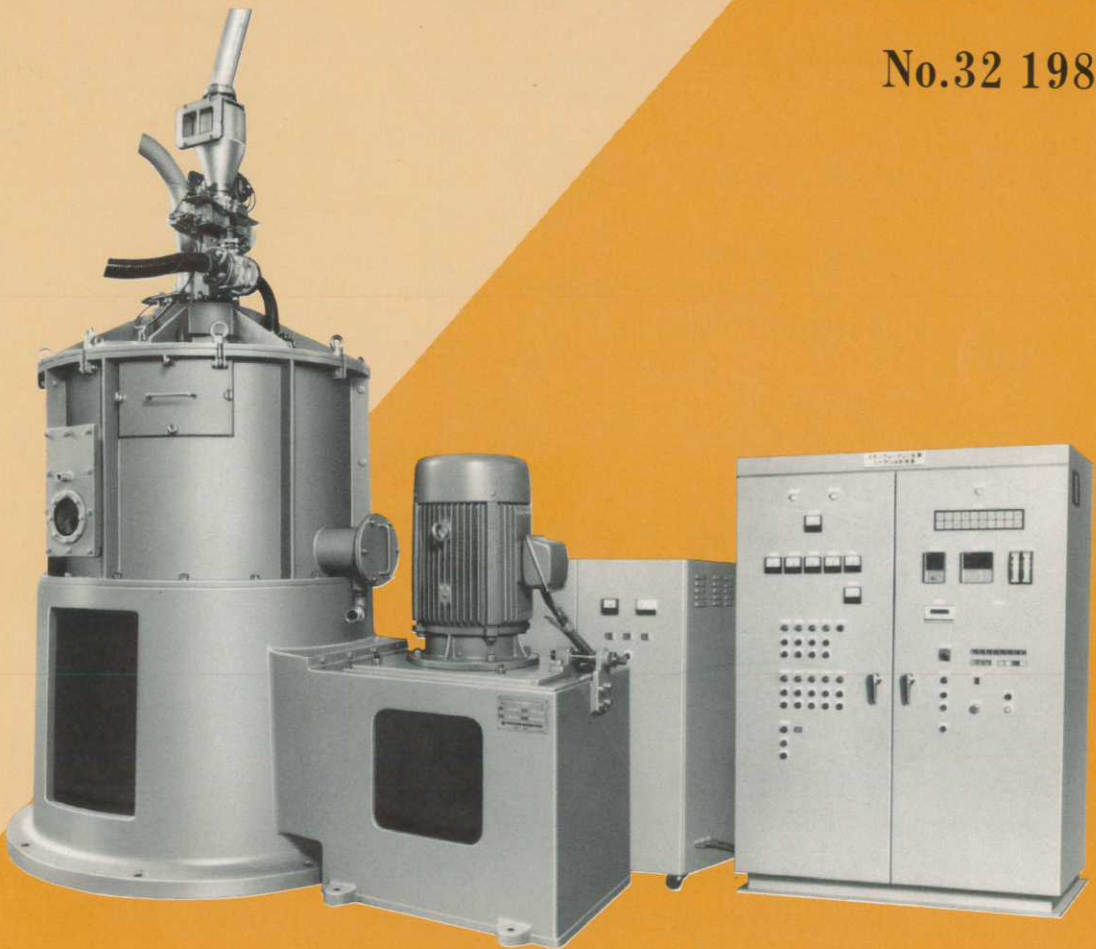


粉 碎

THE MICROMERITICS

No.32 1988



ホソカワミクロン株式会社
粉体工学研究所

【巻頭言】	粉体と粒子……………大阪府立大学 向阪 保雄………… (2)
【研究報告】	ガラス粒子の摩砕に関する形態学的研究……………北海道大学 柴田 俊春………… (4)
	森久保道生
	山口 賢治
【研究報告】	転動ボールミルによる石灰石粉末の微粉碎
	—長時間密閉粉碎における初期含水率の影響—東京理科大学 菅沼 彰………… (12)
	中村 重行
	浜田 俊孝
【研究報告】	粉塵の凝集状態がサイクロン集塵効率へ
	およぼす影響……………東京大学 山本 英夫………… (19)
	東京理科大学 菅沼 彰
【研究報告】	楕円形粒子の画像分割による粒子計算誤差……………北海道大学 篠原 邦夫………… (25)
	日本製鉄㈱ 鈴木 啓之
【参考資料】	粉体破壊包絡線推算法の
	バグフィルタへの適用例から
	—粉体層崩壊モデルのセラミックス,
	電子産業への展開—……………秋田大学 牧野 和孝………… (33)
	倉光鋼太郎
	松本 英樹
	大滝 敏弘
	真壁 晃
【参考資料】	固体粒子のプラグ輸送について……………大阪産業大学 森川 敬信………… (38)
【参考資料】	固—気系連続式噴流層からの小粒子の
	飛び出し速度の一試算
	—フリーボード領域の粒子輸送機構に基づく—福岡大学 石蔵 利文………… (42)
	篠原 久
【参考資料】	単条スリットからの粉粒体の流出……………大分大学 八尋 隆道………… (49)
【総説】	微粉体の粒度分布および比表面積測定技術……………山形大学 高坂 彬夫………… (54)

＜特集＞ 超微粉の製造と調整

液相法による超微粉の製造	名古屋大学	平野 眞一	(64)
気相法による超微粉の製造	京都工芸繊維大学	堀内 千尋	(69)
メカノフュージョンシステムとその応用	ホソカワミクロン ㈱	横山 藤平	(78)
		浦山 清	
		内藤 牧男	
		加藤 正史	
E S T-1 による複写機用トナーの			
帯電量分布測定	シャープ ㈱	北畠 保男	(86)

微粉体の混練とその応用	大阪府立大学 宮南 啓	(93)
	寺下敬次郎	

【総 説】	粉体の高機能化と表面改質	東京理科大学 本田 宏隆	(98)
		小石 真純	
【総 説】	微生物細胞の破碎	横浜国立大学 松本 幹治	(109)
【総 説】	粒子分散系の導電率と形状測定	豊橋技術科学大学 古内 正美	(116)
		後藤 圭司	
【総 説】	JIS Z 8901試験用ダストの特性	工業技術院機械技術研究所 山下 憲一	(123)

【新製品紹介】	ホソカワミクロン		
	オングミルメカノフュージョンシステム	ホソカワミクロン 研究開発本部	(133)
【新製品紹介】	ホソカワミクロン		
	ミクロンセパレータエクセレント	ホソカワミクロン 東京事業本部	(138)
【新製品紹介】	ACM パルペライザ セラミックス型	ホソカワミクロン 研究開発本部	(141)
【新製品紹介】	ホソカワミクロン イースパートアナライザ	ホソカワミクロン 生産本部	(144)
【新製品紹介】	クリーンルーム用塵埃（発塵量）測定装置		
	クリーンルーム用気流可視化装置	ホソカワ環境エンジニアリング 環境事業部	(148)
	ホソカワニュース		(151)

豆 ニ ュ ース	第21回粉体に関する講演討論会	編 集 部	(68)
----------	-----------------	-------	------

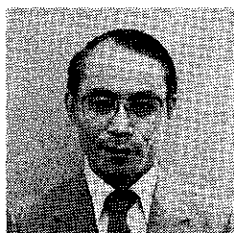
特許一言メモ	特許技術者の人材養成 (No. 84)	(32)	改正された特許法 (No. 85)	(41)	登録商標の管理 (No. 86)	(53)	特許文献の特許庁オンラインサービス (No. 87)	(85)	昭和61年6月特許費用の値上げ (No. 88)	(97)	延長される特許の有効期間 (No. 89)	(150)	国内優先権制度 (No. 90)	(152)
--------	---------------------	------	-------------------	------	------------------	------	----------------------------	------	--------------------------	------	-----------------------	-------	------------------	-------

Original Reports :

• Morphological Description of a Crushed Glass in Milling	T. Shibata	(4)
	M. Morikubo	
	K. Yamaguchi	
• Fine Grinding of Lime Stone Powder by Tumbling Ball Mill —Influence of Initial Water Content by Long Time Grinding with Airtight Pot Mill—	A. Suganuma	(12)
	S. Nakamura	
	T. Hamada	
• The Influence of the Degree of Dispersion of Airborne Dust on the Collection Efficiency of a Cyclone	H. Yamamoto	(12)
	A. Suganuma	
• Computational Error in Size Measurement by Splitting Elliptical Particle Image	K. Shinohara	(25)
	H. Suzuki	

【表 紙】	ホソカワミクロン オングミル メカノフュージョンシステム (AM-80F)
	(詳細は78頁および133頁参照下さい)

粉体と粒子



向坂 保雄*
Yasuo Kousaka

粉体工学という言葉は、工学の中での一学問分野としてわが国では定着してきたように思われる。大学によっては、講義科目として粉体工学があり、私達の大学にも大学院の科目としてそれがある。粉体工学の言葉の定着には、粉体工学会の果たした役割は大きいし、粉体工学便覧などの書物名、ホソカワミクロンの粉体工学研究所や粉体に関する討論会などのように、粉体という言葉が積極的に使われたことにも起因しているであろう。海外にあつては、“Powder Technology”という学術誌が粉体という言葉のPRにかなりの役割を果たしているように思える。

さて、日本の粉体工学会に対応すると思われるアメリカの学会は“Fine Particle Society”である。微粒子学会とでも訳せようが、“粉体”ではなく“粒子”という言葉が使われている。わが国でも、粒子という言葉が多用されつつあるように思われる。書物としては、「微粒子設計」(小石真純編著)、超微粒子(日本化学会編)など、また粉体工学会の製剤と粒子設計部会、新技術開発事業団の超微粒子プロジェクトといった具合である。設計とか超微細に関係する場合には、粉体よりも粒子という言葉が使われることが多いようである。また海外の学術雑誌として“Particle Characterization”がある。

粉体と粒子については、ひとまずさておき、これらに関連した話題をもう少し拾ってみよう。

ここ数年来、半導体製造プロセスでは、粒子が非常に問題になっている。粒子がウエハなどの表面に付着することによって製品のLSIの歩留りに著しい影響を与えるためである。また、パイオクリーンルームでは粒子と

*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

しての細菌が問題となっている。ところで、半導体製造やクリーンルームなどに携わる人達の多くは、粒子と言わずにこれをゴミと呼んでいる。ある学会では議論の中でゴミという言葉が盛んに使われていて驚かされる。確かにこの場合の粒子は悪玉であるので、この分野の人達は憎しみを込めてわざとゴミと呼んでいるのかも知れない。しかし、われわれ真面目に粒子と付き合っている者にとっては、ゴミという表現はきわめて癪にさわり自分がゴミ呼ばわりされているような気にさえなってしまう。筆者がかかわっている半導体の粒子汚染に関する専門委員会では、ゴミという言葉は使わないで粒子と呼んで下さいと、再三発言し、そのせいか最近では粒子と呼ぶようになり、しかもその大きさ、成分を意識してくれる人が増えてきた。

大気汚染や室内環境の分野では、浮遊した粒子を粒子状物質と呼ぶことが多い。これはガス状物質と区別し、その成分を意識するための表現で理に適っている。気象の分野になると、エアロゾル粒子と呼んでいる。勿論、大気や室内汚染に関係している人達もエアロゾル粒子と呼んでいることも多い。エアロゾルとは、気体中に粒子が浮遊している粒子分散系であるので、その中の粒子のみに着目する場合にはエアロゾル中の粒子ということでエアロゾル粒子となり、この言葉は外国でも一般に通用している。コロイドについても同様のことがいえるであろう。

ここで、話をふたたび粉体と粒子に戻そう。粉体と粒子について恐らく各自で何らかのイメージを懷いてこれらの言葉を使い分けしていると思う。多くの人々は、粉体とは粒子が集合したもので、しかもエアロゾルやコロイドのように粒子同士がばらばらになっていないものを思い浮かべるであろう。一方粒子とはといえば、さきの粒子設

計の例で述べたように一個の微小な“粒”を意識したものを思い浮かべるであろう。その意味では、前者と後者にはマクロとミクロの違いがあるように思われる。

ここでは、粉体と粒子の言葉の定義づけを問題にしようというのではなく、これらの言葉からくるニュアンスの違いと、これからの粉体工学の指向すべき方向について、甚だ生意気で反論もあると思われるが、私の考えを述べさせていただきたいと思う。

上に述べたように、私の印象では、粉体というと何かバルクなもの、マクロなものを感じるのに対し、粒子となると何かその性質までを特定できるようなものに対して使うべき言葉のように感じる。つまり、後者の方がより科学的にシビアさを感じさせられる。粉体は、個々の粒子の集合体を指すとするなら、粒子群は粉体ということである。それでは、粉体と呼ぶのと粒子群と呼ぶのでは同じことになるが、後者は個々の粒子の性質、物を意識した粉体であり、前者は単に気易いだけの粉体であるように私には感じられる。ちょうど、人類がありその中の日本人といった関係が、粉体と粒子の間にあるように思われる。クリーンルーム中のゴミ、バイオクリーンルーム中の細菌、混相流や大気・室内中の粒子状物質に仲良く仲間に入ってもらい粉体工学の縄張りを広げるためにも、また、われわれ粉体工学に携わる研究者・技術者が、“粒”を少しでも科学的に眺める姿勢を培うためにも、もう少し粉体ではなく粒子という言葉を意識的に使ってみてはどうかと思う。ただし、上で述べたように粒子という言葉を使う場合にはそれなりに責任がつきまとうことを覚悟した上で…。このような意識的な言葉の使い分けをこれから私自身もしていこうと考えている次第である。

ガラス粒子の摩砕に関する形態学的研究

Morphological Description of a Crushed Glass in Milling

柴田 俊春* 森久保道生* 山口 賢治*
Toshiharu Shibata Michio Morikubo Kenji Yamaguchi

Abstract

Milling is confirmed morphologically in a combination of ball mill crushing (attrition) and a crushed feed of tempered glass with restricted oversize meshes.

The super ellipse including popular and basic shapes such as a rectangle and an ellipse is selected as a biaxial-symmetrical template. The distance based on the Fourier sine coefficients between the template-shapes and the test glass fractures are measured and discussed in focus on the elongation and the asymmetry.

著者摘録

ボールミルを用いて強化ガラス砕料を粉碎した。その過程の粒子形状を画像解析器で白黒画像化し、画像輪郭と重心間距離をフーリエ正弦変換した。この変換係数を用いて2軸対称基準図形との対比下で粒子形状の変化を調べ、粒子の角が取れて丸くなってゆく経過を確認し、考察した。この際、粒子分類に関しては長短度と対称性の程度に注意を払った。

1. 緒言

Bemrose-Bridgwater¹⁾の最近の摩砕に関する総説で重要因子評価には個々の粒子形状や、粒径解析、粒子群に対しての個数濃度、表面積、粒径分布、各種指数および指標の決定、分級、粉碎選択関数が検討を要する項目であると述べている。さらにバルク物性に関しても密度、流動性、充填性などとの関連性をあげている。また化学工学協会編²⁾の「粉粒体工学」、八嶋³⁾による「粉碎と粉体物性」、工場操作シリーズの「増補・粉碎」⁴⁾などに同様の指摘がされている。これらによれば粉碎法の一つとして代表的であるボールミル粉碎は粒子を小さくするとともに粒子の角をとって丸くする操作とされている。この過程は現象的に納得できるが、摩砕進行時の粒

子を形態学的に追跡した研究は見られない。

本報告では形状が似かよっている強化ガラス破砕物を砕料とし、ボールミル粉碎を行い、比較的大きい粒径範囲の篩上破砕物の形の変化に注目した。

2. 形態学的解析法

粒子形状の形態学的解析法あるいは指標化については慣用の多種の形状指数による方法⁵⁾、椿、神保⁶⁾が定義した形状指数による方法、Luerken-Beddown⁷⁾による形態学的形状パラメータ法が代表的である。本報告では、半区間型フーリエ変換による粒子輪郭形状の標本化法を使用した⁸⁾。解析対象を凹部のない図形とし、この図形の重心-輪郭間距離を $f(x)$ とすると、離散変換正弦係数 $B(k)$ は

$$B(k) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \sin\left(\frac{\pi k x}{N}\right),$$
$$k=0, 1, \dots, N-1, (N) \dots \dots (1)$$

* 北海道大学工学部応用化学科
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Tel. (011) 716-2111 (内線6552)

である。また同余弦係数 $A(k)$ は

$$A(k) = \frac{1}{N} \sum_{x=0}^{N-1} f(x) \cos\left(\frac{\pi k x}{N}\right),$$

$$k=0, 1, \dots, N-1, (N) \dots\dots\dots(2)$$

である。

逆変換は次の通りである。

$$f(x) = 2 \left(\frac{A(0) + A(N) \cos \pi x}{2} \right. \\ \left. + \sum_{k=1}^{N-1} A(k) \cos\left(\frac{\pi k x}{N}\right) 2^{-\delta_{0x}} \right) \dots\dots\dots(3)$$

$$= \left(\frac{A(0) + A(N)}{2} + \sum_{k=1}^{N-1} A(k) \right) \delta_{0x} \\ + 2 \sum_{k=1}^{N-1} B(k) \sin\left(\frac{\pi k x}{N}\right) \dots\dots\dots(4)$$

ただし $x=0$ で $\delta_{0x}=1$, $x \neq 0$ で $\delta_{0x}=0$ である。

上の (3, 4) 式で $x=0$ での f 値の特異性を除いて、(4)式右辺第1項を省略することができる⁹⁾。この項省略時の $f(0)$ は基準点(重心)の位置である。この変換は N 個の原標本点列を各数値要素が同一基準に整えられた実効数 N 個未満のフーリエ標本点列をつくる。変換結果の点列絶対値の大小はそのままある標本値の省略可否の判断基準になる性質を持っている。通常のフーリエ正弦-余弦係数とは異なり、係数(合成値)個々の回転不変性はない。しかし図形の配置様式を例えば長径基軸にそろえておくと変換結果は有効である。加えて正多角形でもある円を含めて、正多角形で係数が縮退しない特徴を持つ。これは、対称標準形状を現実の非対称形状と対比する際に、利用情報をより豊富にすることになる。後述のように、変換標本点列は図形の変化により、いくつかの分岐(bifurcation)を繰り返しながら、別の規則性に向かう部分点列を構成する。具体的で簡単な例として、非対称性から対称性に向つて場合をみると、交互に性質の異なる奇指標非零点と偶指標零化点が出てくるので、全点列を二組に区分できる。この対称図形も長短度などが大幅に変わると奇指標非零点列にもまた別の分岐現象が表れる。長短度が殆ど1に近い正多角形の係数が持っている性質のいくつかは別に述べた。ここでは対象破砕物の長短を考慮し、細長くなった図形の変換係数を調べる。対称性に関しては2軸対称図形を参照する。典型的な2軸対称図形は、長方形、楕円、菱形である。これらを一般化するとP.ハインの発見になるスーパー楕円にまとめられる(Fig. 1)。

$$\left| \frac{x}{a} \right|^m + \left| \frac{y}{b} \right|^m = 1 \dots\dots\dots(5)$$

長短度 $a/b=1$, および2の場合の変換係数の概要をFig. 2, 3に示す。楕円度 m が1の菱形、1以下の凹弧の形状は、実際に使用した試料中にはなかった。スー

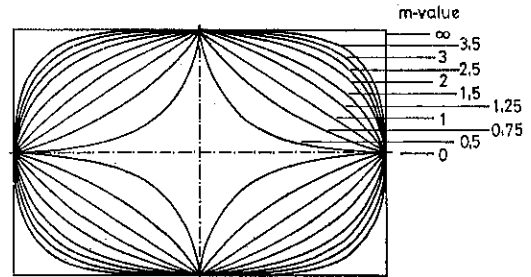


Fig. 1 Super ellipse
 $-\left|\frac{x}{a}\right|^m + \left|\frac{y}{b}\right|^m = 1 -$

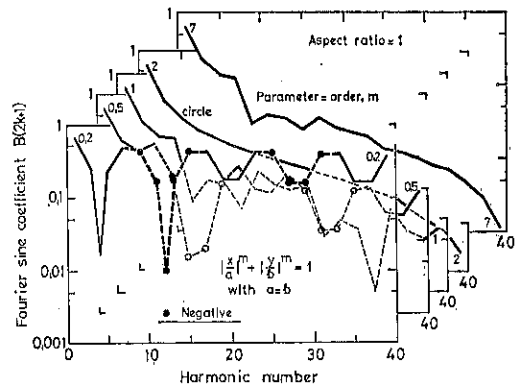


Fig. 2 Fourier sine coefficients for super ellipse, aspect ratio=1
 —case of biquadric axial symmetry—

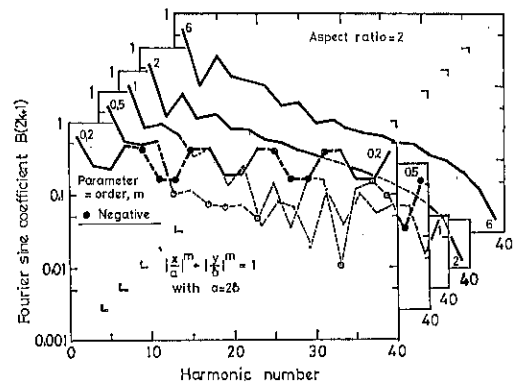


Fig. 3 Fourier sine coefficients for super ellipse, aspect ratio=2
 —case of biaxial symmetry—

パー楕円度が特別な値をとる長方形、楕円などの長短度変化のフーリエ係数への影響をFig. 4に示した。輪郭線の勾配に不連続性のない楕円の数値例をTableに記した。ここで、図形の最初の設定を長軸基準にとると長短度が1以下にはならない($a > b$)が、係数(群)と

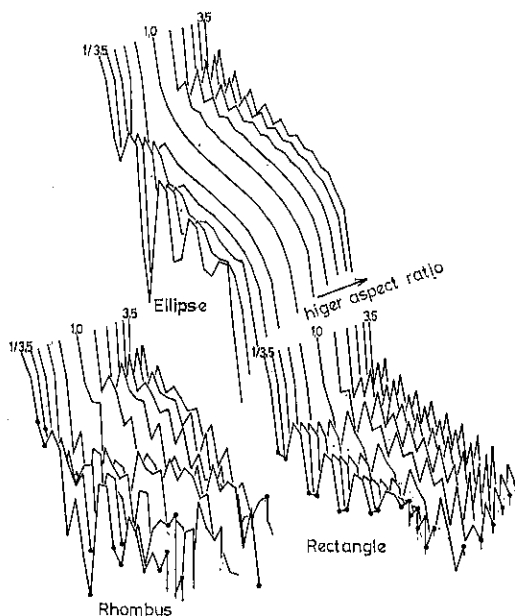


Fig. 4 Fourier coefficients (sine) for biaxial symmetry
—effects of elongation—

長短度の相関を調べる目的で短軸が基軸上に来る場合も含めた。長方形、菱形は辺（稜）の傾きが鋭（直）角部で不連続に変化するので、係数にもこの効果である起伏が表れ、係数分布も相当複雑になる。複雑化をさけるためには、スーパー楕円中、楕円を比較基準代表形状にするのがよい。複雑化は角形特有ではなく、楕円にあっては長短度が1から大きく離れると起伏の発生とその振幅の増加が明らかになる（分岐現象）。特に周波数が小さいとその峰と谷との差が大きい。山口、遠藤ら¹⁰⁾は長短度が10程度に増すと、楕円、矩形、菱形の正弦-余弦合成係数 $(A(k)^2 + B(k)^2)^{1/2}$ は事実上相違がないと報告している。既報⁹⁾のように、ある多角図形を対象にした時、奇指標正弦変換係数 $B(2k+1)$ が著しい高峰をもつならこれは $k-1$ 角形である。多角形も長短度が1より大きいと、多角形性を次第に失い、結果的に2つの長辺からなる2辺形（2角形）を形成すると見なすことができる。この状況は楕円にもあてはまる。長短度解析には Beddow ら¹¹⁾が提案したフーリエ級数中、直角を基本とした簡単な値の正-余弦関数値の際の変換形数値の和（輪郭が2本の基軸（座標軸）から切りとる長径と短

Table Fourier sine coefficients for a family of ellipses

		aspect ratio										
		1/3.5	1/3.0	1/2.5	1/2.0	1/1.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
harmonic number	0	0.9099	0.9294	0.9499	0.9707	0.9898	1.0000	0.9898	0.9707	0.9499	0.9294	0.9099
	1	0.5996	0.6103	0.6210	0.6309	0.6380	0.6362	0.6209	0.6026	0.5848	0.5683	0.5532
	3	0.3302	0.3225	0.3107	0.2923	.2625	.2112	.1534	.1117	.0805	.0563	.0371
	5	-.0880	-.0660	-.0376	0.0001	.0519	.1256	.1918	.2299	.2532	.2681	.2776
	7	-.0523	-.0330	-.0096	0.0187	.0526	.0886	.1049	.1035	.0961	.0866	.0767
	9	0.0997	0.0892	0.0780	0.0673	.0605	.0677	.0935	.1188	.1396	.1560	.1688
	11	0.0725	0.0639	0.0554	0.0485	0.0461	0.0542	0.0681	0.0756	0.0776	0.0763	0.0730
	13	-.0074	0.0032	.0142	.0250	.0348	.0446	.0578	.0725	.0868	.0997	.1109
	15	-.0018	0.0066	.0150	.0228	.0297	.0374	.0470	.0544	.0590	.0610	.0611
	17	0.0318	0.0277	.0248	.0239	.0258	.0317	.0399	.0488	.0582	.0675	.0761
	19	.0250	.0219	.0200	.0198	.0220	.0270	.0337	.0396	.0440	.0470	.0485
	21	0.0045	0.0087	0.0125	0.0156	0.0187	0.0231	0.0288	0.0345	0.0407	0.0471	0.0534
	23	.0049	.0082	.0111	.0135	.0159	.0197	.0244	.0287	.0324	.0352	.0370
	25	.0128	.0116	.0112	.0118	.0135	.0167	.0207	.0245	.0286	.0329	.0374
	27	.0102	.0094	.0092	.0099	.0113	.0140	.0173	.0203	.0230	.0253	.0269
	29	.0040	.0056	.0069	.0080	.0093	.0115	.0142	.0167	.0194	.0222	.0252
	31	0.0033	0.0046	0.0055	0.0064	0.0075	0.0092	0.0114	0.0133	0.0151	0.0167	0.0178
	33	.0049	.0045	.0045	.0049	.0057	.0070	.0087	.0102	.0117	.0134	.0153
	35	.0035	.0032	.0032	.0035	.0040	.0049	.0061	.0071	.0081	.0089	.0095
37	0.0008	0.0014	.0017	.0020	.0024	.0029	.0036	.0042	.0049	.0056	.0066	
39	-.0001	0.0003	.0005	.0006	.0007	.0009	.0012	.0014	.0015	.0016	.0015	

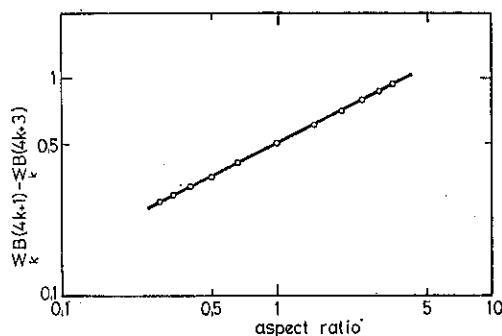


Fig. 5 Aspect ratio for biaxial symmetrical shapes
—rectangles, ellipses and rhombi—

径の比)で構成できる CAR (centroid aspect ratio) を使用している。本正弦係数の場合について同様の結果を Fig. 5 に示す。この係数値は逆変換使用という立場では正しいとはいえ、係数中の主要部を陽的に表現する観点からみると検討が必要である。楕円での係数群の峰をみる時、長短度の増加で、 $B(3)$ 、 $B(5)$ の変化が特に激しい (3-1 角化)。また周波数が大きい領域では峰、谷の差は減少している。

ところで、数列表中のある単独最大値 (差) はその和挙動全体の性質を担い得る¹²⁾。それに準ずると、係数差 $B(3)-B(5)$ はパラメータのある変域内で長短度との相関の存在を示唆させる。Fig. 6 に楕円の係数差 $B(3)-B(5)$ と長短度の相関を長方形、菱形の場合とともに示した。横軸はフーリエ変換余弦係数 $A(0)$ で規格化している。三本の直線の不一致は角の尖度に関係する。しかし同一種形状での長短度との線形関連性は良いことから $B(3)-B(5)$ は有効な指標であると考ええる。規格化因子については、正弦係数 $B(1)$ もわずかの回転変動性はあるが正規化に用いてよい。ただし数値 $A(0)$ と $B(1)$ は同一ではなく比例関係にある。

以上、基準の対称図形に関連した記述であり、偶指標係数 (正弦) は実質的に総て零である。以下の試料の解析では粒子形状は非対称であるので、偶指標係数が含まれる。

3. 試料および実験方法

試料としては自動車のフロント窓用強化ガラスを衝撃的に破壊した破片を用いた。破壊の前にガラス表面と破断面を識別する目的で表面を塗料で噴霧着色した。破碎原料ガラスは篩で4組に粗分けした。4メッシュ以下では (2メッシュ以上)、いくつかの破砕片単位からなる集成物 (破断面からの分離がないもの) 48wt%, 4メ

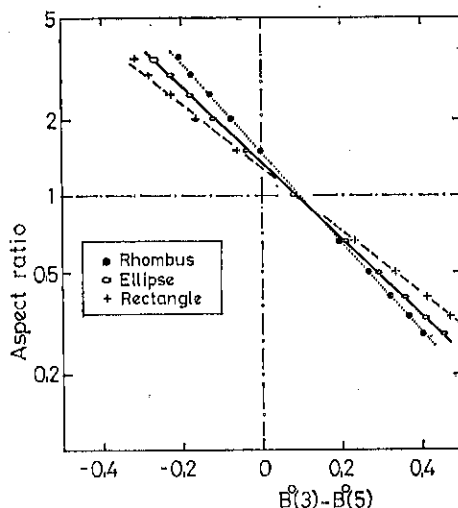


Fig. 6 Relation between extracted Fourier coefficients and aspect ratio for biaxial symmetric shapes

ッシュ以上6メッシュ以下 (平面形状が四角なもので破砕片単位相応) 45.1wt%, 6メッシュ通過 (形状は三角形が多い) 5.5wt%, および長短度が大きく棒状のもの 1.4wt% である。得られた平面形状が四角な試料と非四角試料の典型例をそのフーリエ正弦係数とともに Fig. 7 に示す。フーリエ係数は奇指標と偶指標をそれぞれ個別に線でつないで示した。偶指標中・印は図形輪郭の複雑さと関連する負値係数である。四角形に近い形状の奇係数は2個のW字形の起伏 (四角形に特有) を有す。この四角形状は厳密には対称ではなく非零偶係数をもつ。ただし値そのものは尖点をもつ三角形に近い形と比較して必ずしも大きくない。偶係数が負値を含むような複雑化を示し、かつ大きくなった非四角形試料は主要奇係数も低周波側に向かい形状の複雑化にみあう様子を示す。

実験は上記 2-4, 4-6, 6-10メッシュ試料をそれぞれ 400g とりだし、別々にボールミルを使用して10時間単位で40時間まで粉碎した。ボールミルは160mmφ×160mm であり、粉碎媒体はアルミナボール (30mm径) 20個を使用した。粉碎後の試料区分も 2-4, 4-6, 6-10メッシュの三グループとし粒子輪郭形状 (動径) のフーリエ解析を行った。解析時、平面図形の重心を座標原点にあわせた後、最短径と直交する長径を基軸 (x 軸) にした。処理は透過光でさえぎられた白黒画像をマイクロコンピュータとの組合せによる画像処理装置 COSMAC-4000 (PIP-4000) (瞬 ADS-コーナシステム 機製) によった。画像解析用試料個数は各時間毎、各メッ

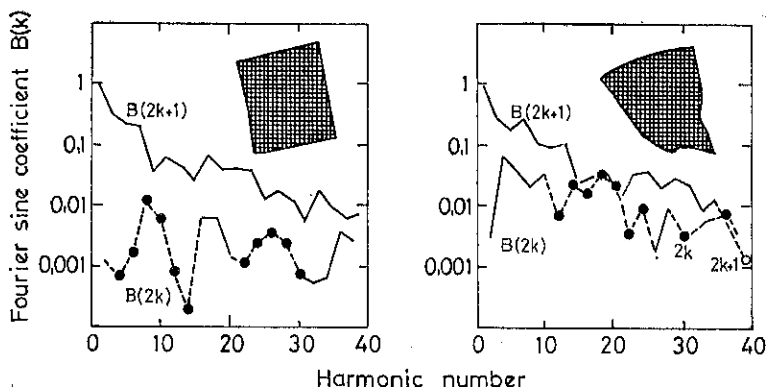


Fig. 7 Typical fracture shapes and Fourier sine coefficients of tempered glass

シュサイズから60個, 全体で180個である。なお粉碎による10メッシュ通過粒子の形状解析は別に発表の予定である。

4. 実験結果および解析

粉碎試料粒径の拡がりを見るため投影面積とフーリエ係数の2乗和 $\sum B(2k+1)^2$ の関係を調べた。6-10メッシュ範囲の例を Fig. 8 に示す。大部分の粒子は篩目の開きの2乗のサイズ範囲に納まる。範囲外の粒子はその径が長短度の影響を受けていることに原因がある。各メッシュの留分は径の小さい方へと向かうが、粉碎条件は激しくないので、粒子の長短度分布に極端な差異を生ずるほどではなかった。平均的な長短度 z は、粉碎前で $z=1.48$ 粉碎10, 20時間後で $z=1.43$ であった。

フーリエ変換係数は $\{B(2k+1)\}$ と $\{B(2k)\}$ の系列に大別できる。前者は(対称的)骨格成分を、後者は(非対称)微細成分を構成する。これら各々の係数(絶対値)の総和もまた骨格、微細構造の特徴を示している。これら2つの和の比は形状変化の程度を表現する指標になる。Fig. 9 に粉碎前後での比の個数分布を示し

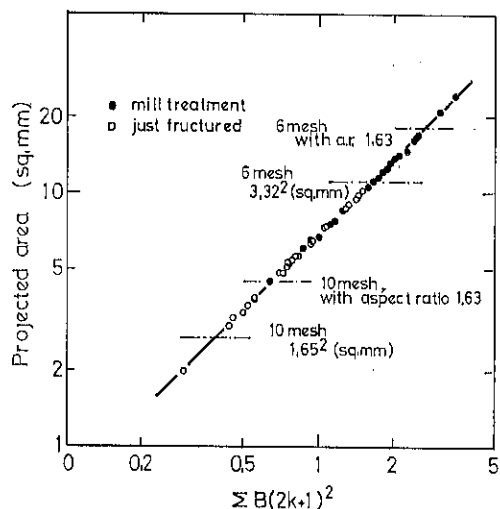


Fig. 8 Fracture size (rough-cut) and its arrangement through Fourier coefficients

た、変化は極端でないとはいえ、粉碎進行の結果、非対称性(表面微細性)の程度が減小し凹凸性がゆるくなる

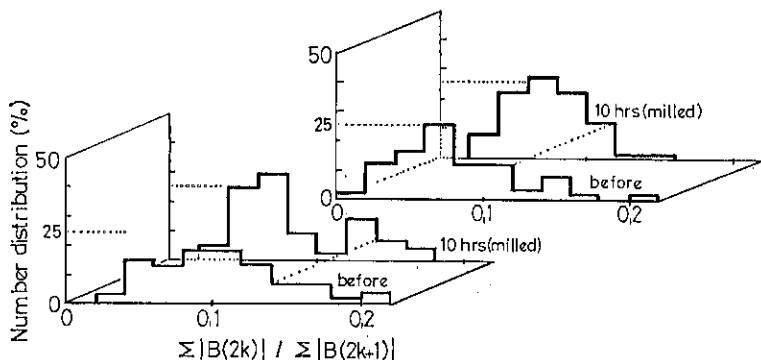


Fig. 9 A kind of skewness

など、単純な形状への推移がみられる。

標準図形と対比において、骨格上での形状特徴は対応する係数間の距離測定が有効な手法の一つである。標準2軸対称図形を準備し、比較的多く含む矩形形状を示す強化ガラス破片と対比した。粉碎の進行は対称的な形状になる傾向がある (Fig. 9) ので、ここでは試料の矩形形状が楕円形状へ接近して行く程度をフーリエ係数間の距離で評価し Fig. 10 に示した。対比にあたり各係数を投影面積基準で規格化し長短度の一致を付帯条件にした。

Fig. 10 で対角線より下部の領域にある点は矩形に近く、上部領域は角がとれ、丸くなって楕円化していることを示す。粉碎前の試料 (0) はその距離が示すとおり、多くは矩形を示し、楕円化は粉碎時間の経過に対応する。データには各座標軸の付近で反比例的変移の傾向が

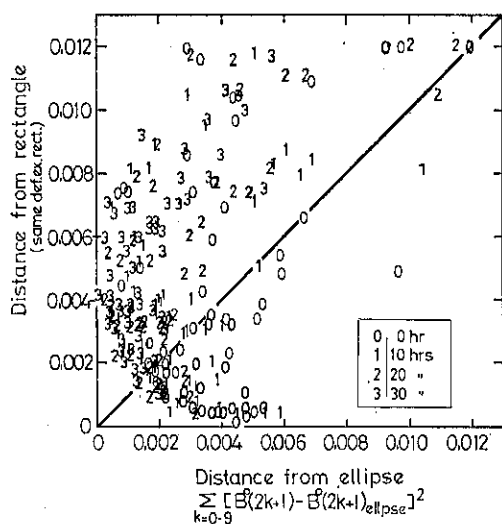


Fig. 10 Milling from rectangle to ellipse

ある。次いで、ボールミル粉碎は“球形化操作”であるとみて標準図形として慣用の円と対比した。対応する係数間の差の2乗を一つの指標とし、その値の個数分布を粉碎進行中での時間の差異で Fig. 11 に示した。この図は最初の分布の拡がり次第にその幅を狭め、かつ円との差を減らし、球形へと進行していることを示す。球形化への接近をみる参考として全粒子の平均フーリエ係数を用いて再生した粒子形状を示した。球形化はこの図からもわかる。楕円、円へと接近して行く状態を総括的に Fig. 12 に示した。プロットは全粒子の変換係数の平均値に基づく。矩形、粒子は4-6メッシュ、6-14メッシュに大別したが、4-6メッシュの碎料を除き、粒径による差異はみられなかった。摩砕時間の経過によって逆一次の傾向が示される。右上方には円からの距離を目盛り、矩形、楕円との対比を行った。データ分布の拡がり強く、円を標準図形とするのは必ずしも適切でないこ

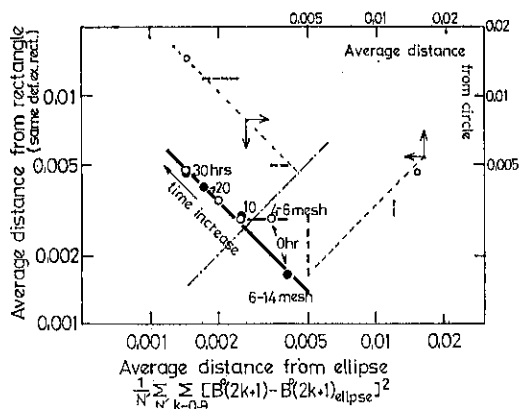


Fig. 12 Overall approach to ellipse or circle from rectangle by milling

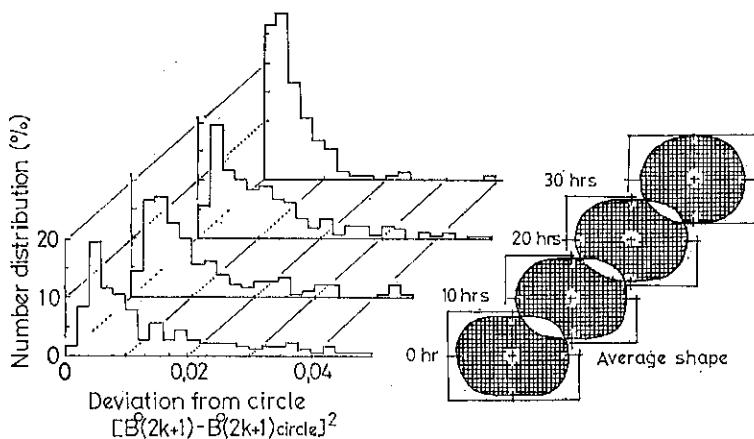


Fig. 11 Milling to "circle" and restration shapes

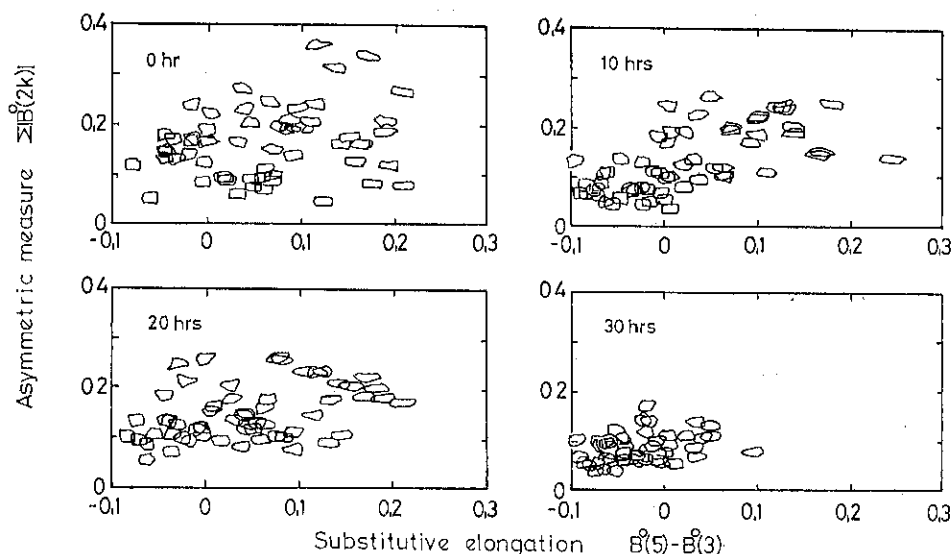


Fig. 14 Progressive milling in terms of signatures

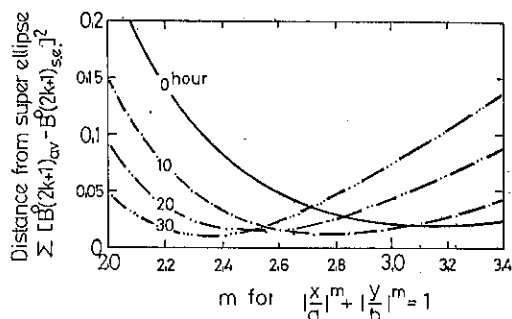


Fig. 13 Shift of super ellipse parameter, m

とがわかった。円との対比のためには単に平均値をとるのではなしに、粒子形状の粗級分けを進め、その後に対比をとることが必要である。

Fig.13 に 2 軸対称形の代表図形、スーパー楕円を用いて、形の変化を模擬した。摩砕時間によりスーパー楕円との差が减小し、楕円指標 m が 2.0 に向い、楕円化が進んでいる。

Fig.14 には“ミルによる球形化”の進行とともに粉砕を特徴づけるもう一つの変数(長短度変化状態)を示した。横軸は Fig.6 で示したように長短度に対応し、係数差 $B^{\circ}(5)-B^{\circ}(3)$ が大きいほど長細い形状になる。縦軸は非対称性の指標である偶数指標の正弦係数(絶対値)の和である。これは零に近ければ前述のように軸対称形状であることを意味する。図中の破片形状は実粒子を縮小したものである。このプロットは遠藤ら¹⁸⁾による表面凹凸度、長短度、円形度などを成分とする主成分解析による粒子形状分類結果を簡単な指標におきかえたも

のである。Fig.14 よりわかることは、最初座標空間に広く分散していた粒子群は次第に対称化するとともに細長い粒子は粉砕され、長短度が低下した粒子が狭い範囲に集まってくることである。

以上の結果によりボールミルで一定粒径範囲の強化ガラス粒子を砕料とし、その投影画像を調べて、従来から言われている粒子を丸くする(角をとる)過程を確認した。

本報告では粉砕における形態変化を 2 軸対称標準図形と対比し、楕円化および長短度減小の現象を調べた。今後分級などの整粒操作を含めることにより、本文は粒子設計に資する点が少なくないものと考えられる。

5. 結 論

強化ガラス破砕物をボールミル粉砕し、一定粒径範囲にある粒子の形状を正弦フーリエ変換し、考察した。標準形状として 2 軸対称図形であるスーパー楕円を用い、その楕円指標 m が特別な値になる楕円、矩形形状に特に注目し、実粒子とのフーリエ変換係数間の距離を用いて対比を行った。最初矩形形状であった砕料粒子は摩砕により角がとれ楕円化した。また粒子長短度が 1 に接近して行くとともに形状の非対称性が減小する様子を示した。

記 号

$A(k)$	Fourier cosine coefficient
$B(2k)$	Fourier sine coefficient, related with asymmetry

$B(2k+1)$	Fourier sine coefficient, related with a skeletal structure
$B^{\circ}(k)$	Fourier sine coefficient normalized by $A(0)$
k	harmonic number
m	elliptic parameter or order of super ellipse $[x/a]^m + [y/b]^m = 1$
N	a number of Fourier sampling
N'	a sample number of particles
z	aspect ratio or elongation, for super ellipse, $z=a/b$

subscripts

av	average
circle	unit circle
ellipse	
rect.	rectangular
s. e.	super ellipse

引用文献

- 1) Bemrose, C. R. and Bridgwater, J.: A Review of Attrition and Attrition Test Method, Powder Techn., 49, pp. 97-126 (1987)
- 2) 化学工学協会編: 「粉粒体工学」 槇書店 (1985)
- 3) 八嶋三郎編: 「粉砕と粉体物性」 培風館 (1986)
- 4) 三澤忠則編: 「増補・粉砕」, 工場操作シリーズ No. 1 化学工業社 (1985)
- 5) 山口賢治: 粒子形状 (粉体工学協会編: 「粉体工学便覧」, 日刊工業新聞社, pp. 57-7 (1986)
- 6) Tsubaki, J. and Jimbo, G.: A Proposed New Characterization of Particle Shape and its Application, Powder Techn., 22, pp. 161-169 (1979)
- 7) Luerkens, D. W., Beddow, J. K. and Vetter, A. F.: Theory of Morphological Analysis, in "Particle Characterization in Technology" II, ed. by Beddow, J. K., C. R. C. Press, pp. 3-14 (1984)
- 8) 柴田俊春, 山口賢治: 対称および非対称(粒子輪郭)形状の離散フーリエ解析, 粉体工学雑誌, 24, pp. 217-224 (1987)
- 9) 柴田俊春, 山口賢治: 粉粒体の形状解析, 北海道大学工学部研究報告, 第131号, pp. 21-36 (1986)
- 10) 山口賢治, 遠藤茂寿, 古閑二郎, 岡本幸道: 粒子形状の特徴(1), 理化学研究所報告, 55(1), pp. 1-10 (1979)
- 11) Beddow, J. K., Philip, G. C. and Vetter, A. F.: On Relating Some Particle Profile Characteristics to the Profile Fourier coefficients. Powder Techn., 18, pp. 19-25 (1977)
- 12) 柴田俊春, 上牧修, 山口賢治: データ列(含, 難収れん性級数列, 交代数列など)代表値による集合体特性の評価法, 化学工学協会北海道大会研究発表講演要旨集, D216, pp. 223-224 (1987.7)
- 13) 遠藤茂寿, 空閑良寿, 古閑二郎, 山口賢治: 主成分分析法による粒子形状の分類, 化学工学論文集, 8(4), pp. 476-480 (1982)



転動ボールミルによる石灰石粉末の微粉碎

——長時間密閉粉碎における初期含水率の影響——

Fine Grinding of Lime Stone Powder by Tumbling Ball Mill

——Influence of Initial Water Content by Long Time Grinding
with Airtight Pot Mill——

菅沼 彰* 中村 重行* 浜田 俊孝*

Akira Suganuma Shigeyuki Nakamura Toshitaka Hamada

Abstract

A series of experiments of long time fine grinding of lime stone powder by a small tumbling pot mill was done to know the grinding aid effect of water. Main experiments were carried out without pot opening throughout grinding because the repeat of pot opening and powder sampling procedure had resulted in the higher grinding rate and the higher grinding limit of specific surface.

The grinding limit specific surface of lime stone powder with a small quantity of water as a grinding aid reached more than three times larger than that of well dried one. The latter was about $9,000 \text{ cm}^2/\text{g}$. The higher initial water content resulted in the higher grinding limit of specific surface.

The higher initial water content, on the other hand, suppressed the grinding rate on the early stage of grinding, especially on the stage far below the grinding limit. Therefore, the optimum initial water content depended on the target specific surface of grinding.

The grinding action which continued for a long period beyond the grinding limit resulted in a significant decrease of specific surface after the constant specific surface period. This phenomenon was more remarkable for the higher initial water content and accompanied by formation of almost rigid coating.

著者摘録

石灰石粉末の長時間微粉碎における水の粉碎助剤効果を調べるために、小型転動ポット・ミルを使用して一連の実験を行なった。ポットの蓋をあけてサンプリングを行なう操作を反復すると、粉碎速度が速くなり粉碎限界比表面積も大きくなることが判明したので、主実験は粉碎の途中では一切ポットの蓋をあげないで行なった。

仕込み時に粉碎助剤として水を添加した石灰石粉末の粉碎限界比表面積は、よく乾燥させた石灰石粉末の限界比表面積（約 $9,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ ）の3倍以上に達した。初期含水率が大きいほど、限界比表面積は大きくなった。

* 東京理科大学理工学部工業化学科
(〒278 千葉県野田市山崎2641)
Tel. (0471) 24-1501

高い初期含水率は一方において、粉砕初期、特に粉砕限界からはるかに手前の段階における粉砕速度を抑制するので、最適初期含水率は粉砕工程で目標にする比表面積に依存する。

粉砕限界到達後も長時間にわたって粉砕操作を続けると、比表面積一定の期間を経過した後に比表面積の顕著な減少が起こった。この現象は、初期含水率が大きいほど著しく、これに伴って強固なコーティング層の形成が観察された。

1. 緒言

石灰石粉末微粉砕工程における微量添加物（粉砕助剤）の効果を研究するための予備実験の段階で、空気中の微量水分が助剤効果を発揮しているのではないかと考えられる現象に遭遇した。水も助剤効果を示すと聞いてはいたがその効果は予想以上に大きく、効果発現の様子にも非常に興味深いものがあったので、粉砕助剤として評価の高いアルコール等を添加する実験とは別に、水を添加する実験を行なってみた。予備実験の段階で、途中でサンプリングを行ないながら粉砕を続ける“反復サンプリング粉砕”と、途中でポットの蓋を開くことなく最後までポットを密閉したままで粉砕する“完全密閉粉砕”との間に結果の相違が現われる事がわかった。その機構はまだ未解明ながら相違が有ることはほぼ確実であるので、実験はすべて“完全密閉粉砕”で行なってみた。

2. 実験の方法と条件

粉砕には、磁製ポット（外径 230 mm、内容積 6 l）と直径約 30 mm の磁製ボールを使用した。ポットとボールは実験終了後に毎回水洗いし、120°C に設定した電気乾燥器で24時間乾燥してから再使用した。転動装置は2個掛けで、回転速度の設定には、再現性と長時間運転の際の安定性を確保するためにインバータを使用した。大部分の実験は、ボール充填率（ポット内容積に対するボール群の嵩体積百分率） $\phi_b=45\%$ 、砕料充填率（ボール群空隙の体積に対する砕料の嵩体積百分率） $\phi_p=60\%$ 、ミル回転速度 $N=65$ rpm（限界回転速度 N_c の70%）で行なった。これらはほぼ転動ボールミルの標準的な運転条件範囲に入っている。なお、 $\phi_b=45\%$ 、 $\phi_p=60\%$ での原料粉末仕込み量は 760 g である。

粉砕原料は日東粉化工業㈱の石灰石粉末、SS-30（実測比表面積 $S_m=2,300\sim 2,400$ cm²/g）である。大部分の実験には袋詰で納品されてきた SS-30 を実験室内に放置したまま使用した。助剤としての水は、ポットにボールと原料石灰石粉末（760 g）をいれた後にメスピペットで添加した。数回の抜き取り検査の結果によれば、実験室内に放置してある SS-30 を 120°C に設定した電気乾燥器で24時間乾燥した際の質量減少は約 0.07g/100gであった。従って 760g の原料石灰石粉末には既に約

0.5 ml 相当の水分が含まれていたことになるが、メスピペットで添加した水の量をそのまま初期含水率 W_0 [ml-water/760g-powder] とした。

緒言でも述べたように大部分の実験は“完全密閉粉砕”で行なったが、予備実験の一部は“反復サンプリング粉砕”で行なった。

完全密閉粉砕：

最初にミルを密閉した以後は途中で蓋をあけず、最後まで連続運転した後に比表面積を測定した。完全密閉粉砕実験では途中でサンプリングが出来ないので、途中経過は観測出来ない。したがって、時間的経過を示すデータはすべて、それぞれ最初から別に行なわれた粉砕実験による独立のデータである。

反復サンプリング粉砕：

時々粉砕を中断してポットをミル駆動台からおろし、ポットの蓋をあけて S_m 測定用の試料を採取し、再びポットを密閉して残りの粉の粉砕を続行した。

比表面積 S_m の測定には、鶴島津製作所の恒圧空気透過式比表面積計 SS-100 を使用し、粉末が固まっている場合にはよくときほぐし、また粉砕助剤として水を添加した場合には乾燥器で試料を乾燥してから測定した。

3. 実験結果

3.1 助剤無添加の予備実験

助剤効果を検討する基準を得るために助剤無添加で粉砕を行なった結果の一部を Fig. 1 に示す。横軸には等価粉砕時間 t^* をとっているが、これは大部分の実験が回転速度 $N=65$ rpm で行なわれているので、これ以外の回転速度で行なわれた実験の粉砕時間を次式で仮に補正したものである。

$$t^*=Nt/65 \quad [h] \quad (1)$$

ここに実粉砕時間 t は実際にミルを運転した時間である。

図中には合計四種類のデータが示されているが、先ず行なったのは二つの反復サンプリング粉砕である。当初この実験は単なる予備実験のつもりであったため、サンプリングのために蓋をあけた際に内容物をどの程度取り

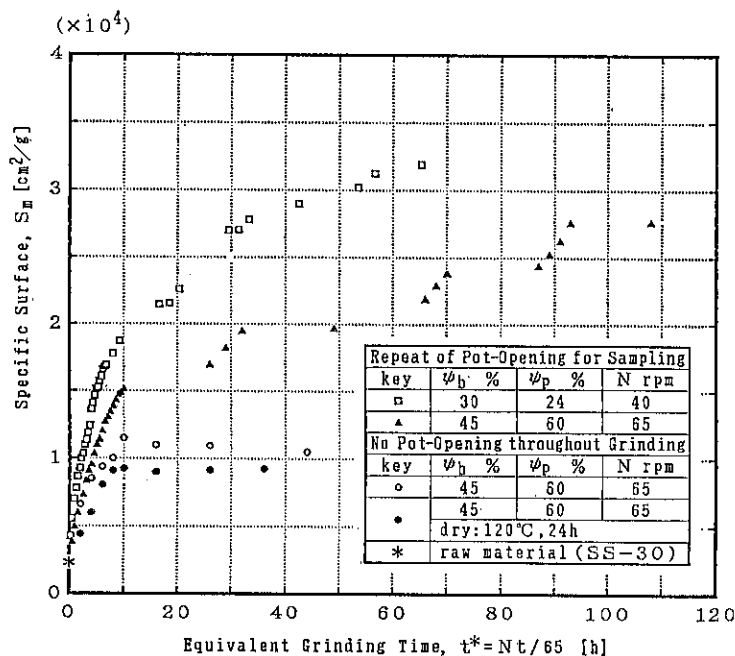


Fig. 1 Remarkable Pot-Opening Effect on Grinding

出すか、ミルやボールに付着した粉末をどの程度丁寧にかきおとすか、その粉末をどの程度までときほぐすか、粉碎再開までどのような状態でどれ程の時間放置するか、などの極めて重要な条件が全く統一されていない。従ってここに示した反復サンプリング粉碎のデータは、完全密閉粉碎との比較という意味での参考データに過ぎない。なお、実粉碎時間 t には累積粉碎時間をとった。

最初の実験は、 $\phi_b=30\%$ 、 $\phi_p=24\%$ 、 $N=40\text{rpm}$ で行なわれた反復サンプリング粉碎である。この実験では、累積粉碎時間 t が 80 時間を超え、比表面積 S_m が $30,000\text{ cm}^2/\text{g}$ に達してもまだ明瞭な粉碎限界は確認されなかった。これは著者等にとっては全く予想外の結果であった。著者等の一人が東大在職中に関与していた学生実験にはポットミルを用いて同じ石灰石粉末 SS-30 を類似の条件で微粉碎するテーマがあり、長期間に蓄積された大量のデータから、粉碎限界比表面積は $10,000$ ないし 1 万数千 cm^2/g 、粉碎限界到達所要時間は半日ないし一日と予想していたからである。

上記第 1 回目の実験は原料仕込量が少ないなど粉碎条件が必ずしも標準的とは言えないので、より標準的な粉碎条件、 $\phi_b=45\%$ 、 $\phi_p=60\%$ 、 $N=65\text{rpm}$ のもとで再度実験したのがもう一つの反復サンプリング粉碎である。最初は 30 分ごとにサンプリングを行なったが、10 時間の累積粉碎時間をかけても限界粒度に接近する様子が見えないので、翌日までの長時間連続粉碎に切替えた。

翌朝には既に限界粒度に到達しているように思われたが、確認のために短時間間隔でのサンプリングを再開したところ再び粉碎が進行しはじめた。以後の経過は図示のように、ミルを密閉したまま長時間連続運転すると粉碎の進行が衰え、ひんばんにサンプリングを行なうと粉碎の進行が速くなった。

前述した東大の学生実験での粉碎方式は、厳しい時間的制約の下でミルからの試料採取を丁寧に行なわせるための手段として著者の一人が工夫したもので、多数のポットを同時にスタートさせておき、試料採取の時刻になるとにポットを順次おろしていく方式であって、結果的には完全密閉粉碎実験であった。この事と、上記の反復サンプリング粉碎実験の結果とを併せて考えると、ミルの内容物を取り出すなどの作業をも含めて、サンプリングのために“ポットの蓋をあける操作”が粉碎の進行に無視出来ない効果を及ぼしていると推論された。この推論を確認するために、粉碎途中では“ポットの蓋をあける操作”を一切行なわない完全密閉粉碎実験を行なったところ、今度は予想通り、10 時間前後で $11,000\text{ cm}^2/\text{g}$ 程度の明瞭な粉碎限界比表面積に到達した（図中の白抜き丸）。反復サンプリング粉碎と完全密閉粉碎との間に顕著な差が有ることは明らかである。とりあえずこの効果を仮に、“ポットの蓋をあける効果（Pot-Opening Effect）”と呼ぶことにする。

著者等は、反復サンプリング粉碎と完全密閉粉碎の間

で最も大きな粉碎条件の相違の一つはミル内の粉が時々外気に晒されるか否かであり，“ポットの蓋をあける効果”の主要な原因の一つは外気に含まれる微量水分ではないかと考えたので，完全密閉粉碎における水の助剤効果についての実験を進める事にした．“ポットの蓋をあける効果”がどのような機構によるものであるかを解明・確認するためには多種多様な実験的研究が必要である事は言うまでもなく，本報ではまだその機構に関する議論は出来ない．但し，著者等にとってはこの効果の発見が水の助剤効果についての研究を始める動機になった事は事実である．更にまた，著者等がもしもこの効果を知らぬままに粉碎助剤の研究を進めたとなると，收拾出来ないような混乱に陥るか大きな誤りを犯す危険があったと考えられる．

Fig. 1 に示したもう一組の完全密閉粉碎実験は，ポットとボールだけではなく原料粉末も 120°C に設定した電気乾燥機で約24時間乾燥してから行なったものである（図中の黒丸）．本報におけるこれ以外の実験では，ポットとボールは 120°C の電気乾燥機で24時間乾燥したものを使用したが，原料粉末は袋詰で納品されたものを実験室内に放置したままで使用した．前章で述べたように，乾燥処理をしていない原料粉末 760g には約 0.5 ml 相当の水分が含まれていたと考えられる．24時間乾燥後の原料粉末を用いた完全密閉粉碎では，8時間前後で約 $9,000\text{cm}^2/\text{g}$ の粉碎限界比表面積に到達した．原料

粉末乾燥処理無しの完全密閉粉碎（図中白抜き丸）と比較すると，粉碎限界到達時間は短く，粉碎限界比表面積は小さくなっている．図中には白抜き丸，黒丸各8個がプロットされているが，反復サンプリング粉碎の場合とは違って，これらのデータはすべてそれぞれ独立した完全密閉粉碎実験から得られたものである事を考えると，原料粉末乾燥処理の有無が有意な差を与えていることは明らかである．これは，水 0.5ml/760g の助剤効果によると考えられる．

3.2 水の助剤効果と他の諸因子の効果との比較

粉碎速度や粉碎限界には碎料充填率，回転速度なども影響するが，原料石灰石粉末の含水率の効果に比べるとあまり大きな効果ではないことを示す実験結果の比較が Fig. 2 である．但し今回の実験では完全密閉粉碎は全てボール充填率 $\phi_b=45\%$ で行なわれたので，ボール充填率の効果との比較は出来ない．

まず，水無添加 ($W_0=0$)，回転速度 $N=65\text{rpm}$ に固定して碎料充填率 ϕ_p を 30%，60%，90% と変化させてみた結果では，粉碎初期における粉碎速度にはかなりの差が認められるが，粉碎限界比表面積の違いは20%以下である．

次に回転速度 N の効果は，(1)式で定義した等価粉碎時間 t^* で評価すればほぼ無視出来る．すなわち，ともに

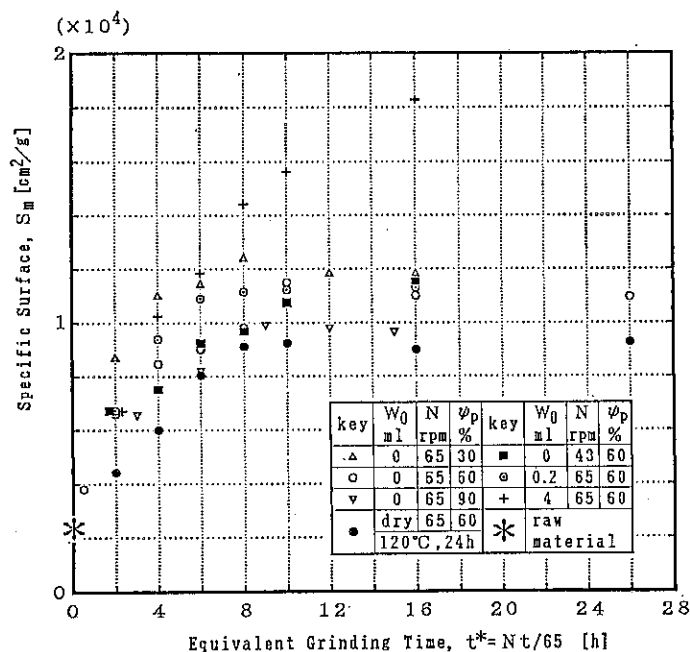


Fig. 2 Various Factors Affecting to Grinding ($\phi_b=45\%$)

水無添加 ($W_0=0$), 砕料充填率 $\phi_p=60\%$ で, 回転速度 N のみを 65 rpm, 43 rpm と異にする粉碎実験の結果には, 横軸に等価粉碎時間 t^* をとった Fig. 2 上では有意の差が認められない。

これに対して粉碎原料石灰石粉末の初期含水率の影響, 特に粉碎限界比表面積に対する効果は極めて明瞭に認められる。

3.3 長時間密閉粉碎における初期含水率の影響

Fig. 3 は, 石灰石粉末の完全密閉粉碎における水の粉碎助剤効果に関するデータ (但し粉碎時間は26時間まで) を, 粉碎時間 t と比表面積 S_m の座標面上に初期含水率 W_0 をパラメータにとってプロットしたものである。石灰石粉末の完全密閉粉碎においては, 原料石灰石粉末の初期含水率 W_0 が粉碎の進行に極めて大きな影響を及ぼし, 水分が粉碎速度や粉碎限界に対する顕著な助剤効果を発揮することがわかる。120°C に設定した電気乾燥器を用いて24時間乾燥した石灰石原料粉末の粉碎限界比表面積は 9,000 cm^2/g 程度に過ぎないのに対し, 原料粉末にごく僅かの水を添加することによって粉碎限界比表面積は2倍以上になっている。なお次に示す Fig. 4 には, もっと大きな限界比表面積も可能である事が示

されている。

Fig. 4 は比表面積 S_m と初期含水率 W_0 の座標面上で, 水の助剤効果に関するデータを粉碎時間 t をパラメータとする折れ線でつないだものである。但し, W_0 軸は変則的なものになっている。初期含水率 W_0 の変域を考えて 1 ml-water/760g-powder 以上の範囲は対数尺にしたが, 本報では初期含水率 W_0 を24時間乾燥処理を行わない原料粉末に対する水添加量で定義しているので, 横軸の全域を対数尺にすると水無添加 ($W_0=0$) や24時間乾燥処理原料粉末 (DRY と表示) のデータをプロットすることが出来ない。24時間乾燥処理原料粉末を基準にして初期含水率 W_0 を定義しなおす事も考えてはみたが, それでもなお, 初期含水率ゼロのデータが残る。ここでは含水量が小さい場合には含水率データの精度が低いことも考慮して, このように変則的な表示を採用した。次に, 図中には粉碎時間を付記した独立のプロット (+印) が6個あるが, これについては次節で説明する。また, 数値0.5を付記した黒丸があるが, これは0.5時間粉碎, $W_0=0$ のデータである。 $t=0.5$ のデータはこれだけであるからこのように表示した。

Fig. 4 をみると, ある粉碎時間において比表面積の最大値を与える初期含水率 W_0 は, 粉碎時間が長くなるとともに次第に大きくなっていくようである。すなわち粉

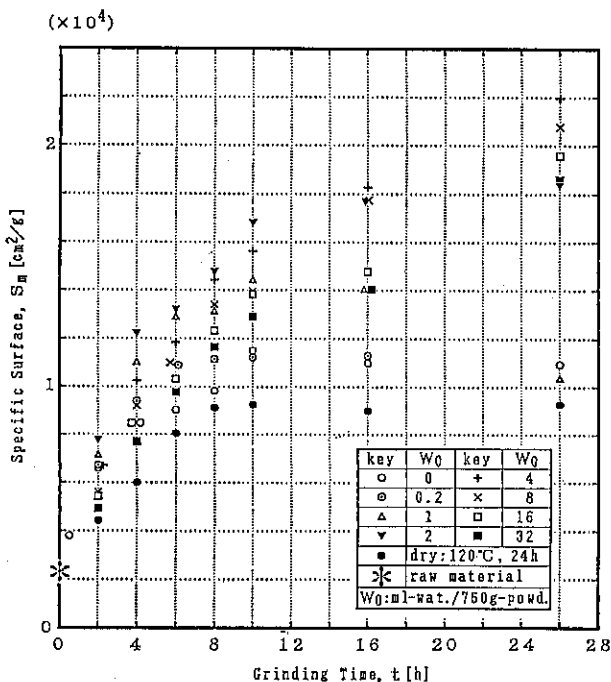


Fig. 3 Remarkable Effect of Initial Water Content on Grinding ($\phi_b=45\%$, $\phi_p=60\%$, $N=65\text{rpm}$)

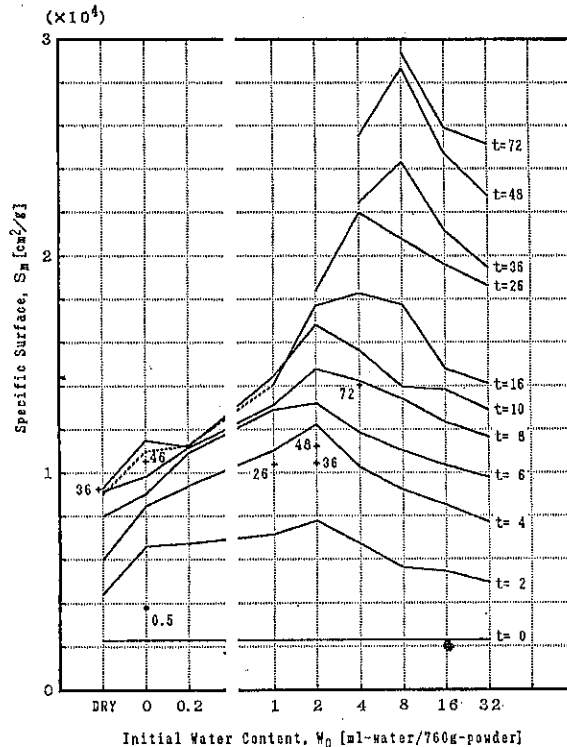


Fig. 4 Optimum Initial Water Content for Grinding ($\phi_b=45\%$, $\phi_p=60\%$, $N=65$ rpm)

砕時間10時間、比表面積 $17,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度までの粉碎では、 $W_0=2\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ が最適であり、10時間以上26時間、比表面積 $17,000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上 $22,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度までの粉碎においては、 $W_0=4\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ 、粉碎時間26時間以上、比表面積 $22,000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の粉碎では $W_0=8\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ が最適である。粉碎時間72時間以上、比表面積 $30,000\text{cm}^2/\text{g}$ 以上の粉碎での助剤最適添加量は、もっと大きな値になると推定され、助剤の最適添加量を一義的に定めることは出来ないことがわかる。Fig. 4は、助剤(水)を粉碎開始時に全量添加するのではなく、何回かにわけて適当なタイミングで追加していく助剤添加法の有利性を示唆していると思われるが、本報ではこれ以上の議論は出来ない。

3.4 逆粉碎現象

本節では、粉碎が進行してその粉碎条件の下に到達出来る最大の比表面積、すなわち粉碎限界比表面積に達した以後に起こる現象について述べる。

限界比表面積に到達する頃から粉末がミル内壁やボール表面に付着して厚いコーティング層が形成されていく現象が観察された。厚いコーティング層が形成されると

粉碎の進行は事実上停止し、粉碎停止期にはいる。この時期のコーティング層を後述する逆粉碎期のコーティング層に比較すれば嵩密度も小さく、これを掻き落してほぐすことも比較的容易である。丁寧にほぐした粉末の比表面積は、粉碎時間によらずほぼ一定値のままである。

このまま更に長時間にわたってミルの運転を続行すると、粉末の比表面積が逆に小さくなって行く“逆粉碎現象”が始まる。逆粉碎現象によって粉末の比表面積が大幅に減少した段階におけるミル内壁やボール表面のコーティング層は、初期のコーティング層に比較して非常に強固であってむしろ固結層に近く、比表面積測定用試料の採取と調整に困難を感じるほどであった。

Fig. 3で $W_0=1\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ の場合を例にとれば、粉碎時間10~16時間のあたりが粉碎停止期にあたり、比表面積は $14,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度の一定値のままである。ところが更に10時間の粉碎操作を加えた粉碎時間26時間の時点では比表面積が大幅に低下して $10,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度になっている。このような逆粉碎現象は、 $W_0=2\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ 、 $W_0=4\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ の場合にも観察された。Fig. 4において、 $W_0=2\text{ ml-water}/760\text{g-powder}$ では粉碎時間16~26時間にわたって $18,000\text{cm}^2/\text{g}$ 程度の比表面積が維持されてい

るが、粉碎時間36時間、48時間の段階では逆粉碎現象によって粉末の比表面積は $10,000 \sim 11,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ にまで減少している (Fig. 4 中の+印). $W_0 = 4 \text{ ml-water}/760 \text{ g-powder}$ では粉碎時間48時間で比表面積 $28,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ に到達しているが、粉碎時間72時間では逆粉碎現象によって $14,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ まで減少している (Fig. 4 中の+印). 24時間乾燥処理原料粉末 (DRY) 及び水無添加 ($W_0 = 0$) の場合には、顕著な逆粉碎現象は観察されなかった (Fig. 4 中の+印).

4. 結 論

転動式小型ポットミルによる石灰石粉末の長時間微粉碎実験を行ない、次のような結果を得た.

- (1) 助剤 (水) 無添加の場合、途中でサンプリングを行ないながら粉碎を続ける反復サンプリング粉碎と、途中でポットの蓋を開く事なく最後までポットを密閉したままで粉碎する完全密閉粉碎との間に結果の相違が現われる。途中でサンプリングを行なうと粉碎の進行が速くなり、粉碎限界比表面積は大きくなる。
- (2) 完全密閉粉碎の粉碎速度と粉碎限界比表面積は、原料粉末の初期含水率に依存する。 120°C で24時間乾燥させた原料粉末の完全密閉粉碎限界比表面積は約 $9,000 \text{ cm}^2/\text{g}$ であったが、粉碎助剤として水を添加する事により、粉碎限界比表面積を3倍以上にすることが出来る。
- (3) 完全密閉粉碎において、初期含水率が大きいほど粉碎限界比表面積は大きくなるが、粉碎初期における粉碎速度は遅くなる傾向が有るので、最適初期含水率は到達すべき比表面積に依存する。
- (4) 完全密閉粉碎において粉碎限界比表面積に到達した以後もミルの運転を続けると、比表面積がほぼ一定に保たれる粉碎停止期間経過後、比表面積が減少する逆粉碎現象が起こる。
- (5) 逆粉碎現象は初期含水率が高い場合に顕著であり、比表面積の減少とともに砕料によるボールやミルの壁面のコーティング層は固結層に近いほど強固なものになる。

5. 謝 辞

著者一同は、この研究に対する東京大学工学部化学工学科関係者からの有形無形の支援と協力に心から感謝している。特に、この研究を企画・実行するに当たっては、東大の化学工学学生実験における石灰石粉末微粉碎実験の経験とデータをいろいろな形で参照した事を明記しておきたい。学生実験であるために精度が低く範囲も狭いが、研究者の参照に耐える大量のデータを長期間にわたって蓄積した功績の大部分は菅原孝技官にある。著者等にこのデータが無かったならば、本報の結論(1)のような判断を下して早期に予備実験の段階を脱するのは困難であったに違いない。

著者等はまた、東京理科大学理工学部工業化学科関係者からも支援と協力を受けた。特にこの研究実施当時著者等の研究室において、振動ボールミルによる石灰石粉末の微粉碎におけるアルコールの助剤効果を研究中であった卒業研究生、飼沼弘蔵君には大いに感謝している。同君は彼自身の系について、著者等よりも早く本報の結論(3)に相当する傾向を発見し、当時の著者等のデータにも既にそれが現われていることを明確に指摘してくれた。データが蓄積されて行く過程でいずれは判明した事であろうが、同君の指摘によって早期に展望が開けた事は、以後の実験の管理に大変有益であった。

最後になるが、この研究に対する住友セメント株式会社資源事業部の御支援にも深い謝意を表する。

記 号

N : ミル回転速度	[rpm]
N_c : ミル臨界回転速度	[rpm]
S_m : 空気透過法による比表面積	$[\text{cm}^2/\text{g}]$
t : 粉碎時間	[h]
t^* : 等価粉碎時間, (1)式	[h]
W_0 : 初期含水率	$[\text{ml-water}/760\text{g-powder}]$
ϕ_b : ボール充填率	[%]
ϕ_p : 砕料充填率	[%]

粉塵の凝集状態がサイクロン集塵効率へおよぼす影響

The Influence of the Degree of Dispersion of Airborne
Dust on the Collection Efficiency of a Cyclone

山本 英夫* 菅沼 彰**
Hideo Yamamoto Akira Suganuma

Abstract

The collection efficiency of a cyclone is remarkably influenced by dispersion or agglomeration phenomena of the dust particles because the aerodynamic behavior of an agglomerate of small primary particles is similar to that of single large particle. In this study, the collection efficiencies of conventional tangential CYCLONE were measured for inlet air velocities from 10 to 50 m/s and for various distributions of agglomerate of the same material.

The observed collection efficiencies for dusts containing agglomerate were higher than those for well-dispersed dust and increased as the degree of agglomeration increased. However, the efficiency for the dust containing extremely large agglomerate was much lower than predicted from its aerodynamic size distribution, determined by cascade impactor, and was much smaller than that for well-dispersed dust. In the small particle range it may even be negative because the large agglomerate can be dispersed into small ones or primary particles by the pneumatic force exerted in the cyclone.

In the range of a cyclone inlet air velocity of 10 to 50 m/s, the cyclone cut size obtained for well-dispersed dust became smaller in proportion to the inlet air velocity to the power -0.8 . The observed efficiency for the dust containing agglomerate however, decreased with increasing inlet air velocity.

1. はじめに

気相中に浮遊している粒子は多くの場合多数の凝集粒子を含んでいる。この凝集粒子はより小さな多数個の一次粒子によって形成されているが、気相中では一個の大きな粒子として挙動する。しかも、その大きさは気相の条件によって大幅に変動する^{1,2,3)}。したがって、サイクロンの集塵効率は浮遊粒子の凝集・分散現象に大きく影

響され、凝集の程度が大きいほど集塵効率は高くなると予測される。しかしながら、浮遊粉塵の凝集の程度が極めて高いと、観測される集塵効率は予測に反して低くなる場合がある。というのは、あまり大きな凝集粒子はサイクロン内で気流の剪断力などにより分散破壊されてしまい、より小さな粒子になってしまう可能性があるからである。サイクロン内の分散力は入口ガス風速が増すにつれて大きくなると考えられるので、高速サイクロンなどの性能を検討する場合には実験に用いるテスト用粉塵の凝集・分散状態には十分注意する必要がある。例えば、理論的にはサイクロンの入口風速を高くすればカットサイズが小さくなるので集塵効率が高くなると予測される場合でも、実際に観測される集塵効率が風速以

* 東京大学 生産技術研究所第4部
(〒106 東京都港区六本木7-22-1)
Tel. (03)402-6231 (内) 2434

** 東京理科大学 理工学部工業化学科
(〒278 千葉県野田市山崎2641)
Tel. (0471)24-1501 (代)

上になると逆に悪くすることがあるが、その一つの原因はテスト用の粉塵の凝集状態にあると考えられる。この報告では同じ供試粉体から発生させた種々の凝集状態の粉塵（すなわち、構成一次粒子が同じ）を用いてサイクロンの集塵性能テストを行いその可能性を検討する。

2. 実験装置および方法

Fig. 1 に実験装置の概略を示す。実験には Fig. 2 および Table 1 に示した直径 22cm と 10cm の標準型のサイクロンを用いた。分散器から発生したテスト粉塵は

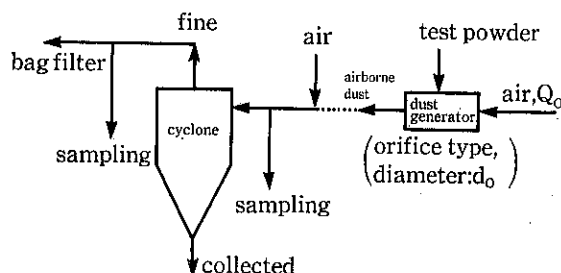


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus

Table 1 Dimensions of cyclones [mm]

cyclone number	a	b	d _e	d*	D _o	h	l	l _t	tan θ
			(=2r _e)	(=2r _o)					
No. 1	128	43	104	80	220	240	420	178	1/6
No. 2	60	20	47	40	100	102	200	90	3/20

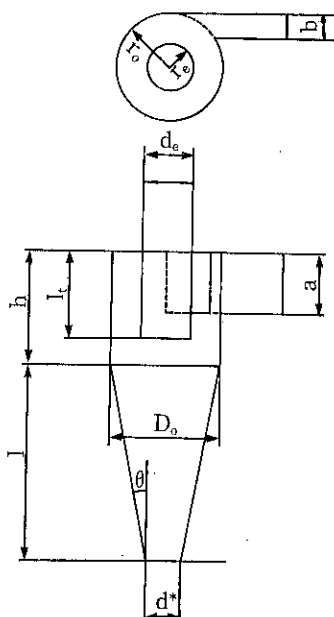


Fig. 2 Schematic view of a cyclone

エクセスエアとともにサイクロンに導入される。サイクロンの入口と出口で含塵ガスの一部を等速サンプリングし、粒子をガラスフィルターで捕集して入口・出口の粉塵濃度を求めて全体の集塵効率を算出した。また、スリット型カスケード・インパクター（CI-50；島津）で入口と出口の粉塵の粒度分布を測定し、マスバランスを取って部分集塵効率を求めた。カスケード・インパクターは粒子の空気力学的粒子径を測定することが出来る。したがって、この測定法で得られる粒度分布は液相沈降法などで得られるような凝集体を形成している一次粒子の粒度分布ではなく、気相中を浮遊している凝集粒子の粒度分布である^{5,6)}ので、部分集塵効率を正しく求めることが出来ると期待される。

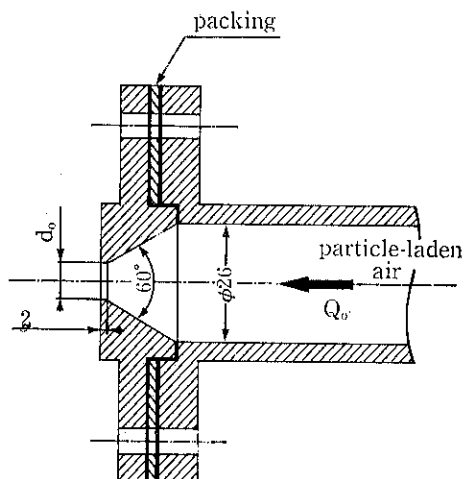


Fig. 3 View of the dispersing orifice

本実験では分散器として Fig. 3 に示した形状のオリフィスを用いた。この分散器の操作条件を変えることにより(1)式に従って、発生するテスト粉塵の凝集状態を自由に変えることが出来る^{7,8)}。

$$D_{p50,a}/D_{p50,s} = 1.6 \times d_o^{1.4} / Q_o^{0.6} \quad (1)$$

ここで、 d_o はオリフィス径 [mm]、 Q_o はオリフィスを通る含塵ガス流量 [l/min] である。 $D_{p50,a}$ はカスケード・インパクターで測定したテスト粉塵の50%粒子径、すなわち粉塵の凝集粒子径である。また、 $D_{p50,s}$ は液相沈降法で得られる供試粉体の50%粒子径、すなわち凝集粒子の構成一次粒子の粒子径である。本実験に使用した発塵用供試粉体は試験用ダスト11種関東ローソ粉（JIS Z 8901）であり、沈降天秤（SA-2；島津）で測定した一次粒子の粒度分布を Fig. 4 に点線で示した。

サイクロンの入口風速は 10m/s から 50m/s まで変えた。また、実験中の含塵空気湿度は40～60%に調整した。

3. 実験結果および考察

3.1 凝集粉塵の集塵効率

直径 22cm のサイクロン (Table 1 の No. 1) を入口風速 12m/s で運転し、種々の凝集状態の粉塵に対する集塵効率を観測した。サイクロンの入口における粉塵濃度は $0.06 \sim 1.0 \text{ g/Nm}^3$ の間で変化させた。Fig. 4 に発生させたテスト粉塵のカスケード・インパクターで測定した粒度分布を示してある。それぞれの発塵条件 (分散条件) は Table 2 に示した通りである。No. 1 の粉塵は粒度分布が液相沈降法で測定したもの (図中の点線) とよく一致しているの、ほぼ完全に一次粒子にまで分散している (凝集粒子を含まない) 粉塵であると考えられる。それに比べてほかのテスト粉塵はかなり凝集しており特に No. 4 の粉塵は極めて大きな凝集粒子を含んで

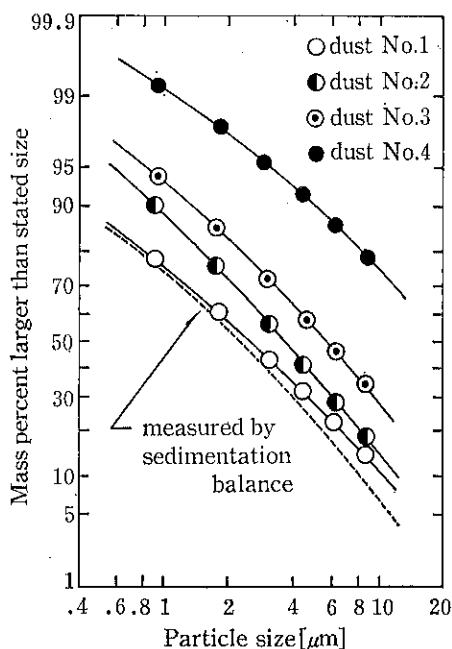


Fig. 4 Size distribution of the dusts generated

Table 2 Conditions of dust generation

dust number	orifice diameter [mm]	air flow rate [l/min]	key
dust No. 1	7.5	200	○
dust No. 2	10	200	●
dust No. 3	10	150	⊙
dust No. 4	15	200	●

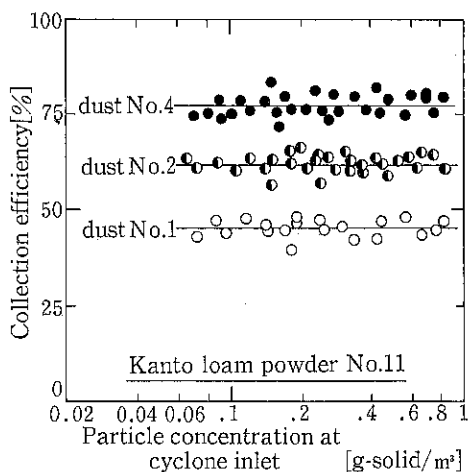


Fig. 5 The observed collection efficiencies for various agglomerated dusts

いると思われる。Fig. 5 にこれらの粉塵に対する集塵試験結果を示した。(No. 3 の粉塵に対する結果は図が煩雑になるので載せていないがテスト回数は他のものとほぼ同程度行なっている) 実線はそれぞれの粉塵に対する結果の平均値である。観測された集塵効率はテスト粉塵の凝集度が増すに従って45%から77%にまで大きく変動している。この結果は集塵性能試験をする場合、同じ粉体を用いたとしてもテスト用粉塵として発塵させる条件が異なると観測される結果が大きく変わってしまうので注意を要することを示している。すなわち、集塵試験の評価に当たっては液相沈降法で得られる粒度を用いるのではなく、カスケード・インパクターなどで測定された凝集粒子の空気力学的粒子径を用いなければならないことを示している。

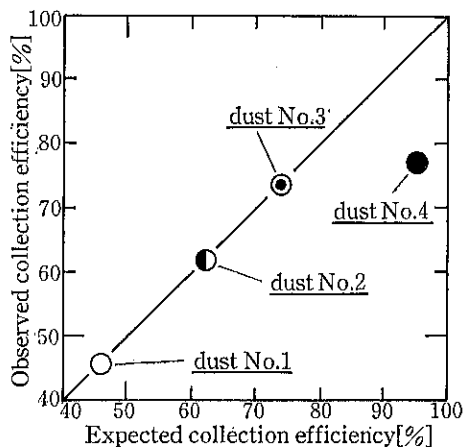


Fig. 6 Comparison of the observed collection efficiency with that expected

Fig. 6 では観測された集塵効率と Fig. 4 に示した各粉塵の粒度分布から予測した効率を比較した。予測には木村らのモデル⁹⁾を用いた。記号は比較し易いように Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 も同じにしてある。No. 4 の粉塵以外は予測値と観測値はよく一致している。これは凝集粒子の空気力学的粒子径を基にして予測しているからである。ところが No. 4 の粉塵に対する予測値は96%であるのに観測値は77%とかなり低い値になっている。Fig. 4 で示したように No. 4 の粉塵は極めて大きな凝集粒子を含んでいる。かなり大きな凝集粒子はサイクロンの中で旋回気流などによって分散破壊されて、より小さな凝集粒子あるいは一次粒子になってしまう可能性がある。したがって、No. 4 の粉塵に含まれていたある程度以上の大きさの凝集粒子は、サイクロン内で分散され小さな粒子となり捕集されずにサイクロンを通過してしまったので、入口の凝集粒度分布から予測した集塵効率よりもかなり低い値が観測されたのであろうと考えられる。この可能性を Fig. 7 で示す。

Fig. 7 はカスケード・インパクターで測定したサイクロンの入口と出口の粒度分布と観測された全集塵効率を基に求めた各テスト粉塵に対する部分集塵効率である。No. 1 と No. 2 の粉塵から求めた部分集塵効率はお互いに大変よく一致している。前述したように No. 1 の粉塵はほぼ完全に一次粒子にまで分散している粉塵であり、No. 2 の粉塵は凝集しているがさほど大きな凝集粒子を含んでいない。Fig. 7 から No. 1, 2 の50%分離粒径はほぼ $2.5\mu\text{m}$ と求まる。この値は木村らのモデル⁹⁾から推算した値 $2.6\mu\text{m}$ とよく一致している。この結果は発生させたテスト粉塵が多少凝集していてもカスケード・インパクターで粒度解析を行えばサイクロンの集塵性能を正しく評価できることを示している。

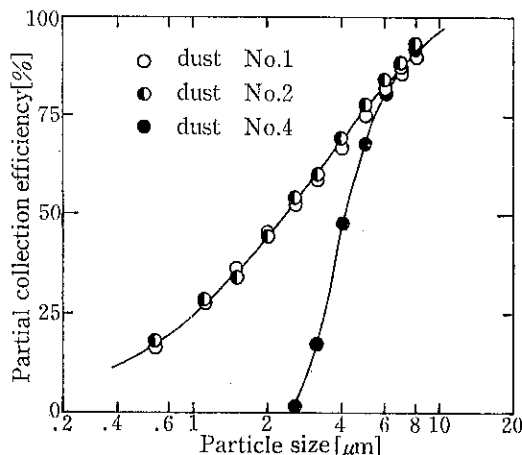


Fig. 7 Grade efficiencies observed by cascade impactor analysis

ところが極めて大きく凝集している No. 4 の粉塵に対して観測された部分集塵効率は他の粉塵に比べて粒子径が小さくなるほど効率は低くなり、 $2\mu\text{m}$ 辺りから下の粒子径に対しては負の効率として観測されている。これは大きな凝集粒子がサイクロンの中で破壊されて小さな粒子になり、その何パーセントかはサイクロンを通過して出口に出てくるので小粒子径の範囲の集塵効率が期待値より極めて小さい値（場合によっては負の値）として観測されたものと考えられる。

3.2 入口風速と集塵効率の関係

前節の結果は、もしテスト用粉塵に大きな凝集粒子が含まれているとき、サイクロンの入口風速を大きくしていくとサイクロン内の気流の分散力が増すので観測される集塵効率は入口風速が増すにつれて悪くなることを示唆している。この節ではよく分散されたテスト粉塵と凝集している粉塵に対して観測される集塵効率の入口風速に対する依存性を検討する。直径10cm (Table 1 の No. 2) のサイクロンを用い、粉塵濃度は $0.6\sim 0.7\text{g/Nm}^3$ とした。入口風速に対するサイクロンの圧力損失の実測値を Fig. 8 に示した。供試粉体は前節と同じ関東ローム粉を用いた。発生させたテスト粉塵の粒度分布を Fig. 9 に、発塵（分散）条件を Table 3 に示した。No. 5 はよく分散した粉塵であり、No. 6 は多くの凝集粒子を含む粉塵である。

Fig. 10 に入口流風速の違いに対して観測された集塵効率を示した。No. 5 の粉塵に対して観測された集塵効率は入口風速が増すにつれて高くなっている。Fig. 9 に示した粒度分布から求めた No. 5 の粉塵に対するこのサイクロンの平衡粒子径を Fig. 11 に示した。平衡粒子径

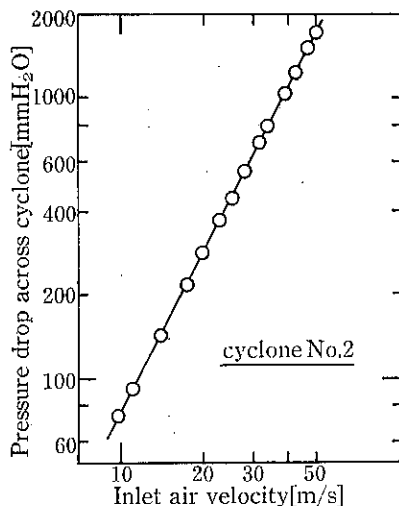


Fig. 8 Gas pressure drop across cyclone No. 2

は入口風速の -0.8 乗に比例して小さくなっている。一方、No. 6 に対して観測された集塵効率は予想通り入口風速が増すにつれて低下している。しかし、入口風速が 20m/s 以上になると集塵効率は上昇傾向となり、しかもその値は No. 5 の粉塵の場合の集塵効率にほぼ一致し

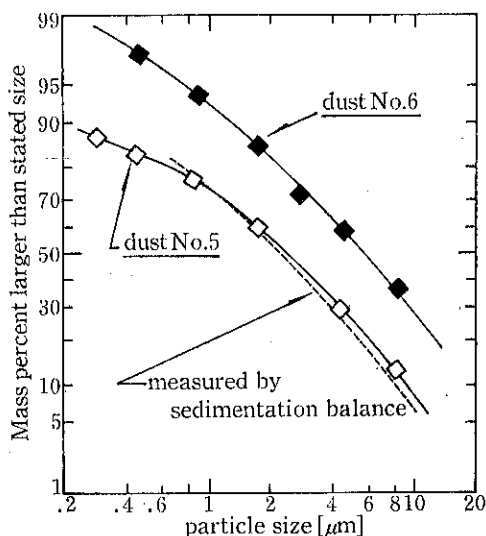


Fig. 9 Size distribution of the dusts generated

Table 3 Conditions of dust generation

dust number	orifice diameter [mm]	air flow rate [l/min]	key
dust No. 5	5.0	100	◇
dust No. 6	10	150	◆

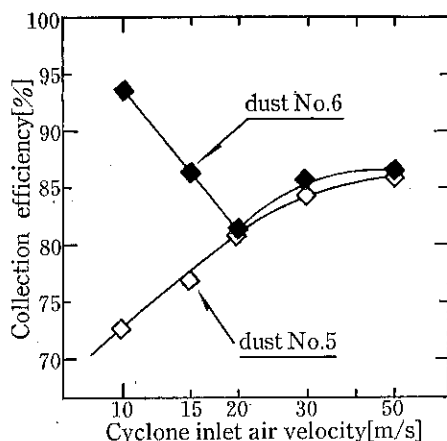


Fig. 10 Change of the observed collection efficiency with increase of the cyclone inlet air velocity

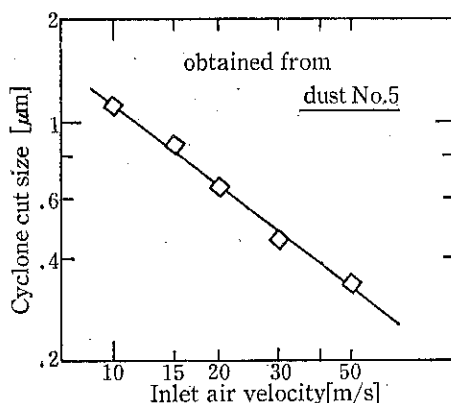


Fig. 11 Equilibrium particle size of cyclone No. 2 for dust No. 5

ている。この現象は次のように解釈できる。

入口風速が小さい場合、サイクロン内の気流の分散力は比較的小さいので、かなり大きな凝集粒子は破壊されるが比較的小さな凝集粒子は破壊されない。ところが入口風速が増すに従って気流の分散力が大きくなるので低い入口風速の時には破壊されなかった比較的小さな凝集粒子もだんだん破壊されるようになる。そして、入口風速がある程度以上の大きになると（すなわち、気流の分散力がある大きさ以上になると）凝集粒子は完全に分散破壊されてしまい、サイクロン内の粉塵の粒度分布は構成一次粒子の分布とほぼ同じになってしまうものと考えられる。この実験で用いた関東ローソク粉の場合は 20m/s 前後の入口風速で凝集粒子はほぼ完全に一次粒子にまで分散され、No. 6 のような分布を持つ凝集粉塵もサイクロン内では No. 5 の粉塵とほぼ同じ粒度分布になってしまうので、 20m/s 以上の入口風速では観測され

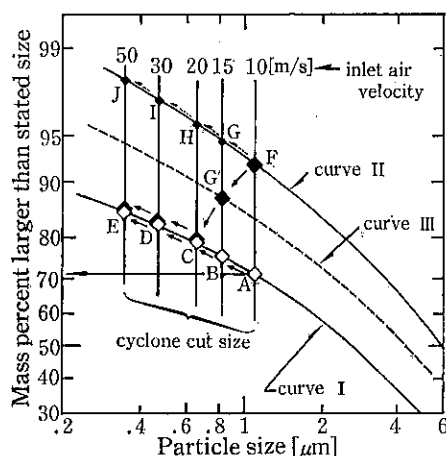


Fig. 12 Model for the change of observed collection efficiency

る集塵効率は No.5 の粉塵と同じになるのではないとも思われる。

このことを Fig. 12 で説明してみる。ここで粒度分布曲線 I で示される粉塵はよく分散しており 50m/s 以下の入口風速で運転されているサイクロン内ではこれ以上分散されないものとする。図中の縦の実線はそれぞれの入口風速におけるサイクロンの分離粒子径を示したものであり、平衡粒子径に等しいものとして Fig. 11 から求めた。粒度分布曲線 I の粉塵に対する入口風速 10m/s の時の集塵効率は図中の A 点で与えられる。この点の縦座標 (71%) が集塵効率である。このような点をここでは集塵点と仮に呼ぶことにする。よく分散された粉塵の集塵点は入口風速の増大とともに曲線 I 上を A から E 点へと移動し、集塵効率は 71% から 85% まで上昇する。次にテスト粉塵が凝集している場合を考える。図中の曲線 II は曲線 I の粉塵と同じ一次粒子で構成された凝集粉塵の粒度分布とする。この粉塵は 10m/s 以下の入口風速では分散されないがそれ以上の風速になると凝集粒子は分散破壊され始めるので、サイクロン内での粒度は風速とともに小さくなるものとし、いま仮に 15m/s の時の粒度分布は図中の曲線 III で示されるものであるとし、20 m/s 以上ではほぼ完全に分散されるので曲線 I の分布になるものとする。入口風速が増しても凝集粉塵は分散されないとすると、集塵点は風速とともに曲線 II 上を F 点から J 点へと移動する。ところが風速が増すにしたがって分散されて粒度分布が変わるので 15m/s の集塵点は曲線 II 上の G 点ではなく曲線 III 上の G' 点に移動し、20m/s では曲線 I 上の C 点となる。これ以上の風速では粉塵はもはや完全に分散しているので集塵点は曲 I 上を C, D, F と移動する。したがって、凝集粉塵の集塵効率は入口風速の増加とともに初めは減少するがある風速以上になると上昇傾向に変わる。この傾向は Fig. 10 で示した実測値とよく一致している。

4. 結 言

同じ構成一次粒子からなる種々の凝集状態の粉塵を用いて、入口風速を 10 から 50m/s まで変えてサイクロンの集塵効率を観測した結果次のような知見を得た。

1) カスケード・インパクト粒度測定法は凝集粒子の空気力学的粒子径を測定するのでテスト用粉塵が多少凝集していてもサイクロンの性能を正しく評価することができる。テスト用粉塵が凝集していると集塵効率はよく分散している粉塵に対する効率よりも高く観測されるが、その値は凝集粒子の空気力学的粒子径から推測した値とよく一致する。

2) しかし、テスト用粉塵がかなり大きく凝集している

と、観測される全集塵効率が予測よりかなり低くなり、しかも部分集塵効率が粒子径の小さい範囲で極めて低い。時には負の値として観測される場合がある。これは、サイクロン内で大きな凝集粒子が分散破壊され、より小さな粒子となってしまう、捕集されずにサイクロンを通過してしまうためと考えられる。

3) 入口風速を大きくすると分離粒子径が小さくなるので集塵効率が高くなると期待されるようなサイクロンでも、観測される効率が入口風速の増加とともに低下する場合がある。この理由としては壁面での粒子の反発現象等、種々考えられるが、集塵試験に用いる粉塵にかなり大きな凝集粒子が含まれている場合にも起きる可能性がある。なので、テスト用粉塵の分散には注意を要する。

本実験で用いた直径 10cm のサイクロンの分離径は入口風速の -0.8 乗に比例して小さくなり、集塵効率は入口風速 (10~50m/s) とともに高くなるが、かなり大きな凝集粒子を含む粉塵に対しては、ある風速範囲で集塵効率は入口風速とともに低下することが観測された。

引用文献

- 1) Mori, Y., A. Suganuma and K. Ishibashi: J. Res. Assoc. Powder Tech., Japan, 7, 29 (1970)
- 2) Mori, Y., A. Suganuma, K. Oka and Y. Kaida: Kagaku Kogaku, 34, 198 (1970)
- 3) Yamamoto, H., A. Suganuma and D. Kunii: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 3, 12 (1977)
- 4) Yamamoto, H., K. Yoshie, A. Suganuma and R. Aoki: J. Soc. of Powder Tech., Japan, 18, 920 (1981)
- 5) Yamamoto, H., A. Suganuma and Y. Mori: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1, 638 (1975)
- 6) Yamamoto, H. and A. Suganuma: J. Soc. of Powder Tech., Japan, 19, 357 (1982)
- 7) Yamamoto, H. and A. Suganuma: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 9, 183 (1983)
- 8) Yamamoto, H. and A. Suganuma: ICE, 24, 338 (1984)
- 9) Kimura, N.: J. Res. Assoc. Powder Tech., Japan, 12, 82 (1975)

楕円形粒子の画像分割による粒子径計算誤差

Computational Error in Size Measurement by Splitting Elliptical Particle Image

篠原 邦夫* 鈴木 啓之**
Kunio Shinohara Hiroyuki Suzuki

Abstract

Computational error was discussed on the measurement of particle size by splitting an elliptical particle image. The particle outline was approximated by the broken line through measuring points, the Y-coordinates of which are to be obtained by interpolation.

The relative error in size stems mainly from the division number of the elliptical particle and the cut-off fraction of both the ends. Thus, the particle width is dominant, and the location and orientation become effective with small and elongated particles, respectively.

The area diameter equivalent to a circle was adopted, judging from the large variation of Feret's diameters and the extreme sensitivity of the perimeter diameter.

It is possible to infer the true diameter from the approximated one by using the calculated line especially for small particles consisting of less than 10 measuring lines.

著者摘録

楕円形粒子について、投影画像の分割による粒子径測定の際の計算誤差について検討した。粒子輪郭は測定点を結ぶ折れ線で近似され、そのY座標は測定点間の補内により得られた。粒子径の相対誤差は、主に粒子内の分割数と両端の切り取り割合に起因する。従って、粒子幅が支配的で、その位置及び配向は、それぞれ、小粒子や細長い粒子で顕著になる。

フェレー径が大きく変動することや周長径が敏感過ぎることから、円面積相当径が採用された。特に測定線10本以下からなる楕円形小粒子に対しては、計算曲線を使用して、近似径から真径を推定することが可能である。

1. 緒言

粒子の大きさや形を測定するには、以前より種々の方法がある。中でも画像処理装置は、試料を直接観察でき、小粒子でも拡大により輪郭を詳細に測定できる利点

があるが、粒子像の測定精度は必ずしも高いとは言えない。これは、原理的に、粒子の二次元投影像を用いるためだけでなく、粒子像の輪郭は離散的に取り込まざるを得ない点にある。

従来は、ディジタイザーのように、写真などで平面図形化した粒子輪郭の座標を一点ずつ手で読み込んでいたため目測によるずれを生じ易く、多点の測定も困難であった。その点、最近普及したビデオ計測装置は、多少の図形歪はあっても迅速に多点測定ができ、いろいろな分野へ応用されているが、粒子像の測定精度はあまり論じ

* 北海道大学工学部合成化学工学科
(〒060 札幌市北区北13条西8丁目)
Tel. (011) 716-2111 (内線 6592)

** 日本製鉄株式会社第三技術研究所
(〒805 北九州市八幡東区枝光1丁目)

られていない。

そこで、いかなる画像入力装置でも、有限な画像分割に基づく限り避けられない計算処理上の誤差について、投影粒子像の輪郭を楕円で代表し、近似粒子径に及ぼす単一粒子の大きさ、位置、配向、形状等の影響を計算機シミュレーションにより一般的に検討した。その結果、粒子径の計算誤差の内容及びその補正法を見いだした。ここでは、個々の入力装置に特有な実験誤差については触れない。

2. 粒子像の表現

2.1 画像データの取扱い

粒子画像のX, Y座標は、Fig. 1に示すように、通常左上端に原点をとり、右方向へX座標、下方向へY座標をとる。これは、例えばビデオ計測では、走査線が左上端から水平に右方向へ走り、順次、下方へ移動するが、測定線はそれに垂直に左上端から下方へとり、順次、右方向へ移動していくことに対応している。両線の交点を測定点とする。

従って、測定線間の距離を単位長さとして、楕円の輪郭は次式で表される。

$$Y = \frac{(X - X_0)(a^2 - b^2)\sin\theta \cdot \cos\theta}{a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta} \pm \frac{ab\sqrt{-(X - X_0)^2 + a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta}}{a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta} + Y_0 \quad (1)$$

但し、a, b はそれぞれ楕円の長軸、短軸半径で、 θ はX軸から時計回り方向への長軸の配向角である。また

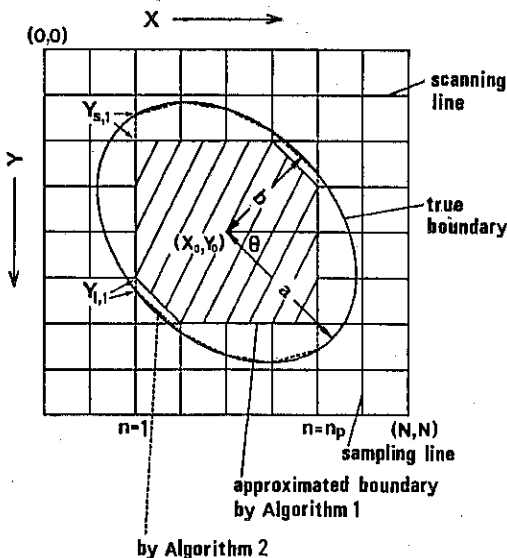


Fig. 1 Expression of elliptical particle image.

(X_0, Y_0) は楕円の中心座標で、輪郭座標 (X, Y) と同様、連続的に変化し一般に整数値ではない。しかし、実験では測定点の座標しか扱えないので、粒子像輪郭は測定点を折れ線で結び多角形に近似すると、Fig. 1の斜線部のように Eq. (1)の真輪郭よりかなり小さくなる。そこで、測定線上の連続輝度変化を想定して、輪郭点のY座標のみ補内で求めることにする。これは、X, Y 両方向を扱うには、実際上パソコンの容量が不足するためである。すると、粒子像内部を通過する各測定線上には図中で上方と下方にそれぞれ輪郭点 $(X_n, Y_{s,n})$ と $(X_n, Y_{i,n})$ が存在するから、隣合う輪郭点を直線で結ぶとY方向のみ真輪郭に近い近似輪郭が得られる。ただし、添え字 n は粒子内測定線番号である。

2.2 粒子径と誤差の定義

粒子の二次元像について定義できる粒子径には種々あるが、Fig. 2に示すように、ここではX, Y方向のフェレー径 D_f 、投影面積円相当径 D_a 、および投影周長円相当径 D_p を用いる。それぞれの理想値および近似値は、Eq. (1)をもとに以下のように求められる。

X方向フェレー径 $D_{f,x}$: 楕円の理想径 $D_{f,x,id}$ は、輪郭のY座標がXに対して実数で与えられねばならないので Eq. (1)の平方根内が正になるXの最大値 $\max(X)$ をもとに、次式で表される。

$$D_{f,x,id} = 2\{\max(X) - X_0\} = 2\sqrt{a^2\cos^2\theta + b^2\sin^2\theta} \quad (2)$$

近似径 $D_{f,x,ap}$ は、粒子内測定線数を n_p とすれば、X方向の粒子幅として次式で与えられる。ただし、測定

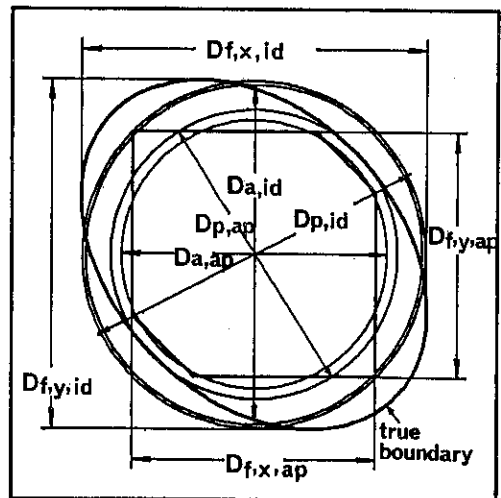


Fig. 2 Definitions of particle diameters.

線間距離 ΔX を単位長さとする。

$$D_{f,x,ap} = (n_p - 1) \cdot \Delta X = n_p - 1 \quad (3)$$

Y方向フェレー径 $D_{f,y}$: X方向フェレー径と同様に
して、真輪郭について Eq. (1)から

$$D_{f,y,id} = 2 \{ \max(Y) - Y_0 \} \\ = 2 \sqrt{a^2 \sin^2 \theta + b^2 \cos^2 \theta} \quad (4)$$

最小値を $\min$ で表せば、近似径は測定線上の輪郭Y
座標の最大、最小値(真輪郭のそれとは必ずしも一致し
ない)を用いて

$$D_{f,y,ap} = \max(Y_{1,n}) - \min(Y_{s,n}) \quad (5)$$

投影面積円相当径 D_a : 楕円の面積と等しい円の直径
として、理想径は、

$$D_{a,id} = 2 \sqrt{(ab)} \quad (6)$$

近似径は、粒子像輪郭の折れ線近似により、台形部面
積の和を用いて、

$$D_{a,ap} = \frac{\sqrt{\left\{ \sum_{n=2}^{np} (Y_{1,n} + Y_{1,n-1}) - \sum_{n=2}^{np} (Y_{s,n} + Y_{s,n-1}) \right\}}}{\sqrt{(\pi/2)}} \quad (7)$$

投影周長円相当径 D_p : 楕円の周長は第二種完全楕円
積分により表されるから、理想径は、

$$D_{p,id} = \frac{4b^2}{\pi a} \int_0^{\pi/2} (\sin^2 Q + \frac{b^2}{a^2} \cos^2 Q)^{-1/2} dQ \quad (8)$$

近似径は、折れ線の各線分の和を用いて、

$$D_{p,ap} = \left[\sum_{n=2}^{np} \sqrt{(Y_{1,n} - Y_{1,n-1})^2 + 1} + Y_{1,1} - Y_{s,1} \right. \\ \left. + \sum_{n=2}^{np} \sqrt{(Y_{s,n} - Y_{s,n-1})^2 + 1} + Y_{1,np} - Y_{s,np} \right] / \pi \quad (9)$$

以上は、いずれも測定線間距離を単位に表現した無次
元径 D_j であり、実際の粒子径 D_r とは、画面の実視
野幅を W_r 、画面分割数を N とすると、次式の関係があ
る。

$$D_r = D_j \times \frac{W_r}{N} \quad (10)$$

そこで、この実際の測定径 $D_{r,m}$ と真径 D_t とのずれ
を誤差として、一般に次式のように無次元で定義する。

$$E_r = \frac{D_{r,m} - D_t}{D_t} \quad (11)$$

ここでは理論的取扱を行うので、 $D_{r,m}$ は近似径 $D_{j,ap}$
に対応させ、 D_t は理想径 $D_{j,id}$ を用いる。すなわち、

$$E_j = \frac{D_{j,ap} - D_{j,id}}{D_{j,id}} \quad (12)$$

この相対誤差 E_j が粒子像の諸条件にどの様に影響さ
れるかを以下で調べ、誤差補正の方法を検討する。

3. 近似粒子径の誤差内容

3.1 粒子幅による誤差

粒子像輪郭の精度は、輪郭点が多いほど即ち粒子内の
測定線数 n_p が多い程、一般によいと言えよう。従って
一定の大きさの画面内で、実粒子幅が大きい画面分割
数が多いほど、或は光学倍率が高い程、近似輪郭の精度
は上がろう。これは、Eqs. (3)と(10)を組み合わせた次式
の関係による。

$$n_p = \frac{N}{W_r} \cdot D_{f,x,r} + 1 \quad (13)$$

ここで、 $n_p - 1$ は近似粒子像の分割数で整数値しかと
れないので、粒子径の誤差変動を見るには、連続変化す
る $D_{f,x,id}$ を用いる。そこで、Fig. 3のように粒子像の
位置は左端と下端を座標軸上に固定し、配向は長軸をX
軸に平行にし、粒子形状は短軸と長軸の比 $K (=b/a)$ に
より0.6とする。すなわち、 $D_{f,x,id}$ を与えることにより

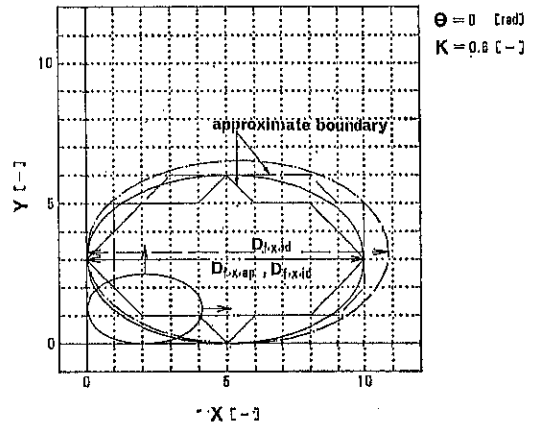


Fig. 3 Change in particle size along axes.

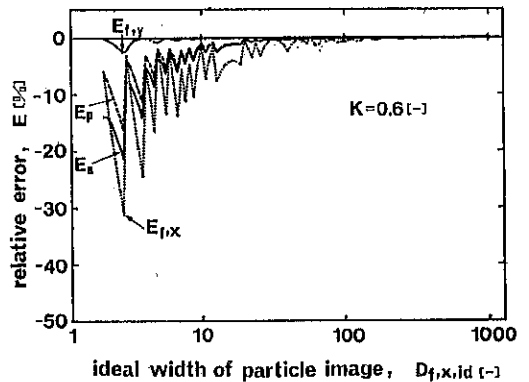


Fig. 4 Variation of relative error with particle width.

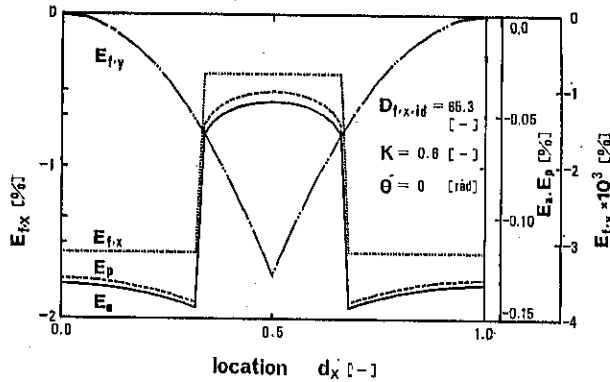


Fig. 5 Variation of relative error with particle location in X-direction.

Kと Eq. (2)から a と b が求まり Eq. (1)により輪郭が決まるから、各種粒子径について誤差を計算できる。

その結果、Fig. 4に示すように、どの近似粒子径の場合でも誤差は大きく変動し、誤差の絶対値は粒子幅の増大に伴う粒子内分割数の増加によって減少することが分かる。その値は粒子径の種類により、 $D_{f,x}$ の誤差が D_a や D_p よりかなり大きく、 $D_{f,y}$ の誤差はこれらに比較しはるかに小さい。これは、 $D_{f,x}$ が粒子分割数により直接不連続に決まるからであり、 $E_{f,y}$ の値は測定線上のY座標がかなり真輪郭に近いことを示している。誤差の変動は測定線により切り取られる粒子像の左右端の大きさが粒子径に大きく影響を与えているためであり、左右端を丁度測定線上に設置した場合にはほとんど変動を生じない、即ち、粒子幅による誤差は粒子分割数に支配され、粒子端部の大きさにも左右されるが、粒子幅の小さい場合ほど顕著になる。

3.2 粒子位置による誤差

Fig. 3と同様に粒子を設置し、X方向のみに移動させると、粒子幅が一定でもX方向の位置により粒子内の測

定線数が一本だけ増減する。そのため誤差は、単位長さの測定線間隔を周期として変動し、Fig. 5に示すように $E_{f,y}$ を除きほぼ方形波状に変化する。誤差変動は、X方向フェレー径の不連続変化のため $E_{f,x}$ が E_a や E_p より一桁大きい。 $E_{f,y}$ は、 E_a や E_p より更に二桁小さな値を示し、変化の形も他と異なっている。これは楕円の短軸が測定線間の中央で見掛け上最小になるためV型に変化するが、極端に小さな粒子幅でない限り、粒子中心付近の上下の近似輪郭は位置によりあまり変動しないためである。

従って $E_{f,y}$ を除き、粒子位置による誤差変動は粒子像の左右端の切り取られた方が主原因で、Y方向の誤差は直線近似輪郭でほとんど無視できる。ただ、粒子位置の違いにより、Fig. 5に示すように誤差曲線は中央のピーク部と左右の平坦部で誤差値が異なるため、同一粒子に対して二種類の近似径が得られることになり、測定上はランダムな位置に設定せざるを得ないため不確定要素が入り、後述のように補正が難しくなることを示している。

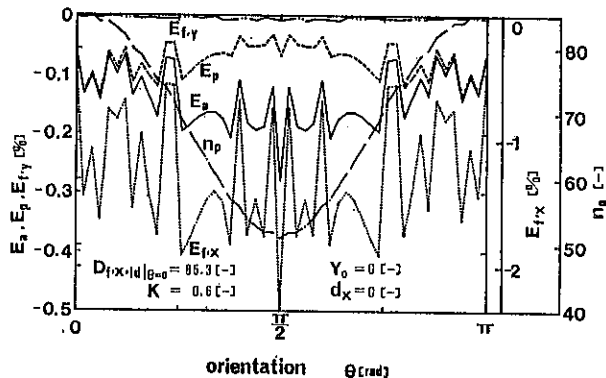


Fig. 6 Variation of relative error with particle orientation.

3.3 粒子配向による誤差

一般に、粒子像を重心のまわりで回転すると、粒子内分割数や左右端の切り取り部分の割合が変化するために誤差変動を生じる。

そこで、前と同一粒子像の中心をX軸上に設定し、配向角 θ を0から π [rad] の範囲で変化させると、Fig. 6 に誤差変動を示すように、粒子内測定線数 n_p は回転により極小値を持ち85本から50本近くまで減る。それに伴い $E_{f,x}$ は細かく変動するがほぼ一定で、他の誤差はそれに比較し十分に小さい。 $E_{f,y}$ はY座標がほぼ正確に得られるから当然として、 E_a と E_p が $E_{f,x}$ より一桁小さいのは切り取り部の面積や長さの寄与が小さいからである。そこで配向によらず n_p を一定 ($D_{f,x,id}=86$) にし、左右端を測定線上に配置する。さらに、回転で形状が変化しないように長軸径と短軸径を変えて誤差変動を見ると、Fig. 7 のように見掛け上滑らかな曲線になる。Fig. 6 と比較すると、変動はやはりY方向での折れ線輪郭の変化によるものであることがわかる。

Fig. 6 の誤差変動を Fig. 5 の位置によるそれと比較すると、 n_p が30も変化しているのに変動幅はあまり変わらない。これは、粒子幅 $D_{f,x}$ の大きな50~80の領域では、Fig. 4 に示すように各種粒子径の誤差がほぼ一定になっているためであり、形状指数 K が0.1以下の様に非常に扁平な粒子の場合には回転による粒子幅や端部の割合の変化が誤差変動に効いてくる。従って、配向による誤差変動は、形状の効果と切り離して考えるべきではない。

3.4 粒子形状による誤差

前述のように、粒子像の最小幅が30以下では、配向による誤差変動は位置によるそれ以上になるはずである。

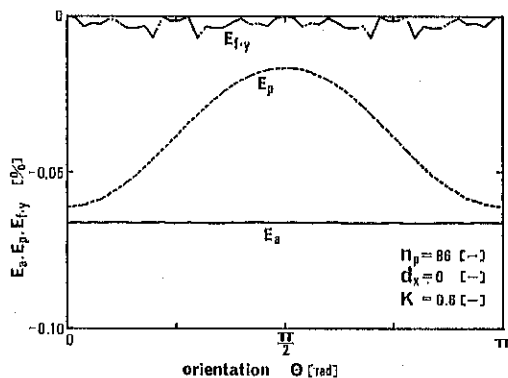


Fig. 7 Special change in relative error with particle orientation alone.

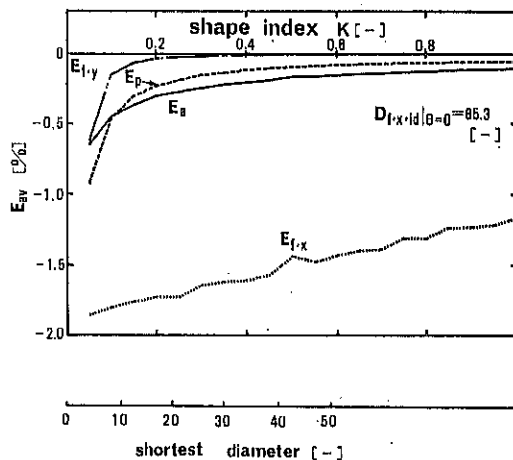


Fig. 8 Variation of relative error with particle shape at random location and orientation.

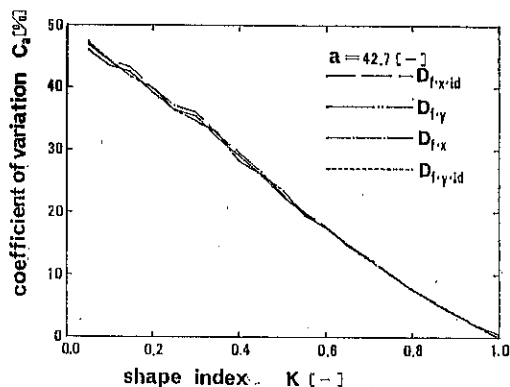


Fig. 9 Change in coefficient of variation of Feret's Diameter with particle shape.

そこで長軸径を固定し、短軸直径を30前後で変化させて粒子形状の効果を検討した。この際、位置と配向角をランダムにし、各種形状の同一粒子について平均径を求め、その誤差を次式により計算する。

$$E_{av} = \frac{D_{j,ap,av} - D_{j,id,av}}{D_{j,id,av}} \quad (14)$$

特にフェレー径の場合は、理想径も変化するため以前の誤差の定義 E_j とは内容的に多少異なる。Fig. 8 に示すように、この誤差の絶対値 $|E_{f,x,av}|$ は他の誤差より大きく、形状指数の減少にともないおよそ直線的に増大している。これは、Fig. 9 に示すように短軸径の小さな粒子ほどX、Y方向フェレー径の変動係数が大きくなり平均径による誤差が負の方向に引き下げられるためである。 $E_{a,av}$ と $E_{p,av}$ では、形状指数が約0.4以上または短軸径で約50以上で平均径の誤差はほぼ一定と見せるが、短軸径が50以下では誤差の絶対値は増大しはじめ、30以下で $|E_{p,av}|$ が急激に増大する。変動係数を Fig.

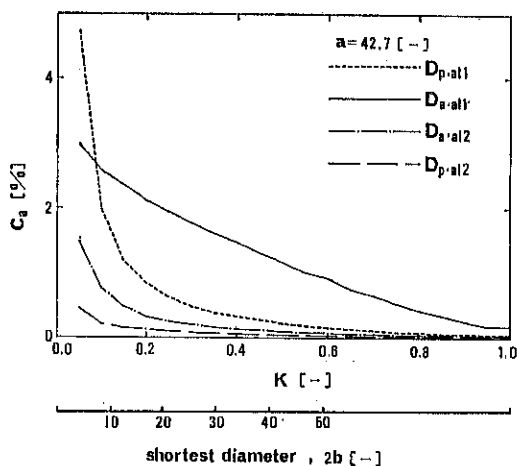


Fig. 10 Comparison of algorithms with respect to coefficients of variation of perimeter and area diameters vs. shape index.

10に示すが、これも粒子幅の効果と同様にして理解できる。また、Fig. 8でKが0.1以下では $|E_a| < |E_p|$ になっているが、これまでの誤差曲線に表れていない特徴である。

4. 考 察

4.1 折れ線輪郭について

ここでは、輪郭点がY方向のみ補内により測定点間の位置として正確に求まるというアルゴリズム2で各種粒子径の誤差を算出したが、Fig. 1に示すように測定点間を直接折れ線で結ぶ単純なアルゴリズム1では、Fig. 10のように変動係数が大きくなるだけでなく、Fig. 11に示すように誤差の絶対値も粒子幅の全域にわたって二倍ほどになっている。また大粒子域では、誤差幅が例えば小

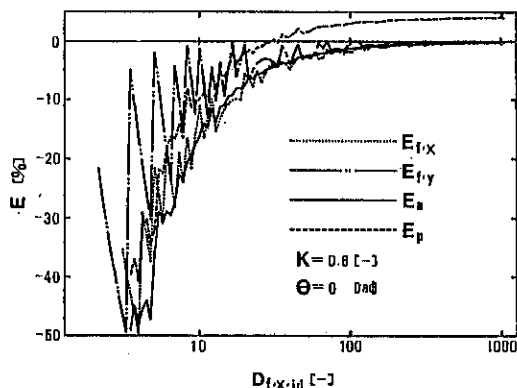


Fig. 11 Variation of relative error with particle width by algorithm 1 for measuring points.

さくても粒子径は大きくずれる。更に、アルゴリズム1では、周長は大粒子域であたかも激しい凹凸粒子のように真の輪郭より長くなって正の誤差を生じてしまうため、円周相当径には特に好ましくない。

従って、Y方向だけでも補内輪郭点を用いる本アルゴリズム2が、明らかに優れていると言える。

4.2 近似粒子径について

定義された四種類の近似粒子径のなかで、X方向フェレー径は、Fig. 4に示すように誤差の絶対値も変動幅も他の粒子径に比較し大きく、近似径が理想径に対し階段状に変化するため近似径からの真径の推定が難しくなり測定に最も不向きな定義である。また、Y方向フェレー径は、誤差値や階段状変化が小さくなり $D_{f,x}$ よりは良いが、Fig. 9のように配向や形状によってFig. 10の D_a や D_p より変動係数が桁違いに大きいため粒子径との一対一の対応が取りにくく適当ではない。円周相当径は、このアルゴリズム2を用いる限り誤差の絶対値も $E_{f,y}$ を除き変動係数も最も小さく良さそうであるが、Fig. 8に示すように形状指数が0.1以下の $|E_p|$ の急増やFig. 7に示す配向による大きな変動を見ると、 D_p は敏感過ぎる懸念がある。その点、誤差値は似たようなものでも安定感のある円面積相当径が、一般には無難であろう。

4.3 理想径の推定について

誤差の主因は粒子分割数と端部割合であり、配向や形状はその応用例であるから、円の像についてランダム位置での誤差の現れ方とそれに基づく理想径の推定法を検討した。

円の場合は各種粒子径の理想径はすべて同じであり、各種近似径は粒子位置により異なり誤差分布を生じる。Fig. 12では、各理想径 D_{id} について面積径 D_a の場合の相対誤差に対する個数頻度を同じ縦軸に点線で示して

Table 1 Relationship among particle width, more probable location and division number of particle

range of fraction of half width	more probable location of particle	higher probability of location	division number of particle
$0 < f < 0.25$	$f < d_x < 1-f$	$1-2f$	n_p-2
$0.25 < f < 0.50$	$0 < d_x < f$	$2f$	n_p-1
	$1-f < d_x < 1$		
$0.50 < f < 0.75$	$0 < d_x < 1-f$	$2-2f$	n_p-1
	$f < d_x < 1$		
$0.75 < f < 1.0$	$1-f < d_x < f$	$2f-1$	n_p

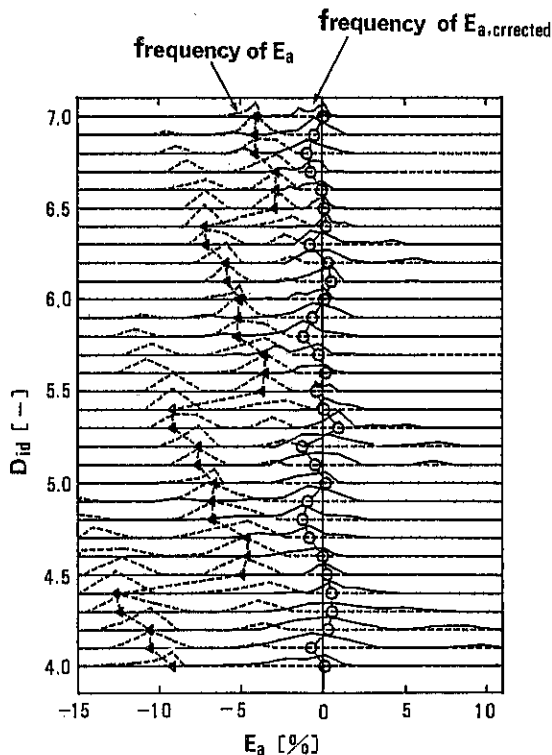


Fig. 12 Distribution of relative error of area diameter for each ideal diameter and its corrected distribution.

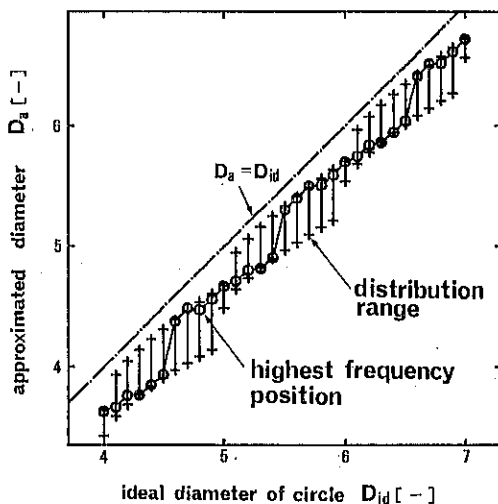


Fig. 13 Relationship between approximate area diameter and ideal one of circles.

いる。ただし、 $4D_{id}=0.2$ が頻度100%として目盛っている。各理想径には、点線に沿って誤差頻度のピークが1ないし2箇所表れる。これは、Fig. 5で順に下方平坦部の最大絶対誤差と上方平坦部の最小絶対誤差に対応し

ている。そこで各理想径について、頻度の高いほうのピーク (Table 1を参照) の誤差値を△印で示すと、それぞれの誤差値に対応する近似径 D_a が得られ、Fig. 13のようになる。図中で、各 D_{id} にたいし D_a はある幅を持って存在するが、最大頻度に対応する白丸の点を実線で結ぶことにより、縦軸の近似径 D_a から横軸の理想径 D_{id} が近似的に推定できる。従って、実際に任意の位置で得られた近似径 D_a を最大頻度のそれに対応させると理想径の推定値も分布を持つ。このようにして推定された理想径の誤差がFig. 12の白丸であり、Fig. 13による補正曲線が十分使えることを示している。

4.4 実測について

誤差の程度については、粒子幅が30以上で標準的な面積径では2~3%以内におさまリ、10以下 (粒子幅が全面の測定線数の4%以内) でも上述のような補正により5%以内になる。また、粒子幅に比較し、位置や配向、形状による誤差は、粒子幅が極端に小さくない限り、変動はするがあまり大きくはならない。従って実際の測定では、画面を出来るだけ拡大し分割数を増大する方が画像分割による測定精度の点から良いが、一画面内の粒子数が減少するため統計的観点からは必ずしも精度が上がるとも言えず、多画面の測定が必要になる。なお、実験の際の測定誤差については、別報に譲る¹⁾。

5. 結 言

楕円形粒子画像の分割によって各種粒子径を算出する際の誤差の要因について計算機シミュレーションにより検討し、次のことが分かった。

楕円形粒子の輪郭抽出では、Y方向だけでも測定点間の補内により正確な座標が求まれば誤差は一段と小さくなり、折れ線近似輪郭でも粒子径算出に十分使用できる。

粒子径の誤差は、主に粒子分割数と測定線により切り取られる粒子端部の割合であり、特に粒子幅は分割数に対応する支配的因子である。粒子位置はただか粒子分割数を1増減するだけだが小粒子には影響が大きく、その配向は細長い粒子ほど誤差変動を顕著にする。従って楕円形粒子の大きさや形により誤差は変化するが、粒子径の定義によりその効果は異なる。

粒子径の定義では、フェレー径がX方向で最大の絶対値誤差を生じ、Y方向で最小になる。円面積相当径は、X方向フェレー径より絶対値誤差が小さく、円周相当径よりは多少大きい。安定感があり、測定には適当である。

粒子内分割数約50以上では、誤差値は数パーセント以

内であり補正の必要はないが、約10以下では誤差の最大頻度に対応する近似径から理想径を推定して用いることができる。

引用文献

- 1) 鈴木啓之, 篠原邦夫; 粉体工学会誌, 24, 225(1987)

記号

a, b	: long and short axes of ellipse, respectively	[-]
C	: coefficient of variation of particle diameter	[-]
D	: particle diameter	[m or -]
d	: fractional distance of particle from sampling line	[-]
E	: relative error of approximate or measured diameter to ideal or true one of particle image, respectively	[-]
f	: fraction of half width of particle	[-]
K	: shape index of ellipse, (=b/a)	[-]
N	: division number of image plane	[-]
n _p	: number of measuring lines through particle image	[-]

Q	: angle of ellipse radius from short axis	[rad]
X, Y	: coordinates of ellipse	[-]
W	: width of image plane	[m]
θ	: orientation angle of long axis from X-axis	[rad]

Subscripts

a	area
al 1, 2	algorithm 1 or 2, respectively
ap	approximate
av	average
f	Feret's
id	ideal
j	dimensionless
l, s	lower and upper boundaries, respectively
m	measured
n	measuring line number inside particle image
o	ellipse's center
p	perimeter
r	real
t	true
x, y	X-and Y-directions, respectively

特許一言メモ

No. 84

——特許技術者の人材養成——

特許に関して重要問題が起こった時、その成否は処理をお願いする弁護士、弁理士先生の実力に帰するところ大である。

企業内の技術的無形資産の処理をする企業内特許担当者についても同じようなことが言える。

来たるべき特許戦争に勝つためには、第一級の仕事が

できる人材を配することは勿論、その人材の養成に意を払っておくことが要求される。第一級の人材養成は一朝一夕にはできぬ、また、特許部門の活性化の前提として活発な研究開発活動が存在しなければならぬ。

(五月女正三著「企業を支える特許管理」より)

(特許室)

粉体破壊包絡線推算法のバグフィルタへの適用例から

—粉体層崩壊モデルのセラミックス、電子産業への展開—

牧野 和孝* 倉光鋼太郎* 松本 英樹*
Kazutaka Makino Kohtaro Kuramitsu Hideki Matsumoto

大滝 敏弘* 真壁 晃*
Toshihiro Ōtaki Akira Makabe

1. 緒 言

粉体層の破壊包絡線が推算できれば、粉体プロセスを考える上で大変便利となる。というのは、粉体プロセスを検討する時点で、あらかじめ仮想的な稼動条件下での粉体プロセス内の粉体層の破壊包絡線がわかるからである。本報では、従来の粉体技術の代表例としてのバグフィルタ面上の捕集粉塵層の破壊包絡線の推算を例として、前述の便利さと機能がいかにセラミックス・電子産業の粉体製品の品質管理に適合しているかを解説する。以下、粉体層の破壊包絡線推算法としての著者らの粉体層崩壊モデル¹⁾²⁾、粉体層崩壊モデルの入力データ測定での注意点、およびバグフィルタ面上の捕集粉塵層の破壊包絡線の推算例の順で述べ、セラミックス・電子産業等への可能性を考察する。

2. 破壊包絡線の推算法

—粉体層崩壊モデルによって推算できる—

2.1 粉体層崩壊モデルの概要

粉体層崩壊モデルは i) 粒子配列の統計的表現（着目粒子まわりの第一層粒子存在確率密度分布の集中化）、ii) 粒子間相互作用の Lennard-Jones 型近似および iii) 定移動距離崩壊条件の 3 項目から構成されている。粉体層崩壊モデルを用いて任意の空間率での破壊包絡線をもとめるためには、入力データとして対象粉体の圧密強度 2 点（空間率 ε_0 および ε_1 での圧密強度 σ_{c0} および σ_{c1} ）および剪断強度 1 点（前述いづれかの空間率 ε_0

および ε_1 に対する剪断強度 (σ_P, τ_P) ）あるいは引張破断強度 1 点（ ε_0 あるいは ε_1 に対する引張破断強度 σ_t ）の計 3 点のデータを測定する必要がある。このことは、粉体層崩壊モデルを用いることによって唯 3 点のデータによって任意の空間率 ε での破壊包絡線が推算できることを意味している。この点が推算法の最大の特徴であり、粉体プロセスの設計・操作および管理に粉体層崩壊モデルがファインセラミックスを中心として実用化されはじめた理由であらう。粉体層崩壊モデルは、粒子間相互作用として次式のように、Lennard-Jones 型ポテンシャル $\phi(r)$ を仮定する。

$$\phi(r) = KD_P \frac{m-n}{mn} \frac{1}{(\bar{r}_0/D_P)^m - (\bar{r}_0/D_P)^n} \left\{ \frac{n}{m-n} \left(\frac{\bar{r}_0}{r} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left(\frac{\bar{r}_0}{r} \right)^n \right\} \quad (1)$$

ここで、 $\bar{r}_0$ は対象粉体の平均粒子間距離で粉体空間率 ε_0 と平均粒子径 $\bar{D}_P$ によって $D_P(1-\varepsilon)^{-1/3}$ で与えられ

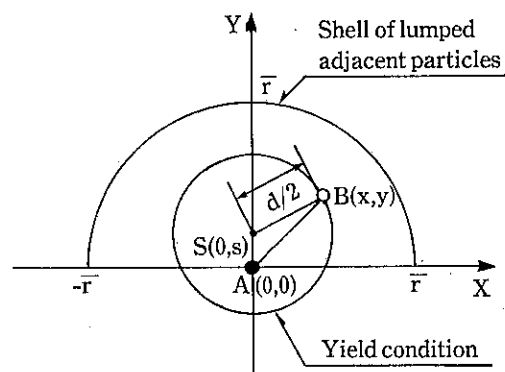


Fig. 1 粉体層崩壊モデルにおける定移動距離崩壊条件（粉体に特有な 2 つのパラメータ S と $\frac{d}{2}$ の定義）

* 秋田大学鉱山学部資源化学工学科
(〒010 秋田市手形学園町 1 の 1)
TEL (0188) 33-5261(内)750

る。r は着目粒子とその隣接の第1層粒子間距離である。これは、粉体に作用する外部応力状態によって決定される。K, m および n は粉体特有の定数である。この3定数のうち、m, n が決まるとKは容易に定まる。したがって実質的には、m, n が粉体の粒子間相互作用を決めるパラメータとなる。定移動距離崩壊条件は、**Fig. 1** に示す様な着目粒子が外部応力の作用によって中心S (O, S), 直径 d の円周上に達した時点で粉体層が剪断される、とするものである。すなわち、粉体層の降伏は S と d の2つのパラメータによって決まる。以上からわかる様に、例えば稼働中の粉体プロセスにおけるニューセラミックス粉体に対してあらかじめ入念に実験的に前述の入力データを3点測定し、先の粉体層崩壊モデルに入力する。そして、3つの入力データに最適フィットする m, n, S および d の4パラメータを探索する。これは計算機ソフトが組まれ実用化されている。こうして、任意の空間率に対する破壊包絡線を推算する準備はすべて完了する。あとは、希望の空間率 ϵ の値を打ち込むと、それに対する破壊包絡線が打ち出されてくる。空間率のわずかな変動が破壊包絡線では著しく拡大されてくるので、破壊包絡線の推算がニューセラミックス粉体製品の品質管理に非常に力を発揮することになる。以下には、参考のため4パラメータの性質について若干の特徴を述べておく。

i) 粒子間相互作用パラメータ m, n について

式(1)のパラメータ (m, n) はそれぞれ Lennard-Jones 型ポテンシャルの反発項と吸引項の指数に対応している。したがって、これらの値は弾性率に関係した量である。一般に乾燥粉体では外力に対する変形に対して、粒子間吸引力よりも反発力が支配的であると考えられる。本モデルにおいても、数値的に検討してみると、結果として算出される応力の値に対して n の感度は極めて低い。したがって通常の粉体に対しては $n=1$ として与えることにする。 $n=1$ というのは、粒子間吸引力として Coulomb 力が支配的な場合に相当するものと思われる。一方、パラメータ m の値は粒子間反発力に関係する量であり、m の増加に伴って圧密特性の勾配 ($\partial\sigma_c/\partial\epsilon$) を急峻にする性質を持っている。

ii) 崩壊条件パラメータ S, d について

パラメータ (S, d) は **Fig. 1** に示す様に着目粒子の変位を基準とした崩壊条件を表し変位量を平均径 D_p で割った無次元数である。この崩壊条件は、単軸圧密の履歴をもつ粉体層において考えられるすべての崩壊（圧密、剪断、引張り）を含んでいるので、パラメータ (S, d) は粉体崩壊曲線の形状と密接な関係をもっているものと考えられる。**Fig. 2** にはパラメータ (m, S, d) 決定

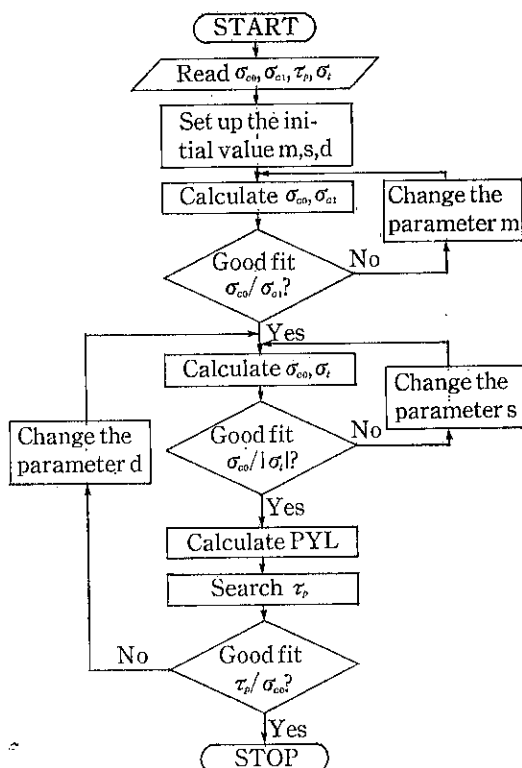


Fig. 2 破壊包絡線推算のためのフローシート

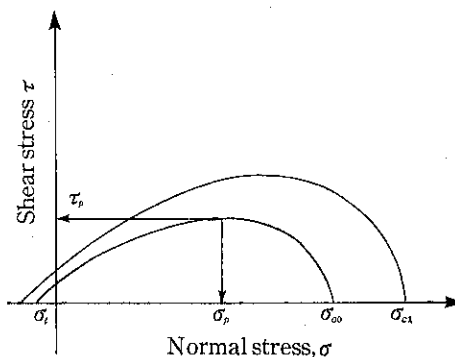


Fig. 3 破壊包絡線の推算に必要な入力データ (σ_{c0} , σ_{c1} , σ_p および τ_p)

のためのフローシートを示す。まず **Fig. 3** の様な測定結果が入力データとして、読み込まれる。パラメータ (m, S, d) に対して適当な初期値が設定され、それぞれの空間率に対する圧密強度 σ_{c0} , σ_{c1} を計算し、その比が入力データに一致するまで m が変更される。m が決められると、つづいて $\sigma_{c0}/|\sigma_t|$ が一致する様に探索され、S が決まると得られた (m, S, d) に対して崩壊曲線を計算し、 τ_p/σ_{c0} が入力データと一致するかどうか

が判定される。もし一致していなければ、 d を変更して再び $\sigma_{c0}/|\sigma_c|$ が一致する様な S を探索する。この様に、 $\sigma_{c0}/|\sigma_c|$ および、 τ_P/σ_{c0} の両方が一致する様な (S, d) の組み合わせを求める。パラメータがすべて決められた後は、任意の空間率を入力することにより崩壊曲線を計算することができる。以上の手順は、粉体崩壊曲線の形状を表す指標の一つとして、最大剪断強度 τ_P を利用したのであるが、任意の剪断を指標としても全く同様のことがいえる。

2.2 入力データ測定上の留意点

本推算法は、対象粉体の圧密強度 2 点と剪断強度、あるいは引張破断強度のいずれかをそれぞれ各 1 点の計 3 点を、実験的に測定し、任意の空間率 e での破壊包絡線を求めるものである。ここでは、破壊包絡線の推算精度を高めるために必要な入力データ測定の留意点を、下に列記する。

1) 入力データの実験的な測定にあたっては、粉体プロセスの稼動条件と同一の粉体雰囲気（温度、湿度、気体など）を用いる。

2) 圧密強度 σ_c を測定するにあたっては、特にニューセラミックスにおける粉体成形プロセスのチップの様に円形とか方形となる様な場合には、現場の成形プロセスと同一形状の実験的なテストセルでかつ同一の粉体充填量で行うことが望ましい。というのは、粉体の圧密

強度 σ_c は Figs. 4 ~ 6 に示す様に、テストセルの直径 D と粉体充填量 m によって大きく相違するからである。このことは、引張破断強度 σ_t 、剪断強度 (σ_P, τ_P) の測定についても同様に望まれる。しかし、現状では剪断試験をするためには、ある程度の量の試験粉体が必要である。したがって、剪断強度 (σ_P, τ_P) に対してはこ

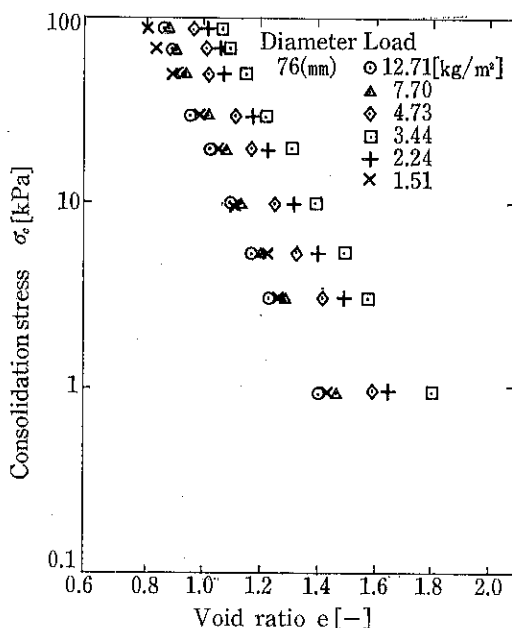


Fig. 5 圧密応力 σ_c と空隙比 e との関係 ($D=76\text{mm}\phi$)

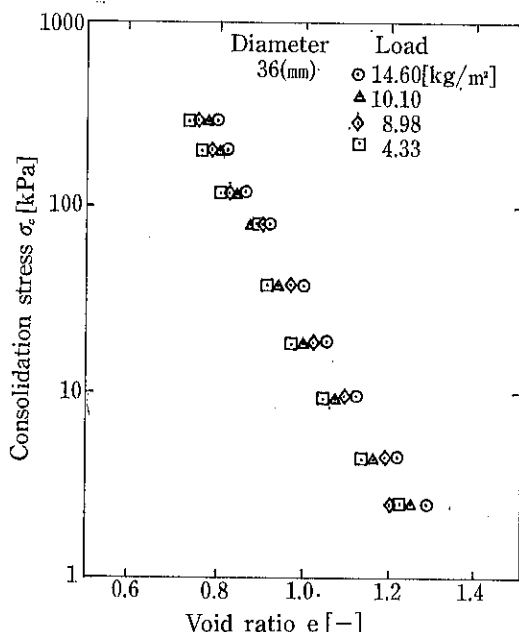


Fig. 4 圧密応力 σ_c と空隙比 e との関係 ($D=36\text{mm}\phi$)

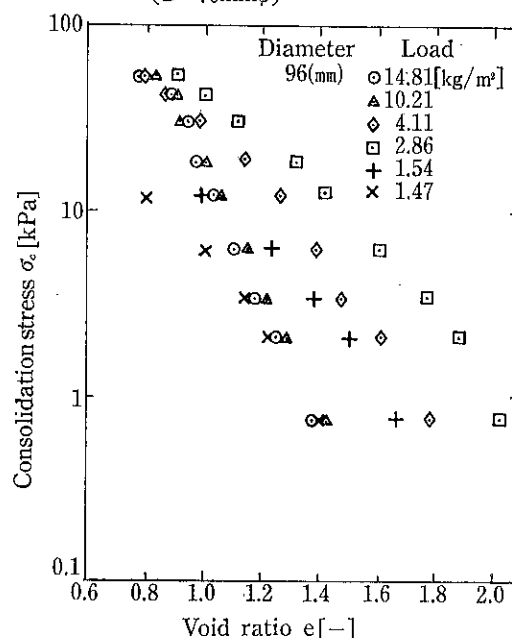


Fig. 6 圧密応力 σ_c と空隙比 e との関係 ($D=96\text{mm}\phi$)

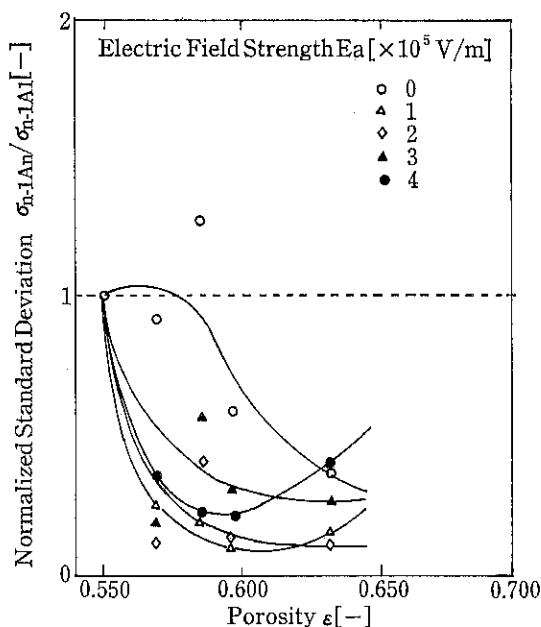


Fig. 7 引張破断強度のパラツキに及ぼす空間率の影響
(パラメーター：外部電界強度 E_a)

の条件を満足させられない場合が考えられる。一方引張破断強度 σ_t については測定原理上かなりこの条件を実現できると考えられる。その点でコヒテスタは実用的な形式といえよう。

3) 入力データ3点はすくなくとも数回の測定を行ない、その平均を採用する事が望ましい。何故ならば、粉体層の力学的強度は Fig. 7 に示す様に測定のパラツキがあると考えられるからである。Fig. 7 には外部電界を印加した場合のフライアッシュ JIS No. 5 の引張破断強度のパラツキの例を電界強度 E_a をパラメータとし

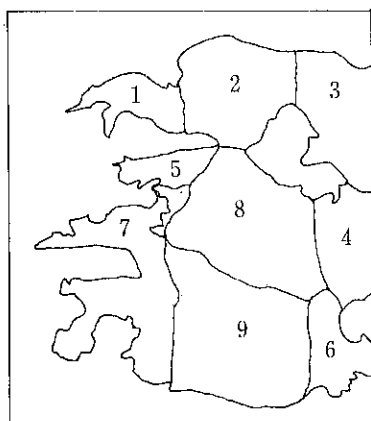


(a)

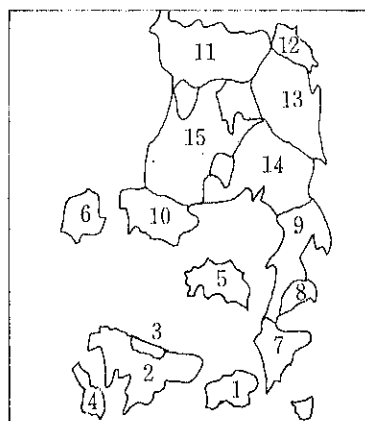


(b)

Fig. 8 バグ面上捕集粉塵のX線写真例
(石炭燃焼フライアッシュ)



(a)



(b)

Fig. 9 バグ面上捕集粉塵の空間率分布 (X線透視撮影法による解析結果)

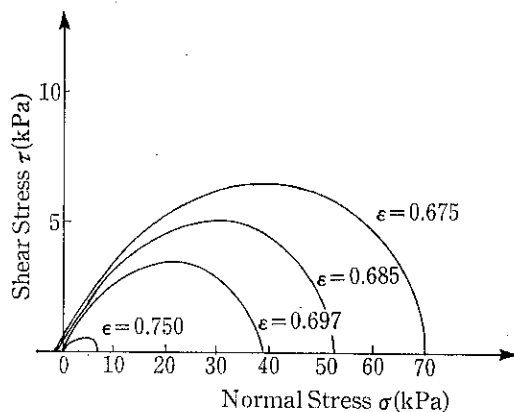


Fig.10 バグ面上捕集粉塵の破壊包絡線（粉体層崩壊モデルによる推算結果）

て、無次元標準偏差 σ_{n-1} , A_n/σ_{n-1} , A_1 （空間率 $\epsilon=0.550$ の標準偏差で無次元化）と空間率 ϵ との関係を示してある。これによれば、空間率 ϵ また電界強度 E_a によってもパラツキがかなり変化していることがわかる。

3. 破壊包絡線推算法の応用例

—バグフィルタ面上捕集粉塵の破壊包絡線の推算—

本報では、文部省の環境科学特別研究の一環として行った稼動中バグフィルタ面上の捕集粉塵の破壊包絡線の推算結果を述べる。これは、前述の粉体層崩壊モデル¹⁾²⁾と空間率解析法³⁾⁴⁾⁵⁾を用いて行ったものである。Fig. 8 (a), (b)には、バグフィルタ面上の捕集粉塵層のX線写真を示してある。Fig. 9 (a), (b)には、Fig. 8 (a), (b)のそれぞれに対応する捕集粉塵層の空間率分布を示す。ただし、空間率の値は図示する領域の平均値である。Fig. 10 には 前述のバグフィルタ捕集粉塵に対して先の粉体層崩壊モデルから推算した破壊包絡線を示し

ている。バグフィルタの払い落しの問題は Fig. 9 で示される各空間率に対応する破壊包絡線を Fig. 10 の中から選択して操作することができる。以上は、唯一例に過ぎないが、実際に破壊包絡線の推算が大きな威力を発揮するのは極限的ともいえる品質管理が要求されるセラミックス、電子産業プロセスの分野ではないかと考える。これについて著者らは現在X線透視撮影法、画像処理機および粉体層崩壊モデルを用いて実用的な品質管理法を検討している。

4. 結 言

以上、本研究においては、粉体層の破壊包絡線の工学的役割、とくに破壊包絡線の推算法はどのような点が便利で、どのような特徴が現実の工学技術に役立つのかという観点から、バグフィルタという従来技術への破壊包絡線の推算法の適用例をとりあげて考察し、破壊包絡線の推算法が先端的なセラミックス電子産業における粉体プロセスの設計・管理、特に品質管理に非常に効果的に実用化できる見通しを示唆した。

参 考 文 献

- 1) 牧野和孝, 幸一彦, 鈴木道隆, 玉村忠雄, 井伊谷鋼一: 化学工学論文集, 4, 439 (1978)
- 2) 山田昌治, 倉光鋼太郎, 牧野和孝: 化学工学論文集, 12, 408 (1986)
- 3) 牧野和孝, 東山明, 山田昌治, 倉光鋼太郎: 粉体工学会誌, 22, 526 (1985)
- 4) 牧野和孝, 倉光鋼太郎, 山田昌治, 日高重助: 粉体工学会誌, 23, 3 (1986)
- 5) 東山明, 塚田教司, 倉光鋼太郎, 牧野和孝: 粉体工学会誌, 24, 291 (1987)



固体粒子のプラグ輸送について

森川 敬信*

Yoshinobu Morikawa

1. はじめに

粉粒体のプラグ輸送についての簡単な説明が、文献に掲載されてから¹⁾、すでに20年以上が経過した。現在わが国でも、高濃度低速輸送装置あるいはプラグ輸送装置として、数社がその製作にあたっている。また、この装置特に輸送管内の現象を対象とした研究も、すでに多く発表されている。ここでは、輸送管内のプラグに働く力の取扱い方および動力について、今までに発表された論文を参考にして述べてみる。

2. 高濃度低速輸送

2.1 貯槽内の固体粒子の静圧力

貯槽内の粉粒体が貯槽の壁面に及ぼす静圧力に対して

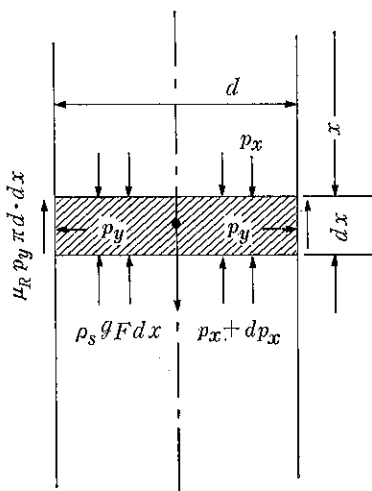


Fig. 1 貯槽における力の釣合い

は、一般に次のように取扱われている。Fig. 1のように、断面積 F をもつ貯槽において、粉粒体の上面から下に向かって、深さ x の位置に、微小長さ dx をもつ部分を取り、その上面と下面に働く圧力を、それぞれ p_x および $p_x + dp_x$ 、 p_x に基づいて壁面に垂直に働く圧力を p_y 、固体粒子と壁面との間の摩擦係数を μ_R として、図の長さ dx の微小部分について、圧力による力、重力および摩擦力の釣合いを考えると、

$$(p_x + dp_x)F + \mu_R p_y \pi d \cdot dx = p_x F + \rho_s g F dx \quad \dots(1)$$

が得られる。ただし、 d : 貯槽の直径、 ρ_s : 固体粒子のかさ密度、図において、 p_x と p_y の間には、早くから

$$\lambda = p_y / p_x \quad \dots(2)$$

が用いられているので、式(1)および(2)から

$$\begin{aligned} dx &= \frac{F dp_x}{\rho_s g F - \mu_R \lambda \pi d \cdot p_x} \\ &= \frac{dp_x}{\rho_s g \left(1 - \frac{\mu_R \lambda \pi d}{\rho_s g F} p_x\right)} \quad \dots(3) \end{aligned}$$

が得られる。一般に、上式を積分して、 p_x および p_y が求められている。

2.2 しゅう動輸送またはプラグ輸送

粉粒体のしゅう動輸送に対しては、Fig. 2のように、管内の粒子柱の中に、気流の流れ方向 x に、微小長さ dx をとり、貯槽内の静圧の釣合いと同じような考え方がとられる²⁾。ただし、Fig. 2 は現象を一般的に取扱うために、輸送管を水平面に対して、任意の角度 α だけ傾いた状態にしてある。Fig. 1 と Fig. 2 との大きい相違は、Fig. 2 の場合には、管内に x 軸方向に気流があり、Fig. 1 の場合の力に、さらに気流平均速度 v と粒子柱の速度 c による相対速度

$$w = v - c \quad \dots(4)$$

に基づき、流れ方向に力が加わることである。Fig. 2 から微小部分を取り出して、この部分に働く力を示せば

* 大阪産業大学工学部
(〒574 大東市中垣内3-1-1)
Tel. (0720)75-3001

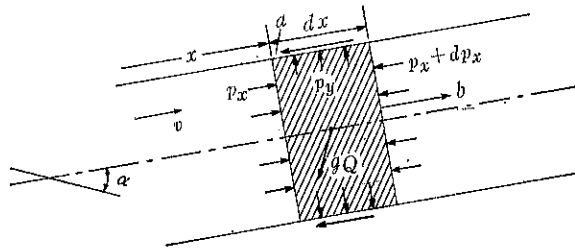


Fig. 2 しゅう動層またはプラグの力の釣合い

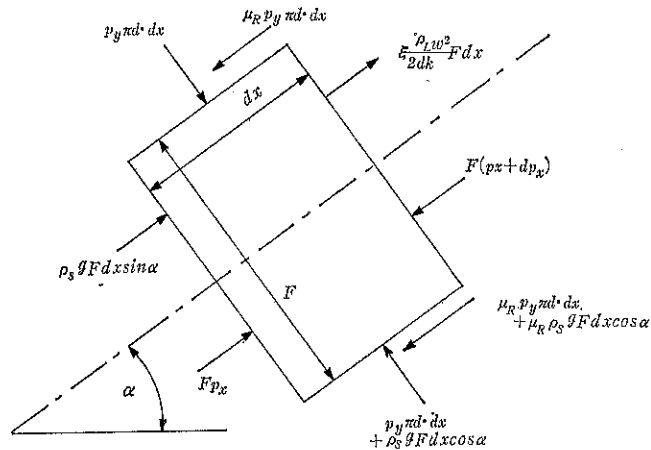


Fig. 3 微小部分に働く力

Fig. 3 のようになり、気流による力 $\xi \frac{\rho_L w^2}{2d_K} F dx$ の働くことが、Fig. 1 と大きく異なる。ここに、 ρ_L ：気体の密度、 d_K ：固体粒子の平均直径、このように、貯槽での取扱い方を、管内の粒子柱の力の釣合いに拡張したのは、まことに適切な方法であり、この考え方をとり入れた研究者に敬意を惜しまない。釣合いの式から、(i) 気体の密度を一定と仮定した場合、(ii) 等温膨張の場合とにつ

いて、微分方程式が取扱われているが、解法はややめんどうである。

2.3 簡易計算法

プラグ輸送においては、プラグは水平管内で容易に Fig. 4 のような輸送状態となり、粒子塊が管内に規則正しく形成されるとい考えから出発³⁾、管の長さ dl の部分について、力の釣合いから

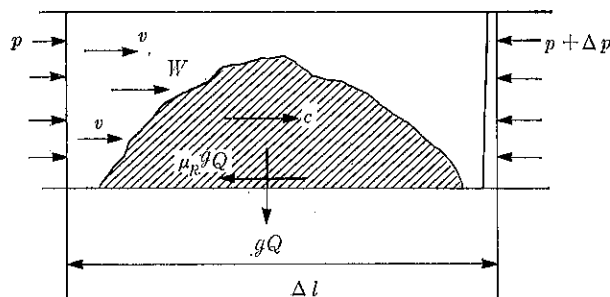


Fig. 4 粒子塊に働く力

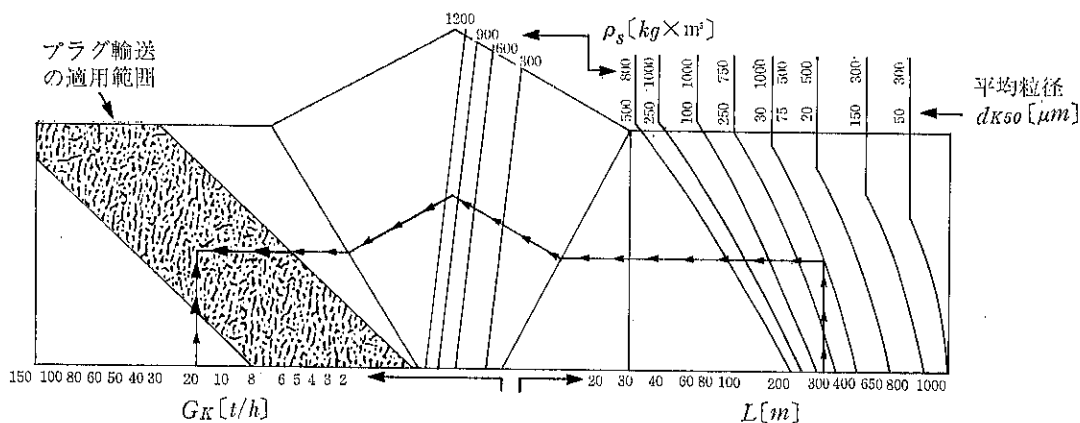


Fig. 5 輸送方式をきめるための線図

$$\Delta p F = W \quad (5)$$

$$= \mu_R g Q \quad (6)$$

$$= \mu_R g \mu \rho_L F v \frac{\Delta l}{c} \quad (7)$$

を考えている。上式において、 Δp ：圧力差、 W ：流体抵抗、 Q ：粒子塊の質量、 F ：管の断面積、 μ ：質量流量比、 v ：気流平均速度、 c ：粒子塊の速度、さらに、 G_K ：粒子の質量流量、 G_L ：気体の質量流量として、

$$Q = G_K \frac{\Delta l}{c} \quad (8)$$

$$G_K = \mu G_L = \mu \rho_L F v \quad (9)$$

の関係が式(6)に用いられている。式(7)から

$$\Delta p = \frac{\mu_R \mu \rho_L \Delta l}{c/v} g \quad (10)$$

が得られる。上式と気体の状態式

$$p = \rho_L R T \quad (11)$$

ただし、 R ：ガス定数、 T ：絶対温度から、

$$\frac{\Delta p}{d} = g \frac{\mu_R \mu \Delta l}{R T c/v} \quad (12)$$

のように書くことができ、もし

$$\phi = c/v \quad (13)$$

を近似的に一定と見なせば、式(12)を積分して

$$p_1 = p_2 \exp(g \mu_R \mu \Delta l / R T \phi) \quad (14)$$

となり、2.2における取扱いよりは、かなり簡単化される。 p_1 、 p_2 ：管路の始点、終端の圧力。

2.4 プラグ輸送の設計

プラグ輸送について発表された研究も多く、また企業において、この輸送装置が製作されているにもかかわらず、輸送装置の設計にまで言及した論文は、きわめて少ない。このような事情において、2.3に示した簡易計算法に立脚して、設計法の一指針が示されている⁴⁾。

外国では、設計という実務面で、かなりの基盤を築き上げているようである。そのことは、Fig. 5のような線

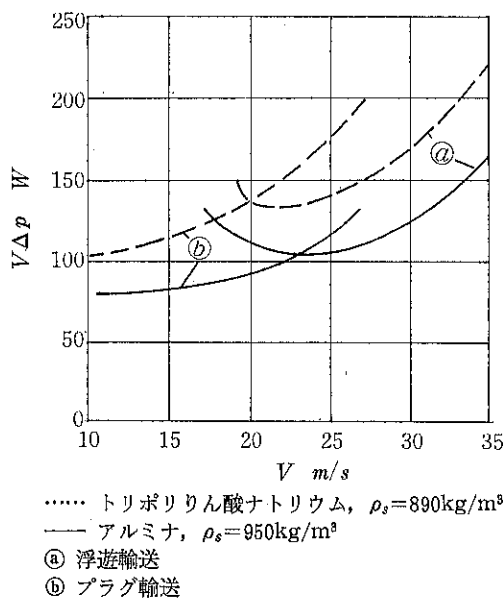


Fig. 6 動力の比較

図⁵⁾を作っていることから、容易にうかがえる。もし、これが実験結果から作られているとしたら、膨大な測定値が基礎になっていることであろう。Fig. 5は輸送圧力 $2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$ のもとでの粒径 d_K 、かさ密度 ρ_s 、輸送距離 L 、粒子輸送量 G_K の間の関係を示し、図の黒い部分がプラグ輸送の適用範囲である。図にはその使用法が示してある。例として、粒径 $30 \mu\text{m}$ 、かさ密度 1000 kg/m^3 の粉体を、 17 t/h の割合で距離 300 m だけ輸送する場合、図の矢印をたどれば、交点が図の黒い領域にはいるので、この輸送には、プラグ輸送を採用すればよい。

3. 動力

種々の粉粒体を用いて、輸送距離 $100 \sim 500 \text{ m}$ 、輸送量

50t/h 以下の輸送実験では、プラグ輸送の輸送動力は従来の空気輸送の場合に比べて、 $\frac{1}{6}$ にまで減少させることができるといわれている⁶⁾。Fig. 6 は輸送量を一定に保ち、輸送速度を変化させたときの輸送動力の比較を示していて、同一の固体粒子について、プラグ輸送の方が浮遊輸送の場合よりも、動力の小さいことがわかる⁶⁾。一般に、輸送物の特性たとえば粒径、流動性、密度、表面の状態も動力に関与する因子であり⁶⁾、これらの条件を考慮した結果が、さらに多く発表されることが望ましい。

4. おわりに

浮遊輸送については、基礎設計の計算方法がいくつか発表されているが、プラグ輸送については、それがほとんど発表されていない。プラグ輸送の研究結果に立脚した基礎設計法がまとめられることを望み、設計に関連する事項として、小文を記した。

記 号

b : 力
 c : プラグの速度
 d : 管の内径
 d_K : 固体粒子の平均直径
 F : 管の断面積
 g : 重力の加速度
 G_K : 固体粒子の質量流量
 G_L : 気体の質量流量
 l, L : 管の長さ
 p : 圧力
 p_1, p_2 : 管の始点および終端の圧力

p_x, dp_x : 管軸方向の圧力
 p_y : 管軸に垂直方向の圧力
 Δp : 圧力差
 Q : 固体粒子群の質量
 R : ガス定数
 T : 絶対温度
 V : 気体の体積流量
 v : 気体の平均速度
 W : 流体抵抗
 w : 相対速度
 α : 角度
 λ : 式(2) による圧力比
 $\mu = G_K/G_L$: 混合比
 μ_R : 摩擦係数
 ξ : 係数
 ρ_L : 気体の密度
 ρ_s : 固体粒子群のかさ密度
 ϕ : 速度比

引 用 文 献

- 1) *Chem.-Ing.-Tech.*, **38**, 555 (1964)
- 2) Welschof, G.: *VDI-Forsch.-Heft* 492 (1962)
- 3) Muschelknautz, E., Krambrock, W.: *Chem.-Ing.-Tech.*, **41**, 1164. (1969)
- 4) Weber, M.: *Strömungsfördertechnik*. Krausskopf-Verlag (1974)
- 5) FLUIDSTAT, Bühler 社カタログ
- 6) Flatt, W., Allenspach, W. *Chem.-Ing.-Tech.*, **11** 1173 (1969).

特許一言メモ

No. 85

—改正された特許法—

昭和63年1月から施行の新しく改正された特許法の骨子は次の通り。

- (1) 特許請求の範囲の記載で多項制の記載が改善された。
- (2) 異議申立てが公告から3カ月など、手続き期間の弾

力化がなされた。

- (3) 政令などで実施が遅れた特許に対し、特許権の存続期間の延長制度ができた。
- (4) 特許手数料等の改正(昭62.6より実施)

(特許室)

固-気系連続式噴流層からの小粒子の 飛び出し速度の一試算

—フリーボード領域の粒子輸送機構に基づく—

Estimation of Elutriation Rate of Fine Particles from
a Continuous Spouted Bed in Solid-Gas System

—Based on Particle Transport Mechanism in the Freeboard Region—

石蔵 利文* 篠原 久*

Toshifumi Ishikura Hisashi Shinohara

1. はじめに

化学装置の一つである噴流層が、最近石炭のガス化装置^{3,5,6)}として、応用されはじめている。これは主に流動層に比べて炭種の制限が少なく、粗粉体が使用可能などの理由によっている。

このガスと粒子の流動現象の一つとして、噴流層から燃焼粒子などが生成ガスに同伴して系外へ飛び出す場合があり、燃焼効率の低下及び大気汚染増大などの原因となる。流動層の場合のこの種の報告⁷⁾はかなり見られるが噴流層に関してはほとんど見当たらない。

まず、大小二成分系噴流層からの小粒子の系外への飛び出し速度に与える塔高の影響を考える場合、噴流層頂部からの大粒子の飛び出し高さ Z_c と小粒子に着目した $T.D.H.$ [†] が存在すると考えられる。本実験条件での $T.D.H.$ は、ほぼ 1.8m であった。

筆者らは、限られた条件下であるが、飛び出し速度に影響を与える噴流層上部のフリーボード領域^{††}の粒子及びガスの挙動を調べ、それに基づいて噴流層頂部より飛

び出す粒子の輸送機構を考察し、それに基づいて実際に重要な飛び出し速度の推算方法について検討した。

2. 実験装置と方法

使用した噴流化粒子の物性を Table 1 に、実験条件を Table 2 に示す。また連続式噴流層装置の概略図を Fig. 1 に示す。安定な噴流層を形成させるため、図中点線で囲んで示している粒子供給口及び排出口の構造は、それぞれの高さがほぼ同じで、スラッシング状態などを生じない構造のものをを用いた。

実験方法は、次の通りである。ロータリブロー RB 2 型①から送入されたガス（本実験では空気のみ使用）は脈動止めタンク②を通り、四分円ノズル③でその流量が測定されたのち、流量調整バルブ④、オリフィス⑤をへて、噴流層本体⑥に入る。一方、ホッパー⑩内の粉体試料をスクリーフィダー⑧により噴流層内に定量供給した。その際モーター付無段変速機により粒子供給速度を変化させた。噴流層内に供給された大、小粒子の内、一部の小粒子は飛び出し、他の大、小粒子は排出口⑦より排出されるか、あるいは噴流層に戻ることが観察された。測定にあたっては、空気流速、排出口からの粒子排出速度、サイクロンで分離された小粒子の飛び出し速度が一定になった時を定常状態とみなし、サイクロンにより分離された小粒子を秤量した。またブローを止めて噴流層内平均小粒子濃度 C_w も測定した。さらに Fig. 1 に示すようにフリーボード領域の塔断面平均保有率 $\bar{H}_p$ をシャッター法²⁾で、小粒子速度 v_p を光学繊維プローブ法²⁾で測定した。さらにフリーボード領域のガスの流

* 福岡大学工学部 化学工学科
(〒814-01 福岡市城南区七隈 8—19—1)
Tel. (092) 871—6631

† $T.D.H.$ (Transport Disengaging Height) とは、
“塔高を高くすると系外への粒子の飛び出し速度が減少し、一定値に近づく。この粒子の飛び出し速度が、塔高の影響を受けないで一定となる輸送出口高さ”と定義される。

†† フリーボード領域とは、“噴流層表面から塔頂までの粒子の希薄な区間”を言う。

Table 1 Spouted particles used

	Particles	Range mesh	Density $\rho_s(\text{kg/m}^3)$	Terminal velocity $U_t(\text{m/s})$	Diameter* $D_p(\mu\text{m})$
Fine Particles	No. 1 Toyoura sand	65— 80	2670	1.31	180
	No. 2 Toyoura sand	48— 65	2670	1.60	218
	No. 3 Toyoura sand	100—150	2670	0.93	136
	No. 4 Neobeads	65— 80	1540	1.00	204
Coarse Particles	No. 5 Soma sand	20— 28	2670	5.88	718
	No. 6 Glass beads	20— 28	2500	5.73	725
	No. 7 Glass beads	14— 16	2500	8.28	1120
	No. 8 Glass beads	9— 12	2500	10.27	1767

* D_p =median diameter (No. 1~No. 5), D_p =length mean diameter (No. 6~No. 8)

Table 2 Experimental conditions

D_T (m) ;	0.067
D_o (m) ;	0.01
γ (degree) ;	180
H (m) ;	0.30, 0.60, 0.90, 1.20 1.50, 1.80, 2.15, 2.45
C_f ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$) ;	0.2, 0.5, 0.7
U ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ;	1.2~2.1
F ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$) ;	$1.4 \times 10^{-2} \sim 8.4 \times 10^{-3}$

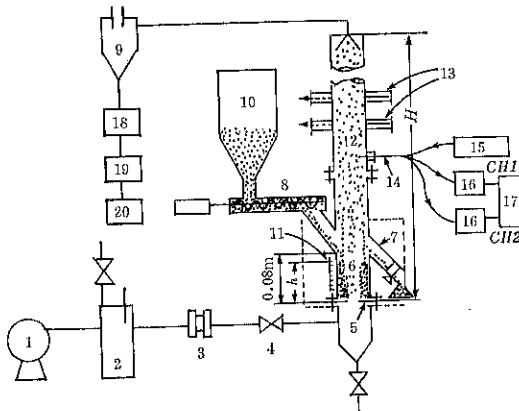


Fig. 1 Schematic diagram of the continuous spouted bed in a solid-gas system.

1: Blower 2: Surge tank 3: Quadrant nozzle
4: Control valve 5: Orifice 6: Spouted bed
7: Discharge pipe 8: Screw feeder 9: Cyclone
10: Hopper 11: Scale 12: Freeboard zone
13: Shutter plates 14: Fiber optic probe 15:
Light source 16: Photomultiplier 17: Memory-
scope 18: Load cell 19: Strain amplifier 20:
Pen recorder

動特性すなわち時間平均速度及びその速度変動の測定のために定温度型熱線流速計を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 フリーボード領域の粒子及びガスの挙動

Fig. 2 はフリーボード領域の $\bar{H}_p$ と軸方向 Z との関係は粒子供給速度 F をパラメータとして示している。 $\bar{H}_p$ は Z が増すにつれ減少し、 $Z=1.8\text{m}$ 以上ではほぼ一定値を示している。また F の増加に伴って $\bar{H}_p$ は増加している。 F 一定で流速を変化させた場合も同様の傾向が認められた。

Fig. 3 はフリーボード領域の v_p と半径 r との関係を Z をパラメータとして示している。図から半径方向に粒子の速度分布が存在し、塔壁近傍では小粒子の下降領域が見られ、小粒子の上昇領域では v_p はほぼ均一である。また壁近傍における小粒子の下降領域が大きい程小粒子上昇領域での v_p が大きいことが認められ、上昇領域から壁方向の下降領域への小粒子移動が生じていることが考えられる。さらに T, D, H 以上では、下降小粒子はほとんど認められない。 v_p は本実験で用いた粒子が $180\mu\text{m}$ でしかも粒度分布が比較的に狭いため、空塔速度 U よりも小さい値を示し、 Z の増大に伴って減少し、 T, D, H 以上ではほぼ $U-U_t$ の値に近づいている。これらの結果は、流速を変化させた場合も同様の傾向が認められた。

以上の粒子の挙動がフリーボード領域のガスの流動特性に依存すると考えて、中心軸での Z 方向(主流方向)のガスの時間平均速度 $\bar{U}_c$ 及びその速度変動 $\sqrt{u'^2}$ と Z との関係を Fig. 4 に示している。この場合用いた熱線流速計では、粒子存在下では測定できないので、 $\bar{U}_c$ の測定は塔内にまず層高 $h=0.07\text{m}$ でスパウト径 $D_s=0.012\text{m}$ の仮想的充填状態を粘土で固めて作り、その層上部のフリーボード領域の空塔内噴流での結果である。図中の実線で示しているこの $\bar{U}_c$ の流速分布は $Z=0.4$

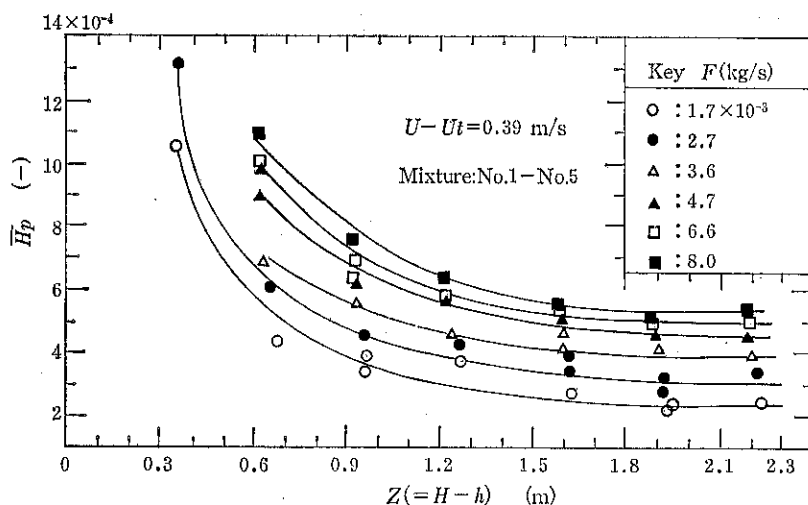


Fig. 2 Relationship between $\bar{H}_p$ and Z as a parameter of F ($C_f=0.5$)

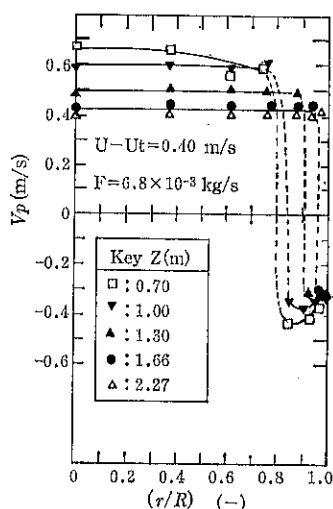


Fig. 3 Radial distribution of local velocity of fines as a parameter of Z

m付近ですでに定常となり、この範囲は大粒子が存在する噴流層のファウンテン領域である。一方、点線はガラスビーズを噴流化した場合の実験値に基づく次式の推算値を示している。

$$\sqrt{u^2}/U = 173(D_s/Z)^2 + 0.038, \quad Z > Z_0 \quad (1)$$

図から速度変動 $\sqrt{u^2}$ が $Z=0.6$ m 付近まで急激に減少し、それから徐々に減少して、 $Z=1.8$ m ($T.D.H.$ に相当) 付近から一定となることが認められる。この乱流速度変動の減衰は流体エネルギーが乱流の渦などによって消散されるためと考えられる。速度変動はガスの主流方向に対して直角な半径方向にも生じており、その Z 方向への減衰が主流方向と同様に認められた。結局これ

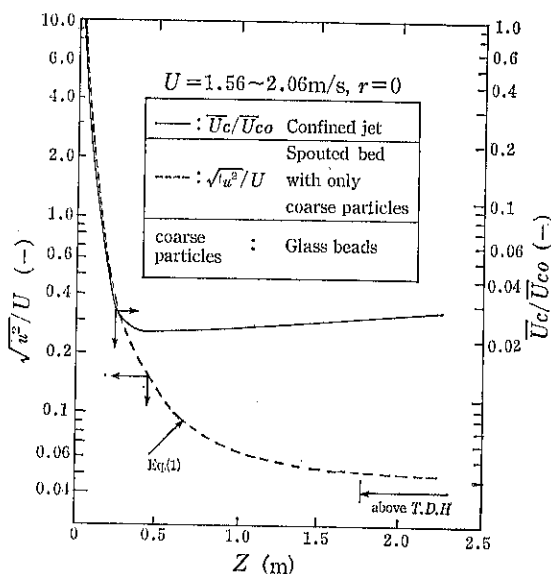


Fig. 4 Relationship between $\bar{U}_c/\bar{U}_{co}$ or $\sqrt{u^2}/U$ and Z

らの不規則な速度変動の Z 方向への減衰によって、粒子の挙動や飛び出し速度が影響を受けると考えられる。

今、 $T.D.H.$ を噴流層直上の噴流の急激な拡がりによる効果が消滅する高さと考えて、次式による $\eta\%$ を考える。

$$(\sqrt{u^2} T.D.H.) - \sqrt{u^2_\infty} \times 100 / \sqrt{u^2_\infty} = \eta \quad (2)$$

Eqs. (1), (2)から

$$T.D.H. = 675 D_s / \sqrt{\eta} \quad (3)$$

本実験では、スパウト径 D_s がほぼ 0.012m であり、 $\eta=20\%$ とおくと $T.D.H.=1.8$ m となり、飛び出し速

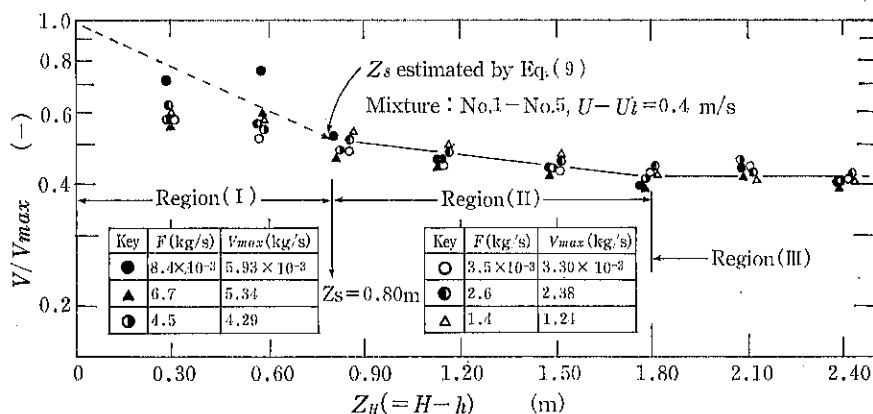


Fig. 5 Relationship between V/V_{max} and height of the freeboard

度 V , $\bar{H}_p$ 及び v_p が塔高によらず一定となる高さとも一致し、速度変動から T , D , H の推算が可能となる。

3.2 塔高が小粒子の飛び出し速度に与える影響

Fig. 5 は小粒子の飛び出し速度 V と Lefroy ら⁴⁾の方法†に準じて算出された噴流層頂部の小粒子質量上昇速度 V_{max} との比 V/V_{max} とフリーボード高さ Z_H との関係を示している。この図から $Z_H = 0$ (噴流層頂部) から大粒子が飛び上る高さ Z_s までの領域 (領域Ⅰ) と V/V_{max} の値がほぼ一定となる T , D , H 以上の領域 (領域Ⅲ) 及び Z_s と T , D , H 間の領域 (領域Ⅱ) の3つの区間に分けて、 V/V_{max} の値が検討されると考えられる。これは前述したフリーボード領域の粒子及びガスの挙動からも推測されることである。またこの図から $Z_s = 0.8\text{ m}$ 以上では V/V_{max} が F によらず任意の Z_H で同じ値を示している。さらに Z_H が $Z_s = 0.8\text{ m}$ 以下では、大粒子も系外へ飛び出してしまい、噴流層を形成しないことが観察された。同様の結果が流速を変化させた場合にも認められた。なお図中の Z_s は後述の Eq. (9) によって算出された値を示す。

以上の Fig. 5 と前述の粒子及びガスの挙動より、噴流層のスパウト頂部からフリーボード領域に吹き上げられる粒子について3つの飛び出し過程が前述の3領域に存在すると考えられる。

過程(A): 大, 小粒子の飛び出し速度の急激な減少

噴流層のスパウトの頂部から出たガスの速度分布が半径方向に分散して広がっていくため、 Z 軸方向に流速が急激に減少し、粒子に比較的大きな半径方向の速度が付与され、そのために粒子の塔高さ方向の速度が減少し、急激に大, 小二粒子群の飛び出し速度が減少する過程 (急激な速度分布の変化による噴流支配過程)。

過程(B): 小粒子の飛び出し速度のゆるやかな減少

大粒子が存在せず、ガスに同伴されて上昇している小粒子群がガス流速の不規則変動によって半径方向に乱流拡散移動を生じ、その結果ガス速度の小さい塔壁部に沿って小粒子が下降し、塔高と共に小粒子群の飛び出し速度が指数関数的に減少する過程 (乱流拡散による小粒子の半径方向移動が支配的的過程)。

過程(C): 小粒子の飛び出し速度が一定

ガスの速度変動が一定となって小さくなり、小粒子群がすでに均一に近い状態で上昇し、小粒子の濃度分布も均一で空気輸送状態となって、小粒子群の飛び出し速度が一定となる過程。

領域(Ⅰ)は過程(A)と(B)が共存し、過程(A)が支配的な領域 ($0 \leq Z_H \leq Z_s$)、領域(Ⅱ)は過程(B)が支配的な領域 ($Z_s \leq Z_H \leq Z_T = T, D, H$)、領域(Ⅲ)は過程(C)が支配的な領域 ($Z_H \geq Z_T$) と考えられる。

今、領域(Ⅱ)の支配的要因である過程(B)について検討する。過程(B)による小粒子の飛び出し速度の減少 dV_B は乱流拡散による半径方向の小粒子移動によって生じ、この dV_B が上昇領域での小粒子濃度 C_s に比例すると考えると、 dZ 間の微小区間で下方からの小粒子の流入質量速度がその流出質量速度とその帯状面積 $\pi D_T dZ$ を通して小粒子が移動する質量速度との和に等しいと考えて、次式を得る。なお塔壁近くからの塔中心方向への粒子の移動は無視できると考える。

† Lefroy らは、噴流層のスパウト及びアニュラス内での粒子及びガスの運動機構を詳細に検討している。その中で、スパウト内微小区間でのガスと粒子の連続の式及び運動方程式を導出している。著者らは、それらの式を用いて逐次計算によって微小区間のスパウト内での粒子上昇質量速度を算出し、最終的に噴流層頂部における粒子上昇質量速度を求め、後述する Eq. (10) によって V_{max} を算出した。

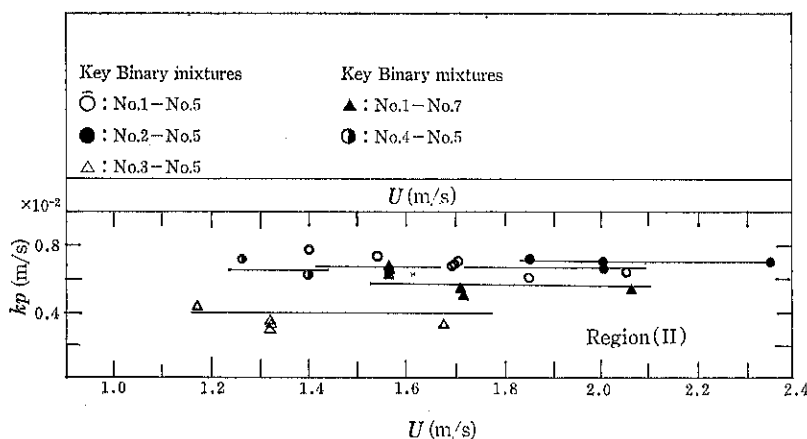


Fig. 6 Effect of U on k_p in region (II)

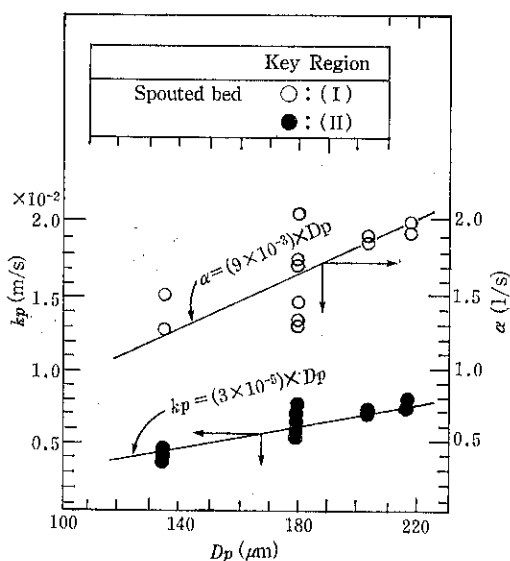


Fig. 7 Effect of particle diameter on k_p or α

$$dV_B = -k_p C_s \pi D_T dZ = -4k_p V_B dZ / D_T U \quad (4)$$

ここで k_p は小粒子の上昇領域から下降領域への輸送速度で、小粒子移動係数と名付ける。また $C_s = 4V / \pi D_T^2 U$ で表される。

Eq. (4) から飛び出し速度の変化が次式で示される。

$$V_{B2}/V_{B1} = e^{\alpha p} [-4k_p(Z_2 - Z_1)/D_T U] \quad (5)$$

$$= e^{\alpha p} [-a(Z_2 - Z_1)] \quad (6)$$

$$\text{ここで、} a = 4k_p / D_T U \quad (7)$$

Eq. (7) の k_p は、Fig. 5 の領域(II)の実線の傾きから算出できる。Eqs. (5), (6)は、 V が塔高さの増加に伴って指数関数的に減少することを示しており、実験結果とよく対応している。

また領域(III)では、ガスの速度変動の変化も小さくな

り、粒子速度が塔高さ方向に変化せず、 $k_p = 0$ と考えられ $V_{B1} = V_{B2}$ となる。

Fig. 6 は k_p と流速の関係を示しており、 k_p が流速によらずほぼ一定であることが認められる。さらに k_p と粒子径 D_p との関係が Fig. 7 に示されている。図より D_p が大きくなるほど k_p が増加しており、これは D_p が大きいほど粒子の同伴量が減少することを示している。

次に、領域(I)に塔高を保つては、大粒子も系外へ飛び出すため、噴流層が形成されない。しかし塔高がそれ以上に高い場合には領域(I)は必ず存在し、領域(I)に相当する噴流層のファウンテン領域での小粒子及び大粒子の挙動を検討することは流動層のスプラッシュゾーンと同様に重要である。領域(I)は、前述した過程(A)によって主に飛び出し速度が減少すると考えられるが、ここでは便宜上領域(I)でも領域(II)と同様に飛び出し速度が塔高の増加に伴って指数関数的に減少するとして、Eq. (6) に準ずる次式を仮定する。

$$V_{A2}/V_{A1} = e^{\alpha p} [-a'(Z_2 - Z_1)] \quad (8)$$

a' の値は過程(A)と(B)が共に関与する飛び出しに関する定量的評価因子である。Eq. (8)によって、便宜的であるが大粒子の飛び上り高さ Z_s 及び $\alpha = a'U$ の値が試行錯誤によって算出され、 Z_s は次式で示される。

$$Z_s = 3.0/a' = 3.0U/\alpha \quad (9)$$

Fig. 7 中には、 α に及ぼす D_p の影響を付記している。

噴流層表面から Z_s までの領域(I)は、大粒子の上昇と落下現象が存在するファウンテン領域であり、この領域より上部では粒子濃度は急激に希薄となる。噴流層を形成させるためには、まず大粒子のファウンテン高さである Z_s が最小に必要な塔高さとなる。

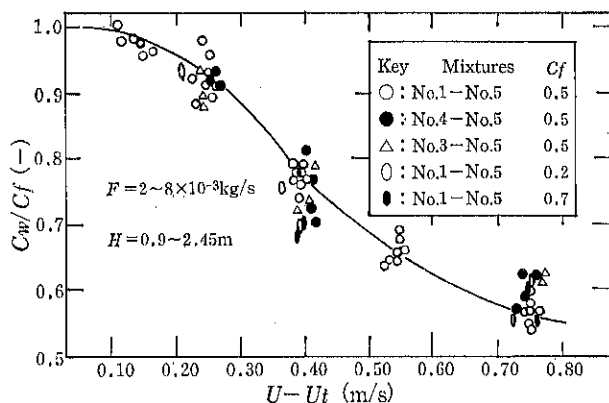


Fig. 8 Effect of $U-U_t$ on C_w/C_f

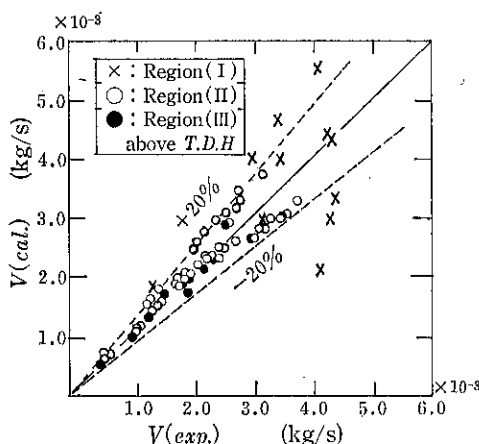


Fig. 9 Comparison between the calculated and experimental values of V

4. 小粒子の飛び出し速度 V の推算方法

以上の結果に基づき、 V の推算方法は以下に示す通りである。

まず、飛び出し速度 V の基準となる噴流層頂部からの小粒子の上昇質量速度 V_{max} は下記に従って算出する。

$$V_{max} = C_w \cdot V_{total} \quad (10)$$

ここで V_{total} は前述の方法で算出された噴流層頂部での大、小粒子の上昇質量速度を示す。また C_w は噴流層内の平均小粒子濃度を示し、Fig. 8 の実験値を用いる。

領域(I) ($0 \leq Z_H \leq Z_s$) での V は Eq. (8) から次式が得られる。

$$V = V_{max} \cdot e \times p[-\alpha(Z_H - 0)/U] \quad (11)$$

ここで Fig. 7 から

$$a' = \alpha/U = (9 \times 10^{-3}) D_{pcoarse}/U \quad (12)$$

従って、 V は Eq. (11) によって算出される。

領域(I)と(II)の境界 $Z_H = Z_s$ は Eq. (9) 及び Fig. 7 から次式で算出される。

$$Z_s = 3.0/a' = 3.0U/\alpha = 3.0U/(9 \times 10^{-3}) D_{pcoarse} \quad (13)$$

この時、 $Z_H = Z_s$ における V を $V = V_{Zs}$ とする。

$$V_{Zs} = V_{max} \cdot e \times p(-\alpha Z_s/U) \quad (14)$$

次に、領域(II) ($Z_s \leq Z_H \leq Z_T = T.D.H.$) での V は Eq. (6) から次式が得られる。

$$V = V_{Zs} \cdot e \times p[-a(Z_H - Z_s)] \quad (15)$$

ただし、 a は Eq. (7) 及び Fig. 7 から

$$a = 4k_p/D_T U = (1.2 \times 10^{-4}) D_p/D_T U \quad (16)$$

従って、

$$V = V_{max} \cdot e \times p(-\alpha Z_s/U) \cdot e \times p[-4k_p(Z_H - Z_s)/D_T U] \quad (17)$$

ゆえに、 V は Eq. (17) から算出できる。

領域(II)と(III)の境界である $T.D.H.$ の高さは前述の Eq. (3) より $Z_T = T.D.H. = 675 D_s/\sqrt{\eta} \approx 1.8m$ であり、

$$V = V_{max} \cdot e \times p(-\alpha Z_s/U) \cdot e \times p[-4k_p(Z_T - Z_s)/D_T U] \quad (18)$$

従って、領域(III) ($Z_H \geq Z_T = T.D.H.$) では、 V が Eq. (18) から算出できる。

以上の手順による V の推算値と実験値との比較が Fig. 9 に示されている。広範囲の本実験条件において、領域(II)、及び(III)において両者は±20%の精度内ではほぼ一致しており、噴流層の任意の塔高さでの小粒子の飛び出し速度が推算できることが認められる。しかし領域(I)に塔高を保って、大粒子も系外へ飛び出し、噴流層を形成しないため、推算値とは一致していない。

5. おわりに

大, 小二成分系噴流層のフリーボード領域の粒子及びガスの挙動に基づく粒子輸送機構を考察し, その飛び出し速度の一試算について検討した. 今後フリーボード領域特に噴流層直上部付近の粒子群を含むガスの乱流構造と飛び出し機構との関連について, さらに詳細に検討する必要がある. また飛び出し速度の推算に関しては, その定量的評価因子である α , k_p 及び Z_s , $T. D. H.$ などに影響を及ぼす幅広い操作条件や装置構造 (例えば塔径など) について調べる必要がある.

使用記号

a :	coefficient in Eq. (6) ($a=4k_p/D_T U$)	[m ⁻¹]
a' :	coefficient in Eq. (8) ($a'=\alpha/U$)	[m ⁻¹]
C_f :	concentration of fine particles in feed	[kg•kg ⁻¹]
C_s :	concentration of fine particles in the upward moving region of fines	[kg•m ⁻³]
C_w :	average concentration of fine particles in a spouted bed	[kg•kg ⁻¹]
D_o, D_s, D_T, D_p :	diameter of orifice, spout, column and particle, respectively	[m], [μm]
F :	feed rate of solid particles	[kg, s ⁻¹]
H :	height of column from orifice to outlet	[m]
$\bar{H}_p$:	cross-sectionally averaged holdup of fine particle in the freeboard	[m ³ •m ⁻³]
h :	height of spouted bed	[m]
k_p :	particle transfer coefficient in the freeboard	[m•s ⁻¹]
R :	radius of freeboard	[m]
r :	radial coordinate in the freeboard	[m]
$T. D. H.$:	freeboard height above which the elutriation rate becomes constant	[m]
U :	superficial gas velocity	[m•s ⁻¹]
U_t :	terminal velocity of a solid particle	[m•s ⁻¹]
$\bar{U}_c$:	time-averaged value of gas velocity at center	

line	[m•s ⁻¹]
$\bar{U}_{co}$: $\bar{U}_c$ at $Z=0$	[m•s ⁻¹]
$\sqrt{u^2}$: root mean square of gas velocity fluctuation in vertical direction at center line (=r. m. s)	[m•s ⁻¹]
$\sqrt{u^2_\infty}$: $\sqrt{u^2}$ at $Z \rightarrow \infty$	[m•s ⁻¹]
$\sqrt{u^2}$ ($T. D. H.$) : $\sqrt{u^2}$ at $Z=T. D. H.$	[m•s ⁻¹]
V : elutriation rate	[kg•s ⁻¹]
V_{max} : mass upflow rate of fine particles at the top of spouted bed	[kg•s ⁻¹]
V_{total} : total mass upflow rate of binary mixtures at the top of spouted bed	[kg•s ⁻¹]
v_p : local velocity of fine particles	[m•s ⁻¹]
Z and Z_H : axial coordinate and height in the freeboard (=H-h)	[m]
Z_o : height of potential core in the freeboard	[m]
Z_s : rising up height of coarses measured from surface of spouted bed (=region (I) = fountain region)	[m]
α : $a'U$	[s ⁻¹]
γ : an angle of conical base	[degree]
ρ_s : particle density	[kg•m ⁻³]

引用文献

- 1) Ishikura, T. et al.: Intern. Chem. Eng., **22**, 346 (1982)
- 2) Ishikura, T. et al.: Can. J. Chem. Eng., **61**, 317 (1983)
- 3) 菊池健一ら: 燃料協会誌, **62**, 356 (1983)
- 4) Lefroy, G. A. and J. F. Davidson: Trans. Inst. Chem. Eng., **47**, T120 (1969)
- 5) Uemaki, O. and T. Tsuji: "Fluidization," K. Østergaard ed., Engineering Foundation, New York, 497 (1986)
- 6) Watkinson, A. P. et al.: Can. J. Chem. Eng., **61**, 468 (1983)
- 7) Wen, C. Y. and L. H. Chen: AIChE J., **28**, 117 (1982)

単条スリットからの粉粒体の流出

Emptying of Granular Materials through Single Slit

八 尋 隆 道*

Takamichi Yahiro

1. ま え が き

粉粒体の排出速度算定式に関する研究は理論、実験もかなりの数^{1,2,3)}にのぼり、同一条件下では実験値と計算値の一致が良好であることはよく知られる。又既往の理論⁴⁾は自由落下表面として、回転放物面あるいは半球面を採用しており、体積排出速度の算定に有用であることもよく知られている。しかし、既往の理論は単一粒子が非干渉の状態で落下することを想定した理想的な場合であり、実際には落下中の粒子相互の干渉に伴うエネルギー損失、落下中の粒子群が排出口流下時のエネルギー損失等については未知の部分があり検討の必要がある。

本報告は二次元角形平底モデルビンから、幅、長さを変えた単条スリットを通して、粉粒体が排出するときの重量排出速度の測定結果と矩形断面スリットに自由落下表面として、既往の回転面を適用したときの排出速度算定式、スリットの流量係数について検討したものである。

2. 動的アーチと体積排出速度

2.1 動的アーチの放物面近似

Локровский (ボクロフスキー) は自由落下表面を回転放物面で近似、円形オリフィスに適用している。彼の理論は動的アーチ下の粒子群は自由落下の法則にのみ従うことを仮定して、体積速度式を得ている。幅 E_0 、長さ L をもつ矩形断面スリットに彼の理論を適用すれば、以下ようになる。Fig. 1 に示すごとく、スリット中心線高さ方向を y 軸、幅方向を x 軸、最大落下高さを h にとれば、アーチ下の任意の点の自由落下高さ y は(1)式となり、微小スリット幅 dx 内の自由落下体積

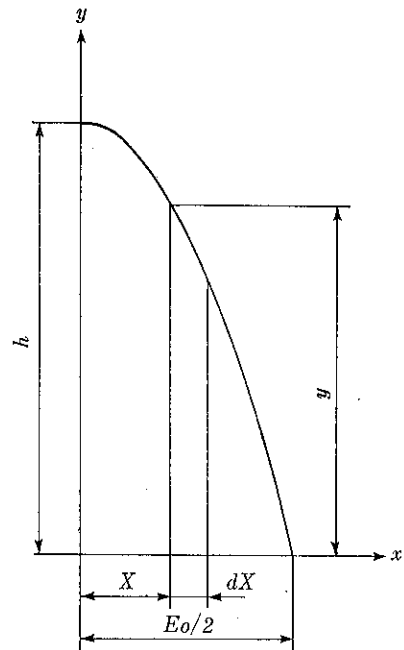


Fig. 1 Estimated dynamic arch in parabolic surface

dQ は(2)式で示される。したがって、幅 E_0 、長さ L の矩形断面スリットからの体積排出速度 Q は(3)式となる。Локровский の理論は最大落下高さ h の算定、すなわち、 β 値の決定が困難である。

$$y = h \left(1 - \frac{x^2}{(E_0/2)^2} \right) \quad (1)$$

$$dQ = 2L dx \sqrt{2gy} \\ = 2L \sqrt{2gy} \left(\frac{E_0}{2} \right)^{-1} \sqrt{\left(\frac{E_0}{2} \right)^2 - x^2} dx \quad (2)$$

$$Q = \frac{2L \sqrt{2gh}}{E_0/2} \int_0^{E_0/2} \sqrt{\left(\frac{E_0}{2} \right)^2 - x^2} dx \\ = \frac{\pi}{4} \sqrt{g\beta} E_0^{1.6000} L \quad (3)$$

* 大分大学教育学部

(〒870-11 大分市且野原700)

Tel. (0975) 69-3311内(372)

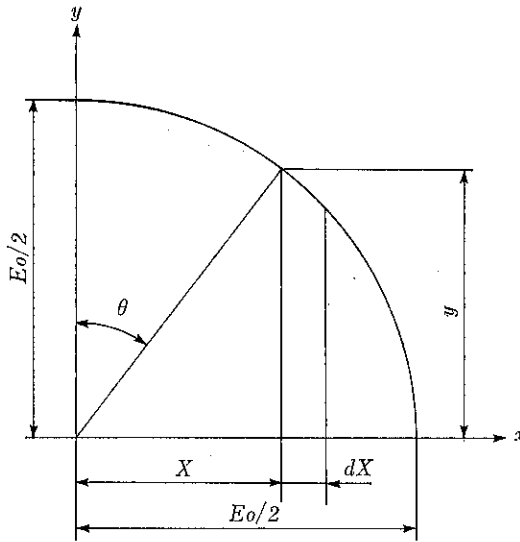


Fig. 2 Estimated dynamic arch in spherical surface

ここで $h = \beta \cdot (E_0/2)$

2.2 動的アーチの半球面近似

Линуевский (リンチェフスキー) は Локровский の理論を修正、自由落下表面を半球面で近似円形オリフィスに適用している。本近似を幅 E_0 、長さ L の矩形断面スリットに適用すれば、アーチ下の任意の点の自由落下高 y 、微小排出体積 dQ 、スリットからの体積排出速度 Q は各々(4)、(5)、(6)式で示される。

$$y = \frac{E_0}{2} \sqrt{1 - \frac{x^2}{(E_0/2)^2}} \quad (4)$$

$$dQ = 2L \sqrt{2gy} dx$$

$$= 2L \sqrt{2g} \sqrt{\left(\frac{E_0}{2}\right)^2 - x^2} dx \quad (5)$$

$$Q = 2L \sqrt{2g} \int_0^{E_0/2} \sqrt{\left(\frac{E_0}{2}\right)^2 - x^2} dx$$

$$x = (E_0/2) \sin \theta$$

$$= 2L \sqrt{2g} \left(\frac{E_0}{2}\right)^{3/2} \int_0^{\pi/2} \cos^3 \theta d\theta$$

$$= \frac{L}{2} \sqrt{g\pi} E_0^{1.500} \frac{\Gamma(\frac{5}{4})}{\Gamma(\frac{7}{4})}$$

$$= 5.758 E_0^{1.500} L \quad (6)$$

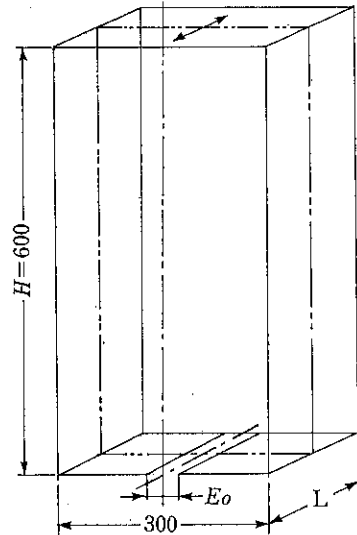


Fig. 3 Two dimensional flat bottom model bin used in experiment

ここで $\Gamma(\frac{5}{4}) = 1.906$, $\Gamma(\frac{7}{4}) = 0.919$

3. 実験

実験装置は Fig. 3 に示すような二次元平底モデルビンで、容器前面を除く3方の内壁は壁摩擦係数がほぼガラスに等しい合成樹脂板を使用し、前面は厚さ 5 mm のガラス張りとしてある。容器底中央部にはエンドミルで精密加工を施した鋼板製の単条スリットが設置されており、スリット幅 E_0 は 4 mm から 12 mm まで 2 mm 間隔で 5 種類が交換可能である。容器奥行き L は背面の仕切板を移動することにより、50 mm から 50 mm 間隔で 250 mm まで 5 種類交換可能である。

実験材料は主要物性値が Table 1 で示される川砂を使用した。最大落下高さ h の測定は $L=50$ mm, E_0 を 6 から 12 mm まで変えて求めた。重量排出速度の測定は E_0 , L を各々 5 種類に変えて 2 回分で行った。

4. 実験結果

4.1 最大落下高さ h

装置前面ガラス壁内面に配置した直径 5 mm、長さ 3 mm の円筒状トレーサとストロボ写真から、スリット

Table 1 Characteristics of sand used in experiment

Mean size (μ m)	Bulk density (kg/m ³)	Effective angle int. friction (deg)	Effective angle of wall friction (deg)	Angle of repose (deg)
250	1413	37	21	34.2

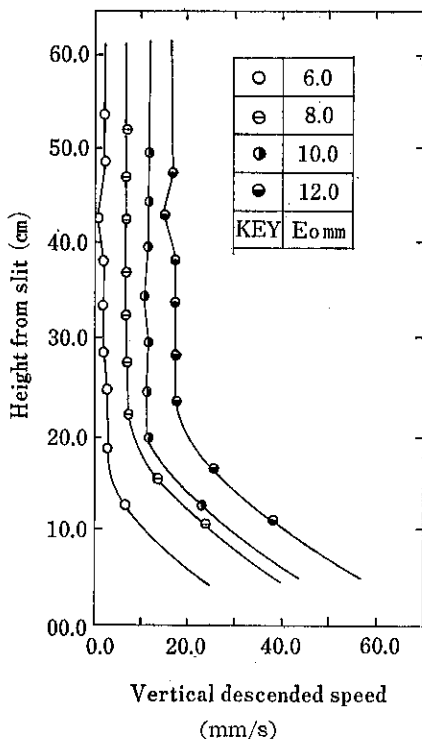


Fig. 4 Distribution of vertical descended velocity on vertical center line of slits

中心線上の垂直降下速度を算出し、高さ方向に対する垂直降下速度の分布をプロットすると Fig. 4 のようになる。Fig. 4 から中心線上一定の距離までは等速度で降下し、その後急激に速度を増大して排出されることが判る。等速度降下の領域、加速度降下の領域およびその値はスリット幅 E_o に依存しており、スリット面から加速度領域までの高さは $2E_o$ から $3E_o$ 、すなわち(3)式の h の値が $2E_o \sim 3E_o$ 、その結果、 β が 4~6 の値をとることが推察される。

4.2 重量排出速度

重量排出速度 W とスリット幅 E_o の関係を示すと Fig. 5 のようになり、 $W-E_o$ が放物線となる。 W とスリット長 L の関係は Fig. 6 のようになり、 W が L に比例することがわかる。

Fig. 7 は E_o-W 、 E_o-W/L を両対数紙上にプロットしたもので、両者の間に良好な直線関係が得られている。これらの関係から W (kg/s)、 E_o (m)、 L (m) は実験式(7)で示される。使用した砂の嵩密度 γ は 1,413 (kg/m³) であるから、この値を用いると体積排出速度 Q_{ex} は(8)式となる。

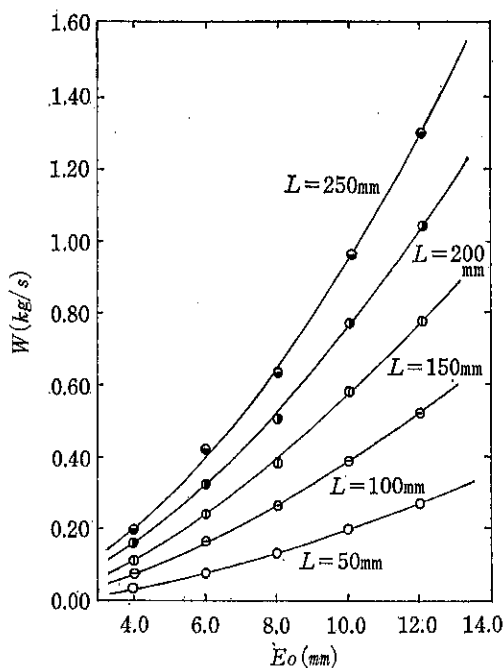


Fig. 5 Relation between emptying velocity of sand in weight and width of slit E_o

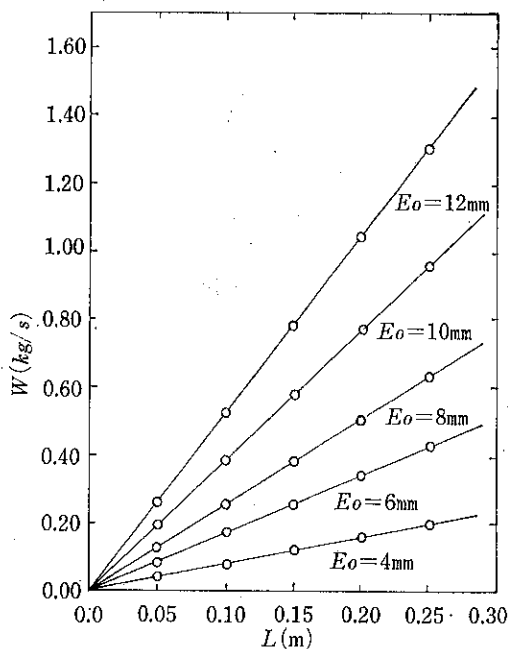


Fig. 6 Relation between emptying velocity of sand in weight and length of slit L

$$W = 7685.18 E_o^{1.6551} L \quad (7)$$

$$Q_{ex} = 5.438 E_o^{1.6551} L \quad (8)$$

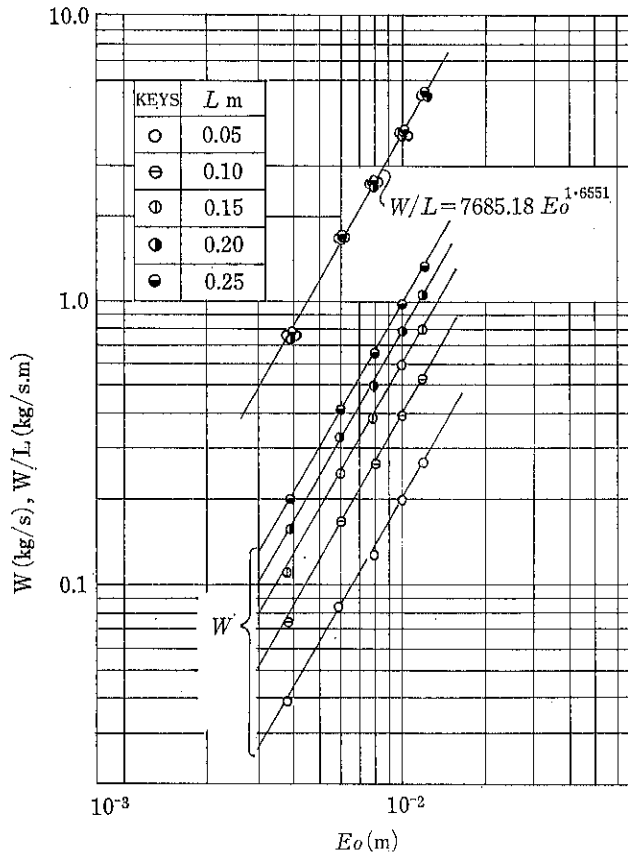


Fig. 7 Empirical equation and experimental results plotted in Log-Log scale

5. 実験値と計算値の比較

最大落下高さ h が Fig. 4 のように、 $2E_0 \sim 3E_0$ の間に存在することから、 $h = 2.5E_0$ を採用すれば(3式)の β の値は 5.0 となり、(9式)が得られる。

粉粒体の自由落下表面を半球面、放物面で近似した矩形断面スリットからの体積排出速度の理論式は(6)、(9式)となる。

$$Q_{th} = 5.758E_0^{1.5000}L \quad (6)$$

$$Q_{th} = 6.026E_0^{1.5000}L \quad (9)$$

(8式)で示される体積排出速度の測定値は、(6)、(9式)から求めた理論値の約 0.4 ~ 0.5 倍の値となり、厳密に最小二乗法で計算したその値は(10式)で示される。この係数 C は粉粒体が矩形断面スリットを流下する際の流量係数に相当するもので、実験的に求まる定数と考えられる。流量係数 C を考慮すると理論式(6)、(9式)は(11)、(12式)のごとく示される。

Fig. 8 に実験値と(11)、(12式)から得られた理論値の比

較を示すが、両者に良好な一致がみられる。

$$C = 0.9482E_0^{0.1555} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} Q_{th} &= 5.758CE_0^{1.5000}L \\ &= 5.460E_0^{1.6556}L \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} Q_{th} &= 6.026CE_0^{1.5000}L \\ &= 5.714E_0^{1.6556}L \end{aligned} \quad (12)$$

6. むすび

矩形断面スリットから粉粒体が重力排出する際の排出速度と既往の理論との対応について検討した。自由落下表面を放物面、半球面で近似した阿理論式は粉粒体がスリット流下時の流量係数を考慮すれば実験値との対応が良好である。流量係数 C の値は流体オリフィスの理論を適用した白井の報告²⁾とほぼ等しい値をとる。

動的アーチを放物面で近似した(12式)は最大落下高さ h の決定法が難しく、実用的とはいえない。これに反し、

等価な自由落下表面を半球面で近似した(11)式は式(12)の取扱いが簡単で実験との対応も良好である。検討の結果は以

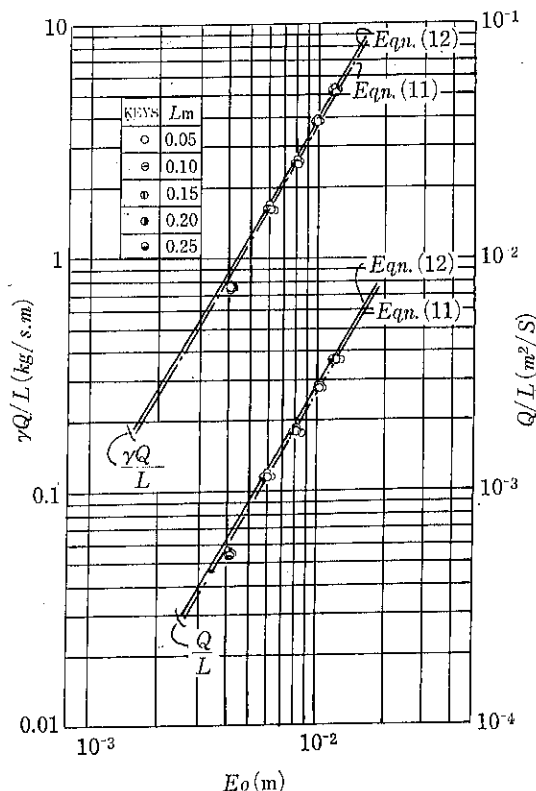


Fig. 8 Comparison between experimental results and theoretical estimations

下のように要約される。

(1) 自由落下表面を放物面とした(12)式は最大落下高さ h の決定法が難しい。実験の結果ではスリット幅 E_0 の 2~3 倍の値、すなわち、(3)式の β 値が 4~6 の範囲の値となる。

(2) 等価な自由落下表面として、半球面を用いた(11)式は取扱いが簡単な上に、実験値との一致も良好であり、実用的な算定式と考えられる。

(3) 流量係数 C の値は粉粒体の形状、相対的粒径、流動度、粉体オリフィスの形状等々の諸因子に依存すると考えられるが、(10)式で示されるごとく、排出口の大きさの関数として表わされる。

記号

C : 体積流量係数 [—] Q : 体積排出速度 [m^3/s]
 E_0 : スリット幅 [m] W : 重量排出速度 [kg/s]
 h : 最大落下高さ [m] γ : 嵩密度 [kg/m^3]
 L : スリット長 [m]

参考文献

- 1) Deming, W. E., A. L. Mehrling: Ind. Eng. Chem., 21, 661 (1925)
- 2) 白井 隆: 化学機械, 16, 86 (1956)
- 3) 田中達夫, 川合清一: 化学工学, 20, 144 (1956)
- 4) 井伊谷鋼一編“粉体工学ハンドブック” 朝倉書房 (1965)

特許一言メモ No. 86

登録商標の管理

商標は「もの言わぬセールスマン」といわれる、まして独占権をもつ登録商標は重要な営業戦略上の要素である。ところがその登録商標が一般的に広く知られることによって普通名称化してしまうと、更新時に登録の要件を欠いてしまい商標登録を受けることが出来なくなってしまう。そこで著名な登録商標はそれなりの商標管理が必要となる。たとえば、

(1) 登録商標であることを明示する。

(2) 登録商標に普通名称を併記して普通名称と区別する。

(3) 統一したロゴタイプを使用する。

(4) 登録商標を普通名称として使用しない。

などで注意を用する。なお、「ミクロンミル®」の®マークはアメリカ商標法で規定の登録表示であるが日本でも登録表示として広く認識されている。

(木村ら著「商標がわかる12章」参考) (特許室)

微粉体の粒度分布および比表面積測定技術

高坂 彬夫*

Ayao Takasaka

1. 緒 言

粉体の粒子の大きさおよび分布は、気体および液体の吸着、溶解度、化学的反応性、光学的性質、スラリーの特性などに著しい影響を与える。現在、粉体の粒度分布および比表面積の測定を必要とする分野は、建設、鉱業、繊維、化学、製薬、セラミックス、機械、電子、原子力およびガスなど産業のほとんど全般にわたっている。粉体の粒度分布および比表面積に関する研究および技術は、近年、マイクロコンピュータやセンサの開発、普及に伴って急速な進歩がみられる^{1)~6)}。

わが国では、粉体工学会・粒度測定グループ会（代表 神保元二教授）が4年間にわたり、7種類の標準サンプルを用いた各種の粒度測定法間の比較検討を終了し、その成果を報告している⁷⁾⁸⁾。

筆者は、先に本誌^{1)~3)}などに粉体の粒度および比表面積測定に関する総説を試みたが、その後の現状を測定装置を主体とする進歩の面から述べる。

2. オンライン粒度測定^{9)~11)}

Table 1 オンライン粒度測定装置

乾式法	(1) 空気分級器を用いた粒度測定装置（北大・中島・田中ら）
	(2) プロセス用粒度アナライザー OPA 1000（島津製作所）
	(3) 微粒子解析装置 SA-MID ^{a)} （島津製作所）
湿式法	(1) オンストリーム粒度測定装置 SPA 2000（島津製作所）
	(2) ハイアック自動微粒子計測器
	(3) マイクロトラック粒度分析計 ^{b)}
	(4) Stopped flow 法を利用した He-Ne ガスレーザ透過法による粒度測定装置 ¹¹⁾

a) 湿式法による測定も可能

b) 乾式法による測定も可能

* 山形大学工学部

(〒992 米沢市城南4丁目3-16)

Tel. (0238) 22-5181

粉体の粒度分布測定法を大別すると、オンライン方式とオフライン方式になる。オンライン粒度分布測定は、プロセス中で温度、圧力、流量のように短時間で精度よく容易に測定できることが必要であり、粉碎、分級、濃縮などの工程で粒子径の制御のために用いられる。

現在まで研究または開発されたオンライン粒度測定装置のおもなものを Table 1 に示す。これらのオンライン粒度測定装置は、プロセスの省力化や効率化に伴って今後急速に普及していくものと考えられる。

Fig. 1 は、乾式粉碎分級工程へのオンライン粒度測定

Table 2 おもなオフライン粒度測定法

測 定 法	粒子径の範囲 ¹⁾ [μm]
1. ふるい分け法	>40
2. 顕微鏡法	
(1) 光学顕微鏡法	0.2~100
(2) 電子顕微鏡法	0.001~5
(3) 限外顕微鏡法	0.01~2
3. 沈降法	
(1) アンドレアゼンピペット法	1~50
(2) ケリー・チューブ法	1~150
(3) 沈降天秤法および比重天秤法	0.1~150
(4) 遠心力沈降法	0.05~10
(5) マイクロメログラフ	1~50
(6) パーコー法	1~10
4. 風し法	15~40
5. 水ひ法	5~40
6. 光透過法	0.02~150
7. 光散乱法	0.05~10
8. 光相関法	0.0005~3
9. X線透過法	0.2~50
10. 電気的検知帯法	0.25~800
11. その他の測定法	
(1) ホログラム法	3~70
(2) レーザ光回折法	1~192
(3) カスケードインパクト法	0.2~10

1) 粒子径の範囲は目安である。

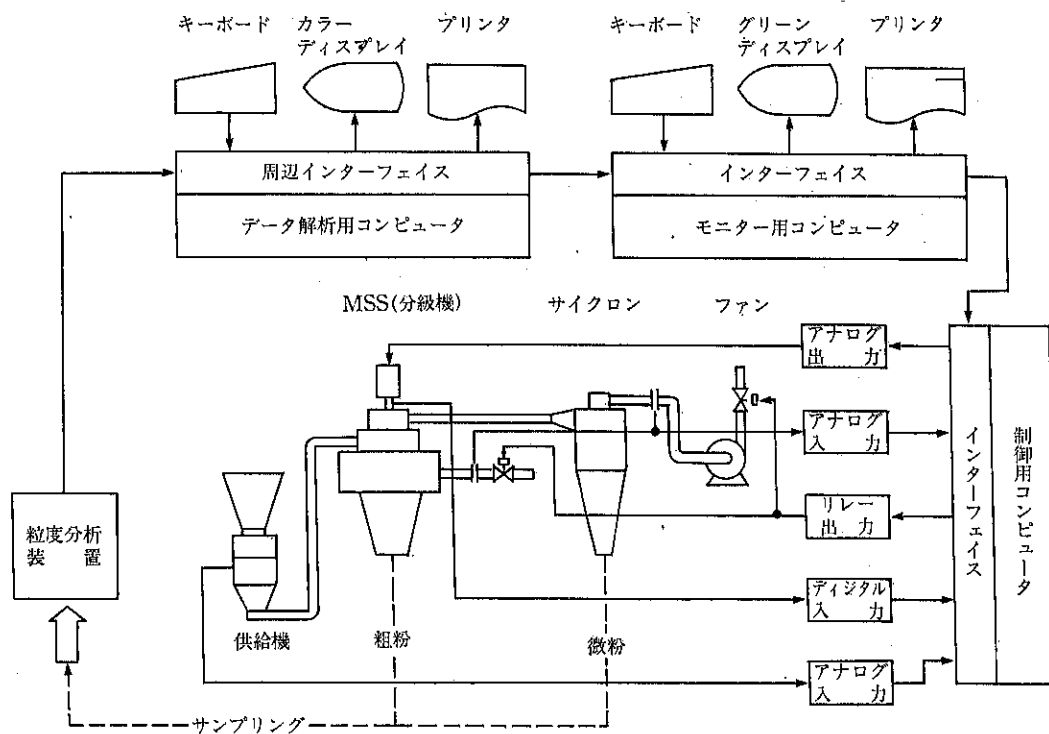


Fig. 1 乾式粉砕分級工程へのオンライン粒度測定法の導入

法導入の一例である¹²⁾。

3. オフライン粒度測定

オフライン粒度測定法は、各種プロセスから粉体またはスラリーをサンプリングし、研究室、試験室などで粒度分布を測定する方法である。装置の費用は、オンラインのものに比べると安価なものが多いが、自動化しないとサンプリング、測定、計算などに手数がかかる。

Table 2 に示すように、オフラインの粒度測定は、従

来から広く用いられている大部分の方法が含まれる。以下、これらの測定法の概要について述べる。

3.1 ふるい分け法

ふるい分け法は、基礎概念、装置、測定の手順が簡単のため、現在もっとも普及している粒度分布測定法であり、特に粉砕操作や研究に関連して広く用いられている。

従来、金属網目を使用する JIS, ASTM, DIN 基準の測定の下限は、 $37\mu\text{m}$ であったが、Fig. 2 に示すよう

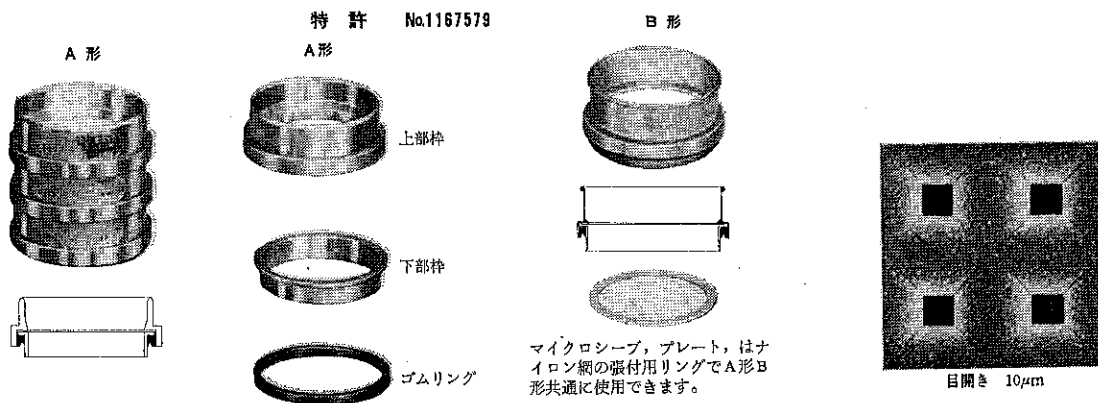


Fig. 2 マイクロシープ（筒井理化学器械）

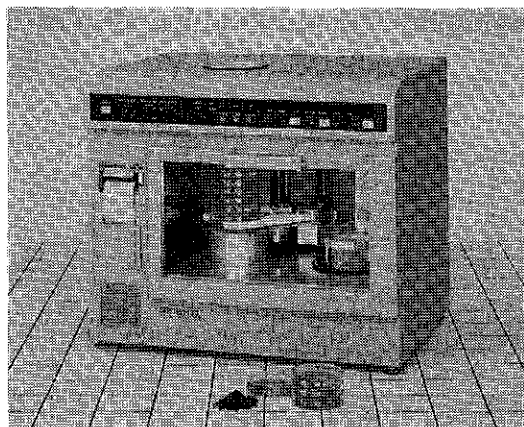


Photo 1 Robot sifter (セイシン企業)

なマイクロシートの普及によって目開きの細かいものは、 $3\mu\text{m}$ 程度まで市販されるようになった¹³⁾。

JIS Z 8801 に述べられている標準ふるい網の材質としては、ステンレスが用いられているが、ナイロン、シルク、ポリエステルなども使用されている。機械的衝撃パルスを加えることにより、目詰りの無いシャープな分級を可能にし、各段のふるいとサンプル粉の計量から測定データのプリントアウトまで自動化した Robot Sifter が開発されている。(Photo 1 参照)

乾式のふるい分け試験器としては国産品のほか、例え

ばエンデコック社(英国)のオクタゴン 200 (JIS 相当品) などが市販されている¹⁴⁾。

湿式のふるい分けを自動で行い、サンプルの乾燥までするオーバーサイズチェッカー装置¹⁴⁾が出現している。

また、約 $14 \sim 0.025\mu\text{m}$ の微粒子については、膜によるマイクロ濾過が有効であろう¹⁵⁾。

3.2 顕微鏡法

光学顕微鏡を用いて、その視野に存在する粒子の大きさを直接測定するか、光学または電子顕微鏡の粉体写真について粒子径を測定し、個数を数えて粒度分布を求める方法である。

顕微鏡法の場合、定方向径を測定するのが普通で、粒度分布幅が広い場合は 10,000 個以上、狭い場合は 1,000 個程度の測定が必要である。顕微鏡法は、多くの労力を必要とするため、走査法による自動粒度分布測定法が考案されている。

現在、実用装置としては、Cambridge Instruments 社の Quantimet (QTM)¹⁶⁾、Leitz 社の Classimat、Zeiss 社の Micro Videomat、Millipore 社の IIMC Particle Measurement Computer System¹⁷⁾、Baush & Lomb 社の Omnicon¹⁸⁾ など¹⁹⁾²⁰⁾ がある。

わが国では、装置の実用化が外国にくらべて遅れたが、最近、画像情報処理システムの急速な進歩に伴い、

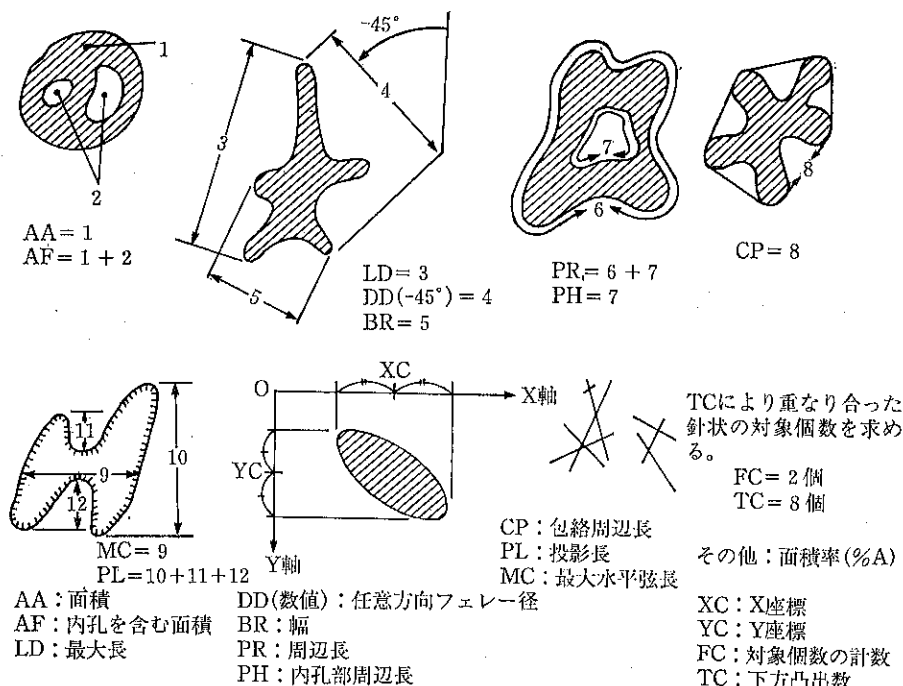


Fig. 3 Omnicon 3500 画像処理装置の基本測定

粒子アナライザー Luzex シリーズ²¹⁾をはじめ粒子分布計測システム、カラーテレビ顕微鏡システム²²⁾など各種の装置が市販されるようになった。

一例として Omnicon 3500 画像処理装置は、Fig. 3 に示すように、14種類の基本測定ができる。また、測定結果の表示としては、リスティング、統計データおよび分布データが得られる。他の測定装置についてもほぼ同様な結果が得られる。

本格的な走査法による自動粒度測定装置は高価のものが多く、その使用範囲は特殊な分野に限定されている。このため、システムサイエンス社の粒子測定装置 CA-7²³⁾のような簡易型や Zeiss 社の粒度測定器 TGA 10²⁴⁾などの半自動型の測定装置が開発されている。

3.3 沈降法

液体中に良く分散された微粒子が重力の場で沈降する場合は、有効径 D_p と終末速度 u_t の間には、Stokes の法則が成立する。

$$D_p = \sqrt{\frac{18\mu u_t}{(\rho_p - \rho_l)g}} \quad (1)$$

(1)式の μ は液体の粘度、 ρ_p は粉体の密度、 ρ_l は液体の密度、 g は重力の加速度である。この微粉体の液体中の沈降を利用したもの、つぎの諸測定法がある。

3.3.1 アンドレアゼンピベット法²⁵⁾

本法は、現在、最も信頼し得る粒度分布測定法とされている。しかし、微粉体の測定には長時間かかるため、沈降液の温度を均一に保つことは困難であり、測定結果には常に対流の影響が含まれると考えられる。このため、沈降距離を短くした改良型も考案されている。

3.3.2 沈降天秤および比重天秤

沈降管中の懸濁液面より一定深さに皿を置き、堆積する粉体の重量増加を測定するか、懸濁液の比重の経時変

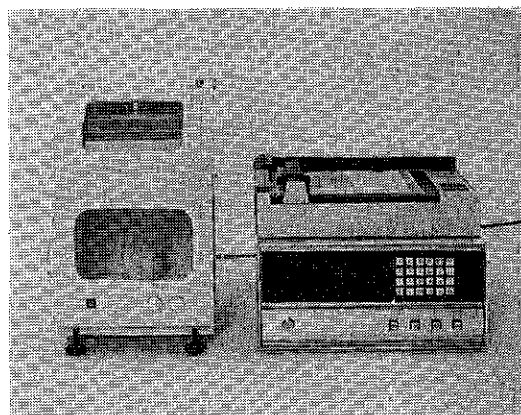


Photo 2 セジメンピュータ SPT-G 型 (ホソカワミクロン)

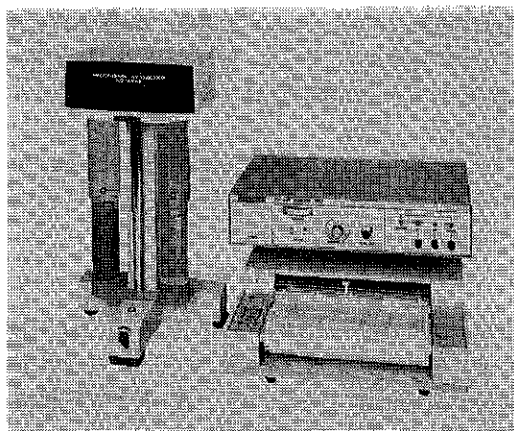


Photo 3 比重天秤 (島津製作所)

化を測定して粒度分布を算出する。Photo 2 に、セジメンピュータ SPT-G 型を示す²⁶⁾。Photo 3 は比重天秤の外観である²⁷⁾。

3.3.3 遠心力沈降法

自然沈降による粒度分布測定は、長時間を要するので遠心力沈降法が考案されている。湿式法としては、Slater および Cohen の遠心力沈降法、ICI 法、Kaye の光透過遠心力沈降法、Whitby 法、沈降電位を検出する方法、遠心力ピベット法、釣合い試験機²⁸⁾を利用した遠心粒度測定器などがある。乾式法としては、パーコー法などがある。

3.4 風し法

風し法は、気流によって粉体を分散し、粒度分布を測定する方法である。外国には、Roller, Hughes 型などの風し装置がある。わが国においては、セメント技術協会型の風し器が普及している。本装置は、セメントの 40, 30, 20, 15 μ m のふるい下またはふるい上質量百分率を測定することができる。本法は他の粉体の粒度分布測定にも応用できるが、気体中で分散性の悪い微粉体では、凝集、付着のため測定値が不揃いになり、見掛けの粒度が大きい方へ移行する傾向がある。

3.5 水ひ法

水ひ法は、水流によって粉体を分級し、粒度分布を測定する方法である。水ひ法による実用装置としては、サイクロサイザーがある。小型、超小型液体サイクロン、マルチ液体サイクロンや水ひ式液体サイクロンは、工業規模における湿式分級機である。

3.6 光透過法²⁹⁾

光透過法による粒度分布測定の原理は、液体中での微

粒子群の沈降に関する Stokes の法則と吸光度と粒子濃度の比例関係に基づいている。重力の場合における沈降速度と粒子の大きさの関係は、前述の Stokes の式で表される。

遠心力の場合では粒子が移動するにしたがって、粒子に加わる遠心力が変化するために沈降速度 u は次式のようになる。

$$u = \frac{dR}{dt} = \frac{(\rho_p - \rho_l) R \omega^2}{18\mu} D_p^2 \quad (2)$$

(2)式の dR は粒子が移動する微小距離、 dt は dR 移動するに要する時間、 R は回転軸から測った粒子の位置、 ω は回転角速度である。また、吸光度と粒子の大きさおよび個数の関係は次式で表される。

$$I_n I_n = K_{o1} \sum_{i=1}^n K_i N_i D_{pi}^2 \quad (3)$$

(3)式の D_{pi} は粒子径、 K_{o1} はセルおよび粒子形状による係数、 K_i は粒子径 D_{pi} なる粒子が光を遮る能率（吸光係数）、 N_i は粒子径 D_{pi} なる粒子の個数濃度、 I_o は、入射光の強さ、 I_n は透過光の強さである。

マイクロコンピュータを使用してこれらの計算を行う実例については、筆者ら³⁰⁾の文献を参照されたい。遠心沈降式光透過法による粒度分布測定装置は、国内だけでもセイシン企業³⁰⁾、島津製作所³¹⁾、堀場製作所³²⁾、ユニオン技研（現大塚電子）などから市販されている。代表的装置の一例を Fig. 4 に示した。

カオリン鉱物などの粒度分布測定については、筆者らによって行われている³³⁾。測定装置の光源としては、従来タングステン、ハロゲンランプ、緑色 LED などが使

用されてきたが、最近半導体レーザが用いられるようになった。検出には、シリコンフォトセルが使用され、蛍光粉末などの測定が可能になった。

光透過法による粒度分布測定は、液相沈降法の主流になりつつある。

3.7 光散乱法

光散乱法は、煙霧質粒子の個々の散乱光を個別に計測して、その強度分布から粒度分布を測定する方法である。市販の代表的装置としては、エアゾール式ダストカウンター（Baush & Lomb 社）、ダストカウンター（ダン産業）などがある。レーザなどを光源とした粒子径の光学的測定法のおもなものは、清水ら³⁴⁾の文献に分類されている。

3.8 X線透過法

X線透過法による粒度分布測定装置は、光透過法の光源のかわりにX線源を用いたもので、測定の原理、データの解析法は両者で若干異なる。自然沈降下で測定時間を短縮した装置（Sedigraph）³⁵⁾ や遠心力下で測定する装置（Ladal X線式粒度分布測定器）³⁶⁾ が開発されている。

3.9 光相関法

溶液中に分散している粒子は 0°K 以上では、熱運動効果により粒子相互間においてランダムな運動を行っている。粒子の運動速度および方向は各粒子の大きさに直接関係しているため、これらの情報を得ることにより大

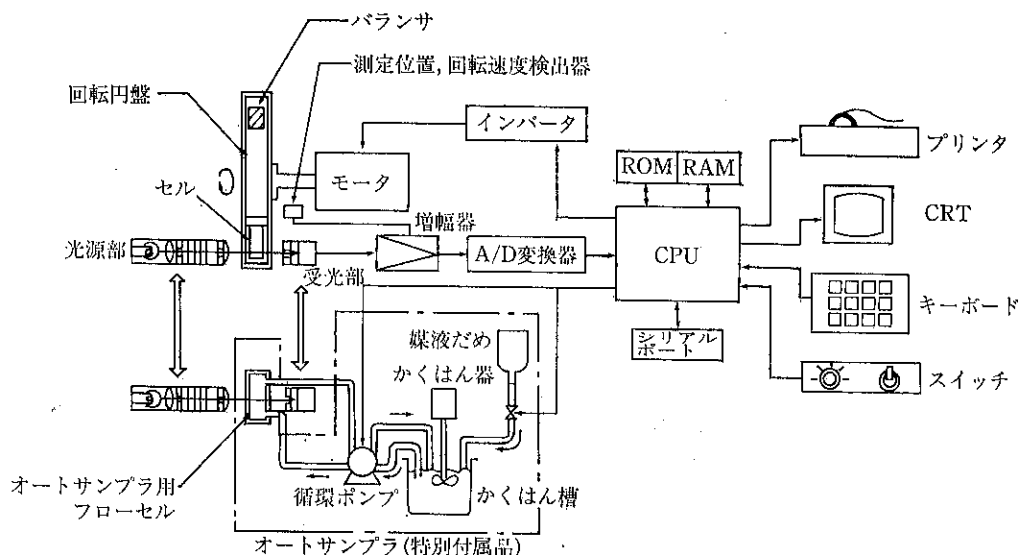


Fig. 4 遠心沈降式光透過法による粒度分布測定装置（島津製作所）

きさを決定することができる。例えば、Malvern 4600 サブミクロン・パーティクルサイザー³⁷⁾は、レーザ光(He-Ne)をこの溶液中の粒子に照射し、その散乱光の変動を光電子増倍管によって検出し、時間特性による位置変動および相関関係 $g(\tau)$ を求め、さらにマイクロコンピュータによって拡散係数 D および粒子径を算出できる。

$$g(\tau) = 1 + (-2DK^2\tau) \quad (4)$$

$$(4) \text{ 式で } K = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

λ : レーザの波長

θ : 測定角

$$\text{粒子径 } D_p = \frac{kT}{3H \cdot nD} \quad (5)$$

(5) 式で k : ボルツマン定数

n : 溶媒の粘度

T : 温度

測定可能な平均粒子径の範囲は、 $5\text{\AA} \sim 3\mu\text{m}$ である。

Fig. 5 に光相関法による測定、操作の原理を示す。

最近、この種の国産品³⁸⁾も市販され平均粒子径ばかりでなく、粒度分布の解析も可能になりつつある。

3.10 電気的検知帯法

電解質溶液などの電気電導性のある溶液中に試料粉体を分散させて懸濁液をつくり、懸濁した粒子一つ一つを細孔を通過させ、その両端に置いた電極によって瞬間的な電圧効果のパルスを計数し、粒子体積による粒度分布を得るコールター・カウンターは精度が良く、測定に要する時間が短い特徴がある。最近エレクトロニクスの進歩に伴って、より高度な形式のものが市販されている³⁹⁾。

(Fig. 6)

コールター・カウンターの抵抗変化検出部の代りに、静電容量検出を用いたマイクロセルカウンター法⁴⁰⁾がある。これは、病院や研究所などで主として血球の計数測

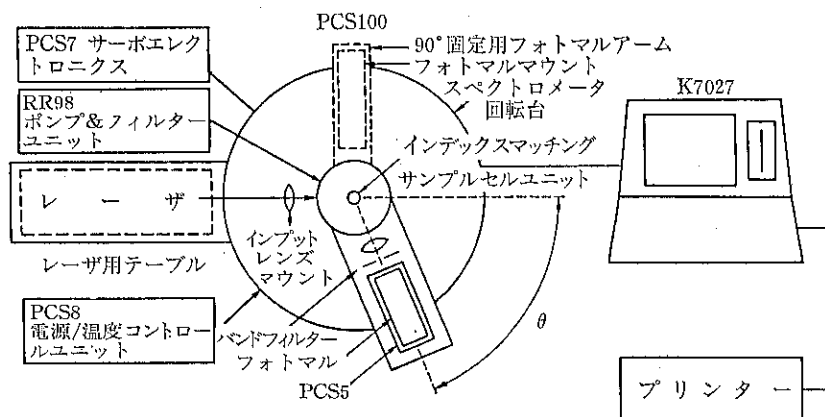


Fig. 5 光相関法の測定操作の原理

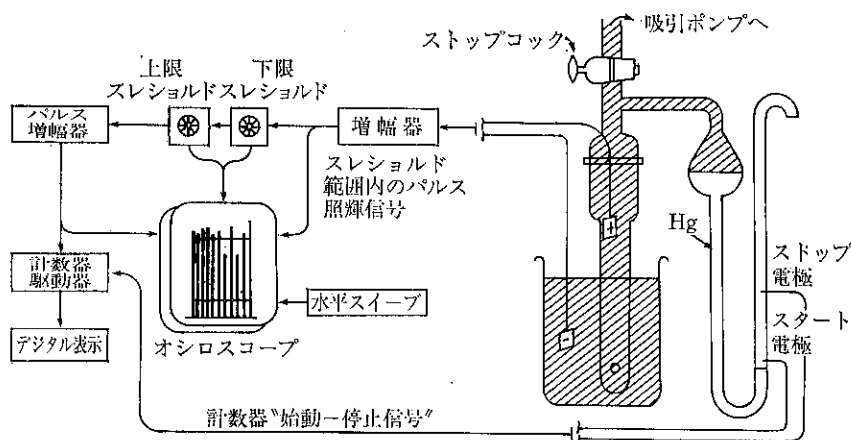


Fig. 6 コールター・カウンター

定に利用されてきたが、最近では、粉体の粒度分布測定に应用されるようになった。

3.11 その他の測定法

3.11.1 ホログラム法

多くの場合、粉体試料を採取後分散して粒度分布を測定している。したがって、静的粒度分布を測定しているため、必ずしも環境下の粒度分布を示しているとは限らない。固体レーザおよびガスレーザを使用してホログラム法によって気相中の微粒子の動的粒度分布を測定することができる。この方法によって、現在、空港の霧の発生、進行状態や雨雲の発生、移動の状態が測定されているが、動的粒度分布測定法として他の分野への応用が期待される。

3.11.2 レーザ回折法

懸濁液の流れる試料セルに He-Ne ガスレーザをあてると光は粒子によって回折される。この回折光をレンズによってフォーカルプレーン上に集光すると回折像が得られる。レーザ回折法は、この回折像に含まれている粒子径に関する情報を、フォトディテクターシステムとマイクロコンピュータにより解析、演算して粒子径分布を求めるものである。代表的装置として CILAS 製 Laser

Granulometer がある⁴¹⁾。(Fig.7 参照) 最近、国内からもこの種の装置(島津レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-1000)⁴²⁾が市販されている。

3.11.3 カスケードインパクター法

粉塵気流をノズルから吹出させ平板に衝突させると、ある粒子径より大きい粒子は平板に衝突して付着し、細かい粒子は気流とともに衝突することなくそれてしまう。カスケードインパクター法はこの原理を利用したものであり、順次小さくしたノズルと平板からなる幾組かのインパクターを直列に重ねて使用すれば、0.2~10 μ m 程度の大気塵を測定することができる。付着粒子を重量法で測定する内外のカスケードインパクターが市販されている⁴³⁾⁴⁴⁾。

4. 比表面積測定³⁾

粉粒体の比表面積を知ることは、化学反応に使用する固体触媒の活性、吸着プロセスにおける吸着剤の分離効率などを検討するうえで重要な手がかりになる。粉粒体の比表面積測定法のおもなものを Table 3 に示した。これらの測定の原理は比較的古く、20世紀中頃まで理論的および実験的に確立されたものが多い。これらの測定法のうち、以下には特に粉砕操作に関連して用いられて

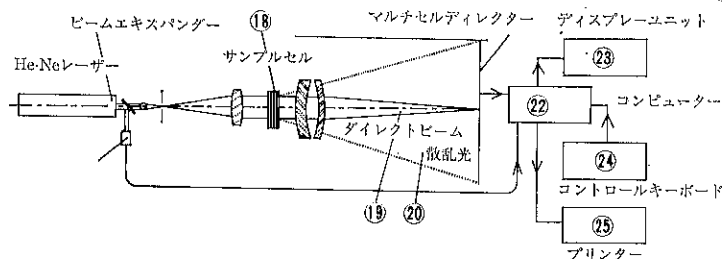


Fig. 7 Laser Granulometer

Table 3 おもな粉粒体の比表面積測定法

1. 気体吸着法
 - (1) BET 法
 - (a) 多点法
 - (b) 一点法
 - (2) Harkins-Jura の相対法
2. 液相吸着法
3. 湿潤熱法 (Harkins-Jura の絶対法)
4. 流体透過法
 - (1) Kozeny-Carman 法
 - (2) Knudsen 法
5. 沈降法
6. その他の方法

いる BET 吸着法と流体透過法について述べる。

4.1 吸着法

吸着法は低温で粉体の表面へ気体(一般に窒素)を吸着させ、気体分子の粒子表面上に占める面積から粉体の全表面積を求める方法である⁴⁵⁾。

測定の際、気体吸着量と圧力の関係については、BET の式

$$\frac{P}{Q(P_0 - P)} = \frac{1}{Q_0 C} + \frac{C-1}{Q_0 C} \frac{P}{P_0} \quad (6)$$

を利用する。

上式で、P は気体の圧力、P₀ は気体の飽和蒸気圧、Q は試料への気体吸着量、Q₀ は単分子層形成に要する

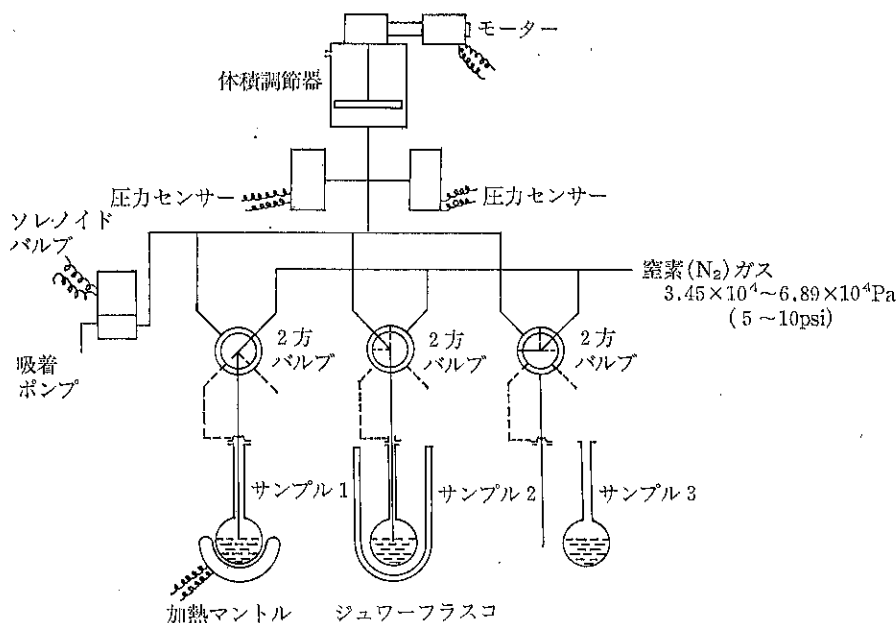


Fig. 8 BET 一点法による比表面積測定装置

吸着量, C は定数である。

窒素吸着法は多点法による測定が好ましいが、多くの労力を要するため、操作、算出および図形化などの自動化が行われている。また、操作を簡単、迅速化するための一点法 (Fig. 8) や比較法などの装置が普及している。なお、窒素の代りに常温付近で水蒸気⁽⁴⁶⁾やメタノール⁽⁴⁷⁾を吸着させて比表面積を測定する方法も用いられてきた。

吸着量の測定法としては (1) 容量法、(2) 重量法、(3) ガスクロマトグラフの利用法などがある。

4.1.1 容量法

おもなる装置としては、Micromeritics 社の比表面積自動解析装置 2200 シリーズ、自動比表面積・細孔分布解析装置、デジソープ 2500、2100-01、オーア式比表面積・細孔分布解析装置 2100D、高速比表面積・細孔分布測定装置、アサップ 2400、Quantachrome Powder Technology Instrumentation の Autosorb-6、Carlo Erba Strumentazione の A universal rapid gas adsorption analyzer-sorptty 1750 などがある。国産のものとしては、木下式表面積測定装置 KR-300、柴田科学迅速表面積測定装置 SA-1000 などがある。

4.1.2 重量法

おもな測定としては、Cahn の electrobalance を使用したものがある⁽⁴⁸⁾。

4.1.3 ガスクロマトグラフ法

この測定法は試料を充てんしたセルに吸着占有面積の

わかっている窒素とキャリアガスとなるヘリウムの混合ガスを流し、液体窒素 (沸点 -195.8°C) で冷却して試料粒子の表面に窒素分子を物理吸着させる。つぎにセルを水の入った容器に浸して常温にもどし窒素ガスを脱着させる。この脱着で生じる窒素ガスの濃度変化を TCD (熱伝導検出器) で検出し、BET 一点法にもとづき比表面積を計算する。ガスクロマトグラフを利用して $0.03 \text{ m}^2/\text{g}$ のステンレス鋼から $1,843 \text{ m}^2/\text{g}$ の粒状活性炭まで測定されている。測定の再現性は、CV 値 (変動係数) が 1% 以下で非常に正確であるといわれている⁽⁴⁹⁾。代表的装置として Micromeritics 社の流動式比表面積自動測定装置、フローソープ II 2300 がある。システムを拡張することにより多点法比表面積測定や細孔分布測定が可能である⁽⁵⁰⁾。

4.2 流体透過法

流体が粉体充填層を透過するときの透過度から、粉体層を構成している粉体の比表面積を測定することができる。この方法は操作が簡単であるうえ、迅速に測定するために広く利用されている。粉体層中の流体の流速が粘性流の場合は、Kozeny-Carman の式⁽⁷⁾によってその比表面積が求められる。

$$Sw = \sqrt{\frac{1}{5} \cdot \frac{\Delta P \cdot A \cdot t}{\mu L Q_f} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}} \quad (7)$$

(7) 式で Sw は粉体の比表面積、 ϵ は試料充填層の空隙率、 ρ_p は粉体の密度、 μ は流体の粘性係数、 L は試料

充填層の層の厚さ、 Q_t は試料充填層内通過流量、 ΔP は試料層両端の圧力差、 A は試料層の断面積、 t は Q_t の流量が試料層を通過するに要する時間である。したがって任意の試料層を通過する流量とその通過時間 t およびそのときの圧力差 ΔP を測定すると粉体の比表面積 S_w が求められ、その値から式(8)によって平均粒子径 D_p を計算することができる。

$$D_p = \frac{6}{\rho_p S_w} \quad (8)$$

わが国の実験室や研究室などでは、Kozeny-Carman の式にもとづく恒圧通気法による比表面積測定が広く普及している。

流体透過を利用した他の測定法の例として、セメントの比表面積測定に用いられている Blaine 法⁵¹⁾がある。また、分子流による測定装置としては Knudsen 式透過率計⁵²⁾が用いられている。

5. 粒度分布および比表面積測定の問題点

粉粒体の粒度分布および比表面積測定には、前述のように種々の測定法があり、それぞれ特徴がある。それらを比較して優劣をつけることは困難である。

現在および将来重要と思われる方法は、(1) 影像解析法(顕微鏡法)(2) 光透過遠心沈降法、(3) 電気的検知帯法、(4) 光相関法、(5) 吸着法などがある。

粒度分布測定における誤差の原因について神保は、(1) 材料採取時の偏り、(2) サンプリング、縮分における誤差、(3) 適性測定対象粒径と試料粒径のずれ、(4) 測定に対する乱れ、(5) 粒子の凝集、(6) 測定者の測定誤差、(7) 粒径算出時の計算法、仮定のとりかた、(8) 粒径の定義、粒径換算時の誤差などを挙げている⁷⁾。測定装置が自動化されている場合、(1)、(2)、(5)など測定の際特に留意する必要がある。

また、粒度分布の表示法などについては、今後 ISO における粉体関係の国際規格の動向などに注目する必要がある⁵³⁾。

6. 結 言

最近の粉体の粒度分布および比表面積測定法を主として測定装置を中心として論じた。これらの測定装置はそれぞれ特徴があるので利用者は十分検討の上、対象とする粉体について目的にあった機種を選定しなければならない。

粉体を取扱う研究者、技術者にとって、粒子の形状、大きさ、粒度分布および比表面積などは極めて重要な特性であり、今後この方面の研究、特にプロセスおよび、

コンピュータとのオンライン化が進み、さらに粒度のコントロールへと発展することを期待したい。

本稿は限られた紙面であり、記述が広範囲にわたるので詳細については引用文献などを参考にさせていただきたい。

本稿を執筆するにあたりホソカワミクロン、島津製作所、野崎産業、日機装、日科機、丸文、筒井理化学器械、堀場製作所、東亜医用電子、セイシン企業をはじめ多くの会社から送付された資料を参考にさせていただいた。これらの関係各社に感謝の意をあらわす。

参 考 文 献

- 1) 高坂彬夫：微粉体の粒度測定技術，粉碎，[21]，40～49 (1976)。
- 2) 高坂彬夫：マイクロコンピュータと粉体粒度測定，粉碎，[25]，74～87 (1980)。
- 3) 高坂彬夫：粉粒体の比表面積測定技術，粉碎，[28]，58～69 (1984)。
- 4) 高坂彬夫：粉体の粒度分布および比表面積測定技術，島津科学機器ニュース，[193]，4～10 (1984)。
- 5) 高坂彬夫：粉体の粒度分析および比表面積測定，東北大学選鉱精錬研究所依頼講演 (1983)。
- 6) 八嶋三郎編：粉碎と粉体特性，粒度分布および比表面積測定(高坂彬夫，分担執筆) 21～34 (1986)，培風館。
- 7) 神保元二：サブミクロン粒子の粒度分布測定，化学工学，51，[2]，118～122 (1987)。
- 8) 粉体工学会(粒度測定グループ会)：最近の粒度分布測定の総合的比較検討 (1987)。
- 9) Kurt Leschonski：Die On-Line-Messung von Partikelgrößen-Verteilungen in Gasen und Flüssig-Keiten，Chem Ing Tech，50，[3]，194～203 (1978)。
- 10) N. G. Stanley Wood, G. L. Liewellyn and T. aylor：On-stream particle size, concentration and velocity measurements by auto-correlation of scattered laser light, Powder Technology, 29, 217～223 (1981)。
- 11) 高坂彬夫，松田良弘，鈴木正平：硫酸カルシウム二水塩のオンライン粒度分布測定，化学工学協会米沢大会，講演要旨集，85～86 (1985)。
- 12) 水井克也：スーパーセパレータ MSS 型，粉体と工業，[8]，57～60 (1980)。
- 13) 筒井理化学器械：スーパーマイクロシープ，カタログ。
- 14) セイシン企業：オクタゴン 200，清新，[11]，10

- (1987).
- 15) 日本ミリポア・リミテッド: 技術ゼミナール資料.
 - 16) Cambridge Instruments: Cambridge Quantimet 720 Image Analysers, カタログ.
 - 17) Millipore: HMC Particle Measurement Computer System, Bulletin MB 402.
 - 18) Shimadzu: ボシュロム, オムニコン 3500, 画像解析装置, カタログ CA 062-048.
 - 19) Joyce-Loebl: Magiscan Image Analysis Systems カタログ.
 - 20) Zeiss: Photom IBAS カタログ.
 - 21) 東洋インキ: Luzex 画像情報処理システム, カタログ.
 - 22) 日陶科学: カラーテレビ顕微鏡システム, カタログ.
 - 23) システムサイエンス: 粒子測定装置 CA-7, 仕様書.
 - 24) Zeiss: 粒度分布測定器, TGA 10, カタログ.
 - 25) 筒井理化学器械: アンドレアゼン・ピペットによる粉末粒度の測定と使い方.
 - 26) 細川粉体工学研究所: 沈降式自動粒度分布測定装置, ホソカワミクロンセジメンピュータ (SPT-G), 粉碎, [28], 136~138 (1984).
 - 27) 島津製作所: 粒度分布自動測定装置, RS-1000, カタログ CA 064-008C.
 - 28) 荒川正文, 下村玄, 今村晃, 矢沢尚彦, 彼谷憲美, 北井宏美: 遠心バランス法による粒度分布測定, 粉碎, [29], 21~27 (1985).
 - 29) 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], 42~53 (1983).
 - 30) Seishin: Micro photo sizer SKA-5000, カタログ.
 - 31) 島津製作所: 遠心沈降式粒度分布測定装置 SA-CP 3, カタログ CA 064-054.
 - 32) 堀場製作所: 超遠心沈降式粒度分布測定装置 CAP A-700, カタログ.
 - 33) 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).
 - 34) 清水勲: 粒子群の直径, 濃度, 速度の光学測定 化学工学, 47, 556~560 (1983).
 - 35) 島津製作所: 粒子径解析装置(セディグラフ) 5000, カタログ CA 062-0148.
 - 36) Sankyo: レーダルX線粒度分布測定器, カタログ.
 - 37) Malvern: Malvern 4600 photon correlation particle analyser, カタログ.
 - 38) ユニオン技研: ダイナミック光散光度計 DLS-700, カタログ.
 - 39) 日科機: コールター・マルチサイザー, カタログ.
 - 40) 東亜医用電子: 粒度分布記録装置 PDA-400, カタログ.
 - 41) セイシン企業: シーラスレーザ粒度分析計, モデル 715, カタログ.
 - 42) 島津製作所: レーザ回折式粒度分布測定装置, SA LD-1000, カタログ CA 064-093.
 - 43) Nihon Kagaku Kogyo: Andersen particle fractionating sample Model 5600, カタログ No. 505.
 - 44) 島津製作所: 噴射衝撃式粒度分布測定装置, CS-1000, カタログ.
 - 45) 高坂彬夫, 河野裕彦, 松田良弘: 合成および天然ゼオライトの窒素吸着特性, 化学工学協会, 第52年会講演要旨集, 130 (1987).
 - 46) 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).
 - 47) 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測定, 材料, 35, [398], 1263~1266 (1986).
 - 48) Cahn Instruments/Division of ventron: Recording electrobalance Model RG カタログ.
 - 49) 島津製作所: 比表面積の機能的測定システムの誕生 島津アプリケーションニュース, 粉粒体測定, [20], CA 062-064.
 - 50) 島津製作所: 流動式比表面積自動測定装置, フローソープ II 2300, カタログ CA 062-068.
 - 51) 筒井理化学器械: プレーン空気透過装置, 粉末度測定器, カタログ.
 - 52) 島津製作所: クヌードゼン式透過率計1401形, カタログ CA 093-009.
 - 53) 向阪保雄: ISO (International Standardization Organization) における粉体関係国際規格の動向, 化学工学, 51, [2], 103~105 (1987).

液相法による超微粉の製造

平野 眞一*

Shin-ichi Hirano

1. はじめに

セラミックスの製造過程と性質は、原料として用いる粉体の性質によって決まるといっても過言ではない。通常 1200°C 以上の高温を必要とするチタニア (TiO₂) の緻密な焼結体が、金属アルコキシドの加水分解法によって調製された超微粒の原料粉末を用いれば 900°C で得られる。焼結の駆動力は粒子の表面エネルギーに関係しているもので、原料粉体の粒径が小さくなればなるほど、焼結速度が大きくなる。このような焼結性の優れた粉体を用いることによって、焼結操作が容易になり、かつ、セラミックスの性質を決める重要な因子の 1 つである微細組織を制御したセラミックスの製造が可能となる。非酸化物系のファインセラミックスには、難焼結性物質が多く、高密度焼結のための原料の微粒子化が必須となってきた。一方、粉体粒子そのものを分散状態または粒子のまま用いる場合には、単一粒子の特性が材料の性質を決定づける。現在、磁気テープ用として大量に利用されている γ -Fe₂O₃ 粒子や塗布用高密度垂直磁気記録媒体としての応用が検討されているバリウムヘキサフェライト粒子などでは、微粒子化に伴って、単一磁区構造になり保磁力が向上することに加えて、高密度化とともに塗膜の均一性や膜表面の平滑性を向上させることが指向されている。さらに、従来の顔料、印刷用ペースト、研磨剤、潤滑剤、充填剤などにおける調粒に加えて、触媒の分野における微粒子化が進んでいる。光による水の分解反応を利用した水素製造では、超微粒子半導体を用いることによって、生成した電子や正孔の半導体表面への移動が容易となり、水素の生成効率が向上している。また、電子回路は軽薄短小化の傾向にあり、新実装材料と

して超微粒子が応用されつつある。特に、超微粒子には、塊にない物理、化学、電子、磁気、光学特性の特異性を示すものがあり、単独粒子として、また薄膜、厚膜、表面コーティングとして微構造を制御するとともに、ハイブリッド化を指向した “tailored materials” の開発が盛んになってきた。

このようなセラミックス材料の高機能化に伴って、(1)純度、化学組成、(2)結晶性、結晶構造、(3)1次粒子の形状と粒径分布、(4)粒子の凝集状態、(5)粒子の表面状態などの諸特性を使用目的に応じて制御した微粒子の調製法についての研究開発が活発に行われている。本稿では、セラミックス粉末の液相合成法を概観し、演者の研究室での研究結果の一端として、結晶性セラミックスのプロセッシングについて紹介する。

Table 1 超微粒子の製造法

(A) Breaking-down process	
—液相 (化合物の溶湯の噴霧・衝撃による微細化法)	
—固体	—気体の吹付けによる粉砕法
	—機械的粉砕法
(B) Building-up process	
—気相	—気相化学反応法
	—蒸発凝縮法
—液相	—溶媒蒸発法
	—沈殿法
—固相	—熱分解法
	—固相反応法

2. セラミックス超微粒子の合成

超微粒子の製造法には Table 1 に示すように、(A)粗粒子を粉砕することによって微粒子化する Breaking-down process と、(B)超微粒子を原子またはイオンから

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

核生成・成長過程を経て合成する Building-up process とがある。前者の方法では、 $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子を効率よく製造するのは一般に困難であり、また不純物の混入と粒子に導入された歪みが問題となる。高純度で形態を制御した超微粒子の製造には後者の製造法が優れており、その適用が増してきている。この Building-up process は、超微粒子の合成工程に関与する原子またはイオンが気相にあるか、液相または固相にあるかによってさらに分類される。

3. 液相法の分類

液相に関与する粉体の製法には、融液法と溶液法がある。融液法は、目的とする物質の融液を液滴にして冷却固化させる溶射噴霧法またはプラズマジェット法があり、金属粉体の製造には広く用いられている。しかし、セラミック粉体では一般に、融点が高く、分解溶解したり、多形変態する化合物が多いこともあって、応用が限られている。溶液法は、金属塩溶液から溶媒を蒸発除去して所望の溶質を析出させる溶媒蒸発法と沈殿剤の添加や加水分解によって、溶質の濃度が溶解度積をこえて過飽和となって沈殿の形で溶液から分離する沈殿法に大別される。溶液法は、気相法に比べて、組成の制御が容易であり、また、多成分系の化合物の合成や、他成分の微量添加に優れている。この方法では、多量の溶液を取扱うことが必要となるので、溶媒からの溶質の分離と乾燥工程の管理が生産性とコストに強く影響する。

3.1 溶媒蒸発法

沈殿法においては、多量の溶媒から沈殿を分離・洗浄する必要があり、また、沈殿剤の混入の除去と組成の偏析を解決しなければならない。これらの問題を解決する一つの方法として溶液を微小液滴に分割して急速に溶媒を蒸発させる溶媒蒸発法が開発された。多成分の塩の混合溶液を濃縮する場合に、溶媒に対する塩の溶解度がそれぞれ異なるために、化学的均一性が損なわれ、成分の偏析が起こる。それ故、溶液を小滴にして脱溶媒させる。通常は、溶液を噴霧にする。噴霧法を用いると、溶媒の蒸発に伴って成分の蒸発がなければ、粉体粒子の成分は原料溶液中での成分と同じであり、複酸化物の組成制御が容易となる。この方法は、さらに、溶液の小滴の噴霧の処理方法によって、(1)凍結乾燥法、(2)噴霧乾燥法、(3)噴霧蒸発熱分解法のように、粉体の工業的生産にも使用される方法に細別される。噴霧法で得られる粉体は、一般に球状であり、造粒しやすい。

3.2 溶液法

溶液に沈殿剤を添加して化合物を生成させる溶液法には、共沈法、均一沈殿法、加水分解法などがある。合成された沈殿物は、濾過、洗浄、乾燥、必要ある場合は熱分解工程を経て、原料粉体となる。

3.2.1 共沈法

金属塩の混合溶液に沈殿剤を添加して、各成分の均一混合沈殿物を得、これを熱分解することによって多成分系酸化物を合成する方法である。

酸素センサーまた高粘性セラミックスとして応用されている安定化または部分安定化ジルコニアセラミックスの原料粉体が、 ZrOCl_2 と YCl_3 の混合溶液の中和または加水分解沈殿物の加熱によって製造されている。

誘電体として大量に用いられる BaTiO_3 は、 BaCO_3 と TiO_2 の固相反応による製法の他に、目的とする陽イオン比をもつ特別な中間化合物を利用しても合成される。塩化バリウム水溶液と塩化チタニウム溶液とを $\text{Ba}:\text{Ti}=1:1$ となるように混合する。この混合溶液を 80°C に加熱してシュウ酸溶液に滴下すると白色の $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が沈殿する。この沈殿物の 550°C 以上での熱分解によって、化学量論組成の焼結性のよい BaTiO_3 粉体が得られる。

磁性材料として重要なフェライト粉体の製造には、組成の均一性、粒径や粒の形態の制御の容易さのために、共沈法が有効に利用されている。鉄、亜鉛、ニッケルまたは鉄、亜鉛、マンガン塩化物あるいは硫酸塩の混合水溶液に当量よりやや過剰の水酸化ナトリウム溶液を加えて、空気酸化することによって粒度と粒形態の整ったフェライト粉体が生成する。

この方法で粉体を製造する場合には、沈殿する塩によって、沈殿の濾過や水洗の工程、熱分解時の温度や発生ガスが異なること、また、熱分解による仮像や陰イオンの粒成長や粒の形態に及ぼす影響などの問題があるために、粉体の性質や製造コストに差が生じる。

3.2.2 均一沈殿法

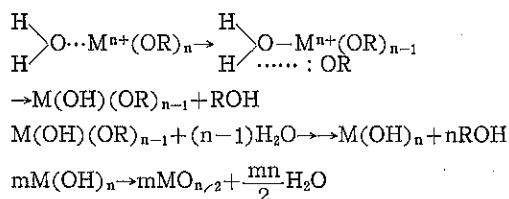
沈殿法は、元来、無機分析化学において金属イオンを化合物中から分離定量するために用いられてきた方法である。分析化学における分離過程では、溶液の pH によって金属イオン水酸化物の沈殿条件が異なる性質（溶解度積の差）を利用するが、逆に、沈殿生成物の化学組成の均一性を必要とする微粉体の製造法においては溶解度の差が問題となってくる。均一沈殿法は、組成の偏析を避けるために、沈殿剤を溶液中での適当な化学反応によって生成させ、均一な沈殿反応を起こさせる方法である。

3.2.3 水熱合成法

高温高压の水または水溶液(熱水)が関与する水熱反応を利用して結晶を合成する方法である。金属の熱水との反応によって酸化物微粒子を合成することが可能であり、鉄粉から 600°C 以下の低温で結晶性の高い Fe_3O_4 の微粒子が合成されている。また、金属塩と熱水との反応によって、結晶粒子が容易に合成されており、高純度で結晶性のよい部分安定化ジルコニアの均一粒が得られている。また、この方法によって、天然鉱物原料の精製や、鉱物を熱水によって分解し有用な微粒酸化物結晶を合成することができる。ジルコン(ZrSiO_4)からのジルコニア(ZrO_2)や、イルメナイト(FeTiO_3)からのチタン酸化物とマグネタイト(Fe_3O_4)の合成などの例がある。

3.2.4 有機金属化合物の加水分解法

セラミックスの高機能化に伴って、より高純度化し、さらに微構造を制御した“tailored ceramics”の調製が要求されるようになってきた。有機金属化合物の加水分解による酸化物超微粒子の合成法は、他の化学的調製法に比べて、より高純度で均一な微粒子を得る方法として優れている。金属アルコキシド(金属アルコレート)は、一般式 $\text{M}^{n+}(\text{OR})_n$ (M: 金属元素, R: アルキル基)で表わされる化合物であり、酸素を介して炭素と結合する $\text{M}-\text{O}-\text{R}$ 結合を有している。アルコキシル基 OR^- は強いルイス塩基であり、容易に加水分解 ($\text{OR}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{ROH}$) されて、高分子縮合物を中間生成物とし、最終的には金属酸化物または水酸化物とアルコールに分解する。



金属アルコキシドは、蒸留または再結晶化によって容易に高純度化されるので、加水分解生成物の純度は高い。

Mazdiasni らは、金属バリウムと四塩化チタンからアルコキシドを合成し、そのイソプロパノールまたはベンゼン溶液の加水分解によって高純度の BaTiO_3 の超微粒子の合成を行っている。合成された BaTiO_3 粒の平均粒径は約 50Å であり、粒径分布も狭く 90% の粒子が 100Å 以下の超微粒子であった。

このように、金属アルコキシドの加水分解法は、興味ある方法であり、特徴をまとめると次のようである。

(1) 適切に金属アルコキシドの種類や組成を選ぶこと

によって、化学的に均一な酸化物を直接沈殿生成させることができる。

(2) 金属アルコキシドの高純度化が比較的容易であり、かつ反応に関係する化学種中には、陰イオンやアルカリイオンのような不純物となるイオンを含まないので、高純度生成物を得ることができる。

(3) 微量の金属イオンの均一な添加が可能である。

(4) 数十 Å から数百 Å までの粒径を有し、かつ粒径分布の狭い超微粒子の調製が可能である。

(5) 室温付近の低温での合成のために、高温が必要な固相反応では得られない低温安定相を合成できる。一方、得られる粒子は化学的に活性であり、また過剰表面エネルギーのために、常温では合成できない高温または高压安定相を準安定的に合成することができる。

(6) 数種の金属アルコキシドは、有機溶媒への溶解度が小さく、また不安定である。このようなアルコキシドは酸化物合成用原料として不適當であり、他の適切な化合物を選択しなければならない。さらにコストを低減させる努力が必要である。

エレクトロニクセラミックス用としての Ba-Ti-O 系酸化物、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 TiO_2 、PLZT などの高性能化が要求される電子材料用原料微粒子の製造法として、アルコキシドの加水分解法の重要性が増してきている。焼結用原料としての高純度アルミナやジルコニア、ムライトなどの微粒子も合成されている。さらに超微粒子ゾルのゲル化によるセラミックスの製法が開発されている。

アルコキシドが化学的に不安定で高価な場合には、精製が容易で、取扱いやすい、比較的安価な他の種類の有機金属化合物が用いられる。金属アセチルアセトナトは $\text{M}-\text{O}$ 、 O' 結合を有するキレート化合物であり、有機溶媒に易溶で、大部分は空気中で安定である。ほとんどすべての金属は、アセチルアセトナトと化学的にも熱的にも安定なキレート化合物を生成する。この金属アセチルアセトナトは、蒸留、昇華の可能なものが多く、精製が可能である。また価格的にも金属アルコキシドよりも有利であり、工業化の際に重要な選択の基準となる。しかし、結合を反映して加水分解は遅く、また段階的に進行する。金属アルコキシドは強いルイス塩基であり、水のみで容易に加水分解するが、金属アセチルアセトナトの加水分解によって目的酸化物超微粒子を合成するためには、アンモニア水によって pH を調節しなければならない。

加水分解前に、金属アセチルアセトナトのアルコール溶液を充分還流し、多核錯体を形成させることによって

均一でかつ結晶性のフェライト微粒子を合成することができる。この方法によって、均一で Na^+ 不純物を含まない高純度でかつ組成を制御した Zn-フェライト、Co-フェライト、Mn、Zn-フェライト、Ni、Zn-フェライトなどのフェライトの合成が可能となった。また、 $\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ と鉄アセチルアセトナトのアルコール溶液の加水分解によって、高い保磁力を有する単独粒のバリウムヘキサフェライト $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ が合成でき、必要ならば La^{3+} や Gd^{3+} を均一に添加できる。

4. セラミックス超微粒子の応用例

新しい機能性材料として、また高機能化のために超微粒子の応用が検討され、また既に利用されている。ここでは、焼結体用および単独粒子としての超微粒子の挙動を調べてみる。

4.1 超微粒子によるセラミックプロセッシング

セラミックスの電氣的、磁氣的、光學的、機械的、熱的などの性質は、焼結過程における物理的、化学的変化に強く依存する。セラミックス粉体のプロセッシングは、製造するセラミックスの特性を決める重要なステップである。市販の TiO_2 粉体では、理論密度の 98% に至るのに $1,230^\circ\text{C}$ 以上の温度が必要であるが、凝集のない均一な TiO_2 超微粒子を用いることによって、同一の密度の焼結体が 680°C で得られる。 840°C の加熱によって、理論密度の 99% 以上の焼結体となる。この結果は、低温焼成と多層薄膜化が指向される電子材料の製造には有効なプロセッシングであることを示唆している。

超微粒子は、活性であるがゆえに表面にガスや水分が吸着しやすい、成形密度があがらない、成形性が悪いなど問題のために、その効果的な取扱いを誤ると十分に特徴を生かすことができない。液相生成助剤を使わず、緻密化の全過程において微構造を調節しつつ高密度な焼結体を調製するためには、次のようなセラミックプロセッシングが必須となろう。(1) 焼結において十分な表面エネルギーを与えるサブミクロン以下の粒径をとり、均一で凝集のない微粒子を原料とし、(2) 空孔が均一に分布し、可能な限り粒子を密充してんした微構造をもつ成形体を得、(3) 適切な熱化学変数 (T, P, 組成, 表面エネルギー) を選ぶ。

$\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ は、マイクロ波帯域において高い誘電率を有する優れた共振器用セラミックスである。しかし、この化合物は $1,420^\circ\text{C}$ で分解すること、また高温で還元されやすいため、低温での緻密な焼結体の調製が必要である。 BaCO_3 と TiO_2 の固相反応では、中間化合物が生成し、また焼結には $1,350^\circ\text{C}$ 以上の加熱が必要で

あるが、金属アルコキシドを用いて合成し、かつ液中での分散性を調節することによって均一な $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ 超微粒子の合成が可能となった。この粒子は、焼結助剤を添加しなくても $1,230^\circ\text{C}$ で理論密度の焼結体となる。得られた焼結体は、 10GHz で誘電率 40.0 を示す。

フェライトの焼結においても、共沈法で合成した Mn、Zn-フェライト微粒子を原料とすることによって、焼結温度が 200°C 以上低下し、従って焼結体の粒径が $1 \sim 2\mu\text{m}$ と従来得られなかった微細組織となることが知られている。

Gupta らは、 Y_2O_3 を少量含む超微粒の正方晶ジルコニアの低温焼結に成功し、粒径 $0.3\mu\text{m}$ 以下のジルコニア焼結体では、約 700MPa 、靱性値 K_{Ic} が $6 \sim 9\text{MN m}^{-3/2}$ という高強度・高靱性となることを見出した。このような特性の向上には、高純度超微粒でかつ Y_2O_3 が均一に分布した粒子の製造が不可欠である。

また、熱膨張係数の異方性のために、焼結が困難であった ZrTiO_4 の理論密度の焼結体が、超微粒子を原料とすることによって調製できるようになった。

4.2 超微粒子の分散状態での応用

塗布型の磁気記録用テープとしては、現在、針状の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面に Co をドーブした微粒子を用い高性能化がはかられている。装置の小型軽量化に伴って高密度磁気テープの開発が緊要となり、従来の面内磁化テープに代って、垂直磁気記録方式が注目されるようになった。Co-Cr 合金などの蒸着薄膜媒体を用いる方法と塗布型の磁性媒体として径が $0.08\mu\text{m}$ 、厚さ $0.03\mu\text{m}$ 程度の六角板状のバリウムヘキサフェライト超微粒子を用いる方法が検討されている。久保らは、ガラス結晶化法を用いて、Co と Ti をドーブした超微粒バリウムフェライトを合成し、保磁力の制御を行なっている。塗布法は、従来の技術を利用でき、信頼性、生産性にも優れているために、超微粒子の合成技術の開発とともに、今後更に応用が進むであろう。

一方、硬質磁性材料として高保磁力が要求されるバリウムヘキサフェライト単磁区超微粒子が、金属アセチルアセトナトの加水分解によって合成されている。

エレクトロニクスデバイスの軽薄短小化、高機能化とともに、セラミック超微粒子の用途が広がってきている。LSI 用多層基板またはハイブリッド IC 用材料として、さらに積層コンデンサー用原料として、高純度、微粒、易焼結性の微粒子が要求されるようになっていく。同様の要求が、抵抗体として RuO_2 粒子に対しても出されている。

超微粒子は、基板、素子、厚膜、薄膜への応用ばかり

でなく、表面コーティング剤としても重要な位置を占めつつある。電子回路・部品や IC パッケージなどの帯電防止用、また、VTR テープの帯電防止にも粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の SnO_2 や TiO_2 超微粒子が応用されるようになってきた。

固体触媒では、反応は表面で進行するので、触媒を構成する固体を微粒子化するか多孔質化させることによって表面積を大きくすることにより、触媒の性能は向上する。触媒の性能としては、活性、選択性、寿命などが考慮すべき重要な因子である。 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 ZnO などの超微粒子を用いたセンサーが開発されている。超微粒化による高感度センサーの作成が可能である反面、経時変化、安定性などの問題の解決が必要である。

5. おわりに

目的とする成形体または焼結体の原料としての超微粒

子の応用とともに、単独の粒子を分散状態で、またはある一定の方向に並べることによって、新しい特異な機能性の発現を導くことが可能となり、高付加価値化する。これは半導体とのハイブリッド化によるデバイス技術の向上にも大きく寄与する領域であろう。

超微粒子のゾルを利用したセラミック繊維との複合化や極微細化組織制御など、今後のセラミックスの開発における超微粒子の応用には夢が多い。

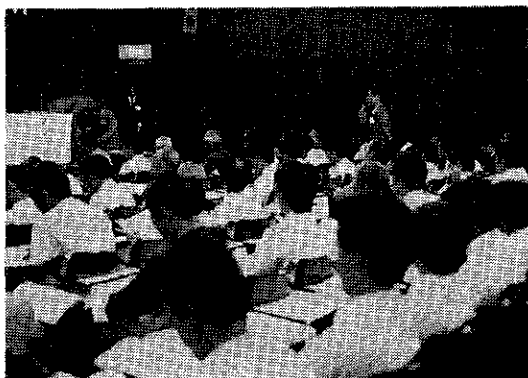
しかし、超微粒子は活性であるが故に、その取扱いは細心の注意が必要であり、製造方法、表面処理の設定や特性制御に關しての系統的な基礎研究が望まれる。また、超微粒子の材料としての応用においては、コストの問題の解決を避けては通れない。生体における超微粒子の作用の解明は、セラミストとしても興味ある問題である。

豆ニュース

—第21回 粉体工学に関する講演討論会—

恒例の粉体技術談話会主催「粉体工学に関する講演討論会」が21回目を迎え、去る昭和62年8月28日（金）9：30～17：00、大阪科学技術センター8F大ホールで開催され、多数の出席者（約270名）のもと熱気あふれる講演と活発な討論が行われた。

今回は近年注目を集めている超微粉にスポットを当て、その製造および微粉体の調整をテーマに選び、下記プログラムに従って、講演と討論が進められた。内容については本誌特集（64頁～97頁）を参照いただきたい。



プログラム

開 会 挨拶

粉体技術談話会 会長

ホソカワミクロン株式会社 理事 吉田 哲夫

セッション1「超微粉の製造」

司 会 京都工芸繊維大学 教授 荒川 正文

講演「液相法による超微粉の製造」

名古屋大学 教授 平野 真一

講演「気相法による超微粉の製造」

京都工芸繊維大学 助教授 堀内 千尋

セッション2「微粉体の調整」

司 会 大阪府立大学 教授 向坂 保雄

講演「メカノフュージョンシステムとその応用」

ホソカワミクロン株式会社 横山 藤平

講演「EST-1による

複写機用トナーの帯電量分布測定」

シャープ株式会社 北畠 保男

講演「微粉体の混練とその応用」

大阪府立大学 教授 宮南 啓

閉 会 挨拶

ホソカワミクロン株式会社 副社長 細川 明彦

気相法による超微粉の製造

埴内 千尋*

Chihiro Kaito

1. はじめに

久保理論¹⁾に刺激されて、超微粒子の研究が始まって²⁾、すでに20年以上の歳月を経た。通常 $1\mu\text{m}$ 以下の径の粉を超微粒子と呼んでいる。不活性ガス中で物質を蒸発させると、蒸発源から飛び出した蒸気が雰囲気ガス分子と衝突凝縮してクラスターを作り、そのクラスターの上に蒸気が吸着して気相成長し、さらに粒子同志が衝突・接合して大きな粒子となる。このような過程は雰囲気ガスの対流中で起こり、その様子は煙が立ち登るように見える。このことから、この方法で作った粉を煙粒子と呼んでいた。Frossati (1977)³⁾たちが銀の超微粒子を

希釈冷凍機の熱交換器に用いて、最低到達温度 2mK という記録を作った以来、このような方法で作った超微粒子が Japanese Powder と呼ばれるようになってきた。ここではアルゴンと酸素の混合ガス中で加熱燃焼させて生成する酸化物粒子を中心にして、超微粉の製造について述べ、対流と温度分布を使って、有機物超微粉や硫化物超微粉が製造できることを示した最近のデータの一部を紹介する。

2. 煙の一般的な形、煙の中、温度分布⁴⁾

Fig. 1 は酸素 (20%) とアルゴン (80%) の混合ガス中で、タングステン線を約 1600°C に加熱燃焼させた

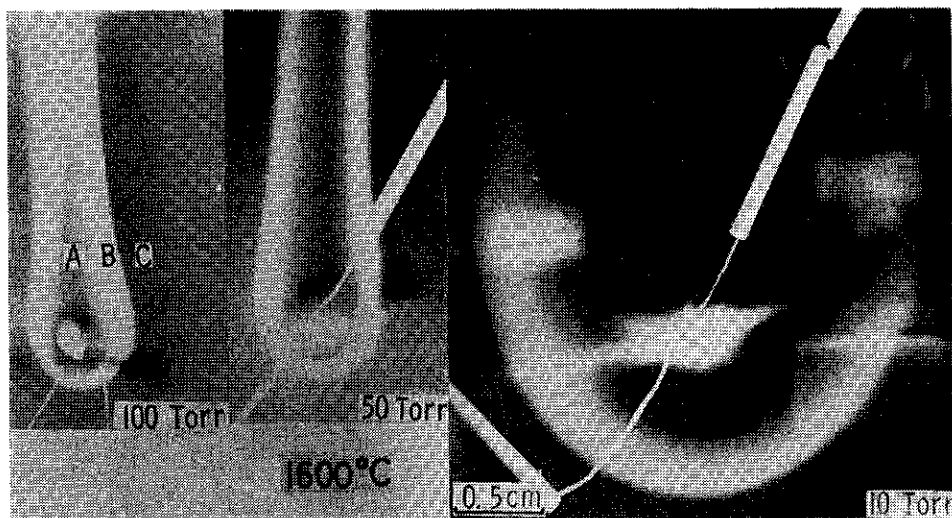


Fig. 1 アルゴン (80%) と酸素 (20%) の混合ガス中でタングステン線を加熱燃焼させたときの煙の外観

* 京都工芸繊維大学工学部
(〒606 京都市左京区松ヶ崎御所海道町)
Tel. (075) 791-3211 (代)

ときに生成した煙の形を示している。この場合、酸化はタングステンの表面で起こり、金属に比べて酸化物の蒸気圧が高い為に、表面酸化物が蒸発し煙となったもので

ある。したがって、金属煙と同様の状況であって、ガス圧を大きくすると、煙の形は細くなる。Fig. 2 は長さ 10cm, 直径 0.5mmφ の Mo 線を図の 0 点で紙面に垂直に張り、アルゴンと酸素の混合ガス圧 100 Torr 中で、1200°C に加熱したときの煙の外観を示している。

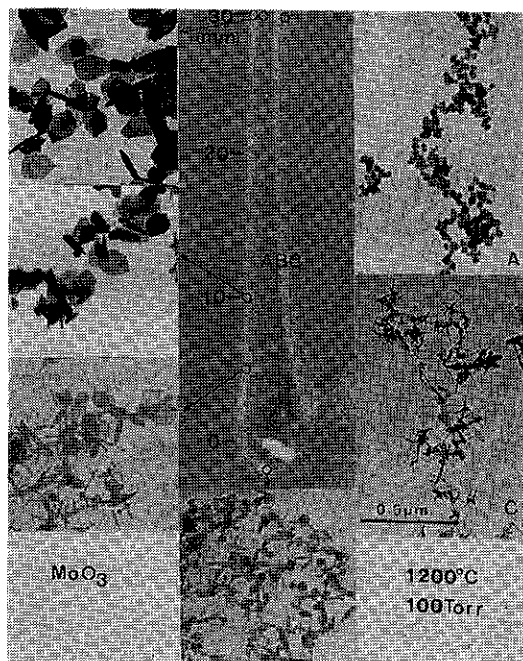


Fig. 2 アルゴン (80%) と酸素 (20%) の混合ガス中でモリブデン線を加熱燃焼させたときの煙とその中の種々の位置で採取した粒子の電顕像

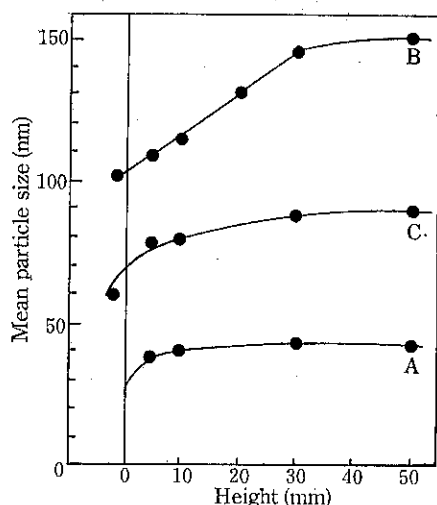


Fig. 3 酸化モリブデン煙中のサイズ分布, A, B, C は Fig. 2 の煙中の各領域に対応している

煙の中に電子顕微鏡用のメッシュをかざして、煙の種々の位置で採集したときの電子顕微鏡像 (電顕像) を示す。粒径や外形は採集場所によって著しく異なっている。

Fig. 3 は Fig. 2 で A, B, C と印した領域での粒子サイズを電顕像から測り、ヒーター (蒸発源) からの高さについてプロットしたものである。粒径変化は高さ 30mm までである。このような傾向は超微粒子において、一般的に観察されることである。

Fig. 4 は煙の周りの温度分布曲線である。測定には直径 20μm 径の特注のクロメルとアルメル線を用いた。

二つの線をスポット溶接して、Fig. 5 に示すような型にして測定した。この径の熱電対は感度が良く、校正は

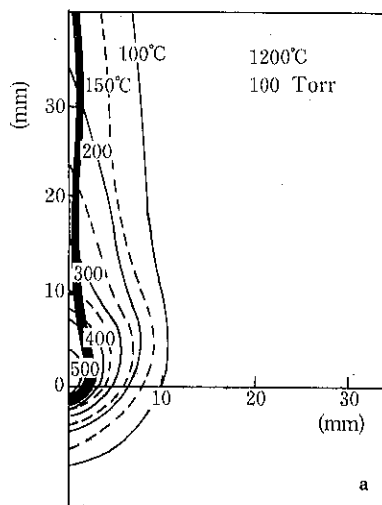


Fig. 4 酸化モリブデンの煙の外観と温度分布

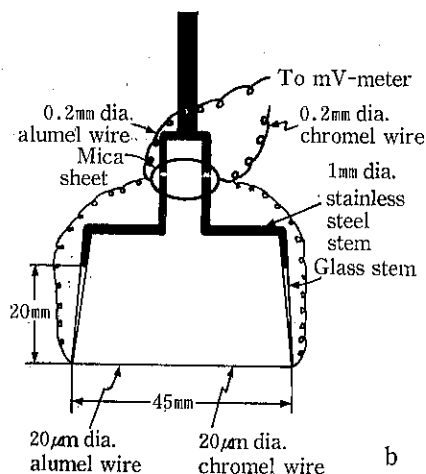


Fig. 5 温度分布測定に使用した熱電対

0.1mm 径のクロメル-アルメル熱電対で行なったが、ドアの開閉によって 0.1mm 径の方は何の変化もしないが、20 μ m 径の方はドアを開けた瞬間に温度変化を示し、人が何回部屋に入ったかがわかるほどであった。Fig. 3 と 4 より粒径変化のみられるのは粒子温度 200°C までである。Mo 線の上 3mm の高さでの温度は 500°C で、この温度での MoO₃ の平衡蒸気圧は 7×10^{-8} Torr となる。したがって、Fig. 3 の粒子径の増加はほとんど蒸気の無いところで起こっており、固体粒子同志の衝突・合体による接合成長がおこっている。このように超微粒子の成長では接合成長が重要な成長機構の一つである。

3. 超微粒子のサイズコントロール⁴⁾

ガス中で加熱によって蒸発した物質は、雰囲気ガスとの衝突によって冷却されて超微粒子となり、ガスの作る対流に乗って上昇する。上昇中に粒子同志の衝突と衝突した粒子の合体という二つの過程によって接合成長する。一様な流れの煙中に平均粒径 $\bar{r}_0$ の粒子が接合成長しながら上向きの平均速度 $\bar{v}$ で上昇しているとすると、その時の粒径は単位体積当りの粒子の総質量(質量密度)を m 、物質の密度を ρ とすると

$$\bar{r} = \frac{mk}{4\pi\rho v} h + \bar{r}_0$$

$$\text{また, } \frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{mk}{4\pi\rho}$$

で与えられる。h は粒子が上昇した高さである。k は温度に依存する接合確率の因子を含んだ比例定数である。上式は接合成長しているとき、粒径は高さに対して、直線的に増大することを示している。粒子の成長は質量密度の大きなすなわち、濃い煙中ほど早くなり、k の温度依存性のために高温の煙中ほど早くなる。このことは超微粒子のサイズコントロールが m と k でもって評価できることを示している。Fig. 1 に示したように、同じ温度で物質を蒸発させるとき、ガス圧が高くなると煙の幅は狭くなり、 m は増大して粒径は大きくなる。蒸発源の温度を高くすると、雰囲気温度が高くなって k が増加するとともに蒸発物質が多くなって m が増し、粒径は大きくなる。したがって、サイズはガス圧や蒸発源温度でコントロールできることであって、実験事実とよく一致している。

4. 超微粉の接合成長機構⁵⁾

クラスターの生成と蒸気の吸着による nucleation and growth の過程は蒸発源の極近傍、数 mm 以内である。超微粉の成長のほとんどは固体の粒子同志の衝突

・合体のいわゆる接合成長 (Coalescence growth) が重要な機構である。粒子の接合温度は多くの物質について調べてみると 200~400°C の低い温度領域にある。これは粒径が小さいことが原因と考えられる。柏瀬等は X 線回折法により、銀粒子のデバイ温度を測定した。平均粒径 15nm の粒子でそのデバイ温度は 156K であって、バルクのデバイ温度 212K よりも低いことを示し、格子振動のソフト化が起っていることを示した。リンデマンの融解公式によると、物質の融点はデバイ温度の二乗に比例する。この式を微粒子に適用し、バルクとの比をとると $T_p/T_b = (Q_p/Q_b)^2$ の関係が成立する。 $T_b = 1233K$, $T_p = 0.541T_b = 667K = 394^\circ C$ となり、粒子のは融点はバルクの値 $960^\circ C$ に比べて下がっていることがわかる。

銀煙を Fig. 8 に示すような方法で、長さ 30mm の一定温度のヒーター中を通過させ、ヒーターに入る前の粒径と通過後の粒径を測って、ヒーター温度に対する粒径変化を調べたものを Fig. 7 に示す。このグラフから銀粒子の接合温度は約 $280^\circ C$ である。ヒーター温度 $400^\circ C$ 以上で、ヒーターに入る前の粒径が 12.5nm のときには、ヒーター通過前後の粒子はほぼ 1 個 1 個単独粒子のようになっていて、粒子の融合が起っていたと考えられた。しかし、 $400^\circ C$ 以下のヒーター中を通過してきた粒子は Fig. 8 に示すように 2 ヶあるいは 3 ヶの粒

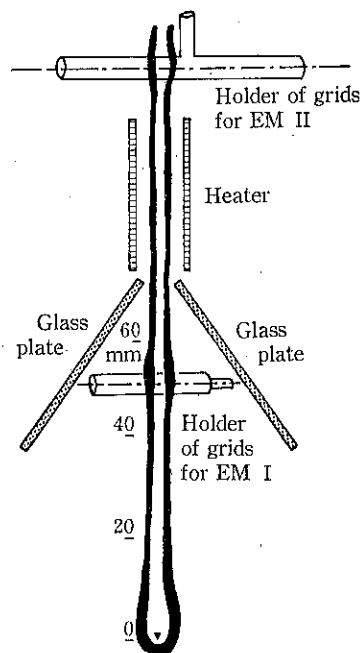


Fig. 6 銀超微粒子の接合成長温度を決める実験の模式図

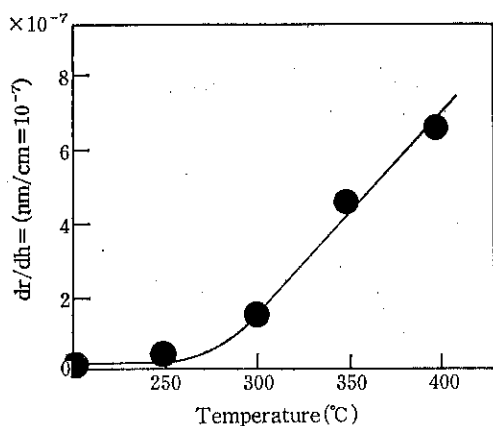


Fig. 7 Fig. 6 のヒーター温度に対する粒径変化

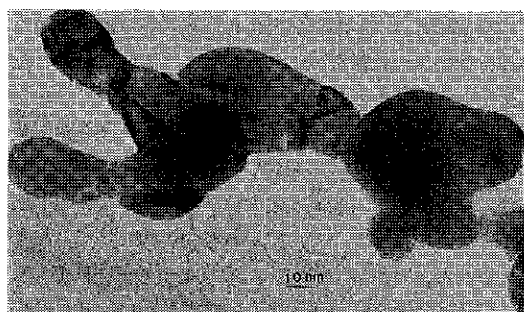


Fig. 8 粒子同志が接合した銀粒子の電顕像

子が連なっていて、粒子同志の接合部分はヒーターの温度が低いほど小さくなっていた。また、ヒーターに入る前の粒径が大きくて、温度が高いときには Fig. 8 のような粒子がよく見られた。このような連なり方をしたときの粒径は粒子が融合して1個の球になったときの粒子径としている。Fig. 7 はこのような仮定のもとに測定した値をプロットしている。たとえば 100nm の粒子同志が接合すると 125nm の粒径となるが、100nm と 50 nm 粒子同志の接合では 104nm となって、大きな粒子と小さな粒子の接合は測定誤差範囲内に入ってしまう。したがって、Fig. 7 の粒径変化は接合成長が盛んに起こっていることを示している。Fig. 7 の 270°C~400°C 間の粒径変化の様子を明らかにするために、粒子間の高分解能電子顕微鏡観察を行なった。その結果、粒子間の接合面は (111) で双晶関係で接合している場合と (100) 面で平行方位で接合している場合であった。(111) の場合は 400°C 以上で、(100) の接合は低い温度の際に多く見られた。

表面電子回折の方法によって測定された表面デバイ温度の値を Table 1 に示す。(111), (110), (100) の順

Table 1 銀の表面のデバイ温度とその融解温度

<i>hkl</i>	θ_s (K)	T_1 (°C)
111	155	385
110	152	359
100	140	264

で表面デバイ温度は低くなっている。これにリンデマンの融解公式を使って、粒子表面の融解温度を算出してみると、385, 359, 264°C と面によって異なる。Fig. 7 の 200~400°C までの粒径変化は主に {100} 面の表面融解による粒子間の接合と考えると実験事実とよく一致する。

以上のように煙中での接合成長は粒径および温度に依存し、液滴状融合と表面融合の二段機構を考えたら説明できることが明らかになった。この実験を通して、結晶状の粉同志の接合には表面エネルギーを最小にするようにして接合し、接合しやすい面としにくい面があることがわかった。このことは粉の焼結を考える際に重要な意味をもつものと思われる。

5. 酸化物超微粉の製法 A, B, C

種々の金属を酸素とアルゴンの混合ガス中で蒸発させて生成する酸化物粒子について、電顕視察によって明らかにした結果を要約すると Table 2 のようになる。また、主な点について述べると次のようになる。

- (1) 金属に比べて、蒸気圧の非常に高い酸化物(MoO_3 , WO_3 , In_2O_3 など) は金属表面に生成した酸化物が蒸発し、煙となる。
- (2) 蒸気圧の高い Mg や Zn の金属は雰囲気中で酸化反応を起こし、 MgO や ZnO の超微粉となる。
- (3) 金属と表面酸化物の蒸気圧があまり変わらないものは金属粒子と酸化物粒子を生成する (Pb と PbO)、
- (4) 酸素分圧によって、構造、形態の著しく異なる酸化物 (SnO , SnO_2 , PbO , Bi_2O_3 など) に分けられる。金属超微粉と特に異なる成長を示すものに Fig. 9 に示すようなテトラポット状粒子がある (ZnO , CdS , CdTe など)。このような成長を示す



Fig. 9 Cds ラトラポット状粒子。Cd 面が成長する場合と S 面が成長する場合で形態が異なる。

Table 2 結晶構造と外形の一覧表

Crystal structure or basic structure	Habit	Oxide
NaCl type	Cube	CaO, CdO, MgO
Layer structure	Plate	SnO, α -PbO, β -PbO, MoO, ZnO, CdS, CdTe
Zinc blende	Plate	
Wurtzite	Tetrapod	
MO ₆	Octahedron	In ₂ O ₃ , WO ₃ SnO ₂
	Truncated one	γ -Bi ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Cu ₂ O
	Complicated polynedron	CuO

物質はセン亜鉛鉱構造とウルツ構造をとる。すなわち金属と異なって極性があることに起因している。粒径が20nm以下のときにはセン亜鉛鉱構造をしている。八つの{111}面のうち、四つは金属面で他の四つはカルコゲン面である。四つの同種原子面のみが成長すればテトラポット状粒子となる⁶⁾。大きな結晶でウルツ鉱となるのはFig.10のCdTe粒子の高分解能電顕像からわかるように、成長欠陥を介してウルツ鉱に変化することによる⁷⁾。

蒸発しにくい酸化物をタングステンボートより蒸発させて作った粒子の構造は、出発物質と異なる相のものや従来知られていない構造のものが生成したり、酸素分圧の変化によって生成相が異なるものがある。たとえばアナターゼ粉末を蒸発して得られる微粉はルチル (TiO₂)

と我々が蒸着膜の結晶化で見出したルチルの還元相Ti₂O₃であった。また、タングステンボートより α -Fe₂O₃粉末を蒸発させると γ -Fe₂O₃超微粉が生成する。これはボートとFe₂O₃の高温反応によってFe₂W結晶が生成したために、酸素過剰の状況が蒸発中に作られたことによるものと考えられる。このことから種々の酸化鉄粉末を出発物質として、酸素分圧をわずかに変化させるとTable 3に示すように種々の酸化鉄超微粉が生成することがわかった⁸⁾。

酸素分圧数 Torr 以上の雰囲気中で高融点の物質の超微粒子を作る方法として、Fig.11に示すようにモリブデンシリサイドを蒸発源として使用することを最近提案した。Fig.12はSiO₂粉末を蒸発させるとき酸素分圧

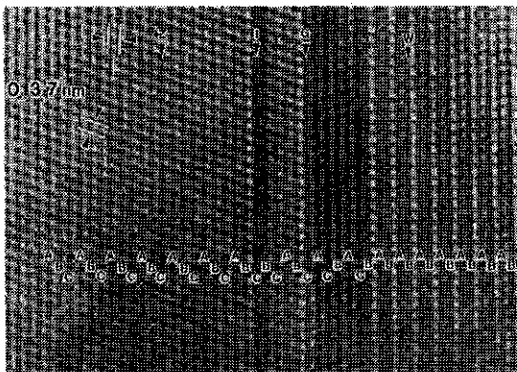


Fig. 10 CdTe 超粒子の高分解能電子顕微鏡像

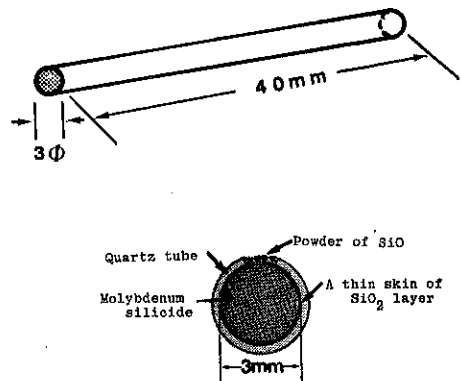


Fig. 11 モリブデンシリサイドを用いた超微粉作製の模式図

Table 3 種々の酸化鉄粉末を蒸発して得られる超微粉

Starting materials	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	FeO	FeO
Atmosphere Ar : O ₂ (Torr)		100 : 0	100 : 0	100 : 0.3	100 : 0.5
Snork Particles	γ -Fe ₂ O ₃	γ -Fe ₂ O ₃	Fe	Fe ₃ O ₄	γ -Fe ₂ O ₃
		α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄		α -Fe ₂ O ₃

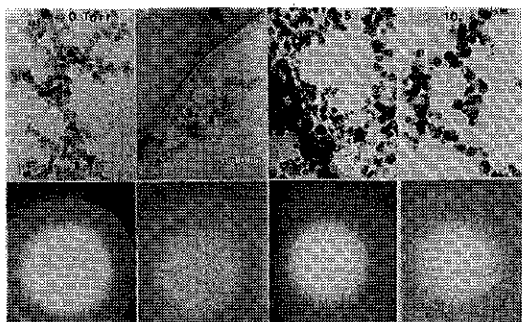


Fig. 12 SiO を蒸発して得られた超微粉. SiO₂ 超微粉が得られた. 全ガス圧は 100 Torr にしてある.

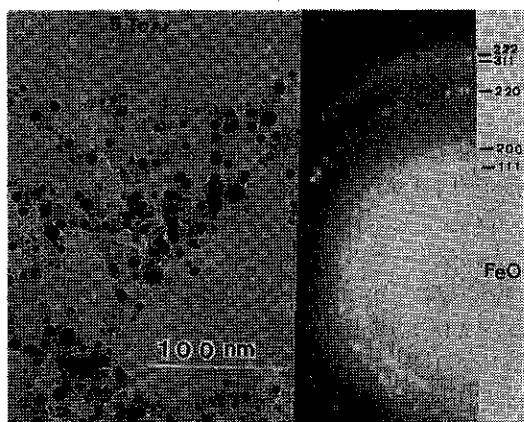


Fig. 13 鉄を酸素分圧 5 Torr のアルゴンガス中で蒸発して得られた FeO 超微粉 (全圧 100 Torr).

が数 Torr 以上になると β クリソバライト結晶が生成していることを示している. これは SiO 超微粉が雰囲気中で酸化反応して SiO₂ 超微粉になったものであり, 酸素分圧が増すとそのときの酸化反応熱によって結晶化することがわかった. また, Fig. 13 に示すように鉄を出発物質として FeO 超微粉が生成することがわかった. このように雰囲気をコントロールすると種々の酸化物超微粉が得られる.

6. 二つの煙の合流法による合金, 複合酸化物の合成¹⁰⁾

混合ガス中で Mo 線を加熱すると Fig. 2 に示したような煙が生ずる. Fig. 14 に示すように, この煙の上方にガラス板を傾けて置くと, 煙はガラス板に沿って流れ再び上昇する. この MoO₃ の煙に対して, 約 40mm 離れた所に, V 字型のニクロムボートにビスマスを入れ,

加熱燃焼させて Bi₂O₃ の煙を作り, Fig. 15 に示したようにガラス板を置き, 煙の流れの方向を変化させた. 二本に分かれていた煙の内側同志が交わって, 三本の煙となる. この煙の中の粒子を調べてみると, 左側の煙の中 P では MoO₃ の粒子だけが, 右側の煙の中 R では γ -Bi₂O₃ の粒子がみられた. 中央の煙の中 Q では MoO₃ と γ -Bi₂O₃ 粒子が得られた. Fig. 15 に示したような位置に, コの字型のヒーターを置き, この温度を 350°C 以上にすると, 中央部分 Q で MoO₃ や Bi₂O₃ 粒子以外に Bi₂MoO₆ や Bi₂(MoO₄)₃ 複合酸化物粒子が得られた.

Fig. 16 はヒーター温度 400°C のときに採集した粒子の電顕像と回折パターンおよび X 線スペクトルを示している. 回折像は粒子が Bi₂(MoO₄)₃ の単結晶であることを示している. X 線スペクトルから Mo と Bi 原子が含まれていることが確認でき, Bi₂O₃ と MoO₃ 粒子の共



Fig. 14 煙の流れの方向をガラス板によって変えた様子

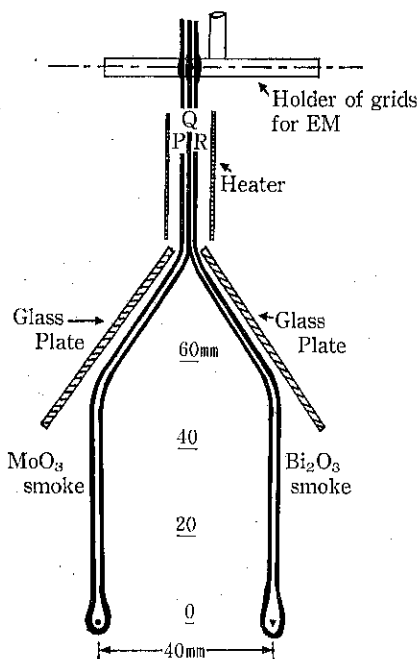


Fig. 15 二つの煙を合流させ複合酸化物超微粉を作る方法.



Fig. 16 Bi_2O_3 と MoO_3 超微粉の融合によって生成した $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ 超微粉

融合で複合酸化物ができたことがわかる。接合成長の実証を目的としてこのような実験を始めたが、宇宙固体粒子の生成に関連してこれまでに $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ 系, Au-Cu 系, Zn-Te 系以外に $\text{Fe-Fe}_2\text{O}_3$, Fe-S 系等で実験して、低温で種々の化合物超微粉が生成することを明らかにした。

超微粒子の接合成長では、煙の上昇する速さ $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 秒という非常に短時間内に融合する。二つの煙をヒーターの近くで合流させ、種々の場所における出現相と温度分布および超微粒子の特性を明らかにした。この方法は最近準結晶超微粒子の作製に応用された¹¹⁾。Fig. 17 に示すように、アルゴンガス圧 100 Torr 中で、V 字型のタングステンボード 2 個を約 8mm 離しておき、一方のボードに Cu, 他方のボードに Al を入れ、1600°C に加熱したときの煙の様子を示している。Cu 煙と Al

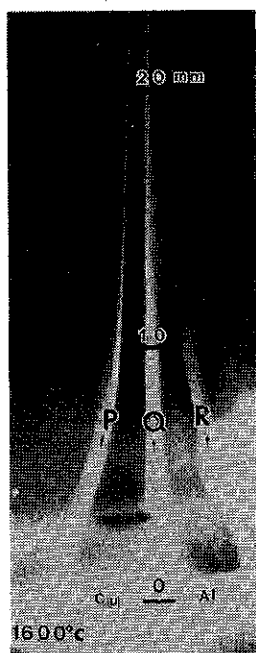


Fig. 17 ヒーターの近くで二つの煙を合流させたときの光学写真

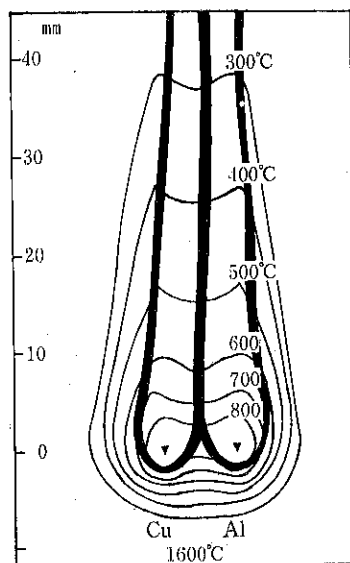


Fig. 18 Fig. 17 の状況の温度分布と煙の外観

煙は互いにヒーターの近くで合流し、三本の煙となって上昇する。Fig. 18 はその時の煙の外観とその周りの温度分布曲線を示す。Q 部分で高さ 30mm で採集した粒子はすべて低温相のもので、同図から予想されるものであった。高さ 10mm では高温相と低温相の混合したものが見られた¹²⁾。

7. 二段ボード法による超微粒子の製法¹³⁾

この方法は対流を利用した低融点物質の蒸発法であって、直接加熱法に比べて一桁から二桁小さい超微粉が容易に得られる。

Fig. 19 に示すように二つのボード I, II を使う。ボード I は定常流を得るために、ボード II は低融点物質の

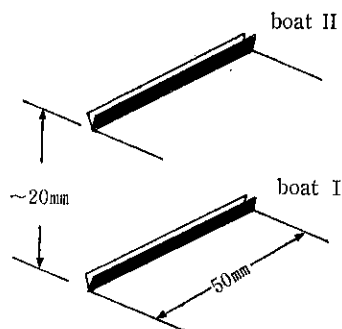


Fig. 19 二つのボードを用いる低融点物質蒸発法

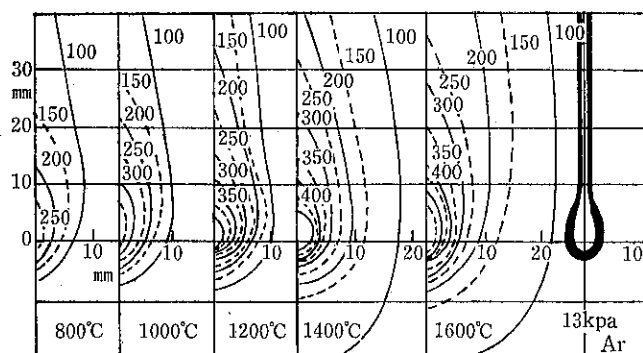


Fig. 20 ガス中の温度分布と対流の様子

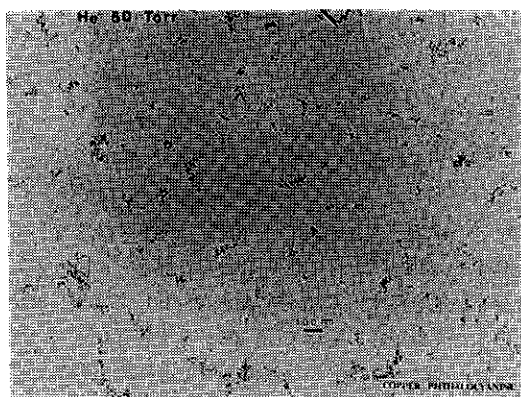


Fig. 21 二段ポート法で作った銅フタロシアン超微粉

蒸発源である。Fig. 20 はアルゴンガス圧 100 Torr 中でヒーター I を種々の温度に熱したときの温度分布とその時の対流の様子を示している。上のボードを石英にし、この中にイオウ、セレンや有機物を置くと、雰囲気温度で超微粒子が生成する。上のボードの位置を変えることによって、約 600°C 位までで蒸発する物質の超微粉が生成する。Fig. 21 はこの方法で作った銅フタロシアニンの 10nm オーダーの超微粉の電子顕微鏡像を示している。

8. 逆二段ボード法による硫化物超微粉の製法

硫化物の超微粉はこれまでほとんどなされていない。それには硫化物が分解することと酸素や窒素のようにイオウの蒸気のコントロールができないことである。いま上のボードの中に金属を入れ、加熱して、Fig. 19 に示したような定常流を作る。下のボードを石英にし、イオウの粉末を入れて、上のボードの直下数 mm のところに置くとイオウが蒸発して、定常流に乗って上昇し、金

属と反応して硫化物が生成する¹⁴⁾。この方法でほとんどの金属の硫化物が生成できる。Fig. 22 にこのようにして作った PbS の超微粒子の走査電子顕微鏡像を示す。粒子は立方体の外形をしていることがわかる。Fig. 23 は、最近の電子顕微鏡で撮った高分解能電子顕微鏡像で、3ヶの立方体粒子が表面融合を併って平行方位で接合し、棒状の粒子となっていることがわかる。このような方法で作られる煙中でもやはり接合成長が盛んにおこっていることがわかる。このような方法で Ag_2S , W_3S_4 , Mo_3S_4 , In_3S_3 などの粒子を実際に作った¹⁵⁾。現在硫化物超微粉の構造と形態についての一覧表を作る実験をしているところである。この方法はセレン化物、ヨウ化物、テルル化物等の超微粉の製法に直ちに適用できるものであって、現在試験的に実験中である。したがって、金属からあらゆる化合物の超微粒子が生成できることがわかる。

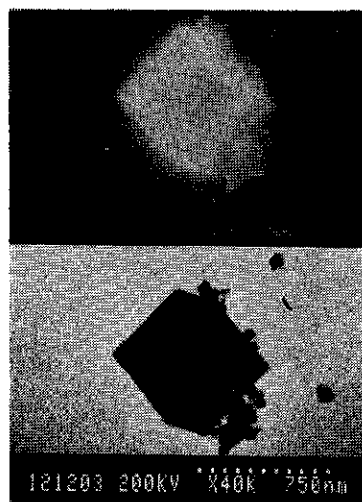


Fig. 22 逆二段ポート法で作製した PbS 超微粉の電顕像

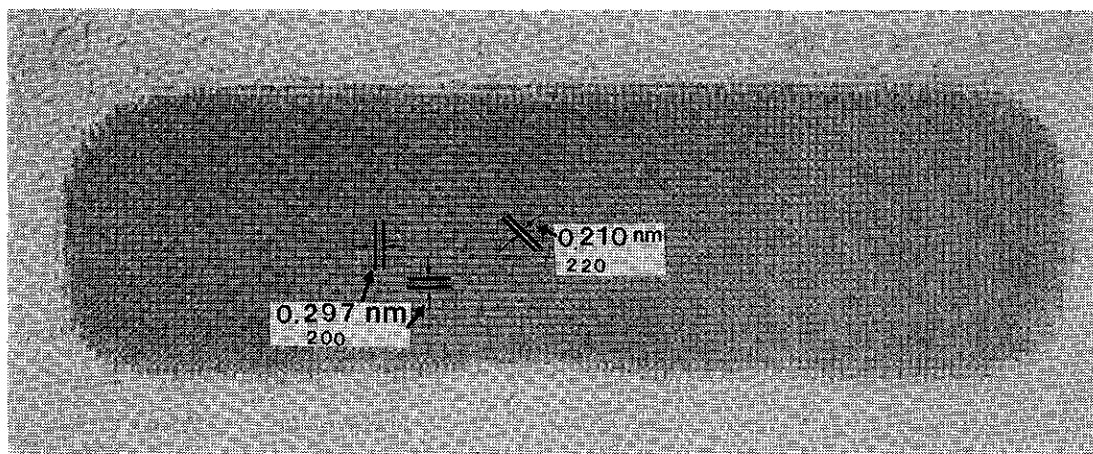


Fig. 23 PbS 超微粉の高分解能電子顕微鏡像 (H-9000 (加速電圧 300kV) で鶴田氏撮影)

Table 4 超微粉を得るための加熱法

- 1) 抵抗加熱
- 2) プラズマ・ジェット
- 3) アーク放電
- 4) 高周波誘導
- 5) 電子ビーム
- 6) レーザービーム

9. おわりに

ガス中蒸発法で作られる超微粉の成長を主にして、一番手軽な抵抗加熱法とその応用編を示した。超微粉の成長や特性を含めて、その原理的なことを知る重要な実験である。大量生産や種々の目的に応じていろいろな加熱法を使って超微粉が作られている。その主なものを **Table 4** にまとめた。その中でのサイズコントロールを初めとする超微粉の制御はここで述べたことに帰する。

参 考 文 献

- 1) R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan **17**, 975, (1962)
- 2) K. Kimoto : 日本結晶成長学会誌 **6**, 88 (1979)
- 3) G. Frossati et al. Proc. ULT Hakone Symposium p. 205 (1977)
- 4) C. Kaito : Jpn. J. Appl. Phys. **17**, 601 (1978)
- 5) C. Kaito : Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 228 (1985)
- 6) C. Kaito et al. : J. Cryst. Growth **55**, 273 (1981)
- 7) K. Fujita et al. : J. Cryst. Growth **71**, 821 (1985)
- 8) C. Kaito et al. : Proc. XI th Int. Cong. on Electron Microscopy, Kyoto, 1986, Vol. II, J. Elect. Microscopy Suppl. **35**, 1435 (1986)
- 9) C. Kaito et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L965 (1987)
- 10) C. Kaito : J. Cryst. Growth **55**, 273 (1981)
- 11) 斉藤弥八 : 応用物理 **56**, 644 (1987)
- 12) C. Kaito : Jpn. J. Appl. Phys. **23**, 515 (1984)
- 13) C. Kaito et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 496 (1986)
- 14) C. Kaito et al. : Jpn. J. Appl. Phys. **26**, No. 12 (Leffer) (1987)
- 15) 堀内千尋他 : 日本結晶成長学会誌 **14**, 62 (1987)

メカノフュージョンシステムとその応用

横山 藤平* 浦山 清*
Tohei Yokoyama Kiyoshi Urayama
内藤 牧男* 加藤 正史*
Makio Naito Masashi Kato

1. はじめに

近年ニューセラミックスを始め広い産業分野において新素材の開発研究が活発に行われている。新素材といわれるものの原材料の殆んどが粉体の形で取扱われていることは広く知られていることである。これは粉体が新材料開発に最も都合のよい形態であるためといえよう。

粉体の最も大きな特徴はその粒子の大きさにあるが、現在ではサブミクロン ($1\mu\text{m} > 0.01\mu\text{m}$) から、超微粒子といわれるオングストロームオーダーの粒子に関心が集まっている。

一方、異なる粉体素材を組合せこれらを加工することで新しい素材を開発する動きはますます重要視されてきており、これは各種の複合材料や機能性材料の開発例からも明らかである。

筆者らはこの問題に早くから取組み、微粉砕に最も効果的な摩砕原理を有効に利用した超微粉砕機「オングミル」を開発し発表した。またオングミルの機構が粒子加工技術として効果的な働きをすることを見出し、一昨年の本講演討論会においてその一端を紹介した¹⁾。

その後、オングミルの強力な機械的エネルギーを更にこの粒子加工技術に応用する研究に取組み、最近「メカノフュージョン（表面融合）システム」を開発した。

「メカノフュージョン」とは、メカノケミカル法²⁾を応用したもので、複数の異なる素材の粉体粒子表面に強い機械的エネルギーを加えることにより、粒子間に強固な表面融合を起こさせ、新しい物性をもった素材粒子を創造する技術と定義された。本システムでは様々な物質の組合せが可能であるが、ここではその代表的な数例と

その粉体特性の変化について報告する。

2. オングミルの負荷特性

Fig.1 はケーシング直径 350mm の小型装置を用いてタルク微粉（平均径約 $44\mu\text{m}$ ）を砕料とした場合の、砕料の機内滞留量とインナーピースの先端にかかる切線方向の力を回転数を変えて測定したものである。

図でみるように夫々の回転数においてインナーピースにかかる力の最初の感応点が異なり、このときの投入量から粉体の圧密の度合が分る。ケーシング内壁とインナーピース先端の距離と、ケーシング高さからこの空間の容積が分るので、これから原料タルク微粉の圧密度合が計算できる。この結果を表わしたのが **Fig.2** である。原料のタルクの見掛け密度はタッピングしたときの固め見掛け密度で $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ であるから、800rpm の場合は更に固く圧密されていることが分る。この場合は平均約 0.5

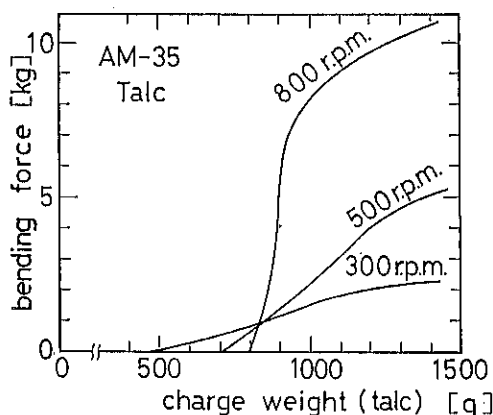


Fig.1 砕料の機内滞留量とインナーピースの先端にかかる力

* 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丁目9)
Tel. (0720) 55-2220

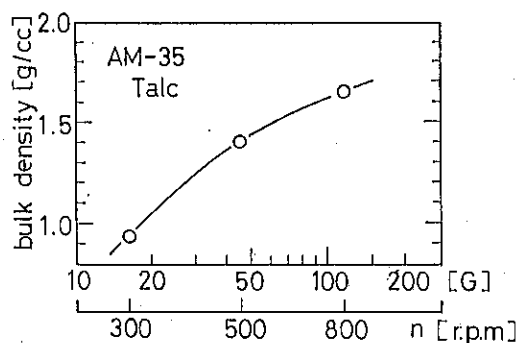


Fig. 2 遠心力と砕料の圧密度

μm の超微粉が得られる。

次に原料として球状ポリスチレン樹脂（平均径約 $450\mu\text{m}$ ）を入れてみる。この場合は回転数にかかわらず、インナーピースに最初に力がかかるまでの投入量は一定であり、その見掛容積は、先述の機内空間とほぼ同等である。

Fig. 3 は球状ポリスチレンを最適負荷量投入したときの回転数とインナーピースにかかる力を示したものである。ポリスチレンは樹脂の中でもよく粉碎し易いものであるが、この場合は全く粉碎されない。大きなエネルギーが消費されているにもかかわらず粉碎は行われておらず、この消費動力は原料のポリスチレン粒子に熱と

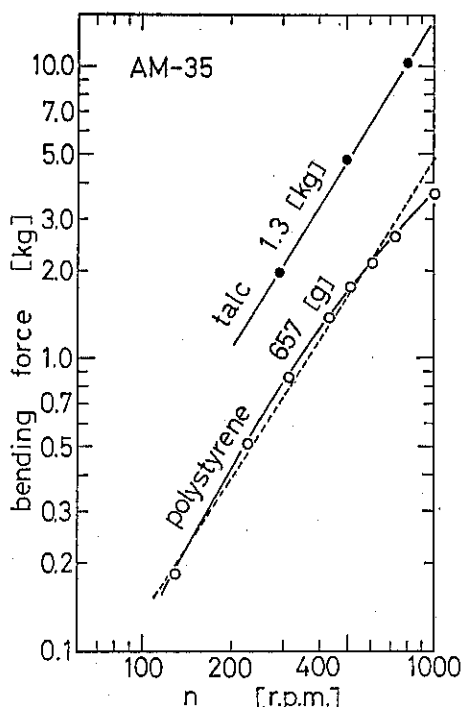


Fig. 3 回転数とインナーピースにかかる力の関係

して貯えられている。

この粒子同士の激しい摩擦による発熱が、後で述べるメカノフュージョン（表面融合）作用に大きく係わっていると思われる。

この図に Fig. 1 のタルクの場合の測定結果より同一投入量における回転数と力の関係をプロットした。この場合は同一回転数においてポリスチレンの場合の約3倍の力がかかっている。

これは投入原料の物性の差異によるものと思われるが粉碎操作と融合操作のメカニズムをうかがう一端でもある。

Fig. 4 は同じ装置を用いて、同じポリスチレンビーズを 550gr 投入したときのインナーピースが受ける切線方向の力 (F_t) と、中心方向の力 (F_c) をそれぞれ独立して測定し、これと回転数の関係を示したものである。中心方向の力は回転数の上昇と共に直線的に増大する。これに対して切線方向の力は回転数の上昇に伴って曲線となる。

中心方向の力は粒子群にかかる圧縮力を意味してお

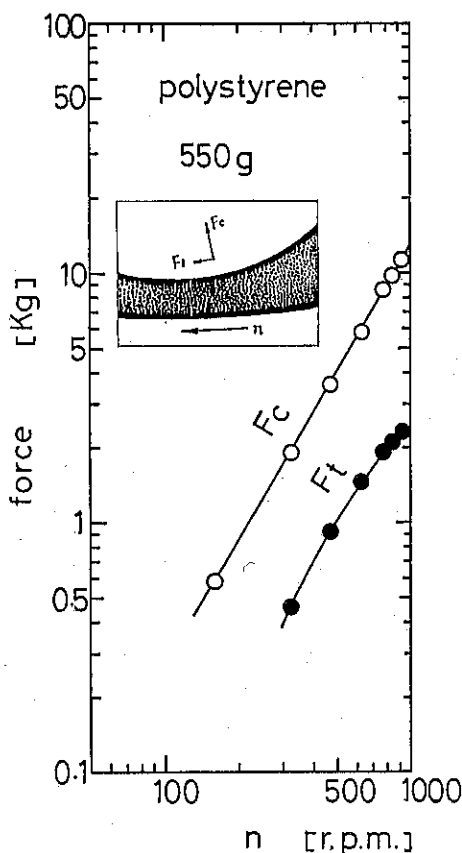


Fig. 4 インナーピースにかかる中心方向と切線方向の力

り、切線方向の力は粒子群にかかる摩擦力、剪断力と考えられる。

3. オングミルによるメカノフュージョンと粉碎の限界点

Fig. 5 は同じ装置に $500\mu\text{m}$ のガラスビーズを 1130 gr. 投入して、回転数と F_c および F_t を測定した実測チャートである。回転数の上昇と共にインナーピースにかかる力は増大するが、 900rpm で急に F_t が低下し F_c

が僅かに増大する現象が見られた、と同時に粉碎が起こったことが確認された。この時の F_c の値は 22.3kg. 、 F_t は 17.5kg. を計測した。

Photo. 1 (a) は粉碎が起こった際に生成された微粉で、粒径は約 $2\sim 3\mu\text{m}$ である。**Photo. 1** (b) はそのときの機内に残っているガラスビーズで、表面が粗く乱れているが、体積的な粉碎品はなく、**Photo. 1** (a) の微粉はこの表面から発生したものであることが分る。ガラス球の接点に、ある限界点以上の圧力と剪断力がかかるとこのよう

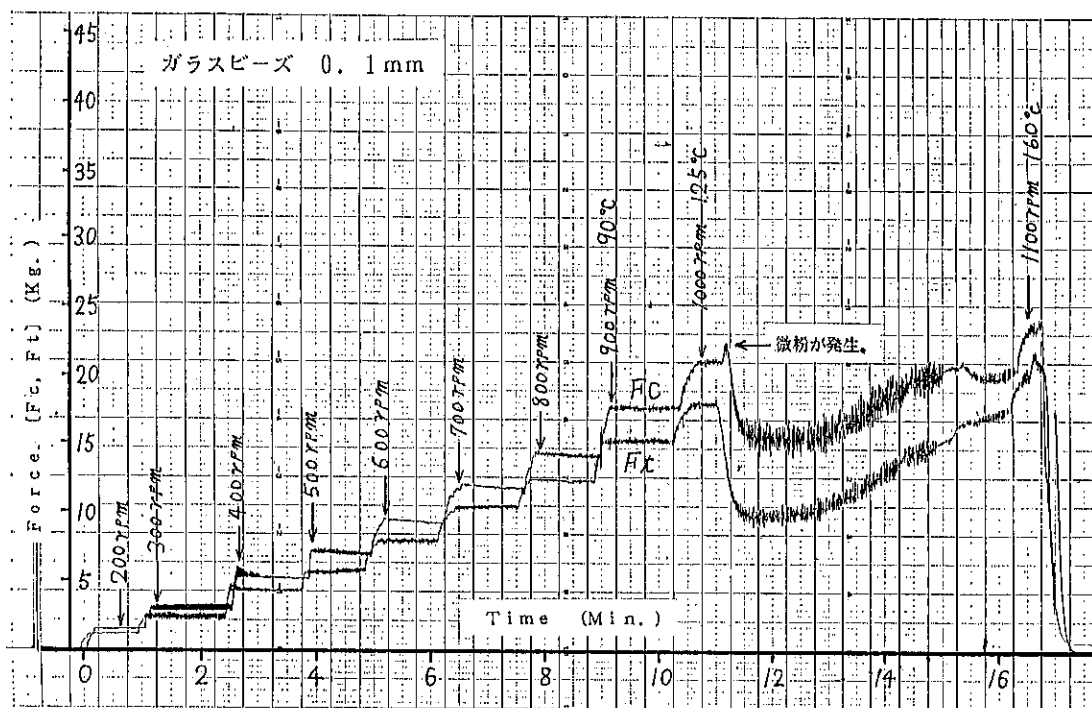


Fig. 5 回転数の上昇とインナーピースが受ける力の実測チャート

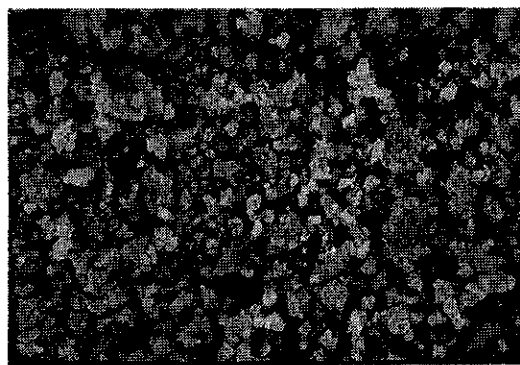
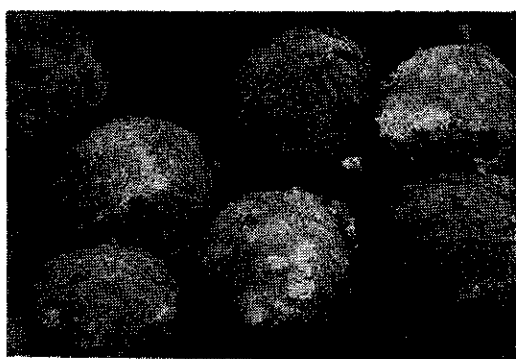


Photo. 1 (a) ガラスビーズ微粉
(平均 $2\sim 3\mu\text{m}$)



(b) 機内に残ったガラスビーズ
(直径約 $100\mu\text{m}$)

に粉砕が起こり、メカノフュージョンはこの限界点以下の回転数で行われることになる。この実験では直径 100 μm のガラスビーズで行ったが、実際のメカノフュージョンで表面物質としての微粉が入るとこの限界回転数は更に高いところにあると思われる。

4. メカノフュージョンによる応用例

メカノフュージョンはメカノケミカル作用による異種粉体の強固な融合により、新しい粉体素材を生む技術であり、粉体材料の組合せは無限といっても過言ではなく客先テストも含めて既に 100 種をこえる素材の組合せについて実験を行った。

何分にもこれらの殆んどが新しい粉体素材の開発途上にあるものであり、中には物質名や配合比またその用途が明らかにできないものもあるが、代表的な数例を紹介する。(物質名の後の粒径は平均径である。)

4.1 PMMA (5 μm) と TiO_2 (0.015 μm)

Fig. 6 は融合品の力学的特性変化を見るため、パウダーテスタを用いて注入法により安息角を測定した結果である。図には比較のためポットミルで数時間コーティング処理した粉体の結果も合わせて示した。図より融合品は二酸化チタンを10%ほど加えると安息角はほぼ0になり液体のような流動状態を示す。一方混合品では安息角に大きな変化はみられなかった。

また Fig. 7 は同上の融合品の配合比と浸透速度の関係を示したものである。測定装置としてペネトアナライザを用いた。この装置は浸透速度法によるもので、媒液が粉体層へ浸透上昇する速度から粉体の濡れ特性が測定できる。PMMAは発水性が強く媒液は浸透しない、二酸化チタンの添加率と共に粉体の濡れ特性は良くなるこ

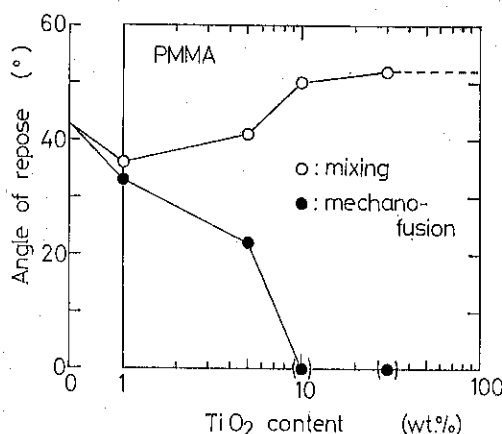


Fig. 6 TiO_2 の配合比と安息角

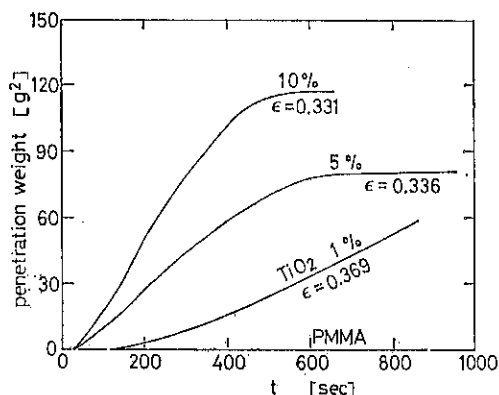


Fig. 7 TiO_2 の配合比と浸透速度

とが分る。 TiO_2 (30%配合) のポットミル処理品は融合品の10%のものに対して濡れ特性は5分の1であった。

4.2 ポリスチレン樹脂 (PS)+カーボンブラック

ポリスチレン樹脂は平均径約 10 μm に粉砕分級されたもので、融合操作は温度制御が最も重要なポイントである。粉砕品は複雑な形状をしているが、融合品は角が

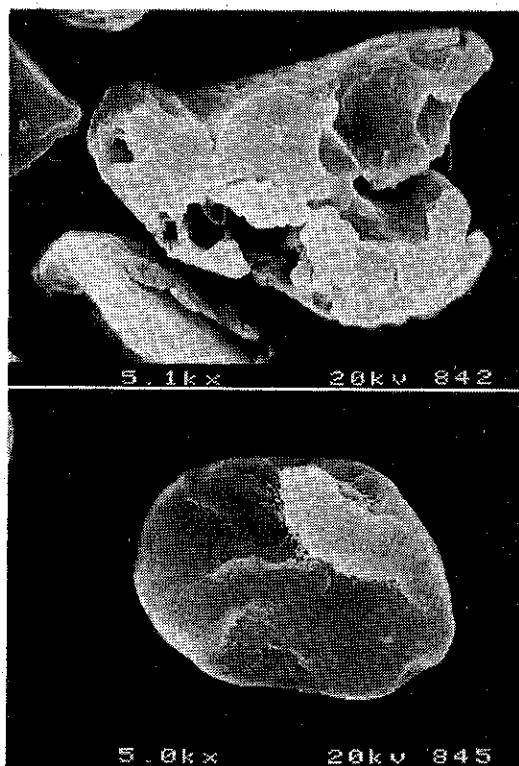


Photo. 2 上: ポリスチレン樹脂粉砕品
下: ポリスチレン+カーボンブラック処理品

なくなり球形化され流動性が向上する。Photo. 2 に原料と融合品の電顕写真を示した。

この技術は電子複写機の現像剤への応用が可能である。

4.3 PS 粉碎品 ($10\mu\text{m}$) + PMMA ($0.5\mu\text{m}$)

Photo. 3 は同上の PS 粉碎品に $0.5\mu\text{m}$ の球状 PMMA を融合したもので、融合の状態を時間経過により示したものである。融点の高い PMMA が融点の低い PS の内部にもぐり込んでゆく状態が観察される。

4.4 SiO_2 ($1\mu\text{m}$) + TiO_2 ($0.015\mu\text{m}$)

Photo. 4 に融合品の断面電顕写真を示した。 TiO_2 が SiO_2 の周囲に固く融合しているのが観察される。これを証明するためにポットミル処理品と融合品について液中で激しく振とうし放置したところ、ポットミル処理品は TiO_2 が SiO_2 から離れて液が白濁したが、融合品は経て沈降し液は透明であった。

4.5 PMMA ($5\mu\text{m}$) + PTFE ($0.1\mu\text{m}$)

この場合のフッ化エチレン樹脂はジェットミルの粉碎品でその粒度は約 $10\mu\text{m}$ であるが、これを更に拡大し

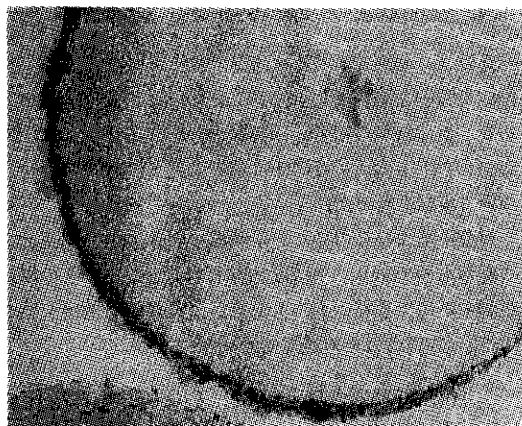


Photo. 4 SiO_2 球 ($1\mu\text{m}$) + TiO_2 ($0.015\mu\text{m}$)
融合品の断面写真

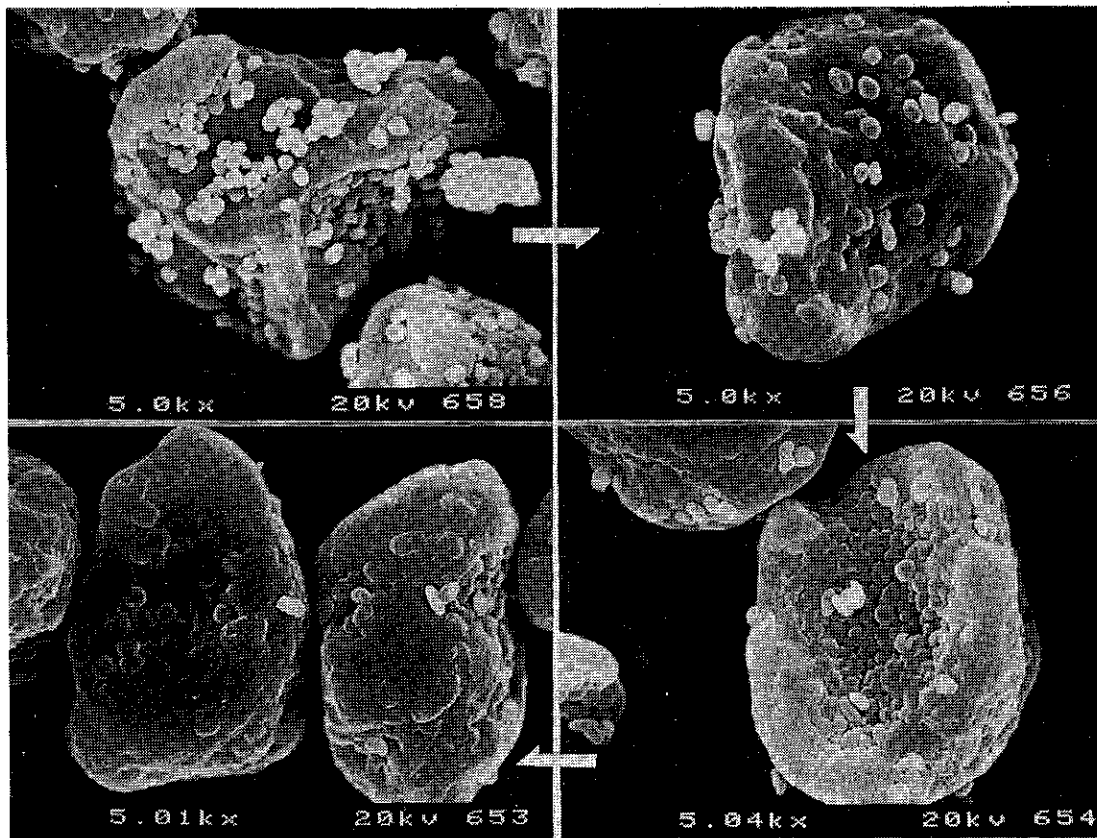


Photo. 3 ポリスチレン樹脂に PMMA 球 ($0.5\mu\text{m}$) の融合

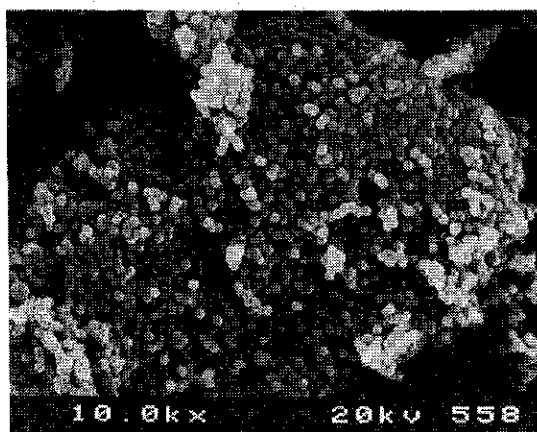
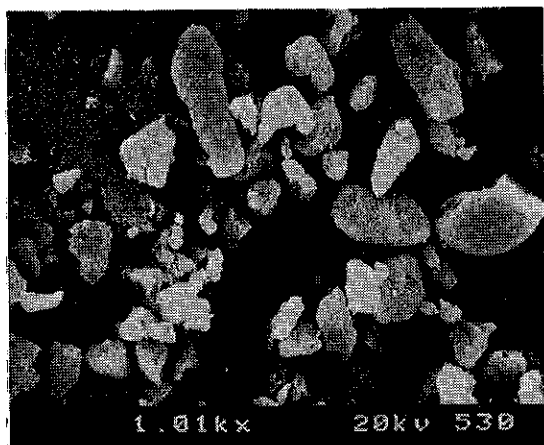


Photo 5 フッ化エチレン樹脂粉砕品
上：1,000倍 下：10,000倍

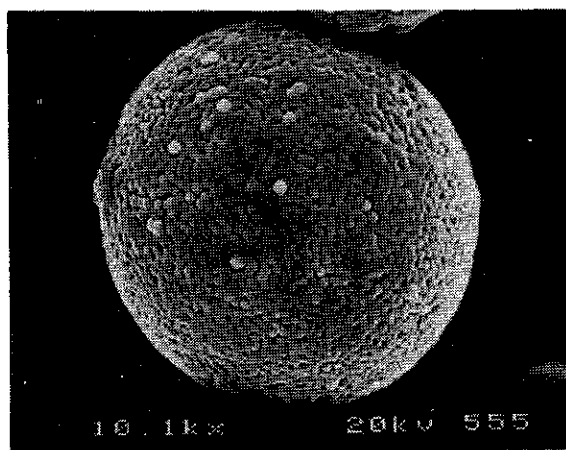


Photo. 6 PMMA (10μm)+PTFE (0.1μm)
の融合品

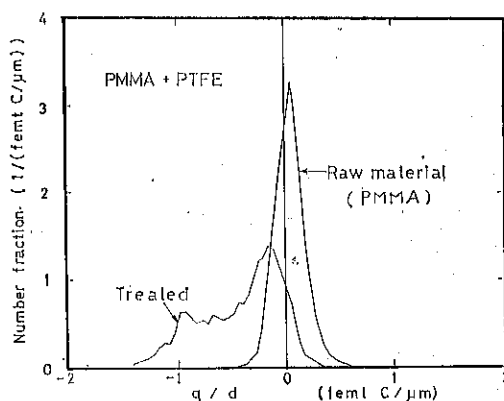


Fig. 8 PMMA と PTFE 融合品の帯電量分布

てみると 0.1μm 程度の球状粒子の強固な凝集体であることが分る。(Photo. 5)。これの一定量を PMMA と融合処理すると PTFE の凝集体は単粒子に分散して PMMA の表面に融合された (Photo. 6)。

原料の PMMA と融合品について、E-スパートアナライザにより夫々の帯電量分布を測定したところ、Fig. 8 の結果を得た。PMMA は幾分プラスチャージの傾向であるが殆んど中性を示している。PTFE を融合したものは大きくマイナス側に移る。

4.6 3種の粉体の融合

Photo. 7 は直径約 10μm のポリマーにカーボンブラックを融合したものである。その上から PMMA (0.5μm) を融合した3重構造を作っている。(Photo. 8)。

3.7 強力な分散効果 (精密混合作用)

さきにも述べたようにオングミルのメカニズムは、凝集体の完全分散を可能にしており、サブミクロン以

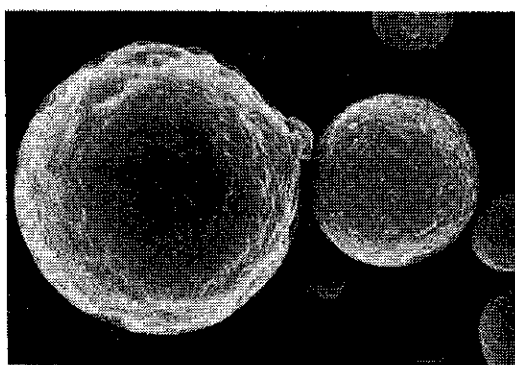


Photo. 7 ポリマー (10μm)+カーボン
ブラックの融合品

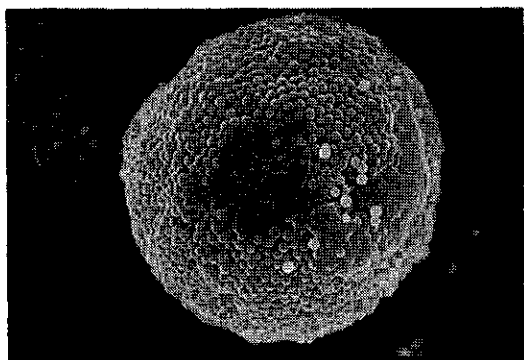


Photo. 8 (ポリマー+カーボンブラック) + PMMA (0.5 μ m) の3重融合品

下の粒子にも強力な力が作用している。これによって顔料、染料の精密な混合ができ塗料等への応用が考えられる。

4.8 粒子形状制御（球形化）

これもオングミルの特徴で、さきに示したポリスチレン樹脂の粉砕品のような複雑な形状の粒子も丸みをもった球形に近づき、Photo. 9 に示す樹脂の場合は、処理前に含まれていた微粒子は殆んど姿を消し、ほぼ同粒径に整粒された球状粒子が得られた。これは小粒子が大粒子の表面に融合したものと思われる。

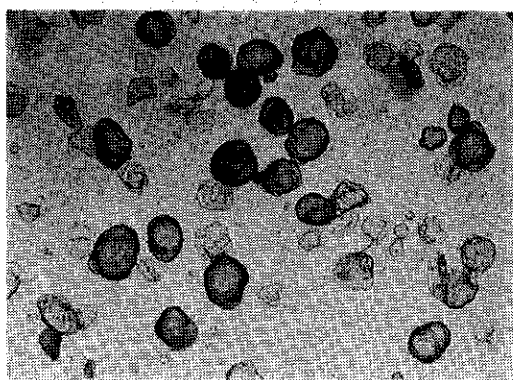
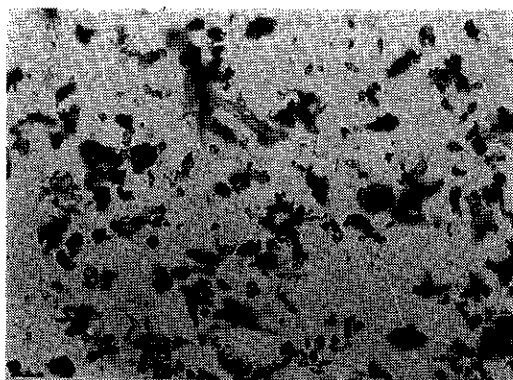


Photo. 9 上：ポリマー粉砕品
下：処理品（約15 μ m）

5. メカノフュージョンによる融合粉体生産システム

Fig. 9 にメカノフュージョンシステムのフローシートの一例を示した。

原料粉体は夫々供給計量されてオングミルを利用した融合機内に入れられる。融合機内ではバッチ方式で一定時間処理が行われる。処理後製品は機内から速やかに取り出され、ロット調整後回収される。

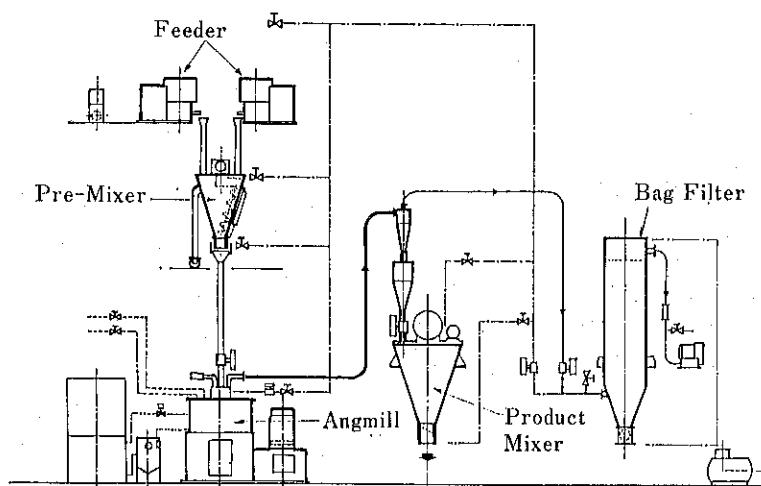


Fig. 9 オングミルメカノフュージョンシステムのフローシート

これらは総てコンピュータ制御により自動化されている。

6. あとがき

オンミルは超微粉砕、表面融合作用、強力な分散力、また球形化作用等、多様な機能をもっている。これらは何れも個々の粒子にかかる大きな圧力と摩擦力、これに伴う熱的な作用、静電的な作用等が複雑に数ミクロンの小さな粒子に働いて機能しているものと思われる。

特にメカノフュージョン作用は異なる物性をもった複数の粉体にメカノケミカルな作用を惹起させ強い融合体

を作って新しい一つの材料を生み出すことができることは興味深い。

新素材の研究開発は現在学界でも産業界でも大きく注力されていることであり、これからの粉体新材料の誕生にメカノフュージョン技術の応用はますます広がってゆくものと思われる。

引用文献

- 1) 第20回粉体工学に関する講演討論会要旨集：57P.
(昭61.8.28 東京)
- 2) 小石真純：粉体工学会誌 20, 772, (1983) および 24, 18, (1984)

特許一言メモ

No. 87

——特許文献の特許庁オンラインサービス——

特許庁では特許文献のオンラインサービスを昭和61年10月27日から開始した。このオンラインサービスは、特許庁で進めているペーパーレス計画に基づく対外情報サービスの第1号になる。

ペーパーレス計画では、内外の特許文献約3,000万件を電子ファイル化して、特許庁内外からオンラインによるアクセスを可能にすることを目指しており、現在までに明治18年から今日にいたる国内特許文献約1,500万件を収録し基本部分が完成したので、外部に試行的に公開することにした。なお、今後のペーパーレス計画の進展に伴って構築される特許関連の各種データベースについてもサービスを行う予定。

サービスをうけられる場所

- (1) 特許庁万国工業所有権資料館
東京都港区赤坂1丁目12-32 (アーク森ビル)
(総合データベース端末機2台)
- (2) 大阪通商産業局特許室
大阪市西区靱本町1丁目9-15 (近畿富山会館)
(総合データベース端末機2台)
- (3) サービス内容

- ① 文献番号照会サービス
- ② IPC 照会サービス
- ③ 番号照会サービス (以上は無料)
- ④ コピーサービス (有料)

(4) 利用時間

平日 9:40~16:30 土曜日 9:40~11:55

(5) サービス対象文献

項番	文献種別	サービス範囲
1	公開特許公報	昭和46~61年発行分
2	公開実用新案公報	昭和46~61年発行分
3	特許公報	大正11~昭和61年発行分
4	実用新案公報	大正11~昭和61年発行分
5	特許発明明細書	明治18~昭和31年発行分
6	公開実用新案明細書	MF 昭和50~55年発行分
7	登録実用新案	明治38~昭和31年発行分
8	審決公報	昭和15~58年発行分
9	公開特許出願抄録	昭和15~55年発行分
10	New-SDI 抄録シート	昭和52~61年発行分

(Japio 特許情報 NEWS 昭61.11.10 No.14 より)
(特許室)

EST-1 による複写機用トナーの帯電量分布測定

北畠 保男*
Yasuo Kitabatake

1. 複写機におけるトナーの働き

1.1 PPC の原理

① 複写プロセス

Fig. 1 に複写機の一般的な動作原理を示します。この中でトナーの帯電特性が大きな関連をもつプロセスは現像と転写であります。

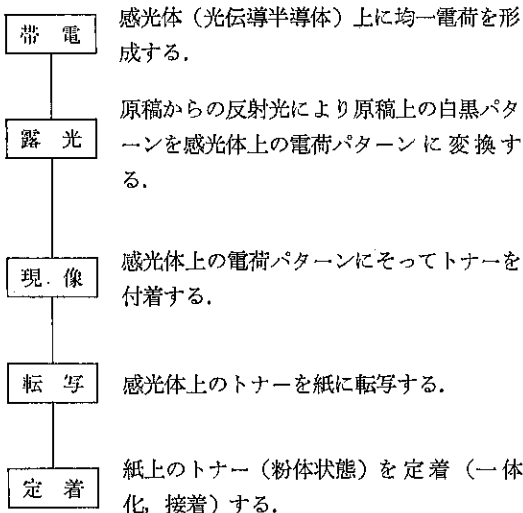


Fig. 1 複写プロセスフロー

(注) ・感光体によって形成する電荷の極性が変化します。(一般に OPC・CdS 系では負、

Se・Si 系では正帯電)

- ・PPC の現像方式には大きく分けて、乾式現像と湿式現像の2種がありますが、現在では乾式の方法が主流であり以下乾式現像に限って解説します。
- ・露光方法は従来の複写機で行われている原稿に光を当て反射する方法の他レーザーやLED による書き込み方式も増加しています。
- ・定着方法は熱定着方式が多数を占めます。

② 現 像

現像方式としては、Table 1 に示すような各種の方式がありますが、基本的に感光体上の電荷による電界中の帯電したトナーの移動を応用しており、ここでは OPC 系の2成分現像方式にて解説します。

Table 1 各種現像方式

方 式	特 徴
2成分現像方式	・現像剤(トナーとキャリアの混合物)によりトナーを感光体に供給する。(キャリアはコピーしても消費されず、再利用される) ・トナーの帯電は基本的に対キャリア摩擦帯電による。
1成分現像方式	・供給のため磁性を持つものが多い。 ・キャリアを使用せず、帯電は対現像槽あるいはトナー・トナー間の摩擦帯電による。
反転現像方式(1, 2成分いずれでも可能)	・レーザー露光方式に対応したもので露光部(電荷の無い部分)に現像されるように BIAS 電圧を高く設定し、トナーの極性を感光体の帯電と同極性とする。

* シャープ(株)複写機事業部
(〒639-11 大和郡山市美濃庄町492番地)
Tel (07435) 3-5521 (代)

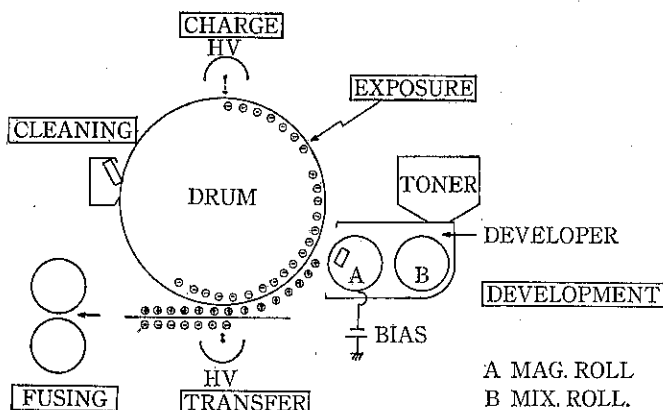


Fig. 2 複写プロセス

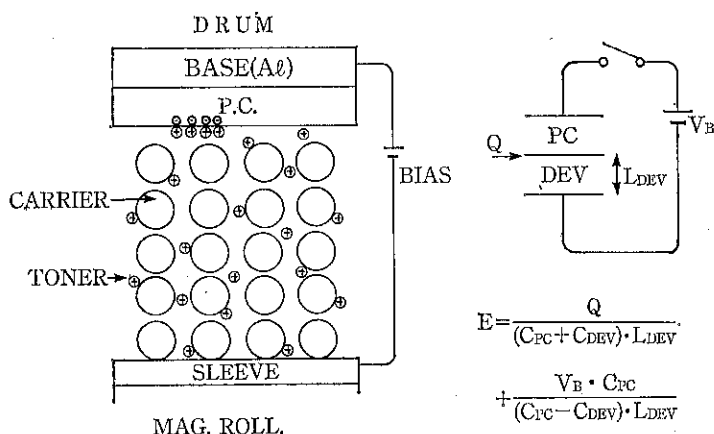


Fig. 3 現像メカニズム

Q	初期帯電	C_{PC}	感光層の静電容量
C_{DEV}	現像剤の静電容量	V_B	BIAS 電圧
L_{DEV}	現像剤層の厚さ		

2成分現像方式の概要を Fig. 2, 3 に示します。トナーに働く力として下記の $F_1 \sim F_3$ を考慮する必要があります。

F_1 ; 静電気力 (感光体上の電荷による静電界とトナーの帯電量)

F_2 ; トナーとキャリア付着力

F_3 ; トナーと感光体の付着力

現像の生じる条件としては $F_1 + F_3 \geq F_2$ であり、トナーが感光体上に付着するにつれてのトナー層による電荷のシールド効果が発生し先の条件が満たれなくなるまで現像が行なわれ画像が形成されます。一方非画像部においては、 $F_1 = 0$ であるが $F_3 - F_2 \approx 0$ であり基本的にトナーは感光体に付着し、下地の汚れを発生します。この

ため現像剤の支持部にバイアス電圧を印加しトナーの付着を防いでいます。

③ 転写

感光体上のトナーの紙上への転写機構を Fig. 2 に示します。ここでも帯電したトナーを、紙の裏から電荷供給による電場により紙上に転写するといった静電気力が応用されています。

1.2 トナー・現像剤

以上のように PPC 複写機は粉体の帯電をフルに利用したものであり、このため画像を直接形成するトナーには、均一な・安定した帯電が要求されています。

④ トナー

顔料（着色粒子）を含む直径5～25ミクロンの粒子で、帯電の立ち上り・リーク特性等が管理されています。またこれらの環境依存性が品質上の重要なポイントとなっています。

② 現像剤

現像剤はトナー・キャリアの混合物（数％）であり、トナーの支持体としてだけでなく、トナーの帯電の場としての重要性をもっています。更にその誘電率は感光体の電荷による現像領域の電界強度を決定しています。

2. EST-1 による帯電量測定

2.1 帯電量測定法の実験

① 測定原理

粉体分離部にて分離されたトナーは、Fig. 4 に示すように、一定周波数の空気振動場・一定の電界中で水平方向に振動しながら落下します。ここで設定されたレーザードップラー干渉計により個々の振動の位相遅れと平均速度が観測され E_q 、1、2 により粒子径と帯電量が得られます。

$$d_p = M_p C_e \omega / (3\pi \eta \tan(\delta)) \dots\dots\dots E_q, 1$$

$$Q = 3\pi \eta \lambda d_p f / (2 E C_e \sin(\theta/2)) \dots\dots\dots E_q, 2$$

但し d_p	空気力学径	Q	帯電量	M_p	粒子質量
C_e	カニンガムスリップ係数	ω	空気振動角速度	δ	位相遅れ
f	ドップラーシフト周波数	λ	レーザー波長	η	空気の粘度
E	印加電圧	θ	レーザー交叉角		

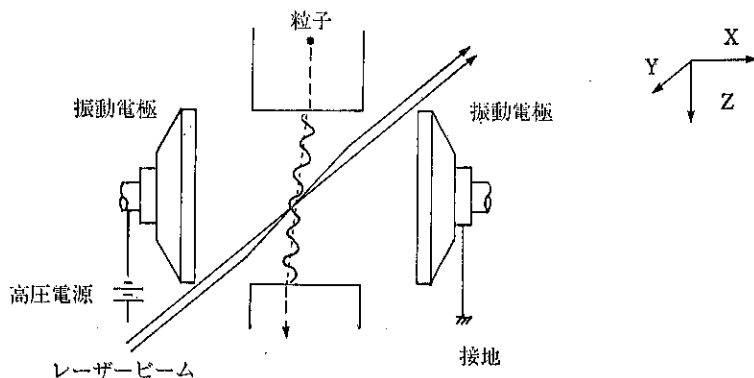


Fig. 4 EST-1 の測定原理

② 留意点

- 質量の項が入るため物質の真比重を測定し補正すること。
- 帯電測定の安定性のためサンプリング後速やかに測定すること。
- 印加電圧が高すぎると測定値がオーバーフローすることがある。
- 測定粒子の密度が高いと帯電量が低くなることがある。

2.2 コールターカウンターとの粒度分布対比

① コールターカウンター

トナー関係の業界では一般的であり、電解液（～塩水）

中に分散した粒子をガラスの細管中を通過させ、同時に細管に通電しておきその電流変化より粒度を測定するものです。

② D_{50} （体積基準）比較

Table 2

③ 粒度分布比較

Fig. 5

2.3 ブローオフ法との帯電量対比

① ブローオフ法

コールターカウンター法と同様に業界でよく使用される方法で、400メッシュの金網の付いたファラデーケージに現像剤を入れ、 N_2 gas によりトナーを吹き飛ばし残ったキャリアの帯電量を測定しトナーの帯電量を求めるため、その他の方法でトナーの混合比を測定する必要

Table 2 コールターカウンター法との対比

EST-1	8.8 ミクロン ± 0.5 ミクロン	カウント数 3,000 個
コールターカウンター	10.3 ミクロン ± 0.3 ミクロン	カウント数 10 万個

があり、又平均的な帯電量しか測定できないという不満があります。測定条件としての N_2 gas 圧力依存性があり、トナー分離中に同時にトナーが金網・外壁と摩擦帯電し実際より帯電量が高く測定されるといった意見も出ています。

② 帯電量対比

Fig. 6 にブローオフ法との対比を示します。

3. トナーの帯電量分布特性

本装置をトナーの解析に利用することにより、従来得られていた平均値としての帯電量に対して、粒子個々の帯電量が測定可能となり、下地汚れ・トナー飛散等に対して、より詳細な解析が可能となりました。

3.1 一般的なトナーの帯電量分布

一般的な2成分系トナーの帯電量分布を Fig. 7 に示します。従来トナーの帯電の不均一性が指摘されてきましたが、トナーの帯電量が一定の分布を持っていることが観測できます。又その粒度依存性が確認され当初表面積（粒子径の2乗）に比例していると考えていたが、およそ粒子径の1.5乗に比例しており、その他の依存性が含まれていることを示唆しております。（Fig. 8）

3.2 攪はん時間による帯電量分布の変化

現像剤の帯電量の帯電量の混合時間依存性は実使用上

の重要な問題であり、立ち上がりの遅い現像剤は下地汚れが初期的に発生する現象がよく観測されます。ここでは振動式の攪はん機を用いて測定した例を Fig. 9 に示します。攪はん時間により帯電量の低い部分の減少が観測できる一方、充分に高い帯電量においても逆帯電粒子の存在が確認できます。このことから現象において、一定の掻き取り効果を示す要素の存在が予想できます。

3.3 トナー混合比による帯電量分布の変化

本帯電現象は表面での反応であり、トナー・キャリアの表面積比（混合比）と帯電量・下地汚れに大きな相関があることが知られています。Fig. 10 にトナー／キャリア混合比を変化したときの帯電量分布の変化を示します。トナー混合比が小さいと帯電量は高くトナーとキャリアの接触確率が高くなっているためと考えます。

4. 今後の課題

- (1) 適切な評価関数による、データの評価
- (2) 現像剤に起因する各種の問題点への応用
- (3) 帯電量の絶対値の校正

5. 謝 辞

本設備の開発に当たられた、ホソカワミクロン㈱研究所の横山所長以下のスタッフの御尽力と発表の機会を頂いたことに感謝致します。

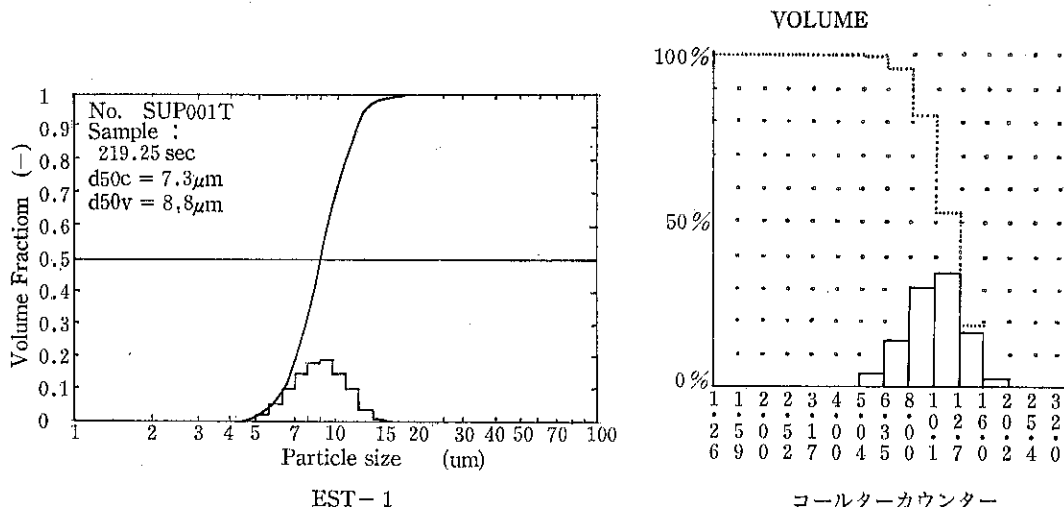


Fig. 5 コールターカウンター法との対比

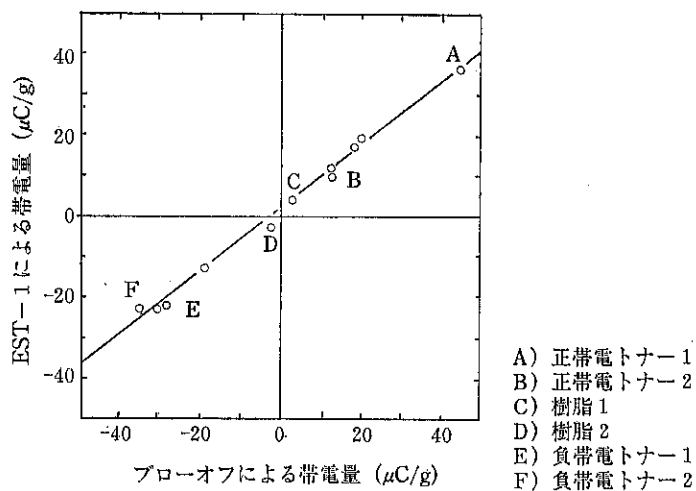


Fig. 6 EST-1 とのブローオフ法帯電量比較

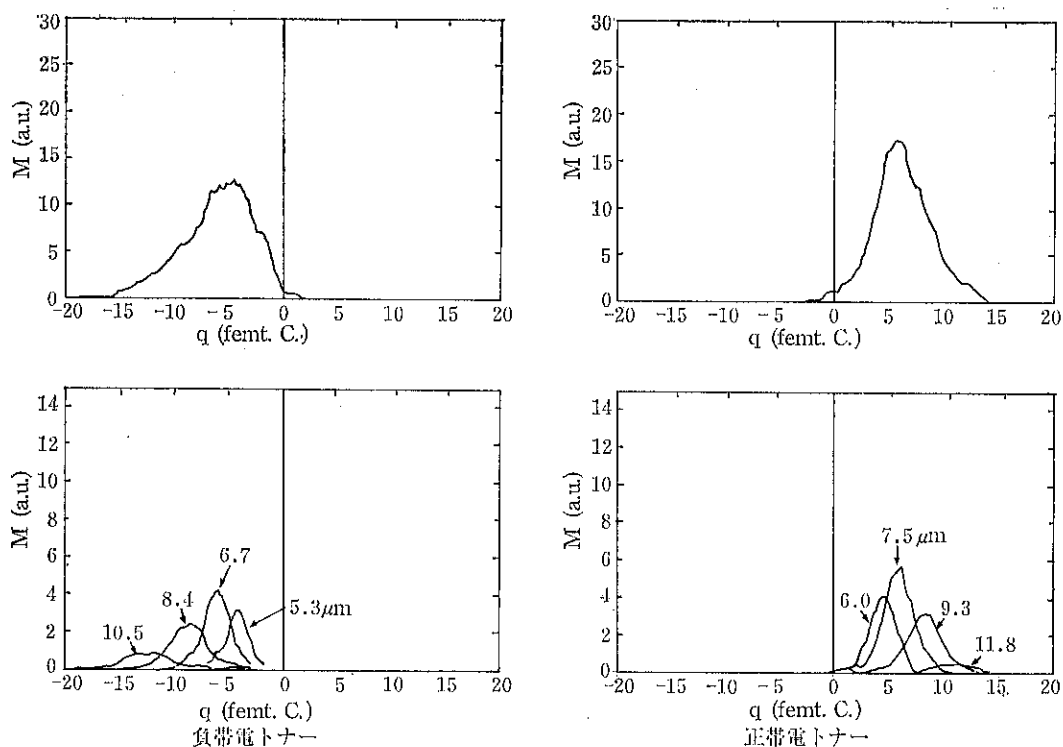


Fig. 7 トナーの帯電量分布

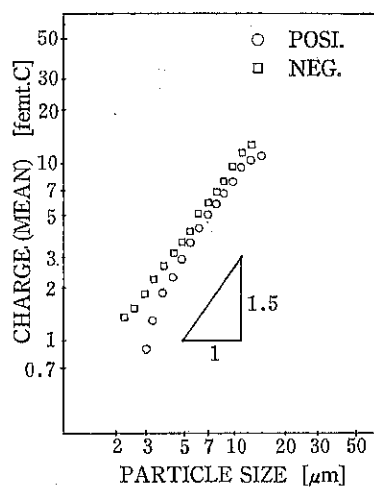


Fig. 8 粒子径と帯電量

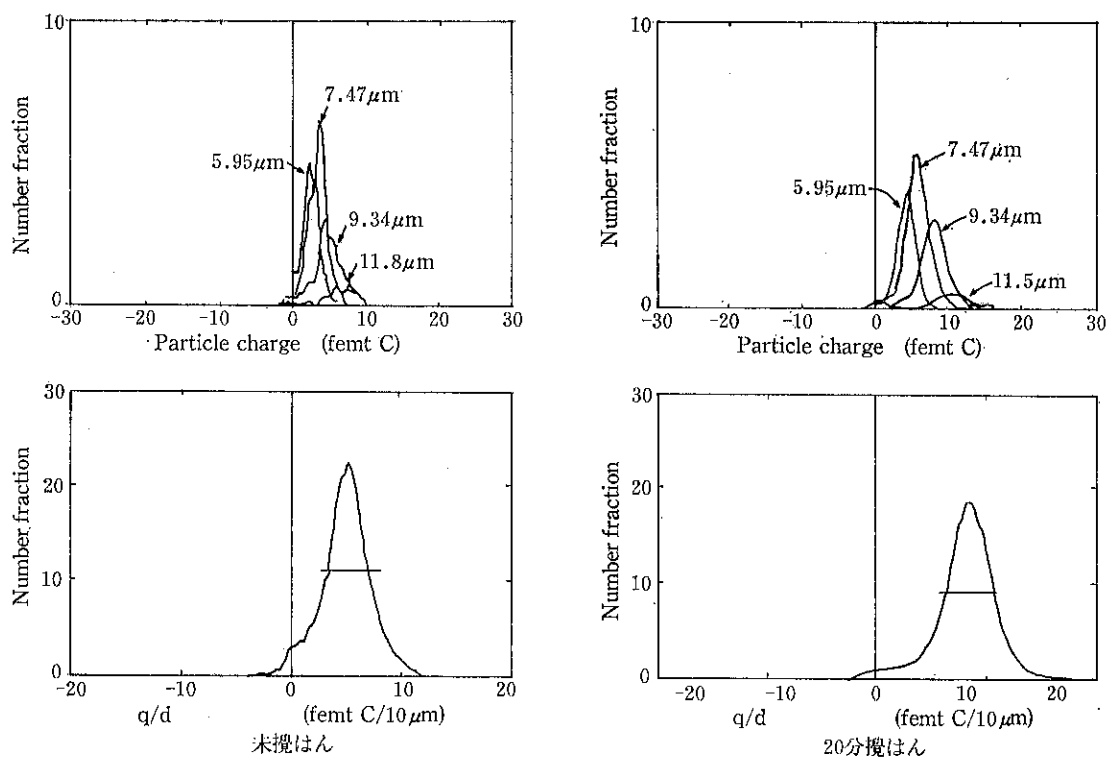


Fig. 9 撈はん時間による帯電量分布変化

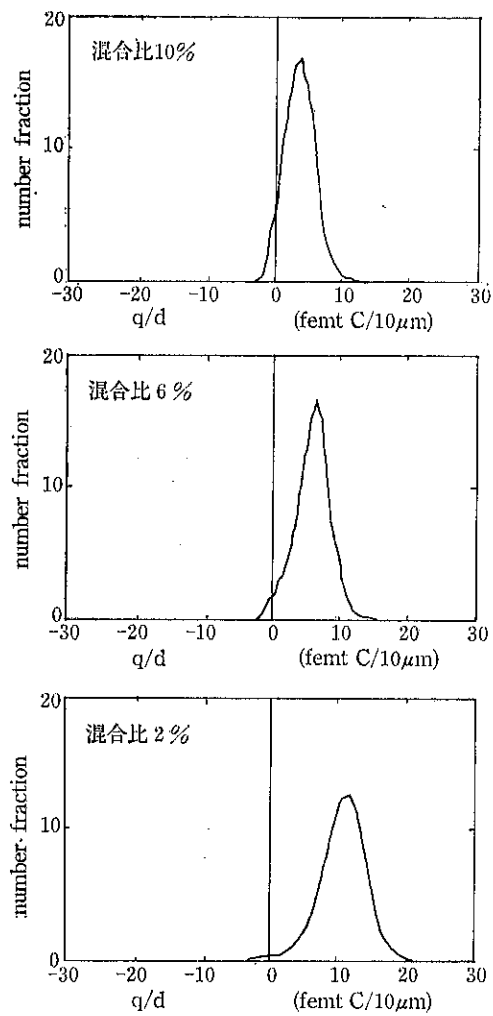


Fig. 10 トナー混合比による帯電量分布変化

微粉体の混練とその応用

宮南 啓* 寺下敬次郎*
Kei Miyanami Keijiro Terashita

1. はじめに

微粉体がそのまま実用されることは、きわめて希である。何か他の粉や液体などと混ぜ合わされ、さらに適当な処理操作を経て、実用的な材料形態になるのが普通であろう。混練はそのような処理操作の中の代表的なものの一つである。

混練とは、粉体に少量の液体または／および微粉体を結合材（バインダー）として加え、各粉体粒子を結合材で包み、均質な可塑性物質あるいはペースト状物質を作る操作、および高粘度物質やゾル体に微量の微粉体や液

体添加物を強力に練り込む操作であり、化学反応や熱移動を伴うこともある。また、ゲル化のように構造・材質の変化あるいは分散系のフロックの解砕や練り砕きなどの作用を含む場合もある。

ここでは最近、電磁波障害(EMI)の防止用材料の一つとして注目されている、導電性プラスチックを例にとりあげ、微粉体の導電性フィラーと絶縁体のプラスチックが連続的に混練されるプロセスについて解説する。

2. 実験装置および方法

連続混練プロセスの概略を Fig. 1 に示した。連続混練機（KRC ニーダ，S-2 型）には、混練バレル内壁における温度および圧力とそれらの分布、2 軸の搅拌ト

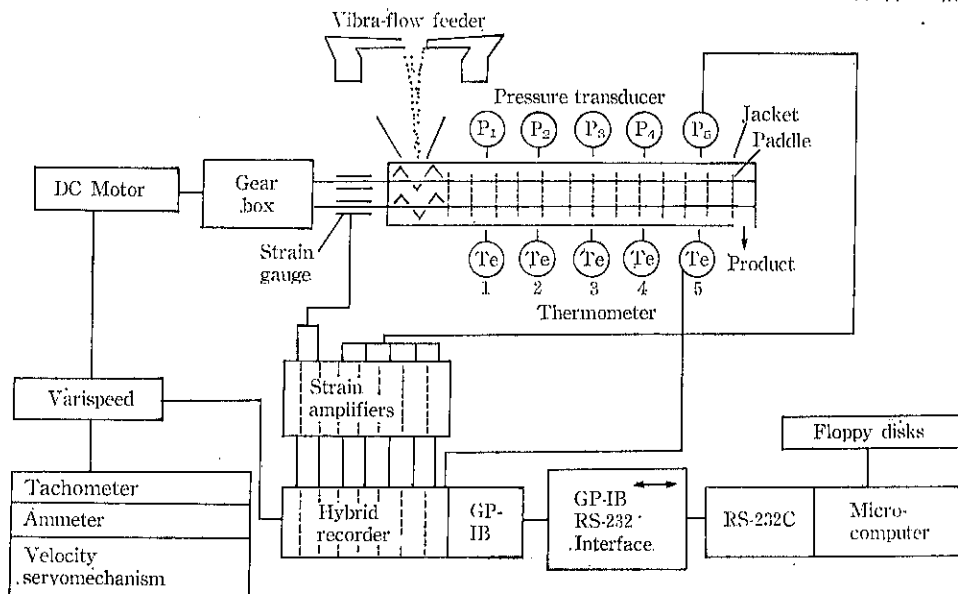


Fig. 1 連続混練実験装置

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

ルクや回転速度を測定できるように計装したセルフクリーニング形式のものをを用いた。これらの測定出力はハイブリッドレコーダ内のA/D変換器でdigital量に変換された後、GP-IBとRS-232Cのインターフェイスを経て、マイクロコンピュータで処理・記録されるようになっている。

混練バレルの温度およびパドルの回転速度を一定に保ち、樹脂（マトリックス：ペレット状ABS樹脂）と導電性フィラー粒子（カーボンブラック：粒径=30nm, 表面積=0.95m²/kg, 吸油量=3.5l/kg）などを電磁フィードで定量供給する。試料の供給を開始した時点を経験時間t=0として、撈拌トルクなどの自動計測を行う。

混練バレル出口で得られる混練物を100秒間隔でサンプリングし、プレスローラを用いて一定厚みに成型する。さらに成型されたものを一定の大きさ（2×4×0.4cm）にして抵抗計で表面抵抗Rcdを測定し、式(1)を用いて体積固有抵抗値ρ_vを求めた。

$$\rho_v = Rcd \cdot S / l \quad (1)$$

ここで、S=試料の断面積、l=電極間距離である。

導電化（混練）過程や導電性（混合状態）に及ぼすA

BS樹脂とカーボンブラックおよび外部滑剤のステアリン酸マグネシウム（以下MS）の配合割合（重量基準）、あるいは配合方法の影響を明らかにするために、カーボンブラックとMSの量を変化させて連続混練実験を行うとともに、以下に述べる2種の配合方法についても実験を行った。

実験1：ABS樹脂とカーボンブラックおよびMSを予備混合し、定量供給する。

実験2：カーボンブラックとMSを予備混合し、ABS樹脂と別々に定量供給する。

3. 結果及び考察

3.1 撈拌トルクと混練過程

ABS樹脂そのものとABS樹脂-カーボンブラック系（配合割合Br=10:2）の撈拌トルクTを測定した結果の一例をFig.2に示す。前者にくらべて後者の撈拌トルクの方が大きい。これは、熔融状態の樹脂内に導電性フィラーであるカーボンブラックを分散させるために大きい剪断・圧延作用を必要とすることと、混練物（複

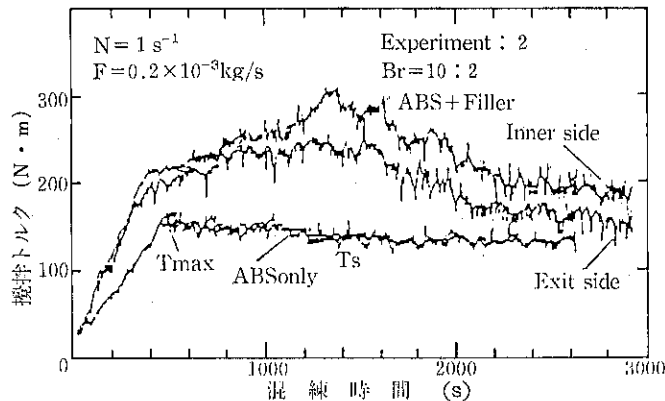


Fig. 2 撈拌トルクの時間的变化に及ぼすフィラー添加の影響

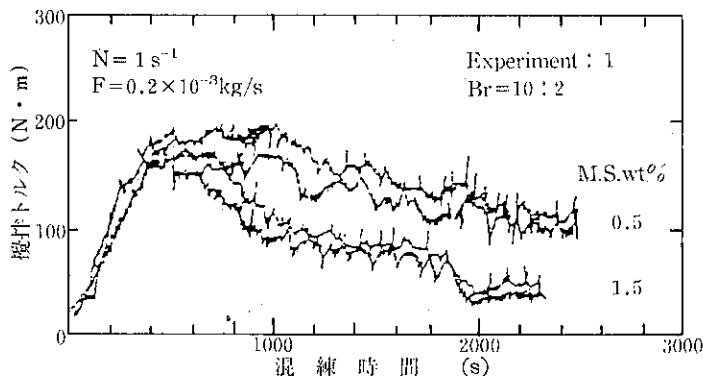


Fig. 3 撈拌トルクの時間的变化に及ぼす滑剤の影響

合導電性プラスチック)の粘性が高くなることに起因していると考えられる。さらに、定常撹拌トルク T_s に到達するのに長時間かかっているのは、対象物質の滞留時間が長いことによるものといえる。

Fig. 3 は、実験 1 の方法で、滑剤である MS の添加量を変化させて、撹拌トルクを測定した結果を示したものである。MS を 1.5 % 添加した場合の T は最大値を示した後、急激に減少していることがわかる。最大値を示してから得られる混練物は、時間の経過とともに粘性が低くなるとともに、後述する体積固有抵抗値が $\rho_v = 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上になり、導電性材料として十分でない。すなわち、滑剤の添加量が過剰であると、剪断・圧延作用などが効果的に働かなくなり導電性フィラーの分散が悪く、優れた複合導電性プラスチックが得られない。

Fig. 4 は、実験 2 の方法で、長時間連続混練操作を行った結果の一例を示したものである。実験 2 (予備混合なし) による撹拌トルクは、**Fig. 3** に示す実験 1 (予備

混合あり)にくらべて初期の撹拌トルクの変動が小さく、短時間で定常値に近づくとともに、 T_s の値が幾分小さいことがわかる。これは、樹脂およびカーボンブラックを別々に供給することによって、試料間に分離を起こさないで定量供給できたことなどによるものと考えられる。

混練パレル内壁における温度および圧力は最大撹拌トルク T_{max} を示す付近で最も大きい値を示し、 T_s が得られると両者とも定常値を示すような結果を得ている。すなわち、 T_{max} を示す付近で熔融状態の樹脂内に導電性フィラーの分散(練り込み、混合)が行われ、その後フィラーの分散が促進され、 T_s を示す状態においては混合(分散)された混練物が得られると考えられる。また、温度および圧力は混練パレル中央付近で最大値を示すので、この付近で対象物質が密充填状態となり、剪断・圧延作用が有効に働き混練が進行するといえる。

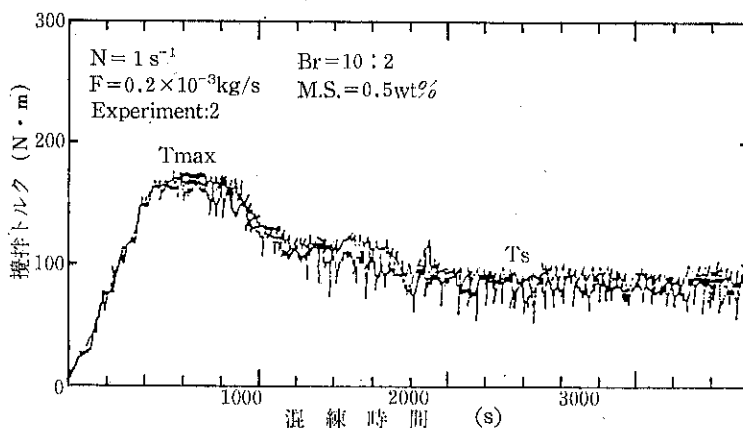


Fig. 4 最適混練条件における撹拌トルクの時間的変化

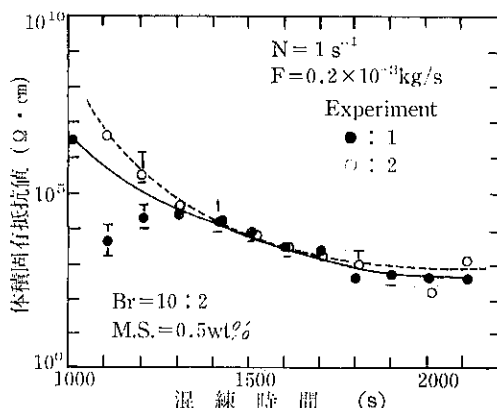


Fig. 5 体積固有抵抗値の時間的変化におよぼす原料供給方法の影響

3.2 導電化(混練)過程および導電性

実験 1 および 2 の方法で得られた混練物の体積固有抵抗値 ρ_v を測定した結果を **Fig. 5** に示した。同図において、時間 t が 900 秒以下の値をプロットしていないのは、この時間までに得られた混練物の体積固有抵抗値が $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上あり、複合導電性プラスチック(導電性材料)として適当でないことによる。すなわち、撹拌トルクが最大値 T_{max} を示す付近までは、熔融状態の樹脂内の導電性フィラーであるカーボンブラックの混合(分散)状態が不十分である。さらに、実験 2 における体積固有抵抗値は時間の経過とともに減少し、定常撹拌トルクを示している t が 2,000 秒以上経過したところでは、ほぼ一定値を示す傾向にあることがわかる。実験

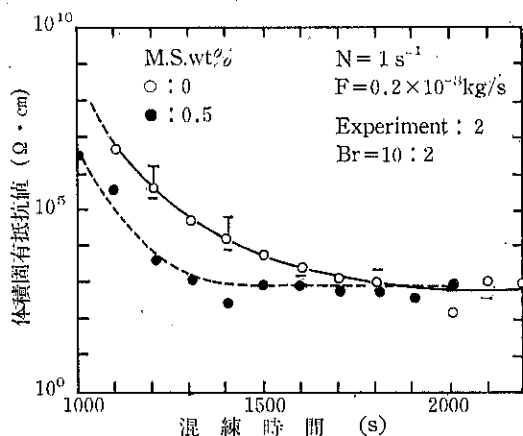


Fig. 6 体積固有抵抗値の時間的変化に及ぼす滑剤の影響

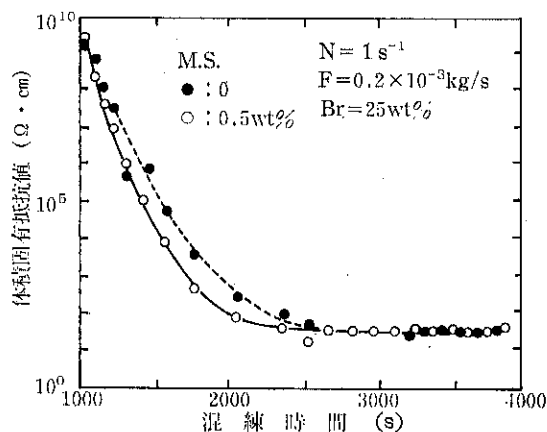


Fig. 7 体積固有抵抗値の時間的変化に及ぼす滑剤の影響

1 の場合には、 $t=1,000\sim1,300$ 秒においてデータにばらつきが見られるが、その後の ρ_v は実験 2 の結果と大差がない。これらの ρ_v 対 t の関係は、搅拌トルク対時間の関係と同様であることを確かめている。すなわち、体積固有抵抗値の変化（導電化—混練過程）は、搅拌トルクを測定することによって知ることができる。

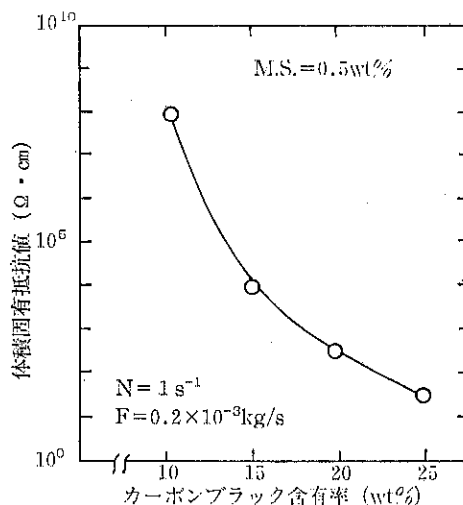


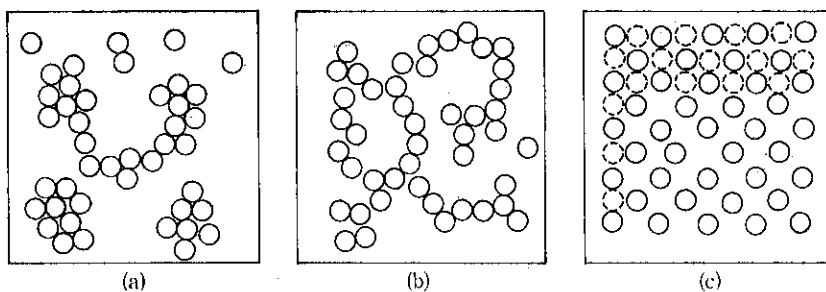
Fig. 8 体積固有抵抗値に及ぼすカーボンブラック含有率の影響

体積固有抵抗値と MS 添加の有無の関係を調べた結果が Fig. 6 である。添加した場合の方が添加しない場合よりも抵抗値が短時間で定常値になっている。もちろん、添加した場合の方が、搅拌トルクも小さくなっている。

実験 1 および 2 において導電性フィラーの配合割合が 1~1.5 (10~15wt%) のとき、 ρ_v が $10^4\sim10^8\Omega\cdot\text{cm}$ の値を示し半導体領域の複合導電性プラスチックが得られた。そこで、以下では実験 2 の方法を採用し、導電性フィラーの配合割合を増加させて導体領域の複合導電性プラスチックを得る実験を行った。その結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。

3.3 微視的観察結果

体積固有抵抗値が小さい場合、母材である樹脂内への導電性フィラーの分散状態が良好であった。この場合、カーボンブラックの多くが一次粒子に近い凝集体で鎖状に分散していることがわかった。すなわち、カーボン



(○印はカーボンブラック粒子を示す)

Fig. 9 カーボンブラック(導電性フィラー)の分散状態の模式図

ラックの鎖状構造が複合導電性プラスチック内においても観察された。Fig. 9 (a)および(b)は、多くの透過型電子顕微鏡の観察結果に基づいて、カーボンブラックの分散状態を模式的に示したものである。体積固有抵抗値の大きい場合には、Fig. 9 (a)に示すようにカーボンブラック(○印)が凝集塊として存在している。一方、Fig. 9 (c)のように、カーボンブラックの鎖状構造(ストラクチャー)を破壊して一次粒子に分散することができても、導電性フィラー粒子が接触していないので、導電性に優れた複合導電性プラスチックは得られない。

これらに対して、体積固有抵抗値が小さい値を示す良好な混練物の場合は、カーボンブラックが一次粒子に近い凝集体で、かつ、鎖状構造をして樹脂内に分散されていることがわかる(Fig. 9 (b))。すなわち、良好な複合導電性プラスチックを得るには、カーボンブラックのストラクチャーを破壊させないで分散(混合)させるこ

とが必要不可欠である。さらに、ストラクチャー間にトンネル効果が作用するように分散することが大切である。このような状態が固体混合という統計的な意味からの完全混合状態と考えて矛盾しない。

4. おわりに

電磁シールド材料である複合導電性プラスチックを例にあげ、微粉体の混練に関係した二、三の問題点を概説した。この他にもシーリング材、コーキング材、触媒、有機ポリマー、複合樹脂、トナー、IC封止材(EMC)、磁性塗料、粉体塗料、複合磁石、カカオフレーク、ドウ、植物性蛋白、黒鉛、電池、セラミックスなど、微粉体の混練に関連する製造プロセスは、枚挙に暇がない。いずれも、それぞれに特有の問題を含んでおり、今後、この方面の研究・開発が一層進展することを期待したい。

特許一言メモ

No. 88

——昭和61年6月特許費用の値上げ——

本誌第26号(1982)の本欄 No.33 で述べた「特許料金」が昭和62年6月1日より約5割引上げられた。また、昭和63年1月より新体系の料金となった。これによれば新料金は以下のとおりである。

(1) 特許願手数料	14,000円
特許審査請求手数料(発明数1のとき)	58,000円
特許料(発明数1のとき)	
1～3年度	毎年 10,300円
4～6年度	毎年 16,000円
7～9年度	毎年 32,000円
10～12年度	毎年 64,000円
13～15年度	毎年 128,000円
16～18年度	毎年 256,000円
19～20年度	毎年 512,000円

(2) 実用新案登録願手数料	11,000円
実用新案審査請求手数料	32,000円
実用新案登録料	1～3年度 毎年 6,800円
	4～6年度 毎年 13,500円
	7～10年度 毎年 27,000円
(3) 意匠登録願手数料	13,000円
意匠登録料	1～3年度 毎年 6,800円
	4～10年度 毎年 13,500円
	11～15年度 毎年 27,000円
(4) 商標登録願手数料	17,000円
商標(初回)登録料(10年分)	53,000円
商標更新登録料(10年分)	100,000円

(特許室)

粉体の高機能化と表面改質

Hybridization and Surface Modification of Powder

本田 宏隆* 小石 真純*

Hiroataka Honda Masumi Koishi

1. はじめに

粉体の表面改質は、粉体粒子1つずつに対して表面を加工し、全体（粉体）としてある種の機能を実現することと言い換えられるであろう。

このことは、微粒子においてはマイクロメートルオーダーでの、また超微粒子はナノメートルオーダーでの加工技術が必要となることを意味する。

つまり、粉体を取り扱う単位操作では、単に化学工学的な操作でなく、化学的あるいは物理的な操作が必要となってくるのである。まさに、“精密工学における微粒子設計”がこれからの課題となる。

その表面改質の技法の分類として、著者らは次の6法に大別し扱っている。

(1)コーティングによる改質、(2)トポケミカルな改質、(3)メカノケミカルな改質、(4)カプセル化による改質、(5)高エネルギー利用による改質、(6)沈澱反応による改質である。

ここでは、特に(3)のメカノケミカルな改質の内、2種粉体の混合状態の1つとして形成される“ordered mixture”を利用した粉体の表面改質について述べることにする。

2. Ordered mixture の定義づけと研究の推移

粉体の混合に関する研究はきわめて古くから行われている¹⁻³⁾。そのとき、ordered mixture は、完全に均質な混合状態、random mixture は通常の混合によってできる混合状態として用いられてきたと言える。もっとも、研究の多くは粉体の均一性に関する統計的なもの

や、均一混合のための混合機の研究であった。そして、統計的処理においては、粉体間の相互作用、あるいは付着・凝集は考慮されていなかった。1971年に Travers と White が、凝集性のある微粒子が、より粗大な賦形剤粒子の表面上に付着する混合状態を報告した⁴⁾。

そして、1975年に Hersey は、異種の粉体間に付着の相互作用のある状態では、従来の統計的にランダムな粉体の混合状態より、さらに均一性に優れた、つまり ordered mixture の得られる可能性を示した⁵⁾。その後、大粒子表面に小粒子が付着する混合状態は、ordered mixture と呼ばれるようになり、Egermann, Staniforth, Thiel Nystrom らによって研究されている。

そこで、上記の研究者らの混合状態に関する定義と、筆者らの ordered mixture の定義づけについて述べる。

1975年以前のまだ ordered mixture の用語が Hersey によって使用されていなかった時期では、1943年に Lacey によって固体粒子の乾式混合が研究されていた¹⁾。

この Lacey の研究を受けて、1950年に Coulson が2種類の粉体—粉体混合を⁶⁾、また、1964年に Taylor らは、粉体の微細化と均質性を報告した⁷⁾。さらに、1950年の Coulson の研究を受けて、1969年に Williams が、“random mixing は現実の混合系では非常に難しい”と報告した⁸⁾。

そして、1971年に Travers と White が、random mixture と全く異なる、凝集性のある微粒子が、より粗大な賦形剤粒子の表面上に付着する混合状態を報告し、その混合物が薬剤学的に応用される可能性を示唆した⁴⁾。また、1964年の Taylor らの研究を受けて、1971年に Orr が付着のある粉体の混合を研究し、random mix では十分に均質性が得られないと述べた⁹⁾。なお、この研究は後に、Egermann に引き継がれて行くこと

* 東京理科大学基礎工学部
(〒049-35 北海道山越郡長万部町富野102-1)
Tel. (01377) 2-5111(代)

になった。

すなわち、1943年に Lacey が始めた固体粒子の混合の研究は、2つの大きな研究の流れを形成したことになる。Fig. 1 に研究の流れの略図を示す。

2つの研究の流れは、1974年の Hersey の「摩擦力を用いて ordered mixing の1つの例ができる」という論文に集結する。そして、1975年に Hersey によって、新しい混合概念として、大粒子に小粒子が付着した均質性に優れた状態は“ordered mixtures”と命名された⁹⁾。ここまでは、ordered mixture 研究の導入期と言えよう。

1975年以降は、先に述べた5人の研究者を中心に様々な研究が報告されている。ここでは、各研究者の混合状態の定義について述べることにする¹⁰⁾。

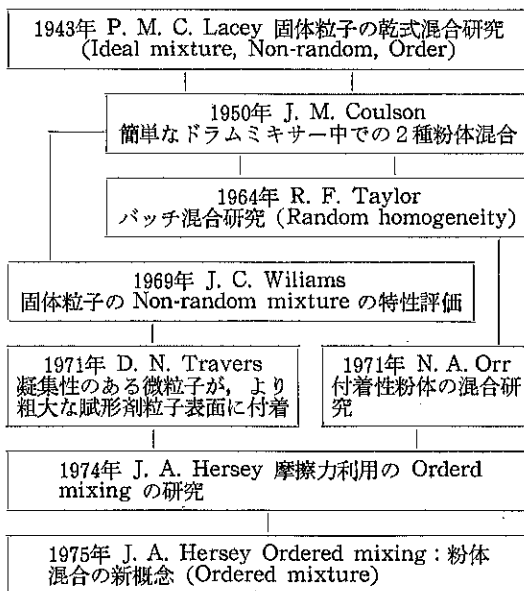


Fig. 1 導入期段階における Ordered mixture の研究の流れ

まず、Hersey は1979年に random mixing, ordered mixing の2つに、partially ordered randomized mixing を加えた、Fig. 2 のような3つで分類することを提案した¹¹⁾。

これに対して、1980年に Egermann は partially ordered randomized mixing は、ordered mixing が完成した後に現れる状態とし、Fig. 3 に示す ordered と random の中間状態が表現できないとして、pseudorandom mixing を導入した¹²⁾。さらに、random mixing より均質性に欠ける混合状態を incomplete あるいは segregated mixing とすることを提案した。

1980年には、Staniforth も混合状態に関して論文を発表した¹³⁾。それを Fig. 4 に示す。random mixing と ordered mixing の中間を total mixing と命名した。ここでは、小粒子のまわりに大粒子が付着する可能性も示している。

1981年に Hersey は Egermann の提案に対して、incomplete あるいは segregated mixing を、現実の混合状態に対応した partially randomized mixing, segregated ordered mixing そして partially randomized mixing の用語を使用することが望ましいとした¹⁴⁾。

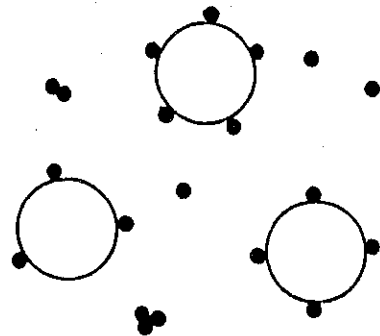


Fig. 3 Pseudorandom mixture のモデル

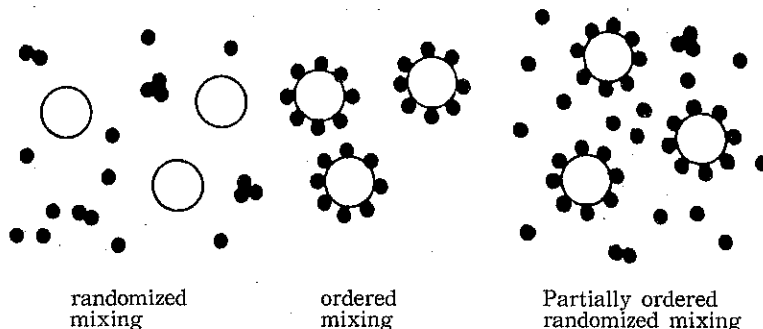


Fig. 2 3つの混合状態モデル図

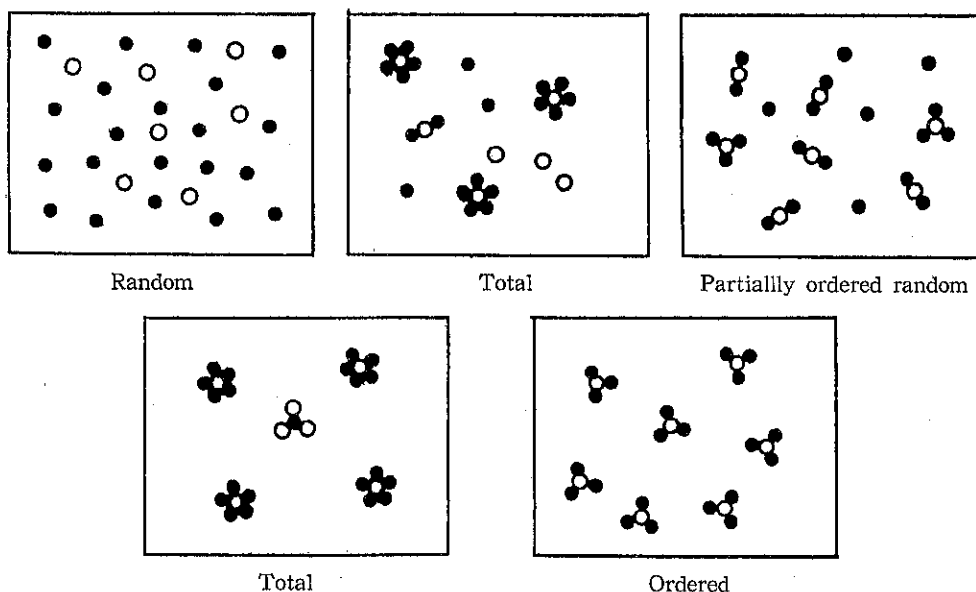


Fig. 4 混合状態のモデル図 (Staniforth)

Table 1 Thiel による各研究者の混合状態の分類の比較

Reference (Figure 5)	Egermann	Hersey	Staniforth
Line AFI	Non-interactive mixing	Random mixing	Random mixing
BEH	Interactive mixing	Partially ordered	Partially mixing
CDJ	Interactive mixing	Random mixing	
Point A	Random	Ordered mixing	Ordered mixing
B	Pseudorandom	Random	Random
C	Pseudorandom	Partially ordered	
D		Ordered	Pseudorandom
E	Incomplete (Segregated)	Ordered unit	Ordered unit
F		Ordered unit	Ordered unit
G		Segregation	Segregation
H		Partially ordered	Partially ordered
I		Randomized	Random
J	Ordered		
K	Ideally ordered (Perfect)	Perfect ordered	Perfect ordered
	Ideally ordered (Perfect)	Ordered mixture	Ideal random

1983年に Egermann は, random, ordered の用語ではなく, 粒子間の相互作用の有無で表現する方が現実の混合状態に対応しているとして, interactive mixing と non-interactive mixing の用語を使用することを提案した¹⁵⁾.

1985年に, Thiel は Hersey, Egermann, Staniforth の混合状態の命名を比較分類した¹⁶⁾. それを Table 1 お

よび Fig. 5 に示す. これによって各研究者の分類が明確になった. Fig. 5 に示されるように, 混合の均質性, 粒子間の相互作用, そして random, segregated, ordered で表現される混合様式がはっきりした. ここでは, interactive と ordered, non-interactive と random が同一でないとしていることが重要である.

筆者らは実際の混合では 2 種粉体の混合比を考慮する

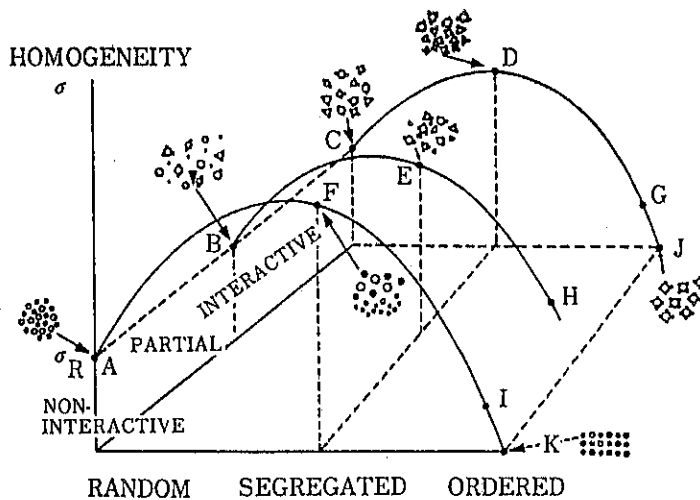


Fig. 5 混合状態のモデル図 (Thiel)

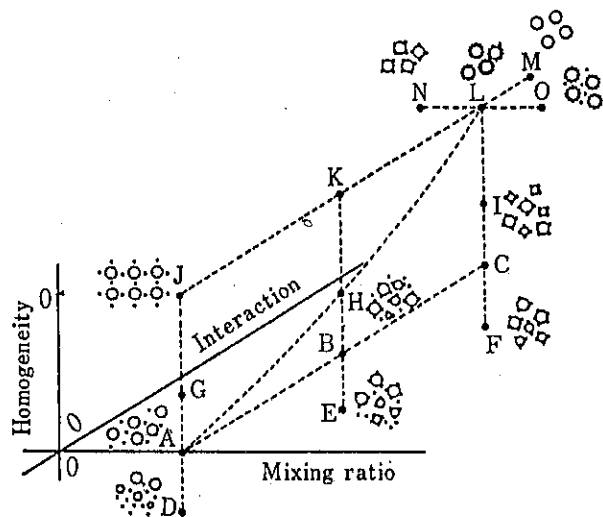


Fig. 6 異種粒子の混合状態モデル図

ことが重要であると考え、Thiel の分類に準拠したFig.6を提案した¹⁰⁾。すなわち、均質性と random, segregated, ordered を同一軸上に取ったのである。この図では、1979年に Hersey の提案した partially ordered randomized mixing も含ませることができる。しかし、この図においても、Thiel と同様に相互作用は異種粒子間だけで、同種粒子間については考慮されていなかった。そこで、その補足として小粒子同士、大粒子同士、大粒子と小粒子間の相互作用を3軸に取った図をFigs. 7, 8に示す。Fig. 7は小粒子の混合比の小さい場合、Fig. 8は大きい場合である。

Figs. 7, 8において、平面 ABFEは大粒子の凝集のない系、平面 DCGHは大粒子の凝集のある系、平面 ADHEは小粒子の凝集のない系、平面 BCGFは小粒子の凝集のある系であり、平面 ABCDが non-interactive mixing に相当し、平面 EFGHが interactive mixing に相当している。

以上を総括すると、2種粉体の混合状態を表わすためには、混合度、混合比、粉体間の3つの相互作用（大粒子同士、小粒子同士、大粒子と小粒子）を考慮しなければならない。

しかし、ここで ordered mixture (interactive mix-

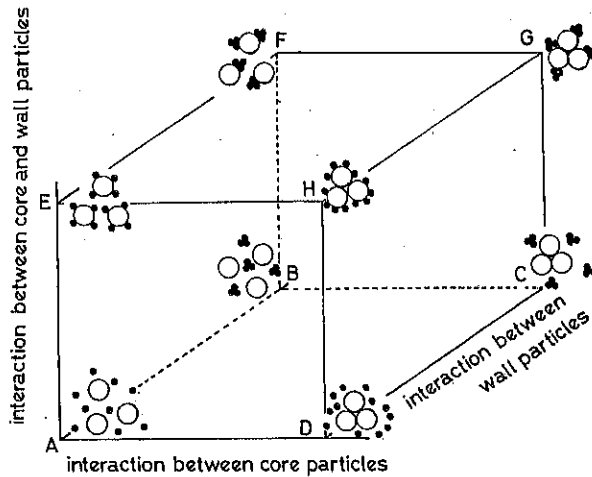


Fig. 7 同種粒子間の混合状態のモデル図

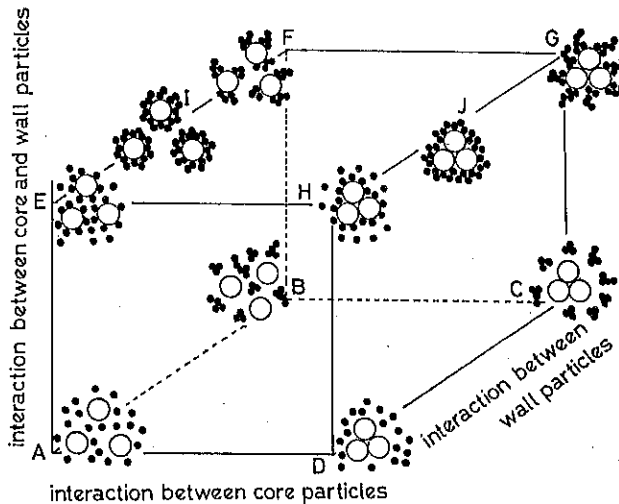


Fig. 8 同種粒子間の混合状態のモデル図

ture) を大粒子表面の小粒子による改質あるいは大粒子と小粒子の複合と捉えると混合度は重要でなくなる。そして、粉体の表面改質および複合に利用できる状態としては、Fig. 7における平面 EFGH と Fig. 8における平面 IFGJ である。以下、Fig. 7, 8で平面 EFGH で示される異種粒子間に付着のある状態を interactive mixture と、そして Fig. 7の平面 EFGH および Fig. 8の平面 IFGJ で表わされる異種粒子間に付着があり、さらに付着に関与しない過剰の粒子が存在しない混合状態を狭義の ordered mixture と定義し用いることにする。つまり、狭義の ordered mixture は、interactive mixture から Egermann の定義した pseudorandom や Hersey の定義した partially

ordered randomized mixing を除いたものである。そして、逆にこの状態では形成された粒子そのものが偏析しないならば、均質な状態になり、同時に表面改質粒子として扱いやすいのである。

3. Ordered mixture を利用した粉体の表面改質と機能化

異種粒子間に付着があり、さらに付着に関与しない過剰の粒子が存在しない状態としての ordered mixture には様々な利点が存在する。

まず混合の均一性が挙げられる。random mixture と ordered mixture の均一性に関する違いを Fig. 9 に示す。この図からわかるように、2種粒子間に付着が

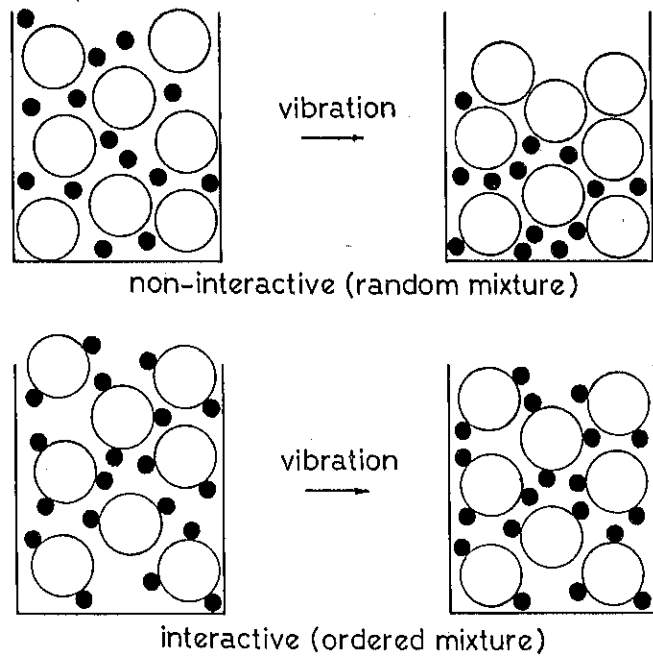


Fig. 9 混合の均一性

存在する場合、混合状態の分離・偏析は生じにくいのである。前節で述べたように、この点が利点として、ordered mixture が注目されたのである。

そして、ordered mixture を表面改質とみれば Figs. 10, 11 に示す現象が示唆される。

Fig. 10 では、大粒子が親水性あるいは比重の大きな粒子であり、小粒子が疎水性あるいは比重の小さな粒子である。図に示されるように、2 種粒子が random mixture 状態で混合させているとすれば、水中に混合物を入れれば、大粒子は沈澱し、小粒子は浮遊してしまう。しかし、ordered mixture 状態で混合されているならば、混合比によっては比重の調整ができ、分散したり、疎水表面により浮遊させたりできる。このことは、大粒子が浮遊し、小粒子が沈澱する逆の場合においても同様に考えればよい。

また、Fig 11 に示すように小粒子に固体潤滑剤を使用すれば、ordered mixture の形成状態の違いによって粉体の流動性が制御できる。この図では安息角の変化で示してある。

Fig. 11 で明らかのように、表面改質を通して粉体の高機能化をはかるためには、組み合わせる粒子の性質だけでなく、ordered mixture の形、つまり粒子1つ1つの形状の設計が必要になる。

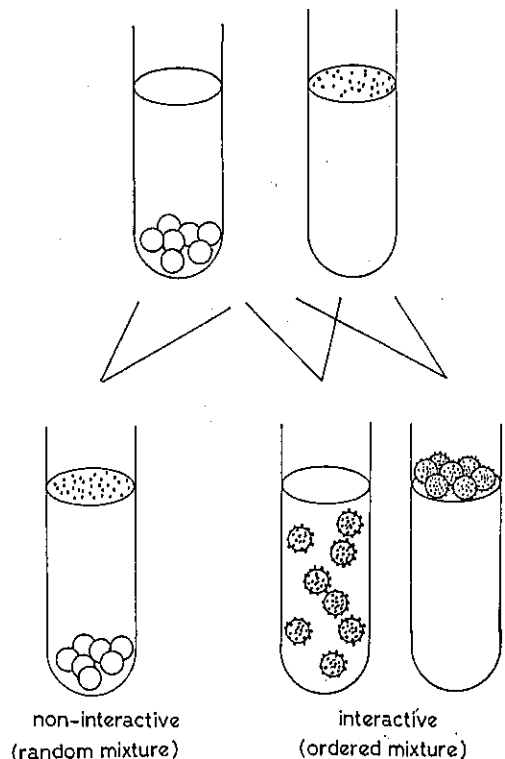


Fig. 10 表面改質と分散

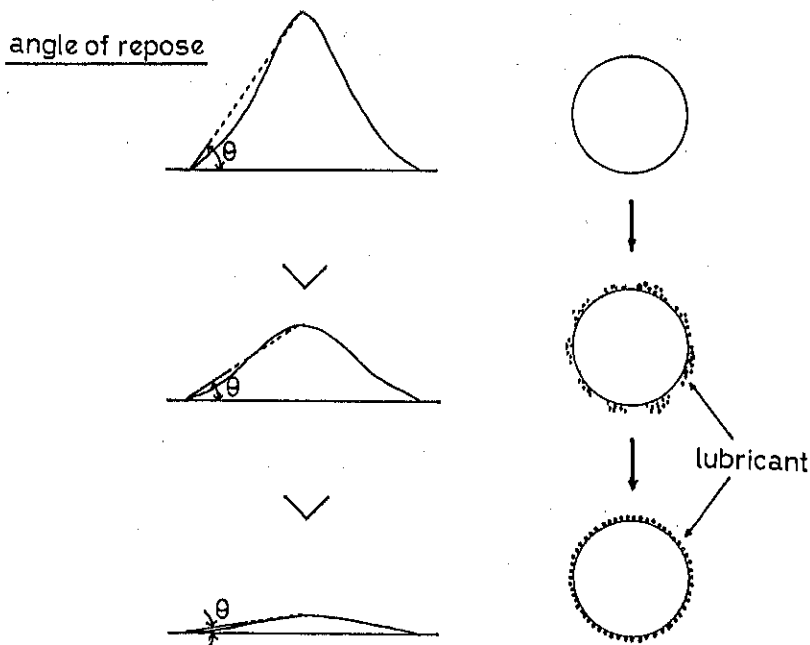


Fig. 11 表面改質と分散（安息角の変化と改質度）

すなわち、粉体の表面改質および複合化によって、機能性を実現するには、微粒子設計の概念が必要になってくる¹⁷⁾。

4. Ordered mixture から微粒子設計

Ordered mixture 状態の粉体粒子を精密加工する方法としては、(1)小粒子と大粒子の相互作用を増大させる（固定化）、(2)小粒子を大粒子表面で再配列させる（再整理）、(3)小粒子を大粒子上で軟化・熔融させ被膜を形成させる（カプセル化）、(4)大粒子と小粒子の界面反応の利用などがある。

すなわち、ordered mixture に外部からなんらかのエネルギーを与えることが必要となる。

機械的あるいは熱的エネルギーを ordered mixture に与える装置には、Nara-Hybridization System (NH S, 奈良機械製作所) と Angmill (ホソカワミクロン ㈱) が知られている。前者の装置を用いた技法を高速気流中衝撃法 (High speed impact treatment method)、後者の装置を用いた技法を機械化学的表面融合法 (Mechanochemical surface fusion method) と呼ぶことにする。

高速気流中衝撃法は、基本的に ordered mixture 状態の粉体に機械的衝撃力を加えることによって、先に示した粉体の精密加工を行なう方法である。また、機械化学的表面融合法は強力な機械的せん断力、加圧衝撃力

を用いて粉体の精密加工を行なう方法である。

さて、Figs. 7, 8 で示したように、ordered mixture にも様々な形態が存在する。Figs. 7, 8 で示した ordered mixture を、たとえば高速気流中衝撃法で処理したときの状態モデルを Figs. 12, 13 に示す。両図において、精密加工の手法である固定化、再整理、カプセル化を組み合わせることによって様々な微粒子が設計できるのである。

また、粒子には Fig. 14 で示すような多孔性微粒子（マイクロスポンジ）を用いることも可能である。

5. 物理的微粒子設計の原理

前節で、モデル図により ordered mixture の精密加工状態についてその概略を述べた。その操作は ordered mixture を調製し、外的エネルギーによって小粒子を大粒子表面上で加工することと言える。

小粒子を大粒子表面に付着させて、ordered mixture 状態にする単位操作は混合である。

このとき、付着力の種類としては静電気力が支配的と考えられる。混合による粉体間の接触・摩擦が帯電の主要因子になると考えられる。この摩擦による物質の帯電現象は古くから研究されており、帯電序列として知られている^{18,19)}。

金属の場合には、フェルミ準位によってきまる仕事関数の差によって、電位が発生するとされている。

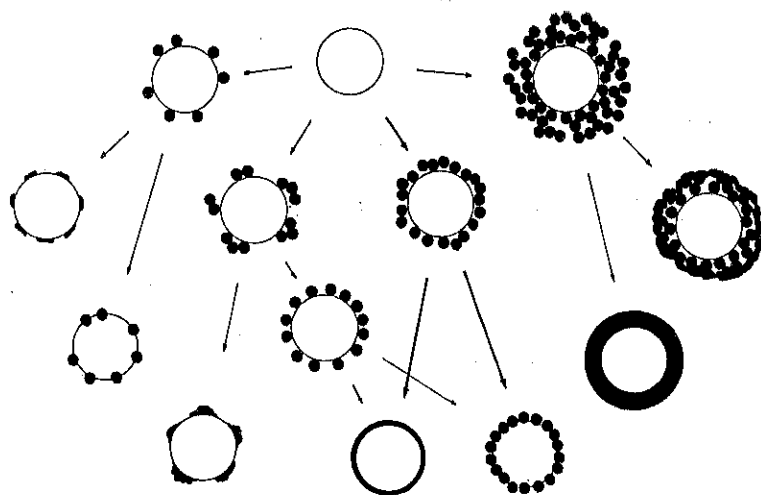


Fig. 12 粉体／粉体系での精密加工

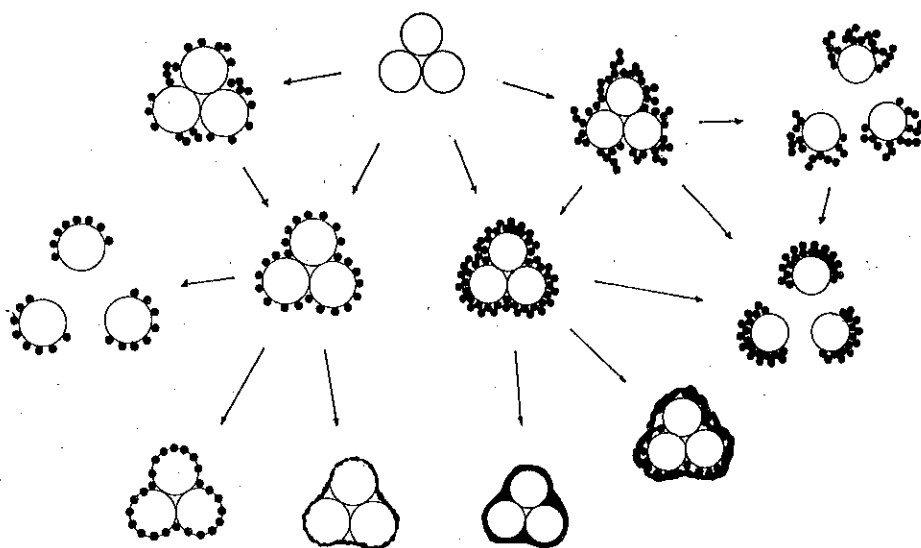


Fig. 13 粉体／粉体系での精密加工

また、半導体や絶縁物でも上の理論が拡張されることがあるが、金属のように帯電量が予測されるまでには至っていない。

高分子においては、極性および表面官能基が大きく関与している。

このように、物質の表面性質から ordered mixture の形成状態は予測できる。これは表面の性質が粒子の挙動に影響を与える微粒子領域の大きさでの操作ゆえに、制御されていることが重要である。

Ordered mixture の形成の次の段階は、小粒子を大

粒子表面上で加工することである。

いま、ordered mixture 状態にある粉体に、単一方向から 10 kg の圧縮力を加えたものの電子顕微鏡写真を Fig. 15 に示す。これと、高速気流中衝撃法のカプセル化を比較すると Fig. 16 のような模式図で書きあらわせる。

このことは、Nara-Hybridization System や Ang mill において、非球形粒子を球形化できることとも一致しない。

小粒子の変形は、外部からの過剰なエネルギーによっ

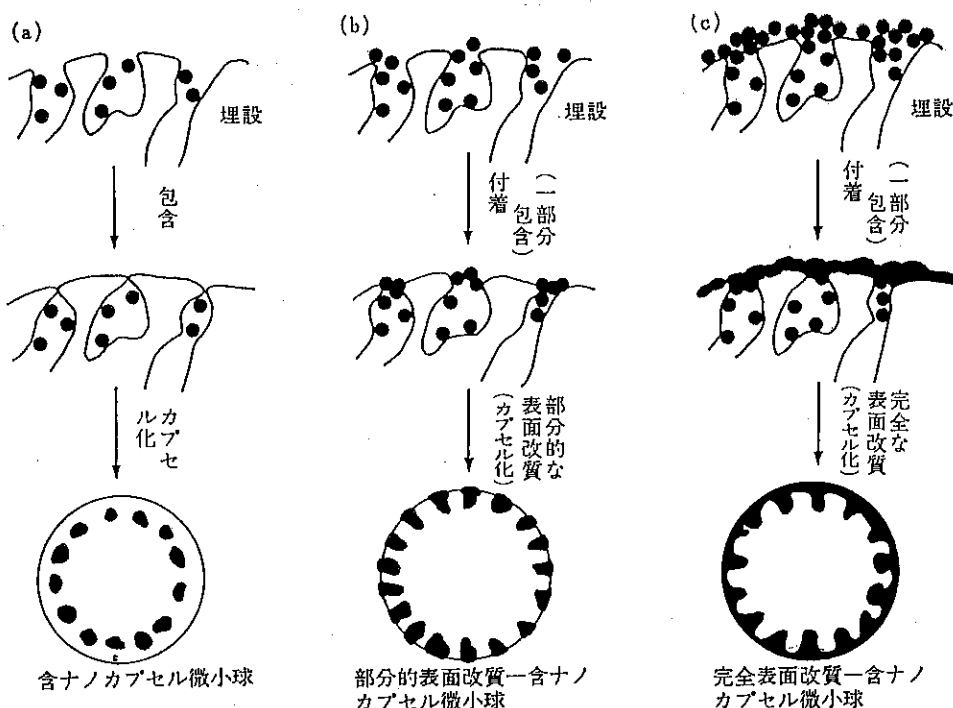


Fig. 14 粉体／粉体系における粒子の機能的表面改質とカプセル化プロセス

て強制的に生じると考えてより、粒子の内的因子（粒子径や結晶構造）と外的因子（温度、応力）のバランスに影響される超塑性と考えられる。

超塑性は、変態超塑性と恒温超塑性に分類されている。前者を用いた延性には、急速な温度変化のサイクルが必要になるため、これによる小粒子の変形は考えにくい。一方、後者の現象は微細化された材料に、一定の温度で適切な変形速度あるいは荷重が加わると大きな延性を示すものである。

つまり、ひずみ速度に対して、延性は温度と粒径に依存し、粒径が小さくなるほど超塑性が発現する温度範囲が低温まで広がるのである²⁰⁾。

粒径の差が延性に対して大きな因子として働き、ordered mixture の形態上、ひずみは主に小粒子に働くことになる。

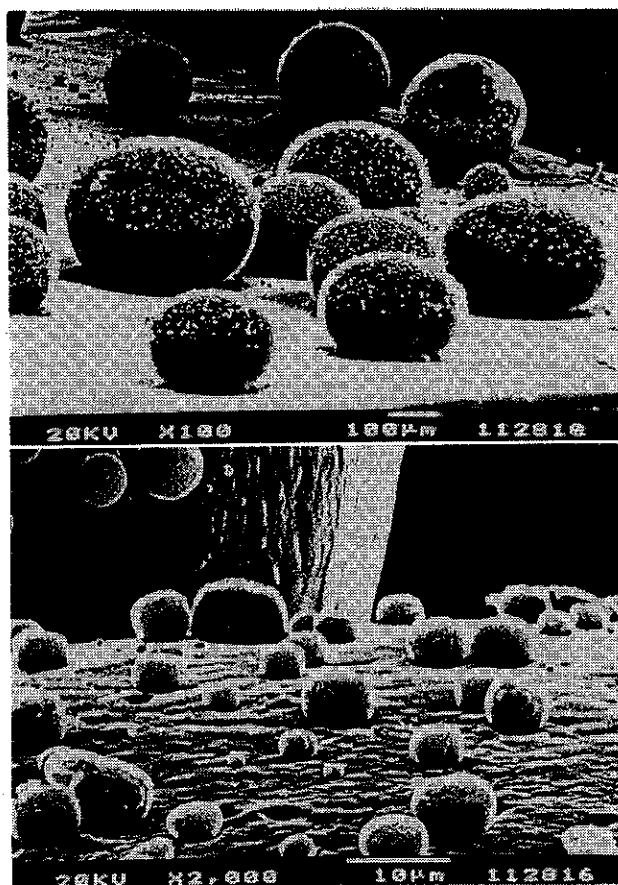
さらに、小粒子が大粒子表面に付着していることは、小粒子への応力は単一面にのみ働くことになる。また、装置から受ける衝撃、せん断力によるホットスポットな熱も小粒子表面で発生する。

このような諸現象によって、Fig. 16 で示したように、大粒子は変形せずに小粒子のみが変形するのであろう。また、それが固定化、再整理にも有効に働くものと考ええる。

6. あとがき

素材の精密加工をどのように考えていくかについて、いろいろの角度より提案を試みた。粒子設計の考え方として活用頂けると幸いである。

読者よりのコメントに期待したい。



(注) ポリエチレン ($5\mu\text{m}$) 改質ポリエチレン ($250\mu\text{m}$),
付着ポリエチレン ($5\mu\text{m}$) は 1.0wt% 配合

Fig. 15 オーダードミクスチャーの圧縮特性

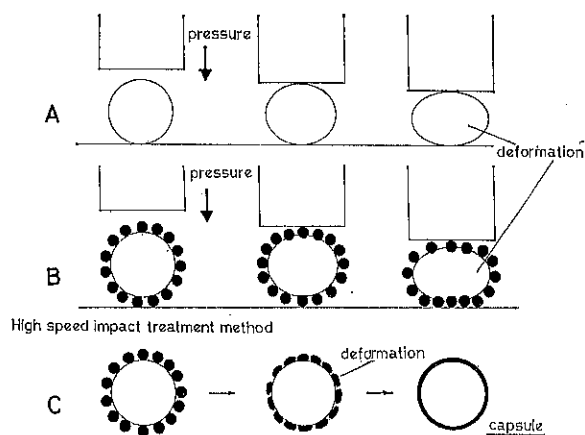


Fig. 16 オーダードミクスチャーの圧縮特性

参 考 文 献

- 1) P. M. C. Lacey, "The mixing of solid particles", Trans. Instn. Chem. Engrs, **21**, 53 (1943)
- 2) P. M. C. Lacey, "Mixing of solid particles 1", Chem. Age, **53**, 119 (1945)
- 3) P. M. C. Lacey, "Application of theory to practice 2 partical experiments", Chem Age, **53**, 145 (1945)
- 4) D. N. Travers and R. C. White, "The mixing of micronized sodium bicarbonate with sucrose srystals", J. Pharm. Pharmacol., **23**, 260 (1971)
- 5) J. A. Hersey, "Ordered mixing: A new concept in powder mixing practice", Powder Technol., **11**, 41 (1975)
- 6) J. M. Coulson and N. K. Maitra, "The mixing of solid particles", Ind. Chemist., **26**, 55 (1950)
- 7) K. R. Poole, R. F. Taylar, G. P. Wall, "Mixing powders to fine-scale homogeneity studues of bath mixing", Trans. Inst. Chem. Engrs., **42** (8), 305 (1964)
- 8) J. C. Williams, "The properties of non-random mixtures of solid particles", Powder Technol., **3**, 189 (1969)
- 9) E. Shotton and N. A. Orr, "Studies on mixing cohesive powders", J. Pharm. Pharmacol., **23**, 260 (1971)
- 10) H. Honda, H. Kajiyama, K. Tasaki, T. Ishizaka, T. Matsuno and M. Koishi, "Studies on terminology and application of ordered mixture, under the consideration of technical information management", Zairyo Gijutsu, **5** (8), 403 (1987)
- 11) J. A. Hersey, W. J. Theil and C. C. Yeung, "Partially ordered randamized powder mixtures", Power Technol., **23**, 191 (1979)
- 12) H. Egermann, "Suggestions on the nomenclature of powder mixtures", Power Technol., **26**, 235 (1980)
- 13) J. N. Staniforth, "Determination and handling of total mixes in pharmaceutical systems", Powder Technol., **33**, 147 (1982)
- 14) J. A. Hersey, "Fluidized bed technology an overview", Int. J. Pharm., **2** (4), 3 (1981)
- 15) H. Egermann, "Effect of adhesion on mixing homogeneity 2: Highest attainable degree of mixing of a polydisperse ingredient and a monodisperse diluent", J. Pharm. Sci., **74**, 999 (1985)
- 16) W. J. Thiel, "Comments on 'Ordered mixtures —interactive mixtures'", Powder Technol., **39**, 147 (1984)
- 17) 小石眞純編著, "微粒子設計", 工業調査会, p.1-11 (1987)
- 18) 高分子学会編, "静電気ハンドブック", 地人書館 (1968)
- 19) 静電気学会編, "静電気ハンドブック", オーム社 (1980)
- 20) 本橋嘉信, "超塑性と材料加工技術", 理窓, 280号, 5 (1987)

微生物細胞の破碎

松本 幹治*

Kanji Matsumoto

1. はじめに

細胞を破碎することによって細胞内の有用物質（酵素、遺伝子、タンパク質、抗ガン性物質、器官など）を取り出すことはバイオインダストリーにおいて重要な操作である。そのためにいろいろな破碎方法が工夫され、開発されている。破碎の方法には後で述べるように、化学的（生化学的）および物理的方法があるが、本稿では特に物理的破碎方法に重点を置いて概説する。

微生物細胞の破碎と一般の粉体（特に無機質粉体）の破碎との相違は以下の通りである。

- (1) 微生物細胞は基本的に水溶液中に生存しているために、乾式破碎は稀れで一般に湿式破碎となる。
- (2) 細胞は無機質粉体に比較して柔軟である。
- (3) 破碎開始前の微生物細胞は比較的粒径がそろっており、クロレラでは8~10 μ m、酵母では4~6 μ m、大腸菌では0.5~1 μ m程度である。
- (4) 無機質粉体はバルクとして均一組成をもっている場合が多いが、細胞の場合はそれを構成している物質が均一でなく、分化しており目的物質が偏在している。細胞破碎と類似しているものに石炭の微粉碎による脱灰・脱硫がある。これは石炭の組織中に偏在している粘土鉱物やパイライトを微粉碎により石炭の有機質層から放出させ、有機質分の多い石炭を回収しようというものである。すなわち、細胞の破碎は不必要な不純物を多く含む低品位の石炭や鉱物を粉碎し、特定の有用物質を分離回収する操作と類似している。
- (5) 一般の無機質粉体の場合には、微粉碎して粒度をある値以下にすることに重点が置かれているが、微生物の場合には細胞内部に含まれている特定物質を放出させることに重点がある。従って、微生物の種類や目的物質の所在場所によっては必ずしも微粉碎を行う必要はない。

特に破碎後、目的物質を破碎液中から分離するために遠心分離や膜分離を行う必要があるが、あまり過粉碎しすぎると濃縮・分離処理が困難となる。従って、いかに特定の目的物質を分離処理が容易な状態で細胞内から速く放出させるかが重要となる。

2. 細胞の微細構造と物質の偏在性

先に述べたように細胞の構造は均一ではない。そこで本節では破碎に関連して微生物細胞の構造について概説する。

微生物の細胞は細胞壁と細胞質により構成されている。細胞壁は細胞内部を保護し、細胞に形を与えるとともに **Table 1**¹⁾に示すように菌群によって異なる特徴的成分を含有する。そのため、特定の微生物の細胞壁だけを分離するために破碎を行うこともある。大腸菌、サルモネラ菌などのように細胞壁が薄いグラム陰性菌は破碎し易いが、枯草菌のようなグラム陽性菌、ペニシリンを生産するカビのような糸状菌、孢子および酵母などは比較的厚い細胞壁をもつので破碎しにくい。

次に細胞質は原形質（プロトプラスト）とも呼ばれ、薄い細胞膜（原形質膜）に包まれている。リゾチームなどの細胞壁溶解酵素を用いて、細胞壁のなくなった菌体の細胞質は菌体の形状を保てなくて球状となる。

細胞質の内部にはいろいろな生理作用を行う器官が含まれ、その器官には特有の酵素や生化学物質が存在する。**Fig. 1**は真核細胞をもつ酵母の微細構造を、**Fig. 2**に、より下等な微生物である原核細胞（バクテリア）の微細構造を示す。原核細胞に含まれず真核細胞内に含まれる球形または楕円形の核は仁と染色体から成っている。仁はタンパク質とRNA（リボ核酸）からなる小球体で、染色体は遺伝形質の担い手であるDNA（デオキシリボ核酸）とヒストンなどの塩基性タンパク質を主体としている。従って、核内にはDNAおよびRNAポリメラーゼ、核酸の代謝に関与する酵素、DNA合成酵素、解糖系やペントースリン酸回路に関与する多くの酵素

* 横浜国立大学工学部物質工学科
(〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156番地)
Tel. (045) 335-1451(代)

Table 1 各種微生物群の細胞壁の特徴的成分

	微生物群	特徴的成分
真核細胞	緑藻 <i>Chloroclla pyrenoidosa</i> <i>Platymonas subcordiformis</i>	ヘミセルローズ, 蛋白質, α -セルローズ, 脂肪多糖類 (ガラクトース, ウロン酸)
	珪藻	シリカ, 多糖類
	糸状菌 卵菌類, 一部の壺状菌 大部分の壺状菌, 接合菌, エンドミセターレス目, 真正子囊菌, 不完全菌, 担子菌	繊維素 キチン (一部の接合菌はキトザンを主とする)
	酵母 <i>Saccharomyces</i> , <i>Candida</i>	glucan-protein, glucomannan-protein
原始核細胞	細菌 グラム陽性菌 グラム陰性菌	ムコ複合体*, タイコイン酸** 蛋白質, 脂肪, 多糖類および少量のムコ複合体
	放線菌	ムコ複合体, タイコイン酸

* 細胞壁にあるアミノ糖と短いペプチドよりなるムコペプチドを含む複合体

** リビトールリン酸ポリマー・グリセロールリン酸ポリマーなど。

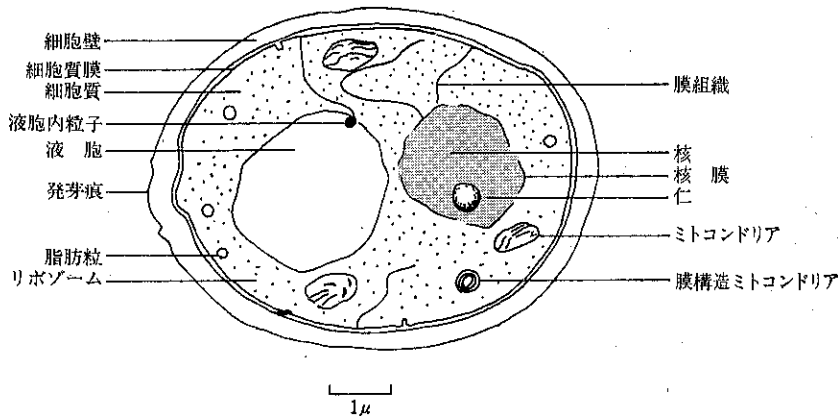


Fig. 1 真核細胞 (酵母) の微細構造

が存在する。

ミトコンドリアは幅約 $0.5\mu\text{m}$ 前後の糸状、顆粒状の小器官で呼吸作用を主要な機能とする。従って、ミトコンドリアはクエン酸回路とチトクロムの酸化・還元などの電子伝達系および両者に共役する酸化的磷酸化系の主要酵素をもって、好気的条件下におけるエネルギー生産の場となっている。

液胞は貯蔵物質や代謝産物などを含む液状顆粒で、生育に必要な細胞内の膨圧を調整する役割りを果たしているといわれる。リボソームは直径 $15\sim 20\text{nm}$ の小粒子で RNA-タンパク質複合体であり、その上でタンパク質の生合成が行われる。原核細胞をもつ 1 個の大腸菌には約 1 万 5 千個のリボソームが存在し、その重量は細胞の約 25% を占めるといわれている。

以上に細胞内の代表的な器官とその役割りについて述べたが、その他グラム陽性菌に観察されるメソソームや細胞内外の物質移動に関与する細胞膜の機能とそれに関係する諸酵素も重要である。

3. 細胞破碎の方法

細胞を破碎する方法には化学的方法と物理的方法がある。化学的方法とは化学薬品や細胞壁溶解酵素を用いて、細胞壁を破壊し、あるいは組織の結合をゆるめて細胞を可溶化する方法であり、以下のものがある。

- (1) アルカリ・酸および塩処理
- (2) キレート剤処理
- (3) 界面活性剤処理
- (4) 有機溶剤処理

(5) 細胞壁溶解酵素処理

化学的処理法の可溶化率は必ずしも高くはないが、適正条件下で行うと目的物を選択的に可溶化できる利点を有する。化学的処理法の詳細はここでは述べないが²⁾、物理的処理法と組み合わせることにより目的物質の効率

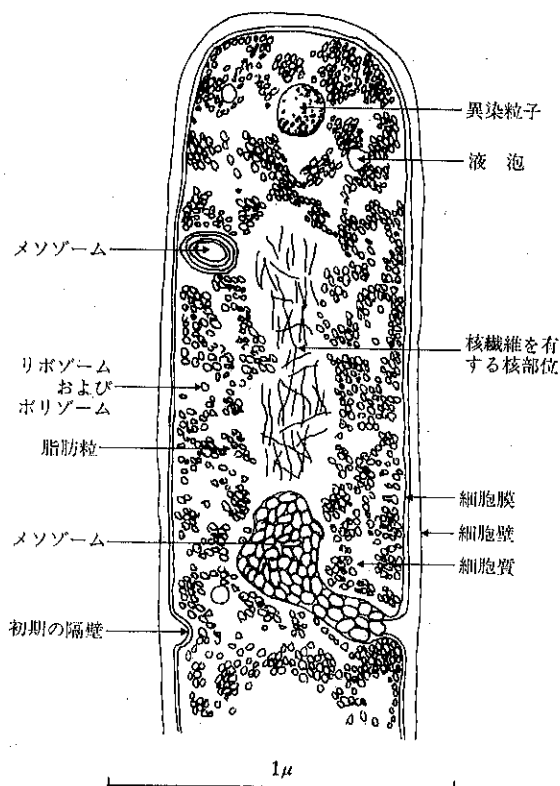


Fig. 2 原核細胞（グラム陽性菌）の微細構造。

の良い可溶化が可能となる場合が多い³⁾。

物理的方法には以下のものがある⁴⁾。

(1) Potter-Elvehjem 型ホモジナイザー

Fig. 3 に示すように、ガラス製の外筒とテフロン製の内筒（ペッセル）の隙間あるいは底面のすり合わせで細胞を押し潰す方法である。この装置により、核、ミトコンドリア、ミクロソームなどを容易に分離できるように

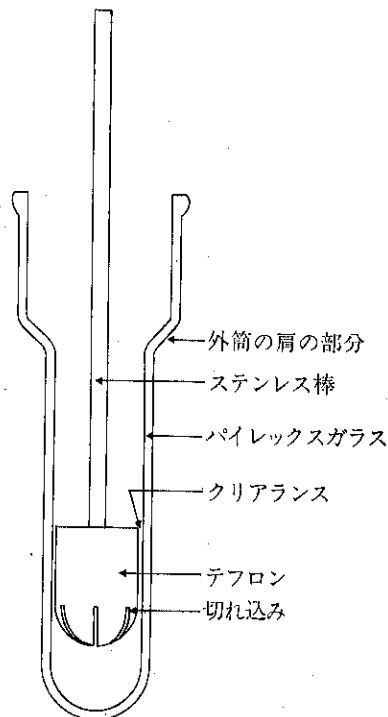


Fig. 3 Potter-Elvehjem 型
テフロンホモジナイザー

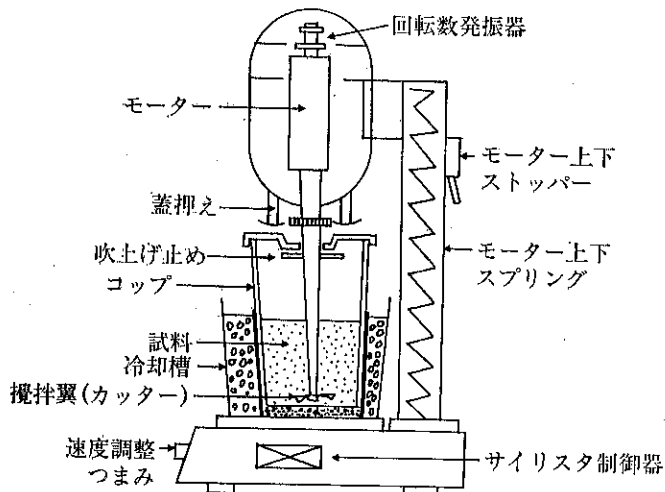


Fig. 4 Waring ブレンダー

ドライブユニットに連結、

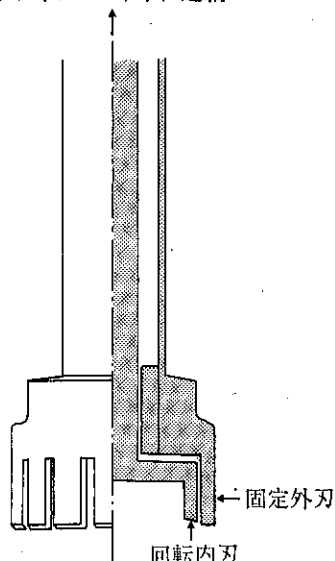


Fig. 5 特殊な破碎機構を持つ細胞破壊用ブレンダー

なった。ステンレス棒を電動ドリルに取り付けペッセルをモーターで回転させながら、試料を連続的に処理する装置も市販されている。

(2) ブレンダー（高速回転刃による機械的破碎）

Fig. 4に示す Waring ブレンダーまたはミキサー（市販品はホモジナイザーとも呼ぶ）はステンレス製またはガラス製のコップと高速で回転するステンレス製の数枚の刃をもつ攪拌翼とからなっている。細胞はこのステンレス刃で細かく切断される。助剤としてガラスビーズを

加えた状態で行うと、より一層の破壊効果が得られる。

また、Fig. 5に示すような切り込みのある固定外刃と回転内刃から成る破碎機構をもつブレンダーは、高速で回転する回転刃と固定刃の間での機械的破碎（引きちぎり）作用と同時に音波処理に似た作用（piezo-electric magneto-strictive type effect）を同時に示すため、骨や皮のような硬い組織も破碎することができる。

上記の(1)と(2)の方法は植物や動物の細胞のように比較的大きくて柔らかい細胞の破碎に適しているが、酵母やバクテリアのような微生物細胞の破碎は以下の方法で行われる。

(3) 音波法

音波法とは、10~20kHzで振動している振動子からの超音波が圧力波となりキャビテーションにより細胞を破壊する方法である。音波処理にはFig. 6に示すように、a) 試料液に棒状の振動子を浸して処理するもの、b) 底に振動子（板）を取り付けた容器に試料を入れて処理するもの、c) 試料液を連続的に流しながら処理するものなどがある。

音波処理は細菌や酵母などのように単独で浮遊している細胞の破壊および核、ミトコンドリアなどの細胞内顆粒を更に細分化するには有効であるが、組織を細かくきざんだようなものの破碎には不適當である。

(4) 加圧液体剪断法

加圧液体剪断法は超高压をエネルギーとする破碎方式であり、この破碎原理をFig. 7に示す。細胞を含む原液は高压ポンプで所定の圧力（最大圧力 2,800kg/cm²）

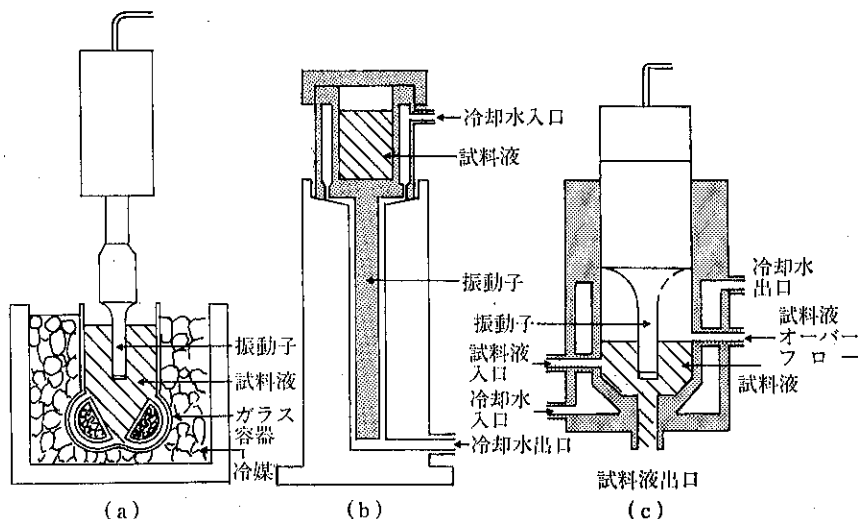


Fig. 6 音波処理装置

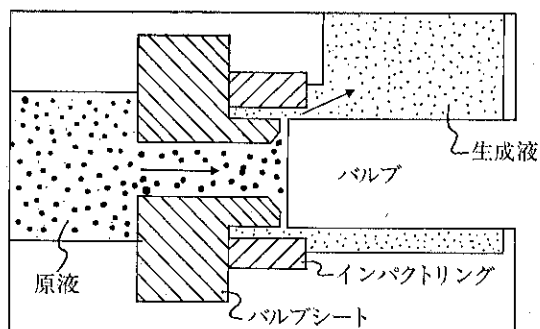


Fig. 7 加圧液体剪断法の原理図

でバルブに衝突し、続いて細胞はバルブシートとバルブ、バルブとインパクトリングに仕切られた狭い溝を通過して大気圧下に 200~300m/s の速度で噴出する。これらの一連の動きにより細胞は剪断力、衝撃力および急激な圧力低下によるキャビテーションの3種類の破壊作用を受ける。

Manton-Gaulin ホモジナイザーがこの代表的なものである。グラム陰性菌はこの装置を2回通すことにより80%以上破碎されるが、酵母やグラム陽性菌は壊れにくく、5回以上通す必要がある。

単に試料液を加圧し、細いノズルあるいは間隙から噴出させることにより細胞を剪断力あるいはキャビテーションにより破壊する装置もあり、フレンチプレスがこの種の代表的な装置である。

更に Fig. 8 に示すように -20°C で凍結させた試料をプランジャーの頂部に $10\sim15\text{ ton/(inch)}^2$ の圧力を加え処理する Hughes プレス (X-プレスがその代表的装置) がある。この場合、生成する氷の結晶が破碎助剤

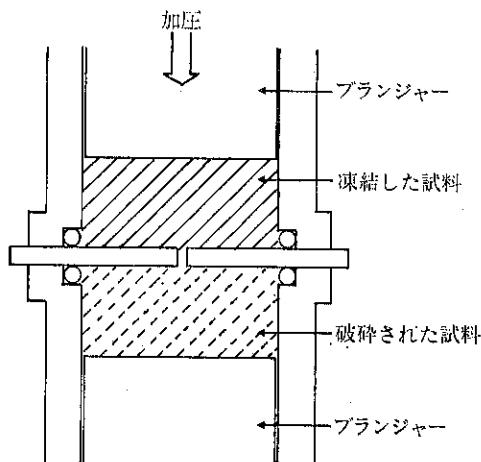


Fig. 8 X-プレス

として作用している。また、試料液に高压で窒素ガスを溶け込ませた後、この試料液をノズルから噴出させ、この時に起こる細胞内のガスの急激な膨張によって細胞を破壊する方法 (Yeda プレスなど) もあり、核と膜の分別採取ができる。

(5) 摩擦法

乳鉢の中でガラス粉末、アルミナ、海砂、ドライアイスなどと一緒に細胞を摩擦する方法は古くから使われているが、ピーズミルを用いればかなり多量の試料を自動的に処理できる。ピーズミルは粉体の分野でも使用されているが、容器の中にガラス球や鋼球などの小球を試料と一緒に入れ、振とうあるいは攪拌により細胞を破碎するものである。

振とう式には容器全体を遊星ミルのように 4,000rpm で高速偏心回転させる MSK セルホモジナイザーや 70

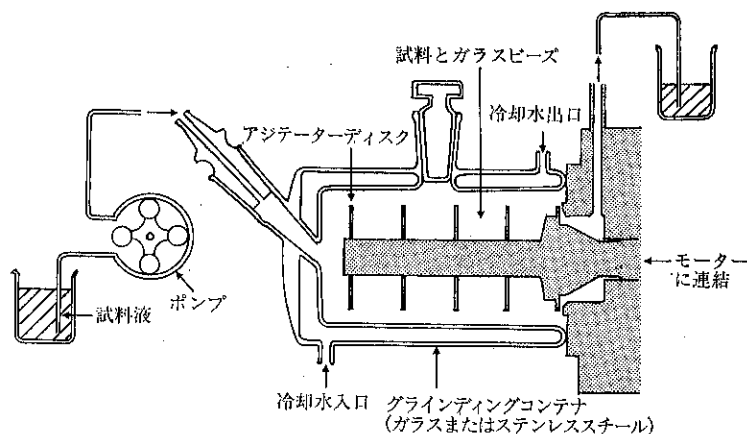


Fig. 9 Dyno ミル (連続作業用)

Hz で振とうする Vibrogen セルミルなどがある。攪拌式はいろいろな型式のものが作られているが、代表的なものは約 3,000rpm の高速攪拌ができる Fig. 9 に示す Dyno ミルで、連続処理ができる。

ビーズミルによる主な破壊作用は、ビーズ間の速度勾配により生じる剪断力とビーズ間の衝突による衝撃力である。破壊に及ぼす因子は数多く、一般の湿式ビーズミル法と同様である。ビーズ径はバクテリアでは 0.1mm、酵母や真菌類では 0.25mm 以上が適している。ビーズミルはあらゆる細胞の破碎に適用でき、多くの文献において操作因子の影響が検討されている^{5,6)}。

その他の興味ある方法

(6) 浸透圧ショック法

洗浄した菌体を 20% ショ糖溶液中に分散させると、浸透圧により細胞内部の水を失う。次に遠心分離した細胞を約 4°C の水に急速に分散させると、細胞内の浸透圧の急激な増加により細胞構成成分が遊離してくる。この方法により菌の生存力は劇的に低下するが、細菌中の全タンパク質のわずか 4~7% が遊離してくるにすぎない。しかしながら、必要な酵素が周辺細胞質（細胞膜近傍）領域に存在する場合は、他の破碎法に比較して 14~20 倍も精製度の増加が得られている。

この方法は高い内部浸透圧をもっているグラム陽性菌や固い細胞壁をもっている酵母からの酵素の遊離には適していない。

(7) 凍結・融解法

凍結・融解法の効果はいくつかの点で浸透圧ショック法において観察される効果と似ているが、急速冷凍により細胞内外に生成する氷の結晶生成が細胞により一層の損傷を与える。しかしながら、この方法によるタンパク質の溶離効果は小さく、1 回の処理ではグラム陰性菌でさえ全可溶性タンパク質の 10% 以下である。

4. 細胞破碎に影響する因子

(1) 溶媒：溶媒としては水溶液と有機溶媒があるが、生物活性をみる場合は水溶液が主に使用される。水溶液における重要な因子は pH である。細胞質顆粒の分散性は弱アルカリ性がよく、pH が中性以下のときは凝集沈殿を起こす。逆に核の分離の際は中性やアルカリ性では核は膨潤して壊れやすくなるが、pH が小さいほど壊れにくくきれいな核が分離できる。

また酵素抽出の場合には pH のみならず、使用する塩の種類（緩衝液など）や塩の濃度によりその溶解性や安定性が異ってくる。

(2) 温度：生理活性物質は単離された状態で、その変

性、失活および分解を防ぐためにはできるだけ低温が望ましい。機械的エネルギーを与える物理的破碎法では、いずれの場合でも発熱が生じ、操作条件によっては 10~20°C も液温が上昇する。従って、試料を十分に冷却できるように工夫された装置を用いる必要がある。

(3) 剪断力などの機械的強度：DNA や RNA を分離する場合には、核酸の長い鎖が機械的にも酵素的にも切断されないような破壊の方法が必要であり、特定の箇所にある酵素を抽出する場合には、その箇所を選択的に破壊して安定な状態で取り出す必要がある。また、酵素の種類によっては高剪断力を受けると失活するものがあり、装置の選定や操作条件に注意を要する。

(4) 経済性：工業的規模で細胞破碎を行う場合には、その経済性を考慮する必要がある。化学的方法では、その試薬の価格が重要となる。酸・アルカリあるいは界面活性剤処理などは大量処理に適するが、リゾチームなどの細胞壁溶解酵素を用いる場合にはその酵素を低コストで回収再使用しないと大量処理には適さない。また物理的方法では、ブレンダー法や音波法は少量処理に適しており、加圧剪断法や摩砕法は連続大量処理に適している。

5. 細胞破碎における粉粒体工学的課題

一般粉体の破碎では目的粒子の粒径を細かくすることを主目的としているが、生物粒子では細胞内に存在する目的物質の分離回収を主目的としている。従って、破碎効果は最小到達粒度ではなく、目的物質の放出率（回収率）で評価される。Fig. 10 は、酵母をビーズミル（装置：アクアマイザ（ホソカワミクロン社製））で破碎した場合の粒度分布の時間的変化を示したものである。また、Fig. 11 は酵母中に含まれる酵素 ADH（アルコール脱水素酵素）とタンパク質の放出量の時間的変化を示したものである。

ADH は細胞膜周辺に存在する酵素であるので、細胞膜に傷がつくとすぐに放出される。可溶性タンパク質は細胞が細くなるほど放出量が多くなる。Fig. 10 と Fig. 11 の結果はこれらの目的物質の存在特性をよく表わしている。すなわち、ADH は破碎の初期に放出しおわるが、タンパク質量は破碎物の粒径が小さくなるにつれて増加し、破碎限界粒径に到達すると放出量も一定となる。長時間破碎した酵母分散液の固液分離は非常に困難で、15,000 rpm で 1 時間遠心分離しても清澄液は得られない。

以上のことから、細胞破碎における粉体工学的課題として次のようなものが考えられる。

(1) 各破碎法における細胞の破碎物の粒度分布や形状、形態の変化を調べ、その特性と細胞内物質の放出特性の

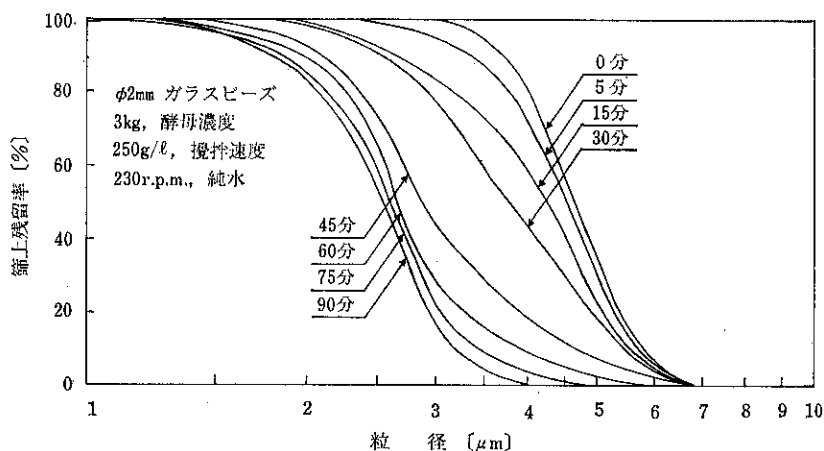


Fig. 10 ビースミルによる破碎酵母の粒度分布の変化

関係を明らかにする。

(2) 細胞の構造や物質の偏在性を考慮して、各破碎法の分別破碎性（すなわち特定物質や器官の選択的放出，放

出時間の差の利用など）とその操作条件および装置の工夫の検討。

(3) 固液分離を含めて、細胞破碎液から目的物質を分離しやすい破碎方法や条件の検討。

6. あとがき

本稿において、細胞破碎の概要およびバルクとしての無機質粉体と細胞の破碎の相違について述べた。現状では微生物処理は粉体工学の範ちゅうにはまだ入っていないが、微生物は物質変換機能をもった活性（active）粒子とみなすことができる。今後、微生物の素材としての利用価値が高まってくれば微生物の粉体工学的取扱いも重要になってくると思われる。

引用文献

- 1) 山本辰良：「一般微生物学」p. 45, 技報堂（1971）
- 2) 西望：「蛋白質・酵素の基礎実験法」（堀尾武一，山下仁平編）p. 18, 南江堂（1985）
- 3) B. Behalova and K. Beran: Acta Biotechnol., **6**, 147 (1986)
- 4) A. ワイズマン：「酵素工学ハンドブック」（辻阪好夫編）p. 72, 講談社サイエンティフィク（1977）
- 5) H. Schütte, R. K. Flügel and M. R. Kula: Ger. Chem. Eng., **9**, 149 (1986)
- 6) J. R. Woodrow and A. V. Quirk: Enzyme Microb. Technol., **4**, 385 (1985)

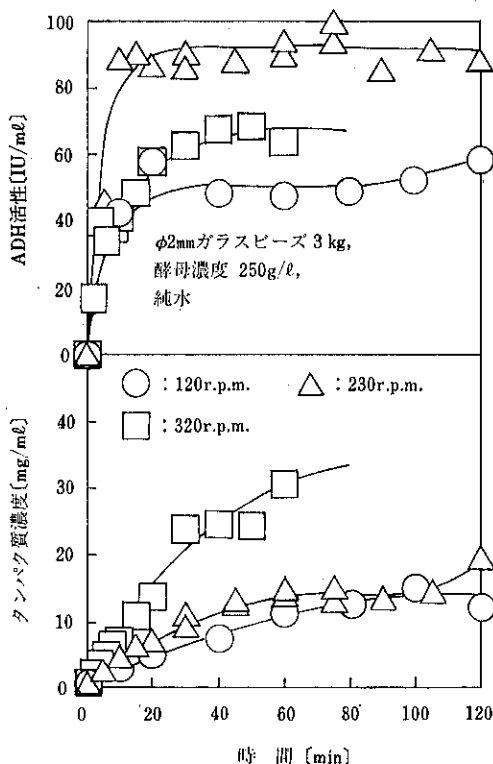


Fig. 11 酵母中の ADH およびタンパク質の放出量の時間的変化

粒子分散系の導電率と形状測定

Electric Conductivity of Suspensions and Particle Shape Measurement

古内 正美* 後藤 圭司*
Masami Furuuchi Keishi Gotoh

1. は し が き

個々の粒子の形状が粉体の巨視的性質に与える影響について、これまでに多くの検討が加えられ、その重要性が指摘されてきた。粒子形状の測定と表現方法についても種々の検討がなされてきたが、現在ではテレビカメラで撮影された粒子輪廓画像をコンピュータでフーリエ解析する方法が主流となっている。この方法による粒子形状表現の長所は、粒子形状の幾何学情報を直接その画像から得られることにあるが、通常、画像情報は2次元であるため、粒子形状の3次元的な情報を正しく知るためには、多方向からの観測または2次元情報の重ね合わせが必要で、多量のメモリーと計算時間が必要になる。さらに、フーリエ係数などの個々の粒子の形状特性がこのようにして得られても、粉体物性と直接関係づけることはむずかしい。

本稿では、粉体物性に直結した3次元的な粒子形状を測定する方法として、被測定粒子を分散相とするサスペンションの導電率による方法を取りあげ、その測定法の基礎となる粒子分散系の導電率の理論的取扱および粒子形状測定の可能性と問題点について概説する。導電率に及ぼす粒子形状の影響を考慮した理論式は球粒子分散系に対するものを拡張して得られるので、はじめに、球粒子分散系の導電率に関する理論に触れ、その導出に際しての基本的な考え方や適用できる条件等を考察する。

2. 球形粒子分散系の導電率に関する理論

2.1 分散粒子濃度が希薄な場合

等径の球粒子(導電率 K_d)が均質で等方性の連続媒体(導電率 K_e)中に一様にランダム分散している系の

有効導電率 K_s に対して、古典的な Maxwell 式¹⁾がある。すなわち

$$\frac{K_s}{K_e} = 1 - 3f \left(\frac{2+r}{1-r} + f \right)^{-1} \quad (1)$$

ここで f は分散粒子の体積分率、 $r = K_d/K_e$ である。(1)式は導電率 K_d を持つ1個の中心球のまわりに導電率 K_e の殻がある場合に対する厳密解であり、殻を含めた全体積に対する中心球の体積比を f とし、球が多数個ある系の代表単位としてこの球殻モデルを用いるのである。したがって分散粒子間の距離は個々の粒子の周囲の場が他の粒子の存在によって乱されない程度に十分に離れていることが必要である。このため(1)式は比較的分散粒子濃度が低い領域では実測値とよく一致するが、粒子の体積分率が0.2程度を超えると実測値との差が大きくなる。(1)式は Lorenz²⁾, Lorentz³⁾, Kerner⁴⁾らによっても導かれている。また多孔質材中の熱・物質移動機構を考察する上で Neale ら⁵⁾が導いた絶縁球粒子分散系の導電率は(1)式で $K_d=0$ とした場合に等しい。(1)式を $f=0$ 近傍で展開して $K_d=0$ の場合を考えると次式をうる。

$$\frac{K_s}{K_e} = 1 - \frac{3}{2}f \quad (2)$$

(2)式は Wagner⁶⁾ による式で、分散粒子濃度が極めて低い分散系に対して有用である。

サスペンションの導電率や拡散係数を理論的に考察する際、着目粒子以外の部分を一樣な連続相とみなして取扱う例が数多く見受けられる。粒子分散系が統計的に均質であると仮定すると、場の強度や流束は統計的に均一と考えることができる。したがって、着目粒子の周囲の場が分散系全体の平均値に等しいと置くことができる。このような着目粒子周囲の見掛けの連続相の導電率が求めるべき未知の量とする手法は SCS (Self Consistent Scheme) 近似と呼ばれている。Hashin⁷⁾ は Maxwell が導入した球殻モデルが未知の導電率 K_e の無限媒体にひたされている場合を考え、SCS 近似の手法を用いて

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

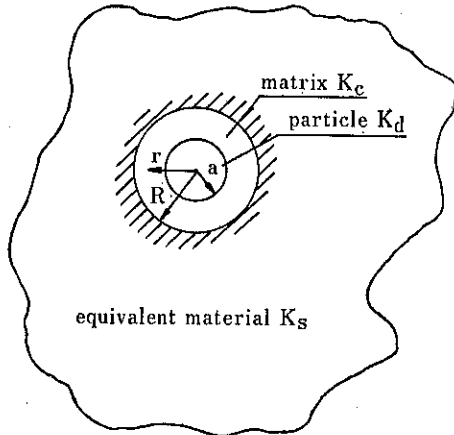


Fig. 1 SCS 近似のための球殻モデル

球分散系に対する式を導いた (Fig. 1 参照).

$$2[2+C'+r(1-C')]k^2 - [2(1+2C') + r(1-4C')] + 9(r-1)f]k - [2(1-C') + r(1+2C')] = 0 \quad (3)$$

ここで $k(f, C') = K_s(f, C')/K_c$ (4)

C' は定数である. $C'=1$ の場合を考えると

$$\frac{K_s}{K_c} = \frac{1}{4} \{ (3f-1)r + 2 - 3f + [(3f-1)r + 2 - 3f]^2 + 8r \}^{1/2} \quad (5)$$

(5)式は Landauer⁸⁾ が 2 種金属混合系の導電率に対して導いた結果と一致する. 一方, $C'=f$ の時, (3)式から(1)式が得られる. すなわち, Maxwell の導出法は SCS 近似の特別な場合である. Hashin ら⁹⁾ はまた, C' の存在可能範囲が $f \leq C' \leq 1$ となることから, もし統計的に均質かつ等方性の粒子分散系の幾何学的構造を表わすパラメータとして体積分率だけが与えられる時には, このような分散系の導電率は以下の範囲に存在することを示した.

$$(5)式 \geq \frac{K_s}{K_c} \geq (1)式 \quad (6)$$

ここで上側の不等号は $r = K_d/K_c > 1$, 下側の不等号は $r < 1$ の場合である. K_s の正しい値は分散系を構成する各相の体積分率だけでなく, 微視的な幾何学構造にも依存するから, (6)式よりも狭い K_s の存在範囲をうるためには, さらに詳細な分散系の構造の考察が必要である. (3)式は導出の過程で粒子同士の干渉の影響が考慮されていないため, 分散粒子濃度が希薄な場合のみ正しい. C' の値を調整することによって, (3)式を実測値に適合させることはある程度は可能であるが, このように定められた C' の値の物理的な意味は不明である.

2.2 分散粒子濃度が高い場合

球形粒子分散系における粒子間相互作用の影響は,

Rayleigh¹⁰⁾ によって初めて考察された. Rayleigh は球を立方格子状に配列した系に Maxwell 式を適用して (7)式を導いた. ここで, 着目する球の周りの電場は, 外部から加えられた一様電場と粒子間相互作用による項の和で表わされるが, 後者は単一粒子の存在による電場の乱れを着目粒子周りの全ての粒子について加算したものに等しいと置いている.

$$\frac{K_c}{K_s} = 1 - 3f \left[\frac{2+r}{1-r} + f - \frac{\alpha(1-r)}{4/3+r} f^{10/3} + \bar{O}(f^{14/3}) \right]^{-1} \quad (7)$$

Rayleigh は(7)式中の定数 α に 1.65 を与えたが, この値は後に Runge¹¹⁾ によって 0.525 に修正されている. (7)式は $f \rightarrow 0$ で(1)式に等しくなり, 分散粒子が希薄な場合には粒子配列の影響が消失する. (7)式は $f=0.4$ 程度までは比較的良好な近似を与えるが, より大きな粒子体積分率では実測値との差が大きくなる. Meredith ら¹²⁾ や Zuzovsky ら¹³⁾ は Rayleigh の解を $f^{14/3}$ の項まで拡張して, より高粒子濃度まで正確な表式を導いている. (8)式は Zuzovsky らによるもので, 分散球が立方, 面心立方, 体心立方状に配列した場合の導電率を表現できる.

$$\frac{K_s}{K_c} = 1 - 3f \left[\frac{2+r}{1-r} + f - \frac{16\bar{a}_{20}^2 f^{10/3}}{(4/3+r)/(1-r) + 20\bar{a}_{30} f^{7/3}} - \frac{53.5\bar{a}_{30}^2 (1-r) f^{14/3}}{6/5+r} + \bar{O}(f^6) \right]^{-1} \quad (8)$$

ここで $\bar{a}_{20}$ と $\bar{a}_{30}$ は各配列に対して Table 1 のように与えられる. 立方配列に対する各 f 項の係数は Rayleigh あるいは Meredith らの式と一致しない. この理由は Zuzovsky らによれば, Rayleigh と Meredith らによる取扱いはポテンシャル分布の対称性が粒子配列軸まわりの回転対称であるとしているのに対し, 実際にはこの軸まわりの 4 回対称 (90° 回転して重なる) であるためである. $f^{14/3}$ 項まで含む(8)式は(7)式と比較して高濃度域まで良い近似を与えるが, $f=\pi/6$, すなわち球同士が接触する充填状態に近づくとき実測値との差が大きくなる. Keller¹⁴⁾ は立方充填状態に近い球形粒子分散系では, 粒子の配列軸方向に流れる電流の大部分が隣接する粒子間の間隙を通ることに着目して, 分散系の導電率を

Table 1 (8)式中の係数 $\bar{a}_{20}$ と $\bar{a}_{30}$

Lattice type	$\bar{a}_{20}$	$\bar{a}_{30}$
S. C.	0.2857	0.02036
B. C. C.	-0.0897	0.03811
F. C. C.	-0.0685	-0.03767

次のように導いた。

$$\frac{K_s}{K_c} = -\frac{\pi}{2} \log\left(\frac{\pi}{6} - f\right) + \dots, \left(\frac{\pi}{6}\right) - f \ll 1 \quad (9)$$

Meredith ら¹²⁾の導電性半球を用いた実験によれば、 $f = 0.5161$ の時に $K_s/K_c = 7.6$ であるのに対し、(9)式は $K_s/K_c = 7.65$ を与える。

上述した(7)―(9)式を用いることで、球形粒子が規則的に配列する場合の分散系の導電率を広い粒子濃度範囲で予測することができる。しかし実際の分散系では分散粒子は規則的よりもむしろランダムに分布していると考えられる。したがって、ランダム分散系に対して粒子濃度の影響を考慮した式が実用上重要である。ランダム分散系に対して粒子濃度の影響を表わす最初の試みは Bruggeman¹⁵⁾によるものである。Bruggemanは微量の球粒子を段階的に加えていく場合の分散系の導電率の変化を考察し、付加粒子以外の分散系をある有効導電率を持つ均質かつ等方性の連続媒体とみなして、各粒子付加時の導電率の微小変化量を Maxwell の式で表わした。すなわち、微量 df の粒子付加前の分散系の有効導電率を K_0 、粒子付加による K_0 の微小変化量を dK_0 とすれば、

$$dK_0/df = [-3K_0/(1-f)] [(K_0 - K_d)/(2K_0 + K_d)] \quad (10)$$

(10)式を $f=0$ で $K_0=K_c$ 、 $f=f$ で $K_0=K_s$ の条件で積分すれば

$$\frac{K_s}{K_c} = rA + \left(r^2A^2 + \frac{r}{2}\right)^{1/2} \quad (11)$$

ここで、

$$A = [3f - 1 + (2 - 3f)r^{-1}]/4 \quad (12)$$

Bruggeman の手法は、付加粒子の既存粒子に与える影響が無視できる場合にのみ妥当である。このため、(11)式は粒子径分布が広い場合には実測値を比較的良く表現する^{16), 17)}が、等球分散系については濃度の影響を過大評価する傾向がある。実際の分散系を構成する粒子径の分布は Bruggeman の近似で要求される程は広くない。Bruggeman の方法では付加粒子を微小に分割し、無限回加えるが、Meredith ら¹⁸⁾は2分割して2回で加える場合を想定して次式を導いた。

$$\frac{K_s}{K_c} = \left(\frac{2+2Xf}{2-Xf}\right) \left[\frac{2+(2X-1)f}{2-(X+1)f}\right] \quad (13)$$

$$\text{ここで } X = (K_d - 1)/(K_d + 2) \quad (14)$$

Fig 2 は KCl 電解液中に炭化プロピレンを分散させたエマルジョンに対する Meredith ら¹⁸⁾の実験と理論の比較の一例である。図から分かるように、比較的広い分散相体積分率の範囲で(13)式は実験値と良く一致する。

(11)あるいは(13)式は導出過程が簡明でかつ実用的である

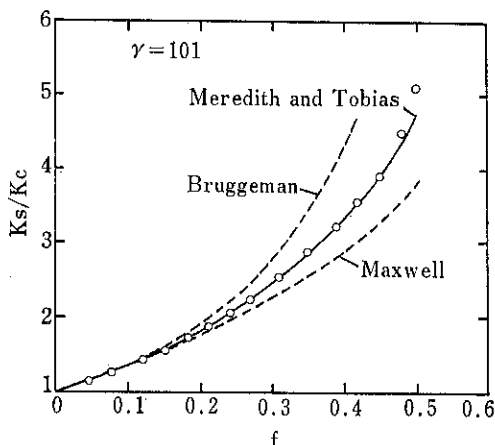


Fig. 2 炭化プロピレン-KCl 電解液エマルジョンの導電率 K_s と分散相体積分率 f の関係

Table 2 (15)式中の定数 K_2

r	β	f				
		0.0	0.2	0.4	0.6	0.8
0.0	-0.5	0.588	0.529	0.447	0.295	-1.09
0.1	-0.424	0.450	0.414	0.364	0.274	-0.548
1.	0.	0.	0.	0.	0.	0.
10.	0.75	2.27	2.51	2.85	3.58	10.1
160.	0.982	4.30	5.01	6.06	8.65	31.6
1000.	0.997	4.47	5.24	6.37	9.20	34.3
∞	1.0	4.51	5.28	6.43	9.32	34.9

反面、規則配列した分散粒子の場合と異なり粒子周囲の電場の干渉の影響がなんら検討されていない弱点がある。(11)と(13)式の相違は、付加粒子の体積分率の分割幅の相違のみによっており、このような分割幅の調整によって実測値と一致させる手法は、(3)式中の定数 C' を実測値に合うように定めることと大差がない。粒子濃度の影響を正しく評価するためには、ランダム分散系の詳細な幾何学構造を考慮することが必要であるが、これは統計的な手法でのみ可能である。Chiew ら¹⁹⁾は平衡剛体球流体を等球分散系の構造モデルとして用い、良く知られた粒子間の2体相関を用いて Maxwell 式を次のように拡張した。

$$\frac{K_s}{K_c} = \frac{1 + 2\beta f + (K_2 - 3\beta^2)f^2}{1 - \beta f} \quad (15)$$

$$\text{ここで } \beta = (r-1)/(r+2) \quad (16)$$

K_2 は分散系の空間構造を表わす2体相関関数に関連した値で、 $r = K_d/K_c$ と β および f の値に応じて変化する。 K_2 の代表的な値を **Table 2** に示した。(15)式は $K_2 = 3\beta^2$ の時 Maxwell 式に一致する。Maxwell 式が f の

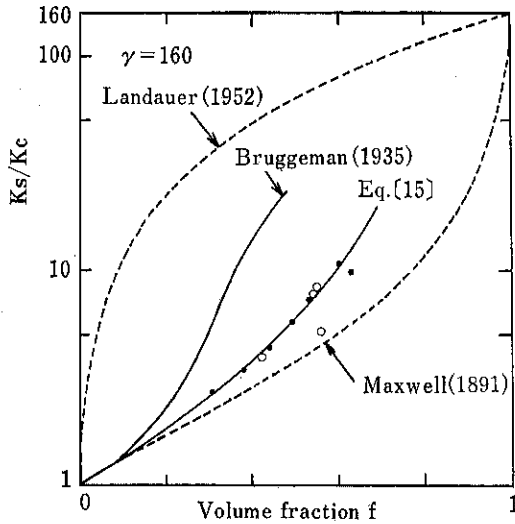


Fig. 3 サスペンションの導電率と球形粒子の体積分率

1 次のオーダーの精度であるのに対し、(15)式は 2 次のオーダーまでの精度を持つ。Table 2 からわかるように、 K_2 の値は分散粒子の濃度に強く依存するが、これは粒子濃度が増加するにつれて粒子同士が接触し合う粒子対が生ずる確率が高くなることに対応している。Fig. 3 はこれまでに報告されているサスペンションの導電率と分散粒子体積分率の関係に対する実験データと(15)式を比較した一例^[9]で、(15)式の計算には Table 2 の K_2 が用いられている。(15)式はかなり高い分散粒子濃度域まで実測値と一致している。

Prager^{[20],[21]} は等方性ランダム球サスペンションに対する拡散係数を導いた。これを導電率に置き換えて表現すると

$$\frac{K_s}{K_c} = (1-f) \left(1 - \frac{f}{2}\right) \quad (17)$$

(17)式は絶縁球に対するもので、その誘導には 2 点相関が用いられている。Prager^[21] はエントロピー生成速度最小の原理^[22]を用いて、次式の関係を実証した。

$$\frac{K_s}{K_c} < (1-f) \left(1 - \frac{f}{3}\right) \quad (18)$$

Fig. 4 は Neale ら^[9]が絶縁性球分散系の導電率および拡散係数と粒子体積分率の関係に対する実験値と種々の理論解を比較したものである。ここで D_s と D_c はそれぞれサスペンションと連続相の拡散係数である。(17)式は Maxwell 式と Bruggeman 式の間に位置し、実験値とも良く一致する。

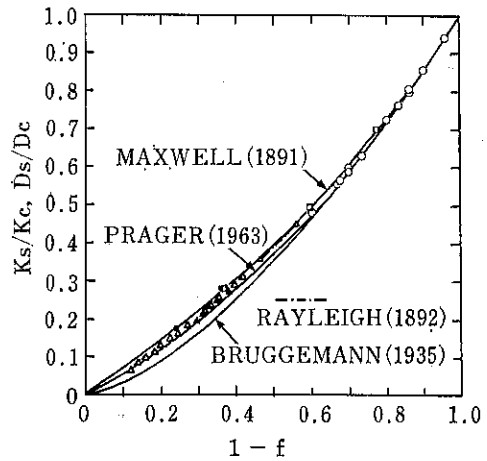


Fig. 4 絶縁性球分散系の導電率 K_s と拡散係数 D_s の粒子体積分率 f への依存性 (黒点は拡散係数のデータ)

3. 粒子分散系の導電率に及ぼす粒子形状の影響

粒子形状は分散系の空間構造を決定する重要な因子であり、導電率に与える影響も大きい。分散粒子が球以外の場合について解析的に検討された例としては、無限円柱が規則的に配列された場合^{[10],[14]}と楕円体粒子がランダム分散した場合が報告されているが、ここでは、実際のサスペンション等に利用する上で有用と考えられる後者の場合を取り上げる。

分散系の導電率に及ぼす粒子形状の影響を最初に理論的に評価したのは Fricke^[23]であろう。彼は直交する半軸径が a, b, c の 1 つの楕円体粒子が平行電界中に置かれ、その主軸が電気力線に平行な場合の理論解を求めたその結果から 3 軸方向の平均値としてランダム分散系に対する導電率を次のように導いた。

$$\frac{K_s}{K_c} = 1 + \frac{2f(\gamma - K_s/K_c)}{3(1-f)} \sum_{i=a,b,c} \frac{1}{2+abcL_i(\gamma-1)} \quad (19)$$

ここで L_i は第 2 種楕円積分を含む項で a, b, c の関数である。 $b=c$ の回転楕円体に対して(19)式から

$$\frac{1-K_s/K_c}{K_s/K_c - \gamma} = \frac{fY}{(\gamma-1)(1-f)} \quad (20)$$

ただし

$$Y = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{1+(\gamma-1)M/2} + \frac{1}{1+(\gamma-1)(1-M)} \right] \times (\gamma-1) \quad (21)$$

ここで M は次式で与えられる粒子形状に関するパラメ

ータである。

$a < b$ のとき

$$M = \frac{\varphi - \frac{1}{2} \sin 2\varphi}{\sin^3 \varphi} \cdot \cos \varphi, \quad \cos \varphi = \frac{a}{b} \quad (22)$$

$a > b$ のとき

$$M = \frac{1}{\sin^2 \varphi'} - \frac{\cos^2 \varphi'}{2 \sin^3 \varphi'} \log \left(\frac{1 + \sin \varphi'}{1 - \sin \varphi'} \right), \quad \cos \varphi' = \frac{b}{a} \quad (23)$$

(22)と(23)式はそれぞれ偏平楕円体と偏長楕円体に対する M の値を任意のアスペクト比に対して与える。(19)式は単一粒子に対する解を干渉の影響を考慮することなく粒子体積分率 f を介して多粒子系に適用したもので、粒子濃度が低い場合にしか正しい結果を与えない。 $M=2/3$ の時、(20)式は球に関する Maxwell 式に一致する。(20)式からわかるように、分散系の導電率は粒子の体積分率と形状に依存するが、粒子の大きさには無関係である。ただし、これは分散粒子径と比較して測定区間が十分に大きい場合のみ言えることであり、測定電極間隔と粒子径が同程度のオーダーになると粒子径の影響が現われる¹⁶⁾ので注意を要する。Fig. 5 と 6 は粒子形状の影響を表わす項 Y を、それぞれ偏平楕円体と偏長楕円体に対して計算した結果である²³⁾。分散系の導電率に及ぼす粒子形状の効果は粒子相と連続相の導電率の差が大きい程顕著である。また、偏長粒子の形状の差違の影響は、絶縁性粒子の場合は特に小さいが、導電性粒子では大きくなり、偏平粒子の場合と同程度になる。

Meredith²⁴⁾ は粒子形状と粒子濃度の影響を考慮した表式を得るために、(20)式に Bruggeman の手法を適用して分散粒子が回転楕円体の場合に(11)式を拡張した。

すなわち

$$1-f = \left(\frac{r-Z}{r-1} \right) Z^P \left(\frac{1+W_r}{Z+W_r} \right)^Q \quad (24)$$

ここで

$$P = -\frac{3M(1-M)}{4-3M}, \quad Q = \frac{2(2-3M)^2}{(2+3M)(4-3M)},$$

$$W = \frac{4-3M}{2+3M} \quad (25)$$

また、 $r=K_d/K_c$ 、 $Z=K_s/K_c$ である。絶縁粒子 ($K_d=0$) に対する(24)式は De Vries²⁵⁾ によっても導かれている。(24)式は Bruggeman 式と同様に粒子径分布が広い分散系に対して良い近似を与えられと考えられる。球形粒子に対する Meredith ら¹⁸⁾の(13)式は、元々、回転楕円体を分散粒子とする分散系に対して導かれた次式において、 $M=2/3$ とした場合のものである。

$$\frac{K_s}{K_c} = \frac{2 + (U_r - 1)f}{2 + (U - 1)f} \cdot \frac{2(1-f) + U_r f}{2(1-f) + U f} \quad (26)$$

ここで

$$U = \frac{1}{3} \left[\frac{2}{1 + (r-1)M/2} + \frac{1}{1 + (r-1)(1-M)} \right] \quad (27)$$

(20)、(24)、(26)式が成立する粒子形状と体積分率の範囲を実験的に確認した例は見られないが、球形粒子に対する結果と同様と考えられる。ただし、分散粒子濃度が高い場合には、粒子同士の接触による特定方向への粒子の配向、また、これによる見掛け上の形状の変化が予想されること等が、球粒子の場合と異なる点である。本節では、分散系の導電率に及ぼす分散粒子形状の影響を実験的に示した例を幾つか掲げる。Table 3 は Stewart²⁶⁾ が測定した犬の血液の導電率と血液中の分散相である赤血球の体積分率 f の関係の実測結果で、導電率測定から(20)

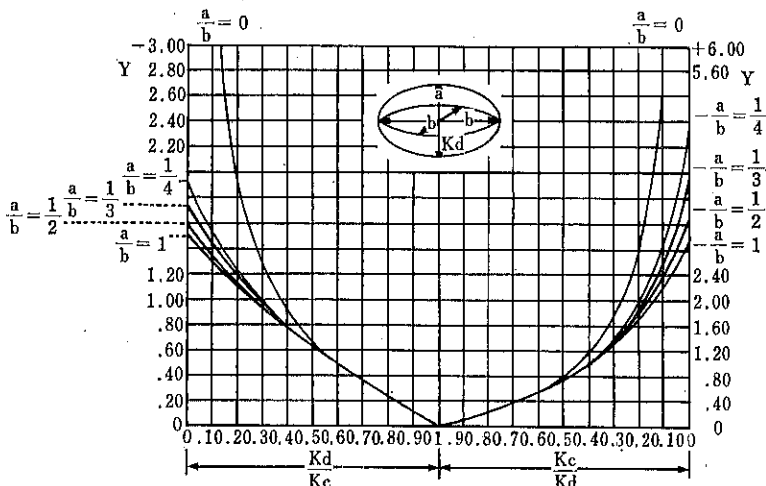


Fig. 5 偏平回転楕円体粒子に対する Y

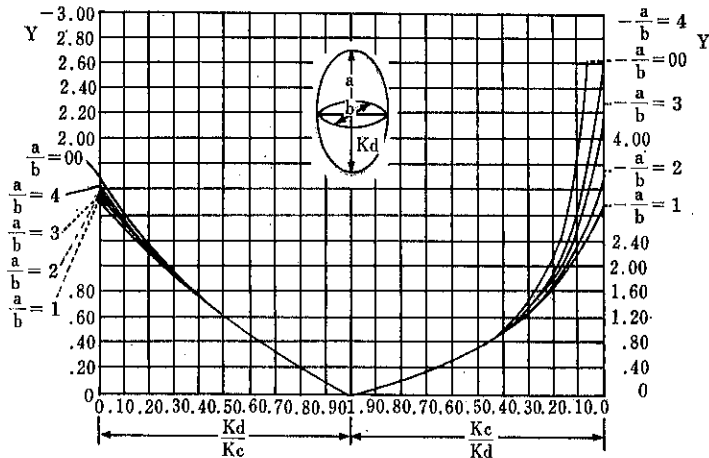


Fig. 6 偏長回転楕円体粒子に対するY

Table 3 犬の血液の導電率

K_c/K_s	$f(\text{obs.})$ (per cent)	$f(\text{calc.})$ (per cent)	Difference (per cent)
15.62	90.7	88.2	+2.7
9.08	82.1	80.5	+2.0
6.56	74.5	74.0	+0.7
5.06	67.8	67.5	+0.4
4.14	61.6	61.6	-0.0
3.51	56.1	56.2	-0.2
3.063	51.0	51.4	-0.8
2.726	46.4	46.9	-1.0
2.436	42.2	42.3	-0.2
2.348	41.0	40.8	-0.5
2.225	38.4	38.5	-0.4
1.903	31.9	31.6	-0.8
1.697	26.4	26.3	-0.0
1.539	21.8	21.6	+1.0
1.428	18.1	18.0	+0.5
1.342	15.3	14.9	+2.4
1.232	11.4	10.7	+6.1

式を用いて計算される f の値と比較されている²³⁾。ここで、計算に際して $K_d=0$ 、また形状パラメータ M は $a/b=1/4.25$ に対応する値が用いられている。20式は本来分散相濃度が低い領域でのみ妥当な値を与えるが、Table 3 の例のように、広い体積分率の範囲に適合するように M を定めても、比較的良好な精度で実験値と一致している。また、赤血球の形は厳密には偏平回転楕円体ではないが、上記のアスペクト比は実際の赤血球の値に近い。Table 4 は Thomas ら²⁷⁾ が塩化ナトリウム溶液中に分散したソジウム・モンモリロナイトのサスペンションの導電率に及ぼす分散相の体積分率と温度の影響を

Table 4 ソジウム・モンモリロナイトサスペンションの導電率測定から得られる Fricke 式のパラメータ

Condition: wt % clay = 2.34 ± 0.02			
	Temp. °C		
	15	25	35
K_d mmhos/cm	4.00	5.08	6.52
$f' = f/(3(1-f))$	0.0235	0.0235	0.0230
M	0.065	0.070	0.065
Conditions: 25°, $K_d=5.0$ mmhos/cm			
Wt % clay	f'	M	
1.21	0.011	0.050	
2.43	0.024	0.059	
3.80	0.038	0.042	

調べた結果で、導電率の測定結果を Fricke 式に適用して、粒子体積分率 f と形状パラメータ M の値を最小自乗法によって決定している。ほぼ一定の形状パラメータ M の値に対応したアスペクト比 (およそ 1/25) はマイカ状のモンモリロナイトの形状に良く対応している。

4. サスペンションの導電率による粒子形状測定

これまで述べてきたように、粒子分散系の導電率は粒子の体積分率だけでなくその形状にも影響され、比較的簡単な回転楕円体粒子の場合には20、24、および26式などで表わされる。したがって、もし分散粒子の体積分率と粒子および連続相の導電率が既知であれば、これらの式を用いて粒子群の平均的な形状を知ることが原理的に

は可能である。この方法によって測定される粒子形状は電気的に等価な回転楕円体として表現されるため3次元であり、しかも粒子分散系の拡散係数や透磁率といった物理量にも直結している。また、原理的には測定可能な粒子径には制限がない。このようにサスペンションの導電率による粒子形状の測定には種々の利点があるが、粒子形状が回転楕円体と大きく異なる場合の形状パラメータ M の表現や粒子形状分布の影響などの詳細は検討を必要としている。

5. む す び

被測定粒子を分散相とするサスペンションの導電率から粒子形状を測定する方法を述べた。理論的な基礎となる粒子分散系の導電率の表式をとりあげ、その導出に際しての基本的な考え方や適用可能な条件等について概説した。粒子分散系の導電率や熱伝導率などが関係する移動現象は興味ある研究対象であったため、多くの理論的、実験的な研究が繰返しなされてきたが、未検討な部分も数多く残されている。ここで述べた粒子形状測定法に関連して、非球形粒子分散系における粒子形状や粒子形状分布の影響をより詳細に検討することが望まれる。

引 用 文 献

- 1) J. C. Maxwell: "A Treatise on Electricity and Magnetism", 3ed., Dover, New York, N. Y., p. 435 (1891)
- 2) L. Lorenz: Wied. Ann., **9**, 641 (1880)
- 3) H. A. Lorentz: *ibid.*, **11**, 70 (1880)
- 4) E. H. Kerner: Proc. Phys. Soc. (B), **69**, 802 (1956)
- 5) G. H. Neale, W. K. Nader: AIChE J., **19**, 112 (1973)
- 6) K. W. Wagner: Arch. Electrotechn., **2**, 371 (1914)
- 7) Z. Hashin: J. Comp. Mat., **2**, 284 (1968)
- 8) R. Landauer: J. Appl. Phys., **23**, 779 (1952)
- 9) Z. Hashin, S. Shtrikman: J. Appl. Phys., **33**, 3125 (1962)
- 10) R. S. Rayleigh: Phil. Mag., **34**, 481 (1892)
- 11) I. Runge: Z. Tech. Physik, **6**, 61 (1925)
- 12) R. E. Meredith, C. W. Tobias: J. Appl. Phys., **31**, 1270 (1960)
- 13) M. Zuzovsky, H. Brenner: J. Appl. Mech. Phys., **28**, 979 (1977)
- 14) J. B. Keller: J. Appl. Phys., **34**, 991 (1963)
- 15) D. A. G. Bruggeman: Ann. Physik, **24**, 636 (1935)
- 16) R. E. De La Rue, C. W. Tobias: J. Electrochem. Soc., **106**, 827 (1959)
- 17) F. Hine, K. Murakami: *ibid.*, **127**, 292 (1980)
- 18) R. E. Meredith, C. W. Tobias: *ibid.*, **108**, 286 (1961)
- 19) Y. C. Chiew, E. D. Glandt: J. Colloid Interface Sci., **94**, 90 (1983)
- 20) S. Prager: J. Chem. Phys., **33**, 122 (1960)
- 21) S. Prager: Physica, **29**, 129 (1963)
- 22) 妹尾学: "不可逆過程の熱力学序論", p. 109, 東京化学同人 (1983)
- 23) H. Fricke: Phys. Rev., **24**, 575 (1924)
- 24) R. E. Meredith: University of California Radiation Lab. Report 8667 (1959)
- 25) D. A. De Vries: Het Warmtegeleidingsvermogen van Grond. Meded. Landb. Hogeschool, Veenman en Zonen, Wageningen (1952)
- 26) G. N. Stewart: J. Physiol., **24**, 356 (1899)
- 27) H. C. Thomas, A. J. Cremers: J. Phys. Chem., **74**, 1072 (1970)

JIS Z 8901 試験用ダストの特性

山下 憲一*

Ken-ichi Yamashita

1. はじめに

試験用ダストは、21にも及ぶ日本工業規格(JIS)でその使用が定められているが、最近、その利用が急増し、それが関与する工業的な試験研究も増大してきた。

その使用用途は、各種集じん装置の集じん性能試験、機械・計器類の校正、摩耗、耐久性能試験などのほかに、最近では鉱工業の分野のみならず、労働衛生、医学、薬学、食品工業に至る分野まで用途が広がり、クリーンルームやバイオクリーンルームの微粒子の校正、コンタミネーションコントロール、防じんマスクの検定、マウスへの投与実験など多方面に及ぶ需要は増加の一途をたどっている。

これにともない試験用ダストの使用者側より、JISの試験用ダストに規定している化学成分、真密度及び粒径分布の外に、形状、流動性、吸湿性などの諸特性が明示してあれば、試験研究に適合する試験用ダストを選定しやすく、取扱いも容易になるのでその早期の確立が要望されてきた。

ここでは、試験用ダストの物理化学的特性と、これにかさ密度、流動性、吸湿性、形状などの諸特性を加えて試験用ダストのイメージをさらにとらえやすく、取扱いやすいようにした。また、試験用ダストとともに(社)日本粉体工業技術協会が取扱っている標準粉体についてもその特性の一部を紹介した。

2. 試験用ダストの種類

Table 1に試験用ダストの種類と概略的な特性とを示す。

主成分、真密度、中位径及び適用例が示してあるが、

* 工業技術院機械技術研究所
(〒305 茨城県つくば市並木1-2)
Tel. (0298)64-2758

これにより試験用ダストの平均的なイメージをとらえることができる。

2.1 1種, 2種, 3種(けい砂粉・粗粒, 細粒, 微粒)

1種, 2種, 3種は硬質のけい砂粉で1種, 2種, 3種の順に粒度が次第に細くなる。その主用途は、機械・計器類の摩耗試験であるが1種, 2種, 3種の順に摩耗促進性が大きい。

2.2 4種, 9種(タルク・微粒, 超微粒)

4種及び9種は滑石を粉砕して規定粒径分布としたもので、その形状は板状である。主として集じん装置の集じん試験に使用される。

2.3 5種, 10種(フライアッシュ・微粒, 超微粒)

5種及び10種は、火力発電所の微粉炭ボイラの燃焼によって生成されたものを集じん後、分級したものである。その形状は不規則状のものをわずかに含むが、殆どが球状である。その主用途は集じん装置の集じん試験である。

2.4 6種(普通ポルトランドセメント・微粒)

6種は、一般市販品の普通ポルトランドセメントである。その主用途は、自動車用ランプ類の気密試験及び防じん試験などである。吸湿性を有するので取扱い上注意を要する。

2.5 7種, 8種(関東ローム粉・細粒, 微粒)

関東ロームダストとも言われ、関東南西部に広く分布する関東火山灰土を母材として、これを焼成後、粉砕して作られたものである。後述のSAE推奨規格とも整合性を有し、各種集じん装置の集じん試験、機械・計器類

Table 1 JIS Z 8901 試験用ダスト

種類	名 称	中 位 径 D _{p50} (μm)	主 成 分 (%)	真 密 度 ρ _p (g/cm ³)	適 用 例
1種	け い 砂 粉 (粗粒)	195	SiO ₂ 97 以上	2.6~2.7	- 粉体機器の性能試験 - 機械計器類の摩耗、耐久試験 - 集じん装置試験
2種	け い 砂 粉 (細粒)	30			
3種	け い 砂 粉 (微粒)	8			
4種	タ ル ク (微粒)	8	SiO ₂ 57~63, MgO 28~32	2.7~2.9	- 集じん装置試験 - 化学装置の性能試験
9種	タ ル ク (超微粒)	4.6			
5種	フライアッシュ (微粒)	15	SiO ₂ 45 以上, Al ₂ O ₃ 20 以上	2.0~2.3	- 集じん装置試験 - 容器類の気密試験, 除じん試験
10種	フライアッシュ (超微粒)	5			
6種	普通ポルトランドセメント (微粒)	26	C ₂ O 63~67, SiO ₂ 21~24	3.1~3.2	自動車用ランプ類の気密試験
7種	関東ローム粉 (細粒)	30	SiO ₂ 34~40, Fe ₂ O ₃ 17~23 Al ₂ O ₃ 26~32	2.9~3.1	- 集じん装置試験 - 機器類の摩耗試験 - 油圧用フィルタ試験
8種	関東ローム粉 (微粒)	8			
11種	関東ローム粉 (超微粒)	1.9			
12種	カーボンブラック (超微粒)	—	DBP 吸収量 25~34% よう素吸着量 22~30%	—	除じん試験
13種	エアロゾル (超微粒)	0.27	フタル酸ジオクチル	—	超高性能エアフィルタ試験
14種	エアロゾル (超微粒)	0.86	ステアリン酸	—	微粒子計数器の校正試験
15種	混合ダスト	—	(試験用ダスト 8 種, 12種) (及びコットンリンタの混 合材料)	—	プレフィルタ試験
16種	重質炭酸カルシウム (微粒)	4.1	CaO 54~56, 強熱減量 42~54	2.7~2.9	付着・凝集試験, 集じん装置試験
17種	重質炭酸カルシウム (超微粒)	2.2			

の摩耗・耐久試験などに用いられ、その使用量は試験用ダストの中で最も多くなっている。これらはすでに実施した「全国路上ダスト調査」¹⁾、「自動車用標準ダストの研究」²⁾によって、火山灰土（関東ロームがこれに相当する）が多い我が国の国情に適合するもので、原材料が無限に存在するのも利点である。

2.6 9種, 10種, 11種 (タルク, フライアッシュ, 関東ローム・超微粒)

環境庁告示第1号, 並びに厚生省令のビル衛生管理法の施行にあたり, 工業技術院標準部からの要請により開発したものである。粒径 10μm 以下の9種 (板状), 10種 (球状), 11種 (不規則状) の粒子形状の異なる3種類でいわゆる“10μm カットダスト”といわれている。

2.7 12種 (カーボンブラック・超微粒)

カーボンブラックは, 大型集じん装置の集じん試験用として粒径範囲 0.03~0.20 μm の球状のものが決められている。

2.8 13種, 14種 (エアロゾル・超微粒)

13種, 14種のエアロゾルは, フタル酸ジオクチル粒子

とステアリン酸粒子とがあり, これには単分散粒子と多分散粒子との2種類が決められている。超高性能エアフィルタのろ過性能試験用である。

2.9 15種 (混合ダスト)

混合ダストは, 汚染された都市空気に相当するダストとするため, 路上ダスト相当の8種 (関東ローム粉) 72%と降下媒じん相当の12種 (カーボンブラック) 25%とに室内粉じん相当のコットンリンタ (繊維微粒子) 3%を添加して作られている。なお, 混合ダストはアメリカの NBS (連邦基準局) で定めている試験用ダストとの整合性を有し, プレフィルタの性能試験に用いられている。

2.10 16種, 17種 (重質炭酸カルシウム・微粒, 超微粒)

16種, 17種の重質炭酸カルシウムは, 石灰石を粉砕機で粉砕後, 分級機により分級して得られたものである。付着・凝集試験の標準試料として用いられ, 大型集じん装置の集じん性能試験に用いられる。

3. 試験用ダストの物理化学的特性

3.1 物理化学的特性の測定項目

Table 2 に試験用ダストの物理化学的特性の測定項目及び測定方法を示す。

測定項目は、JIS¹⁾で規定している真密度、粒径分布、化学成分のほかに、かさ密度、比表面積、流動性、形状及び吸湿性などである。

Table 2 粉体物性の測定項目及び測定方法

測定項目	測定方法	備考
真密度	(1) ピクノメータ法	JIS ¹⁾ に規定
粒径分布	(1) アンドレアゼンピペット法 (2) 沈降天秤法 (3) 標準ふるい	JIS ^{1),4)} に規定
比表面積	(1) 自動測定装置 (2) 恒圧通気式測定器	ISO 規格(案) ⁵⁾
流動性	(1) パウダーテスト	
形状	(1) 光学顕微鏡 (2) 走査型電子顕微鏡 (3) 透過型電子顕微鏡	JIS ¹⁾ に一部規定
成分	(1) 化学分析 (2) その他	JIS ¹⁾ に規定

かさ密度は JIS³⁾ による方法を参考にしたが、パウダーテストによる方法により測定した。

粒径分布の中の(3)標準ふるい⁴⁾は1種の製造の際に使用するほか、2種、3種、6種、7種、8種について粒径 75 μm 以上のふるい分け試験に用い、5種及び10種については粒径 106 μm 以上のふるい分け試験に用いた。

比表面積は、恒圧通気式比表面積測定器と比表面積自動測定装置(略称 BET 法)とによった。後者は現在 ISO 規格(案)⁵⁾となっている関係もあり、今後我が国でもその規格化が必至と思われるものの一つである。

流動性は、ホソカワミクロン(株)粉体工学研究所製のパウダーテストにより測定を行った。

形状については、主として光学顕微鏡により、粒度の細かいものに対しては走査型又は透過型の電子顕微鏡を用いて観察した。

化学成分は、化学分析によるもので試験用ダストの規格値¹⁾を一覧できるようにした。

3.2 物理化学的特性

3.2.1 真密度

Table 3 に試験用ダストの真密度の測定結果と規格値との比較を示す。

ここで試験用ダスト6種を除く他のものの真密度は、ピクノメータを用いた真空脱気法¹⁾によった。また、試

Table 3 試験用ダストの真密度

試験用ダスト	真密度 ρ_p [g/cm ³]		参 考
	実 測 値	規 格 値	
1種(けい砂粉・粗粒)	2.65	2.6~2.7	1.503
2種(けい砂粉・細粒)	2.64		0.992
3種(けい砂粉・微粒)	2.7		0.650
4種(タルク・微粒)	2.74	2.7~2.9	0.288
9種(タルク・超微粒)	2.78		0.258
5種(フライアッシュ・微粒)	2.08	2.0~2.3*	0.747
10種(フライアッシュ・超微粒)	2.07		0.595
6種(セメント・微粒)	3.16	3.10~3.18**	0.926
7種(関東ローム粉・細粒)	2.96	2.9~3.1	0.734
8種(関東ローム粉・微粒)	2.96		0.563
11種(関東ローム粉・超微粒)	2.9		0.395
16種(重質炭酸カルシウム・微粒)	2.72	2.7~2.8	0.52
17種(重質炭酸カルシウム・超微粒)	2.72		0.48

* JIS A 6201 (フライアッシュ) に規定

** JIS R 5210 (ポルトランドセメント) に規定

験用ダストの規格では5種、10種及び6種の真密度の規格値を JIS A6201 フライアッシュ及び JIS R5210 ポルトランドセメントの規格値を引用している。

これを見ると、いずれの実測値も規格範囲に入るものであった。

なお、かさ密度は、参考までに Table 5 の値を転記したものである。これから、試験用ダストのかさ密度は1種では1.503g/cm³であり、他のものは0.288~0.992 g/cm³の範囲である。

3.2.2 粒径分布

1種は、標準ふるい⁴⁾を用いてふるい分け試験方法⁶⁾に準拠して粒径分布を求めた。他の2種、3種、4種、5種、7種、8種、9種、10種、11種、16種及び17種については、アンドレアゼンピペット法により粒径分布を求めた。

その結果、上記試験用ダストの粒径分布は、いずれも JIS¹⁾に規定している規格範囲内にあり、Table 1 の中位径及び Fig. 1 の粒径分布を満足するものであった。

3.2.3 比表面積

Table 4 に試験用ダストの比表面積を示す。

BET 法においては、けい砂粉、フライアッシュ及び重質炭酸カルシウムは、粒度が細くなるにしたがい比表面積は大きくなるが、タルクや関東ローム粉では粒度が比表面積に依存しない値が得られた。これは、タルクや関東ローム粉がタッピングにより砕けやすいためと思われる。

一方、空気透過法による比表面積の値がフライアッシュの規格⁷⁾に規定されているが、5種、10種のフライアッシュの比表面積は、2.64~3.92 m²/g の範囲(平均1.70 m²/g)であり、いずれも規格に適合するものであった。

3.2.4 流動性

試験用ダストの流動性は、パウダーテスト(PT-B型)⁸⁾

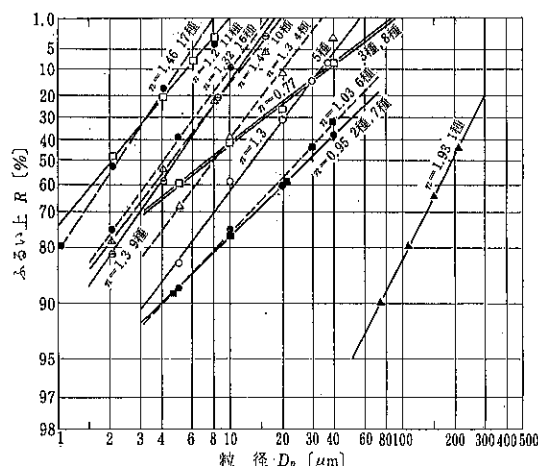


Fig. 1 試験用ダストの粒径分布

Table 4 試験用ダストの比表面積

試験用ダスト	BET 法 S_{W1} [m ² /g]	空気透過法 S_{W2} [m ² /g]
1種(けい砂粉・粗粒)	—	0.0685
2種(けい砂粉・細粒)	0.80	0.405
3種(けい砂粉・微粒)	1.94	0.752
4種(タルク・微粒)	7.51	1.534
9種(タルク・超微粒)	7.14	1.866
5種(フライアッシュ・微粒)	1.51	2.664
10種(フライアッシュ・超微粒)	2.64	3.920
6種(セメント・微粒)	1.30	0.325
7種(関東ローム粉・細粒)	10.6	0.513
8種(関東ローム粉・微粒)	10.4	0.897
11種(関東ローム粉・超微粒)	—	1.897
16種(重質炭酸カルシウム・微粒)	3.74	1.110
17種(重質炭酸カルシウム・超微粒)	6.12	1.657

を用いて測定した。

これらの結果を Table 5 に示す。同表における物性値は次のように求めた。

(1) 見掛け比重 (g/cm³) 見掛け比重は、目開き 710 μm の標準ふるい⁴⁾を通して自然落下の状態(ゆるみ: ρ_{bL})と180回のタッピングとにより十分に圧縮した状態(固め: ρ_{bp})を測定し、これより最もハンドリング時に近い状態(動的: ρ_{bm})を次の計算により求めた。

$$\rho_{bm} = (\rho_{bp} - \rho_{bL}) \frac{C}{100} + \rho_{bL} \quad \text{.....(1)}$$

(2) 圧縮度 C 圧縮度 C は、ゆるみ及び固め見掛け比重の測定値から次式により求めた。

$$C = \frac{\rho_{bp} - \rho_{bL}}{\rho_{bp}} \times 100(\%) \quad \text{.....(2)}$$

(3) 安息角 安息角は、注入法により行い、試料の堆積する円板の直径は8 cm である。

(4) スパチュラ角 スパチュラ角は、幅 2.2 cm のスパチュラの上に引き上げ法によって堆積する試料の角度と、これに一回の衝撃を与えた後に作る角度の平均値である。

(5) 凝集度 凝集度は、ふるい目の異なるふるいを下からふるい目の粗い順に3段重ねて、一定量の試料を通し、一定時間後にふるい上に残った試料の質量を秤量して求められる。

(6) 均一度 均一度は、凝集度の測れない比較的粒度の粗い試料に対して、その粒径分布から求められる。

(7) 流動性 流動性は、以上の測定結果から、Carr

Table 5 試験用ダストの流動性の測定結果

試験用ダスト	見掛け比重[g/cm³]			圧縮度		安息角		スパチュラ角		凝集度・均一度		流動性指数合計	流動性の程度	
	ゆるみ	固め	動的	測定値	指数	測定値	指数	測定値	指数	測定値	指数			
1種 (けい砂粉・粗粒)	1.503	1.612	1.577	6.8	23	40	17.5	前 45 後 43	44	18	△3.1	23	81.5	良 好
2種 (けい砂粉・細粒)	0.992	1.613	1.231	38.5	2	52	12	前 70 後 67	68.5	12	65	2	28	不 良
3種 (けい砂粉・微粒)	0.650	1.307	0.980	50.3	0	41	17	前 82 後 79	80.5	7	65	2	26	
4種 (タルク・微粒)	0.288	0.561	0.421	48.7	0	50	12	前 72 後 78	75	10	17	12	34	
5種 (フライアッシュ・微粒)	0.747	1.192	0.913	37.3	5	43	16	前 82 後 78	80	7	5	15	43	あまり良くない
6種 (セメント・微粒)	0.926	1.693	1.273	45.3	0	54	12	前 82 後 71	76.5	7	65	2	21	不 良
7種 (関東ローム粉・細粒)	0.734	1.142	1.008	35.7	7	49	12	前 69 後 66	67.5	12	26	12	43	あまり良くない
8種 (関東ローム粉・微粒)	0.563	1.145	0.859	50.8	0	46	14.5	前 70 後 69	69.5	12	57	2	28.5	不 良
9種 (タルク・超微粒)	0.258	0.523	0.392	50.7	0	49	12	前 77 後 72	74.5	10	43	7	29	
10種 (フライアッシュ・超微粒)	0.595	1.052	0.790	42.8	2	47	12	前 83 後 79	81	7	10	12	33	
11種 (関東ローム粉・超微粒)	0.395	0.891	0.589	46.7	0	35	20	前 76 後 68	72	12	55	5	37	
12種 (カーボンブラック・超微粒)	0.302	0.571	0.504	47.1	0	41	17	前 67 後 63	65	12	51	7	36	不 良
16種 (重質炭酸カルシウム・微粒)	0.520	1.030	0.770	49.1	0	44	16	前 84 後 82	83	7	87.5	0	23	
17種 (重質炭酸カルシウム・超微粒)	0.480	0.940	0.700	48.1	0	45	15	前 86 後 84	85	7	87.8	0	22	

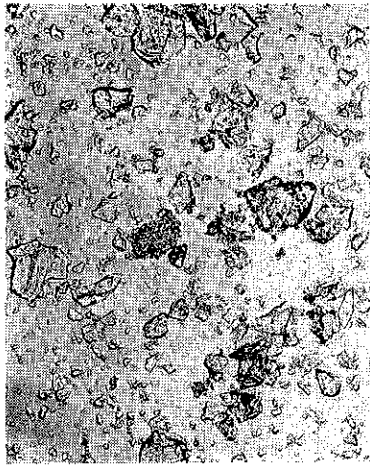
△印は均一度・測定値

の流動性指数⁹⁾を求め、これらの合計点数で評価される。

(a) 流動性についての考察 Table 5 の試験用ダストの流動性の測定結果について見ると、試験用ダストは流動性が良好でなく、同一成分のものでは粒度が細くな

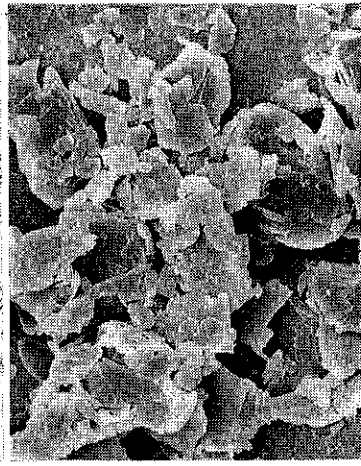
るにしたがい、流動性が次第に低下する傾向が認められる。

1種、2種、3種(けい砂粉・粗粒、細粒、微粒)の流動性は、1種では極めて良好であるが、2種、3種と



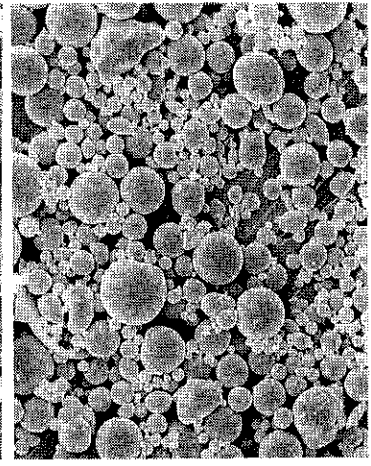
けい砂粉(光顕)×130

100 μm



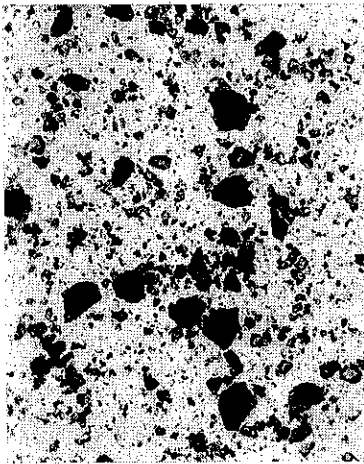
タルク(走査電顕)
×3200

10 μm



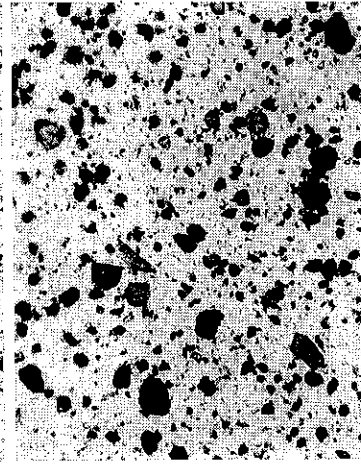
フライアッシュ(走査電顕)
×130

20 μm



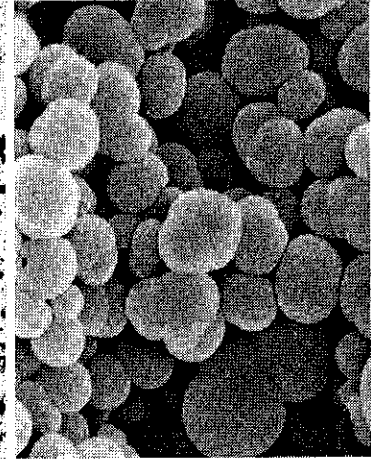
セメント(光顕)×1501

100 μm



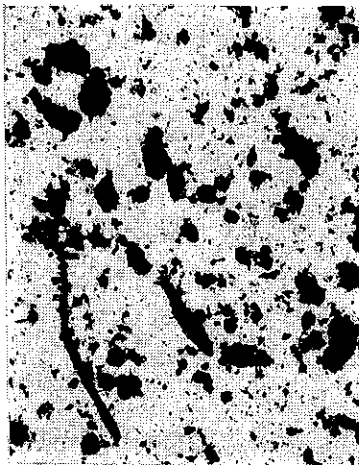
関東ローム粉(光顕)×130

100 μm



カーボンブラック(走査電顕)
×11000

2 μm



混合ダスト(光顕)×130

100 μm



重質炭酸カルシウム
(走査電顕)×3500

5 μm

Fig. 2 試験用ダストの形状

粒度が細くなるにしたがい不良となる。

4種, 9種(タルク・微粒, 超微粒)の流動性も粒度に依存して不良となる。

5種, 10種(フライアッシュ・微粒, 超微粒)の流動性は4種の場合よりやや良好である。これはフライアッシュが比較的粒度が粗であることと, 分散しやすい球形粒子の集合体のためと考えられる。

7種, 8種, 11種(関東ローソ粉・細粒, 微粒, 超微粒)の流動性は, 7種は5種と同等でやや良好であるが, 8種, 11種では不良となる。

12種(カーボンブラック・超微粒)は流動性がよくない。

次に, 16種, 17種(重質炭酸カルシウム・微粒, 超微粒)の流動性は不良で, その値は粒度に依存せず同等の値である。

(b) その他の特性 その他の特性について見ると, 見掛けの比重(g/cm^3)のゆるみ見掛け比重(g/cm^3)が, 先に Table 3 に示したかさ密度(g/cm^3)に相当する。

パウダーテストの個々の測定に着目すると, 見掛け比重(g/cm^3), 圧縮度, スパチュラ角, 凝集度・均一度のそれぞれの値が, 同一成分のものにおいては粒度に依存して小さくなるのがわかった。ただし, 凝集度の強い重質炭酸カルシウムは粒度の異なる16種と17種との間に特性の相違は極めて少ない。

3.2.5 形状

光学顕微鏡と電子顕微鏡とにより観察した試験用標準ダスト粒子形状の詳細はすでに報告¹⁰⁾したので, ここではその中の主なものを示す (Fig. 2)。

1種, 2種, 3種のけい砂粉は, 硬質な角部を有し不規則状である。

4種, 9種のタルクは, 剝離しやすい薄片板粒子の集合体である。この図からもタルクは比較的砕けやすい形状を有していることがうかがえる。

5種, 10種のフライアッシュは, 不規則形粒の粒子をいくぶん含むが殆どが球状をしている。

6種の普通ポルトランドセメントは, 丸味を帯びた形状を有している。

7種, 8種, 11種の関東ローソ粉は, 角部はなくむしろ丸味をもった形状である。

12種のカーボンブラックは, 球状粒子の集合体である。粒子は単体にはなにくくむしろ連鎖状になっている。

15種の混合ダストは, 主体となる8種の関東ローソ粉微粒とこれに添加されたコットンリントとに, 12種の超微粒のカーボンブラックが単体, 又は凝集した形でくまなく付着している。

16種, 17種の重質炭酸カルシウムは, いくぶん丸味を帯びた単体粒子と単体粒子の凝集したものとが混在している。なお, 透過型電子顕微鏡では単体粒子や凝集粒子の輪郭が比較的明りょうに認められるが, 走査型電子顕微鏡では粒子同士が重なり合った凝集状態のものが観察される。

3.2.6 化学成分

Table 6 に試験用ダストの化学成分を示す。

1種, 2種, 3種のけい砂粉は, 相馬標準砂¹⁾を粉砕

Table 6 試験用ダストの化学成分

(単位: %)

種 類	成 分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	不溶残分	強熱減量
1, 2, 3種(けい砂粉)	97以上	強熱減量含み3以下					—	—	—
4, 9種(タルク)	60~63	0~3	0~3	0~2	30~34	—	—	—	3~7
5, 10種(フライアッシュ)	45以上	20以上	—	—	—	—	—	—	—
6種(普通ポルトランドセメント)	20.5~23.7	4.0~7.0	2.5~4.5	63.0~65.6	0.6~3.2	—	0.3~2.0	0.1~1.0	0.3~2.0
7, 8, 11種(関東ローソ粉)	34~40	26~32	17~23	0~3	3~7	0~4	—	—	0~4
12種(カーボンブラック)	DBP 吸収量25~34%, よう素吸着量22~30% ^{注1)}								
13, 14種(エアロゾル)	フタル酸ジオクチル (D. O. P.). ステリアン酸 ^{注2)}								
15種(混合ダスト)	試験用ダスト8種, 12種及びコットンリントの混合 ^{注3)}								
16, 17種(重質炭酸カルシウム)	0~4	0~3	0~1	54~56	0~3	—	—	—	42~45

注1): 物理化学的特性を示す。

注2), 注3): 品質を示す。

して規定粒径分布としたもので、その化学成分は97%以上が硬質な SiO_2 である。

4種、9種のタルクは、滑石を粉砕して規定粒径分布としたもので、その成分は SiO_2 と MgO を主体としている。

5種、10種のフライアッシュは、 SiO_2 と Al_2O_3 を主体とし、6種のセメントは、 CaO を主体とするものである。

7種、8種、11種の関東ローソ粉は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 などからなっている。

12種のカーボンブラックは、DBP 吸収量とよう素吸着量により物理化学的特性が決められている。

15種の混合ダストは、8種の関東ローソ粉と、12種のカーボンブラック及びコットンリントの混合割合がそれぞれ決められている。

16種、17種の重質炭酸カルシウムは CaO を主成分とするものである。

3.2.7 吸湿性

試験用標準ダストを各種集じん装置のろ過性能試験に用いる場合、試験用ダストを気流中に分散させて集じん装置前後におけるダスト濃度か、又は供給した試験用ダストの質量と集じん装置に捕集されたダストの質量とからそれぞれ集じん効率を求める。

この時、大気中の湿度の影響をうけやすい試験用ダストは凝集しやすく、気流中で分散が良好でない。しかも質量変化を生じるので取り扱いに十分注意を要する。これらのことから試験用ダストの吸湿性について調べた。

試験用ダストを一定量秤量し、恒温恒湿槽を用いて湿度 30°C 一定とし、湿度 60, 70, 80, 90, 95% に対するそ

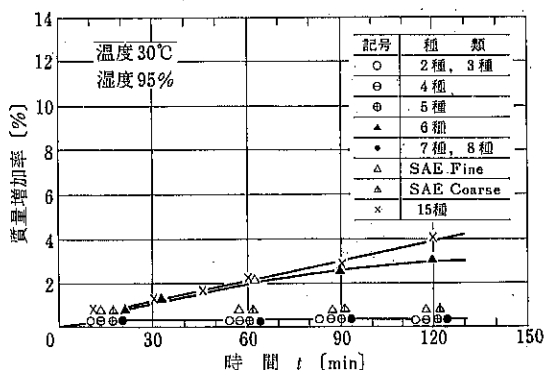


Fig. 3.2 試験用ダストの吸湿性

れぞれの質量増加率を求めた（槽内 1h 保持）。この結果を Fig. 3.1 に示す。また、温度 30°C、湿度 95% の状態における保持時間と試験用ダストの質量増加率との関係を Fig. 3.2 に示す。なお、参考までに本実験にアメリカの代表的な試験用ダスト¹¹⁾の Fine 及び Coarse を供試した。

これらについて見ると、2種、3種、4種、5種、7種、8種及び SAE の Fine, Coarse は湿度変化による質量増加は極めて微量で、湿度に対して安定しているといえる。また、6種のセメント及び 15種の混合ダストは、湿度の上昇及び時間経過とともに質量が増加する傾向を有し、湿度に影響をうけやすいことが認められる。なお、混合ダストが湿度の影響をうけやすいのは、混合ダスト中のコットンリントの影響によるものである。

4. 標準粉体

4.1 標準粉体の種類と特性

Table 7 は、(社)日本粉体工業技術協会が定めている基礎物性用標準粉体と基準粉体とを示したものである。

同協会では標準粉体と総称されているものを、便宜上粉体の特性によって Table 8 のように基礎物性用標準粉体、基準粉体及び試験用ダストと分類している。

すなわち、標準粉体の中でラテックスは、Fig. 4 からわかるようにほとんどが完全に近い球形の粒子で、粒径 0.1~7 μm までの各種がある。このラテックスは、クリーンルーム中の浮遊微粒子測定用の光散乱式粒子計数器¹²⁾の校正用、並びに電子顕微鏡の検鏡試料中に添加して、倍率の検定や被検物の大きさとの比較などに用いられている。

石松子は、天然物であることと、粒度がよく揃い、かつ流動性が良好である。実在の花粉¹³⁾で、しかも大気中

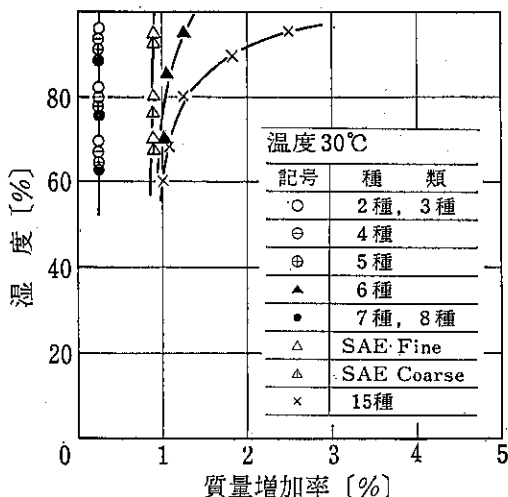


Fig. 3.1 試験用ダストの吸湿性

名 称	粒子径 $D_p(\mu\text{m})$				真密度 $\rho_p(\text{g/cm}^3)$	適 用 例
	0.1	1	10	100		
標準粉体	① ポリスチレンラテックス				—	○微粒子測定器（気体、液体両用）の校正試験 ○検鏡試料の標準
	② 石 松 子				1.05	○流動特性試験，拡散試験
基準粉体	③ 軽質炭酸カルシウム				2.71	○粒度測定器の校正試験
	④ ガラスビーズ				2.72	○微粒子計数器の校正試験 ○流動特性試験
	⑤ 白色溶融アルミナ	No. 1			3.92	○粉粒体粒度測定器の校正試験 ○機器類の摩耗，耐久試験 ○流動特性試験
		No. 2			3.94	
		No. 3			3.95	
		No. 4			3.96	
		No. 5			3.97	
		No. 6			3.98	
	⑥ タ ル ク				2.80	○高性能フィルタ類のろ過試験 ○粒度測定器の校正試験

Table 8 標準粉体の分類

名 称	内 容
基礎物性用標準粉体	粉体現象を複雑にする統計的性格をできるだけ単純化するため、理想的な形状と粒度をもつもの
基準粉体	粉体および粒子状物質などの基礎研究や、測定装置の検定などに用いる粉体で、形状や粒度の揃ったもの
試験用ダスト	工業規模またはそれに近い粉体処理装置などの性能試験を対象としたもので、JIS Z 8901 試験用ダストに規定されるものなど

での分散性が抜群に良いことから、流動性試験，拡散試験などの標準試料として用いられているほか，花粉症の臨床試験などにも用いられている。

基準粉体は，いずれも粒径分布，真密度，比表面積，形状などの基礎的な物性が明らかになっており，工業用粉体材料の精選品の規模でかなり多量に確保されているものである。

軽質炭酸カルシウムは，斜方六面体という特徴のある形状¹⁴⁾を有し，しかも均一径の粒子なので，粉体物性に関係する測定機器の基礎実験に適している。

ガラス球は，中空のものや不規則状のものが除かれた

球形のもので，粒度の異なる各種がある。粉体粒度測定器の校正用，油圧機器用フィルタのろ過試験などの標準試料として用いられている。

白色溶融アルミナは，市販品のそれを精選したもので，粒度別に中位径が倍になるように 2, 5, 10, 20, 40 及び 80 μm の 6 種類のものがある。なお，これらのものは真密度，粒径分布，比表面積，流動性，形状及び組成などの諸特性が明らかにされている¹⁵⁾。

5. おわりに

筆者はこれまで JIS に定められる試験用ダストの調製方法及び製造した試験用ダストの物理化学的特性と自然ダストのそれとの関連，並びに試験用ダストの鉱工業における各種試験研究への適用方法について研究してきた。これらの一連の研究成果に基づき，昭和49年以来，ホソカワミクロン㈱・粉体工学研究所のご尽力により，試験用ダストを中心に標準粉体の製造が行われ，社団法人日本粉体工業技術協会^{注)}で販売するに至っている。

いまここに，このような総説として JIS 試験用ダストの特性をまとめられたのは，ホソカワミクロン㈱粉体工学研究所，並びに(社)日本粉体工業技術協会の関係各位のご尽力のたまものである。ここに深く感謝申し上げます。

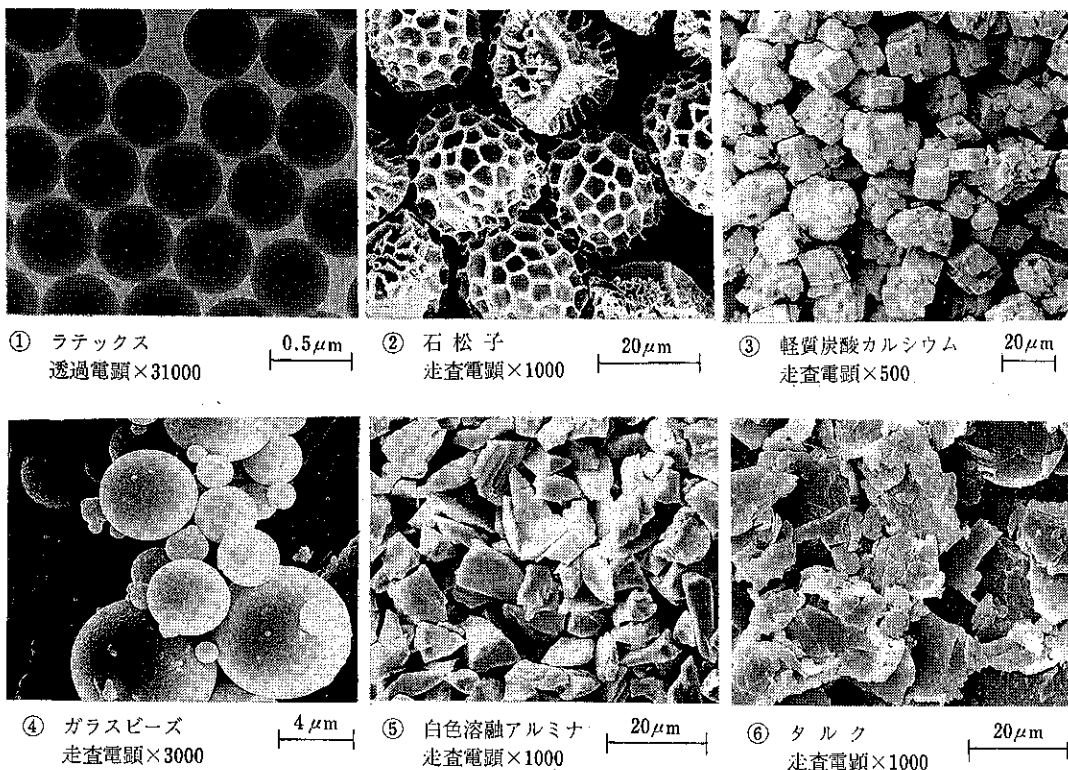


Fig. 4 標準粉体の形状

注) (社)日本粉体工業技術協会

協会本部/京都市左京区田中関田町2-7

(思文閣会館33号)

TEL (075) 761-7123・751-0195

東京事務所/東京都文京区本郷2-27-2

(東真ビル401号)

TEL (03) 815-3955

文 献

- 1) JIS Z8901-1984 試験用ダスト
- 2) 試験用標準ダストの製造方法に関する研究 山下憲一 機械技術研究所報告第142号
- 3) JIS R6126-1970 人造研削材のかさ比重試験方法
- 4) JIS Z8801-1987 標準ふるい
- 5) NF X11-621-1975 Sieves and Sieving: Determination of the area per unit mass (Specific surface) of powders by means of gas absorp-

tion, B. E. T. method

- 6) JIS Z 8815-1987 ふるい分け試験方法通則
- 7) JIS A 6201-1977 フライアッシュ
- 8) 横山藤平: 粉体特性総合測定装置の試作, 粉砕, No. 14, 102~107 (1969)
- 9) Ralph, L. Carr: Chemical Engineering, Jan. 18, 163~185 (1965)
- 10) (社)日本粉体工業技術協会・粉体工学会編: 改訂・増補, 粉体物性図説 (1985)
- 11) 例えば, SAE Hand Book, p. 829 (1973)
- 12) JIS B 9921-1976 光散乱式粒子計数器
- 13) 荒川正文: 石松子, (社)日本粉体工業技術協会・粉体工学会編, 改訂・増補粉体物性図説, p. 513, 1975
- 14) 荒川正文: 軽質炭酸カルシウム・Sシリーズ, 同上, p. 513, 1985
- 15) 山下憲一: 基準粉体としての白色溶融アルミナ, 粉体工学会誌, 22〔7〕 436~443, 1985

新製品紹介

ホソカワミクロン

オングミルメカノフュージョンシステム

研究開発本部*

1. 概 要

メカノフュージョン（表面融合）とは、複数の異なる素材粒子に強い機械的エネルギーを与えてメカノケミカル反応を起こさせ、新しい特性をもった新素材粒子を創造する技術である。

組み合わせる粒子は数限りなくある。例えば10 μ mのポリスチレン樹脂と超微粒子のカーボンブラックのメカノフュージョン品は電子複写の現像剤に応用が可能である。合成樹脂（PMMA 5 μ m）と酸化チタン（0.015 μ m）は各々安息角が40数度あるにもかかわらず、そのメカノフュージョン品はほぼ0となり、液体のような流動状態を作り出す。その他顔料等の精密混合・分散、テフロン粒子の球形化等、次々と新しい特性を生み出す。

このようにメカノフュージョンはこれからの粉体技術

の新素材開発に大きな可能性を秘めている。

（これらの詳細については本誌特集編参照）

2. 構 造

本誌特集 p. 78参照。

3. 特 長

- ① 各種粉体の強固なメカノフュージョン品（表面融合品）を容易に得ることができる。
- ② 粉体層内での強力な表面融合であるため粒子の破壊はほとんど無い。ガラスビーズ（0.5 mm）でもこわすことなくメカノフュージョンが可能である。
- ③ 強力な分散効果により、精密な混合ができる。
- ④ 材料の物性によっては球形化ができる。
- ⑤ 投入された原料の遊離品はほとんど無く、核粒子の表面に均一に融合させることが出来る。
- ⑥ 回転数が低いので運転時静かである。
- ⑦ 内部はシンプルであり清掃が容易である。

4. 標準仕様

Table 1 に型式と所要動力及び概略能力を示す。

Table 1 メカノフュージョン標準仕様

型 式	所要動力 (kw)	概略能力(kg/Hr)
AM-15F	1.5	0.2~0.3
AM-35F	3.7~7.5	2~3
AM-60F	5.5~18	7~10
AM-80F	11~30	15~22
AM-110F	22~55	30~45

（註） 概略能力は1時間当たり2バッチ処理した場合の能力です。

本システムには上記機械のほか、フィーダ、計量機、プレミキサ、製品捕集装置などが含まれます。

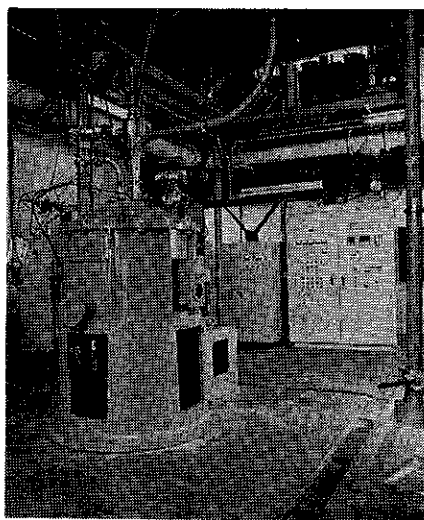


Photo 1 「オングミルメカノフュージョンシステム」
型式 AM-80F

* 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

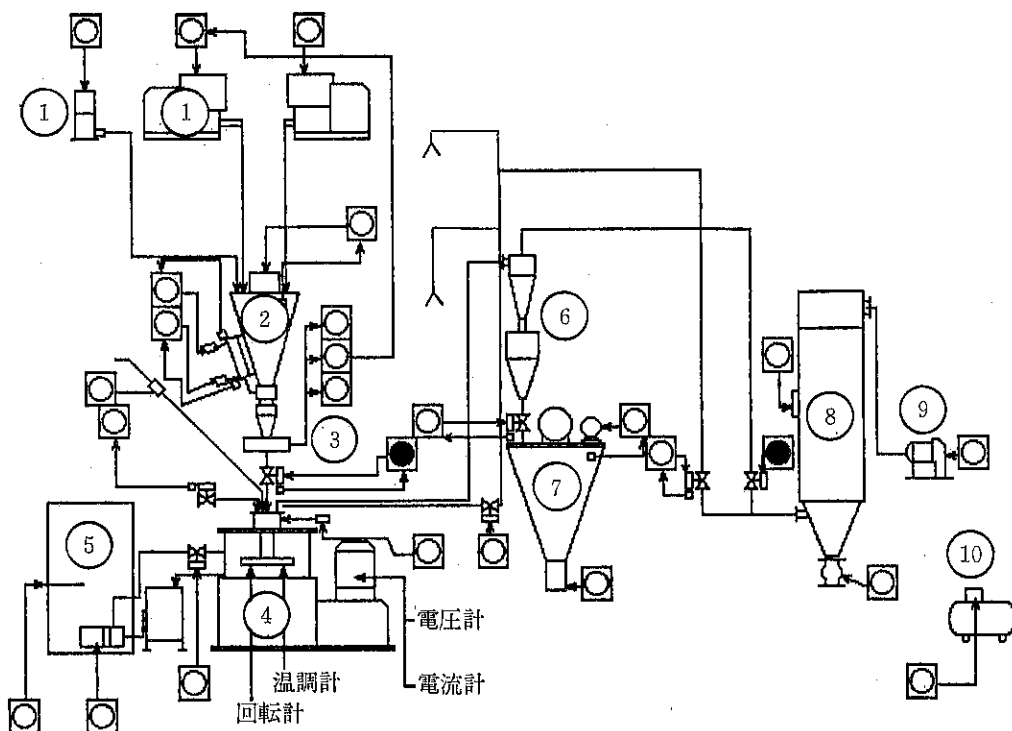


Fig. 1 メカノフュージョン制御システム

- | | |
|-------------------------|-------------------|
| ① 供給機 振動供給機、マイクロフィーダーなど | ② 予備混合機 ナウターミキサー |
| ③ 計量器 | ④ オングミルメカノフュージョン型 |
| ⑤ 冷却機 | ⑥ サイクロン捕集機 |
| ⑦ ロット調整機ナウターミキサー | ⑧ パルスエア除塵機 |
| ⑨ ブロー | ⑩ コンプレッサー |

5. システムとその制御

Fig. 1 にメカノフュージョン制御システムを示す。

数種類の原料を所定量簡単に予備混合し、これをオングミル（メカノフュージョン型）に投入する。本体はパッチ操作であり、一定時間処理する。この間原料の種類により一定温度に保つ必要があるので自動温度コントロールを行う。運転中の液添も可能である。

処理後、本体からは空気輸送により取り出し（型式AM-35F 以上）サイクロンで捕集し、タンク兼ロット調整用ナウタミキサーで処理後製品とする。

発塵防止のため各機器は除塵フードにつながれており、ダストはパルスエアにて捕集され、作業環境をクリーンな状態に保っている。

6. 型式 AM-15F の例

ラボ用として使用されている型式で少量のサンプルの試験用であり、メカノフュージョン型としては最もシンプルなもの、供給・製品取り出しは手動で行う。ロー

ターケーシングを製品サンプル容器として使用することができる。

Fig. 2 にメカノフュージョン型と粉碎型の両方が可能な型式であるオングミルラボシステムを示す。

7. 型式 AM-35F の例

少量生産用として使用されているもので、予備混合からサイクロン製品取り出しまで全て自動で行う型式である。Fig. 3 にその概略寸法を示す。

8. 型式 AM-80F の例

生産用として使用されるもので、Fig. 4 に本体のみの概略寸法を示す。

9. 応用分野

メカノフュージョンの特性を生かして、複合材料の開発や粒子特性の改善等に応用できるので、トナー、各種合金、化粧品、医薬品、食品、電子部品等広い範囲にわたって実用化の可能性がある。

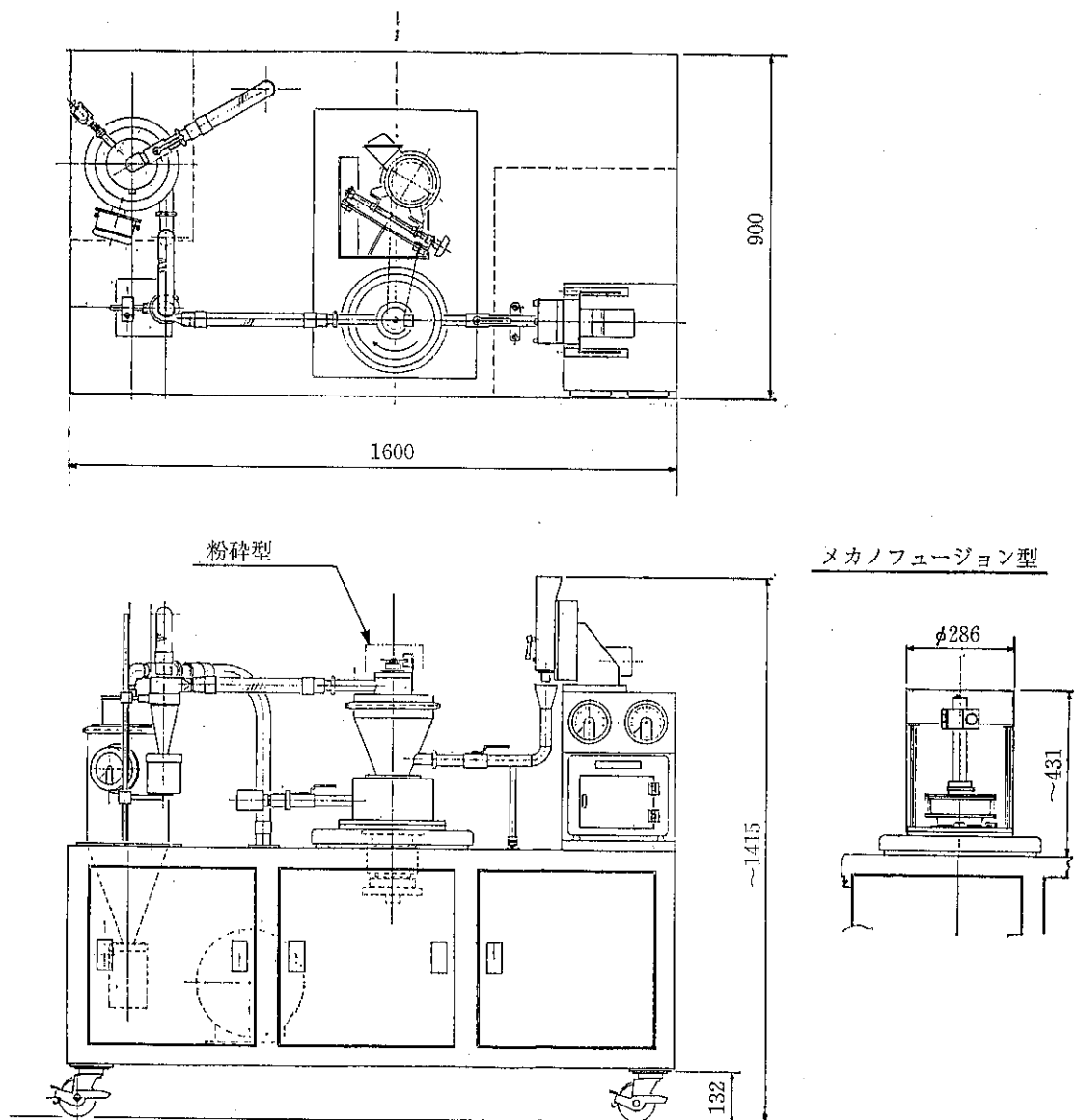


Fig. 2 オングミルラボシステム AM-15 (粉砕型及びメカノフュージョン型)

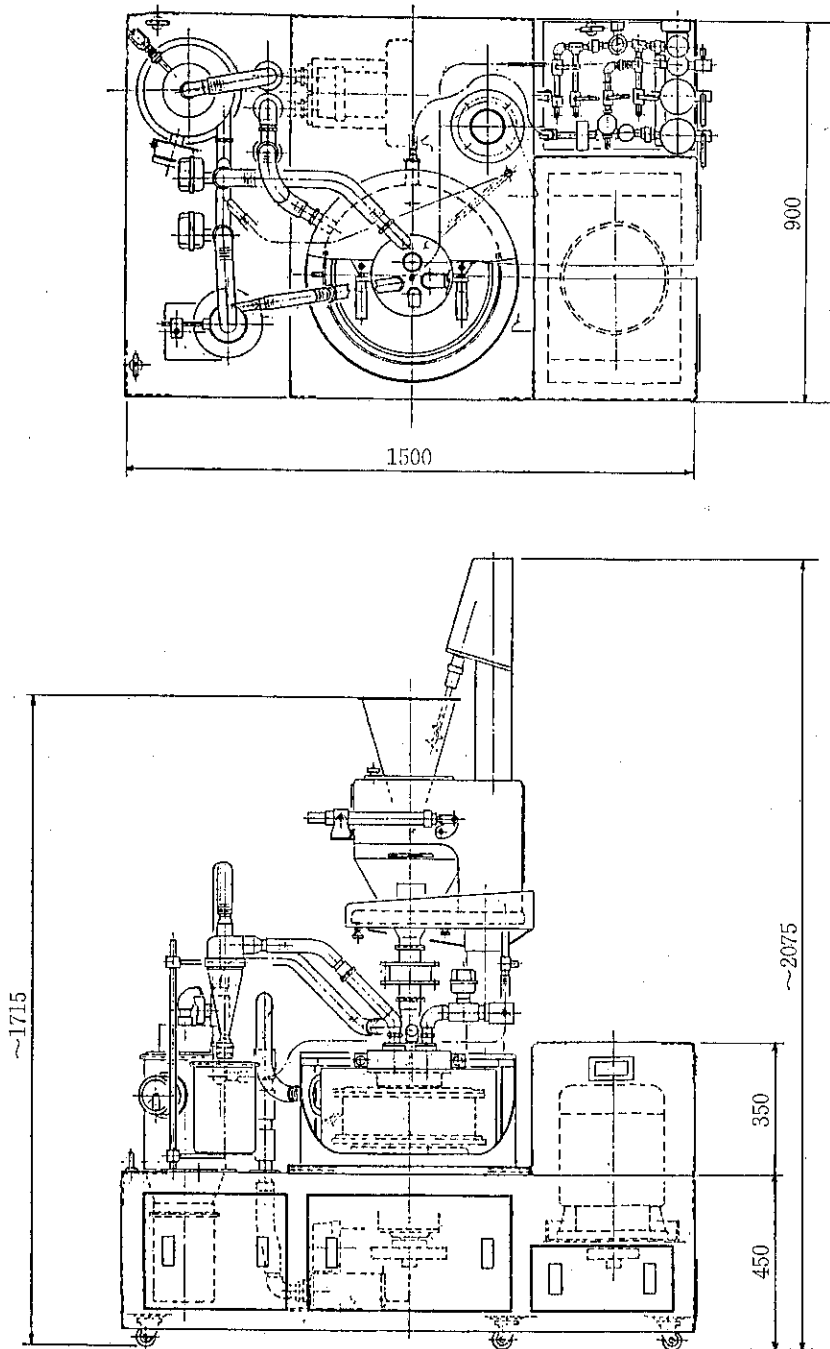


Fig. 3 メカノフュージョン型 AM-35F

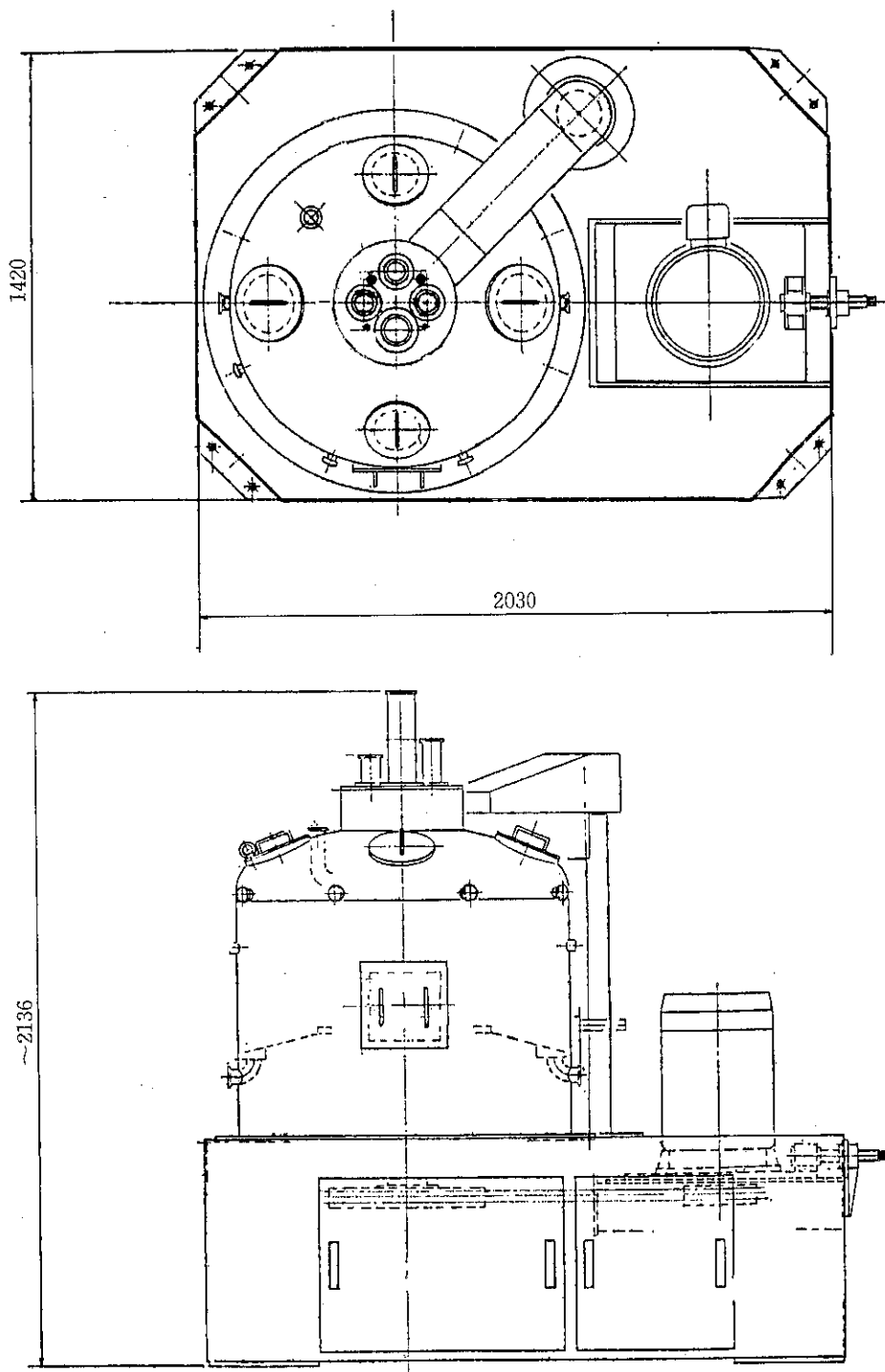


Fig. 4 メカノフュージョン型 AM-80F (本体のみ)

新製品紹介

ホソカワミクロン

ミクロンセパレータエクセレント

東京事業本部*

1. 概 要

ホソカワミクロン ミクロンセパレータエクセレントは、複数の羽根を持つ円錐状のロータを回転させ、そのロータの外側から内側へ空気を流し、回転気流による遠心力とロータ半径方向流れによる抵抗力との力の釣り合いにより分級を行う、いわゆる強制渦形の乾式分級機である。

エクセレントは、従来機種の名所であるバラツキのない製品が得られ、製品の粒度調整が容易であるという利点を生かし、検討、改良を加え、より高い分級精度と幅広い分級領域をもつように造られた装置である。

2. 構造と原理

エクセレントは、分級ロータと機内濃度保持機構より構成されており、この概略図を Fig. 1 に示す。原料粉

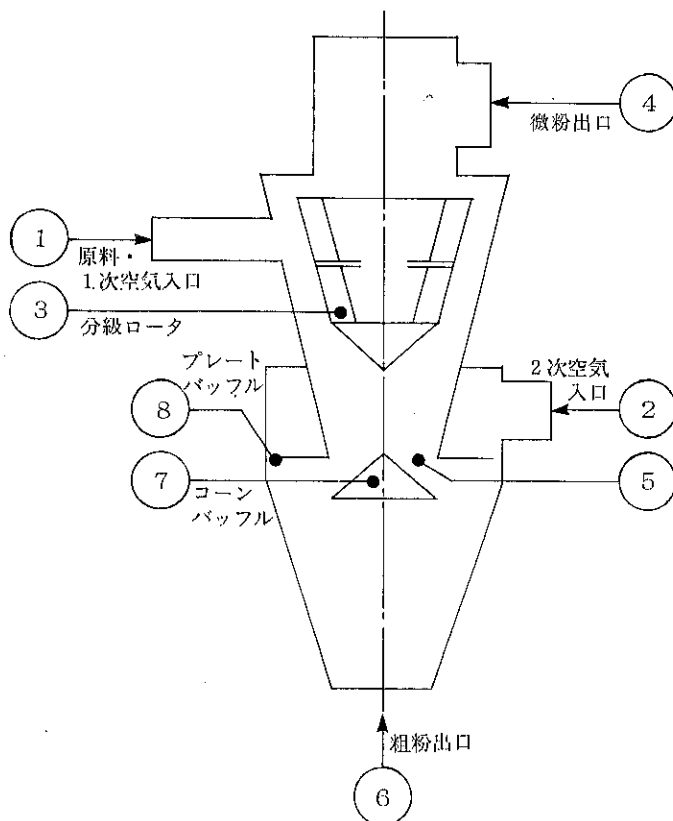


Fig. 1 ミクロンセパレータエクセレント構造図

* ホソカワミクロン株式会社
(〒170 東京都豊島区東池袋3丁目1-1
サンシャイン60内)
Tel. (03) 986-8661 (代)

体は気流とともに①より供給される。また、別に②から空気が機内へ流入し、これらの空気は高速で回転する分級ロータ③の羽根の間隙を通り、④より機外へ出る。一方、気流に同伴して分級ロータに達した粒子群は、ロータによる強制渦流によりこの周囲を旋回し、遠心力を受ける。一個粒子はこの遠心力と、ロータ半径方向の粒子と気流の相対速度により生じる抵抗力の力の大小により、分級される。遠心力<抵抗力の関係が成立する微粒子は、ロータ内へ入り、④より機外へ運ばれ、バグフィルタ、サイクロンなどにより捕集される。遠心力>抵抗力の関係が成り立つ粗粒子は、ロータ外へ移動し、⑤を通り⑥より機外へ出る。

②より流入する空気は、⑥の領域に下降してきた粗粒子に付着している微粒子や微粒子の凝集体を分散させて、再度分級ロータへ送る役割を果たす。これにより、分離の鋭さ及び製品の回収率を高めることができる。また、⑦は上下方向に移動可能であり、⑤からの気流の流入速度を変化させ、分級ロータ回りの粒子群濃度を調整するために使用する。⑤の領域において、下降してきた粒子群に対して上昇する気流が均一に作用するように⑧を設けてある。⑥、⑦、⑧が機内濃度保持機構である。

分級機内の粒子群の挙動をフルイ分け操作に対応して考えるならば次のようになる。

粒子群をフルイ分けるためには、フルイを幾度も振動させるという操作が必要である。これは、粒子同士、あ

るいは粒子とフルイの網とが幾度も衝突し、粒子群中の粗粒子に付着した微粒子や、微粒子の凝集体を分散させ、フルイの目を通過する機会を多く与えるということである。分級ロータは、フルイの目(分級)と振動操作(粒子とロータ羽根との衝突による分散)に対応し、⑥の領域は、補助的な振動操作(気流による分散)と循環操作(ロータに対して1個粒子当たりの衝突回数を高める作用)に対応すると考えられる。

3. 特 長

エクセレントでは、1個粒子の衝突回数をいかに有効に高めるかという問題に対し、

- ①ロータ外周とケーシング間の距離をほぼ一定にし、
- ②プレートパッフルを設けることにより、下降粒子群に対して均一な上昇気流を与え、粒子群及び気流ともに偏った流れをなくし、分散と有効な循環を行うという対策を行った。

また、微粉中への粗粉混入の問題に対しては

- ③ロータの精度を上げ、粗粉混入を抑えるようにした。

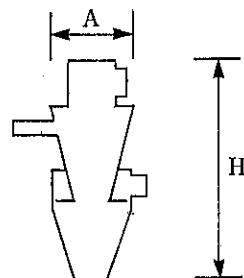
これらにより、エクセレントは、分離の鋭さ及び製品の回収率が高い性能を得ることができた。

4. 標準仕様

エクセレントの標準仕様及び外形図を、Table 1, Fig. 2 に示す。

Table 1 標準仕様

仕様 \ 型式		MS-1EX	MS-2EX	MS-3EX	MS-4EX
分級機所要動力 [kW]		0.75~7.5	1.5~15	2.2~22	2.2~37
分級ロータ 最高回転数 [r. p. m.]	高 速	8000	6000	4000	3000
	低 速	2300	1700	1500	1100
使用風量 [m ³ /min]		12	30	60	120
理論分級範囲 [μm]		3 ~ 300			
概略処理能力 [kg/h]		30~100	75~250	150~500	300~1000
概略寸法	A [mm]	360	560	780	1100
	H [mm]	1000	1200	1500	2000



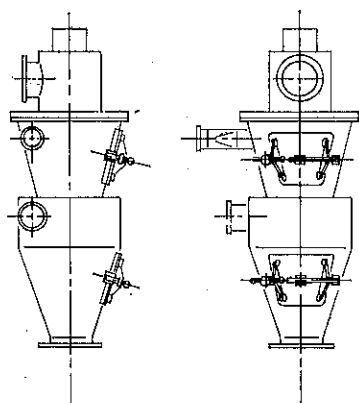


Fig. 2 外形図

5. 適用例

エクセレントのクレーに対する分級例を Fig. 3 に、またトナー、珪石についての分級例を Fig. 4 に示す。

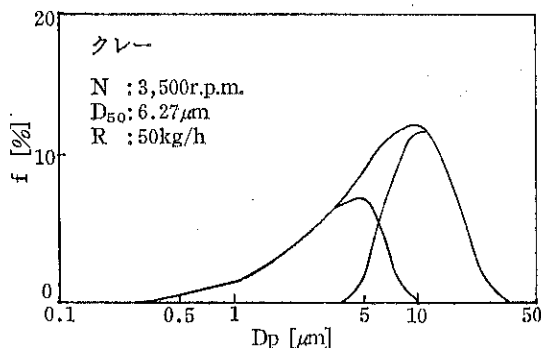
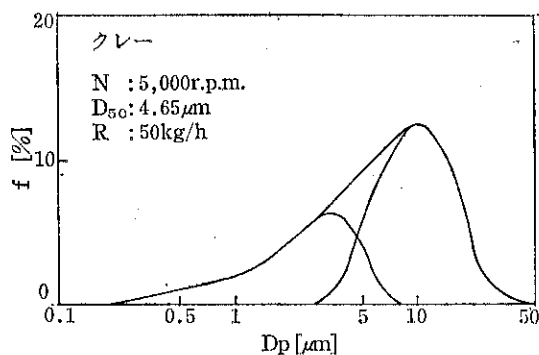
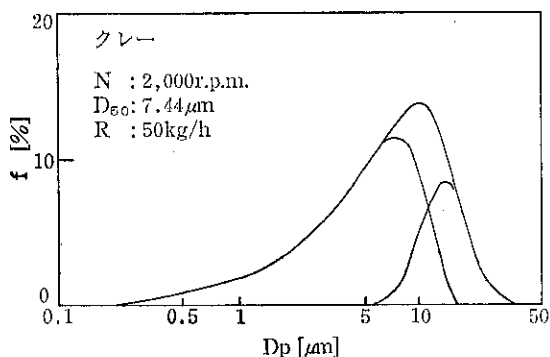


Fig. 3 分級径を変化させたクレーの分級



Key N : 分級ロータ回転数
 D_{50} : 分級径
 R : 処理能力 (原料)
 f : 頻度分布
 D_p : 粒子径

Fig. 3 分級径を変化させたクレーの分級

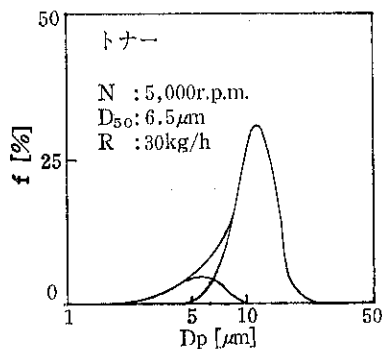
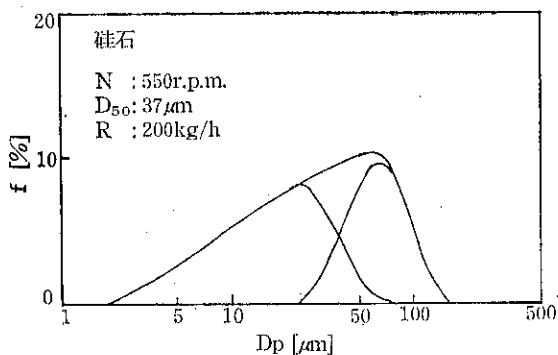


Fig. 4 珪石、トナーの分級

ACM パルベライザ セラミックス型

研究開発本部*

ホソカワ/マイクロ ACM パルベライザは分級機構を内蔵したコンパクトな汎用微粉碎機で過粉碎のないシャープな粒度分布の製品が得られる弊社のベストセラー粉碎機である。今回、セラミックス最大手の日本ガイシ㈱と共同研究を行ない粉接部全セラミックス製の ACM-10 型を開発した。衝撃式粉碎機で粉接部を全てセラミックス化したのは世界でもこれが初めてである。従来より部分的なセラミックスの採用は種々行なってきたが、多くはセラミックスの品質の安定性と耐衝撃性に問題があり、特に衝撃式粉碎機への適用には多くの課題があった。

セラミックスには大きく分けて、アルミナ、炭化珪

素、窒化珪素などがあるが、その中でも特に靱性に富み高強度で耐摩耗性に優れる PSZ (部分安定化ジルコニア, Partially Stabilized Zirconia) を主材として用いた。部分的に強度をそれ程必要とせず、摩耗も僅かな部分にはコスト低減のためアルミナを使用している (図、写真参照)。ここで PSZ について簡単にふれると、ジルコニアの結晶相には 2 種類あり、一方は安定化ジルコニアで、他方は部分安定化ジルコニアと呼ばれる。安定化ジルコニアは強度はそれ程強くないがイオン結合性が高く酸素センサーなどに使用されている。一方、イットリア (Y_2O_3) などの添加物含有量を変え特殊な熱処理を行なった PSZ は結晶相が変態途中で残り、強度や靱性が飛躍的に向上するため構造用セラミックスとして注目されている。

この PSZ を構造部品に適用するための開発上のポイントは、いかにセラミックスの長所を引き出し、短所を抑え込むかであった。既存の金属製部品をそのままセラミックス化したのではセラミックスに発生する応力やセラミックス部材の成形性の点で実用化が困難であった。そのため、永年にわたる日本ガイシ社のセラミックス成形技術・接合技術などと粉碎性能を決定する構造寸法及び形状面での弊社の設計技術などを摺り合わせ、テストを繰り返すことによって完成できたものである。これによって粉碎能力に優れた ACM パルベライザに耐摩耗性が加わり、長寿命化の他、金属のコンタミネーションが問題となる材料にも幅広く適用できることとなった。特に ACM-10 型においては各交換部品の各部寸法を標準型に合わせて設計しているため、既に納入済でご使用頂いているお客様に対しても必要部分のみセラミックス型にお取り替えができることになった。例えば、粉碎部分のみセラミックス化することも可能で高品質化・高級化の時代を先取りしたものである。今後、耐摩耗粉碎の他、食品、医薬品、バイオ関係等の分野での需要に期待したい。

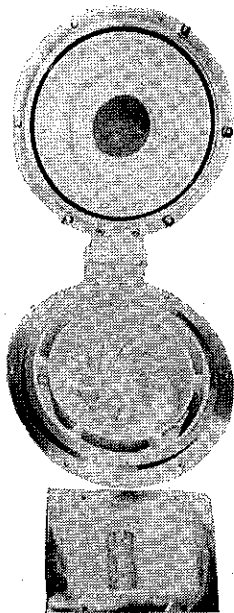


Photo 1 ACM-10 パルベライザ セラミックス型

* 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

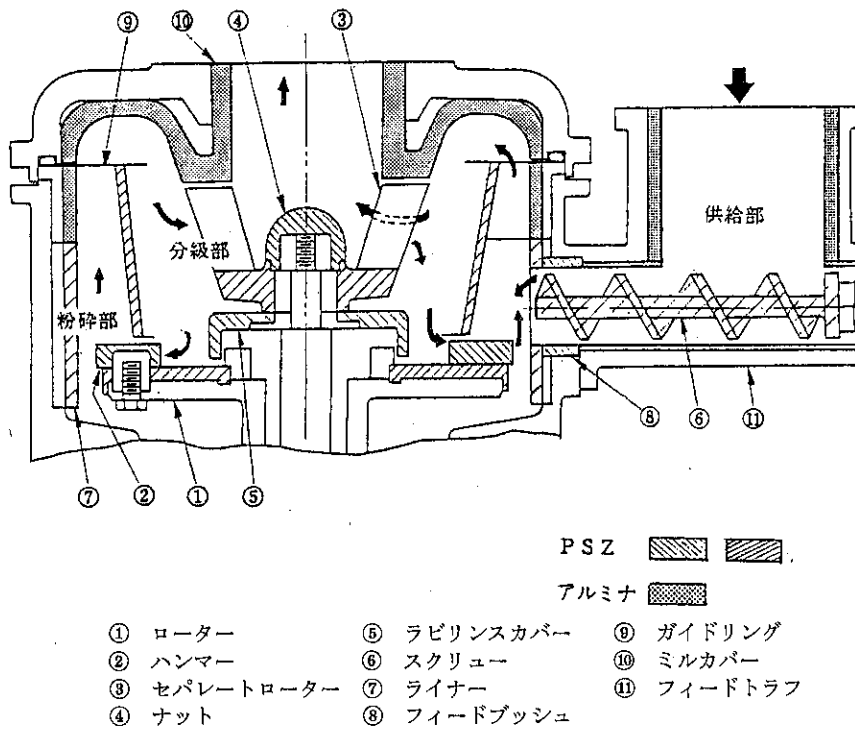
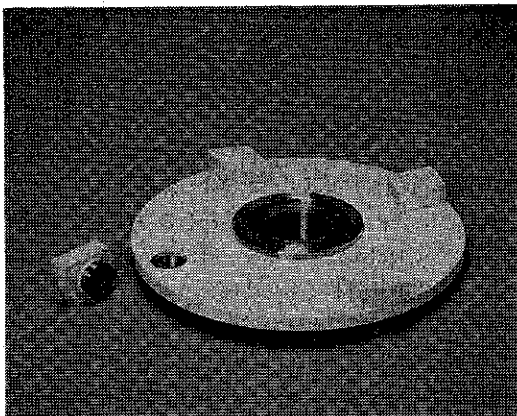
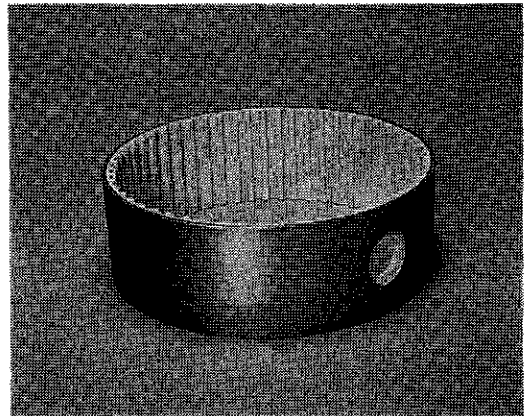


Fig. 1 ACM-10 セラミックス型の構造説明図



(a) ロータとハンマー



(b) ライナー

Photo 2 各セラミックス製主要部品

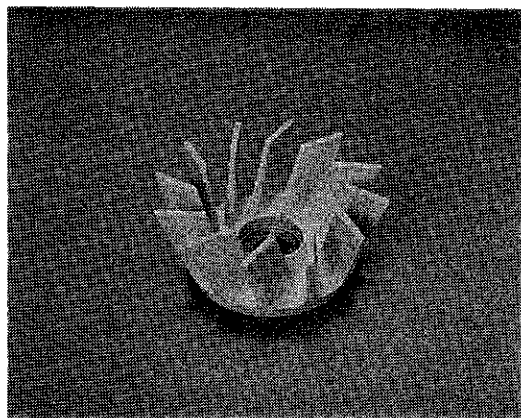


Photo 2 (c) セパレーターローター

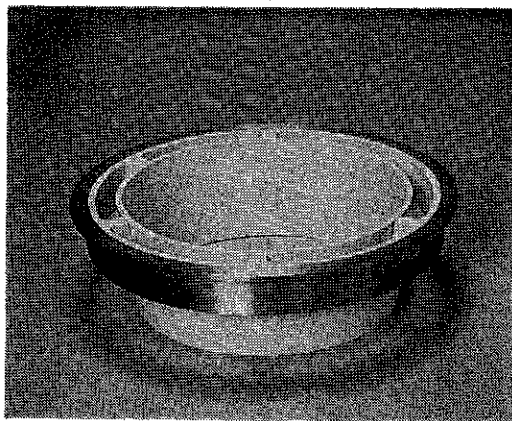


Photo 2 (d) ガイドリング

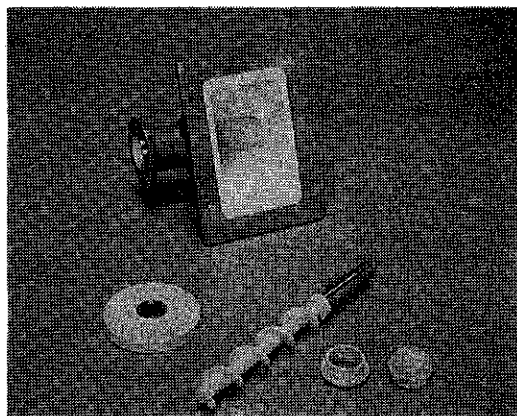


Photo 2 (e) フィードトラフ（上）と下左から
ラビリンスカバー，スクリュー，
フィードブッシュ，ナットを示す

新製品紹介

ホソカワミクロン

イースパートアナライザ

(model EST-1)

生産本部*

1. 概要

最近、電子写真や粉体塗装などの分野において技術進

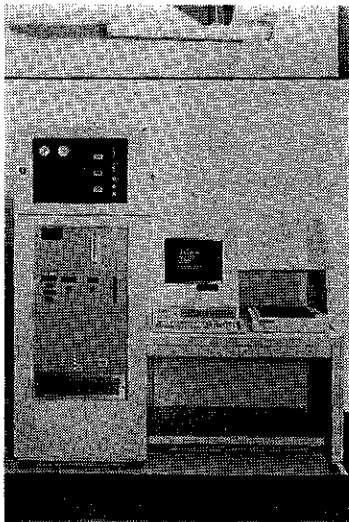


Photo 1 ホソカワミクロン イースパートアナライザ

歩が目ざましく、それに伴ないトナーや粉体塗料の品質向上、研究開発において、材料となる粉体の帯電特性を把握する必要があります。

従来の測定法としてはブローオフ法が一般的で、帯電量を平均値としてしか測定できませんでした。

今回、ホソカワミクロン㈱は米国アーカンソ大学との共同研究により粒子帯電量分布測定装置 イースパートアナライザ(model EST-1)を開発いたしました(Photo 1)。EST-1は個々の粒子の粒径と帯電量を同時に測定することができ、粒度分布をはじめ帯電量分布(粒径別)および q/d 分布など種々な測定が短時間でかつ精度よくできる様になりました。

2. 装置の構造と測定原理

本装置は一定周波数で振動する直流電極の間を帯電粒子が通過する時、粒子の運動する軌跡をレーザードップラ法により検知し、粒子の粒径(空気力学的径 $1.7 \sim 26.0 \mu\text{m}$)と帯電量を同時に測定します。

測定部の構造は Fig. 1 に示します。試料入口から吸引された粉体試料は一定周波数の空気振動の中を試料自

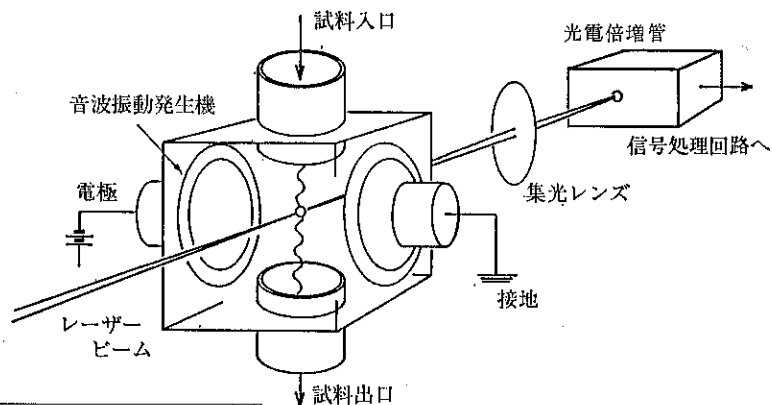


Fig. 1 構造図(測定部)

* 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) 55-2227

身の慣性によって基準の空気振動からある位相遅れをもって落下します。この位相遅れから粒子の緩和時間を測定して粒径を算出します。また帯電粒子は直流電界により偏りを生じながら落下します。この偏りから帯電量を算出します。

3. 粉体供給部

粉体試料を分散よくかつ微量供給するために標準として次に示す2タイプの粉体供給機を備えます。**Photo.2**は二成分系現像剤(トナーとキャリア鉄粉を混合し摩擦帯電させたもの)専用のものでマグネットによりキャリアとトナーを効率よく分離し、トナーを微量にかつ連続

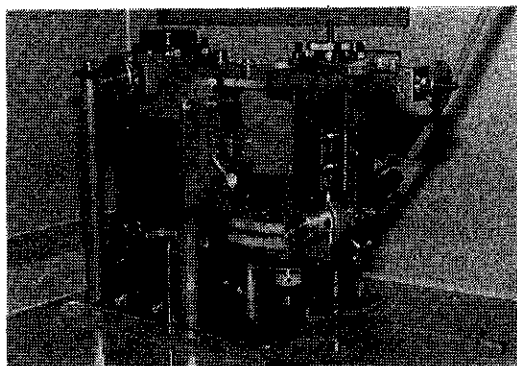


Photo 2 粉体供給機(二成分系現像剤専用)

的に供給することができます。またオプションとして一般粉体用の供給機も用意しております。

4. 標準仕様

測定範囲……粒度: 1.7~26.0 μ m

帯電量: 印加電圧が可変式であるため弱

帯電性の試料でも測定が可能

測定時間……15~30min/サンプル(データ処理含)

測定結果出力内容……①粒度帯電量等全測定値の表示

②粒度分布(個数・体積基準)

③粒径別帯電量分布

④q/d 分布(頻度・累積)

5. 測定例

トナーを測定した場合の測定データ表を **Table 1** に示します。また、粒度分布(個数基準)、粒径別帯電量分布及び q/d 分布(頻度)をそれぞれ **Fig. 2**, **Fig. 3**, **Fig. 4** に示します。

6. 適用例

- ・電子写真用トナーや複写機の研究開発と品質管理に
- ・粉体塗料や樹脂粉末などの帯電特性の評価に
- ・電気集塵機および静電分級機の性能評価に
- ・その他、粉体の乾式粒度測定、帯電量測定に

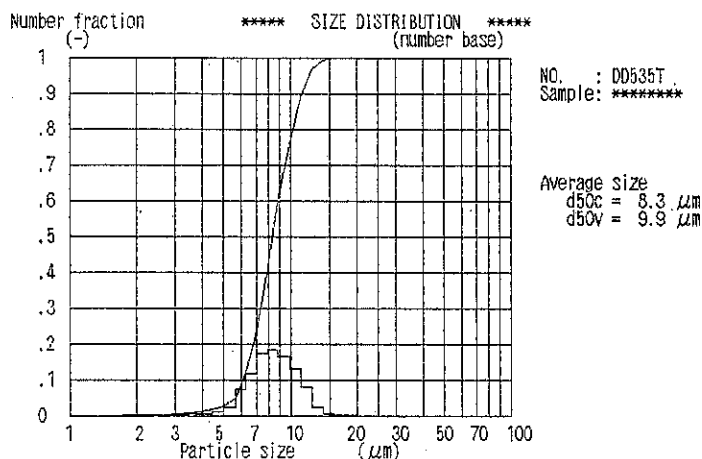


Fig. 2 粒度分布(個数基準)

Table 1 測定データ例

date : 87.07.28
 data file name : CDD535
 sample name :
 measuring time (sec) = 425.5
 field voltage applied (V) = 100
 particle density (g/cm³) = 1

max charge range (femt C) = +- 38.78304
 max particle charge (neg) (femt C) = -16.74704
 max particle charge (pos) (femt C) = 16.444

No.	ave. dia. (μ m)	(-)	negative (femt C)	(-)	positive (femt C)	(-)	total (femt C)
1	1.9	3	-3.32(1.000)	0	0.00(0.000)	3	-3.32
2	2.2	1	-1.08(1.000)	0	0.00(0.000)	1	-1.08
3	2.5	3	-3.08(1.000)	0	0.00(0.000)	3	-3.08
4	2.9	4	-6.33(1.000)	0	0.00(0.000)	4	-6.33
5	3.3	7	-9.14(1.000)	0	0.00(0.000)	7	-9.14
6	3.7	13	-24.89(1.000)	0	0.00(0.000)	13	-24.89
7	4.2	12	-28.27(1.000)	0	0.00(0.000)	12	-28.27
8	4.7	26	-65.19(0.990)	1	0.65(0.010)	27	-64.54
9	5.3	62	-185.55(1.000)	0	0.00(0.000)	62	-185.55
10	6.0	209	-733.44(1.000)	0	0.00(0.000)	209	-733.44
11	6.7	334	-1362.57(0.997)	2	3.85(0.003)	336	-1358.72
12	7.5	507	-2374.10(0.993)	4	15.65(0.007)	511	-2358.45
13	8.4	526	-2916.73(0.997)	2	7.60(0.003)	528	-2909.13
14	9.3	470	-2937.34(0.993)	4	20.83(0.007)	474	-2916.51
15	10.5	373	-2669.94(0.992)	3	21.19(0.008)	376	-2648.75
16	11.8	238	-2000.68(0.996)	1	7.95(0.004)	239	-1992.73
17	13.3	70	-677.32(1.000)	0	0.00(0.000)	70	-677.32
18	14.9	12	-135.99(1.000)	0	0.00(0.000)	12	-135.99
19	16.7	6	-75.88(1.000)	0	0.00(0.000)	6	-75.88
20	18.8	1	-9.87(1.000)	0	0.00(0.000)	1	-9.87
21	21.3	0	0.00(0.000)	0	0.00(0.000)	0	0.00
22	24.2	0	0.00(0.000)	0	0.00(0.000)	0	0.00

average diameter : d50 (count) = 8.34(μ m) d50 (volume) = 9.91(μ m)

	negative		positive		total
count (-)	2877	(0.994)	17	(0.006)	2894
mass (nano gram)	1109.0	(0.994)	6.2	(0.006)	1115.2
charge (femt C)	-16220.72	(0.995)	77.73	(0.005)	-16142.99
q/m (micro C/g)	-14.63		12.48		-14.48

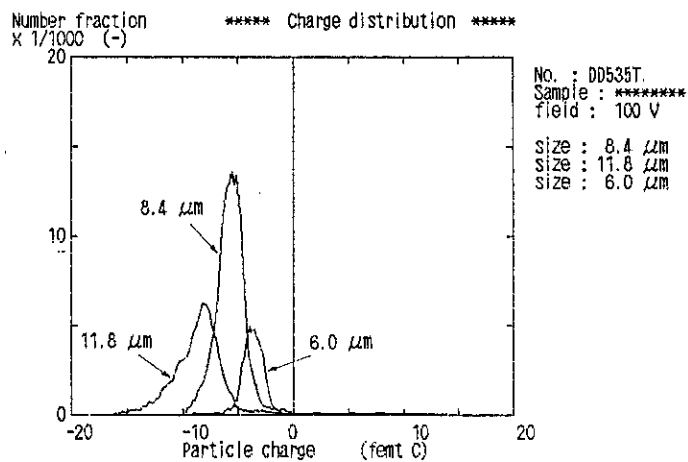


Fig. 3 粒径別帯電量分布

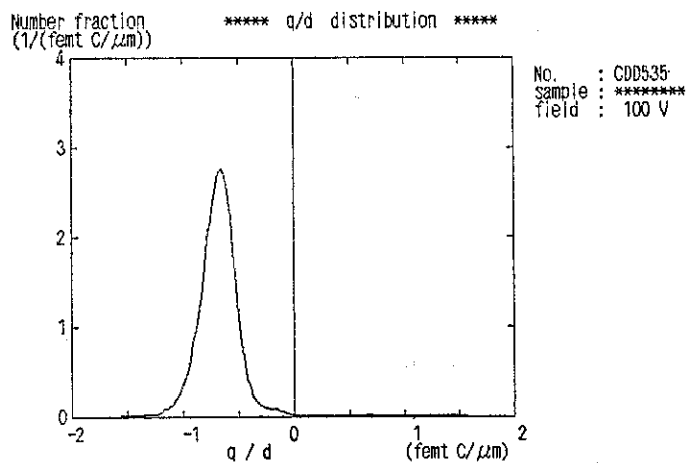


Fig. 4 q/d分布 (頻度)

クリーンルーム用塵埃(発塵量)測定装置†

クリーンルーム用気流可視化装置†

環境事業部*

1. クリーンルーム用塵埃(発塵量)測定装置

1.1 概要

クリーンルームでの超清浄化の要求が昂まるにつれ、超清浄空間の中で生産のために使用される機器の無塵化の必要性が重要なポイントとなってきている。それには生産装置本体からの汚染放出を厳しく制御する必要がある。このためには装置本体の運転による正確な発塵量を知ることが必要となる。従来のオープンスペースで稼動している装置等へ光散乱式粒子計数器のサンプリングチューブを近づけての測定方法では、正確な発塵量の把握は不可能と云える。

本装置はこれに対応して、種々の駆動系等を有するメカニズムやワイパを始めとする各種クリーンルーム用品からの発塵量を定量的に計測する塵埃測定装置として開発されたものであり、材料選択や潤滑方法を始めとする各種発塵防止対策の検討に大きく貢献できるものと考えられる。

1.2 構成

Fig.1 は、本装置の構成を示したものである。上流側より、空気供給部、フィルタ部、チャンバ部、サンプリング部、排気管路部を順に配置している。クリーンチャンバに供給される空気は、除湿器で除湿され、ULPA フィルタを経て除電装置により静電気を中和除却し、試験体設置チャンバに導入される。チャンバ内に設置された被測定物から発生する微粒子は、ベルマウス型レデュー

サを通り、等速吸引にて光散乱式粒子計数器へサンプリングされる。

1.3 特長

- (1) 流量設定が自由に可能である。
- (2) クリーンチャンバ内の清浄度は、 $0.1\mu\text{m}$ のクラス1に対応している。
- (3) 本装置には、空気供給部、除湿装置(オプション)や ULPA フィルタ等を組み込んでいて、クリーンルーム以外でも手軽に発塵量の測定ができる。
- (4) 静電気対策をシステム全体に施しているため、より正確な定量的情報が得られる。
- (5) 手持ちの光散乱式粒子計数器に接続が可能で、幅広い用途に使用ができる。
- (6) オプションとして、パソコンを用いた各種メカニズムの駆動用ソフトウェアを備えている。

1.4 使用方法(測定手順)

- ① クリーンチャンバ内の清浄度を確認する。
- ② 被測定物を本装置のクリーンチャンバ内に設置した後、等速吸引法にてサンプリングする。
- ③ 各ポイントで数分間(粒子計数器の吸引量に依存)の計測を行ない数ポイントでのデータの平均を塵埃濃度として取り入れる。
- ④ 塵埃濃度をもとに、稼動時間当りの発塵総数を求める。

2. クリーンルーム用気流可視化装置

2.1 概要

超清浄空間(超清浄環境域)では、浮遊微粒子の個々の挙動が問題であり、空気の流れが低風速(0.2 m/s ~ 0.5 m/s)域においては、浮遊微粒子は気流の流れに追従し、その分布も気流性状に支配されている。本装置は、

* ホソカワ環境エンジニアリング ㈱

(〒552 大阪市港区市岡2丁目14番5号)
Tel. (06) 574-7771(代)

† これら2装置は、東京エレクトロン㈱及び大成建設㈱の共同開発による製品で、ホソカワ環境エンジニアリング㈱で販売を開始した特許出願中の新製品です。

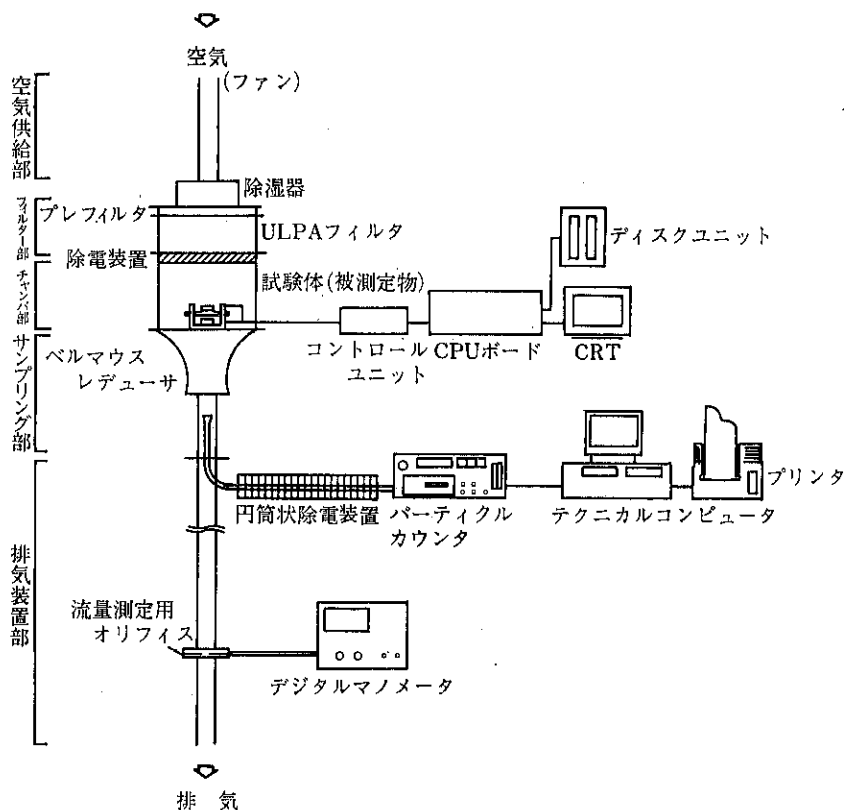


Fig. 1 塵埃測定装置ブロック図

この清浄域内での浮遊微粒子の運動経路を把握するための気流可視化用ミスト装置である。超純水をミストに変換して清浄空気により送り出し、その流れで可視化したものであり、従ってクリーンルーム内で、安心して使用出来る装置として開発されている。

2.2 構成

本装置は、可視化ミスト装置、ダクトホース（オプション）、多孔式ノズル（オプション）で構成されている。可視化ミスト装置は、ファン、ULPA フィルタ、振動子ユニット（超音波超純水加湿ユニット）、コントロー

ルユニットを内蔵している。Fig. 2 に可視化ミスト装置の構成の概要を示す。

2.3 特長

- (1) 発塵がないためクリーンルーム内で安心して使用ができる。
- (2) 純水ミストでの気流性状が容易に把握が可能である。
- (3) 装置全体として軽量でコンパクト化している。
- (4) 取扱いが容易である。

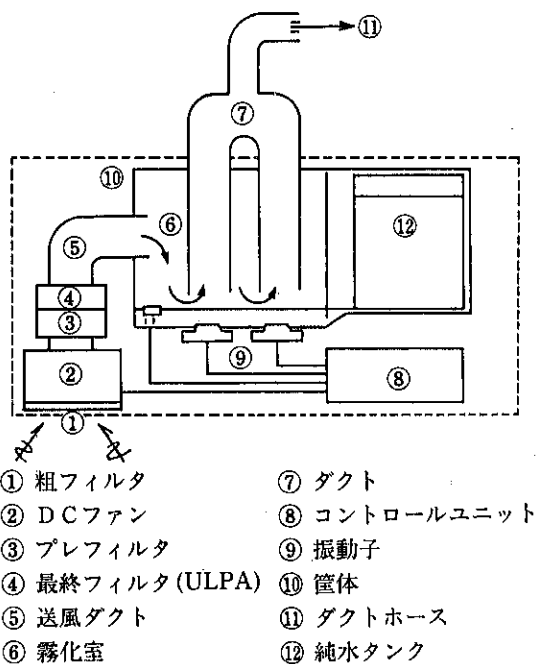


Fig. 2 気流可視化装置構成図

特許一言メモ No. 89

——延長される特許の有効期間——

特許権の存続期間は公告の日から15年、ただし出願から20年を超えることはできない、との定めとなっている。しかしながら、医薬品のような一部の技術分野においては、安全性の確保等を目的とする法律の規定による許可その他の処分等を得るにあたり、実験・審査等に相当の長期間を要する。そのため、その間は特許権が存続していても当該特許発明を実施することができず、権利

の専有による利益を享受できないという問題が生じる場合に、その特許権満了前の6ヵ月から1年の間に「存続期間の延長登録」の願書を提出することにより、最高5年間の特許権の延長ができるようになった。施行は昭和63年1月からである。

(発明 1987年9・10月号より)

(特許室)

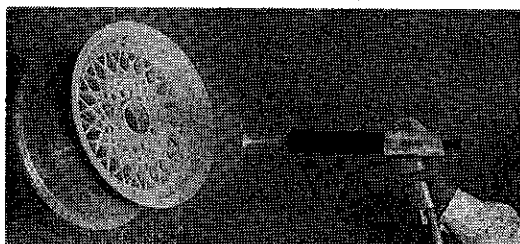
ホソカワ ニュース

○ 増資

昭和62年2月、当社は資本金を14億7,660万円に増資いたしました。

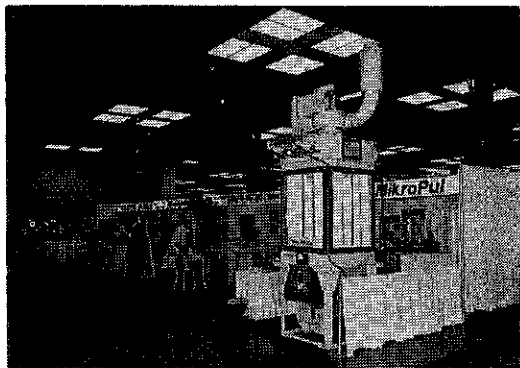
○ 西独からハンディ型粉体塗装機を輸入販売

昭和62年4月、当社は西独の塗装機メーカーであるESB社からハンディ型の粉体塗装機の輸入販売を始めました。同機はガンタイプで、塗料タンクから供給された粉体塗料をガン内部で摩擦して帯電させ被塗装物に吹き付け塗着するものです。



○ 米国のパウダーショー出展

昭和62年5月12日から14日までの3日間、パウダー・アンド・バルクソリッド展がシカゴで開催されました。当社はホソカワミクロン インターナショナル INC. を通じて粉砕機、分級機、混合機、乾燥機、集塵機、供給機、測定機などを出展し顧客、代理店より多数の来場があり盛況でありました。



○ 第3回国際会議開催

昭和62年6月1日から5日まで、ホソカワミクロングループの第3回国際会議が西独のホソカワマイクロパル GmbH で開催されました。この会議は過去2回いづれも日本で行われてきましたが、今回初めて

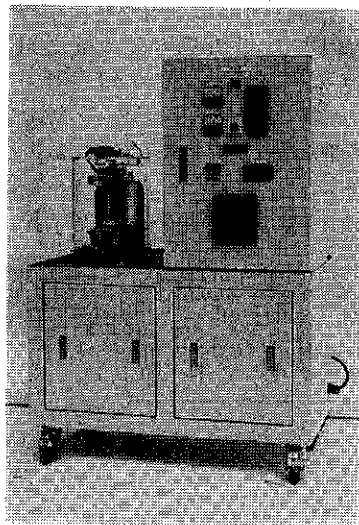
海外で開催されることになり、日米欧よりマネージャーが多数参加しました。そして、グループ全体にわたる経営および研究開発の諸問題について白熱した討議が行われ、有意義な会議でありました。

○ 異業種間技術交流'87出展

昭和62年6月9日から11日までの3日間、「異業種間技術交流'87—Needs と Seeds の出会い市」が大坂天満橋の OMM ビル展示ホールで開催されました。この催しは単なる新製品や新技術紹介のための展示会ではなく、異種企業間の材料・技術交流のきっかけを作る場となるものです。当社からはメカノフュージョン（表面融合）による複合粉体のサンプルなどを多数展示し、新素材に関心を寄せられる来場者の注目を集めました。

○ メカノフュージョン（表面融合）システムの開発

当社は新素材開発の有力な手法であるメカノフュージョン システムを開発いたしました。メカノフュージョン（表面融合）とは、複数の異なる素材粒子にある種の機械的エネルギーを加えて、メカノケミカル的な反応を起こさせ、新しい素材を創造する技術です。粒子の組み合わせは無限にあり、広い産業分野において、その応用が期待されています。

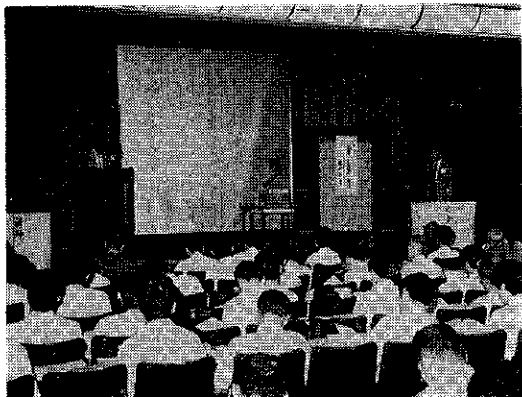


○ 粒子帯電量分布測定装置の開発

当社は米国のアーカンソー大学と技術提携して、粒子帯電量分布測定装置「イースパートアナライザ」を開発し、国際的な産学協同の成果として注目されています。同装置は、高圧電界中の空気振動場における粒子の運動から、レーザードップラー法によって粒度（空気力学的径）と帯電量の分布を同時に、しかも短時間で測定する装置です。

○ 粉体工学講演討論会開催

昭和62年8月28日、粉体技術談話会主催の「第21回粉体工学に関する講演討論会」が大阪科学技術センター大ホールで約270名参加のもとに盛大に開かれました。今回のテーマは超微粉の製造と微粉体の調整で、熱心な講演と活発な討論が行われ、当社のメカノフュージョン システムが注目を集めました。



○ '87化学プラントショー出展

昭和62年9月7日から11日までの5日間、国内最大規模の化学機器・装置・プラントエンジニアリングの専門展示会である'87化学プラントショーが東京・晴海見本市会場で開催されました。当社は10小間にてメカノフュージョン システムをはじめ、粉砕機、分級機、乾燥機、測定機などの新製品を出展し、活発な商談が進められ盛況でありました。特に、メカノフュージョン システムの展示コーナーには連日多勢の方が立ち寄られ好評を頂きました。

(出展機種)

1. メカノフュージョン (表面融合) システム AM-35F型
2. メカノフュージョン (表面融合) システム AM-80F型 (本体)
3. 超微粉砕機 オンギミル (ラボシステム) AM-15 型
4. 湿式超微粉砕機 アクアマイザ AQ-5 型
5. 微粉砕機 ACMパルベライザ ACM-10型 (粉接部 オールセラミックス製)
6. 解 砕 機 ニブラー NBS 300/450 型
7. 分 級 機 ミクロンセパレータ エクセレント MS-1EX型
8. 乾 燥 機 ミクロン サーモプロセッサ 25W-1.1 型
9. 粒子帯電量分布測定装置 イースパートアナライザ EST-1型



特許一言メモ

No. 90

—国内優先権制度—

昭和60年11月から施行されたもので、同一出願人の特許、実用新案の複数の出願を、1年以内のあとの出願でひとまとめにして出願し、しかも先の出願の日を優先権

主張できるもの。これにより基本的発明を先に出願しておいて、その改良発明を盛り込んだものを包括してあとで出願できるようになった。(特許室)

“粉碎”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文章、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。実費にてお預けいたします。

4) 掲載済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

“粉碎”編集事務局宛 (Tel 0720-55-2220)

原稿募集

“粉碎”誌の原稿を募集いたします。粉体工学に係る研究報告、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64年1月末日

原稿締切 昭和63年8月末日

編集後記

* 本誌の特集として、昨年8月大阪科学技術センターで開催された粉体技術談話会主催「第21回粉体工学に関する講演討論会」の内容を掲載いたしました。

今回の講演討論会は“超微粉の製造と調整”をテーマに活発な講演と討論が行われ、超微粉に対する関心の深さを見る思いがいたしました。

粉碎操作等の機械的方法に依らないで化学的に生成した nm オーダの超微粉は、従来の粉体と全く異った力学的特性を示すとの事で、その用途開発と相俟ってハンドリング方法の対応も重要な課題となりましょう。

* “粉体”と“粒子”の言葉の使い分けについて、巻頭言で向阪先生より提言をいただいています。常日頃何気なく使っている用語の定義をきちっとすることの大切さを教えられ、反省している次第であります。

(F. N)

“粉碎” No. 32 1988年

昭和63年2月25日

印刷

昭和63年3月1日

発行

編集発行責任者

横山 藤平

発行人

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



粉体処理をシステムで考える ホソカワの製品と技術

あらゆる人々と産業に深いかわりを持つ粉体。

ハイテク時代を迎えて粉体技術の利用価値はますます広がり、

先端技術産業分野のベーシックな技術として大切な役割りを果しています。

ホソカワミクロンは粉ひと筋に七十数年。豊かな経験と確かな技術で各種粉体処理機械装置の開発と、総合的な粉体処理のシステムエンジニアリング体制の確立に取り組んできました。

今後さらに、新しい“粉体テクノロジー”を追求し、産業界が求める高度なニーズにお応えしてまいります。



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 大阪府枚方市招提田近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