べたが、本装置はその他粉体塗装や電気集塵などの分野でも応用できる可能性がある。

粉体の帯電量分布を測定する上で特に問題となる点は、いかにしてサンプルの粒度および帯電量をできるだけ変化させないようにして、粒子を測定部に供給するかということである。

この点については試料粉体の特性と測定に対する要求に合わせてさらに研究開発していく必要がある。現在トナーとキャリアからなる 2 成分現像剤としては、マグネット分離式供給機を使用している。

また、静電気が保わる現象は、雰囲気気の状態によって影響を受けやすいため、その程度や対策についても今後検討していかねばならない。

回転円板型連続粒子形状分離装置の試作と分離特性

杉 本 益 規*

Masunori Sugimoto

1. 緒 言

最近、粉粒体の素材、製品の高品位化にともない、粉粒体特性の仕様の厳密化が要求されている。粉体プロセスにおいて、粉粒体の粒度分布のみならず、粒子形状の制御は粒子形状特性の定量化¹⁻³⁾とともに、最近の重要な課題の一つである。

種々の形状を有する混合粒子から、必要とされる形状の粒子を選別する方法として、回転円板法³⁻¹²⁾、振動板法¹³⁾、回転円筒（容器）法^{14),15)}等が報告されている。これらはいずれも、混合粒子相互の挙動の差（偏析）を利用した分離法であり、粒子の偏析挙動にもとづく各粒子の分離・回収過程には、いくつかの問題が含まれている。

本報では、これまでに筆者らが試作したうず巻スクレーパを有する傾斜回転円板、及び傘型回転円板法による連続粒子形状分離装置の特性と同装置による球状・非球状2成分混合粒子、及び多成分系非球状混合粒子の形状分離特性について、筆者らの得た実験結果をもとに報告する。

2. 傾斜回転円板法による球状・非球状混合粒子の連続分離⁵⁻⁹⁾

2.1 傾斜円板による連続分離操作と分離挙動

2.1.1 分離操作の連続化

本章では、粒子の形状に関する分離機構とその特性について、現象の把握と理解を容易にするために、球状・非球状混合粒子の形状分離を対象に記述する。

球状・非球状混合粒子を形状によって分離する最も単

純な方法の一つに平板上での両粒子の摩擦特性の差を利用した傾斜平板法がある。この場合、平板の傾斜角 β は、平板上で球状粒子が転落あるいは滑落しはじめる角 β_0 と非球状粒子のその角 β_1 をもとに次式で与えられる。

$$\beta_0 < \beta < \beta_1 \quad (\text{ただし } \beta_0 < \beta_1) \quad (1)$$

このように設置された静止傾斜平板では、板上に供給された球状・非球状混合粒子のうち、非球状粒子は滑落することなく板上に残留し、球状粒子は残留非球状粒子による妨害がない限り、板上に留まることなく転落する。しかし、上記の静止傾斜平板では、連続分離操作は困難である。なぜならば、連続的に供給される混合粒子のうち、自由に滑落できない非球状粒子は時間とともに板上に蓄積し、連続分離操作は不可能となる。そこで、同傾斜平板を用いて連続分離操作を可能にするには、板上に残留する非球状粒子を、分離された球状粒子と再混合することなく、板上より連続的に回収する必要がある。

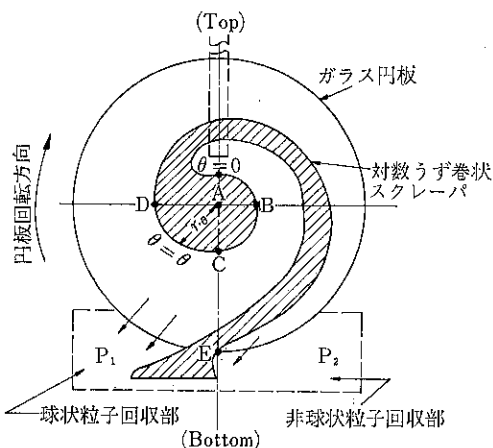


Fig. 1 対数うず巻状スクレーパを有する傾斜円板型分粒装置 (分離ゾーン; B-D 間)

* 富山大学工学部化学工学科
(〒930 富山市五福3190)
Tel (0764) 41-1271

この方法の一つに、非球状粒子の吸引法が採用されているが、非球状粒子中に球状粒子が散在し、残留している場合等、非球状粒子のみ吸引回収することは困難である。

筆者らは、この非球状粒子の連続的回収装置の一つとして、Fig. 1に示すようなうず巻スクレーパを考案し、これを回転する傾斜円板上に搭載することにより、回転円板上の混合粒子の分離と同時に、残留粒子の連続的回収を可能にした。以下、筆者らが試作したうず巻スクレーパを装備した傾斜回転円板型連続粒子形状分離装置の分離特性について示す。

2.1.2 スクレーパの効果と分離挙動

本装置にて試作されたスクレーパは次式によって与えられる対数うず巻型スクレーパである。

$$r_\theta = a_0 \exp(p\theta) \quad (2)$$

ここで、 θ は偏角、 r_θ は $\theta = \theta$ におけるうず巻の動径、 a_0 は $\theta = 0$ における動径（本装置では $a_0 = 4.75$ cm）、 $p = \tan \alpha$ (α は $r = r_\theta$ を半径とする円周とうず巻との接線の角度、対数うず巻では一定値をとる。本装置では、スクレーパ壁及び円板上の粒子移動抵抗を考慮して、 $\alpha = 10^\circ$ とした)。

同スクレーパは図示のごとく、傾斜角 β を有する円板上の Top (N極方向) にスクレーパの偏角 $\theta = 0$ に合せ、円板上に搭載され、円板とともに回転しないように別の支柱に固定されている。このようなスクレーパを有する傾斜回転円板上では供給された球状・非球状混合粒子の分離挙動はつぎのように観測される。

円板中央部 (A点) ($\theta = 0$) に連続的に供給された混合粒子は円板の回転にともないスクレーパ壁に沿って、A → Eへと移動を開始する。この間、球状粒子の一部は非球状粒子の間隙をぬってほぼ直線状に Bottom (S極) に向って転落する。この球状粒子の分離、転落は主として分離ゾーン (B-D) にて生じ、球状粒子製品側 P_1 にて回収される。

一方、それ自身で自由滑落できない残留非球状粒子群、及びこれによって転落を妨害された球状粒子の一部は円板の回転効果とスクレーパ壁効果により D-Eへと輸送され、非球状粒子製品側 P_2 にて回収される。

同装置における理想的分離条件は、分離ゾーン (B-D) において、非球状粒子の滑落・転落がなく、球状粒子の全てが転落し、それぞれ P_1 、 P_2 において分離回収されることである。

観測によれば、(1)分離ゾーン (B-D間) での非球状粒子の滑落は円板と粒子間の動摩擦特性の外に、円板の回転速度、及び傾斜角に関係し、(2)分離ゾーンにおいて分離される球状粒子量は同ゾーンに滞留する非球状粒子

量に支配される。

2.2 分離効率と操作条件

2.2.1 分離ゾーンにおける非球状粒子の滑落条件

分離ゾーンにおいて非球状粒子がスクレーパを離れ、球状粒子製品側 (P_1) に滑落し、混入することは分離効率の低下を生ぜしめる。したがって、非球状粒子がスクレーパを離れずに B → D → Eへと輸送されることは球状・非球状粒子の連続分離操作にとって重要な操作条件となる。

いま、分離ゾーン B-D間において、単一非球状粒子がスクレーパを離れず、移動できる条件を考える。偏角 $\theta = \theta$ において、質量 m なる粒子がスクレーパ壁に接して、動径方向に押し出されるとき、その運動方程式は、

$$m \frac{d^2 r_\theta}{dt^2} = f_c + f_g + f_f + f_s \quad (3)$$

ここで、 t は時間。粒子の動摩擦係数を μ_{di} とおき、粒子の角速度 ω_i が円板角速度 ω と等しいものとすれば、

$$f_c \text{ (粒子に働く遠心力)} = m r_\theta \omega^2$$

$$f_g \text{ (重力による円板半径方向への力)} = m g \sin \beta \times (-\cos \theta)$$

$$f_f \text{ (粒子の円板との間の動摩擦力)} = -\mu_{di} m g \cos \beta$$

$$f_s \text{ (スクレーパによって半径方向に押し出す力)} \geq 0$$

なお、粒子の半径方向への運動はスクレーパの形状によって決まる。したがって、対数うず巻スクレーパでは、(3)式の左辺は(2)式をもとに与えられ、(3)式は、

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 r_\theta}{dt^2} &= m r_\theta p^2 \omega^2 \\ &= m r_\theta \omega^2 - m g \sin \beta \cos \theta - \mu_{di} m g \cos \beta + f_s \end{aligned} \quad (4)$$

これより、非球状粒子がスクレーパ壁を離れずに移動するための条件は、 $f_s > 0$ である。ここで、 $f_s = 0$ を満足する臨界条件について解けば(4)式より、

$$n_{c\theta} = \left\{ \frac{g(\tan \beta_{c\theta} \cos \theta + \mu_{di}) \cos \beta_{c\theta}}{4\pi^2(1-p^2)a_0 e^{p\theta}} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 $\beta_{c\theta}$ は $\theta = \theta$ において非球状粒子がスクレーパ壁を離れる円板の臨界傾斜角、 $n_{c\theta}$ は同様 $\theta = \theta$ における円板の臨界回転速度 [rpm] ($\omega/2\pi$ 、ただし、 $\omega_i = \omega$)。

Fig. 2 は(5)式とともに分離ゾーン (B-D間) ($\theta = \pi/2 \sim 3\pi/2$) における $n_{c\theta}$ と $\beta_{c\theta}$ との関係を μ_{di} をパラメータに算出した結果である。円板と非球状粒子との間の動摩擦係数を知ることにより、同図にて、 μ_{di} に対応する $n_{c\theta} - \beta_{c\theta}$ 線より原点側での分離操作条件を選べば、分離ゾーンでの非球状粒子の滑落がなく、 P_1 にて球状粒子のみを回収できる。

2.2.2 球状粒子の分離に及ぼす非球状粒子の影響

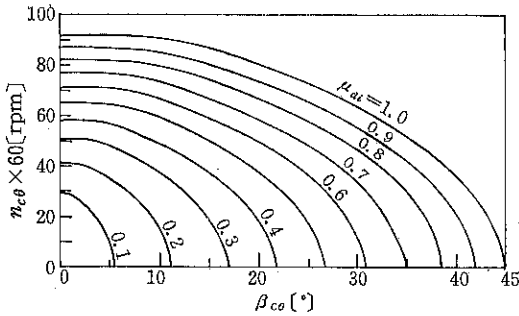


Fig. 2 種々の動摩擦係数をもつ粒子についての臨
界円板傾斜角 $\beta_{c\theta}$ と臨界円板回転速度 $n_{c\theta}$
の理論的關係 (分離領域: $\theta = 0.5\pi \sim 1.5\pi$)

分離ゾーンにおける球状粒子の転落量は球状粒子とともスクレーパ壁に沿って移動する非球状粒子量、特に分離ゾーンにおける球状粒子転落方向への非球状粒子排列個数に律速される。

いま、簡単のために、球状粒子の転落を妨害する非球状粒子排列個数を対数うず巻スクレーパ壁に沿って移動する非球状粒子のみの挙動に着目して検討する。円板上 A 点 ($\theta = 0$) に連続的に供給された粒子径 d_{pi} なる非球状粒子群がスクレーパ壁 $\theta = \theta$ を通過するとき、円板半径方向 (厳密には、スクレーパ法線方向) に非球状粒子が $\delta_{r\theta}$ 個、高さ方向に $\delta_{h\theta}$ 個重なり合って移動する。そのときのスクレーパ壁沿いの粒子移動速度 u_θ [cm/sec] とすれば、単位時間当たり $\theta = \theta$ を通過する粒子個数 N [1/sec] は

$$N = \delta_{h\theta} \cdot \delta_{r\theta} u_\theta / d_{pi} \quad (6)$$

非球状粒子の供給速度 F_i [g/sec] とすれば

$$F_i = \phi_{vi} d_{pi}^3 \rho_{pi} N \\ = \phi_{vi} d_{pi}^2 \rho_{pi} u_\theta (\delta_{h\theta} \cdot \delta_{r\theta}) \quad (7)$$

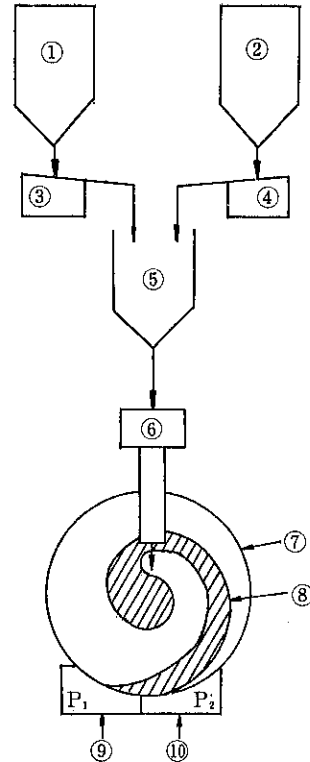
ここで、 ϕ_{vi} 、 ρ_{pi} は非球状粒子の体積形状係数及び密度である。また、一定の角速度 ω_i で対数うず巻スクレーパ壁に沿って $\theta = \theta$ を移動する非球状粒子移動速度 u_θ は、スクレーパの形状式(2)より

$$u_\theta = r_\theta \omega_i / \cos \alpha \quad (8)$$

これより、 $\theta = \theta$ を通過する非球状粒子個数 N_θ [-] は

$$N_\theta = \delta_{r\theta} \cdot \delta_{h\theta} = \left(\frac{F_i}{\phi_{vi} \rho_{pi} d_{pi}^2} \right) \left(\frac{\cos \alpha}{r_\theta \omega_i} \right) \quad (9)$$

これより、分離ゾーンにて、球状粒子の転落を律速する非球状粒子のスクレーパ法線方向の排列個数 N_θ は非球状粒子の供給速度 F_i に比例し、粒子径 d_{pi}^2 及び粒子移動速度 u_θ ($= r_\theta \omega_i / \cos \alpha$) に逆比例する。したがって、球状粒子の分離量を増大せしめるためには N_θ を小さくすればよい。その操作条件は(9)式より決めることができる。すなわち、処理すべき混合粒子の粒径が小さくなれば、その粒子の単位時間当たりの処理量は



- | | | |
|-----------|-----|-------------|
| ①球状粒子 | 用ホッ | ⑥輸送用電磁フィーダー |
| ②非球状粒子 | パー | ⑦分粒用回転円板 |
| ③④定量供給用電磁 | | ⑧scraper |
| フィーダー | | ⑨球状粒子側 |
| ⑤混合用容器 | | ⑩非球状粒子側 |
| | | 製品採取容器 |

Fig. 3 回転円板式連続分粒装置略図

粒子径の2乗に比例して減少することになる。また、分離ゾーンにて、 N_θ を減少せしめる手段として、粒子の移動速度 u_θ を増大せしめればよい。この場合、 u_θ の増大は r_θ の増大による方法、すなわち、円板直径の増大による方法が得策である。 ω_i の増大は遠心力 ($mr_\theta \omega_i^2$) の増大による非球状粒子の転落・滑落を促す。

2.3 分離効率に及ぼす操作条件の影響

2.3.1 円板傾斜角及び回転速度の影響

Fig. 3 は筆者らによって試作された傾斜回転円板による連続粒子形状分離装置の概要である。円板の直径が 50cm ϕ のガラス円板が使用され、その傾斜角は 4 $\sim$ 13 $^\circ$ の範囲に変えられるようになっている。使用されたスクレーパは(2)式にて、 $a_0 = 4.75$ cm、 $\alpha = 10^\circ$ ($p = 0.176$) を満足する対数うず巻状アクリル製スクレーパである。混合粒子には Table 1 に示す球状・非球状各 2 成分混合粒子が採用された。分離効率には、次式で定義される

Table 1

Mixt.	Materials	Density [g/cm ³]	Size range [cm]	Average dia. [cm]
A	Silica Sands* & Spherical Alumina	2.65 1.20	0.238-0.336	0.287
B	Silica Sands* & Spherical Alumina	2.65 1.20	0.336-0.400	0.368
C	Silica Sands* & Spherical Alumina	2.65 1.20	0.400-0.476	0.438
D	Silica gel* & Spherical Silica gel	1.78 1.96	0.238-0.336	0.287

* non-spherical particles

Newton 分離効率 η を採用し、整理を試みた。

$$\eta = (P_s/F_s) - (P_l/F_l) \quad (10)$$

ここで、 F_s 、 F_l は原料中の球状・非球状各粒子の供給速度、 P_s 、 P_l は球状粒子製品側 P_l にて単位時間当たり回収される球状・非球状各粒子量である。

Fig. 4 は同装置により球状・非球状混合粒子の連続分離を行った結果の代表例である。同図では、分離効率 η に及ぼす円板回転速度 n の影響について、円板の傾斜角 β をパラメータに示している。これより、(1) n の小なる範囲では、 η は n の増加にともない増大する。これは遠心力の小なる範囲では n の増加により分離ゾーンでの非球状粒子個数 N_θ が減少し、球状粒子の分離が促されることによるためである。(2) n のある範囲を超えると、 η は減少する。これは n の増大にともない、遠心力の効果が加わり、分離ゾーンにおいて非球状

粒子の滑落あるいは転落が生じたことによるものである。(3) η の最高値を示す n の値は β が大なるほど減少している。これは、 β の増加にともない、わずかな遠心力の作用によって非球状粒子が転落することによるものである。これらの結果は(5)式及び Fig. 2 の計算結果と定性的に一致する。

2.3.2 分離効率に及ぼす非球状粒子量の影響

Fig. 5 は非球状粒子の滑落のない ($P_l/F_l \approx 0$) 低回転速度領域で、かつ β の小なる傾斜円板 ($\beta = 7^\circ$) による分離操作の結果の代表例である。同図では、分離ゾーンにおける非球状粒子の半径方向排列個数の逆数 $1/N_\theta (\propto n d_{pi}^2 \rho_{pi}/F_l)$ と分離効率 η の実験的關係を示したものである。これより、次式の実験的關係が得られる。

$$\eta = 1 - \exp K(n d_{pi}^2 \rho_{pi}/F_l) \quad (11)$$

($K = -10^2$)

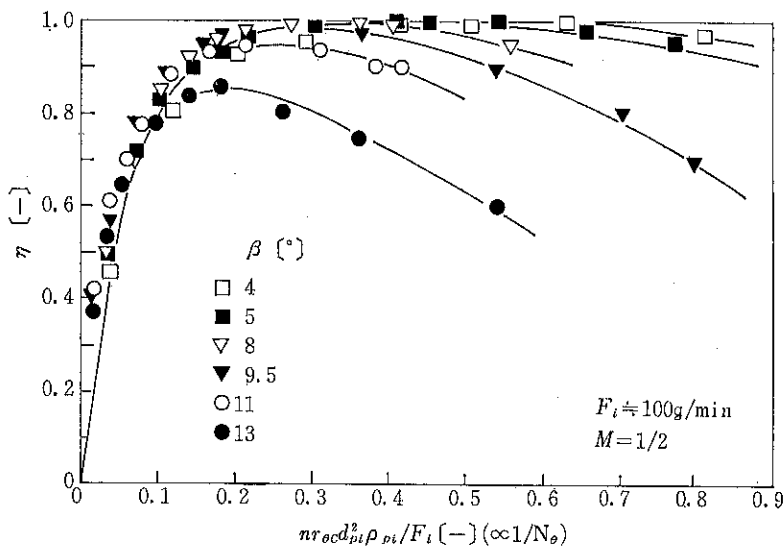


Fig. 4 η に及ぼす円板傾斜角 β と回転速度 n の影響 ($P_l \geq 0$ の場合)
(r_{oc} , d_{pi} , $\rho_{pi} = \text{const}$)

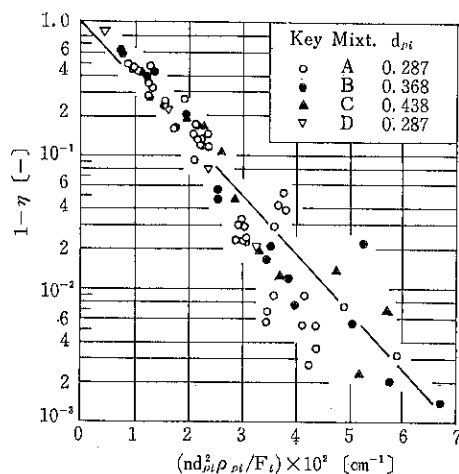


Fig. 5 Newton 分離効率 η に及ぼす分離ゾーン半径方向非球状粒子排列個数の関数 $1/N_{\theta}$ ($\propto n d_{pi}^2 \rho_{pi} / F_i$) の影響 (分離ゾーンの代表動径にC点の動径 $r_{\theta c} = 8.2 = \text{const}$ を採用)

ここで、定数Kは粒子特性及び粒子と円板との間の摩擦特性、およびスクレーパ形状特性によって与えられる(9式)。

非球状粒子の滑落のない操作条件のもとでは、同装置の分離効率は分離ゾーンに存在する非球状粒子個数 N_{θ} によって律速され、 N_{θ} の小なるにしたがい分離効率 η は増加していることが Fig. 5, (11)式からも認められる。これは(2.3.1)の検討結果を裏付けている。

3. 傘型回転円板による粒子形状分離操作^{(10),(11)}

3.1 分離装置の概要と特徴

上述のごとく、うず巻スクレーパを有する傾斜回転円板分離装置は混合物の滑りあるいは転り特性に対応して円板の傾斜角を容易に変えることができる操作上の利点をもっている。しかし、円板が一方のみに傾斜していることから、その分離ゾーンは斜面底部(bottom)のみに位置し、スクレーパ壁及び円板の一部の範囲(B-D間)に限られている。

同装置のこのような欠点を改善するために、筆者らは Fig. 6 に示すような傘型回転円板を用いた粒子形状分離装置を試作し、球状・非球状混合粒子のみならず、種々の形状を有する混合粒子の連続分離操作を試みたので、本章では、同装置の分離特性について記述する。

試作された傘型回転円板による分離装置の概略は Fig. 6 に示す通りである。同装置における基本的な分離機構は傾斜回転円板型分離装置と同じである。

図示のごとく、装置本体は円板中心から半径方向に一定の傾斜角(本装置では6°)を有する傘型円板(鉄製)であり、円板は常に水平に保たれ、所定の回転速度で回転できるようになっている。さらに、板上には残留する粒子を円板外にて連続的に回収するために、傾斜円板の場合と同様に、合成樹脂で成型した対数うず巻スクレーパ($a_0 = 4.75 \text{ cm}$, $\alpha = 10^\circ$)が搭載され、別の支柱に固定されている。また、円板上から滑落・転落する粒子を円板周囲全域にて回収できるように、図示のごとく、サンプラー(S1~S8)が設置されている。これより、同装置は円板の傾斜角は固定されているが、傾斜回転円板型装置に較べて、下記の利点がある。

- (1) 円板上のスクレーパ壁全域で混合粒子の分離ができ(分離ゾーンの拡張)、処理量の増大が期待できる。
- (2) 分離された製品・非製品が円板周囲全域で回収することができ、製品側粒子・非製品側粒子の境界を円板周囲の任意の場所で、2またはそれ以上に分割することができる。したがって、必要とする製品を自由に選択・採取できる。
- (3) 遠心力の変化を利用した粒子の形状分離が期待できる。

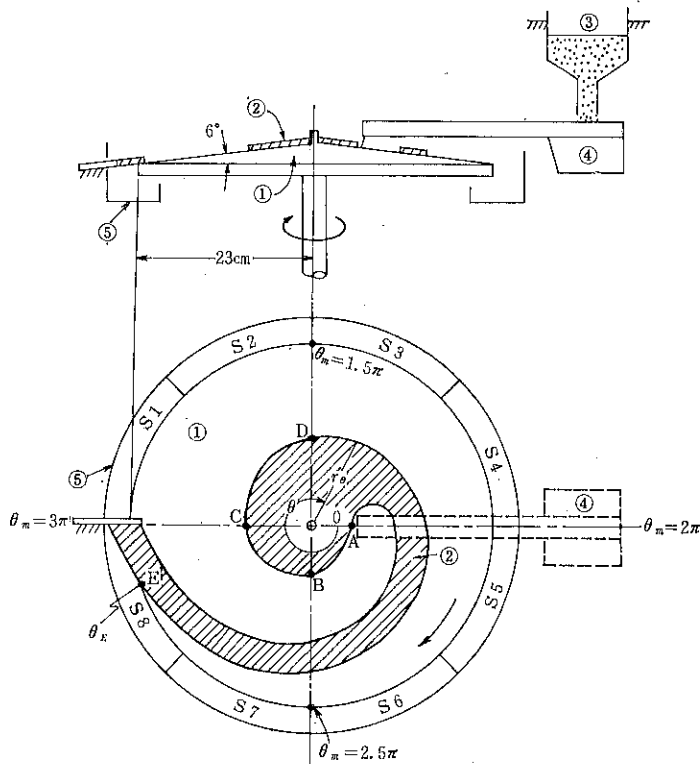
3.2 球状・非球状混合粒子の挙動と分離特性

3.2.1 分離挙動

非球状粒子の滑落のない、遠心力の小なる範囲では、円板上A点($\theta = 0$)に連続供給された球状・非球状混合粒子は円板の回転にともないスクレーパ壁に沿って移動する。より転落し易い位置にある球状粒子は偏角 θ の小なる(動径 r_{θ} の小なる)分離ゾーンにてスクレーパ壁を離れて転落を開始し、主として、S1, S2 近傍にて回収される。しかし、転落あるいは滑落できない非球状粒子、及びこれに転落を妨害された球状粒子は θ のより大なる方へと移動する。スクレーパ壁に沿った粒子の移動速度 u_{θ} は θ とともに増大し(8式参照)、非球状粒子の半径方向排列個数 $N_{\theta} (= \delta n_{\theta} \cdot \delta r_{\theta})$ の減少(9式)とともに、球状粒子の転落は容易になり、回収率も増加する。また分離ゾーンの拡張は粒子とスクレーパ壁との摩擦挙動により、球状・非球状粒子の再排列を促し、球状粒子の転落を助ける。

3.2.2 分離特性に及ぼす操作条件

Fig. 7 は同装置による球状、及び破碎シリカゲル粒子(いずれも-6/+7mesh 範囲)混合物の連続分離試験結果の代表例である。同図では、指定された製品(球状粒子)側回収位置 θ_{mc} と $\theta_m = 0 \sim \theta_{mc}$ までに回収された全製品にもとづく Newton 分離効率 η_{mc} の関係を、粒子供給速度 F をパラメータに示したものである。回転速度 n が一定のもとでは、回収位置 θ_{mc} の増大とともに、



- ① 傘型回転円板
- ② 対数うず巻スクレーパ
- ③ ホッパ
- ④ 電磁フィーダ
- ⑤ サンプラー

Fig. 6 傘型回転円板による連続粒子形状分離装置の概略

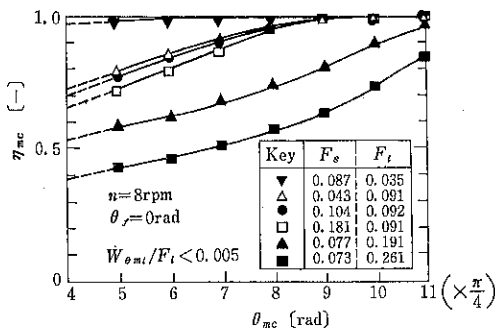


Fig. 7 傘型回転円板分離装置による球状・非球状混合粒子（球状・破碎シリカゲル粒子）の分離効率に及ぼす粒子供給速度の影響

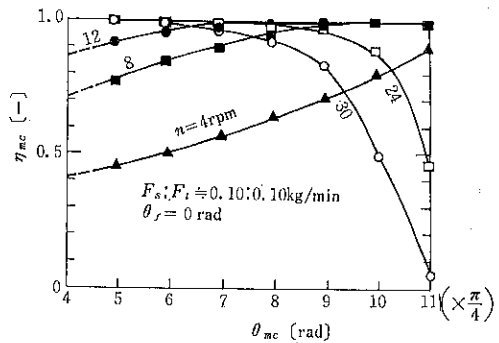


Fig. 8 傘型回転円板分離装置による球状・非球状混合粒子（球状・破碎シリカゲル粒子）の分離効率に及ぼす円板回転速度 n の影響

また非球状粒子供給速度 F_i の減少とともに、 η_{mc} は増大している。これは、いずれもスクレーパ近傍の非球状粒子半径方向の排列個数 N_θ の減少によるものである。

Fig. 8 は製品の回収位置 θ_{mc} と η_{mc} の関係に及ぼす円板回転速度 n の影響について検討した代表例である。低回転速度範囲 ($n=4\sim 12\text{rpm}$) では、 θ_{mc} とともに η_{mc} は増大し、また、 $\eta_{mc}=1.0$ に達する製品回収位置 θ_{mc} は n の増大にともない小さくなっている。すなわち、 n の増大とともに、供給後、短区間において球状粒子は 100% 回収されることを示している。これより、 n の増大により、単位時間当たりの処理量の増大が期待される。

一方、高回転速度範囲 ($n=24, 30\text{rpm}$) では、 θ_{mc} の小さい所で $\eta_{mc}=1.0$ に達しているが、 θ_{mc} の大なる範囲では、 η_{mc} の減少が認められる。これは非球状粒子の球状粒子製品側への混入によるものである。 n の大なる範囲においても、 θ_{mc} の小なる所では非球状粒子の滑落・転落はなく、 N_θ の減少が促され、球状粒子の回収率は増大する。しかし、非球状粒子もスクレーパ壁に沿って移動するにしがたい、回転半径の大なる位置 $r=r_\theta$ に押し出され、そこでより大なる遠心力 ($mr_\theta\omega^2$) をうけ、円板より落下する。したがって、高回転速度範囲では、非球状粒子も、スクレーパ終点 $E(\theta=\theta_E)$ に達する以前に回収される。

3.2.3 $\theta=\theta_E$ にて非球状粒子を回収する条件

対数うず巻スクレーパを有する傘型回転円板による分離操作において、非球状粒子のみ全てをスクレーパ終点 $E(\theta=\theta_E)$ にて回収することは、混合粒子から球状粒子を分離する上で重要な操作条件である。

いま、円板の角速度 ω と等しい角速度 ω_1 でスクレーパ壁を移動している非球状粒子が、スクレーパを離れる直前の半径方向位置を $r=r_\theta$ (動径) とすれば、(4)式を傘型回転円板上に適用することにより、次式が得られる。

$$\begin{aligned} f_s &= mr_\theta \rho^2 \omega_1^2 \cos \beta \\ &- mg \sin \beta - mr_\theta \omega_1^2 \cos \beta \\ &+ \mu_{d1} mg \cos \beta = 0 \end{aligned} \quad (12)$$

$$r_\theta = \frac{k}{\omega_1^2} = \frac{K}{\omega^2} \quad \left(\because K = \frac{g(\tan \beta - \mu_{d1})}{\rho^2 - 1} \right) \quad (13)$$

ここで、全ての非球状粒子を $\theta=\theta_E$ にて回収するための条件は $r_\theta=R$ (円板半径) とおけば

$$\omega \leq \sqrt{K/R} \quad (14)$$

3.3 非球状粒子群の形状分離操作

3.3.1 遠心力の連続変化にともなう粒子形状分離

Fig. 8 において認められるごとく、円板の回転速度 n の増大にともない θ_{mc} の大なるところで非球状粒子の

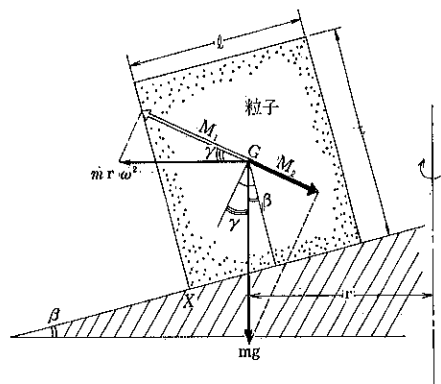


Fig. 9 傘型回転円板上 (半径 r) にある粒子の遠心力の作用による転倒モデル (粒子は直径 l 、高さ t なる円筒状粒子)
G: 重心の位置, M_1, M_2 : 点 X を支点とする左, 右方向への回転モーメント

回収が観測される。しかも、その回収位置にかなり広い分布が認められる。これは粒子の形状特性と密接な関係があるものと思われる。すなわち、本分離装置に設置されたうず巻スクレーパは非球状粒子の回収装置の働きのみならず、円板の回転とともに、非球状粒子を円板半径方向に強制的に押し出し、非球状粒子に遠心力効果の連続的な変化の場を与える。このような場に置かれた非球状粒子の転落は粒子の形状特性と密接な関係にあるものと推定される。ここで、粒子に遠心力の連続変化を与える本傘型分離装置による粒子の形状分離の可能性について、簡単な粒子の転倒モデルにより検討を加える。

いま、**Fig. 9** に示すように、傾斜角 β を有する傘型回転円板上、半径 r の位置にある底面直径 l 、厚み (高さ) t なる円筒状粒子の挙動について考える。円板が角速度 ω で回転しているとき、遠心力の作用により、この粒子が転倒するための条件は図上 X 点を支点とする左まわりの回転モーメント M_1 が右まわりのそれ M_2 よりも大きいことである。なお、ここでは、粒子と円板との間の滑り摩擦係数が大きく、少なくともスクレーパ壁近傍では粒子の滑りによる分離はないものとする。同図より M_1, M_2 は

$$\left. \begin{aligned} M_1 &= mr\omega^2 \overline{XG} \cos \gamma \\ M_2 &= mg \overline{XG} \sin \gamma \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

したがって、粒子が半径方向に転倒する条件は

$$r\omega^2 \cos \gamma > g \sin \gamma \quad (16)$$

ここで、遠心効果 $Z=r\omega^2/g$ とおけば

$$Z > \tan \gamma \quad (17)$$

ただし、 $\gamma = \tan^{-1}(l/t) - \beta = \tan^{-1}(1/\psi_u) - \beta$ }
 $\psi_u = t/l$ (粒子の形状指数の一つ) } (18)

Fig. 10 は円板上半径方向位置 $r=r$ における遠心効

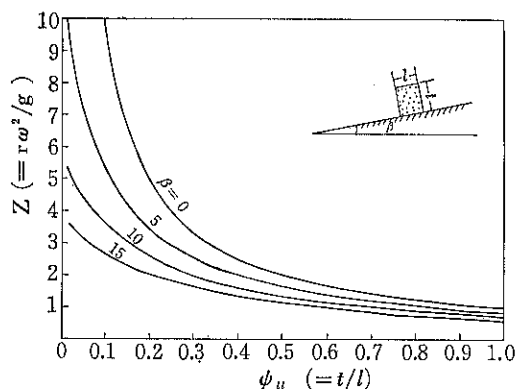


Fig. 10 傘型回転円板上にある円筒状粒子（直径 ℓ × 高さ t ）の転倒に必要な遠心効果 Z と粒子形状指数 ψ_u との関係

果 $Z (=r\omega^2/g)$ と、これにより転倒する粒子の形状指数 $\psi_u (=t/\ell)$ との関係を(7)式をもとに算出した結果である。同図では円板表面傾斜角 β をパラメータに示している。これより、 ψ_u の大なる粒子、すなわち、粒子の

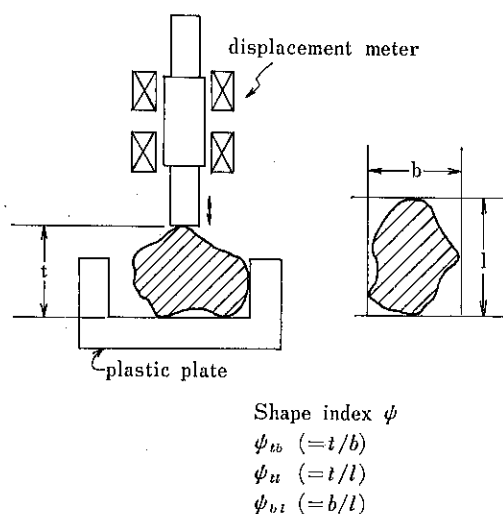


Fig. 11 粒子の3軸の測定と形状指数 ψ

長軸の大きさ ℓ と高さ方向の大きさ（厚み） t の比 t/ℓ の大きい粒子ほど遠心効果の小さな値で転倒することがわかる。これを、一定の角速度で回転し、うず巻スクレーパを有する傘型回転円板上に供給された ψ_u 分布を有する粒子群にあてはめれば、スクレーパによって強制的に半径方向に押し出されることにより遠心効果の連続変化をうけ、 ψ_u の大なる粒子ほど θ の小なる（ r_θ の小なる）スクレーパ壁近傍で転倒を開始する。ここで、ひとたび転倒した粒子は円板上を転落または滑落するものと考えれば、その結果、 ψ_u の大なる粒子ほど θ_m の小なる回収位置で、 ψ_u の小なる（偏平な）粒子ほど θ_m の大なる位置で採取されることが推定される。

3.3.2 非球状粒子の形状分離試験

本分離試験は上述の球状・非球状混合粒子の分離試験とほぼ同じである。また、本試験にて使用された粒子は Table 2 に示す粒子である。珪砂（非球状粒子）及び中空アルミナ粒子（球状、球欠を含む混合粒子）の各粒子群である。円板の回転速度 n は各粒子の落下（転落、滑落）特性を考慮し、円板全周にて回収できる範囲に設定された (Table 2)。また、粒子供給速度 F は円板上、特にスクレーパ壁近傍にて粒子間の接触がなく、1層1列 ($\delta n_\theta \cdot \delta r_\theta \leq 1.0$) に排列し、移動できる範囲内で調節された。

粒子の形状特性の代表値として Fig. 11 に示すごとく、平板上に安定な状態で置かれた粒子の3軸径（長軸 ℓ 、短軸 b 、厚み（高さ） t ）の実測値を組合せた形状指数、 $\psi_{tb} (=t/b)$ 、 $\psi_u (=t/l)$ 、 $\psi_{bl} (=b/l)$ を採用し、整理した。

3.3.3 形状指数と分離特性

Fig. 12, 13 は同装置による珪砂、及び中空アルミナ粒子の各形状分離試験結果の代表例である。同図では、形状指数 ψ_{tb} 、 ψ_u を採用した場合の結果を示したものであり、円板周囲における回収位置 θ_m (S1~S8) とそこで採取された粒子の ψ_{tb} 、 ψ_u 分布との関係によって整理したものである。回収位置によって ψ_{tb} 、 ψ_u 分

Table 2

	Sieve range [m]	Density [kg/m ³]	ψ_{tb} [—]	ψ_u [—]	ψ_{bl} [—]	n [min ⁻¹]	F [kg/min]
Silica sands (SS)	$(2.38-3.36) \times 10^{-3}$	2.65×10^3	0.25—1.35 (0.746/0.150)*	0.20—1.10 (0.604/0.127)*	0.40—1.00 (0.815/0.101)*	33	18.3×10^{-3}
Hollow alumina (HA)	$(3.36-4.00) \times 10^{-3}$	0.76×10^3 **	0.15—1.17 (0.874/0.163)*	0.11—1.03 (0.814/0.173)*	0.46—1.00 (0.925/0.071)*	$\begin{cases} 2 \\ 8 \\ 16 \end{cases}$	$\begin{cases} 2.02 \times 10^{-3} \\ 9.75 \times 10^{-3} \\ 5.82 \times 10^{-3} \end{cases}$

* Arithmetic mean value/standard deviation

** Apparent density of spherical particles

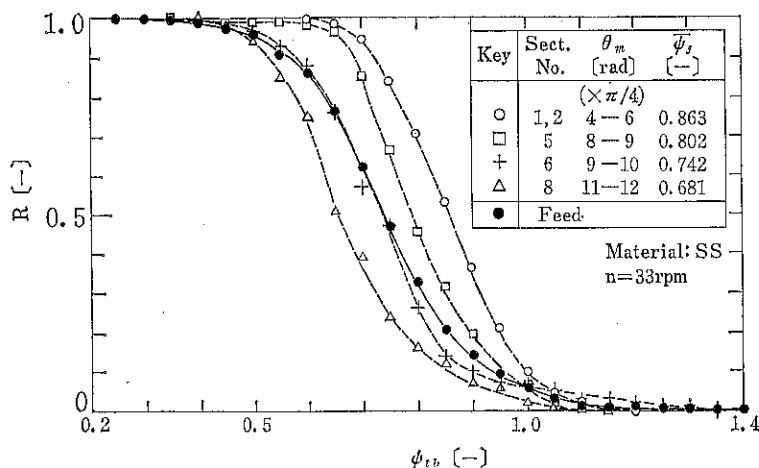


Fig. 12 傘型粒子形状分離装置による珪砂 SS の形状分離特性
(粒子回収位置 Sect. No (θ_m) と ψ_{tb} 分布の関係)

布が変化している。

Fig. 14 は珪砂 (非球状粒子) の形状分離特性を知るために、各回収位置と採取した粒子の ψ_{ti} , ψ_{tb} , ψ_{bi} の各形状指数との関係を比較したものである。同図では、回収位置 θ_m に対して、そこで回収された粒子の各平均形状指数 $\bar{\psi}_j$ を原料粒子の形状指数分布の平均値 $\bar{\psi}_F$ 、及びその標準偏差 $\sigma_{\psi F}$ をもとに規準化した値 $Y = (\bar{\psi}_j - \bar{\psi}_F) / \sigma_{\psi F}$ の変化を点綴したものである。これより同装置では、 ψ_{bi} (粒子の短長比) による形状分離よりも、粒子の厚み t を含む ψ_{ti} , ψ_{tb} (偏平度) の差違による形状分離がより可能であることを示している。

これによれば、 ψ_{ti} , ψ_{tb} の大なる粒子ほど、 θ_m の小なる位置で回収され、偏平な粒子ほど、 θ_m の大なる位置で回収されている。これらの結果は、2.3.1.におい

て検討された粒子の転倒モデルの解析結果と定性的に一致する。すなわち、 ψ_{ti} , ψ_{tb} 分布を有する珪砂がスクレーパ壁に沿って円板半径方向に押し出され、スクレーパの動径 r_θ とする遠心力 $mr_\theta\omega^2$ をうけ、粒子の水平軸 b , ℓ に対して、厚み t の比較的大きい不安定な粒子ほど、小なる遠心力の作用、すなわち、 r_θ の小なる位置で転倒、落下を開始する。これより、 θ_m の小なる所では ψ_{ti} , ψ_{tb} の大なる粒子が採集される。なお、同装置による粒子の質量差、粒径差による分離について検討したが、Fig. 14 に示すごとく、これらによる分離効果は認められない。なお、同図にて、 $\bar{m}_i$, $\bar{m}_F$ は各回収位置で採取された粒子、及び原料粒子の 1 個当たりの平均質量、 σ_{mF} は原料粒子質量分布の標準偏差値である。

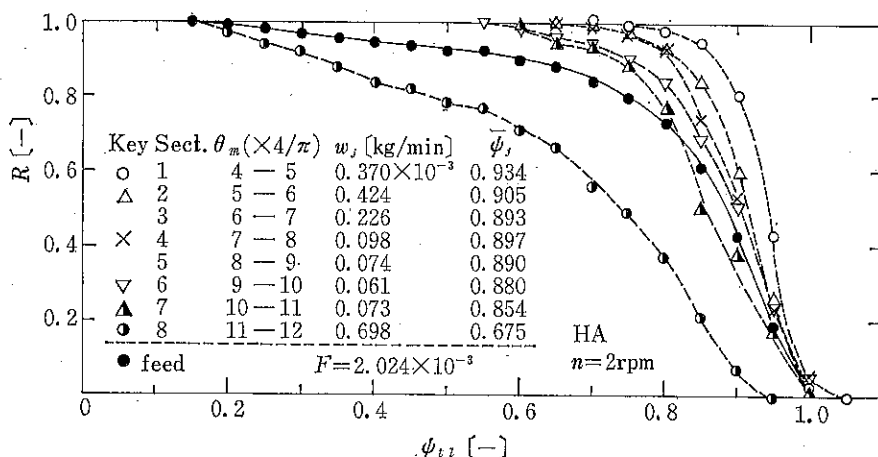


Fig. 13 傘型粒子形状分離装置による粒子 HA (中空アルミナ粒子) の形状分離特性
(粒子回収位置 Sect. No., (θ_m) と ψ_{ti} 分布の関係)

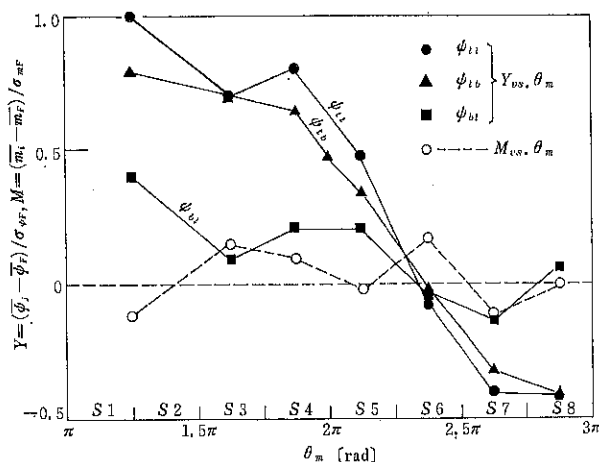


Fig. 14 傘型回転円板粒子形状分離装置による珪砂 SS (非球状混合粒子) の形状分離特性 (粒子回収位置 θ_m の変化と粒子形状指数変化 (Y) 及び単一粒子平均質量変化 (M)) (ψ_F, ψ_J : 原料, 各回収粒子平均形状指数, σ_{ψ_F} : 原料粒子形状分布標準偏差)

4. 結 言

1) 対数うず巻スクレーパを有する傾斜回転円板, 及び傘型回転円板による連続粒子形状分離装置が試作され, 粒状物質の形状分離に有効であることを得た。

2) 球状・非球状 2 成分混合粒子を用いて, 同装置の分離機構について基礎的に検討した。これより, 同装置の分離効率と操作条件に関する知見を得た。

3) 傘型回転円板上に設置されたうず巻スクレーパによる粒子の回収と円板半径方向への押し出し効果を利用すれば, 同装置は遠心力の連続変化による多成分系非球状混合粒子の連続粒子形状分離装置として有効である。

参 考 文 献

- 1) Tsubaki, J., G. Jimbo: Powder Technol., 22, 161 (1979)
- 2) 後藤圭司: 粉砕, No. 25, 65 (1980)
- 3) 古閑・遠藤・杉本・山口: 化学工学論文集, 8, 285 (1982)
- 4) Carpenter, F. G., V. R. Deitz: J. Research N.

B. S. 47, 139 (1951)

- 5) 杉本・山本: 粉体工学研究会誌, 8, 426 (1971)
- 6) 杉本・山本: 化学工学協会第 5 回秋季大会研究発表講演要旨集 p. 73 (1971) (大阪)
- 7) 杉本・山本: 化学工学協会第 38 年会研究発表講演要旨集 (第 1 分冊) p. 203 (1973) (東京)
- 8) Sugimoto M., K. Yamamoto, J. C. Williams: J. Chem. Eng., Japan, 10, 137 (1977)
- 9) 山本, 杉本: 粉体工学誌, 16, 521 (1979)
- 10) 山本, 杉本: *ibid.*, 22, 626 (1985)
- 11) 山本, 杉本: *ibid.*, 22, 813 (1985)
- 12) 篠原, 松岡: 粉砕, No. 30, 21 (1986)
- 13) Abe, E. and H. Hirose: J. Chem. Eng., Japan, 15, 325 (1982)
- 14) Nakagawa, M., M. Furuchi, M. Yamahata, and K. Gotoh: Proc. 14th Fine Particle Soc. Meeting, Hawaii (1983)
- 15) Sugimoto, M.: 国際粉体工学シンポジウム論文集, p. 726, 粉体工学会 (1982)

傾斜回転円筒による粒状物質の形状分離

古内 正美* 後藤 圭司*
Masami Furuuchi Keishi Gotoh

1. はしがき

粒子形状が粉体の流動性や充填性などに大きな影響を及ぼすことは良く知られている。例えば球形粒子ほど一般に密度が高い充填体を作ることができる。

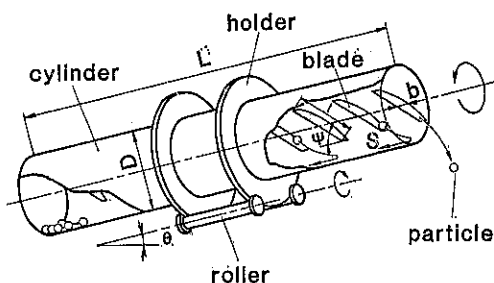
粉粒体を形状によって分離する方法は、その選別原理から二種に大別される。そのひとつは斜面上を落下する粒子の速度が粒子形状によって異なることを利用する方法であり、他は、同じふるいを通過する確率が粒子形状によって異なることを利用する方法である¹⁾。著者らは、前者に属する新しい方法のひとつとして、内壁に一系列の傾斜ブレードをとりつけた傾斜回転円筒を用いる方法を提案し、その原理と分離性能を報告した^{2),3)}。

本稿はこの傾斜回転円筒による粒状物質の形状分離の原理と性能を紹介し、球形、非球形粒子の二種混合粒子を分離する際の実験結果の予測について述べる。なお、本装置は連続操作と回分操作の二通りが可能であるが、ここでは後者の場合を中心に述べる。

2. 形状分離機の構成と分離原理

2.1 形状分離機の構成

形状分離機は Fig. 1 に示すように、内壁に互いに平行な傾斜ブレードを一系列に取付けた円筒と、これを保持するための2枚のリング駆動部で構成される。分離機の諸元は Table 1 に掲げた。傾斜させた円筒の底には底板がとりつけられており、形状分離される粒子はこの底の部分に供給される。円筒回転開始と同時に回分式形状分離処理を受ける。この底板をとりはずして円筒の中央付近に粒子を連続的に供給すれば、連続的な形状分離が



S = particle trajectory

Fig. 1 形状分離機の概略

Table 1 形状分離機の諸元

Inner diameter of cylinder, D	90mm
Cylinder length, L	600mm
Blade length, l	85mm
Blade width, b	20mm
Number of blades, n	10
Inclination angle of blade, ψ	45deg.
Inclination angle of cylinder, θ	2 or 4deg.
Rotational frequency, N	0.2~0.6s ⁻¹

可能である。円筒はアルミ引抜管製で、その内表面は粒子がころがるのに適度な摩擦を有する。

2.2 分離原理

円筒の底に挿入された粒子は円筒が回転し始めると、ブレードによってかき上げられた後円筒出口方面へ押し出され、その後円筒内面上を円筒底方向へころがり落ちる。Fig. 2はこの時に円筒内の1個の粒子が描く概略の運動軌跡とブレードの位置関係を示したものである。横軸は円筒の周方向への移動距離、縦軸は円筒軸方向距離である。1の粒子軌跡を通る粒子は、ブレードから打出されてから1回転後に同じブレードの下端と丁度出合

* 豊橋技術科学大学エネルギー工学系
(〒440 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)
Tel. (0532) 47-0111

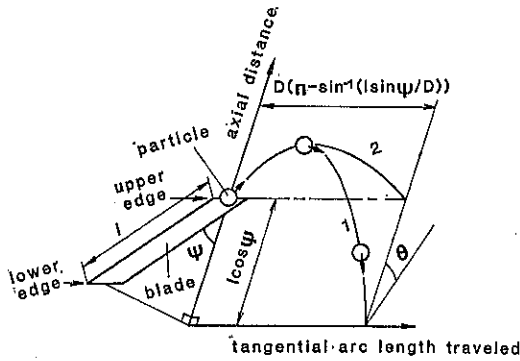


Fig. 2 分離機内の粒子軌跡とブレード位置

う。粒子が打出されたブレード段に留るか下段のブレード段に落ちるかの限界がこの粒子軌跡1に対応し、この時の円筒回転数を下部臨界回転数と呼ぶ。一方、軌跡2を通る粒子はブレードから打出されてから一回転後のブレードの上端と出会う。このブレード段に粒子が留るか上段へ運ばれるかの限界がこの軌跡2である。これに対応する円筒の回転数を上部臨界回転数と呼ぶ。回分式処理では円筒内に残留する粒子と円筒外に排出される粒子とに選別するため、これを規定する上部臨界回転数を以下では単に分離限界回転数と呼ぶ。このように分離限界回転数は粒子が分離機内で運動する際の軌跡に依存しているが、この軌跡は粒子形状によって異なる。すなわ

ち、ころがりにくい粒子ほど円筒下部方向への落下速度が遅くなるため、分離限界回転数は低くなる。本形状分

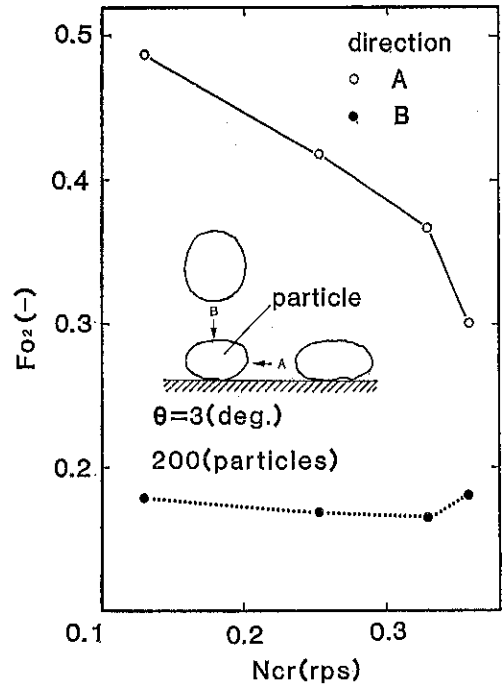


Fig. 3 分離限界回転数 N_{cr} と粒子輪郭画像から得られるフーリエ係数第2項 F_{02} の関係

Table 2 試料粒子の物性

particle	$\bar{f}(-)$	$\bar{e}(-)$	$\sigma_f(-)$	$\sigma_e(-)$	$\bar{y}(\text{mm})$	$\rho(\text{kg/m}^3)$
nylon spheres	—	—	—	—	3.00	1120
spheroidal polystyrene pellets	0.734	0.845	0.216	0.0934	3.89	1060
elliptic-cylindrical polystyrene pellets	0.561	0.755	0.111	0.117	2.55	1060

x = maximum diameter of particle
 y = intermediate diameter of particle
 z = minimum diameter of particle
 $f = z/x, e = y/x$
 $\bar{f}$ = average value of f
 $\bar{e}$ = average value of e
 $\bar{y}$ = average value of y
 σ_f = standard deviation of f
 σ_e = standard deviation of e
 ρ = density of particle

離機はひとつのブレード段を構成単位とする直列多段分離構造となっている。回分式の場合、円筒底に供給された粒子のうち、分離限界回転数が分離機運転回転数よりも小さいものは次々に出口方向に運ばれて分離機外へ排出される。他の粒子は円筒内に残留する。Fig. 3 は Table 2 に掲げた形状分布が広い楕円体形のポリスチレン粒子について、分離限界回転数 N_{cr} と粒子の2次元輪郭画像のフーリエ級数展開から得られるフーリエ係数第2項 F_{02} の関係を示したものである。 F_{02} は偏平度に対応した量で、これが大きい程より偏平となる。図中には粒子を平面上に安定に置いて最も偏平とみなされる方向(A)から見た場合と真上から見た場合(B)のフーリエ係数を示したが、A方向から見た場合の F_{02} の値と N_{cr} の間に相関があり、この向きの粒子形状差に基づいて分離が行なわれると言える。

2.3 傾斜回転円筒による粒子形状分離の特長

本形状分離機による形状分離の特長は以下のようにまとめられる。

- (i) 直列多段構造に基づく多段分離操作が高い分離効率をもたらす。また分離機を比較的小型にできる。
- (ii) 回転数のみの調整によって任意形状の粒子を選別できる。
- (iii) 回分、連続両方式の操作が可能である。

なお、本分離機によって選別できる粒子径は数百 μm 程度と予想される。これは粒子のころがりを利用するため、従来提案されてきた全ての形状分離法にほぼ共通する限界である。

3. 粒子滞留時間分布と分離効率

定められた運転条件に対して分離効率を予測することは、分離機的设计法と最適操作法を考える上で重要である。ここでは、最も基本的な球形粒子と非球形粒子の二種混合粒子をとりあげ、分離効率を支配する重要な因子である粒子滞留時間分布を考察し、分離効率の理論を述べる。

3.1 粒子滞留時間分布

粒子滞留時間分布は形状分離機のパフォーマンスを左右する重要な因子である。Meloy⁴⁾はシーブ・カスケードグラフと呼ぶ同じ寸法の多数のふるいを直列多段に積み重ねた装置を1次遅れ要素の直列系としてモデル化している。これに似た考えで、以下では、非球形粒子が分離機に投入された場合の粒子滞留時間分布を考察する。この場合、粒子の流れは出口方向に向うものだけとなる。

ひとつのブレードを含む円筒部分をカスケード・モデル

ルの1段とみなし、ある段から隣の段への粒子流量はその段に存在する粒子個数に比例すると仮定すれば、各段における粒子個数収支は以下になる。

$$dM_N(1)/dt = -K_N(1)M_N(1) \quad (1)$$

$$dM_N(i)/dt = K_N(i-1)M_N(i-1) - K_N(i)M_N(i) \quad (2)$$

($i=2, 3, \dots, n$)

$$dM_N(n+1)/dt = K_N(n)M_N(n) \quad (3)$$

ここで $M_N(i)$ は i 段目に存在する非球形粒子の個数、 $K_N(i)$ は i 段目の流量係数でこの逆数がその段における平均滞留時間となる。 n は分離機の見終段、 $n+1$ は分離機外の粒子回収容器にそれぞれ対応する。いま、 $K_N(i) = K_N = \text{一定}$ の場合を考えると、式(1)~(3)は整理されて次のように書ける。

$$dM_N(n+1)/M_{N0} = [K_N t^{n-1} e^{-K_N t} / \Gamma(n)] dt \quad (4)$$

ここで M_{N0} は初段に投入された初期非球形粒子個数、 $\Gamma(n) = (n-1)!$ である。式(4)は粒子滞留時間分布が $t \sim t+dt$ の間にある確率を表わす。よって平均滞留時間 T_R は

$$T_R = \int_{t=0}^{t=\infty} t dM_N(n+1)/M_{N0} = n/K_N = n t_R \quad (5)$$

ここで $t_R (=1/K_N)$ は1段当りの平均滞留時間である。式(5)から時刻 t における各段の非球形粒子個数を与える式が導かれる。

$$M_N(i) = M_{N0} K_N^{i-1} t^{i-1} e^{-K_N t} / \Gamma(i) \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (6)$$

$$M_N(n+1)/M_{N0} = 1 - [\{ K_N^{n-1} / \Gamma(n) \} t^{n-1} + \{ K_N^{n-2} / \Gamma(n-1) \} t^{n-2} + \dots + \{ K_N^2 / 2! \} t^2 + K_N t + 1] \exp(-K_N t) \quad (7)$$

Fig. 4 は分離機外に排出された非球形粒子の質量分率の時間変化を示したもので、図中の実線は式(7)による計算結果である。ここで、使用した非球形粒子は Table 2 に示した楕円柱形のポリスチレン粒子である。また、流量係数 K_N は式(7)が実験値に良く合う様に定めてあ

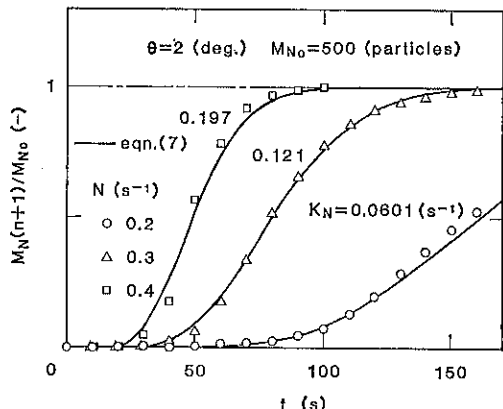


Fig. 4 分離機外に排出された非球形粒子の質量分率 $M_N(n+1)/M_{N0}$ の時間変化

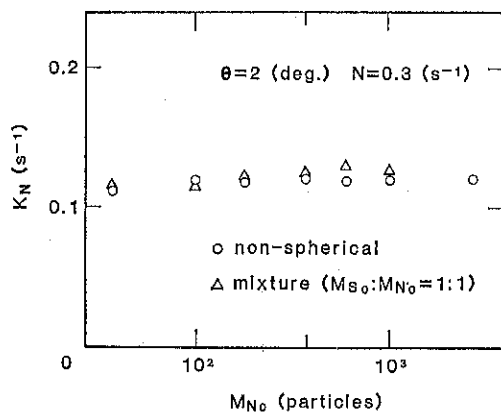


Fig. 5 分離機に投入された非球形粒子の全個数 M_{N0} と流量係数 K_N の関係

る。計算結果は実験値の傾向を良く説明している。 K_N の値は円筒回転数の増加に応じて大きくなるが、これは粒子滞留時間が短くなるためである。 K_N の値は分離限界回転数と同様に粒子形状に依存する。

Fig. 5 は分離機に投入された非球形粒子の全個数 M_{N0} と流量係数 K_N の関係である。本実験範囲では K_N は非球形粒子のホールドアップにほぼ無関係で、また、球形粒子の存在にも影響されない。これは非球形粒子の分離限界回転数に対して、本実験で設定される円筒回転数が十分に大きいためである。一方、球形粒子として用いたナイロン球については、ここでは示していないが、総数が 50 個程度を越えると急速に流量係数 K_S が減少する。

3.2 形状分離効率

形状分離機の性能は粒子ホールドアップと粒子滞留時間に大きく依存している。前述のように、非球形粒子の分離限界回転数に比べて十分に大きい回転数で運転するため、投入した球形粒子が非球形粒子の流れにひきづられて分離機外へ排出されるために分離効率の低下が生ずる。

球形粒子が非球形粒子の流れの中にトラップされる確率は混合粒中の非球形粒子の個数密度に依存すると考えられる。また、球形粒子が自由に動くことのできる空間は隣接する球形粒子が増えることによっても減少する。したがって i 段目にある 1 個の球形粒子が主流である混合粒子の流れから離脱する確率を式(8)のように仮定する。

$$P(i) = \exp[-\xi \{M_N(i) + M_S(i)\}] \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (8)$$
ここで ξ は定数、 $M_N(i)$ と $M_S(i)$ はそれぞれ i 段目に存在する非球形粒子と球形粒子の個数である。

前節と同様にして、各段の球形粒子の個数収支は次式のようになる。

$$dM_S(1)/dt = K_S P(2) M_S(2) - K_N [1 - P(1)] M_S(1) \quad (9)$$

$$dM_S(i)/dt = K_N \{ [1 - P(i-1)] M_S(i-1) - [1 - P(i)] M_S(i) \} + K_S \{ P(i+1) M_S(i+1) - P(i) M_S(i) \} \quad (i=2, 3, \dots, n-1) \quad (10)$$

$$dM_S(n)/dt = K_N \{ [1 - P(n-1)] M_S(n-1) - [1 - P(n)] M_S(n) \} - K_S P(n) M_S(n) \quad (11)$$

$$dM_S(n+1)/dt = K_N [1 - P(n)] M_S(n) \quad (12)$$

ここで K_S は球形粒子の下向き流れに対する流量係数、 K_N は非球形粒子の上向き流れに対する流量係数である。時刻 t におけるニュートン分離効率 η_t は以上の式から次のように求められる。

$$\eta_t = \frac{M_N(n+1)}{M_{N0}} - \frac{M_S(n+1)}{M_{S0}} = 1 - \{ [K_N^{n-1} / \Gamma(n)] t^{n-1} + \dots + (K_N^2 / 2!) t^2 + K_N t + 1 \} \exp(-K_N t) - M_S(n+1) / M_{S0} \quad (13)$$

ここで M_{N0} と M_{S0} はそれぞれ初段に投入される非球形粒子と球形粒子の初期個数である。

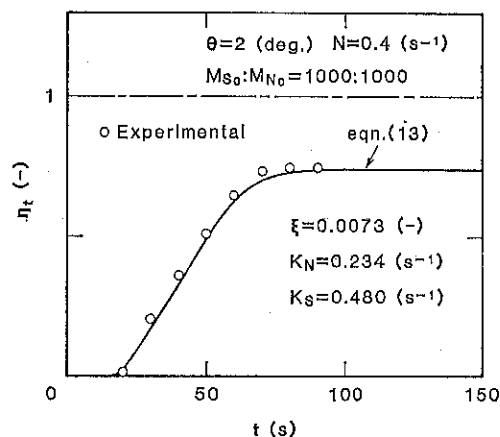


Fig. 6 分離効率 η_t の時間変化

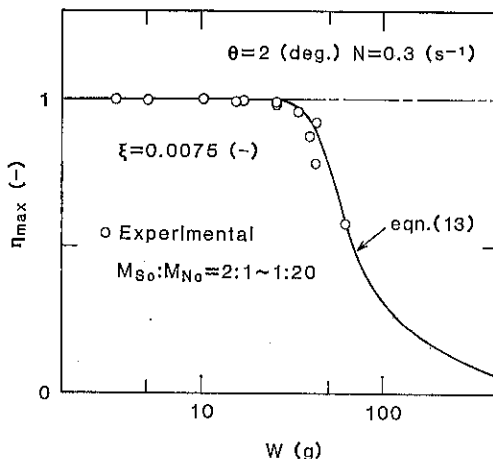


Fig. 7 分離機に投入した総粒子量 W と最大分離効率 η_{max} ($N=0.3 \text{ S}^{-1}$)

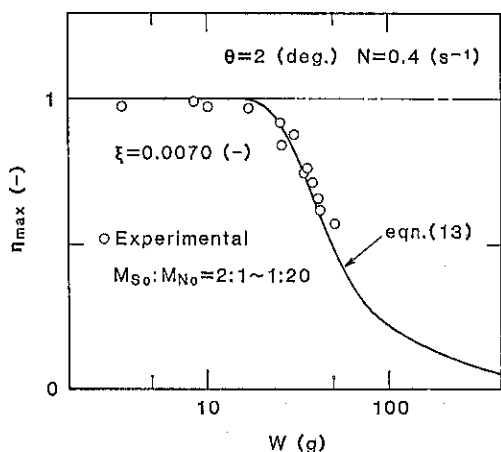


Fig. 8 分離機に投入した総粒子量Wと最大分離効率 $\eta_{\max}$ ($N=0.4 \text{ S}^{-1}$)

Fig. 6 は分離効率の時間変化を示す。 η_t はある時間経過後にその最大値 $\eta_{\max}$ に到達する。実線は式(13)から求めた。なお、式(8)中の定数 ξ は実験で得られる最大分離効率 $\eta_{\max}$ に理論値が良く一致するように定めてある。Fig. 7 と Fig. 8 は分離機に投入した総粒子量Wと最大分離効率の関係を示している。 $\eta_{\max}$ は総粒子量のみに依存し、混合比にはほとんど無関係である。理論曲線は実験結果と良い一致を示している。

4. 円筒回転数および傾斜角と粒子滞留時間の関係

もし1段当りの平均粒子滞留時間が円筒回転数と傾斜角から求められれば、種々の運転条件についての最大分離効率が式(13)から求められる。したがって形状分離操作の最適条件を知ることができる。Fig. 9 は円筒傾斜角 $\theta=2\text{deg.}$ の時の円筒回転数Nと球形粒子、非球形粒子

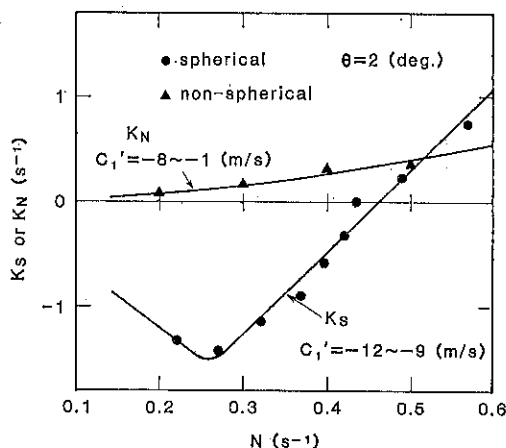


Fig. 9 円筒回転数と流量係数の関係 ($\theta=2\text{deg.}$)

の流量係数 K_S , K_N の関係である。ここで円筒下部方向への粒子の流れを負符号としている。 K_N の値は円筒回転数の増加に応じて次第に増加するだけであるのに対して、 K_S は一度減少した後増加に転じ、その後は単調に増加している。実用上はこのような傾向を表現する実験曲線を得るだけで十分であるが、分離機内の粒子運動軌跡を2次曲線で近似することによってこのような結果を推定することが可能である。図中に示した実線はこの計算結果で、 C_1' は粒子形状に関連した定数である。ここではこの説明は省略するが、詳細は文献³⁾を参照されたい。

5. 二種混合粒子の最適形状分離条件

Fig. 9 に示した円筒回転数と流量係数 $K (=1/t_R)$ の関係を用いて、種々の運転条件に対するニュートン分離効率とその最大値を式(13)から導くことができる。Fig. 10 と Fig. 11 中の実線は総粒子量Wと円筒回転数Nの関数として計算されるニュートン分離効率で、それぞれ

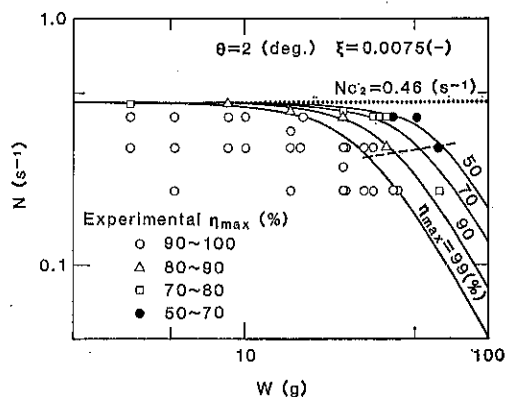


Fig. 10 総粒子量Wおよび円筒回転数Nと最大ニュートン分離効率 $\eta_{\max}$ の関係 ($\theta=2\text{deg.}$)

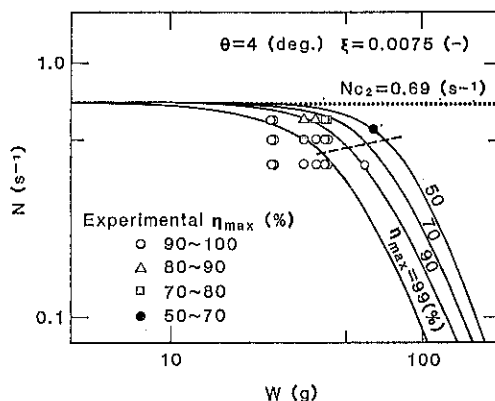


Fig. 11 総粒子量Wおよび円筒回転数Nと最大分離効率 $\eta_{\max}$ の関係 ($\theta=4\text{deg.}$)

円筒傾斜角 $\theta=2\text{deg.}$ と 4deg. の場合である。図中の点線は球形粒子の分離限界回転数 N_{C2} である。総粒子量 W と円筒回転数 N が増加するにつれて分離効率は一減少する傾向を理論結果は良く表わしている。

混合粒から多数の非球形粒子を可能な限り早く、しかも高い分離効率で形状分離することが望ましい。したがって最適分離の条件は $WK_N\eta_{\max}$ を最大にすることと考える。Fig. 10 と Fig. 11 中の破線はこの量が各効率に対して最大となる点を結んだものである。もし希望する分離効率が与えられたならば、Fig. 10 または Fig. 11 中の破線から N と W の最適値を読みとることができる。

6. あとがき

粒状物質を形状に基づいて分離する方法のひとつとして、ブレード付傾斜回転円筒を概説した。まずその構成と分離原理を述べ、球形、非球形粒子の二種混合体の分離性能を実験的、理論的に考察して、最適分離操作条件

を求めた。

現状の形状分離法は数百 μm 径以上の比較的大きい粒子の形状分離に制限されるが、この応用を開拓すると同時に、より微小な径の粒子も分離可能な方法の開発が必要であらう。

引用文献

- 1) 古内正美, 後藤圭司, J. K. Beddow: 粋粋, [29] 84 (1985)
- 2) Nakagawa, M., M. Furuuchi, M. Yamahata, K. Gotoh and J. K. Beddow: Powder Technol., 44, 195 (1985)
- 3) Furuuchi, M., M. Nakagawa, M. Suzuki, H. Tsuyumine, and K. Gotoh: Powder Technol. in press
- 4) Meloy, T. P., N. Clark, T. E. Durney, and B. Pitchmani: Chem. Engng. Sci., 40, 1077 (1985)

特許一言メモ

No. 79

——公開技報の掲載件数 9 万件を突破——

公開技報の掲載件数が、一昨年 9 月で 9 万件を突破した。また、掲載企業数も累計で 416 社に達した。公開技報とは昭和 51 年 6 月、発明協会が企業における研究開発の成果を早期に公開し、技術開発のより一層の促進と技術の交流を図るとともに研究開発の重複や無駄な出願を防止することを目的として発行したもの。

公開技報への掲載効果としては、

- ①原稿受理後、20～50 日と極めて短期間で技術を公知化でき、かつ防衛出願の代替として後願出願の排除効果が大きい。
- ②出願経費と比べ極端に安価で、出願経費が節減できる

③特・実明細書作成に比べ書類作成が容易で、手続きが簡便。

④研究・技術者に対し、研究結果公表の場を与えることにより、発明意欲の向上が図れる。

また、購読の効果として、

- ①重複研究・開発を早期に発見でき、かつ未然に防止できる。
- ②自社の無駄な出願（重複出願）を回避できる。
- ③公知資料、情報提供、異議申立用等として活用できる
（「特許公報類のご案内」No. 159 号より）

微粉碎の可能性とその限界

—— 最近の微粉碎研究の動向 ——

神保 元二*

Genji Jimbo

1. 緒論——いまなぜ微粉碎か

最近の微粉碎からさらに超微粉碎に至る粉碎技術に対する産業界の関心は依然としてきわめて高いものがある。これは現在、新素材革命あるいは材料革命といわれる材料技術の新しい展開が進められ、その原料生産としてミクロン・オーダーの粒子からさらにサブミクロンの粒子の製造が様々な角度から注目されているからである。とくにニューセラミックスを含むセラミックスの分野での要求が顕著である。セラミックス原料の製造は粉碎のみとは限らないことはいうまでもないが、同時に分散を含めた粉碎が何といても一番大きい位置を占めていることも否定できない。しかしセラミックスに限らず、磁性材料金属粉、食品、医薬品、その他のケミカルズなど、微粉碎が問題となっている分野はきわめて多い。

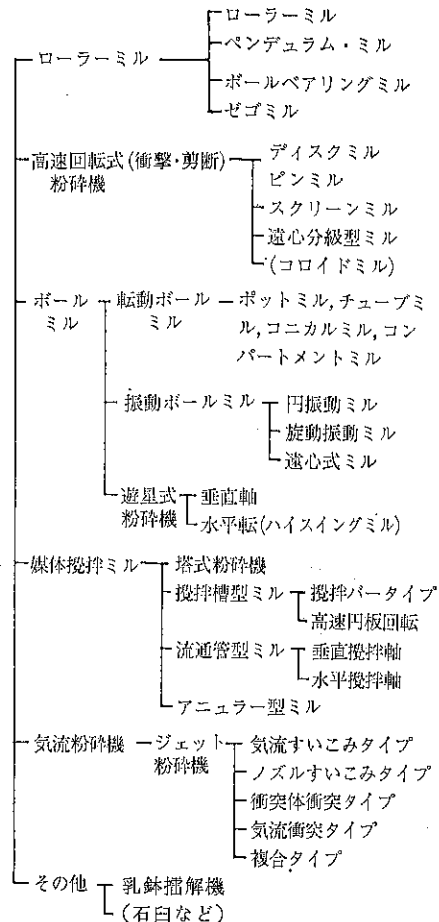
その中で当面の課題は何といっても微粉碎から超微粉碎——とくに機械的粉碎でどこまで細かい粉体を得られるか、ということ、を、他の微粉碎製造法との対比で明らかにしていくことであろう。従ってここでは微粉碎の限界、限界粒度（比表面積、粒度分布）に重点をおいて最近の微粉碎技術の動向を展望したい。

2. 微粉碎機とその操作条件

まず現在用いられている各種の破砕機、粉碎機のうち、他の化学的、物理的な微粉製造方法と競争して超微粉をねらう可能性のある微粉碎機として分類しようと思われるものを Table 1 に示した。しかし、粉碎機の種類には定説はなく、ここに示したものも1つの試案に過ぎない。

* 名古屋大学工学部化学工学科
(〒464 名古屋千種区不老町)
Tel. (052) 781-5111

Table 1 微粉碎機の種類



この微粉碎機の定義であるが、ここでは一応数十 μm から $1\mu\text{m}$ 前後までの粉碎を対象とすることとし、 $1\mu\text{m}$ 以下は超微粉碎と分類しておく。最近、金属超微粒子などはその範囲が 1nm から 100nm ($10\text{\AA}$ ~ $0.1\mu\text{m}$) という定義で大体まとまりつつあり、それと対応させる

と $0.1\mu\text{m}$ 以下を超微粉碎とすることが望ましい。

しかし、現状では機械的粉碎で $0.1\mu\text{m}$ 以下の超微粒子をつくることはほとんど不可能に近いと考えていいので、現在の限界粒度である $1\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ のサブミクロンの範囲以下を超微粉碎としていいであろう。

さて Table 1 に示した粉碎機は、湿式-乾式、回分-連続、という分類で各々次のように 2 つのカテゴリーに分けることができる。前者については、

- 乾式のみ：ロール転動ミル、高速回転粉碎機、気流粉碎機
- 乾式、湿式両用：ボールミル、攪拌ミル、乳鉢
- 湿式のみ：ある種の攪拌ミル（例えばアニュラー型ミル）

また、後者については

- 連続のみ：ロール転動ミル、高速回転粉碎機、気流粉碎機
- 連続、回分両用：ボールミル、媒体攪拌ミル
- 回分のみ：ボールミルの或る種（例えば遊星粉碎機の或る種）、乳鉢

当然のことながら、現在工業的生産として用いるためには、連続粉碎が前提になる。また実際、ほとんどすべての粉碎方法は、連続粉碎が可能である。しかし、連続粉碎が専用の粉碎方法と両用の粉碎方法とを分ける因子は何であろうか。それは結局、粉碎機中の滞留時間、ということになるであろう。高速回転ミルとジェットミルでは粉碎機中の被粉碎物の滞留時間を恐らく数十秒以上にすることは不可能と考えていいであろう。ローラー転動ミルはもう少し長い時間滞留しうるだろうか。一方、ボールミルや攪拌ミルは恐らく 1 分以内の滞留時間という条件は求めにくいのではなかろうか。その意味ではその連続性には限界がある。しかし一方、ボールミル、攪拌ミルでも十数分以上の滞留時間を得ることはきわめて難しいと考えられる。従ってそれ以上の粉碎時間を要する場合は回分粉碎方式をとることとなる。現にいまはほとんどのミクロン・オーダー、サブミクロン域の微粉体が回分式粉碎でつくられている。

しかし次に、回分式であれば、粉碎機中の滞留時間をいくらでも長くとして、いくらでも細かい微粉体を与えることができるかという点、これはそうはいかない。周知のように粉碎時間を長くとると、粉体の細かさはある一定の限界値に達し、また、さらに逆粉碎（粒度増加現象）があらわれることも多く観察されている。この限界粒度を、比表面積で表わして限界比表面積といったり、分布で表わして限界（ないし平衡）粒度分布といったりする。

そこでいま超微粉碎機の実選上考えなければならない

条件をまとめると、次のようになるであろう。

- (1) その粉碎機での限界粒度分布が、充分目的とする細かさに達するかどうか。
- (2) そこに達するまでの粉碎時間はどれだけか。連続粉碎を可能とする時間帯に入っているかどうか。
- (3) その場合のエネルギー消費はどうか。
- (4) 粒度分布を希望の分布への程度コントロールできるか。その場合、閉回路粉碎系を組むことは可能か。この稿では、上記のうち(1)、(2)を主にとり上げることとしたい。

3. 連続専用粉碎機における $3\mu\text{m}$ の壁

もし高速回転ミルやジェットミルでせいぜい数十秒の滞留時間のうちにサブミクロン粒子ができてしまえば何も問題はない。ところが一般に微粉には $3\mu\text{m}$ の壁がある、といわれ、実際高速回転ミルでは現在もっとも細かいと考えられているファインミクロンミルでもその粉碎製品の平均径 $3\mu\text{m}$ 付近が 1 つの限界である、といわれている。

同じことがジェット粉碎機についても見出されており、Fig. 1 に示すように粉碎製品の粒度を下げるため、どんどん供給量を減らしていっても（これは粒子のミル内循環回数、すなわち滞留時間を増すことを意味する）、粒子はある一定の限界値（この場合はたまたま $3\mu\text{m}$ ）に近づき、この値は供給粒子径や粉碎条件によってほとんど影響を受けないようである¹⁾。

このように連続専用の粉碎ではサブミクロン粒子を大量に得ることはほとんど不可能と思われる。なお一言付記すれば、とくにジェットミルの場合、超微粉凝集体を

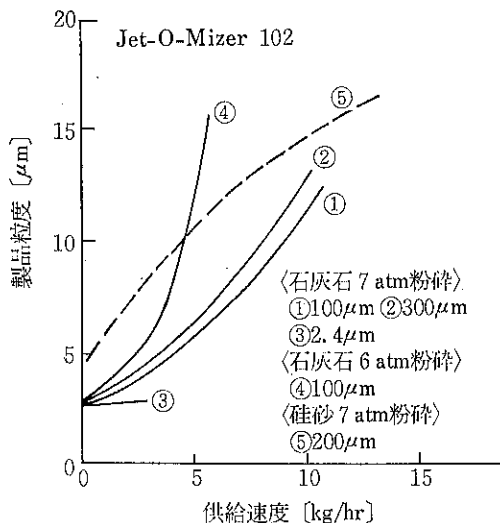


Fig. 1 ジェット粉碎機の製品粒度に及ぼす影響

分散させてサブミクロン域ないしさらにその下の粒度の粒子をえることは可能であるし、これからますます重要になる機能と思われる。高速回転ミルもごく大まかにいえば同じ機能をもっているかも知れない。

4. 粉碎生成物の細かさの限界をどう表わすか

微粉碎プロセスを表面積生成プロセスと考えれば、粉碎限界とはいくらエネルギーを加えても固体表面が生成しない限界値ということになる。筆者らは、表面生成速度は、粒子が細くなり比表面積が大きくなればそれによって粉碎速度が減少すると考えて次のような速度式を提案した²⁾。

$$\frac{dS}{dE} = \left(\frac{dS}{dE} \right)_{E=0} - aS^n \quad \dots\dots\dots(1)$$

いま $S \rightarrow S_\infty$ で $\frac{dS}{dE} = 0$ という条件を入れると

$$\frac{dS}{dE} = a(S_\infty^n - S^n) \quad \dots\dots\dots(2)$$

$n=1.0$ とすると、いわゆる田中達夫の式、あるいは限界比表面積の式となる。

$$S = S_\infty(1 - e^{-kE}) \quad \dots\dots\dots(3)$$

この限界比表面積 S_∞ をもって粉碎の限界とみなす考えは、田中達夫氏の提案以来広く用いられている。

しかし後で述べるように粉碎限界の決定因子としては種々のものが考えられ、それをどう考えるかが重要であ

るが、そのためには上記のような表面増加だけを考える方法には限界があり、やはり粒度分布を考えなければならぬ。そこで粒度分布をあらわす法則としては、広く次の Rosin-Rammler 分布則が用いられており、筆者もこれを用いている。

$$P = 1 - \exp(-bx^n) \quad \dots\dots\dots(4)$$

(ここで P は通過残留割合、 x は粒径、 b は平均特性を示す係数、 n は分布の広がりを示す指数)

一方、この P の値の時間的変化については、(4)式と全く同形の次の Alyavdin-中條式がきわめて有用であることがわかっている。

$$P = 1 - \exp(-kt^m) \quad \dots\dots\dots(5)$$

この式で限界値を示せば、 $t \rightarrow \infty \rightarrow P = P_\infty$ ということになる。この P_∞ を求めればまた粉碎の限界値を知ることができることとなる。

5. ボール媒体粉碎機の限界粒度分布

さて、現在のサブミクロン粒子製造は、実際にはその大部分が回分式のボールミルないし振動ボールミルで行なわれているといっている。もし、それで充分の細かさがえられているのなら、次に充分滞留時間の長いミルを工夫するか、粉碎速度を上げる方策を考えればいい。しかし果たして充分の細かさがえられるものだろうか。そこでまず、回分式でどこまで微粉がえられるかをみて、次にそのための所要時間がどれ位かをみてみよう。

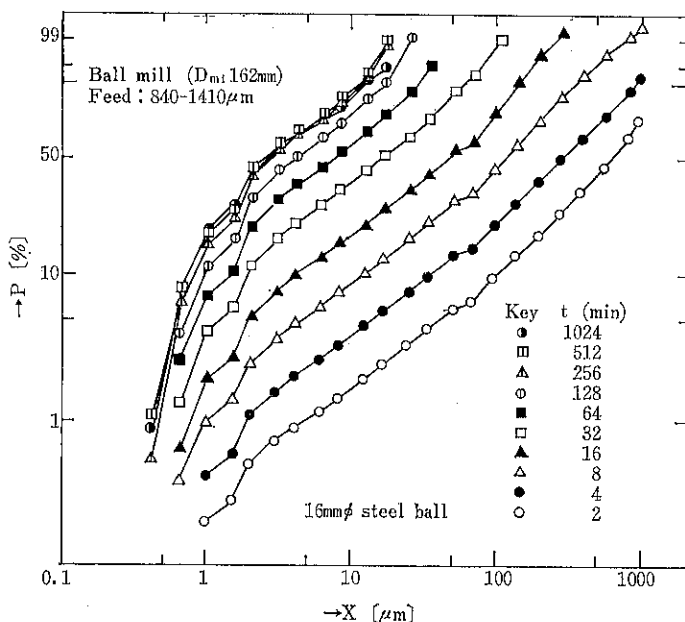


Fig. 2 ボールミルによる珪砂粉碎の粒度分布変化 (Rosin-Rammler 線図上)

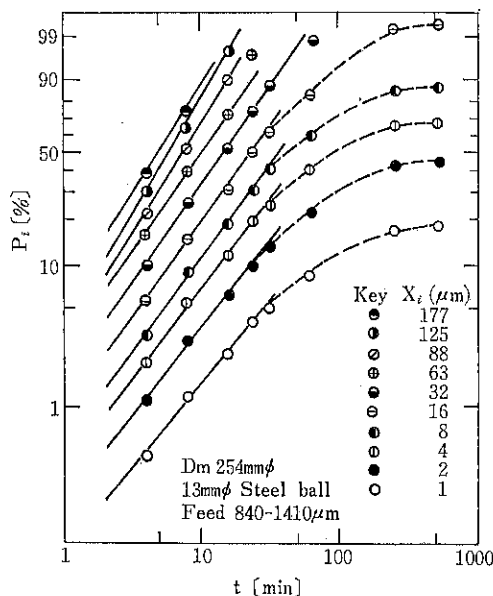


Fig. 3 粉砕時間 (t) に対する通過累積分布割合 (P_i) の変化 (Alyavdin-中條の式に従ってプロット)

まず乾式のボールミル粉砕であるが、この点について筆者の研究室ではかなり広汎な実験的検討を加えている。その結果の1例を珪砂粉砕の例について Fig. 2 に示す³⁾。

これは生成粒度分布の時間変化を、前出(4)式にもとづいて目盛った R-R-S 線図上にプロットしたものである。一定粉砕時間後になると粒度分布はほとんど変化しなくなり、粉砕の限界粒度分布に達したことが明らかに示されている。

このような限界値へのアプローチを、前出(5)式の Alyavdin-中條式であらわすと、例えば Fig. 3 に1例を示すように、粉砕時間 t がきわめて大きくなったとき、ある指定粒度 x_i 以下の通過(網下)累積分布割合 P の値がある一定値に漸近している状態がきわめてよくわかる。筆者らの研究室では現在この Alyavdin-中條の表わし方を用いて限界粉砕粒度について検討を加えているが、例えば Fig. 4 に示すように、粉砕初期、中期の粉砕速度は諸条件によって非常に違うが、各 x_i 毎の平衡累積分布割合 P_∞ は粉砕条件によってほとんど変わらないどころか、振動ミルの場合も同じであることが認められている。つまりボールミルでも振動ミルでも普通に用いられているような条件では限界粒度分布はほぼ同じで、それ以上細かい粉体をえることはできない。その粒度は Fig. 2 に示したように、珪砂粉砕の場合 50% 粒径が 3

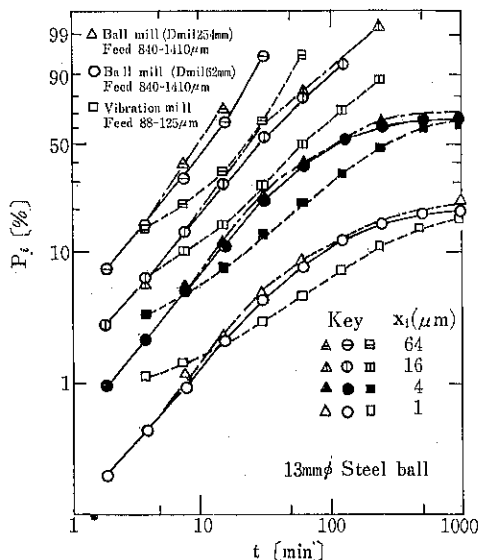


Fig. 4 Alyavdin-中條式(2式)であらわした粉砕の進行。とくに各粒度成分毎に限界値 ($P_{i\infty}$) にアプローチしている状態を示す。

μm , $1\mu\text{m}$ 以下、つまりサブミクロン成分が約20%である。

以上のように、乾式のボール媒体粉砕では、限界粒度分布(従って当然限界比表面積)が明らかに存在しており、しかもボールミルと振動ミルでは、その粉砕条件、操作条件もかなり大幅に変えてもすべて一致してしまいう、ということが出来る。ただ、最近の筆者らの研究室での実験結果は、遊星ミルの場合は粉砕条件によってはほぼ他のボール媒体ミルと同じ限界粒度分布になるが、粉砕条件によってはそれがかなり細かい方にシフトすることを示している。

ところで先に述べたように、Alyavdin-中條式(5式)の延長として限界粒度分布を示すには、Fig. 3 中で直線関係からのずれを数式としてあらわすことが可能である。ボールミル、振動ミルによる珪砂粉砕では、次の式が求められている。

$$P_i(x'_i) = (21.7 + 71.7 \log x'_i) \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\alpha_0 x'_i{}^{0.4}} \right)^\beta \right\} \right] \dots \dots \dots (6)$$

ここで x'_i は基準化した粒径(一般に $1\mu\text{m}$ で割ったもの)、この x'_i を与えたときの任意の粉砕時間 t における通過累積パーセントが $P_i(x'_i)$ 、また β はほぼ1とおいてよく、 α_0 のみが若干ボール比重、粉砕方法による影響を受ける。つまり $P_i(x'_i)$ はボール媒体ミルの場合、常に同じ値を示すことが求められているわけである。

6. 粉碎限界を決める因子

以上の限界粒子径は何によって決まるのだろうか。それを知ることができれば限界粒度分布をコントロールする可能性も生まれるかも知れない。

この点に関しては今まで数多くの説がなされてきたが、粒度分布測定法の限界などもあってまだ系統的な研究は少ない。従ってここでは従来の説の代表的なものについて簡単に紹介するに止めたい。その説を分類すると次のようにまとめられる。

〔1〕 力の伝達過程に帰因する限界

(i) 粒子の粉碎帯よりの逃げ、或いは粉碎媒体よりの逃げ→Rumpf は衝撃板に粒子が衝突する場合、粒子が気流に乗るためその衝撃速度が減少し、結局ある粒径以下では充分な衝撃力をえられなくなる、として詳細な計算を行ない、その結果、衝撃式粉碎機では $0.1\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ で限界値に達するとしている。ジェットミルでは明確な限界値は示していないが、やはり $1\mu\text{m}$ 付近で 1つの限界値が考えられることを示唆しており、結局 Rumpf 説では限界粒径は $1\mu\text{m}$ ということになる⁹⁾。

同様の現象は、ボール媒体ミルでボール衝撃時にボール間の流体が押し出されて逃げる現象となっており、これはとくに液中粉碎において重要と考えられる。この点について Batel は、ボールミル、振動ミル粉碎において生成微粉が全体として気流に巻き上げられて粉碎帯から逃げ、これは真空化によって防げることを実験的に確かめている⁹⁾。

(ii) クッシュニング、コーティング効果→微粉になると付着性が増大し、ミル壁やボールに被粉碎物がコーティングする。それでなくとも、微粉になると粉碎媒体間の粒子が単層ではなく多層になり、このため衝撃応力が分散していわゆるクッシュニング効果を生ずる。コーティングの方は、クッシュニング効果の原因ともなるが、その上、被粉碎物を粉碎帯外に止め、また、ときには粉碎媒体をトラップしてしまう効果も有している。このトラップ現象は、とくに振動ミルでしばしばみられ、また攪拌ミルでもみられる。

〔2〕 固体粒子の側に帰因する限界

(i) 固体粒子のミクロな構造自体で決まる限界→粒子中の結晶粒の大きさを 1つの限界とする考えもあるが、Schönert と Steier は粒子の脆性破壊限界の粒径をもって限界値とした。それより細くなるときわめて明瞭に塑性変形が支配的となり、その限界は珪砂

と石灰石では $1\mu\text{m}$ 、と求められている⁹⁾。

(ii) 逆粉碎現象→これは粉碎がかなり限界に近づいた微粉域で、さらに粉碎を進めようとすると、逆に粒径増加が起こる現象で、Beke などこれをきわめて明瞭な形で示している⁹⁾。その他多くの報告がある。また Theimer や Hüttig はすでに 30年も前に、この逆粉碎現象を速度式の中に組み込むことを提案している⁷⁾。筆者らも現在種々のミルでこの逆粉碎現象を確認している。

このように種々の説があるが、筆者らはボール媒体ミルの限界粒度分布がミルの種類、条件にかかわらず一致する傾向があること、攪拌（ビーズ）ミルでもさらに限界粒度分布の下限粒径はボール媒体ミルとほぼ一致する傾向がみられるところから、〔2〕-(i) の要因が支配的である可能性を示唆した⁹⁾。しかし同時に観察事項としては〔1〕-(ii) および〔2〕-(ii) がきわめて顕著であることもくり返し確認しており、現時点ではなお何ら確定的なことはいえない。恐らく上記 4つの要因がいずれも比較的近い割合でミックスしてあらわれている現象なのであろう。

しかしこれらの要因のいずれが支配的かで、その対策も異なる。例えば〔1〕-(i) では雰囲気など（真空も含む）のコントロール、〔1〕-(ii) では助剤添加、〔2〕-(i) では固体表面改質用の助剤、あるいは深冷粉碎、〔2〕-(ii) では過負荷の低減、助剤添加などである。

以上は主として乾式の場合を念頭においているが、湿式の場合はさらに別の観点が必要である可能性がある。というのは、湿式の場合は限界粒径はずっと細かい方に移行し、その状況も大きく異なるからである。中でも最近注目されているのは、 Si_3N_4 の粉碎実験を行なった桑原らの結果である¹⁰⁾、これは Fig. 5 に示すように粉碎

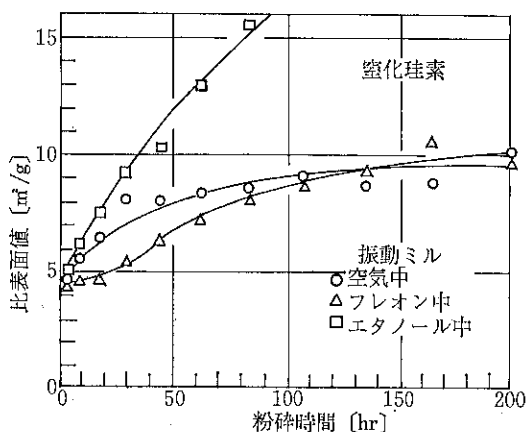


Fig. 5 振動ボールミルによる液中・気中粉碎結果の 1 例

時間に対する比表面積増加であらわすと、空气中粉碎および液中粉碎でも非極性液体中での粉碎は明瞭に限界比表面積(S_{∞})の存在が示されているのが、極性液体であるアルコール中の粉碎では S_{∞} の存在が認められず、比表面積 S_w はどこまでも増加しているようにみえる。これは後述の粒度測定方法との関連もあると思われるが、いずれにしても乾式よりはるかに細かい微粉ないし超微粉を生成することができ、この点では液中粉碎は空气中粉碎よりはるかにすぐれている点が多い。

ただし、摩耗の問題、粉碎後乾燥の問題、乾式より複雑な反応(メカノケミカルなものを含む)の問題などマイナスとしてあげうる点も少なくない。

7. ボール媒体ミルからビーズ媒体ミルへ

前節で取り上げた粉碎限界を突破するための、もっともオーソドックスな方法は、粉碎応力を上げることである。例えば振動ミルで振幅を上げる試み¹¹⁾や、その延長線上に位置づけられるLurgi社の遠心ミル(centrifugal mill)の開発¹²⁾はこの方向を目指しているといえる。

しかし、振動ミルなどボール媒体ミルでその粉碎応力を増加させるもう1つの方向としては、1つの回転中心のまわりをミル全体として回転している振動ミルに、ミルそのものを自転させることが考えられる。この公転を組み合わせたミルが遊星ミル(Planetary Mill)で、決して新しいミルではないが、最近あらためて注目されているものである(Fig. 6)。

このミルについて筆者の研究室で研究を行なっているが、現在までのところ次のことが明らかになっている。

- (1) 時間当りの粉碎速度(エネルギー当たりではない、という意味)が、他のボール媒体ミルにくらべるときわめて大きい。その1例を Fig. 7 に示す。
- (2) 粉碎限界粒度分布は、他のボール媒体ミルにくらべると若干細かい方にずれる。しかもこの点はボール径を小さくするほど顕著で限界粒度は細かい方に移り、実際ボールというよりビーズといった方がいいガラス球でも粉碎速度は下がるが限界粒度はかなり細くなる結果をえている。

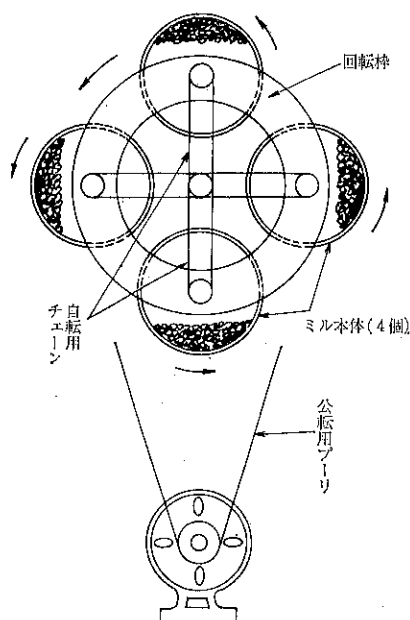


Fig. 6 遊星ミルの1例(ハイスイングミル)

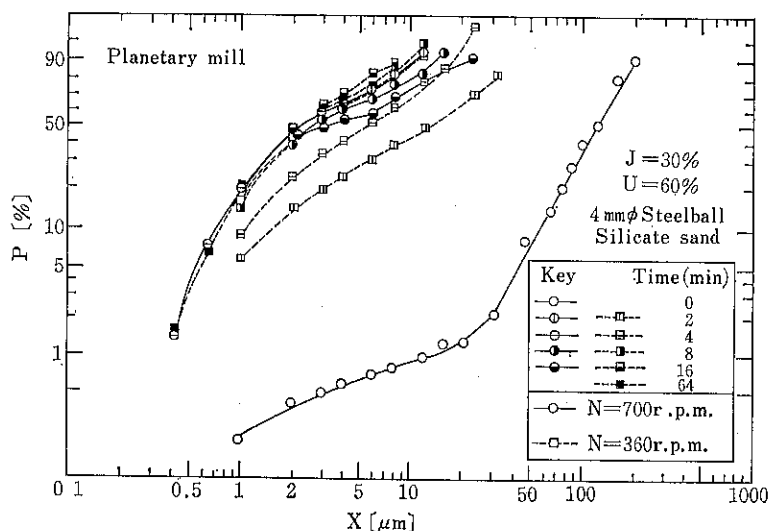


Fig. 7 遊星ミルによる粉碎結果の1例(珪砂粉碎, Fig. 2と同じ物質の粉碎)

つまり遊星ミルはボール媒体ミルの一種と考えられるが、明らかにボールミル、振動ミルとは異なった粉砕機構を有するものと思われ、むしろビーズミルとといった側面をもっているとみることができる。微粉砕の1つのフロンティアがここにありそうに思われる。なおこの場合、エネルギー効率は一切考えていない。

なお乾式遊星ミル粉砕では、条件によっては数分のオーダーの滞留時間で限界粒度に達しうるので、充分連続粉砕の可能性がある。この連続遊星ミルはすでにいくつかのアイディアも提案されている^{13,14)}が、実際にはかなり難しいと考えられる。この辺の機械的側面からの検討も必要であろう。

8. 攪拌ミルの可能性

ビーズを媒体とするミルとしては古くから媒体攪拌ミルがある。このミルは、はじめサンドグラインダー (Fig. 8)、最近では攪拌ミルないしビーズミルといわれるように、ビーズないし砂粒を媒体として用いるミルである。このミルが注目されるのは、このミルの湿式粉砕では連続粉砕でも平均粒径 $0.6\mu\text{m}$ という微粉がえられたという Schwedes らの結果による (Fig. 9)。この場合、被粉砕スラリーの滞留時間は約9分である¹⁵⁾。

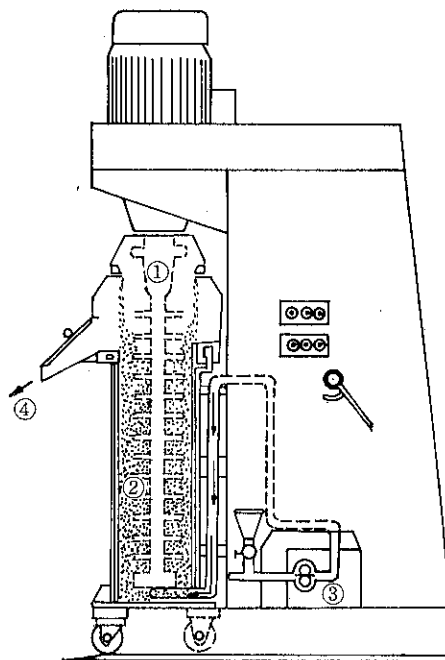


Fig. 8 たて型攪拌ミルの1例 (パールミル)
(①攪拌機用シャフト、②ビーズ、
③フィード用スラリーポンプ、④製品排出)

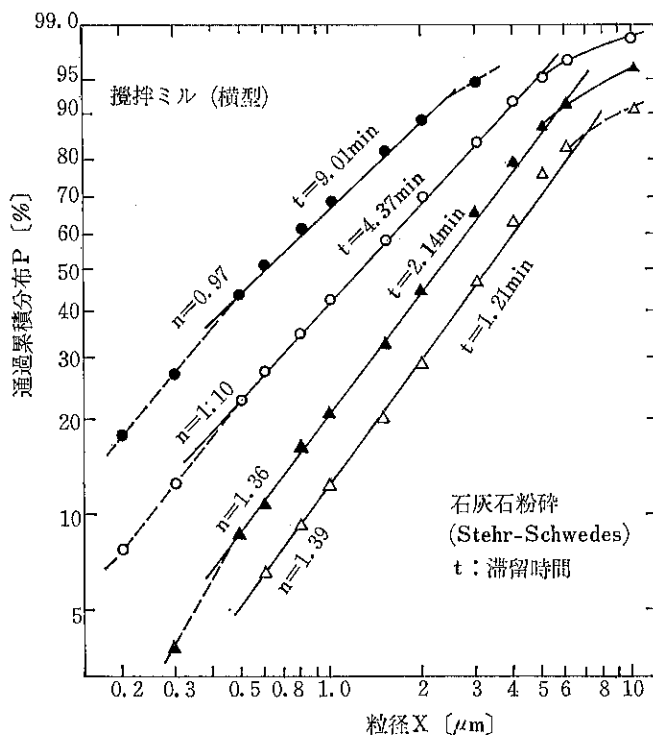


Fig. 9 横型攪拌ミルによる湿式連続粉砕の1例
(Schwedes らの結果を、R-R-S 線図上にプロットしなおしたもの)

しかし、これだけのデータから实际的に連続粉碎を採用することはまだ時期尚早とも思われるであろう。しかし、その場合でも特に湿式の場合、被粉碎物を循環させつつくり返し粉碎を行なわせる、という方法がある。**Fig. 10**に例を示したように、このくり返し粉碎によってフェライトの粒子もサブミクロンのものが擬連続粉碎によってつくることができる¹⁶⁾。

乾式については筆者らの研究室のアトライター (**Fig.**

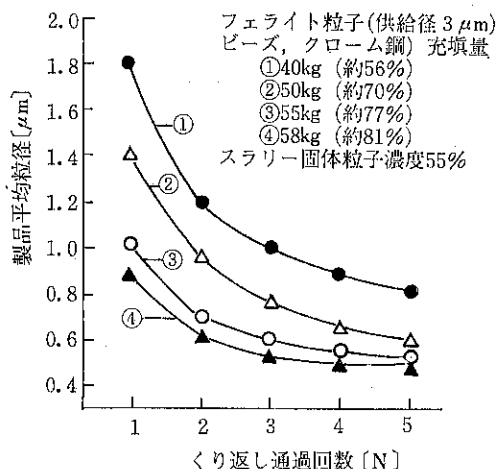


Fig. 10 たて型攪拌ミルの粉碎結果, くり返し粉碎の効果 (パールミル, アシザワ株式会社)

11) を用いる実験結果では, **Fig. 12** に示すように, 粉碎限界粒度分布はボール媒体ミル類と比較すると明らかに微粉側へ移行している。そしてその粉碎所要時間は条件によって20分以内という短いものになる可能性がある。攪拌ミルは湿式のみでなく乾式としても非常に有望であるように思われる。ただし乾式の場合, 粉碎生成物の付着, 凝集性が増大するので, 連続機構をどうつけるかが問題であるし, そのほか発熱の問題, 摩耗の問題など, 解決しなければならない点は多い。

9. 剪断・摩擦機構の導入

いままで述べてきたように, 衝突体や粉碎媒体による衝撃を主要因にした粉碎ではかなり明確に一致した限界

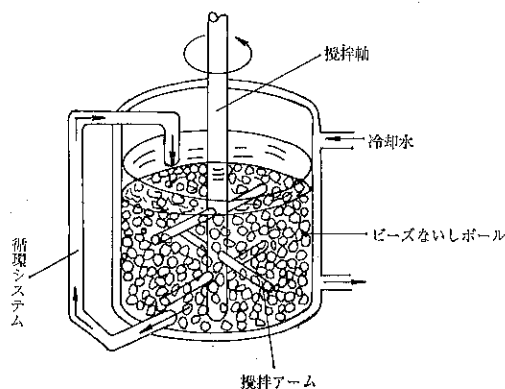


Fig. 11 攪拌槽型攪拌ミルの一種 (アトライタ)

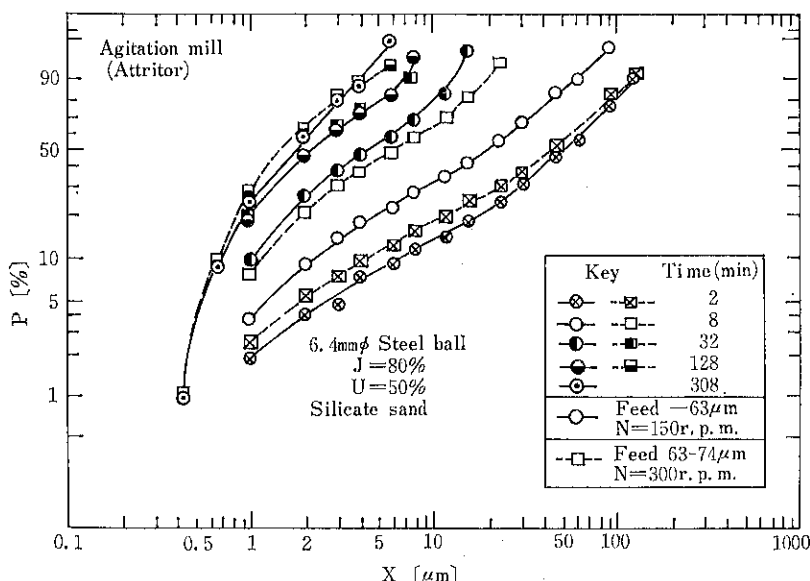


Fig. 12 攪拌ミル (乾式アトライタ) による珪砂粉碎の1例 (Fig. 2, Fig. 7 と対比のこと)

粒度分布がみられ、それを突破するには異なった粉碎機構の導入が必要で、ビーズを媒体とする遊星ミルや攪拌ミルはそのような新しい機構を導入しているものと思われる。恐らくその機構の中では、古くからいわれているように摩擦や剪断が重要な役割を演じているであろう。或いは圧縮も考えに入れる方がいいかも知れない。そこでこういう機構を含んでいると思われる粉碎方法に目が向けられはじめている。

1 例はドイツの Schönert の考えで、彼は圧縮粉碎が実は非常にエネルギー効率のいい微粉碎方式であるにもかかわらず、圧縮によって生成微粉の再凝集がおこるために微粉をえられない、として、圧縮粉碎後にその凝集体をこれも粉碎効率のいいボールミルで再分散させるといふ二段階粉碎方法を提案している (Fig. 13)。この場合、実用的方法としてはロールミルを用いることを提案している¹⁷⁾。

一方、ロールミルとある程度の関連性があると考えられるローラーミルの分野での発展も著しい。ローラーミルは石炭粉碎やセメント原料粉碎に広く用いられているが、最近ではセメントの仕上げ粉碎に使われ、さらに重質

炭カルのようなミクロンオーダーをねらう微粉碎にまでその適用の範囲を広げようとしている。しかし、サブミ

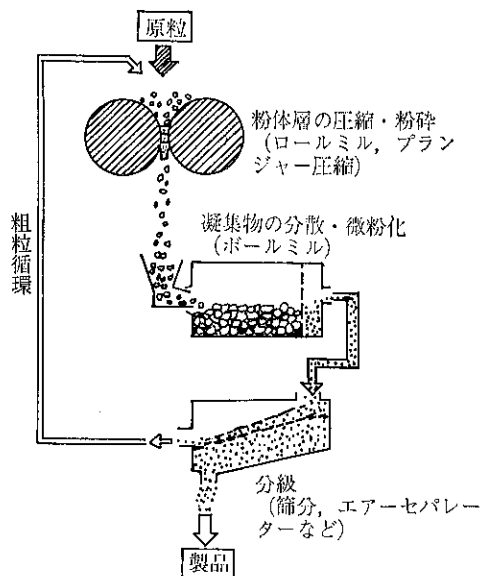


Fig. 13 Schönert の提案した2段粉碎方式

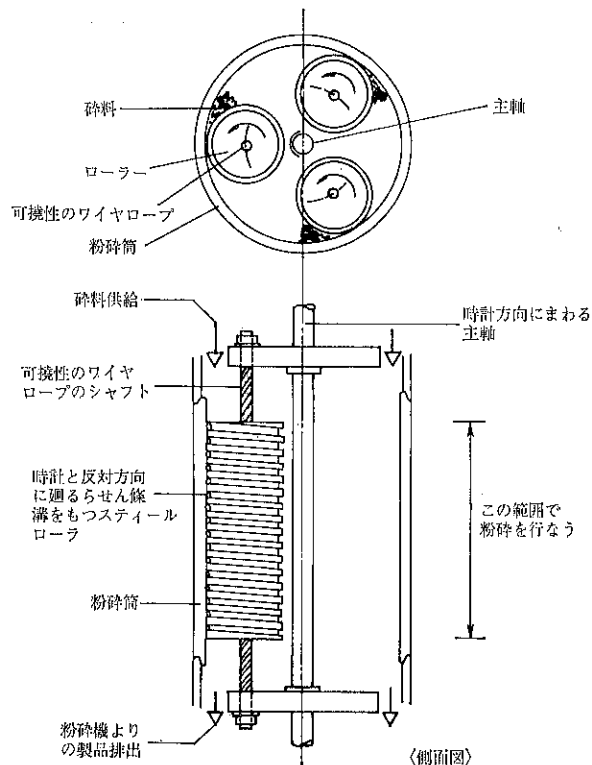


Fig. 14 ゼゴ (Szego) ミルの概念図

クローンオーダーまで生成可能であるかどうかは今後の検討にまつこととなろう。しかし、広義のローラーミル（バウルミル、ボールベアリングミル、ペンデュラムミル etc）は何とんでもエネルギー効率がよい点と、スケール効果が大きく、大型ミルの製造が容易である点が魅力で、今後微粉機としての研究が一層進むであろう。

こうした動向の中で、ローラーミルの多様化も進んでいるように思われる。その1つが最近注目されているゼゴミルで、これは Fig. 14 に示すように通常3～4個のたて型ロールが、ミル壁と接しながら公転と自転を行ない、ミル内壁とそこへ遠心力で押しつけられているロールとの間に被粉砕物をかみこみ、圧縮、剪断、摩擦によって粉砕を進めているものと思われる。このミルははじめカナダで石炭粉砕、とくに COM 製造用に開発されたものであるが¹⁸⁾、その後、剪断機構を利用して扁平状粒子製造などに特徴を見出そうとしている。しかし考えてみると、このミルは Schönert が重視した ロールミルと、上記のローラーミルとの中間のような構造で、微粉砕機としても大きい可能性をもっているのではないかと考えられる。

このように剪断ないし摩擦による粉砕機構を取り入れていく上で最近もっとも注目させられるのは、オングミルであろう。これはホソカワミクロンが開発した UMF (Ultra-micro-fine) という超微粉製造用の新しいミルで、最近ようやくその内容の発表があったものである。これについては本特集集中でも開発者から詳しく発表があるはずであるが、筆者の立場から一言コメントすると、この場合注目させられるのは、回転運動による遠心力が粉体層の形成のためには用いられるが、粉砕力——例えば圧縮力などとしては用いられていないことで、結局圧縮や衝撃を伴わない剪断力を作用させたところに1つの全く新しい原理の開発があった、と考えることができるのではない、ということである。

この点は実は、粉砕限界粒径を決める要因 (6. 参照) の中で、最近 [2]-(ii) が注目される傾向があり、その場合、造粒作用がむしろ過負荷になっている可能性がますます強くなっている。従って剪断粉砕を行なう場合、同時に圧縮も行なっては有効でないわけで、こうした従来複合的に作用していた分離できなかった力をどう分離するか、或いは異なった複合的作用機構に変えていくかが考えられるべきであろう。

10. 結 言

微粉砕の限界が次第に明らかになっている現状とその解析方法について考察し、その限界をコントロールしている要因について論じた。その結果、従来から考えられ

ていた助剤添加や、分級機との結合による閉回路系の形成といった方法に加えて、粉砕機自体の機構を改良する可能性がなお強いことを示唆した。とくに過荷重、過応力を選び、できるだけ粒子の再結合を防ぎながら有効に粉砕力を用いる方法が注目されることをあわせて示唆した。今後の粉砕研究の方向設定上何らかのお役に立てば幸いである。

お断わり 本稿はもともと講演会用テキストの原稿として書いたもので、そのためすでに耐火物技術協会の「耐火物」誌に投稿した原稿と一部重複しておりますのでご了承下さい。

文 献

- 1) 神保元二; 粉体工学研究会誌, 6 438 (1969)
- 2) 神保, 浅川, 桜井; 材料, 20 [213] 767～772 (1971)
- 3) Rumpf, H.; Chem.-Ing.-Techn., 31 [5] 323～337 (1959)
- 4) Batel, W.; ibid, 30 [10] 651～660 (1958)
- 5) Schönert, K. U. K. Steir; ibid, 43 [13] 773～777 (1971)
- 6) Béla Beke; The Process of Fine Grinding, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981, p. 26.
- 7) Theimer, O.; Kolloid-Z., 128 [2] 68～74 (1952), 132 [2] 134～141 (1953)
- 8) Hüttig, G. F.; Z. für Elektrochemie, 57 [7] 534～539 (1953)
- 9) 神保元二, 柴田智彦; 粉体工学会誌, 22 [6] 362～371 (1985)
- 10) 鈴木, 桑原, 水野; ibid, 20 (2) 74 (1983)
- 11) 佐々木, 村上; ibid, 22 [6] 342～345 (1985)
- 12) Lurgi Process Highlights, C2125/10.83
- 13) Vock, F.; Zerkleinern, 3 Europäische Symposium, Dechema-Monographien, Nr. 1292～1326, Bd. 69, 1972, p. 805.
- 14) Bradley, A. A.; ibid, p. 781,
- 15) Stehr, N.; Zerkleinerung und Materialtransport in einer Wirkungskugelmühle, Dissertation, Braunschweig (1981)
- 16) 三井三池化機データ.
- 17) Schönert, K. U. F. Flügel; Particle Technology (1980, Amsterdam), Preprint A, p. 82.
- 18) Papachristodoulou, G. and O. Trass; Can. J. of Chem. Eng., 63 [1] 43～50 (1984) その他.

オングミルによる粉碎と粒子設計への応用

浦山 清* 吉村 睦雄* 横山 藤平*
Kiyoshi Urayama Mutsuo Yoshimura Tohei Yokoyama

1. はしがき

我々は超微粉碎機の開発について「ミクロンの壁を破れ」、「限界に挑戦せよ」という至上命令を早くから受けていた。

ミクロンミル、スーパーミクロンミル、ジェットミルの改良研究を行っている間に「ファインミクロンミル」が生まれたが、これとてもサブミクロンの域に達することはできなかった。

長い研究の期間を通じて我々は乾式において更に細かい粒子を得るための粉碎のメカニズムとしては摩砕以外にはないという確信をもった。

微粉碎のメカニズムには衝撃と摩砕（微小剪断）が考えられるが純粋な衝撃のみによる粉碎の限界はせいぜい

数 $10\ \mu\text{m}$ である。

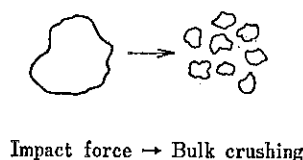
1個の $1\ \mu\text{m}$ の粒子が更に細くなるためには、その個々の粒子に大きな物理的な力が加えられねばならず、従来の型式の粉碎機においては機構的に困難であった。

摩砕というのは粉体同士が摩擦によって粒子の表面から微粉が生成される現象で、この粉碎のメカニズムをより効果的に行うためには粉体の強い圧縮と摩擦が必要であり、これを機械的にどのような構造で行うかが長い間のテーマであった。

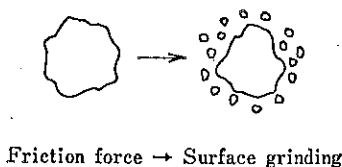
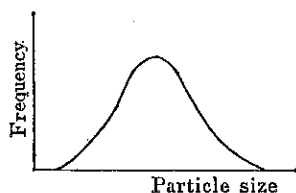
その一つの方法としてオングミルが開発された。

2. 体積粉碎と表面粉碎

Fig. 1 は体積粉碎（上）と表面粉碎（下）の模様を示したもので、砕料が脆性物質で、衝撃粉碎が主となっ



Impact force → Bulk crushing



Friction force → Surface grinding

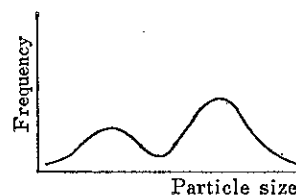


Fig. 1 体積粉碎と表面粉碎

* ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所
(〒573 枚方市招提田近1-9)
Tel. (0720) 57-3721

た場合は、製品の粒度分布は右上の図に示すように1つの山をもった粒度分布を示す。

表面粉碎では砕料粒子の表面から直接微粒子が生成されるので、その粒度分布は右下のように微粒子と粗粒子に分けられた2つの山をもった製品が得られる。

従来の粉碎機ではこれらのメカニズムが複合して行われており、どちらかといえば摩擦による超微粉の生産量より、衝撃による粉碎量の方がはるかに大きいので、衝撃主体型といえる。

3. オングミルの粉碎原理

Fig. 2 に示すようにオングミルの粉碎機構は非常にシンプルなおものである。

オングミルではケーシング（粉碎室）が高速で回転し

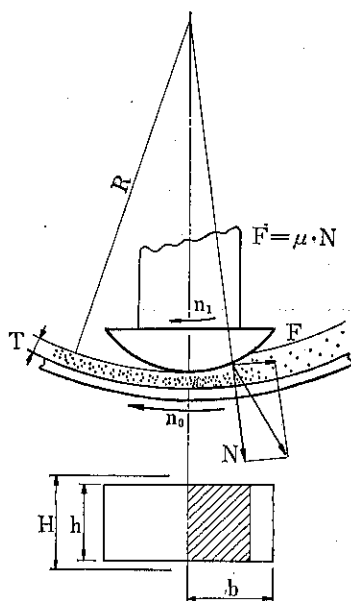


Fig. 2 オングミルの粉碎原理

ており、その内部で半月形をしたインナーピースがケーシングより遅れて同方向に回っている。

ケーシングの中心に投入された砕料は大きな遠心力を受けてケーシングの内壁に圧密され、その密度は平均見掛密度の約2～3倍となる。

ケーシング内壁とインナーピースの間には中央部が最も狭くなった適当な間隙がある。

ケーシング内壁に圧密されて、ある層厚をもった砕料は、ケーシングとインナーピースの回転速度差のために、中央部において更に圧縮されると同時に強い摩擦が行われ、粉体同士の摩擦によって粒子の表面から微粉が生成される。

砕料の投入口からは適当な空気が流入しているので、この空気は粉碎室内の微粉と共にケーシングと一体となった分級翼を通過して機外に取出される。

別に冷却と製品の搬送を兼ねて2次空気がカバーの中へ送り込まれている。この空気は酸化防止、爆発防止のため窒素ガスが使われることもある。

ケーシング内壁は砕料がライニングされた形になって動かないため摩擦はない。

粉碎のため摩擦する箇所はインナーピースの片側、圧縮部（粉碎部）が主であるが、固い砕料の場合や金属の混入が不可の場合は適当なセラミック等で作られる。

上記したようにオングミルの粉碎機構はほとんどが摩擦であるといえる。

固体同士を摩擦してもサブミクロン粒子を得ることはできるが、砕料が粉体の場合は、その接触面積が極めて大きいので能率的な生産ができる。

4. オングミルの性能と特性

Fig. 3 はタルクの粉碎例を示したものである。

従来の粉碎機では粒度分布の幅が比較的狭く、平均3 μm 程度でも、1 μm 以下の粒子は7～8%、多くても

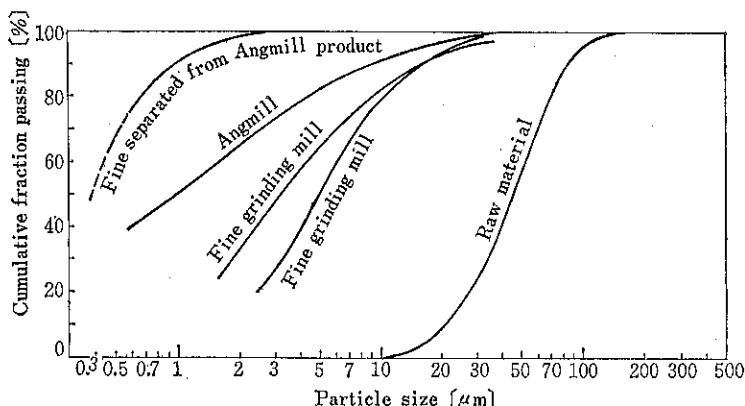


Fig. 3 タルクの粉碎製品粒度分布

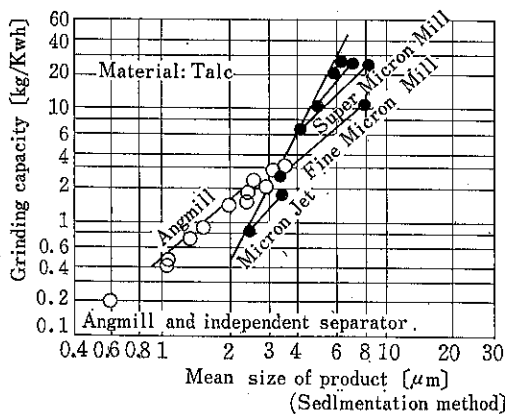


Fig. 4 各種微粉砕機によるタルクの粉砕性能

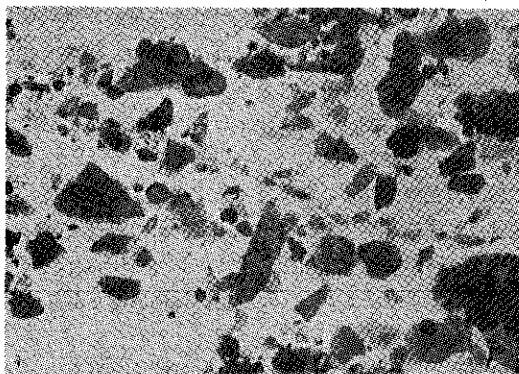


Fig. 5 オングミルによるマイカ粉砕品

10%位であるが、オングミルの製品は $1\mu\text{m}$ 以下が50～60%含まれる。最大径は数 $10\mu\text{m}$ のものを含むので、サブミクロン粒子を得る場合は分級が必要となる。図の左側の線はこの分級品の粒度分布を示したもので、平均 $0.4\mu\text{m}$ 、最大径 $3\mu\text{m}$ である（沈降天秤法による）。

Fig. 4 に示すようにオングミルの製品はほとんどが表面粉砕によって生成されるので $2\sim 3\mu\text{m}$ 以下の製造に適し、それ以上に大きな粒度が必要とされる場合には適していない。また、現在のところ砕料は脆性のある熱に強い無機材料に適している。投入原料の大きさは $100\sim 1000\mu\text{m}$ 位が適当である。

Fig 5 にマイカの粉砕例を示す。マイカは天然物のため産地によって物性が異なるが、一般に微粉砕の困難な材料で、従来の粉砕機では $10\sim 100\mu\text{m}$ が限界であった。オングミルではサブミクロンまで可能である。マイカの超微粉は最近化粧品、塗料の分野で注目されている。

Fig 6 に各種材料の粉砕性能を示した。

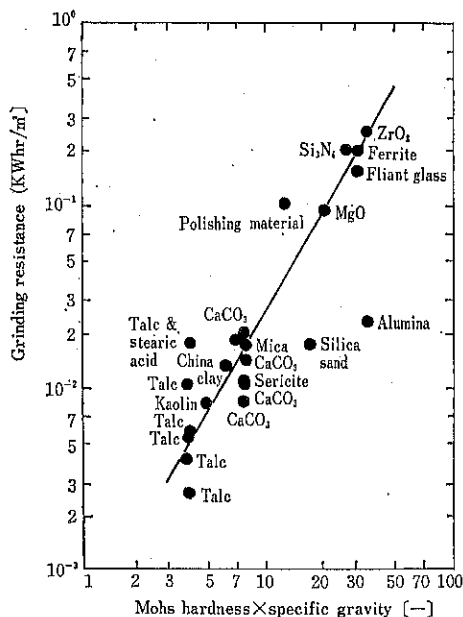


Fig. 6 硬度と粉砕抵抗

5. オングミルの粒子設計への応用

オングミルは超微粉砕機として開発されたが、他に球形化、表面処理（複合化）、均質化（精密混合・分散）等にも応用できることが分かった。

5.1 球形化

Fig. 7 の左側は微粉砕されたテフロン粒子で形状は非常に複雑である。これをオングミルで処理することにより右側のようにきれいに球形化された（平均粒度約 $20\mu\text{m}$ ）。

5.2 表面融合（複合化）

ある種のポリマ（平均径 $5\mu\text{m}$ ）と、これに5%の TiO_2 を混ぜてオングミルで処理したところ極めて流動性が向上した。

Fig. 8 はこれの処理前後の電顕写真である。

5.3 均質化（精密混合・分散）

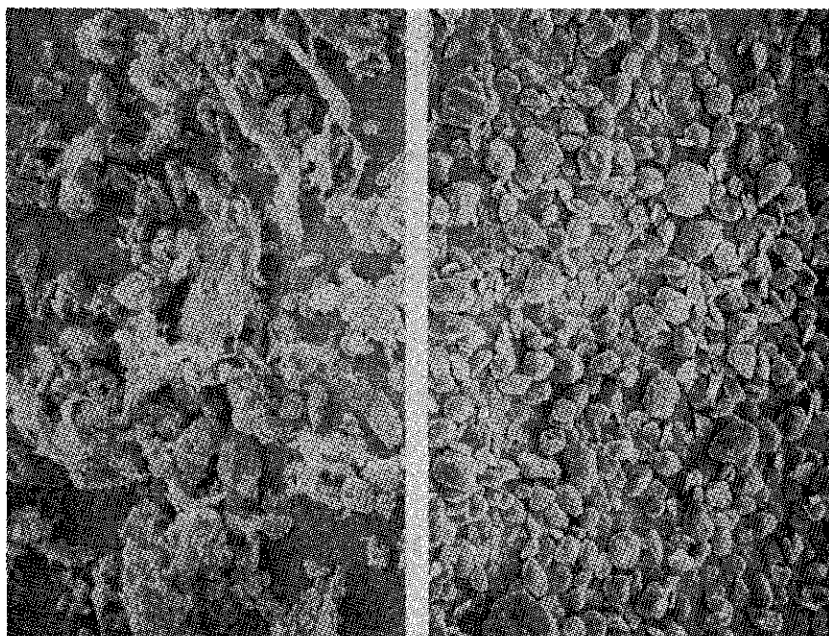
黄色酸化鉄と紺色顔料（5%）（いずれも粒径は $2 \times 10^{-2}\mu\text{m}$ 程度）の混合において普通の高速剪断型混合機では顔料が少量と凝集のため、なお酸化鉄の中に埋れて完全な分散ができず黄色を呈しているが、これをオングミルで処理すると顔料が均一に分散して処理品は緑色になる。

6. あとがき

オングミルは昨年4月発表以来、多くのユーザーの間

合せやテスト依頼を受けているが、本装置は超微粉碎機としての用途と共に機能性粉体の設計に種々の応用が考

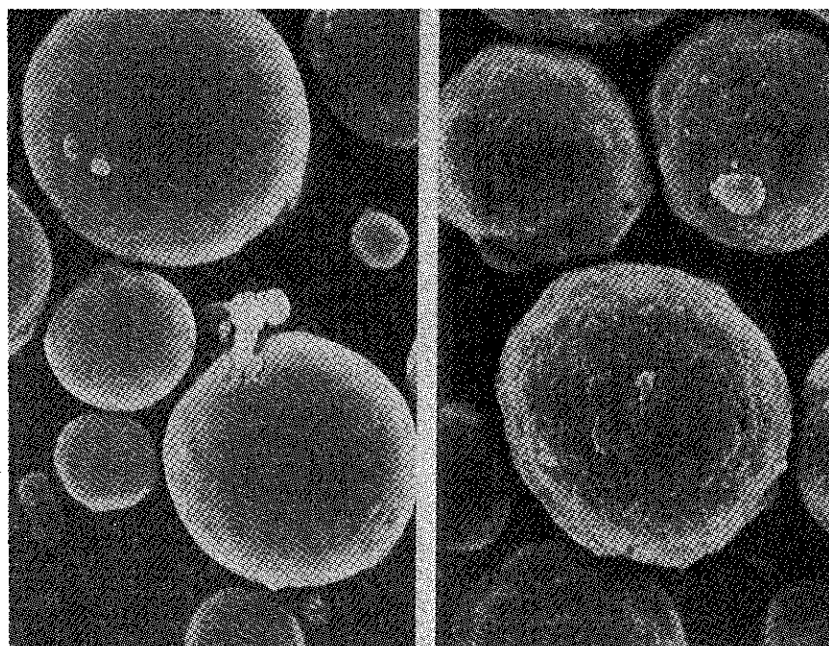
えられ、今後、我々としては広い範囲の情報を得てオングミルの持つ特性を生かした実用化をすすめてゆきたい。



処 理 前

処 理 後

Fig. 7 オングミルによるテフロン球形化 (×250)



ポリマ原体

処 理 後

Fig. 8 オングミルによるポリマーの表面融合 (×8000)

ラトガース大学薬学部と第1回米国製剤学会

寺下敬次郎*

Keihiro Terashita

1. Rutgers University

ラトガース大学は1766年に創立され、現在ニュージャージー州立の総合大学 (Rutgers—The State University of New Jersey) である。Rutgers とはこの大学に貢献したオランダ人の人名に由来する。この大学は Undergraduate の教育に古くから力を注いできたことを特徴としていることから、学部の程度はかなり高い。最近、ニュージャージー州 (以後、NJ と略す) が研究に対しても巨額な資金を出すようになり、研究設備が充実され、かつ研究所が設立されるようになり、今迄以上に優れた論文が発表されている。学生数は学部と大学院を合わせて約5万人である。

大学は40の Campus よりなる。College Avenue Campus には大学本部と人文系の学部があり、ラトガース大学において最も古い Campus (Fig. 1) である。Cook Campus には主に農学部があり、Douglass Campus に女子大学部がある。東部において州立に女子大学部を設置しているのは珍しいといわれている。

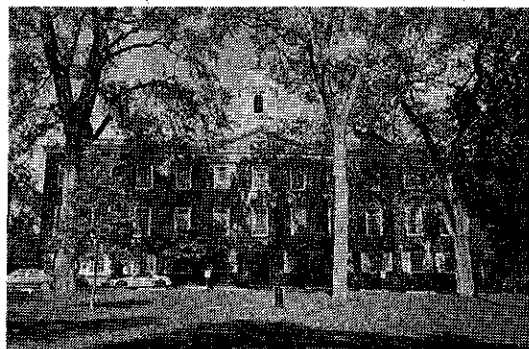


Fig. 1 “Old Queens” 学長室はこの建物内ある

Kilmer Campus には教養部がある。薬学部は工学部、理学部および医学部とともに Busch Campus にある。ただし医学部は1986年8月31日まで University of Medicine & Dentistry of New Jersey と呼ばれていたが、9月1日より Robert Wood Johnson Medical School となった。現在のところ併用されて呼ばれているようである。名称を変更した理由については後述する。なお、法学部に限っては国際空港のある Newark に建っている。

アメリカの大学の Campus が広いことは、こちらに来てから6大学に行ったのでよく知っている。しかし、ラトガース大学のように広い Campus を持つ大学を見たことがない。恐らく全米でも珍しいと思われる。そのため、学生たちはキャンパス内およびキャンパス間の移動には主に Bus を利用している。この Campus Bus には11系統もあり、College Avenue Campus 内の学生会館前などから出ている。普段着の学生の様子を知る一方法としては Campus Bus に乗るとよい。

大学内の情報に関しては The Daily Targum という新聞が Week days であれば毎日発行されているので、この新聞を読めばわかる。15～20ページ程度で World & Nation, University などより構成されている。この内 University は10ページ位である。朝、各建物の前などに無造作に置かれていている。新聞代およびバス代はその都度支払わない。学生なら授業料に含まれている。その授業料は学部学生で NJ の者であれば年間2,000ドルで、州外の者は3,300ドルと聞いた。ただし、医学部はこれよりも高い。なお、私学の場合は大学と学部によって差はあるが12,000～18,000ドルであろう。

ラトガース大学は NJ の東北に位置しており、New York の John F. Kennedy International Airport からであると車を1時間10分～20分走らせれば着く。電車で行くにはニューヨークのマンハッタンにあるペンシルベニア駅より NJ の州都の Trenton,あるいは Princeton

* 大阪府立大学工学部化学工学教室
(〒591 堺市百舌鳥梅町4丁804)
Tel. (0722) 52-1161, 内線 2327

を通る電車に乗り、New Bruswikで下車すればよい。バスの場合は、マンハッタンポート・オーソリティ・バス・ターミナルより Princeton (Ivy League の一つであり、アメリカを代表する Princeton University のある所) 行きに乗車すればよい。下車するバス停名は電車と同じである。所要時間はバス、電車とも50分位である。バス停、電車の駅ともほぼ同じ場所にあつて、バス停の斜め前がラトガース大学の Bookstore である。この場所より3分程歩くと、College Avenue Campus に着く。なお、マサチューセッツ州からフロリダ州に通じる国道1号は Cook と Douglas Campus との端を走っている。また、この辺は緯度的には日本の秋田県と同じといえよう。

2. College of Pharmacy

薬学部は日本で言うところと明治初期に設立されている。もともとは Newark にあつた。Busch Campus に移転してきて、まだ、20年経過していない。大学所有のゴルフ場を囲むような形で Waksman Institute Microbiology, Robert Wood Johnson Medical School, College of Pharmacy, Psychology, Serin Physics Laboratory および Hill Center for the Mathematical Sciences などが建っている。Engineering は Hill Center の奥にある。

Fig. 2 は薬学部の全景を示したものである。また、下記に薬学部の概要を示した(1986年10月1日現在)。

Dr. John L. Colaizzi. Dean.

Dr. Bartley J. Sciarra. Associate Dean, Professional Degree Program.

Dr. Nicholas G. Lordi. Assistant Dean, Graduate Student/Research Programs.

Dr. Jean Whitmore. Assistant Dean, Professional Degree Program.



Fig. 2 薬学部(地上4階, 地下1階である。ゴルフ場より見ているので、写真は建物の裏側)

Dr. Philip A. Babcock. Director, Scholastic Standing and Student Records.

Pharmacy Department-Pharmaceutics.

Dr. Yie W. Chien, Chairman 他9名

Pharmacy Department-Clinical.

Dr. Joseph A. Barone, Director of Clinical Programs 他8名

Pharmacy Administration Department.

Dr. Richard Kedersha, Chairman 他1名

Pharmaceutical Chemistry Department.

Dr. Thomas Medwick, Chairman 他3名

Pharmacognosy Department.

Dr. Alvin Segelman, Chairman 他1名

Pharmacology and Toxicology Department.

Dr. Robert Snyder, Chairman 他9名

上記の他に22名位の Staff がいる。殆どが女性である。

予めお断りしておくが、研究テーマの詳細、見学および討論した内容が活字になると問題が生じる場合があるので、ここでは触れないことにする。

筆者は製剤学教室に席を置いている(1986年6月16日～1987年3月末日)。この製剤学教室には Controlled Drug-Delivery Research Center (以後、CDDRC と略す) が併設されている。CDDRC の研究テーマは Drug Delivery System の内でも主に経皮吸収治療システムに関することである。3年前に設立されて既に40報以上の論文を発表している。この CDDRC には製剤学教室の Chairman である Dr. Yie W. Chien, 元大阪府立大学工学部化学工学教室の教官であった Dr. K. Tojo と他に3名の Dr. がおる。CDDRC の研究は内外において高く評価されている。特に本年(1986年)は日本から熱い視線がそそがれた。Dr. Chien は日本薬学会の製剤セミナー、Dr. Tojo は日本製剤学第2年會に、それぞれ招待されて講演している。

Dr. N. G. Lordi の主な研究テーマは、固形製剤とそのプロセスに関することである。既に多方面の研究を行っているが、最近では打錠(Fig. 3)とカプセル充填に改めて熱を入れているようである。究極の目的は固形製剤プロセスの自動化であるといえる。年齢は60歳前後と思われるが、実験は自からも行うし、データ解析もする。研究を行っている時の気魄はものすごい。博士課程の学生が茫然としている姿を時々見かける。研究とは自から行い、時間をかけて論文を書くことである、と熱くいう。筆者は Dr. Lordi のもとにいる Ph. D. の学生と同じ部屋にいる。そのため固形製剤プロセスを勉

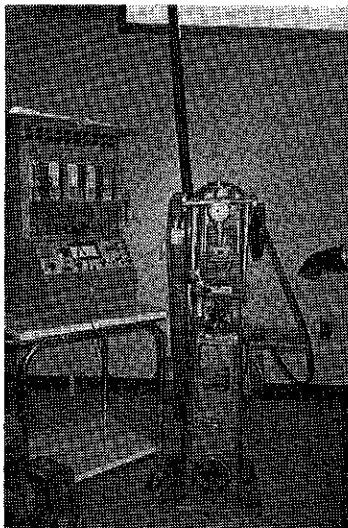


Fig. 3 計装された実験用打錠機

強している。工学部の者としては色々と参考になることが多い。また工学部の目から見た場合、薬学部の研究手法に疑問を感じることもある。この辺が研究課題であるともいえる。

最近知りあった製剤学教室の Dr. Zatz (Professor) は、エマルジョンに関する研究を行っているという。それ以上のことは語らないが、過日、この大学の薬学部の程度は全米で7～8番であるといった。何を基準としていったのかよくわからない（例えば、大学に入学するための高等学校の成績、薬剤士の合格率とその平均点、大学院入試の難しさ、研究レベルなど）。

日本の薬学部は4年制であるが、アメリカでは5～6年制である。当大学では5年制を採用している。両国のカリキュラムの相違などについては、筆者が工学部の者であるので充分わからない。ただ、1 Semester 病院などに実際に行って勉強する臨床薬学という科目がある（講義も別に受けなければならない）。これが一因とも思われるが、それとも多くの科目を時間をかけて勉強しているのかもしれない。なお、俗にいう卒業研究は成績優秀な者のみ行うようになっている。

学部の入学時の定員は170名である。6割強が女子学生といえよう。これは日本と同じであろう。卒業する学生数は年によって多少異なるが110名前後であるという。就職率は100%である。特にこの大学の特色は薬剤士そのものとして働くよりむしろ企業に就職する者が多い。これは後述するが土地の利であろう。

Graduate の定員は毎年45名位であり、約350名が受験するそうである。日本人は現在まで入学したことがない。その要因として、薬学部の大学院を受験するには

Toefl が600点以上なければならないからである。600点取るには日本人であるならば真剣に勉強しなければ、無理ともいえる。外国人で大学院に合格しているのは、英語を用いているヨーロッパ諸国、インド、中国（台湾）がそれぞれ1/3づつである。特に台湾が頑張っている。ラトガース大学に限ったことではないが、最近、中国（大陸）からの留学生を積極的に受け入れようとしている。これはレーガン大統領の政策（？）の一つであるとみてよい。

大学院学生の多くは TA (Teaching Assistant) か RA (Research Assistant) をしているが、TA に対しては月750ドル支払れている。外国人留学生は TA よりむしろ RA を希期する。その理由はできるだけ短い期間で Ph. D. を取得したいからである。このため研究に対してアメリカ人よりも積極的に取り組む。というより、一生懸命に研究・勉強に励まなければならないのが実状といった方がよい。Ph. D. を取得するためには6報位の論文が必要である。勿論、日本と異なり多くの学科試験に合格しておらねばならぬ。なお、RT に支払われる金額は TA と同じ位かそれ以下である。

大学院学生には会社に勤務し、その会社から授業料などを出してもらって来ている者がいる。その者を Part Time の学生と呼んでいる。この学生がかなり多い。これも本薬学部の特色かも知れない。そのため大学院の講義は全て午後4時30分より始まる。

ラトガース大学周辺にはアメリカを代表する製薬会社である Johnson & Johnson 社、Squibb 社などがある。他に薬学に關係する機器メーカー、素材メーカーが多い。NJ には製薬会社と薬学に關する会社が全米の80%近くがあるとされている。パートタイムの大学院学生は、これらの会社に勤めている者がほとんどであるので、実際的な知識をかなり持っている。そのため情報管理に細心の注意を払わねばならない。会社の話が出たついでに、医学部が University of Medicine & Dentistry of New Jersey から Robert Wood Johnson Medical School に変更した理由を簡単に述べる。それは Johnson & Johnson 社が100周年(?)を記念してラトガース大学と医学部に巨額の寄付をしたことによる。要するに寄付者の名前をつけたのである。この会社の Headquarters (Fig. 4) は College Avenue Campus の横に建っている。

4年生の製剤学実験には興味を持てた。学生実験といって侮ってはいけな。最近の5年間の情報に基づいて行われている。本当に実際的なことをする。製剤学実習室には製剤に關する装置、測定器および器具が準備されている。装置は小型であるが実機として通用するものが



Fig. 4 Johnson & Johnson 社の Headquarters

多い。カプセル充填機においては、Dr. Lordi とその大学院学生が研究している装置そのものを使用させている。これなら、データに信頼性があるだろうし、得られるデータが生きてくる。実験データはマイクロコンピュータで即座に処理される。この製剤学実験は、副薬学部長であり同学部の大学院長である Dr. Lordi が指導し、1～2の TA が協力する。このような要職にある Professor が直接学生実験を担当することは、日本ではまず考えられない。Dr. Lordi は教育熱心でもある。

造粒実験においては、流動層造粒、高速攪拌型造粒、噴霧造粒、オシレータ造粒およびV型混合機を用いて、421組の4班が同時に行う。この実験を最初見た時は幾分興奮した。用いる粉体試料は全て乳糖であるので、各造粒機で得られた造粒物の比較は容易である。混合実験ではV型混合機とボールミルの結果を比較している。女子学生でも（この呼び方は失礼）、ハンマーミル形式の大型の粉碎機で微粉砕、あるいは噴霧造粒をどしどし行う。女子学生が多いから当然かもしれない。実験の面倒をみたことで知りあった女子学生に、何故、薬学部に入ったのかと尋ねたことがある。そうすると、薬剤士の資格を取得しておれば主婦になっても仕事が続けられるからだ、という答えが返ってきた。堅実である。これは日本の女子学生においても同じかも知れぬ。実験を手伝っている TA には、Ph. D. を取得し、会社に勤めた場合どの位の初任給がもらえるのかと聞いた。その答えは以外であった。筆者の知識のなさかもしれないが、給料は契約制であるのではっきり言えない。どこの大学を出たか、どの Professor のもとで研究し教育を受けたかによって、その金額は幾分異なる。会社によっては大学より教授の方を重視する場合が多いという（多分、そのようにいったと思う）。いずれにしても、博士課程を出ておれば皆同じ初任給がもらえる日本と異なることは確かである。

3. aaps

第1回米国製剤学会（aaps: American Association of Pharmaceutical Scientists）は1986年11月2日～6日、Washington, D. C. のヒルトンホテル（Fig. 5）で開催された。

研究発表は下記に示すように6セクションよりなっている。プログラムからポスターによる発表を集計して、その件数を（ ）内に示した。発表の90%近くがポスターであることがわかる。

- Analysis and Quality Management.66件 (48)
- Economic, Social and Administrative Sciences. ...
...10件 (10)
- Medicinal and Natural Product Chemistry.
19件 (12)
- Pharmaceutical Technology.56件 (26)
- Pharmaceutics and Drug Delivery.....234件(230)
- Pharmacokinetics, Pharmacodynamics and Drug Metabolism.276件 (262)

一般研究発表とは別に各セクションに対応させるよう

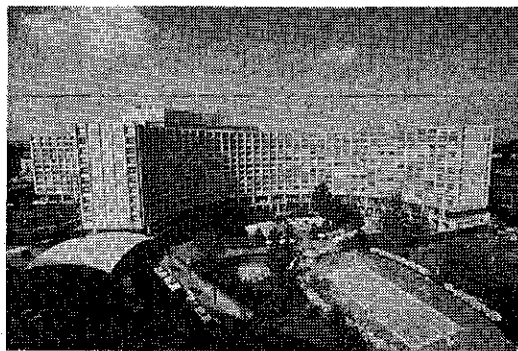


Fig. 5 会場となったワシントン・ヒルトン・ホテル
（学会は地下2階で行われた）

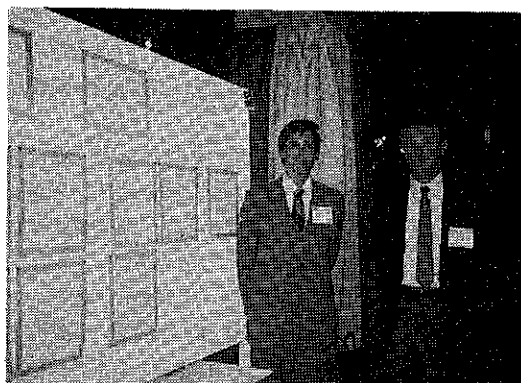


Fig. 6 ポスター会場にて (Dr. Zatz (右) と
大学院学生)

な格好でシンポジウムが持たれた。初回の会合で多くの一般研究発表(661件)とシンポジウムでの発表(68件)申込があったことは、米国薬学会をかなり意識したものであるといわれている。なお、米国製剤学会は1985年の秋に発足した。

講演集は一般研究のものについては1頁に4つのアブストラクトが印刷されているので、日本薬学会の年会のものと同様といえる。シンポジウムでは1件につき1頁が与えられていた。一般研究の口頭発表は質問を含めて1件/20分であり、シンポジウムの発表は30分位であった。またポスターによる発表(Fig. 6)は2時間30分であるが、討論時には後半の1時間が与えられた。これらの発表は4~5会場で円滑に進められた。一般研究の口頭発表会場は150~200席ある部屋、シンポジウムは350人位収容できる会場でそれぞれ行われた。ポスター会場は38社の製剤関係の装置・測定器などの展示場と同じであった。すなわち、会場の周囲に測定器などが並び、中央部にポスターがあるという状態であった。このため場所によっては幾分狭く、かつ騒々しい所もあった。研究発表は4日間行なわれたが、最終日はポスターによる発表だけであった。当然のことであるが、口頭発表とポスターによる発表時間帯はずらされていた。

6セクションの内で主に Pharmaceutical Technology (以後、PT と略す)に顔を出した。研究発表で一般的にいえることは、どの研究者も目的、実験方法、結果を簡明瞭にスライドで説明してくれるので、内容を理解するのに役立った。共通した質問は具体的な実験方法と、処方に変化した場合にどの程度まで拡張できるかであったように思える。筆者らはPTのセクションで「プラネタリーミキサの造粒終点」と「湿潤造粒物の収率に及ぼす引張強度および引張破断エネルギー」について、ポスターで発表した。これらの内容については参考文献を参照していただきたい。造粒終点決定は多くの研究者が興味を持ち、かつ容易に理解してくれた。しかし、造粒機構が付着・凝集(粒子間付着:引張強度力)に基づいていると発表した内容についてはあまり反響がなかった。

混合および造粒操作には高速撹拌型混合機(High-Shear Mixer)を採用したものが多くあったが、不思議と流動層を用いた報告は1件もなかった。研究発表はお国柄、錠剤に関するものが多い。すなわち、コーティングおよびそのスケールアップに関する問題、滑沢剤の混合状態の評価、異なった造粒機を用いて得られた造粒物を錠剤とした場合の比較、あるいはタブレットの評価方法などに関する発表があった。これらの内でスケールアップにおいては、装置の大きさやスプレー速度を考慮す

ることはもちろんであるが、温度管理が重要であると指摘した報告に興味を持てた。「撹拌造粒」に関しては3件あった。造粒過程を造粒物の粒子径とその分布、見掛け密度あるいは消費電力変化などから検討していた。しかし、消費電力変化と粉体物性の関係を系統的に調べた報告は筆者らの研究だけだったように思う。

PTのシンポジウムとしては、Aqueous Coating Technologyがあった。発表は6件ですべて会社側よりなされた。このシンポジウムにおいても対象物質は主に錠剤とペレットである。4種のパン型コーティング装置の性能、コーティング剤の特徴とその処方関係などを溶質試験や走査型電子顕微鏡の結果に基づいて調べていた。何か新しいコーティング状態の評価方法でも話してくれるかなと思ったが、内容は期待したほどでなかった。ただ、コーティング層の断面を5~6等分し、X線回折によりコーティング状態を評価している内容には興味を持てた。討論の中では、マイクロカプセルによる薬物の制御、放出は研究として興味を持てるが、製品化を行うには多くの問題があり、今後あまり発展しないと思うという意見が出された。これは筆者にとっては耳新しいことである。

顆粒を対象とし、かつ流動層(Wurster型)を用いた研究を最終日のPharmaceutics and Drug Deliveryのセクションのポスターで見つけることができた。どの位の粒子径までAqueous Coatingが可能かと尋ねてみた。100 μm 位まで可能であるが、それ以下では製品としてのコーティングは今のところできていないとのことであった。

なお、Drug Deliveryに関する報告が多いことは、セクションの発表件数から知ることができる。その内で経皮吸収治療に関するものが最も多かった。ラトガース大学から20件程度発表したが、そのほとんどがCDDRCからの報告で「経皮吸収」そのものであった。

本学会の参加者は開催3日目まで2,795人であることが事務局より正式に発表された。最終日には3,000名に達したと思われる。3日目に約1,400名の席を一室に設けて正式なDinnerが持たれた。この風景は圧巻であった。席上で1987年12月ハワイにおいて日米薬学会が開催されることが紹介され、かつ多くの研究者が参加して下さるようにとの呼びかけがあった。

ラトガース大学に来て5ヶ月経過した。しかし、大学および製剤学の内容を十分理解しないままに記述したので、内容が充実していないことをお許し願いたい。帰国する時まで(1987年3月末日)、多くの知識を集積したいと思っている。

(1986年11月17日ラトガース大学薬学部製剤学教室にて記す。)

Department of Pharmaceutics,
College of Pharmacy, Rutgers University,
Busch Campus, P. O. Box 789,
Piscataway, New Jersey 08854, U. S. A.

参考文献

1) 寺下敬次郎, 西村清彦, 神家規寿, 宮南 啓: 粉体

工学会誌, 22, 634 (1985)

2) 寺下敬次郎, 安本正男, 宮南 啓: 薬学雑誌, 105, 1166 (1985)

3) 寺下敬次郎, 安本正男, 宮南 啓, 大池敦夫: 薬学雑誌(印刷中) [第6回製剤の開発と評価シンポジウム講演要旨, p. 85 (1985) 東京]

4) 寺下敬次郎, 加藤雅也, 宮南 啓, 大池敦夫: 薬学雑誌投稿中 (日本薬学会第106年会要旨, p. 548 (1986) 東京)

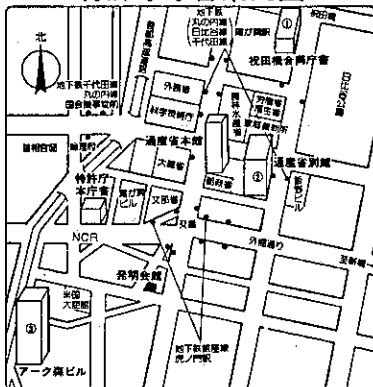
特許一言メモ No. 80

——いまの特許庁は仮ずまい——

特許庁では昭和59年より10年計画でペーパーレス計画を推進している。そのためにも従来の本庁舎跡に新総合庁舎の建設を進めており、昨年5月より7月にかけて本

庁舎解体を前に、本庁舎にあった特許庁庁舎が移転し、現在3カ所に分かれている。現在の移転先および各庁舎への案内図は下記のとおり。

特許庁庁舎案内図



(最寄駅—地下鉄)

- ① 祝田橋合同庁舎(霞が関駅・日比谷駅)
千代田区霞が関1-1-2 ☎03-581-1101代
- ② 通産省別館(虎ノ門駅・霞が関駅)
千代田区霞が関1-3-1 ☎03-501-1511代
- ③ アーク森ビル(国会議事堂前駅・虎ノ門駅)
港区赤坂1-12-32 ☎03-581-1101代

アーク森ビルにおける直通電話一覧 (代表) 581-1101

部 課 名	現 在	移 転 後
審査第一部長	581-1605	587-9352
出願第二課(商標整理)	"-1791	"-9353
登録課長	"-3097	"-9354
登録課(意匠移転)	580-5860	"-9355
商標課長	580-5881	"-9356
商 標(食 品)	580-5868	"-9358
" (化 学)	"	"-9357
" (機 械)	"	"-9359
" (織 維)	"	"-9360
" (雑 貨)	"	"-9361
意匠課長	580-5866	"-9362
意 匠(産業機器)	"	"-9363
" (民生機器)	"	"-9364
" (生活用品)	"	"-9365
資料館長	581-3748	"-9366
資料館(地 間 班)	503-3589	"-9368 (ファクシミリ用)
研究所研究室		"-9370
分類管理室	501-6076	"-9371
会 計 課(健康管理室)		"-9350
" (巡 視 室)		"-9351

① 祝田橋合同庁舎

(東京都千代田区霞が関1-1-2)

長 官	4 階
総務部長	4 階
総 務 部 秘書課(文書係を除く)	4 階
" 総務課(工業所有権相談所を除く)	4・5 階
" 会計課	5 階

② アーク森ビル

(東京都港区赤坂1-12-32)

審査第一部長	6 階
総務部総務課工業所有権相談所	5 階
審査第一出願第一課分類管理室の一部	5 階
出願第二課の一部(意・商登録関係 及び意匠・商標 拒当方式審査部門)	8 階
登 録 課	5 階
商標課・商標審査長	8 階
意匠課・意匠審査長	6 階
万国工業所有権資料館	7・8 階
工業所有権研修所の一部	5 階

③ 通産産業省別館

(東京都千代田区霞が関1-3-1)

総務部秘書課文書係	地下1階
-----------	------

微粉体材料の活性と反応性の指標

仙名 保*
Mamoru Senna

1. はじめに

「ありあわせ」のコナを使う時代は終り、目的に応じた「オーダーメイド」の微粉体材料を作って使わなければならない、という意識は、少なくとも材料の開発に従事する技術者の間には次第に浸透しつつある。

材料を作る化学プロセスにおいては、その出発原料もしくは中間生成物である微粉体材料はあくまでも化学物質として扱われる。しかし、気体や液体に比較してはるかに反応しにくい固体に化学反応を起こさせるには、単に反応温度を上げるだけでは不十分であり、固体そのものの反応性をあらかじめ高めておくことが重要かつ有効である。

微粉体の活性や反応性は、その材料が本来しかるべき化学反応や焼結、溶解などの用途に供される場合とはもとより、安定な貯蔵など、広義の「反応」の回避のためにもまた重要な問題である。

このように微粉体材料の活性もしくは反応性を高めたり制御したりするためには、材料の調製から使用にいたるまでの、多くの化学的および物理的履歴のひとつひとつを詳細に検討する必要がある。しかし、それらの点検をいかに仔細に行っても、肝心の点検の際に用いた尺度がもし不適切であれば、なにものもない。

したがって、このような材料の選択、合成、改質、もしくは一歩進んで「設計」のためには、活性なり、目的とする反応性に対する適切な指標選びがその第一歩である。本稿では、上記の目的のための指標の選定と問題点、数々の指標間の相関、および指標の取り扱いに際しての問題点などについて、主として物理化学的な観点から概説する。

2. 構造に関する指標

2.1 結晶構造とその乱れ

化学反応のためには物質移動が不可欠であり、固体における物質移動はそのほとんどが結晶構造中の乱れに乗じて行われる。したがって、固体材料中の物質移動のしやすさは構造の乱れの程度ときわめて密接に関係する。そのため、固体の特性、とりわけ反応性はその「構造」にきわめて敏感である。「固体の反応性」と題した国際シンポジウムが定期的に開催され、同名の専門学術誌が刊行されているほど、この領域の問題は大きく、また深い。

固体の反応性、したがってその構造の乱れに関する知見を得るためには、あたかも医学生が先ず完全な人体の構造を解剖学で学んだのちに、病理学や治療法を学ぶのと同様、実在固体が、絶対零度の無限大の単結晶、すなわち化学結合論と幾何学から説明できる完全無欠な原子の秩序配列からどのようにずれているかを知ることが大切である。それでは固体の「病氣」を診断するにはどうしたらよいのだろうか。

結晶の格子不整には固体化学のどんな教科書にもあるように、零次元の「点欠陥」、一次元の「転移」、二次元の「積層欠陥」などがある。したがって、それぞれの欠陥の密度が分かれば、格子不整を定量的に記述することができる。そのうち、点欠陥の平衡濃度は温度の関数として計算も可能である。また、同濃度は電気伝導率などから実験的に見積もることもできる。しかし、それ以外の欠陥は熱力学的には不安定であり、計算から求めることはできない。転移密度は、固体表面における転移の「切り口」がエッチング時に選択的に溶解して、いわゆる「エッチピット」を形成することから、写真上での計数により求めることが可能である。

* 慶応義塾大学理工学部
(〒223 横浜市港北区日吉3丁目14番1号)
Tel (044) 63-1141

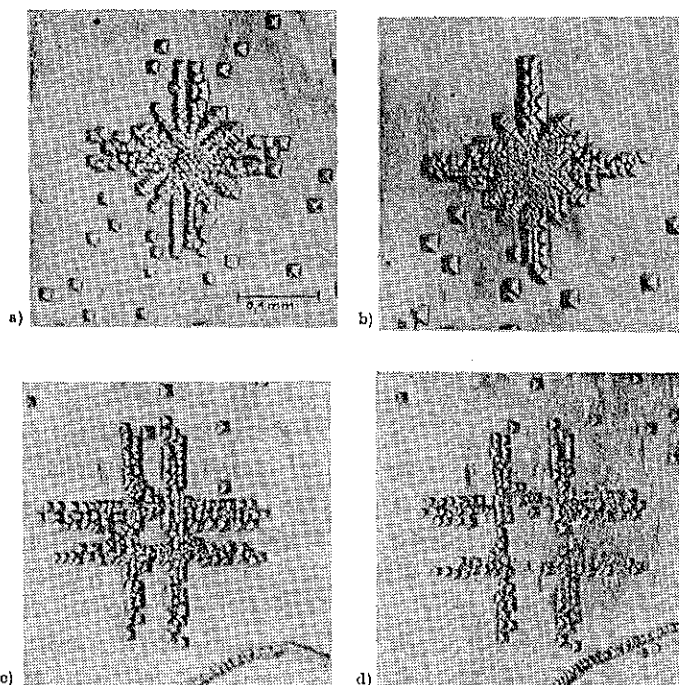


Fig. 1 NaCl 単結晶表面の圧痕付近に生成した転位を示すエッチピット。
a) から b) に向かって次第に表面層から内部へ移行。

たとえば、NaCl 単結晶にダイヤモンドによる圧痕を与え、その後表面層を徐々に除去しつつエッチングを施すと、Fig. 1 にしめすような一連のエッチピットのパターンが得られる¹⁾。同図より、転移の広がりとは表面から内部に至るにつれて、減少していく様子がはっきり見てとれる。

しかし、微粉体においては、上記の手法をそのまま用いることは不可能であり、また、同材料中に含まれる格子不整の種類を特定することもほとんど困難であるため、構造の乱れに関する直接的な情報を得る手段はほとんどない。そのため、実際には、X線、電子線もしくは中性子線などの線源を用いた回折法によって得られる間接的かつオーバーオールな特性値に甘んじているのが現状である。

2.2 構造の乱れとX線回折ピークの広がり

X線回折ピークの幅は、格子歪み η が大きいほど、また、結晶子の大きさ D が小さいほど広がる。 η と D に関する情報を独立に求めるためには通常、異なる回折角 2θ における複数の回折ピークの正味の半価幅 β を測定し、 $\beta \cos \theta$ を $\sin \theta$ に対してプロットし、その傾きから η 、切片の逆数から D を求める。これがいわゆる Hall の方法である²⁾。

Hall のプロットは往々にして大きくばらつくが、その理由は必ずしも実験技術のまずさによるとは限らない。むしろ、結晶が何らかの歪みを受ける際には、異方性が現れるのが普通であり、それが顕著な場合には、特定の結晶面群に対応するピークの幅のみが異常に拡大し、その結果、Hall のプロットが直線からはずれる。また、それとは別に、観察されたピーク幅から機械による幅の広がりを補正する際に用いる標準サンプルの選択に問題がある場合もある。

2.3 構造の乱れとX線回折強度の低下

X線回折ピーク強度から結晶化度もしくはX線無定形相の量に相当する指標が得られる。ピーク強度の変化からの情報は、幅の広がりからの情報に比較して、より簡便でかつ有用な情報を与えることが多い。ピーク強度は試料の粒度やホルダーへのマウントの仕方などによって変化するから、一定の割合で混合した内部標準試料とのピークの比、すなわち相対強度 I_r をとるのが普通である。内部標準物質としては、単純な結晶系に属し、安定な微粉末が得られるフッ化カルシウムや酸化マグネシウムなどがよく用いられる。

強度を用いた一連の指標のうち最も単純なものは、試料の回折の相対強度 I_r と不活性な比較試料の相対回折

強度, I_0 の比を結晶化度 K と考え, $1-K$ を X 線無定形相の割合 F_A とするものである。

合成や微粉砕など, 通常の方法によって得られた活性固体材料における, 完全結晶に比較しての回折強度の低下は, 実際には材料の一部分が非晶質化し, 結晶部分と共存するために起こるのではなく, 格子点の位置があたかも熱振動によってその平均的位置を不確定化するように, 格子の「攪乱」に起因すると考えるべきである。

格子攪乱に関して, K より物理的意味のはっきりした量を X 線測定から求める試みは古くから行われている。その一つは Fricke と Gwinner³⁾ によって提案され, Tetzner⁴⁾ によって改良された「格子攪乱」である。格子攪乱の振幅 u_x は式(1)で定義される:

$$Q/Q_0 = \exp[16\pi^2 u_x^2 (\sin^2 \theta_2 - \sin^2 \theta_1) / \lambda^2] \quad (1)$$

ここで Q , Q_0 はそれぞれ試料および標準試料の 2 個の回折ピークの比 $(I_{hkl})_1 / (I_{hkl})_2$, λ は X 線の波長である。

稲垣⁵⁾ は類似の概念を Debye の有効温度因子 B_{eff} と呼び, その計算方法をつぎのように提案した:

$$\ln(I_{obs}/I_{calc}) = \ln k - 2B_{eff} (\sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (2)$$

回折強度の計算値 I_{calc} が得られれば, B_{eff} は $\ln(I_{obs}/I_{calc})$ を $\sin^2 \theta / \lambda^2$ に対してプロットしたときに得られる直線の傾きから求めることができる。

これに対して, ガラスの結晶化の場合のように, 非晶質部分と結晶部分とが分かれていることが明らかな試料の場合には, 結晶化度 K は,

$$K = (I_g - I_x) / (I_g - I_B) \quad (3)$$

と定義することもできる。ただし I_g , I_x および I_B はそれぞれ Fig. 2 (a)(b)(c) に示したように, 同一角度におけるそれぞれ無定形, 部分結晶化および結晶試料の散乱強度である。

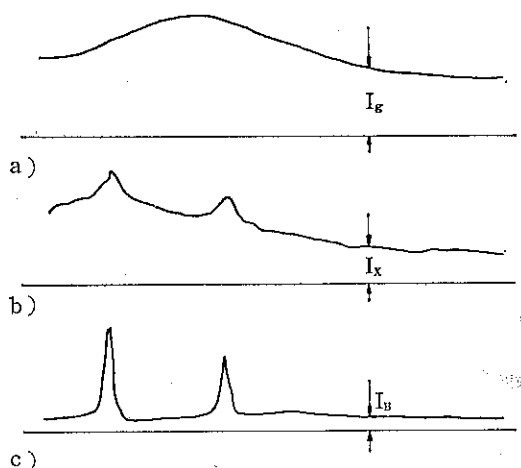


Fig. 2 結晶化度 K を求める X 線回折パターンのモデル図。式(3)参照。

2.4 回折ピーク幅と回折強度との相関

このように, X 線回折ピークの強度測定は便利であるが, 前述のピーク幅の広がりから得られる特性との相関についてはあまり多くの注意が払われていないように思われる。

概念的には, 結晶固体を積木細工と考えたとき, 回折ピーク幅の広がりに対応する格子歪みは, 積木のひとつひとつが不細工で不揃いであることに例えられる。一方, 強度の低下は, 積木の積み重ね方が杜撰なため, でき上がった構造物が不安定であることに対応しよう。しかし, もとより不細工な積木をいくら丁寧に積み重ねてもきちんとした構造物は得られないことから分かるように, 幅の広がりや強度の低下とは互いに独立ではあり得ない。

稲垣らはプレスやボールミルによって前処理した試料について上述の B_{eff} を格子歪みと η 比較している。

Fig. 3 にその結果を再掲する⁶⁾。同図によれば, 格子ひずみの小さい領域では両者は直線に近い相関関係を示しはするが, その傾きは物質によって何倍も異なる。さらに, 格子歪みが大きい領域では η が増加しても B_{eff} はほぼ定常値に留まる現象が多くの物質で観察されている。

2.5 動径分布関数

摩砕などによって結晶構造が著しく乱された試料ではピークの代わりに Fig. 2 (a) に示したなだらかな丘のような, いわゆるハロー図形が得られる。したがって, このような試料は X 線的には「無定形」であり, 大規模かつ広範囲の秩序配列が失われた状態であることは疑いないが, 実際には種々の段階の短距離, 中距離の秩序性は

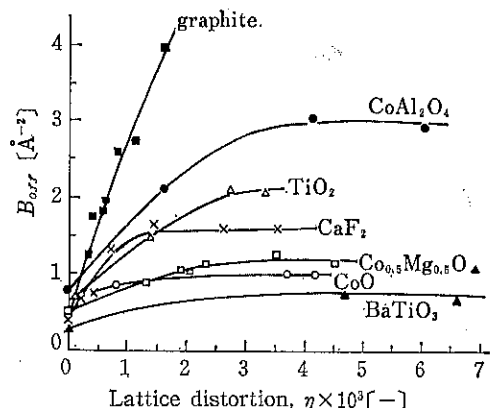


Fig. 3 摩砕またはプレスした各種結晶粉末の B_{eff} と格子歪みと η の関係⁶⁾。

保持されていることが多い。ちなみに、ハロー図形の中心角度は、材料中の最近接原子間の平均距離にほぼ対応するものと考えられている。

これらの、見掛け上の無定形材料の構造を詳しく調べるためには、動径分布関数法が有力な手段となる。同法によれば回折を起こし得ないような微小領域での短距離の秩序性に関する情報を得ることができる。

ある着目原子上に座標の原点をとるとき、この原子から距離 r だけ離れた部分の原子密度が平均原子密度 ρ_0 の g 倍になるとき、 $g(r)$ は二体動径分布関数と呼ばれる。 $g(r)$ は回折と同様の方法による、電磁波または中性子線などの散乱実験より求めることができる。

Steinike ら⁷⁾によれば、メカノケミカル活性化を施した X 線の無定形シリカでは、70h 振動ミルの後もなお、 SiO_2 を単位とした六員環構造の約 50% は残存しており、その近距離秩序性は X 線散乱による動径分布曲線から判断する限り、いわゆるアモルファスシリカのものと一致しない。

2.6 その他の方法

上記のように、通常の X 線回折法は、間違いなく固体の構造研究における最重要手段である。しかし、衝撃応力下での結晶固体の一時的構造変化などを追究するためには応答時間が長すぎて不適當である。そのような場合、シンクロトロン放射法が有効である。同法では毎秒平方ミリメートル当たり 10 の 14 乗個ほどの光子を放射することが可能であり、これは通常の X 線回折装置の 10 の 7 乗倍に相当する⁸⁾。同法によれば $10\mu\text{m}$ ほどの微小領域において 1 ns の間に測定できる。たとえばカッ

ターで傷をつけた β 錫は、損傷直後のみ高圧安定相である正方晶に転移する現象はシンクロトロン法によって初めて明らかにされた⁹⁾。

メカノケミカルに活性化された材料の活性中心の特性を調べるには、常磁性共鳴吸収法 (EPR) もまた有効である。同法では、固体中に生成したダングリングボンドに起因する F 中心の濃度などを直接測定することができる。

Fig. 4 は未処理(a)および衝撃粉碎(b)した MgO 中に含まれる Mn の ESR スペクトルである¹⁰⁾。衝撃粉碎に伴い、スペクトルの強度の低下とピークの幅の広がりが見られる。X 線回折ピークの幅の広がりには前述のように結晶子の微細化や格子歪みに伴う零もしくは一次元の格子不整などの総合的な情報を与えるのに対し、ESR 信号の幅の広がりには、主として点欠陥濃度の増大に伴う結晶場の対称性の低下によるとされている¹¹⁾。**Fig. 5** に示すように、ESR の半価幅の相対値 $\Delta H_{\text{MT}}/\Delta H_0$ は、アニール温度と共に顕著な減少を示している。ちなみに、同時に測定された一連の試料の X 線回折ピークの広がりはずかであり、アニールに伴う変化は十分に追究できなかった。ESR スペクトル法はまた、高分子材料の構造研究手段としても重要である¹²⁾。

赤外およびラマンスペクトル法もまた固体の活性にかんする有用な情報をもたらす。たとえば、 α -spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]$) 赤外スペクトルを見ると、**Fig. 6** に示すように、摩擦に伴い、 $800\sim 910\text{cm}^{-1}$ および $550\sim 650\text{cm}^{-1}$ の吸収ピーク強度が減少している¹³⁾。これらのピークは、Al (IV)-O 結合の切断に伴って Al が 6 配位から 4 配位に変化し、高温安定相への転移に対応する¹³⁾。

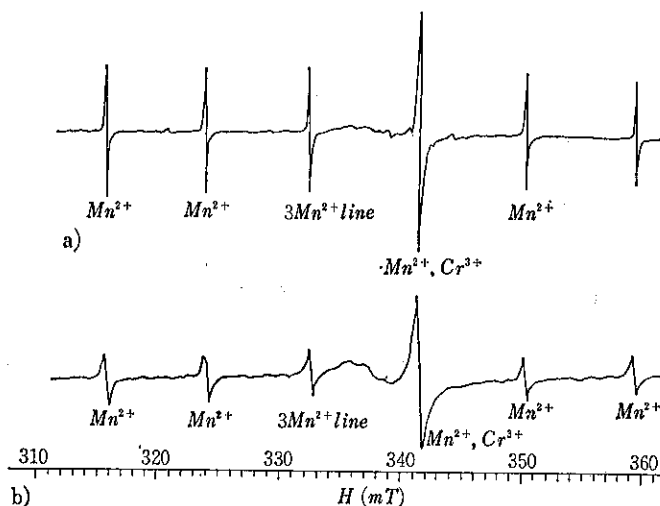


Fig. 4 MgO 中に含まれる Mn の ESR スペクトル¹⁰⁾。a) 出発物質、b) 衝撃粉碎後。

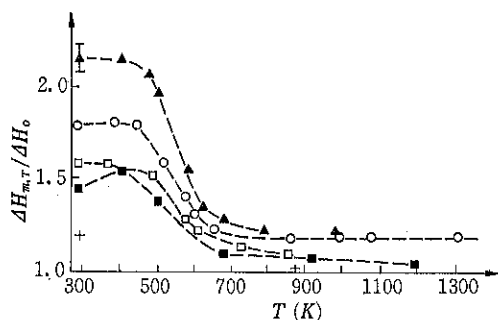


Fig. 5 MgO 中に含まれる Mn の ESR スペクトルの幅とアニール温度との関係¹⁰⁾. 4本の曲線は試料の衝撃粉碎条件の違いに対応.

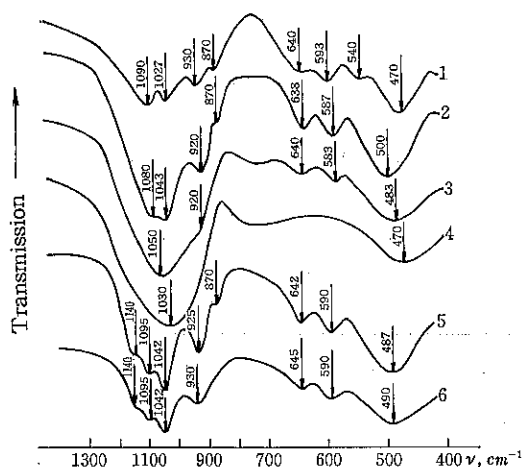


Fig. 6 α スポドウメンの赤外線スペクトル¹³⁾. 曲線 1 は未処理. 2~4 は空气中, 5, 6 は水中で遊星ボールミル摩砕したもの.

このような化学結合に直結した情報は回折法からは得られない.

3. エネルギーに関する指標

3.1 固体の化学ポテンシャル

粉体を化学物質としてとらえ, その化学的性質を論じるための直接的な尺度は気体や液体と同様, 化学ポテンシャルである. 温度 T における「活性」 A_T^* は, 同じ温度における活性状態と不活性状態の化学ポテンシャルをそれぞれ G_T^* および G_T としたとき,

$$A_T^* = G_T^* - G_T \quad (1)$$

と表すことができる¹⁴⁾. 実際には, エントロピー項を実験から求めるのは容易ではなく, かつ同項の寄与はそれほど大きくはない, との試算に基づいて, 上記の「活

性」すなわち過剰自由エネルギーを, 過剰エンタルピー ΔH^* で代用することが多い.

3.2 過剰エンタルピーと熱測定

着目した活性物質と, 不活性な同一物質 (比較のための対照試料) についてのある反応エンタルピー変化をそれぞれ ΔH および ΔH_0 としたとき, 活性物質の過剰エンタルピー ΔH^* は, エンタルピーが状態量であることから, Fig. 7 に示すように, 両エンタルピー変化の差で表される. このときの唯一の前提は, 反応終了時の熱力学的状態が同一であることである.

反応熱としてはどのようなものも原理的には利用可能であるが, 実際には, 上記の仮定を容易に満たすことのできる溶解熱が利用されることが多い. 溶解熱は通常カロリメトリーによって測定される. 溶解熱測定でまず重要なのは, 適切な溶媒の選択である. 経験的には, 無機物の場合, 0.1N 程度の塩酸やクエン酸がよく用いられる. EDTA (エチレンジアミン四酢酸) 水溶液への溶解熱 (厳密にはキレート生成熱) は反応が速やかで確実

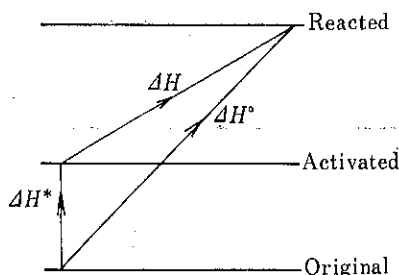


Fig. 7 過剰エンタルピー測定の原理図.

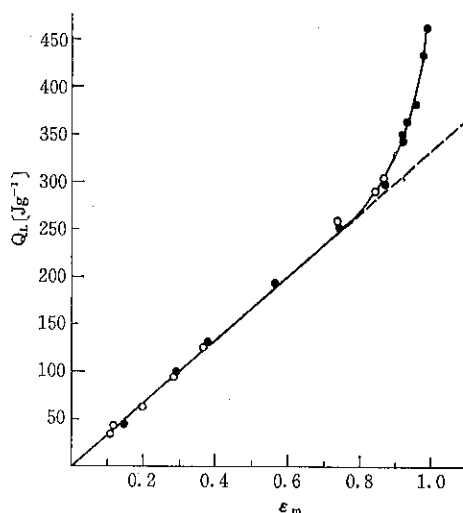


Fig. 8 活性化し一連の炭酸マグネシウム試料の溶解量 ϵ_m と溶解熱 Q_L との関係¹⁶⁾.

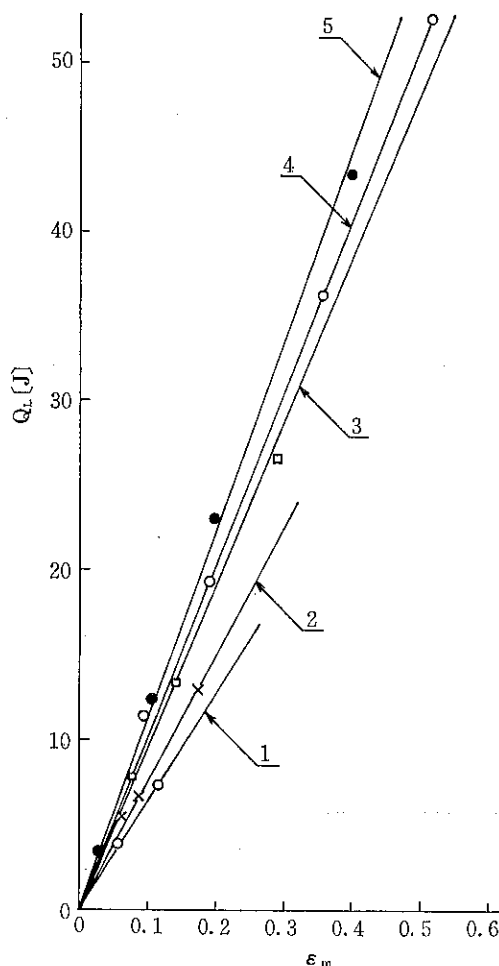


Fig. 9 活性化した炭酸マグネシウムにおける、各試料の溶解量 ϵ_m と溶解熱 Q_L との関係¹⁶⁾. 5本の曲線は粉碎条件の違いに対応

であり、反応熱が小さいなど多くのメリットがある。たとえば、100mgの炭酸カルシウムを50cm³の0.1N-EDTAに十分溶解させることができ、このときの発熱量は炭酸カルシウム1グラム当量あたり15~25kJ程度である¹⁶⁾。

熱量計としては、双子型マイクロカロリメータが便利である。試料は通常ガラスアンプル中に真空封入し、比較側には同一の空アンプルを装着して、遠隔操作により2個を同時に破壊する。この方法によれば、アンプル破壊時の熱変化や攪拌時のジュール熱およびヒートシンクの温度変化など、精密カロリメトリーにおける障害の多くを除去することができる。にもかかわらず、実際には、アンプル破片による攪拌のトラブルなども起こり、時間と熟練を要する測定であることは否めない。

溶解熱の測定には常識的には、試料のすべてが溶解し去ることが必要であるが、難溶解性試料ではその条件は必ずしも満たされるとは限らない。しかし、溶解残量を精密に分析できれば、溶け残りが生じた場合にも、溶解熱の有効な値を得ることができる例がある¹⁶⁾。すなわち、溶解量と溶解熱の関係をプロットした際、粉碎条などを変化させた一連の試料に対するプロットは、Fig. 8に示すとおり、直線からはずれる場合が多いが、同一試料において溶質の量のみを変化させた場合は、Fig. 9に示すように、それぞれの試料について比例関係が見られた¹⁶⁾。

3.3 熱分析

DTAまたはDSCなどによる熱分析の発熱もしくは吸熱ピークから、反応物の過剰エンタルピーを推定することもできる¹⁷⁾。この際は、反応終了後の熱力学的状態が等しいことの保証が乏しいことが欠点である。しかし、発熱ピークが直接、過剰エンタルピー、すなわち蓄積エネルギーの解放に対応する場合は熱分析が ΔH^* 測定の有力な手段となる。

4. 固体反応の速度過程

4.1 律速過程

固体を含む反応は、すべて例外なく不均一系反応であり、したがって界面現象が重要な役割を果たす。粒子を細かくしていくと、単位体積あたり、または単位質量あたりの表面積、すなわち比表面積が増大するので、微粉体においては、界面現象の固体反応に対する敏感性がとりわけ大きい。関与する界面を基準にして固体反応を分類すると、Table 1 のようになる。

一方、固体反応には界面の生成や消滅、拡散を中心とした物質移動、および一般の均一系同様、化学結合の切断と再形成など、多くのステップが含まれる。それらのいずれかが律速過程となる。固体の関与する反応の典型的な律速段階をまとめて Table 2 に示す。同一の反応

Table 1 界面を基準にした固体反応の分類

固/液界面：腐食など
固/気界面：熱分解、造膜反応など
固/固界面：相転移、固溶、付加反応など

Table 2 律速過程を基準にした固体反応の分類

核生成・成長：相転移などに多く見られる
拡散律速：造膜反応、付加反応などに多く見られる
界面反応律速：溶解反応などに多く見られる

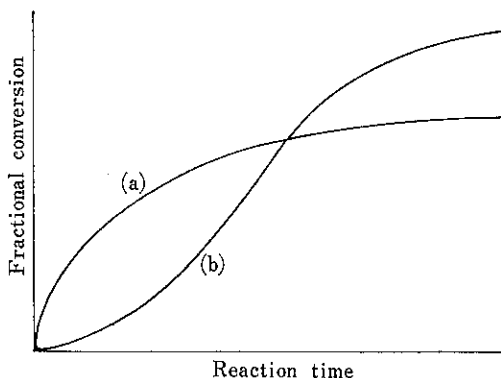


Fig. 10 固体反応の典型的なモデル速度曲線。
(a) 頭打ち型, (b) S字型。

系においても原料粉体の状態や反応条件によって、律速段階が異なることがある。また、ある特定の反応過程において、反応の進行と共に律速段階が変化することさえある。したがって、固体の関与する反応においては、たとえ反応時の温度、圧力などが等しい場合でも、反応式と機構とは1対1には対応しない。

粉体の関与する反応における反応率 α と時間 t の間には、Table 2 に示した各律速過程に対応した多くの反応速度式が提唱されている。 α を t に対してプロットした時に得られる曲線は、Fig. 10 の曲線 a に示すような「頭打ち型」と、曲線 b に示すような「S字型」とに大別される。「頭打ち型」は拡散律速反応の場合に多く見られる、反応生成物の増大に伴って、反応物の拡散に手間がかかるようになるため、反応速度は時間と共に減少する。一方の「S字型」は自触媒型反応、すなわち、反応生成物の存在が反応を促進するタイプの反応である。誘導期間を経た後は、反応に「はずみ」がついて速度が増大するのが特徴である。核生成・成長律速の過程がよく観察される。こうした速度過程が、粒子の特性によって変化していくのが、粉体を用いた速度過程の大きな特徴である。微粉体材料を設計し使いこなすためにはまず、それを用いたプロセスの速度過程を知ることが望ましい。

4.2 メカノケミカル速度過程の特殊性

粉砕に代表されるメカノケミカルな操作によって固体の相転移や雰囲気中の反応性気体との、いわゆるトライボケミカル反応が進行する場合、機械的エネルギーはパルス状に供給されるため、その速度過程もまた、活性化と緩和の繰り返しに対応するのこぎり状のパターンを繰り返しながら進行していく¹⁸⁾。このため、同一のエネルギーを周期的に印加しても、その周期の大小により反応

の進行状況は変化する。

4.3 活性化にともなう反応速度の変化

メカノケミカル活性化を施した微粉体材料の反応速度過程は、活性化の方法や程度によって変化する。また材料によっても変化の状況は異なる。たとえば加熱に伴う γ - Fe_2O_3 の α 相へ転移速度過程は、核生成・成長律速の Johnson-Mehl-Avrami 式¹⁹⁾²⁰⁾

$$1-\alpha = \exp[-kt]^n \quad (4)$$

によって表されるが、指数 n の値は、振動ミルによる前処理に伴って、未処理試料の $n=2$ から 0.25 程度にまで激減した²¹⁾。しかし、 n の値に対するミル時間依存性はあまり見られない。これに対し、プレス処理を行った試料では、 n は圧力の増大と共に次第に減少した²¹⁾。このような速度過程の見掛け上の変化には、反応機構そのものの変化もさることながら、反応性に広い分布を生ずることも寄与しているのではないかと考えられる²²⁾。

5. 活性の尺度と反応速度との相関

5.1 蓄積エネルギーの有効性

活性の尺度、たとえば過剰エンタルピーが同じ試料でも、その物質を化学反応に供したときの反応速度定数は同一にはならない²³⁾。

このように、反応速度と過剰エンタルピーのような「オーバーオール」な性質との関係が一義的に定まらない最大の理由は、蓄積されたエネルギーのうち反応の促進に有効であるものの比率が試料の形態や履歴によって異なるためである。このような蓄積エネルギーの「有効性 (availability)」はトボケミカルな因子、すなわちエネルギーの蓄積がどのような形態でどのような場所にどのように分布しているかによって左右される。たとえば、粒子表面に起こる反応の促進のためには、広大な表面積と高い表面エネルギーが有効である反面、粒子内部深くにある積層欠陥などは反応に寄与できない。

5.3 トボケミカルな因子

トボケミカルな因子、すなわち活性中心やエネルギー蓄積の分布を实在の微粉体材料について実験的に求めることは容易ではないが、その最も単純な方法の一つは、試料を段階的に部分溶解させ、それぞれの試料についてオーバーオールな測定値を求め、部分溶解率 X に対してプロットする方法である²⁴⁾。このようにして求めた過剰エンタルピーの X に対する変化の一例を Fig. 11(a) に示す。同図のデータを図微分すれば、Fig. 11(b) に示したような局部的過剰エンタルピーの X に対する変化の模様

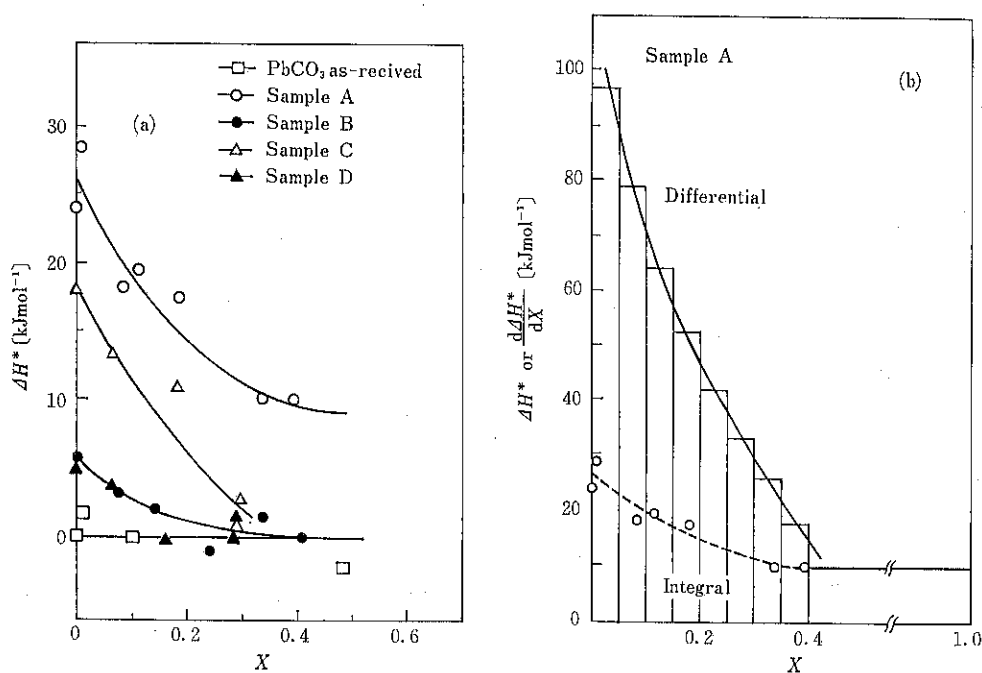


Fig. 11 振動ミルによって活性化した炭酸鉛の部分溶解に伴う過剰エンタルピーの変化の例²⁴⁾. (a)は各種材料の比較. 試料 A, C は空气中, B, D はシクロヘキサン中で摩擦. 振幅は 50 mm (A, C, D), 10 mm (B). 摩擦時間は 1 h (C, D), 3 h (A), 25 h (B). (b)は微分曲線と積分曲線の比較.

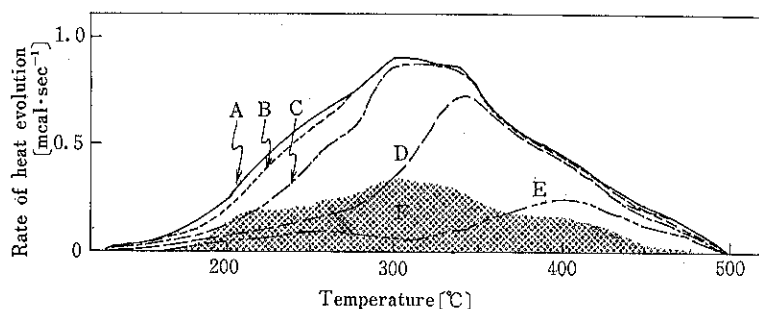


Fig. 12 振動ミルによって活性化した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の過剰エンタルピーの解放に伴う DSC 発熱ピークのプロファイル¹⁷⁾. 摩擦時間 3 h (A~E), 1 h (F). アニール温度: 150°C (B), 200°C (C), 250°C (D), 300°C (E), アニール時間, いずれも 1 h.

がわかる.これらの現象は,2次元のモデルによる計算機シミュレーションによってある程度検証可能である²⁵⁾.

このような「部分溶解法」による解析を行うに当たっては,部分溶解によって実際の試料のどの部分が選択的に除去されたかを別途調べておく必要がある.一般に表面の活性は一様でなく,したがって部分溶解時に玉ねぎの皮をむくように表面から順序よく原子の除去が行われることはまずあり得ないからである.

類似的の発想から,ESCAなどの分光分析における「深さ分析」によってトポケミカルな情報を得ることも可能である.Arイオンによるスパッターは溶解に比べればより「物理的」な原子除去法であり,表面の活性の大小にかかわらず「均等」に表面が削り取られる可能性もある.しかし実験にはArエッチング法においては,軽元素原子が優先的にたたき出される傾向があることに注意を払う必要がある.また,X線分光法では,電子の結合

エネルギーの化学シフトから結合状態の変化は分かるものの、反応活性と直接結びつく過剰エンタルピーや構造不整の分布に関する情報を得るにはまだ証明不能の多くの仮定を置くことを余儀なくされているのが現状である。

以上とは別に、DSCなどの熱分析のプロファイルからもエネルギー蓄積の内容と分布を推測できる。なぜなら、構造不整の度合いが激しいほど加熱時により低温でエネルギーの解放が起こると考えられるからである。摩砕した γ -Fe₂O₃の蓄積エネルギーの解放によるDSCプロファイルの例をFig. 12に示す¹⁷⁾。同図より、摩砕時間の変化は活性の分布に大きな変化をもたらさないが、アニールした試料では発熱の温度領域や発熱曲線の形状に変化が起こることがわかる。

6. ま と め

測定の問題点と、活性と反応性の相関を考える際の問題点を紹介した。これらの問題点に関する認識はまだごくわずかの研究者レベルにしか行き渡っておらず、方法論も一部の研究室からいくらか外に出てはいない。しかし、「非平衡材料」である活性微粉体を求め、使いこなす、さらには必要な改質や設計を行うためには、微粉体材料のキャラクタリゼーションの方法をさらに検討する必要がある。

引 用 文 献

- 1) Boldyrev, V. V. and K. Meyer: "Festkörperchemie", VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig p. 502 (1973)
- 2) Hall, W. H.: Proc. Phys. Soc. (London) A62, 741 (1949)
- 3) Fricke, R., Gwinner, E.: Z. Phys. Chem. A183, 165 (1938)
- 4) Tetzner, G., Schrader, R.: Krist. Tech. 9, 697. (1974)
- 5) Inagaki, M., Furuhashi, T., Ozeki, H., Mugishima, H., Naka, S.: J. Mat. Sci. 6, 1520 (1971)
- 6) Inagaki, M., Furuhashi, T., Ozeki, H., Naka, S.: J. Mat. Sci. 8, 312 (1973)
- 7) Steinike, U., Müller, B., Ebert, I. -P., Hennig, H. P.: Krist. Tech. 14, 1469 (1979)
- 8) Boldyrev, V. V.: "Treatise on Materials Science and Technology" vol. 19B, Academic Press, New York p. 206. (1983)
- 9) Tolochko, B. P., Sheromov, M. A., Lyakhov, N. Z., Boldyrev, V. V.: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 280, 1415 (1981)
- 10) Kretzschmer, U., Ebert, I., Steinike, U., Hennig, H.-P.: Crystal Res. Technol. 17, 257 (1982)
- 11) Kretzschmar, U., Ebert, I., Steinike, U., Hennig, H.-P.: Cryst. Res. Technol., 16, 949. (1981)
- 12) Kurokawa, N., Tabata, M., Sohma, J.: J. Appl. Polym. Sci. 25, 1209 (1980)
- 13) Berger, A. S. et al: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 257, 888 (1981)
- 14) K. Torkar: "Proc. Int. Symp. Reactivity of Solids" p. 400. Elsevier, Amsterdam (1961)
- 15) Heegn, H.: "Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung mechanisch aktivierter Festkörper", Juhasz, Z. (ed.) Kozdok, Budapest. p. 138 (1978)
- 16) K. Tkacova, H.-P. Heegn, I. Hocmanova, N. Stevulova: Banickelisty, 9, 43 (1984)
- 17) Imai, H., Senna, M.: J. Appl. Phys. 49, 4433 (1978)
- 18) Boldyrev, V. V.: "Advance in Solid State Chemistry", Rao, C. N. R. (ed.) Ind. Nat. Sci. Acad. New Dehli, p. 400 (1986)
- 19) Johnson, W. A., Mehl, R. F.: Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng. 135, 416 (1939)
- 20) Avrami, M.: J. Chem. Phys. 7, 1103 (1939)
- 21) Senna, M.: J. Appl. Phys. 40, 4580 (1978)
- 22) Machida, M., Senna, M.: J. Phys. Chem. 89, 3134 (1985)
- 23) Miyasaka, K., Senna, M.: Thermochim. Acta 83, 225 (1985)
- 24) Ito, K., Senna, M.: 投稿中
- 25) Machida, M., Senna, M.: J. Phys. Chem. 90, 5329 (1986)

技術社会世紀末考

—黄金の日々は久しからずや—

外山茂樹
Shigeki Toyama

1. 科学技術のルーツ

日頃われわれが職業的に関心をもっている技術というものも、世の中のすう勢やそこに住む環境と深いかわりがあることはいうまでもない。私が大学で教えている移動現象論の中味も、ルーツはニュートンまでさかのぼる。このニュートンを生んだ17世紀イギリスでは、王権に対する市民運動が活発になり始めた頃である。

ニュートンの法則(1666)に基づいてベルヌーリの定理(1736)が生まれる。ニュートンとリンゴの話は有名であるが、ベルヌーリの定理が何にヒントを得たかはあまりとりざたされていない。しかし、ベルヌーリがスイスのバーゼル大学の教授であってみれば、アルプスの峰々から水が流れ落ちる景観が、この法則と無縁ではないように思われる。

さらに完全流体方程式は数学者であるベルヌーリの父親の教え子オイラーによって提案されている。1755年のことである。ただこの式には粘性に関する項が入っていないので、すでに産業革命に突入り実践を重じるイギリスでは、エンサイクロペディア・ブルタニカに、次のように記されている。“……「hydrodynamic」というのは粘性を無視して数学的取扱いをした科学の一部門である。一方「hydraulics」はその実際応用を研究するものである。……”私はこれが心なしか皮肉に聞こえるのである。

かくして1845年に粘性流体方程式がケンブリッジ大学の物理数学者ストークスによって導かれる。オイラーの式から90年を経ている。そしてこの式はストークスの前にナビエというフランスの人名がついていることが示すように、この間フランスが育てた偉大な数学者の業績に負うところが大きいのである。

フランスでは、ルイ王朝からフランス革命前後にかけ

て、目覚ましい科学技術の発展を遂げた。そして1794年技術教育の元祖とされるEcole de Polytechniqueが創出されている。パリ理工科大学と訳されているが、フランス革命の申し子でもある。それは18世紀におけるフランスの科学技術の集大成にナポレオンの栄光を上乗せしたものである。理論から応用への一貫したカリキュラムのもとに教育が行われたが、政治が介入し戦争にも協力するようになり、学生は軍服まがいの制服を着用させられたりした。しかし、数学がよくできたナポレオンを教えたラプラス学長以下、ラグランジェ、フーリエなど、今でも少し数学を勉強した人ならば誰でも知っているようなそうそうたる教授陣の下に優秀な卒業生を輩出し、19世紀前半における科学の中心をなした。コンコルド、TGV、原子力発電が60%を占めるなど、フランスが科学に対して世界の先駆けをしようとする意気込みは、こうした過去の栄光に根づいていると思う。

一方、領邦国家体制下にあったドイツは一旦はナポレオン軍に席捲されることになるが、敗戦の結果生じたフランス文化への反撥とナショナリズムをテコに、独自の大学の理念を打ち出すことになる。すなわち、パリ理工科大学がナポレオン体制下政治に強く影響されたのに対して、ドイツの大学の理念は国家からの大学の独立、教育の自由を保証した。いわゆるフンボルトの理念である。それは学問は知識、真理を求めんとする止み難い衝動、欲求に基づいており、学問をいまだ完全には発見しつくされていない、また永遠に発見しつくされることのないものとみて、不断にそれを追求し続けるという研究態度が学問の実践には必要であるとしている。

かくして、1971年ビスマルクによってドイツが統一されるや、流体力学ではプラントル、カルマン、物理学ではプランク、アインシュタイン、シュレディンガー、ハイゼンベルグ、化学ではヘルムホルツ、ハーバー等20世紀初頭にかけて、科学ならびに技術上の大発見がドイツにおいて次々と生まれた。化学工学の基礎科目といわれる移動現象論には、プランク以降の量子力学は含まれな

* 名古屋大学工学部
(〒464 名古屋市千種区不老町)
Tel. (052) 781-5111

いが、これはニュートンの万有引力以来の宇宙観の幕明けである。昨今いわれているいわゆる先端技術というのは、プラズマやレーザなどを操る量子工学の開花なのである。粉体についていうならば、いわゆる機能性云々とは、量子論的性質への開眼ともいえるのである。

2. 明治維新から終戦へ

ドイツにおいて科学技術の黄金の日々を迎えようとする頃、日本は明治維新を迎え、西欧への眼が開かれた。わが国の工業教育は維新政府工部省の管轄による工学寮がその嚆矢である。設立に当たったヘンリー・ダイアは当時24歳、熱力学のランキン教授の弟子であった。英国の技術教育の拠点の1つであるグラスゴー大学出身であった。イギリスの大学はオックスフォード、ケンブリッジに代表されるように、上流社会の紳士教育が尊ばれる風潮があった。そこでダイアは日本の工業教育にチューリッヒの工科大学を手本にし、ドイツ流の学問の理念をとり入れたのである。そして、1886年に統合設立された帝国大学は、“国家の須要に応ずる 學術技芸を教授し、およびその蘊奥を攻究するをもって目的”とした。最後にドイツの Wissenschaftlich 的思想が盛り込まれた。

しかし、勲業殖産、富国強兵を掲げた明治政府が帝国大学に求めたものは、学問研究ではなく、西洋に一刻も早く追いつくためのテクノラートの養成であった。学問への政治の介入に対する抗争の原点でもあった。

しかし、日本の工業教育は政府によって作られ、明治アカデミズムは何が事を起こすのに政府機関を通じ、わからなければ西洋を通じ、研究を放棄することもできたのである。

“最初皆んな模倣から始まるのです” 先日化学工学50周年記念で、長老の内田俊一先生はこういわれた。

“やがて玄人になるには、自分流を創り出さねばなりません。”

明治維新の模倣から始まった我が国の科学技術が、自分流に動き始めたのは第1次世界大戦末期で、理化学研究所、東北大学金属材料研究所、商工省臨時窒素研究所と相次いで設立されている。大正デモクラシーと産業ブルジョアジーの波に乗った、新しいテクノラートの出現でもあった。理研には寺田寅彦先生がおられ、粉体という概念を出されたのはそれからである。また前記の内田俊一先生も臨時窒素研究所技師として、アンモニア酸化用白金触媒に代替する Fe-Sb 系や Fe-Co 系の触媒に関する研究をされたのである。

その窒素は水素化すれば肥料となり、酸化すれば火薬となる。勲業殖産と富国強兵の両方から求められる国家的物質とされるゆえんである。だがそれからの日本の進

む道は次第にきなくさくなり、硝煙から焦土となって終戦を迎えた。

ヨーロッパでは2度にわたる大戦を経験し、文化學術の中心的人材の多くがアメリカに渡ったり、その風土に根を下した。私がアメリカへ留学したのは終戦後15年目の時期であったが、ミネソタ大学には量子力学のシュレディンガー教授、断熱壁境界層理論のエッカート教授などが活躍されていた。こうしたアメリカの大学は自由平等に大衆に門戸が開かれたものであり、そのために学問体系もさることながら、教育体系にも独自の内容が編成された。移動現象論はその典型的なものの一つである。流体力学と熱および物質移動を同一の体系にまとめた移動現象論は、学問体系というよりも明らかに教育体系である。そしてこれにはくどくどとした練習問題がどっさり盛り込まれており、日本でいうと大学受験参考書の趣がある。事実アメリカでは大の大学院生がこうした練習問題と夜更けまで取組み、大真面目でレポートを出しているのである。ローティーンから厳しい勉強をする日本とは手順が違うのである。移動現象論のような数学的骨組みを体系化した教科は、早くからのトレーニングが大切である。教育でどうしようもないものに、日本の語学とアメリカの数学があるなどと言われている。

3. 技術導入から先端技術へ

ところで、戦後の日本の大学制度はそのアメリカによって塗り替えられた。そして実質的に間違いなく変革されたのは大衆化であった。これは子弟の教育を投資と考える日本的発想と一致したからである。しかし大衆化の中味はアメリカとは大いに異なるのである。それは日本の大学の格付けである。アメリカは多民族のるつぽで、価値観もさまざまであるから、いわゆるよい大学へ入った、あるいは出たという、こちらの方が大切であるが、しかしそれだけで生涯の約束手形を手中にするということとはありえない。生涯ずっと短期的評価にさらされるのである。ところが日本は大学の格付けが大事で、あとはまあまあすませようとする。いさぎよさを尊ぶ単一民族の心情に支えられているのだと思う。学制改革後40年を振り返ると、正にそうした確執との戦いである。

さる日曜日、なにげなくテレビを見てみると、学長さん達が何やら真剣に議論されている。新聞で番組を確かめると、「大学問題を考える」とある。すわこれからの学問はどうあるべきという、高尚なお話かと思ったらそうではなかった。例の国立大学の試験を2度受ける機会を与えることに影響について、こと細かに推論が交わされていたのである。たしかに、学校当局にとってみれば優秀な資質のある学生を多く受け入れれば、教育は楽で

ある。そして学問的レベルも自ずと向上する。理念よりも実務が先行する。世紀末的白けともいえよう。卒業生を受け入れる側も、一流企業は一流大学出を採用し、そのすき間を埋める産業に三流大学出が落着き、これを三流企業というならば、正に一億総輪切り社会である。かくして、万邦無比の最密充填無駄なし集団を形成しているのである。これはある意味では世界の最先端風景といえるかも知れない。

それでは大学における教育と研究はどうなったであろうか。工学に関して論ずるならば、戦後の産業界の消長を前置きしなければならない。

私は戦争中は中学生で軍需工場に動員され、空腹と厳しい労働に従事していた。その中で予定されないつかの間の休息時間は、米軍の爆撃機襲来に備えて防空ごうに避難している時であった。暗く湿っぽい穴倉の中に工員さん達とひざを交えてなすこともなく時をすごすのである。爆弾がいつ落ちてくるかも知れないという緊迫感の中で、意外と華やかな話が飛び交うことがある。その多くは中学生には強烈すぎるわい雑なものであったが、その中に説得力のある話し方をする人が一人いた。その工員さんの話によると、この機関銃なんか作るのをやめて、生活に必要なものだけを作るとすれば、皆んな一台つつ自動車だって持つことができるんだと。彼は反戦論者といったハイカラなものではなかった。中学生と同じような、ほんとうの身の廻りの知識と論理を組み立て、気負うわけでもなく、独り言のようにしゃべっていた。一寸先の命もわからない時であったが、これはすばらしいおとぎ話のように聞こえたものである。

話は少しそれてしまったが、我国産業の戦後の発展を振り返ると、高度成長期をはさんで、それまでの復興期と、大型化時代、それから大量生産が頭打ちとなったオイルショック後の三つに分けることができる。

戦後の復興は、軍事から生活文明技術への転換から始まった。防空ごうの穴倉ではぐんだ夢へ向って疲弊した心身を鞭打った。化学工業についていえば、肥料、セメント、砂糖の三白、そして食糧難で何でも粉にして食べた時代、石臼が家庭に復活し、粉砕機は飛ぶように売れた。それからペニシリンやDDT、BHCなどの医薬、農薬などの生産、さらに合成繊維としてナイロン、ビニロン、合成樹脂としてポリエチレン、塩化ビニールなどの新製品が市場に迎えられていった。

こうした産業復興は技術導入、合理化、オートメーションによって生産性を向上させていった。おりしも1960年代に入ると、中東石油が開発され、安価なエネルギーによって大衆消費材の大量生産時代へと突入した。企業は盛んに研究所を充実し、技術を売り物にするエンジニ

ヤリング会社も急成長した。

1960年といえばまた、米国のウイスコンシン大学で「移動現象論」という本が出版された年で、この頃から日本の大学では化学工学科が続々と創立され、移動現象論は教科の中に熱烈に採り入れられた。そしてこれらの人材は大量生産時代に迎えられて、設備の大型化、生産システムの計画において重要な役割を果たし、いわゆる黄金時代を経験したのである。この時期には尿素 アンモニア、エチレンプラントのような化学プラントのみならず、油送船も発電所なども目覚しく大型化した。この結果招来した公害対策も、大型化技術で対処した。

やがてオイルショックを節目として、大型化大量生産体制から知識集約化という局面がこけろ落としをし、技術開発の中味も進化ともいえる動きが見え始めた。すなわち宇宙や海洋開発、原子力などの巨大技術、情報通信などの高度集約技術など、いわゆる先端技術への傾倒である。化学工業においては、ファイン化の傾向が一層強まるとともに、末路革新的な要素を移めた新素材開発、さらに生命の操作へと挑戦で活発である。

そしてこのあたりから、日本の技術は欧米のキャッチアップという目標を失い、独自の技術開発という先端に立たされているのである。物を生産するのではなく、知識を生産するにはどうするのかを問われているのである。

従来、知識は大学で生産され、物を作る情報は企業がもたらした。しかし昨今知識と情報の境界が明確でなくなってきたために、産学協同というようなことにおいても、さまざまならえかたがあつて、しばしば混乱もしているのである。

4. 日欧米の大学比較論

整理するために少し距離をおいて眺めてみよう。大学について見るならば、日本では先述のようにヨーロッパを範として作られ、アメリカによって改革された。それでも、自ら学問の基礎を創生したヨーロッパと日本では根元的な相異がある。先に述べたフランスの理工科大学の理念も理論から応用への一環教育であり、ドイツのWissenschaftlichも不漸の真理を追求する場こそ学問の実践にふさわしいとしている。原語のテクニクという言葉は、日本では技術と訳され時には工学を対応させているが、ヨーロッパでは理学や医学まで含めた広い分野を含めている。

日本では知識生産の根源にかかわる基礎研究が足りない理由として、理学の学生数が欧米に比べて著しく少ないからだとする指摘もある。事実、工学部の学生数は産業界の要請に答えて膨張したが、やせたソクラテスの理

学部は学生数はそれ程増えていない。だがもう一つ大きく違うのは、大学が政府や企業からの資金で研究を実践していることである。大学の研究の自由というが、市民が育てた欧米の大学と、政府が作った日本の大学とではその辺の根源の相違に由来するように思われる。

アメリカの大学では大衆的なわかりやすさと、多民族国家であるが故に、資格に対して公平、すなわち厳密さが求められることから、大学院制度が洗練されている。19世紀のドイツの大学では教授は研究成果を講義するだけで試験などはしなかった。アメリカの大学院はイギリス式紳士教育の上にドイツ式学問をさづけ、試験を課し、もちろん実践の場として研究もするというものである。

先に紹介したドイツやフランスの大学では、研究の実践の主力は Diplomat という階層が行っている。研究卒業生というように注釈づけられるが、受託した実践的研究を行っている。日本の大学では医学部でいう医局員のようなものではなからうか。ただ工学部では病院もなければ実践的受託研究も少ないから、大学院はせいぜい修士までである。

アメリカの大学の研究の実践部隊は大学院の学生である。主流は博士課程で、修士は博士課程をドロップアウトしたものであることが多い。そして学生といえども研究補助者あるいは教育補助者として1万弗程度の収入を得ている。ドイツ、フランスの研究卒業生も、そのまま就職した人に比べ8割位の手当が与えられている。アメリカのそれは6〜7割位とされている。その代り、その課程を終えると、そのまま就職した人よりも高い給料が支給されるので採算が合うようになっている。

日本はどうかというと、修士の殆どは親のすねかじりである。博士課程になると大体育英会の奨学金が支給されている。就職した人の月給の約5割の額である。この制度について、アメリカの教授に説明したところ、「それはスカラシップではなく、ローンですね」という返事が返って来た。つまりそういうことなのである。それも博士課程の学生を増やすと、そのローンにもありつけなくなる。しかも、卒業してから給料面では必ずしも有利ではない。また、先に就職した人が、それまでに得られる経験の方が物をいう場合が多いのである。こうしたことが、日本の大学における博士課程が、アメリカ方式を導入しながら、充足していない理由となっているのである。ひいては基礎研究を他国に頼っているとつめられるような事態を招いているゆえんであろう。

5. 日欧米の研究活動比較論

それでも日本は技術水準の高い工業製品を産出するという点で、海外から日本への関心は極めて高いものが

ある。そして日本の技術開発はどうなっているかというようなことを講演させられたりしている。最近ではフランスのロレーヌ理工科大学で行った。

内容は戦後の日本の経済発展の経緯と、これを支えた技術開発の進め方について、通産省の大型プロジェクトの仕組みなどを含めて説明した。そして日本人の物事の進め方について2つの特徴を述べた。

一つはお興の写真をみせて、日本には神道というのがあり、米の収穫には神明社、戦には八幡社、学問には天神様、商売にはお稲荷さん、そして技術開発には大型プロジェクトというお興がでるのであると、勅(みこと)のお役所が作り、産業界が興をかつぐ。その結果得られる共通の成果を分けあい、あとは各企業固有の情報と組合せて競争の場に踊り出る。祭壇と娑婆とは区別されている。アメリカではこの勅作りにも民間の競争原理が導入されるので祭壇と娑婆の区別がない。研究開発は幅広く大規模となり、またこれを支える活力をもっている。研究費が日本の数倍になるゆえんである。

もう一つは、銀座のブリッジストーン美術館で仕入れたルノワールの「赤い帽子の少女」のスライドと、下手な父親の俳画を示し、日本人には直観が発達しているから、俳画のような余白だらけの面をかいている。つまりお興は一つですませ、基礎研究も余白を残して必要最小限ですますことができると説明した。

これに対して、お興については、フランスでは政府がそのような旗を振っても、なかなかコンセンサスが得られないだろうという。研究テーマの採択法について聞いてみると、学識経験者がローテーションでレフリーを行っているという。日本の文部省の科学研究費もこれに近い方法をとっている。フランスでは技術研究省が文部省に吸収され、予算的にも厳しい対応に迫られていると聞いていた。

日本の研究は工業技術に関していえば、主に通産省が掌握している。そして、そのプロジェクトに大学が協力する部分は極めて小さい。これは通産省と文部省という、よくいわれる縦割りの問題もあるが、それ以前に数々の問題がある。まず日本の大学の研究の実践部隊は修士の学生である。年限が短い上に親のすねをかじっているお客様であるから、欧米の大学のように盛大に外部の予算を持ち込むわけにはいかない。それに仮にプロジェクトの一端を担う研究を持ちこもうとすると、大学の格付けが混乱を誘う。また、官庁の予算で旅費というのが諸悪の根源のようにみなされるから、首都圏に偏る可能性がある。

研究費を俳画の揮毫のように効果的に運用しているかのようにいわれているのは通産省である。これを受け止

める国立の研究所は定員の枠が締めつけられているために、最近ではかなりの基礎的な部分まで民間に流れている。民活という言葉に期待がかけられている。しかし、高度の学問的レベルの維持を民間企業に求めることは本質的に無理である。それは厳しいトレーニングの道場をもつ大学が使命としているのである。これは大学の格付けとはかかわりなく、明確に他を引きはなしている。

だが、研究費の流れの現状は、国立研究所の一部に集中豪雨、大学はカラカラ陽気である。こういった歪の解消には、博士課程の大学院生や研究卒業生といった研究の実践部隊を軸として、産官学の調和ある融合を計るべきである。実践部隊には報酬を払い、外国人も積極的に受け入れれば、基礎実験の充実、海外相互理解の上に絶大な効果があるはずである。事実アメリカでは博士課程の大学院生の三分の二が外国人であって、その質の向上が大学の研究レベルにかかわっているから、ローテーションから厳しい競争に勝ち抜いた日本の学生はここでは高く評価されている。これが一方通行でないような日本での体制作りが望まれているのである。

6. 何が世界をリードする

しかし、ローヌ理工科大学では話はそのような方向には流れず、もっぱらルノアールと俳画にコメントが集中した。フランスの美術もかつて歌麿呂の影響を受けたことがある。そうだこれでわかった。フランスの科学技術も歌麿呂流に目を向ければよい、というわけである。この国は何よりも根源に生活を楽しく豪勢で、個人の尊厳というもののが優先され、このための不合理、非効率性

一向に意に介さない、不動の自信のようなものは微動だにしないようである。

このことについて、インド人のあるアメリカの大学教授に次のような謎をかけてみたことがある。文明はメソポタミヤに発し、ヨーロッパに渡り、さらにアメリカに波及し、今や大太平洋をわたって日本にいたり、均質な工業製品を産出し世界をリードしている。物質の次は哲学であるから、次はインドと文化の規範を築いた西欧の合体から新しい動きがでるのではないかと。

インド人の教授は白い歯をニヤリとむいて答えたものである。インドの混頓が世界をリードしようとはとても思えないし、西洋流の古い文化を築いた考え方が復活するとも思えない。今日世界の民族的混頓を凝縮したのがアメリカである。そして科学技術についてみても、超先端と発展途上の要素が混在し、巨大な力を誇示している。偉大なる無駄をまき散らしている。それはとても魅力的だという。一方日本はこれと対照的に均質から力を発揮している。当分この2つの極が世界をリードするのではないかという。

この人は、余程西欧がきらいのようであった。だが、西欧で築かれた学問を教えている私にはどうもこれを見無視できない。三つの極を軸にして思想が回る。技術によって物質的に豊かになった後は、心の充足を求める。心の充足は一足まちがえば退廃と隣り合わせである。集団と個、異人種との交流。こうした問題をこれからの日本がどのようにくり抜けるか、黄金の日々を次世代に引継ぐためには、ぬかりなく手をうたねばならない。

——出願前に公表された発明は——

(新規性喪失の例外規定)

通常、出願前に発明が公表されると、その発明は新規性を失い、たとえ発明者本人の出願であっても特許を受けることができない。但し、特許出願前の発明であっても新聞、雑誌等で公表し、または学会等で発表したものについては新規性喪失の例外として、発明を公表し又は発表した日から6か月以内に特許出願した場合は新規性を喪失しなかったものとみなす、との規定が設けられて

いる。なお、この学会は特許庁長官が指定した学術団体であること、また、発表は文書をもってなされたものであることが必要である。特許庁長官が指定しているこの学術団体は昭和60年12月31日現在で235団体であり、この中には粉体工学に関する研究討論の場として昭和31年に発足した粉体工学会（当時の名称は中部粉体工学研究会）も含まれている。

天然ゼオライトに関する研究，開発および応用の現状

高坂 彬夫*
Ayao Takasaka

1. はじめに

近年，無機化合物の粉粒体であるゼオライトの資源と合成，構造と結晶学，ガス吸着と拡散，ガスと液体の分離などの研究およびこれらの特性を応用した技術開発と活動への関心が高まっている。

1981年にゼオライトに関する国際誌“Zeolites”が発刊され，その国際会議，シンポジウムなども各国で活発に行われ単行本も出版されている¹⁾²⁾。わが国においても，1984年1月ゼオライト研究会が発足し，ニュースレター“ゼオライト”誌が発刊され，1985年11月第1回ゼオライト研究発表会が上智大学を会場に行われ，1986年11月には第2回研究発表会が京都大学会館で行われた。

また，1986年8月17日～22日，第7回国際ゼオライト会議が京王プラザホテル，ゼオライトに関する触媒シンポジウムが8月24日～26日京都ホテルで行われた。なお，研究発表の分野は，合成 (Synthesis)，吸着と拡散 (Adsorption and diffusion)，構造 (Structure)，イオン交換と修飾 (Ion exchange and modification)，触媒 (Catalysis)，応用 (Application)，地質学と鉱物学 (Geology and Mineralogy) で総合講演2件，招待講演9件，一般講演121件およびポスター論文184件におよんでいる。

地球上には約40種の天然ゼオライトの存在が確認されており，良く知られている合成ゼオライトは150種を数え，シリカ，アルミナからの合成の可能性は5,000種にも達すると言われている³⁾。

わが国の東北地方，北海道は天然ゼオライトの資源に比較的恵まれており，それを有効利用するための研究や開発が盛んに行われている^{4)~10)}。また，無リン洗剤へのゼオライトの配合が急速に進み，1984年にはわが国だけ

でも約8万トンが使用されている。このため，後述するように各種原料を用いた4A型ゼオライトの合成が工業的規模で行われるようになった^{11)~13)}。

本稿では，主として天然ゼオライトについての最近の研究，開発および利用の現状とその問題点について筆者らの研究も含めて論及する。

2. 天然ゼオライトの産出

1756年 Stilbite という天然ゼオライトが発見されて以来，現在まで約40種の存在が確認されている。世界的にみると，天然ゼオライトの資源の開発を工業的規模で行っているのは，日本，韓国，中国，イタリア，西ドイツ，アイルランド，ソ連，チェコスロヴァキア，ハンガリー，ルーマニア，ブルガリア，ユーゴスラヴィア，トルコ，ギリシャ，米国，メキシコ，キューバ，アルゼンチンなどである¹⁴⁾¹⁵⁾。これらのゼオライトの主成分は，Clinoptilolite か Mordenite (または両者の混合物) である。米国ではこの他，Chabasite (菱沸石)，Erionite および Phillipsite (十字沸石) などを産出し，一部工業

Table 1 我が国の天然ゼオライトの鉱種と生産規模

産地名	道県名	鉱種	生産規模	主なる用途
長万部	北海道	C	B	土壌改良，苗床用
二ツ井	秋 田	C	B	飼料混合，水質処理
八沢木	秋 田	M	C	養魚用水，農業用
板 戸	秋 田	M	C	ガス吸着用
白 石	宮 城	M	C	農業用，ガス吸着用
板 谷	山 形	C>M	A	土壌改良，飼料混合
天 栄	福 島	M	B	農業用
大 谷	栃 木	C	C	固結防止剤
石 見	島 根	C	C	土壌改良，水処理
馬 路	島 根	M	B	農業用，畜産用，水処理

* 鉱種：C=Clinoptilolite, M=Mordenite

** 生産規模：A=1000トン/月以上，B=1000～100トン/月，C=100トン/月以下

* 山形大学工学部
(〒992 米沢市城南4丁目3-16)
Tel. (0238) 22-5181

Table 2 板谷ゼオライトの生産規模の推移
(単位: トン)

年 度	乾式製品	湿式製品	総 計
1968	13,257		13,257
1969	17,277		17,277
1970	32,361		32,361
1971	33,219	34	33,253
1972	35,530	2,672	38,202
1973	37,165	4,876	42,041
1974	32,665	4,117	36,782
1975	31,776	5,535	37,311
1976	32,736	5,134	37,870
1977	26,657	4,330	30,987
1978	21,833	7,722	29,555
1979	22,194	9,331	31,525
1980	21,030	6,571	27,601
1981	23,418		23,418
1982	19,339		19,339
1983	17,256		17,256
1984	13,741		13,741
1985	13,680		13,680

的に用いられている。

Table 1 に、わが国で採掘中の天然ゼオライトの鉱種と生産規模および主たる用途を示す。

Table 2¹⁵⁾ は、わが国の代表的な天然ゼオライトの一つである板谷産ゼオライトの乾式法および湿式法による製品の生産の推移を示したものである。板谷産ゼオライ

トは1963年遼¹⁵⁾によって地質および鉱物学的研究が行われ、1966年からジークライト化学鉱業KK（現在ジークライトKK）によって乾式法¹⁷⁾を用いた工業的な生産が行われるようになった。1971年には湿式法¹⁸⁾を用いた試験操業が行われ、1972年から本格的な生産に入り、乾式法の製品より上位の製品（HiZ など）が製造されたが石油ショックなどの影響を受け、コスト高になり需要があるのに1980年生産が中止された。

その後、乾式製品（SGW）についても、エネルギーや流通などの事情を受け、製紙用として需要が多かった微粉製品の用途が低迷し、粒状製品が少しずつ伸び、これを主体として出荷されている。

なお、わが国の天然ゼオライトの生産総量についての統計資料はないが、全国土壤改良資材協議会ゼオライト部会加盟の12社の販売数量のアンケート調査によると、1986年6月10日現在、土壤改良用19,544 トン/年、鶏糞処理用14,870 トン/年、その他用途18,202 トン/年、総計52,616 トン/年である。加盟していない小規模の生産会社も考慮に入れると約60,000 トン/年程度と思われる。製品の粒子サイズは、土壤改良材は0.2 mm～5 mm までの間で23種類、鶏糞処理および汚泥処理向けのものは、0.061 mm～50 mm の間で20種類ある。また、その他の用途としては、0.025 mm～75 mm の間で25種類ある。ゼオライトの特性であるイオン交換容量を示すCECは65～180 meq/100g で、大部分のものは140～180 meq/100 g である。

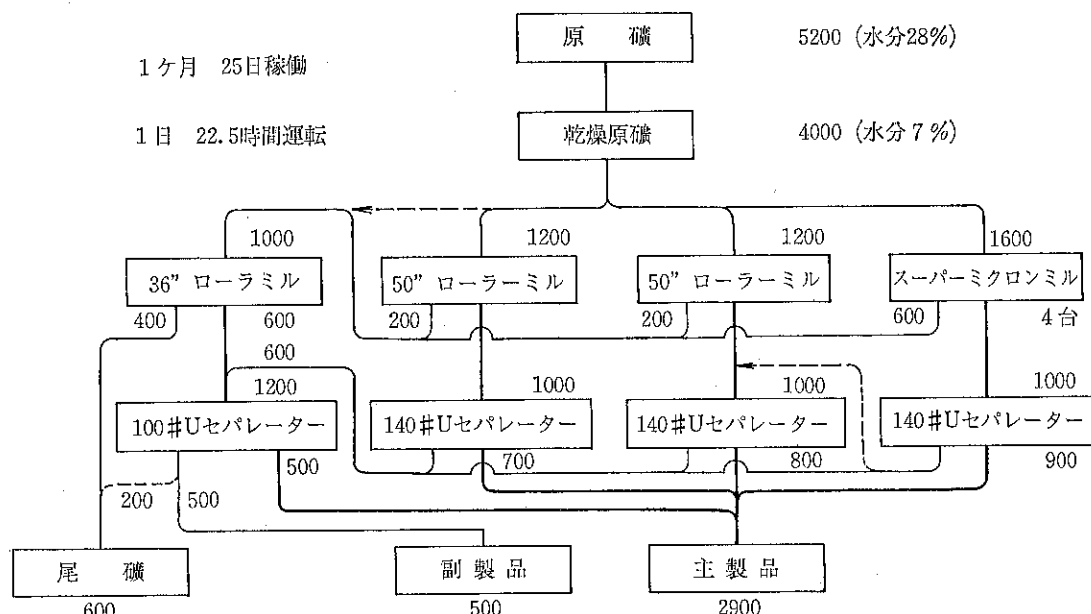


Fig. 1 板谷ゼオライトの生産の物質収支 (単位: トン/月)

3. 精製法

世界の天然ゼオライト製品の大部分は乾式法によって製造されている。その生産規模の大きい板谷ゼオライトの精製法について粉碎の立場から紹介する。Fig. 1は、板谷産ゼオライトの3,000トン/月の生産規模の時期の物質収支である¹⁷⁾。その製造工程の概略を Fig. 2 に、また、主要機械の仕様を Table 3 に示した。乾式工場のモータの定格動力はその他の設備（運搬機、集じん機な

ど）の動力も含めて約 960 kw である。電力の原単位は製品トンあたり約 140 kWh であった。なお、精製法の詳細については前報⁵⁾⁶⁾に述べたので、ここでは Photo 1～Photo 9 を使用して簡単に説明するにとどめる。

Photo 1 の硃床から露天掘したゼオライトを Photo 2 のジャイアントブレイカーで粗砕する。これを回転乾燥機（Photo 3）で乾燥し、乾燥された材料の一部はモーゲンセンサイザー（Photo 4）にかけて粒状品を得る。他の乾燥品はスーパーミクロンミルおよびローラー

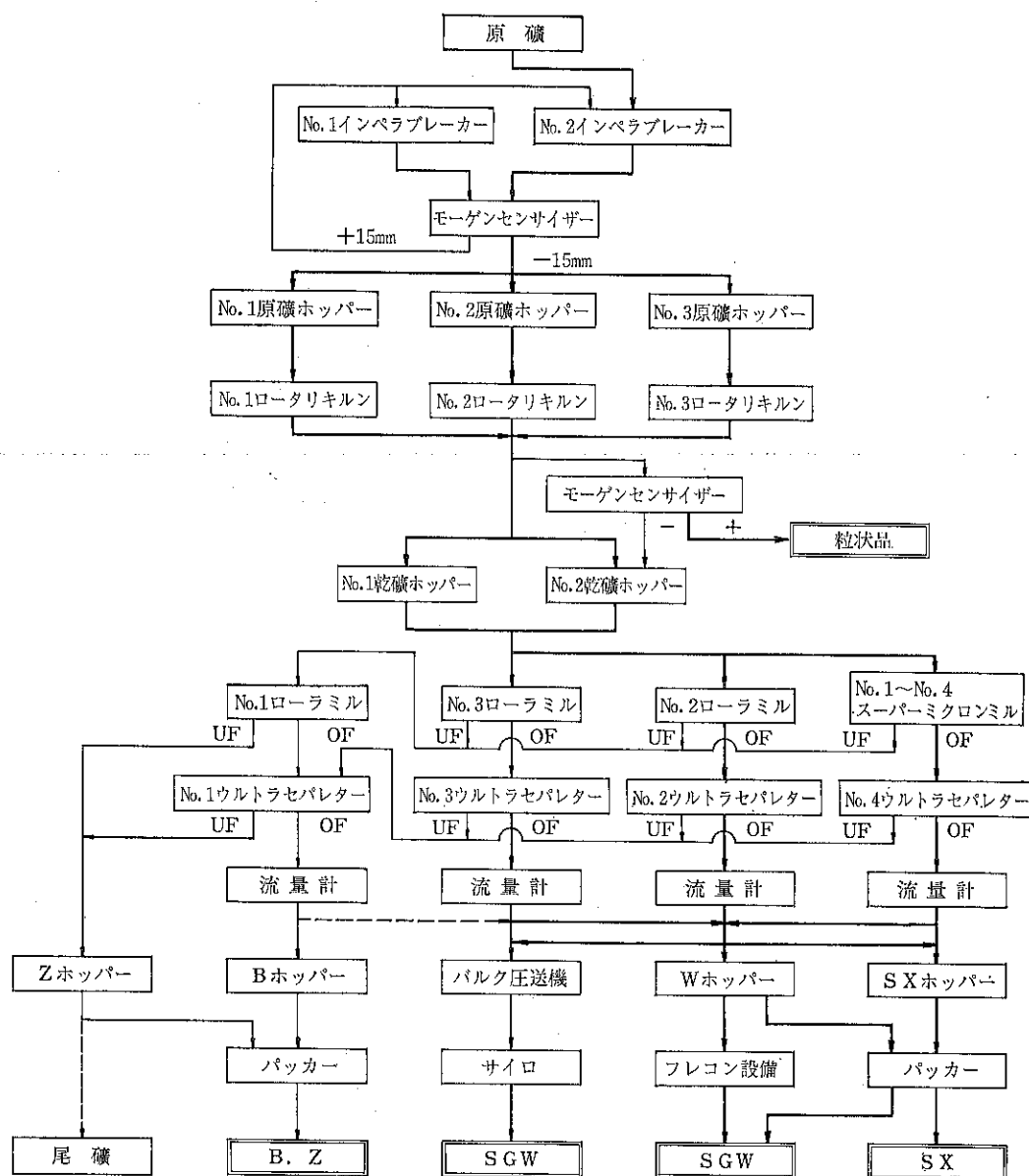


Fig. 2 板谷ゼオライトの製造工程

ミル (Photo 5) などで微粉碎し、ウルトラセパレーターで分級する。Photo 6 は微粉用のサイクロンコレクターである、各分級品はパッカー (Photo 7) により袋詰される。Photo 8 は集中監視室、Photo 9 は製品倉庫である。なお、大型需要についてはバルクおよびフレコン輸送されたこともあったが、現在はトラック輸送が行われている。

4. ゼオライトの品質

天然ゼオライトは合成ゼオライトとは異なり、純度の高い製品を工業的規模で得ることは極めて困難である。その品質を明らかにするため、化学分析、X線回折、固体高分解核磁気共鳴、塩基置換容量、粒度分布測定、浸せき熱およびガス吸着量の測定などが行われている。

Table 3 板谷産ゼオライト製造装置の仕様

機 械 名	型 式 構 造	使用寸法 (mm)	最大能力	個 数	電 動 機	ファン電力
インペラブレーカー	FAP-3 型	1880×2180×1940	20 t/H	1	55 kw	—
“	AP-4H 型	2280×2570×2880	90 “	1	75 “	—
モーゲンセンサイザー	DESTOR 型	1000×5 段	150 “	1	3.7 “	—
“	DESIO 型	500×5 段	3 “	1	0.75 “	—
ロータリーキルン	円筒回転型	976φ×12670	2.3 “	1	5.5 “	—
“	“	1400φ×16500	3.9 “	2	11 “	—
ローラーミル	佐藤式50 #	1270φ	3 “	2	55 “	37 kw
“	“ 36 #	915φ	1 “	1	30 “	22
スーパーミクロンミル	M-502 型	1960×1982×533	1 “	4	55 “	5.5 “
ウルトラセパレーター	140 # 3 段	1400φ	3 “	3	0.75 “	37 “
“	100 # 2 段	1000φ	1 “	1	0.75 “	22 “
パ ッ カ ー	FA-2 管式	1400×1400×4000	9 “	2	3.7×2 “	—

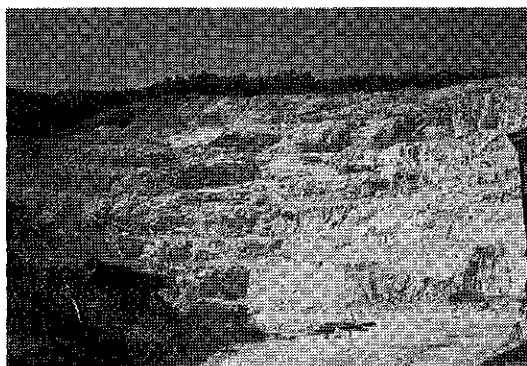


Photo. 1 板谷ゼオライトの産出状態

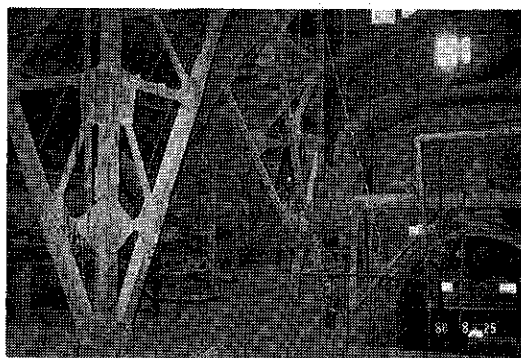


Photo. 3 回転乾燥機

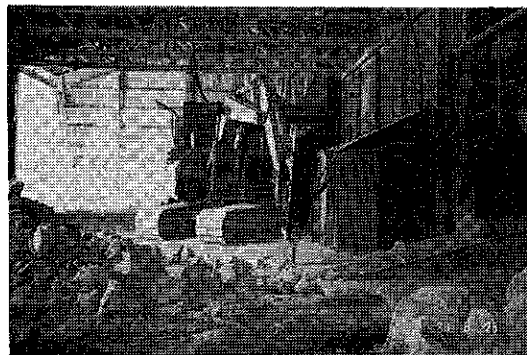


Photo. 2 投砒場のジャイアントブレーカー

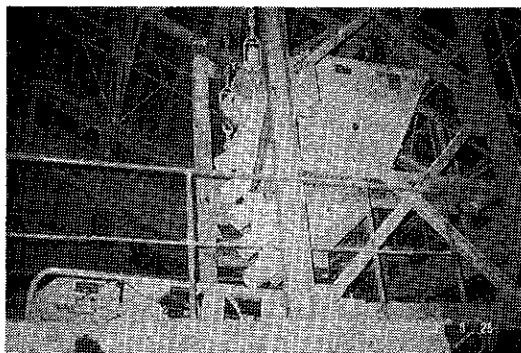


Photo. 4 モーゲンセンサイザー

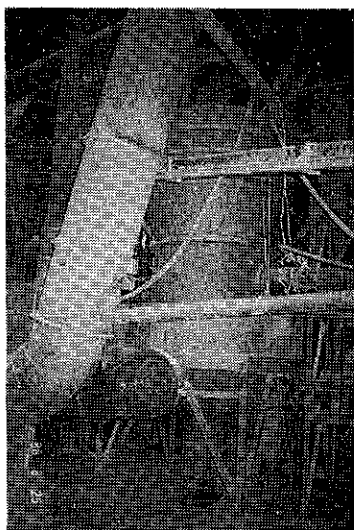


Photo. 5 ローラーミル

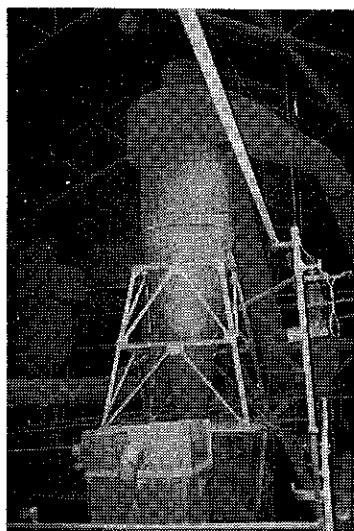


Photo. 6 サイクロンコレクター

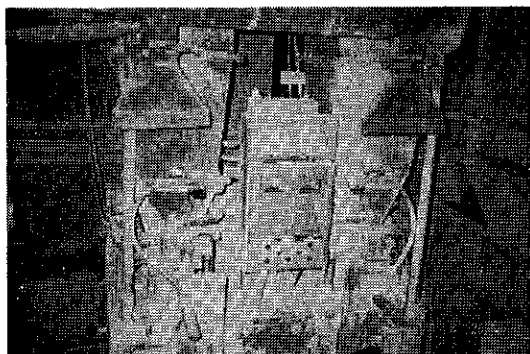


Photo. 7 パッカー

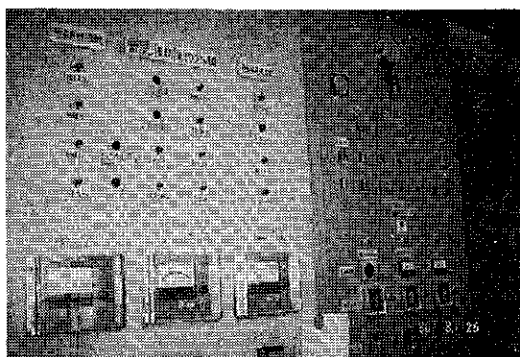


Photo. 8 集中監視室

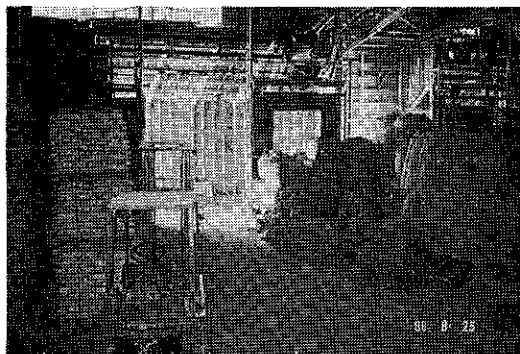


Photo. 9 製品倉庫

4.1 化学分析

Table 4 はわが国の代表的天然ゼオライトの化学分析結果である。ゼオライトの化学分析は、かなりの経験と熟練を要するが、これらは蛍光X線法などの機器分析に置き換えられつつある。

4.2 X線回折

天然ゼオライトおよび不純物として含まれる鉱物および岩石類の同定にX線回折が広く用いられている。しかし、同定する際の標準試料としてはできるだけ純度の高い結晶が必要である。

Cheng-Hang Chi と L. B. Sand¹⁹⁾ は Na-clinoptilolite (100%) および K-clinoptilolite (100%) の合成に成功しその結晶のX線回折結果を報告している。この資料と化学分析値を参考にすることにより、天然ゼオライト中の Na- および K-clinoptilolite の含有量を推定することがある程度可能になるだろう。

4.3 核磁気共鳴

近年開発された固体高分解能 NMR によると、固体試料に対して吸収線幅が狭い感度の良いスペクトルが測定

Table 4 我が国産天然ゼオライトの化学分析値

成 分	ニッ井*	板 戸*	板 谷**	天 栄*	馬 路*	石 見*
SiO ₂	67.08	66.29	69.66	67.72	64.28	65.17
TiO ₂	0.26	0.23	0.01	—	tr	0.17
Al ₂ O ₃	12.00	11.93	11.16	15.07	13.99	13.38
Fe ₂ O ₃	0.68	2.02	2.01	1.43	0.23	1.06
MgO	0.80	0.24	0.15	2.04	0.13	0.53
CaO	0.80	2.47	0.96	1.41	2.93	3.22
K ₂ O	3.21	0.98	3.07	0.15	0.56	2.82
Na ₂ O	2.14	1.46	2.83	1.15	2.55	1.62
H ₂ O(+)	8.21	7.33	10.70	10.82	7.83	6.38
H ₂ O(-)	5.60	6.56			7.16	4.95
Total	100.78	99.51	100.55	99.79	99.66	99.30

* 湊 秀雄：本邦の堆積層中の沸石について，地学研究，21，432～438(1970)。

** 土屋郁子氏の分析による(1986)。

できるようになった。したがって，分子の電子状態や分子反応性と化学シフトの関係も詳細に推定できる²⁰⁾。

秋田県ニッ井産，山形県板谷産，米国産およびハンガリー産の天然ゼオライトについて，固体 NMR による化学構造解析が行われている²¹⁾

²⁹Si-MASNMR の測定値と化学分析値を考慮に入るとゼオライト骨格外部に SiO₂ などが混在するものと思われる。

²⁷Al-MASNMR によると，天然ゼオライト中の Al は骨格中の tetrahedral に所属でき，octahedral の解離型や tetrahedral の解離型が僅かに混在する。Al に関してはかなり均一な構造であることが明らかになった。

4.4 塩基置換容量²²⁾²³⁾

1984年に公布された地力増進法によると，土壌改良材の品質に関する表示の基準としてゼオライトについては 50meq/100g 乾物以上の陽イオン交換容量と定められている。粘土の塩基置換容量の測定には Schollenberger 氏の方法に準じた醋酸アンモニア法がわが国では定着している。これらの測定にはカラム法が用いられているが，ゼオライト粒子内の陽イオンの種類と量によって測定時間が非常に長くなる短所を持っている。このため回転籠型固液接触反応器による陽イオン交換測定装置が考案されており注目される²⁴⁾²⁵⁾。

4.5 粒度分布

天然ゼオライトの原鉱は粉碎，乾燥および分級されて製品化される。粒度分布の測定は大部分はふるい分け法によって行われるが，微粉末の試料については液相沈降

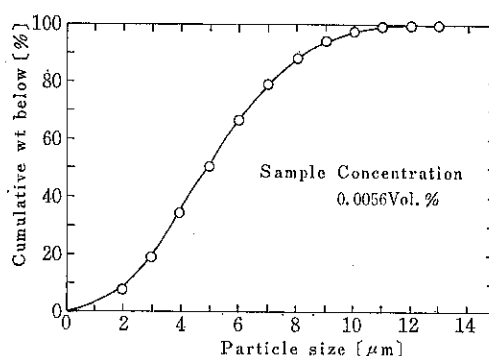


Fig. 3 板谷産粉状ゼオライトの粒度分布

法である Andreasen pipette 法が用いられている。

また，測定時間の短縮化や自動化をはかるため，ゼオライトのような粘土鉱物を対象として自然沈降および遠心力沈降を利用した光透過法が普及しはじめている²⁶⁾²⁷⁾。

Fig. 3 はレーザー光回折法 (MALVERN 2600)²⁸⁾ を利用した板谷産粉状ゼオライトの粒度分布測定結果の一例である。

4.6 浸せき熱

Table 5 各種天然および合成ゼオライトの浸せき熱

試 料 名	浸せき熱 (cal/g)
モレキュライト 515	53.56
モレキュライト 4p-30s	49.18
ゼオハープ 501 1/8"	29.44
ゼオハープ 502 1/16"	24.29
川原子産ゼオライト	22.86
板谷産ゼオライト	21.72

多くの天然ゼオライトは親水性の多孔質物質であるため、その品質は水に対する浸せき熱を測定し標準試料の浸せき熱と比較することによりある程度推定できる。

筆者らは水晶温度センサーを使用した浸せき熱測定装置を試作し、各種天然および合成ゼオライトの浸せき熱を測定した²⁹⁾。その結果を Table 5 に示す。

4.7 吸着特性

天然ゼオライトは種々なる無機および有機のガスを吸着することが知られている。これらのガス吸着量の測定には吸着天秤、ガスクロマトグラフなどが用いられている。また、窒素ガスを使用した BET 多点法および1点法による比表面積測定、水銀圧入法を使用した細孔分布の測定なども行われている³⁰⁾。

天然ゼオライト、合成ゼオライト、シリカゲルおよび活性アルミナなどの親水性多孔質材料への水蒸気³¹⁾³²⁾およびメタノール³³⁾の吸着特性は、セラミックセンサを使用する吸着量測定装置により常温でオンライン測定が行われている。

モレキュラシーブ 4 A に対する窒素分子の吸着機構についてモンテカルロ・シミュレーションが行われており、吸着等温線および吸着熱が得られている³⁴⁾。この方法の各種ゼオライト-吸着ガス系への適用が期待される。

5. 開発および用途

天然ゼオライトの主なる用途は

- (1) ガス吸着およびイオン交換などの特性を利用したもの
- (2) 充填材としての利用
- (3) 農業用の利用
- (4) その他の利用

などに大別することができる。

5.1 吸着特性の利用

- (1) 真空凍結乾燥および超乾燥空気製造

約 500°C で焼成した天然ゼオライトは合成ゼオライト同様水蒸気を強力に吸着する性質がある。この性質を利用して、天然ゼオライトは乾燥剤として使用することができる。

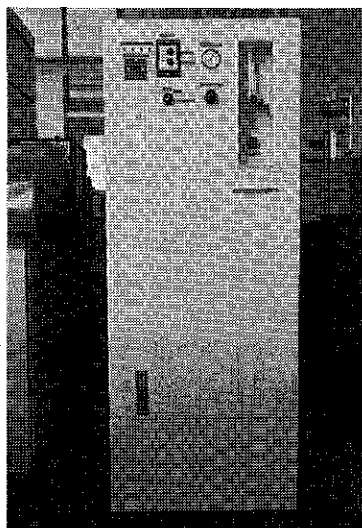
筆者らは、天然ゼオライトの水蒸気吸着特性を食品の真空凍結乾燥プロセスへ利用することを試み、乾燥時間の大巾な短縮化に成功した³⁵⁾。

また、PSA (Pressure Swing Adsorption) 法を利用して大気中の水蒸気を脱着すると -55°C 程度の露点まで超乾燥することができる³⁶⁾。

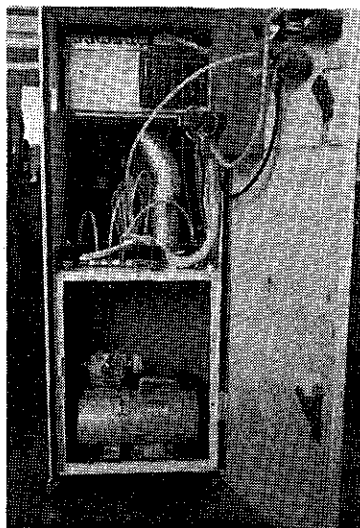
- (2) 富酸素空気の製造

ゼオライトは常温、加圧下で酸素より窒素を選択的に吸着する性質がある。この特性を利用して空気中の酸素を濃縮して、いわゆる富酸素空気を製造することができる。

筆者らは板谷産ゼオライト、改質モルデナイト、合成ゼオライトを使用する小型富酸素空気製造について研究し、Photo 10 に示すような小型富酸素空気製造装置を開発した³⁷⁾³⁸⁾。本装置は協同研究した東北精機工業 KK により 1983 年やまがた博覧会に出品されて以来現在まで、ゼオライトを 3 年以上交換せず順調に運転を続けている。



前面



背面

Photo. 10 小型富酸素空気製造装置

(3) 太陽熱および排熱の利用

真空容器中の含水されたゼオライトを太陽熱または排熱で加熱すると水分が気化し凝縮する。また、乾燥したゼオライトに水分が作用すると吸着熱を発生する。この吸脱着熱を暖冷房に有効に利用することが可能である。このような固体吸着剤を媒体とした熱交換技術が開発され始めている⁶⁷⁾。

(4) 排水処理

天然ゼオライトは陽イオンを交換する性質がある³⁹⁾。特に NH_4^+ を交換する特性は活性炭に優る性質である。

ニッ井産、韓国慶北産、米国カリフォルニア産ゼオライトの特性、イオン交換平衡、イオン交換速度、 $\text{NH}_4\text{-N}$ の除去における物質移動、使用済みの Clinoptilolite の再生、実排水への適用性などについての詳細な研究がなされている²⁴⁾²⁵⁾。

原子炉を運転すると核燃料中の ^{235}U が核分裂を起して大きなエネルギーを発生するが、同時に第1段の溶媒抽出系から高レベル廃液が排出される。この中には核分裂生成物の99%以上を含むため、その放射能は極めて高く、この安全な処理法の開発はきわめて重要な課題である。この高レベル廃液中に含まれる放射性核種のうち最も水に溶出し易く、半減期の長い ^{137}Cs および ^{90}Sr を確実に水に溶けにくい固化体とすることは重要である。

放射性廃液処理について、ゼオライトの優れたイオン交換特性を利用した処理法が開発されている⁴⁰⁾。

(5) 染料の吸着

天然ゼオライトは酸性およびアルカリ性染料などを吸着する性質がある。この現象を染色排水処理に利用することができる。

最近天然ゼオライトの表面を染料で染色し、感性による製品価値を高めようとする試みがなされている。筆者らは分散性染料による天然ゼオライトの表面処理を試み、いわゆるカラーゼオライトを試作し、表面処理がゼオライト特性におよぼす影響について検討した。ゼオライトのカラー化の際、バインダーによって細孔の一部は閉塞され、窒素吸着法による比表面積は若干低下するが、ゼオライト本来の特性についてはほとんど変化がない。このため、複合製品としての新しい用途の開発が期待される⁴¹⁾。

(6) 触媒および担体

天然ゼオライトを未処理のまま触媒として使用することはあまり期待できない。Clinoptilolite を HCl 、 H_2SO_4 、 NH_4Cl および NH_4HSO_4 などの化学処理によって表面修飾し、メタノール転化反応の際の触媒活性、選択性および耐久性などについて検討されている⁴²⁾。

また、0.5~1 mm 程度の板谷ゼオライトを担体とし

てその表面を酸化し易い鉄化合物で修飾した脱酸素剤が開発されており、各種食品の保存維持のために使用されており、例えば缶入りコーヒー豆の保存剤だけでも800トン/年以上の板谷ゼオライトが使用されている。

5.2 充てん材としての利用

(1) プラスチック充てん剤⁴³⁾

電線用の塩化ビニルへの充てん剤としては古くから焼成カオリン⁴⁴⁾が使用されているが、その他の目的の塩化ビニル、ポリオレフィンおよびポリウレタンへの添加剤としてゼオライトが少量使用されている。

塩化ビニルの場合は、高温での原料の混練や成形加工に際してポリ塩化ビニルの熱分解を抑制し着色を防止する性質があるが、従来の安定剤を全面的に置換え得るところまでは至らない。

ポリオレフィン用添加剤としてはフィルムのプロッキング防止などのために使用されるが、その粒度や形状も適切なものとする必要がある。また、ポリオレフィン樹脂に酸化防止剤と金属置換ゼオライトを添加すると相乗効果によって耐熱性、耐候性、耐酸化性が著しく改善され、高価な酸化防止剤の使用量を節減できる。

ポリウレタンの場合は脱水剤としてのゼオライトが有効である。全天候トラック、弾性床材およびシーリング材など現地施工用ウレタン組成物に脱水、活性化したK-A型、Na-A型ゼオライト粉末またはペーストが使用されており、天然ゼオライトの利用も期待される。

(2) 洗剤のビルダー^{11)~13)}

1976年度後半から、富栄養化による水質悪化を防止するために、洗剤に含まれるリンが規制されるようになり、安全性や経済性の面で優れているゼオライトが使用され始め、1984年には前述のように年間約8万トンのNa-A型のゼオライトが洗剤のビルダー用として消費された。これは、わが国の天然ゼオライトの年間消費量を上回っている。

洗剤は、汚れ成分の洗浄、乳化、浸透、分散を促進する界面活性剤とその洗浄力を向上させるための補助剤すなわちビルダーからなる⁴⁵⁾。

ビルダーは洗濯の際、洗浄の阻害要因となる洗濯液中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの成分を捕捉し、硬水を軟化する効果、アルカリを補給してpHを維持する効果、洗濯によって洗い出された汚れ成分が布に再付着するのを防止する効果のほか、洗剤自体をケーキングしない、サラサラした流動性の良い状態に保持する効果などの諸性能が要求される。洗剤用には、結晶が細かく(平均粒径2.0 μm 以下)、分散性の良いNa-A型のゼオライトが適している。

これらのゼオライトは、(1)ケイ酸ソーダとアルミン酸ソーダを原料とする方法、(2)酸性白土を原料とする方法、(3)粘土鉱物を原料とする方法などによって製造されているが、水沢化学工業KKにより開発された酸性白土を出発原料とするゼオライトの製造プロセスはユニークな方法であり、結晶が微細でよりそろっており、分散性が良く洗剤用として適しているように思われる。

なお、天然ゼオライトの微粉体は洗剤用としては適していないようで現在利用されていない。また、火山灰（シラス）を原料としてA型のゼオライトを製造することも試みられているが、その工業的成果が期待される。

5.3 農業用の利用⁴⁶⁾

(1) 土壌改良

天然ゼオライトは、1)アンモニア、カリなどの肥料分を吸って作物が必要なとき放出する、2)石灰、カリ分などを含んでおり、これが肥料として役立つ、3)酸性土壌の中和（塩基交換作用）、4)干害や冷害の防止（水の吸収）、5)土壌の若返りなどの効果があるといわれている。山形県農業改良課農業試験場の資料によると、ゼオライトを無添加の際の収量を100とすると、反あたりゼオライトを500kg添加すると小麦の収量113、リンゴ113、なす155になったと報告している。この目的のため、2,500トン/年の板谷ゼオライトが使用されている。

なお、元肥の化学肥料にゼオライトを同量混合して施用すると、この元肥は長期間効果を保つといわれている。

(2) 排水処理

鰻や鯉の養魚池においては池底の土は非常に重要な役割を果たしている。それは余った餌や魚の排泄物を土中の微生物が分解し、その分解物を土中の粘土や腐植物が吸着保持する。これは少しずつ水に溶け出して水中植物や植物プランクトンの栄養分になる。植物プランクトンは水中に酸素を供給しながら増殖し魚の餌となる。つまり、魚と植物プランクトン、底質微生物は栄養分の循環をしながら安定した生態系を作っている。池に飼う魚の密度が高くなり飼料の供給量が多くなるとこの生態系は正常な平衡状態を保てなくなり、魚と動物プランクトンは互に酸素を奪い合う結果、酸素不足（いわゆる水変り）をきたす。

天然ゼオライトはこの水変りを防ぎ、池の中の生態系のバランスを保つ。これは、底質で分解されてきた栄養分を一時的に貯蔵し、少しずつ池に戻す作用によるためである。水中に塩類や植物プランクトンの栄養分が多い場合は、これを吸着してその濃度を低く保つ。なお、池水量1トン、魚体重10～20kgあたり板谷ゼオライト

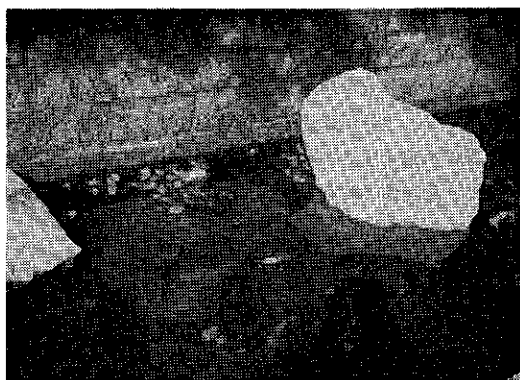


Photo. 11 排水処理へのゼオライトの利用
(松岬公園)

の使用量は40～80kg、その有効期間は2～3カ月以上である。

米沢市の上杉神社、上杉記念館のある松岬公園を散策すると道路側面の水路にこの目的のために使用しているゼオライトの岩石を見出すであろう。(Photo 11)板谷ゼオライトだけでも、600トン/年が排水処理の目的のために出荷されている。

(3) 飼料添加

天然ゼオライトはその成分と吸着作用によって胃腸内の過剰な水分や有害ガス、菌体毒素を吸着し整腸作用を行い、下痢軟便などの予防となる。また、生育に必要なミネラル類が吸収され易い状態で含まれているために、貧血の予防や体内機能の働きを健全にし、飼料代の節約、肥育期間の短縮などの利益をもたらす。

飼料の3%が所定添加量とされているが、離乳時下痢および食餌性下痢軟便時にはその症状によって5～10%があたえられる。この目的のため、300トン/年の板谷ゼオライトが使用されている。

(4) 鶏糞処理剤（畜産用）

天然ゼオライトは微細孔が多く、ガスや水分を吸う力が大きいため鶏糞の乾燥剤としての効果がある。またアンモニアガスを吸う力が大きいため、鶏舎内に発生する悪臭ガスを吸着する。

10,000羽あたり300～500kgのゼオライトを毎日堆積した鶏糞上に散布するか、7～10日分を床上に敷いておき毎日鶏糞が積ったらスコップなどで返してゼオライトと混合する。ゼオライト入りの鶏糞は肥料効果も高く、土壌改良にも役立つので、水稻、果樹園、蔬菜類に好適である。

また、7,000～8,000トン/年の板谷産粒状ゼオライトが、ペット用のトイレット砂（ネコ砂）として使用されている。

5.4 その他の利用

(1) 製紙用

板谷産の乾式精製微粉末 (SGW) および湿式精製微粉末 (HiZ) は中質紙の充てん材 (フィラー) として過去に多量に使用された時期があるが、現在は他の微粉体 (例えば炭酸カルシウム粉末) におされて需要が激減している。しかし、濾紙の表面にゼオライトや活性炭を塗布 (コート) した脱臭紙やノンカーボン紙など特殊な用途がある。

(2) 芝草の保持

ゴルフ場などの芝草の下に土壌に粒状ゼオライトを適量混合すると、通気性、保水性および肥料の持続性を良好にすることができる。

(3) 機械加工品

天然ゼオライトのある種のものは、容易に機械加工することができる。Photo 12 に、板谷ゼオライトの原石、これを機械加工した円柱および円筒を示した。また、適当なバインダーを添加してゼオライトの粉末を乾式または湿式成形し、焼成しないで成形品を得ることができる。⁴⁷⁾

(4) セラミックス

天然ゼオライトを高温 (1,300°C) に加熱すると発泡してガラス化する。(Photo. 12 参照) この特性を利用したセラミックス原料としてのゼオライトの利用が期待できる。

(5) ゴムの充てん材

合成ゴムの充てん材としての天然ゼオライトの利用が検討されている。天然ゼオライトおよび4A型の合成ゼオライトを金属やアミノ基で表面処理したものを合成ゴムの原料 (SBR 1500) 100部に対して50部添加後加硫し合成ゴムを試作し、硬度 (Shore A) 引張強さ、伸びなどが測定されている⁴⁸⁾。

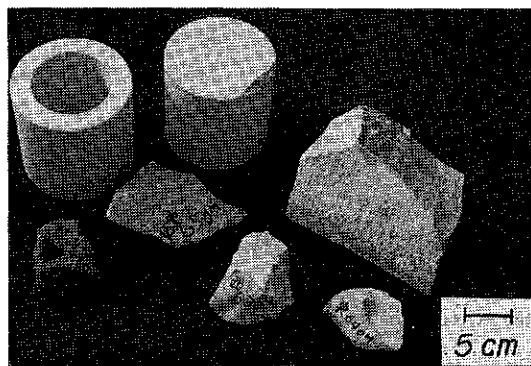


Photo. 12 板谷ゼオライトの原石とその機械加工および焼成品

6. おわりに

わが国は Clinoptilolite および Mordenite の天然ゼオライト資源に恵まれている。その資源の調査は迅速に進み、この、物性を有効に利用する開発研究も各国に先がけて進められている。さらに新しくより高度な利用を図るためには、合成ゼオライトには見られないような特異な物理化学的諸性質の解明が必要であろう。

また、各種の材料と複合化するユニークな研究開発も重要である。

本稿を草するにあたり、貴重な資料を提供されたジークライトKKをはじめ関係各社に感謝の意を表わす。

参 考 文 献

- 1) F. Ramôa Ribeiro, Alírio E. Rodrigues, L. Deane Rollmann and Claude Naccache: "Zeolites: Science and Technology" Martinus Nijhoff Publishers (1984).
- 2) B. Držaj, S. Hočevár and S. Pejovnik: "Zeolites synthesis, Structure, Technology and Application" Elsevier (1985).
- 3) 日経産業新聞: 新セラミック「ゼオライト」昭和59年5月25日
- 4) 湊 秀雄: 日本のゼオライト資源, 化学と工業, 38, [11], 838-840 (1985).
- 5) 高坂彬夫: 板谷産ゼオライトの特性と利用, 粉砕, [20], 127-135 (1975).
- 6) 高坂彬夫: 天然ゼオライトの特性と利用, 粉砕, [24], 120-129 (1979).
- 7) 本多朔郎: 東北地方のゼオライト岩にまつわる二、三の問題, 渡辺万次郎先生米寿記念論文集 295-305 (1978).
- 8) 本多朔郎: 秋田県下のゼオライト岩利用の基礎的研究, 地下資源開発研究報告[38], 31-43 (1969).
- 9) 本多朔郎, 根岸敏雄: 秋田県山本郡二ツ井町産のクリノプチロル沸石, 粘土科学, 7, 62-74 (1968).
- 10) 本多朔郎, 松枝大治: 八幡平大沼地熱地帯のワイラケ沸石, 秋田大学鉱山学部 地下資源研究施設報告, [48], 1-10 (1983).
- 11) 小川政英: 洗剤用ゼオライトについて, ゼオライト, 1, [1], 9-17 (1984).
- 12) 小川政英: ゼオライトをめぐる最近の動向, MOL, 23, [10], 21-28 (1985).
- 13) 小川政英, 奥村 統: ゼオライト洗剤, 化学と工業, 38, [11], 841-842 (1985).
- 14) 鳥居一雄: 天然ゼオライトについて—鉱物組成, 特性および利用—, ゼオライト, 1, [4], 1-9 (1984).

- 15) 湊 秀雄：ゼオライト（沸石岩）の産状とその利用，ゼオライト，2，[3]，1-11（1985）。
- 16) 高坂彬夫，松田良弘：天然ゼオライトの精製とその特性，化学工学協会秋田大会，講演要旨集，59-60（1984）。
- 17) 伊藤晴夫，高坂彬夫：ゼオライトの微粉碎，第22回粉体に関する討論会，講演要旨集，5-8（1984）。
- 18) 高坂彬夫，松田良弘，伊藤晴夫，中川文吉：天然ゼオライトの湿式精製とその特性，化学工学協会第51年会，講演要旨集要旨集，440（1986）。
- 19) Cheng-Hang Chi and L. B. Sand: Synthesis of Na-and K-clinoptilolite endmembers, *Nature*, **304**, 21 July 255-257（1983）。
- 20) 中田真一，浅岡佐知夫，高橋弘光：固体高分解NMRによるゼオライトのキャラクタリゼーション，ゼオライト，2，[1]，1-12（1985）。
- 21) 中田真一，近藤忠義，浅岡佐知夫，高橋弘光，出口健三：固体NMRによるゼオライトのキャラクタリゼーション，(1)天然ゼオライト，日本化学会第50年会春季年会講演要旨集，I，709（1985）。
- 22) 渡辺 裕：粘土の塩基置換容量測定法，粘土科学，1，[1]，23-26（1961）。
- 23) 渡辺 裕：ゼオライトと土壤肥料，ゼオライト，3，[1]，3-10（1986）。
- 24) 河 紀成：天然ゼオライトによる排水中の NH_4^+ の除去に関する研究，東京大学博士論文（1984）。
- 25) 河 紀成，鈴木基之：天然ゼオライトによる水処理，ゼオライト，2，[3]，12-22（1985）。
- 26) 高坂彬夫：光透過法による微粉体の粒度分布測定の進歩：粉碎，[27]，42-52（1983）。
- 27) 高坂彬夫，松田良弘：遠心沈降式光透過法によるカオリン鉱物の粒度分布測定，第30回粘土科学討論会，講演要旨集，59（1986）。
- 28) Malvern：スプレーパーティクルサイザー（レーザー光回折法による粉粒体粒度分布測定器）カタログ。
- 29) 高坂彬夫，松田良弘：水晶温度センサーを使用したゼオライトの浸せき熱の測定，材料，29，[324]，868-872（1980）。
- 30) 高坂彬夫：粉粒体の比表面積測定技術，粉碎，[28]，58-69（1984）。
- 31) 高坂彬夫，菱沼一弘，松田良弘：湿度センサを使用した多孔質材料の水蒸気吸着の測定，材料，32，[360]，977-980（1983）。
- 32) 高坂彬夫：ガスセンサーを使用した多孔質材料の比表面積測定装置の開発，ケミカル・エンジニアリング，29，[8]，23-27（1984）。
- 33) 高坂彬夫 矢内敏彦，松田良弘：多孔質材料へのメタノール蒸気の吸着特性，材料，35，[398]，1263-1266（1986）。
- 34) H. Kono and A. Takasaka: Monte Carlo simulation in to zeolites, 7th International Zeolite conference, Abstract 189-190（1986）。
- 35-A) Y. Murakami, A. Iijima and J. W. Ward: "New Developments in Zeolite Science Technology" p. 1041-1046 Kodansha Ltd（1986）。
- 35-B) 高坂彬夫：食品の真空凍結乾燥における天然ゼオライトの利用，ゼオライト，3，[3]，12-16（1986）。
- 36) 高坂彬夫，松田良弘：板谷産ゼオライトによる湿潤空気からの水蒸気の除去，材料，30，[336]，852-855（1981）。
- 37) 高坂彬夫，松田良弘：板谷産ゼオライトおよび合成ゼオライトの窒素選択吸着による富酸素空気の製造，粉碎，[26]，12-18（1982）。
- 38) 高坂彬夫，PSA法による小型富酸素空気製造装置の開発，ケミカル・エンジニアリング，30，[11]，5-11（1985）。
- 39) 高坂彬夫，佐藤 実，奥山 崇，松田良弘：板谷産ゼオライトによる H^+ ， NH_4^+ ， Cu^{2+} および Cd^{2+} の除去，材料，27，[298]，628-631（1978）。
- 40) 菅野卓治：ゼオライトの放射線廃液の処理への応用，ゼオライト，1，[3]，7-10（1984）。
- 41) 高坂彬夫，吉野節己，河野裕彦，松田良弘：天然ゼオライトの表面処理とその特性，第24回粉体に関する討論会講演要旨集，68-71（1986）。
- 42) 新田晶弘：クリノプチロライトの表面修飾と触媒作用，ゼオライト，3，[2]，13-19（1986）。
- 43) 柏瀬弘之，三田宗雄，森下敏彦：合成樹脂添加剤としてのゼオライト，ゼオライト，1，[4]，10-13（1984）。
- 44) 高坂彬夫，大門芳雄，遠藤二男：塩化ビニルフィルター用としてのカオリン鉱物，材料，19，[201]，543-547（1970）。
- 45) 高坂彬夫：副生芒硝の特性と利用，粉碎，[29]，76-83（1985）。
- 46) ジークライト：イタヤゼオライト，各種カタログ。
- 47) 高坂彬夫：副生石膏の特性と利用，粉碎，[23]，78-87（1978）。
- 48) K. Hiyoshi and Y. Kinoshita: Study of application of substituted metallic & aminozeolites in rubber technology, 7th International Zeolite Conference, Abstract 353-354（1986）。

ホソカワミクロン

アクアマイザ

研究開発本部*

1. 概 要

ホソカワミクロン アクアマイザは、粉碎タンク内に原料スラリーを直径数ミリ程度の媒体ボールと共に充填し、攪拌ロータで強制的に攪拌・粉碎を行う、いわゆるバッチ型の湿式媒体攪拌ミルである。

従来の湿式媒体ミルは、数ミクロン以下の超微粉域において乾式粉碎の数倍の生産能力をもつという特長がある反面、媒体ボール・攪拌翼の摩耗が激しく、製品中のコンタミネーションが最大の問題となっていた。

アクアマイザの攪拌ロータは、鉛直方向にピン型の形状をしている点に特長があり、これにより回転方向に支配的な攪拌運動が与えられる。この場合、媒体ボール同志の衝突がエネルギー的に効率良く行われるため、従来の同類機と比較して粉碎速度、媒体ボール摩耗量の点で優れた性能が得られる。

2. 構 造

アクアマイザは、粉碎タンク、攪拌ロータ、モータお

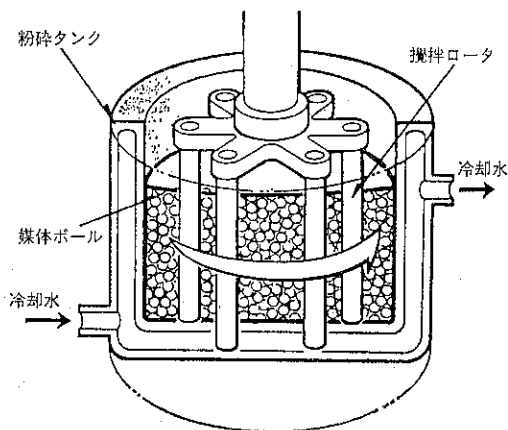


Fig. 1 アクアマイザ粉碎部

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田近1丁目9)
Tel. (0720) 55-2220

よび減速機などで構成されており、粉碎部の概略図を Fig. 1 に示す。

粉碎タンクは水冷式のジャケット構造で、媒体ボールの取り出しや洗浄が簡単に行えるようにタンク自体を傾斜できる装置を取り付けている。また、大型の生産機にはスラリーの排出、循環が容易に行えるように、スクリーン付きのボールパルプが取り付けられている。

鉛直方向に設けられたピン形状の攪拌ロータは、セットボルトで固定されており、簡単に取りはずし交換することができる。また、ロータの周速は、タンク容量に関係なく 2 m/sec 前後である。

さらに大型機の場合には、タンク内のスラリー循環を促進させたり、スラリーの供給・排出を行うための循環装置が付属する。

3. 特 長

- ① 生産能力が高く、短時間で希望する粒度が得られる。
- ② 従来の同類機に比べて摩耗が少なく、より純度の高い製品が得られる。
- ③ 攪拌ロータの回転数と粉碎時間により平均粒径を容易にコントロールすることができる。
- ④ 実験用小型機のテスト結果から、容易にスケールアップすることができる。
- ⑤ 攪拌ロータの交換が容易である。

4. 標準仕様

ホソカワミクロン アクアマイザの外形図および標準仕様を、Fig. 2, Fig. 3, Table 1 に示す。

5. 粉 碎 例

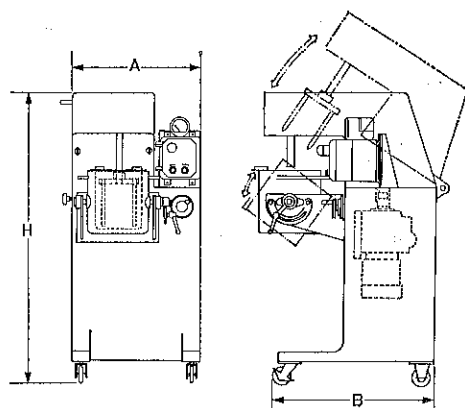
アクアマイザの粉碎性能に関し炭酸カルシウムを用いた場合の粉碎品粒度分布および平均径の時間経過を、それぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示す。また、Table 2 に各種原料の粉碎結果を示す。

Table 1 標準仕様

仕 様 \ 型 式	AQ-5	A Q-20	AQ-50	AQ-100	AQ-150	AQ-500	
粉 砕 タ ン ク 容 量 (l)	7.9	40	100	200	300	1100	
ボ ー ル 充 填 量 (l)	5.0	20	50	100	150	500	
原料スラリー最大投入量 (l)	3.2	12	50	100	150	500	
攪 拌 ロ ー タ 回 転 数 (r.p.m.)	250 (102~405)	150 (75~300)	120	100	80	50	
所 要 動 力 (kW)	0.4	1.5	3.7	7.5	11	37	
概 略 寸 法 {	幅 (A)	520	800	1350	1450	1500	1650
	奥 行 (B)	800	1200	1250	1300	1400	1500
	高 さ (H)	1160	1500	2200	2450	2800	3150
備 考	・実験用小型機 ・変減速機付 ・攪拌ロータ上下可動式 ・キャスター付		・生産用 ・粉砕タンク傾斜装置付 ・粉砕タンク可動型と固定型の2種類あり				

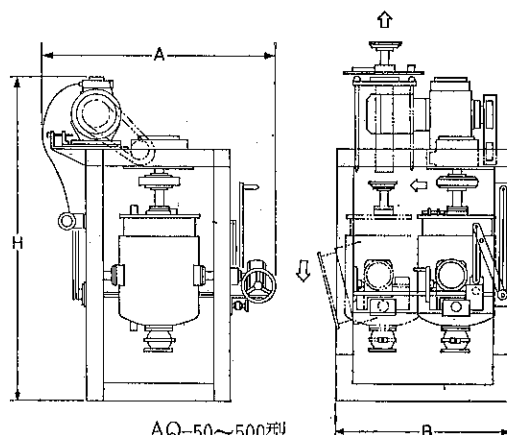
Table 2 各種原料による粉砕結果例

原料名	原料粒径	製品粒径	固液濃度	粉砕時間 (Hr)	使用ボール
炭酸カルシウム	36 μm	0.8 μm	0.5	1	$\phi 3\text{ mm}$ アルミナボール
ケイ砂	30 μm	0.65 μm	0.5	6	$\phi 3\text{ mm}$ アルミナボール
フェライト	比表面積 5.5 m^2/g	比表面積 28 m^2/g	0.3	12	$\phi 3\text{ mm}$ クロムボール
ジルコニサンド	14.5 μm	1.4 μm	0.26	1.5	$\phi 3\text{ mm}$ スチールボール
チタン酸バリウム	1.45 μm	0.76 μm	0.5	3	$\phi 3\text{ mm}$ アルミナボール
鉄	48 mesh	1.45 μm	0.17	17.5	$\phi 3\text{ mm}$ スチールボール
グラファイト	20 μm	0.9 μm	0.33	100	$\phi 3\text{ mm}$ アルミナボール
石英ガラス	45 μm	0.54 μm	0.16	2	$\phi 3\text{ mm}$ スチールボール
酸化ニッケル	21 μm	0.74 μm	0.5	7	$\phi 3\text{ mm}$ ジルコニアボール
酸化鉄	150 μm	1 μm	0.19	0.5	$\phi 3\text{ mm}$ ジルコニアボール



AQ-5型, AQ-20型

Fig. 2 アクマイザ構造図 (実験用小型機)



AQ-50~500型

Fig. 3 アクマイザ構造図 (生産用)

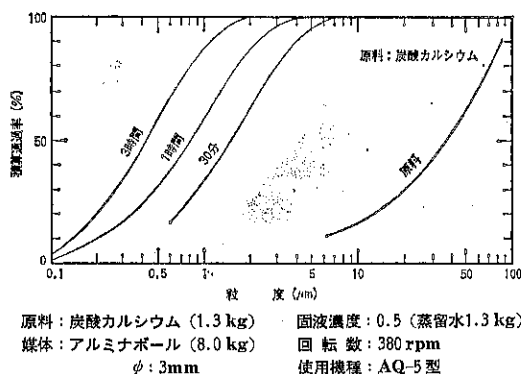


Fig. 4 粉砕品粒度分布

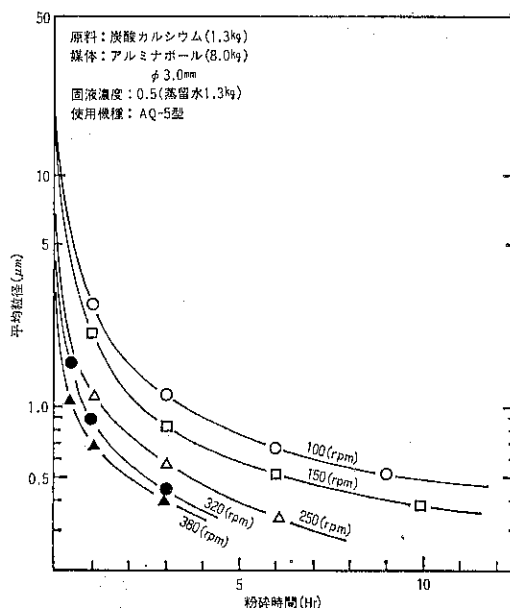


Fig. 5 平均径の時間的経過

特許一言メモ

No. 82

——特許出願公告率ランキング公表される——

特許庁は企業の特許出願の乱発を抑制するため、各社の審査請求のうち、どれだけ特許になったかを示す「公告率ランキング」を公表した。年間50万件にのぼる特許出願のうち、実際に特許となるのは約3分の1。安易な出願が多いため審査日数が米国の2倍近くかかり、欧米諸国からも「非関税障壁」との批判を受けている。

このほど、公告率が高い上位10社を「優良企業」として公表することによって、特許出願の乱発を少しでも抑えたいとしており、今後は公告率の低い企業名の公表も検討するとか。なお、今回公表された「公告率」は、審査請求された件数に対し特許になった件数の比率。

(「日本経済新聞」61.4.29より)

審査請求のうち特許になった比率が高い上位10社

- * 80%以上 武田薬品工業, IBM (米国)
- * 75—80% 味の素, クラレ, ビー・エー・エフ (西独)
- * 70—75% 三菱化成工業
- * 65—70% 小西六写真工業, 昭和電工, 関西ペイント
アイシン精機, 富士写真フイルム, ヘキスト (西独), 呉羽化学工業, 工崎製鉄, 本田技研工業, 井関農機, 日立マクセル, ソニー, バイエル (西独)

(注) 審査請求期間が満了し審査がほぼ終了した51年出願の審査での公告率。

出願200件以上の企業含む。

新製品紹介

ホソカワ／ゲリカ ニブラー

研究開発本部*

1. 概要

ホソカワ／ゲリカ ニブラーは、乾燥や汙過工程で生成した凝塊物、ホッパーやサイロ等で貯蔵中に固化した塊状物など比較的やわらかい凝塊物の解砕に適しており、スクリーンの変更により数 10 MESH から数 m/m までの粒度調節が可能である。特にスクリーンは、取替が容易な構造になっていて、洗滌および保守点検が容易である。一方、スクリーンでも解砕できる機構を備えている。ロータ回転速度が比較的遅いため、微粉の発生は少なく騒音も少ない。

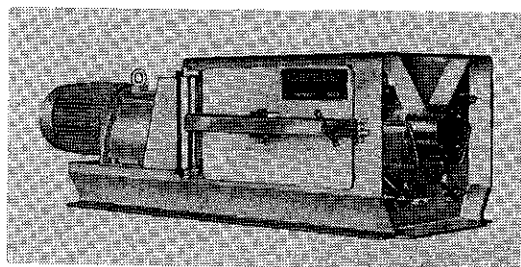


photo. 1 ホソカワ／ゲリカ ニブラー

2. 構造

ニブラーに投入された原料は、ゆっくりと回転するロータとスクリーンとの間で剪断および切削作用をうけ、解砕され、スクリーンを通過して、製品として回収される。このロータには Fig. 1 のようなピーターがセットされている。ピーターは、移動可能でスクリーンとの間隙を調整できる構造となっている。スクリーン形状は、Fig. 2 に示すように内側に山形になっており、その内面でも解砕ができる。

スクリーンの目開きにより、解砕物の粒度の調節が行える。

3. 特長

- ① 微粉の発生が少ない。

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田近1丁目9)
Tel. (0720) 55-2220

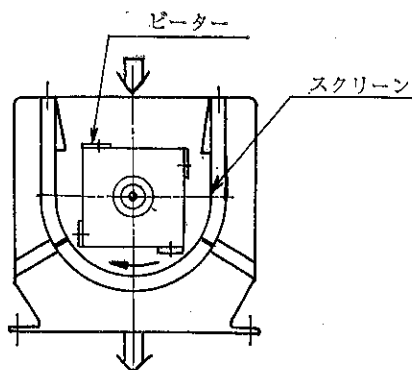


Fig. 1 ロータ部断面図

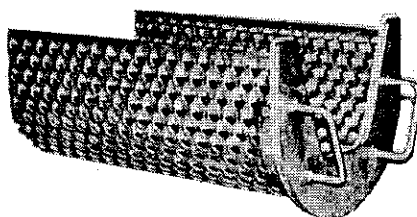


Fig. 2 スクリーン

- ② 製品粒度の調節が可能である。
- ③ 内部の点検、清掃が容易である。
- ④ 運転が静かである。
- ⑤ エネルギー消費が少ない。

4. 仕様

- 型式: NBS 300/450
- 所要動力: 3.7 kW・ギヤードモータ
- 使用電源: 200/220 V 50/60 Hz
- ロータ回転数: 50 Hz 75 RPM
60 Hz 90 RPM
- スクリーン: φ2, φ3, φ4, φ6, φ8, φ18
(SUS 304 製) の内より1枚付属
- 投入口寸法: 300×450
- 重量: 350 kg
- 材質: SS 41 および SUS 304

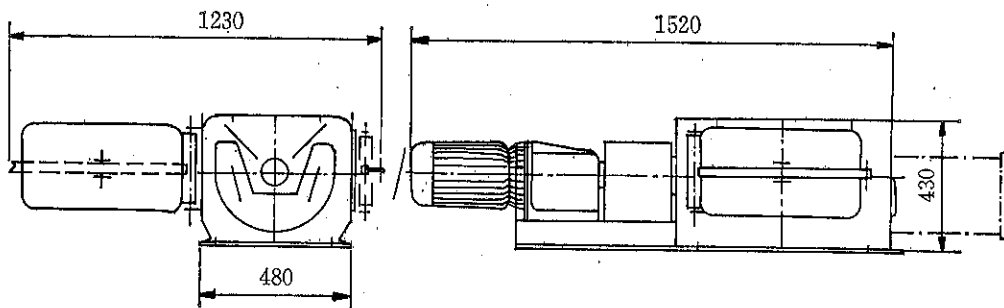


Fig. 3 ホソカワ/ゲリカ ニブラー (NBS 300/450) 外形図

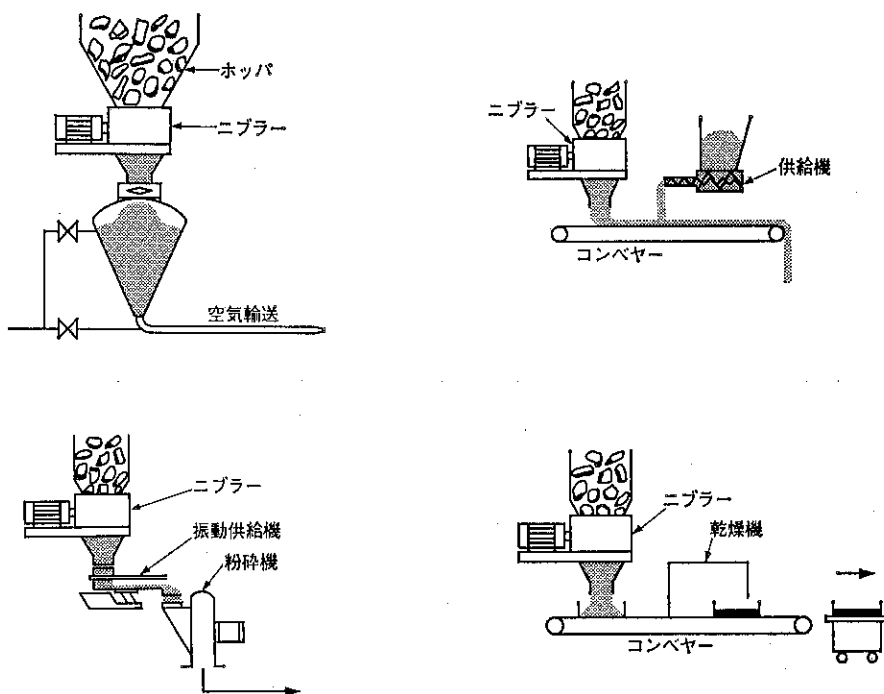


Fig. 4 ニブラーの適用例

5. 適用例

本機は、空気輸送、微粉碎、混合、溶解、パッキング

等の前処理機として有効である。納入具体例について Fig. 4 および Table 1 に示す。

Table 1 納入事例

適用目的	ニブラー使用による効果	ラインにおける適用場所	原料名	原料サイズ	解砕品の粒度 (mm)
再加工のための破砕	加工性向上による生産性向上	包装機械の前	乾燥したニンニク	5~10 cm	8~20 mm
	乾燥性の向上	乾燥機の後 。真空乾燥機 。バント乾燥機 。攪拌乾燥機	ケーキ状物 タンニン、色素 医薬品 (中間生成物)	20~25 mm 3~10 mm ~15 cm	3 mm < 3 mm < 3 mm
	溶解性の向上	ミルの前	塩化カリ	ブロック	< 2 mm
	後続機の保護, 例えばミル 微粉の減少	押出機の後	乳 糖	30 mm	5 mm
		脱水機の後	ガゼイン (水分 50%)	破 砕 片	5 mm
空気輸送のための破砕	配管中の閉塞の危険 減 少	貯 槽 の 後	水 砂 糖 薬 農	10 cm 以下	5 mm < 13 mm
再加工のための破砕	コストダウン 飼 料 用 安 全 性	スクラップの利用 不用品のリサイクル 有効日付の回収品	菓子類, ビスケット サンドイッチパン メタルスポンジ ケーキ類	2~10 cm 2×8×8 cm 5×10×30 cm 8×8×30 cm	2~3 mm 5 mm 19 mm 10 mm
凝塊物の破砕	加工性の向上	貯 槽 の 後	有 機 物 結晶硫酸塩	ブ ロ ッ ク 破 砕 片	2 mm 5 mm
合理化のための破砕	時間の短縮 省エネルギー	溶 解 前 リアクタ前	チヨコレート 化 成 品	12×20 cm 3×20 cm	5~6 mm 3 mm
最終製品の製造	加工性の向上 微粉の減少	チヨコレート用顆粒	板チヨコレート	3×15×30 cm	3~6 mm

ホソカワ／ゲリカ

マイクロフィーダ

研究開発本部*

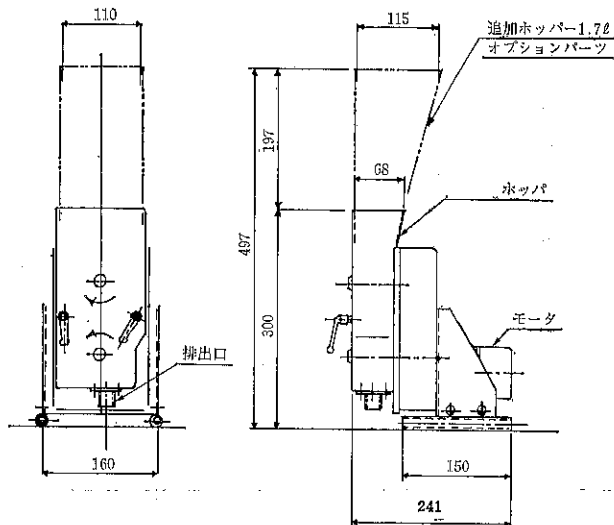


Fig. 1 ホソカワ／ゲリカ マイクロフィーダ外形図

1. 概要

ホソカワ／ゲリカ マイクロフィーダは付着、凝集性の強い取扱いの困難な粉体の微量定量供給機である。

本機は定容量フローにて約 85m/hr の極微量から約 4.8/hr までの非常に広範囲の供給速度のコントロールが可能で、そのうえ供給精度がよく実験室、パイロットプラントおよび生産ラインで使用できるよう設計されている。

本機の使用法として、通常の連続的供給の他、秤量システムと連動させ、一定時間または一定量切り出す方式、供給と停止時間を任意に設定し、サイクル運転するバッチ運転、またマイクロコンピュータを併用することにより各種自動化が可能である。

高精度の定量供給、予備混合、添加物、着色剤等の添加、あるいは実験室において特に取扱いの困難な物質と

の反応の自動化などに本機は最適である。

また本機は軽量で分解清掃が簡単であるという特長を有しているため、持ち運びが容易で、機械に簡単に取付けられる。従って各種実験機、パイロットプラントの供給機として手軽に重宝に利用されている。

2. 構造

ポリアセタール製のホッパーに投入された原料は、攪拌羽根で回転する下部のフィードロータ中央部の溝に均一に充填された後、プラスチック製の掻き取り板で掻き取られ、底部排出口より外部に排出される (Fig. 2 参照)。

攪拌羽根とフィードロータとはモータにより駆動され、同一回転数でギアを介して互いに逆方向に回転している。

フィードロータは、溝幅が 3mm、6mm、9mm の 3 種類があり、供給量に合わせて選択される。フィードロータの交換は簡単で、短時間で行うことができる。

供給量のコントロールはフィードロータの回転数およびフィードロータの溝幅で行い、その回転数の調節は付

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田近 1 丁目 9)
Tel. (0720) 55-2220

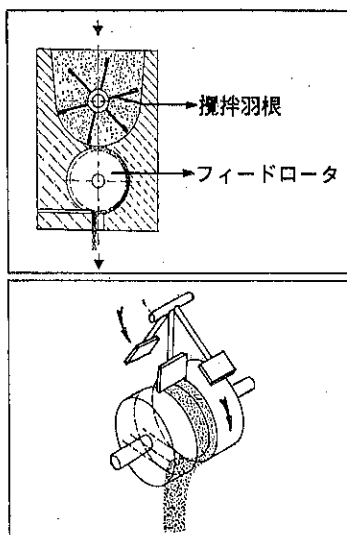


Fig. 2 マイクロフィーダ供給メカニズム

属のコントローラで行う。このコントローラには、回転数を 1.2~18 RPM (15:1) の範囲で任意に変えられるツマミ、連続運転、間欠運転用のタイマー (最大60秒まで可変)、外部より ON-OFF のコントロールが可能となる入力端子がセットされている。なお、オプションとなるが、モーターの減速比を変えることにより、回転数の範囲の変更も可能である。

3. 特 長

- (1) 付着・凝集性の強い粉体を定量性良く微量供給することができる。
- (2) 供給量の調整が簡単で、供給量調整幅が広い。
- (3) コンパクトな構造で、取付スペースが小さく、軽量

である。

- (4) 構造が簡単で分解清掃が容易である。

4. 標準仕様

材 質	ポリアセタール樹脂(但し、排出口など一部は SUS 304) 耐熱限度 70°C
所 要 動 力	90W(MAX.) 単相交流 100V 50/60 Hz, コントローラ付
ホ ッ パ 容 量	1 l (オプションとして 1.7 l ホッパーが追加できます)
フィードロータ	1 セット (溝サイズ 3 mm, 6 mm, 9 mm の内より 1 ケ)
ロータ回転数	1.2~18 RPM.
寸 法	(幅) (奥行) (高さ) 180mm×241mm×300mm
重 量	5 kg フィーダー部約 5 kg, コントローラ部約 6 kg

◎オプション : フィードロータ (溝サイズ 3 mm, 6 mm, 9 mm) 追加ホッパー (1.7 l), アジタ (SUS 304)

5. 供給能力

フィードロータ 溝 サイズ	回転数の範囲 (RPM)	理論容量 (ml/rev.)	理論能力 (ml/min)
3 mm	1.2~18	1.18	1.42~21.2
6 mm	1.2~18	2.79	3.35~50.2
9 mm	1.2~18	4.40	5.3 ~79.2

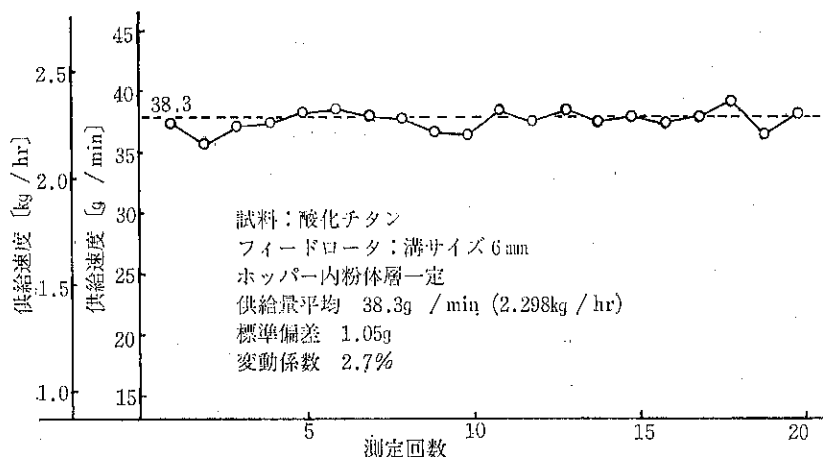


Fig. 3 マイクロフィーダの定量性

6. 適用例

1) 連続的供給の場合 (Fig. 4(i))

付着凝集性の強い酸化チタン (平均径約 $0.5\mu\text{m}$, 流動性指数36 (パウダーテストによる)) を用いて1分間排出量を秤量し, 20回測定した結果を Fig. 3 に示す. 定量性が良く, 変動係数は2.7%となった. ただし, ホッパ内の粉位はホッパの約80%で一定に保たれた.

2) 断続的サイクル供給の場合 (Fig. 4(ii))

断続的に供給する場合の測定例を示す.

●サンプル: ビタミン (見掛け比重 $\rho_B = 0.64$)

●供給時間: 1.2秒

●供給量 (平均): 0.064 g/1 サイクル

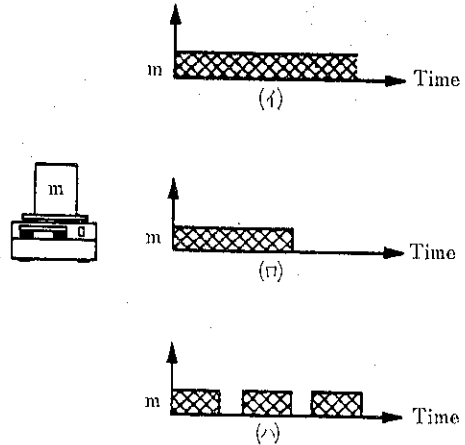
●測定回数: 180回

●測定値のパラツサ: $0.056 \sim 0.066\text{ g}$

標準偏差 σ : $0.0022\text{ g} = 3.74\%$

3) 天秤と連動する方法 (Fig. 4(iii))

マイクロフィーダと天秤とを連動させ, 一定量供給する方法である. マイクロフィーダを天秤の上に置き, 天秤のコントロール装置に一定のパッチ量分を設定し, ホッパ中に原料を1パッチ分投入する. マイクロフィーダのコントローラで, 供給時間に見合う供給速度を設定し, マイクロフィーダを始動させる. 設定した1パッチ



イ) 連続供給 ロ) 一定量供給 ハ) サイクル供給

Fig. 4 マイクロフィーダの適用例

分が供給されると天秤のコントローラの指示でフィーダは停止する.

4) 適用粉体

酸化アルミ, ステアリン酸カルシウム, シナモン, 塗料, 洗剤, 酸化鉄, カオリン, ミルク粉, 顔料, 炭酸ナトリウム, スパイス, 澱粉, 砂糖, タルク, 酸化チタン

特許一言メモ

No. 83

——早期審査の導入——

特許庁は昨年2月1日から「実施関連出願の早期審査・審理」を導入した. これは, 大量の特許・実用新案出願に伴い審査期間が長期化し, 欧米との通商摩擦の要因の一つになっていることや, 国内でも処理の迅速化への要請が高まっていることに対して取られた措置である. 早期審査では申し出から1年で処理することを目標としている.

早期審査の対象となる出願は,

①出願人自身または出願人から実施許諾を受けた人 (ライセンサー) が, 実施 (生産, 使用, 譲渡, 日本への輸入の行為など) しているか, または「早期審査に関する

事情説明書」の提出日より6カ月以内に実施予定の出願.

②審査官の審査がまだ行なわれていない出願.

③審査請求されている出願.

以上の要件を備えたものとされている.

また, 早期審査の手続については, 「早期審査に関する事情説明書」を提出すれば特許庁で早期審査の対象とするか否か選定し, 対象になったものは審査が開始されることになる. なお, 公開前のものは公開後に開始される.

(「特許公報類のご案内」No. 150号より)

新製品紹介

ホソカワ/マイクロ

マイクロ P S A

研究開発本部*

1. 概 要

ホソカワ/マイクロ マイクロ PSA は、ホソカワグループの米国マイクロパル社が新しく開発した試験室用篩分け粒度分析器である。



Photo 1 ホソカワ/マイクロ マイクロPSA

本機は特殊スロットノズルより噴出するジェットエアで篩網上の粉体の凝集と目詰まりを防止すると共に、真空掃除機による強制的な吸引により篩分け作用が行われ、微粉でも極めて短時間に篩分けができる。

パネルボードにはタイマーが設置され、篩分け時間を任意に設定できる。また、篩分け結果を計算し、表示することもできる。

本機は分析結果の敏速性と再現性に特長を有しているため、品質管理および研究・開発部門に欠かせない機器となる。

2. 篩分け機構

Fig. 1 に本機の断面を示し、気流の流れを模式的に示した。

別にオプションとして付属する真空掃除機を⑨につな

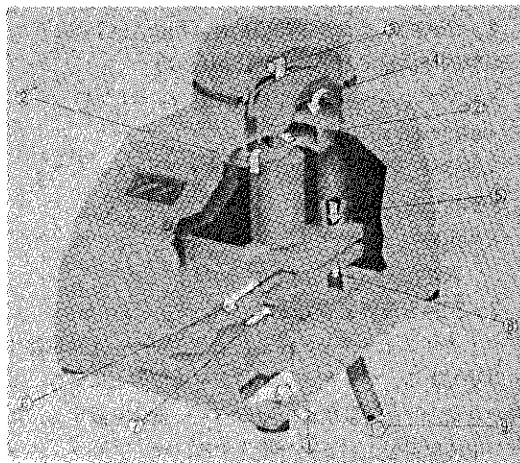


Fig. 1 マイクロ PSA の構造

ぎ、スイッチをオンにすると、掃除機の吸引力で空気は①②を経て特殊スロットノズル③より篩網に向けて上方に噴出する。特殊スロットノズルは約 60 RPM で回転し、篩網全体を均等に浄化する。

試料は網上でジェットエアにより分散され、微粉は空気と共に篩網を下方に通過する。篩網を通過した微粉は空気と共に④⑤⑥⑦⑧を経て⑨より真空掃除機に捕集される。オプションとして微粉捕集用フィルタ内蔵型もある。

3. 特 長

- 独特の構造のスロットノズルより噴出するジェットエアにより微粉でも篩網の目詰まりが起らない。
- タイマーにより篩分時間が任意に設定できる。従って一定の篩分時間で繰返すことが可能である。
- 個人差のない正確な測定結果が迅速に得られる。
- 篩網の摩耗を最小に止めることができる。

4. 標準仕様

- ◎使用電源 : 単相交流 100/110V 50/60Hz
15AMP プラグ付
- ◎寸 法 : 300mm×380mm×320mm(H)
- ◎重 量 : 14kg

* ホソカワミクロン株式会社
(〒573 枚方市招提田近1丁目9)
Tel. (0720) 55-2220

ホソカワ ニュース

○第20回富山計測展出席

昭和61年3月13日～14日、第20回富山計測展が富山市産業展示館で開催されました。当社からは新製品のミニテーブルフィーダ、ラボミキサをはじめ、各種粉体測定機などを展示し、同地方の顧客、代理店より多数の来場があり盛況でありました。

○技術開発センター竣工

当社が創立70周年記念事業の一つとして、枚方工場の隣接地に建設を進めていた技術開発センターが昭和61年4月に竣工いたしました。同センターは敷地面積 4,200 m²、建物延べ床面積 3,900 m² で4階建ての管理棟と2階建ての試験棟から成り、粉体技術の試験研究所としては世界一の規模と内容を誇るものです。そして、全世界のホソカワミクロングループ企業の中にあって、技術開

発の中核的な役割を果たしています。

○当社国際研究開発会議開催

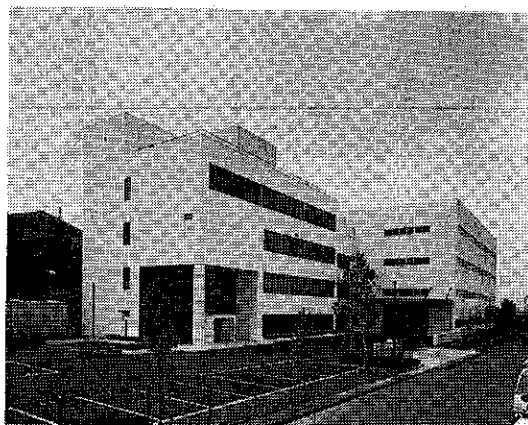
昭和61年4月14日、15日の両日、上記会議が大阪科学技術センターで開催され、当社および国内、海外関連会社から日米欧の研究開発責任者など多数が参加しました。そして、現在世界の各社で進められている研究開発のテーマについて詳細な報告と白熱した討議が行われ充実した会議でありました。

○当社国際経営会議開催

昭和61年4月19日、ホソカワミクロングループ全世界の企業が参加して、上記会議が技術開発センターで開かれ、グループ全体にわたる経営上の諸問題の討議や情報交換を行い有意義な会議でありました。

○創立70周年記念祝賀会開催

昭和61年4月18日、当社の創立70周年と技術開発センターの竣工を記念して、祝賀会が枚方の特設会場で大島靖・大阪市長、佐治敬三・大阪商工会議所会頭をはじめ、ユーザー、業界、学界関係者ら約1,000名を招いて盛大に行われました。また、関東地区でも祝賀会が4月17日に帝国ホテルで開かれ約400名が列席されました。



パーティ会場風景写真

○記念講演会開催

昭和61年4月23日午後より、技術開発センターで同志社大学、三輪教授の「微粉碎の歴史とハイテクノロジー」、大阪大学・山村名誉教授の「発がんのしくみと、その予防」をテーマとする粉体技術談話会協賛の記念講演会が開かれ、ユーザーの技術関係者ら約200名が参加されました。これに先立ち、午前中の新製品発表会では最近開発された当社新製品の見学と説明が行われ多数の注目を集めました。

○西独技術図書の記念翻訳出版

創立70周年記念行事の一つとして、技術図書「粉粒体単位操作の基礎」が出版され、4月23日の記念講演会に出席された方々に贈呈いたしました。本書は西独の著名な大学教授陣によって執筆、粉体技術全般にわたる最新の技術書で当社研究所で翻訳し、日刊工業新聞社より出版されたものです。

○新社章の制定とカラーデザインの統一化

創立70周年を機会に新社章を制定いたしました。新社章は地球の中央部に英字社名を入れ、その下に従来の社章を配してワールドワイドに活躍する当社の姿勢を象徴しています。これとともに、CI（コーポレートアイデンティティ）の一環としてカラーデザインが統一されました。新しいカラーデザインは下から白色、赤色、紺色の順で配色され、白色は「大地」、赤色は「太陽」、紺色は「紺碧の空と無限に広がる宇宙」を表現しています。

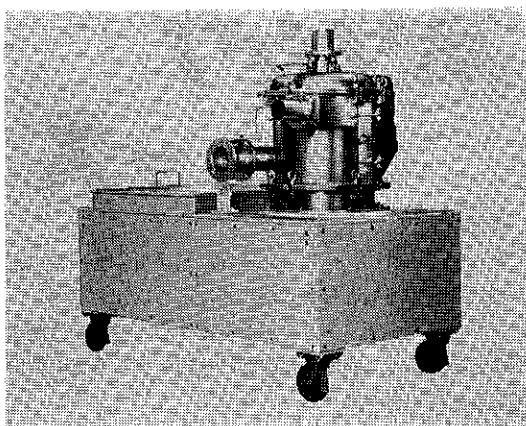


○粉体工学講演討論会開催

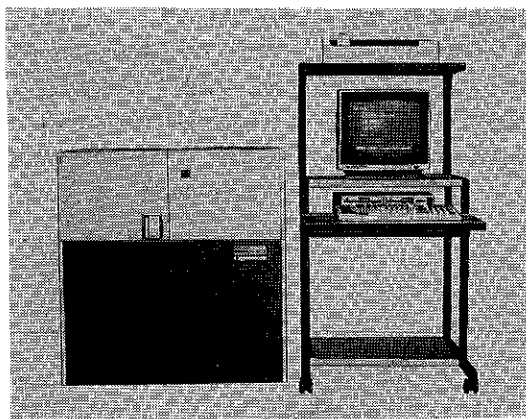
昭和61年8月28日、粉体技術談話会主催の「第20回粉体工学に関する講演討論会」が東京池袋のサンシャイン・プリンスホテルで約200名参加のもとに盛大に開かれました。そして、「粉体の帯電量の測定」「粒子形状の分離」および「新しい粉碎の潮流」など最近の新しい粉体技術の動向について熱心な講演討論が行われました。

○'86粉体工業展出張

本年で第6回目を迎える上記展示会が昭和61年9月16日から20日までの5日間、東京・晴海見本市会場で開催



新製品オングシル



新製品セジメンピュータSPT-C型

されました。当社は今回も出品会社のうちで最大規模の24小間に新製品をはじめ、技術開発センター、海外関連会社の紹介パネルなどを展示いたしました。会期中の当社小間ご来場者は約4,300名に達し、随所で活発な商談が進められ盛況でありました。また、展示会にあわせて「'86粉体技術会議」が会場近くのホテル浦島で開かれ、当社から講師として横山藤平研究所長、水井克也主任研究員が出席いたしました。

○国内関連会社4社の吸収合併

当社は昭和61年9月21日付をもちまして、(株)ホソカワインターナショナル、(株)細川粉体機器サービス(株)、(株)ホソカワ東京機器サービス(株)、(株)細川粉体工学研究所など国内関連会社4社を吸収合併して業務の効率化をはかることになりました。これにより、新資本金は5億2,110万円になりました。

“粉砕”誌投稿規定抜萃

1. 原稿の種類

1. 1 研究報告

粉体工学に関連する完結した研究で、他誌に未発表のもの、和文の著者摘録と英文要旨をつけて下さい。また図表の説明は英訳して下さい。なお、研究報告には査読があります。

1. 2 技術報告

粉体工学に関連する工業化試験、工業装置の運転あるいは設計法に関する研究成果をまとめた内容のもの、なお、技術報告にも査読があります。

1. 3 総説(解説および講義も含む)

粉体工学に関連あるいは寄与する分野の解説的記事、この場合特に著者の意見や見解を盛り込んだ入門的にわかり易く説明したもの。

1. 4 参考資料

粉体工学に関連する研究や調査などのメモ、記録、あるいは装置の設計、運転、測定等に必要なと思われる内容をもつもの。粉体工学に関連する問題に対する意見あるいは討論、本誌に発表された研究論文に関する補遺あるいは意見を記述したもの。

1. 5 文献紹介

粉体工学に関連する文献の紹介、紹介者の意見や批判を適当におりませたもの。

1. 6 随筆

1. 7 その他

2. 原稿の編集

1) 研究報告および技術報告につきましては査読委員の査読結果に従って訂正を求めることがありますので御協力下さい。

2) 原則として年1回発行します。

3) 抜刷を御希望の場合は編集事務局へ御連絡下さい。実費にてお願いいたします。

4) 掲載済みの原稿は返却いたします。

5) 掲載しました原稿に対しては若干の稿料を送らせていただきます。ただし、研究報告および技術報告は原則として抜刷100部贈呈し、稿料は支払いません。

◎連絡先

〒573 枚方市招提田近1丁目9番地

ホソカワミクロン株式会社 技術開発センター

“粉砕”編集事務局宛 (Tel 0720-55-2220)

原稿募集

“粉砕”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に関係する研究報告、技術報告、総説、参考資料、文献紹介、随筆など特徴ある記事をふるって御投稿されるようお願いします。ご一報いただきましたら、原稿用紙をお送りいたします。

次号発行予定 昭和63年1月末日

原稿締切 昭和62年8月末日

編集後記

* 昨年8月、粉体技術談話会主催で開催された「第20回粉体工学に関する講演討論会」の内容を特集として掲載いたしました。

広いサンシャインプリンスホテルのホールも、200名を超える参加者の熱気で充満し、粉体技術に寄せられる関心の深さと期待の大きさを垣間見る思いがしました。

この講演討論会も20回目を迎え、第1回の昭和43年当時と現在とを比較すると、時代の移り変りの大きさに驚くと共に“粉体工学”に対するニーズも変ってきていることに気がきます。将来は巻頭言で宮南先生が言われる“粉体学”の時代でしょうか。

* 本誌の発行が予定より約1カ月遅れ、心待ちにされていた読者諸兄には申し訳なくお詫び申し上げます。

御投稿いただきました先生方のお蔭で、充実した内容のものにすることができ、編集子として喜んでいます。

(F.N)

“粉 砕”	No. 31	1987年	(非売品)
昭和62年3月2日	印刷		
昭和62年3月8日	発行		
編集発行責任者	横山 藤平		
発行所	ホソカワミクロン株式会社		
	粉体工学研究所		
	大阪府枚方市招提田近1丁目9		
印刷所	ナニワ印刷株式会社		
	大阪市北区天満1丁目9-19		

システムで拓く粉体技術

ホソカワミクロン
スーパーミクロンミル



超微粉碎機

ホソカワミクロン
ミクロンセパレータ



分級機

ホソカワ/ナウタ
ナウタミキサ(リアクタ)



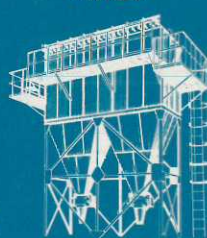
混合機

ホソカワミクロン
マイクロドライヤ



乾燥機

ホソカワ/マイクロ
バルスエアー



集塵機



ホソカワミクロン株式会社は、大正5年に創業以来今日まで、粉体技術一筋に歩み、豊かな経験と確かな技術で、粉体化学機械の『専門化』を目指してきました。この経験を生かして、80年代の多様化するニーズに対応するため、粉碎、分級、混合、乾燥、集塵、供給排出、輸送など各粉体処理単一操作技術の『総合化』によるシステムエンジニアリングを更に推進しております。

粉体技術の**ホソカワ**



ホソカワミクロン株式会社

本社 〒541 大阪市東区本町4丁目15番地1 ☎(06) 263-2555(代)

大阪事業本部 〒573 大阪府枚方市招提町近1丁目9番地 ☎(0720) 55-2221(代)

東京事業本部 〒170 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号(サンシャイン60) ☎(03) 986-8661(代)